T.C.
İSTANBUL ÜNİVERSİTESİ-CERRAHPAŞA
LİSANSÜSTÜ EĞİTİM ENSTİTÜSÜ

DOKTORA TEZİ

KENDİ KENDİNİ ONARABİLEN AKILLI MALZEMELER İÇİN FONKSİYONEL POLİMERİK FİLMLERİN ARAŞTIRILMASI

Hacer Yeşim CENGİZ

DANIŞMAN
Prof. Dr. Hüseyin DELİGÖZ

Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

Kimyasal Teknolojiler, Doktora Programı

Şubat, 2025

TEZ KABUL VE ONAYI

Hacer Yeşim CENGİZ tarafından, **Prof. Dr. Hüseyin DELİGÖZ** danışmanlığında hazırlanan **"KENDİNİ ONARABİLEN AKILLI MALZEMELER İÇİN FONKSİYONEL POLİMERİK FİLMLERİN ARAŞTIRILMASI"** başlıklı bu çalışma, jürimiz tarafından **12/02/2025** tarihinde yapılan sınav sonucunda **oy birliği** ile başarılı bulunarak **Doktora Tezi** olarak kabul edilmiştir.

Tez Jürisi

		İmza	Sonuç
DANIŞMAN	Prof. Dr. Hüseyin DELİGÖZ İstanbul Üniversitesi- Cerrahpaşa Kimyasal Teknolojiler Anabilim Dalı		☒ Kabul ☐ Ret
ÜYE	Prof. Dr. Ahmet KAŞGÖZ İstanbul Üniversitesi- Cerrahpaşa Kimyasal Teknolojiler Anabilim Dalı		☒ Kabul ☐ Ret
ÜYE	Doç. Dr. Güşen Albayrak ARI İstanbul Üniversitesi- Cerrahpaşa Proses ve Reaktör Tasarımı Anabilim Dalı		☒ Kabul ☐ Ret
ÜYE	Prof. Dr. Atıf KOCA Marmara Üniversitesi Kimyasal Teknolojiler Anabilim Dalı		☒ Kabul ☐ Ret
ÜYE	Prof. Dr. Mehmet Vezir KAHRAMAN Marmara Üniversitesi Organik Kimya Anabilim Dalı		☒ Kabul ☐ Ret

Bu tezi, Türk gençliğinin eğitimi için emek veren tüm akademisyenlere ithaf ediyorum…

BÜTÇE DESTEKLERİ

KENDİ KENDİNİ ONARABİLEN AKILLI MALZEMELER İÇİN FONKSİYONEL POLİMERİK FİLMLERİN ARAŞTIRILMASI

Bu tez çalışması için herhangi bir kurumdan bütçe desteği alınmamıştır.

TEŞEKKÜR

Akademik danışmanlığın ötesinde hayat tecrübeleriyle bana mentörlük eden çok değerli hocam Prof. Dr. Hüseyin DELİGÖZ'e katkılarından dolayı saygı, minnet ve teşekkürlerimi sunarım.

Kimyasal Teknolojiler ve Proses ve Reaktör ABD'nın tüm üyelerine, tez jürime, içinde bulunduğum araştırma grubuna, Prof. Dr. İlven MUTLU'ya, tez çalışmalarım boyunca desteğini asla esirgemeyen ve her konuda çözüm üreten başta Arş. Gör. Ayça MÜFTÜLER olmak üzere, Arş. Gör. Göknur DÖNMEZ'e, Doç. Dr. Merve OKUTAN'a, Kimya Yüksek Mühendisi Eymen KONYALI'ya, Kimya Yüksek Mühendisi Aleyna Nur BAŞEY'e, Kimya Yüksek Mühendisi Sevgi KEMEÇ'e, Dr. Büşra KAYA'ya, Arş. Gör. Oğuz YÜCEL'e, Öğr. Gör. Eren YILDIRIM'a, Dr. Elaf Abdelillah Ali Elhussein'e, Kimya Mühendisleri Kağan SIRT'a ve Buse ÇETİN'e sonsuz teşekkür ederim.

SEM analizleri konusunda değerli destek ve yönlendirmeleri için Dr. Burak Danışman'a en içten teşekkürlerimi sunarım. Yalova Üniversitesi Polimer Mühendisliği bölümünden saygıdeğer hocam Doç. Dr. Alper Kaşgöz'e DMA analizleri konusundaki destekleri için çok teşekkür ederim. Marmara Üniversitesinden değerli hocalarım Prof. Dr. Uğur YAHŞİ ve Prof. Dr. Cumali TAV'a, bilgi ve tecrübeleriyle bana sağladıkları fikirlerinin yanı sıra, Marmara Pozitron Laboratuvarının imkanlarını bana sundukları için çok teşekkür ederim.

Tez çalışmamı "2211/A - Yurt İçi Doktora Burs Programları" kapsamında destekleyen Türkiye Bilimsel ve Teknolojik Araştırma Kurumu'na (TÜBİTAK) destekleri ve teşvikleri için teşekkür ederim.

Tez çalışmamı "100/2000 Öncelikli Alanlar" kapsamında destekleyen Yüksek Öğretim Kurulu'na (YÖK) destekleri ve teşvikleri için teşekkür ederim.

Pozitif enerjileri ve sağladıkları motivasyon ile daima yanımda olan ve beni her daim cesaretlendiren değerli arkadaşlarım Aslı ÇELİK ve Numan TÜLEK'e varlıkları için teşekkürlerimi sunarım.

İhtiyaç duyduğum her anda koşulsuz bir şekilde yanımda olan ve beni kendi çocuklarından ayırmayan Av. Kubilay MARANGOZ ve Av. Rabia MARANGOZ'a saygı, minnet ve teşekkürü borç bilirim.

Tezim süresince çalışmalarıma vakit ayırmama gösterdikleri anlayış ve destek için Zeynep Durukan ve Figen Sezgin Ersoy'a, pozitif enerjileriyle bana her daim destek olan ve moral veren ekip arkadaşlarım Selva Selen Ruşan ve Tolgahan Candemir'e en içten teşekkürlerimi sunarım.

Son olarak, en özel teşekkürüm ise gölgelerini hiçbir zaman üzerimden eksik etmeyen canım aileme.. Sevgileri, sabırları ve emekleri için sonsuz teşekkür ederim.

Şubat 2025 **Hacer Yeşim CENGİZ**

İÇİNDEKİLER

Sayfa No

TEZ KABUL VE ONAYI ..... **ii**
BEYAN ..... **iii**
BÜTÇE DESTEKLERİ ..... **v**
TEŞEKKÜR ..... **vi**
İÇİNDEKİLER ..... **vii**
ŞEKİL LİSTESİ ..... **x**
TABLO LİSTESİ ..... **xiii**
SİMGE VE KISALTMA LİSTESİ ..... **xiv**
ÖZET ..... **xvi**
ABSTRACT ..... **xviii**
1. GİRİŞ **1**
2. KAVRAMSAL ÇERÇEVE **4**
2.1. KENDİ KENDİNİ ONARABİLEN AKILLI MALZEMELER VE TARİHÇESİ 4
2.2. KENDİ KENDİNİ ONARABİLEN AKILLI MALZEMELERİN ONARIM MEKANİZMALARI 8
2.2.1 Kimyasal Onarım Mekanizmaları 10
2.2.2 Fiziksel Onarım Mekanizmaları 13
2.3 UYGULAMA ALANLARI 17
2.4 KENDİ KENDİNİ ONARABİLEN POLİMERİK SİSTEM YAKLAŞIMLARI VE İNCE FİLM ÜRETİM TEKNİKLERİ 23
2.4.1. LbL (Tabaka Tabaka Kaplama) 23
2.4.2. Mikroenkapsülasyon 28
2.4.3. İyonomerik Film Hazırlama 30
2.5. LİTERATÜR TARAMASI VE ÖZGÜN DEĞER 32
3. YÖNTEM **41**
3.1. KULLANILAN KİMYASAL MALZEMELER VE İŞLEVLERİ 41
3.2. DENEYSEL YÖNTEM 41
3.2.1. Destek Tabakalarının Seçimi, Yüzey Temizliği ve Hidrofilizasyonu 41
3.2.2. Polielektrolit Çözeltilerinin Seçimi ve Hazırlanması 43
3.2.3. İyileştiri Ajan Seçimi ve Çözeltilerinin Hazırlanması 47

3.2.4. Polielektrolit Çok Tabakalı Filmlerin LbL Yöntemi ile Farklı Destekler üzerine Hazırlanması 50
3.2.5. Polielektrolit Çok Tabakalı Filmlerin QCM-D Cihazı ile Hazırlanması 51
3.2.6. Hasar Oluşturma ve İyileşme Mekanizması 52
3.3. KULLANILAN CİHAZLAR VE YAPILAN ANALİZLER 53
3.3.1. UV-Ozon Ünitesi 53
3.3.2. MilliQ Water (Ultra Saf Su Cihazı) 54
3.3.3. Ultrasonik Su Banyosu 54
3.3.4. KSV Dip Coater (Daldırarak Kaplama Cihazı) 54
3.3.5. KSV Attention Theta (Su Temas Açısı Ölçüm Cihazı) 55
3.3.6. UV-visible spektrofotometre 56
3.3.7. PALS (Pozitron Yokolma Ömür Spektroskopisi) 57
3.3.8. Stereo Mikroskop 58
3.3.9. Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) 59
3.3.10. Dinamik Mekanik Analiz (DMA) 60
4. BULGULAR 63
4.1. TEMAS AÇISI ÖLÇÜMLERİ 63
4.1.1. ITO Kaplı Camların Temas Açısı Ölçümleri 63
4.1.2. UV Suprasil Camların Temas Açısı Ölçümleri 65
4.1.3. Optik Camların Temas Açısı Ölçümleri 66
4.1.4. PET-ITO Temas Açısı Ölçümleri 67
4.2. UV ABSORBANS ÖLÇÜMÜ 71
4.2.1. UV Suprasil Cam Üzerine Hazırlanan Filmlerin UV Absorbans Ölçümleri 71
4.2.2. Hidrofilize optik cam üzerine hazırlanan filmlerin UV absorbans ölçümleri 74
4.2.3. PET-ITO üzerine hazırlanan filmlerin UV absorbans ölçümleri 74
4.3. QCM-D ANALİZLERİ 75
4.4. PALS ANALİZLERİ 77
4.5. STEREO MİKROSKOP GÖRÜNTÜLERİ 85
4.5.1. UV Suprasil Cam Üzerine Yapılan Kaplamaların Stereo Mikroskop Görüntüleri 85
4.5.2. ITO Kaplı Cam Üzerine Yapılan Kaplamaların Stereo Mikroskop Görüntüleri 87
4.5.3. Hidrofilize Optik Cam Üzerine Yapılan Kaplamaların Stereo Mikroskop Görüntüleri 95
4.5.4. PET-ITO Üzerine Yapılan Kaplamaların Stereo Mikroskop Görüntüleri 96
4.6. TARAMALI ELEKTRON MİKROSKOBU (SEM) GÖRÜNTÜLERİ 99
4.7. DİNAMİK MEKANİK ANALİZ ÖLÇÜMLERİ 102

5. TARTIŞMA **111**
5.1. TEMAS AÇISI ÖLÇÜMLERİ 111
5.2. UV ABSORBANS ÖLÇÜMÜ 114
5.3. QCM-D ANALİZLERİ 116
5.4. PALS ANALİZLERİ 116
5.5. STEREO MİKROSKOP GÖRÜNTÜLERİ 120
5.5.1. UV Suprasil Cam Üzerine Yapılan Kaplamaların Stereo Mikroskop Görüntüleri 121
5.5.2. ITO Kaplı Cam Üzerine Yapılan Kaplamaların Stereo Mikroskop Görüntüleri 122
5.5.3. Hidrofilize Optik Cam Üzerine Yapılan Kaplamaların Stereo Mikroskop Görüntüleri 124
5.5.4. PET-ITO Üzerine Yapılan Kaplamaların Stereo Mikroskop Görüntüleri 125
5.6. TARAMALI ELEKTRON MİKROSKOBU (SEM) GÖRÜNTÜLERİ 126
5.7. DİNAMİK MEKANİK ANALİZ ÖLÇÜMLERİ 128
6. SONUÇ VE ÖNERİLER **133**
KAYNAKLAR **140**
İNTİHAL RAPORU İLK SAYFASI **154**
ETİK KURUL İZİN YAZISI **155**
KURUM İZNİ YAZILARI **156**
ÖZGEÇMİŞ **157**

ŞEKİL LİSTESİ

Sayfa No

Şekil 1.1: ScienceDirect veri tabanında “kendi kendini onarabilen akıllı malzemeler”, “kendi kendini onarabilen fonksiyonel polimerik filmler” ve “kendi kendini onarabilen polielektrolit ince filmler” anahtar kelimelerini içeren yayın sayılarının yıllara göre değişimi (veri tabanı erişim tarihi 12.01.2025). 2

Şekil 2.1: (a) Biyolojik sistemlerde yara onarımının şematik gösterimi [19] (b) Mikroenkapsülasyon metodu ile kendi kendine onarım mekanizmasının şematik gösterimi [20] 5

Şekil 2.2: Etilen asit kopolimer iyonomerinden oluşan panelde 9 mm'lik kurşun etkisiyle meydana gelen sıcaklık artışı ve ardından ayrılan iyonik kümelerin soğuma ile tekrar düzenlenmesi sonucunda iyileşmenin şematik gösterimi (US 2010/0174041 A1) 7

Şekil 2.3: LbL tabakalı yapılarda mikroenkapsülasyon yöntemiyle mikrokapsül üretim şematiği 10

Şekil 2.4: Aşırı dallanmış polimerin kendi kendini iyileştirme mekanizmasının şematik diyagramı [59] 15

Şekil 2.5: WPU/TA_x'nınn iyileşme mekanizması: Yarı-serbest TA ve poliüretan zincirleri arasındaki hidrojen bağlarının yeniden oluşumu [23]. 16

Şekil 2.6: Kendi kendini onarabilen malzemelerin çeşitli uygulama alanlarındaki pazar paylarının gösterimi (Grand View Research: https://www.grandviewresearch.com/industry-analysis/self-healing-materials). 18

Şekil 2.7: Daldırarak kaplama (dip coating) yöntemiyle LbL film üretimine ait genel bir gösterim 25

Şekil 2.8: Döndürerek kaplama (spin coating) yöntemiyle film üretimine ait genel bir gösterim [86] 26

Şekil 2.9: Sprey kaplama (spray coating) yöntemiyle LbL film üretimine ait genel bir gösterim 27

Şekil 2.10: Mikrokapsül gösterimi 29

Şekil 3.1: Destek tabaka olarak kullanılan malzemelerin görselleri 42

Şekil 3.2: UV-ozon ünitesi 43

Şekil 3.3: Kullanılan polielektrolitlerin kimyasal yapıları (a) PAH, (b) Lineer PEI, (c) Dallanmış PEI, (d) PAA, (e) PSS, (f) DSS, (g) CHI 46

Şekil 3.4: Kullanılan iyileştirici ajanların kimyasal yapıları (a) BSA, (b) jelatin 49

Şekil 3.5: UV-suprasil cam, ITO kaplı cam ve PET-ITO destekleri üzerine hazırlanan çok tabakalı filmlerin fotoğrafları 50

Şekil 3.6: QCM-D sistemi[127] 51

Şekil 3.7: Hasar için kullanılan (a) steril cerrahi neşter, (b) hasar gösterimi [104] 52

Şekil 3.8: İyileşme davranışı gösterimi [104] 52

Şekil 3.9: Bioforce UV/Ozone ProCleaner 54

Şekil 3.10: Milli-Q su arıtma sistemi 54

Şekil 3.11: KSV dip coater cihazı 55

Şekil 3.12: KSV attention theta temas açısı ölçüm cihazı 55

Şekil 3.13: Temas açısı ölçüm görseli ve temas açısı skalası 56

Şekil 3.14: UV-visible spektrofotometre 56

Şekil 3.15: Tez kapsamında kullanılan PALS cihazı 57

Şekil 3.16: Stereo Mikroskop 58

Şekil 3.17: Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) 60

Şekil 3.18: Dinamik Mekanik Analiz Cihazı 61

Şekil 4.1: ITO kaplı cam, yüzey işlemi sonrası ve ITO kaplı cam üzerine yapılan kaplamaların ortalama temas açısı değerleri 64

Şekil 4.2: UV suprasil cam, yüzey işlemi sonrası ve UV suprasil cam üzerine yapılan kaplamaların ortalama temas açısı değerleri 65

Şekil 4.3: Optik cam, yüzey işlemi sonrası ve optik cam üzerine yapılan kaplamaların ortalama temas açısı değerleri 67

Şekil 4.4: PET-ITO, yüzey işlemi sonrası ve PET-ITO üzerine yapılan PEI-PAA kaplamaların ortalama temas açısı değerleri 68

Şekil 4.5: PET-ITO üzerine yapılan PEI-DSS, CHI-DSS kaplamaların ortalama temas açısı değerleri 70

Şekil 4.6: (a) UV-Suprasil cam üzerine hazırlanmış $(PAH1,8\text{-}PSS1,8)_n$ filminin tabaka sayısına bağlı UV absorbansı grafiği (b) 224 nm dalga boyu için tabaka sayısı-absorbans grafiği 73

Şekil 4.7: (a) UV-Suprasil cam üzerine hazırlanmış $(PEI1,8\text{-}PSS1,8)_n$ filminin tabaka sayısına bağlı UV absorbans grafiği (b) 224 nm dalga boyu için tabaka sayısı-absorbans grafiği.....73

Şekil 4.8: Optik cam üzerine hazırlanmış $(PAH1,8\text{-}PSS1,8)_n$ filminin tabaka sayısına bağlı UV absorbans grafiği.....74

Şekil 4.9: (a) PET-ITO üzerine hazırlanmış $(PEI_{0,1}10,5\text{-}DSS_{\%1}5,5)_n$ filminin tabaka sayısına bağlı UV absorbans grafiği (b) 224 nm dalga boyu için tabaka sayısı-absorbans grafiği.....75

Şekil 4.10: QCM-D analizi sonucunda $(PAH1,8\text{-}PSS1,8)_{10}$ için elde edilen frekans ve dissipasyonun süreye bağlı değişim grafiği.....76

Şekil 4.11: QCM-D analizi sonucunda $(PAH1,8\text{-}PSS1,8)_{10}$ için elde edilen kütle birikiminin süreye bağlı değişim grafiği 76

Şekil 4.12: PET-ITO üzerine yapılan kaplamaların hasar öncesi ve hasar sırası PALS ölçümleri grafikleri (τ_3 ve I_3).....79

Şekil 4.13: PET-ITO üzerine yapılan kaplamaların hasar sırası ve %2'lik jelatin ile muamelesi sonrası PALS ölçümleri grafikleri (τ_3 ve I_3) 81

Şekil 4.14: PET-ITO üzerine yapılan kaplamaların hasar sırası ve 100 mg/mL BSA ile muamelesi sonrası PALS ölçümleri grafikleri (τ_3 ve I_3).....84

Şekil 4.15: (a) $(PEI_{0,1}10,5\text{-}PAA_{0,1}3)_{25}$ ve (b) $(CHI_{\%1}3,5\text{-}DSS_{\%0,1}5,5)_{25}$ filminin 100x SEM görüntüsü 99

Şekil 4.16: (a) Hasarlı $(PEI_{0,1}10,5\text{-}PAA_{0,1}3)_{25}$ ve (b) Hasarlı $(CHI_{\%1}3,5\text{-}DSS_{\%0,1}5,5)_{25}$ filminin 1000 x SEM görüntüsü 100

Şekil 4.17: (a) %2'lik jelatin ile 1 dk muamele edilmiş $(PEI_{0,1}10,5\text{-}PAA_{0,1}3)_{25}$ filminin ve (b) %2'lik jelatin ile 60 dk muamele edilmiş $(CHI_{\%1}3,5\text{-}DSS_{\%0,1}5,5)_{25}$ filminin 100x SEM görüntüsü 101

Şekil 4.18: (a)PET-ITO ve (b)PET-ITO üzerine hazırlanmış $(CHI_{\%1}3,5\text{-}DSS_{\%0,1}5,5)_{25}$ filminin SEM ile kesit alan görseli.....101

Şekil 4.19: $(PEI_{0,1}10,5\text{-}PAA_{0,1}3)_{25}$ filmine ait sıcaklık- depolama modülü grafiği.....102

Şekil 4.20: $(PEI_{0,1}10,5\text{-}PAA_{0,1}3)_{25}$ filmine ait sıcaklık- kayma modülü grafiği.....104

Şekil 4.21: $(PEI_{0,1}10,5\text{-}PAA_{0,1}3)_{25}$ filmine ait sıcaklık- kayma modülü/depolama modülü grafiği.....106

Şekil 4.22: $(CHI_{\%1}3,5\text{-}DSS_{\%0,1}5,5)_{25}$ filmine ait sıcaklık- depolama modülü grafiği.....107

Şekil 4.23: $(CHI_{\%1}3,5\text{-}DSS_{\%0,1}5,5)_{25}$ filmine ait sıcaklık- kayma modülü grafiği.....108

Şekil 4.24: $(CHI_{\%1}3,5\text{-}DSS_{\%0,1}5,5)_{25}$ filmine ait sıcaklık- kayma modülü/depolama modülü grafiği.....109

TABLO LİSTESİ

Sayfa No

Tablo 2.1: Onarım Mekanizmaları 9

Tablo 3.1: Tez çalışmasında kullanılan malzemeler, tedarikçileri ve genel özellikleri..... 41

Tablo 3.2: Hazırlanan filmlerin pH, konsantrasyon ve tabaka sayıları 47

Tablo 3.3: İyileştirici ajan türü, konsantrasyon, pH ve maruziyet süreleri..... 53

Tablo 4.1: PET-ITO üzerine yapılan kaplamaların hasar öncesi ve hasar sırası PALS ölçümleri (I_3(%) ve τ_3 (ns) değerleri)..... 80

Tablo 4.2: PET-ITO üzerine yapılan kaplamaların hasarsız ve hasar sonrası %2'lik jelatin ile 60 dk muamelesi sonrası PALS ölçümleri (I_3(%) ve τ_3 (ns) değerleri)..... 83

Tablo 4.3: PET-ITO üzerine yapılan kaplamaların hasarsız ve hasar sonrası 100 mg/ml BSA ile 60 dk muamelesi sonrası PALS ölçümleri (I_3(%) ve τ_3 (ns) değerleri)..... 83

Tablo 4.4: UV suprasil cam üzerine yapılan kaplamaların stereo mikroskop görüntüleri 87

Tablo 4.5: ITO kaplı cam üzerine yapılan kaplamaların stereo mikroskop görüntüleri-1 89

Tablo 4.6: ITO kaplı cam üzerine yapılan kaplamaların stereo mikroskop görüntüleri-2 91

Tablo 4.7: ITO kaplı cam üzerine yapılan kaplamaların stereo mikroskop görüntüleri-3 92

Tablo 4.8: ITO kaplı cam üzerine yapılan kaplamaların stereo mikroskop görüntüleri-4 93

Tablo 4.9: ITO kaplı cam üzerine yapılan kaplamaların stereo mikroskop görüntüleri-5 94

Tablo 4.10: Hidrofilize optik cam üzerine yapılan kaplamaların stereo mikroskop görüntüleri 95

Tablo 4.11: PET-ITO üzerine yapılan kaplamaların stereo mikroskop görüntüleri..... 97

SİMGE VE KISALTMA LİSTESİ

Simgeler **Açıklama**

Ω : Ohm

M_w : Molekül ağırlığı

S : Siemens

Kısaltmalar **Açıklama**

ε-PLL : ε-poli-L-lizin

AAEMA : (2-asetoasetoksi) etil metakrilat

BSA : Bovin serum albumin

CHI : Kitosan

DA : Diels Alder

DMA : Dinamik mekanik analiz

DSC : Diferansiyel taramalı kalorimetre

DSS : Dekstran sodyum sülfat

HA : Hyaluronik asit

HDI : Hekzametilen diizosiyanat

HNT : Halloysit kil nanotüpleri

IPA : İzopropil alkol

IPDI : İzoforon diizosiyanat

ITO : İndiyum kalay oksit

kDa : Kilodalton

LbL : Layer-by-layer (tabaka tabaka)

LPEI : Lineer polietilenimin

MBT : Merkaptobenzotiyazol

MMA : Metil metakrilat

nBA : n-butil akrilat

PALS : Pozitron yokolma ömür spektroskopisi

PAA : Poliakrilik asit

PAH : Poli (alilaminhidroklorür)

PAM : Poliakrilamid

PBA : Poli(bütiladipat) diol

PDMS : Polidimetil siloksan

PHEA : Poli(hidroksietil akrilat)

PLA : Polilaktik asit

PE : Polielektrolit

PEDOT : Poli(3,4-etilendioksitiyofen))

PEI : Polietilenimin

PEM : Polyelectrolyte multilayers

PEMAA : Poli(etilen-ko-metakrilik asit)

PMUF : Poli(melamin-üre-formaldehid)

PSS : Polistiren sülfonat

PUF : Poli(üre formaldehit)

RAFT : Reversible addition fragmentation chain transfer polymerization
Tersinir katılmalı/ayrışmalı zincir transfer polimerizasyonu

Rpm : Revolutions per minute (dakikadaki devir sayısı)

TREN : Tristriaminoetil amin

SA : Sodyum aljinat

SEM : Taramalı elektron mikroskobu

SRT : Kalamar halkası dişleri (squid ring teeth)

TAC : Zaman-Genlik Dönüştürücü

TCA : Trikloroasetik asit

TFA : Trifloroasetik asit

TFB : Triformil benzen

TGA : Termogravimetrik analiz

UV : Ultraviyole

WPU : Waterborne polyurethane (su bazlı poliüretan)

ÖZET

DOKTORA TEZİDOKTORA TEZİ

KENDİ KENDİNİ ONARABİLEN AKILLI MALZEMELER İÇİN FONKSİYONEL POLİMERİK FİLMLERİN ARAŞTIRILMASI

Hacer Yeşim CENGİZ

İstanbul Üniversitesi-Cerrahpaşa

Lisansüstü Eğitim Enstitüsü

Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

Kimyasal Teknolojiler, Doktora Programı

Danışman : Prof. Dr. Hüseyin DELİGÖZ

Bu doktora tezinde, kendi kendini onarabilen akıllı malzemeler için fonksiyonel polimerik filmlerin geliştirilmesi ve karakterizasyonu hedeflenmiştir. *Bu amaçla, ultra ince filmler, Layer-by-Layer (LbL) yöntemiyle farklı destek tabakaları üzerine hazırlanmış ve amfoterik iyileştirici ajanlar (jelatin ve BSA) varlığında iyileşme davranışları incelenmiştir. Filmlerin yapısal özelliklerinin ve boşluk hacmi parametrelerinin, kendi kendini onarma yetenekleri üzerindeki etkileri değerlendirilmiştir. PALS analizi ile iyileşme davranışı ile serbest hacim arasındaki ilişki incelenmiş, iyileştirici ajanların filmlerin iyileşme performansına etkisi gözlemlenmiştir.* Ayrıca, hidrofobik yüzeylerin iyileştirici ajanların yayılımını sınırladığı, hidrofilik yüzeylerin ise bu ajanların daha iyi dağılmasını sağladığı tespit edilmiştir. Filmler stereo mikroskop ve SEM analizleriyle gözlenmiş; serbest hacim oranı yüksek olan filmlerin daha hızlı iyileşme davranışı gösterdiği bulunmuştur. Tabaka sayısı arttıkça iyileşmenin hızlandığı gözlenmiş olup 50 ve 100 çift tabakalı PEI-PAA filmlerin 5 dakikada tamamen iyileştiği pH 10,5 PEI ve pH 3 PAA ile hazırlanan filmlerin ise %2'lik jelatin varlığında 20 dakika içinde iyileşme göstermeye başladığı ve 60 dakikada tamamen onarıldığı

tespit edilmiştir. SEM analizlerinde PEI-PAA filmlerinin homojen, CHI-DSS filmlerinin ise hatalı yüzeyler oluşturduğu gözlemlenmiştir. DMA analizleri ile filmlerin mekanik özellikleri incelenmiş ve jelatin ile iyileştirilen filmlerin başarılı bir şekilde onarıldığı doğrulanmıştır. Genel olarak, bu çalışma, fonksiyonel polimerik filmlerin kendi kendini onarma potansiyelini artırmak için önemli bilimsel ve endüstriyel katkılar sağlamaktadır.

Şubat 2025 , 158 sayfa.

Anahtar kelimeler: Kendi kendini onarabilen, PALS, Protein

ABSTRACT

Ph.D. THESIS

INVESTIGATION of FUNCTIONAL POLYMERIC FILMS for SELF-HEALING SMART MATERIALS

Hacer Yeşim CENGİZ

İstanbul University-Cerrahpaşa

Institute of Graduate Studies

Department of Chemical Engineering

Chemical Technologies Programme

Supervisor : Assoc. Prof. Dr. Hüseyin DELİGÖZ

This doctoral thesis aims to develop and characterize functional polymeric films for self-healing smart materials. *For this purpose, ultra-thin films were prepared on various substrates using the Layer-by-Layer (LbL) method, and their healing behaviors were investigated in the presence of amphoteric healing agents (gelatin and BSA). The effects of the structural properties and free volume parameters of the films on their self-healing capabilities were evaluated. The relationship between healing behavior and free volume was examined using PALS analysis, and the effect of healing agents on the healing performance of the films was observed.* Additionally, it was found that hydrophobic surfaces limited the spread of healing agents, while hydrophilic surfaces allowed better distribution of these agents, thereby accelerating the healing process. The films were observed using stereo microscopy and SEM, and it was found that films with higher free volume exhibited faster healing behavior. As the number of layers increased, healing accelerated, with 50 and 100 bilayer PEI-PAA films fully healing within 5 minutes. Films prepared with pH 10.5 PEI and pH 3 PAA began to show healing within 20 minutes in the presence of 2% gelatin and were completely repaired after 60

minutes. SEM analysis revealed that PEI-PAA films exhibited a homogeneous surface, while CHI-DSS films showed surface defects. The mechanical properties of the films were examined using DMA analysis, and it was confirmed that the films treated with gelatin were successfully healed. Overall, this study provides significant scientific and industrial contributions to enhancing the self-healing potential of functional polymeric films.

February 2025, [158] pages.

Keywords: [Self healing, PALS, Protein]

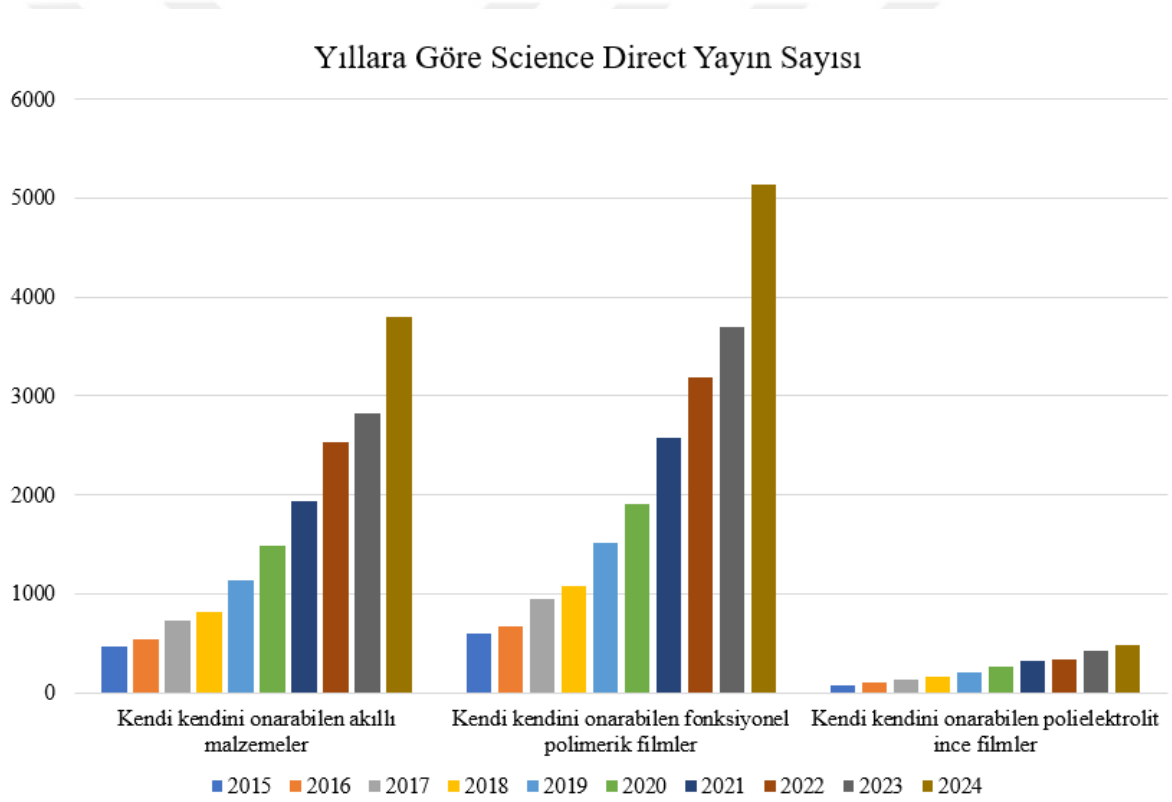
1. GİRİŞ

Son yıllarda, tüm dünyada akıllı malzemelerin farklı uygulama alanları için geliştirilmesi büyük önem taşımaktadır. Akıllı malzemeler, değişen çevresel koşullara uyum sağlayabilen, dış çevreleriyle etkileşime geçebilen ve bu etkileşim sonucunda belirli bir tepki verebilen malzemeler olarak tanımlanmaktadır [1]. Günümüzde malzemelerin özelliklerinin geliştirilmesi konusunda kaydedilen ilerleme, akıllı malzemelerin farklı uygulama alanlarında kullanımını artırmıştır. Bu uygulama alanlarına; otomotiv [2,3], havacılık [3–5], tıp [6,7], tekstil [8,9], yapı malzemeleri [10] ve elektronik [11,12] gibi örnekler verilebilir.

Akıllı malzemeler sınıfında yer alan kendi kendini onarabilen malzemeler, herhangi bir hasar varlığında kendini iyileştirme yeteneğine sahip olma özelliğiyle öne çıkmaktadır [4,13,14]. Polimerik malzemelerin ulaşım araçları (araba, gemi, uçak, uzay araçları), spor malzemeleri, elektronik malzemeler, yapı malzemeleri gibi çok çeşitli alanlarda kullanımlarının mevcut olmasına karşın; mekanik, kimyasal, ısıl veya ultraviyole ışın gibi etkiler karşısında hassas olup bu etkiler sebebiyle malzeme yüzeyinde mikro çatlaklar meydana gelebilmektedir. Polimer matrisindeki bu mikro çatlaklar matrisin malzemenin özelliklerini etkileyerek kullanım performansını olumsuz halde değiştirebilmektedir. Bu aşamada, fonksiyonel ince filmler ile yüzeyin kaplanması, malzemelerin mekanik özelliklerini iyileştirme ve hasarları otomatik olarak onarma potansiyeli ile dikkat çekmektedir [15]. Aynı zamanda kendi kendini iyileştirme yaklaşımı polimerik malzemelerin çalışma ömrünü önemli ölçüde uzatabilme olasılığı da bu yaklaşımın daha da dikkat çekmesine neden olmaktadır [15].

Sunulan tez çalışmasında kendi kendini onarabilen fonksiyonel polimerik filmlerin hazırlanması, karakterizasyonu ve iyileşme davranışlarının incelenmesi üzerine odaklanılmaktadır. ScienceDirect veri tabanında gerçekleştirilen araştırmaya göre, "kendi kendini onarabilen akıllı malzemeler" ve "kendi kendini onarabilen fonksiyonel polimerik filmler" anahtar kelimelerini içeren yayınlarda yıllara göre belirgin bir artış gözlenmektedir **(Şekil 1.1)**. Bu artış, söz konusu konseptlerin malzeme bilimi ve mühendisliği alanındaki yoğun araştırmalara konu olduğunu göstermektedir. Ancak, literatür araştırmasında "kendi kendini onarabilen polielektrolit ince filmler"in hazırlanması ile ilgili benzer bir artışın olmadığı gözlenmiştir. Bu durum, kendi kendini onarabilen polielektrolit ince filmlerin araştırılmasının

özel bir ilgi alanı olması ve bu alanda daha fazla çalışmanın önemini vurgulamaktadır. Malzeme bilimi ve mühendislik disiplinlerindeki bu eğilimlerin analizi, kendi kendini onarabilen polielektrolit ince filmlerin potansiyelini anlamak ve bu alandaki bilgi boşluğunu doldurmak için yeni araştırmalara olan ihtiyacı göstermektedir. Bu doktora tezi, söz konusu bu önemli konuda derinlemesine bir inceleme yaparak, kendi kendini onarabilen polielektrolit ince filmlerin benzersiz özelliklerini ve potansiyel uygulama alanlarını ortaya koymayı amaçlamaktadır. Polimerik filmlerin sentezi, karakterizasyonu ve performanslarının değerlendirilmesi, malzeme mühendisliği alanındaki bu yenilikçi yaklaşımın gelecekteki uygulamalarını yönlendirebilecek önemli bir araştırma alanını oluşturmaktadır.



Şekil 1.1: ScienceDirect veri tabanında "kendi kendini onarabilen akıllı malzemeler", "kendi kendini onarabilen fonksiyonel polimerik filmler" ve "kendi kendini onarabilen polielektrolit ince filmler" anahtar kelimelerini içeren yayın sayılarının yıllara göre değişimi (veri tabanı erişim tarihi 12.01.2025).

Sunulan tezin temel amacı, akıllı malzemeler sınıfının en bilinen üyelerinden olan kendi kendini onarabilen malzemelere yönelik olarak uzay ve savunma, elektronik vb alanlarda kullanıma sahip fonksiyonel polimerik filmlerin kendi kendini onarabilme kabiliyetlerini araştırmak ve bu kabiliyetlere etki eden ve literatürde oldukça sınırlı sayıda çalışma bulunan

serbest hacim-yapı ilişkisinin belirlenmesidir. Bu bağlamda, polielektrolit çok tabakalı filmlerin iyileşme davranışını incelemek amacıyla hazırlanan ince filmler üzerinde oluşturulan hasar sonrası amfoterik yapıların iyileştirici ajan olarak kullanımı araştırılmıştır.

Tez çalışmasında; UV-suprasil cam, ITO kaplı cam, hidrofilize optik cam ve ITO kaplı PET (PET-ITO) üzerine yapılan kaplamaların hasar sonrası iyileşme davranışları stereo mikroskop ve taramalı elektron mikroskobu (SEM) ile incelenmiş olup, film karakterizasyonları temas açısı ölçümü, UV absorbans ölçümü, DMA ve PALS (Pozitron yokolma ömür spektroskopisi) ile incelenmiştir. Ayrıca hazırlanan filmlerin kaplamaya bağlı olarak yüzey direnç değerlerindeki değişim de incelenmiştir.

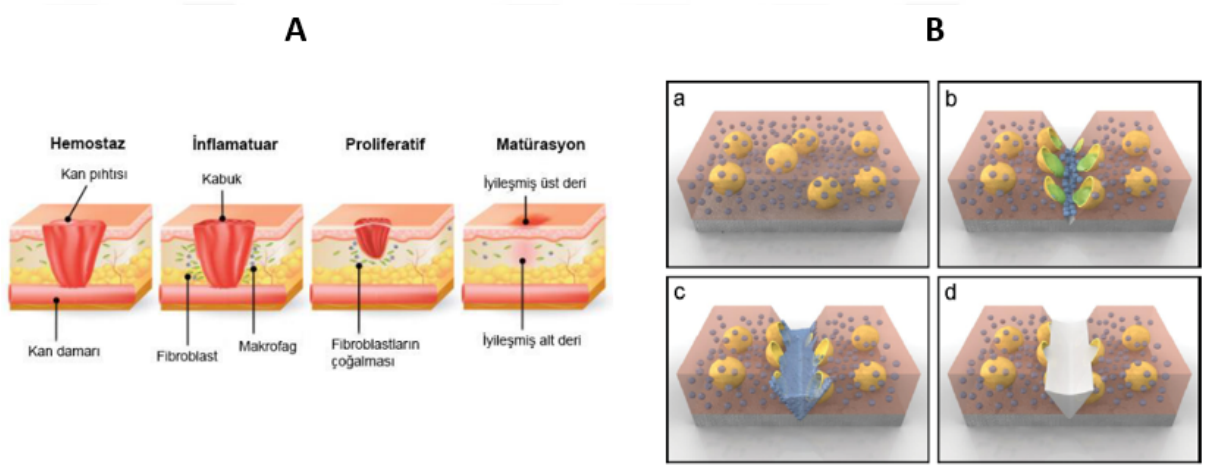
Bu tezin sonuçlarının, fonksiyonel polimerik filmlerin özellikleri ve kendi kendini onarım performansları hakkında bilgi vererek, literatürde oldukça sınırlı sayıda yer alan serbest hacim-yapı ilişkisini göstererek hem literatüre hem de ince filmler üzerine çalışmalar yapan tüm araştırmacı ve endüstriyel uygulamacılara katkı sağlayabileceği düşünülmektedir.

2. KAVRAMSAL ÇERÇEVE

2.1. KENDİ KENDİNİ ONARABİLEN AKILLI MALZEMELER VE TARİHÇESİ

Kendi kendini onarabilen akıllı malzemelerin temelleri 20.yüzyılın ortalarında malzeme bilimi ve nanoteknoloji alanlarındaki çalışmalara dayanmaktadır [16,17]. İlk çalışmalar genellikle polimer ve elastomer tabanlı malzemeler üzerinde yoğunlaşmıştır ve günümüzde hala bu konu üzerine çalışılmaya devam edilmektedir. Elastomer tabanlı malzemelerin geliştirilmesi konusunda Zhang ve diğ. [18] tarafından yapılan bir çalışmada, şeffaf, yüksek oranda esneyebilen, otonom olarak kendi kendini iyileştirebilme yeteneğine sahip poli (dimetil) siloksan (PDMS) elastomeri geliştirilmiştir. Bu çalışmada, PDMS ağlarına tersinir dinamik imin bağları (triformil benzen (TFB)) ilave edilerek kendi kendini onarabilen PDMS-TFB elastomeri hazırlanmış olup, söz konusu malzemenin mekanik dayanım, şeffaflık ve kendi kendini onarım yetenekleri incelenmiştir. PDMS-TFB elastomerinin kendi kendini onarım davranışını gözlemlemek için oda sıcaklığında numuneler neşter yardımıyla ikiye bölünmüş olup, 5 dakika temas ettirildikten sonra iyileşme gerçekleştiği ve iyileşen elastomerin eğilip bükülebilir olduğu gözlenmiştir. Ayrıca, bu malzemenin korozyon önleyici kaplama olarak kullanılabilirliğinin araştırılması için paslanmaz çelik levha üzerine PDMS-TFB kaplanarak neşter yardımıyla hasar oluşturulmuştur. Levha 8 gün süreyle NaCl çözeltisinde bekletildikten sonra dahi paslanmanın olmadığı ve yüzeyin iyileştiği gözlenmiştir. Kaplama yapılmayan kontrol numunesinin ise 5. günden itibaren kademeli olarak korozyona uğradığı rapor edilmiştir. PDMS-TBF elastomerinin kendi kendini iyileştirme özelliğinin suya ve tuzlu suya karşı dirençli olduğu, yüksek nem koşullarında dahi iyileşme davranışının gerçekleştiği bildirilmiştir. PDMS-TBF elastomerinin camsı geçiş sıcaklığı ve erime sıcaklığı sırasıyla -117 ℃ ve -43 ℃ olup bu değerlerin düşük olmasının da malzemeye -20 ℃ ile 70 ℃ arasındaki sıcaklıklarda iyileşme özelliği kazandırdığı bildirilmiştir. Ayrıca PDMS-TBF elastomerinin tam görünür ışık bölgesinde %80 optik geçirgenliğe, yaklaşık %700 yüksek gerilme özelliğine ve farklı koşullarda hızlı kendini onarma kabiliyetine sahip olduğu rapor edilmiştir. Bu özellikleri ile PDMS-TBF elastomeri elektronik ortamlarda veya tuzlu su ortamında korozyon önleyici olarak iyi bir aday olarak gösterilmiştir [18].

Mikrokapsül teknolojilerinin geliştirilmesi ise 1980'lerde önemli bir adım olarak karşımıza çıkmaktadır. 2000'lerde ise biyomimetik yaklaşımlar çerçevesinde doğadan esinlenerek malzemelerin kendi kendini onarma yetenekleri araştırılmaya başlanmıştır. Biyomimetik, doğadan ve canlılardan esinlenerek elde edilen geometrik ve kinematik özellikleri modelleyen, doğanın estetik yapısını, fizyolojik ve anatomik özelliklerini referans alan teknolojileri içermektedir [19]. Aslında kendi kendini onarabilen malzemelerde kullanılan mikrokapsül teknoljisinin de biyomimetik esinlenme ile gerçekleştiği söylenebilir **(Şekil 2.1)**. Bu bağlamda, biyomimetik esinlenme ile geliştirilen mikrokapsülasyon metodu, biyolojik sistemlerdeki yara onarım mekanizmalarını taklit ederek malzemelerin hasar gördüğünde otomatik olarak onarılmasını sağlayan yenilikçi bir stratejiyi temsil etmektedir.



Şekil 2.1: (a) Biyolojik sistemlerde yara onarımının şematik gösterimi [19] **(b)** Mikroenkapsülasyon metodu ile kendi kendine onarım mekanizmasının şematik gösterimi [20]

Şekil 2.1 a'da biyolojik sistemlerde yara iyileşmesini gösteren bir görsel sunulmuş olup iyileşme, hemostaz, enflamasyon, proliferasyon ve matürasyon aşamalarının koordineli ilerlemesiyle gerçekleşmektedir. Hemostaz aşaması, bir kan damarının kesilmesiyle başlayarak kanın vücut dışına çıkmasını engellerken trombositler, damar duvarındaki yırtılmayı kapatmak için birbirine yapışarak hemostazın gerçekleşmesine katkıda bulunmaktadır. Daha sonra pıhtılaşan trombositler fibrin iplikleriyle desteklenmekte ve inflamatuar aşamada kanama kontrol altına alınarak yara dokusu oluşturmakta, bölgede yeniden bakteri ve virüslere karşı korunma sağlanmış olmaktadır. Proliferatif aşamada yara büzülerek yeni dokular oluşmakta ve sonra yara iyileşmesinin yeniden biçimlenme aşaması olarak adlandırılan matürasyon aşamasında ise yara tamamen kapanmakla birlikte iyileşme sürecinde kullanılan ancak artık ihtiyaç duyulmayan hücreler, programlanmış hücre ölümü ile temizlenmektedir. Bu aşamaların koordineli ilerlemesi, etkili bir yara iyileşme sürecini sağlamaktadır [19].

Şekil 2.1 b'de gösterilen mikroenkapsülasyon metodu ile kendi kendini onarım mekanizmasına yönelik olarak Braun ve diğ. [20] yaptıkları çalışmada, epoksi vinil ester matris, polidimetil siloksan (PDMS) iyileştirici ajan ve mikrokapsüllenmiş di-n-butil kalay dilaurat ise katalizör olarak kullanılmıştır. Hasar, 100 µm kalınlığındaki tabakaya neşter ile uygulanmış ve 10 µm hasar derinliği oluşturulmuştur. İyileşme işlemi ise 50 °C'de 24 saat boyunca izlenmiştir [20]. **Şekil 2.1 b'de** verilen iyileşme basamakları incelenecek olursa;

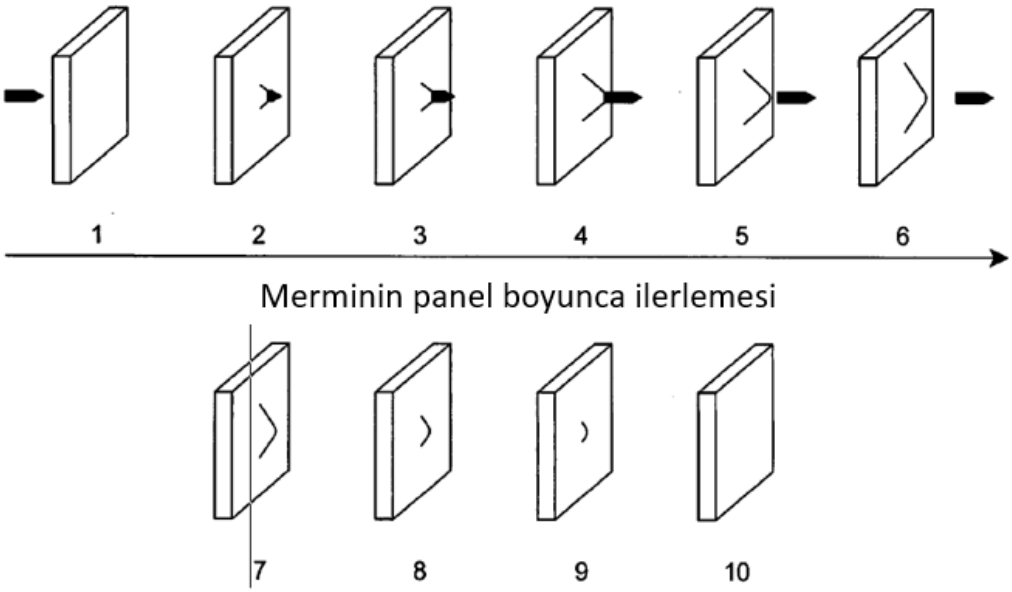
a) Gri metalik bir substrat üzerindeki açık turuncu renkteki matris içine mikrokapsüllenmiş katalizör (sarı) ve ayrı fazdaki iyileştirici madde damlacıkları (mavi) içeren bir kaplamayı temsil etmektedir.

b) Kaplama tabakasının hasar görmesi, yeşil katalizörün ve mavi iyileştirici maddenin açığa çıkmasına yol açmaktadır.

c) Hasarlı bölgede iyileştirici madde ile katalizörün teması meydana gelmektedir.

d) Hasar giderildiğinde çapraz bağlı PDMS ile alt tabakanın korunması gerçekleşmektedir.

2010 yılında, iyonomerik yapıların kendi kendini onarabilmesiyle ilgili US 2010/0174041 A1 numaralı patentte Daniel J. Klein, ***Suryln R*** olarak bilinen etilen asit kopolimer iyonomerinin tabaka halinde hazırlanması sonrasında 9 mm'lik kurşunun levhaya girişiyle sıcaklığın artması ve ayrılan iyonik kümelerin soğumayla birlikte tekrar düzenlenmesiyle iyileşmenin sağlandığını bildirmiştir **(Şekil 2.2)**. Buna ek olarak, aynı patentte poliolefin plastomer olarak adlandırılan düşük yoğunluklu polietilenin de kendi kendini onarma kabiliyeti gösterdiği raporlanmıştır. Erime noktaları belirli kullanım sıcaklıklarına göre ayarlanabilen alifatik polyesterlerin kendi kendini onarabilen polimerler açısından umut verici olduğu bildirilmiştir.



Şekil 2.2: Etilen asit kopolimer iyonomerinden oluşan panelde 9 mm'lik kurşun etkisiyle meydana gelen sıcaklık artışı ve ardından ayrılan iyonik kümelerin soğuma ile tekrar düzenlenmesi sonucunda iyileşmenin şematik gösterimi (US 2010/0174041 A1)

2010'lardan bugüne gelindikçe ise kendi kendini onarabilen akıllı malzemelerin bir alt kategorisi olan fonksiyonel filmlerin otomotiv, havacılık, elektronik cihazlar ve giyilebilir teknoloji, sağlık ve tıp uygulamaları gibi alanlarda kullanımı yoğun olarak araştırılmaktadır [21].

Güneşe maruz kaldığında çiziksiz hale gelen kendi kendini iyileştiren araba gövdesi cilaları gibi birçok kendi kendini iyileştiren malzeme halihazırda ticari olarak mevcuttur. İdeal olarak, kendi kendini iyileştirme mekanizması, hasar tespiti ve onarımının bir kombinasyonu olup hasarın kendisi malzeme için bir sensör gibi davranarak meydana gelen hasarı tespit ettikten sonra bir kimyasal reaksiyon veya hareketli bir fazı hasara yönlendirerek kendi kendini iyileştirme sürecini tetiklemelidir. Son olarak, iyileştirilmiş malzeme, birkaç iyileştirme döngüsünden sonra bile, orijinal malzeme ile hemen hemen aynı performansa sahip olması beklenmektedir [22].

Örneğin; Demirel ve diğ. [12], su ile plastikleştirildiğinde kendi kendini iyileştirme yeteneğine sahip poli(stirensülfonat) katkılı poli(3,4-etilendioksitiyofen) (PEDOT:PSS) ve tandem tekrar proteinlerinden oluşturulan iletken biyokompozitleri raporlarmışlardır. Kalamar halkası dişlerinden (SRT: squid ring teeth) elde edilen tandem tekrar proteinleri, gelişmiş kristallik ve lifli ağ yapılarının oluşumu dahil olmak üzere PEDOT:PSS üzerinde yapısal

etkilere neden olduğu, bu etkilerin saf PEDOT:PSS'nin (~100 S/cm) iletkenliğinin, artan SRT protein konsantrasyonları ile biyokompozitler için 120 S/cm'ye kadar ulaşan elektriksel iletkenlik değerlerinin elde edilmesine neden olduğu bildirilmiştir. Yüksek elektriksel iletkenliğe ve kendi kendini iyileştirme yeteneğine sahip bu biyokompozitlerin, implante edilebilir, geçici ve epidermal elektroniklerden elektronik tekstillere kadar çok sayıda yumuşak elektronik sistemde uygulanabilirliği bildirilmiştir [12].

Cui ve diğ. [6], biyomedikal uygulamalar için polisakkarit bazlı kendi kendini iyileştiren hidrojellerdeki son gelişmeleri bir derleme makale olarak bildirmiştir. Bu derleme makalede hidrojeller, çok sayıda su ve biyolojik sıvıyı emebilen üç boyutlu ağ yapısına sahip olduklarından, doğal polisakkaritler ise biyouyumlulukları ve biyobozunurlukları nedeniyle biyomimetik hidrojellerin hazırlanması için ideal malzemeler olarak belirtilmiştir. Polisakkarit bazlı kendi kendini iyileştiren hidrojellerin hazırlanmasında aljinat, selüloz, hyaluronik asit (HA) ve kitosanın (CHI) sıklıkla kullanıldığı bildirilmiştir [6].

2.2. KENDİ KENDİNİ ONARABİLEN AKILLI MALZEMELERİN ONARIM MEKANİZMALARI

Kendi kendini onarabilen bazı sistemler hidrojen bağlarına [3,23,24], iyonomerlere [25,26] veya tersinir kovalent bağ oluşumuna [27] dayanmakta olup genellikle hasarı iyileştirmek için ısıl veya mekanik aktivasyon gerektirmektedir [28]. Diğer bazı sistemlerde ise iyileşme mikrokapsüllerde [29,30] veya mikrovasküler ağlarda bulunan iyileştirici ajanlara [31,32] dayalı olarak tamamen otonom olup iyileştirici ajan varlığına bağlı olduğundan sınırlı tekrarlanabilirliğe sahip olan mekanizmalardır [28].

Termoplastik, termoset ve elastomerler dahil olmak üzere neredeyse tüm polimer türlerinin kendi kendini iyileştirme kabiliyeti veya iyileşme potansiyeli gösterdiği bildirilmiştir [33]. Termoplastikler, camsı geçiş sıcaklıklarının üzerine ısıtılarak ve sonrasında soğutularak moleküler düzeyde otonom ve tekrarlanabilir şekilde kendi kendini iyileştirme yeteneğine sahiptir [16]. Bu nedenle, termoplastiklerin kendi kendini iyileştirmesi nispeten daha kolaydır [33]. Ayrıca moleküler interdifüzyon ve zincir uçlarının rekombinasyonu da termoplastiklerin kendi kendini iyileştirme mekanizmaları arasında yer almaktadır [34]. Termoset polimerlerin ise kimyasal veya fiziksel olarak çapraz bağlı olması, polimer zincirlerinin moleküler hareketini

engellediğinden, termoplastiklerle karşılaştırıldıklarında farklı iyileşme mekanizmaları göstermektedirler [33]. Bu mekanizmalardan birincisi, polimer matrisine harici bir iyileştirme ajanının dahil edilmesi iken diğeri ise polimerin kendi kendine dış etki gerekmeksizin iyileşmesini kapsamaktadır [33].

Bu kapsamda, kendi kendini onarabilen malzemeler otonomik ve otonomik olmayan malzemeler olarak ikiye ayrılmaktadır [13]. Otonomik kendini onarabilen malzemelerde, hasar sırasında iyileşme ajanı olarak kullanılan kimyasal otomatik olarak serbest kalmakta ve hasar sırasında başka herhangi bir dış etkiye gerek kalmadan onarım gerçekleşmektedir. Otonomik malzemelerde matrise gömülecek bir katalizör ve bir iyileştirme maddesi bulunurken, otonomik olmayan sistemlerde bir dış etki ile (ısı, ışık, yüzey gerilimi vs.) kendi kendini onarma prosesi gerçekleşmektedir [15].

Kendini onarabilen malzemelerin onarım mekanizmaları ise harici ve dahili yaklaşımlar ile açıklanmaktadır. Harici yaklaşımda mikrokapsüller, mikrovasküler ağlar veya nanoparçacıklar gibi polimer matrisinin içine entegre edilmiş onarıcı ajanlar bulunmaktadır. Bu taşıyıcılar herhangi bir hasar durumunda otonom bir şekilde içeriklerini salmakta ve bu içerik ile hasarlı alan doldurularak yüzey bütünlüğü sağlanmaktadır. Dahili onarım mekanizmasında ise kendi kendini onarabilen malzemeler için herhangi bir ajana gerek duyulmamaktadır [34].

Kendi kendini iyileştirebilen polimerik malzemelerin geliştirilmesi çalışmalarında ayrıca, hasarın otonomik bir şekilde iyileşme gösterebildiği biyolojik sistemlerden esinlenilmektedir [35–37]. Biyolojik sistemlerde, örneğin; deride bir yaralanma/hasar meydana geldiğinde hemen iltihabi bir yanıt oluşarak yaklaşık birkaç saat içinde yaralanmanın neden olduğu hasarı azaltmak üzere tepki vermektedir. Daha sonra, birkaç gün içinde hücreler yaralı bölgeye göç ederek ve yeni doku oluşturmaya başlamaktadır. Son olarak, matris remodelasyonu adı verilen süreçte, yeni dokular oluşmakta ve yaralanma tamamen iyileşmektedir [2]. Onarım mekanizmalarının temel olarak sınıflandırılması **Tablo 2.1**'de verilmiştir.

Tablo 2.1: Onarım Mekanizmaları

Kimyasal	**Fiziksel**
Mikroenkapsülasyon	Moleküler difüzyon
Kovalent bağlar	H bağları
İyonik etkileşimler	Termal

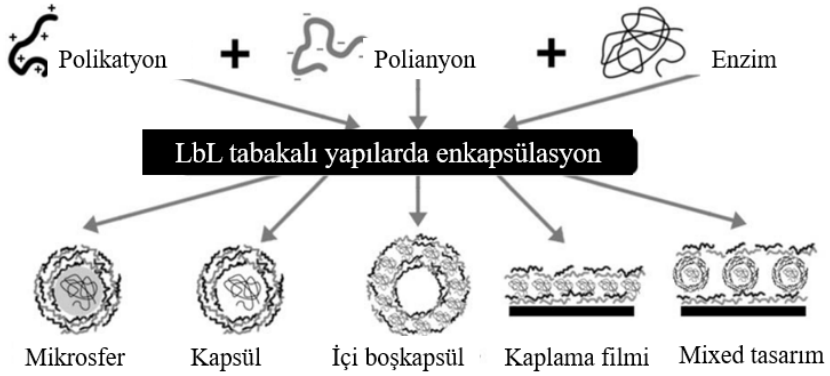
2.2.1 Kimyasal Onarım Mekanizmaları

Kimyasal onarım mekanizmaları, kendi kendini onaran malzemelerin onarım özelliklerini ortaya koymak için çeşitli kimyasal yöntemleri içermektedir. Bu mekanizmalar, malzemelerin dayanıklılığını ve ömrünü artırmak, hasar görmüş bölgeleri etkili bir şekilde onarmak amacıyla geliştirilmektedir. Kovalent bağlar, mikroenkapsülasyon, iyonik etkileşimler, diels-alder reaksiyonları ve hidrojel tabanlı yöntemler gibi çeşitli stratejiler, malzeme onarımında önemli bir rol oynamaktadır. Bu mekanizmaların temel prensiplerini anlamak, gelecekteki malzeme tasarımı ve uygulamalarında önemli bir potansiyel sunmaktadır.

2.2.1.1. Mikroenkapsülasyon

Mikroenkapsülasyon, mikron boyutundaki katı parçacıkların veya sıvı/gaz damlacıklarının inert bir kabukla çevrelenmesini içeren bir yöntem olup hazırlanan kapsül genellikle polimerik bir malzeme tarafından oluşturulmakta ve içerideki malzemenin korunmasına, taşınmasına veya kontrollü salımına olanak tanımaktadır. Kabuk malzemesinin yapısına bağlı olarak mikrokapsüller, geçirgen, yarı geçirgen veya geçirimsiz olabilirler. Geçirimsiz kabuklu mikrokapsüller basınç, darbe, erime, çözücü içinde çözünme veya ışık altında dağılma gibi çeşitli yöntemlerle çekirdek malzemelerini serbest bırakabilirler [38]. Kapsül oluşturmak için genellikle polimerik malzeme seçilmekle birlikte biyobozunur polimerler son dönemlerde sentetik polimerler kadar tercih edilmektedir. Literatürde sıkça kullanılan biyobozunur kapsül malzemeleri arasında alginat, kitosan ve polilaktik asit (PLA) bulunmaktadır [39,40].

Şekil 2.3'te mikrokapsülasyon yöntemine örnek olarak LbL yöntemiyle hazırlanan mikroküreler ve içi boş mikrokapsüllerin üretim şematiği verilmiştir.



Şekil 2.3: LbL tabakalı yapılarda mikroenkapsülasyon yöntemiyle mikrokapsül üretim şematiği

Mikroenkapsülasyon yöntemi, kendi kendini onaran malzemelerden ilaç taşıma sistemlerine kadar çeşitli uygulamalarda kullanılmaktadır[30,41–46]. Bunlara örnek olarak; polimerik malzemeler, boya endüstrisi, korozyon önleyici kaplamalar ve gıda/kozmetik endüstrisi verilebilir. Literatürde yer alan ve kendi kendini onaran malzemelerde mikroenkapsülasyon yönteminin kullanımını içeren çalışmalardan birkaçı aşağıda özetlenmiştir.

Tezel ve diğ. [47] kendi kendini iyileştiren kaplamalar için trikloroasetik asit (TCA) ve trifloroasetik asidin (TFA) mikrokapsüllenmesi çalışmalarını gerçekleştirmiştir. Poli(melamin-üre-formaldehid) (PMUF) kabuk malzemesine sahip TFA ve TCA içeren mikrokapsüllerin her ikisi de ayrı ayrı epoksi bazlı kaplama formülasyonuna eklenerek kendi kendini iyileştirme özellikleri incelenmiştir. Kaplamaların üzerinde mikro çizikler ile hasar oluşturulduktan sonra asidin (TCA/TFA), çizilmeyle hasar gören mikrokapsüllerden salındığı ve bir katalizör görevi görerek epoksi gruplarının birbirine bağlanmasına neden olduğu bu sayede de hasarın kendiliğinden iyileşmesini sağladığı bildirilmiştir. Yedi gün sonra alınan SEM görüntülerinde hasarın beklendiği gibi ortadan kaybolduğunun bildirilmesinin yanı sıra TFA'nın daha asidik, daha reaktif olması ve sentezlenen mikrokapsüllerin daha küçük olması nedeniyle daha iyi bir iyileştirici ajan olduğunun düşünüldüğü raporlanmıştır [47].

Jehan Kothari ve Jude O. Iroh'ın çalışmasında ise çatlak ilerlemesini durdurma yeteneğine sahip, orta-yüksek sıcaklıkta kendi kendini onarabilen mikrokapsüller hazırlanmıştır. Mikrokapsüller, poli(üre formaldehit) (PUF) prepolimerinin sentezini ve ardından çapraz bağlı bir PUF kabuğu oluşturmak üzere hekzametilen diizosiyanatın (HDI) su içinde yağ emülsiyonu ile kapsüllenmesini içeren iki aşamalı bir prosedür uygulanarak hazırlanmıştır. Mikrokapsüller 4 ay yaşlandırıldıktan sonra FTIR ve TGA çalışmaları yapılmış ve mikrokapsüllerdeki NCO pikinin tamamen ortadan kalktığı tespit edilmiştir [48].

2.2.1.2. Kovalent Bağlar

Organik moleküllerdeki kimyasal bağların tersinir davranışının araştırılması 1930'lu yıllara dayanmaktadır. Örneğin; geri dönüşümlü Diels-Alder reaksiyonlarının, yani retro-Diels-Alder'in ilk araştırması, 1938'de Diels ve Thiele tarafından rapor edilmiştir. Bu tür tersinir kovalent bağların polimer mimarilerinde kullanılma fikri, tamamen uyarlanabilir ve değiştirilebilir özelliklere sahip yeni nesil malzemelerin geliştirilmesine olanak tanımaktadır [49]. Ancak, tersine çevrilebilir çapraz bağlayıcıların varlığına rağmen bu bağların kendi

kendini onaran polimerlerde gerçek bir uygulama alanı bulması uzun zaman almıştır. 2002 yılında, Wudl ve ekibi tarafından tersinir kovalent kimyaya (Diels-Alder reaksiyonu) dayanan ilk kendi kendini onaran polimer geliştirilmiş ve yayınlanmıştır [50].

Doğal tersinirlik, yalnızca kendi kendini onaran malzemelerde değil, başka birçok alanda da değerlendirilebilir. Bunlar arasında şekil hafızalı polimerler, geri dönüştürülebilir çapraz bağlı polimerler ve bu tür malzemelerin kompozitleri öne çıkmaktadır. Bu çalışmalara örnek olarak; Urban ve diğ. [51], (2-asetoasetoksi) etil metakrilat (AAEMA), metil metakrilat (MMA) ve n-butil akrilatın (nBA) kopolimerleştirilmesi yoluyla RAFT polimerizasyonu ile kovalent olarak uyarlanabilir ağlar oluşturduklarını bildirmişlerdir. Tristriaminoetil amin (TREN) ile çapraz bağlanmasıyla hazırlanan bu kopolimer ağının, ortam koşullarında kendiliğinden iyileşebilme ve 120°C'de basınçlı kalıplama yoluyla yeniden işlenebilme özellikleri gösterdiği raporlanmıştır. Ayrıca, dinamik çapraz bağların reaksiyonları, enerji açısından uygun zincirler arası van der Waals etkileşimlerinin geri kazanılmasını kolaylaştırarak ağın vinil üretan kısımlarındaki C=C bağlarının cis ve trans izomerlerini içerdiğini de bildirmişlerdir [51].

Fang ve diğ. [52] ise geniş uygulama alanı olan su bazlı poliüretanın (Waterborne poly urethane) mekanik özellik, kendi kendini iyileştirme performansı ve geri dönüştürülebilirlik ile işlevsel hale getirilmesini amaçlayarak, Diels-Alder (DA) çapraz bağlanma reaksiyonları için furan modifiye WPU-F su bazlı poliüretan tasarlamış ve rapor etmişlerdir. DA bağları nedeniyle WPU-DA'nun çapraz bağlı yapısının ortaya çıktığı, kırılmadaki gerilim ve gerinim, doğrusal WPU-F ile karşılaştırıldığında sırasıyla 20 MPa'dan fazla ve %250 arttığı bildirilmiştir. Aynı zamanda, DA kovalent bağlarının termal olarak duyarlı ayrışması/yeniden birleşmesine dayanarak, WPU-DA filmlerin %95'in üzerinde bir verimle kendi kendini iyileştirme yeteneği gösterdiği raporlanmıştır [52].

Lei ve diğ. [53], kendi kendini iyileştirme yeteneğine sahip jelatin bazlı hidrojellerin imin bağlarına dayalı olduğunu rapor ettikleri çalışmada Schiff bazı reaksiyonuna dayalı olarak kendi kendini iyileştirme yeteneğine sahip bir jelatin hidrojel üretmek için kolay bir yaklaşım sunmuşlardır. Jelatin, amino gruplarının içeriğini arttırmak için ilk önce etilendiamin ile reaksiyona sokulup daha sonra amino-jelatini çapraz bağlamak için dialdehit karboksimetil selüloz kullanılmıştır. Hazırlanan hidrojelin, amino-jelatin ve dialdehit karboksimetil selüloz arasında oluşan dinamik imin bağları nedeniyle beklendiği gibi iyi bir kendini iyileştirme yeteneği sergilediğini bildirmişlerdir. Hidrojelin, iyi bir yorulma direnci ve kendini toparlama

kapasitesine sahip olduğu belirtilmiştir. Bunun yanı sıra, biyomedikal alanda da dikkat çekici bir potansiyele sahiptir. Özellikle enjekte edilebilir hücre ve ilaç taşıyıcı olarak kullanımı ve enjekte edilebilir doku mühendisliği iskelesi olarak değerlendirilmesi, bu alandaki uygulamalarda umut vaadedici olarak değerlendirilmiştir [53].

2.2.1.3 İyonik Etkileşimler

İyonik etkileşimler, moleküller arasındaki elektrostatik çekim ve itme kuvvetlerine dayalı atomlar arası bağlar olup malzemelerin çeşitli özelliklerini etkileyen önemli bir faktördür [54]. Bu etkileşimler, pozitif ve negatif yüklü iyonlar arasındaki çekime dayanmakta ve çözelti içindeki iyonik maddelerin davranışını etkileyerek malzemenin kimyasal ve fiziksel özelliklerini belirlemektedir [55]. Özellikle, kendi kendini onaran malzemelerin tasarımında iyonik etkileşimlerin araştırılmasının önemi giderek artmaktadır [26,56,57]. İyonik etkileşimlere dayalı kendi kendini onaran malzemeler, hasar gördüklerinde moleküler düzeyde yeniden yapılanma özelliği sayesinde malzemenin dayanıklılığını ve kullanım ömrünü katkı sağlamaktadır.

Nadim ve diğ. [57] iyonik içeriğin (Li, Na, Zn, Mg) ve nötralizasyon yüzdesinin (%13 ila 78) etkilerini araştırmak için poli(etilen-ko-metakrilik asit) (PEMAA) kopolimerinden oluşan bir seri malzemenin termal-mekanik ve kendi kendini iyileştirme özelliklerini incelemişlerdir. Bu çaışmada, PEMAA kopolimerlerinin termo-mekanik özelliklerini incelemek için diferansiyel taramalı kalorimetri (DSC), dinamik mekanik analiz (DMA) ve çekme testi kullanılmış olup, kendi kendini iyileştirme tepkisinin ise mermi testi ile incelendiği bildirilmiştir. Mermi ile delinen bölgeler SEM ile izlenirken, iyileşme verimliliği, su sızıntısı testi kullanılarak niceliksel olarak ölçülmüştür. Nötralizasyon yüzdesinin %20'den %70'e çıkarılmasıyla numunelerin çekme mukavemeti ve modülünün arttığı aynı zamanda kendi kendine iyileşebilme performanslarının da genel olarak arttığı tespit edilmiştir. İncelenen numuneler arasında Li tuzu ile ~%50 nötralizasyona sahip kopolimerin en yüksek iyileşme verimliliğine sahip olduğu raporlanmıştır. Bu çalışmada, PEMAA kopolimerlerinde kendi kendini iyileştirme performansını görebilmek için gereken güç ve elastik tepkinin, iyon seçimi ve nötralizasyon miktarı tarafından belirlendiği sonucuna ulaşıldığı bildirilmiştir [57].

2.2.2 Fiziksel Onarım Mekanizmaları

Fiziksel onarım mekanizmaları, malzeme matrisindeki yapısal veya fiziksel değişikliklerle ortaya çıkmakta ve genellikle kendi kendini onaran malzemelerin özelliklerini

desteklemek amacıyla özel olarak tasarlanmaktadır. Fiziksel onarım mekanizmaları, malzeme içindeki hasar bölgesine yönelik olarak moleküler difüzyon, faz geçişleri, hidrojen bağları, termal ve mekanik yöntemleri içermektedir. Fiziksel onarım mekanizmalarının temel prensiplerini anlamak, malzeme tasarımında dayanıklılığı artırmak ve uzun ömürlü malzemelerin geliştirilmesine katkıda bulunmak açısından önem taşımaktadır.

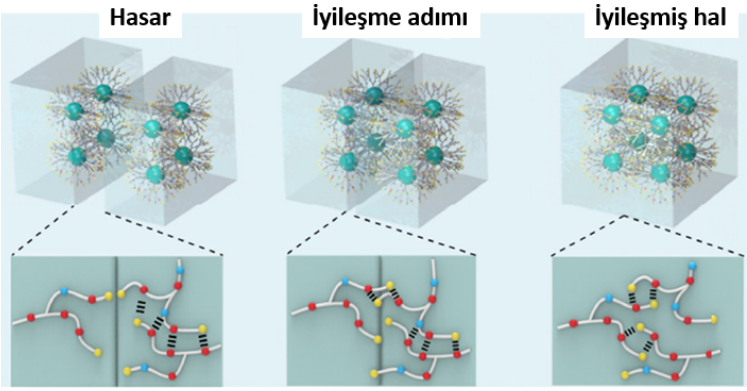
2.2.2.1. Moleküler Difüzyon

Moleküler difüzyon, hasarlı bölgelere giren ve hasarlı bölgeyi doldurarak yapıyı restore eden moleküllerin serbest hareketiyle meydana gelmektedir. Bu mekanizma, hasarın onarımı için malzemenin iç yapısının yeniden düzenlenmesine ve iyileştirilmesine olanak tanırken moleküler difüzyonun etkili bir şekilde gerçekleşebilmesi için, filmlerin kimyasal yapısının ve yoğunluğunun uygun seçilmesi önem taşımaktadır. Ayrıca, dış koşulların (sıcaklık, nem vb) etkisi de moleküler difüzyon sürecini etkilemektedir.

Moleküler difüzyon ile kendi kendini onarım hakkında yapılan literatür taraması sırasında incelenen bazı çalışmalar aşağıda özetlenmiştir.

Jamil ve diğ. [58], hasar anında iyileşebilen çapraz bağlı poli(2-hidroksietil metakrilat) hidrojeli (pHEMA) camsı geçiş sıcaklığının (Tg) üzerinde ısıtarak elde ettiklerini bildirmişlerdir. Zincirlerin moleküller arası difüzyonu ve zincir kayması ile jelin iyileştiği ve reolojik çalışmalar doğrultusunda iyileşme sıcaklığı için minimum değerin 48,5 °C olduğu raporlanmıştır [58].

Wu ve diğ. [59] ise 2023 yılında yayınladıkları bir çalışmada, iyileşme sürecinin iki kritik faktörü içerdiğini, bunlardan birinin dinamik bağların/etkileşimlerin diğerinin ise polimer zincirlerinin yüksek hareketliliği **(Şekil 2.4)** olduğunu bildirmişlerdir. Ayrıca yüksek zincir hareketliliğinin kendi kendini iyileştirmenin bir ön koşulu olduğunu, çoğu polimerin polimer zincirlerinin donmuş olduğu camsı durumda iyileştirilemeyeceğini de rapor etmişlerdir [59].



Şekil 2.4 Aşırı dallanmış polimerin kendi kendini iyileştirme mekanizmasının şematik diyagramı [59]

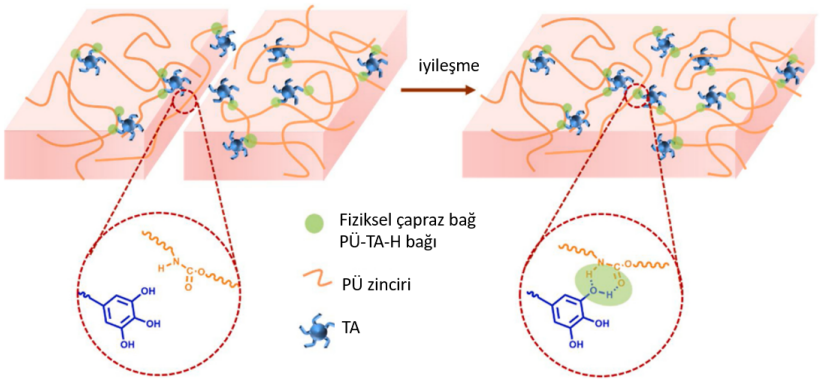
Hai ve diğ. [60], "Hidrojelin Kendi Kendini İyileştirmesinde Polimer Difüzyonunun Görselleştirilmesi" başlıklı çalışmalarında ikili çapraz bağlı bir hidrojel sistemi oluşturmuş olup bunun amacının değişken çapraz bağlanma yoğunluğuna bağlı olarak iyileşme davranışlarının incelenmesi olduğunu bildirmişlerdir. İlk hidrojel ağı olarak poliakrilamid (PAM), ikinci hidrojel ağı olarak ise poli(hidroksietil akrilat) (PHEA) kullanılmıştır. Jeller ayrı renklere boyanarak polimer difüzyonunun doğrudan gözlemi sağlanmaya çalışılmıştır. Ayrıca çapraz bağlanma yoğunluğuna bağlı olarak difüzyon hızı hesaplanıp, dinamik mekanik özelliklerin karakterizasyonu ve yüzey morfolojisi değişiklikleri de incelenmiştir. Elde edilen sonuçlara göre, çapraz bağlayıcı içeriğinin artmasıyla, ikili çapraz bağlı hidrojellerin kendi kendini iyileştirme performansında azalma eğilimi gözlendiği raporlanmıştır. SEM ve DMA karakterizasyonu da göz önüne alındığında kendi kendini iyileştirme performansının çapraz bağlayıcı içeriğine bağlı olduğu bildirilmiştir [60].

2.2.2.2. Hidrojen Bağları

Hidrojen bağları, moleküller arasında zayıf ancak önemli etkileşimlerdir. Özellikle su ve organik bileşikler gibi moleküller arasında bu tür bağlar sıkça bulunmaktadır.

Du ve diğ. [23] raporladıkları çalışmada, kendi kendini iyileştirebilme özelliğini görmek için lineer su bazlı poliüretanın (WPU) sert alanları ile tannik asit (TA) arasında hidrojen bağları yoluyla çapraz bağlar oluşturularak film haline getirilmiştir. WPU/TA_x (x, WPU filmdeki TA'nın kütle yüzdesini temsil eder) film yüzeyinde oluşturulan kesiklerin, dış müdahale olmadan oda sıcaklığında bir haftada tamamen iyileşebildiği görülmüştür **(Şekil 2.5)**. Ayrıca, kesilmiş örneklerin 50°C'de iyileşme süresinin 3 saat gibi önemli ölçüde azaltılabildiği gözlenmiştir. Araştırmada, düzenli ve düzensiz bağlar olarak sınıflandırılan çeşitli H-bağlarını içeren sert alanların, kendi kendini iyileştirme özelliğinin ana nedeni olduğu belirlenmiştir.

Ayrıca, bu H-bağlarının WPU'nun mekanik özelliklerini önemli ölçüde artırdığı görülmüştür. Örneğin, WPU/$TA_{5.1}$'in maksimum çekme dayanımı ve elastik modülü, saf WPU'nun 2 ve 2,5 katı olarak belirlenmiştir (sırasıyla 32 MPa ve 2,44 MPa). İyileştirilmiş mekanik özelliklerin ve ılıman koşullarda kendiliğinden iyileşme özelliğinin birleşimi, sadece WPU dispersiyonu ile tannik asit sulu çözeltisinin karıştırılması yoluyla elde edilmiştir [23].



Şekil 2.5 : WPU/TA_x'nının iyileşme mekanizması: Yarı-serbest TA ve poliüretan zincirleri arasındaki hidrojen bağlarının yeniden oluşumu [23].

2.2.2.3. Termal

Termal onarım mekanizması, malzemenin sıcaklığın etkisi altında zarar görmüş bölgelerinin kendiliğinden kapanması şeklinde etki göstermektedir. Özellikle yüksek sıcaklıklarda, malzemenin moleküler yapısı yeniden düzenlenerek hasarlı bölgeler birleşmekte ve bu süreçte malzemenin yapısını yeniden sağlamlaştırarak onarımını gerçekleştirmektedir.

Sıcaklığın artması moleküler hareketliliğin artmasına neden olmakta ve böylece hasar gören bölgede ayrılmış olan kısımlar birbirleriyle temas kurabilmektedir. Literatürde sıcaklık artışı ile iyileşme süresinin kısaldığını bildiren çalışmalar bulunmaktadır. Örneğin; Du ve diğ. [23], hasarlı WPU/TA filminin oda sıcaklığında 1 haftada iyileşirken 50°C'de 3 saatte iyileştiğini raporlamışlardır.

Wang ve diğ. [61] ise Diels Alder bağları içeren poliüretan akrilatın tiyol monomerleri ile foto klik reaksiyonu yoluyla UV ile sertleşen kendi kendini onarabilen bir kaplama hazırladıklarını raporlamışlardır. Bu çalışmada; poliüretan akrilat, tiyol monomerinin farklı konfigürasyonlarıyla birlikte foto başlatıcı etkisinde UV kürlemeli Diels Alder bağları ile çapraz bağlı bir yapı oluşturulmuştur. Sentezlenen bu yapı, substrat yüzeyine film olarak

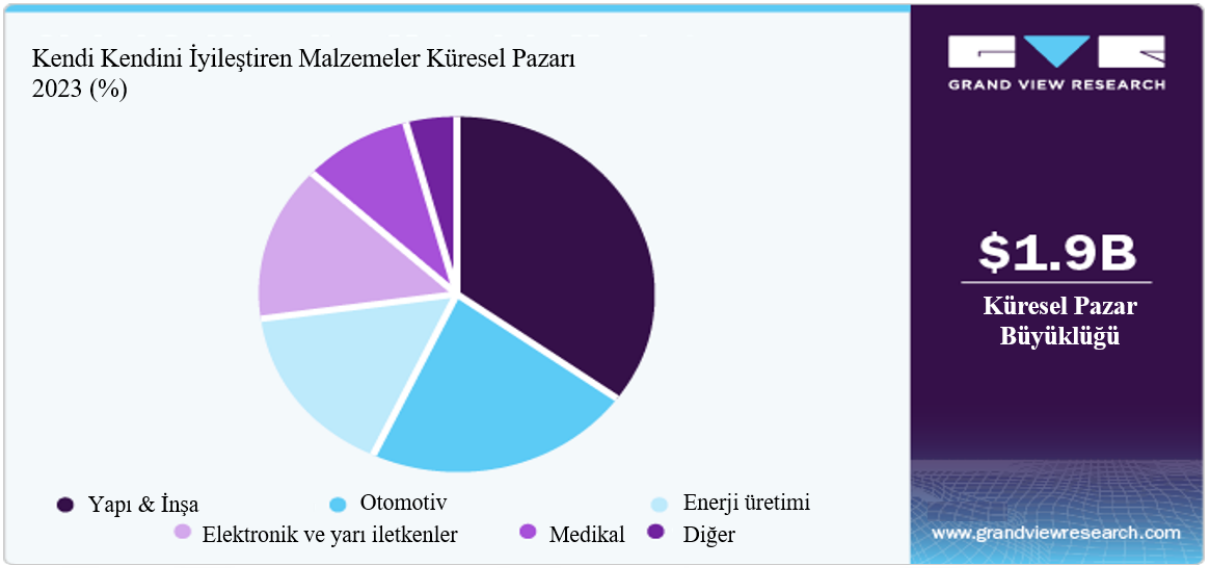
uygulandıktan sonra bıçak yardımıyla 80-100 μm genişliğinde hasar oluşturulmuştur. Hasarın oda sıcaklığında 24 saatte, 90 ^{o}C'de ise 35 saniyede tamamen giderildiği raporlanmıştır [61].

Yang ve diğ. [62] ait olan bir başka çalışmada, tri hekzametilen diizosiyanat (t-HDI) ve poli(bütiladipat) diol (PBA) ile izoforon diizosiyanattan (IPDI) oluşan omurga ile diamin içeren disülfitin çapraz bağlanması ile kendi kendine iyileşme özelliğinin başarılı bir şekilde poliüretan elastomerine entegre edildiği bildirilmiştir. Hazırlanan elastomer numuneleri oda sıcaklığında bıçak ile kesilerek, iyileşme özelliğinin gözlenebilmesi için 0,2 N'dan az bir kuvvet uygulanması ile bir araya getirilmiştir. Aromatik disülfürlerin metatez reaksiyonlarının oda sıcaklığında gerçekleşmesi sayesinde kendi kendini iyileştirme özelliğinin görüldüğü ve 60°C'ye ısıtılan numunenin iyileşme özelliğinin hızlandığı raporlanmıştır [62].

2.3 UYGULAMA ALANLARI

Kendi kendini onarabilen malzemeler, hasar gören bölgeleri iyileştirebilme özellikleriyle, malzemelerin dayanıklılığını arttırarak bakım maliyetlerini azaltmakta ve ürün ömrünü uzatmaktadır [59]. Dolayısıyla kendi kendini onarabilen malzemeleri farklı endüstriyel uygulama alanlarında kullanabilmek ve uygulama özelindeki isterleri karşılayabilmek önem taşımaktadır.

Grand View Researh'e göre, kendi kendini onaran malzeme pazarının büyüklüğünün 2023 yılında 1,94 milyar ABD doları olduğu tahmin edilmekte olup 2024'ten 2030'a kadar yıllık %23,5'lik büyüme beklenmektedir. Pazarın büyümesi, inşaat, elektronik ve otomotiv endüstrilerinden bu malzemelere yönelik artan talebe bağlı olmakla birlikte, küresel olarak kendi kendini onarabilen malzemelerin uygulama alanlarındaki pazar payı incelendiğinde, yapı-inşa, otomotiv-taşımacılık ve enerji üretiminin en başta geldiği görülmektedir. Ayrıca elektronik ve yarı-iletken malzeme sektörlerinde de kendi kendini onarabilen malzeme pazarının mevcut olduğu belirtilmektedir. Samsung ve Apple gibi elektronik şirketleri, cep telefonları, dizüstü ve masaüstü bilgisayarlar da dahil olmak üzere elektronik cihazlarda kendi kendini onaran malzemelerin kullanımını teşvik ettiklerini bildirmişler ve dolayısıyla elektronik sektöründe de kendi kendini onarabilen malzeme talebinin artırmasının öngörüldüğü değerlendirilmiştir. **Şekil 2.6'da** kendi kendini onarabilen malzemelerin çeşitli uygulama alanlarındaki pazar payları verilmiştir [(Grand View Research: https://www.grandviewresearch.com/industry-analysis/self-healing-materials].



Şekil 2.6: Kendi kendini onarabilen malzemelerin çeşitli uygulama alanlarındaki pazar paylarının gösterimi (Grand View Research: https://www.grandviewresearch.com/industry-analysis/self-healing-materials).

Kendi kendini onarabilen malzemelerin kullanım alanları detaylı olarak araştırılmış olup, bazıları aşağıda kısaca açıklanmıştır.

Otomotiv Sektörü: Otomotiv sektöründe, lastikler, contalar, hortumlar, iç lastikler ve sönümleme parçaları gibi ürünler, kauçuk malzemelerin en yaygın kullanım alanlarını oluşturmaktadır [63]. Dünya kauçuk üretiminin %75'inden fazlasını tüketen bu endüstride, 19. yüzyılda Charles Goodyear'ın vulkanizasyonu keşfetmesi ve patentlemesi, birçok otorite tarafından endüstriyel devrimin önemli kilometre taşlarından biri olarak görülmüştür. Ancak günümüzde kauçukların, termal stabilite, mekanik sağlamlık ve kimyasal direnç sağlayan geri dönüşü olmayan çapraz bağlı yapıları nedeniyle yeniden işlenmesi oldukça zordur. Bu durum, kauçuk malzemelerin kullanım ömrünü ekonomiyle uyumsuz hale getirmektedir [63].

Bununla birlikte, otomotiv parçalarındaki çizikler ve küçük çatlakların kendi kendini onarabilmesi, araçların estetik görünümünü korurken bakım maliyetlerini düşürerek ekonomik fayda sağlamaktadır. Santana ve diğ. [63] yayınladıkları bir derleme makalesinde, otomotiv endüstrisinde en sık kullanılan elastomerik matrislerde kendi kendini iyileştirmenin temel prensipleri ele alınmıştır. Literatür analizi, araştırmaların yaklaşık %38'inin lastik kauçuklarına, %35'inin PDMS (polidimetilsiloksan) ve %18' inin PU (poliüretan) elastomerlerine odaklandığını ortaya koymuştur [63].

Bu bilgiler ışığında, otomotiv sektöründe kendi kendini onarabilen malzemelerin kullanımı, hem malzeme ömrünü uzatarak sürdürülebilirliğe katkı sağladığından hem de bakım maliyetlerini düşüreceğinden ekonomik fayda sağlamaktadır.

İnşaat Malzemeleri: Yapı malzemeleri olarak kullanılan polimerlerdeki çatlaklar ve deformasyonlar, kendi kendini onarabilme yeteneği ile otomatik olarak iyileştirilebimektedir. Bu özellik, binalarda kullanılan polimer malzemelerin dayanıklılığını artırabilmekte ve bakım maliyetlerini düşürebilmektedir.

Guzlena ve Sakale yayınladıkları bir çalışmada, kristal katkılı (PGRC: polymer glass fibre reinforced concrete) ve katkısız cam elyaf takviyeli betonun (GRC: glass fiber reinforced concrete) mekanik özelliklerini karşılaştırmışlardır. Polimer katkılı (akrilik katkılı) betonun deformasyona karşı daha esnek ve dayanıklı davrandığını, ancak hasar sonrası iyileşme davranışının hasar genişliğine bağlı olduğunu bildirmişlerdir [64].

Rajadesingu ve diğ. [65] ise sürdürülebilir yapılar için çevre dostu bakteri katkılı kendiliğinden iyileşen betondaki ilerlemeler üzerine araştırmalar yapmış olup, 2024 yılında yayınladıkları makalede bakterilerin, gerilme mukavemeti, su geçirgenliği, gerilme-gerinim davranışı, dayanıklılık, basınç mukavemeti, maliyet etkinliği, iyileşme kapasitesi ve çevresel etki gibi yapısal özellikleri geliştirtirdiklerini bildirmişlerdir. Bacillus cereus ve Bacillus subtilis gibi bakteriyel türlerin, betonun basınç dayanımını artırarak, çatlakların kendi kendini onarma sürecinde önemli rol oynadığını raporlamışlardır. Bacillus megaterium ve Bacillus pasteurii gibi türlerin 28 gün içinde çatlak iyileşmesini sağladığı, pH ve sıcaklık gibi parametrelerin ise iyileşme sürecini optimize ettiği bildirilmiştir. Mikrobiyal beton, yüksek maliyetli olsa da, uzun vadede düşük bakım maliyetleri ve artan kullanım ömrü gibi faydalar sunması sebebiyle önemli bir malzeme olarak değerlendirilmektedir [65].

Elektronik ve Elektrik Endüstrisi: Elektronik ve elektrik endüstrisinde, akıllı telefonlar, tabletler ve diğer elektronik cihazların kaplamalarında kullanılan polimerler, çiziklere karşı dirençli olmanın yanı sıra kendi kendini onarabilme özelliği sayesinde cihazların dayanıklılıklarını artırabilme özellikleri ile öne çıkmaktadır.

Sensör uygulamalarında, kendi kendini onarabilen çok tabakalı polielektrolit filmler, deformasyon, aşınma veya çevresel faktörlerden kaynaklanan hasarlara karşı dayanıklılığı artırmaktadır. Bu durum, uzun vadede sensörlerin güvenilirliğini ve hassasiyetini artırırken

bakım maliyetlerini de düşürmektedir. Özellikle giyilebilir teknoloji ve biyosensörler gibi alanlarda bu tür malzemelerin kullanımı, sürekli izleme gerektiren uygulamalarda güvenilir veriler sunmayı mümkün kılmaktadır [66–68]. Elektronik cihazlar tarafında ise esnek devreler ve ekran teknolojileri için geliştirilen bu filmler, cihazların dayanıklılığını ve esnekliğini artırmakla birlikte kendi kendini onarma yeteneği, özellikle taşınabilir ve bükülebilir elektroniklerde meydana gelebilecek hasarların önüne geçilmesinde kritik bir rol oynamaktadır [18,69].

Wang ve diğ. [70] güncel bir çalışma olarak 2025 yılında yayınladıkları makalede giyilebilir teknoloji için akrilik asit ve alkil akrilat kullanarak UV-kürlenebilir 3D baskı tekniğiyle, kendi kendini iyileştiren, kendinden yapışkanlı ve bozunabilir bir elastomer tasarladıklarını bildirmişlerdir. Tasarladıkları elastomerin, dinamik hidrojen bağları sayesinde üstün mekanik özellikler (gerilme mukavemeti: 3104 kPa) ile yüksek kendi kendini iyileştirme verimliliği (%99,5) ve bozunma kabiliyetine sahip olduğunu raporlamışlardır. GaInSn sıvı metalinin elastomerle birleşerek elektriksel iletkenliği sağladığı ve hasar sonrası sıvı metalin akışkanlığı sayesinde cihazın elektriksel performansının geri kazanıldığı bildirilmiştir. Ayrıca, fizyolojik sinyalleri, sıcaklık değişimlerini ve vücut hareketlerini hassas bir şekilde tespit edebilen GaInSn sıvı metal ve ticari bileşenler kullanılarak, çok işlevli, kendi kendini iyileştiren ve bozunabilir bir cilt üstü izleme elektronik cihazı geliştirdiklerini bildirmişlerdir [70].

Bir başka çalışmada, Demirel ve diğ. [12], SRT ve PEDOT kompozitlerinin lifli yapılar oluşturarak kendi kendini onarabilen iletken biyokompozitler geliştirdiğini göstermiştir. Araştırmada, bu biyokompozitlerin kesildikten sonra bile elektriksel özelliklerini koruyarak iyileşme yeteneği sergilediği belirtilmiştir. Özellikle giyilebilir elektronikler ve biyomedikal uygulamalar gibi alanlarda, bu tür malzemelerin büyük bir potansiyele sahip olduğunu raporlamışlardır [12].

Tıp Alanı: Biyomalzemelerde ve implantlarda kullanılan polimerlerdeki çatlaklar ve hasarlar, kendi kendini onarabilme özelliği ile doğal vücut dokusu ile uyumlu hale getirilebilmektedir [12]. Bununla birlikte, kendi kendini onarabilen enjekte edilebilir hidrojeller, tıp alanında önemli bir potansiyele sahiptir. Bu hidrojeller, biyolojik uyumluluğu yüksek, güçlü mekanik özelliklere sahip ve yapısal bütünlüğünü koruyabilen malzemeler olmaları sebebiyle doku mühendisliği, yara iyileşmesi ve ilaç dağıtımı gibi çeşitli alanlarda kullanılabilmektedirler [71].

Bhatia ve diğ. [71] tarafından yayınlanan bir çalışmada, biyopolimer olan kitosan temel malzeme olarak seçilmiş, bu malzemeye Schiff bazı bağları eklenerek geri dönüşümlü imin bağlarının oluşumu sağlanmıştır. Bununla birlikte, bu çalışmada hidrojellerin hem makroskobik hem de mikroskobik düzeyde hasarı geri döndürebilme yeteneği araştırılmıştır. Yöntem olarak kitosanın kimyasal olarak modifiye edilmesi, periyodat (iyot elementinin yüksek oksidasyon durumu) oksidasyonu ve toksik olmayan poli-etilen-glikol gibi çapraz bağlayıcı ajanlar kullanılmıştır. Hidrojellerin mekanik mukavemetleri, reolojik ve morfolojik karakterizasyon yöntemleri ile değerlendirilmiştir. Ayrıca, 3D biyoyazdırma teknikleri ve çözünme testleri kullanılarak bu hidrojellerin biyouyumlulukları, biyobozunurlukları ve sürekli ilaç salım kapasiteleri test edilmiştir.Kitosan bazlı kendi kendini iyileştiren enjekte edilebilir hidrojellerin tıp alanında doku mühendisliği, ilaç dağıtımı ve yara pansumanları gibi çeşitli uygulamalarda başarılı bir şekilde kullanılabileceği belirtilmiştir. Çalışmanın sonuçlarında, bu tür hidrojellerin gelecekte kişiselleştirilmiş tıp ve biyosensör uygulamalarında da kullanılabileceği raporlanmıştır [71].

Anti-Korozif Kaplamalar: Metal yüzeylerde kullanılan çok tabakalı polielektrolit filmler, korozyona karşı dayanıklılığı arttırarak yüzeylerin ömrünü uzatabilmektedir [72]. Bu özellikleri ile kendi kendini onarabilen malzemelerin anti-korozif kaplamalarda kullanımı önem taşımaktadır.

Örneğin; Meng ve diğ. [73] yayınladığı bir çalışmada, paslanmaz çelik için korozyon önleme ve kendi kendini iyileştirme yeteneğine sahip, akıllı bir kaplama sistemi tasarlanmıştır. Bu sistem, polidialildimetilamonyum klorür (PDDA) ve poliakrilik asit (PAA) kullanılarak çok tabakalı kaplamalar şeklinde tabaka tabaka tekniğiyle hazırlanmıştır. Çalışmada, kaplamaların korozyon önleme yetenekleri %3 NaCl çözeltisine maruziyeti ile incelenmiş olup çok tabakalı yapı sayesinde aşındırıcıların difüzyon yolunu uzatarak ve engelleyerek korozyona karşı direnç sağladığı bildirilmiştir [73].

Biyo-malzemeler: Biyomedikal uygulamalarda kullanılan kendi kendini onarabilen çok tabakalı polielektrolit filmler, doku mühendisliği, ilaç salımı [74] ve yara iyileşmesi gibi çeşitli alanlarda yer almaktadır.

Gonzalez ve diğ. [75] yayınladığı bir makalede, doğal polimerlerin biyomedikal alandaki önemini ve bu polimerlerin tabaka tabaka kaplama yöntemiyle çok tabakalı polimer yapıların geliştirilmesindeki rolü ele alınmıştır [75]. Çalışmada doğal polimerlerin,

biyobozunurluk, biyouyumluluk ve toksik olmama gibi özellikleri nedeniyle büyük ilgi gördüğü ve LbL kaplama tekniğinin, nano yapılı malzemelerin kontrollü bir şekilde geliştirilmesi için çok yönlü, basit, verimli ve esnek bir bir teknik olduğu açıklanmıştır. Makalede, doğal polimerlerin LbL kaplanmasında en çok kullanılan teknikleri (daldırma, sprey ve spin kaplama) ve bu süreçteki çeşitli değişkenlerin (pH, molar kütle, hazırlama yöntemi) etkileri incelenerek, doğal polimerlerin biyomedikal uygulamalarındaki potansiyel kullanım alanları araştırılmıştır. Özellikle kitosan (CHI), poli (L-lizin) (PLL), alginat (ALG) ve hyaluronik asit (HA) gibi biyopolimerlerin üzerinde çalışmalar gerçekleştirilmiş olup bu polimerlerin doku mühendisliği, ilaç dağıtımı ve yara iyileşmesi gibi çeşitli biyomedikal uygulamalarda kullanılabileceği bildirilmiştir [75,76].

Sonuç olarak, bu yenilikçi malzemeler, kendi kendini onarabilme özellikleri sayesinde malzeme ömrünü önemli ölçüde uzatmakta ve bu da uzun vadede bakım ve onarım maliyetlerinin düşmesine imkan tanımaktadır. Ayrıca, bu malzemelerin dayanıklılığı ve uzun ömürleri, üretim ve kullanım süreçlerinde daha az atık üretilmesini sağlarken, çevresel sürdürülebilirlik konusunda da katkı sağlayacağı değerlendirilmektedir.

2.4 KENDİ KENDİNİ ONARABİLEN POLİMERİK SİSTEM YAKLAŞIMLARI VE İNCE FİLM ÜRETİM TEKNİKLERİ

2.4.1. LbL (Tabaka Tabaka Kaplama)

Layer-by-Layer (LbL, tabaka tabaka) yöntemi, çok tabakalı film yapılarını oluşturmak için kullanılan bir teknik olup sırayla pozitif ve negatif yüklü polimerler veya diğer moleküller, destek tabaka (substrat) üzerinde biriktirilerek tabakalar oluşturulmaktadır. Her tabaka, belirli bir yük taşıyan polielektrolitler veya diğer makromoleküllerden oluşmaktadır [54].

LbL yöntemi çok tabakalı film yapılarını oluşturmak için oldukça esnek ve hassas bir yöntem olup bu yöntemin en belirgin avantajlarından birinin film kalınlığının ve fizikokimyasal özelliklerinin nanometre seviyesinde hassas bir şekilde kontrol edilebilmesidir. LbL yöntemi, polielektrolitler, biyomoleküller ve nanoparçacıklar gibi çeşitli malzemelerin kullanılmasına olanak tanırken filmin işlevselliğinin özelleştirebilmesi imkanını geliştirmektedir. Ayrıca bu yöntem, yüzey kaplama ve modifikasyon işlemleri için de uygun olup yüzey özelliklerini geliştirmek veya koruyucu kaplamalar oluşturmak için de tercih edilebilmektedir [77].

Tüm bu avantajlarına karşın LbL yönteminin bazı dezavantajları da bulunmaktadır. Bunlardan birisi, çok tabakalı film oluşturulması sırasında her bir tabakanın eklenmesi ve kurutulmasının zaman alan süreçler olmasıdır. Ayrıca, LbL çok tabakalı filmlerin kimyasal ve mekanik kararlılığının da çeşitli dış etkenlere (pH, çözücü, harici tuz ilavesi, nem vb) bağlı olarak değişkenlik göstermesi nedeniyle dikkatle takip edilmesi gerekmektedir [77,78].

R. K. Iler'ın 1966 yılında yayınlanan "Multilayers of Colloidal Particles" başlıklı çalışması, Layer-by-Layer (LbL) tekniğinin öncüsü olarak değerlendirilebilir. Bu çalışmada, cam yüzeyine sırayla katyonik ve anyonik polielektrolitlerin adsorbe edilmesiyle çok tabakalı filmler oluşturulmuştur. Iler, LbL yaklaşımının yalnızca kolloid parçacıklar için değil, aynı zamanda polivalent iyonlar, yüzey aktif maddeler, suda çözünen polimerler ve proteinler gibi çeşitli malzemeler için de geçerli olduğunu göstermiştir [79]. İlerleyen yıllarda G. Decher ve ekibinin yaptığı çalışmalarla LbL tekniği daha geniş bir kabul görmüş ve bu tekniğin ince film kaplamalarında, özellikle nano yapılı malzemelerin bir araya getirilmesinde nasıl uygulanabileceği daha ayrıntılı olarak araştırılmıştır. G. Decher'in Layer-by-Layer (LbL) tekniği üzerine yaptığı çalışmaların en önemlilerinden biri, 1997 yılında yayımlanan "Fuzzy Nanoassemblies: Toward Layered Polymeric Multicomposites" başlıklı çalışmasıdır [80]. Bu çalışma, LbL tekniğinin yeniden keşfi ve polielektrolitler gibi farklı yapıların kontrollü bir

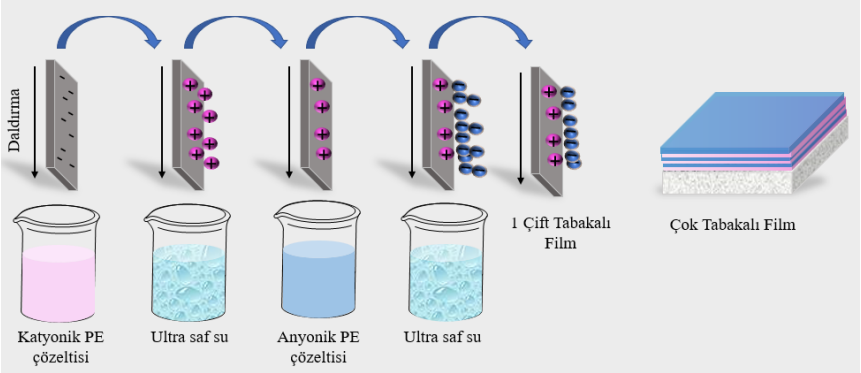
şekilde bir araya getirilerek çok tabakalı ince filmler oluşturulmasını detaylı bir şekilde açıklamaktadır. Decher, bir katmanın alttaki yüzeye iyi yapışması için belirli sayıda iyonik bağ gerektiğini açıklayarak, LbL kaplamalarda küçük moleküller yerine polielektrolitlerin kullanılmasının avantajlı olduğunu belirtmiştir. Polielektrolit çok tabakalı filmlerin özellikleri genellikle polielektrolitlerin türüne ve adsorpsiyon koşullarına bağlı olarak değişiklik göstermektedir. Bu nedenle, biriktirilen katman sayısıyla film kalınlığının doğrusal artışı, farklı alt tabakalar kullanılsa bile benzerlik göstermekte ve bu durum, film özelliklerini alt tabakadan büyük ölçüde bağımsız hale getirilmektedir [80].

Aşağıda, LbL kaplama yöntemleri olarak daldırarak kaplama, döndürerek kaplama, sprey ile kaplama ve QCM-D cihazı kullanılarak yapılan kaplama yöntemleri kısaca özetlenmiştir.

Daldırarak Kaplama (Dip Coating)

Daldırarak kaplama (Dip Coating), malzeme yüzeylerine ince ve homojen bir kaplama uygulamak için yaygın olarak kullanılan bir yöntemdir. Bu teknikte, kaplanacak yüzey bir sıvı çözeltisine daldırılmasının ardından sıvı çözelti, yüzeyden çıkarılırken kaplamanın yüzeye tutunması sağlanmaktadır [54]. Daldırarak kaplama yönteminde kullanılan substrat, genellikle cam, plastik veya metal yüzeyler olarak tercih edilebilirken yüzey pürüzlülüğünü azaltma, kimyasal reaksiyonları önleme, yük taşıma kapasitesini arttırma, daha iyi yapışma gibi nedenlerden dolayı kaplama öncesinde temizlenmelidir. Kaplama malzemesi olarak pozitif ve negatif yüklü polimer çözeltileri kullanılaraksubstrat, önce birinci polimer çözeltisine daldırılmakta ardından yıkanıp kurutulmaktadır. Bu işlem, her iki tür polimerin tabakalarını oluşturana ve istenilen tabaka sayısına ulaşılana kadar tekrarlanmaktadır [81]. Kaplama malzemesi olarak eğer elektrostatik etkileşim temelli tutunma sağlanacaksa pozitif ve negatif yüklü polimer çözeltileri kullanılmaktadır. Bu yaklaşımda, substratın yüzey yükünün zıttı olan ilk polielektrolit çözeltisine daldırılıp ardından yüzeyde zayıf tutunan/tutunmayan polielektrolitlerin uzaklaştırılması için ultrasaf su ile yıkama işlemi gerçekleştirilmektedir. Takiben, yüzeyde değişen yük türüne göre ikinci polielektrolit çözeltisine daldırılmakta ve sonrasında aynı amaçla yıkama işlemi yapılarak bir çift tabaka oluşumu sağlanmaktadır. Çift tabakalar hedeflenen tabaka sayısına ulaşılana kadar büyütülmekte olup sonrasında yıkama ve inert gaz altında kurutma işlemi yapılmaktadır [82,83]. **Şekil 2.7**'de elektrostatik etkileşim ile

oluşturulan LbL çok tabakalı filmlerin daldırarak kaplama yöntemini ile hazırlanmasına yönelik genel bir gösterim verilmiştir.

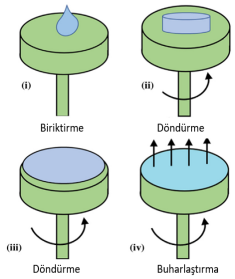


Şekil 2.7: Daldırarak kaplama (dip coating) yöntemiyle LbL film üretimine ait genel bir gösterim

Daldırarak kaplama yöntemiyle elde edilen çok katmanlı filmin kalınlığı ve özellikleri kullanılan polielektrolit çözeltisini türü, konsantrasyonu, daldırma süresi, çekme hızı ve daldırma döngü sayısı gibi çeşitli faktörlerden etkilenmektedir. Dolayısıyla film özellikleri bu parametrelerin değiştirilmesiyle kontrol edilebilmektedir [84,85].

Döndürerek Kaplama (Spin Coating)

Döndürerek kaplama, substrat üzerine ince ve homojen film tabakaları uygulamak için kullanılan bir tekniktir. Bu kaplama yöntemi, düz yüzeylere organik malzemelerin düzgün bir şekilde kaplanarak ince filmlerin üretilmesinde kullanılmaktadır [86]. Döndürerek kaplama, **Şekil 2.8**'de gösterildiği gibi biriktirme, döndürme, ayrılma ve buharlaştırma olmak üzere dört adımda gerçekleştirilmektedir. İlk aşamada, kaplama malzeme substrat üzerine damlatıldıktan sonra santrifuj kuvvetiyle döndürülerek döner tabla üzerinde yayılması sağlanmaktadır. Yüksek dönme hızı, kaplama tabakasının incelmesine sebep olurken, kaplanan tabaka hızlı dönüş ve sıcaklığa bağlı olarak çözücünün buharlaşması ile kurutulmaktadır [75]. Biriktirilen katmanın kalınlığı, kaplama çözeltisinin viskozitesi ve dönme hızı tarafından kontrol edilmektedir [84].



Şekil 2.8: Döndürerek kaplama (spin coating) yöntemiyle film üretimine ait genel bir gösterim [86]

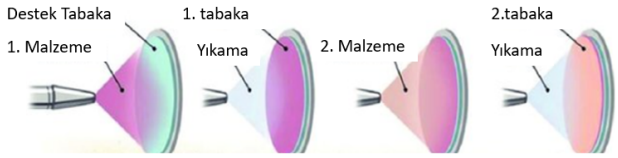
Döndürerek kaplama yöntemi kullanılarak ulaşılmak istenen film kalınlığı, dönme hızına ve kaplama çözeltisinin özelliklerine bağlı olarak değişkenlik göstermektedir [75]. Tekniğin bu avantajlarına rağmen döndürme esnasında kaplama çözeltisi israfının diğer yöntemlere göre daha fazla olması ve sadece düz ya da hafif eğimli geometrik şekilli destek yüzeyler üzerinde uygulanabilir olması gibi önemli kısıtlayıcı dezavantajları bulunmaktadır [87]. Bununla birlikte, dönme esnasında kaplama çözeltisi içerisinde bulunan çözücünün buharlaşarak uzaklaşması çözelti viskozitesini arttıracağından destek yüzey üzerinde homojen ince film oluşumu kolaylaşırken yüzey üzerine biriktirilmesi zor olan yüksek viskoziteli çözeltilerin kaplanması esnasında ise çeşitli yüzey kusurlarına neden olabilmektedir [88].

Sprey Kaplama (Spray Coating)

Kaplamaların ince ve homojen kaplama tabakalarının malzeme yüzeyine uygulandığı bir yöntemdir. Bu teknikte, kaplama malzemesi, bir sprey cihazı aracılığıyla küçük damlacıklara dönüştürülerek hedef yüzeye püskürtülmektedir. Bu işlem, genellikle hava basıncı veya elektrostatik kuvvetlerle yapılmakta olup ve sıvı ya da toz formdaki kaplama malzemeleri kullanılabilir [89]. 1998 yılında Fagoaga ve diğ. [90] tarafından yayınlanan "Multilayer coatings by continuous detonation system spray technique" başlıklı çalışmada, çok tabakalı film oluşturmak için sprey kaplama yöntemi kullanılmıştır [90]. Ancak LbL yöntemiyle polielektrolit çok tabakalı ince filmlerin oluşturulmasında sprey kaplamanın kullanımı 2000'li yıllarda öne çıkmıştır [91,92]. Sprey kaplama, daldırarak kaplama yöntemine alternatif olarak geliştirilmiş ve daldırarak kaplama her katmanın yüzeye adsorpsiyonu için zaman gerektirirken, sprey kaplama daha hızlı sonuçlar sunmuştur. 2000 yılında Schlenoff ve ekibi, sprey kaplama yöntemini LbL tekniğinde denemiş ve bu yöntemin polielektrolit katmanların hızlı ve verimli

bir şekilde biriktirilebilmesine katkı sağladığı raporlanmıştır [92]. Bu yöntemde, polielektrolit çözeltileri atomizasyon yöntemiyle ince bir tabaka halinde destek yüzey üzerine püskürtüdükten sonra ultra saf su kullanılarak yüzey yıkama işlemi yapılmaktadır. Bu süreç, polielektrolit tabakalarının düzgün bir şekilde birikmesini ve iyonik bağlarla yüzeye tutunmasını sağlamaktadır [92]. Sprey kaplamayla oluşan filmlerin yüzey özelliklerini izlemek amacıyla çeşitli analizler yapılabilmektedir. Schlenhoff ve diğ. [92] yayınladıkları bir makalede, sprey kaplama yöntemiyle oluşturdukları filmlerin Atomic Force Mikroskobu (AFM) ile düzgünlüğü ve homojenliği incelemiş, elde edilen filmlerin oldukça pürüzsüz olduğunu bildirmişlerdir. Ayrıca, elipsometri ölçümleri kullanılarak kaplama süresince filmlerin kalınlığının lineer olarak arttığı gösterilmiştir [92].

Sprey kaplama, daldırarak kaplamaya göre daha hızlı bir yöntem olup yüzeyin homojen kaplanmasını ve çok tabakalı yapılar oluşturulmasını sağlamaktadır. Ayrıca, bu yöntem sayesinde çözelti miktarı daha verimli kullanılabilmekte ve yüzey alanı büyük parçaların kaplanması daha kısa sürede gerçekleşebilmektedir [89]. **Şekil 2.9**'da sprey kaplama tekniğinin bir görseli verilmiştir.



Şekil 2.9: Sprey kaplama (spray coating) yöntemiyle LbL film üretimine ait genel bir gösterim

Kuvars Kristal Mikro Terazi-Disipasyon (QCM-D)

Kuvars Kristal Mikro Terazi-Disipasyon (QCM-D) tekniği, yüzeylerdeki ince film birikimini ve bu filmlerin özelliklerini yüksek hassasiyetle ölçmek için kullanılan bir yüzey analiz yöntemidir. Bu teknik, özellikle katmanlı film oluşumu ve biyomoleküler etkileşimlerin izlenmesinde yaygın olarak kullanılmaktadır. QCM-D, kuvars kristalinin rezonans frekansındaki değişiklikleri ve enerji kaybını (disipasyon) ölçerek, yüzeyde biriken kütleyi ve viskoelastik özellikleri tespit etmektedir [93].

QCM-D tekniğinin temel çalışma prensibine göre kuvars kristali, bir akustik rezonans frekansı ile titreştirilirken yüzeye film biriktiğinde biriken kütle rezonans frekansını etkilediğinden kristalin titreşim frekansı azalmaktadır. Bu frekans değişikliği, oluşan film

kütlesinin nanogram hassasiyetinde ölçülmesini sağlamaktadır. Ayrıca, disipasyon (D) ölçümü ile yüzeye biriken filmin viskoelastik özellikleri hakkında bilgi edinilebilmektedir. Sert filmler daha düşük disipasyon değerlerini gösterirken, yumuşak ve esnek filmler daha yüksek disipasyon değerlerine sahiptir [77].

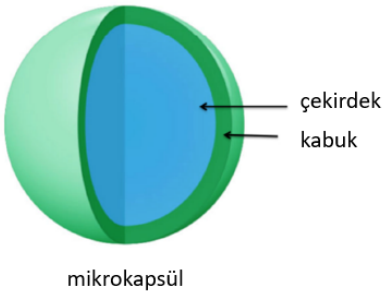
QCM-D özellikle son yıllarda filmlerin katmanlar arası birikimini, kütle değişikliklerini ve yüzey ile absorblanan malzeme arasındaki etkileşimleri takip etmek için de kullanılmaktadır. Bu amaçla, tabaka gelişimine bağlı olarak frekans değişimi ve disipasyon ölçümleri yapılmakta, böylece tabaka kalınlığı ve film özellikleri detaylı olarak izlenebilmektedir [78].

QCM-D ile polielektrolit çok tabakalı film (PEM: polyelectrolyte multilayers) oluşturmanın avantajları şu şekilde sıralanabilir:

- Nanogram seviyesinde kütle değişiklikleri ölçülebilir.
- Filmin sertlik ve esneklik gibi özellikleri hakkında bilgi verir.
- Film oluşumu, adsorpsiyon ve desorpsiyon süreçleri gerçek zamanlı olarak takip edilebilir.
- Çok tabakalı filmlerde her tabakanın birikimi adım adım izlenebilir.
- Sensör yüzeyi ile absorblanan malzeme üzerindeki etkileşimlerin hem kütlesel hem de viskoelastik özelliklere etkileri takip edilebilir.

2.4.2. Mikroenkapsülasyon

Bir mikrokapsül, çekirdek ve kabuk olmak üzere iki temel bileşenden oluşmaktadır. Çekirdek, mikrokapsülün içinde yer alan aktif maddeyi barındırmakta ve çoğunlukla koruma, kontrollü salınım veya hedeflenen bir işlevin gerçekleştirilmesinde kullanılmaktadır [48]. Kabuk ise çekirdeği çevreleyen koruyucu bir örtü görevi görmekte olup bu yöntem, polimerik filmlerde özellikle kendi kendini onarabilen malzemelerin geliştirilmesinde yaygın olarak kullanılmaktadır. Mikroenkapsüller, polimerik filmlerde onarım [72,94], ilaç salımı [41], anti-korozif özellikler [95]) kazandırmak amacıyla kullanılarak akıllı malzemelerin performansını arttırmaya yönelik çalışmalarda tercih edilebilmektedir. Mikrokapsül yapısına ait bir gösterim **Şekil 2.10**'de verilmiştir.



Şekil 2.10: Mikrokapsül gösterimi

Polimerik filmlerin üretiminde mikroenkapsülasyonun en önemli avantajlarından biri, kapsül içindeki aktif bileşenlerin dış etkenlerden korunarak kontrollü bir şekilde salınmasını sağlamasıdır. Bu yöntem sayesinde, polimerik filmler, kendiliğinden onarım yeteneği, anti-bakteriyel özellikler, UV koruma veya ilaç salınımı gibi fonksiyonel özelliklere sahip olabilir [96].Örneğin; kendi kendini onaran filmler üretmek amacıyla malzeme hasar gördüğünde aktifleşen iyileştirici bileşenler (örneğin, epoksi reçineler veya benzeri kimyasallar) mikroenkapsülasyon yöntemiylefilm yüzeyine yerleştirilebilmektedir [97]. Bu şekilde, filmin dış yüzeyinde meydana gelen çatlaklar, kapsüllerinin patlaması sonucu içindeki iyileştirici bileşenler salınarak onarım işlemini başlatabilmektedir. Ayrıca, mikroenkapsülasyon, zararlı kimyasalların, UV ışınlarının veya dış etkenlerin polimer filminin kimyasal yapısına zarar vermesini engelleyerek malzemenin uzun ömürlü olmasını sağlamaktadır [98]. Bu tür polimerik filmlerin otomotiv, elektronik, tıbbi cihazlar ve ambalaj sektörlerine katkı sağlayabileceği düşünülmektedir.

Literatüre bakıldığında Li ve diğ. [45] 2-merkaptobenzotiyazol (MBT) kullanılarak üretilen, su ve alkali pH'a duyarlı akıllı mikrokapsüller sentezlemiş ve bunları su bazlı poliüretan kaplamalara entegre ederek yeni bir çevre dostu aktif korozyon koruma sistemi tasarlamıştır. MBT inhibitör olarak, halloysit kil nanotüpleri (HNT'ler) ise inhibitör taşıyıcısı olarak uygulanmıştır. Kaplama tabaka tabaka (LbL) yöntemiyle yapılırken polielektrolit olarak ε-poli-L-lizin (ε-PLL) ve sodyum aljinat (SA) kullanılmıştır. Tuz püskürtme testleri ve elektrokimyasal ölçümler, mikrokapsüllere sahip kaplamaların, yüzeyde salınan MBT'nin bir adsorpsiyon katmanı oluşturarak mükemmel bir kendi kendini iyileştirme performansına sahip olduğunu raporlamışlardır. Bu malzemenin 6 günlük daldırmada %90'ın üzerinde inhibisyon verimliliği sağladığı bildirilirken üretilen mikrokapsüllerin yalnızca kendini iyileştirme performansı sağlama konusunda vaat sunmakla kalmadığı, aynı zamanda LbL tekniğine dayalı

talep üzerine gelişmiş mikrokapsüllerin gelecekteki tasarımına da ışık tuttuğu bildirilmiştir [45].

Tezel ve diğ. [38] yaptığı bir çalışmada ise, epoksi-polyester akrilat reçinesine iki farklı epoksi ve polietilenimin mikrokapsülünün eklenmesiyle kendi kendini onarabilen kaplamaların hazırlandığı raporlanmıştır. PEI mikrokapsülleri, içi boş PMUF kabuğunun mikrokapsüllere doldurulmasıyla hazırlanırken, epoksi mikrokapsüller ise in-situ (yerinde) polimerizasyon kullanılarak hazırlanmıştır. Epoksi-polyester akrilat bazlı ışıkla kürlenebilen kaplama formülasyonuna her iki kapsül türü de ağırlıkça %2 miktarında eklendikten sonra kaplama formülasyonu pleksiglas yüzeye uygulanmış, daha sonra UV ışığı ile kürlenmiş ve kaplama yüzeyinde yapay çizikler oluşturulmuştur. İkinci günün sonunda kaplama üzerindeki çiziklerin ortadan kaybolduğu ve yapının kendi kendine iyileştiği SEM görüntüleri ile izlenmiştir [38].

Yukarıda bahsedilen literatür örnekleri değerlendirildiğinde; mikroenkapsülasyon metodu ile hazırlanan malzemelerin mühendislik, biyomedikal, otomotiv, elektronik, korozyon önleyici kaplamalar, ilaç salım süreçleri ve sensör uygulamaları için potansiyel sunduğu görülmektedir.

2.4.3. İyonomerik Film Hazırlama

İyonomerik filmler polimerik film hazırlamak için kullanılan bir diğer yaklaşım olup bu yöntem ile filmler, polimer zincirlerinde iyonik gruplar içeren polimerler kullanılarak hazırlanmaktadır. Bu filmler, iyonik iletkenlik, mekanik dayanım, esneklik gibi özelliklere sahip olup özellikle sensörler, membranlar ve yakıt hücrelerinde kullanılmaktadır [25,99].

İyonomerik filmler, polimer matris içinde iyonik grupların kovalent olarak bağlı olduğu bir yapı içermektedir. Bu iyonik gruplar, genellikle metal tuzları veya asidik/alkalik gruplar olabilir. İyonomerik filmler, yük taşıyıcıların polimer zincirleri boyunca hareket etmesine bağlı olarak elektriksel iletkenlik göstermelerini sağlamaktadır. İyonomerlere örnek olarak floropolimerler (örneğin, Nafion), polistiren sülfanat (PSS), veya poli(etilen ko-akrilik asit) gibi önemli ve ticari polimerler yer almaktadır [100].

Film hazırlama sürecinde iyonomer, çözücü ile çözelti haline getirildikten sonra çözelti bir yüzeye dökülerek ince bir film tabakası elde edilmektedir. Son olarak, uygun kurutma rejiminde çözücünün buharlaşması sağlanarak film hazırlanmaktadır. Polimer zincirlerinin

yeniden düzenlenmesi ve filmin mekanik özelliklerinin geliştirilmesi amacıyla oluşan film belirli bir sıcaklıkta kurutulmaktadır [100]. İyonomerik filmlerin kalınlığı, iyonik iletkenliği ve mekanik özellikleri sırasıyla Elektriksel Empedans Spektroskopisi–EIS ve çekme testleri vb yöntemlerle ölçülmektedir.

İyonomerik polimerler, özellikle iyonik bağları sayesinde kendiliğinden iyileşme yeteneğine sahip olabilirler. Bu filmler, mekanik hasar gördüklerinde veya çatladıklarında, iyonik bağların yeniden oluşması sayesinde kendilerini onarabilirler [101].

Turri ve diğ. [101] yayınladıkları çalışmada, PDMS (polidimetilsiloksan) bazlı poliüretan iyonomer karışımlarının kendi kendini onarma özellikleri detaylı olarak incelenmiştir. Çalışmada, özellikle karışımların mekanik hasar sonrası iyileşme davranışı ve iyileşme sürecine etki eden faktörler araştırılmıştır. Çalışmada, iyonik yapılar, yan zincir olarak poli(üre-üretan) siloksan bazlı polimerlere eklenmiş, böylece hasardan sonra iyileşme yeteneğine sahip esnek bir elastomer elde edilmesi amaçlanmıştır. İki aşamalı bir polimerizasyon süreci kullanılarak diamin uçlu polidimetilsiloksan (PDMS), isoforon diizosiyanat (IPDI) ve iyonik işlevsellik sağlayan bir zincir uzatıcı ile reaksiyona sokularakfilmler döküm tekniği ile 1 mm kalınlığında hazırlanmıştır. Hasar testi için filmler yüzeysel olarak çizilerek mekanik hasar uygulanmıştır. Kendi kendini iyileştirme süreci, nemli ortamda 24 saat bırakılan filmlerin iyileşme performanslarının ölçülmesiyle gözlenmiştir. Çentik hasarının iyileşmesi, çekme dayanımı ve kırılma tokluğu açısından değerlendirilmiştir. Oda sıcaklığında ve %30 bağıl nemde, 14 gün sonra maksimum iyileşme oranı %47 olarak ölçülmüştür. Sonuç olarak, çalışmada iyonik grupların esnek bir polimer yapısı içinde kendi kendini onarma kapasitesini nasıl artırdığı gösterilmiştir. Yüksek nem ve sıcaklık koşullarının iyileşme sürecini hızlandırdığı ve malzemenin elastomerik özelliklerini iyileştirdiği gözlenmiştir. Hasar öncesi ve sonrası film yüzeylerinin morfolojisini incelemek için taramalı elektron mikroskobu (SEM) kullanılmış olup iyileşme sonrasında hasarlı bölgelerin kaybolduğu ve yüzeyin yeniden pürüzsüz hale geldiği tespit edilmiştir. Poliüretan filmlerin mekanik dayanımları incelendiğinde ise %30 PDMS içeren filmlerin %400'e varan uzama kapasitesine sahip olduğu ve iyileşme sonrası bu değerin %85'ine kadar geri kazanılabildiği tespit edilmiştir. PDMS bazlı poliüretan iyonomerler, yüksek elastikiyet ve iyonik etkileşimlere dayalı güçlü kendi kendini onarma yeteneği göstermiştir. İyonomerlerin iyonik bağları, sıcaklık veya nem etkisiyle yeniden düzenlenerek hasarlı bölgeleri etkin bir şekilde onarmıştır. Özellikle

PDMS'in esnek yapısı ve iyonik bölgelerin etkileşimi sayesinde filmler, hasarlı bölgeleri bir araya getirerek iyileşmeyi hızlandırmıştır [101].

Russell Varley'e ait "Ionomers as Self-Healing Polymers" başlıklı çalışmada ise iyonomerlerin kendiliğinden iyileşme özellikleri ve bu malzemelerin kullanıldığı polimer sistemleri açıklanmıştır. İyonomerlerin, iyonik gruplar içerdiği için yüksek kohezyon gücüne sahip olduğu ve bu özelliklerin kendi kendini onarma kabiliyetine katkıda bulunduğu bildirilmiştir. Çalışmada ana polimer malzeme olarak yüksek mekanik dayanıklılığı ve esnekliği nedeniyle polietilen tercih edilmiş olup bu polimer metakrilik asit ile kopolimerleştirilerek iyonomerik yapı elde edilmiştir. Bu süreçte sodyum/çinko tuzları, iyonik grupların oluşturulmasında kullanılmıştır. Hazırlanan söz konusu polimerik malzemenin, iyonik etkileşimlerle birbirine bağlanarak elastik ve esnek bir yapıda olduğu bildirilmiştir. Hazırlanan polimerlere mekanik bir yük uygulandığında (örneğin; çekme, çizilme veya çatlama), polimer zincirleri üzerindeki iyonik bölgeler ayrışmakta ve hasarlı bölgede kopmalar meydana gelmektedir. İyonik bağlar mekanik gerilimle kırılabilse dahi bu bağlar, çevresel faktörlere bağlı olarak yeniden oluşabilmektedir. İyileşmenin temel sebebi, iyonomerlerde bulunan iyonik grupların tersinir (reversibl) bağlanma yeteneğidir. Hasar sonrası bu iyonik bağlar bozulsa da, nem ve sıcaklık gibi çevresel faktörlerle moleküler hareketlilik artmakta, bu da polimer zincirlerinin yeniden birbirine temas ederek iyonik etkileşimlerin oluşmasına olanak sağlamaktadır. Nem, polimer zincirlerinin kayganlaşmasına ve iyonların serbestçe hareket etmesine katkıda bulunurken, sıcaklık artışı zincirlerin daha serbest hareket etmesine yol açmaktadır. Böylece, malzeme kendi kendini iyileştirebilir. Bu çalışmada, özellikle sıcaklık ve nem koşulları altında iyileşme süreci hızlanmış ve malzemenin başlangıçtaki mekanik dayanımının %70'e varan geri kazanımının sağlandığı raporlanmıştır [25].

Bu çalışmalar, iyonomerik filmlerin kendi kendini onarma yeteneklerini ve çeşitli uygulamalardaki potansiyellerini gösteren örnekler olarak değerlendirilebilirler. Özellikle elektronik ve malzeme bilimleri alanında bu tür filmler, uzun ömürlü ve güvenilir çözümler sağlayabilirler.

2.5. LİTERATÜR TARAMASI VE ÖZGÜN DEĞER

Literatürde, kendi kendini onarabilen polielektrolit çok tabakalı filmlerin hasar sonrası iyileşme davranışlarının incelendiği çalışmalar sınırlı sayıda olmakla birlikte, bu çalışmalar

aşağıda özetlenmiştir. Özellikle, polielektrolit ince filmlerin mekanik hasar gördüğünde kendini onarma potansiyeli, bu malzemelerin sürdürülebilir uygulamalarda kullanılabilirliğini sağlarken çeşitli amfoterik yapılar, bu iyileşme süreçlerine katkıda bulunarak film yapısının dayanıklılığını arttırmaktadır [102]. Ayrıca, polielektrolit filmlerin pH ve nem gibi çevresel etkenlere duyarlı özellikleri, iyileşme mekanizmalarının optimize edilmesine olanak tanımaktadır. Hasar sonrası iyileşme sürecinde, polielektrolitlerin yapısında bulunan iyonik gruplara bağlı etkileşimler ve zayıf bağlar önemli rol oynamaktadır [103]. Özellikle, bu filmlerin tasarımında kullanılan farklı polielektrolit türleri, iyileşme yanıtlarının zamanlamasını ve etkinliğini belirleyen önemli kritik faktörler olarak öne çıkmaktadır. Örneğin; kitosan ve poliakrilik asit gibi malzemeler, su ile etkileşime girdiklerinde hızlı bir şekilde hacim değişimi göstererek hasarlı bölgeleri bir araya getirerek onarma yeteneği kazanabilir [102]. Dolayısıyla, literatürde yer alan bu çalışmalar, polielektrolit çok tabakalı filmlerin geliştirilmesinde dikkate alınması gereken önemli parametreleri ortaya koymaktadır. Bunlardan ayrı olarak, literatürde yer alan bazı çalışmalar ve bu çalışmalardan elde edilen sonuçlar aşağıda sunulmuştur.

Zhu Y. ve diğ. tarafından yapılan çalışmada, cam yüzey üzerine polielektrolit olarak kitosan(CHI) ve poli (akrilik asit)(PAA) kullanılarak hazırlanan çok katmanlı filmin, pH'a bağlı davranışları incelenmiştir. Çok tabakalı film cam yüzey üzerine LbL yöntemiyle kaplanmıştır. Bu çalışmada, kendi kendini onarma prosesi dört adımda açıklanmıştır. Birinci adımda, cam yüzeye CHI/PAA 30 tabaka halinde kaplanmış; ikinci adımda, yüzeyde bir hasar oluşturularak bu hasar ile fonksiyonel gruplar birbirinden ayrılmıştır. Üçüncü adımda, su ile uyarılan film hacim olarak hızla genişlemiş ve hasarlı bölgelerin birbirleriyle temas ederek etkileşime girmesini ve zayıflayan hidrojen bağlarının tekrar kurulmaya başlamasını sağlamıştır. Son adımda ise filmden suyun uzaklaştırılması sonucunda hidrojen bağları yenilenerek film kendi kendini onarma sürecini tamamlamıştır. İyileşme stereo mikroskop ile gözlenmiş olup 300 µm ölçekle görüntülenmiştir. Çalışmanın sonucunda pH 3 değerinde CHI çözeltisi kullanılmasıyla hazırlanan filmin ağ yapı, iyi şişme kabiliyeti, hidrofilik özellik ve kendi kendini iyileştirme özelliğinin maksimum değerde olduğu saptanmıştır. CHI'nın kendi kendini iyileştirme sürecinde kullanılabilirliği, biyo malzemelerin gelecekteki uygulamalarını genişletmek için ümit verici olduğu bildirilmiştir [102].

Chen X. ve diğ. tarafından yapılan bir başka çalışmada ise gözeneksiz bir cam yüzeye LbL yöntemi ile poli (etilenimin) ve poli (akrilik asit) tabakalarının oluşturulmasıyla mikro gözenekli ince bir film hazırlanmış ve mikrogözenekli polielektrolit kaplamaların nem ile

uyarılan kendi kendini onarma özellikleri ve hidrofobik ilaçların kontrollü salımı incelenmiştir. İyileşme, stereo mikroskop ile gözlenmiş ve elde edilen görüntüler değerlendirilmiştir. Kaplamanın yüksek gözenekliliği sayesinde, triklosan için yükleme miktarı 303,5 $\mu g.cm^{-2}$ olarak belirlenmiştir. İlaç salınım deneylerinde, hidrofobik ilaçların %85 oranında etkili bir şekilde salındığı gösterilmiştir. Kendini onarma sürecinde ise triklosanın difüzyon katsayısını önemli ölçüde azaltarak ilacın uzun süreli salımı için avantaj sağladığı bildirilmiştir. Bu çalışma, mikro gözenekli polielektrolit kaplamalarının hem kendi kendini onarma yeteneklerini hem de biyomedikal uygulamalarda ilaç taşıma potansiyelini ortaya koymuştur. Sonuç olarak, bu mikro gözenekli yapının, %100 bağıl nemde uyarılarak polielektrolitlerin hareketliliğini etkinleştirmekle birlikte kendi kendini onarma davranışı gösterdiği belirtilmiştir [104].

Hu ve diğ. tuz çözeltisi ile uyarılmış polielektrolit çok tabakalı filmlerin kendi kendini iyileştirmesi üzerine yaptıkları çalışmada, cam yüzeyine önceden poli(dialil dimetil amonyum klorür) (PDDA) kaplanmış ve takiben sırasıyla pozitif yüklü poliüretan (PU) ve negatif yüklü kaboksimetilselüloz (CMC) LbL tekniği ile biriktirilmiştir. Ayrıca karşılaştırma için PDDA ile ön kaplama yapılmamış substrat üzerinde de benzer film geliştirmeleri yapılmıştır. Çalışma sonucunda, önceden PDDA ile kaplanmış cam yüzeyler üzerine monte edilmiş CMC/PU filmlerinin, tuz çözeltisi ile temas ettiğinde mikrometre genişliğindeki kesiklerin dahi otonom olarak onarılabildiği raporlanmıştır. Optik mikroskop ile izleme yapılmış olup 5 saniye içinde kesiklerin kaybolduğu ve film yüzeyinin pürüzsüz hale geldiği belirtilmiştir. PDDA en içteki katman olarak düşük büzülme oranına sahip üçüncü bir polielektrolit olarak kullanılmış ve bu sayede kendi kendini iyileştirme yeteneğinin geliştirebilir olduğu açıklanmıştır [36].

Syed ve diğ. yaptığı bir çalışmada ise tuz çözeltisine duyarlı kendi kendini iyileştirme ve korozyon önleme özelliğine sahip akıllı PDDA/PAA çok tabakalı kaplamalar hazırlanmıştır. Bu çalışmada, farklı tabaka sayılarına sahip PDDA/PAA filmleri LbL tekniği ile üretilmiş ve paslanmaz çelik için koruyucu kaplama olarak uygulamaları üzerine çalışılmıştır. Çizilerek hasar oluşturulan $(PDDA/PAA)_{40}$ kaplamalarının kendi kendini iyileştirmesi, tuz çözeltisi ile temas ettirilen hasarlı bölge yakınında aralarındaki elektrostatik çekim nedeniyle birbirleriyle etkileşmesine ve serbest yüklü grupların şişmesine bağlı olarak açıklanmıştır. Kaplamaların korozyon direncini ölçmek için elektrokimyasal empedans spektroskopisi kullanılmış ve kaplama üzerinde oluşturulan hasar, tuzlu suya (NaCl çözeltisi) maruz bırakılmıştır. Kendi kendini iyileştirme sürecinde empedans değerlerinde artış gözlemiş olup bu artış, kaplamanın hasarlı bölgelerinde iyileşmenin başladığını ve iyileşme süreci boyunca elektriksel bariyerin

yeniden oluştuğunu gösterdiği şeklinde yorumlanmıştır. Sonuç olarak, bu çalışmada tuz çözeltisi ile etkinleştirilmiş kendi kendini iyileştirmenin gerekli olduğu ve korozyon önleyici polielektrolit çok tabakalarının özelliklerinin geliştirilmesinde faydalı olabileceği bildirilmiştir [105].

Barraso ve diğ. poli(etilen teraftalat) (PET) desteği üzerine hyaluronik asit (HA) ve kitosan (CHI) polielektrolitlerinden hazırlanan çok tabakalı filmlerin su ile kendi kendini onarabilme davranışını incelemişlerdir. Biyouyumlu/biyobozunabilir polisakkaritlerin iyonlaşabilen COO^- ve NH_3^+ grupları arasındaki etkileşim sayesinde gerçekleşmesi beklenen iyileşmenin medikal uygulamalarda kullanılmak üzere geliştirildiği rapor edilmiştir. Bu çalışmada, iki polielektrolitin de iyonlaşma derecesinin maksimum olduğu pH 5 değerinde çözeltiler hazırlanarak kaplamalar yapılmıştır. Hasar sonrası optik mikroskop ile yapılan incelemelerde çift tabaka sayısından bağımsız olarak (40, 100 ve 200 çift tabaka) hasar sonrası su ile temas edilen yüzeylerin suyun polimerik zincirlerin hareketini kolaylaştırması sayesinde 2 dakika içerisinde kendi kendini onardığı bildirilmiştir [106].

Wang ve diğ. ise indiyum kalay oksit (ITO) üzerine kaplanmış, su ile kendi kendini onarabilen PEM'lerin iyileşme davranışlarını kullanılan polielektrolitlerin pH'ına bağlı olarak incelemişlerdir. Yapılan çalışmada poli(etilenimin) (PEI) ve PAA farklı pH ve tabaka sayılarında hazırlanmış olup, iyileşme davranışları taramalı elektron mikroskobu (SEM) ile incelenmiştir. Sırasıyla pH'ları 10,5 ve 3 olan polielektrolit çözeltilerinden hazırlanan 30 çift tabakalı (PEI10,5/PAA3) filmi $(PEI\ 6,5/PAA3)_{300}$ ile karşılaştırıldığında $(PEI10,5/PAA3)_{30}$ 5 μm'lik hasar oluşumu sonrası suya daldırıldığında 5 dakika sonra tamamen iyileşme davranışı gösterirken, $(PEI6,5/PAA3)_{300}$ filminin 24 saat sonra dahi tamamen iyileşme davranışı göstermediği raporlanmıştır. Polielektrolit çözeltilerinin pH'ı iyonlaşma derecesini etkilediğinden, kendi kendini onarım mekanizmasını incelemek için polielektrolitlerin maksimum iyonlaşabildikleri pH değerlerinde kullanılması gerektiği sonucuna ulaşılmıştır [107].

Son yıllarda, polimer tabanlı ve kompozit malzemelerden nanomalzemelere kadar geniş bir yelpazede kendi kendini onarım özelliklere sahip sistemler üzerinde pek çok patent başvurusu da yapılmıştır. Bu patentler farklı onarım mekanizmalarını, yöntemlerini ve uygulama alanlarını kapsayarak malzeme mühendisliğinde ilerlemelere zemin hazırlamaktadır. Aşağıda bu alanda var olan bazı patentler açıklanmıştır.

US 2017/0174842 A1 numaralı patent, kendi kendini iyileştirebilen sentetik polimerlerin geliştirilmesine odaklanmış olup patentte açıklanan bu sentetik polimerler, iyileştirici ajanları kapsülleyerek veya dinamik bağlar ekleyerek hasar gördüklerinde kendilerini onarma yeteneğine sahip olarak bildirilmiştir. İlgili patentte, enerji girdisi (örneğin, ısı veya ışık) veya kimyasal katkılar (örneğin, monomer, katalizör, çözücü veya plastikleştirici) gerektiren mevcut yaklaşımların dışına çıkarak otonom iyileşme sağlayan bir polimer tasarımının yapılması amaçlanmıştır. Patentte sunulan sistem, metal iyonlarıyla çapraz bağlanan polidimetilsiloksan (PDMS) bazlı bir polimer ağı olup polimer zincirlerinin, metal iyonları ile koordinasyon bağları oluşturarak malzemenin hasar sonrası tekrar bağ kurmasını sağlamakta ve böylece kendini onarma yeteneği kazanmasına imkan tanımıştır. Bu metal katkılı yapı, özellikle ortam sıcaklığında tekrarlanabilir kendi kendini iyileştirme yeteneğine ve yüksek çevresel stabiliteye sahip olacak şekilde tasarlanmıştır. Polimerlerin iyileşme süreçlerini incelemek için çeşitli analiz yöntemleri kullanılmış olup gerilim-gerinim analizi ile malzemenin mekanik özelliklerini hasar öncesi ve sonrası ölçerek kendi kendini onarma durumu değerlendirilmiştir. Optik mikroskop, iyileşme sürecini görsel olarak gösterirken, DFT (Density Functional Theory, Yoğunluk Fonksiyonel) hesaplamaları metal iyonlarıyla oluşan bağların yeniden oluşma yeteneğini modellemiştir. Metal iyonlarıyla çapraz bağlanan PDMS'in kimyasal yapısındaki değişiklikler spektroskopik analizler (UV-vis, FTIR, Raman) ile takip edilerek iyileşme sürecine katkı sağlayan etkileşimleri ortaya koymaktadır. DSC ve DMA ile termal ve viskoelastik özellikler ölçülerek iyileşme verimliliği değerlendirilmiş, reoloji testleri ise akış ve deformasyon özellikleri analiz edilmiştir. Patente göre bu iyileşme sisteminin etkinliği, metal iyonları ile oluşturulan koordinasyon bağlarının kendiliğinden yeniden oluşma kabiliyeti sayesinde sağlanmıştır. Özellikle, malzemenin tekrarlanabilir iyileşme kapasitesi, ortam sıcaklığında ve nemli ortamlarda bile stabil kalabilen bir kimyasal yapı sunarak gösterilmiştir [108].

US 2017/0158886 A1 numaralı bir diğer patent, kendi kendini onarabilen kaplamalar üzerine yapılan bir çalışmayı tanıtmaktadır. Bu çalışmada, hasar gören bir bölgeyi otomatik olarak onarabilen otonom bir malzeme geliştirilmiştir. Malzemenin temel işleyişinde kaplamada kullanılan mikrokapsüller, fotopolimer bileşenlerini kapsayan bir çekirdek ve bu bileşenleri koruyan bir dış kabuktan oluşmuştur. Kabuğun dış kısmı, ışıktan korunma sağlamak amacıyla karbon siyahı gibi ışık koruyucu katı parçacıklarla kaplanmış olup malzemenin bir bölgesi hasar gördüğünde, bu hasar mikrokapsüllerin kırılmasını tetiklemiş ve kapsül içindeki fotopolimer bileşenlerin serbest kalmasına neden olmuştur. Serbest kalan bu bileşenler, UV

ışığı veya güneş ışığı gibi elektromanyetik radyasyona maruz kaldığında ışıkla sertleşmiş ve hasarlı bölgeyi onarmıştır. Söz konusu bu malzemenin hem otomatik hem de enerji girişi gerektirmeyen bir şekilde iyileşme yeteneğine sahip olması, çeşitli endüstriyel uygulamalarda kullanılabilecek büyük bir potansiyel sunmaktadır [109].

Bu çalışmalardan farklı olarak, son yıllarda protein bazlı malzemelerin geliştirilmesi de biyomühendislik ve polimer bilimleri alanlarında önemli bir araştırma konusu haline gelmiştir. Proteinlerin doğal biyouyumluluk ve yeniden şekillendirme yetenekleri, kendi kendini onarabilen akıllı malzemelerin tasarımında yenilikçi çözümler sunmaktadır [12]. Özellikle, amfoterik yapıların entegrasyonu ile polielektrolit çok tabakalı filmlerin iyileşme davranışları üzerine yapılan çalışmalar, proteinlerin iyileştirici ajan olarak kullanımının etkinliğini ortaya koymuştur. Proteinlerin yüzey etkileşimleri ve mekanik özellikleri filmlerin üzerinde sağladığı olumlu etkiler, film yapılarına entegre edilen proteinlerin, hasar sonrası iyileşme süreçlerini nasıl hızlandırabileceğine dair önemli veriler sunmuştur [110]. Bu bağlamda, proteinlerin film yüzeyleriyle etkileşimleri, bu etkileşimler sonucunda kendi kendine onarım performansına yönelik etkileri, mevcut literatürle karşılaştırmalı olarak incelenmiştir. Protein kullanılarak kendi kendini onarım performansının incelendiği çalışmalardan bazıları aşağıda özetlenmiştir.

Demirel ve diğ. su ile plastikleştirildiğinde kendi kendini iyileştirme yeteneğine sahip PEDOT:PSS (poli(stirensülfonat) katkılı poli(3,4-etilendioksitiyofen)) ve tandem tekrar proteinlerinden oluşturulan iletken biyokompozitleri rapor etmişlerdir. Kalamar halkası dişlerinden (SRT: squid ring teeth) elde edilen tandem tekrar proteinleri, gelişmiş kristallik ve lifli ağ yapılarının oluşumu dahil olmak üzere PEDOT:PSS üzerinde yapısal etkilere neden olduğu, bu etkilerin saf PEDOT:PSS'nin (~100 S/cm) iletkenliğinin, artan SRT protein konsantrasyonlarının ilavesi ile biyokompozitler için 120 S/cm'ye kadar ulaştığı rapor edilmiştir. Yüksek elektriksel iletkenliğe ve kendi kendini iyileştirme yeteneğine sahip bu biyokompozitlerin, implante edilebilir, geçici ve epidermal elektroniklerden elektronik tekstillere kadar çok sayıda yumuşak elektronik sistemde uygulanabilirliği bildirilmiştir [12].

Diğer bir çalışmada ise Yu ve diğ. düşük toksisite ve yüksek mekanik dayanıma sahip, kendi kendini iyileştirebilen ve biyolojik olarak parçalanabilen soya proteini bazlı koruyucu fonksiyonel filmleri bildirmişlerdir. Bu çalışmada, soya proteini izolatı (SPI) modifiye edilerek SPI filmlerinin kendi başına gösterdikleri zayıf mekanik özellikleri geliştirilmiştir. Protein matrisinin dinamik özelliklerini ve çapraz bağlanmayı geliştirmek için yüksek akışkanlıklı polietilenimin (PEI) ve polidopamin (PDA) kullanılmış olup, PEI protein molekülleri

arasındaki güçlü hidrojen bağlarını bozarak, bunların PDA ile çapraz bağlanması nedeniyle kümelenmelerine neden olduğu bildirilmiştir. Böylece, PDA'nın fenolleri hidrojen bağları oluşturarak SPI-PEI-PDA filmlerine kendi kendini iyileştirme özelliklerine sahip olan tersinir bir ağ oluşturduğu raporlanmıştır. Aşırı dallanmış PEI, filmlere daha fazla boşluk kazandırdığından, dış kuvvetlerin neden olduğu mikro çatlakların giderildiği ve daha fazla PDA çapraz bağlanması nedeniyle SPI-PEI-PDA filmlerin yüksek mekanik mukavemet sergilediği bildirilmiştir [111].

Cui ve diğ. biyomedikal uygulamalar için polisakkarit bazlı kendi kendini iyileştiren hidrojellerdeki son gelişmeleri bir derleme olarak bildirmiştir. Bu derleme makalede hidrojeller, çok sayıda su ve biyolojik sıvıyı emebilen üç boyutlu ağ yapısına sahip olduklarından, doğal polisakkaritler ise biyouyumlulukları ve biyobozunurlukları nedeniyle biyomimetik hidrojellerin hazırlanması için ideal malzemeler olarak belirtilmiştir. Polisakkarit bazlı kendi kendini iyileştiren hidrojellerin hazırlanmasında aljinat, selüloz, hyaluronik asit (HA) ve kitosanın sıklıkla kullanıldığı bildirilmiştir [6].

Bunlara ek olarak, proteinlerin iyileştirici ajan olarak kullanıldığı bir diğer çalışma ise Sariola ve diğ. yayınladığı “çalışmada, rekombinant proteinlere dayalı çok fazlı malzemeler moleküler segmentasyon stratejisi kullanılarak tasarlanmıştır. Bu tasarım, malzemenin mekanik dayanımını ve kendini iyileştirme özelliklerini optimize etmeye odaklanmıştır. Çalışmada kullanılan rekombinant proteinler, elastik ve sert fazlar içeren çok fazlı bir yapı olduğundan elastik fazlar malzemenin esnekliğini artırırken, sert fazlar mekanik mukavemeti güçlendirmiştir. Kendi kendini iyileştirme davranışını desteklemek amacıyla, malzemenin yapısında dinamik bağlar ve güçlü fiziksel etkileşimler oluşturulmuştur. Hasar sonrası, bu dinamik bağlar yeniden organize olarak mikro çatlakların onarılmasını sağlamıştır. Ayrıca, protein segmentleri arasında yüksek düzenlilik ve güçlü moleküler etkileşimler sergilenmiştir. Bu, iyileşme sürecinin hem hızlı hem de tekrarlanabilir olmasını mümkün kılmıştır [112].

Literatürde iyileşme davranışı ile serbest hacim değişimi arasındaki ilişkiyi araştıran çalışmalar incelendiğinde ise bu konuda çok sınırlı sayıda makale olduğu görülmüş olup bu çalışmaların bazıları aşağıda özetlenmiştir.

Çok tabakalı polielektrolit filmlerde en sık gözlenen kendi kendini iyileştirme mekanizmasının, polimer zincirlerinin su veya çözücü kaynaklı hareketliliğiyle ilişkili olduğu Vogt ve diğ. [113] tarafından 2012 yılında yayınladıkları bir makalede bildirilmiştir. Şişme

durumunda, filmin artan serbest hacminin polielektrolit zincirlerinin difüzyonuna ve yeniden düzenlenmesine olanak tanıdığı, böylece orijinal özelliklerin iyileşmesine ve onarılmasına katkıda bulunduğu belirtilmiştir [113]. Örneğin, Sun ve diğ. [114] tarafından PEI/PAA filmi üzerine gümüş nanotellerin biriktirilmesiyle elektriksel iletkenliğe sahip çok tabakalı bir kompozit hazırlanmıştır. Bu kompozitin iletkenliğinin, hasar sonrası suya daldırıldığında yeniden kazanıldığı ve bunun filmin şişme davranışına bağlı olarak artan serbest hacim sayesinde gerçekleştiğinin düşünüldüğü raporlanmıştır.

Hızlı ve etkili kendi kendini iyileştirmenin, serbest hacim ve etkileşim gücü tarafından belirlenen yüksek hareket kabiliyetine sahip polimer zincirlerinden kaynaklandığı [115], ısı ve UV ışığı gibi harici uyaranların polimer zincirlerinin difüzyonunu sağlayarak serbest hacmi artırdığı ve iyileşme sürecini başlattığı literatürde belirtilmiştir [116]. Özellikle büyük serbest hacim ve hareketli zincirlere sahip düşük camsı geçiş sıcaklığı (Tg) olan polimerlerin kendi kendini iyileştirme yeteneğinin daha yüksek olduğu ancak, yüksek Tg ve küçük serbest hacme sahip polimerlerin daha yüksek mekanik mukavemet, termal stabilite ve bariyer özellikleri nedeniyle çoğu uygulamada daha kullanışlı olduğu Yixuan Song tarafından raporlanmıştır. Bu çalışmada, hem kendi kendini iyileştirme kapasitesine sahip hem de mekanik olarak sağlam polimerlerin geliştirilmesinin önemli bir zorluk ve araştırma hedefi olmaya devam etmekte olduğu bildirilmiştir [115].

İyonik bağlı polimerlerin serbest hacmi ve zincir hareketliliği, iyonik şiddet [117], pH [118] ve nem [119] gibi faktörlerden güçlü bir şekilde etkilenmekte olup bu da iyileşme süreçlerini tetiklemek için uyarıcı olarak kullanılabilmektedir. Yang ve diğ. [120] yayınladığı bir çalışmada polietilenimin (PEI) ve poliakrilik asit (PAA) polielektrolit çiftlerinden hazırlanan çok tabakalı nano kaplamanın yüksek elastik modül ve ultra yüksek oksijen bariyerine sahip olduğu bildirilmiştir. Gaz bariyerinin gerilme nedeniyle çatladıktan sonra yüksek nem maruziyetiyle tamamen eski haline döndüğü, yani %100 kendi kendini iyileştirme verimliliği gösterdiği bildirilmiştir. Bu nano kaplamanın gıda, ilaç ve elektronik ürünlerin korunmasında potansiyel faydalar sağlayabileceği bildirilmiştir [120].

Bu tez çalışmasında diğer çalışmalardan farklı olarak çok tabakalı film yapısında iyileştirici ajan olarak protein yapıları tercih edilmiş olup bu seçimin sebepleri aşağıda özet olarak verilmiştir.

- Proteinlerin amfoterik özelliklerinin polielektrolit filmlerle uyumlu bir şekilde çalışarak stabil bir iyileştirici ortam sağlayacağı düşülmüştür.
- Literatürde proteinlerin polielektrolit ince filmlerde iyileştirici ajan olarak kullanımına yönelik çalışmalar sınırlı olduğundan, bu çalışmanın biyolojik olarak parçalanabilen ve çevresel olarak sürdürülebilir malzemelerin geliştirilmesine yönelik bir katkı sağlayabileceği öngörülmüştür.
- Protein bazlı iyileştirici ajanlar, biyomedikal cihazların yüzey kaplamaları, yara iyileştirme malzemeleri, biyosensörler ve giyilebilir elektronikler gibi geniş bir uygulama yelpazesinde kullanılabilir olduğundan, geniş uygulama alanlarına hitap etmesi amacıyla tercih edilmiştir.

ÖZGÜN DEĞER

Tezin özgün değeri, amfoterik yapıların hasar sonrası polielektrolit filmlerin kendi kendini onarma davranışı üzere etkilerinin incelenmesi ve kullanılan polielektrolit yapısı ile LbL film oluşturma koşullarına bağlı olarak onarım sürelerinin belirlenmesidir. Ayrıca bu tez çalışmasında, literatürde kendi kendini onarım davranışının belirlenmesindeki etkisi oldukça sınırlı sayıda araştırılan serbest hacim parametresi detaylı olarak incelenmiştir. Bu kapsamda, hazırlanan LbL filmlerin PALS (Pozitron Yokolma Ömür Spektroskopisi) analizleri gerçekleştirilmiş olup LbL ince film yapılarda serbest hacim değişimiyle kendi kendini onarım kabiliyeti arasında bir ilinti bulunup bulunmadığı araştırılmıştır. Bunlara ek olarak, ITO kaplı cam ve PET-ITO gibi farklı yüzeylerde gerçekleştirilen kaplamalarda farklı uygulamalara yönelik olarak onarım davranışları üzerindeki etkilerinin çalışılması açısından literatürden farklılık taşımaktadır.

Tezde kullanılan stereo mikroskop, taramalı elektron mikroskobu (SEM), UV absorbans ve PALS gibi karakterizasyon teknikleri, malzemelerin yüzey ve yapısal özelliklerini detaylı şekilde inceleyerek, kendi kendini iyileştiren polimer sistemlerinin mekanik ve kimyasal davranışlarını daha iyi anlamaya yönelik kapsamlı bir yaklaşım sunmaktadır. Ayrıca, amfoterik yapıların pH, nem ve sıcaklık gibi çevresel faktörler karşısındaki iyileştirme kapasitesi literatürde geniş çapta araştırılmamıştır. Bu nedenle, bu araştırma hem malzeme bilimi hem de akıllı malzemeler alanında yenilikçi bir perspektif sunmaktadır.

3. YÖNTEM

3.1. KULLANILAN KİMYASAL MALZEMELER VE İŞLEVLERİ

Tez çalışmasında deneysel çalışmalar için kullanılan malzemeler, tedarikçileri, kullanım amaçları ve malzeme özellikleri **Tablo 3.1**'de verilmiştir.

Tablo 3.1: Tez çalışmasında kullanılan malzemeler, tedarikçileri ve genel özellikleri

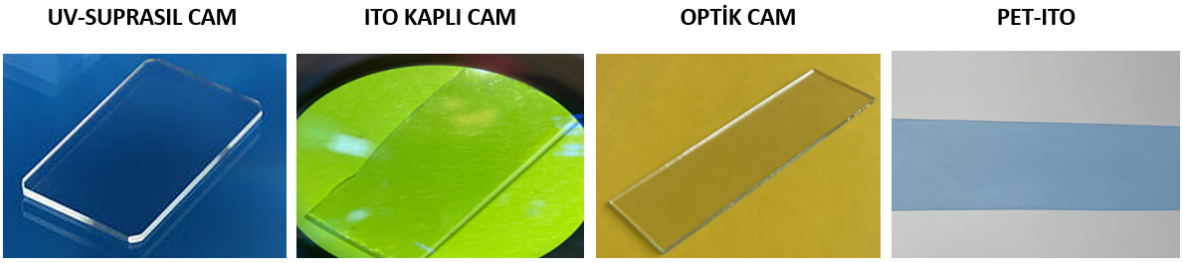
Malzeme Adı	Tedarikçi	Kullanım Amacı	Özellik
Aseton	Sigma Aldrich	Çözücü	Saflık ~ %99,9
Bovin sığır albümini	Sigma Aldrich	İyileştirici ajan	M_w ~ 66.000 g/mol pH ~ 6,5
Dallanmış polietilenimin	Sigma Aldrich	Film hazırlama	M_w ~ 25.000g/mol
Dekstran sodyum sülfat tuzu	Sigma Aldrich	Film hazırlama	M_w ~ 500.000g/mol pH ~ 6,0-8,0 Konsantrasyon 10 g/L
Hidrojen peroksit	Sigma Aldrich	Hidrofilizasyon	Saflık ~ %36,5
ITO kaplı cam	Labor Teknik	Destek tabaka	Yüzey direnci ~ 15 Ω/sq
İzopropil alkol	Sigma Aldrich	ITO kaplı cam ve PET-ITO temizleme	Saflık ~ %99,5
Jelatin Tip A	Sigma Aldrich	İyileştirici ajan	Çözelti pH'ı ~ 4,5
Lineer polietilenimin	Polyscience	Film hazırlama	M_w ~ 10.000 g/mol
PET-ITO	Sigma Aldrich	Destek tabaka	Yüzey direnci ~ 15 Ω/sq
Poli (akrilik asit)	Polyscience	Film hazırlama	M_w ~ 450.000 g/mol
Sodyum klorür	Sigma Aldrich	İyileştirici ajan	Saflık ~ %99,8
Sülfürik asit	Fluka	Hidrofilizasyon	Saflık ~ %98
Ultra saf su (USS)	MilliQ Water (ultra saf su cihazı)	Çözelti hazırlama	18,2 MΩ.cm
UV ozon ünitesi	BioForce	Hidrofilizasyon	-

3.2. DENEYSEL YÖNTEM

3.2.1. Destek Tabakalarının Seçimi, Yüzey Temizliği ve Hidrofilizasyonu

Tez çalışmasında farklı uygulamalara yönelik olarak çeşitli destekler üzerine hazırlanacak LbL ince filmlerin kendi kendini onarma davranışlarının ve buna etki eden parametrelerin detaylı araştırılması amacıyla UV- suprasil cam, ITO kaplı cam, optik cam ve

PET-ITO üzerinde çalışmalar gerçekleştirilmiştir. Seçilen destek tabakaların görselleri **Şekil 3.1**'de verilmiştir.



Şekil 3.1: Destek tabaka olarak kullanılan malzemelerin görselleri

Bu malzemelerden UV-suprasil cam, 200-2500 nm dalga boyu arasındaki ultraviyole ve görünür alandaki ölçümler için kullanılabilmesi, film oluşumunun gözlenmesini kolaylaştırması, üstün optik özelliklere sahip olması ve yüksek transparanlık sağlaması nedeniyle büyütülen kaplamaların takibi amacıyla tercih edilmiştir.

ITO kaplı cam ise oluşan filmlerin gözlenebilme kolaylığı ve filmlerin potansiyel elektriksel uygulamalarının araştırılmasına olanak sağlayabileceği düşüncesiyle tercih edilmiştir.

Optik camın seçimi ise, genel olarak malzeme karakterizasyonu ve deneysel çalışmalarda ön denemeler için güvenilir bir referans malzemesi sağlamak amacıyla yapılmıştır.

Son olarak, PET-ITO, benzersiz özellikleri ve yüksek iletkenliği ile dikkat çeken bir malzeme kombinasyonu olması nedeniyle tercih edilmiştir. PET (polietilen tereftalat) esnek ve hafif özelliklere sahip bir polimer iken ITO (indiyum kalay oksit) yüksek iletkenliği nedeniyle elektronik uygulamalarda yaygın olarak kullanılan bir malzemedir. Söz konusu ince filmin elektronik endüstrisinde kullanım potansiyeli dikkate alınarak PET-ITO üzerinde de çalışmalar gerçekleştirilmiştir.

Destek tabakaların kullanılmadan önce temizlenmesi ve hidrofilizasyonu, kaplanacak malzemenin yüzeye tutunması için önem taşımaktadır. Yüzey temizliği ve hidrofilizasyonu için uygulanan prosedürler detaylandıralacak olursa; UV-suprasil cam temizliği için camlar önce pirana çözeltisi (hacimce 7:3 oranında H_2SO_4 (%98)-H_2O_2 (%30)) ile 40 dakika boyunca yıkanıp, daha sonra %5'lik KOH içeren çözeltide ultrasound cihazında 50°C'de 1 saat bekletilmiştir. USS ile yıkama yapıldıktan sonra camlar sırasıyla 30 dakika metanolde, 30 dakika metanol-toluen karışımında (hacimce 1:1), 30 dakika toluende bekletilmiştir. Daha

sonra UV- suprasil camlar toluen içerisinde çözünmüş 3-aminopropilmetil-dietoksisilan çözeltisine 60 dakika süreyle daldırılmıştır. Son olarak, tekrar sırasıyla metanol-toluen karışımı (hacimce 1:1) ve metanolde 30'ar dakika bekletilip ultra saf su ile yıkama yapıldıktan sonra azot gazı ile kurutulmuş ve böylece camlar kaplama için hazır hale getirilmiştir.

ITO kaplı cam, optik cam ve PET-ITO ise 15 dakika izopropil alkol (IPA), 15 dakika USS'de bekletildikten sonra azot gazı ile kurutularak temizlenmiş ve kaplama için hazır hale getirilmiştir.

Kaplama öncesi yüzeyleri hidrofilize etmek için ise 2 farklı yöntem kullanılmıştır. UV-suprasil cam, ITO kaplı cam ve PET-ITO, **Şekil 3.2**'de görseli verilen UV-ozon ünitesinde (UV/Ozone Procleaner) 10 dakika bekletilerek hidrofilize edilmiştir. Hidrofilizasyon işlemi sonrasında, cam yüzeyinin hidrofilik olup olmadığını belirlemek için su temas açısı ölçümleri yapılmış ve elde edilen daha düşük temas açısı değerleri, yüzeyin daha hidrofilik hale geldiğini göstermiştir.



Şekil 3.2: UV-ozon ünitesi

Optik camlar ise kimyasal yöntem ile hidrofilize edilerek yüzey özellikleri değiştirilmiştir. Bu işlem için camlar 80°C'de sırasıyla %5'lik H_2O_2 çözeltisinde, USS'de ve %8'lik H_2SO_4 çözeltisinde 30'ar dakika bekletilip, azot gazı ile kurutulmuştur. Kimyasal hidrofilizasyon sonrası cam yüzeyinin hidrofilik olup olmadığı su temas açısı ölçümleri ile takip edilerek doğrulanmıştır.

3.2.2. Polielektrolit Çözeltilerinin Seçimi ve Hazırlanması

Tez kapsamında kendi kendini onarabilen çok tabakalı filmlerin hazırlanmasında destek tabaka üzerine polielektrolit çözeltileri kullanılarak filmler oluşturulmuştur. Bu çalışmada, kullanılan polielektrolit çözeltileri belirli özellikleri ve avantajlarından dolayı dikkatle

seçilmiştir. Öncelikle polielektrolit çözeltileri kullanılarak hazırlanan çok tabakalı filmlerin oluşumunda iyonik etkileşimlerin önemi sebebiyle farklı katyonik ve anyonik polielektrolit çözeltileri belirlenmiştir. Bu kapsamda, polietilen imin (PEI), dekstran sodyum sülfat tuzu (DSS), kitosan (CHI) ve poliakrilik asit (PAA) haricinde, ön denemelerde poli(alilaminhidroklorür) (PAH) ve poli (4-stiren sülfonik asit) sodyum tuzu (PSS) da polielektrolit çözeltisi olarak kullanılmıştır.

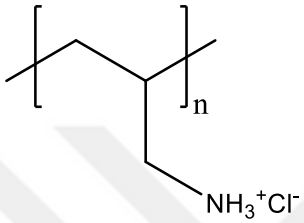
PEI, kovalent bağlar aracılığıyla dayanıklı bir film oluşturabilen ve yapışma yeteneği iyi olan iyonlaşabilen gruplara sahip bir polimerdir. Ayrıca antimikrobiyal özellikleri ile biyolojik sistemlerde kullanılabilir kuvvetli bir polielektrolit türü olduğundan dolayı tez çalışmasında tercih edilmiştir [121]. PEI çözeltisi hazırlanırken polimer yapısının kendi kendini onarım kabiliyetine olan etkisini incelemek amacıyla hem dallanmış hem de düz zincirli PEI kullanılmıştır. Dallanmış PEI, zincirlerinin üzerindeki yan dallanmalar sayesinde zincirlerin daha fazla esnek ve üç boyutlu bir yapı oluşturmasına olanak sağlayacağı düşünülmüş olup dallanmış PEI daha fazla onarım noktasına sahiptir. Bu sebeple, polimerin kopan veya hasar gören bölgelerinin dallanmış PEI esaslı ince filmleri geliştirilmesi durumunda daha hızlı ve verimli bir şekilde iyileşmesini sağlanması literatürle uyumlu bir şekilde beklenmiştir [38].

DSS ise, dekstranın hidroksil gruplarının sülfat (SO_3^-) grupları ile değiştirilmiş anyonik bir polielektrolit olup özellikle biyomedikal araştırmalarda kullanılan bir madde olarak bilinmektedir. Bu özelliği nedeniyle DSS'nin özellikle moleküler biyoloji, biyomedikal araştırmalar ve tıbbi uygulamalarda yüzey etkileşimleri üzerinde çalışmalarda kullanılması mümkün olmuştur. Genellikle, çoğu biyolojik ve biyomedikal uygulamada kullanılmak üzere formüle edilen dekstran sülfat sodyum tuzları, nötr veya hafif asidik pH aralıklarında stabil kalabilmektedir [122].

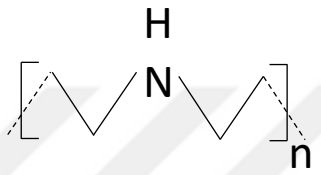
CHI, doğal bir polisakkarit olan kitin'in alkali koşullarda deasetilasyonu ile elde edilen bir polimer olup kitosanın en belirgin özelliklerinden birisi olan biyolojik sistemlerle uyumlu olması ve yüksek mikrobiyal aktiviteye sahip olması nedeniyle tıbbi uygulamalarda ve doku mühendisliğindeki çalışmalarda yoğun olarak kullanılmaktadır. Bu özelliklerin yanı sıra kitosanın film oluşturma yeteneğine sahip olması yüzey kaplama, ilaç salım sistemleri ve yara iyileştirme gibi birçok uygulama için uygun bir seçenek sağlamaktadır [78]. Bunlara ilave olarak yüksek molekül ağırlığına sahip (375.000 g/mol) olması malzemeye mekanik dayanıklılık sağlamaktadır. Tüm bu özellikler, kitosanın çok katmanlı film oluşturma süreçlerinde kullanımlarını öne çıkarmaktadır [102].

Öte yandan, PAA, çeşitli uygulamalarda kullanılabilen yüksek bir biyouyumluğa sahip, düşük toksisiteli, pH'a duyarlı ve hidrojen bağları aracılığıyla bağlanabilen asit grubuna sahip bir polimerdir. PAA'nın bu özelliklerinin film tabakalarının mekanik dayanıklılığını artırabileceği ve kendi kendini onarabilen özellikleri destekleyeceği düşünülmektedir [123]. Tüm bu polielektrolitlerin LbL yöntemi ile çok tabakalı film yapısında kullanımının, kendi kendini onarabilen filmlerin tasarımında çeşitli avantajlar sağlaması beklenmektedir. Tez kapsamında kullanılan polielektrolitlerin kimyasal yapıları **Şekil 3.3**' de verilmiştir.

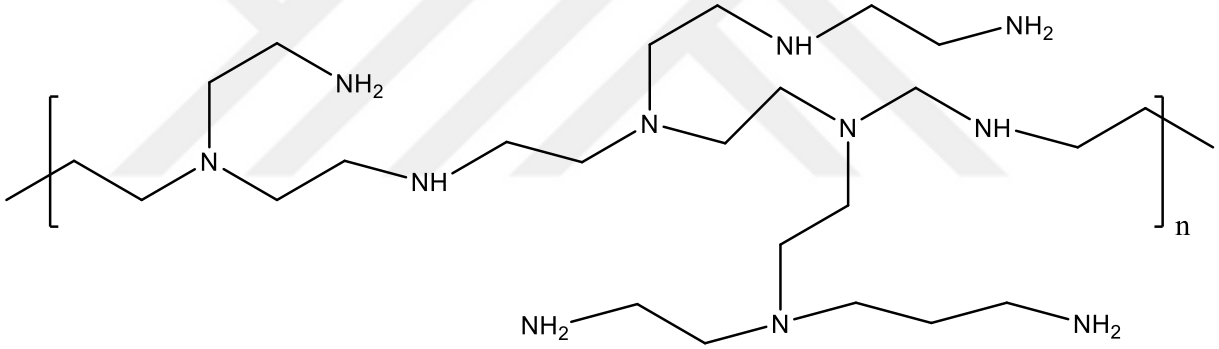
a) PAH



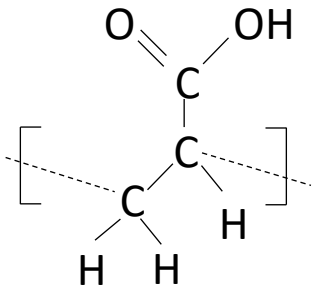
b) Lineer PEI



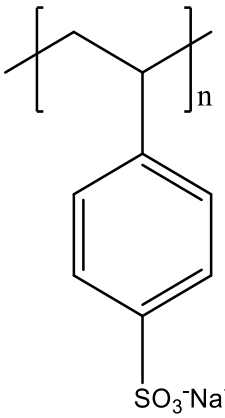
c) Dallanmış PEI

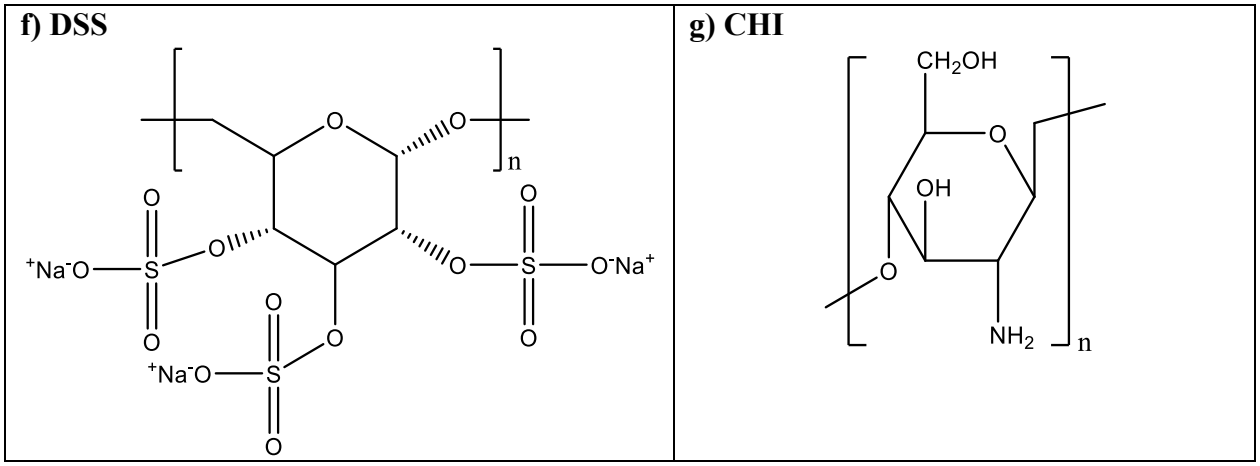


d) PAA



e) PSS





Şekil 3.3: Kullanılan polielektrolitlerin kimyasal yapıları (a) PAH, (b) Lineer PEI, (c) Dallanmış PEI, (d) PAA, (e) PSS, (f) DSS, (g) CHI

Polielektrolit çözeltilerinin pH ve konsantrasyonlarının iyileşme davranışına olan etkisini incelemek amacıyla çözeltiler farklı pH ve konsantrasyonlarda hazırlanmıştır. Literatürden bilindiği üzere; PAH, PSS, PEI ve PAA'nın iyonlaşma derecelerinin optimum olduğu pH değeri 1,8 iken DSS için bu değer 5,5'tir [122]. Detaylı literatür araştırmasında PEI'nın pH 10,5 ve PAA'nın pH 3 olduğu değerlerde iyileşme davranışının optimum olduğu görülmüştür [69]. Bu nedenlerle, LbL yapısının oluşturulmasında kullanılan polielektrolit çözeltileri çeşitli pH değerlerinde hazırlanmıştır. Kullanılan polielektrolitlerin konsantrasyonlarının hem tabaka gelişimi hem de kendi kendini onarabilme davranışı üzerindeki etkisini görmek için ise polielektrolit çözeltilerinden PAH, PSS, PEI ve PAA 0,1 M ve 0,01 M konsantrasyonda hazırlanırken DSS ise ağırlıkça %0,1 ve %1 oranlarında hazırlanmıştır. Burada amaç, konsantrasyon arttıkça iyonik etkileşim ve elektrostatik çekim kuvvetlerinin iyileşme davranışını nasıl etkilediğini araştırmaktır. Öte yandan CHI çözeltisi ise %1'lik olarak %4'lük asetik asit çözeltisinde hazırlanmıştır. Kitosanın çözünmesi için asetik asit çözeltisi kullanılmış olup kitosanın pH'ını ayarlamak için ayrıca bir işlem uygulanmamıştır.

Polielektrolit çözeltileri, direnci 18,2 MΩ olan ultra saf su (USS) içerisinde 24 saat boyunca manyetik karıştırıcı ile 500 rpm'de karıştırılarak hazırlanmıştır. Polielektrolit çözeltilerinin hazırlanmasında USS kullanımının, sudan kaynaklanabilecek iyon değişim olasılığını ortadan kaldırmasına ve kullanılan polielektrolitlerin iyonlaşabilen grup sayılarının etkilenmesini önlemektedir. Ayrıca film oluşturmak için kaplama yaparken, yüzeyde zayıf bağlanmış polielektrolit kalıntılarını ortadan kaldırmak amacıyla her adım sonrasında ultra saf su ile yıkama işlemi yapılmıştır. Bu temizleme prosedürü, film tabakalarının homojenliğini ve

tabaka gelişim rejiminin kontrol altında tutulmasına ayrıca nihai çok tabakalı filmin daha kararlı olmasına olanak sağlamaktadır.

Hazırlanan filmlerin pH, konsantrasyon ve tabaka sayılarını içeren bir tablo aşağıda verilmiştir.

Tablo 3.2: Hazırlanan filmlerin pH, konsantrasyon ve tabaka sayıları

Polikatyon	**pH/Konsantrasyon**	**Polianyon**	**pH/Konsantrasyon**	**Tabaka Sayısı**	**LbL film gösterimi**
PAH	1,8 / 0,01 M	PAA	1,8 / 0,01 M	50	$(PAH1,8\text{-}PAA1,8)_{50}$
PAH	1,8 / 0,01 M	PSS	1,8 / 0,01 M	2,4,6,8,10,50	$(PAH1,8\text{-}PSS1,8)_{n}$
LPEI	10,5 / 0,1 M	PAA	3 / 0,01 M	50	$(LPEI_{0,1}10,5\text{-}PAA_{0,01}3)_{50}$
PEI	1,8 / 0,01 M	PAA	3 / 0,01 M	50,100	$(PEI1,8\text{-}PAA3)_{n}$
PEI	1,8 / 0,01 M	PSS	1,8 / 0,01 M	2,4,6,8	$(PEI1,8\text{-}PSS1,8)_{n}$
PEI	10,5 / 0,1 M	PAA	1,8 / 0,01 M	50	$(PEI_{0,1}10,5\text{-}PAA_{0,01}1,8)_{50}$
PEI	10,5 / 0,01 M	PAA	3 / 0,01 M	25,100	$(PEI10,5\text{-}PAA3)_{n}$
PEI	10,5 / 0,1 M	PAA	3 / 0,1 M	25,50,100,200	$(PEI_{0,1}10,5\text{-}PAA_{0,1}3)_{n}$
PEI	10,5 / 0,01 M	DSS	5,5 / w % 0,1	25,50	$(PEI_{0,01}10,5\text{-}DSS_{0\%0,1}5,5)_{n}$
PEI	10,5 / 0,01 M	DSS	5,5 / w % 1	25,50	$(PEI_{0,01}10,5\text{-}DSS_{\%1}5,5)_{n}$
CHI	3,5 / % 1	DSS	5,5 / w % 1	25	$(CHI_{\%1}3,5\text{-}DSS_{\%1}5,5)_{25}$

Tez kapsamında hazırlanan LbL filmlerin takibini kolaylaştırmak amacıyla filmi en iyi tanımlayan kısaltmalar gösterilmeye çalışılmış ve **Tablo 3.2**'nin en sağdaki sütununda sunulmuştur. Buna göre; LbL film tasarımında kullanılan poliasit ve polibaz parantez içerisinde büyük harflerle belirtilmiş, parantezin dışında alt indis olarak verilen ilk rakam ise tabaka sayısını göstermektedir. Bununla birlikte, polielektrolit kısaltmasının yanında yer alan rakam polielektrolit çözeltisinin pH'ını belirtirken kullanılan poliiyonların farklı konsantrasyonlarda olmaları durumunda polielektrolit türünü gösteren kısaltmanın alt indisi olarak verilen rakam ise bu konsantrasyonları temsil etmektedir. Eğer kullanılan polielektrolit çözeltilerinin konsantrasyonları aynı ve 10^{-2} ise polielektrolit kısaltmalarının altında herhangi bir alt indis yer almamaktadır.

3.2.3. İyileştiri Ajan Seçimi ve Çözeltilerinin Hazırlanması

Tez çalışmasında, seçilen iyileştirici ajanların türü ve konsantrasyonu, kendi kendini onarım sürecinin hızı, verimliliği ve sonuçları üzerinde belirleyici bir rol oynadığından sistematik çalışmalar gerçekleştirilmiştir. Bu amaçla, biyouyumlu ve toksik olmayan bovin

serum albümin (BSA) ve jelatin gibi protein/polisakkarit çözeltileri iyileştirici ajan olarak tercih edilmiş olup aşağıda seçim gerekçesi ve gerçekleştirilen çalışmalar sunulmuştur.

BSA, sığır serumundan elde edilen bir albümin türü olup genellikle kan plazmasında bulunan ve birçok organizmanın yaşamsal fonksiyonları için önemli olan büyük bir protein ailesini oluşturmaktadırlar. Yaklaşık 583 amino asitten oluşan BSA, 66,5 kDa moleküler ağırlığa sahip 3 boyutlu bir proteindir. BSA yapısında;

Birincil yapı, proteinin spesifik amino asitlerin hangi sıralarda bulunduğunu gösteren amino asit dizilimini ifade etmektedir. İkincil yapı, protein zincirinin içsel bağları ve hidrojen bağlarından kaynaklanan beta yapraklar ve diğer düzenli yapıların oluşumunu içermektedir. Tersiyer yapı, alfa sarmallar, beta yapraklar ve dönüşler arasındaki etkileşimlerle sağlanan proteinin tamamen katlanmış ve işlevsel bir üç boyutlu formunu ifade etmektedir. BSA, çeşitli uygulamalarda bir stabilizatör, taşıyıcı ve bağlayıcı olarak kullanılabilmektedir. Örneğin; BSA, biyokimya ve moleküler biyoloji laboratuvarlarında protein standartı olarak değerlendirilebilir veya hücre kültürü medyasına bir besin olarak eklenebilir [124].

Tez çalışmasında, BSA ve jelatin gibi amfoterik proteinlerin iyileştirici ajan olarak tercih edilmesinin temel sebepleri şunlardır:

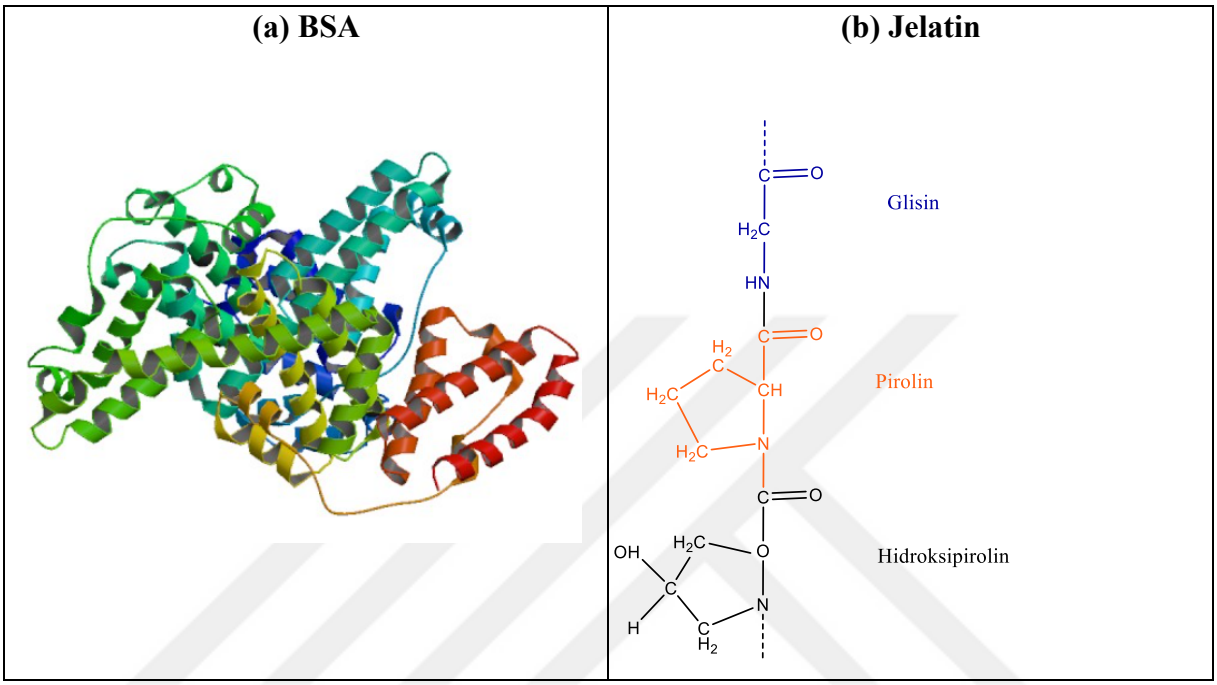
1. BSA ve jelatin, biyo-uyumlulukları ve düşük toksisiteleri nedeniyle seçilmişlerdir. Bu özellikleri, bu ajanların biyomedikal uygulamalarda güvenli ve etkili bir şekilde kullanılmalarına imkan sağlamaktadır.

2. Amfoterik proteinler olan BSA ve jelatin, yapılarında bulunan anyonik ve katyonik gruplar aracılığıyla iyonik etkileşimde bulunma kabiliyetine sahip olup bu durum hazırlanacak LbL çok tabakalı film yapısında oluşabilecek hasarlı bölgelerin kendi kendini onarım sürecinde iyileşme performansına katkı sağlayabileceği düşünülmüştür.

3. Jelatin, kollajen benzeri bir protein olup, filmin yapısal bütünlüğünü destekleyebilir. Ayrıca, yüzey etkileşimleri oluşturarak iyileşme sürecine katkıda bulunabilir. Dahası, jelatinin su emme ve şişme özellikleri, filmin hasarlı bölgelerini doldurarak iyileşme sürecini destekleyebilir. Bu özelliklerin filmin mekanik özelliklerini arttırarak onarım sürecini optimize edebileceği değerlendirilmiştir.

Sonuç olarak, tez çalışmasında BSA ve jelatinin seçimi, kendi kendini onarabilen filmlerin hazırlanmasında sağladıkları biyouyumlu, iyonik etkileşimleri destekleyen, yapısal bütünlüğü güçlendiren ve iyileştirici özelliklere sahip olmalarından kaynaklanmaktadır.

Kullanılan iyileştirici ajanların kimyasal yapıları **Şekil 3.4**'te verilmiştir.



Şekil 3.4: Kullanılan iyileştirici ajanların kimyasal yapıları (a) BSA, (b) jelatin

Burada jelatinin yapısında bulunan glisin amino asidi, prolin ise halka yapıdaki ve darbeye dayanıklı kısmı temsil ederken, hidroksipirolin ise su ile etkileşime girebilen ve suda çözünebilmeyi sağlayan kısmı göstermektedir [125]. Ayrıca jelatin, kolajenin kısmi hidrolizi yoluyla elde edilmekte ve bu, hücre yapışması ve çoğalmasına katkıda bulunan bir madde olarak bilinmektedir [126]. Yapılan birçok araştırma, jelatin temelli biyomalzemelerin olağanüstü kendi kendini iyileştirme özelliklerine sahip olduğunu göstermiştir [53].

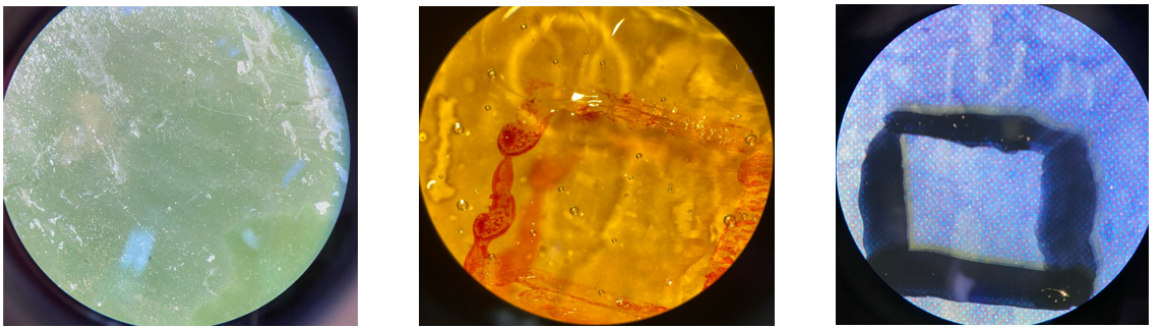
Amfoterik protein türevleri olan BSA ve jelatin çözeltilerinin konsantrasyonlarının iyileşme davranışına olan etkisini incelemek amacıyla, çözeltiler farklı konsantrasyonlarda hazırlanmıştır. Bu kapsamda, BSA çözeltileri 5, 30, 180, 200 $mg.mL^{-1}$ konsantrasyonlarında oda sıcaklığında ultrasonik karıştırıcıda 1 saat karıştırılarak çözelti pH'ı 6,5 olarak hazırlanmıştır. pH etkisini görmek amacıyla bazı BSA çözeltilerinin pH değeri NaOH ile 9'a ayarlanmıştır. Jelatin çözeltileri ise 50 °C'de ultrasonik karıştırıcıda 1 saat karıştırılarak %1, %1,5 ve %2'lik olarak hazırlanmıştır. Hazırlanan jelatin çözeltilerinin pH değeri 4,5'tir.

Bu amfoterik proteinlerin, filmlerin hasar sonrası iyileşme yeteneklerini artırarak malzemenin dayanıklılığını ve ömrünü geliştirilmesine yardımcı olabileceği düşünülmüş olup yukarıda belirtilen deneysel parametrelerin bu iyileşme davranışına etkileri araştırılmıştır.

3.2.4. Polielektrolit Çok Tabakalı Filmlerin LbL Yöntemi ile Farklı Destekler üzerine Hazırlanması

Tez çalışmasında LbL yapılı ince filmlerin hazırlanmasında tabaka gelişimlerinin belirlenmesi, takibi ve kullanılan polielektrolit türü ve konsantrasyonuna bağlı olarak filmin viskoelastik özelliklerinin incelenmesi amacıyla önce QCM-D cihazı kullanılarak QCM-D sensör üzerinde çalışmalar gerçekleştirilmiştir. Takiben polielektrolit çok tabakalı filmler dip coater cihazı kullanılarak daha yüksek sayıda tabaka içerecek şekilde farklı destekler üzerine hazırlanmıştır. Bölüm 2.4.1'de çift tabaka oluşumu ve çok tabakalı filmin bir gösterimi verilmiştir.

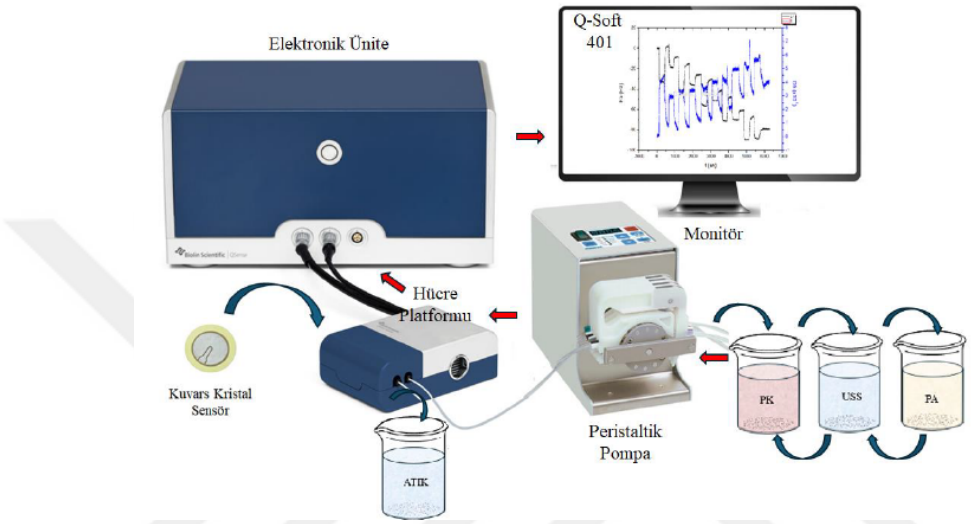
Her bir daldırma işlemi, polielektrolit çözeltisinin yüzeyde bir tabaka oluşturmasına neden olmuştur. Her daldırma işlemi sonrasında, yüzeye tutanamayan veya zayıf tutunan iyonların yüzeyden uzaklaştırılması için yıkama işleme yapılmış ve bu işlem istenilen tabaka sayısına ulaşılıncaya kadar tekrarlanmıştır. Kaplamalar, destek tabaka üzerinde, polielektrolit çözeltilerinde 5 dakika ve ultrasaf suda 2 dakika bekletilerek oluşturulmuştur. İstenen tabaka sayısına ulaşılmasının ardından, hazırlanan çok tabakalı film azot gazı ile kurutularak kullanıma hazır hale getirilmiştir. UV-suprasil cam, ITO kaplı cam ve PET-ITO destekleri üzerine hazırlanan kaplamalar ait fotoğraflar kaplama görünümlerine referans oluşturmak amacıyla örnek olarak **Şekil 3.5**'te verilmiştir.



Şekil 3.5: UV-suprasil cam, ITO kaplı cam ve PET-ITO destekleri üzerine hazırlanan çok tabakalı filmlerin fotoğrafları

3.2.5. Polielektrolit Çok Tabakalı Filmlerin QCM-D Cihazı ile Hazırlanması

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 3.6'da** verilmiştir.



Şekil 3.6: QCM-D sistemi[127]

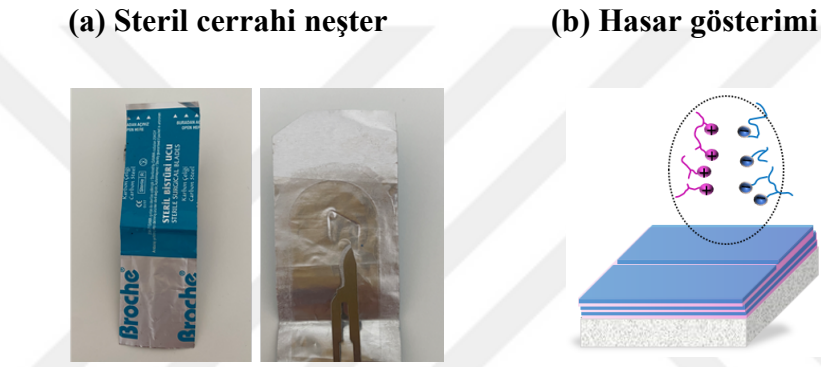
Sensör yüzeyindeki kütle artışı sonucunda rezonans frekansında bir değişim meydana gelmekte ve bu sayede zamana bağlı olarak frekans değişimleri üzerinden izlenebilmektedir. Kütle ile frekans arasındaki ilişki Günther Sauerbrey tarafından geliştirilen "Sauerbrey denklemi" ile açıklanmaktadır. Sauerbrey denklemi **(1)**, rezonans frekansındaki değişimin, yüzeye eklenen kütle ile doğrusal bir ilişki içerisinde olduğunu belirtmekte ve bu sayede yüzeye biriken maddenin miktarının hesaplanmasına olanak tanımaktadır[78].

$$\Delta m = \frac{-c.\Delta f}{n} \qquad \textbf{(1)}$$

Denklemde Δm, film yüzeyindeki kütle değişimini, Δf zamana bağlı olarak frekanstaki değişimi temsil etmektedir. C, ise sabit bir sayı olup kütle hassasiyetini göstermekte ve sayısal değeri 5 MHz'lik bir kristal için c= 17,7 ng/(cm^{2}Hz) olarak kabul edilmektedir. "n" değeri ise QCM-D ölçümlerinde kullanılan harmoniği temsil etmektedir (n=1, 3, 5, … 13).

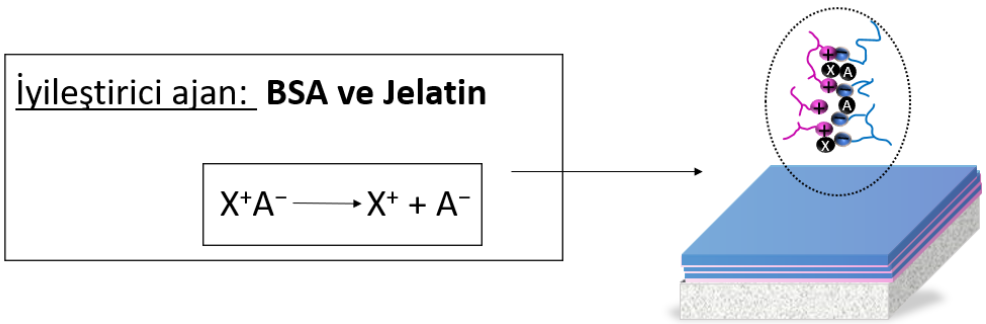
3.2.6. Hasar Oluşturma ve İyileşme Mekanizması

Bu tez çalışmasında, polielektrolit çok tabakalı filmlerin kendi kendini onarabilme kabiliyetini değerlendirmek amacıyla kontrollü bir hasar simülasyonu gerçekleştirilmiştir. Bu simülasyon, steril cerrahi bir neşter (**Şekil 3.7.a**) kullanılarak yapılmıştır. Hasar, filmin yüzeyine kontrollü bir şekilde uygulanan neşterin keskin kenarı ile oluşturulmuş olup neşterin keskin yapısı sayesinde, hasar derinliği ve genişliği mikrometre (µm) ölçeğinde hassas bir şekilde gerçekleştirilmiştir. SEM analizi sonuçlarına göre hasarın yaklaşık olarak 30 µm genişliğinde olduğu gözlenmiş olup çok tabakalı film yapısında meydana gelen hasarın bir gösterimi **Şekil 3.7.b**'de verilmiştir.



Şekil 3.7: Hasar için kullanılan **(a)** steril cerrahi neşter, **(b)** hasar gösterimi [104]

Belirli bir süre boyunca, oluşturulan hasarın iyileşme süreci gözlenerek iyileşme davranışı takip edilmiştir. Hasarın derinliği ve genişliği mikrometre boyutunda olduğu için filmin mikroskobik düzeydeki iyileşme yetenekleri detaylı bir şekilde incelenebilmiştir. Amfoterik proteinler olan bovin serum albumin (BSA) ve jelatin biyopolimerlerinin iyonik ve elektrostatik etkileşimler sayesinde filmlerin hasar sonrası iyileşmesinde etkili olduğu düşünülerek örnek bir iyileşme davranışı **Şekil 3.8**'de verilmiştir.



Şekil 3.8: İyileşme davranışı gösterimi [104]

Tez çalışmasında kullanılan iyileştirici ajan türleri, maruziyet süreleri, pH ve konsantrasyonlarına dair bilgiler **Tablo 3.3**'te verilmiştir.

Tablo 3.3: İyileştirici ajan türü, konsantrasyon, pH ve maruziyet süreleri

İyileştirici Ajan Türü	**Konsantrasyon**	**pH**	**Süre (dk)**
NaCl	0,01 M 0,1 M 1 M	7 7 7	60 10 10
BSA	200 mg/mL 180 mg/mL 30 mg/mL 30 mg/mL 5 mg/mL	6,5 9 9 3 6,5	10 60 60 60 5, 10
Jelatin	%1, %1,5, %2, %5	5	1, 5, 10, 15, 20, 30, 45, 60

3.3. KULLANILAN CİHAZLAR VE YAPILAN ANALİZLER

3.3.1. UV-Ozon Ünitesi

Tez çalışmasında, destek tabakalarından bazılarının yüzeyleri UV-Ozon ünitesi kullanılarak hidrofilize edilmiştir. UV-Ozon ile hidrofilizasyon prosedürü, kimyasal temizlik sonrasında organik kirleticileri uzaklaştırarak yüzeyin hidrofilizasyonunu gerçekleştirmek amacıyla kısa dalga boyundaki UV ışınlarının organik moleküllerce absorblanıp ozonla reaksiyona girerek yüzeyden uzaklaştırılmasını sağlayan bir oksidasyon prosesidir. Bu teknik, yüzeye belirgin bir hasar vermemesi açısından oksijen plazma gibi yöntemlerle karşılaştırıldığında avantajlıdır [128]. Bioforce UV/Ozone ProCleaner (**Şekil 3.9**) cihazı kullanılarak gerçekleştirilen UV-Ozon ile hidfrofilizasyon prosedürü, cam yüzeyine ultraviyole ışınları ve ozon gazının uygulanmasıyla gerçekleşmektedir. Tez çalışmasında kullanılan destek tabakalardan optik cam haricindekiler hidrofilizasyon için 10 dakika boyunca UV ozone ünitesinde bekletilmişlerdir. Optik camlar ise bölüm 3.2.1'de anlatıldığı şekilde kimyasal yöntem ile hidrofilize edilmiştir.



Şekil 3.9: Bioforce UV/Ozone ProCleaner

3.3.2. MilliQ Water (Ultra Saf Su Cihazı)

Tez çalışmasında USS, polielektrolit çözeltilerinin ve iyileştirici ajan çözeltilerinin hazırlanmasının yanı sıra, daldırarak kaplama prosesinde yıkama amaçlı kullanılmıştır. Milli-Q su arıtma sistemleri genellikle laboratuvarlarda yüksek saflıkta su elde etmek için tasarlanmıştır. Saflaştırılacak su, 25 °C'de 18,2 MΩ.cm dirence ve 5 ppb (milyarda 1 oranında parçacık yoğunluğu)'nin altındaki TOC (toplam organik karbon) değerine ulaşmak üzere tasarlanmıştır. Milli-Q sistemine ait bir resim **Şekil 3.10**'da verilmiştir.



Şekil 3.10: Milli-Q su arıtma sistemi

3.3.3. Ultrasonik Su Banyosu

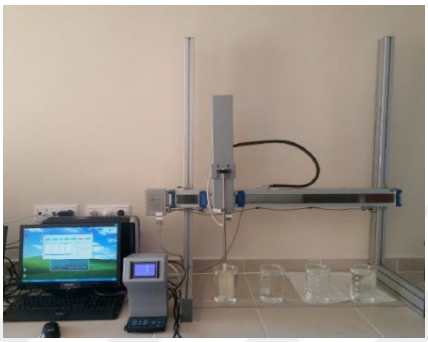
Tez çalışması kapsamında, jelatin çözeltilerin hazırlanması sürecinde ultrasonik su banyosu kullanılmıştır. Çözeltilerde uniform bir dağılım elde etmek ve çözünme hızlarını arttırmak için kullanılmıştır. Jelatin çözeltisi 50℃'de yaklaşık 50-70 mHz titreşimde 1 saat boyunca ultrasonik su banyosunda bekletilerek hazırlanmıştır.

3.3.4. KSV Dip Coater (Daldırarak Kaplama Cihazı)

Çok tabakalı polielektrolit filmleri hazırlamak için KSV Dip Coater (Daldırarak Kaplama) cihazı kullanılmıştır. KSV Dip Coater, ince film kaplama işlemlerinde yüksek

hassasiyet ve kontrol sağlayan bir cihaz olup bu cihazda doğrusal hareketi sağlayan bir kayış, kaplanacak destek tabakayı tutmak üzere bir holder ve cihazın istenilen parametrelere uygun olarak çalışabilmesi için bir arayüz bulunmaktadır.

Kullanılan KSV Dip Coater cihazı daldırma hızı, daldırma derinliği, bekleme süresi ve tabaka sayısı gibi önemli parametreleri hassas bir şekilde kontrol etme imkanı sağlamaktadır. Tez kapsamında kullanılan KSV Dip Coater sistemine ait bir resim **Şekil 3.11**'de sunulmuştur.

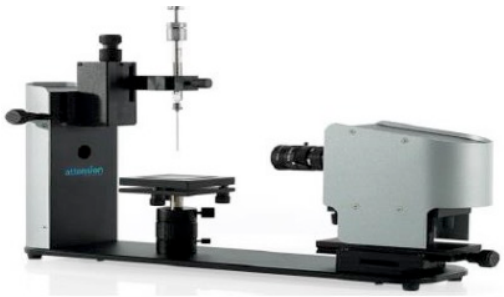


Şekil 3.11: KSV dip coater cihazı

3.3.5. KSV Attention Theta (Su Temas Açısı Ölçüm Cihazı)

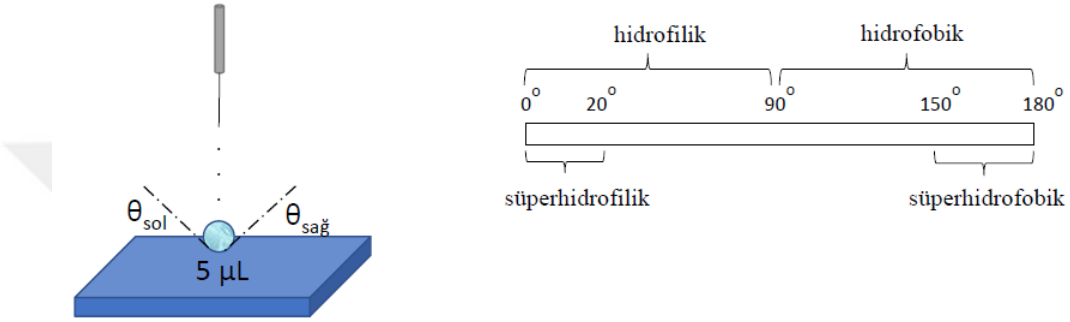
Bu çalışma kapsamında, hazırlanan çok tabakalı polielektrolit filmlerinin yüzey karakterizasyonlarından hidrofilitelerini değerlendirmek amacıyla yüzey gerilimi ve temas açısı ölçümleri yapabilen KSV-Attension Tensiometer (**Şekil 3.12**) cihazı kullanılmıştır.

Temas açısı ölçümleri farklı çözücüler kullanılarak yapılabilse dahi bu tez çalışmasında KSV-Attension Tensiometer, çeşitli yüzeylerde su ile etkileşim özelliklerini belirlemek için kullanılmıştır. Özellikle ıslanma davranışını anlamak ve tez çalışmasında hazırlanan çok tabakalı polielektrolit filmlerinin hidrofilik özelliklerini belirlemek için su temas açısı ölçümleri belirlenmiştir.



Şekil 3.12: KSV attention theta temas açısı ölçüm cihazı

Bu amaçla, ölçüm için pendant drop (asılı damlacık) yöntemi kullanılmış olup 5 µL hacmine sahip su damlacığı, ince bir iğneden yüzeye serbest düşüş sağlayacak şekilde damlatılmıştır. KSV-Attension Tensiometer sisteminde bulunan yüksek çözünürlüklü kamera ile damlatma anından itibaren görüntü alınmaya başlanmış olup bu görüntüler kaydedilmiştir. **Şekil 3.13**'te sunulduğu üzere ölçümler alınmakta ve yüzeyin hidrofilik, hidrofobik ya da süper-hidrofilik, süper hidrofobik olduğu aşağıda verilen skaladaki değerlere göre belirlenmektedir [129].



Şekil 3.13: Temas açısı ölçüm görseli ve temas açısı skalası

3.3.6. UV-visible spektrofotometre

Tez çalışması kapsamında, hazırlanan çok tabakalı polielektrolit filmlerinin tabaka yapısının takibi için UV-visible spektrofotometre (**Şekil 3.14**) kullanılmıştır. UV-visible spektrofotometre, analizi yapılacak örneğin ultraviyole ve görünür bölgedeki elektromanyetik radyasyona karşı emilim ve yansıma özelliklerini inceleyen bir karakterizasyon tekniğidir. Farklı moleküller ışığın farklı dalga boylarını soğurmakta bu sayede yapıda pi bağı ya da aromatik grup barındıran moleküllerin dalga boyu- absorbans grafiği oluşturularak yapı hakkında bilgi elde edilmektedir.



Şekil 3.14: UV-visible spektrofotometre

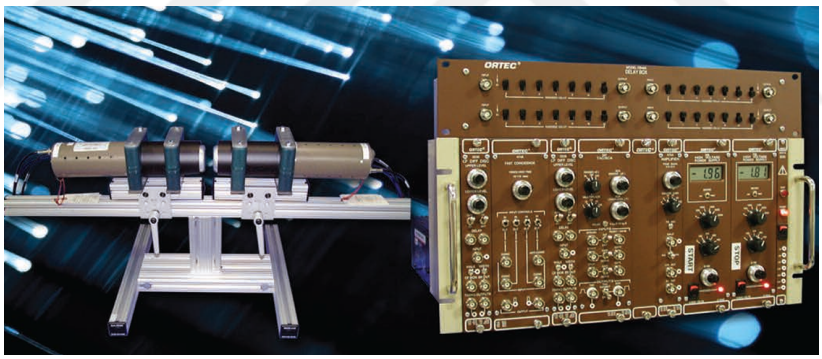
Tezde kullanılan UV-visible spektrofotometresine ait bir resim **Şekil 3.14**'te sunulmuş olup 190-600 nm dalga boyu aralığında PG Instruments Ltd marka T80+ model cihazı ile

ölçümler alınmıştır. Bu cihaz, çok tabakalı polielektrolit filmlerinin optik özelliklerini belirlemek, absorpsiyon piklerini analiz etmek ve LbL çok tabakalı filmlerin tabaka oluşumu ve tabaka gelişim rejimini takip etmek amacıyla kullanılmıştır.

3.3.7. PALS (Pozitron Yokolma Ömür Spektroskopisi)

Tez kapsamında hazırlanan çok tabakalı filmlerin hasar öncesi ve farklı proteinlerle muamelesi sonrası serbest hacimlerinin ölçülmesi ve serbest hacim ile kendini kendini onarım kabiliyeti arasında bir ilişkinin varlığının araştırılması için PALS ölçümleri Marmara Üniversitesi pozitron laboratuvarında gerçekleştirilmiştir.

Malzemelerde serbest hacmin belirlenmesinde kullanılan ortalama pozitron ömrünün ölçümü, pozitron biliminin temelini oluşturmuş ve son 50 yılda PALS (**Şekil 3.15**), polimer, alaşım, metal ve yarı iletkenlerde boşlukların araştırılmasında güçlü bir yöntem olarak öne çıkmıştır. Pozitron ömrü, malzemedeki elektronik çevreye bağlı olup özellikle amorf polimerlerde serbest hacim boşluğu büyüklüğünü doğrudan ölçmede PALS, deneysel ve teorik çalışmalarda son derece önemli bir yöntem olarak tanımlanmıştır [130].



Şekil 3.15: Tez kapsamında kullanılan PALS cihazı

PALS'taki temel prensip, pozitron kaynağından yayılan bir pozitronun doğuş sinyali ile pozitronun incelenen madde içindeki bir elektronla yok olması sonucunda yayılan gama ışınının bitiş sinyali arasındaki zamanı ölçmektir.

Tipik bir deney düzeneği,

- Pozitron kaynağı,
- İki gamma detektörü ve
- Başlangıç sinyali olarak 1274 keV'lik anlık γ-ışını ile durdurma sinyali olarak 511 keV'lik yok olma γ-ışını arasındaki zaman aralığını ölçen “hızlı-hızlı sinyal çakışması (fast-fast coincidence)” sistemini içermektedir.

Pozitron kaynağı, ölçüm alınacak malzemenin arasına konularak sandviç şeklinde hazırlanmakta ve etrafı alüminyum folyo ile sarılarak bu sayede tüm pozitronların malzeme içinde yok olma imkanı bulması sağlanmaktadır. Detektörler, istenmeyen sinyalleri azaltmak için birbirleriyle uyumlu bir şekilde yerleştirilirdikten sonra sintilatör üzerine düşen gama ışını, ultraviyole veya görünür fotonlara dönüşmektedir. TAC, "Time-to-Amplitude Converter" olarak adlandırılan bir bileşeni ifade etmekte ve bu bileşen, pozitronun doğuş sinyali ile bitiş sinyali arasındaki zaman farkını ölçerek bu zaman farkını amplitüdeye dönüştürmektedir [131].

Bu tez çalışmasında, çok tabakalı polielektrolit filmlerin serbest boşluk hacminin kendi kendini iyileştirme özelliğine etkisini değerlendirmek amacıyla yukarıda anlatılan ve özel bir karakterizasyon tekniği olan PALS (Positron Annihilation Lifetime Spectroscopy) cihazından yararlanılmıştır. Tez çalışmasında Ortec AMATEK markalı PALS cihazı kullanılmış olup analizi yapılacak örnekler 1 cm x 1 cm boyutunda kesilmiş ve kalınlığı yaklaşık 1,5 mm olacak şekilde sandviç halinde hazırlanmıştır. Sandviç tabakalarının tam ortasına radyoaktif kaynak eklenerek hazırlanan sandviç yapısı ince bir alüminyum folyo ile sarılarak sabitlenmiş ve ölçüme hazır hale getirilmiştir. Pozitronların sandviç yapısını taramasıyla birlikte pozitronların yok olma süreleri ölçülmüş olup bu süreler nanosaniye (ns) cinsinden kaydedilmiştir. Pozitronların yok olma sürelerine göre malzemenin boşluk boyutu, yoğunluğu ve yapısal özellikleri hakkında veri elde edilmiştir.

3.3.8. Stereo Mikroskop

Hazırlanan çok tabakalı polielektrolit filmlerin kendi kendini onarabilme özelliklerini görsel olarak incelemek amacıyla Stereo Mikroskop kullanılmıştır. Tez çalışmasında kullanılan stereo mikroskopa ait bir görsel **Şekil 3.16**'da verilmiştir.



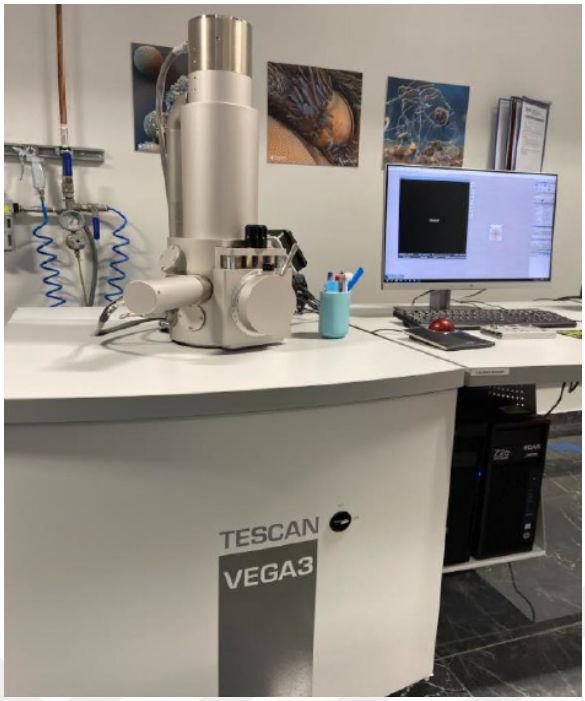
Şekil 3.16: Stereo Mikroskop

Kullanılan Stereo Mikroskop, Olympus SZX10 modeli olup özellikle hasar öncesi, hasar sırası ve iyileşme sonrası davranışları incelemek üzere kullanılmıştır. Bu cihaz, filmlerin yüzey morfolojisi üzerindeki değişiklikleri görsel olarak takip etmek ve filmin kendi kendini onarım süreçlerini incelemek için kullanılmıştır. Cihaz 4 numaralı ışık şiddetinde ve 2x yakınlaşma ayarında kullanılmıştır.

3.3.9. Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM)

Bu çalışmada, kendi kendini onarabilen polimerik ince filmlerin morfolojik özellikleri, TESCAN VEGA3 marka SEM cihazı kullanılarak incelenmiştir. PET-ITO destek tabakası üzerine daldırarak kaplama yöntemiyle hazırlanan çok tabakalı ince filmler, hasarsız, hasarlı ve iyileşme sonrası durumlarında SEM cihazı ile analiz edilmiştir. Analiz edilecek filmler 12 saniye süreyle Au-Pd (Altın-Paladyum) karışımına tabi tutularak 10 nm kalınlığında kaplanmıştır. Au-Pd kaplaması yapılan numuneler SEM cihazına yerleştirilmiş ve her üç durumda da yüzey morfolojisi detaylı bir şekilde fotoğraflanmıştır. Tezde kullanılan SEM cihazının görseli ise **Şekil 3.17**'de sunulmuştur.

Bu tez çalışmasında, SEM analizi, nanometre düzeyindeki ince film kaplamalarının kalınlıklarını hassas bir şekilde ölçebilme yeteneği sebebiyle de tercih edilmiştir. Kesit örnekleri hazırlanarak kaplama altındaki destek tabaka ile kaplama arasındaki sınır net bir şekilde gözlenmiştir.



Şekil 3.17: Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM)

3.3.10. Dinamik Mekanik Analiz (DMA)

Dinamik Mekanik Analiz malzemelerin mekanik ve viskoelastik özelliklerini incelemek için kullanılan bir test yöntemidir. DMA, özellikle polimerler, kompozitler ve diğer viskoelastik malzemelerin davranışlarını anlamak için yaygın olarak kullanılmaktadır [132].

Tez kapsamında hazırlanan filmlerin mekanik ve viskoelastik özelliklerini incelemek için Yalova Üniversitesi Polimer Mühendisliği bölümünde bulunan Discovery Hybrid, HR-1, TA Instruments model dinamik mekanik analiz cihazı kullanılmıştır. Cihazın görseli **Şekil 3.18**'de verilmiştir.



Şekil 3.18: Dinamik Mekanik Analiz Cihazı

Hazırlanmış filmlere sıcaklık taraması testleri oda sıcaklığı ile 160 °C arasında 1 Hz frekansta 3 °C/dk ısıtma hızı uygulanarak gerçekleştirilmiştir. DMA cihazında gerçekleştirilen sıcaklık taraması testleri ile örneklerin depolanan modül (E'), kayıp modül (E'') ve faz farkı (tanδ) değerlerinin sıcaklığa bağlı değişimleri izlenmiştir.DMA testlerinde kullanılan temel parametreler olan depolama modülü (Storage Modulus, E'), kayıp modülü (Loss Modulus, E'') ve tan delta (E''/E'), malzemelerin mekanik özelliklerini anlamak için önemlidir. Depolama modülü (E'), malzemenin elastik enerji depolama kapasitesini ve dolayısıyla sertliğini ifade ederken daha yüksek E' değerleri, malzemenin deformasyona karşı daha dirençli olduğunu göstermektedir. Kayıp modülü (E''), malzemenin viskoz davranışını ve mekanik enerji kaybını ölçmektedir. Bu değer, polimer zincirlerinin moleküler hareketliliğini ve malzeme içinde oluşan enerji kaybını değerlendirmek açısından değer taşımaktadır. Bu iki parametrenin oranı olan tan delta (tan δ = E''/E') ise bir malzemenin viskoz ve elastik davranışları arasındaki dengeyi yansıtmaktadır. Eğer tan δ>1 ise malzemenin viskoz davranış gösterdiği, tan δ<1 ise elastik davranışının daha baskın olduğu değerlendirilmektedir. Ayrıca tan δ, özellikle polimerlerin camsı geçiş sıcaklığını (Tg) belirlemek açısından önemli bir parametre olup tan δ'nın maksimum olduğu sıcaklık, malzemenin sert ve kırılgan yapıdan daha esnek bir yapıya geçiş yaptığı noktayı ifade etmektedir [133].

Tez kapsamında hazırlanan ve kendi kendini onarabilme kabiliyeti sergilediği stereo mikroskop ve SEM sonuçlarına göre belirlenen PET-ITO üzerine büyütülen LbL filmlerin

kaplama sonrası, hasar sonrası ve iyileşme sonrası DMA ölçümleri gerçekleştirilerek hem yapısal hem de kullanılan protein türünün iyileşme özelliklerine etkisinin incelenmesi gerçekleştirilmiştir. Referans olması açısından kaplama öncesi PET-ITO örneğinin de DMA ölçümü yapılmıştır.

4. BULGULAR

Bu tez kapsamında, kendi kendini onarma yeteneğine sahip ince filmlerin hazırlanması amaçlanmış olup bu amaca yönelik olarak LbL çok tabakalı fonksiyonel filmlerin oluşturulması ve hasar sonrası onarım yetenekleri araştırılmıştır. Ayrıca literatürde oldukça sınırlı sayıda çalışmanın bulunduğu kendi kendini onarma yeteneği ile filmlerin serbest hacimleri arasındaki ilişkinin incelenmesi amacıyla PALS analizleri gerçekleştirilmiştir. Çok tabakalı filmlerin hazırlanmasında, farklı koşullarda ve çeşitli polielektrolitler kullanılarak çok tabakalı filmler hazırlanmış ve tabaka gelişimleri UV-vis analizleri ile incelenmiştir. Bununla birlikte, farklı destek tabakalar üzerine hazırlanan filmlerin ıslanabilirliklerinin belirlenmesi amacıyla temas açısı ölçümleri gerçekleştirilmiştir. Hazırlanan filmlerin hasar sonrası farklı konsantrasyonlarda çeşitli protein çözeltilerine muamele edilmesi ile hasarın onarılma durumu ve bu durumun gerek serbest hacim ölçümlerine gerekse mekanik özelliklerine etkilerinin araştırılması amacı ile sırasıyla PALS ve DMA analizleri gerçekleştirilmiştir. Son olarak, hasar öncesi ve sonrasının görsel olarak izlenebilmesi amacıyla stereo mikroskop ve SEM analizleri de gerçekleştirilerek elde edilen sonuçlar sırasıyla sunulmuştur.

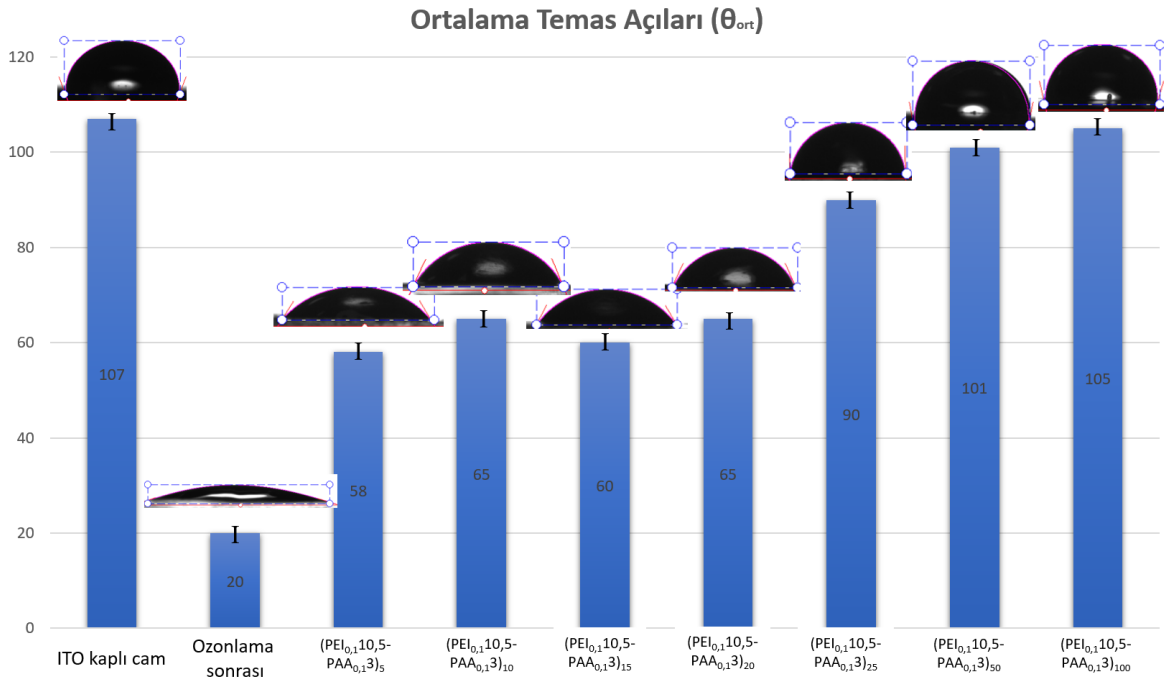
4.1. TEMAS AÇISI ÖLÇÜMLERİ

Tez kapsamında hazırlanan polimerik çok tabakalı filmlerin ıslanabilirlik özelliklerini belirlemek amacıyla bölüm 3.3.5'te belirtildiği şekilde temas açısı ölçümleri gerçekleştirilmiştir. Temas açısı ölçümleri kapsamında, hem ITO kaplı cam, UV suprasil cam, hidrofilize optik cam ve PET-ITO yüzeylerinin hem de bu destek tabakalar üzerine uygulanan polielektrolit çok tabakalı filmlerin yüzey hidrofilitesi incelenmiştir.

4.1.1. ITO Kaplı Camların Temas Açısı Ölçümleri

Yapılan temas açısı ölçümlerinde işlem görmemiş ITO kaplı camın ortalama temas açısı değeri $107^{o}\pm3$ iken UV-ozon odasında 10 dakika bekletildikten sonraki temas açısı değeri $20^{o}\pm1$ olarak ölçülmüştür. UV-Ozon işlemi, yüzeyi hidrofilize ederek safsızlık olarak değerlendirilebilecek türleri uzaklaştırmış ve yüzeyin hidrofilik hale gelmesini sağlamıştır.

Hidrofilik hale gelen ITO kaplı camların çeşitli konsantrasyon ve pH değerlerindeki farklı polielektrolit çiftleriyle kaplandıktan sonraki temas açısı değerleri **Şekil 4.1**'de verilmiştir.



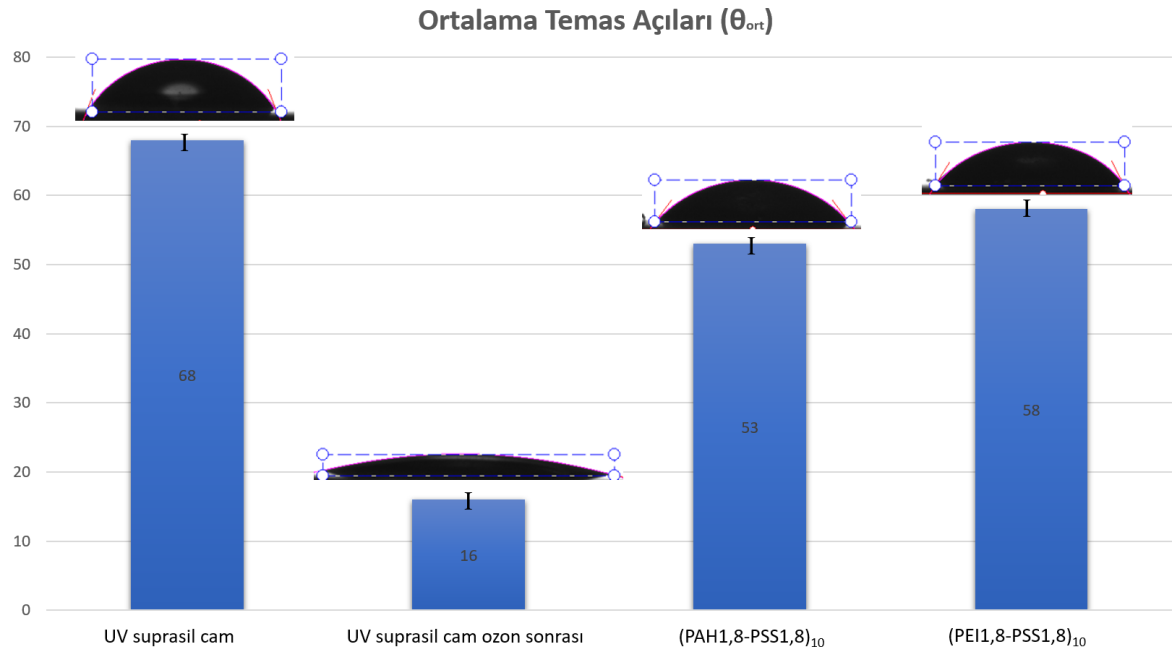
Şekil 4.1: ITO kaplı cam, yüzey işlemi sonrası ve ITO kaplı cam üzerine yapılan kaplamaların ortalama temas açısı değerleri

ITO kaplı cam üzerine hazırlanan $(PEI_{0,1}10,5\text{-}PAA_{0,1}3)_n$ çok tabakalı filmlerin (n:5, 10, 15, 20, 25, 50 ve 100) temas açısı değerleri sırasıyla 58°±2, 65°±2, 60°±2, 65°±2, 90°±2, 101°±2 ve 105°±3 olarak ölçülmüştür. Tabaka sayısındaki artışa bağlı olarak filmlerin yüzeyinde hidrofobik özelliklerin artış gösterdiği genel bir eğilim gözlenmiştir. **Şekil 4.1**'de görüleceği üzere temas açısı değerlerinin tabaka sayısının artmasına bağlı olarak 20 katman sayısına ulaşıncaya kadar çok fazla değişmediği ve benzer olduğu ancak tabaka sayısının 20'den fazla olması durumunda temas açısı değerlerinin belirgin olarak arttığı tespit edilmiştir. Buna göre; 25 ve 50 çift tabakalı PEI-PAA'dan hazırlanan LbL filmlerin temas açısı değerleri sırasıyla 90° ve 101°±2 olarak bulunurken tabaka sayısının 100'e çıkması durumunda temas açısı değerinin 105°±3 olduğu saptanmıştır. Bu durum tabaka sayısı arttıkça, polielektrolitlerin moleküler yapıları daha sıkı hale gelmesi ve su moleküllerinin yüzeyle etkileşimini zorlaştırması ile açıklanabilir. Her ne kadar polimer elektrolit filmi oluşturan PEI ve PAA hidrofilik ve su seven karakterde olsa da artan tabaka sayısına bağlı olarak kalınlığın artması ve morfoloji değişikliğinin de temas açısı üzerinde etkisi olduğu değerlendirilmiştir. Literatürden bilindiği üzere temas açısı değerlerinin hazırlanan filmlerin kimyasal yapılarına bağlı olduğu kadar yüzey topografyasının da önemli olduğu bilinmektedir. Bu bağlamda, çok tabakalı film

yapısında 100 çift tabakaya ulaşılması durumunda oluşan kompleksin ve nihai filmin üst tabaka topografyasını filmin hidrofilik durumdan hidrofobik duruma çevirdiği değerlendirilmiştir.

4.1.2. UV Suprasil Camların Temas Açısı Ölçümleri

Diğer bir seri çalışmada destek tabakası olarak UV suprasil cam kullanılmış olup işlem görmemiş UV suprasil camın ortalama temas açısı değeri 68°±2 olarak ölçülmüştür. PET-ITO destek tabakasında olduğu gibi UV suprasil camın UV-ozon odasında 10 dakika bekletildikten sonra temas açısı değerinin 16°±1 dereceye düştüğü belirlenmiştir. Beklenildiği üzere, UV-ozon işlemi UV suprasil cam yüzeyini daha hidrofilik hale getirmiştir. Tez kapsamında literatürde de LbL filmlerin hazırlanmasında model polielektrolit çiftleri olarak tercih edilen ve UV suprasil cam kullanılması sebebiyle tabaka gelişiminin takip edilebildiği PAH-PSS ve PEI-PSS çiftleri kullanılarak bölüm 3.2.1'de verildiği şekilde hazırlanan 10 tabakalı LbL filmlerin temas açısı ölçümleri **Şekil 4.2**'de verilmiştir.



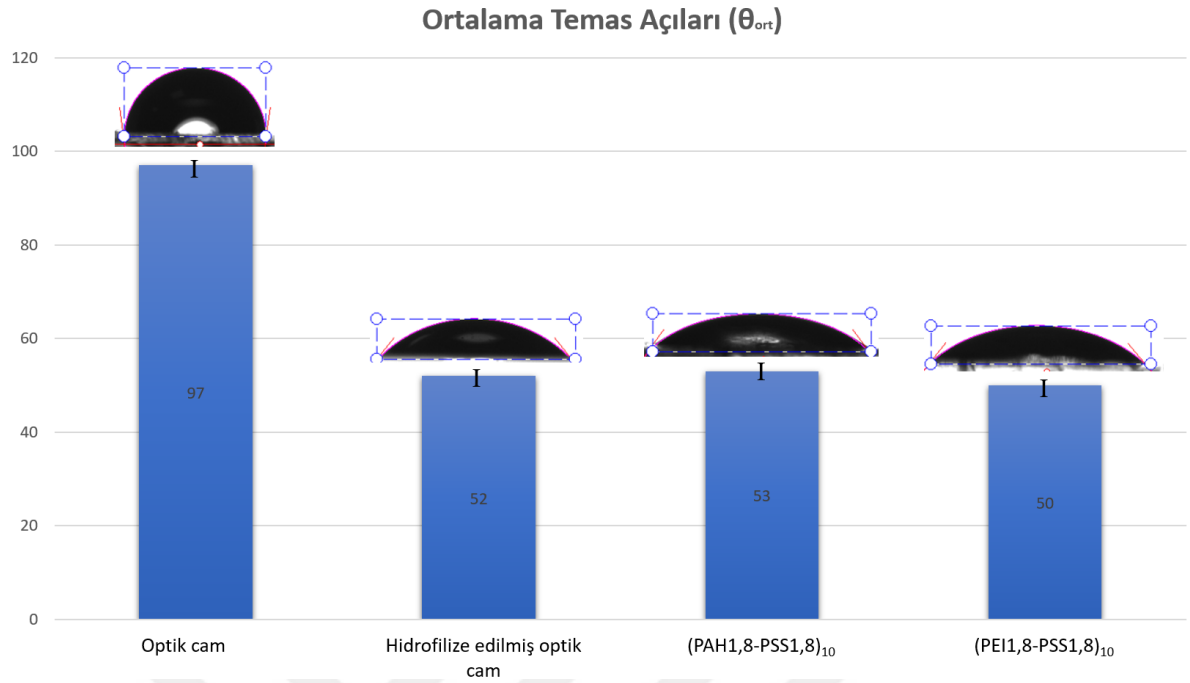
Şekil 4.2: UV suprasil cam, yüzey işlemi sonrası ve UV suprasil cam üzerine yapılan kaplamaların ortalama temas açısı değerleri

Buna göre; ortalama su temas açısı değerleri $(PAH1,8\text{-}PSS1,8)_{10}$ ve $(PEI1,8\text{-}PSS1,8)_{10}$ için sırasıyla 53°±2 ve 58°±2 olarak ölçülmüştür. Elde edilen bu sonuçlar söz konusu iki filmin de hidrofilik karakterde olduğunu göstermiş olup temas açısı değerlerinin birbirlerine oldukça yakın olduğu değerlendirilmiştir. Literatürden bilindiği üzere PAH ve PEI zayıf karakterli polielektrolitlerken PSS kuvvetli karakterde bir polielektrolittir. Buna karşın, PAH yük

yoğunluğu açısından PEI'ya göre daha düşük değere sahip olduğundan PSS'in negatif yüklerini dengelemek amacıyla yüzeye daha fazla adsorbe olmaktadır. Bu durumun PAH-PSS'ten hazırlanan çok tabakalı filmin yüzeyde daha fazla iyonik yük barındırabileceği ve bunun su temas açısı değerlerinde gözlenen minimal farka neden olabileceği düşünülmektedir. Bir diğer sebep de PAH-PSS ve PEI-PSS'ten hazırlanan filmlerin yüzey topografyalarının birbirinden farklı olmasıdır.

4.1.3. Optik Camların Temas Açısı Ölçümleri

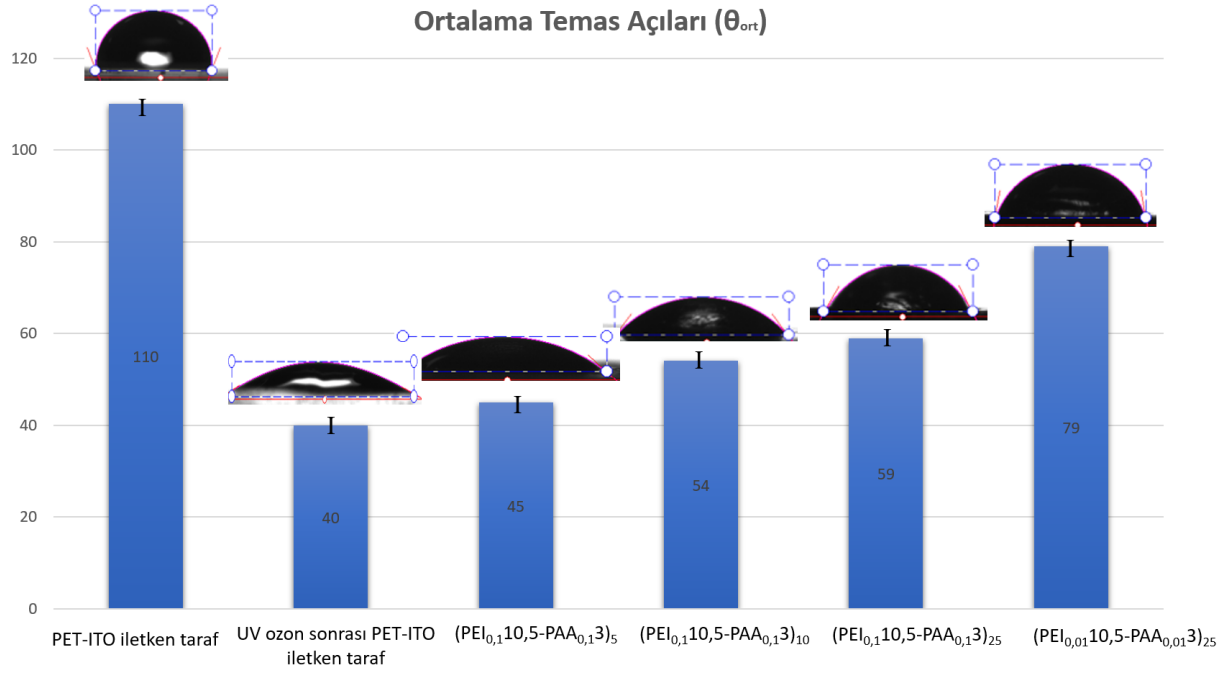
Yukarıda hazırlanan filmin destek tabakasına bağlı olarak su temas açısının belirlenmesi için PAH-PSS ve PEI-PSS tabakaları optik cam üzerine kaplanmış ve elde edilen sonuçlar **Şekil 4.3**'te verilmiştir. Benzer metodoloji kullanılarak gerçekleştirilen temas açısı ölçümlerinde optik camın değeri 97°±2 iken kimyasal yöntemle hidrofilize edilmiş optik camın temas açısı değeri ise 52°±2 olarak bulunmuştur. Tez kapsamında ITO kaplı cam ve UV-suprasil cam kullanımı durumunda UV-ozon cihazında yüzeyin hidrofilizasyonunun çok daha hidrofilik sonuçlar verirken bölüm 3.2.1'de belirtildiği üzere kimyasal işlem sonucunda yüzeyin yine hidrofilik olduğu ancak su temas açısı değerlerinin UV-ozon ile muamele yöntemine göre daha fazlaolduğu görülmüştür. Söz konusu hidrofilize edilmiş optik cam üzerine PAH-PSS ve PEI-PSS'ten 10 çift tabaka hazırlanmış filmin temas açısı değerleri ise sırasıyla 53°±2 ve 50°±2 derece olduğu ve büyük oranda aynı polielektrolitler kullanılarak UV-suprasil cam destek üzerinde hazırlanan filmlerin su temas açısı değerlerine benzer sonuçlar verdiği tespit edilmiştir.



Şekil 4.3: Optik cam, yüzey işlemi sonrası ve optik cam üzerine yapılan kaplamaların ortalama temas açısı değerleri

4.1.4. PET-ITO Temas Açısı Ölçümleri

Hazırlanan filmlerin farklı uygulamalar dikkate alınarak esnek yüzeyler üzerinde oluşturulması ve oluşan filmlerin ortalama temas açısı değerlerinin belirlenmesi çalışmaları için destek tabakası olarak PET-ITO kullanılmış ve elde edilen sonuçlar **Şekil 4.4**'te gösterilmiştir. Buna göre; ticari PET-ITO ürünü herhangi bir işlem yapılmaksızın temas açısı değeri 110°±3 iken UV-ozon sisteminde bekletilerek yüzeyin hidrofilik hale getirilme durumunda ise 40°±2 derece su temas açısı değeri elde edilmiştir. Bu destek tabakası üzerine ITO kaplı camda olduğu gibi PEI ve PAA gibi oldukça hidrofilik polielektrolitler kaplanarak temas açısı değişimleri tabaka sayısına bağlı olarak incelenmiş ve 5 çift tabakalı ürün 45°±2 su temas açısı değeri verirken 25 çift tabakalı ürün yaklaşık 59°±2 su temas açısı değerine sahip olduğu belirlenmiştir. Aynı polielektrolit çiftleri kullanılarak ITO kaplı cam üzerine 25 çift tabaka kaplama yapılması durumunda 90° değerinde temas açısı hesaplanırken PET-ITO üzerine kaplama yapıldığında bu değerin 59° derece olduğu karşılaştırma sonucu gözlenmiştir. Söz konusu fark, temas açısı ölçümleri açısında önemli olmakla birlikte destek tabaka türünün de nihai filmin su ile ıslanabilirlik özelliği üzerinde etkisi olduğunu göstemiştir.



Şekil 4.4: PET-ITO, yüzey işlemi sonrası ve PET-ITO üzerine yapılan PEI-PAA kaplamaların ortalama temas açısı değerleri

Karşılaştırma amacıyla PEI-PAA filmleri kullanılan her iki polielektrolitin de hem 0,1 M hem de 0,01 M konsantrasyondaki sulu çözeltisinden hazırlanmış olup 25 çift tabakada sabit tutulan filmlerin polielektrolit konsantrasyonuna bağlı olarak su temas açısı değerlerine etkileri incelenmiştir. Buna göre; daha düşük konsantrasyonda PET-ITO üzerine aynı poliiyon çözeltilerinden hazırlanan filmin su temas açısı değeri 79°±2 iken yüksek konsantrasyondaki polielektrolitler kullanılarak hazırlanan filmin 59°±2 su temas verdiği görülmüştür. Bu durumun daha yüksek oranda polielektrolit içeren çözeltilerden hazırlanması durumunda her ne kadar kalınlık artışı olsa dahi yüzeydeki yük yoğunluğu veya yüksek konsantrasyondaki çözeltilerden daha pürüzsüz yüzeyler elde edilebileceğinden düşük su temas açısı değerlerine neden olduğu değerlendirilmiştir. Artan hidrofobiklik, iyileştirici ajanların yuzeydeki yayılımını kısıtlayabilir veya film içi etkileşimleri zayıflatabilirken, hidrofilik yapının daha etkin bir onarım mekanizması sağlayabileceği degerlendirilmiştir.

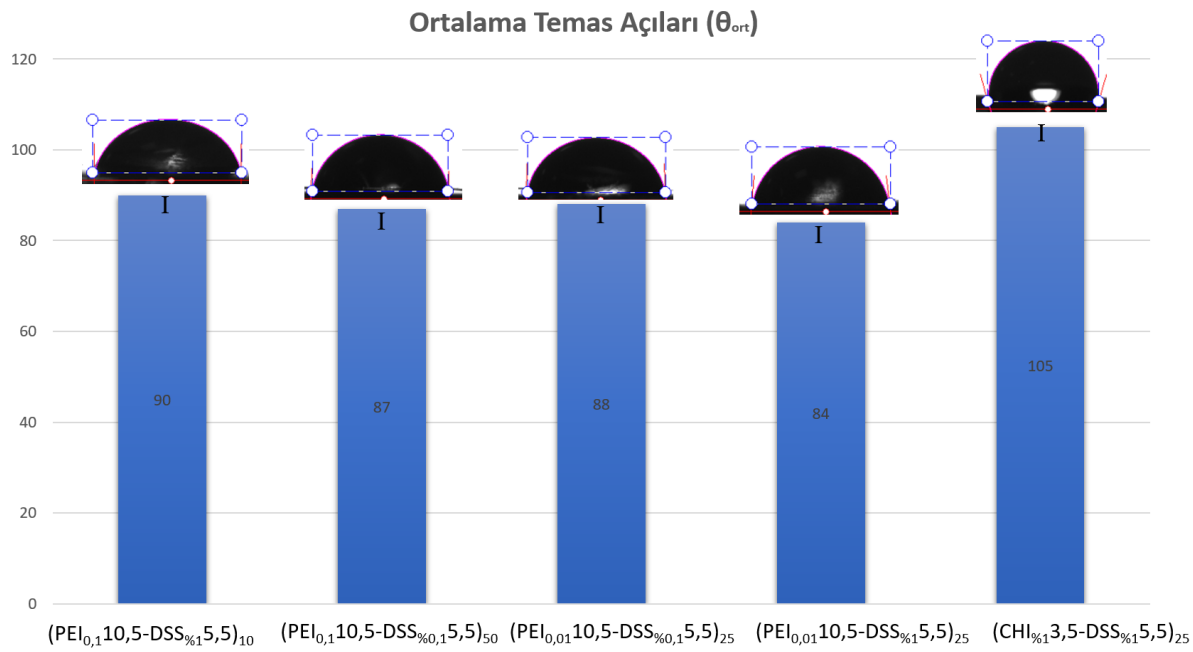
Bu sonuçları söz konusu filmlerin kendi kendini onarım sürecinde proteinlerin su içerisinde çözelti olarak uygulandığını düşünürsek artan hidrofobik özelliğin iyileştirici ajanların yayılımını kısıtlayabileceği ve film ile etkileşimlerini zayıflatabileceği öngörülmüştür. Buna karşın, oluşturulan filmin hidrofilik özelliğinin daha baskın olmasının etkili bir ıslanma ara yüzey etkileşimi nedeniyle daha etkin bir onarım sağlayabileceği düşünülmektedir.

Bunlardan ayrı olarak, polimerik filmlerin yüzey özelliklerinin kendi kendini onarma performansı üzerindeki etkilerini incelemek amacıyla farklı polielektrolit çözeltileri (PEI (Polietilenimin), CHI (Kitosan) ve DSS (Dekstran Sülfat Sodyum)) kullanılarak da çok tabakalı filmler hazırlanmıştır. Farklı molarite (0,01 M ve 0,1 M), konsantrasyon (%0,1 ve %1), tabaka sayısı (10, 25 ve 50 tabaka) ve polimer türü (PEI, CHI) gibi değişkenlerin filmlerin su ile ıslanabilirlik özellikleri üzerindeki etkileri incelenmiştir. Elde edilen sonuçlar Şekil 4.5'te gösterilmiştir. Buna göre; DSS içeren filmlerin ortalama su temas açısı değerlerinin yüksek olduğu ve hidrofobik karakter için sınır değer gibi değerlendirilen 90°'ye oldukça yakın olduğu bulunmuştur. Yukarıda anlatıldığı şekilde, PEI ve PAA'dan hazırlanan filmlerin PET-ITO üzerindeki temas açısı değerleri düşükken hidrofilik PAA yerine DSS kullanılması ile daha hidrofobik yüzeyler hazırlanmıştır. Bu durumun kullanılan poliasit (negatif yüklü polielektrolit) türünden kaynaklandığı düşünülmekle birlikte oluşan filmin topografyasının da önemli bir etken olduğu değerlendirilmiştir. 90°±2 su temas açısına sahip 10 çift tabakalı 0,1 M PEI ve %1'lik DSS çözeltisinden hazırlanan filmin 50 çift tabaka olacak şekilde büyütülmesi durumunda oluşan filmin temas açısı değerinin 87°±2 olduğu bulunmuştur. Diğer bir ifadeyle, DSS'in kullanıldığı çok tabakalı filmlerde tabaka sayısından bağımsız olarak temas açısı değerlerinin hemen hemen aynı kaldığı saptanmıştır.

Bu değişkenlerin, yüzeyde temas açısı değerlerinde farklılıklara yol açtığı tespit edilmiş ve bu farklılıkların, iyileştirici ajanların yayılımını ve filmin kendi kendini onarma performansını nasıl etkileyebileceği diğer analizlerle de değerlendirilmiştir. Yine bu sonucu doğrular nitelikte 0,01 M PEI ve %1'lik DSS çözeltisinden 25 çift tabaka geliştirilmesi durumunda elde edilen yüzeyin su temas açısı değerinin 84°±2 olduğu ve daha önce belirtilen analog filmlere benzer temas açısı sonuçları verdiği tespit edilmiştir. 20 çift tabakalı olacak şekilde ancak bu defa DSS'in %0,1'lik çözeltisinden hazırlanan filmin su temas açısı değerinin de 88° olduğu tespit edilmiş olup polianyonik çözeltinin konsantrasyonu onda birine düşürülse dahi temas açısı değerinin hemen hemen aynı kaldığı belirlenmiştir. Tüm bu hususlar PEI ve DSS'ten hazırlanan filmlerin tabaka sayısından, PEI ve DSS konsantrasyonundan büyük oranda bağımsız olarak 84° ile 90° aralığında değiştiğini göstermektedir. Bu filmlere alternatif olarak biyobozunur bir polielektrolit yapısının tasarımı da gerçekleştirilmiş olup bu amaca yönelik olarak kitosanı polikatyon, DSS'i de polianyon olarak kullanarak 25 çok tabakalı film oluşturulmuş ve elde edilen su temas açısı **Şekil 4.5**'te gösterilmiştir. Buna göre; CHI ve PSS'ten hazırlanan 25 çift tabakalı filmin ortalama su temas açısı değerinin 105° olduğu ve

PEI'den hazırlanan analog filme göre daha yüksek hidrodobikliğe sahip olduğu görülmüştür. Bu durum kitosanın zayıf bir polielektrolit olması yanı sıra PEI'ne göre yük yoğunluğunun daha düşük olması ve polielektrolit kompleksteki hidrofilikliği oluşturan iyonik grupların daha az olmasına atfedilebilir. Yukarıda da bahsedildiği üzere yüzeyin su ile ıslanabilirliğine bağlı olarak protein türleriyle kendi kendini onarma yeteneği etkilenebileceğinden hidrofilik yapılar üzerine yoğunlaşılarak takip edilen bölümlerde tezde hidrofilik özellikli filmlere odaklanılmıştır.

Çalışmada, yüzeyin hidrofobiklik veya hidrofiliklik derecesinin iyileşme mekanizmasını nasıl etkilediği önemli bir araştırma konusu olmuştur. Örneğin; daha hidrofobik yüzeyler (yüksek temas açısı) iyileştirici ajanların yüzeyde yayılımını sınırlayabilirken, daha hidrofilik yüzeyler ajanların yüzeyde daha iyi dağılmasını sağlayarak iyileşme sürecini hızlandırabilir. Bu nedenle, polimer konsantrasyonunun ayarlanması ile yüzeyin kimyasal ve fiziksel özelliklerinin optimize edilmesi, filmlerin kendi kendini onarım performansının artırılması açısından büyük önem taşımaktadır.



Şekil 4.5: PET-ITO üzerine yapılan PEI-DSS, CHI-DSS kaplamaların ortalama temas açısı değerleri

Sonuç olarak, yukarıdaki temas açısı değerleri karşılaştırmalı olarak değerlendirilecek olursa kullanılan polielektrolit türüne, polielektrolit konsantrasyonuna, tabaka sayısına ve destek tabaka türüne bağlı olarak farklılıklar göstermekle birlikte genel trend olarak PEI-PAA'dan hazırlanan filmlerin daha düşük su temas açısı, diğer bir ifadeyle, daha kolay su ile

ıslanabilirlik sağladığı tespit edilmiştir. Özellikle CHI-DSS'ten hazırlanan filmin görece daha yüksek temas açısı nedeniyle hidrofobik karakterde olduğu, yine DSS içeren farklı çok tabakalı filmlerin de hidrofobik karakterde değerlendirilebileceği sonucuna ulaşılmıştır. Bu sebeplerle, tez kapsamını oluşturan kendi kendini onarım kabiliyetine sahip fonksiyonel ince filmlerin tasarımında iyileşme ajanı olarak farklı proteinlerin su içerisindeki çözeltilerinin kullanıldığı da göz önünde bulundurularak daha hidrofilik yüzeyler tercih edilerek diğer bölümlerde elde edilen sonuçlar sunulmuştur.

4.2. UV ABSORBANS ÖLÇÜMÜ

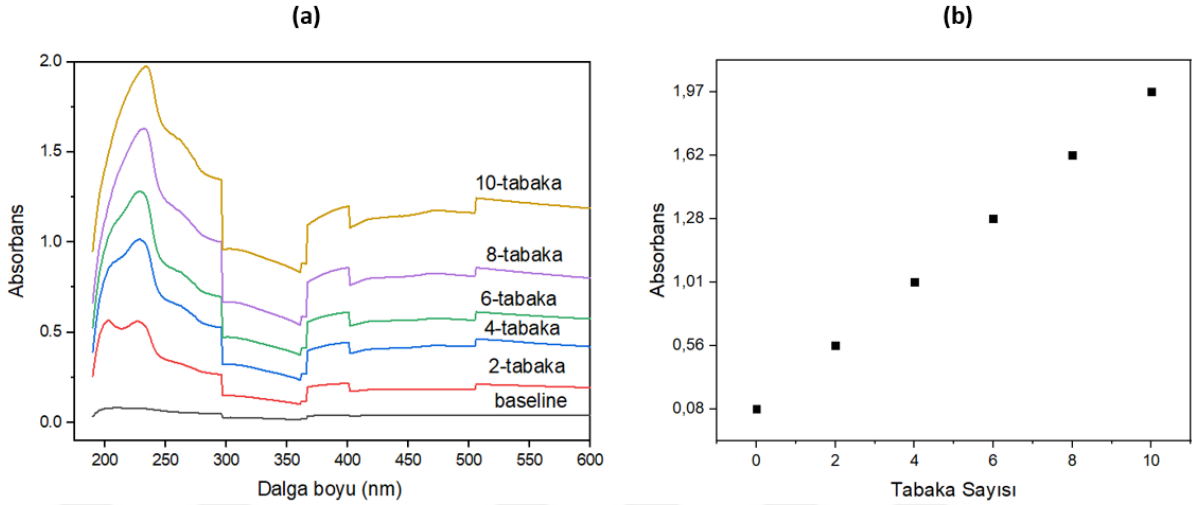
Tez kapsamında hazırlanan LbL çok tabakalı polielektrolit filmlerin tabaka gelişimlerinin incelenmesi amacıyla UV-vis analizleri gerçekleştirilerek elde edilen UV spektrumları aşağıda sunulmuştur. Buna göre; çeşitli destek tabakalar üzerine PSS içeren LbL kaplamalar tabaka sayısına bağlı olarak incelenmiş ve kaplama gelişiminin rejimi hakkında bilgi elde edilmiştir. Bu amaçla, ilk aşamada literatürden de bilindiği ve bir çok uygulamada kullanıldığı üzere UV-suprasil destek kullanılmış olup bu destek üzerinde PAH-PSS ve PEI-PSS bölüm 3.3.7'de belirtildiği şekilde UV analizleri gerçekleştirilmiştir. Elde edilen sonuçlar **Şekil 4.6**, **4.7 ve 4.8**'de gösterilmiştir. Ayrıca UV spektrumlarının yanı sıra absorbans değerleri de tabaka sayısına bağlı olarak grafikte gösterilerek tabaka gelişimi incelenmiştir. Burada önemli bir husus, UV alanda absorbsiyon yapabilecek özellikte aromatik gruplara sahip PSS kullanımı özellikle tercih edilmiş ve kaplamanın ilerlemesine bağlı olarak PSS'e atfedilen 228 nm'deki pikin değişimi takip edilmiştir.

4.2.1. UV Suprasil Cam Üzerine Hazırlanan Filmlerin UV Absorbans Ölçümleri

UV suprasil cam üzerine hazırlanan filmlerin **Şekil 4.6 a ve b**'de görüleceği üzere pH değeri 1,8 olan PAH ve PSS'ten hazırlanan çok tabakalı filmin artan tabaka sayısına bağlı olarak absorbans değerinin arttığı ve 8 tabakaya kadar 228 nm'de gözlenen pikin 10 çift tabakalı filmde 234 nm'ye kaydığı görülmüştür. **Şekil 4.6 b**'de 2-4-6-8-10 tabaka olacak şekilde filmler hazırlanmış ve absorbans değerlerinin neredeyse lineer olarak arttığı gözlenmiş olup söz konusu film için absorbans değerinin 2 tabaka sonrasında 0,56 iken 10 tabaka sonrasında 1,96'ya yükseldiği tespit edilmiştir. Bu filme analog olarak PSS kullanımı sabit tutulup PAH yerine PEI tercih edilmiş ve hazırlanan çok tabakalı filmin UV-vis analizi **Şekil 4.7**'de gösterilmiştir. Bu filmin UV-vis analizinin de PAH-PSS'ten hazırlanan filmdekine benzer olup tabaka sayısının gelişimine bağlı olarak absorbans değerlerinin lineer olarak arttığı belirlenmiştir.

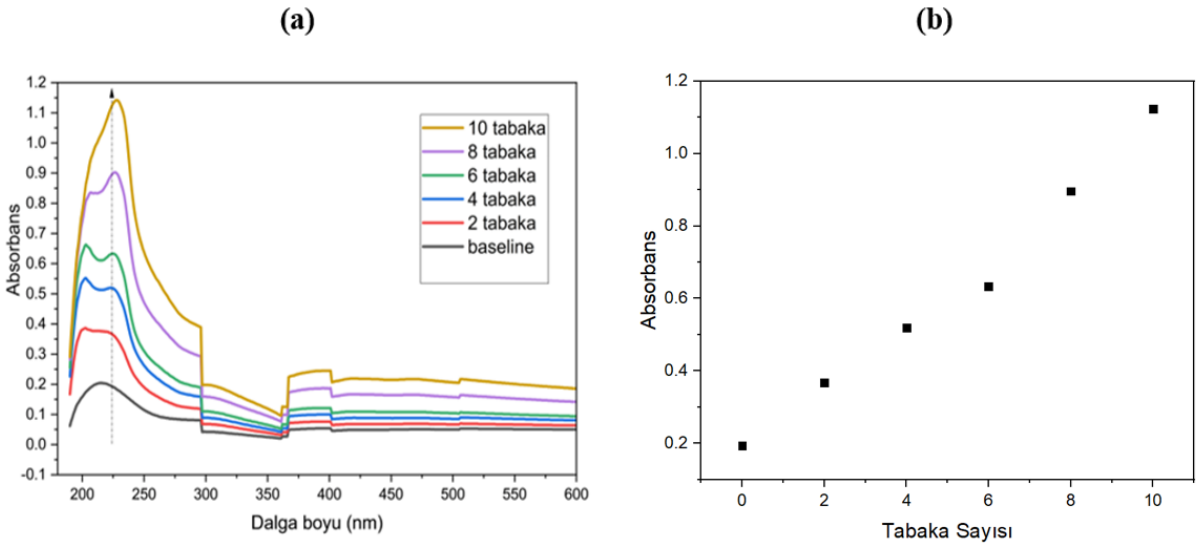
PEI-PSS'ten hazırlanan çok tabakalı filmin absorbans değerinin PAH-PSS'ten hazırlanan filme göre daha düşük olduğu ve 10 tabaka sonunda 1,1 olarak gerçekleştiği bulunmuştur. PEI-PSS'ten hazırlanan LbL filmin yaklaşık 228 nm'deki pikinin absorbans değerinin daha düşük olmasının yüzey üzerine biriken PSS'in miktarının daha az olmasına atfedilebileceği düşünülmektedir. Temas açısı ölçüm sonuçlarında da bahsedildiği şekilde PAH ve PEI zayıf polielektrolitler olsalar da PEI'nin yük yoğunluğunun PAH'ın yük yoğunluğundan daha yüksek olması nedeniyle hem PSS'in hem de PEI'nin daha düşük miktarda yüzeye absorblanmasının polielektrolitler arasındaki yük dengesini sağlamak açısından yeterli olacağı bilindiğinden PEI-PSS'ten hazırlanan filmin ilgili pik absorbans değeri daha düşüktür. Buna karşın, PAH'ın, PEI'ya göre daha düşük yük yoğunluğu hem PAH'ın hem de PSS'in yüzeye daha çok absorblanmasına neden olmaktadır ki bu durum PSS'e bağlı absorbans değerinin daha yüksek olmasına neden olabilir.

Çok tabaka oluşumları (örnek olarak PAH-PSS ve PEI-PSS çok tabakalarının büyümesi UV suprasil cam üzerinde incelenmiştir), T80+ UV/VIS Spectrometer (PG Instruments Ltd) kullanılarak izlenmiş ve sonuçlar **Şekil 4.6 (a)**'da verilmiştir. Filmin absorbans değeri çift tabakaların sayısının artmasıyla birlikte yaklaşık doğrusal olarak artmıştır (**Şekil 4.6 (b)**). Bu doğrusal büyüme, her kaplama adımında yaklaşık eşit miktarda polielektrolitin adsorbe edildiği şeklinde yorumlanmaktadır [134]. Absorpsiyon spektrumları kaydedilirken, referans olarak kaplanmamış UV Suprasil cam kullanılmış olup baseline 190 ila 600 nm arasında kaydedilmiştir. Literatürden bilindiği üzere aromatik grup içeren organik bileşiklerden PSS 228 nm bandında pik vermektedir [135]. Yapılan analizlerde stiren sülfonik asit grubunu içeren poli (4-stiren sülfonik asit) sodyum tuzunun yaklaşık 228 nm dalga boyunda pik vermesi, elde edilen sonuçların doğrulayıcı olduğu şeklinde yorumlanmaktadır.



Şekil 4.6: (a) UV-Suprasil cam üzerine hazırlanmış $(PAH1,8\text{-}PSS1,8)_n$ filminin tabaka sayısına bağlı UV absorbansı grafiği (b) 224 nm dalga boyu için tabaka sayısı-absorbans grafiği

Tekrarlanabilir bir değerlendirme sunmak için PEI-PSS çok tabakalarının büyümesi de UV suprasil cam üzerine kaplanarak absorbsiyon spektrumları üzerinden incelenmiş olup elde edilen benzer sonuçlar **Şekil 4.7'de** verilmiştir.

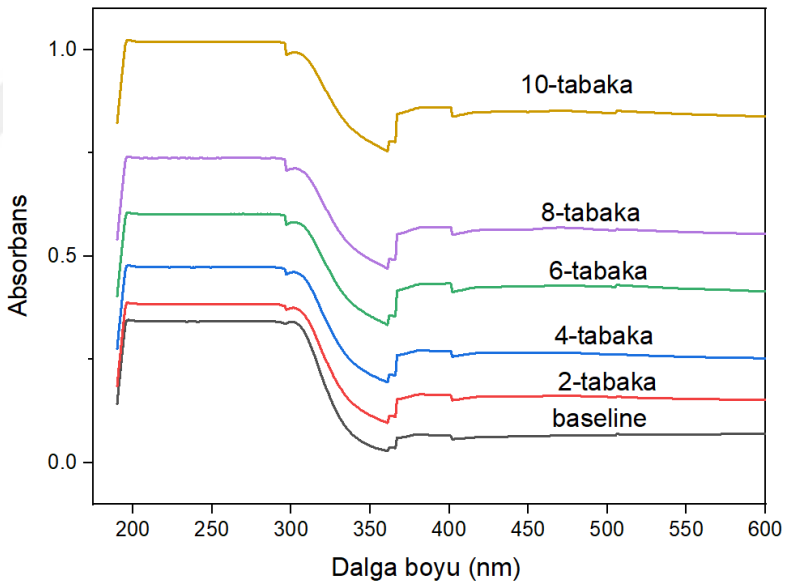


Şekil 4.7: (a) UV-Suprasil cam üzerine hazırlanmış $(PEI1,8\text{-}PSS1,8)_n$ filminin tabaka sayısına bağlı UV absorbans grafiği **(b)** 224 nm dalga boyu için tabaka sayısı-absorbans grafiği

Sonuç olarak, PAH-PSS ve PEI-PSS'ten hazırlanan filmlerin UV suprasil cam üzerine başarılı bir şekilde kaplanabildiği ve tabaka gelişimlerinin lineere yakın bir şekilde ilerlediği değerlendirilmiştir.

4.2.2. Hidrofilize optik cam üzerine hazırlanan filmlerin UV absorbans ölçümleri

Karşılaştırma amacıyla hidrofilize edilmiş optik camların da kaplama süresince UV-vis ölçümleri yapılmış olup **(Şekil 4.8)** 224 nm'de pik elde edilememesine rağmen tabaka sayısı arttıkça absorbans artışı 350-400 nm aralığında gözlenmiştir. Aslında LbL yapısıyla hazırlanan filmlerin gelişiminin takibinde hem grubumuzda hem de literatürde yapılan çalışmalarda özellikle UV-suprasil cam kullanılmış olup bu cam üzerinde UV alanda herhangi bir gelişim yapmaması ve sadece üzerindeki tabakanın mor ötesi alandaki absorbansları gözlenebildiğinden tercih edilmektedir. Bununla birlikte, tez kapsamında farklı destek tabakaların kullanılmasına bağlı olarak absorbans pik ve şiddetinin takibi için UV analizleri gerçekleştirilmiş olup tabaka sayısına bağlı olarak 350-400 nm aralığında bir oluşum gözlenmektedir. Yukarıda da ifade edildiği üzere UV-suprasil üzerinde alınan sonuçlar hem absorbans değeri hem de tabaka gelişiminin izlenmesi açısından daha uygun olsa da optik cam üzerinde de böyle bir oluşumun gelişimi dikkat çekmektedir.

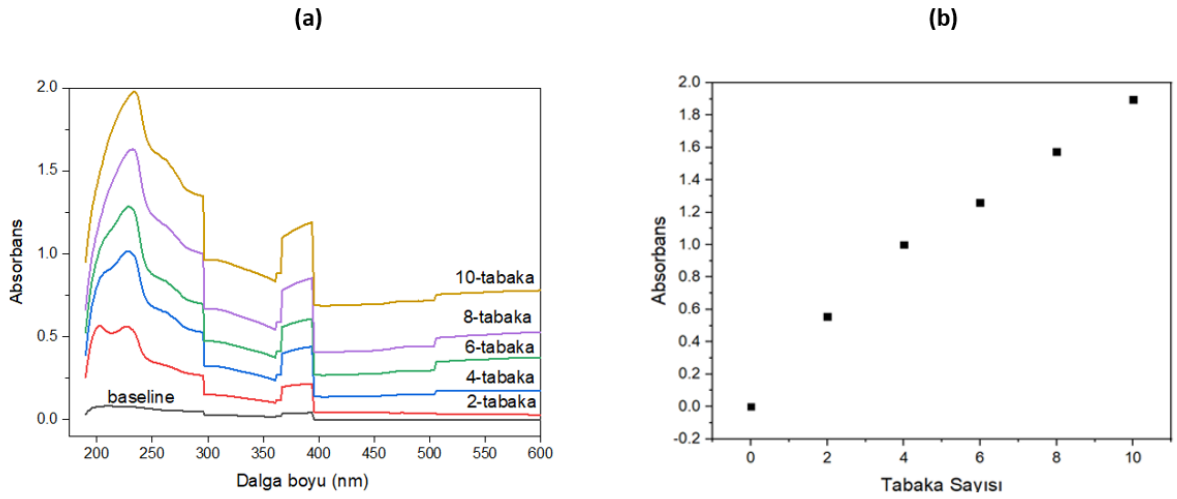


Şekil 4.8: Optik cam üzerine hazırlanmış $(PAH1,8\text{-}PSS1,8)_n$ filminin tabaka sayısına bağlı UV absorbans grafiği

4.2.3. PET-ITO üzerine hazırlanan filmlerin UV absorbans ölçümleri

PET-ITO üzerine hazırlanan polielektrolit çok tabakalı filmlerin de büyümesini incelemek amacıyla UV absorbans ölçümü yapılmıştır. Bu amaçla, PEI-DSS (PEI: 0,1 M, pH 10,5, DSS: %1'lik, pH 5,5) polielektrolit çifti kullanılarak hazırlanan film için, her çift tabaka oluşumundan sonra UV absorbans ölçümü yapılmış ve elde edilen UV spektrumlarının dalga boyuna karşı grafiği **4.9 a**'da gösterilmiştir. Ayrıca tabaka gelişimlerinin incelenmesi amacıyla

da tabaka sayısına bağlı absorbans değişimleri **Şekil 4.9 b**'de gösterilmiştir. Buna göre; Şekil 4.9 a'da literatürden de bilindiği üzere aromatik grup içeren organik bileşiklerden dolayı DSS, 224 nm bandında pik vermektedir [135]. Yapılan analizlerde dekstran sodyum sülfat tuzunun 224 nm dalga boyunda pik vermesi ve tabaka sayısı arttıkça pikin absorbans değerinin artması **(Şekil 4.9 (b))** PET-ITO destek tabakası üzerinde film gelişiminin meydana geldiğini göstermektedir. Ayrıca Şekil 4.9 b'de gösterildiği şekilde küçük sapmalar olmakla birlikte tabaka sayısına bağlı olarak absorbans değerlerinin lineere yakın bir şekilde arttığı ve 2 çift tabaka sonunda yaklaşık 0,6, 10 çift tabaka sonunda da 1,9 değerlerine ulaşıldığı tespit edilmiştir. Karşılaştırma yapılacak olursa gerek optik cam gerekse PET-ITO üzerinde yapılan UV-vis analizlerinde 228 nm'deki pikin yanı sıra 350-400 nm arasında artan tabaka sayısına bağlı olarak gelişen oluşumlar tespit edilmiştir. PEI ve DSS'den hazırlanan 10 çift tabakalı filmin absorbans değerinin de UV suprasil cam üzerinde geliştirilen PAH-PSS filmine benzer şekilde yüksek oranda absorbans değeri vermesi oldukça düşük yük yoğunluğuna sahip DSS'in PEI'nin pozitif yük yoğunluğunu dengelemek üzere yüzeye daha fazla absorbe olması ve buna bağlı olarak DSS'ten kaynaklı absorbans pikinin daha şiddetli görünmesi şeklinde değerlenmiştir.

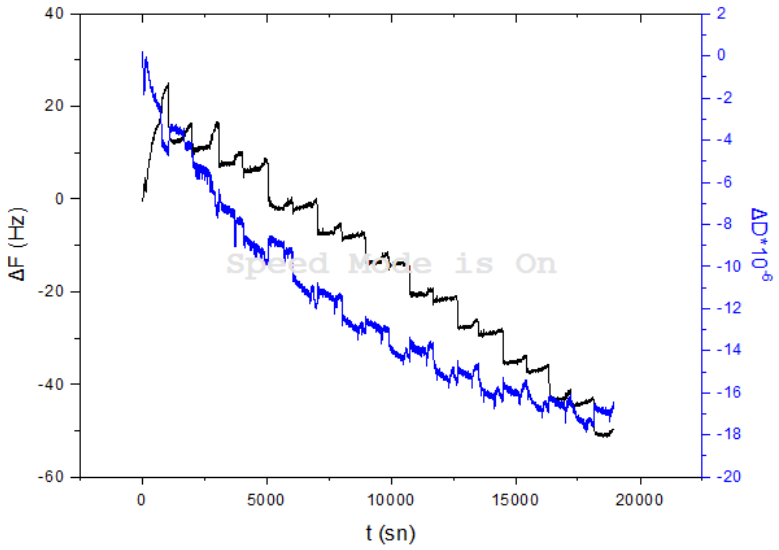


Şekil 4.9: (a) PET-ITO üzerine hazırlanmış $(PEI_{0,1}10,5\text{-}DSS_{\%1}5,5)_n$ filminin tabaka sayısına bağlı UV absorbans grafiği **(b)** 224 nm dalga boyu için tabaka sayısı-absorbans grafiği

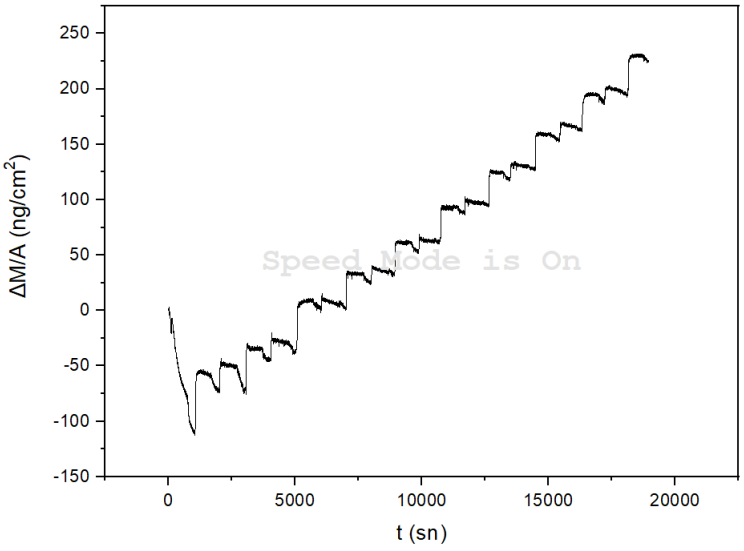
4.3. QCM-D ANALİZLERİ

Tez kapsamında hazırlanan fonksiyonel ince filmlerin farklı destek tabakaları üzerinde birikimlerini gözlemek amacıyla UV-vis analizlerine ek olarak, QCM-D analizleri de

gerçekleştirilmiştir. Bilindiği üzere bu yöntem, film kalınlığındaki değişikliklerin yanı sıra kütle artışı ve viskoelastik özellikler hakkında bilgi sunmaktadır.



Şekil 4.10: QCM-D analizi sonucunda $(PAH1,8\text{-}PSS1,8)_{10}$ için elde edilen frekans ve dissipasyonun süreye bağlı değişim grafiği



Şekil 4.11: QCM-D analizi sonucunda $(PAH1,8\text{-}PSS1,8)_{10}$ için elde edilen kütle birikiminin süreye bağlı değişim grafiği

Söz konusu QCM-D analizinden elde edilen sonular **Şekil 4.10 ve 4.11'**de verilmiştir. Frekans değişim grafiğinde basamak şekilde azalması ve eksi değerlerin altına gitmesi yüzeye kaplanan maddenin biriktiğini göstermekle birlikte her bir yıkama aşaması sonrası frekans değerinin artması yüzeye tam olarak bağlanmayan polielektrolitlerin yüzeyden ayrılması

sonucu meydana gelen kütle kaybına işaret etmektedir. Buna benzer şekilde disipasyon değişim grafiğinde ise negatif yönde değerler olduğu gibi her yıkama esnasında disipasyon değerinin artması oluşturulan çoklu tabakanın suyla şişmesi anlamına gelirken polielektrolitlerin reorganizasyonu ve takiben diğer polielektrolitlerle kompleks oluşturması durumunda polielektrolit türüne göre yapının daha rijit bir hale geldiğini göstermektedir. QCM-D analiz sonucundan elde edilen frekans değişimleri Sauerbrey denklemi kullanılarak sensörün birim alanı başına adsorblanabilen film miktarı, hidrate film miktarı ng cinsinden hesaplanmış ve **Şekil 4.11**'de gösterilmiştir. Söz konusu grafikten de görüleceği üzere, özellikle 2 çift tabaka sonrasında tabakanın lineer olarak geliştiği diğer bir ifadeyle, polielektrolit filmlerin başarıyla hazırlanabildiği tespit edilmiştir. 2 çift tabakaya kadar kütle değişiminin ekside olması beklenmese dahi birçok bilimsel araştırma ve literatürde asıl büyüme rejiminin 2-3 tabaka sonrasında gözlenebileceği ve bu durumda ilk kaplama tabakalarının QCM-D sensör yüzeyini modifiye eden bir primer katmanı görevi taşıdığı bilinmektedir.

4.4. PALS ANALİZLERİ

Pozitron Yok Olma Ömür Spektroskopisi (PALS), malzemelerin yapısal boşluklarını incelemek için kullanılan hassas bir yöntemdir. Pozitronların malzeme içine girip boşluklarla etkileşerek yok olma süresini ölçerek malzeme içindeki boşluk boyutu ve yoğunluğu hakkında önemli bilgiler elde edilmektedir. Bu çalışmada, hasar öncesi, hasar sırası ve hasar sonrasında farklı polielektrolit kaplamaların PET-ITO yüzeyindeki şiddet (intensity) ve yok olma ömür (lifetime) değerleri PALS yöntemiyle incelenmiştir.

o-Ps şiddeti (%'ce boşluk yoğunluğu, o-Ps şiddeti, I_3), malzemede pozitronların yok olma olaylarının sayısal yoğunluğunu ifade etmektedir. Başka bir ifadeyle , malzemenin farklı boşluk yapılarında gerçekleşen yok olma süreçlerinin frekansını göstermekte olup pozitronların belirli bir bölgede daha fazla sayıda yok olması, o bölgedeki yapısal boşlukların veya serbest hacimlerin yoğunluğunun bir göstergesi olarak ifade edilmektedir. Yüksek intensity değeri, malzeme içinde gözenek boyutundan bağımsız olarak daha fazla boşluk veya gevşek yapılar bulunduğunu belirtmektedir.

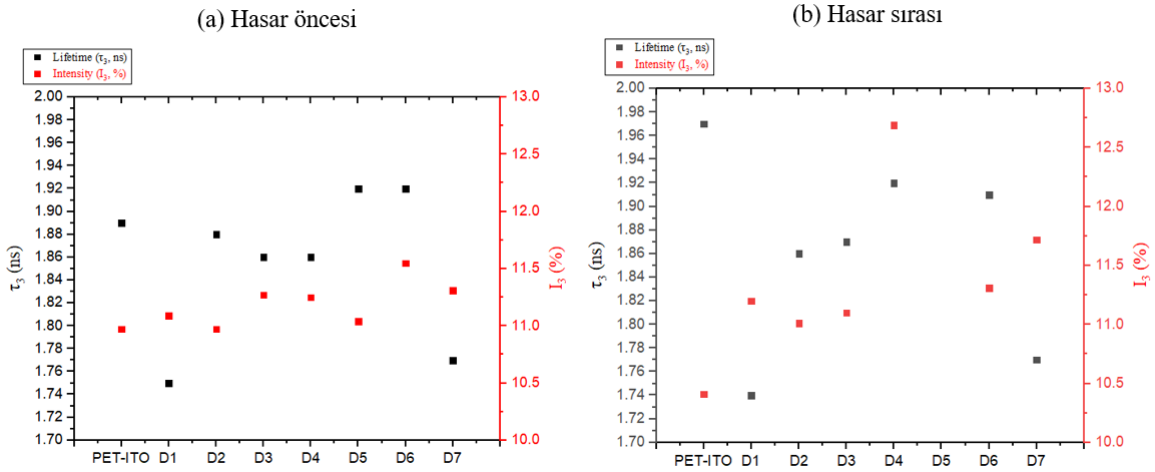
o-Ps ömrü (orta pozitron ömrü, o-Ps ömrü, τ_3) ise, pozitronların bir malzeme içinde yok olana kadar yaşadığı süreyi (nanosaniye) belirtmektedir. Pozitronlar daha büyük boşluklarda veya gevşek yapılı alanlarda daha uzun süre hayatta kalırlarken uzun yaşam süreleri,

malzemede geniş veya daha az yoğun alanlara işaret etmektedir. o-Ps için kısa yaşam süreleri daha sıkı ve kompakt yapıların varlığını göstermektedir. Tabloda verilen parantez içindeki değerler ise hata payını & standart sapmayı temsil etmektedir.

PET-ITO üzerine yapılan kaplamaların hasar öncesi ve hasar sırası 20 ^{o}C'de gerçekleştirilen PALS ölçümleri (intensity ve lifetime değerleri) **Şekil 4.12** ve **Tablo 4.1**'de, jelatin muamelesi sonrası değerleri **Şekil 4.13** ve **Tablo 4.2**'de, BSA muamelesi sonrası değerleri ise **Şekil 4.14** ve **Tablo 4.3**'te verilmiştir.

Şekil 4.12 ve Tablo 4.1'den görüleceği üzere LbL filmlerin iyileştirilmesi PET-ITO destek tabakası üzerinde gerçekleştirildiğinde karşılaştırma yapabilmek amacıyla sadece PET-ITO'nun da PALS analizleri gerçekleştirilmiştir. Buna göre; esnek bir destek tabakası olan PET-ITO'nun orto pozitronyum yok olma ömrü (o-Ps) 1,89 ns iken o-Ps şiddeti %10,97 olarak ölçülmüştür. Hazırlanan LbL filmlerde gerek literatürde gerekse tez kapsamındaki ıslanabilirlik analizleri sonucunda iyileşme ajanı ile olası etkileşimi en yüksek olması beklenen PEI ve PAA'dan hazırlanan filmler üzerine yoğunlaşılmıştır. Bununla birlikte, hazırlanan filmlerin muhtemel farklı uygulama alanlarına yönelik olarak da biyouyumlu polielektrolitlerin seçimi göz önünde bulundurularak CHI, DSS ve PEI üzerinde çeşitli varyasyonlarla filmler hazırlanmıştır. Bu filmler hazırlandıktan sonra herhangi bir hasar yapılmaksızın gerçekleştirilen PALS analizleri sonuçlarına göre o-Ps ömür süresinin 1,75 ile1,92 ns arasında değişiklik gösterirken o-Ps şiddetinin %10,97 ile %11,55 arasında değiştiği belirlenmiştir. Hasar öncesi PET-ITO üzerinde hazırlanan filmlerin τ_3 değerleri genel olarak ticari PET-ITO'nun gerisinde olup bu durum hazırlanan LbL çok tabakalı filmlerin destek tabakası üzerinde yoğun bir katman oluşturması ve görece oluşan orto pozitronların düşük gözenekli veya düşük boşluklu yapıda daha hızlı bir şekilde yok olması ile açıklanabilir. Hazırlanan filmler kendi aralarında karşılaştırılacak olursa PEI ve PAA'dan hazırlanan 25 çift tabakalı filmin (D1) τ_3 değeri 1,75 ns ve o-Ps şiddeti (I_3) %11,09 iken aynı koşullarda sadece 5 çift tabakalı olarak hazırlanan filmin (D7) ise bu değerleri sırasıyla 1,77 ns ve %11,31 olarak tespit edilmiştir. Aynı film için daha düşük tabaka sayısı tercih edilmesinin τ_3 değerini kısmen de olsa yükselttiği ve bunun da görece daha ince film oluşumundan kaynaklanmış olabileceği ve orijinal ticari PET-ITO değerine yakınlaştığı değerlendirilmiştir. Daha kalın film oluşumu ise destek tabakası yüzeyindeki gözenekleri de kapamasının yanı sıra yoğun bir film meydana getirmesi nedeniyle bu seri çalışmada en düşük τ_3 değeri olan 1,75 ns sonucunu vermiştir. Benzer sistematikte daha

seyreltik PEI-PAA çiftinden hazırlanan 25 çift tabakalı filmin (D2) τ_3 değeri ve I_3 % değerleri sırasıyla 1,88 ns ve %10,97 olarak belirlenmiş olup Tablo 4.1'den görüleceği üzere bu değer orijinal PET-ITO değerlerine oldukça yaklaşmaktadır. Bu sonuç; hazırlanan filmin yapısal özellikleriyle birlikte kalınlığının da (kullanılan polielektrolit çözeltisinin konsantrasyonu ve tabaka sayısına baglı) τ_3 değeri ve I_3 % değerleri üzerinde önemli bir etkisi olduğunu göstermiştir. Anyonik polielektrolit olarak PAA yerine DSS kullanımı ve tamamen biyobozunur polielektrolitlerden hazırlanan LbL filmin (D6) τ_3 değerlerinin orijinal PET-ITO'nun da üzerinde 1,92 ns mertebesinde olduğu belirlenmiştir. Benzer şekilde D5, D6 numaralı filmlerin I_3 % değerlerinin de orijinal PET-ITO'nun değerinden daha yüksek olduğu bulunmuştur. Bu durum, DSS ve CHI gibi hem yük yoğunluğu hem de büyük molekül ağırlıkları nedeniyle görece daha boşluklu bir yapı oluşturmasından kaynaklanabileceği şeklinde açıklanmıştır. Bu sonuç; çok tabakalı filmlerde biraz önce ifade edildiği şekilde kalınlığı belirleyen parametrelerin öneminin yanı sıra polielektrolit türünün de son derece etkin olduğunu göstermektedir.



Şekil 4.12: PET-ITO üzerine yapılan kaplamaların hasar öncesi ve hasar sırası PALS ölçümleri grafikleri (τ_3 ve I_3)

PET-ITO üzerine steril neşter ile hasar oluşturulduktan sonra söz konusu hasarlı filmlerin 20°C'de PALS analizleri gerçekleştirilmiş ve elde edilen sonuçlar **Şekil 4.12** ve **Tablo 4.1**'de verilmiştir. Buna göre; ticari orijinal PET-ITO'nun hasar sonrası τ_3 değerinin 1,97 ns ve I_3 değeri ise %10,41 olduğu belirlenmiş olup τ_3 değerinin artması yapının daha boşluklu ve gözenekli olmasına ithaf edilebilir ki bu durumda hasar oluşturulması nedeniyle beklenebilen bir durumdur. Benzer şekilde hazırlanan filmlerin hasarlanması durumunda τ_3 değerlerinin bazı örnekler için beklenildiği gibi arttığı (D3, D4, D5) diğer örnekler için ise hemen hemen sabit kaldığı değerlendirilmiştir. Bu filmler içerisinde hasar sonrası τ_3 değerleri artan filmlerin DSS

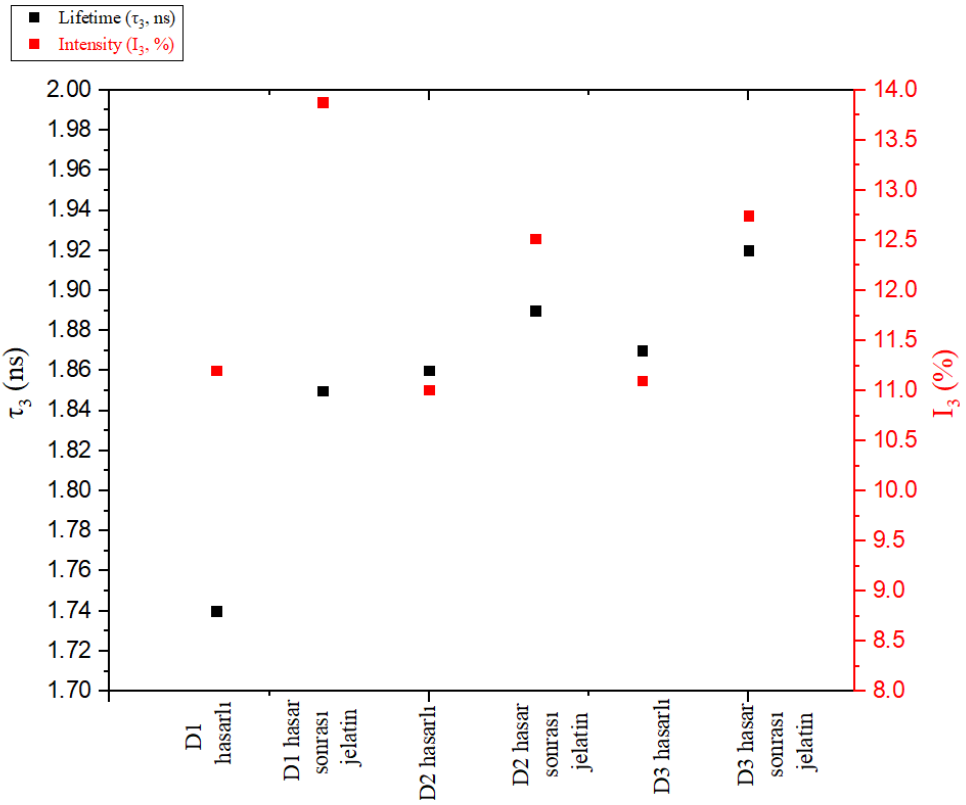
içeren çok tabakalı filmler olduğu tespit edilmiştir. Örneğin; D5 numaralı 0,01 M PEI ve %1 DSS çözeltisinden hazırlanan LbL filmin hasar sonrası τ_3 değeri 1,92'den 2,04 ns'ye yükselirken I_3 değeri ise %11,04'ten %9,78'e düşmüştür. τ_3 değeri ve % I_3 değerleri birbirlerini destekler nitelikte olup hasar sonrası daha boşluklu bir yapının meydana geldiğini doğrulamaktadır.

Tablo 4.1: PET-ITO üzerine yapılan kaplamaların hasar öncesi ve hasar sırası PALS ölçümleri (I_3(%) ve τ_3 (ns) değerleri)

	Hasar öncesi		**Hasar sırası**	
Film	**I_3 (%)**	**τ_3 (ns)**	**I_3 (%)**	**τ_3 (ns)**
PET-ITO	10,97 (0,11)	1,89 (0,01)	10,41 (0,27)	1,97 (0,10)
(D1)PET-ITO($PEI_{0,1}$10,5-$PAA_{0,1}$3)$_{25}$	11,09 (0,15)	1,75 (0,01)	11,20 (0,27)	1,74 (0,09)
(D2)PET-ITO(PEI10,5-PAA3)$_{25}$	10,97 (0,15)	1,88 (0,01)	11,01 (0,34)	1,86 (0,13)
(D3)PET-ITO($PEI_{0,01}$10,5-$DSS_{\%0,1}$5,5)$_{25}$	11,27 (0,06)	1,86 (0,01)	11,10 (0,41)	1,87 (0,14)
(D4)PET-ITO($PEI_{0,1}$10,5- $DSS_{\%0,1}$5,5)$_{50}$	11,25 (0,05)	1,86 (0,01)	12,69 (0,28)	1,92 (0,10)
(D5)PET-ITO($PEI_{0,01}$10,5- $DSS_{\%1}$5,5)$_{25}$	11,04 (0,16)	1,92 (0,02)	9,78 (0,35)	2,04 (0,12)
(D6)PET-ITO($CHI_{\%1}$3,5- $DSS_{\%1}$5,5)$_{25}$	11,55 (0,25)	1,92 (0,09)	11,31 (0,25)	1,91 (0,09)
(D7)PET-ITO($PEI_{0,1}$10,5-$PAA_{0,1}$3)$_{5}$	11,31 (0,28)	1,77 (0,09)	11,72 (0,28)	1,77 (0,09)

Hasar oluşturulan ve PALS sonuçları yukarıdaki tabloda verilen orijinal ticari PET-ITO ve bu destek üzerine geliştirilen LbL filmlerin jelatin ve BSA proteinleri kullanılarak kendi kendini onarım kabiliyetleri ve bu durumun τ_3 ve %I_3 değeri üzerindeki etkilerinin araştırılması gerçekleştirilmiştir. Bu kapsamda, D1, D2 ve D3 numaralı filmler %2'lik jelatin çözeltisi ile muamele edilirken D4, D5, D6 ve D7 numaralı filmler 100 mg/mL konsantrasyonlu BSA ile onarılmaya çalışılmıştır. Ayrıca bunlara ek olarak, karşılaştırma yapabilmek için LbL filmin herhangi bir hasar yapılmaksızın %2 jelatin ve 100 mg/mL BSA çözeltileriyle muameleleri yapılıp elde edilen sonuçlar da Tablo 4.2 ve 4.3'te gösterilmiştir. Tablo 4.2 incelenecek olursa D1, D2 ve D3 numaralı filmlerin hasar verilmeksizin %2'lik jelatin ile muamelesi sonrasında orto pozitronyum ömrünün jelatine maruz bırakılmamış D1 ve D3 filmlerine göre yükseldiği tespit edilmiştir. Buna bağlı olarak % I_3 değerlerinin ise D1 örneği için %11,09'dan %8,63'e; D3 örneği için ise %11,27'den %9,51 değerine gerilediği belirlenmiştir. Bu durum hazırlanan yoğun filmin jelatine maruz bırakılması sonrası gözenekliliğinin arttığı ve bununla jelatinin polielektrolit tabakalar arasında bir şişmeye neden olabilmesiyle açıklanabilir. Çünkü bilindiği kadarıyla polielektrolit çok tabakalı filmlerin tuz ve farklı yüklere sahip kimyasallarla teması durumunda polielektrolit tabakaları arasındaki kompleks bozulmasa dahi yapı şişmeye

uğrayabilmektedir. Bu sebeple, τ_3 değerinin artması ve % o-Ps şiddeti değerinin azaldığı gözlenmiştir. Tablo 4.2'de D1 ve D3 filmlerinin %2'lik jelatine 60 dakika boyunca maruz bırakılması durumunda DSS içeren filmin (D3) görece daha yüksek % I_3 şiddetine sahip olduğu ve bu filmin gözenekleri daha küçük dahi olsa daha yoğun gözenek yapısını işaret etmektedir. Aslında bu açıklamalar DSS içeren filmler için yapılan daha düşük yük yoğunluğuna bağlı olarak gözenekli bir yapı oluşumuyla da desteklenebilir.



Şekil 4.13: PET-ITO üzerine yapılan kaplamaların hasar sırası ve %2'lik jelatin ile muamelesi sonrası PALS ölçümleri grafikleri (τ_3 ve I_3)

Tablo 4.2'de tez kapsamında kendi kendini onarma yeteneği olduğu belirlenen PEI-PAA'dan hazırlanan 25 çok tabakalı filmler ile PEI-DSS'ten hazırlanan yine 25 çok tabakalı filminin hasar sonrası 60 dakika boyunca %2'lik jelatin çözeltisine maruz bırakılması sonrasında o-Ps süresi ve %'ce o-Ps şiddeti değerleri sunulmuştur. Elde edilen sonuçlar hasarlı D1, D2 ve D3 filmi ile karşılaştırıldığında τ_3 değerlerinin belirli oranda arttığı, diğer bir ifadeyle, daha geniş gözenek çapında orto pozitronyumun yok olma süresinin uzadığı belirlenmiştir. Buna benzer şekilde I_3 şiddetlerinin de belirgin oranda arttığı gözlenmiş olup gözenek yoğunluğunun jelatinle muamele sonrası geliştiği tespit edilmiştir. Bir örnek üzerinden detaylandırılacak olursa PET-ITO üzerinde hazırlanan ve hasarlanmış D1 filminin τ_3 değeri

1,74 ns'den %2'lik jelatin ile 60 dakika boyunca muamele sonrası 1,85 ns'ye yükselmektedir. Buna karşın, % I_3 değeri ise hasarlı filmde %11,2 iken %2'lik jelatin ile iyileşme sonrası %13,88 değerine yükselmiştir. Buna ek olarak, hasar verilmeden önce kaplamanın τ_3 ve I_3 değerlerinin sırasıyla 1,75 ns ve %11,09 olduğu dikkate alınırsa gözenekliliğin arttığı ve bunun de iyileştirme ajanı olarak kullanılan jelatin çözeltisinin (su içerisinde) polielektrolit çok tabakaların şişmesinden kaynaklanabileceği değerlendirilmiş olup bu konudaki sınırlı sayıdaki çalışmalardan birisinde [113] hasar sonrası filmin şişmesi sayesinde serbest hacmin artmasıyla iyonların birbirleriyle etkileşiminin gerçekleştiği ve bunun da iyileşme sürecine katkı sağladığı şeklinde yorumlanmıştır. Bu filmlere ait kendi kendini onarma durumları takip eden bölümlerde detaylı olarak sunulmuş olup verilen koşullarda hasarın tamamın iyileştiği tespit edilmiştir. Diğer taraftan; %2'lik jelatine maruz bırakılan filmler arasında DSS içeren bir film de (D3) denenmiş ancak bu filmin belirtilen koşullarda jelatin çözeltisi ile muamelesi sonrası hasar durumu yine gözlenmiş olsa da τ_3 ve I_3 değerleri incelenmiştir. Bu film için hasar giderilememiş τ_3 değeri 1,92 ns I_3 değeri ise %12,75 olarak bulunmuştur. Bu değerler ilgili filmin hasar öncesi değerleriyle karşılaştırıldığında τ_3 değerinin 1,86 ns'den 1,92 ns'ye, % I_3 değerinin ise 11,7'den 12,75'e yükseldiği görülmüştür. Bu film için de yukarıda ifade edildiği şekilde jelatin çözeltisi kullanımının yapıyı şişirdiği ancak zayıf yük yoğunluğuna sahip DSS'in jelatin çözeltisi ile etkileşiminin çok daha düşük olduğu anlamına gelmektedir. Diğer bir gerekçe de jelatinin büyük bir molekül olmasına bağlı olarak PEI-DSS'ten hazırlanan polielektrolit kompleksin her ne kadar şişmiş dahi olsa polielektrolit kompleks arasına difüzyonunu sınırlayabilir.

Tablo 4.2: PET-ITO üzerine yapılan kaplamaların hasarsız ve hasar sonrası %2'lik jelatin ile 60 dk muamelesi sonrası PALS ölçümleri (I_3(%) ve τ_3 (ns) değerleri)

	Hasarsız %2'lik jelatin 60 dk		**Hasar sonrası %2'lik jelatin 60 dk**	
Film	**I_3 (%)**	**τ_3 (ns)**	**I_3 (%)**	**τ_3 (ns)**
(D1)PET-ITO($PEI_{0,1}$10,5-$PAA_{0,1}$3)$_{25}$	8,63 (0,31)	1,92 (0,11)	13,88 (0,27)	1,85 (0,09)
(D2)PET-ITO(PEI10,5-PAA3)$_{25}$	NA	NA	12,52 (0,28)	1,89 (0,10)
(D3)PET-ITO($PEI_{0,01}$10,5-$DSS_{\%0,1}$5,5)$_{25}$	9,51 (0,38)	1,92 (0,13)	12,75 (0,39)	1,92 (0,11)

Genel olarak hasarsız ve hasar sonrası uygulamalar arasında, jelatin kaplamasının yüzey yapısındaki boşlukları artırdığı ve hasar sonrası yapının fiziksel özelliklerini etkileyebileceği görülmektedir. Hasar oluşturulmasının ardından, jelatin uygulamasının sağladığı boşluk yapısının genişlemesi, malzemenin iyileşme potansiyelini artırabilir.

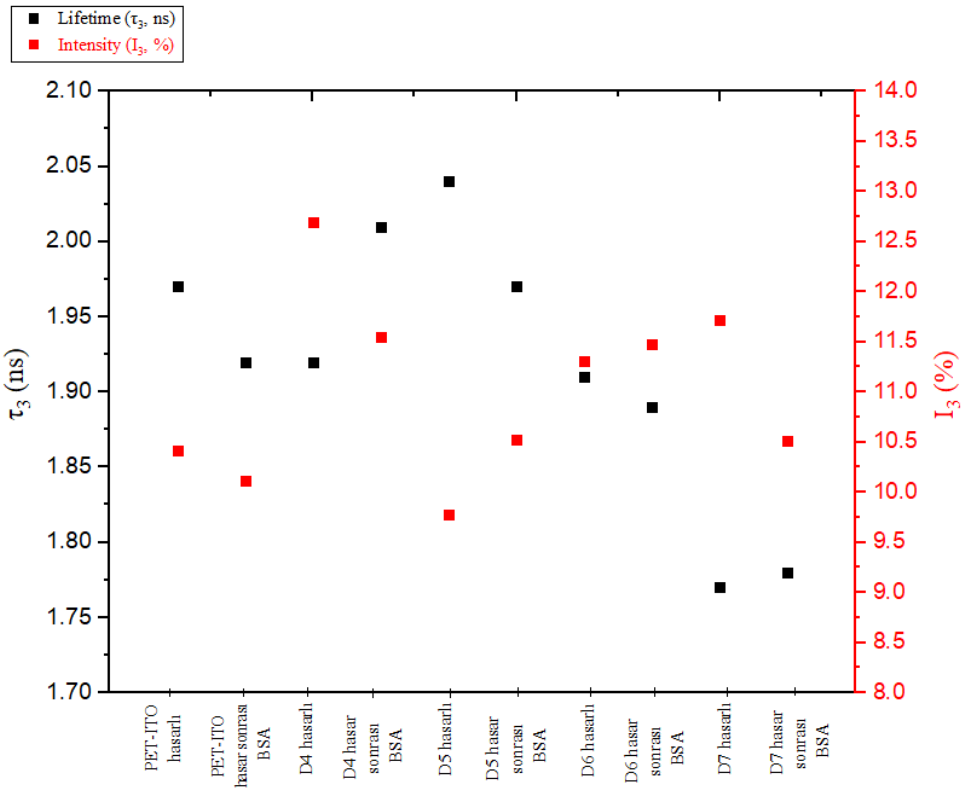
Tablo 4.2'de yapılan çalışmalara benzer şekilde iyileştirme ajanı olarak 100 mg/mL konsantrasyonunda BSA çözeltisi kullanılarak 60 dakika boyunca maruziyet sonrası oluşan yapının τ_3 ve % I_3 değerleri belirlenmiş, elde edilen sonuçlar **Şekil 4.14** ve **Tablo 4.3**'te sunulmuştur. Ayrıca hasarsız film BSA ile muamele edilerek BSA'nın yapı üzerindeki olası etkileri tartışılmıştır. Buna göre; ticari PET-ITO'nun 1,89 ns olan τ_3 değeri 1,94 ns'ye yükselmiş, % I_3 değeri ise maruziyetle birlikte %10,97 değerinde %9,3 değerine düşmüştür. Bu durum BSA'nın hasarsız PET-ITO üzerinde düşük oranda da olsa bir şişirme etkisi olabileceği ve daha büyük gözenekli yapının meydana gelmiş olabileceği ile açıklanabilir.

Tablo 4.3: PET-ITO üzerine yapılan kaplamaların hasarsız ve hasar sonrası 100 mg/ml BSA ile 60 dk muamelesi sonrası PALS ölçümleri (I_3(%) ve τ_3 (ns) değerleri)

	Hasarsız 100 mg/ml BSA 60 dk		Hasar sonrası 100 mg/ml BSA 60 dk	
Film	**I_3 (%)**	**τ_3 (ns)**	**I_3 (%)**	**τ_3 (ns)**
PET-ITO PURE	9,30 (0,32)	1,94 (0,13)	10,12 (0,31)	1,92 (0,12)
(D4)PET-ITO($PEI_{0,1}$10,5- $DSS_{\%0,1}$5,5)$_{50}$	9,35 (0,34)	1,93 (0,11)	11,55 (0,30)	2,01 (0,11)
(D5)PET-ITO($PEI_{0,01}$10,5- $DSS_{\%1}$5,5)$_{25}$	X	X	10,52 (0,34)	1,97 (0,1)
(D6)PET-ITO($CHI_{\%1}$3,5- $DSS_{\%1}$5,5)$_{25}$	9,52 (0,23)	1,952 (0,094)	11,48 (0,38)	1,89 (0,1)
(D7)PET-ITO($PEI_{0,1}$10,5-$PAA_{0,1}$3)$_5$	11,60 (0,32)	1,84 (0,11)	10,51 (0,32)	1,78 (0,11)

PET-ITO'nun hasar sonrası 100 mg/mL'lık BSA çözeltisinde 60 dakika boyunca maruz bırakılması sonucu τ_3 değeri 1,92 ns ve % I_3 şiddeti ise 10,12 olarak belirlenmiştir. Bu da PET-ITO film üzerinde daha büyük gözenekli ancak orto pozitronyum yok olma şiddetinin azaldığı

bir duruma tekabül etmektedir. BSA ile kendi kendini onarma sürecinde olumlu sonuç vermeyen DSS içeren PET-ITO üzerindeki çok tabakalı polielektrolit filmlerin hasar sonrası BSA çözeltisine maruziyeti başlangıç durumuna göre D4 ve D5 için τ_3 değerini belirgin oranda arttırırken D6 için kısmen düşürmüştür. Benzer şekilde genel trend olarak % I_3 değerlerinin hasar öncesi duruma göre düştüğü söylenebilir.



Şekil 4.14: PET-ITO üzerine yapılan kaplamaların hasar sırası ve 100 mg/mL BSA ile muamelesi sonrası PALS ölçümleri grafikleri (τ_3 ve I_3)

Gözenek yoğunluğunun ve dolayısıyla orto pozitronyum yok olma şiddetinin azalmasının gerekçesi daha geniş gözenekli yapı oluşması olabilir ki τ_3 değerleri bunu desteklemektedir. Söz konusu DSS içeren bu üç çok tabakalı film arasından 100 mg/mL konsantrasyonunda BSA'ya maruziyet sonrası en yüksek τ_3 değerlerinin PEI-DSS'ten hazırlanan 25 çok tabakalı filmde olduğu belirlenmiş olup PEI yerine CHI'nın kullanıldığı D6 filminin τ_3 değerinin diğerlerinden daha düşük kaldığı saptanmıştır. Bu durumun her ikisi de oldukça büyük molekül ağırlıklı ve düşük yük yoğunluğuna sahip olan CHI ve DSS ile BSA arasındaki etkileşimin zayıf olmasından kaynaklandığı ve bu sebeple, görece daha az şişirmiş olabileceği şeklinde yorumlanmıştır. Diğer taraftan; yine **Tablo 4.3**'ten görüleceği üzere 5 çift tabakalı PEI ve PAA'dan hazırlanan D7 filminin (bu filmin 50 tabakalısı 5mg/mL'lik BSA

çözeltisi ile muamele sonrası iyileşme davranışı göstermiştir) τ_3 değeri hasar öncesi 1,77 ns ve % I_3 değeri 11,31 iken, 100 mg/mL'lik BSA çözeltisine 60 dakika maruziyet sonrasında ilgili değerler sırasıyla 1,78 ns ve %10,51 olarak saptanmıştır. Söz konusu τ_3 değerinin denenen filmler içerisinde en düşük τ_3 değerini göstermesi tabaka sayısının düşük olmasına bağlanabileceği gibi BSA ile arasındaki etkileşimin yeterli olmadığından da kaynaklanabilmektedir.

4.5. STEREO MİKROSKOP GÖRÜNTÜLERİ

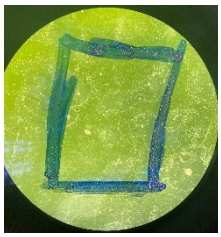
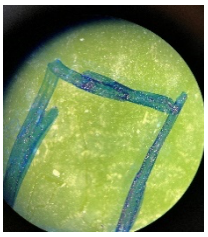
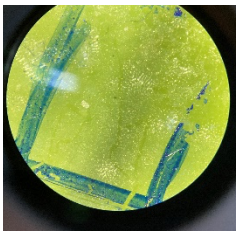
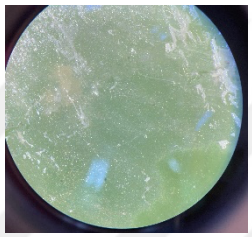
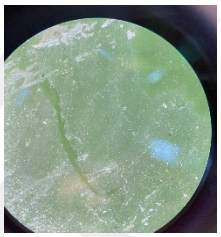
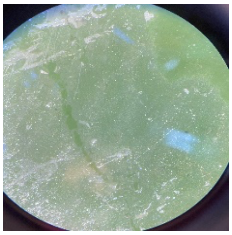
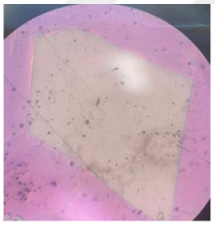
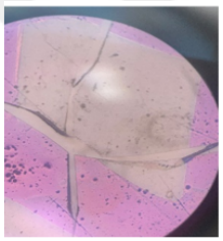
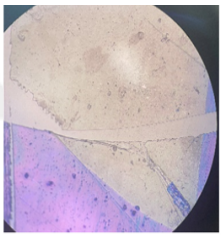
Tez çalışmasında kaplamalar hasar öncesi ve sonrası görüntülerini karşılaştırarak iyileşme davranışlarını görsel olarak takip edebilmek için ilgili filmlerin stereo mikroskop görüntüleri alınmış ve elde edilen görüntüler üzerinden değerlendirmeler yapılarak ilgili görseller takip eden şekillerde sunulmuştur. Bu amaca yönelik olarak yukarıda da bahsedildiği şekilde farklı polielektrolitlerin, tabaka sayısına ve iyileştirme ajan türü ve konsantrasyonuna bağlı olarak iyileşme davranışları incelenmeye çalışılmıştır. Bu kapsamda, destek tabaka olarak UV suprasil cam, ITO kaplı cam, hidrofilize optik cam ve PET-ITO destek tabakaları kullanılmıştır. Bu destek tabakaların üzerine PAH, PAA, PSS, LPEI, PEI, CHI, DSS poliiyon çiftleri olarak tercih edilmiş ve farklı tabaka sayısına sahip kaplamalar hazırlanmıştır. Filmler oluşturulduktan sonra bir steril neşter vasıtasıyla hasar oluşturulmuş takiben protein yapısındaki jelatin ve BSA'nın çeşitli konsantrasyonlardaki sulu çözeltilerine çeşitli sürelerde maruz bırakılarak oluşturulan hasarın kaybolma durumu incelenmiş ve elde edilen görüntülere göre iyileşme durumları raporlanmıştır.

4.5.1. UV Suprasil Cam Üzerine Yapılan Kaplamaların Stereo Mikroskop Görüntüleri

Bu bölümde, UV Suprasil cam yüzeyine katman katman kaplanan polielektrolit filmlerin hasar öncesi, hasar sırası ve iyileşme sonrası stereo mikroskop görüntüleri analiz edilmiştir. Çalışmada, UV Suprasil cam üzerine model polielektrolit çifti olarak sıklıkla kullanılan PAH-PSS ve PAH-PAA'dan hazırlanan 50 çift tabakalı filmin oluşturulması, hasarlanması ve farklı konsantrasyonda BSA çözeltisinde 60 dakika boyunca muamele edilmesiyle hasar durumunun gelişimine ait görseller **Tablo 4.4**'te gösterilmiştir. Ayrıca son derece iyi yapışkanlık özelliği gösteren ve biyouygulamalarda da yapıştırıcı olarak kullanılan PEI ve PAA'dan hazırlanan yine 50 çift tabakalı bir filmin de %1'lik jelatinde 10 dakika boyunca işlem görmesi sonucu hasar onarımına ait görsel yine aynı tabloda gösterilmiştir. Ön deneme olarak değerlendirilebilecek UV-suprasil cam üzerindeki çalışmalarda PAH-PSS ve

PAH-PAA'dan hazırlanan filmlerin hasar sonrası BSA ile iyileşmediği ve hasarın büyük oranda sabit kaldığı gözlenmiştir. Buna karşın, PEI-PAA'dan hazırlanan ve jelatin çözeltisi ile 10 dakika işlem gören filmin orijinal haline tam olarak dönemese de hasarlanma durumunun tamir edilebildiği değerlendirilmiştir. UV-suprasil cam üzerine gerçekleştirilen ön denemeleri birbirleriyle net olarak karşılaştırmak çok uygun olmasa da elde edilen bu çalışmalar bize bazı ipuçları vermektedir. Bunlardan birincisi kullanılan iyileştirici ajanın türüne bağlı olarak kimyasal yapısı ve dolayısıyla izoelektrik noktasının göz önünde bulundurulması gerekmektedir. Jelatinin izoelektrik noktası 7-9,5 arasında olup BSA için bu değer 4,5-4,8 aralığındadır ve bu pH değerlerinde söz konusunu proteinlerin net elektrik yüklerinin sıfır olduğu bilinmektedir. Buna karşın, izoelektrik noktasının altındaki pH değerlerinde proteinin pozitif yüklü, üstündeki değerlerde ise negatif yüklü olduğu bilinmektedir. Proteinler amfoterik malzemeler olup yapısındaki aminoasit grupları nedeniyle hem amin hem de karboksilik asit gruplarını barındırmaktadır. Bu özellik proteine güçlü bir iyileştirme ajanı olma yeteneği verip LbL yapısındaki filmler için kontrol edilebilir iyileşme seçeneği oluşturması beklenebilir. Bu ön denemelerde jelatinin hazırlandığı gibi pH 4,5'ta kullanılması net yük elektrik pozitif olması yapısındaki iyonlaşabilen amin ve karboksilik asit gruplarının hasarlı bölgelere difüzyonu sonrası çok tabakalı filmde yeni iyonik bağlar kurması ve iyileşmenin sağlanması şeklinde yorumlanmıştır. Bunu destekler nitelikte PALS analiz sonuçlarında da özellikle PEI ve PAA'dan hazırlanan filmlerin jelatin çözeltisine maruz bırakılması durumunda o-Ps ömür süresinin arttığı ve % I_3 değerinin yükseldigi, diğer bir ifadeyle, filmlerde yoğun ancak küçük boşlukların oluştuğu ve bunun da jelatinin çok tabakalı film yapısını şişirmesi ile açıklanmıştır. Bu bağlamda, söz konusu jelatin çözeltisinin boşluklara yoğun şekilde difüzyonu ve onarımı gerçekleştirdiği düşünülmektedir. Diğer bir husus kullanılan proteinlerin molekül ağırlığı olup BSA için bu değer 66,5 kDa iken yapı türlerine bağlı olarak (gel bloom) jelatin için molekül ağırlığının 50-100 kDa arasında yer aldığı bilinmektedir. Bu noktada kullanılan BSA ve jelatinin çözeltideki polimer konformasyonları ve çok tabakalı film yüzeyine difüzyon hızı değişse bile tez kapsamındaki tartışmalarda özellikle molekül ağırlıklarının yakın olması sebebiyle kimyasal yapı ve serbest hacim değişimleri üzerine yoğunlaşılmıştır.

Tablo 4.4: UV suprasil cam üzerine yapılan kaplamaların stereo mikroskop görüntüleri

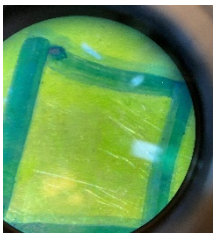
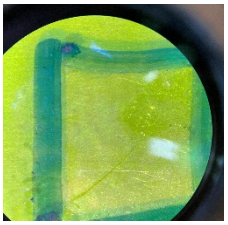
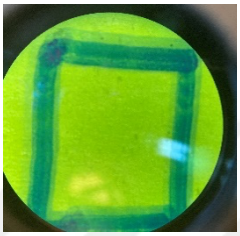
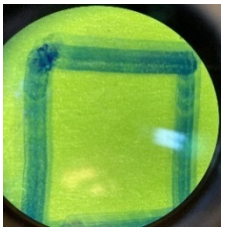
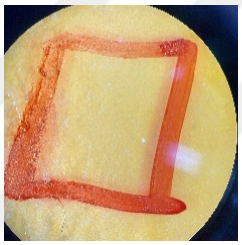
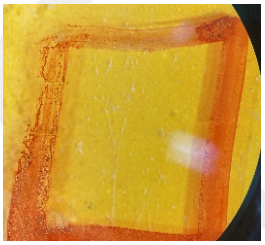
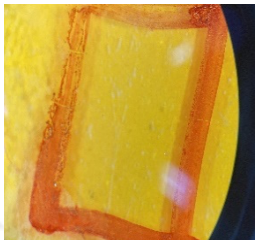
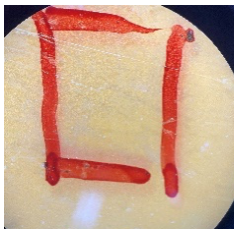
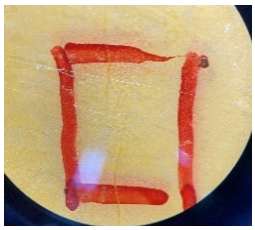
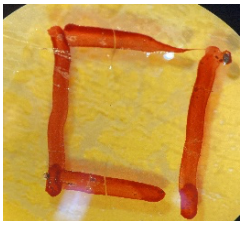
Film	İyileştirici ajan	Hasarsız	Hasar sırası	İyileşme sonrası
$(PAH1,8\text{-}PAA1,8)_{50}$	180 mg/mL BSA pH 9 60 dk			
$(PAH1,8\text{-}PSS1,8)_{50}$	30 mg/mL BSA pH 9 60 dk			
$(PEI1,8\text{-}PAA1,8)_{50}$	%1'lik jelatin 10 dk			

4.5.2. ITO Kaplı Cam Üzerine Yapılan Kaplamaların Stereo Mikroskop Görüntüleri

Bu bölümde, ITO kaplı cam yüzeyine LbL metodu ile kaplanan polielektrolit filmlerin hasar öncesi, hasar sırası ve iyileşme sonrası stereo mikroskop görüntüleri analiz edilmiş ve elde edilen sonuçlar Tablo 4.5, 4.6, 4.7, 4.8 ve 4.9'da verilmiştir. ITO kaplı cam üzerine farklı kaplamaların yanı sıra farklı iyileştirici ajan türü ve konsantrasyonu kullanılarak değişen sürelerde iyileşme davranışı araştırılmaya çalışılmıştır. **Tablo 4.5**'te bölüm 4.7.1'de bahsedilen PAH-PAA ve PAH-PSS'ten hazırlanan LbL filmlerde hasar oluşturulduktan sonra asidik pH değerine sahip BSA çözeltisinin hasar üzerindeki etkileri incelenmiş ve yukarıda ifade edildiği şekilde BSA'nın izoelektrik noktasının altında bir pH değeri tercih edilerek bu durumun iyileşmeye etkisi incelenmiştir. Buna göre; PAH-PAA'dan hazırlanan filmin aslında anyonik polielektrolit olarak PAA kullanılmasına bağlı olarak daha sarmal ve boşluklu bir yapı

oluşturması ve bunun da ilgili boşluklara protein moleküllerinin difüzyonunu kolaylaştırması beklense dahi BSA'nın pozitif yüklü durumda bulunduğu 30 mg/mL konsantrasyondaki çözeltisinde 1 saat bekletilmesinin tam olarak iyileşme davranışı göstermediği belirlenmiştir. Buna karşın, PAH-PSS'ten hazırlanan çok tabakalı filmin gerek grubumuzdaki daha önceki çalışmalarda gerekse literatürde yer aldığı şekilde PAH-PAA'dan hazırlanan filmlere göre daha az birikmesi ve buna bağlı film kalınlığının daha düşük olması nedeniyle hasar sırasında oluşturulan çizik net olarak görülmemiş ve BSA çözeltisinin bu film için iyileştirici etki gösterip göstermediği net olarak anlaşılamamıştır. **Tablo 4.5**'te verilen diğer bir çalışmada ise lineer yapılı LPEI ve PAA'dan hazırlanan çok tabakalı filmlerin iyileştirici ajan olarak farklı konsantrasyonlardaki NaCl çözeltisi ile iyileşme davranışı incelenmiş olup NaCl çözeltisindeki Na^+ ve Cl^- iyonlarının etkileri incelenmiştir. Bu kapsamda, 0,1 M NaCl çözeltisi ile 10 dakika boyunca maruz bırakılan filmin iyileşme davranışı göstermediği buna karşın, tuz konsantrasyonunun 0,1 M'dan 1 M'a çıkarılması durumunda artan yük yoğunluğuna bağlı olarak bazı hasarların giderilebildiği tespit edilmiştir. NaCl veya çeşitli tuzların kendi kendini onarma çalışmalarında iyileştirici ajan olarak kullanıldığı bilinmekle birlikte oluşan iyon türlerinin hasarlı bölgeye difüzyonu sonrası film ile etkileşime girerek iyileşme davranışı sağladığı bilinmektedir. Bu açıklamaya paralel olarak NaCl çözeltisinin yüksek konsantrasyonda ve daha uzun süre kullanımı durumunda daha etkin sonuçların alınabileceği düşünülmektedir.

Tablo 4.5: ITO kaplı cam üzerine yapılan kaplamaların stereo mikroskop görüntüleri-1

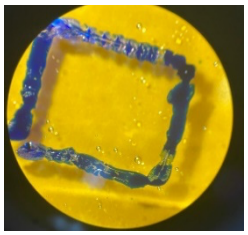
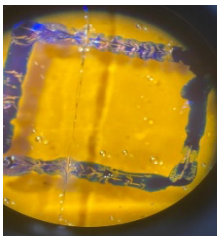
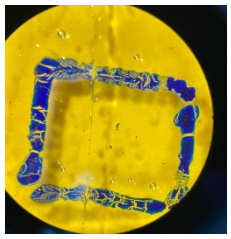
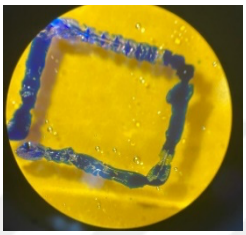
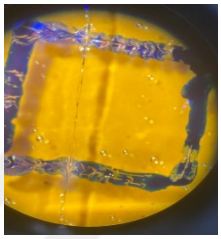
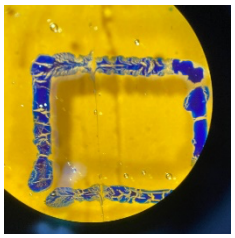
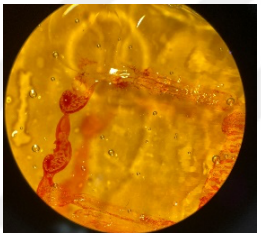
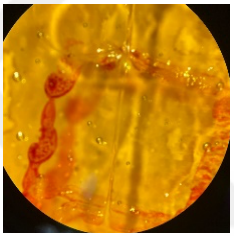
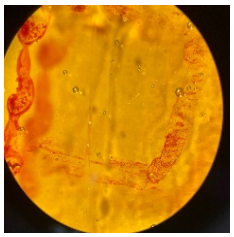
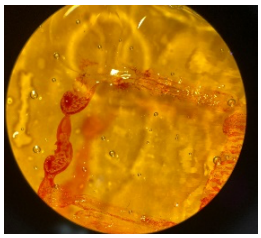
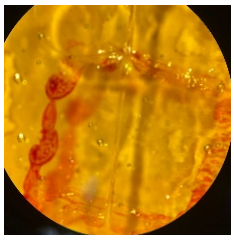
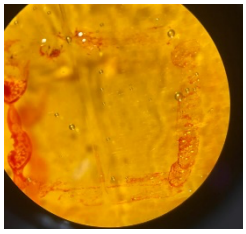
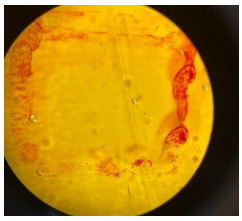
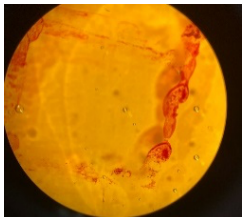
Film	İyileştiri ajan	Hasarsız	Hasar sırası	İyileşme sonrası
$(PAH1,8\text{-}PAA1,8)_{50}$	30 mg/mL BSA pH 3 60 dk			
$(PAH1,8\text{-}PSS1,8)_{50}$	30 mg/mL BSA pH 3 60 dk			
$(LPEI_{0,1}10,5\text{-}PAA_{0,01}1,8)_{50}$	0,1 M NaCl 10 dk			
$(LPEI_{0,1}10,5\text{-}PAA_{0,01}1,8)_{50}$	1 M NaCl 10 dk			

ITO kaplı cam üzerine gerçekleştirilen diğer bir seri çalışmada tez kapsamında PEI olarak gösterilen ve dallanmış PEI yapısını temsil eden polimer yerine LPEI kullanılmıştır. Gerek tezin genelinde gerekse PALS ölçümlerinde hasar sonrası iyileşme tepkisinin daha iyi olduğunun belirlendiği dallanmış yapıdaki PEI kullanılmıştır. Tüm tez boyunca PEI olarak gösterilen ifade dallanmış PEI'yi temsil etmektedir.

Bu çalışmalarda diğer önemli paramatreler PEI'nin ve PAA'nın literatürde de sıklıkla kullanılan sırasıyla pH 10,5 ve 3 değerleridir. Bu pH değerlerinde PEI çok az protonasyon

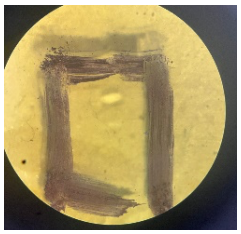
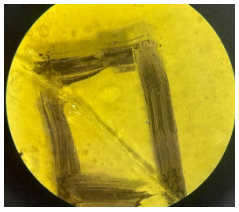
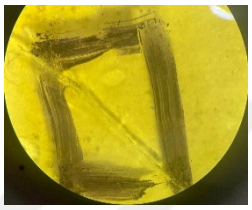
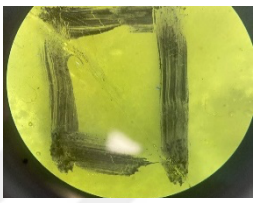
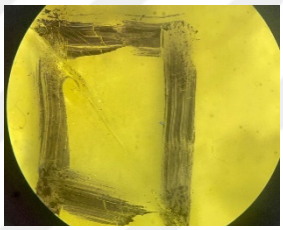
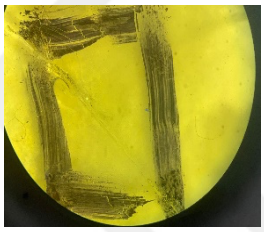
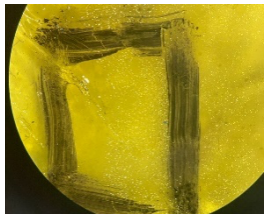
seviyesi gösterirken PAA'nın en iyi iyonlaşabildiği değer tercih edilmiştir. İyileştirici ajan olarak pH 6,5 değerinde 5mg/mL konsantrasyonunda BSA kullanılarak 5 ve 10 dakikalarla iyileşme davranışı üzerine etkileri irdelenmiştir. Buna göre; **Tablo 4.6**'da görüldüğü şekilde PEI-PAA'dan hazırlanan 50 çift tabakalı filmlerin daha düşük konsantrasyondaki (5 mg/mL) BSA çözeltilerinde bekletilmesiyle hasarın iyileşme seviyesinin geliştiği ve oluşturulan hasarın tam olarak kaybolmasa bile 10 dakika süresince maruziyet sonrasında silikleştiği tespit edilmiştir. Hazırlanan tabaka sayısının etkisini incelemek amacıyla 50 olan çift tabaka sayısı iki katına çıkarılarak aynı koşullarda 100 çift tabakalı LbL filmler hazırlanmış ve aynı pH/konsantrasyondaki BSA çözeltisinde 5 ve 10 dakika boyunca muamele edilmiştir. 100 çift tabakalı filmler 50 çift tabakalı filmlere göre daha iyi iyileşme performansı göstermiş ve oluşan hasarın artan maruziyet süresiyle birlikte iyice ortadan kalktığı (yapılan hasarın silikleştiği) belirlenmiştir. Bu durum, PEI ve PAA'dan hazırlanan filmin BSA ile PALS sonuçlarında da görüldüğü gibi görece daha gözenekli olması, hasarla birlikte artan bu gözeneklere BSA'nın difüzyonu ve izoelektrik noktasına yakın bir pH'ta çalışması nedeniyle BSA'nın fonksiyonel gruplarının film ile ikincil bağlar oluşturarak hasarı iyileştirmesi şeklinde açıklanabilir. Maruziyet süresinin artışına bağlı olarak da söz konusu etkileşimlerin daha da yoğunlaşması düşünülmektedir. 50 çift tabakanın 100 çift tabakaya çıkarılması durumunda iyileşmenin daha belirgin olması da katmanlar arasındaki etkileşimlerin ve fonksiyonel grupların artmasını ve iyileşme için gerekli etkileşimlerin gelişmesine bağlanabilir. Tablo 4.6'da sunulan son film kullanılan BSA'nın konsantrasyonunu dramatik şekilde arttırıldığı ve 200 mg/mL konsantrasyonuna çıkarıldığı çalışma olup iyileşme davranışına son derece olumlu etkisi olduğu ve oluşturulan hasarın tamamen ortadan kaybolarak iyileşme davranışının 5 dakika gibi kısa bir sürede tamamlandığı değerlendirilmiştir.

Tablo 4.6: ITO kaplı cam üzerine yapılan kaplamaların stereo mikroskop görüntüleri-2

Film	İyileştirici ajan	Hasarsız	Hasar sırası	İyileşme sonrası
$(PEI_{0,1}10,5\text{-}PAA_{0,1}3)_{50}$	5 mg/mL BSA pH 6,5 5 dk			
$(PEI_{0,1}10,5\text{-}PAA_{0,1}3)_{50}$	5 mg/mL BSA pH 6,5 10 dk			
$(PEI_{0,1}10,5\text{-}PAA_{0,1}3)_{100}$	5 mg/mL BSA pH 6,5 5 dk			
$(PEI_{0,1}10,5\text{-}PAA_{0,1}3)_{50}$	5 mg/mL BSA pH 6,5 10 dk			
$(PEI_{0,1}10,5\text{-}PAA_{0,1}3)_{100}$	200 mg/mL BSA pH 6,5 5 dk			

Diğer bir çalışma serisi olarak ITO kaplı cam üzerinde PEI ve PAA'dan hazırlanan aynı çift tabaka sayısına sahip filmlerin farklı konsantrasyonlardaki jelatin çözeltileri ile değişen oranlarda incelenmiş olup bu kapsamda %1,5 ve %2'lik jelatin çözeltilerinde 5, 10 ve 60 dakikalık bekletme sonuçlarında elde edilen görseller Tablo 4.7'de verilmiştir.

Tablo 4.7: ITO kaplı cam üzerine yapılan kaplamaların stereo mikroskop görüntüleri-3

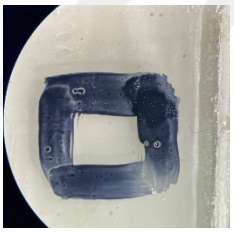
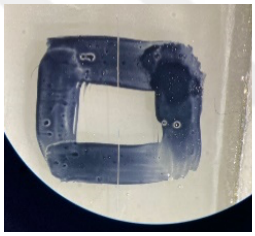
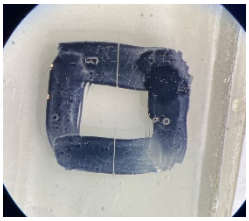
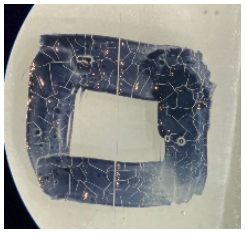
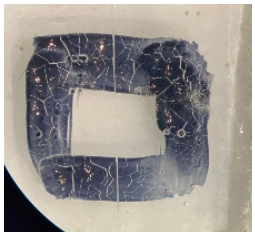
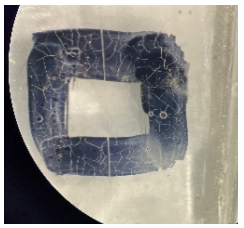
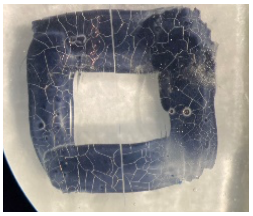
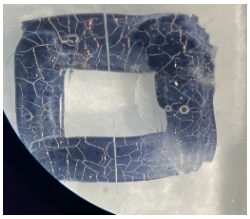
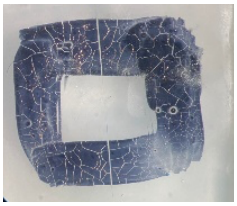
Film	İyileştirici ajan	Hasarsız	Hasar sırası	İyileşme sonrası
$(PEI_{0,1}10,5\text{-}PAA_{0,1}3)_{50}$	%1,5 jelatin 5 dk			
$(PEI_{0,1}10,5\text{-}PAA_{0,1}3)_{50}$	%1,5 jelatin 10-60 dk	10 dk 	60 dk 	
$(PEI_{0,1}10,5\text{-}PAA_{0,1}3)_{50}$	%2 jelatin 5-10-60 dk			

Tablo 4.7'ye göre %1,5'luk jelatin çözeltisinin iyileştirici ajan olarak kullanıldığı filmin 5 dakika sonunda oluşturulan hasarın derinliğini azaltsa da yarayı tamamen iyileştirmediği 10 dakikada hasara ait çizginin hala gözlenebilir olduğu ve 60 dakika sonunda iyileşmenin tamamlandığı değerlendirilmiştir. Belirtildiği üzere iyileştirici ajan ile hasarlı bölgenin etkileşimlerinin kurulmasına olanak sağlayacak sürelerde filmin ilgili çözeltilere maruz bırakılması önem taşımakta olup artan temas süresine bağlı olarak iyileşmenin belirgin hale geldiği tespit edilmiştir. Benzer şekilde pH 4,5 olan %2'lik jelatin çözeltisi hazırlanarak 5, 10 ve 60 dakika süreyle hasarlı filmle teması sağlanmış ve artan süreye bağlı olarak iyileşmenin tamamlandığı değerlendirilmiştir. İlgili film için %2'lik jelatin çözeltisi ile 5 dakika temas süresi sonunda dahi filmde iyileşmenin başladığı ve hasar çizgisinin silikleştiği, 60 dakika sonunda ise kaynaşmanın tamamen meydana geldiği görülmüştür. Yukarıda ifade edildiği gibi PEI ve PAA'dan hazırlanan filmin jelatin çözeltisi ile muamelesi sonrasında yapının şişerek daha boşluklu ve yoğun gözenekli hale gelmesine paralel olarak ve jelatinin izoelektrik noktasının altında bir pH seçilmesi iyonlaşabilen amin ve karboksilik asit gruplarının hasarlı

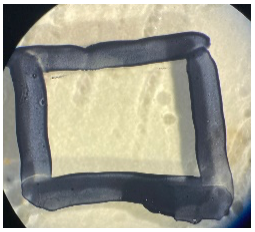
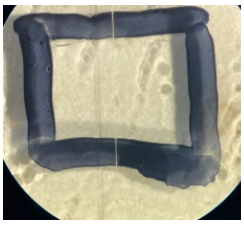
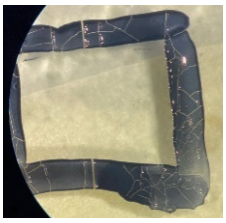
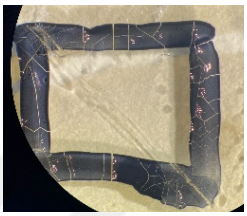
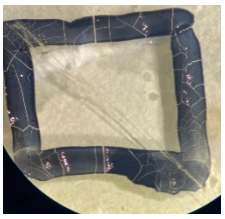
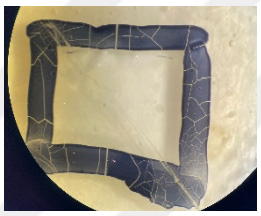
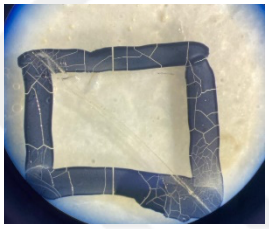
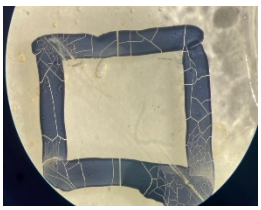
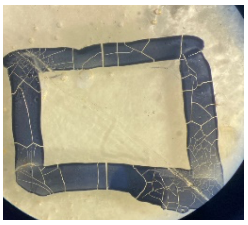
bölgelere difüzyonu sonrası çok tabakalı filmde yeni iyonik bağlar kurması ile iyileşmenin meydana geldiği açıklanmıştır.

Tez kapsamında hasar onarım kabiliyetinin yüksek olduuğu belirlenen PEI-PAA'dan hazırlanan filme analog olarak dallanmış yapılı PEI kullanılmış ve kullanılan polielektrolitlerin zincirsel konformasyonlarının hazırlanan filmlerin iyileşme davranışı üzerine etkileri incelenmiş ve elde elde edilen sonuçlar Tablo 4.8 ve 4.9'da gösterilmiştir. Tablo 4.8'de LPEI-PAA'dan hazırlanan 25 çift tabakalı filmin iyileştirici ajan olarak %2'lik jelatin çözeltisinin kullanıldığı ortamda 1, 5, 10, 15, 20, 45 ve 60 dakika teması sağlanmıştır. Buna göre; 25 çift tabakalı filmlerde hasar çizgisinin tamamen kaybolmasa bile 20. dakikadan sonra hasar çizgisinin kapanmaya başladığı ve 60. dakikada tamamen olmasa da kısmen iyileşme davranışı göstediği tespit edilmiştir.

Tablo 4.8: ITO kaplı cam üzerine yapılan kaplamaların stereo mikroskop görüntüleri-4

Film	**İyileştirici ajan**	**Hasarsız**	**Hasar sırası**	**İyileşme sonrası**
$(LPEI_{0,1}10,5\text{-}PAA_{0,1}3)_{25}$	%2'lik jelatin 1 dk			
$(LPEI_{0,1}10,5\text{-}PAA_{0,1}3)_{25}$	%2'lik jelatin 5-10-15 dk			
$(LPEI_{0,1}10,5\text{-}PAA_{0,1}3)_{25}$	%2'lik jelatin 20-45-60 dk			

Tablo 4.9: ITO kaplı cam üzerine yapılan kaplamaların stereo mikroskop görüntüleri-5

Film	İyileştirici ajan	Hasarsız	Hasar sırası	İyileşme sonrası
$(LPEI_{0,1}10,5\text{-}PAA_{0,1}3)_{50}$	%2'lik jelatin 5 dk			
$(LPEI_{0,1}10,5\text{-}PAA_{0,1}3)_{50}$	%2'lik jelatin 2.hasar sonrası 1-5-10 dk			
$(LPEI_{0,1}10,5\text{-}PAA_{0,1}3)_{50}$	%2'lik jelatin 15-20-45 dk			
$(LPEI_{0,1}10,5\text{-}PAA_{0,1}3)_{50}$	%2 jelatin 60 dk			

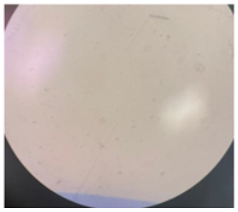
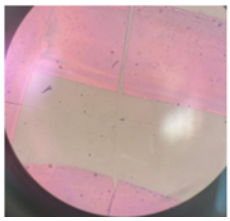
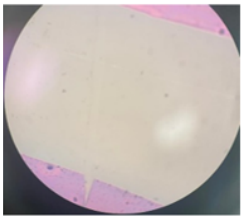
Aynı şekilde 50 tabakalı olarak LPEI ve PAA polielektrolit çiftlerinden hazırlanan filmlerin %2'lik jelatin çözeltisine 5 dakika maruz bırakıldığında alttaki zeminin beyaz olması nedeniyle takip etmek zor olsa da gerekli yakınlaştırma yapıldığında 5 dakika sonunda hasar çizgisinin silikleştiği ve kısmen de olsa hasarın kendi kendini onardığı belirlenmiştir. Buna benzer sonuçlar yukarıdaki kısımlarda anlatılmış olup Tablo 4.9'da sunulan ilk örneğin 50 çift tabakalı olmasına bağlı olarak görece daha fazla fonksiyonel grubun nötr haldeki jelatinin fonksiyonel gruplarıyla etkileşimi sonrası hasarın iyileşmeye başlaması şeklinde açıklanmıştır. Bununla birlikte, aynı 50 çift tabakalı örneğin %2'lik jelatin çözeltisi ile muamelesinden önce ikinci hasar oluşturulmuş ve söz konusu diagonal hasarın 45 dakikadan sonra daha belirsiz hale geldiği ve 60 dakika maruziyet sonrasında ile belirlenen çerçeveli alan içerisinde hasar

çizgisinin çok büyük oranda ortadan kalktığı tespit edilmiştir. Burada diğer önemli bir sonuç, dallanmış yapılı PEI ile LPEI'nin kullanılması durumunda polielektrolitin yapısına bağlı olarak oluşan çok tabakalı yapının daha boşluklu bir yapı olması beklenmektedir. Tez kapsamında PEI olarak tanımlanan ve dallanmış katyonik polielektrolite tekabül eden yapının jelatin çözeltisi ile birlikte daha kolay şişebileceği, boşlukların oluşabileceği ve bu boşluklarda da jelatinin fonksiyonel gruplarıyla film yapısının etkin biçimde etkileşime girerek hasarın önemli oranda iyileştireceği değerlendirilmiştir. Ayrıca yapılan denemelerde dikkat çeken bir diğer nokta, PEI'nin dallanmış formunun kullanılmasının önemli olduğudur. Dallanmış ve düz zincirli polietilen imin çözeltileri arasındaki temel fark, polimer zincirlerinin yapısı ve dallanma derecesidir. Dallanmış PEI, zincirlerinin üzerindeki yan dallanmalar sayesinde zincirlerin daha fazla esnek ve üç boyutlu bir yapı oluşturmasını sağlar. Dallanmış PEI iteratürden bilindiği üzere dallanmış yapısı itibariyle daha fazla onarım noktasına sahip olup bu durumun polimerin kopan veya hasar gören bölgelerinin daha hızlı ve verimli bir şekilde iyileşmesini sağlayarak kendi kendini onarma yeteneklerinin gelişmesine katkı sağladığı değerlendirilmiştir [38].

4.5.3. Hidrofilize Optik Cam Üzerine Yapılan Kaplamaların Stereo Mikroskop Görüntüleri

Bu bölümde, hidrofilize optik cam yüzeyine PEI-PAA'dan 50 çift tabakalı film hazırlanmış ve %1'lik jelatin çözeltisi ile 10 dakika boyunca muamele edilmiştir. Burada diğer çalışmalardan farklı olarak PEI'nin pH değeri 10,5 yerine 1,8 olarak tercih edilmiş ve hem PEI hem de PAA'nın kuvvetli iyonize olduğu durumda hazırlanan kendi kendine bir araya gelen filmin hidrofilize optik cam üzerinde oluşturulması durumunda da hasar sonrası iyileşmeye başladığı ve büyük oranda hasar çizgisinin ortadan kaybolduğu görülmüştür.

Tablo 4.10: Hidrofilize optik cam üzerine yapılan kaplamaların stereo mikroskop görüntüleri

Film	İyileştirici ajan	Hasarsız	Hasar sırası	İyileşme sonrası
$(PEI1,8\text{-}PAA3)_{50}$	%1'lik jelatin pH: 4,5 10 dk			

Bu sonuç; dallanmış yapılı PEI'nin pH'ından bağımsız olarak iyileşme davranışını gösterdiğini ve tamamen iyonize bir poliiyon çiftinin nötr durumdaki jelatinle dahi etkileşime girebildiğini göstermiştir.

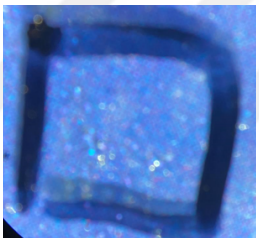
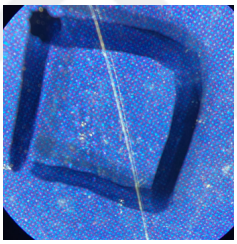
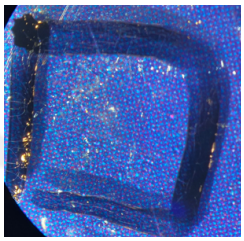
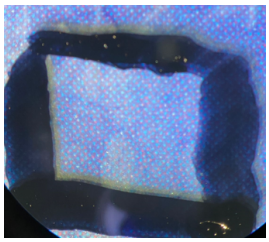
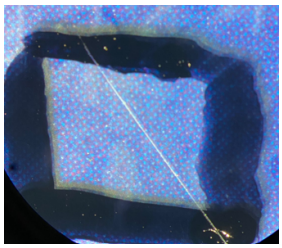
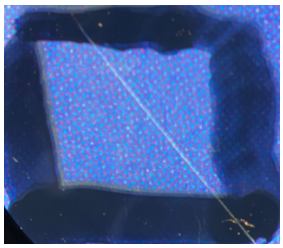
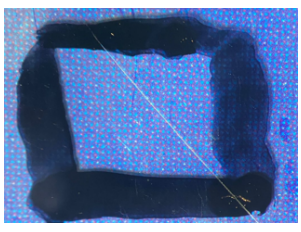
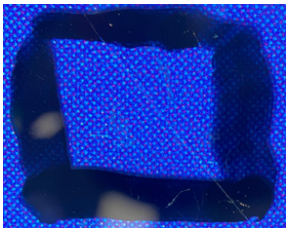
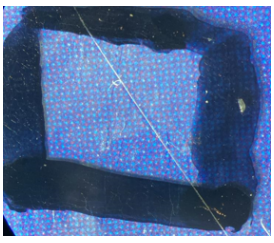
Bu sonuçlar, daha önce de belirtildiği gibi PEI'nin oldukça yüksek yük yoğunluğu nedeniyle iyileşme sürecini teşvik ettiği ve düşük temas sürelerinde dahi iyileşmeye ait işaretlerin gözlendiği belirlenmiştir.

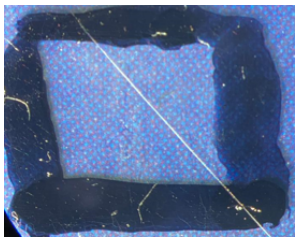
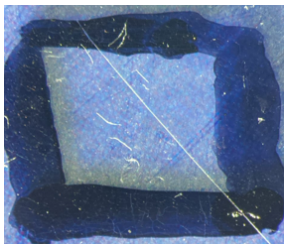
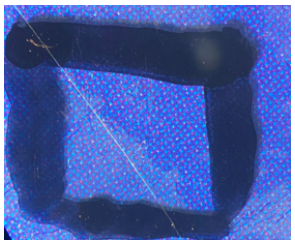
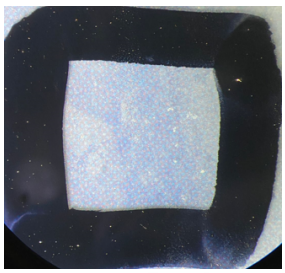
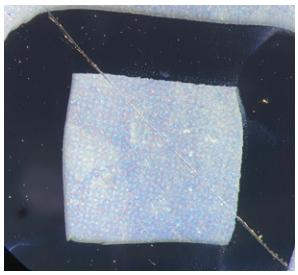
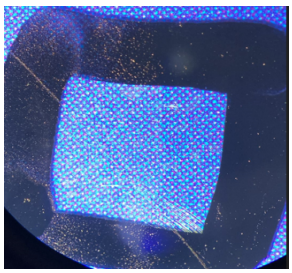
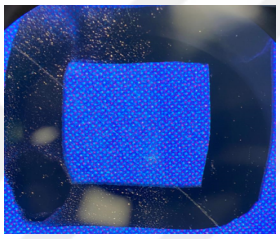
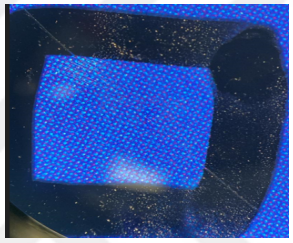
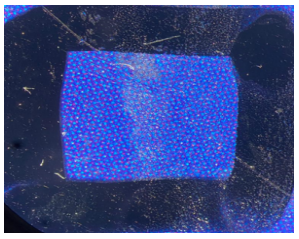
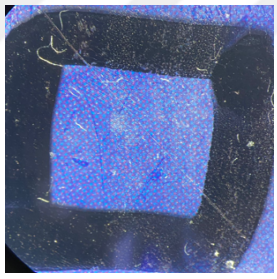
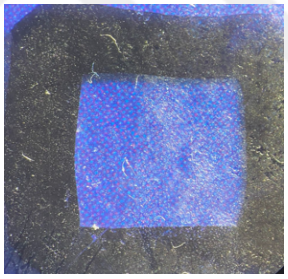
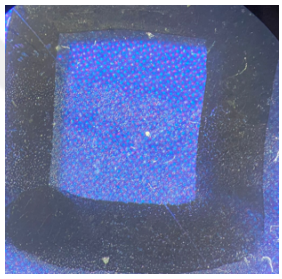
4.5.4. PET-ITO Üzerine Yapılan Kaplamaların Stereo Mikroskop Görüntüleri

Bu bölümde, PET-ITO yüzeyine uygulanan çeşitli kaplamaların hasar öncesi, hasar sırası ve iyileşme sonrası stereo mikroskop görüntüleri analiz edilmiştir. Bu çalışma serisinde $(PEI\text{-}PAA)_{25}$, $(PEI\text{-}DSS)_{50}$ ve $(CHI\text{-}DSS)_{25}$ gibi polielektrolit kaplamalarının, %2'lik jelatin ile etkileşimleri farklı sürelerde iyileşme gösterdiği belirlenmiştir. PET-ITO yüzeyine uygulanan kaplamaların stereo mikroskop görüntüleri, **Tablo 4.11**'de sunulmuştur. Buna göre; pH 10,5 ve 3 olan sırasıyla PEI ve PAA filminin %2'lik jelatin ile 1 dakika boyunca muamelesi sonrasında iyileşmenin tamamlandığı ve oluşturulan hasara ait çiziğin tamamen kapandığı görülmüştür. Destek tabakası türünden bağımsız olarak PEI ve PAA'dan hazırlanan çok tabakalı filmin özellikle iyileştirme ajanı olarak jelatin kullanıldığı durumlarda etkin olduğu daha önceki bölümlerde belirtilmiş olup söz konusu filmin PET-ITO üzerinde geliştirilmesi durumunda da 1 dakika gibi kısa bir sürede iyileşmenin sağlanabildiği gözlenmiştir. Bu durum, PALS analizlerinde anlatıldığı şekilde PET-ITO üzerinde PEI-PAA'ten çok tabakalı film hazırlanması ve hasar sonrası ve jelatin ile muamelesi sonrası τ_3 ve I_3 % değerlerinin artışına bağlı olarak yoğun gözenekli bir yapı oluşumu ile açıklanabilmektedir. Bu filme analog olarak DSS kullanılmış ve 50 çift tabakaya sahip LbL film yapıları oluşturulmuş, hasar sonrası %2'lik jelatin çözeltisi ile iyileşme davranışı belirlenmiştir. Buna göre;, PAA yerine oldukça düşük yük yoğunluğuna sahip DSS'in kullanılması durumunda oluşturulan hasarın denenen tüm maruziyet sürelerinde kendi kendine iyileşme yönünden belirgin olumlu bir gözlem yapılamamıştır. Her ne kadar DSS kullanımına bağlı olarak daha boşluklu bir yapı beklentisi mümkün olabilse de molekül ağırlığı yüksek olan DSS'in fonksiyonel grup sayısının (yük yoğunluğunun) düşük olmasına bağlı olarak iyileşme etkileşimlerinin zayıf olduğu ve filmin çalışılan koşullar altında iyileşmediği tespit edilmiştir. Buna karşın, her ikisi de biyouyumlu polimerler olan CHI ve DSS tercih edilerek hazırlanan filmin hasar sonrası aynı konsantrasyondaki jelatin çözeltisi ile 5, 10, 15, 20, 45, 60 dakika boyunca muamele edilerek

oluşturulan hasarın onarılma durumu incelenmiştir. Buna göre; her ikisi de düşük yük yoğunluğuna sahip CHI-DSS'ten hazırlanan filmin %2'lik jelatin çözeltisine maruz bırakılması durumunda 20 dakika ve sonrasında iyileşmenin gözlenebilir olduğu, diğer bir ifadeyle, hasarlı bölgenin kaybolmaya başladığı ve 60 dakika boyunca muamele sonrasında herhangi bir hasar izine rastlanmadığı ve iyileşmenin tamamlandığı gözlenmiştir. PEI-DSS'ten hazırlanan filmin %2'lik jelatin çözeltisi ile 60 dakika sonunda herhangi bir iyileşme gözlenmezken CHI-DSS'ten hazırlanan filmin aynı koşullar altında 60 dakika sonrasında hasarın tamamen ortadan kaybolması ilginç bir sonuç olup her ikisi de zayıf polielektrolitlerden hazırlanan gevşek yapılı bir film olmasından dolayı PEI-DSS'ten hazırlanan filme göre ilgili koşullar altında daha iyi iyileşme davranışı gösterdiği değerlendirilmiştir.

Tablo 4.11: PET-ITO üzerine yapılan kaplamaların stereo mikroskop görüntüleri

Film	**İyileştirici ajan**	**Hasarsız**	**Hasar sırası**	**İyileşme sonrası**
$(PEI_{0,1}10,5\text{-}PAA_{0,1}3)_{25}$	%2'lik jelatin 1 dk			
$(PEI_{0,1}10,5\text{-}DSS_{\%0,1}5,5)_{50}$	%2'lik jelatin 1 dk			
$(PEI_{0,1}10,5\text{-}DSS_{\%0,1}5,5)_{50}$	%2'lik jelatin 5-10-15 dk			

$(PEI_{0,1}10,5\text{-}DSS_{\%0,1}5,5)_{50}$	%2'lik jelatin 20-45-60 dk			
$(CHI_{\%1}3,5\text{-}DSS_{\%1}5,5)_{25}$	%2'lik jelatin 1 dk			
$(CHI_{\%1}3,5\text{-}DSS_{\%1}5,5)_{25}$	%2'lik jelatin 5-10-15 dk			
$(CHI_{\%1}3,5\text{-}DSS_{\%1}5,5)_{25}$	%2'lik jelatin 20-45-60 dk			

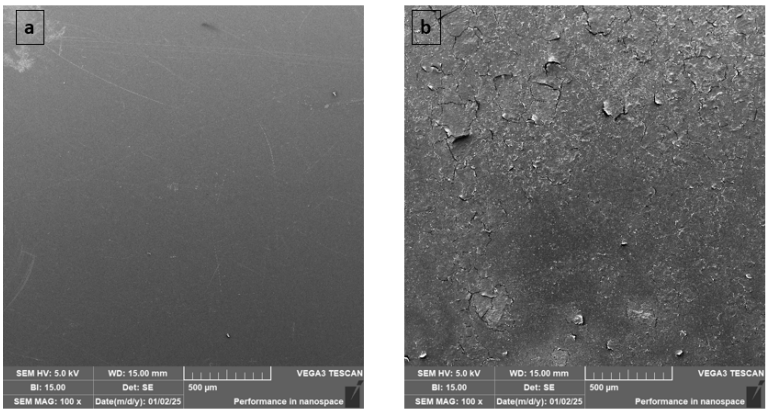
Genel olarak, farklı kaplamaların iyileşme davranışları üzerindeki etkileri, kullanılan bileşenlerin kimyasal ve biyolojik özelliklerinin yanı sıra pH koşullarının da önemli rol oynadığını, tabaka sayısının iyileştirici ajan türü ve konsantrasyonu ile temas süresinin de dikkatlice araştırılması gerektiği sonucuna ulaşılmıştır. Tez kapsamında gerçekleştirilen çalışmalarda dallanmış PEI ve PAA'dan hazırlanan LbL filmlerin jelatin varlığında iyileşme davranışlarının en üstün olduğu iyileşme tepkimelerinin de en kısa sürede meydana geldiği saptanmıştır. Bununla birlikte, CHI-DSS'ten hazırlanan filmin de PET-ITO film üzerinde %2'lik jelatin çözeltisi kullanımı durumunda 20 dakika ve sonrasında iyileşme davranışı göstererek yaklaşık 1 saat içerisinde tamamen iyileştiği değerlendirilmiştir.

4.6. TARAMALI ELEKTRON MİKROSKOBU (SEM) GÖRÜNTÜLERİ

Tez çalışması kapsamında stereo mikroskop sonuçlarına göre kendini iyileştirme performansı en yüksek olan ince filmlerin yüzey özelliklerinin incelenmesi için hasar öncesi, hasarlı ve iyileşme sonrası hallerinin yüzey taramalı elektron mikroskopisi analizi (SEM) gerçekleştirilmiştir.

PET-ITO üzerine oluşturulan $(PEI_{0,1}10,5\text{-}PAA_{0,1}3)_{25}$ ve $(CHI_{\%1}3,5\text{-}DSS_{\%0,1}5,5)_{25}$'in hasar öncesi, hasarlı ve iyileşme sonrası hallerinin SEM analizi yapılabilmesi için 12 sn boyunca 10 nm'lik Altın-Paladyum (Au-Pd) kaplaması yapılarak 100x ve 1.000x yüzey görüntüleri çekilerek elde edilen fotoğraflar aşağıda sunulmuştur.

Şekil 4.15'te $(PEI_{0,1}10,5\text{-}PAA_{0,1}3)_{25}$ ve $(CHI_{\%1}3,5\text{-}DSS_{\%0,1}5,5)_{25}$'in hasar öncesi hallerinin 100x büyütmeli SEM görüntüleri sunulmuştur. Buna göre; $(PEI_{0,1}10,5\text{-}PAA_{0,1}3)_{25}$ filminin büyük oranda homojen, gözeneksiz ve yoğun yapıda olduğu gözlenmiştir. $(CHI_{\%1}3,5\text{-}DSS_{\%0,1}5,5)_{25}$'in aynı ölçekli büyütmeli SEM fotoğrafında ise yüzeyde çatlağımsı yapıların ve kabartıların varlığı dikkat çekmektedir.

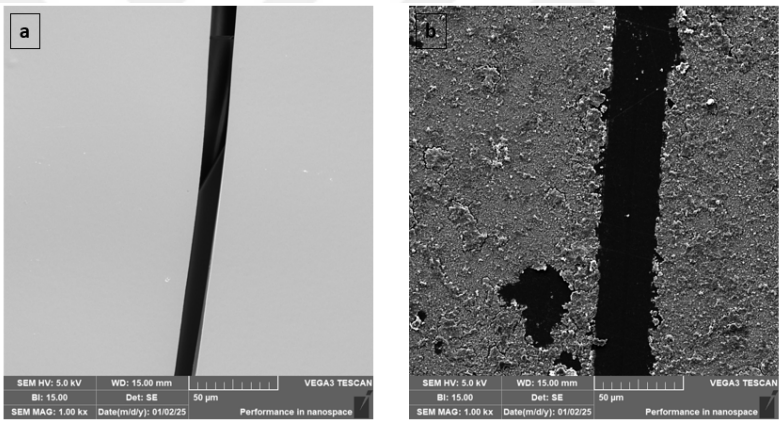


Şekil 4.15: (a) $(PEI_{0,1}10,5\text{-}PAA_{0,1}3)_{25}$ ve **(b)** $(CHI_{\%1}3,5\text{-}DSS_{\%0,1}5,5)_{25}$ filminin 100x SEM görüntüsü

Şekil 4.15 a'dan görüleceği üzere dallanmış PEI ve PAA'dan hazırlanan 25 çok tabakalı filmin oldukça homojen, gözeneksiz ve yoğun yapıda olması bu polielektrolit çifti arasındaki etkileşime atfedilmekte olup PEI'nin zayıf bir polielektrolit olmasına karşın yüksek yük yoğunluğu ve etkileşim kapasitesinin bu denli homojen ve düzgün film yüzeyi elde edilmesine olanak sağladığı düşünülmektedir. Buna karşın, CHI ve DSS gibi biyouyumlu ancak hem zayıf hem de düşük yük yoğunluğuna sahip filmlerin daha önceki çalışmalarımızdan da bildiğimiz kadarıyla yüzeyde daha fazla adsorblanması ve poliiyon çiftleri arasındaki etkileşimin düşük

olmasına bağlı olarak yüzeyde **Şekil 4.15 b**'de görülen bu tür hata ve kusurların olabileceği öngörülmüştür. Bununla birlikte, söz konusu analiz için hazırlanan filmlerin destek tabakası olarak PET-ITO üzerinde geliştirilmesi de kullanılan polielektrolit tipine bağlı olarak yüzey ıslatma ve büyüme rejimi üzerinde etkili olabileceği bunun da söz konusu oluşumlara neden olabileceği şeklinde değerlendirilmiştir.

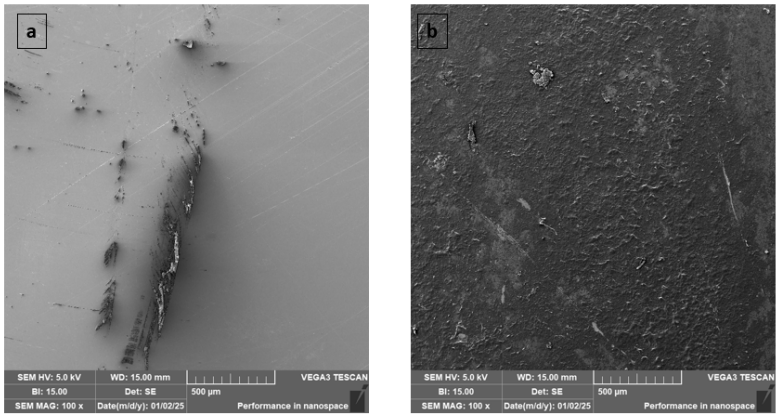
Şekil 4.16'da ise $(PEI_{0,1}10,5\text{-}PAA_{0,1}3)_{25}$ ve $(CHI_{\%1}3,5\text{-}DSS_{\%0,1}5,5)_{25}$'in steril neşter ile çizilmiş hasarlı hallerinin 1.000 x büyütmeli SEM görüntüleri sunulmuştur. Beklenildiği üzere neşter izi koyu renkli kalın biz çizgi olarak film yüzeyinde görünmekte olup PEI bazlı filmde başkaca bir hasara neden olmazken CHI-DSS polielektrolit çiftinden hazırlanan filmde neşter izinin yanında bazı film dokuntülerinin de olduğu gözükmüş olup söz konusu kendi kendine bir araya gelen yapının destek tabakası ile uyumunun zayıf olduğunu gösteren bir işaret olduğu kabul edilmiştir.



Şekil 4.16: (a) Hasarlı $(PEI_{0,1}10,5\text{-}PAA_{0,1}3)_{25}$ ve **(b)** Hasarlı $(CHI_{\%1}3,5\text{-}DSS_{\%0,1}5,5)_{25}$ filminin 1000 x SEM görüntüsü

Bu filmlerden dallanmış PEI ve PAA çiftinden hazırlanan filmin %2'lik jelatin çözeltisine 1 dakika maruz bırakılması sonucu oluşan yapının SEM görüntüsü **Şekil 4.17 a**'da; CHI-DSS çiftinden hazırlanan filmin %2'lik jelatin çözeltisine 60 dakika maruz bırakılması sonucu oluşan yapının SEM görüntüsü ise **Şekil 4.17 b**'de verilmiştir.

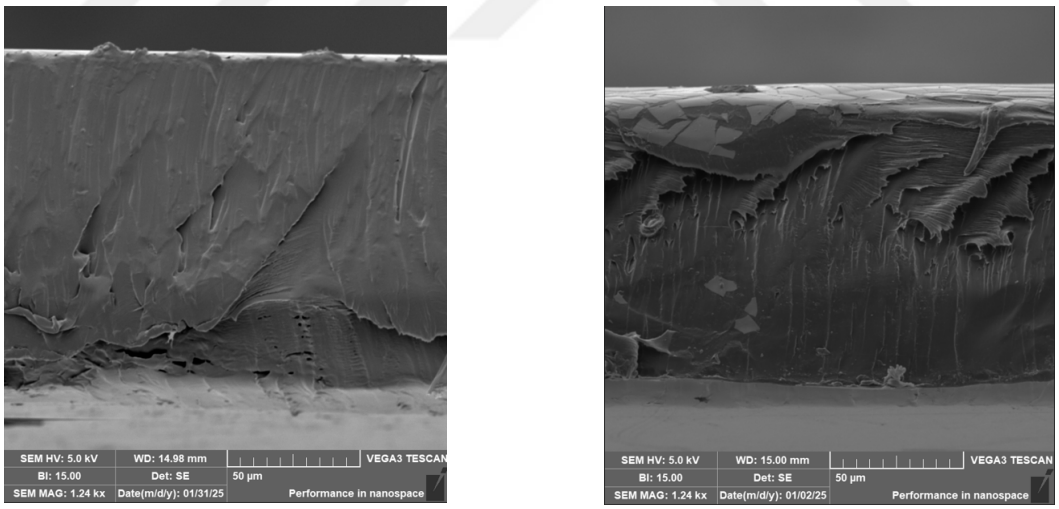
Söz konusu SEM fotoğraflarına göre farklı sürelerde %2'lik jelatin çözeltisi ile muamele edilmiş olsa bile hasarlı filmlerin tamamen iyileştiği gözlenmiştir. Diğer taraftan; hasar çizgisi kapanırken PEI'den hazırlanan filmde hasar çizgisinin birleşme sırasında belirli bir yükselti oluşturarak kapandığı, buna karşın, CHI'dan hazırlanan ilgili filmin yüzeyinde hasar çizgisinin net olarak fark edilemediği belirlenmiştir.



Şekil 4.17: (a) %2'lik jelatin ile 1 dk muamele edilmiş $(PEI_{0,1}10,5\text{-}PAA_{0,1}3)_{25}$ filminin ve **(b)** %2'lik jelatin ile 60 dk muamele edilmiş $(CHI_{\%1}3,5\text{-}DSS_{\%0,1}5,5)_{25}$ filminin 100x SEM görüntüsü

Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM), malzeme yüzeylerinin ve kesitlerinin yüksek çözünürlükle incelenmesinde de yaygın olarak kullanılan bir tekniktir. Bu çalışmada, ticari PET-ITO ve PET-ITO üzerine hazırlanan $(CHI_{\%1}3,5\text{-}DSS_{\%0,1}5,5)_{25}$ polielektrolit çok tabakalı filmin kalınlığı SEM cihazı kullanılarak analiz edilmiştir ve Şekil 4.18'de verilmiştir.

(a) **(b)**

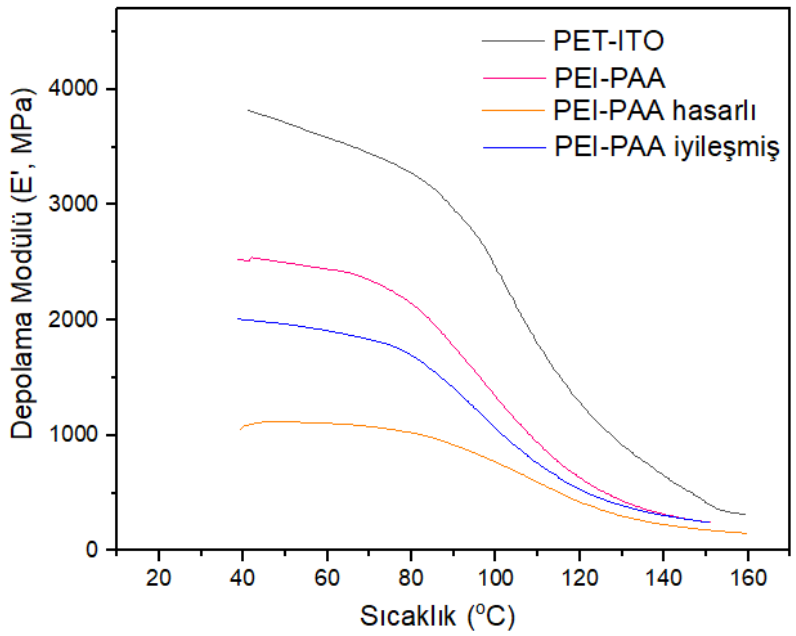


Şekil 4.18: (a)PET-ITO ve **(b)**PET-ITO üzerine hazırlanmış $(CHI_{\%1}3,5\text{-}DSS_{\%0,1}5,5)_{25}$ filminin SEM ile kesit alan görseli

PET-ITO kalınlığı yaklaşık 120 µm olarak ölçülmüş olup $(CHI_{\%1}3,5\text{-}DSS_{\%0,1}5,5)_{25}$ filminin kesit görüntüsünde ise kaplamanın yüzeyde çatlağımsı yapılar halinde oluştuğu görülmüştür.

4.7. DİNAMİK MEKANİK ANALİZ ÖLÇÜMLERİ

Hazırlanan filmlerin kendi kendini onarım kabiliyetlerinin belirlenmesi için yararlanılan analizlerden birisi de DMA analizi olup bu analiz kapsamında E' ve E'' ve tan δ değerleri sıcaklığın fonksiyonu olarak ölçülmüştür. Bu kapsamda, tez çalışmasında daha önce de belirtildiği üzere üstün iyileşme davranışı (iyileşme süresi ve hasarın kapanması bakımından) gösteren 2 adet filmin detaylı DMA analizleri bölüm 3.3.11'de verildiği şekilde gerçekleştirilerek elde edilen sonuçlar aşağıda sunulmuştur. Buna göre; PET-ITO destek üzerinde PEI-PAA'dan hazırlanan 25 çok tabakalı filmin hazırlandıktan sonra hasar sonrasında ve %2'lik jelatin çözeltisi ile 1 dakikalık maruziyet sonrasında DMA analizleri gerçekleştirilmiştir. Ayrıca bu filmin PET-ITO destek üzerinde gerçekleştirildiği düşünülerek ticari PET-ITO'nun da DMA analizi gerçekleştirilmiştir. **Şekil 4.19**'da gösterilen E' (depolama modülü) sıcaklığın bir fonksiyonu olarak yukarıda bahsedilen örnekler için belirlenerek gösterilmiştir.

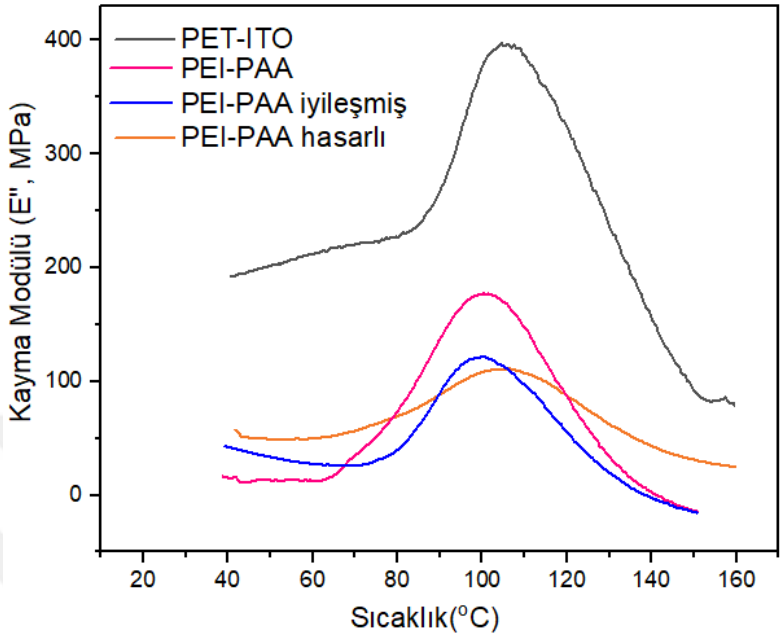


Şekil 4.19: $(PEI_{0,1}10,5\text{-}PAA_{0,1}3)_{25}$ filmine ait sıcaklık- depolama modülü grafiği

Buna göre; ticari PET-ITO filminin 40°C'deki E' değeri 3,8 GPa iken, 86 °C'deki E' değerinin belirgin şekilde düşmeye başladığı gözlenmiştir. E' değeri malzemedeki sertliğe işaret etmekte olup PET-ITO için 86°C'de bu değerin düşmeye başlaması malzemenin T_g (camsı geçiş sıcaklığı)'si ile ilgili olduğu bulunmuştur. Bilindiği üzere PET yapısının T_g değeri molekül ağırlığına bağlı olarak 80°C civarında olup 86°C'deki PET-ITO'nun E' değerindeki

azalış doğrudan bu olaya atfedilebilir. Bu sıcaklıkta PET-ITO'nun E' değeri 3,12 GPa olarak belirlenmiştir. Analizin sonlandığın 160°C'de PET-ITO'nun E' değerinin 315 MPa'la kadar düştüğü tespit edilmiştir. Artan sıcaklığa bağlı olarak polimerik sistemlerde yumuşama ve polimer zincirlerinin birbiri üzerinden rahatça kaymasına bağlı olarak mekanik sertliğinin azalması beklenen ve bilinen bir davranıştır. Bu destek üzerine PEI ve PAA'dan hazırlanan 25 çift tabakalı kaplama 40°C'deki E' değerinin yaklaşık 1,9 GPa olduğu ve E' değerindeki düşüşün bu örnek için belirgin hale geldiği, 78 °C'deki E' değerinin yaklaşık 1,7 GPa olduğu belirlenmiştir. PET-ITO örneğine benzer şekilde 78°C civarında gözlenen bu düşüşün nedeninin ikincil hal değişimi olarak adlandırılan camsı geçiş sıcaklığına atfedilebileceği düşünülmektedir. Burada dikkat çekici bir husus, PET-ITO üzerine PEI-PAA'dan bir kaplama yapılması durumunda E' değerinin daha düşük olmasıdır ki bu durum PET-ITO ile kaplanan yüzey arasındaki ara yüzey etkileşiminin nispeten zayıf olmasıyla açıklanabilir. Söz konusu bu filmin 160°C'deki E' değerinin 182 Mpa olduğu saptanmış PET-ITO üzerine LbL kaplaması yapıldıktan sonra neşter yardımıyla film boyunca bir çizik atılmış ve DMA analizleri gerçekleştirilmiştir. Elde edilen sonuçlarda E' değerinin kaplamalı ürüne göre 1,9 GPa değerinden 1,05 GPa değerine gerilediği; E' değerinin belirgin düşüş gösterdiği, geçiş sıcaklığının ise minimal bir düşüş ile 75°C olarak gerçekleştiği bulunmuştur. Hasarlı filmin 160°C'deki E' değeri ise yine orijinal filme göre düşük olup 153 Mpa olarak belirlenmiştir. Son olarak, hasarlı filmin %2'lik jelatin çözeltisi ile 1 dakika boyunca muamele edilmesi ve ardından kurutulması sonrasında 40°C'deki E' değerinin 1,5 GPa olduğu bulunmuştur. Hasarla birlikte 75°C'ye kadar düşen camsı geçiş sıcaklığına atfedilen noktanın iyileşme sonrası 80°C'ye yükseldiği ve bu sıcaklıkta E' değerinin 1,3 GPa olduğu saptanmıştır. Jelatin çözeltisine maruz bırakılan filmin 160°C'deki E' değeri ise hasar öncesi kaplama yapılmış ürünle birebir aynı olup 182 MPa olarak belirlenmiştir. Hasarlanmış filmin jelatin çözeltisi ile 1 dakika içerisinde iyileştiğine dair görseller bölüm 4.7 ve bölüm 4.8'de gösterilmiş olup DMA analizleri de bu sonuçları doğrular niteliktedir. Diğer taraftan; kendi kendini onaran filmin hasarlı filme göre E' değerleri sıcaklıktan bağımsız olarak belirgin şekilde iyileşmiş olup başlangıçtaki kaplanmış filme ait değerlerin biraz gerisinde kaldığı görülmüştür. Örneğin; 40°C'de yaklaşık 1,9 GPa olan depolama modülünün iyileşme sonrası 1,5 GPa olması diğer bir ifadeyle, E' değerinde %20 kayıp olması söz konusu bu değerin maruziyet süresinin uzatılmasıyla başlangıçtaki duruma yaklaşabileceği öngörülmüştür. Ancak diğer bir taraftan bakılacak olursa da jelatin ile işlem yapılmasının tezin belli yerlerinde bahsedilen plastifiyan ve polimer segmentleri şişirme olasılığı nedeniyle gayet anlaşılabilir olarak değerlendirilmiştir.

DMA sonuçlarında elde edilen ikinci önemli parametre kayıp modülü (E″) sıcaklığa bağlı olarak incelenmiş olup elde edilen grafikler **Şekil 4.20**'de verilmiştir.



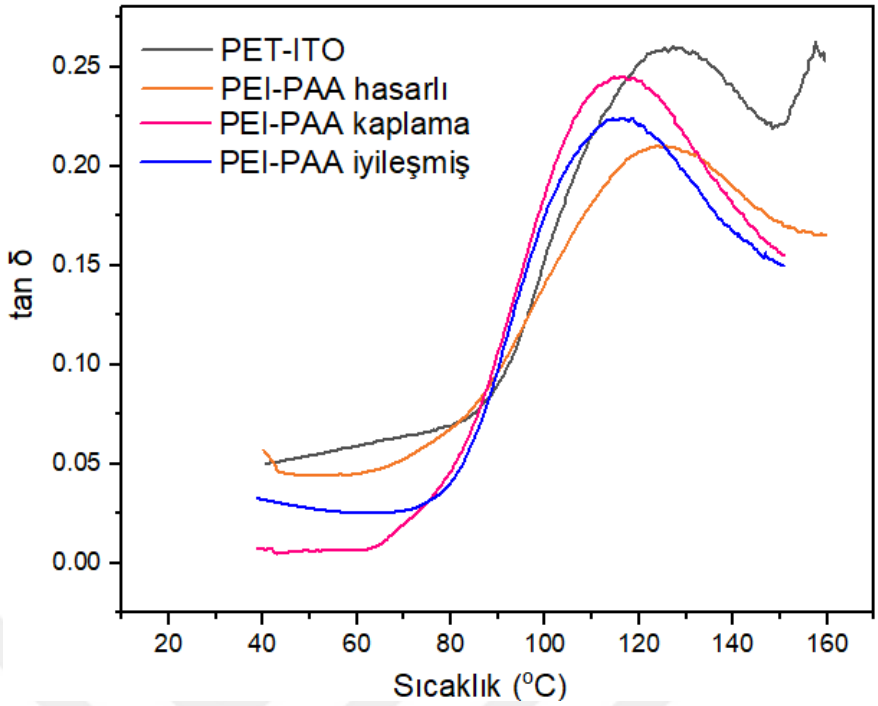
Şekil 4.20: $(PEI_{0,1}10,5\text{-}PAA_{0,1}3)_{25}$ filmine ait sıcaklık- kayma modülü grafiği

Kayma modülünün sıcaklığa bağlı pik yaptığı nokta camsı geçiş sıcaklığı olarak değerlendirilmekle birlikte yüksekliği malzemenin sertliği ve elastik depolama kapasitesi hakkında bilgi vermektedir. Buna göre; PET-ITO'nun 106°C olan pik sıcaklığı kaplama yapılması durumunda neredeyse aynı kalmış ve 105°C olarak belirlenmiştir. Buna karşın, bu sıcaklıklardaki kayma modülleri sırasıyla 396 ve 189 MPa olarak bulunmuştur. Söz konusu modül değerlerindeki düşüş malzemenin sertliğinin tabakalı kaplama durumunda düştüğünü göstermekle birlikte PET-ITO ile ince film arasındaki ara yüzey etkileşimlerinin zayıf olmasından kaynaklanabilir. Bununla birlikte, ilgili kendi kendine bir araya gelen filmin üzerinde hasar yapılması durumunda pik sıcaklığının 111°C ve kayma modüllerinin 135 MPa olduğu görülmüştür. Söz konusu LbL 25 çift tabakalı filmin hasar sonrası %2 jelatin çözeltisine 1 dakika boyunca maruz bırakılarak onarılması durumunda camsı geçiş sıcaklığı keskin bir pik olarak 105°C'de gözlenirken kayıp modülü 143 MPa olarak bulunmuştur. Orijinal çok tabakalı filmin hasar öncesi ve jelatin çözeltisi ile muamelesi sonrası elde edilen değerler karşılaştırılacak olursa camsı geçiş sıcaklığına atfedilen pik sıcaklıklarının aynı noktada, loss modul değerlerinin ise 189 MPa'dan 143 MPa'a değiştiği saptanmıştır. Diğer taraftan; hasarlı filmin kayma modülünün grafikte gösterilen diğer numunelere göre daha düşük olmasının hasar

nedeniyle filmin sertliğinin düşmesi ve pik yapısının keskinliğini kaybederek daha geniş bir alana yayıldığı belirlenmiştir.

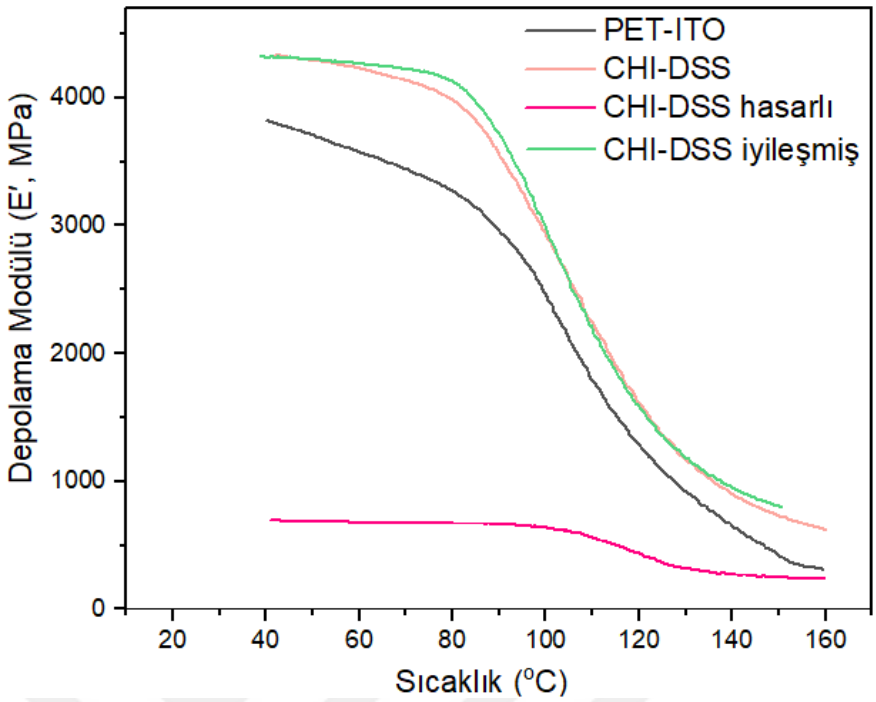
Söz konusu filmlere ait DMA analizinde ayrıca tan δ değerleri de sıcaklığa bağlı olarak incelenmiş ve elde edilen sonuçlar **Şekil 4.21**'de verilmiştir. Buna göre; tan δ grafiğinin sıcaklığa bağlı pik olarak gösterilen noktası Tg olarak adlandırılmakta olup PET-ITO için 127°C olarak belirlenmiştir. Benzer şekilde PEI-PAA'dan hazırlanan kaplamanın PET-ITO üzerinde geliştirilmesiyle elde edilen çok tabakalı yapının T_g değeri 123°C iken hasarlı yapının bu değeri 133°C ve kendi kendini onarma sonrası T_g değeri 121°C olarak belirlenmiştir. Kaplama yapılmış filmin hasar öncesi tan δ değeri ile jelatin çözeltisiyle iyileştirilmiş filmin tan δ değerileri karşılaştırılacak olursa birbirlerine oldukça yakın olduğu, diğer bir ifadeyle, hasar sonrası yapılan iyileştirme işleminin malzemeyi eski haline döndürdüğü şeklinde yorumlanmıştır. tan δ değeri aynı zamanda kayıp faktörü olarak da tanımlanmakta olup kayıp modülünün depolama modülüne oranı olduğundan birimsiz olup bu oranın söz konusu grafikte göründüğü üzere 1'in altında olması depolama modülünün (sertliğinin) daha yüksek olduğunu göstermektedir. Burada diğer dikkat çeken bir husus dinamik mekanik analizde tan δ pikinin ve kayıp modül eğrisindeki pikin meydana geldiği sıcaklığın T_g olarak tanımlanmasına karşın polimerik sistemlerde normalde bu değerler üst üste çakışırken kompozit yapılarda bu noktaların çakışmamasıdır [136].

Tez çalışmasında hazırlanan PET-ITO üzerindeki kaplamanın da DMA analizinde gerek kayıp modülü gerek tan δ değerlerinin sıcaklığın fonksiyonu olarak eğrilerindeki piklerin aynı sıcaklıkta olmaması (çakışmaması) hazırlanan çok tabakalı yapının ve destek tabakanın kompozit bir yapı oluşturmasından kaynaklanmaktadır. Bu durumda, destek tabakası üzerindeki çok tabakalı yapının hareketliliğinin kısatlanmasından kaynaklı olabilecek kompozitin dinamik mekanik davranışının kompleks davranmasından kaynaklanması şeklinde açıklanmaktadır.



Şekil 4.21: $(PEI_{0,1}10,5\text{-}PAA_{0,1}3)_{25}$ filmine ait sıcaklık- kayma modülü/depolama modülü grafiği

PET-ITO destek üzerinde CHI-DSS'den hazırlanan 25 çok tabakalı filmin hazırlandıktan sonra, hasar sonrasında ve %2'lik jelatin çözeltisi ile 60 dakikalık maruziyet sonrasında DMA analizleri gerçekleştirilmiştir. Ayrıca bu filmin PET-ITO destek üzerinde gerçekleştirildiği düşünülerek ticari PET-ITO'nun da DMA analizi gerçekleştirilmiştir. Şekil 4.22'de gösterilen E' (depolama modülü) sıcaklığın bir fonksiyonu olarak yukarıda bahsedilen örnekler için belirlenerek gösterilmiştir. Buna göre; ticari PET-ITO filminin 40°C'deki E' değeri 3,8 GPa iken, 86 °C'deki E' değerinin belirgin şekilde düşmeye başladığı gözlenmiştir. PET-ITO için yaklaşık 86°C ve sonrasında E' değerinde gözlenen belirgin düşüş çok tabakalı yapının T_g (camsı geçiş sıcaklığı)'na atfedilebilir. Bu sıcaklıkta PET-ITO'nun E' değeri 3,12 GPa olarak belirlenmiştir. Analizin sonlandığı 160°C'de PET-ITO'nun E' değerinin 315 MPa'la kadar düştüğü tespit edilmiştir. Artan sıcaklığa bağlı olarak polimerik sistemlerde yumuşama ve polimer zincirlerinin birbiri üzerinden rahatça kaymasına bağlı olarak mekanik sertliğinin azalması beklenen bir durum olup Şekil 4.22'de görülen düşüş bu şekilde açıklanabilir. Bu destek üzerine CHI ve DSS'ten hazırlanan 25 çift tabakalı kaplama 40°C'deki E' değerinin yaklaşık 4,34 GPa olduğu ve E' değerindeki düşüşün bu örnek için belirgin hale geldiği, 82°C'deki E' değerinin yaklaşık 3,95 GPa olduğu belirlenmiştir (**Şekil 4.22**). PET-ITO'ya benzer şekilde 82°C civarında gözlenen bu düşüşün nedeninin ikincil hal değişimi olarak adlandırılan camsı geçiş sıcaklığına atfedilebileceği düşünülmektedir.

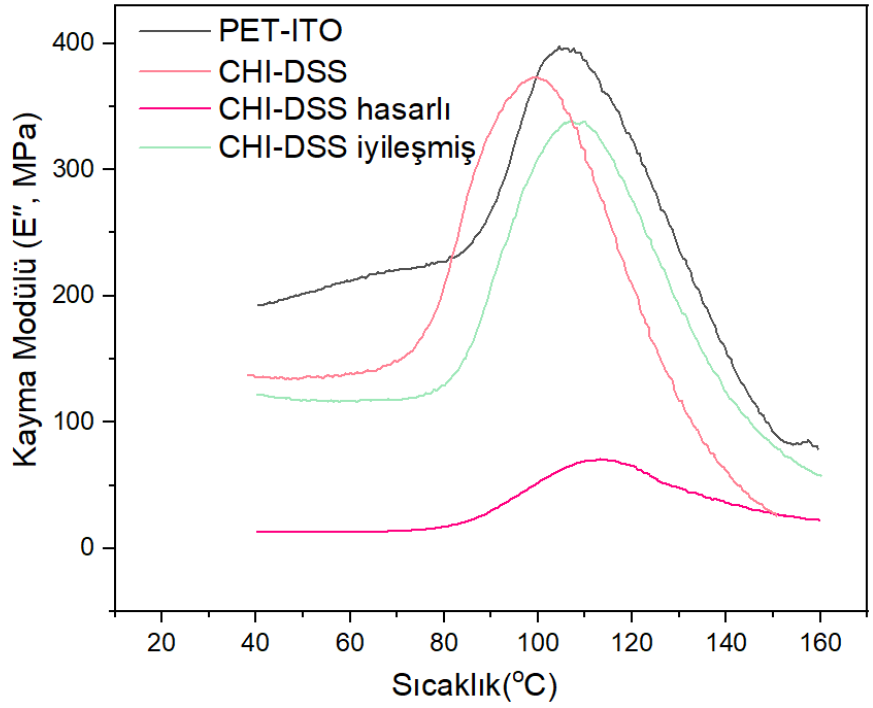


Şekil 4.22: $(CHI_{\%1}3,5\text{-}DSS_{\%0,1}5,5)_{25}$ filmine ait sıcaklık- depolama modülü grafiği

Burada PET-ITO üzerine CHI-DSS poliiyonlarından oluşan bir kaplama yapılması E' değerinde artışa neden olmuş ve bu artışın PET-ITO'nun üst tabakasındaki ITO ince filmi ile kendi kendine bir araya gelen film arasındaki etkileşimden kaynaklanmış olabileceği düşünülmektedir. Söz konusu bu filmin 160°C'deki E' değerinin 624 Mpa olduğu saptanmış PET-ITO üzerine LbL kaplaması yapıldıktan sonra neşter yardımıyla film boyunca bir çizik oluşturulmuş ve DMA analizleri gerçekleştirilmiştir. Elde edilen sonuçlarda E' değerinin kaplamalı ürüne göre son derece düşük olduğu ve 4,34 GPa değerinden 697 MPa değerine gerilediği; E' değerinin belirgin düşüş gösterdiği, geçiş sıcaklığının ise 102°C olduğu tespit edilmiştir. Hasarlı filmin 160°C'deki E' değeri ise yine orijinal filme göre düşük olup 241 Mpa olarak belirlenmiştir. Son olarak, hasarlı filmin %2'lik jelatin çözeltisi ile 60 dakika boyunca muamele edilmesi ve ardından kurutulması sonrasında 40°C'deki E' değerinin 4,3 GPa olduğu bulunmuştur. Hasarla birlikte 102°C'de gerçekleştiği düşünülen camsı geçiş sıcaklığına atfedilen noktanın iyileşme sonrası 86°C'ye düştüğü ve bu sıcaklıkta E' değerinin 3,05 GPa olduğu saptanmıştır. Jelatin çözeltisine maruz bırakılan filmin 160°C'deki E' değeri ise 599 MPa olarak belirlenmiştir. Hasarlanmış filmin jelatin çözeltisi ile 60 dakika içerisinde iyileştiğine dair görseller bölüm 4.7 ve bölüm 4.8'de gösterilmiş olup DMA analizleri de bu sonuçları doğrular niteliktedir. Diğer taraftan; kendi kendini onaran filmin hasarlı filme göre E' değerleri sıcaklıktan bağımsız olarak belirgin şekilde iyileşmiş olup başlangıçtaki kaplanmış

filme ait değerlerin biraz gerisinde kaldığı görülmüştür. Örneğin; 40°C'de yaklaşık 4,3 GPa olan depolama modülünün iyileşme sonrası aynı kaldığı görülmüştür.

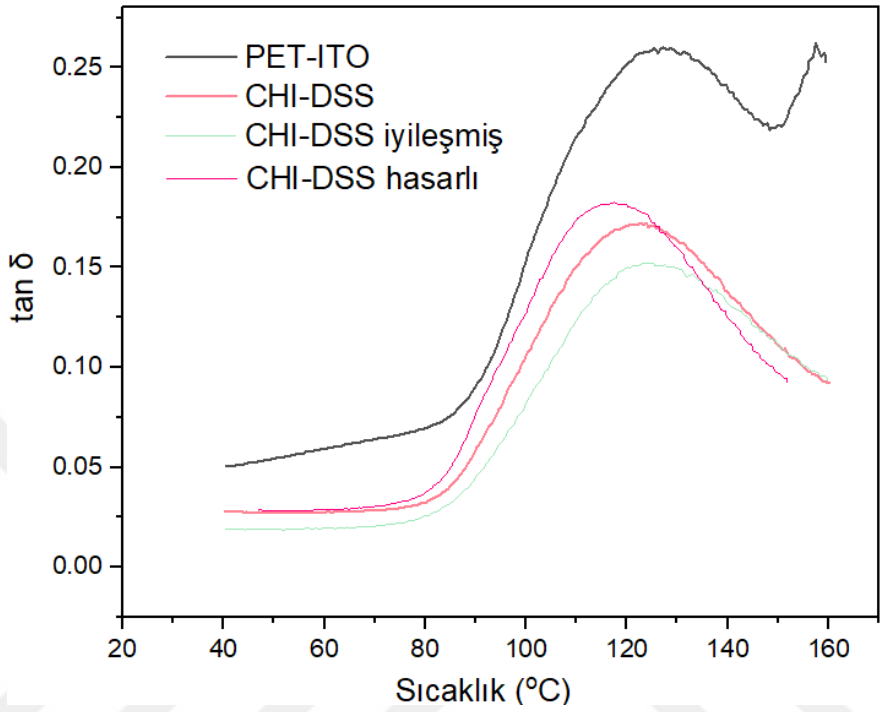
Kayıp modülleri incelenecek **(Şekil 4.23)** olursa PET-ITO'nun 106°C olan pik sıcaklığı kaplama yapılması durumunda 99°C'ye düşmüştür.



Şekil 4.23: $(CHI_{\%1}3,5\text{-}DSS_{\%0,1}5,5)_{25}$ filmine ait sıcaklık- kayma modülü grafiği

Buna karşın, bu sıcaklıklardaki kayma modülleri sırasıyla 396 ve 370 MPa olarak bulunmuştur. Bununla birlikte, ilgili kendi kendine bir araya gelen filmin üzerinde hasar yapılması durumunda pik sıcaklığının 113°C ve kayma modüllerinin 70 MPa olduğu görülmüştür. Söz konusu LbL 25 çift tabakalı filmin hasar sonrası %2 jelatin çözeltisine 60 dakika boyunca maruz bırakılarak onarılması durumunda camsı geçiş sıcaklığı keskin bir pik olarak 107°C'de gözlenirken kayıp modülü 338 MPa olarak bulunmuştur. Orijinal çok tabakalı filmin hasar öncesi ve jelatin çözeltisi ile muamelesi sonrası elde edilen değerler karşılaştırılacak olursa camsı geçiş sıcaklığına atfedilen pik sıcaklıklarının iyileşme sonrası 99°C'den 107°C'ye yükseldiği ve loss modul değerlerinin ise 338 MPa olduğu saptanmıştır. İyileşme ile birlikte E" sıcaklık grafiğinde gözlenen pikin yükselmesi yapının jelatin ile iyileşmesi sürecinde ekstra bağlar oluşturduğunu göstermekte olup bu durumun camsı geçiş sıcaklığının yükselmesine neden olduğu düşünülmektedir. Diğer taraftan; hasarlı filmin kayma modülünün grafikte gösterilen diğer numunelere göre daha düşük olmasının hasar nedeniyle

filmin sertliğinin düşmesi ve pik yapısının keskinliğini kaybederek daha geniş bir alana yayıldığı belirlenmiştir. Söz konusu filmlerin tan δ değerleri de sıcaklığa bağlı olarak incelenmiş ve elde edilen sonuçlar **Şekil 4.24**'te verilmiştir.



Şekil 4.24: $(CHI_{\%1}3,5\text{-}DSS_{\%0,1}5,5)_{25}$ filmine ait sıcaklık- kayma modülü/depolama modülü grafiği

Buna göre; tan δ grafiğinin sıcaklığa bağlı pik olarak gösterilen noktası T_g olarak adlandırılmakta olup PET-ITO için 127°C olarak belirlenmiştir. Benzer şekilde CHI-DSS'ten hazırlanan kaplamanın PET-ITO üzerinde geliştirilmesiyle elde edilen çok tabakalı yapının T_g değeri 123°C iken hasarlı yapının bu değeri 119°C ve kendi kendini onarma sonrası T_g değeri 125°C olarak belirlenmiştir. Kaplama yapılmış filmin hasar öncesi tan δ değeri ile jelatin çözeltisiyle iyileştirilmiş filmin tan δ değerleri karşılaştırılacak olursa birbirlerine oldukça yakın olduğu, diğer bir ifadeyle, hasar sonrası yapılan iyileştirme işleminin malzemeyi eski haline döndürdüğü şeklinde yorumlanmıştır. Bu filmler için tan δ değerinin1'in altında olması, depolama modülünün (sertliğin) daha yüksek olduğunu göstermektedir. Sonuç olarak, DMA analizleri kendi kendini onarma kabiliyeti bulunan iki ayrı çok tabakalı filmin dinamik mekanik analizlerinde de benzer ve birbirini destekleyen nitelikte sonuçlar sunmuş olup jelatin çözeltisi ile farklı sürelerde muamele edilen filmlerin E', E" ve tan δ değerlerinin birbirine yakınsadığı, diğer bir ifadeyle, orijinal film durumuna dönmeye çalıştığını göstermektedir. Tez çalışmasında kullanılan jelatinin pH'ının 4,5 olması, jelatinin pozitif yüklü durumda olmasıyla birlikte çok

tabakalı film yapısını oluşturan polielektrolitlerle etkileşimlere neden olmaktadır. Gerek E" gerek tan δ değerlerinden okunan camsı geçiş sıcaklıklarının analizler özelinde birbirleriyle örtüşmemesi de PET-ITO üzerinde hazırlanan çok tabakalı yapının kompozit olarak davranmasından kaynaklandığı şeklinde yorumlanabilir [136].

5. TARTIŞMA

Bu tez çalışmasında, kendi kendini onarabilen ince filmler geliştirmek amacıyla LbL yöntemi kullanılarak çok tabakalı fonksiyonel filmler oluşturulmuş ve bunların hasar sonrası onarım yetenekleri incelenmiştir. Literatürde oldukça sınırlı sayıda çalışmanın bulunduğu kendi kendini onarma yeteneği ile filmlerin serbest hacimleri arasındaki ilişkinin incelenmesi amacıyla PALS analizleri gerçekleştirilmiştir. Filmlerin hazırlanmasında kullanılan polielektrolit çözeltilerin yapısal özellikleri, pH ve konsantrasyon gibi parametrelerin, iyileştirme davranışı üzerindeki belirleyici etkisi de detaylı bir şekilde incelenmiştir. Ayrıca dallanmış ve lineer yapıda kullanılan PEI'nin de iyileşme davranışına etkisi gözlenmiştir. Farklı polielektrolit çiftlerinden hazırlanan filmlerin tabaka gelişimi UV-vis ve QCM-D analizleriyle, ıslanabilirlik özellikleri ise temas açısı ölçümleriyle analiz edilmiştir. Protein çözeltileriyle yapılan iyileştirme çalışmaları sonrası hasar ve iyileşme durumu PALS ve DMA analizleriyle incelenmiş, görsel değerlendirmeler ise stereo mikroskop ve SEM ile yapılmıştır.

5.1. TEMAS AÇISI ÖLÇÜMLERİ

Tez kapsamında hazırlanan polimerik çok tabakalı filmlerin ıslanabilirlik özelliklerini belirlemek amacıyla gerçekleştirilen temas açısı ölçümleri kapsamında hem ITO kaplı cam, UV suprasil cam, hidrofilize optik cam ve PET-ITO yüzeylerinin hem de bu destek tabakalar üzerine uygulanan polielektrolit çok tabakalı filmlerin yüzey hidrofilitesi incelenmiştir. Yapılan temas açısı ölçümlerinde işlem görmemiş ITO kaplı camın ortalama temas açısı değeri 108º±3 iken UV-ozon odasında 10 dakika bekletildikten sonraki temas açısı değeri 20º±1 olarak ölçülmüştür. Beklenildiği üzere UV-Ozon işlemi, yüzeyi hidrofilize ederek safsızlık olarak değerlendirilebilecek türler uzaklaştırıldıktan sonra yüzeyin hidrofilik hale gelmesini sağlamaktadır.

ITO kaplı cam üzerine hazırlanan $(PEI_{0,1}10,5\text{-}PAA_{0,1}3)_n$ çok tabakalı filmlerin (n:5, 10, 15, 20, 25, 50 ve 100) temas açısı değerleri sırasıyla 58°±2, 65°±2, 60°±2, 65°±2, 90°±2, 101°±2 ve 105°±3 olarak ölçülmüş olup tabaka sayısındaki artışa bağlı olarak filmlerin yüzeyinde hidrofobik özelliklerin artış gösterdiği genel bir eğilim gözlenmiştir. 20 tabakaya kadar temas açısı değerleri belirgin bir değişim göstermezken, 20 tabakadan sonra belirgin bir artış olduğu gözlenmiştir. Bu durum, artan tabaka sayısının polielektrolit yapısını daha sıkı hale getirerek su molekülleriyle yüzey etkileşimini zorlaştırmasıyla açıklanmaktadır. Her ne kadar

polimer elektrolit filmi oluşturan PEI ve PAA hidrofilik karakterde olsa da artan tabaka sayısına bağlı olarak kalınlığın artmasıyla birlikte morfoloji değişikliğinin de temas açısı üzerinde etkisi olduğu değerlendirilmiştir. Literatürde, temas açısı değerlerinin yalnızca filmlerin kimyasal yapılarından değil, aynı zamanda yüzey topografyasından da etkilendiği bilinmektedir. Bu doğrultuda, çok tabakalı film yapısında 100 çift tabakaya ulaşıldığında oluşan kompleksin, nihai filmin üst yüzey topografyasını değiştirerek hidrofilik özellikten hidrofobik özelliğe geçiş sağladığı değerlendirilmiştir.

Diğer bir seri çalışmada ise destek tabakası olarak UV suprasil cam kullanılmış olup işlem görmemiş UV suprasil camın ortalama temas açısı değeri 68°±2 iken UV-ozon odasında 10 dakika bekletildikten sonra temas açısı değerinin 16°'ye düşmesi, beklenildiği üzere UV-ozon işleminin yüzeyi daha hidrofilik hale getirdiğini göstermektedir. Ortalama temas açısı değerleri $(PAH1,8\text{-}PSS1,8)_{10}$ ve $(PEI1,8\text{-}PSS1,8)_{10}$ filmleri için sırasıyla 53°±2 ve 58°±2 olarak ölçüldüğünden her iki filmin de hidrofilik karakterde olduğu görülmekle birlikte PAH'ın PEI'ya kıyasla yük yoğunluğunun daha düşük olması, PSS'in negatif yüklerini dengelemek için yüzeye daha fazla adsorbe olmasına neden olmuş olabilir.

PAH-PSS ve PEI-PSS tabakaları optik cam üzerine kaplanarak su temas açıları benzer metodolojiyle ölçüldüğünde ise, optik camın temas açısı 97°±2, kimyasal işlemle yüzey daha hidrofilik hale getirildiğinden hidrofilize edilmiş optik camın temas açısı değeri ise 52°±2 olarak bulunmuştur. Bu optik cam üzerine PAH-PSS ve PEI-PSS'ten 10 çift tabaka hazırlanmış filmlerin temas açısı değerlerinin ise sırasıyla 53°±2 ve 50°±2 derece olduğu ve büyük oranda aynı polielektrolitler kullanılarak UV-suprasil cam destek üzerinde hazırlanan filmlerin su temas açısı değerlerine benzer sonuçlar verdiği tespit edilmiştir.

Bir diğer seride ise hazırlanan filmlerin farklı uygulamaları dikkate alınarak esnek yüzeyler üzerinde oluşturulması için destek tabakası olarak PET-ITO kullanılmıştır. Buna göre; ticari PET-ITO ürününe herhangi bir işlem yapılmaksızın temas açısı değeri 110°±3 iken UV-ozon odasında bekletilerek yüzeyin hidrofilik hale getirilmesi sonrasında 40°±2 derece su temas açısı değeri elde edilmiştir. Bu destek tabakası üzerine ITO kaplı camda olduğu gibi PEI ve PAA gibi oldukça hidrofilik polielektrolitler kaplanarak temas açısı değişimleri tabaka sayısına bağlı olarak incelenmiş ve 5 çift tabakalı ürün 45°±2 su temas açısı değeri verirken 25 çift tabakalı ürün yaklaşık 59°±2 su temas açısı değerine sahip olduğu belirlenmiştir. Aynı polielektrolit çiftleri kullanılarak ITO kaplı cam üzerine 25 çift tabaka kaplama yapılması

durumunda 90° değerinde temas açısı hesaplanırken PET-ITO üzerine kaplama yapıldığında bu değerin 59°±2 derece olduğu karşılaştırma sonucu gözlenmiştir. Söz konusu fark temas açısı ölçümleri açısında önemli olmakla birlikte destek tabaka türünün de nihai filmin su ile ıslanabilirlik özelliği üzerinde etkisi olduğunu göstemiştir.

Ayrıca, PEI-PAA filmleri 0,1 M ve 0,01 M konsantrasyonlarındaki polielektrolit çözeltilerinden hazırlanarak, polielektrolit çözeltisi konsantrasyonunun temas açısı değerlerine etkileri araştırılmıştır. PET-ITO üzerinde düşük konsantrasyonda hazırlanan filmlerin 79°±2, yüksek konsantrasyonda hazırlanan filmlerin ise 59°±2 su temas açısı sonucu gösterdiği tespit edilmiştir. Yüksek konsantrasyonda daha pürüzsüz yüzeyler oluşabileceği ve bu durumun daha düşük temas açısı ile sonuçlandığı değerlendirilmiş olup hidrofobik yapının iyileştirici ajanların yayılımını kısıtlarken, hidrofilik yapılarda daha etkin bir onarım sağlanabileceği düşünülmektedir.

Söz konusu filmlerin kendi kendini onarım sürecinde proteinlerin su içerisinde çözelti olarak uygulandığını düşünürsek, artan hidrofobik özelliğin iyileştirici ajanların yayılımını kısıtlayabileceği ve film ile etkileşimlerini zayıflatabileceği öngörülmekle birlikte, oluşturulan filmin hidrofilik özelliğinin daha baskın olmasının etkili bir ıslanma ara yüzey etkileşimi nedeniyle daha etkin bir onarım sağlayabileceği öngörülmektedir.

Bunlara ek olarak, polimerik filmlerin yüzey özelliklerinin kendi kendini onarma performansı üzerindeki etkilerini incelemek amacıyla, farklı polielektrolit çözeltileri (PEI, CHI ve DSS) kullanılarak çok tabakalı filmler hazırlanmıştır. Farklı molaritelerde (0,01 M ve 0,1 M), konsantrasyonlarda (%0,1 ve %1), tabaka sayılarında (10, 25 ve 50 tabaka) ve farklı polielektrolit türleri (PEI, CHI, DSS) kullanılarak oluşturulan filmler için yapılan incelemelerde, DSS içeren filmlerin ortalama su temas açısı değerlerinin 90°'ye oldukça yakın olduğu gözlenmiş olup DSS'in hidrofilik PAA yerine kullanılmasıyla daha hidrofobik yüzeylerin elde edildiği tespit edilmiştir. Ayrıca, filmin topografyasının da bu sonuçta önemli bir etkene sahip olduğu düşünülmektedir. Örneğin, 0,1 M PEI ve %1 DSS polielektrolit çözeltisiyle hazırlanan 10 çift tabakalı filmin su temas açısı 90°±2 iken, tabaka sayısı artırıldığında, 50 çift tabakalık filmde bu değerin 87°±2 olarak ölçüldüğü görülmüştür. Bu durum, DSS içeren çok tabakalı filmlerde tabaka sayısının temas açısı üzerinde anlamlı bir etki yaratmadığını, hemen hemen aynı kaldığını ortaya koymaktadır.

PET-ITO destek tabakası üzerine 0,01 M PEI ve %1 DSS çözeltisinden 25 çift tabaka geliştirildiğinde ise su temas açısı değeri 84°±2 olarak bulunmuş, DSS'in %0,1'lik çözeltisi kullanıldığında ise 88°±2 temas açısı elde edilmiştir. Ayrıca, CHI ve DSS kullanılarak tasarlanan biyobozunur polielektrolit filmlerinin su temas açısı değeri ise 105°±3 olarak ölçülmüştür. PEI ve DSS içeren filmler, tabaka sayısı ve polielektrolit konsantrasyonundan bağımsız olarak 84°±2 ile 90°±2 arasında değişen temas açısı değerlerine sahipken, hidrofilik yapılar daha etkin bir onarım sağlama potansiyeli taşımaktadır.

Sonuçlar, kullanılan polielektrolit türüne, konsantrasyona, tabaka sayısına ve destek tabaka türüne göre değişkenlik gösterse de, genel olarak PEI-PAA'dan hazırlanan filmlerin daha düşük su temas açısı ve daha iyi ıslanabilirlik sağladığı görülmüştür. CHI-DSS filmlerinin ve DSS içeren diğer filmlerin yüksek temas açısı ile hidrofobik karakter gösterdiğianlaşılmaktadır.

5.2. UV ABSORBANS ÖLÇÜMÜ

Tez kapsamında hazırlanan LbL çok tabakalı polielektrolit filmlerin tabaka gelişimlerinin incelenmesi amacıyla UV-vis analizleri gerçekleştirilmiştir. PSS içeren LbL kaplamalar, tabaka sayısına bağlı olarak incelenmiş ve PSS'in aromatik grupları sayesinde 228 nm'deki pik değişimi ile tabaka gelişimi izlenmiştir. İlk aşamada, literatürden de bilindiği üzere UV-suprasil destek kullanılmış ve PAH-PSS ile PEI-PSS kaplamalarına ilişkin UV analizleri gerçekleştirilmiştir. UV suprasil cam üzerine pH 1,8'de hazırlanan PAH ve PSS çözeltilerinden oluşturulan çok tabakalı filmlerin, tabaka sayısının artmasıyla absorbans değerlerinin lineer olarak arttığı gözlenmiştir. 8 tabakaya kadar 228 nm'de görülen pik, 10 çift tabakada 234 nm'ye kaymıştır.

PEI-PSS'ten hazırlanan çok tabakalı filmin absorbans değerinin ise PAH-PSS'ten hazırlanan filme göre daha düşük olduğu ve 10 tabaka sonunda 1,1 olarak gerçekleştiği bulunmuştur. PEI-PSS'ten hazırlanan LbL filmin yaklaşık 228 nm'deki pikinin absorbans değerinin daha düşük olmasının yüzey üzerine biriken PSS'in miktarının daha düşük olmasına atfedilebileceği düşünülmektedir. Temas açısı ölçüm sonuçlarında da kısmen bahsedildiği şekilde PAH ve PEI zayıf polielektrolitler olsalar da PEI'nin yük yoğunluğunun PAH'ın yük yoğunluğundan daha yüksek olması nedeniyle hem PSS'in hem de PEI'nin daha düşük miktarda yüzeye adsorblanmasının polielektrolitler arasındaki yük dengesini sağlamak

açısından yeterli olacağı bilindiğinden PEI-PSS'ten hazırlanan filmin ilgili pik absorbans değeri daha düşüktür. Buna karşın, PAH, PEI'ya göre daha düşük yük yoğunluğu hem PAH'ın hem de PSS'in yüzeye daha çok adsorblanmasına neden olmaktadır ki bu durum PSS'e bağlı absorbans değerinin daha yüksek olmasına neden olabilir.Sonuç olarak, PAH-PSS ve PEI-PSS'ten hazırlanan filmlerin UV suprasil cam üzerine başarılı bir şekilde kaplanabildiği ve tabaka gelişimlerinin lineere yakın bir şekilde ilerlediği değerlendirilmiştir.

Karşılaştırma amacıyla hidrofilize edilmiş optik camların da kaplama süresince UV-vis ölçümleri yapılmış olup 224 nm'de pik elde edilememesine rağmen tabaka sayısı arttıkça absorbans artışının 350-400 nm aralığında gerçekleştiği gözlenmiştir. Aslında, LbL yapısıyla hazırlanan filmlerin gelişiminin takibinde hem grubumuzda hem de literatürde yapılan çalışmalarda özellikle UV-suprasil cam kullanılmış olup bu cam üzerinde UV alanda herhangi bir gelişim yapmaması ve sadece üzerindeki tabakanın mor ötesi alandaki absorbansları gözlenebildiğinden tercih edilmektedir. UV-suprasil üzerinde alınan sonuçlar hem absorbans değeri hem de tabaka gelişiminin izlenmesi açısından daha uygun olsa da optik cam üzerinde de böyle bir oluşumun gelişimi dikkat çekmektedir.

Farklı uygulama alanlarında kullanılmak üzere daha esnek bir yapı olan PET-ITO üzerine hazırlanan polielektrolit çok tabakalı filmlerin büyümesini incelemek amacıyla da UV absorbans ölçümü yapılmıştır. Bu amaçla, $PEI_{0,1}$10,5-$DSS_{\%1}$5,5 polielektrolit çifti kullanılarak hazırlanan film için, her çift tabaka oluşumundan sonra UV absorbans ölçümü yapılmış ve elde edilen UV spektrumlarının dalga boyuna karşı grafikleri incelendiğinde literatürden [135] de bilindiği üzere aromatik grup içeren organik bileşiklerden dolayı DSS'in, 224 nm bandında pik verdiği görülmüştür. Ayrıca tabaka sayısına bağlı olarak absorbans değerlerinin lineere yakın bir şekilde arttığı ve bu sonuçların kaplamanın doğrusal olarak geliştiğini doğrular nitelikte olduğu tespit edilmiştir. Yapılan karşılaştırmalarda, hem optik cam hem de PET-ITO üzerinde gerçekleştirilen UV-vis analizlerinde, 228 nm'deki pikin yanı sıra optik camda 350-400 nm aralığında tabaka sayısının artışıyla belirginleşen pikler gözlenmiştir. PEI ve DSS'den hazırlanan 10 çift tabakalı filmin absorbans değeri, UV suprasil camda geliştirilen PAH-PSS filmiyle benzer şekilde yüksek çıkmıştır. Bu durum, düşük yük yoğunluğuna sahip DSS'in, PEI'nin pozitif yük yoğunluğunu dengelemek için yüzeye daha fazla adsorbe olması ve DSS kaynaklı piklerin daha belirgin hale gelmesiyle açıklanmaktadır.

5.3. QCM-D ANALİZLERİ

Tez kapsamında hazırlanan fonksiyonel ince filmlerin destek tabakaları üzerindeki birikimlerini incelemek amacıyla UV-vis analizlerine ek olarak, QCM-D analizi de gerçekleştirilmiştir.

Bu bağlamda, kaplama gelişimini gözlemek amacıyla örnek olarak kullanılan PAH-PSS polielektrolit çiftinden hazırlanan filmin frekans ve disipasyon değişim grafikleri incelendiğinde, frekans değişiminin azalan trendi her yıkama sonrası yüzeyden ayrılan polielektrolitlerin kütle kaybına işaret ederken, disipasyon değişim grafiği polielektrolitlerin reorganizasyonu ve suyla şişmesini göstermektedir. QCM-D analizleriyle, 2 çift tabaka sonrası polielektrolit filmlerin lineer olarak geliştiği, ilk tabakaların ise QCM-D sensör yüzeyini modifiye eden primer katman işlevi gördüğü tespit edilmiştir [135].

5.4. PALS ANALİZLERİ

Serbest hacim değerlerinin iyileşme davranışı üzerindeki etkilerinin incelenmesi amacıyla PET-ITO üzerine yapılan kaplamaların hasar öncesi, hasar sırası ve iyileştirici ajan ile muamele sonrası durumlarının PALS ölçümleri gerçekleştirilmiş olup o-Ps ömrü (τ_3, ns) ve o-Ps şiddeti (% I_3) değerleri hesaplanmıştır. Literatür göz önüne alındığında, serbest hacmin iyileşme davranışına etkisi Vogt ve diğ. [113] tarafından, şişme durumunda, filmin artan serbest hacminin polielektrolit zincirlerinin difüzyonuna ve yeniden düzenlenmesine olanak tanıması sayesinde iyileşme sürecine katkıda bulunduğu bildirilmiştir [113]. Bu tez çalışmasında ise, PALS analizleri ile hasar öncesi ve iyileşme sonrası serbest hacimler hesaplanmış ve bu parametrenin iyileşme davranışına etkisi net bir biçimde ortaya konmuştur

Yapılan analizlerde esnek bir destek tabakası olan PET-ITO'nun orto pozitronyum yok olma ömrü (o-Ps) 1,89 ns olarak ölçülmüş olup o-Ps şiddeti %10,97'dir. Tezde, iyileşme ajanları ile etkileşimi yüksek olması beklenen PEI ve PAA polielektrolit çiftlerinden hazırlanan çok tabakalı polielektrolit filmlerin yanı sıra biyouyumlu polielektrolitler olan CHI, DSS ve PEI'nin de çeşitli varyasyonları ile farklı filmler hazırlanmıştır. Bu polielektrolit çiftlerinden hazırlanan filmlerin PALS analizlerine göre, o-Ps ömrü 1,75 ile 1,92 ns arasında değişmekte olup o-Ps şiddetlerinin ise %10,97 ile %11,55 arasında değiştiği tespit edilmiştir. PEI ve PAA polielektrolit çiftlerinden hazırlanan filmlerin kalınlık ve tabaka sayısına bağlı olarak farklı τ_3 ve o-Ps şiddetlerine sahip oldukları görülmekle birlikte DSS ve CHI'dan hazırlanan filmlerin

daha yüksek τ_3 ve I_3 değerleri verdikleri görülmüştür. Bu durum, polielektrolit türü ve film kalınlığının o-Ps ömrünü, dolayısıla serbest hacim değişimi ile birlikte iyileşme performansına olan etkisini de göstermektedir.

Steril bir neşterle ticari PET-ITO üzerine hasar verildikten sonra 20°C'de yapılan PALS analizleri sonucunda, hasarlı filmin τ_3 değeri 1,97 ns ve I_3 değeri %10,41 olarak belirlenmiştir. Hasarsız versiyonuna göre hasarlı PET-ITO değerlerindeki bu artış, PET-ITO yapısının daha boşluklu ve gözenekli hale gelmesine bağlanmakla birlikte bu durumun da hasarın beklenen bir sonucu olduğu değerlendirilmektedir.

Benzer şekilde hazırlanan filmlerin hasarlanması durumunda τ_3 değerlerinin bazı örnekler için beklenildiği gibi arttığı (D3, D4, D5) diğer örnekler için ise hemen hemen sabit kaldığı değerlendirilmiştir. Bu filmler içerisinde hasar sonrası τ_3 değerleri artan filmlerin DSS içeren çok tabakalı filmler olduğu tespit edilmiştir. Örneğin; D5 numaralı 0,01 M PEI ve %1 DSS çözeltisinden hazırlanan LbL filmin hasar sonrası τ_3 değeri 1,92'den 2,04 ns'ye yükselirken I_3 değeri ise %11,04'ten %9,78'e düşmüştür. τ_3 değeri ve % I_3 değerleri birbirlerini destekler nitelikte olup hasar sonrası daha boşluklu bir yapının meydana geldiğini doğrulamaktadır.

Hasar oluşturulan ve PALS sonuçları yukarıdaki tabloda verilen orijinal ticari PET-ITO ve bu destek üzerine geliştirilen LbL filmlerin jelatin ve BSA proteinleri kullanılarak kendi kendini onarım kabiliyetleri ve bu durumun τ_3 ve % I_3 değeri üzerindeki etkileri araştırılmıştır. Bu kapsamda, D1, D2 ve D3 numaralı filmler %2'lik jelatin çözeltisi ile muamele edilirken D4, D5, D6 ve D7 numaralı filmler 100 mg/mL konsantrasyonlu BSA ile onarılmaya çalışılmıştır. Ayrıca bunlara ek olarak, karşılaştırma yapabilmek için LbL filmin herhangi bir hasar yapılmaksızın %2 jelatin ve 100 mg/mL BSA çözeltileriyle muameleleri yapılıp elde edilen sonuçlar da incelenmiştir. D1, D2 ve D3 numaralı filmlerin hasar verilmeksizin %2'lik jelatin ile muamelesi sonrasında o-Ps ömrünün jelatine maruz bırakılmamış D1 ve D3 filmlerine göre yükseldiği tespit edilmiştir. Buna bağlı olarak % I_3 değerlerinin ise D1 örneği için %11,09'dan %8,63'e; D3 örneği için ise %11,27'den %9,51 değerine gerilediği belirlenmiştir. Bu durum hazırlanan yoğun filmin jelatine maruz bırakılması sonrası gözenekliliğinin artması ve bununla birlikte jelatinin polielektrolit tabakalar arasında bir şişmeye neden olmasıyla açıklanmaktadır. Çünkü literatürden bilindiği kadarıyla polielektrolit çok tabakalı filmlerin tuz ve farklı yüklere

sahip kimyasallarla teması durumunda polielektrolit tabakaları arasındaki kompleks bozulmasa dahi yapı şişmeye uğrayabilmektedir [113].

D1 ve D3 filmlerinin %2'lik jelatine 60 dakika boyunca maruz bırakılması durumunda ise DSS içeren filmin (D3) görece daha yüksek % I_3 şiddetine sahip olduğu ve bu filmin gözenekleri daha küçük dahi olsa daha yoğun gözenek yapısını işaret etmektedir. Aslında bu açıklamalar DSS içeren filmler için yapılan daha düşük yük yoğunluğuna bağlı olarak gözenekli bir yapı oluşumuyla da desteklenebilir.

Tez kapsamında kendi kendini onarma yeteneği olduğu belirlenen PEI-PAA'dan hazırlanan 25 çok tabakalı filmler ve ayrıca PEI-DSS'ten hazırlanan yine 25 çok tabakalı filminin hasar sonrası 60 dakika boyunca %2'lik jelatin çözeltisine maruz bırakılması sonrasında orto pozitronyum yok olma süresi ve % orto pozitronyum yok olma değerleri sunulmuştur. Elde edilen sonuçlar hasarlı D1, D2 ve D3 filmi ile karşılaştırıldığında τ_3 değerlerinin belirli oranda arttığı, diğer bir ifadeyle, daha geniş gözenek çapında orto pozitronyumun yok olma süresinin uzadığı belirlenmiştir. Buna benzer şekilde I_3 şiddetlerinin de belirgin oranda arttığı gözlenmiş olup gözenek yoğunluğunun jelatinle muamele sonrası geliştiği tespit edilmiştir. Bir örnek üzerinden detaylandırılacak olursa PET-ITO üzerinde hazırlanan ve hasarlanmış D1 filminin τ_3 değeri 1,74 ns'den %2'lik jelatin ile 60 dakika boyunca muamele sonrası 1,85 ns'ye yükselmektedir. Buna karşın, % I_3 değeri ise hasarlı filmde %11,2 iken %2'lik jelatin ile iyileşme sonrası %13,88 değerine yükselmiştir. Buna ek olarak, hasar verilmeden önce kaplamanın τ_3 ve I_3 değerlerinin sırasıyla 1,75 ns ve %11,09 olduğu dikkate alınırsa gözenekliliğin arttığı ve bunun de iyileştirme ajanı olarak kullanılan jelatin çözeltisinin (su içerisinde) polielektrolit çok tabakaların şişmesinden kaynaklanabileceği değerlendirilmiş olup bu konudaki sınırlı sayıdaki çalışmalardan birisinde [113] hasar sonrası filmin şişmesi sayesinde serbest hacmin artmasıyla iyonların birbirleriyle etkileşiminin gerçekleştiği ve bunun da iyileşme sürecine katkı sağladığı şeklinde yorumlanmıştır. Bu filmlere ait kendi kendini onarma durumları takip eden bölümlerde detaylı olarak sunulmuş olup verilen koşullarda hasarın tamamın iyileştiği tespit edilmiştir. Diğer taraftan; %2'lik jelatine maruz bırakılan filmler arasında DSS içeren bir film de (D3) denenmiş ancak bu filmin belirtilen koşullarda jelatin çözeltisi ile muamelesi sonrası hasar durumu yine gözlenmiş olsa da τ_3 ve I_3 değerleri incelenmiştir. Bu film için hasar giderilememiş ve τ_3 değeri 1,92 ns, I_3 değeri ise %12,75 olarak bulunmuştur. Bu değerler ilgili filmin hasar öncesi değerleriyle karşılaştırıldığında τ_3 değerinin 1,86 ns'den 1,92 ns'ye, % I_3 değerinin ise 11,7'den 12,75'e

yükseldiği görülmüştür. Bu film için de yukarıda ifade edildiği şekilde jelatin çözeltisi kullanımının yapıyı şişirdiği ancak zayıf yük yoğunluğuna sahip DSS'in jelatin çözeltisi ile etkileşiminin çok daha düşük olduğu anlamına gelmektedir. Diğer bir gerekçe de jelatinin büyük bir molekül olmasına bağlı olarak PEI-DSS'ten hazırlanan polielektrolit kompleksin her ne kadar şişmiş dahi olsa polielektrolit kompleks arasına difüzyonunu sınırlamasıyla açıklanmaktadır.

Genel olarak hasarsız ve hasar sonrası uygulamalar arasında, jelatin kaplamasının yüzey yapısındaki boşlukları artırdığı ve hasar sonrası yapının fiziksel özelliklerini etkileyebileceği görülmektedir. Hasar oluşturulmasının ardından, jelatin uygulamasının sağladığı boşluk yapısının genişlemesi, malzemenin iyileşme potansiyelini artırabilir. Bu sonuç, literatürle kıyaslandığında, Sun ve diğ. [114] PEI-PAA kompozit filmi üzerine Ag tel biriktirdikten sonra kompozit filmi suya daldırmalarının ardından, filmin şişme davranışıyla birlikte artan serbest hacminin elektrik iletkenliğini yeniden kazandırdığı bulgusu ile paralellik gösterdiği düşünülmektedir [114].

İyileştirme ajanı olarak 100 mg/mL BSA çözeltisi kullanılarak 60 dakika boyunca maruziyet sonrası oluşan yapılarda da τ_3 ve % I_3 değerleri belirlenmiş olup ayrıca filmlerin hasarsız versiyonlarının da BSA ile muamele edilerek BSA'nın yapı üzerindeki olası etkileri tartışılmıştır. Buna göre; ticari PET-ITO'nun 1,89 ns olan τ_3 değeri 1,94 ns'ye yükselmiş, % I_3 değeri ise maruziyetle birlikte %10,97 değerinde %9,3 değerine düşmüştür. Bu durum BSA'nın hasarsız PET-ITO üzerinde düşük oranda da olsa bir şişirme etkisi olabileceği ve daha büyük gözenekli yapının meydana gelmiş olabileceği ile açıklanabilir.

PET-ITO'nun hasar sonrası 100 mg/mL'lık BSA çözeltisinde 60 dakika boyunca maruz bırakılması sonucu τ_3 değeri 1,92 ns ve % I_3 şiddeti ise 10,12 olarak belirlenmiştir. Bu da PET-ITO film üzerinde daha büyük gözenekli ancak orto pozitronyum yok olma şiddetinin azaldığı bir duruma tekabül etmektedir. BSA ile kendi kendini onarma sürecinde olumlu sonuç vermeyen DSS içeren PET-ITO üzerindeki çok tabakalı polielektrolit filmlerin hasar sonrası BSA çözeltisine maruziyeti başlangıç durumuna göre D4 ve D5 için τ_3 değerini belirgin oranda arttırırken D6 için kısmen düşürmüştür. Benzer şekilde genel trend olarak % I_3 değerlerinin hasar öncesi duruma göre düştüğü söylenebilir.

Gözenek yoğunluğunun ve dolayısıyla orto pozitronyum yok olma şiddetinin azalmasının gerekçesi daha geniş gözenekli yapı oluşması olabilir ki τ_3 değerleri bunu desteklemektedir. Söz konusu DSS içeren bu üç çok tabakalı film arasından 100 mg/mL konsantrasyonunda BSA'ya maruziyet sonrası en yüksek τ_3 değerlerinin PEI-DSS'ten hazırlanan 25 çok tabakalı filmde olduğu belirlenmiş olup PEI yerine CHI'nın kullanıldığı D6 filminin τ_3 değerinin diğerlerinden daha düşük kaldığı saptanmıştır. Bu durumun her ikisi de oldukça büyük molekül ağırlıklı ve düşük yük yoğunluğuna sahip olan CHI ve DSS ile BSA arasındaki etkileşimin zayıf olmasından kaynaklandığı ve bu sebeple, görece daha az şişirmiş olabileceği şeklinde yorumlanmıştır. Diğer taraftan; yine **Tablo 4.3**'ten görüleceği üzere 5 çift tabakalı PEI ve PAA'dan hazırlanan D7 filminin (bu filmin 50 tabakalısı 5mg/mL'lik BSA çözeltisi ile muamele sonrası iyileşme davranışı göstermiştir) τ_3 değeri hasar öncesi 1,77 ns ve % I_3 değeri 11,31 iken, 100 mg/mL'lik BSA çözeltisine 60 dakika maruziyet sonrasında ilgili değerler sırasıyla 1,78 ns ve %10,51 olarak saptanmıştır. Söz konusu τ_3 değerinin denenen filmler içerisinde en düşük τ_3 değerini göstermesi tabaka sayısının düşük olmasına bağlanabileceği gibi BSA ile arasındaki etkileşimin yeterli olmadığından da kaynaklanabilmektedir.

5.5. STEREO MİKROSKOP GÖRÜNTÜLERİ

Tez çalışmasında, kaplamaların iyileşme davranışlarını görsel olarak takip edebilmek amacıyla hasar öncesi ve sonrası stereo mikroskop görüntüleri alınmış ve bu görüntüler üzerinden değerlendirmeler yapılmıştır. Farklı polielektrolit çiftleri ve farklı destek tabakalar kullanılarak hazırlanan filmlerin; tabaka sayısı, iyileştirme ajanı türü, konsantrasyonu ve maruziyet süresine bağlı olarak iyileşme performansları incelenmiştir. Destek tabaka olarak UV suprasil cam, ITO kaplı cam, hidrofilize optik cam ve PET-ITO kullanılmakla birlikte bu tabakalara PAH, PAA, PSS, LPEI, PEI, CHI, DSS poliiyon çiftleriyle farklı tabaka sayılarında kaplamalar yapılmıştır. Hasar oluşturulan filmler, jelatin ve BSA'nın çeşitli konsantrasyonlardaki sulu çözeltilerine maruz bırakılarak iyileşme davranışları incelenmiştir. Literatürde proteinlerin iyileştirici ajan olarak kullanımı incelendiğinde, Yu ve diğ. [111], düşük toksititesi nedeniyle soya protein izolatı (SPI) ile PEI ve PDA'dan oluşan filmlerin iyileşme özelliklerini geliştirmiştir [111]. Bu tezde ise, çok tabakalı polielektrolit filmlerinin protein bazlı iyileştirici ajanlarla iyileşme davranışları farklı uygulama alanları için incelenmiştir.

5.5.1. UV Suprasil Cam Üzerine Yapılan Kaplamaların Stereo Mikroskop Görüntüleri

Model polielektrolit çifti olarak PAH-PSS ve PAH-PAA kullanılarak UV Suprasil cam üzerine oluşturulan 50 çift tabakalı filmler, steril neşter ile kontrollü bir şekilde hasarlandırılmış ve ardından farklı konsantrasyonlardaki BSA çözeltileriyle 60 dakika boyunca muamele edilmiştir. Hasarın iyileşme davranışı, elde edilen mikroskobik görüntüler üzerinden analiz edilmiştir.

Ayrıca, son derece iyi yapışkanlık özellikleri gösteren ve biyouygulamalarda yapıştırıcı olarak kullanılan PEI ve PAA polielektrolit çiftinde hazırlanan 50 çift tabakalı film, %1'lik jelatin çözeltisinde 10 dakika işlem görmüş ve hasar onarımına ait görüntüler incelenmiştir. Ön deneme niteliğindeki UV Suprasil cam üzerindeki çalışmalarda, PAH-PSS ve PAH-PAA'dan hazırlanan filmlerin BSA ile işlem sonrası iyileşme göstermediği ve hasarın büyük oranda aynı kaldığı gözlenmiştir. Buna karşın, PEI-PAA'dan hazırlanan ve jelatin çözeltisi ile 10 dakika işlem gören filmin orijinal haline tam olarak dönemese de hasarın kısmen tamir edilebildiği değerlendirilmiştir. UV Suprasil cam üzerinde gerçekleştirilen ön denemeler doğrudan karşılaştırma için uygun olmasa da bazı önemli ipuçları sunmaktadır. Bunlardan ilki, kullanılan iyileştirici ajanın kimyasal yapısının ve izoelektrik noktasının dikkate alınması gerektiğidir. Örneğin, jelatin için izoelektrik noktası 7-9,5 aralığında olup BSA için bu değer 4,5-4,8 aralığındadır ve proteinlerin bu pH seviyelerinde net elektrik yükleri sıfırdır. Bu değerlerin altında proteinler pozitif, üzerinde ise negatif yüklü hale gelmekte ve bu durumun da iyileşme sürecini etkileyebileceği düşünülmektedir. Proteinler, yapılarındaki amino asit grupları sayesinde hem amin hem de karboksilik asit gruplarını barındıran amfoterik bileşikler olmaları sayesinde iyileştirici ajan olarak kullanıldıklarında LbL yapısındaki filmler için kontrollü iyileşme olanağı sunabilmektedirler. pH 4,5'te kullanılan jelatinin, net yükünün elektrik pozitif olması yapısındaki iyonlaşabilen amin ve karboksilik asit gruplarının hasarlı bölgelere difüzyonu sonrası çok tabakalı filmde yeni iyonik bağlar kurması ve bu sayede iyileşmeyi sağlayabildiği şeklinde yorumlanmaktadır. PALS analizleri, PEI ve PAA'dan hazırlanan filmlerde jelatin maruziyeti sonrası o-Ps ömrü ve $\%I_3$ değerlerinin arttığını, bu durumun da küçük fakat yoğun boşlukların yapıda var olduğunu gösterdiğini belirtmektedir. Bu durum, jelatinin film yapısını şişirerek onarımı gerçekleştirdiğini düşündürmektedir. Ayrıca, BSA (66,5 kDa) ve jelatinin (50-100 kDa) molekül ağırlıkları benzer olduğundan, çözeltideki konformasyonları ve difüzyon hızları farklı olsa da, tez çalışmada kimyasal yapı ve serbest hacim değişimlerine odaklanılmıştır.

5.5.2. ITO Kaplı Cam Üzerine Yapılan Kaplamaların Stereo Mikroskop Görüntüleri

PAH-PAA ve PAH-PSS'ten ITO kaplı cam üzerine hazırlanan LbL filmlerde hasar oluşturulduktan sonra asidik pH değerine sahip BSA çözeltisinin izoelektrik noktasının altında bir pH değeri tercih edilerek bu durumun iyileşmeye etkisi incelenmiştir. PAH-PAA'dan hazırlanan filmin, anyonik polielektrolit olarak PAA kullanılmasından dolayı daha sarmal ve boşluklu bir yapı oluşturması, bu yapıların protein moleküllerinin difüzyonunu kolaylaştırması beklenmiş olsa da, BSA'nın pozitif yüklü olduğu 30 mg/mL konsantrasyondaki çözeltisinde 1 saat boyunca bekletilmesine rağmen tam anlamıyla iyileşme davranışı göstermediği tespit edilmiştir.

Buna karşın, PAH-PSS'ten hazırlanan çok tabakalı filmin PAH-PAA'dan hazırlanan filmlere göre daha az birikmesi ve buna bağlı film kalınlığının daha düşük olması nedeniyle hasar sırasında oluşturulan çizik net olarak görülmemiş ve BSA çözeltisinin bu film için iyileştirici etki gösterip göstermediği net olarak anlaşılamamıştır.

Ayrıca lineer yapılı LPEI ve PAA'dan hazırlanan çok tabakalı filmlerin iyileştirici ajan olarak farklı konsantrasyonlardaki NaCl çözeltisi ile iyileşme davranışı da incelenmiş olup NaCl çözeltisindeki Na^+ ve Cl^- iyonlarının etkileri kapsamında, 0,1 M NaCl çözeltisine 10 dakika boyunca maruz bırakılan filmin iyileşme davranışı göstermediği buna karşın, tuz konsantrasyonunun 0,1 M'dan 1 M'a çıkarılması durumunda artan yük yoğunluğuna bağlı olarak bazı hasarların kısmi olarak giderilebildiği tespit edilmiştir. NaCl veya çeşitli tuzların kendi kendini onarma çalışmalarında iyileştirici ajan olarak kullanıldığı ve oluşan iyon türlerinin hasarlı bölgeye difüzyonu sonrası film ile etkileşime girerek iyileşme davranışı sağladığı literatürden bilinmekle birlikte NaCl çözeltisinin yüksek konsantrasyonda ve daha uzun süre kullanımı durumunda daha etkin sonuçların alınabileceği düşünülmektedir.

ITO kaplı cam üzerine gerçekleştirilen diğer bir seri çalışmada LPEI yerine dallanmış PEI kullanılmış ve iyileştirici ajan olarak pH 6,5 değerinde 5mg/mL konsantrasyonunda BSA ile 5 ve 10 dakika maruziyetleri sonucunda iyileşme davranışları incelenmiştir. Buna göre; PEI-PAA'dan hazırlanan 50 çift tabakalı filmlerin daha düşük konsantrasyondaki (5 mg/mL) BSA çözeltilerindeki maruziyeti ile hasarın iyileşme seviyesinin geliştiği ve oluşturulan hasarın tam olarak kaybolmasa bile 10 dakika süresince maruziyet sonrasında silikleştiği tespit edilmiştir. Tabaka sayısının etkisini incelemek amacıyla 50'de 100'e çıkarılan çift tabaka sayısında aynı pH/konsantrasyondaki BSA çözeltisinde 5 ve 10 dakika boyunca muamele edilmesi sonucunda

100 çift tabakalı filmlerin 50 çift tabakalı filmlere göre daha iyi iyileşme performansı gösterdiği saptanmıştır. Ayrıca oluşan hasarın artan maruziyet süresiyle birlikte iyice ortadan kalktığı (yapılan çiziğin silikleştiği) belirlenmiştir. Bu durum PEI ve PAA'dan hazırlanan filmin BSA ile PALS sonuçlarında da görüldüğü gibi görece daha gözenekli olması, hasarla birlikte artan bu gözeneklere BSA'nın difüzyonu ve izoelektrik noktasına yakın bir pH'ta çalışması nedeniyle BSA'nın fonksiyonel gruplarının film ile ikincil bağlar oluşturarak hasarı iyileştirmesi şeklinde açıklanamaktadır. Maruziyet süresinin artmasıyla birlikte, söz konusu etkileşimlerin daha da yoğunlaştığı düşünülmektedir. 50 çift tabakanın 100 çift tabakaya çıkarılması durumunda, iyileşmenin daha belirgin hale gelmesi, katmanlar arasındaki etkileşimlerin ve fonksiyonel grupların artmasına ve iyileşme için gerekli etkileşimlerin gelişmesine bağlanabilir. Ayrıca, BSA'nın konsantrasyonunun dramatik şekilde artırılarak 200 mg/mL'ye çıkartıldığı çalışmada, iyileşme davranışının son derece olumlu etkilendiği ve oluşturulan hasarın tamamen ortadan kaybolarak iyileşmenin yalnızca 5 dakika gibi kısa bir sürede tamamlandığı değerlendirilmiştir.

Diğer bir seri olarak PEI ve PAA'dan hazırlanan filmlerin iyileşme davranışları farklı konsantrasyonlardaki jelatin çözeltileri ile değişen sürelerde incelenmiş olup bu kapsamda %1,5 ve %2'lik jelatin çözeltilerinde 5, 10 ve 60 dakikalık bekletme sonuçlarında elde edilen görseller incelenmiştir. %1,5'luk jelatin çözeltisinin iyileştirici ajan olarak kullanıldığı filmin 5 dakika sonunda oluşturulan hasarın derinliğini azaltsa da hasarı tamamen iyileştiremediği 10. dakikada hasara ait çizginin hala gözlenebilir olduğu ve 60 dakika sonunda iyileşmenin tamamlandığı değerlendirilmiştir. Belirtildiği üzere iyileştirici ajan ile hasarlı bölgenin etkileşimlerinin kurulmasına olanak sağlayacak sürelerde filmin ilgili çözeltilere maruz bırakılması önem taşımaktadır ve dolayısıyla artan temas süresine bağlı olarak iyileşmenin belirgin hale geldiği tespit edilmiştir. Benzer şekilde pH 4,5 olan %2'lik jelatin çözeltisi hazırlanarak 5, 10 ve 60 dakika süreyle hasarlı filmle teması sağlanmış ve artan süreye bağlı olarak iyileşmenin tamamlandığı değerlendirilmiştir. İlgili film, %2'lik jelatin çözeltisi ile 5 dakika muamele edildiğinde dahi filmde iyileşmenin başladığı ve hasar çizgisinin silikleştiği, 60 dakika sonunda ise iyileşmenin tamamen meydana geldiği görülmüştür. PEI ve PAA'dan hazırlanan filmin jelatin çözeltisi ile muamelesi sonrasında yapının şişerek daha boşluklu ve yoğun gözenekli hale gelmesine paralel olarak ve jelatinin izoelektrik noktasının altında bir pH seçilmesi nedeniyle jelatin yapısındaki iyonlaşabilen amin ve karboksilik asit gruplarının hasarlı bölgelere difüzyonu sonrası çok tabakalı filmde yeni iyonik bağlar kurması nedeniyle bu iyileşmenin meydana geldiği düşünülmektedir.

Tez kapsamında, kendi kendini iyileştirme performansının yüksek olduğu belirlenen PEI-PAA'dan hazırlanan filmi benzer şekilde dallanmış yapılı PEI kullanılarak üretilmiş ve kullanılan polielektrolitlerin zincirsel konformasyonlarının, hazırlanan filmlerin iyileşme davranışı üzerindeki etkileri incelenmiştir. Elde edilen sonuçlar doğrultusunda, LPEI-PAA'dan hazırlanan 25 çift tabakalı filmin iyileştirici ajan olarak %2'lik jelatin çözeltisi 1, 5, 10, 15, 20, 45 ve 60 dakika süreyle filme uygulanmıştır. Bu bağlamda, 25 çift tabakalı filmlerde hasar çizgisi tamamen kaybolmasa da, 20. dakikadan itibaren hasar çizgisinin kapanmaya başladığı ve 60. dakikada tamamen olmasa da kısmen iyileşme davranışı gösterdiği belirlenmiştir.

Aynı şekilde 50 çift tabakalı olarak LPEI ve PAA polielektrolit çiftlerinden hazırlanan filmlerin %2'lik jelatin çözeltisine 5 dakika maruz bırakıldığında görüntü alınan örneğin altındaki zeminin beyaz olması nedeniyle takip etmek zor olsa da gerekli yakınlaştırma yapıldığında 5 dakika sonunda hasar çizgisinin silikleştiği ve kısmen de olsa hasarın kendi kendini onardığı belirlenmiştir. Bununla birlikte, aynı 50 çift tabakalı örneğin %2'lik jelatin çözeltisi ile muamelesinden önce ikinci hasar oluşturulmuş ve söz konusu çapraz şekilde oluşturulmuş hasarın 45 dakikadan sonra silikleştiği ve 60 dakika maruziyet sonrasında ile belirlenen çerçeveli alan içerisinde hasar çizgisinin çok büyük oranda ortadan kalktığı tespit edilmiştir. Burada dallanmış yapılı PEI kullanılması durumunda lineer yapılı PEI'nin kullanılmasına kıyasla, polielektrolitin yapısına bağlı olarak oluşan çok tabakalı yapının daha boşluklu bir yapı olması beklenmektedir. Dallanmış PEI yapısının jelatin çözeltisi ile birlikte daha kolay şişebileceği, boşlukların oluşabileceği ve bu boşluklarda da jelatinin iyonlaşabilen amin ve karboksilik asit gruplarının hasarlı bölgelere difüzyonu sonrası çok tabakalı filmde yeni iyonik bağlar kurması ve hasarın önemli oranda iyileştireceği değerlendirilmiştir. Ayrıca dallanmış ve düz zincirli polietilen imin çözeltileri arasındaki temel fark, polimer zincirlerinin yapısı ve dallanma derecesidir. Dallanmış PEI, zincirlerinin üzerindeki yan dallanmalar sayesinde zincirlerin daha fazla esnek ve üç boyutlu bir yapı oluşturmasını sağlar ve dallanmış PEI yapısı itibariyle daha fazla onarım noktasına sahiptir. Bu durumun da polimerin kopan veya hasar gören bölgelerinin daha hızlı ve verimli bir şekilde iyileşmesini sağlayarak kendi kendini onarma yeteneklerinin gelişmesine katkı sağladığı değerlendirilmektedir [38].

5.5.3. Hidrofilize Optik Cam Üzerine Yapılan Kaplamaların Stereo Mikroskop Görüntüleri

Bu bölümde, hidrofilize optik cam yüzeyine PEI-PAA'dan 50 çift tabakalı olarak hazırlanan filmlerin %1'lik jelatin çözeltisi ile 10 dakika boyunca muamele edilmesi sonrasında

elde edilen stereo mikroskop görüntüleri değerlendirilmiştir. Bu kısımda diğer çalışmalardan farklı olarak PEI'nin pH değeri 10,5 yerine 1,8 olarak tercih edilmiş ve hem PEI hem de PAA'nın kuvvetli iyonize olduğu durumda hazırlanan filmin hidrofilize optik cam üzerinde oluşturulması durumunda da hasar sonrası iyileşmeye başladığı ve büyük oranda hasarın kaybolduğu görülmüştür.

Bu sonuç; dallanmış yapılı PEI'nin pH'ından bağımsız olarak iyileşme davranışını gösterdiğini ve tamamen iyonize bir poliiyon çiftinin nötr durumdaki jelatinle dahi etkileşime girebildiğini göstermiştir. Bu sonuçlar, daha önce de belirtildiği gibi PEI'nin oldukça yüksek yük yoğunluğu nedeniyle iyileşme sürecini teşvik ettiği ve düşük temas sürelerinde dahi iyileşmeye ait işaretlerin olduğunu göstermektedir.

5.5.4. PET-ITO Üzerine Yapılan Kaplamaların Stereo Mikroskop Görüntüleri

PET-ITO yüzeyine kaplanan $(PEI\text{-}PAA)_{25}$, $(PEI\text{-}DSS)_{50}$ ve $(CHI\text{-}DSS)_{25}$ filmlerinin, %2'lik jelatin ile etkileşimleri sonucunda farklı sürelerde iyileşme davranışı gösterdiği belirlenmiştir. PET-ITO yüzeyine uygulanan kaplamaların stereo mikroskop görüntüleri incelendiğinde; pH 10,5 ve 3 olan sırasıyla PEI ve PAA filminin %2'lik jelatin ile 1 dakika boyunca muamelesi sonrasında iyileşmenin tamamlandığı ve oluşturulan hasara ait çiziğin tamamen kapandığı görülmüştür. Destek tabakası türünden bağımsız olarak, PEI ve PAA'dan hazırlanan çok tabakalı filmin, özellikle iyileştirici ajan olarak jelatin kullanıldığında iyileşme üzerinde etkili olduğu daha önceki bölümlerde belirtildiği gibi bu filmin PET-ITO yüzeyi üzerinde geliştirilmesi durumunda ise yalnızca 1 dakikalık kısa bir sürede iyileşme sağladığı gözlenmiştir. PALS analizlerinde açıklandığı gibi, PET-ITO yüzeyinde PEI-PAA tabakalı filmin hazırlanması ve hasar sonrası jelatin ile muamele edilmesi, τ_3 ve % I_3 değerlerinin artmasına yol açmış, bu da yoğun gözenekli bir yapı oluşumuna neden olmuştur.

Ayrıca, DSS kullanılarak 50 çift tabakalı LbL film yapıları oluşturulmuş ve hasar sonrası iyileşme davranışı %2'lik jelatin çözeltisi ile incelenmiştir. Ancak, PAA yerine düşük yük yoğunluğuna sahip DSS kullanıldığında, oluşturulan hasarın tüm maruziyet sürelerinde kendiliğinden iyileşme göstermediği belirlenmiştir. DSS kullanımının, daha boşluklu bir yapı oluşturması beklense de, yüksek molekül ağırlığı ve düşük yük yoğunluğu nedeniyle iyileşme etkileşimlerinin zayıf olduğu ve filmin çalışma koşullarında iyileşmediği tespit edilmiştir. Buna karşılık, biyouyumlu polimerler olan CHI ve DSS tercih edilerek hazırlanan filmler, %2'lik jelatin çözeltisi ile 5, 10, 15, 20, 45 ve 60 dakika boyunca muamele edilerek hasarın onarılma

durumu incelenmiştir. Literatürde, Zhu ve diğ. [102] cam yüzey üzerine hazırladıkları CHI-PAA çok tabakalı filmlerin, CHI pH 3'te en iyi iyileşme davranışını sergilediğini ve bu filmin ağ yapısı, iyi şişme kabiliyeti, hidrofilik özellik ve kendi kendini iyileştirme özelliğinin maksimum düzeyde olduğunu belirtmişlerdir [102]. Literatürdeki bu çalışmadan farklı olarak, farklı uygulama alanlarında kullanılabilirliğini incelemek amacıyla esnek yapıdaki PET-ITO destek tabakası üzerine, biyouyumlu CHI-DSS çok tabakalı filmleri hazırlanmış ve bu filmlerin iyileşme davranışı, %2'lik jelatin ile 60 dakika boyunca takip edilmiştir. Sonuçlar, her iki düşük yük yoğunluğuna sahip CHI-DSS filminin, %2'lik jelatin çözeltisine maruz bırakıldığında 20. dakikadan sonra iyileşme gösterdiğini, hasarlı bölgenin kaybolmaya başladığını ve 60 dakika sonunda hasarın tamamen ortadan kaybolduğunu ortaya koymuştur.

PEI-DSS'ten hazırlanan filmin ise %2'lik jelatin çözeltisi ile 60 dakika sonunda herhangi bir iyileşme göstermediği gözlenirken, CHI-DSS'ten hazırlanan filmin aynı koşullar altında 60 dakika sonunda hasarın tamamen kaybolması ilginç bir bulgudur. Bu durum, her iki film de gevşek yapılı ve zayıf polielektrolitlerden oluşmasına rağmen CHI-DSS'ten hazırlanan filmin daha iyi iyileşme davranışı gösterdiğini ve PEI-DSS'ten hazırlanan filme göre daha etkili bir sonuç sunduğunu göstermektedir.

Genel olarak, farklı kaplamaların iyileşme davranışları üzerindeki etkileri, kullanılan bileşenlerin kimyasal ve biyolojik özelliklerinin yanı sıra pH koşullarının da önemli bir rol oynadığını ve tabaka sayısının, iyileştirici ajan türü, konsantrasyon ve temas süresi ile dikkatlice araştırılması gerektiği sonucuna ulaşılmıştır. Tezde gerçekleştirilen çalışmalarda, dallanmış PEI ve PAA'dan hazırlanan LbL filmlerin, jelatin varlığında en iyi iyileşme davranışını sergilediği ve iyileşme tepkimelerinin en hızlı şekilde gerçekleştiği saptanmıştır. Ayrıca, CHI-DSS'ten hazırlanan filmin PET-ITO yüzeyinde, %2'lik jelatin çözeltisi kullanıldığında 20. dakikadan sonra iyileşme gösterdiği ve yaklaşık 1 saat içinde tamamen iyileştiği değerlendirilmiştir.

5.6. TARAMALI ELEKTRON MİKROSKOBU (SEM) GÖRÜNTÜLERİ

Tez çalışması kapsamında, kendini iyileştirme performansı en yüksek olan ince filmlerin yüzey özelliklerini değerlendirmek amacıyla, hasar öncesi, hasarlı ve iyileşme sonrası durumları karşılaştırılmıştır. Bu amaçla, yüzey morfolojilerindeki değişimleri incelemek için PET-ITO üzerine oluşturulan $(PEI_{0,1}10,5\text{-}PAA_{0,1}3)_{25}$ ve $(CHI_{\%1}3,5\text{-}DSS_{\%0,1}5,5)_{25}$'in hasar

öncesi, hasarlı ve iyileşme sonrası hallerinin yüzey taramalı elektron mikroskopisi (SEM) analizi gerçekleştirilmiştir.

SEM görüntülerinde $(PEI_{0,1}10,5\text{-}PAA_{0,1}3)_{25}$ filminin büyük oranda homojen, gözeneksiz ve yoğun yapıda olduğu gözlenmişken $(CHI_{\%1}3,5\text{-}DSS_{\%0,1}5,5)_{25}$ filminin aynı ölçekli büyütmeli SEM fotoğrafında ise yüzeyde çatlağımsı yapıların ve kabartıların varlığı dikkat çekmektedir.

Dallanmış PEI ve PAA'dan hazırlanan 25 çok tabakalı filmin oldukça homojen, gözeneksiz ve yoğun yapıda olduğu saptanmış olup bu durum polielektrolit çifti arasındaki etkileşime atfedilmekte olup PEI'nin zayıf bir polielektrolit olmasına karşın yüksek yük yoğunluğu ve etkileşim kapasitesinin bu denli homojen ve düzgün film yüzeyi elde edilmesine olanak sağladığı düşünülmektedir. Buna karşın, CHI ve DSS gibi biyouyumlu ancak hem zayıf hem de düşük yük yoğunluğuna sahip filmlerin daha önceki çalışmalarımızdan da bildiğimiz kadarıyla yüzeyde daha fazla adsorblanması ve poliiyon çiftleri arasındaki etkileşimin düşük olmasına bağlı olarak yüzeyde bu tür hata ve kusurların olabileceği öngörülmüştür. Bununla birlikte, söz konusu analiz için hazırlanan filmlerin destek tabakası olarak PET-ITO üzerinde geliştirilmesi de kullanılan polielektrolit tipine bağlı olarak yüzey ıslatma ve büyüme rejimi üzerinde etkili olabileceği bunun da söz konusu oluşumlara neden olabileceği şeklinde değerlendirilmiştir.

$(PEI_{0,1}10,5\text{-}PAA_{0,1}3)_{25}$ ve $(CHI_{\%1}3,5\text{-}DSS_{\%0,1}5,5)_{25}$'in steril neşter ile çizilmiş hasarlı hallerinin SEM görüntüleri incelendiğinde neşter izi koyu renkli kalın biz çizgi olarak film yüzeyinde görülmektedir ancak PEI bazlı filmde başkaca bir hasar gözlenmezken CHI-DSS polielektrolit çiftinden hazırlanan filmde neşter izinin yanında bazı film dokuntülerinin de olduğu saptanmıştır. Bu durumun kendi kendine bir araya gelen yapının destek tabakası ile uyumunun zayıf olduğunu gösteren bir işaret olduğu kabul edilmiştir.

Bu filmlerden dallanmış PEI ve PAA çiftinden hazırlanan filmin %2'lik jelatin çözeltisine 1 dakika, CHI-DSS çiftinden hazırlanan filmin %2'lik jelatin çözeltisine ise 60 dakika maruz bırakılması sonucu oluşan yapıların SEM görüntüleri incelendiğinde; farklı sürelerde %2'lik jelatin çözeltisi ile muamele edilmiş olsalar bile hasarlı filmlerin tamamen iyileştiği tespit edilmiştir. PEI'den hazırlanan filmde hasar çizgisinin birleşme sırasında belirli

bir yükselti oluşturarak kapandığı, buna karşın, CHI'dan hazırlanan ilgili filmin yüzeyinde hasar çizgisinin net olarak fark edilemediği belirlenmiştir.

Bu çalışmada, ticari PET-ITO'nun kalınlığı ve PET-ITO üzerine hazırlanan $(CHI_{\%1}3,5\text{-}DSS_{\%0,1}5,5)_{25}$ polielektrolit çok tabakalı filmin kesit görüntüsü de SEM cihazı kullanılarak analiz edilmiştir. Ticari PET-ITO'nun kalınlığı, literatürle de uyumlu olarak 120-140 μm aralığında seyrederken, kaplama yapılmış PET-ITO'nun kesit görüntüsünde yüzeyde kaplamanın gerçekleştiğini gösteren çatlağımsı yapıların olduğu tespit edilmiştir.

5.7. DİNAMİK MEKANİK ANALİZ ÖLÇÜMLERİ

DMA analizleri, hazırlanan filmlerin kendi kendini iyileştirme kabiliyetlerini değerlendirmek için kullanılmış olup E', E" ve tan δ değerleri sıcaklığın fonksiyonu olarak ölçülmüştür. Bu analizlerde SEM sonuçlarına göre iyileşme davranışı gösteren PET-ITO destek üzerinde hazırlanmış PEI-PAA 25 çift tabakalı filmin hasar sonrası ve %2'lik jelatin çözeltisi ile 1 dakikalık maruziyet sonrası incelenmiştir. Ayrıca, karşılaştırma amacıyla herhangi bir kaplama yapılmamış haldeki ticari PET-ITO'nun da DMA analizi yapılmıştır.

DMA analizinde ticari PET-ITO filminin depolama modülü (E') 40°C'de 3,8 GPa olarak ölçülmüş ancak 86°C'de bu değerde belirgin bir azalma olduğu gözlenmiştir. Bu azalma, malzemenin camsı geçiş sıcaklığı (Tg) ile ilişkili olmakla birlikte, PET'in Tg değeri yaklaşık 80°C civarındadır ve 86°C'deki E' değerindeki düşüş, bu geçişin etkisiyle malzemenin sertliğinin azalmasına işaret etmektedir. 86°C'de PET-ITO'nun E' değeri 3,12 GPa olarak belirlenmiş olup analizin sonlandığı 160°C'de 315 MPa'la kadar düştüğü tespit edilmiştir. Polimerik sistemlerde artan sıcaklığa bağlı olarak yumuşama ve polimer zincirlerinin birbiri üzerinden rahatça kaymasına bağlı olarak mekanik sertliğinin azalması beklenen ve bilinen bir davranıştır.

PET-ITO destek tabakası üzerine PEI ve PAA'dan hazırlanan 25 çift tabakalı filmin 40°C'deki E' değerinin yaklaşık 1,9 GPa olduğu ve E' değerindeki düşüşün bu örnek için belirgin hale geldiği, 78 °C'deki E' değerinin yaklaşık 1,7 GPa olduğu belirlenmiştir. PET-ITO örneğine benzer şekilde 78°C civarında gözlenen bu düşüşün nedeninin ikincil hal değişimi olarak adlandırılan camsı geçiş sıcaklığından kaynaklandığı düşünülmektedir. Burada dikkat çekici bir husus, PET-ITO üzerine PEI-PAA'dan bir kaplama yapılması durumunda E' değerinin daha düşük olmasıdır ki bu durum PET-ITO ile kaplanan yüzey arasındaki ara yüzey

etkileşiminin nispeten zayıf olmasıyla açıklanabilir. Söz konusu bu filmin 160°C'deki E' değerinin ise 182 Mpa olduğu tespit edilmiş ve steril neşter yardımıyla film boyunca bir çizik atıldıktan sonra da DMA analizleri gerçekleştirilmiştir. Elde edilen sonuçlarda E' değerinin kaplamalı ürüne göre 1,9 GPa değerinden 1,05 GPa değerine gerilediği; camsı geçiş sıcaklığının ise çok az bir düşüş ile 75°C olduğu görülmüştür. Hasarlı filmin 160°C'deki E' değeri ise yine orijinal filme göre düşük olup 153 Mpa olarak belirlenmiştir. Son olarak, hasarlı filmin %2'lik jelatin çözeltisi ile 1 dakika boyunca muamele edilmesi ve ardından kurutulması sonrasında 40°C'deki E' değerinin 1,5 GPa olduğu görülmüş olup hasarla birlikte 75°C'ye kadar düşen camsı geçiş sıcaklığına atfedilen bu noktanın iyileşme sonrası 80°C'ye yükseldiği ve bu sıcaklıkta E' değerinin 1,3 GPa olduğu saptanmıştır. Jelatin çözeltisine maruz bırakılan filmin 160°C'deki E' değeri ise hasar öncesi kaplama yapılmış filmle aynı olup 182 MPa olarak ölçülmüştür. Bu sonuçlar bölüm 4.7 ve bölüm 4.8'de verilerle uyumlu olduğu gibi, DMA analizleri de bu sonuçları doğrular niteliktedir. Diğer taraftan; kendi kendini onaran filmin hasarlı filme göre E' değerleri sıcaklıktan bağımsız olarak belirgin şekilde iyileşmiş olup başlangıçtaki kaplanmış film değerlerinin oldukça az bir oranla gerisinde kaldığı görülmüştür. Örneğin; 40°C'de yaklaşık 1,9 GPa olan depolama modülünün iyileşme sonrası 1,5 GPa olması diğer bir ifadeyle, E' değerinde %20 kayıp olması söz konusu bu değerin maruziyet süresinin uzatılmasıyla başlangıçtaki duruma yaklaşabileceği öngörülmüştür. Ancak diğer bir taraftan bakılacak olursa da jelatin ile işlem yapılmasının tezin belli yerlerinde bahsedilen plastifiyan ve polimer segmentleri şişirme olasılığı nedeniyle gayet anlaşılabilir olarak değerlendirilmiştir.

DMA sonuçlarında elde edilen ikinci önemli parametre olan kayıp modülünün (E″) de sıcaklığa bağlı pik yaptığı nokta camsı geçiş sıcaklığı olarak değerlendirilmekle birlikte, yüksekliği malzemenin sertliği ve elastik depolama kapasitesi hakkında bilgi vermektedir. Buna göre; PET-ITO'nun 106°C olan pik sıcaklığı kaplama yapılması durumunda 105°C olarak belirlenmiş yani neredeyse aynı kalmıştır. Ancak bu sıcaklıklardaki kayma modülleri değerleri sırasıyla 396 ve 189 MPa olarak ölçülmüş olup modül değerlerindeki bu düşüş malzemenin sertliğinin tabakalı kaplama durumunda düştüğünü göstermekle birlikte PET-ITO ile ince film arasındaki ara yüzey etkileşimlerinin zayıf olmasından kaynaklanabileceği düşünülmektedir. Bununla birlikte, ilgili kendi kendine bir araya gelen filmin üzerinde hasar yapılması durumunda pik sıcaklığının 111°C ve kayma modüllerinin 135 MPa olduğu saptanmıştır. LbL 25 çift tabakalı filmin hasar sonrası %2 jelatin çözeltisine 1 dakika boyunca maruz bırakılarak onarılması durumunda ise camsı geçiş sıcaklığı keskin bir pik olarak 105°C'de gözlenirken

kayıp modülü 143 MPa olarak bulunmuştur. Orijinal çok tabakalı filmin hasar öncesi ve jelatin çözeltisi ile muamelesi sonrası elde edilen değerler karşılaştırılacak olursa camsı geçiş sıcaklığına atfedilen pik sıcaklıklarının aynı noktada, loss modul değerlerinin ise 189 MPa'dan 143 MPa'a gerilemiş olduğu saptanmıştır. Filmdeki kayıp modülünün, yani sertliğinin düşük olması, jelatin ile 1 dakika boyunca maruz bırakıldığında polimer segmentlerinin esnemesine katkı sağlamış ve bu nedenle kayıp modül değeri eski seviyesine ulaşmamıştır. Ayrıca, hasarlı filmin kayıp modülünün diğer numunelere göre daha düşük olması, hasarın filmin sertliğini düşürmesinden kaynaklanmaktadır. Bu da, filmin pik yapısının keskinliğini kaybederek daha geniş bir alana yayıldığını göstermektedir.

Söz konusu filmlere ait DMA analizinde ayrıca tan δ değerleri de sıcaklığa bağlı olarak incelenmiş olup tan δ grafiğinde sıcaklığa bağlı pik olarak gösterilen ve Tg olarak adlandırılan değer PET-ITO için 127℃ olarak belirlenmiştir. Benzer şekilde PEI-PAA'dan hazırlanan kaplamanın PET-ITO üzerinde geliştirilmesiyle elde edilen çok tabakalı yapının T_g değeri 123℃ iken hasarlı yapının bu değeri 133℃ ve kendi kendini onarma sonrası T_g değeri 121℃ olarak belirlenmiştir. Kaplama yapılmış filmin hasar öncesi tan δ değeri ile jelatin çözeltisiyle iyileştirilmiş filmin tan δ değerileri karşılaştırılacak olursa birbirlerine oldukça yakın olduğu, diğer bir ifadeyle, hasar sonrası yapılan iyileştirme işleminin malzemeyi eski haline döndürdüğü şeklinde yorumlanmıştır. tan δ değeri aynı zamanda kayıp faktörü olarak da tanımlanmakta olup kayıp modülünün depolama modülüne oranı olduğundan birimsiz olup bu oranın söz konusu grafikte göründüğü üzere 1'in altında olması depolama modülünün (sertliğinin) daha yüksek olduğunu göstermektedir. Burada diğer dikkat çeken bir husus dinamik mekanik analizde tan δ pikinin ve kayıp modül eğrisindeki pikin meydana geldiği sıcaklığın T_g olarak tanımlanmasına karşın polimerik sistemlerde normalde bu değerler üst üste çakışırken kompozit yapılarda bu noktaların çakışmamasıdır [136].

DMA analizindeki kayıp modülü ve tan δ değerlerinin sıcaklık fonksiyonuna göre eğrilerindeki piklerin aynı sıcaklıkta olmamasının, hazırlanan çok tabakalı yapının ve destek tabakasının kompozit bir yapı oluşturmasından kaynaklandığı değerlendirilmiştir. Destek tabaka üzerine hazırlanmış çok tabakalı yapının hareketliliğinin kısıtlanmasından dolayı, oluşan kompozitin dinamik mekanik davranışının karmaşık hale gelmiş olduğu düşünülmektedir.

PET-ITO destek üzerinde CHI-DSS'den hazırlanan 25 çok tabakalı filmin de hazırlandıktan sonra, hasar sonrasında ve %2'lik jelatin çözeltisi ile 60 dakikalık maruziyet

sonrasında DMA analizleri gerçekleştirilmiştir. PET-ITO destek tabakası üzerine CHI ve DSS'ten hazırlanan 25 çift tabakalı kaplamanın 40°C'deki E' değerinin yaklaşık 4,34 GPa olduğu ve ticari PET-ITO ile kıyaslandığında E' değerindeki düşüşün bu örnek için belirgin hale geldiği, 82°C'deki E' değerinin yaklaşık 3,95 GPa olduğu belirlenmiştir. PET-ITO'ya benzer şekilde 82°C civarında gözlenen bu düşüşün nedeninin ikincil hal değişimi olarak adlandırılan camsı geçiş sıcaklığına atfedilebileceği düşünülmektedir. Burada PET-ITO üzerine CHI-DSS poliiyonlarından oluşan bir kaplama yapılması E' değerinde artışa neden olmuş ve bu artışın PET-ITO'nun üst tabakasındaki ITO ince filmi ile kendi kendine bir araya gelen film arasındaki etkileşimden kaynaklanmış olabileceği düşünülmektedir. Söz konusu bu filmin 160°C'deki E' değerinin 624 Mpa olduğu saptanmış PET-ITO üzerine LbL kaplaması yapıldıktan sonra neşter yardımıyla film boyunca bir çizik atılmış ve DMA analizleri gerçekleştirilmiştir. Elde edilen sonuçlarda E' değerinin kaplamalı ürüne göre son derece düşük olduğu ve 4,34 GPa değerinden 697 MPa değerine gerilediği; E' değerinin belirgin düşüş gösterdiği, geçiş sıcaklığının ise 102°C olduğu tespit edilmiştir. Hasarlı filmin 160°C'deki E' değeri ise yine orijinal filme göre daha düşük bir değer olarak 241 MPa olduğu belirlenmiştir. Son olarak, hasarlı filmin %2'lik jelatin çözeltisi ile 60 dakika boyunca muamele edilmesi ve ardından kurutulması sonrasında 40°C'deki E' değerinin 4,3 GPa olduğu bulunmuştur. Hasarla birlikte 102°C'de gerçekleştiği düşünülen camsı geçiş sıcaklığına atfedilen noktanın iyileşme sonrası 86°C'ye düştüğü ve bu sıcaklıkta E' değerinin 3,05 GPa olduğu saptanmıştır. Jelatin çözeltisine maruz bırakılan filmin 160°C'deki E' değeri ise 599 MPa olarak belirlenmiştir. Hasarlanmış filmin jelatin çözeltisiyle 60 dakika içinde iyileştiğine dair görseller bölüm 4.7 ve 4.8'de sunulmuş olup, DMA analizleri de bu iyileşmeyi doğrular niteliktedir. İyileşme sonrası, kendi kendini onaran filmin E' değerleri hasarlı filme kıyasla sıcaklıktan bağımsız olarak belirgin şekilde artış göstermiştir. Ancak bu değerler, başlangıçtaki kaplanmış filmin seviyesine tam olarak ulaşmamıştır.

Kayıp modülleri incelendiğinde, ticari PET-ITO'nun 106°C olan pik sıcaklığının çok tabakalı kaplama yapılması sonrasında 99°C'ye düştüğü görülmüştür. Bu sıcaklıklardaki kayma modülleri sırasıyla ise 396 ve 370 MPa olarak bulunmuştur. Bununla birlikte, ilgili kendi kendine bir araya gelen filmin üzerinde hasar yapılması durumunda pik sıcaklığının 113°C ve kayma modüllerinin 70 MPa olduğu görülmüştür Bu 25 çift tabakalı filmin hasar sonrası %2 jelatin çözeltisine 60 dakika boyunca maruz bırakılarak onarılması sonrasında camsı geçiş sıcaklığı net bir pik olarak 107°C'de gözlenmiş olup kayıp modülü 338 MPa olarak

bulunmuştur. Orijinal çok tabakalı filmin hasar öncesi ve jelatin çözeltisi ile muamelesi sonrası elde edilen değerleri karşılaştırıldığında camsı geçiş sıcaklığı olarak ifade edilen pik sıcaklıklarının iyileşme sonrası 99℃'den 107℃'ye yükseldiği ve loss modul değerlerinin ise 338 MPa olduğu saptanmıştır. İyileşme ile birlikte E" sıcaklık grafiğinde gözlenen pikin yükselmesi yapının jelatin ile iyileşmesi sürecinde ekstra bağlar oluşturduğunu göstermekte olup bu durumun camsı geçiş sıcaklığının yükselmesine neden olduğu düşünülmektedir. Diğer taraftan; hasarlı filmin kayma modülünün grafikte gösterilen diğer numunelere göre daha düşük olmasının hasar nedeniyle filmin sertliğinin düşmesi ve pik yapısının keskinliğini kaybederek daha geniş bir alana yayıldığı değerlendirilmektedir.

PET-ITO üzerine hazırlanan filmlerin tan δ değerleri de sıcaklığa bağlı olarak incelenmiş ve elde edilen sonuçlara göre PET-ITO için T_g 127℃ olarak belirlenmiştir. Benzer şekilde CHI-DSS'ten hazırlanan kaplamanın PET-ITO üzerinde geliştirilmesiyle elde edilen çok tabakalı yapının T_g değeri 123℃ iken hasarlı yapının bu değeri 119℃ ve kendi kendini onarma sonrası T_g değeri 125℃ olarak belirlenmiştir. Kaplama yapılmış filmin hasar öncesi tan δ değeri ile jelatin çözeltisiyle iyileştirilmiş filmin tan δ değerleri karşılaştırılacak olursa birbirlerine oldukça yakın olduğu, diğer bir ifadeyle, hasar sonrası yapılan iyileştirme işleminin malzemeyi eski haline döndürdüğü şeklinde yorumlanmıştır. Bu filmler için tan δ değerinin1'in altında olması, depolama modülünün (sertliğin) daha yüksek olduğunu göstermektedir. Sonuç olarak, DMA analizleri kendi kendini onarma kabiliyeti bulunan iki ayrı çok tabakalı filmin dinamik mekanik analizlerinde de benzer ve birbirini destekleyen nitelikte sonuçlar sunmuş olup jelatin çözeltisi ile farklı sürelerde muamele edilen filmlerin E', E" ve tan δ değerlerinin birbirine yakınsadığı, diğer bir ifadeyle, orijinal film durumuna dönmeye çalıştığını göstermektedir. Tez çalışmasında kullanılan jelatinin pH'ının 4,5 olması, jelatinin pozitif yüklü olmasıyla birlikte çok tabakalı film yapısını oluşturan polielektrolitlerle etkileşimlere neden olmaktadır. Gerek E" gerek tan δ değerlerinden okunan camsı geçiş sıcaklıklarının analizler özelinde birbirleriyle örtüşmemesi de PET-ITO üzerinde hazırlanan çok tabakalı yapının kompozit olarak davranmasından kaynaklandığı şeklinde yorumlanabilir [136].

6. SONUÇ VE ÖNERİLER

Sunulan doktora tezinde kendi kendini onarabilen akıllı malzemeler için fonksiyonel polimerik filmlerin araştırılması hedeflenmiştir. Bu kapsamda, farklı destek tabakaları üzerine (UV-suprasil cam, ITO kaplı cam, PET-ITO, optik cam) tabakalı kaplama yöntemiyle ultra ince filmler geliştirilmiş ve bu filmlerin çeşitli ajanlar varlığında iyileşme durumları incelenmiştir. Tez çalışmasıyla, fonksiyonel polimerik filmlerin özelliklerinin kendi kendi onarım performansına etkileri incelenerek literatürde oldukça sınırlı sayıda yer alan serbest hacim – iyileşme davranışı ilişkisi içerisinde incelenerek hem literatüre hem de bu konunda çalışmalar yapan bilimsel ve endüstriyel çevrelere katkı sağlanması amaçlanmıştır.

Literatürde kendi kendini onarabilen polielektrolit çok tabakalı filmlerin hasar sonrası iyileşme davranışlarının incelendiği çalışmalar oldukça sınırlı sayıda olup serbest hacim, iyileştirici ajan ve hazırlanan çok tabakalı film yapısı arasındaki ilinti yeterli oranda kurulmamıştır. Bu tez çalışması ile literatürdeki bu boşluğun doldurularak bilimsel yeni katkılar sağlanması hedeflenmiştir.

Tezde, poliiyonlardan hazırlanan çok tabakalı filmlerin amfoterik yapılı proteinlerle hasar sonrası kendi kendini onarma davranışları incelenmiş ve kullanılan polielektrolit yapısı ile LbL film oluşturma koşullarına bağlı olarak onarım sürelerinin değişimi ve onarım durumu araştırılmıştır. Ayrıca bu çalışmada, PALS analizleri ile LbL film yapısı ve serbest hacim özelliği arasındaki ilişki sorgulanarak PET-ITO üzerine hazırlanan filmlerin hasar öncesi, hasar sırası ve iki farklı protein türü ile (jelatin ve BSA) muamelesi sonrası o-Ps ömrü ve o-Ps şiddeti değerleri ölçülmüştür. Ek olarak, filmlerin hasar öncesi, hasar sırası ve protein çözeltisi ile maruziyeti sonrası stereo mikroskop ve SEM analizi ile görüntüleri takip edilerek iyileşme davranışları belirlenmeye çalışılmıştır. LbL çok tabakalı yapıların oluşumunun takibi için tezde UV-vis ve QCM-D analizi gerçekleştirilmiş olup hazırlanan filmlerin su ile ıslanabilirliklerinin ölçütü olarak temas açısı ölçümleri gerçekleştirilmiştir. Son olarak, stereo mikroskop sonuçlarına göre iyileşme davranışı gösteren iki örnek için sıcaklığın fonksiyonu olarak gerçekleştirilmiş ve E', E" ve tan δ değerleri değerlendirilmiştir.

Tez kapsamında, LbL filmlerde gerek literatürdeki veriler, gerekse tez kapsamındaki su ile ıslanabilirlik analizleri sonucunda, iyileşme ajanını içeren su çözeltisi ile olası etkileşimlerinin en yüksek olması beklenen PEI ve PAA'dan hazırlanan filmlere

yoğunlaşılmıştır. Ayrıca, biyouyumlu polimerler olarak farklı uygulama alanları gözetilerek CHI ve DSS üzerinden çalışmalar gerçekleştirilmiştir.

LbL filmler, destek tabakaları UV-ozon ünitesinde bekletilme öncesi ve sonrasında farklı su temas açılarına sahip olsa da, oluşturulan LbL filmlerle birlikte su temas açısı değerlerinin düştüğü, diğer bir ifadeyle, hidrofilik oldukları değerlendirilmiştir. Ayrıca, artan tabaka sayısına bağlı olarak temas açısı değerlerinin arttığı, diğer bir ifadeyle, daha hidrofobik bir karakter kazandığı saptanmıştır. Örneğin; PEI ve PAA'dan hazırlanan filmin su temas açıları 5 ve 10 çift tabaka durumunda düşükken, tabaka sayısının 25, 50 ve 100 olacak şekilde geliştirilmesiyle su temas açısı değerlerinin sırasıyla $90^{o}\pm2$, $101^{o}\pm2$ ve $105^{o}\pm3$ olduğu tespit edilmiştir. DSS içeren çok tabakalı LbL filmlerin de su temas açısı değerlerinin, PAA içeren analoglarına göre daha yüksek olduğu ve 90° civarında tespit edilmiştir. Yüzeyin hidrofob-hidrofil durumunun iyileşme mekanizmasını nasıl etkilediği konusunda tez kapsamında proteinlerin sudaki çözeltileri kullanıldığından daha hidrofobik yüzeylerin iyileştirici ajan çözeltilerin yüzeydeki yayılımını azaltırken, daha hidrofilik yüzeylerin iyileştirme ajanlarını iyi dağılımını arttırarak yüzeydeki iyileşme sürecini hızlandırabileceği öngörülmüş ve bu doğrultuda daha hidrofilik olduğu değerlendirilen PEI ve PAA'dan hazırlanan çok tabakalı filmlere odaklanılmıştır. Gelecek çalışmalarda, özellikle hidrofilik yüzeylerin tercih edilmesi, iyileşme süreçlerini hızlandırıcı ve etkili bir yöntem olarak değerlendirilebilir. Hidrofilik yüzeyler, iyileştirme ajanlarının daha iyi dağılmasını sağlayarak, yüzeydeki iyileşme sürecini optimize edebilir. Bu nedenle, daha fazla hidrofilik özellik gösteren LbL filmleri üzerinde yoğunlaşarak, iyileşme davranışını geliştirmek için bu yüzeylerin kullanılması önerilmektedir.

Tabakaların gelişiminin takibi ve büyümü rejimlerinin belirlenmesi amacıyla UV-vis ve QCM-D analizleri gerçekleştirilmiştir. UV-vis analizinde 228 nm'de PSS'e atfedilen pikin takibi yapılarak tabaka sayısının artışına bağlı olarak absorbans değerlerinin hemen hemen lineer olarak arttığı gözlenmiştir. Bu amaçla, PAH-PSS ve PEI-PSS'ten hazırlanan çok tabakalı filmler özellikle tercih edilmiş ve PSS'in kaplama miktarına bağlı olduğu bulunmuştur. Örneğin; PAH-PSS'ten hazırlanan LbL filmin, UV-absorbans değerinin PEI-PSS'ten hazırlanan filmin 228 nm'deki absorbans değerinden fazla olduğu, bunun da PAH'ın PEI'ya göre daha düşük yük yoğunluğunda olması nedeniyle yüzeye daha fazla adsorblanırken karşıt poliiyon olarak yük dengesini sağlamak için PSS'in daha fazla miktarda yüzeye adsorblanmasından kaynaklandığı değerlendirilmiştir. Benzer şekilde, QCM-D analizinde 2 çift

tabakası sonrası LbL film gelişiminin lineer olduğu tespit edilmiş, $(PAH\text{-}PSS)_{10}$ tabakasının QCM-D sensör üzerinde başarıyla oluşturulduğu gözlenmiştir.

PALS analizleri hasar öncesi, hasar sırası ve hasar sonrasında farklı polielektrolit çok tabakalı kaplamaların PET-ITO yüzeyleri üzerinde o-Ps ömrü (τ_3) ve o-Ps şiddeti (% I_3) değerleri kullanılan polielektrolit türüne, tabaka sayısına, iyileştirici ajan olarak kullanılan protein türü miktarı ve pH'ına ve maruziyet süresine bağlı olarak incelenmiştir. LbL filmlerin özellikle destek tabakası üzerinde geliştirilmesi durumunda destek tabakasına göre τ_3 ve % I_3 değerlerinin daha düşük olduğu ve bu durumun kendi kendine bir araya gelen yapının destek tabakası üzerinde yoğun bir katman oluşturulması ve o-Ps'lerin görece oluşan düşük gözenekli ve düşük yoğunluklu boşluklu yapıda daha hızlı bir şekilde yok olmasıyla açıklanabilir. PEI ve PAA'dan hazırlanan 25 çift tabakalı filmin τ_3 ve % I_3 değerleri sırasıyla 1,75 ns ve %11,09 iken, 5 çift tabakalı hazırlanması durumunda bu değerler, 1,77 ns ve %11,31 olarak bulunmuştur. Söz konusu durum, daha düşük tabaka sayısına bağlı olarak film kalınlığının oldukça ince olması ve PET-ITO yapısına yakın τ_3 ve % I_3 değerlerinin bulunmasına neden olmuştur. Benzer şekilde, daha seyreltik polieletrolit çözeltilerinden hazırlanan kaplamalarda da destek tabakasına benzer sonuçlar elde edilmiştir. Anyonik polielektrolit olarak DSS ve katyonik biyopolimer olarak CHI kullanımı durumunda oldukça gözenekli bir yapı elde edildiği tespit edilmiş olup bu ürün için τ_3 değeri 1,92 ns olarak bulunmuştur.

Farklı tabaka sayısına sahip kendiliğinden bir araya gelen çok tabakalı filmlerin tabaka sayısına ve protein türü ile konsantrasyonuna bağlı olarak τ_3 ve % I_3 değerleri incelendiğinde; jelatin ve BSA kullanılarak iyileştirilen filmlerin o-Ps yok olma ömür süreleri ile o-Ps şiddet değerlerinin artış gösterdiği tespit edilmiştir. Örneğin; D1 filminin τ_3 değeri 1,74 ns'den %2'lik jelatin çözeltisi ile 60 dakika boyunca maruz bırakılması durumunda 1,85 ns'ye, % I_3 değeri ise %11,2'den %13,88'e yükselmiştir. Bu konudaki sınırlı sayıdaki çalışmalardan birinde hasar sonrası filmin iyileştirici ajan çözeltisinde şişmesi durumunda serbest hacmin artmasının iyonların birbirleriyle etkileşimlerinin gerçekleşmesine ve bunun da iyileşme sürecine katkı sağladığı şeklinde yorumlanmıştır [113].

Bunlara ek olarak, iyileştirici ajan olarak BSA kullanıldığında ise başlangıç durumlarına göre boşluk miktarının arttığı ve bunun da jelatine benzer şekilde BSA'nın LbL film yapısında jelatin kadar olmasa da şişmeye neden olması şeklinde açıklanmıştır.

PALS analizleri ile serbest hacim ve iyileşme davranışı arasındaki ilişkiyi incelerken, kullanılan iyileştirici ajanların farklı pH değerlerinde, özellikle izoelektrik noktanın altında ve üzerindeki etkilerini araştırmak ve optimum pH değerini belirlemek faydalı olabilir.

Stereo mikroskop görüntüleri ile kaplamaların hasar sonrası iyileştirici ajanlara maruziyeti sonrası iyileşme durumları incelenmiştir. Buna göre; farklı destek tabakaları üzerine geliştirilen filmlerin jelatin ve BSA ile muamelelerinde PAH-PSS ve PAH-PAA'dan hazırlanan çok tabakalı filmlerin BSA'ya maruz bırakılması durumunda kendi kendini onarma davranışı sergilemediği, PEI-PAA'dan hazırlanması durumunda ise iyileşme davranışı gösterdiği tespit edilmiştir. Tez kapsamında gerçekleştirilen PALS analizleri de bunu destekler nitelikte olup jelatinle maruziyet sonrası, yoğun ancak küçük boşluklu bir yapının oluşması ve jelatinin bu boşluklara difüzyonu ile onarımın sağlandığı şeklinde bir açıklama yapılmıştır. Ayrıca, kullanılan proteinlerin molekül ağırlıkları da son derece önemli olup BSA için 66,5 kDa, jelatin içinse 50-100 kDa aralığındadır. Her ne kadar biyopolimer olarak tanımlanan proteinlerin sulu çözeltisinde konformasyonları ve dolaylı olarak boşluklara difüzyon hızını değiştirse bile molekül ağırlıklarının yakın olması nedeniyle, tez kapsamında kendi kendini onarım davranışı kimyasal yapı ve serbest hacim üzerinden açıklanmaya çalışılmıştır.

Proteinlerin izoelektrik noktasının altında pozitif, üzerinde negatif yüklü olduğu bilinmekle birlitkte jelatinin pozitif yüklü durumunda daha iyi iyileşme performansı gösterdiği tespit edilmiştir. Jelatin ve BSA iyileştirici ajanlarının yanı sıra, NaCl de denenmiş ve 1 M NaCl kullanımı durumunda daha etkin sonuçlar elde edilmiştir. Düşük konsantrasyonda iyileşme eğilimi gözükmediğinden, iyileştirici ajan olarak NaCl kullanımı durumunda yüksek konsantrasyon ve uzun süreli maruziyet çalışmalarına ağırlık verilmesi önerilmektedir.

Bir diğer seri çalışmada, dallanmış PEI yerine lineer yapılı PEI kullanılmış, ancak dallanmış yapıdaki ürün ile daha etkin iyileşme performansı sağlanmış olup bunun da serbest hacim oranının daha yüksek olması beklenen polielektrolit yapısındaki proteinin gözeneklere daha hızlı ve kolay difüzlenebilmesi ve çok tabakalı filmle daha etkin etkileşim sağlmasına bağlı olarak iyileşme performansının üstün olacağı şeklinde değerlendirilmiştir. Bir başka sonuç, tabaka sayısına bağlı olarak iyileşme performansı artarken, 50 ve 100 çift tabakalı PEI-PAA'dan hazırlanan filmin 5 dakikada tamamen iyileşebildiği belirlenmiştir. pH değeri 10,5 olan PEI ve 3 olan PAA'dan hazırlanan filmin jelatin varlığında daha etkin bir şekilde iyileşebildiği, tamamen biyouyumlu polielektrolitlerden hazırlanan filmin %2'lik jelatin

kullanımı durumunda 20 dakika ve sonrasında iyileşme davranışı gösterdiği ve yaklaşık 1 saat içinde tamamen iyileşebildiği bulunmuştur.

Tez kapsamında gerçekleştirilen SEM analizleri, stereo mikroskop görüntülerine göre iyileşen kendiliğinden bir araya gelen filmler için gerçekleştirilmiş olup PEI-PAA'dan hazırlanan 25 çift tabakalı filmin oldukça homojen, gözeneksiz ve yoğun olduğu gözlenmiştir. CHI-DSS'ten hazırlanan LbL filmin ise zayıf ve düşük yük yoğunluklu olması nedeniyle poliiyon çiftleri arasındaki etkileşimin az olmasına bağlı olarak yüzeyde bazı hata ve kabarmaların olduğu görülmüştür. Burada bir önemli parametrenin de kullanılan polielektrolitlerin PET-ITO ile yüzey uyumunun iyi olmamasından kaynaklanabileceği düşünülmüştür. $(PEI_{0,1}10,5\text{-}PAA_{0,1}3)_{25}$ ve $(CHI_{\%1}3,5\text{-}DSS_{\%0,1}5,5)_{25}$ filmleri steril neşter ile çizilmiş ve hasarlı hallerinin %2'lik jelatin ile muamele edilmesi sonrasında filmde hasar çizgisinin birleşme sırasında belli bir yükselti oluşturarak kapandığı tespit edilmiştir.

Tez kapsamında gerçekleştirilen DMA ölçümleri, PET-ITO destek üzerine PEI-PAA'dan hazırlanan 25 çift tabakalı filmin hazırlandıktan sonra, hasar sırasında ve %2'lik jelatin çözeltisi ile 1 dakikalık muamelesi sonrası elde edilen ürünler için gerçekleştirilmiştir. Artan sıcaklığın fonksiyonu olarak hazırlanan filmleri sertliğini temsil eden E' değerei azalmış ve PEI-PAA'dan hazırlanan filmin iyileşme davranışı sonrası depolama modülü 1,5 GPa ve hasarla birlikte 75 ℃'ye düşen camsı geçiş sıcaklığı 80℃'ye yükselmiştir. Bu filmin 160℃'deki E' değeri ise hasar öncesi kaplama yapılmış filmle aynı olup 182 MPa olarak bulunmuştur. Bu sonuç, DMA analizlerinin stereo mikroskop görüntülerinde bahsedilen iyileşme davranışını destekler niteliktedir. Ancak, jelatin ile maruziyet sonrası iyileşen filmlerin E' değerlerin başlangıçtaki hasarsız filmin E' değerinin gerisinde olduğu görülmüştür ki, bu durum jelatinin polimer zincirleri için plastifiyan etki göstermesi ve dolayısıyla zincirsel hareketliliği arttırması şeklinde açıklanabilir. Bu filmin sıcaklığa bağlı olarak kayıp modülleri incelendiğinde, E" pik noktası PET-ITO için 106℃ iken, hasarsız kaplanmış LbL film ve %2'lik jelatin ile onarılmış film için 105℃ olarak tespit edilmiştir. İlgili örneğin pik noktasındaki E" değerinin hasarsız LbL film için 189 MPa iken, kendi kendini onarmış hali için bu değer 143 Mpa olarak tespit edilmiştir. Tan δ değerlerinde ise benzer şekilde hasarsız LbL filmin maksimum pik sıcaklığı 123℃ iken, onarılma sonrası ilgili değer 121℃ olarak tespit edilmiştir. Bu sonuçlar, hazırlanan LbL filmin stereo mikroskop ve SEM analizlerinden de görüldüğü üzere hasar öncesi duruma yaklaştığı ve hasarın onarıldığı şeklinde yorumlanmıştır. Diğer taraftan, tan δ sıcaklık grafiğindeki maksimum pik sıcaklığı ile E" grafiğindeki sıcaklık

değerinin örtüşmemesi kompozit yapılar için beklenen bir durum olup PET-ITO üzerine geliştirilen çok tabakalı yapının da bir kompozit yapı meydana getirdiği düşünülmektedir.

PET-ITO destek üzerine, CHI-DSS'ten hazırlanan 25 çok tabakalı film, hasar sonrası ve %2'lik jelatin çözeltisi ile 60 dakikalık maruziyet sonrası durumlarında DMA analizlerine tabi tutulmuştur. CHI ve DSS'ten hazırlanan 25 çift tabakalı kaplama 40°C'de 4,34 GPa E' değerine sahip olup, 82°C'de bu değerin 3,95 GPa'ya düştüğü görülmüştür. PET-ITO'ya benzer şekilde, 82°C civarında gözlenen bu düşüş, camsı geçiş sıcaklığına atfedilebilir. E' değeri 160°C'de 624 MPa olarak belirlenmiştir ancak film üzerine bir steril neşter ile çizik atıldığında ve sonrasında ölçüm yapıldığında, E' değeri 4,34 GPa'dan 697 MPa'ya gerilemiş ve 102°C'de camsı geçiş sıcaklığı gözlenmiştir. 160°C'de ise E' değeri 241 MPa olarak bulunmuştur. %2'lik jelatin çözeltisi ile 60 dakika boyunca iyileştirilen filmin 40°C'deki E' değeri 4,3 GPa'ya yükselmiş, 86°C'de E' değeri 3,05 GPa ve 160°C'de 599 MPa olarak bulunmuştur. İyileşme sonrası, E' değerlerinde gözlemlenen iyileşme, hasarın büyük ölçüde onarıldığını göstermekle birlikte kendi kendini onaran filmin E' değerleri, sıcaklık farkı olmaksızın iyileşmiş ve başlangıçtaki kaplanmış filme yakın değerler elde edilmiştir.

Kayıp modülleri incelendiğinde, PET-ITO'nun 106°C olan pik sıcaklığı, CHI-DSS ile kaplama sonrası 99°C'ye düşmüş ve kayma modülleri sırasıyla 396 MPa ve 370 MPa olarak bulunmuştur. Hasarlı filme uygulanan iyileşme sonrası ise 107°C'de pik sıcaklığı gözlenmiş ve kayma modülü 338 MPa olarak ölçülmüştür. İyileşmiş filmin kayma modülü, hasarlı filmin kayma modülünden belirgin şekilde yüksek bir sonuç sunarken, orijinal ve iyileşmiş filmler arasındaki fark, filmsel yapının ekstra bağlar oluşturmasıyla camsı geçiş sıcaklığının arttığını ve kayma modülünün yükseldiğini göstermektedir.

Tan δ değerleri, sıcaklığa bağlı olarak incelenmiş ve PET-ITO için Tg 127°C olarak belirlenmiştir. CHI-DSS'ten hazırlanan filmde T_g değeri 123°C, hasarlı yapının T_g değeri ise 119°C olarak saptanmıştır. İyileşme sonrası ise T_g değeri 125°C'ye yükselmiştir. Jelatin çözeltisi ile iyileştirilen filmin tan δ değeri, hasar öncesi ve sonrası arasındaki farkı minimal şekilde göstermiş, bu da malzemenin eski haline döndüğünü ortaya koymuştur.

Sonuç olarak, DMA analizleri, jelatin çözeltisi ile muamele edilen filmlerin, E', E'' ve tan δ değerlerinin birbirine yakınsamasıyla iyileşme sürecinin başarılı olduğunu,

polielektrolitlerin etkileşimlerinin film yapısında kompozit bir davranışa yol açtığını göstermektedir.

Tüm bu sonuçlar ile kullanılan polielektrolit türü, pH'ı, konsantrasyonu ve ayrıca iyileştirici ajanların türü, pH'ı, konsantrasyonu ve maruziyet sürelerinin iyileşme davranışı üzerindeki etkileri dikkate alındığında, gelecek çalışmalarda özellikle iyileştirici ajan olarak kullanılan protein çözeltilerinin izoelektrik noktanın altında ve üzerindeki farklı pH değerlerinde uygulanmasının etkilerinin incelenmesi, iyileşme mekanizmasının daha iyi anlaşılması açısından faydalı olabilir.

Buna ek olarak, polielektrolit çözeltilerine iyonik sıvılar gibi plastifiyan etkisi yaratacak maddelerin eklenmesinin, iyileşme davranışı üzerindeki etkileri incelenebilir.

Ayrıca, iyileşme öncesi ve sonrası polielektrolit çok tabakalı filmlerin elektriksel iletkenlikleri ölçülerek, iyileşme sonrası performanslarının değerlendirilmesi, farklı uygulama alanlarında kullanılabilirlik açısından faydalı bir değerlendirme sunabilir.

KAYNAKLAR

1. [1]. Fattah-alhosseini A, Chaharmahali R, Alizad S, Kaseem M, Dikici B., 2024, A review of smart polymeric materials: Recent developments and prospects for medicine applications. *Hybrid Adv*., 5:100178.

[2]. Blaiszik BJ, Kramer SLB, Olugebefola SC, Moore JS, Sottos NR, White SR., 2010, Self-healing polymers and composites. *Annu Rev Mater Res*., 40:179–211.

[3]. Guadagno L, Vertuccio L, Naddeo C, 2019, Self-healing epoxy nanocomposites via reversible hydrogen bonding. *Compos Part B Eng*., (157):1–13.

[4]. Guadagno L, Raimondo M, Naddeo C, Longo P., 2013, Application of self-healing materials in aerospace engineering. *Self-Healing Polym From Princ to Appl*., 401–412.

[5]. Burattini S, Greenland BW, Chappell D, Colquhoun HM, Hayes W., 2010, Healable polymeric materials: A tutorial review. *Chem Soc Rev*., 39(6):1973–1985.

[6]. Yang Y, Xu L, Wang J, 2022, Recent advances in polysaccharide-based self-healing hydrogels for biomedical applications. *Carbohydr Polym.*, 119161.

[7]. Barroso N, Guaresti O, Pérez-Álvarez L, Ruiz-Rubio L, Gabilondo N, Vilas-Vilela JL., 2019, Self-healable hyaluronic acid/chitosan polyelectrolyte complex hydrogels and multilayers. *Eur Polym J*., (120):109268.

[8]. Gaddes D, Jung H, Pena-Francesch A, 2016, Self-Healing Textile: Enzyme Encapsulated Layer-by-Layer Structural Proteins. *ACS Appl Mater Interfaces*, 8(31):20371–20378.

[9]. Hosseini M and Hamdy Makhlouf AS, 2016, *Industrial applications for intelligent polymers and coatings*.

[10]. Li VC and Herbert E., 2012, Robust self-healing concrete for sustainable infrastructure. *J Adv Concr Technol*.,10(6):207–218.

[11]. Pena-Francesch A, Jung H, Hickner MA, Tyagi M, Allen BD, Demirel MC, 2018, Programmable Proton Conduction in Stretchable and Self-Healing Proteins. *Chem*

Mater., 30(3):898–905.

[12]. Kikuchi Y, Pena-Francesch A, Vural M, Demirel MC., 2020, Highly Conductive Self-Healing Biocomposites Based on Protein Mediated Self-Assembly of PEDOT:PSS Films. *ACS Appl Bio Mater*., 3(4):2507–2515.

[13]. Aïssa B, Therriault D, Haddad E, Jamroz W., 2012, Self-healing materials systems: Overview of major approaches and recent developed technologies. *Adv Mater Sci Eng*.

[14]. Wang S and Urban MW., 2020, Self-healing polymers. *Nat Rev Mater*., 5(8):562–583.

[15]. Wu DY, Meure S, Solomon D., 2008, Self-healing polymeric materials: A review of recent developments. *Prog Polym Sci*., 33(5):479–522.

[16]. Wang S and Urban MW., 2020, *Self-healing polymers*.

[17]. Dutta K, Yadav K, Poudel R, Karak N, Polymer A., 2024, *Self-Healing Polymer*. Elsevier.

[18]. Zhang B, Zhang P, Zhang H, 2017, A Transparent, Highly Stretchable, Autonomous Self-Healing Poly(dimethyl siloxane) Elastomer. *Macromol Rapid Commun*., 38(15):1–9.

[19]. Tezel Ö., 2019, *Kendi Kendini Onarabilen UV Işınları ile Kuruyabilen Kaplamaların Hazırlanması ve Performans Özelliklerinin İncelenmesi, Tez (Yüksek Lisans),* MARMARA ÜNİVERSİTESİ.

[20]. Cho SH, White SR, Braun P V., 2009, Self-healing polymer coatings. *Adv Mater*., 21(6):645–649.

[21]. Mutlu D ve Karagöz İ., 2023, Akıllı Malzeme Olarak Polimerler ve Uygulamaları, *Konya J Eng Sci*., 11(1):274–299.

[22]. Ahner J, Bode S, Micheel M, Dietzek B, Hager MD., 2016, Self-healing functional polymeric materials. *Adv Polym Sci*., 273:247–284.

[23]. Peng H, Du X, Cheng X, Wang H, Du Z., 2021, Room-temperature self-healable and stretchable waterborne polyurethane film fabricated via multiple hydrogen bonds. *Prog*

Org Coatings, 151:106081.

[24]. Syrett JA, Becer CR, Haddleton DM, 2010, Self-healing and self-mendable polymers. *Polym Chem*., 1(7):978–987.

[25]. Varley R., 2007, Ionomers as Self Healing Polymers. *Springer Ser Mater Sci*., 100:95–114.

[26]. Kalista SJ, Ward TC, Oyetunji Z., 2007, Self-healing of poly(ethylene-co-methacrylic acid) copolymers following projectile puncture. *Mech Adv Mater Struct*., 14(5):391–397.

[27]. Mphahlele K, Ray SS, Kolesnikov A., 2017, Self-healing polymeric composite material design, failure analysis and future outlook: A review. *Polymers (Basel)*, 9(10):1–22.

[28]. Neuser S. and Michaud V., 2014, Fatigue Response of Solvent-Based Self-Healing Smart Materials. *Exp Mech*., 54(2):293–304.

[29]. Caruso MM, Delafuente DA, Ho V, Sottos NR, Moore JS, White SR., 2007, Solvent-promoted self-healing epoxy materials. *Macromolecules,* 40(25):8830–8832.

[30]. Yan CY, Min ZR, Ming QZ, Chen J, Gui CY, Xue ML., 2008, Self-healing polymeric materials using epoxy/mercaptan as the healant. *Macromolecules*, 41(14):5197–5202.

[31]. Hansen CJ, Wu W, Toohey KS, Sottos NR, White SR, Lewis JA., 2009, Self-healing materials with interpenetrating microvascular networks. *Adv Mater*., 21(41):4143–4147.

[32]. Williams HR, Trask RS, Weaver PM, Bond IP., 2008, Minimum mass vascular networks in multifunctional materials. *J R Soc Interface*, 5(18):55–65.

[33]. Meng H. and Li G., 2015, *Recent Advance in Smart Self-Healing Polymers and Composites,* Woodhead Publishing.

[34]. Zhu DY, Rong MZ, Zhang MQ., 2015, Self-healing polymeric materials based on microencapsulated healing agents: From design to preparation. *Prog Polym Sci*, 49–50:175–220.

[35]. Hamada S, Yancey KG, Pardo Y, 2019, Dynamic DNA material with emergent locomotion behavior powered by artificial metabolism. *Sci Robot*., 4(29):1–12.

[36]. Hu X, Xu S, Feng S, Wang J, Xu J., 2015, Saline-enabled self-healing of polyelectrolyte multilayer films. *RSC Adv*. 5(12):8877–8881.

[37]. Getachew BA, Kim SR, Kim JH., 2018, Improved stability of self-healing hydrogel pore-filled membranes with ionic cross-links. *J Memb Sci*.,553:1–9.

[38]. Tezel Ö, Beyler Çiğil A, Kahraman MV.,2021, Dual microcapsules based epoxy/polyethyleneimine autonomous self-healing system for photo-curable coating. *Polym Adv Technol*., 32(2):553–563.

[39]. Zhang Z, Wang X, Xia H, Li H, Chen Z, Yang W., 2023, Electrical-responsive biocompatible coatings for highly corrosion-resistance and self-healing performance on AZ31 Mg alloy. *J Ind Eng Chem*., 121:179–189.

[40]. Dellacasa E, Zhao L, Yang G, Pastorino L, Sukhorukov GB., 2016, Fabrication and characterization of novel multilayered structures by stereocomplexion of poly(D-lactic acid)/poly(L-lactic acid) and self-assembly of polyelectrolytes. *Beilstein J Nanotechnol*., 7:80–90.

[41]. Cao Y, Yuan X, Wang X, Li W, Yang H., 2021, Synthesis and controlled release kinetics of pH-sensitive hollow polyaniline microspheres encapsuled with the corrosion inhibitor. *J Mol Liq*., 342:117497.

[42]. Abu-Thabit NY and Hamdy AS., 2016, Stimuli-responsive Polyelectrolyte Multilayers for fabrication of self-healing coatings – A review. *Surf Coatings Technol*., 303(Part B):406–424.

[43]. Tezel Ö, Çiğil AB, Kahraman MV., 2019, Design and development of self-healing coating based on thiol–epoxy reactions. *React Funct Polym*., 142:69–76.

[44]. Li H, Feng Y, Cui Y, 2020, Polyurea/polyaniline hybrid shell microcapsules loaded with isophorone diisocyanate for synergetic self-healing coatings. *Prog Org Coatings*, 145:105684.

[45]. Li B, Njuko D, Meng M, Tang A, Li Y., 2022, Designing Smart Microcapsules with Natural Polyelectrolytes to Improve Self-Healing Performance for Water-Based Polyurethane Coatings. *ACS Appl Mater Interfaces,* 14(47):53370–53379.

[46]. Yu Z, Yang Y, Wang C, 2021, Nano-soy-protein microcapsule-enabled self-healing biopolyurethane-coated controlled-release fertilizer: preparation, performance, and mechanism. *Mater Today Chem*.

[47]. Tezel Ö, Beyler Çiğil A, Kahraman MV., 2020, Encapsulation of trichloroacetic acid and trifluoroacetic acid for autonomous self healing coatings. *Polym Technol Mater*. 59(18):2040–2049.

[48]. Kothari J and Iroh JO., 2023, Self-Healing Poly(urea formaldehyde) Microcapsules: Synthesis and Characterization.

[49]. Zechel S and Hager MD., 2022, *Reversible chemical bond-based self-healing materials*. Second Edi. Elsevier Ltd.

[50]. Chen X, Wudl F, Mal AK, Shen H, Nutt SR., 2003, New thermally remendable highly cross-linked polymeric materials. *Macromolecules,* 36(6):1802–1807.

[51]. Wang S, Li L, Liu Q, Urban MW., 2022, Self-Healable Acrylic-Based Covalently Adaptable Networks. *Macromolecules*, 55(11):4703–4709.

[52]. Fang Y, Du X, Cheng X, Zhou M, Du Z, Wang H., 2020, Preparation of living and highly stable blended polyurethane emulsions for self-healing films with enhancive toughness and recyclability. *Polymer (Guildf)*,188:122142.

[53]. Lei J, Li X, Wang S, 2019, Facile Fabrication of Biocompatible Gelatin-Based Self-Healing Hydrogels. *ACS Appl Polym Mater*., 1(6):1350–1358.

[54]. Decher G and Schlenoff JB., 2012, *Multilayer Thin Films: Sequential Assembly of Nanocomposite Materials: Second Edition*.

[55]. Cholilalah RA., 1967, *Angew Chemie Int Ed 6(11), 82-95:951–952*.

[56]. Liu Q, Wang S, Zhao Z, Tong J, Urban MW, 2022, Electrically Accelerated Self-Healable Polyionic Liquid Copolymers. *Small*, 18(24):1–7.

[57]. El Choufi N, Mustapha S, Tehrani-Bagha AR, Grady BP., 2022, Self-Healability of Poly(Ethylene-co-Methacrylic Acid): Effect of Ionic Content and Neutralization. *Polymers (Basel),* 14(17):1–24.

[58]. Sirajuddin NA and Jamil MSM, 2015, Self-healing of poly(2-hydroxyethyl methacrylate) hydrogel through molecular diffusion. *Sains Malaysiana*, 44(6):811–818.

[59]. Peng Y, Gu S, Wu Q, Xie Z, Wu J., 2023, High-Performance Self-Healing Polymers. *Accounts Mater Res*., 4(4):323–333.

[60]. Hai M, Zhang Q, Li Z, Cheng M, Kuehne AJC, Shi F., 2022, Visualizing polymer diffusion in hydrogel self-healing. *Supramol Mater*, 100009.

[61]. Wang Z, Liang H, Yang H, vd. UV-curable self-healing polyurethane coating based on thiol-ene and Diels-Alder double click reactions. *Prog Org Coatings*. 2019;137(July):105282. doi:10.1016/j.porgcoat.2019.105282

[62]. Yang Y, Lu X, Wang W., 2017, A tough polyurethane elastomer with self-healing ability. *Mater Des*., 127:30–36.

[63]. Utrera-Barrios S, Verdejo R, López-Manchado MÁ, Hernández Santana M., 2023, Self-Healing Elastomers: A sustainable solution for automotive applications. *Eur Polym J*.

[64]. Guzlena S and Sakale G., 2021, Self-healing of glass fibre reinforced concrete (GRC) and polymer glass fibre reinforced concrete (PGRC) using crystalline admixtures. *Constr Build Mater*., 267:120963.

[65]. Rajadesingu S, Palani N, Mendonce KC, Vijayakumar P, Monisha P, Ayyadurai S., 2024, State-of-the-art review on advancements of eco-friendly bacterial-infused self-healing concrete for sustainable constructions. *J Build Eng*., 91:109669.

[66]. Sung WC, Chang CC, Makamba H, Chen SH., 2008, Long-term affinity modification on poly(dimethylsiloxane) substrate and its application for ELISA analysis. *Anal Chem*., 80(5):1529–1535.

[67]. Piccinini E, Bliem C, Reiner-Rozman C, Battaglini F, Azzaroni O, Knoll W., 2017, Enzyme-polyelectrolyte multilayer assemblies on reduced graphene oxide field-effect transistors for biosensing applications. *Biosens Bioelectron*., 92:661–667.

[68]. Yuan W, Weng GM, Lipton J, Li CM, Van Tassel PR, Taylor AD., 2020, Weak polyelectrolyte-based multilayers via layer-by-layer assembly: Approaches, properties,

and applications. *Adv Colloid Interface Sci*., 282.

[69]. Song Y, Meyers KP, Gerringer J, 2017, Fast Self-Healing of Polyelectrolyte Multilayer Nanocoating and Restoration of Super Oxygen Barrier. *Macromol Rapid Commun*., 38(10):1–7.

[70]. Hu M, Yu J, Li W, Shuai Y, Ai L., 2025, 3D printed self-healing , degradable on-skin electronics with liquid metal for multi-functional monitoring. *Chem Eng J*., 505:159190.

[71]. Manasi Esther J, Solanki R, Dhanka M, Thareja P, Bhatia D., 2024, Self-healing, injectable chitosan-based hydrogels: structure, properties and biological applications. *Mater Adv*., 5(13):5365–5393.

[72]. Eduok U, Ohaeri E, Szpunar J., 2019, *Self-healing composite coatings with protective and anticorrosion potentials: Classification by healing mechanism*. Elsevier Inc.

[73]. Syed JA, Tang S, Lu H, Meng X., 2015, Smart PDDA/PAA multilayer coatings with enhanced stimuli responsive self-healing and anti-corrosion ability. *Colloids Surfaces A Physicochem Eng Asp*., 476:48–56.

[74]. Potaś J and Winnicka K., 2022, The Potential of Polyelectrolyte Multilayer Films as Drug Delivery Materials. *Int J Mol Sci*., 23(7).

[75]. Criado-Gonzalez M, Mijangos C, Hernández R., 2021, Polyelectrolyte multilayer films based on natural polymers: From fundamentals to Bio-Applications. *Polymers (Basel)*, 13(14):1–30.

[76]. Lu B, Luo D, Zhao A, 2019, pH responsive chitosan and hyaluronic acid layer by layer film for drug delivery applications. *Prog Org Coatings,*135:240–247.

[77]. Konyalı E, Cengiz HY, Müftüler A, Deligöz H., 2023, Monitoring the salt stability and solvent swelling behavior of PAH-based polyelectrolyte multilayers by quartz crystal microbalance with dissipation. *Polym Eng Sci*., 63(10):3328–3342.

[78]. Cengiz HY, Konyali E, Müftüler A, Deligöz H., 2023, Investigating the effect of weak polyelectrolytes on the chemical stability and swelling recovery of multilayered coatings. *Prog Org Coatings,* 183.

[79]. Iler RK, 1996 Multilayers of colloidal particles. *J Colloid Interface Sci*., 21(6):569–594.

[80]. Decher G., 1997, Fuzzy nanoassemblies: Toward layered polymeric multicomposites, *Science,* 77(5330):1232–1237.

[81]. Dash P, Thirumurugan S, Hu CC, Wu CJ, Shih SJ, Chung RJ., 2022, Preparation and characterization of polyelectrolyte multilayer coatings on 316L stainless steel for antibacterial and bone regeneration applications. *Surf Coatings Technol*., 435:128254.

[82]. Li H, Shi W, Zhang H, Zhou R, Qin X., 2020, Preparation of internally pressurized polyamide thin-film composite hollow fiber nanofiltration membrane with high ions selectivity by a facile coating method. *Prog Org Coatings*,139:105456.

[83]. Hoffmann K, Friedrich T, Tieke B., 2011, Layer-by-layer assembled polyelectrolyte blend membranes and their use for ion separation and rejection. *Polym Eng Sci*.

[84]. Liu X, Li Y, Li S, 2020, Polyelectrolyte multilayer coatings for short/long-term release of antibacterial agents. *Surf Coatings Technol*, 393(1):125696.

[85]. Ergün A, Tümer EH, Cengiz HY, 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. *Polym Eng Sci,* 1–13.

[86]. Yilbas BS, Al-Sharafi A, Ali H., 2019, *Surfaces for Self-Cleaning*.

[87]. Sahu N, Parija B, Panigrahi S., 2009, Fundamental understanding and modeling of spin coating process: A review. *Indian J Phys*., 83(4):493–502.

[88]. Lyu J, Liu L, Zhao X, Shang Y, Zhao T, Li T. , 2016, Facile Fabrication of Multifunctional Aramid Nanofiber Films by Spin Coating. *J Mater Eng Perform*., 25(11):4757–4763.

[89]. Schaaf P, Voegel JC, Jierry L, Boulmedais F., 2012, Spray-assisted polyelectrolyte multilayer buildup: From step-by-step to single-step polyelectrolyte film constructions. *Adv Mater*., 24(8):1001–1016.

[90]. Fagoaga I, Viviente JL, Gavin P, Bronte JM, Garcia J, Tagle JA., 1998, Multilayer coatings by continuous detonation system spray technique. *Thin Solid Films*, 317(1–

2):259–265.

[91]. Dierendonck M, De Koker S, De Rycke R, De Geest BG., 2014, Just spray it-LbL assembly enters a new age. *Soft Matter*., 10(6):804–807.

[92]. Schlenoff JB, Dubas ST, Farhat T, 2000, Sprayed polyelectrolyte multilayers. *Langmuir*, 16(26):9968–9969.

[93]. Benbow NL, Webber JL, Pawliszak P., 2019, Odd-even effects on hydration of natural polyelectrolyte multilayers: An in situ synchrotron FTIR microspectroscopy study. *J Colloid Interface Sci*., 553:720–733.

[94]. Yang H, Mo Q, Li W, Gu F., 2019, Preparation and properties of self-healing and self-lubricating epoxy coatings with polyurethane microcapsules containing bifunctional linseed oil. *Polymers (Basel)*, 11(10).

[95]. Usman P, Duru IA, Akalezi CO, Njoku C, Kovo A, Oguzie EE., 2024, Mesoporous silica-based smart nanocontainers for corrosion inhibition: a mini-review. *J Coatings Technol Res*.

[96]. Esmaeely Neisiany R, Lee JKY, Nouri Khorasani S, Bagheri R, Ramakrishna S., 2018, Facile strategy toward fabrication of highly responsive self-healing carbon/epoxy composites via incorporation of healing agents encapsulated in poly(methylmethacrylate) nanofiber shell. *J Ind Eng Chem*., 59:456–466.

[97]. McIlroy DA, Blaiszik BJ, Caruso MM, White SR, Moore JS, Sottos NR., 2010, Microencapsulation of a reactive liquid-phase amine for self-healing Epoxy composites. *Macromolecules*, 43(4):1855–1859.

[98]. Choudhury N, Meghwal M, Das K., 2021, Microencapsulation: An overview on concepts, methods, properties and applications in foods. *Food Front*., 2(4):426–442.

[99]. Nemat-Nasser S and Li JY., 2000, Electromechanical response of ionic polymer-metal composites. *J Appl Phys*., 87(7):3321–3331.

[100]. Mauritz KA and Moore RB., 2004, State of understanding of Nafion. *Chem Rev*., 104(10):4535–4585.

[101]. Da Via F, Suriano R, Boumezgane O, Grande AM, Tonelli C, Turri S., 2022, Self-healing behavior in blends of PDMS-based polyurethane ionomers. *Polym Adv Technol*., 33(2):556–565.

[102]. Zhu Y, Xuan H, Ren J, Ge L., 2015, Self-healing multilayer polyelectrolyte composite film with chitosan and poly(acrylic acid). *Soft Matter*., 11(43):8452–8459.

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

[104]. Chen XC, Ren KF, Zhang JH, 2015, Humidity-Triggered Self-Healing of Microporous Polyelectrolyte Multilayer Coatings for Hydrophobic Drug Delivery. *Adv Funct Mater*., 25(48):7470–7477.

[105]. Syed JA and Meng X, 2019, *Intelligent anticorrosion saline-enabled self-healing polyelectrolyte multilayer coatings*. Elsevier Inc.

[106]. Barroso N, Guaresti O, Pérez-Álvarez L, Ruiz-Rubio L, Gabilondo N, Vilas-Vilela JL., 2019, Self-healable hyaluronic acid/chitosan polyelectrolyte complex hydrogels and multilayers, *Eur Polym J*., 120:109268.

[107]. Wang X, Liu F, Zheng X, Sun J., 2011, Water-Enabled Self-Healing of Polyelectrolyte Multilayer Coatings. *Angew Chemie*., 123(48):11580–11583.

[108]. Christos C and Jean-Claude D, 2017, Patent Application Publication (10) Pub . No: US 2017 / 0116693 A1 Complete Patent Application Publication, 1(19).

[109]. Odarczenko MT, White SR, Sottos NR., 2016, Us20170158886a1, 1(19).

[110]. Donaldson L., 2018, Proteins inspired by squid teeth help in self-healing medical devices. *Mater Today*, 21(5):460–461.

[111]. Chang Z, Zhang S, Li F, 2020, Self-healable and biodegradable soy protein-based protective functional film with low cytotoxicity and high mechanical strength. *Chem Eng J*., 404:126505.

[112]. Sariola V, Pena-Francesch A, Jung H, 2015, Segmented molecular design of self-healing proteinaceous materials. *Sci Rep*., 5:1–9.

[113]. Vogt C, Ball V, Mutterer J, 2012, Mobility of proteins in highly hydrated polyelectrolyte multilayer films. *J Phys Chem B*., 116(17):5269–5278.

[114]. Li Y, Chen S, Wu M, Sun J., 2012, Polyelectrolyte multilayers impart healability to highly electrically conductive films. *Adv Mater*., 24(33):4578–4582.

[115]. Sudarta N, 2022, *Processing and Functionality Improvements of Layer-by-Layer Assembled Multilayer Super Gas Barrier Nanocoatings* ,Thesis (PhD), 16(1):1–23.

[116]. Yang Y, Ding X, Urban MW., 2015, Chemical and physical aspects of self-healing materials. *Prog Polymer Science*, 49–50:34–59.

[117]. Dubas ST and Schlenoff JB. 2001, *Langmuir*, 17(11):7725–7727.

[118]. Yoo PJ, Zacharia NS, Doh J, Nam KT, Belcher AM, Hammond PT., 2008, Controlling surface mobility in interdiffusing polyelectrolyte multilayers, *ACS Nano*, 2(3):561–571.

[119]. Wong JE, Rehfeldt F, Hänni P, Tanaka M, Klitzing R V., 2004, Swelling behavior of polyelectrolyte multilayers in saturated water vapor. *Macromolecules*, 37(19):7285–7289.

[120]. Yang YH, Haile M, Park YT, Malek FA, 2011, Grunlan JC. Super gas barrier of all-polymer multilayer thin films. *Macromolecules*, 44(6):1450–1459.

[121]. Demirci S and Sahiner N., 2022, Polyethyleneimine based Cerium(III) and Ce(NO3)3 metal-organic frameworks with blood compatible, antioxidant and antimicrobial properties. *Inorganica Chim Acta*., 534(3):120814.

[122]. Dhaneshwar S, Bhilare N, Roy S., 2022, Dextran Pharmaceutical Applications BT - Polysaccharides of Microbial Origin: Biomedical Applications, Springer International Publishing, 695–721.

[123]. Darvishan S, Pourmadadi M, Abdouss M, 2023, Gamma alumina coated-PAA/PVP hydrogel as promising quercetin nanocarrier: Physiochemical characterization and toxicity activity. *J Drug Deliv Sci Technol*., 84:104500.

[124]. Shah SA, Sohail M, Khan S., 2019, Biopolymer-based biomaterials for accelerated diabetic wound healing: A critical review. *Int J Biol Macromol*., 139:975–993.

[125]. Fizur Rahman M, Islam JMM, Hassan MM, Ahsan Habib SM, Pervez MS, Khan MA., 2013, Development of urea crosslinked thin film for biomedical application. *Int J Polym Mater Polym Biomater*., 62(13):695–699.

[126]. Shi C, Yuan W, Khan M, 2015, Hydrophilic PCU scaffolds prepared by grafting PEGMA and immobilizing gelatin to enhance cell adhesion and proliferation. *Mater Sci Eng C*., 50:201–209.

[127]. Deniz M., 2024, *Elektroaktif Polimerlerin Sentezi, Karakterizasyonu ve Uygulama Alanlarının Araştırılması*, Tez (Doktora), İstanbul Üniversitesi- Cerrahpaşa.

[128]. Vig JR., 1979, UV/Ozone Cleaning of Surfaces: A Review BT - Surface Contamination: Genesis, Detection, and Control. Içinde: Mittal KL, ed. Boston, MA: Springer US, (35)254.

[129]. Soares RRA, Milião GL, Pola CC, 2024, Insights into solid-contact ion-selective electrodes based on laser-induced graphene: Key performance parameters for long-term and continuous measurements. *Microchim Acta*.,191(10).

[130]. Sen BO, Cetin S, Yahşi U, Soykan U., 2021, Role of free volume in mechanical behaviors of side chain lcp grafted products of high density polyethylene. *J Polym Res*., 28(8).

[131]. Bakar R, Darvishi S, Aydemir U., 2023, Decoding Polymer Architecture Effect on Ion Clustering, Chain Dynamics, and Ionic Conductivity in Polymer Electrolytes. *ACS Appl Energy Mater*., 6(7):4053–4064.

[132]. Debra Dunson and P. Eag (2017) Com Materials Sciences How Do You Test the Viscoelasticity of a Polymer.

[133]. Schott NR, Malloy R. Polymer Processing. *ACS Symp Ser*. 1985:581–607.

[134]. Chandra PN, Usha K, Mohan MK., 2020, Design, development and characterization of polyelectrolyte multilayer membranes for potential filtration applications. *Mater Today Proc*., (41)530–534.

[135]. Yılmaz Aykut D, Yolaçan Ö, Deligöz H., 2020, pH stimuli drug loading/release

platforms from LbL single/blend films: QCM-D and in-vitro studies. *Colloids Surfaces A Physicochem Eng Asp,* 602.

[136]. Rao CHG and Rao AN., 2015, Mechanical dynamic analysis of banana fiber reinforced polymer matrix composites. (3) 410–415.

İNTİHAL RAPORU İLK SAYFASI



HACER YEŞİM CENGİZ Doktora Tezi

ORİJİNALLİK RAPORU

%3	%3	%2	%1
BENZERLİK ENDEKSİ	İNTERNET KAYNAKLARI	YAYINLAR	ÖĞRENCİ ÖDEVLERİ

BİRİNCİL KAYNAKLAR

1	acikbilim.yok.gov.tr İnternet Kaynağı	%1
2	Submitted to The Scientific & Technological Research Council of Turkey (TUBITAK) Öğrenci Ödevi	%1
3	journals.sagepub.com İnternet Kaynağı	<%1
4	docplayer.biz.tr İnternet Kaynağı	<%1
5	dergipark.org.tr İnternet Kaynağı	<%1
6	link.springer.com İnternet Kaynağı	<%1
7	Zengin, Aygul. "Enzymatic Degradation of Self-Assembled Peptide Nanofiber Gels", Bilkent Universitesi (Turkey) Yayın	<%1
8	"Multilayer Thin Films", Wiley, 2002 Yayın	<%1