

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

**YÜKSEK YAPIŞMA ÖZELLİKLİ, PAKETLEME ENDÜSTRİSİNDE
KULLANILACAK PEARLİZE BOPP FİLM KAPLAMALARIN
GELİŞTİRİLMESİ**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ
MEHMET HAYRİ GENÇ**

Kimya Anabilim Dalı

Tez Danışmanı: Prof. Dr. Turgay SEÇKİN

AGUSTOS 2021

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

**YÜKSEK YAPIŞMA ÖZELLİKLİ, PAKETLEME ENDÜSTRİSİNDE
KULLANILACAK PEARLİZE BOPP FİLM KAPLAMALARIN
GELİŞTİRİLMESİ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

**MEHMET HAYRİ GENÇ
(36173613026)**

Kimya Anabilim Dalı

Tez Danışmanı: Prof. Dr. Turgay SEÇKİN

AGUSTOS 2021

TEŞEKKÜR VE ÖNSÖZ

Bu tezin konusunu öneren ve her aşamasında yardım, öneri ve desteklerini esirgemeyerek tez çalışmamı tamamlamamı sağlayan danışman hocam Sayın Prof. Dr. Turgay SEÇKİN ve hocalarım Sayın Prof. Dr. Ahmet GÜLTEK ile Sayın Prof. Dr. Süleyman KÖYTEPE'ye

Yüksek Lisans süresince maddi ve manevi desteklerini esirgemeyen Süper Film Yönetim Kurulu Üyesi Sayın Gültekin SAVAŞKAN'a, Süper Film Genel Müdürü Sayın Fahri ÖZER'e, Süper Film Genel Müdür Yardımcısı Sayın Ahmet Güney ÖZDİNÇ'e, Süper Film Genel Müdür Yardımcısı Sayın Turgut SELBASTI'ya,

Tez çalışmam süresince yardımlarını esirgemeyen arkadaşlarım Gülgün KAYIN ÇETİN, Taha Yasin YAHŞİ, Kemal KALENDER, Begüm KURTGİL ve İzzet YALÇIN'a

Çalışmalarımnda ayrıca tüm hayatım boyunca olduğu gibi bu çalışmalarım süresince de benden her türlü desteklerini esirgemeyen ailem Özlem GENÇ ve Berat YİĞİT GENÇ'e,

Tezin uygulama aşamasında vermiş oldukları maddi ve manevi destekten dolayı, İnönü Üniversitesi BAP birimine

teşekkür ederim.

ONUR SÖZÜ

Yüksek lisans tezi olarak sunduğum “**Yüksek Yapışma Özellikli, Paketleme Endüstrisinde Kullanılacak Pearlize BOPP Film Kaplamaların Geliştirilmesi**” başlıklı bu çalışmanın bilimsel ahlak ve geleneklere aykırı düşecek bir yardıma başvurmaksızın tarafımdan yazıldığına ve yararlandığım bütün kaynakların hem metin içinde hem de kaynakçada yöntemine uygun biçimde gösterilenlerden oluştuğunu belirtir, bunu onurumla doğrularım.

Mehmet Hayri Genç



İÇİNDEKİLER

TEŞEKKÜR VE ÖNSÖZ	i
ONUR SÖZÜ	ii
İÇİNDEKİLER	iii
ÇİZELGELER DİZİNİ	v
ŞEKİLLER DİZİNİ	vi
SEMBOLLER VE KISALTMALAR	viii
ÖZET	ix
ABSTRACT	x
1. GİRİŞ	1
2. PEARLİZE BOPP FİMLER VE GENEL ÖZELLİKLERİ	3
2.1 Pearlize Film Yapıları	3
2.1.1 Sıvı fazı prosesi	3
2.1.2 Gaz fazı prosesi	3
2.1.3 Spheripol prosesi	4
2.2 Hammadde ve Katkı Malzemeleri	4
2.3 Üretim Teknikleri	5
2.3.1 BOPP üretim hattı bölümleri	9
2.3.2 Hammadde depolama ve iletim	9
2.3.3 Metal dedektörler, filtrasyon ve karıştırıcı	9
2.3.4 Ekstrüzyon ve vakum ünitesi	10
2.3.5 Kalıp ve chill roll (soğutma rulosu) bölümü	10
2.3.6 MDO bölümü	11
2.3.7 TDO bölümü	12
2.3.8 PULL ROLL bölümü	12
2.3.9 Sarıcı bölümü	13
2.4 Sol Jel Prosesi	13
3. MATERYAL METOT	16
3.1 Kullanılan Kimyasal Maddeler	16
3.2 Kullanılan Araç ve Gereçler	16
3.3 Kaplama Solüsyonlarının Hazırlanması	17
3.4 Çalışma Kapsamında Si-O-Si Temelli Film Kaplamalarının Yapılması	18
3.5 Ti-O-Ti Temelli Kaplamaların Elde Edilmesi	18
3.6 Zr-O-Zr Temelli Kaplamaların Gerçekleştirilmesi	19
3.7 Pearlize Film Kaplamalarının Standard Film Ve Teknik Özelliklerinin İncelenmesi	19
3.7.1 Kalınlık ölçümü	19
3.7.2 Korona ölçümü	20
3.7.3 Yoğunluk hesabı	20
3.7.4 Pusluluk & opaklık & ışık geçirgenliği	20
3.7.5 Parlaklık ölçümü	21
3.7.6 COF ölçümü	21
3.7.7 Gerilme direnci & uzama ölçümü	22
3.7.8 Isıl çekme	22
3.7.9 Isıl yapışma testi	22
4. ARAŞTIRMA BULGULARI	23
4.1 Saf 38 Mikrometre ve 80 Mikrometre Pearlize Film Yapılarına Ait Genel Özelliklerin İncelenmesi	23
4.2 Si-O-Si Temelli Kaplamaların Genel Özelliklerinin İncelenmesi	25

4.3 Si-O-Si Temelli Kaplamaların Teknik Özelliklerinin İncelenmesi	31
4.4 Ti-O-Ti Temelli Kaplamaların Genel Özelliklerinin İncelenmesi	36
4.5 Ti-O-Ti Bağı İçeren Yapıların Teknik Özelliklerinin İncelenmesi	43
4.6 Zr-O-Zr Temelli Yüzey Kaplamalarının Genel Özelliklerinin İncelenmesi	44
4.7 Zr-O-Zr Bağı İçeren Yapıların Teknik Özelliklerinin İncelenmesi	50
5. SONUÇ VE TARTIŞMA	51
KAYNAKLAR	53
Özgeçmiş	58



ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge 4.1 :	Kaplama yapılan film ve kaplama formülasyonları	26
Çizelge 4.2 :	38 µm kalınlıkta PP-1, PP-1-1, PP-1-3 ve PP-1-5 film yapılarına ait temel optimizasyon ölçümleri	36
Çizelge 4.3 :	80 µm kalınlıkta PP-2, PP-2-1, PP-2-3 ve PP-2-5 film yapılarına ait temel optimizasyon ölçümleri	37
Çizelge 4.4 :	80 µm kalınlıkta PBOPP-T1, PBOPP-T2, PBOPP-T3 ve PBOPP-T4 film yapılarına ait temel optimizasyon ölçümleri	44
Çizelge 4.5 :	Pearlize BOPP film yüzeyine kaplanan 3 aşama kaplamaların Standart film özellikleri	51

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 2.1 :	Film Yapısı	4
Şekil 2.2 :	Polipropilen	5
Şekil 2.3 :	Polipropilen Tipleri	6
Şekil 2.4 :	BOPP üretim hattı yerleşimi	9
Şekil 2.5 :	Ekstruder	10
Şekil 2.6 :	Kalıp	11
Şekil 2.7 :	Soğutma Rulosu	11
Şekil 2.8 :	MDO ünitesi	12
Şekil 2.9 :	TDO Ünitesi	12
Şekil 3.1 :	Kalınlık Ölçüm Cihazı	20
Şekil 3.2 :	Pusuluk Ölçüm Cihazı	21
Şekil 3.3 :	Parlaklık Ölçüm Cihazı	21
Şekil 3.4 :	COF Ölçüm Cihazı	22
Şekil 3.5 :	Gerilme Direnci Test Cihazı	22
Şekil 3.6 :	Isıl Yapışma Test Cihazı	23
Şekil 4.1 :	38 µm kalınlıkta PP-1, PP-1-1, PP-1-3 ve PP-1-5 film yapılarına ait FTIR spektrumları.	27
Şekil 4.2 :	80 µm kalınlıkta PP-2, PP-2-1, PP-2-3 ve PP-2-5 film yapılarına ait FTIR spektrumları.	27
Şekil 4.3 :	38 µm kalınlıkta PP-1, PP-1-1, PP-1-3 ve PP-1-5 film yapılarına ait SEM görüntüleri.	28
Şekil 4.4 :	80 µm kalınlıkta PP-2, PP-2-1, PP-2-3 ve PP-2-5 film yapılarına ait SEM görüntüleri.	29
Şekil 4.5 :	38 µm kalınlıkta PP-1, PP-1-1, PP-1-3 ve PP-1-5 film yapılarına ait sıvı temas açısı görüntüleri.	30
Şekil 4.6 :	80 µm kalınlıkta Kaplanmamış PP-2 film yapısına ait sıvı temas açısı görüntüleri.	31
Şekil 4.7 :	Pearlize BOPP film yüzeyine kaplanan 1 aşama kaplamaların farklı büyütme ölçeklerinde optik mikroskop görüntüleri	32
Şekil 4.8 :	Pearlize BOPP film yüzeyine kaplanan 1 aşama kaplamaların fotoğraf görüntüleri.	34
Şekil 4.9 :	Pearlize BOPP film yüzeyine kaplanan 1 aşama kaplamaların sıvı temas açısı ölçüm görüntüleri.	35
Şekil 4.10 :	Pearlize BOPP film yüzeyine kaplanan 2 aşama kaplamaların FTIR spektrumları.	38
Şekil 4.11 :	Pearlize BOPP film yüzeyine kaplanan 2 aşama kaplamaların farklı büyütme ölçeklerinde SEM görüntüleri.	39
Şekil 4.12 :	Pearlize BOPP film yüzeyine kaplanan 2 aşama kaplamaların farklı büyütme ölçeklerinde AFM görüntüleri.	40
Şekil 4.13 :	Pearlize BOPP film yüzeyine kaplanan 2 aşama kaplamaların sıvı temas açısı ölçüm görüntüleri.	41
Şekil 4.14 :	Pearlize BOPP film yüzeyine kaplanan 2 aşama kaplamaların fotoğraf görüntüleri.	42
Şekil 4.15 :	Pearlize BOPP film yüzeyine kaplanan 2 aşama kaplamaların farklı büyütme ölçeklerinde optik mikroskop görüntüleri	43
Şekil 4.16 :	Pearlize BOPP film yüzeyine kaplanan 3 aşama kaplamaların FTIR spektrumları.	45

Şekil 4.17 :	Pearlize BOPP film yüzeyine kaplanan 3 aşama kaplamaların farklı büyütmelerde SEM görüntüleri.	46
Şekil 4.18 :	Pearlize BOPP film yüzeyine kaplanan 3 aşama kaplamaların farklı büyütmelerde AFM görüntüleri.	47
Şekil 4.19 :	Pearlize BOPP film yüzeyine kaplanan 3 aşama kaplamaların sıvı temas açısı ölçümü.	48
Şekil 4.20 :	Pearlize BOPP yüzeyine kaplanan 3 aşama kaplamaların farklı büyütmelerde görüntüleri.	49
Şekil 4.21 :	Pearlize BOPP film yüzeyine kaplanan 3 aşama kaplamaların farklı büyütmelerde optik mikroskop görüntüleri.	50



SEMBOLLER VE KISALTMALAR

PP	: Polipropilen
BOPP	: Çift yönlü gerdirilmiş polipropilen film
FTIR	: Fourier transform infrared spektroskopisi
SEM	: Taramalı elektron mikroskobu
TEM	: Geçirimli elektron mikroskobu
AFM	: Atomik kuvvet mikroskobu
X-ray	: X-ışınları spektroskopisi
STA	: Sıvı temas açısı ölçümü
TEOS	: Tetraetil ortosilikat
TEOT	: Tetraetil ortotitanat
MDO	: Machine Direction Orienter (Makine Yönünde Gerdirici)
TDO	: Transverse Direction Orienter (Enine Yönde Gerdirici)

ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

YÜKSEK YAPIŞMA ÖZELLİKLİ, PAKETLEME ENDÜSTRİSİNDE KULLANILACAK PEARLİZE BOPP FİLM KAPLAMALARIN GELİŞTİRİLMESİ

Mehmet Hayri GENÇ

İnönü Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Kimya Anabilim Dalı

59+x sayfa

2021

Danışman: Prof. Dr. Turgay SEÇKİN

Pearlize BOPP filmler özellikle gıda endüstrisinde yaygın olarak kullanılmaktadır. Ancak bu film yapılarında gıdaların daha uzun süreli muhafaza edilebilmesi için gaz ve nem geçirgenliğinin ayarlanması ve kontrolü amacı ile farklı kaplamalar yaygın olarak gerçekleştirilmektedir. Özellikle polimerik kaplamalar biotoksite, gıdalarla olan uyumu ve zamanla degradasyon problemleri içerdiğinden dolayı sol jel yapılı kaplamalar daha avantajlı olarak görülmektedir. Bu tez kapsamında da düşük yoğunluklu ve opak görümlü pearlize film yapılarına Ormocer yapılı kaplamalar film aplikatör ile uygulanmıştır. Tez kapsamında üç farklı kaplama yapısı tercih edilmiş olup bunlar Si-O-Si temelli kaplamalar, Ti-O-Ti temelli kaplamalar, Zr-O-Zr temelli kaplamalardır. Si-O-Si temelli kaplamalar pearlize BOPP film üzerine TEOS kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Ti-O-Ti temelli kaplamalar TEOT ve TEOS birarada kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Çalışmanın üçüncü aşamasında ise Zr-O-Zr temelli kaplamalar TEOS ve zirkonyum propoksit kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Elde edilen film yapıları öncelikle FTIR spektrumları sayesinde yapısal olarak doğrulanmıştır. Daha sonra yüzey morfolojileri ve filmlerin yüzeydeki homojen dağılımları SEM analizleri ile gerçekleştirilmiştir. Yüzey morfolojilerinin detaylı analizleri Atomik kuvvet mikroskobu ile incelenmiştir. Ayrıca elde edilen Ormocer yapılı kaplamaların film dış morfolojisindeki değişiklikler optik mikroskop vasıtası ile detaylı olarak incelenmiştir. Tüm bu analizler sonrasında film yüzeylerindeki $1000 - 1100 \text{ cm}^{-1}$ 'de görülen Si-O-Si piki ikinci ve üçüncü aşamalarda film yüzeylerinde bulunan yaklaşık 450 cm^{-1} 'deki Ti-O ve Zr-O pikleri yüzeyde gerçekleşen Ormocer kaplamaların varlığını ispatlamaktadır. Ayrıca SEM ve AFM analizlerinde yüzey pürüzlülüklerindeki belirgin artışlar yüzeydeki film yapısının homojen ve transparan bir şekilde gerçekleştiğini göstermektedir. Optik mikroskop analizlerinde de kaplamalar esnasında belirgin bir çatılmanın bulunmadığı ve filmin opsiyonel olarak kullanılabilir bir film yapısı olduğunu göstermektedir.

Anahtar Kelimeler: Polipropilen, Yüzey modifikasyonu, Sol-Jel, Gaz bariyer özelliği.

ABSTRACT

Master Thesis

DEVELOPMENT OF PEARLIZED BOPP FILM COATINGS WITH HIGH SEAL PROPERTIES TO BE USED IN THE PACKAGING INDUSTRY

Mehmet Hayri GENÇ

Inonu University
Faculty of Science
Department of Chemistry

59+x sayfa

2021

Supervisor: Prof. Dr. Turgay SEÇKİN

Pearlized BOPP films are widely used especially for food packaging industry. Different types of coatings are commonly applied on this film, to control gas and moisture permeability, in order to keep foodstuffs for longer periods of time. Due to disadvantages of polymeric coatings like biotoxicity, compatibility with food and degradation, sol gel coatings are preferred and advantageous. In this thesis, Ormocer based coatings are applied to low density and opaque pearlized films by using film applicator. In the context of this thesis, three different type of coatings are used, Si-O-Si based coatings, Ti-O-Ti based coatings, Zr-O-Zr based coatings. TEOS is used to apply Si-O-Si based coatings onto pearlized BOPP film. TEOT and TEOS are used together to apply Ti-O-Ti based coatings. TEOS and zirconium propoxide are used together to apply Zr-O-Zr based coatings on third phase of this work. The resulting film structures were structurally verified primarily by FTIR spectra. Then, surface morphologies and homogeneous distribution of films are checked by SEM analysis. Detailed analysis of surface morphologies is investigated by atomic force microscopy. Optical microscope is used for detailed analysis of the change in outer morphologies of Ormocer based coatings. After all these analyzes, Si-O-Si peak seen at $1000 - 1100 \text{ cm}^{-1}$, Ti-O and Zr-O peaks seen at 450 cm^{-1} proves the existence of Ormocer coatings on the surface. In addition, significant increases in surface roughness in SEM and AFM analyzes show that the film structure on the surface is homogeneous and transparent. Optical microscope analyzes confirms that there is no obvious crack formation during coatings and the film offers an optionally usable film structure.

Keywords: Polypropylene, Surface modification, Sol-Gel, Gas barrier property.

1. GİRİŞ

Modern insanın ihtiyaçları giderek artmaktadır. Özellikle sanayileşme ve endüstrideki hızlı büyümeye bağlı olarak insanın kullanabileceği malzemeler de artmakta ve daha özellikli olacak şekilde değişmektedir. Öyle ki, modern insanın artan iş yoğunluğu ve yaşam stiline bağlı olarak malzemelerin de çok yönlü ve aynı anda birden fazla fonksiyonu yerine getirecek şekilde değişmesi gerekmektedir. Bu bakış açısı ile modern insanın en sık kullandığı malzemelerden bir tanesi de polimerik malzemelerdir. Film, fiber, elyaf, yumuşak ve sert plastik olarak çeşitlenen bu polimerik yapılar pek çok alanda kullanılarak modern insanın hayatını kolaylaştırmaktadır. Özellikle medikal, elektronik, tarım, gıda, otomotiv gibi pek çok alanda kritik kullanıma sahip olan bu malzemeler ambalaj endüstrisi açısından bakıldığında ise vazgeçilmez bir malzeme grubunu oluşturmaktadır. Ambalaj endüstrisi gerek gıda ambalajları gerekse de teknolojik ürünlerin ambalajlanması açısından çok geniş bir alana yayılmakta olup her geçen gün önemini biraz daha artırmaktadır. Günümüzde bu alanda artan teknolojik gelişmelere bağlı olarak akıllı ambalajlar, kendi kendini onaran ambalajlar, yüksek mekanik dayanıma sahip olan ve kontrollü atmosfer sağlayan ambalajlar gibi pek çok önemli alan gerek endüstriyel gerek akademik anlamda dikkat çekmektedir. Bu bağlamda aynı anda birçok fonksiyonu yerine getiren ambalajlar sürekli olarak yenilenmekte ve yerini daha üstün özellikte olan türlerine bırakmaktadır. Özellik olarak mekanik özellikleri iyileştirilmiş, delinme ve bariyer özellikleri iyileştirilmiş ve optik özellikleri gibi özellikleri artırılmış yenilikçi ürünler her geçen gün artmaktadır. Özellikle statik yüklenabilirlik özelliği ya da ısı dayanımı artırılmış ürünler ve yoğunluğu düşürülmüş ürünler endüstri açısından büyük talep görmektedir. Bu alanda önemli filmlerden bir tanesi pearlize BOPP filmlerdir. BOPP filmler çift yönlü gerdirilmiş polipropilen filmler olup yapısında monomer salımı söz konusu olmadığından dolayı gıda endüstrisi açısından en önemli filmlerden bir tanesidir. Gıda, ilaç ve elektronik ürünlerin ambalajlanmasında sıklıkla tercih edilmektedir. Günümüzün en önemli konularından bir tanesi de kütle ekonomisi yaparak daha az filmle daha fazla iş ve verimlilik elde etmektedir. Bu nedenle BOPP filmin yoğunluğu düşürüldüğü zaman daha az film kullanılarak daha fazla ambalaj ürün elde edilebilir ve verimlilik istenilen oranda artırılabilir kılınmaktadır. Bu temel mantık dahilinde

pearlize BOPP filmlerin daha işlevsel hale getirilmesi için tez kapsamında film yüzeylerinin farklı yapı ve özellikteki sol jel kaplamalar ile kaplayarak gerek yapısal dayanımlarının artırılması ve gerekse gaz, oksijen ve nem bariyer özelliklerinin değiştirilmesi hedeflenmiştir. Çift yönlü gerdirilmiş BOPP film ilk kez 1950 yılında Dupont firması tarafından bulunmuş ve günümüze gelene kadar farklı ticari isimler dahilinde pek çok endüstride kullanılmıştır. Bu filmlerin geliştirilmesi üzerine farklı kaplamalar denenmiştir özellikle polikaprolaktam, poliasetat, polietilen tereftalat hatta iletken karakterli polianilin gibi yapılar farklı kaplama teknikleri kullanılarak kaplanmıştır. Ancak her geçen yıl istenilen nem ve oksijen gaz geçirgenliğine sahip yapıların elde edilebilmesi için bu kaplamaların sayısı da artmaktadır. Bu çalışma dahilinde ise silika, titanyum dioksit ve zirkonyum oksit yapıları içeren sol jel kaplamalar üç ayrı başlık altında olmak üzere pearlize BOPP film yüzeyine uygulanmıştır. Elde edilen filmlerin kimyasal özellikleri FTIR spektroskopisi ile incelenmiş, ayrıca oksijen ve nem geçirgenlikleri ile birlikte yüzey özellikleri SEM, AFM ve sıvı temas açısı gibi teknikler ile detaylandırılmıştır.

2. PEARLİZE BOPP FİMLER VE GENEL ÖZELLİKLERİ

2.1 Pearlize Film Yapıları

BOPP çift yönlü gerdirilmiş polipropilen filme verilen ve Biaxially Oriented Poly Propylene kelimelerinin baş harflerinden oluşan isimdir [1]. Polipropilen, çok sayıda propilen monomerin $-(CH_3-CH-CH_2)-$ uzun bir polimer zinciri oluşturmamasından meydana gelir. Çok çeşitli polimerler arasında yarı kristalin bir polimer olan polipropilen (PP), polietilen ile karşılaştırıldığında, daha yüksek bir erime noktasına, daha düşük yoğunluğa, daha yüksek kimyasal dirence ve daha iyi mekanik özelliklere sahiptir. Bu özellikleri ile birçok endüstriyel uygulama için kullanışlıdır [2].

Şu anda dünyada polipropilen üretim metotları 3 ana grupta toplanabilir [3].

- a. Sıvı fazı prosesi
- b. Gaz fazı prosesi
- c. Spheripol prosesi

2.1.1 Sıvı fazı prosesi

Polipropilen, Titanyum (III) Klorür ve Alüminyum alkil katalizör vasıtası ile polimerleştirilir. Molekül ağırlığının kontrolü için hidrojen gazı kullanılır [4]. Polimerizasyon ısısı propilenin buharlaştırılması ile uzaklaştırılır. Propilen daha sonra yeniden yoğunlaştırılarak reaktöre geri gönderilir. Polimer bir slurry şeklinde oluşur. Propilen buharı ile polipropilen flash tankında birbirinden ayrılır ve daha sonra saflaştırma bölümüne alınır. Burada isopropanol, hidrojen klorür ve n-heptan karışımı kullanılarak katalizörden ve ataktik polipropilenden temizlenir. Daha sonra isotaktik polipropilen nütürleştirilir, yıkanır, kurutulur ve son olarak içine katkı malzemeleri (antioksidan, proses stabilizör ve melt stabilizör) konularak extruderden geçirilir ve pellet haline getirilir.

2.1.2 Gaz fazı prosesi

Katalizör hazırlama ünitesinde Titanyum (III) Klorür ve dietil Alüminyum Klorürü karıştırma işlemi yapılır ve propilen ile birlikte polimerizasyon işlemi yapılır. Daha sonra su ile yıkanan çözeltiden su fazında katalizör ve alkol, çözücü fazında ise polimer ve heptan ayrılır. Çözücü fazı, polimer ve heptanı ayırtmak için santrifüj ve kurutucu

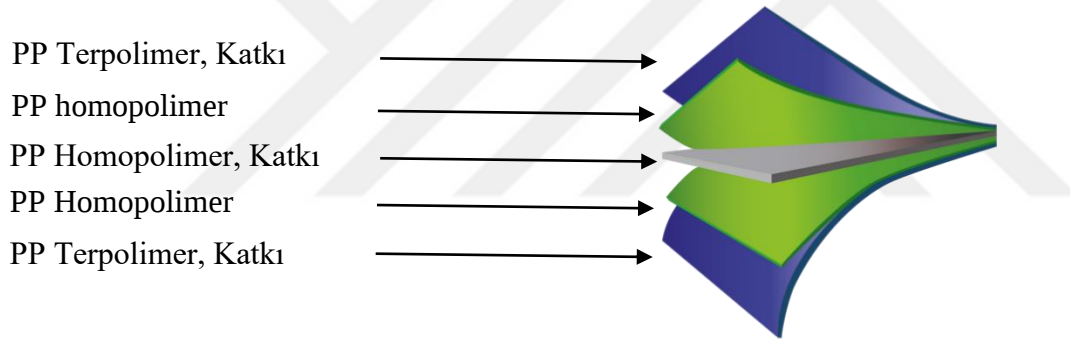
kademelerinden geçirilir. Toz polipropilen istenilen özelliklere sahip olabilmesi için içine katkı maddeleri katılarak, eritilip pellet haline getirilir.

2.1.3 Spheripol prosesi

Himont firmasının geliştirdiği özel kataliz sistemi ile polipropilen pelletinin ekstrüzyon işlemine sokulmadan reaktör içinde gerçekleştirilmesi ile üretilir [3-4]. Ürün şekli küresel olduğundan bu prosese spheripol prosesi adı verilmiştir.

BOPP Film uygulamaları laminasyon, baskı, gıda ambalajı, yalıtım malzemesi, sigara ambalajı gibi çeşitli alanları kapsamaktadır. BOPP filmlere vakum altında alüminyum metali kaplanarak oksijen ve nem geçirgenliği değerleri düşürülmekte ve yüksek bariyer ihtiyacı olan gıda ambalajlarında yaygın bir şekilde kullanılmaktadır.

Film yapısı;



Şekil 2.1 : Film Yapısı

BOPP film üretiminde en çok kullanılan hammaddeler PP homopolimer, PP terpolimer ve PP kopolimerdir.

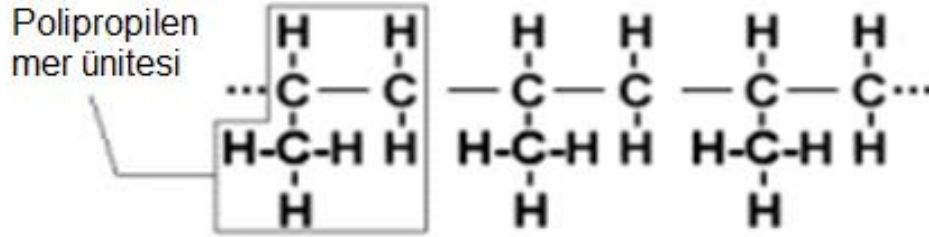
2.2 Hammadde ve Katkı Malzemeleri

Polipropilen ilk olarak 1951 yılında Paul Hogan ve Robert Bank tarafından keşfedilmiştir [1]. 1954 yılında Profesör Guilio Natta tarafından yeni bir polimerizasyon tekniği ile üretilenmiştir. Prof. Natta polietilen için kullanılan katalizörleri geliştirerek bu teknolojiyi propilen gazına uygulamıştır [1].

Ziegler- Natta katalizörü; α - TiCl_3 ve $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$

1957 yılında ticari üretimine başlanan polipropilenin zaman içerisinde üretimi ve kullanımı hızlı bir artış göstermiştir [1-2]. Günümüzde ağırlıklı olarak kullanılan metalosen katalizörler ile polipropilenin molekül yapısı daha fazla kontrol edilebilmekte ve yüksek izotaktik oranına sahip polipropilen üretilmektedir.

Polipropilenin kapalı formülü: $(C_3H_6)_n$ şeklinde gösterilmektedir.



Şekil 2.2 : Polipropilen

Polipropilen polar olmayan yapısı itibari ile birçok solvent, asit ve baza karşı dayanıklıdır.

Polipropilen üretimi için farklı polimerizasyon teknikleri kullanılabilir. Ancak, tüm tekniklerde ortak olan propilen monomerinin aktif metal katalizör ile yüksek basınç ve sıcaklık altında reaksiyona sokulmasıdır.

2.3 Üretim teknikleri

Sıvı fazı; Sıvı propilen ile üretim yapılmaktadır. En büyük avantajı ataktik oranı daha düşük polimerizasyona olanak sağlamaktadır. Ancak, polimer zincir uzunlukları limitli olmaktadır.

Gaz fazı; gaz propilen ile üretim yapılmaktadır. En büyük avantajı polimer zincir uzunluklarının daha büyük olmasıdır. Ancak, ataktik oranı daha yüksek polimer yapısı oluşmaktadır. Ayrıca, direk granül yapılması nedeni ile bulk yoğunluk değeri değişkenlik göstermektedir.

Hibrit; İki prosesin birleşimi ile üretim yapılmaktadır.

Polipropileni üç tip olarak ayırabiliriz. Bunlar;

PP homopolimer

Kopolimerden daha tok ve daha serttir.

Erime sıcaklığı (T_m : 162 °C) daha yüksektir.

Daha düşük darbe dayanımı sunar.

PP kopolimer

Zincir yapısında düzenlilik azalır ve esneklik artar.

Homopolimere göre nispeten daha şeffaftırlar.

Erime sıcaklığı ($T_m \approx 130^\circ\text{C}$) etilen monomeri nedeni ile daha düşüktür. (PE için $110 - 130^\circ\text{C}$)

PP terpolimer

Polipropilen yapısında etilen ve bütün monomerlerinin dağınık bir şekilde bulunması ile oluşur.

PP homopolimere göre daha şeffaftır.

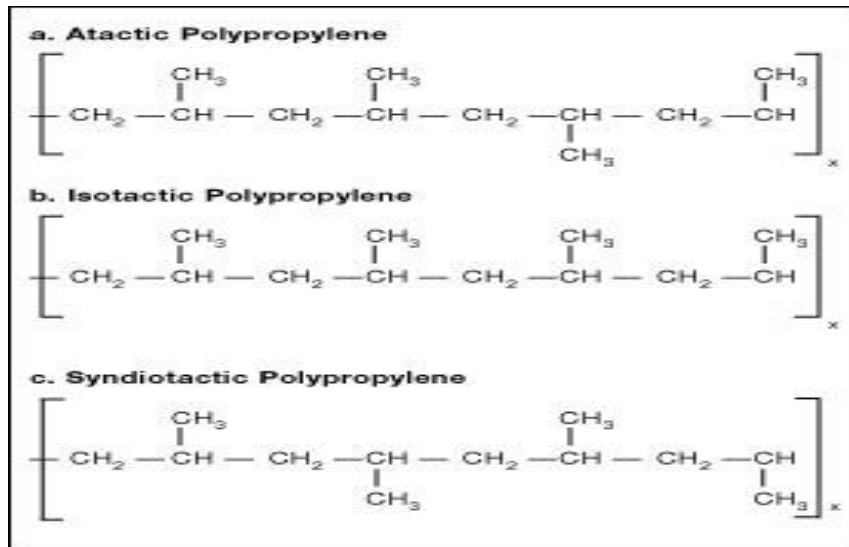
Komonomerlerin bulunması nedeni ile kristalinite düştüğünden ısıl yapışmalı film uygulamalarında kullanılırlar.

Polimerizasyon tekniğine ve kullanılan katalizöre bağlı olarak üç farklı molekül yapısında polipropilen üretimi mümkündür [2]. Bunlar;

Ataktik (atactic)

İzotaktik (isotactic)

Sindiotaktik (syndiotactic)



Şekil 2.3 : Polipropilen Tipleri

Ticari kullanımdaki polipropilenin büyük kısmı izotaktik yapıdadır. Ataktik polimerler yapışkan yapıları, amorf özellikleri ve düşük molekül ağırlıkları ile bilinmektedirler [1]. Bulundukları ortamda plastikleştirici olarak etki gösterip PP'nin toplam kristalinitesini düşürürler. İzotaktik PP düzenli yapısı nedeni ile daha yüksek kristalinite değerine ulaşılmasını sağlamaktadır [5].

Polipropilenin mekanik özellikleri ve proses edilebilirlik özellikleri izotaktik oranı ve dolayısı ile kristalinite değeri ile bağlantılıdır.

Polimerin taktisitesi fiziksel özellikleri dramatik bir şekilde değiştirebilir. Örneğin;

	<u>T_m (°C)</u>
İzotaktik	160 - 170
Sindiotaktik	125 - 131
Ataktik	<0

Sindiotaktik polipropilenin çok yakın zamanda ticari üretimi yapılmış olup, izotaktik PP'den daha yumuşak, tok ve şeffaftır [5]. Gamma radyasyona karşı dayanımı olması nedeni ile medikal uygulamalarda kullanılabileceği öngörülmektedir.

MFI (Melt Flow Index) veya akışkanlık indeksi seçimi kullanılan proses ile direkt olarak ilişkilidir. Yüksek melt dayanımı isteyen blow molding, blown film, profil ekstrüzyonu veya BOPP film üretimi gibi proseslerde yüksek molekül ağırlığına sahip dolayısı ile daha düşük MFI değerine sahip PP tiplerinin kullanılması gerekir.

Enjeksiyon kalıplama (Injection molding) uygulamasında ise daha serbest bir seçim yapma şansı bulunmaktadır. Genel olarak, yüksek hızda enjeksiyon yapılan ve ince duvarlı kalıplama uygulamalarında yüksek MFI değerine sahip PP tiplerinin kullanılması gerekir. Bunun aksine kalın duvarlı fonksiyonel parçaların üretiminde düşük MFI değerine sahip PP tiplerinin kullanılması gerekir.

MFI değeri molekül ağırlığının dolaylı yoldan ölçümüdür. Yüksek MFI değeri malzemenin düşük molekül ağırlığına sahip olduğunun göstergesidir. Aynı zamanda MFI değeri, malzemenin basınç altında akma kabiliyetinin de bir göstergesidir. MFI değeri meltin viskozitesi ile ters orantılıdır. Buna göre, malzemenin viskozitesi ne kadar yüksekse MFI değeri o kadar düşüktür. Ancak, malzemenin viskozitesi uygulanan basınç değeri ile doğrudan ilişkilidir.

Slip&antistatik, antiblok, renk katkıları (beyaz, pearlize, mat, vb.), antiblok ve biyobozunur olmak üzere çeşitli katkıları BOPP film üretiminde kullanılmaktadır.

Bu çalışmada kullanılan çift yönlü gerdirilmiş pearlize BOPP film üretiminde kullanılan katkıları olan pearlize masterbatch % 60 – 70 oranında CaCO_3 içeren PP taşıyıcılı masterbatch ve beyaz masterbatch ise % 60 – 70 oranında TiO_2 içeren yine PP taşıyıcılı masterbatchlerdir.

Pearlize filmin üretiminde kullanılan kavitasyon olayı, camsı geçiş sıcaklıklarının üzerindeki birçok yarı kristal polimerde deformasyon sırasında gözlenir [5]. Bir polimerin deformasyonu sırasında lameller arasında amorf faz içinde hem nanometre hem de mikrometre boyutunda çok sayıda boşluk oluşur. Kavitasyon sadece gerdirme sırasında gözlenir, asla sıkıştırma veya kesme sırasında görülmez. Kavitasyon ile oluşan boşlukların tespiti için en sık kullanılan yöntemler, mikroskoplar (SEM, TEM, AFM ve ışık mikroskobu), küçük açılı X-ışını saçılımı ve yoğunluk ölçümleridir.

Çalışmada kullanılan pearlize BOPP filmde oluşan kavitasyon filmin opak görünüm alması ve yoğunluğun $0,91 \text{ g/cm}^3$ 'ten $0,6 \text{ g/cm}^3$ 'e düşmesi ile belirlendi. Kavitasyon için kullanılan CaCO_3 parçacıklarının büyüklüğü oluşan boşlukların miktarını ve filmin yoğunluğunu etkileyen parametrelerden biridir. Çalışmada ortalama 3 mikron parçacık boyutuna sahip CaCO_3 tipi kullanılmıştır. Ayrıca filmin üretiminde opaklık değerinin ve örtücülüğün artması için TiO_2 içeren beyaz masterbatch kullanılmıştır.

BOPP Hatları genel yapısı aşağıdaki gibidir;

1-Hammadde Depolama ve İletim

2-Metal Dedektörler, Filtrasyon ve Hopper (Karıştırıcı)

3-Extrüzyon ve Vakum Ünitesi

4-Kalıp ve Chill Roll Bölümü

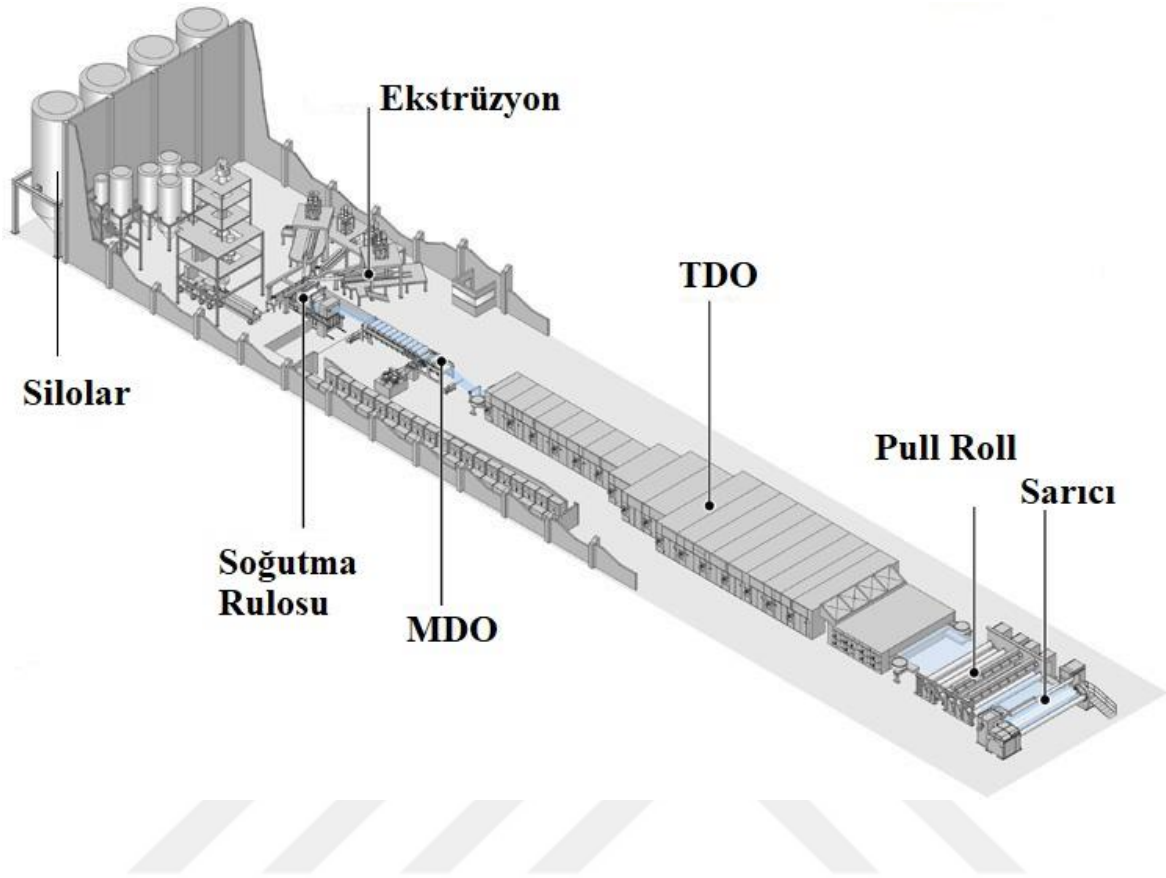
5- MDO Bölümü

6-TDO Bölümü

7-Pull Roll Bölümü

8-Sarıcı Bölümü

2.3.1 BOPP üretim hattı bölümleri



Şekil 2.4 : BOPP üretim hattı yerleşimi

2.3.2 Hammadde depolama ve iletim

Hammadde depolama amacıyla silolar kullanılır. İşletme dışındaki büyük silolara beslenen PP homopolimer, işletme içerisindeki küçük silolara transfer edilir ve ekstruderlere gönderilir [5-8]. PP terpolimer/kopolimer ve katkı maddeleri için işletme içerisindeki silolar kullanılır.

2.3.3 Metal dedektörler, filtrasyon ve karıştırıcı

Bu bölümde granül halindeki hammadde içerisinde olabilecek yabancı madde/metal gibi malzemelerin dedektörler yardımıyla ayrılması sağlanır. Daha sonra hammadde filtrasyona gider ve karıştırıcıdan geçerek ekstrüzyon ünitesine ilerler.

2.3.4 Ekstrüzyon ve vakum ünitesi

Ekstrudere gelen granül hammadde sıkıştırma, besleme bölümlerinden geçerek melt (eriyik) haline gelir. PP ekstrüzyon sıcaklığı 250-260 C civarındadır. Ekstruder üzerinde vakum yapan üniteler bulunur. Ekstrüzyon sırasında ortaya çıkan nem ve gazlar bu üniteler sayesinde alınır. Ekstrüzyonda uygun basınç dağılımı sağlanır. Filmin katman sayısı kadar ekstruder bulunmaktadır.



Şekil 2.5 : Ekstruder

2.3.5 Kalıp ve chill roll (soğutma rulosu) bölümü

Ekstruder sonrası eriyik hammadde kalıba gelir. Kalıptan ince melt halinde soğutma rulosu üzerine dökülür [7]. Farklı ekstruderlerden gelen katmanlar kalıpta biraraya gelerek, kalıptan tek bir katman şeklinde görülen bir yapıda çıkarlar. Soğutma rulosu iç kısmı 25-30 °C'lık soğutma suyu ile doludur. BOPP film üretiminde soğutma rulusunun bulunduğu bölümde ayrıca bir havuz bulunmaktadır. Soğutma rulusunda PP yüzeye yapışarak ilerler, soğuyarak belli bir form alır. Bu filme cast (dökme) film denir. Ayrıca burada soğutma rulosu yüzeyine PP filmin yapışmasını sağlayan hava bıçağı sistemi bulunmaktadır. Bu sistem filmin soğutma rulosuna değmeyen yüzeyine belirli düzeyde hava üfleyerek filmin soğutma rulosuna yapışmasını sağlar.



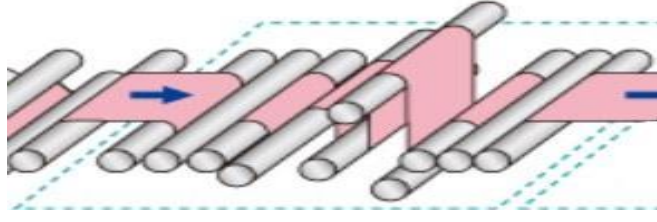
Şekil 2.6 : Kalıp



Şekil 2.7 : Soğutma Rulosu

2.3.6 MDO bölümü

Bu bölümde PP film MDO silindirlerinin hız farkı ile boyuna (machine direction) 5-5.5 kat gerdirilir [7]. Silindir sıcaklıkları 120 °C civarındadır. MDO ünitesi ön ısıtma, gerdirme ve tavlama olmak üzere üç bölgeden oluşur. Ön ısıtma bölgesinde filmin gerdirme işlemi için camsı geçiş sıcaklığı üzerine çıkması ve yumuşaması sağlanır. Gerdirme bölgesinde silindirlerin hız farkı nedeniyle filmin boyuna uzaması sağlanır ve son ünite olan tavlama bölgesinde filmin stabil kalması sağlanır [8-10].



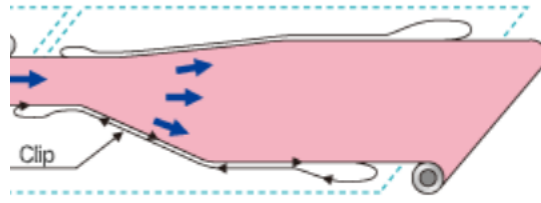
Şekil 2.8 : MDO ünitesi

2.3.7 TDO bölümü

Bu ünite, boyuna gerdirilmiş olan polipropilen film enine yaklaşık 9 kat gerdirilir. TDO bölümü 3 bölgeden oluşur [7]. Bunlar;

- Ön Isıtma (Preheating) Bölgesi (180 °C)
- Gerdirme (Stretching) Bölgesi (160 °C)
- Tavlama (Annealing) Bölgesi (170 °C)

Film klipsler vasıtası ile kenarlarından tutularak gerdirme bölgesinden itibaren enine uzaması sağlanır ve son formuna kavuşmuş olur. (Breil, 2010)



Şekil 2.9 : TDO Ünitesi

2.3.8 PULL ROLL bölümü

Bu kısımda, kenar kesim, kalınlık ölçüm ünitesi ve PRS korona ünitesi yer almaktadır [7]. Çift yönlü olarak gerdirilmiş film öncelikle kenar kesime girer. Burada klipslerin tuttuğu ve gerdirilmemiş olan yaklaşık 5 cm'lik kısım kenarlardan kesilir. Daha sonra film tipine göre; korona iç veya dış yüzeye uygulanır veya uygulanmaz. Son olarak kalınlık ölçüm cihazı ile filmin en boyunca kalınlığı ölçülerek, kalınlık profili çıkarılır. Kalınlık ölçüm

cihazından alınan veriler ile kalıp üzerinde bulunan vidalara müdahale edilerek filmin kalınlığının stabil olması sağlanır.

2.3.9 Sarıcı bölümü

Bu bölümde film, üretim prosesinden çıkarak levent adı verilen çelik silindirlere sarılır ve dilme için hazır hale gelir [7]. Winderda çıkan bobinden en boyunca numune alınarak kalite kontrol testlerine tabi tutulur.

Kalite kontrol testleri aşağıda verilmiştir.

- 1- Kalınlık
- 2- Korona
- 3- Yoğunluk
- 4- Pusluluk&Opaklık&Işık Geçirgenliği
- 5- Parlaklık
- 6- COF (Coefficient of Friction)
- 7- Gerilme Direnci&Uzama&Elastik Modül
- 8- Isıl Çekme
- 9- Isıl Yapışma Kuvveti

2.4. Sol Jel Prosesi

Sol jel prosesindeki ana reaksiyonlar – hidroliz ve yoğunlaştırma kimyası – organometalik bileşikler, alkoksitler, metal alkoksitler, inorganik oksitler veya metal tuzları kullanarak inorganik oksitler veya hibrit malzemeler sağlar [11-21].

Reaksiyon hızı (ve dolayısıyla üretim süresi) öncüllerin reaktivitesi tarafından sınırlandırılır [13]. Buna rağmen, sol-jel kimyası malzeme mühendisliği alanında kullanılan

ve çalışılan en yaygın proseslerden birisidir [21-25], elastik substrat üzerinde sol-jel türevli oksijen bariyeri kaplamaları üzerinde çalışmıştır. Çalışmada sentez prosesi, katmanların oluşturulmasının yanısıra filmlerin fiziksel ve fonksiyonel özellikleri sunulmuştur. Sol jel sentezi sırasında farklı karbon zincir uzunluklarına (C3 ve C8) sahip silisyum öncüllerinin bulunduğu silika bazlı hibrit sistemler üzerinde çalışılmıştır [26-32]. Mikroskop görüntüleri, kaplı filmlerin kullanılan polietilen tereftalattan daha pürüzsüz bir yüzeye ve hidrofobik karaktere sahip olduğunu göstermiştir. Kaplamalar oksijen bariyer özelliğinin geliştirilmesi amacı ile tasarlanmıştır. Daha yüksek karbon atomuna sahip oktil grupları içeren numune daha yüksek su temas açısı değeri, daha düşük pürüzlülük ve daha düşük oksijen geçirgenliği elde edilmiştir.

İlk olarak, bir foto aktif anataz TiO_2 tabakası ile BOPP substratı arasında bir bariyer tabakası olarak bir SiO_x tabakası, sol jel prosesi ile hidroksillenmiş BOPP film üzerine kaplanmıştır [32-34]. Daha sonra SiO_x yüzeyinde sıvı faz biriktirme yoluyla TiO_2 tabakası oluşturulmuştur. Böylece fotokatalitik özelliklere sahip esnek bir BOPP/ SiO_x / TiO_2 çok katmanlı film oluşturulmuştur. Kaplama prosesleri FTIR ve UV-vis spektroskopisi ile izlenmiş, taramalı elektron mikroskobu, atom kuvvet mikroskobu ve su temas açısı ölçümleri yapılmıştır. SiO_x ve TiO_2 tabakasının kalınlığı sırasıyla yaklaşık 600 nm ve 135 nm'dir. Çok katmanlı filmin fotokatalitik bozunma yeteneği, metil oranj kullanılarak değerlendirilmiş ve bozunmanın etkili olduğu görülmüştür.

ORMOCER laklarının neredeyse tüm geleneksel kaplama teknikleriyle (daldırma, püskürtme, döndürme vb.) kullanılabildiğini belirtmiştir [35-36].

ORMOCER kaplamalarının temel uygulama alanlarını, aşağıdaki şekilde ifade etmişlerdir.

- aşınma ve çizilme direnci, dekorasyon;
- ambalaj için bariyer katmanları, korozyona dayanıklı katmanlar;
- anti-kirlenme ve buğulanma, antistatik ve yansıma önleyici uygulamalar.

Özellikle bariyer uygulamaları için ORMOCER katmanlarının buharlaştırılarak kaplanmış inorganik ince filmler (örn. SiO_x) ile birleştirilmesinin araştırıldığı belirtilmiştir [37-39]. Islak kimyasal işleme ve buharlaştırılarak kaplama tekniklerinin bir arada kullanılması ile sinerjik etkiler gösteren olağanüstü bariyer özellikleri elde edilmiştir.

Ahmad vd. (2018) daldırarak kaplama tekniği kullanarak çinko oksit ve bor katkılı çinko oksit ince film çözeltilerini sol-jel tekniği ile cam numuneler üzerine kaplamışlardır

[13]. Elde edilen numuneleri UV-visible spektrofotometre, SEM, EDAX ve XRD kullanarak karakterize etmişlerdir.

Sol jel yöntemi, düşük sıcaklıklarda ve çözücü ortamında, kimyasal reaksiyon kullanarak inorganik bir ağ sentezlemektir. Oda sıcaklığında bile sol jel yöntemini kullanmak mümkün olabildiği gibi yüksek sıcaklıklar da kullanılabilir. Sol jel prosesi ile amorf bir ağ oluşturulabilmektedir. Sol jel reaksiyonu sırasında sol fazından jel fazına geçiş sağlanır [40-41].

Süperhidrofilik ve antifog özellik gösteren kaplamalar hazırlamak amacıyla sol jel yöntemi ile TEOS ve HCl katalizörü kullanmıştır [42-48]. Kaplamaların antifog özelliğinin çok iyi olduğu, kaplamaların şeffaf ve mekanik dayanımının yüksek olduğu gözlenmiştir [46-48]. Gözlük, güneş hücreleri ve rüzgar kalkanı gibi uygulamalarda bu kaplamaların kullanabileceği belirtilmiştir [49-58].

İletken ve şeffaf Bor katkılı ZnO ince filmler hazırlamak için döndürerek kaplama yöntemiyle birlikte sol jel tekniği kullanmıştır. XRD, AFM, spektrofotometre ve Hall etki ölçüm sistemleri ile karakterizasyon yapmışlardır [52-55]. Yüzey pürüzlülüğü ve parçacık boyutunun bor derişimin artışı ile azaldığını tespit etmişlerdir.

3. MATERYAL METOT

3.1 Kullanılan Kimyasal Maddeler

Çalışma kapsamında BOPP film modifikasyonu için kullanılan kimyasal maddeler yüksek saflıkta olacak şekilde satın alınmış olup bu nedenle deneylerden önce herhangi bir ön saflaştırma yapılmamıştır. Çalışma kapsamında Sol-Jel kaplamaların gerçekleştirilmesi için üç farklı metal alkoksit bileşiği kullanılmıştır. Bu metal alkoksit bileşikler; tetraetoksiortosilikat (TEOS), tetraetoksi ortotitanat (TEOT) ve zirkonyumpropoksit olup Sigma-aldrich firmasından yüksek saflıkta olacak şekilde temin edilmiştir. Ayrıca yardımcı kimyasallar (etanol, isopropanol vb.) Merck firmasından sağlanmıştır.

Kullanılan kimyasal maddeler ticari formlarına uygun olarak temin edilmiş olup herhangi bir saflaştırma işlemi uygulanmaksızın kullanılmışlardır.

3.2 Kullanılan Araç ve Gereçler

İlgili tez kapsamında pearlize BOPP film yüzeyine farklı kimyasal bileşen ve formülasyonlarda kaplamalar gerçekleştirilmiştir. Gerçekleştirilen kaplamalar uygulanırken bir film aplikatör cihazı kullanılmış olup, kaplamalar oda sıcaklığında yapılmış olup kaplamaların kurutulma işlemlerinde Nüve Marka etüv kullanılmıştır.

Filmlerdeki kaplama yapılarının kimyasal analizinde Perkin Elmer Spectrum 2 FTIR spektrometre kullanılmıştır. Analizler ATR modu kullanılarak gerçekleştirilmiş olup 400 – 4000 cm^{-1} dalga sayısı aralığında yapılmıştır. Infrared analizlerinde duyarlılık 4 cm^{-1} olacak şekilde ayarlanmıştır. Elde edilen filmlerin yüzey özellikleri ve morfolojileri LO EVO40 SEM mikroskop kullanılarak incelenmiştir. SEM analizlerinden önce numuneler 10 nanometre altın paladyum kaplamalar ile kaplanarak iletkenlik sağlanmıştır. İlgili iletkenliğin nedeni BOPP film yapılarının yalıtkan bir yapıya sahip olmasından kaynaklı olarak yüzeye uygulanan elektronların yüzeyi hızlıca terketmelerini sağlamaktır. Bu sayede yüzeyde elektron yığılması veya birikmesi olmaz ve SEM görüntülerinin bulanıklaşması engellenmiş olur. Ayrıca yüzeye iletken altın paladyum kaplama yapılmasının bir diğer nedeni de BOPP film yapılarının elektron ışıması sırasında dayanıklılığının zayıf olmasıdır. Kaplamasız film yapılarına uygulanacak SEM analizlerinde yüzeyde deformasyonlar söz konusu olabilir ve bu deformasyonlar sırasında oluşan is ve degradasyon ürünleri SEM dedektörünü kirletebilir. Bu nedenle Baltek marka bir sputter kullanılarak tüm numuneler SEM analizinden önce 10 nanometrelik altın paladyum film yapıyla kaplanmıştır. SEM

analizinde elde edilen bulguların doğrulanması için Park System XE 100 bir AFM cihazı kullanılmıştır. AFM analizlerinde non kontak mod çalışılmış olup 5 mikron, 10 mikron ve 20 mikron olmak üzere üç farklı büyütme oranı tercih edilmiştir.

Pearlize BOPP film üzerine gerçekleştirilen kaplamalarda BOPP filmin yüzey hidrofiliklik değeri de değişmektedir. Bu değişim Phoenix 100 marka bir sıvı temas açısı ölçüm cihazı kullanılarak belirlenmiştir. Sıvı temas açısı ölçümlerinde iki kere distile edilmiş saf su kullanılmış ve teyit çizme yöntemi kullanılarak sıvı temas açısı ölçümleri gerçekleştirilmiştir. Ölçümler beşer tekrarlı olarak gerçekleştirilmiş olup ortalama değer $\pm$ standard sapma şeklinde verilmiştir. Ayrıca kaplı filmlerin optik özelliklerinin gözlenebilmesi amacı ile opaklık ve ışık geçirgenliği ölçümleri yapılmıştır. Bariyer özelliklerinin değerlendirilebilmesi için Mocon 2/21 ML oksijen geçirgenlik cihazı ve Mocon 3/33 MG su buharı geçirgenlik cihazı kullanılmıştır. Geçirgenlik ölçümleri öncesinde filmler cihaz içerisinde 12 saat süre ile şartlandırma işlemine tabi tutulmuştur. Geçirgenlik değerlerinin tespitinde, yakınsama metodu kullanılmış olup, son üç değer birbirine anlamlı derecede yakın olması ile test sonlandırılmıştır.

3.3 Kaplama Solüsyonlarının Hazırlanması

Çalışma kapsamında üç aşamalı bir kaplama süreci gerçekleştirilmiştir. Bu kaplama yapılarında her bir aşamada farklı başlangıç maddesi oranları kullanılarak kaplama solüsyonlarının içeriği ve yüzeydeki film yapısında değişiklik sağlanmıştır.

Birinci aşama kaplamada pearlize BOPP film yüzeyinde Si-O-Si temelli bir Ormocer yapı oluşturabilmek için TEOS/Su/Etanol karışımları hazırlanmıştır. Bu karışımlar bazik hidroliz ile yüzeyde film yapısının oluşması sağlanmıştır. İkinci aşamada pearlize BOPP film yüzeyinde Ti-O-Ti ve Si-O-Si bağları içeren ağ yapılı Ormocer film kaplamaları gerçekleştirilmiştir. Bu kaplamalar için farklı oranlarda TEOS, TEOT ve etanol karışımı kullanılmıştır. Çalışmanın üçüncü aşamasında ise zirkonyum propoksit, TEOS ve izopropanol karışımı kullanılmıştır. Zirkonyum propoksit miktarı değiştirilerek yüzeydeki film yapısında Zr-O-Zr temelli bağlanmanın oranları artırılmıştır. Her üç kaplama yapısı da bazik hidroliz ve bazik sol jel şartları kullanılarak gerçekleştirilmiştir.

3.4 Çalışma Kapsamında Si-O-Si Temelli Film Kaplamalarının Yapılması

İlgili tez kapsamında dört aşamalı bir çalışma planı gerçekleştirilmiştir. Çalışmanın birinci aşamasında 38 ve 80 mikron kalınlığındaki pearlize film yapıları detaylı olarak incelenmiştir. Çalışmanın ikinci aşamasında ise bu film yapıları üzerine farklı oranlarda sol jel karışımları uygulanarak farklı kimyasal yapı ve morfolojilerde Ormocer kaplamalar gerçekleştirilmiştir. Çalışmanın ikinci aşamasında temel kaplama yapısı olarak pearlize film üzerinde camsı bir yapı elde etmek için TEOS kullanılmıştır. TEOS/Su/Etanol oranı 5/1/6, 3/1/6 ve 1/1/6 olarak çalışılmıştır. Bu sayede kaplama solüsyonundaki TEOS konsantrasyonu değiştirildikçe yüzeydeki film yapısında bulunan Si-O-Si bağ oranı kontrol edilmeye çalışılmıştır. Kaplamalar sırasında önce homojen karışım elde edilmiş, 30 dakika bu homojen karışım oda sıcaklığında karıştırılmış, daha sonra bu karışıma iki damla amonyak uygulanmış ve tekrar 30 dakika karıştırılmıştır. Elde edilen homojen yapı bir film aplikatör vasıtası ile A-4 büyüklüğündeki pearlize filmler üzerine uygulanmıştır. Elde edilen kaplamalar oda sıcaklığında beş dakika bekletildikten sonra 120 °C, 30 sn kadar kürlenmiştir. Kuruyan film yapıları FTIR, SEM, AFM ve sıvı temas açısı gibi teknikler ile incelenmiştir.

3.5 Ti-O-Ti Temelli Kaplamaların Elde Edilmesi

Çalışma kapsamında ikinci aşama yapılarında Ti-O-Ti temelli partiküller içeren sol jel kaplamalar gerçekleştirilmiştir. Bu kaplamaların gerçekleştirilmesi sırasında TEOS/TEOT/Etanol oranı değiştirilerek yapıdaki oranlar ayarlanmıştır. İşlem sırasında TEOS/TEOT/Etanol oranı 4/2/6, 4/3/6 ve 4/4/6 olacak şekilde değiştirilmiştir. Kaplamaların gerçekleştirilmesi sırasında bu oranlardaki ana solüsyonlar hazırlanmış, 10 dakika homojen bir karışım oluşturulmuştur. Bu karışım üzerine bir ml su ve 2 damla derişik amonyak eklenmiştir. Elde edilen yeni karışım 30 dk homojenize edilmiştir. Bu homojenizasyon sonrasında A-4 boyutundaki pearlize film üzerine bir film aplikatör ile elde edilen karışımlar uygulanmıştır. Kaplamalar beş dakika oda sıcaklığında kurutulduktan sonra 120 °C, 30 sn kürlenmiştir. Kuruyan kaplamalar enstrümantal analiz teknikleri ile detaylı olarak incelenmiştir.

3.6 Zr-O-Zr Temelli Kaplamaların Gerçekleştirilmesi

Sol jel prosesi açısından zirkonyum propoksit yapısı hidroliz süresi ve şartları düşünüldüğünde oldukça hızlı reaksiyon vermektedir. Bu nedenle çalışma kapsamında gerçekleştirilen Zr-O-Zr temelli kaplamalarda kuru izopropanol kullanılmıştır. Bu sayede nemin hidrolize edici özelliği azaltılmaya çalışılmıştır. Kaplamalar gerçekleştirilirken TEOS/ZrOPr/İzopropanol oranı 4/1/6, 4/2/6 ve 4/3/6 ve 4/4/6 olarak değiştirilmiştir. Kaplama işlemi sırasında klasik film aplikatör kullanılmış olup elde edilen homojen karışım hızlıca pearlize BOPP film üzerine uygulanmıştır. Kaplanmış film yüzeyleri 5 dk kurutulmuş ve yine 120 °C, 30 sn kürlenmiştir. Kürlenmiş olan film yapıları kuruma işleminden sonra ise gerek yapısal karakterizasyonları gerekse teknik özellikleri incelenmiştir.

3.7 Pearlize Film Kaplamalarının Standard Film ve Teknik Özelliklerinin İncelenmesi

Elde edilen kaplamalarda film özelliği olarak parlaklık, ışık geçirgenliği, opaklık, oksijen geçirgenliği, su buharı geçirgenliği, yüzey gerilimi ve bant adezyon testleri gerçekleştirilmiştir. Çalışmanın birinci aşamasında 38 ve 80 mikron olarak kullanılan film yapıları kendi içerisinde değerlendirilmiş ve film özelliği, yüzeydeki kaplamaların kimyasal kararlılığı ve morfolojik film yapıları göz önüne alınarak çalışmanın ikinci ve üçüncü aşamalarında 80 mikron kalınlığında olan film yapısının kullanılması uygun görülmüştür.

3.7.1 Kalınlık ölçümü

Mahr adlı cihaz ile çıkan bobinlerin en boyunca 5 bölgesinden alınan numunelerde kalınlık ölçülür. (μ cinsinden) Ölçülen bu kalınlıkların ortalaması alınır ve film kalınlığı ölçülmüş olur.



Şekil 3.1 : Kalınlık Ölçüm Cihazı

3.7.2 Korona ölçümü

Polipropilen filmlere uygulanan korona işlemi sonrasında filmlerin yüzey gerilimi (korona) değeri korona solüsyonları ve/veya korona kalemleri yardımıyla dyne/cm cinsinden ölçülür. Korona solüsyonları aşağıdaki kimyasallar kullanılarak hazırlanır.

-Etilen Glikol Mono Etil Eter

-Formamid

Polipropilen filmin doğal koronası 33 dyne/cm civarındadır. Korona uygulaması sonrasında filmin yüzey gerilimi 40 dyne/cm üzerine çıkarılır. Filmin baskı ve laminasyon gibi işlemlerde adezyon verebilmesi için gereken minimum yüzey gerilimi değeri ise 38 dyne/cm kabul edilir.

3.7.3 Yoğunluk hesabı

Kalınlığı ölçülen film numunesi 10x10 cm ebatında kesilir. Daha sonra film numunesi tartılır ve ağırlığı kaydedilir. Ağırlık hacime bölünerek yoğunluk hesaplanır.

3.7.4 Pisluluk & opaklık & ışık geçirgenliği

Haze gard adlı cihaz yardımıyla test yapılır ve filmin pisluluk değeri % olarak ölçülür. Bu değer filmin bir anlamda şeffaflığını ifade eder. Pisluluğu artan filmin ışık geçirgenliği azalır. Pisluluk değeri şeffaf filmler için ölçülür. Opaklık ve ışık geçirgenliği değerleri beyaz filmler için ölçülür. Opaklık filmin örtücülüğünü gösterir. Opaklık ve ışık geçirgenliği pisluluk ölçen cihaz ile ölçülür. Opaklığı yüksek olan filmin ışık geçirgenliği düşük olur.



Şekil 3.2 : Pisluluk Ölçüm Cihazı

3.7.5 Parlaklık ölçümü

Parlaklık cihazı yardımıyla filmlerin her iki yüzeyi için parlaklık değeri ölçülür.



Şekil 3.3 : Parlaklık Ölçüm Cihazı

3.7.6 COF ölçümü

Thwing-Albert cihazı yardımıyla polipropilen filmin TT, TN, NN, TM ve NM yönlerinde dinamik sürtünme katsayısı değeri ölçülür.

TT: Koronalı-Koronalı

TN: Koronalı-Koronasız

NN: Koronasız-Koronasız

TM: Koronalı-Metal

NM: Koronasız-Metal



Şekil 3.4 : COF Ölçüm Cihazı

3.7.7. Gerilme direnci & uzama ölçümü

Zwick/Roell cihazı yardımıyla filmin gerilme direnci ve uzama değerleri % olarak ölçülür.



Şekil 3.5 : Gerilme Direnci Test Cihazı

3.7.8 Isıl çekme

10x10 ebatta kesilen polipropilen film 120 °C’de 5 dakika etüvde bekletilerek % olarak MD ve TD yönlerde ısıl çekmesi hesaplanır.

3.7.9 Isıl yapışma testi

15 mm eninde kesilen numunenin 120 °C’de, 1 MPa, 1 sn şartlarında ısıl yapışma test cihazında ısıl yapıştırılması ve sonrasında gerilme direnci cihazında yapışma kuvvetinin ölçülmesi ile yapılır. Genel paketleme uygulamaları için BOPP filmin ısıl yapışma özelliğine sahip olması tercih edilir.



Şekil 3.6 : Isıl Yapışma Test Cihazı

4. ARAŞTIRMA BULGULARI

İlgili tez kapsamında gıda endüstrisinde çok yaygın olarak kullanılan pearlize film yapıları incelenmiş ve bu yapıların farklı kimyasal içerikli Ormocer kaplamalar ile modifikasyonu değerlendirilmiştir. Çalışma temel olarak dört ana kısımdan oluşmakta olup birinci kısımda temel ve yaygın olarak kullanılan pearlize film yapılarının incelenmesi gerçekleştirilmiştir. Çalışmanın ikinci kısmında bu yapılar üzerine Si-O-Si, Ti-O-Ti, Zr-O-Zr bağlarını yaygın olarak içeren ağ yapılı Ormocer kaplamalar gerçekleştirilmiştir. Özellikle literatürden farklı olarak tezin orjinal yanını desteklemek için Zr-O-Zr ve Si-O-Si bağlarını bir arada içeren kaplama yapıları detaylıca çalışılmıştır. Yine tez kapsamında AFM kullanılarak elde edilen kaplama yapılarının yüzey morfolojilerine etkisi değerlendirilmiştir. Yüzey pürüzlülüğü ve yüzeyde oluşan fraktal yığılmalar detaylı olarak incelenmiştir. Çalışma kapsamında gerçekleştirilen dört aşama ve bu aşamalardan elde edilmiş sonuçlar aşağıda belirtilmiştir.

4.1 Saf 38 Mikrometre ve 80 Mikrometre Pearlize Film Yapılarına Ait Genel Özelliklerin İncelenmesi

Çift eksenli yönlendirilmiş polipropilen (BOPP) film hem makine hem de enine yönlerde film gerilerek iki yönde moleküler zincir yönelimi ile oluşturulur. BOPP film, boru şeklindeki bir baloncuğun şişirildiği boru şeklinde bir işlemle veya kalın bir ekstrüde tabakanın yumuşama noktasına (erime noktasına değil) ısıtıldığı ve mekanik olarak 300-400 kat kadar gerildiği bir gerdirme işlemiyle üretilir. Gerdirme işleminde, makine yönünde genellikle 5:1 ve enine yönde 9:1'dir, ancak bu oranlar tamamen ayarlanabilir. Yatay üretim, dikey üretimden daha yaygın olarak kullanılan bir işlemdir ve parlak, şeffaf bir film üretilir. Çift eksenli yönlendirme, artan tokluk, artırılmış sertlik, geliştirilmiş optik özellikler, geliştirilmiş yağ ve gres direnci ve su buharı ve oksijene karşı geliştirilmiş bariyer özellikleri ile sonuçlanır. Darbe direnci, düşük sıcaklıkta darbe direnci ve esnek çatlak direnci büyük ölçüde değiştirilmiştir. BOPP filmler gıda paketlenmesinde kullanılır ve uygun özellikleri ve düşük maliyeti nedeniyle atıştırmalık ve tütün ambalajı gibi uygulamalarda selofanın yerini almaktadır.

Yönlendirilmiş filmler, shrink-wrap uygulamalarında ısıyla büzüşen filmler olarak kullanılabilir veya boyutsal stabilite sağlamak için ısıyla sertleştirilebilir. BOPP filmlerde ısıyla yapıştırma zordur, ancak filmin işlendikten sonra ısıyla yapıştırılabilen bir malzeme

(poliviniliden klorür gibi) ile kaplanması veya film tabakaları oluşturmak için işleminden önce bir veya daha fazla kopolimer ile birlikte ekstrüzyon yoluyla daha kolay hale getirilebilir. Sızdırmazlık katmanlarında kullanılan kopolimerlerin yüksek parlaklık ve berraklıkta olması ve sızdırmazlık sırasında yönlendirilmiş polimerin bozulmasını önlemek için düşük sızdırmazlık sıcaklıklarına sahip olması gerekir. % 3–7 etilen içeren rastgele kopolimerler genellikle sızdırmazlık tabakaları olarak kullanılır; düşük erime noktası ($<132^{\circ}\text{C}$; $<270^{\circ}\text{F}$), hat hızlarında % 30'luk bir artışa neden olur ve önemli bir güç veya netlik kaybı olmaksızın geri dönüştürülebilirler. Kaplama veya birlikte ekstrüzyon, BOPP filmin bariyer özelliklerini artırarak, gaz geçirgenliğini azaltır. Yaygın bariyer polimerleri, etilen vinil alkol, poliviniliden klorür ve poliamiddir; beş veya daha fazla katman birlikte ekstrüde edilebilir veya lamine edilebilir veya bariyer polimeri, matris polimeri içinde dağıtılabilir.

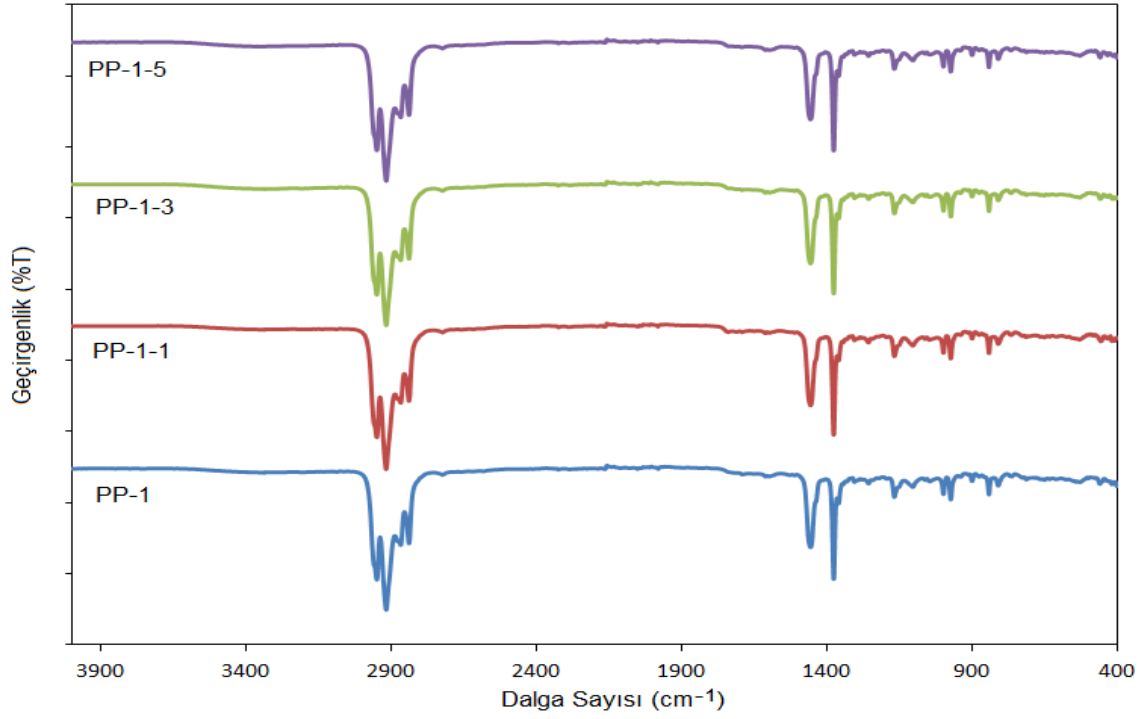
Dünya çapında 6 milyon tonu aşan tüketimiyle BOPP filmler, çift eksenli yönelimli filmlerde açık ara en büyük payı oluşturmaktadır. Uygulamalar çok çeşitlidir ve temelde sadece gıda değil, gıda dışı sektörlerde de kullanılabilir. BOPP filmler, günlük yaşamda önemli bir rol oynayan gıda ve şekerleme ambalajları, taze sebze ve meyve ambalajları, un ve unlu gıda ambalajları, tekstil poşetleri, gömlek ambalajları, fotoğraf albümleri, dış sarım CD, bant & koli bandı, ve etiket uygulamaları gibi bir çok alanda kullanılabilmektedir. Özellikle gıda ambalajı uygulamalarında bu tür ambalaj malzemeleri için oksijen ve gaz geçirgenliği oldukça önemlidir. Gıda ürünün raf ömrünün uzatılması ve bozunmasının geciktirilmesi için BOPP filmlerin gaz geçirgenlik özelliğinin iyileştirilmesi üzerine yaygın olarak çalışılmaktadır. Bu çalışma kapsamında da BOPP film yapısına şeffaf, biyouyumlu ve toksik olmayan yüzey kaplamaları yapılarak BOPP filmin gaz ve oksijen geçirgenliği değerinin düşürülmesi hedeflenmiştir. Bu amaçla çalışmanın ilk aşamasında gıda endüstrisinde yaygın olarak kullanılan 38 μm kalınlıkta 1121 D ve 80 μm kalınlıkta 1121 MD pearlize filmler Çizelge 1’de verilen kaplama formülasyonları ile tel çekme yöntemi ile oda sıcaklığında kaplandı.

Çizelge 4.1 : Kaplama yapılan film ve kaplama formülasyonları

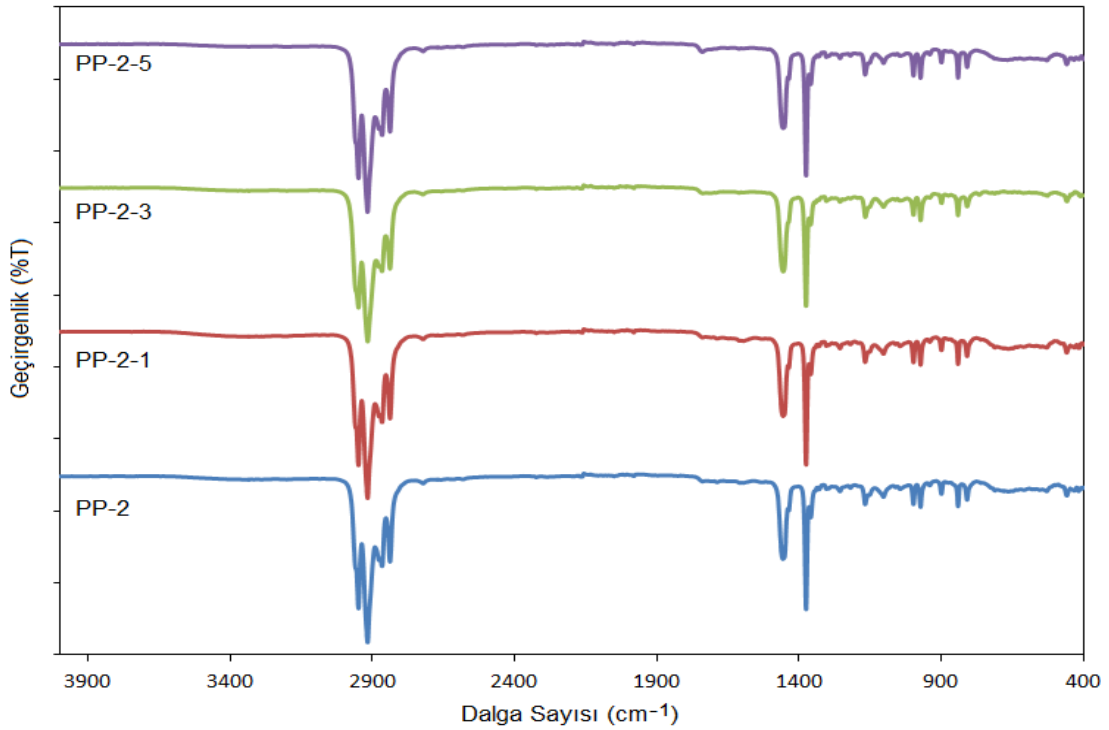
Kod	Film	Kalınlık	Özellik	Formülasyon	Oranlar
PP-1	1121 D	38 µm	Opak	-	-
PP-1-1	1121 D	38 µm	Opak	TEOS/SU/ETANOL	1/1/6
PP-1-3	1121 D	38 µm	Opak	TEOS/SU/ETANOL	3/1/6
PP-1-5	1121 D	38 µm	Opak	TEOS/SU/ETANOL	5/1/6
PP-2	1121 MD	80 µm	Opak	-	-
PP-2-1	1121 MD	80 µm	Opak	TEOS/SU/ETANOL	1/1/6
PP-2-3	1121 MD	80 µm	Opak	TEOS/SU/ETANOL	3/1/6
PP-2-5	1121 MD	80 µm	Opak	TEOS/SU/ETANOL	5/1/6

4.2 Si-O-Si Temelli Kaplamaların Genel Özelliklerinin İncelenmesi

Kaplama yapılan filmlerin FTIR spektrumları ile yüzeydeki kaplama yapısı incelendi. Ayrıca SEM ve optik mikroskop ile yüzey özellikleri belirlendi. FTIR spektrumları Şekil 4.1 ve Şekil 4.2’de verilmiştir. Bu spektrumlara göre, saf PP-1 ve PP-2 film yapısında klasik polipropilen yapısına ait pikler görülürken kaplama sonrası yüzeyde oluşturulan kaplama yapısından kaynaklanan Si-O-Si ve Si-O gerilme titreşimleri görülmüştür. FTIR spektrumunda polipropilen yapısına ait pikler net olarak görülmektedir. Ayrıca tipik bir kopolimer yapısı göstermektedir. Spektrum üzerinde, 2830-2950 cm^{-1} aralığında polimer ana iskelet yapısı CH_2 ünitelerine bağlı alifatik C-H gerilme titreşimleri görülmektedir. Ayrıca 1455 cm^{-1} ’de C-C alifatik gerilme titreşimi görülmektedir. 1377 cm^{-1} ’de CH_2 gruplarına ait gerilme titreşimleri görülmektedir. 973 cm^{-1} ’de görülen pik ise alifatik ünitelere bağlı C-H gerilme titreşiminden kaynaklanmaktadır. Ayrıca parmak izi bölgesinde yüzey katından kaynaklı pikler görülmektedir. 973 ve 842 cm^{-1} de alifatik C-H gerilme titreşimleri yapıyı doğrular niteliktedir. Kaplama yapılan spektrumlarda yapı üzerine gerçekleştirilen kaplamalar ise yaklaşık 456 cm^{-1} , 815 cm^{-1} ve 1000 cm^{-1} değerlerinde zayıf pikler vermiştir. Bu piklerin varlığı bize yüzeydeki kaplamayı ispatlamaktadır.

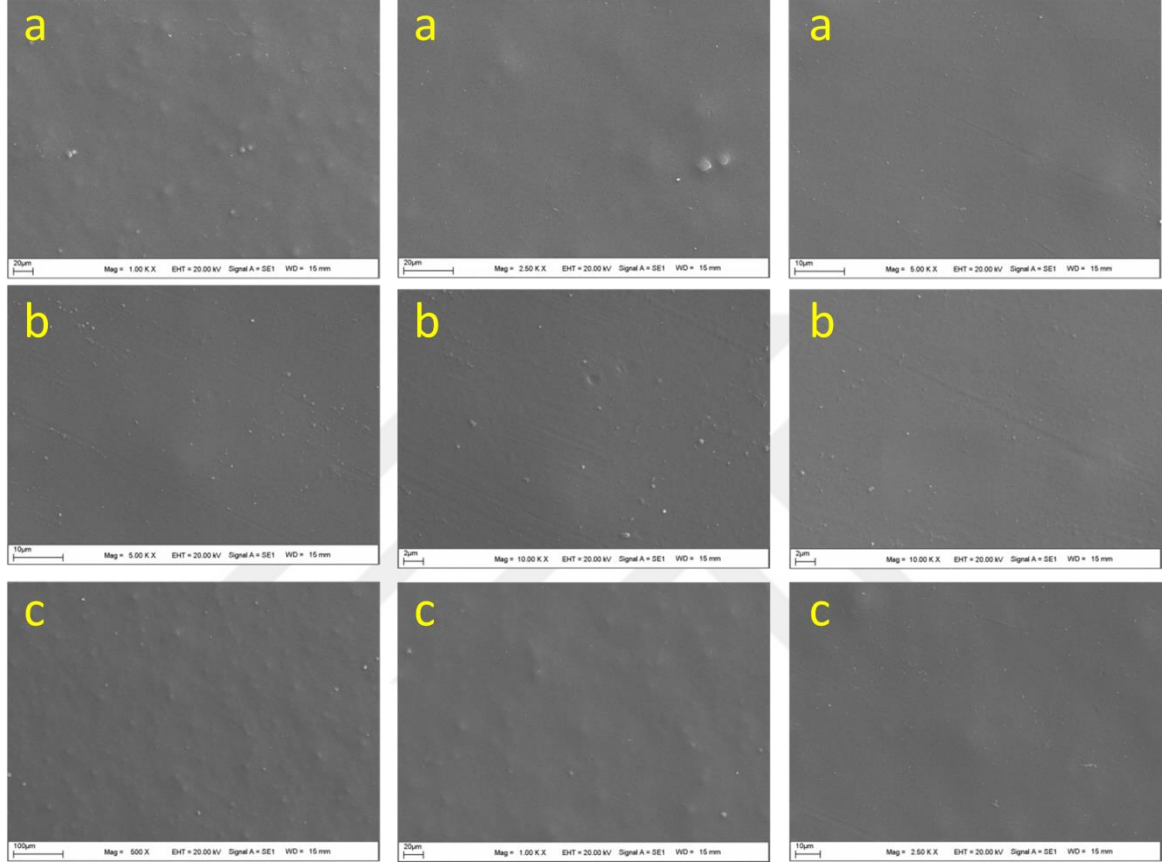


Şekil 4.1 : 38 µm kalınlıkta PP-1, PP-1-1, PP-1-3 ve PP-1-5 film yapılarına ait FTIR spektrumları.

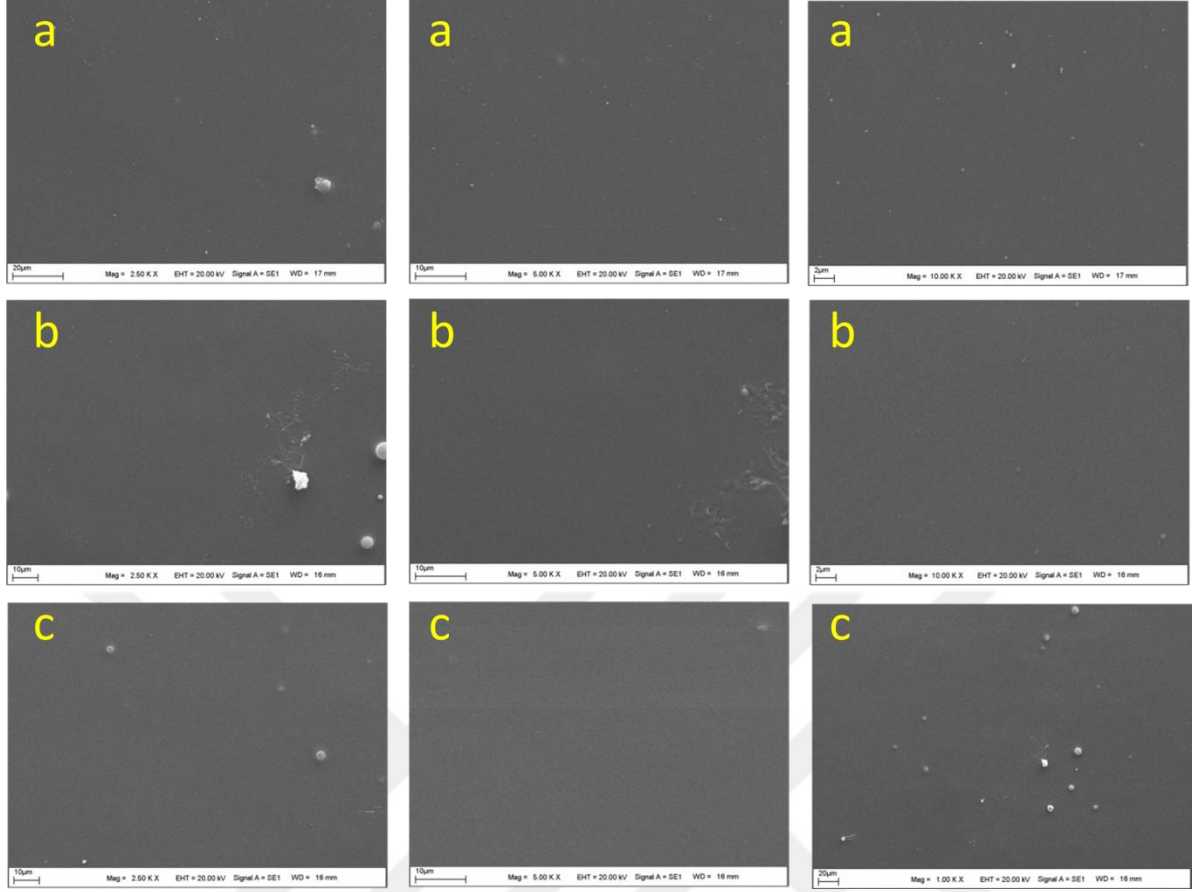


Şekil 4.2 : 80 µm kalınlıkta PP-2, PP-2-1, PP-2-3 ve PP-2-5 film yapılarına ait FTIR spektrumları.

Kaplama yapılarına ait SEM görüntüleri Şekil 4.3 ve Şekil 4.4'te her iki film için verilmiştir. Bu şekillerde yapıdaki kaplamanın düzgün, homojen ve pürüzsüz olarak kaplandığı görülmektedir.

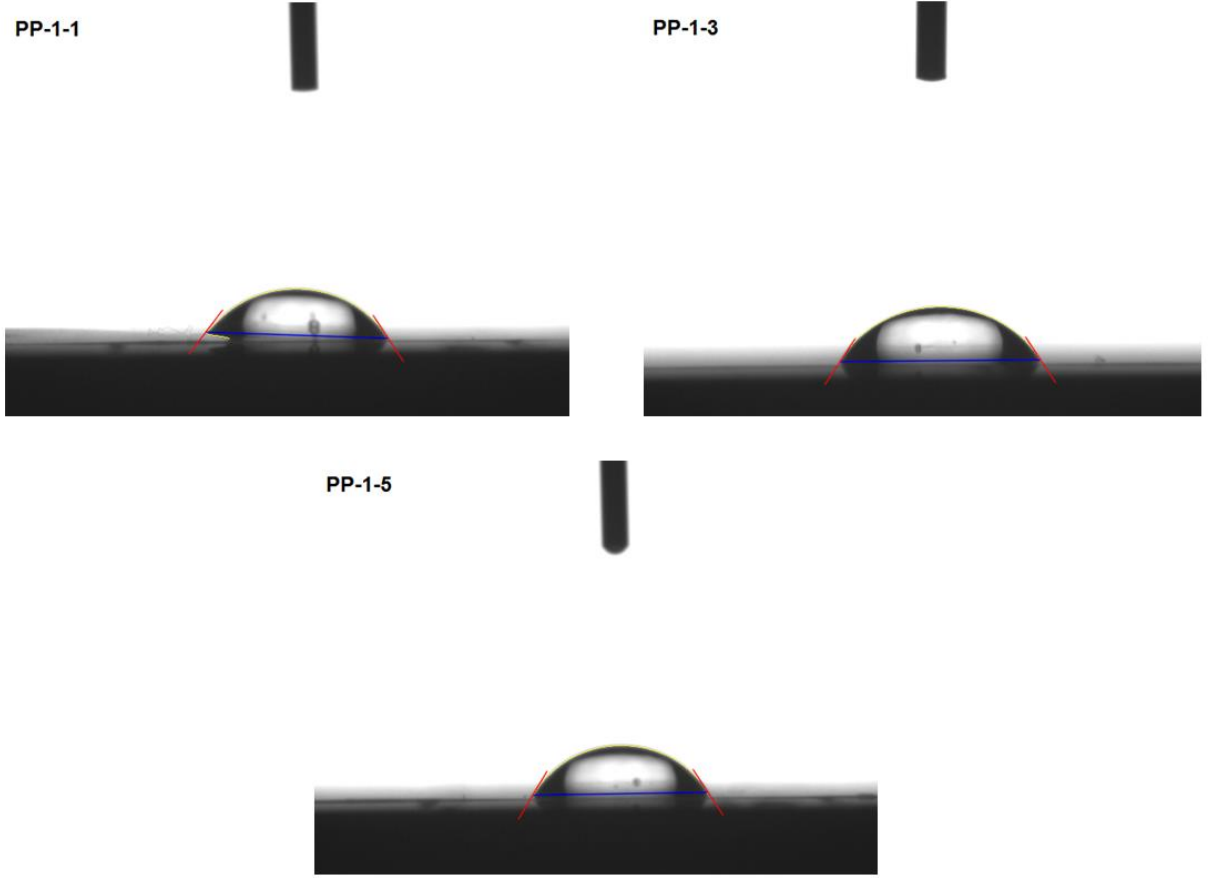


Şekil 4.3 : 38 µm kalınlıkta PP-1-1 (a), PP-1-3 (b) ve PP-1-5 (c) film yapılarına ait SEM görüntüleri.



Şekil 4.4 : 80 μm kalınlıkta PP-2-1 (a), PP-2-3 (b) ve PP-2-5 (c) film yapılarına ait SEM görüntüleri.

Ayrıca kaplanan film yapılarına ait yüzey özelliklerindeki değişimi belirlemek için sıvı temas açısı ölçümleri gerçekleştirilmiştir. Bu sayede yüzeyin temel hidrofilik yapısının kaplama ile değişimi belirlenmiştir. Bu ölçümler her bir film yapısında beş farklı noktadan gerçekleştirilmiş sonuçlar ortalama olarak verilmiş ve standart sapmaları belirlenmiştir. Sıvı temas açısı ölçümleri PP-1 film yapısı için Şekil 4.5'te ve PP-2 film yapısı için ise Şekil 4.6'da verilmiştir.

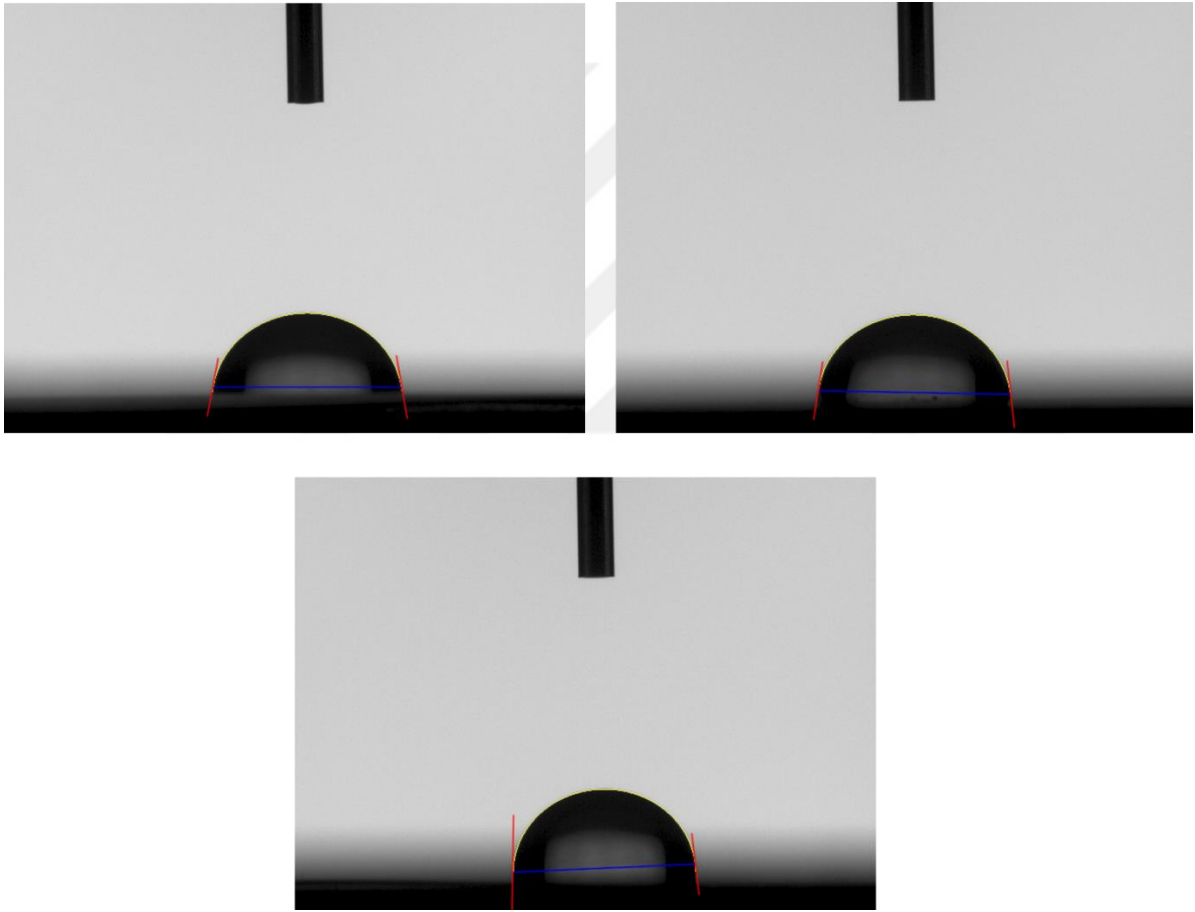


Şekil 4.5 : 38 μm kalınlıkta PP-1, PP-1-1, PP-1-3 ve PP-1-5 film yapılarına ait sıvı temas açısı görüntüleri.

Yapılan sıvı temas açısı ölçümlerinde PP-1 filmine gerçekleştirilen kaplamalar sonucunda PP-1-1, PP-1-3 ve PP-1-5 film yapıları için sırası ile $54,70^\circ$, $56,74^\circ$ ve $57,98^\circ$ değerleri elde edilmiştir. Bu değerlerin artışı yüzeydeki kaplamanın hidrofilikliğinin değiştiğini ve yüzeyde kilmin varlığını ispatlamaktadır. PP-2 filminin sıvı temas açısı yaklaşık $82,94^\circ$ civarındadır (Şekil 4.6) ve gerçekleştirilen kaplamalar sonucunda ise PP-2-1, PP-2-3 ve PP-2-5 film yapıları (Şekil 4.7 ve Şekil 4.8) için bu değerin düştüğü ve hidrofilikliğin arttığı görüldü (Şekil 4.8). Bunun nedeni yüzeyde kaplanan silikanın yüzey OH gruplarıdır. Bu yapıda ise düzenli bir düşüş olmuştur. Bu yapıdaki yüzey OH gruplarının arttığını ve yüzeyin ormoser yapı ile düzenli olarak kaplandığını bize ispatlamaktadır. Bu sonuçlardan PP-2 filmin kaplama işlemi için daha ideal olduğunu göstermektedir (Şekil 4.7). Bu nedenle ileri çalışmalar bu film yapısı ile devam ettirilmiştir.

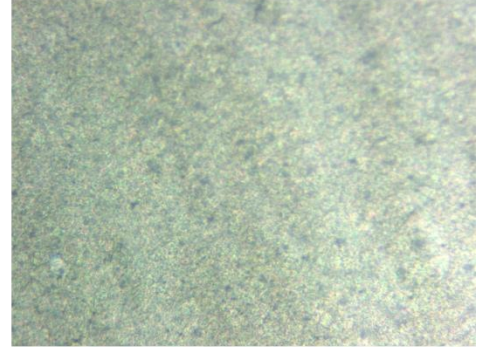
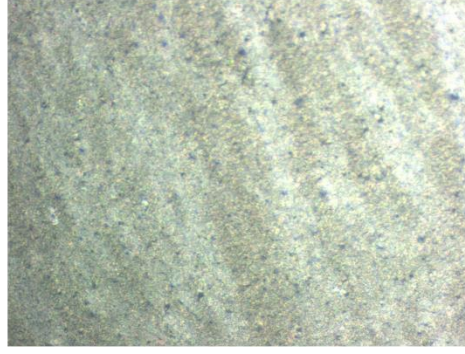
Proje kapsamında ileri aşamalarda önce kaplanmış yapıların performans testleri gerçekleştirilmiştir ve 80 μm kalınlıktaki film yüzeyine kaplamalar yapılmıştır (Şekil 4.9).

Ayrıca, BOPP filmlerin SiO_x kaplı yapılarının AFM ve yüzey gerilim ölçümleri ile belirlendi. BOPP filmlerin yüzey ormoser malzeme ile kaplanarak yüzey özellikleri ve yüzey gerilim değerleri ölçüldü. Ara yüzey özellikleri geliştirilmiş malzemelerin laminasyon uygulamaları yapılmıştır. Yapışma parametreleri belirlendikten sonra delaminasyon testleri uygulanacaktır. 23 °C de sıfır nemde ASTM D3695 testi ile oksijen geçirgenliği ölçülmüştür (Çizelge 4.2 ve Çizelge 4.3). WVTR değeri ise ASTM F-1249 standardına göre 23°C de %80-90 nemli ortamda yapılacaktır. OTR ve WVTR değerleri laminasyondan önceki değerlerle karşılaştırılarak optimizasyon çalışmaları yapılmıştır.

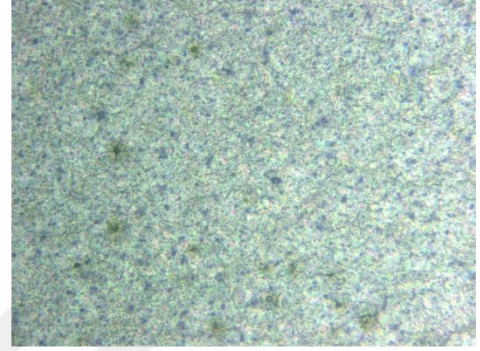
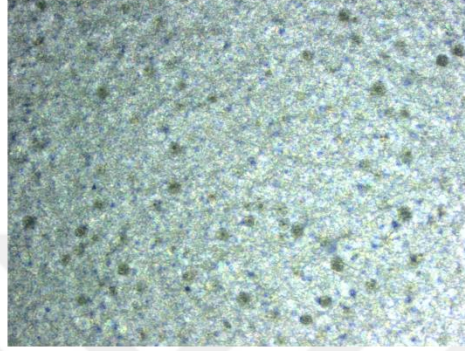


Şekil 4.6 : 80 µm kalınlıkta kaplanmamış PP-2 film yapısına ait sıvı temas açısı görüntüleri.

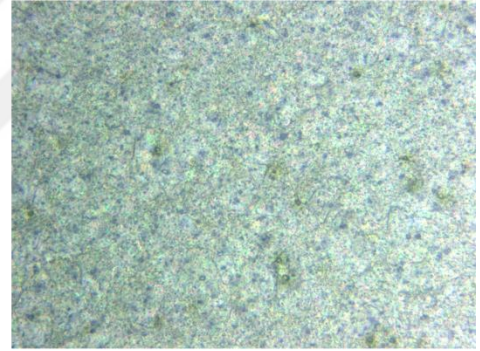
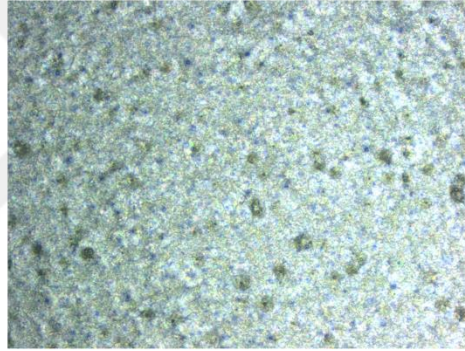
PP-1



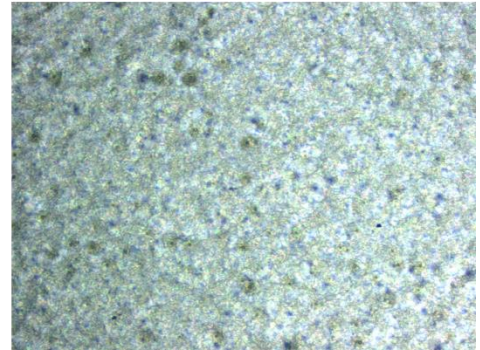
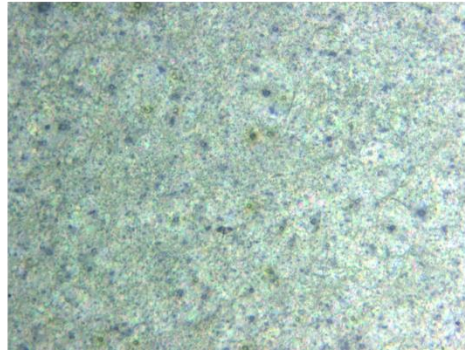
PP-2-1



PP-2-3



PP-2-5



Şekil 4.7 : Pearlize BOPP film yüzeyine kaplanan 1 aşama kaplamaların farklı büyütmelerde optik mikroskop görüntüleri

4.3 Si-O-Si Temelli Kaplamaların Teknik Özelliklerinin İncelenmesi

Gıda paketlenme sektöründe çok sayıda ambalaj malzemesi gıdaları nem, oksijen ve diğer kirleticilerden korumak için kullanılmaktadır. Bu malzemelerin bariyer özellikleri

gösterebilmeleri için metal, cam vb. diğer katkı maddeleri eklenmekte veya yüzeyleri metale filmler ile kaplanmaktadır. Bariyer özellikleri gıda maddelerinin bozulma sürelerini azaltmakta ve kokuların kaybolmasını ise önlemektedir. Hermetik olarak kapatılmış paketler ise dışarıdan böcek ve mikroorganizmaların paket içine girmesini engellemektedir. Bariyer malzemelerinde aranan en önemli özellikler tat, koku ve kontrollü atmosferleri içeride tutması, nem, gaz ve diğer korozyon gazlarının içeriye girmesini engellemesi veya dışarıya çıkmasını sağlaması ve dışarıdan mikroorganizmaların içeriye geçmesinin engellenmesi. Bu amaçla özellikle BOPP film yapıları ambalaj endüstrisinde kullanılır.

Çift yönlü gerdirilmiş PP filme, BOPP adı verilir. BOPP filmler propilen monomerinin polimerizasyonu ile elde edilen polipropilen zincirlerinin çift yönlü gerdirilmesi sonucu oluşur. Polipropilen film, polietilen gibi baz reçinenin çeşitli katkı maddeleri ile takviye edilmesinden sonra ekstruderden çekilir. Elde edilen film kullanım özelliklerinin artırılması amacıyla çeşitli fırın sıcaklıklarında enine ve boyuna (balon) belli kademelerde 1:6 ile 1:8 oranında gerdirilerek oriented polipropilen (BOPP) elde edilir. Bu işlem sonucunda filmin; Optik özellikleri artar, Sertlik özelliği artar, Çeşitli gazlara karşı ve nem geçirgenliği azalır, Isı dayanımı artar, Gerilme mukavemeti artar.

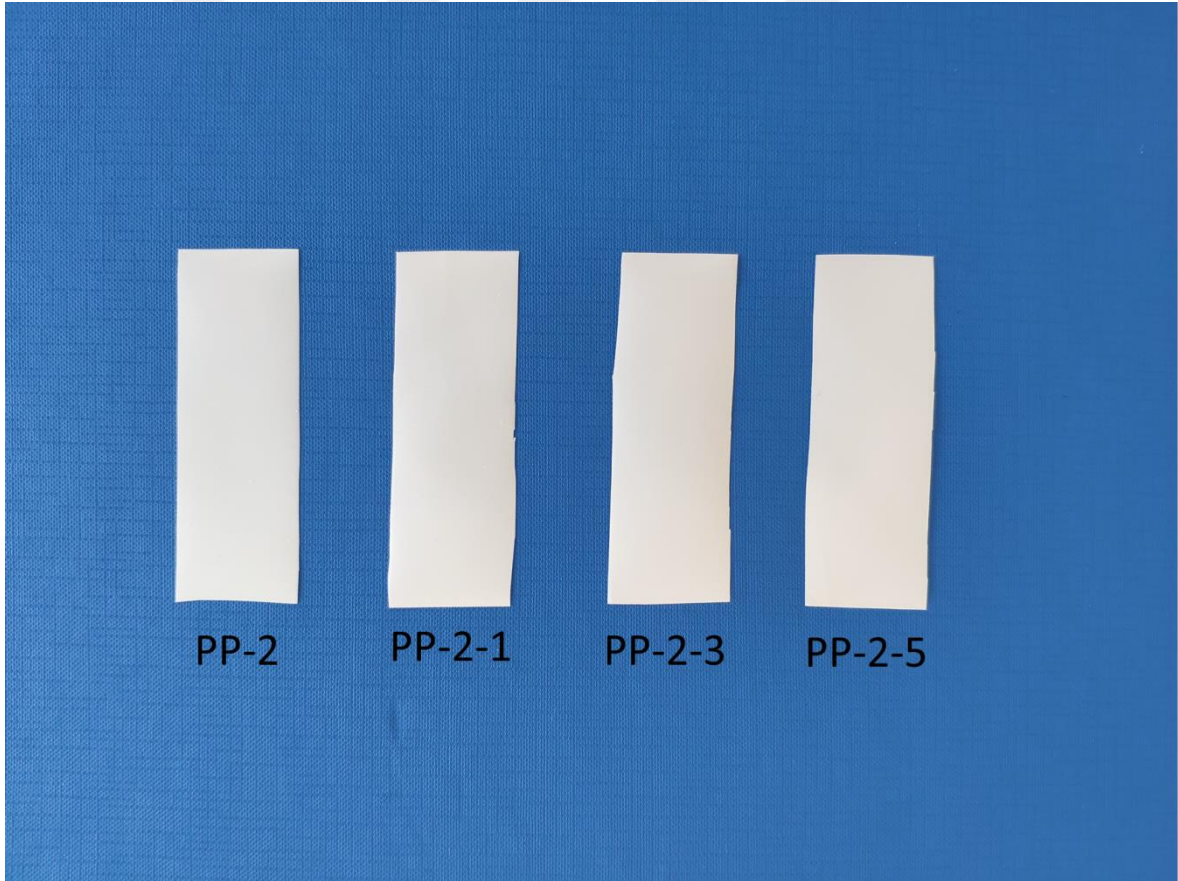
PP, boyuna ve enine gerdirilerek mekanik özellikleri artırılarak daha dayanıklı bir yapıya kavuşturulur. BOPP, PE'den daha serttir, gerilme dayanıklılığı daha da yüksektir ve daha transparandır. Su buharı, yağ, gaz, kokuya karşı bariyer özelliği LDPE 'den daha iyidir. BOPP, 150°C'ye kadar ısıya dayanıklıdır, ancak düşük ısılarda kırılabilir. Yoğunluğu 0,91 g/cm³'tür. BOPP, fleksibil ambalaj üretimlerinde başka malzemelerle birlikte kullanılır, lamine edilir veya koekstrüde edilebilir.

Bu folyolarla, kitap ciltleri, kitap sırtları, posterler, broşürler, magazin kapakları, kaliteli taşıma çantaları, körukli kutular vs. gibi ürünler lamine edilir.

Bu tür uygulamaların başka bir sınıflandırması, kalınlık aralığı ve katman sayısı açısından yapılabilir. En az 3 µm kalınlığındaki kapasitör filmi gibi elektriksel uygulamalar için en ince filmler gereklidir. En kalın filmler 180 µm'ye kadar sentetik kağıt sektöründe mevcuttur. Gösterildiği gibi, kalınlık aralığı 15 ile 35 µm arasında olan filmler, çeşitli ambalaj uygulamaları için yaygın olarak kullanılmaktadır.

Biri, tek katmanlı ve çok katmanlı arasında ayrım yapar, burada üç katmanlı birlikte ekstrüde edilmiş film en büyük paya sahiptir. PP homopolimerin çekirdek tabakası, dış PP kopolimer tabakaları ile birlikte ekstrüde edilir. Dış katmanlar daha düşük bir erime

noktasına sahiptir, bu nedenle paketlenme uygulamaları için gerekli olan sızdırmazlık işleminin ana katmanı deforme etmeyen sıcaklıklarda gerçekleşmesini sağlar. Son birkaç yılda, beş katmanlı ve bazı durumlarda yedi katmanlı filmlere doğru güçlü bir eğilim vardır. Beş katmanlı teknolojinin avantajları, bir yandan, daha iyi optik, parlak, saydam, opak özellikler gibi gelişmiş özelliklerin yanı sıra maliyet avantajlarının yanı sıra, daha ince ara katmanlara pahalı katkı maddelerinin ağırlıklı olarak eklenmesidir. Çok katmanlı yönelimli filmler olan "Ağ İşleme ve Sarma" Bölümünde çeşitli yapılar ve uygulamalar daha ayrıntılı olarak açıklanmıştır. Çift eksenli yönlendirilmiş PP filmler, yalnızca şeffaf uygulamalar değil, aynı zamanda esas olarak paketlenme ve etiketleme için uygulanan beyaz opak film türleri de yaygındır. İnorganik katkı maddeleri (örneğin, kalsiyum karbonat) polimer matrisinde uygulanmaktadır. Bu partiküller, makine yönü oryantasyonu sırasında polimer matrisinden bir ilk pullanmaya / ayrılmaya yol açar, böylece sonuç olarak enine yön oryantasyonu sırasında küçük boşluklar oluşur.



Şekil 4.8 : Pearlize BOPP film yüzeyine kaplanan 1 aşama kaplamaların fotoğraf görüntüleri.

Bu sözde boşlukların ışığında, ışık, gerekli inci etkisinin ortaya çıkması için çeşitli şekillerde kırılır. Aynı zamanda, yoğunluk azalması, aynı hammaddelerin kullanılmasıyla,

PP-2

Control Angle	90.17403
Left Angle/Length	90.12075
Right Angle/Length	90.17362
Height from Top	1.12462
Base Line Length	0.22774
Base Angle/Length	0.44851
Drop Volume/Length	1.14051
Wetting Energy/Length	0.80044
Spreading Coef	0.73939
Stick of Adhesion	77.89564
Rec. Time	10.10.20.081
Rec. Temperature	-1

PP-2-1

Control Angle	90.20959
Left Angle/Length	90.22110
Right Angle/Length	90.19662
Height from Top	1.12618
Base Line Length	0.22474
Base Angle/Length	0.43371
Drop Volume/Length	1.12939
Wetting Energy/Length	0.81477
Spreading Coef	0.74552
Stick of Adhesion	80.14178
Rec. Time	10.10.20.295
Rec. Temperature	-1

PP-2-3

Control Angle	90.31976
Left Angle/Length	90.31976
Right Angle/Length	90.31976
Height from Top	1.12590
Base Line Length	0.22945
Base Angle/Length	0.43387
Drop Volume/Length	1.12527
Wetting Energy/Length	0.81362
Spreading Coef	0.74130
Stick of Adhesion	80.70628
Rec. Time	10.10.48.243
Rec. Temperature	-1

PP-2-5

Control Angle	90.58419
Left Angle/Length	90.63229
Right Angle/Length	90.53617
Height from Top	1.12640
Base Line Length	0.21020
Base Angle/Length	0.43418
Drop Volume/Length	1.12528
Wetting Energy/Length	0.79588
Spreading Coef	0.64143
Stick of Adhesion	80.30588
Rec. Time	10.20.22.493
Rec. Temperature	-1

Control Angle

Control Angle	90.17403
Left Angle/Length	90.12075
Right Angle/Length	90.17362
Height from Top	1.12462
Base Line Length	0.22774
Base Angle/Length	0.44851
Drop Volume/Length	1.14051
Wetting Energy/Length	0.80044
Spreading Coef	0.73939
Stick of Adhesion	77.89564
Rec. Time	10.10.20.089
Rec. Temperature	-1

Control Angle

Control Angle	90.20959
Left Angle/Length	90.22110
Right Angle/Length	90.19662
Height from Top	1.12618
Base Line Length	0.22474
Base Angle/Length	0.43371
Drop Volume/Length	1.12939
Wetting Energy/Length	0.81477
Spreading Coef	0.74552
Stick of Adhesion	80.14178
Rec. Time	10.10.20.493
Rec. Temperature	-1

Control Angle

Control Angle	90.31982
Left Angle/Length	90.32017
Right Angle/Length	90.31967
Height from Top	1.14380
Base Line Length	0.22646
Base Angle/Length	0.43165
Drop Volume/Length	1.12527
Wetting Energy/Length	0.81950
Spreading Coef	0.73290
Stick of Adhesion	79.47627
Rec. Time	10.10.59.095
Rec. Temperature	-1

Control Angle

Control Angle	90.36868
Left Angle/Length	90.36852
Right Angle/Length	90.36811
Height from Top	1.14910
Base Line Length	0.21295
Base Angle/Length	0.43114
Drop Volume/Length	1.12582
Wetting Energy/Length	0.80338
Spreading Coef	0.72429
Stick of Adhesion	79.14762
Rec. Time	10.10.48.243
Rec. Temperature	-1

Control Angle

Control Angle	90.31976
Left Angle/Length	90.31976
Right Angle/Length	90.31976
Height from Top	1.14380
Base Line Length	0.22646
Base Angle/Length	0.43165
Drop Volume/Length	1.12527
Wetting Energy/Length	0.81950
Spreading Coef	0.73290
Stick of Adhesion	79.47627
Rec. Time	10.10.59.095
Rec. Temperature	-1

Control Angle

Control Angle	90.36868
Left Angle/Length	90.36852
Right Angle/Length	90.36811
Height from Top	1.14910
Base Line Length	0.21295
Base Angle/Length	0.43114
Drop Volume/Length	1.12582
Wetting Energy/Length	0.80338
Spreading Coef	0.72429
Stick of Adhesion	79.14762
Rec. Time	10.10.48.243
Rec. Temperature	-1

Control Angle

Control Angle	90.58419
Left Angle/Length	90.63229
Right Angle/Length	90.53617
Height from Top	1.12640
Base Line Length	0.21020
Base Angle/Length	0.43418
Drop Volume/Length	1.12528
Wetting Energy/Length	0.79588
Spreading Coef	0.64143
Stick of Adhesion	80.30588
Rec. Time	10.20.22.493
Rec. Temperature	-1

Control Angle

Control Angle	90.58419
Left Angle/Length	90.63229
Right Angle/Length	90.53617
Height from Top	1.12640
Base Line Length	0.21020
Base Angle/Length	0.43418
Drop Volume/Length	1.12528
Wetting Energy/Length	0.79588
Spreading Coef	0.64143
Stick of Adhesion	80.30588

34

Çizelge 4.2 : 38 µm kalınlıkta PP-1, PP-1-1, PP-1-3 ve PP-1-5 film yapılarına ait temel optimizasyon ölçümleri

	BİRİM	TEST METODU	Sonuçlar			
Kalınlık	micron	ASTM F 2251	38 µm			
Film Tipi	-	-	PP-1	PP-1-1	PP-1-3	PP-1-5
Pusluluk	%	ASTM D 1003	x	x	x	x
Parlaklık	%	ASTM D 2457	78,3	78,5	78,6	78,3
Işık Geçirgenliği	%	ASTM D 1746	26,7	26,7	26,7	26,7
Opaklık	%	DIN 53146	74	74,4	73,8	74,2
Oksijen Geçirgenliği	cc/m ² /gün	ASTM D 3985	1757,5	1778,8	1713,2	1751,3
Su Buharı Geçirgenliği	g/m ² /gün	ASTM F 1249	6,0	6,0	6,1	6,1
Yüzey gerilimi	dyne/cm	ASTM D 2578	41	38	38	38
Bant Adezyonu	-	-	x	kimyasal iyi fakat filmin yüzeyi ayrıldı.	kimyasal iyi fakat filmin yüzeyi ayrıldı.	kimyasal iyi fakat filmin yüzeyi ayrıldı.

BOPP filmlerin gaz ve nem geçirgenliklerinin azaltılması veya istenilen düzeyde tutulabilmesi için polietilen ile kaplanması çözümlerden birisidir. Ancak, BOPP filmlerin polietilen ile kaplanmasında delaminasyon önemli bir sorundur. BOPP filmlerin polietilen ile kaplanmasında kullanılan yöntemlerde sınırlıdır, bu nedenle daha çok metalize kaplama tercih edilmekte veya farklı türdeki polimerler yapışma amaçlı olarak ara yüzeyde kullanılmakta bu da parlaklık, şeffaflık ve ısıl kitlemede önemli sorunlara neden olmaktadır. Bu projede hedeflenen amaç, BOPP filmlerin polietilen ile ısıl yapışmasında ortaya çıkan delaminasyon probleminin giderilmesi aynı zamanda BOPP filmlerin gaz geçirgenlik değerlerinin iyileştirilmesidir. Oluşturulacak yeni filmin yapışma özellikleri geliştirilecek ve gaz dolum özellikli gıda ambalajlarında raf ömrünün uzaması sağlanacaktır.

Bariyer etkinliği geliştirilmiş BOPP filmlerin yüzeylerinin polietilen ile kaplanmasında ortaya çıkan sorunlar bu şekilde çözülmüş olacaktır.

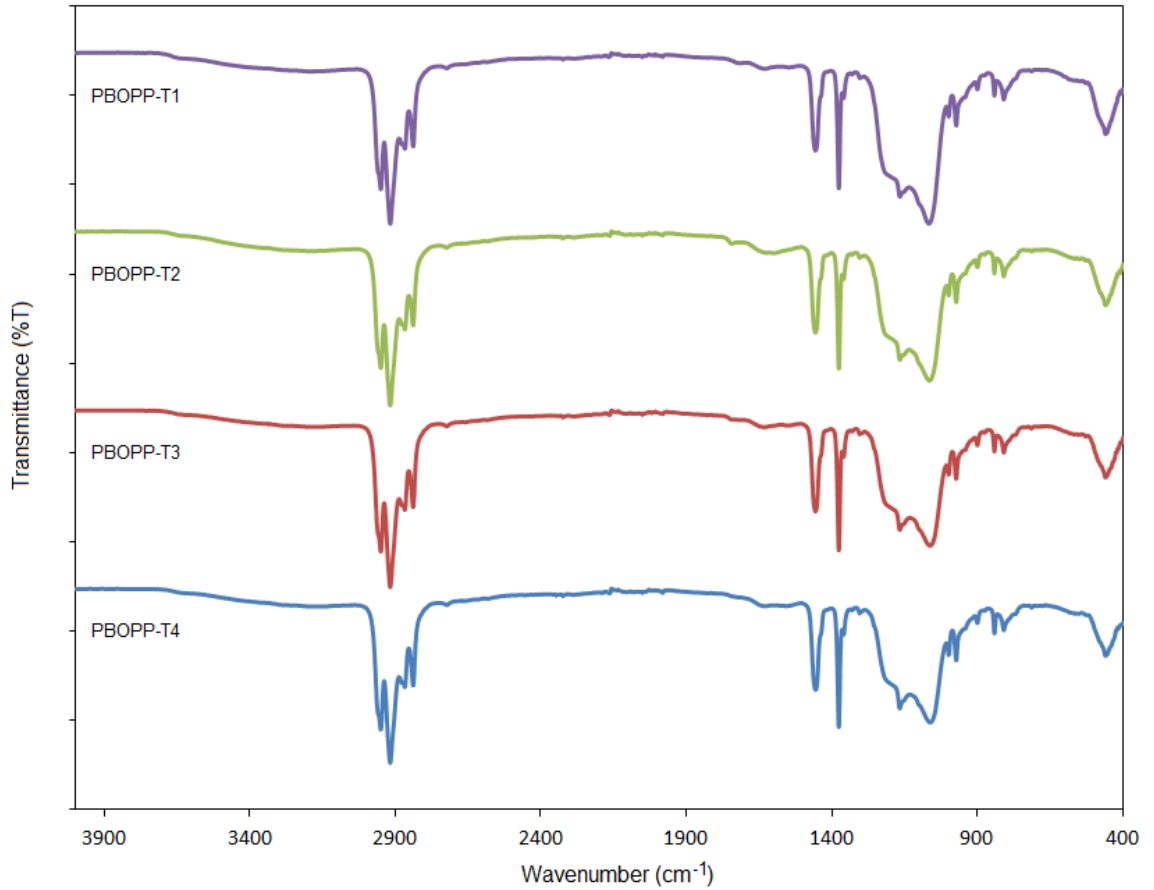
Çizelge 4.3 : 80 µm kalınlıkta PP-2, PP-2-1, PP-2-3 ve PP-2-5 film yapılarına ait temel optimizasyon ölçümleri

	BİRİM	TEST METODU	Sonuçlar			
Kalınlık	micron	ASTM F 2251	80 µm			
Film Tipi	-	-	PP-2	PP-2-1	PP-2-3	PP-2-5
Pusluluk	%	ASTM D 1003	x	x	x	x
Parlaklık	%	ASTM D 2457	103,6	104,1	103,2	103,3
Işık Geçirgenliği	%	ASTM D 1746	17,5	17,5	18,5	17,8
Opaklık	%	DIN 53146	83,8	83,7	83,4	84,3
Oksijen Geçirgenliği	cc/m ² /gün	ASTM D 3985	878,5	864,4	917,2	903,8
Su Buharı Geçirgenliği	g/m ² /gün	ASTM F 1249	2,5	4,0	3,5	3,1
Yüzey gerilimi	dyne/cm	ASTM D 2578	41	40	38	38
Bant Adezyonu	-	-	x	iyi	iyi	kimyasal iyi fakat filmin yüzeyi hafif ayrıldı.

4.4 Ti-O-Ti Temelli Kaplamaların Genel Özelliklerinin İncelenmesi

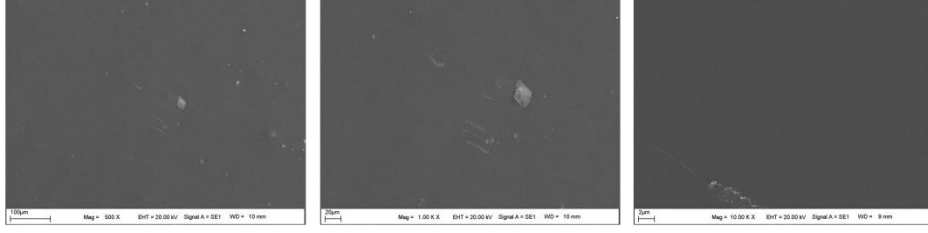
Çalışma kapsamında pearlize film yüzeyinde Ti-O-Ti temelli olmak üzere dört farklı film kaplaması gerçekleştirilmiştir. Gerçekleştirilen kaplamalar T-O-T-1, T-O-T-2, T-O-T-3 ve T-O-T-4 olarak kodlanmıştır. İlgili filmler öncelikle kimyasal karakterizasyon açısından FTIR spektroskopisi tekniği ile incelenmiştir. Dört farklı film yapısına ait FTIR spektrumları Şekil 4.10'da verilmiştir. Şekil üzerinde inceleme yapıldığında özellikle iki temel pik yapısı dikkat çekmektedir. Bu pik yapılarından birincisinde pearlize BOPP film

yapısından kaynaklı temel pikler ve yüzeydeki gerçekleşen kaplamadan kaynaklı pikler bir arada görülmektedir. Pearlize yapıdan kaynaklı pikler olarak $2850 - 2950 \text{ cm}^{-1}$ aralığında polimerik yapının ana zincir iskeletinde bulunan alifatik karbon – H pikleri net bir şekilde görülmektedir. Ayrıca pearlize film yapısında bulunan C-C gerilme titreşimleri 1368 cm^{-1} 'de belirgin bir şekilde gözükmemektedir. Film yüzeyinde gerçekleştirilen korona işleminden kaynaklı olarak C=O pikleri 1720 cm^{-1} 'de çok net ve belirgin olarak görülmektedir. Ayrıca alifatik yapıdan kaynaklı olarak 835 cm^{-1} 'de C tek bağ O pikleri ve 975 cm^{-1} civarında C-H düzlem dışı eğilme pikleri net olarak görülmektedir. Yapıda ikinci temel pik ise pearlize film yapısında katkılanmış olan kalsiyum karbonattan kaynaklanır. 1250 cm^{-1} 'de C-O pikleri bu yapıyı ispatlamaktadır. Çalışma sırasında yüzeye yapılan kaplama $1000 - 1100 \text{ cm}^{-1}$ civarında Ti-O-Ti ve Si-O-Si bağlarından kaynaklı olarak geniş bir bant vermektedir. Tüm bu infrared spektrumu boyunca Ti-O-Ti bağları arttıkça bu yapıdan kaynaklı pikin değeri de şiddetlenmektedir.

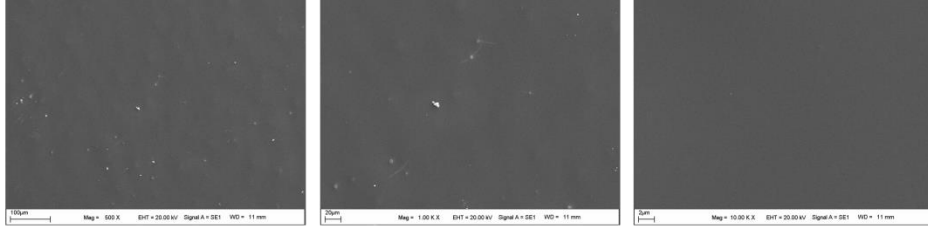


Şekil 4.10 : Pearlize BOPP film yüzeyine kaplanan 2 aşama kaplamaların FTIR spektrumları.

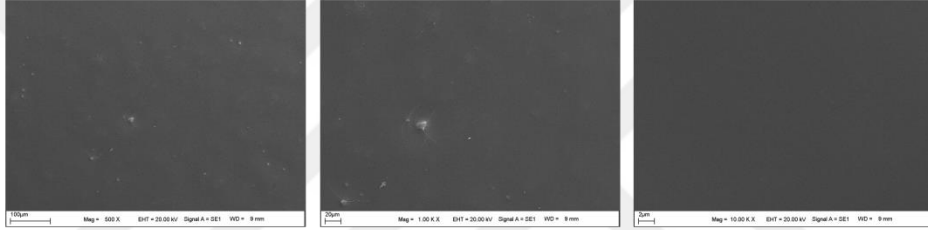
PBOPP-T1



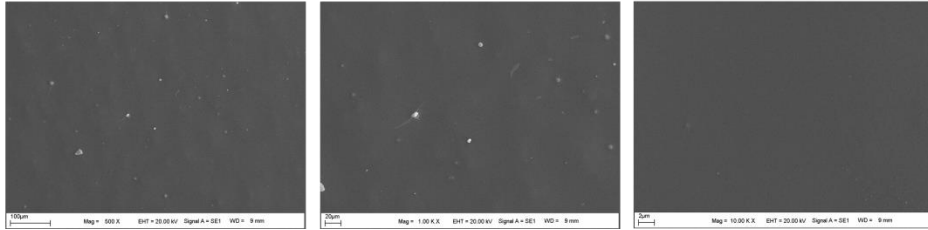
PBOPP-T2



PBOPP-T3



PBOPP-T4

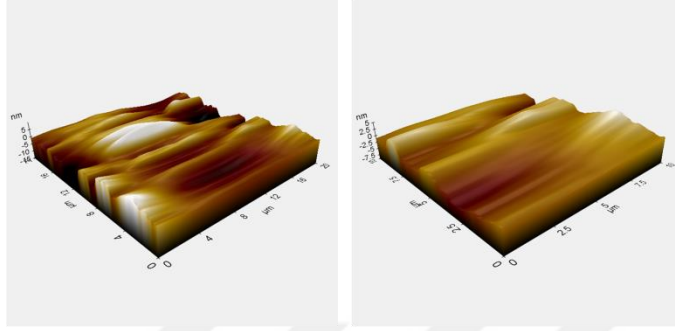


Şekil 4.11 : Pearlize BOPP film yüzeyine kaplanan 2 aşama kaplamaların farklı büyütmelerde SEM görüntüleri.

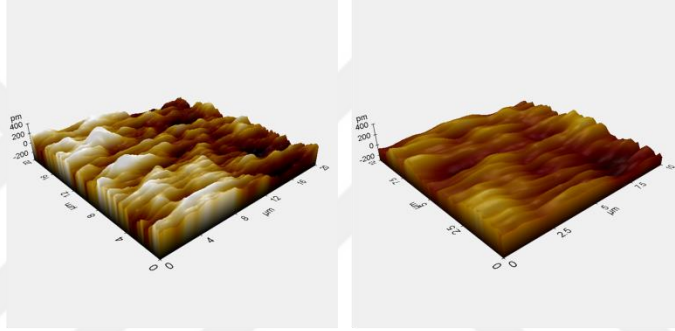
Bu da istenilen film yapısının elde edildiğini ispatlamaktadır. İlgili film yapısının diğer bir önemli karakterizasyonu da yüzeydeki filmin genel dağılımı, yayılımı ve tek düze morfolojisinin korunmasıdır. Özellikle film oluşumu sırasında yığıntı oluşumu çatlamlar ve film yapısındaki kırıklıklar çok önem arz etmektedir. Bu temel özellikleri belirlemek için çalışma kapsamında SEM, AFM ve optik mikroskop analizleri gerçekleştirilmiştir. Şekil 4.11’de farklı oranlarda Ti-O-Ti bağı içeren yüzey kaplamalarına ait SEM görüntüleri verilmektedir. Bu görüntülerde özellikle yüzeydeki pearlize film yapısının düzgün

morfolojisinin kaplanan film ile birlikte değiştiği görülmektedir. Ancak, yüzeyde herhangi bir çatlak ya da kırıklık oluşmamış film oldukça homojen olarak yapıya dağılmıştır. Yapı üzerinde film aplikat r n n uygulama yönüne bağlı olarak kademe çizgileri oluşmuş ve yüzey pürüzlülüğü artmıştır. Buna rağmen, yüzeyde herhangi bir faz ya da yabancı cisime rastlanmamıştır. Kaplamalar saf, temiz ve düzgün olarak görülmektedir.

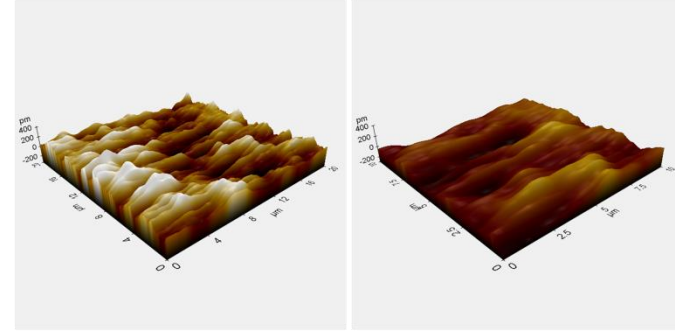
PBOPP-T1



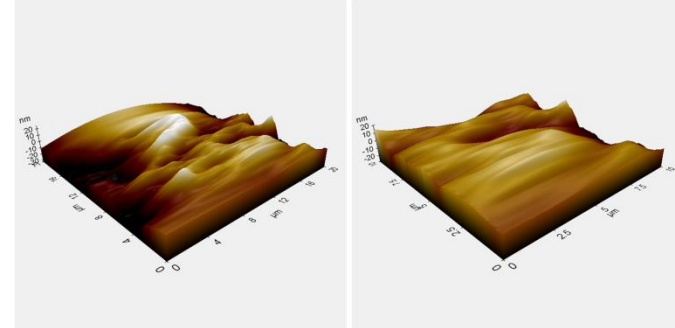
PBOPP-T2



PBOPP-T3

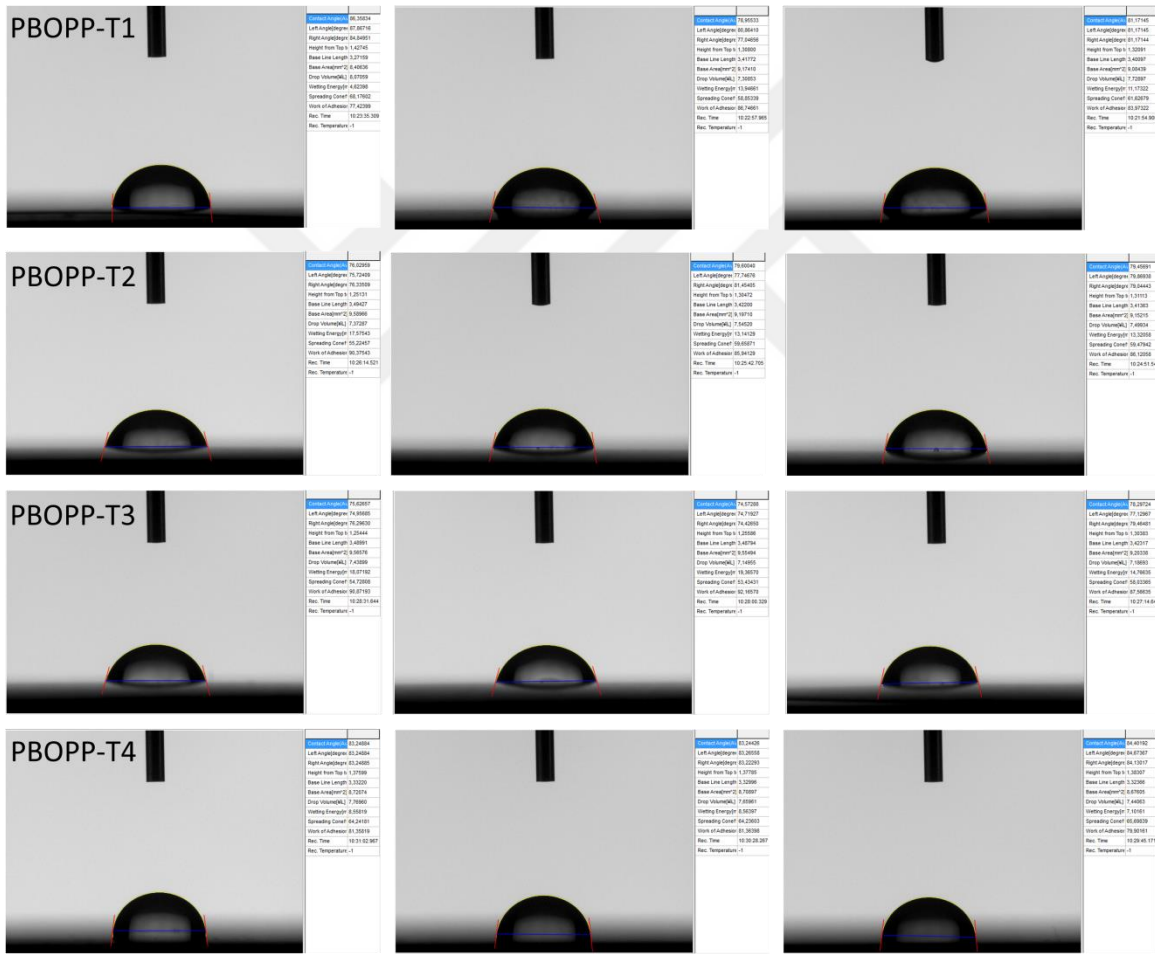


PBOPP-T4



şekil 4.12 : Pearlize BOPP film yüzeyine kaplanan 2 aşama kaplamaların farklı büyütmelerde AFM görüntüleri.

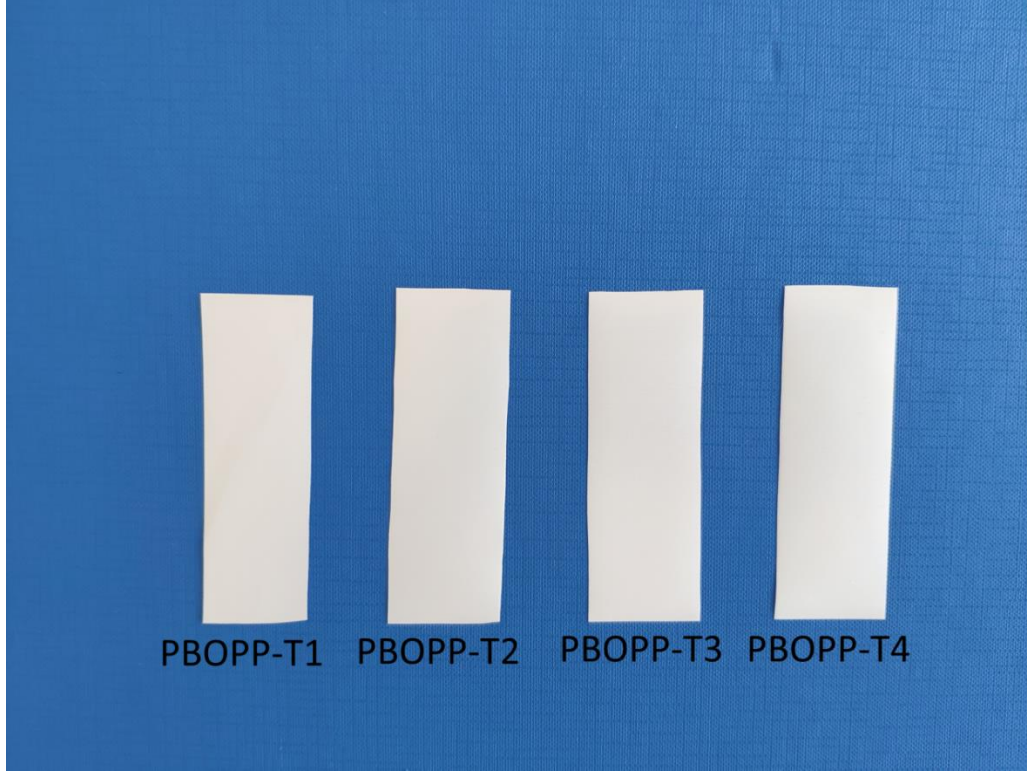
Şekil 4.12’te elde edilen bu yapılara ait AFM görüntüleri verilmektedir. Bu AFM yapılarında da SEM yorumlarına benzer olarak, AFM yapıları detaylı olarak incelendiğinde yüzeyde homojen bir filmin varlığı görülmektedir. Özellikle saf film yapısındaki düzgün, pürüzsüz görüntü daha pürüzlü ve daha kavital bir yapı olarak karşımıza çıkmaktadır. Ancak bu pürüzlülük homojen bir yapının da varlığını göstermektedir. Büyük ve derin çatlakların oluşmadığı net olarak belli olmaktadır. AFM analizlerinde yapısal olarak titanyum miktarı arttıkça yüzeyde partiküler olarak oluşan titanyum yapılarından kaynaklı olarak küçük küçük kümelenmeler söz konusudur. Bu kümelenme miktarı yapıdaki titanyum oranı arttıkça artmaktadır. Bu artış genel olarak istenilen konsantrasyonların da sağlandığını bize ispatlamaktadır.



Şekil 4.13 : Pearlize BOPP film yüzeyine kaplanan 2 aşama kaplamaların sıvı temas açısı ölçüm görüntüleri.

Bu tür film kaplamalarında diğer bir önemli özellik de kaplama esnasındaki yüzey hidrofilikliğin değişmesidir. Çalışmada bu hidrofilik yapı değişiminin ölçümü sıvı temas açısı ölçümleri ile gerçekleştirilmiştir. Çalışma kapsamında gerçekleştirilen sıvı temas açısı ölçümleri Şekil 4.14’te verilmiştir. Sıvı temas açısı ölçümlerinde yapı üzerindeki Ti-O-Ti

bağ miktarı arttıkça sıvı temas açısı değerlerinin de düştüğü gözlenmektedir. Bu yüzey hidroksillerinin arttığını, daha hidrofilik bir yapıya geçiş olduğunu bize ispatlamaktadır. Bu çalışma kapsamında elde edilen yapılara ait sıvı temas açıları 74.96, 69.82, 61.46 ve 57.18 olarak tespit edilmiştir. Bu sıvı temas açısı ölçümlerinde pearlize yapının değişip dış yüzeyde hidroksil gruplarını bulunduran bir kaplamanın olduğu net olarak görülmektedir.

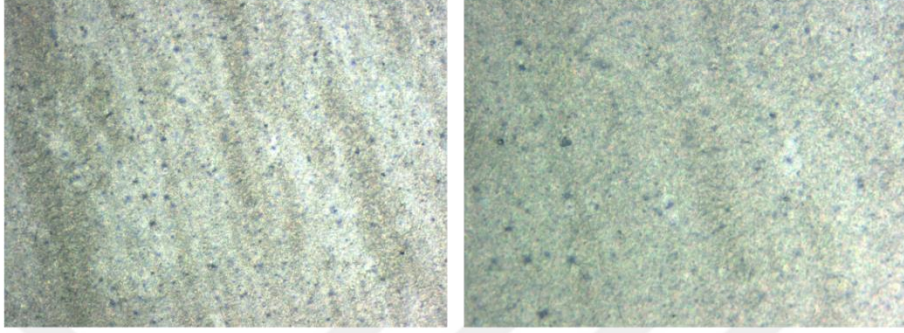


Şekil 4.14 : Pearlize BOPP film yüzeyine kaplanan 2 aşama kaplamaların fotoğraf görüntüleri.

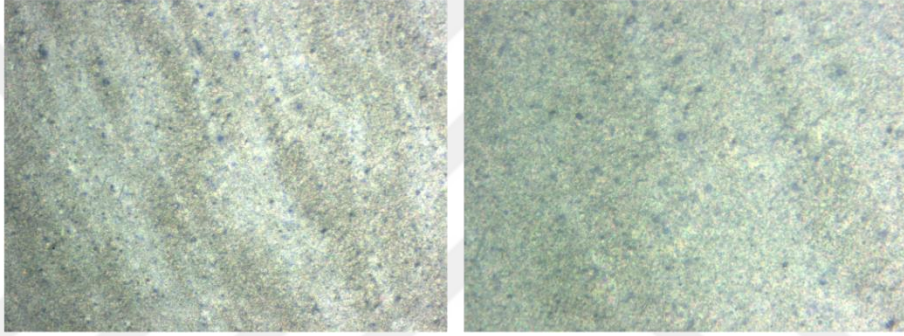
İlgili film yapılarının net olarak görselleştirilmesi için Şekil 4.15'te fotoğraf olarak da verilmiştir. Bu fotoğraflarda film yapılarında herhangi bir kırılmanın olmadığı, yapının temel morfolojik ve pearlize özelliğinin korunduğu açıkça belli olmaktadır. Ayrıca pearlize film yapısındaki beyaz, homojen ve opak yapı korunmaktadır. Bu tür gıda ambalajlarında teknik olarak yapılan kaplamanın yüzeyde belli olmaması ve yüzeyin homojen yapısının korunması tüketicinin beklentisi açısından oldukça önemlidir. Aksi takdirde gerçekleştirilen kaplama ne kadar iyi olursa olsun ilgili ürünün piyasada tutunma şansı da olmamaktadır. Kaplama yapısındaki TiO_2 miktarı arttıkça görsel bir değişim olmamasına rağmen yapısal bir değişim olup olmadığı da Şekil 4.16'daki optik mikroskop görüntülerinden incelenmiştir. Yapı üzerine detaylı olarak bakabilmek amacı ile elde edilen film yapılarının farklı büyütme ölçeklerindeki optik mikroskop incelemeleri gerçekleştirilmiştir. Şekil 4.16'daki optik

mikroskop görüntülerinde filmdeki partiküler yapı, kaplama sırasında oluşan kademe çizgileri ve film yapısının yüzey kavitesi detaylı olarak incelenmiştir. Kaplama içerisindeki TiO_2 bağı miktarı arttıkça yüzey pürüzlülüğü artmakta ve yüzeydeki TiO_2 partikül sayısı da belirginleşmektedir. Tüm bu yorumlamalardan yola çıkılarak istenilen TiO_2 kaplı yüzeylerin elde edildiği açık ve net bir şekilde görülmektedir.

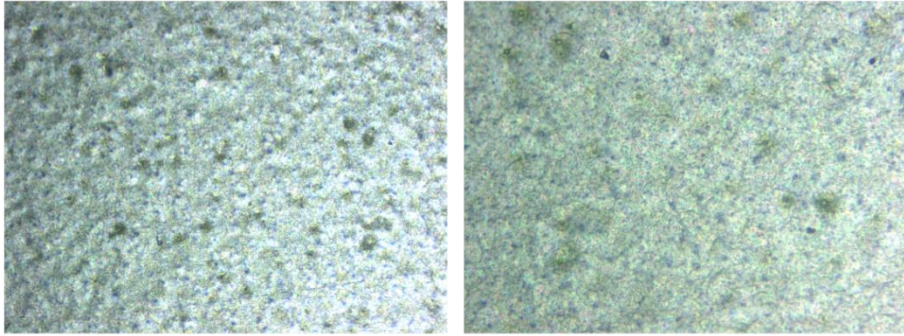
PBOPP-T1



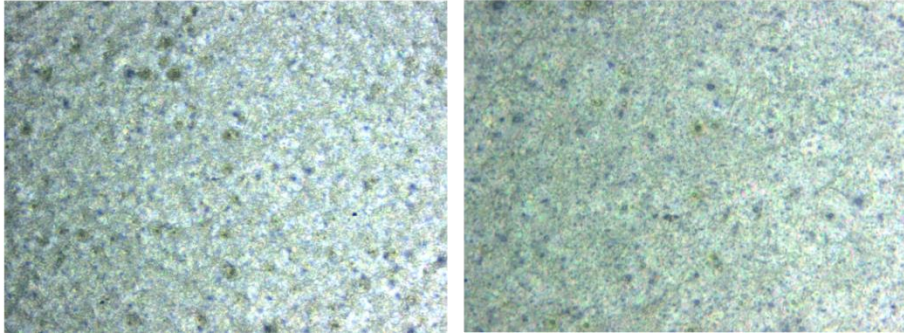
PBOPP-T2



PBOPP-T3



PBOPP-T4



Şekil 4.15 : Pearlize BOPP film yüzeyine kaplanan 2 aşama kaplamaların farklı büyütme ölçeklerinde optik mikroskop görüntüleri

4.5 Ti-O-Ti Bağı İçeren Yapıların Teknik Özelliklerinin İncelenmesi

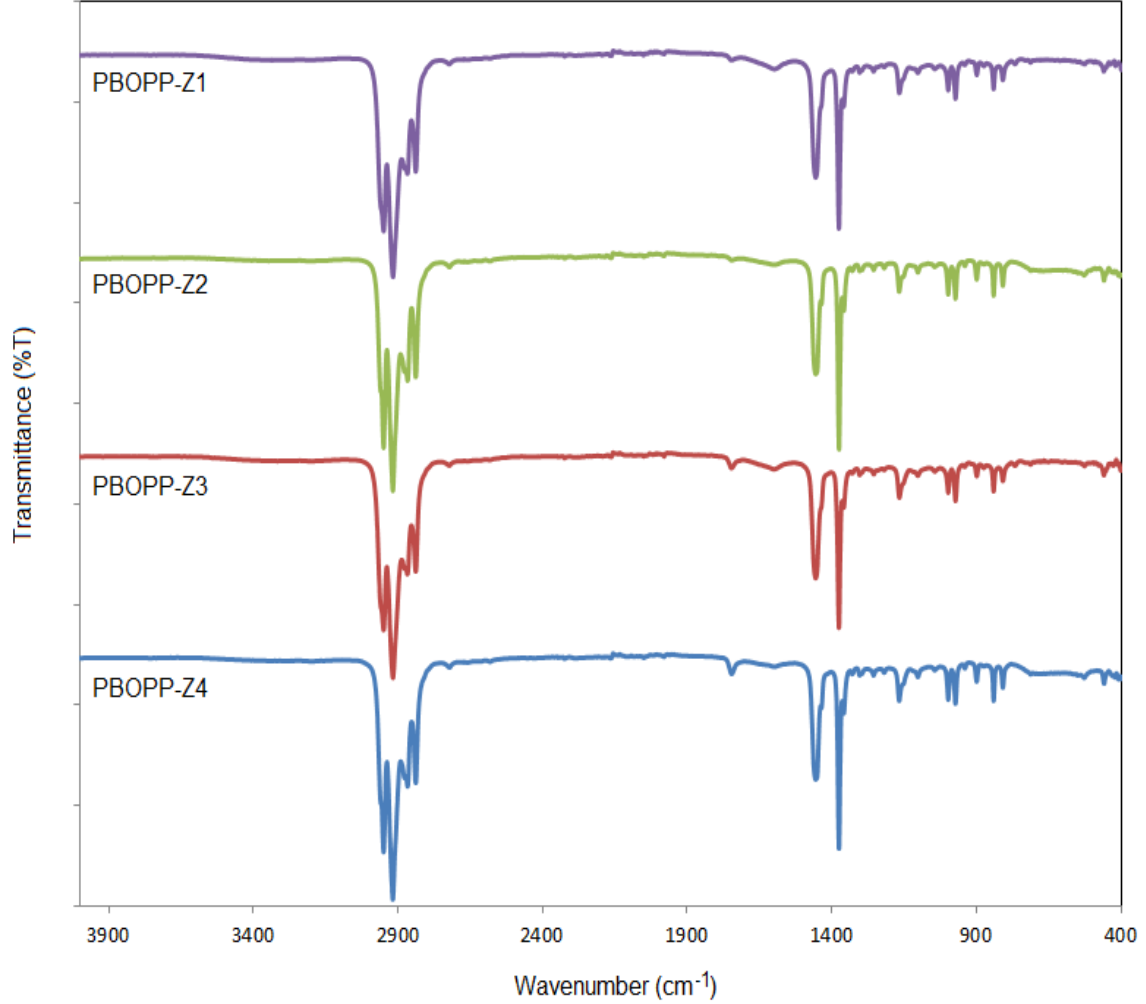
Yapılan bu çalışma dahilinde teknik olarak incelenen Ti-O-Ti bağı içeren dört farklı film yapısına ait tüm teknik özellikler Çizelge 4.1’de verilmiştir. Özellikle yapıdaki TiO₂ miktarı arttıkça gaz ve oksijen geçirgenliklerinde kısmi bir değişme tespit edilmiş olup diğer özellikler pozitif yönde olacak şekilde belirlenmiştir.

Çizelge 4.4 : 80 µm kalınlıkta PBOPP-T1, PBOPP-T2, PBOPP-T3 ve PBOPP-T4 film yapılarına ait temel optimizasyon ölçümleri

	BİRİM	TEST	2. Aşama			
		METODU				
Film Tipi	-	-	PBOPP-T1	PBOPP-T2	PBOPP-T3	PBOPP-T4
Kalınlık	micron	ASTM F2251	79,9	80,1	80,3	80,2
Kaplama Durumu	-	-	VAR	VAR	VAR	VAR
Puroluluk	%	ASTM D1003	-	-	-	-
Parlaklık	%	ASTM D2457	93/52	91/51	87/51	88/51
Işık Geçirgenliği	%	ASTM D1746	24,7	24,5	24,3	23,8
Opaklık	%	DIN 53146	85,2	86,6	86,4	86,1
Oksijen Geçirgenliği	cc/m2/gün	ASTM D3985	761	746	748	750
Su Buharı						
Geçirgenliği	g/m2/gün	ASTM F1249	2,2	2,2	1,9	1,9
Yüzey Gerilimi	dyne/cm	ASTM D2578	46	44	46	42
Bant Adezyonu	-		iyi	iyi	iyi	iyi

4.6 Zr-O-Zr Temelli Yüzey Kaplamalarının Genel Özelliklerinin İncelenmesi

Çalışma kapsamında dört farklı film yapısında özellikle yapı içerisinde hem Si-O-Si bağı içeren hem zirkonyum bağı içeren yapılar hazırlanmıştır. Bu yapıların kimyasal özellikleri ve yüzeydeki kimyasal dağılımları FTIR ile incelenmiştir.

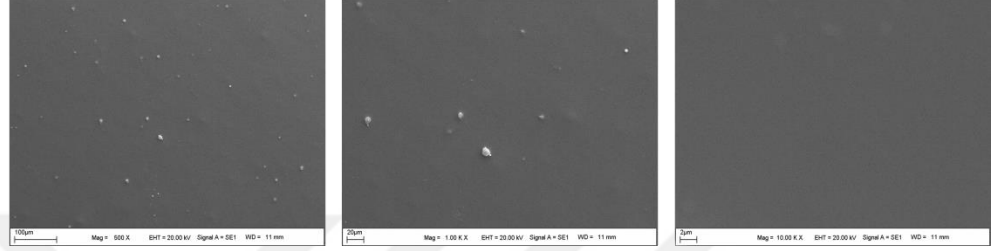


Şekil 4.16 : Pearlize BOPP film yüzeyine kaplanan 3 aşama kaplamaların FTIR spektrumları.

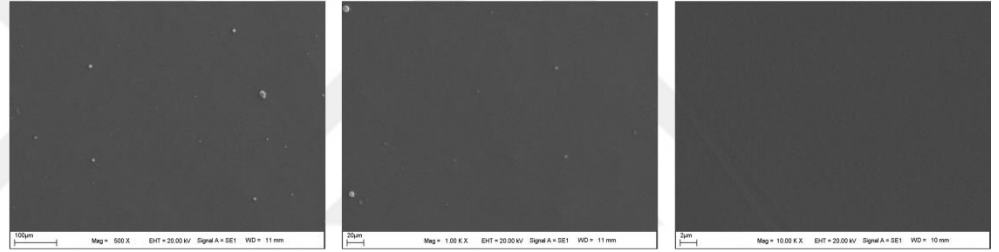
FTIR analizlerinde Zr-O-Zr bağı içeren yapı arttıkça özellikle 545 cm⁻¹ civarında bulunan Zr-O pikinin arttığı ve belirginleştiği görülmektedir. Bu pikin yanısıra yapıdaki ana ağ yapıyı oluşturan Si-O-Si pikleri 1000 – 1100 cm⁻¹ civarında belirgin ve net bir bant spektrumu göstermiştir. Bu piklerin yanında yüzeydeki pearlize filminden kaynaklı olan ana zincir iskeletinde bulunan alifatik C-H gerilme titreşimleri de net bir şekilde görülmektedir. Bu C-H gerilmelerinde özellikle 2850 – 2950 cm⁻¹ civarında küçük ancak belirgin iki temel

pik görülmektedir. Bu pikler CH_2 ve CH_3 gruplarından kaynaklanmaktadır. Bunun yanısıra ana zincir iskeletinden kaynaklı olarak C-C gerilme titreşimleri de 1365 cm^{-1} ve yaklaşık 1140 cm^{-1} civarında net olarak görülmektedir. Çalışma kapsamında özellikle pearlize yapıdan kaynaklı karbonat pikleri ise 1700 cm^{-1} civarında C=O, 1200 cm^{-1} civarında C-O pikleri olarak net görülmektedir. Tüm bu spektrumlardaki pikler ve piklerin konumu istenilen yapının elde edildiğini göstermektedir.

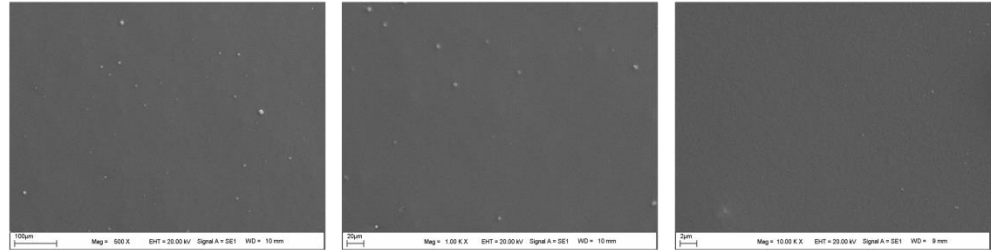
PBOPP-Z1



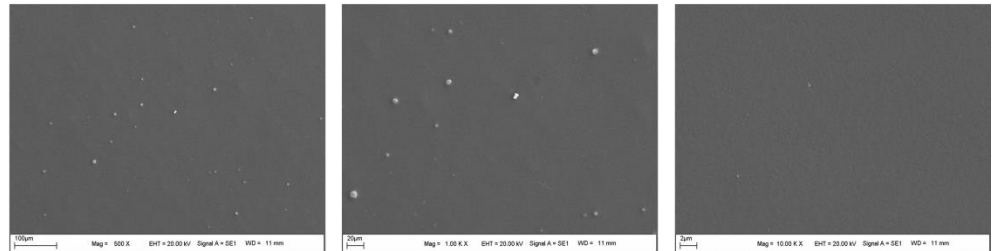
PBOPP-Z2



PBOPP-Z3

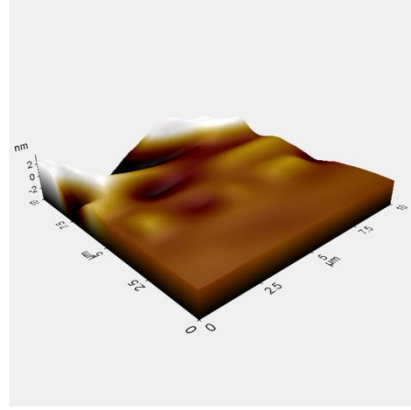
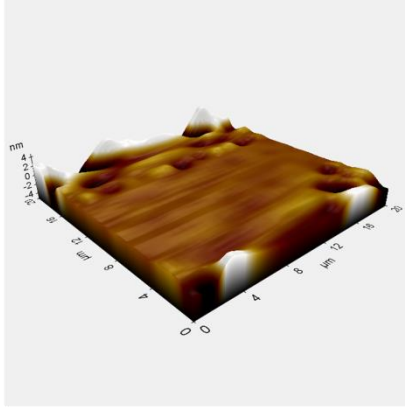


PBOPP-Z4

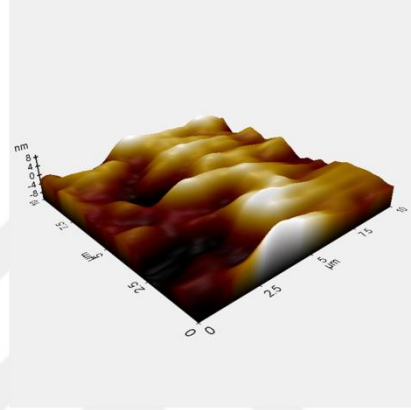
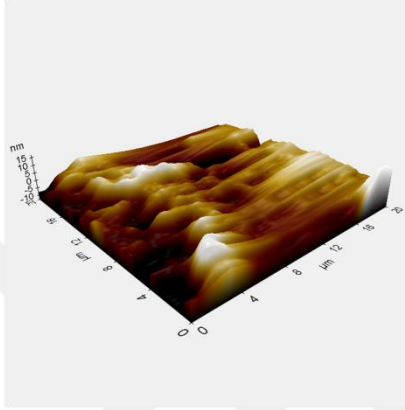


Şekil 4.17 : Pearlize BOPP film yüzeyine kaplanan 3 aşama kaplamaların farklı büyütme ölçeklerinde SEM görüntüleri.

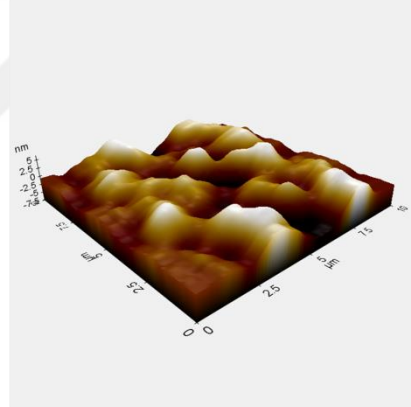
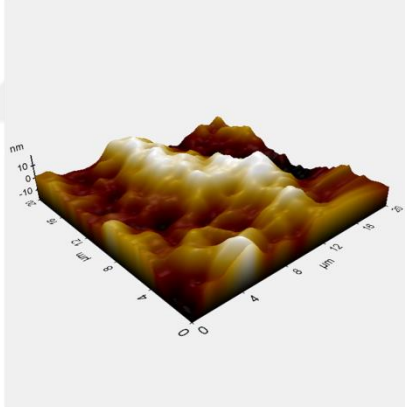
PBOPP-Z1



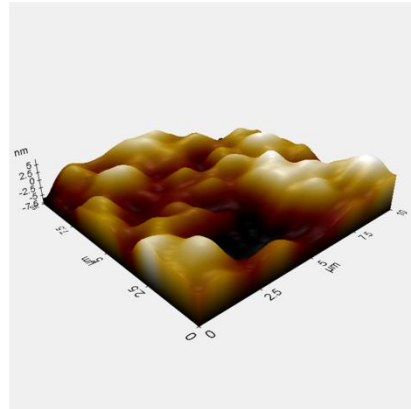
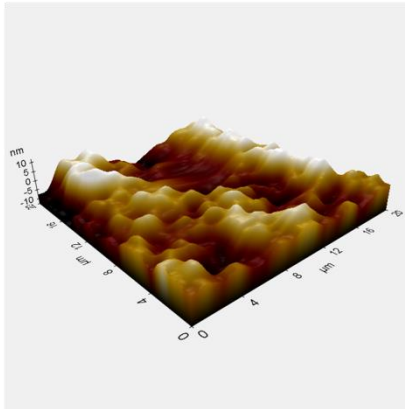
PBOPP-Z2



PBOPP-Z3

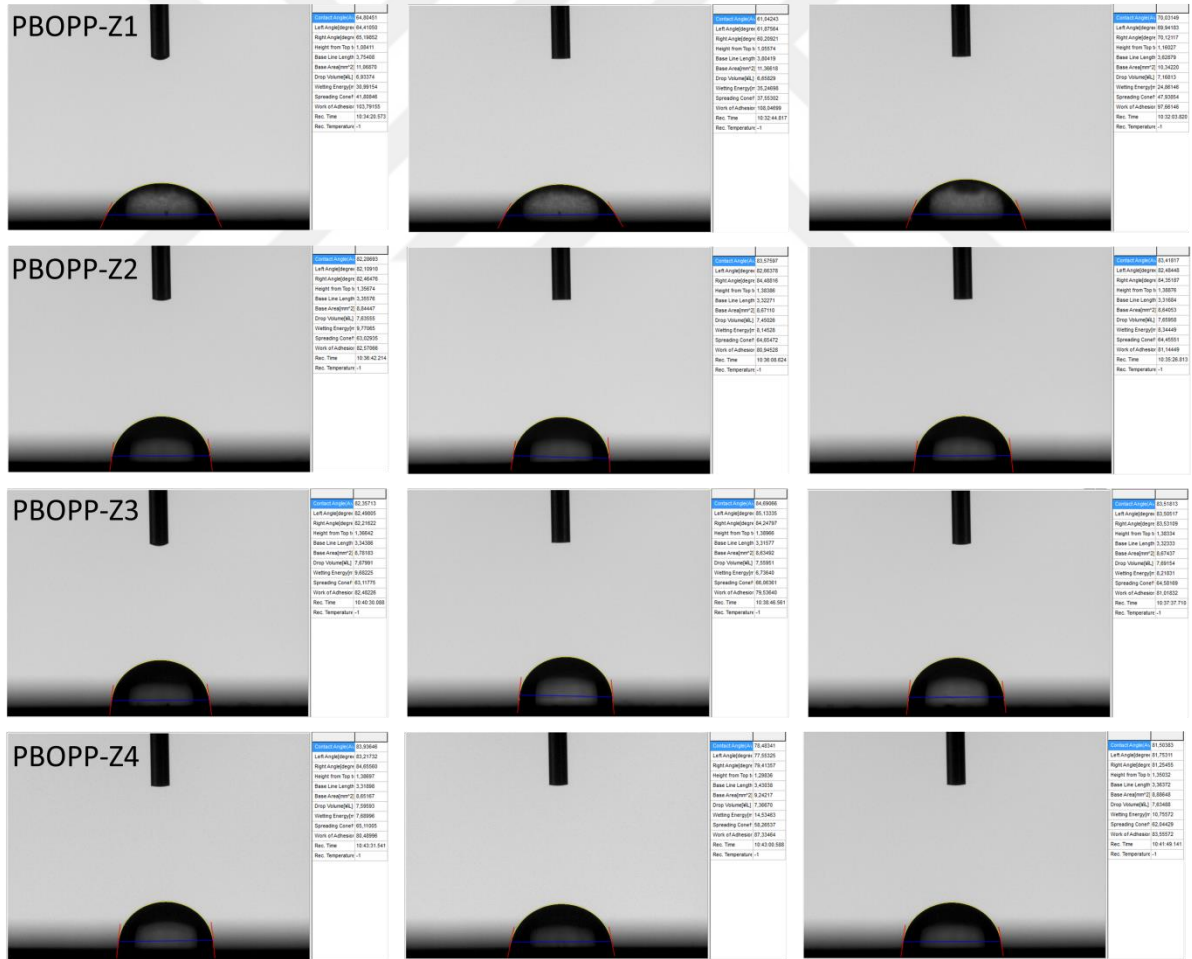


PBOPP-Z4

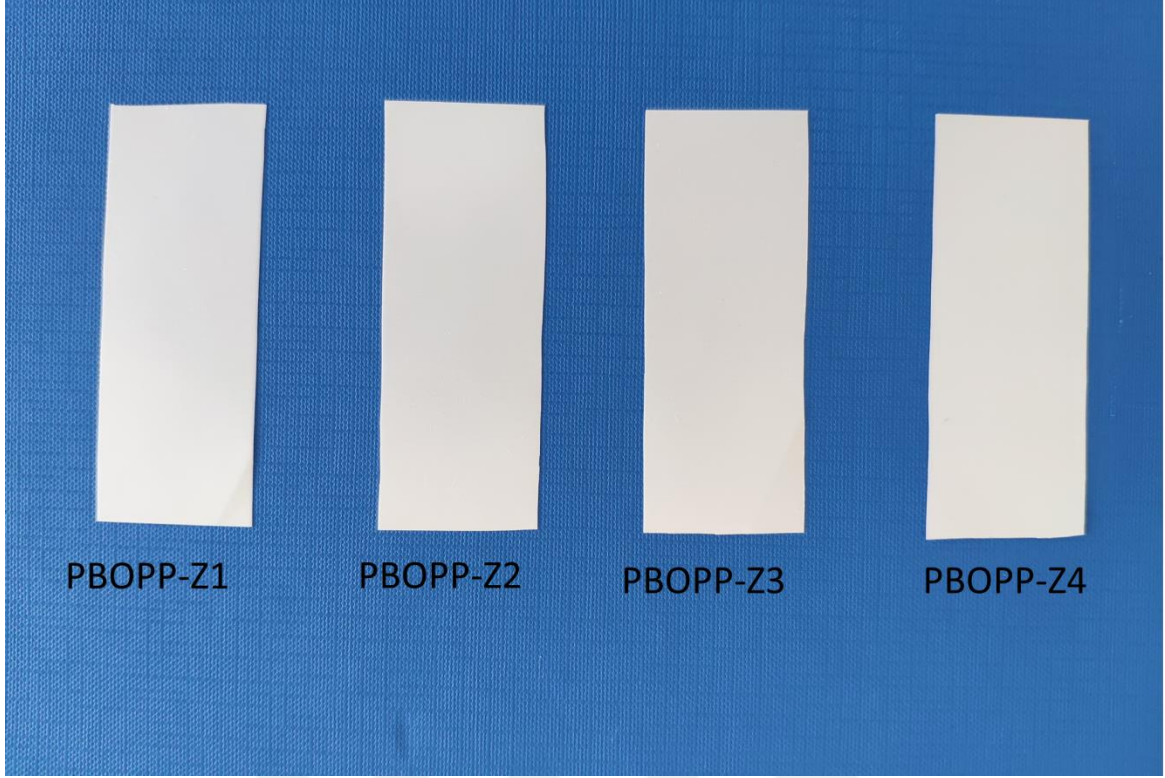


Şekil 4.18 : Pearlize BOPP film yüzeyine kaplanan 3 aşama kaplamaların farklı büyütmelerde AFM görüntüleri.

Şekil 4.17’de Zr-O-Zr temelli yapılara ait SEM görüntüleri görülmektedir. Bu SEM görüntülerinde de filmin homojen ve düzgün bir yapıya sahip olduğu tespit edilmiştir. Yapı üzerinde herhangi bir kırılma, çatlama ve dökülme görülmemiştir. Şekil 4.18’te elde edilen bu yapılara ait AFM görüntüleri verilmektedir. AFM görüntülerini incelediğimizde yüzeyde homojen bir film yapısının olduğu görülmüştür. Kaplama yapılan filmlerde saf film yapısına göre, daha pürüzlü ve daha kavital bir yapı gözlenmiştir. AFM görüntülerinde ayrıca homojen bir yapı da tespit edilmiştir, film yüzeyinde büyük ve derin çatlaklar oluşmamıştır. AFM analizlerinde yapısal olarak zirkonyum miktarının artışı ile küçük kümelenmelerin olduğu görülmüştür. Kümelenme miktarı yapıdaki zirkonyum miktarının artışı ile doğru orantılıdır. AFM analiz sonuçları kaplama yapılarında istenilen konsantrasyonların elde edildiğini göstermektedir.



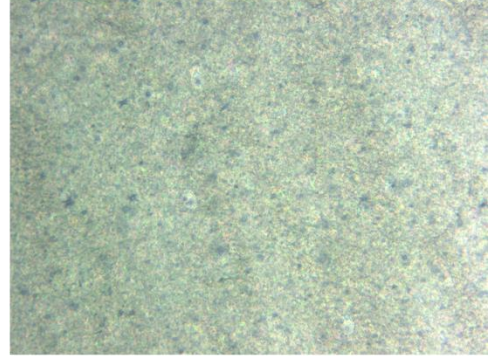
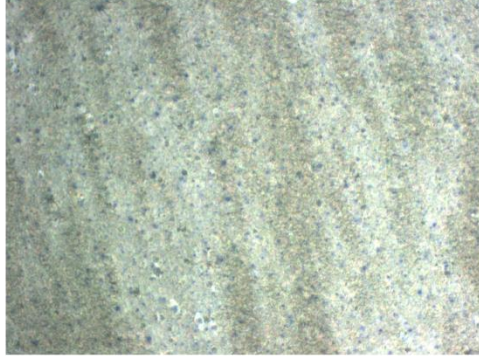
Şekil 4.19 : Pearlize BOPP film yüzeyine kaplanan 3 aşama kaplamaların sıvı temas açısı ölçümü.



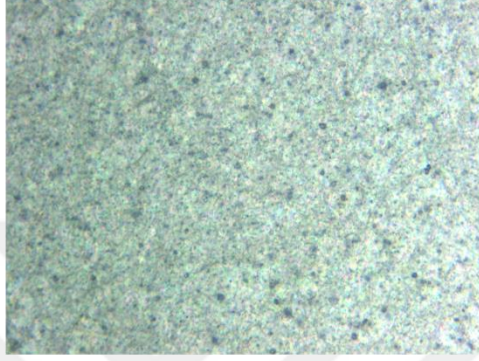
Şekil 4.20 : Pearlize BOPP yüzeyine kaplanan 3 aşama kaplamaların farklı büyütme ölçeklerinde görüntüleri.

Film kaplamalarındaki yüzey hidrofilikliğin değişimi sıvı temas açısı ölçümleri ile gözlemlenmiştir. Sıvı temas açısı ölçümleri Şekil 4.19’da verilmiştir. Sıvı temas açısı ölçümlerinde yapı üzerindeki Zr-O-Zr bağ miktarı arttıkça sıvı temas açısı değerlerinin arttığı görülmüştür. Bu çalışma kapsamında elde edilen yapılara ait sıvı temas açıları 64.81, 69.28, 78.48 ve 83.93 olarak tespit edilmiştir. Bu artışın en önemli nedeni pearlize film genel yapısı incelendiğinde yapıda kalsiyum karbonatın bulunduğu görülmektedir. İlgili kalsiyum karbonat yapısı nem seven bir ortam oluşturmaktadır. Bu nem seven yapı pearlize film yapısını klasik polipropilen yapısına göre daha hidrofilik kılmaktadır. Öyle ki yüzeye yapılan kaplama bile bu özellikten etkilenmekte ve yapının daha hidrofobik yöne doğru kaymasını sağlamaktadır. Genel olarak ikinci bir değişim ise yüzeye yapılan zirkonyum yapıların çoğunlukla partiküler ve ağ yapıda olduğunu göstermekte ve yüzey hidroksil oranının düşük olduğunu belirtmektedir. Pearlize film yapılarının genel görünüşleri işlenmiş bir film olması açısından oldukça önemlidir. Bu nedenle şekil 4.20’de bu film yapılarına ait fotoğraf görüntüleri verilmiştir. Bu fotoğraflar incelendiğinde yüzeye bir kaplama yapılmasına rağmen filmin temel özelliklerinin değişmediği görülmektedir.

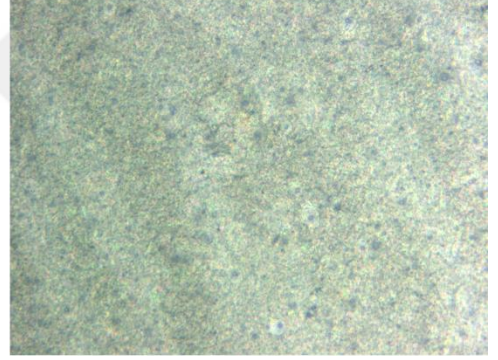
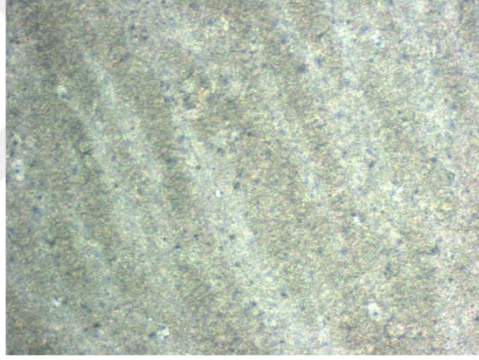
PBOPP-Z1



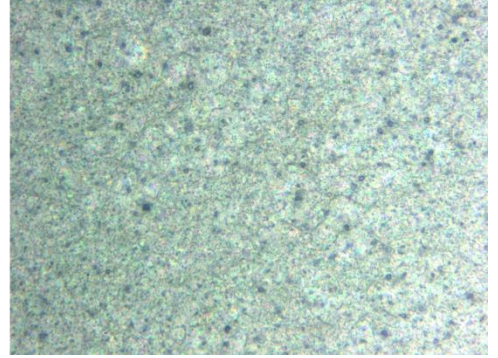
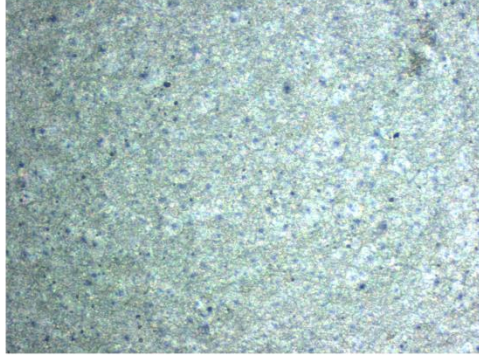
PBOPP-Z2



PBOPP-Z3



PBOPP-Z4



Şekil 4.21 : Pearlize BOPP film yüzeyine kaplanan 3 aşama kaplamaların farklı büyütme ölçeklerinde optik mikroskop görüntüleri.

Bu değişim detaylı olarak görülebilmesi amacıyla optik mikroskop incelemeleri gerçekleştirilmiş olup, bu analizler Şekil 4.21’de verilmiştir. İki farklı büyütmede

gerçekleştirilen bu büyütmelede film yüzeyinde herhangi bir kırılma, dökülme ve yığılma görülmemiştir. Kaplamaların oldukça homojen ve istenilen morfolojide olduğu görülmektedir. Sonuç olarak, zirkonyum propoksit kullanılarak pearlize film yüzeyine belirgin kaplamalar gerçekleştirilebilir ve teknik olarak filmin yüzeyinin korunmasında, gaz bariyer özelliği veya nem tutma özelliklerinin kontrol edilmesinde ya da farklı amaçlar için film yüzeyine herhangi bir katkılama yapılmasında rahatlıkla zirkonyum temelli kaplamalar kullanılabilir.

4.7 Zr-O-Zr Bağı İçeren Yapıların Teknik Özelliklerinin İncelenmesi

Yapılan bu çalışma dahilinde teknik olarak incelenen Zr-O-Zr bağı içeren dört farklı film yapısına ait tüm teknik özellikler Çizelge 4.3’de verilmiştir. Özellikle yapıdaki ZrO miktarı arttıkça gaz ve oksijen geçirgenliklerinde kısmi bir değişme tespit edilmiş olup diğer özellikler pozitif yönde olacak şekilde belirlenmiştir.

Çizelge 4.5 : Pearlize BOPP film yüzeyine kaplanan 3 aşama kaplamaların Standart film özellikleri

	BİRİM	TEST METODU	3. Aşama			
Film Tipi	-	-	PBOPP-Z1	PBOPP-Z2	PBOPP-Z3	PBOPP-Z4
Kalınlık	micron	ASTM F2251	79,5	80,3	80,1	79,8
Kaplama Durumu	-	-	VAR	VAR	VAR	VAR
Pusluluk	%	ASTM D1003	-	-	-	-
Parlaklık	%	ASTM D2457	99/52	98/52	96/52	98/52
Işık Geçirgenliği	%	ASTM D1746	23,7	23,7	23,8	23,5
Opaklık	%	DIN 53146	85,9	85,7	85,8	86,4
Oksijen Geçirgenliği	cc/m ² /gün	ASTM D3985	787	788	784	774
Su Buharı						
Geçirgenliği	g/m ² /gün	ASTM F1249	2,1	2,0	1,9	1,9
Yüzey Gerilimi	dyne/cm	ASTM D2578	42	41	41	41
Bant Adezyonu	-		İYİ	İYİ	İYİ	İYİ

5. SONUÇ VE TARTIŞMA

Esnek ve şeffaf filmler yıllardır gıda endüstrisi başta olmak üzere pek çok ambalaj endüstrisinde yaygın olarak kullanılmaktadır. Ancak, bu tip filmlerde yaygın kullanım miktarının artması ve bu filmlerin doğadaki bozunurluk düzeylerinin kontrolünün zor olması gibi temel dezavantajlardan kaynaklı olarak bazı önemli problemler ortaya çıkmaktadır. Buna bağlı olarak gelişen teknoloji ile beraber bu alanda önemli inovasyonlar ortaya çıkmıştır. Bu inovasyonların başında yoğunluğu düşürülmüş pearlize filmlerin geliştirilmesi önemli bir yer tutmaktadır. Pearlize filmler yapılarında kalsiyum karbonat bulunan düşük yoğunluklu filmler grubunda bulunmaktadır. Çok daha az hammadde gereksinimleri ve düşük yoğunlukları nedeni ile ulaşımında avantajlar sağlamaktadır. Günümüzde bu avantajlardan kaynaklı olarak pearlize film yapıları yaygın olarak kullanılmakta ve tercih edilmektedir. Ancak, bu film yapılarında da inovatif çalışmalar ve yenilikçi özellik arayışları devam etmektedir. Bu çalışmaların başında ise pearlize film yapısına farklı kaplamalar gerçekleştirerek gaz geçirgenliği, mekanik dayanım, nem geçirgenliği, oksijen geçirgenliği gibi bazı temel özelliklerinin optimize edilmesi hedeflenmektedir. Bu çalışma kapsamında da benzer amaçlardan yola çıkılarak pearlize film yapısı üzerine üç farklı polimerik kaplama gerçekleştirilmiştir. Bu kaplamalarda özellikle Ormocer yapıli kaplama materyalleri tercih edilmiştir. Yaygın olarak kullanılan bu film yapılarında çalışma dahilinde üç farklı yapı ve konsantrasyonda kaplama gerçekleştirilmiştir. Ti-O-Ti, Si-O-Si ve zirkonyum propoksit bileşenli kaplamalar genel olarak pearlize film yapısına film aplikatör vasıtası ile kaplanmıştır. Elde edilen kaplama yapıları FTIR spektroskopisi ile kimyasal olarak incelenmiştir. Genel spektrum sonuçlarına göre pearlize film yapısından kaynaklı pikler üzerinde Ormocer yapının pikleri de net olarak görülmüştür. İlgili Ormocer yapının film yüzeyindeki morfolojisi SEM, AFM ve optik mikroskop görüntüleri ile detaylı olarak incelenmiştir. Bu incelemelerde film yüzey yapısının homojenliğini koruduğu ancak yüzeydeki pürüzlülüğün de kısmen arttığı görülmüştür. Filmin pürüzlülüğü artmasına rağmen filmde kırılma, çatlama, dökülme ve yabancı cisme rastlanmamıştır. Buradan yola çıkılarak istenilen oran ve kimyasal formülasyonda yüzey kaplamalarının elde edildiği sonucuna varılabilir. Ayrıca yüzeye bağlanan sol jel yapı ile birlikte sıvı temas açısındaki değişimde bu sonucu göstermektedir. Bu tür kaplamalar non toksik yapıda olduğundan dolayı ve uzun ömürlü olarak yüzeyde tutunurluğa sahip olduklarından pek çok uygulamada

rahatlıkla kullanılabilir. Ayrıca farklı bileşenlerde ve oranlarda kaplamalar gerçekleştirilerek yüzey geçirgenlikleri de kontrol edilebilir.



KAYNAKLAR

- [1] **Breil, J.** (2010). Multilayer Flexible Packaging. William Andrew Publishing, 119-136
- [2] **Tabatabaei, S. H., Carreau, P. J., & Ajji, A.** (2009). Effect of processing on the crystalline orientation, morphology, and mechanical properties of polypropylene cast films and microporous membrane formation. *Polymer*, 50(17), 4228-4240. <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2009.06.071>
- [3] **Pişkin E.** (1987) Polimer Teknolojisine Giriş (pp. 1-15), İnkılap Kitapevi, İstanbul.
- [4] **Jones, A.T., Aizlewood, J.M. & Beckett, D.R.** (1964). Crystalline forms of isotactic polypropylene, *Die Makromolekulare Chemie*, 75 (1), 134–158.
- [5] **Calhoun A.** (2010). Polypropylene, John R. Wagner (Editor), In *Plastics Design Library, Multilayer Flexible Packaging*, (pp.31-36) William Andrew Publishing.
- [6] **Varga J.** (1992). Supermolecular structure of isotactic polypropylene, *Journal of Materials Science*, 27 (10), 2557–2579.
- [7] **Gahleitner, M. & Paulik, C.** (2014), *Polypropylene*. Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry. (pp. 1–44), Weinheim: Wiley-VCH..
- [8] **Lee D.S., Yam K.L. & Piergiovanni L.** (2008). *Food Packaging Science and Technology*, CRC Press, Taylor & Francis Group.
- [9] **Siracusa V.** (2012). Food Packaging Permeability Behaviour: A Report, *International Journal of Polymer Science*, 2012 (Article ID 302029), 1-11.
- [10] **Booth G.L.** (1970). *Coating Equipment and Processes*. Lockwood Publishing. pp. 132–148.
- [11] **Owens G.J., Singh R.K., Foroutan F., Alqaysi M., Han C.-M., Mahapatra C., Kim H.-W., Knowles J.C.**, Sol-gel based materials for biomedical applications, *Prog. Mater.Sci.* 77 (2016) 1–79, <https://doi.org/10.1016/J.PMATSCI.2015.12.001>
- [12] **Schmidt, H.**, “Chemistry of Material Preparation by the Sol-Jel Process” *Journal of Non-Crystalline Solids*, 100, 51-64, 1988.
- [13] **Ahmad, A.A., Alsaad, A.M., Al-Bataineh, Q.M., Al-Naafa, M.A.**, “Optical and structural investigations of dip-synthesized boron-doped ZnO-seeded platforms for ZnO nanostructures”, *Applied Physics A*, 124-458, 2018.
- [14] **Yea, L., Zhang, Y., Song, C., Li, Y., Jiang, B.**, “Simple sol-gel method to prepare superhydrophilic silica coatings”, *Materials Letters*, 188, 316–318, 2017.
- [15] **Bin, W., Chaoqian, L., Weidong, F., Hualin, W., Shimin, L., Nan, W. ve Weiping, C.**, “Effect of Doped Boron on the Properties of ZnO Thin Films Prepared by Sol-gel Spin Coating”, *Chemical Research in Chinese Universities*, 30(3), 509-512, 2014.

- [16] **Andrzej Pawlak, Andrzej Galeski, Artur Rozanski**, “Cavitation during deformation of semicrystalline polymers”, *Progress in Polymer Science*, Volume 39, Issue 5, Pages 921-958, 2014.
- [17] **Alexis, C., Charnay, C., Lapinte, V., & Robin, J.-J.** (2013). Hydrophilization by coating of silylated polyoxazoline using sol–gel process. *Progress in Organic Coatings*, 76(4), 519-524. <https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2012.09.012>
- [18] **Bahloul, W., Mélis, F., Bounor-Legaré, V., & Cassagnau, P.** (2012). Structural characterisation and antibacterial activity of PP/TiO₂ nanocomposites prepared by an in situ sol–gel method. *Materials Chemistry and Physics*, 134(1), 399-406. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2012.03.008>
- [19] **Zu, L., Li, R., Jin, L., Lian, H., Liu, Y., & Cui, X.** (2014). Preparation and characterization of polypropylene/silica composite particle with interpenetrating network via hot emulsion sol–gel approach. *Progress in Natural Science: Materials International*, 24(1), 42-49. <https://doi.org/10.1016/j.pnsc.2014.01.001>
- [20] **Balaji, J., Oh, T. H., & Sethuraman, M. G.** (2021). Effects of pH on inhibitor-doped hybrid protective sol–gel coatings on the copper electrode surface. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 119, 259-268. <https://doi.org/10.1016/j.jtice.2021.02.006>
- [21] **Blees, M. H., Winkelman, G. B., Balkenende, A. R., & den Toonder, J. M. J.** (2000). The effect of friction on scratch adhesion testing: Application to a sol–gel coating on polypropylene. *Thin Solid Films*, 359(1), 1-13. [https://doi.org/10.1016/S0040-6090\(99\)00729-4](https://doi.org/10.1016/S0040-6090(99)00729-4)
- [22] **Mahadik, S. A., & Mahadik, S. S.** (2021). Surface morphological and topographical analysis of multifunctional superhydrophobic sol-gel coatings. *Ceramics International*, S0272884221021453. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2021.07.115>
- [23] **Czyzyk, S., Dotan, A., Dodiuk, H., & Kenig, S.** (2020). Processing effects on the kinetics morphology and properties of hybrid sol-gel superhydrophobic coatings. *Progress in Organic Coatings*, 140, 105501. <https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2019.105501>
- [24] **Haas, K.-H., & Wolter, H.** (1999). Synthesis, properties and applications of inorganic–organic copolymers (ORMOCER®s). *Current Opinion in Solid State and Materials Science*, 4(6), 571-580. [https://doi.org/10.1016/S1359-0286\(00\)00009-7](https://doi.org/10.1016/S1359-0286(00)00009-7)
- [25] **Huang, W. L., Liang, K. M., & Gu, S. R.** (1999). *Effect of HCl in a two-step sol-gel process using TEOS*. 5.
- [26] **Lubas, M., Jasinski, J. J., Jelen, P., & Sitarz, M.** (2018). Effect of ZrO₂ sol-gel coating on the Ti 99.2 – Porcelain bond strength investigated with mechanical testing and Raman spectroscopy. *Journal of Molecular Structure*, 1168, 316-321. <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2018.04.086>

- [27] **Jacobs, M., De Vos, Y., & Middelkoop, V.** (2021). Thickness controlled SiO₂/TiO₂ sol-gel coating by spraying. *Open Ceramics*, 6, 100121. <https://doi.org/10.1016/j.oceram.2021.100121>
- [28] **Kaneko, K., Yadav, N., Takeuchi, K., Maira, B., Terano, M., & Taniike, T.** (2014). Versatile strategy for fabrication of polypropylene nanocomposites with inorganic network structures based on catalyzed in-situ sol-gel reaction during melt mixing. *Composites Science and Technology*, 102, 120-125. <https://doi.org/10.1016/j.compscitech.2014.07.024>
- [29] **Kron, J., Schottner, G., & Deichmann, K.-J.** (2001). Glass design via hybrid sol-gel materials. *Thin Solid Films*, 392(2), 236-242. [https://doi.org/10.1016/S0040-6090\(01\)01034-3](https://doi.org/10.1016/S0040-6090(01)01034-3)
- [30] **Krupa, A. N. D., & Vimala, R.** (2016). Evaluation of tetraethoxysilane (TEOS) sol-gel coatings, modified with green synthesized zinc oxide nanoparticles for combating microfouling. *Materials Science and Engineering: C*, 61, 728-735. <https://doi.org/10.1016/j.msec.2016.01.013>
- [31] **Lahtinen, K., Maydannik, P., Seppänen, T., Cameron, D. C., Johansson, P., Kotkamo, S., & Kuusipalo, J.** (2013). Protecting BOPP film from UV degradation with an atomic layer deposited titanium oxide surface coating. *Applied Surface Science*, 282, 506-511. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2013.06.002>
- [32] **Liu, L., Wang, Y., Gao, C., Yang, C., Wang, K., Li, H., & Gu, H.** (2019). Ultrathin ZrO₂-coated separators based on surface sol-gel process for advanced lithium ion batteries. *Journal of Membrane Science*, 592, 117368. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2019.117368>
- [33] **Alié, C., Pirard, R., & Pirard, J.-P.** (2003). Preparation of low-density xerogels from mixtures of TEOS with substituted alkoxysilanes. II. Viscosity study of the sol-gel transition. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 320(1-3), 31-39. [https://doi.org/10.1016/S0022-3093\(03\)00082-6](https://doi.org/10.1016/S0022-3093(03)00082-6)
- [34] **Cullen, M., Kaworek, A., Mohan, J., Duffy, B., & Oubaha, M.** (2021). An investigation into the Role of the Acid Catalyst on the Structure and Anticorrosion Properties of Hybrid Sol-Gel Coatings. *Thin Solid Films*, 729, 138703. <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2021.138703>
- [35] **MacHugh, E., Cullen, M., Kaworek, A., Duffy, B., & Oubaha, M.** (2019). The effect of curing and zirconium content on the wettability and structure of a silicate hybrid sol-gel material. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 525, 119658. <https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2019.119658>
- [36] **Sun, Z., & Mingming, W.** (2019). Effects of sol-gel modification on the interfacial and mechanical properties of sisal fiber reinforced polypropylene composites. *Industrial Crops and Products*, 137, 89-97. <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2019.05.021>
- [40] **Monteiro, D. A., Gozzi, G., Chinaglia, D. L., Oliveira, O. N., & de Vicente, F. S.** (2020). Proton conduction mechanisms in GPTMS/TEOS-derived organic/silica hybrid films prepared by sol-gel process. *Synthetic Metals*, 267, 116448. <https://doi.org/10.1016/j.synthmet.2020.116448>

- [41] **Nguyen, H.-L., Tran, T. H., Hao, L. T., Jeon, H., Koo, J. M., Shin, G., Hwang, D. S., Hwang, S. Y., Park, J., & Oh, D. X.** (2021). Biorenewable, transparent, and oxygen/moisture barrier nanocellulose/nanochitin-based coating on polypropylene for food packaging applications. *Carbohydrate Polymers*, 271, 118421. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2021.118421>
- [42] **Swathi, R., Shanthi, J., & Anoop, K. K.** (2021). Superhydrophilic TEOS/PF-127 based antireflection coating for solar and optical applications. *Optical Materials*, 118, 111246. <https://doi.org/10.1016/j.optmat.2021.111246>
- [43] **Petcu, C., Nistor, C. L., Purcar, V., Cintează, L. O., Spătaru, C.-I., Ghiurea, M., Ianchiș, R., Anastasescu, M., & Stoica, M.** (2015). Facile preparation in two steps of highly hydrophobic coatings on polypropylene surface. *Applied Surface Science*, 347, 359-367. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2015.04.073>
- [44] **Qu, L., Rahimi, S., Qian, J., He, L., He, Z., & Yi, S.** (2021). Preparation and characterization of hydrophobic coatings on wood surfaces by a sol-gel method and post-aging heat treatment. *Polymer Degradation and Stability*, 183, 109429. <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2020.109429>
- [45] **Sievers, N. V., Pollo, L. D., Corção, G., & Medeiros Cardozo, N. S.** (2020). In situ synthesis of nanosized TiO₂ in polypropylene solution for the production of films with antibacterial activity. *Materials Chemistry and Physics*, 246, 122824. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2020.122824>
- [46] **Singh, S., Singh, V., Vijayakumar, M., & Bhanu Prasad, V. V.** (2014). Electrospun ZrO₂ fibers obtained from polyvinyl alcohol/zirconium n-propoxide composite fibers processed through halide free sol-gel route using acetic acid as a stabilizer. *Materials Letters*, 115, 64-67. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2013.10.026>
- [47] **Wang, J., Zhu, Y., & Fu, Y.** (2013). Abrasion resistance of biaxially oriented polypropylene films coated with nanocomposite hard coatings. *Applied Surface Science*, 285, 697-701. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2013.08.112>
- [48] **Sobhani, S., Bastani, S., Gedde, U. W., Sari, M. G., & Ramezanzadeh, B.** (2017). Network formation and thermal stability enhancement in evolutionary crosslinked PDMS elastomers with sol-gel-formed silica nanoparticles: Comparativeness between as-received and pre-hydrolyzed TEOS. *Progress in Organic Coatings*, 113, 117-125. <https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2017.08.012>
- [49] **Zhao, J., Fan, W., Wu, D., & Sun, Y.** (2000). Synthesis of highly stabilized zirconia sols from zirconium n-propoxide-diglycol system. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 261(1-3), 15-20. [https://doi.org/10.1016/S0022-3093\(99\)00651-1](https://doi.org/10.1016/S0022-3093(99)00651-1)
- [50] **Startek, K., Marczak, J., & Lukowiak, A.** (2020). Oxygen barrier enhancement of polymeric foil by sol-gel-derived hybrid silica

- layers. *Polymer*, 195, 122437. <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2020.122437>
- [51] **Thompson, W. A., Perier, C., & Maroto-Valer, M. M.** (2018). Systematic study of sol-gel parameters on TiO₂ coating for CO₂ photoreduction. *Applied Catalysis B: Environmental*, 238, 136-146. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2018.07.018>
- [52] **Venkateswara Rao, A., & Bhagat, S. D.** (2004). Synthesis and physical properties of TEOS-based silica aerogels prepared by two step (acid–base) sol–gel process. *Solid State Sciences*, 6(9), 945-952. <https://doi.org/10.1016/j.solidstatesciences.2004.04.010>
- [53] **Wibowo, A. H., Listiyaningrum, L., Firdaus, M., Widjonarko, D. M., & Storz, H.** (2018). An improvement of polypropylene itaconate base coating by simultaneous condensation of tetraethyl orthosilicate. *Progress in Organic Coatings*, 125, 119-127. <https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2018.09.006>
- [54] **Yucel, O., Unsal, E., Harvey, J., Graham, M., Jones, D. H., & Cakmak, M.** (2014). Enhanced gas barrier and mechanical properties in organoclay reinforced multi-layer poly(amide-imide) nanocomposite film. *Polymer*, 55(16), 4091-4101. <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2014.06.058>
- [55] **Zhang, X., Wu, Y., He, S., & Yang, D.** (2007). Structural characterization of sol–gel composites using TEOS/MEMO as precursors. *Surface and Coatings Technology*, 201(12), 6051-6058. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2006.11.012>
- [56] **Seeni Meera, K. M., Murali Sankar, R., Murali, A., Jaisankar, S. N., & Mandal, A. B.** (2012). Sol–gel network silica/modified montmorillonite clay hybrid nanocomposites for hydrophobic surface coatings. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, 90, 204-210. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfb.2011.10.018>
- [57] **Zhang, Z., Yuan, W., & Li, L.** (2018). Enhanced wettability and thermal stability of nano-SiO₂/poly(vinyl alcohol)-coated polypropylene composite separators for lithium-ion batteries. *Particuology*, 37, 91-98. <https://doi.org/10.1016/j.partic.2017.10.001>
- [58] **Bhagat, S. D., & Rao, A. V.** (2006). Surface chemical modification of TEOS based silica aerogels synthesized by two step (acid–base) sol–gel process. *Applied Surface Science*, 252(12), 4289-4297. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2005.07.006>

ÖZGEÇMİŞ

Ad-Soyad : Mehmet Hayri Genç

ÖĞRENİM DURUMU:

- **Lisans** : 2000, Orta Doğu Teknik Üniversitesi, Mühendislik, Kimya Mühendisliği

MESLEKİ DENEYİM:

- 2002 Süper Film Ambalaj Sanayi ve Ticaret A.Ş.'de çalışmaya başladı. BOPP KG Mühendisi, Arge Mühendisi, Arge Yöneticisi, Arge Merkezi Koordinatörü ve Arge Merkezi Müdürü görevlerini yaptı. 4 Tübitak Teydeb projesi gerçekleştirdi. Yayınlanmış 4 patent ve 4 faydalı modeli bulunmaktadır.
- Composition a base de polymeres pour la fabrication de produits plastiques dégradables dans l'environnement et produits plastiques obtenus, 11.07.2013
- Inline coated biaxially orientated polypropylene based antistatic mono or multilayer films, 28.08.2007
- Masurayı kaplama amaçlı BOPP film ve film kaplı masura, 20.05.2008
- Degradable and/or biodegradable biaxially oriented polypropylene film
- Non-oriented barrier polymeric films for in-mould (IML) applications
- LPG tüpleri veya damacnalar veya benzeri ürünler için filmden mamul koruyucu kılıf, 24.08.2007
- Yarı metalize kaplanmış filmden oluşan paketlenme malzemesi, 16.09.2004
- Paketlenme için ısı ile yapışabilen kapak, 22.07.2004