

T.C
İNÖNÜ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**YÜKSEK METAL ADEZYONU SAĞLAYAN VE GIDA PAKETLERİNİN
STERİLİZASYON VE PASTÖRİZASYONU İŞLEMLERİNDE METALİZE YÜZEY
DELAMİNASYONUNU ÖNLEYECEK BOPET FİLM GELİŞTİRİLMESİ**



YÜKSEK LİSANS TEZİ

Taha Yasin YAHŞİ

36173613027

Kimya Anabilim Dalı

Tez Danışmanı: Prof. Dr. Ahmet GÜLTEK

AĞUSTOS 2021

T.C
İNÖNÜ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**YÜKSEK METAL ADEZYONU SAĞLAYAN VE GIDA PAKETLERİNİN
STERİLİZASYON VE PASTÖRİZASYONU İŞLEMLERİNDE METALİZE YÜZEY
DELAMİNASYONUNU ÖNLEYECEK BOPET FİLM GELİŞTİRİLMESİ**



YÜKSEK LİSANS TEZİ

Taha Yasin YAHŞİ

36173613027

Kimya Anabilim Dalı

Tez Danışmanı: Prof. Dr. Ahmet GÜLTEK

AĞUSTOS 2021

TEŞEKKÜR

Bu tez çalışmasının her aşamasında yardım, öneri, bilgi, tecrübe ve desteklerini esirgemedi beni her konuda yönlendiren danışman hocam Sayın Prof. Dr. Ahmet GÜLTEK ve hocalarım Sayın Prof. Dr. Turgay SEÇKİN, Sayın Prof. Dr. Süleyman KÖYTEPE ile Sayın Dr. Selda SEZER'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, Üretimden Sorumlu Genel Müdür Yardımcımız Sayın Ahmet Güney ÖZDİNÇ'e, Üretim Müdürümüz Sayın Mustafa SABAK'a, AR-GE Müdürümüz Sayın Mehmet Hayri GENÇ'e, AR-GE Yöneticimiz Sayın Gülgün KAYIN ÇETİN'e, BOPP ve Kaplama Prosesleri Laboratuvar çalışanlarına,

Ayrıca tüm hayatım boyunca olduğu gibi bu çalışmalarım süresince de benden her türlü desteklerini esirgemeyen eşim Sayın Nalan YAHŞİ ve oğlum Atakan YAHŞİ'ye,

Tezin uygulama aşamasında FYL-2019-1757 no'lu proje ile maddi ve manevi desteklerinden dolayı, İnönü Üniversitesi BAP birimine teşekkür ederim.

ONUR SÖZÜ

Yüksek lisans tezi olarak sunduğum “**YÜKSEK METAL ADEZYONU SAĞLAYAN VE GIDA PAKETLERİNİN STERİLİZASYON VE PASTÖRİZASYONU İŞLEMLERİNDE METALİZE YÜZEY DELAMİNASYONUNU ÖNLEYECEK BOPET FİLM GELİŞTİRİLMESİ**” başlıklı bu çalışmanın bilimsel ahlak ve geleneklere aykırı düşecek bir yardıma başvurmaksızın tarafımdan yazıldığını ve yararlandığım bütün kaynakların hem metin içinde hem de kaynakçada yöntemine uygun biçimde gösterilenlerden oluştuğunu belirtir, bunu onurumla doğrularım.

Taha Yasin YAHŞİ

İÇİNDEKİLER

TEŞEKKÜR.....	i
ONUR SÖZÜ	ii
İÇİNDEKİLER.....	iii
ÇİZELGELER DİZİNİ.....	v
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	vi
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ.....	viii
ÖZET	ix
1. GİRİŞ.....	1
2. KURAMSAL TEMELLER VE KAYNAK ÖZETLERİ.....	4
2.1. Gıda Ambalajları	4
2.2. BOPET Film ve Genel Özellikleri.....	4
2.2.1 Poliester (Politilen tereftalat).....	5
2.2.2. BOPET film yapısı ve özellikleri	5
2.3. Metalize Kaplama.....	8
2.3.1. Metalize kaplanmış filmlerin bariyer özelliği	9
2.3.2. Metalize kaplanmış BOPET film yapısı ve özellikleri.....	10
2.3.3. Metalize kaplanmış BOPET filmin metal adezyonu	11
2.4. Sol-Jel Yöntemi	12
3. MATERYAL VE YÖNTEM	15
3.1. Materyal.....	15
3.1.1. Deneysel çalışmada kullanılan kimyasallar ve özellikleri	15
3.1.2. Deneysel çalışmada kullanılan araçlar ve gereçler.....	16
3.2. Yöntem	17
3.2.1. BOPET film üretimi	17
3.2.1.4. Ekstrüzyon işlemi	17
3.2.1.5. Kalıp ve Chill Roll ünitesi.....	18
3.2.1.6. MDO (Makina yönünde gerdirici) ünitesi.....	19
3.2.1.8. TDO (Enine yönde gerdirici) ünitesi.....	20
3.2.1.9. Pull Roll ünitesi	20
3.2.3. Metalize kaplama prosesi	21
3.2.4. BOPET film testleri.....	22
3.2.4.1. Kalınlık testi	22

3.2.4.2. Pusluluk testi	22
3.2.4.3. Parlaklık testi	23
3.2.4.4. Yüzey gerilimi ölçümü	23
3.2.4.5. Optik yoğunluk testi	24
3.2.4.6. Metal adezyonu ölçümü	25
3.2.4.7. Bant adezyonu testi	27
3.2.4.8. Oksijen (OTR) ve Su buharı (WVTR) geçirgenliği analizi.....	27
3.2.5. BOPET film üzerine TEOS sol-jel kaplama	28
3.2.6. BOPET film üzerine GLYMO/TEOS sol-jel kaplama.....	29
3.2.7. GLYMO/TEOS kaplı BOPET film üzerine Amino-Poss sol-jel kaplama..	30
3.2.8. Sol-jel kaplanmış BOPET filmlere metalize kaplama	31
4. ARAŞTIRMA BULGULARI VE TARTIŞMA	33
4.1. BOPET Film Üzerine TEOS Sol-jel Kaplama Karakterizasyonu	33
4.2. BOPET Film Üzerine GLYMO/TEOS Sol-jel Kaplama Karakterizasyonu	35
4.3. GLYMO/TEOS Kaplı BOPET Film Üzerine AMİNO-POSS Sol-jel Kaplama Karakterizasyonu	36
4.4. Sol-jel Kaplanmış BOPET Filme Metalize Kaplama Karakterizasyonu.....	37
4.5. Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) Karakterizasyonu	39
4.6. Diferansiyel Taramalı Kalorimetre (DSC) Analizi	41
4.7. Sıvı Temas Açısı Ölçümü.....	43
4.6. Atomik Kuvvet Mikroskobu (AFM) Analizi	43
5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER.....	48
5.1. Sonuçlar	48
5.2. Öneriler.....	48
6. KAYNAKLAR.....	49
ÖZGEÇMİŞ	51

ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge 1.1. Farklı kaplamalara ait adezyon kuvveti ve yüzey gerilimi değerleri.	2
Çizelge 2.1. Ekstruder Tipleri	6
Çizelge 2.2. BOPET filme ait bariyer değerleri.	11
Çizelge 3.1. Kullanılan kimyasallar ve özellikleri	15
Çizelge 3.2. Bariyer ölçüm test metodu.	27
Çizelge 3.3. TEOS kaplama formülleri.	28
Çizelge 3.4. GLYMO/TEOS kaplama formülleri.	29
Çizelge 3.5. GLYMO/TEOS kaplama üzerine Amino-Poss kaplama formülleri.	31
Çizelge 3.6. Alüminyum kaplaması yapılan film formülleri.....	32
Çizelge 4.1. BOPET film üzerine TEOS sol-jel kaplama sonrası korona, pusluluk, parlaklık, oksijen ve su buharı geçirgenlik testi sonuçları.	35
Çizelge 4.2. BOPET film üzerine GLYMO/TEOS sol-jel kaplama sonrası korona, pusluluk, parlaklık, oksijen ve su buharı geçirgenlik testi sonuçları.	36
Çizelge 4.3. GLYMO/TEOS kaplı BOPET film üzerine AMİNO-POSS sol-jel kaplama sonrası korona, pusluluk, parlaklık, oksijen ve su buharı geçirgenlik testi sonuçları.	37
Çizelge 4.4. Sol-jel kaplanmış BOPET filme metalize kaplama sonrası korona, optik yoğunluk, adezyon kuvveti, oksijen ve nem geçirgenlik testi sonuçları.	39

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 2.1. Poli(Etilen Tereftalat) Polimerizasyonu.....	5
Şekil 2.2. BOPET film katman yapısı	8
Şekil 2.3. BOPET filmlerin uygulama alanına göre market dağılımı.	8
Şekil 2.4. Metalize BOPET film katman yapısı.	11
Şekil 2.5. Sol-jel polimerleşme tepkimesi (Gültek, 1998).	13
Şekil 2.6. Sol-jel ürünleri (Sanchez, 2011).	14
Şekil 3.1. BOPET film üretim hattı genel görünümü.....	17
Şekil 3.2. Ekstruderin şematik gösterimi.	18
Şekil 3.3. Kalıp görüntüsü.	18
Şekil 3.4. Kalıp ve Chill Roll ünitesi.	19
Şekil 3.5. MDO ünitesi (Wagner Jr, 2016).	19
Şekil 3.6. TDO ünitesi.....	20
Şekil 3.7. Alüminyum tel ve pota.....	21
Şekil 3.8. Kalınlık ölçüm cihazı.	22
Şekil 3.9. Pisluluk ölçüm cihazı.	22
Şekil 3.10. Parlaklık ölçüm cihazı.....	23
Şekil 3.11. Korona solüsyonu	24
Şekil 3.12. Korona kalemi.....	24
Şekil 3.13. Optik yoğunluk ölçüm cihazı (densitometer).....	25
Şekil 3.14. Adezyon test numune yapısı.	25
Şekil 3.15. Isıl yapışma cihazı.....	26
Şekil 3.16. Metal adezyonu test numunesi.	26
Şekil 3.17. Tensile test cihazı.....	26
Şekil 3.18. Bariyer (OTR/WVTR) ölçüm cihazı.....	27
Şekil 3.19. BOPET üzerine TEOS'un sol-jel yöntemiyle bağlanması ve yüzeyde inorganik film tabakasının oluşumu.	29
Şekil 4.1. BOPET (Ş 1.5) FT-IR Spektrumu.....	33
Şekil 4.2. BOPET film ve üzerine değişik oranlarda TEOS kaplı 23 µm şeffaf filmlerin FT-IR spektrumu	34
Şekil 4.3. BOPET film üzerine GLYMO/TEOS sol-jel kaplama FT-IR spektrumu.	36

Şekil 4.4. GLYMO/TEOS kaplı BOPET film üzerine AMİNO-POSS sol-jel kaplama FT-IR spektrumu.	37
Şekil 4.5. BOPET film ve silan bileşikleri ile sol-jel yöntemiyle kaplanmış filmlere ait SEM görüntüleri	40
Şekil 4.6. BOPET film ve silan bileşikleri ile sol-jel yöntemiyle kaplanmış filmlere ait EDX sonuçları	41
Şekil 4.7. BOPET film ve silan bileşikleri ile sol-jel yöntemiyle kaplanmış filmlere ait DSC termogramları.	42
Şekil 4.8. Standart poli (etilen tereftalat)’ın (PET) DSC termogramı (Hammer, Mettler-Toledo).	42
Şekil 4.9. BOPET film ve sol-jel yöntemiyle kaplanmış BOPET filmlerin sıvı temas açısı ölçümleri.....	43
Şekil 4.10.A BOPET filmin (Ş 1.5) AFM görüntüsü.....	44
Şekil 4.10.B Sol-jel yöntemiyle TEOS kaplanmış BOPET filmin (Ş 1.8) AFM görüntüsü.....	45
Şekil 4.10.C Sol-jel yöntemiyle TEOS+GLYMO kaplanmış BOPET filmin (Ş 2.3) AFM görüntüsü	46
Şekil 4.10.D Sol-jel yöntemiyle TEOS+GLYMO+AMİNO-POSS kaplanmış BOPET filmin (Ş 3.3) AFM görüntüsü.....	47

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

µm	Mikrometre
PET	Polietilen tereftalat
BOPET	Çift yönlü gerdirilmiş polietilen tereftalat
MDO	Makina yönünde gerdirici
TDO	Enine yönde gerdirici
TEOS	Tetraetil ortosilikat
GLYMO	(3-Glisidiloksipropil)trimetoksisilan
AMINO-POSS	PSS-[3-(2-Aminoetil)amino]propil-Heptaisobutil substituted
DMSO	Dimetil sülfoksit
Ormoser	Organik modifiye seramik
OTR	Oksijen iletim hızı
WVTR	Su buharı iletim hızı
FT-IR	Fourier dönüşümlü kızılötesi spektroskopisi
AFM	Atomik kuvvet mikroskobu
DSC	Diferansiyel taramalı kalorimetre
SEM	Taramalı elektron mikroskobu
EDX	Enerji dağılımlı X-ışını
OD	Optik yoğunluk

ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

YÜKSEK METAL ADEZYONU SAĞLAYAN VE GIDA PAKETLERİNİN STERİLİZASYON VE PASTÖRİZASYONU İŞLEMLERİNDE METALİZE YÜZEY DELAMİNASYONUNU ÖNLEYECEK BOPET FİLM GELİŞTİRİLMESİ

Taha Yasin YAHŞİ

İnönü Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Kimya Bölümü Anabilim Dalı

51 + X sayfa

2021

Danışman: Prof. Dr. Ahmet GÜLTEK

Bu tez çalışmasında, pastörizasyon ve sterilizasyon uygulamalarında kullanılan alüminyum ile metalize kaplanmış BOPET filmlerde metal adezyonunu artırmak amacıyla sol-jel kaplama metoduyla farklı kimyasalların kullanım imkânları incelenmiştir. Süper Film Ambalaj San. ve Tic. A. Ş. Firması tarafında üretilen BT 1011 23 µm film yüzeyine farklı formüllerde TEOS, GLYMO ve Amino-Poss kimyasalları uygulanmıştır. BOPET film yüzeyi Ormoser yapısı ile modifiye edilmiş ve ara yüzey özellikleri iyileştirilmiştir. Uygulanan farklı yapı ve formüllerin standart film yapısına etkileri karşılaştırılmıştır.

Film yüzeyinde oluşturulan sol-jel kaplama sonrasında film numuneleri alüminyum ile kaplanmış, FT-IR, DSC, SEM, EDX, AFM, temas açısı, bariyer, yüzey gerilimi, metal adezyonu, pusluluk ve parlaklık testleri ile filmin yapısı ve özellikleri incelenmiştir.

Elde edilen deney sonuçlarına göre, sol-jel kaplama ile BOPET film yüzeyinde ince film tabakası elde edilmiş ve bu yapının alüminyum ile metalize kaplanması sağlanmış olsa da yapılan kimyasal kaplamaların metal adezyonunda istenen seviyede bir iyileşme sağlamadığı gözlemlenmiştir. GLYMO/TEOS kaplama çalışmalarında metal adezyon kuvvetinde artış; Amino Poss kaplama çalışmalarında bariyer özelliklerinde belirgin iyileşme, metal adezyon kuvvetinde de artış gözlenmiştir.

ANAHTAR KELİMELELER: BOPET Film, Sol-Jel Kaplama, Alüminyum Kaplama, TEOS, GLYMO, AMİNO-POSS, Delaminasyon

ABSTRACT

Master Thesis

DEVELOPMENT OF BOPET FILM THAT PROVIDES HIGH METAL ADHESION AND PREVENT DELAMINATION OF METALLIZED SURFACE IN STERILIZATION AND PASTEURIZATION PROCESSES OF FOOD PACKAGES

Taha Yasin YAHŞI

İnönü University
Faculty of Science
Department of Chemistry

51 + X pages

2021

Supervisor: Prof. Dr. Ahmet GÜLTEK

In this thesis, the possibilities of using different chemicals with the sol-gel coating method were investigated in order to improve the metal adhesion in aluminum metallized BOPET films used in Pasteurization and Sterilization applications. TEOS, GLYMO and Amino-Poss chemicals in different formulas were applied to the BT 1011 23 µm film surface produced by Super Film Ambalaj San. ve Tic. A.S. The BOPET film surface has been modified with the Ormocer structure and its interface properties have been improved. The effects of different structures and formulas applied on the standard film structure were compared.

After the sol-gel coating on the film surface, the film samples were coated with aluminum, and the structure and properties of the films were examined with FT-IR, DSC, SEM, EDX, AFM, contact angle, barrier, surface tension, metal adhesion, haze and gloss tests.

According to test results, a thin film layer was obtained on the surface of the BOPET film with sol-gel coating. Although metallized coating of this structure with aluminum was achieved, it was observed that the chemical coatings did not provide the desired level of improvement in terms of metal adhesion. In GLYMO/TEOS coating studies, an increase in metal adhesion strength were observed; in Amino Poss coating studies, a significant improvement in barrier properties and an increase in metal adhesion strength were observed.

KEY WORDS: BOPET Film, Sol-Gel Coating, Aluminum Coating, TEOS, GLYMO, Amino-Poss, Delamination

1. GİRİŞ

Çift yönlü gerdirilmiş polietilen tereftalat (BOPET) film, gerilebilir polietilen tereftalat (PET) polimeri kullanılarak üretilen bir poliester filmidir. Kimyasal ve boyutsal kararlılık, yüksek gerilme mukavemeti, şeffaflık gibi özelliklerinden dolayı gıda ambalajlarında yaygın olarak kullanılan polimer yapılı bir malzemedir. Bütün polimer yapılı ambalaj malzemelerinde olduğu gibi BOPET filmlerde de görülen en büyük problem nem ve oksijen geçirgenliğinin yüksek olması yani BOPET filmin bariyer özelliklerinin zayıf olmasıdır. Gıda maddelerinin paketlenmesine kullanılan ambalaj filmlerin oksijen ve nem geçirgenlik özelliklerinin iyi olması sayesinde, paketlenmiş gıda maddelerinin raf ömürleri uzamaktadır. Paketlenmiş gıda maddelerinin raf ömrü, kullanılan ambalaj malzemesinin bariyer özelliklikleri ile doğrudan ilgilidir. Bu nedenle BOPET filmlerin bariyer özelliklerinin iyileştirilmesi için film yüzeyi alüminyum metali ile kaplanmaktadır. Alüminyum kaplı filmler yeterli bariyer özellikleriyle birlikte, metal görünümü ile iyi estetik özelliklerinden dolayı paketlenme endüstrisinde tercih edilmekte ve pazar payı her geçen gün artmaktadır.

Pastörizasyon ve sterilizasyon uygulaması, gıdaları zararlı mikroorganizmalardan arındırmak amacıyla gıda sanayisinde kullanılan ısıtma işlem yöntemleridir. Pastörizasyon besleyici özelliği olan maddenin 60 °C' den 100 °C' ye kadar uygulanan ısıtma işlemle mikroorganizmaların etkisiz hale getirildiği bir işlemdir. Sterilizasyon işlemi ise 101 °C ve üzerindeki sıcaklıklarda, basınç altında mikroorganizmaların etkisiz hale getirildiği ısıtma işlemidir. Her iki uygulamada da gıdaların raf ömrü uzatılmaktadır. Gıda maddelerinin pastörize/sterilize işlemlerinden sonra paketlenmesi ekstra bir işlemdir ve bu sırada da tekrar kontamine olma riski bulunmaktadır. Kontamine olma risklerini önlemek için paket içerisinde pastörizasyon/sterilizasyon işlemi yaygın olarak tercih edilen bir yöntemdir. Gıdaların paket içerisinde pastörizasyon/sterilizasyon işleminde kullanılacak polimerik filmlerin diğer paketlemelerde kullanılan filmlere göre, gaz geçirgenliği (bariyer özellikleri), görselliği, fiziksel dayanımı gibi özellikleri ile ambalaj malzemesinin içeriğindeki katkıların gıda içerisine göç etmemesi ve ısıtma işlemine dayanıklılığının yanında soğuk ortamda muhafaza edilen pastörize/sterilize edilmiş gıda maddeleri için soğuğa da dayanıklılık gibi bazı ek özelliklere sahip olması gerekmektedir.

Alüminyum kaplı metalize filmlerde gıda maddesinin alüminyum metali ile temas etmesi istenmemektedir, bu nedenle metalize kaplı yüzeylerin üzeri polietilen film ile lamine edilmektedir. Pastörizasyon/sterilizasyon işlemlerinde ihtiyaç duyulan özelliklere en uygun film yapısı metalize BOPET filmler olup, bunların da en büyük dezavantajı metal-polimer adezyonu yetersizliğinden dolayı oluşan metalize yüzey delaminasyonudur.

Bu tez kapsamında yüksek metal adezyonu sağlayan ve gıda paketlerinin sterilizasyon ve pastörizasyon işlemlerinde kullanılabilecek, bariyer özelliği geliştirilmiş metalize yüzey delaminasyonunu önleyecek BOPET film geliştirilmesi çalışmaları yapılmıştır. Oluşturulan hibrit ara yüzey yapıyla Alüminyum-BOPET film yapışma özellikleri geliştirilerek sıcak, soğuk ve basınca bağlı olarak delamine olmayan, en az 7,7 N/25mm [Süper Film standart test metotlarına göre (104°C, 15 saniye, 50N)] delaminasyon kuvvetine sahip, yüksek sıcaklıklarda özelliklerini koruyan metalize BOPET filmler geliştirilmesi hedeflenmiştir.

BOPET filmlerde yüksek metal adezyonu için PET'in yüzey enerjisi (dyne/cm) değerlerinin belirlenmesi gerekmektedir. Adezyon kuvveti özelliklerinin geliştirilmesi ve polimer yapısının uygulanabilir olduğunun görülmesi için bu değer belirlenmesi önemlidir ve polimer filmlerin yüzeylerinde bazı yüzey işlemlerin yapılmasını gerektirmektedir. Bu işlemler; korona işlemi (elektron bombardımanı) ve kimyasal işlem olmak üzere ikiye ayrılmaktadır. Korona işlemi film enine ve boyuna gerdirildikten sonra en son işlem olarak üretim hattında elektron bombardımanı ile yapılmaktadır. Kimyasal işlemde ise genellikle üç farklı tip kimyasal yapı kullanılmaktadır. Bunlar; akrilik, poliester ve poliüretan esaslı kimyasallardır. Çizelge 1.1 uygulanan yüzey işlemleriyle elde edilen yüzey enerjileri ve delaminasyon kuvvetleri farklılık göstermektedir.

Çizelge 1.1. Farklı kaplamalara ait adezyon kuvveti ve yüzey gerilimi değerleri.

İşlemin türü	Delaminasyon kuvveti (N/25mm)	Yüzey gerilimi (dyne/cm)
Korona	0,3-0,5	54-56
Akrilik kaplama	3	36-38
Poliester kaplama	6	54-56
Poliüretan kaplama	1-2	40-42

Her bir işlemin diğerine göre avantaj ve dezavantajları olup, tez çalışmamız kapsamında uygulamada var olan bu yöntemlerden farklı olarak standart koronalı filmin yüzeyine ormoser kimyasalları ile kaplama çalışmaları yapılmış ve elde edilen filmlerin bariyer özellikleri, metal adezyonu ve yüzey gerilimi incelenmiştir.



2. KURAMSAL TEMELLER VE KAYNAK ÖZETLERİ

2.1. Gıda Ambalajları

Ambalaj malzemeleri, gıdaların tedarik zincirinde kritik bir rol oynamaktadır. Ambalajın birincil işlevi, içindeki malzemelerin tüm tedarik zinciri içinde verimli bir şekilde taşınmasını sağlayan, herhangi bir nedenle oluşabilecek fiziksel hasarı önleyen, malzemeleri tahrif ve hırsızlığa karşı koruyan gıda için koruyucu bir kap görevi görmektir. Ayrıca ambalaj, istenmeyen kimyasal ve biyolojik değişiklikleri önleyerek, üretim aşamasından son tüketiciye kadar geçen süreçte gıda kalitesinin ve güvenliğinin korumasını da sağlamaktadır. Bu nedenle ambalajlar, gıdayı oksijen, nem, ışık, toz, haşereler, uçucu maddeler ve hem kimyasal hem de mikrobiyolojik kontaminasyon gibi çevresel etkilerden korumak için bir bariyer görevi görür (Yildirim vd., 2018).

Gıdaları paketlemek için kullanılan malzemeler plastik, selülozik, seramik ve metaller olarak gruplandırılabilir ancak kâğıt ve karton, plastik ve kompozitler gibi hafif ambalaj malzemeleri, gıda ambalajlarında yaygın olarak kullanılmaktadır (Piergiorgio ve Limbo, 2016).

Günümüzde, polietilen tereftalat (PET), polivinilklorür (PVC), polietilen (PE), polipropilen (PP), polistiren (PS) ve poliamid (PA) gibi petrokimya temelli plastiklerin, ambalaj malzemeleri olarak kullanımı giderek artmaktadır. Bu malzemelerin nispeten düşük maliyetle elde edilebilmeleri, çekme ve yırtılma mukavemeti gibi iyi mekanik performansları, oksijen, karbon dioksit, anhidrit ve aroma bileşiğine karşı iyi bariyer özellik sağlamaları, ısıl yapışma özellikleri nedeniyle yaygın olarak tercih edilmektedirler (Siracusa vd., 2008).

2.2. BOPET Film ve Genel Özellikleri

BOPET Biaxially Oriented Poly Ethylene Terephthalate (çift yönlü gerdirilmiş polietilen tereftalat) kelimelerinin baş harflerinden oluşan kısaltmadır ve bu yapıdaki filme BOPET film denmektedir.

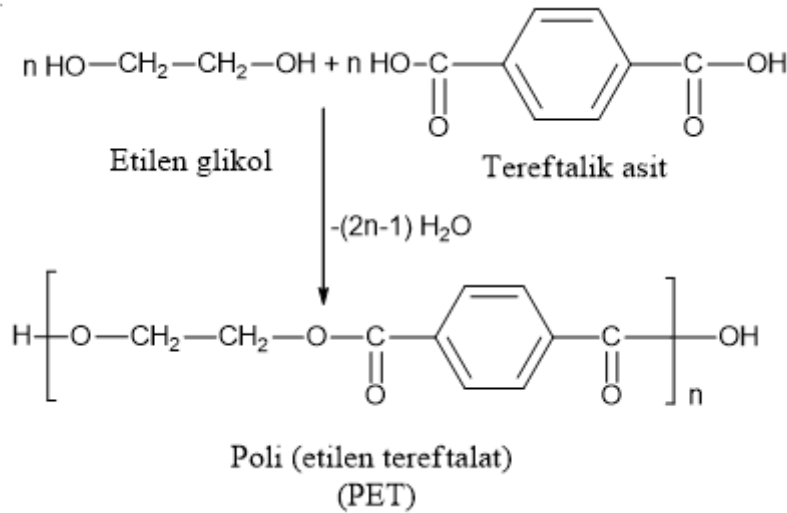
2.2.1 Poliester (Politilen tereftalat)

Polietilen tereftalat (PET) ilk olarak 1946 yılında elde edilmiş ve en yaygın kullanılan polimer malzemelerden biri haline gelmiştir. Yüksek şeffaflık, yüksek boyutsal kararlılığı gibi özellikleriyle düşük maliyeti ve yüksek performansı nedeniyle film, şişe ve elyaf olmak üzere birçok alanda kullanılabilir (Ke ve Yongping, 2005).

Polietilen tereftalat (PET), en yaygın kullanılan termoplastik poliester ambalaj filmidir ve genellikle "polyester" olarak adlandırılır. PET hem amorf (şeffaf) hem de yarı kristal (opak ve beyaz) termoplastik malzeme olarak üretilmektedir (Ebnesajjad, 2012).

PET (Polietilen tereftalat), poliester grubuna dâhil olan ve paketlenme malzemelerinde kullanımı olan bir polimerdir. Uzun zincirli, sağlam ve ısıya dayanıklı basit bir yapısı vardır. Kimyasal olarak inert bir malzeme olup gıda ambalajlamasına uygundur. PET, tereftalik asit ve etilen glikolün polimerizasyon reaksiyonu sonucunda oluşur. Saf PET, cam görünümlü amorf yapıdadır. Ancak, ısıt işlemler sonrasında kristal özelliği geliştirilebilir.

Ticari poliester yapıları arasında önemli bir yeri olan PET, Şekil 2.1' de gösterildiği şekilde etilen glikol ve tereftalik asit arasında gerçekleşen polikondenzasyon tepkimesiyle elde edilmektedir. Poliesterler, bifonksiyonel asit ve alkollerin reaksiyonu sonucunda oluşur. Reaksiyon bir kondensasyon polimerizasyonudur (Saçak, 2004).



Şekil 2.1. Poli(Etilen Tereftalat) Polimerizasyonu

2.2.2. BOPET film yapısı ve özellikleri

Filmin çift yönlü gerdirilmesi yöntemi, gıda ambalajları ve etiketleri de dâhil olmak üzere çok sayıda uygulamada, ambalaj filmlerinin üretimi için yaygın bir üretim

teknolojisi (Demeuse, 2011). Poliester hammaddesinin çift yönlü olarak gerdirilmeden önce eritilerek cast film yapısında gerdirmeye hazır hale getirilmesi gerekmektedir. Polimerik yapılı malzemeler ekstruder olarak tabir edilen makinalar kullanılarak eritilmektedir.

Ekstrüder, polimer işleme endüstrisinin tartışmasız en önemli makina parçasıdır. Ekstrüde etmek, itmek veya zorlamak anlamına gelir. Malzeme bir açıklıktan itildiğinde ekstrüde edilmiş olur. Örneğin diş macunu bir tüpten sıkıldığında, ekstrüde edilmiştir. Malzemenin itilerek geçtiği açıklığı içeren makine parçası, kalıp olarak adlandırılır. Malzeme kalıptan geçerken, malzeme kalıp açıklığının şeklini alır. Bu şekil genellikle malzeme kalıptan çıktıkça bir dereceye kadar değişir. Ekstrüde edilen ürün, ekstrüdat olarak adlandırılır (Rauwendaal, 2014).

Bir ekstrüzyon işlemi yoluyla birçok farklı malzeme oluşturulur: metaller, killer, seramikler, gıda maddeleri, polimer ya da plastikler ile çok sayıda ürün yapmak için sık sık ekstrüderlerden yararlanır (Rauwendaal, 2014).

Polimer endüstrisindeki ekstrüderler birçok farklı tasarıma sahiptir. Ekstrüder çeşitleri arasındaki temel fark, çalışma şeklinin sürekli veya süreksiz olmasıdır. Sürekli ekstrüderler dönen bir vida elemanına sahipken, kesikli ekstrüderler ileri geri hareket eden bir elemana sahiptir. Ekstrüderlere ait sınıflandırma Çizelge 2.1'de gösterilmektedir (Rauwendaal, 2014).

Çizelge 2.1. Ekstruder Tipleri

Vidalı ekstruderler (Sürekli)	Tek vidalı ekstruderler Çok vidalı ekstruderler (çift vidalı)
Disk veya tamburlu ekstruderler (Sürekli)	Viskoz çekme ekstruderleri Elastik eriyik ekstruderleri
Pistonlu ekstruderler (Süreksiz)	Ram ekstruderler Pistonlu tek vidalı ekstruderler

Filmlerin çift yönlü olarak gerdirilmesi, daha güçlü bir film yapısı ile sonuçlanan, sıcak plastik filmin enine ve makine yönlerinde şekillendirildiği film oluşturma işlemidir. Germe için yaygın olarak kullanılan bir başka terim de yönlendirmedir. Moleküler düzeyde

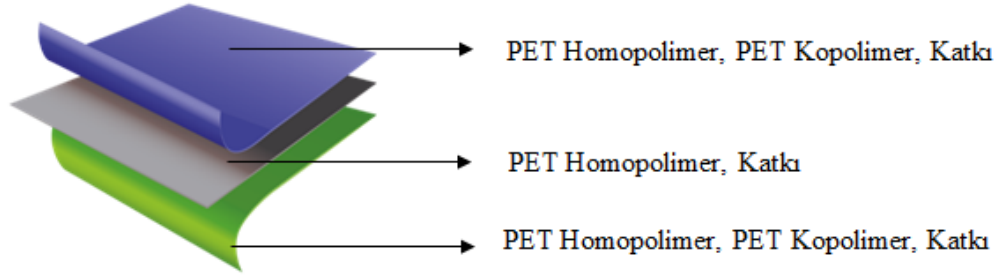
yönlendirme, filmdeki polimer zincirlerinin belirli yönlerde hizalanmasıdır (Demeuse, 2011).

Film içerisinde çift eksenli gerdirme işlemi iki yönde gerçekleştirilir. Makine yönü (MD), filmin makinede baştan sona hareket ettiği yöndür. Enine yön (TD) ise makine yönüne dik olan yöndür. Genel olarak TD yönü filmin genişliği ile aynıdır. (Demeuse, 2011).

Film, sıralı (sequentially) veya aynı anda (simultaneously) olmak üzere iki farklı yöntemle çift eksenli olarak gerdirilebilmektedir. Sıralı gerdirme işlemi, tüm streç film tipleri için en yaygın üretim şeklidir. Her türlü ambalaj filmi, bant, etiket ve endüstriyel film bu işlemle üretilebilmektedir (Wagner Jr, 2016). Sıralı yönlendirme işleminde, film önce makine yönünde gerdirilir. Bu yönelim, polimerin kristalizasyon özelliklerini değiştirebilir. Makine yönünde gerdirmeden sonra film enine yönde bağımsız olarak gerilir. Birinci gerdirme adımı sırasında başlatılan kristalizasyondaki değişiklikler nedeniyle, enine gerdirmede kullanılan sıcaklıklar genellikle makine yönünden daha yüksektir. Ayrıca, normalde her iki gerdirme işleminde kullanılan farklı gerdirme oranları nedeniyle, filmin fiziksel özellikleri iki yönde de farklılık gösterir. Eşzamanlı (simultaneously) yönlendirme işleminde ise film tek bir bölgede her iki yönde de aynı anda gerilir (Demeuse, 2011).

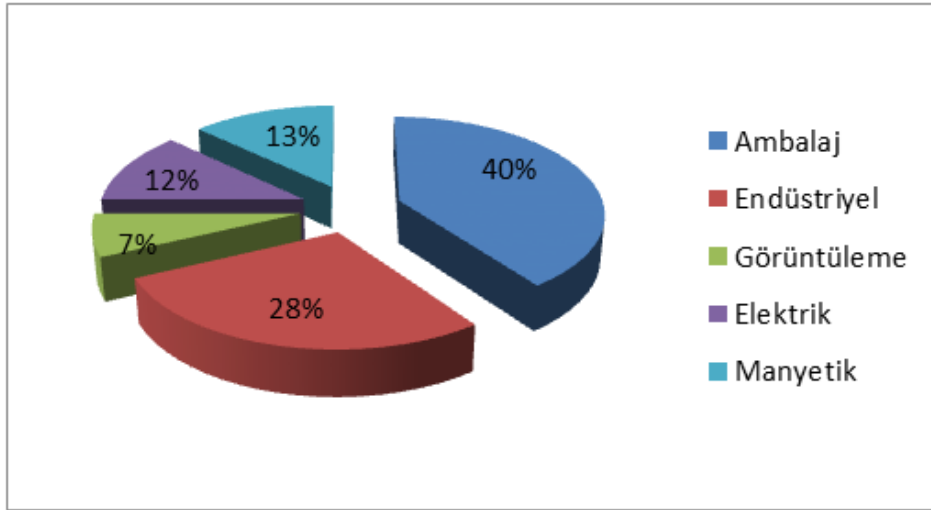
Çalışmalarımızda kullandığımız BOPET filmler sıralı gerdirme methodu ile üretilmiş filmlerdir. Poliesterin boyuna ve enine gerdirilmesi sonucunda filmin mekanik özellikleri artmakta ve daha dayanıklı bir yapıya kavuşmaktadır. Bu yapı dağınık şekilde bulunan polimer zincirlerinin düzgün bir yapıya kavuşmasını sağlayarak film özelliklerini geliştirmektedir. BOPET film şeffaflığı, kimyasal ve boyutsal kararlılığı, yüksek gerilme direnci, elektiriksel özelliklerinin yanında gaz ve koku bariyer özelliğinin iyi olması nedeni ile endüstride kullanılmaktadır (Demeuse, 2011).

BOPET film üretimi genellikle Şekil 2.2' deki şekilde 3 katlı yapıdan oluşmaktadır. Bu katmanlarda kullanılan hammaddeler ile filme renk, bloklaşmayı önleme, ısı yapışma, antistatik özellik kazandırma, adezyon artırma gibi özellikler kazandırılabilir.



Şekil 2.2. BOPET film katman yapısı

BOPET filmlerin gıda ambalajlarının yanında, yalıtım malzemesi, elektronik sanayi, grafik uygulamaları gibi çeşitli endüstrilerde uygulama alanı bulunmaktadır (Demeuse, 2011). Ayrıca yüksek rijit özellikleri ile manyetik bantlar için taşıyıcı, disketler ve kapasitör filmi gibi teknik uygulamalar için kullanımı uygundur (Wagner Jr, 2016). BOPET filmlerin kullanım alanına göre pazar dağılımı Şekil 2.3’ de gösterilmektedir.



Şekil 2.3. BOPET filmlerin uygulama alanına göre market dağılımı.

2.3. Metalize Kaplama

Hafif çelik, paslanmaz çelik, titanyum, gümüş, silikon, polietilen tereftalat (PET), polikarbonatlar ve cam dahil olmak üzere çeşitli substrat malzemelerin alüminyum kaplaması başarılı bir şekilde yapıldığından alüminyum ince filmler endüstri ve araştırma konularında yoğun bir şekilde ilgi görmektedir (Mwema vd., 2018).

Alüminyum folyonun dünya çapındaki bariyerli ambalaj pazarında %30' un üzerinde bir pazar payına sahip olması nedeniyle Esnek Ambalaj Endüstrisi' ndeki polimer yapıları metalize film üreticileri alüminyum folyo uygulama alanlarına yönelmişlerdir. Metalize

filmin folyonun yerini alabileceği herhangi bir uygulama, metalize polimer filmler için önemli bir büyüme potansiyeli taşımaktadır. Yıllar boyunca, alüminyum folyonun değiştirilmesi için kullanılan en yaygın yaklaşım, folyoların doğrudan değiştirilebilmesi için alüminyum folyoların olağanüstü oksijen ve bariyer performansına ulaşan polimer filmler tasarlamak olmuştur (Decker vd., 2004).

Gıda ambalajlarında bobinden bobine vakumla metalize kaplama işlemi yaklaşık 80 yıl önceye dayanan bir işlemdir. O dönemden beri sektör gelişmekte olup metalize kaplama işlemi hala yaygın kullanılan yöntemdir ve metalize filmlerin %65' den fazlası ambalaj sektöründe kullanılmaktadır. Bu %65' lik kısmın yaklaşık %56' sı yönlendirilmiş polipropilen (OPP) ve %37'si polietilen tereftalat (PET) filmlerin kaplanmasıyla üretilmektedir. Metalize kaplanmış filmler genel olarak dekoratif veya estetik, bariyer, işlevsellik ve güvenlik amacıyla tüketim alanı bulmaktadır (Wagner Jr, 2016).

2.3.1. Metalize kaplanmış filmlerin bariyer özelliği

Gıda ve ilaç ambalaj endüstrilerinde, özellikle hassas ürünlerin ambalajlanabilmesi için oksijen ve su buharına karşı yüksek bariyer özellik gösteren malzemelere ihtiyaç duyulmaktadır (Schmidt vd.,2012).

Ticari polimerler su buharı ve oksijen için yüksek geçirgenlikleri nedeniyle, hassas ürün uygulamaları için yeterli koruma sağlayamaz. Polimerik substratların geçirgenliğini düşürmenin en yaygın yolu, vakumlu ortamda malzemeyi inorganik katmanlarla kaplamaktır. Paketleme uygulamaları için, çift yönlü gerdirilmiş polipropilen (BOPP) ve poli(etilen tereftalat) (PET) inorganik malzemelerle kaplanan polimerik substratlardır. Bu uygulamada yaygın olan inorganik bariyer katmanları, opak uygulamalar için alüminyum ve şeffaf ambalaj uygulamaları için silikon oksit, alüminyum oksit veya karışık oksitlerdir (Schmidt vd.,2012).

BOPET filmin gaz bariyerinin yetersiz olması, oksijene duyarlı ürünlerin paketlenmesi için yüksek bariyer özelliği gerektiren bazı ambalaj alanlarında BOPET filmin kullanımına engeldir (Ke ve Yongping, 2005). BOPET filmin yüzeyinin alüminyum kaplanması ile bariyer özellikleri iyileştirilebilmektedir.

Bariyer amaçlı kaplamalar ışık, oksijen, su buharı veya diğer gaz geçirgenliğini azaltmak için uygulanmaktadır (Wagner Jr, 2016).

Birçok gıda, gıdanın rengini, içeriğindeki yağları, tatları veya vitaminleri bozan fotokatalitik ışık tepkimeleri ile bozunur. Bu durum, gıdaların raf ömrünü kısaltır ve gıdanın albenisini ve lezzetini olumsuz etkileyerek kalitesini düşürür (Wagner Jr, 2016). Filmlerin metalize kaplanmasıyla ambalajın ışık geçirgenliği önlenmektedir.

Oksijen, yağları kokuşturur ve C vitamini gibi vitaminleri oksitleyerek etkilerini azaltır. Bariyer paketleme gerektiren sadece gıdalar değildir, aynı zamanda organik ışık yayan cihazlar (OLED'ler) ve bakır indiyum galyum diselenid güneş pilleri gibi bazı yüksek teknoloji özellikli cihazların da oksidasyona karşı korunmaya sahip olması gerekir (Wagner Jr, 2016).

Su, gıda maddeleri tarafından emilerek gıdaların bayatlamasına neden olmaktadır ve bu yapı değişimiyle gıdalar albenisini kaybeder. Örneğin, gevrek bir yapıya sahip olan cipsler çok fazla nem alırsa gevrekliğini kaybederek yumuşak bir yapıya dönüşür. Bu durumun tam tersi olarak doğası gereği nemli olan peynir gibi gıdalar da ambalajın içerisindeyken, içeriğindeki nemi kaybederek kururlar. Bu nem kaybı, gıdaların raf ömrünü kısaltır. OLED' ler ve güneş pilleri de nemden olumsuz etkilenir ve bu nedenle paketlenmelerinde oksijen bariyeri ile birlikte uygun bir nem bariyeri de gerekmektedir (Wagner Jr, 2016).

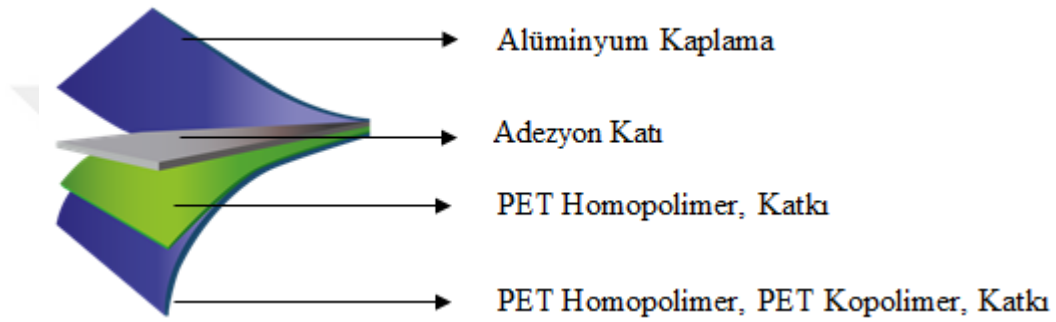
Modifiye atmosfer paketleme uygulamalarında belirli gazlar açısından zengin, değiştirilmiş bir gaz atmosferinde paketlenmiş bir gıda ambalajı içerisindeki gaz, dış ortamdaki atmosferle eşit bir derişime ulaşılana kadar dışarı yayılacak ve çevredeki atmosfer ambalaj içerisine geçecektir (Wagner Jr, 2016). Polimerik yapıli filmlerin metalize kaplanmasıyla bariyer özellikleri gelişmekte ve raf ömürleri artmaktadır.

2.3.2. Metalize kaplanmış BOPET film yapısı ve özellikleri

BOPET filmlere vakum altında alüminyum metali kaplanarak oksijen, su buharı ve ışık geçirgenliği değeri düşürölmekte ve yüksek bariyer ihtiyacı olan gıda ambalajlarında yaygın bir şekilde kullanılmaktadır. Filmin bariyer özelliklerinin iyileşmesiyle birlikte paketlenen ürünlerin raf ömrü uzamaktadır. Şeffaf filme ve metalize edilmiş filme ait bariyer değeri Çizelge 2.2' deki gibi olup, Şekil 2.4' de metalize BOPET film yapısı gösterilmektedir.

Çizelge 2.2. BOPET filme ait bariyer değerleri.

Film Yapısı	Oksijen Geçirgenliği (OTR) (23°C-0%RH) (cc/m ² / 24sa)	Su Buharı Geçirgenliği (WVTR) (37,8°C-90%RH) (g/m ² /24sa)
BOPET Film (12/23µm)	120	40
Metalize Kaplanmış BOPET Film (12/23µm)	<4	<0,4



Şekil 2.4. Metalize BOPET film katman yapısı.

2.3.3. Metalize kaplanmış BOPET filmin metal adezyonu

Esnek ambalaj üretim zincirinde müşteri ve tedarikçi arasında yaşanan sorunların ana nedeni adezyon sorunlarıdır. Ortaya çıkan gereksinimler nedeniyle farklı malzeme kombinasyonlarında çok katmanlı paketlenme malzemeleri geliştirilmektedir. Çok katmanlı bir laminatta farklı katmanlar arasındaki adezyon probleminin, özellikle bariyer özelliklerinde sıkıntılara yol açması nedeniyle farklı yapıdaki malzemeler arasındaki adezyon kuvveti önem taşımaktadır (Kücükpınar ve Langowski, 2012).

Paketleme uygulamalarında metalize filmlerin performansı, ince metalize tabaka ile alt film arasındaki yapışma kuvvetine bağlıdır. Bu nedenle, metalik tabaka ile polimerik alt film arasındaki yapışmanın ölçümü, esnek ambalaj malzemelerinin ürün geliştirme ve kalite kontrolünde öneme sahiptir (Jesdinszki vd.,2012)

BOPET filmin bariyer özelliklerini geliştirmek için uygulanan alüminyum kaplama uygulamasında filmle metalin adezyonu dikkat edilmesi gereken bir konudur. Metal film yüzeyine ne kadar iyi tutunursa yani BOPET film ile alüminyum arasındaki adezyon kuvveti ne kadar yüksek olursa metal ayrışması olmayacak ve filmin bariyer özellikleri de korunmuş

olacaktır. Özellikle pastörizasyon ve sterilizasyon işlemleri uygulanan ambalajlı gıdaların ambalajlarında metal ayrılmasının gözlenmemesi büyük önem taşımaktadır.

Metalik filmlerin polimerik substratlara yapışması, elektronik, gıda ve biyomedikal cihaz endüstrilerindeki ve ayrıca adli bilimler gibi diğer birçok alandaki çekici uygulamalar nedeniyle sistematik bir şekilde incelenmektedir (Gasparin vd., 2013).

Adezyon, iki yüzeyin ara yüzeyindeki atomlar arası ve moleküller arası etkileşimdir (Awaja vd., 2009). Adezyon, birleştirilecek malzemelerin birbiriyle yakın temasını gerektirir. Bir malzemenin yüzeyi yığın yapıdan farklı olduğundan, adezyonu anlamak ve geliştirmek için malzemelerin yüzey özelliklerini anlamak esastır. İç kısımda atomlar dengededir ve kristal yapıdaki bitişik atomlar arasındaki atomlar arası kuvvetler dengededir. Yüzeyde bu durum geçerli değildir, atomlar arası dengelenmemiş kuvvetlerden dolayı yüzeyde fazladan bir yüzey serbest enerjisi meydana gelir. Yüzey serbest enerjisi, yüzeydeki bir atom ile iç kısımdaki bir atom arasındaki serbest enerji farkını temsil eder (Marshall vd., 2010). Yüzey serbest enerjisi yüksek olan yapıda adezyon kuvveti de bir o kadar yüksek olacaktır.

2.4. Sol-Jel Yöntemi

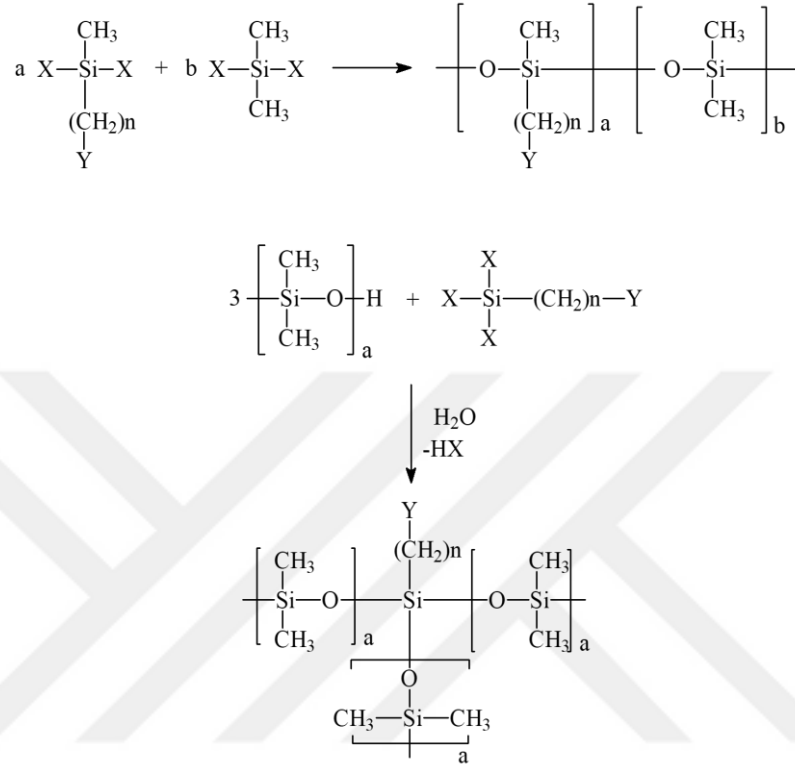
Sol-jel uygulaması organik ve inorganik kimyanın bir karışımı olup, sol-jel yöntemiyle yapılan kaplamalar seramik benzeri yapılar olarak tanımlanmaktadır. Oluşan yapı seramik ile aynı özelliklerin bir çoğunluğunu göstermesine rağmen bu özellikleri seramiklere göre daha zayıf ölçüde gösterirler (Seçkin, 2015).

Sol bir sıvı ortamda hidroliz ve yoğunlaşma polimerizasyonu geçirerek jel yapısı oluşturan ince parçacıkların kolloidal süspansiyonu olarak tanımlanabilir (Schmidt, 1995).

Kolloid terimi katı-sıvı, sıvı-sıvı yapısındaki, çözelti ile heterojen karışım arasında özellik gösteren yapılar için kullanılır.

Jel ise ince ve gevşekten, sert ve sıkı bir yapıya kadar farklı özelliklere sahip olan, katı, jölemsi malzemeler kararlı haldeyken akışkanlık göstermeyen, çoğunlukla seyreltilmiş çapraz bağlı yapıda bir sistem olarak tanımlanabilir. Jel yapısındaki malzeme kaplama olarak uygulandıktan sonra kurutulduğunda seramik görünümlü sert ve camsı bir tabaka oluşmaktadır (Martucci, 1995).

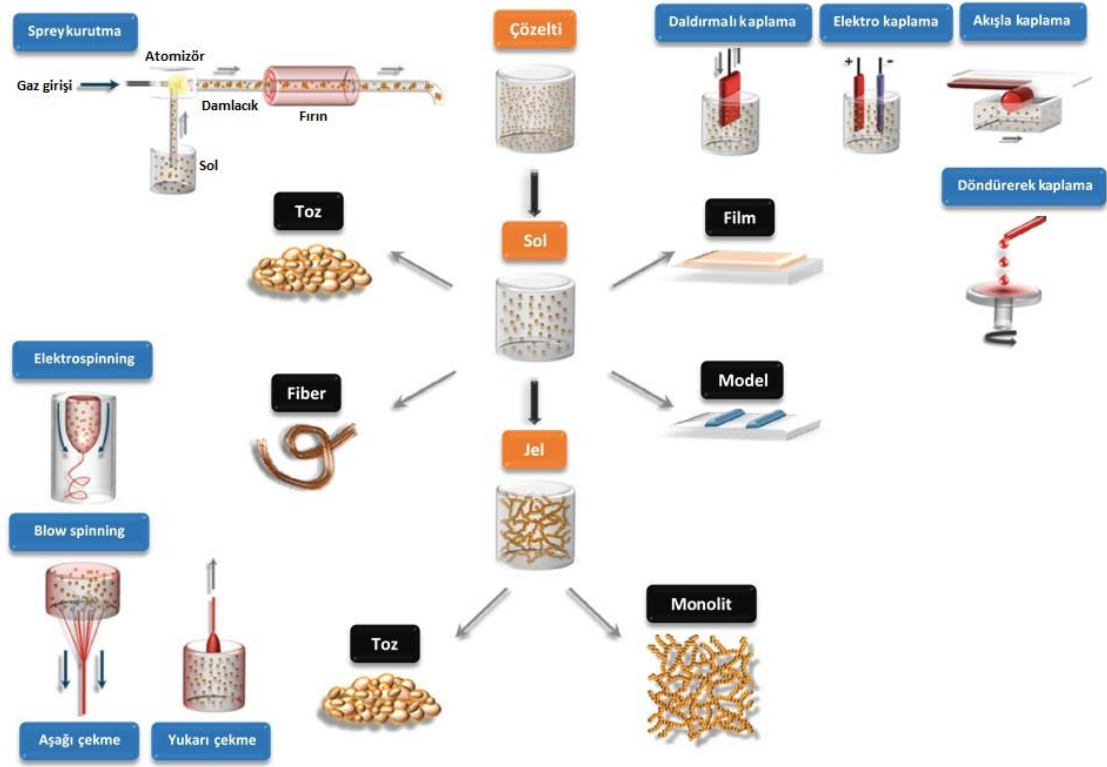
Sol-jel malzemeler kontrollü koşullarda ve oda sıcaklığında metal alkoksitlerin hidrolitik polikondenzasyonu ile Şekil 2.5’ de gösterildiği şekilde sentezlenmektedir. Sentez genel olarak organik çözücü içerisinde gerçekleşmektedir. Sıralı olarak hidroliz ve polikondenzasyon ile su ve/veya alkol açığa çıkmaktadır (Seçkin, 2015).



Şekil 2.5. Sol-jel polimerleşme tepkimesi (Gültek, 1998).

Sol-jel yönteminin en önemli özelliği düşük sinterleme sıcaklıklarında, yapışkan ve çatlaksız silika kaplamalar üretmek için kullanılan basit bir tekniktir (Pellice vd., 2003). Sol-jel yöntemi laboratuvar ortamında kolaylıkla uygulanabilen bir yöntem olup, sol-jel uygulamasının endüstriyel ölçekli üretimler için kullanımı da yaygınlaşmaktadır (Toygun vd., 2013).

Sol-jel yöntemi genellikle ön başlatıcı hidrolizi, sol-jel türlerinin alkol ve/veya su kondenzasyonu, jel oluşumu, yaşlanma, kurutma ve ısıtma basamaklarından oluşmakta olup (Toygun vd., 2013), sol-jel ürünleri Şekil 2.6 da gösterilmiştir.



Şekil 2.6. Sol-jel ürünleri (Sanchez, 2011).

Şekil 2.6’da sol-jel sentez yöntemiyle üretilen malzemelerin şematik gösterimi görülmektedir. Sol-jel sentez ve kaplama yöntemi organik-inorganik hibrit malzemelerin sentezinde kullanılan yaygın ve etkili bir yöntemdir.

3. MATERYAL VE YÖNTEM

3.1. Materyal

3.1.1. Deneyisel çalışmada kullanılan kimyasallar ve özellikleri

Kaplaması yapılacak film olarak Süper Film Ambalaj firmasından temin edilen A4 boyutunda BT 1011 12µm ve BT 1011 23 µm Poliester filmler kullanılmıştır. Çizelge 3.1’ de deneyisel çalışmalar sırasında kullanılan kimyasallar, formülleri ve özellikleri verilmiştir.

Çizelge 3.1. Kullanılan kimyasallar ve özellikleri

Kimyasal Adı	Kimyasal Formülü	Özellikleri
Etanol	CH ₂ H ₅ OH	Merck Marka, %99,9
Amonyak	NH ₃	Teknik saflıkta
Hidroklorik asit	HCl	Teknik saflıkta
Dimetil Sülfoksit (DMSO)	(CH ₃) ₂ SO	Merck Marka, ≥%99,9 saflıkta
Tetraetil Ortosilikat (TEOS)	C ₈ H ₂₀ O ₄ Si	Acros Organics Marka, %98 saflıkta
(3-Glisidiloksipropil) trimetoksi silan (GLYMO)	C ₉ H ₂₀ O ₅ Si	Aldrich Marka, ≥%98 saflıkta
PSS-[3-(2-Aminoetil) amino] propil (AMINO- POSS)	C ₃₃ H ₇₆ N ₂ O ₁₂ Si ₈	Aldrich Marka, %100 saflıkta

3.1.2. Deneyisel çalışmada kullanılan araçlar ve gereçler

Kaplaması yapılan polietilen tereftalat filmin yapısal karakterizasyonu için öncelikle Perkin Elmer Spectrum Two model FT-IR spektrometresi, Shimadzu 60 marka Diferansiyel Taramalı Kalorimetre, Leo EV40 marka SEM cihazı ve yüzey malzemelerinin elemental analizi için EDX cihazı kullanıldı. Film yüzeyinin karakterizasyonu için Park System XE 100 model AFM cihazı kullanıldı. Isısal analizler 10°C/dk. ısıtma hızında DSC ile belirlendi. Filmlerin yüzey temas açısı ölçümü için Phoenix 100 marka sıvı temas açısı ölçüm cihazı kullanıldı.

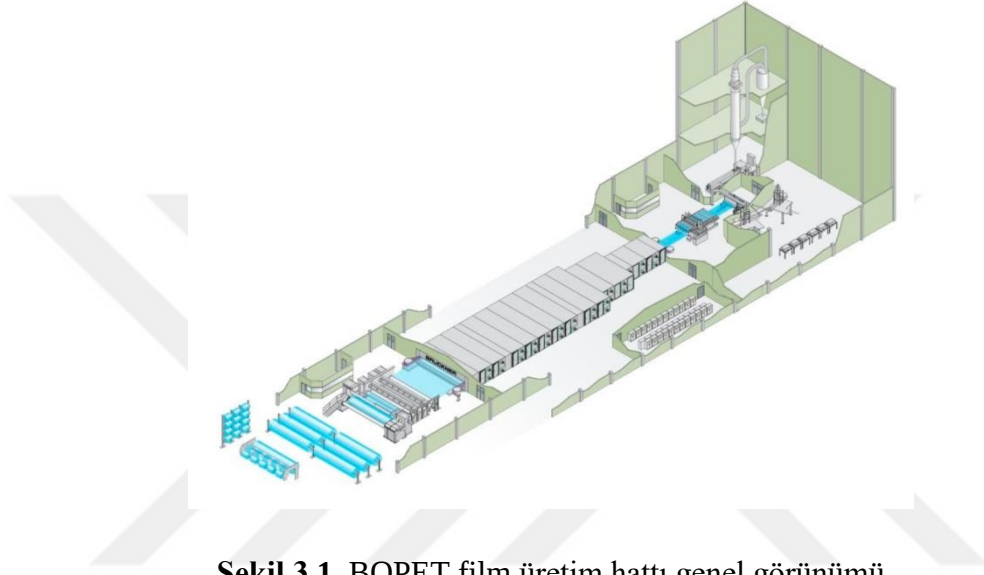
BOPET filmler Esopp film üretim hattında üretildi ve A4 boyutuna numune alınarak K-bar yardımıyla sol-jel kaplaması yapıldı. Kaplama numuneleri Nüve marka etüvde kurutuldu. Sol jel kaplaması yapılan filmler Bobst metalize kaplama makinasında alüminyum ile kaplandı. Filmin yüzey gerilimi değeri ASTM D 2578 test metoduyla formamid ve 2-etoksietanol karışımı ile ölçüldü. Filmin bariyer özellikleri için de Mocon marka geçirgenlik test cihazı kullanıldı. Şeffaf filmlerin pusluluk değeri BYK Haze-gard marka cihazla, parlaklık değeri BYK micro gloss 45° marka cihazla ölçüldü. Metalize kaplanmış numunelerde optik yoğunluk değeri için X-rite 361T marka cihaz kullanıldı. Metal adezyonu ölçümü için metalize film numuneleri Brugger marka ısı yapışma cihazı kullanılarak, 104 °C' de 15 sn boyunca 50 N kuvvet ile yapıştırıldı. Hazırlanan numunelerin adezyon kuvveti Enrico Toniolo marka tensile test cihazı kullanılarak ölçüldü.

Çalışmanın kapsamı polietilen tereftalat film yüzeyine yapılan alüminyum kaplamanın adezyon kuvvetini artırmaktır. Bu doğrultuda filme TEOS, GLYMO ve AMİNO-POSS kimyasalları ile sol-jel kaplaması yapıp üzerine alüminyum kaplanarak, film ile metal arasındaki adezyon kuvvetini artırmaktadır. Çalışmanın birinci aşamasında 12µm ve 23µm kalınlıklarındaki BOPET filmler TEOS yapısında hazırlanan karışım ile kaplandı ve sol jel kaplaması yapılan film daha sonra metalize kaplama makinasında alüminyum ile kaplandı. İkinci aşamada 23µm BOPET filmler farklı oranlarda hazırlanan GLYMO/TEOS karışımları ile kaplandı ve sol-jel kaplaması yapılan filmlerin yüzeyi alüminyum ile kaplandı. Son aşama olan üçüncü aşamada 23µm BOPET filmler GLYMO/TEOS ile kaplandı, üzerine AMİNO-POSS kaplaması yapıp, tekrardan TEOS ile üçüncü seviye sol-jel kaplaması yapıldı. Kimyasal kaplaması yapılan filmlerin metal adezyonu ve bariyer özellikleri inceleneceği için metalize kaplama makinasında alüminyum kaplaması yapıldı. Farklı sol jel kaplamaların filmin yüzey yapısına, bariyer özelliklerine ve özellikle metal adezyonuna etkisi incelendi ve karşılaştırıldı.

3.2. Yöntem

3.2.1. BOPET film üretimi

BOPET film üretim hattında Polietilen tereftalat hammaddesi ve katkı maddeleri kullanılarak film üretimi gerçekleştirilir. Film üretimi hatlarında (Şekil 3.1) eritilip kalıptan geçirilen polietilen tereftalat polimeri boyuna ve enine gerdirilerek, ambalajlarda kullanılabilecek film yapısına getirilir.

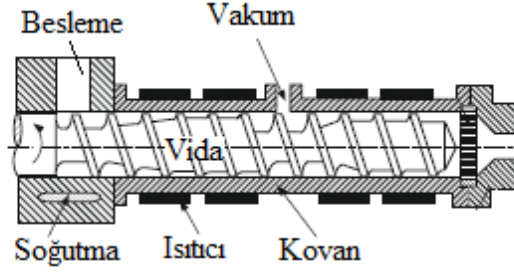


Şekil 3.1. BOPET film üretim hattı genel görünümü

3.2.1.4. Ekstrüzyon işlemi

Polimerlerin ekstrüzyon işlemi, polimer yapıdaki hammaddenin ekstruderler yardımıyla eritilerek akışkan yapıda eriyik haline getirilmesi işlemidir. Ekstruderler eritilecek polimerin yapısına ve üretim işlemine göre tasarlanır. Sürekli bir işlem olan çift yönlü gerdirilmiş film üretim işleminde tek vidalı ve çift vidalı ekstruder tipleri kullanılmaktadır. Süper Film bünyesindeki BOPET film üretim hatlarında çift vidalı ekstruder sistemleri kullanılmaktadır. BOPET film üretimi aşamasında yer alan ekstrüzyon sistemi Şekil 3.2’ de gösterilmektedir.

Hammadde ekstruderdeki ısıtıcılar ve kovan içinde dönen vida yardımıyla eritilip, istenen işlem sıcaklığında eriyik haline getirilir. PET polimeri için uygulanan ekstruder sıcaklığı 270 °C civarındadır. Ekstruder içinde oluşan nem ve gazları uzaklaştırmak için vakum ünitesi bulunmaktadır. Eriyik haline getirilen PET polimeriyle yabancı madde, erimemiş hammadde geçmemesi için ekstruder çıkışlarında metal disk filtreler ile filtrasyon işlemi uygulanmaktadır.



Şekil 3.2. Ekstruderin şematik gösterimi.

3.2.1.5. Kalıp ve Chill Roll ünitesi

Ekstrüzyon işlemi ile eriyik haline gelen PET polimeri kalıp (Şekil 3.3) yardımı ile gerdirme öncesi son şeklini alır. Chill Roll (soğutma rulosu) (Şekil 3.4) bölgesinde kalıptan gelen melt, pinning sistemi ile Chill Roll yüzeyine yapıştırılarak filmin cast yapı alması sağlanır. Pinning sistemi bant yardımı ile film üzerine elektrik akımı uygular, bu elektrik akımı film içerisinden geçerek Chill Roll' a ve sonra toprağa verilir. Bu sayede filmin 25°C soğukluğunda olan Chill Roll yüzeyine tamamı ile yapışması sağlanmış olur. 270°C sıcaklığında kalıptan akan polimer Chill Roll yüzeyinde soğutularak cast (dökme) film elde edilir.



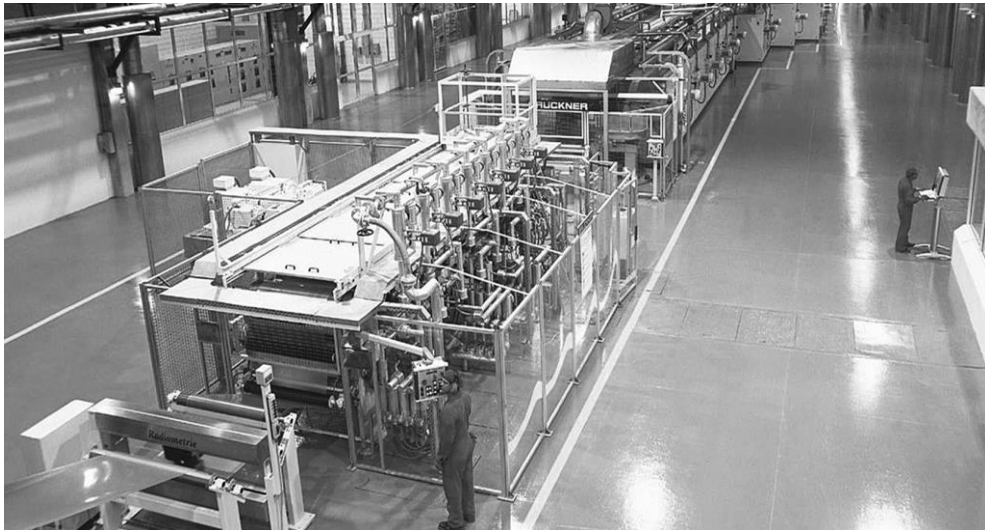
Şekil 3.3. Kalıp görüntüsü.



Şekil 3.4. Kalıp ve Chill Roll ünitesi.

3.2.1.6. MDO (Makina yönünde gerdirici) ünitesi

MDO ünitesi (Şekil 3.5) dönen sıcak silindirlerden oluşur ve filmin bu silindirler yardımıyla ısıtılıp makine yönünde boyuna uzaması sağlanır. MDO ünitesi Preheating (Ön ısıtma), Stretching (Gerdirme) ve Annealing (Tavlama) bölgelerinden oluşur. Boyuna gerdirme ünitesi en fazla 6 katına kadar gerdirme sağlayacak şekilde düzenlenmiştir. Üretimlerde çoğunlukla 3-4 kat civarında bir uzama oranı kullanılmaktadır. MDO ünitesine giren cast film ön ısıtma silindirlerinden geçerek gerdirme öncesi ısıtılır; ısınan film yüksek hızda dönen silindirlerden geçerek boyuna uzaması sağlanır; tavlama silindirlerinde de gerdirilen filme yüksek sıcaklık uygulanarak polimerin boyuna uzayan bağ yapısının bu şekilde kalması sağlanır.



Şekil 3.5. MDO ünitesi (Wagner Jr, 2016).

3.2.1.8. TDO (Enine yönde gerdirici) ünitesi

TDO ünitesi (Şekil 3.6) filmi enine gerdirmektir, dolayısıyla film bu işlemten sonra çift yönlü gerdirilmiş olur. BOPET filmde genellikle 4-5 kat oranında TD gerdirme uygulanmaktadır. TDO ünitesi ön ısıtma (preheating), gerdirme (stretching), tavlama bölgesi (annealing) ve soğutma (cooling) bölgelerinden oluşmaktadır. Film TDO boyunca zincirlere bağlı klips sistemi yardımıyla tutulur ve filmin hareketi sağlanır. TDO ünitesine giren boyuna gerdirilmiş film ön ısıtma bölgesinden geçerek gerdirme öncesi ısınması; ısınan film enine genişleyen gerdirme bölgesinden geçerek enine uzaması; tavlama bölgesinde gerdirilen filme yüksek sıcaklık uygulanarak polimerin enine uzayan bağ yapısının bu şekilde kalması; soğutma bölgesinde de yüksek sıcaklıktaki filmin ortam sıcaklığına gelmesi sağlanır. Filmin soğutulması ve ısıtılması sıcak veya soğuk hava akımıyla sağlanır. Hava akımı filmin altındaki ve üzerindeki hava kanallarından film yüzeyi boyunca eşit dağıtılır.



Şekil 3.6. TDO ünitesi.

3.2.1.9. Pull Roll ünitesi

Pull Roll ünitesinin görevi filmi TDO' dan almak ve winder'a sevk etmenin yanında filmi kullanıma hazır hale getirecek son özelliklerini katmaktır. Pull Roll'da kalınlık ölçüm sistemi, kenar kesim sistemi ve korona istasyonları bulunur. Korona işlemi elektrotlar yardımıyla film yüzeyine elektron bombardımanı uygulanarak yapılır. Enine gerdirme sırasında filmde klipslerin tuttuğu kenarlar gerdirilemeyeceği için kalındır ve bu kısımlar kesilerek ayrılır. Kenar kesimler öğütüldükten sonra ana kat ekstruderine beslenir. Kalınlık ölçümü X-Ray kalınlık ölçüm sistemi ile yapılır. X-Ray ışınlarını toplayan başlık ışık

kütlesini ölçerek kalınlığı hesaplar. Kalınlık ölçüm cihazı film eni boyunca sürekli hareket eder. Ölçülen kalınlık değerinin istenen kalınlık değerinden farklı olduğu bölgelerde ise kalınlık ölçüm sistemi kalıp dudak açıklığını ayarlayarak kalınlığın istenen değere ayarlanmasını sağlamaktadır.

3.2.3. Metalize kaplama prosesi

Metalize kaplama işlemi, yüksek vakum ortamında alüminyumun eritilerek metal buharı oluşması ve bu buharın film üzerinde yoğunlaşmasıyla elde edilen kaplamadır. Metalize kaplama işlemi ışık, su buharı, oksijen ve diğer gazlara karşı ürünün bariyer özelliğini artırmaktır. Bariyer özelliği iyileştirilen ambalajla paketlenen ürünlerin raf ömrü artacaktır. Metalize kaplama ayrıca ambalaja estetik bir görünüm kazandırmaktadır.

Kaplama makinasındaki alüminyum teller potalar (Şekil 3.7) yardımıyla 1600°C' ye kadar ısıtılmaktadır ve 5×10^{-4} mbar basınçta sahip yüksek vakum ortamında buharlaştırılarak filme yapışması sağlanmaktadır. Film kaplama sırasında sıcaklığı -15°C olan soğutma silindirinden geçer ve alüminyum buharının film yüzeyinde katılaşarak tutunması sağlanır. Alüminyumun buharının film yüzeyinde homojen ve düzgün olarak dağılmasını sağlamak, oksijen ile tepkime isteği yüksek olan alüminyumun oksitlenmesini önlemek, ortamdaki havayı uzaklaştırarak kalınlığı ince olan polimer yapıdaki filmin yanmasını engellemek için metalize kaplama işlemi yüksek vakum ortamında gerçekleşmektedir.



Şekil 3.7. Alüminyum tel ve pota.

3.2.4. BOPET film testleri

3.2.4.1. Kalınlık testi

Filmin kalınlığı ASTM F 2251 test metoduyla, Mahr Millimar kalınlık ölçüm cihazı (Şekil 3.8) kullanılarak ölçülür. Ölçüm standında koyulan film numunesinde ölçüm probu kullanılarak kalınlık tespiti yapılır. 0,1 μm hassasiyette ölçüm yapılabilir.



Şekil 3.8. Kalınlık ölçüm cihazı.

3.2.4.2. Pusululuk testi

Filmin pusluluk değeri ASTM D 1003 test metoduyla, BYK Haze-gard cihazı (Şekil 3.9) kullanılarak ölçülür. Cihazın ışık kaynağı ile ölçüm yapan gövdesi arasına film sabitlenir ve kaynaktan gönderilen ışık ile ölçülen ışık şiddetinden faydalanarak pusluluk cihaz tarafından otomatik olarak tespit edilir. Pusluluk değeri filmin şeffaflık göstergesi olup, pusluluk değeri ne kadar düşükse filmin şeffaflığı o kadar iyi olacaktır. Yüksek oranda katkı kullanılan filmlerde katkı miktarı nedeniyle pusluluk değeri artmaktadır.



Şekil 3.9. Pusluluk ölçüm cihazı.

3.2.4.3. Parlaklık testi

Filmin pisluluk değeri ASTM D 2457 test metoduyla, BYK micro gloss 45° cihazı (Şekil 3.10) kullanılarak ölçülür. Filmin üzerine yerleştirilen cihaz filmin yüzeyine 45° açıyla ışık gönderir ve filmin yüzeyinden yansıyan ışığı ölçerek parlaklık değerini tespit eder. Filmin yüzeyi parlaksa ışık yüzeyden düzgün bir şekilde yansımakta ve parlaklık değeri yüksek ölçülmektedir. Mat yüzeyler ise ışığı soğurmakta ve dağınık bir şekilde yansımaktadır bu nedenle parlaklık değeri düşük ölçülmektedir.



Şekil 3.10. Parlaklık ölçüm cihazı.

3.2.4.4. Yüzey gerilimi ölçümü

Filmin yüzey gerilimi değeri ASTM D 2578 test metoduyla ölçülmektedir. Film yüzeyine uygulanan korona işlemi sonrası filmin yüzey gerilimi artmaktadır. BOPET filmlerde yüzey gerilimi 56 dyne/cm olarak ölçülmektedir. Metalize kaplanmış BOPET filmlerde de korona değeri olarak tabir edilen yüzey gerilimi 56 dyne/cm ölçülmektedir. Korona seviyesi sayesinde baskı işleminde filmlerin yüzeyine baskı yapılabilmekte, laminasyon işleminde filme tutkal adezyonu sağlamakta, ayrıca metalize işlemi sırasında alüminyum atomlarının film yüzeyine adezyonu sağlanmaktadır.

Filmin yüzey gerilimi, farklı değerleri ölçmeyi sağlayan korona solüsyonu olarak tabir edilen kimyasal karışımlarla (formamid ve 2-etoksietanol) ölçülmektedir (Şekil 3.11). Ayrıca belirli yüzey gerilimini ölçen korona test kalemleri (Şekil 3.12) ile de ölçüm yapılabilir.



Şekil 3.11. Korona solüsyonu.



Şekil 3.12. Korona kalem.

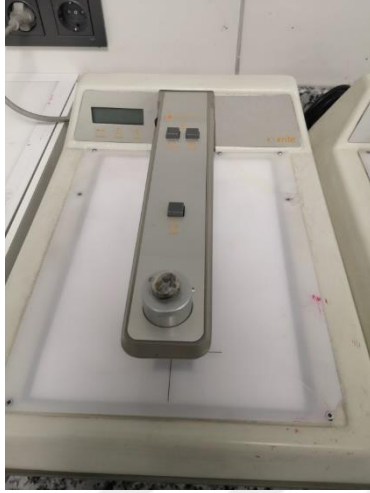
Filmin yüzey gerilimi ile aynı veya daha düşük değere sahip solüsyon veya kalem kullanıldığında; sıvının kohezyon kuvveti filmle sıvı arasındaki adezyon kuvvetine eşit veya küçük olduğundan solüsyon film yüzeyinde yaygın bir biçimde tutunacaktır. Bu durum mürekkep, tutkal, alüminyum kaplama gibi uygulamaların filme adezyonunu sağlamaktadır.

Filmin yüzey geriliminden daha büyük değere sahip solüsyon veya kalem kullanıldığında ise solüsyon film yüzeyinde yaygın bir biçimde tutunamayacak ve sıvının kohezyon kuvveti filmle olan adezyon kuvvetinden büyük olduğu için solüsyon çekecek, damlacık şeklinde yapı oluşturacaktır.

3.2.4.5. Optik yoğunluk testi

Metalize kaplanmış filmin yüzeyine Alüminyum kaplamasının ne kadar yapıldığını ölçümü için Macbeth TD 931 test metoduyla, X-rite 361T densitometer cihazı (Şekil 3.13) kullanılarak optik yoğunluk ölçümü yapılmaktadır. Kaplama kalınlığı Angstrom

seviyesinde bir kalınlık olduğundan pratikte ölçümü zordur ve bu nedenle filmde optik yoğunluk değerine bakılarak ne kadar alüminyum kaplandığı ölçülmektedir.



Şekil 3.13. Optik yoğunluk ölçüm cihazı (densitometer).

3.2.4.6. Metal adezyonu ölçümü

Metal adezyon testi Süper Film’ de internal test metoduyla yapılmakta olup, alüminyum kaplamanın film yüzeyine ne kadar kuvvetli tutunduğunun tespiti için yapılmaktadır. Metal adezyon testi için aşağıdaki yapıda test numunesi (Şekil 3.14) hazırlanır.

ISIL YAPIŞMA CİHAZI ÜST ÇENE
KAĞIT
12µ PETLAIN
Scotch 610 YAPIŞKAN BANT
METALİZE FİLM (METALİZE OLMAYAN YÜZEY)
METALİZE FİLM (METALİZE OLAN YÜZEY)
EAA FİLM
12µ PETLAIN
ISIL YAPIŞMA CİHAZI ALT ÇENE

Şekil 3.14. Adezyon test numune yapısı.

Hazırlanan numuneye Şekil 3.15’ de gösterilen yapışma cihazında sıcaklık ve kuvvet uygulanarak, filmlerin yapışması sağlanır. 104 °C’ de 15 sn boyunca 50 N kuvvet uygulanarak ısı yapışma işlemi gerçekleştirilmektedir.



Şekil 3.15. Isıl yapışma cihazı.

Sıcak çeneler yardımıyla 1 cm' lik bölgesi yapışan filmler 2,5 cm eninde olacak şekilde Şekil 3.16' da gösterildiği gibi kesilir.



Şekil 3.16. Metal adezyonu test numunesi.

Kesilen numunenin Şekil 3.17' de gösterilen Tensile test cihazında adezyon kuvvet ölçümü yapılır. Isıl işlemle yapıştırılan numune cihazın çenelerine yerleştirilir ve yapışan filmin açılma kuvveti ölçülür. Cihaz çeneleri 305 mm/dk hızla açılırken, 180°' de EAA (etilen akrilik asit) filmi metalize yüzeyden ayrılır ve ayrılma kuvveti ölçülür. Elde edilen kuvvet N/25mm biriminde verilmektedir.



Şekil 3.17. Tensile test cihazı.

Tez çalışmasında laboratuvar şartlarında hazırlanıp standart test metodumuzla adezyon ölçümü yapılan numunelerin yanında, pastörizasyon/stretilizasyon işlemlerine karşı dayanımı da tespit etmek amacıyla, hazırlanan numuneler etüvde (100°C, 30sn) ve soğutucuda (-10 °C,10dk) bekletildikten sonra adezyon testleri yapılmıştır.

3.2.4.7. Bant adezyonu testi

Bant adezyonu kontrolü için Scotch 610 bant kullanılmaktadır. Kaplama yapılan filmin yüzeyine bu bant yapıştırılır ve bant kaldırıldığında banta transfer yoksa adezyon iyidir.

3.2.4.8. Oksijen (OTR) ve Su buharı (WVTR) geçirgenliği analizi

Filmin bariyer özelliklerinin tespiti için Mocon geçirgenlik test cihazlarında (Şekil 3.18) oksijen geçirgenliği (OTR) ASTM D 3985 ve su buhar geçirgenliği (WVTR) ASTM F 1249 test metodlarıyla Çizelge 3.2’ de belirtilen şartlarda yapılmaktadır. Geçirgenlik değerleri ne kadar düşük ölçülürse filmin bariyer özellikleri o ölçüde iyi olacaktır. Bariyer özellikleri iyi olan ambalaj malzemeleri gıdaların raf ömrünü uzatmaktadır.

Çizelge 3.2. Bariyer ölçüm test metodu.

Bariyer Özelliği	OTR	WVTR
Test Metodu	ASTM D 3985	ASTM F 1249
Birim	cc/m ² /24 sa	g/m ² /24 sa
Nem (%RH)	0	90
Sıcaklık (°C)	23	37,8
Basınç (atm)	1	1



Şekil 3.18. Bariyer (OTR/WVTR) ölçüm cihazı.

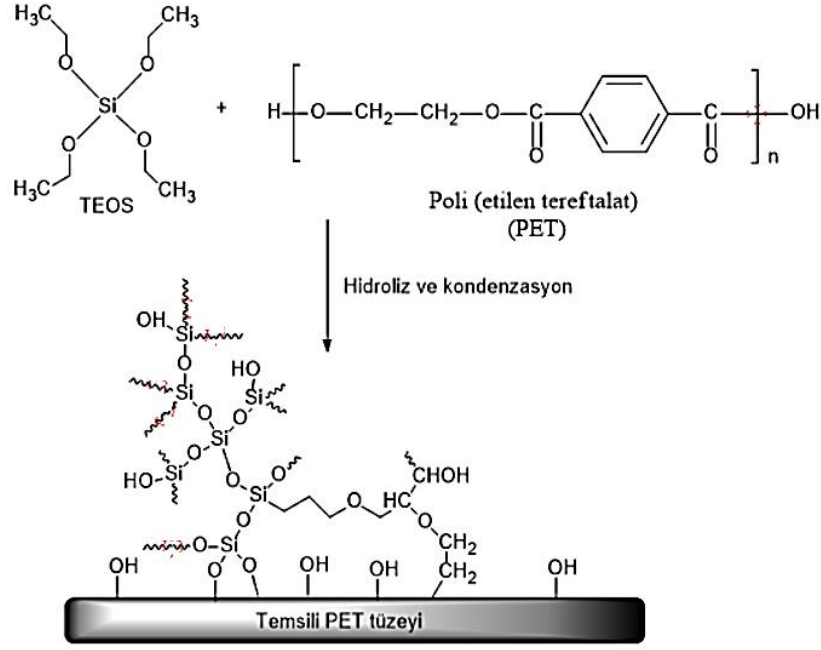
3.2.5. BOPET film üzerine TEOS sol-jel kaplama

TEOS/Su/Etanol Çizelge 3.3’ de verilen farklı oranlarda hazırlanıp içerisine 2 damla NH_3 damlatılıp 10 dk boyunca karıştırılmıştır. Hazırlanan TEOS kaplaması $12\mu\text{m}$ ve $23\mu\text{m}$ BOPET filmlere uygulanmıştır. Farklı oranlarda TEOS/Su/Etanol karışımı film yüzeyine K-bar yardımıyla sürülmüş ve sürümü yapılan numuneler 50°C de 10 dk etüvde kurutulmuştur.

Tez kapsamında BOPET üzerine yapılan sol-jel kaplamaların şematik gösterimi Şekil 3.19’da verilmektedir. Oranları ve bileşenleri Çizelge 3.3, 3.4 ve 3.5’de verilen tüm sol-jel kaplama işlemleri Şekil 3.19’de verilen mekanizmaya göre adım adım ilerleyerek yapılmıştır.

Çizelge 3.3. TEOS kaplama formülleri.

Şeffaf Numune	Film Tipi	Uygulanan Formül	Oranlar
Ş 1.1	BT 1011 $12\mu\text{m}$	Baz Film /Kaplama Yok	-
Ş 1.2	BT 1011 $12\mu\text{m}$	TEOS/Su/Etanol	1/1/6
Ş 1.3	BT 1011 $12\mu\text{m}$	TEOS/Su/Etanol	3/1/6
Ş 1.4	BT 1011 $12\mu\text{m}$	TEOS/Su/Etanol	5/1/6
Ş 1.5	BT 1011 $23\mu\text{m}$	Baz Film /Kaplama Yok	-
Ş 1.6	BT 1011 $23\mu\text{m}$	TEOS/Su/Etanol	1/1/6
Ş 1.7	BT 1011 $23\mu\text{m}$	TEOS/Su/Etanol	3/1/6
Ş 1.8	BT 1011 $23\mu\text{m}$	TEOS/Su/Etanol	5/1/6



Şekil 3.19. BOPET üzerine TEOS'un sol-jel yöntemiyle bağlanması ve yüzeyde inorganik film tabakasının oluşumu.

3.2.6. BOPET film üzerine GLYMO/TEOS sol-jel kaplama

GLYMO (1ml) / Etanol (25ml) olacak şekilde 10 dk karıştırılıp, üzerine 5 damla HCl damlatılıp 2,5 ml su eklenerek homojen bir karışım elde edilinceye kadar 10 dk karıştırılmıştır.

TEOS (1ml) / Etanol (25ml) olacak şekilde 10 dk karıştırılıp, üzerine 5 damla HCl damlatılıp 3,24 ml su eklenerek homojen bir karışım elde edilinceye kadar 10 dk karıştırılmıştır.

Çizelge 3.4' da verilen farklı oranlarda GLYMO ve TEOS kullanılarak karışım hazırlanmış, 23µm BOPET film yüzeyine K-bar yardımıyla sürülmüş ve sürümü yapılan numuneler 50°C de 10 dk etüvde kurutulmuştur.

Çizelge 3.4. GLYMO/TEOS kaplama formülleri.

Şeffaf Numune	Film Tipi	Uygulanan Formül	Oranlar
Ş 2.1	BT 1011 23µm	GLYMO Karışım/TEOS Karışım	1/1
Ş 2.2	BT 1011 23µm	GLYMO Karışım/TEOS Karışım	2/1
Ş 2.3	BT 1011 23µm	GLYMO Karışım/TEOS Karışım	3/1

3.2.7. GLYMO/TEOS kaplı BOPET film üzerine Amino-Poss sol-jel kaplama

Numune Ş3.1-Ş3.3 için GLYMO/TEOS/Su/Etanol Çizelge 3.5' de verilen oranlarda karıştırılıp üzerine 3 damla NH_3 damlatılarak 10 dk karıştırılmıştır. Karışım 23µm BOPET film yüzeyine K-bar yardımıyla sürülmüş ve sürümü yapılan numuneler 50°C' de 10 dk kurutulmuştur. 0,5 gr Amino-Poss 10ml dimetil sülfoksit içerisinde çözünene kadar 30 dk karıştırılmış, bu karışım GLYMO/TEOS/Su/Etanol karışımı sürülen film yüzeyine uygulanmıştır. Sürüm sonrası numuneler 50°C' de 10 dk kurutulmuştur. Son işlem olarak TEOS(3ml)/Su(1ml)/Etanol(6ml) karışımı hazırlanıp Amino-Poss sürümü yapılan filme 3.kat kaplama yapıp 50°C de 10 dk etüvde kurutulmuştur.

Numune Ş3.4-Ş3.6 için GLYMO (1ml) / Etanol (25ml) olacak şekilde 10 dk karıştırılıp, üzerine 5 damla HCl damlatılıp 2,5 ml su eklenerek homojen bir karışım elde edilinceye kadar 10 dk karıştırılmıştır. TEOS (1ml) / Etanol (25ml) olacak şekilde 10 dk karıştırılıp, üzerine 5 damla HCl damlatılıp 3,24 ml su eklenerek homojen bir karışım elde edilinceye kadar 10 dk karıştırılmıştır. Çizelge 3.5' da verilen farklı oranlarda GLYMO karışımı ve TEOS karışımı kullanılarak karışım hazırlanmış, film yüzeyine K-bar yardımıyla sürülmüş ve sürümü yapılan numuneler etüvde 50°C' de 10 dk kurutulmuştur. 0,5 gr Amino-Poss, 10ml dimetil sülfoksit içerisinde çözünene kadar 30 dk karıştırılmış, bu karışım GLYMO/TEOS sürülen film yüzeyine uygulanmıştır. Sürüm sonrası numuneler 50°C de 10 dk kurutulmuştur. Son işlem olarak TEOS(3ml)/Su(1ml)/Etanol(6ml) karışımı hazırlanıp Amino-Poss sürümü yapılan filme 3.kat kaplama yapıp 50°C de 10 dk etüvde kurutulmuştur.

Çizelge 3.5. GLYMO/TEOS kaplama üzerine Amino-Poss kaplama formülleri.

Şeffaf Numune	Film Tipi	Uygulanan Formül	Oranlar
Ş 3.1	BT 1011 23µm	GLYMO/TEOS/Su/Etanol	1/3/1/25
		AMINO-POSS/DMSO	0,5gr/10ml
		TEOS/ Su/Etanol	3/1/6
Ş 3.2	BT 1011 23µm	GLYMO/TEOS/Su/Etanol	2/3/1/25
		AMINO-POSS/DMSO	0,5gr/10ml
		TEOS/Su/Etanol	3/1/6
Ş 3.3	BT 1011 23µm	GLYMO/TEOS/Su/Etanol	3/3/1/25
		AMINO-POSS/DMSO	0,5gr/10ml
		TEOS/Su/Etanol	3/1/6
Ş 3.4	BT 1011 23µm	GLYMO Karışım/TEOS Karışım	1/1
		AMINO-POSS/DMSO	0,5gr/10ml
		TEOS/Su/Etanol	3/1/6
Ş 3.5	BT 1011 23µm	GLYMO Karışım/TEOS Karışım	2/1
		AMINO-POSS/DMSO	0,5gr/10ml
		TEOS/Su/Etanol	3/1/6
Ş 3.6	BT 1011 23µm	GLYMO Karışım/TEOS Karışım	3/1
		AMINO-POSS/DMSO	0,5gr/10ml
		TEOS/Su/Etanol	3/1/6

3.2.8. Sol-jel kaplanmış BOPET filmlere metalize kaplama

Çizelge 3.3, Çizelge 3.4 ve Çizelge 3.5 deki formüllere göre hazırlanan sol-jel kaplaması yapılmış filmlerin üzerine alüminyum metalize kaplama yapılmıştır ve Çizelge 3.6 da verilen numuneler elde edilmiştir.

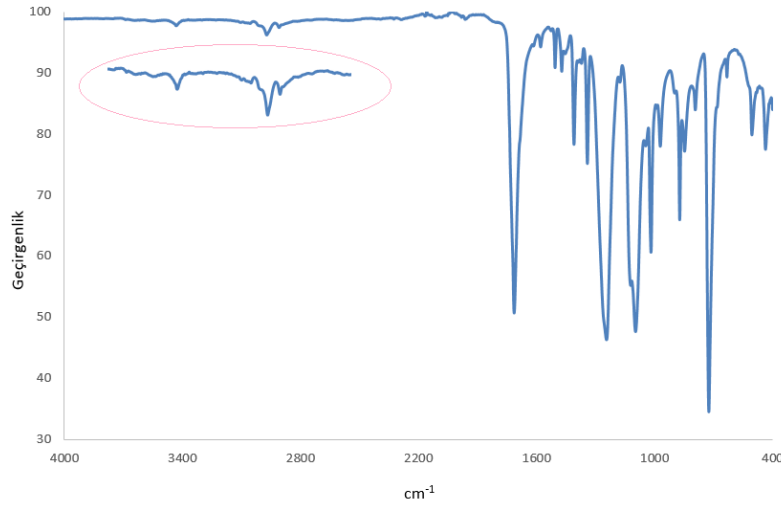
Çizelge 3.6. Alüminyum kaplaması yapılan film formülleri.

Metalize Numune	Film Tipi	Şeffaf Filme Uygulanan Formül	Oranlar
M 1.1	BT 1011 12µm	Kaplama Yok	-
M 1.2	BT 1011 12µm	TEOS/Su/Etanol	1/1/6
M 1.3	BT 1011 12µm	TEOS/Su/Etanol	3/1/6
M 1.4	BT 1011 12µm	TEOS/Su/Etanol	5/1/6
M 1.5	BT 1011 23µm	Kaplama Yok	-
M 1.6	BT 1011 23µm	TEOS/ Su/Etanol	1/1/6
M 1.7	BT 1011 23µm	TEOS/ Su/Etanol	3/1/6
M 1.8	BT 1011 23µm	TEOS/ Su/Etanol	5/1/6
M 2.1	BT 1011 23µm	GLYMO Karışım/TEOS Karışım	1/1
M 2.2	BT 1011 23µm	GLYMO Karışım/TEOS Karışım	2/1
M 2.3	BT 1011 23µm	GLYMO Karışım/TEOS Karışım	3/1
M 3.1	BT 1011 23µm	GLYMO/TEOS/SU/ETANOL	1/3/1/25
		AMINO-POSS/DMSO	0,5gr/10ml
		TEOS/SU/ETANOL	3/1/6
M 3.2	BT 1011 23µm	GLYMO/TEOS/SU/ETANOL	2/3/1/25
		AMINO-POSS/DMSO	0,5gr/10ml
		TEOS/SU/ETANOL	3/1/6
M 3.3	BT 1011 23µm	GLYMO K/TEOS/SU/ETANOL	3/3/1/25
		AMINO-POSS/DMSO	0,5gr/10ml
		TEOS/SU/ETANOL	3/1/6
M 3.4	BT 1011 23µm	GLYMO Karışım/TEOS Karışım	1/1
		AMINO-POSS/DMSO	0,5gr/10ml
		TEOS/SU/ETANOL	3/1/6
M 3.5	BT 1011 23µm	GLYMO Karışım/TEOS Karışım	2/1
		AMINO-POSS/DMSO	0,5gr/10ml
		TEOS/SU/ETANOL	3/1/6
M 3.6	BT 1011 23µm	GLYMO Karışım/TEOS Karışım	3/1
		AMINO-POSS/DMSO	0,5gr/10ml
		TEOS/SU/ETANOL	3/1/6

4. ARAŞTIRMA BULGULARI VE TARTIŞMA

4.1. BOPET Film Üzerine TEOS Sol-jel Kaplama Karakterizasyonu

BOPET filme TEOS kaplanması sonucunda yüzeyde film tabakası oluşmuş olup, Ş 1.1 ve Ş 1.5 numaralı standart numunelere göre korona değerlerinde düşme gözlenmiştir. TEOS oranı arttıkça korona değerindeki düşmede orantılı olarak artmıştır. Korona değerleri Çizelge 4.1’ de verilmiştir. Buna karşın yüzeyde oluşan tabaka filmin pislilik değerinde Çizelge 4.1’ de görüldüğü gibi bir miktar artışa neden olmuş, parlaklık değerinde bir değişiklik yapmamıştır. Çizelge 4.1’ de verilen bariyer özellikleri incelendiğinde de standart filmler ile kaplanmış filmler arasında kayda değer bir fark tespit edilmemiştir. Farklı kalınlıktaki filmlerde yapısal farklılık olmadığı için diğer aşamalarda sadece 23µm film kullanılarak kaplama özellikleri incelenmiştir.



Şekil 4.1. BOPET (Ş 1.5) FT-IR Spektrumu

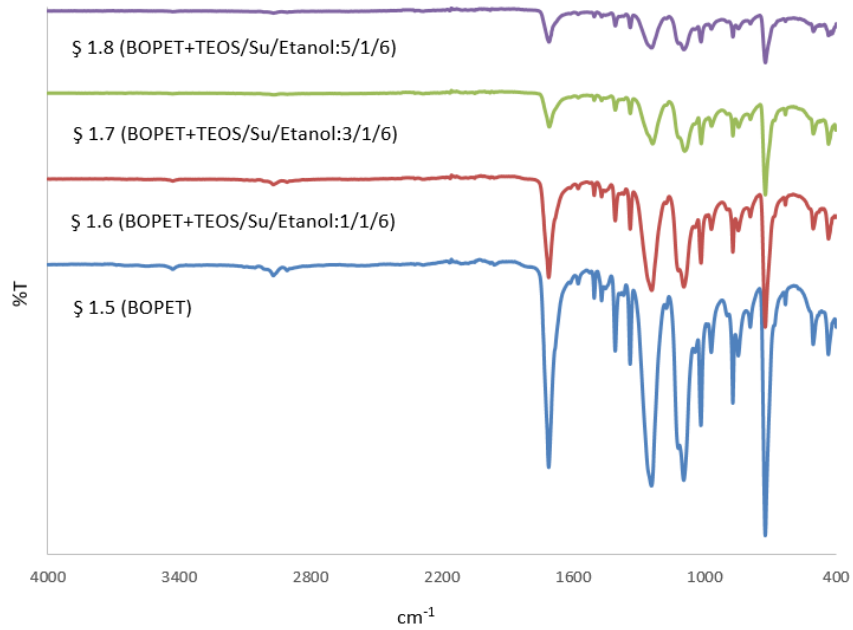
Şekil 4.1’de Ş 1.5 koduyla verilen herhangi bir işleme tabi tutulmamış standart BOPET filminin FT-IR spektrumu görülmektedir. Şekil 2.1’de verilen PET sentez şemasında, PET’in FT-IR titreşim spektroskopisinde soğurum yapan –OH, –CH₂–, –O–C– ve –C=O gruplarının varlığı görülmektedir. Bu gruplara ait pikler Şekil 4.1’de şu şekilde görülmektedir: 3400 cm⁻¹’de hidroksil grubuna ait O–H gerilme titreşimleri, 2900–3000 cm⁻¹ aralığında C–H gerilme titreşimleri, 1730 cm⁻¹’de karboksil grubuna ait C=O gerilme titreşimleri, 1500 cm⁻¹’de aromatik gruba ait C=C gerilme titreşimleri, 1350–1450 cm⁻¹

aralığında etilen glikol grubuna ait ve 1100-1250 cm^{-1} aralığında ise tereftalat grubuna ait C-O bağlarının gerilme ve hidroksil gruplarına ait H-O bağlarının deformasyon titreşimleri görülmektedir.

Sol-jel kaplama işleminde, PET ile organosilan bileşikleri arasındaki bağlanma -OH grupları üzerinden olduğundan Şekil 4.1’de PET’e ait 3400 cm^{-1} ’deki O-H gerilme titreşimleri büyütülerek ön plana çıkarılmıştır.

Şekil 4.2’de, oranları Çizelge 3.3’te ve sentez şeması Şekil 3.19’da verilen BOPET film üzerine TEOS’un kaplanmasına ilişkin FT-IR spektrumları görülmektedir. Spektrumlardan açıkça görülmektedir ki PET’e ait olan 3400 cm^{-1} ’deki hidroksi grubu pikleri TEOS’un yüzeye bağlanması ile kaybolmaya başlamış, 3/1 oranında, hidroksil grubuna ait pikler büyük oranda kaybolmuştur. TEOS oranı 5/1 oranına çıkarıldığında –OH gruplarına ait pikler biraz daha belirginleşmeye başlamıştır. Bu durum, TEOS’a ait etoksi gruplarının hidrolizinden kaynaklanan –OH grupları olarak değerlendirilmiştir.

GLYMO ve AMİNO-POSS bileşikleriyle yapılan çalışmalar da BOPET-TEOS film üzerinden adım adım yürütüldüğünden benzer FT-IR spektrumları Şekil 4.3 ve 4.4’de de görülmektedir. Bileşimi Çizelge 3.6’da verilen alüminyum ile kaplanmış “Metalize” filmlerin FT-IR spektrumları verilmemiştir, çünkü yüzeyde kaplı alüminyum tüm IR ışınını soğurduğundan değerlendirilebilir anlamlı spektrumlar elde edilememiştir.



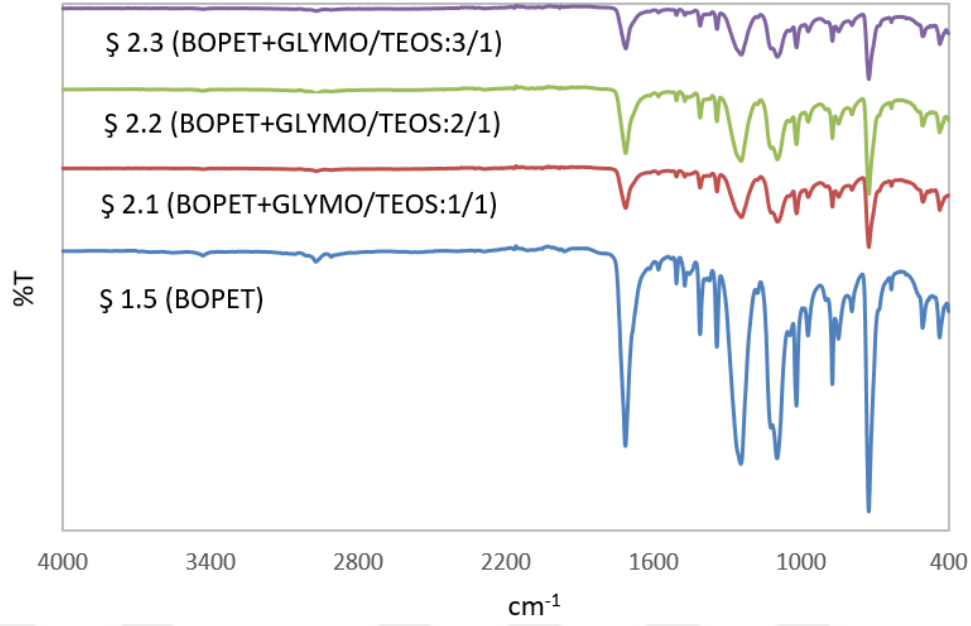
Şekil 4.2. BOPET film ve üzerine değişik oranlarda TEOS kaplı 23 μm şeffaf filmlerin FT-IR spektrumu

Çizelge 4.1. BOPET film üzerine TEOS sol-jel kaplama sonrası korona, pusluluk, parlaklık, oksijen ve su buharı geçirgenlik testi sonuçları.

Şeffaf Numune	Korona Değeri (dyne/cm) ASTM D 2578	Pusluluk (%) ASTM D 3985	Parlaklık (%) ASTM F 1249	OTR (cc/m ² /gün) ASTM D 3985	WVTR (g/m ² /gün) ASTM F 1249
Ş 1.1	56	1,9	142	119,2	39,8
Ş 1.2	48	1,9	142	116,1	47,9
Ş 1.3	40	2,1	142	125,1	46,3
Ş 1.4	38	1,9	142	133,8	48,4
Ş 1.5	56	1,8	143	64,5	33,5
Ş 1.6	48	2,0	141	66,4	32,3
Ş 1.7	39	1,9	141	63,4	34,6
Ş 1.8	38	1,9	141	68,5	35,4

4.2. BOPET Film Üzerine GLYMO/TEOS Sol-jel Kaplama Karakterizasyonu

BOPET filme GLYMO/TEOS kaplanması sonucunda yüzeyde film tabakası oluşmuş olup, Ş 1.5 numaralı standart numunelere göre korona değerleri 56 dyne/cm değerinden kaplama sonrası 48 dyne/cm değerine düşmüştür. Sol-jel kaplaması yapılan numunelerin test sonuçları Çizelge 4.2’ de verilmiş olup, korona değerinde sadece TEOS kaplanan numunelerdeki kadar düşme gözlenmemiştir. Buna karşın yüzeyde oluşan tabaka filmin pusluluk değerinde Çizelge 4.2’ de görüldüğü gibi artışa neden olmuş, parlaklık değerinde de düşme görülmüştür. Standart %1,8 ölçülen pusluluk değeri %5 seviyesine çıkmış, standart filmde %143 ölçülen parlaklık değeri %120 seviyesine düşmüştür. Çizelge 4.2’ de verilen bariyer özellikleri incelendiğinde de OTR değerinde standarta göre artış, WVTR değerinde ise düşme gözlenmiştir.



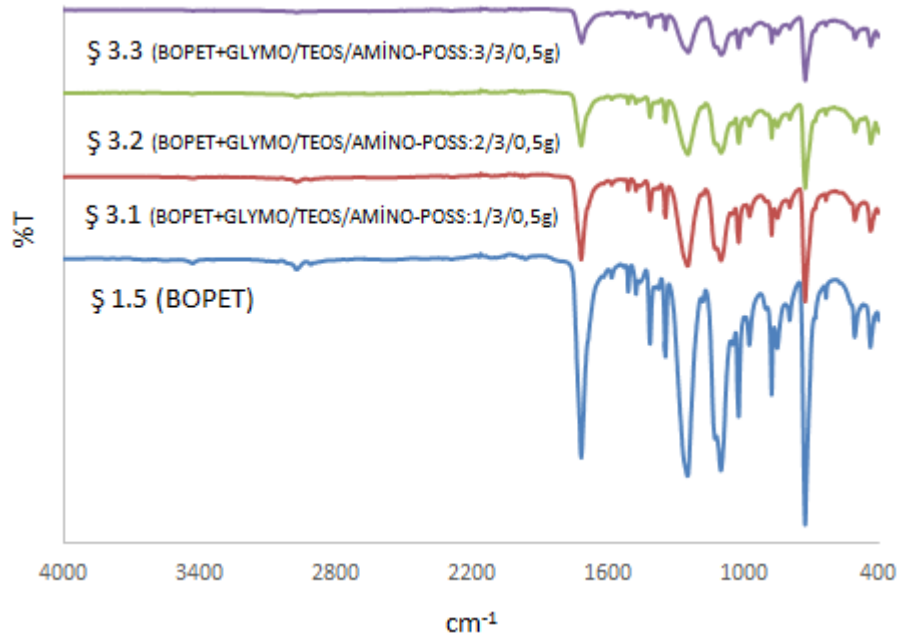
Şekil 4.3. BOPET film üzerine GLYMO/TEOS sol-jel kaplama FT-IR spektrumu.

Çizelge 4.2. BOPET film üzerine GLYMO/TEOS sol-jel kaplama sonrası korona, pusluluk, parlaklık, oksijen ve su buharı geçirgenlik testi sonuçları.

Şeffaf Numune	Korona Değeri (dyne/cm) ASTM D 2578	Pusluluk (%) ASTM D 3985	Parlaklık (%) ASTM F 1249	OTR (cc/m ² /gün) ASTM D 3985	WVTR (g/m ² /gün) ASTM F 1249
Ş 1.5	56	1,8	143	64,5	33,5
Ş 2.1	48	5,6	122	75,1	15,3
Ş 2.2	48	4,7	121	73,2	16,6
Ş 2.3	48	5,4	121	76,5	18,8

4.3. GLYMO/TEOS Kaplı BOPET Film Üzerine AMİNO-POSS Sol-jel Kaplama Karakterizasyonu

BOPET filme Amino-Poss kaplanması sonucunda yüzeyde film tabakası oluşmuş olup, sol-jel kaplaması yapılan numunelerin test sonuçları Çizelge 4.3’ de verilmiştir. Ş1.5 numaralı standart numunelere göre korona değerleri 56 dyne/cm değerinden kaplama sonrası 40 dyne/cm değerine düşmüştür. Buna karşın yüzeyde oluşan tabaka filmin pusluluk değerinde Çizelge 4.3’ de görüldüğü gibi artışa neden olmuş, parlaklık değerinde de çok az düşme görülmüştür. Standart %1,8 ölçülen pusluluk değeri %2,5 seviyesine çıkmış, standart filmde %143 ölçülen parlaklık değeri %130 seviyesine düşmüştür. Çizelge 4.3’ de verilen bariyer özellikleri incelendiğinde de OTR ve WVTR değerlerinde standarta göre belirgin seviyede düşüş gözlenmiştir. Standart filmde 64,5 cc/m²/gün gelen OTR değeri 15 cc/m²/gün seviyesine, 33,5 g/m²/gün gelen WVTR değeri ise 17 g/m²/gün değerine düşmüştür.



Şekil 4.4. GLYMO/TEOS kaplı BOPET film üzerine AMİNO-POSS sol-jel kaplama FT-IR spektrumu.

Çizelge 4.3. GLYMO/TEOS kaplı BOPET film üzerine AMİNO-POSS sol-jel kaplama sonrası korona, pisluluk, parlaklık, oksijen ve su buharı geçirgenlik testi sonuçları.

Şeffaf Numune	Korona Değeri (Dyne/cm) ASTM D 2578	Pisluluk (%) ASTM D 3985	Parlaklık (%) ASTM F 1249	OTR (cc/m ² /gün) ASTM D 3985	WVTR (g/m ² /gün) ASTM F 1249
Ş 1.5	56	1,8	143	64,5	33,5
Ş 3.1	40	2,4	138	15,4	18,3
Ş 3.2	40	2,7	137	15,9	21,7
Ş 3.3	41	2,6	137	16,5	17,6
Ş 3.4	40	2,6	129	15,6	18,5
Ş 3.5	40	2,7	136	16,9	22,9
Ş 3.6	41	2,5	138	17,5	17,3

4.4. Sol-jel Kaplanmış BOPET Filme Metalize Kaplama Karakterizasyonu

TEOS, GLYMO/TEOS ve Amino-Poss ormoser yapıları ile sol-jel kaplamaları filmlerin metalize kaplama makinasında alüminyum kaplaması yapılmıştır. Standart ve sol-jel kaplaması yapılan filmlerin üzerine Çizelge 4.4’ deki sonuçlardan görüleceği üzere 2 OD değerinde alüminyum kaplaması yapılmıştır.

Çizelge 4.4’ da verilen korona değerlerine göre standart filmin metalize kaplamasında 56 dyne/cm korona değeri ölçülmüş olup, TEOS ve GLYMO/TEOS karışımı kaplanan filmlerin metalize kaplanması sonrası korona değerleri de 33 dyne/cm ölçülmüştür.

Amino-Poss ile sol-jel kaplaması yapılan filmlerde ise korona seviyesi 44 dyne/cm değerine çıkmıştır.

Metalize kaplama sonrası ölçülen bariyer değerleri de Çizelge 4.4' de gösterilmiştir. Metalize kaplanmış M 1.1 (Metalize BOPET 12µm) ve M 1.5 (Metalize BOPET 23µm) numaralı standart filmlerin OTR değeri 2,5 cc/m²/gün WVTR değeri ise 0,40 g/m²/gün seviyesinde ölçülmüştür. TEOS kaplamalarında OTR değerleri 40 cc/m²/gün, WVTR değerleri 10 g/m²/gün seviyelerine çıkmış olup, bariyer özellikleri oldukça düşmüştür. GLYMO/TEOS karışımı sürülüp metalize kaplanan numunelerde (M 2.1-M 2.3) OTR değerlerinde M 1.5 numaralı standart numuneye yakın sonuçlar, WVTR değerlerinde standarttan yüksek sonuçlar elde edilmiştir. Amino-Poss kaplandıktan sonra metalize kaplaması yapılan numunelerde (M 3.1- M 3.6) ise OTR değerlerinde iyileşme görülmüş olsa da WVTR değerlerinde artış görülmüştür.

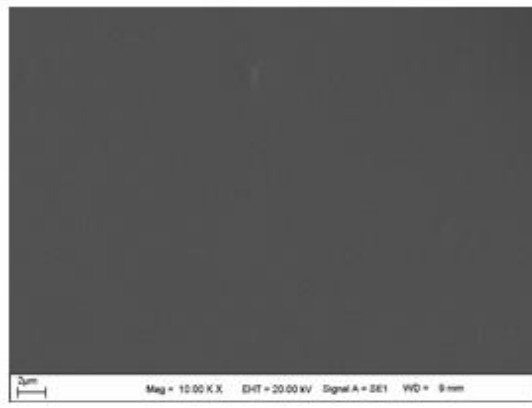
Adezyon kuvvetleri incelendiğinde Çizelge 4.4' deki değerlere göre TEOS kaplama sonuçlarında iyileşme görülmezken, GLYMO/TEOS ve AMİNO-POSS kaplamalarında belirgin bir artış gözlenmiştir. Sol-jel kaplama yapılmadan metalize kaplanan M 1.5 numaralı numunede adezyon kuvveti 0,4 N/25mm ölçülürken, özellikle AMİNO-POSS kaplamaları ile elde edilen alüminyum adezyon kuvveti 2 N/25mm değerlerini geçmektedir. Standarta göre yüksek değerler etüvde ve soğutucuda bekletilen numunelerde de aynı şekilde gözlenmiştir. Pastörizasyon/sterilizasyon uygulaması ve sonrasında metal adezyon kuvvetini simüle etmek için numuneler etüvde 100°C' de 30sn bekletilmiş ve adezyon testleri yapılmıştır. Isıl işleme maruz kalan filmlerin adezyon kuvvetinde 0,3N değerine kadar bir düşme gözlenmiştir. Soğutucuda -10 °C' de 10 dk bekletilen numunelerin sonuçları ise etüvde bekletilen numunelere göre daha yüksek çıkmıştır. Ayrıca bant adezyon testinde de bütün numuneler benzer performans göstermiş olup, metal yolunma gözlenmemiştir.

Çizelge 4.4. Sol-jel kaplanmış BOPET filme metalize kaplama sonrası korona, optik yoğunluk, adezyon kuvveti, oksijen ve nem geçirgenlik testi sonuçları.

Metalize Numune	Korona Değeri (dyne/cm) ASTM D 2578	Optik Yoğunluk Macbeth	OTR (cc/m ² /gün) ASTM D 3985	WVTR (g/m ² /gün) ASTM F 1249	Adezyon Kuvveti (N/25mm)		
					Standart şartlar	(100 °C, 30 sn)	(-10 °C, 10 dk)
M 1.1	56	2,08	2,54	0,39	0,25	0,20	0,20
M 1.2	33	1,96	43,6	10,70	0,25	0,10	0,10
M 1.3	33	1,93	50,7	16,00	0,15	0,00	0,10
M 1.4	33	1,96	56,9	16,40	0,15	0,00	0,00
M 1.5	56	2,07	2,38	0,34	0,40	0,30	0,40
M 1.6	33	2,00	45,1	10,40	0,10	0,00	0,00
M 1.7	33	1,98	31,6	10,00	0,10	0,00	0,10
M 1.8	33	2,07	26,2	8,40	0,20	0,20	0,20
M 2.1	33	1,96	2,26	1,24	1,60	1,50	1,60
M 2.2	33	1,90	2,88	1,05	1,60	1,50	1,60
M 2.3	33	1,95	2,65	1,37	1,70	1,60	1,60
M 3.1	44	2,00	0,95	2,10	1,40	1,30	1,30
M 3.2	44	2,07	1,76	2,00	2,05	1,90	2,00
M 3.3	43	2,07	1,04	1,70	2,35	2,00	2,20
M 3.4	44	2,04	1,35	4,30	2,05	1,90	2,00
M 3.5	44	2,01	1,95	3,80	1,95	1,80	1,90
M 3.6	44	2,02	1,10	1,40	2,10	2,00	2,10

4.5. Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) Karakterizasyonu

SEM yüzey karakterizasyonunda yaygın ve güçlü yöntemlerden biridir. Bir numunenin yüzeyi hakkında hem topografik ve morfolojik görüntüleme yapmak hem de yüzeyin kimyasal bileşimi hakkında önemli bilgiler elde etmek mümkündür. Şekli 4.5'te BOPET, TEOS kaplanmış BOPET, TEOS+GLYMO kaplanmış BOPET ve TEOS+GLYMO+AMİNO-POSS kaplanmış BOPET filmlerin SEM görüntüleri ve Enerji Dağılımlı X-Işını (EDX) kimyasal analiz sonuçları Şekil 4.5 ve 6'da görülmektedir. Şekil 4.5'de kaplanmamış ve kaplanmış BOPET filmlerin yüzeylerinin düz olduğu görülmektedir.



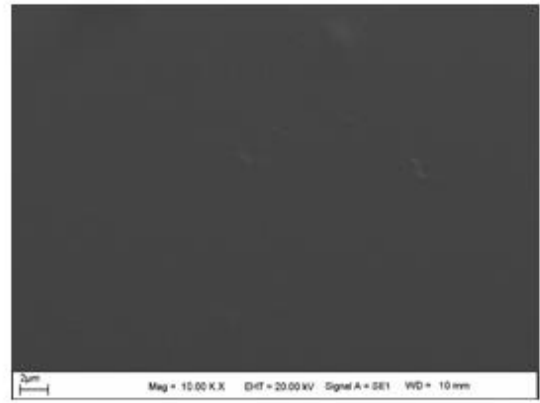
BOPET (§ 1.5)



BOPET+TEOS (§ 1.8)



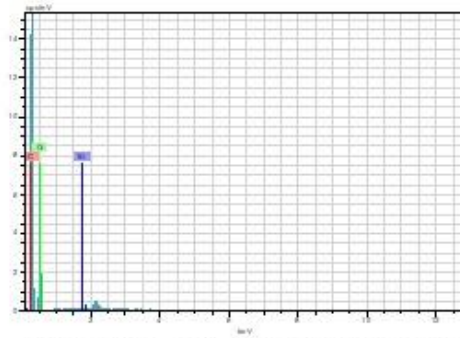
BOPET+GLYMO/TEOS (§ 2.3)



BOPET+GLYMO/TEOS/AMINO-POSS (§ 3.3)

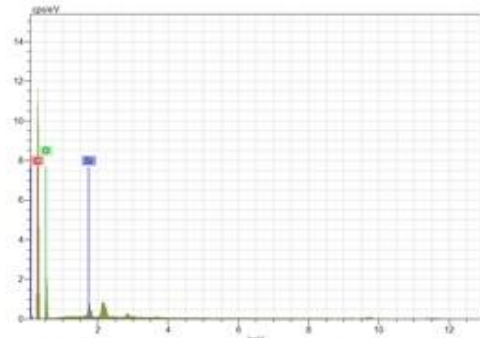
Şekil 4.5. BOPET film ve silan bileşikleri ile sol-jel yöntemiyle kaplanmış filmlere ait SEM görüntüleri

Şekil 4.6'daki EDX sonuçlarından açıkça görülmektedir ki BOPET'te silisyum atomu gözlenmezken, silika bileşikleri ile yapılan kaplamalarda silisyumlu bileşiğin miktarı arttıkça yüzeydeki Si elementinin miktarı da artmaktadır.



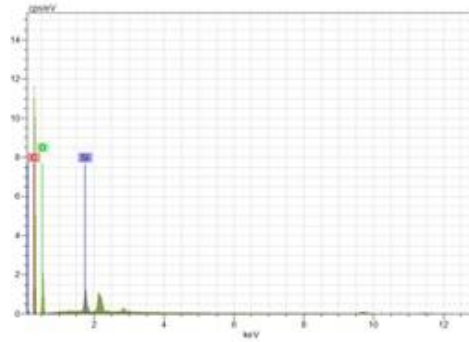
El	AN	Series	unn. [wt.-%]	C norm. [wt.-%]	C Atom. [at.-%]	C Error [%]
C	6	K-series	58.43	58.43	65.21	18.3
Si	14	K-series	0.08	0.08	0.04	0.0
O	8	K-series	41.49	41.49	34.76	13.6
Total:			100.00	100.00	100.00	

BOPET (§ 1.5)



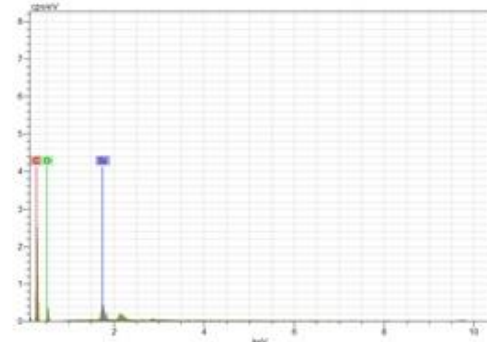
El	AN	Series	unn. [wt.-%]	C norm. [wt.-%]	C Atom. [at.-%]	C Error [%]
C	6	K-series	56.58	56.59	63.68	17.8
Si	14	K-series	0.96	0.96	0.46	0.1
O	8	K-series	42.45	42.45	35.86	14.0
Total:			100.00	100.00	100.00	

BOPET+TEOS (§ 1.8)



El	AN	Series	unn. [wt.-%]	C norm. [wt.-%]	C Atom. [at.-%]	C Error [%]
C	6	K-series	56.65	56.65	63.89	17.9
Si	14	K-series	1.63	1.63	0.79	0.1
O	8	K-series	41.71	41.72	35.32	13.8
Total:			100.00	100.00	100.00	

BOPET+GLYMO/TEOS (§ 2.3)



El	AN	Series	unn. [wt.-%]	C norm. [wt.-%]	C Atom. [at.-%]	C Error [%]
C	6	K-series	59.87	59.87	66.99	19.9
Si	14	K-series	1.91	1.91	0.91	0.1
O	8	K-series	38.22	38.22	32.10	14.4
Total:			100.00	100.00	100.00	

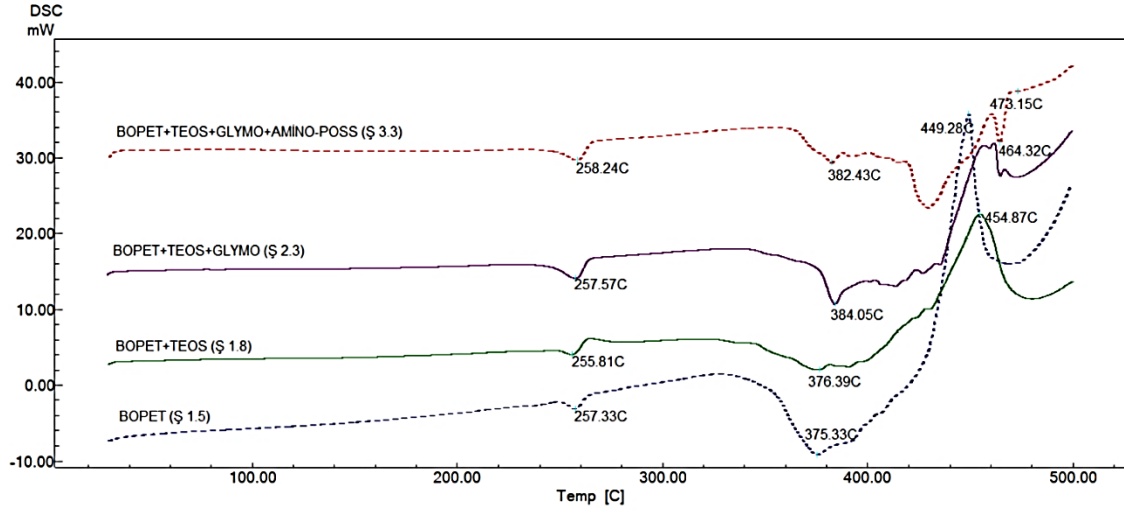
BOPET+GLYMO/TEOS/AMINO-POSS (§ 3.3)

Şekil 4.6. BOPET film ve silan bileşikleri ile sol-jel yöntemiyle kaplanmış filmlere ait EDX sonuçları

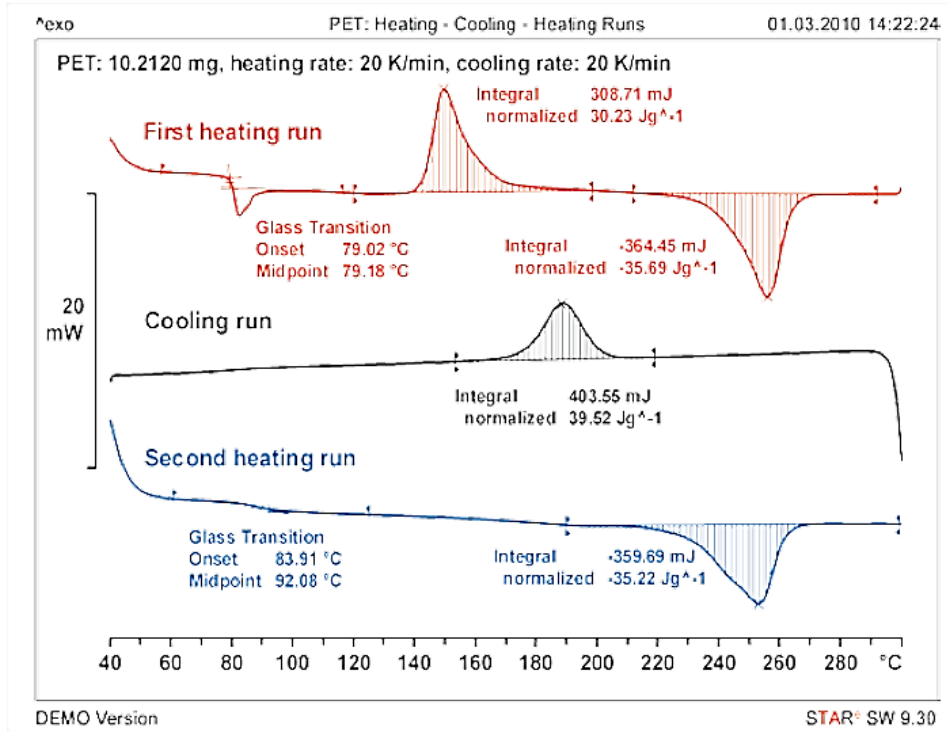
4.6. Diferansiyel Taramalı Kalorimetre (DSC) Analizi

Şekil 4.7'deki kaplanmamış ve kaplanmış BOPET filmlerin DSC termogramları görülmektedir. Şekil 4.8'de ise Mettler Toledo (Hammer, Mettler-Toledo) firması tarafından verilen standart poli (etilen tereftalat) (PET)'in ısıtma-soğutma ve tekrar ısıtma DSC termogramları verilmektedir. PET yarı kristalin bir termoplastik polimer olduğundan 1. ısıtmada 79,18 °C'de camsı geçiş sıcaklığı, 149,86 °C'de soğuk kristallenme ve 248,2 °C'de ise erime sıcaklığı görülmektedir. Birinci ısıtma-soğutma sonrasında PET büyük oranda kristallendiğinden ikinci ısıtmada camsı geçiş sıcaklığı pikinin şiddeti oldukça düşmüş ve soğuk kristallenme piki ise tamamen kaybolmuştur. PET çift yönlü gerdirme sırasında tamamen kristallendiğinden Şekil 4.7'de (§ 1.5) camsı geçiş sıcaklığı ve soğuk kristallenme

sıcaklığı görülmemektedir. Ancak erime sıcaklığı standart PET'in erime sıcaklığından biraz fazla 257,33 °C olarak görülmektedir. Sol-jel kaplama sonrasında BOPET'in erime sıcaklığı yaklaşık 1°C artmakta ancak bozulma sıcaklığı 449,28 °C'den 473,15 °C'ye çıkmaktadır.



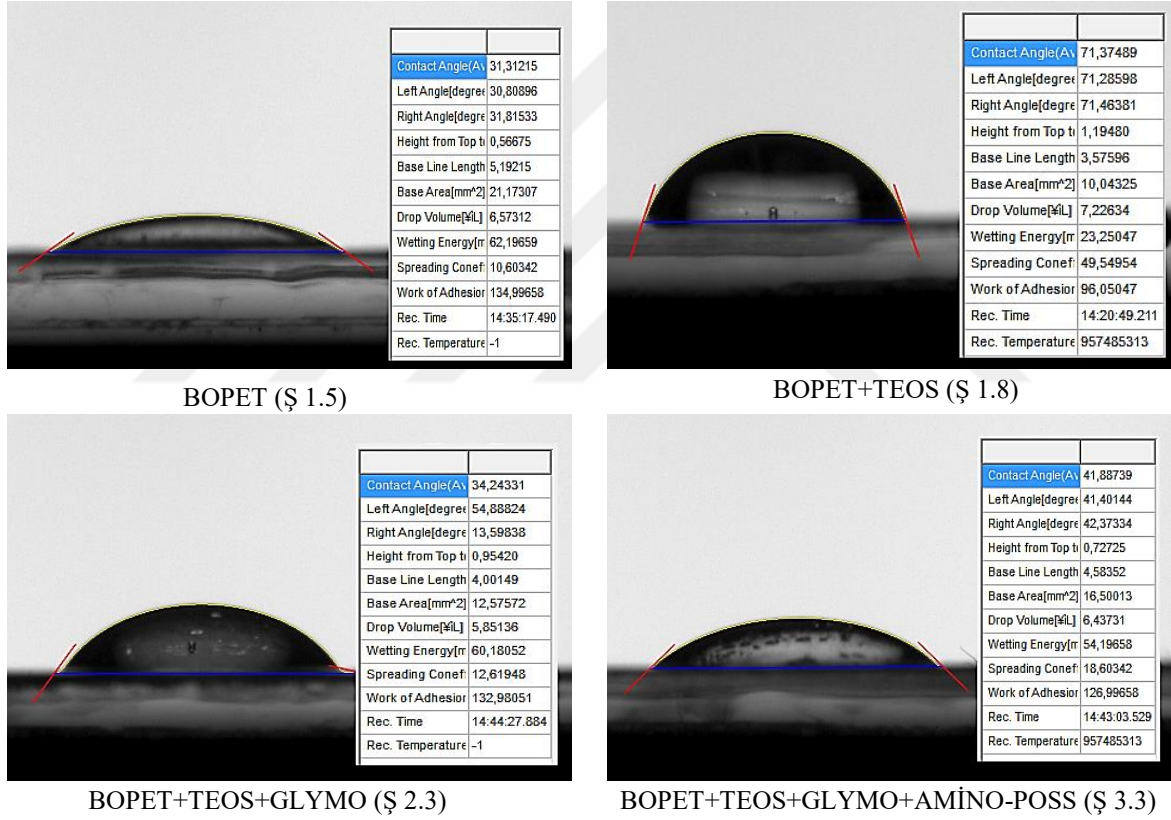
Şekil 4.7. BOPET film ve silan bileşikleriyle sol-jel yöntemiyle kaplanmış filmlere ait DSC termogramları.



Şekil 4.8. Standart poli (etilen tereftalat)'ın (PET) DSC termogramı (Hammer, Mettler-Toledo).

4.7. Sıvı Temas Açısı Ölçümü

Şekil 4.9’da BOPET film ve sol-jel yöntemiyle kaplanmış BOPET filmlerin sıvı temas açısı ölçümleri görülmektedir. Sıvı temas açısı ölçümleri katı bir yüzeyin serbest enerjisini ölçmenin en pratik yoludur. Katı bir yüzeyin yüzey serbest enerjisi ne kadar büyük olursa yapışma özelliği o kadar iyi ve su ile yapmış olduğu temas açısı o kadar düşük olmaktadır. Şekil 4.9’da görülen BOPET, BOPET+TEOS, BOPET+TEOS+GLYMO ve BOPET+TEOS+GLYMO+AMİNO-POSS kaplamalarına ilişkin sıvı temas açıları ve yanlarındaki tablolarda ise yüzey enerjileri görülmektedir. Çizelge 4.1, 2 ve 3’den de görüleceği gibi sol-jel kaplama ile standart korona değerleri azalırken, sıvı temas açıları artmakta, yüzey serbest enerjileri azalmaktadır.

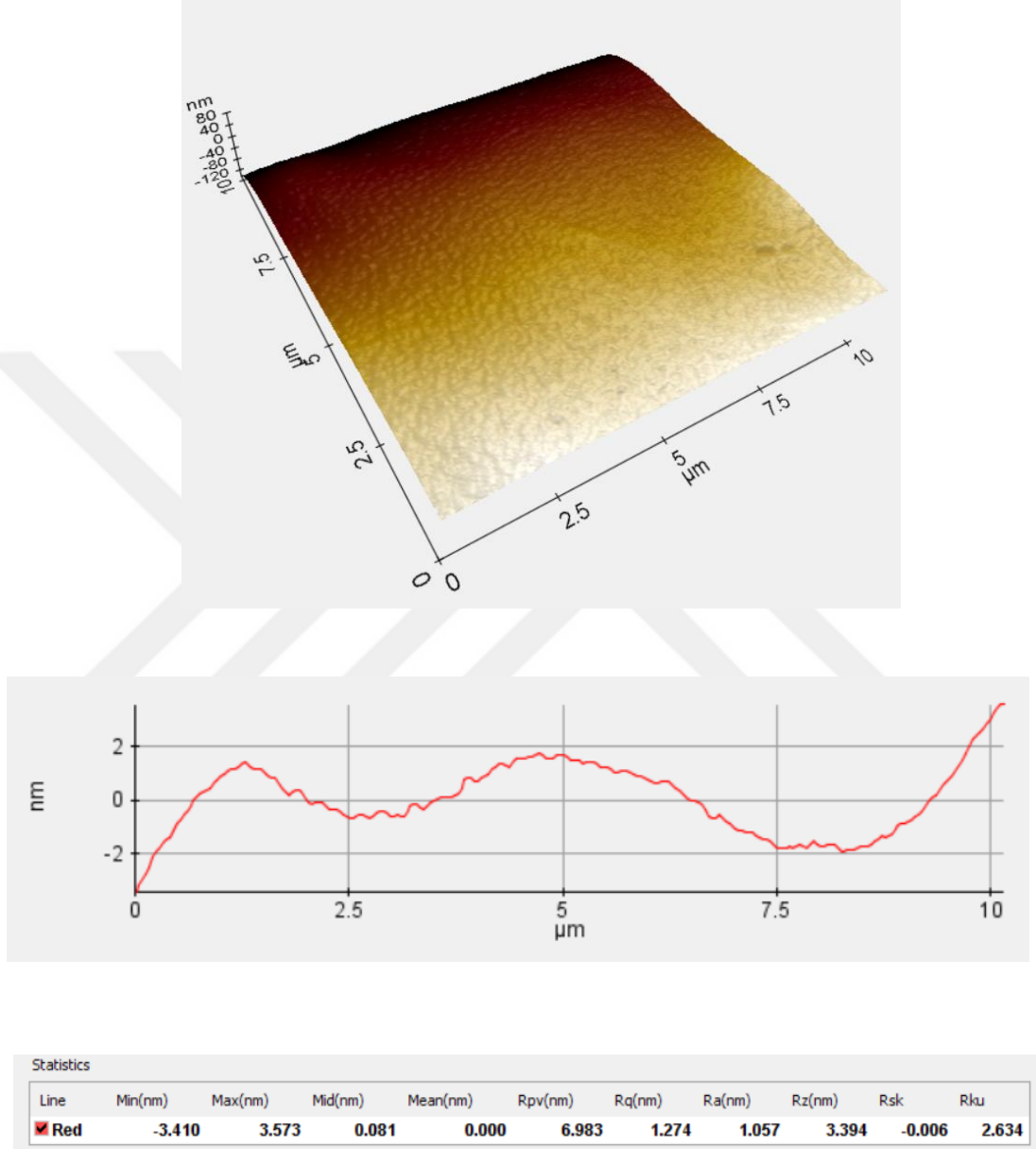


Şekil 4.9. BOPET film ve sol-jel yöntemiyle kaplanmış BOPET filmlerin sıvı temas açısı ölçümleri.

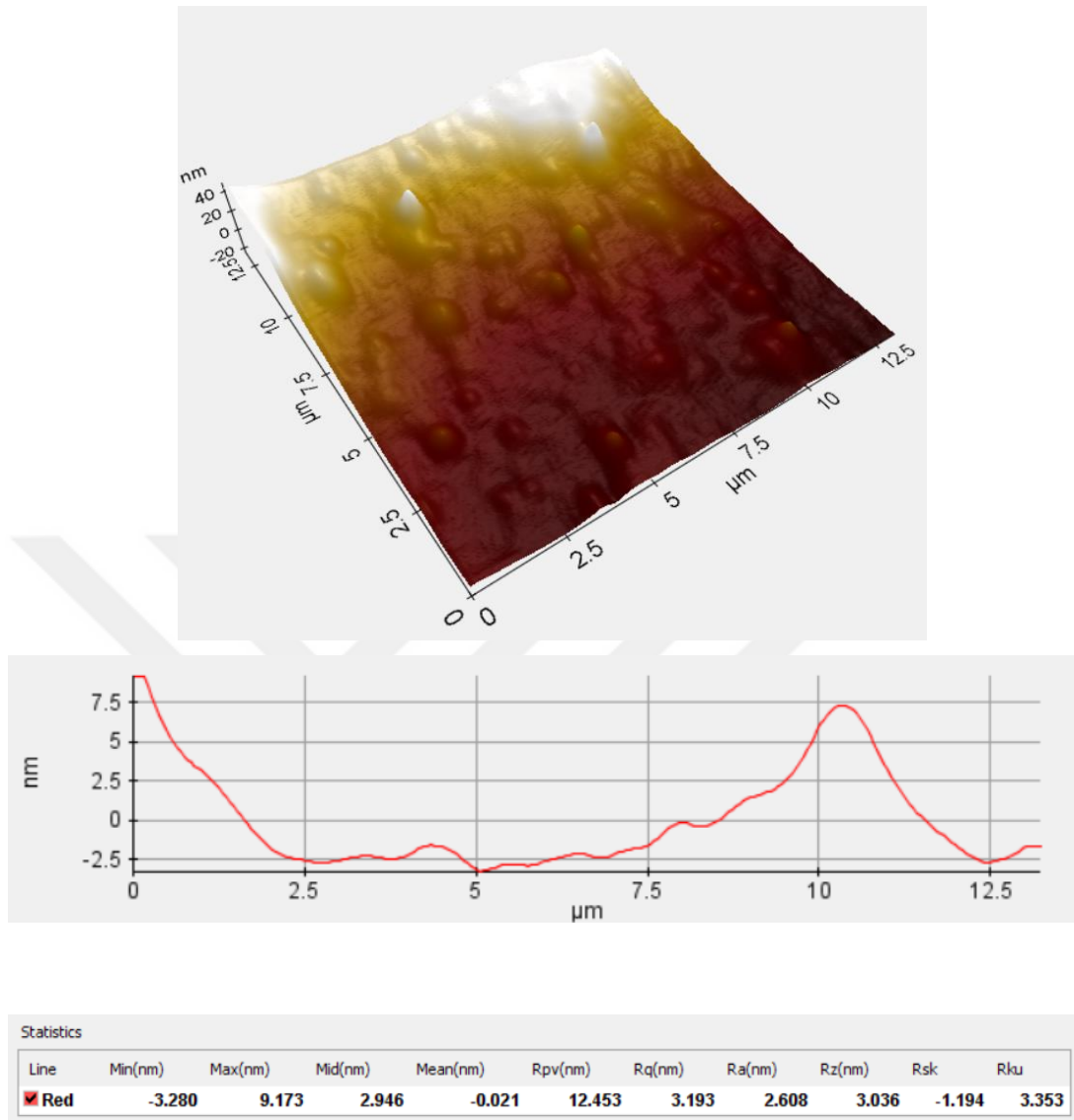
4.6. Atomik Kuvvet Mikroskobu (AFM) Analizi

Şekil 4.10.A, B, C ve D’de BOPET film ve sol-jel yöntemiyle kaplanmış BOPET filmlerin Atomik Kuvvet Mikroskobu (AFM) görüntüleri görülmektedir. AFM, katı malzemelerin yüzeyinin karakterizasyonunda gerçek üç boyutlu görüntü ve pürüzlülük değerlerini elde etmemizi sağlayan son derece önemli bir yüzey karakterizasyon yöntemidir.

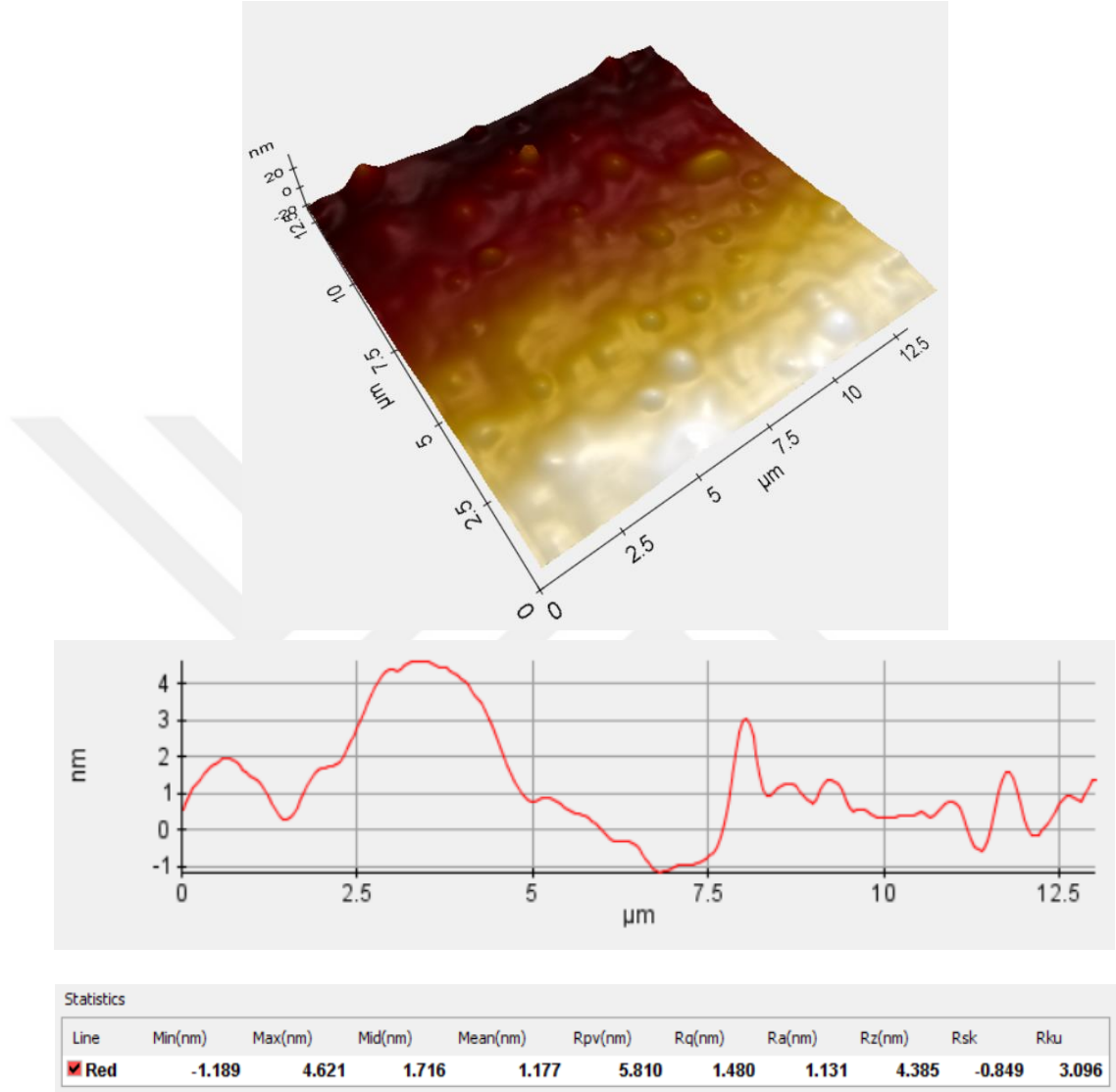
AFM görüntülerinden de görüleceği gibi sol-jel yöntemiyle AMİNO-POSS kaplanmış yüzeylerin yüzey pürüzlülükleri diğerlerinden daha fazladır. Bu sonuçlar Çizelge 4.1, 4 ve 7’de verilen korona değerleri ve Şekil 4.9’da verilen sıvı temas açısı ve yüzey enerjisi değerleri ile örtüşmektedir.



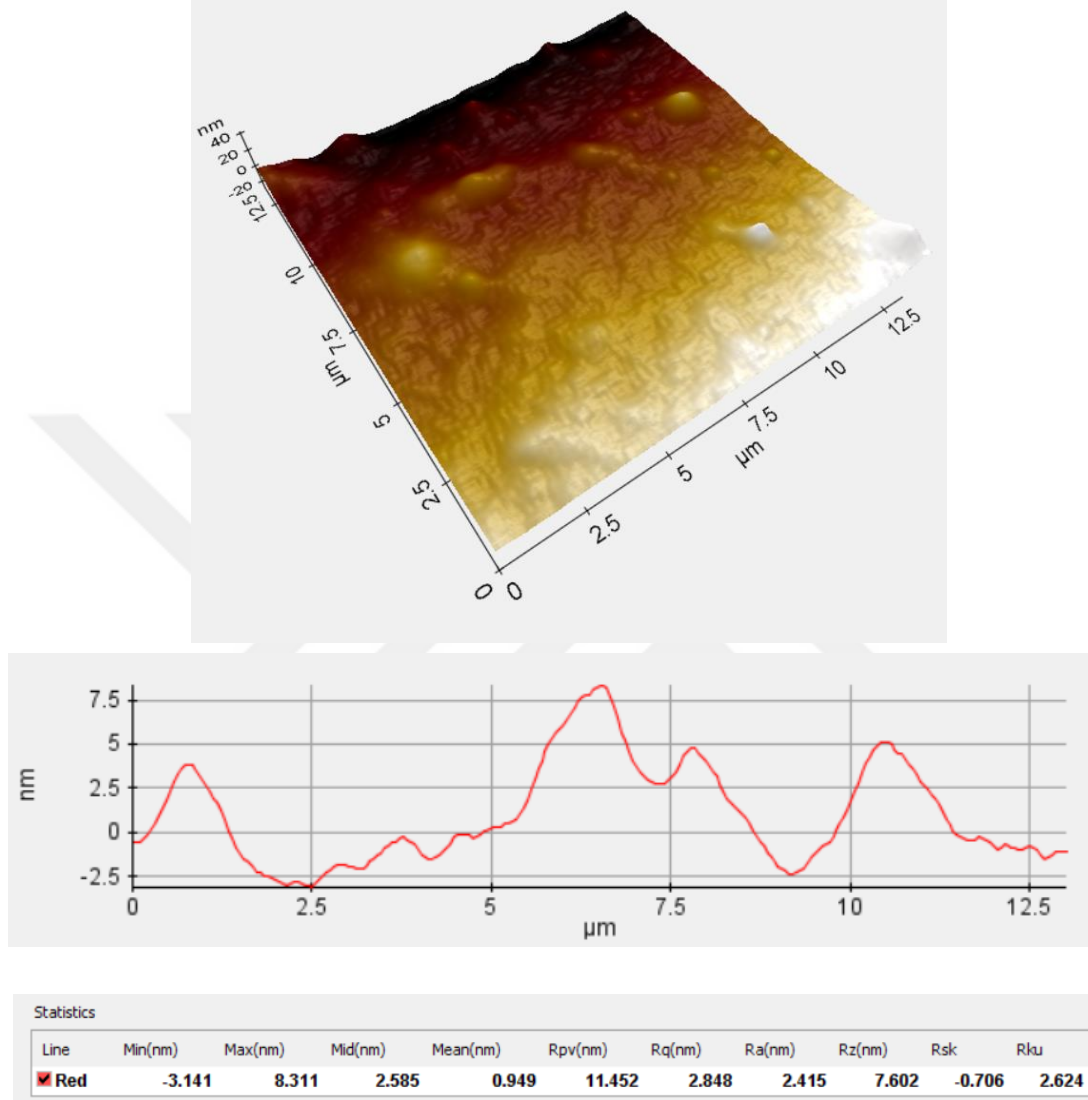
Şekil 4.10.A BOPET filmin (Ş 1.5) AFM görüntüsü



Şekil 4.11.B Sol-jel yöntemiyle TEOS kaplanmış BOPET filmin (Ş 1.8) AFM görüntüsü



Şekil 4.12.C Sol-jel yöntemiyle TEOS+GLYMO kaplanmış BOPET filmin (Ş 2.3) AFM görüntüsü



Şekil 4.13.D Sol-jel yöntemiyle TEOS+GLYMO+AMİNO-POSS kaplanmış BOPET filmin (Ş 3.3) AFM görüntüsü

5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

5.1. Sonuçlar

Farklı formüllerde sol-jel kaplaması yapılan film numunelerinin incelemesine göre hedeflenen adezyon kuvveti değerlerine ulaşılmasa da ilgi çekici bariyer ve adezyon kuvveti değerleri elde edilmiştir.

TEOS kaplaması yapılan şeffaf ve metalize film numunelerinde korona değerinde belirgin bir düşme ölçülmüştür. TEOS kaplanan numunelerin bariyer özellikleri ise şeffaf numunelerde standart BOPET filme benzer özellik gösterse de, metalize kaplama sonrası geçirgenlik değerleri oldukça artmıştır. Adezyon kuvveti ölçümlerinde de standarttan düşük değerler elde edilmiştir.

GLYMO/TEOS kaplaması yapıp üzerine alüminyum kaplanan numuneleri adezyon kuvvetlerinde iyileşme gözlenmiş, OTR değerlerinde standartta benzer sonuçlar alınmış fakat WVTR değerinde artış gözlenmiştir. Metalize kaplanan numunelerde korona seviyesi standart metalize filme göre düşüş göstermiştir.

Amino-Poss kaplamalarında sol-jel kaplaması yapılan şeffaf film numunelerinin bariyer özelliklerinde dikkate değer bir iyileşme gözlenmiştir. Aynı şekilde Amino-Poss kaplandıktan sonra alüminyum kaplaması yapılan film numunelerinin OTR ve metal adezyon kuvveti değerlerinde gözlenen iyileşme, bu alanda yapılabilecek farklı çalışmalar için temel oluşturabilecektir.

5.2. Öneriler

Amino-Poss yapısı ile farklı formüller geliştirilerek, yeni formül yapısıyla ormoser kaplamaların metalize filmlerdeki etkisi incelenmelidir. Elde edilen analiz sonuçları bu alanda gelişmelerin olabileceğini göstermektedir.

6. KAYNAKLAR

- Awaja, F., Gilbert, M., Kelly, G., Fox, B., & Pigram, P. J. (2009). Adhesion of polymers. *Progress in polymer science*, 34(9), 948-968.
- Decker, W., Roy, D., Voght, C., Roy, C., & Dabbert, P. (2004). Metallized Polymer Films as Replacement for Aluminum Foil in Packaging Applications. In *PROCEEDINGS OF THE ANNUAL TECHNICAL CONFERENCE-SOCIETY OF VACUUM COATERS* (Vol. 47, p. 594).
- Demeuse, M. T. (Ed.). (2011). *Biaxial stretching of film: Principles and applications*. Elsevier.
- Ebnesajjad, S. (Ed.). (2012). *Plastic films in food packaging: materials, technology and applications*. William Andrew.
- Gasparin, A. L., Wanke, C. H., Nunes, R. C. R., Tentardini, E. K., Figueroa, C. A., Baumvol, I. J. R., & Oliveira, R. V. B. (2013). An experimental method for the determination of metal–polymer adhesion. *Thin Solid Films*, 534, 356-362.
- Gültek, A. Kil-Polimer Sol-Jel Hibrit Materyallerinin Sentezi ve Fizikokimyasal Özelliklerinin İncelenmesi. Doktora Tezi. İnönü Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü. 1998. YÖK Tasnif no: 77920.
- Hammer, A. Thermal analysis of polymers. Part 1: DSC of thermoplastics. Mettler-Toledo User Com 31. <https://www.mt.com/int/en/home/library/usercoms/lab-analytical-instruments/thermal-analysis-usercom-31.html>
- Jesdinszki, M., Struller, C., Rodler, N., Blondin, D., Cassio, V., Kucukpinar, E., & Langowski, H. C. (2012). Evaluation of adhesion strength between thin aluminum layer and poly (ethylene terephthalate) substrate by peel tests—A practical approach for the packaging industry. *Journal of adhesion science and technology*, 26(20-21), 2357-2380.
- Ke, Z., & Yongping, B. (2005). Improve the gas barrier property of PET film with montmorillonite by in situ interlayer polymerization. *Materials Letters*, 59(27), 3348-3351.
- Küçükpinar, E., & Langowski, H. C. (2012). Adhesion Aspects in Packaging. *Journal of adhesion science and technology*, 26(20-21), 2317-2324.
- A. Martucci, G. Brusatin, M. Guglielmi, C. Strohhofer, J. Fick, S. Pelli, and G.C. Righini, J. Sol-Gel Sci. Tech. 1998.13, 535-537.
- Marshall, S. J., Bayne, S. C., Baier, R., Tomsia, A. P., & Marshall, G. W. (2010). A review of adhesion science. *Dental materials*, 26(2), e11-e16.

- Mwema, F. M., Oladijo, O. P., Akinlabi, S. A., & Akinlabi, E. T. (2018). Properties of physically deposited thin aluminium film coatings: A review. *Journal of alloys and compounds*, 747, 306-323.
- Pellice, S., Galliano, P., Castro, Y., & Durán, A. (2003). Hybrid sol-gel coatings produced from TEOS and γ -MPS. *Journal of sol-gel science and technology*, 28(1), 81-86.
- Piergiorgio, L., & Limbo, S. (2016). *Food packaging materials* (pp. 1-75). Basel, Switzerland:: Springer.
- Rauwendaal, C. (2014). *Polymer extrusion 5E*. Hanser.
- Saçak, M. (2004). *Polimer kimyası*. Gazi Kitabevi.
- Sanchez, C., Belleville, P., Popall, M., Nicole, L. (2011). Applications of advanced hybrid organic-inorganic nanomaterials: from laboratory to market. *Chem. Soc. Rev.*40, 696-753.
- Seçkin, T. (2015). *Polimer kimyası: fonksiyonel yaklaşım ve uygulamaları*. Seçkin Yayıncılık.
- Siracusa, V., Rocculi, P., Romani, S., & Dalla Rosa, M. (2008). Biodegradable polymers for food packaging: a review. *Trends in Food Science & Technology*, 19(12), 634-643.
- Schmidt, H., Kasemann, R., Burkhart, T., Wagner, G., Arpac, E., and Geiter, E. (1995) *Inorganic-Organic Hybrid Coatings for Metal and Glass Surfaces*. *Hybrid Organic-Inorganic Composites* (Mark, J. E., Lee, C. Y. C., and Bianconi, P. A., Eds.), pp 331-347.
- Schmidt, M., Rodler, N., Miesbauer, O., Rojahn, M., Vogel, T., Dörfler, R., Kucukpinar, E. & Langowski, H. C. (2012). Adhesion and barrier performance of novel barrier adhesives used in multilayered high-barrier laminates. *Journal of adhesion science and technology*, 26(20-21), 2405-2436.
- Toygun, Ş., Köneçoğlu, G., & Kalpaklı, Y. (2013). *General Principles of Sol-Gel*. Sigma: *Journal of Engineering & Natural Sciences/Mühendislik ve Fen Bilimleri Dergisi*, 31(4).
- Wagner Jr, J. R. (Ed.). (2016). *Multilayer flexible packaging*. William Andrew.
- Yildirim, S., Röcker, B., Pettersen, M. K., Nilsen-Nygaard, J., Ayhan, Z., Rutkaite, R., ... & Coma, V. (2018). Active packaging applications for food. *Comprehensive Reviews in Food Science and Food Safety*, 17(1), 165-199.

ÖZGEÇMİŞ

Ad Soyad: Taha Yasin Yahşi

Doğum Yeri ve Tarihi:

Adres:

E-Posta:

Lisans: İstanbul Teknik Üniversitesi Kimya Mühendisliği, 2007

Mesleki Deneyim:

- 2020-2021** BOPP Film Üretim Yöneticisi
Süper Film Ambalaj San. Ve Tic. A.Ş.
- 2017-2020** Arge Yöneticisi
Süper Film Ambalaj San. Ve Tic. A.Ş.
- 2009-2017** BOPP Film Proses Geliştirme Mühendisi
Süper Film Ambalaj San. Ve Tic. A.Ş.
- 2008-2009** BOPP Film Kalite Güvence Mühendisi
Süper Film Ambalaj San. Ve Tic. A.Ş.

TEZDEN TÜRETİLEN YAYINLAR/SUNUMLAR
