

**T.C.  
UŞAK ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**MALZEME BİLİMİ VE NANOTEKNOLOJİ ANA BİLİM DALI**

**NANO ORGANİK İNCE FİLM SENSÖRLERİN ORGANİK BUHAR  
DUYARLILIK ÖZELLİKLERİ**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ**

**Büşra MİNARECİ**

**HAZİRAN 2019  
UŞAK**

**T.C.  
UŞAK ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**MALZEME BİLİMİ VE NANOTEKNOLOJİ ANA BİLİM DALI**

**NANO ORGANİK İNCE FİLM SENSÖRLERİN ORGANİK BUHAR  
DUYARLILIK ÖZELLİKLERİ**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ**

**Büşra MİNARECİ**

**UŞAK 2019**

Büşra MİNARECİ tarafından hazırlanan **Nano Organik İnce Film Sensörlerin Organik Buhar Duyarlılık Özellikleri** adlı bu tezin Yüksek Lisans tezi olarak uygun olduğunu onaylarım.

Doç. Dr. Yaser AÇIKBAŞ .....

Tez Danışmanı, Malzeme Bilimi ve Nanoteknoloji Mühendisliği Anabilim Dalı

Bu çalışma, jürimiz tarafından oy birliği ile Malzeme Bilimi ve Nanoteknoloji Mühendisliği Anabilim Dalında Yüksek Lisans Tezi olarak kabul edilmiştir.

Prof. Dr. Rifat ÇAPAN .....

Fizik Anabilim Dalı, Balıkesir Üniversitesi

Doç. Dr. Yaser AÇIKBAŞ .....

Malzeme Bilimi ve Nanoteknoloji Mühendisliği Anabilim Dalı, Uşak Üniversitesi

Dr. Öğr. Üyesi Kadir GÜNDOĞAN .....

Malzeme Bilimi ve Nanoteknoloji Mühendisliği Anabilim Dalı, Uşak Üniversitesi

Tarih: 25/06/2019

Bu tez ile U.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu Yüksek Lisans derecesini onamıştır.

Doç. Dr. Murat Kemal KARACAN .....

Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürü

## TEZ BİLDİRİMİ

Tez içindeki bütün bilgilerin etik davranış ve akademik kurallar çerçevesinde elde edilerek sunulduğunu, ayrıca tez yazım kurallarına uygun olarak hazırlanan bu çalışmada bana ait olmayan her türlü ifade ve bilginin kaynağına eksiksiz atıf yapıldığını bildiririm.

Büşra MİNARECİ



# NANO ORGANİK İNCE FİLM SENSÖRLERİN ORGANİK BUHAR DUYARLILIK ÖZELLİKLERİ

(Yüksek Lisans Tezi)

**Büşra MİNARECİ**

**UŞAK ÜNİVERSİTESİ**

**FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**Haziran 2019**

## ÖZET

Bu tez çalışmasında organik tetraoksokaliks[2]arene[2]triazin (SB136) maddesi kullanılarak, Langmuir Blodgett ince film tekniği ile tek ve çok katlı ince filmler üretilmiştir. Katı alttaş olarak kuartz cam ve kuartz kristal yüzeyleri seçilmiş ve su yüzeyi üzerinde bulunan SB136 molekülleri katı yüzey üzerine transfer edilmiştir. Üretilen LB ince filmler Kuartz Mikrobaleans Sistemi (KKM) ve UV-görünür bölge spektrofotometresi kullanılarak karakterize edilmiştir. SB136 ince filmler kuartz kristal üzerine kaplandıktan sonra kloroform, diklorometan, benzen ve toluen organik buharlarına maruz bırakılarak KKM sistemi ile kinetik ölçümleri yapılmıştır. Sonuçlar SB136 LB ince film maddesinin oda sıcaklığında sensör maddesi olarak kullanılabilceğini göstermiştir. Aynı zamanda, SB136 LB ince film sensörünün kloroform buharına olan tepkisinin diğer organik buharlara karşı olan tepkisinden daha çok olduğu görülmüştür.

**Anahtar Kelimeler:** Langmuir-Blodgett ince film, gaz sensörü, kuartz kristal mikrobaleans (KKM), kaliks[2]aren

**Sayfa Adedi:** 70

**Tez Yöneticisi:** Doç. Dr. Yaser AÇIKBAŞ

**ORGANIC VAPOR SENSING PROPERTIES OF NANO ORGANIC  
THIN FILM SENSORS**

**(M.Sc.Thesis)**

**Büşra MINARECI**

**UNIVERSITY OF UŞAK**

**GRADUATE SCHOOL OF NATURAL AND APPLIED SCIENCES**

**June 2019**

**ABSTRACT**

In this study, single and multi-layer thin films were produced with Lagmuir-Blodgett thin film technique by using organic tetraoxocalix [2] arene [2] triazine materials. Quartz glass and quartz crystal surface were selected as solid substrate and SB136 molecules on the water surface was transferred onto the solid substrate surfaces. The fabricated LB thin films was characterized by using Quartz Crystal Microbalance (QCM) system and UV-visible spectroscopy. After the thin films were coated onto quartz crystal, they were exposed to the chloroform, dichloromethane, benzene and toluene organic vapors and kinetic measurements were obtained using QCM system. These results shows that S136 LB thin film can be used as sensor materials at room temperature. Also it has been seen that the response of SB136 LB tin film sensor to chloroform vapor was more than the other organic vapors.

**Keywords:** Langmuir – Blodegett, gas sensor, Quartz Microbalance System (QCM), calix [2]arene

**Page Number:** 70

**Supervisor:** Assoc. Prof. Dr. Yaser AÇIKBAŞ

## TEŞEKKÜR

Yüksek lisans eğitim hayatım ve tez çalışmalarım süresince engin bilgi ve tecrübelerini benden esirgemeyen, maddi ve manevi her konuda desteğini sağlayan danışmanım saygı değer hocam Doç. Dr. Yaser AÇIKBAŞ' a sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Bu tez çalışmasında kullanılan kimyasal maddenin sentezlenmesini gerçekleştiren Uşak Üniversitesi Sağlık Hizmetleri Meslek Yüksekokulu Öğretim Üyesi Doç. Dr. Selahattin BOZKURT' a, tez çalışmalarımı gerçekleştirebilmem için laboratuvar ortamını sağlayan Balıkesir Üniversitesi öğretim üyeleri Prof. Dr. Rifat ÇAPAN' a ve Prof. Dr. Matem ERDOĞAN' a ve deney çalışmalarım sırasında her türlü bilgisini ve tecrübesini benimle paylaşan Balıkesir Üniversitesi doktora öğrencisi Cansu ÖZKAYA' ya teşekkür ederim.

Tüm eğitim hayatım boyunca maddi manevi yanımda olup, bana destek olan canım aileme çok teşekkür ederim.

Büşra MİNARECİ  
Haziran, 2019

# İÇİNDEKİLER

Sayfa

ÖZET .....	i
ABSTRACT .....	ii
TEŞEKKÜR .....	iii
İÇİNDEKİLER .....	iv
ÇİZELGE LİSTESİ .....	vi
ŞEKİL LİSTESİ .....	vii
RESİM LİSTESİ .....	ix
SİMGELER VE KISALTMALAR .....	x
1.GİRİŞ.....	1
2. MATERYAL VE METOD .....	3
2.1.Kaliksarenler .....	3
2.1.1. Kaliksarenlerin Tarihçesi .....	3
2.1.2. Kaliksarenlerin Fiziksel Özellikleri .....	3
2.1.2.1. Erime Noktası .....	3
2.1.2.2. Çözünürlük .....	4
2.1.3. Kaliksarenlerin Kullanım Alanları .....	4
2.1.3.1. Molekül / iyon taşıyıcı kaliksarenler .....	4
2.1.3.2. Kaliksarenlerin sensör ve membran tekniklerinde kullanılması.....	4
2.1.3.3. Kaliksarenlerin enzim-mimik katalizörü olarak kullanılmaları.....	5
2.1.3.4. Kaliksarenlerin kromatografide kullanılması .....	5
2.2. İnce Film .....	5
2.2.1. İnce Film Üretim Teknikleri .....	7
2.2.1.1. Fiziksel Buhar Biriktirme (PVD) Yöntemi .....	7
2.2.1.2. Kimyasal Buhar Biriktirme (CVD) Yöntemi .....	7
2.2.1.3. Sol-Jel Yöntemi .....	8
2.3. Langmuir-Blodgett (LB) İnce Film Yöntemi .....	8
2.3.1. Langmuir Blodgett (LB) Film Tekniği Tarihçesi.....	8
2.3.2. Langmuir Blodgett (LB) Film Hazırlama Tekniği.....	9
2.3.3. Langmuir-Blodgett İnce Film Üretiminde Kullanılan Maddeler .....	9
2.3.4. LB Filmleri ve Yüzey Gerilimi .....	10



2.3.5. LB İnce Film Teknesi.....	11
2.3.6. LB filmler için yüzey dengesi- Wilhemly plakası .....	13
2.3.7. Yüzey Basınç-Alan (İzoterm) Grafiği.....	16
2.3.8. LB İnce Film Üretimi.....	18
2.3.8.1. Tek Katman LB Filmlerin Transferi.....	19
2.3.8.2. Çok Katmanlı LB Film Transferi ve Türleri .....	20
2.4. LB İnce Film Karakterizasyon Teknikleri .....	21
2.4.1. Kuartz Kristal Mikrobals .....	21
2.4.1.1. LB İnce Filmlerin Kuartz Kristal Mikrobals ile İncelenmesi .....	23
2.4.2. Ultraviyole (Mor Ötesi) Görünür Spektroskopisi .....	24
2.4.2.1. Beer-Lambert Yasası .....	26
2.4.2.2. LB Film Karakterizasyonu ve Sensör Ölçümleri .....	27
2.5. Uçucu Organik Bileşikler (UOB) .....	28
2.5.1. Kloroform.....	28
2.5.2. Diklorometan.....	29
2.5.3. Benzen.....	29
2.5.4. Toluen.....	30
3. DENEYSEL BÖLÜM .....	32
3.1. Giriş .....	32
3.2. Kullanılan İnce Film Maddesi .....	32
3.3. İzoterm Grafiği Elde Edilişi.....	33
3.4. SB136 Maddesinin UV-Görünür Spektroskopisi Sonuçları.....	36
3.5. Kuartz Kristal Üzerine Transfer İşlemi.....	38
3.6. Üretilen LB İnce Filmin Kuartz Kristal Mikrobals Sonuçları .....	39
3.7. Üretilen LB İnce Filmlerinin Organik Buharlar ile Etkileşimi.....	40
3.7.1. SB136 Maddesinin Kloroform Buharı ile Etkileşmesi .....	41
3.7.2. SB136 Maddesinin Diklorometan Buharı ile Etkileşmesi .....	42
3.7.3. SB136 Maddesinin Benzen Buharı ile Etkileşmesi .....	44
3.7.4. SB136 Maddesinin Toluen Buharı ile Etkileşmesi .....	46
3.7.5. SB136 Maddesinin Organik Buhar Sonuçları Analizi .....	48
4. SONUÇLAR VE DEĞERLENDİRME .....	49
5. KAYNAKLAR.....	51
6. ÖZGEÇMİŞ.....	54

## ÇİZELGELER LİSTESİ

Çizelge	Sayfa
Çizelge 3.1 SB136 maddesi özellikleri.....	33
Çizelge 3.2 SB136 maddesine ait çözelti bilgileri.....	33
Çizelge 3.3 İzoterm grafikleri kullanılarak SB136 maddesi için belirlenen faz aralıkları ..	35



## ŞEKİLLER LİSTESİ

Şekil	Sayfa
Şekil 2.1 Palmitik asit maddesinin molekül yapısı.....	10
Şekil 2.2 Sıvı molekülleri arasındaki çekim ve yüzey gerilimi.....	11
Şekil 2.3 Tek vagonlu LB ince film teknesinin şematik gösterimi .....	12
Şekil 2.4 Çift vagonlu ince LB ince film teknesinin şematik gösterimi.....	13
Şekil 2.5 Wilhelmy metodu .....	14
Şekil 2.6 Kramatografi kağıdı (a) Ön yüzü, (b) Yan yüzü .....	15
Şekil 2.7 Moleküllerin su yüzeyindeki davranışları, (a) gaz (düzensiz) fazı, (b) sıvı (yarı düzenli) fazı, (c) katı (düzenli) faz, (d) dağılma.....	17
Şekil 2.8 Faz geçişlerinin ideal bir izoterm grafiğinde gözlenmesi .....	18
Şekil 2.9 LB ince film üretim tekniği.....	18
Şekil 2.10 Transfer süreci (a) Su - ince tabaka - hava doğrultusunda, (b) Hava - ince tabaka - su doğrultusunda .....	19
Şekil 2.11 LB film tipleri (a) X - tipi, (b) Y - tipi, (c) Z - tipi, (d) AL - tipi .....	20
Şekil 2.12 AT kesilmiş kuartz kristal .....	22
Şekil 2.13 KKM sisteminin gösterimi .....	23
Şekil 2.14 Rezonans frekansının tabaka sayısına bağlı değişimi .....	24
Şekil 2.15 Bir spektrofotometrenin temel bileşenleri.....	25
Şekil 2.16 UV - görünür bölge spektrofotometresinin çalışma prensibi .....	25
Şekil 2.17 Elektromanyetik dalga.....	26
Şekil 2.18 Işığın madde ile etkileşimi .....	27
Şekil 2.19 Kloroform molekülünün kimyasal yapısı.....	28
Şekil 2.20 Diklorometan molekülünün kimyasal yapısı.....	29
Şekil 2.21 Benzen molekülünün kimyasal yapısı.....	30
Şekil 2.22 Toluen molekülünün kimyasal yapısı .....	30
Şekil 3.1 SB136 maddesinin elde edilişi .....	33
Şekil 3.2 SB136 maddesine ait izoterm grafikleri.....	35
Şekil 3.3 SB136 maddesine ait UV - görünür spektrumu .....	37
Şekil 3.4 SB136 LB ince filmlerin UV - görünür spektrumları .....	38
Şekil 3.5 Üretilen ince filmin tabaka sayısına bağlı rezonans frekansındaki değişimi .....	39
Şekil 3.6 İdeal kinetik çalışma grafiği .....	40

Şekil 3.7 SB136 LB ince filmin kloroform buharı ile etkileşimi .....	41
Şekil 3.8 SB136 LB ince filmin kloroform buharı ile etkileşimindeki frekans değişimi ....	42
Şekil 3.9 SB136 LB ince filmin diklorometan buharı ile etkileşmesi .....	43
Şekil 3.10 SB136 LB ince filmin diklorometan buharı ile etkileşimindeki frekans değişimi.....	44
Şekil 3.11 SB136 LB ince filmin benzen buharı ile etkileşimi .....	45
Şekil 3.12 SB136 LB ince filmin benzen buharı ile etkileşimindeki frekans değişimi.....	46
Şekil 3.13 SB136 LB ince filmin toluen buharı ile etkileşmesi .....	47
Şekil 3.14 SB136 LB ince filmin toluen buharı ile etkileşimindeki frekans değişimi .....	47
Şekil 3.15 Üretilen LB ince filmin 4 organik buhar için kinetik çalışması .....	48



## RESİMLER LİSTESİ

Resim	Sayfa
Resim 2.1 İnce film örneği .....	6
Resim 2.2 Kuartz kristali .....	22
Resim 3.1 Deneyde kullanılan LB film teknesi.....	34
Resim 3.2 LB film karakterizasyonu için kullanılan UV-görünür bölge spektrofotometresi .....	36
Resim 3.3 Üzerine LB film transferi yapılan kuartz kristali .....	39



## SİMGELER VE KISALTMALAR

Bu tez çalışmasında kullanılan simgeler ve kısaltmalar, açıklamaları ile birlikte aşağıda verilmiştir.

Simgeler	Açıklama
$\rho_w$	Kromatografi kâğıdının yoğunluğu
$g$	Yerçekimi ivmesi
$l$	Kromatografi kâğıdının uzun kenarının uzunluğu
$w$	Kromatografi kâğıdının kısa kenarının uzunluğu
$t$	Kromatografi kâğıdının kalınlığı
$\gamma$	Sıvının yüzey gerilimi
$\theta$	Sıvının kromatografi kâğıdı ile yaptığı temas açısı
$\rho_L$	Sıvının yoğunluğu
$h$	Kromatografi kâğıdının sıvı içerisine batma derinliği
$\Delta F$	Kromatografi kâğıdına etki kuvvetindeki değişim
$\Delta\gamma$	Yüzey gerilmesindeki değişim
$\gamma'$	Saf suyun 20 santigrat derecede yüzey gerilimi
$\Pi$	Yüzey basıncı
$\alpha$	Molekül başına düşen alan
$A$	Su yüzeyi alanındaki azalma
$M_w$	Maddenin molekül ağırlığı
$c$	Su yüzeyine serpiyen çözeltinin konsantrasyonu
$N_A$	Avogadro sayısı

$V$	Su yüzeyine serpiyen çözeltinin hacmi
$\tau$	Transfer oranı
$A_L$	Su yüzeyindeki moleküllerin kapladığı alandaki azalma
$A_S$	Moleküllerin alttaş üzerinde kapladığı alan
$I_0$	Örnek kabına giren ışık şiddeti
$I$	Örnek kabını terkiden ışık şiddeti
$\epsilon$	Molar soğurma katsayısı
$b$	Örnek kabının kalınlığı
$c$	Derişim
$A$	Soğurma miktarı
$^{\circ}\text{C}$	Santigrad derece
%	Yüzde
Hz	Hertz
$\Delta\text{Hz}$	Frekans değişimi
dyne	Kuvvet birimi
$\text{cm}^2$	Santimetre kare

### **Kısaltmalar**

### **Açıklama**

<b>LB</b>	Langmuir-Blodgett
<b>UOB</b>	Uçucu Organik Bileşikler
<b>PVD</b>	Fiziksel Buhar Biriktirme
<b>CVD</b>	Kimyasal Buhar Biriktirme
<b>KKM</b>	Kuartz Kristal Mikrobals
<b>SB136</b>	Tetraoxocalix[2]arene[2]triazine
<b>USEPA</b>	Amerika Birleşik Devletleri Çevre Koruma Ajansı

<b>UV</b>	Ultra Viole
<b>mg</b>	Miligram
<b>mmol</b>	Milimol
<b>ml</b>	Mililitre
<b>μL</b>	Mikrolitre
<b>kPa</b>	Kilopaskal
<b>m</b>	Metre
<b>cm</b>	Santimetre
<b>mm</b>	Milimetre
<b>μm</b>	Mikrometre
<b>nm</b>	Nanometre
<b>mN</b>	Mili Newton
<b>s</b>	Saniye



## 1.GİRİŞ

Nano kelimesi Yunanca kökenli bir kelimedir ve küçük, cüce anlamlarına gelir. Nano trilyonda bir anlamına gelen ölçü birimidir. Nanoteknoloji ise atomik boyutlarda yapılan değişikliklerle malzemenin özelliklerini değiştirmek için kullanılan bir teknolojidir. Tıp, kozmetik, otomobil, bilişim teknolojisi, enerji, yapı malzemeleri, savunma gibi birçok alanda kullanılmaktadır. Nanoteknoloji kullanılarak elde edilen maddeler, diğer maddelere göre fonksiyonellik, hız, hacim, enerji, mukavemet ve maliyet açısından daha avantajlıdır. Çok geniş uygulama alanlarının olmasından dolayı her geçen gün önemi artmış ve uygulama alanları geliştirilmiştir.

İnce filmler günümüzde bilim ve teknoloji alanında her geçen gün önemini artıran bir araştırma konusu haline gelmiştir. Yüzey üzerine kaplanan ve kalınlığı mikron seviyesinde olan tabakalara ince film denir. İnce filmler elektriksel, optiksel, manyetik, kimyasal özelliklerinden dolayı mikroelektronik, devre elemanı yapımı, güneş pilleri, koruyucu kaplamalar, tıp, eczacılık ve daha birçok alanda daha kullanılmaktadır. Malzemenin yüzey özelliklerini değiştirmek, iyileştirmek, dayanıklılığını artırmak, dış etkenlerden korumak, yüzey hacmini azaltmak için ince filmler kullanılmaktadır.

Sıvı yüzeyinde bulunan organik moleküllerin, katı bir yüzeye transfer edilmesi işlemine Langmuir – Blodgett kaplama yöntemi denir. LB filmler, çok katlı ince filmlerin oluşturulması, homojen olarak yayılması, düşük maliyetli olması, tabaka sayısının kontrol edilebilir olması, simetrik veya simetrik olmayan yapıda olması avantajlarından dolayı tercih edilir.

Gelişen teknoloji ile birlikte endüstriyel faaliyetler artmaktadır fakat sanayi gazları, tarımda kullanılan gazlar, petrokimya ve endüstriyel kaynaklı gazlardan atmosfere uçucu organik bileşiklerin yayılımı olmaktadır. Uçucu organik bileşiklerin toksik oluşu, konsantrasyonu ve maruz kalma süreleri insan sağlığı üzerinde etkilidir. Uçucu organik bileşiklere düşük dozlarda maruz kalındığında akut ve kronik sağlık sorunları ortaya çıkarken, yüksek konsantrasyonlar da maruz kalmak koma ve ölüme kadar sebep olmaktadır.

Bir maddenin absorpladığı ışın ve ışın miktarına bakılarak nitel ve nicel analiz yapılabilir. Maddeye gönderilen her farklı ışın ile o maddenin etkileşimi farklıdır. Mor ötesi ve görünür bölge dalga boyu aralığındaki elektromanyetik ışımanın madde ile olan etkileşimi UV- görünür bölge spektroskopisi ile incelenir. UV – görünür bölge ışınları molekülün en yüksek enerji seviyesinde bulunan elektronun daha üst enerji seviyesine geçmesini sağlar. UV – görünür bölge spektroskopisi ile LB ince filmlerin üretilebilir ve homojen olması hakkında bilgi ediniriz.

Kuartz kristal rezonansın frekansındaki değişimi ölçüp birim alandaki kütle değişimini ölçmek için kuartz kristal mikrobals (KKM) sistemi kullanılır. KKM sistemi ile LB ince film tekniği kullanılarak üretilen LB ince filmlerin karakterizasyonu incelenir. KKM ile LB filmlerden yapılacak olan gaz sensörleri ile bilgi edinebiliriz. Zararlı gaz molekülleri ile etkileşen LB film kuartzın frekansında meydana gelen değişimlerin ölçülmesiyle filmin hangi zararlı gazlara duyarlı olduğu tespit edilir.

Bu tez çalışmasında kaliksaren türevi olan maddenin LB ince film tekniği kullanılarak üretimi, karakterizasyonu ve organik buharlara karşı olan tepkisi araştırılmıştır.

Bölüm 2’ de materyal ve yöntemden bahsedilmiştir. Kaliksarenler ve özellikleri, ince film üretim teknikleri, Langmuir Blodgett ince film tekniği ve uygulaması, LB ince filmlerin karakterizasyonu için kullanılan KKM sistemi ve UV görünür bölge spektroskopisi ve uçucu organik bileşiklere yer verilmiştir.

Bölüm3’ te yapılan deneysel çalışmalar anlatılmıştır. SB136 maddesi ile üretilen LB LB ince filmlerin karakterizasyonu KKM sistemi ve UV görünür bölge spektroskopisi yardımı ile gerçekleştirilmiştir. Üretilen ince filmin organik buharlara karşı tepkisi KKM sistemi ile ölçülmüştür ve grafikler verilmiştir.

Bölüm 4’de ise deneysel sonuçlar incelenip yorumlanmıştır.

## **2. MATERYAL VE METOD**

### **2.1. Kaliksarenler**

#### **2.1.1. Kaliksarenlerin Tarihçesi**

Kaliksarenler, formaldehit ile fenolün arasında, bazik bir ortamda kondensasyon ile oluşturulan, farklı moleküllerle kompleks yapabilen, metilen köprüleri ile fenolik birimlerin birbirine bağlanmasını sağlayıp hidrofobik boşluk oluşturabilen halka yapılı esnek makrosiklik bileşiklerdir.

Alman kimyacı Adolp von Baeyer 1972 yılında sulu formaldehit ve fenolü ısıtıp sert, reçinemsiz ve kristallenmeyen bir madde elde etmiştir. O zamanların teknik şartlarının yeterli olmamasından dolayı yapısı hakkında yeterli bilgi elde edilememiştir [1]. Leo Hendrick Baekeland 1905- 1909 yılları arasında fenol formaldehitten elde ettiği katı reçinemsiz maddeyi fenoplast olarak isimlendirmiş, bakalit adıyla ticari piyasaya sunulmuştur [2]. 1941 yılında Alois Zinke ve Erich Zeigler p-tert-bütilfenol, sulu formaldehit ve sodyum hidroksiti etkileştirmişlerdir. Bu maddeyi bezir yağı içinde 200°C 'ye kadar ısıtıp halkalı yapıdaki bir tetramer birleşimini elde etmişlerdir [3]. Gutsche ve arkadaşları, Zinke ve Ziegler'in elde ettikleri ürünün tetramer değil de bu ürünün tetramer, heksamer, oktamer ve bir miktarda lineer oligomer karışımı olduğunu ispat etmişlerdir. Gutsche ve arkadaşları halkalı pentamer ve heptamer yapılarını saf, fakat düşük verimle elde etmişlerdir [4].

#### **2.1.2. Kaliksarenlerin Fiziksel Özellikleri**

##### **2.1.2.1. Erime Noktası**

Erime noktası kaliksarenlerin kendilerine ait önemli özelliklerinden birisidir. p-tert-bütil kaliks[4]aren 342-344 °C'de, p-tert-bütil kaliks[6]aren 380-381 °C'de ve p-tert-bütil

kaliks[8]aren 411-412 °C'de erir. Erime noktası kaliksarenlerin taşıdığı fonksiyonel gruplara bağlıdır. p-fenilkaliks[4]aren ~ 408 °C' de, p-fenilkaliks[8] aren ise 450 °C'den daha fazla bir sıcaklıkta erir. Ester ve eter türevlerinin erime noktası kendini oluşturan kaliksarenlerin erime noktasından daha düşüktür [5].

### **2.1.2.2. Çözünürlük**

Kaliksarenlerin organik çözücülerdeki çözünürlükleri kısıtlıdır. Çoğu kaliksaren kloroform, piridin ve karbondisülfür de yeteri kadar çözünebilir fakat suda ve bazik ortamda çözünmemektedirler. Kaliksarenlerin yapısında eter, ester gibi fonksiyonel grupların bulunması organik çözücülerdeki çözünürlüklerini artırır. Bundan dolayı yapılan araştırmalarda karışım halinde olan kaliksarenleri ayırmak için sürekli ekstraksiyon veya türevleme metodları kullanılır [6].

### **2.1.3. Kaliksarenlerin Kullanım Alanları**

#### **2.1.3.1. Molekül / iyon taşıyıcı kaliksarenler**

Kaliksarenler yapılarında bulunan halkalı yapılardan ve fenolik birimlerin sayısına göre değişen boşlukların çaplarından dolayı, farklı yapıda olan çeşitli organik bileşik veya iyonlarla kompleks yapabilme özelliğindedirler. Bu özellikleri sayesinde molekül veya iyon taşıyıcı olarak kullanılabilirler. Bu bileşikler endo- ve ekzo- kompleksi şeklindedir.

#### **2.1.3.2. Kaliksarenlerin sensör ve membran tekniklerinde kullanılması**

Kaliksarenler, para-konumunda ya da fenolik oksijende hidrofilik grupların yapılmasıyla, sulu fazda tabaka oluştururlar. Bu gibi yapılar çapraz-bağlanma tepkimeleri sonrasında tek ya da çok tabakalı olarak kararlı hale getirilirler. Langmuir-Blodgett metodu kullanılarak uygun taşıyıcılara çevrilirler. Kaliksarenler tek tabakalı polimerik taşıyıcı

materyallere dönüştürülerek membranlar oluştururlar. Bu membranların fazları geçirgenlik oranı, moleküler boşluklara bakılarak değiştirilebilmektedir [7].

### **2.1.3.3. Kaliksarenlerin enzim-mimik katalizörü olarak kullanılmaları**

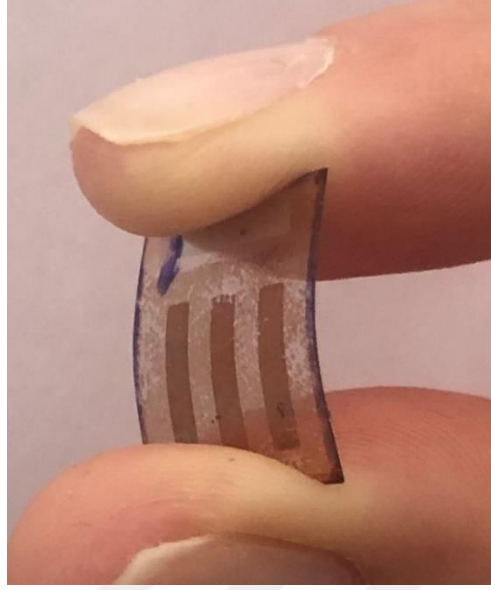
Kaliksarenlere kompleksleşme ve enzim mimik özelliğini kazandırmak için uygun fonksiyonel grupların bağlanması gerekir. Molekül, diğer fonksiyonel gruplarla bağlanarak substratlar için boşluk bulundururlar. Böylelikle substratlarla etkileşmesi, katalitik olarak substratların ürüne dönüşmesine yol açar [8].

### **2.1.3.4. Kaliksarenlerin kromatografide kullanılması**

Kaliksarenler immobilize edilerek kolon dolgu maddesi olarak kullanılabilirler. Bu durum çoğu molekül ve aromatikler için makrosiklik bileşiklerin seçiciliğine fayda sağlamaktadır.

## **2.2. İnce Film**

Farklı üretim metodları kullanılarak kaplanacak olan malzemenin atom veya moleküllerinin katı bir yüzey üzerine transfer edilmesiyle oluşturulan ve kalınlıkları 1 µm ve altında olan malzemelere ince film denir. Resim 2.1’de ince film örneği gösterilmiştir.



Resim 2.1 İnce film örneği

Teknoloji ve bilim alanında önemli bir yeri olan ince filmler, ilk kez dekorasyon amaçlı olarak seramiklerin ve camların üzerinde kullanılmıştır. Daha sonra, gümüş tuzları kullanılıp, cam yüzeyler üzerinde gümüş filmleri elde edilmiştir. 19.yüzyıldan itibaren gelişen teknolojiyle birlikte, daha yeni ve daha modern ince film elde etme yöntemlerini kullanılmaya başlanmıştır. İlk ince film, 1838’de “elektroliz” metoduyla elde edilmiştir. Sonrasında 1852 yılında Bunsen “Kimyasal Reaksiyon” metoduyla, Faraday “Asal Gaz İçerisinde Buharlaştırma” metoduyla, Nahrwold ve Kundt “Joule Isıtması” metoduyla ince filmleri elde etmişlerdir [9].

Hacim, ağırlık ve üstün incelik yönünden daha kullanışlı olarak tanımlanan ince film teknolojisi daha sık uygulanmaya başlanmıştır.

Nanoteknolojinin temelinde nanoboyutlu malzemeler vardır. İnce filmler ise nanoboyutlu malzemelerin temelini oluşturur. Günümüzde sıkça adından söz ettiren nanotaneçikli yapıların temel özelliklerinin avantajlı olması kuantum boyut etkileri, elektronik yapısının boyut bağımlılığı, yüzey atomlarının karakteristik olması ve yüksek yüzey/hacim oranına sahip olmalarıdır. Ayrıca, malzemelerin nanoboyut seviyesinde kontrolü nanotaşıyıcılar, sensörler, nanomakinalar ve yüksek yoğunluklu veri depolama hücreleri gibi kendine özgü işlevselliğe sahip aygıtların gerçekleştirilmesine izin vermektedir. Nanotaneçikli yapıların üretimiyle birlikte nanoyapılı malzeme ve cihazların tasarım, üretim ve işlevselliği nanoteknolojinin gelişmesinde önemli bir yere sahiptir.

Günümüzde ince filmlerin çok fazla kullanım alanı vardır. Sensör, mikro elektronik ve fotovoltaiik sistemler, tıp, eczacılık, kamera lensleri, optik filtreler, ve birçok sanayi alanında kullanılmaktadır. Bu yüzden ince filmlerin birçok üretim tekniği bulunmaktadır.

## **2.2.1. İnce Film Üretim Teknikleri**

### **2.2.1.1. Fiziksel buhar biriktirme (PVD) yöntemi**

Fiziksel buhar biriktirme yöntemi, kaplama malzemesinin vakum veya plazma (basınçlı gaz) ortamında atom veya moleküllerinin buhar halinde katı bir yüzey üzerine transfer edilmesi ve sonrasında yoğunlaşması yöntemidir. PVD yöntemi kullanılarak inorganik malzemelerin (metal, alaşım, bileşik) ve organik malzemelerin kaplanması gerçekleştirilir. Bu yöntem sayesinde nanometre ölçeğinde çok ince filmler kaplanılarak, çok katmanlı kaplamalar da yapılmaktadır [10]. Aşağıda bazı fiziksel buhar biriktirme yöntemleri verilmektedir.

- Rezistans ile buharlaştırma yöntemi
- Endüktik ile buharlaştırma yöntemi
- Ark yöntemi ile buharlaştırma
- Elektron demeti ile buharlaştırma
- Lazer ile buharlaştırma

### **2.2.1.2. Kimyasal buhar biriktirme (CVD) yöntemi**

Bu yöntemin temel prensibi kaplanacak olan malzemenin kimyasal reaksiyonlar ile kaplanmasıdır. Isıtılmış olan katı yüzeye asal veya reaktif bir gazın buharlaştırılıp katı yüzeye çöktürülmesiyle gerçekleşir. Bu yöntemin önemli avantajı kaplamanın kaplanacak olan maddenin yüzeyinde olmasıdır. Bu şekilde kaplama tekdüze olarak gerçekleşir ve yüzeyde kaplanmadık yer kalmaz. Kaplamanın stokiometrisi, şekli, kristal yapısı ve yönü istenilen şekilde ayarlanabilir. Yüksek erime noktasına sahip elementler sadece bu yöntem

ile kaplanır [11]. Bu tekniğin dezavantajı ise kaplama yapılacak malzemelerin sınırlı olmasıdır çünkü taban malzemesinin 800 - 1000°C 'ye kadar ısıtılması gerekmektedir.

### **2.2.1.3. Sol-Jel yöntemi**

Sol jel yöntemi, cam seramik malzemelerin üretilmesi için kullanılan bir yöntemdir. Sol, sıvı faz içindeki katı taneciklerin kararlı süspansiyonudur. Jel ise katı ağ yapılı fazın sıvı fazın her yerine dağılmasıyla oluşur. Sol jel yöntemi temelde sıvı faz yani sol'dan katı faza yani jel'e geçiştir. Sol jel, farklı şekillerde bulunan malzemelerin homojen bir şekilde kaplanabildiği, düşük enerji harcandığı ve saf bir kaplama sağladığı için çok sık tercih edilen bir yöntemdir. Çoğu zaman metallerin korozyondan etkilenmemesi, malzemenin dayanıklılığının artırılması, cam ve plastik malzemelerin buzlanmaması ve buğulanmaması amaçları için elektronik, cam, gıda, beyaz eşya, otomotiv gibi birçok alanda kullanılır. Kaplama işleminin uzun sürmesi ve maliyetinin yüksek olması ise bu yöntemin dezavantajlarıdır [12].

## **2.3. Langmuir-Blodgett (LB) İnce Film Yöntemi**

### **2.3.1. Langmuir Blodgett (LB) Film Tekniği Tarihçesi**

Moleküllerin yoğunluk farkından kaynaklı su yüzeyi üzerinde durması ile ilgili çalışmalar eski tarihlerde başlamıştır. 1774 yılında Clapham Gölü'nde Benjamin Franklin' in yağ damlasından dolayı gölün üzerinde oluşan etkiyi incelemesiyle ilk çalışma yapılmıştır. 1891 yılında Anger Pockels mutfağında yağ tabakasının su yüzeyindeki hareketlerini inceleyerek su yüzeyindeki moleküllerin yüzey basınç alan değişim grafiklerini elde eden ilk kişi olarak bilinir [13]. 1910'lu yılların başında Irving Langmuir su yüzeyinde yüzmekte olan tek tabakalar üzerine teknik çalışmalar yapmış ve moleküler seviyedeki tek tabaka yapılarına modern bir bakış açısı getirmiştir [14]. 1920 yılında su yüzeyinde bulunan tek tabaka organik molekülleri, katı yüzeylere ince tabakalar halinde transfer etmeyi



Katherine Blodgett gerçekleştirmiştir. Böylelikle Langmuir-Blodgett ince filmlerinin üretimi sağlamıştır.

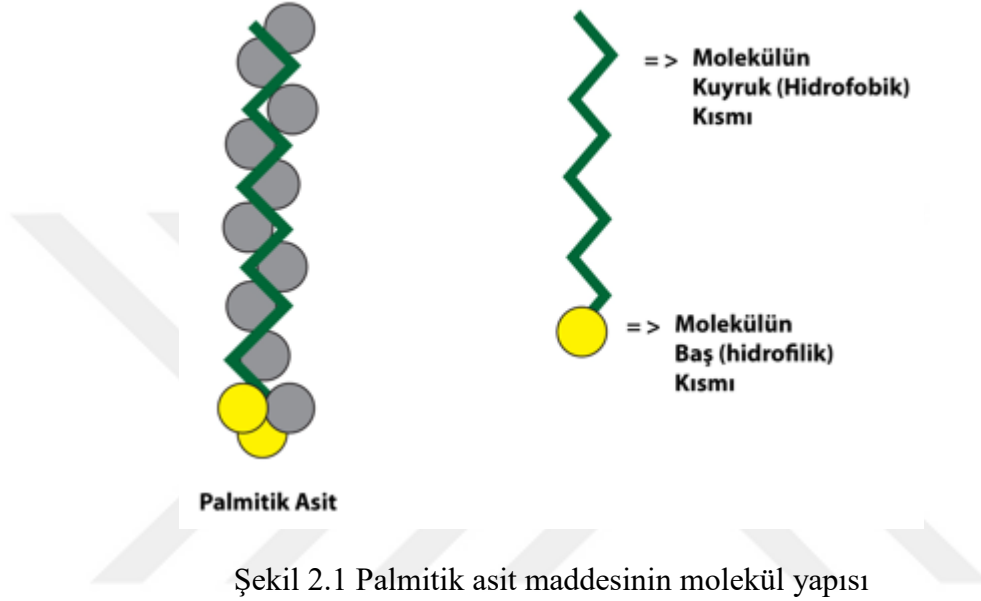
### **2.3.2. Langmuir Blodgett (LB) Film Hazırlama Tekniği**

Su yüzeyi üzerinde yüzen tek tabaka organik moleküllerin, katı bir yüzey üzerine ince tabakalar halinde transfer edilmesiyle üretilen filmlere Langmuir Blodgett (LB) filmleri, üretim tekniğine ise Langmuir-Blodgett ince Film Tekniği [15] adı verilir. Bu teknik kullanılarak hem simetrik hem de simetrik olmayan LB ince film üretimi yapılabilir. LB ince filmler su yüzeyinde, tek tabaka veya çok tabaka şeklinde kalınlıkları nanometre seviyesinde üretilebilmektedir. LB ince film tekniğinde tek tabakalı film hazırlamak için saf su haricinde başka maddelerde kullanılabilir. Tek tabakanın istenilen özelliklerde olması için saf su içerisine bazı maddeler eklenebilir. Yüksek yüzey gerilimine sahip olmalarına rağmen civa glikol, gliserol ve etilen gibi sıvılarda kullanılmaktadır. Su haricinde istenilen özelliklere uygun kullanılan bu sıvılara arafaz denilmektedir [16]. Bu teknik sayesinde çok katlı ince tabakalar oluşturulabilir. Filmlerin simetrik veya simetrik olmayan yapılarda üretilmesi mümkündür. LB filmler homojen olarak üretilirler. En önemli avantajı ise basit ve düşük maliyetli olmasıdır. Bu teknik sayesinde üretilen filmler kimya, biyoloji, fizik, malzeme mühendisliği, sensör ve daha pek çok alanda kullanılır.

### **2.3.3. Langmuir-Blodgett İnce Film Üretiminde Kullanılan Maddeler**

LB tekniği temel olarak, su yüzeyinde bulunan amfililik moleküllerin sıkıştırılması sonrasında, su yüzeyi üzerinden katı bir yüzeye transfer edilmesi işlemidir. Amfililik molekül, hidrofilik (suyu seven) polar baş ve hidrofobik (suyu sevmeyen) apolar kuyruk kısmından oluşan moleküllere verilen isimdir ve bu moleküller suda çözünmezler. LB filmleri farklı amfililik moleküllerden üretilebilir. Su molekülleri ile hidrofobik baş etkileşime girer, diğer taraftan hidrofobik kuyruk ile su molekülleri ise birbirini iterler. Böylelikle moleküller su içerisinde çözünmeden, su üzerine yayılabilmektedirler. Hidrofilik gruplar genellikle  $-COOH$ ,  $-OH$  veya  $-NH_2$  gibi polar moleküllerden, hidrofobik gruplar ise

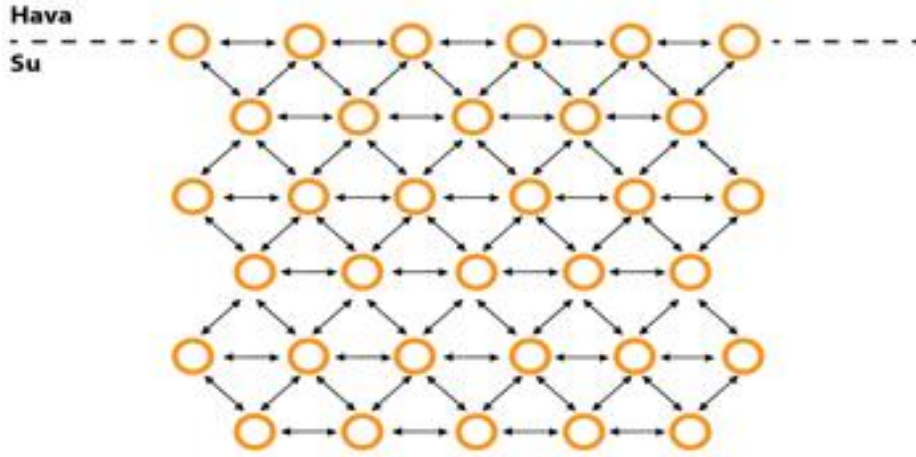
apolar karbon zincirlerinden ( $-\text{CH}_2$ ,  $-\text{CH}_3$ ) meydana gelirler. [17]. Yağ asitleri amfililik moleküllere verilebilecek en iyi örnektir. Yağ asitlerinin kimyasal formülü ( $\text{CH}_3 - (\text{CH}_2) - \text{COOH}$ ) şeklindedir ve hidrokarbon zinciri  $\text{CH}_3 (\text{CH}_2)_n$  kısmıdır. Bu tür moleküller için Şekil 2.1’ de verilen palmitik asit maddesi iyi bir örnektir. Bu molekülün uzun hidrokarbon grubu ( $-\text{C}_{15}\text{H}_{31}$ ) hidrofobik ve karboksilik asit grubu ( $-\text{COOH}$ ) hidrofiliktir.



Şekil 2.1 Palmitik asit maddesinin molekül yapısı

#### 2.3.4. LB Filmleri ve Yüzey Gerilimi

Sıvılarda şiddeti sıvının türüne göre değişen moleküller arası çekim kuvvetleri vardır. Sıvının iç kısmında moleküller birbirini her yönden çekerler. Yüzeydeki moleküller ise sadece yüzeyin altındaki moleküller tarafından çekildiği için yüzeydeki moleküllerin potansiyel enerjileri yüzeyin altındaki moleküllere göre daha düşüktür. Bu yüzden yüzeydeki moleküller sıvının iç kısmına doğru çekilirken yüzeyde tek molekülük bir katman halinde sıkışır. Bunun sonucunda sıvının yüzeyindeki moleküller daha sıkışık ve daha yoğun bir katman oluşturur. Bunu sıvının yüzeyindeki tek molekülük bir zar olarak düşünebiliriz. Yüzeydeki moleküllerin iç kısma doğru çekilmesi ve yüzeyde daha düzenli bir şekilde dizilmesi sonucunda su damlası serbest haldeyken yüzey gerilmesi oluşur. Şekil 2.2’ de bu durum şematik olarak gösterilmiştir. Yüzeydeki bu gerilmeye yüzey gerilimi denir [18]. Yüzey gerilimi için kullanılan birim dyne/cm veya  $\text{mN/m}$ ’dir.



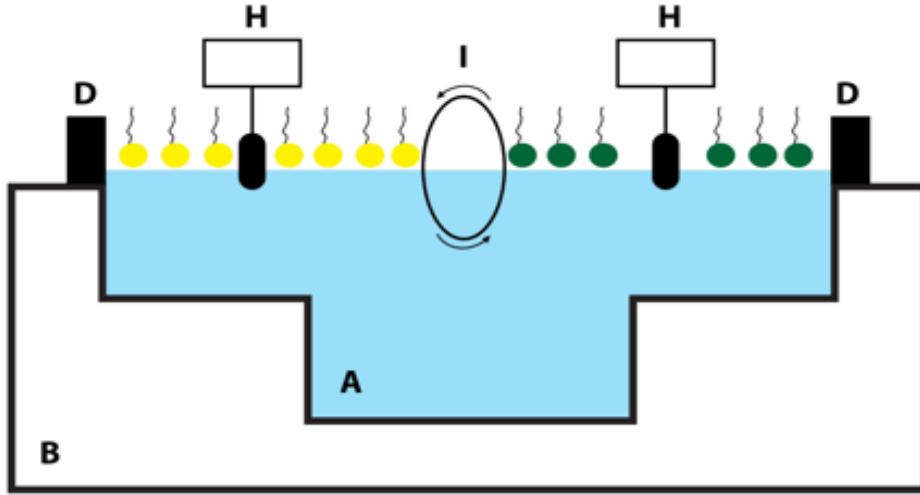
Şekil 2.2 Sıvı molekülleri arasındaki çekim ve yüzey gerilimi

### 2.3.5. LB İnce Film Teknesi

Agnes Pockels bariyerleri manuel olarak kullanılan ilk ince film teknesini tasarlayıp su hava ara yüzeyindeki organik moleküller ile ince film elde etmiştir [19]. LB filmlere olan ilginin artmasıyla mekanizmalar geliştirilmiş ve kontroller bilgisayar ile sağlanmıştır.

Tekne ve bariyerler çoğu zaman teflondan üretilmektedir. Bunun sebebi ise teflonun hidrofobik bir soygaz olmasıdır. Hareketli bariyerler kullanılarak yüzey basıncı kontrol altında tutulup, suyun yüzey alanı belirlenip ve su yüzeyinde yüzen amfifilik moleküllerin ince film üretiminin gerçekleştiği katı faz aralığına kadar sıkıştırılması gerçekleştirilir. Tekne üzerinde bariyerlerin tamamen açık olmasıyla maksimum alan, bariyerlerin tamamen kapalı olmasıyla da minimum alan elde edilir Bariyerler motora bağlıdır ve bilgisayar kontrolü ile hareketi kontrol edilir. Basınç sensörü ile yüzey basıncı ölçülür [20]. Şekil 2.3' de tek vagonlu LB film teknesi şematik olarak gösterilmiştir. Şekil 2.3' deki gibi motora bağlı alttaşın, aşağı yukarı hareket ettirilmesi ile LB film kaplanması gerçekleşir.





Şekil 2.4 Çift vagonlu ince LB ince film teknesinin şematik gösterimi  
A: su, B: tekne, C: sabit bariyer, D: hareketli bariyer, E: basınç sensörü, F: hareketli motor,  
G:alttaş, H: basınç sensörü, I:alttaş döndürücü

### 2.3.6. LB Filmler İçin Yüzey Dengesi- Wilhemly Plakası

İki farklı metot kullanılarak yüzey gerilimi ölçülebilir. Bu metotlardan birincisi Langmuir denge yöntemi diğeri ise Wilhelmy plaka yöntemidir. Bu metotların her ikisinde de yüzey gerilimini ölçmedeki hassasiyet  $\approx 10^{-3}$  mN/m'dir [21].

Langmuir denge yönteminde, saf su ve tek tabaka ayırıcı ile birbirinden ayrılır. Ayırıcı, tek tabaka tarafından dereceli olarak değişen kuvvetin etkisine bırakılır. Tek tabaka tarafından etkiyen kuvvetin genliği, ayırıcı tarafından algılanır ve kuvvet sonucu oluşan yer değiştirme miktarı ölçülür. Ayırıcıda oluşan bu yer değiştirme miktarının  $\sim 10 \mu\text{m}$ ' den küçük olması gerekir.

Ayırıcıya F kuvveti uygulandığında, dx kadar yer değiştirmektedir. Tek tabaka kaplı yüzey alanı dx kadar genişlerken, saf suyun bulunduğu alan  $dS_m$  kadar azalmaktadır. Toplam yer değiştirme miktarı:

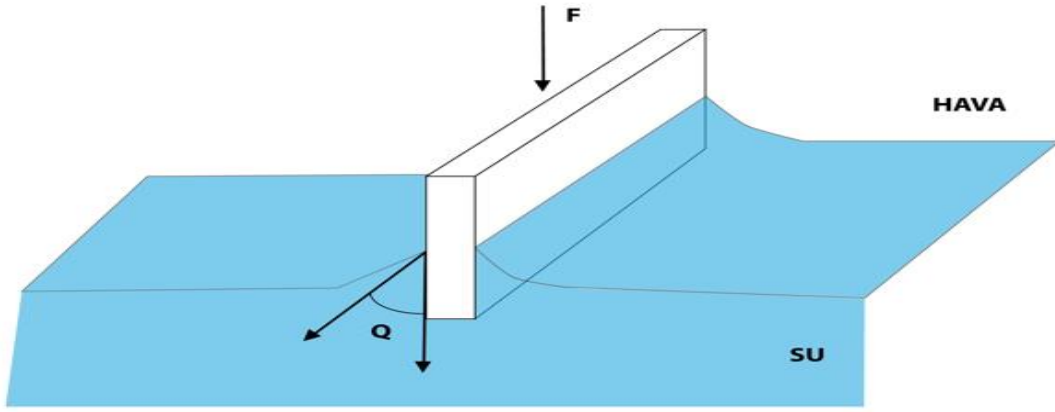
$$Fdx = \gamma dS_m - \gamma_0 dS_0 = (\gamma_0 - \gamma) dS = \pi l dx \quad (2.1)$$

formülü ile verilmektedir.

Yüzey basıncı:

$$\pi = \frac{F}{l} \quad (2.2)$$

Yüzey basıncını ölçmede en etkili yöntem ise, Wilhelmy Plaka Yöntemidir. Bu yöntem Şekil 2.5 ile gösterilmiştir. Tek tabaka üzerinde asılmış olan kromatografi kâğıdı üzerine etkiyen düşey kuvvet ölçülür. Bu kuvvet daha sonra kromatografi kâğıdının boyutları kullanılarak yüzey gerilimine dönüştürülür ve tek tabakanın tekne sıvısı yüzeyine eklenmesi ile yüzey geriliminde meydana gelen yüzey basıncı elde edilir.

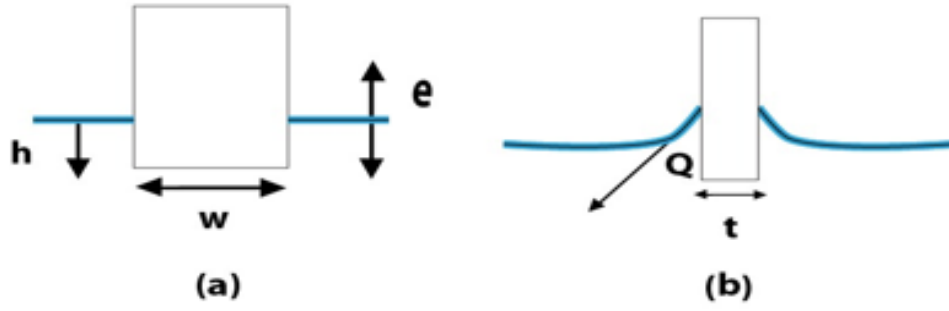


Şekil 2.5 Wilhelmy metodu

Kromatografi kâğıdına yüzey gerilimi, yerçekimi kuvveti ve kaldırma kuvvetleri etki eder.  $\rho_w$  yoğunluğunda ve Şekil 2.6'da gösterildiği gibi  $l, w, t$  boyutlarında olan dikdörtgen şeklinde bir plaka, yoğunluğu  $\rho_L$  olan bir sıvı içine  $h$  kadar batırıldığında, aşağıya doğru etki eden net kuvvet  $F$ ,

$$F = \rho_w g l w t + 2\gamma(t + w)\cos\theta - \rho_L g t w h \quad (2.3)$$

olarak yazılır.



Şekil 2.6 Kromatografi kâğıdı (a) Ön yüzü, (b) Yan yüzü

$\rho_w$ : Kromatografi kâğıdının yoğunluğu

$g$ : Yerçekimi ivmesi

$l$ : Kromatografi kâğıdının uzun kenarının uzunluğu

$w$ : Kromatografi kâğıdının kısa kenarının uzunluğu

$t$ : Kromatografi kâğıdının kalınlığı

$\gamma$ : Sıvının yüzey gerilimi

$\theta$ : Sıvının kromatografi kâğıdı ile yaptığı temas açısı

$\rho_L$ : Sıvının yoğunluğu

$h$ : Kromatografi kâğıdının sıvı içerisine batma derinliği

Eğer kromatografi kâğıdı, sıvı tarafından tamamen ıslatılabilen bir malzemedense kullanılırsa,  $\theta = 0$  şartı sağlanır. Bu durumda,

$\Delta F$ : Kromatografi kâğıdına etki kuvvetindeki değişim

$\Delta\gamma$ : yüzey gerilmesindeki değişimi olmak üzere

$\Delta F$  ile  $\Delta\gamma$  arasındaki ilişki;

$$\Delta F = 2\Delta\gamma(t + w) \quad (2.4)$$

şeklinde olur.

Yüzey gerilimindeki değişme

$$\Delta\gamma = \gamma' - \gamma \quad (2.5)$$

ile gösterilir.

Saf suyun 20 °C' de yüzey gerilimi  $\gamma'$  olarak gösterilir. Değeri 73 mN/m olarak hesaplanmıştır [22].  $\Delta\gamma$ , yüzey basıncıdır ve  $\Pi$  ile gösterilir.

Eğer kromatografi kâğıdında,  $t \ll w$  ise kuvvetteki değişim;

$$\Pi = \Delta F/2w \quad (2.6)$$

olarak elde edilir.

Kromatografi kâğıdı ile suyun yaptığı temas açısı bilinmeli ve deney esnasında değişmemelidir. Su yüzeyine serpilen molekülün, kromatografi kâğıdı üzerine transfer olmaması gerekmektedir.

### 2.3.7. Yüzey Basıncı-Alan (İzoterm) Grafiği

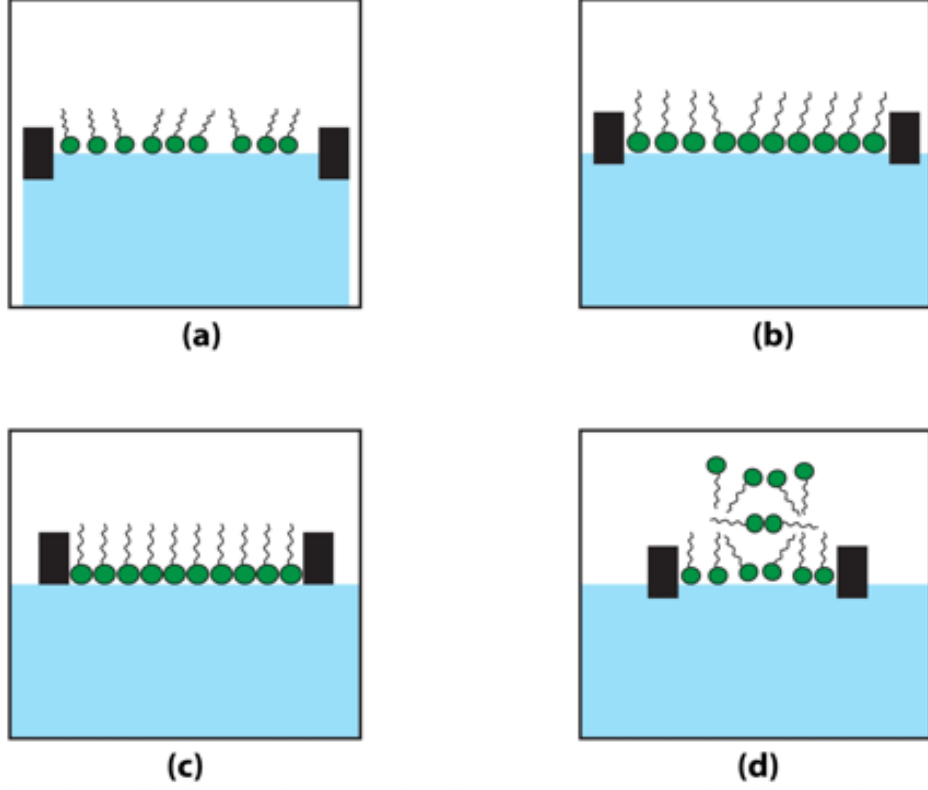
Su yüzeyindeki LB ince film maddesinin davranışları yüzey basıncı – yüzey alanı arasındaki değişim ile ölçülür. Yüzey basıncı ve yüzey gerilimi arasındaki değişim ile elde edilen grafik izoterm grafiği olarak adlandırılır. İzoterm grafikleri bize, LB ince film üretiminin hangi basınçta gerçekleşeceğini bulmamıza yardımcı olur.

LB ince film maddesi uygun olan bir organik çözücünde çözünür ve tamamen açık olan bariyerler içerisinde bulunan su yüzeyine serpilir. Yaklaşık 15 dakika çözücünün buharlaşması için beklenir. Bariyerler yavaş yavaş kapatılmaya başlanır [23].

Bariyerler açık iken, moleküller arası etkileşim çok azdır ve yüzey basıncıda sıfır olarak kabul edilebilir. Şekil 2.7 a' da gösterilen bu duruma gaz fazı denmektedir. Yavaş yavaş bariyerlerin kapatılması ile moleküller birbirine yaklaşır ve yüzey basıncı artmaya başlar. Sıvı faz denilen bu durum Şekil 2.7 b' de gösterilmektedir. Bariyerlerin biraz daha kapatılmasıyla su yüzeyindeki ince tabakanın düzenli yapısı oluşmaya başlar. Yüzey basıncının sıvı faza göre daha fazla arttığı bu duruma katı faz denir ve Şekil 2.7 c' de gösterilmektedir. LB ince film üretimi için bu aralık tercih edilir. Eğer bariyerler kapanmaya



devam ederse düzenli yapı bozulur ve moleküllerin dağılımı gözlenir. Şekil 2.7' de gösterilen bu durumda LB ince film üretimi gerçekleşmez.



Şekil 2.7 Moleküllerin su yüzeyindeki davranışları, (a) gaz (düzensiz) fazı, (b) sıvı (yarı düzenli) fazı, (c) katı (düzenli) faz, (d) dağılma

İzoterm grafiği Şekil 2.8 incelenerek molekül başına düşen alan denklem 2.7 ile hesaplanır.

$$\alpha = \frac{A M_w}{c N_A V} \quad (2.7)$$

$\alpha$  = molekül başına düşen alan

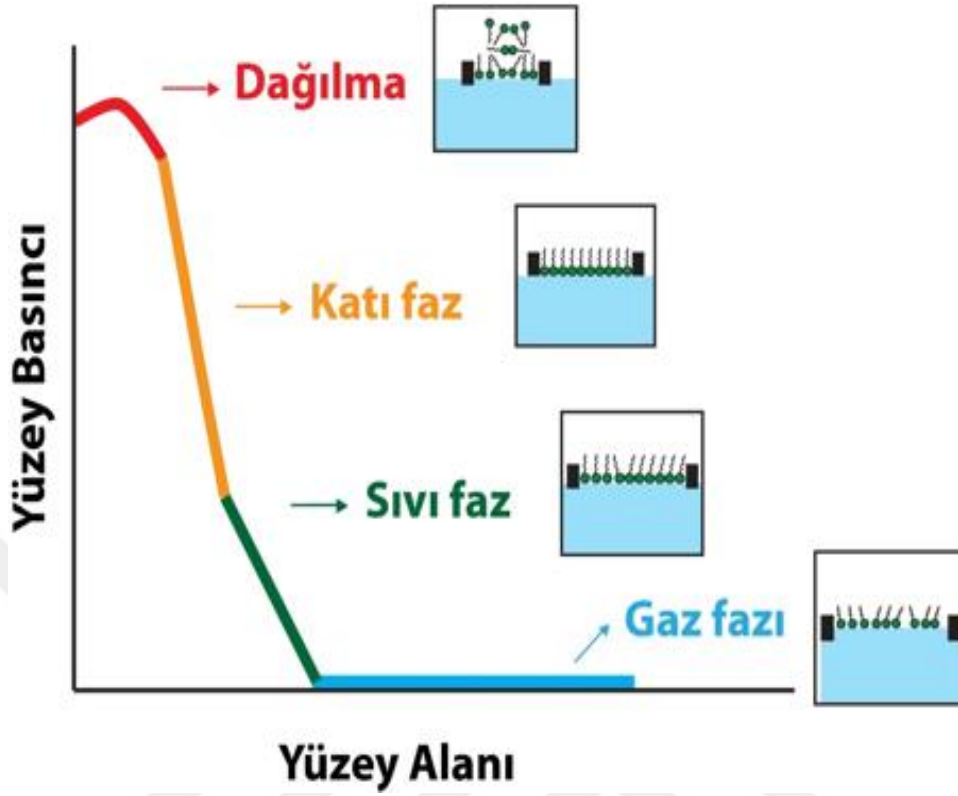
$A$  = su yüzeyi alanındaki azalma

$M_w$  = maddenin molekül ağırlığı

$c$  = su yüzeyine serpilmiş çözeltinin konsantrasyonu

$N_A$  = avogadro sayısı

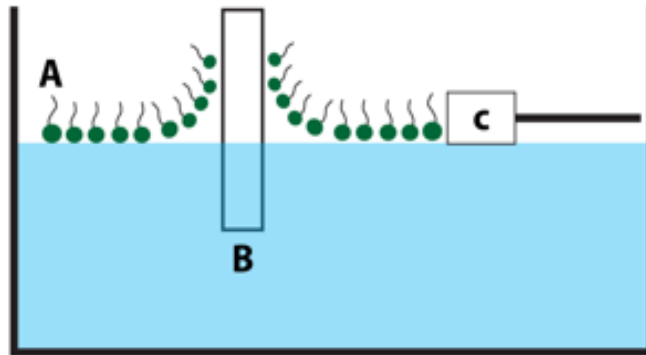
$V$  = su yüzeyine serpilmiş çözeltinin hacmi



Şekil 2.8 Faz geçişlerinin ideal bir izoterm grafiğinde gözlenmesi

### 2.3.8. LB İnce Film Üretimi

LB ince filmler, su yüzeyine serpilerek moleküllerin düzenli yapıda katı bir yüzey üzerine transfer edilmesiyle üretilir. Bu işlem Şekil 2.9’ da gösterilmektedir.



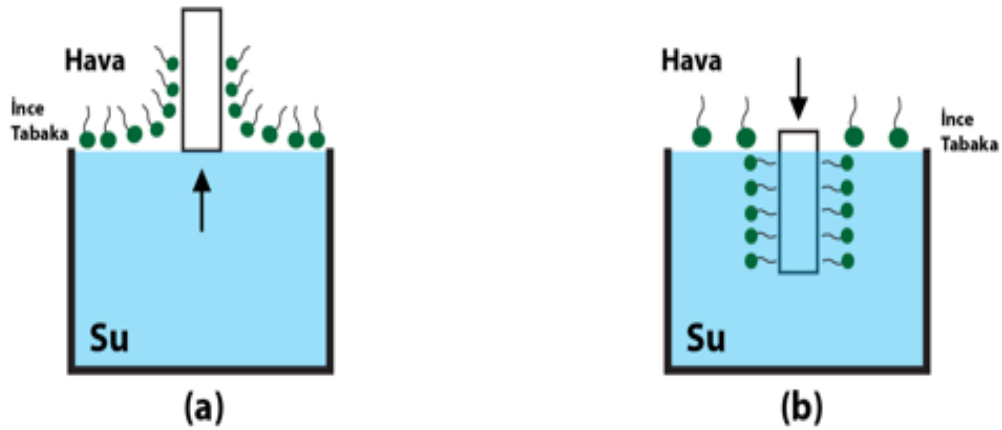
Şekil 2.9 LB ince film üretim tekniği  
A: tek tabaka, B: alttaş, C: hareketli bariyer

LB ince film üretimi gerçekleşmeden önce bazı noktalara dikkat edilmesi gerekmektedir. Öncelikle LB ince film üretilecek ortamda toz bulunmamalı ortam tozdan arındırılmış olmalı, LB teknesinde kullanılan sıvı saf olmalı ve tekneler hareket etmemesi için sabit destek üzerine yerleştirilmelidir.

İzoterm grafiğinde belirlenen katı faz aralığına kadar hareketli bariyer kapatılır. Hareketli bariyer kapatılırken tek tabaka katı yüzeye transfer olur. Katı yüzey yaygın olarak cam, silikon, mika veya kuartz maddelerinden kullanılır [24]. Düzenli yapının bozulmaması için transfer işlemi sırasında uygun basınç sabit tutulur.

### 2.3.8.1. Tek katman LB filmlerin transferi

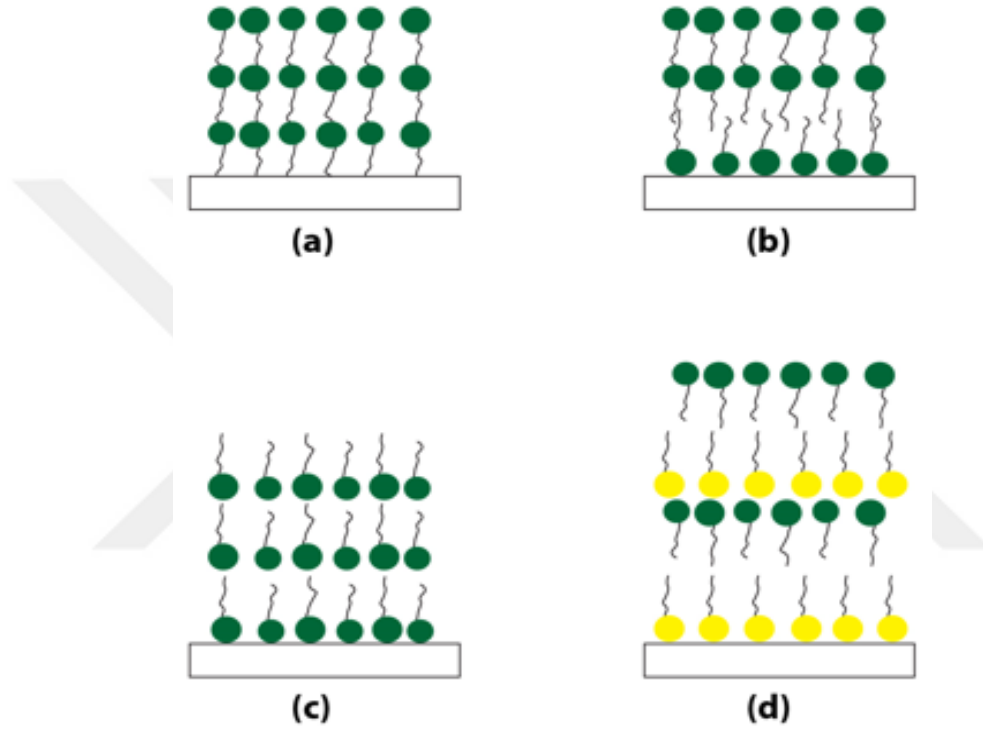
LB ince film üretiminde kullanılan katı yüzeyin, hidrofilik veya hidrofobik özellikte olmasına göre hareket yönü aşağı veya yukarı olarak belirlenir. Katı yüzey hidrofilik özellikte ise Şekil 2.10 a' da görüldüğü katı yüzey ile organik molekülün baş kısmı etkileşir. Katı yüzey hidrofobik ise Şekil 2.10 b'de görüldüğü gibi organik molekülün kuyruk kısmı etkileşir.



Şekil 2.10 Transfer süreci (a) Su - ince tabaka - hava doğrultusunda, (b) Hava - ince tabaka - su doğrultusunda

### 2.3.8.2. Çok katmanlı LB film transferi ve türleri

LB ince filmler kullanım alanlarına göre tek katlı veya çok katlı yapıda üretilirler. Çok katlı simetrik veya simetrik olmayan ince filmler katı yüzeyin, suya sürekli olarak daldırılıp çıkarılmasıyla ve katı yüzeyin hidrofilik veya hidrofobik özellikte olmasıyla 4 farklı şekilde dizilirler.



Şekil 2.11 LB film tipleri (a) X - tipi, (b) Y - tipi, (c) Z - tipi, (d) AL – tipi

Hidrofobik olan katı yüzey sürekli olarak yukarıdan aşağıya doğru hareket ettirilirse Şekil 2.11 a’ da ki gibi bir dizilim elde edilir. Buna X- tipi LB film denir.

Hidrofilik yüzey önce aşağıdan yukarıya daha sonra yukarıdan aşağıya doğru hareket ettirilirse Şekil 2.11 b’ de ki gibi bir dizilim elde edilir. Buna Y-tipi LB film denir. Y- tipi en çok tercih edilen LB film tipidir.

Hidrofobik olan katı yüzey sürekli olarak aşağıdan yukarıya doğru hareket ettirilirse Şekil 2.11 c’ de ki gibi bir dizilim elde edilir. Buna Z – tipi LB film denir.

Çift vagonlu LB film teknesi ve 2 farklı madde kullanılarak değişken tabakalı LB film üretimi yapılabilir. Vagonun birisine A, diğerine B maddesi konulur. Katı yüzey önce A maddesinin bulunduğu vagona aşağıdan yukarı doğru hareket ettirilir daha sonra B maddesinin bulunduğu vagona yukarıdan aşağıya doğru hareket ettirilir. Şekil 2.11 d' deki gibi bir dizilim elde edilir.

LB film üretiminde yüzeyin başarılı bir şekilde kaplanıp kaplanmadığını ve ince tabakanın yüzeye ne kadar transfer edildiğini anlamak için transfer oranına bakılır.

$$\tau = \frac{A_L}{A_S} \quad (2.8)$$

$\tau$  = transfer oranı

$A_L$  = su yüzeyi üzerindeki moleküllerin kapladığı alandaki azalma

$A_S$  = moleküllerin alttaş üzerinde kapladığı alan

$\tau = 0$  durumu transfer işleminin gerçekleşmediği,

$\tau = 1$  durumunda ise molekül %100 oranında katı yüzeye transfer edildiği anlamına gelir.

LB filmleri için başarılı bir transfer işlemi  $0,9 \leq \tau \leq 1$  arasında kabul edilir [25].

## 2.4. LB İnce Film Karakterizasyon Teknikleri

### 2.4.1. Kuartz Kristal Mikrobalans

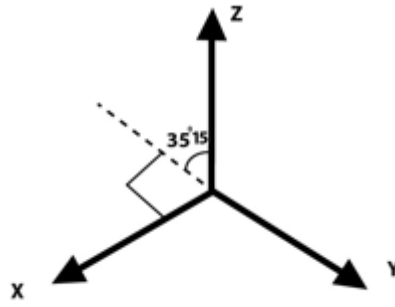
Bazı kristallerin üzerine basınç uygulandığı zaman elektriksel gerilim oluşur veya bazı kristallere enerji verildiği zaman yüzeyinde boyutsal değişiklikler meydana gelir. Bu olaya piezoelektrik özellik denir. Piezoelektrik etki ilk olarak 1980 yılında Pirre ve Jacques Cuire tarafından yapılan deneyde gözlemlenmiştir [26].

Kuvars kristali, silikon ve oksijenin birleşmesiyle oluşur ve  $\text{SiO}_2$  kimyasal formülüne sahiptir.  $\text{SiO}_2$  kristali piezoelektrik özellik gösteren bir yapıya sahiptir ve enerji verildiğinde, kristal belli frekanslarda titreşmeye başlar. Piezoelektrik özellik göstermesinden dolayı KKM sistemlerinde kuartz kristali kullanılır. Resim 2.2'de kuartz kristali gösterilmiştir.



Resim 2.2 Kuartz kristali

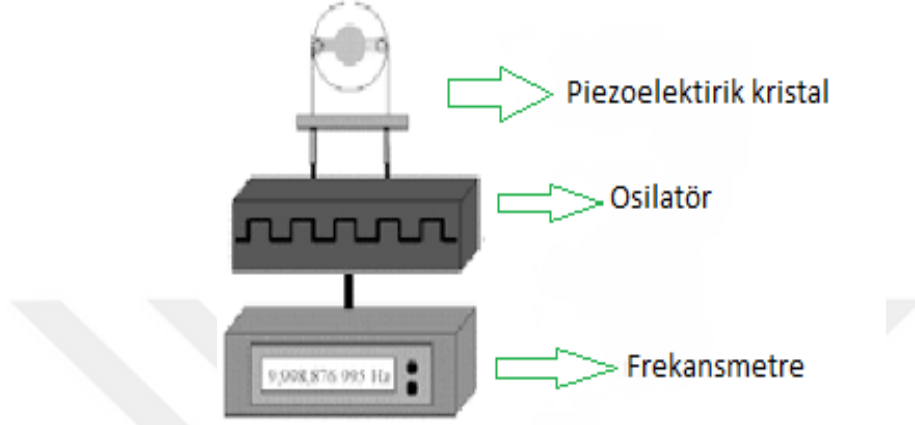
Kristalin titreşim frekansı, kristalin kesim açılarıyla bağlantılıdır. Kesim açıları kristalin frekansını belirler. Kristallerin frekanslarının sıcaklıkla değişimi incelendiğinde, AT kesim kristaller sıcaklık değişimlerinden çok az etkilenirler ve AT kesim kristallerin oda sıcaklığında en kararlı titreşim frekansına sahip olduğu bulunmuştur. Bu yüzden AT kesim kuartz kristalleri KKM uygulamalarında sıkça kullanılır. Şekil 2.12’ de AT kesilmiş kuartz kristal tabakası gösterilmiştir.



Şekil 2.12 AT kesilmiş kuartz kristal

Kuartz kristal mikrobalsans (KKM) farklı sensör uygulamalarında kullanılan, yüksek frekanslı, yüzeyindeki kütle değişimlerine göre gerçekleşen bir yöntemdir. KKM sistemlerin çalışması piezoelektrik ilkesine dayanır. Bu işlem temelde sensör yüzeylerine adsorbe

edilmiş olan tabakaların neden olduğu rezonans frekansındaki değişimlerin ölçülmesine dayanır. KKM sistemi temel olarak üç ana kısımdan oluşur ve Şekil 2.13’ de gösterilmiştir. KKM sisteminde kuartz kristalinin bir osilatör yardımıyla yükseltile titreşim frekansı, bir frekansmetre ile ölçülür.

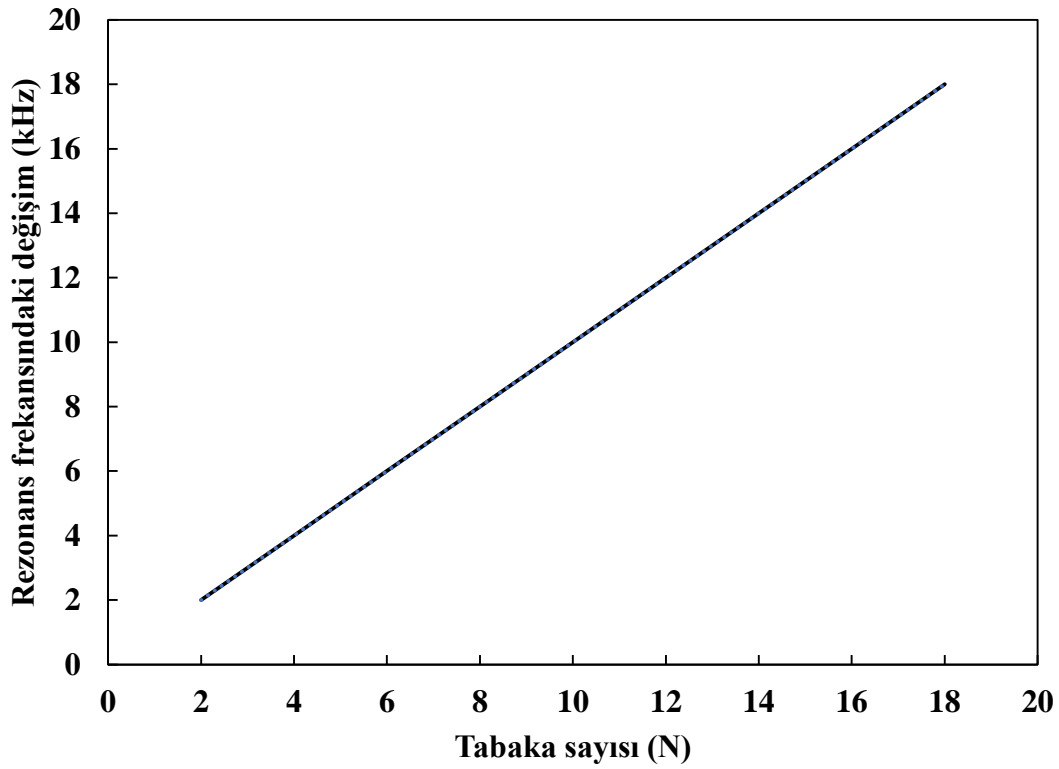


Şekil 2.13 KKM sisteminin gösterimi

Cevap verme süresinin kısa olması, hassas olması, düşük maliyetli olması, tasarımının kolay olması gibi avantajlarından dolayı biyoteknoloji, işlevsel yüzeyler, ince film oluşturma, yüzey aktif maddelerin incelenmesi, ilaçların araştırılması gibi pek çok alanda KKM sistemi günümüzde kullanılmaktadır.

#### 2.4.1.1. LB İnce filmlerin kuartz kristal mikrobals ile incelenmesi

LB tekniği kullanılarak üretilen ince filmlerin karakterizasyonu için KKM metodu kullanılabilir. Bu metot çok küçük kütle değişimlerine dahi duyarlı olmasından dolayı tercih edilir. Çok katmanlı LB film üretimi yapılırken de KKM metodu kullanılarak tabaka sayısına göre frekanstaki değişim grafiğine bakılarak ince film hakkında bilgi edinilir. Şekil 2.14’ de tabaka sayısına bağlı frekans değişimi gösterilmektedir. Şekil 2.14’ deki gibi doğrusal olan bir grafik elde edildiğinde, her tabakada eşit kütle transfer edildiği sonucuna ulaşılır.



Şekil 2.14 Rezonans frekansının tabaka sayısına bağlı değişimi

KKM metodu kullanılarak kuartz kristal üzerine kaplanan LB ince filmlerin uçucu organik moleküllerle etkileşimi ile kuartzın frekansında meydana gelen değişim ölçülerek LB ince filmlerin hangi gaza karşı duyarlı olduğu tespit edilir.

#### 2.4.2. Ultraviyole (Mor Ötesi) Görünür Spektroskopisi

Spektroskopi, atom, molekül veya iyonların enerji düzeylerindeki değişimleri sırasında yayılan veya soğurulan ışımının ölçülmesi ve yorumlanmasıdır. Şekil 2.15’ de bir spektrofotometre düzeneği gösterilmiştir. Işık kaynağı, dalga boyu seçicisi ve dedektörden meydana gelir. Elektrik sinyaline çevrilen optik sinyal bir kaydedici veya bir galvanometre ile dedektörde ölçülür.

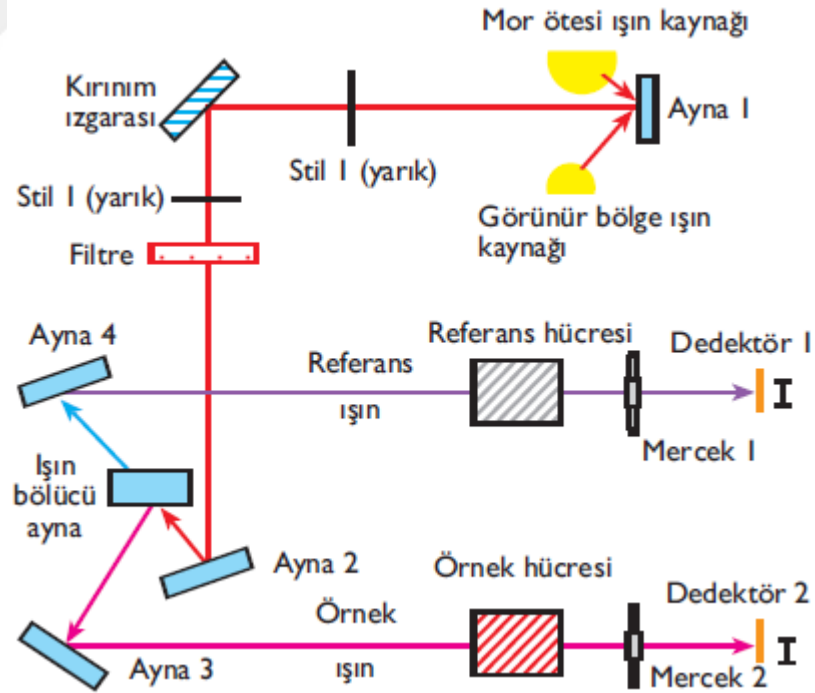




Şekil 2.15 Bir spektrofotometrenin temel bileşenleri

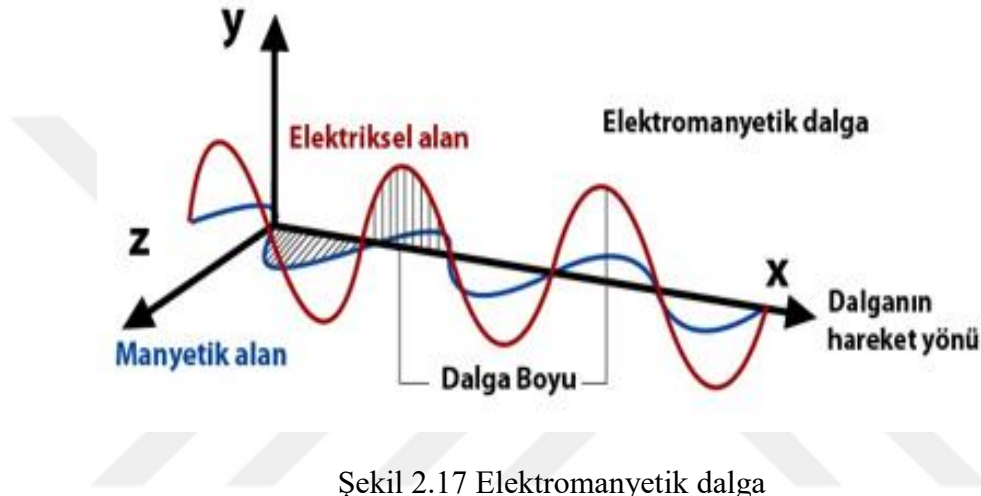
Bir elektronun kendi enerji seviyesinden bir üst enerji seviyesine geçmesiyle soğurma (absorbsiyon) spektrumları oluşur. Ters şekilde bir elektron kendi enerji seviyesinden bir alt enerji seviyesine geçmesiyle yayımlanma (emisyon) spektrumları oluşur. Her bir atomun kendine özgü emisyon spektrumu vardır. Bir atom veya molekül uyarıldığında, uyarılması için gerekli olan enerji elektromanyetik spektrumun UV Görünür Bölgesine karşılık gelir.

UV – görünür bölge spektrofotometresi çalışma prensibi Şekil 2.16’ da gösterilmiştir. Kaynaktan gelen ışın, yarıktan geçerek aynaya kadar gelir ve ikiye ayrılır. Bölünen ışık demetlerinden birincisi referans hücreye, diğeri ise örnek hücreye gönderilir. Merceklerden çıkan ışın detektörlere gelerek soğurma şiddeti ölçülür.



Şekil 2.16 UV - görünür bölge spektrofotometresinin çalışma prensibi

Elektromanyetik spektrumda, mor ötesi ışınması, dalga boyu 10-400 nm ve X-ışınları ile görünür bölge arasında bulunan ışımadır. Görünür bölge ise 400-700 nm bölgesi arasındaki ışımadır. Elektromanyetik spektrumu enine dalgalar oluşturur. Elektrik yükleri periyodik olarak salındığında, manyetik alan, elektrik alan ve elektromanyetik dalga bileşenleri birbirine dik doğrultuda hareket ederler. Şekil 2.17’ de elektromanyetik dalganın yayılma yönü ve bileşenleri gösterilmiştir.

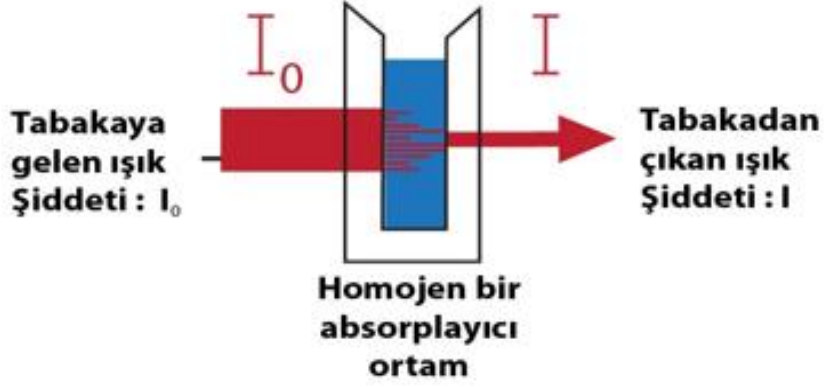


Şekil 2.17 Elektromanyetik dalga

#### 2.4.2.1. Beer-Lambert yasası

Kalınlığı  $b$  cm olan bir tüpte bulunan çözelti  $I_0$  şiddetine sahip bir ışık demetini absorpladığı zaman, şiddeti azalarak tüpten  $I$  şiddetinde ayrılır. Şekil 2.18’ de ışığın madde ile etkileşimi gösterilmiştir. Tüpün çeperlerindeki yansımalar ve çözeltideki taneciklerin saçılması azalmaya neden olur. Bu azalma Beer-Lambert eşitliği (2.9) ile bulunur [27].

$$\log \frac{I_0}{I} = \epsilon bc = A \quad (2.9)$$



Şekil 2.18 Işığın madde ile etkileşimi

$I_0$  = Örnek kabına giren ışık şiddeti

$I$  = Örnek kabını terkiden ışık şiddeti

$\epsilon$  = Molar soğurma katsayısı (L / mol . cm)

$b$  = Örnek kabının kalınlığı (cm)

$c$  = Derişim (mol / L )

$A$  = Soğurma miktarı

#### 2.4.2.2. LB Film karakterizasyonu ve sensör ölçümleri

UV görünür bölge spektrokopisi ile LB filmlerin karakterizasyonu ve sensör uygulamaları yapılabilir. Bu yöntem ile LB ince filmlerin yapısal özellikleri belirlenir. Ayrıca sensör maddesinin gaz molekülleri tespitinde bilgi verir. LB film üretiminin gerçekleştiğini göstermek için kullanılır.

## 2.5. Uçucu Organik Bileşikler (UOB)

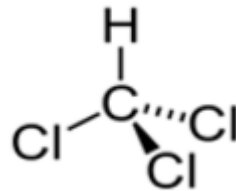
Uçucu organik bileşikler, karbon zincirlerinden oluşan, oda sıcaklığında yüksek buhar basıncına sahip organik kimyasallardır. Yapısal olarak hidrojen, oksijen ve azot gibi diğer elementlerle birleşmiş karbon içeren moleküler maddeler organik bileşik olarak tanımlanmaktadır. Bu bileşikler, temelde uçucu, yarı uçucu ve uçucu olmayan organik bileşikler olmak üzere üç temel grupta sınıflandırılırlar [28].

Çeşitli yollardan atmosfere yayılan uçucu organik bileşiklerin insan sağlığına ve çevreye birçok etkisi vardır. Kapalı alanlardaki uçucu organik bileşikler günümüzde endişe konusu olmuştur çünkü maruz kalındığında insan sağlığını olumsuz yönde etkilemektedir. Herhangi bir kapalı ortamda olası bir uçucu organik bileşik kaynağı, ticari ürünler, boya ve bunlarla ilgili malzemeler, yapıştırıcılar, döşeme malzemeleri ve kumaşlar, inşaat malzemeleri, yanma malzemeleri ve aletleri olarak bilinir [29].

Uçucu organik bileşik olan benzen, toluen, formaldehit ve kloroform kanserojen olarak USEPA tarafından tanımlanmıştır [30]. Bunun dışındaki diğer gazlar ise toksik etkiye sahiptir.

### 2.5.1. Kloroform

Organik uçucu bileşik olan kloroform,  $\text{CHCl}_3$  formülüne sahiptir. Renksiz, tatlı, hoş kokulu bir sıvıdır. Buharı tahriş etmez.  $61^\circ\text{C}$  de kaynar,  $70^\circ\text{C}$  de katılaşır. Kimyasal yapısı Şekil 2.19'da gösterilmiştir.

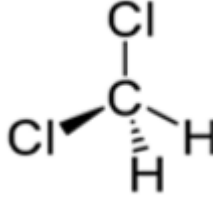


Şekil 2.19 Kloroform molekülünün kimyasal yapısı

Günümüzde kimya, ilaç, boya, plastik ve birçok sektörde kullanılmaktadır. Ancak uyuşturucu bir etkisi olduğu için direkt olarak tüketilen ürünlerde kullanımını azalmaktadır. Kloroform, iyi bir çözücü olduğu için kimya laboratuvarlarında, boya sektöründe çok yaygın bir şekilde kullanılır. Plastik yapımı sırasında plastiğin daha sağlam ve sert olması için kloroform kullanılır. Bakteri ve diğer mikropları öldürmesi içinde içme suyu ve yüzme havuzu suyuna eklenir [31].

### 2.5.2. Diklorometan

Diklorometan diğer adıyla metilen klorür organik uçucu bir bileşiktir ve  $CH_2Cl_2$  kimyasal formülüne sahiptir. Oda sıcaklığında sıvı halde bulunan diklorometan renksiz, yumuşak ve tatlımsı bir kokuya sahiptir. Kaynama noktası  $39\text{ }^{\circ}C$  dir. Kimyasal yapısı Şekil 2.20' de gösterilmiştir.



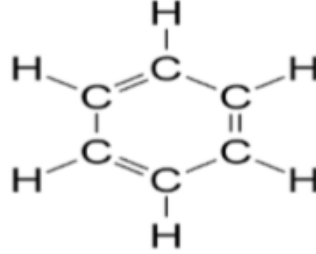
Şekil 2.20 Diklorometan molekülünün kimyasal yapısı

İyi bir çözücü olma özelliğine sahip olduğu için boya çıkarmada, ilaç sektöründe ve yağ çözücü olarak kullanılır. Ayrıca gıda sektöründe kahve ve çayda bulunan kafeini ayırtmak için kullanılır. İnsanlarda fazla solunduğunda sinir sistemine zarar verir. Bu yüzden kullanılırken maruziyet sınır değerine dikkat edilmesi gerekmektedir [32].

### 2.5.3. Benzen

Organik bileşiklerin en küçük üyesi olan benzen,  $C_6H_6$  kimyasal formülüne sahiptir. Kaynama noktası  $80,1\text{ }^{\circ}C$  ve erime noktası  $5,5\text{ }^{\circ}C$  dir. Renksiz, reaktif, kısıtlı olarak suda

özünen, kendisine özgü bir kokusu olan patlayıcı bir sıvıdır. Kimyasal yapısı Şekil 2.21’ de gösterilmiştir.

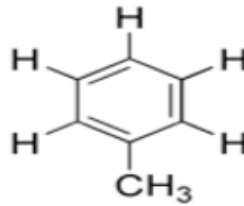


Şekil 2.21 Benzen molekülünün kimyasal yapısı

Plastik üretiminde, naylon bileşenlerinde, motor yakıtlarında, boya üretiminde, kimya endüstrisinde kullanılmaktadır [33]. Uzun süre benzene maruz kalındığında kemik iliği ve kan hücrelerini oluşturan dokulara zarar vermektedir. Bu yüzden kanserojen madde sınıfına girer.

#### 2.5.4. Toluen

Aromatik bir hidrokarbon olan tolüen,  $C_7H_8$  kimyasal formülüne sahiptir. Kaynama noktası  $111\text{ }^\circ\text{C}$  ve erime noktası  $-98\text{ }^\circ\text{C}$  dir. Keskin bir kokusu vardır. Kimyasal yapısı Şekil 2.22’ de gösterilmiştir.



Şekil 2.22 Toluen molekülünün kimyasal yapısı

İyi bir çözücü olan tolüen, sanayide yaygın olarak kullanılmaktadır. En bilinen kullanım alanı benzen ve ksilen eldesidir [34]. Boya inceltmede, patlayıcı madde yapımında,

plastik yapımında, petrokimya endüstrisinde kullanılır. Uzun süre maruz kalınırsa sinir sistemine ve beyne zarar vermektedir.



### 3. DENEYSEL BÖLÜM

#### 3.1. Giriş

Bu bölümde, kullanılan organik ince film maddesinin su yüzeyindeki davranışları incelenerek izoterm grafiği elde edilmiş ve yorumlanmıştır. Daha sonra bu maddenin kuartz cam yüzey ve kuartz kristal üzerine LB ince film transfer grafikleri elde edilmiştir. UV görünür bölge spektroskopisi kullanılarak, üretilen LB ince filmler karakterize edilmiştir. LB ince film, KKM sistemi kullanılarak çeşitli organik buharlara karşı kinetik ölçümleri yapılmıştır.

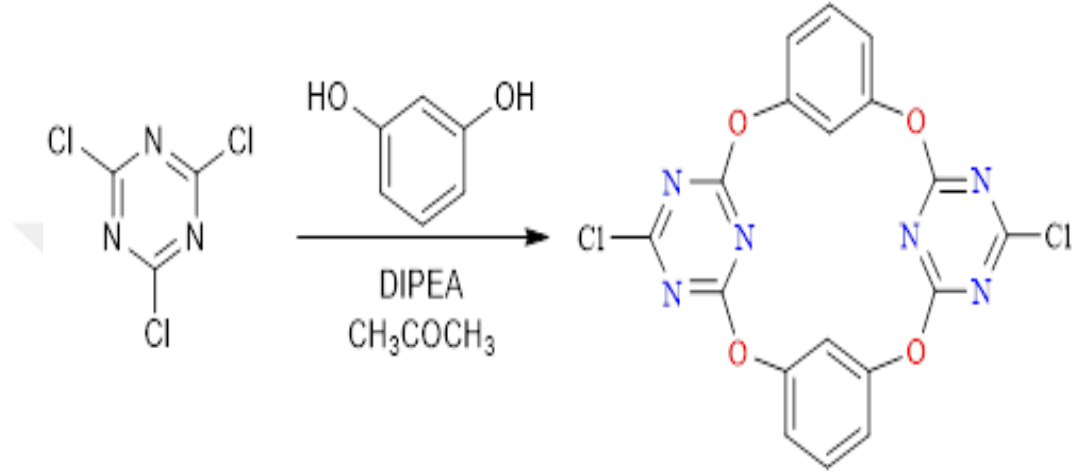
#### 3.2. Kullanılan İnce Film Maddesi

Bu tez çalışmasında kullanılan organik madde, Uşak Üniversitesi Sağlık Meslek Yüksekokulu Öğretim Üyesi Doç. Dr. Selahattin Bozkurt tarafından sentezlenen Tetraoksokaliks[2]arene[2]triazin maddesidir. Çizelge 3.1' de SB136 maddesine ait özellikler verilmiştir. DIPEA (0,048 mol)'nın aseton (25 mL) içindeki çözeltisine; aseton (75 mL) içindeki siyanürik klorür (0,02 mol) ve resorsinol (0,02 mol) karışımı damla damla ilave edilir. İlave işlemi yaklaşık 30 dakika sürmektedir. Bundan başka reaksiyon karışımı 6 saat daha karıştırılır. Daha sonra çözücüsü vakum altında uzaklaştırılır. Kalan kalıntı etil asetat ile çözülür ve su ile ekstrakte edilir. Organik faz  $MgSO_4$  ile kurutulur ve petrol eteri / Etil asetat (8 / 1) karışımdan kolon kromatografi yapılır.



Çizelge 3.1 SB136 maddesi özellikleri

Madde adı	Verilen kod	Molekül ağırlığı (g/mol)	Kimyasal formülü
Tetraoxocalix[2]arene[2]triazine	SB136	466	C <sub>18</sub> H <sub>8</sub> Cl <sub>2</sub> N <sub>6</sub> O <sub>4</sub>



Şekil 3.1 SB136 maddesinin elde edilişi

SB136 maddesi kullanılarak hazırlanan çözeltiye ait bilgiler Çizelge 3.2’ de verilmiştir.

Çizelge 3.2 SB136 maddesine ait çözelti bilgileri

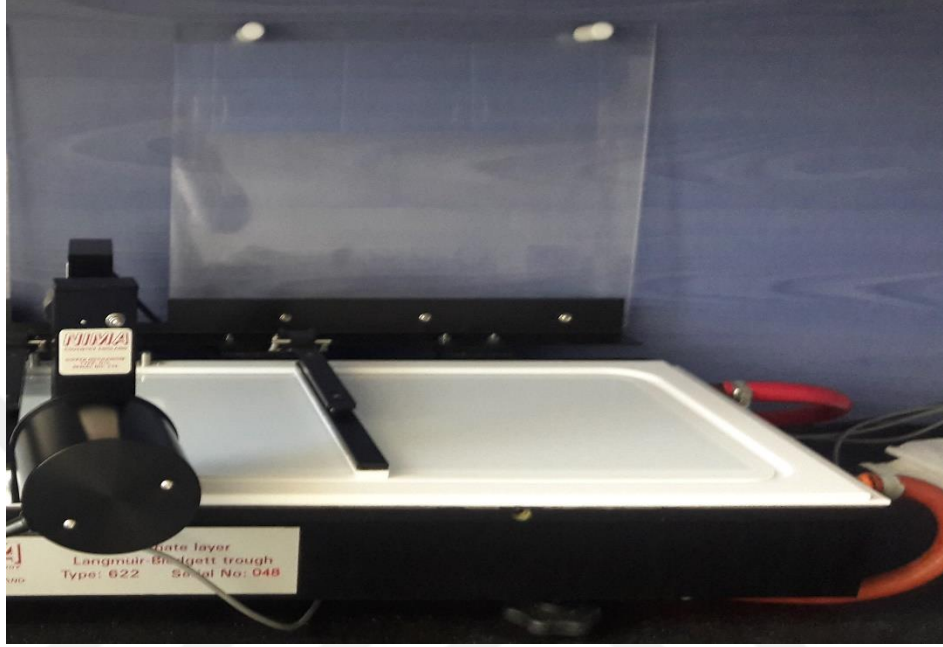
Kullanılan maddenin kodu	Kullanılan çözücü	Madde miktarı (mg)	Çözelti miktarı (ml)	Konsantrasyon oranı (mg/ml)
SB136	Kloroform	5	5	1

### 3.3. İzoterm Grafiği Elde Edilişi

LB ince film üretiminin gerçekleşmesi için SB136 ince film maddesinin su yüzeyindeki davranışlarının incelenip, uygun ince film transfer yüzey basıncının

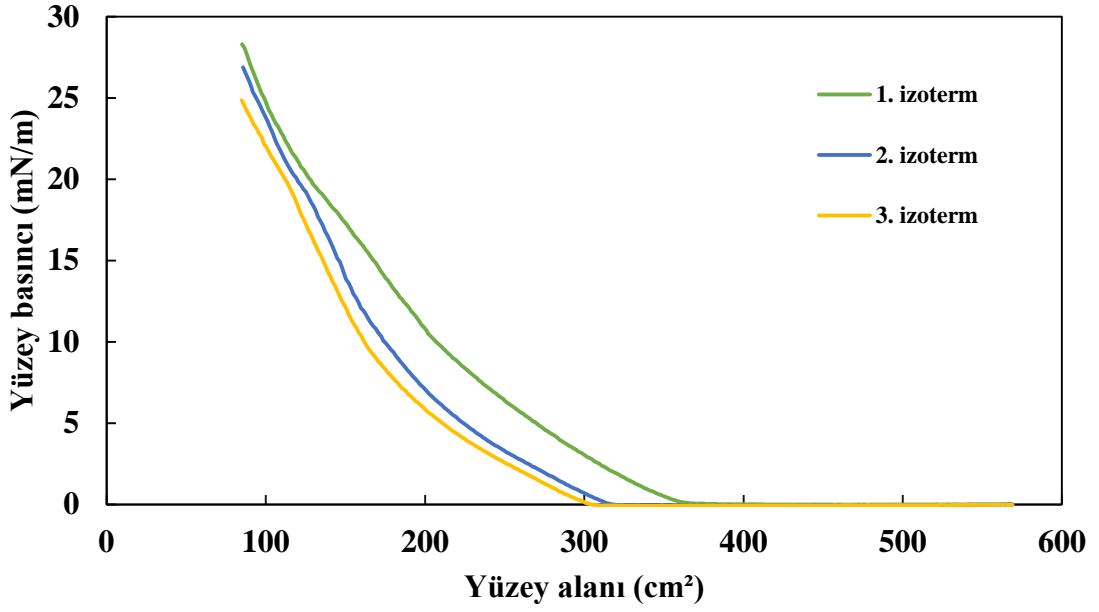
belirlenmesi gerekmektedir. LB ince film üretimi sırasında deney ortamının ve kullanılan araç ve gereçlerin temiz olması dikkat edilmesi gereken önemli bir husustur.

İnce film kaplamak için kullanılan LB teknesi Resim 3.1’ de gösterilmiştir.



Resim 3.1 Deneyde kullanılan LB film teknesi

LB film teknesi saf su ile temizlenip boşaltılmıştır ve sonrasında tekrar saf su ile doldurulmuştur. Bilgisayar kontrolü ile yüzey temizliği yapılmıştır. Bu işlem hareketli bariyerlerin açılıp, kapatılmasıyla yapılır. Bariyerlerin açık ve kapalı olduğu andaki basınçları birbirinden farklı ise yüzeydeki su vakumla çekilerek temizlenir. Bu işlem yüzey basıncı sıfır oluncaya kadar yapılır. Yüzeyin temizliği sağlandıktan sonra bariyerler tamamen açılarak yüzey alanı maksimum konuma getirilir. Daha önceden hazırladığımız çözelti mikrolitrelik şırınga kullanılarak temiz su yüzeyine serpilmiştir. Yaklaşık 15 dakika çözeltideki kloroformun uçması beklenmiştir. Son olarak bilgisayar kontrolü ile hareketli bariyer kapatılarak su yüzeyine serpiştirilen moleküller sıkıştırılıp 1. izoterm grafiği elde edilmiştir. Hareketli bariyerler açılıp 15 dakika beklendikten sonra bariyerlerin kapatılmasıyla 2. izoterm grafiği elde edilmiştir ve aynı işlem tekrarlanarak 3. izoterm grafiği elde edilmiştir.



Şekil 3.2 SB136 maddesine ait izoterm grafikleri

Şekil 3.2' de SB136 maddesine ait izoterm grafiği gösterilmiştir.

Çizelge 3.3 İzoterm grafikleri kullanılarak SB136 maddesi için belirlenen faz aralıkları

SB136	Gaz Fazı	Sıvı Faz	Katı Fazı	Dağılma Fazı
Yüzey Basıncı (mN/m)	0 - 1	1 - 7	7- 25	Gözlenmedi
Yüzey Alanı (cm <sup>2</sup> )	300 - 400	200 - 300	200 - 100	Gözlenmedi

Çizelge 3.3' de SB136 maddesinin izoterm grafiklerinden elde edilen faz aralıkları belirtilmiştir. Gaz, sıvı ve katı faz gözlemlenirken, dağılma fazı gözlemlenememiştir. LB ince film üretimi için yüzey basınç değeri tek tabakanın su yüzeyindeki moleküllerin en düzenli yapıda olduğu katı faz bölgesine karşılık gelen 8 mN/m olarak seçilmiştir.

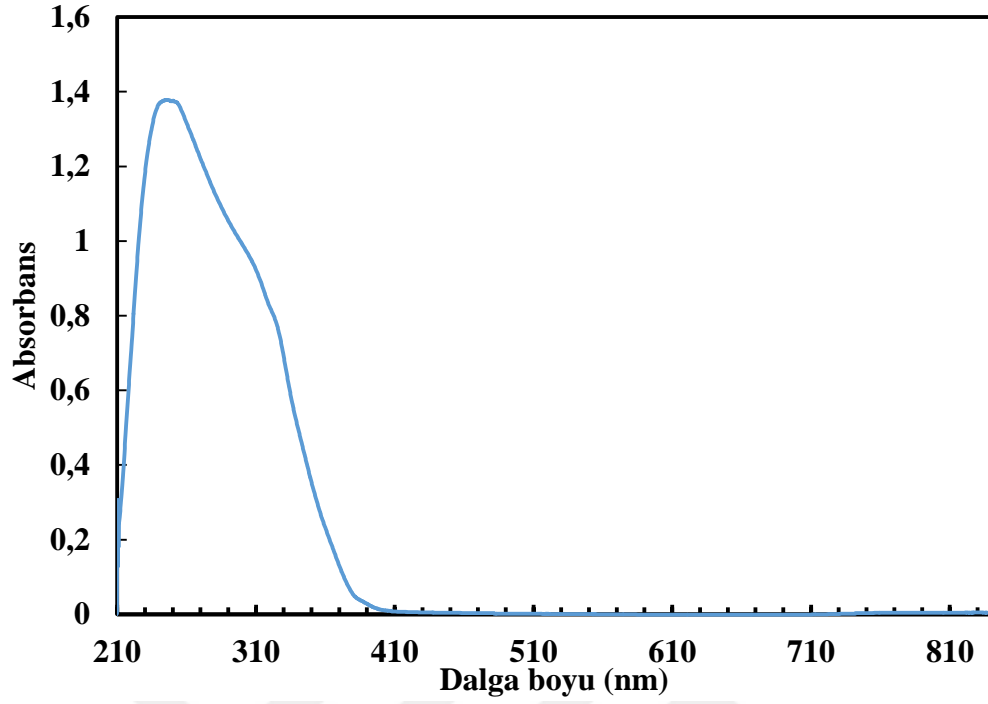
### 3.4. SB136 Maddesinin UV-Görünür Spektroskopisi Sonuçları

SB136 maddesi kaplanarak üretilen LB ince filmin karakterizasyonu hakkında bilgi edinmek için UV- Görünür Bölge Spektrofotometresi kullanılmıştır. Resim 3.2' de deneyde kullanılan UV- Görünür Bölge Spektrofotometresi gösterilmiştir.



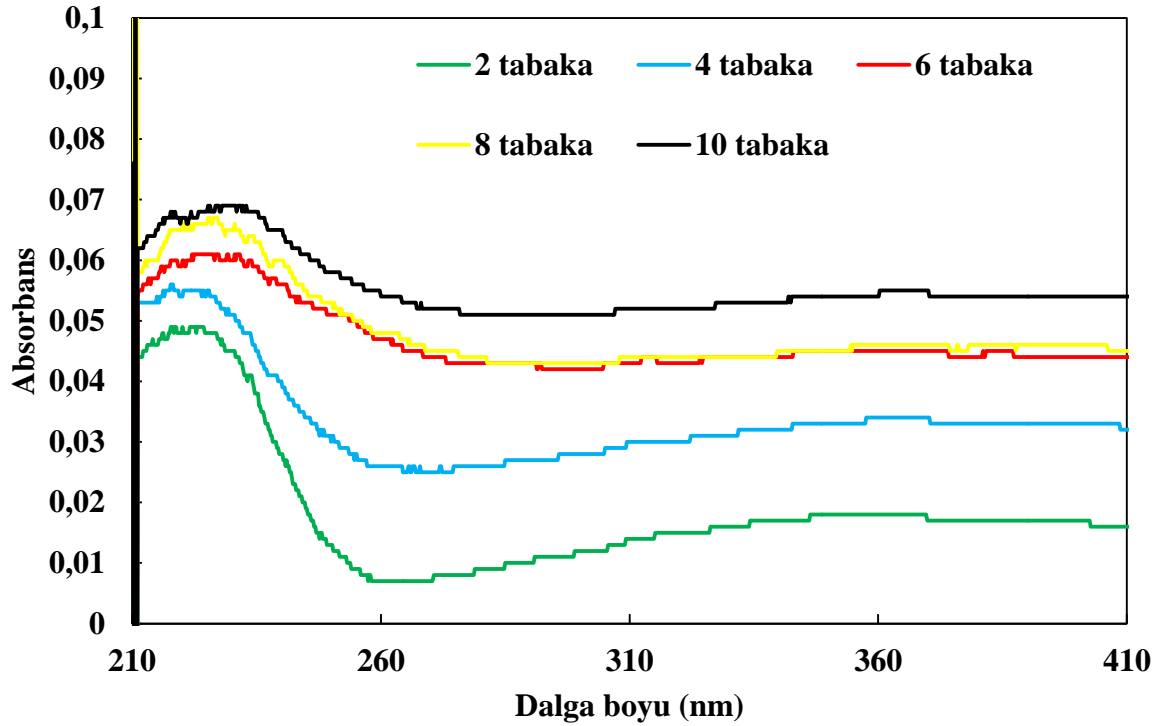
Resim 3.2 LB film karakterizasyonu için kullanılan UV görünür bölge spektrofotometresi

SB136 çözeltisinin UV- Görünür Bölge Spektrumu Şekil 3.3' de verilmiştir.



Şekil 3.3 SB136 maddesine ait UV görünür spektrumu

Üretilen ince filmin 2, 4, 6, 8 ve 10 tabakalarında UV Görünür Bölge Spektrofotometresinde, dalga boyuna karşılık soğurma şiddetleri ölçülmüş ve Şekil 3.4' de bu filmlere ait UV –Görünür bölge spektrumları verilmiştir. Çözeltinin ve LB ince filmlerin alınan UV – Görünür bölge spektrumları karşılaştırılmıştır.



Şekil 3.4 SB136 LB ince filmlerin UV görünür spektrumları

LB ince filmin üretiminin başarılı olarak gerçekleştiğini anlamamız için tabaka sayısı arttıkça, soğurma şiddetinin de artması gerekmektedir. 2, 4, 6, 8 ve 10 tabaka ince filmler için Şekil 3.4’ de gösterilen grafik elde edilmiştir. Grafikten de anlaşılacağı gibi tabaka sayısı arttıkça soğurma şiddeti de artmaktadır. Bu durum bize LB kaplama işleminin homojen ve başarılı bir şekilde yapıldığını gösterir.

### 3.5. Kuartz Kristal Üzerine Transfer İşlemi

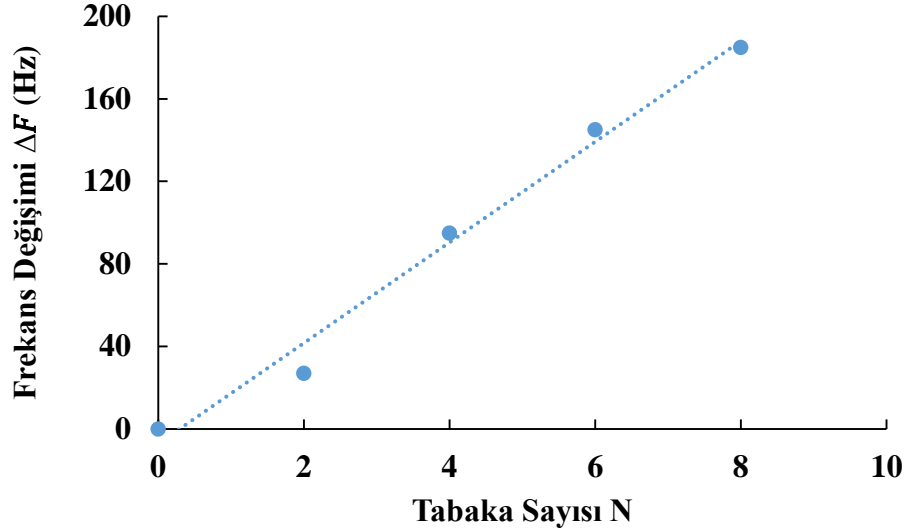
Kaplanacak olan katı yüzeyin temizliği sağlandıktan sonra, katı yüzey LB film teknesinde bulunan katı yüzey tutucusuna takılmıştır. Bariyerler maksimum konumda açık iken su yüzeyine SB136 çözeltisi serpilmiştir. Belirlen basınç değerine ulaşıncaya kadar bariyerler kapatılmıştır. Katı yüzey su yüzeyine dik olarak aşağı yukarı hareket ettirilmiştir. Bu işlem tekrar edilerek 10 tabaka LB filmi üretilmiştir. Üzerine LB film transferi yapılan kuartz kristali Resim 3.3’ de gösterilmiştir.



Resim 3.3 Üzerine LB film transferi yapılan kuartz kristali

### 3.6. Üretilen LB İnce Filmin Kuartz Kristal Mikrobalsan Sonuçları

Kuartz kristal mikrobalsan yöntemi kullanılarak, SB136 maddesi kaplanarak üretilen ince filmlerin kütleyle bağlı frekans değişimleri incelenmektedir. Şekil 3.5' de rezonans frekansı değişimi tabaka sayısına göre değişimi verilmiştir.

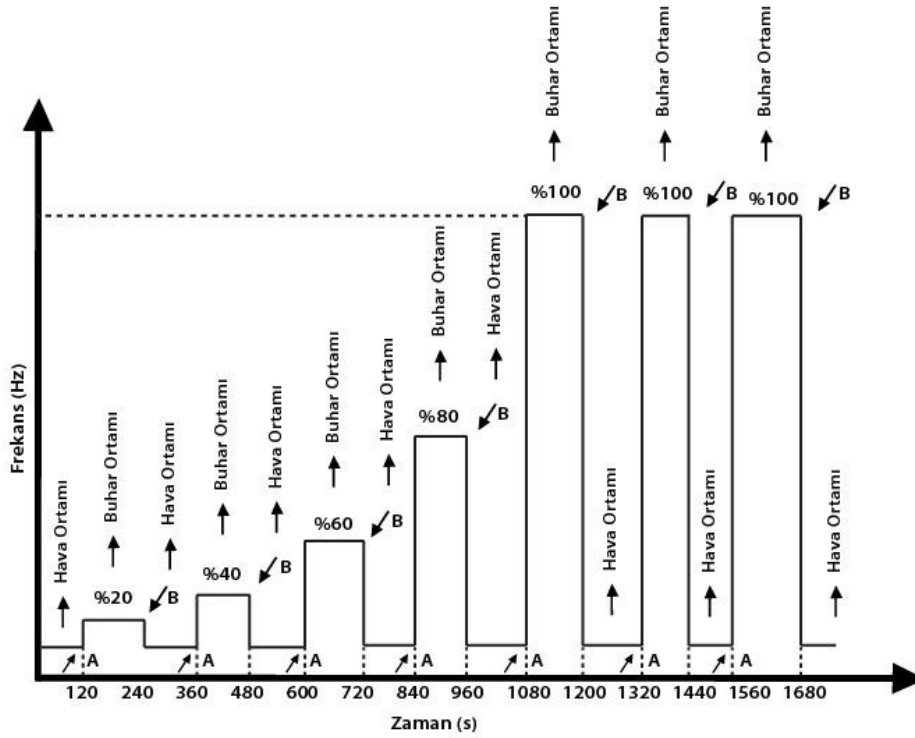


Şekil 3.5 Üretilen ince filmin tabaka sayısına bağlı rezonans frekansındaki değişimi

Şekil 3.5 incelendiği zaman grafiğin doğrusal olarak arttığı görülmektedir. Tabaka sayısı arttıkça, frekans değişiminin de arttığı gözlemlenmektedir. Bu doğrusal artış bize her tabaka üretimi yapıldığında aynı miktarda maddenin kuartz kristal üzerine transfer edildiğini gösterir.

### 3.7. Üretilen LB İnce Filmlerinin Organik Buharlar ile Etkileşimi

Kuartz kristal üzerine 10 tabaka kaplanmış SB136 çözeltisinin zararlı organik buharlar ile etkileşimleri incelenmiştir. Üretilen LB ince film, kloroform, diklorometan, benzen ve toluen organik buharlarıyla etkileşimi incelenip sensör maddenin duyarlılığı hakkında bilgi edinilmiştir. Gaz molekülleri ince film tarafından tutulduğunda, ince film ile organik buharın etkileşmesi gerçekleşir. Ortama gönderilen gaz moleküllerinin derişimlerine göre LB ince filmlerin gazlarla olan tepkileri değişmektedir. İdeal kinetik çalışma grafiği Şekil 3.6' da gösterilmiştir.



Şekil 3.6 İdeal kinetik çalışma grafiği

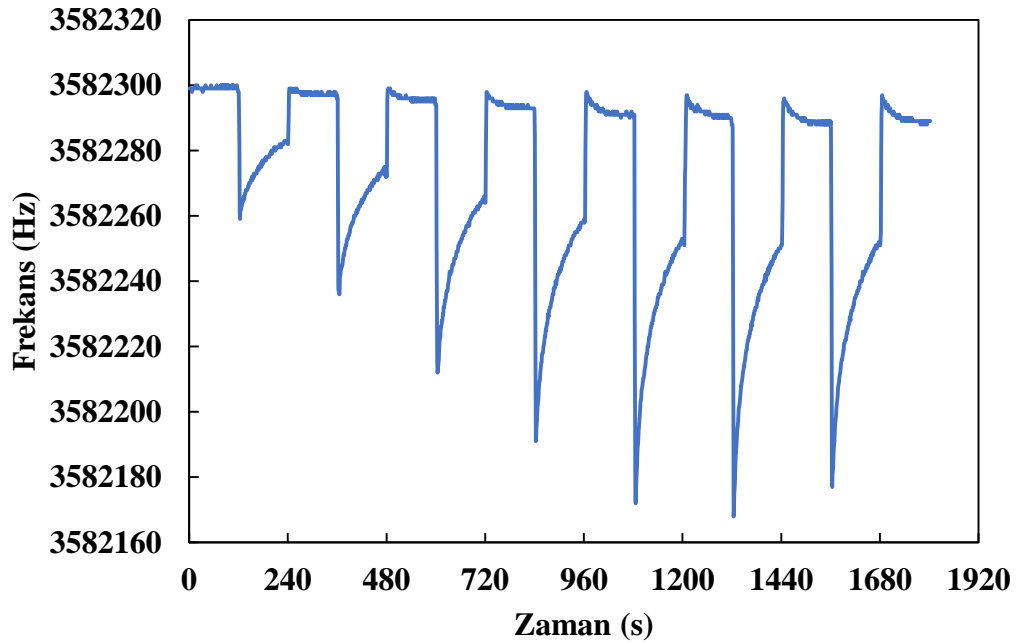
Şekil 3.6' da gösterilen ideal çalışma grafiğinde, A buhar B ise havayı temsil etmektedir. 0 – 120 saniye aralığında ortamda hava vardır. 120. saniyede ortama % 20' lik organik buhar (A) gönderilmiştir, 2 dakika ortamda bekletilmiştir ve rezonans frekansı ölçülmüştür. 240. saniyede ortama hava (B) gönderilmiştir ve 2 dakika ortamda bekletilmiştir. Bu şekilde sensör yeni ölçüme hazır hale getirilmiştir. 360. saniyede ortama



%40' lık organik buhar (A) gönderilmiştir 2 dakika ortamda bekletilerek rezonans frekansı ölçülmüştür. Ardından ortama hava (B) gönderilerek 2 dakika bekletilmiştir. Bu işlem sırası ile %60' lık, %80' lik ve 3 kere de %100' lük organik buharlar için yapılarak rezonans frekansı ölçülmüştür. Ortama hava verildiğinde frekansın eski değerine geri dönmesi, sensörün geri dönüşümlü olduğu bilgisini verir.

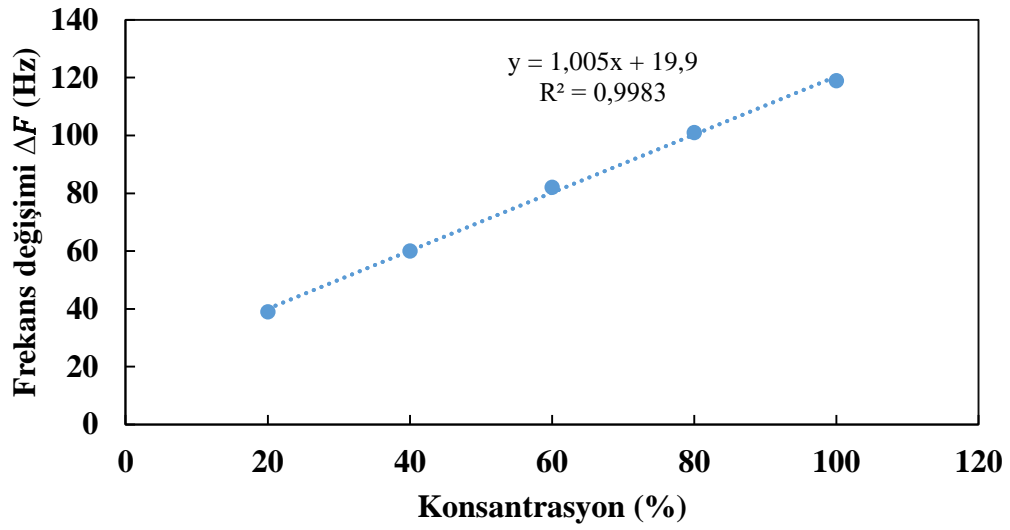
### 3.7.1. SB136 Maddesinin Kloroform Buharı ile Etkileşmesi

SB136 maddesiyle kaplanmış LB ince filmin doymuş kloroform buharı ile etkileşimi Şekil 3.7' de gösterilmiştir.



Şekil 3.7 SB136 LB ince filmin kloroform buharı ile etkileşimi

0 – 120 saniye arasında ortamda hava vardır. 120. saniyede ortama %20' lik kloroform buharı gönderildi. Doymuş kloroform buharı 2 dakika ortamda bekletildi ve daha sonra hava verilerek ortamdaki uzaklaştırıldı. Ardından 360. Saniyede ortama % 40' lık kloroform buharı verildi ve yine 2 dakika ortamda bekletildi ve yine ortama hava verilerek ortamdaki uzaklaştırıldı. Bu işlem %60'lık, %80'lik ve 3 kere de %100'lük kloroform buharı verilerek tekrarlanmıştır.

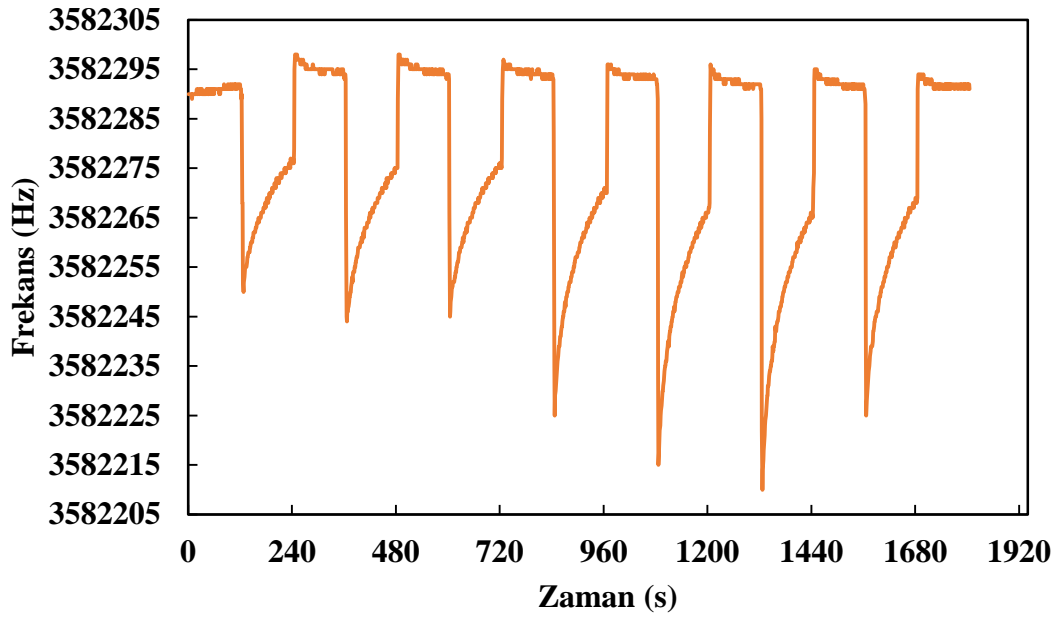


şekil 3.8 SB136 LB ince filmin kloroform buharı ile etkileşimindeki frekans değişimi

şekil 3.7' ye bakıldığı zaman konsantrasyon arttıka frekans değeri dūřmüřtür. Konsantrasyon oranı arttıka frekans değişiminin arttığı gözlenmiştir. Bu durum şekil 3.8' de gösterilmiştir. SB136 maddesi ile elde edilen LB gaz sensörünün kloroform buharına karşı duyarlı olduğu tespit edilmiştir.

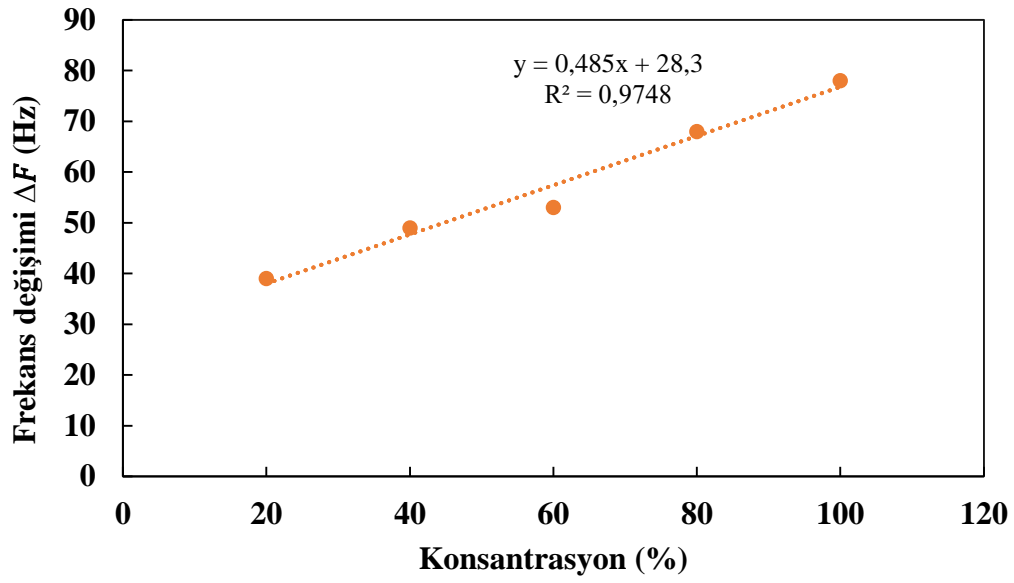
### 3.7.2. SB136 Maddesinin Diklorometan Buharı ile Etkileşmesi

SB136 maddesiyle kaplanmış LB ince filmin doymuş diklorometan buharı ile etkileşimi şekil 3.9' da gösterilmiştir.



Şekil 3.9 SB136 LB ince filmin diklorometan buharı ile etkileşmesi

0 – 120 saniye arasında ortamda hava vardır. 120. Saniyede ortama %20' lik diklorometan buharı gönderildi. Doymuş diklorometan buharı 2 dakika ortamda bekletildi ve daha sonra hava verilerek ortamdaki uzaklaştırıldı. Ardından 360. Saniyede ortama % 40' lık diklorometan buharı verildi ve 2 dakika ortamda bekletildi ve yine ortama hava verilerek ortamdaki uzaklaştırıldı. Bu işlem %60'lık, %80'lik ve 3 kereden %100'lük diklorometan buharı verilerek tekrarlanmıştır.

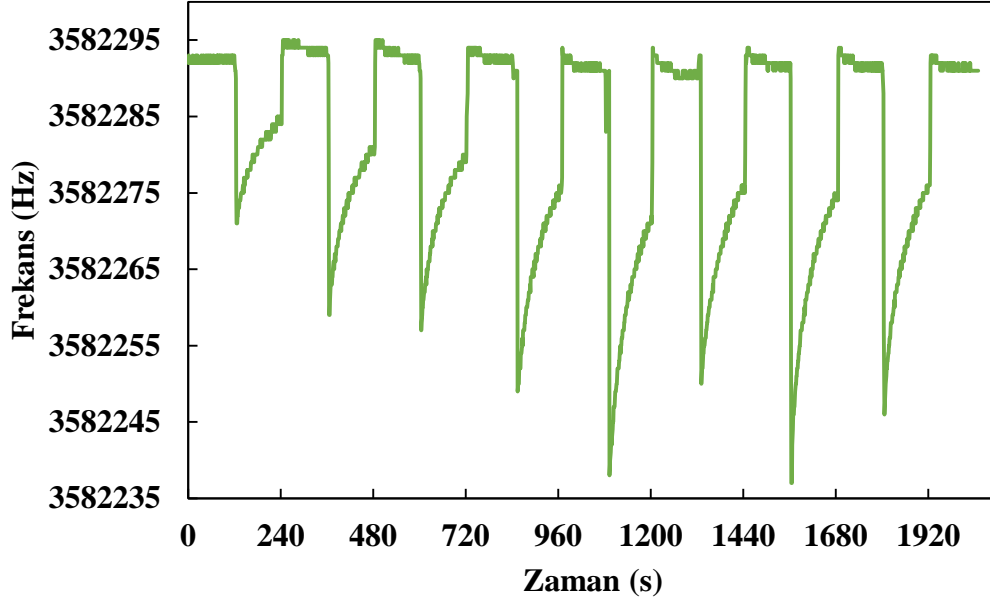


Şekil 3.10 SB136 LB ince filmin diklorometan buharı ile etkileşimindeki frekans değişimi

Şekil 3.9'a bakıldığı zaman konsantrasyon arttıka frekans değeri dūřmūřtur. Konsantrasyon oranı arttıka frekans değişiminin arttığı gōzlenmiřtir. Bu durum Şekil 3.10'da gōsterilmiřtir. SB136 maddesi ile elde edilen LB gaz sensōrünün diklorometan buharına karşı duyarlı olduğu tespit edilmiştir.

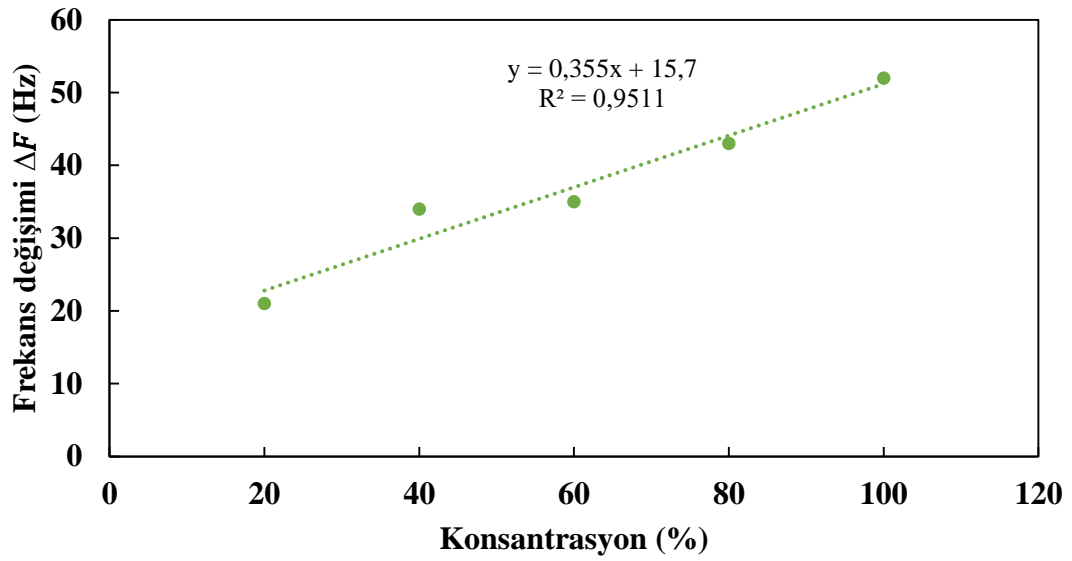
### 3.7.3. SB136 Maddesinin Benzen Buharı ile Etkileşmesi

SB136 maddesiyle kaplanmış LB ince filmin doymuş benzen buharı ile etkileşimi Şekil 3.11' de gōsterilmiřtir.



Şekil 3.11 SB136 LB ince filmin benzen buharı ile etkileşimi

0 – 120 saniye arasında ortamda hava vardır. 120. Saniyede ortama %20'lik benzen buharı gönderildi. Doymuş benzen buharı 2 dakika ortamda bekletildi ve daha sonra hava verilerek ortamdan uzaklaştırıldı. Ardından 360. Saniyede ortama % 40'lık benzen buharı verildi ve 2 dakika ortamda bekletildi ve yine ortama hava verilerek ortamdan uzaklaştırıldı. Bu işlem %60'lık, %80'lik ve 3 keredede %100'lük benzen buharı verilerek tekrarlanmıştır.

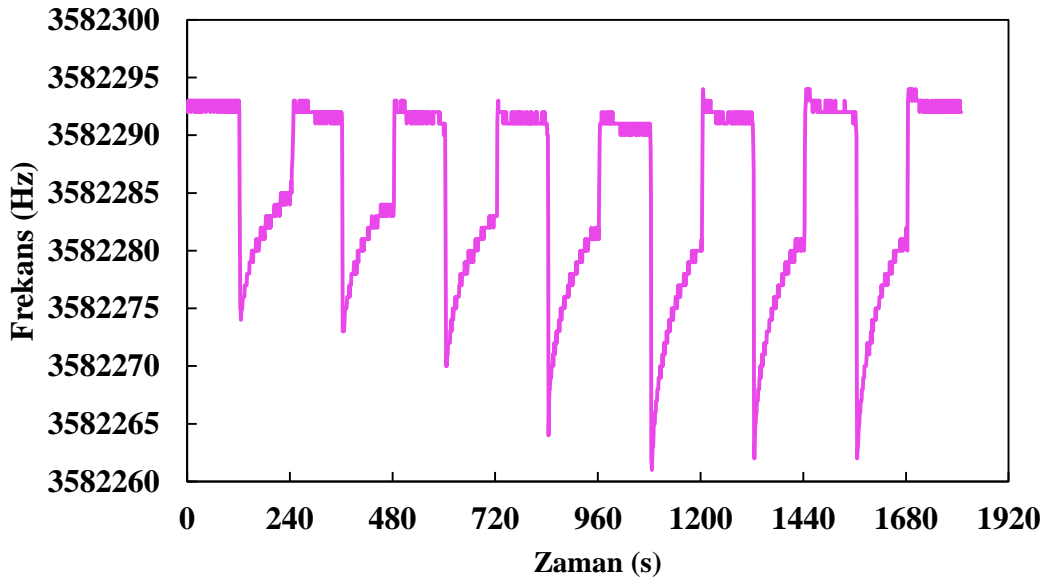


şekil 3.12 SB136 LB ince filmin benzen buharı ile etkileşimindeki frekans değişimi

şekil 3.11' e bakıldığı zaman farklı konsantrasyonlarda frekans değişimleri gözlenmiştir. şekil 3.12' de frekans değişimi gösterilmiştir. Konsantrasyon oranı arttıķa frekans değişiminin arttığı gözlenmiştir. SB136 maddesi ile elde edilen LB gaz sensörünün benzen buharına karşı duyarlı olduğu tespit edilmiştir.

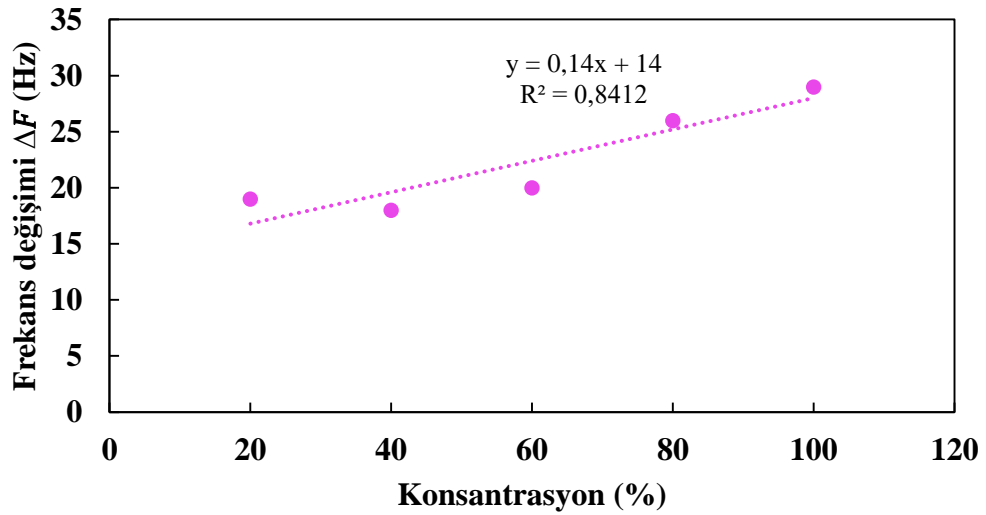
#### 3.7.4. SB136 Maddesinin Toluen Buharı ile Etkileşmesi

SB136 maddesiyle kaplanmış LB ince filmin doymuş toluen buharı ile etkileşimi şekil 3.13'de gösterilmiştir.



Şekil 3.13 SB136 LB ince filmin tolüen buharı ile etkileşmesi

0 – 120 saniye arasında ortamda hava vardır. 120. Saniyede ortama %20'lik tolüen buharı gönderildi. Doymuş tolüen buharı 2 dakika ortamda bekletildi ve daha sonra hava verilerek ortamdaki uzaklaştırıldı. Ardından 360. Saniyede ortama % 40'lık tolüen buharı verildi ve 2 dakika ortamda bekletildi ve yine ortama hava verilerek ortamdaki uzaklaştırıldı. Bu işlem %60'lık, %80'lik ve 3 kere %100'lük tolüen buharı verilerek tekrarlanmıştır.

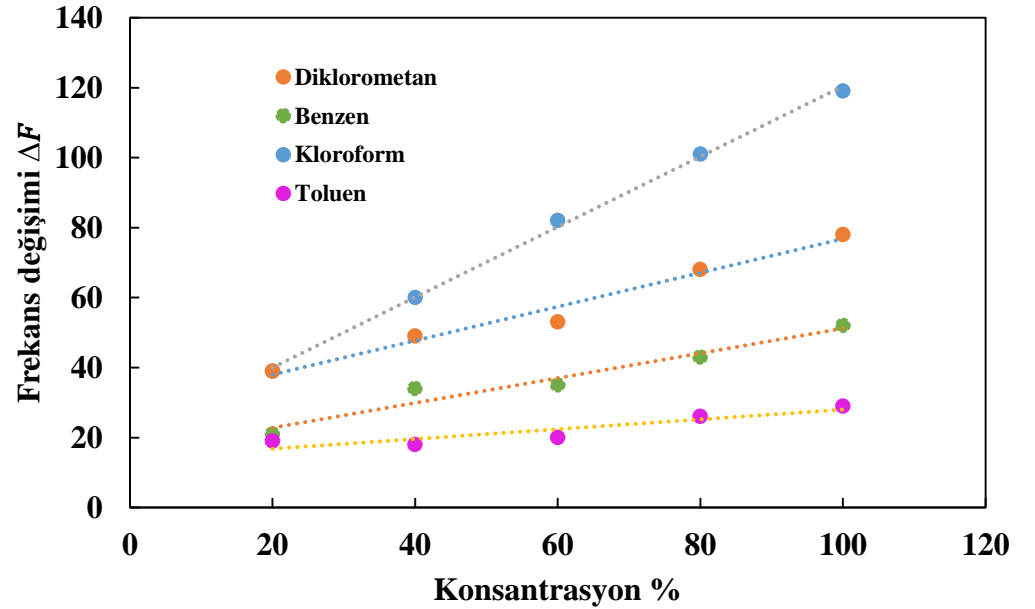


Şekil 3.14 SB136 LB ince filmin tolüen buharı ile etkileşimindeki frekans değişimi

Şekil 3.13'e bakıldığı zaman farklı konsantrasyonlarda frekans değişimleri gözlenmiştir. Şekil 3.14'de frekans değişimi gösterilmiştir. SB136 maddesi ile elde edilen LB gaz sensörünün toluen buharına karşı duyarlı olduğu tespit edilmiştir. Konsantrasyon oranı arttıkça frekans değişiminin de arttığı gözlenmiştir.

### 3.7.5. SB136 Maddesinin Organik Buhar Sonuçları Analizi

LB ince filmin, organik buhar konsantrasyonlarındaki artış ile rezonans frekansındaki değişimin lineer olarak artması beklenir. SB136 maddesiyle elde edilen LB ince filmin 4 farklı organik maddenin buharı ile etkileşimi Şekil 3.15'de gösterilmiştir.



Şekil 3.15 Üretilen LB ince filmin 4 organik buhar için kinetik çalışması

Şekil 3.15'e bakıldığı zaman SB136 maddesi ile üretilen LB ince film sensörünün kloroform buharına karşı en duyarlı olduğu tespit edilmiştir. Diklorometan ve benzen buharına karşıda duyarlılık göstermiştir. Toluen buharına karşıda gösterdiği duyarlılık ise diğer 3 uçucu organik buharlara oranla daha azdır.



#### 4. SONUÇLAR VE DEĞERLENDİRME

Bu tez çalışmasında ince film üretim tekniklerinden olan Langmuir Blodgett yöntemi kullanılarak LB ince film üretimi gerçekleştirilmiştir. Üretilen LB ince filmin Kuartz Kristal Mikrobalans sistemi ve UV görünür bölge spektroskopisi kullanılarak karakterizasyonu incelenmiştir. Son olarak kuartz kristal üzerine ince film üretimi yapılarak kinetik ölçümler yapılmıştır.

Uşak Üniversitesi Sağlık Hizmetleri Meslek Yüksekokulu öğretim üyesi Selahattin Bozkurt tarafından sentezlenen tetraoxocalix[2]arene[2]triazine maddesi bu çalışmada LB ince film maddesi olarak kullanılmıştır. SB136 adını verdiğimiz kaliksaren maddesi kloroform çözücüsü kullanılarak 1 mg/ml özkütlesine sahip çözelti olarak hazırlanmıştır.

Altemate Layer Nima 622 model LB teknesi kullanılarak su yüzeyine serpilmiş SB136 çözeltisinin, su yüzeyindeki davranışları incelenerek izoterm grafiği elde edilmiştir. İzoterm grafiğine bakıldığında SB136 maddesinin gaz, sıvı ve katı faz durumları gözlemlenmiştir. SB136 maddesinin katı faz aralığı 7 – 25 mN/m basınç aralığında olduğu görülmektedir. Transfer işlemi için hedef basınç 8 mN/m olarak seçilmiştir.

8 mN/m hedef basıncında cam alttaş üzerine Y- tipi LB ince film üretimi 2, 4, 6, 8 ve 10 tabaka olarak yapılmıştır. UV – görünür bölge spektroskopisi kullanılarak, üretilen LB ince filmin her tabaka için karakterizasyonu yapılmıştır. Tabaka sayısına bağlı olarak soğurma şiddetindeki artış Şekil 3.4' de görülmektedir. Bu artış bize katı yüzey üzerine transferin gerçekleştiğini gösterir. SB136 maddesi kullanılarak çok katlı LB ince film üretiminin yapılabilirliği kanıtlanmıştır.

Kuartz kristali üzerine 10 tabaka Y- tipi LB ince film kaplanmıştır. 2, 4, 6, 8 ve 10 tabakalarda frekans ölçümleri yapılmıştır. Tabaka sayısı arttıkça frekansında doğrusal olarak arttığı Şekil 3.5' de gösterilmiştir. Bu doğrusal artış kuartz kristal üzerine yapılan her tabakada eşit miktarda kütle transfer edildiğini gösterir.

KKM sistemi kullanılarak kuartz kristali üzerine 10 tabaka kaplanarak elde edilen LB ince filmin zararlı organik buharlar ile etkileşimleri incelenmiştir. Benzen, diklorometan, kloroform ve toluen gazları ile hava kuartz kristali üzerine sırası ile 2 dakika ara ile gönderilmiştir ve zamana bağlı olarak frekans değişimleri incelenmiştir.

Şekil 3.7, Şekil 3.9, Şekil 3.11 ve Şekil 3.13' de LB ince filmin benzen, diklorometan, kloroform ve toluen buharları ile etkileşimine bakıldığında, zararlı organik buharların frekansının azaldığı fakat frekans değişiminin arttığı gözlemlenmiştir. Bu durum LB ince filmin benzen, diklorometan, kloroform ve toluen buharlarına karşı duyarlı olduğunu gösterir.

Oda sıcaklığında gerçekleştirilen ölçümler sonucunda SB136 LB ince filmlerinin kloroform, benzen, diklorometan ve toluen buharlarının hepsine karşı tepki verdiği gözlenmiştir. Şekil 3.15'e bakıldığı zaman LB ince filmin en çok kloroform buharına karşı tepki gösterdiği görülmektedir.

## 5. KAYNAKLAR

- [1] Gutsche, C. D. and Mukhukrishnan, R. (1978). Calixarenes. 1. Analysis of The Product Mixtures Produce by The Base-Catalyzed Condensation of Formaldeyde with pSubstitued Phenols, The Journal of Organic Chemistry, 43: 4905-4906.
- [2] Gutsche, C.D. and Levine, J.A., 1982: Calixarenes. 6. Synthesis of a Functionalizable Calix[4]arene in a Conformationally Rigid Cone Conformation, J. Am. Chem. Soc., 104, pp. 2652-2653.
- [3] Zinke, A., & Ziegler, E. (1944). Zur Kenntnis des Härtungsprozesses von Phenol-Formaldehyd-Harzen, X. Mitteilung. European Journal of Inorganic Chemistry, 77: 264-272.
- [4] Gutsche, C. D.; Dhawan, B.; No, K. H.; Muthukrishnan, R., 1981, Calixarenes. 4.The Synthesis, Characterization and Properties of the Calixarenes from ptert-Butylphenol, J. Am. Chem. Soc., 103, 3782-92.
- [5] Gutsche, C. D.; Iqbal, M., 1990, "p-tert-Butylcalix[4]arene", Org.Syn. 68, 234-7
- [6] Gutsche, C.D. (1989). Monograph in Supramoleculer Chemistry: Calixarenes, The Royal Society of Chemistry, Cambridge, 7: 57-68 London
- [7] Brake, M., Böhmer, V., Krämer, P., Vogt, W. and Wortmann, R., (1993). O-Alkylated p-Nitrocalix[4]arenes, Syntheses, LB-Monolayers and NLO-Properties, Supramoleculer Chemistry, 2: 65-70.
- [8] Breslow, R., 1995, Biomimetic chemistry and artificial enzymes, Acc. Chem. Res., 28, 146-153.
- [9] Sönmezoğlu S., Koç M., Akın S., 2012, "İnce film üretim teknikleri", *Erciyes Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi* 28(5): 390.
- [10] Yıldırım, E., 2013, "Znse yarıiletken ince filmlerinin karakterizasyonu", Yüksek Lisans Tezi, *Mersin Üniversitesi Fen Bilimleri Endüstrisi*, Mersin, 11
- [11] Evcin, A., 2006 Afyonkarahisar Kocatepe Üniversitesi Kaplama Teknikleri Ders Notları, Afyonkarahisar
- [12] Koç, M., 2012, "Sol-jel yöntemiyle elde edilen alüminyum, antimon ve bakır katkılı nano tanecikli  $TiO_2$  ince filmlerinin optiksel, yapısal ve morfolojik özelliklerinin incelenmesi", Yüksek Lisans Tezi, *Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Konya, 16
- [13] Pockels, A., 1891 "Surface tension", Nature, 43, 473.
- [14] Roberts, G. G., 1990, Langmuir-Blodgett Films, New York: Prenum Press
- [15] Çapan, R., 1998, "Langmuir-Blodgett (LB) İnce Film Tekniği ve Uygulama Alanları", *TFD 17. Fizik Kongresi*, Alanya, 83.

- [16] Arslan M., 2011, “Langmuir-Blodgett (LB) yöntemi ile elde edilen çeşitli CdS ve Pb ince filmlerinin fiziksel özelliklerinin elektrik kuvvet mikroskopu (ekm) ile incelenmesi” Yüksek Lisans Tezi, *Ankara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Ankara, 7-8.
- [17] Gür B., 2015,” Merosiyanin 540 dye bileşiğinin ince filmlerinin hazırlanması ve fotofiziksel özelliklerinin incelenmesi” , Doktora Tezi, *Atatürk Üniversitesi Fen Bilimleri Endüstrisi*, Erzurum, 28.
- [18] Aydar A. Y., Bağdatlıoğlu N., 2014,“Yemeklik Yağların Yüzey Gerilimi ve Temas Açılarının Belirlenmesinde Uygulanan Yöntemler” *Akademik Gıda* 12(1) 108-114
- [19] Giles C. H. and Forrester S. D., 1971, The origins of the surface film balance: Studies in the early history of surface chemistry, *Chemistry and Industry*, part 3, 43-53.
- [20] Özkaya C., 2014,“Perilendiimid Türevi Moleküllerin Langmuir-Blodgett (Lb) İnce Film Karakterizasyonunun İncelenmesi” ,Yüksek Lisans Tezi , *Balıkesir Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Balıkesir, 9-11.
- [21] Uzunoğlu, T., 2008, “II-VI Yarıiletken nanoparçacık içeren organik Langmuir Blodgett ince filmlerin özelliklerinin incelenmesi”, Doktora Tezi, *Ankara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Ankara, 8-9.
- [22] Çaycı, D., 2010, “Porfirin Langmuir Blodgett (LB) İnce Filmlerin Gaz Etkileşme ve Yüzey Özellikleri Arasındaki İlişkinin İncelenmesi”, Yüksek Lisans Tezi, *Balıkesir Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Balıkesir, 78-80.
- [23] Acıkbas, Y., 2006,“1,3-bis-(4-imino-3-hidroksi-benzoikasit) İndan Maddesinin Langmuir-Blodgett İnce Film Özelliklerinin İncelenmesi” Yüksek Lisans Tezi, *Balıkesir Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Balıkesir, 34-36.
- [24] Hussain, A. S., “Langmuir-Blodgett Films a unique tool molecular electronics [online]”, (06.09.2014), <http://arxiv.org/ftp/arxiv/papers/0908/0908.1814.pdf>.
- [25] Özbek, Z., 2007, “Kaliksren maddelerinin ince film ve elektrik özellikleri”, Yüksek Lisans Tezi, *Balıkesir Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Balıkesir, 10-11.
- [26] Özel, F., 2010, ” Organik molekül temelli gaz sensörü çalışmaları “ Yüksek Lisans Tezi, *Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Konya, 9-10.
- [27] Yaman, M., 2007, “Schiff bazı ile bazı metallerin oluşturduğu komplekslerin özelliklerinin spektrofotometrik ve spektrofluorometrik yöntemle incelenmesi “ Yüksek Lisans Tezi, *Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Konya, 11-12.
- [28] Güzel, B., Canlı O., ve Öktem Olgun E., 2018 “Sularda bulunan uçucu organik bileşikler ve sağlığa etkileri”, *Anadolu Üniversitesi Bilim ve Teknoloji Dergisi* 7(2) , 278.

- [29] Yurtseven E., 2007, “İki farklı coğrafi bölgedeki ilköğretim okullarında iç ortam havasının insan sağlığına etkileri yönünden değerlendirilmesi”, *İstanbul Üniversitesi Sağlık Bilimleri Enstitüsü*, İstanbul, 17-22.
- [30] US EPA. Indoor Air Quality (IAQ), Technical Overview of Volatile Organic Compounds, General Definition and Classifications 2017. <https://www.epa.gov/indoor-air-quality/iaq/technical-overview-volatile-organic-compounds>
- [31] Oğuzhan, E., “Kloroformun Kullanım Alanları”, <http://www.kimyaca.com>
- [32] Çapan, İ., 2008, “Kendiliğinden Yığılma ve Dönel Kaplama Yöntemleri ile Üretilen Organik İnce Filmlerin Gaz Algılayıcı Özelliklerin Belirlenmesi”, Doktora Tezi, *Balıkesir Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Balıkesir, 13.
- [33] Arı, F. ve Dere, E., 2003 “Benzen’in Karaciğer Glutatyon S-transferaz Enzim Aktivitesine İn Vitro Etkisi”, *C.Ü.Fen Bilimleri Dergisi*, 24 (1), 77.
- [34] Kangıllı, E., 2007 “Polietilen atıklardan elde edilmiş piroliz sıvısının polimerizasyonu”, Yüksek Lisans Tezi, *Ankara Üniversitesi Fen Bilimleri Endüstrisi*, Ankara (2007) 9-10.

## 6. ÖZGEÇMİŞ

### Kişisel Bilgiler

Soyadı, Adı : MİNARECİ, Büşra

Uyruğu : T.C

Doğum tarihi ve yeri : 22.06.1991 Uşak

Medeni Hali : Bekar

Telefon : 0546 810 99 91

e-Mail : [busraminareci@gmail.com](mailto:busraminareci@gmail.com)

### Eğitim

Derece	Eğitim Birimi	Mezuniyet Tarihi
Lisans	Selçuk Üniversitesi / Kimya Mühendisliği	2014
Lise	Üftade Lisesi	2009

### İş Deneyimi

Yıl	Yer	Görev
2015	Likit Tuz Sanayi Ve Ticaret Limited Şirketi	Kimya Mühendisi
2016 -	Can Güvenpark OSGB	İSG Uzmanı

### Yabancı Dil

İngilizce

### Hobiler

Tenis oynamak, seyahat etmek