T.C.
İSTANBUL ÜNİVERSİTESİ-CERRAHPAŞA
LİSANSÜSTÜ EĞİTİM ENSTİTÜSÜ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

HOFMEİSTER SERİSİ TUZLARIN ELEKTROSTATİK ETKİLEŞİMLİ LBL FİLMLERİN KARARLILIKLARINA ETKİSİNİN QCM-D TEKNİĞİ İLE İNCELENMESİ

Sevgi KEMEÇ

DANIŞMAN
Prof. Dr. Hüseyin DELİGÖZ

Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

Kimyasal Teknolojiler Programı

Mayıs, 2023

TEZ KABUL VE ONAYI

Sevgi KEMEÇ tarafından, **Prof. Dr. Hüseyin DELİGÖZ** danışmanlığında hazırlanan **"HOFMEİSTER SERİSİ TUZLARIN ELEKTROSTATİK ETKİLEŞİMLİ LBL FİLMLERİN KARARLILIKLARINA ETKİSİNİN QCM-D TEKNİĞİ ile İNCELENMESİ"** başlıklı bu çalışma, jürimiz tarafından **08/06/2023** tarihinde yapılan sınav sonucunda **oy birliği** ile başarılı bulunarak **Yüksek Lisans Tezi** olarak kabul edilmiştir.

Tez Jürisi

		İmza	**Sonuç**
DANIŞMAN	Prof. Dr. Hüseyin DELİGÖZ İstanbul Üniversitesi-Cerrahpaşa Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı		☒ Kabul ☐ Ret
ÜYE	Prof. Dr. Memet Vezir KAHRAMAN Marmara Üniversitesi Organik Kimya Anabilim Dalı		☒ Kabul ☐ Ret
ÜYE	Doç. Dr. Gülşen ALBAYRAK ARI İstanbul Üniversitesi-Cerrahpaşa Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı		☒ Kabul ☐ Ret

BEYAN

Bu tez çalışmasının kendi çalışmam olduğunu, tezin planlanmasından yazımına kadar bütün aşamalarda etik dışı davranışımın olmadığını, bu tezdeki bütün bilgileri akademik ve bilimsel etik kuralları içinde elde ettiğimi, bu tez çalışmasıyla elde edilmeyen bütün bilgi ve yorumlara kaynak gösterdiğimi ve bu kaynakları da kaynaklar listesine aldığımı, yine bu tezin çalışılması ve yazımı sırasında patent ve telif haklarını ihlal edici bir davranışımın olmadığını ve her türlü hukuki sorumluluğu aldığımı kabul ederim.

Sevgi KEMEÇ

(İmza)

Sevdiklerime ithaf ediyorum…

BÜTÇE DESTEKLERİ

HOFMEİSTER SERİSİ TUZLARIN ELEKTROSTATİK ETKİLEŞİMLİ LBL FİLMLERİN KARARLILIKLARINA ETKİSİNİN QCM-D TEKNİĞİ İLE İNCELENMESİ

Bu tez çalışması, 122M226 numaralı TÜBİTAK 1002-Hızlı Destek Programı tarafından desteklenmektedir.

TEŞEKKÜR

Lisans ve yüksek lisans eğitimim süresince bilgi, birikim ve tecrübelerini esirgemeyerek bana yol gösteren, akademik hayatta kendimi geliştirmeme yardımcı olan saygıdeğer hocam Prof. Dr. Hüseyin DELİGÖZ'e sonsuz saygı ve şükranlarımı sunarım.

2210-A Yurtiçi Yüksek Lisans Burs Programı kapsamındaki maddi desteklerinden dolayı Türkiye Bilimsel ve Teknolojik Araştırma Kurumu Bilim İnsanı Destek Programları Başkanlığı'na (TÜBİTAK BİDEB) teşekkür ederim.

Çalışmalarım boyunca destek ve yardımlarını esirgemeyen, fikir ve önerileriyle bu süreçte her zaman yanımda olan Arş. Gör. Oğuz YÜCEL ve Öğr. Gör. Eren YILDIRIM'a, manevi anlamda destekçim olan Buse ÇETİN'e, araştırma grubumuzdan Arş. Gör. Ayça MÜFTÜLER, Yük. Kimya Müh. Hacer Yeşim CENGİZ ve Aleyna Nur BASEY'e, tezim süresince yardımlarını esirgemeyen Proses Reaktör Anabilim Dalından Doç. Dr. Hasan ÖZDEMİR, Dr. Öğr. Üyesi Vedat SARIBOĞA ve Dr. Büşra KAYA'ya ve eğitim hayatıma katkıda bulunan Kimya Mühendisliği Anabilim Dalındaki bütün hocalarıma teşekkür ederim.

Lisans sıralarından bugüne birlikte çalışmaktan her zaman mutluluk duyduğum can dostum Ümran ÜNLÜ'ye, her zaman yanımda olduğu için, her koşulda bana güvendiği, desteklediği ve cesaretlendirdiği için ve en zor zamanlarımda büyük bir sabırla beni dinlediği ve motive ettiği için en içten duygularımla teşekkür ederim.

Her zaman yanımda olan ve beni her koşulda motive eden en büyük destekçim Enes Emir ASLAN'a sonsuz sevgi ve teşekkürlerimi sunarım.

Hayatım boyunca verdikleri her türlü maddi ve manevi destek, sonsuz sevgi ve cesaretlendirme için annem Sultan KEMEÇ'e, babam Ali KEMEÇ'e ve kız kardeşlerime; özellikle her kararımda beni koşulsuz destekleyen, bana daima güvenen ve inanan Gamze KEMEÇ ve Kader KEMEÇ'e sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Haziran 2023 Sevgi KEMEÇ

İÇİNDEKİLER

Sayfa No

TEZ KABUL VE ONAYI ..... **ii**
BEYAN ..... **iii**
BÜTÇE DESTEKLERİ ..... **v**
TEŞEKKÜR ..... **vi**
İÇİNDEKİLER ..... **vii**
ŞEKİL LİSTESİ ..... **x**
TABLO LİSTESİ ..... **xvi**
SİMGE VE KISALTMA LİSTESİ ..... **xix**
ÖZET ..... **xxi**
ABSTRACT ..... **xxiii**
1. GİRİŞ **1**
2. KAVRAMSAL ÇERÇEVE **3**
2.1. ÇOK TABAKALI FONKSİYONEL FİLMLER 3
2.1.1. Langmuir Blodgett (LB) Yöntemi 3
2.1.2. Tabakalı Kaplama Yöntemi (LbL) 5
2.1.2.1. Tabakalı Kaplama Yönteminde Kullanılan Polielektrolitlerin Özellikleri 6
2.2. HOFMEİSTER TUZ SERİSİ 8
2.2.1. LbL Filmlerin Tuzlara Karşı Kimyasal Kararlılığı 9
2.3. KUVARS KRİSTAL MİKRO TERAZİ-DİSİPASYON (QCM-D) TEKNİĞİ 12
2.3.1. Sauerbrey Denklemi 12
2.3.2. Enerji Dağılma Faktörü (D) 14
2.4. LİTERATÜR TARAMASI VE ÖZGÜN DEĞER 15
3. YÖNTEM **20**
3.1. KULLANILAN KİMYASAL MALZEMELER 20
3.1.1. Polielektrolitler 21
3.1.1.1. Polielektrolit Çözeltilerinin Hazırlanması 21
3.1.2. Tuz Çözeltileri 21
3.1.2.1. Tuz Çözeltilerinin Hazırlanması 22
3.2. PEM'LERİN QCM-D TEKNİĞİ İLE HAZIRLANMASI 22
3.3. PEM'LERİN DALDIRARAK KAPLAMA YÖNTEMİ İLE HAZIRLANMASI 26

3.4. LBL YAPILI PEM'LERİN TUZ ÇÖZELTİSİNE KARŞI KARARLILIKLARININ BELİRLENMESİ 27
3.5. YÜZEY KARAKTERİZASYON ANALİZLERİ 28
3.5.1. Optik Mikroskop 28
3.5.2. Yüzey Temas Açısı (Θ) Ölçümü 28
3.5.3. Taramalı Elektron Mikroskopu (SEM) Analizi 28
3.5.4. Atomik Kuvvet Mikroskobu Analizi (AFM) 28
4. BULGULAR 29
4.1. GENEL KISIM 29
4.2. QCM-D SONUÇLARI 29
4.2.1. PAH/PSS ve PAH/PAA Filmlerin QCM-D Takibi 29
4.2.2. Cl^- Anyonu İçeren Tuz Çözeltisine Maruz Bırakılmış Filmlerin QCM-D ile Takibi 35
4.2.2.1. NaCl Tuz Çözeltisine Maruz Bırakılmış Filmlere Ait Zamana Bağlı Δf, ΔD ve ΔM/A- Grafikleri 35
4.2.2.2. NH_4Cl Tuz Çözeltisine Maruz Bırakılmış Filmlere Ait Zamana Bağlı Δf, ΔD ve ΔM/A- Grafikleri 38
4.2.2.3. LiCl Tuz Çözeltisine Maruz Bırakılmış Filmlere Ait Zamana Bağlı Δf, ΔD ve ΔM/A- Grafikleri 41
4.2.2.4. $MgCl_2$ Tuz Çözeltisine Maruz Bırakılmış Filmlere Ait Zamana Bağlı Δf, ΔD ve ΔM/A- Grafikleri 44
4.2.2.5. $BaCl_2$ Tuz Çözeltisine Maruz Bırakılmış Filmlere Ait Zamana Bağlı Δf, ΔD ve ΔM/A- Grafikleri 47
4.2.3. CO_3^{2-} Anyonu İçeren Tuz Çözeltisine Maruz Bırakılmış Filmlerin QCM-D ile Takibi 50
4.2.3.1. Na_2CO_3 Tuz Çözeltisine Maruz Bırakılmış Filmlere Ait Zamana Bağlı Δf, ΔD ve ΔM/A- Grafikleri 50
4.2.3.2. $(NH_4)_2CO_3$ Tuz Çözeltisine Maruz Bırakılmış Filmlere Ait Zamana Bağlı Δf, ΔD ve ΔM/A- Grafikleri 53
4.2.3.3. Li_2CO_3 Tuz Çözeltisine Maruz Bırakılmış Filmlere Ait Zamana Bağlı Δf, ΔD ve ΔM/A- Grafikleri 58
4.2.4. SO_4^{2-} Anyonu İçeren Tuz Çözeltisine Maruz Bırakılmış Filmlerin QCM-D ile Takibi 61
4.2.4.1. Na_2SO_4 Tuz Çözeltisine Maruz Bırakılmış Filmlere Ait Zamana Bağlı Δf, ΔD ve ΔM/A- Grafikleri 61
4.2.4.2. $(NH_4)_2SO_4$ Tuz Çözeltisine Maruz Bırakılmış Filmlere Ait Zamana Bağlı Δf, ΔD ve ΔM/A- Grafikleri 64
4.2.4.3. $MgSO_4$ Tuz Çözeltisine Maruz Bırakılmış Filmlere Ait Zamana Bağlı Δf, ΔD ve ΔM/A Grafikleri 67
4.2.5. NO_3^- Anyonu İçeren Tuz Çözeltisine Maruz Bırakılmış Filmlerin QCM-D ile Takibi 71

4.2.5.1. $NaNO_3$ Tuz Çözeltisine Maruz Bırakılmış Filmlere Ait Zamana Bağlı Δf, ΔD ve ΔM/A Grafikleri 71
4.2.5.2. NH_4NO_3 Tuz Çözeltisine Maruz Bırakılmış Filmlere Ait Zamana Bağlı Δf, ΔD ve ΔM/A- Grafikleri 74
4.2.5.3. $LiNO_3$ Tuz Çözeltisine Maruz Bırakılmış Filmlere Ait Zamana Bağlı Δf, ΔD ve ΔM/A- Grafikleri 77
4.2.5.4. $Mg(NO_3)_2$ Tuz Çözeltisine Maruz Bırakılmış Filmlere Ait Zamana Bağlı Δf, ΔD ve ΔM/A Grafikleri 80
4.3. YÜZEY KARAKTERİZASYON ANALİZLERİ 83
4.3.1. Optik Mikroskop Sonuçları 83
4.3.2. SEM Sonuçları 85
4.3.3. AFM Sonuçları 86
4.3.4. Temas Açısı Sonuçları 88
5. TARTIŞMA 90
5.1. QCM-D Sonuçları 90
5.1.1. Cl^- Anyonu İçeren Tuz Çözeltisine Maruz Bırakılmış Filmlerin QCM-D Sonuçları 91
5.1.2. CO_3^{2-} Anyonu İçeren Tuz Çözeltisine Maruz Bırakılmış Filmlerin QCM-D Sonuçları 94
5.1.3. SO_4^{2-} Anyonu İçeren Tuz Çözeltisine Maruz Bırakılmış Filmlerin QCM-D Sonuçları 97
5.1.4. NO_3^- Anyonu İçeren Tuz Çözeltisine Maruz Bırakılmış Filmlerin QCM-D Sonuçları 98
5.2. Optik Mikroskop Sonuçları 100
5.3. SEM Sonuçları 100
5.4. AFM Sonuçları 101
5.5. Temas Açısı Sonuçları 101
6. SONUÇ VE ÖNERİLER 103
KAYNAKLAR 105
İNTİHAL RAPORU İLK SAYFASI 111
ETİK KURUL İZİN YAZISI 112
KURUM İZNİ YAZILARI 113
ÖZGEÇMİŞ ..... Hata! Yer işareti tanımlanmamış.

ŞEKİL LİSTESİ

Sayfa No

Şekil 2.1: Langmuir-Blodgett (LB) yönteminin şematik gösterimi 4

Şekil 2.2: Tabakalı kaplama (LbL) yönteminin şematik gösterimi 5

Şekil 2.3: Tuz çözeltisine maruz bırakılan filmlerde meydana gelebilecek olası deformasyonlar ile ilgili görsel 10

Şekil 2.4: Zamana bağlı frekans ve birim alan başına adsorplanan kütle değişimine ait örnek bir gösterim 13

Şekil 3.1: Hofmeister tuz serisinde kullanılan iyonlar 22

Şekil 3.2: QCM-D sistemine ait şematik bir gösterim 23

Şekil 3.3: UV-Ozon işlemine ait şematik bir gösterim 24

Şekil 3.4: LbL PEM'lerin oluşumu için örnek bir gösterim 25

Şekil 3.5: Zamana bağlı frekanstaki, birim alan başına kütle miktarındaki ve enerji disipasyon faktöründeki değişimlere ait örnek bir gösterim. 25

Şekil 3.6: Daldırarak kaplama yöntemine ait şematik gösterim. 26

Şekil 4.1: $(PAH\text{-}PSS)_5$ filmin zamana bağlı kütle ($\Delta M/A$-t) ve frekans (Δf-t) değişim grafiği 30

Şekil 4.2: $(PAH\text{-}PSS)_5$ filmin zamana bağlı disipasyon (ΔD-t) değişim grafiği. 31

Şekil 4.3: $(PAH\text{-}PSS)_{10}$ filmin zamana bağlı kütle ($\Delta M/A$-t) ve frekans (Δf-t) değişim grafiği 31

Şekil 4.4: $(PAH\text{-}PSS)_{10}$ filmin zamana bağlı disipasyon (ΔD-t) değişim grafiği 32

Şekil 4.5: $(PAH\text{-}PAA)_5$ orijinal filmin zamana bağlı kütle ($\Delta M/A$-t) ve frekans (Δf-t) değişim grafikleri 33

Şekil 4.6: $(PAH\text{-}PAA)_5$ orijinal filmin zamana bağlı disipasyon (ΔD-t) değişim grafiği 33

Şekil 4.7: $(PAH\text{-}PAA)_{10}$ orijinal filmin süreye bağlı kütle ($\Delta M/A$-t) ve frekans (Δf-t) değişim grafiği 34

Şekil 4.8: $(PAH\text{-}PAA)_{10}$ orijinal filmin süreye bağlı disipasyon (ΔD-t) değişim grafiği 34

Şekil 4.9: NaCl çözeltisine maruz bırakılmış $(PAH\text{-}PSS)_5$ filmin zamana bağlı birim alan başına kütle (ΔM/A-t) ve frekans (Δf-t) değişim grafikleri 36

Şekil 4.10: a) NaCl çözeltisine maruz bırakılmış $(PAH\text{-}PSS)_5$ filmin zamana bağlı disipasyon (ΔD-t) değişim grafiği, b) tuz yükleme ve yıkama sonrası ΔD değerleri 36

Şekil 4.11: NaCl çözeltisine maruz bırakılmış $(PAH\text{-}PAA)_5$ filmin zamana bağlı birim alan başına kütle (ΔM/A-t) ve frekans (Δf-t) değişim grafikleri 37

Şekil 4.12: a) NaCl çözeltisine maruz bırakılmış $(PAH\text{-}PAA)_5$ filmin zamana bağlı disipasyon (ΔD-t) değişim grafikleri b) tuz yükleme ve yıkama sonrası ΔD değerleri 38

Şekil 4.13: NH_4Cl çözeltisine maruz bırakılmış $(PAH\text{-}PSS)_5$ filmin zamana bağlı birim alan başına kütle (ΔM/A-t) ve frekans (Δf-t) değişim grafikleri 39

Şekil 4.14: a) NH_4Cl çözeltisine maruz bırakılmış $(PAH\text{-}PSS)_5$ filmin zamana bağlı disipasyon (ΔD-t) değişim grafikleri, b) tuz yükleme ve yıkama sonrası ΔD değerleri. 39

Şekil 4.15: NH_4Cl çözeltisine maruz bırakılmış $(PAH\text{-}PAA)_5$ filmin zamana bağlı birim alan başına kütle (ΔM/A-t) ve frekans (Δf-t) değişim grafikleri 40

Şekil 4.16: a) NH_4Cl çözeltisine maruz bırakılmış $(PAH\text{-}PAA)_5$ filmin zamana bağlı disipasyon (ΔD-t) değişim grafikleri, b) tuz yükleme ve yıkama sonrası ΔD değerleri 41

Şekil 4.17: LiCl çözeltisine maruz bırakılmış $(PAH\text{-}PSS)_5$ filmin zamana bağlı birim alan başına kütle (ΔM/A-t) ve frekans (Δf-t) değişim grafikleri 42

Şekil 4.18: a) LiCl çözeltisine maruz bırakılmış $(PAH\text{-}PSS)_5$ filmin zamana bağlı disipasyon (ΔD-t) değişim grafikleri, b) tuz yükleme ve yıkama sonrası ΔD değerleri 42

Şekil 4.19: LiCl çözeltisine maruz bırakılmış $(PAH\text{-}PAA)_5$ filmin zamana bağlı birim alan başına kütle (ΔM/A-t) ve frekans (Δf-t) değişim grafikleri 43

Şekil 4.20: a) LiCl çözeltisine maruz bırakılmış $(PAH\text{-}PAA)_5$ filmin zamana bağlı disipasyon (ΔD-t) değişim grafikleri, b) tuz yükleme ve yıkama sonrası ΔD değerleri 44

Şekil 4.21: $MgCl_2$ çözeltisine maruz bırakılmış $(PAH\text{-}PSS)_5$ filmin zamana bağlı birim alan başına kütle (ΔM/A-t) ve frekans (Δf-t) değişim grafikleri 45

Şekil 4.22: a) $MgCl_2$ çözeltisine maruz bırakılmış $(PAH\text{-}PSS)_5$ filmin zamana bağlı disipasyon (ΔD-t) değişim grafikleri, b) tuz yükleme ve yıkama sonrası ΔD değerleri 45

Şekil 4.23: $MgCl_2$ çözeltisine maruz bırakılmış $(PAH\text{-}PAA)_5$ filmin zamana bağlı birim alan başına kütle (ΔM/A-t) ve frekans (Δf-t) değişim grafikleri 46

Şekil 4.24: a) $MgCl_2$ çözeltisine maruz bırakılmış $(PAH\text{-}PAA)_5$ filmin zamana bağlı disipasyon (ΔD-t) değişim grafikleri, b) tuz yükleme ve yıkama sonrası ΔD değerleri 47

Şekil 4.25: $BaCl_2$ çözeltisine maruz bırakılmış $(PAH\text{-}PSS)_5$ filmin zamana bağlı birim alan başına kütle (ΔM/A-t) ve frekans (Δf-t) değişim grafikleri 47

Şekil 4.26: a) $BaCl_2$ çözeltisine maruz bırakılmış $(PAH\text{-}PSS)_5$ filmin zamana bağlı disipasyon (ΔD-t) değişim grafikleri, b) tuz yükleme ve yıkama sonrası ΔD değerleri.....48

Şekil 4.27: $BaCl_2$ çözeltisine maruz bırakılmış $(PAH\text{-}PAA)_5$ filmin zamana bağlı birim alan başına kütle (ΔM/A-t) ve frekans (Δf-t) değişim grafikleri.....49

Şekil 4.28: a) $BaCl_2$ çözeltisine maruz bırakılmış $(PAH\text{-}PAA)_5$ filmin zamana bağlı disipasyon (ΔD-t) değişim grafikleri, b) tuz yükleme ve yıkama sonrası ΔD değerleri.....49

Şekil 4.29: Na_2CO_3 çözeltisine maruz bırakılmış $(PAH\text{-}PSS)_5$ filmin zamana bağlı birim alan başına kütle (ΔM/A-t) ve frekans (Δf-t) değişim grafikleri.....51

Şekil 4.30: a) Na_2CO_3 çözeltisine maruz bırakılmış $(PAH\text{-}PSS)_5$ filmin zamana bağlı disipasyon (ΔD-t) değişim grafikleri, b) tuz yükleme ve yıkama sonrası ΔD değerleri. 51

Şekil 4.31: Na_2CO_3 çözeltisine maruz bırakılmış $(PAH\text{-}PAA)_5$ filmin zamana bağlı birim alan başına kütle (ΔM/A-t) ve frekans (Δf-t) değişim grafikleri.....52

Şekil 4.32: a) Na_2CO_3 çözeltisine maruz bırakılmış $(PAH\text{-}PAA)_5$ filmin zamana bağlı disipasyon (ΔD-t) değişim grafikleri, b) tuz yükleme ve yıkama sonrası ΔD değerleri 53

Şekil 4.33: $(NH_4)_2CO_3$ çözeltisine maruz bırakılmış $(PAH\text{-}PSS)_5$ filmin zamana bağlı birim alan başına kütle (ΔM/A-t) ve frekans (Δf-t) değişim grafikleri 54

Şekil 4.34: a) $(NH_4)_2CO_3$ çözeltisine maruz bırakılmış $(PAH\text{-}PSS)_5$ filmin zamana bağlı disipasyon (ΔD-t) değişim grafikleri b) tuz yükleme ve yıkama sonrası ΔD değerleri 54

Şekil 4.35: $(NH_4)_2CO_3$ çözeltisine maruz bırakılmış $(PAH\text{-}PSS)_{10}$ filmin zamana bağlı birim alan başına kütle (ΔM/A-t) ve frekans (Δf-t) değişim grafikleri 55

Şekil 4.36: a) $(NH_4)_2CO_3$ çözeltisine maruz bırakılmış $(PAH\text{-}PSS)_{10}$ filmin zamana bağlı disipasyon (ΔD-t) değişim grafikleri, b) tuz yükleme ve yıkama sonrası ΔD değerleri 56

Şekil 4.37: $(NH_4)_2CO_3$ çözeltisine maruz bırakılmış $(PAH\text{-}PAA)_5$ filmin zamana bağlı birim alan başına kütle (ΔM/A-t) ve frekans (Δf-t) değişim grafikleri 57

Şekil 4.38: a) $(NH_4)_2CO_3$ çözeltisine maruz bırakılmış $(PAH\text{-}PAA)_5$ filmin zamana bağlı disipasyon (ΔD-t) değişim grafikleri, b) tuz yükleme ve yıkama sonrası ΔD değerleri 57

Şekil 4.39: Li_2CO_3 çözeltisine maruz bırakılmış $(PAH\text{-}PSS)_5$ filmin zamana bağlı birim alan başına kütle (ΔM/A-t) ve frekans (Δf-t) değişim grafikleri.....58

Şekil 4.40: a) Li_2CO_3 çözeltisine maruz bırakılmış $(PAH\text{-}PSS)_5$ filmin zamana bağlı disipasyon (ΔD-t) değişim grafikleri, b) tuz yükleme ve yıkama sonrası ΔD değerleri.....59

Şekil 4.41: Li_2CO_3 çözeltisine maruz bırakılmış $(PAH\text{-}PAA)_5$ filmin zamana bağlı birim alan başına kütle (ΔM/A-t) ve frekans (Δf-t) değişim grafikleri.....60

Şekil 4.42: a) Li_2CO_3 çözeltisine maruz bırakılmış $(PAH\text{-}PAA)_5$ filmin zamana bağlı disipasyon (ΔD-t) değişim grafikleri b) tuz yükleme ve yıkama sonrası ΔD değerleri 60

Şekil 4.43: Na_2SO_4 çözeltisine maruz bırakılmış $(PAH\text{-}PSS)_5$ filmin zamana bağlı birim alan başına kütle (ΔM/A-t) ve frekans (Δf-t) değişim grafikleri 61

Şekil 4.44: a) Na_2SO_4 çözeltisine maruz bırakılmış $(PAH\text{-}PSS)_5$ filmin zamana bağlı disipasyon (ΔD-t) değişim grafikleri, b) tuz yükleme ve yıkama sonrası ΔD değerleri 62

Şekil 4.45: Na_2SO_4 çözeltisine maruz bırakılmış $(PAH\text{-}PAA)_5$ filmin zamana bağlı birim alan başına kütle (ΔM/A-t) ve frekans (Δf-t) değişim grafikleri 63

Şekil 4.46: a) Na_2SO_4 çözeltisine maruz bırakılmış $(PAH\text{-}PAA)_5$ filmin zamana bağlı disipasyon (ΔD-t) değişim grafikleri, b) tuz yükleme ve yıkama sonrası ΔD değerleri 63

Şekil 4.47: $(NH_4)_2SO_4$ çözeltisine maruz bırakılmış $(PAH\text{-}PSS)_5$ filmin zamana bağlı birim alan başına kütle (ΔM/A-t) ve frekans (Δf-t) değişim grafikleri 64

Şekil 4.48: a) $(NH_4)_2SO_4$ çözeltisine maruz bırakılmış $(PAH\text{-}PSS)_5$ filmin zamana bağlı disipasyon (ΔD-t) değişim grafikleri, b) tuz yükleme ve yıkama sonrası ΔD değerleri 65

Şekil 4.49: $(NH_4)_2SO_4$ çözeltisine maruz bırakılmış $(PAH\text{-}PAA)_5$ filmin zamana bağlı birim alan başına kütle (ΔM/A-t) ve frekans (Δf-t) değişim grafikleri 66

Şekil 4.50: a) $(NH_4)_2SO_4$ çözeltisine maruz bırakılmış $(PAH\text{-}PAA)_5$ filmin zamana bağlı kütle disipasyon (ΔD-t) değişim grafiği, b) tuz yükleme ve yıkama sonrası ΔD değerleri 66

Şekil 4.51: $MgSO_4$ çözeltisine maruz bırakılmış $(PAH\text{-}PSS)_5$ filmin zamana bağlı birim alan başına kütle (ΔM/A-t) ve frekans (Δf-t) değişim grafikleri 67

Şekil 4.52: a) $MgSO_4$ çözeltisine maruz bırakılmış $(PAH\text{-}PSS)_5$ filmin zamana bağlı disipasyon (ΔD-t) değişim grafikleri b) tuz yükleme ve yıkama sonrası ΔD değerleri 68

Şekil 4.53: $MgSO_4$ çözeltisine maruz bırakılmış $(PAH\text{-}PAA)_5$ filmin zamana bağlı birim alan başına kütle (ΔM/A-t) ve frekans (Δf-t) değişim grafikleri 69

Şekil 4.54: a) $MgSO_4$ çözeltisine maruz bırakılmış $(PAH\text{-}PAA)_5$ filmin zamana bağlı disipasyon (ΔD-t) değişim grafikleri, b) tuz yükleme ve yıkama sonrası ΔD değerleri 69

Şekil 4.55: $MgSO_4$ çözeltisine maruz bırakılmış $(PAH\text{-}PAA)_{10}$ filmin zamana bağlı birim alan başına kütle (ΔM/A-t) ve frekans (Δf-t) değişim grafikleri 70

Şekil 4.56: a) $MgSO_4$ çözeltisine maruz bırakılmış $(PAH\text{-}PAA)_{10}$ filmin zamana bağlı disipasyon (ΔD-t) değişim grafikleri b) tuz yükleme ve yıkama sonrası ΔD değerleri 71

Şekil 4.57: $NaNO_3$ çözeltisine maruz bırakılmış $(PAH\text{-}PSS)_5$ filmin zamana bağlı birim alan başına kütle (ΔM/A-t) ve frekans (Δf-t) değişim grafikleri 72

Şekil 4.58: a) $NaNO_3$ çözeltisine maruz bırakılmış $(PAH\text{-}PSS)_5$ filmin zamana bağlı disipasyon (ΔD-t) değişim grafikleri, b) tuz yükleme ve yıkama sonrası ΔD değerleri 72

Şekil 4.59: $NaNO_3$ çözeltisine maruz bırakılmış $(PAH\text{-}PAA)_5$ filmin zamana bağlı birim alan başına kütle (ΔM/A-t) ve frekans (Δf-t) değişim grafikleri 73

Şekil 4.60: a) $NaNO_3$ çözeltisine maruz bırakılmış $(PAH\text{-}PAA)_5$ filmin zamana bağlı disipasyon (ΔD-t) değişim grafikleri, b) tuz yükleme ve yıkama sonrası ΔD değerleri 74

Şekil 4.61: NH_4NO_3 çözeltisine maruz bırakılmış $(PAH\text{-}PSS)_5$ filmin zamana bağlı birim alan başına kütle (ΔM/A-t) ve frekans (Δf-t) değişim grafikleri.....75

Şekil 4.62: a) NH_4NO_3 çözeltisine maruz bırakılmış $(PAH\text{-}PSS)_5$ filmin zamana bağlı disipasyon (ΔD-t) değişim grafikleri, b) tuz yükleme ve yıkama sonrası ΔD değerleri 75

Şekil 4.63: NH_4NO_3 çözeltisine maruz bırakılmış $(PAH\text{-}PAA)_5$ filmin zamana bağlı birim alan başına kütle (ΔM/A-t) ve frekans (Δf-t) değişim grafikleri.....76

Şekil 4.64: a) NH_4NO_3 çözeltisine maruz bırakılmış $(PAH\text{-}PAA)_5$ filmin zamana bağlı disipasyon (ΔD-t) değişim grafikleri, b) tuz yükleme ve yıkama sonrası ΔD değerleri 77

Şekil 4.65: $LiNO_3$ çözeltisine maruz bırakılmış $(PAH\text{-}PSS)_5$ filmin zamana bağlı birim alan başına kütle (ΔM/A-t) ve frekans (Δf-t) değişim grafikleri.....78

Şekil 4.66: a) $LiNO_3$ çözeltisine maruz bırakılmış $(PAH\text{-}PSS)_5$ filmin zamana bağlı disipasyon (ΔD-t) değişim grafikleri, b) tuz yükleme ve yıkama sonrası ΔD değerleri.....78

Şekil 4.67: $LiNO_3$ çözeltisine maruz bırakılmış $(PAH\text{-}PAA)_5$ filmin zamana bağlı birim alan başına kütle (ΔM/A-t) ve frekans (Δf-t) değişim grafikleri.....79

Şekil 4.68: a) $LiNO_3$ çözeltisine maruz bırakılmış $(PAH\text{-}PAA)_5$ filmin zamana bağlı disipasyon (ΔD-t) değişim grafikleri b) tuz yükleme ve yıkama sonrası ΔD değerleri.....80

Şekil 4.69: $Mg(NO_3)_2$ çözeltisine maruz bırakılmış $(PAH\text{-}PSS)_5$ filmin zamana bağlı birim alan başına kütle (ΔM/A-t) ve frekans (Δf-t) değişim grafikleri 81

Şekil 4.70: a) $Mg(NO_3)_2$ çözeltisine maruz bırakılmış $(PAH\text{-}PSS)_5$ filmin zamana bağlı disipasyon (ΔD-t) değişim grafiği b) tuz yükleme ve yıkama sonrası ΔD değerleri.....81

Şekil 4.71: $Mg(NO_3)_2$ çözeltisine maruz bırakılmış $(PAH\text{-}PAA)_5$ filmin zamana bağlı birim alan başına kütle (ΔM/A-t) ve frekans (Δf-t) değişim grafikleri 82

Şekil 4.72: a) $Mg(NO_3)_2$ çözeltisine maruz bırakılmış $(PAH\text{-}PAA)_5$ filmin zamana bağlı disipasyon (ΔD-t) değişim grafikleri, b) tuz yükleme ve yıkama sonrası ΔD değerleri 83

Şekil 4.73: Optik mikroskop analizine ait 50x yüzey görüntüleri; a)cam malzeme, b) $(PAH\text{-}PSS)_{10}$, c) $(PAH\text{-}PAA)_{10}$, d) $(PAH\text{-}PSS)_{10}$/ $(NH_4)_2CO_3$, e) $(PAH\text{-}PAA)_{10}$/ $MgSO_4$, f) $(PAH\text{-}PAA)_5$/ Na_2CO_3 84

Şekil 4.74: $(PAH\text{-}PSS)_{10}$ filme ve $(NH_4)_2CO_3$ tuzuna maruz bırakılmış haline ait SEM görüntüleri a) ITO kaplı cam malzeme (5000x), b) $(PAH\text{-}PSS)_{10}$ (5000x), c) $(PAH\text{-}PSS)_{10}$/ $(NH_4)_2CO_3$ (1000x), d) $(PAH\text{-}PSS)_{10}$/ $(NH_4)_2CO_3$ (5000x).....85

Şekil 4.75: $(PAH\text{-}PAA)_5$ ve $(PAH\text{-}PAA)_{10}$ filmlerinin $MgSO_4$, Na_2CO_3. tuzlarına maruz bırakılma sonrasına ait SEM görüntüleri (5000x) a) cam malzeme, b) $(PAH\text{-}PAA)_{10}$, c) $(PAH\text{-}PAA)_{10}$/ $MgSO_4$, d) $(PAH\text{-}PAA)_5$/ Na_2CO_3 86

Şekil 4.76: a) Cam malzeme, b) $(PAH\text{-}PSS)_{10}$, c) $(PAH\text{-}PSS)_{10}$/ $(NH_4)_2CO_3$'a ait AFM görüntüleri (1µm x 1µm) 87

Şekil 4.77: a) Cam malzeme, b) $(PAH\text{-}PAA)_{10}$, c) $(PAH\text{-}PAA)_{10}$/ $MgSO_4$, d) $(PAH\text{-}PAA)_5$/ Na_2CO_3'a ait AFM görüntüleri (1µm x 1µm) 88

Şekil 4.78: Temas açısı ölçümlerine ait gösterim; ITO kaplı cam malzeme, $(PAH\text{-}PSS)_{10}$ ve $(PAH\text{-}PAA)_{10}$ orijinal filmleri, $(PAH\text{-}PSS)_{10}$/ $(NH_4)_2CO_3$, $(PAH\text{-}PAA)_{10}$/ $MgSO_4$ ve $(PAH\text{-}PAA)_5$/ Na_2CO_3 89

Şekil 5.1: a) $(PAH\text{-}PSS)_n$ orijinal filme ait gösterim, b) tuza maruz bırakılan filmin şişmesi, c) USS ile yıkama sonrası filmin başlangıç haline dönmesi 94

Şekil 5.2: a) $(PAH\text{-}PAA)_n$ orijinal filme ait gösterim, b) tuza maruz bırakılan filmin şişmesi, c) USS ile yıkama sonrası filmin şişmeye devam etmesi 94

TABLO LİSTESİ

Sayfa No

Tablo 2.1: Yaygın olarak kullanılan zayıf ve kuvvetli PE'lerden bazılarının gösterimleri 7

Tablo 2.2: LbL filmlerin harici tuz ilavesi, pH ve iyonik kuvvet gibi parametreler üzerinden kimyasal kararlılığının ve şişme özelliklerinin incelendiği çalışmalardan bazıları 9

Tablo 3.1: Çalışmada kullanılan kimyasal maddeler, özellikleri ve üreticileri 20

Tablo 3.2: Tez çalışmasında kullanılan PE'lere ait bilgiler 21

Tablo 3.3: Hofmeister tuz serisinde kullanılan iyon çiftleri 22

Tablo 4.1: $(PAH\text{-}PSS)_5$ ve $(PAH\text{-}PSS)_{10}$ filmlerine ait Δf, ΔM/A, ΔD değerleri 32

Tablo 4.2: $(PAH\text{-}PAA)_5$ ve $(PAH\text{-}PAA)_{10}$ filmlerine ait Δf, ΔM/A, ΔD değerleri 35

Tablo 4.3: NaCl çözeltisine maruz bırakılmış $(PAH\text{-}PSS)_5$ filme ait Δf, ΔM/A, ΔD değerleri ve yıkama sonrası kütle değişim (%) değeri 37

Tablo 4.4: NaCl çözeltisine maruz bırakılmış $(PAH\text{-}PAA)_5$ filme ait Δf, ΔM/A, ΔD değerleri ve yıkama sonrası kütle değişim (%) değeri 38

Tablo 4.5: NH_4Cl çözeltisine maruz bırakılmış $(PAH\text{-}PSS)_5$ filme ait Δf, ΔM/A, ΔD değerleri ve yıkama sonrası kütle değişim (%) değeri 40

Tablo 4.6: NH_4Cl çözeltisine maruz bırakılmış $(PAH\text{-}PAA)_5$ filme ait Δf, ΔM/A, ΔD değerleri ve yıkama sonrası kütle değişim (%) değeri 41

Tablo 4.7: LiCl çözeltisine maruz bırakılmış $(PAH\text{-}PSS)_5$ filme ait Δf, ΔM/A, ΔD değerleri ve yıkama sonrası kütle değişim (%) değeri 43

Tablo 4.8: LiCl çözeltisine maruz bırakılmış $(PAH\text{-}PAA)_5$ filme ait Δf, ΔM/A, ΔD değerleri ve yıkama sonrası kütle değişim (%) değeri 44

Tablo 4.9: $MgCl_2$ çözeltisine maruz bırakılmış $(PAH\text{-}PSS)_5$ filme ait Δf, ΔM/A, ΔD değerleri ve yıkama sonrası kütle değişim (%) değeri 45

Tablo 4.10: $MgCl_2$ çözeltisine maruz bırakılmış $(PAH\text{-}PAA)_5$ filme ait Δf, ΔM/A, ΔD değerleri ve yıkama sonrası kütle değişim (%) değeri 46

Tablo 4.11: $BaCl_2$ çözeltisine maruz bırakılmış $(PAH\text{-}PSS)_5$ filme ait Δf, ΔM/A, ΔD değerleri ve yıkama sonrası kütle değişim (%) değeri 48

Tablo 4.12: $BaCl_2$ çözeltisine maruz bırakılmış $(PAH\text{-}PAA)_5$ filme ait Δf, ΔM/A, ΔD değerleri ve yıkama sonrası kütle değişim (%) değeri.....50

Tablo 4.13: Na_2CO_3 çözeltisine maruz bırakılmış $(PAH\text{-}PSS)_5$ filme ait Δf, ΔM/A, ΔD değerleri ve yıkama sonrası kütle değişim (%) değeri.....52

Tablo 4.14: Na_2CO_3 çözeltisine maruz bırakılmış $(PAH\text{-}PAA)_5$ filmine ait Δf, ΔM/A, ΔD değerleri ve yıkama sonrası kütle değişim (%) değeri 53

Tablo 4.16: $(NH_4)_2CO_3$ çözeltisine maruz bırakılmış $(PAH\text{-}PSS)_5$ filme ait Δf, ΔM/A, ΔD değerleri ve yıkama sonrası kütle değişim (%) değeri 55

Tablo 4.17: $(NH_4)_2CO_3$ çözeltisine maruz bırakılmış $(PAH\text{-}PSS)_{10}$ filme ait Δf, ΔM/A, ΔD değerleri ve yıkama sonrası kütle değişim (%) değeri 56

Tablo 4.18: $(NH_4)_2CO_3$ çözeltisine maruz bırakılmış $(PAH\text{-}PAA)_5$ filme ait Δf, ΔM/A, ΔD değerleri ve yıkama sonrası kütle değişim (%) değeri 58

Tablo 4.19: Li_2CO_3 çözeltisine maruz bırakılmış $(PAH\text{-}PSS)_5$ filme ait Δf, ΔM/A, ΔD değerleri ve yıkama sonrası kütle değişim (%) değeri.....59

Tablo 4.20: Li_2CO_3 çözeltisine maruz bırakılmış $(PAH\text{-}PAA)_5$ filme ait Δf, ΔM/A, ΔD değerleri ve yıkama sonrası kütle değişim (%) değeri 61

Tablo 4.21: Na_2SO_4 çözeltisine maruz bırakılmış $(PAH\text{-}PSS)_5$ filme ait Δf, ΔM/A, ΔD değerleri ve yıkama sonrası kütle değişim (%) değeri.....62

Tablo 4.22: Na_2SO_4 çözeltisine maruz bırakılmış $(PAH\text{-}PAA)_5$ filme ait Δf, ΔM/A, ΔD değerleri ve yıkama sonrası kütle değişim (%) değeri 63

Tablo 4.23: $(NH_4)_2SO_4$ çözeltisine maruz bırakılmış $(PAH\text{-}PSS)_5$ filme ait Δf, ΔM/A, ΔD değerleri ve yıkama sonrası kütle değişim (%) değeri 65

Tablo 4.24: $(NH_4)_2SO_4$ çözeltisine maruz bırakılmış $(PAH\text{-}PAA)_5$ filme ait Δf, ΔM/A, ΔD değerleri ve yıkama sonrası kütle değişim (%) değeri 66

Tablo 4.25: $MgSO_4$ çözeltisine maruz bırakılmış $(PAH\text{-}PSS)_5$ filme ait Δf, ΔM/A, ΔD değerleri ve yıkama sonrası kütle değişim (%) değeri.....68

Tablo 4.26: $MgSO_4$ çözeltisine maruz bırakılmış $(PAH\text{-}PAA)_5$ filme ait Δf, ΔM/A, ΔD değerleri ve yıkama sonrası kütle değişim (%) değeri 70

Tablo 4.27: $MgSO_4$ çözeltisine maruz bırakılmış $(PAH\text{-}PAA)_{10}$ filme ait Δf, ΔM/A, ΔD değerleri ve yıkama sonrası kütle değişim (%) değeri 71

Tablo 4.28: $NaNO_3$ çözeltisine maruz bırakılmış $(PAH\text{-}PSS)_5$ filme ait Δf, ΔM/A, ΔD değerleri ve yıkama sonrası kütle değişim (%) değeri.....73

Tablo 4.29: $NaNO_3$ çözeltisine maruz bırakılmış $(PAH\text{-}PAA)_5$ filme ait Δf, ΔM/A, ΔD değerleri ve yıkama sonrası kütle değişim (%) değeri 74

Tablo 4.30: NH_4NO_3 çözeltisine maruz bırakılmış $(PAH\text{-}PSS)_5$ filme ait Δf, ΔM/A, ΔD değerleri ve yıkama sonrası kütle değişim (%) değeri 76

Tablo 4.31: NH_4NO_3 çözeltisine maruz bırakılmış $(PAH\text{-}PAA)_5$ filme ait Δf, ΔM/A, ΔD değerleri ve yıkama sonrası kütle değişim (%) değeri 77

Tablo 4.32: $LiNO_3$ çözeltisine maruz bırakılmış $(PAH\text{-}PSS)_5$ filme ait Δf, ΔM/A, ΔD değerleri ve yıkama sonrası kütle değişim (%) değeri..... 79

Tablo 4.33: $LiNO_3$ çözeltisine maruz bırakılmış $(PAH\text{-}PAA)_5$ filme ait Δf, ΔM/A, ΔD değerleri ve yıkama sonrası kütle değişim (%) değeri..... 80

Tablo 4.34: $Mg(NO_3)_2$ çözeltisine maruz bırakılmış $(PAH\text{-}PSS)_5$ filme ait Δf, ΔM/A, ΔD değerleri ve yıkama sonrası kütle değişim (%) değeri 81

Tablo 4.34: $Mg(NO_3)_2$ çözeltisine maruz bırakılmış $(PAH\text{-}PAA)_5$ filme ait Δf, ΔM/A, ΔD değerleri ve yıkama sonrası kütle değişim (%) değeri 83

Tablo 4.36: Cam malzeme, $(PAH\text{-}PSS)_{10}$ ve $(PAH\text{-}PAA)_{10}$ filmleri, $(PAH\text{-}PSS)_{10}$/ $(NH_4)_2CO_3$, $(PAH\text{-}PAA)_{10}$/ $MgSO_4$ ve $(PAH\text{-}PAA)_5$/ Na_2CO_3 Ra ve Rq değerleri. 88

SİMGE VE KISALTMA LİSTESİ

Simgeler	Açıklama
Δf	: Frekans değişimi
f	: Rezonans frekansı
ΔD	: Disipasyon değişimi
$\Delta M/A$	: Birim alan başına kütle miktarındaki değişim
Ra	: Ortalama pürüzlülük değeri
Rq	: Ortalama karekök pürüzlülüğü
$\theta_{ort}(°)$	: Ortalama temas açısı değerleri
ΔD	: Disipasyon değişimi
$\Delta M/A$	: Birim alan başına kütle miktarındaki değişim
Ra	: Ortalama pürüzlülük değeri
Rq	: Ortalama karekök pürüzlülüğü
t	: Zaman
c	: Kütle duyarlılık sabiti
n	: Harmonik sayı
t_q	: Kuvars kristalin kalınlığı
ρ_q, ρ	: Kuvars kristalin yoğunluğu
f_0	: Kristalin havadaki temel rezonans frekansı
Δy	: Aktif film kalınlığı
A	: Sensör yüzey alanı
m	: Sensör kütlesi
$E_{harcanan}$	: Bir salınım başına harcanan enerji
$E_{depolanan}$	: Sistemde depolanan toplam enerji
M	: Molar

Kısaltmalar	Açıklama
AFM	: Atomik kuvvet mikroskobu
ALD	: Polielektrolit

CMC : Kritik misel konsantrasyonu

CHI : Kitosan

CVD : Polieletrolit kompleksi

$EMIM^+Cl^-$: 1-etil-3-metilimidazolyum klorür

$HMIM^+Cl^-$: 1-heksil-3-metilimidazolyum klorür

HA : Hyaluronik asit

ITO : İndiyum kalay oksit

LB : Langmuir Blodgett

LbL : Tabakalı kaplama yöntemi (LbL)

LPEI : Lineer poli(etilen imin)

PAA : Poli(akrilik asit)

PAH : Poli(alilamin hidroklorür)

PBS : Fosfat tamponlu tuz çözeltisi

PDDA : Poli(dialildimetilamonyum klorür)

PDADMA : Poli(dialildimetilamonyum klorür)

PE : Polielektrolit

PEC : Polieletrolit kompleksi

PEI : Polietilenimin

PEM : Polielektrolit çok tabakalı film

PEOX : Poli(2-etil-2-oksazolin)

PLL : Poli(L-lizin)

PSS : Poli(4-stiren sülfonik asit) sodyum tuzu

PVS : Poli(vinil sülfat) potasyum tuzu

QCM : Kuvars Kristal Mikro Terazi

QCM-D : Kuvars Kristal Mikro Terazi-Disipasyon

TA : Tannik asit

UV : Ultraviyole

USS : Ultra saf su

SEM : Taramalı elektron mikroskobu

ÖZET

YÜKSEK LİSANS TEZİ

HOFMEİSTER SERİSİ TUZLARIN ELEKTROSTATİK ETKİLEŞİMLİ LBL FİLMLERİN KARARLILIKLARINA ETKİSİNİN QCM-D TEKNİĞİ İLE İNCELENMESİ

Sevgi KEMEÇ

İstanbul Üniversitesi-Cerrahpaşa

Lisansüstü Eğitim Enstitüsü

Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

Kimyasal Teknolojiler Programı

Danışman : Prof. Dr. Hüseyin DELİGÖZ

Günümüzde, çok tabakalı fonksiyonel film (PEM) uygulamalarının gelişmesine ve nano ölçekte kontrol edilebilir yüzeylerin tasarlanmasına bağlı olarak biyoteknoloji, membran prosesleri ve akıllı malzemeler gibi farklı alanlarda önemli gelişmeler yaşanmaktadır. PEM'lerin hazırlanmasında nano ölçekte film oluşumunu sağlayan, pratik ve ekonomik bir uygulama olan tabakalı kaplama (LbL) yöntemi yaygınca kullanılmaktadır. LbL PEM'lerin sundukları avantajlar ve geniş kullanım alanlarına rağmen üretim ve uygulama koşullarına bağlı olarak mekanik özelliklerinin ve kimyasal kararlılıklarının pH ve tuz ilavesi gibi dış uyaranlar varlığında değişkenlik göstermesi, kullanımlarını kısıtlayan en önemli unsurlardır.

Tez kapsamında, Kuvars Kristal Mikro Terazi-Disipasyon (QCM-D) tekniği ve LbL yöntemi kullanılarak hem QCM-D sensör hem de cam malzeme yüzeyinde 5 ve 10 çift tabakalı filmler hazırlanmış ve bu filmlerin Hofmeister serisinde yer alan tuzlara karşı tabaka kararlılıkları ve viskoelastik özellikleri araştırılmıştır. Bu amaçla, pozitif ve negatif yüklü polielektrolitler (PE) olarak sırasıyla poli(alilamin hidroklorür) (PAH); poli(stiren sülfonat sodyum tuzu) (PSS) ve poli(akrilik asit) (PAA) kullanılarak hazırlanan LbL filmlerin, tuz çözeltilerine karşı tabaka kararlılıkları tuzların tür ve konsantrasyonuna, kullanılan PE çiftlerine, tabaka sayısına ve iyon özelliklerine göre incelenmiştir. Tuz çözeltilerine karşı en düşük ve en yüksek tabaka kararlılığına sahip filmlerin yüzey özelliklerinin belirlenmesi için optik mikroskop incelemesi, temas açısı ölçümü, AFM ve SEM analizleri yapılmıştır.

Bu tezde, hazırlanan LbL filmlerin Hofmeister tuzlarına karşı tabaka bütünlüğünü büyük oranda koruyabildiği, ancak $(NH_4)_2CO_3$ çözeltisine maruz bırakılmış $(PAH\text{-}PSS)_5$ ve $(PAH\text{-}PSS)_{10}$ filmlerinin ve Li_2CO_3 çözeltisine maruz bırakılan $(PAH\text{-}PSS)_5$ filminin tabaka

kararlılığını koruyamadığı saptanmış; $MgSO_4$ çözeltisine maruz bırakılan PAH/PAA filmin yapısında kısmen bozunma meydana geldiği belirlenmiştir. PAH/PAA filmlere göre PAH/PSS filmlerin daha düşük disipasyon değişimi sergilediği, buna karşın PAH/PAA filmlerin daha yüksek tabaka kararlılığı gösterdiği ve yüksek ΔD değerlerine ulaştığı belirlenmiştir.

Sonuç olarak, LbL filmlerin Hofmeister serisi tuzlarına karşı tabaka kararlılıklarının QCM-D tekniği ile belirlenmesinin yanı sıra farklı uygulama alanlarına sahip PEM'lerin kullanım sınırlarının Hofmesiter tuzları bağlamında ortaya konulmasının bilimsel literatüre katkısının olacağı düşünülmektedir.

Mayıs 2023 , 139. sayfa.

Anahtar kelimeler: Hofmeister Tuz Serisi**,** LbL Filmler, PEM'lerin Kimyasal Kararlılığı, QCM-D Tekniği

ABSTRACT

M.Sc. THESIS

INVESTIGATION THE EFFECT OF HOFMEISTER SERIES SALTS ON THE STABILITY OF ELECTROSTATICALLY INTERACTED LBL FILMS BY QCM-D TECHNIQUE

Sevgi KEMEÇ

Istanbul University-Cerrahpaşa

Institute of Graduate Studies

Department of Chemical Engineering

Chemical Technologies Program

Supervisor : Prof. Dr. Hüseyin DELİGÖZ

In today's world, significant advancements are being made in various fields such as biotechnology, membrane processes, and smart material design, thanks to the development of multilayer functional thin films (PEMs) and the design of nano-scale controllable surfaces. Layer-by-layer (LbL) coating, which is a highly practical and economical method, is widely used in the preparation of PEMs, enabling the formation of nano-scale films with desired properties. However, despite the advantages and broad applicability of LbL-based PEMs, their mechanical properties and chemical stability vary under external stimuli such as pH, salt concentration, and ionic strength, which limits their usage.

Within the scope of this thesis, 5 and 10 bilayer films were prepared on both sensor and glass material surfaces using the Quartz Crystal Microbalance with Dissipation (QCM-D) technique and dip coating method. The layer stability and viscoelastic properties of the LbL films, prepared using positively charged polyelectrolyte (PE) poly(allylamine hydrochloride) (PAH) and negatively charged polyelectrolytes poly(styrene sulfonate sodium salt) (PSS) and poly(acrylic acid) (PAA), were investigated against salt solutions based on the Hofmeister series. The stability of the films was studied considering the concentration/type of salts, PE pairs, number of layers, and the chaotropic and kosmotropic properties of ions. After QCM-D analyses, optical microscopy examination, contact angle measurements, atomic force microscopy (AFM) analysis, and scanning electron microscopy (SEM) analysis were performed

to investigate the surface properties of the films that exhibited the lowest and highest stability against salt solutions.

Within this thesis, it was determined that the prepared LbL films could preserve their layer integrity almost entirely against Hofmeister salts. However, $(PAH\text{-}PSS)_5$ and $(PAH\text{-}PSS)_{10}$ films exposed to $(NH_4)_2CO_3$ salt solution could not maintain their layer stability, and it was observed that the $(PAH\text{-}PSS)_5$ film had no layer stability against Li_2CO_3 solution. Additionally, partial degradation was reported in the structure of the PAH/PAA film exposed to $MgSO_4$ solution. It was found that PAH/PSS films exhibited lower dissipation changes compared to films prepared from PAH/PAA, while PAH/PAA films showed higher layer stability and reached higher ΔD values.

In conclusion, the use of the highly sensitive and current QCM-D technique for sorption studies, along with the determination of the usage limits of PEMs with different technological applications in the context of Hofmeister series salts, is believed to contribute to the scientific literature.

May 2023, 139. pages.

Keywords: Hofmeister Salt Series**,** LbL-based-Films, Chemical Stability of PEMs, QCM-D Technique

1. GİRİŞ

Son yıllarda, gelişen teknoloji ve endüstriyel uygulamaların farklılaşmasına bağlı olarak fonksiyonel çok tabakalı filmlerin üretimine olan ihtiyaç çeşitlenerek artmaktadır. Çok tabakalı film yaklaşımı, nano ölçekli yapıların hassas bir şekilde kontrol edilmesini sağlayarak istenilen özelliklere sahip yüzey kaplamalarının elde edilmesinde kullanılmakta olup, biyoteknoloji, membran prosesleri ve akıllı malzeme tasarımı gibi birçok alanda hem laboratuvar hem de endüstriyel ölçekli olarak uygulanabilmektedir. Çok tabakalı fonksiyonel filmlerin hazırlanmasındaki pratikliği, nano boyutta istenilen özelliklere sahip film oluşumuna olanak sağlaması ve çok yönlü uygulama alanı sunması bakımından Tabakalı Kaplama (Layer-by-Layer, LbL) yöntemi öne çıkmaktadır. Son zamanlarda, ince film oluşumu ve tabaka özelliklerini analiz etmek için piezoelektrik etki temelli, son derece hassas bir yöntem olan Kuvars Kristal Mikro Terazi-Disipasyon (QCM-D) tekniği kullanılmaktadır. Bu teknik ile yüzeydeki kütle değişimi esas alınarak film oluşumu ve kararlılığı takip edilmekte, aynı zamanda enerji dağılım faktöründe değişim ile tabakanın viskoelastik özellikleri belirlenebilmektedir.

LbL yöntemi, sunduğu avantajlar ve geniş kullanım yelpazesine sahip olmasına rağmen üretim ve uygulama koşullarına bağlı olarak kimyasal ve mekanik kararlılık sağlayamamaktadır. Özellikle pH değişimi, tuz ilavesi gibi dış uyarıcıların elektrostatik etkileşimlerin etkin olduğu polielektrolit çok tabakalı yapıların (PEM) kimyasal kararlılığını etkilediği bilinmekte olup, söz konusu PEM'lerin çeşitli tuzlara karşı kimyasal kararlılıklarının incelenmesi uygulama alanları bakımından önem taşımaktadır.

Bu tez çalışmasında, literatürde ve grubumuzda yer alan çalışmalardan farklı olarak hazırlanan PAH/PAA ve PAH/PSS esaslı PEM'lerin Hofmeister serisinde yer alan tuzlara karşı tabaka kararlılığı ve viskoelastik özelliklerine etkisi (bozunma, şişme/büzülme), maruz bırakılan tuz çözeltisinin konsantrasyonu/türü, kullanılan polielektrolit (PE) çiftleri, tabaka sayısına ve iyonların kaotropik ve kosmotropik özellikleri esas alınarak yenilikçi bir yaklaşım olan QCM-D tekniği ile bir sistematik dahilinde incelenmiştir. QCM-D analiz sonuçları incelendiğinde tuz çözeltilerine karşı en düşük ve en yüksek kararlılık gösteren filmlerin yüzey

özelliklerinin belirlenmesi için optik mikroskop incelemesi, temas açısı ölçümü, AFM analizi ve SEM analizi yapılmıştır.

Bu tez çalışmasında, hazırlanan LbL filmlerin Hofmeister serisi tuzlarına karşı tabaka bütünlüğünü büyük oranda koruyabildiği saptanmıştır. Ancak $(PAH\text{-}PSS)_5$ ve $(PAH\text{-}PSS)_{10}$ filmlerinin $(NH_4)_2CO_3$ tuz çözeltisine karşı tabaka kararlılığını koruyamayıp tamamen bozunduğu ve $(PAH\text{-}PSS)_5$ filminin ise Li_2CO_3 çözeltisine karşı tabaka kararlılığının olmadığı belirlenmiştir. PAH/PAA filmin $MgSO_4$ çözeltisi ile muamele edildiğinde tabaka yapısında kısmen bozunma meydana geldiği tespit edilmiştir. PAH/PSS filmlerin PAH/PAA'dan hazırlanan filmlere göre daha sert ve daha düşük disipasyon değişimi gösterdiği, buna karşın PAH/PAA filmlerin ise daha yüksek tabaka kararlılığı sergileyerek yüksek ΔD değerlerine ulaştığı rapor edilmiştir.

2. KAVRAMSAL ÇERÇEVE

2.1. ÇOK TABAKALI FONKSİYONEL FİLMLER

Günümüzde, gelişen teknolojik faaliyetler ve artan ihtiyaçlar birçok alanda olduğu gibi kimya sektöründe de fonksiyonel malzemelerin tasarlanmasını gerekli hale getirmiştir. Çok tabakalı fonksiyonel filmlerin hazırlanması üzerine fazla sayıda çalışma bulunmakla birlikte son zamanlarda ince film teknolojileri ön plana çıkmaktadır (De Oliveira ve diğ., 2017; Demir ve diğ., 2015; Macmanus-Driscoll, 2010). Çok tabakalı fonksiyonel film uygulamaları, nano ölçekli bileşenlerin yapılarının ve aralarındaki etkileşimlerin son derece hassas bir şekilde kontrol edilmesini sağlayarak istenilen özelliklere sahip nano ölçekli yüzey kaplamalarının elde edilmesinde kullanılan bir teknolojidir. Fonksiyonel film uygulamaları günümüzde akıllı malzemelerin tasarımı (Kamalisarvestani ve diğ., 2013), biyoteknoloji çalışmaları (Ozaydin-Ince ve diğ., 2012), sürdürülebilir enerji uygulamaları (Munshi ve diğ., 2018) ve mikroelektronik sistemlerin oluşturulması (Gregor, 1971) gibi pek çok farklı alanda kullanılmaktadır. Çok tabakalı fonksiyonel film uygulamalarında kimyasal buhar biriktirme (CVD), ısıl fiziksel buharlaştırma, atomik tabakalı kaplama (ALD) gibi özel cihazların kullanımını gerektiren yaklaşımların yanı sıra polimer bazlı ince filmlerin hazırlanmasında kullanılan görece daha pratik, tek ve çok tabakalı filmler hazırlayabilmeyi sağlayan Langmuir Blodgett (LB) ve LbL yöntemleri de son derece önemli bir yer almaktadır (Abegunde ve diğ., 2019; Mavukkandy ve diğ., 2020).

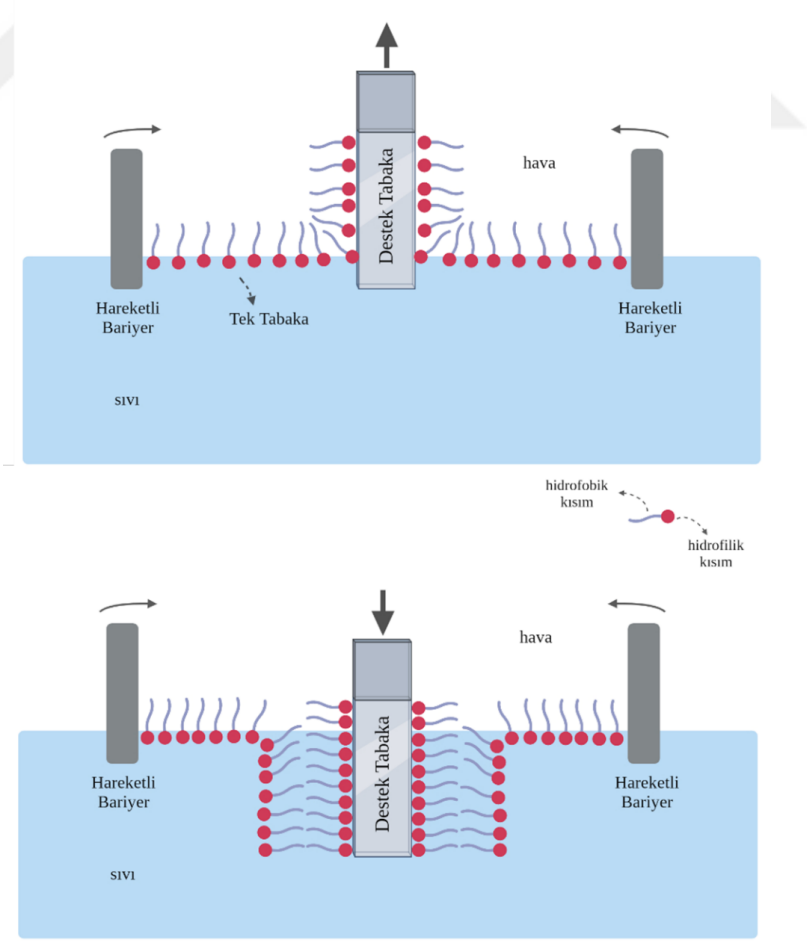
2.1.1. Langmuir Blodgett (LB) Yöntemi

1900'lü yılların başında Irving Langmuir ve Katharine Blodgett tarafından bulunan LB yöntemi, uygulama basitliği, tekrarlanabilir olması, kontrol edilebilir özellikleri ve hazırlanacak olan film yapılarının öngörülebilirliği nedenleriyle çok tabakalı fonksiyonel film teknolojisinde yaygın olarak kullanılmaktadır (Roberts, 1990; Schwartz, 1997).

Tek bir Langmuir tabakası oluşturmak için hidrofilik (suyu seven) bir başa ve hidrofobik (suyu sevmeyen) bir kuyruğa sahip -amfifilik yapılı- bir molekül gerekmektedir. Molekülün hidrofilik kısmı, -OH, -COOH veya -NH_2 gibi polar fonksiyonel gruplardan oluşurken,

hidrofobik kısmı ise genellikle hidrokarbon zincirinden oluşmaktadır (Oliveira ve diğ., 2015). Langmuir tek tabakası oluşturmak için hava-su ara yüzeyi gerekmektedir. Bu ara yüzeyden yararlanarak tek tabakaların destek yüzey üzerine birikmesi ile kristal ve amfifilik yapıya sahip çok tabakalı fonksiyonel filmler üretilmektedir (De Oliveira ve diğ., 2017b).

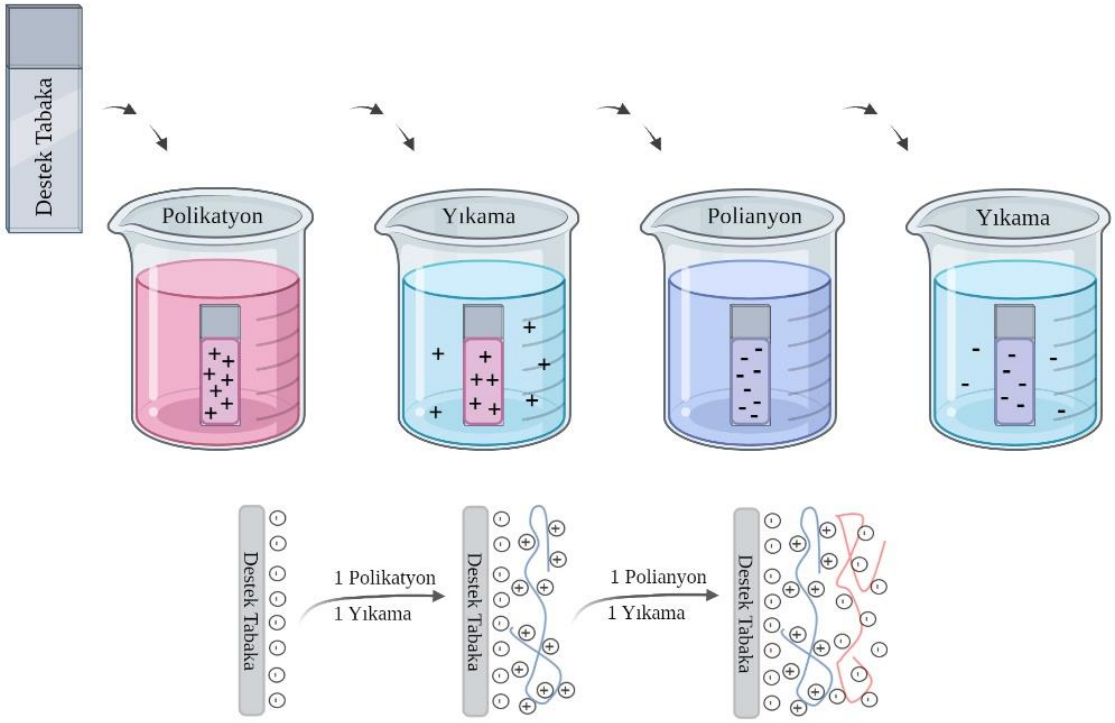
Bu yöntemde, Langmuir destek tabakası kullanılmakta olup önce amfifilik molekül, kloroform, benzen veya toluen gibi organik, uçucu bir çözücü içinde çözülmektedir. Amfifilik yapıdaki moleküllerin polar olmayan, organik çözelti içerisinde çözünmesi ile oluşturulan seyreltik çözeltide; amfifilik moleküllerin polar kısımlarının su, apolar kısımlarının ise hava ile temas etmesi sonucu su-hava ara yüzeyinde ince tek tabakalı bir Langmuir film yapısı oluşmaktadır. Benzer şekilde, 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 (Petty & C., 1996; Ulman, 2013). LB yöntemi ile hazırlanan çok tabakalı fonksiyonel film oluşumuna ait örnek bir gösterim **Şekil 2.1'de** verilmiştir.



Şekil 2.1: Langmuir-Blodgett (LB) yönteminin şematik gösterimi (Cea ve diğ, 2014).

2.1.2. Tabakalı Kaplama Yöntemi (LbL)

Tabakalı kaplama yöntemi, fonksiyonel ince filmlerin hazırlanmasında kontrol edilebilir özellikleri, pratik ve ekonomik olması ve geniş bir uygulama alanı için tasarımların yapılabilmesi bakımından dikkat çeken bir yöntemdir (Ariga ve diğ., 2013; Decher & Schlenoff, 2012). Bu yöntemde, genellikle yüzeyi hidrofilize edilmiş (negatif yüklü) bir destek tabaka üzerine bir polikatyon ve bir polianyon elektrostatik olarak sırayla adsorbe edilmekte ve yüzeyde ince bir film tabakası meydana gelmektedir (De Oliveira ve diğ, 2017; El-khouri ve diğ., 2011). Bu yönteme ait genel bir gösterim **Şekil 2.2'de** verilmiştir.



Şekil 2.2: Tabakalı kaplama (LbL) yönteminin şematik gösterimi (Richardson ve diğ., 2016).

Aktif tabaka kalınlığının, yük yoğunluğunun ve hidrofilitenin pH, sıcaklık, iyonik şiddet gibi parametreler üzerinden kolayca kontrol edilebilmesi bakımından oldukça önemli ve avantajlı olan LbL yöntemi; biyomedikal uygulamalar (Erel ve diğ., 2011; Hu ve diğ., 2021), su arıtma sistemleri ve membran prosesleri (Ghiorghita & Mihai, 2021), sürdürülebilir enerji kaynakları ve yakıt hücreleri (Deligöz ve diğ., 2013) ile sensörler (Lee ve diğ, 2017) gibi elektrokimyasal uygulamalarda kullanılmaktadır (Qi & Tang, 2015; Seyrek & Decher, 2012).

LbL çok tabakalı filmler sunduğu avantajlar ve geniş kullanım alanına sahip olmasına rağmen üretim ve uygulama koşullarına bağlı olarak mekanik özelliklerinin ve kimyasal kararlılıklarının değişkenlik göstermesi, kullanımlarını kısıtlayan en önemli unsurlar olarak

değerlendirilmektedir. Özellikle elektrostatik etkileşimlerin etkin olduğu LbL esaslı PEM yapısında dış uyarıcılar olarak pH değişimi ve harici tuz ilavesinin çok tabakaların bozunmasına neden olduğu bilinmektedir (Cho ve diğ., 2001). Bu bağlamda, negatif ve pozitif yüklerden oluşan polielektrolit kompleksi (PEC) farklı pH uygulaması veya harici tuz ilavesinde çok tabaka bozunmasına uğrayabilmekte ve başlangıç polielektrolitlerine (PE) dönüşebilmektedir. Örnek bir gösterim NaCl ilavesi durumu için aşağıda verilmiştir (Decher & Schlenoff, 2012).

$$Pol^{+}Pol_{m}^{-} + Na_{aq}^{+} + Cl_{m}^{-} \leftrightarrow Pol^{+}Cl_{m}^{-} + Pol^{-}Na_{m}^{+}$$

Bu gösterime göre, negatif ve pozitif yüklü PE'lerden hazırlanan komplekslerin NaCl iyonları ile iyon değişimi ve dışsal yük dengelenmesi (exstrinsic charge compensation) sonucunda pozitif polielektrolitin (Pol^{+}) klorür iyonu ile negatif polielektrolitin (Pol^{-}) ise sodyum iyonu ile birleştiği tersinir bir tepkime meydana gelmektedir. Burada önemli bir husus, kullanılan tuz çözeltisinin konsantrasyonu olup kritik değerin altında PEC yapısını koruduğu üzerinde ise çok tabakada şişme ile tabaka bozunmasının meydana geldiği bilinmektedir. Dahası kullanılan tuz çözeltisinin konsantrasyonun çok daha yüksek olması durumunda gözenekli tabakaların oluştuğu da raporlanmıştır (Dubas & Schlenoff, 2001; Mjahed ve diğ., 2011).

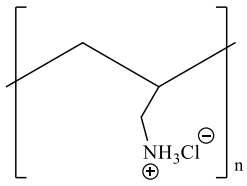
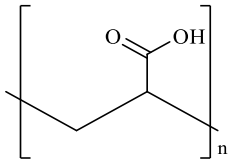
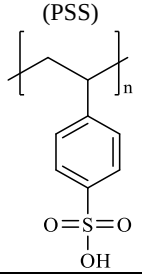
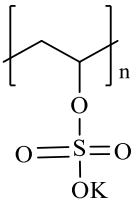
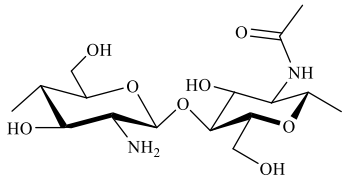
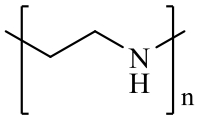
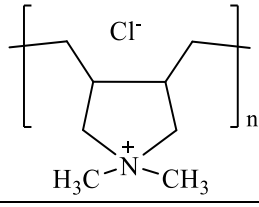
Bu sebeple, PEM'lerin çeşitli tuzlara karşı kimyasal kararlılıklarının belirlenmesi önemli olup farklı uygulamalarda kullanım alanı olan LbL yapıların kimyasallara karşı kararlılıklarının ve şişme davranışlarının belirlenmesi gerekmektedir. Bugüne kadar yapılan pek çok çalışmada, LbL filmlerin tuz ve pH gibi doğrudan tabaka bütünlüğünü etkileyen parametreler yeterince göz önünde bulundurulmayarak hazırlanan benzer yapılı PEM'ler farklı uygulamalar için önerilmiş ve uygulanmıştır. Ancak yukarıda da ifade edildiği gibi özellikle PEM'lerin iyonik alan etkisine bağlı olarak değişen kimyasal karalılıklarının bir sistematik dahilinde araştırılması, bilimsel yönden önem taşımakla birlikte endüstriyel uygulamalar açısından kimyasal kararlılıklarının belirlenmesi noktasında da fayda sağlaması beklenmektedir.

2.1.2.1. Tabakalı Kaplama Yönteminde Kullanılan Polielektrolitlerin Özellikleri

PE'ler, polianyonlar ve polikatyonlar gibi iyonlaşabilen, tekrarlayan gruplara sahip makromoleküllerdir (Emmanuel ve diğ., 2018). PE'ler kökenleri bakımından doğal PE, sentetik PE ve kimyasal olarak değiştirilmiş biyomoleküller olmak üzere üç grupta sınıflandırılabilmektedirler (Meka ve diğ., 2017). Yapılarında bulunan pozitif ve negatif yüklü

fonksiyonel grupların türüne ve sulu ortamda ayrışma derecesine göre de güçlü ve zayıf PE'ler olmak üzere iki grupta incelenmektedirler (Bourganis ve diğ., 2017). Kuvvetli PE'ler sulu çözeltilerinde tamamen iyonlaşabilirken, zayıf PE'ler ise yük yoğunluğu pH'a bağlı kontrol edilebilen, iyonlaşan gruplara sahip polimerler olarak bilinmektedir. pH değişimi, tuz ilavesi, molekül ağırlığı ve elektrostatik olmayan etkileşimler zayıf PE'lerin adsorpsiyon karakterini değiştirmektedir (Cherstvy & Winkler, 2006; Winkler & Cherstvy, 2014). pH değerinin düşmesine bağlı olarak zayıf PE'ler üzerindeki yük miktarı azaldığından zincir-zincir arasındaki itme kuvvetleri daha az baskın hale gelmekte ve yüzeye adsorplanan madde miktarı artmaktadır. Eğer yüzey ve yüzeye absorplanacak PE zıt yüklere sahip ve PE zincirleri ile yüzey arasındaki etkileşimler çok büyük değilse, pKa değerinin 1-1,5 birim altındaki pH değerinde maksimum miktarda adsorpsiyon olmaktadır (Shiratori & Rubner, 2000). pH değerinin çok düşük olması halinde ise PE'lerdeki elektrostatik yük değeri azalarak PE ve yüzey arasındaki elektrostatik çekim kuvvetlerini yok etmekte ve dolayısıyla adsorplanan miktarda düşüş görülmektedir. Kuvvetli PE'lerde tuz etkisine bağlı olarak adsorpsiyon artarken, zayıf PE'lerde ise azalmaktadır (Krause, 1981). Yaygın olarak kullanılan zayıf ve kuvvetli PE'ler **Tablo 2.1'de** gösterilmiştir.

Tablo 2.1: Yaygın olarak kullanılan zayıf ve kuvvetli PE'lerden bazılarının gösterimleri.

POLİELEKTROLİTLER			
Zayıf PE		**Kuvvetli PE**	
Poli(alilamin hidroklorür) (PAH)	Poli(akrilik asit) (PAA)	Poli(4-stiren sülfonik asit) sodyum tuzu (PSS)	Poli(vinil sülfat) potasyum tuzu (PVS)
			
Kitosan (CHI)	Polietilenimin (PEI)	Poli(dialildimetilamonyum klorür) (PDDA)	
			

2.2. HOFMEİSTER TUZ SERİSİ

Proteinlerin ve makromoleküllerin sulu çözeltilerine tuzların eklenmesi çözünürlüklerini ve fizikokimyasal özelliklerini etkilemektedir. 1888 yılında Franz Hofmeister iyonların proteinler ve makromoleküller üzerindeki etkilerini incelemiş, tuz türleri ve derişimlerine göre anyon, katyon olmak üzere iki ayrı grupta, Hofmeister Serisi adı altında kantitatif olarak sınıflandırmıştır (Kang ve diğ., 2020; Okur ve diğ., 2017). Buna göre Hofmeister Tuz Serisi;

Anyonlar:

$$CO_3^{2-} > SO_4^{2-} > S_2O_3^{2-} > H_2PO_4^- > F^- > Cl^- > Br^- > NO_3^- > I^- > ClO_4^- > SCN^-$$

Katyonlar:

$$N(CH_3)_4^+ > NH_4^+ > Cs^+ > Rb^+ > Na^+ > Li^+ > Ca^{2+} > Mg^{2+} > Zn^{2+} > Ba^{2+}$$

Hofmeister, bu seride yer alan iyonları kaotrop (su yapısı kesici) yani proteinler ve makromoleküller üzerinde kararsızlaştırma ve tuzlama etkisine sahip zayıf hidratlı iyonlar ve kosmotrop (su yapısı oluşturucu) yani proteinler ve makromoleküller üzerinde stabilizasyon ve tuzlama etkisine sahip güçlü hidratlı iyonlar olmak üzere iki gruba toplamıştır. Anyonlarda Cl^- katyonlarda Na^+ sınır iyonlar olup herhangi bir etkiye sahip olmadıkları kabul edilmektedir. Anyonlarda sınır iyonun sağındaki iyonlar kaotrop, solundaki iyonların ise kosmotrop özellik gösterdiği; katyonlarda ise sınır iyonun solundaki iyonların kosmotrop, sağındaki iyonların ise kaotrop özellik sergilediği belirtilmiştir (Kang ve diğ., 2020; Thormann, 2012).

Hofmeister serisi tuzlar üzerine yapılan araştırmalarda anyonlar sistem üzerinde daha güçlü etkilere sahip olduklarından katyonlardan daha çok ele alınmışlardır (Hyde ve diğ., 2017). Spesifik iyon etkileri birçok sistemde bulunmakla birlikte sulu tuz çözeltilerinde, spesifik iyonlar viskoziteyi, kırılma indeksini, aktivite katsayısını, donma ve kaynama noktasını vb. parametreyi etkilemektedir. Biyolojik sistemlerde, tampon tuzlarının etkileri, proteinlerin adsorpsiyonu ve enzimlerin fonksiyonları gibi birçok olay iyona özgü davranmaktadır. Örneğin; kolloidal sistemlerde farklı iyonlar kabarcık birleşmesini, mikroemülsiyon oluşumunu, iki tabakalı dağılımı ve misel morfolojisini değiştirebilmektedir (Baldwin, 1996; Zhang & Cremer, 2010; Adatoz, 2018).

2.2.1. LbL Filmlerin Tuzlara Karşı Kimyasal Kararlılığı

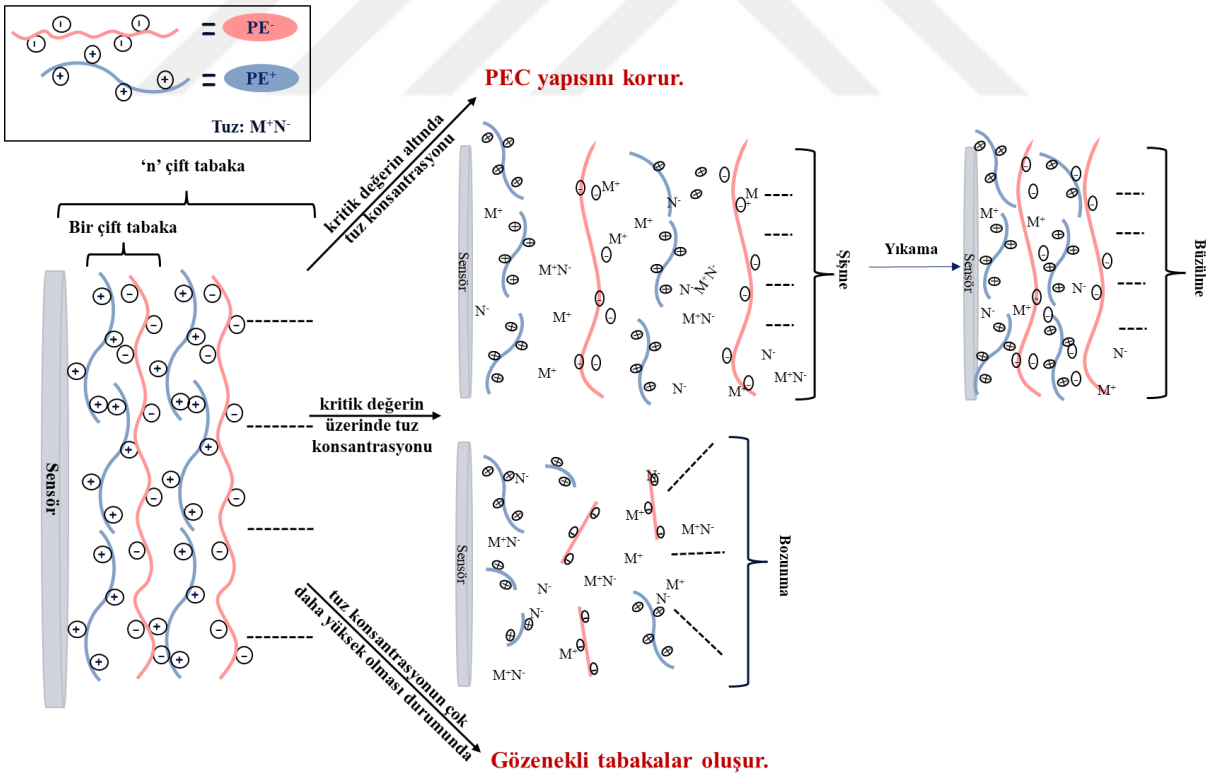
Literatürden de bilindiği üzere LbL çok tabakalı filmlerin üstün özelliklerine rağmen pH, tuz ilavesi ve iyonik alan şiddeti gibi dış uyaranlar varlığında tabaka bütünlüğü kaybedilebildiği veya viskoelastik özelliklerin değiştiği bilinmektedir (Gregurec ve diğ., 2015; Cho ve Zacharia, 2012). LbL yapıları içeren pek çok uygulamada hazırlanan tabakalı yapının bozunma durumu gözetilmeksizin farklı uygulama koşullarında kullanılabileceği değerlendirilmektedir. Ancak burada gözden kaçırılan husus, yukarıda da ifade edildiği gibi çok tabaka kararlılığının kullanılan PE çiftine ve uygulanan ortamın koşullarına bağlı olarak değişkenlik göstermesidir. Bu sebeplerle LbL çok tabakalı yapıların tabaka kararlılıklarının ve viskoelastik özelliklerinin incelenmesi pratik uygulama açısından son derece önem taşımaktadır. Bu hususa dikkat çeken literatürde bazı çalışmalar bulunmakla birlikte LbL filmlerin kimyasal kararlılığını ve şişme özelliklerinin incelendiği çalışmalardan bazıları **Tablo 2.2'de** sunulmuştur.

Tablo 2.2: LbL filmlerin harici tuz ilavesi, pH ve iyonik kuvvet gibi parametreler üzerinden kimyasal kararlılığının ve şişme özelliklerinin incelendiği çalışmalardan bazıları.

Çalışma Konusu	LbL Film	Sonuçlar	Referans
Br^- ve F^- iyonları varlığında PSS/PDADMA esaslı PEM'lerin kimyasal karalılığının incelenmesi	PSS/PDADMA	NaF varlığında şişme davranışı sergilemediği, düşük NaBr konsantrasyonlarında ise güçlü şişme davranışı sergilediği	(Salomäki & Kankare, 2008)
Tuz çözeltisi varlığında PEM'lerin yapısında meydana gelen değişimin AFM analizi ile takip edilmesi	PAA/PDADMA, PSS/PDADMA, PSS/PAH	Tuz çözeltisi varlığında PEM'lerin yapısında şişme meydana geldiği	(Dubas & Schlenoff, 2001)
NaCl çözeltisi ile muamele edilmiş poli(L-lizin)/hyaluronik asit $(PLL/HA)_n$ filmlerin iyonik kuvvete bağlı olarak şişme davranışlarının belirlenmesi	$(PLL/HA)_n$	İyonik kuvvetteki değişimlere ve buna bağlı osmotik basınç farklılıklarına maruz bırakılan film yapısında çoklu tabakalar boyunca farklı türde delik oluşumu meydana geldiği	(Mjahed ve diğ. 2008), (Mjahed ve diğ., 2011)

Nanofiltrasyon membranlar için oksitleyici ortamlarda PEM'lerin kararlılığının analiz edilmesi	PAH/PSS, PDADMAC/PSS, PVBTMAC/PSS	PDADMAC-PSS ve PVBMTAC-PSS, PEM'lerin membran filtrasyon uygulamaları için en iyi PE çiftleri olduğu	(Gregurec ve diğ. 2015)
LPEI/PAA ve LPEI/PSS filmlerin asidik ve bazik ortamlarda gözenekli morfolojilerinin incelenmesi	LPEI/PAA, LPEI/PSS	Yüksek pH değerlerinde (pH>11) PE zincirlerinde tamamen çözünme, düşük pH değerlerinde kısmi çözünme ve pH<2 durumunda ise tamamen çözünme meydana geldiği	(Cho & Zacharia 2012)

Bölüm **2.1.2'de** verildiği üzere tuz çözeltisi konsantrasyonunun kritik değerin altında olduğu durumlar için LbL esaslı film yapısının deforme olmadığı üstündeki durumlarda çok tabaka yapısında şişme/büzülme ile bozunma meydana geldiği ve çok daha yüksek değerlerde ise gözenekli yapılar oluştuğu raporlanmıştır. Tuz çözeltisine maruz bırakılan filmlerde meydana gelebilecek olası deformasyonlarla ilgili görsel **Şekil 2.3'te** sunulmuştur.



Şekil 2.3: Tuz çözeltisine maruz bırakılan filmlerde meydana gelebilecek olası deformasyonlar ile ilgili görsel.

Literatürde LbL filmlerin tuzlara karşı çok tabaka kimyasal kararlılıklarının incelendiği çalışmalar bulunmaktadır. **Tablo 2.2'de** örneği verilen çalışmalar aşağıda daha detaylı olarak sunulmuştur.

Schlenoff ve Dubas (2001) tuz çözeltisi varlığında PEM'lerin yapısında meydana gelen şişmeyi yerinde AFM (in situ) analizi kullanarak incelemişlerdir. Film yapısında meydana gelen şişme/büzülme davranışlarının ve film pürüzlülüğünün incelendiği bu çalışmada, kullanıllan PE çiftlerinin bileşimi ve tuz çözeltisinin konsantrasyonundaki değişimlerin önemli bir rol oynadığı belirlenmiştir (Dubas & Schlenoff, 2001).

Mjahed ve diğ. (2008), 0,15 M NaCl çözeltisi ile muamele edilmiş poli(L-lizin)/hyaluronik asit $(PLL/HA)_n$ filmlerin iyonik kuvvete bağlı olarak şişme davranışlarınıincelemişlerdir. Çalışma sonucunda, filmle temas halindeki çözeltinin iyonik kuvveti arttığında PEM filminin şiştiği gözlenmiş olup, kritik bir iyonik gücün üzerinde filmin önce güçlü bir şekilde şiştiği ve ardından hem PLL hem de HA zincirlerinin sürekli olarak salınmasıyla çözünmenin meydana geldiği bildirilmiştir. Şişmeye bağlı osmotik basınçta meydana gelen artışında film yapısında delikler oluşmasına sebep olduğu açıklanmıştır. Böyle bir filmin PDADMAC/PSS bariyeri ile kapatılmasına bağlı olarak deliklerin içindeki osmotik basıncın düşeceği ve yapıda oluşan deliklerin uyarılarak kontrol edilebileceği belirlenmiştir (Mjahed ve diğ., 2008).

Başka bir çalışmada ise Mjahed ve diğ. (2011) hazırladıkları $((PLL/HA)_n\text{-}PLL^{FITC})$ filmi farklı konsantrasyonlara sahip NaCl tuz çözeltilerine maruz bırakarak iyonik kuvvet etkisine bağlı olarak film yapısında meydana gelen şişme/büzülme ve bozunma davranışlarını incelemişlerdir. İyonik kuvvetteki değişimlere ve buna bağlı osmotik basınç farklılıklarına maruz bırakılan film yapısında çoklu tabakalar boyunca farklı türde delik oluşumu meydana geldiği bildirilmiştir. Ayrıca, bu çalışma ile PLL/HA esaslı filmlerin iyonik kuvvet artışına bağlı olarak yapısında farklı türde deliklerin meydana geldiği ve dışarıdan uygulanan osmotik basınçtaki artışa bağlı olarak deliklerde tuz birikiminin meydana geldiği, diğer bir ifadeyle filmin yeniden yapılandığı saptanmıştır (Mjahed ve diğ., 2011).

Diğer bir çalışmada, Salomäki ve Kankare (2008) Br^- ve F^- iyonları varlığında PSS/PDADMA'nın NaF varlığında neredeyse hiç şişme davranışı sergilemediği, düşük NaBr konsantrasyonlarında ise güçlü şişme davranışı sergilediğini gözlemişlerdir. Bu bağlamda,

şişme derecesinin anyonun hidratasyon entropisi ile ilişkili olduğu saptanmıştır. Bir başka ifadeyle entropi ne kadar negatifse şişme o kadar güçlüdür (Salomäki & Kankare, 2008).

2.3. KUVARS KRİSTAL MİKRO TERAZİ-DİSİPASYON (QCM-D) TEKNİĞİ

Kuvars Kristal Mikro Terazi-Disipasyon (QCM-D) tekniği, ince film oluşumunu ve tabaka özelliklerini analiz etmek için kullanılan piezoelektrik etki temelli, gerçek zamanlı ve yüzeye duyarlı son derece önemli bir teknolojidir (Tagaya ve diğ., 2013). QCM-D tekniği kullanılarak farklı tür piezoelektrik sensörlerin (altın, silikon dioksit vb.) yüzeyinde meydana gelen ağırlık değişimleri nanogram seviyesinde kolaylıkla tespit edilebilmektedir (Nezu ve diğ., 2008). Bu teknik, yüzeydeki kütle değişiminin (adsorplama ve desorplama değişimi) belirlenmesinin yanı sıra yüzeyde biriken tabakanın viskoelastik özelliklerinin incelenmesi, enerji dağılım oranının belirlenmesi ve enerji kaybındaki değişikliklerin saptanması amacıyla da kullanılmaktadır (Richter ve diğ., 2018).

QCM-D sisteminin önemli parçalarından biri olan kuvars kristal sensör, iki elektrot arasına yerleştirilmiş ince bir kuvars kristalden oluşmaktadır. Elektrot olarak çoğunlukla altın tercih edilmekle birlikte, gümüş, platin, nikel gibi metallerden elde edilmiş elektrotlarda kullanılmaktadır. Günümüzde metal elektrotların yanı sıra oksit, karbür ve polimer gibi çeşitli malzemelerden hazırlanan elektrotlarda tercih edilmektedir. Kuvars kristal sensör - piezoelektrik disk- boyunca kuvars yüzeyini kaplayan alt ve üst elektrotlara uygulanan alternatif bir voltajın etkisiyle rezonansa uyarılmakta ve rezonans frekansı (f) zamanın bir fonksiyonu olarak izlenmektedir (Yousefi & Tufenkji, 2016). Disk yüzeyinde meydana gelen kütle artışına bağlı olarak rezonans frekansı değişmekte ve böylece sensör yüzeyinde gerçekleşen kaplamanın durumu takip edilebilmektedir (Reviakine ve diğ., 2011).

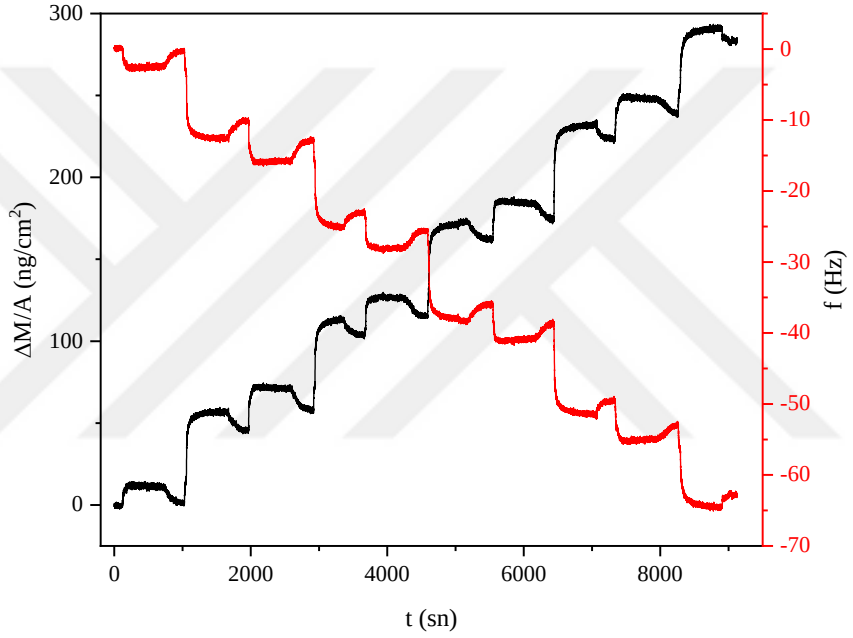
2.3.1. Sauerbrey Denklemi

QCM-D analizleri sonrası frekans değişimi ile kütle arasındaki ilişki ilk kez 1959 yılında Günther Sauerbrey tarafından tanımlanmış olan Sauerbrey denklemi (2.1) ile belirlenmiştir. Sauerbrey, bir kuvars kristal sensör yüzeyine kütle eklendiğinde, eklenen kütle ile orantılı olarak frekansta azalmanın meydana geldiğini ve kütlenin kristalin toplam ağırlığına göre küçük olduğunu gözlemlemiş, böylece rezonans frekansından yola çıkılarak kristal yüzeyinde biriken kütleyi hesaplamaya yarayan aşağıdaki bağıntıyı ortaya koymuştur (Liu & Zhang, 2013). Zamana bağlı frekans değişimine (Δf-t) ait örnek bir grafiğe **Şekil 2.4'te** yer verilmiştir.

Grafikten de anlaşılacağı üzere zamana bağlı frekanstaki azalma sensör yüzeyinde kütle artışını yani kaplamanın gerçekleştiğini göstermektedir.

$$\Delta m = \frac{c}{n} \times \Delta f \tag{2.1}$$

Bu denklemde; $c = t_q \rho_q / f_0$, kütle duyarlılık sabiti olup 5 MHz'lik AT kesimli bir kuvars için c=-17,7 (ng/(cm^2.Hz))'dir. t_q ve ρ_q kuvars kristalin kalınlığı ve yoğunluğu, f_0 ise kristalin havadaki temel rezonans frekansıdır. Δf, frekansta meydana gelen değişim olup *n*, QCM-D ölçümlerinde kullanılan harmonik sayısıdır (*n=1,3,5…13*).



Şekil 2.4: Zamana bağlı frekans ve birim alan başına adsorplanan k**üt**le değişimine ait örnek bir gösterim.

Sensör yüzeyinde oluşan ıslak filmin kalınlığı ile adsorplanan kütle miktarı arasındaki ilişki ise (2.2) eşitliği ile verilmiştir (Tagaya ve diğ., 2013).

$$\Delta y_{\text{film kalınlığı}} = \frac{m}{(A \times \rho)} \tag{2.2}$$

Bu denklemde; Δy, aktif film kalınlığı (cm); m, sensör kütlesi (gram); A, sensör yüzey alanı (cm^2) ve ρ ise kristal yoğunluğudur. (Kuvars için yoğunluk değeri 2,65 g/cm^3 kabul edilmektedir.) (Iruthayaraj ve diğ., 2008).

Sauerbrey denkleminin geçerli olabilmesi için (i) eklenen kütlenin kuvars yüzeyinde kayma olmadan rijit bir şekilde adsorbe edilmesi, (ii) eklenen kütlenin kristal kütlesinden küçük

olması ve (iii) biriken kütlenin kristalin aktif alanı üzerinde eşit dağıtılması gerekmektedir. Bu koşullar sağlanmadığında yani sensör yüzeyindeki tabaka yumuşak ve/veya kalın olduğunda ya da yüzeye tam olarak bağlanamadığında bu denklemin geçerliliği tartışılmakta ve elde edilen sonuçların tekrarlanabilirliği düşmektedir. Bu gibi durumlarda kaplamanın viskoelastik yapısı ele alınmalı ve viskoelastik bir modelleme gerçekleştirilmelidir. Kaplamanın viskoelastik yapısının belirlenmesi ve gerekli modellemenin yapılabilmesi içinde enerji dağılma faktörü (D) incelenmelidir (Höök & Kasemo, 2006).

2.3.2. Enerji Dağılma Faktörü (D)

QCM-D, hassas kütle tayin yöntemi olmasının yanı sıra dağılma faktörünün (D) analiz edilebilmesi ve yüzeye adsorbe olan tabakaların viskoelastik yapısının belirlenebilmesi bakımından da son derece avantajlı bir tekniktir. Kuvars kristalin elastik bir yapıya sahip olup yüzeyine viskoelastik veya yumuşak bir film oluşturan bir bileşen de eklendiğinde, tabaka boyunca yayılan enerji artmaktadır. Bunun aksine, malzeme yüzeye sert bir şekilde tamamen bağlandığında dağılma faktöründe değişim gözlemlenmemektedir. Böylece dağılmadaki (ΔD) değişikliği gözlemleyerek, adsorbe edilmiş bir katmanın sertliği veya konformasyonu niteliksel olarak belirlenebilmektedir. Uygulanan voltaja bağlı olarak zamana bağlı kristalin genliğindeki değişim dağılma faktörünü vermektedir (Notley ve diğ., 2005). Enerji dağılma faktörünü veren bağıntı ise (2.3)'te verilmiştir.

$$D = \frac{1}{2\pi} \times \frac{E_{harcanan}}{E_{depolanan}} \tag{2.3}$$

Bu denklemde; $E_{harcanan}$, bir salınım başına harcanan enerjiyi ve $E_{depolanan,}$ sistemde depolanan toplam enerjiyi ifade etmektedir.

ΔD sayısal değeri 0 ile $1x10^{-6}$ aralığında ise aktif film tabakasının rijit olduğu kabul edilirken, bu aralığın üzerindeki değerlerde yumuşak olduğu ve viskoelastik özellik sergilediği kabul edilmektedir (Zhang ve Wang, 2012). Aynı zamanda frekanstaki değişimin pozitif ($0<\Delta f$) enerji dağılma faktöründeki değişimin ise negatif ($\Delta D<0$) özellik sergilemesi durumunda kütle kaybının meydana geldiği kabul edilirken; bu durumun tersi söz konusu olduğunda ($\Delta f<0$, $\Delta D>0$) sensör yüzeyinde kütle birikiminin meydana geldiği kabul edilmektedir (John ve diğ., 2017, 2018)

2.4. LİTERATÜR TARAMASI VE ÖZGÜN DEĞER

Bu tez çalışmasında, PAH/PSS ve PAH/PAA PE çiftleri kullanılarak çok tabakalı filmlerin hazırlanması ve tuz çözeltisi varlığında çok tabakaların kimyasal kararlılıklarının sistematik olarak incelenmesi için QCM-D tekniği kullanılmıştır. Ayrıca son derece pratik ve ekonomik bir yöntem olan LbL yöntemi ile hazırlanan çok tabakalı filmlerin viskoelastik özelliklerinin belirlenmesi için disipasyon analizleri gerçekleştirilmiştir. Film oluşum/bozunma durumunu takip edebilmek ve yüzey özellikleri hakkında bilgi edinebilmek amacıyla QCM-D analizinin yanı sıra Optik Mikroskop, SEM, AFM ve temas açısı analizlerinden yararlanılmıştır. Literatürde tuz çözeltilerinin elektrostatik etkileşimli LbL tabakaların üzerinde meydana getirdiği değişimlerin QCM-D tekniği ile incelenmesi hakkında sınırlı sayıda çalışma bulunmaktadır. Buna göre;

O'Neal ve diğ. (2018) tarafından gerçekleştirilen çalışmada, LbL elektrostatik etkileşimli PEM'lerin (PDADMA/PSS) farklı monovalent anyonlara maruz kaldıklarında şişme davranışının değişimleri QCM-D tekniği kullanılarak incelenmiştir. Şişme davranışının farklı derişim ve türdeki tuz çözeltileri (KCl, NaCl, NaBr, KBr) üzerinden incelendiği çalışma sonucunda Br^- iyonunun kaotropik doğası nedeniyle hazırlanan ince filmlerin yapısı üzerinde Cl^- iyonuna göre daha etkili olduğu görülmüştür. Ayrıca PSS'in PDADMA'ya göre şişme özelliği üzerindeki etkisinin daha fazla olduğu belirlenmiştir (O'Neal ve diğ., 2018).

Gates ve Shukla (2017), silikon yüzey üzerinde LbL yöntemi ile hazırladıkları kitosan/poliakrilik asit (CHI/PAA) PEM'lerin biyomedikal uygulamalardaki kullanılabilirliğini tespit etmek amacıyla farklı sıvı ortamlarındaki kimyasal kararlılıklarını QCM-D tekniği ve elipsometri ölçümleri ile incelemişlerdir. Yaptıkları çalışma sonucunda hazırladıkları $(CHI/PAA)_n$'nin ($n>48$ için) herhangi kovalent çapraz bağlanma gerektirmeden apolar çözeltilerde ve fosfat tamponlu tuz çözeltisi (PBS) (pH=7.4) varlığında 28 gün boyunca çok tabakaların kimyasal kararlılığını koruyarak protein adsorpsiyonuna direnç gösterdiğini saptamışlardır. Ayrıca hazırlanan biyouyumlu ince filmlerin, yara örtüsü, implant teknolojisi gibi biyomedikal uygulamalarda kullanılabileceğini bildirmişlerdir (Gates & Shukla, 2017).

Ramos ve diğ. (2010) tarafından aynı teknikler kullanılarak yapılan başka bir çalışmada ise önce PAH/PSS PEM'leri hazırlanmış ardından bu tabakaların üzerine poli(dialildimetilamonyum klorür)/poli (sodyum 4-stirensülfonat) (PDADMAC/PSS) çok tabakalı kaplaması yapılmıştır. Hazırladıkları farklı tabaka sayılarına sahip bu iki bloktan oluşan PEM'lerin tetradesil trimetil amonyum bromür yüzey aktif maddesine karşı tabaka

kararlılıkları, kritik misel konsantrasyonun (CMC) altındaki ve üstündeki değerlerde incelenmiştir. Çalışmada, gerek QCM-D gerek elipsometri analizleri PEM film yapısının en üst yüzeyindeki (PDADMAC/PSS) tabakasının kullanılan yüzey aktif maddenin konsantrasyonundan bağımsız olarak yüzeyden ayrıldığı, (PAH/PSS) tabakasının ise kimyasal kararlılığını koruduğu belirlenmiştir (Ramos ve diğ., 2010).

Deligöz ve grubu tarafından faklı pH değerlerinin ilaç salım sistemlerinde kullanılması önerilen elektrostatik etkileşimli PEM'lerin kimyasal kararlılığına etkisi ve su arıtma membran sistemlerinde kullanımlarıyla arıtım performansına etkileri incelenmiştir. Bu çalışmalardan birinde, Ergün ve diğ. (2020) tarafından tek bir katyonik PE ve harman PE çiftleri kullanılarak LbL yapılı PEM'ler hazırlanmasının ardından sentetik deniz suyuna karşı, harman oranına ve kullanılan PE çeşidine göre kimyasal kararlılıklarının QCM-D analizi ile incelenmesi gerçekleştirilmiştir. Yapılan çalışmada, hazırlanan CHI içeren LbL harman filmlerin kimyasal olarak tabaka bozunmasına uğradığı saptanırken, diğer PEM'lerin sentetik deniz suyuna karşı karışım oranından bağımsız olarak kimyasal kararlılık sergilediği gözlenmiştir (Ergün ve diğ., 2020). Bir diğer çalışmada ise, Aykut ve diğ. (2020) harman yapılı PE'lerden hazırlanan LbL filmlerin, pH'a bağlı ilaç salınım özelliklerini ve tabaka kararlılıklarını QCM-D tekniği ile incelenmişlerdir. Bu çalışmada, pozitif yüklü PE olarak PDADMAC ve negatif yüklü PE'ler olarak ise PAA ve PSS'den oluşan üç farklı harman yapısında çözeltiler kullanılmıştır. Hazırlanan PEM'lerin pH 2-11 gibi geniş bir aralıkta kimyasal kararlılıklarının yüksek olduğu ancak PDADMAC-PAA ve PAA içeriği yüksek olan harman yapılı PE'lerden hazırlanan çok tabakalı filmlerin kısmi bozunmaya uğradığı bildirilmiştir. (Aykut ve diğ., 2020).

Schönhoff ve Parveen (2013) tarafından yapılan bir çalışmada, QCM-D tekniği ile hazırlanan PEM'lerin kimyasal kararlılıkları kapsamında iyonik sıvı (IL) içerisindeki şişme özellikleri takip edilmiştir. Bu kapsamda, PEI(PSS/PAH)$_4$PSS ve PEI(PSS/PDADMAC)$_4$PSS PEM'lere karşı iyonik sıvılar olarak 1-heksil-3-metilimidazolyum klorür ($HMIM^+Cl^-$) ve 1-etil-3-metilimidazolyum klorür ($EMIM^+Cl^-$) kullanılmıştır. Hazırlanan PEM'lerin şişme denge sınırları PSS/PDADMAC:HMIM, PSS/PDADMAC:EMIM, PSS/PAH:HMIM ve PSS/PAH:EMIM için sırasıyla 0,7, 1,25,1,35 ve 2 M bulunmuştur. Çalışmada iyonik sıvı derişimiyle birlikte PEM'lerin şişmesinin arttığı raporlanırken bu kesin sınırların üzerinde tabaka bozunmasının meydana geldiği ifade edilmiştir. Bu çalışmada, diğer çalışmalardan farklı olarak disipasyon değişimleri (ΔD) de incelenmiş olup film gelişimi ve iyonik sıvı ile muamele durumunda ΔD değerlerinin değişkenlik gösterdiği saptanmıştır (Parveen ve Schönhoff, 2013).

Elektrostatik etkileşimli LbL filmlerin yanı sıra hidrojen bağ etkileşimli ve hidrojen bağ/elektrostatik etkileşimli LbL PEM'lerin Hofmeister serisi tuzlara karşı çok tabaka karalılıklarının incelenmesine ait literatürde bazı çalışmalar da bulunmaktadır (Adatoz ve diğ., 2018; Salomäki ve diğ., 2004). Buna karşın, Hofmeister serisindeki anyon ve katyonların makromoleküller ve PEM'lerin kimyasal kararlılıkları üzerindeki etkisinin QCM-D tekniği ile incelendiği sınırlı sayıda çalışma bulunmaktadır. Bu çalışmalara örnek verilecek olursa;

Klacič ve diğ. (2022), silikon plaka üzerinde hazırlanan PAH/PAA LbL çok tabaka oluşumunu ve NaF, NaCl ve $NaClO_4$ tuz çözeltileri varlığında sergilediği davranışlarını AFM, elipsometri ve tensiyometre analizleri ile incelemişlerdir. Aldıkları ölçümlerden film kalınlığının ve yüzey pürüzlülüğünün sistematik olarak ClO_4^->Cl^->F^- (kosmotropikten kaotropiğe) sırasına göre arttığını belirlemişlerdir. Kaotropik iyonların PAH zincir segmentlerini perdeleyerek PE'lerin kıvrımlı bir şekilde birikmesine ve yüksek yüzey pürüzlülüğüne sahip kalın bir film oluşumuna neden olduğu görülmüş olup yüzeyde PAA'nın da açığa çıkmasının yüzey ıslanabilirliğinin artmasına neden olduğu belirlenmiştir. Yüzeyin 60°C'da tavlanmasına bağlı olarak polimer zincirlerinin yeniden yönlenmesine bağlı olarakPAA'nın ıslanabilirlik etkisinin önüne geçilebileceği görülmüştür (Klačič ve diğ., 2022).

Adatoz ve diğ. (2018), hidrojen bağ etkileşimli ve pH'a duyarlı LbL esaslı PEM'lerin (poli(2-etil-2-oksazolin) (PEOX)/tannik asit (TA)) Hofmeister serisi tuzlarına karşı kimyasal karalılıklarını elipsometri analizi ile inceledikleri çalışmada, çeşitli kimyasal koşullarda LbL filmlerinin çok tabaka kararlılıklarını ve kendiliğinden oluşan yapıların morfolojisinin değişimlerini araştırmışlardır. Çalışma sonucunda, pH'a duyarlı lifli agregaların kontrollü ilaç salım uygulamalarından sensörlere kadar çeşitli biyomedikal uygulamada kullanılabileceği görülmüştür. Ancak bu çalışmada PEM'lerin kimyasal kararlılıklarının belirlenmesine yönelik QCM-D çalışmaları yer almamaktadır (Adatoz ve diğ., 2018)

Andreeva ve diğ. (2015), LbL tekniği ile hazırladıkları HA/CHI PEM'lerin biyouyumluk özelliğini ve tuzların çok tabaka özelliklerine etkisini kaotropik (ClO_4^-), kosmotropik (F^- ve CH_3COO^-) ve nötr (Cl^-) Hofmeister anyonlarını ekleyerek elipsometri ve AFM analizi ile takip etmişlerdir. Elde edilen çok tabakalı yapının kalınlığının, pürüzlülüğünün ve morfolojik özelliklerinin anyon tipine bağlı olduğu belirlenmiş olup, özellikle kosmotropik anyonların eklenmesi ile PEM'lerin biyouyumluluğunun geliştiği, yüzey pürüzlülüğünün arttığı ve albümin adsorpsiyonun azaldığı rapor edilmiştir (Andreeva ve diğ., 2016).

Diğer bir çalışmada, Feldötö ve diğ. (2010) 0,5 M elektrolit çözeltisinde (NaCl ve KBr) hazırlanan PAH/PSS çok tabakalı filmin durulama yönteminden nasıl etkilendiğini QCM ve çift polarizasyon interferometrisi (DPI) analizleriyle incelemişlerdir. Üç farklı durulama yöntemi (saf su ile, elektrolit çözeltisi ile, tuz çözeltisi (13 dk) ve ardından saf su ile (3 dk)) kullanarak gerçekleştirdikleri çalışmada, QCM verilerinin analizinde iki tabakalı bir model kullanılmıştır. Uygulanan durulama prosedürlerinin, çok tabakanın genel oluşumu üzerinde önemli bir etkiye sahip olmadığı görülmüştür. Ayrıca KBr ile hazırlanan film kalınlığının daha fazla olduğu saptanmıştır. Bunun ise Hofmeister serisinde katyonlara göre çok daha büyük bir polarizasyon farklılığına sahip anyonlardan bromürlerin kendi aralarındaki etkileşim nedeniyle zayıf zincir içi itmeye ve daha sarmal yapılı kalın katmanların oluşmasına sebep olmasından ileri geldiği düşünülmektedir. Bunun yanı sıra yapılan analizler sonucunda durulama için saf su kullanımına bağlı olarak en üst tabakada (PAH) 25-30 nm kalınlığa kadar şişme meydana geldiği alt tabakaların ise sıkı yapısını koruduğu görülmüştür. Şişmiş tabakanın elektrolit çözeltisi ile muamele edilmesine bağlı olarak da tersinir bir etki sergileyerek büzüldüğü gözlenmiştir (Feldötö ve diğ., 2010).

Salomäki ve diğ. (2004), Hofmeister serisinde yer alan çeşitli karşıt iyonları PSS/PDADMA kullanarak hazırladıkları LbL yapılı PEM'lerin kimyasal kararlılık özelliklerine etkisini elipsometri ve atomik kuvvet mikroskobu ile incelemişlerdir. Ayrıca farklı anyonların varlığında PDADMA'nın yarı seyreltik çözeltilerinin viskozite ölçümleri gerçekleştirilerek PE-karşıt iyon etkileşimi incelenmiş, dinamik viskozite değerlerinin Hofmeister serisi ve PEM'lerin kalınlığı ile ilişkisini Jones-Dole viskozite B katsayısı ve hidratasyon entropisi parametreleri üzerinden belirlemişlerdir. Sonuç olarak, tabaka kalınlığı ile bu iki parametre arasında lineer bir bağıntının olduğu saptanmıştır (Salomäki ve diğ., 2004).

Literatürden görüleceği üzere PEM'lerin kimyasal kararlılıklarının araştırılması bugüne kadar hazırlanan ve endüstriyel uygulamaları araştırılan LbL çok tabakalı ürünlerin kullanım sınırlarının belirlenmesi için önem taşımaktadır. Literatürdeki çalışmalarda uygulamaya özel bazı mono- ve divalent tuzların LbL çok tabakalı filmlerin kimyasal karalılıklarına etkisi araştırılmış olmasına rağmen bu konuda Hofmeister serisi tuzlarının kullanıldığı ve QCM-D analizleriyle takip edildiği sistematik bir çalışma bilgimiz dâhilinde bulunmamaktadır. Tez çalışması kapsamında literatürden ve grubumuzda gerçekleştirilen diğer çalışmalardan farklı olarak hazırlanan LbL çok tabakalı filmlerin Hofmeister serisine bağlı kalınarak çok tabaka kimyasal kararlılığının yenilikçi bir yaklaşım olan QCM-D tekniği kullanılarak sistematik

altında incelenmesi ve Hofmeister serisinin içerisinde yer alan anyon/katyonların atom değerliğinin yanı sıra bu tuz çözeltilerinin farklı derişimlerde kullanarak iyonik kuvvetin söz konusu filmlerin kimyasal kararlılıklarına etkisinin araştırılması hedeflenmiştir. Bunlarla birlikte, literatürde az çalışmada yer alan PEM'lerin tuz çözeltilerine karşı şişme/büzülme (swelling/deswelling) özelliklerinin belirlenmesinde kullanılan disipasyon değişimlerinin Hofmeister serisindeki tuzların derişim ve türlerine göre araştırılması da bilgimiz doğrultusunda yenilik taşımaktadır. Sonuç olarak, bu tez çalışması ile son derece hassas ve sorpsiyon çalışmaları için oldukça güncel QCM-D tekniğinin kullanılmasının yanı sıra farklı teknolojik uygulama alanlarına sahip PEM'lerin kimyasallara maruz bırakılan farklı ortamlarda kullanım sınırlarının Hofmeister serisi tuzları bağlamında ortaya konulacak olmasının bilimsel literatüre katkısının yanı sıra LbL çok tabakalı fonksiyonel filmlerin teknolojik alanlarda da kullanım potansiyellerinin belirlenmesinde gerçekçi yaklaşımların yapılabilmesine fayda sağlayacağı öngörülmektedir.

3. YÖNTEM

3.1. KULLANILAN KİMYASAL MALZEMELER

Tez çalışmasında kullanılan kimyasal maddeler ve özelliklerine ait bilgilere **Tablo 3.1'de** yer verilmiştir.

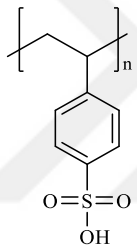
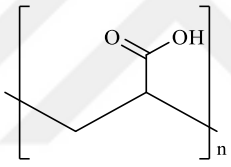
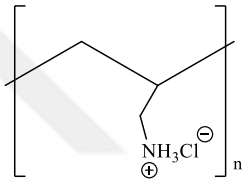
Tablo 3.1: Çalışmada kullanılan kimyasal maddeler, özellikleri ve üreticileri.

Kimyasal Madde	Özellikler	Üreticisi
Poli(alilamin hidroklorür) (PAH)	M_A: 15.000 g/mol	Sigma-Aldrich
Poli(4-stiren sülfonik asit) sodyum tuzu (PSS)	M_A: 70.000 g/mol	Sigma-Aldrich
Poli(akrilik asit) (PAA)	M_A: 450.000 g/mol	Polysciences
Hidroklorik asit (HCl)	%37'lik saflık	Riedel-de-Haen
Azot gazı	%99,9 saflık	Linde
Ultra saf su	≥18.2 Mohm saflık	Millipore
Sodyum klorür (NaCl)	≥99,0% saflık	Sigma-Aldrich
Sodyum nitrat ($NaNO_3$)	≥99,0% saflık	Sigma-Aldrich
Sodyum sülfat (Na_2SO_4)	≥99,0% saflık	Sigma-Aldrich
Sodyum karbonat (Na_2CO_3)	≥99,5% saflık	Sigma-Aldrich
Lityum nitrat ($LiNO_3$)	99,99% saflık	Sigma-Aldrich
Lityum karbonat ($LiCO_3$)	≥99,0% saflık	Sigma-Aldrich
Lityum klorür (LiCl)	≥99% saflık	Sigma-Aldrich
Amonyum nitrat (NH_4NO_3)	≥98% saflık	Sigma-Aldrich
Amonyum sülfat ($(NH_4)_2SO_4$)	≥99,0% saflık	Sigma-Aldrich
Amonyum karbonat ($(NH_4)_2CO_3$)	≥30,0% NH_3	Sigma-Aldrich
Amonyum klorür (NH_4Cl)	≥99,5% saflık	Sigma-Aldrich
Magnezyum nitrat ($Mg(NO_3)_2$)	≥99% saflık	Sigma-Aldrich
Magnezyum sülfat ($MgSO_4.7H_2O$)	≥98% saflık	Sigma-Aldrich
Magnezyum klorür ($MgCl_2$)	≥98% saflık	Sigma-Aldrich
Baryum klorür ($BaCl_2$)	99,9% saflık	Sigma-Aldrich

3.1.1. Polielektrolitler

LbL PEM'lerin hazırlanmasında pozitif yüklü (katyonik) zayıf bir PEolan PAH ve negatif yüklü (anyonik) PE'ler olarak, zayıf bir PE olan PAA ve kuvvetli bir PE olan PSS kullanılmıştır. Tez çalışmasında kullanılan PE'lere ait bilgiler **Tablo 3.2'de** yer almaktadır.

Tablo 3.2: Tez çalışmasında kullanılan PE'lere ait bilgiler.

POLİELEKTROLİTLER (PE)		
Anyonik PE'ler		**Katyonik PE'ler**
Poli(4-stiren sülfonik asit) sodyum tuzu (PSS) Kuvvetli PE M_A:70,000 g/mol 	Poli(akrilik asit) (PAA) Zayıf PE M_A:450,000 g/mol 	Poli(alilamin hidroklorür) (PAH) Zayıf PE M_A:15,000 g/mol 

3.1.1.1. Polielektrolit Çözeltilerinin Hazırlanması

PE çözeltilerinin hazırlanmasında literatürde ve grubumuzda gerçekleştirilen diğer çalışmalarda kullanılan prosedürler uygulanmıştır. Buna göre; 0,01 M konsantrasyona sahip PE çözeltileri ultra saf su (Milli-Q, direnç ≥18.2 Mohm) kullanılarak hazırlanmış olup tam ve kolay çözünmenin sağlanabilmesi için ultrasonik banyo kullanılmıştır. Ayrıca negatif ve pozitif yüklü PE çözeltilerinin pH=1,8 ayarı seyreltik hidroklorik asit (HCl) ve sodyum hidroksit (NaOH) çözeltileri ile yapılmıştır. Bu çalışmada Millipore firmasına ait MilliQ Water model ultra saf su cihazı kullanılmıştır.

3.1.2. Tuz Çözeltileri

PEM'lerin tuz çözeltisi ile muamelesi durumunda kimyasal kararlılıklarının ve viskoelastik özelliklerindeki değişimlerin incelenmesinde Hofmeister serisine ait tuzlar sistematik olarak incelenmiştir. Bu bağlamda, Hofmeister tuz serisindeki sınır iyonların sağında

ve solunda yer alan bazı anyon ve katyonların seçilmesi ile bir deneysel tasarım yapılmış olup tasarıma ait gösterim **Tablo 3.3'te** sunulmuştur.

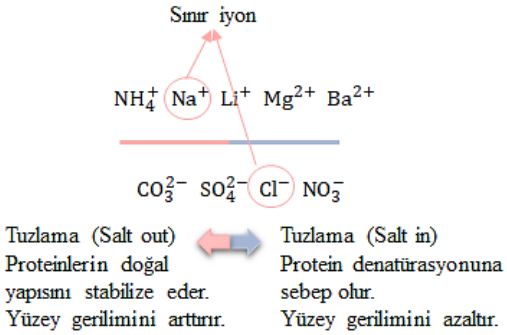
Tablo 3.3: Hofmeister tuz serisinde kullanılan iyon çiftleri.

Katyonlar	Anyonlar			
	NO_3^-	SO_4^{2-}	CO_3^{2-}	Cl^-
Li^+	+	-	+	+
Na^+	+	+	+	+
NH_4^+	+	+	+	+
Mg^{2+}	+	+	-	+
Ba^{2+}	-	-	-	+

* (+): Hofmeister serisine ait kullanılacak tuzları gösterir.

3.1.2.1. Tuz Çözeltilerinin Hazırlanması

Çalışmada kullanılacak tuzların her biri 0,5 ve 1 M derişimlerde olacak şekilde ultra saf su içerisinde manyetik karıştırıcı ile hazırlanmıştır. Seçilen iyonlara ait bir gösterim **Şekil 3.1'de** verilmiştir.

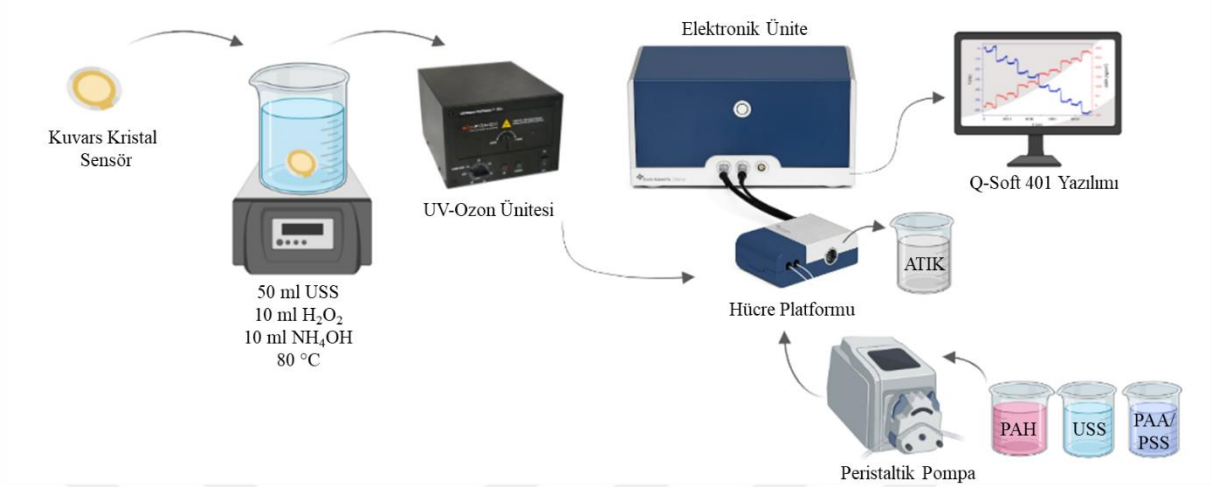


Şekil 3.1: Hofmeister tuz serisinde kullanılan iyonlar (Zhang ve Cremer, 2006).

3.2. PEM'LERİN QCM-D TEKNİĞİ İLE HAZIRLANMASI

PEM'lerin hazırlanmasında farklı konsantrasyonlarda NaCl ve $MgCl_2$ çözeltilerine karşı dayanıklı olduğunu hem literatürden hem de daha önceki çalışmalarımızdan bildiğimiz PAH/PSS ve PAH/PAA çiftleri kullanılmış olup, 5 ve 10 çift tabakalı filmler hazırlanmıştır. Filmlerin hazırlanması ve tuz çözeltisine karşı tabaka kararlılıklarının belirlenmesi amacıyla Q-Sense E1 QCM-D sistemi kullanılmıştır. QCM-D sistemi; bir adet elektronik ünite, kuvars kristal sensörün yerleştirildiği hücre platformu, sıvı akışını sağlamak amacıyla peristaltik pompa, sensör yüzeyini modifiye etmek için UV-Ozon ünitesi ve Q-Soft 401 yazılım

programından oluşmaktadır. QCM-D sistemine ait şematik bir gösterim **Şekil 3.2'de** verilmiştir.

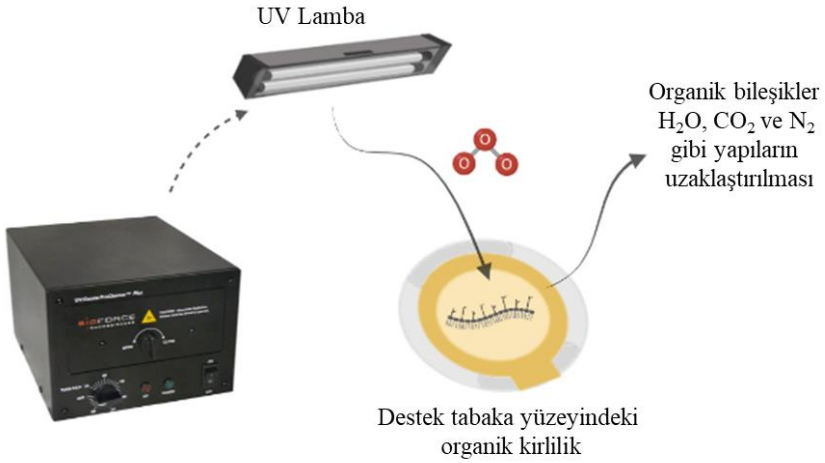


Şekil 3.2: QCM-D sistemine ait şematik bir gösterim.

QCM-D tekniği ile PEM'lerin hazırlanmasında iki yüzeyi 100 nm kalınlığında, altın kaplama, AT-kesim piezoelektrik kuvars kristal sensör kullanılmıştır. QCM-D analizinde 1 ile 13 arasında 7 farklı harmonikte ölçüm yapılabilmekle birlikte gürültü düzeyinin diğerlerine göre daha düşük olması nedeniyle çalışmalar 5. harmonikte 25 MHz'te gerçekleştirilmiştir.

Analizlerde kullanılmadan önce sensörler literatürde rapor edilen yönteme göre yıkanmıştır (Aykut ve diğ., 2020). Rapora göre; yıkama işlemi sensörlerin 10 ml hidrojen peroksit (H_2O_2), 10 ml amonyum hidroksit (NH_4OH) ve 50 ml ultra saf su (USS) ile hazırlanan 80°C sıcaklıktaki karışım içerisinde 20 dakika boyunca bekletilmesi ile gerçekleştirilmiştir. Ardından sensörün yüzeyi UV Ozon ünitesinde 10 dakika süreyle hidrofilize edilmiştir.

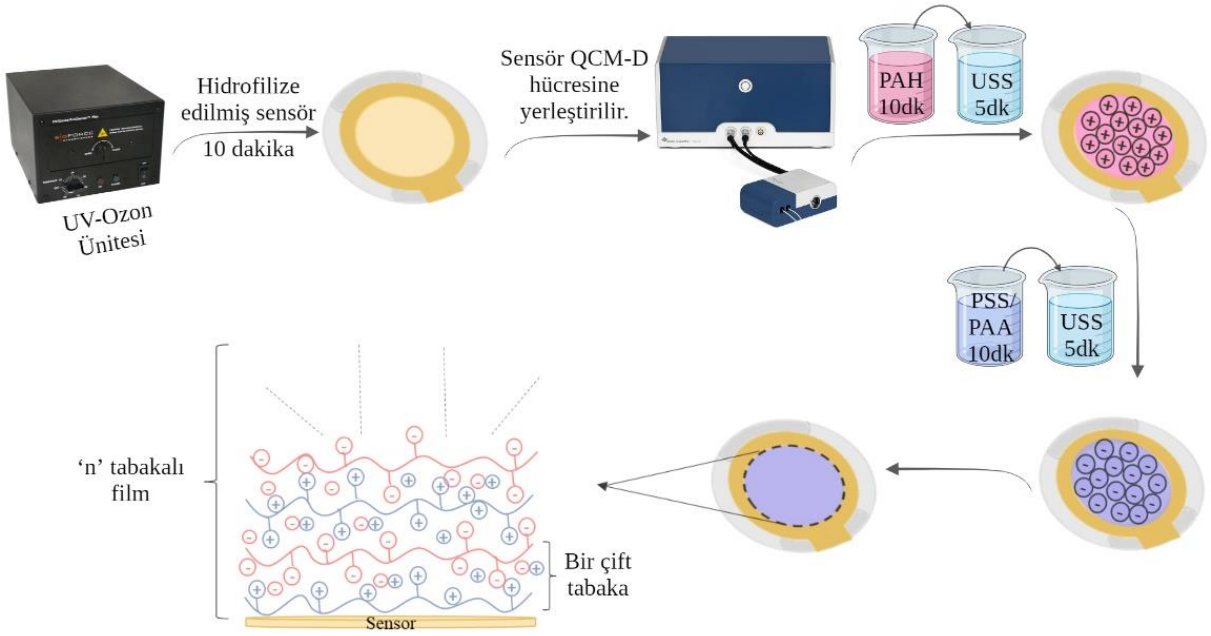
UV-Ozonlama prosesi kısa dalga boylu ışınların organik moleküllere bağlanıp ozon ile reaksiyon vermeleri sonucu yüzeyde hasar oluşturulmaksızın kirliliklerin uzaklaştırılmasını sağlayan bir işlemdir. Bu tez çalışmasında kimyasal temizlik sonrası destek tabakanın kaplamaya uygun hale getirilmesi amacıyla Bioforce UV/Ozone ProCleaner marka UV-Ozon ünitesinde 10 dakika süreyle hidrofilizasyon işlemi uygulanmıştır. Bu işlem sayesinde destek tabaka yüzeyinde kalan organik kirleticiler uzaklaştırılıp, sensör yüzeyi negatif yüklendirilmiştir. **Şekil 3.3'te** UV-Ozon işlemine ait şematik gösterim sunulmuştur.



Şekil 3.3: UV-Ozon işlemine ait şematik bir gösterim.

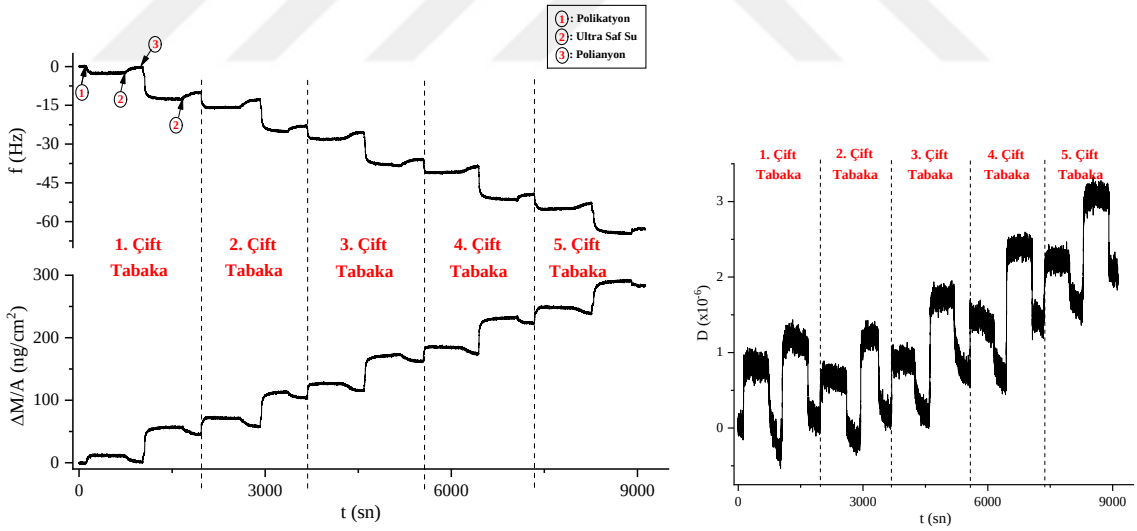
Hidrofilizasyon işleminin ardından sensör QCM-D hücresine yerleştirilerek yüzeyinden ilk olarak belirli bir süre (10 dakika) pozitif yüklü PE çözeltisi, takiben yüzeyde zayıf bağlanmış ya da bağlanmamış iyonların uzaklaştırılması için belirli bir süre (5 dakika) USS geçirilmiştir. Bu işlemi takiben yüzeyi pozitif yüklenen sensör üzerinden negatif yüklü PE çözeltisi geçirilerek sensör yüzeyinde elektrostatik olarak bir tutunma sağlanmıştır. Ardından sensör üzerinden tekrar ultra saf su geçirilerek bağlanmamış veya zayıf bağlanmış iyon uzaklaştırılması yinelenmiş olup işlem sonucunda bir çift tabaka elde edilmiştir. Kaplama işlemine hedeflenen tabaka sayısına ulaşana kadar devam edilerek nanometre kalınlığında LbL yapılı PEM'ler hazırlanmıştır. Hazırlanan 5 çift tabakalı PEM'ler sırasıyla $(PAH\text{-}PSS)_5$ ve $(PAH\text{-}PAA)_5$; 10 çift tabakalı PEM'ler ise $(PAH\text{-}PSS)_{10}$ ve $(PAH\text{-}PAA)_{10}$ olarak gösterilmiştir. PE çözeltilerinin QCM-D sensör üzerinden geçirilmesi ve USS ile yıkama için belirlenen sureler adsorpsiyon/desorpsiyon süreçlerinin dengeye gelmesine imkân sağlayacak şekilde belirlenmiştir. **Şekil 3.4'de** PEM'lerin oluşumu için örnek bir gösterim verilmiştir.

Hazırlanan PEM'lerin frekans değişimleri (Δf), disipasyon değişimleri (ΔD) ve birim alan başına kütle değişimleri (ΔM/A), QCM-D analizi sonucunda (2.1) ve (2.3) eşitlikleri kullanılarak hesaplanmıştır. QCM-D analizi ile frekans-zaman, disipasyon-zaman ve birim alan başına kütle miktarı-zaman değişimlerini veren grafikler çizilerek tuz çözeltisi varlığında PEM'lerin tabaka kararlılıklarının tuz türüne ve konsantrasyonuna bağlı olarak değişimleri gözlenmiş ve elde edilen sonuçlar sistematik olarak incelenmiştir.



Şekil 3.4: LbL PEM'lerin oluşumu için örnek bir gösterim.

Zamana bağlı frekanstaki, birim alan başına kütle miktarındaki ve enerji disipasyon faktöründeki değişimlere ait örnek bir gösterime **Şekil 3.4'te** yer verilmiştir.



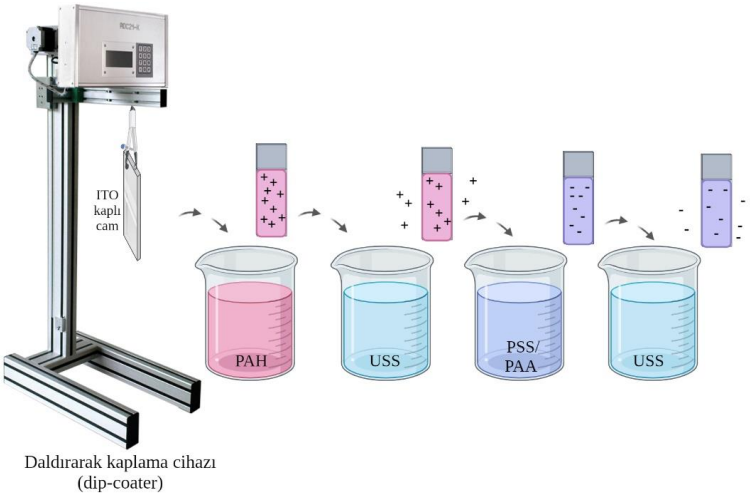
Şekil 3.5: Zamana bağlı frekanstaki, birim alan başına kütle miktarındaki ve enerji disipasyon faktöründeki değişimlere ait örnek bir gösterim.

Şekil 3.5'te gösterildiği gibi, zamana bağlı frekans değerindeki azalma, kuvars kristal sensörde kütle birikiminin meydana geldiğini göstermektedir. PAH/PSS esaslı 5 çift tabakalı film hazırlarken öncelikle USS geçirilerek taban çizgisi (baseline) oluşturulmakta ve ardından 1 numaralı pozisyonda polikatyon çözeltisi enjekte edilmektedir. Pozitif yüklü PE çözeltisinin sensör üzerinden geçirilmesinin ardından frekans değerinin düştüğü gözlenmektedir. Takiben

sensör yüzeyine zayıf bağlanmış/bağlanmamış PE zincirlerinin uzaklaştırılması için 2 numaralı pozisyonda USS enjekte edilmekte ve yıkama işlemi gerçekleştirilmektedir. Yıkamayı takiben 3 numaralı noktada polianyon çözeltisi yüzey üzerinden geçirilerek yıkama işlemi yinelenmiştir. PE adsorpsiyonlarının ardından gerçekleştirilen yıkama işlemleri sonucu PE desorpsiyonundan kaynaklı frekans değerinde artış gözlenmiştir. Bu işlemler her bir çift tabaka için tekrarlanarak çok tabakalı film yapısı elde edilmiştir.

3.3. PEM'LERİN DALDIRARAK KAPLAMA YÖNTEMİ İLE HAZIRLANMASI

Sensör yüzeyinde hazırlanan orijinal filmler ve tuz çözeltisine maruz kaldığında tabaka yapısı kısmen/tamamen bozunan veya tuz çözeltisi varlığında tabaka yapısı bozunmayan filmlerin yüzey özelliklerini incelemek amacıyla aynı çok tabakalı filmler ITO kaplı cam malzeme yüzeyinde daldırarak kaplama yöntemi ile hazırlanmıştır. Tez çalışmasında, bilgisayar destekli KSV Dip-Coater cihazı kullanılarak, QCM-D tekniğindeki kaplama prosedürü uygulanmıştır. Buna göre; destek tabaka önce 10 dakika süreyle polikatyon çözeltisine daldırılmış, ardından 5 dakika süreyle bağlanmamış/zayıf bağlanmış iyonların uzaklaştırılması amacıyla ultra saf suya daldırılmıştır. Takiben bu işlem polianyon çözeltisi içinde tekrarlanarak bir çift tabaka elde edilmiştir. Kaplama işlemine 10 çift tabakalı ince filmler hazırlanana kadar devam edilmiştir. Bu yöntemde, PE çözeltilerine daldırma/çıkartma hızı son derece önemli olup 200 mm/dk hızla çalışıldığında kaplamanın yüzeye daha sağlam tutunduğu görüldüğünden çalışmalara bu hızda devam edilmiştir. Daldırarak kaplama yöntemine ait şematik gösterim **Şekil 3.5'te** verilmiştir.



Şekil 3.6: Daldırarak kaplama yöntemine ait şematik gösterim.

3.4. LBL YAPILI PEM'LERİN TUZ ÇÖZELTİSİNE KARŞI KARARLILIKLARININ BELİRLENMESİ

QCM-D sensör üzerinde 5 çift tabaka olarak hazırlanan PEM'lerin Hofmeister serisi tuz çözeltilerine karşı kimyasal kararlılıklarının incelenmesi amacıyla çok tabakalar üzerinden frekans değişimi sabitlenene kadar farklı konsantrasyona (0,5 M ve1 M) sahip **Tablo 3.3'te** gösterilen Hofmeister serisinden tuz çözeltileri ayrı ayrı geçirilerek denemeler tekrarlı olarak yapılmıştır. Örneğin; PAH/PSS film, NaCl tuz çözeltisine maruz bırakıldığında $(PAH\text{-}PSS)_n$/ NaCl şeklinde gösterilmiştir. QCM-D analizi ile söz konusu tuz çözeltisinin PEM üzerinden geçirilmesi ile yüzeyde meydana gelen değişimler ve yüzey alan başına kütle miktarındaki artma/azalma saptanarak PEM'lerin tuz çözeltilerine karşı çok tabaka kararlılığı değerlendirilmiştir. Bu kapsamda, düşükten yükseğe her bir konsantrasyondaki tuz çözeltisinin PEM üzerinden geçirilmesini takiben ultra saf su ile yıkama sonrası yapıda biriken (tutuklu kalan) tuzun PEM'den ayrılma durumu incelenerek çok tabaka dekompozisyonun başlayıp başlamadığı tespit edilmiştir. Tuz çözeltilerinin QCM-D sensör üzerinde baseline oluşturulmuş LbL filmden geçirilmesi ve USS ile yıkama için belirlenen süreler adsorpsiyon/desorpsiyon süreçlerinin dengeye gelmesine göre belirlenmiştir. Tuz çözeltisi ile muamele ve ardından suyla yıkama sonrasında olası kütle kaybının başlangıçtaki filmin kütlesi oranı esas alınarak, orijinal filmin kütlesinin %15'inin kaybedilmesi durumunda bozunmanın başladığı, bu oranın %65 ve üzerinde olması durumunda ise tamamen dekompoze olduğu şeklinde değerlendirme yapılmıştır (Gates ve Shukla, 2017), (Ramos ve diğ., 2010). Bunun yanı sıra enerji dağılma faktörü üzerinden değerlendirme yapıldığında ise **Bölüm 2.4.2'de** bahsedildiği gibi $\Delta D<0$ olması durumunda bozunmanın meydana geldiği kabul edilirken, $\Delta D>0$ olması durumunda kütle birikiminin meydana geldiği şeklinde değerlendirme yapılmıştır. Ayrıca 5 çift tabakalı çalışmalarda tuz çözeltisine maruz kaldığında tamamen bozunma meydana gelen filmler tespit edilip, bu filmleri oluşturan PE çiftleri ile 10 çift tabakalı filmler oluşturulup tabaka sayısının artışının tabakaların kimyasal dayanıklılığı üzerindeki etkisi incelenmiştir.

3.5. YÜZEY KARAKTERİZASYON ANALİZLERİ

3.5.1. Optik Mikroskop

Daldırarak kaplama yöntemi kullanılarak ITO kaplı destek yüzeyinde hazırlanan filmlerin oluşum ve bozunma aşamalarını incelemek amacıyla NIKON ECLIPSE LV 100 Optik Mikroskop 50x, 200x, 500x başlıkları ile kullanılmıştır.

3.5.2. Yüzey Temas Açısı (Ɵ) Ölçümü

Destek malzemenin, PE çiftlerinden hazırlanan filmlerin orijinal halinin ve tuz çözeltisine maruz kaldıktan sonraki ıslanabilirliklerinin incelenmesi amacıyla KSV Attension THETA marka yüzey temas açısı ölçüm cihazı kullanılarak Temas Açısı (Ɵ) analizleri geçekleştirilmiştir. Pendant damla tekniği kullanılarak gerçekleştirilen analizde her ölçüm için 5 µL hacme sahip su damlacığı kullanılmıştır. Analizde en az üç farklı noktadan ölçüm alınmış olup, her ölçüm için alınan görüntülerden ortalama temas açısı değerleri hesaplanmıştır.

3.5.3. Taramalı Elektron Mikroskopu (SEM) Analizi

Orijinal filmin, tuz çözeltilerine maruz bırakıldıktan sonra kısmen ve tamamen bozunma gözlenmiş filmlerin yüzey morfolojilerinin incelenmesi amacıyla Philips XL30 SFEG marka cihaz ile Taramalı Elektron Mikroskopu Analizi (SEM) gerçekleştirilmiştir. SEM analizi gerçekleştirilmeden önce numunelerin yüzeyi altın ile kaplanmış ve analizler vakum altında yapılmıştır.

3.5.4. Atomik Kuvvet Mikroskobu Analizi (AFM)

Orijinal filmin, tuz çözeltilerine maruz bırakıldıktan sonra kısmen ve tamamen bozunma gözlenmiş filmlerin yüzey topografyalarının ve pürüzlülüklerinin incelenmesi için Nanosurf/Flex marka cihaz kullanılarak AFM analizleri gerçekleştirilmiştir. Bu analizde nano ölçekli kaplamanın yüzey topografyası ve 3 boyutlu görüntüsü, atomik boyutlara kadar sivriltilmiş bir uca sahip iğne (tip) ile yüzey arasındaki etkileşimin incelenmesiyle ölçülmüştür.

4. BULGULAR

4.1. GENEL KISIM

PAH/PSS ve PAH/PAA filmlerin Hofmeister serisi tuz çözeltilerine karşı kimyasal kararlılıklarının incelenmesi amacıyla QCM-D analizleri yapılarak elde edilen sonuçlar aşağıda sunulmuştur. Bu bağlamda, farklı tür ve derişimde tuz çözeltilerine maruz bırakılan orijinal LbL çok tabakalı filmlerde meydana gelen şişme/büzülme/bozunma özellikleri ve enerji dağılma faktöründeki değişiklikler seride yer alan tuzlara, kullanılan PE çiftlerine ve tabaka sayısına bağlı olarak değerlendirilmiştir. Değerlendirmeler sonucu orijinal filmlerin ve seçilen (tamamen/kısmen bozunan ve bozunmadan kalan) filmlerin yüzey özelliklerinin incelenmesi için cam destekler üzerinde daldırarak kaplama yöntemi ile hazırlanan filmlerin SEM ve AFM analizleri, optik mikroskop ve temas açısı ölçümleri gerçekleştirilmiştir.

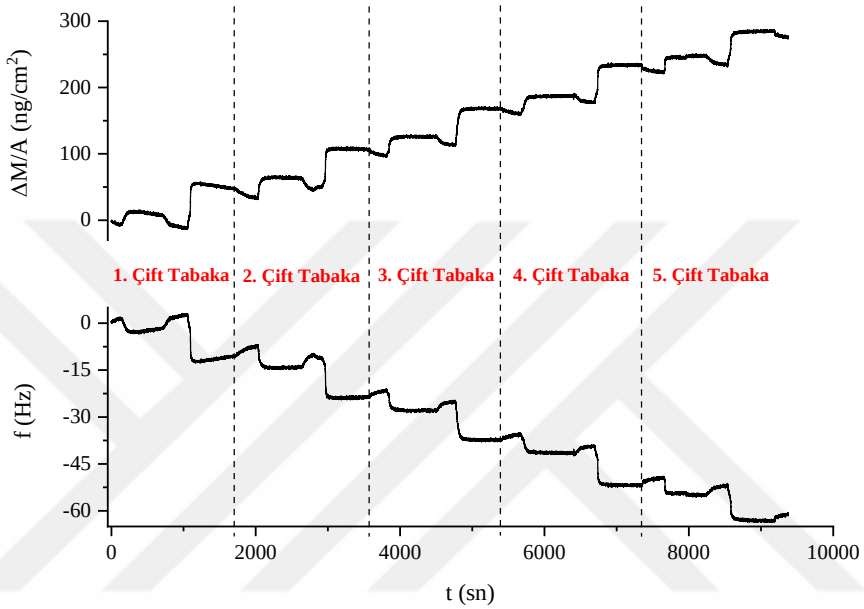
4.2. QCM-D SONUÇLARI

4.2.1. PAH/PSS ve PAH/PAA Filmlerin QCM-D Takibi

Tez çalışmasında, LbL tekniği ile hazırlanan PAH/PSS çok tabakalı ince filmlerin gelişimleri ve **Bölüm 3.1.2'de** belirtilen farklı tür ve derişimlerdeki tuzlara karşı dayanımları QCM-D yöntemi ile takip edilmiştir. Tez kapsamında ağırlıklı olarak PE çiftlerinden 5 çift tabakalı filmler hazırlanmış olup, bu filmlerin kullanılan tuz çözeltisi karşısında tabaka kararlılıklarını kısmen veya tamamen kaybetmesi durumunda tabaka sayısının kararlılık üzerine etkisinin incelenmesi amacıyla 10 çift tabakalı filmler de hazırlanmıştır. Bunun yanı sıra hazırlanan filmlerin cam üzerindeki yüzey analizlerinin 10 çift tabakalı ürünlerde yapılmasının da araştırılan parametrelerin yüzeydeki etkilerinin daha belirgin gözlenebilmesine olanak sağlamıştır. Takip eden bölümde 5 ve 10 çift tabakalı filmlerin gelişimleri ile tuz çözeltisiyle muamelesi ardından yıkama sonrası kaplamada meydana gelen değişimlere ait elde edilen sonuçlar aşağıda verilmiştir.

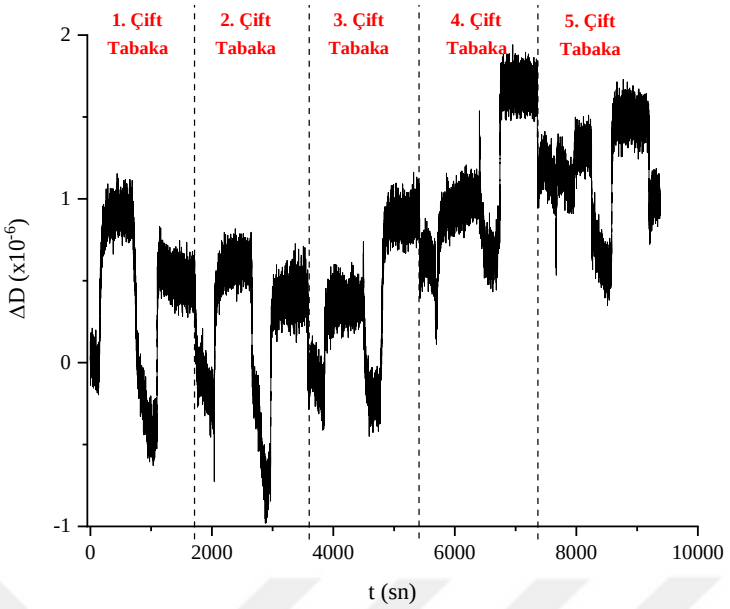
Tez çalışmasında ilk olarak zayıf bir polikatyon olan poli(alilamin hidroklorür) (PAH) ve kuvvetli bir polianyon olan poli(4-stiren sülfonik asit) sodyum tuzu (PSS) kullanılarak

QCM-D tekniği ile ince film oluşumu gerçekleştirilmiş ve tabaka gelişimi, zamana bağlı frekans değişiminde meydana gelen azalmayla gözlenmiştir. QCM-D analizi ile elde edilen frekans değişim değerleri kullanılarak **Bölüm 2.4.1.'de** verilen (2.1) ve (2.3) eşitlikleri ile birim alan başına kütle miktarı değerleri ve enerji değişim faktörleri belirlenmiştir. PAH ve PSS kullanılarak hazırlanan 5 çift tabakalı filme ait zamana bağlı ΔM/A, Δf ve ΔD grafiklerine **Şekil 4.1** ve **Şekil 4.2'de** yer verilmiştir.



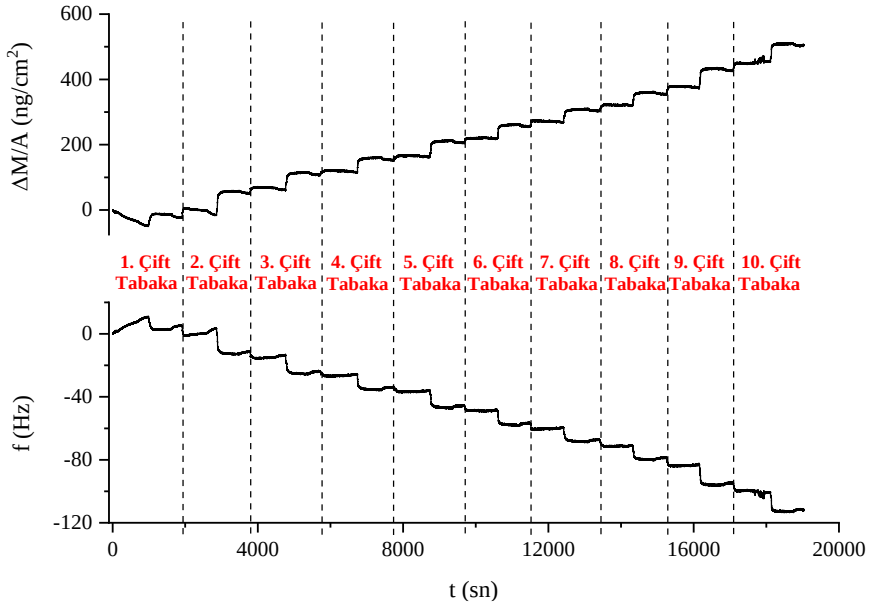
Şekil 4.1: $(PAH\text{-}PSS)_5$ filmin zamana bağlı kütle (ΔM/A-t) ve frekans (Δf-t) değişim grafiği.

Grafiklerden görüleceği üzere $(PAH\text{-}PSS)_5$ filminin frekans değişiminin -60±10 Hz olduğu ve enerji değişim faktöründeki değişimin ise yaklaşık $2{,}5x10^{-6}$±$1{,}8x10^{-6}$ olduğu tespit edilmiştir. İlgili frekans değişimi (2.1)'deki eşitlikte yerine yazılarak birim alan başına adsorplanan kütle miktarı 269±22,5 ng/cm^2 olarak hesaplanmıştır. Bilindiği üzere frekans değişiminin eksi değerlere düşmesi QCM-D sensör yüzeyinde kaplamanın meydana gelmesi ile açıklanmıştır. Diğer taraftan, enerji dağılma faktörünün pozitif bir değerde olması da (ΔD>0) yüzeyde kütle birikiminin meydana geldiğini gösteren diğer bir işaret olarak yorumlanmaktadır.



Şekil 4.2: $(PAH\text{-}PSS)_5$ filmin zamana bağlı disipasyon (ΔD-t) değişim grafiği.

PAH ve PSS'den hazırlanan 10 çift tabakalı filme ait zamana bağlı ΔM/A, Δf ve ΔD grafikleri **Şekil 4.3** ve **Şekil 4.4'te** verilmiştir. Grafiklerden anlaşılacağı üzere $(PAH\text{-}PSS)_{10}$ filminin frekans değişiminin -112±17 Hz olduğu ve enerji değişim faktöründeki değişimin yaklaşık $7{,}5x10^{-6}$±$5x10^{-6}$ olduğu tespit edilmiştir. İlgili frekans değişimi (2.1)'deki eşitlikte yerine yazılarak birim alan başına adsorplanan kütle miktarı 508±42 ng/cm^2 olarak bulunmuştur. Karşılaştırmanın daha kolay yapılabilmesi için $(PAH\text{-}PSS)_5$ ve $(PAH\text{-}PSS)_{10}$ filmlerine ait Δf, ΔM/A, ΔD değerler ile ilgili veriler **Tablo 4.1'de** verilmiştir.

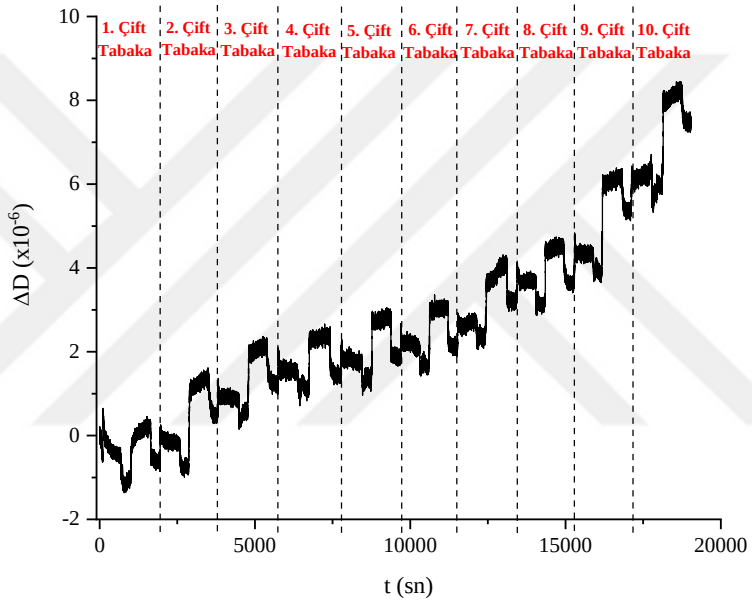


Şekil 4.3: $(PAH\text{-}PSS)_{10}$ filmin zamana bağlı kütle (ΔM/A-t) ve frekans (Δf-t) değişim grafiği.

Tablo 4.1: $(PAH\text{-}PSS)_5$ ve $(PAH\text{-}PSS)_{10}$ filmlerine ait Δf, ΔM/A, ΔD değerleri.

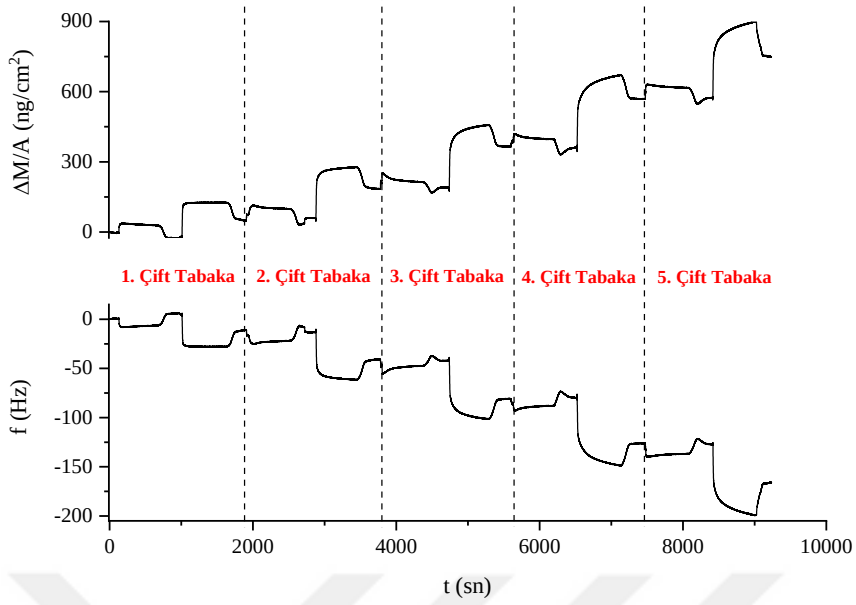
$(PAH\text{-}PSS)_n$	**Δf (Hz)**	**ΔM/A (ng/cm^2)**	**ΔD (x10^{-6})**
$(PAH\text{-}PSS)_5$	-60±10	269±22,5	2,5±1,8
$(PAH\text{-}PSS)_{10}$	-112±17	508±42	7,5±5

10 çift tabakalı film için zamana bağlı birim alan başına meydana gelen kütle artışı, 5 çift tabakalı film oluşumunda biriken kütle miktarının neredeyse iki katı kadar olduğu görülmüştür. Ayrıca **Şekil 4.4'te** $(PAH\text{-}PSS)_{10}$ filminin ΔD değerinin tabaka sayısına bağlı olarak belirgin bir biçimde arttığı da saptanmıştır.



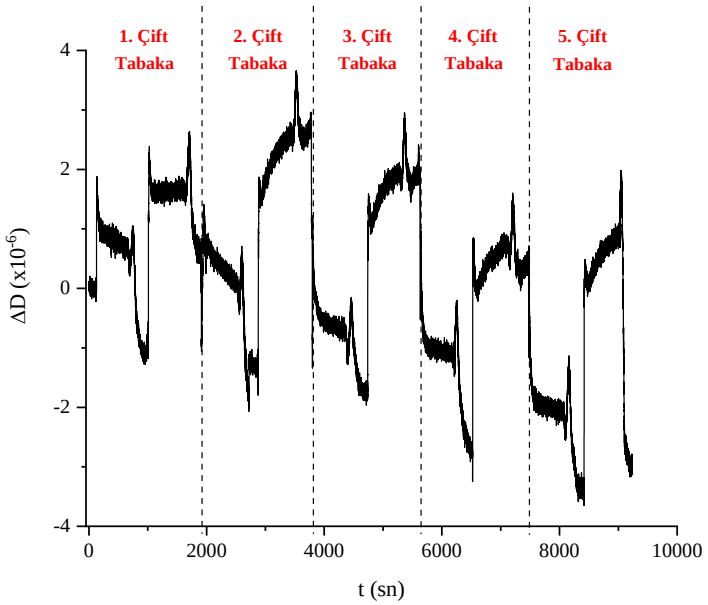
Şekil 4.4: $(PAH\text{-}PSS)_{10}$ filmin zamana bağlı disipasyon (ΔD-t) değişim grafiği.

Tez çalışmasında geliştirilen diğer bir çok tabakalı film PAH ve zayıf bir polianyon olan poli(akrilik asit) (PAA) kullanılarak hazırlanılmıştır. $(PAH\text{-}PAA)_5$ ve $(PAH\text{-}PAA)_{10}$ filmlerinin tabaka gelişimi ve disipasyon (enerji dağılma faktörü) değişimleri QCM-D analizi ile incelenmiş olup, analiz sonucu elde edilen değerler kullanılarak hazırlanan filmlerin zamana bağlı ΔM/A, Δf ve ΔD grafiklerine **Şekil 4.5** ve **Şekil 4.6'da** yer verilmiştir.



Şekil 4.5: $(PAH\text{-}PAA)_5$ orijinal filmin zamana bağlı kütle (ΔM/A-t) ve frekans (Δf-t) değişim grafikleri.

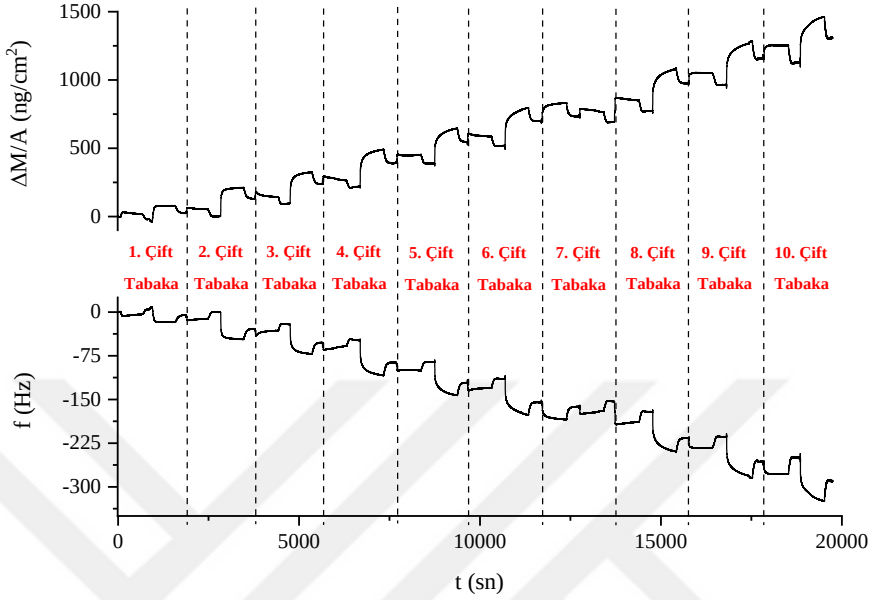
Grafiklerden görüleceği üzere $(PAH\text{-}PAA)_5$ filminin frekans değişiminin -166±13 Hz olduğu ve enerji dağılma faktöründeki değişimin ise yaklaşık $-3x10^{-6}$±$4{,}5x10^{-6}$ olduğu tespit edilmiştir. Gerekli hesaplamalar yapıldıktan sonra zamana bağlı birim alan başına adsorplanan kütle miktarı 751,5±57 ng/cm^2 olarak bulunmuştur. ΔM/A değeri QCM-D sensör üzerinde yüksek miktarda poliiyon adsorpsiyonunun meydana geldiğini göstermektedir.



Şekil 4.6: $(PAH\text{-}PAA)_5$ orijinal filmin zamana bağlı disipasyon (ΔD-t) değişim grafiği.

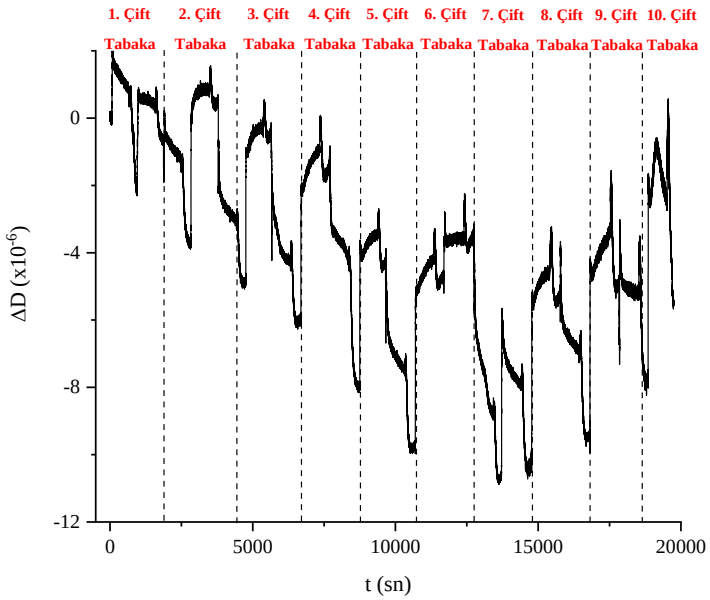
PAH ve PAA'dan hazırlanan 10 çift tabakalı filme ait zamana bağlı ΔM/A, Δf ve ΔD grafiklerine ise **Şekil 4.7** ve **Şekil 4.8'de** yer verilmiştir. Grafiklerden $(PAH\text{-}PAA)_{10}$ filminin frekans değişiminin -290±23 Hz olduğu ve enerji dağılma faktöründeki değişimin ise yaklaşık

$-6x10^{-6}\pm9x10^{-6}$ olduğu tespit edilmiştir. ΔM/A değeri 1312±99 ng/cm^2 hesaplanmıştır. $(PAH\text{-}PAA)_5$ ve $(PAH\text{-}PAA)_{10}$ filmlerine ait Δf, ΔM/A, ΔD değerleri karşılaştırmalı olarak **Tablo 4.2'de** verilmiştir.



Şekil 4.7: $(PAH\text{-}PAA)_{10}$ orijinal filmin süreye bağlı kütle (ΔM/A-t) ve frekans (Δf-t) değişim grafiği.

Tez çalışmasında PAH/PSS ve PAH/PAA kullanılarak hazırlanan PEM'lerin QCM-D sensör üzerinde geliştirilmesinin ardından tabaka sayısı ve PE türüne bağlı olarak ilgili filmin Hofmeister serisi anyon-katyon çiftlerinden oluşan tuz çözeltilerine dayanımlarının ve tabaka kararlılıklarının incelenmesine çalışılmıştır.



Şekil 4.8: $(PAH\text{-}PAA)_{10}$ orijinal filmin süreye bağlı disipasyon (ΔD-t) değişim grafiği.

Tablo 4.2: $(PAH\text{-}PAA)_5$ ve $(PAH\text{-}PAA)_{10}$ filmlerine ait Δf, ΔM/A, ΔD değerleri.

$(PAH\text{-}PAA)_n$	**Δf (Hz)**	**ΔM/A (ng/cm^2)**	**ΔD (x10^{-6})**
$(PAH\text{-}PAA)_5$	-166±13	751,5±57	-3±4,5
$(PAH\text{-}PAA)_{10}$	-290±23	1312±99	-6±9

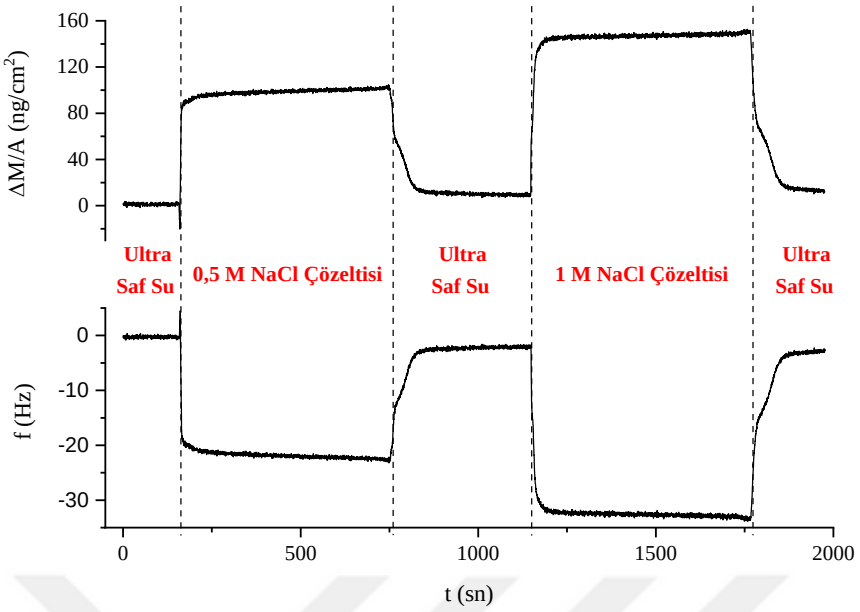
Tezde kullanılan Hofmeister serisi tuz çözeltilerine ait bilgiler **Bölüm 3.1.2'de** sunulmuştur. Bu bağlamda PAH/PSS ve PAH/PAA esaslı 5 ve 10 çift tabakalı orijinal filmlerin 10'ar dakika süreyle 0,5 M ve 1 M tuz çözeltisine maruz kaldıktan sonra tabaka yapısında meydana gelen şişme/büzülme ve bozunma davranışları QCM-D analizi ile takip edilmiştir. Elde edilen QCM-D verileri kullanılarak zamana bağlı Δf, ΔM/A ve ΔD grafikleri çizilmiştir. İlgili grafiklere aşağıda kullanılan tuz çözeltisinin anyon türüne bağlı olarak sunulmuştur.

4.2.2. Cl^- Anyonu İçeren Tuz Çözeltisine Maruz Bırakılmış Filmlerin QCM-D ile Takibi

$(PAH\text{-}PSS)_5$ ve $(PAH\text{-}PAA)_5$ filmlerin Cl^- anyonu içeren 0,5 ve 1 M'lik tuz çözeltilerine eşit sürelerde maruz bırakılarak çok tabaka yapısında meydana gelen değişimler her bir tuz çözeltisi için sırasıyla sistematik dahilinde incelenmiştir.

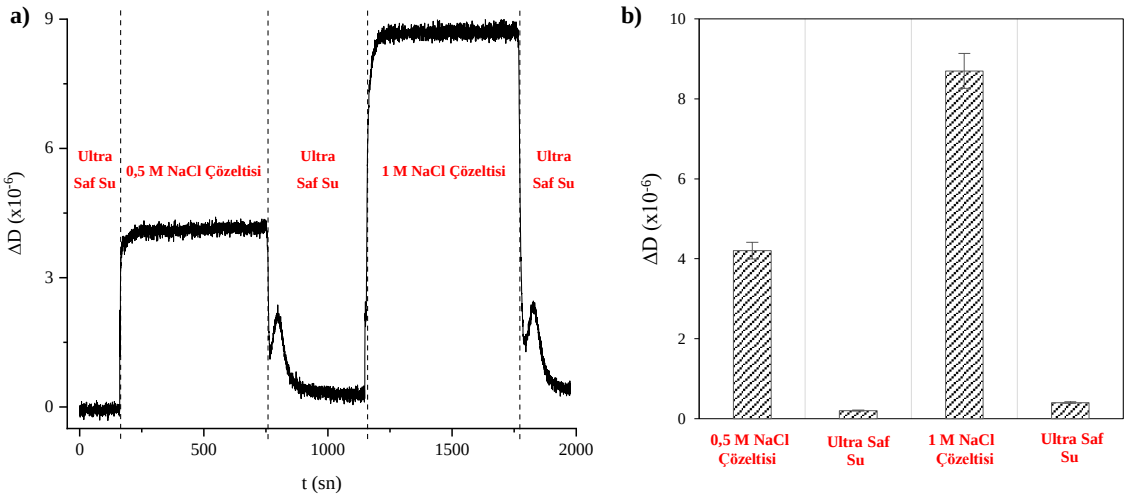
4.2.2.1. NaCl Tuz Çözeltisine Maruz Bırakılmış Filmlere Ait Zamana Bağlı Δf, ΔD ve ΔM/A-Grafikleri

$(PAH\text{-}PSS)_5$ film yapısının NaCl tuz çözeltisine maruz bırakıldığında çok tabaka yapısında meydana gelen değişimlere incelenmiştir. Bu kapsamda, zamana ve tuz çözeltisinin derişimine bağlı Δf, ΔM/A ve ΔD değişimlere ait grafikler **Şekil 4.9** ve **Şekil 4.10'da** verilmiştir. $(PAH\text{-}PSS)_5$ filmi 0,5 M ve 1 M NaCl tuz çözeltisine maruz bırakıldığında frekans değişimi sırasıyla -22,5 Hz ve -33 Hz olarak bulunmuş, daha sonra NaCl yüklenmiş bu LbL filmin USS ile yıkaması sonucunda Δf değerlerinin sırasıyla -1,7 Hz ve -2,5 Hz olduğu tespit edilmiştir. NaCl tuz çözeltisine maruz bırakılan filmin frekans değişim değerleri (2.1)'deki eşitlikte kullanılarak 0,5 M ve 1 M tuz çözeltileri için sırasıyla 103±6,2 ng/cm^2 ve 151±10,6 ng/cm^2 olarak belirlenmiştir.



Şekil 4.9: NaCl çözeltisine maruz bırakılmış $(PAH\text{-}PSS)_5$ filmin zamana bağlı birim alan başına kütle (ΔM/A-t) ve frekans (Δf-t) değişim grafikleri.

5 çift tabakalı PAH/PSS orijinal film kütlesinin NaCl tuz çözeltisi ile muamelesinin ardından yıkama sonrası uygulanan derişimler için sırasıyla %3 ve %5,2 arttığı gözlenmiştir. Enerji dağılım faktöründeki değişimler ise 0,5 ve 1 M NaCl geçirilmesi sürecinde sırasıyla $4x10^{-6}\pm0,24x10^{-6}$ ve $9x10^{-6}\pm0,63x10^{-6}$ iken yıkama sonrası bu değer $0,31x10^{-6}\pm0,02x10^{-6}$ ve $0,36x10^{-6}\pm0,03x10^{-6}$ olarak belirlenmiştir. $(PAH\text{-}PSS)_5$/NaCl filmine ait ilgili verilere **Tablo 4.3'te** yer verilmiştir.



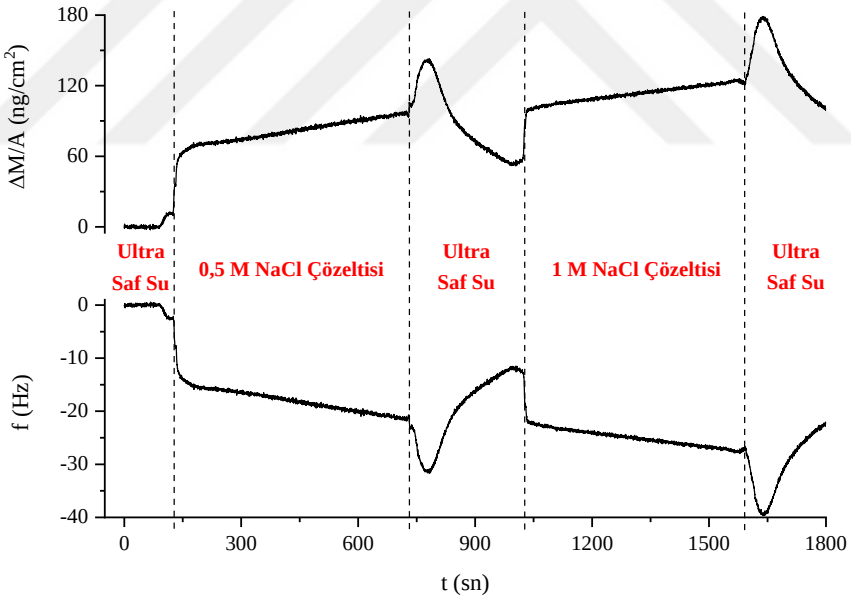
Şekil 4.10: a) NaCl çözeltisine maruz bırakılmış $(PAH\text{-}PSS)_5$ filmin zamana bağlı disipasyon (ΔD-t) değişim grafiği, **b)** tuz yükleme ve yıkama sonrası ΔD değerleri.

Tablo 4.3: NaCl çözeltisine maruz bırakılmış $(PAH\text{-}PSS)_5$ filme ait Δf, ΔM/A, ΔD değerleri ve yıkama sonrası kütle değişim (%) değeri.

$(PAH\text{-}PSS)_5$/NaCl	Δf (Hz)	ΔM/A (ng/cm^2)	ΔD (x10^{-6})	Kütle Değişimi (%)*
0,5 M NaCl	-22,5	103±6,2	4±0,24	+3
1 M NaCl	-33	151±10,6	9±0,63	+5,2

*Kütle değişimdeki (+) ve (–) işaretleri sırasıyla kütle birikimini ve kaybını göstermektedir.

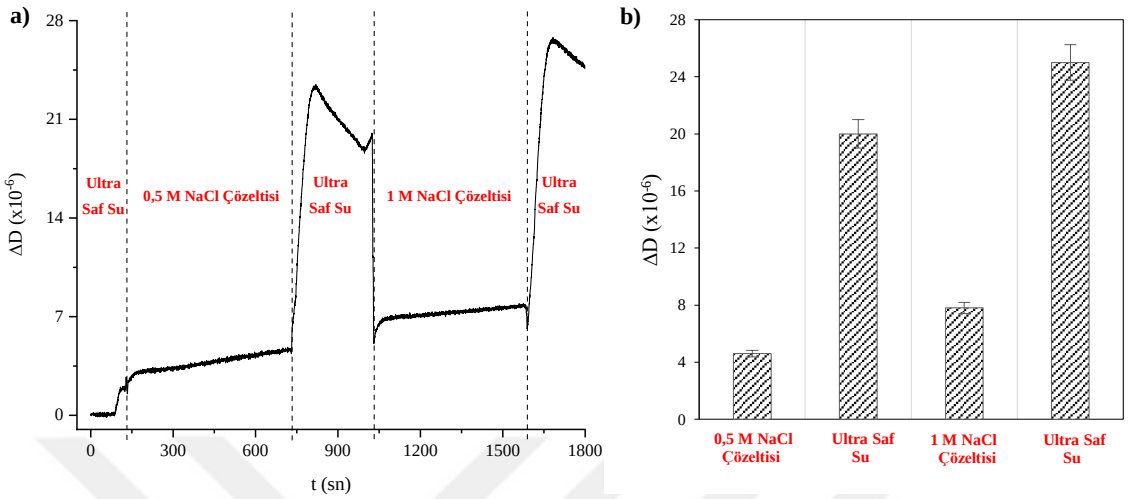
$(PAH\text{-}PAA)_5$ film yapısının NaCl tuz çözeltisi ile muamele sonrası zamana ve tuz çözeltisinin derişimine bağlı olarak tabaka yapısında meydana gelen değişimlere ait Δf, ΔM/A ve ΔD grafiklerine **Şekil 4.11** ve **Şekil 4.12'de** yer verilmiştir. 0,5 M ve 1 M NaCl tuz çözeltisi ile muamele edildiğinde 5 çift tabakalı PAH/PAA filmin frekans değişimi sırasıyla -22 Hz ve -27 Hz olarak bulunurken, disipasyon değişimleri ise yıkama öncesi her iki derişim için sırasıyla $4{,}5x10^{-6}\pm0{,}27x10^{-6}$ ve $6{,}5x10^{-6}\pm0{,}46x10^{-6}$ saptanmıştır. Tuz çözeltisine maruz bırakılan filmin frekans değişim değerleri ilgili denklemde yerine yazılarak birim alan başına adsorplanan kütle miktarları, her bir derişim için sırasıyla 95±5,7 ng/cm^2 ve 123±8,6 ng/cm^2 olarak belirlenmiştir.



Şekil 4.11: NaCl çözeltisine maruz bırakılmış $(PAH\text{-}PAA)_5$ filmin zamana bağlı birim alan başına kütle (ΔM/A-t) ve frekans (Δf-t) değişim grafikleri.

NaCl tuz çözeltisi ile muamele ve ardından yıkama sonrası 5 çift tabakalı PAH/PAA orijinal filminin kütle değişim değerleri 0,5 M tuz çözeltisi için %7,3, 1 M tuz çözeltisi için %12 arttığı hesaplanmıştır. Bununla birlikte, bu filmin 0,5 M NaCl ve 1 M NaCl ile muamelesi sonrası USS ile yıkanmasının ardından ΔD değerleri sırasıyla $20x10^{-6}\pm1{,}2x10^{-6}$ ve

$25x10^{-6}\pm1,75x10^{-6}$ olarak belirlenmiştir. $(PAH\text{-}PAA)_5$/ NaCl filmine ait ilgili veriler **Tablo 4.4'te** verilmiştir.



Şekil 4.12: a) NaCl çözeltisine maruz bırakılmış $(PAH\text{-}PAA)_5$ filmin zamana bağlı disipasyon (ΔD-t) değişim grafikleri **b)** tuz yükleme ve yıkama sonrası ΔD değerleri.

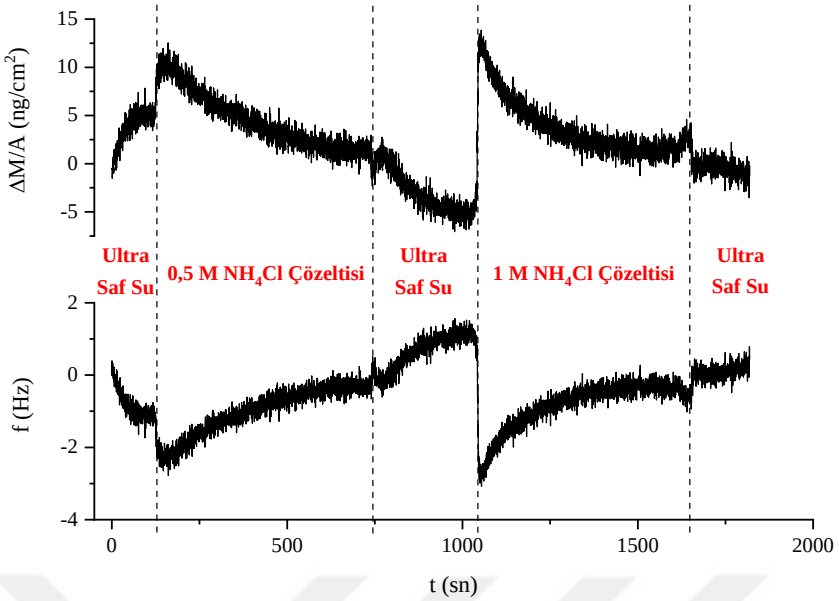
Tablo 4.4: NaCl çözeltisine maruz bırakılmış $(PAH\text{-}PAA)_5$ filme ait Δf, ΔM/A, ΔD değerleri ve yıkama sonrası kütle değişim (%) değeri.

$(PAH\text{-}PAA)_5$/ NaCl	Δf (Hz)	ΔM/A (ng/cm^2)	ΔD (x10^{-6})	Kütle Değişimi (%)*
0,5 M NaCl	-22	95±5,7	4,5±0,27	+7,3
1 M NaCl	-27	123±8,6	6,5±0,46	+12

* Kütle değişimdeki (+) ve (–) işaretleri sırasıyla kütle birikimini ve kaybını göstermektedir.

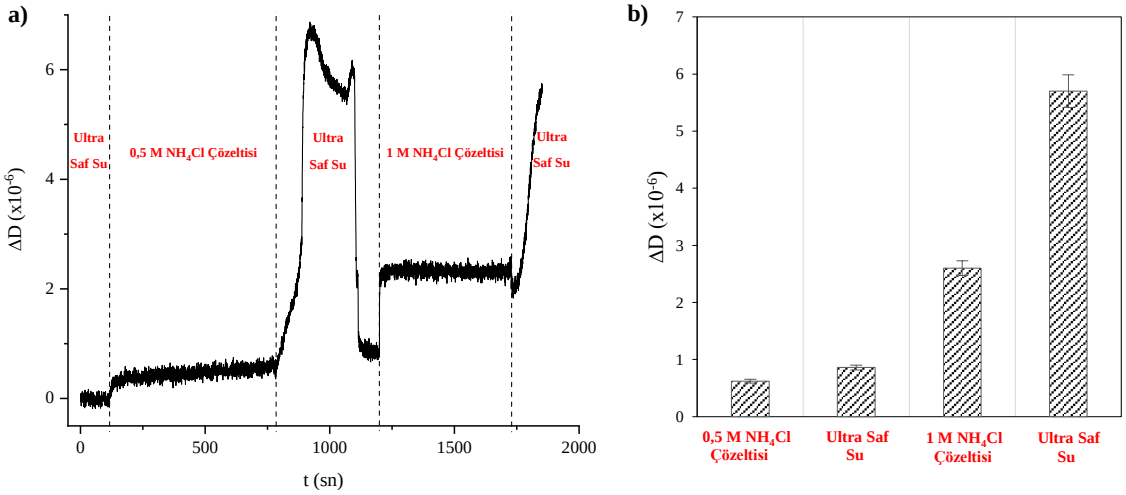
4.2.2.2. NH_4Cl Tuz Çözeltisine Maruz Bırakılmış Filmlere Ait Zamana Bağlı Δf, ΔD ve ΔM/A- Grafikleri

NH_4Cl tuz çözeltisine maruz bırakılmış $(PAH\text{-}PSS)_5$ film yapısında meydana gelen değişimler NaCl çözeltisi için uygulanan prosedür kullanılarak QCM-D tekniği ile analiz edilmiş olup, ilgili filmin zamana ve derişime bağlı Δf, ΔM/A ve ΔD grafikleri **Şekil 4.13** ve **Şekil 4.14'te** verilmiştir. NH_4Cl tuz çözeltisi ile muamele sonrası $(PAH\text{-}PSS)_5$ filmin frekans değişiminin 0,5 M ve 1 M derişimdeki tuz çözeltileri için sırasıyla -0,7 Hz ve -0,94 Hz olduğu saptanmıştır. İlgili frekans değişimi kullanılarak birim alan başına adsorplanan kütle miktarları her bir derişim için neredeyse aynı olup, bu değer sırasıyla -1±0,06 ng/cm^2 -1±0,07 ng/cm^2 olarak bulunmuştur.



Şekil 4.13: NH_4Cl çözeltisine maruz bırakılmış $(PAH\text{-}PSS)_5$ filmin zamana bağlı birim alan başına kütle ($\Delta M/A$-t) ve frekans (Δf-t) değişim grafikleri.

NH_4Cl çözeltisinin ilgili LbL filmin üzerinden geçirilmesi ile yıkama işlemi öncesi ΔD değerleri ise her iki derişim için sırasıyla $0{,}55x10^{-6}\pm0{,}03x10^{-6}$ ve $2{,}3x10^{-6}\pm0{,}16x10^{-6}$ iken yıkama sonrasında bu değerlerin $0{,}74x10^{-6}\pm0{,}04x10^{-6}$ ve $5{,}7x10^{-6}\pm0{,}4x10^{-6}$ seviyesine yükseldiği gözlenmiştir. 5 çift tabakalı PAH/PSS orijinal film kütlesinin NH_4Cl tuz çözeltisi ile muamele ardından yıkama sonrası her bir derişim için %1,5 ve %0,9 azaldığı belirlenmiştir. $(PAH\text{-}PSS)_5$/ NH_4Cl filmine ait veriler **Tablo 4.5'te** verilmiştir.

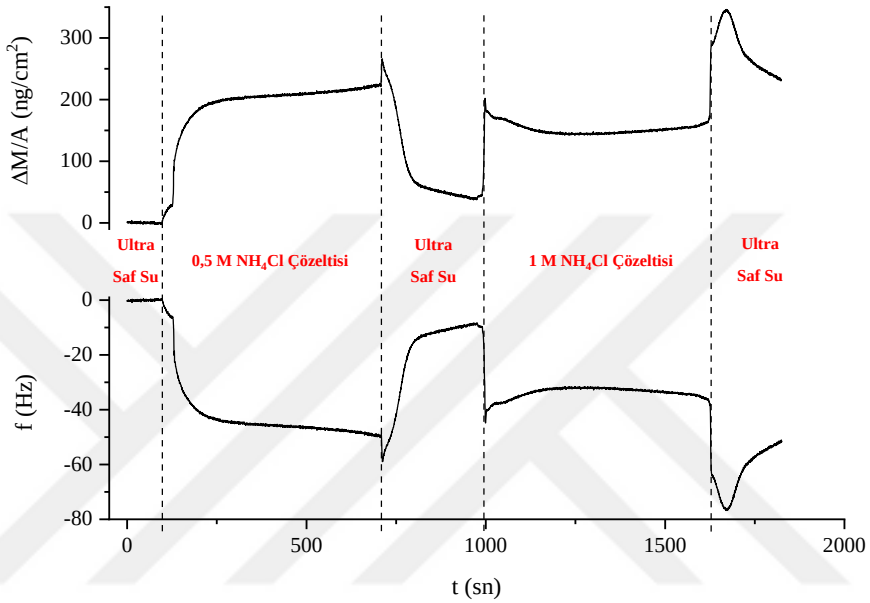


Şekil 4.14: a) NH_4Cl çözeltisine maruz bırakılmış $(PAH\text{-}PSS)_5$ filmin zamana bağlı disipasyon (ΔD-t) değişim grafikleri, **b)** tuz yükleme ve yıkama sonrası ΔD değerleri.

Tablo 4.5: NH_4Cl çözeltisine maruz bırakılmış $(PAH\text{-}PSS)_5$ filme ait Δf, ΔM/A, ΔD değerleri ve yıkama sonrası kütle değişim (%) değeri.

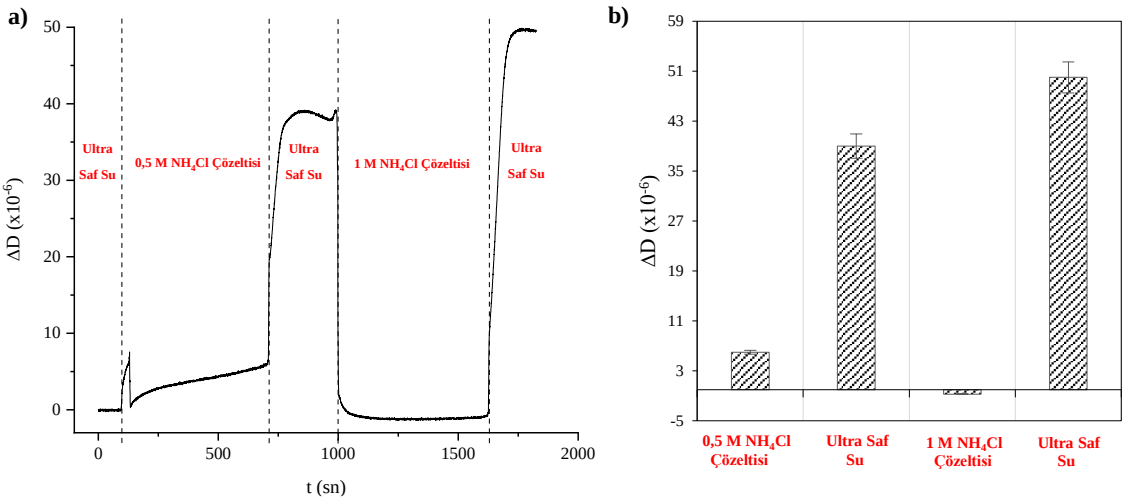
$(PAH\text{-}PSS)_5$/ NH_4Cl	Δf (Hz)	ΔM/A (ng/cm^2)	ΔD (x10^{-6})	Kütle Değişimi (%)*
0,5 M NH_4Cl	-0,7	-1±0,06	0,55±0,03	-1,5
1 M NH_4Cl	-0,94	-1±0,07	2,3±0,16	-0,9

* Kütle değişimdeki (+) ve (–) işaretleri, sırasıyla kütle birikimini ve kaybını göstermektedir.



Şekil 4.15: NH_4Cl çözeltisine maruz bırakılmış $(PAH\text{-}PAA)_5$ filmin zamana bağlı birim alan başına kütle (ΔM/A-t) ve frekans (Δf-t) değişim grafikleri.

NH_4Cl tuz çözeltisine maruz bırakılmış $(PAH\text{-}PAA)_5$ film yapısının zamana ve tuz derişime bağlı Δf, ΔM/A ve ΔD değişim grafikleri **Şekil 4.15** ve **Şekil 4.16'da** verilmiştir. NH_4Cl tuz çözeltisi ile muamele sonrası filmin frekans değişiminin farklı derişimdeki tuz çözeltileri için sırasıyla -58 Hz ve -63 Hz olduğu belirlenmiştir. İlgili frekans değişim değerlerinden birim alan başına adsorplanan kütle miktarları 0,5 ve 1 M NH_4Cl için sırasıyla 226±13,6 ng/cm^2 ve 167±11,7 ng/cm^2 olarak hesaplanmıştır. ΔD değişim ise yıkama öncesi her iki derişim için sırasıyla -0,6x10^{-6} ve -0,8x10^{-6} iken yıkama sonrası bu değerler 39x10^{-6}±2,3x10^{-6} ve49,5x10^{-6}±3,5x10^{-6} olarak saptanmıştır. $(PAH\text{-}PAA)_5$/ NH_4Cl filmine ait veriler **Tablo 4.6'da** verilmiştir.



Şekil 4.16: a) NH_4Cl çözeltisine maruz bırakılmış $(PAH\text{-}PAA)_5$ filmin zamana bağlı disipasyon (ΔD-t) değişim grafikleri, **b)** tuz yükleme ve yıkama sonrası ΔD değerleri.

Tablo 4.6: NH_4Cl çözeltisine maruz bırakılmış $(PAH\text{-}PAA)_5$ filme ait Δf, ΔM/A, ΔD değerleri ve yıkama sonrası kütle değişim (%) değeri.

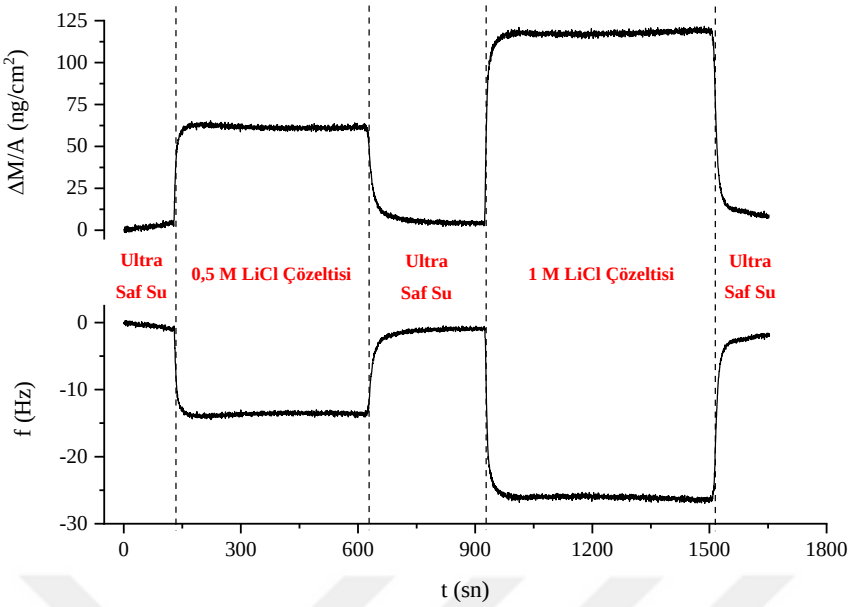
$(PAH\text{-}PAA)_5$/ NH_4Cl	**Δf (Hz)**	**ΔM/A (ng/cm^2)**	**ΔD (x10^{-6})**	**Kütle Değişimi (%)***
0,5 M NH_4Cl	-58	226±13,6	39±2,3	+5,9
1 M NH_4Cl	-63	167±11,7	49,5±3,5	+31,3

* Kütle değişimdeki (+) ve (–) işaretleri, sırasıyla kütle birikimini ve kaybını göstermektedir.

NH_4Cl tuz çözeltisi ile muamele ve ardından yıkama sonrası 5 çift tabakalı PAH/PAA filminin kütlesinin 0,5 M ve 1 M derişim için sırasıyla %5,9 ve %31,3 arttığı bulunmuştur.

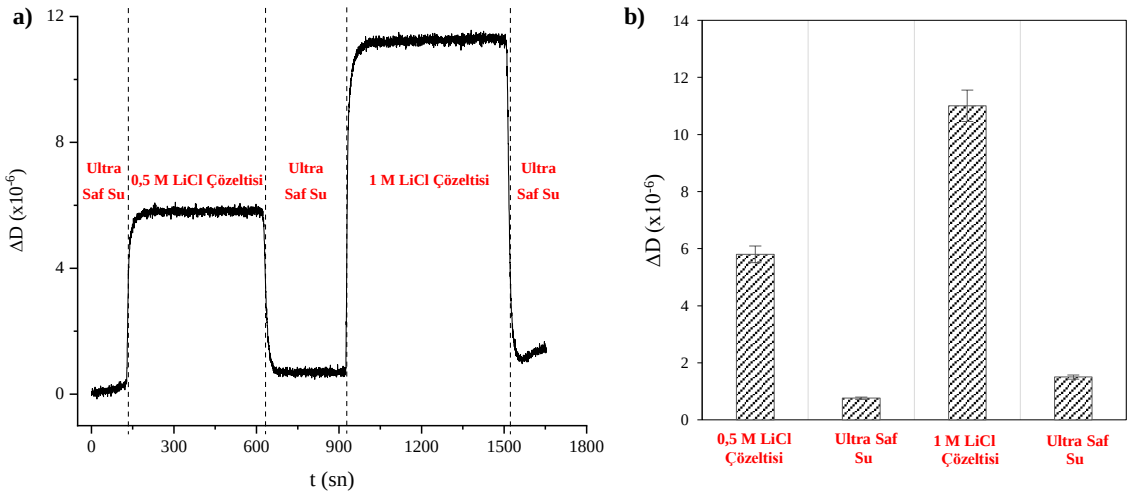
4.2.2.3. LiCl Tuz Çözeltisine Maruz Bırakılmış Filmlere Ait Zamana Bağlı Δf, ΔD ve ΔM/A-Grafikleri

$(PAH\text{-}PSS)_5$ filmin 0,5 M ve 1 M LiCl tuz çözeltisine maruz bırakılması durumunda çok tabakalı yapıda meydana gelen kütlesel değişimler QCM-D tekniği ile incelenmiş olup, **Şekil 4.17** ve **Şekil 4.18'de** zamana ve tuz çözeltisinin derişimine bağlı Δf, ΔM/A ve ΔD değişimlerine ait grafikler verilmiştir. **Şekil 4.17'de** görüleceği üzere LiCl tuz çözeltisine maruz bırakılmış filmin frekans değişiminin farklı tuz derişimleri için sırasıyla -13 Hz ve -26 Hz olduğu tespit edilmiştir. Bu frekans değişimlerine karşılık gelen birim alan başına adsorplanan kütle miktarı 0,5 M ve 1 M tuz çözeltisi için sırasıyla 62,4±3,7 ng/cm^2 ve 119±8,3 ng/cm^2 olarak hesaplanmıştır.



Şekil 4.17: LiCl çözeltisine maruz bırakılmış $(PAH\text{-}PSS)_5$ filmin zamana bağlı birim alan başına kütle (ΔM/A-t) ve frekans (Δf-t) değişim grafikleri.

LiCl tuz çözeltisi ile muamele edilen $(PAH\text{-}PSS)_5$ filmin yıkama sonrası kütlesinin 0,5 M ve 1 M LiCl kullanımı durumunda sırasıyla %2 ve %3,3 kütle düşüşüne sebep olduğu görülmüştür. Diğer taraftan, bu LbL filmin LiCl ile muamelesi sonrasında ΔD değerleri sırasıyla $5{,}7x10^{-6}\pm0{,}34x10^{-6}$ ve $11x10^{-6}\pm0{,}77x10^{-6}$ iken yıkama sonrası bu değerlerin $0{,}64\ x10^{-6}\pm0{,}04x10^{-6}$ ve $1{,}4x10^{-6}\pm0{,}1x10^{-6}$ değerine düştüğü belirlenmiştir. $(PAH\text{-}PSS)_5$/ LiCl filmine ait veriler **Tablo 4.7'de** verilmiştir.



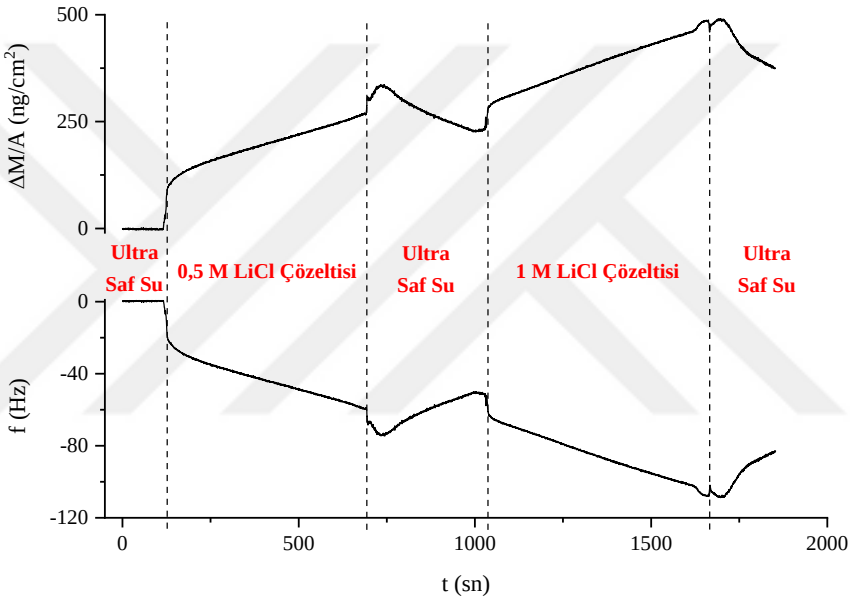
Şekil 4.18: a) LiCl çözeltisine maruz bırakılmış $(PAH\text{-}PSS)_5$ filmin zamana bağlı disipasyon (ΔD-t) değişim grafikleri, **b)** tuz yükleme ve yıkama sonrası ΔD değerleri.

Tablo 4.7: LiCl çözeltisine maruz bırakılmış $(PAH\text{-}PSS)_5$ filme ait Δf, ΔM/A, ΔD değerleri ve yıkama sonrası kütle değişim (%) değeri.

$(PAH\text{-}PSS)_5$/ LiCl	Δf (Hz)	ΔM/A (ng/cm^2)	ΔD (x10^{-6})	Kütle Değişimi (%)*
0,5 M LiCl	-13	62,4±3,7	5,7±0,34	-2
1 M LiCl	-26	119±8,3	11±0,77	-3,3

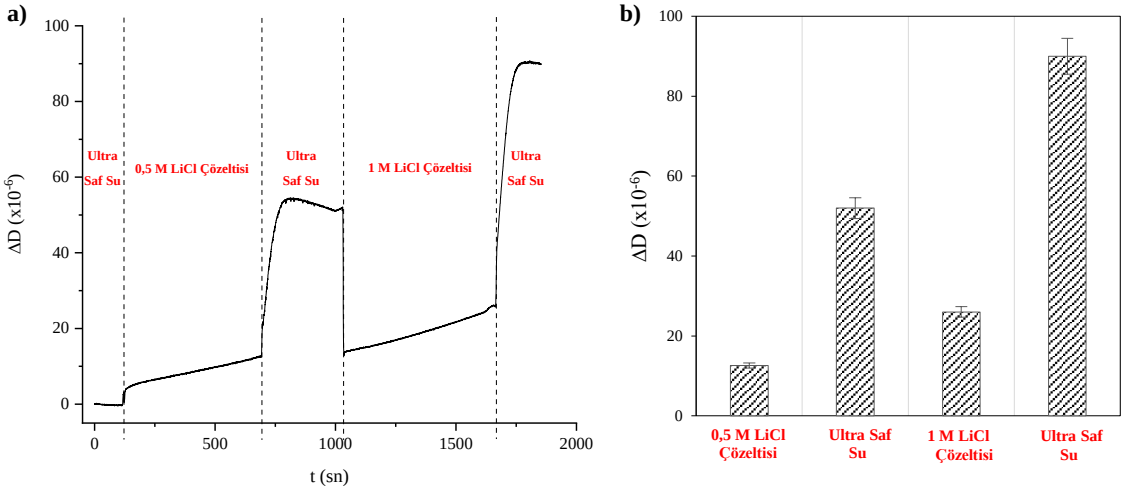
** Kütle değişimdeki (+) ve (–) işaretleri, sırasıyla kütle birikimini ve kaybını göstermektedir.

$(PAH\text{-}PAA)_5$ film yapısının LiCl tuz çözeltisi ile muamele sonrası zamana ve tuz çözeltisinin derişimine bağlı olarak tabaka yapısında meydana gelen değişimlere ait Δf, ΔM/A ve ΔD grafikleri **Şekil 4.19** ve **Şekil 4.20'de** verilmiştir.



Şekil 4.19: LiCl çözeltisine maruz bırakılmış $(PAH\text{-}PAA)_5$ filmin zamana bağlı birim alan başına kütle (ΔM/A-t) ve frekans (Δf-t) değişim grafikleri.

LiCl tuz çözeltisi ile muamele edilmiş filmin frekans değerindeki değişimlerin her LiCl tuz derişimi için sırasıyla -68,5 Hz ve -102 Hz olduğu tespit edilmiş olup, bu değerlerin Sauerbrey denkleminde kullanılmasıyla birim alan başına adsorplanan kütle miktarları sırasıyla 274±16,4 ng/cm^2 ve 470±33 ng/cm^2 olarak bulunmuştur. LiCl tuz çözeltisi ile muamele ve ardından yıkama sonrası orijinal film kütlesinin her bir derişim için sırasıyla %50 ve %31 arttığı belirlenmiştir. Bunların yanı sıra, tuz çözeltisi ile muamele sonrasında ΔD değerleri sırasıyla $12x10^{-6}$±$0,72x10^{-6}$ ve $26x10^{-6}$±$1,8x10^{-6}$ iken USS ile yıkama sonrası $52x10^{-6}$±$3,12x10^{-6}$ ve $90x10^{-6}$±$6,3x10^{-6}$ değerlerine yükseldiği görülmüştür. $(PAH\text{-}PAA)_5$/LiCl filmine ait verilere **Tablo 4.8'de** yer verilmiştir.



Şekil 4.20: a) LiCl çözeltisine maruz bırakılmış $(PAH\text{-}PAA)_5$ filmin zamana bağlı disipasyon (ΔD-t) değişim grafikleri, **b)** tuz yükleme ve yıkama sonrası ΔD değerleri.

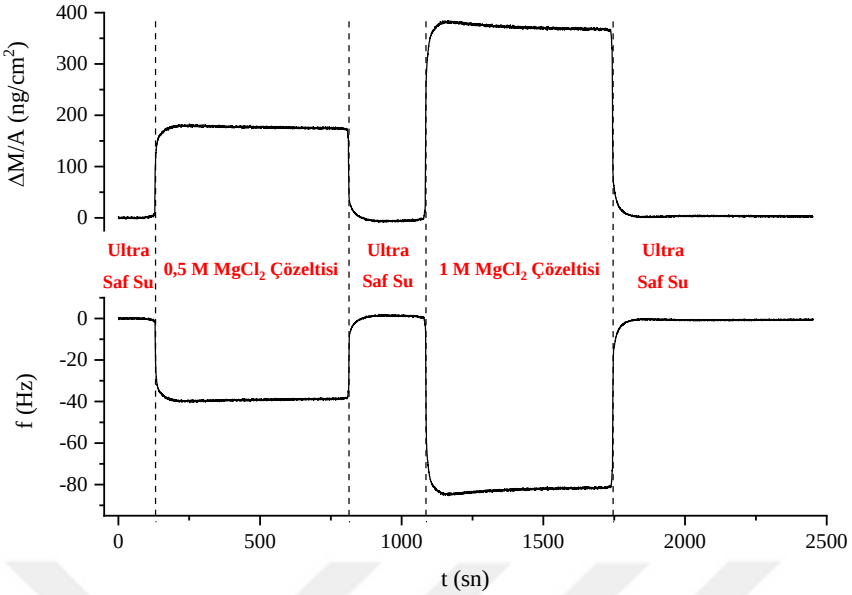
Tablo 4.8: LiCl çözeltisine maruz bırakılmış $(PAH\text{-}PAA)_5$ filme ait Δf, ΔM/A, ΔD değerleri ve yıkama sonrası kütle değişim (%) değeri.

$(PAH\text{-}PAA)_5$/ LiCl	**Δf (Hz)**	**ΔM/A (ng/cm^2)**	**ΔD (x10^{-6})**	**Kütle Değişimi (%)***
0,5 M LiCl	-68,5	274±16,4	12±0,72	+50
1 M LiCl	-102	470±33	26±1,8	+31

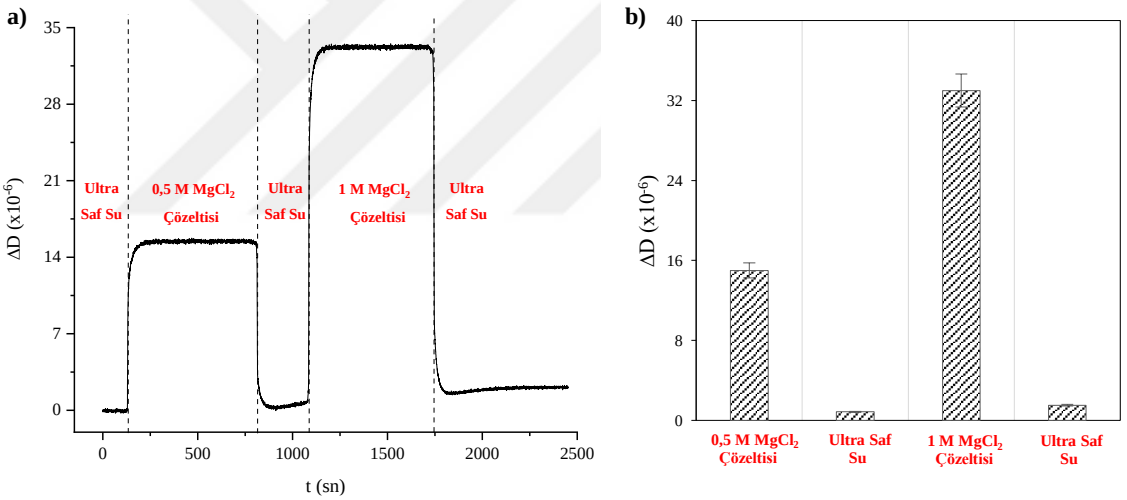
** Kütle değişimdeki (+) ve (–) işaretleri, sırasıyla kütle birikimini ve kaybını göstermektedir.

4.2.2.4. $MgCl_2$ Tuz Çözeltisine Maruz Bırakılmış Filmlere Ait Zamana Bağlı Δf, ΔD ve ΔM/A- Grafikleri

LbL tekniği kullanılarak sensör yüzeyinde hazırlanan 5 çift tabakalı PAH/PSS filmin $MgCl_2$ tuz çözeltisi varlığında çok tabaka yapısında meydana gelen değişimlere ait Δf, ΔM/A ve ΔD grafikleri **Şekil 4.21** ve **Şekil 4.22'de** verilmiştir. $MgCl_2$ tuz çözeltisine maruz bırakılmış filmin frekans değişim değerlerinin her bir derişim için sırasıyla -38 Hz ve -80 Hz olup, bu değerleri Sauerbrey denkleminde kullanılarak 0,5 M ve 1 M $MgCl_2$ için birim alan başına adsorplanan kütle miktarları 172±10,3 ng/cm^2 ve 363±25,4 ng/cm^2 olarak hesaplanmıştır. $MgCl_2$ tuz çözeltisine maruz bırakıldıktan sonra USS ile yıkanan $(PAH\text{-}PSS)_5$ filmin kütlesinin 0,5 M ve 1 M tuz çözeltileri için sırasıyla %0,8 ve %1,1 arttığı belirlenmiştir. ΔD değerleri ise ilgili filmin $MgCl_2$ çözeltisine maruziyeti sonrasında $15x10^{-6}$±$0,9x10^{-6}$ ve $33x10^{-6}$±$2,3x10^{-6}$ iken, yıkama sonrasında bu değerler $0,84x10^{-6}$±$0,05x10^{-6}$ ve $2x10^{-6}$±$0,14x10^{-6}$ olarak bulunmuştur. $(PAH\text{-}PSS)_5$/ $MgCl_2$ filmine ait veriler **Tablo 4.9'da** verilmiştir.



Şekil 4.21: $MgCl_2$ çözeltisine maruz bırakılmış $(PAH\text{-}PSS)_5$ filmin zamana bağlı birim alan başına kütle ($\Delta M/A$-t) ve frekans (Δf-t) değişim grafikleri.



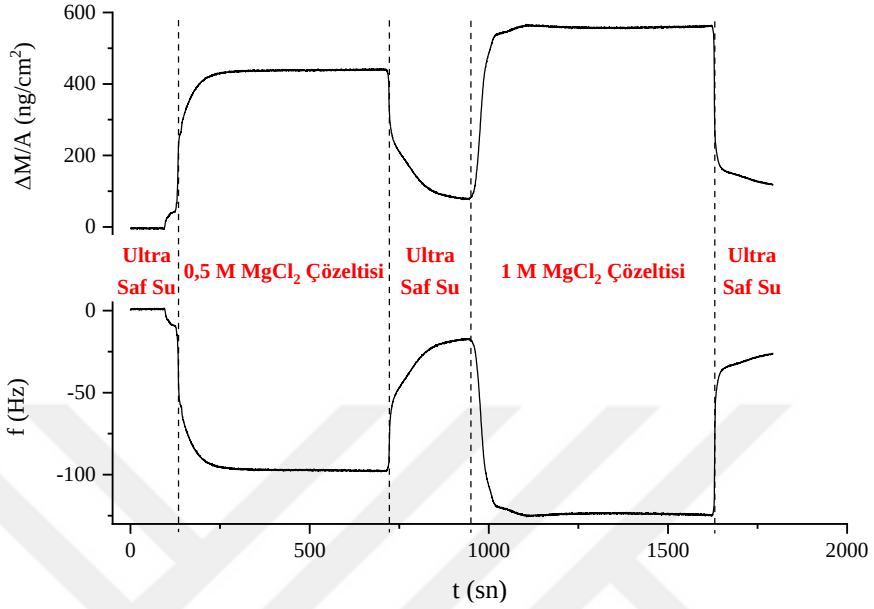
Şekil 4.22: a) $MgCl_2$ çözeltisine maruz bırakılmış $(PAH\text{-}PSS)_5$ filmin zamana bağlı disipasyon (ΔD-t) değişim grafikleri, **b)** tuz yükleme ve yıkama sonrası ΔD değerleri.

Tablo 4.9: $MgCl_2$ çözeltisine maruz bırakılmış $(PAH\text{-}PSS)_5$ filme ait Δf, $\Delta M/A$, ΔD değerleri ve yıkama sonrası kütle değişim (%) değeri.

$(PAH\text{-}PSS)_5$/ $MgCl_2$	**Δf (Hz)**	**$\Delta M/A$ (ng/cm^2)**	**ΔD (x10^{-6})**	**Kütle Değişimi (%)***
0,5 M $MgCl_2$	-38	172±10,3	15±0,9	+0,8
1 M $MgCl_2$	-80	363±25,4	33±2,3	+1,1

* Kütle değişimdeki (+) ve (–) işaretleri, sırasıyla kütle birikimini ve kaybını göstermektedir.

$(PAH\text{-}PAA)_5$ filminin $MgCl_2$ tuz çözeltisine maruz kaldığında zamana ve tuz çözeltisinin derişimine bağlı olarak Δf, ΔM/A ve ΔD değişimlerine ait grafikler **Şekil 4.23** ve **Şekil 4.24'te** verilmiştir.



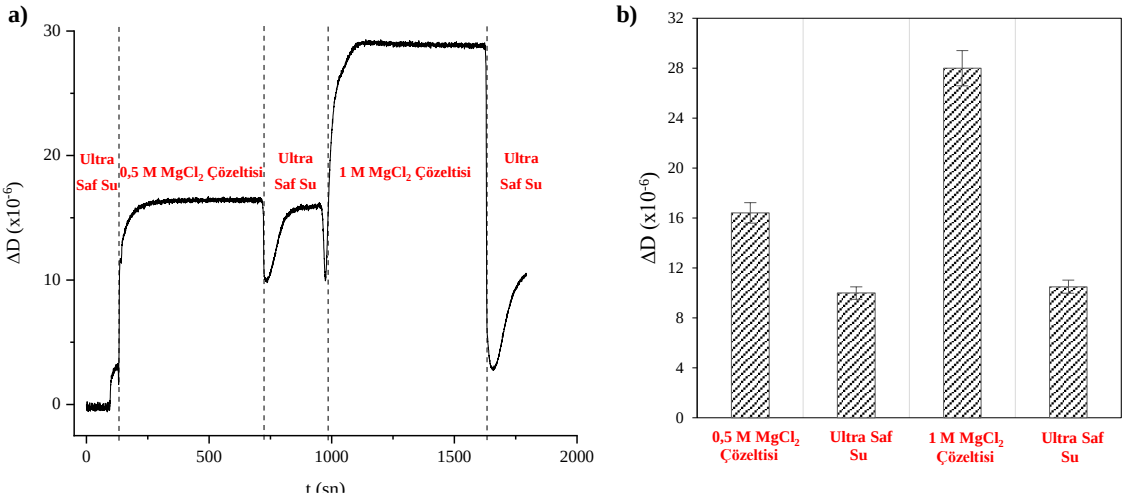
Şekil 4.23: $MgCl_2$ çözeltisine maruz bırakılmış $(PAH\text{-}PAA)_5$ filmin zamana bağlı birim alan başına kütle (ΔM/A-t) ve frekans (Δf-t) değişim grafikleri.

$MgCl_2$ tuz çözeltisi ile muamele sonrası filmin frekans değişim değerleri 0,5 M ve 1 M tuz çözeltileri için sırasıyla -96 Hz ve -124 Hz olduğu belirlenmiştir. İlgili frekans değişim değerleri kullanılarak birim alan başına adsorplanan kütle miktarları her bir derişim için sırasıyla 435,5±26 ng/cm^2 ve 557±39 ng/cm^2 olarak bulunmuştur. $MgCl_2$ tuz çözeltisi ile muamele ve ardından yıkama sonrası 5 çift tabakalı PAH/PAA filminin kütle değişim değerlerinin 0,5 M tuz çözeltisi için %11, 1 M'lik tuz çözeltisi için %16 arttığı saptanmıştır. Yıkama öncesi ΔD değerleri ise her iki derişim için sırasıyla $16{,}5\text{x}10^{-6}\pm1\text{x}10^{-6}$ ve $29\text{x}10^{-6}\pm2\text{x}10^{-6}$ iken yıkama sonrası bu değerlerin $16\text{x}10^{-6}\pm1\text{x}10^{-6}$ ve $10{,}5\text{x}10^{-6}\pm0{,}74\text{x}10^{-6}$ olarak belirlenmiştir. $(PAH\text{-}PAA)_5$/ $MgCl_2$ filmine ait ilgili veriler **Tablo 4.10'da** verilmiştir.

Tablo 4.10: $MgCl_2$ çözeltisine maruz bırakılmış $(PAH\text{-}PAA)_5$ filme ait Δf, ΔM/A, ΔD değerleri ve yıkama sonrası kütle değişim (%) değeri.

$(PAH\text{-}PAA)_5$/ $MgCl_2$	**Δf (Hz)**	**ΔM/A (ng/cm^2)**	**ΔD (x10^{-6})**	**Kütle Değişimi (%)***
0,5 M $MgCl_2$	-96	435,5±26	16,5±1	+11
1 M $MgCl_2$	-124	557±39	29±2	+16

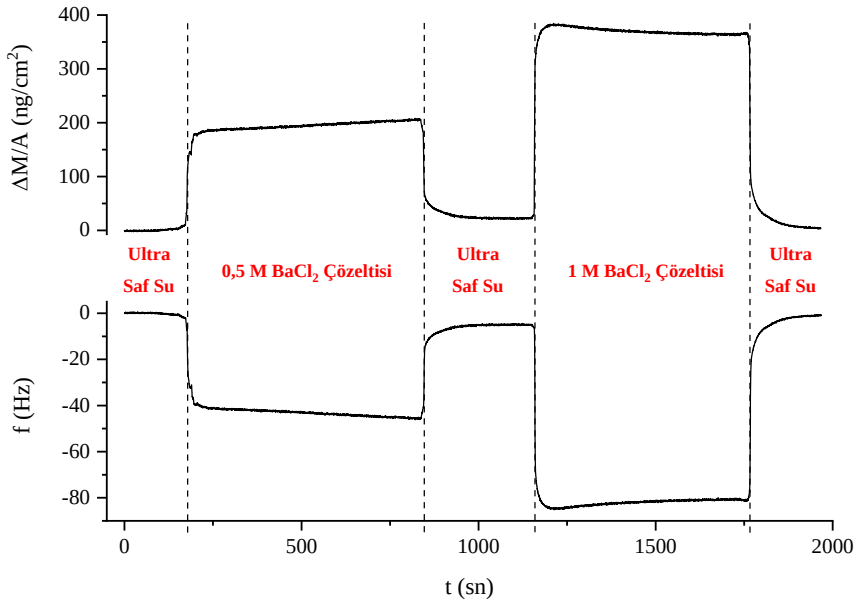
* Kütle değişimdeki (+) ve (–) işaretleri, sırasıyla kütle birikimini ve kaybını göstermektedir.



Şekil 4.24: a) $MgCl_2$ çözeltisine maruz bırakılmış $(PAH\text{-}PAA)_5$ filmin zamana bağlı disipasyon (ΔD-t) değişim grafikleri, **b)** tuz yükleme ve yıkama sonrası ΔD değerleri.

4.2.2.5. $BaCl_2$ Tuz Çözeltisine Maruz Bırakılmış Filmlere Ait Zamana Bağlı Δf, ΔD ve ΔM/A-Grafikleri

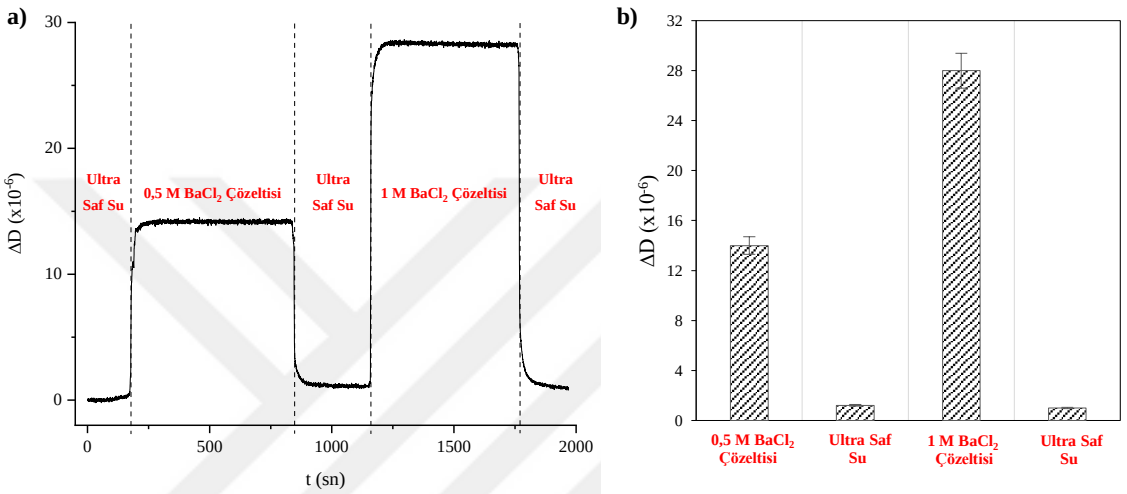
$(PAH\text{-}PSS)_5$ filminin $BaCl_2$ çözeltisi ile muamele edildiğinde tabaka yapısında meydana gelen kütlesel değişimler QCM-D tekniği ile analiz edilmiştir. **Şekil 4.25** ve **Şekil 4.26'da** zamana ve tuz çözeltisinin derişimine bağlı Δf, ΔM/A ve ΔD değişimlerine ait grafikler verilmiştir.



Şekil 4.25: $BaCl_2$ çözeltisine maruz bırakılmış $(PAH\text{-}PSS)_5$ filmin zamana bağlı birim alan başına kütle (ΔM/A-t) ve frekans (Δf-t) değişim grafikleri

$BaCl_2$ tuz çözeltisi ile muamele sonrası PAH/PSS filmin frekans değişim değerlerinin farklı derişimdeki tuz çözeltileri için sırasıyla -44,5 Hz ve -80,5 Hz olduğu belirlenmiştir. İlgili frekans değişim değerleri kullanılarak birim alan başına adsorplanan kütle miktarları 0,5 M ve

1 M tuz çözeltileri için sırasıyla 200±12 ng/cm^2 ve 362±25,3 ng/cm^2 olarak hesaplanmıştır. $BaCl_2$ tuz çözeltisi ile muamele ve ardından yıkama sonrası 5 çift tabakalı PAH/PSS filmin orijinal kütlesinin her bir tuz derişimi için sırasıyla %10 ve %2 arttığı saptanmıştır. ΔD değerleri ise tuz çözeltisi ile muamele sonrası kullanılan tuz çözeltisinin derişimleri için sırasıyla $14x10^{-6}$±$0,84x10^{-6}$ ve $28x10^{-6}$±$2x10^{-6}$ iken yıkama sonrası bu değerleri $1x10^{-6}$±$0,06x10^{-6}$ ve $0,9x10^{-6}$±$0,06x10^{-6}$ olarak bulunmuştur. $(PAH\text{-}PSS)_5$/ $BaCl_2$ filmine ait veriler **Tablo 4.11'de** verilmiştir.



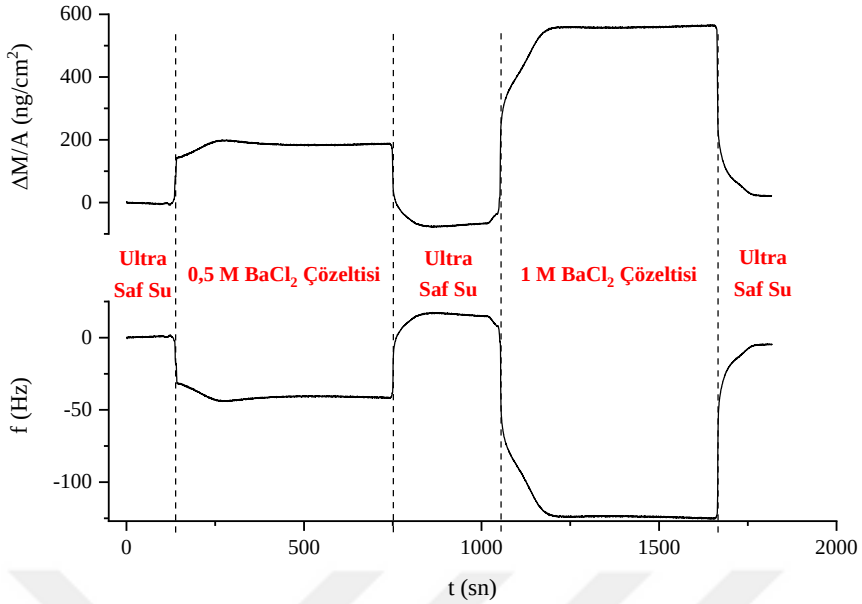
Şekil 4.26: a) $BaCl_2$ çözeltisine maruz bırakılmış $(PAH\text{-}PSS)_5$ filmin zamana bağlı disipasyon (ΔD-t) değişim grafikleri, **b)** tuz yükleme ve yıkama sonrası ΔD değerleri.

Tablo 4.11: $BaCl_2$ çözeltisine maruz bırakılmış $(PAH\text{-}PSS)_5$ filme ait Δf, ΔM/A, ΔD değerleri ve yıkama sonrası kütle değişim (%) değeri.

$(PAH\text{-}PSS)_5$/ $BaCl_2$	**Δf (Hz)**	**ΔM/A (ng/cm^2)**	**ΔD (x10^{-6})**	**Kütle Değişimi (%)***
0,5 M $BaCl_2$	-44,5	200±12	14±0,84	+10
1 M $BaCl_2$	-80,5	362±25,3	28±2	+2

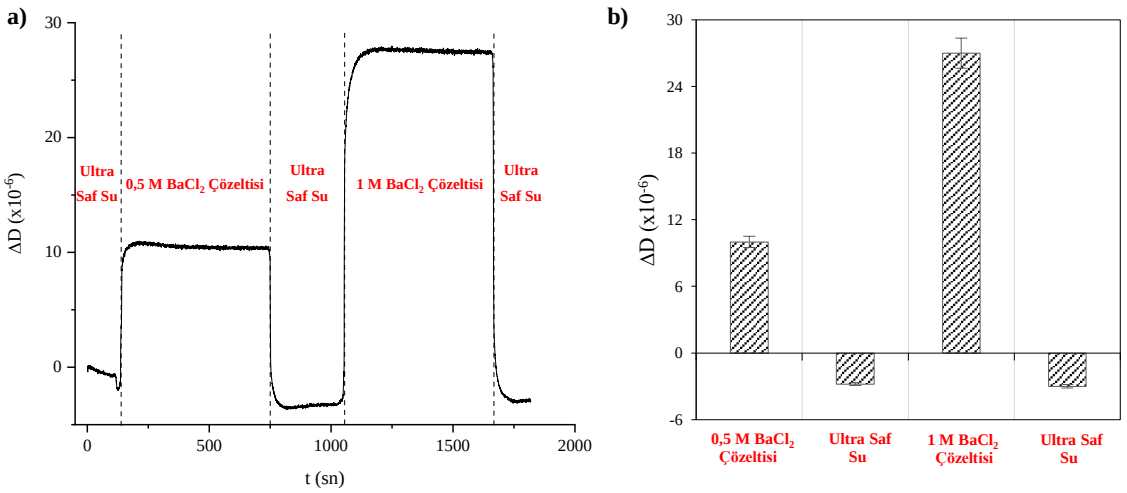
* Kütle değişimdeki (+) ve (–) işaretleri, sırasıyla kütle birikimini ve kaybını göstermektedir.

LbL tekniği kullanılarak sensör yüzeyinde hazırlanan $(PAH\text{-}PAA)_5$ filmin $BaCl_2$ tuz çözeltisine maruz bırakıldığında tabaka yapısında meydana gelen kütlesel değişimler diğer tuz çözeltileri için uygulanan prosedürün aynısı kullanılarak incelenmiştir. **Şekil 4.27** ve **Şekil 4.28'de** zamana ve tuz çözeltisinin derişimine bağlı Δf, ΔM/A ve ΔD grafikleri sunulmuştur.



Şekil 4.27: $BaCl_2$ çözeltisine maruz bırakılmış $(PAH\text{-}PAA)_5$ filmin zamana bağlı birim alan başına kütle (ΔM/A-t) ve frekans (Δf-t) değişim grafikleri.

Farklı derişimlerde $BaCl_2$ tuz çözeltisine maruz bırakılmış PAH/PAA esaslı filmin frekans değişimi farklı tuz derişimleri için sırasıyla -40 Hz ve -122 Hz olduğu tespit edilmiştir. Bu değerler kullanılarak hesaplanan birim alan başına adsorplanan kütle miktarı ise 0,5 M ve 1 M tuz çözeltisi için sırasıyla 187±11,2 ng/cm^2 ve 562±39,3 ng/cm^2 bulunmuştur. $BaCl_2$ tuz çözeltisine maruz bırakıldıktan sonra USS ile yıkanan $(PAH\text{-}PAA)_5$ esaslı filmin kütle değişim değerleri 0,5 M ve 1 M için sırasıyla $BaCl_2$ %3,7 azalma ve %2,9 artma olarak saptanmıştır.



Şekil 4.28: a) $BaCl_2$ çözeltisine maruz bırakılmış $(PAH\text{-}PAA)_5$ filmin zamana bağlı disipasyon (ΔD-t) değişim grafikleri, **b)** tuz yükleme ve yıkama sonrası ΔD değerleri.

Diğer taraftan, bu filmin ilgili tuz çözeltisi ile muamelesi sonrası ΔD değerleri ise sırasıyla $10x10^{-6}$±$0,6x10^{-6}$ ve $27x10^{-6}$±$1,9x10^{-6}$ iken yıkama sonrası bu değerler -3,3 $x10^{-6}$ ve

-2,8 $x10^{-6}$ olarak bulunmuştur. $(PAH\text{-}PAA)_5$/ $BaCl_2$ filmine ait veriler **Tablo 4.12'de** verilmiştir.

Tablo 4.12: $BaCl_2$ çözeltisine maruz bırakılmış $(PAH\text{-}PAA)_5$ filme ait Δf, ΔM/A, ΔD değerleri ve yıkama sonrası kütle değişim (%) değeri.

$(PAH\text{-}PAA)_5$/ $BaCl_2$	Δf (Hz)	ΔM/A (ng/cm^2)	ΔD (x10^{-6})	Kütle Değişimi (%)*
0,5 M $BaCl_2$	-40	187±11,2	10±0,6	-3,7
1 M $BaCl_2$	-122	562±39,3	27±1,9	+2,9

* Kütle değişimdeki (+) ve (–) işaretleri, sırasıyla kütle birikimini ve kaybını göstermektedir.

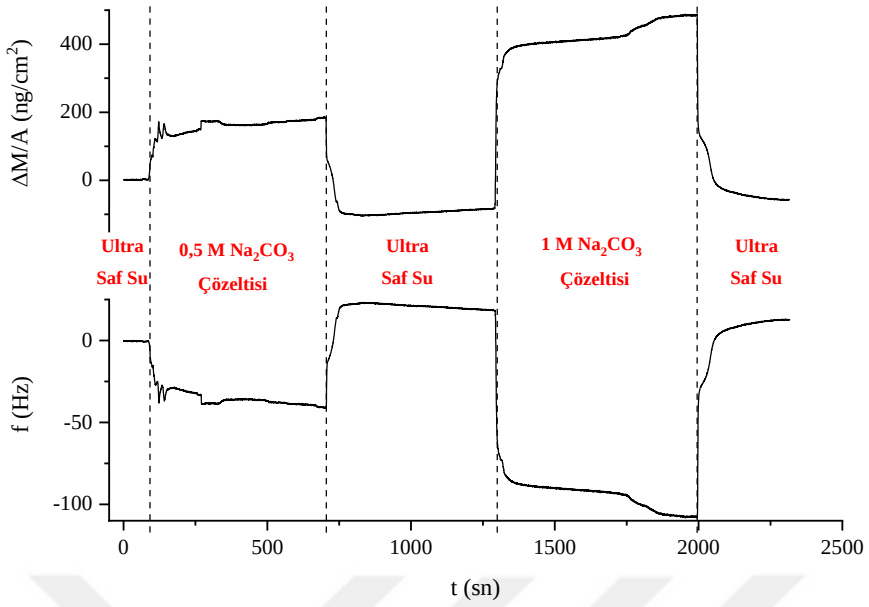
4.2.3. CO_3^{2-} Anyonu İçeren Tuz Çözeltisine Maruz Bırakılmış Filmlerin QCM-D ile Takibi

$(PAH\text{-}PSS)_n$ ve $(PAH\text{-}PAA)_n$ filmlerin CO_3^{2-} anyonu içeren 0,5 M ve 1 M'lik tuz çözeltileri ile eşit sürelerde muamele edildiğinde yapısında meydana gelen değişimler her bir tuz çözeltisi için tek tek incelenmiştir.

4.2.3.1. Na_2CO_3 Tuz Çözeltisine Maruz Bırakılmış Filmlere Ait Zamana Bağlı Δf, ΔD ve ΔM/A- Grafikleri

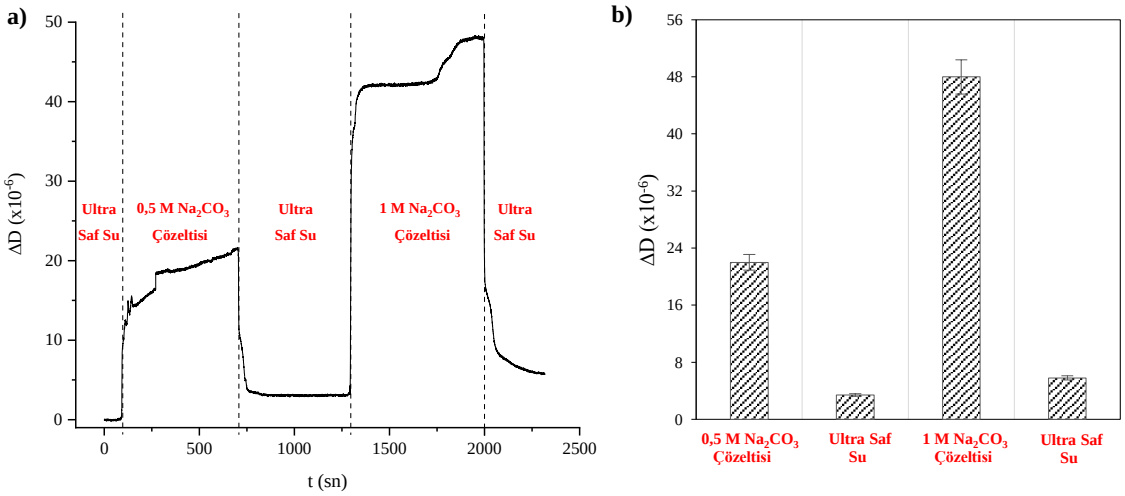
5 çift tabakalı PAH/PSS film yapısının Na_2CO_3 tuz çözeltisine maruz kaldığında yapısında meydana gelen değişimler QCM-D tekniği ile incelenmiş olup, zamana ve tuz çözeltisinin derişimine bağlı Δf, ΔM/A ve ΔD grafikleri **Şekil 4.29** ve **Şekil 4.30'da** verilmiştir.

Na_2CO_3 tuz çözeltisi geçirilen filmin frekans değişim değerleri farklı derişimler için sırasıyla -41 Hz ve -107 Hz bulunmuş olup, bu değerlerden Sauerbrey denklemine göre birim alan başına adsorplanan kütle miktarları 0,5 M ve 1 M'lik Na_2CO_3 çözeltileri için sırasıyla 185±11 ng/cm^2 ve 483±33,8 ng/cm^2 olarak hesaplanmıştır. Na_2CO_3 tuz çözeltisi ile muamele ve ardından yıkama sonrası orijinal film kütlesinin her bir derişim için sırasıyla %30,5 ve %21,6 azaldığı belirlenmiştir.



Şekil 4.29: Na_2CO_3 çözeltisine maruz bırakılmış $(PAH\text{-}PSS)_5$ filmin zamana bağlı birim alan başına kütle (ΔM/A-t) ve frekans (Δf-t) değişim grafikleri.

Diğer taraftan, bu filmin Na_2CO_3 tuz çözeltisi ile muamelesi sonrasında ΔD değerleri düşükten yükseğe tuz derişimleri için sırasıyla $22x10^{-6}\pm1,3x10^{-6}$ ve $48x10^{-6}\pm3,4x10^{-6}$ iken tuz yüklenmiş filmin yıkanması sonrasında bu değerler $3x10^{-6}\pm0,18x10^{-6}$ ve $6x10^{-6}\pm0,42x10^{-6}$ olarak bulunmuştur. $(PAH\text{-}PSS)_5$/ Na_2CO_3 filmine ait veriler **Tablo 4.13'te** gösterilmiştir.



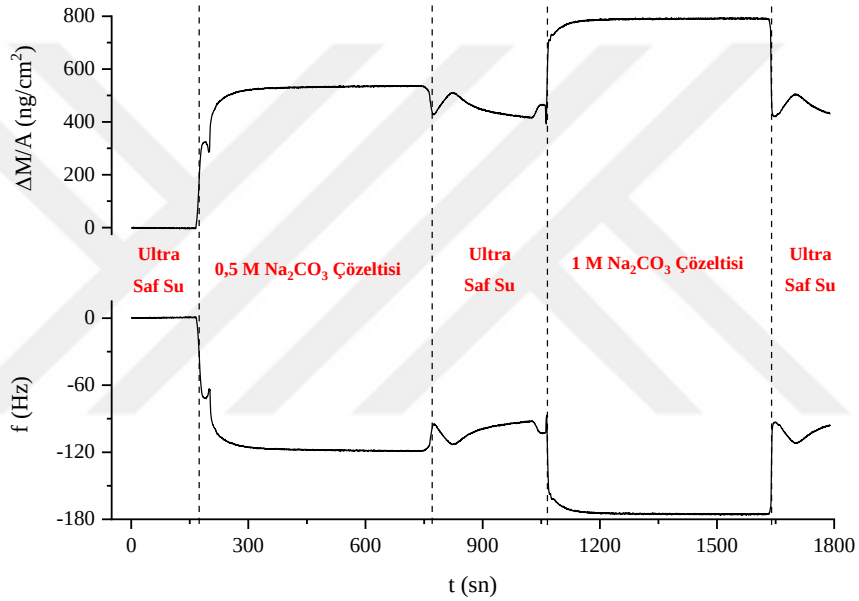
Şekil 4.30: a) Na_2CO_3 çözeltisine maruz bırakılmış $(PAH\text{-}PSS)_5$ filmin zamana bağlı disipasyon (ΔD-t) değişim grafikleri, **b)** tuz yükleme ve yıkama sonrası ΔD değerleri.

Tablo 4.13: Na_2CO_3 çözeltisine maruz bırakılmış $(PAH\text{-}PSS)_5$ filme ait Δf, ΔM/A, ΔD değerleri ve yıkama sonrası kütle değişim (%) değeri.

$(PAH\text{-}PSS)_5$/ Na_2CO_3	**Δf (Hz)**	**ΔM/A (ng/cm^2)**	**ΔD (x10^{-6})**	**Kütle Değişimi (%)***
0,5 M Na_2CO_3	-41	185±11	22±1,3	-30,5
1 M Na_2CO_3	-107	483±33,8	48±3,4	-21,6

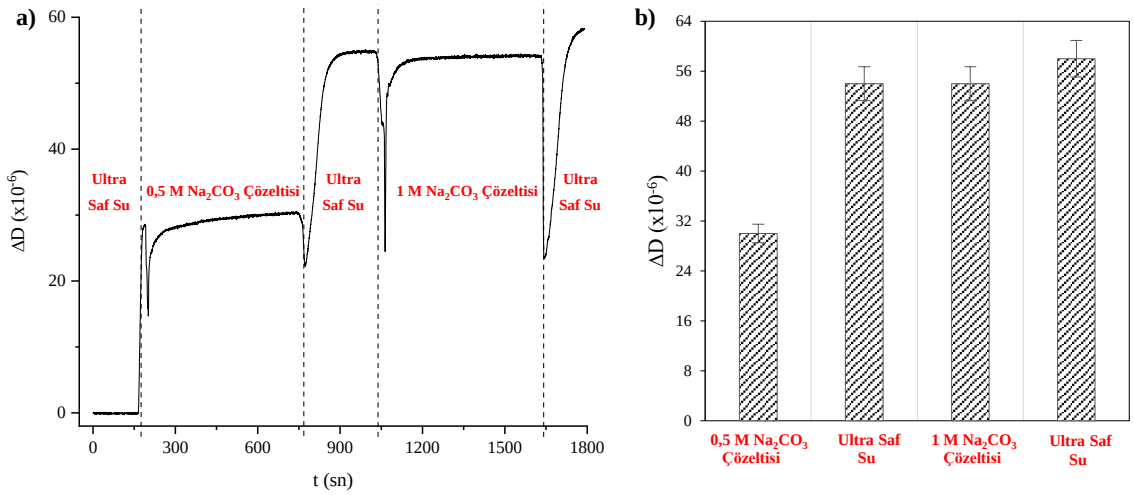
* Kütle değişimdeki (+) ve (–) işaretleri, sırasıyla kütle birikimini ve kaybını göstermektedir.

$(PAH\text{-}PAA)_5$ filminin Na_2CO_3 tuz çözeltisi ile muamele sonrası zamana ve tuz çözeltisinin derişimine bağlı olarak tabaka yapısında meydana gelen kütlesel değişimlere ait Δf, ΔM/A ve ΔD grafikleri **Şekil 4.31** ve **Şekil 4.32'de** verilmiştir.



Şekil 4.31: Na_2CO_3 çözeltisine maruz bırakılmış $(PAH\text{-}PAA)_5$ filmin zamana bağlı birim alan başına kütle (ΔM/A-t) ve frekans (Δf-t) değişim grafikleri.

Grafiklerden görüleceği üzere $(PAH\text{-}PAA)_5$ filmi başlangıçta 0,5 M Na_2CO_3 tuz çözeltisine maruz bırakıldığında filmin frekans değişiminin -115 Hz iken, 1 M Na_2CO_3 tuz çözeltisi ile muamele edildiğinde filme ait frekans değişiminin -172 Hz olduğu tespit edilmiştir. Bu Δf değerleri kullanılarak hesaplanan birim alan başına adsorplanan kütle miktarları 0,5 M ve 1 M Na_2CO_3 çözeltisi için sırasıyla 520±31,2 ng/cm^2 ve 789±55,2 ng/cm^2 olarak bulunmuştur. Na_2CO_3 tuz çözeltisi ile muamele ve ardından yıkama sonrası PAH/PAA esaslı orijinal film kütlesinin her bir derişim için sırasıyla %62 ve %58 arttığı saptanmıştır.



Şekil 4.32: a) Na_2CO_3 çözeltisine maruz bırakılmış $(PAH\text{-}PAA)_5$ filmin zamana bağlı disipasyon (ΔD-t) değişim grafikleri, **b)** tuz yükleme ve yıkama sonrası ΔD değerleri.

Öte yandan, bu filmin 0,5 M ve 1 M Na_2CO_3 ile muamelesi sonrasında ΔD değerleri $30x10^{-6}\pm1,8x10^{-6}$ ve $54x10^{-6}\pm3,8x10^{-6}$ iken USS ile yıkama sonrası $55x10^{-6}\pm3,3x10^{-6}$ ve $58x10^{-6}\pm4x10^{-6}$ olduğu saptanmıştır. $(PAH\text{-}PAA)_5$/ $NaCO_3$ filmine ait veriler **Tablo 4.14'te** verilmiştir.

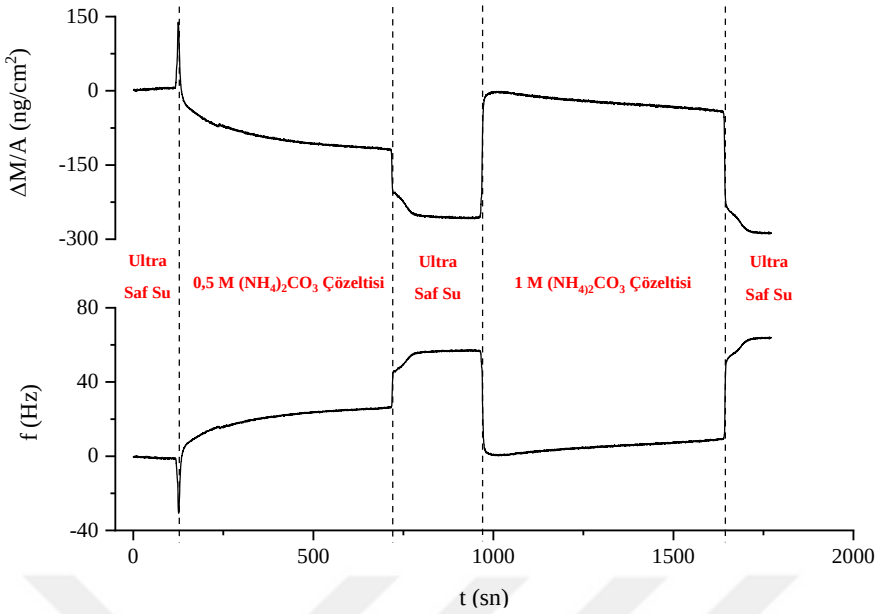
Tablo 4.14: Na_2CO_3 çözeltisine maruz bırakılmış $(PAH\text{-}PAA)_5$ filmine ait Δf, ΔM/A, ΔD değerleri ve yıkama sonrası kütle değişim (%) değeri.

$(PAH\text{-}PAA)_5$/ Na_2CO_3	**Δf (Hz)**	**ΔM/A (ng/cm^2)**	**ΔD (x10^{-6})**	**Kütle Değişimi (%)***
0,5 M Na_2CO_3	-115	520±31,2	30±1,8	+62
1 M Na_2CO_3	-172	483±55,2	54±3,8	+58

* Kütle değişimdeki (+) ve (–) işaretleri, sırasıyla kütle birikimini ve kaybını göstermektedir.

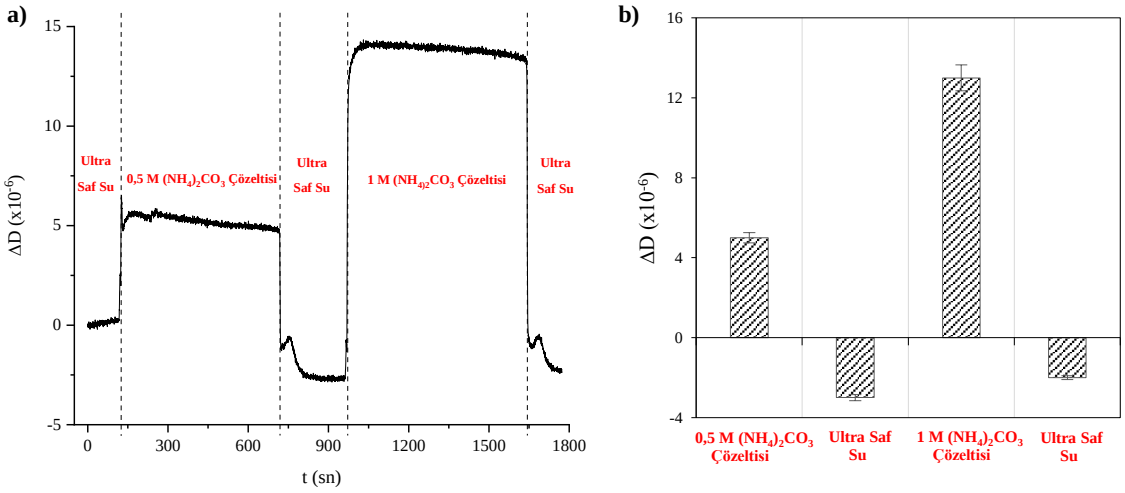
4.2.3.2. $(NH_4)_2CO_3$ Tuz Çözeltisine Maruz Bırakılmış Filmlere Ait Zamana Bağlı Δf, ΔD ve ΔM/A- Grafikleri

$(NH_4)_2CO_3$ tuz çözeltisine maruz bırakılan $(PAH\text{-}PSS)_5$ filme ait zamana ve tuz derişime bağlı Δf, ΔM/A ve ΔD grafiklerine **Şekil 4.35** ve **Şekil 4.36'da** yer verilmiştir.



Şekil 4.33: $(NH_4)_2CO_3$ çözeltisine maruz bırakılmış $(PAH\text{-}PSS)_5$ filmin zamana bağlı birim alan başına kütle (ΔM/A-t) ve frekans (Δf-t) değişim grafikleri.

$(NH_4)_2CO_3$ tuz çözeltisi ile muamele sonrası filmin frekans değişim değerlerinin farklı derişimdeki tuz çözeltileri için sırasıyla 27 Hz ve 9,5 Hz olduğu saptanmıştır. İlgili frekans değişimleri kullanılarak birim alan başına kütle değişim miktarları her bir derişim için sırasıyla -118±7 ng/cm^2 ve -40±2,8 ng/cm^2 olduğu hesaplanmıştır. $(NH_4)_2CO_3$ tuz çözeltisi ile muamele ve ardından yıkama sonrası 5 çift tabakalı PAH/PSS filmin orijinal kütlesinin her bir tuz derişimi için sırasıyla %92 ve %100 azaldığı bulunmuştur. $(NH_4)_2CO_3$ ile muamele edilmiş filme ait ΔD değerleri ise sırasıyla $5x10^{-6}$±$0,3x10^{-6}$ ve $13x10^{-6}$±$0,9x10^{-6}$ iken yıkama sonrası yaklaşık başlangıç noktasına döndüğü belirlenmiştir. $(PAH\text{-}PSS)_5$/ $(NH_4)_2CO_3$ filmine ait veriler **Tablo 4.16'da** verilmiştir.



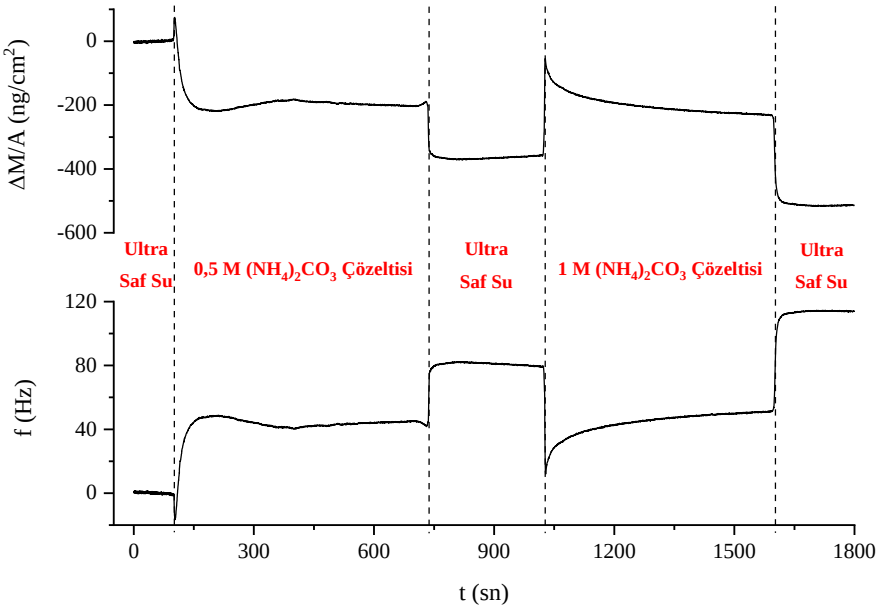
Şekil 4.34: a) $(NH_4)_2CO_3$ çözeltisine maruz bırakılmış $(PAH\text{-}PSS)_5$ filmin zamana bağlı disipasyon (ΔD-t) değişim grafikleri **b)** tuz yükleme ve yıkama sonrası ΔD değerleri.

Tablo 4.15: $(NH_4)_2CO_3$ çözeltisine maruz bırakılmış $(PAH\text{-}PSS)_5$ filme ait Δf, ΔM/A, ΔD değerleri ve yıkama sonrası kütle değişim (%) değeri.

$(PAH\text{-}PSS)_5$/ $(NH_4)_2CO_3$	**Δf (Hz)**	**ΔM/A (ng/cm^2)**	**ΔD (x10^{-6})**	**Kütle Değişimi (%)***
0,5 M $(NH_4)_2CO_3$	27	-118±7	5±0,3	-92
1 M $(NH_4)_2CO_3$	9,5	-40±2,8	13±0,9	-100

* Kütle değişimdeki (+) ve (–) işaretleri, sırasıyla kütle birikimini ve kaybını göstermektedir.

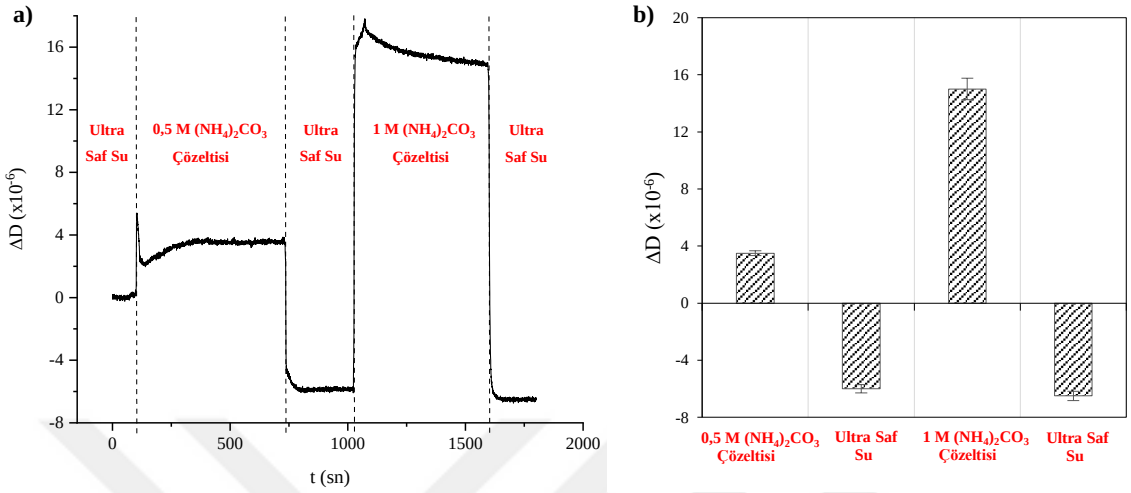
$(NH_4)_2CO_3$ çözeltisi varlığında tabaka yapısında tamamen bozunma meydana geldiği belirlenmiş olan PAH/PSS filmin tabaka sayısı arttırılarak QCM-D analizi tekrarlanmıştır. 10 çift tabakalı PAH/PSS filme ait zamana ve derişime bağlı Δf, ΔM/A ve ΔD grafikleri **Şekil 4.37** ve **Şekil 4.38'de** verilmiştir. **Şekil 4.37'de** görüleceği üzere $(NH_4)_2CO_3$ tuz çözeltisine maruz bırakılan filmin frekans değişiminin farklı tuz derişimleri için sırasıyla 43 Hz ve 53 Hz olduğu tespit edilmiştir. Bu değerler Sauerbrey denkleminde kullanılarak birim alan başına meydana gelen kütle değişimi 0,5 M ve 1 M $(NH_4)_2CO_3$ çözeltisi için sırasıyla -193±11,6 ng/cm^2 ve -235±16,5 ng/cm^2 olarak bulunmuştur. $(NH_4)_2CO_3$ tuz çözeltisi ile muamele ve ardından yıkama sonrası 10 çift tabakalı PAH/PSS filmin $(NH_4)_2CO_3$ tuz çözeltisi ile muamelesinin ardından yıkanması sonrasında düşükten yükseğe tuz derişimleri için sırasıyla %70 ve %100 oranında orijinal film ağırlığını kaybettiği saptanmıştır.



Şekil 4.35: $(NH_4)_2CO_3$ çözeltisine maruz bırakılmış $(PAH\text{-}PSS)_{10}$ filmin zamana bağlı birim alan başına kütle (ΔM/A-t) ve frekans (Δf-t) değişim grafikleri.

Öte yandan, bu filmlerin $(NH_4)_2CO_3$ çözeltisi ile muamele sonrası ΔD değerleri her iki derişim için sırasıyla $4x10^{-6}$±$0,24x10^{-6}$ ve $15x10^{-6}$±$1x10^{-6}$ bulunmuşken yıkama sonrası

$-5,8x10^{-6}\pm0,35x10^{-6}$ ve $-6,5x10^{-6}\pm0,46x10^{-6}$ olarak tespit edilmiştir. $(PAH\text{-}PSS)_{10}/\ (NH_4)_2CO_3$ filmine ait verilere **Tablo 4.17'de** yer verilmiştir.



Şekil 4.36: a) $(NH_4)_2CO_3$ çözeltisine maruz bırakılmış $(PAH\text{-}PSS)_{10}$ filmin zamana bağlı disipasyon (ΔD-t) değişim grafikleri, **b)** tuz yükleme ve yıkama sonrası ΔD değerleri.

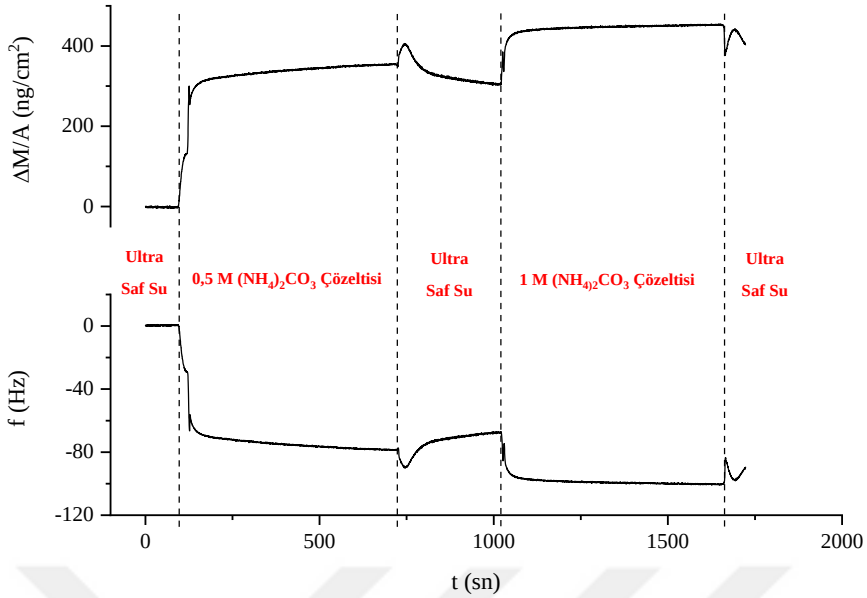
Tablo 4.16: $(NH_4)_2CO_3$ çözeltisine maruz bırakılmış $(PAH\text{-}PSS)_{10}$ filme ait Δf, ΔM/A, ΔD değerleri ve yıkama sonrası kütle değişim (%) değeri.

$(PAH\text{-}PSS)_{10}/\ (NH_4)_2CO_3$	**Δf (Hz)**	**ΔM/A (ng/cm^2)**	**ΔD (x10^{-6})**	**Kütle Değişimi (%)***
0,5 M $(NH_4)_2CO_3$	43	-193±11,6	4±0,24	-70
1 M $(NH_4)_2CO_3$	53	-235±16,5	15±1	-100

* Kütle değişimdeki (+) ve (–) işaretleri, sırasıyla kütle birikimini ve kaybını göstermektedir.

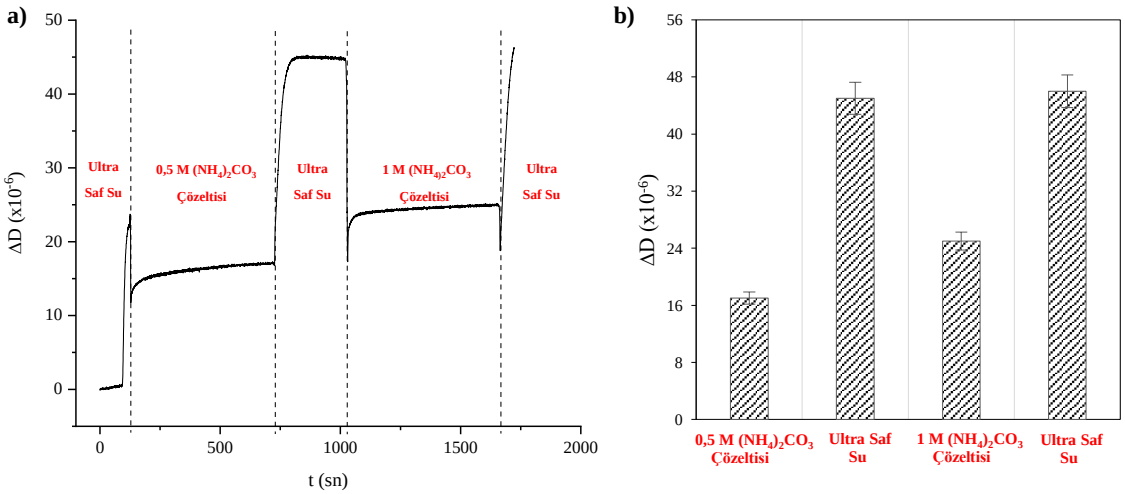
$(NH_4)_2CO_3$ tuz çözeltisine maruz bırakılan $(PAH\text{-}PAA)_5$ filmin tabaka yapısında meydana gelen kütlesel değişimler diğer tuz çözeltileri için uygulanan prosedür kullanılarak QCM-D tekniği ile analiz edilmiş olup, ilgili filme ait zamana ve derişime bağlı Δf, ΔM/A ve ΔD grafikleri **Şekil 4.39** ve **Şekil 4.40'ta** verilmiştir.

$(NH_4)_2CO_3$ çözeltisi ile muamele sonrası filmin frekans değişim değerlerinin farklı derişimdeki tuz çözeltileri için sırasıyla -77,5 Hz ve -100 Hz olduğu saptanmıştır. İlgili frekans değişimleri kullanılarak birim alan başına adsorplanan kütle miktarları her bir derişim için sırasıyla 353±21,2 ng/cm^2 ve 451±31,6 ng/cm^2 olarak hesaplanmıştır. $(NH_4)_2CO_3$ tuz çözeltisi ile muamele ve ardından yıkama sonrası 5 çift tabakalı PAH/PAA filminin kütlesinde meydana gelen kütle değişim değerleri 0,5 M ve 1 M derişim için sırasıyla %40,7 ve %54 olarak arttığı bulunmuştur.



Şekil 4.37: $(NH_4)_2CO_3$ çözeltisine maruz bırakılmış $(PAH\text{-}PAA)_5$ filmin zamana bağlı birim alan başına kütle (ΔM/A-t) ve frekans (Δf-t) değişim grafikleri.

Diğer taraftan ilgili filmin söz konusu tuz ile muamelesi sonrasında ΔD değerleri her iki derişim için sırasıyla $17x10^{-6}\pm1x10^{-6}$ ve $25x10^{-6}\pm1,75x10^{-6}$ iken yıkama sonrası bu değerlerin $35x10^{-6}\pm2,1x10^{-6}$ ve $38x10^{-6}\pm2,7x10^{-6}$ olarak belirlenmiştir. $(PAH\text{-}PAA)_5$/ $(NH_4)_2CO_3$ filmine ait ilgili veriler **Tablo 18'de** verilmiştir.



Şekil 4.38: a) $(NH_4)_2CO_3$ çözeltisine maruz bırakılmış $(PAH\text{-}PAA)_5$ filmin zamana bağlı disipasyon (ΔD-t) değişim grafikleri, **b)** tuz yükleme ve yıkama sonrası ΔD değerleri.

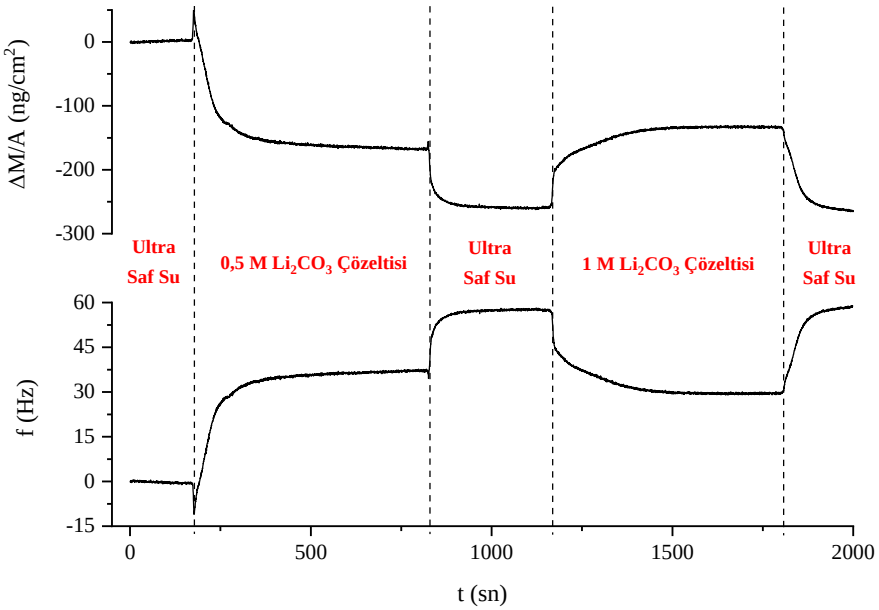
Tablo 4.17: $(NH_4)_2CO_3$ çözeltisine maruz bırakılmış $(PAH\text{-}PAA)_5$ filme ait Δf, ΔM/A, ΔD değerleri ve yıkama sonrası kütle değişim (%) değeri.

$(PAH\text{-}PAA)_5$/ $(NH_4)_2CO_3$	Δf (Hz)	ΔM/A (ng/cm^2)	ΔD (x10^{-6})	Kütle Değişimi (%)*
0,5 M $(NH_4)_2CO_3$	-77,5	353±21,2	17±1	+40,7
1 M $(NH_4)_2CO_3$	-100	451±31,6	25±1,75	+54

* Kütle değişimdeki (+) ve (–) işaretleri, sırasıyla kütle birikimini ve kaybını göstermektedir.

4.2.3.3. Li_2CO_3 Tuz Çözeltisine Maruz Bırakılmış Filmlere Ait Zamana Bağlı Δf, ΔD ve ΔM/A- Grafikleri

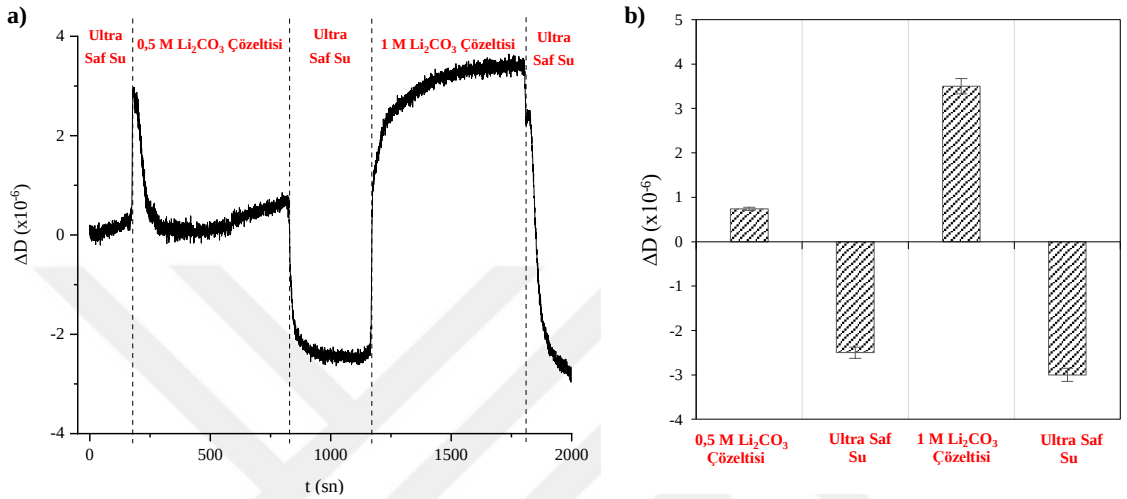
LbL tekniği ile sensör yüzeyinde hazırlanan $(PAH\text{-}PSS)_5$ filmin Li_2CO_3 tuz çözeltisi varlığında tabaka yapısında meydana gelen kütlesel değişimler analiz edilmiş olup, **Şekil 4.41** ve **Şekil 4.42'de** zamana ve derişime bağlı Δf, ΔM/A ve ΔD değişim grafikleri verilmiştir. **Şekil 4.41'de** görüldüğü üzere başlangıçta 0,5 M Li_2CO_3 tuz çözeltisine maruz bırakılmış $(PAH\text{-}PSS)_5$ filmin frekans değişim değerinin 35 Hz olduğu ve 1 M Li_2CO_3 tuz çözeltisi ile muamele sonrası frekans değişim değerinin 30 Hz olduğu saptanmıştır. İlgili frekans değişimi kullanılarak birim alan başına kütle değişim miktarı 0,5 M ve 1 M tuz çözeltisi için sırasıyla -156±9,4 ng/cm^2 ve -133±9,3 ng/cm^2 olarak bulunmuştur.



Şekil 4.39: Li_2CO_3 çözeltisine maruz bırakılmış $(PAH\text{-}PSS)_5$ filmin zamana bağlı birim alan başına kütle (ΔM/A-t) ve frekans (Δf-t) değişim grafikleri.

Li_2CO_3 tuz çözeltisi ile muamele ve ardından yıkama sonrası 5 çift tabakalı PAH/PSS filminin başlangıç kütlesinin 0,5 M ve 1 M derişim için sırasıyla %95 ve %98 azaldığı

bulunmuştur. Bunun yanı sıra, ilgili filmin Li_2CO_3 çözeltisi ile muamele sonrası ΔD değerlerinin her iki derişim için sırasıyla $0,8x10^{-6}±0,05x10^{-6}$ ve $3,5x10^{-6}±0,25x10^{-6}$ olduğu tespit edilirken USS ile yıkama sonrası bu değerlerin $-2x10^{-6}±0,12x10^{-6}$ ve $-3x10^{-6}±0,2x10^{-6}$ olduğu belirlenmiştir. $(PAH\text{-}PSS)_5$/ Li_2CO_3 filmine ait ilgili verilere **Tablo 4.19'da** yer verilmiştir.



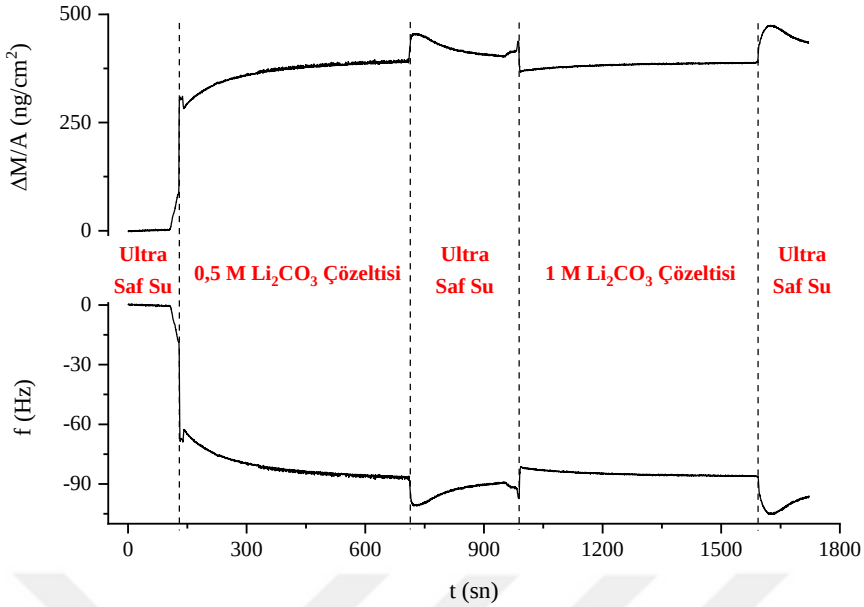
Şekil 4.40: a) Li_2CO_3 çözeltisine maruz bırakılmış $(PAH\text{-}PSS)_5$ filmin zamana bağlı disipasyon (ΔD-t) değişim grafikleri, **b)** tuz yükleme ve yıkama sonrası ΔD değerleri.

Tablo 4.18: Li_2CO_3 çözeltisine maruz bırakılmış $(PAH\text{-}PSS)_5$ filme ait Δf, ΔM/A, ΔD değerleri ve yıkama sonrası kütle değişim (%) değeri.

$(PAH\text{-}PSS)_5$/ Li_2CO_3	**Δf (Hz)**	**ΔM/A (ng/cm^2)**	**ΔD (x10^{-6})**	**Kütle Değişimi (%)***
0,5 M Li_2CO_3	35	-156±9,4	0,8±0,05	-95
1 M Li_2CO_3	30	-133±9,3	3,5±0,25	-98

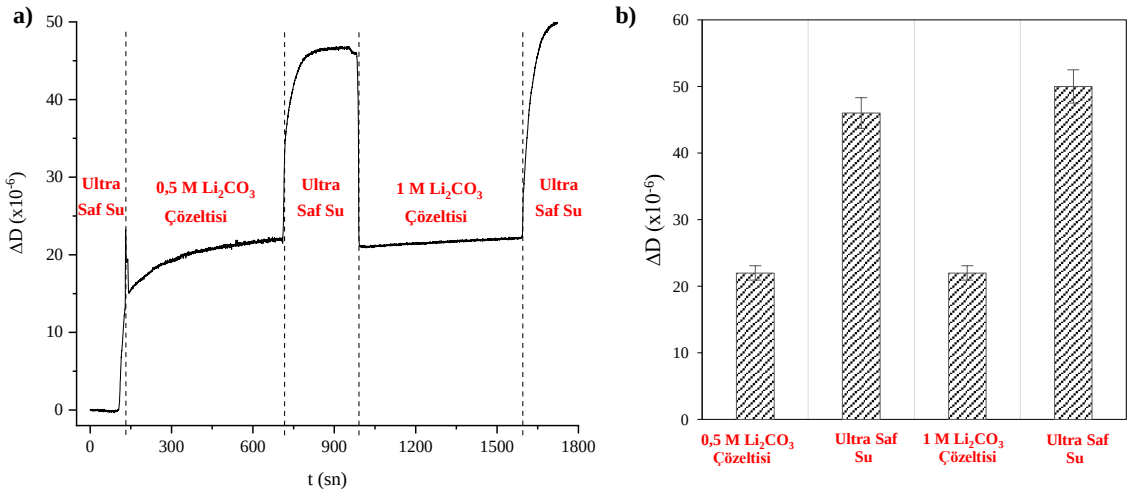
* Kütle değişimdeki (+) ve (–) işaretleri, sırasıyla kütle birikimini ve kaybını göstermektedir.

LbL tekniği kullanılarak sensör yüzeyinde hazırlanan 5 çift tabakalı PAH/PAA filmin Li_2CO_3 çözeltisi varlığında tabaka yapısında meydana gelen kütlesel değişimlere ait zamana ve tuz çözeltisinin derişimine bağlı Δf, ΔM/A ve ΔD grafiklerine **Şekil 4.43** ve **Şekil 4.44'te** yer verilmiştir. Li_2CO_3 çözeltisi geçirilmiş $(PAH\text{-}PAA)_5$ filmin frekans değişiminin her bir derişim için aynı olduğu belirlenmiş olup, bu değer -86 Hz'dir. İlgili frekans değişimi kullanılarak birim alan başına kütle miktarındaki değişim değeri ise 0,5 M ve 1 M Li_2CO_3 çözeltisi için sırasıyla 395±23,7 ng/cm^2 ve 395±27,7 ng/cm^2 olarak hesaplanmıştır. Tuz çözeltisi ile muamele sonrası orijinal film kütlesinin %42 azaldığı görülmüştür.



Şekil 4.41: Li_2CO_3 çözeltisine maruz bırakılmış $(PAH\text{-}PAA)_5$ filmin zamana bağlı birim alan başına kütle (ΔM/A-t) ve frekans (Δf-t) değişim grafikleri.

Öte yandan Li_2CO_3 çözeltisi ile muamele sonrası ilgili tabakalı filmin ΔD değerleri ise her iki derişim için sırasıyla $22x10^{-6}\pm1,3x10^{-6}$ $22x10^{-6}\pm1,5x10^{-6}$ olarak saptanmış olup, yıkama sonrası bu değerler her iki derişim için sırasıyla $46x10^{-6}\pm2,8x10^{-6}$ ve $50x10^{-6}\pm3,5x10^{-6}$ olarak bulunmuştur. $(PAH\text{-}PAA)_5$/ Li_2CO_3 filmine ait verilere **Tablo 4.20'de** yer verilmiştir.



Şekil 4.42: a) Li_2CO_3 çözeltisine maruz bırakılmış $(PAH\text{-}PAA)_5$ filmin zamana bağlı disipasyon (ΔD-t) değişim grafikleri **b)** tuz yükleme ve yıkama sonrası ΔD değerleri.

Tablo 4.19: Li_2CO_3 çözeltisine maruz bırakılmış $(PAH\text{-}PAA)_5$ filme ait Δf, ΔM/A, ΔD değerleri ve yıkama sonrası kütle değişim (%) değeri.

$(PAH\text{-}PAA)_5$/ Li_2CO_3	Δf (Hz)	ΔM/A (ng/cm^2)	ΔD (x10^{-6})	Kütle Değişimi (%)*
0,5 M Li_2CO_3	-86	395±23,7	22±1,3	-42
1 M Li_2CO_3	-86	395±27,7	22±1,5	-42

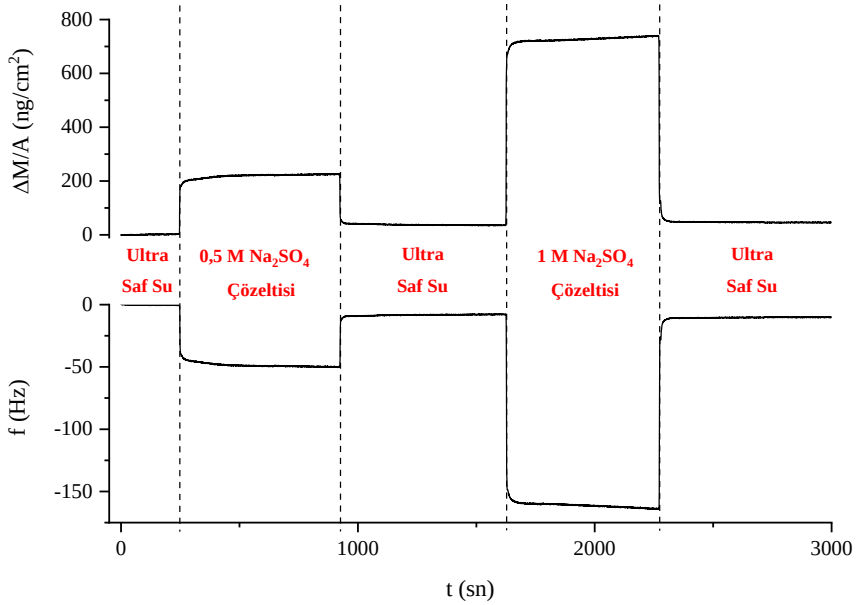
* Kütle değişimdeki (+) ve (–) işaretleri, sırasıyla kütle birikimini ve kaybını göstermektedir.

4.2.4. SO_4^{2-} Anyonu İçeren Tuz Çözeltisine Maruz Bırakılmış Filmlerin QCM-D ile Takibi

PAH/PSS ve PAH/PAA çok tabakalı filmlerin SO_4^{2-} anyonu içeren 0,5 M ve 1 M'lik tuz çözeltileri ile eşit sürelerde işleme tabi tutulduğunda yapısında meydana gelen değişimler her bir tuz çözeltisi için sırasıyla incelenmiştir.

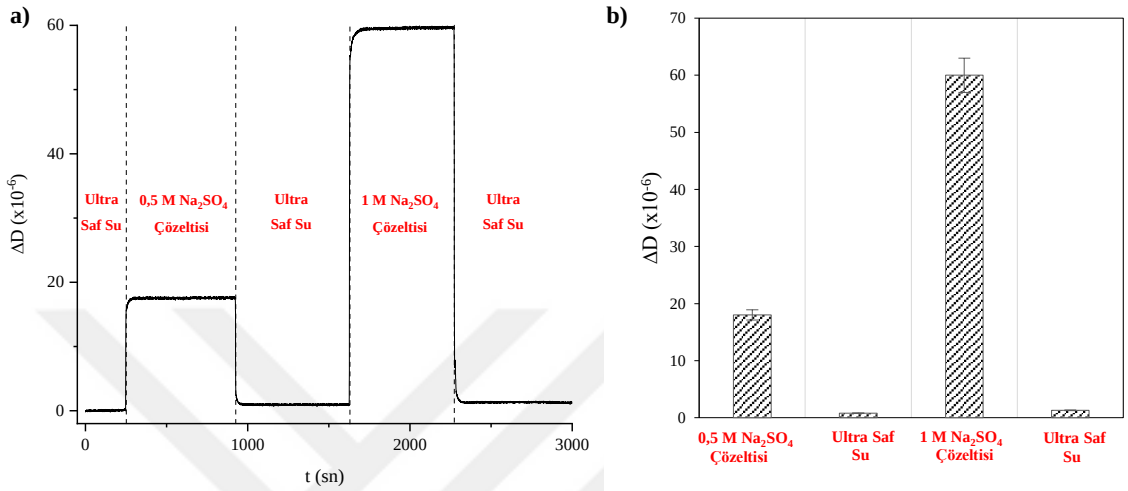
4.2.4.1. Na_2SO_4 Tuz Çözeltisine Maruz Bırakılmış Filmlere Ait Zamana Bağlı Δf, ΔD ve ΔM/A- Grafikleri

Na_2SO_4 tuz çözeltisine maruz bırakılan $(PAH\text{-}PSS)_5$ film yapısında zamana ve tuz çözeltisinin derişimine bağlı olarak Δf, ΔM/A ve ΔD grafikleri **Şekil 4.45** ve **Şekil 4.46'da** verilmiştir. Na_2SO_4 tuz çözeltisi geçirilen filmin frekans değişim değerleri farklı derişimler için sırasıyla -48 Hz ve -164 Hz bulunmuştur. Zamana bağlı ΔM/A değerleri 0,5 M ve 1 M tuz çözeltileri için sırasıyla 223±13,4 ng/cm^2 ve 740±51,8 ng/cm^2 olarak hesaplanmıştır. Tuz çözeltisi ile muamele ve ardından yıkama sonrası 5 çift tabakalı PAH/PSS filminin başlangıç kütlesinin her iki derişim için sırasıyla %17,5 ve %18 arttığı belirlenmiştir.



Şekil 4.43: Na_2SO_4 çözeltisine maruz bırakılmış $(PAH\text{-}PSS)_5$ filmin zamana bağlı birim alan başına kütle (ΔM/A-t) ve frekans (Δf-t) değişim grafikleri.

Diğer taraftan, $(PAH\text{-}PSS)_5$ filmin Na_2SO_4 çözeltisi ile muamelesi sonrasında ΔD değerleri her bir derişim için sırasıyla $17{,}6x10^{-6}\pm1x10^{-6}$ ve $60x10^{-6}\pm4{,}2x10^{-6}$ iken yıkama sonrası $0{,}9x10^{-6}\pm0{,}05x10^{-6}$ ve $1{,}4x10^{-6}\pm0{,}1x10^{-6}$ olarak tespit edilmiştir. $(PAH\text{-}PSS)_5$/ Na_2SO_4 filmine ait veriler **Tablo 4.21'de** sunulmuştur.



Şekil 4.44: a) Na_2SO_4 çözeltisine maruz bırakılmış $(PAH\text{-}PSS)_5$ filmin zamana bağlı disipasyon (ΔD-t) değişim grafikleri, **b)** tuz yükleme ve yıkama sonrası ΔD değerleri.

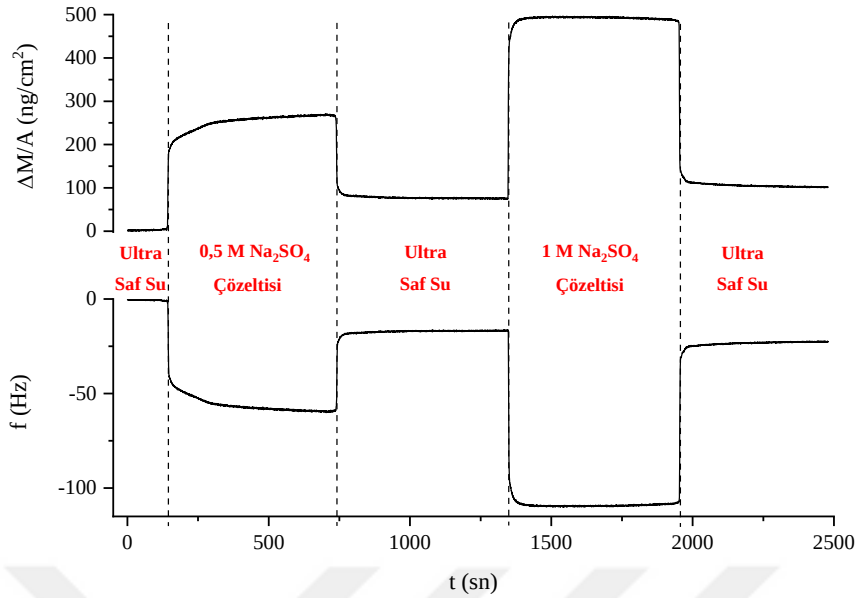
Tablo 4.20: Na_2SO_4 çözeltisine maruz bırakılmış $(PAH\text{-}PSS)_5$ filme ait Δf, ΔM/A, ΔD değerleri ve yıkama sonrası kütle değişim (%) değeri.

$(PAH\text{-}PSS)_5$/ Na_2SO_4	Δf (Hz)	ΔM/A (ng/cm^2)	ΔD (x10^{-6})	Kütle Değişimi (%)*
0,5 M Na_2SO_4	-48	223±13,4	17,6±1	+17,5
1 M Na_2SO_4	-164	740±51,8	60±4,2	+18

* Kütle değişimdeki (+) ve (–) işaretleri, sırasıyla kütle birikimini ve kaybını göstermektedir.

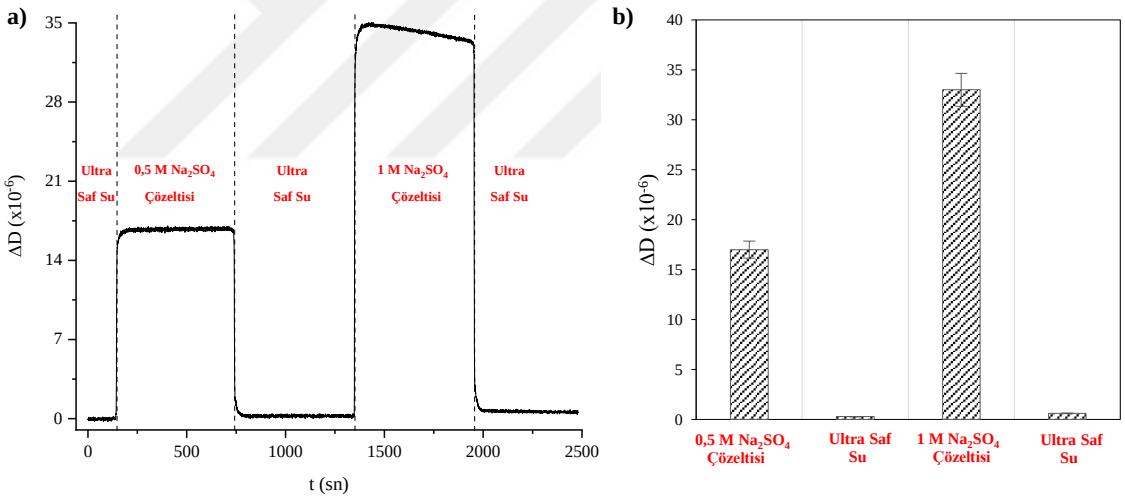
$(PAH\text{-}PAA)_5$ filmin Na_2SO_4 tuz çözeltisine maruz kaldığında tabaka yapısında meydana gelen kütlesel değişimlere ait grafikler **Şekil 4.47** ve **Şekil 4.48'de** verilmiştir.

Na_2SO_4 çözeltisi ile muamele sonrası filmin frekans değişim değerleri farklı derişimler için sırasıyla -60 Hz ve -106 Hz olarak bulunmuştur. İlgili frekans değişimi kullanılarak birim alan başına kütle miktarı değerleri 0,5 M ve 1 M tuz çözeltileri için sırasıyla 266±16 ng/cm^2 ve 477±33,4 ng/cm^2 olarak hesaplanmıştır. Tuz çözeltisi geçirildikten sonra yıkama işlemine tabi tutulan orijinal filmin kütlesinin farklı derişimler için sırasıyla %10 ve %14 arttığı saptanmıştır. İlgili filmden Na_2SO_4 çözeltisi geçirildikten sonra ΔD değerleri her iki derişim için $17x10^{-6}\pm1x10^{-6}$ ve $33x10^{-6}\pm2{,}3x10^{-6}$ bulunurken, USS ile yıkama sonrası $0{,}35x10^{-6}\pm0{,}02x10^{-6}$ ve $0{,}65x10^{-6}\pm0{,}05x10^{-6}$ olarak belirlenmiştir.



Şekil 4.45: Na_2SO_4 çözeltisine maruz bırakılmış $(PAH\text{-}PAA)_5$ filmin zamana bağlı birim alan başına kütle (ΔM/A-t) ve frekans (Δf-t) değişim grafikleri.

$(PAH\text{-}PAA)_5/ Na_2SO_4$ filmine ait veriler **Tablo 4.22'te** gösterilmiştir.



Şekil 4.46: a) Na_2SO_4 çözeltisine maruz bırakılmış $(PAH\text{-}PAA)_5$ filmin zamana bağlı disipasyon (ΔD-t) değişim grafikleri, **b)** tuz yükleme ve yıkama sonrası ΔD değerleri.

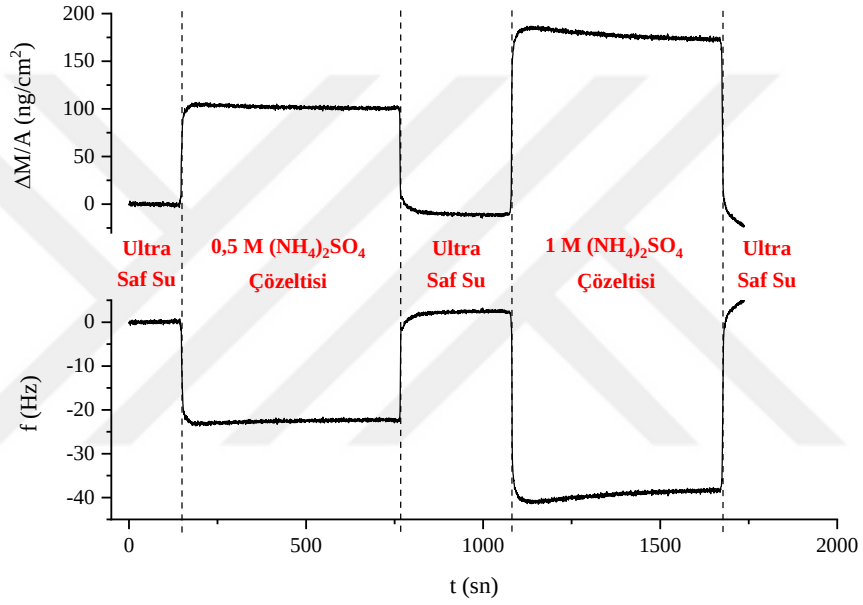
Tablo 4.21: Na_2SO_4 çözeltisine maruz bırakılmış $(PAH\text{-}PAA)_5$ filme ait Δf, ΔM/A, ΔD değerleri ve yıkama sonrası kütle değişim (%) değeri.

$(PAH\text{-}PAA)_5/ Na_2SO_4$	**Δf (Hz)**	**ΔM/A (ng/cm²)**	**ΔD (x10⁻⁶)**	**Kütle Değişimi (%)***
0,5 M Na_2SO_4	-60	266±16	17±1	+10
1 M Na_2SO_4	-106	477±33,4	33±2,3	+14

* Kütle değişimdeki (+) ve (–) işaretleri, sırasıyla kütle birikimini ve kaybını göstermektedir.

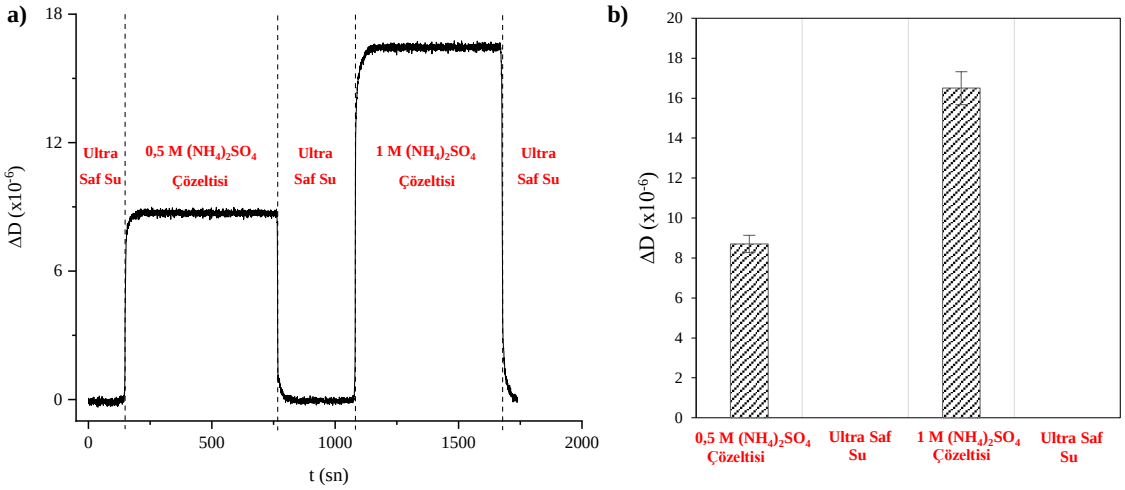
4.2.4.2. $(NH_4)_2SO_4$ Tuz Çözeltisine Maruz Bırakılmış Filmlere Ait Zamana Bağlı Δf, ΔD ve ΔM/A- Grafikleri

$(NH_4)_2SO_4$ tuz çözeltisine maruz bırakılan $(PAH\text{-}PSS)_5$ filmin zamana ve derişime bağlı Δf, ΔM/A ve ΔD grafikleri **Şekil 4.49** ve **Şekil 4.50'de** verilmiştir. $(NH_4)_2SO_4$ tuz çözeltisi ile işleme tabi tutulan filmin frekans değişim değerleri 0,5 M ve 1 M derişimdeki tuz çözeltileri için sırasıyla -23 Hz ve -37,5 Hz belirlenmiştir. İlgili frekans değişim değerleri kullanılarak birim alan başına kütle miktarı değerleri sırasıyla 102±6 ng/cm^2 ve 172,5±12,1 ng/cm^2 olarak bulunmuştur. Tuz çözeltisi ile muamele sonrası yıkanan filmin başlangıç kütlesinin her iki derişim için sırasıyla %3,3 ve %,8,6 azaldığı hesaplanmıştır.



Şekil 4.47: $(NH_4)_2SO_4$ çözeltisine maruz bırakılmış $(PAH\text{-}PSS)_5$ filmin zamana bağlı birim alan başına kütle (ΔM/A-t) ve frekans (Δf-t) değişim grafikleri.

Diğer taraftan, $(PAH\text{-}PSS)_5$ filmin ilgili tuz çözeltisi ile muamelesi sonrası ΔD değerlerinin farklı derişimler için sırasıyla $9x10^{-6}$±$0,54x10^{-6}$ ve $16,5x10^{-6}$±$1,2x10^{-6}$ olduğu saptanırken, yıkama işlemi sonrası bu değerlerin her iki derişim için $0x10^{-6}$ olduğu belirlenmiştir. $(PAH\text{-}PSS)_5$/ $(NH_4)_2SO_4$ filmine ait veriler **Tablo 4.23'te** verilmiştir.



Şekil 4.48: a) $(NH_4)_2SO_4$ çözeltisine maruz bırakılmış $(PAH\text{-}PSS)_5$ filmin zamana bağlı disipasyon (ΔD-t) değişim grafikleri, **b)** tuz yükleme ve yıkama sonrası ΔD değerleri.

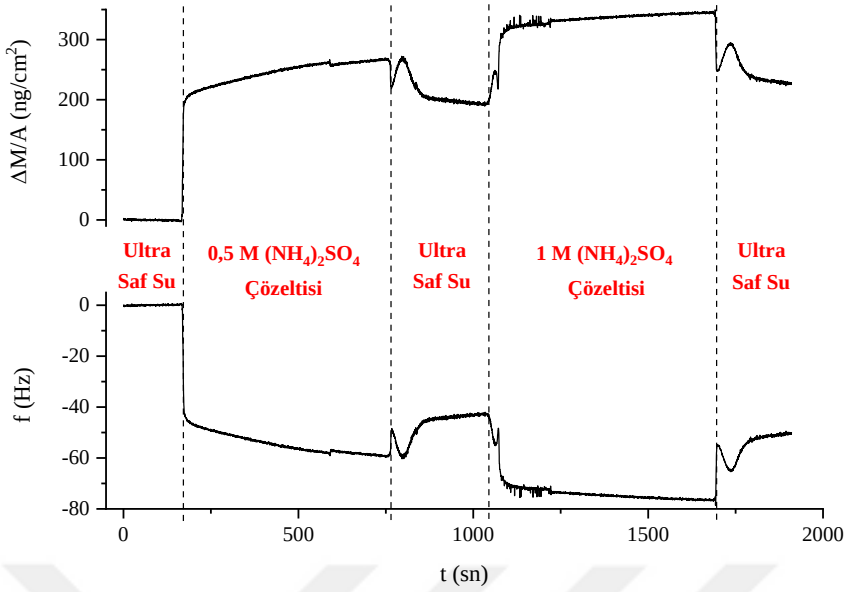
Tablo 4.22: $(NH_4)_2SO_4$ çözeltisine maruz bırakılmış $(PAH\text{-}PSS)_5$ filme ait Δf, ΔM/A, ΔD değerleri ve yıkama sonrası kütle değişim (%) değeri.

$(PAH\text{-}PSS)_5$/ $(NH_4)_2SO_4$	**Δf (Hz)**	**ΔM/A (ng/cm^2)**	**ΔD (x10^{-6})**	**Kütle Değişimi (%)***
0,5 M $(NH_4)_2SO_4$	-23	102±6	9±0,54	-3,3
1 M $(NH_4)_2SO_4$	-37,5	172,5±12,1	16,5±1,2	-8,6

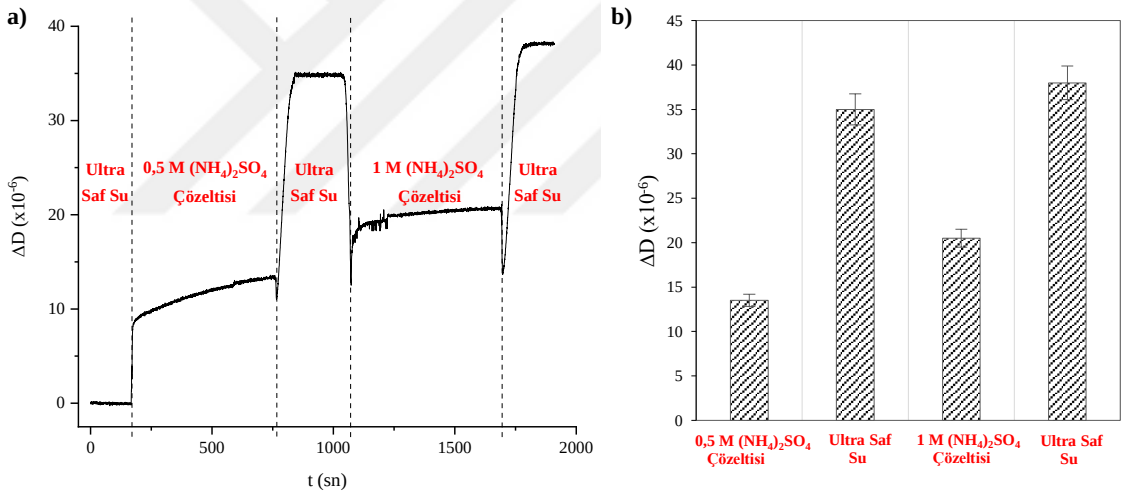
* Kütle değişimdeki (+) ve (–) işaretleri, sırasıyla kütle birikimini ve kaybını göstermektedir.

$(NH_4)_2SO_4$ tuz çözeltisine maruz bırakılan $(PAH\text{-}PAA)_5$ filmin tabaka yapısında meydana gelen değişimlere ait Δf, ΔM/A ve ΔD grafikleri **Şekil 4.51** ve **Şekil 4.52'de** sunulmuştur. $(NH_4)_2SO_4$ çözeltisi ile muamele sonrası filmin frekans değişim değerlerinin her iki derişimdeki tuz çözeltileri için sırasıyla -58 Hz ve -77 Hz olduğu belirlenmiş ve Sauerbrey denklemi kullanılarak birim alan başına kütle değişim miktarları her bir derişim için sırasıyla 265±15,9 ng/cm^2 ve 345±24,2 ng/cm^2 olarak hesaplanmıştır.

$(NH_4)_2SO_4$ çözeltisi ile muamele ve ardından yıkama sonrası orijinal film kütlesinin her bir derişim için sırasıyla %25,5 ve %30 arttığı belirlenmiştir. İlgili tuz çözeltisine maruz bırakılan $(PAH\text{-}PAA)_5$ filmine ait ΔD değerlerinin sırasıyla $13x10^{-6}$±$0,8x10^{-6}$ ve $20,5x10^{-6}$±$1,4x10^{-6}$ olduğu ve yıkama sonrası bu değerlerin sırasıyla $35x10^{-6}$±$2,1x10^{-6}$ ve $38x10^{-6}$±$2,7x10^{-6}$ olarak değiştiği bulunmuştur. $(PAH\text{-}PAA)_5$/ $(NH_4)_2SO_4$ filmine ait veriler **Tablo 4.24'te** sunulmuştur.



Şekil 4.49: $(NH_4)_2SO_4$ çözeltisine maruz bırakılmış $(PAH\text{-}PAA)_5$ filmin zamana bağlı birim alan başına kütle (ΔM/A-t) ve frekans (Δf-t) değişim grafikleri.



Şekil 4.50: a) $(NH_4)_2SO_4$ çözeltisine maruz bırakılmış $(PAH\text{-}PAA)_5$ filmin zamana bağlı kütle disipasyon (ΔD-t) değişim grafiği, **b)** tuz yükleme ve yıkama sonrası ΔD değerleri.

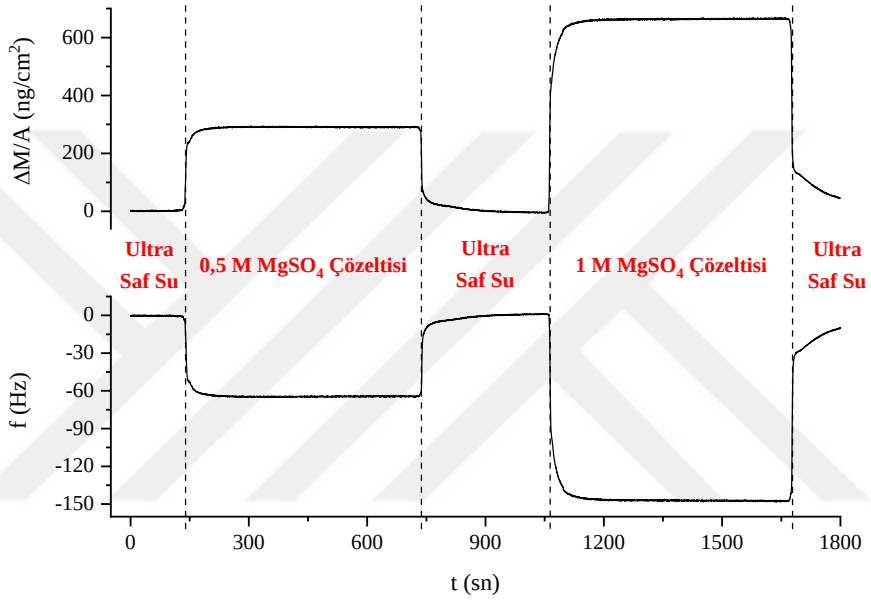
Tablo 4.23: $(NH_4)_2SO_4$ çözeltisine maruz bırakılmış $(PAH\text{-}PAA)_5$ filme ait Δf, ΔM/A, ΔD değerleri ve yıkama sonrası kütle değişim (%) değeri.

$(PAH\text{-}PAA)_5$/ $(NH_4)_2SO_4$	**Δf (Hz)**	**ΔM/A (ng/cm²)**	**ΔD (x10⁻⁶)**	**Kütle Değişimi (%)***
0,5 M $(NH_4)_2SO_4$	-58	265±15,9	13±0,8	+25,5
1 M $(NH_4)_2SO_4$	-77	345±24,2	20,5±1,4	+30

* Kütle değişimdeki (+) ve (–) işaretleri, sırasıyla kütle birikimini ve kaybını göstermektedir.

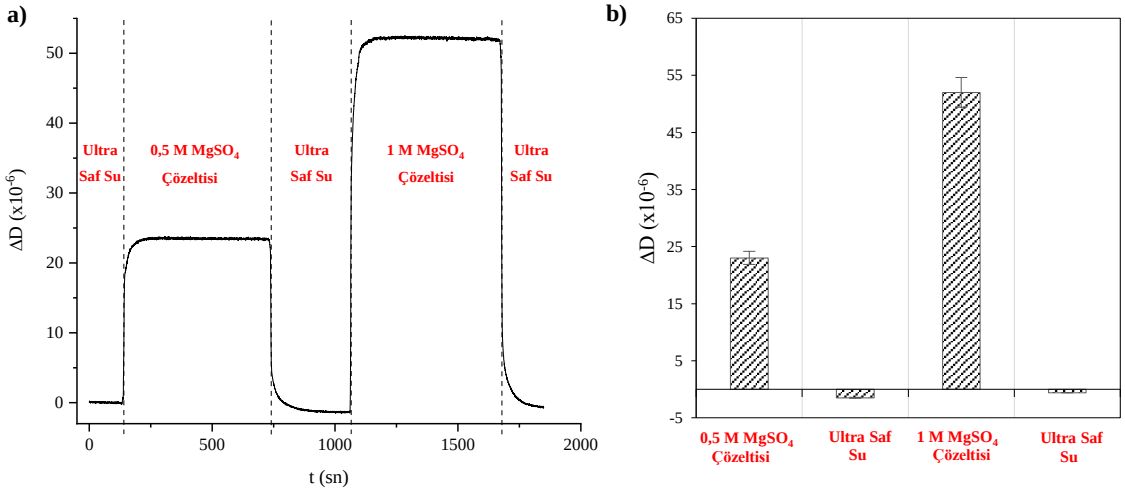
4.2.4.3. $MgSO_4$ Tuz Çözeltisine Maruz Bırakılmış Filmlere Ait Zamana Bağlı Δf, ΔD ve ΔM/A Grafikleri

$(PAH\text{-}PSS)_5$ filminin $MgSO_4$ tuz çözeltisine maruz kaldığında tabaka yapısında zamana ve tuz çözeltisinin derişimine bağlı meydana gelen değişimlere ait Δf, ΔM/A ve ΔD grafikleri **Şekil 4.53** ve **Şekil 4.54'te** verilmiştir. $MgSO_4$ çözeltisi geçirildikten sonra filmin frekans değişim değerlerinin farklı derişimler için sırasıyla -63 Hz ve -148 Hz olduğu tespit edilmiştir. İlgili frekans değişim değerleri kullanılarak birim alan başına kütle miktarı değerleri 0,5 M ve 1 M tuz çözeltisi için sırasıyla 283±17 ng/cm^2 ve 660±46,2 ng/cm^2 olarak hesaplanmıştır.



Şekil 4.51: $MgSO_4$ çözeltisine maruz bırakılmış $(PAH\text{-}PSS)_5$ filmin zamana bağlı birim alan başına kütle (ΔM/A-t) ve frekans (Δf-t) değişim grafikleri.

$MgSO_4$ tuz çözeltisi ile muamele ve ardından yıkama sonrası orijinal film kütlesinin her bir derişim için sırasıyla %1 ve %17 arttığı belirlenmiştir. $(PAH\text{-}PSS)_5$ film ilgili tuz çözeltisi ile muamele edildiğinde ΔD değerlerinin her bir derişim için sırasıyla $23x10^{-6}$±$1,4x10^{-6}$ ve $52x10^{-6}$±$3,6x10^{-6}$ olduğu ve su ile yıkama sonrası bu değerlerin $-1,4x10^{-6}$±$0,08x10^{-6}$ ve $-0,7x10^{-6}$±$0,05x10^{-6}$'ya düştüğü görülmüştür. $(PAH\text{-}PSS)_5$/ $MgSO_4$ filmine ait veriler **Tablo 4.25'te** sunulmuştur.



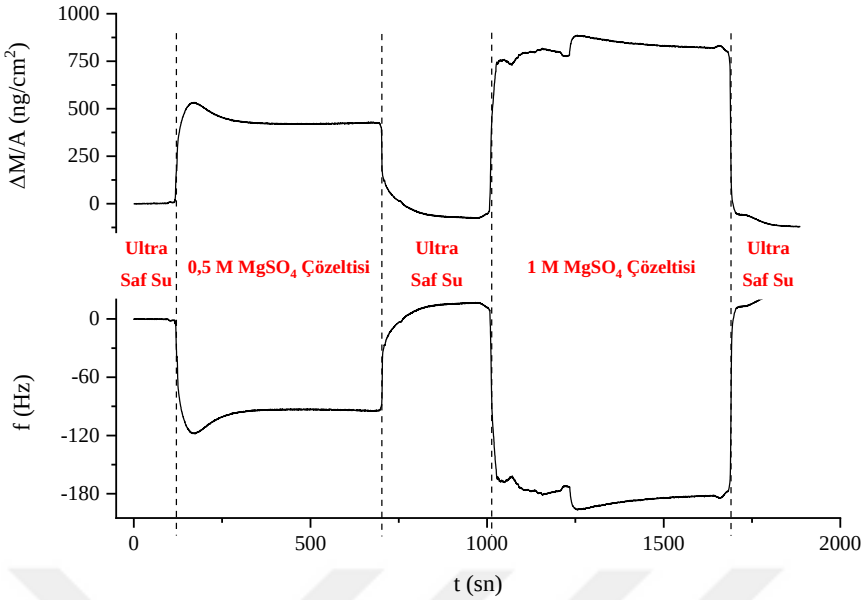
Şekil 4.52: a) $MgSO_4$ çözeltisine maruz bırakılmış $(PAH\text{-}PSS)_5$ filmin zamana bağlı disipasyon (ΔD-t) değişim grafikleri **b)** tuz yükleme ve yıkama sonrası ΔD değerleri.

Tablo 4.24: $MgSO_4$ çözeltisine maruz bırakılmış $(PAH\text{-}PSS)_5$ filme ait Δf, ΔM/A, ΔD değerleri ve yıkama sonrası kütle değişim (%) değeri.

$(PAH\text{-}PSS)_5$/ $MgSO_4$	**Δf (Hz)**	**ΔM/A (ng/cm^2)**	**ΔD (x10^{-6})**	**Kütle Değişimi (%)***
0,5 M $MgSO_4$	-63	283±17	23±1,4	+1
1 M $MgSO_4$	-148	660±46,2	52±3,6	+17

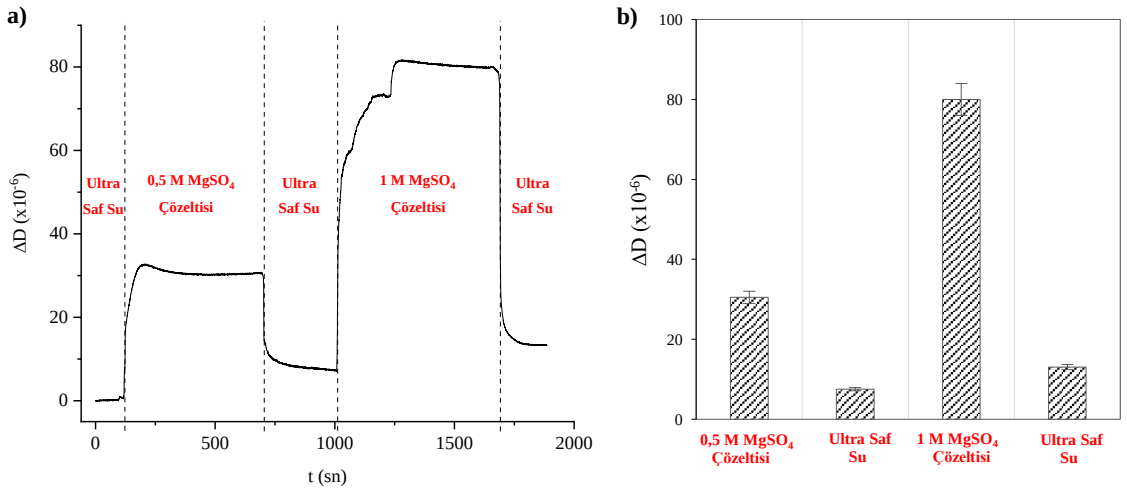
* Kütle değişimdeki (+) ve (–) işaretleri, sırasıyla kütle birikimini ve kaybını göstermektedir.

5 çift tabakalı PAH/PAA filmin $MgSO_4$ tuz çözeltisine maruz bırakıldığında tabaka yapısında meydana gelen değişimler, diğer tuz çözeltileri için uygulanan prosedür kullanılarak incelenmiş olup Δf, ΔM/A ve ΔD değişimlerine ait grafikler **Şekil 4.55** ve **Şekil 4.56'ta** verilmiştir. $MgSO_4$ çözeltisi ile muamele edilmiş filmin frekans değişimlerinin farklı tuz derişimleri için sırasıyla -95 Hz ve -175 Hz olduğu belirlenmiştir. Birim alan başına adsorplanan kütle miktarları 0,5 M ve 1 M tuz çözeltisi için sırasıyla 423±25,4 ng/cm^2 ve 785±55 ng/cm^2 olarak bulunmuştur. $MgSO_4$ çözeltisi ile muamele sonrası yıkama işlemine tabi tutulan orijinal filmin başlangıç kütlesine oranla farklı derişimler için sırasıyla %5,6 ve %16 azaldığı saptanmıştır.



Şekil 4.53: $MgSO_4$ çözeltisine maruz bırakılmış $(PAH\text{-}PAA)_5$ filmin zamana bağlı birim alan başına kütle (ΔM/A-t) ve frekans (Δf-t) değişim grafikleri.

Diğer taraftan, ilgili filmin $MgSO_4$ çözeltisi ile muamele edilmesi sonucu ΔD değerlerinin her iki derişim için sırasıyla $31x10^{-6}\pm1,9x10^{-6}$ ve $78x10^{-6}\pm5,5x10^{-6}$ olduğu belirlenirken, yıkama sonrası bu değerlerin $8x10^{-6}\pm0,48x10^{-6}$ ve $13x10^{-6}\pm0,9x10^{-6}$ olduğu tespit edilmiştir. $(PAH\text{-}PAA)_5$/ $MgSO_4$ filmine ait veriler **Tablo 4.26'da** verilmiştir.



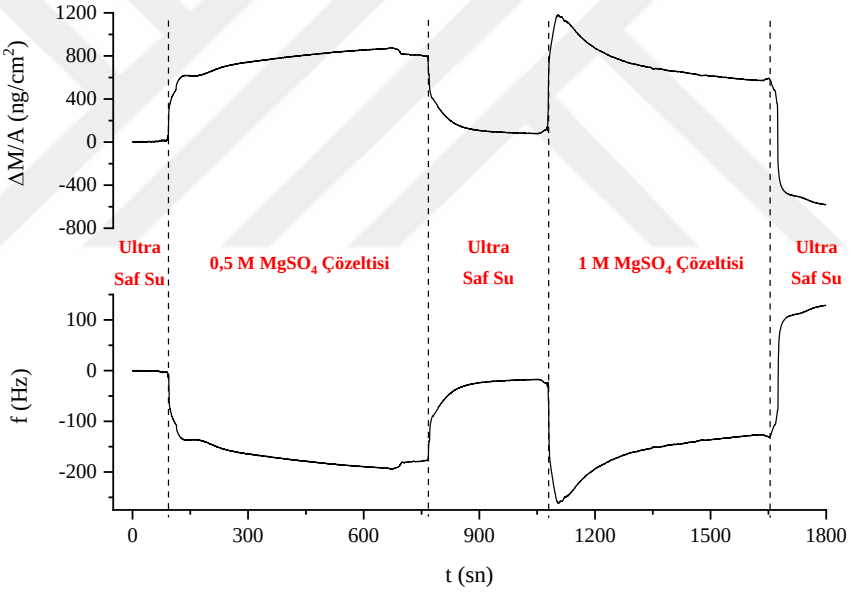
Şekil 4.54: a) $MgSO_4$ çözeltisine maruz bırakılmış $(PAH\text{-}PAA)_5$ filmin zamana bağlı disipasyon (ΔD-t) değişim grafikleri, **b)** tuz yükleme ve yıkama sonrası ΔD değerleri.

Tablo 4.25: $MgSO_4$ çözeltisine maruz bırakılmış $(PAH\text{-}PAA)_5$ filme ait Δf, ΔM/A, ΔD değerleri ve yıkama sonrası kütle değişim (%) değeri.

$(PAH\text{-}PAA)_5$/ $MgSO_4$	Δf (Hz)	ΔM/A (ng/cm^2)	ΔD (x10^{-6})	Kütle Değişimi (%)*
0,5 M $MgSO_4$	-95	423±25,4	31±1,9	-5,6
1 M $MgSO_4$	-175	785±55	78±5,5	-16

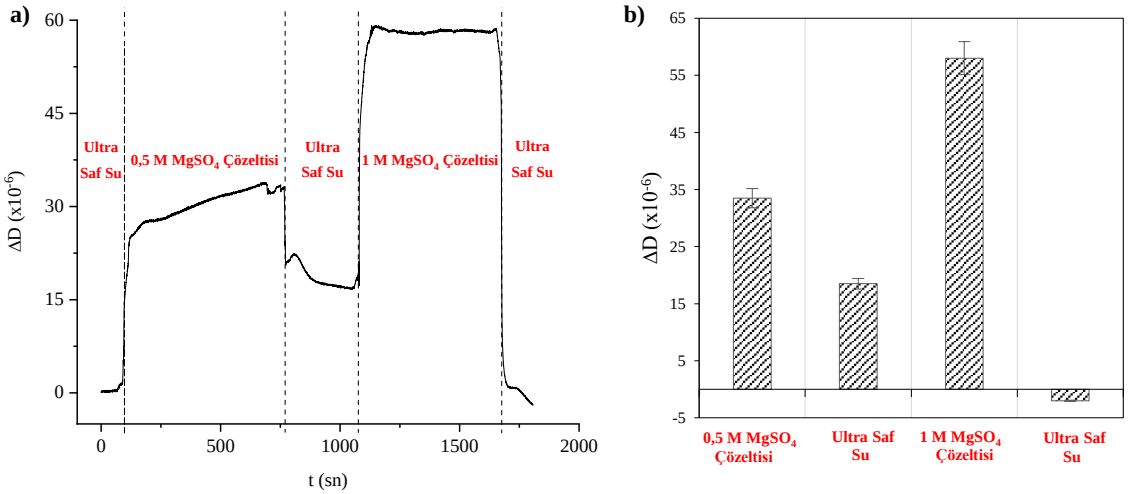
* Kütle değişimdeki (+) ve (–) işaretleri, sırasıyla kütle birikimini ve kaybını göstermektedir.

10 çift tabakalı PAH/PAA film yapısının $MgSO_4$ tuz çözeltisine maruz bırakıldığında yapısında meydana gelen değişimlere ait Δf, ΔM/A ve ΔD grafiklerine **Şekil 4.57** ve **Şekil 4.58'de** yer verilmiştir. $MgSO_4$ tuz çözeltisi geçirilen filmin frekans değişim değerleri farklı derişimdeki tuz çözeltileri bırakılmış için sırasıyla -178 Hz ve -130 Hz olduğu belirlenmiştir. Sauerbrey denklemi kullanılarak ΔM/A değerleri hesaplanmış olup, bu değerler her iki derişim için sırasıyla 783±47 ng/cm^2 ve 579±40,5 ng/cm^2 olarak bulunmuştur.



Şekil 4.55: $MgSO_4$ çözeltisine maruz bırakılmış $(PAH\text{-}PAA)_{10}$ filmin zamana bağlı birim alan başına kütle (ΔM/A-t) ve frekans (Δf-t) değişim grafikleri.

$MgSO_4$ çözeltisi ile muamele ve ardından USS ile yıkama sonrası orijinal film kütlesinin 0,5 M ve 1 M derişim için sırasıyla %10 arttığı ve %44 azaldığı hesaplanmıştır. İlgili filmden $MgSO_4$ çözeltisi geçirilmesi ile ΔD değerlerinin her iki derişim için sırasıyla $33x10^{-6}$±$2x10^{-6}$ ve $58x10^{-6}$±$4x10^{-6}$ olduğu gözlenirken, yıkama sonrası bu değerlerin $-2x10^{-6}$±$0,12x10^{-6}$ ve $17x10^{-6}$±$1,2x10^{-6}$ olduğu bulunmuştur. $(PAH\text{-}PAA)_5$/ $MgSO_4$ filmine ait ilgili veriler **Tablo 4.27'de** verilmiştir.



Şekil 4.56: a) $MgSO_4$ çözeltisine maruz bırakılmış $(PAH\text{-}PAA)_{10}$ filmin zamana bağlı disipasyon (ΔD-t) değişim grafikleri **b)** tuz yükleme ve yıkama sonrası ΔD değerleri.

Tablo 4.26: $MgSO_4$ çözeltisine maruz bırakılmış $(PAH\text{-}PAA)_{10}$ filme ait Δf, ΔM/A, ΔD değerleri ve yıkama sonrası kütle değişim (%) değeri.

$(PAH\text{-}PAA)_{10}$/ $MgSO_4$	**Δf (Hz)**	**ΔM/A (ng/cm^2)**	**ΔD (x10^{-6})**	**Kütle Değişimi (%)***
0,5 M $MgSO_4$	-178	783±47	33±2	+10
1 M $MgSO_4$	-130	579±40,5	58±4	-44

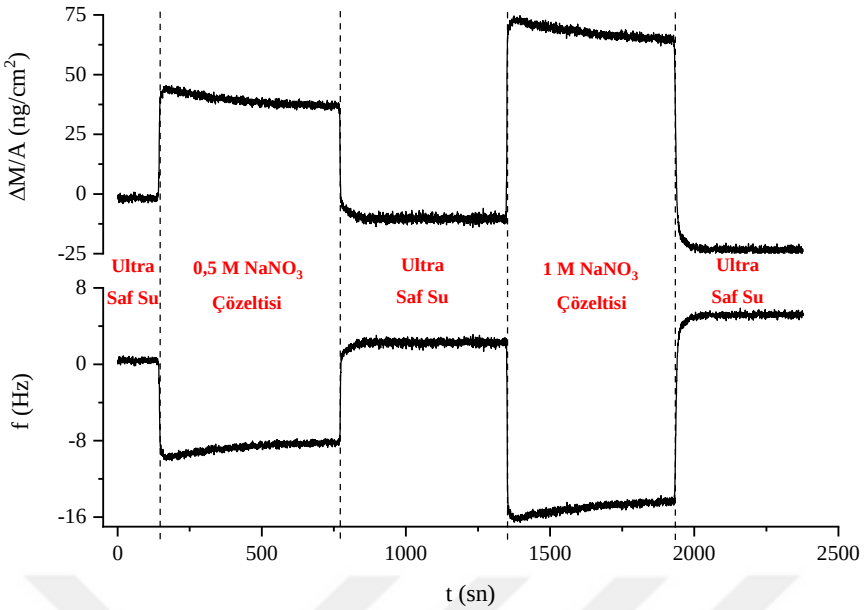
* Kütle değişimdeki (+) ve (–) işaretleri, sırasıyla kütle birikimini ve kaybını göstermektedir.

4.2.5. NO_3^- Anyonu İçeren Tuz Çözeltisine Maruz Bırakılmış Filmlerin QCM-D ile Takibi

PAH/PSS ve PAH/PAA 5 çift tabakalı filmlerin NO_3^- anyonu içeren 0,5 ve 1 M'lik derişimlere sahip tuz çözeltilerine eşit sürelerde maruz bırakılması sonucu meydana gelen değişimler her bir tuz çözeltisi için sistematik bir şekilde incelenmiştir.

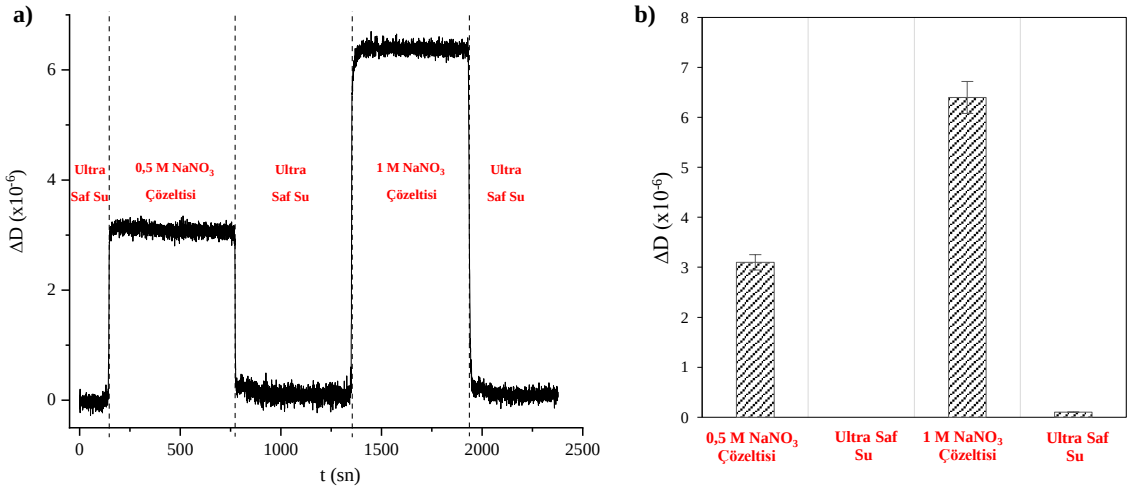
4.2.5.1. $NaNO_3$ Tuz Çözeltisine Maruz Bırakılmış Filmlere Ait Zamana Bağlı Δf, ΔD ve ΔM/A Grafikleri

$(PAH\text{-}PSS)_5$ filmin $NaNO_3$ tuz çözeltisine maruz kaldığında yapısında meydana gelen değişimler diğer tuz çözeltileri için uygulanan prosedür kullanılarak incelenmiş olup, Δf, ΔM/A ve ΔD değişimlerine ait grafikler **Şekil 4.59** ve **Şekil 4.60'ta** verilmiştir. $NaNO_3$ çözeltisi ile muamele sonrası filmin frekans değişim değerleri her bir derişim için sırasıyla -8 Hz ve -14 Hz bulunmuştur. İlgili frekans değişim değerleri kullanılarak birim alan başına kütle miktarları 0,5 M ve 1 M tuz çözeltisi için sırasıyla -37±2,2 ng/cm^2 ve 66±4,6 ng/cm^2 hesaplanmıştır. $NaNO_3$ çözeltisi ile muamele ve ardından yıkama sonrası orijinal film kütlesinin her bir derişim için sırasıyla %4 ve %9 azaldığı saptanmıştır.



Şekil 4.57: $NaNO_3$ çözeltisine maruz bırakılmış $(PAH\text{-}PSS)_5$ filmin zamana bağlı birim alan başına kütle (ΔM/A-t) ve frekans (Δf-t) değişim grafikleri.

Bunların yanı sıra, tuz çözeltisine maruz bırakılan $(PAH\text{-}PSS)_5$ filmin ΔD değerleri her iki derişim için sırasıyla$3x10^{-6}\pm0,18x10^{-6}$ ve $6,5x10^{-6}\pm0,46x10^{-6}$ iken yıkama sonrası her iki derişim için yaklaşık $0,1x10^{-6}$ olarak bulunmuştur. $(PAH\text{-}PSS)_5$/ $NaNO_3$ filmine ait ilgili veriler **Tablo 4.28'de** verilmiştir.



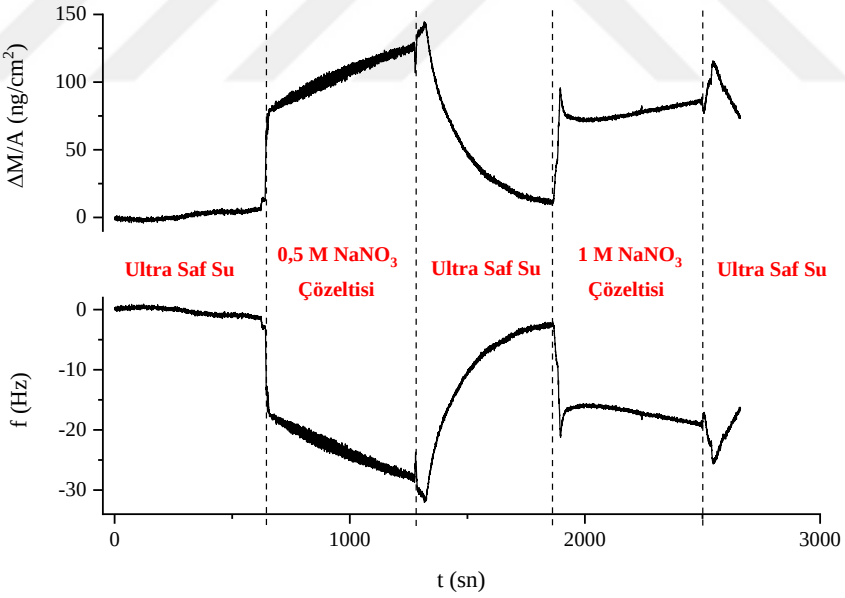
Şekil 4.58: a) $NaNO_3$ çözeltisine maruz bırakılmış $(PAH\text{-}PSS)_5$ filmin zamana bağlı disipasyon (ΔD-t) değişim grafikleri, **b)** tuz yükleme ve yıkama sonrası ΔD değerleri.

Tablo 4.27: $NaNO_3$ çözeltisine maruz bırakılmış $(PAH\text{-}PSS)_5$ filme ait Δf, ΔM/A, ΔD değerleri ve yıkama sonrası kütle değişim (%) değeri.

$(PAH\text{-}PSS)_5$/ $NaNO_3$	Δf (Hz)	ΔM/A (ng/cm^2)	ΔD (x10^{-6})	Kütle Değişimi (%)*
0,5 M $NaNO_3$	-8	37±2,2	3±0,18	-4
1 M $NaNO_3$	-14	66±4,6	6,5±0,46	-9

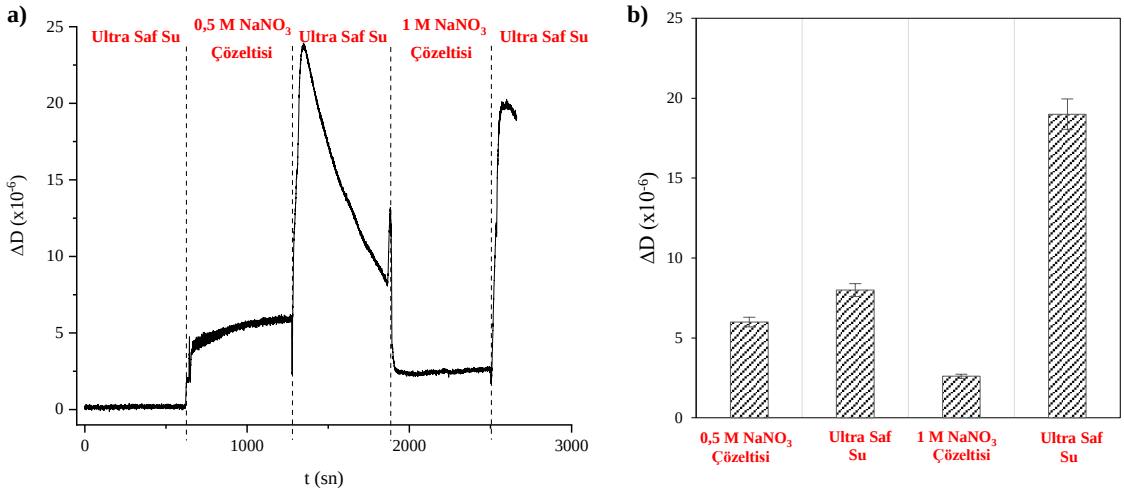
* Kütle değişimdeki (+) ve (–) işaretleri, sırasıyla kütle birikimini ve kaybını göstermektedir.

$NaNO_3$ tuz çözeltisine maruz bırakılan $(PAH\text{-}PAA)_5$ film yapısında meydana gelen değişimlere ait Δf, ΔM/A ve ΔD grafiklere **Şekil 4.61** ve **Şekil 4.62'de** yer verilmiştir. Grafiklerden görüleceği üzere başlangıçta 0,5 M $NaNO_3$ tuz çözeltisi ile muamele edilen filmin frekans değişim değerinin -28 Hz olduğu ve 1 M $NaNO_3$ tuz çözeltisi ile muamelenin ardından filme ait frekans değişiminin -19 Hz olduğu tespit edilmiştir. İlgili frekans değişimi yerine yazılarak birim alan başına adsorplanan kütle miktarı değerleri 0,5 M ve 1 M tuz çözeltisi için sırasıyla 127±7,6 ng/cm^2 ve 86±6 ng/cm^2 bulunmuştur. Tuz çözeltisi geçirilip takiben yıkama işlemine tabi tutulmuş orijinal film kütlesinin her iki derişim değeri için sırasıyla %1,5 ve %10 arttığı belirlenmiştir.



Şekil 4.59: $NaNO_3$ çözeltisine maruz bırakılmış $(PAH\text{-}PAA)_5$ filmin zamana bağlı birim alan başına kütle (ΔM/A-t) ve frekans (Δf-t) değişim grafikleri.

Diğer taraftan ilgili filmin $NaNO_3$ çözeltisi ile muamele edildikten sonra ΔD değişim değerlerinin iki farklı derişim için sırasıyla $6x10^{-6}$±$0,36x10^{-6}$ ve $2,7x10^{-6}$±$0,2x10^{-6}$ olduğu, yıkama sonrası ise bu değerlerin $23x10^{-6}$±$1,4x10^{-6}$ ve $19x10^{-6}$±$1,3x10^{-6}$ olduğu belirlenmiştir. $(PAH\text{-}PAA)_5$/ $NaNO_3$ filmine ait ilgili veriler **Tablo 4.29'da** verilmiştir.



Şekil 4.60: a) $NaNO_3$ çözeltisine maruz bırakılmış $(PAH\text{-}PAA)_5$ filmin zamana bağlı disipasyon (ΔD-t) değişim grafikleri, **b)** tuz yükleme ve yıkama sonrası ΔD değerleri.

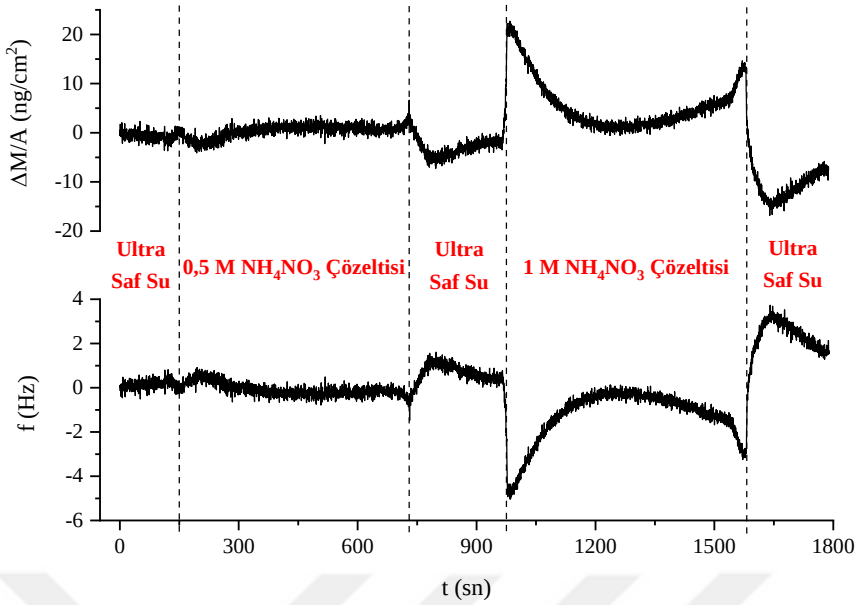
Tablo 4.28: $NaNO_3$ çözeltisine maruz bırakılmış $(PAH\text{-}PAA)_5$ filme ait Δf, ΔM/A, ΔD değerleri ve yıkama sonrası kütle değişim (%) değeri.

$(PAH\text{-}PAA)_5$/ $NaNO_3$	**Δf (Hz)**	**ΔM/A (ng/cm^2)**	**ΔD (x10^{-6})**	**Kütle Değişimi (%)***
0,5 M $NaNO_3$	-28	127±7,6	6±0,36	+1,5
1 M $NaNO_3$	-19	86±6	2,7±0,2	+10

* Kütle değişimdeki (+) ve (–) işaretleri, sırasıyla kütle birikimini ve kaybını göstermektedir.

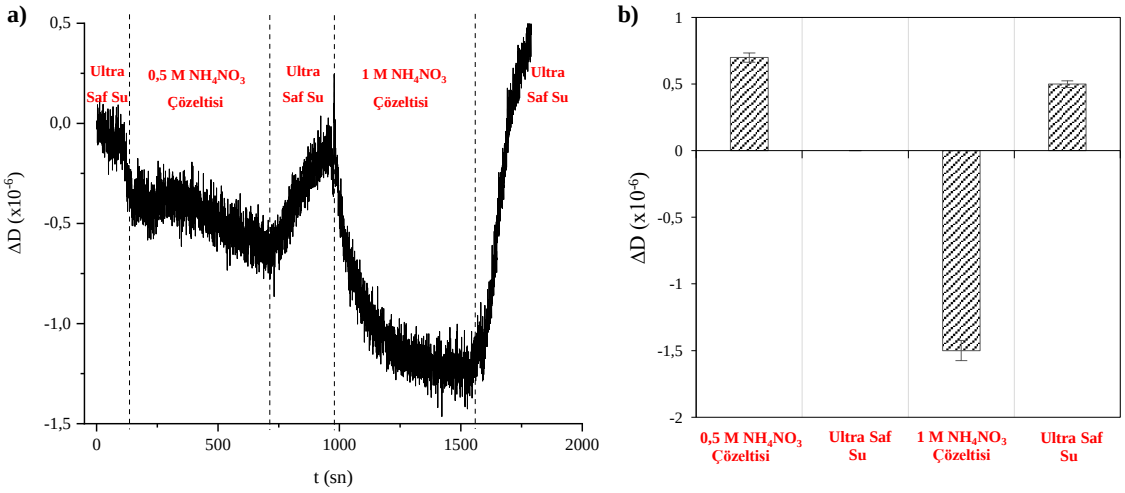
4.2.5.2. NH_4NO_3 Tuz Çözeltisine Maruz Bırakılmış Filmlere Ait Zamana Bağlı Δf, ΔD ve ΔM/A- Grafikleri

5 çift tabakalı PAH/PSS filmin NH_4NO_3 tuz çözeltisi varlığında meydana gelen değişimler analiz edilmiş olup, Δf, ΔM/A ve ΔD değişimlerine ait grafikler **Şekil 4.63** ve **Şekil 4.65'te** verilmiştir. NH_4NO_3 çözeltisi ile muamele edilen filmin frekans değişim değerleri her bir derişim için sırasıyla -0,5 Hz ve -3 Hz tespit edilmiş olup, ilgili frekans değerleri kullanılarak hesaplanan ΔM/A değerleri ise sırasıyla 4±0,24 ng/cm^2 ve 14±0,98 ng/cm^2 bulunmuştur. Tuz çözeltisine maruz bırakılıp takiben yıkama işlemine tabi tutulan orijinal filmin kütle değişimi başlangıç kütlesine oranla %0,7 ve %2,6 azaldığı görülmüştür.



Şekil 4.61: NH_4NO_3 çözeltisine maruz bırakılmış $(PAH\text{-}PSS)_5$ filmin zamana bağlı birim alan başına kütle (ΔM/A-t) ve frekans (Δf-t) değişim grafikleri.

Bunların yanı sıra, 5 çift tabakalı PAH/PSS filmin NH_4NO_3 çözeltisi ile muamele edilmesi sonucunda ΔD değerlerinin 0,5 M ve 1 M derişim için sırasıyla $-0{,}7x10^{-6}\pm0{,}04x10^{-6}$ ve $-1{,}3x10^{-6}\pm0{,}09x10^{-6}$ olduğu, yıkama sonrası başlangıç değerlerine tamamen döndüğü belirlenmiştir. $(PAH\text{-}PSS)_5$/ NH_4NO_3 filmine ait ilgili veriler ise **Tablo 4.30'da** yer verilmiştir.



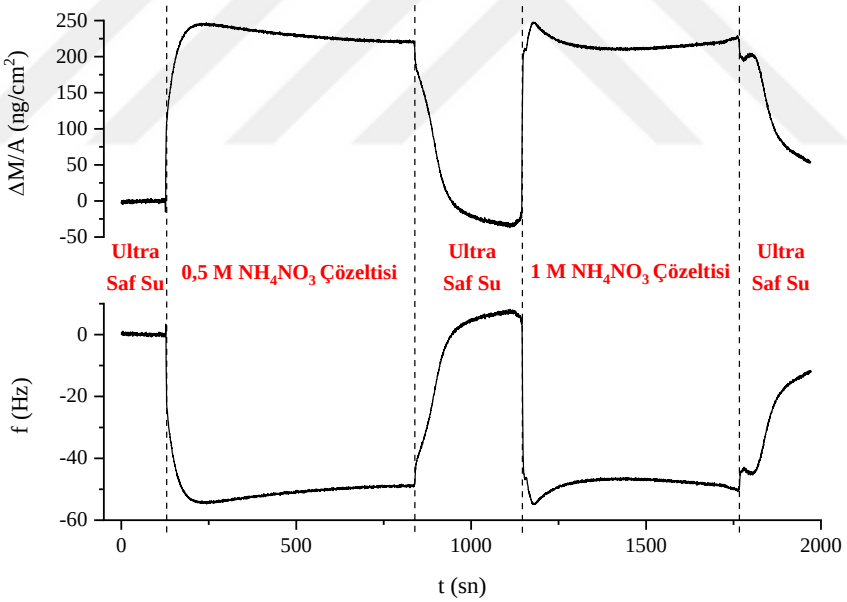
Şekil 4.62: a) NH_4NO_3 çözeltisine maruz bırakılmış $(PAH\text{-}PSS)_5$ filmin zamana bağlı disipasyon (ΔD-t) değişim grafikleri, **b)** tuz yükleme ve yıkama sonrası ΔD değerleri.

Tablo 4.29: NH_4NO_3 çözeltisine maruz bırakılmış $(PAH\text{-}PSS)_5$ filme ait Δf, ΔM/A, ΔD değerleri ve yıkama sonrası kütle değişim (%) değeri.

$(PAH\text{-}PSS)_5$/ NH_4NO_3	Δf (Hz)	ΔM/A (ng/cm^2)	ΔD (x10^{-6})	Kütle Değişimi (%)*
0,5 M NH_4NO_3	-0,5	4±0,24	-0,7±0,04	-0,7
1 M NH_4NO_3	-3	14±0,98	-1,3±0,09	-2,6

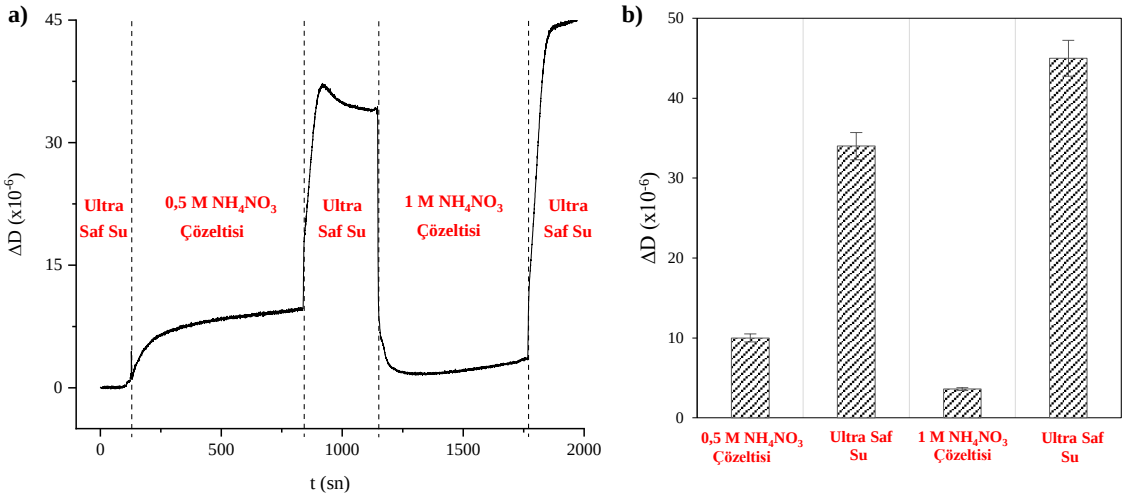
* Kütle değişimdeki (+) ve (–) işaretleri, sırasıyla kütle birikimini ve kaybını göstermektedir.

LbL tekniği kullanılarak sensör yüzeyinde hazırlanan 5 çift tabakalı PAH/PAA filmin NH_4NO_3 çözeltisi varlığında meydana gelen değişimlere ait Δf, ΔM/A ve ΔD grafikleri **Şekil 4.65** ve **Şekil 4.66'da** verilmiştir. Tuz çözeltisi ile muamele edilen filme ait frekans değişim değerleri 0,5 M ve 1 M derişim için neredeyse aynı olup, bu değerler sırasıyla -49 Hz ve -50,5 Hz'dir. Birim alan başına biriken kütle miktarları her bir derişim için sırasıyla 220±13,2 ng/cm^2 ve 228,5±16 ng/cm^2 olarak hesaplanmıştır. Tuz çözeltisi ile muamele işlemine takiben yıkama işlemine tabi tutulan orijinal filmin kütlesinin başlangıç kütlesine oranla her bir derişim için sırasıyla %3,5 azaldığı ve %7 arttığı hesaplanmıştır.



Şekil 4.63: NH_4NO_3 çözeltisine maruz bırakılmış $(PAH\text{-}PAA)_5$ filmin zamana bağlı birim alan başına kütle (ΔM/A-t) ve frekans (Δf-t) değişim grafikleri.

İlgili filmden NH_4NO_3 çözeltisi geçirildiğinde ΔD değerlerinin sırasıyla $10x10^{-6}$±$0,6x10^{-6}$ ve $3,7x10^{-6}$±$0,26x10^{-6}$ olduğu ve USS ile yıkma sonrası bu değerlerin $34x10^{-6}$±$2x10^{-6}$ ve $45x10^{-6}$±$3x10^{-6}$'ya yükseldiği bulunmuştur. $(PAH\text{-}PAA)_5$/ NH_4NO_3 filmine ait ilgili veriler ise **Tablo 4.31'de** yer verilmiştir.



Şekil 4.64: a) NH_4NO_3 çözeltisine maruz bırakılmış $(PAH\text{-}PAA)_5$ filmin zamana bağlı disipasyon (ΔD-t) değişim grafikleri, **b)** tuz yükleme ve yıkama sonrası ΔD değerleri.

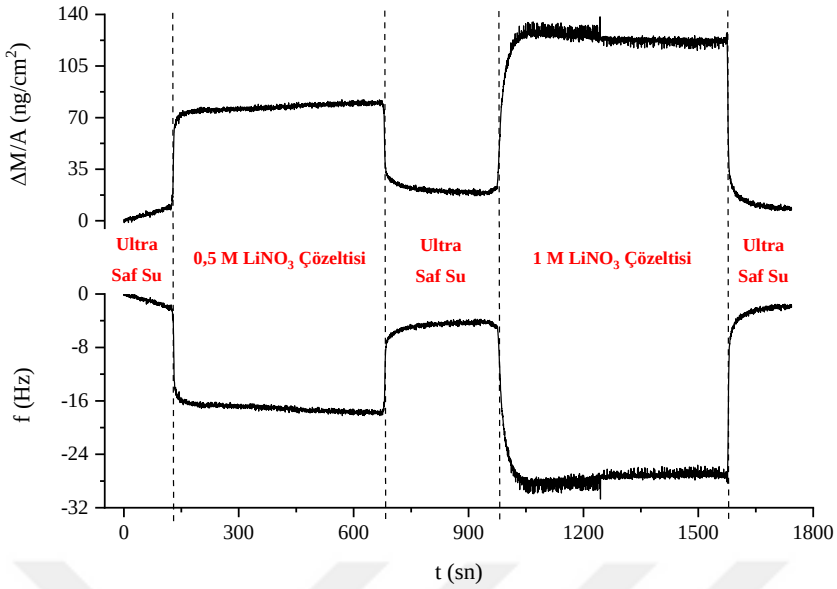
Tablo 4.30: NH_4NO_3 çözeltisine maruz bırakılmış $(PAH\text{-}PAA)_5$ filme ait Δf, ΔM/A, ΔD değerleri ve yıkama sonrası kütle değişim (%) değeri.

$(PAH\text{-}PAA)_5$/ NH_4NO_3	**Δf (Hz)**	**ΔM/A (ng/cm^2)**	**ΔD (x10^{-6})**	**Kütle Değişimi (%)***
0,5 M NH_4NO_3	-49	220±13,2	10±0,6	-3,5
1 M NH_4NO_3	-50,5	228,5±16	3,7±0,26	+7

* Kütle değişimdeki (+) ve (–) işaretleri, sırasıyla kütle birikimini ve kaybını göstermektedir.

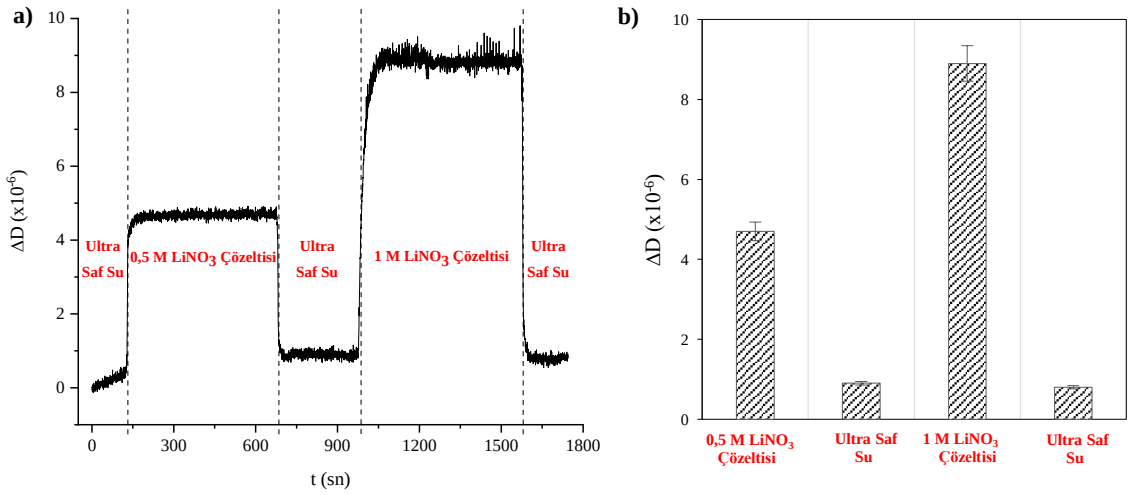
4.2.5.3. $LiNO_3$ Tuz Çözeltisine Maruz Bırakılmış Filmlere Ait Zamana Bağlı Δf, ΔD ve ΔM/A- Grafikleri

$LiNO_3$ çözeltisi ile muamele edilen $(PAH\text{-}PSS)_5$ filmine ait grafikler **Şekil 4.67** ve **Şekil 4.68'de** verilmiş olup, 0,5 M ve 1 M tuz çözeltisine maruz bırakıldığında frekans değişimi sırasıyla -17,5 Hz ve -27 Hz olarak bulunmuştur. İlgili frekans değişim değerleri (2.1)'deki eşitlikte yerine yazılarak birim alan başına adsorplanan kütle miktarları 0,5 M ve 1 M tuz çözeltileri için sırasıyla 80,5±4,8 ng/cm^2 ve 122,5±8,6 ng/cm^2 hesaplanmıştır. $LiNO_3$ çözeltisine maruz bırakılıp ardından yıkama işlemi gerçekleştirilen orijinal filmin kütlesinin her iki derişim içinde arttığı belirlenmiştir.



Şekil 4.65: $LiNO_3$ çözeltisine maruz bırakılmış $(PAH\text{-}PSS)_5$ filmin zamana bağlı birim alan başına kütle (ΔM/A-t) ve frekans (Δf-t) değişim grafikleri.

ΔD değişim değerlerinin tuz çözeltisi geçirildikten sonra $4{,}7x10^{-6}\pm0{,}28x10^{-6}$ ve $8{,}8x10^{-6}\pm0{,}62x10^{-6}$ olduğu bulunurken yıkama sonrası ise her iki derişim için aynı (yaklaşık $1x10^{-6}$) olduğu saptanmıştır. $(PAH\text{-}PSS)_5$/ $LiNO_3$ filmine ait ilgili verilere **Tablo 4.32'de** yer verilmiştir.



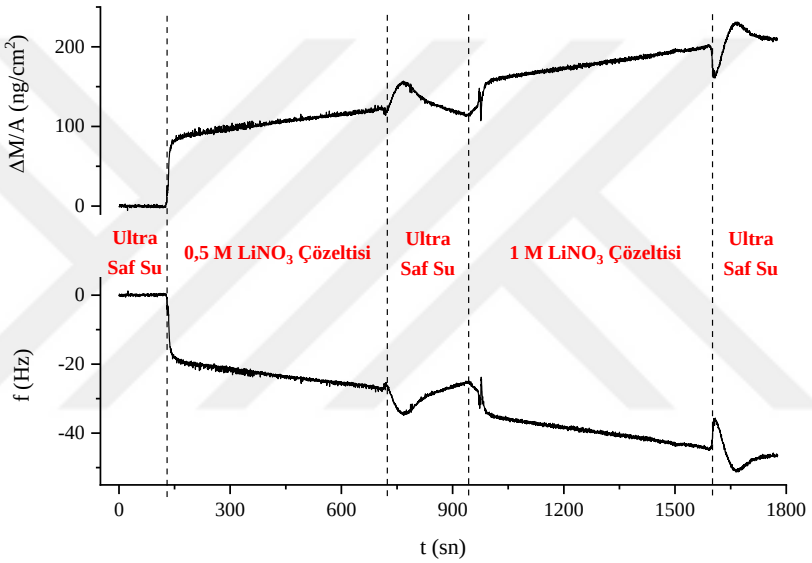
Şekil 4.66: a) $LiNO_3$ çözeltisine maruz bırakılmış $(PAH\text{-}PSS)_5$ filmin zamana bağlı disipasyon (ΔD-t) değişim grafikleri, **b)** tuz yükleme ve yıkama sonrası ΔD değerleri.

Tablo 4.31: $LiNO_3$ çözeltisine maruz bırakılmış $(PAH\text{-}PSS)_5$ filme ait Δf, ΔM/A, ΔD değerleri ve yıkama sonrası kütle değişim (%) değeri.

$(PAH\text{-}PSS)_5$/ $LiNO_3$	Δf (Hz)	ΔM/A (ng/cm^2)	ΔD (x10^{-6})	Kütle Değişimi (%)*
0,5 M $LiNO_3$	-17,5	80,5±4,8	4,7±0,28	+8,6
1 M $LiNO_3$	-27	122,5±8,6	8,8±0,62	+3

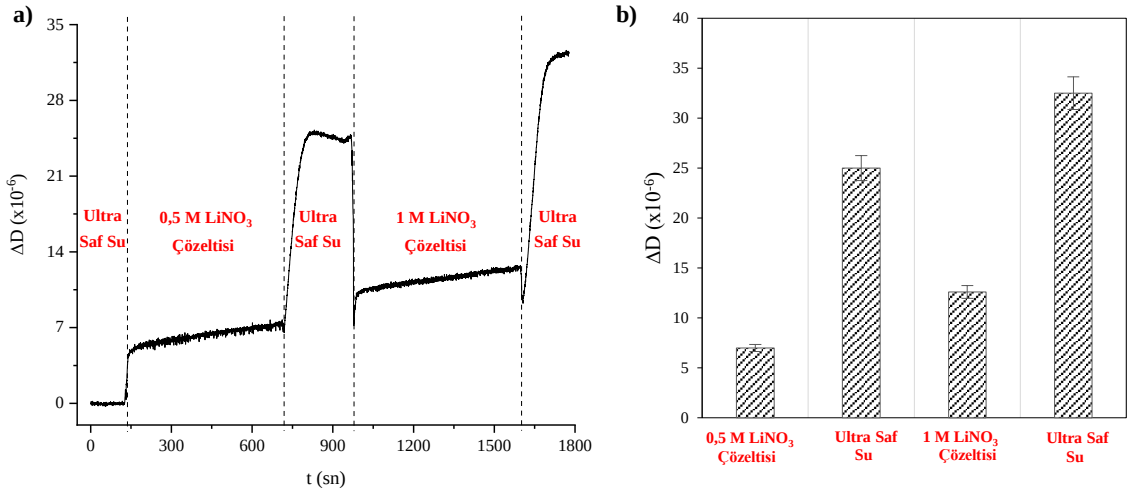
* Kütle değişimdeki (+) ve (–) işaretleri, sırasıyla kütle birikimini ve kaybını göstermektedir.

$(PAH\text{-}PAA)_5$ film yapısı öncelikle 0,5 M'lık $LiNO_3$ çözeltisine, takiben 1 M'lık tuz çözeltisine eşit sürelerde maruz bırakılmış olup meydana gelen değişimlere ait ΔM/A, Δf ve ΔD grafikleri **Şekil 4.69** ve **Şekil 4.70'te** verilmiştir.



Şekil 4.67: $LiNO_3$ çözeltisine maruz bırakılmış $(PAH\text{-}PAA)_5$ filmin zamana bağlı birim alan başına kütle (ΔM/A-t) ve frekans (Δf-t) değişim grafikleri.

$LiNO_3$ çözeltisi geçirilen $(PAH\text{-}PAA)_5$ filmine ait frekans değişim değerleri her bir derişim için sırasıyla -27 Hz ve -44 Hz bulunmuştur. İlgili frekans değişim değerleri kullanılarak birim alan başına biriken kütle miktarları her bir derişim için sırasıyla 124±7,4 ng/cm^2 ve 200±14 ng/cm^2 olarak hesaplanmıştır. Tuz çözeltisi ile muamele ve ardından yıkama sonrası film yapısında %11 ve %28 kütle birikimi meydana geldiği belirlenmiştir. İlgili tuz çözeltisi geçirilen filmin ΔD değerleri farklı derişimler için sırasıyla $7x10^{-6}$±$0,42x10^{-6}$ ve $13x10^{-6}$±$0,91x10^{-6}$ olarak saptanırken, yıkama sonrası bu değerlerin $25x10^{-6}$$1,5x10^{-6}$ ve $32x10^{-6}$±$2,2x10^{-6}$ olduğu belirlenmiştir. $(PAH\text{-}PAA)_5$/ $LiNO_3$ filmine ait ilgili verilere **Tablo 4.33'te** yer verilmiştir.



Şekil 4.68: a) $LiNO_3$ çözeltisine maruz bırakılmış $(PAH\text{-}PAA)_5$ filmin zamana bağlı disipasyon (ΔD-t) değişim grafikleri **b)** tuz yükleme ve yıkama sonrası ΔD değerleri.

Tablo 4.32: $LiNO_3$ çözeltisine maruz bırakılmış $(PAH\text{-}PAA)_5$ filme ait Δf, ΔM/A, ΔD değerleri ve yıkama sonrası kütle değişim (%) değeri.

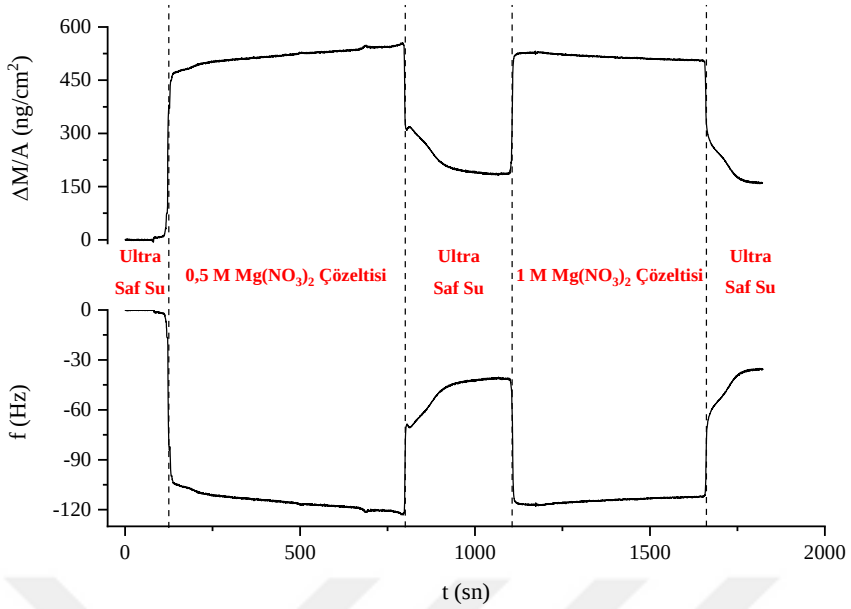
$(PAH\text{-}PAA)_5$/ $LiNO_3$	**Δf (Hz)**	**ΔM/A (ng/cm^2)**	**ΔD (x10^{-6})**	**Kütle Değişimi (%)***
0,5 M $LiNO_3$	-27	124±7,4	7±0,42	+11
1 M $LiNO_3$	-44	200±14	13±0,91	+28

* Kütle değişimdeki (+) ve (–) işaretleri, sırasıyla kütle birikimini ve kaybını göstermektedir.

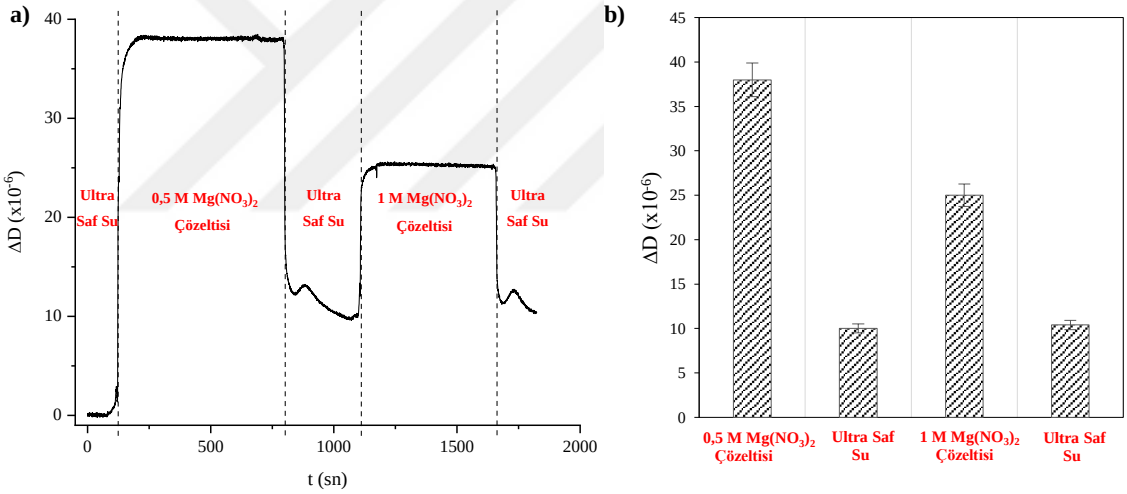
4.2.5.4. $Mg(NO_3)_2$ Tuz Çözeltisine Maruz Bırakılmış Filmlere Ait Zamana Bağlı Δf, ΔD ve ΔM/A Grafikleri

$(PAH\text{-}PSS)_5$ filminin $Mg(NO_3)_2$ tuz çözeltisi varlığında yapısında meydana gelen kütlesel ve viskoelastik özelliklerdeki değişimler QCM-D tekniği ile analiz edilmiş olup, **Şekil 4.71 ve Şekil 4.72'de** Δf, ΔM/A ve ΔD değişimlerine ait grafikler verilmiştir.

Şekil 4.71'de gösterildiği gibi $Mg(NO_3)_2$ tuz çözeltisi ile muamele edilen filmin frekans değişim değerlerinin farklı derişimler için sırasıyla -122 Hz ve -111 Hz olduğu tespit edilmiştir. Birim alan başına adsorplanan kütle miktarı değerleri 0,5 M ve 1 M tuz çözeltisi için sırasıyla 551±33 ng/cm^2 ve 553±35,2 ng/cm^2 olarak bulunmuştur. $Mg(NO_3)_2$ çözeltisine maruz bırakılıp ardından yıkama işlemi gerçekleştirilen PAH/PSS orijinal filmin kütlesinin başlangıç kütlesine oranla ait sırasıyla %70 ve %60 arttığı görülmüştür. İlgili film tuz çözeltisine maruz bırakıldığında ΔD değerlerinin her bir derişim için sırasıyla $38x10^{-6}$±$2,3x10^{-6}$ ve $25x10^{-6}$±$1,75x10^{-6}$ olduğu, USS ile yıkama sonrası ise her iki derişimde de $11x10^{-6}$ olduğu belirlenmiştir. $(PAH\text{-}PSS)_5$/ $Mg(NO_3)_2$ filmine ait ilgili veriler **Tablo 4.34'de** verilmiştir.



Şekil 4.69: $Mg(NO_3)_2$ çözeltisine maruz bırakılmış $(PAH\text{-}PSS)_5$ filmin zamana bağlı birim alan başına kütle (ΔM/A-t) ve frekans (Δf-t) değişim grafikleri.



Şekil 4.70: a) $Mg(NO_3)_2$ çözeltisine maruz bırakılmış $(PAH\text{-}PSS)_5$ filmin zamana bağlı disipasyon (ΔD-t) değişim grafiği **b)** tuz yükleme ve yıkama sonrası ΔD değerleri.

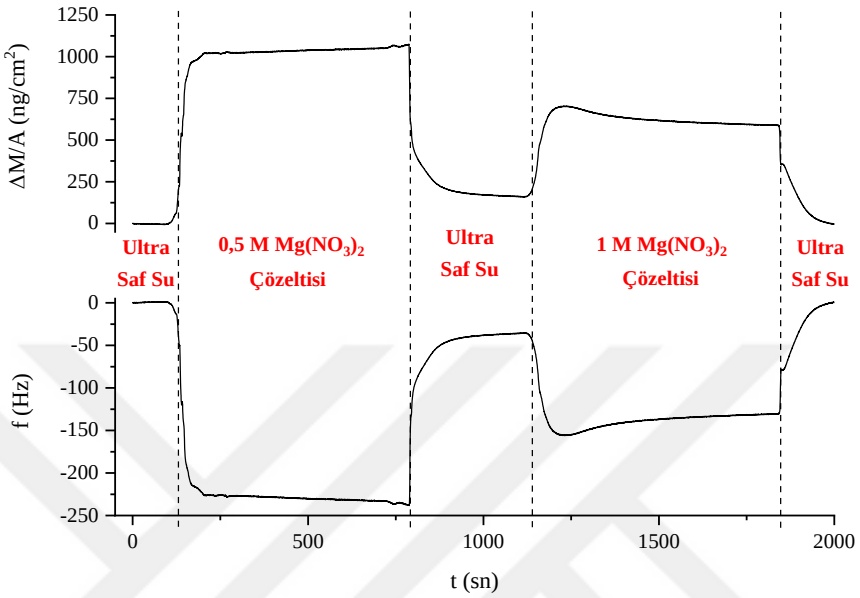
Tablo 4.33: $Mg(NO_3)_2$ çözeltisine maruz bırakılmış $(PAH\text{-}PSS)_5$ filme ait Δf, ΔM/A, ΔD değerleri ve yıkama sonrası kütle değişim (%) değeri.

$(PAH\text{-}PSS)_5$/ $Mg(NO_3)_2$	**Δf (Hz)**	**ΔM/A (ng/cm²)**	**ΔD (x10⁻⁶)**	**Kütle Değişimi (%)***
0,5 M $Mg(NO_3)_2$	-122	551±33	38±2,3	+70
1 M $Mg(NO_3)_2$	-111	503±35,2	25±1,75	+60

* Kütle değişimdeki (+) ve (–) işaretleri, sırasıyla kütle birikimini ve kaybını göstermektedir.

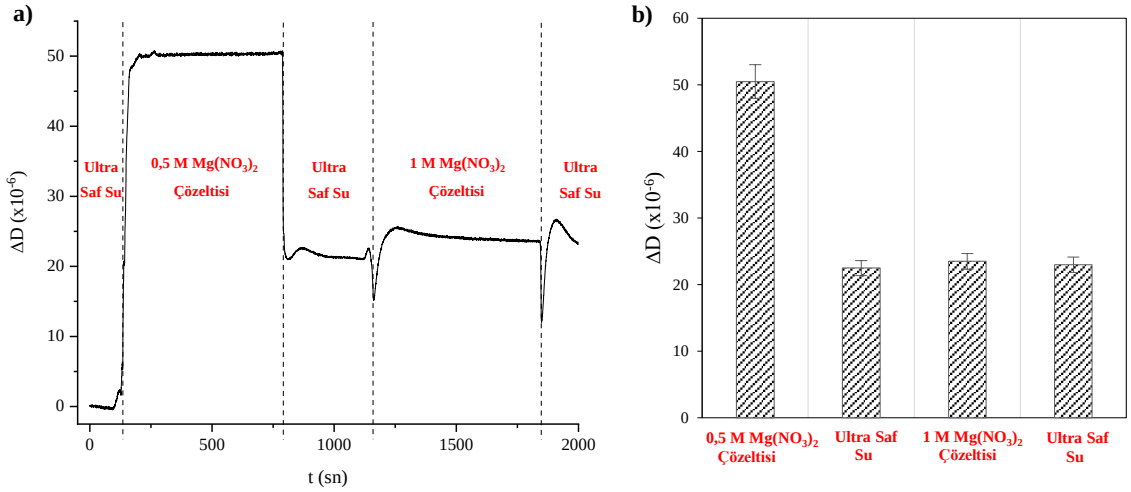
$Mg(NO_3)_2$ çözeltisine maruz bırakılan $(PAH\text{-}PAA)_5$ film yapısında meydana gelen kütlesel ve viskoelastik özelliklerdeki değişimler diğer tuz çözeltileri için uygulanan prosedür

kullanılarak incelenmiş olup, zamana ve tuz çözeltisinin derişimine bağlı Δf, ΔM/A ve ΔD değişimlerine ait grafikler **Şekil 4.73** ve **Şekil 4.74'te** verilmiştir. $Mg(NO_3)_2$ çözeltisi geçirilen filmin frekans değişim değerleri farklı derişimdeki tuz çözeltileri için sırasıyla -238 Hz ve -130 Hz bulunmuştur.



Şekil 4.71: $Mg(NO_3)_2$ çözeltisine maruz bırakılmış $(PAH\text{-}PAA)_5$ filmin zamana bağlı birim alan başına kütle (ΔM/A-t) ve frekans (Δf-t) değişim grafikleri.

İlgili frekans değişimi kullanılarak birim alan başına adsorplanan kütle miktarları hesaplanmış olup, bu değerler her bir derişim için sırasıyla 1066±64 ng/cm^2 ve 589±41,2 ng/cm^2 olarak saptanmıştır. Tuz çözeltisine maruz bırakılıp ardından yıkma işlemi gerçekleştirilen orijinal filmin kütlesinin 0,5 M tuz çözeltisi varlığında %24 arttığı takiben 1 M tuz çözeltisi ile muamele edildiğinde ise başlangıç değerine ulaştığı görülmüştür. $(PAH\text{-}PAA)_5$ filmin tuz çözeltisi ile muamele edildiğinde ΔD değerlerinin her iki derişim için sırasıyla $50{,}5x10^{-6}\pm3x\ x10^{-6}$ ve $23{,}5x10^{-6}\pm1{,}65x\ x10^{-6}$ olduğu, yıkama sonrası ise bu değerlerin $15x10^{-6}\pm0{,}9x\ x10^{-6}$ ve $23x10^{-6}\pm1{,}6x\ x10^{-6}$ olduğu belirlenmiştir. $(PAH\text{-}PAA)_5$/ $Mg(NO_3)_2$ filmine ait ilgili veriler **Tablo 4.35'de** verilmiştir.



Şekil 4.72: a) $Mg(NO_3)_2$ çözeltisine maruz bırakılmış $(PAH\text{-}PAA)_5$ filmin zamana bağlı disipasyon (ΔD-t) değişim grafikleri, **b)** tuz yükleme ve yıkama sonrası ΔD değerleri.

Tablo 4.34: $Mg(NO_3)_2$ çözeltisine maruz bırakılmış $(PAH\text{-}PAA)_5$ filme ait Δf, ΔM/A, ΔD değerleri ve yıkama sonrası kütle değişim (%) değeri.

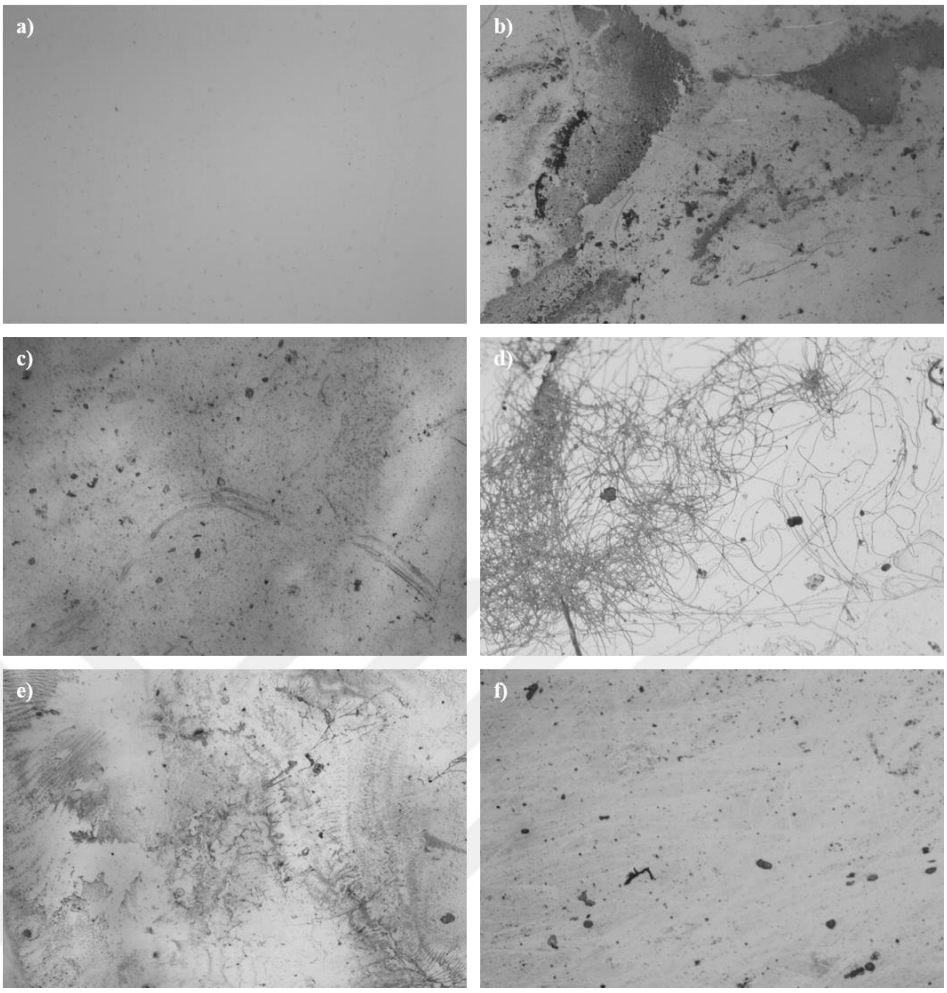
$(PAH\text{-}PAA)_5$/ $Mg(NO_3)_2$	**Δf (Hz)**	**ΔM/A (ng/cm^2)**	**ΔD (x10^{-6})**	**Kütle Değişimi (%)***
0,5 M $Mg(NO_3)_2$	-238	1066±64	50,5±3	+24
1 M $Mg(NO_3)_2$	-130	589±41,2	23,5±1,65	-0,7

* Kütle değişimdeki (+) ve (–) işaretleri, sırasıyla kütle birikimini ve kaybını göstermektedir.

4.3. YÜZEY KARAKTERİZASYON ANALİZLERİ

4.3.1. Optik Mikroskop Sonuçları

Tez çalışmasında QCM-D tekniği ile kimyasal kararlılıkları incelenen filmlerden en yüksek ve en düşük kimyasal kararlılık sergileyen PAH/PSS ve PAH/PAA filmler belirlenerek daldırmalı kaplama yöntemi kullanılarak LbL tekniği ile cam malzeme yüzeyinde 5 ve 10 çift tabakalı filmler hazırlanmıştır. Hazırlanan PAH/PSS, PAH/PAA filmlerin ve bu filmlerin tuz çözeltisine maruz bırakıldıktan sonra tamamen bozunmuş $(PAH\text{-}PSS)_{10}$/ $(NH_4)_2CO_3$, kısmen bozunmuş $(PAH\text{-}PAA)_{10}$/ $MgSO_4$ ve bozunmamış $(PAH\text{-}PAA)_5$/ Na_2CO_3 hallerinin yüzey özelliklerinin incelenmesi amacıyla optik mikroskop analizi yapılmıştır. Analize ait yüzey görüntüleri **Şekil 4.75'te** verilmiştir.



Şekil 4.73: Optik mikroskop analizine ait 50x yüzey görüntüleri; **a)** cam malzeme, **b)** $(PAH\text{-}PSS)_{10}$, **c)** $(PAH\text{-}PAA)_{10}$, **d)** $(PAH\text{-}PSS)_{10}/ (NH_4)_2CO_3$, **e)** $(PAH\text{-}PAA)_{10}/ MgSO_4$, **f)** $(PAH\text{-}PAA)_5/ Na_2CO_3$.

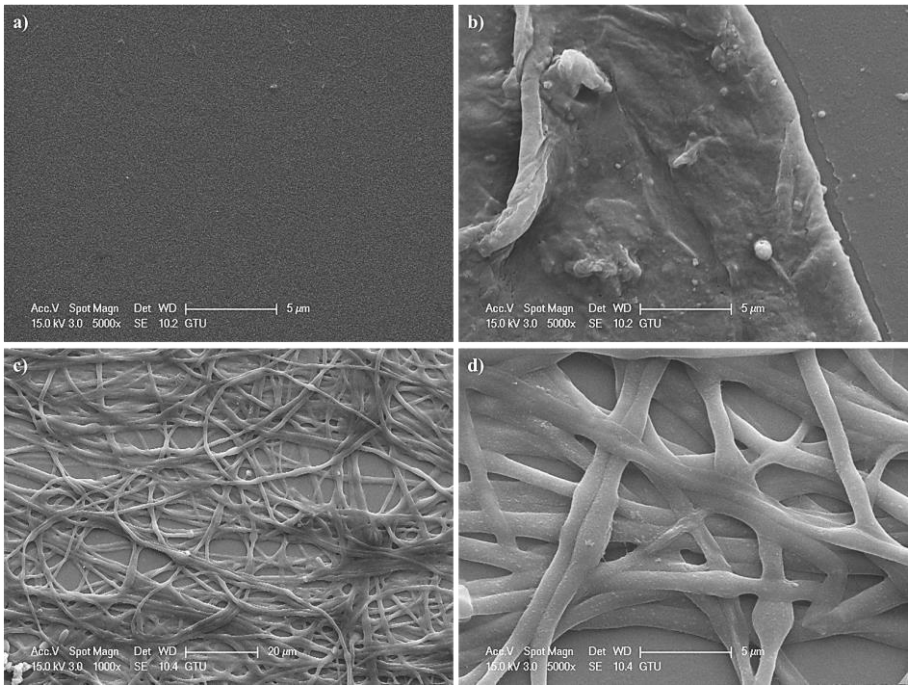
Cam malzeme referans alınarak inceleme yapıldığında her iki PE çifti için destek tabaka yüzeyinde kaplamanın meydana geldiği ve oluşan filmlerin yüzeyinde katı parçacıkların oluştuğu görülmektedir. Aynı büyütme boyutunda optik mikroskop incelemeleri yapılsa bile PEM'lerin gelişimlerinin ve görüntülerinin farklı olduğu anlaşılmıştır. Bu görüntüler arasında 4.75 d'de sunulan 10 çift tabakalı PAH/PSS filmin $(NH_4)_2CO_3$ tuz çözeltisi ile muamelesinin ardından suyla yıkama sonrasına ait görüntü PEC'e atfedilen ipliksi oluşumu daha net ortaya koymakla birlikte söz konusu ipliksi yapının çok tabaka bozunmasına bağlı olarak PE'ler arası etkileşiminin ve film oluşturma özelliğinin azaldığı şeklinde değerlendirilmiştir. Ayrıca $(PAH\text{-}PAA)_5$ filminin Na_2CO_3 çözeltisine maruz bırakılmasının ardından orijinal film ile benzer mikroskop görüntülerine sahip olduğu ve buna bağlı olarak tabaka bütünlüğünü koruduğu değerlendirilmiştir. Bununla birlikte, görüntüdeki küresel parçacıkların çok tabaka üzerine biriken tuzdan kaynaklandığı düşünülmektedir. Bu durum QCM-D analizini destekler niteliktedir.

4.3.2. SEM Sonuçları

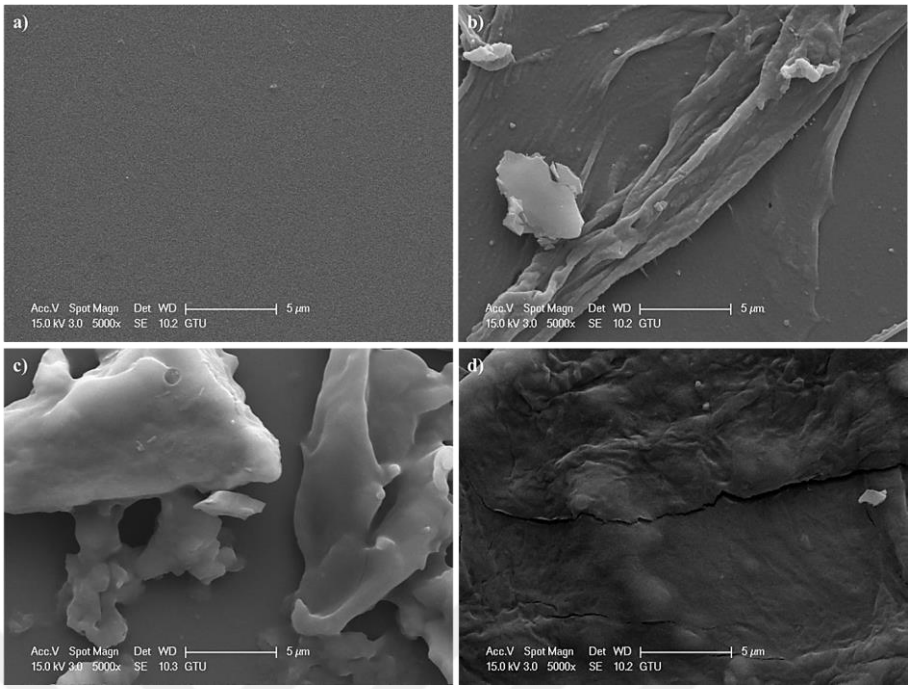
Bölüm 4.3.1'de ilgili filmlerin ve destek malzemesinin morfolojik özelliklerinin incelenmesi amacıyla SEM analizi yapılmıştır. SEM analizinin yapılabilmesi için uygun bir prosedür ile film ince bir altın (Au) tabakası ile kaplanarak, elektriksel olarak iletken hale getirilmiştir. Analiz sonucu 5000x ve 1000x yüzey görüntüleri elde edilerek bu görüntüler **Şekil 4.76** ve **Şekil 4.77'de** gösterilmiştir.

Hazırlanan 10 çift tabakalı PAH/PAA, PAH/PSS filmlerinin SEM görüntüleri cam malzeme referans alınarak incelendiğinde film oluşumunun meydana geldiği görülmekte olup, $(PAH\text{-}PSS)_{10}$ ve $(PAH\text{-}PAA)_{10}$ filmlerinin de büyük oranda homojen bir yapıda olduğu ve yüzeylerinde kısmen katı parçacıkların bulunduğu gözlenmiştir. $(PAH\text{-}PAA)_{10}$ film yüzeyinde yer alan katı parçacıkların diğer film yapısına görece daha çok olduğu görülmektedir.

Orijinal $(PAH\text{-}PSS)_{10}$ filmin $(NH_4)_2CO_3$ tuz çözeltisine maruz bırakılması sonucunda meydana gelen değişimlere ait 1000x ve 5000x SEM yüzey görüntüleri **Şekil 4.76'da** verilmiştir. Optik mikroskop sonuçlarına benzer şekilde $(PAH\text{-}PSS)_{10}$ filminin $(NH_4)_2CO_3$ çözeltisi ile muamelesi ve yıkama işleminin ardından yüzeyde iç içe geçmiş elyafımsa yapılar oluştuğu belirlenmiştir (4.76 c ve d). Söz konusu ipliksi yapının çok tabaka bozunmasına bağlı olarak PE'ler arası etkileşiminin ve film oluşturma özelliğinin azaldığı şeklinde değerlendirilmiştir.



Şekil 4.74: $(PAH\text{-}PSS)_{10}$ filme ve $(NH_4)_2CO_3$ tuzuna maruz bırakılmış haline ait SEM görüntüleri **a)** ITO kaplı cam malzeme (5000x), **b)** $(PAH\text{-}PSS)_{10}$ (5000x), **c)** $(PAH\text{-}PSS)_{10}$/ $(NH_4)_2CO_3$ (1000x), **d)** $(PAH\text{-}PSS)_{10}$/ $(NH_4)_2CO_3$ (5000x).

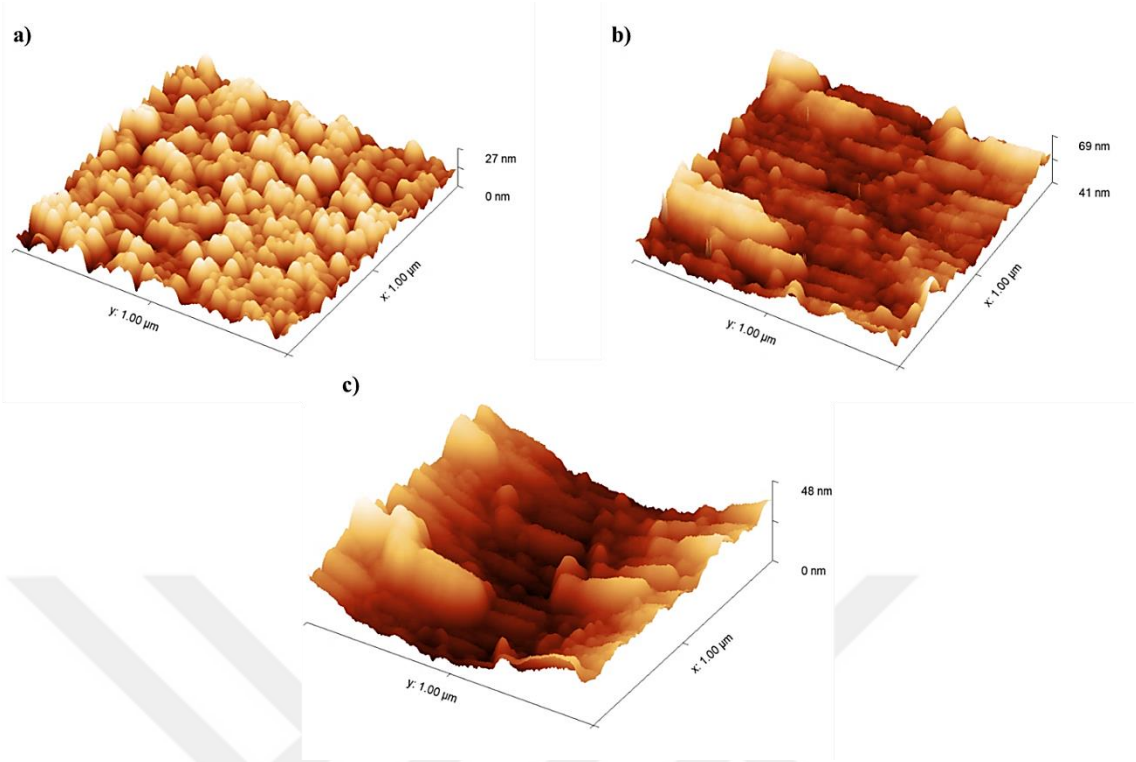


Şekil 4.75: $(PAH\text{-}PAA)_5$ ve $(PAH\text{-}PAA)_{10}$ filmlerinin $MgSO_4$, Na_2CO_3. tuzlarına maruz bırakılma sonrasına ait SEM görüntüleri (5000x) **a)** cam malzeme, **b)** $(PAH\text{-}PAA)_{10}$, **c)** $(PAH\text{-}PAA)_{10}$/ $MgSO_4$, **d)** $(PAH\text{-}PAA)_5$/ Na_2CO_3.

Şekil 4.77'de $MgSO_4$ tuz çözeltisine maruz bırakılmış $(PAH\text{-}PAA)_{10}$ filme ait SEM görüntüsü (5000x) incelendiğinde, film yapısının kısmen bozunduğu ve orijinal film yüzeyinde yer alan katı parçacıkların yapıdan uzaklaştığı görülmektedir. Na_2CO_3 tuz çözeltisi ile muamele edilmiş 5 çift tabakalı PAH/PAA film yapısının ise orijinal filme kıyasla bozunmadığı görülmekte olup, SEM görüntülerinin QCM-D analizini desteklediği belirlenmiştir.

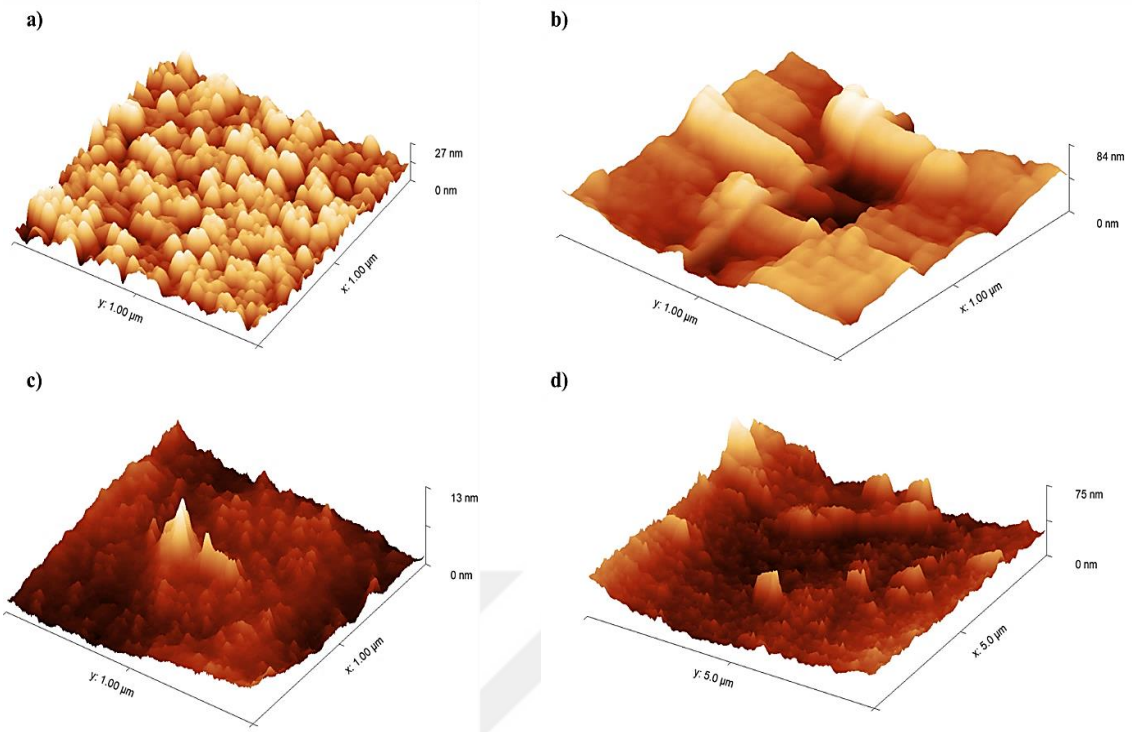
4.3.3. AFM Sonuçları

Bölüm 4.3.1'de verilen filmlerin ve destek malzemesinin morfolojileri ve pürüzlülükleri AFM analizi ile incelenmiş olup, analiz sonucu yüzey görüntüleri (1μm x 1μm) elde edilmiştir. Analize ait 3D yüzey görüntüleri Gwyddion programı ile çizilmiş olup, **Şekil 4.78** ve **Şekil 4.79'da** verilmiştir. Destek tabaka ve ilgili filmlere ait yüzeyin ortalama pürüzlülüğünü tanımlayan Ra ve ortalama karekök (RMS) pürüzlülüğünü tanımlayan Rq değerleri **Tablo 4.36'da** sunulmuştur.



Şekil 4.76: a) Cam malzeme, **b)** $(PAH\text{-}PSS)_{10}$, **c)** $(PAH\text{-}PSS)_{10}$/ $(NH_4)_2CO_3$'a ait AFM görüntüleri (1µm x 1µm).

Tablo 4.36'da destek olarak kullanılan cam malzemenin Rq değeri 17,86 nm bulunmuştur. 10 çift tabakalı PAH/PSS ve PAH/PAA filmlerinin Rq değerleri sırasıyla 26,78 nm ve 36,10 nm olarak belirlenmiştir. QCM-D analizi sonucu $(NH_4)_2CO_3$ tuz çözeltisi ile muamele ve ardından yıkama sonrası tamamen bozunduğu saptanan $(PAH\text{-}PSS)_{10}$ filmine ait Rq değerlerini sırasıyla 57,91 nm olduğu belirlenmiştir. Bunun yanı sıra, benzer şekilde $MgSO_4$ tuz çözeltisine maruz kaldığında kısmen bozunan ve Na_2CO_3 tuz çözeltisi varlığında bozunma meydana gelmeyen $(PAH\text{-}PAA)_{10}$ ve $(PAH\text{-}PAA)_5$ filmlerine ait Rq değerleri sırasıyla 19,02 nm ve 18,80 nm olduğu bulunmuş olup, yüzey pürüzlülüğünün orijinal filmlere göre daha düşük olduğu saptanmıştır.



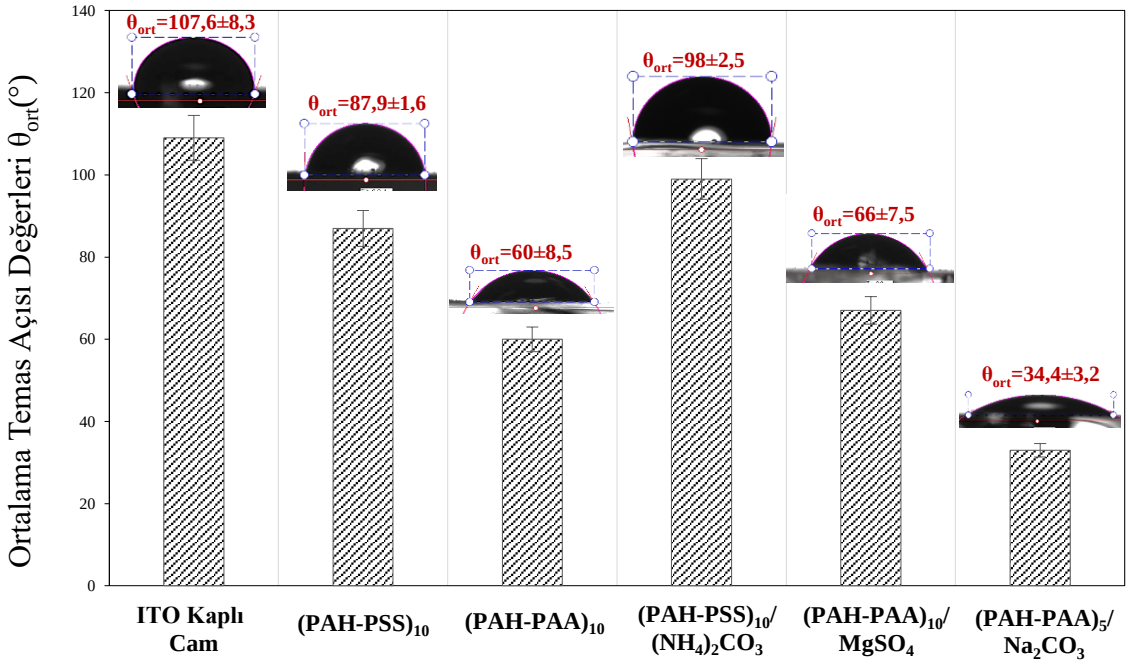
Şekil 4.77: a) Cam malzeme, **b)** $(PAH\text{-}PAA)_{10}$, **c)** $(PAH\text{-}PAA)_{10}$/ $MgSO_4$, **d)** $(PAH\text{-}PAA)_5$/ Na_2CO_3'a ait AFM görüntüleri (1µm x 1µm).

Tablo 4.35: Cam malzeme, $(PAH\text{-}PSS)_{10}$ ve $(PAH\text{-}PAA)_{10}$ filmleri, $(PAH\text{-}PSS)_{10}$/ $(NH_4)_2CO_3$, $(PAH\text{-}PAA)_{10}$/ $MgSO_4$ ve $(PAH\text{-}PAA)_5$/ Na_2CO_3 Ra ve Rq değerleri.

Film Adı	Ra (nm)	Rq (nm)
Cam Malzeme	15,48	17,86
$(PAH\text{-}PSS)_{10}$	22,91	26,78
$(PAH\text{-}PSS)_{10}/(NH_4)_2CO_3$	50,03	57,91
$(PAH\text{-}PAA)_{10}$	31,89	36,10
$(PAH\text{-}PAA)_{10}/MgSO_4$	16,54	19,02
$(PAH\text{-}PAA)_5/Na_2CO_3$	16,31	18,80

4.3.4. Temas Açısı Sonuçları

Bölüm 4.3.1'de verilmiş olan ilgili filmlerin ve destek malzemesinin yüzey ıslanabilirliğinin belirlenebilmesi için temas açısı ölçümleri gerçekleştirilmiştir. Bu kapsamda, yapılan çalışmalar sonucu elde edilen veriler **Şekil 4.80'de** verilmiştir.



Şekil 4.78: Temas açısı ölçümlerine ait gösterim; ITO kaplı cam malzeme, $(PAH\text{-}PSS)_{10}$ ve $(PAH\text{-}PAA)_{10}$ orijinal filmleri, $(PAH\text{-}PSS)_{10}/ (NH_4)_2CO_3$, $(PAH\text{-}PAA)_{10}/ MgSO_4$ ve $(PAH\text{-}PAA)_5/ Na_2CO_3$.

Şekil 4.80'de gösterildiği üzere cam malzemenin temas açısı değeri yaklaşık 107,6±8,3° olarak belirlenmiş olup, hidrofobik özellik sergilediği görülmüştür. Destek malzemesi üzerinde hazırlanan $(PAH\text{-}PSS)_{10}$ ve $(PAH\text{-}PAA)_{10}$ filmlerin temas açısı değerleri sırasıyla 87,9±1,6° ve 60±8,5° olarak ölçülmüştür.

$(NH_4)_2CO_3$ çözeltisi varlığında tamamen bozunduğu görülen $(PAH\text{-}PSS)_{10}$ filmin ortalama temas açısı değeri yaklaşık 98±2,5° olarak ölçülmüştür. Buna karşın, $MgSO_4$ çözeltisine maruz bırakılan kısmen bozunan $(PAH\text{-}PAA)_{10}$ filmin temas açısı değeri yaklaşık 66±7,5° olarak belirlenmiştir. Na_2CO_3 tuzu varlığında temas açısı değerinin yaklaşık 34,4±3,2° çıkması ise filmde tuz birikimin meydana geldiğini ve tabakalı film yapısının daha da hidrofilikleştiğini göstermektedir.

5. TARTIŞMA

Bu tez çalışmasında, literatüre katkı sağlaması amacıyla LbL tekniği ile hazırlanan 5 ve 10 çift tabakalı PAH/PSS ve PAH/PAA filmlerin Hofmeister serisi tuz çözeltilerine karşı tabaka kararlılıkları QCM-D analizi ile incelenmiştir. Bu kapsamda, farklı tür ve derişimde tuz çözeltilerine maruz bırakılan PEM'lerin tabaka kararlılığı ve viskoelastik özelliklerindeki değişiklikler seride yer alan tuzların konsantrasyon ve türüne, kullanılan PE çiftlerine ve tabaka sayısına göre incelenmiştir. QCM-D analizi sonucu orijinal filmlerin ve çok tabaka yapısında tamamen bozunan, kısmen bozunan ve bozunmadan kalan filmlerin yüzey özelliklerindeki değişimin takip edilebilmesi için cam destek üzerinde daldırarak kaplama yöntemi kullanılarak film oluşumu sağlanmıştır. Bu işlemi takiben filmlerin oluşum ve bozunma aşamalarını incelemek için optik mikroskop kullanılmış olup yüzey ıslanabilirliğinin belirlenmesi için de temas açısı ölçümü yapılmıştır. İlaveten, yüzey topografyası ve pürüzlüğünün incelenmesi için AFM analizi, morfolojik özelliklerinin belirlenmesi için SEM analizi gerçekleştirilmiştir. Yapılan analizler sonucu elde edilen tüm veriler bulgular kısmında verilmiş olup, bu bölümde ilgili veriler tartışılarak sunulmuştur.

5.1. QCM-D Sonuçları

Tez kapsamında Hofmeister serisi tuzların filmlerin çok tabaka kararlılıklarına etkisinin incelenmesi amacıyla literatürde en çok araştırılan PAH/PSS ve PAH/PAA'dan hazırlanan LbL yapıları tercih edilmiştir. Bu tabakaların gelişiminin belirlenmesi için gerçekleştirilen QCM-D sonuçlarında tabaka sayısının artışına bağlı olarak Δf değerlerinin belirgin oranda düştüğü, diğer bir ifadeyle yüzeye biriken PE çifti miktarının yükseldiği görülmüştür. Bu durum kullanılan PE türlerinden bağımsız olarak hem PAH/PSS hem de PAH/PAA'dan hazırlanan filmlerde gözlenmiştir. Örneğin, PAH/PSS'den hazırlanan filmin 5 tabakadan 10 tabakaya çıkarılması durumunda yüzeye adsorplanan madde miktarı sırasıyla 269±22,5 ve 508±42 ng/cm^2 olarak hesaplanmıştır. Bu belirgin artış literatürde de belirtildiği üzere beklenen bir durum olup, anyonik PE olarak PAA kullanımı durumunda daha yüksek yükleme değerlerine ulaşılabilmektedir. PAH/PAA'dan hazırlanan filmlerin analoğu olan PAH/PSS'den hazırlanan filmlere göre birikme miktarlarının belirgin oranda yüksek olmasının gerekçesi tercih edilen

pH ve derişimde yumak konformasyonuna sahip olması ve zayıf PE karakteri nedeniyle pozitif yüklü PE'i dengelemek için yüzeye daha fazla tutunması ile açıklanmaktadır (Bütergerds ve diğ., 2017; Quinn ve diğ., 2008).

5.1.1. Cl^- Anyonu İçeren Tuz Çözeltisine Maruz Bırakılmış Filmlerin QCM-D Sonuçları

Hofmeister serisi tuzların PAH/PSS ve PAH/PAA filmlerin tabaka kararlılığına etkilerini incelemek amacıyla kullanılan tuzların literatürde de belirtildiği şekilde anyon grupları üzerinden sınıflandırılarak sistematik bir çalışma gerçekleştirilmiştir. Bu kapsamda, Cl^- içeren NaCl, NH_4Cl, LiCl, $MgCl_2$ çözeltileri kullanılmıştır. Bu tuzların tercihindeki en önemli sebep, Hofmeister serisinde yer alan kosmotropik ve kaotropik özellikleri öne çıkan katyonlardan oluşmasıdır. Örneğin, NaCl ve NH_4Cl kosmotropik özellik gösterirken LiCl $MgCl_2$ ve $BaCl_2$ kaotropik özellik göstermektedir. Söz konusu bu tuzların 0,5 M ve 1 M derişimindeki sulu çözeltilerinde 5 ve 10 çift tabakalı olarak hazırlanan PAH/PSS ve PAH/PAA filmler üzerine uygulanması ile meydana gelen kütlesel değişimler ve viskoelastik davranış değişimleri araştırılmıştır. Buna göre, kullanılan Hofmeister serisi tuz türüne ve LbL filmin tabaka sayısına bağlı olarak film üzerine yüklenen tuz miktarı önemli oranda değişkenlik göstermektedir. Örneğin, $(PAH\text{-}PSS)_5$ filmi üzerine 0,5 M ve 1 M NaCl muamelesi sonrası tuz yükleme değerleri 103±6,2 ng/cm^2 ve 151±10,6 ng/cm^2 iken aynı filme sırasıyla daha kaotropik olan aynı derişim değerlerindeki LiCl ile muamele sonrası kütle birikim değerleri 62,4±3,7 ng/cm^2 ve 119±8,3 ng/cm^2 olarak bulunmuştur. Benzer şekilde divalent katyonlar olan $MgCl_2$ ve $BaCl_2$'ün 5 çift tabakalı PAH/PSS filmi üzerinden geçirilmesi ile meydana gelen birikimler açık şekilde daha yüksek olup, bu tuzlardan 1 M kullanılması durumunda meydana gelen tuz yüklemesinin 360 ng/cm^2'nin üstünde olduğu tespit edilmiştir. Divalent iyonların geçirilmesi durumunda daha yüksek birikimin meydana gelmesinin çift değerlikli iyonlarla PE'ler arasındaki etkileşimlerin göreceli olarak monovalentlerden daha yüksek olmasından veya uygulanan tuzun molekül ağırlığından kaynaklanabileceği düşünülmektedir (Wei ve diğ., 2016). Diğer taraftan bu tuzlar arasında $(PAH\text{-}PSS)_5$ filmine neredeyse hiç etki etmeyen NH_4Cl kullanılması durumunda ise kütle birikimi olmamıştır. Bunun nedeninin NH_4Cl'nin, NaCl ve diğer Cl^- içeren tuzlara göre daha kosmotropik olmasından kaynaklandığı düşünülmektedir (Kang ve diğ., 2020).

Cl^- içeren bu tuzların $(PAH\text{-}PAA)_5$ filmi ile muamelesi durumunda genel olarak biriken tuz miktarının $(PAH\text{-}PSS)_5$ filmine göre çok daha yüksek olduğu gözlenmiştir. Örneğin, $(PAH\text{-}PAA)_5$ filmi üzerinden 1 M LiCl, 1 M $MgCl_2$, ve 1 M $BaCl_2$ geçirilmesi durumunda

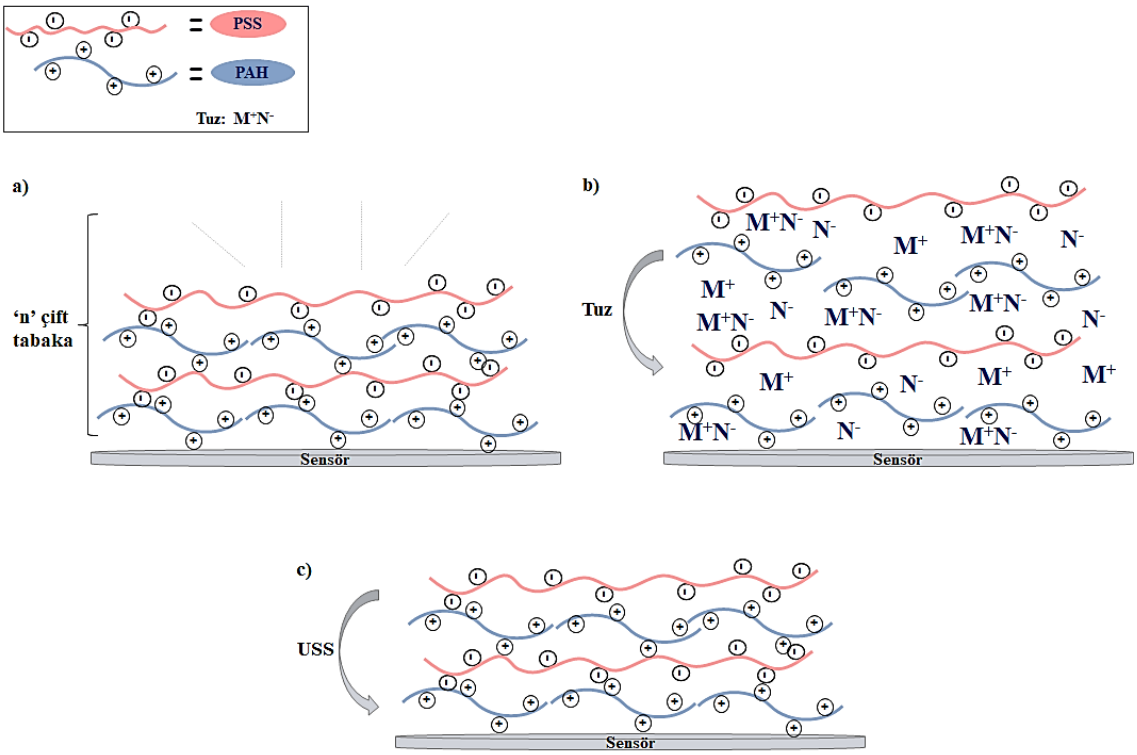
meydana gelen kütle artışları sırasıyla 470±33 ng/cm^2, 557±39 ng/cm^2, 562±39,3 ng/cm^2 olarak bulunmuştur. İlginç bir şekilde $(PAH\text{-}PSS)_5$ durumunda herhangi bir kütle yüklemesinin meydana gelmediği NH_4Cl için $(PAH\text{-}PAA)_5$ kullanılma durumunda 167±11,7 ng/cm^2 kütle yüklemesi gerçekleşmiştir. Bu durumun ve anyonik PE olarak PAA kullanımının neden olduğu yüksek birikim sonucunun PAA'nın zayıf PE olması ve yumağımsı konformasyonu nedeniyle görece iyonların çok tabaka arasına difüzyonunun ve etkileşiminin kolay olmasıyla açıklanabileceği düşünülmektedir (Quinn ve diğ., 2008). Burada diğer önemli bir husus da kullanılan tuzların hidrofilik özelliği nedeniyle yüksek su çekiciliği ve ıslak kütle tayinine göre çalışan QCM-D analizinde kütle artışını daha belirgin hale getirmesiyle açıklanabilir (Atkins ve Paula, 2006).

Hazırlanan LbL filmlerin çok tabaka kararlılıklarının belirlenmesinde, orijinal film ağırlığının yüzde %15 ve üzerinde kaybolması durumunda çok tabaka bozunmasının başladığı ve bu değerin %65 üzerinde olması durumunda ise tamamen tabakanın bozunduğu yaklaşımı kabul edilmiştir. Bu bağlamda, $(PAH\text{-}PSS)_5$ ve $(PAH\text{-}PAA)_5$ filmlerin tuz çözeltisinin geçirilmesi, ardından yıkama işlemi ile orijinal film ağırlığına göre değişimleri tespit edilerek çok tabaka degradasyonu olup olmadığı veya tabakalar arasına tuz birikiminin kalıcı olup olmadığı araştırılmıştır. Buna göre, PAH/PSS'den hazırlanan filmlerin Cl^- içeren Hofmeister serisi tuzlarının hiçbirinde çok tabaka dekompozisyonuna uğramadığı ve tabaka kararlılığını koruyabildikleri tespit edilmiştir. Bu durum, PAH/PAA'dan hazırlanan tuzlar için de geçerli olup bu filmlerde NaCl, NH_4Cl, LiCl, $MgCl_2$ ve $BaCl_2$'ye karşı çok tabaka kararlılığını uygulanan tuz derişimlerinden bağımsız olarak koruyabilmişlerdir. Diğer taraftan, LbL yapısına bağlı olarak kütle değişim değerleri farklılık göstermekle birlikte PAH/PSS'den hazırlanan filmler için tuz türünden bağımsız olarak yüklenen tüm tuzların yıkama sonrası yapıdan büyük oranda uzaklaştığı tespit edilmiştir. Buna karşın, PAH/PAA'dan hazırlanan LbL filmin Cl^- içeren Hofmeister serisi tuzlarla muamelesi ve takiben USS ile yıkanması sonrası kütle değişimlerinin pozitif yönde olduğu diğer bir ifadeyle kütlenin arttığı görülmüştür. PAH/PSS'den hazırlanan filmlere göre belirgin bir farklılık oluşturan bu durumun yukarıda da ifade edildiği üzere PAA'nın zayıf bir PE olması ve yumak konformasyonu nedeniyle PEM yapısıyla tuzların iyonları arasındaki etkileşimin veya fiziksel bir tutunmanın sonucu olabileceği düşünülmektedir (Quinn ve diğ., 2008).

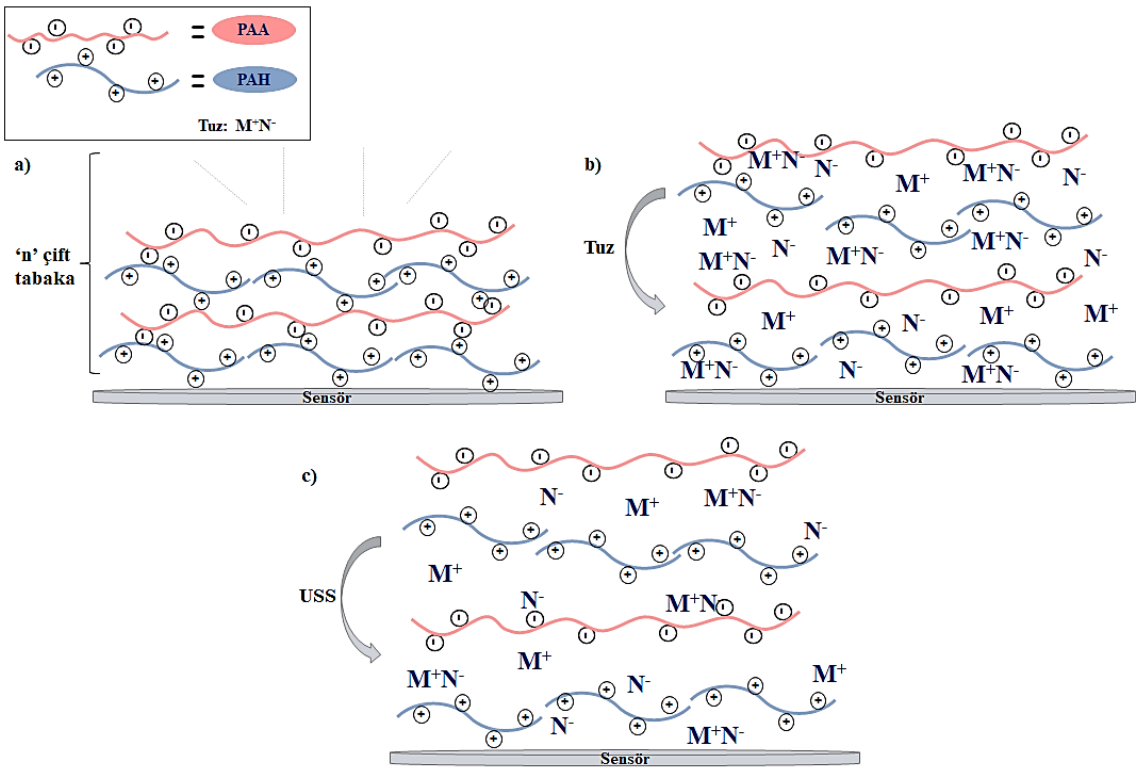
Çok tabakalı filmlerde Hofmeister serisi tuzların filmin viskoelastik özelliklerine etkilerinin araştırılması literatürde nadir olarak bulunan ve tuz türleri ile PEM yapısı arasındaki

etkileşimin daha iyi aydınlatılmasına katkı sağlayacaktır. Bu bağlamda, PEM yapısına, tabaka sayısına ve kullanılan Cl^- anyonu içeren Hofmeister serisi tuzlara bağlı olarak ΔD değerleri tuz çözeltisine maruz bırakma sürecinde ve yıkama sonrasında incelenmiştir. Buna göre, PAH/PSS'den hazırlanan filmlerin tuzla muamele sürecinde monovalent katyonları içeren NaCl, LiCl, NH_4Cl'ye karşı ΔD değerleri $0\text{-}11x10^{-6}$ arasında değişmekte olup, daha önce de belirtildiği üzere sert kabul edilebilecek film yapısını göstermektedir (Zhang ve Wang, 2012). Buna karşın PAH/PSS'den hazırlanan 5 çift tabakalı filmin $MgCl_2$ ve $BaCl_2$ ile muamelesi sürecinde artan tuz çözeltisi konsantrasyonuna bağlı olarak belirgin oranda arttığı ve ΔD değerlerinin$15\text{-}33x10^{-6}$ değer aralığına ulaştığı tespit edilmiştir. Bu durum divalent katyonların tabakalar arasına girerek harici yük dengelenmesi (external charge compensation) ile çok tabakaları açık bir şekilde şişirdiği şeklinde yorumlanmıştır. PAH/PSS'den hazırlanan bu filmlerin su ile yıkanması durumunda tuz tipinden bağımsız olarak tamamının başlangıç seviyesine dönebildiği yani tersinir olarak şişme/ büzülme davranışı gösterdiği tespit edilmiştir.

PAH/PAA'dan hazırlanan LbL filmin Cl^- içeren Hofmeister serisi tuzlarla muamelesi sonrası NaCl dışında tamamının esnek özellikte olduğu ve yüksek ΔD değerlerine sahip olduğu tespit edilmiştir. Örneğin, 1 M NaCl'ye maruz bırakılan $(PAH\text{-}PAA)_5$ için ΔD değeri $6{,}5x10^{-6}$ iken 1 M LiCl ve 1 M $MgCl_2$ ile muamele edilen $(PAH\text{-}PAA)_5$'in ΔD değerleri sırasıyla $26x10^{-6}$ ve $29x10^{-6}$ olarak belirlenmiştir. PAA kullanımı durumunda ΔD değerinin PAH/PSS yapılı LbL filme göre önemli oranda yüksek olmasının ana nedeninin yukarıda belirtildiği üzere PEM yapısının daha boşluklu ve yumak yapısından kaynaklı olduğu düşünülmektedir. Bununla birlikte, $(PAH\text{-}PAA)_5$ ile hazırlanan filmlerin ilgili tuzlarla muamelesinin ardından yıkanması sürecinde farklı davranışlar tespit edilmiş olup NaCl ve LiCl kullanımı durumunda ΔD değerlerinin daha da artarak çok tabaka yapısının şişmeye devam ettiği tespit edilmiştir. Bu durumun ana gerekçesi de kullanılan LiCl ve NaCl'nin kaotropik özellikler taşımasıdır. Özellikle $(PAH\text{-}PAA)_5$'in son derece higroskopik olan LiCl'nin 1 M'lık çözeltisi ile muamelesinin ardından yıkanması sonucunda ΔD değerinin $26x10^{-6}$'dan $90x10^{-6}$'ya yükseldiği bulunmuştur. Literatürle karşılaştırıldığında oldukça yüksek sayılabilecek bir ΔD değeri olup önemli bir şişme olayına işaret etmektedir. Bu durumun diğer bir nedeni, hazırlanan LbL film yapısının hidrofilik olması nedeniyle su ile şişmesi ile de açıklanabilmektedir.



Şekil 5.1: a) $(PAH\text{-}PSS)_n$ orijinal filme ait gösterim, **b)** tuza maruz bırakılan filmin şişmesi, **c)** USS ile yıkama sonrası filmin başlangıç haline dönmesi.



Şekil 5.2: a) $(PAH\text{-}PAA)_n$ orijinal filme ait gösterim, **b)** tuza maruz bırakılan filmin şişmesi, **c)** USS ile yıkama sonrası filmin şişmeye devam etmesi.

5.1.2. CO_3^{2-} Anyonu İçeren Tuz Çözeltisine Maruz Bırakılmış Filmlerin QCM-D Sonuçları

CO_3^{2-} anyonu içeren 0,5 M ve 1 M derişimlerde Na_2CO_3, $(NH_4)_2CO_3$ ve Li_2CO_3 çözeltileri ile muamele edilen 5 ve 10 çift tabakalı PAH/PSS ve PAH/PAA filmlerin tabaka kararlılığına etkileri ve viskoelastik davranış özellikleri sınır iyonun solundaki ve sağındaki iyonlar ele alınarak sıralı bir şekilde incelenmiştir. Hofmeister serisine göre katyonlarda sınır iyonunun sağındaki iyonların kaotropik solundaki iyonların ise kosmotropik özellik sergilediği **Bölüm 2.2'de** bildirilmiştir. Bu bağlamda, anyonlar sabit tutulduğunda $(NH_4)_2CO_3$, Na_2CO_3 tuzuna göre daha kosmotropik, Li_2CO_3 tuzu ise daha kaotropik özellik göstermektedir. PAH/PSS'den hazırlanan filmlerden Na_2CO_3 çözeltisine maruz bırakılan film için kütle birikim değeri 0,5 M derişimde 185±11 ng/cm^2 iken 1 M derişim için 483±33,8 ng/cm^2 olarak bulunmuştur. Buna karşın, tuzun kosmotropik ve kaotropik davranışından bağımsız hem $(NH_4)_2CO_3$ hem de Li_2CO_3 tuz çözeltileri ile muamele edilen PAH/PSS film yapısında bozunma meydana geldiği görülmüştür. Örneğin, $(PAH\text{-}PSS)_5$ filmi üzerinden 0,5 M ve 1 M $(NH_4)_2CO_3$ çözeltisi geçirilmesi ile birim alan başına kütle kayıpları sırasıyla 118±7 ng/cm^2 ve 40±2,8 ng/cm^2 olarak bulunmuştur. Tabaka sayısındaki artışa bağlı olarak bu kütle kaybı her iki derişim için sırasıyla 193±11,6 ng/cm^2 ve 235±16,5 ng/cm^2 olarak bulunmuş olup, her iki durum içinde filmin tamamen dekompoze olduğu tespit edilmiştir. PAH/PSS filmin tabaka sayısından bağımsız olarak $(NH_4)_2CO_3$ çözeltisi ile muamelesi sonrası tabaka bozunmasının anyon ve katyonların kosmotropik özelliğinin baskın olmasından ileri geldiği düşünülmektedir (Zhang & Cremer, 2006).

CO_3^{2-} içeren bu tuzların PAH/PAA'dan hazırlanan film ile muamelesi durumunda PAH/PSS'den hazırlanan filmlere göre genel olarak kütle birikimi meydana geldiği belirlenmiştir. Örneğin, $(PAH\text{-}PAA)_5$ filmi üzerinden 1 M Na_2CO_3, 1 M $(NH_4)_2CO_3$ ve 1 M Li_2CO_3 tuz çözeltileri geçirilmesi durumunda meydana gelen kütle artışları sırasıyla 483±55,2 ng/cm^2, 451±31,6 ng/cm^2 ve 395±27,7 ng/cm^2 olarak bulunmuştur. PAH/PSS filme kıyasla PAH/PAA filmlerinde kütle birikiminin meydana gelmesinin bir önceki bölümde belirtilen PAA'nın sulu ortamda ayrışma derecesi ve konformasyonundan ileri geldiği düşünülmektedir.

PAH/PSS ve PAH/PAA filmlerin çok tabaka kararlılıklarının belirlenmesinde literatür çalışmaları ele alınarak belirlenen sınır koşullar **Bölüm 5.1.1'de** verilmiştir. Buna göre PAH/PSS'den hazırlanan filmlerin CO_3^{2-} içeren, Na_2CO_3 harici, Hofmeister serisi tuzları varlığında tabaka kararlılığını koruyamadığı ve çok tabaka bozunmasının meydana geldiği

belirlenmiştir. Buna karşın, PAH/PAA'dan hazırlanan filmlerin Na_2CO_3, $(NH_4)_2CO_3$ ve Li_2CO_3 çözeltileri ile muamele edilmesi durumunda çok tabaka kararlılığını uygulanan farklı tuz derişimlerinde koruyabildikleri saptanmıştır.

PAH/PSS ve PAH/PAA'dan hazırlanan filmlerin CO_3^{2-} anyonu içeren Hofmeister serisi tuzların viskoelastik özelliklerine etkileri PEM yapısına, tabaka sayısına ve kullanılan anyona bağlı olarak ΔD değerleri üzerinden tuz çözeltisine maruz bırakma sürecinde ve yıkama sonrasında incelenmiştir. Buna göre, PAH/PSS'den hazırlanan filmlerin kosmotropik özellik sergileyen $(NH_4)_2CO_3$ çözeltisi ile muamelesi sonrası ΔD değerinin 1 M derişim için $13x10^{-6}\pm0,9x10^{-6}$ olduğu belirlenmiş olup, kaotropik özellik gösteren Li_2CO_3 çözeltisine maruz kaldığında ise bu değerin 1 M derişim için $3,5x10^{-6}\pm0,25x10^{-6}$ olduğu belirlenmiştir. Öte yandan, PAH/PSS'den hazırlanan 10 çift tabakalı filmin $(NH_4)_2CO_3$ ile muamelesi sürecinde artan tuz çözeltisi derişimine bağlı olarak belirgin oranda arttığı ve $4\text{-}15x10^{-6}$ değer aralığına ulaştığı tespit edilmiştir. CO_3^{2-} içeren tuz çözeltilerine maruz bırakıldıktan sonra çok tabaka dekompozisyonuna ugramayan PAH/PSS filmlerin tabaka sayısı, tuz türü ve derişiminden bağımsız olarak şiştiği, yıkama sonrası ise büzülerek neredeyse ilk haline döndüğü rapor edilmiştir.

PAH/PAA'dan hazırlanan filmlerin ise sırasıyla Na_2CO_3, $(NH_4)_2CO_3$ ve Li_2CO_3 tuz çözeltileri ile muamelesi ve ardından yıkama sonrası tabaka yapısında meydana gelen şişme/büzülme davranışları ΔD değerleri üzerinden ele alınmıştır. Tuz türü ve derişimden bağımsız olarak PAH/PAA filmlerin CO_3^{2-} içeren tuz çözeltileri ile muamelesi sonrası tamamının esnek özellikte olduğu ve yüksek ΔD değerlerine sahip olduğu tespit edilmiştir. Örneğin, 1 M Na_2CO_3'a maruz bırakılan $(PAH\text{-}PAA)_5$ için ΔD değeri $54x10^{-6}\pm3,8x10^{-6}$ iken 1 M Li_2CO_3 ve 1 M $(NH_4)_2CO_3$ ile muamele edilen $(PAH\text{-}PAA)_5$'in ΔD değerleri sırasıyla $22x10^{-6}\pm1,5x10^{-6}$ ve $25x10^{-6}\pm1,75x10^{-6}$ olarak belirlenmiştir. Tuz çözeltilerine maruz bırakılmış PAH/PAA filmlerin ΔD değerinin önemli oranda yüksek olmasının ana nedeninin, PAA'nın yumak konformasyonu ve boşluklu yapısından ileri geldiği düşünülmektedir. Bunun yanı sıra, PAH/PSS filmlerden farklı olarak PAH/PAA'dan hazırlanan filmlerde Na_2CO_3, $(NH_4)_2CO_3$ ve Li_2CO_3 tuz çözeltileri ile muamele ve ardından yıkama sonrası şişme meydana geldiği rapor edilmiştir. Bu durumun diğer bir nedeni hazırlanan LbL film yapısının hidrofilik olması nedeniyle su ile şişmesi ile de açıklanabilmektedir.

5.1.3. SO_4^{2-} Anyonu İçeren Tuz Çözeltisine Maruz Bırakılmış Filmlerin QCM-D Sonuçları

SO_4^{2-} anyonu içeren 0,5 M ve 1 M derişimlerde Na_2SO_4, $(NH_4)_2SO_4$ ve $MgSO_4$ çözeltileri ile muamele edilen 5 ve 10 çift tabakalı PAH/PSS ve PAH/PAA filmlerin tabaka kararlılığına etkileri ve viskoelastik davranış özellikleri monovalent ve diavalent katyonlar esas alınarak incelenmiştir. Bu bağlamda, PAH/PSS ve PAH/PAA filmlerin SO_4^{2-} anyonu içeren Hofmeister serisi tuzlarla muamelesi ve takiben USS ile yıkanması sonrası kütle değişimlerinin pozitif yönde olduğu, çok tabaka dekompozisyonuna uğramadığı ve tabaka kararlılığını koruyabildikleri belirlenmiştir. Öte yandan LbL yapısına bağlı olarak kütle değişim değerlerinin Na_2SO_4, $(NH_4)_2SO_4$ ve $MgSO_4$ tuz çözeltileri için yıkama öncesi ve sonrası görece farklılık gösterdiği tespit edilmiştir. Örneğin, $(PAH\text{-}PSS)_5$ filminin 0,5 M ve 1 M Na_2SO_4 ile muamelesi sonrası tuz yükleme değerleri 223±13,4 ng/cm^2 ve 740±51,8 ng/cm^2 iken aynı filme sırasıyla daha divalent olan aynı derişim değerlerindeki $MgSO_4$ ile muamele sonrası kütle birikim değerleri 283±17 ng/cm^2 ve 660±46,2 ng/cm^2 olarak bulunmuştur. Benzer şekilde, monovalent katyon olan $(NH_4)_2SO_4$'ın 5 çift tabakalı PAH/PSS filmi üzerinden geçirilmesi ile meydana gelen birikimin 1 M kullanılması durumunda 172,5±12,1 ng/cm^2 olduğu tespit edilmiştir. Divalent iyon içeren tuz çözeltisi ile muamele durumunda daha yüksek birikimin meydana gelmesinin temel sebebinin, çift değerlikli iyonlar ile PE'ler arasındaki etkileşimlerin görece monovalentlerden daha yüksek olmasıdır (Wei ve diğ., 2016).

SO_4^{2-} içeren Na_2SO_4, $(NH_4)_2SO_4$ ve $MgSO_4$ tuz çözeltilerinin PAH/PAA film ile muamelesi durumunda kütle birikiminin meydana geldiği görülmüştür. Örneğin, $(PAH\text{-}PAA)_5$ filmi üzerinden 1 M Na_2SO_4, $(NH_4)_2SO_4$ ve $MgSO_4$ tuz çözeltileri geçirilmesi durumunda meydana gelen kütle artışları sırasıyla 477±33,4 ng/cm^2, 345±24,2 ng/cm^2 ve 785±55 ng/cm^2 olarak bulunmuştur.

PAH/PSS ve PAH/PAA filmlerin çok tabaka kararlılıklarının belirlenmesinde literatür çalışmaları ele alınarak belirlenen sınır koşullarına **Bölüm 5.1.1'de** yer verilmiştir. Buna göre, PAH/PSS'den hazırlanan filmlerin SO_4^{2-} içeren Hofmeister serisi tuz çözeltilerine karşı tabaka kararlılığını uygulanan farklı tuz derişimlerinde koruyabildiği belirlenmiştir. Buna karşın, PAH/PAA'dan hazırlanan filmin $MgSO_4$ çözeltisi ile muamele edilmesi ve ardından yıkama sonrası kısmen bozunduğu belirlenmiştir.

PAH/PSS ve PAH/PAA'dan hazırlanan filmlerin SO_4^{2-} anyonu içeren Na_2SO_4, $(NH_4)_2SO_4$ ve $MgSO_4$ tuz çözeltilerinin viskoelastik özelliklerine etkileri PE çiftlerine, tabaka

sayısına ve kullanılan anyona bağlı olarak ΔD değerleri üzerinden tuz çözeltisine maruz bırakma ve USS ile yıkama sonrasında incelenmiştir. Buna göre, PAH/PSS'den hazırlanan filmlerin kaotropik özellik sergileyen $MgSO_4$ çözeltisi ile muamelesi sonrası görece yüksek ΔD değerlerine sahip olup, bu değer 23-52x10^{-6} arasında değişmektedir. Buna karşın $(NH_4)_2SO_4$ ile muamele edilen PAH/PSS'den hazırlanan 5 çift tabakalı filmin ΔD değerlerinin 9-16,5x10^{-6} aralığında değiştiği saptanmıştır. PAH/PSS'den hazırlanan filmlerin tuz çözeltisine maruz bırakıldığında tabaka yapısında kütle birikiminin meydana geldiği tespit edilmiştir. SO_4^{2-} anyonu içeren tuz çözeltileri ile muamele edilen PAH/PSS filmlerin tabaka sayısı, tuz türü ve derişiminden bağımsız olarak şiştiği, yıkama sonrası ise büzülerek ilk haline döndüğü belirlenmiştir.

PAH/PAA'dan hazırlanan LbL filmin SO_4^{2-} içeren Hofmeister serisi tuzlarla muamele sonrası tabaka yapısının yüksek ΔD değerlerine sahip olduğu ve kütle birikiminin meydana geldiği tespit edilmiştir. Örneğin, 1 M Na_2SO_4'a maruz bırakılan $(PAH\text{-}PAA)_5$ için ΔD değeri 33x10^{-6}±2,3x10^{-6} iken 1 M $(NH_4)_2SO_4$ ve 1 M $MgSO_4$ ile muamele edilen $(PAH\text{-}PAA)_5$'in ΔD değerleri sırasıyla 20,5x10^{-6}±1,4x10^{-6} ve 78x10^{-6}±5,5x10^{-6} olarak belirlenmiştir. İlaveten tabaka sayısındaki artışa bağlı olarak $MgSO_4$ çözeltisi ile muamele edilen $(PAH\text{-}PAA)_{10}$ filmin ΔD değerlerinin 31-78x10^{-6} aralığında değiştiği belirlenmiştir. Bununla birlikte, $(PAH\text{-}PAA)_5$ ile hazırlanan filmlerin ilgili tuzlarla muamelesi durumunda ΔD değerlerinin arttığı ve çok tabaka yapısının şiştiği tespit edilmiştir. PAH/PAA filmin PAH/PSS filme kıyasla ilgili tuz çözeltileri ile muamele ve ardından yıkama sonrası şişme/büzülme davranışlarının benzer özellik sergilediği görülmüş olup, $(NH_4)_2SO_4$ tuzuna maruz bırakan PAH/PAA filmin tuz derişiminden bağımsız hem tuz çözeltisi ile muamele sonrası hem de yıkama sonrası tabaka yapısında devamlı şişme meydana geldiği belirlenmiştir.

5.1.4. NO_3^- Anyonu İçeren Tuz Çözeltisine Maruz Bırakılmış Filmlerin QCM-D Sonuçları

0,5 M ve 1 M derişimlerde $NaNO_3$, NH_4NO_3, $LiNO_3$ ve $Mg(NO_3)_2$ tuz çözeltileri ile muamele edilen 5 çift tabakalı PAH/PSS ve PAH/PAA filmlerin tabaka kararlılığına etkileri ve viskoelastik davranış özellikleri kosmotropik ve kaotropik iyonlar ele alınarak incelenmiştir. Buna göre, anyonlar sabit tutulduğunda NH_4NO_3, $NaNO_3$ tuzuna göre daha kosmotropik, $LiNO_3$ ve $Mg(NO_3)_2$ tuzları ise daha kaotropik özellik sergilemektedirler. PAH/PSS'den hazırlanan filmlerden $NaNO_3$ çözeltisine maruz bırakılan film için kütle birikim değeri 0,5 M derişimde 37±2,2 ng/cm^2 iken 1 M derişim için 66±4,6 ng/cm^2 olarak bulunmuştur. Buna karşın, tuzun kosmotropik ve kaotropik davranışından bağımsız hem NH_4NO_3 hem de $LiNO_3$ ve

$Mg(NO_3)_2$ tuz çözeltileri ile muamele edilen PAH/PSS film yapısında bozunma meydana gelmediği görülmüştür. Örneğin, $(PAH\text{-}PSS)_5$ filmi üzerinden 0,5 M ve 1 M NH_4NO_3 çözelti geçirilmesi ile birim alan başına kütle değişim değerlerinin sırasıyla 4±0,24 ng/cm^2 ve 14±0,98 ng/cm^2 olarak bulunmuştur. Diğer taraftan, PAH/PSS'den hazırlanan filmlerden $LiNO_3$ çözeltisine maruz bırakılan film için kütle birikim değeri 0,5 M derişimde 80,5±4,8 ng/cm^2 iken 1 M derişim için 122,5±8,6 ng/cm^2 olarak belirlenmiştir.

$(PAH\text{-}PAA)_5$ filmi üzerinden 0,5 M ve 1 M $NaNO_3$ çözeltisi geçirilmesi ile birim alan başına kütle değişim değerlerinin sırasıyla 127±7,6 ng/cm^2 ve 86±6 ng/cm^2 olarak bulunmuştur. $(PAH\text{-}PAA)_5$ filmi üzerinden 1 M NH_4NO_3, 1 M $LiNO_3$ ve 1 M $Mg(NO_3)_2$ çözeltileri geçirilmesi durumunda meydana gelen kütle artışları ise sırasıyla 228,5±16 ng/cm^2, 200±14 ng/cm^2 ve 589±41,2 ng/cm^2 olarak bulunmuştur. Divalent iyonlarla daha önce belirtildiği şekilde daha yüksek birikme değerlerine ulaşılabilmiştir.

PAH/PSS ve PAH/PAA filmlerin çok tabaka kararlılıklarının belirlenmesinde literatür çalışmaları ele alınarak belirlenen sınır koşullara göre PAH/PSS ve PAH/PAA'dan hazırlanan filmlerin NO_3^- içeren $NaNO_3$, NH_4NO_3, $LiNO_3$ ve $Mg(NO_3)_2$ Hofmeister serisi tuzları varlığında tabaka kararlılığını koruduğu ve kütle birikiminin meydana geldiği veya bazı örneklerde de oldukça düşük oranda kütle kaybının meydana geldiği belirlenmiştir.

PAH/PSS ve PAH/PAA'dan hazırlanan filmlerin NO_3^- anyonu içeren $NaNO_3$, NH_4NO_3, $LiNO_3$ ve $Mg(NO_3)_2$ Hofmeister serisi tuzların viskoelastik özelliklerine etkileri ΔD değerleri üzerinden incelenmiştir. Buna göre, PAH/PSS'den hazırlanan filmlerin NH_4NO_3 çözeltisi hariç $NaNO_3$, $LiNO_3$ ve $Mg(NO_3)_2$ çözeltileri ile muamele sonrası pozitif yönde arttığı belirlenmiştir. Örneğin, 1 M $NaNO_3$'a maruz bırakılan $(PAH\text{-}PSS)_5$ için ΔD değeri $6{,}5\times10^{-6}\pm0{,}46\times10^{-6}$ iken 1 M $LiNO_3$ ve 1 M $Mg(NO_3)_2$ ile muamele edilen $(PAH\text{-}PSS)_5$'in ΔD değerleri sırasıyla $8{,}8\times10^{-6}\pm0{,}62\times10^{-6}$ ve $25\times10^{-6}\pm1{,}75\times10^{-6}$ olarak rapor edilmiştir. Bu durumun kaotropik ve özellikle divalent katyonların tabakalar arasına girerek harici yük dengelenmesi ile çok tabakaları açık bir şekilde şişirmesinden ileri geldiği düşünülmektedir (Wei ve diğ., 2016).

PAH/PAA'dan hazırlanan filmlerin sırasıyla $NaNO_3$, NH_4NO_3, $LiNO_3$ ve $Mg(NO_3)_2$ tuz çözeltileri ile muamelesi ve ardından yıkama sonrası tabaka yapısında meydana gelen şişme/büzülme davranışları ΔD değerleri üzerinden araştırılmıştır. Tuz tür ve derişimden bağımsız olarak PAH/PAA filmlerin NO_3^- içeren tuz çözeltileri ile muamelesi sonrası görece tamamının nispeten yüksek ΔD değerlerine sahip olduğu tespit edilmiştir. Örneğin, 1 M

$NaNO_3$'a maruz bırakılan $(PAH\text{-}PAA)_5$ için ΔD değeri $2{,}7x10^{-6}\pm0{,}2x10^{-6}$ iken 1 M $LiNO_3$, 1 M NH_4NO_3 ve 1 M $Mg(NO_3)_2$ ile muamele edilen $(PAH\text{-}PAA)_5$'in ΔD değerleri sırasıyla $13x10^{-6}\pm0{,}91x10^{-6}$, $3{,}7x10^{-6}\pm0{,}26x10^{-6}$ ve $23{,}5x10^{-6}\pm1{,}65x10^{-6}$ olarak belirlenmiştir. Bunun yanı sıra PAH/PAA filminin ilgili tuz çözeltileri ile muamelesi ve ardından yıkanması durumunda tabaka yapısında şişmenin daha da belirgin hale geldiği rapor edilmiştir. Bu durumun ana gerekçesinin, PEM yapısında PAA kullanımına bağlı olarak artan hidrofilik ve su varlığında şişme özelliğinin daha da gelişmesi şeklinde yorumlanmıştır.

5.2. Optik Mikroskop Sonuçları

Tez çalışmasında yapılan optik mikroskop analizine ait görüntüler **Bölüm 4.3.1'de** verilmiş olup, ilgili görüntüler incelendiğinde destek yüzeyinde PAH/PSS ve PAH/PAA esaslı film oluşumunun meydana geldiği ve oluşan filmlerin yüzeylerinde parçacıkların olduğu belirlenmiştir. Cam malzeme referans alınarak inceleme yapıldığında, $(PAH\text{-}PSS)_{10}$ filmin $(NH_4)_2CO_3$ tuz çözeltisi ile muamelesinin ardından yıkama sonrasında yüzeyinde ipliksi yapılar oluştuğu belirlenmiştir. Bu durumun çok tabaka bozunmasına bağlı olarak PE'lerin etkileşiminin artmasından ve film oluşturma kabiliyetinin azalmasından ileri gelebileceği düşünülmektedir. Diğer taraftan, $(PAH\text{-}PAA)_5$ filminin Na_2CO_3 çözeltisine karşı tabaka bütünlüğünü koruduğu, **Şekil 4.75'te** yer alan görüntüdeki küresel parçacıkların çok tabaka üzerine biriken tuzdan kaynaklandığı belirlenmiştir.

5.3. SEM Sonuçları

Bölüm 4.3.1'de verilmiş olan ilgili filmlerin ve cam malzemenin yüzey morfolojik özelliklerinin incelenmesi amacıyla SEM analizi yapılmış olup, ilgili analizlere ait SEM görüntüleri bu bölümde tartışılmıştır. **Şekil 4.76 (a)** ve **Şekil 4.77 (a)**'da verilen $(PAH\text{-}PAA)_{10}$ ve $(PAH\text{-}PSS)_{10}$ filmlerine ait SEM görüntüleri incelendiğinde film oluşumunun homojen bir şekilde meydana geldiği görülmekte olup, yüzeylerinde kısmen katı parçacıların bulunduğu belirlenmiştir. $(PAH\text{-}PAA)_{10}$ esaslı film yüzeyinde yer alan katı parçacıkların $(PAH\text{-}PSS)_{10}$ esaslı film yapısına nispeten daha çok olduğu görülmüştür. $(PAH\text{-}PSS)_{10}$ filmin $(NH_4)_2CO_3$ tuz çözeltisi ile muamele ardından yıkama sonrası elde edilen yüzey görüntüleri incelendiğinde filmin yüzeyinde de iç içe geçmiş elyafımsı yapılar oluştuğu belirlenmiştir. $MgSO_4$ tuz çözeltisine maruz bırakılmış $(PAH\text{-}PAA)_{10}$ filme ait yüzey görüntüleri incelendiğinde film yapısının kısmen bozunduğu ve orijinal film yüzeyinde yer alan katı parçacıkların yapıdan uzaklaştığı görülmüştür. $(PAH\text{-}PAA)_5$ filmin Na_2CO_3 tuz çözeltisi varlığında yapısında

meydana gelen değişimlere ait SEM görüntüleri incelendiğinde ise orijinal filme kıyasla yapının bozunmadığı görülmüş olup, SEM görüntülerinin QCM-D analizini desteklediği belirlenmiştir.

5.4. AFM Sonuçları

Bölüm 4.3.3'te verilen AFM analiz görüntüleri ve yüzey pürüzlülük değerleri incelenmiş olup, sonuçlara ait değerlendirmeler aşağıda sunulmuştur. Zayıf bir PE olan PAA'nın yüzey pürüzlülüğünün görece kuvvetli bir PE olan PSS'e göre yüksek olduğu bilinmekle birlikte bu durumun PAA'nın pH ile iyonizasyon derecesinin değişmesinden ve buna bağlı olarak zincir konformasyonundaki değişimden ileri geldiği düşünülmektedir (Quinn ve diğ., 2008). PAH/PSS esaslı filme ait Ra değerinin PAH/PAA filmine ait değerden düşük olması PSS'in yüksek yük yoğunluğuna sahip olması, düzlemsel yapılı filmler oluşturması ve PAA'ya göre görece daha düzgün yüzeyli filmler oluşturması ile de açıklanabilmektedir (Deniz, 2018). **Tablo 4.6'da** verilen değerler incelendiğinde analiz sonuçlarının bu ifadeleri desteklediği görülmektedir. QCM-D analiz sonucuna göre, $(NH_4)_2CO_3$ tuz çözeltisi ile muamele ve ardından yıkama sonrası tamamen bozunduğu saptanan $(PAH\text{-}PSS)_{10}$ filmine ait yüzey pürüzlülük değerinin 22,91 nm'den 50,03 nm'ye çıktığı görülmüştür. İlaveten, kısmen bozunan ($(PAH\text{-}PAA)_{10}/MgSO_4$) ve bozunma meydana gelmeyen ($(PAH\text{-}PAA)_5/Na_2CO_3$) örneklerde ise yüzey pürüzlülüğünün orijinal filmlere göre daha düşük olduğu saptanmıştır.

5.5. Temas Açısı Sonuçları

Bölüm 4.3.4'te yer alan temas açısı ölçümlerine ait veriler incelenerek, sonuçlara ait değerlendirmeler bu bölümde verilmiştir. Ölçüm değerleri göz önünde bulundurulduğunda hem PAH/PSS hem de PAH/PAA filminin hidrofilik özellik sergilediği anlaşılmaktadır. Literatürde rapor edildiği üzere PAA esaslı filmlerin ıslatılabilirliği PSS'e göre daha yüksektir, analiz sonuçları da bunu destekler niteliktedir (Ge ve diğ., 2007). Buna ilaveten, destek malzemenin temas açısı değeri yaklaşık 107,6±8,3° bulunmuş olup, hidrofobik özellik sergilediği belirlenmiştir. QCM-D analizi ile $(NH_4)_2CO_3$ tuz çözeltisi ile muamele ve ardından yıkama sonrası tamamen bozunduğu belirlenen $(PAH\text{-}PSS)_{10}$ filmin θ_{ort} değeri 98±2,5° ölçülmüştür. Bu değerin cam malzemenin temas açısı değerine yakın çıkması PAH/PSS film yapısının bozunduğunu göstermektedir. $(PAH\text{-}PAA)_{10}$ filmin Hofmeister Serisi tuz çözeltilerine karşı kimyasal kararlılığının $(PAH\text{-}PSS)_{10}$'a göre daha kararlı olduğu QCM-D tekniği ile belirlenmiş olup, sadece $MgSO_4$ tuzu varlığında kısmen bozunmanın meydana geldiği görülmüştür. Bu tuz

çözeltisi varlığında bozunan $(PAH\text{-}PAA)_{10}$ filmin temas açısı değerinin yaklaşık 66±7,5° olarak ölçülmesi de kısmen bozunmayı desteklemektedir. $(PAH\text{-}PAA)_5$ filminin Na_2CO_3 tuzu varlığında temas açısı değerinin 34,4±3,2° çıkması ise filmde tuz birikimin meydana geldiğini ve film yapısının hidrofilikleştiğini göstermektedir.

6. SONUÇ VE ÖNERİLER

Çok tabakalı film yaklaşımı pratik olması, istenilen özelliklere sahip nano ölçekli yapıların son derece hassas bir şekilde kontrol edilmesine olanak sağlaması bakımından biyoteknoloji, su arıtma sistemleri ve kontrollü salım uygulamaları gibi farklı alanlarda hem laboratuvar hem de endüstriyel ölçekli olarak uygulanabilmektedir. Sağladığı avantajlar ve geniş kullanım yelpazesine sahip olmasına rağmen pH, tuz ilavesi ve iyonik alan şiddeti gibi dış uyaranlar varlığında tabaka bütünlüğünün kaybedilebildiği ve/veya viskoelastik özelliklerin tamamen değiştiği bilinmekte olup, bu durumun iyileştirilmesi ve bir sistematik dahilinde aydınlatılması önem taşımaktadır. Tez kapsamında, Hofmeister serisi üzerinden LbL filmlerin tuz çözeltisi varlığında tabaka kararlılığının incelenmesinin yanı sıra tuz çözeltisi ile muamele süresince filmlerin viskoelastik özelliklerindeki değişimler de gözlenmiştir.

Bu tez çalışmasında, PAH/PAA ve PAH/PSS filmlerin Hofmeister serisinde yer alan tuzlara karşı tabaka kararlılığı ve viskoelastik özelliklerine etkisi (bozunma, şişme/büzülme) tuz konsantrasyonu, türü ve PE çiftlerine bağlı olarak QCM-D tekniği ile sistematik bir şekilde incelenmiştir. QCM-D analizi sonucunda tuz çözeltilerine karşı en düşük ve en yüksek kararlılık gösteren filmler belirlenmiş olup, cam malzeme üzerine aynı prosedürler kullanılarak film kaplamaları gerçekleştirilmiştir. İlgili filmlerin yüzey özelliklerinin belirlenmesi için optik mikroskop incelemesi, temas açısı ölçümü, AFM analizi ve SEM analizi yapılmıştır.

Genel sonuca bakıldığında, PEM'lerin tabaka kararlılığının ve viskoelastik özelliklerinin kullanılan tuzun türüne ve Hofmeister serisine göre kosmotrop ve kaotrop özellik taşımasına bağlı olarak belirgin ölçüde değiştiği görülmüştür. PAH/PAA'nın PAH/PSS'e göre daha kararlı olduğu, özellikle kullanılan tuz türüne bağlı olarak filmlerin viskoelastik özelliği üzerinde belirgin bir etkisi olduğu belirlenmiştir. PSS'den hazırlanan filmlerin yumak konformasyonuna sahip, zayıf bir PE olan PAA'ya göre daha sert ve daha düşük disipasyon değişimi gösterdiği, buna karşı PAA'nın ise yüksek ΔD değerlerine ulaştığı saptanmıştır. Kullanılan Hofmeister serisinde yer alan kosmotropik iyonların filmi oluşturan PE çiftlerinin türüne bağlı olarak hem tabaka bozunmasına hem de yüksek oranda şişmeye sebep olabildiği tespit edilmiştir.

Tez kapsamında hazırlanan LbL filmlerin Hofmeister serisi tuzları karşısında tabaka bütünlüğünü önemli oranda koruyabildiği ancak $(PAH\text{-}PSS)_5$ ve $(PAH\text{-}PSS)_{10}$ filmlerinin $(NH_4)_2CO_3$ çözeltisine karşı ve $(PAH\text{-}PSS)_5$ filminin Li_2CO_3 çözeltisi karşı tabaka kararlılığının olmadığı rapor edilmiştir. Bu durumun Hofmeister serisinde yer alan ve son derece etkin olduğu bilinen CO_3^{2-} anyonunun kosmotropik özelliğinden kaynaklanmış olabileceği düşünülmektedir.

Diğer önemli bir hususta, tez çalışmasında şişme/büzülme özelliklerinin geri dönüşümlü olup olmadığı araştırılmış olup, PAH/PSS filmlerin bazı tuz çözeltilerine karşı tamamen tersinir olarak bu karakteri taşıdığı bazılarının ise yıkama sonrası başlangıç formuna dönemediği belirlenmiştir. PAH/PAA filmlerin ise çeşitli tuz çözeltilerine maruz bırakılmasının ardından yıkama sonrası şişme özelliklerinin daha da belirgin hale geldiği ve büzülme davranışı göstermediği tespit edilmiştir. Filmlerin şişme/büzülme özelliklerinin PEM yapısının kontrol edilerek ayarlanabileceği, LbL filmlerin sıkça kullanıldığı kontrollü salım uygulamaları ve fonksiyonel yüzey örtü maddeleri gibi alanlarda bilimsel literatüre katkısının olacağı düşünülmektedir. Bu çalışmanın devamında, özellikle endüstriyel uygulamalarda kullanılan tabakalı filmlerin bulunduğu ortamdaki kimyasallara ve tuz çözeltilerine karşı tabaka kararlılıklarının belirlenmesinde daha uzun süreli testlerin gerçekleştirilmesi ve PEM yapısının etkisinin aydınlatılmasına katkı sağlaması için farklı yük yoğunluğuna sahip PE çiftlerinin kullanılması ile yeni çalışmaların gerçekleştirilmesi önerilmektedir.

KAYNAKLAR

Abegunde, O. O., Akinlabi, E. T., Oladijo, O. P., Akinlabi, S., & Ude, A. U, 2019, Overview of thin film deposition techniques, *In AIMS Materials Science*, 7(2), Vol. 6, 174–199.

Adatoz, E. B., Hendessi, S., Ow-Yang, C. W., & Demirel, A. L., 2018, Restructuring of poly(2-ethyl-2-oxazoline)/tannic acid multilayers into fibers, *Soft Matter*, 14(19), 3849–3857.

Andreeva, T. D., Danailova, A. K., Terziyska, P., Krumova, S. B., Taneva, S. G., & Krastev, R., 2016, Hofmeister anions effect on the thickness and morphology of polyelectrolyte multilayers for biofunctionalization of cardiovascular stents, *In Bulgarian Chemical Communications*, 48, 23-28.

Ariga, K., Yamauchi, Y., Rydzek, G., Ji, Q., Yonamine, Y., Kevin, C. W., & Hill, J. P., 2013, Layer-by-layer Nanoarchitectonics: Invention, Innovation, and Evolution, *Chemistry Letters*, 43(1), 36-68.

Atkins, P., Paula, J., 2006, *Atkins' Physical Chemistry,* Oxford University Press, ISBN: 0-7167-8759-8.

Aykut, D. Y., 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: Physicochemical and Engineering Aspects*, 602, 125113.

Baldwin, R. L, 1996, How Hofmeister ion interactions affect protein stability, *Biophysical Journal*, *71*(4), 2056–2063.

Bourganis, V., Karamanidou, T., Kammona, O., & Kiparissides, C., 2017, Polyelectrolyte complexes as prospective carriers for the oral delivery of protein therapeutics, *European Journal of Pharmaceutics and Biopharmaceutics*, 111, 44–60.

Bütergerds, D., Kateloe, C., Cramer, C., & Schönhoff, M., 2017, Influence of the degree of ionization on the growth mechanism of poly (diallyldimethylammonium)/poly (acrylic acid) multilayers, *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, 55(5), 425-434.

Cea, P., Ballesteros, L. M., & Martín, S., 2014, Nanofabrication techniques of highly organized monolayers sandwiched between two electrodes for molecular electronics, *Nanofabrication*, 1(1).

Cherstvy, A. G., & Winkler, R. G., 2006, Strong and weak adsorptions of polyelectrolyte chains onto oppositely changed spheres, *Journal of Chemical Physics*, 125(6), 064904.

Cho, J., Char, K., Hong, J.-D., Lee, K.-B., Char, K., Cho, J., Hong, J.-D., Lee, K.-B., Lee, S.-H., Kang, H., Koo, J., & Seung, B. H., 2001, Fabrication of Highly Ordered Multilayer Films Using a Spin Self-Assembly Method, *In Adv. Mater*, 13(14), 1076-1078.

De Oliveira, R. F., De Barros, A., & Ferreira, M., 2017a, 4 - Nanostructured films: Langmuir–Blodgett (LB) and layer-by-layer (LbL) techniques, *Nanostructures*, William Andrew Publishing, 105-123.

De Oliveira, R. F., De Barros, A., & Ferreira, M., 2017b, 4 - Nanostructured films: Langmuir–Blodgett (LB) and layer-by-layer (LbL) techniques, *Nanostructures*. William Andrew Publishing, 105-123.

Decher, G., & Schlenoff, J. B., 2012, Multilayer Thin Films: Sequential Assembly of Nanocomposite Materials: Second Edition, *Multilayer Thin Films: Sequential Assembly of Nanocomposite Materials: Second Edition*, 1–2.

Deligöz, H., Yilmaztürk, S., & Gümüşoğlu, T., 2013, Improved direct methanol fuel cell performance of layer-by-layer assembled composite and catalyst containing membranes, *Electrochimica Acta*, 111, 791–796.

Deniz, M., 2018, *Elektroaktif Polimerlerin Sentezi, Karakterizasyonu ve Uygulama Alanlarının Araştırılması,* Doktora Tezi, İstanbul Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü.

Demir, G. E., Yildirim, M., Cengiz, U., & Kaya, I., 2015, Multilayer electrochromic surfaces derived from conventional conducting polymers: Optical and surface properties, *Reactive and Functional Polymers*, 97, 63–68.

Dubas, S. T., & Schlenoff, J. B., 2001, Swelling and smoothing of polyelectrolyte multilayers by salt, *Langmuir*, 17(25), 7725–7727.

El-khouri, R. J., Szamocki, R., Sergeeva, Y., Felix, O., & Decher, G., 2011, Multifunctional Layer-by-Layer Architectures for Biological Applications, *Functional Polymer Films*, 1, 11–71.

Emmanuel, B. D., Abu-Thabit, N. Y., & Ngwuluka, N. C., 2018, Responsive polyelectrolyte complexes based on natural polysaccharides for drug delivery applications, *Stimuli Responsive Polymeric Nanocarriers for Drug Delivery Applications: Volume 1: Types and Triggers*, 267–287.

Erel, I., Schlaad, H., & Demirel, A. L., 2011, Effect of structural isomerism and polymer end group on the pH-stability of hydrogen-bonded multilayers, *Journal of Colloid and Interface Science*, 361(2), 477–482.

Ergün, A., Tümer, E. H., Cengiz, H. Y., & 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(5), 1006–1018.

Feldötö, Z., Varga, I., & Blomberg, E., 2010, Influence of salt and rinsing protocol on the structure of PAH/PSS polyelectrolyte multilayers, *Langmuir*, 26(22), 17048–17057.

Gates, S. J., & Shukla, A., 2017, Layer-by-layer assembly of readily detachable chitosan and poly(acrylic acid) polyelectrolyte multilayer films, *Journal of Polymer Science, Part B: Polymer Physics*, *55*(2), 127–131.

Ge, C., Armstrong, N. R., & Saavedra, S. S., 2007, pH-sensing properties of poly(aniline) ultrathin films self-assembled on indium-tin oxide. *Analytical Chemistry*, 79(4), 1401–1410.

Ghiorghita, C. A., & Mihai, M., 2021, Recent developments in layer-by-layer assembled systems application in water purification, *Chemosphere*, 270, 129477.

Gregor, L. V., 1971, Thin-film processes for microelectronic application, *Proceedings of the IEEE*, 59(10), 1390-1403.

Gregurec, D., Olszyna, M., Politakos, N., Yate, L., Dahne, L., & Moya, S. E., 2015, Stability of polyelectrolyte multilayers in oxidizing media: A critical issue for the development of multilayer based membranes for nanofiltration, *Colloid and Polymer Science*, 293, 381-388.

Höök, F., & Kasemo, B., 2007, The QCM-D technique for probing biomacromolecular recognition reactions, *Piezoelectric sensors*, 425-447.

Hu, B., Guo, Y., Li, H., Liu, X., Fu, Y., & Ding, F., 2021, Recent advances in chitosan-based layer-by-layer biomaterials and their biomedical applications, *Carbohydrate Polymers*, 271, 118427.

Hyde, A. M., Zultanski, S. L., Waldman, J. H., Zhong, Y. L., Shevlin, M., & Peng, F., 2017, General Principles and Strategies for Salting-Out Informed by the Hofmeister Series, *Organic Process Research and Development*, *21*(9), 1355–1370.

Iruthayaraj, J., Olanya, G., & Claesson, P. M., 2008, Viscoelastic Properties of Adsorbed Bottle-brush Polymer Layers Studied by Quartz Crystal Microbalance - Dissipation Measurements, *Journal of Physical Chemistry C*, 112(38), 15028–15036.

Iturri Ramos, J. J., Llarena, I., & Moya, S. E., 2010, Selective removal of hybrid di-block polyelectrolyte multilayers by means of quaternary ammonium surfactants, *Journal of Materials Science*, 45(18), 4970–4976.

John, T., Abel, B., & Martin, L. L., 2018, The Quartz Crystal Microbalance with Dissipation Monitoring (QCM-D) Technique Applied to the Study of Membrane-Active Peptides, *In Australian Journal of Chemistry*, 71(7), 543-546.

John, T., Voo, Z. X., Kubeil, C., Abel, B., Graham, B., Spiccia, L., & Martin, L. L., 2017, Effects of guanidino modified aminoglycosides on mammalian membranes studied using a quartz crystal microbalance, *MedChemComm*, 8(5), 1112–1120.

Kamalisarvestani, M., Saidur, R., Mekhilef, S., & Javadi, F. S., 2013, Performance, materials and coating technologies of thermochromic thin films on smart Windows, Renewable and Sustainable Energy Reviews, 26, 353-364.

Kang, B., Tang, H., Zhao, Z., & Song, S., 2020, Hofmeister Series: Insights of Ion Specificity from Amphiphilic Assembly and Interface Property, *ACS Omega*, 5(12), 6229–6239.

Klačić, T., Bohinc, K., & Kovačević, D., 2022, Suppressing the Hofmeister Anion Effect by Thermal Annealing of Thin-Film Multilayers Made of Weak Polyelectrolytes, *Macromolecules*, 55(21), 9571–9582.

Krause, S., 1981 In *Molecular Electro-Optics*, Springer US, ISBN: 978-1-4684-3914-4.

Lee, Y. G., Lee, H. J., & Jang, A., 2017, Amperometric bromate-sensitive sensor via layer-by-layer assembling of metalloporphyrin and polyelectrolytes on carbon nanotubes modified surfaces, *Sensors and Actuators B: Chemical*, 244, 157–166.

Liu, G., & Zhang, G., 2013, QCM-D studies on polymer behavior at interfaces, *New York: Springer*, 9-29.

Macmanus-Driscoll, J. L., 2010, Self-assembled heteroepitaxial oxide nanocomposite thin film structures: Designing interface-induced functionality in electronic materials, *Advanced Functional Materials*, 20(13), 2035–2045.

Mavukkandy, M. O., McBride, S. A., Warsinger, D. M., Dizge, N., Hasan, S. W., & Arafat, H. A., 2020, Thin film deposition techniques for polymeric membranes– A review, *Journal of Membrane Science*, 610.

Meka, V. S., Sing, M. K. G., Pichika, M. R., Nali, S. R., Kolapalli, V. R. M., & Kesharwani, P., 2017, A comprehensive review on polyelectrolyte complexes, *Drug Discovery Today*, 22(11), 1697–1706.

Mjahed, H., Cado, G., Boulmedais, F., Senger, B., Schaaf, P., Ball, V., & Voegel, J. C., 2011, Restructuring of exponentially growing polyelectrolyte multilayer films induced by salt concentration variations after film deposition, *Journal of Materials Chemistry*, 21(23), 8416–8421.

Munshi, A. H., Sasidharan, N., Pinkayan, S., Barth, K. L., Sampath, W. S., & Ongsakul, W., 2018, Thin-film CdTe photovoltaics – The technology for utility scale sustainable energy generation, *Solar Energy*, 173, 511–516.

Nezu, T., Masuyama, T., Sasaki, K., Saitoh, S., Taira, M., & Araki, Y., 2008, Effect of pH and addition of salt on the adsorption behavior of lysozyme on gold, silica, and titania surfaces observed by quartz crystal microbalance with dissipation monitoring, *Dental materials journal*, 27(4), 573-580.

Notley, S. M., Eriksson, M., & Wågberg, L., 2005, Visco-elastic and adhesive properties of adsorbed polyelectrolyte multilayers determined in situ with QCM-D and AFM measurements, *Journal of Colloid and Interface Science*, 292(1), 29–37.

Okur, H. I., Hladílková, J., Rembert, K. B., Cho, Y., Heyda, J., Dzubiella, J., ... & Jungwirth, P., 2017, Beyond the Hofmeister series: Ion-specific effects on proteins and their biological functions, *The Journal of Physical Chemistry B*, 121(9), 1997-2014.

Oliveira, O. N., Pavinatto, F. J., & Balogh, D. T., 2015, Fundamentals and applications of organised molecular films, *Nanomaterials and Nanoarchitectures: A Complex Review of Current Hot Topics and Their Applications*, 301–343.

O'Neal, J. T., Dai, E. Y., Zhang, Y., Clark, K. B., Wilcox, K. G., George, I. M., Ramasamy, N. E., Enriquez, D., Batys, P., Sammalkorpi, M., & Lutkenhaus, J. L., 2018, QCM-D Investigation of Swelling Behavior of Layer-by-Layer Thin Films upon Exposure to Monovalent Ions, *Langmuir*, 34(3), 999–1009.

Ozaydin-Ince, G., Coclite, A. M., & Gleason, K. K., 2011, CVD of polymeric thin films: applications in sensors, biotechnology, microelectronics/organic electronics, microfluidics, MEMS, composites and membranes, *Reports on Progress in Physics*, 75(1), 016501.

Parveen, N., & Schönhoff, M., 2013, Swelling and stability of polyelectrolyte multilayers in ionic liquid solutions, *Macromolecules*, 46(19), 7880–7888.

Petty, & C., M., 1996, *Langmuir-Blodgett Films*, Cambridge, UK: Cambridge University Press, ISBN: 0521413966.

Robert, G., 1990, *Langmuir-Blodgett Films*, Springer New York, NY, ISBN: 978-1-4899-3716-2.

Qi, S., & Tang, C. Y., 2015, Layer-by-Layer (LbL) Method, *Encyclopedia of Membranes*, 1-2.

Quinn, A., Such, G. K., Quinn, J. F., & Caruso, F., 2008, Polyelectrolyte blend multilayers: A versatile route to engineering interfaces and films, *Advanced Functional Materials*, 18(1), 17–26.

Reviakine, I., Johannsmann, D., & Richter, R. P., 2011, Hearing what you cannot see and visualizing what you hear: Interpreting quartz crystal microbalance data from solvated interfaces, *Analytical Chemistry*, 83(23), 8838–8848.

Richardson, J. J., Cui, J., Björnmalm, M., Braunger, J. A., Ejima, H., & Caruso, F., 2016, Innovation in Layer-by-Layer Assembly, *Chemical Reviews*, 116(23), 14828–14867.

Richter, R. P., Rodenhausen, K. B., Eisele, N. B., & Schubert, M., 2014, Coupling spectroscopic ellipsometry and quartz crystal microbalance to study organic films at the solid-liquid interface, *Ellipsometry of functional organic surfaces and films*, 223-248.

Salomäki, M., & Kankare, J., 2008, Specific anion effect in swelling of polyelectrolyte multilayers, *Macromolecules*, *41*(12), 4423–4428.

Salomäki, M., Tervasmäki, P., Areva, S., & Kankare, J., 2004, The Hofmeister anion effect and the growth of polyelectrolyte multilayers, *Langmuir*, 20(9), 3679–3683.

Schwartz, D. K., 1997, Langmuir-Blodgett film structure, Surface Science Reports, 27(7-8), 245-334.

Seyrek, E., & Decher, G., 2012, Layer-by-Layer Assembly of Multifunctional Hybrid Materials and Nanoscale Devices, *Polymer Science: A Comprehensive Reference*, 10(7), 159–185.

Shiratori, S. S., & Rubner, M. F., 2000, pH-dependent thickness behavior of sequentially adsorbed layers of weak polyelectrolytes, *Macromolecules*, 33(11), 4213–4219.

T, N., T, M., K, S., S, S., M, T., & Y, A., 2008, Effect of pH and addition of salt on the adsorption behavior of lysozyme on gold, silica, and titania surfaces observed by quartz crystal microbalance with dissipation monitoring, *Dental Materials Journal*, 27(4), 573–580.

Tagaya, M., Scott, C. J., Ikoma, T., & Tanaka, J., 2013, Application of a Quartz Crystal Microbalance with Dissipation for In Situ Monitoring of Interfacial Phenomena between Bioceramics and Cells, *Handbook of Advanced Ceramics: Materials, Applications, Processing, and Properties: Second Edition*, 557–575.

Thormann, E., 2012, On understanding of the Hofmeister effect: How addition of salt alters the stability of temperature responsive polymers in aqueous solutions, *RSC Advances*, *2*(22), 8297–8305.

Ulman, A., 2013, An Introduction to Ultrathin Organic Films: From Langmuir-Blodgett to Self-Assembly, *An Introduction to Ultrathin Organic Films: From Langmuir-Blodgett to Self-Assembly*, 1–443.

Wei, J., Hoagland, D. A., Zhang, G., & Su, Z., 2016, Effect of Divalent Counterions on Polyelectrolyte Multilayer Properties, *Macromolecules*, 49(5), 1790–1797.

Winkler, R. G., & Cherstvy, A. G., 2013, Strong and weak polyelectrolyte adsorption onto oppositely charged curved surfaces, *Polyelectrolyte complexes in the dispersed and solid state I: Principles and theory*, 1-56.

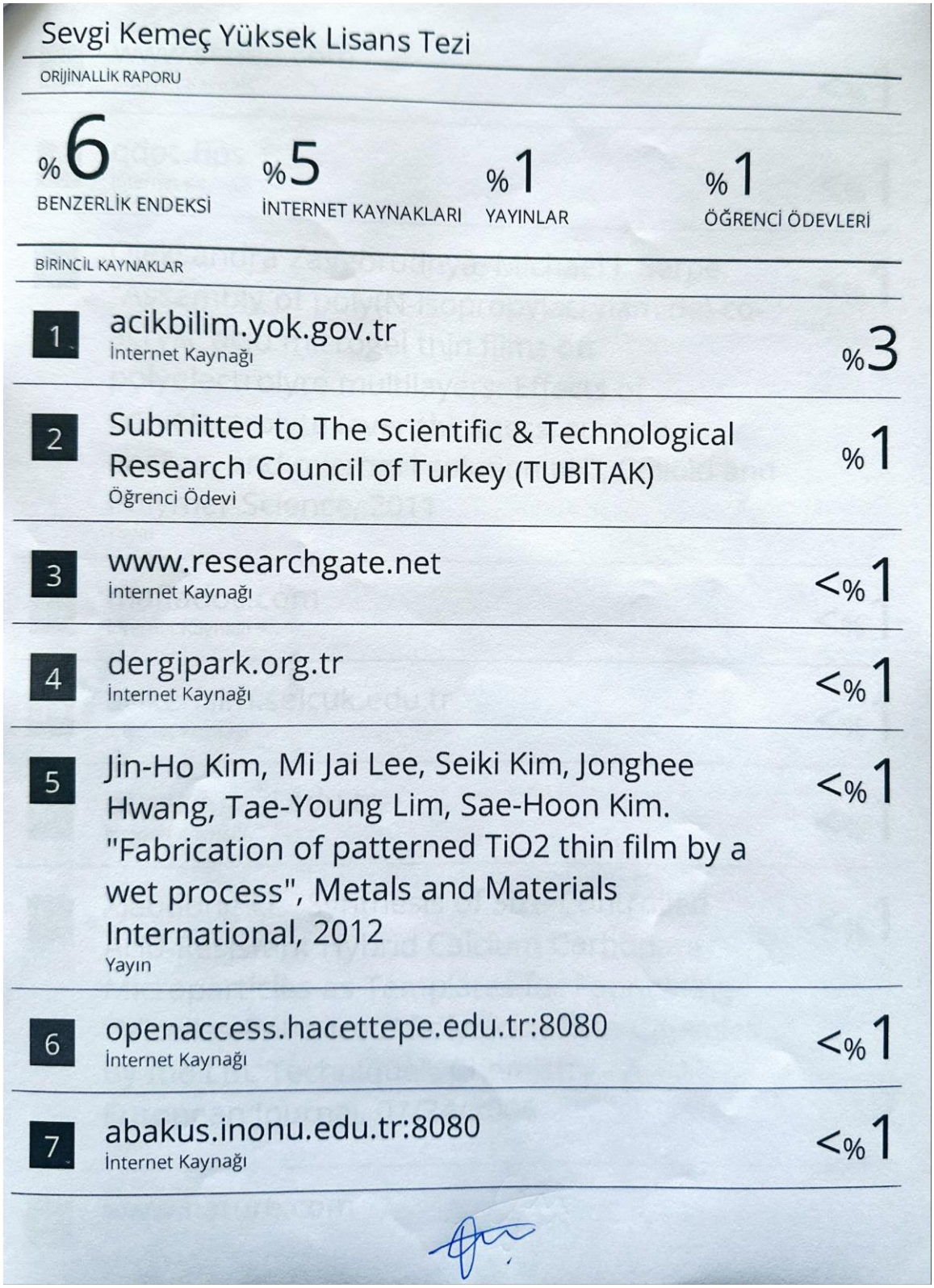
Yousefi, N., & Tufenkji, N., 2016, Probing the interaction between nanoparticles and lipid membranes by quartz crystal microbalance with dissipation monitoring, *Frontiers in chemistry*, 4, 46.

Zhang, Y., & Cremer, P. S., 2006, Interactions between macromolecules and ions: the Hofmeister series, *Current opinion in chemical biology*, 10(6), 658-663.

Zhang, Y., & Cremer, P. S., 2010, Chemistry of hofmeister anions and osmolytes, *Annual Review of Physical Chemistry*, *61*, 63–83.

Zhang, B., & Wang, Q., 2012, Quartz crystal microbalance with dissipation, Nanotechnology research methods for foods and bioproducts, 181-194.

İNTİHAL RAPORU İLK SAYFASI



Sevgi Kemeç Yüksek Lisans Tezi

ORİJİNALLİK RAPORU

%6	%5	%1	%1
BENZERLİK ENDEKSİ	İNTERNET KAYNAKLARI	YAYINLAR	ÖĞRENCİ ÖDEVLERİ

BİRİNCİL KAYNAKLAR

1	acikbilim.yok.gov.tr İnternet Kaynağı	%3
2	Submitted to The Scientific & Technological Research Council of Turkey (TUBITAK) Öğrenci Ödevi	%1
3	www.researchgate.net İnternet Kaynağı	<%1
4	dergipark.org.tr İnternet Kaynağı	<%1
5	Jin-Ho Kim, Mi Jai Lee, Seiki Kim, Jonghee Hwang, Tae-Young Lim, Sae-Hoon Kim. "Fabrication of patterned TiO2 thin film by a wet process", Metals and Materials International, 2012 Yayın	<%1
6	openaccess.hacettepe.edu.tr:8080 İnternet Kaynağı	<%1
7	abakus.inonu.edu.tr:8080 İnternet Kaynağı	<%1

ETİK KURUL İZİN YAZISI

Uyarı: Canlı denekler üzerinde yapılan tüm araştırmalar için Etik Kurul Belgesi alınması zorunludur.

☐ **Etik Kurul izni gerekmektedir.**

☒ **Etik Kurul izni gerekmemektedir.**

Sevgi KEMEÇ
(İmza)

KURUM İZNİ YAZILARI

Uyarı: Canlı ve cansız deneklerle yapılan tüm çalışmalar için kurum izin belgelerinin eklenmesi zorunludur. Gizlilik ve mahremiyet içeren durumlarda kurum adı kapatılmalıdır.

☐ **Kurum izni gerekmektedir.**

☒ **Kurum izni gerekmemektedir.**

Sevgi KEMEÇ
(İmza)