

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

**YÜKSEK BARIYER ÖZELLİKLİ PAKETLEME ENDÜSTRİSİNDE  
KULLANILACAK ORMOSER BOPP FİLM GELİŞTİRİLMESİ**



**YÜKSEK LİSANS  
Gülgün KAYIN ÇETİN**

**Kimya Anabilim Dalı**

**Tez Danışmanı: Prof. Dr. Süleyman KÖYTEPE**

**AGUSTOS 2021**

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

**YÜKSEK BARIYER ÖZELLİKLİ PAKETLEME ENDÜSTRİSİNDE  
KULLANILACAK ORMOSER BOPP FİLM GELİŞTİRİLMESİ**

**YÜKSEK LİSANS**

**Gülgün KAYIN ÇETİN  
(36173613020)**

**Kimya Anabilim Dalı**

**Tez Danışmanı: Prof. Dr. Süleyman KÖYTEPE**

**AGUSTOS 2021**

## TEŞEKKÜR VE ÖNSÖZ

Tez çalışmamın her aşamasında yardım, öneri, bilgi, tecrübe ve desteklerini esirgmeden beni her konuda yönlendiren danışman hocam Sayın Prof. Dr. Süleyman KÖYTEPE'ye,

Deneysel çalışmalarım sırasında beni engin bilgi ve deneyimleriyle aydınlatarak çalışmalarına katkıda bulunan, hocam Sayın Prof. Dr. Turgay SEÇKİN'e,

Bu çalışmada maddi ve manevi destek sağlayan SÜPER FİLM AMBALAJ SANAYİ ve TİCARET A.Ş.'ye, Yönetim Kurulu Üyemiz Sayın Gültekin SAVAŞKAN'a, Genel Müdürümüz Sayın Fahri ÖZER'e, bilimsel yolculuğum süresince yardımlarını esirgemeyen arkadaşlarım Taha Yasin YAHŞİ ve Mehmet Hayri GENÇ'e, ve başta Cengiz HAN olmak üzere tüm Kaplama Prosesleri Ekibi çalışanlarına,

Tüm hayatım boyunca olduğu gibi tez çalışmalarım süresince benden her türlü desteklerini esirgemeyen aileme,

Tezin uygulama aşamasında FYL-2019-1775 proje numarası ile bu çalışmayı desteklediği için İnönü Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Birimi'ne,

teşekkür ederim.

## ONUR SÖZÜ

Yüksek lisans tezi olarak sunduğum “Yüksek bariyer özellikli paketlenme endüstrisinde kullanılacak Ormoser BOPP film geliştirilmesi” başlıklı bu çalışmanın bilimsel ahlak ve geleneklere aykırı düşecek bir yardıma başvurmaksızın tarafımdan yazıldığına ve yararlandığım bütün kaynakların hem metin içinde hem de kaynakçada yöntemine uygun biçimde gösterilenlerden oluştuğunu belirtir, bunu onurumla doğrularım.

Gülgün KAYIN ÇETİN



## İÇİNDEKİLER

<b>TEŞEKKÜR VE ÖNSÖZ</b>	i
<b>ONUR SÖZÜ</b>	ii
<b>İÇİNDEKİLER</b>	iii
<b>ÇİZELGELER DİZİNİ</b>	v
<b>ŞEKİLLER DİZİNİ</b>	vi
<b>SEMBOLLER VE KISALTMALAR</b>	ix
<b>ÖZET</b>	xi
<b>ABSTRACT</b>	xii
<b>1. GİRİŞ</b>	1
<b>2. POLİPROPİLEN YAPISI VE KULLANIM ALANLARI</b>	4
2.1. BOPP Film ve Özellikleri	4
2.2. BOPP Film Üretimi	5
2.3. Bariyerli Filmler	7
2.4. BOPP Film Yüzey Kaplama	10
2.4.1. BOPP film yüzey kaplamaları	10
2.4.2. BOPP film kaplama prosesleri	11
2.4.2.1. Gravur kaplama	11
2.4.2.2. Direk gravür kaplama	14
2.4.2.3. Offset gravur kaplama	15
2.4.2.4. Ters rulo kaplama	16
2.4.3. Kaplama gravür dizaynı	17
2.5. Sol-Jel Kaplama	19
2.5.1. Sol-Jel yönteminde kullanılan bileşenler	20
2.5.2. Sol-Jel oluşumu	20
2.5.3 Sol-Jel daldırma yöntemi	22
2.6. Amaç	23
<b>3. MATERYAL METOT</b>	25
3.1. Deneysel Çalışmada Kullanılan Araç-Gereç ve Kimyasal Maddeler	25
3.1.1.Deneysel çalışmada kullanılan kimyasal maddeler	25
3.1.2. Deneysel çalışmalarda kullanılan araç ve gereçler	25
3.2. Çalışma Kapsamında Gerçekleştirilen TEOS Temelli Film Kaplamalarının Yapılması	26
3.3. TEOT Temelli Yüzey Filmlerinin Elde Edilmesi	27
3.4. Zirkonyum Propoksit Kaplamaların Elde Edilmesi	27
3.5. POSS Temelli Film Kaplamalarının Elde Edilmesi	28
3.6. Polimerik Filmlerin Teknik Özelliklerinin İncelenmesi	28
3.6.1. Kalınlık	28
3.6.2. Yoğunluk	29
3.6.3. Sürtünme katsayısı (COF)	29
3.6.4. Pus ölçümü	30
3.6.5. Parlaklık	30
3.6.6. Yüzey gerilim ölçümü	31
3.6.7. Adezyon testi	31

3.6.8. Bariyer ölçümü	32
<b>4. ARAŞTIRMA BULGULARI</b>	<b>34</b>
4.1 Saf BOPP Film Yapısına Ait Genel Özelliklerin İncelenmesi	34
4.2 Si-O-Si Bağı İçeren Sol-Jel Film Kaplamaların Genel Özellikleri ve Morfolojik Özelliklerinin İncelenmesi	44
4.3. Si-O-Si Bağı İçeren Sol-Jel Film Kaplamaların Teknik Film Özelliklerinin İncelenmesi	57
4.4. Ti-O-Ti Temelli Soljel Film Kaplamalarının Genel Özellikleri ve Temel Film Özelliklerinin İncelenmesi	59
4.5. Ti-O-Ti Bağı İçeren Sol-Jel Film Kaplamaların Teknik Film Özelliklerinin İncelenmesi	67
4.6. Zr-O-Zr Temelli Sol-Jel Film Kaplamalarının Yapısal ve Temel Özelliklerinin İncelenmesi	69
4.7. Zr-O-Zr Bağı İçeren Sol-Jel Film Kaplamaların Teknik Film Özelliklerinin İncelenmesi	75
4.8. POSS İçeren Film Yapılarının Yapısal ve Genel Özelliklerinin İncelenmesi	77
4.9. BOPP Film Yapısına Uygulanan POSS Temelli Kaplamaların Teknik Film Özelliklerinin İncelenmesi	84
<b>5. SONUÇ VE ÖNERİLER</b>	<b>85</b>
<b>KAYNAKLAR</b>	<b>87</b>
<b>ÖZGEÇMİŞ</b>	<b>92</b>

## ÇİZELGELER DİZİNİ

<b>Çizelge 2.1:</b>	Yaygın kullanılan polimerik filmlerin nem ve gaz geçirgenlikleri	9
<b>Çizelge 4.1:</b>	BOPP film yapısına uygulanan kaplamaların kimyasal oranları	45
<b>Çizelge 4.2:</b>	BOPP film yapısına uygulanan kaplamaların kimyasal oranları	57
<b>Çizelge 4.3:</b>	20 µm kalınlığında BOPP filmlerin standart performans test sonuçları	58
<b>Çizelge 4.4:</b>	30 µm kalınlığında BOPP filmlerin standart performans test sonuçları	58
<b>Çizelge 4.5:</b>	BOPP film yapısına uygulanan Ti-O-Ti temelli kaplamaların kimyasal oranları	59
<b>Çizelge 4.6:</b>	Ti-O-Ti bağı içeren sol-jel film kaplı BOPP filmlerin standart performans test sonuçları	68
<b>Çizelge 4.7:</b>	BOPP film yapısına uygulanan Ti-O-Ti temelli kaplamaların kimyasal oranları	69
<b>Çizelge 4.8:</b>	Zr-O-Zr bağı içeren sol-jel film kaplı BOPP filmlerin standart performans test sonuçları	76
<b>Çizelge 4.9:</b>	BOPP film yapısına uygulanan POSS temelli kaplamaların standart performans test sonuçları	83

## ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 1.1 :	Çalışma kapsamında gerçekleştirilmiş olan Sol-Jel yüzey kaplamaları	2
Şekil 2.1 :	BOPP film üretim şeması	7
Şekil 2.2 :	Şematik gravür kaplama prosesi	11
Şekil 2.3 :	Gravür kaplama 3 farklı türde uygulanır	13
Şekil 2.4 :	Direkt Gravür kaplama prosesi	15
Şekil 2.5 :	Offset Gravür kaplama prosesi	16
Şekil 2.6 :	Ters rolo kaplama	17
Şekil 2.7 :	Kaplama gravür tasarımları (a: piramit, b: kesik piramit, c: tri helical ve d: hegzaganol yüzeyler)	18
Şekil 2.8 :	Sol-Jel oluşum reaksiyonu	21
Şekil 2.9 :	Daldırma kaplama aşamaları [15].	22
Şekil 4.1 :	20 µm (a) ve 30 µm (b) kalınlıklı BOPP film yapılarına ait FTIR spektrumları	36
Şekil 4.2 :	20 µm (a) ve 30 µm (b) kalınlıklı BOPP film yapıları	37
Şekil 4.3 :	20 µm kalınlıklı BOPP film yapısının farklı büyütmelelerdeki optik mikroskop görüntüleri	38
Şekil 4.4 :	30 µm kalınlıklı BOPP film yapısının farklı büyütmelelerdeki optik mikroskop görüntüleri	38
Şekil 4.5 :	20 µm kalınlıklı BOPP film yapılarına ait AFM görüntüleri	39
Şekil 4.6 :	30 µm kalınlıklı BOPP film yapılarına ait AFM görüntüleri	40
Şekil 4.7 :	20 µm (a) ve 30 µm (b) kalınlıklı BOPP film yapılarına ait % geçirgenlik analizleri	41
Şekil 4.8 :	20 µm (a) ve 30 µm (b) kalınlıklı BOPP film yapılarına ait UV spektrumları	41
Şekil 4.9 :	20 µm kalınlıklı BOPP film yapısına ait XRD spektrumu	42
Şekil 4.10 :	30 µm kalınlıklı BOPP film yapısına ait XRD spektrumu	42
Şekil 4.11 :	20 µm kalınlıklı BOPP film üzerine kaplama sonrası SEM ölçüm görüntüleri	43
Şekil 4.12 :	30 µm kalınlıklı BOPP film üzerine kaplama sonrası SEM ölçüm görüntüleri	44
Şekil 4.13 :	20 µm (a) ve 30 µm (b) kalınlıklı BOPP film yapıları ve kaplanmış film yapıları (a-1, a-3, a-5 ve b-1, b-3, b-5). (film yapıları A4 boyutunda kaplanmıştır fakat farklı formülasyonların bir arada kıyaslanabilmesi için şeritler halinde kesilerek gösterilmiştir)	46
Şekil 4.14 :	20 µm (a) ve 30 µm (b) kalınlıklı BOPP film yapıları ve kaplanmış film yapılarına ait FTIR spektrumları (a-1, a-3, a-5 ve b-1, b-3, b-5).	47
Şekil 4.15 :	20 µm (a) ve 30 µm (b) kalınlıklı BOPP film yapıları ve kaplanmış film yapılarına ait XRD spektrumları (a-1, a-3, a-5 ve b-1, b-3, b-5)	48
Şekil 4.16 :	20 µm (a) ve 30 µm (b) kalınlıklı BOPP film yapıları ve kaplanmış film yapılarına ait % geçirgenlik spektrumları (a-1, a-3, a-5 ve b-1, b-3, b-5)	49
Şekil 4.17 :	20 µm kalınlıklı BOPP film yapıları ve kaplanmış film yapılarına ait % refraktif index ve UV spektrumları	50

<b>Şekil 4.18 :</b>	30 µm kalınlıklı BOPP film yapıları ve kaplanmış film yapılarına ait % refraktif index ve UV spektrumları	51
<b>Şekil 4.19 :</b>	20 µm kalınlıklı BOPP film yapıları ve kaplanmış film yapılarına ait farklı büyütme ölçeklerinde optik mikroskop görüntüleri	52
<b>Şekil 4.20 :</b>	30 µm kalınlıklı BOPP film yapıları ve kaplanmış film yapılarına ait farklı büyütme ölçeklerinde optik mikroskop görüntüleri	53
<b>Şekil 4.21 :</b>	20 µm kalınlıklı BOPP film üzerine kaplama sonrası sıvı temas açısı ölçüm görüntüleri	54
<b>Şekil 4.22 :</b>	30 µm kalınlıklı BOPP film üzerine kaplama sonrası sıvı temas açısı ölçüm görüntüleri	54
<b>Şekil 4.23 :</b>	20 µm kalınlıklı BOPP film üzerine kaplama sonrası SEM ölçüm görüntüleri	55
<b>Şekil 4.24 :</b>	30 µm kalınlıklı BOPP film üzerine kaplama sonrası SEM ölçüm görüntüleri	55
<b>Şekil 4.25 :</b>	20 µm kalınlıklı BOPP film üzerine kaplama sonrası AFM ölçüm görüntüleri	56
<b>Şekil 4.26 :</b>	30 µm kalınlıklı BOPP film üzerine kaplama sonrası AFM ölçüm görüntüleri	56
<b>Şekil 4.27 :</b>	BOPP film ve kaplamalara ait pislilik ve parlaklık test sonuçları	59
<b>Şekil 4.28 :</b>	BOPP film yapısına uygulanan Ti-O-Ti temelli kaplamaların FTIR spektrumları	60
<b>Şekil 4.29 :</b>	BOPP film yapısına uygulanan Ti-O-Ti temelli kaplamaların farklı büyütme ölçeklerinde SEM görüntüleri	61
<b>Şekil 4.30 :</b>	BOPP film yapısına uygulanan Ti-O-Ti temelli kaplamaların farklı büyütme ölçeklerinde AFM görüntüleri	63
<b>Şekil 4.31 :</b>	BOPP film yapısına uygulanan Ti-O-Ti temelli kaplamaların sıvı temas açısı ölçüm görüntüleri	64
<b>Şekil 4.32 :</b>	BOPP film yapısına uygulanan Ti-O-Ti temelli kaplamaların UV ve absorban spektrumları	65
<b>Şekil 4.33 :</b>	BOPP film yapısına uygulanan Ti-O-Ti temelli kaplamaların fotoğraf görüntüleri	66
<b>Şekil 4.34 :</b>	BOPP film yapısına uygulanan Ti-O-Ti temelli kaplamaların farklı büyütme ölçeklerinde optik mikroskop görüntüleri	67
<b>Şekil 4.35 :</b>	BOPP film yapısına uygulanan Zr-O-Zr temelli kaplamaların FTIR spektrumları	70
<b>Şekil 4.36 :</b>	BOPP film yapısına uygulanan Zr-O-Zr temelli kaplamaların farklı büyütme ölçeklerinde SEM görüntüleri	71
<b>Şekil 4.37 :</b>	BOPP film yapısına uygulanan Zr-O-Zr temelli kaplamaların farklı büyütme ölçeklerinde AFM görüntüleri	72
<b>Şekil 4.38 :</b>	BOPP film yapısına uygulanan Zr-O-Zr temelli kaplamaların sıvı temas açısı ölçüm görüntüleri	73
<b>Şekil 4.39:</b>	BOPP film yapısına uygulanan Zr-O-Zr temelli kaplamaların UV ve absorban spektrumları	74
<b>Şekil 4.40 :</b>	BOPP film yapısına uygulanan Zr-O-Zr temelli kaplamaların fotoğraf görüntüleri	74
<b>Şekil 4.41 :</b>	BOPP film yapısına uygulanan Zr-O-Zr temelli kaplamaların farklı büyütme ölçeklerinde optik mikroskop görüntüleri	75
<b>Şekil 4.42 :</b>	BOPP film yapısına uygulanan POSS temelli kaplamaların FTIR spektrumları	78

<b>Şekil 4.43 :</b>	BOPP film yapısına uygulanan POSS temelli kaplamaların SEM görüntüleri	79
<b>Şekil 4.44 :</b>	BOPP film yapısına uygulanan POSS temelli kaplamaların sıvı temas açısı ölçüm görüntüleri	80
<b>Şekil 4.45 :</b>	BOPP film yapısına uygulanan POSS temelli kaplamaların UV spektrumları	81
<b>Şekil 4.46 :</b>	BOPP film yapısına uygulanan POSS temelli kaplamaların fotoğrafları	81
<b>Şekil 4.47 :</b>	BOPP film yapısına uygulanan POSS temelli kaplamaların farklı büyütme ölçeklerinde optik mikroskop görüntüleri	82



## SEMBOLLER VE KISALTMALAR

<b>PP</b>	: Polipropilen
<b>BOPP</b>	: Çift yönlü gerdirilmiş polipropilen film
<b>PET</b>	: Polietilentreftalat
<b>FTIR</b>	: Fouriyer transform infrared spektroskopisi
<b>SEM</b>	: Taramalı elektron mikroskobu
<b>TEM</b>	: Geçirimli elektron mikroskobu
<b>AFM</b>	: Atomik kuvvet mikroskobu
<b>XRD</b>	: X-ışınları difraksiyon spektroskopisi
<b>STA</b>	: Sıvı temas açısı ölçümü
<b>TR</b>	: İletim hızı
<b>OTR</b>	: Oksijen iletim hızı
<b>WVTR</b>	: Su buharı iletim hızı
<b>COF</b>	: Sürtünme katsayısı
<b>TEOS</b>	: Tetraetil ortosilikat
<b>TEOT</b>	: Tetraetil ortotitanat
<b>POSS</b>	: Polihedral oligomerik silseskuoksan
<b>a-1</b>	: TEOS/SU/ETANOL oranı 1/1/6 olan karışımla kaplanmış 20µm BOPP film
<b>a-3</b>	: TEOS/SU/ETANOL oranı 3/1/6 olan karışımla kaplanmış 20µm BOPP film
<b>a-5</b>	: TEOS/SU/ETANOL oranı 5/1/6 olan karışımla kaplanmış 20µm BOPP film
<b>b-1</b>	: TEOS/SU/ETANOL oranı 1/1/6 olan karışımla kaplanmış 30µm BOPP film
<b>b-3</b>	: TEOS/SU/ETANOL oranı 3/1/6 olan karışımla kaplanmış 30µm BOPP film
<b>b-5</b>	: TEOS/SU/ETANOL oranı 5/1/6 olan karışımla kaplanmış 30µ m BOPP film
<b>c-1</b>	: TEOS/TEOT/etanol oranı 4/1/6 olan karışımla kaplanmış BOPP film
<b>c-2</b>	: TEOS/TEOT/etanol oranı 4/2/6 olan karışımla kaplanmış BOPP film
<b>c-3</b>	: TEOS/TEOT/etanol oranı 4/3/6 olan karışımla kaplanmış BOPP film
<b>c-4</b>	: TEOS/TEOT/etanol oranı 4/4/6 olan karışımla kaplanmış BOPP film
<b>d-1</b>	: TEOS/ZrPrO/etanol oranı 4/1/6 olan karışımla kaplanmış BOPP film
<b>d-2</b>	: TEOS/ZrPrO/etanol oranı 4/2/6 olan karışımla kaplanmış BOPP film
<b>d-3</b>	: TEOS/ZrPrO/etanol oranı 4/3/6 olan karışımla kaplanmış BOPP film
<b>d-4</b>	: TEOS/ZrPrO/etanol oranı 4/4/6 olan karışımla kaplanmış BOPP film

**POSS-PP-1-1** : TEOS/CLS/etanol oranı 4/1/6 olan karışımla ve POSS katkı 1 kat kaplanmış BOPP film

**POSS-PP-1-3** : TEOS/CLS/etanol oranı 4/1/6 olan karışımla ve POSS katkı 3 kat kaplanmış BOPP film

**POSS-PP-2-1** : TEOS/CLS/etanol oranı 4/2/6 olan karışımla ve POSS katkı 1 kat kaplanmış BOPP film

**POSS-PP-2-3** : TEOS/CLS/etanol oranı 4/2/6 olan karışımla ve POSS katkı 3 kat kaplanmış BOPP film

**POSS-PP-4-1** : TEOS/CLS/etanol oranı 4/4/6 olan karışımla ve POSS katkı 1 kat kaplanmış BOPP film

**POSS-PP-4-3** : TEOS/CLS/etanol oranı 4/4/6 olan karışımla ve POSS katkı 3 kat kaplanmış BOPP film



# ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

## YÜKSEK BARIYER ÖZELLİKLİ PAKETLEME ENDÜSTRİSİNDE KULLANILACAK ORMOSER BOPP FİLM GELİŞTİRİLMESİ

GÜLGÜN KAYIN ÇETİN

İnönü Üniversitesi  
Fen Bilimleri Enstitüsü  
Kimya Anabilim Dalı

92+XII sayfa

2021

Danışman: Prof. Dr. Süleyman KÖYTEPE

Çift yönlü gerdirilmiş polipropilen (BOPP) film, şeffaf, dayanıklı, kolay işlenebilir ve gerilebilir bir filmidir. Yüksek gerilme mukavemeti, optik geçirgenlik, kimyasal ve boyutsal kararlılık gibi özellikleri nedeniyle gıda ambalajlarında en yaygın kullanılan polimerik malzemelerdendir. Tüm polimerik ambalajlarda olduğu gibi BOPP’de de en büyük problem nem ve oksijen geçirgenliği yani bariyer özelliklerinin iyi olmasıdır. Gıda maddesinin raf ömrünün uzatılması paketlemede kullanılan filmlerin oksijen ve nem geçirgenlik özellikleri ile doğrudan ilgilidir. Bu nedenle BOPP filmlerin bariyer özelliklerinin iyileştirilmesi için film yüzeyi alüminyum metali ya da farklı polimerik filmler ile kaplanmaktadır. Pastörizasyon ve sterilizasyon, gıda sanayide, besin maddelerini hastalık yapıcı mikroorganizmalardan arındırmak amacıyla uygulanan bir ısı işlem yöntemidir. Pastörizasyon ve sterilizasyon işlemi ile gıdaların kullanım süresi uzatılır. Paketlemeden önce pastörize/sterilize edilmiş gıda maddelerinin paketlenmesi ekstra bir işlem gerektirir ve bu esnada kontamine olma riski son derece yüksektir. Paket içerisinde pastörizasyon/sterilizasyon işleminde kullanılacak polimerik filmlerin diğer paketlemelerde kullanılan filmlere göre, görsel bütünlük, gaz geçirgenliği, fiziksel dayanıklılığın yanında gıda paketi bileşenlerinin gıda içerisine göç etmemesi ve sıcak işleme dayanıklılık yanında soğutucularda saklanan pastörize/sterilize gıda maddeleri için soğuğa da dayanıklılık gibi bazı ek özelliklere sahip olması gerekmektedir. Bu çalışmanın amacı, gıda paketlerinin sterilizasyon ve pastörizasyon işlemlerinde kullanılabilecek, bariyer özelliği geliştirilmiş BOPP filmlerin geliştirilmesidir. Çalışmanın birinci aşamasında standart ticari olarak kullanılan bopp film üzerine farklı oranlarda teos su etanol karışımları uygulanarak soljel kaplı bir film yüzeyi elde edilmiştir. Bu çalışma esnasında 20 mikron ve 30 mikron film kalınlıkları kullanılmış olup çalışma süresince kullanılacak olan optimum film kalınlığı belirlenmiştir. Ayrıca çalışmadaki optimum karışım kalınlığının belirlenebilmesi için TEOS/su/etanol oranları 5/1/6, 4/1/6, 3/1/6, 2/1/6 ve 1/1/6 olarak çalışılmıştır. Kaplama işlemi esnasında ticari olarak kullanılan bir film aplikatör kullanılarak yukarıda belirtilen oranlarda soljel karışımı film yüzeyine uygulanmıştır. Karışım içerisine katalizör olarak 2 damla NH<sub>3</sub> uygulanmıştır. Elde edilen kaplamalar öncelikle oda sıcaklığında 5 dakika kadar bekletildikten sonra 120 °C de 30 saniye kadar kürlenmiştir. Kuruyan film yapıları farklı enstrümantal teknikler kullanılarak karakterize edilmiştir. Elde edilen ormoser kaplı BOPP filmlerin oksijen, nem ve gaz geçirgenlik özellikleri yanında parlaklık, pusluluk ve optik geçirgenlik özellikleride belirlenmiştir.

**Anahtar Kelimeler:** BOPP film, Polipropilen, Sol-Jel Kimyası, Sol-Jel kaplama

## ABSTRACT

Master Thesis

### DEVELOPMENT OF BOPP FILM WITH HIGH BARRIER PROPERTIES TO BE USED IN PACKAGING INDUSTRY

GÜLGÜN KAYIN ÇETİN

Inonu University  
Graduate School of Nature and Applied Sciences  
Department of Chemistry

92+XII sayfa

2021

Supervisor: Prof. Dr. Süleyman KÖYTEPE

Biaxially oriented polypropylene (BOPP) film is a transparent, durable, easily processed and stretchable film. It is one of the most widely used polymeric materials in food packaging due to its properties such as high tensile strength, optical transmittance, chemical and dimensional stability. The main problem with BOPP film is lack of moisture and oxygen permeability as in all polymeric packaging, in other words, lack of barrier properties. Extending shelf life of food is directly with the oxygen and moisture permeability properties of the films used in packaging. For this reason, the film surface is coated with aluminum metal or different polymeric material to improve the barrier properties of BOPP films. Pasteurization and sterilization are heat treatment method applied in the food industry to purify nutrients from microorganisms. Shelf life of foods is extended with pasteurization and sterilization process. The packaging of pasteurized/sterilized foodstuffs before packaging requires an extra process and the risk of contamination is extremely high. Compared to the films used in other packaging, polymeric films to be used in the pasteurization/sterilization process in the package have some additional advantages such as visual integrity, gas permeability, physical durability, non-migrating of food package components into the food and resistance to hot processing, as well as resistance against cold for pasteurized/sterilized foodstuffs stored in chilled cabinet. The aim of this study is to develop BOPP films with improved barrier properties, can be used in the sterilization and pasteurization processes of food packages. In the first stage of the study, a sol-gel coated film surface was obtained by applying different ratios of TEOS/water/ethanol mixtures on the standard commercially used BOPP film. During this study, 20 µm and 30 µm film thicknesses were used and the optimum film thickness to be used during the study was determined. In addition, TEOS/water/ethanol ratios were studied as 5/1/6, 4/1/6, 3/1/6, 2/1/6 and 1/1/6 to determine the optimum mixing ratio in the study. During coating process, using a commercially used film applicator, the sol-gel mixture was applied to the film surface at the ratios specified above. 2 drops of NH<sub>3</sub> were applied to the mixture as a catalyst. The obtained coatings were first kept at room temperature for 5 minutes and then cured at 120 °C for 30 seconds. Coated film structures were characterized using different instrumental techniques. Oxygen, moisture and gas permeability properties of ormoser coated BOPP films were determined as well as their gloss, haze, and optical transmittance properties.

**Keywords:** BOPP film, Polypropylene, Sol-Gel Chemistry, Sol-Gel coating

## 1. GİRİŞ

Modern dünyanın ve günümüz insanının en önemli problemlerinden bir tanesi artan dünya nüfusuna göre gerekli besin kaynaklarına ulaşımıdır. Bu bağlamda dünya nüfusu her geçen yıl giderek artmaktadır. Bu artış karşısında günümüz gıda ve diğer kaynaklarının kıt ve sınırlı olması önemli bir problem olarak karşımıza çıkmaktadır. İnsanların hayatını sağlıklı bir şekilde devam ettirmesi için yeterli ve sağlıklı besini alması gerekmektedir. Bu problemin çözümünde günümüzde dünya besin kaynaklarının artırılması yanında temiz ve sağlıklı olarak muhafaza edilmeside önemli yer tutmaktadır. Bu açıdan besin kaynaklarının bozunmadan saklanabilmesi ve mikrobiyal ile haşerelerden korunması için uygun bir şekilde ambalajlanması gerekmektedir. Özellikle gıda kaynaklarının ambalajlanması sırasında maya, küf ve bakteriyel etkilerden korunması için oksijen ve nem geçirgenliği düşük olan ambalajların üretilmesi ya da var olan polimerik ambalajların gaz geçirgenliklerinin iyileştirilmesi gerekmektedir.

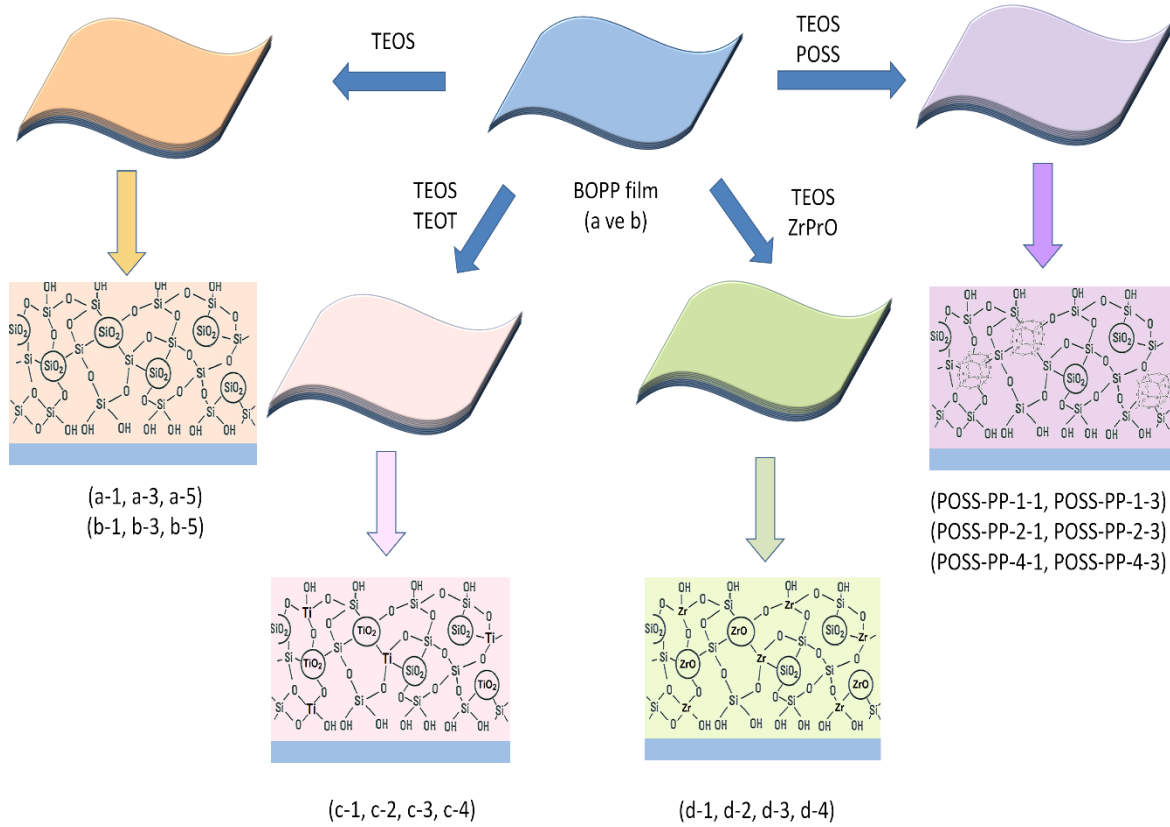
Esnek ambalajlar gıda ürünlerinin paketlenmesinde önemli bir rol oynamaktadır. Ürün koruması ile ürünün dış temasının engellenmesi dışında nem, oksijen bariyeri sağlanması da kastedilmektedir. Ayrıca ışığın da ürüne teması önlenmelidir ki bu da yine farklı türde ambalaj kullanımı ile sağlanmaktadır. Ambalaj kısaca içindeki ürünün koruyucusudur. Ürünü, çarpma, ıslanma, zedelenme gibi fiziksel etkilerden korur. Ambalaj, ürünün tüketiciye en ekonomik yolla ulaşmasını sağlar, depolama kolaylığı yaratır. Önemli bir görevi de taşıdığı bilgilerle tüketiciye seçim ve kullanım kolaylığı sağlamasıdır.

Ambalaj pazarında yüksek verimliliği ve sürdürülebilirliği ile son yıllarda kullanımı artan esnek ambalajlar; polyester, BOPP, kâğıt gibi malzemeler kullanılır. Genellikle baskı, birçok katmanı lamine etme ve kaplama gibi birçok işlem gerçekleştirerek esnek malzemelere değer katan bir yaklaşım sergileyen esnek ambalajlar özellikle yiyecek ve içecek, kişisel bakım ve ilaç endüstrileri gibi çok yönlü ambalaj gerektiren endüstrilerde kullanışlıdır.

Esnek ambalajlar yaratıcı tasarımlara ve ambalaj şekillerine olanak sağlar. Belirtilen ambalaj tipleri mono olarak kullanılabilmesi gibi kaplama uygulanarak da farklı özellikler kazandırıldıktan sonra kullanılabilir. Uygulanan kaplama teknikleri ile filme yapışma, bariyer gibi özellikler kazandırılabilir. Polimerik filmlerin gaz bariyer özelliklerinin iyileştirilmesinde metalize kaplamalar, farklı ve geçirgenliği düşük polimerik yapılar ile kaplamalar, tabakalı kil yapıları ile katkılama ya da bazı metal oksitler ile kompozit yapıların

hazırlanması gibi yöntemler kullanılmaktadır. Ancak ideal gaz geçirgenliği ve gaz bariyer özelliği elde etme çabaları artan bir şekilde devam etmektedir.

Yapılan bu çalışmada gıda paketlerinde kullanılan BOPP filme yapılacak dört farklı yapı ve farklı kalınlıklarda sol-jel kaplamalar gerçekleştirilmiş ve kimyasal, fizikokimyasal, morfolojik ve gaz bariyer özellikleri incelenmiştir. Tez kapsamında gerçekleştirilmiş olan sol-jel yapıları Şekil 1.1’de şematik olarak gösterilmiştir.



**Şekil 1.1:** Çalışma kapsamında gerçekleştirilmiş olan Sol-Jel yüzey kaplamaları.

Şekil 1.1’de görüldüğü gibi çalışma kapsamında BOPP film yüzeyine film aplikatör ile uygulama yöntemi kullanılarak dört farklı yapıda sol-jel kaplamalar gerçekleştirilmiştir. Birinci kaplama yapısı TEOS başlangıç maddesi kullanımı ile gerçekleştirilen  $(SiO_2)_n$  kaplamasıdır. İkinci kaplama çeşidinde TEOT başlangıç maddesi kullanılmış olup  $(TiO_2)_n$  kaplanmıştır. Üçüncü aşamada  $Zr(PrO)_4$  kullanarak ve son aşamada ise yapısında POSS grupları bulunduran sol-jel yüzey kaplamaları gerçekleştirilmiştir. Bu kaplama yapıları FTIR ve X-ray teknikleri ile incelenmiştir. Yüzey özellikleri SEM, AFM ve sıvı temas açısı

ölçümleri ile belirlenmiştir. Elde edilen film yapılarının optik özelliklerindeki değişim UV spektroskopisi ile değerlendirildi. Sol-jel sistemine uygun ormoser yapılar ile yüzey kaplandıktan ve yapısal karakterizasyon parametreleri belirlendikten sonra delaminasyon testleri uygulanmıştır. 23 °C de sıfır nemde ASTM D3695 testi ile oksijen geçirgenliği ölçülmüştür. WVTR değeri ise ASTM F-1249 standardına göre 23°C de %80-90 nemli ortamda yapılmıştır. Oksijen iletim hızı (OTR) ve su buharı iletim hızı (WVTR) değerleri laminasyondan önceki değerlerle karşılaştırarak optimizasyon çalışmaları yapılmıştır. Film kalınlıkları 20 ve 30 µm olacak şekilde çalışma yapılmıştır. BOPP filmlerin bariyer özelliklerin geliştirilmesinin üç ana nedeni bulunmaktadır: tat, koku, kontrollü atmosferi içerde tutma, nem, oksijen ve diğer korozif gazları dışarıda tutma ve dışarıdan paketlenmiş ürüne herhangi bir geçişin engellenmesidir. Ancak, geçirgenlik hızı üç önemli faktörle belirlenir: polimerik filmin doğası, gaz cinsi ve gaz ve film arasındaki etkileşim. BOPP filmlerin OTR değeri 1,550-2,500 cc/m<sup>2</sup>/gün ve WVTR değeri ise 16-23 g/m<sup>2</sup> gün aralığındadır. Bu değerlerin daha düşük değerlere düşürülmesi gerekmektedir. Bu kapsamda BOPP filmlerin yüzeyinde kırılmayan, dökülmeyen, toksik etki oluşturmayan ince film yapıları çalışılmış ve bu film yapılarının yüzey, morfoloji ve gaz bariyer özelliğine yaptıkları katkılar yorumlanmıştır.

## 2. POLİPROPİLEN YAPISI VE KULLANIM ALANLARI

Polipropilen, bir vinil grubu üzerinde metil grubu bulunduran propilen monomerinin polimerizasyonu ile elde edilen sterodüzenli bir termoplastiktir [1]. Stero düzenlilik açısından izotaktik polipropilen, ataktik polipropilen ve sindiyotaktik polipropilen olmak üzere üç farklı tipi bulunmaktadır [2]. Polipropilen termoplastik bir polimer olduğu için ve monomeri gaz formunda bulunduğu için çok yaygın olarak tercih edilir. Özellikle monomerin gaz olması sonuç üründe monomer kalıntısı bulunmaması anlamına geldiğinden pek çok polimer türüne göre büyük bir avantaja sahiptir. Polipropilen termoplastik polimerler arasında polietlenden sonra en çok kullanılan polimerler arasındadır [2]. Polipropilenin geridönüştürülebilir olması çevresel etkilerini de azaltmaktadır. Bu tip avantajlar polipropilen kullanımını ve polipropilen üzerine gerçekleştirilen araştırmaların sayısının artmasını sağlamıştır.

Polipropilenin teknik kullanımda genellikle mekanik özellikleri nedeni ile izotaktik ve sindiyotaktik türleri tercih edilir [3]. Bu tür polipropilen yapıları genellikle yarı kristalin özellik göstermektedir. Yapıdaki kristalinitenin artması ile mekanik özelliklerde belirgin artış sağlanır. Polipropilen filmlerin mekanik etkiler karşısında çatlama mukavemeti iyi düzeydedir, gerilme dayanıklılığı oldukça yüksektir ve darbe dayanıklılığı orta seviyededir [4]. Yarı kristal yapısından dolayı doğal olarak sahip olduğu bu tür mekanik avantajları, düşük fiyatı ve kolay işlenebilirliği nedeni ile gıda ve ambalaj endüstrisinde en çok talep edilen polimerlerden birisidir.

Polipropilen film ve malzemelerin diğer önemli bir avantajı ise hafif olmasıdır. Gıda ambalajlarında kullanılan neredeyse en hafif plastik türüdür. Ayrıca optik özellikleri oldukça iyidir ve polipropilen filmlerin su buharı geçirgenliği ve su emiciliği düşüktür [2-4]. PP yapılar yüksek erime ve yumuşama sıcaklığına sahiptir. Bu nedenle ısı özellikleri oldukça idealdir [5]. Ancak bu tür polimerler düşük ısılarda kolay kırılabilirlik eğilimi gösterebilir [6].

### 2.1 BOPP Film ve Özellikleri

BOPP kısaltması, çift yönlü gerdirilmiş polipropilen filme verilen ve Biaxially Oriented Poly Propylene kelimelerinin baş harflerinden oluşan isimdir. Polipropilenin

boyuna ve enine gerdirilmesi sonucunda filmin mekanik özellikleri artmakta ve daha dayanıklı bir yapıya kavuşmaktadır [7]. Bu yapı dağınık şekilde bulunan polimer zincirlerinin düzgün bir yapıya kavuşmasını sağlayarak film özelliklerini geliştirmektedir.

BOPP filmlerin genel özellikleri [7];

- Rijittirler,
- Yırtılma dirençleri çok zayıftır,
- Kimyasallara karşı dirençleri vardır,
- Yüksek derecede berrak ve parlaktırlar,
- Laminasyon ve baskı işlemleri için uygundur,
- Yüksek erime sıcaklığına sahiptirler,
- Metalize ve pörlize tipleri vardır.

BOPP filmlerin kullanım alanları [8];

- Ekmek paketleri ve diğer fırın ürün ambalajları
- Makarna, bakliyat ve diğer kuru gıda ambalajlarında CPP ile lamine edilerek kullanımları,
- Tekstil ürünleri ambalajı,
- Tıbbi ürün ambalajı
- PET gıda ambalajında laminasyon ile kompozit ürün üretiminde,
- Dondurulmuş gıda ambalajı
- Sterilizasyon ve pastörizasyon filmleri

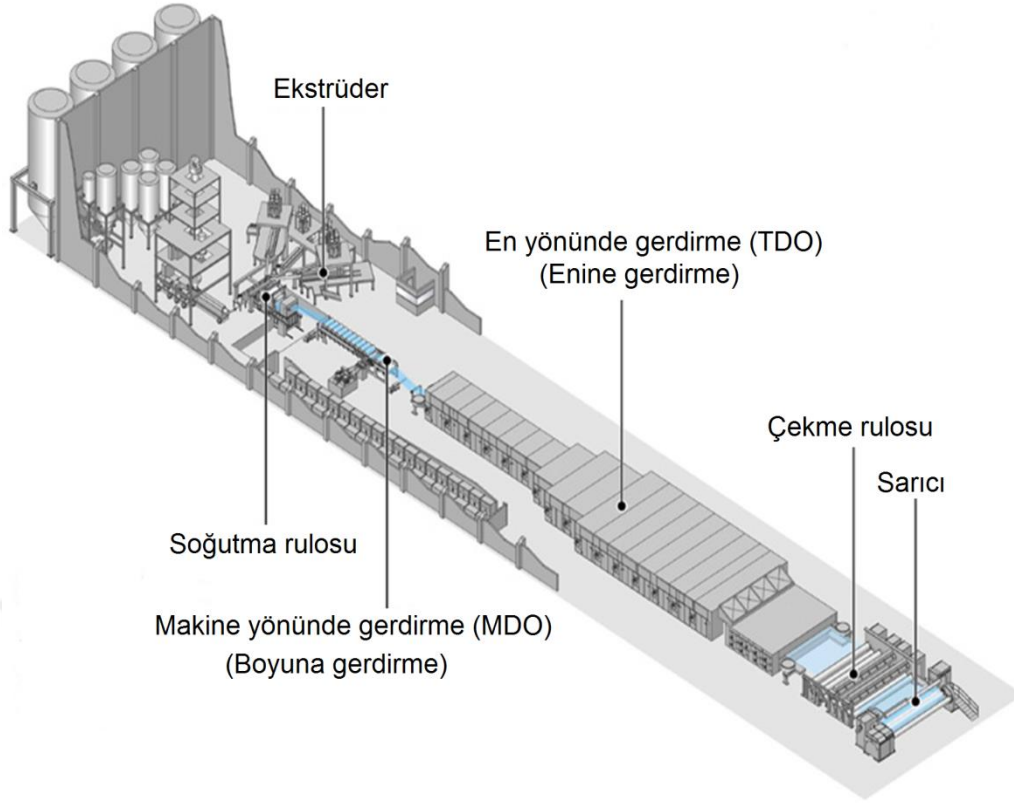
Kısacası BOPP film laminasyon, baskı, sigara filmi, etiket ambalajı gibi birçok farklı alanda kullanılabilir [8]. Ürünün niteliğine göre seçilen ve hazırlanan filmler, ambalaj süreci için kritik önemdedir. Gıda ambalajında kullanılan esnek film türlerinden birisi "bariyerli filmler"dir.

## 2.2 BOPP Film Üretimi

Çift eksenli yönlendirilmiş polipropilen (BOPP) film hem boyuna hem de enine yönlerde gerilmiş filmidir ve iki yönde moleküler zincir yönlendirmesi ile üretilir (Şekil 2.1).

BOPP film, boru şeklindeki bir kabarcığın şişirildiği boru şeklinde bir işlem veya kalın bir haddelenmiş tabakanın yumuşama noktasına (erime noktasına değil) kadar ısıtıldığı ve mekanik olarak gerildiği bir gerdirme çerçeve işlemi ile üretilir. Gerdirme çerçevesi işleminde germe, bu oranlar tamamen ayarlanabilir olmasına rağmen, genellikle makine yönünde 4.5:1 ve enine yönde 8.0:1'dir [7]. Yaygın olarak kullanılan bir işlemdir, boru şeklindeki işlemde daha yaygındır ve parlak, şeffaf bir film üretilir. Çift eksenli yönlendirme, artan tokluk, artan sertlik, gelişmiş netlik, geliştirilmiş yağ ve gres direnci ve su buharı ve oksijene karşı geliştirilmiş bariyer özellikleri ile sonuçlanır. Darbe direnci, düşük sıcaklık darbe direnci ve esnek çatlak direnci büyük ölçüde modifiye edilmiştir. BOPP filmler, gıda ambalajlarında kullanılmaktadır ve uygun özellikleri ve düşük maliyeti nedeniyle çerez ve tütün ambalajı gibi uygulamalarda selofanın yerini almaktadır [9].

Yönlendirilmiş filmler, shrink-wrap uygulamalarında ısıyla büzüşebilen filmler olarak kullanılabilir veya boyutsal kararlılık sağlamak için ısıyla sertleştirilebilir [4]. BOPP filmlerinde ısıyla yapıştırma zordur, ancak filmin ısıyla yapıştırılabilir bir malzemeyle (poliviniliden klorür gibi) işlendikten sonra kaplanmasıyla veya film katmanları üretmek için işlemde önce bir veya daha fazla kopolimerle birlikte ekstrüzyonla daha kolay hale getirilebilir. Sızdırmazlık katmanlarında kullanılan kopolimerler, sızdırmazlık sırasında yönlendirilmiş polimerin bozulmasını önlemek için yüksek parlaklığa ve berraklığa sahip olmalı ve düşük sızdırmazlık sıcaklıklarına sahip olmalıdır. %3-7 etilen içeren rastgele kopolimerler genellikle sızdırmazlık katmanları olarak kullanılır; düşük erime noktası (<132°C; <270°F), hat hızlarında %30'luk bir artışa neden olur ve önemli bir güç veya netlik kaybı olmadan geri dönüştürülebilirler [7]. Kaplama veya birlikte ekstrüzyon, BOPP filmin bariyer özelliklerini artırarak gazlara karşı geçirgenliğini azaltır. Yaygın bariyer polimerleri, etilen vinil alkol, poliviniliden klorür ve poliamiddir; beş veya daha fazla katman birlikte ekstrüde edilebilir veya lamine edilebilir veya bariyer polimer matris polimer içinde dağıtılabilir [8, 10].



Şekil 2.1: BOPP film üretim şeması [11].

### 2.3 Bariyerli Filmler

Günümüzün en önemli sorunlarından bir tanesi artan nüfus oranına bağlı olarak bu nüfus için gerekli gıda maddelerinin temini ve korunmasıdır. Ancak gıda maddeleri genellikle ışık, ısı, oksijen, nem ve mikroorganizmalara karşı oldukça hassastır. Bu nedenle gıdaların bu dış etkilerden korunması için doğru ambalaj malzemesinin geliştirilmesi gerekmektedir. İdeal ambalaj malzemesi gaz ve nem geçirgenliği düşük, ışık ve ısıdan az etkilenmelidir. Ambalajlar gıdaları besin, fonksiyonel özellikler, renk, aroma, tat kaybından korur ve tüketicilerin beklediği genel görünümü korur [12]. İyi bir ambalaj, gıda ile dış ortam, özellikle su buharı, oksijen ve mikroorganizmalar arasında kabul edilebilir bir bariyer oluşturmalıdır [12-13]. Ambalajlanan gıda maddesinin raf ömrü, ürünün kullanım için kabul edilebilir bir durumda kaldığı süre, büyük ölçüde bir paketin bariyer özelliğine bağlıdır. Paketin ikinci işlevi, ürünü uygun bir şekilde taşımaktır [12]. Son olarak, iyi bir paket tüketicilere gıda hakkında net bilgiler sağlamalı ve onları satın almaya teşvik etmelidir. Gıda ambalajı, malzemesi ne olursa olsun, gıdayı kontaminasyondan korumak ve üretimden

perakende satış ve tüketime kadar kalitesini korumak içindir. Paketleme uygulamalarında kullanılmak üzere bir polimerin, paketlenmiş gıdanın paketleme, nakliye, depolama, soğutma ve tüketici etkileşimleri, aşınma ve ışınlama zorluklarına dayanmasını sağlamak için mekanik mukavemet gibi özelliklere ihtiyacı vardır [12]. Gıda ambalajı ayrıca pastörizasyon ve sterilizasyon işlemleri gibi ısı işlem için uygun ısı kararlılığına ihtiyaç duyar. Genel olarak bu alanda gerçekleştirilen çalışmaların büyük çoğunluğu gıda kalitesini korumak için gıda ambalajlarının bariyer özelliklerinin farklı işlemler ile artırılmasıdır. Bu çalışmalarda iki yada daha fazla polimerik yapının birleştirilmesi, üst üste kaplanması yada laminasyon gibi işlemler denenmiştir. Uygulanan kaplama teknikleri ile filme yapışma, bariyer gibi özellikler kazandırılabilir. Polimerik filmlerin gaz bariyer özelliklerinin iyileştirilmesinde metalize kaplamalar, farklı ve geçirgenliği düşük polimerik yapılar ile kaplamalar, kil yapıları ile katkılama ya da bazı metal oksitler ile kompozit yapıların hazırlanması gibi yöntemler kullanılmaktadır.

Bariyer özelliği; bir belirli bir alan, zaman, sıcaklık ve nem ortamında geçirdiği nem, oksijen ve gaz miktarı olarak ifade edilir. Gıdalar genellikle havadaki oksijenden kolayca etkilenebilir. Oksijenli ortamlarda gıda maddelerinde acıma, küflenme, karamelizasyon, yumuşama, tekstür kaybı yada bakteriyel bozunma oluşabilir. Bu nedenle bir gıda ambalajının ilk önce belirlenmesi gereken özelliklerinin başında oksijen geçirgenliği yada oksijen geçirim hızıdır (Çizelge 2.1).

Oksijen İletim Hızı (OTR); bir ambalaj malzemesi için 23 °C ve 0 bağıl nem bulunan ortamda 1 m<sup>2</sup> veya 100 inç<sup>2</sup> plastik malzemedan geçen oksijen miktarının cm<sup>3</sup> olarak ifadesidir [14]. Oksijen iletim hızı genel olarak “cc/m<sup>2</sup>/gün” veya “cc/100 inç<sup>2</sup>/gün” olarak hesaplanır [14].

Gıda maddelerinin bozunmasındaki ikinci önemli etken ise ortamda bulunan nemdir. Gıda maddeleri nemli ortamlarda oldukça kolay bozunmakta ve özelliklerini kaybetmektedir. Gıda maddeleri kendi yapılarında belirli miktarda nem bulundurlar ve gıda maddeleri bekledikçe yapısal özelliklerine göre nem alır ya da verirler. Örneğin bisküvi gibi ürünler kolayca nem alırken et ve benzer ürünler nem verir. Her iki durumda da gıda maddesinin özelliği bozulmaktadır. Ayrıca nemli ortamlar küfler başta olmak üzere mikroorganizmaların çoğalmasını tetikleyebilir. Bu nedenle ideal bir ambalajın nem geçirgenliği düşük olmalıdır.

Nem Geçirgenliği (MVTR) ambalaj malzemesinin 37 °C'de %90 bağıl nem ortamında 1 m<sup>2</sup> veya 100 inç<sup>2</sup> alandan geçtiği günlük gram cinsinden nem miktarıdır. Gıda ambalajlarının nem geçirgenliği, genellikle “g/m<sup>2</sup>/gün” veya “g/100 inç<sup>2</sup>/gün” olarak hesaplanır. Su buharı iletim hızı (WVTR) bazı gıda maddeleri için ideal ambalaj malzemesinin belirlenmesinde kullanılan kriterlerden bir tanesidir.

Çift taraflı gerdirilmiş polipropilen (BOPP) filmlerde oksijen iletim hızı değeri 2250 cc/m<sup>2</sup>.day, buhar iletim hızı değeri ise 4-6 g/m<sup>2</sup>.day dir. Özellikle BOPP filmlerde OTR değerinin iyileştirilmesi amacı ile yüzey kaplama uygulanmaktadır [15].

Gıda ambalaj malzemeleri için önemli diğer bir özellik ise gıda maddesinin raf ömrünün uzatılmasıdır. Bu özellikte ambalaj malzemesi olan polimerik filmin bariyer özellikleri ile ilgilidir [16]. Düşük bariyer özellikli filmler gıda maddesinin bozunmasını geciktirebilir ve raf ömrünü uzatabilir. Uzun raf ömrü (6/18 ay) gerektiren ürün uygulamalarında yüksek bariyer özellikli ambalaj kullanılması zorunlu olup, bariyer özelliği ürüne ve polimer film kalınlığına bağlı olarak değişmektedir.

**Çizelge 2.1:** Sık kullanılan polimerik filmlerin su buharı ve oksijen geçirgenlikleri [17].

Polymer	Oksijen geçirgenliği <sup>a</sup> [cm <sup>3</sup> .mm/(m <sup>2</sup> .gün.atm)]	Su buharı geçirgenliği <sup>b</sup> [g.mm/(m <sup>2</sup> .gün)]
Polietilentereftalat	1-5	0,5-2
Polipropilen	50-100	0,2-0,4
Polietilen	50-200	0,5-2
Polistiren	100-150	1-4
Poli(vinil klorür)	2-8	1-2
Poli(etilen naftalen)	0,5	0,7
Poliamid	0,1-1*	0,5-10
Poli(vinil alkol)	0,02*	30
Etilen vinil alkol	0,001-0,01*	1-3
Poli(viniliden klorür)	0,01-0,3	0,1

a; 23°C, %50 veya %0 bağıl nem ortamındaki değerler, b; 23°C, %85 bağıl nem ortamındaki değerler, \*; kuru film sonucu.

## 2.4 BOPP Film Yüzey Kaplama

### 2.4.1 BOPP film yüzey kaplamaları

Piyasada bulunan birçok polimer, gıda ile doğrudan temas halinde olsun ya da olmasın, paketleme alanında kullanılmaktadır. Polimer filmlerin uygulamalarıyla ilgili olarak yeterli bariyer özelliklerine sahip olmasını sağlamak için, yapısal polimerin tek katmanlı kalınlığını arttırmak yerine, yüksek bariyerli bir polimerden ince bir katman kullanmak genellikle daha verimlidir. Bu fonksiyonel kaplamalar, yüksek ürün-paket oranlarını korurken ve küçültmeyi mümkün kılarken filme özel bariyer özellikleri verebilir.

En iyi ambalaj malzemesinin seçimi, gıda pazarı için çok önemli bir noktadır, çünkü fiziksel ve kimyasal bütünlüğü koruyan taşıma proses kuvvetlerine dayanacak kadar çok yönlü olması ve modifiye atmosferde paketleme tekniklerinde kullanılan çeşitli gazlara (örn., CO<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>) karşı bariyer özelliklerine uygun olması gerekir. Ayrıca, paketlenmiş gıdanın içsel bileşimi (örneğin, pH, yağ içeriği, aroma bileşiği) ambalaj malzemelerinin sorpsiyon özellikleri üzerinde bir etkiye sahip olabilirken, sıcaklık ve bazı polimerler için bağıl nem gibi çevresel faktörler bunların bariyerlerini etkileyebilir [17].

Bir "kaplama", gaz bariyeri işlevi, yapışma, ıslanabilirlik veya korozyon direnci gibi işlevsel amaçlar için bir alt tabakanın yüzeyine uygulanan ince bir kaplamadır. Laklar, plastik film alt tabakasının bariyer özelliklerini geliştirmek için ambalaj endüstrisinde büyük ölçüde kullanılan kaplamalardır [11]. Yaygın olarak kullanılan kaplamalar, spesifik gazın penetrasyonunu veya kaybını önlemek için oksijen, nem/su buharı veya CO<sub>2</sub>'ye karşı bariyer görevi görür. Diğer bariyer işlevleri, paketlenmiş içeriği ışıktan korumak için UV'ye veya aromayı korumak için uçucu organiklere karşıdır.

Kaplama kullanımına bir örnek olarak, ortalama gaz bariyeri özelliklerinden dolayı polipropilen, PP, genellikle kaplamalarla birlikte kullanılır. Mükemmel nem ve gaz bariyeri özellikleri sergileyen poliviniliden klorür, PVDC, yaygın olarak PP gibi malzemelere bir kaplama olarak uygulanır [11]. Kombine film gıda ambalajında kullanılırsa, azaltılmış atmosferik oksijen geçirgenliği, ambalajın içindeki gıdayı korur ve raf ömrünün uzamasına neden olur. PVDC'nin en büyük dezavantajı, işleme sıcaklıklarına çok yakın sıcaklıklarda bozunmaya uğraması, bu da üretim sürecinde önemli miktarda ürün kaybına neden olmasındır.

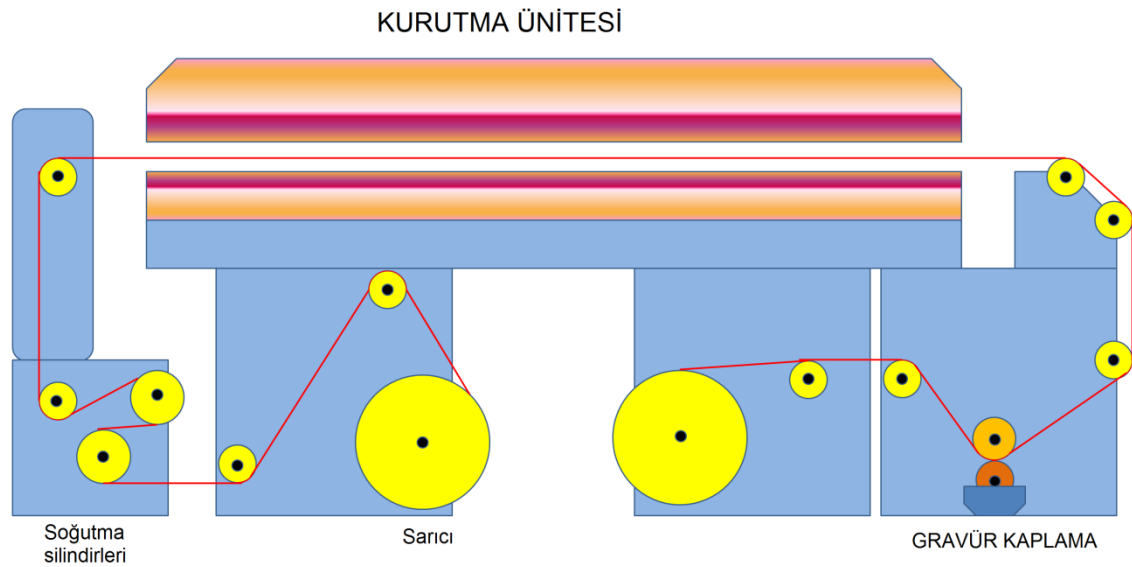
Etilen vinil alkol, EVOH mükemmel gaz bariyeri özelliklerine sahiptir ve gıda ambalajlarında oksijen bariyeri kaplama tabakası olarak yaygın olarak kullanılır. Endüstriyel üretim sürecinin karmaşıklığı nedeniyle, ambalajda kullanılan diğer plastik reçinelere kıyasla daha pahalı sonuçlar doğurur. Film neme maruz kaldığında oksijene karşı EVOH güçlü bariyer özellikleri kaybolur. Bu nedenle tercihen polietilen gibi iyi nem bariyeri özelliklerine sahip filmlerle birleştirilir.

En modern ve yenilikçi kaplama malzemeleri, nihai ambalaj ürününün geri dönüştürülebilirliğini veya kompostlanabilirliğini garanti etmek ve yüksek gaz bariyeri özelliklerini korurken filmin küçültülmesini sağlamak için mevcut çözümlerin dezavantajlarının üstesinden gelmek ve sürdürülebilirliğe daha fazla dikkat etmek için tasarlanmıştır.

## 2.4.2 BOPP film kaplama prosesleri

### 2.4.2.1 Gravur kaplama

Çevrim dışı gravür kaplama, film üretimi tamamlandıktan sonra çözelti halindeki kaplama malzemesinin ek işlemle film yüzeyine kaplanması, ardından kurutma tüneline kurutulması işlemidir [18].

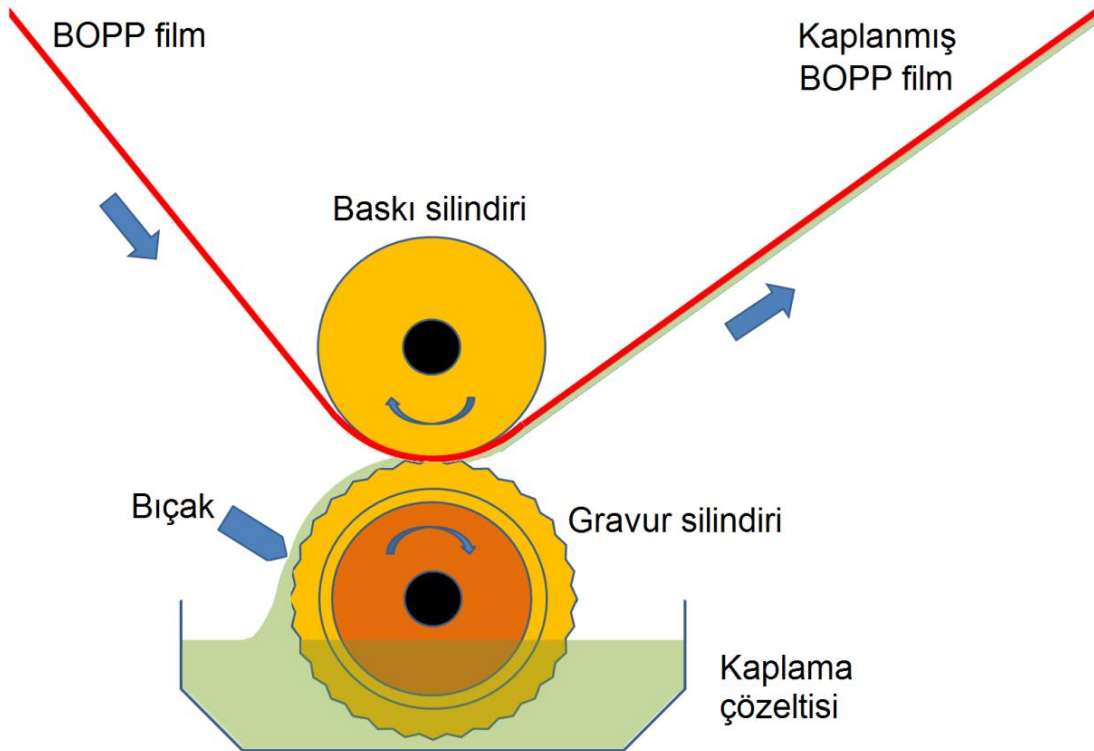


Şekil 2.2: Şematik gravür kaplama prosesi.

Gravür kaplama film yüzeyine çeşitli viskozitelerde çözelti kaplamak için kullanılan bir tekniktir (Şekil 2.2). Gravür kaplama işleminde kaplama malzemesi ile dolu hazne içerisinde silindirin dönme hareketi ile gravür hücreleri sıvı ile dolar. Gravür yüzeyindeki fazla çözelti, sıyırma bıçağı kullanarak sıyrılır ve film yüzeyine transfer edilir. Gravür silindir yüzey işleminin hem şekli hem de boyutu, kaplamanın kalitesini etkileyecek şekilde değiştirilebilir. Sıvı formdaki kaplama malzemesi film yüzeyine transfer edildikten sonra kurutma için film kurutma tüneline girer. Kaplama malzemesinin sıvı formdaki kısmı buharlaştırılarak film üzerinde sadece ana resin kısmı kaplama olarak kalır. Tünel çıkışında film soğutma silindirlerinden geçirilip bobin halinde sarılır. Kaplama ağırlığı birim olarak gsm (1 metrekare film üzerindeki kuru kaplama ağırlığı) ile ifade edilir.

Gravür kaplama ve onun birçok çeşidi, alt tabakaya önceden ölçülmüş miktarda kaplama çözeltisi veren bir kaplama yöntemi sunar [19]. Doğrudan gravür kaplamada, ağa teslim edilen kaplama miktarını kontrol etmek için oyulmuş bir rulo kullanılır. Bu oyulmuş rulo (genellikle gravür veya aplikatör rulosu olarak anılır) tipik olarak içine bir hücre deseninin oyulduğu çelik veya seramik bir yüzeye sahiptir. Kaplama, oymalı silindirin yüzeyine, ya silindirin kısmen daldırıldığı bir tava aracılığıyla ya da kaplamayı silindire karşı tutan kapalı bir aplikatör kafası ile verilir. Kaplama dönen silindirin yüzeyine uygulandığında, fazlalığı silmek için bir bıçak kullanılır [20]. Rulo dönmeye devam ederken, kaplama, her iki rulonun da ağ ile aynı yönde ve aynı hızda döndüğü, oyulmuş rulo ile kauçuk kaplı bir destek rulosu arasında oluşturulan bir kıştırma noktasında ağa verilir. Kaplama, rulolar arasındaki kıştırma kuvveti ile ağa aktarılır. Hücrelerin boyutu ve şekli, ağa verilen kaplama miktarının belirlenmesinde birincil faktördür. Ancak kauçuk kalınlığı ve sertliği, sıyırıcı bıçak yapısı, açısı ve basınç, kaplama viskozitesi, ağ özellikleri ve yüzey ve çalışma hızı gibi diğer faktörler de kaplama yerleşimini etkiler. Belirli bir çalışma parametresi seti altında, bir doğrudan gravür kaplayıcının kaplama uygulama hızı, yüksek oranda tekrarlanabilir. Doğrudan gravür kaplamanın bir varyasyonu, gravür silindirinin ağına karşısında döndüğü ters gravür kaplamadır [21]. Kaplama, ağa aktarılan ve gravür silindirinin hücrelerinde kalanlar arasında bölünür. Gravür silindirinin yüzeyini temizlemenin önemli olduğu doğrudan gravürün aksine, bu yöntemde genellikle hafif doktor bıçağı basıncı kullanılır, böylece kaplama gravür silindirinin yüzeyinde (hücrelerde olduğu gibi) kalır. Direkt gravür kaplama için belirtilen faktörlere ek olarak, ters gravür kaplama için serme hızı, merdaneler arasındaki boşluktan ve gravür merdanesinin hızından etkilenir. Hızlar ve kaplama kalınlıkları, doğrudan gravür kaplama için yukarıda gösterilenlere

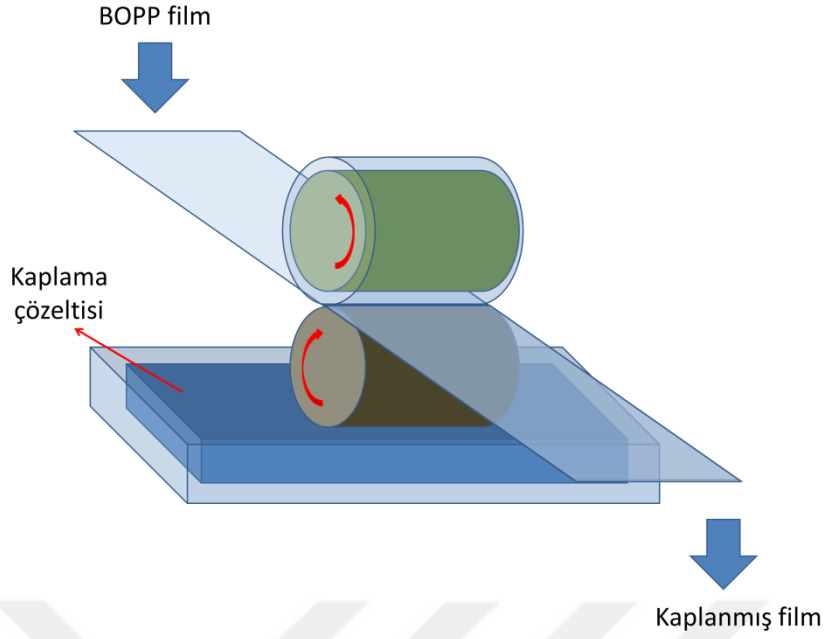
benzerdir. Ancak, kaplama viskozitesinin biraz daha yüksek olması (0.01 – 2 Pa.s) tipiktir. Gravürün kullanımı kolaydır, oldukça az bakım gerektirir, iyi bir hız aralığına sahiptir, oldukça geniş bir viskozite aralığını idare eder ve yüksek oranda tekrarlanabilir kaplama oranları sağlar. Ofset gravür kaplama, kaplamayı gravür merdanesinden ağa aktarmak için bir ara merdanenin kullanıldığı, daha önce açıklanan gravür kaplamanın bir çeşididir (Şekil 2.3). Genellikle "ofset" rulo olarak anılan bu ara rulo, kauçuk kaplıdır ve gravür rulosu ile artık krom kaplı çelik gibi sert bir yüzeye sahip olan destek rulosu arasında yer alır ve ağ kıskaçtan geçer [18]. Ofset rulosu ve destek rulosu arasında oluşturulur. Doğrudan gravür kaplama için gravür silindiri ile ilgili daha önce açıklanan özellikler ve donanım hala geçerlidir. Oyulmuş merdane hücrelerinin boyutu ve şekli, bir merdane saat yönünde ve diğeri saat yönünün tersine dönerek tipik olarak gravür merdanesi ile aynı hızda çalışan ofset merdanesine ne kadar kaplama teslim edildiğini belirlemenin birincil yoludur [18]. Ofset merdanenin ağa hız oranı ve bunların birbirlerine göre nispi yönü, ağa uygulanan kaplama miktarını büyük ölçüde etkiler. Ofset gravür kaplayıcı iyi bir hız aralığına sahiptir, oldukça geniş bir viskozite aralığını idare eder ve kaplama serme oranlarını değiştirmek için iyidir.



Şekil 2.3 : BOPP film yüzeyine gravür kaplama.

### 2.4.2.2 Direk gravür kaplama

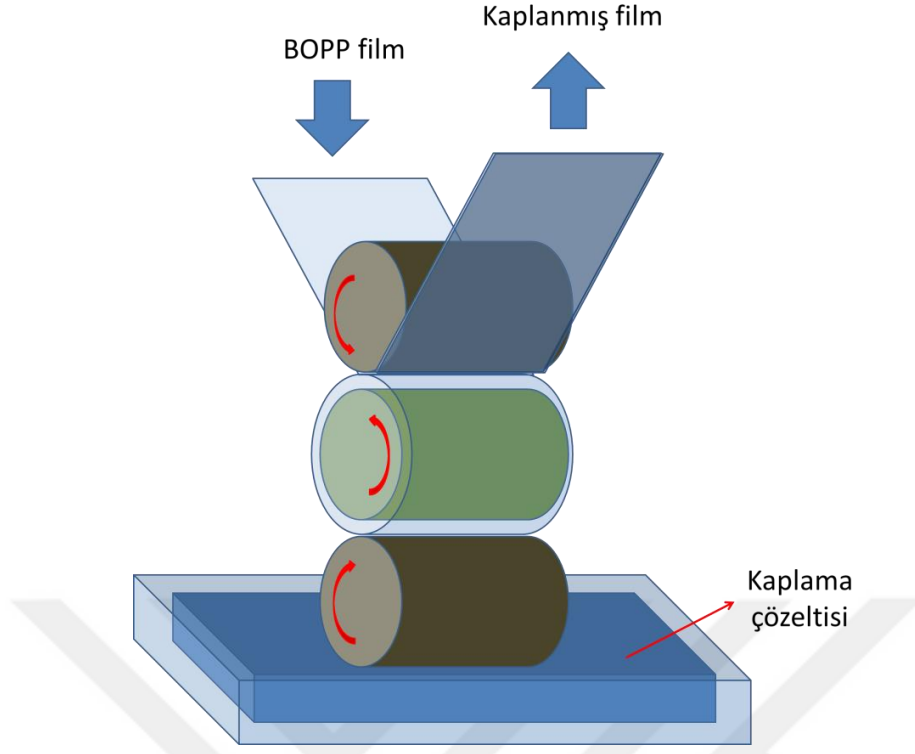
Direk gravür kaplamada, ağa teslim edilen kaplama miktarını kontrol etmek için oyulmuş bir rulo kullanılır [22]. Bu oyulmuş rulo (genellikle gravür veya aplikatör rulosu olarak anılır) tipik olarak içine bir hücre deseninin oyulduğu çelik veya seramik bir yüzeye sahiptir (Şekil 2.4). Kaplama, oymalı silindirin yüzeyine, ya silindirin kısmen daldırıldığı bir tava aracılığıyla ya da kaplamayı silindire karşı tutan bir mahfaza yoluyla verilir. Kaplama dönen silindirin yüzeyine uygulandığında, fazlalığı silmek için bir bıçak kullanılır. Rulo dönmeye devam ederken, kaplama, oymalı rulo ile kauçuk kaplı bir destek rulosu arasında oluşturulan bir kıştırma noktasında ağa verilir, her iki rulo aynı yönde ve aynı hızda döner. Kaplama, rulolar arasındaki kıştırma kuvveti ile ağa aktarılır. Hücrelerin boyutu ve şekli, ağa verilen kaplama miktarının belirlenmesinde birincil faktördür. Ancak kauçuk kalınlığı ve sertliği gibi diğer faktörler; doktor bıçağı yapısı, açısı ve basıncı; kaplama viskozitesi, ağ özellikleri, yüzey ve çalışma hızı da kaplama yerleşimini etkiler. Belirli bir çalışma parametresi seti altında, bir doğrudan gravür kaplayıcının kaplama uygulama hızı, yüksek oranda tekrarlanabilir [18-19]. Bununla birlikte, kaplama serme hızının değiştirilmesi, gravür silindirinin farklı bir modele değiştirilmesini gerektirerek zaman alıcı olabilir. Bu tip kaplayıcının viskozitesi sınırlıdır. Doğrudan gravür kaplamanın bir varyasyonu, gravür silindirinin ağ karşısında döndüğü ters gravür kaplamadır. Kaplama, ağa aktarılan ve gravür silindirinin hücrelerinde kalanlar arasında bölünür. Gravür silindirinin yüzeyini temizlemenin önemli olduğu doğrudan gravürün aksine, bu yöntemde genellikle hafif doktor bıçağı basıncı kullanılır [23], böylece kaplama gravür silindirinin yüzeyinde (hücrelerde olduğu gibi) kalır. Direkt gravür kaplama için belirtilen faktörlere ek olarak, ters gravür kaplama için serme hızı, merdaneler arasındaki boşluktan ve gravür merdanesinin hızından etkilenir. Hızlar ve kaplama kalınlıkları, doğrudan gravür kaplama için yukarıda gösterilenlere benzerdir. Ancak, kaplama viskozitesinin biraz daha yüksek olması (0.01 – 2 Pa.s) tipiktir. Gravür kaplayıcı orta seviye bir fiyata sahiptir. Kullanımı kolaydır, oldukça az bakım gerektirir, iyi bir hız aralığına sahiptir, oldukça geniş bir viskozite aralığını idare eder ve yüksek oranda tekrarlanabilir kaplama oranları sağlar. Dezavantajları, oldukça sınırlı kaplama kalınlık aralığı ve kaplama serme oranlarını değiştirmedeki zorluktur. Bir kaplamadan diğerine geçiş/temizlik, ruloyu temizlemek veya değiştirmek için potansiyel olarak önemli miktarda zaman gerektireceğinden zaman alıcı olabilir.



Şekil 2.4 : Direkt Garavür kaplama prosesi.

#### 2.4.2.3 Offset gravur kaplama

Ofset gravür kaplama, kaplamayı gravür merdanesinden ağa aktarmak için bir ara merdane kullanıldığı, daha önce açıklanan gravür kaplamanın bir varyasyonudur [24]. Genellikle "ofset" rulo olarak anılan bu ara rulo, kauçuk kaplıdır ve gravür rulosu ile artık krom kaplı çelik gibi sert bir yüzeye sahip olan destek rulosu arasında yer alır ve ağ kışkaçtan geçer (Şekil 2.5). Doğrudan gravür kaplama için gravür silindiri ile ilgili daha önce açıklanan özellikler ve donanım hala geçerlidir. Oyulmuş merdane hücrelerinin boyutu ve şekli, bir merdane saat yönünde ve diğeri saat yönünün tersine dönerek tipik olarak gravür merdanesi ile aynı hızda çalışan ofset merdanesine ne kadar kaplama teslim edildiğini belirlemenin birincil yoludur [18]. Ofset merdane ağa hız oranı ve bunların birbirlerine göre nispi yönü, ağa uygulanan kaplama miktarını büyük ölçüde etkiler. Ofset gravür kaplayıcı, orta seviye fiyatından biraz daha yüksektir. İyi bir hız aralığına sahiptir, oldukça geniş bir viskozite aralığını idare eder ve kaplama serme oranlarını değiştirmek için iyidir. Kaplama serme hızını değiştirme yeteneği sunduğundan, çalıştırılması biraz zor olabilir ve kaplama oranlarının tekrarlanabilirliği ile ilgili sorunlar olabilir. Bakımı tipik olarak daha önce tartışılan yöntemlerden biraz daha yüksektir ve oldukça sınırlı bir kaplama kalınlığı aralığına sahiptir. Bir kaplamadan diğere geçiş/temizlik, ruloyu temizlemek veya değiştirmek için potansiyel olarak önemli miktarda zaman gerektireceğinden zaman alıcı olabilir [22].

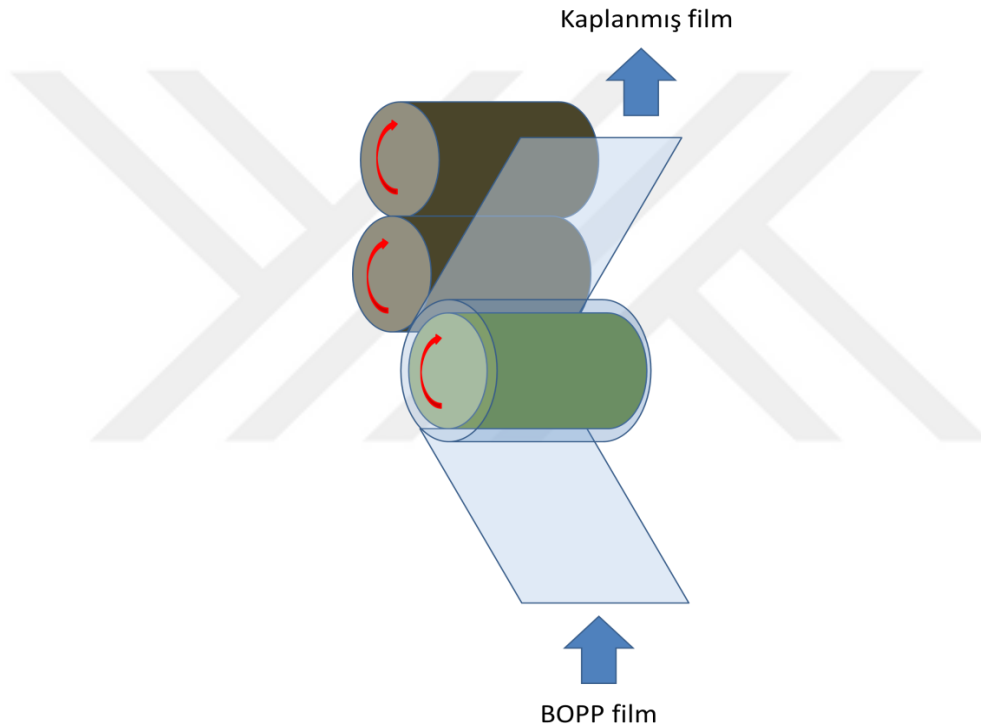


Şekil 2.5 : Offset gravür kaplama prosesi.

#### 2.4.2.4 Ters rulo kaplama

Ters rulo kaplayıcı, ağa bir kaplamayı önceden ölçmek ve uygulamak için bir dizi rulo kullanan çok rulolu bir kaplayıcıdır [25]. Tipik bir ters merdaneli kaplayıcı, hepsi aynı yönde dönen üç merdaneye sahiptir (Şekil 2.6). Kıstırma beslemeli bir ters merdaneli kaplayıcıda kaplama, her ikisi de hassas çelik yapıya sahip olan ölçme ve uygulama merdanesi arasında oluşan boşlukta birikir. Aplikatör rulusunun yüzeyinde, kaplama birikintisinden uzağa dönerken bir kaplama tabakası oluşur. Bu katmanın kalınlığı, kaplama aralarından geçerken ölçme ve uygulama silindirleri arasındaki boşluk tarafından belirlenir. Kaplama, aplikatör rulosu etrafında dönmeye devam ettikçe, kauçuk kaplı destek rulosu üzerinde zıt yönde hareket eden ağ üzerine silinir. Bu tasarımın bir varyasyonu, tava beslemeli bir ters rulo kaplayıcıdır [25]. Bu düzenlemede kaplama, uygulama silindirinin kısmen daldırıldığı bir tavada bulunur. Aplikatör merdanesi döndükçe, kaplamayı tavadan alır, ölçüm merdanesi ile oluşturulan boşluktan geçirir ve ardından arka merdanedeki ağa verir. Bu düzenleme, özellikle viskozite aralığının alt ucuna yakın kaplamalarda, onları rulolar arasındaki kısıkaçta tutmanın zor olacağı durumlarda kullanışlıdır. Ağa iletilen kaplama miktarı, ölçme ve uygulama merdanesi arasındaki boşluğun yanı sıra uygulayıcı merdanenin nispi hızı ve ağ hızı ile kontrol edilir. Boşluk ne kadar büyük olursa, kaplama

tabakası o kadar kalın olur. Aplikatör silindirin hızı ne kadar yüksek olursa, ağı o kadar fazla kaplama gönderilir. Belirli gereksinimleri ve parametreleri karşılamak için tasarlanmış dört rulolu versiyon gibi ters rulo kaplayıcıların çeşitli varyasyonları vardır [26]. Ters rulo kaplayıcı, satın alınması pahalı bir kaplayıcıdır. Geniş kaplama kalınlığı ve viskozite aralığına sahiptir ve kaplama serme oranlarını değiştirmek için iyidir. Kaplama serme hızını değiştirme yeteneği sunduğundan, çalıştırılması biraz zor olabilir ve kaplama oranlarının tekrarlanabilirliği ile ilgili sorunlar olabilir. Tipik olarak daha önce tartışılan yöntemlerden daha fazla bakım gerektirir ve hız aralığında sınırlıdır. Kaplama uygulamasında yer alan ruloların sayısı nedeniyle bir kaplamadan diğerine geçiş/temizleme zaman alıcı olabilir.



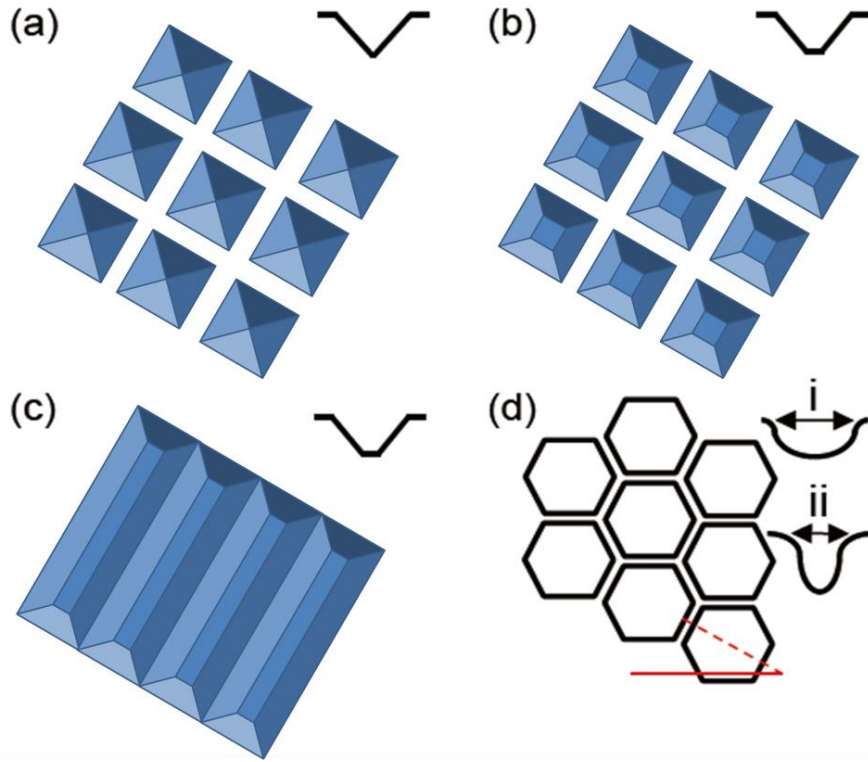
**Şekil 2.6 : Ters rulo kaplama**

### 2.4.3 Kaplama gravür dizaynı

Gravür parametreleri nokta kazancı üzerinde önemli bir etkiye sahiptir. Hücreler arasındaki kanalın nokta kazancı üzerinde olumlu bir etkisi vardır. Hücre derinliği ve  $\text{cm}^2$  başına hücre sayısı da nokta kazancını etkiler. En yüksek nokta kazancı değeri, tüm alt tabakalara yazdırılan tüm ölçüklerin %35 kapsama alanından ölçülmüştür. Ayrıca, en pürüzsüz alt tabakaya yapılan baskılar için en yüksek nokta kazancı değerleri ölçülmüştür [27]. Belirli bir gravür modeli için, proses parametreleri değiştirilerek kaplama kalınlığının

ve kaplama ağırlığını değiştirilme aralığı çok dardır. Bu nedenle, başlangıçta gravür modelinin doğru belirlenmesi önemlidir [18].

Gravür hücresinin doğru şekilde belirlenmesi, gravür kaplama işleminin başarısı için çok önemlidir. Çünkü hücrenin şekli ve boyutu kaplama ağırlığını ve kalitesini belirler (Şekil 2.7). Hücrelerin üretim süreci iki kategoriye ayrılabilir, silindirin doğrudan mekanik yöntemle işlenmesi veya bir silindirin kimyasal-lazer yollarla aşındırılması. Mekanik yöntemle işlemede bakır kaplı bir silindir üzerine elmas uçlu bir kalem kullanılarak, her girinti bir gravür hücresi oluşturularak yapılmaktadır. Operasyonun uzun ömürlü olmasını sağlamak için daha sonra rulo yüzeyine sert bir krom tabaka kaplanır. Kimyasal veya lazerle aşındırma sırasında merdanenin yüzeyine bir seramik malzemenin termal püskürtme ile kaplanmasıyla hazırlanır. Daha sonra, istenen modeli vermek üzere yüzeyi kesmek için yüksek güçlü bir lazer kullanılır. Seramik serttir ve aşınma direnci sağlar.



**Şekil 2.7 :** Kaplama gravür tasarımları (a: piramit, b: kesik piramit, c: tri helical ve d: hekzagonal yüzeyler) [18]

Mekanik işleme ile genellikle piramidal, kesik pramidal hücreler işlenirken, lazer kazıma ile üretilen hücreler hexagonal şeklidir. Niceliksel olarak, hücreler ortalama

hücre hacmi ve çizgi sayısı ile tanımlanır. Ek olarak, hücrelerin tasarımında gravür silindirin eksenine belirli bir açıda uzanacaktır, bu açı işleme veya oyma açısı olarak bilinir ve genel olarak 30 ile 60 derece arasındadır. Ortalama hücre hacmi, silindir yüzeyinin bir birim alanı üzerinde bulunan gravür hücrelerinin hacmini ifade etmek için kullanılır. Birim olarak yaygın olarak BCM (inç kare başına milyar mikron metreküp) kullanılır. SI birimine dönüştürüldüğünde 1 BCM,  $1,55\text{cm}^3 / \text{m}^2$  veya 1,55 mikrona eşittir. Hücrenin sayısı için birimler ise lpi (inç başına satır) veya lpcm (cm başına satır)' dir. Gravür açısı boyunca hücrelerin doğrusal olarak 1cm ya da 1inç içerisindeki hücre sayısıdır.

## 2.5 Sol-Jel Kaplama

Günümüzde teknolojinin gelişmesine bağlı olarak malzemelerden beklenen özelliklerde değişimler olmaktadır. Ayrıca bu gelişmelere bağlı olarak yeni üretim yöntemleri ortaya çıkmıştır. Bu yöntemlerden biri olan sol-jel metodu, ileri teknoloji malzemelerinin nano boyutlu üretiminde önemli bir proses olmuştur. Üretim yöntemlerine göre bu özelliklerde artışlar olmuştur [28].

Sol-jel, katı maddelerin küçük moleküllerden üretildiği bir işlemdir. İşlem, monomerlerin, ayrı partiküllerin veya ağ polimerlerinin entegre bir ağının (Jel) öncüsü olarak hareket eden koloidal bir çözeltiye (Sol) dönüşümünü ele alır [29]. Bu nedenle prosedür esas olarak 2 kısımdan oluşur: Sol (çözelti) ve Jel.

Sol : Sıvı bir ortam (genellikle su veya alkol) üzerinde monomerlerin (bir ağ veya polimer oluşturmak için aynı moleküllerle bağlanabilen küçük parçacıklar) koloidal bir süspansiyonu [29]. Katı maddelerin sıvı maddeler içinde duran halidir. Van Der Waals ve elektriksel itme kuvvetlerinin etkisi ile dibe çökme olmaz.

Jel: Kararlı durumdayken akış göstermeyen bir sıvı içinde eşit olarak karıştırılmış bir katının yarı katı koloidal süspansiyonu [29]. Molekül sıvı içerisinde büyük bir boyuta ulaşmıştır. Özellikleri yumuşak ve zayıftan sert ve serte kadar geniş bir aralığı kapsar [29-30]. Özetle, Sol jel oluşturmak için aktivasyon fazında bir hidroliz ve yoğunlaşma polimerizasyonuna uğrar (Şekil 2.8). Daha sonra jel, alt tabakaya bir kaplama olarak uygulanır ve sert, parlak bir film oluşturmak için kurutulur [31]. Sol-jel tekniğinin en önemli avantajlarından birisi mikronaltı kalınlıkta, homojen, bileşimin kontrol edilebilirliği, her

türlü karmaşık şekilli altlıkların kaplanmasına imkan vermesidir. Bu nedenle geleneksel kaplama yöntemlerinden üstündür.

### **2.5.1 Sol-Jel yönteminde kullanılan bileşenler**

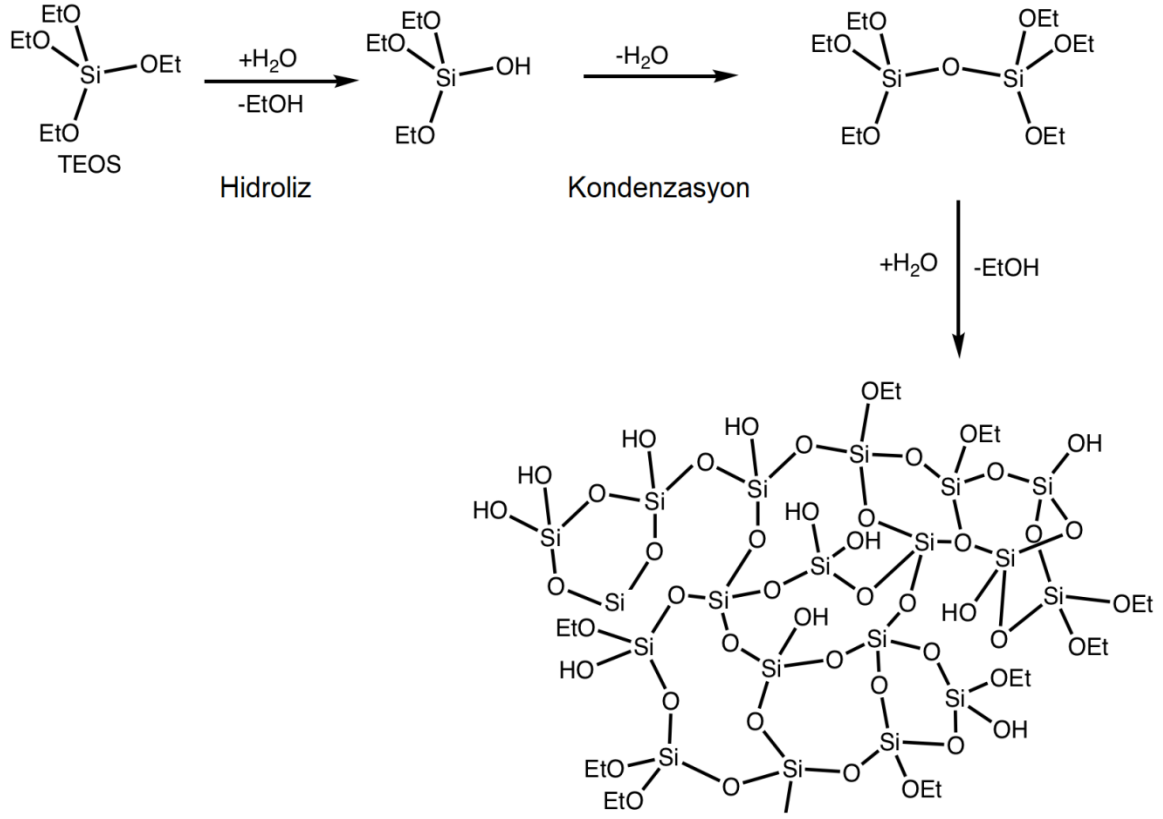
Sol-jel yönteminde metal alkoksitler, alkoller ve katalizörler kullanılmaktadır. Metal Alkoksitler  $M(OR)_n$  genel formülü ile ifade edilirler. Yüksek elektronegatif OR içerirler ve bu nedenle reaksiyonlara aktif olarak katılırlar (Şekil 2.8). OH grubu eklenerek oluşturulan molekülere alkol denir. Alkoller sol-jel yönteminde çözücü olarak kullanılırlar ve metal oksitlerle reaksiyona girerler. Sol- jel yönteminde asit ve baz olmak üzere 2 farklı tip katalizör kullanılabilir. Reaksiyonun hızını artırmaya yardımcı olurlar.

### **2.5.2 Sol-Jel oluşumu**

Sol- jel yöntemi iki temel basamaktan oluşur.

#### **1- Hidroliz ve Yoğunlaşma**

Hidroksil iyonunun metal atomuna bağlanmasına hidroliz denir. Sonucunda ise OR grupları OH grubuna dönüşür. Yoğunlaşma reaksiyonu ile kısmen hidrolize olmuş iki molekül oksijen köprüsü ile bağlanırlar. Yoğunlaşma reaksiyonunda su veya alkol molekülleri serbest hale gelir. Sonucunda büyük silikon temelli moleküller oluşturulur. Bu işlem polimerizasyon olarak adlandırılır. Polimer, genel olarak büyük boyuttadır ve monomerlerden oluşur.



**Şekil 2.8 :** Sol-Jel oluşum reaksiyonu

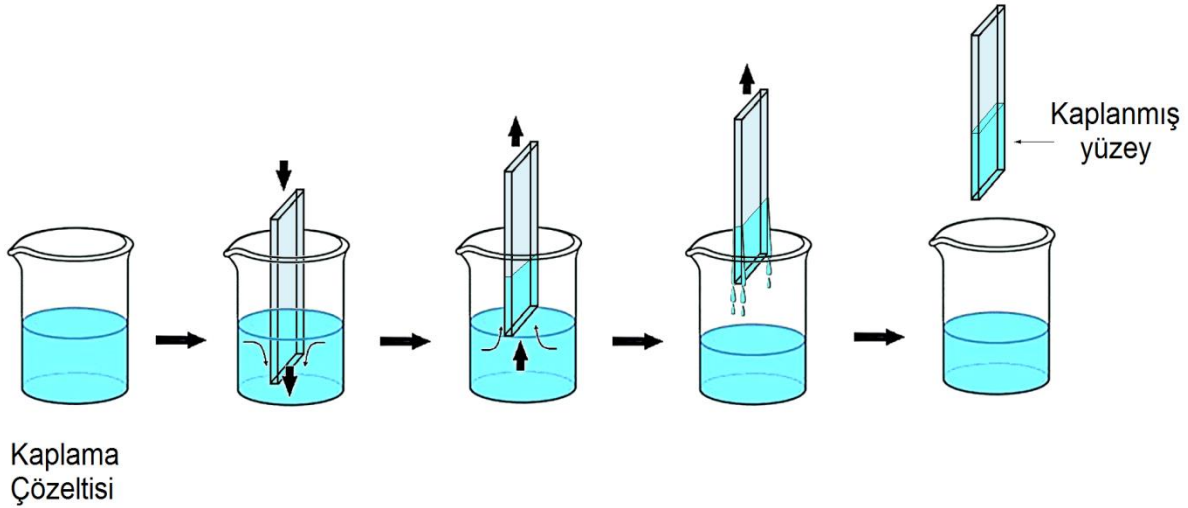
## 2- Jelleşme

Jelleşme, bir çözeltinin akışkanlığının azalarak katı bir faza geçmesidir. Hidroliz ve kondenzasyon reaksiyonları sonucunda moleküllerin büyümesi sonucunda jeller oluşur. Jelleşme, partiküllerin topak halinde gelmesi ya da polimerlerin kondenzasyonu ile kümelerin büyüyerek büyük bir küme oluşması için kümeler arasında bağ oluşumu olarak açıklanabilir. Sol fazında olan kümeler sürekli bir katı ağ oluşturacaktır. Bunun sonucunda ise jel oluşumu olacaktır. Jel noktası, polimerizasyonun başlangıç aşamasında tüm katı kütleli bağlantılı hale geldiği nokta olarak da tanımlanır [32]. Bu durum yoğunlaşma ile gerçekleşir ve sonucunda çözelti viskozitesi artar [33].

Sonrasında, çözücü buharlaştırılır ve hidroliz yolu ile su tüketilir. Bu nedenle ürünün sertliği artar. Son ürünün boyutu ve şekli jelleşme aşamasında belirlendiği için bu aşamanın iyi kontrol edilmesi çok önemlidir. Jelleşme, hidroliz ve kondenzasyon reaksiyonlarının gerçekleşmesiyle meydana gelmesi nedeni ile bu reaksiyonları etkileyen her parametreden etkilenmektedir. Bu nedenle bu parametrelere dikkat edilmelidir.

### 2.5.3 Sol-Jel daldırma yöntemi

Sol-jel yöntemi ile birçok kaplama şekli vardır. Bu yöntemler, daldırma (Şekil 2.9), döndürme, termoferez, püskürtme gibi özetlenebilir [34]. Sol-jel kaplamanın en önemli yöntemlerinden birisi daldırma yöntemidir. Daldırma sırasında alt tabakanın sarsıntısız ve oldukça düzgün hareketi sağlanmalıdır [35-36]. Daldırma yönteminde hazırlanan sol-jel çözeltisi belirli bir hızla kaplama yapılacak olan materyale daldırılır ve daldırılan materyal aynı hızla çıkarılır[37]. Daldırma yönteminde kaplanacak olan yüzey bir sıvı içerisinde daldırılmaktadır ve bunun ardından kontrol edilen sıcaklık ve atmosferik koşullarda iyi belirlenmiş çekme hızı ile geri çekilmektedir (Şekil 2.9).



Şekil 2.9 : Daldırma kaplama aşamaları.

Sol-jel kaplama tekniğiyle  $TiO_2$  ve  $ZrO_2$  kaplamalar yapılabilir. Bu tip kaplamalar; metal, seramik, tekstil, kâğıt, cam, polimer gibi yüzeylerin kaplanmasına ve bu malzemelere yeni kullanım alanlarının doğmasına imkân yaratır [38-51].

Gıdalardaki buzunmaya neden olan dış etmenlerin başında nem, oksijen,  $CO_2$  ve ışık gibi etkenler gelmektedir[52-55]. Bu etmenlerin etkisini azaltmak için gaz geçirgenliği düşük ambalaj malzemesi kullanılmaktadır. Gaz geçirgenliğini düşürmek için ise sol-jel yöntemi ile organik-inorganik kaplamalar yapmak önemli bir metoddur [56-57]. Sol-jel yöntemleri kullanılarak inorganik öncülerden organik polimer fazlarına sentezi içeren organik-inorganik hibrit kaplamalar, kaplama esnekliğini, işlenebilirliğini ve şeffaflığını

korurken organik polimer fazlarının bariyer özelliklerini etkin bir şekilde geliştirmek için yaygın olarak denenmiştir [57]. Bu tür sol-jel kaplamalar ile oldukça başarılı sonuçlar elde edilmiştir.

## 2.6 Amaç

Gıda paketlenme sektöründe çok sayıda esnek ambalaj malzemesi gıdaları nem, oksijen ve diğer kirleticilerden korumak için kullanılmaktadır. Bu malzemelerin bariyer özellikleri gösterebilmeleri için bariyer özellikli katkı maddeleri malzemeye katılmakta veya yüzeye uygulanmaktadır. Bu bağlamda özellikle gıda ambalajlarında nem ve oksijen geçişini kısıtlayan polimerik yapılar, kompozit kaplamalar, seramik yapıli kaplamalar ya da metalize kaplamalar kullanılmaktadır. Bunlar yapılırken filmlerin bariyer özelliklerinin iyileştirilmesi yanında işlem kolaylığı ve uygulanabilirliği, mühendislik çözümleri de dikkate alınmalıdır. Böylece, sterilizasyon/pastörizasyon ve sıcak dolum işlemlerinde kullanılabilir, toksisite oluşturmayan ve bariyer özelliğine sahip, 160°C'ye kadar nem ve kimyasal maddelere karşı dayanıklı, film bileşenlerinin gıda maddesinin içerisine göçünün olmadığı ve çok katmanlı BOPP filmlerin geliştirilmesi mümkün olabilir. Atmosfer kontrolü ve mekanik sağlamlık, içecek ve yiyecek paketlenme endüstrileri için son derece önemlidir ve gaz geçirgenlik özelliklerine ve polimer filmlerin sertliğine bağlıdır. Polipropilen, düşük maliyeti ve polietilen ile karşılaştırıldığında iyi termal kararlılığı nedeniyle ambalaj uygulamaları için aday bir malzemedir. Ticari polipropilen filmler tipik olarak, ekstrüde edilmiş bir filmin söndürüldüğü, yeniden ısıtıldığı ve çift eksenli olarak bir filme çekildiği bir germe işlemiyle yönlendirilir. Yönlendirme, filmlerin hem mekanik hem de gaz bariyeri özelliklerini iyileştirir. BOPP film, yüksek gerilme mukavemeti, şeffaflık, kimyasal ve boyutsal kararlılık gibi özellikleri nedeniyle gıda ambalajlarında en yaygın kullanılan polimerik malzemelerdir. Tüm polimerik ambalajlarda olduğu gibi BOPP'de de en büyük problem nem ve oksijen geçirgenliği yani bariyer özelliklerinin iyi olmamasıdır. Gıda maddesinin raf ömrünün uzatılması paketlenmede kullanılan filmlerin oksijen ve nem geçirgenlik özellikleri ile doğrudan ilgilidir. Bu nedenle BOPP filmlerin bariyer özelliklerinin iyileştirilmesi için literatürde pek çok çalışma bulunmaktadır. Ancak bu çalışmaların çoğu, polipropilen filmin tek eksenli yönelimine odaklanmıştır. Bu çift eksenli oryantasyon çalışması, zincir mimarisinin gerilme koşulları ile elde edilen ve mekanik olarak daha iyi özelliklere sahip olan filmin gaz geçirgenlik özelliklerinin iyileştirilmesi ve oksijen geçirgenliğinin azaltılması üzerine çalışmalar kısıtlıdır. Bu tez kapsamında farklı yapı ve kalınlıklarda ormoser yapılar

ile kaplanmış BOPP filmler hazırlanmıştır. Hazırlanan filmlerin öncelikle yapısal analizi Fourier transform Infrared Spektroskopisi (FTIR) ve X-Işını Difraksiyon spektroskopisi (XRD) ile gerçekleştirildi. Yüzey özellikleri optik mikroskop, taramalı elektron mikroskobu (SEM) ve Atomik kuvvet mikroskobu (AFM) ile gerçekleştirildi. Ayrıca elde edilen ormoser yapılar ile kaplı BOPP filmlerin gaz ve nem geçirgenlikleri belirlenerek hedeflenen transparan, dayanıklı, düzgün dağılımlı film özelliği taşıyıp taşımadığı ve gaz geçirgenliği özelliği incelendi.



### 3. MATERYAL METOT

#### 3.1 Deneysel Çalışmada Kullanılan Araç-Gereç ve Kimyasal Maddeler

##### 3.1.1 Deneysel çalışmada kullanılan kimyasal maddeler

Çalışma kapsamında 20 µm ve 30 µm kalınlığında BOPP film yapısı temel kaplanacak film olarak kullanılmıştır. Bu film yüzeyine gerçekleştirilecek kaplamalarda tetraetoksitortitanat (TEOT), tetraetoksitortosilikat (TEOT), zirkonyum (IV) propoksit ( $Zr(OPr)_4$ ), 3-kloroporpiltrioksilan (CLS), aminoethylaminopropylisobutyl-POSS (amino sübsitüye POSS) yapıları Sigma Aldrich firmasından alınarak kullanılmıştır. Tüm bu yapılar herhangi bir saflaştırma işlemi uygulanmaksızın direkt kullanılmıştır. Çalışma kapsamında kullanılan etanol, hidroklorik asit gibi kimyasallar analitik saflıkta kullanılmış olup genellikle susuz formda tercih edilmiştir. Özellikle izopropanol susuz formda ve yüksek saflıkta tercih edilmiştir.

##### 3.1.2 Deneysel çalışmalarda kullanılan araç ve gereçler

Çalışma kapsamında saf BOPP film yapılarının karakterizasyonunda ve kaplı yüzeylere sahip BOPP filmlerin yüzey karakterizasyonunda öncelikle yapısal karakterizasyon için FTIR spektroskopisi, X-ray spektrofili teknikleri kullanılmıştır. Filmin yüzey morfolojisini ve yüzey özellikleri incelemek için ise SEM, AFM, sıvı temas acısı ölçüm cihazı ve optik mikroskop kullanılmıştır. Elde edilen filmlerin optik geçirgenliklerinin incelenmesinde ise uv spektrometresi tekniği uygulanmıştır.

Çalışma kapsamındaki film yüzeylerine ait yüzey kimyasal karakterizasyonunda Perkin Elmer FTIR spektrofotometresi kullanılmış olup tüm filmler ATR modu kullanılarak ölçülmüştür. Analizlerde  $400-4000\text{ cm}^{-1}$  aralığında çalışılmış olup ölçüm duyarlılığı  $4\text{ cm}^{-1}$  dir. Elde edilen filmlerin X-ray analizlerinde Brücker marka X-ray spektrometresi kullanılmış olup ölçümler  $2\theta$  ve  $80\theta$  aralığında çalışılmıştır. Bu ölçümlerde  $2\theta$  ölçüm duyarlılığı kullanılmış olup özellikle  $30\theta$ 'nın aşağısındaki bölgedeki pik grupları incelenmiştir. Örneklerin SEM yüzey analizlerinde Leo-Evo 40 SEM cihazı kullanılmıştır. Tüm SEM analizlerinde ölçüm öncesinde film yüzeyleri Baltek marka bir spatül kullanılarak

10 nanometer kalınlığında altın-paladyum film yapısı ile kaplanmıştır. SEM analizleri farklı büyütmelemlerle gerçekleştirilmiş olup elde edilen filmlerin yüzey kavite, pürüzlülük ve sürekliliklerinin incelenmesinde kullanılmıştır. Bu film yapılarını yüzey analizlerinde yüzey morfolojisinin detaylandırılabilmesi için Park Sistem AM XE-100 AFM cihazı kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Bu analizlerde non-kontak mod kullanılmış olup film topografyaları elde edilmiştir. Kaplama öncesi ve kaplama sonrası film yapılarını yüzey hidrofilitliğinin belirlenmesinde ise SEO PHOENIX 300 sıvı temas açısı ölçüm cihazı kullanılmıştır. Sıvı temas açısı ölçümlerinde bilimsel ve saf su kullanılarak ölçümler beser tekrarlı olarak yapılmış ve ortalama std sapma olarak verilmiştir. Tüm sıvı temas açısı ölçümleri oda sıcaklığında gerçekleştirilmiştir. Çalışma kapsamında elde edilen film yapılarının optik geçirgenliklerinin ve yüzey reflektans özelliklerinin Shimadzu 1100 UV spektrofotometre ve Perkin Elmer UV spektrofotometre cihazları kullanılarak gerçekleştirilmiştir. UV analizler 200 ve 800 nanometre dalga boyu aralığında gerçekleştirilmiş olup ölçüm duyarlılığı 1 nanometre olarak seçilmiştir. Elde edilen filmlerin optik mikroskop görüntüleri ise Soif marka upright mikroskop kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Her bir yüzey için 50x, 100x, 200x ve 500x görüntüler elde edilmiştir.

### **3.2 Çalışma Kapsamında Gerçekleştirilen TEOS Temelli Film Kaplamalarının Yapılması**

Çalışmanın birinci aşamasında standart ticari olarak kullanılan BOPP film üzerine farklı oranlarda teos su etanol karışımları uygulanarak soljel kaplı bir film yüzeyi elde edilmiştir. Bu çalışma esnasında 20 µm ve 30 µm film kalınlıkları kullanılmış olup çalışma süresince kullanılacak olan optimum film kalınlığı belirlenmiştir. Ayrıca çalışmadaki optimum karışma kalınlığının belirlenebilmesi için teos/su/etanol oranları 5/1/6, 4/1/6, 3/1/6, 2/1/6 ve 1/1/6 olarak çalışılmıştır. Kaplama işlemi esnasında ticari olarak kullanılan bir film aplikator kullanılarak yukarıda belirtilen oranlarda sol-jel karışımı film yüzeyine uygulanmıştır. Karışım içerisine katalizör olarak 2 damla NH<sub>3</sub> uygulanmıştır. Elde edilen kaplamalar öncelikle oda sıcaklığında 5 dakika kadar bekletildikten sonra 120 °C de 30 saniye kadar kurlenmiştir. Kuruyan film yapıları farklı enstrümental teknikler kullanılarak karakterize edilmiştir.

### 3.3 TEOT Temelli Yüzey Filmlerinin Elde Edilmesi

Çalışma kapsamında bölüm 3.2’de optimize edilmiş olan film kaplama yapılarına farklı oranlarda teot eklenerek Ti -O -Ti bağları içeren kaplama yapıları elde edilmiştir. Bu işlem sırasında TEOS/TEOT/etanol oranı 4/1/6, 4/2/6, 4/3/6 ve 4/4/6 olacak şekilde kullanılmıştır. Kaplama işlemi gerçekleştirilirken belirtilen oranlarda TEOS, TEOT ve etanol öncelikle 10 dak homojen bir karışım verene kadar karıştırılmıştır. Bu karışım üzerine 1 mL su ve 2 damla NH<sub>3</sub> eklenmiştir. Homojen karışım elde edilinceye kadar hızlıca karıştırılmıştır. Elde edilen homojen karışım 1 film aplikatör yardımı ile 30 µm kalınlığa sahip BOPP film üzerine uygulanmıştır. Elde edilen kaplamalar önce 5 dakika oda sıcaklığında daha sonra ise 120 °C 30 sn de kürlenmiştir.

### 3.4 Zirkonyum Propoksit Kaplamaların Elde Edilmesi

Öncelikle oksijen zirkonyum bağları elde edilen film kaplamaları elde edilebilmesi amacı ile bölüm 3.2’deki optimum film karışımı üzerine farklı oranlarda zirkonyum propoksit eklenmiştir. Oran olarak TEOS/zirkonyum propoksit/ izopropanol oranı 4/1/6, 4/2/6, 4/3/6 ve 4/4/6 olacak şekilde uygulanmıştır. Örnek prosedür olarak 4 mL TEOS, 1 mL Zr(PrO)<sub>4</sub> ve 6 mL izopropanol 1 beher içinde 5 dak karıştırılmıştır. Daha sonra karışım üzerine 2 damla derişik amonyak eklendi. Reaksiyon karışımı homojen oluncaya kadar hızlıca karıştırıldı. Elde edilen homojen karışım oda sıcaklığında film aplikatör vasıtası ile 30 µm film kalınlığına sahip BOPP film üzerine uygulandı. Elde edilen filmlerin kuruması için 5 dakika oda sıcaklığında bekledi ve 120 °C 30 saniyede kürlenme işlemi oldu. Kurumuş film yapılarının analizi için FTIR, X-ray, SEM ve AFM gibi analiz teknikleri kullanıldı.

### 3.5 POSS Temelli Film Kaplamalarının Elde Edilmesi

POSS temelli film kaplamaları yapılırken 2 aşamalı bir kaplama prosedürü uygulandı. 1.aşamada öncelikle film yüzeyi 3-kloropropiltrioksolan kullanılarak klor fonksiyonel hale getirildi. Daha sonra bu yüzeye uygun bağlama koşulları dahilinde amino sübsitüye POSS yapısı dimetil sülfat çözgen kullanılarak uygulandı. İlgili kaplamanın gerçekleştirilebilmesi için öncelikle TEOS/CLS/etanol oranı 4/1/6, 4/2/6 ve 4/4/6 olacak şekilde 3 farklı oran kullanıldı. Bu işlemin gerçekleştirilmesi sırasında öncelikle 4 mL TEOS, 1 mL CLS ve 6 mL etanol 10 dakika karıştırıldı. Bu karışım üzerine 1 mL su ve 2 damla derişik amonyak eklendi. Bu çözelti homojen oluncaya kadar karıştırıldı. Daha sonra film aplikatör yardımı ile oda sıcaklığında BOPP film üzerine uygulandı. Bu yapı üzerine amino sübsitüye POSS yapısı dimetil sülfoksat 10 ml dimetilsülfoksat içerisinde 1 mL amino substitute POSS içerecek şekilde uygulanmıştır. Uygulanan filmler 120 °C de 30 saniye olacak şekilde kürlenmiştir. Kürlenme sonrasında ise yapısal karakterizasyonları FTIR, XRAY, SEM ve AFM teknikleri kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Ayrıca filmlerin optik geçirgenlikleri, pusluluk, parlaklık, oksijen geçirgenliği ve su buharı geçirgenliği gibi özellikleri incelenmiştir.

### 3.6 Polimerik Filmlerin Teknik Özelliklerinin İncelenmesi

#### 3.6.1 Kalınlık

Filmlerin kalınlığı, ASTM D 374 Katı Elektrik Yalıtımının Kalınlığı için Standart Test Yöntemlerine uygun kalınlık ölçer ile ölçülür. Deneyler sırasında Mahr-LVDT 1301 problu Mahr Millimar C 1240 M Kompakt Amplifikatör kalınlık ölçer kullanılmıştır. Prob endüktif prensipte çalışır. Doğrusal değişken diferansiyel dönüştürücü (LVDT) proble, iki ikincil bobine seri olarak bağlanan bir birincil bobinden oluşur. Bobinler, manyetik akı için bir yol sağlayan hareketli manyetik çekirdeği çevreler. Birincil bobin, amplifikatörden gelen sinüzoidal bir sinyal tarafından çalıştırılır ve ikincil bobinlerde zıt kutuplu voltaj indüklenir. Kalınlık ölçerin net çıkışı, iki ikincil bobinin voltajları arasındaki farktır, bu nedenle çekirdek merkezlendiğinde net çıkış sıfırdır [31]. Probun tekrarlanabilirliği 0.1 µm'dir. Deneylerin film kalınlığı ölçümü sırasında kullanılan probun kenarı düzlemseldir.

### 3.6.2 Yoğunluk

Yoğunluk ölçümü, numunelerin kütesinin numunenin hacmine bölünmesiyle gerçekleştirilir. Numunelerin yoğunluğu aşağıdaki yoğunluk  $g/cm^3$  birimi kullanılarak denklemine göre ölçüldü:

$$\rho = m / V$$

Yoğunluğun hesaplanması için Mettler Toledo'nun analitik terazisi “ME-T Analitik Terazi” kullanıldı. 100 x 100 mm film numunesinin kalınlığı kalınlık ölçer ile ölçüldü ve film numunesinin ağırlığı analitik terazi ile ölçülerek yoğunluk hesaplandı.

### 3.6.3 Sürtünme katsayısı (COF)

Sürtünme katsayısı (COF), iki nesnenin veya yüzeyin birbirine karşı kayma kolaylığının boyutsuz sayısal bir temsili olarak tanımlanır. Statik ve kinetik olmak üzere iki tip COF vardır. Statik sürtünme, iki yüzeyin hareket etmeye çalıştığı ancak hareket etmediği, hareketi başlatan sürtünme kuvveti iken kinetik sürtünme, hareketi sürdürmek için iki yüzeyin hareket halinde olduğu sürtünmedir. ASTM D1894, çalışma sırasında da kullanılan ticari bir standarttır. Standartta göre film 15 cm/dk hızla çekilen bir ağırlığın altına konur. Tipik bir ağırlık, 200 g'lık bir kauçuk kılıfla sarılmış metal bir bloktur. Sürtünme kuvveti daha sonra ölçülür ve statik ve kinetik COF olarak hesaplanır. Polimer filmler için, filmde filme yüzey veya filmde metale (parlatılmış bir çelik olan) yüzey arasındaki COF, ambalaj filminin ambalajlama sırasında ve sonrasında taşıma performansı için önemli özellikler olan ölçülebilir/gösterilebilir. Statik sürtünme katsayısı aşağıdaki denklemlerle hesaplanır:

$$\mu_m = A_s / B$$

Bu denklemlerde,  $\mu_m$  = statik sürtünme katsayısı,  $A_s$  = g biriminden ilk hareket ölçüğü okuması ve  $B$  = g biriminden kızak ağırlığıdır.

Kinetik sürtünme katsayısı aşağıdaki denklemlerle hesaplanır:

$$\mu_k = A_k / B$$

Bu denklemde,  $\mu_k$  = kinetik sürtünme katsayısı,  $A_k$  = g biriminden film yüzeylerinin düzgün kayması sırasında elde edilen ortalama ölçek okuması ve  $B$  = g biriminden kızak ağırlığıdır

Bu çalışma sırasında, kinetik COF testleri Davenport 742/A sürtünme test cihazı tarafından gerçekleştirildi.

### 3.6.4 Pus Ölçümü

Pus Ölçümü, ışığın polimerlerden geçerken saçılmasının neden olduğu "sütlülük" veya "bulutluluk"un bir ölçüsüdür. Sis, polimer içindeki boşluklara ve diğer ışık saçılım arayüzlerine (örneğin amorf ve kristal parçalar arasında) veya filmin yüzey düzgünlüğüne bağlıdır. Polimerin kristallliği de bulanıklığı etkileyen önemli bir faktördür. Eğer küreciklerin çapı ışığın dalga boyundan daha büyükse, ışık, kristal bölgeler ile amorf bölgeler arasındaki kırılma indisi farkı durumunda saçılır. Deneyler sırasında ASTM D1003 yöntemine göre bulanıklık ölçüldü. Standarda göre, pus, bir numuneden geçerken, her iki yüzeyden ve numunenin içinden ileri saçılma ile gelen paralel bir ışıktan ortalama olarak 2.5 °'den fazla sapan iletilen ışığın yüzdesi olarak tanımlanır. Haze (%) aşağıdaki denklemle hesaplanır:

$$\text{pus} = (\text{dağınık ışık}) / (\text{geçen toplam ışık}) \times 100$$

Ölçümler BYK-Gardner Haze Gard Plus Hazemeter ile yapıldı.

### 3.6.5 Parlaklık

Parlaklı, bir yüzeyin gelen ışığı yansıtma kapasitesinde mükemmel bir aynayı taklit etme derecesidir.

Parlaklık, yüzeyin yansımaya bağlıdır. Çalışma sırasında gerçekleştirilen parlaklık ölçüm testi ASTM D2457 standartına göre yapıldı. Standarda göre gönderilen polimerin yüzeyinden belli bir açıyla (20°, 45°, 60°) yansıyan ışığın yüzdesi ölçülür. Çalışma için parlaklık ölçümü, 45 ° parlaklık açısına sahip Zehntner ZGM 1020 parlaklık ölçer ile yapılmıştır.

### 3.6.6 Yüzey gerilim ölçümü

Yüzey Gerilimi Ölçümü Yüzey gerilimi veya yüzey enerjisi, bir kaplama sıvısının (alt tabakanın) filmin yüzeyinde ıslanma yeteneğini tanımlar. Kaplama sıvıları, baskı için mürekkepler, laminasyon için yapıştırıcılar veya filme işlevsellik kazandıran özel kaplamalar olabilir. Moleküller, yakındaki benzer moleküllere çekici kuvvetler sergiler. Bu çekicilikler yüzey gerilimi özelliğini üretir. Bir sıvı damlası uzayda asılı kaldığında, düzensiz çekimleri mümkün olduğunca azaltmak için küresel bir şekil oluşturarak yüzey alanını en aza indirir. Sıvı katı bir yüzeye bırakıldığında, sıvı moleküller sadece birbirlerine değil katı yüzeye de çekilirler. Yüzey gerilimi ( $\gamma$ ),  $\text{mN}\cdot\text{m}^{-1}$  birimine sahip birim uzunluk başına kuvvet (eşdeğer bir birim  $\text{dynes}\cdot\text{cm}^{-1}$ 'dir) veya  $\text{mJ}\cdot\text{m}^{-2}$  birimine sahip alan başına yüzey enerjisidir. Çevreleyen ve hem sıvı hem de katı ile temas halinde olan gazlı ortam ile katının ara yüzeyindeki bir sıvı damlasının dengeli kuvvetleri, aşağıdaki Young-Dupre denkleminde temsil edilir:

$$\gamma_{GL} \cdot \cos \theta = \gamma_{GS} - \gamma_{SL}$$

Denkleminde:  $\theta$  = damlanın kenarının katı yüzeye temas açısı,  $\gamma_{GL}$  = gaz/sıvı arayüzünün yüzey enerjisi,  $\gamma_{GS}$  = gaz/katı arayüzünün yüzey enerjisi ve  $\gamma_{SL}$  = katı/sıvı arayüzünde yüzey enerjisini göstermektedir. Yüzey gerilimi farklı ekipman ve tekniklerle ölçülebilir, ancak ambalaj endüstrisi için dyne test çözümleri ile ölçüm en yaygın olarak kullanılan pratik yöntemdir. ASTM D2578 test yöntemine göre ıslanabilirlik ölçüm reaktifleri, formamid ( $\text{HCONH}_2$ ) ve etilen glikol monoetil eter ( $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ ) karışımlarıdır. Farklı karıştırma oranları, santimetre başına dyn cinsinden farklı yüzey gerilimi değerleri sergiler. Çözeltinin uygulandığı yüzeyde en az 2 saniye kalıp kalmadığını veya geri çekilip çekilmediğini gözlemlemek için film yüzeyine farklı yüzey gerilimlerine sahip farklı çözeltiler uygulanarak test gerçekleştirilir. İşlem, “çok az” ıslatan ıslatma gerilimi karışımını bulana kadar farklı çözeltilerle tekrarlanır. Genellikle solüsyonlar pamuklu çubuklarla (veya kalemle) uygulanır. Tanım gereği, yüzeyler, geri çekilmeyen en yüksek yüzey gerilimine sahip sıvının yüzey gerilimine sahiptir.

### 3.6.7 Adezyon testi

Kaplama tabakasının bir yüzey üzerindeki belirli bir yapışma seviyesini, bandın tabakaya yapışma seviyesine göre hızlı bir şekilde belirlemek için endüstride kullanılan yaygın bir yöntemdir. Denemelerde AIMCAL TP 104-87 yöntemini referans alan dahili bir

test yöntemi kullanılmaktadır. Testler sırasında 1 inç genişliğinde Scotch™ 610 yapışkan bant kullanılmıştır. Film numunesinin üzerine en az 100 mm uzunluğunda bir şerit şerit yerleştirilir ve film numunesi üzerine elle sıkıca ovulur, şerit kaplı film numunesinden 180 ° açıyla soyulur. Filmden şeride kaplama malzemesi transfer miktarı, film yüzeyinden yapışkan şeride değerlendirilir.

### 3.6.8 Bariyer ölçümü

Oksijen ve Su Buharı İletim Hızı Ölçümü Metal ve cam gazlar ve buharlar için tam bariyer sağlarken, polimerik madde gaz ve buharlara karşı geçirgendir. Geçirgenlik, polimer malzeme boyunca kütle transfer sürecini tanımlayan bir terimdir. Geçirgenlik, çözelti ve difüzyon olmak üzere iki faktöre bağlı bir fonksiyondur. Geçirgenlik, polimerin bir yüzeyinden adsorpsiyon, gazların veya buharların çözünmesi ile başlar, polimer matrisi boyunca difüzyon ve polimerin diğer yüzeyinde salma buharlaşması ile devam eder. Kararlı hal difüzyonunda ve Henry yasasının uygulanabilir olduğu yeterince düşük konsantrasyonlarda, spesifik alana sahip bir polimerden geçen geçirgen difüzyon miktarı aşağıdaki gibi formüle edilebilir:

$$Q = (D \cdot S \cdot (p_1 - p_2)A \cdot t)/X$$

Q = geçirgen miktarı

D = difüzyon katsayısı

S = polimerdeki geçirgenliğin çözünürlük katsayısı

p = buhar basıncı

A = alan

t = zaman

X = polimerin kalınlığı

D·S çarpımı, geçirgenlik katsayısı veya sabit P'dir.

Böylece denklem şöyle olur:  $P=(Q \cdot X)/(A \cdot t \cdot (p_1 - p_2))$  Bu denklem, farklı bariyer özelliklerine sahip laminatlar vb. gibi heterojen ambalaj malzemeleri için geçerli değildir. Bu nedenle İletim Hızı (TR), ölçülebilen ve daha sonra karşılaştırılabilen daha yaygın bir özelliktir. TR, belirli bir konsantrasyon gradyanında t zamanında A alanının polimerinden geçen gaz miktarının bir ölçüsüdür. TR, polimerin basıncını veya kalınlığını içermez, bunun sonucunda ölçülen polimerin kalınlığı bilinmelidir. TR denklemi ve P ile ilişkisi aşağıdaki gibi formüle edilebilir:

$P=TR \cdot X/\Delta p$   $TR=Q/(A \cdot t)$  İletim hızları için kullanılan yaygın birimler gazlar için  $cm^3/m^2 \cdot gün \cdot bar$  ve verilen nem gradyanında su buharı dahil buharlar için  $g/m^2 \cdot gün$ 'dür. Gaz geçirgenlik hızlarını ölçmek için basınç artışı veya hacim artışı yöntemleri gibi farklı teknikler olmakla birlikte, bu çalışmada konsantrasyon artırma yöntemi kullanılmaktadır. ASTM D3985 Bir Kulometrik Sensör Kullanılarak Plastik Film ve Kaplama Üzerinden Oksijen Gazı İletim Hızı (OTR) için Standart Test Yöntemi, oksijen gazının bir malzemedan diğerine sabit durum iletim hızının belirlenmesi için bir prosedürü kapsar. Ölçüm özel aletlerle yapılırken, teori, test numunesinin bir tarafında kısmi basınç farkı (bu durumda oksijen) oluşturularak, diğer tarafını süpürerek plastiklerin içinden yayılan gazın sensörler tarafından ölçülmesidir. Toplam basınç, ölçüm sırasında neredeyse eşittir. Ayrıca ortamın kuru veya belirli bir nemde olması gerekir (bağıl nem %0'a eşittir). Su buharı iletim hızı (WVTR), test numunesinin bir tarafında ve kuru tarafında belirgin sabit nem bulunan bir hücrede ölçülür. Laminattan kuru tarafa geçen su buharı oranı, bir IR sensörü kullanılarak hücredeki su buharının konsantrasyon ölçümüdür, su buharı ise özet olarak ambalaj malzemesinin ıslak tarafından kuru tarafa doğru yayılır. Basınç modülasyonlu kızılötesi sensör, sensör aracılığıyla elektrik sinyaline dönüştürülen su buharı tarafından emilen kızılötesi enerjinin oranını ölçer. Bu ölçüm, Modüle Edilmiş Kızılötesi Sensör Kullanılarak Plastik Film ve Kaplamadan Su Buharı İletim Hızı için ASTM F1249 Standart Test Yöntemi ile standardize edilmiştir. Çalışma sırasında OTR ölçümleri Mocon Ox-Tran 2/21 Modülleri (ML-ST-SG) üzerinde, WVTR ölçümleri ise Mocon Permatran 3/33 Modülleri (MG-SG) üzerinde gerçekleştirilmiştir.

## 4. ARAŞTIRMA BULGULARI

İlgili çalışma kapsamında BOPP film yüzeyine mekanik adezyon özellikleri güçlü olacak şekilde soljel kaplamalar gerçekleştirilmiştir. Sol-jel kaplama yapısında Si-O-Si, Ti-O-Ti ve Zr-O-Zr bağları içeren ağ yapılı yüzey kaplamaları ile ayrıca POSS yapıları bulunduran kaplamalar uygulanmıştır. Her bir aşamada özellikle uygun metal oksijen bağları içerecek şekilde optimum kaplama yapıları elde edilerek kaplama yüzeylerine ait kimyasal morfolojik yüzey ve geçirgenlik özellikleri incelenmiştir. Ayrıca teknik film özellikleri olan gaz bariyer özelliği, oksijen bariyer özelliği, püsluluk ve parlaklık gibi özelliklerde detaylı olarak incelenmiştir. İlgili çalışma kapsamında kaplama işlemine geçilmeden önce saf BOPP film yapılarına ait teknik özellikler incelenmiştir. Bu inceleme işleminde 2 farklı film kalınlığı kullanılmış olup elde edilen sonuçlar aşağıda belirtilmiştir.

### 4.1 Saf BOPP Film Yapısına Ait Genel Özelliklerin İncelenmesi

Tez çalışması kapsamında özellikle gıda endüstrisinde ve ambalaj uygulamalarında yaygın olarak kullanılan Çift Yönlü Gerdirilmiş Polipropilen (BOPP) film yapısının oksijen geçirgenliğinin azaltılması ve gaz bariyer özelliğinin iyileştirilmesi için soljel kaplama yolu ile ormoser yapılar ile kaplanması gerçekleştirilmiştir. Atmosfer kontrolü ve mekanik sağlamlık, içecek ve yiyecek paketleme endüstrileri için son derece önemlidir ve gaz geçirgenlik özelliklerine ve polimer filmlerin sertliğine bağlıdır. Polipropilen, düşük maliyeti ve polietilen ile karşılaştırıldığında iyi termal kararlılığı nedeniyle ambalaj uygulamaları için aday bir malzemedir. Ticari polipropilen filmler tipik olarak, ekstrüde edilmiş bir filmin söndürüldüğü, yeniden ısıtıldığı ve çift eksenli olarak bir filme çekildiği bir germe işlemiyle yönlendirilir. Yönlendirme, filmlerin hem mekanik hem de gaz bariyeri özelliklerini iyileştirir. BOPP film, yüksek gerilme mukavemeti, şeffaflık, kimyasal ve boyutsal kararlılık gibi özellikleri nedeniyle gıda ambalajlarında en yaygın kullanılan polimerik malzemelerdir. Tüm polimerik ambalajlarda olduğu gibi BOPP'de de en büyük problem nem ve oksijen geçirgenliği yani bariyer özelliklerinin iyi olmamasıdır. Gıda maddesinin raf ömrünün uzatılması paketlemede kullanılan filmlerin oksijen ve nem geçirgenlik özellikleri ile doğrudan ilgilidir. Bu nedenle BOPP filmlerin bariyer özelliklerinin iyileştirilmesi için literatürde pek çok çalışma bulunmaktadır. Ancak bu

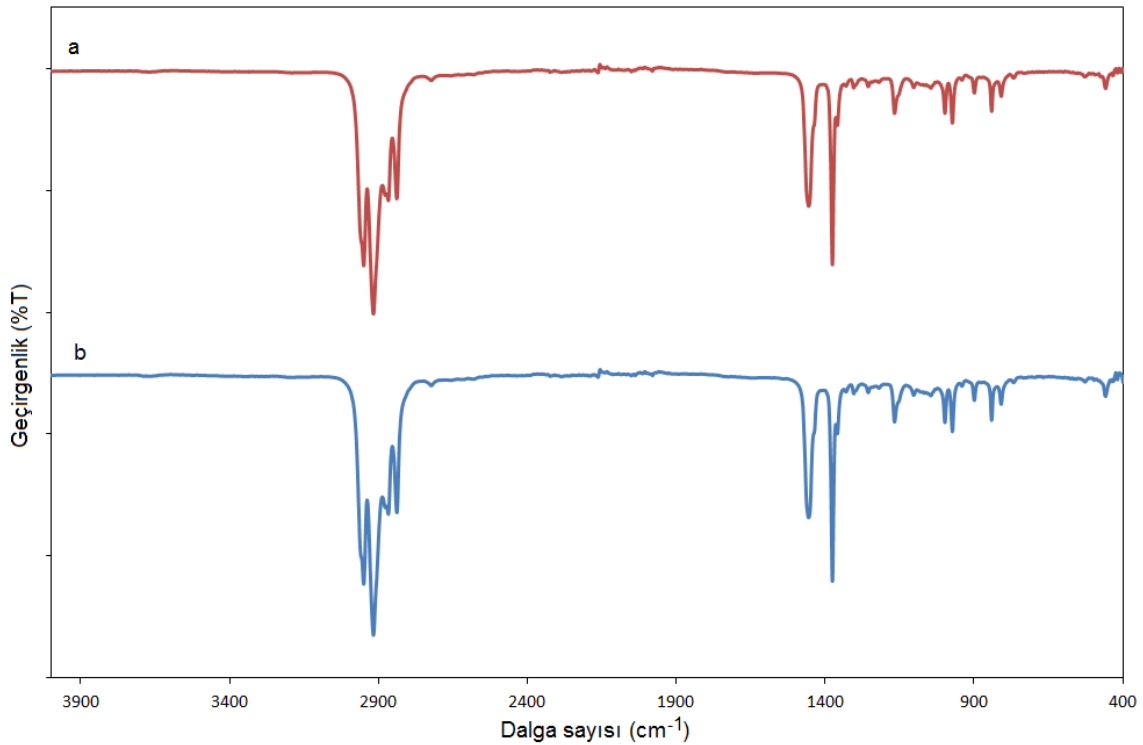
çalışmaların çoğu, polipropilen filmin tek eksenli yönelimine odaklanmıştır. Bu çift eksenli oryantasyon çalışması, zincir mimarisinin gerilme koşulları ile elde edilen ve mekanik olarak daha iyi özelliklere sahip olan filmin gaz geçirgenlik özelliklerin iyileştirilmesi ve oksijen geçirgenliğinin azaltılması üzerine çalışmalar kısıtlıdır. Bu tez kapsamında farklı yapı ve kalınlıklarda ormoser yapılar ile kaplanmış BOPP filmler hazırlanmıştır. Hazırlanan filmlerin öncelikle yapısal analizi Fourier Transform Infrared Spektroskopisi (FTIR) ve X-Işını Difraksiyon spektroskopisi (XRD) ile gerçekleştirildi. Yüzey özellikleri optik mikroskop, taramalı elektron mikroskobu (SEM) ve Atomik kuvvet mikroskobu (AFM) ile gerçekleştirildi. Ayrıca elde edilen kaplamaların temel yüzey özellikleri sıvı temas açısı ölçümü ile incelendi. Çalışma kapsamında kullanılan saf BOPP film yapısı ve modifiye BOPP film yapılarının kimyasal karakterizasyonu için Perkin Elmer Spectrum Two model FTIR spektroskopisi cihazı kullanıldı. FTIR analizlerinde ölçümler  $400-4000\text{ cm}^{-1}$  dalga sayısı aralığında ve ATR modu kullanılarak ile gerçekleştirildi. Filmlerin yüzey özelliklerinin ve kaplama yapılarının homojenliğinin belirlenmesi için Leo EV40 SEM cihazı kullanıldı. Örneklerin SEM analizlerinden önce film yüzeyinde yaklaşık 10 nm Au/Pd kaplama gerçekleştirildi. Bu sayede film yüzeyinde elektron akışı kolaylaştırılarak daha yüksek görüntü rezolüsyonu sağlandı. Au/Pd kaplamal Baltek marka bir sputter kullanılarak gerçekleştirildi. Saf film yapılarının ve modifiye BOPP film yapılarının AFM analizleri için Park System XE100E cihazı kullanıldı ve ölçümler non-kontak mod kullanılarak gerçekleştirildi.

Tez kapsamında çalışılan BOPP filmlerin genel yapılarının gösterilebilmesi için farklı büyütme ölçeklerinde optik mikroskop görüntüleri alındı. Optik mikroskop görüntüleri 50x, 100x, 200x ve 500x büyütme ölçeklerinde olacak şekilde elde edildi. Optik mikroskop analizlerinde SOİF marka upright mikroskop kullanıldı. Çalışma kapsamında kullanılan BOPP film yapılarının ve ormoser kaplı BOPP film yapılarının sıvı temas açısı ölçümleri Eva-Phoenix Sıvı Temas Açısı ölçüm cihazı kullanılarak su damlası yöntemi ile gerçekleştirildi. Sıvı temas açısı ölçümlerinde örnekler beş tekrarlı olarak analizlendi ve sonuçlar ortalama  $\pm$  standart sapma olacak şekilde verildi. Ayrıca BOPP ve modifiye BOPP film yapılarının optik geçirgenlik ölçümleri Shimadzu 1000 UV spektrofotometre kullanılarak 300-800 nm dalga boyu aralığında gerçekleştirildi.

Tez çalışması deneysel olarak üç ana kısımda planlanmıştır. Bu aşamalar;

- a) Standart BOPP film özelliklerin incelenmesi,
- b) Kaplama parametrelerinin optimize edilmesi,
- c) Optimum kaplamaların yapılması ve özelliklerin incelenmesi

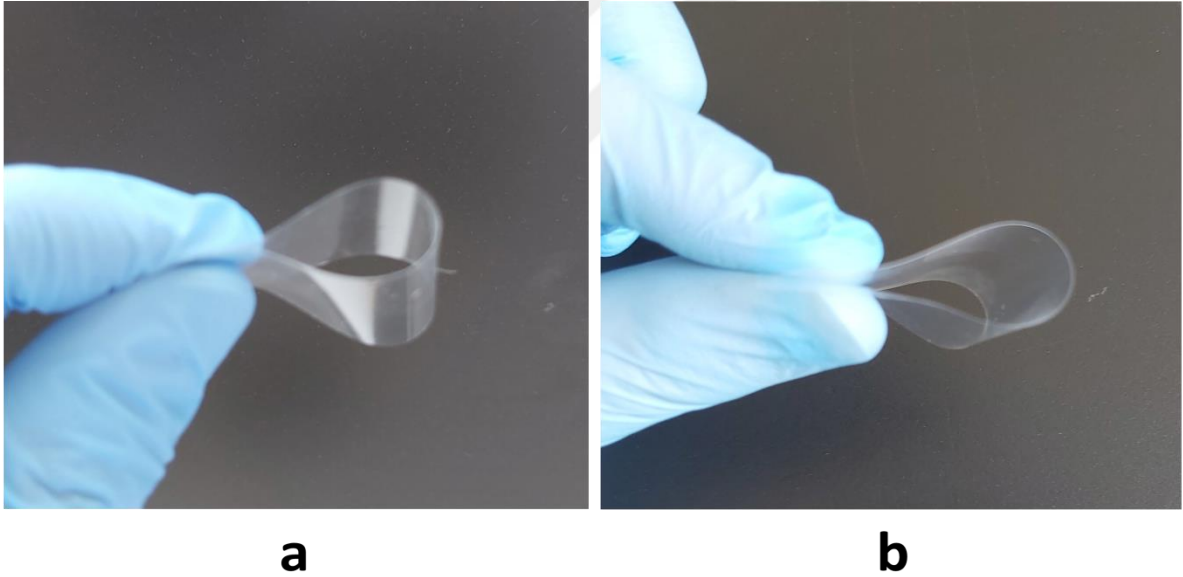
Tezin birinci ara rapor döneminde çalışma kapsamında kullanılan BOPP film özelliklerin incelenmesi ve kaplama parametrelerinin optimize edilmesi işlemleri gerçekleştirilmiştir. Çalışma kapsamında gıda ambalajı olarak en yaygın kullanılan 20 ve 30 µm kalınlıklı BOPP film yapıları referans olarak kullanılmıştır. Bu filmlerin temel karakterizasyonunda sırası ile FTIR, XRD, SEM, AFM ve sıvı temas açısı ölçümleri gerçekleştirilmiştir. 20 ve 30 µm kalınlıklı BOPP film yapılarına ait FTIR analiz sonuçları Şekil 4.1’de verilmiştir. Şekil 4.1’de verilen FTIR spektrumlarında her iki kalınlıktaki film yapısında standart PP yapısına ait pikleri göstermektedir. Özellikle 2850-2950  $\text{cm}^{-1}$  aralığında multiyet yapıları alifatik C-H gerilme pikleri polimer ana iskelet yapısındaki  $\text{CH}_2$  ve  $\text{CH}$  ünitelerinden kaynaklı olarak görülmektedir. Polipropilen yapısı ana zincir ünitesi üzerinde yer alan C-C alifatik gerilme titreşimi 1450  $\text{cm}^{-1}$ ’de keskin bir pik olarak görülmektedir. 1377  $\text{cm}^{-1}$ ’de yine ana zincir yapısındaki  $\text{CH}_3$  gruplarına ait C-H rocking titreşimleri görülmektedir. 973  $\text{cm}^{-1}$ ’de görülen pik ise alifatik ünitelere bağlı C-H wagging titreşiminden kaynaklanmaktadır. 840  $\text{cm}^{-1}$  ve 806  $\text{cm}^{-1}$ ’de alifatik C-H düzlem içi rocking titreşimleri görülmektedir.



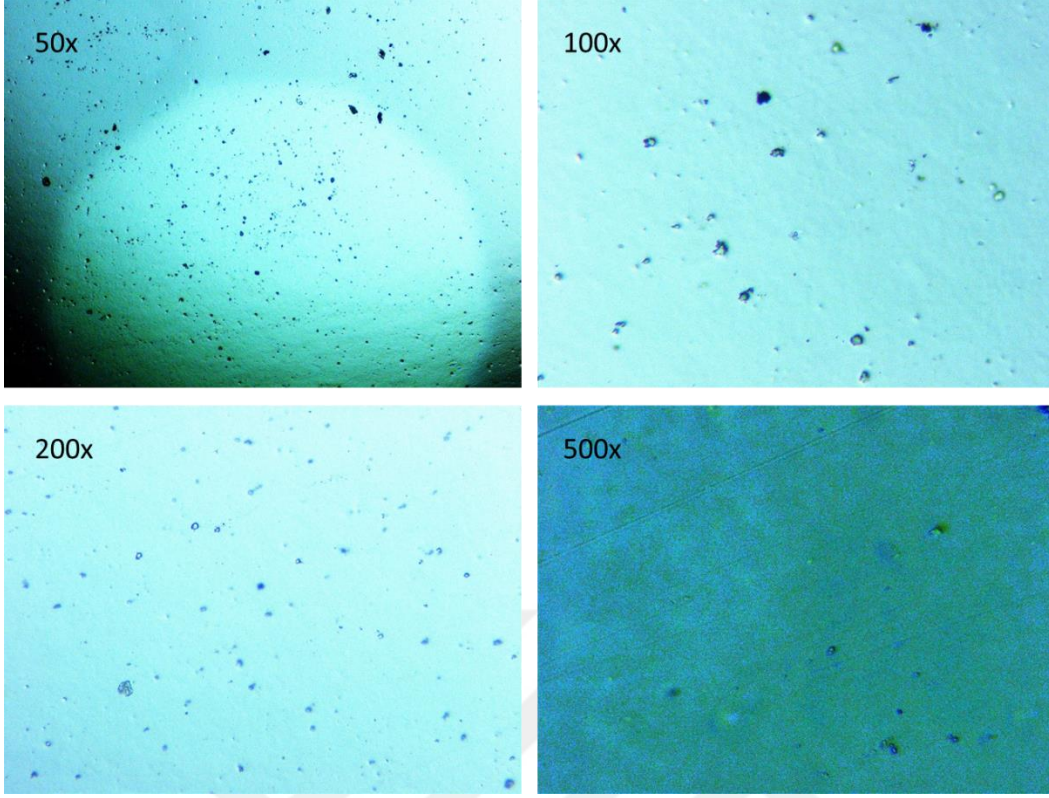
Şekil 4.1 : 20 µm (a) ve 30 µm (b) kalınlıklı BOPP film yapılarına ait FTIR spektrumları.

Şekil 4.1 kalınlıkları farklı olmasına rağmen çalışmada kullanılan BOPP filmlerin temel yapılarının aynı olduğunu göstermektedir. Kalınlıkları farklı olsada temel yapısal pikleri aynı şiddet ve dalga sayılarında görülmektedir. Şekil 4.2’de bu film yapılarına ait fotoğraflar görülmektedir.

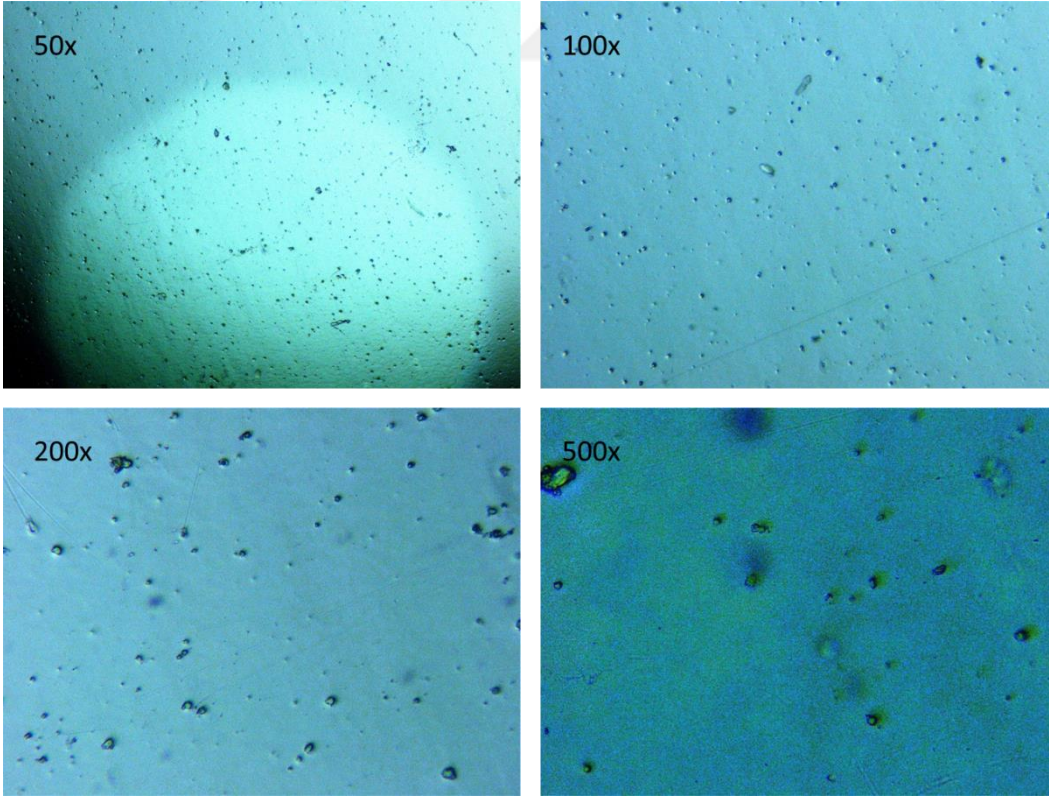
Çalışma kapsamında kullanılan temel film yapılarının yüzey özellikleri gerçekleştirilecek olan kaplamaların tutunurluk, adezyon ve gaz geçirgenliği açısından oldukça önemlidir. Bu nedenle SEM, AFM ve optik mikroskop ile detaylı olarak incelenmişlerdir. Elde edilen SEM görüntüleri Şekil 4.2 ve Şekil 4.3’de farklı büyütmelerde olacak şekilde verilmiştir. Bu görüntülerde yapının her iki kalınlıkta da homojen düzgün ve pürüzsüz olduğu görülmektedir. Ayrıca film yapılarının farklı yönlerde yapılan ölçümleri için izotropik olduğu belirlenmiştir. Bu bulgular yapılan AFM ölçümleri ile doğrulandı ve elde edilen AFM yüzey görüntüleri Şekil 4.5 ve Şekil 4.6’de iki farklı büyütme olacak şekilde verilmiştir. Bu ölçümlerde yüzey pürüzlülüğünün her iki film kalınlığında da yaklaşık olarak 0,5-1,5 nm aralığında olduğu tespit edilmiştir.



Şekil 4.2 : 20 µm (a) ve 30 µm (b) kalınlıklı BOPP film yapıları.

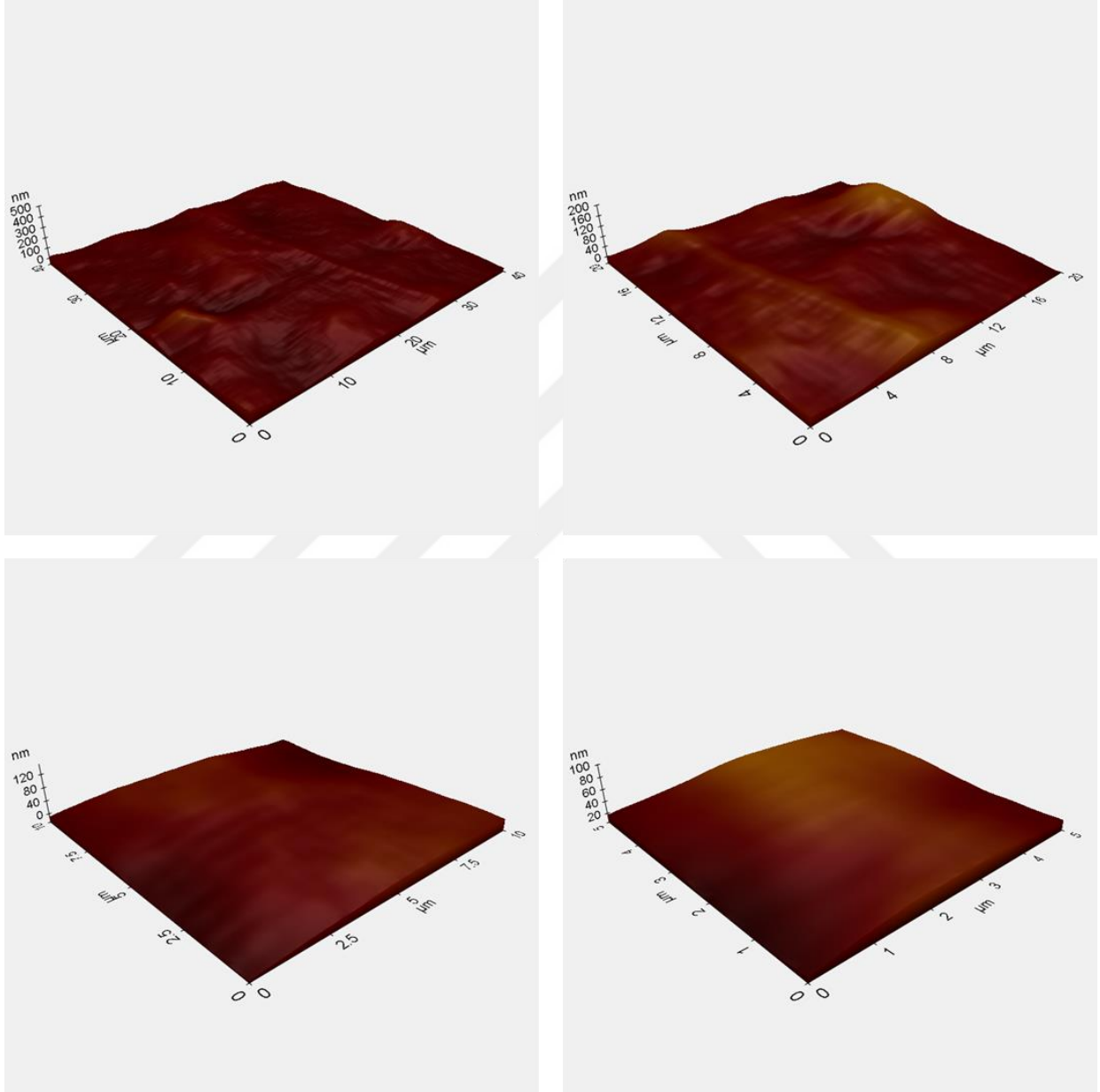


**Şekil 4.3** : 20 µm kalınlıklı BOPP film yapısının farklı büyütmelerdeki optik mikroskop görüntüleri.



**Şekil 4.4** : 30 µm kalınlıklı BOPP film yapısının farklı büyütmelerdeki optik mikroskop görüntüleri.

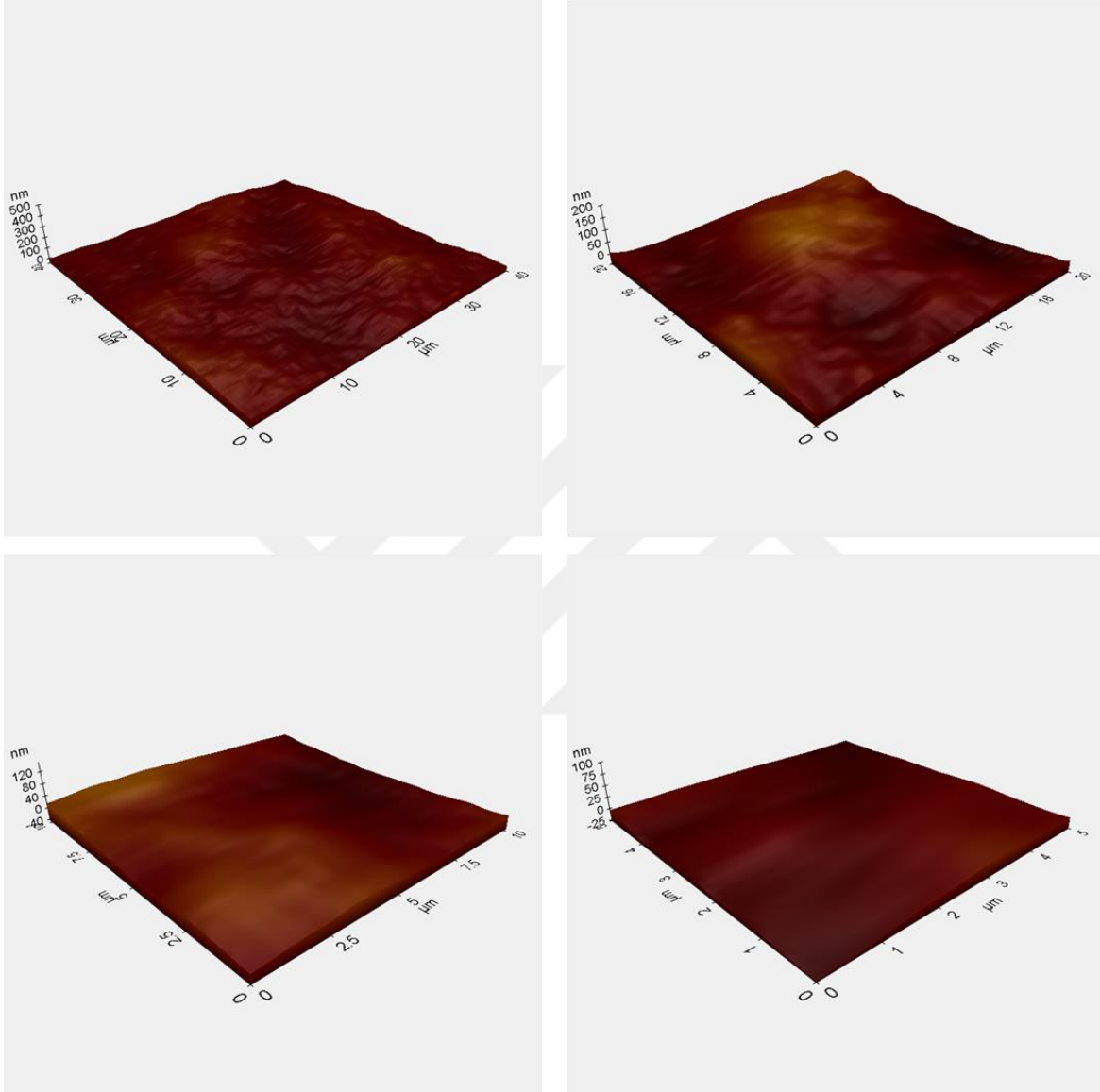
Bu yapıların detay görüntüleri AFM analizleri ile görüntülenmiştir. AFM analizlerine ait 40 x 40  $\mu\text{m}$ , 20 x 20  $\mu\text{m}$ , 10 x 10  $\mu\text{m}$  ve 5 x 5  $\mu\text{m}$ 'lik bölge taramaları Şekil 4.5 ve Şekil 4.6'da verilmiştir. Standart film yapısının yüzey yapısı AFM görüntülerinde düşük büyütmelerde 6 nm maksimum pürüzlülük göstermektedir. Düşük ve 5 x 5  $\mu\text{m}$ 'lik büyütmelerde 1.5 nm pürüzlülük değeri göstermektedir. Bu film yapısının oldukça pürüzsüz olduğunu bize doğrulamaktadır.



**Şekil 4.5 :** 20  $\mu\text{m}$  kalınlıklı BOPP film yapılarına ait AFM görüntüleri.

Çalışma kapsamında kullanılan Film yapılarının iki farklı kalınlıkta olarak kullanılan BOPP film yapısının % geçirgenlik ve UV spektrum analizleri Şekil 4.6' ve Şekil 4.7'de verilmiştir. Bu şekillerde filmin 300-800 nm aralığında yaklaşık %80 geçirgen olduğu

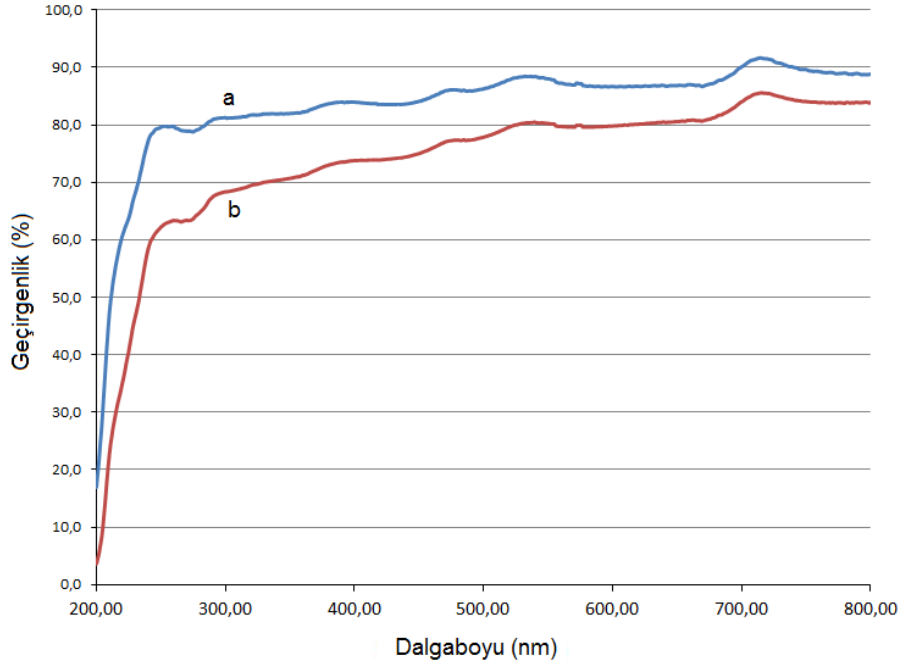
belirlendi ve yüzey hidrofiliğini belirlemek için sıvı temas açısı ölçümleri gerçekleştirildi. Sıvı temas ölçümleri film yüzeyinden beş farklı bölgeden okunarak bu ölçüm sonuçlarının ortalaması ile verilmiştir. Sıvı temas açısı ölçümlerinde yaklaşık  $55^\circ$  ölçüm ortalaması bulunmuştur.



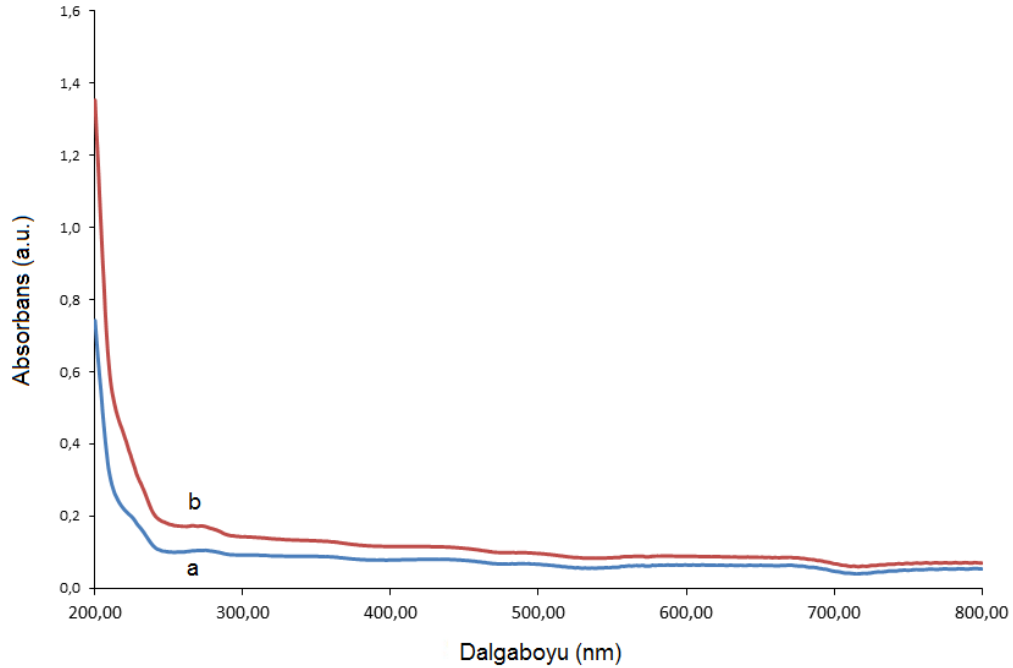
**Şekil 4.6 :** 30 µm kalınlıklı BOPP film yapılarına ait AFM görüntüleri.

Şekil 4.9’da 20 µm kalınlıklı BOPP film yapısına ait XRD spektrumu ve Şekil 4.10’da 30 µm kalınlıklı BOPP film yapısına ait X-ray spektrumu verilmiştir. Bu spektrumlara göre her iki film yapısının sindiyotaktik polipropilen yapısında olduğu görülmüştür. Birçok plastik polimer kristal veya yarı kristalli olduğundan, bunlar X ışını kırınım yöntemleriyle tanımlanabilir ve incelenebilir. Aslında, bir polimerdeki kristallik yüzdesi, değişken kristallik derecesine sahip olması nedeniyle belirlenebilir. Polimerler,

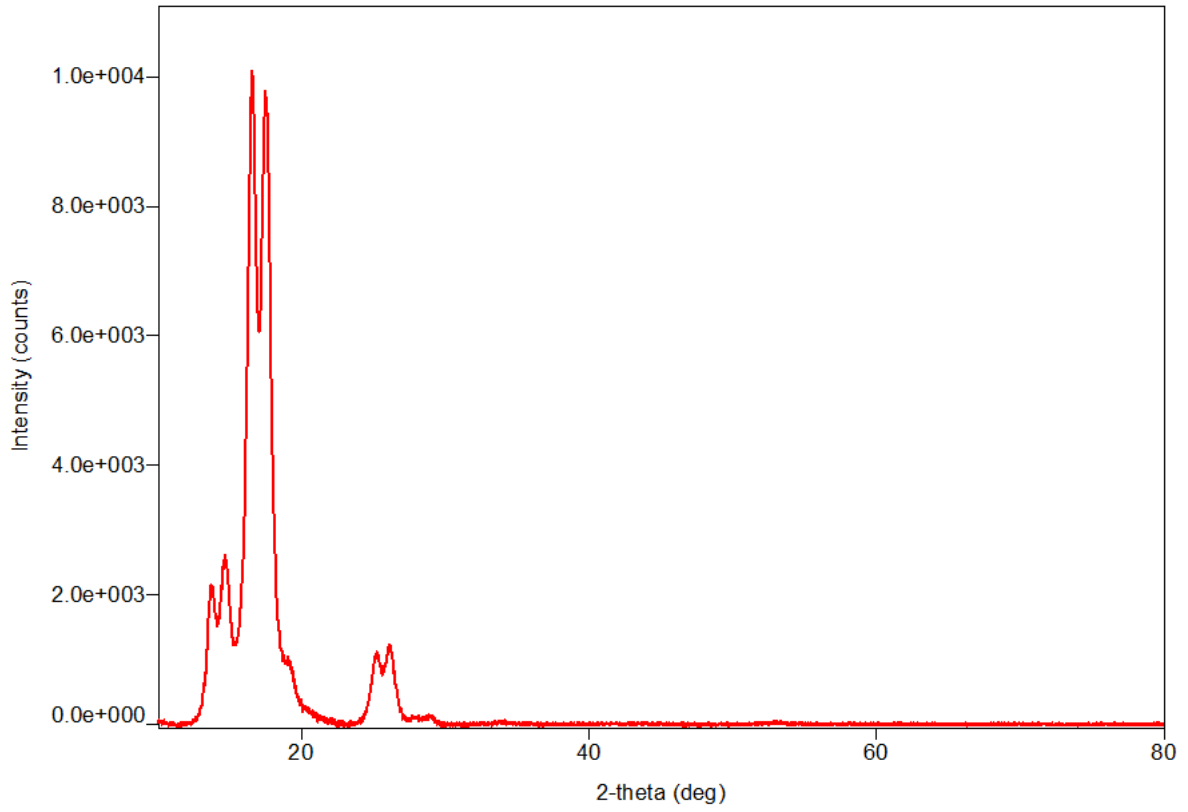
örneğin polipropilen, genel olarak polimorfik formlara sahiptir. Aralarındaki faz dönüşümleri, gözlenen çizgiler için karşılık gelen birim hücreler ve artan sıcaklıkla veya değişen diğer parametrelerle var olan  $\alpha$  ve  $\beta$  fazları dahil olmak üzere polipropilenin tipik XRD modeli olabileceğinden, bu dönüşümler XRD kullanılarak belirlenebilir.



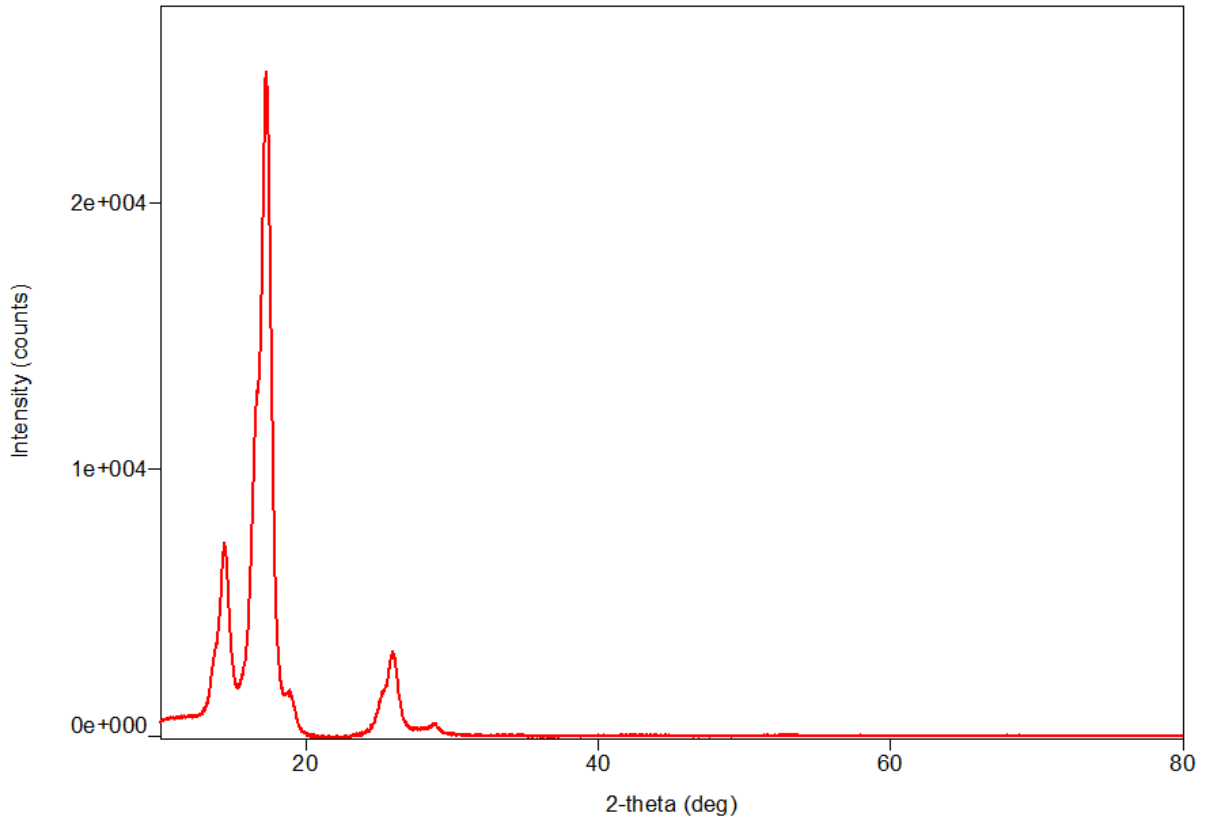
Şekil 4.7 : 20 µm (a) ve 30 µm (b) kalınlıklı BOPP film yapılarına ait % geçirgenlik analizleri.



Şekil 4.8 : 20 µm (a) ve 30 µm (b) kalınlıklı BOPP film yapılarına ait UV spektrumları.

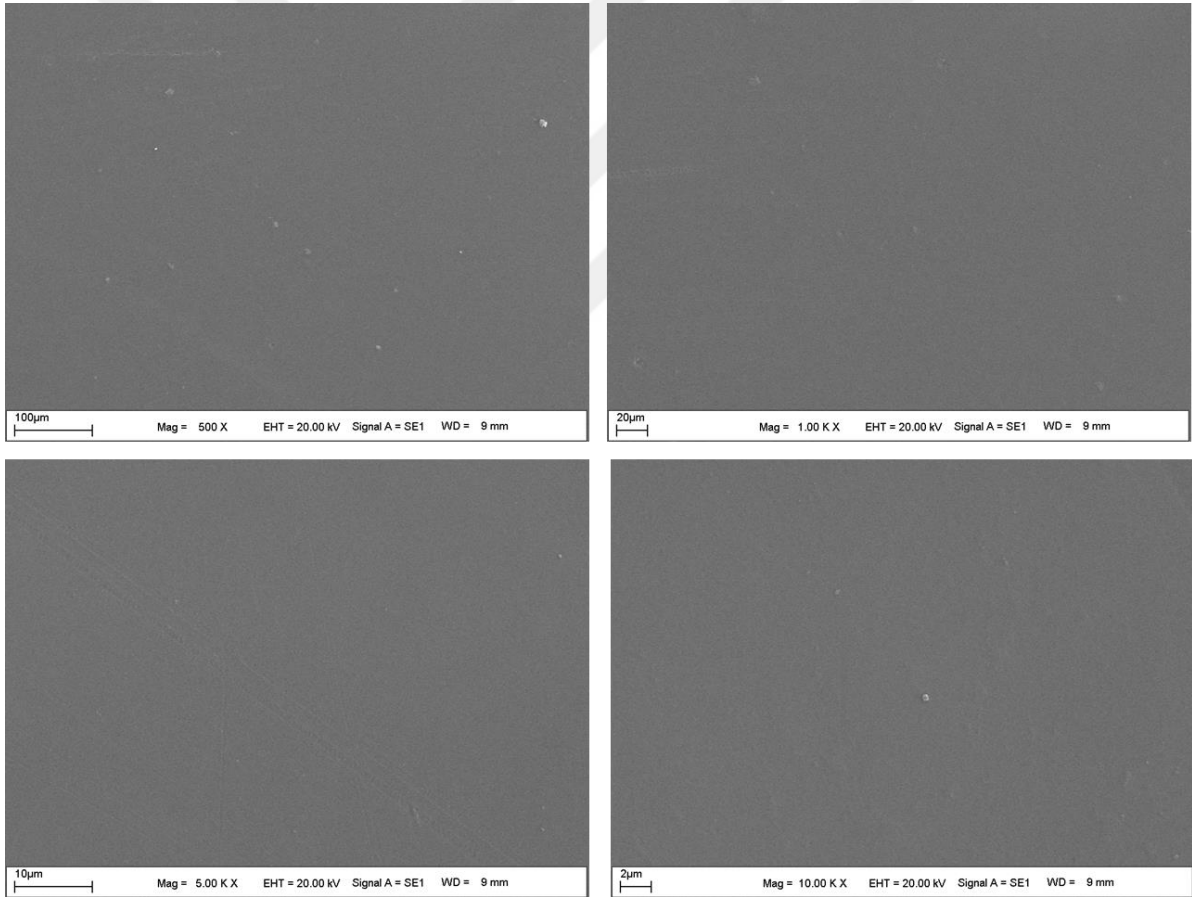


**Şekil 4.9** : 20 µm kalınlıklı BOPP film yapısına ait XRD spektrumu.

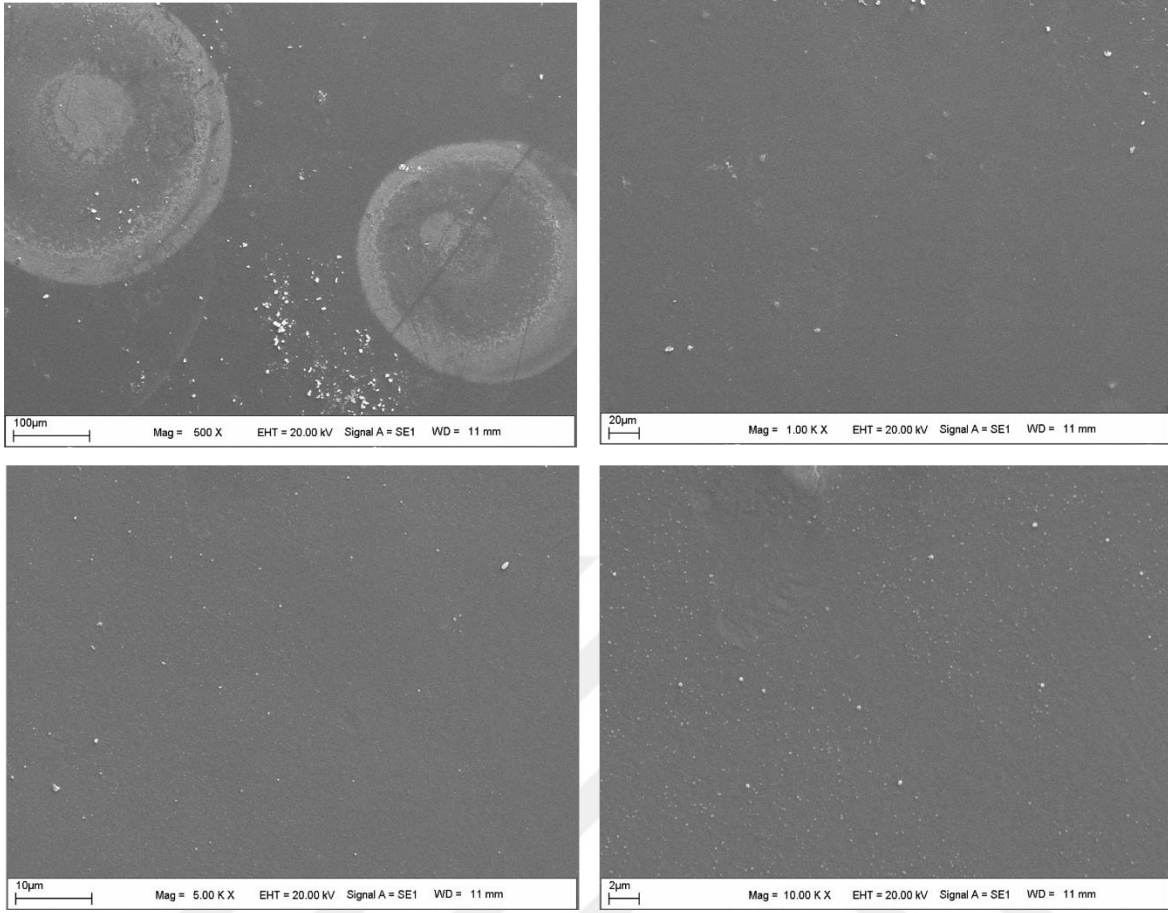


**Şekil 4.10** : 30 µm kalınlıklı BOPP film yapısına ait XRD spektrumu.

Tez kapsamında kullanılan ve referans BOPP film yapısının yüzey yapısının belirlenmesi için sıvı temas açısı ölçümleri yapılarak sonuçlar ilerleyen deney parametrelerinin belirlenmesi için değerlendirildi. Şekil 8’de 20 µm film için ortalama 57,18°C ve 30 µm film için ise 55,20° sıvı temas açısı değerleri bulunmuştur. Gıda ambalajlarında yapının su iticiliğinin sağlanması ve gıdanın bozulmasının geciktirilmesi için bu değerin artırılması gerekmektedir. Tez kapsamında kullanılan BOPP yapıları oldukça şeffaf ve pürüzsüz film yapılarıdır. Bu yapılar için SEM görüntüleri farklı büyütme oranlarında Şekil 4.11 ve Şekil 4.12’de verilmektedir. Bu şekillerde film yüzeylerinin homojen ve pürüzsüz yapısı net olarak görülmektedir. Ancak film kalınlığı arttıkça özellikle yüksek büyütme oranlarında film yapısında bazı pürüzler ve kabartılar görülmektedir. Özellikle bazı bölgelerde belirgin yığılmalar BOPP yapısının oluşturulması sırasında görülmektedir.



**Şekil 4.11** : 20 µm kalınlıklı BOPP film üzerine kaplama sonrası SEM ölçüm görüntüleri.



Şekil 4.12 : 30 µm kalınlıklı BOPP film üzerine kaplama sonrası SEM ölçüm görüntüleri.

#### 4.2 Si-O-Si Bağı İçeren Sol-Jel Film Kaplamaların Genel Özellikleri ve Morfolojik Özelliklerinin İncelenmesi

Bu tez çalışmasının amacı, yüksek metal adezyonu sağlayan ve gıda paketlerinin sterilizasyon ve pastörizasyon işlemlerinde kullanılacak, bariyer özelliği geliştirilmiş BOPP film geliştirilmesidir. Oluşturulacak filmin nem ve kimyasal maddelere dayanıklı olması yanında iyi düzeyde gaz bariyer özelliklerine sahip olması beklenmektedir. Ayrıca düşük oksijen geçirgenliği de bu filmler için beklenen bir özelliktir. Gıda paketleme sektöründe çok sayıda esnek ambalaj malzemesi gıdaları nem, oksijen ve diğer kirleticilerden korumak için kullanılmaktadır. Bu malzemelerin bariyer özellikleri gösterebilmeleri için bariyer özellikli katkı maddeleri malzemeye katılmakta veya yüzeye uygulanmaktadır. En yaygın kullanılan yüzey modifikasyonu, film yüzeylerinin geçirgenliği düşük bir kaplam malzemesi ile kaplanması işlemidir.

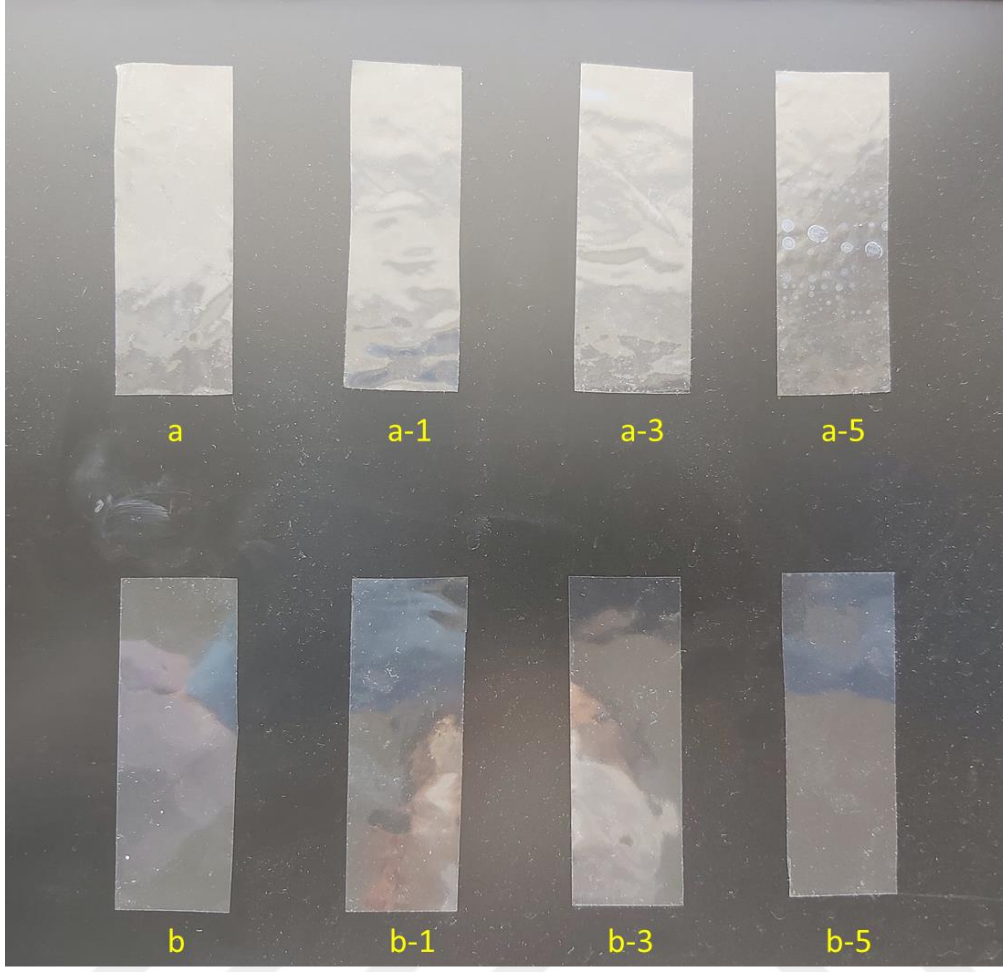
Çalışmanın ikinci döneminde yapısal olarak tanımlanmış olan BOPP filmlerine temel ormoser kaplama yapılarının netleştirilmesi için farklı yapı ve kalınlıklarda kaplamalar

yapılmıştır. Bu kaplamalar genellikle kaplama sıvısı çekme yöntemi kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Kaplama işlemlerinde aşağıdaki temel tablo dikkate alınarak bir optimizasyon uygulanmıştır. Bu işlemler sonrasında hem kaplama öncesi BOPP filmler için, hem de kaplanmış filmler için FTIR, AFM, SEM, XRD ve Sıvı Temas Açısı ölçümleri gerçekleştirildi.

**Çizelge 4.1** : BOPP film yapısına uygulanan kaplamaların kimyasal oranları

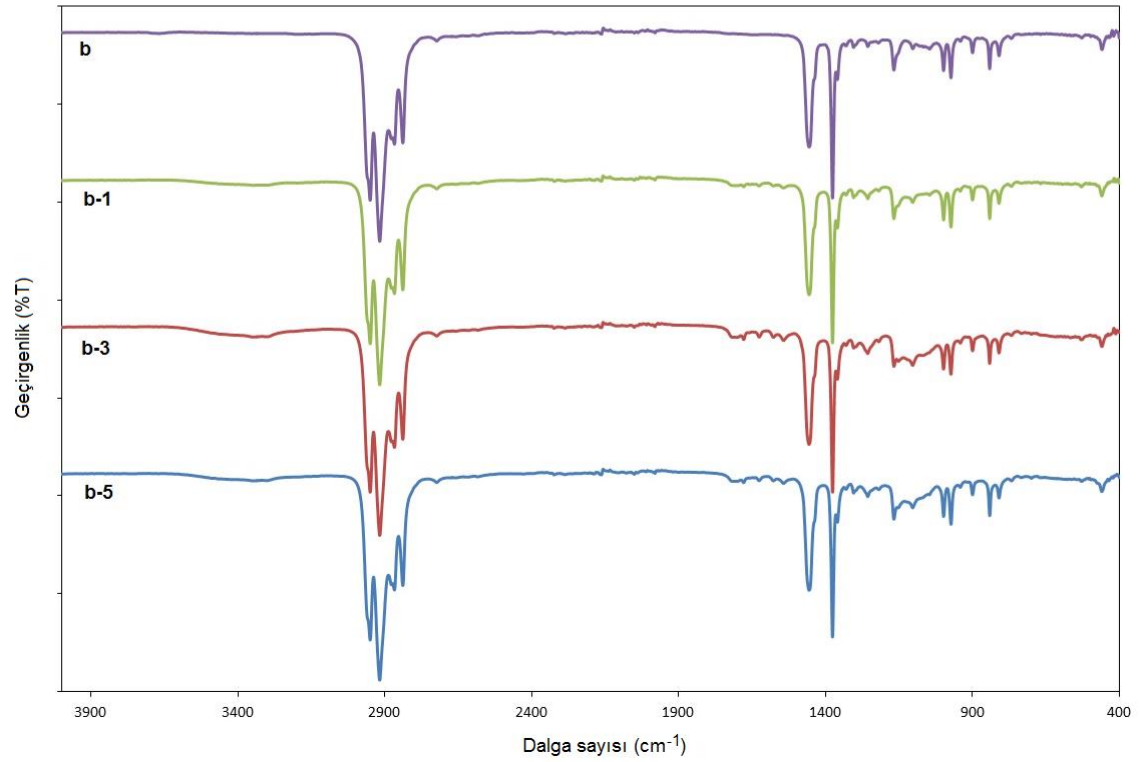
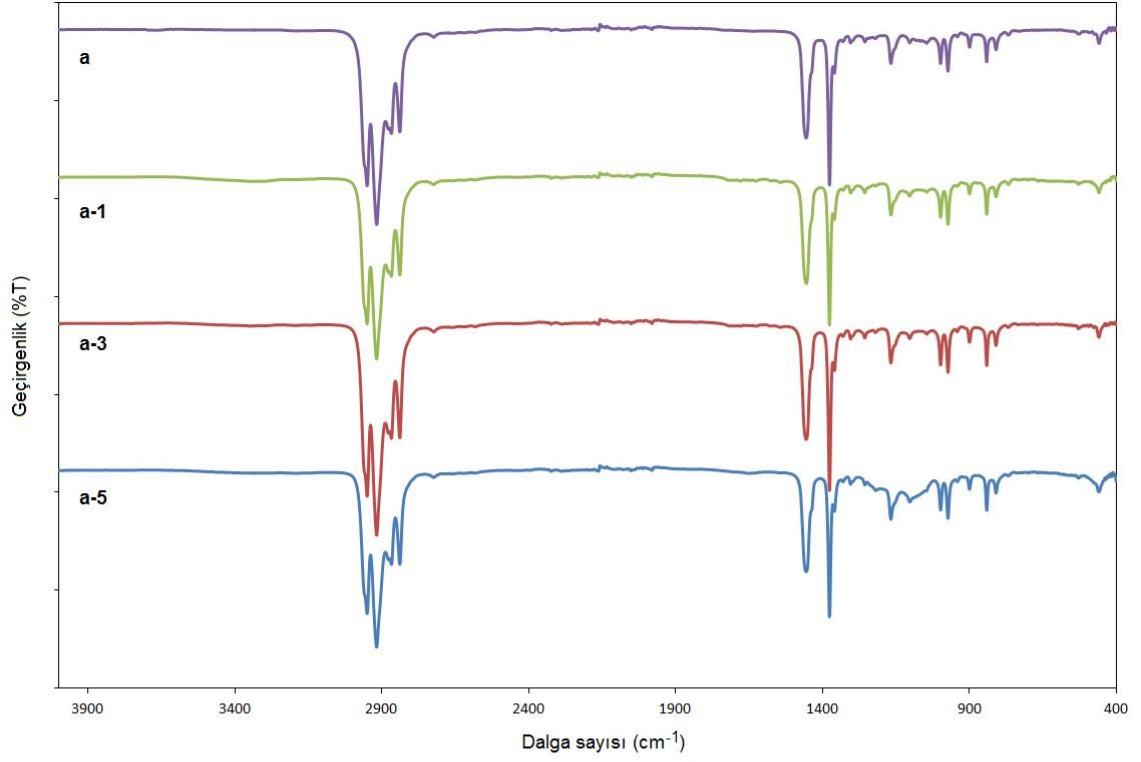
Film	Numune	Kaplama Formülasyon	Oranlar
20 µm BOPP film	a	-	-
20 µm BOPP film	a-1	TEOS/SU/ETANOL	1/1/6
20 µm BOPP film	a-3	TEOS/SU/ETANOL	3/1/6
20 µm BOPP film	a-5	TEOS/SU/ETANOL	5/1/6
30 µm BOPP film	b	-	-
30 µm BOPP film	b-1	TEOS/SU/ETANOL	1/1/6
30 µm BOPP film	b-3	TEOS/SU/ETANOL	3/1/6
30 µm BOPP film	b-5	TEOS/SU/ETANOL	5/1/6

Çalışma kapsamında BOPP film yapılarının iki farklı kalınlıktaki filmi üzerine çizelge 4. 1'deki oranlarda kaplamalar gerçekleştirildi. Bu kaplama sonrasında elde edilen film yapıları Şekil 4.13'de verilmiştir. Bu şekilde görüldüğü gibi film yapıları oldukça şeffaf, transparan ve parlak özelliktedir.

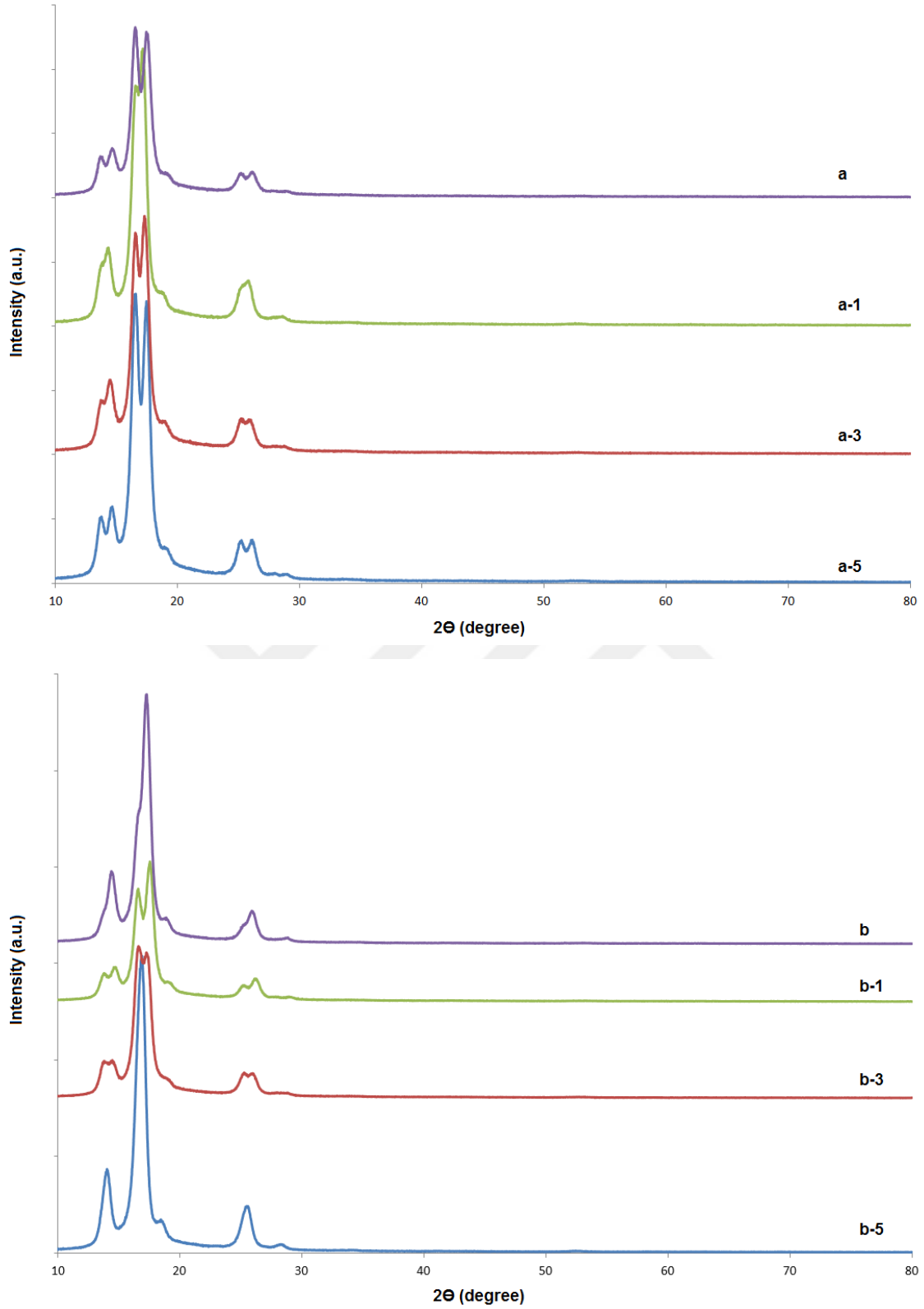


**Şekil 4.13 :** 20 µm (a) ve 30 µm (b) kalınlıklı BOPP film yapıları ve kaplanmış film yapıları (a-1, a-3, a-5 ve b-1, b-3, b-5). (film yapıları A4 boyutunda kaplanmış fakat farklı formülasyonların bir arada kıyaslanabilmesi için şeritler halinde kesilerek gösterilmiştir.

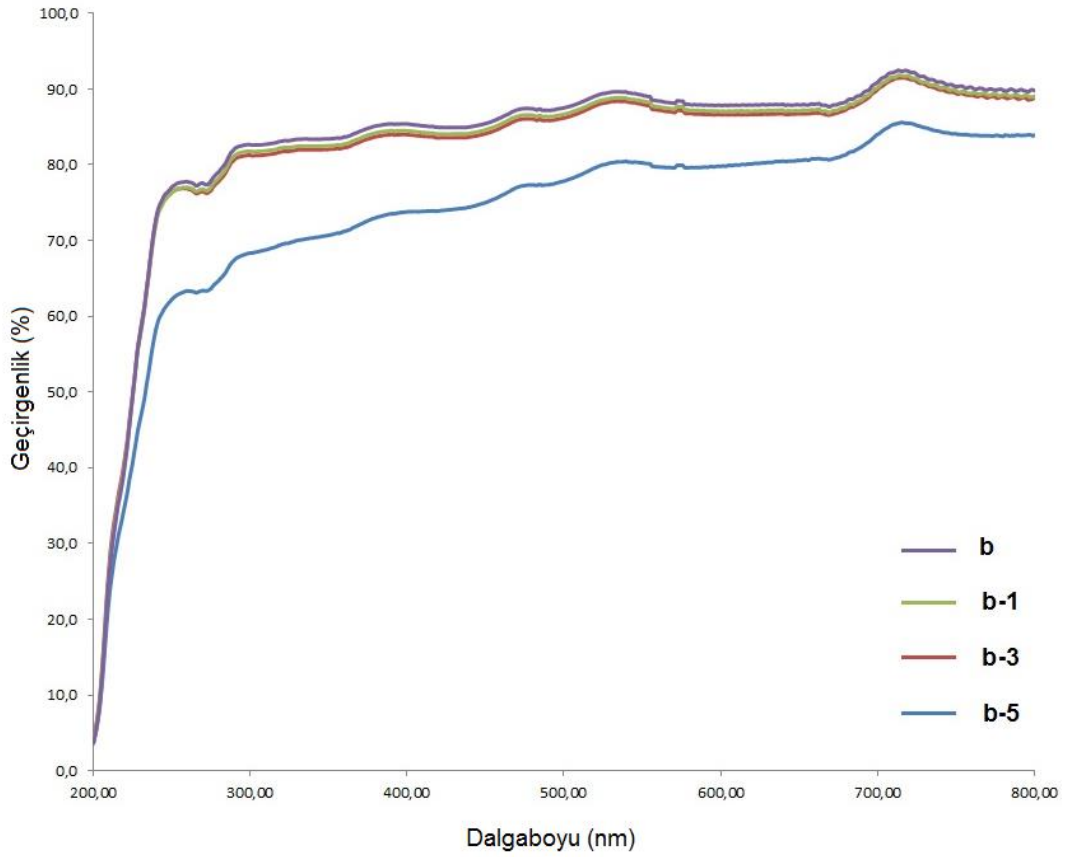
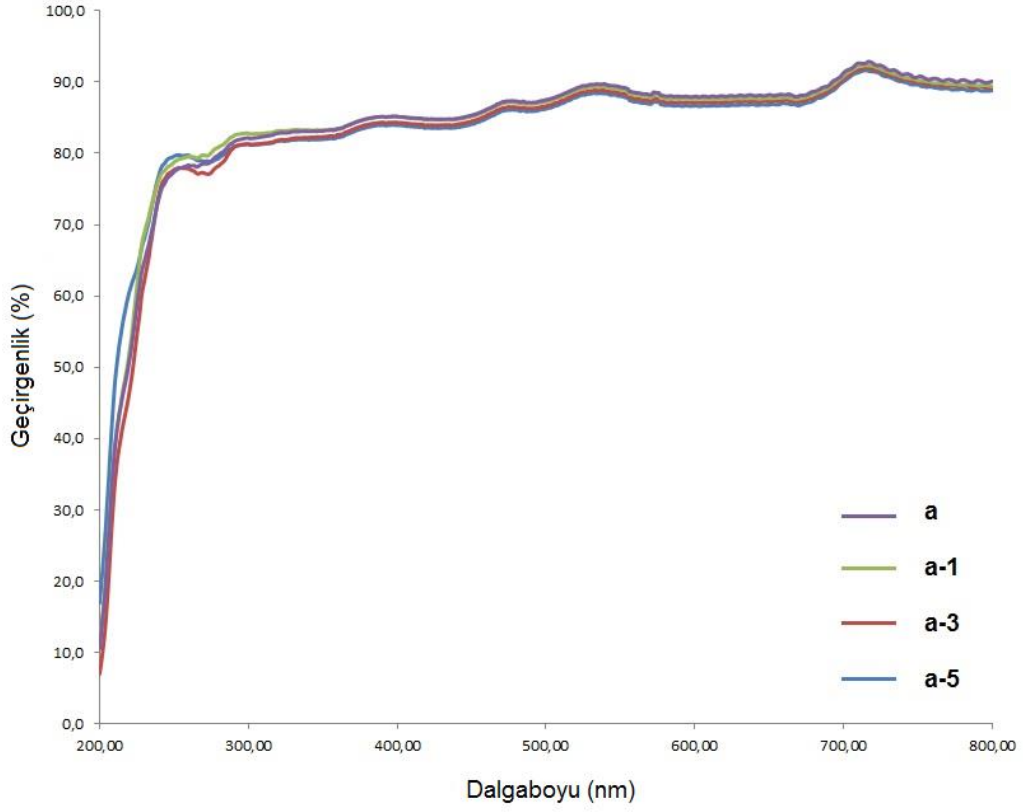
Kaplama yapılan film (Şekil 4.13) yapılarının FTIR spektrumları Şekil 4.14’de verilmiştir. Bu spektrumlarda klasik polipropilen pikleri net olarak görülmektedir. Ayrıca kaplama yapılan film yapılarında 3000-3600  $\text{cm}^{-1}$ ’de yüzeydeki -OH gruplarına ait H-bağı gerilme bandı ve 1000-1100  $\text{cm}^{-1}$ ’de Si-O-Si piki görülmektedir. Yine 540  $\text{cm}^{-1}$ ’de Si-O piki yapıdaki kaplanan silika yapısını göstermektedir.



**Şekil 4.14** : 20 µm (a) ve 30 µm (b) kalınlıklı BOPP film yapıları ve kaplanmış film yapılarına ait FTIR spektrumları (a-1, a-3, a-5 ve b-1, b-3, b-5).

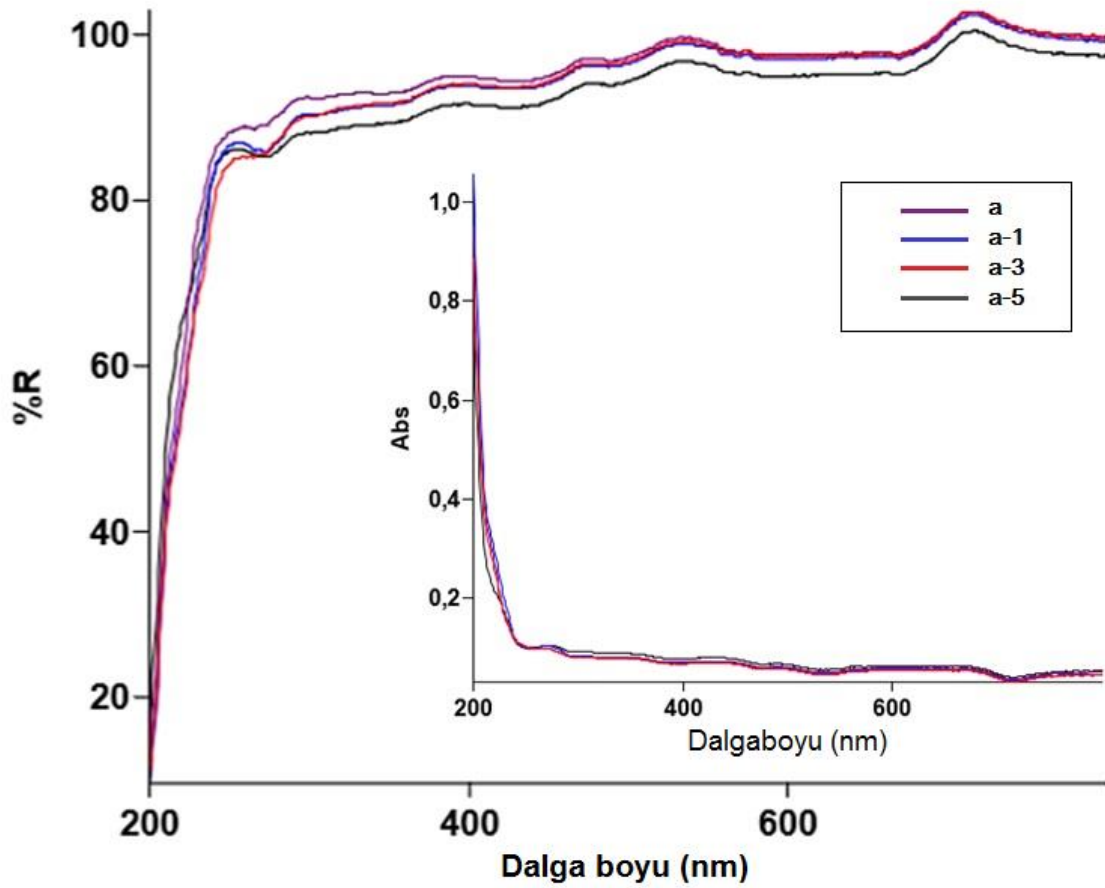


**Şekil 4.15** : 20 µm (a) ve 30 µm (b) kalınlıklı BOPP film yapıları ve kaplanmış film yapılarına ait XRD spektrumları (a-1, a-3, a-5 ve b-1, b-3, b-5).

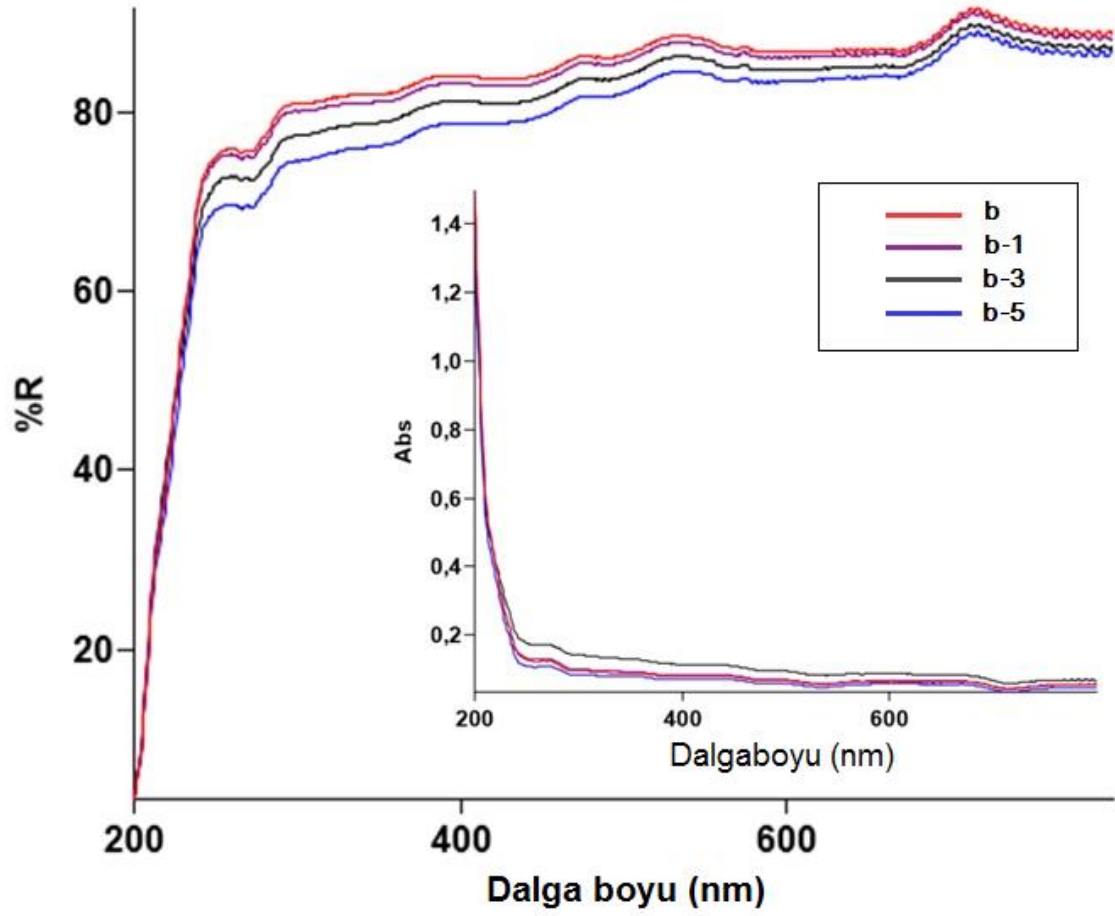


**Şekil 4.16** : 20 µm (a) ve 30 µm (b) kalınlıklı BOPP film yapıları ve kaplanmış film yapılarına ait % geçirgenlik spektrumları (a-1, a-3, a-5 ve b-1, b-3, b-5).

Çalışma kapsamında BOPP filmler üzerine yapılan kaplamanın polipropilen filmin XRD spektrumundaki değişiminin incelenmesi için her bir film yapısı için XRD spektrumları alındı. Elde edilen spektrumlar kıyaslamalı olarak Şekil 15’de verildi. Bu spektrum yapısı incelendiğinde genellikle sindiyotaktik polipropilen yapı piklerinin korunduğu ancak kaplama ile kısmi değişiklikler olduğu görülmüştür. Ayrıca Şekil 4.16, Şekil 4.17 ve Şekil 4.18’de 20 µm (a) ve 30 µm (b) kalınlıklı BOPP film yapıları ve kaplanmış film yapılarına ait UV spektrumlar ve % Refraktif indeks değişimleri verilmiştir. Film yapılarındaki en önemli değişimi veren karakterizasyon tekniği yüzey inceleme teknikleridir. Film yapılarının optik mikroskop ile yüzey yapıları detaylı olarak incelenmiştir.



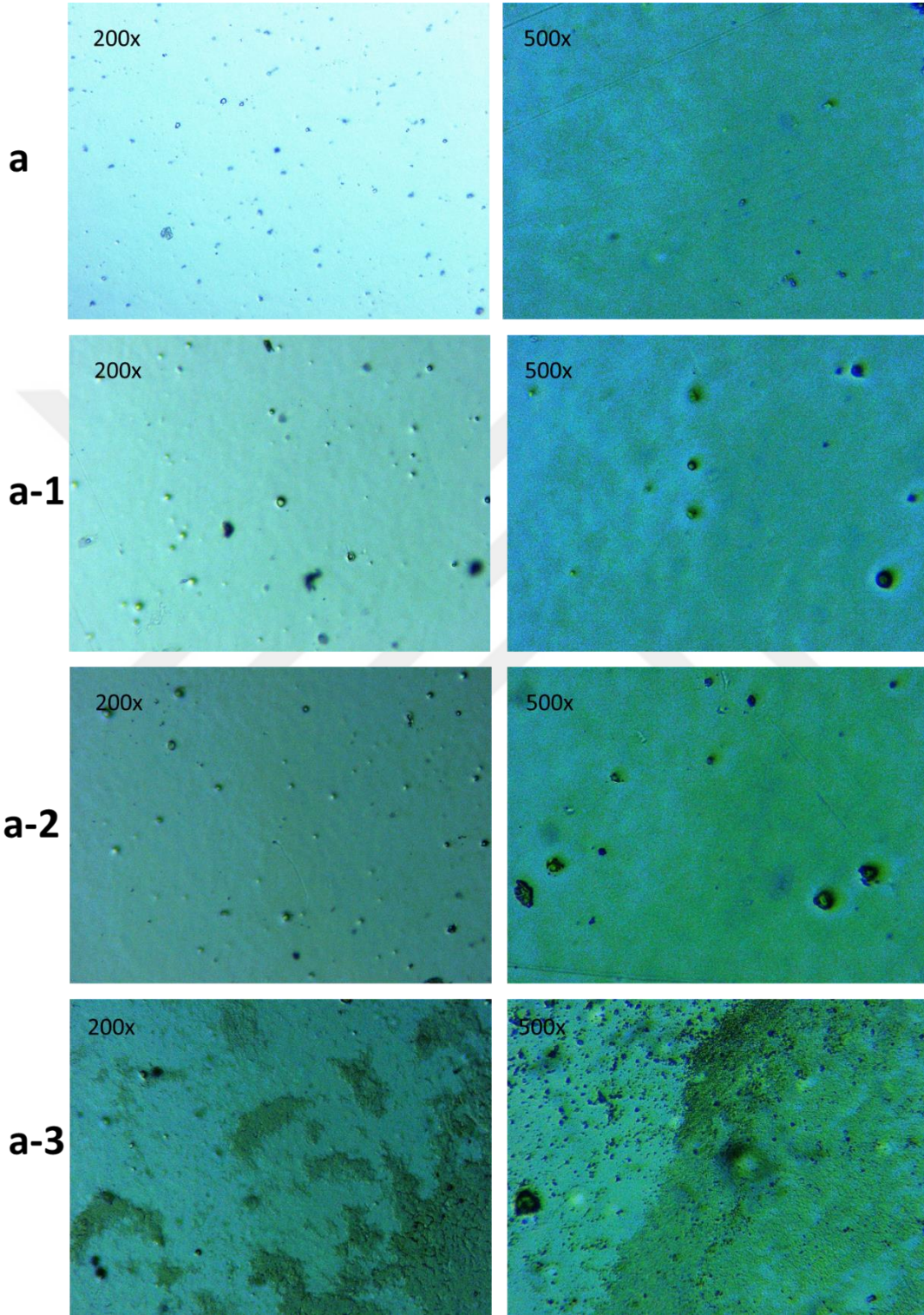
Şekil 4.17 : 20 µm kalınlıklı BOPP film yapıları ve kaplanmış film yapılarına ait % refraktif index ve UV spektrumları.



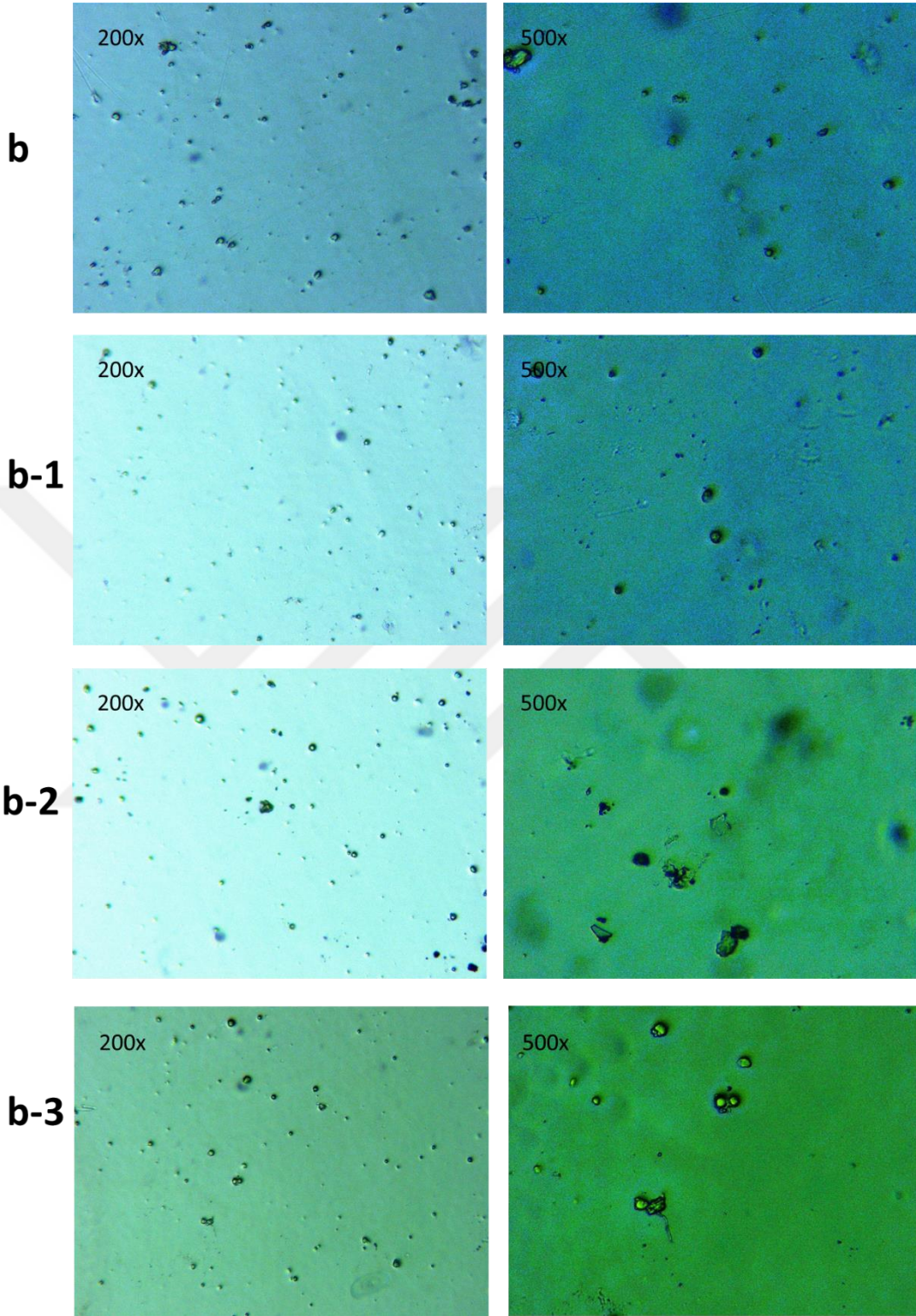
**Şekil 4.18 :** 30 µm kalınlıklı BOPP film yapıları ve kaplanmış film yapılarına ait % refraktif index ve UV spektrumları.

Film yapılarının farklı büyütmelerdeki optik mikroskop görüntüleri Şekil 4.19 ve Şekil 4.20’de verilmiştir. Bu şekillerde film yapılarının ve yüzeydeki kaplamaların homojen olduğu filmin orijinal yüzey yapısında bozulmalara neden olmadığı görülmektedir. Yüzey yapısında büzülme, çekme, çatlama ve yığılma olmamıştır. Sadece 20 µm kalınlıklı BOPP film yapısına 5 nolu formülasyon ile yapılan kaplama bir yığılma göstermiş ve yüzeyde homojen kaplanmamıştır. Ayrıca kaplamalar yüzeyden zamanla dökülmemekte ve bant çekme testlerinde olumlu sonuçlar vermektedir. Yüzeyde gerçekleşen kaplamalar sonucunda yüzeyin hidrofiliği de değişmektedir. Buna bağlı olarak sıvı temas açısı ölçümleri gerçekleştirilmiştir. Bu ölçüm sonuçları Şekil 4.21 ve Şekil 4.22’de verilmiştir. Ayrıca sıvı temas açısı değerleri Çizelge 4.3 ve Çizelge 4.4’de ortalama  $\pm$  standart sapma olarak verilmiştir. Bu sonuçlara göre BOPP film yapısına yapılan kaplama ile sıvı temas açısı değeri yaklaşık olarak  $64,79^\circ$ ’den  $64,45^\circ$  civarına kadar azalmıştır. Bu sonuç

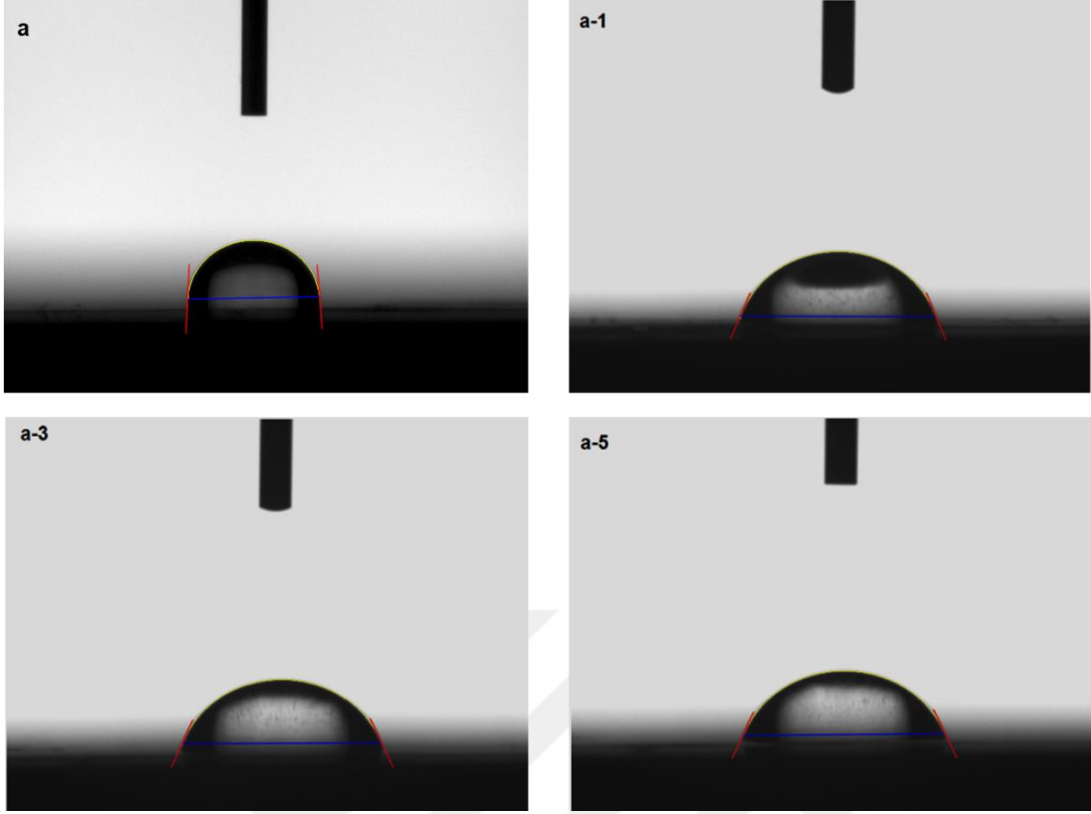
hidrofobik karakterde olan BOPP film yüzeyine yapılan kaplama ile bu hidrofobikliğin kısmen azaldığını göstermektedir.



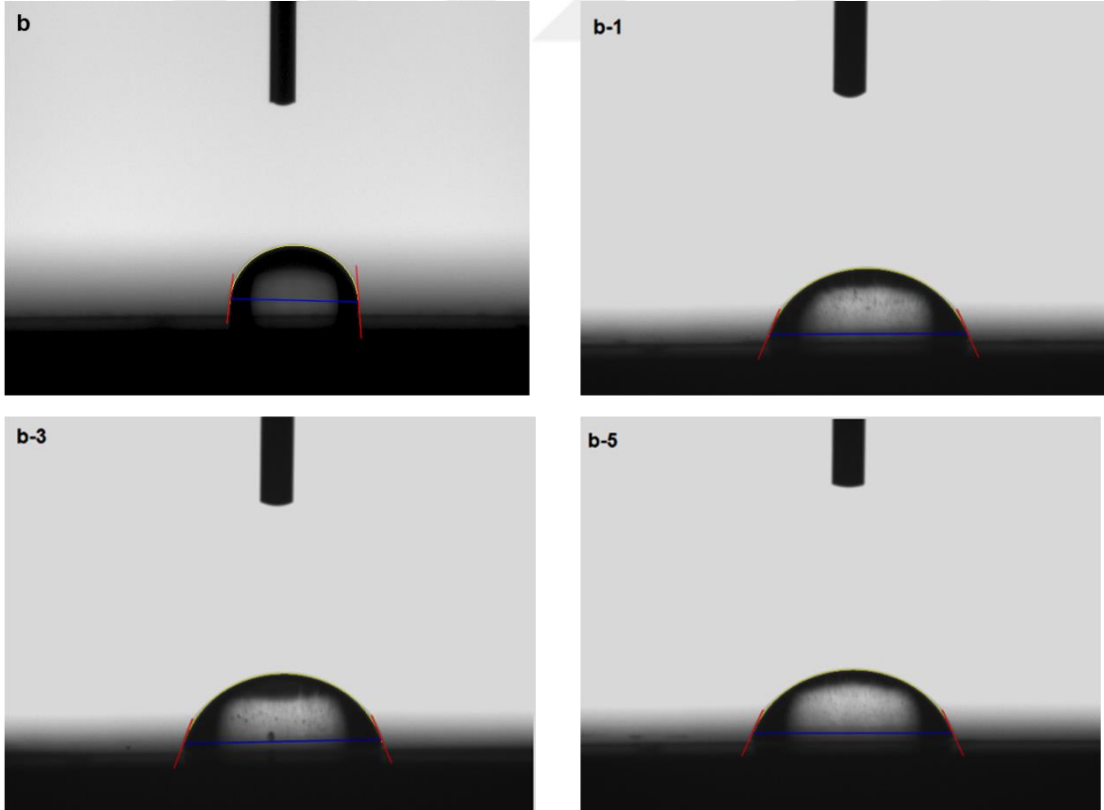
Şekil 4.19 : 20 µm kalınlıklı BOPP film yapıları ve kaplanmış film yapılarına ait farklı büyütmelerde optik mikroskop görüntüleri.



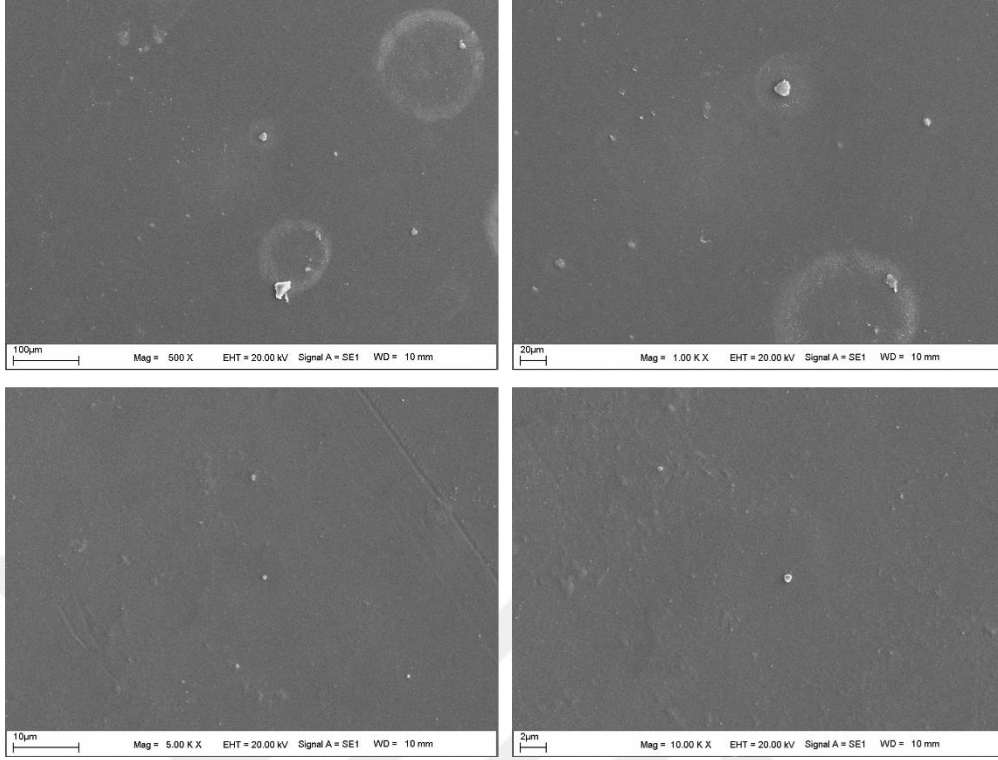
**Şekil 4.20** : 30 µm kalınlıklı BOPP film yapıları ve kaplanmış film yapılarına ait farklı büyütmelerde optik mikroskop görüntüleri.



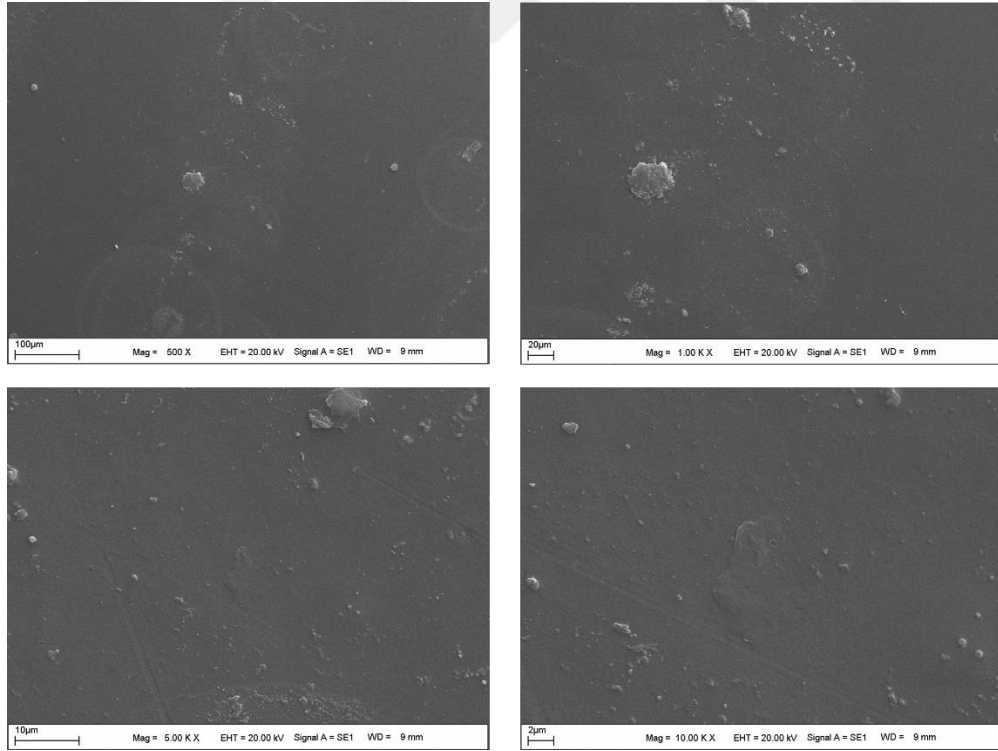
Şekil 4.21 : 20 µm kalınlıklı BOPP film üzerine kaplama sonrası sıvı temas açısı ölçüm görüntüleri.



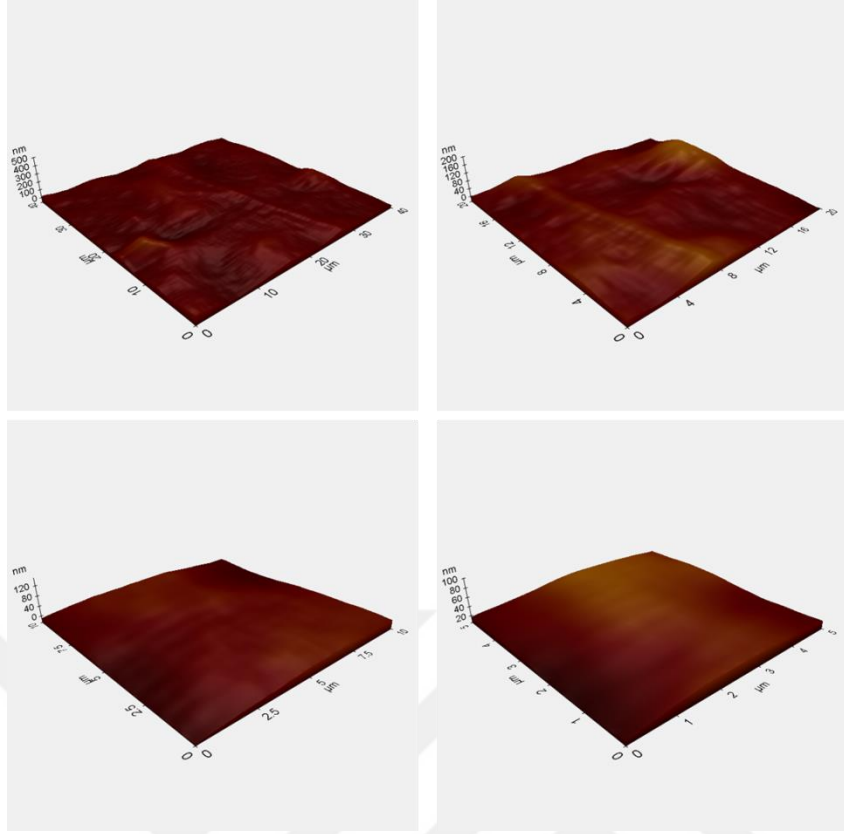
Şekil 4.22 : 30 µm kalınlıklı BOPP film üzerine kaplama sonrası sıvı temas açısı ölçüm görüntüleri.



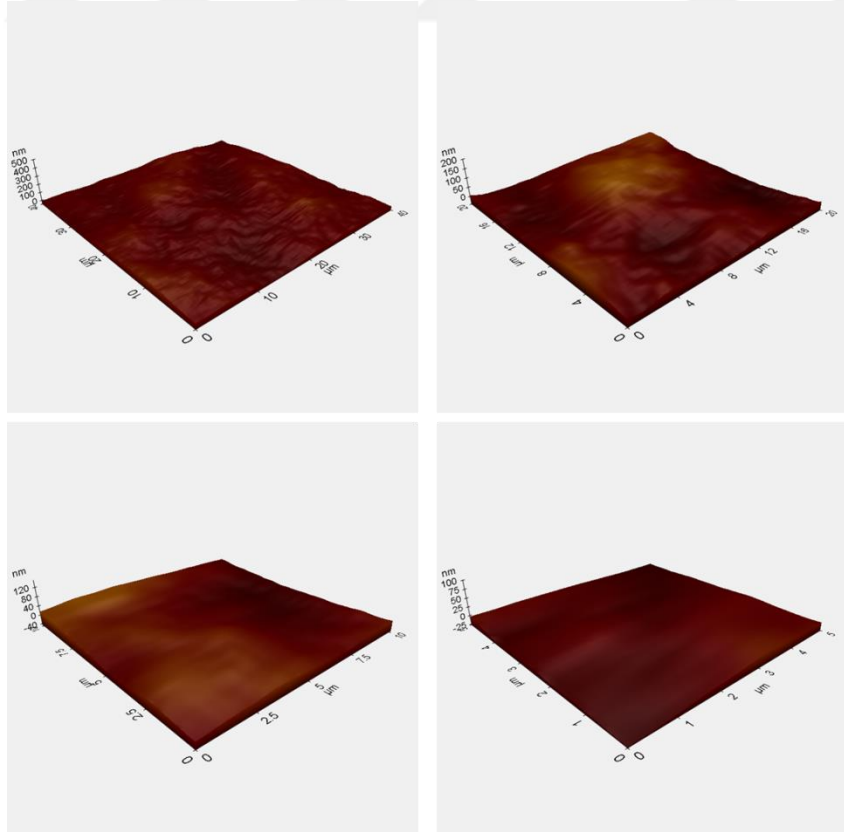
Şekil 4.23 : 20 µm kalınlıklı BOPP film üzerine kaplama sonrası SEM ölçüm görüntüleri.



Şekil 4.24 : 30 µm kalınlıklı BOPP film üzerine kaplama sonrası SEM ölçüm görüntüleri.



Şekil 4.25 : 20 µm kalınlıklı BOPP film üzerine kaplama sonrası (a-5) AFM görüntüleri.



Şekil 4.26 :30 µm kalınlıklı BOPP film üzerine kaplama sonrası (b-5) AFM görüntüleri.

### 4.3 Si-O-Si Bağı İçeren Sol-Jel Film Kaplamaların Teknik Film Özelliklerinin İncelenmesi

Tez kapsamında yaygın bir kullanıma sahip olan BOPP film yapılarının oksijen geçirgenliğinin azaltılması ve gaz geçirgenliğinin düşürülmesi için farklı yapı ve kalınlıklarda ormoser yapılar ile kaplanması hedeflenmiştir. Bu hedefler doğrultusunda projenin önceki çalışmalarında standart BOPP film yapısının detaylı analizi gerçekleştirilmiş ve ormoser yapılar ile kaplamak için temel kaplama parametreleri optimize edilmiştir. Temel olarak üç formülasyon uygulandı ve bu formülasyonlar Çizelge 4.2’de gösterilmiştir. Tezin ilgili ara rapor dönemi ise kaplaması gerçekleştirilen filmlerin standart performans testleri gerçekleştirilmiştir. Bu testler;

- Optik testler (şeffaf filmler için pusluluk, parlaklık; opak film için parlaklık, ışık geçirgenliği, opaklık)
- Gaz Bariyer testleri (oksijen ve su buharı geçirgenliği)
- Korona testi
- Bant adezyonu (3M Scotch 610 bant ile) testidir.

**Çizelge 4.2 : BOPP film yapısına uygulanan kaplamaların kimyasal oranları**

FORMÜLASYON 20 µm (a)	FORMÜLASYON 30 µm (b)	UYGULANAN FORMÜLASYON	ORANLAR
a-1	b-1	TEOS/SU/ETANOL	1/1/6
a-3	b-3	TEOS/SU/ETANOL	3/1/6
a-5	b-5	TEOS/SU/ETANOL	5/1/6

Bu testler A4 boyutunda kaplanan film yapılarında çalışıldı ve her bir test en az beş ölçüm alınarak ortalama olarak verilmiştir. Bu testler hem 20 µm hem de 30 µm kalınlığında BOPP film yapılarına gerçekleştirilen üç farklı kaplama için gerçekleştirilmiş ve ölçüm sonucunda elde edilen sonuçlar Çizelge 4.3 ve Çizelge 4.4’de verilmiştir. Bu sonuçlara göre elde edilen film yapılarının pusluluk oranlarının arttığı ancak bu artışın kabul edilebilir düzeyde olduğu görüldü. Parlaklık değeri açısından 20 µm filmlere yapılan kaplamalarda Formül 3’ün ideal olduğu yine yüzey gerilimi açısından formül 3 kaplamasının ideal olduğu görüldü. 30 µm kalınlıktaki filmlere yapılan kaplamalarda hem formül 1 hem de formül 3’ün tüm parametrelerde ideal sonuç verdiği görülmektedir.

**Çizelge 4.3 : 20 µm kalınlığında BOPP filmlerin standart performans test sonuçları.**

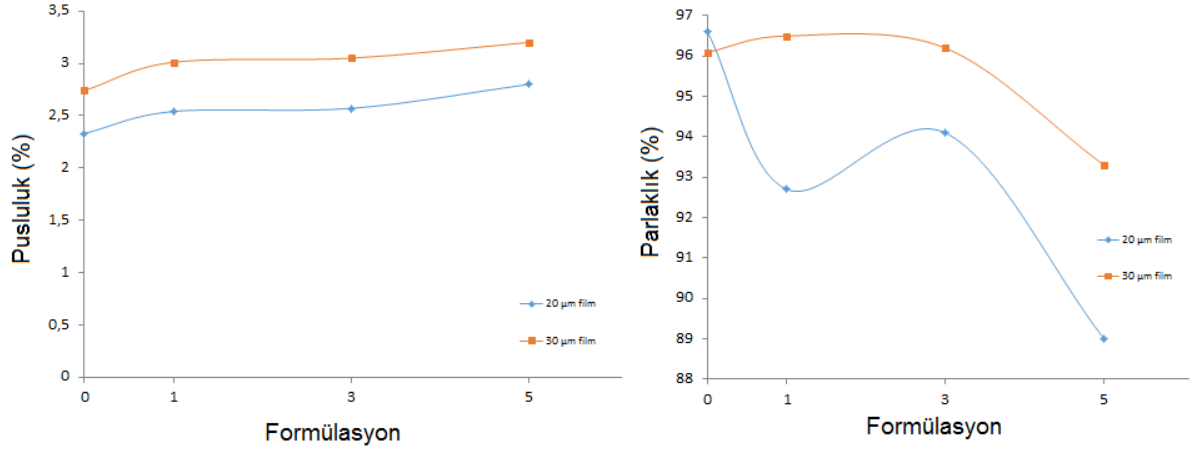
	BİRİM	TEST METODU	Sonuçlar			
Kalınlık	micron	ASTM F 2251	a	a-1	a-3	a-5
Kaplama Durumu	+/-	optik	-	+	+	+
Pusluluk	%	ASTM D 1003	2,33	2,54	2,57	2,8
Parlaklık	%	ASTM D 2457	96,6	92,7	94,1	89
Işık Geçirgenliği*	%	spektroskopi	89,67	82,83	81,35	81,28
Sıvı temas açısı	Derece (°)	Su damlası	85,17±0,75	67,08±1,01	65,39±1,43	64,79±0,81
Yüzey gerilimi	dyne/cm	ASTM D 2578	41	39	39	38
Bant Adezyonu	-	-	x	iyi	iyi	iyi fakat damla şeklinde fazla olan sürüm kalktı

**Çizelge 4.4 : 30 µm kalınlığında BOPP filmlerin standart performans test sonuçları.**

	BİRİM	TEST METODU	Sonuçlar			
Kalınlık	micron	ASTM F 2251	b	b-1	b-3	b-5
Kaplama Durumu	+/-	Optik	-	+	+	+
Pusluluk	%	ASTM D 1003	2,74	3,01	3,05	3,2
Parlaklık	%	ASTM D 2457	96,1	96,5	96,2	93,3
Işık Geçirgenliği*	%	spektroskopi	82,67	81,80	81,27	68,36
Sıvı temas açısı	Derece (°)	Su damlası	83,69±1,11	65,78±0,47	66,50±1,93	64,45±1,87
Yüzey gerilimi	dyne/cm	ASTM D 2578	41	39	39	38
Bant Adezyonu	-	-	x	iyi	iyi	iyi

\*: Işık geçirgenliği ölçümleri 300 nm’de gerçekleştirilmiştir.

Bu nedenle çalışmanın ileri aşamaları için 30 µm kalınlığında çalışılarak formül 3 sistemi optimum kabul edilmiştir (Şekil 4.27). Bu formülasyon üzerine dört farklı oranlarda kaplama yapılarak gaz bariyer özellikleri incelenecektir. Ayrıca POSS yapısı kaplama sol'u içerisine katılarak gaz bariyer özelliği ve oksijen geçirgenliği incelenecektir.



**Şekil 4.27 :** 20 µm ve 30 µm BOPP film ve kaplamalara (a-1, a-3, a-5 ve b-1, b-3, b-5) ait pusluluk ve parlaklık test sonuçları

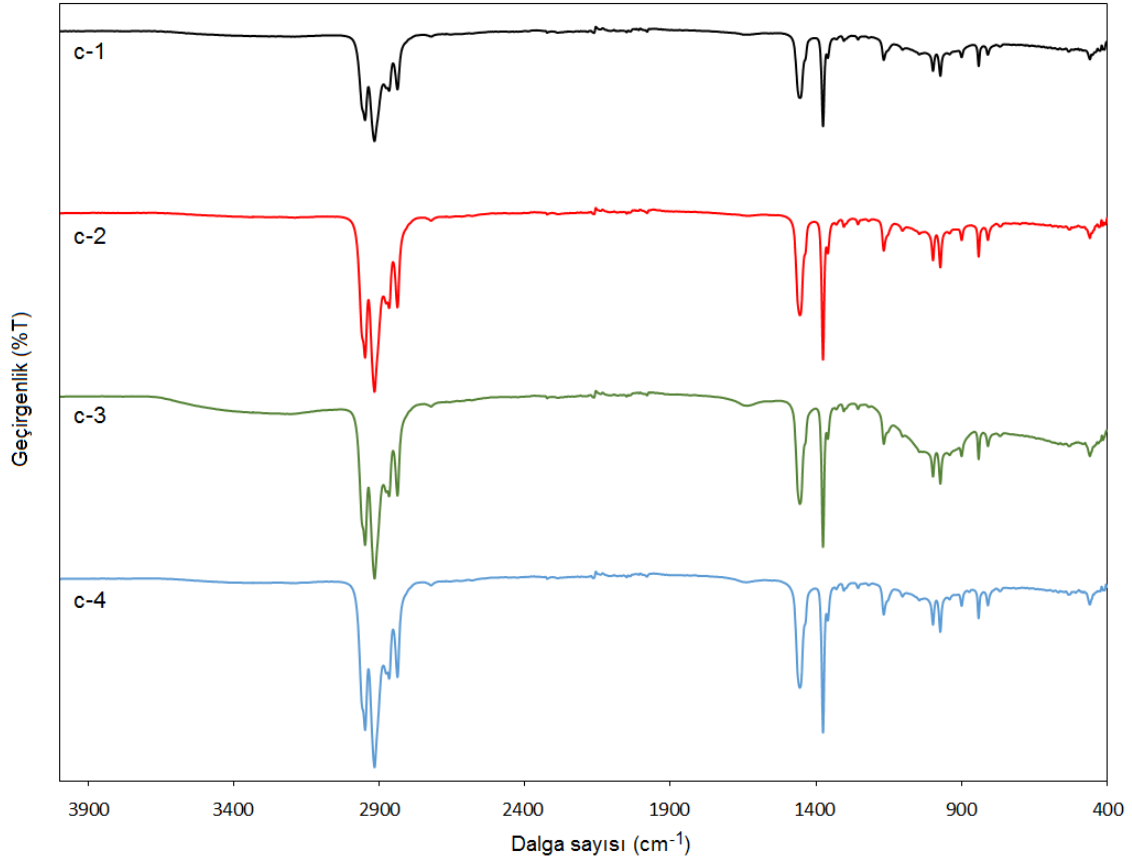
#### 4.4 Ti-O-Ti Temelli Soljel Film Kaplamalarının Genel Özellikleri ve Temel Film Özelliklerinin İncelenmesi

Titanyum –oksijen-titanyum temelli soljel film yüzey kaplamaları elde edilirken TEOS, TEOT, etanol karışımı kullanılmıştır.

**Çizelge 4.5 :** BOPP film yapısına uygulanan Ti-O-Ti temelli kaplamaların kimyasal oranları

FORMÜLASYON NO	UYGULANAN FORMÜLASYON	ORANLAR
c-1	TEOS/TEOT/ETANOL	4/1/6
c-2	TEOS/ TEOT /ETANOL	4/2/6
c-3	TEOS/ TEOT /ETANOL	4/3/6
c-4	TEOS/ TEOT /ETANOL	4/4/6

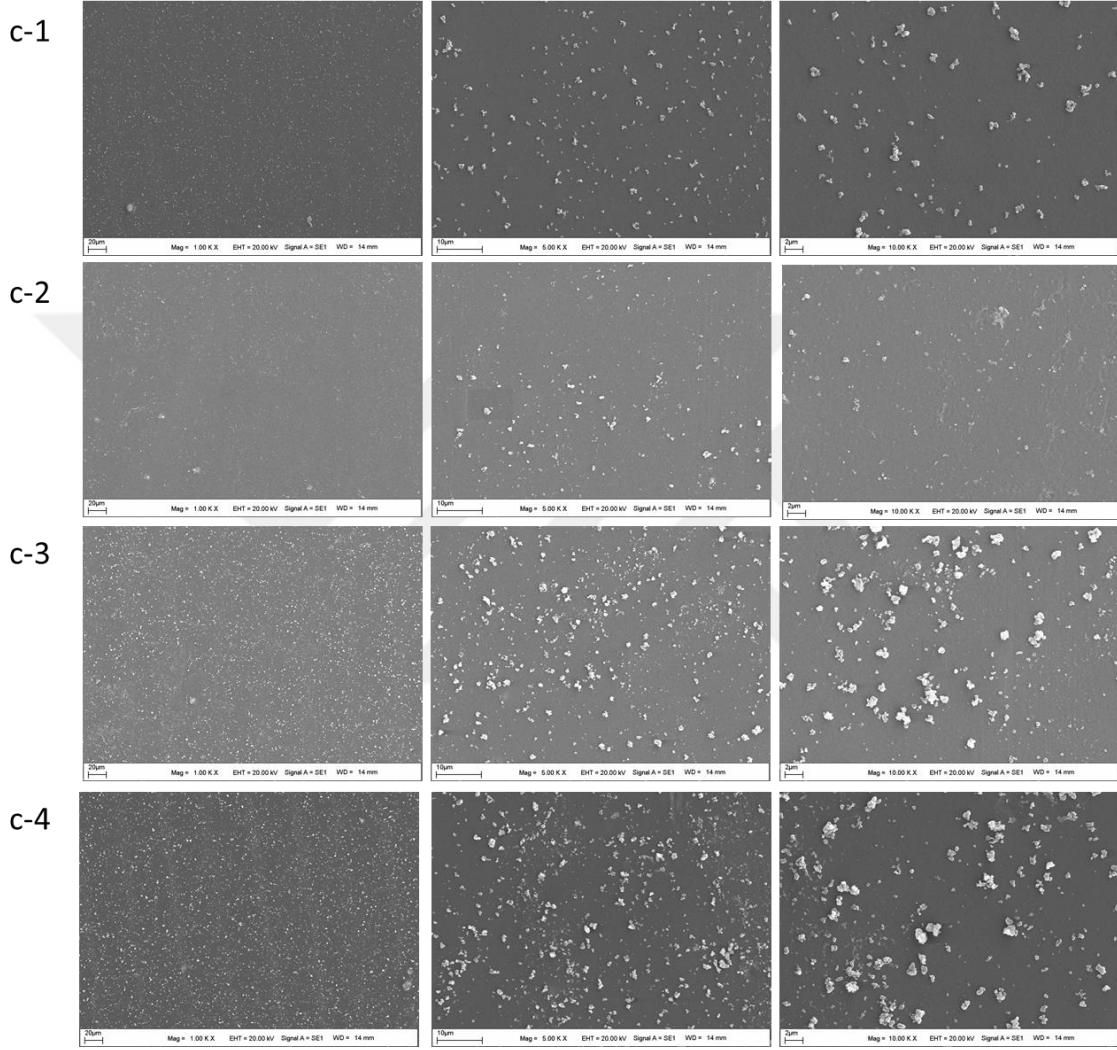
BOPP film yüzeyine gerçekleştirilecek olan kaplamalarda sol-jel karışımındaki TEOT oranları değiştirilerek farklı oranlarda titanyum oksijen titanyum bağı içeren yüzey kaplamaları elde edilmiştir. Çalışma kapsamında dört farklı yapıda Ti-O-Ti bağları içeren kaplama gerçekleştirildi. Bu kaplamaların kod numaraları ve monomer oranları Çizelge 4.5’de verilmiştir.



**Şekil 4.28 :** BOPP film yapısına uygulanan Ti-O-Ti temelli kaplamaların FTIR spektrumları.

Elde edilen bu yapılara ait infrared spektrumları şekil 4.28’ de verilmiştir. FTIR spektrumu üzerinde 3000-3600  $\text{cm}^{-1}$  aralığındaki yüzeydeki OH gruplarına ait hidrojen bağı titreşimleri görülmektedir. Ayrıca 2850-2950  $\text{cm}^{-1}$  aralığında alifatik C-H gerilme titreşimleri görülmektedir. Bu titreşimler saf BOPP film yapısında bulunan ana iskelet pikleri olup karbon-hidrojen bağlarından kaynaklanmaktadır. Yine saf BOPP yapısındaki karbon karbon titreşimleri 1450  $\text{cm}^{-1}$  ve karbon hidrojen eğilme titreşimleri ise 1370  $\text{cm}^{-1}$  de görülmektedir. Karbon hidrojen yapılarına ait 973  $\text{cm}^{-1}$  de sallanma ve 841  $\text{cm}^{-1}$  de

düzlem içi eğilme titreşimleri de BOPP yapısından kaynaklı olarak görülmektedir. FTIR spektrumundaki  $TiO_2$  yapısını gösterecek şekilde  $1036\text{ cm}^{-1}$  de titanyum oksijen titanyum ve Si-O-Si bağlarından kaynaklı bir bant görülmektedir. Bu bantın varlığı yüzeydeki bantın varlığında ispatlanmaktadır.

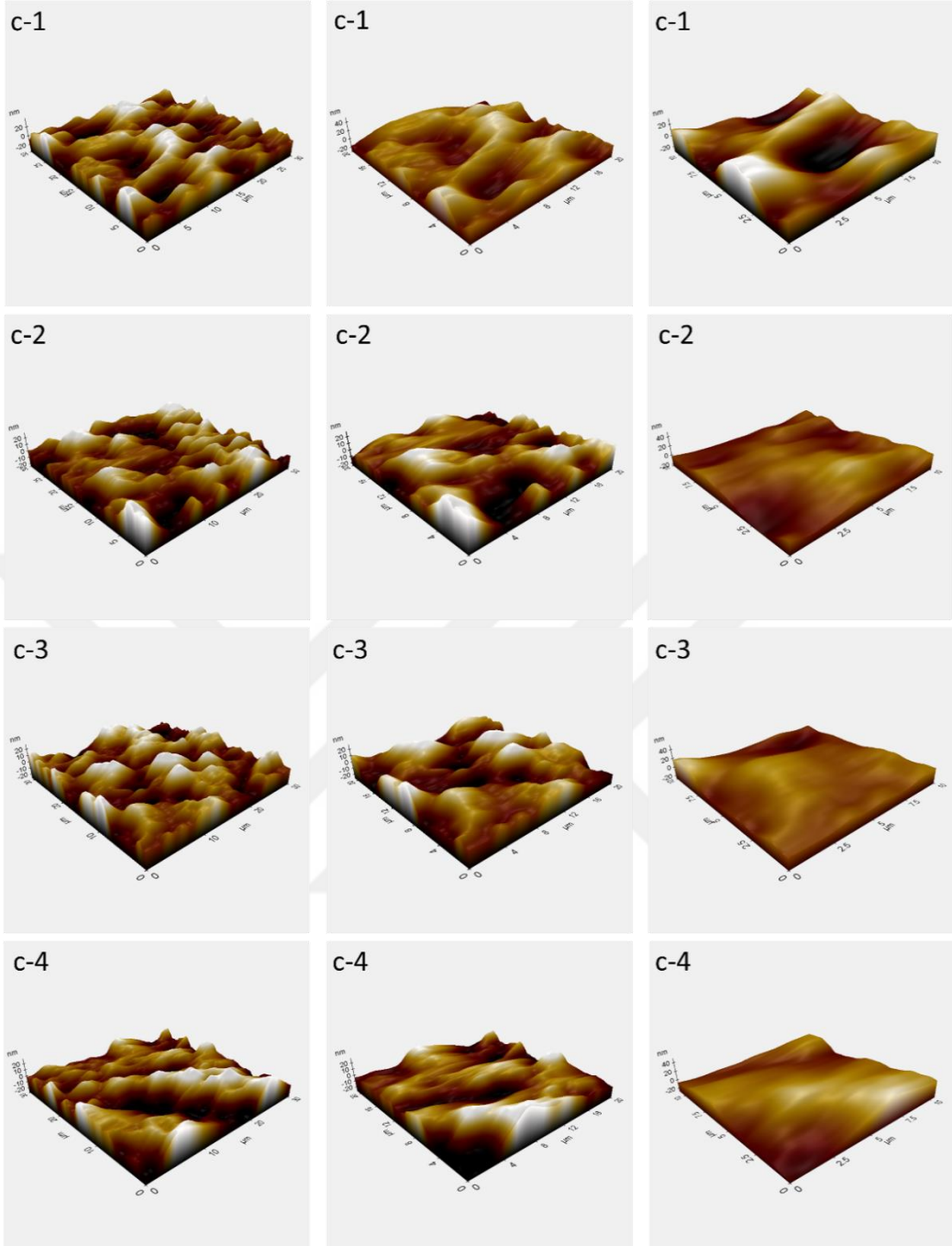


**Şekil 4.29** : BOPP film yapısına uygulanan Ti-O-Ti temelli kaplamaların farklı büyütme oranlarında SEM görüntüleri.

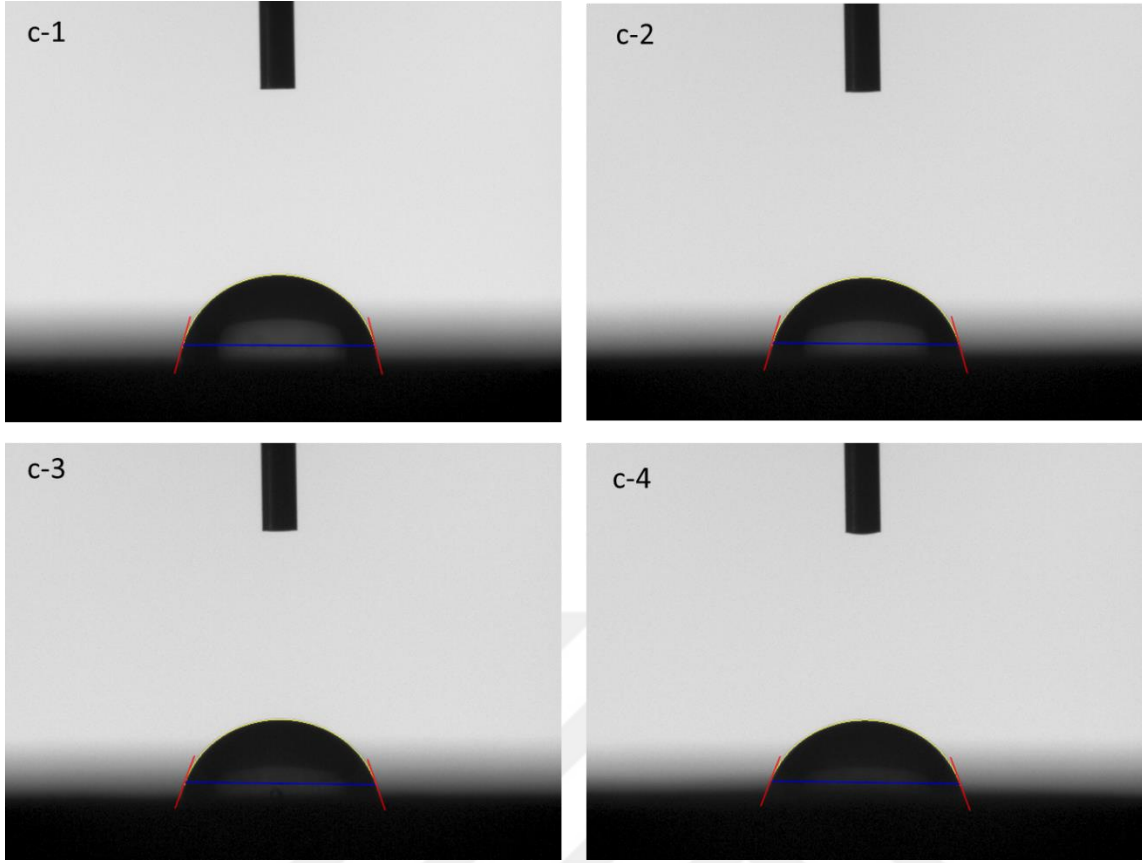
Yüzeydeki film yapısına bağlı olarak piklerin şiddetinde azalma görülmektedir. Bu düşüş yüzeye kaplanmış olan film yapısını ispatlamaktadır. Elde edilen filmlerin morfolojik özelliklerini incelerken özellikle SEM analizleri oldukça önem arz etmektedir. SEM analizlerinde büyük oranın olarak 10000x, 20000x ve 40000x büyütme oranlarında yüzey özellikleri

incelenmiştir (Şekil 4.29). Yüzey yapısal olarak düz ve homojen olmasına rağmen yüzey üzerinde bazı kümelenmeler  $TiO_2$  yapısından kaynaklı olarak görülmektedir. Yapıdaki  $TiO_2$  oranı artırıldıkça yüzey pürüzlülüğü ve kümelenmelerini miktarı da artmaktadır. Ancak yapı homojen ve yüzey filmi herhangi bir çatlak veya kırılma bölgesi içermemektedir. Bu temel yapı filmin yüzeye oldukça ideal yayıldığını ve iyi bir şekilde tutunduğunu bize göstermektedir. Gerçekleştirilen bu yüzey yorumlarını doğrulamak amacı ile AFM analizleri gerçekleştirilmiştir (Şekil 4.30). AFM analizlerinde herhangi bir çatlak veya kırık bölgesi görülmemektedir. Bir yabancı cisim ya da faz tespit edilmemiştir. Ancak buna rağmen yüzey pürüzlülüğünün boş filme oranla arttığı belirgin şekilde görülmektedir.





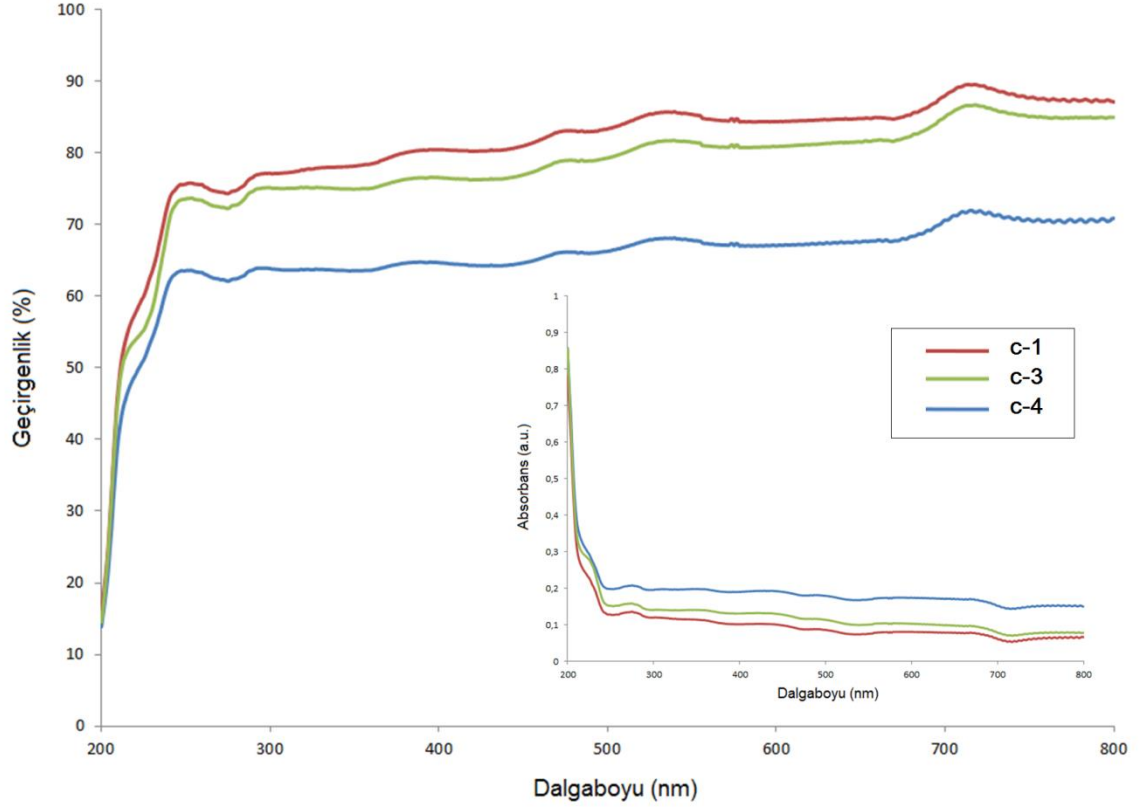
**Şekil 4.30** : BOPP film yapısına uygulanan Ti-O-Ti temelli kaplamaların farklı büyütmelede AFM görüntüleri.



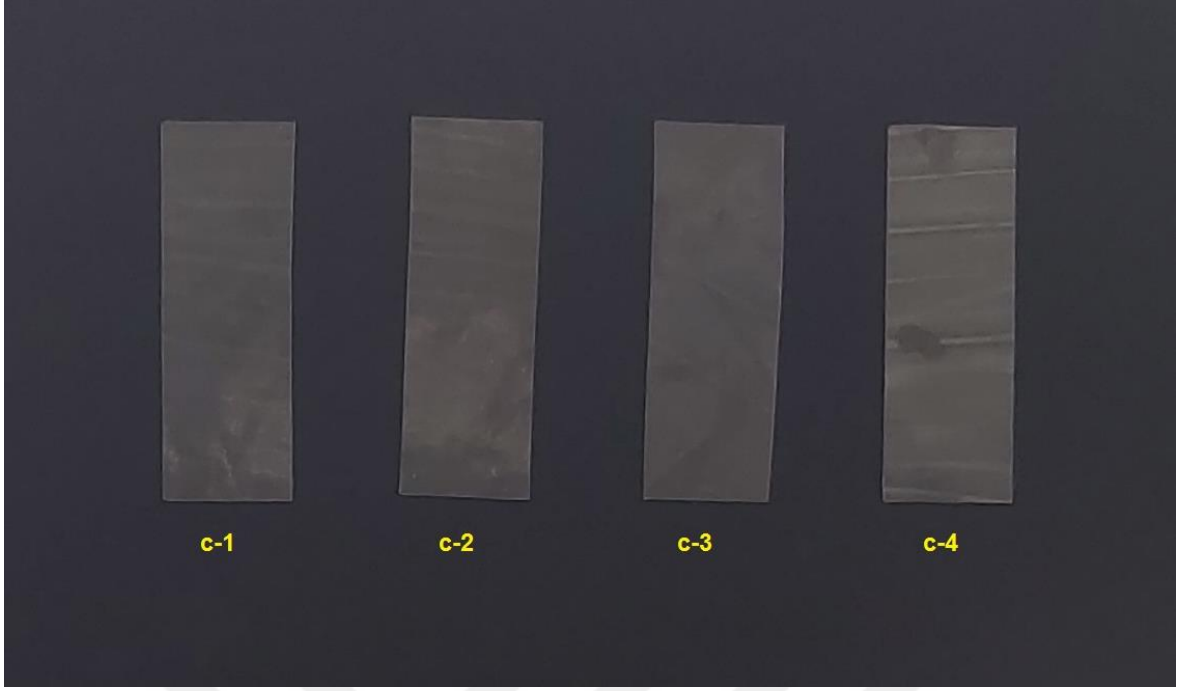
**Şekil 4.31** : BOPP film yapısına uygulanan Ti-O-Ti temelli kaplamaların sıvı temas açısı ölçüm görüntüleri.

Yüzey üzerinde oluşturulan bu tabakaya bağlı olarak yüzeyin temel hidrofilik karakteri de değişmektedir. Tamamı ile hidrofobik yapıya sahip olan BOPP film yapısı gerçekleştirilen soljel kaplama ile sıvı temas açısının (Şekil 4.31) düştüğü ve yüzey hidrofilikliğin arttığı görülmektedir. Bunun asıl sebebi sol-jel kaplama yapısındaki yüzey hidroksillerinden kaynaklanmaktadır. Elde edilen c-1, c-2, c-3 ve c-4 filmlerine ait sıvı temas açıları genel olarak  $75,11^{\circ} \pm 1,06^{\circ}$ ;  $74,80^{\circ} \pm 2,82^{\circ}$ ;  $70,35^{\circ} \pm 1,14^{\circ}$  ve  $70,46^{\circ} \pm 2,50^{\circ}$  civarında bir değişim göstermiştir. Bu değişim elde edilen film yapısını belirgin bir kaplama ile kaplandığında bize göstermektedir. Tüm bu değişimlere rağmen elde edilen filmin optik özelliğinin düşmemesi önemli bir beklentidir. Bu nedenle çalışma kapsamında UV ölçümleri gerçekleştirilmiştir (Şekil 4.32). 200 ve 800 nanometre aralığındaki UV ölçümlerine filmlerin optik geçirgenliğinin kaplanmamış filmlere oranla çok fazla bir düşüş göstermediği görülmüştür. En fazla c-4 film yapısında yaklaşık %7 lik bir optik geçirgenlik kaybı olmakta

olup, bu değer elde edilen filmin transparan ve optikçe ışık geçirgen olduğunu ispatlamaktadır.

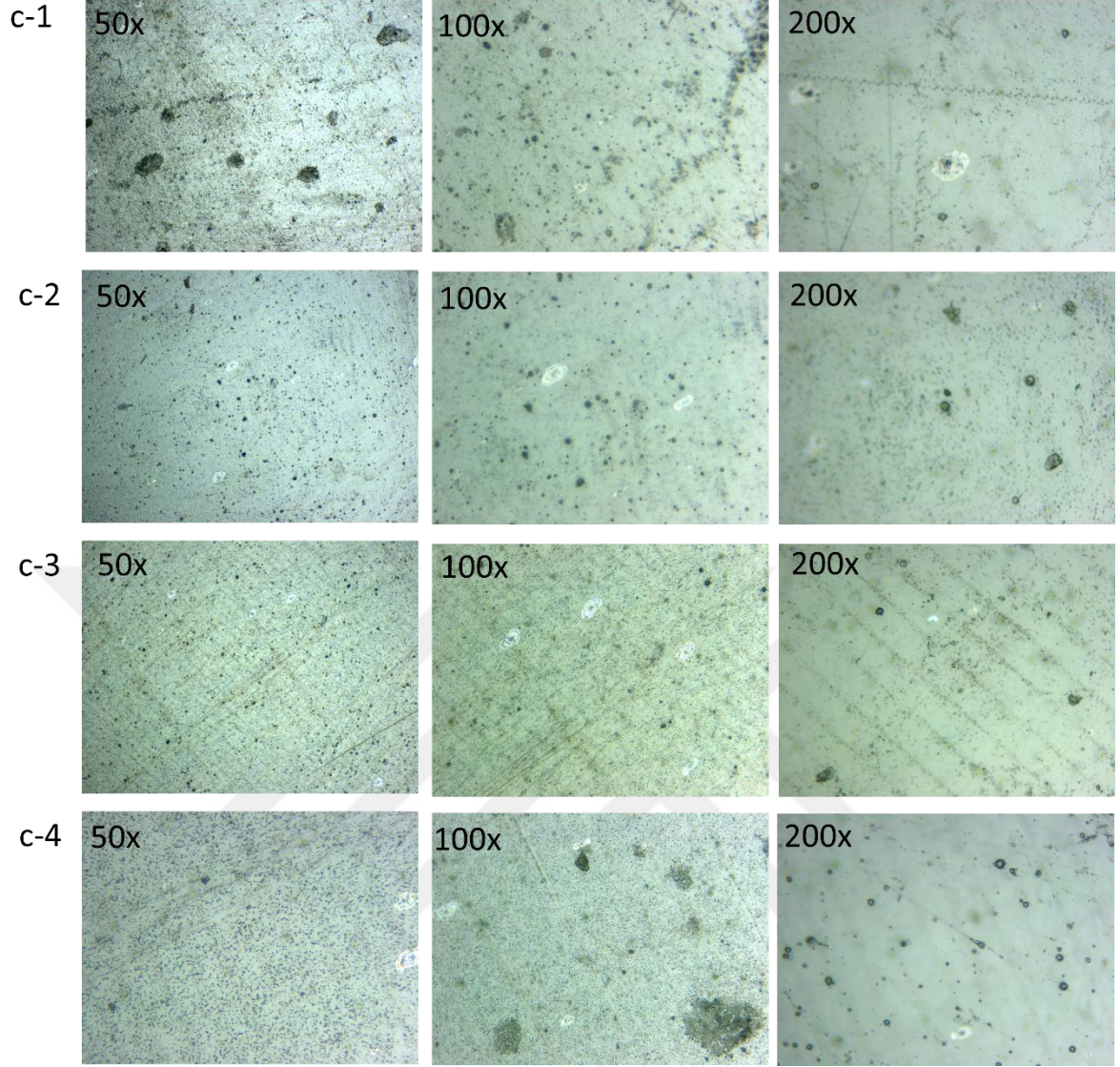


Şekil 4.32 : BOPP film yapısına uygulanan Ti-O-Ti temelli kaplamaların UV ve absorbanans spektrumları.



**Şekil 4.33** : BOPP film yapısına uygulanan Ti-O-Ti temelli kaplamaların fotoğraf görüntüleri.

Şekil 4.33’de kaplı ve kaplanmamış film yapılarına ait fotoğraflar siyah zemin üzerinde verilmiştir. Gerek bu fotoğraflardan gerekse şekil 4.34’te verilen optik mikroskop görüntülerinde Ti-O-Ti içeren soljel film kaplamalarının film yüzeyine oldukça homojen dağıldığı herhangi bir kümelenme ya da kırışma yapmadığı görülmektedir.



**Şekil 4.34** : BOPP film yapısına uygulanan Ti-O-Ti temelli kaplamaların farklı büyütmelerde optik mikroskop görüntüleri

#### **4.5 Ti-O-Ti Bağı İçeren Sol-Jel Film Kaplamaların Teknik Film Özelliklerinin İncelenmesi**

Çalışmanın ikinci kısmında Ti-O-Ti bağı içeren sol-jel film kaplamalar gerçekleştirilmiştir. Bu kaplamalarda TEOT oranları değiştirilerek kaplama yapısındaki Ti-O-Ti bağ oranı değiştirildi. Bu sayede dört farklı kaplama yapısı sağlandı. Elde edilen BOPP

kaplı yapıların kalınlık, pusluluk, oksijen geçirgenliği, su buharı geçirgenliği ve bant adezyonu gibi teknik özellikleri incelendi ve Çizelge 4.6'da verildi.

**Çizelge 4.6.** Ti-O-Ti bağı içeren sol-jel film kaplı BOPP filmlerin standart performans test sonuçları.

	BİRİM	TEST METODU	Sonuçlar			
			c-1	c-2	c-3	c-4
Film Tipi	-	-	c-1	c-2	c-3	c-4
Kalınlık	micron	ASTM F2251	31,5	31,5	32	31,8
Kaplama Durumu	+/-	Optik	+	+	+	+
Pusluluk	%	ASTM D1003	11,5	8,8	12,3	14
Parlaklık	%	ASTM D2457	79/90	79/90	70/87	68/87
Işık Geçirgenliği*	%	spektroskopi	75,07		77,17	63,88
Sıvı temas açısı	Derece (°)	Su damlası	75,11±1,06	74,80±2,82	70,35±1,14	70,46±2,50
Oksijen Geçirgenliği	cc/m <sup>2</sup> /gün	ASTM D3985	1060,2	1070,3	1053,8	1048,7
Su Buharı Geçirgenliği	g/m <sup>2</sup> /gün	ASTM F1249	3,3	3,3	2,9	2,8
Bant Adezyonu	-		iyi	iyi	iyi	iyi

\*: Işık geçirgenliği ölçümleri 300 nm'de gerçekleştirilmiştir.

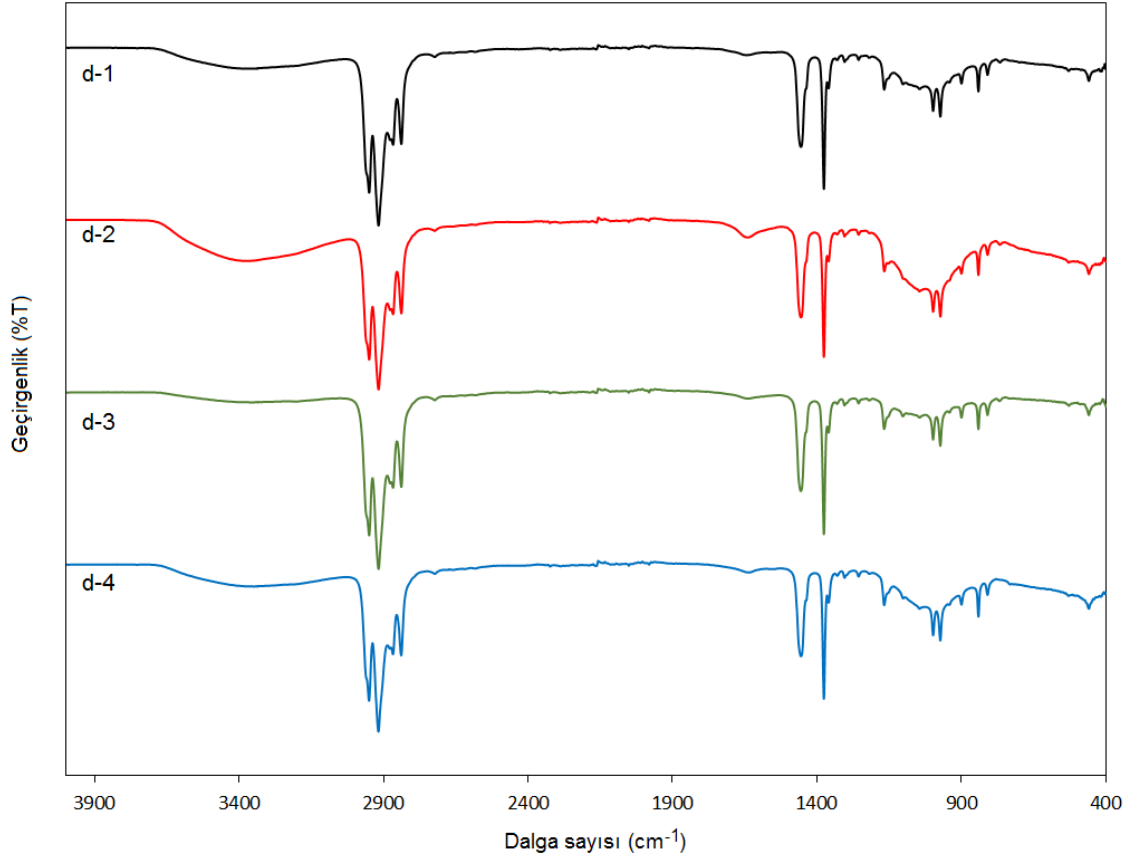
#### 4.6 Zr-O-Zr Temelli Sol-Jel Film Kaplamalarının Yapısal ve Temel Özelliklerinin İncelenmesi

Çalışma kapsamında farklı TEOS Zr oranları kullanılarak d-1, d-2, d-3 ve d-4 olmak üzere 4 farklı film yapısı elde edilmiştir. Çalışma kapsamında dört farklı yapıda Zr-O-Zr bağları içeren kaplama gerçekleştirildi. Bu kaplamaların kod numaraları ve monomer oranları Çizelge 4.7’de verilmiştir.

**Çizelge 4.7 :** BOPP film yapısına uygulanan Zr-O-Zr temelli kaplamaların kimyasal oranları

FORMÜLASYON NO	UYGULANAN FORMÜLASYON	ORANLAR
d-1	TEOS/ZrPrO/ETANOL	4/1/6
d-2	TEOS/ ZrPrO /ETANOL	4/2/6
d-3	TEOS/ ZrPrO /ETANOL	4/3/6
d-4	TEOS/ ZrPrO /ETANOL	4/4/6

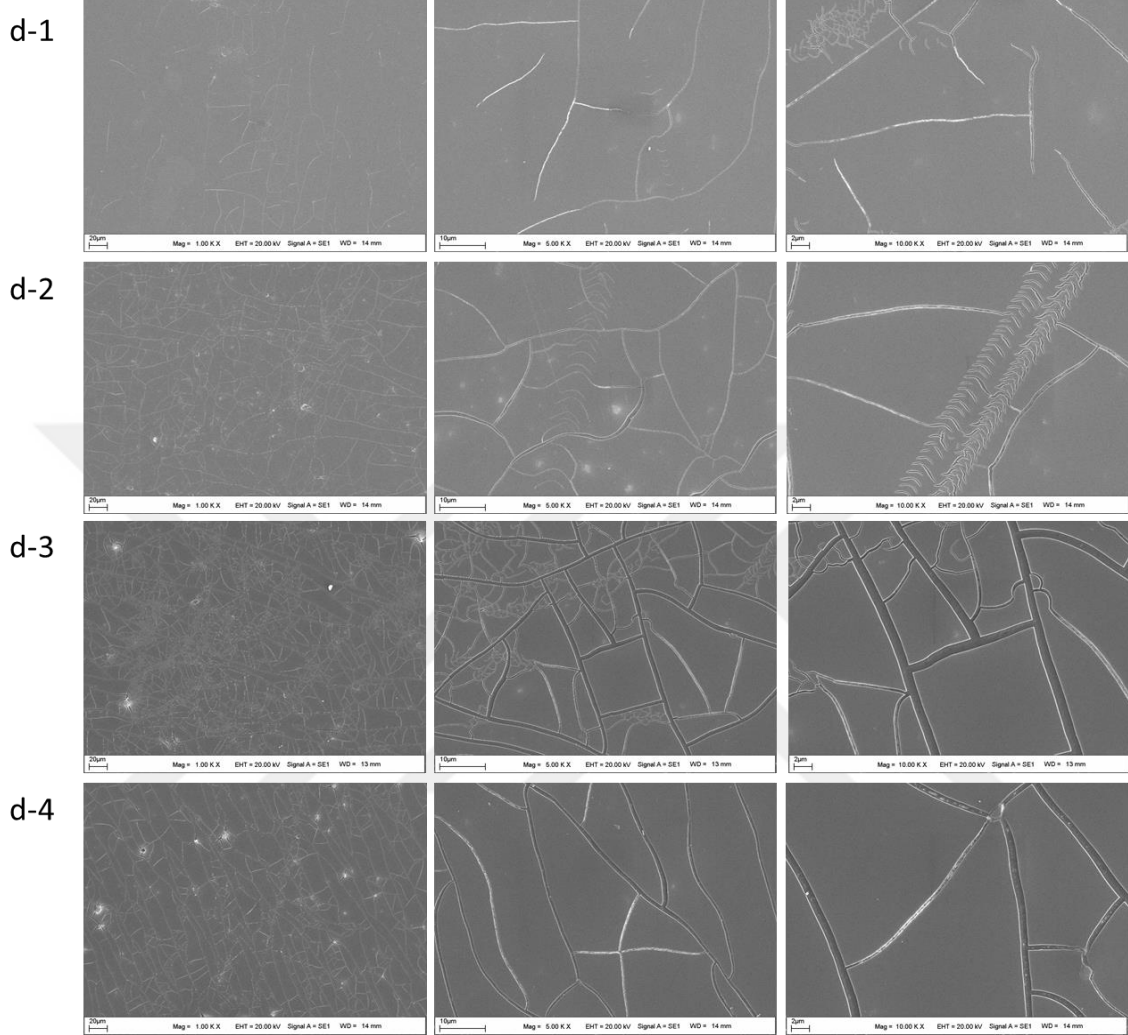
Elde edilen film yapılarına ait FTIR spektrumları şekil 4.35’te kıyaslamalı olarak verilmiştir. Bu spektrum üzerinde öncelikle Zr oranı arttıkça 1000-1100 cm<sup>-1</sup> üzerinde metal-oksijen-metal bağına ait bant pik şiddetlendiği görülmektedir. Ayrıca yine bu yüzeyde bulunan kaplamadan kaynaklı hidroksil gruplarına ait OH gruplarının hidrojen bağları 3000-3600 cm<sup>-1</sup> de giderek şiddetlenmektedir. Bu değişim yüzeydeki film yapısının varlığını ve istenilen oranların elde edildiğini bize ispatlamaktadır. Diğer önemli pikler ise BOPP yapısına ait ana iskelet pikleri olup 845 cm<sup>-1</sup> pik de C-H düzlem içi gerilme yaklaşık 950 cm<sup>-1</sup> de, CH sallanma 1167 cm<sup>-1</sup> de CH<sub>2</sub> 1368 cm<sup>-1</sup> civarında C-H asimetric gerilme olarak görülmektedir. Ayrıca ana iskelet yapısındaki CH<sub>2</sub> ve C-H ünitelerinden kaynaklı olarak 2830-2970 cm<sup>-1</sup> de alifatik C-H gerilme titreşimleri de görülmektedir. Son olarak ise yaklaşık 1500 cm<sup>-1</sup> de karbon karbon gerilme titreşimi de BOPP film yapısını doğrulamaktadır. Bu yapının daha ileri analizi için X-ray spektrumları alınarak yapının yüzeyindeki kaplamadan kaynaklı pik şiddetlerindeki değişim oranı incelenmiştir.



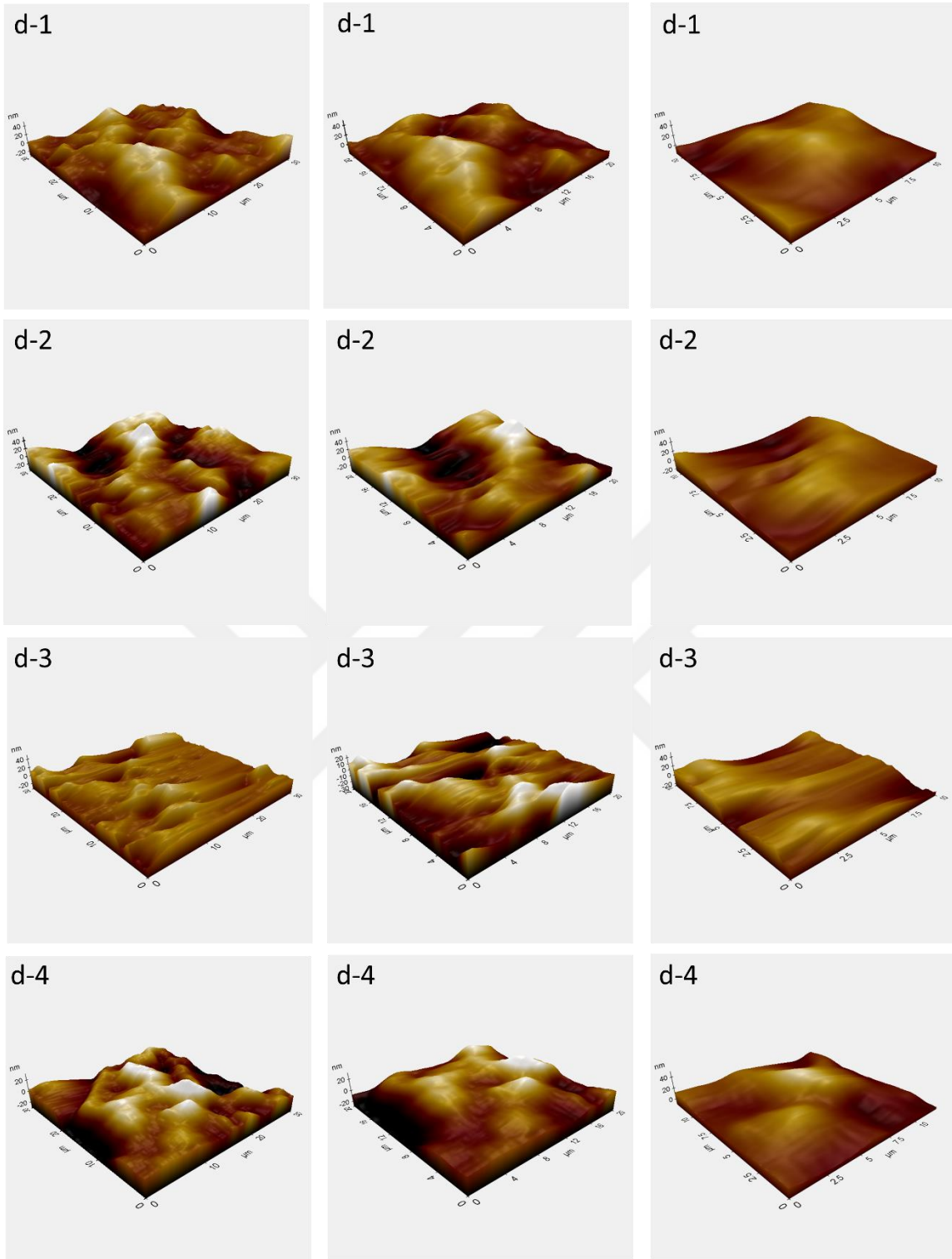
**Şekil 4.35** : BOPP film yapısına uygulanan Zr-O-Zr temelli kaplamaların FTIR spektrumları.

Şekil 4.36 üzerinde elde edilen  $Zr(PrO)_4$  temelli film kaplamalarına ait SEM görüntüleri görülmektedir. Bu SEM görüntülerinde film yüzeyinin önemli oranda çatlaklar ve kırıklar içerdiği görülmektedir. Özellikle yüksek büyütmeyle gidildiği zaman dış yüzeydeki kırılmalar belirginleşmektedir. Bu film yapısını hızlı kurumasından kaynaklanmakta ancak filmin gaz bariyer özelliklerini düşürmektedir. Ancak film yüzeyinde herhangi bir kümelenme söz konusu değildir. Bu nedenle eğer kurutma hızı ayarlanabilirse daha homojen film kaplamalarının elde edilebileceği açıktır. Şekil 4.37’de verilen AFM görüntüleri bu yapıları doğrular niteliktedir. Tüm AFM görüntülerinde benzer bir morfoloji izlenmiş olup yüzeyde kurumaya bağlı olarak kırılma boşlukları gözlenmiştir. Şekil 4.38’de bu yapılar için sıvı temas açıları görüntüleri incelendiğinde yaklaşık  $70^\circ$  civarında sıvı temas açısının zipro oranı ile hızlıca düştüğü görülmektedir. Bu belirgin değişim yüzeydeki film

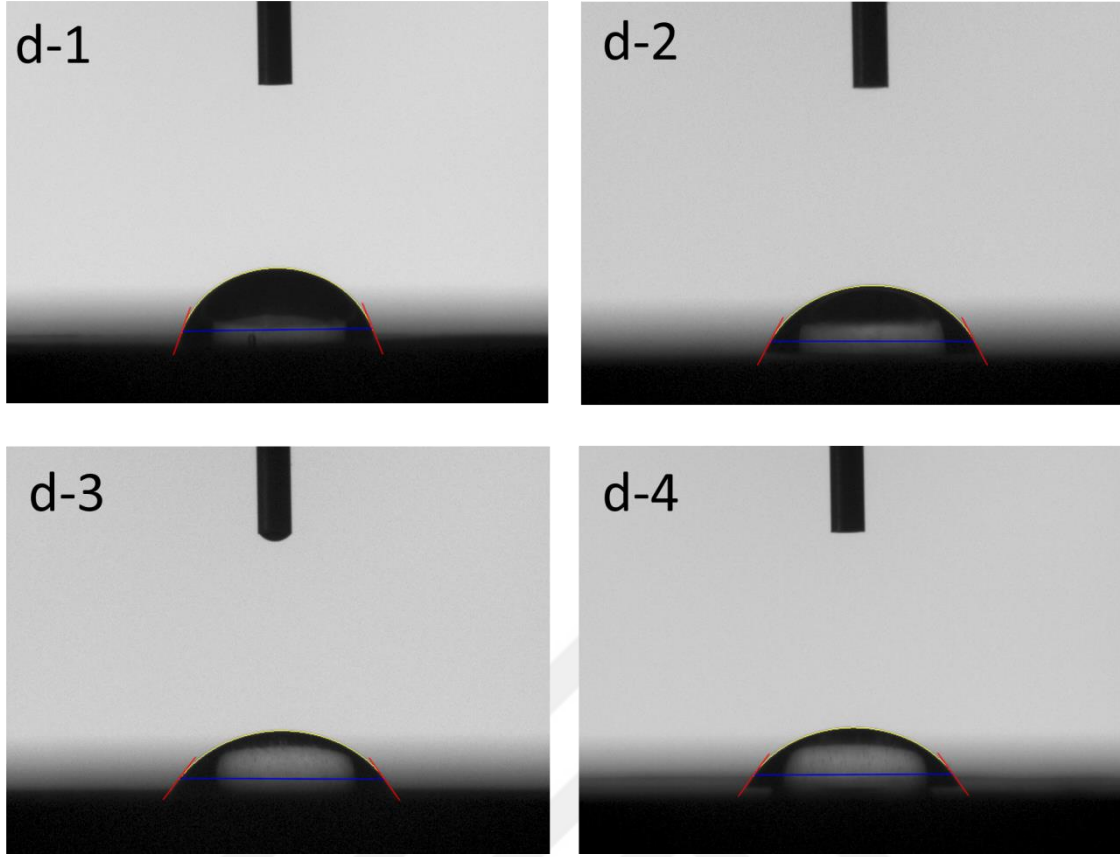
tabasının varlığını bize kanıtlamaktadır. SEM görüntüleri üzerinde ufak tefek çatlaklar olsa da elde edilen filmlerin püsluluk, parlaklık değerleri oldukça ideal olarak görülmüştür.



**Şekil 4.36** : BOPP film yapısına uygulanan Zr-O-Zr temelli kaplamaların farklı büyütmelemlerde SEM görüntüleri.

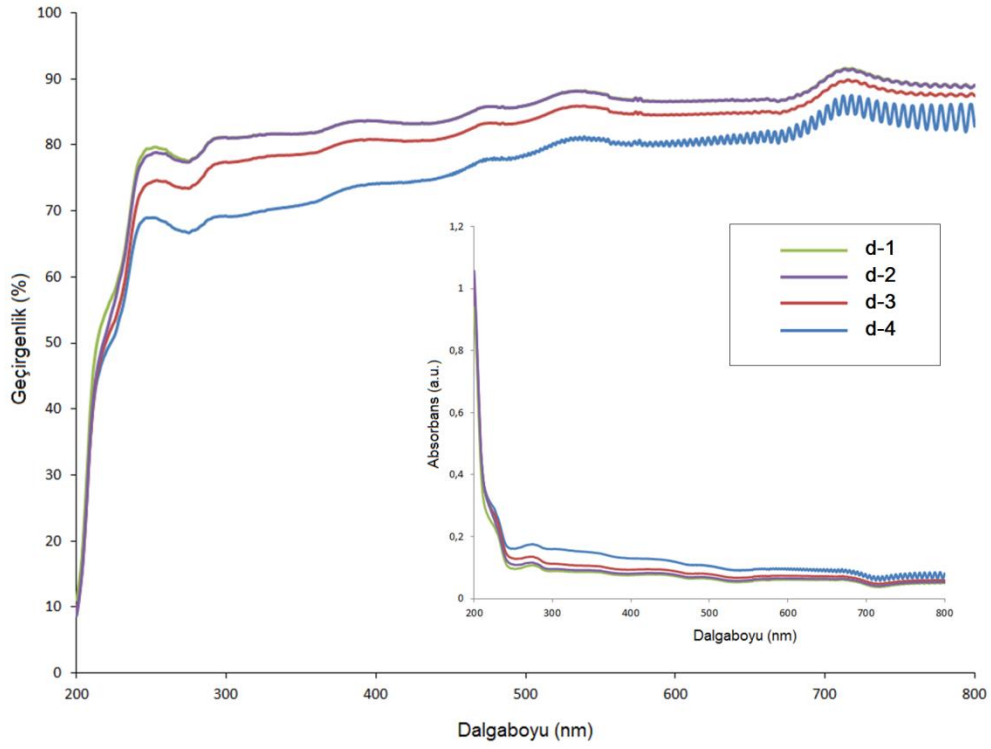


Şekil 4.37 : BOPP film yapısına uygulanan Zr-O-Zr temelli kaplamaların farklı büyütme ölçeklerinde AFM görüntüleri.

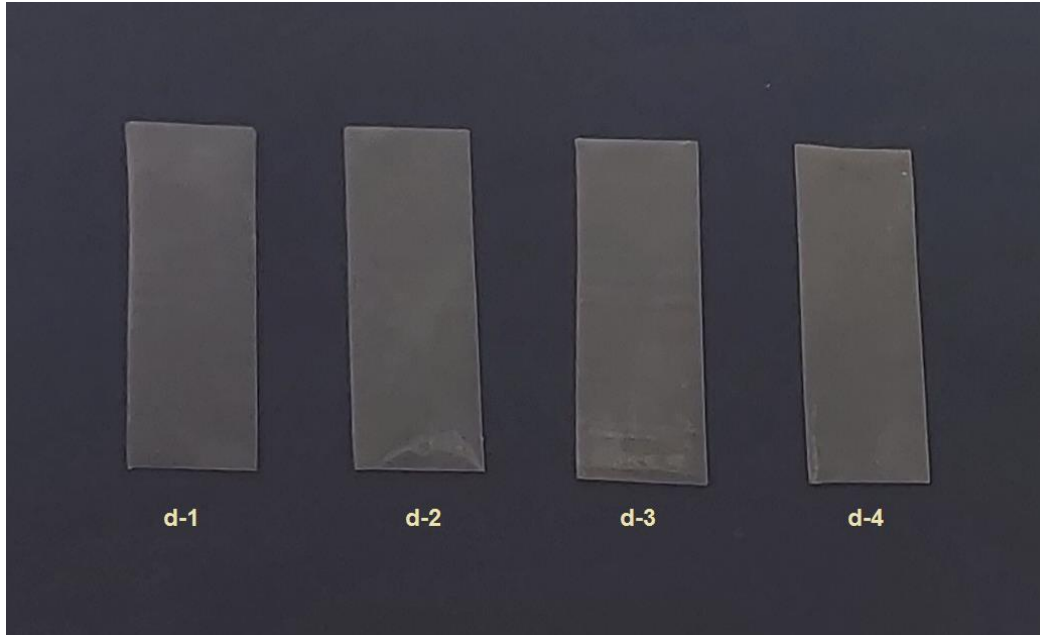


**Şekil 4.38** : BOPP film yapısına uygulanan Zr-O-Zr temelli kaplamaların sıvı temas açısı ölçüm görüntüleri.

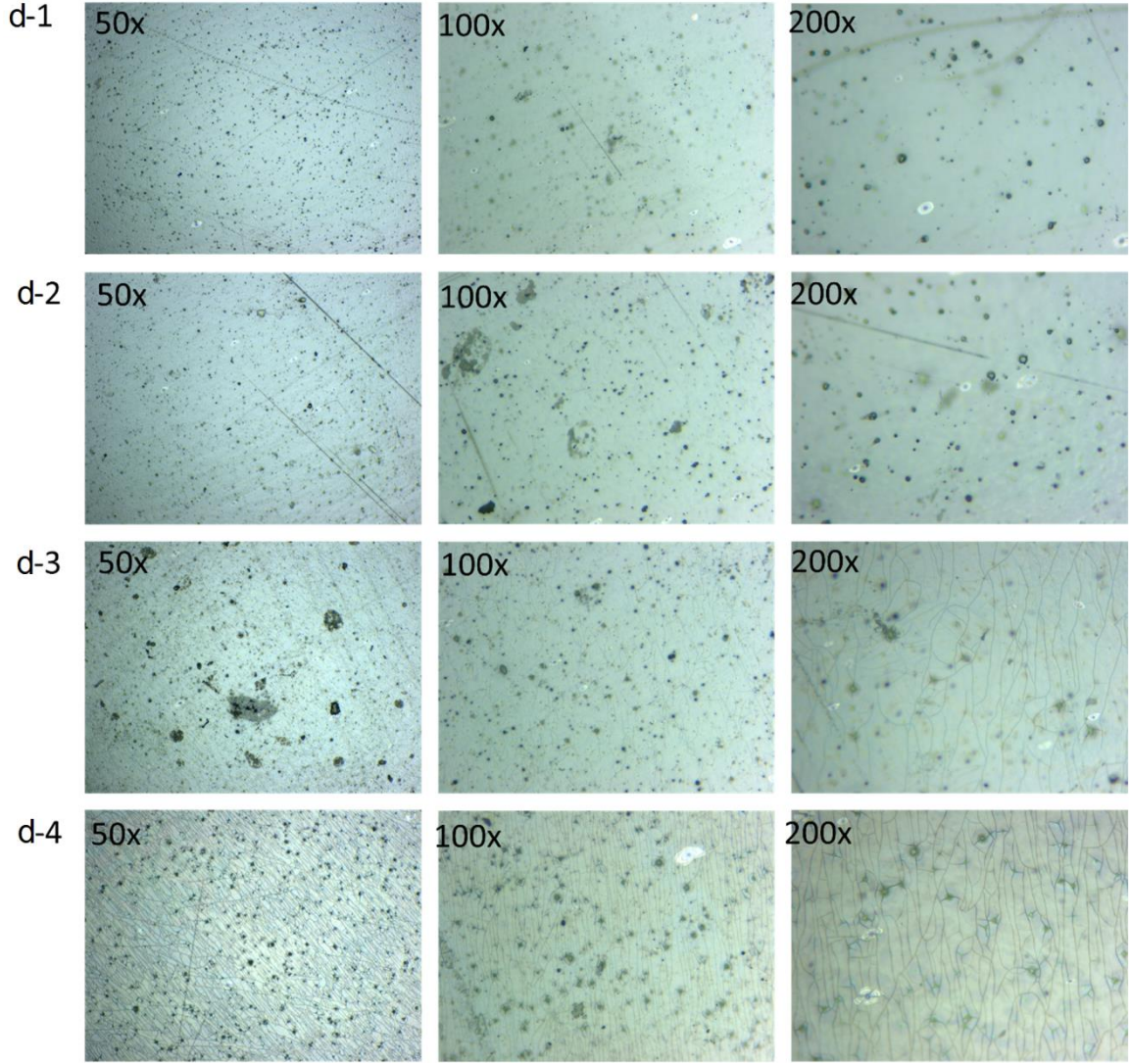
Şekil 4.39’da bu film yapılarına ait UV spektrumlar görülmektedir. Bu spektrum yapılarında da filmlerin optik geçirgenliklerinin % 80-87 arasında değiştiği görülmektedir. Ayrıca Zr(PrO)<sub>4</sub> oranı değiştikçe UV özelliklerinde film şeffaflığının da çok fazla değişmediği görülmektedir. Şekil 4.40 ve 4.41’de bu film yapılarına ait fotoğraflar ve optik mikroskop görüntüleri verilmiştir. Siyah zemin üzerindeki fotoğraflar filmlerin oldukça homojen kaplandığı yüzey üzerinde herhangi bir birikim bulunmadığı görülmüştür. Herhangi bir kümelenme ya da yığılma tespit edilememiştir. Ayrıca optik mikroskop görüntülerinde ise filmin şeffaflığını ve parlaklığını kaybetmediği net olarak görülmektedir. Tüm bu enstrümental analiz sonuçlarına göre Zr(PrO)<sub>4</sub> yapısı ile elde edilen filmlerin yapısal olarak yüzeye iyi tutunduğu ancak bazı yapısal kırılmalar görüldüğü net bir şekilde görülmüştür.



**Şekil 4.39** : BOPP film yapısına uygulanan Zr-O-Zr temelli kaplamaların UV ve absorbans spektrumları.



**Şekil 4.40** : BOPP film yapısına uygulanan Zr-O-Zr temelli kaplamaların fotoğraf görüntüleri.



**Şekil 4.41** : BOPP film yapısına uygulanan Zr-O-Zr temelli kaplamaların farklı büyütmelerde optik mikroskop görüntüleri

#### **4.7. Zr-O-Zr Bağı İçeren Sol-Jel Film Kaplamaların Teknik Film Özelliklerinin İncelenmesi**

Çalışmanın üçüncü kısmında Zr-O-Zr bağı içeren sol-jel film kaplamalar gerçekleştirilmiştir. Bu kaplamalarda zirkonyumpropoksit oranları değiştirilerek kaplama yapısındaki Zr-O-Zr bağ oranı değiştirildi. Bu sayede dört farklı kaplama yapısı sağlandı. Elde edilen sol-jel kaplı BOPP yapıların kalınlık, purluluk, oksijen geçirgenliği, su buharı geçirgenliği ve bant adezyonu gibi teknik özellikleri incelendi ve Çizelge 4.8’de verildi.

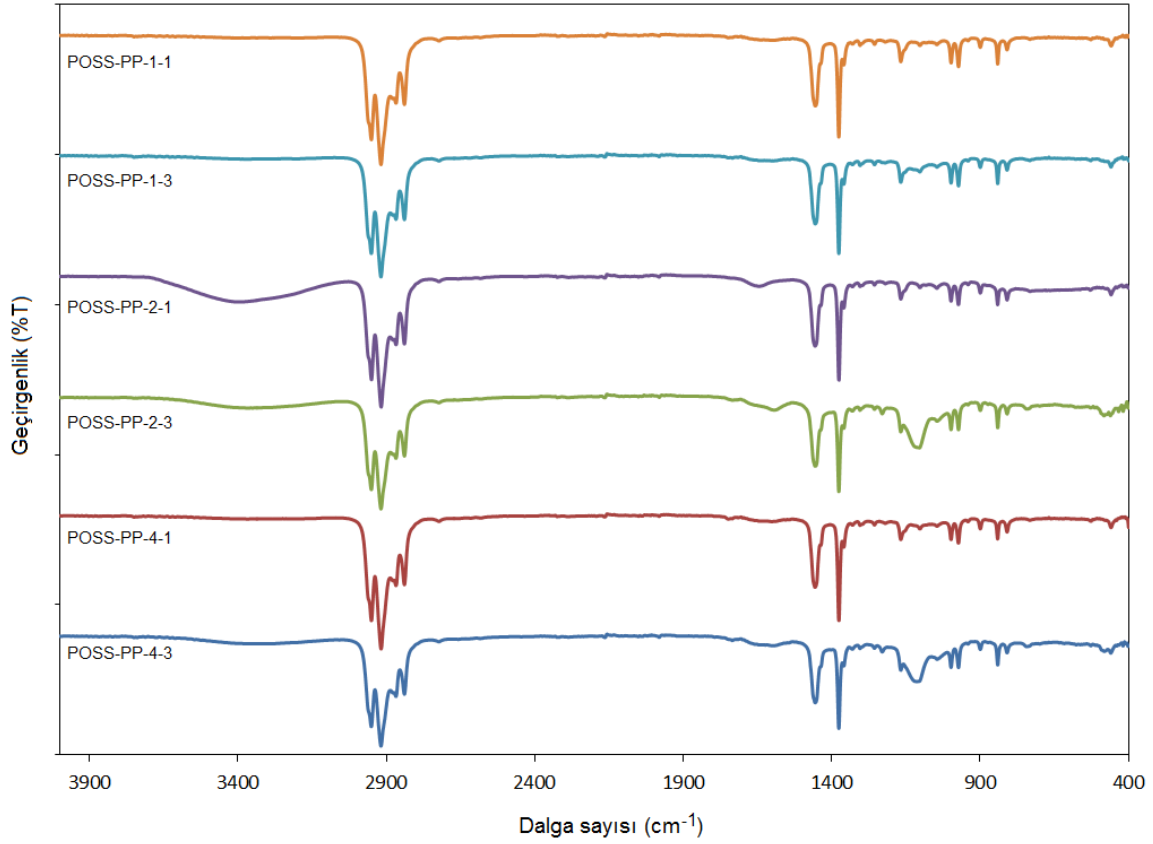
**Çizelge 4.8 :** Zr-O-Zr bağı içeren sol-jel film kaplı BOPP filmlerin standart performans test sonuçları.

	BİRİM	TEST METODU	Sonuçlar			
Film Tipi	-	-	d-1	d-2	d-3	d-4
Kalınlık	mikron	ASTM F2251	30,5	30,4	30,6	31
Kaplama Durumu	+/-	Optik	+	+	+	+
Pusluluk	%	ASTM D1003	3,2	3,5	3,3	6,2
Parlaklık	%	ASTM D2457	99/96	99/96	98/96	103/103
Işık Geçirgenliği*	%	spektroskopi	81,13	81,14	77,41	69,13
Sıvı temas açısı	°	Su damlası	69,25±2,63	53,60±1,86	49,80±5,20	61,86±1,84
Oksijen Geçirgenliği	cc/m <sup>2</sup> /gün	ASTM D3985	1144,2	1145,3	1181	1184,9
Su Buharı Geçirgenliği	g/m <sup>2</sup> /gün	ASTM F1249	3,2	3,2	3,7	3,7
Bant Adezyonu	-	-	iyi	iyi	iyi	iyi

\*: Işık geçirgenliği ölçümleri 300 nm'de gerçekleştirilmiştir.

#### 4.8 POSS İçeren Film Yapılarının Yapısal ve Genel Özelliklerinin İncelenmesi

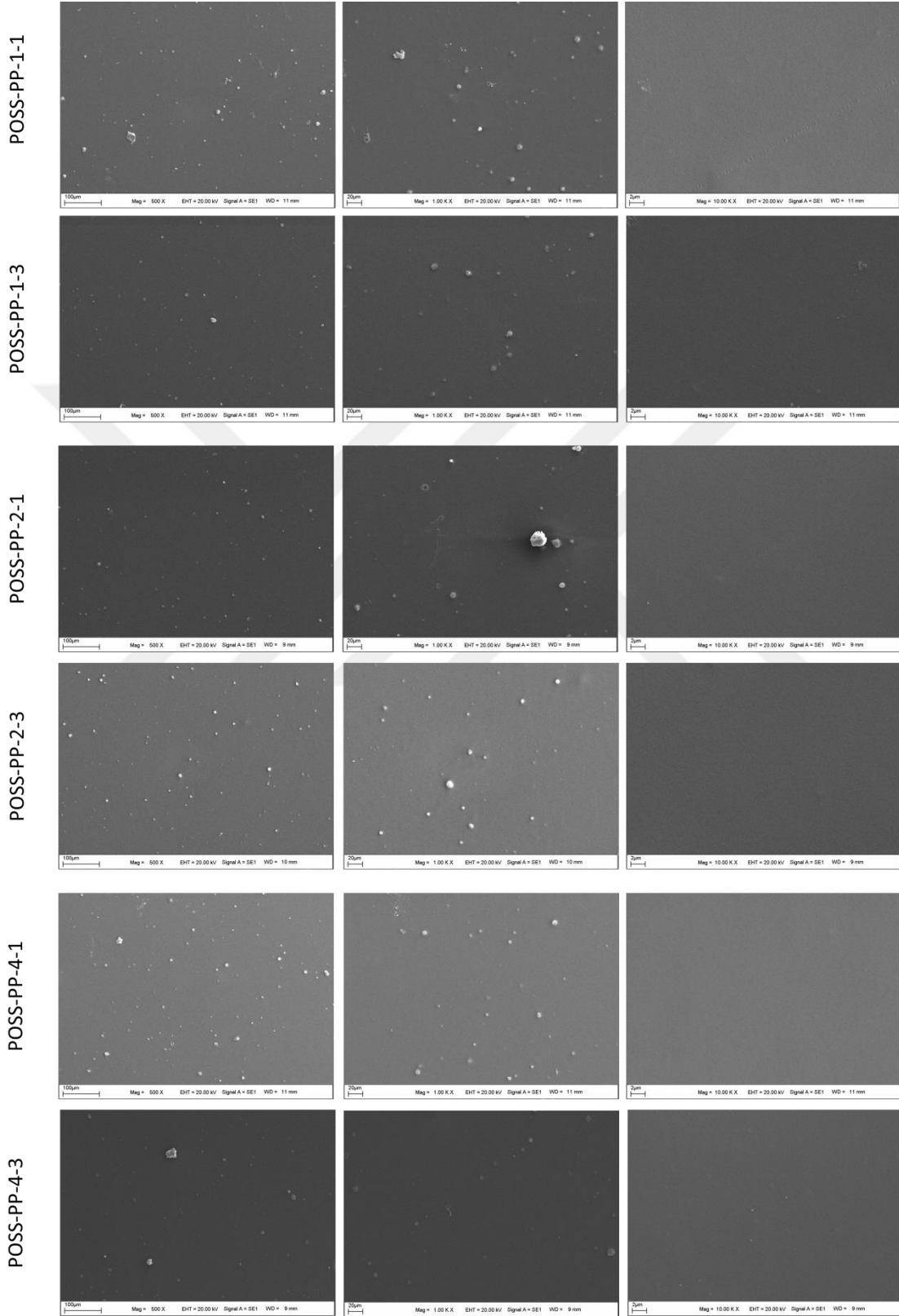
Çalışma kapsamında özellikle kübik bir yapıya sahip olan POSS yapılarının soljel bir kaplama içerisine dahil edilerek BOPP film üzerine uygulanması gerçekleştirilmiştir. Bu uygulama dahilinde 2 aşamalı bir bağlanma prosedürü uygulanmıştır. 1. aşamada öncelikle kloro fonksiyonel bir yapı oluşturulacak şekilde BOPP film yüzeyi formüle edilmiştir. 2. aşamada ise bu kloro fon grup üzerine bir kondenzasyon reaksiyonu kullanılarak POSS gruplarının yüzeye kovalent bağlarla tutunması sağlanmıştır. Şekil 4.42’de kloro fonksiyonel yapılara ait infrared spektrometreleri görülmektedir. POSS grupları yapısal olarak Si-O-Si kübik yapılarını ve lineer -CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>- yapılarını içeren ünitelerdir. Bu yapıların polimerik film üzerine dahil olması ile gerek FTIR gerekse XRAY üzerinde önemli değişiklikler görülmüştür. Özellikle c/s yapısı polimerik film üzerine bağlandığı zaman 1200 cm<sup>-1</sup> karbon klor piklerinin yapıda belirgin olarak bulunduğu görülmüştür. Bu yapı üzerine POSS gruplarının dahil olması ile karbon klor piklerinin kaybolduğu 1460 cm<sup>-1</sup> civarındaki karbon azot piklerinin görüldüğü tespit edilmiştir. Bu yapıya imin grubu sayesinde bir bağlanma olduğunu bize ispat etmektedir. Bu piklerin haricinde 3000-3600 cm<sup>-1</sup> de geniş bir OH grubu ayrıca 1160-1190 cm<sup>-1</sup> de Si-O piki, 1000-1200 cm<sup>-1</sup> de Si-O piki ve yaklaşık 560 cm<sup>-1</sup> Si-O-Si gerilme titreşimleri görülmektedir. Diğer majör pikler ise 2830-2950 cm<sup>-1</sup> aralığında alifatik CH gerilme titreşimleri ve 1500 cm<sup>-1</sup> de karbon karbon gerilme titreşimi net olarak görülmektedir. Ayrıca 1400 cm<sup>-1</sup>, 948 cm<sup>-1</sup>, 850 cm<sup>-1</sup> ve 1160 cm<sup>-1</sup> civarında karbon hidrojen pikleri görülmektedir.



**Şekil 4.42 :** BOPP film yapısına uygulanan POSS temelli kaplamaların FTIR spektrumları.

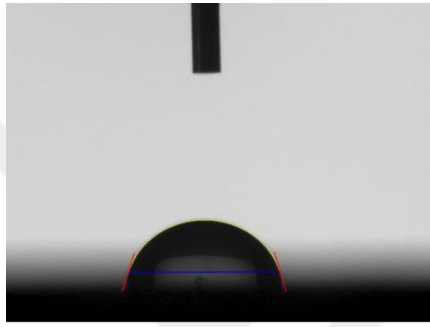
POSS yapısı içeren 2 farklı kaplama kalınlığına sahip sistemlerin FTIR spektrumlarında kalsik polipropilen piklerinin yanında kübik POSS sitemine ait piklerde tespit edilmiştir. Bu da istenilen oran da POSS yapısının sisteme ait olduğunu bize ispat etmektedir. POSS yapısı kübik bir yapı olmasına rağmen bir soljel networku hapsedilerek yüzeye uygulandığında dolayı yüzey morfolojisi ve kavitesinde değişiklik yapmamıştır. Düzgün pürüzsüz bir dağılım göstermiştir. Bunu şekil 4.43'deki SEM görüntülerinden net olarak görmekteyiz. Özellikle SEM görüntülerinde 3 farklı büyütmede de yüzeyde herhangi bir kalıntı ve tortu görülmemektedir. Yabancı bir faz ya da safsızlık tespit edilmemiştir. Ayrıca  $Zr(PrO)_4$  yapısı kullanılarak elde edilen kaplamalarda olduğu gibi kurumadan kaynaklı bir çatlatma görülmemiştir. Tüm bu değişimler soljel bir network dahilinde yüzeye

uygulanmasının ideal ve kabul edilebilir bir kaplama yüzeyi olduğunu ispat etmiştir. Şekil 4.44'deki sıvı temas açısı ölçüm görüntüleri bu yorumu doğrulamaktadır.

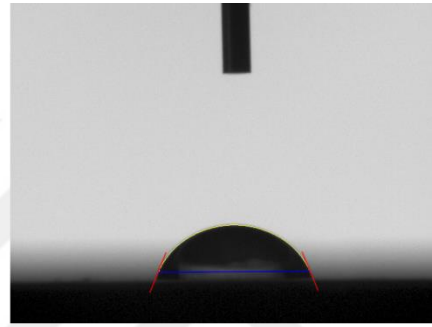


Şekil 4.43 : BOPP film yapısına uygulanan POSS temelli kaplamaların SEM görüntüleri.

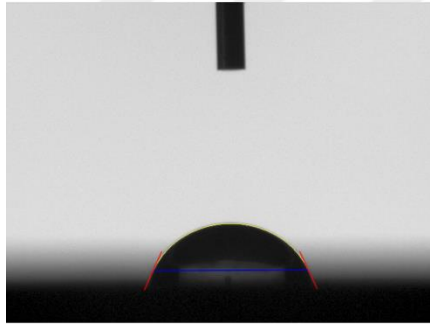
Elde edilen bu yapılar a ait UV spektrumlar ve absorbands değişimleri Şekilde 4.45’de verilmiştir. Bu görüntülerde her iki kalınlıktaki kaplamalarda da optik geçirgenlikte belirgin bir değişim tespit edilmemiŐ olup optik değişim yüzde 15 civarında görülmüştür. Bu değişimler %70-85 arasında seviyelerindedir. Elde edilen film yapılarına ait fotoğraf ve optik mikroskop Şekil 4.46 ve 4.47’ de verilmiştir. Bu yapılardan film yapılarının homojen olduğu geçirgenliklerinin yüksek olduğu net bir Şekilde ifade edilir.



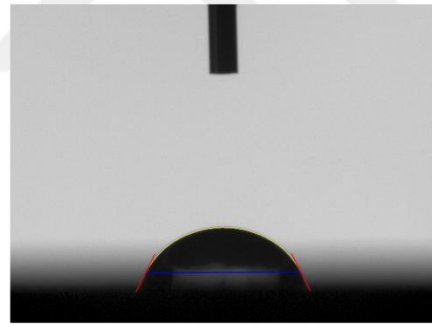
POSS-PP-1-1



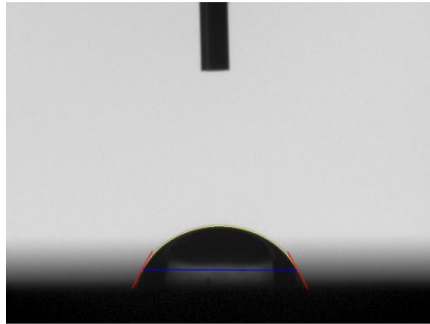
POSS-PP-1-3



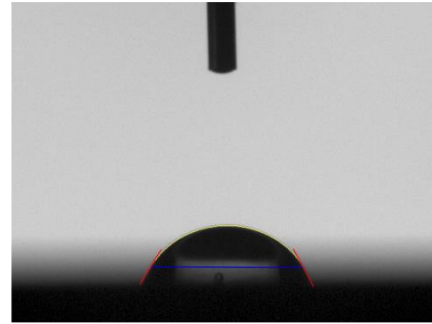
POSS-PP-2-1



POSS-PP-2-3

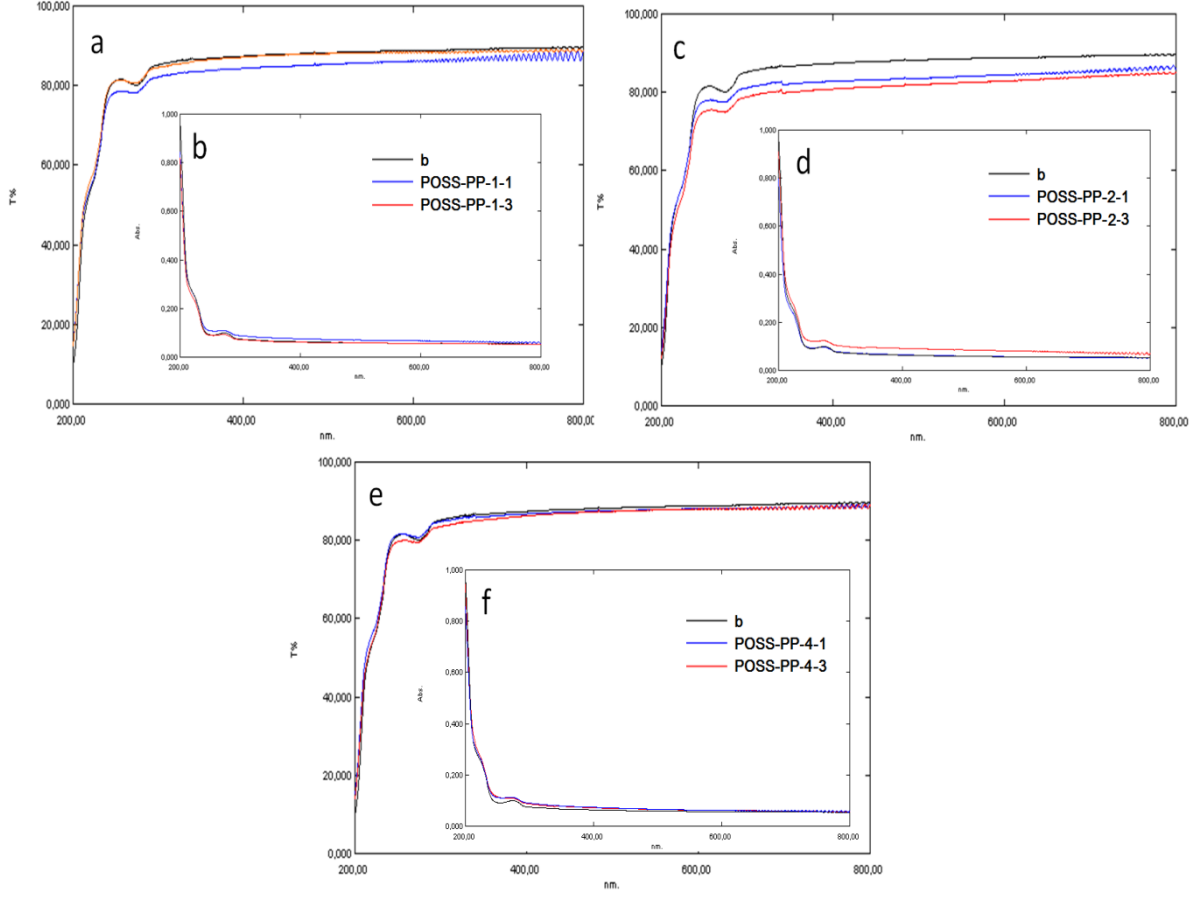


POSS-PP-4-1

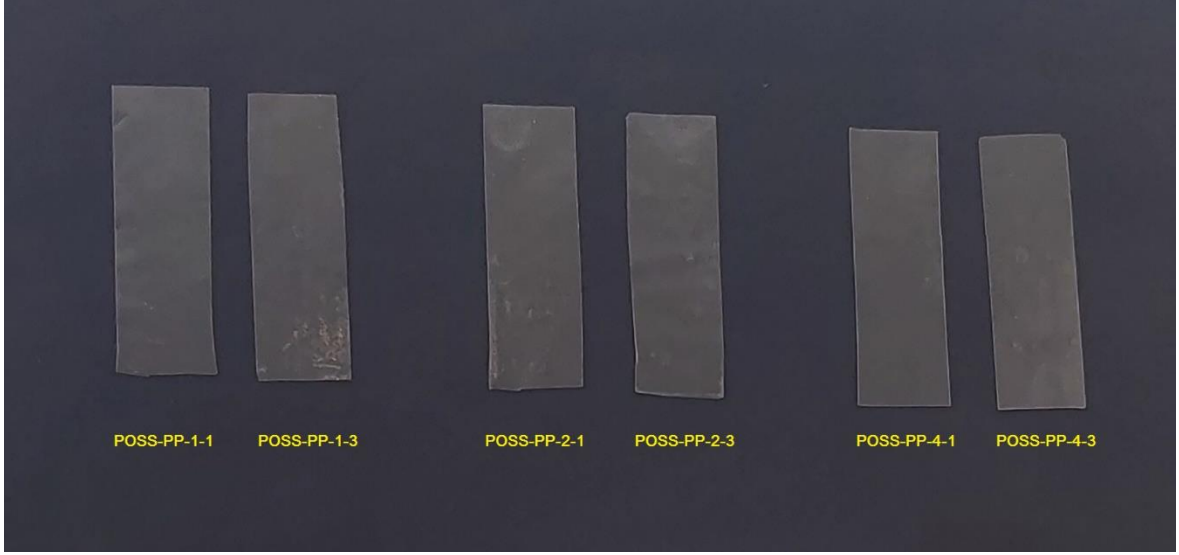


POSS-PP-4-3

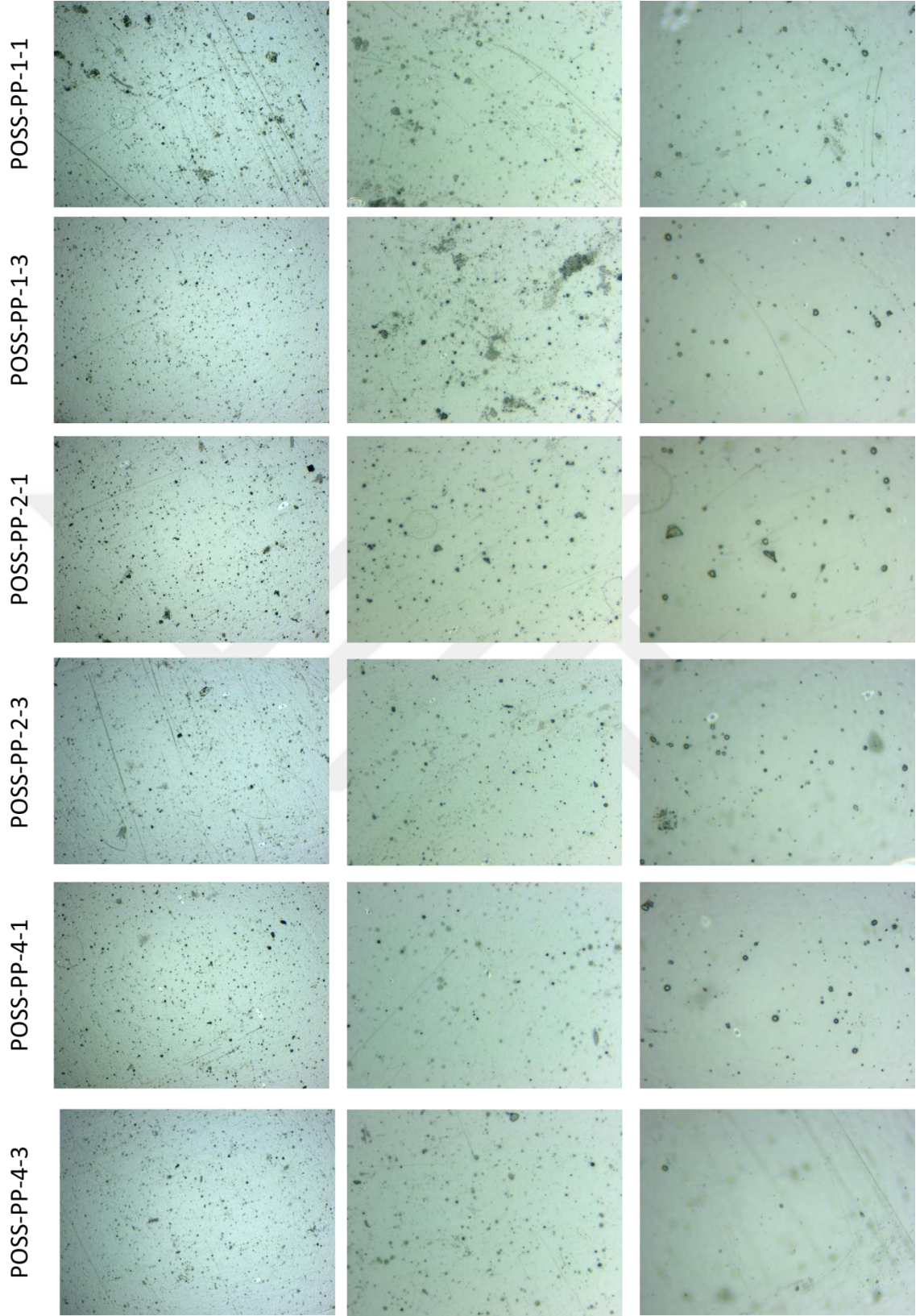
**Şekil 4.44** : BOPP film yapısına uygulanan POSS temelli kaplamaların sıvı temas açısı ölçüm görüntüleri.



**Şekil 4.45** : BOPP film yapısına uygulanan POSS temelli kaplamaların UV spektrumları.



**Şekil 4.46 :** BOPP film yapısına uygulanan POSS temelli kaplamaların fotoğrafları.



Şekil 4.47 : BOPP film yapısına uygulanan POSS temelli kaplamaların farklı büyütmelerde optik mikroskop görüntüleri.

#### 4.9 BOPP Film Yapısına Uygulanan POSS Temelli Kaplamaların Teknik Film Özelliklerinin İncelenmesi

Çalışmanın dördüncü kısmında POSS grupları içeren sol-jel film kaplamalar gerçekleştirilmiştir. Bu kaplamalarda zirkonyumpropoksit oranları değiştirilerek kaplama yapısındaki POSS grup oranı değiştirildi. Bu sayede dört farklı kaplama yapısı sağlandı. Elde edilen BOPP kaplı yapıların kalınlık, pusluluk, oksijen geçirgenliği, su buharı geçirgenliği ve bant adezyonu gibi teknik özellikleri incelendi ve Çizelge 4.9’de verildi.

**Çizelge 4.9 :** BOPP film yapısına uygulanan POSS temelli kaplamaların standart performans test sonuçları.

	BİRİM	Sonuçlar					
		POSS-PP-1-1	POSS-PP-1-3	POSS-PP-2-1	POSS-PP-2-3	POSS-PP-4-1	POSS-PP-4-3
Film Tipi	-						
Kalınlık	mikron	31	30,4	30,2	31,2	31,4	30,7
Kaplama Durumu	+/-	+	+	+	+	+	+
Pusluluk	%	3,5	3,5	3,5	3,5	3,4	3,4
Parlaklık	%	89/90	89/90	89/90	89/90	89/90	89/90
Sıvı temas açısı	(°)	71,53±4,07	67,80±0,87	65,79±1,23	65,18±1,32	62,18±2,87	61,08±3,80
Işık geçirgenliği*	%	81,72	80,16	80,06	77,16	81,84	81,03
Oksijen Geçirgenliği	cc/m <sup>2</sup> /gün	1152,8	1095,1	1122,8	1087,9	1108,3	1081,6
Su Buharı Geçirgenliği	g/m <sup>2</sup> /gün	3	3,5	3,5	3,1	3,5	3,5
Bant Adezyonu	-	iyi	iyi	iyi	iyi	iyi	iyi

\*: Işık geçirgenliği ölçümleri 300 nm’de gerçekleştirilmiştir.

## 5. SONUÇ VE ÖNERİLER

Günümüzde özellikle gıda endüstrisi artan insan nüfusu ile doğru orantılı olarak giderek büyümektedir. Bu büyüme beraberinde gıda ambalaj endüstrisinde büyümesini sağlamaktadır. Bu alanda en çok tercih edilen polimerik film yapısı BOPP film yapısıdır. Çift yönlü gerdirilmiş polipropilen (BOPP) film yüksek gerilme mukavemeti, şeffaflık, kimyasal ve boyutsal kararlılık gibi özellikleri nedeniyle gıda ambalajlarında en yaygın kullanılan polimerik malzemelerdir. Tüm polimerik ambalajlarda olduğu gibi BOPP'de de en büyük problem nem ve oksijen geçirgenliği yani bariyer özelliklerinin iyi olmamasıdır. Özellikle gıdaların uzun süre güvenli bir biçimde korunması ve saklanması oksijen ve nem geçirgenliği düşük olan ambalajların tercih edilmesi gerekmektedir. Bu nedenle bu tür filmlerin yapısının oksijen ve nem geçirgenliğini azaltacak şekilde modifiye edilmesi gerekmektedir. Bu modifikasyonlarda film yapılarının gaz geçirgenliğini azaltmak için dış yüzeyleri genellikle bir polimerik yapı ile kaplanır. Farklı bir teknik olarak gaz bariyer özelliği olan kil yapıları gibi katkı maddeleri ile birlikte işlenirler. Yukarıdaki durumlarda, yüzey özelliklerini değiştirmek ve yapışmayı desteklemek için polimer filmin işlenmesi gereklidir. Bu teknolojilerin temel konsepti, fonksiyonel grupların dahil edilmesi ve yüzey enerjisinin artmasıdır. Diğer katmanlara daha iyi yapışma, çoğunlukla saf fiziksel etkileşimler veya hidrojen bağı, van der Waals kuvvetleri veya dipolar etkileşimler gibi zayıf bağların oluşumu nedeniyledir. Polimerlerin yüzey modifikasyonu, kimyasal veya fiziksel yöntemlerle gerçekleştirilebilmesine rağmen, ikincisi bazı avantajlar sunar. Fiziksel yöntemler, titiz proses kontrolüne ihtiyaç duymadan daha hassas yüzey modifikasyonu sağlar; hiçbir kimyasal çözüm içermediğinden ve dolayısıyla atık sıvı üretmediğinden çevre açısından güvenli ve temiz prosedürlerdir. Fiziksel yüzey modifikasyon yöntemleri, basit alev ve korona işlemlerinden UV, g-radyasyon, elektron ışını radyasyonları, iyon ışını, plazma ve lazer tedavileri gibi daha karmaşık ve gelişmiş tekniklere kadar uzanır. Farklı teknikler ile BOPP film yapılarının gaz ve nem geçirgenliğini düşürmek için pek çok çalışma bulunmasına rağmen ideal değerlere henüz ulaşamamıştır. Bu nedene bu çalışma kapsamında da gıda ambalajlarında kullanılan BOPP film yapısına farklı tür ve bileşenlerde ormoser kaplamalar yapılarak gaz ve nem bariyer özelliklerinin iyileştirilmesine çalışılmıştır. Bu amaç dahilinde dört farklı ormoser kaplama film aplikatör yardımı ile BOPP film yüzeyine kaplanarak kürlenmiştir. Film yapısı olarak Si-O-Si yapısı içeren kaplamalar, Ti-O-Ti ve Zr-O-Zr bağ yapısı içeren kaplamalar çalışılmıştır. Ayrıca klasik silika kaplama yapısında POSS grupları içeren ormoser kaplamalarda çalışılmıştır. Elde edilen kaplama

yapıları kimyasal açıdan FTIR spektrumları ile incelenmiştir. Yüzey morfolojileri ve yüzey özellikleri SEM ve AFM teknikleri ile incelenmiştir. Ayrıca elde edilen kaplamaların polimerik filmin hidrofiliği üzerine olan etkileri sıvı temas açısı ölçümleri ile belirlendi. Tüm bu özellikler yanında elde edilen ormoser kaplı BOPP film yapısının standart teknik özellikleri olan parlaklık, püsluluk, yüzey gerilimi, oksijen geçirgenliği ve nem geçirgenliği gibi özellikleride belirlendi. Sonuç olarak farklı ormoser yapılar kullanılarak BOPP film yapısı üzerinde belirgin kaplamalar sağlanmıştır. Bu kaplamalardan sadece Zr-O-Zr içeren kaplama yapısında yüzeyde çatlaklar tespit edilmiş olup diğer film yapıları oldukça homojen ve uygulanabilir olarak belirlenmiştir. Ekde edilen kaplamalar homojen, düzgün ve pürüzsüzdür. Kaplama yapılarında kırılma ve dökülmeler görülmedi. Bu sonuçlar göstermektedir ki BOPP film yüzeyine ormoser kaplamalar film aplikatör tekniği ile kolayca uygulanabilir. Hatta bu alanda farklı ormoser yapıları ya da karma kaplamalar uygulanarak filmlerin nem tutma, gaz geçirgenliği, mekanik dayanımı, esnekliği, kırılma açısı ya da elektriksel yüklenme gibi özellikleri istenilen oranda değiştirilebilir.

## KAYNAKLAR

- [1] **Gahleitner, M. & Paulik, C.** (2014), *Polypropylene*. Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry. (pp. 1–44), Weinheim: Wiley-VCH.
- [2] **Pişkin E.** (1987) Polimer Teknolojisine Giriş (pp. 1-15), İnkılap Kitapevi, İstanbul.
- [3] **Jones, A.T., Aizlewood, J.M. & Beckett, D.R.** (1964). Crystalline forms of isotactic polypropylene, *Die Makromolekulare Chemie*, 75 (1), 134–158.
- [4] **Calhoun A.** (2010). Polypropylene, John R. Wagner (Editor), In *Plastics Design Library, Multilayer Flexible Packaging*, (pp.31-36) William Andrew Publishing.
- [5] **Varga J.** (1992). Supermolecular structure of isotactic polypropylene, *Journal of Materials Science*, 27 (10), 2557–2579.
- [6] **Saujanya, C. & Radhakrishnan, S.,** (2001). Properties of Polypropylene / MetalOxide Nanocomposite, *The Online Journal of Science and Technology*, 1 (1), 25-30.
- [7] **Calafut T.** (1998). Polypropylene Films, Sina Ebnesajjad (Editor), In *Plastics Design Library, Plastic Films in Food Packaging*, (pp.17-20), William Andrew Publishing.
- [8] **Breil, J.** (2010). *Multilayer Flexible Packaging*. (pp.119-136) William Andrew Publishing,.
- [9] **Lee D.S., Yam K.L. & Piergiovanni L.** (2008). *Food Packaging Science and Technology*, CRC Press, Taylor & Francis Group.
- [10] **Galić, J., Galić, K., Kurtanjek, M. & Ciković, N.** (2000). Gas permeability and DSC characteristics of polymers used in food packaging, *Polymer Testing*, 20 (1), 49–57.
- [11] **Breil, J.** (2010). *Multilayer Flexible Packaging*. J.R. Wagner (Editor) In *Multilayer flexible packaging Technology and Applications for the Food, Personal Care*, (1st Ed., pp. 232) William Andrew Publishing. Elsevier.
- [12] **Fereydoon M. & Ebnesajjad S.** (2013). Development of High-Barrier Film for Food Packaging, Sina Ebnesajjad (Editor), In *Plastics Design Library, Plastic Films in Food Packaging*, (pp.71-92) William Andrew Publishing.
- [13] **Shayanipour H.R. & Bagheri R.** (2019). Barrier improvement of the biaxial oriented polypropylene films using passive mechanisms, *Journal of Materials Research and Technology*, 8 (3), 2987-2995.

- [14] **Abdellatif, A. & Welt, B.** (2009). Method for Measuring the Oxygen Transmission Rate of Perforated Packaging Films. *Journal of Applied Packaging Research*, 3, 161-171.
- [15] **Gencoglu E.N.** (2005). The effects of some engraving and film substrate parameters on the solid density and the dot gain in gravure printing. *Surface Coatings International Part B: Coatings Transactions*, 88, 19–23.
- [16] **Siracusa V.** (2012). Food Packaging Permeability Behaviour: A Report, *International Journal of Polymer Science*, 2012 (Article ID 302029), 1-11.
- [17] **Lange J.** (2003). Recent Innovations in Barrier Technologies for Plastic Packaging - A Review, *Packaging Technology and Science*, 16 (4), 149-158.
- [18] **Kapur N., Hewson R., Sleight P.A., Summers J.L., Thompson H.M., & Abbott S.J.** (2011). A review of gravure coating systems. *Convertech & e-Print*, 1(4), 56-60.
- [19] **Benkreira H. & Patel, R.** (1993). Direct gravure rollcoating, *Chemical Engineering Science*, 48 (12), 2329-2335.
- [20] **Booth G.L.** (1970). *Coating Equipment and Processes*. Lockwood Publishing. pp. 132–148.
- [21] **Benkreira H. & Cohu O.** (1998). Direct forward gravure coating on unsupported web, *Chemical Engineering Science*, 53 (6), 1223–1231.
- [22] **Kapur N.** (2003). A parametric study of direct gravure coating, *Chemical Engineering Science*, 58 (13), 2875–2882.
- [23] **Hanumanthu R.** (1999). Variation of gravure coating thickness during early stages of doctor blade wear, *A.I.Ch.E. Journal*, 45 (12), 2487–2494.
- [24] **Kapur N., Gaskell P.H. & Bates A.** (2001). A Parametric Study of Offset Gravure Coating, *Chemical Engineering Research and Design*, 79 (1), 41-50.
- [25] **Coyle D.J., Macosko C.W. & Scriven L.E.** (1990). A simple model of reverse roll coating, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 29 (7), 1416–1419.
- [26] **Schwartz L.W., Moussalli P., Campbell P. & Eley R.R.** (1998). Numerical modelling of liquid withdrawal from gravure cavities in coating operations, *Chemical Engineering Research and Design*, 76 (A1), 22–28.
- [27] **Ali F., Hou Y., Zahid M. & Rana M.A.** (2020). Theoretical Study of the Reverse Roll Coating of Non-Isothermal Magnetohydrodynamics Viscoplastic Fluid. *Coatings*. 10 (10), 940, 1-27.

- [28] **Znaidi, L.** (2010). Sol–gel-deposited ZnO thin films: A review, *Materials Science and Engineering B*, 174, 18–30.
- [29] **Jones, R.W.** (1989). *Fundamental Principles of Sol-Gel Technology*, Institute of Metals, London.
- [30] **Gupta R., Chaudhury N.K.** (2007). Entrapment of biomolecules in sol–gel matrix for applications in biosensors: Problems and future prospects, *Biosensors and Bioelectronics*, 22, 2387–2399.
- [31] **Aurobind S.V., Amirthalingam K.P. & Gomathi H.** (2006). Sol-gel based surface modification of electrodes for electro analysis, *Advances in Colloid and Interface Science*, 121, 1–7.
- [32] **Mohammadi M.R. & Fray D.J.** (2011). Sol–gel derived nanocrystalline and mesoporous barium strontium titanate prepared at room temperature, *Particuology*, 9, 235–242.
- [33] **Hamadani M., Reisi-Vanani A. & Majedi A.** (2010). Sol-Gel Preparation and Characterization of Co/TiO<sub>2</sub> Nanoparticles: Application to the Degradation of Methyl Orange, *J. Iran. Chem. Soc.*, 7, 52-58.
- [34] **Pierre A.C.** (1998). *Introduction to Sol-Gel Processing*, Kluwer Academic Publishers, Boston, Dordrecht, London.
- [35] **Kloskowski A., Pilarczyk M., Chrzanowski W. & Namieśnik J.** (2010). Sol-Gel Technique—A Versatile Tool for Adsorbent Preparation, *Analytical Chemistry*, 40, 172–186.
- [36] **Wright J.D. & Sommerdijk N.A.J.M.** (2001). *Sol-gel materials: chemistry and applications*, Gordon and Breach Science Publishers, Amsterdam.
- [37] **Livage J., Beteille F., Roux C., Chatry M. & Davidson P.** (1998) Sol- Gel Synthesis Of Oxide Materials, *Acta Materialia*, 46, 3, 743-750.
- [38] **Dilsiz, N. & Akozali G.** (2002). Study of sol–gel processing for fabrication of low density alumina microspheres, *Materials Science and Engineering A*, 332, 91–96,
- [39] **Mackenzie J.D. & Bescher E.P.** (2007). Chemical Routes in the Synthesis of Nanomaterials Using the Sol–Gel Process, *Acc. Chem. Res.*, 40 (9), 810–818,.
- [40] **Brinker C.J. & Scherer G.W.** (1989). *Sol- gel science- the physics and chemistry of sol- gelprocessing*, Academic, New York.
- [41] **Li W., Fries D.P. & Malik A.** (2004). Sol–gel stationary phases for capillary electro chromatography, *Journal of Chromatography A*, 1044, 23–52.

- [42] **Kumar A., Gaurav, Malik, A.K., Tewary D.K. & Singh B.** (2008) A review on development of solid phase microextraction fibers by sol–gel methods and their applications, *Analytica Chimica Acta*, 610, 1–14.
- [43] **Livage J.** (1997). Sol-gel processes, *Current Opinion in Solid State & Materials Science*, 2, 132-138.
- [44] **Zu, L., Li, R., Jin, L., Lian, H., Liu, Y., & Cui, X.** (2014). Preparation and characterization of polypropylene/silica composite particle with interpenetrating network via hot emulsion sol–gel approach, *Progress in Natural Science: Materials International*, 24 (1), 42-49.
- [45] **Cömert A.H.** (2019). Bor Katkılı İnce Film Kaplamaların Sol-jel Yöntemiyle Hazırlanması ve Karakterizasyonu (Yüksek Lisans Tezi), Giresun Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Giresun.
- [46] **Yea, L., Zhang, Y., Song, C., Li, Y. & Jiang, B.** (2017) Simple sol-gel method to prepare superhydrophilic silica coatings, *Materials Letters*, 188, 316–318.
- [47] **Schmidt H.** (1988) Chemistry of Material Preparation by the Sol-Jel Process, *Journal of Non-Crystalline Solids*, 100, 51-64.
- [48] **Bahloul W., Mélis F., Bounor-Legaré V., & Cassagnau P.** (2012). Structural characterisation and antibacterial activity of PP/TiO<sub>2</sub> nanocomposites prepared by an in situ sol–gel method. *Materials Chemistry and Physics*, 134 (1), 399-406.
- [49] **Balaji J., Oh T.H., & Sethuraman M.G.** (2021). Effects of pH on inhibitor-doped hybrid protective sol–gel coatings on the copper electrode surface, *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 119, 259-268.
- [50] **Qu L., Rahimi S., Qian J., He L., He Z., & Yi S.** (2021). Preparation and characterization of hydrophobic coatings on wood surfaces by a sol-gel method and post-aging heat treatment, *Polymer Degradation and Stability*, 183 (1), 109429, 1–9.
- [51] **Mahadik S.A., & Mahadik S.S.** (2021). Surface morphological and topographical analysis of multifunctional superhydrophobic sol-gel coatings, *Ceramics International*, S0272884221021453.
- [52] **Yam, K. L.,** (2009). *The Wiley Encyclopedia of Packaging Technology*, Third Edition, p. 1366.
- [53] **Robertson, G. L.,** (2016). *Food Packaging: Principles and Practice*, Third Edition. CRC Press.

- [54] **Lindner, M., Rodler, N.** (2017). Surface energy of corona treated PP, PE and PET films, its alteration as function of storage time and the effect of various corona dosages on their bond strength after lamination, *J. Appl. Polym. Sci.*, 135, 45842.
- [55] **Robertson G.L.** (2016). *Food Packaging: Principles and Practice, Third Edition*. CRC Press.
- [56] **Startek K., Marczak J., & Lukowiak A.** (2020). Oxygen barrier enhancement of polymeric foil by sol-gel-derived hybrid silica layers. *Polymer*, 195, 122437.
- [57] **Fellows P.,** (2000). *Food processing technology: principles and practice*, 2nd ed. Cambridge, England : Boca Raton, FL: Woodhead Pub. ; CRC Press.



## ÖZGEÇMİŞ

**Ad-Soyad** : Gülgün KAYIN ÇETİN

**Doğum Tarihi ve Yeri** :

**E-posta**

### ÖĞRENİM DURUMU:

**Lisans** : 1999-2004, Orta Doğu Teknik Üniversitesi (ODTÜ), Mühendislik Fakültesi, Kimya Mühendisliği Bölümü

### MESLEKİ DENEYİM:

- 02.08.2004 –Devam ediyor, Sanko Superfilm Ambalaj San.A.Ş., Araştırma Geliştirme / Arge Yöneticisi