

T.C.
YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

POLİAMİD 6,12 VE ETİLEN VİNİL ALKOL
KOPOLİMERİ KARIŞIMLARINI İÇEREN
POLİMERİK FİLMLERİN FİZİKSEL VE MEKANİK
ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ

Gizem Yadigar ECE

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Kimya Anabilim Dalı

Fizikokimya Programı

Danışman

Prof. Dr. Özlem CANKURTARAN

Temmuz, 2024

T.C.
YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**POLİAMİD 6,12 VE ETİLEN VİNİL ALKOL
KOPOLİMERİ KARIŞIMLARINI İÇEREN
POLİMERİK FİLMLERİN FİZİKSEL VE MEKANİK
ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ**

Gizem Yadigar ECE tarafından hazırlanan tez çalışması 23.07.2024 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı, Fizikokimya Programı **YÜKSEK LİSANS** olarak kabul edilmiştir.

Prof. Dr. Özlem CANKURTARAN
Yıldız Teknik Üniversitesi
Danışman

Jüri Üyeleri

Prof. Dr. Özlem CANKURTARAN Danışman
Yıldız Teknik Üniversitesi

Prof. Dr. Bahire Filiz ŞENKAL, Üye
Yıldız Teknik Üniversitesi

Doç. Dr. Özlem YAZICI, Üye
Yıldız Teknik Üniversitesi

Danışmanım Prof. Dr. Özlem CANKURTARAN sorumluluğunda tarafımca hazırlanan “Poliamid 6,12 ve etilen vinil alkol kopolimerleri karışımlarının fiziksel ve mekanik özelliklerinin incelenmesi” başlıklı çalışmada veri toplama ve veri kullanımında gerekli yasal izinleri aldığımı, diğer kaynaklardan aldığım bilgileri ana metin ve referanslarda eksiksiz gösterdiğimi, araştırma verilerine ve sonuçlarına ilişkin çarpıtma ve/veya sahtecilik yapmadığımı, çalışmam süresince bilimsel araştırma ve etik ilkelerine uygun davrandığımı beyan ederim. Beyanımın aksinin ispatı halinde her türlü yasal sonucu kabul ederim.

Gizem Yadigar ECE

İmza



Aileme...

TEŞEKKÜR

Tüm çalışmamda bilgi ve tecrübesini paylaşan, anlayış ve katkılarından dolayı danışman hocam Prof. Dr. Özlem Cankurtaran’a sonsuz teşekkür ederim.

Çalışmamın deneysel sürecinde desteklerini sağlayan Mustafa Zorluca ve Kamer Bayram’a teşekkür ederim.

Geceleri tez yazım çalışmalarımda yanımdan ayrılmayarak desteğini veren sevgili kedim Ponçik’e de ayrıca teşekkür ederim.

Son olarak hayatımın her anında koşulsuz olarak desteklerini sağlayan, beni bu günlere getirmelerindeki emeklerinden dolayı aileme teşekkür etmeyi borç bilirim.

Gizem Yadigar ECE

İÇİNDEKİLER

SİMGE LİSTESİ	viii
KISALTMA LİSTESİ	ix
ŞEKİL LİSTESİ	xi
TABLO LİSTESİ	xiii
ÖZET	xiv
ABSTRACT	xv
1 GİRİŞ	1
1.1 Tezin İçeriği	1
2 GENEL KISIMLAR	5
2.1 Polimerlerin Tarihçesi	5
2.2 Termoplastik Polimerler	6
2.2.1 Polietilen (PE)	8
2.2.2 Poliamid (PA)	10
2.2.3 Etilen Vinil Alkol Kopolimeri (EVOH)	12
2.2.4 Maleik Anhidrit Aşılınmış Polietilen	15
2.3 Ambalaj Sektörü	16
2.4 Polimer İşleme Teknikleri	17
2.4.1 Ekstrüzyon yöntemiyle levha ve film üretimi	17
2.4.2 Dökme (Cast) Film Ekstrüzyonu	18
2.4.3 Şişirmeli Film Ekstrüzyonu	19
2.5 Polimer Filmlerde Gaz Geçirgenliği	20
2.5.1 Geçirgenlik Teorisi	21
2.5.2 Geçirgenliği Etkileyen Faktörler	23
2.6 Polimerik Filmlerde Kimyasal ve Fiziksel Test Metotları	26
2.6.1 Fiziksel Testleri	26
2.6.2 Mekanik Testler	32
3 MALZEME VE METOD	34
3.1 Kullanılan Polimerler	34
3.1.1 Lineer Düşük Yoğunluklu Polietilen (LLDPE)	34
3.1.2 Düşük Yoğunluklu Polietilen (LDPE)	35
3.1.3 Maleik Anhidrit Aşılınmış Polietilen (MAH-g PE)	35
3.1.4 Poliamid 6 (PA6)	36

3.1.5 Poliamid 6,12 (PA 6,12).....	37
3.1.6 Etilen Vinil Alkol (EVOH).....	37
3.2 Kullanılan Cihazlar	38
3.3 Film Numunelerinin Hazırlanması.....	39
4 BULGULAR VE TARTIŞMA	42
4.1 PA 6,12 / EVOH Karışımları İçeren Polimerik Filmlerin Fiziksel ve Mekanik Özelliklerinin İncelenmesi	42
4.2 Fiziksel Test Sonuçları.....	42
4.2.1 Oksijen Geçirgenlik Hızı (OTR).....	42
4.2.2 Su Buharı Geçirgenlik Hızı (WVTR).....	45
4.2.3 Polarize Optik Mikroskop.....	47
4.2.4 Diferansiyel Taramalı Kalorimetre (DSC).....	50
4.2.5 Fourier Dönüşümlü Kızılötesi (FTIR) Spektroskopisi.....	52
4.2.6 Parlaklık.....	53
4.2.7 Pisluluk.....	55
4.3 Mekanik Test sonuçları	57
4.3.1 Çekme dayanımı.....	57
4.3.2 Kopma dayanımı.....	60
4.3.3 Elastik Modülü.....	62
4.3.4 Delinme Direnci.....	64
5 SONUÇ	67
KAYNAKÇA	69
TEZDEN ÜRETİLMİŞ YAYINLAR	73

SİMGE LİSTESİ

F	Akı geçiş hızı
ΔL	Boydaki uzama
L_0	Başlangıç uzunluğu
σ_C	ekme Mukavemeti
S	özünürlük katsayısı ($\text{mol.m}^{-3}.\text{Pa}^{-1}$)
D	Difüzyon katsayısı ($\text{m}^2.\text{s}^{-1}$)
I	Film kalınlığı (m)
P	Gaz kısmi basıncı (Pa)
C	Gaz konsantrasyonu (mol.m^{-3})
ΔV	Hacim değişimi
Q	Isı
A_0	İlk yüzey alanı
l	Kalınlık
A	Kesit alanı
P_{max}	Maksimum kuvvet
L	Son uzunluk
t	Zaman

KISALTMA LİSTESİ

ASTM	American Society For Testing and Materials
C	Karbon
CH	Hidrokarbon
CH ₂	Metilen
CH ₃	Metil
CD	Çapraz Yön (Cross Direction)
DSC	Diferansiyel Taramalı Kalorimetre
EAA	Etilen Akrilik Asit
EMAA	Etilen Metaakrilat Asit
EVA	Etilen Vinil Asetat
EVOH	Etilen Vinil Alkol
FTIR	Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektrometresi
GU	Parlak Birim
H	Hidrojen
HDPE	Yüksek Yoğunluklu Polietilen
ISO	International Organization for Standardization
LDPE	Düşük Yoğunluklu Polietilen
LLDPE	Doğrusal Düşük Yoğunluk Polietilen
MAH	Maleik Anhidrit
Maks	Maksimum
MD	Makine Yönü (Machine Direction)
MDPE	Orta Yoğunluklu Polietilen
MFI	Ergime Akış İndisi (Melt Flow Index)
Mg	Magnezyum
Min	Minimum
N	Azot
O	Oksijen
OTR	Oksijen Geçirgenlik Hızı
PA	Poliamid
PA 6,12	Poliamid 6,12
PA 6,6	Poliamid 6,6

PA 6,6/6,9	Poliamid 6,6/6,9
PE	Polietilen
PE-g-MAH	Polietilen Graft Maleik Anhidrit
PET	Polietilen Teraftalat
PLA	Polilaktik Asit
POP/POE	Poliiolefin Plastomer/Poliiolefin Elastomer
PP	Polipropilen
PS	Polistiren
PVC	Polivinilklorür
PVC	Polivinilklorür
PVOH	Poli Vinil Alkol
Std Sapma	Standart Sapma
UHWPE	Ultra Yüksek Moleküler Ağırlıklı Polietilen
VLDPE	Çok Düşük Yoğunluklu Polietilen
WVPC	Su Buharı Geçirgenlik Katsayısı
WVTR	Su Buharı Geçirgenlik Hızı

ŞEKİL LİSTESİ

Şekil 2.1 Zincir yapılarına göre polimerler	7
Şekil 2.2 Polimerlerin ısı özelliklerine göre ayrımı	7
Şekil 2.3 Polietilenin yapısı	8
Şekil 2.4 Poliamid 6,12 yapısal formülü	11
Şekil 2.5 Poliamid 6 yapısal formülü	11
Şekil 2.6 EVOH'un sentezi (a) etilen ve vinil asetatın kopolimerizasyonu ile polietilen vinil asetat elde edilmesi (b) metanol ile transesterifikasyon ile EVOH ve yan ürün olarak metil asetat elde edilmesi	13
Şekil 2.7 Polietilen aşılınmış maleik anhidrit (PE-g-MAH) kimyasal yapısı	15
Şekil 2.8 Tek vidalı ekstüderin elemanları ve özellikleri	18
Şekil 2.9 Cast (dökme) film üretim şeması	19
Şekil 2.10 Blown (şişirme) film üretim şeması	20
Şekil 2.11 Gaz moleküllerinin ambalaj duvarından geçişi.....	21
Şekil 2.12 Polimer filmde taşınım mekanizması	22
Şekil 2.13 Oksijen molekülünün polimer içerisindeki kristalin ve amorf bölgelerden taşınması.....	23
Şekil 2.14 Oksijen geçiş oranlarının kulometre ile ölçülmesi	27
Şekil 2.15 Diferansiyel taramalı kalorimetredeki (DSC) ısı akışı grafiği.....	29
Şekil 2.16 Parlaklık ve pusluluk ışık saçılımı.....	30
Şekil 2.17 Parlaklık cihazının ölçüm diyagramı	31
Şekil 2.18 Pusluluk cihazının ölçüm şeması	32
Şekil 3.1 Film numunelerine ait kesitler a) Saf PA/EVOH/PE, b) PA/%80 EVOH-%20 PA 6,12/PE, c) PA/%70 EVOH-%30 PE 6,12/PA, d) PA/%60 EVOH-%40 PA 6,12/PE.....	41
Şekil 4.1 OTR cihazı.....	43
Şekil 4.2 OTR değerlerinin grafiksel gösterimi.....	44
Şekil 4.3 WVTR cihazı.....	46
Şekil 4.4 WVTR değerlerinin grafiksel gösterimi.....	47
Şekil 4.5 Çok katmanlı filmlerin mikroskop görüntüleri a) Saf PA/EVOH/PE, b) PA/%80 EVOH-%20 PA 6,12W/PE, c) PA/%70 EVOH- %30 PE 6,12/PA, d) PA/%60 EVOH-%40 PA 6,12/PE.....	48
Şekil 4.6 Polarize optik mikroskop	49
Şekil 4.7 Film kesitleri.....	49
Şekil 4.8 DSC cihazı.....	50

Şekil 4.9 PA 6,12'nin DSC termogramı.....	51
Şekil 4.10 EVOH'un DSC termogramı.....	51
Şekil 4.11 PA6'nın DSC termogramı.....	51
Şekil 4.12 FTIR cihazı.....	52
Şekil 4.13 PA/EVOH/PE Film numunesine ait FTIR spektrumu.....	53
Şekil 4.14 Parlaklık cihazı.....	54
Şekil 4.15 Parlaklık değerlerinin grafiksel gösterimi.....	55
Şekil 4.16 Pusluluk cihazı.....	56
Şekil 4.17 Pusluluk değerlerinin grafiksel gösterimi.....	56
Şekil 4.18 Çekme-kopma cihazı.....	57
Şekil 4.19 Boyuna çekme dayanımlarının grafiksel gösterimi.....	58
Şekil 4.20 Enine çekme dayanımlarının grafiksel gösterimi.....	59
Şekil 4.21 Boyuna kopma dayanımlarının grafiksel gösterimi.....	61
Şekil 4.22 Enine kopma dayanımlarının grafiksel gösterimi.....	62
Şekil 4.23 E-Modülüs değerlerinin grafiksel gösterimi.....	63
Şekil 4.24 Delinme cihazı.....	64
Şekil 4.25 Delinme direncinin grafiksel gösterimi.....	65

TABLO LİSTESİ

Tablo 2.1 Polietilen türlerine ve kullanım alanlarına göre sınıflandırmalar.....	9
Tablo 2.2 Poliamid türlerini oluşturan monomerler ve erime noktaları	11
Tablo 2.2 Poliamid türlerini oluşturan monomerler ve erime noktaları(devamı)...	12
Tablo 2.3 Farklı etilen içeriğine sahip EVOH'un erime noktası (T _m) ve cam geçiş sıcaklığı (T _g)	14
Tablo 2.4 Bazı polimerlerin CED değerleri	24
Tablo 2.5 Bazı polimerlerin kristalinite oranları	24
Tablo 2.6 Polimerlerin oksijen geçirgenlikleri	25
Tablo 3.1 LLDPE'nin teknik özellikleri	34
Tablo 3.2 LDPE'nin teknik özellikleri	35
Tablo 3.3 Maleik anhidrit aşılınmış polietilenin teknik özellikleri	36
Tablo 3.4 PA 6'nın teknik özellikleri	36
Tablo 3.5 PA 6,12'nin teknik özellikleri	37
Tablo 3.6 EVOH teknik özellikleri	38
Tablo 3.7 PA/EVOH/PE film yapısının kat dağılımı.....	39
Tablo 3.8 PA/EVOH-PA6,12/PE film yapısının kat dağılımı.....	40
Tablo 3.9 Hazırlanan bariyerli filmlerin gruplandırmaları.....	40
Tablo 4.1 Oksijen geçirgenlik değerleri ve bariyer özellikleri.....	43
Tablo 4.2 Oksijen geçirgenlik değerleri (OTR) değerleri.....	44
Tablo 4.3 Su buharı geçirgenlik değerleri ve bariyer özellikleri.....	46
Tablo 4.4 Su buharı geçirgenliği değerleri.....	47
Tablo 4.5 Parlaklık değerleri.....	54
Tablo 4.6 Pusluluk değerleri.....	56
Tablo 4.7 Boyuna Çekme Dayanım Değerleri.....	58
Tablo 4.8 Enine çekme dayanım değerleri.....	59
Tablo 4.9 Boyuna kopma dayanım değerleri.....	60
Tablo 4.10 Enine kopma dayanım değerleri.....	61
Tablo 4.11 Elastik modül değerleri.....	63
Tablo 4.12 Delinme direnci değerleri.....	65

Poliamid 6,12 ve Etilen Vinil Alkol Kopolimeri Karışımlarını İçeren Polimerik Filmlerin Fiziksel ve Mekanik Özelliklerinin İncelenmesi

Gizem Yadigar ECE

Kimya Anabilim Dalı

Fizikokimya Programı

Yüksek Lisans Tezi

Danışman: Prof. Dr. Özlem CANKURTARAN

Bu çalışmada, çok katmanlı poliamid/etilen vinil alkol kopolimeri/polietilen (PA/EVOH/PE) yapısında şişirme yöntemi ile esnek ambalaj filmi üretildi. Üretilen filmin mekanik ve fiziksel özellikleri incelendi. Dokuz katlı ekstrüderde gravimetrik sistem ile beslenen granüller, besleme bölgesinde ısıtmalı vidalar ile eritildi. Eriyiklerin farklı kanallarda birleştirilip birbirine karışmadan üst üste bindirilerek filmin içinde farklı katmanların oluşması ve su soğutmalı ekstrüderde soğutularak şişirilip ve genişletilerek film formunu alması sağlandı. Filmin orta katında saf EVOH yerine %20, %30 ve %40 PA 6,12 ile EVOH karışımı kullanıldı. Tüm filmler 175 µm olarak 5 µm tolerans ile üretildi. Ekstrüderde polimerlerin proses edilebilirliği ve endüstriyel aşamada üretimin sürdürülebilirliği üretim esnasında kontrol edildi. Numunelere, oksijen bariyer geçirgenliği, su buharı geçirgenliği, uzama kopma ve çekme, mikroskop, diferansiyel taramalı kalorimetre, delinme, parlaklık, pusluluk ve fourier dönüşümü spektrometresi testleri yapıldı.

Anahtar kelimeler: Etilen vinil alkol kopolimeri, poliamid 6,12, ekstrüzyon, esnek ambalaj

Investigation of Physical and Mechanical Properties of Polymeric Films Containing Polyamide 6,12 and Ethylene Vinyl Alcohol Copolymer Blends

Gizem Yadigar ECE

Department of Chemistry

Master of Science Thesis

Supervisor: Prof. Dr. Özlem CANKURTARAN

In this study, polyamide/ethylene vinyl alcohol copolymer/polyethylene (PA/EVOH/PE) flexible packaging film with a multi-layer structure was produced by the blow molding method. The mechanical and physical properties of the resulting film were examined. In a nine-layer extruder, granules fed by a gravimetric system were melted with heated screws in the feeding zone. The melts were combined in different channels and overlapped without mixing, thus forming different layers in the film. Then it cooled in a water-cooled extruder, blew, and expanded to create a film. Instead of pure EVOH, a mixture of 20%, 30%, and 40% PA 6,12 and EVOH was used in the middle layer of the film. All films were produced with 175 μm , with a tolerance of 5 μm . During production, the processability of the polymers and the sustainability of the production process at the industrial stage were evaluated. Oxygen barrier permeability, water vapor permeability, elongation and tensile strength, microscopy, differential scanning calorimetry, puncture strength, gloss, haze, and Fourier transform spectrometry testing were performed on the samples.

Keywords: Ethylene vinyl alcohol copolymer, polyamide 6,12, extrusion, flexible packaging

1.1 Tezin İçeriği

1970 yılından itibaren plastiklerin kullanımı ve tüketimi yaklaşık olarak on kat artmıştır. Bu eğilim, plastik endüstrinin gelişmesini ve yeni polimerik film ürünlerinin ortaya çıkmasını sağlamıştır. Esnek ambalaj endüstrisindeki artan arzlarla doğru orantılı olarak pazarda rekabet gücünü, müşteri memnuniyetini ve sürdürülebilirliği sağlamak amacıyla yeni ürün geliştirmeleri önem arz etmektedir. Artan talep ve değişen müşteri ihtiyaçları, şirketlerin mevcut ürün portföylerini sürekli olarak yenilemeleri ve geliştirmeleri böylelikle yeni ve yenilikçi ürünlerin piyasaya sunulmasına, şirketlerin rekabet avantajını korumasına ve genişlemesine yardımcı olabilir. Aynı zamanda, müşterilerin değişen taleplerine uygun çözümler sunmak, müşteri memnuniyetini artırabilir ve sürekliliği sağlayabilir. Bu şekilde, esnek ambalaj endüstrisinde yeni ürün geliştirmeleri hem şirketlerin hem de sektörün sürdürülebilirliğine katkıda bulunabilir.

Ambalaj malzemelerinin oksijen geçirgenliğinin ürün kalitesi ve raf süresi ile ilişkili olarak değerlendirilmesi önemlidir. Modifiye atmosferde (MAP) paketlenen ürünler için, bileşenlerin paketlenen malzemeden sızıntısının belirli seviye değerlerinde olması gerekir. Bu seviyenin aşılması, ambalajın içindeki gaz bileşiminde değişikliklere yol açarak ürünün belirtilen raf ömrü süresine ulaşmadan kimyasal ve mikrobiyolojik olarak bozulmasına neden olabilir. Ayrıca, dış ortamdan gelen oksijen ve su buharının ambalaj malzemeleri üzerindeki etkileri de dikkate alınmalıdır. Oksijen, özellikle bakteriyolojik, oksitleyici ve enzimatik kimyasal reaksiyonları başlattığı için özellikle önemli bir parametredir.

Esnek ambalaj endüstrisindeki taleplerin artması, özellikle gazlara karşı gıda koruma ve oksijen bariyeri gibi kritik uygulamalara olan ihtiyacı artırmıştır. PE, propilen (PP), PA ve polietilen tereftalat (PET) gibi malzemeler genellikle gıda ambalajlamada kullanılan filmler arasındadır, ancak gaz bariyer özellikleri düşüktür. Bu bağlamda, etilen vinil alkol (EVOH) gibi malzemeler, üstün gaz bariyeri özellikleri ve yüksek yağ direnci ile dikkat çekmektedir. Ancak, etil asetat sentezinde yaşanan sorunlardan kaynaklı olarak EVOH'un tedarikinde

yaşanabilecek potansiyel sıkıntılar göz önünde bulundurularak, alternatif malzemelerin geliştirilmesi önem arz etmektedir. EVOH yüksek bariyer özelliği ile esnek ambalaj sektöründe en çok kullanılan polimerler arasındadır. Bu çalışmanın ortaya çıkışı, dünya piyasasında etilen asetat temininde yaşanan sorunlar sonrasında etilen asetat ile hidroliz yöntemiyle elde edilen etilen vinil alkolün sentezi ve temininde doğacak sorunlar göz önüne alınarak esnek ambalaj sektörü için alternatif bariyer özelliği taşıyacak film geliştirme amacı doğması sonunda oluşmuştur.

Y. Nir, M. Narkis ve A. Siegmann'ın çalışmasında [1], kısmi uyumlu etilen vinil alkol (EVOH) kopolimeri ve poliamid-6,6/6,9 (PA 6,6/6,9) karışımlarının termal, dinamik-mekanik ve kayma reolojisi davranışları incelenmiştir. Çalışmada, EVOH/PA 6,6/6,9 karışımlarında kristallenme, erime noktası depresyonu, dinamik mekanik davranış ve karışım kuralından sapma gösteren pozitif viskozite değerleri, karışım bileşenlerinin kısmi uyumluluğunu ve interpolimer moleküller arasındaki hidrojen bağlarının varlığını işaret etmektedir. EVOH açısından zengin karışımlar, PA 6,6/6,9 açısından zengin karışımlarla karşılaştırıldığında daha düşük bir karşılıklı karışabilirlik sergiler. PA 6,6/6,9 açısından zengin karışımlar, amorf fazda interpolimer kompleksleri bile geliştirebilir. Ayrıca, EVOH kopolimerlerindeki etilen içeriği arttıkça, karışımların uyumluluğu azalmaktadır. Bu azalma, EVOH'un OH grubu ile PA'nın amid grubu arasında daha az intermoleküler hidrojen bağı oluşmasından kaynaklanmaktadır. Bu bulgular, EVOH ve PA karışımlarının yapısal ve dinamik özelliklerinin, bileşenler arasındaki kimyasal etkileşimler ve bileşim oranları tarafından nasıl etkilendiğini anlamak açısından önemlidir.

Cui, L., Wang, ve çalışma grubunun [2] PA 6,12/EVOH karışımlarında hidrojen bağlarının etkileşimi ve bu etkileşimlerin PA 6,12/EVOH karakterizasyonuna etkisi araştırılmıştır. Fourier dönüşümü kızılötesi spektroskopisi (FTIR) analizi, PA 6,12 içinde EVOH 'un varlığının, PA 6,12 reçinelerinde bulunan hidrojen bağlı karbonil gruplarını etkileyebileceğini, hatta PA 6,12/EVOH örneklerindeki PA 6,12 ağırlık oranları arttıkça karbonil/NH ve hidroksil grupları arasında yeni etkileşimlerin bile oluşabileceğini göstermiştir. PA 6,12 ile EVOH arasındaki karbonil ve hidroksil grupları arasındaki etkileşimin güçlenmesi, PA 6,12/EVOH örneklerindeki EVOH içeriği yaklaşık %16.7 ağırlık oranına ulaştığında maksimum seviyeye ulaşmış gibi görünmektedir. Bu etkileşim, PA 6,12'nin kristal fazını bir dereceye kadar etkiler.

WAXD analizi, PA 6,12/EVOH karışımlarında PA 6,12'nin kristalleşme özelliklerinin önemli ölçüde engellendiğini ve hatta PA 6,12/EVOH örneklerinde PA 6,12'ye ağırlık oranları 5'in üzerinde olduğunda neredeyse hiç bulunmadığını göstermiştir. İzotermal kristalleşme sırasında, PA 6,12'nin pik ve yarı kristalleşme süresi, kristalleşme sıcaklığı ve EVOH içeriğinin artmasıyla önemli ölçüde artarken, PA 6,12'nin kristalliğinin derecesi ve kinetik oran sabiti, kristalleşme sıcaklığı ve EVOH içeriğinin artmasıyla belirgin bir şekilde azalmıştır. Ancak, PA 6,12'nin kristalleşme aktivasyon enerjisi, PA 6,12/EVOH serisi örneklerindeki EVOH içeriği arttıkça artmıştır. Diğer yandan, PA 6,12 ve EVOH arasındaki hidrojen bağlanması, PA 6,12 moleküllerinin EVOH molekülleriyle amorf fazda kısmen uyumlu olmasına neden olur. Ayrıca, PA 6,12/EVOH örneklerinin karakteristik nem absorpsiyonu, EVOH içerikleri %16,7 ağırlık oranından az olduğunda neredeyse hiç görünmemiştir.

Weixin Lu, Chong Lu ve çalışma grubunun [3] yapmış olduğu çalışmada, hem poliamid 6 (PA6) hem de etilen vinil alkol kopolimeri (EVOH) yüksek fraksiyonel kristalliliğe sahip olması ile izotermal olmayan kristalizasyon kinetiği, işleme operasyonlarının tasarımı için oldukça önemli olduğunu vurgulamıştır. Ayrıca, PA6 ve EVOH, yeterince uzun süre eritilerek karıştırıldığında kopolimer oluşturmak üzere kimyasal reaksiyona girmesiyle, PA6/EVOH karışımlarının karışım süresinin mekanik özellikler, reolojik özellikler ve izotermal olmayan kristalizasyon kinetiği üzerindeki etkileri araştırılmıştır.

İzotermal olmayan kristalizasyon kinetiği, Jeziorny ve Moos denklemleri ile analiz edilmiş ve Moos denklemi, karışımların kristalizasyon davranışını daha uygun bir şekilde tanımlamıştır. Karışım süresinin artmasıyla mekanik özellikler, eriyik viskozitesi ve depolama modülü kademeli olarak iyileşmiş, kopmada uzama ise önce artmış, sonra karışım süresinin artmasıyla azalmıştır. Bu durum, karışım süresi arttıkça PA6 ve EVOH arasındaki reaksiyon derecesinin artması, arayüzlerde yapışma ve moleküller arası etkileşimin güçlenmesi ve moleküler zincir akışkanlığının azalmasına neden olmasından kaynaklanmaktadır. İlk etki, karışımın mekanik özelliklerinin artmasına yol açarken, ikinci etki, zincirlerin düzenli kristalizasyon için yerleşimini zorlaştırmakta ve dolayısıyla karışımdaki kristalizasyon oranları kademeli olarak azalmıştır.

J. M. Lagaron ve çalışma grubunun [4] yapmış olduğu çalışmada da yüksek bariyer özelliklerine sahip etilen-vinil alkol kopolimer içeren optimum ekstrüde karışımlar seçilmiş ve faz morfolojisi, su emilimi ve bariyer özellikleri açısından karakterize edilmiştir. Karışım bileşenleri, %32 mol etilen içeren bir etilen vinil-alkol kopolimeri (EVOH), amorf bir poliamid (aPA) ve naylon içeren bir iyonomerden oluşmaktadır. Bu karışımların tümünde ince bir iki fazlı yapı bulunmuştur. Ancak, Raman spektroskopisi sonuçları, EVOH/aPA karışımlarında bileşenler arasında zayıf bir ara yüzey etkileşimi olduğunu göstermiştir. Buna karşılık, daha önce kuru EVOH/ionomer karışımlarında daha yüksek ara yüzey etkileşimi bulunmuştur. Denge nem çözünürlüğü ve difüzyonunun basit toplamadan beklenenden daha yüksek olduğu belirlenmiştir. Ancak, oksijen geçiş hızı, özellikle kuru koşullarda, karışım kurallarından beklenenden daha düşük bulunmuş ve basit bir Maxwell modeline oldukça yakın uyum göstermiştir.

Bu çalışmada farklı polimerlerin oksijen ve nem özellikleri karşılaştırıldığında, EVOH ile uyumlu bir malzeme olan PA ele alınmıştır. Yalnız PA6 ve PA 6,66 türleri bilindiğı üzere nem bariyeri düşük olduğu için, bu türler yerine PA 6,12 yüksek nem bariyeri özelliğı ile çalışmada kullanılmıştır.

2 GENEL KISIMLAR

2.1 Polimerlerin Tarihçesi

Polimerler doğada yaygın olarak bulunan ve binlerce yıldır insanlık tarafından çeşitli amaçlarla kullanılan büyük moleküllerdir. Doğal polimerler tarih boyunca farklı kültürler tarafından farklı amaçlarla kullanılmıştır. Yaklaşık 1600 yıl önce eski Mısırlılar mumyalama işlemlerinde bitki reçinelerini kullanırken, Çinliler eşyaları kaplamak için doğal bir polimer olan cilayı kullanmışlardı. Ayrıca doğal kauçuk (lateks) Güney Amerika yerlileri tarafından keşfedilerek kullanılmaya başlanmıştır. Polimerlerin bilimsel anlayışı ve sentetik üretimi 19. yüzyılın ortalarına kadar uzanmaktadır. 1839'da Charles Goodyear, kauçuğun mekanik ve termal özelliklerini önemli ölçüde geliştiren ve Sanayi Devrimi'nde öne çıkmasına katkıda bulunan bir süreç olan doğal kauçuğun kükürt ile vulkanizasyonunu keşfetti [5].

20. yüzyılın başlarında polimer kimyasındaki en önemli gelişmelerden biri 1907 yılında Leo Baekeland'ın Bakalit'i icat etmesiyle yaşandı. Fenol ve formaldehitten oluşan bu ilk tamamen sentetik polimer, elektrik yalıtımında ve çok sayıda dayanıklı tüketim ürününde kullanıldı. 1920'lerde Hermann Staudinger, polimerlerin büyük moleküller (makromoleküller) olduğunu öne sürerek polimer kimyasının temelini oluşturdu. Bu teorisi nedeniyle 1953'te Nobel Kimya Ödülü'ne layık görüldü. 1930'larda Wallace Carothers ve ekibi DuPont şirketinde çalıştı ve ilk sentetik kauçuğu Neopren'i ve ilk sentetik polimer elyafı Naylon'u geliştirdi. Özellikle naylon, İkinci Dünya Savaşı sırasında paraşütler ve diğer askeri teçhizat için önemli bir malzeme haline geldi [6].

1950'lerde Karl Ziegler ve Giulio Natta, yüksek yoğunluklu polietilen (HDPE) ve izotaktik polipropilenin ticari üretimini mümkün kılan yeni polimerizasyon katalizörleri geliştirdiler. Bu çalışmalarından dolayı 1963 yılında Nobel Kimya Ödülü'ne layık görüldüler.

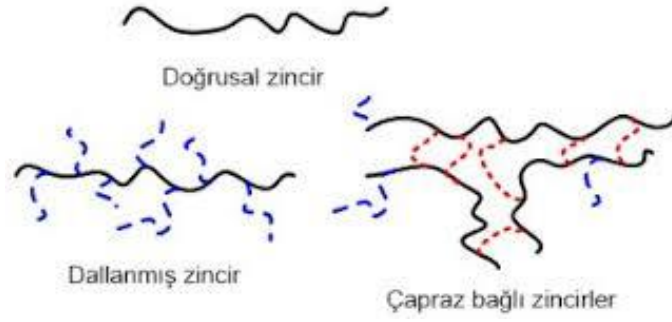
1970'li ve 1980'li yıllarda polimerlerin endüstriyel uygulamaları hızla genişledi ve polimer biliminde önemli ilerlemeler kaydedildi. Bu dönemde kompozit

malzemeler ve mühendislik polimerleri gibi yüksek performanslı polimerler geliştirildi. [3] 1990'lı ve 2000'li yıllarda nanoteknoloji ve biyoteknolojinin ortaya çıkışıyla birlikte polimerler tıp, elektronik ve enerji gibi yeni alanlarda kullanılmaya başlandı. Biyobozunur ve biyouyumlu polimerler çevresel sürdürülebilirlik ve tıbbi uygulamalar açısından önem kazanmıştır [7].

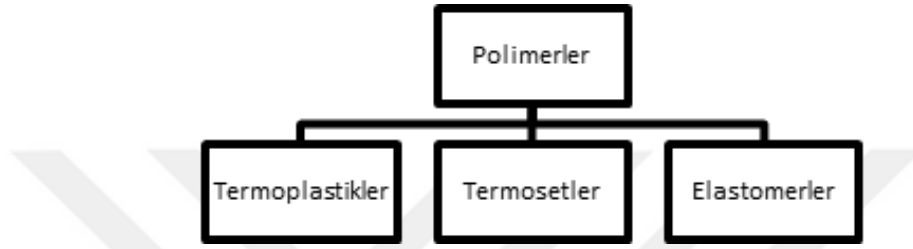
Günümüzde polimer bilimi ve mühendisliği, akıllı malzemeler, 3D baskı malzemeleri, sürdürülebilir ve geri dönüştürülebilir polimerler gibi yenilikçi alanlarda ilerlemeye devam etmektedir. Polimerler, günlük hayatın hemen her alanında kritik bileşenler olarak kullanılmaktadır ve modern endüstrilerdeki rolü giderek artmaktadır.

2.2 Termoplastik Polimerler

Polimer, çok sayıda basit moleküllerin (monomer) kimyasal bağlarla bağlanması sonucu oluşan yüksek molekül ağırlıklı maddelerdir. "Polimer" terimi, "birçok parça" anlamına gelen Latince poli ve mer kelimelerinden gelmektedir. Polimerler, bileşik kaynaklarına, bağ yapılarına, kimyasal yapılarına ve termal davranışlarının ayrımına göre çeşitli şekillerde sınıflandırılabilir. Sentetik polimerler, yarı sentetik polimerler ve doğal polimerler olarak bileşen kaynaklarına bağlı olarak üç sınıfa ayrılırlar. Doğrusal yapı, dallanmış yapı veya çapraz bağlı yapı olarak bağ yapılarına göre üç gruba ayrılmaktadır (Şekil 2.1). Doğrusal yapı polimerlerde monomer zinciri sürekli tekrarlarla oluşturulur. Genel olarak yüksek yoğunluklu malzemeler bu şekilde düzenlenir çünkü moleküller arası boşlukları genellikle daha küçüktür. Dallanmış yapı polimerlerde yan gövde, ana polimer zincirinin çeşitli bölgelerden uzatılmasıyla oluşturulur. Bu malzemelerde, artan moleküller arası boşluk nedeniyle polimerin yoğunluğu tipik olarak düşüktür. Çapraz bağlı polimerlerde zincir dizilimi, ana polimer zinciri üzerindeki birbirine bağlı bağlanma sonucu oluşur. Vulkanize kauçuk bu malzemelerin açıklayıcı bir örneğidir [5]. Şekil 2.2'de ısı özelliklerine göre polimerlerin sınıflandırılması gösterilmektedir.



Şekil 2.1 Zincir yapılarına göre polimerler [9]



Şekil 2.2 Polimerlerin ısı özelliklerine göre ayrımı [8]

Polimerlerin ısı özelliklerine göre ayrımında yer alan termoplastikler belirli bir sıcaklığa kadar ısıtıldıklarında faz değişimine uğrayarak istenilen şekle sokulabilen viskoz sıvılar halini alırlar. Soğuduktan sonra kalıplanmış şekillerini korurlar. Yeniden işleme sonrasında polimer zincirleri reaksiyona uğrayabilir ya da kırılabilir, bu da fiziksel özelliklerin azalmasına neden olabilir. Bu olgu, ısı işlem döngüsünde belirli bir ısı seviyesinden sonra termoplastiklerin geri dönüşümü için sınırlamaları getirmektedir. Hacim açısından en yaygın termoplastikler polietilen (PE), polipropilen (PP), polistirendir (PS), polivinil klorür (PVC). Termoplastikler, polimerizasyon tesislerinde sentezlenerek ve plastik malzeme üreticileri tarafından son malzeme olarak işleme ekipmanlarıyla ambalaj ve ev eşyaları dahil olmak üzere çok sayıda nesne oluşturmak üzere dönüştürülür [8].

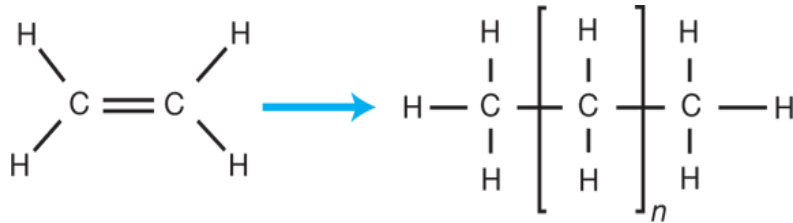
Termoplastik malzemeler günlük hayatta kullanılan en yaygın polimer grubunu temsil eder. Doğrusal yapıda ve dallanmış yapıda zincir grupları içermektedirler. Termoplastik malzemeler ısı uygulanarak yumuşar, erir ve yeniden şekillendirilebilir. Termoplastik malzemeler uygun bir çözücü yardımıyla kolayca çözülüp tekrar kullanılabilir. Plastik malzemelerin yapısı onların kristal mi yoksa amorf mu olduğunu belirler. Amorf polimerlerde zincir dizileri, kristal polimerlerde gözlenen düzenli durumdan yoksun olarak rastgele sıralanmıştır. Bu olay

malzemenin genel olarak düşük termal direncine neden olur. Plastik malzemeler söz konusu olduğunda, yapı blokları içerisinde kristalin ve amorf bölgelerin varlığı, yarı kristalin tipin oluşmasına neden olur. Yarı kristal polimerler de termoplastikler kategorisine girmektedir. Buna karşılık, kristalin malzemeler zincirlerin düzenli bir şekilde düzenlenmesi ve minimum zincirler arası boşluk ile karakterize edilir. Polimerin kristalleşme yeteneği, moleküler düzen, dallanma ve etkileşimlerde (moleküller arasındaki ve içindeki) dahil çok sayıda faktörden etkilenir [10].

2.2.1 Polietilen (PE)

Polietilen, ilk olarak yaklaşık 60 yıl önce ICI-İngiltere laboratuvarında petrolden sentezlenen termoplastik bir malzemedir. Polietilen çeşitli kullanım alanının olması ile en yaygın kullanılan polimerler arasındadır. Kolaylıkla şekillendirilebilmekte ve yeniden kullanılabilir. [11].

Etilen, çift bağlı iki CH_2 'den ($\text{CH}_2=\text{CH}_2$) oluşur. Polietilen molekülü basit haliyle, zincirlerin uçlarındaki metil gruplarındaki hidrojen atomu çiftleriyle kovalent bağlı çift karbon atomundan oluşmaktadır. Petrolün parçalanması ve etanolün katalitik dehidrojenasyonu yoluyla etilen molekülü elde edilir. Polietilen, gaz formundaki etilenin yüksek basınç ve sıcaklık altında birleştirilmesiyle elde edilir. Polietilen ($\text{C}_{2n}\text{H}_{4n+2}$) alkanlardan oluşur, "n", polimerizasyon derecesini ifade etmektedir. Polietilen molekülleri 100 ile $25 \cdot 10^5$ monomerin birleşiminde oluşmaktadır. LMWPE'nin monomer sayısı 8 ile 100 arasındadır. LMWPE'nin yapısı mumsu görünümlü ve esnek bir yapıya sahip olmayabilir. Sekizden daha az monomer sayısına sahip olduğu durumda alkanlar normal basınç ve sıcaklık koşullarında gaz ya da sıvı haldedir. [11].



Şekil 2.3 Polietilenin yapısı [6]

Polietilen malzemelerde gözlemlenen dallanma desenlerinde büyük bir çeşitlilik vardır ve bu genellikle polimerin bileşimine atfedilir. Dallanma bozuklukları, polimer zincirleri arasındaki bağ sayısında artışa neden olur ve bu da malzeme

yoğunluğunun azalmasına yol açar. Kullanım alanlarına göre Tablo 2.1’de polietilen türleri gösterilmiştir.

Tablo 2.1 Polietilen türlerine ve kullanım alanlarına göre sınıflandırmalar

Kısaltması	Açıklama	Kullanım Alanları
UHWPE	Ultra yüksek moleküler ağırlıklı polietilen	Medikal cihazlar, yüksek performanslı spor ekipmanları, endüstriyel uygulamalar
HDPE	Yüksek yoğunluklu polietilen	Borular, plastik şişeler, oyuncaklar, dayanıklı plastik ürünler
MDPE	Orta yoğunluklu polietilen	Borular, gaz boruları, paketlenme malzemeleri
LDPE	Düşük yoğunluklu polietilen	Plastik torbalar, sıkıştırma kapakları, plastik film
LLDPE	Çizgisel düşük yoğunluklu polietilen	Streç filmler, çöp torbaları, kaplamalar
VLDPE	Çok düşük yoğunluklu polietilen	Esnek paketlenme, film uygulamaları
XLPE	Çapraz bağlı polietilen	Kablolama, boru sistemleri, izolasyon malzemeleri

Birçok çeşiti bulunan polietilenlerin gıda ambalajında en yaygın olarak kullanılan türleri yüksek yoğunluklu polietilen (HDPE), düşük yoğunluklu polietilen (LDPE) ve doğrusal düşük yoğunluklu polietilendir (LLDPE). Yoğunluk, zincir dallanması, kristalinite ve dolayısıyla mekanik, optik ve bariyer özellikleri bakımından

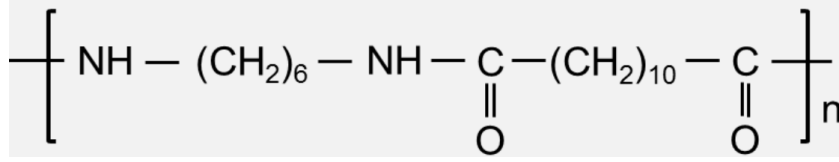
farklıdır. HDPE, yüksek kristallliği nedeniyle güçlü ve berrak olmayan (bulanık), birkaç yan zincir dalına sahip doğrusal bir polimerdir.

LDPE ile karşılaştırıldığında, HDPE daha iyi kimyasal dirence, daha yüksek erime noktasına (tipik olarak 110 °C'ye karşı 135 °C), daha yüksek çekme dayanımına ve sertliğe sahiptir. LDPE'nin birçok yan zincir dalı vardır; yumuşak, esnek ve gerilebilir. Ayrıca iyi bir berraklığa ve ısı yapışmaya sahiptir. Bu nedenle, LDPE neredeyse her zaman çok katmanlı yapıların iç katmanıdır ve başka bir seçenek daha vardır. Üretimin ekstrüzyon kaplama aşamalarında yapıştırıcı olarak da kullanılabilir.

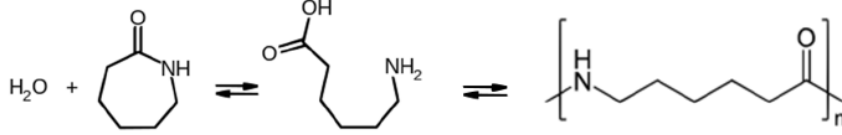
Çapraz bağlı PE (çapraz bağlı PE) XLPE, türüne göre değişen özellikleriyle neme ve dış ortam koşullarına dayanıklıdır. Kaplar, mutfak aksesuarları, kaplamalar, borular ve tüpler, oyuncaklar, kablolar Yalıtım katmanları, paketleme ve paketleme filmi dahil olmak üzere çok sayıda uygulamada kullanılır [12].

2.2.2 Poliamid (PA)

Poliamidler, asit ve amin gruplarından oluşan tekrarlanan monomerlerin amid bağlarıyla birbirine bağlanmasıyla oluşurlar. Poliamidlerin sentezi, kullanılan monomere bağlıdır; farklı monomerler, farklı poliamidlerle sonuçlanır (Tablo 2.2). Moleküler yapısı son derece düzenli olduğundan yüksek gerilimlere karşı oldukça dirençlidir. Örneğin; poliamid 6,10 ve poliamid 6,6 dikarboksilik asitlerden ve diaminlerden türetilir. Buradaki sayılar diamin ve dikarboksilik asitin karbon sayısını gösterir. Poliamidler, yüksek kristal yapıya sahip, amid grupları içeren ve yüksek moleküler ağırlığa sahip doğrusal polimerlerdir. Çok sayıda poliamid çeşidi, sertlikleri ve dayanıklılıkları ile bilinmektedir. Bunlardan en bilinenleri poliamid 6, 6,6, 6,10, 11 ve 12'dir [13]. Şekil 2.4 ve 2.5'de Poliamid 6,12 ve poliamid 6 sentezi sırasıyla gösterilmiştir.



Şekil 2.4 Poliamid 6,12 yapısal formülü [14]



Şekil 2.5 Poliamid 6 yapısal formülü [14]

Poliamidlerin yüksek mekanik özellikleri zincirler arasındaki etkileşime atfedilir. Zincirdeki oksijen atomunun, diğer bir zincirdeki hidrojen atomuyla aralarında hidrojen bağı oluşur. Bu bağ kovalent bir bağdır. Kovalent bağlara kıyasla zayıf bir bağ olan hidrojen bağları çok sayıda hidrojen bağı oluşumuyla güçlü ikincil bir kuvvet oluşturur. Bu etkileşimler kristalleşmeye yardımcı olur ve poliamidlerin yüksek kristallite ulaşmasını sağlar. Bunun sayesinde poliamidler yüksek mekanik özelliklerine ulaşır.

Tüm bunlar dayanıklılığın artmasına neden olur. Düzenli bir kristal yapının oluşmasını oksijen ve hidrojen atomları arasında paylaşılan elektronlar sağlar. Ancak nemli ortamda bu bağlarda bozulma gerçekleşir [13]

Tablo 2.2 Poliamid türlerini oluşturan monomerler ve erime noktaları [14]

Poliamid	Monomer
PA 66	Hekzametilen diamin (HMDA)(C6), Adipik asit (C6)
MXD 6	m- Ksilen diamin (MXD), Adipik asit (C6)
PA 6,10	Hekzametilen diamin (C6), Sebasik asit (C10)
PA 6,12	Hekzametilen diamin (C6), Dodekanik asit (C12)
PA6,66 (85:15)	Kaprolaktamın kopoliamidi (%85), hekzen diamin ve adipik asit (%15)

Tablo 2.2 Poliamid türlerini oluşturan monomerler ve erime noktaları [14] (devamı)

PA11	Aminodekanik asit (C11)
PA12	Laurinlaktam (C12)
PA 6I,6T	HMDA(C6)+İsoftalikasit(I)/HMDA(C6)+Tereftalikasit(T)
PA 6	s- Aminokaprolaktam (CPL) (C6)

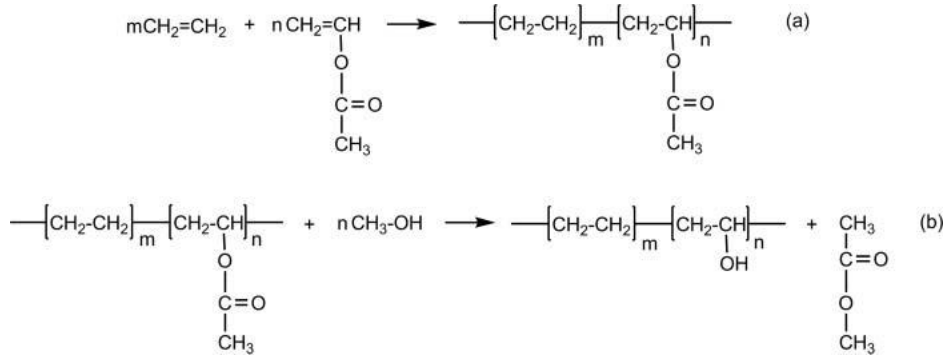
Çoğunlukla yarı kristal poliamidlerdeki amid grupları güçlü elektrostatik kuvvetler oluşturabilir. NH ve -CO- birimleri arasında (hidrojen bağları), yüksek erime noktaları, yüksek mekanik özellikler, sertlik, yüksek bariyer özellikleri ve mükemmel kimyasal direnç sağlar.

Bununla birlikte, amid birimleri aynı zamanda su ile güçlü etkileşimler oluşturarak poliamidlerin %2 ila 20 arasında bir aralıkta su emmesine neden olur. Bu su molekülleri hidrojen bağlarının içine girerek moleküller arası çekme kuvvetlerini gevşetir ve bir plastisizer görevi görerek poliamidlerin iyi bilinen olağanüstü tokluk ve elastikiyetine neden olur.

Poliamid, su emici bir polikondensasyon polimeri olarak neme karşı hassastır. Naylon reçinenin aşırı nem içeriğiyle işlenmesi, hidroliz yoluyla moleküler ağırlığın bozulmasına ve buhar kabarcıklarının oluşmasına neden olacaktır [15].

2.2.3 Etilen Vinil Alkol Kopolimeri (EVOH)

EVOH, yarı kristalin bir yapıya sahip rastgele bir kopolimer olup, etilen ve vinil alkol monomer birimlerinden oluşur (Şekil 2.6). EVOH'un sentezi iki aşamalı bir süreçte gerçekleşir. İlk adımda, vinil alkol kararsız olduğu için izole edilemez; bu nedenle, etilen ve vinil asetat arasında bir kopolimerizasyon reaksiyonu gerçekleştirilir ve bu reaksiyon sonucunda etilen vinil asetat adı verilen rasgele kopolimer oluşur. İkinci adımda, polietilen vinil asetat, metanol ile yapılan bir transesterifikasyon reaksiyonu ile EVOH'a dönüştürülür ve yan ürün olarak metil asetat üretilir. Günümüzde, EVOH, oksijen (O₂), karbondioksit (CO₂) ve azot (N₂) gibi sürekli gazlara karşı olan bariyer özellikleriyle dünya çapında tanınmaktadır.



Şekil 2.6 EVOH'un sentezi (a) etilen ve vinil asetatın kopolimerizasyonu ile polietilen vinil asetat elde edilmesi, (b) metanol ile transesterifikasyon ile EVOH ve yan ürün olarak metil asetat elde edilmesi

Etilen vinil alkol kopolimerleri, gazlar ve hidrokarbonlara karşı mükemmel bariyer özellikleri ve olağanüstü kimyasal direnç ile rastgele yarı kristal yapıdaki malzemeler ailesidir. Bu kopolimerler, gıdaları oksijen girişinden ve tat ile aromaların kaybından korumak amacıyla gıda ambalaj endüstrisinde bariyer katmanlar olarak giderek daha fazla kullanılmaktadır ve dolayısıyla paketlerin raf ömrünü artırmaktadır. Buna rağmen, EVOH kopolimerleri su tarafından büyük ölçüde etkilenir ve yüksek sertlik ve kristalleşme kinetiği nedeniyle düşük termoformlanabilirlik gibi bir dizi işlemle ilgili sorunları vardır. Yüksek su duyarlılığına ek olarak, EVOH kopolimerleri, polar veya non-polar nitelikte olsun diğer polimerlerle iyi bir uyumluluğa (yapışma ve karışabilirlik) sahip değildir. EVOH kopolimerlerinin iyi bir uyumluluk göstermemesinin, EVOH kopolimerlerinin güçlü bir şekilde kendi aralarında birleşmesinin, hidroksil gruplarının diğer polimerlerin karbonil gruplarıyla karşılıklı birleşmesinin nispeten zayıf olmasının bir sonucu olduğu düşünülmektedir. Karışabilir sistemler bile düşük LCST'ye (Düşük Kritik Çözünürlük Sıcaklıkları) sahiptir ve işlem sıcaklıklarında faz ayrışması beklenir. Su alımı nedeniyle fiziksel ve bariyer özelliklerinin bozulmasını önlemek amacıyla, bu malzemeler genellikle çok katmanlı yapılarda koekstrüzyonla sandviçlenir ve iç ve dış katmanlar hidrojenik malzemeler, örneğin polietilen, EVOH'dan yapılmış bariyer katmanını sarar. Son yıllarda, düşük bariyer performanslı malzemelerin bariyer özelliklerini artırmak, EVOH ve/veya yapışma vb. mekanik özelliklerini iyileştirmek amacıyla EVOH'un diğer malzemelerle karışımları üzerinde çalışmalar yapılmıştır.

EVOH'daki daha yüksek etilen içeriği, oksijen geçirgenlik katsayısını (PO_2) artırır ve su buharı geçirgenlik katsayısını (PH_2O) azaltır, ayrıca işlenebilirliği de iyileştirir. EVOH'un yüksek kristalinlik derecesi vardır ve kristalinlik arttıkça bariyer özellikleri de iyileşir. Yüksek cam geçiş sıcaklığı (T_g) ve düşük serbest hacim, düşük zincir hareketliliğine yol açarak moleküllerin polimer içinden geçişini engeller. Etilen içeriğine göre EVOH'un T_g ve T_m sıcaklıkları Tablo 2.3'de verilmiştir. Katkı maddeleri ve nano-parçacıklar eklenmesi EVOH'un bariyerini güçlendirebilir veya zayıflatabilir. Ayrıca, malzeme işleme yöntemleri de malzeme özelliklerini değiştirebilir ve bu nedenle bariyer performansını etkileyebilir.

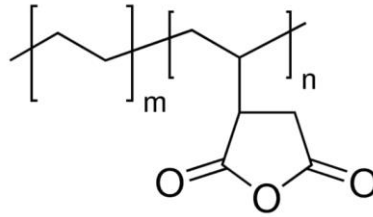
Çevresel sıcaklık, bağıl nem (RH) ve basınç da EVOH'un bariyer özelliklerini etkiler. Genellikle daha yüksek sıcaklık geçirgenlik katsayısını artırır. Basınç değişikliği nedeniyle plastikleşme ve şişme etkileri oluşabilir, bu da bariyeri etkiler. EVOH'un suya duyarlılığı nedeniyle en önemli çevresel parametre RH'dir. Düşük RH'de, geçirgenlik kuru koşullara göre başlangıçta azalır ve %20-40 RH'de minimuma ulaşır. Ancak, yüksek RH'de su moleküllerinin plastikleştirme etkisi nedeniyle bariyer kötüleşir. Aynı etki, alkol ve diğer polar gruplar içeren moleküller tarafından da meydana gelir. Bu nedenle, EVOH genellikle çok katmanlı yapılar halinde veya diğer malzemelerle harmanlanarak uygulanır, bu da EVOH tabakasını nem ve alkollerden korur ve nihai malzemenin işlenebilirliğini artırır [16][17].

Tablo 2.3 Farklı etilen içeriğine sahip EVOH'un erime noktası (T_m) ve cam geçiş sıcaklığı (T_g) [18]

Etilen İçeriği (%mol)	$T_g(^{\circ}C)$	$T_m(^{\circ}C)$
27	63	190
32	60	183
38	56	172
44	53	165
48	50	157

2.2.4 Maleik Anhidrit Aşılanmış Polietilen

1933 yılında maleik anhidrit üretimi için benzenin bir vanadyum oksit katalizörü kullanılarak oksidasyonuna dayanan bir işlem uygulandı. Katalizör teknolojisinin ilerlemesi, düzenleyici baskıların yoğunlaşması ve bütanın benzene göre sürekli maliyet avantajı, hep birlikte benzenin bütan bazlı tesislere hızlı bir şekilde dönüştürülmesini kolaylaştırdı. ABD’de 1980’lerin ortalarında maleik anhidrit üretiminin neredeyse hepsinde hammadde olarak bütan kullanıldı. Maleik anhidrit, oda sıcaklığında kendine özgü bir kokuya sahip beyaz kristal bir katı formunda bulunur. Şekil 2.7’de PE-g-MAH kimyasal yapısı gösterilmiştir.



Şekil 2.7 Polietilen aşılanmış maleik anhidrit (PE-g-MAH) kimyasal yapısı

Ayrıca ambalaj endüstrisinde çok katmanlı filmlerin kullanımında önemli bir rol oynamaktadır. PE-g-MA (Polietilen-graft-maleik anhidrit), polar ve polar olmayan maddeler için destek görevi gören polimer karışımları için bir uyumlaştırıcıdır. Bu malzemeler geniş işleme sıcaklık aralıkları sayesinde kolaylıkla işlenebilmektedir [19].

Maleik anhidrit kopolimerizasyonları, polimerlerin fizikokimyasal özelliklerini geliştirmek için kullanılan bir tekniktir. Bu, artırılmış polarite, geliştirilmiş cam geçişi (Tg), reaktif özelliklerinde işlevsellik ve zincir sertliği kazandırılarak elde edilir. Polimer omurgalarında maleik anhidrit veya maleik asit gruplarının varlığı, polimerlerin hidrofilikliğini, yapışmasını, boyanabilirliğini, termal bozunma sıcaklığının artmasını ve diğer polimerlerle uyumluluğunu destekler.

Maleik kopolimerleri, biyolojik uyumluluk, suda çözünbilme, hidrofilik ve hidrofobik dengeye uygun komonomer seçimi veya kopolimerlerin diğer kimyasal reaksiyonlarla değiştirilmesi gibi çeşitli özellikleri sayesinde birçok uygulama alanında kullanılmaktadır [20].

Arayüzey özelliklerinin polar kısım arttıkça iyileşmesi beklendiğinden, yan reaksiyonlar fonksiyonelleştirilmiş polimerin mekanik özelliklerinin yanı sıra

reolojik yapısını ve işleme özelliklerini de kesinlikle değiştirebilir. Bu nedenle, LDPE'nin maleik anhidrit (MAH) ve akrilik asit gibi doymamış monomerlerin aşılınması yoluyla işlevselleştirilmesi son on yılda büyük ilgi görmüştür. PE'nin hem çözelti hem de eriyik proseslerinde serbest radikal reaksiyonu yoluyla MAH ile modifikasyonları yaygın olarak araştırılmıştır. Birçok araştırmacı farklı teknikler kullanarak LDPE-g-MAH kopolimeri hazırlamak için kapsamlı çalışmalar yürütmüştür [21].

2.3 Ambalaj Sektörü

Türkiye'deki ambalaj sektörü, büyük ölçüde demografik ve sosyoekonomik değişimlerin etkisiyle son yıllarda yadsınamaz bir büyüme göstermiştir. Bunlar arasında kadınların iş gücüne katılımının artması, hızlı kentleşme, toplam nüfus artışı, yaşam standartlarında yükselme yer almaktadır. Bu sektörde faaliyet gösteren yaklaşık 3000 firma bulunmaktadır ve çoğunluğu orta ve küçük ölçekli işletmelerden oluşmaktadır. Ambalaj endüstrisi, Türkiye'nin büyük şehirlerinde özellikle sanayinin odaklı olduğu şehirlerde gelişme göstermektedir.

Ambalajın temel işlevi, içerdiği ürünü fiziksel hasarlardan korumakla birlikte, ekonomik ve pratik bir şekilde tüketiciye ulaşmasını sağlar. Ayrıca, ambalaj üzerinde yer alan bilgiler, tüketicilere ürün hakkında önemli detayları sunar ve bu da tüketicinin satın alma kararlarını şekillendirir. Üzerinde bulunan ağırlık, fiyat, üretim tarihi, son kullanım tarihi gibi bilgiler tüketicilere güven verirken, depolama ve kullanım kolaylığı sağlar. Ambalaj, sadece ürün koruma işlevinin ötesinde, tüketicilerin bilinçli tüketim yapmalarına ve satış noktalarının etkin işleyişine katkı sağlar.

Sonuç olarak, Türkiye'deki ambalaj sanayisi, genişleyen tüketici talepleri ve değişen pazar koşullarıyla birlikte sürekli gelişim göstermektedir. Bu sektördeki işletmelerin çoğunluğu, pazarın dinamizmi ve rekabetçiliği ile uyum sağlayabilmek için esneklik ve yenilikçilik yeteneklerine odaklanmıştır.

Ambalaj, ürünlerin satışı ve taşınması sürecinde kritik bir rol oynar. Birincil ambalaj, nihai tüketiciye ulaşan ilk ambalaj katmanıdır ve ürünle doğrudan temas halindedir. Bu ambalaj türü, ürünü çevreler ve gerekli diğer bileşenleri içerir (örneğin, kapaklar ve etiketler). İkincil ambalaj ise grup ambalajı olarak bilinir ve satış ortamında taşınabilirlik için ürünlerin toplanmasında kullanılır. Örneğin,

ürünlerin bir araya getirilmesi için streç film veya oluklu mukavva kutular kullanılabilir. Üçüncül ambalaj, nakliye sırasında oluşabilecek hasarları önlemek için bir dizi ikincil ambalajın taşınmasını kolaylaştıran ambalajdır. Örneğin, oluklu mukavva kutular bu kategoriye girer. Birim yük ise yükleme ve boşaltma işlemleri için bir araya getirilen bir dizi dağıtım ambalajıdır. Örneğin, palet üzerinde streç filmle yeniden ambalajlanmış birimler bunlara örnektir. Tüketici ambalajı, son olarak ticari bir satış noktasından tüketiciye ulaşan ambalajdır.

Ambalaj tasarımı günümüzde büyük önem taşımaktadır. Ambalaj tasarımcıları, malzeme araştırmaları yapar, yeni teknolojik gelişmeleri takip eder, mevzuatı dikkate alır ve gerektiğinde teknik destek alarak daha az malzeme kullanarak ve gerçekçi bir üretim süreci göz önünde bulundurarak yaratıcı ve fonksiyonel ambalajlar tasarlarlar. Bu şekilde, ambalajlar sadece ürünleri korumakla kalmaz, aynı zamanda tüketici ihtiyaçlarına uygun, çevre dostu ve estetik açıdan çekici hale gelirler. Bu sürekli gelişim ve değişim, ambalaj endüstrisinin modern yaşamın önemli bir unsuru olarak kalmasını sağlar [22].

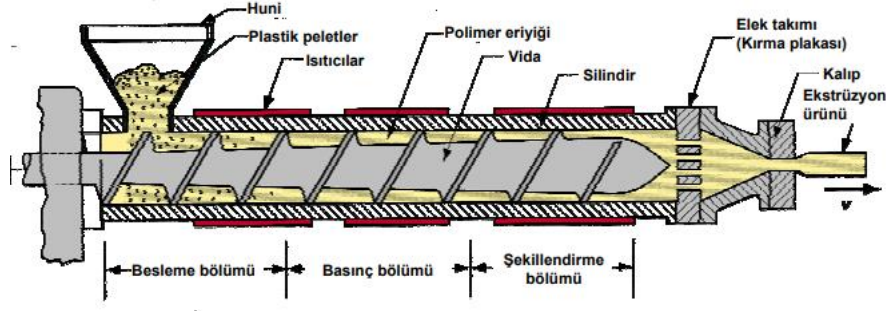
2020'deki pandemi sonrası ambalaj kullanımına olan arzın daha da artmasıyla üretim hacimleri de her geçen gün artmakta olduğu gözlemlenmektedir. Bu da ambalaj üretim tesislerin önümüzdeki yıllarda bu arz ve talep doğrultusunda daha da artış göstereceğini öngörmektedir [23].

2.4 Polimer İşleme Teknikleri

Ekstrüzyon, enjeksiyon, ısıl şekillendirme, kalıplama yöntemi, haddeleme, köpükleme, talaşlı imalat, birleştirme, döküm ve parça tasarım ilkeleri olarak polimer işleme teknikleri sınıflandırılır [24].

2.4.1 Ekstrüzyon yöntemiyle levha ve film üretimi

Ekstrüzyon, erimiş bir polimerin basınç altında akmaya zorlanarak şekillendirildiği bir işlemdir. Ekstrüzyonda kullanılan ekstrüder besleme, kovan bölmesi ve şekillendirme kalıbı olarak 3 temel bölümden oluşur (Şekil 2.8).



Şekil 2.8 Tek vidalı ekstrüderin elemanları ve özellikleri

Malzemeler vidalar ile silindir içinde ötelenir. Dozajlanan polimerler elektrik sistemli ısıtıcılar ile yumuşama ve erime sıcaklığına ulaştırılır. Mekanik yöntemlerle ve karıştırma yoluyla oluşturulan ısı polimer eriyiğinin ısınmasını sağlar.

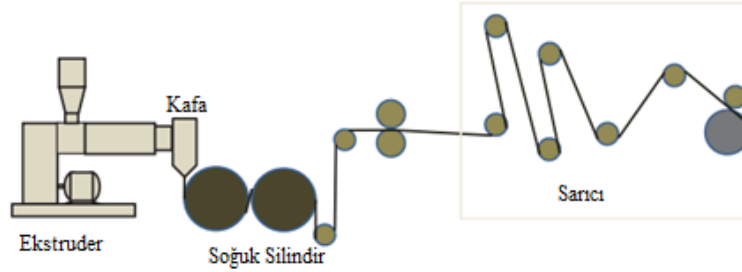
Ekstrüder vidası; besleme bölümünden malzeme dozajlama hunisinde ısıtılır daha sonra basınç bölümünde polimer ısıya dönüşümü sağlanır. Sonrasında basınç altında karıştırılır. Şekillendirme bölümü eriyiği homojenleştirir ve kalıbın boşluğunu doldurmak için yeterli basınç oluşturur. Eriyik polimer silindir içinden kalıp bölgesine ulaşır ve öncesinde eriyik bir elemeden geçer. Elek ve rijit bir levha bulunur. Bu elek takımı, sert parçacıkları eler ve polimer akışını düzenler [25].

2.4.2 Dökme (Cast) Film Ekstrüzyonu

Dökme film ekstrüzyonu, polimer malzemelerin ince ve düz film tabakaları halinde üretilmesini sağlayan bir plastik işleme yöntemidir ve ambalaj, tarım, inşaat ve tüketici ürünleri gibi çeşitli endüstrilerde yaygın olarak kullanılır. Bu yöntem, plastik granüllerin veya reçinenin bir hazneye beslenip ısıtılarak eritilmesiyle başlar. Eritilmiş polimer, vida adı verilen dönen bir şaft tarafından ileri doğru taşınarak homojen bir karışım elde edilir. Bu karışım, kalıp adı verilen bir aparata zorlanarak geniş ve ince bir tabaka halinde çıkar. Çıkan sıcak polimer film, soğutma merdaneleri veya hava bıçakları ile hızla soğutularak istenen kalınlıkta ve düzgünlükte bir film elde edilir [26].

Şekil 2.9, erimiş reçineyi, belirlenen hızda dozajlayarak uygun sıcaklık ve basınç altında tek vidalı ekstrüderi şematik olarak göstermektedir. Erimiş plastikler bir kalıptan geçirilir ve levha ya da film şeklinde ürün haline getirilir. Sonrasında, soğuk bir silindir ekipmanı ile soğutulur ve katı hale getirilen filmler veya tabakalar ruloya sarılır. Ara işleme silindirleri, büyük soğutma silindiri ile sarıcı arasına

yerleştirilerek, germe cihazlarının, kenar düzeltme istasyonunun, bir film rastgeleştiricinin ve pürüzsüz bir film sağlayan cihazların kurulumuna olanak sağlanır [27].

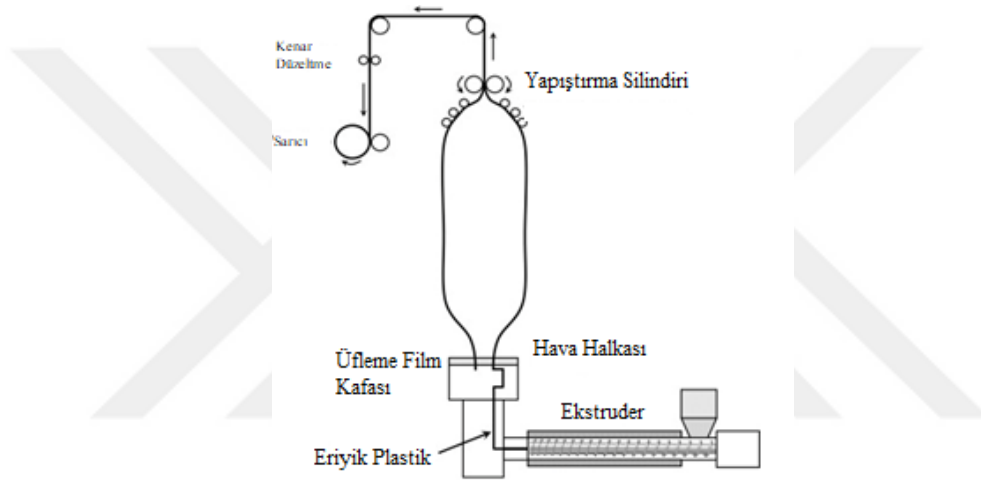


Şekil 2.9 Cast (dökme) film üretim şeması [27]

2.4.3 Şişirmeli Film Ekstrüzyonu

Şişirmeli film ekstrüzyonu için işlem aşamaları, soğutma sistemi ve kalıp tasarımı dökme film üretiminin çeşidine göre değişiklik göstermektedir. Levha ve dökme film üretiminde tek vidalı ve çift vidalı ekstrüderler kullanılabilir. Malzeme dairesel olan kalıptan akar ve daha sonra kalıp boyunca yatay veya aşağı doğru çekilerek balon benzeri bir yapı oluşturur. Polimer havayla soğutulduğundan döküm hattı gibi operasyonlara duyulan ihtiyaç ortadan kalkar. Balon kalıptan sonra farklı çaplarda şişirilebilir, bu da aynı kalıbın farklı genişliklerde filmler üretmek için kullanılmasına olanak tanır. Kalıp çıkışında, polimer eriyiğinin katılaştırılması için bir hava halkası ve kabarcık soğutma sistemi kullanılabilir. Soğutma hızı; film üretim kapasitesine, hava akış hızına ve sıcaklık farkına bağlıdır. Balonun stabilitesinin sağlanması son derece önemlidir çünkü bu, ölçüm kontrolünün sürdürülmesinde ve istikrarlı üretimin sağlanmasında önemli bir faktördür. Balon daha sonra iki sıkıştırma silindiri yardımıyla, iki düz katman halinde bir şekillendirme kulesinde sıkıştırmaya tabi tutulur. Döküm film ve tabaka üretiminde kullanılan çekme silindirlerine benzer olan silindirler daha sonra filmi kuleden çıkarmak için kullanılır. Polimer yüzey polaritesini değiştirmek üzere sıkıştırma silindirleri ile sarım arasına korona işlemi yapılabilir. Ekstrüzyonda korona işlemi, polimer yüzeylerin yüzey enerjisini artırmak ve yapışma özelliklerini iyileştirmek amacıyla uygulanan bir yüzey işleme yöntemidir. Bu yöntem, özellikle film ve levha ekstrüzyon süreçlerinde yaygın olarak kullanılmaktadır. Korona işlemi, polimer yüzeyine yüksek gerilimli bir korona boşalması (elektiriksel boşalma) uygulanması ile gerçekleştirilir. Bu işlem sırasında, yüksek voltajlı bir güç kaynağı

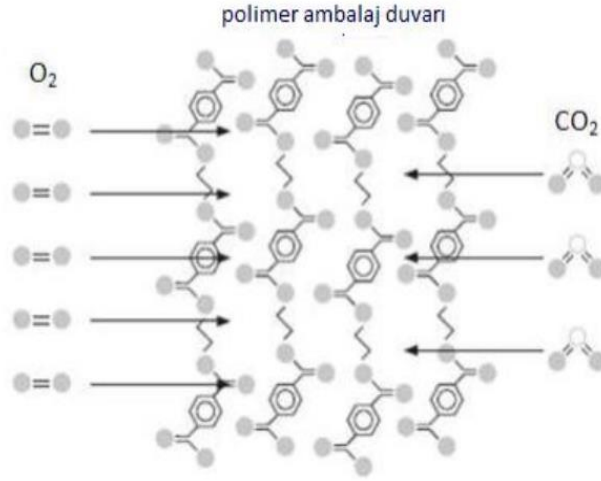
kullanılarak hava veya başka bir gaz ortamında oluşturulur ve polimer yüzeyi bu uygulamaya maruz bırakılır. Yüzeydeki polimer molekülleri ile atmosferik oksijen arasında kimyasal reaksiyonlar meydana getirerek yüzeyde polar grupların (örneğin, hidroksil, karbonil, karboksil grupları) oluşmasına neden olur. Bu polar gruplar, yüzey enerjisini artırarak mürekkep, yapıştırıcı ve kaplama malzemeleri gibi maddelere daha iyi yapışmasını sağlar. Ürün kulenin tepesinde kesilmeden sarılırsa, film sürekli bir tüp halinde sarılır. Filmin bir taraftan kesilmesi, malzemenin genişliğinin iki katına çıkmasına neden olacaktır. Alternatif olarak, rulonun iki tarafından da dilimlemek iki eşit genişlikte rulo üretimiyle sonuçlanacaktır. Şekil 2.10 şişirilmiş film sürecini göstermektedir [28].



Şekil 2.10 Blown (şişirme) film üretim şeması [28]

2.5 Polimer Filmlerde Gaz Geçirgenliği

Ambalaj için ideal bir bariyer malzemesi, ürünle ve çevreyle etkilişime girmeyen malzeme olmalıdır. Ambalaj malzemelerin asıl görevi ürünü tutmak ve korumaktır. Üründen az miktarda oksijen girişi yada üründen karbondioksit veya aroma çıkması, paketlenmiş gıda malzemelerinin bozulmasına neden olabilmektedir. Şekil 2.11 de gösterildiği gibi moleküler boşlukları veya mikro boşluklar ile polimerler gazları geçirirler.



Şekil 2.11 Gaz moleküllerinin ambalaj duvarından geçişi

Nüfuz etme, maddelerin bir paket duvarından göçü yada taşınması olarak açıklanabilir. Polimerlerdeki penetrasyon taşınması, gazın filmde yüzeyde çözündüğü ve hareket ettiği sonrasında ise gıda ürününe desorbe olduğu aktifleştirilmiş difüzyon mekanizması ile Şekil 2.11 de açıklanmaktadır [29]

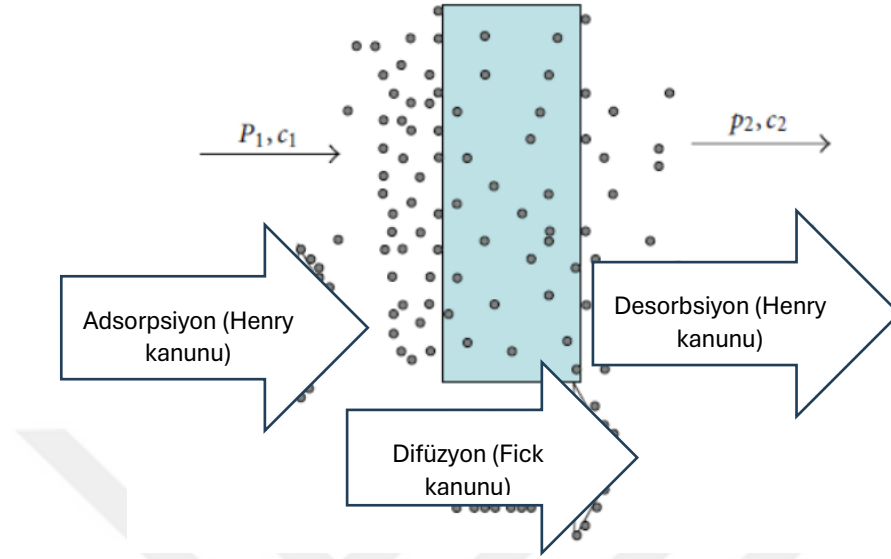
2.5.1 Geçirgenlik Teorisi

Geçirgenlik, polimer yüzeyinden bazı maddelerin içeriden dışarıya yada tam tersi olmak üzere taşınımı yani kütle transfer olayıdır [30]. Serbest hacim polimer içindeki mikro boşluklar yaratır, boyutu ve miktarı geçirgenliği etkiler. Geçirgenlik hem çözünürlüğün hem de yayılmanın bir fonksiyonudur. Çözünürlük serbest hacim ile orantılıdır [31].

Kütle taşınımı difüzyon mekanizması (Şekil 2.12) dört farklı aşamada aşağıda açıklandığı gibi gerçekleşir.

1. Adsorbsiyon: Madde polimerin yüzeyine adsorplanır.
2. Çözünürlük: Transferin gerçekleşmesi için ilk olarak maddenin polimer içinde çözünmesi gerekir. Çözünen molekül miktarının gerekli miktar arasındaki farkı, termodinamik bir olaydır. Yüzeydeki çözünmüş moleküller doygunluk seviyesine geldiğinde içeriye doğru difüzyon ile geçmeye başlar.
3. Difüzyon: Polimer yüzeyinde adsorbe olan moleküllerin konsantrasyonu ve kısmi basıncına bağlı olarak iç atmosfere dış atmosfere transfer işlemidir. Denge konsantrasyonu oluşması yani çözünmüş moleküllerin daha az konsantrasyonlu yöne doğru hareketi gerçekleşir [32].

4. Desorbsiyon: Son olarak difüzlenen gaz moleküllerinin polimerden evaporasyonu veya ayrılması gerçekleşir. Bu işlem adsorpsiyonun tersidir [33].



Şekil 2.12 Polimer filmde taşınım mekanizması [34]

Polimerden gaz moleküllerinin taşınımı; gazın matris içerisindeki difüzyonu (D), geçirgenlik katsayısı (P) ve çözünürlük (S) katsayılarına bağlıdır.

F akı geçiş hızı Eşitlik 2.1 ile verilmiştir. Bu eşitlikte D difüzyon katsayısını, $\partial c / \partial l$ ise konsantrasyon gradyanı olup, birim başına düşen konsantrasyon değişimidir. Çözünürlük katsayısı ise Henry kanununa göre Eşitlik 2.2’de verilir. Bu eşitlikte, C gaz konsantrasyonunu, S çözünürlük katsayısını ve p gaz kısmi basıncını ifade etmektedir. Geçirgenlik katsayısı ise difüzyon ile çözünürlük katsayılarının çarpımı ile Eşitlik 2.3’de verilmiştir. Burada, A kesit alanı, t zaman, p gaz kısmi basıncını, q ısı veya elektrik yükünü ve l filmin kalınlığını ifade etmektedir [35].

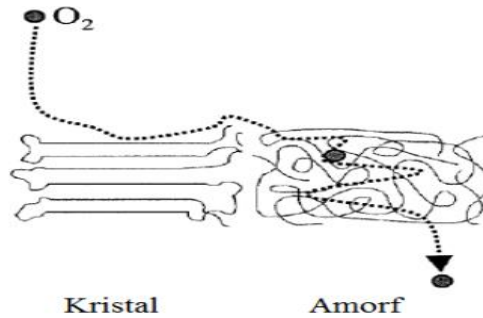
$$F = -D \frac{\partial c}{\partial l} \quad (2.1)$$

$$C = S \cdot p \quad (2.2)$$

$$P = D \cdot S = \frac{ql}{Atp} \quad (2.3)$$

2.5.2 Geçirgenliği Etkileyen Faktörler

Bir polimerin geçirgenliği, kimyasal bileşimi, polaritesi, serbest hacmi, kristal yapısı, çapraz bağları, oryantasyonu ve yoğunluğu gibi bir dizi faktörden etkilenir. Polimerin yapısındaki moleküllerin düzen derecesini ifade eden kristallik de önemli bir faktördür. Polimerin en düşük enerji seviyesi, polimer zincirindeki tüm atomların düzenli olarak paketlenildiği kristal formda bulunur. Yarı kristal polimerler ambalaj uygulamalarında yaygın olarak kullanılır. Amorf bölgeler içerisindeki atomlar kararlı yapıya sahip olmamakla birlikte gaz molekülleri bu amorf bölgelerden geçer. Polimerdeki kristal yüzdesi geçirgenliği etkiler. Tablo 2.3’de bazı polimerlerin kristallik yüzdesi verilmiştir. Kristal yüzdesi arttıkça geçirgenlik azalır, kristal bölgelerde molekül geçişi zorlaşır. Kofinas ve arkadaşları tarafından polietilen/poli(etilen-propilen) kopolimerlerinin davranışını incelemiştir. Sonuçlar, moleküler ağırlıktan bağımsız olarak kristal oranı arttıkça çeşitli gazlara karşı geçirgenliğin azaldığını göstermiştir. Gaz molekülleri, polimer matrisinde bulunan boşluklardan burada oluşan serbest hacim sayesinde geçiş yapar. Sonuç olarak, serbest hacim miktarının artışıyla birlikte gaz geçirgenliği de artar. Zincirde bulunan yan grupların bazıları da serbest hacmi artırıcı yönde etki eder [36].



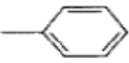
Şekil 2.13 Oksijen molekülünün polimer içerisindeki kristalin ve amorf bölgelerden taşınması

Germe (oryantasyon) işlemi, amorf bölgenin yüksek olduğu PET ve PP gibi polimerlere film haline dönüştürmek için uygulanır. Bu işlem, mekanik, geçirgenlik ve boyutsal kararlılık dahil olmak üzere malzemenin özelliklerinde iyileştirmelerle sonuçlanır. Germe işlemi polimer yapısındaki kristal bölgenin oranını artırırken,

serbest hacim miktarı azalır. Sonuç olarak, malzemenin mekanik özellikleri geliştirilirken, gaz geçirgenliği aynı anda azaltılır.

Kohezif enerji yoğunluğu (CED) polariteyi ve molekülleri birlikte tutan enerjiyi ölçen bir metriktir. Yüksek kohezif enerji gaz moleküllerinin polimerin zincirleri arasından geçişine engellemektedir. Yüksek polariteye sahip yan grupların sayısı arttıkça oksijen geçirgenliği azalır (Tablo 2.4). Miller & Korochta'nın 1997'de yaptığı çalışmada [37]; zincirinde hidroksil (-OH) grubu bulunduran polimerlerin oksijen geçirgenliğinin aynı zincirde tekrar eden bir karbon biriminde hidrojen (H) atomu içeren bir polimerinkinden 117.500 kat düşük olduğu görülmüştür. Bu durumda yüksek kohezif enerjiye sahip polimerler, daha iyi bariyer özellikleri sergilemektedir. Tablo 2.6 da bazı polimerlerin oksijen geçirgenlikleri verilmiştir.

Tablo 2.4 Bazı polimerlerin CED değerleri [36]

Backbone: $\left[\text{CH}_2 - \underset{\substack{ \\ \text{X}}}{\text{CH}} \right]$		
Substituent group (X)	Polymer	CED (cal/cm ³)
-H	Polyethylene	66
	Polystyrene	85
-OCOCH ₃	Poly(vinyl acetate)	88
-Cl	Poly(vinyl chloride)	94
-CN	Polyacrylonitrile ^c	180
-OH	Poly(vinyl alcohol)	220

Tablo 2.5 Bazı polimerlerin kristalinite oranları [36]

Polymer	Crystallinity (%)
Polyethylene (d = 0.92)	43
Polyethylene (d = 0.955)	74
Poly(ethylene terephthalate)	<10
Poly(ethylene terephthalate)	30
Poly(ethylene terephthalate)	45
Nylon 6	0
Nylon 6	60

Tablo 2.6 Polimerlerin oksijen geçirgenlikleri [38]

Polimerler	Oksijen geçirgenlik katsayısı (OTR) (23 °C, %0 RH 1.0 mil (cc/m ² .gün))
PA	2,6
PET	3.5
PP	150
HDPE	150
LDPE	420
LLDPE	440
ULDPE	600-950
EVA	600-1000
PVC	5-20
PS	350
PVOH	0,03-0,06
PB	385
EAA	200-500
EMAA	200-500
POP/POE	600-2000
EVOH	0,02
PLA	30

Sıcaklık bağımlılığı Arthenius denklemi ile açıklanmıştır. Gaz akışı, sıcaklık değişiminden doğrudan etkilendiği gibi kısmi basınç farkına sebep olarakta

etkilenir. Sıcaklıktaki bir artış moleküler hareketin hızlanmasına neden olur, bu da yoğunlukta bir azalmaya ve gaz moleküllerinin polimer filminden geçişinde bir artışa neden olur. Film kalınlığının artışıyla geçirgenlik azalırken difüzyon artmaktadır. Bu durum polimerin kristal oranıyla da ilişkilidir. Sıcaklığın artması aynı zamanda moleküllerin hızını artırır. Sıcaklık artışı yoğunluğun düşmesine neden olur ve buna bağlı olarakta gaz moleküllerinin polimer duvarından geçişi artar [39].

2.6 Polimerik Filmlerde Kimyasal ve Fiziksel Test Metotları

2.6.1 Fiziksel Testleri

2.6.1.1 Oksijen Geçirgenlik Hızı (OTR)

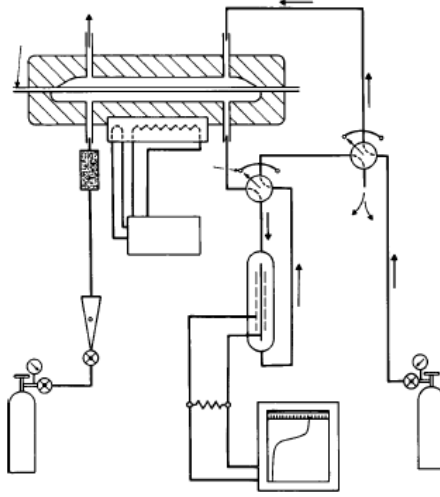
Metal ve cam gazlara ve buharlara karşı tam bir bariyer sağlarken, polimerik malzemeler gazlara ve buharlara karşı geçirgendir. "Geçirgenlik" terimi, polimer malzeme boyunca kütle aktarım sürecini tanımlamak için kullanılır. Bir malzemenin geçirgenliği iki faktörün bir fonksiyonudur: çözelti ve difüzyon. Geçirgenlik süreci, gazların veya buharların polimerin yüzeyinden tarafından emildiği adsorpsiyon ile başlar. Bunu, gazların veya buharların polimer yüzeyinde çözünmesi, polimer matrisi boyunca difüzyon ve son olarak polimerin diğer yüzeyinde salınım ve buharlaşma takip eder.

ASTM D3985 uyarınca bir kulometrik sensör yardımıyla plastik filmler ve kaplamalar yoluyla oksijen gazı iletim hızı (OTR) için standart test yöntemi, bir malzemeden diğerine oksijen gazı iletiminin kararlı durum oranını belirlemek için bir prosedür sağlar. Test numunesinin bir tarafında oluşturulan kısmi basınç farkı, diğer tarafından plastikten yayılan gazın sensörler tarafından ölçülmesi tekniğine dayanır. Ölçüm sırasında toplam basınca kısmen yakın bir değerdedir. Ortam şartlarının nem değerleri kritiktir kuru bir ortam ya da belirli bir nemde (bağıl nem %0'a eşittir) test koşullarının sağlanması önemlidir [40].

Belirli bir sıcaklık ve nem kontrolü sağlanarak ambalaj malzemesinin bir tarafına oksijen gazı verilir. Oksijen gazının film yüzeyinden geçiş hızı, zamana bağlı olarak ölçülür. ASTM D3985 standartına göre; sıcaklık 23°C olarak, dakikada 10 cm³ gazın akış hızıyla teste tabi tutulmuştur. Numunenin alanı 10 x 10 cm olarak test metoduna hazır edilmelidir. Oksijen geçiş hızı, belirli aralıklarla ölçülür. Bu süreçte, her iki haznenin içindeki gazların bileşimi (oksijen ve inert gazın basıncı)

sürekli olarak izlenir ve kaydedilir. Elektrik akımı birim zamanda dedektöre ulaşan oksijen miktarına bağlı olarak cihazın dedektörü kulometriye iletilir. Bu veriler, oksijen geçirgenliği (OTR) değerini hesaplamak için kullanılır. OTR, birim alan başına birim zaman başına geçen oksijen miktarını ifade eder ($\text{cc/m}^2/\text{gün}$) biriminde ölçülür [41]. Şekil 2.14'te ölçüm şeması gösterilmiştir. Eşitlik 2.4 ile OTR hesaplaması yapılır. Bu eşitlikteki, A kesit alanı genellikle m^2 birimiyle ve t oksijen geçiş oranının ölçüldüğü zaman gün birimi ile ifade edilir. ΔV test süresi boyunca ölçülen hacim değişimini ifade eder. Genellikle cm^3 birimiyle ifade edilir.

$$OTR = \frac{A \cdot t}{\Delta V} \quad (2.4)$$



Şekil 2.14 Oksijen geçiş oranlarının kulometre ile ölçülmesi [39].

2.6.1.2 Su Buharı Geçirgenlik Hızı (WVTR)

WVTR, ambalaj malzemelerinin kritik bir özelliğidir ve genellikle paketlenmiş ürünlerin raf ömrü ve stabilitesi ile doğrudan ilişkilidir. Bu test metodu, esnek bariyer malzemeleri üzerinden su buharı iletim hızını belirlemeyi amaçlar. Yöntem, kaplanmış malzemeler ve folyolarda olmak üzere kalınlığı 3 mm'ye (0,1 inç) kadar olan tabaka ve filmler için uygulanabilir. [42].

Blown ekstrüderde ekstrüde edilen örnek filmlerin su buharı geçirgenlikleri ASTM F1249 standartlara uygun olarak ölçüm alınır, su buharı geçirgenliği test parametreleri baz alınarak esnek ambalaj filminin paralel yüzeylerinin birim zamanda bir birim alanından geçen su buharı miktarı olarak yorumlanmaktadır.

37°C olarak sıcaklık parametresi ayarlanır, dakikada 10 cm³ akış hızı ile ölçümler alınır. Numuneler 10 x 10 cm kesitinde hazırlanır. Blown ekstrüderde üretilen örnek filmlerin su buharı geçirgenlikleri ASTM F1249 standartına uygun olarak, seçilen bir sıcaklık ve nemde, kuru bir oda ve ıslak oda arasında bir bariyer film kapatılır. Böylece test hücresi oluşturulur. Test cihazı çalıştırılır ve numunenin bir tarafına nemli hava, diğer tarafına kuru hava uygulanır. Belirli bir süre boyunca numuneden geçen su buharı miktarını ölçülür ve kaydedilir. Bu veriler yardımıyla sonrasında test edilen malzeme aracılığıyla nemi iletildiği hız hesaplanır [41]. Çalışma şeması Şekil 2.13 gösterilmiş olup, ölçüm sonucu g/m².gün birimi ile belirlenir. Eşitlik 2.4 ile WVTR hesaplanır. Burada, A kesit alanını cm cinsinden, t su buharı geçiş oranının ölçüldüğü süre genellikle gün biriminde ifade edilir. Δm ise test süresi boyunca örnekten geçen su buharının kütlesini ifade eder. Genellikle gram birimiyle ifade edilir.

$$WVTR = \frac{A \cdot t}{\Delta m} \quad (2.4)$$

2.6.1.3 Polarize Optik Mikroskop

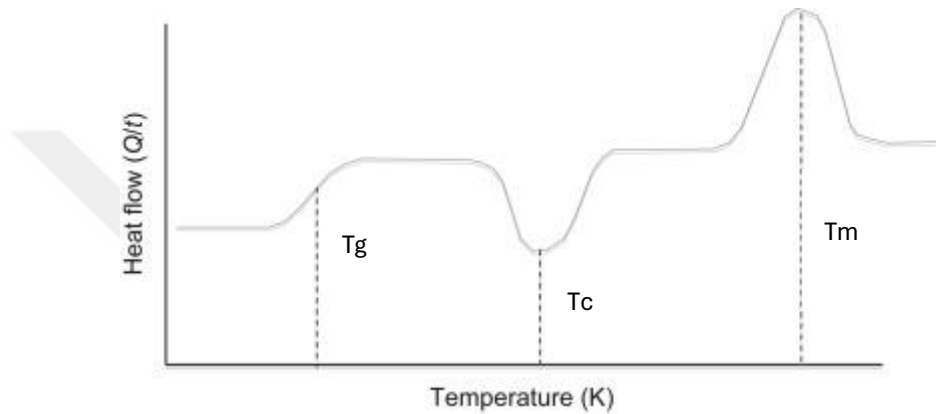
Mikroskop objeyi büyüten (objektif) ve objektifte oluşan görüntüyü tekrar büyüten (oküler) iki mercek sisteminden oluşmaktadır. Diğer ışık mikroskoplarının aksine, polarizasyon mikroskobu bir polarizör ve bir analizör içerir. Polarizör (filtre polarizör, Nikol Prizma) kondansatörün altındaki ışık yolundan ayrılabilir ve ışığın tek bir yönde titreşmesini sağlar. Analizör (Filtre Analizörü, Nikol Prizması) ise yine mikroskop bağlantı borusuna takılıp çıkarılabilmektedir ve gelen ışığın polarizörden geçerken uğradığı değişiklikler incelemeye olanak sağlamaktadır. Polarize mikroskop bir ışık mikroskobudur. Diğer ışık mikroskoplarından farkı polarizör ve analizörünün bulunmasıdır. Polarizör ve analizör birbirine dik olacak şekilde yerleştirilir.

20 mm boyutunda küçük eşit alanlarda hazır edilen filmler lameller üzerine yerleştirilir. 40 kat yakınlaştırarak, ışık kaynağı, kondansör aracılığıyla numune üzerine odaklanır. Işık, numune üzerinden geçerek veya numuneden yansıyarak objektif lens tarafından toplanır. Objektif lens, numunenin büyütülmüş bir görüntüsünü oluşturur. Büyütülmüş görüntü, tüp boyunca oküler lense iletilir. Oküler lens, görüntüyü daha da büyütür ve kullanıcının gözüne iletir. İnce ve kaba ayar düğmeleri kullanılarak net bir görüntü elde edilir. Bu ölçüm ile katların

kalınlıkları, polimer cinsleri ve jel, pütür, kat ayrışması vb. sorunlar hakkında bilgi edinilir.

2.6.1.4 Diferansiyel Taramalı Kalorimetre (DSC)

Diferansiyel taramalı kalorimetre polimerlerin ısı karakterizasyonunu; entalpi ve entropi değişimlerini v.b. belirlemek için uygulanan methodtur. DSC termogramlarından polimerlerin camsı geçiş sıcaklığı (T_g), erime (T_m) ve kristalizasyon (T_c) sıcaklıkları belirlenebilir. Isı akışı grafiği Şekil 2.15’de gösterilmiştir.



Şekil 2.15 Diferansiyel taramalı kalorimetredeki (DSC) ısı akışı grafiği

Ölçümler genel olarak atmosfer basıncında çalışılır, standart olarak hava veya azot kullanılabilir. Azot gazı genellikle çok düşük nem içeriğine sahip olduğu için numunenin kurutulması veya inert bir ortam sağlanması için tercih edilir. Azot gazı ile atmosferik oksijenin malzemeye reaksiyona girmesi önlenir ve numunelerin daha doğru bir şekilde analizi sağlanır [43]. Numunenin doğru tanımlanmış kütlesi önemlidir, numuneler genellikle 10 mg olarak tartılır.

2.6.1.5 Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi (FTIR)

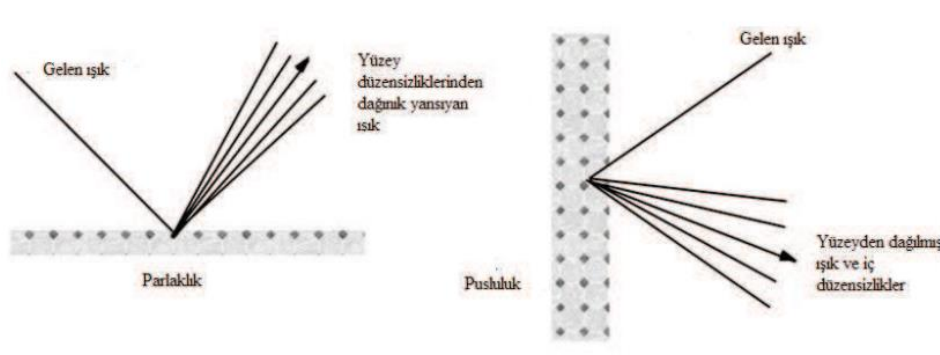
FTIR spektrumları, bileşiklerin yapısındaki fonksiyonel grupları, bileşenlerin benzerliklerini veya farklılıklarını, moleküler bağ düzenlemelerini analiz etmemize yardımcı olur [44]. Ayrıca, kontaminasyonların tespiti ve kalite kontrolü gibi endüstriyel uygulamalarda da önemli rol oynar.

Organik veya inorganik bileşiklerin karakterize edilmesi amacıyla kullanılmaktadır. IR spektrumu, maddeyi oluşturan atomlar arasındaki bağların titreşimiyle oluşan frekanslarına karşılık gelen absorpsiyon pikleri ile örneğin

parmak izini göstermektedir. Her maddenin kendine has bir spektrumu bulunmaktadır. İstisna olarak optik izomerleri bu kavramın dışındadır. Organik madde spektrumlarının özellikle de 2000 cm^{-1} pikinden sonra gelen kısmı daha ayrıntılı bir yorum sağlar. Bu bölgeye parmak izi bölgesi denilmektedir ve spektrumu iki kat genişletilerek alınmaktadır. Böylece madde hakkında daha ayrıntılı bilgi edilebilmektedir [45] [46].

2.6.1.6 Parlaklık

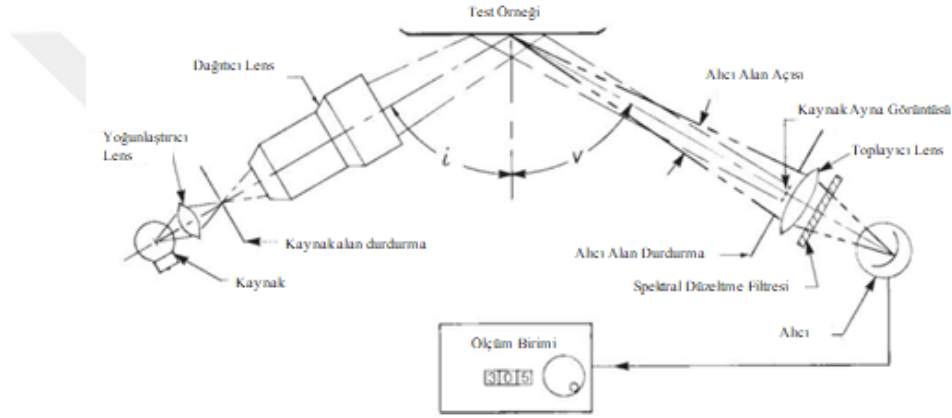
Parlaklık, ışığın bir yüzeyden yansıması olarak tanımlanır. Bu ölçümler esnasında pürüzsüz bir yüzey doğru sonuçlar için önemlidir. Gerinim sertleşmesi (strain hardening) bölgesine aşırı çekme uygulanması parlaklığın azalmasına neden olmaktadır. Blown film genellikle daha düşük bir parlaklık değerindedir, bunun nedeni filmin donma bölgesinde (frost line) kristalleşmesi, kristaller nedeniyle yüzey pürüzlülüğünü ortaya çıkarmaktadır. Filmin hızlı bir şekilde kristalizasyonu, kristallerin boyutunu azaltırken parlaklığını artırır. Cast film ekstrüzyonunda, film ekstrüderden ayrıldıktan sonra soğutulmuş silindere geçerek hızlı soğutma sağlanır ve silindere cilalı yüzeyi çok parlak bir yüzey elde edilmesini sağlar. Bu nedenle cast filmler daha yüksek parlaklığa sahip olmaktadır ama blown film ekstrüzyon prosesi daha düşük bir maliyet sağladığı için endüstride tercih edilme nedeni olmaktadır. Şekil 2.16’da parlaklık ve püsluluk ölçümleri için ışık saçılımı gösterilmiştir.



Şekil 2.16 Parlaklık ve püsluluk ışık saçılımı

Aynasal parlaklık, öncelikle filmlerin ve yüzeylerin parlak görünümünün bir ölçüsü olarak kullanılır. Parlaklık, tek bir sayı ile tamamen ölçülemeyen bir yüzeyin karmaşık bir özelliğidir. Aynasal parlaklık genellikle yüzey düzgünlüğü ve düzlüğüne göre değişir. Bazen bu yüzey özelliklerinin karşılaştırmalı ölçümleri için

kullanılır. İlk olarak örnek numune hazırlanır düzgün bir zemine yerleştirilir, glos metre ile 20° veya 60° gibi belirli açılar seçilir. Düşük parlaklık için genellikle 20° açısı, yüksek parlaklık için ise 60° açısı ölçüm için ayarlanır. Ölçüm sonuçlarına göre yüzeyden yansıyan ışığın miktarı algılanır ve parlaklık değerleri elde edilir. ASTM D2457-21, hem opak hem de şeffaf olan plastik filmlerin ve katı plastiklerin parlaklığının ölçülmesine yönelik prosedürleri açıklar. Dört ayrı parlaklık açısı içerir. Şekil 2.17’de parlaklık cihazının ölçüm diyagramı gösterilmiştir. 60 derece orta parlak, 20 derece çok parlak, 45 derece orta ve düşük, 85 derece orta ve düşük parlaklıkta yüzeyler için önerilir. 75 derece, plastik kaplama ve alt yüzey için önerilir [47].



Şekil 2.17 Parlaklık cihazının ölçüm diyagramı [46]

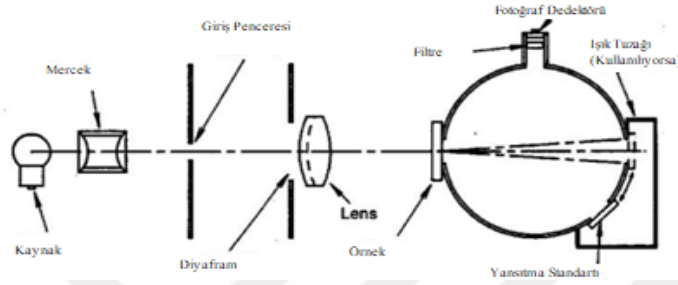
2.6.1.7 Pusluluk

Kristallik, optik kusurlar ve balık gözleri (fish eyes), karışımların faz kirleticiler, jel parçacıkları ve pigmentlerin dağılması (karbon siyahı) bulanıklığı arttırmaktadır. Pusluluk ışığın iç saçılması olarak tanımlanabilir. Çekirdekleştirici ajan tarafından sağlanan daha küçük kristaller bulanıklığı azaltmaktadır. Çekirdeklenme ajanları, daha iyi formülasyon ve işleme ile daha iyi pusluluk değerleri elde edilebilir. Eşitlik 2.5’de $I_{\text{yansıyan}}$ ışık yoğunluğu ve $I_{\text{geçen}}$ geçen ışık yoğunluğunu ifade eder. Pusluluk birimi % ile ifade edilir.

$$\text{Pusluluk} = (100 \times (I_{\text{yansıyan}} - I_{\text{geçen}})) / I_{\text{yansıyan}} \quad (2.5)$$

Film örnekleri ASTM D1003 standardına uygun olarak ölçülmüştür. Denklem 2.5’teki eşitlik ile hesaplamalar yapılır. Bu standart, esnek ambalaj filmlerinin düzlemsel alanlarında ışığın iletimi ve geniş açılı ışık saçılmasını değerlendirmek

için kullanılır. Filmlerin genellikle kesitleri 5x5 cm boyutlarında alınır ve ölçüm cihazına doğru bir şekilde yerleştirilir. Numunenin yüzeyinin temiz olması kritiktir; bu nedenle toz, yağ veya leke gibi kirleticilerden kaçınılmalıdır. Böylelikle film yüzeyinin düzgün olması sağlanarak doğru ölçüm sonuçlarının elde edilmesi sağlanır. Tek bir ışık kaynağından yayılan ışınlarla aydınlatılır ve ölçüm cihazı tarafından bu ışınların geçiş oranı ölçülür. Şekil 2.17’de pusluluk cihazının ölçüm şeması gösterilmiştir.



Şekil 2.18 Pusluluk cihazının ölçüm şeması [47]

2.6.2 Mekanik Testler

2.6.2.1 Çekme testi

Plastiklere uygulanan malzemenin davranışları ve mekanik özellikleri hakkında bilgi edinilebilmesi için uygulanan test metodudur. Esnek ambalaj filmleri ISO527 standartlarına uyularak ölçüm sonuçları değerlendirilir. Sonuçlar MPa (Megapaskal), basınç veya gerilme gibi fiziksel birimlerde ifade edilen bir ölçü birimiyle ifade edilir. Çekme dayanımı Eşitlik 2.6 ile ölçülür. Burada, σ_c çekme gerilmesini megapascal veya pascal biriminden, P_{max} maksimum çekme kuvvetini N cinsinden ifade eder. A_0 başlangıç kesit alanını m^2 cinsinden ifade eder.

$$\sigma_c = \frac{P_{max}}{A_0} \quad (2.6)$$

Uzama miktarındaki veriler Eşitlik 2.7 kullanılarak mühendislik deformasyonunu (ϵ) belirlemede kullanılır. Eşitlikteki ΔL boydaki uzama, L_0 başlangıç uzunluğu ve L de son uzunluktur. Sonuçlar MPa (Megapaskal), basınç veya gerilme gibi fiziksel birimlerde ifade edilen bir ölçü birimiyle ifade edilmektedir.

$$\epsilon = \frac{\Delta L}{L_0} = \frac{L - L_0}{L_0} \quad (2.7)$$

Elastik modül (young modülü) Eşitlik 2.8 ile hesaplanır. Bu eşitlik elastik modül, gerilme ve uzama arasındaki lineer ilişkiyi ifade eder. Paskal yada megapaskal cinsinden ifade edilir. σ gerilme (Stress), birim alana uygulanan kuvvettir paskal yada megapaskal birimiyle, ϵ birim deformasyon (Strain), malzemenin boyutundaki oransal değişiktir genellikle birimsiz bir oran olarak ifade edilir. (örn. metre/metre).

$$E = \frac{\sigma}{\epsilon} \quad (2.8)$$

Filmlerin çekme özelliklerinin ölçülmesinde gerinim hızı önemlidir. Paketleme işlemleri sırasında filmler genellikle makinelerde aşırı yüksek uzama oranlarına maruz kalır. Mümkün olduğunda bu süreçler test prosedürlerinde tekrarlanmalıdır. Farklı poliolefin yapıları arasında ayırım yapmak amacıyla malzeme özellikleri ölçülürken yavaş gerinim hızları tercih edilebilir. Çekme testinden elde edilen tipik parametreler modül, akma gerilimi, çekme uzaması ve kopma uzamasıdır. Gerilim-gerinim eğrisinin altındaki alan kırılma enerjisinin bir ölçüsü olarak kullanılır.

2.6.2.2 Delinme testi

Delinme testi, malzemelerin nüfuz eden yüklere dayanma kabiliyetini ölçmek için kritik bir yöntemdir. Ambalaj malzemesinin delinmeye karşı ne kadar dayanıklı olduğunu ve hangi koşullar altında hasar görebileceğini belirler. Bu, ambalajın içindeki ürünlerin güvenli bir şekilde depolanabilmesini sağlar. Test sırasında ambalaj malzemesine kontrollü bir hız ve kuvvetle delinme yükü uygulanır. Delinme süresi, delinme kuvveti ve hasar şekli gibi parametreler kaydedilir. Esnek ambalajların delinme testi, belirli standartlara ve prosedürlere göre gerçekleştirilir. Test ekipmanı, sivri metal veya plastik delme uçları, hidrolik veya mekanik basınç uygulayan test makineleri ve veri toplama sistemlerini içerir. Testten elde edilen veriler, ambalaj malzemesinin delinme direncini belirler ve bu da ambalajın teknik uygulamadaki performansını tahmin etmede kritik öneme sahiptir. Sonuç olarak delinme testi, esnek ambalajların güvenlik ve performans kriterlerine uygunluğunun değerlendirilmesinde önemli bir araçtır ve doğru uygulanan test prosedürleri ile elde edilen verilerin analizi, ambalaj mühendisliğinde kritik kararların alınmasını sağlar [48].

3

MALZEME VE METOD

3.1 Kullanılan Polimerler

3.1.1 Lineer Düşük Yoğunluklu Polietilen (LLDPE)

Blown (şişirme) makinelerine uygun aşağıdaki özelliklerde LLDPE hammaddesi kullanılmıştır. Bu malzemenin teknik özellikleri Tablo 3.1’de gösterilmiştir.

Tablo 3.1 LLDPE’nin teknik özellikleri [49]

Özellikler	Değer	Birim	Metot
Yoğunluk	0,919	g/cm ³	ASTM D792
Ergime Akış İndeksi	1.1	g/10dak	ISO 1133
Maks. Çekme Dayanımı (MD-CD)	38-37	MPa	ISO 527-3
Elastiklik Modülü	198	MPa	ISO 527-3
Kopma Uzaması (MD-CD)	810-920	%	ISO 527-3
Yırtılma Kuvveti (MD-CD)	810-1100	g	ASTM D1922
Ekstrüzyon İşleme Sıcaklığı	190-240	°C	ISO 14782
Parlaklık (45°, 50.0 µm Blown Film)	61	-	ASTM D2457
Pusluluk (50 µm Blown Film)	8.9	%	ISO 14782
Delinme Kuvveti (50 µm Blown Film)	54	N	ASTM D5748

3.1.2 Düşük Yoğunluklu Polietilen (LDPE)

Blown (şişirme) makinelerine uygun aşağıdaki özelliklerde LDPE hammaddesi kullanılmıştır. Bu polimerik malzemenin teknik özellikleri Tablo 3.2’de gösterilmiştir.

Tablo 3.2 LDPE’nin teknik özellikleri [50]

Özellikler	Değer	Birim	Metot
Yoğunluk	0,923	g/cm ³	ASTM D792
Ergime Akış İndeksi	0,75	g/10dak	ASTM D1238
βMaks. Çekme Dayanımı	25	MPa	ASTM D882
Elastiklik Modülü	175	MPa	ASTM D882
Kopma Uzaması	570	%	ASTM D882
Yırtılma Kuvveti	350	g	ASTM D1922
Ekstrüzyon İşleme Sıcaklığı	160-195	°C	-
Parlaklık (45°, 50.0 µm Blown Film)	58	-	ASTM D2457
Pusululuk (50 µm Blown Film)	9,2	%	ASTM D1003
Delinme Kuvveti (50 µm Blown Film)	50	N	Dow Method

3.1.3 Maleik Anhidrit Aşılınmış Polietilen (MAH-g PE)

Birbiri ile uyumsuz olan polimerler için (PE/EVOH ve PA/PE gibi) bu çalışmada ara yüzey uyumlaştırıcısı olarak lineer düşük yoğunluklu polietilen, anhidrit modifiyeli bir reçine kullanılmıştır. Şişirme yöntemiyle üretilen çok katmanlı film yapılarına uygun teknik özelliklere sahip olması önemlidir. Malzemenin teknik özellikleri Tablo 3.3’te gösterilmiştir.

Tablo 3.3 Maleik anhidrit aşılınmış polietilenin teknik özellikleri [51]

Özellikler	Değer	Birim	Metot
Yoğunluk	0,910	g/cm ³	ASTM D1505
Ergime Akış İndeksi	2.6	g/10dak	ASTM 1238
Maks. Çekme Dayanımı	15	MPa	ASTM D638
Elastiklik Modülü	198	MPa	ASTM D638
Kopma Uzaması	>500	%	ASTM D638
Vicat Yumuşama Sıcaklığı	82	°C	ASTM D1535
Delinme Kuvveti (50 µm Blown Film)	54	N	ASTM D5748

3.1.4 Poliamid 6 (PA6)

Blown (şişirme) ekstrüzyonuna uygun, iyi bir gaz bariyeri, kimyasal direnç, iyi mekanik ve optik özellikler sağlaması amacıyla yüksek viskoziteli poliamid malzemesi kullanılmıştır. Termoform uygulanabilir filmler için yüksek aşınma direnci ve ısıyla iyi bir şekillendirilebilirlik sağlanmaktadır. Bu malzemenin teknik özellikleri Tablo 3.4’te gösterilmiştir.

Tablo 3.4 PA 6’nın teknik özellikleri [52]

ÖZELLİKLER	DEĞER	BİRİM	METOT
Yoğunluk	0,92	g/cm ³	ISO 1148
Erime Sıcaklığı	220	°C	ISO 3146
Su absorpsiyonu (23°C/saat)	9	%	ISO 62
Nem absorpsiyonu (23°C/50 %RH)	3	%	ISO 62
Ekstrüzyon İşleme Sıcaklığı	255-265	°C	-

3.1.5 Poliamid 6,12 (PA 6,12)

Doğal, düşük erime noktasına sahip olan kopoliamid malzemesi kullanılmıştır. Çok yüksek esneklik ve tokluk, çok iyi ısıyla şekillendirme ve yönlendirme özelliği, iyi şeffaflık, düşük erime noktası ile çok katmalı dökme film ve şişirilmiş film ekstrüzyonuna uygundur. Teknik özellikleri Tablo 3.5’te gösterilmiştir.

Tablo 3.5 Poliamid 6,12’nin teknik özellikleri [53]

Özellikler	Değer	Birim	Metot
Yoğunluk	1.06	g/cm ³	ISO 1148
Erime Sıcaklığı	160	°C	ISO 11357
Su absorpsiyonu (23°C/saat)	~7	%	ISO 62
Nem absorpsiyonu (23°C/50 %RH)	~2	%	ISO 62
Ekstrüzyon İşleme Sıcaklığı	170-210	°C	-
Maks. Çekme Dayanımı	95	MPa	ISO 527
Elastiklik Modülü	400	MPa	ISO 527
Kopma Uzaması	800	%	ISO 527

3.1.6 Etilen Vinil Alkol (EVOH)

Yüksek bariyer özelliğini elde etmek için 32% etilen içeren EVOH malzemesi kullanılmıştır. Kullanılan EVOH termoform uygulaması için uygun bir malzemedir. Teknik özellikleri Tablo 3.6’da gösterilmiştir.

Tablo 3.6 Etilen vinil alkol teknik özellikleri [54]

Özellikler	Değer	Birim	Metot
Yoğunluk	1,18	g/cm ³	ISO 1183
Ergime Akış İndeksi	1,7	g/10dak	ISO 1133
Maks. Çekme Dayanımı	35,8	MPa	ISO 527
Elastiklik Modülü	4510	MPa	ISO 527
Kopma Uzaması	17,4	%	ISO 527
Ekstrüzyon İşleme Sıcaklığı	180-220	°C	-
Erime Sıcaklığı	183	°C	ISO 11357
Camsı Geçiş Sıcaklığı	60	°C	ISO 11357
Oksijen Geçirgenliği Hızı	0,2	cm ³ .20µm/m ² .24saat.at m	Exxon Mobil Method
Su Buharı Geçirgenlik Hızı	3,2	cm ³ .30µm/m ² .24saat.at m (40°C %90 bağıl nem)	Exxon Mobil Method

3.2 Kullanılan Cihazlar

Windmöller & Hölscher marka Coex ekstrüderde filmler hazırlanmıştır. Bariyer testleri için OTR ölçümleri Mocon marka OX-TRAN cihazında, WVTR ölçümleri ise Mocon marka PERMATRAN-W cihazında ölçümleri alınmıştır. Pusluluk ölçümleri EEL marka EEL57D HAZEMETER cihazında ve parlaklık ölçümleri MULTI GLOSS 268 cihazında ölçülmüştür. OLYMPUS BX51 model cihazda optik mikroskop testleri, Zwick marka ZwickiLine cihazında delinme direnci ve çekme kopma mekanik testleri ölçülmüştür. DSC ölçümleri Perkin Elmer markasının 4000 cihazında , FTIR LAXMI ANALYTICAL marka 4000 cihazında FTIR yapılmıştır.

3.3 Film Numunelerinin Hazırlanması

9 katlı su soğutmalı blown (şişirme) ekstrüderi ile 175 mikron kalınlığında farklı EVOH/PA 6,12 (kat 5) oranlarda film üretilmiştir. 9 katlı ekstrüderde Tablo 3.7 de kat dağılımlarında belirtilen polimerler ile çok katmanlı film yapısı oluşturulmuştur. A/B/C/D/E/F/G/H/I katları vida kovanlarını temsil etmektedir.

A, B ve G katmanları; polietilen'in (LDPE/LLDPE) yer aldığı bu katmanlar, ambalaja esneklik, dayanıklılık ve darbe direnci kazandırır. Bu sayede ürünler, taşıma ve depolama sırasında oluşabilecek darbelere karşı korunmuş olur.

C, F ve H katmanları; yapıştırıcı veya uyumlaştırıcı olarak da bilinen bu katman, farklı polimerlerin birbirine yapışmasını ve uyumlu bir şekilde birlikte çalışmasını sağlar. Bu sayede katmanlar bütünlük içinde kalarak ambalajın sağlamlığını ve dayanıklılığını artırır.

D ve I katmanları; PA malzemesinin yer aldığı bu katmanlar, ambalaja dayanıklılık, sertlik ve gaz bariyeri kazandırır. Bu sayede ürünlerin raf ömrü boyunca tazeliğini ve lezzetini korumaya yardımcı olur.

E katmanı; EVOH malzemesinin yer aldığı bu bariyer katmanı, ambalajın okside olmaya, suya, yağlara ve gazlara karşı direncini önemli ölçüde artırır. Bu sayede ürünlerin dış etkenlerden korunarak raf ömrü uzatılır ve ürün güvenliği sağlanır. Tablo 3.7 de orta kattan EVOH'un beslenilmesine ait filmin kat dağılımı gösterilmektedir. Tablo 3.8 de ise EVOH ve PA 6,12'nin E katından beslenilmesine dair kat ifadeleri gösterilmiştir.

Tablo 3.7 PA/EVOH/PE film yapısının kat dağılımı

A	B	C	D	E	F	G	H	I
(Kat 1)	(Kat 2)	(Kat 3)	(Kat 4)	(Kat 5)	(Kat 6)	(Kat 7)	(Kat 8)	(Kat 9)
LDPE LLDPE	LDPE LLDPE	PE-g- MAH	HOMO- PA	EVOH	PE-g- MAH	LDPE LLDPE	PE-g- MAH	HOMO- PA

Tablo 3.8 PA/EVOH-PA6,12/PE film yapısının kat dağılımı

A	B	C	D	E	F	G	H	I
(Kat 1)	(Kat 2)	(Kat 3)	(Kat 4)	(Kat 5)	(Kat 6)	(Kat 7)	(Kat 8)	(Kat 9)
LDPE LLDPE	LDPE LLDPE	PE-g- MAH	HOMO- PA	EVOH PA6,12	PE-g- MAH	LDPE LLDPE	PE-g- MAH	HOMO- PA

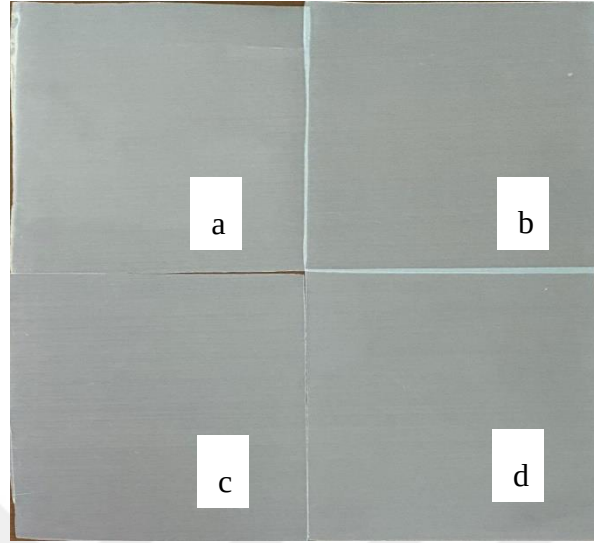
Tablo 3.8 de görüldüğü üzere filmde EVOH katına (kat 5) ağırlıkça %20, %30 ve %40 olacak şekilde PA 6,12 eklenmiştir ve saf EVOH ile uygun sıcaklıkta harmanlanarak ekstrüde edilmiştir. Bu şekilde toplam 4 farklı bariyerli çok katmanlı ekstrüder filmi şişirme yöntemi ile üretilmiştir. İlk olarak referans oluşturması için orta kattan EVOH tek başına beslenerek oluşturulan PA/EVOH/PE filmi üretilmiştir. Filmlerin yapısı tablo 3.9’da gösterilmiştir.

Tablo 3.9 Hazırlanan bariyerli filmlerin gruplandırmaları

PA 6,12’nin E katına göre Ağırlıkça Toplam %	Filmlerin Yapısı
%0	PA/EVOH/PE
%20	PA/%80 EVOH- %20 PA6,12/PE
%30	PA/%70 EVOH- %30 PA6,12/PE
%40	PA/%60 EVOH- %40 PA6,12/PE

Tablo 3.9’deki belirtilen kat dağılımlarına göre ekstrüderde besleme hunilerinden beslenilmiştir. İstenilen besleme miktarına göre, polimerlerin ekstrüzyon ve erime sıcaklıkları baz alınarak makine parametreleri ayarlanmıştır. Tüm makine parametreleri uygun duruma getirildikten sonra granül haldeki polimerle besleme hunisinde ısıtmalı vidalar içinde eritilip bve homojen bir eriyik haline getirilir. Eriyik, ekstüderin uç kısmındaki bir halkasal kalıptan (die) dışarı itilmek suretiyle ince film haline dönüştürülmüştür.. Kalıptan çıkan filmin iç kısmına hava verilerek şişirilmiş ve genişletilmiştir. Bu işlem filmin enine genişlemesine ve istenilen film kalınlığına erişmesini sağlar. Şişirilmiş film hızla su ile soğutulmuştur. Soğuyan ve

katılaşmış olan film sonrasında rulo halinde sarılmıştır. Bu aşamada filmin kalınlığı ve genişliği kalınlık ölçer cihazı ile kontrol edilmiştir. şekil 3.1’de film numunelerine ait numuneler gösterilmiştir.



şekil 3.1 Film numunelerine ait kesitler a) Saf PA/EVOH/PE, b) PA/%80 EVOH-%20 PA 6,12W/PE, c) PA/%70 EVOH- %30 PE 6,12/PA, d) PA/%60 EVOH-%40 PA 6,12/PE

Ardından ise sırayla E katından (kat 5) PA 6,12 oranı arttırılarak, %20 PA 6,12, %30 PA 6,12, ve %40 PA 6,12 beslenerek 175 mikron kalınlığında film yapılarının üretimine aynı yöntem ile devam edilmiştir.

4.1 PA 6,12 / EVOH Karışımları İçeren Polimerik Filmlerin Fiziksel ve Mekanik Özelliklerinin İncelenmesi

Farklı oranlarda Poliamid 6,12 (PA 6,12) içeren 175µm PA/EVOH/PE filmlere ve 175µm saf EVOH'tan oluşan PA/EVOH/PE bariyerli filme mekanik, morfolojik ve bariyer testleri uygulanıp, sonuçları karşılaştırılıp yorumlanmıştır.

4.2 Fiziksel Test Sonuçları

EVOH, üstün gaz bariyeri özelliği ve yüksek yağ direnci nedeniyle, oksijenden korunma gerektiren gıda ve diğer ambalaj uygulamalarında her zaman oksijen bariyeri malzemesi olarak kabul edilmektedir. Bununla birlikte, EVOH'un kitlesel türde poliamidlerle karışımları nemi kolayca emer ve dolayısıyla ürün değerini azaltır. Öte yandan PA 6,12 poliamid olması nedeniyle, PA gibi bazı genel özellikler sergiler tipik olarak PA6 veya PA66'dan çok daha az nem emer ve bu nedenle poliamid 6 (PA6) veya poliamid 66'dan (PA66) daha iyi boyutsal stabiliteye ve elektrik kapasitesine sahiptir [55]. Daha düşük nem emme ve daha yüksek gaz ve yağ direncine sahip yeni bir malzemeyi geliştirmek için bariyer özelliği PA6'dan bile daha iyi olan EVOH reçinesi eklenerek araştırma yapılmıştır.

EVOH kopolimerlerindeki etilen içeriği, karışımların karışabilirliğini etkiler ve etilen içeriği arttıkça azalır. Bunun nedeni EVOH'un OH grubu ile PA'nın amid grubu arasındaki moleküller arası hidrojen bağının azalmasıdır [3].

4.2.1 Oksijen Geçirgenlik Hızı (OTR)

OTR testi ile filmin bir yüzeyinden diğer yüzeyine geçirdiği oksijen miktarı gün olarak baz alınarak karşılık değeri ölçülmüştür. OTR, bir malzemenin oksijen bariyer özelliklerini yorumlamamız için olanak sağlamaktadır. Şekil 4.1'de OTR cihazı gösterilmiştir.



Şekil 4.1 OTR cihazı

Düşük, orta, yüksek, çok yüksek bariyer özellikleri olan tanımlanan değerler $\text{cc/m}^2.\text{gün}$ cinsinden Tablo 4.1’de gösterilmektedir [55].

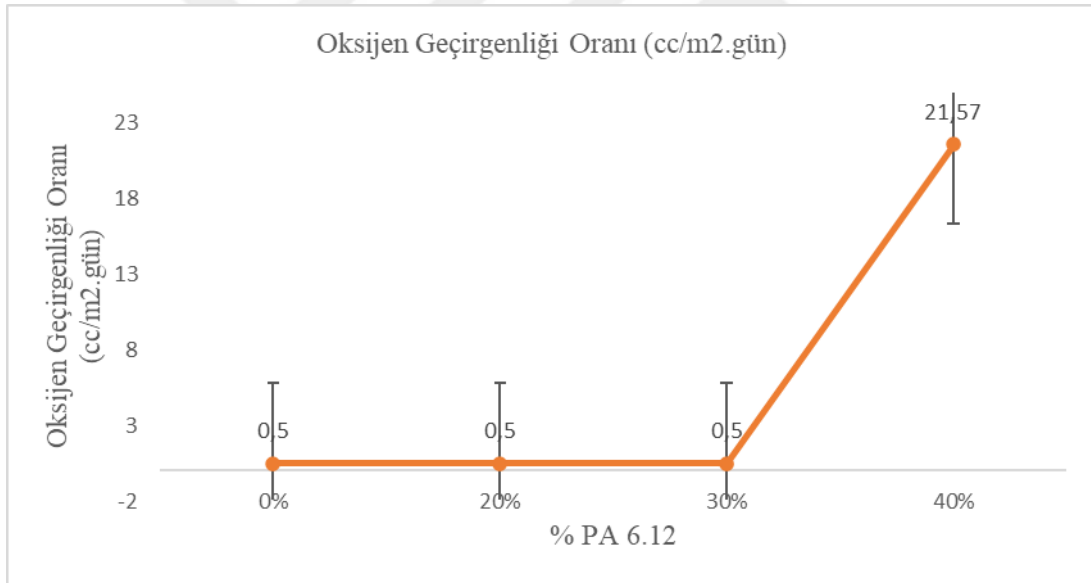
Film numunelerin yapılan testler ile elde edilen OTR değerleri Tablo 4.2’de, grafikleri de Şekil 4.2’de gösterilmiştir.

Tablo 4.1 Oksijen geçirgenlik değerleri ve bariyer özellikleri

Bariyer Özellikleri	OTR $\text{cc/m}^2.\text{gün}$
Düşük	>100
Orta	6-100
Yüksek	1-5
Çok Yüksek	<1

Tablo 4.2 Oksijen geçirgenlik değerleri (OTR) değerleri

	Oksijen geçirgenlik değerleri (cc/m2.gün)					
PA 6,12'nin E Katına Göre Ağırlıkça Toplam %	Test Sonuçları				Ort. Değer	Std. Sapma
%0	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	0
%20	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	0
%30	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	0
%40	21,96	28,32	17,27	18,73	21,57	4,91

**Şekil 4.2** OTR değerlerinin grafiksel gösterimi

Deney sonuçlarına göre E katından EVOH ile %20, %30 oranında PA 6,12 ile karıştırıldığında saf EVOH içeren film numunesi ile benzer olarak <0,5 cc/m².gün OTR sonucu elde edilmiştir. Bu sonuca göre istenilen çok yüksek bariyer özelliği sağlanmaktadır. PA 6,12 oranı ağırlıkça orta kattan %40 beslenildiğinde ise istenilen yüksek bariyer değeri elde edilememiş olup 21,57 cc/m².gün sonucu ile orta derece bariyer özelliği elde edilmiştir.

Lu W., Lu C. ve çalışma grubunun [3] yapmış olduğu çalışmada görüldüğü üzere, poliamidler amid grupları içerir ve bu gruplar hidroksil grupları ile intermoleküler hidrojen bağları oluşturabilir. Poliamidin bileşen oranı karışımda fazla olduğu durumda, amid grup içeriği hidroksil gruplarının miktarından çok daha fazla olur. Bu durumda, hidrojen bağlarının oluşma olasılığı artar ve EVOH'un kristalitesi azalabilir. Yani, poliamidlerin yüksek oranda bulunması, EVOH'un kristal yapısını bozabilir ve kristallik derecesini düşürebilir [3].

Bu çalışmanın sonuçlarında da görüldüğü üzere PA oranı %40 oranına arttırıldığında OTR değerlerinde artış buna bağlı olarak bariyer özelliğinde azalma gözlemlendi. Bu da PA oranı belli seviyeye kadar arttırıldığında filmin kristalitesinin azaldığını ve bariyer özelliğini etkilediğini göstermiştir.

4.2.2 Su Buharı Geçirgenlik Hızı (WVTR)

WVTR, bir malzemenin su buharının belirli bir zamanda belirli bir yüzey alanından geçme hızını belirleyen bir özelliktir. Çoğunlukla yarı kristal poliamidlerdeki amid grupları güçlü elektrostatik kuvvetler oluşturabilir. Bununla birlikte, amid birimleri aynı zamanda su ile güçlü etkileşimler oluşturarak poliamidlerin %2 ila 20 arasında bir aralıkta su emmesine neden olur. Bu su molekülleri hidrojen bağlarının içine girerek moleküller arası çekme kuvvetlerini gevşetir ve bir plastisizer görevi görerek poliamidlerin iyi bilinen olağanüstü tokluk ve elastikiyetine neden olur [15].

Poliamid, su emici bir polikondenzasyon polimeri olarak neme karşı hassastır. Naylon reçinenin aşırı nem içeriğiyle işlenmesi, hidroliz yoluyla moleküler ağırlığın bozulmasına ve buhar kabarcıklarının oluşmasına neden olacaktır. EVOH'un daha kristalin ve düzenli bir malzeme olması nedeniyle WVTR değeri düşüktür. PA 6,12 ise diğer PA göre daha iyi WVTR özelliği göstermektedir, bu nedenle de bu çalışmada kullanılmaktadır.

Malzemelerin su buhar bariyerlerinin değerlendirilmesi için karşılık gelen WVTR değerleri Tablo 4.3'te gösterilmektedir [56]. Tablo 4.4'te WVTR sonuçları, Şekil 4.4'de ise bu sonuçlara ait grafikleri gösterilmiştir. Şekil 4.3'de WVTR cihazı gösterilmiştir.



Şekil 4.3 WVTR cihazı

Tablo 4.3 Su buharı geçirgenlik değerleri ve bariyer özellikleri

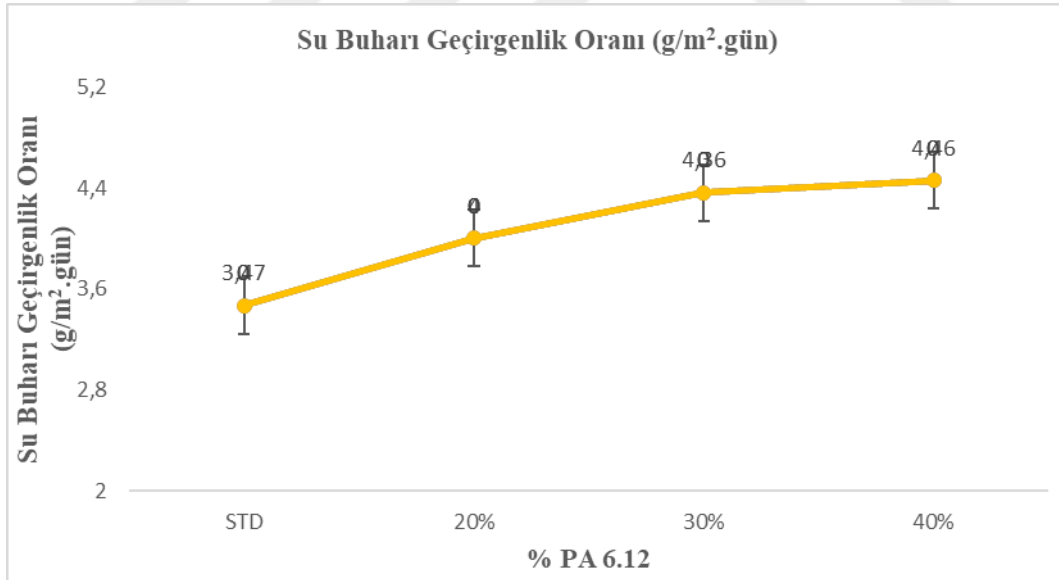
Bariyer Özellikleri	WVTR g/m ² .gün
Düşük	>100
Orta	6-100
Yüksek	1-5
Çok Yüksek	<1

Tablo 4.4'te gösterilen sonuçlara göre PA oranı arttıkça WVTR sonuçlarının arttığı görülmektedir. Deney sonuçlarına göre Saf EVOH içeren numunedeki su buharı geçirgenlik (WVTR) değeri 3,47 g/m².gün iken PA 6,12 eklenmesi ile WVTR değerlerinde bariyer özelliğini negatif etkilemeyecek düzeyde artış gözlemlenmiştir. Sonuçlar, PA 6,12 oranı %20'ye yükseldiğinde, bu değer 4.00 g/m².gün, %30 oranında ise 4.36 g/m².gün olarak ölçülmüştür. En yüksek oran olan %40 PA 6,12 kullanımında ise ortalama su buharı geçirgenlik oranı 4.46 g/m².gün'e ulaşmıştır. %40 PA 6,12 içermesi durumunda en yüksek WVTR sonucuna

ulaşılmıştır. Film numuneleri bu sonuçlar ile değerlendirildiğinde referans numune ile benzer olarak yüksek su buharı geçirgenlik özelliğine sahiptir.

Tablo 4.4 Su buharı geçirgenliği değerleri

	Su Buharı Geçirgenliği (g/m2.gün)					
PA 6,12'nin E Katına Göre Ağırlıkça Toplam %	Test Sonuçları				Ort. Değer	Std. Sapma
%0	3,37	3,41	3,36	3,74	3,47	0,18
%20	4,10	3,80	3,80	4,31	4,00	0,25
%30	4,45	4,55	4,20	4,25	4,36	0,17
%40	4,10	4,78	4,57	4,40	4,46	0,29

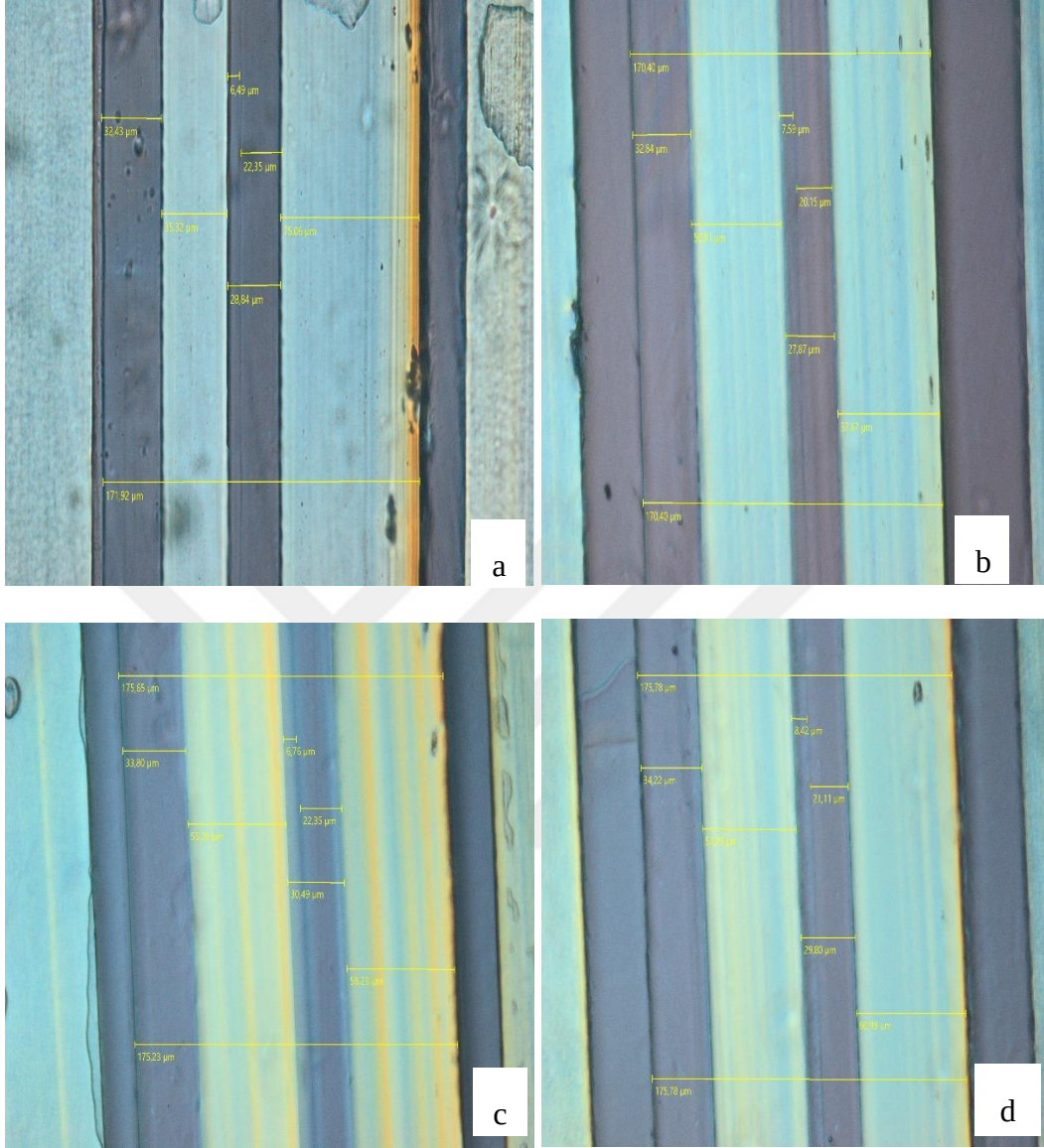


Şekil 4.4 WVTR değerlerinin grafiksel gösterimi

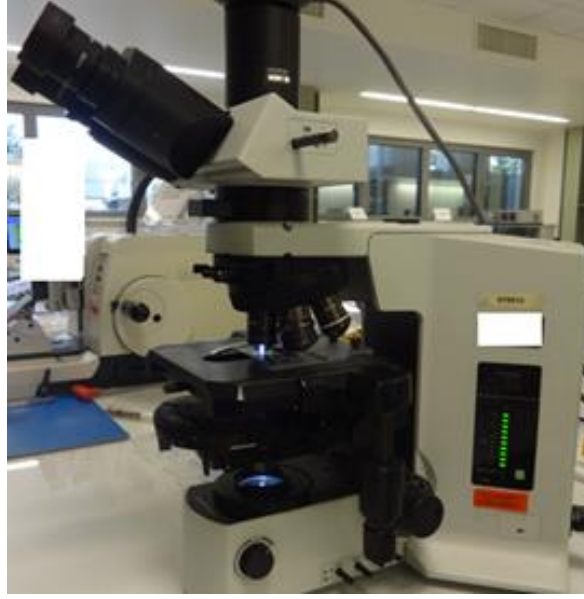
4.2.3 Polarize Optik Mikroskop

Polarize optik mikroskopuyla film numunelerine ait kat dağılımlarını, yüzeyler arasındaki görünümeleri gözlemlemek için mikroskop ile görüntü alınmıştır. Yakınlaştırılarak ölçeklendirilmiş mikroskop görüntüleri Şekil 4.5'te gösterilmiştir.

Şekil 4.6’de polarize optik mikroskobu gösterilmiştir. Şekil 4.7’de de analiz için hazırlanan film kesitleri gösterilmiştir.



Şekil 4.5 Çok katmanlı filmlerin mikroskop görüntüleri a) Saf PA/EVOH/PE, b) PA/%80 EVOH-%20 PA 6,12W/PE, c) PA/%70 EVOH- %30 PE 6,12/PA, d) PA/%60 EVOH-%40 PA 6,12/PE



Şekil 4.6 Polarize optik mikroskop



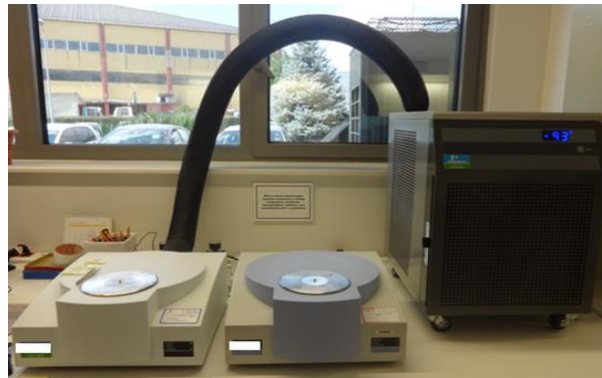
Şekil 4.7 Film kesitleri

Polarize mikroskop testi sonuçlarında film 9 vidadan beslenildiği üzere 9 katman halinde görülmektedir. Renk ayrımlarına göre katlardaki polimerlerin farklılığını gözlemlenebilmektedir. Mikroskop testi sonuçlarına göre ekstrüzyon kaynaklı ya da polimerden gelen herhangi bir pütür veya jel gözlemlenmemiştir. Koyu renk kısımlar filmin tutulduğu kısımlar olup, kalınlık ölçümlerim olduğu alanda numunelerin bulunduğu kısmı göstermektedir. Ölçeklendirmenin olduğu alandaki koyu renkli kısımlar PA, açık renkli kısımlar PE, orta kısımda ise EVOH katını göstermektedir. PE ve PA ve PE ve EVOH arasındaki g- maleik anhidrit katlarında renk ayrımından ayırt edilmektedir. Mikroskop görüntülerinden yola çıkılarak $\pm 1\%$ kalınlık toleransı da göz önünde bulundurularak uygun kat dağılımlarının varlığı görülmektedir. Herhangi jel ve pütür görüntüsüne rastlanılmamıştır bu da filmin homojen karıştığını göstermektedir.

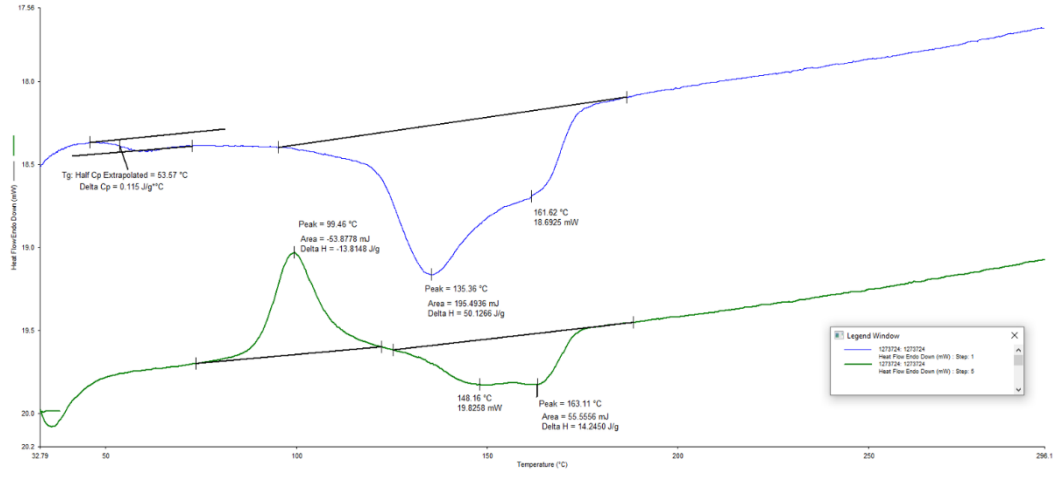
Huang C-H. ve meslektaşlarının yaptığı çalışmada, PE-g-MAH'nin oranı arttıkça filmin daha homojen dağılımda olduğunu gözlemlediler [57]. Ancak karışım PE-g-MAH ile farklı konsantrasyon oranlarında üretildiğinde oksijen geçirgenliğinde bir miktar azalma olduğunu fark ettiler. Bu düşüncelerin ışığında PE-g-MAH'in polimerler arasında oluşacak faz farkını indirgemedi önemi ileri sürülebilir.

4.2.4 Diferansiyel Taramalı Kalorimetre (DSC)

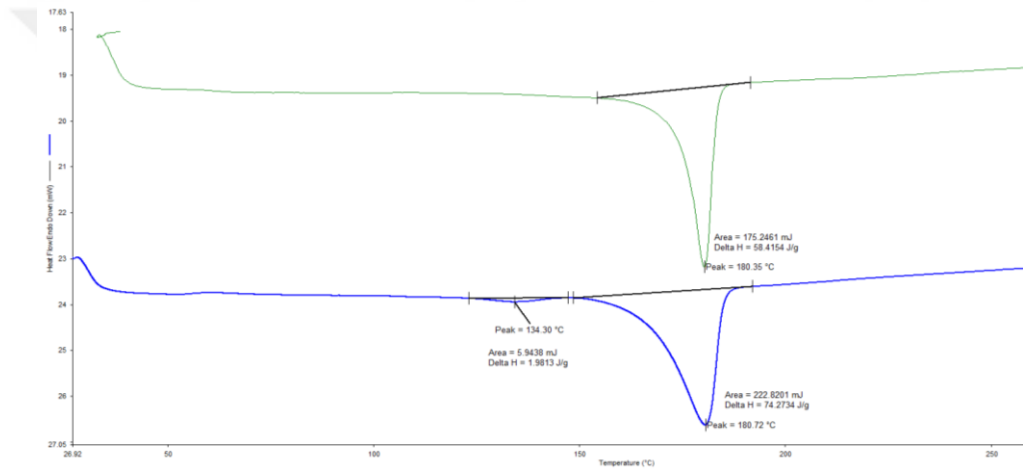
Malzemeler kademeli olarak ısıtılıp soğutulmuştur. Isıtma sırasında endotermik reaksiyonlar sonucundaki pik değerleri erime sıcaklığını (T_m), soğuma sırasındaki pik değerleri ise kristalleşme (T_c) sıcaklığını belirler. Polimerlerin ya da polimerik malzemelerin kristallik değerlerinin azalması yapının giderek amorf hale geldiğini göstermektedir. Bu olay malzemenin mekaniksel davranışını etkiler. Malzemelerin kristalleşme ve erime noktalarını belirlemenin en yaygın yöntemi, diferansiyel taramalı kalorimetrenin (DSC) kullanılmasıdır. Şekil 4.9'te PA 6,12'nin DSC grafiği, Şekil 4.10'de de EVOH'in DSC grafiği gösterilmektedir. Malzeme iki aşamalı ısıtma ve soğutma ile test edilmiştir. Malzemenin ısıtma grafiklerinde, Şekil 4.9'te malzeme ikinci ısıtmada 99.46°C 'de soğuk kristallenme piki göstermiştir, 163.11°C 'de erime piki göstermiştir. T_g sıcaklığı birinci ısıtmada 53.57°C olarak ölçülmüştür. Şekil 4.10'te EVOH'un belirgin bir erime noktası pikine ikinci ısıtma 180.72°C de rastlanılmıştır. Şekil 4.11'da PA 6'nın ikinci ısıtma 220.72°C de erime pikine rastlanılmıştır. PA 6,12'nin erime sıcaklığının EVOH'un erime sıcaklığına yakın bir sıcaklıkta olması proses edilebilirliğini ve eriyik halde karışabilirliğini sağlamıştır. PA 6'nın PA 6,12'ye göre erime sıcaklığının daha yüksek olması, PA 6,12'nin EVOH ile karışımının da tercih edilmesinde bir diğer önemli faktördür. Şekil 4.8'de DSC cihazı gösterilmiştir.



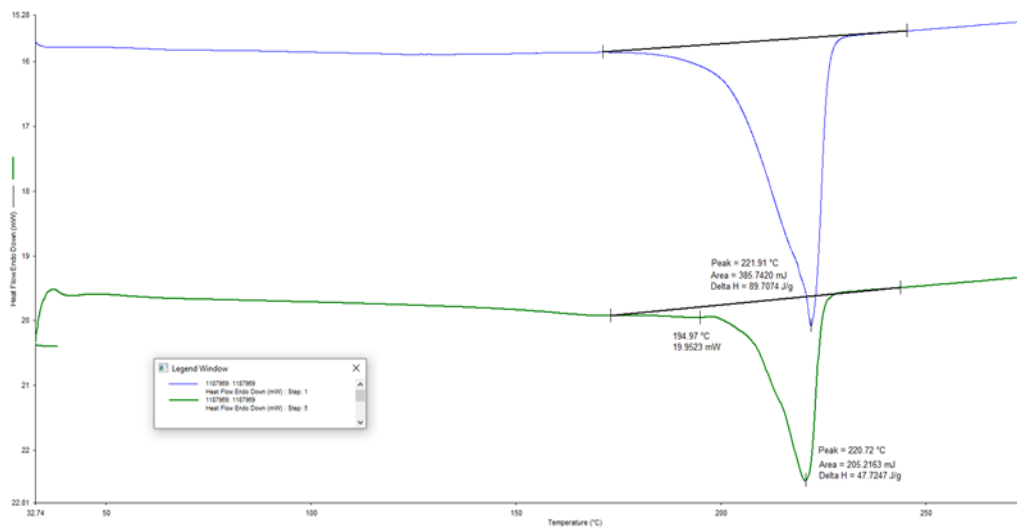
Şekil 4.8 DSC cihazı



Şekil 4.9 PA 6,12'nin DSC termogramı



Şekil 4.10 EVOH'un DSC termogramı



Şekil 4.11 PA6'nın DSC termogramı

Lu W., Lu C. ve çalışma grubunun [3] yapmış olduğu çalışmada anlatıldığı üzere, PA 6 ve PA 6,12 gibi poliamid türleri homopoliamidlere göre nispeten düşük erime sıcaklığına ve düşük kristallik derecesine (<%20) sahiptir. Bu poliamidlerin düzensiz yapılarından kaynaklıdır. Farklı monomer birimleri bulundurur ve düzensizlik kristal yapıların oluşumunu zorlaştırır ve malzemenin daha az kristalin olmasına yol açar.

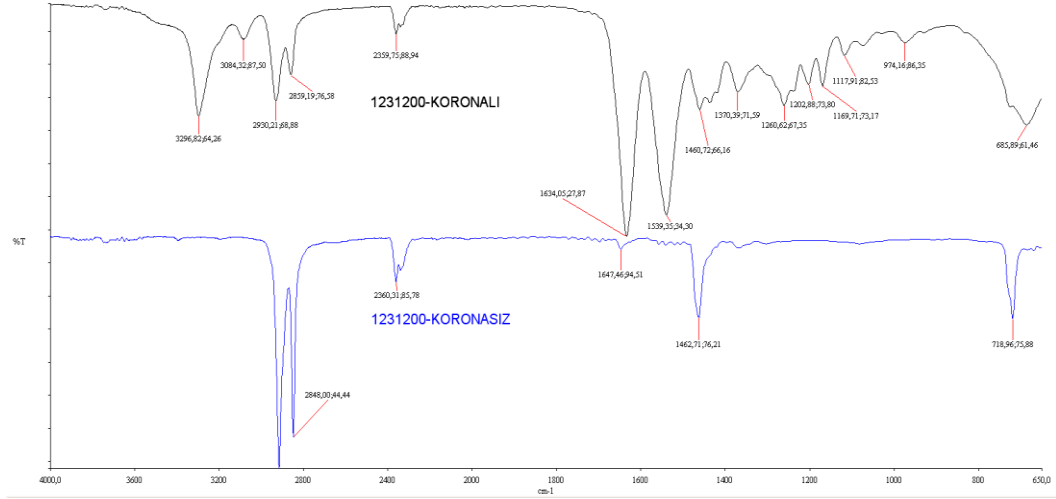
EVOH rastgele zincir yapısına ve her iki ko-monomerin nispeten yüksek içeriğine rağmen yüksek bir kristallik derecesine ve yüksek bir kristalleşme oranına sahiptir. PA'ya EVOH eklenmesi kristalleşme pikinin daha düşük sıcaklıklara kaymasına neden olur, daha yüksek EVOH içeriği Tg değerinin düşmesine neden olur. PA'nın ısıtılması sırasında kristalleşme EVOH erime noktasının çok altında bir sıcaklıkta gerçekleşir. Bu nedenle, EVOH kristalitlerinin PA için çekirdeklenme bölgeleri olarak hareket ettiği ve sonuç olarak, daha düşük bir sıcaklıkta kristalleşebildiği görülmektedir. EVOH, hidroksil grupları arasındaki güçlü hidrojen bağları nedeniyle hızlı bir şekilde kristalize olur. Bu hidrojen bağları, EVOH moleküllerinin birbirine sıkıca bağlanmasını sağlar ve hızlı bir kristal yapının oluşumunu destekler. Bu çalışma sonuçlarında görüldüğü üzere, EVOH içeriği PA içeriğine göre fazla olduğu durumda, EVOH'un hızlı kristalizasyonu etkilenmemiş, malzeme yüksek kristalliğini korumuştur.

4.2.5 Fourier Dönüştümlü Kızılötesi (FTIR) Spektroskopisi

Şekil 4.12'de FTIR cihazı gösterilmiştir. SAF EVOH içeren film numunesi ait FTIR spektrumları da Şekil 4.13'de verilmiştir.



Şekil 4.12 FTIR cihazı



Şekil 4.13 PA/EVOH/PE Film numunesine ait FTIR spektrumu

Film numunelerine ait spektrumlar incelendiğinde, koronasız yüzeyde PE karışımlarına ait 2848 cm⁻¹ ve 2360.31 cm⁻¹ dalga boylarında CH₂, 1462 cm⁻¹ değer aralığında CH₃ ve, 718 cm⁻¹ değerlerinde CH₂ bükülme bağları olarak görülmektedir. Koronalı yüzey spektrumunda, 3296.82 ve 3084.32 cm⁻¹ piki N-H gerilme titreşimlerini ve amid gruplarını işaret eder. 2930.68 ve 2859.21 cm⁻¹ piki alifatik -CH gerilme titreşimlerini, 1634.05 cm⁻¹ piki ise amid I bandı (C=O gerilme) olarak tanımlanabilir. 685.95 cm⁻¹ düzlem dışı bükülme piklerini göstermektedir. EVOH katı orta katmanda bulunduğu için filmin yüzey ölçümlerinde dalga boylarına pikler görüntülenmedi.

Cui L. ve çalışma grubunun yaptığı çalışmada [4], PA 6,12 hidrojen bağlanma etkileşimi ve etilen vinil alkol kopolimeri (EVOH) ve hidrojen bağlarının PA karakterizasyonu üzerindeki etkisi üzerine yapılan araştırmada, fourier dönüşümlü kızılötesi spektrum (FTIR) analizinde PA 6,12'nin karbonil grupları arasındaki etkileşimlerin, PA 6,12/EVOH numunelerindeki EVOH içeriği arttıkça arttığını göstermiştir. PA 6,12 ve EVOH arasındaki bu etkileşim, bunların amorf bölgede bir dereceye kadar karışabildiğine ve hatta kristal fazları üzerinde bazı etkilere yol açtığını gözlemlenmiştir.

4.2.6 Parlaklık

Şeffaf ve opak filmlerin yüzeylerinin yansıttıkları ışımaların ölçümüdür. Bu ölçümde elde edilen sonuçlar GU (gloss units) birimi ile ifade edilmektedir. Malzemenin parlaklık değeri arttıkça, yüzeyin daha fazla ışık yansıttığı ve

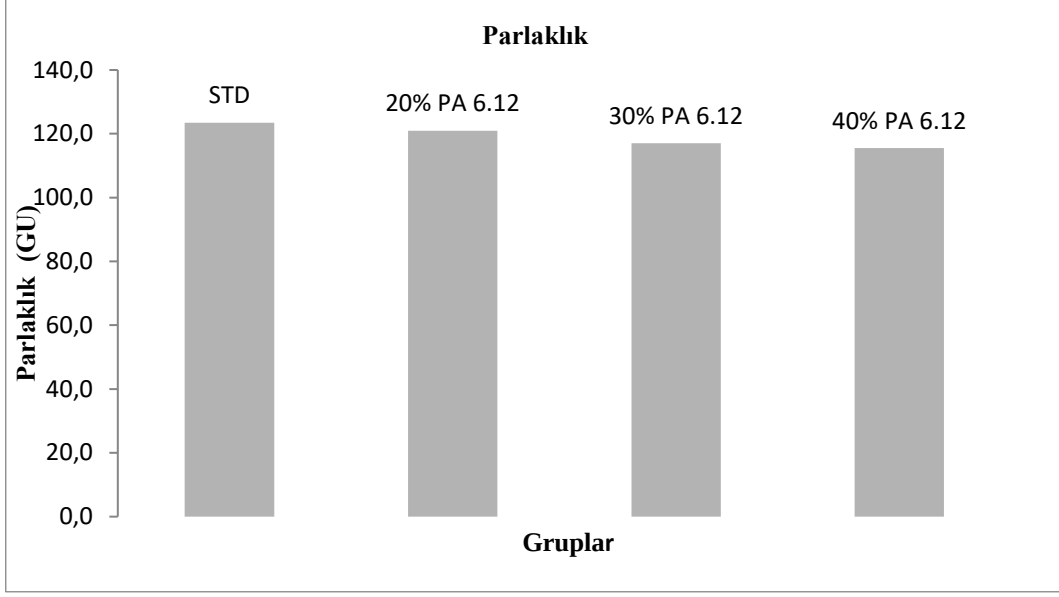
dolayısıyla daha parlak bir yüzey elde edildiği anlaşılmaktadır. Şekil 4.14’de parlaklık cihazı gösterilmiştir. Tablo 4.5’te test sonuçları sunulmakta olup, bu sonuçların grafikleri ise Şekil 4.15’de verilmektedir.



Şekil 4.14 Parlaklık cihazı

Tablo 4.5 Parlaklık değerleri

	Parlaklık (GU)			
PA 6,12'nin E Katına Göre Ağırlıkça %	Test Sonuçları		Ort. Değer	Std. Sapma
%0	122	125	123,5	2,1
%20	120	122	121,0	1,4
%30	116	118	117,0	1,4
%40	115	116	115,5	0,7



Şekil 4.15 Parlaklık değerlerinin grafiksel gösterimi

Parlaklık sonuçları incelendiğinde PA 6,12 oranı arttıkça GU değerinde artış gözlemdi. Filmin kristalitesinin azalmasının neden olabileceği gibi uygulama esnasındaki sıcaklık değişimleri de parlaklık değerlerini etkileyen bir faktördür.

Kristallitenin artması, polimer yüzeylerinin daha düzenli ve pürüzsüz olmasını sağlayarak parlaklığı artırabilir. Ancak, kristal büyüklüğünün kontrolü önemlidir, aşırı büyük kristaller yüzey pürüzlülüğüne neden olabilir ve bu da parlaklığı olumsuz etkileyebilir.

4.2.7 Pisluluk

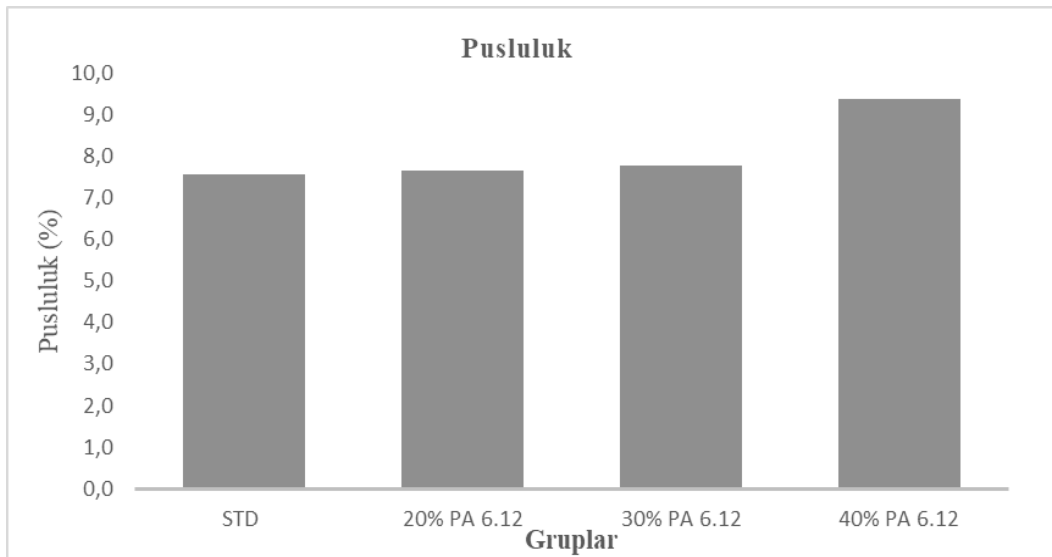
Esnek ambalaj filmlerinin optik özellikleri oldukça önemli bir özelliktir. Pisluluk değeri kullanılan polimerlerin kristallik derecesine bağlıdır. Çok katmanlı filmlerde kullanılan katkılar ve katların bileşenlerindeki farklılıklar kristallik değerini değiştirmektedir. Esnek ambalaj filmindeki bulanıklık, film numunesinin düzlemsel bir katmandaki spesifik ışık geçirgenliğine ve ışık saçılımına ilişkin ışık yoğunluklarının ölçümü ile pisluluk değeri hesaplanır. Yüzde olarak ifade edilir. Şekil 4.16'da pisluluk cihazı gösterilmiştir. Pisluluk sonuçları Tablo 4.6'da, grafikleri ise Şekil 4.17'da verilmiştir.



Şekil 4.16 Pusluluk cihazı

Tablo 4.6 Pusluluk değerleri

	Pusululuk (%)					
PA 6,12'nin E Katına Göre Ağırlıkça %	Test Sonuçları				Ort. Değer	Std. Sapma
%0	7,2	7,5	7,7	7,8	7,6	0,26
%20	7,4	7,5	7,8	7,9	7,7	0,29
%30	7,7	7,5	7,9	8	7,9	0,22
%40	8,5	9,3	9,8	9,9	9,4	0,64



Şekil 4.17 Pusluluk değerlerinin grafiksel gösterimi

%20 ve %30 PA 6,12 kullanımında pusluluk değeri referans numune ile yaklaşık benzerlik gösterirken, %40 oranında PA 6,12 kullanımı arttırımı ile pusluluk artışı gözlemlenmiştir. Referans numunedeki ortama değeri %7,6 iken PA 6,12 %40 oranında kullanımının artmasıyla bu değeri %9,4 ulaşmıştır. En yüksek pusluluk değeri gözlemlenmiştir. %20 PA 6,12 içeren filmde ise pusluluk %7,7 iken, %30 PA 6,12 kullanımında ise bu değeri %7,9 olarak artış göstermiştir. Referans numune ile karşılaştırıldığında sapmalarda göz önünde bulundurulduğunda %20 ve %30 PA 6,12 kullanımı ile benzer sonuçlar elde edilmiştir. PA 6,12 kristalin yapısı ve polimer zincirlerinin düzenlenmesi nedeniyle filmin kristalite değerini azalttığı ve buna bağlı olarak pusluluk değerini arttırdığı görülmüştür. EVOH ise polimer zincirlerinin düzenlenmesi ve polar grupların varlığı nedeniyle yüksek şeffaflık ve düşük pusluluk değeri göstermektedir.

4.3 Mekanik Test sonuçları

4.3.1 Çekme dayanımı

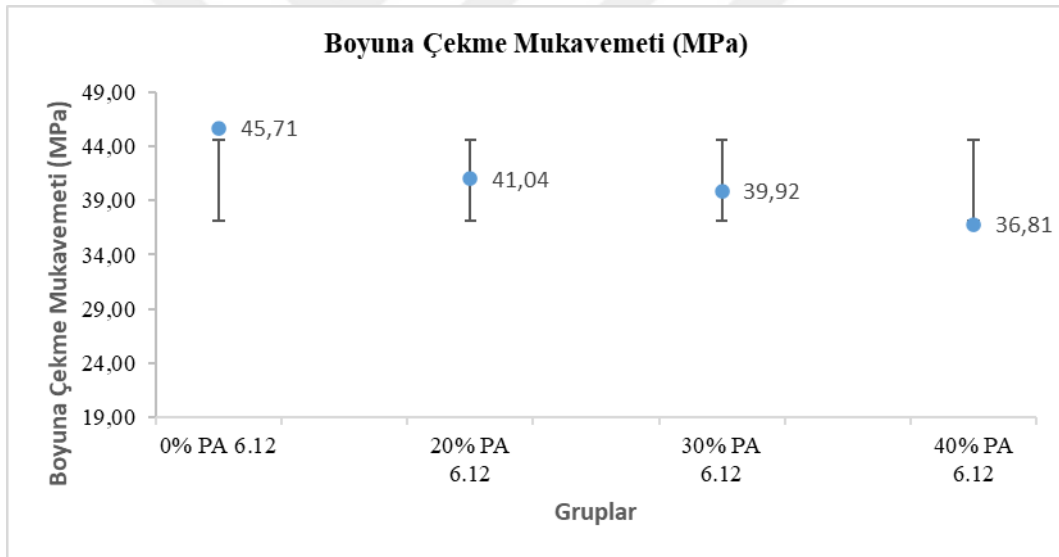
Çekme dayanımı, bir malzemenin dayanıklılığını ve mekanik dayanımını belirten bir ölçümdür. Çekme testi makine boyunda (MD) ve eninde (CD) çekme davranışlarının ölçümü alınır. Şekil 4.18’de çekme kopma cihazı gösterilmiştir. Çekme dayanımı sonuçları Tablo 4.7’de ve 4.8’de, grafikleri Şekil 4.19’de ve 4.20’de gösterildi.



Şekil 4.18 Çekme-kopma cihazı

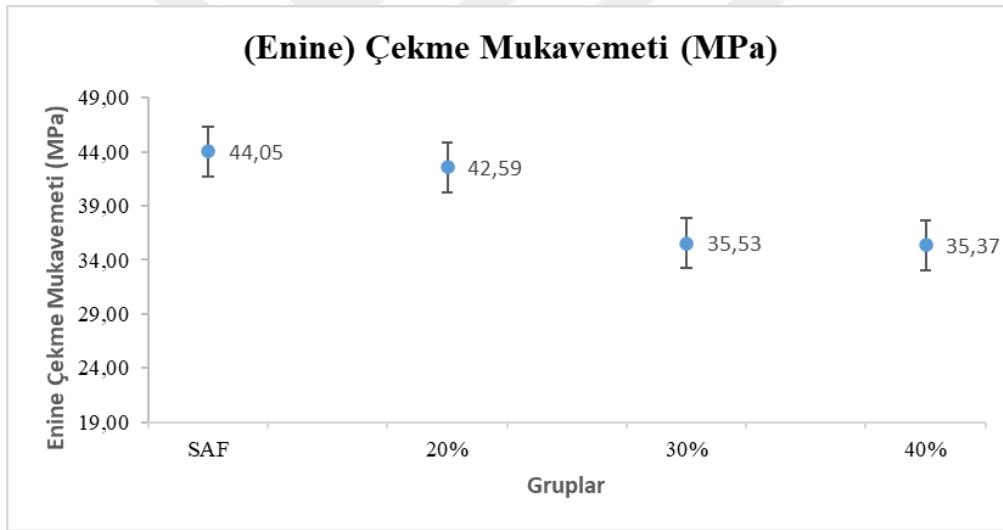
Tablo 4.7 Boyuna çekme dayanım değerleri

	Boyuna (MD) Çekme Dayanımı (MPa)				
PA 6,12'nin E Katına Göre Ağırlıkça Toplam %	Test Sonuçları			Ort. Değer	Std. Sapma
%0	45,90	45,64	45,59	45,71	0,16
%20	41,98	40,36	40,77	41,04	1,56
%30	40,34	39,76	39,66	39,92	0,37
%40	35,27	38,38	36,78	36,81	1,56

**Şekil 4.19** Boyuna çekme dayanımlarının grafiksel gösterimi

Tablo 4.8 Enine çekme dayanım değerleri

	Enine (CD) Çekme Dayanımı (MPa)				
PA 6,12'nin E Katına Göre Ağırlıkça Toplam %	Test Sonuçları			Ort. Değer	Std. Sapma
%0	44,71	43,79	43,66	44,05	0,57
%20	42,46	42,97	42,35	42,59	0,33
%30	35,86	35,75	34,99	35,53	0,48
%40	35,43	35,46	35,24	35,37	0,12

**Şekil 4.20** Enine çekme dayanımlarının grafiksel gösterimi

Çekme dayanımı sonuçlarına göre, farklı oranlarda PA 6,12 içeren numunelerin performansını değerlendirilmiştir. Saf EVOH içeren numune en yüksek çekme dayanımına sahiptir, bu da PA 6,12'nin olmadığı durumun en dayanıklı olduğunu göstermektedir. Bununla birlikte, PA 6,12 oranının artmasıyla çekme dayanımı azalmıştır; %20, %30 ve 40;% PA 6,12 içeren numuneler sırasıyla 41.04 MPa, 39.92 MPa ve 36.81 MPa Ort. Değer çekme dayanımındaki sahiptir. Ayrıca, PA 6,12 oranının artmasıyla beraber çekme dayanımındaki düşüşün sistematik olduğu görülmektedir. Bu veriler, filmin tasarımında PA 6,12 içeriğinin dikkatlice optimize

edilmesi gerektiğini ve mekanik özellikler üzerindeki etkilerinin detaylı bir şekilde değerlendirilmesi gerektiğini vurgulamaktadır.

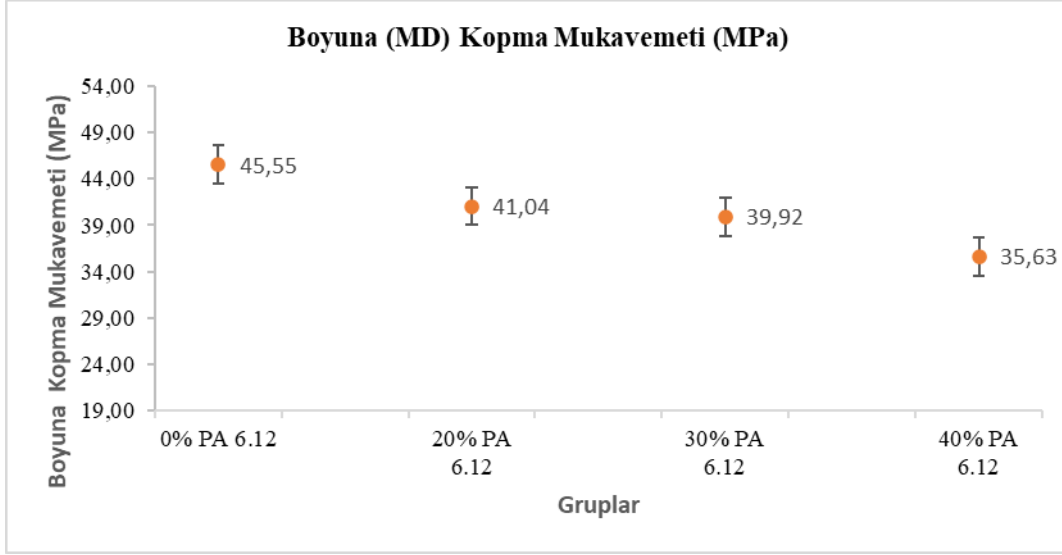
PA 6,12 oranı arttıkça filmlerin çekme dayanımı, kristal yapının azalmasıyla oluşan düzensiz yapı ile doğru orantılı olarak azalmıştır. PA 6,12'nin homojen dağılımı ve matristeki homojenlik derecesi, proses koşulları da çekme dayanımı üzerinde etkili olabilecek önemli faktörlerdir. Serbest halde hareket eden zincirlerin varlığının olması da daha düşük dayanım ile sonuçlanmıştır.

4.3.2 Kopma dayanımı

Numuneler makineye yerleştirilir ve kopma anına kadar çekme kuvveti uygulanır. Kuvvetin uygulanma zamanı boyunca kesitteki uzama miktarı uygulanan kuvvete göre karşılıklı olarak kaydedilir. Çekme dayanımı sonuçları Tablo 4.9'ta ve Tablo 4.10'de gösterilmektedir. Değerlerin grafikleri Şekil 4.21'te ve Şekil 4.22'te gösterilmiştir.

Tablo 4.9 Boyuna kopma dayanım değerleri

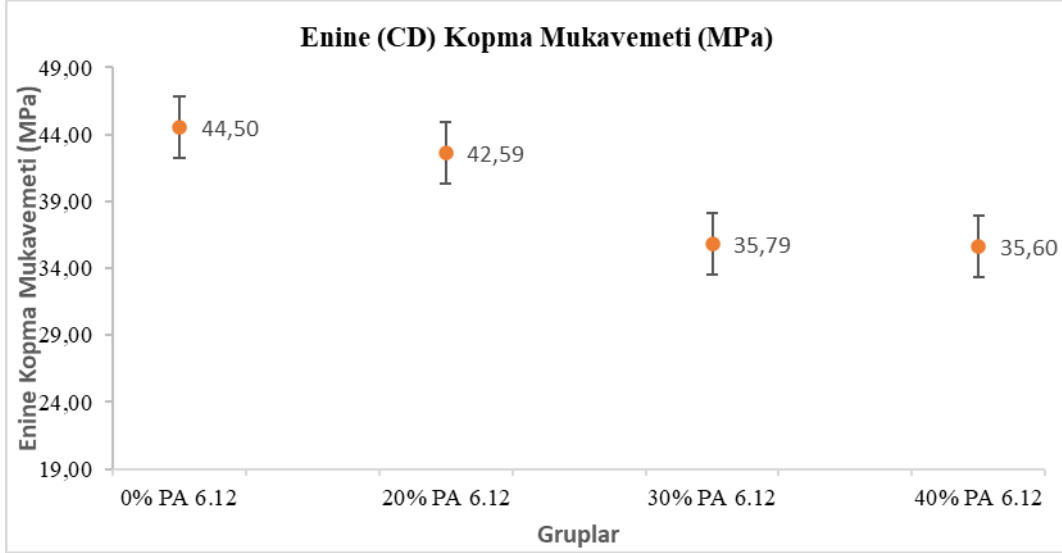
Boyuna (MD) Kopma Dayanımı (MPa)					
PA 6,12'nin E Katına Göre Ağırlıkça Toplam %	Test Sonuçları			Ort. Değer	Std. Sapma
%0	45,35	45,64	45,68	45,55	0,18
%20	40,36	41,98	40,77	41,04	0,84
%30	39,76	40,34	39,66	39,92	0,37
%40	35,27	35,86	35,76	35,63	0,32



Şekil 4.21 Boyuna kopma dayanımlarının grafiksel gösterimi

Tablo 4.10 Enine kopma dayanım değerleri

Enine (CD) Kopma Dayanımı (MPa)					
PA 6,12'nin E Katına Göre Ağırlıkça Toplam %	Test Sonuçları			Ort. Değer	Std. Sapma
%0	44,71	44,23	44,57	44,50	0,24
%20	42,46	42,97	42,35	42,59	0,33
%30	35,86	35,75	35,76	35,79	0,06
%40	35,43	35,46	35,90	35,60	0,26



Şekil 4.22 Enine kopma dayanımlerinin grafiksel gösterimi

Verilen verilere göre, PA 6,12 içeriğinin artmasıyla birlikte numunelerin boyuna kopma dayanımında belirgin bir azalma gözlenmektedir. Saf EVOH içeren numunenin Ort. Değer kopma dayanımı 45.55 MPa iken, bu değer %20, %30 ve %40 PA 6,12 içeriğinde sırasıyla 41.04 MPa, 39.92 MPa ve 35.63 MPa olarak ölçülmüştür. Standart sapma ve hata oranları incelendiğinde, PA 6,12 oranının artmasıyla birlikte ölçümlerin daha fazla değişkenlik gösterdiği görülmektedir.

Poliamidler, ilgili homopoliamidlere kıyasla daha düşük erime ve düşük kristallik gösterir. EVOH ise rastgele zincir yapısı ve her iki komonomerinin nispeten yüksek içeriğine rağmen, yüksek kristallik derecesine sahiptir. Bu nedenle film içerisindeki EVOH miktarı azaldıkça kristalitesi azalmış ve buna bağlı olarak kopma dayanımında düşüş gözlemlenmiştir.

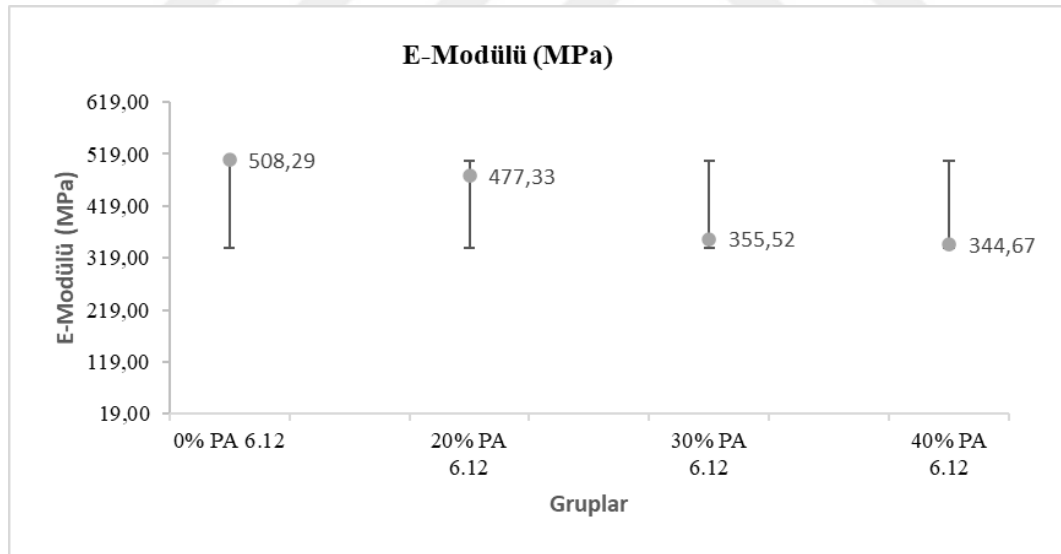
4.3.3 Elastik Modülü

Filmin dayanabileceği en yüksek yük miktarı, filmin tokluğunu ya da başka bir deyişle elastik modülünü belirler. Elastik modülü filmin rijitliği hakkında bilgi verir. Bir malzeme ne kadar sert veya yumuşak olduğunu belirlemek için kullanılır. Yüksek elastik modül değerleri, malzemenin sert olduğunu, düşük değerler esnek ve yumuşak olduğunu göstermektedir. Malzemenin sertliğinin artması şekil değişikliğinin ya da deformasyonun azalmasına neden olur. Filmin elastikiyetinin azalması olarak da yorumlanır. Sonuçlar MPa (Megapaskal), basınç veya gerilme gibi fiziksel birimlerde ifade edilen bir ölçü birimiyle ifade edilmektedir. Deney

sonucuna göre elastik modülü boyuna değeri Tablo 4.11’de gösterilmektedir. Değerlerin grafiksel ifadesi de Şekil 4.23’te boyuna elastik modülü olarak gösterilmiştir.

Tablo 4.11 Elastik modül değerleri

	Elastik Modülü (MPa)				
PA 6,12’nin E Katına Göre Ağırlıkça Toplam %	Test Sonuçları			Ort. Değer	Std. Sapma
%0	511,9	510,0	503,0	508,29	4,67
%20	480,0	475,0	477,0	477,33	2,52
%30	352,2	359,0	355,4	359,06	3,42
%40	344,0	350,0	340,0	344,67	5,03



Şekil 4.23 E-Modülüs değerlerinin grafiksel gösterimi

Saf EVOH içeren filmde elastiklik modülü 508.29 MPa olarak ölçülmüştür. PA 6,12 oranının artmasıyla birlikte elastiklik modülü değerlerinde bir azalma gözlemlenmiştir. %20 PA 6,12 içeren filmlerde elastiklik modülü 477.33 MPa'ye düşmüş, %30 PA 6,12'de 359.06 MPa'ye ve %40 PA 6,12'de 344.67 MPa'ye gerilemiştir. Bu durum, PA 6,12 polimerinin filmlerin mekanik özelliklerine

etkisini göstermektedir. Polimer filmlerde amorf bölge, malzemenin esneklik özelliklerini belirler. PA 6,12 oranının artması, filmin amorf bölgesinin genişlemesine veya düzeninin değişmesine neden olabilir. Daha fazla amorf bölge, genellikle elastik modülünün azalmasına katkıda bulunur.

Lagaron, J. M., Giménez ve çalışma grubunun yapmış olduğu çalışmada [4], EVOH'un daha yüksek modülü, daha yüksek kristallikliğinden kaynaklandığı açıklanmıştır. PA açısından zengin karışımın sergilediği düşük E' değerleri, bu karışımlardaki düşük EVOH kristallikliğinden kaynaklanmaktadır. PA açısından zengin karışımların yüksek amid grup içeriği hidroksil gruplar ile güçlü intermoleküler hidrojen bağları oluşturabilir ve EVOH'un kristalitesini azaltabilir. Bu çalışmada da EVOH miktarı azaldıkça kristalitenin azalması ile beraber elastik modülüs değerleri azalmış, bu da filmin esnekliğinin artışıyla sonuçlanmıştır.

4.3.4 Delinme Direnci

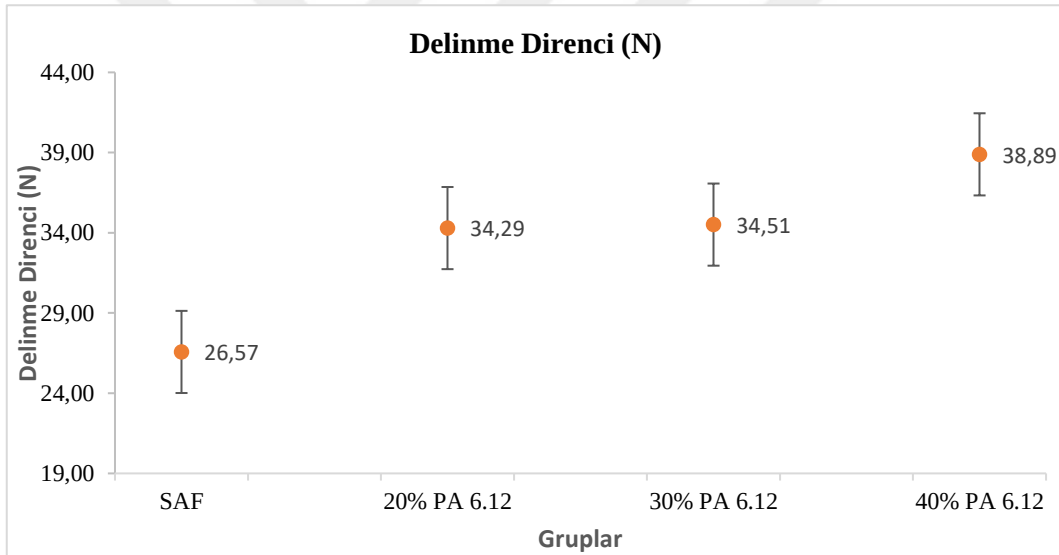
Delinme direnci, bir malzemenin üzerine uygulanan kuvvet altında kırılma, çatlama veya delinmeye karşı gösterdiği direnci ifade eder. Maksimum uygulana delinme kuvveti değerleri arttıkça malzeme daha esnek (sünek) olarak değerlendirilmektedir. Sonuçlar Newton (N) olarak verilmiştir. Delinme cihazı Şekil 4.24 de gösterilmiştir. Sonuçlar Tablo 4.12'de gösterilmektedir. Değerlerin grafikleri ise Şekil 4.15'te gösterilmiştir.



Şekil 4.24 Delinme cihazı

Tablo 4.12 Delinme direnci değerleri

	Delinme Direnci (N)				
PA 6,12'nin E Katına Göre Ağırlıkça Toplam %	Test Sonuçları			Ort. Değer	Std. Sapma
%0	32,78	32,5	32,3	32,53	0,24
%20	35,11	35,44	34,82	35,12	0,31
%30	37,07	36,99	36,95	37,00	0,06
%40	39,02	38,44	38,88	38,78	0,30

**Şekil 4.25** Delinme direncinin grafiksel gösterimi

PA 6,12'nin %0, %20, %30 ve %40 oranlarında kullanıldığı dört farklı karışımın delinme direnci değerleri llmüşür. %0 PA 6,12 içeren karışımında ortalama delinme direnci 32.53 N olarak llmüşür, PA 6,12 oranı %20'ye yükseldiğinde, ortalama delinme direnci 35.12 N'ye olarak yükseldiğı ölçülürken, %30 PA 6,12 içeren karışımında ortalama delinme direnci 37.00 N daha yüksek bir değere ulaşmışır. En yüksek oran olan %40 PA 6,12 kullanımında ise ortalama delinme direnci 38.78 N ile en yüksek delinme direnci kuvvetine ulaşmışır. Bu durumda PA 6,12 eklenmesi malzemelere PA 6,12 içermeyen numunelere göre yüksek

tokluk sağlamaktadır. Bu durum, PA 6,12'nin delinme direncini artırıcı böylelikle dayanıklılığının arttırdığı bir etki yarattığı sonucunu ortaya koymaktadır.



PA/EVOH-PA6,12/PE ve PA/EVOH/PE bariyerli çok katmanlı esnek ambalaj filmlerinin testlerinde, EVOH-PA 6,12 harmanları orta katmandan verildiği için FTIR spektrumlarının analizinde yüzeyde bu polimerlere ait pikler bulunmamıştır. DSC analizi, PA 6,12'nin diğer PA'lere kıyasla düşük bir T_m değerine sahip olduğunu ve EVOH ile diğer PA kıyasla daha yakın T_m değerlerine sahip olduğunu göstermiştir. Aynı vidadan beslenen polimerlerin T_m değerlerinin birbirine yakın olması eriyik halde homojen bir şekilde karışabilmesini, ekstrüderin verimliliği ve çalışma sürekliliğini sağlamıştır.

Kopoliamidler genellikle yüksek kristalin bir yapıya sahip iken, çalışmada kullanılan PA 6,12'nin düşük erime noktası ve daha esnek yapıya sahip olması amorf veya düşük kristallik derecesine sahip olması olarak yorumlanmıştır. Bu da polimerin moleküler diziliminin düzenli kristal yapılar oluşturacak kadar düzenli olmadığını ve daha rastgele bir dizilime sahip olduğunu göstermektedir. OH gruplarının hidrojen bağı ile güçlü etkileşimi ve yüksek kristalite nedeniyle yüksek bariyer özelliği sağlayan EVOH, PA 6,12 miktarı %40'a ulaştığında düşük OTR değeri elde edilememiştir. Bariyer filmlerin özelliklerinin PA 6,12 miktarındaki artıştan etkilendiği tespit edilmiştir. %20, %30 PA 6,12 eklenildiğinde yüksek bariyer özelliğine sahip filmler, PA 6,12 miktarı en yüksek seviyeye (%40) ulaştığında istenilen parametrelerin dışında orta derecede bariyer özelliği elde edilmiştir. Bu bulgular, PA 6,12'nin belirli bir yüzdenin üzerinde kullanılmasının bariyer özelliklerini olumsuz etkileyebileceğini göstermektedir. PA 6,12 miktarının artması ile WVTR sonuçları belirgin bir artış olmamakla beraber artış göstermiştir. Film yüksek WVTR bariyer özelliğini korumuştur.

Genel olarak elde edilen filmlerinin optik özellikleri incelendiğinde ise filmlerin şeffaflık değerlerinde önemli bir artış gözlemlenmemiştir. PA 6,12 miktarı arttıkça pusluluk değerleri azalırken parlaklık değerleri artmıştır. Isı ile eriyik hale getirilen polimerlerin kristalleşmesi sonrasında polimerden gelen yanık, jel ya da film yüzeyinde pütür görüntüsü optik mikroskop analizlerin sonucunda

gözlemlenmemiştir. PA 6,12-EVOH harmanlarının bulunduğu orta katta polimerlerin heterojen dağılımından kaynaklanan yüzey bozukluklarına veya PE-G-MAH kullanımı sonrasında katlar arasında polarite uyumsuzluğunun giderilmesiyle beraber kat ayrışmasına rastlanılmamıştır.

Mekanik testler incelendiğinde PA 6,12 miktarı arttıkça; uzama çekme mukavemetinin ve modül değerlerinin azaldığı buna karşılık olarak filmin esnekliğinin ve tokluğunun arttığı gözlemlenmiştir. Filmin delinme direnci de bu yönde artış göstermiştir. Sonuç olarak PA 6,12 oranındaki artış ile filmlerin mekanik özelliklerinde ürünün kullanım amacına uygun olarak beklenen yönde olumlu sonuçlarla karşılaşılmıştır.

Esnek ambalaj sektöründe artan arz doğrultusunda, pazarda rekabet gücü, müşteri memnuniyeti ve sürdürülebilirliğin sağlanması için bu yeni ürün geliştirme çalışmasında yüksek bariyer özellikleri korunurken EVOH tüketiminin maksimum düzeyde azaltılması hedefiyle çalışma sonuçları değerlendirilmiştir. PA 6,12 kullanımı ile bariyer özelliklerinin ve mekanik özelliklerin korunması ana hedeftir.

Yeni ürünün yüksek oksijen bariyerine sahip olması hedefi doğrultusunda, %40 PA 6,12 beslenen filmlerdeki OTR değerindeki artış nedeniyle istenilen bariyer özelliğini sağlamadığı gözlemlenmiştir. %20 ve %30 PA 6,12 içeren filmde bariyer özelliğinin korunması olumlu bir sonuç olarak değerlendirilirken bununla birlikte mekanik olarak filmin esnekliğinin artması uygulama esnasında olumsuz bir durum oluşturmaması nedeniyle sorun teşkil etmemiştir. Bu nedenle yüksek bariyer özelliğini koruyan %20 ve %30 PA 6,12 içeren filmlerin mekanik ve fiziksel özellikleri saf EVOH içeren film ile karşılaştırılarak yeni ürüne karar verilmiştir. %20 PA 6,12 beslemesiyle elde edilen filmlerin mekanik ve fiziksel test sonuçlarının saf EVOH beslenen filmler ile daha yakın değerlerde olduğu görülmüştür. %30 PA 6,12 beslenen filmlerde de mekanik ve fiziksel özellikleri de son ürün uygulamalarında beklentileri karşılamış olup, OTR değeri saf EVOH ve %20 PA 6,12 içeren filmlerle aynı özelliği göstermiştir. EVOH tüketimini mümkün olduğunca maksimum seviyede azaltmak için yeni ürün geliştirme sürecine %30 PA 6,12 içeren yapı ile devam edilmesine karar verilmiştir.

- [1] Nir, Y., Narkis, M., & Siegmann, A. “Partially miscible EVOH/copolyamide-6I/6.9 blends: Thermal, dynamic-mechanical and shear rheology behavior”, *Polymer engineering and science*, Vol.38, No.11, 1998.
- [2] Cui, L., Wang, Z.-C., Zhu, P., & Yeh, J.-T. “Effect of Hydrogen Bonding Characterization of Polyamide 612 and Ethylene Vinyl Alcohol Copolymer Blends. *Journal of Applied Polymer Science*”, 120(3), 1500-1510. Doi: 10.1002/app.335934, 2011.
- [3] Lu, W., Lu, C., Hu, J., Wu, J., & Zhou, Q. “Effects of the blending time on the properties and non-isothermal crystallization behavior of PA6/EVOH blends.6I/6.9 blends”, *Polymer Engineering & Science*, 1–13. Doi: 10.1002/pen.25695, 2021.
- [4] Lagaron, J. M., Giménez, E., Altava, B., Del-Valle, V., & Gavara, R. “Characterization of extruded ethylene-vinyl alcohol copolymer based barrier blends with interest in food packaging applications”, *Macromolecular Symposia*, 198(1), 473-482, 2003.
- [5] Morawetz, H., “Polymers: The origins and growth of a science. John on Wiley & Sons, Inc”., 53-59, 1985.
- [6] Brydson, J. A., “Plastics materials Butterworth-Heinemann”, 1-18, 1999.
- [7] Smith, W. F., “Principles of materials science and engineering”, New York: McGraw Hill, Inc., 299-393, 1986.
- [8] Saldivar-Guerra, E., & Vivaldo-Lima, E., “Handbook of polymer synthesis, characterization, and processing”, Saltillo Coahuila, Mexico, 7-8, 2013.
- [9] <https://bilsenbesergil.blogspot.com/p/zincir-sekline-goresiniflama-kullanlan.html>, Erişim: 02.03.2024.
- [10] Saçak, M., “Polimer kimyasına giriş. Ankara, 3-4.synthesis”, 1998.
- [11] Spalding, M. A., & Chatterjee, A., “Handbook of industrial polyethylene and technology”, 4-5, 2017.
- [12] <http://www.scribd.com/doc/2670117/Poletlen>, Erişim: 01.05.2024.
- [13] Deopura, B. L., “Alagirusamy, R., Joshi, M., & Gupta, B. “Polyesters and polyamides”, Woodhead Publishing”, Cambridge, England, 2008.
- [14] <https://nylon-polyamides.basf.us>, Erişim: 12.05.2024.
- [15] Goetz, W., “Polyamide for flexible packaging film”, presented at the 2003 PLACE Conference, Rome, Italy, 12-14.05.2023.
- [16] Gavara, R., Catalá, R., López Carballo, G., Cerisuelo, J. P., Dominguez, I., Muriel-Galet, V., & Hernandez-Muñoz, P., “Use of EVOH for Food Packaging Applications. Reference Module in Food Science”, Elsevier, <http://doi.org/10.1016/b978-0-08-100596-5.21125>, 2016.

- [17] Maes, C., Luyten, W., Herremans, G., Peeters, R., Carleer, R., & Buntinx, M., “Recent updates on the barrier properties of ethylene vinyl alcohol copolymer (EVOH): A review. Polymer Reviews”, 58(2), 209–246. Doi: 10.1080/15583724.2017.1394323, 2003.
- [18] <http://www.evalevoh.com>, Erişim: 01.04.2024.
- [19] Wachtel, J. A., Tsai, B. C., & Farrell, C. J., “Retortable plastic cans keep air out, flavor in. Plastics Engineering”, 41, 41–45, 1985.
- [20] Hernández-Moreno, D., de la Casa Resino, I., & Soler-Rodríguez, F. “Encyclopedia of Toxicology (3rd ed.), Maleic anhydride”, 138-141, 2014.
- [21] Popescu, I., Suflet, D. M., Pelin, I. M., & Chitanu, G. C., “Biomedical applications of maleic anhydride copolymers. Revista de Chimie”, 56(3), 173-188, 2011.
- [22] <https://ambalaj.org.tr/tr/>, Erişim: 02.04.2024
- [23] <https://www.globenewswire.com/en/news-release/2022/07/05/2474204/0/en/Europe-https://www.globenewswire.com/en/news-release/2022/07/05/2474204/0/en/Europe-Flexible-Packaging-Market-to-Projected-to-Cross-USD-71-3-Billion-by-2028-BlueWeave-Consulting.html>, Erişim: 01.05.2024
- [24] Vural, M. (n.d.). “UT 231 Üretim Yöntemleri [PowerPoint slides]”, İTÜ Makina Fakóltesi. <https://itu.edu.tr>, Erişim: 08.04.2024
- [25] Ankara University, KYM 445 Polimerlerin İşlenmesi (Estrüzyon–Kalıplama), https://acikders.ankara.edu.tr/pluginfile.php/99517/mod_resource/content/1/KYM%20445%20Polimerlerin%20İşlenmesi%20%28Estrüzyon-Kalıplama%29-2018.pdf, Erişim: 21.05.2024.
- [26] Belcher, S. M., Polymer extrusion, In J. B. Nunnery (Ed.), “Plastics engineering, 5th ed”., 123-145, Wiley, 2010.
- [27] Butler, T. I., & Morris, B. A. “Multilayer flexible packaging handbook, Chapter 15, PE based multilayer film structures”, 205-206, 2016.
- [28] Kim, H., Spalding, M. A., Koppi, K. A., Hobson, W., & Dooley, J., “Handbook of Industrial Polyethylene and Technology Chapter 13, Cast Film Extrusion of Polyethylene”, sayfa 412-413, 2017.
- [29] Bozoklu, G., Menciloğlu, Y. Z., & Özen, İ., “Improvement in barrier properties of polymers used in packaging industry: PET/N-MXD6 blends”, Sabancı Üniversitesi Mühendislik ve Fen Bilimleri Enstitüsü Malzeme Bilimi ve Mühendisliği Ana Bilim Dalı, 2018.
- [30] Taş, E., & Ayhan, Z. (2006). “Gıda-Plastik Ambalaj Sistemlerinde Geçirgenlik ve Geçirgenliği Etkileyen Faktörler”, Türkiye 9. Gıda Kongresi Bildiri Kitabı, sayfa 53, 2006.
- [31] Peppas N.A, Peppas L.B., “Water diffusion and sorption amorphous macromolecular systems and foods. Food Eng.”, 22 (1-4) 189- 210, 1994.
- [32] Oswin C.R. “The selection of plastics films for food packaging”, Food Chem, 8 (2) 121–127, 1982.

- [33] SİRACUSA, V., “Food Packaging Permeability Behaviour”: A Report, International Journal of Polymer Science, 1-11, 2012.
- [34] Orfa, S., "Polimer Filmler İçin Difüzyon Hücresi Tasarımı", İstanbul Üniversitesi Fen Bilimler Enstitüsü, Proses ve Reaktör Tasarımı Programı, Danışman: Prof.Dr. Muzaffer Yaşar, 2012.
- [35] Kofinas, P., Cohen, R. E., & Halasa, A. F., “Gas permeability of polyethylene/poly(ethylene-propylene) semicrystalline diblock copolymers. Polymer”, 35(6), 1229-1235, 1994.
- [36] Gholizadeh, M., Razavi, J., & Mousavi, S. A., “Gas permeability measurement in polyethylene and its copolymer films”, Materials and Design, 28(9), 2528-2532, 2007.
- [37] Miller, K. S., & Krochta, J. M., “Oxygen and aroma barrier properties of edible films”: A review. Trends in Food Science and Technology, 8(July), 228-237, 1987.
- [38] Butler T.I., Morris B. A., “PE-based multilayer film structures. In Multilayer flexible packaging”, 281-310. Doi: 10.1016/B978-0-323-37100-1.00017-X
- [39] Çetin, G. K., “Yüksek bariyer özellikli paketlenme endüstrisinde kullanılacak ormoser BOPP film geliştirilmesi” [Doctoral thesis, İnönü Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü]. Danışman: Süleyman Köytepe, 2012.
- [40] ASTM D3985, “Standard test method for oxygen gas transmission rate through plastic film and sheeting using a coulometric sensor”, 2017.
- [41] <https://avys.omu.edu.tr/app/public/ayseena>, Erişim: 21.04.2024
- [42] ASTM F1249, “Standard test method for water vapor transmission rate through plastic film and sheeting using a modulated infrared sensor”, 2020.
- [43] Lin, S. Y., & Wang, S. L., “Advances in simultaneous DSC–FTIR microspectroscopy for rapid solid-state chemical stability studies: Some dipeptide drugs as examples”, Advanced Drug Delivery Reviews, 64, 461-478, 2012.
- [44] Yang, H. Nguyen, Q. T., Ding, Y., Long Y., Ping, Z., “Investigation of polydimethyl siloxane PDMS-solvent interaction by DSC”, J. Memb Sci., 164, 37, 2000.
- [45] Erdik, E., “Organik kimyada spektroskopik yöntemler”, Gazi Kitabevi. ISBN: 975-7373-04-1, 1993.
- [46] Shanks R., (2003) Handbook of plastic films, in E.M. “Abdel Bary (Ed.)”, Technology of Polyolefin Film Production Rapra Technology Limited, United Kingdom, 19-30, 2003.
- [47] ASTM, D2457, “Standard Test Method for Specular Gloss of Plastic Films and Solid Plastics”, American Society for Testing and Materials, Philadelphia, 1997.
- [48] Narayan, R., Ramachandran, T., & Subramanian, V. “Puncture resistance of different polymer films used in flexible packaging”, Journal of Applied Polymer Science, 115(5), 2786-2794,

- [49] <https://materials.ulprospector.com/en/search?qm=q:505650>, Erişim:25.06.2024
- [50] <https://materials.ulprospector.com/en/document?e=115995>, Erişim:25.06.2024
- [51] ADMER™ NF498E - Prospector (ulprospector.com), Erişim:22.06.2024.
- [52] <https://materials.ulprospector.com/en/document?e=160457>, Erişim:22.06.2024.
- [53] <https://www.emsgrivory.com/en/products-markets/products/grilon/>, Erişim:22.06.2024.
- [54] <https://sk-fp.com/our-brands/evasin/>, Erişim:22.06.2024.
- [55] Mertanen, O., “Innovation opportunity mapping – MFC film as a packaging barrier” sayfa 7, 61, 2015.
- [56] Khalifa, Y. I. M., “Effect of the printing remedies and lamination techniques on barrier properties “WVTR and OTR Value” for polypropylene film. EC Nutrition”, 5(2), 1089-1099, 2016.
- [57] Huang, C. H., Wu, J. S., Huang, C. C., & Lin, L. S., “Morphological, thermal, barrier and mechanical properties of LDPE/EVOH blends in extruded blown films”, Journal of Polymer Research, 11(1), 75-83, 2004.

TEZDEN ÜRETİLMİŞ YAYINLAR

Konferans Bildirileri

1. ECE Y.G., CANKURTARAN Ö., “PA 6.12/EVOH Karışımlarının Çok Katmanlı Filmlerde Bariyer ve Mekanik Özelliklerinin İncelenmesi” 7. Uluslararası Mühendislik Bilimleri ve Multidisipliner Yaklaşımlar Kongresi, Türkiye, Mayıs 2024.

