ATOMİK KATMAN BİRİKTİRME (ALD) FİLM KAPLI POLİMER GIDA AMBALAJLARININ BARİYER ÖZELLİKLERİ

Esma KORKMAZ

T.C.
BURSA ULUDAĞ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

ATOMİK KATMAN BİRİKTİRME (ALD) FİLM KAPLI POLİMER GIDA AMBALAJLARININ BARİYER ÖZELLİKLERİ

ESMA KORKMAZ
0000-0003-2751-1997

Doç. Dr. Halil İbrahim AKYILDIZ
(Danışman)

DOKTORA TEZİ
POLİMER MALZEMELER ANABİLİM DALI

BURSA – 2025
Her Hakkı Saklıdır

ÖZET

Doktora Tezi

ATOMİK KATMAN BİRİKTİRME (ALD) FİLM KAPLI POLİMER GIDA AMBALAJLARININ BARİYER ÖZELLİKLERİ

Esma KORKMAZ

Bursa Uludağ Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Polimer Malzemeler Anabilim Dalı

Danışman: Doç. Dr. Halil İbrahim AKYILDIZ

Gıda ürünlerinin raf ömrünü uzatmak, kaliteyi korumak ve israfı azaltmak amacıyla geliştirilen yenilikçi muhafaza yöntemleri ve ambalaj teknolojileri, günümüzde hem ekonomik hem de çevresel sürdürülebilirliği hedeflemektedir. Bu kapsamda, üretim maliyetlerinin düşürülmesi ve insan sağlığına zarar vermeyen, çevreye duyarlı çözümlerin uygulanması planlanmaktadır. Geleneksel olarak yaygın şekilde kullanılan polimer esaslı ambalajların yerine biyopolimerler öne çıkmaktadır. Ancak biyopolimerlerin neme karşı hassasiyeti ve zayıf bariyer özellikleri ambalaj uygulamalarında kullanımını sınırlamakta, bariyer performansını artırmak amacıyla yüzeylerinin ince inorganik katmanlarla kaplanması düşünülmektedir.

Atomik Katman Biriktirme (ALD), çok çeşitli uygulamalarda ultra ince, olağanüstü homojen ve koruyucu malzeme katmanları üretimi için tercih edilen ileri düzey bir ince film biriktirme tekniğidir. Bu metotta, nanometre ve nanometre altı düzeydeki film büyümesi, ardışık, kendi kendini sınırlayan ve yüzey kontrollü gaz fazı kimyasal reaksiyonlarıyla gerçekleşmektedir. Reaktör boşluğuna sıralı olarak beslenen öncüllerin substrat yüzeyinde kimyasal etkileşimleriyle atomik ölçekte, yapısal ve kimyasal nitelikleri hassas ince filmler elde edilmektedir. ALD yöntemiyle sentezlenen filmlerin en önemli avantajlarından biri, gaz bariyeri uygulamalarındaki üstün performanslarıdır.

Bu çalışmada, ticari PET, PP, PLA filmleri ve saf PLA peletlerinden üretilen filmler, ALD tekniğiyle 5, 10 ve 50 nm kalınlıklarda Al_2O_3 ve ZnO ile kaplanmıştır. Kaplanmış filmlerin kimyasal (FTIR, DSC, XPS, Raman) ve morfolojik (SEM, AFM) karakterizasyonları yapılmış, ardından temas açısı, su buharı geçirgenlik hızı (WVTR), antibakteriyel aktivite ve migrasyon analizleriyle gıda ambalajı olarak kullanılabilirlikleri detaylı olarak değerlendirilmiştir. Elde edilen bulgulara göre, Al_2O_3 kaplamalı filmlerin temas açısı 64,5°'den 98,1°'ye yükselirken, WVTR değerleri 150,3 g/m²/gün'den 4,5 g/m²/gün'e düşmüştür. Bu sonuçlar, ALD yönteminin biyopolimerlerin bariyer ve yüzey özelliklerini önemli ölçüde iyileştirmede etkili bir yöntem olduğunu ortaya koymaktadır.

Anahtar Kelimeler: Atomik Katman Biriktirme (ALD), Alüminyum Oksit, Çinko Oksit, Polimer Filmler, PLA Filmler, Su Buharı İletim Hızı (WVTR), Migrasyon Analizleri

2025, xviii + 143 sayfa.

ABSTRACT

PhD Thesis

BARRIER PROPERTIES OF ATOMIC LAYER DEPOSITION (ALD) FILM COATED FOOD PACKAGING POLYMERS

Esma KORKMAZ

Bursa Uludağ University
Graduate School of Natural and Applied Sciences
Department of Polymer Materials

Supervisor: Assoc. Prof. Dr. Halil İbrahim AKYILDIZ

Innovative preservation and packaging methods aim to extend the shelf life of food products, maintain quality, and reduce food waste. These efforts focus on lowering production costs and developing solutions that are harmless to human health and environmentally friendly. In this context, biopolymers are emerging as a promising alternative to conventional polymer-based packaging. However, their inherent sensitivity to moisture and weak barrier properties limit their widespread use in the packaging industry. To overcome this, there is a growing interest in coating biopolymer surfaces with ultra-thin inorganic layers.

This study utilizes Atomic Layer Deposition (ALD), an advanced thin-film deposition technique preferred for producing ultra-thin, highly uniform, and protective material layers. This method achieves atomic-scale film growth through sequential, self-limiting, gas-phase chemical reactions. Films synthesized with this technique exhibit superior performance, particularly in gas barrier applications.

In this thesis, commercial PET, PP, and PLA films, as well as virgin PLA pellets, were coated with Al_2O_3 and ZnO at thicknesses of 5, 10, and 50 nm using ALD. The coated films were characterized chemically (FTIR, DSC, XPS, Raman) and morphologically (SEM, AFM). Their suitability for food packaging was comprehensively evaluated through contact angle, water vapor transmission rate (WVTR), antibacterial efficacy, and migration analyses.

The results show that the Al_2O_3-coated films demonstrated a significant improvement in barrier properties, with the contact angle increasing from 64.5° to 98.1° and WVTR values decreasing from 150.3 g/m²/day to 4.5 g/m²/day. These findings confirm that ALD is an effective method for enhancing the barrier and surface properties of biopolymer-based packaging materials.

Key words: Atomic Layer Deposition (ALD), Aluminum Oxide, Zinc Oxide, Polymer Films, PLA Films, Water Vapor Transmission Rate (WVTR), Migration Analysis

2025, xviii + 143 pages.

ÖNSÖZ ve TEŞEKKÜR

Doktora tezi kapsamında, gıda ambalaj polimerlerinin bariyer özelliklerinin iyileştirilmesi hedeflenmiş, polipropilen, polietilen teraftalat ve polilaktik asit gibi yaygın kullanılan polimer filmler, Atomik Katman Biriktirme ile Al_2O_3 ve ZnO olmak üzere farklı inorganik oksitlerle çeşitli kalınlıklarda kaplanmıştır. Kaplanan filmlerin kimyasal ve morfolojik yüzey özellikleri kapsamlı bir şekilde karakterize edilmiş, gıda ambalajı olarak kullanılabilirliğini değerlendirmek amacıyla su buharı geçirgenliği, temas açısı, antibakteriyel etkinlik testi ve migrasyon özellikleri gibi kritik parametreler detaylı olarak analiz edilmiştir. Tez çalışması, Bursa Uludağ Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Tekstil Mühendisliği Bölümü'ne bağlı İnce Film Araştırma Laboratuvarı ve Bursa Gıda ve Yem Kontrol Merkez Araştırma Enstitüsü Müdürlüğü'nde yürütülmüştür.

Bu tezin tamamlanmasında, akademik ve kişisel gelişimimde eşsiz bir yeri olan kıymetli danışman hocam Doç. Dr. Halil İbrahim AKYILDIZ'a en içten teşekkürlerimi sunarım. Çalışma hayatım ile eş zamanlı yürüttüğüm doktora sürecinde gösterdiği anlayış, iyi niyet ve sabır, bu zorlu yolculuğu başarıyla tamamlamamdaki en büyük motivasyon kaynağım olmuştur. Alanındaki derin akademik birikimi cömertçe paylaşması, bilime olan bakış açımı zenginleştirmiş ve ufkumu genişletmiştir. Her aşamada bana sağladığı değerli rehberlik, yapıcı eleştirileri ve cesaret verici yaklaşımı için minnettarım.

Akademik bakış açısı ve yapıcı katkılarıyla tezimin şekillenmesinde önemli rol oynayan tez izleme komitesi üyeleri, Doç. Dr. Serpil KORAL KOÇ'a ve hem tez izleme komitesi üyesi olarak hem de film üretimi çalışmaları esnasındaki desteği için Doç. Dr. Ömer Yunus GÜMÜŞ'e teşekkürlerimi sunarım.

Üyesi olduğum için onur duyduğum Akyıldız Araştırma Ekibi'ndeki tüm arkadaşlarıma, özellikle tez çalışması boyunca bana verdikleri destek için Burak SÖZEN, Sümeyye DİLER, Dr. Abdullah TAV ve Aleyna NİŞANCI'ya teşekkürlerimi sunarım.

TAGEM/HSGYAD/Ü/21/A3/P1/2316 No.'lu akademik kariyer projemi destekleyen Tarım ve Orman Bakanlığı Tarımsal Araştırmalar ve Politikalar Genel Müdürlüğü'ne teşekkürü bir borç bilirim. Tez çalışmamdaki desteği ve değerli arkadaşlığı için Nagihan UĞUR'a, tez çalışmasının analizlerinde katkıları olan değerli çalışma arkadaşlarım Dr. Burcu KADIOĞLU, İsmail HAZAR ve Özgür AKMAN'a, gönülden ve dostça desteklerini hiç unutmayacağım arkadaşlarım Selma BAYRAM, Doç. Dr. İsra TOPTANCI, Dr. Figen KÜTÜKOĞLU, Dr. Merve MANAV ve Dr. Ferhat POLAT'a teşekkürlerimi sunarım.

Beni bugüne getiren adımlarımın her birinde yanımda olan, sevgileri ve emekleriyle beni daima destekleyen annem Ayşe TOPAL ve babam Muhammet TOPAL'a teşekkürlerimi sunarım. Her an yanımda olan kardeşlerim Elif GİRGİN ve Sema ÖNDER'e samimi, içten ve anlayışlı yakınlıkları ve koşulsuz varlıkları için teşekkürlerimi sunarım. Hem bu yoğun süreçte hem de hayat yolculuğunda daima yanımda olan değerli eşim Gürhan KORKMAZ'a ve hayatıma anlam ve değer katan kızım Nazlı Hilal KORKMAZ ve oğlum Mehmet Akif KORKMAZ'a sonsuz minnettarım.

Esma KORKMAZ
30/06/2025

İÇİNDEKİLER

Sayfa
ÖZET viii
ABSTRACT ix
ÖNSÖZ ve TEŞEKKÜR x
SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ xiii
ŞEKİLLER DİZİNİ xv
ÇİZELGELER DİZİNİ xvii
1. GİRİŞ 1
2. KURAMSAL TEMELLER ve KAYNAK ARAŞTIRMASI 6
2.1. Ambalaj malzemeleri 6
2.2. Polimerik Ambalaj Malzemeleri 9
2.3. Biyopolimerler ve Biyopolimerlerin Ambalaj Malzemesi Olarak Kullanımı 12
2.4. Yüksek Kaliteli İnce Film Bariyerlerinin Biriktirilmesi 14
2.5. Atomik Katman Biriktirme (ALD) 15
2.6. ALD Uygulamaları 20
2.7. Polimerler Üzerinde ALD Kaplamaların Büyüme Mekanizmaları 23
2.8. Polimerler Üzerinde ALD Kaplamaların Bariyer Özellikleri 24
2.9. ALD Uygulamalarında Karşılaşılan Zorluklar 27
2.10. İnce Filmlerin Mekanik Özellikleri 29
2.11. ALD Teknolojisini Geliştirmek için Yenilikçi Yaklaşımlar 30
2.12. Polimerik Malzemeler ve Geçirgenlik 32
2.13. Su Buharı Bariyeri 34
2.14. Gıda Ambalajlarından Migrasyon ve Migrasyon Analizleri 35
3. MATERYAL ve YÖNTEM 45
3.1. Materyal 45
3.2. Yöntem 46
3.2.1. PLA filmlerin çözeltiden döküm yöntemi ile hazırlanması 47
3.2.2. Polimer filmlerin kalınlıkları 48
3.2.3. Ön işlemler 49
3.2.4. ALD reaktörünün özellikleri 49
3.2.5. Polimer filmlerin ALD yöntemi ile Al_2O_3 ve ZnO ile kaplanması 51
3.2.6. ALD Filmlerin Kalınlıkları 53
3.2.7. Kimyasal karakterizasyon 53
3.2.8. Isıl özelliklerin karakterizasyonu 54
3.2.9. Filmlerin morfolojik karakterizasyonu 55
3.2.10. Nem içeriği, su tutma kapasitesi ve çözünürlük özellikleri 56
3.2.11. Eğme testi ölçümü 57
3.2.12. Su temas açısı ölçümü 57
3.2.13. Su buharı iletim oranı ölçümü 58
3.2.14. ALD yöntemi ile Al_2O_3 kaplanmış polimerik filmlerin migrasyon analizleri 59
3.2.15. Antibakteriyel etkinlik testi 63
4. BULGULAR ve TARTIŞMA 65
4.1. Çözeltiden Döküm Yöntemi ile Üretilen PLA Filmlerde Yapılan Ölçüm ve Analizler 65
4.1.1. PLA filmlerin kalınlıkları 65
4.1.2. PLA filmlerin kimyasal karakterizasyonu 65
4.1.3. PLA filmlerin kalınlıklarının su buharı iletim oranı için optimizasyonu 68

4.2. ALD Yöntemi ile Yüzeyinde Al_2O_3 Biriktirilen PLA Filmlerin Analiz Bulguları ... 69
4.2.1. ALD ile biriktirilmiş Al_2O_3 filmlerin kalınlığı ... 69
4.2.2. ALD ile Al_2O_3 biriktirilmiş PLA filmlerin kimyasal karakterizasyonu ... 70
4.2.3. ALD ile Al_2O_3 biriktirilmiş PLA filmlerin nem içeriği, su tutma kapasitesi ve çözünürlüğü ... 76
4.2.4. ALD ile Al_2O_3 biriktirilmiş PLA filmlerin morfolojik karakterizasyonu ... 78
4.2.5. ALD ile Al_2O_3 biriktirilmiş PLA filmlerin su temas açısı ölçümleri ... 84
4.2.6. ALD ile Al_2O_3 biriktirilmiş PLA filmlerin su buharı iletim oranı ölçümü ... 87
4.2.7. ALD ile Al_2O_3 biriktirilmiş PLA filmlerin migrasyon analizleri ... 89
4.3. ALD Yöntemi ile Yüzeyinde ZnO Biriktirilen PLA Filmlerin Analiz Bulguları ... 95
4.3.1. ALD ile ZnO biriktirilmiş PLA filmlerin kalınlıkları ... 95
4.3.2. ALD ile ZnO biriktirilmiş PLA filmlerin kimyasal karakterizasyonu ... 96
4.3.3. ALD ile ZnO biriktirilmiş PLA filmlerin nem içeriği, su tutma kapasitesi ve çözünürlüğü ... 102
4.3.4. ALD ile ZnO biriktirilmiş PLA filmlerin morfolojik karakterizasyonu ... 104
4.3.5. ALD ile ZnO biriktirilmiş PLA filmlerin su temas açısı ölçümleri ... 109
4.3.6. ALD ile ZnO biriktirilmiş PLA filmlerin su buharı iletim oranı (WVTR) ölçümü ... 110
4.3.7. ALD ile ZnO biriktirilmiş PLA filmlerin migrasyon analizleri ... 111
4.4.8. ALD ile ZnO biriktirilmiş PLA filmlerin antibakteriyel etkinlik testi ... 115
4.4. Ticari Polimerik Filmlerde Yapılan Ölçüm ve Analizler ... 119
4.4.1. Kalınlık ölçümleri ... 119
4.4.2. Ticari filmlerin kimyasal karakterizasyonu ... 119
4.4.3. ALD yöntemi ile Al_2O_3 kaplanmış ticari polimerik filmlerin kimyasal yapı ve fonksiyonel grup karakterizasyonu ... 120
4.4.4. ALD ile Al_2O_3 biriktirilmiş ticari polimerik filmlerin su temas açısı ölçümleri ... 124
4.4.5. ALD ile Al_2O_3 biriktirilmiş ticari polimerik filmlerin su buharı iletim oranı (WVTR) ölçümü ... 125
5. SONUÇ 127
KAYNAKLAR ... 129
ÖZGEÇMİŞ ... 142

SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ

Simgeler	**Açıklama**
Al_2O_3	Alüminyum oksit
ΔH_c	Kristalizasyon entalpisi
ΔH_m	Erime entalpisi
ΔP	Buhar basıncı farkı
EtOH	Etil alkol
γ	Gama
HAc	Asetik asit
HfO_2	Hafniyum dioksit
ppm	Milyonda bir
Rpm	Dakikadaki devir sayısı
T_c	Kristalizasyon sıcaklığı
T_g	Camsı geçiş sıcaklığı
T_m	Erime sıcaklığı
ZnO	Çinko oksit

Kısaltmalar	**Açıklama**
a/h	Ağırlık/Hacim
AFM	Atomik kuvvet mikroskobu
ALD	Atomik katman biriktirme
ASTM	Amerikan Test ve Malzeme Derneği
CVD	Kimyasal buhar biriktirme
DEZ	Dietil çinko
DSC	Diferansiyel taramalı kalorimetre
EC	Avrupa Komisyonu
EFSA	Avrupa Gıda Güvenliği Otoritesi
FTIR	Fourier dönüşümlü kızılötesi spektroskopisi
h/h	Hacim/Hacim
ISO	Uluslararası Standardizasyon Organizasyonu
k.b.	Fiziksel bir birimi temsil etmeyen keyfi birim
MLD	Moleküler katman biriktirme
OTR	Oksijen geçirgenlik hızı
PCL	Polikaprolakton
PE	Polietilen
PEALD	Plazma destekli atomik katman biriktirme
PET	Polietilen teraftalat
PHA	Polihidroksi asit
PLA	Polilaktik asit
PP	Polipropilen
PS	Polistiren
PVC	Polivinil klorür
SCCM	Standart santimetre küp/dakika
SEM	Taramalı elektron mikroskobu
SML	Spesifik migrasyon limiti
SRL	Spesifik salım limiti

TMA	Trimetil alüminyum
WVTR	Su buharı iletim oranı
WVP	Su buharı geçirgenliği
XPS	X-ışını fotoelektron spektroskopisi
XRD	X-Işını Kırınımı (Difraksiyonu)

ŞEKİLLER DİZİNİ

		Sayfa
Şekil 2.1.	TMA ve H_2O ile bir ALD döngüsünün şematik gösterimi…	16
Şekil 3.1.	Polimer pelet ve filmler A) PLA pelet, B) PLA film, C) PP film, D) PET film……	46
Şekil 3.2.	Deneysel süreçlere ait iş akış şeması A) PLA filmler, B) Ticari filmler ……	47
Şekil 3.3.	Çözeltiden döküm yöntemi ile film hazırlama aşamaları…..	48
Şekil 3.4.	Filmlerin kalınlık ölçümleri.....	49
Şekil 3.5	İnce filmlerin biriktirildiği ALD reaktörü (A) ve reaktörün iç kısmı (B)…….....	50
Şekil 3.6.	Flow-tube tasarımındakiALD reaktörüne ait şematik gösterimi……	51
Şekil 3.7.	Al_2O_3 ve ZnO ALD film kaplanan polimer filmlerde yapılan analizler……..	52
Şekil 3.8.	Eğme testinin temsili görüntüsü……...……..	57
Şekil 3.9.	Su buharı iletim oranı analizinde izlenen iş akışı……...	59
Şekil 3.10.	Toplam migrasyon analizinde izlenen işlem aşamaları……	61
Şekil 3.11.	Spesifik migrasyon analizinde izlenen işlem aşamaları……	62
Şekil 3.12.	Antibakteriyel etkinlik testi iş akış şeması …….…….	64
Şekil 4.1.	FTIR spektrumu A) PLA pelet B) PLA film……	67
Şekil 4.2.	ALD yöntemi ile 5, 10 ve 20 nm Al_2O_3 biriktirilmiş (A) 20 µm ve (B) 35 µm kalınlıktaki PLA filmlerinin FTIR spektrumları……	71
Şekil 4.3.	ALD yöntemi ile Al_2O_3 biriktirilmiş PLA filmlerin XPS analizi sonuçları……..	73
Şekil 4.4.	ALD yöntemi ile Al_2O_3 biriktirilmiş PLA filmlerin Raman analizi sonuçları……..	74
Şekil 4.5.	Ham ve ALD ile ZnO biriktirilmiş PLA filmlerinin SEM görüntüleri: a) 20 µm ham PLA film ve b) 20 µm ham PLA filmi (yüksek büyütme) c) 5 nm, e) 10 nm ve g) 20 nm kalınlığında Al_2O_3 ALD filmler d) 5 nm, f) 10 nm ve h) 20 nm kalınlığında eğme uygulanmış Al_2O_3 ALD filmler…….	80
Şekil 4.6.	Ham ve ALD ile ZnO biriktirilmiş PLA filmlerinin SEM görüntüleri: a) 35 µm ham PLA film ve b) 35 µm ham PLA filmi (yüksek büyütme) c) 5 nm, e) 10 nm ve g) 20 nm kalınlığında Al_2O_3 ALD filmler d) 5 nm, f) 10 nm ve h) 20 nm kalınlığında eğme uygulanmış Al_2O_3 ALD filmler…….....	82
Şekil 4.7.	Ham ve ALD ile Al_2O_3 biriktirilmiş PLA filmlerin AFM görüntüleri……...	83
Şekil 4.8.	Ham ve ALD ile Al_2O_3 biriktirilmiş PLA filmlerin temas açısı ölçümleri…….....	87
Şekil 4.9.	Ham ve ALD ile Al_2O_3 biriktirilmiş PLA filmlerinin spesifik Al migrasyonu ……...	94
Şekil 4.10.	ALD yöntemi ile 5, 10 ve 20 nm ZnO biriktirilmiş (A) 20 µm ve (B) 35 µm kalınlıktaki PLA filmlerinin FTIR spektrumları	97

Şekil 4.11. ALD yöntemi ile ZnO biriktirilmiş PLA filmlerin XPS analizi sonuçları……..... 100
Şekil 4.12. ALD yöntemi ile ZnO biriktirilmiş PLA filmlerin XPS analizi sonuçları…….. 101
Şekil 4.13. Ham ve ALD ile ZnO biriktirilmiş PLA filmlerinin SEM görüntüleri: a) 20 µm ham PLA filmi ve b) 20 µm ham PLA filmi (yüksek büyütme) c) 10 nm, e) 20 nm ve g) 40 nm kalınlığında ZnO ALD filmler d) 10 nm, f) 20 nm ve h) 40 nm kalınlığında eğme uygulanmış ZnO ALD filmler……. 106
Şekil 4.14. Ham ve ALD ile ZnO biriktirilmiş PLA filmlerinin SEM görüntüleri: a) 35 µm ham PLA filmi ve b) 35 µm ham PLA filmi (yüksek büyütme) c) 10 nm, e) 20 nm ve g) 40 nm kalınlığında ZnO ALD filmler d) 10 nm, f) 20 nm ve h) 40 nm kalınlığında eğme uygulanmış ZnO ALD filmler……. 107
Şekil 4.15. Ham ve ALD ile ZnO biriktirilmiş PLA filmlerin AFM görüntüleri…… 108
Şekil 4.16. Ham, 5 nm, 10 nm ve 20 nm ZnO ile kaplamış 20 ve 35 µm kalınlığındaki PLA filmlerin antimikrobiyal duyarlılık testi sonuçları. A) *Staphylococcus aureus* ATCC 25923, B) *Escherichia coli* ATCC 25922 ile çalışılan petriler. (1) ham PLA film, (2) 5nm, (3) 10 nm, (4) 20 nm ZnO kaplı PLA filmler. ZnO yazan petrilerde filmlerin ZnO kaplanmış yüzeyleri besiyeri ile temas etmiştir. PLA yazan petrilerde filmlerin reaktördeki levha ile temas eden alt yüzeyleri besiyeri ile temas etmiştir……... 118
Şekil 4.17 ALD ile Al_2O_3 kaplanmış 20 µm PET filmlerin FTIR spektrumları…… 121
Şekil 4.18. ALD ile Al_2O_3 kaplanmış PP40 (A) ve PP60 (B) filmlerin FTIR spektrumları..…… 123

ÇİZELGELER DİZİNİ

			Sayfa
Çizelge	2.1.	ALD ince filmlerin avantajları ve dezavantajları……...	19
Çizelge	2.2.	Polimerik filmler ile yapılan ALD çalışmaları, çalışma parametreleri ve uygulamalar…….	40-44
Çizelge	3.1.	ALD işlem koşulları ……...	52
Çizelge	4.1.	PLA filmlerin kalınlık ölçümü sonuçları ……..…	65
Çizelge	4.2.	PLA filmlerin karakteristik FTIR pikleri ……	66
Çizelge	4.3.	PLA peletlerin ve PLA filmlerin ön ısıl işlem öncesi ve sonrası DSC analizi sonuçları ……	67
Çizelge	4.4.	Farklı kalınlıktaki ham PLA filmler ile WVTR analizi sonuçları…….……...	69
Çizelge	4.5.	PLA filmler üzerine biriktirilen ALD Al_2O_3 filmin kalınlık ölçüm sonuçları…….	69
Çizelge	4.6.	Al_2O_3 biriktirilmiş ALD filmlerin XPS analizi atomik yüzdesi…….....	74
Çizelge	4.7.	ALD ile Al_2O_3 biriktirilmiş PLA filmlerin kalınlık, nem içeriği, su tutma kapasitesi ve çözünürlük analizi sonuçları……	78
Çizelge	4.8.	Ham PLA filmlerin ve ALD ile Al_2O_3 kaplanmış film numunelerinin temas açısı ölçüm sonuçları……..	87
Çizelge	4.9.	Al_2O_3 ALD biriktirilmiş PLA filmlerinin su buharı iletim oranı (WVTR) ve su buharı geçirgenliği (WVP)……..	89
Çizelge	4.10.	Ham ve ALD ile Al_2O_3 biriktirilmiş PLA filmlerinin toplam migrasyon analiz sonuçları (mg/dm^2)……	90
Çizelge	4.11.	Ham ve ALD ile Al_2O_3 biriktirilmiş PLA filmlerinin spesifik Al migrasyonu analizi sonuçları……..	93
Çizelge	4.12.	PLA filmler üzerine biriktirilen ALD ZnO filmin kalınlık ölçüm sonuçları……..	95
Çizelge	4.13.	ZnO biriktirilmiş ALD filmlerin XPS analizi atomik yüzdesi……..	100
Çizelge	4.14.	ALD ile ZnO biriktirilmiş PLA filmlerin kalınlık, nem içeriği, su tutma kapasitesi ve çözünürlük analizi sonuçları…	104
Çizelge	4.15.	Ham ve ALD ile ZnO biriktirilmiş PLA filmlerin su temas açısı ölçümü sonuçları……	110
Çizelge	4.16.	ALD ile ZnO biriktirilmiş PLA filmlerin WVTR ve WVP analizi sonuçları…….	111
Çizelge	4.17.	Ham ve ALD ile ZnO biriktirilmiş PLA filmlerin spesifik migrasyon Zn analizi sonuçları……..	114
Çizelge	4.18.	Ticari polimerik filmlerin kalınlık ölçümlerinin sonuçları.…	119
Çizelge	4.19.	Ticari PP, PET ve PLA filmlerin ısıl karakterizasyonu……..	120
Çizelge	4.20.	ALD yöntemi ile Al_2O_3 biriktirilmiş ticari filmlerin temas	

açısı ölçümü sonuçları…… 124

Çizelge 4.21. ALD yöntemi ile Al_2O_3 kaplanmış ticari polimerik filmlerin WVTR analizi sonuçları…… 126

1. GİRİŞ

Bu tez çalışması, ambalaj malzemelerinin genel önemini, özellikle polimer esaslı ambalaj malzemelerinin gıda ambalajlamadaki rolünü ve bu alandaki son gelişmeleri ve ALD yönteminin polimer esaslı ambalaj filmlerindeki uygulamalarını detaylı bir şekilde incelemeyi amaçlamaktadır. Çalışma, ambalaj teknolojilerindeki yenilikleri, sürdürülebilirlik yaklaşımlarını ve gelecekteki potansiyel yönelimleri ayrıntılı bir literatür taramasıyla ortaya koymaktadır.

Giriş bölümünün ardından, tez sırasıyla ambalaj malzemelerinin sınıflandırılması, polimer esaslı ambalaj malzemelerinin özellikleri ve uygulamaları, ambalajlamada sürdürülebilirlik yaklaşımları ve gelecekteki araştırma eğilimleri başlıkları altında incelenecektir. Bu tez çalışması, ambalaj bilimi ve teknolojisi alanına katkı sağlamak amacıyla daha güvenli, daha verimli ve daha sürdürülebilir ambalaj çözümlerinin geliştirilmesi için Atomik Katman Biriktirme (ALD) yönteminin potansiyelini ortaya koymayı hedeflemektedir.

Gıda ambalajları, gıdaların raf ömrü boyunca duyusal özelliklerinin, tazeliğinin, kalitesinin ve güvenliğinin korunmasında kritik rol oynar. Gıda ambalajlama teknolojileri yeni yaşam tarzı beklentileriyle değişmiş ve yüksek kaliteli ve güvenli gıdaya olan talebin artması nedeniyle sürekli olarak gelişmektedir (Dainelli, 2009; Majid vd., 2018). Ambalaj endüstrisi, gıda güvenliğini ve kalitesini artırarak ve ürün kayıplarını en aza indirerek ekonomiye katkıda bulunmaya odaklanmıştır (Vanderroost vd., 2014).

Gıda ambalajlama teknolojilerindeki gelişmelerle birlikte oksidasyon ve solunum süreçlerini (Sahraee vd., 2019), mikrobiyal aktiviteyi (Appendini & Joseph H. Hotchkiss, 2002), su buharını ve oksijen (O_2) iletimini (Kääriäinen vd., 2011) önlemek ve depolama sırasında aroma difüzörleri (Beltrán Sanahuja, A., & Valdés García, 2021), zaman, sıcaklık sensörleri, olgunluk göstergeleri, biyosensörler (Cheng vd., 2022), karbondioksit (CO_2) temizleyicileri/yayıcıları, etilen temizleyicileri ve antioksidan salınımı (Mane, 2016) gibi teknolojilerle ürünlerin raf ömrünü uzatmak için çaba sarf edilmiştir (Majid vd., 2018).

Petrokimya bazlı plastikler (polietilen, polipropilen, polistiren ve poliamid gibi) düşük üretim maliyeti, gaz bariyer özellikleri (O_2, su buharı, aroma), şeffaflık, UV direnci, kimyasallara karşı inertlik, ısıl yapışma, mekanik mukavemet ve kolay işlenebilme gibi avantajları nedeniyle ambalaj malzemesi olarak yaygın bir şekilde tercih edilmektedir (Marsh & Bugusu, 2007; Reichert vd., 2020). Ancak rezervleri hızla tükenen fosil yakıtlardan elde edilen bu malzemeler yenilenebilir değildir ve bertaraf süreçlerinde oluşan atıklar sonucu önemli ölçüde çevre kirliliğine neden olmaktadır. Bu sorunlar, çevre dostu biyobazlı ambalaj malzemeleri ve yenilikçi proses teknolojileri üzerine yapılan çalışmaları artırmaktadır (Dörnyei vd., 2023; Narancic vd., 2018; Reichert vd., 2020).

Ambalaj atıklarını en aza indirmek için yenilenebilir ve biyolojik olarak parçalanabilir filmler üretmek amacıyla yeni biyobazlı polimerler kullanılmaktadır (Olayil vd., 2022). PLA, sürdürülebilirliği, biyouyumluluğu, biyolojik olarak parçalanabilirliği ve güvenliği nedeniyle son yıllarda gıda ambalaj sektöründe giderek daha fazla ilgi gören bir biyopolimerdir (Tawakkal vd., 2014). Doğada ve özellikle endüstriyel kompostlama ile parçalanabilen PLA, fiziksel ve kimyasal özellikleri bakımından PET, PS gibi petrol türevi ambalaj malzemelerine benzemektedir (Auras vd., 2010; Ghomi vd., 2021; Guicherd vd., 2024; Narancic vd., 2018; Royer vd., 2023). PLA filmleri enjeksiyon kalıplama ve vakum şekillendirme için uygundur. Sertlik ve çekme dayanımı gibi üstün mekanik özelliklerinin yanı sıra, şeffaflığı ve parlak yüzeyi, yağlara karşı yüksek kimyasal direnci, sızdırmazlık özellikleri ve kağıt veya kartona ısıyla yapışabilme özelliği PLA'nın olumlu yönleri arasında yer almaktadır (Auras vd., 2010; Garlotta, 2002; Nilsen-Nygaard vd., 2021). Ancak PLA, gıda ambalajı olarak kullanılması planlanan malzemelerin sahip olması gereken bazı özelliklere sahip değildir.

Gıda ambalaj polimerlerinin O_2, CO_2 ve su buharına karşı bariyer özelliği göstermesi istenir. Ancak, çoğu biyopolimer yüksek su buharı geçirgenliğine sahiptir ve bariyer özellikleri alüminyum folyo, nanokompozitler, çok katmanlı malzemeler ve yüksek bariyerli malzemelerle kaplanarak iyileştirilebilir (Heikkila, 2011). Geleneksel bariyer kaplama yöntemleri arasında fiziksel buhar biriktirme (PVD) (Choy, 2003; Lindner &

Schmid, 2017), kimyasal buhar biriktirme (CVD) (Alf vd., 2010; Doll vd., 2010; Sabzi vd., 2023), sol-jel (Lotfi & Ahari, 2019; Zagloul vd., 2024) gibi teknikler bulunur (Sorrentino, 2011). Ancak, bu yöntemlerin çoğu yüksek işlem sıcaklıkları gerektirdiği için polimer yüzeylerde homojen ve nanometre ölçeğinde hassas kaplamalar elde etmede önemli sınırlamalar içermektedir (Oke & Jen, 2022).

Atomik Katman Biriktirme (ALD) tekniği ile, biyomalzemeler de dahil olmak üzere esnek organik polimerik substratlar üzerinde, nispeten düşük sıcaklıklarda ve düşük vakum koşullarında, düzgün ve iğne deliği içermeyen ince filmler oluşturabilir (Akyildiz vd., 2022; Groner vd., 2004). ALD tekniği mikroelektronik endüstrisinde (Vasiliev, 2022), yarı iletken teknolojisinde (Kim vd., 2023) güneş hücrelerinde (D. Gao vd., 2024), enerji depolamada (Zhao vd., 2021), katalizde (Akyildiz vd., 2021), biyosensörlerde (Wang vd., 2025), membranlarda (Xiong vd., 2022) ve optikte (Astrauskytė vd., 2023) yaygın olarak kullanılmaktadır.

ALD, çeşitli uygulamalara yönelik kontrollü, ultra ince ve homojen koruyucu malzeme katmanları üreten gelişmiş bir ince film biriktirme tekniğidir (Chawla vd., 2019). ALD, gaz fazı öncüllerinin alt tabaka yüzeyine ardışık olarak gönderildiği bir ince film tekniğidir. Diğer kaplama ve biriktirme teknikleriyle karşılaştırıldığında, öncül ve yardımcı reaktiflerin reaktör odasına ardışık olarak ulaşmasıyla alt tabaka yüzeyinde kendi kendini sınırlayan kimyasal reaksiyonlar sağlanmaktadır. Bu sayede, nanometre kalınlığında ince filmlerin katman katman biriktirilmesi, yüksek en/boy oranlı alt tabakalarda bile hassas kalınlık kontrolü ve yüksek uyumluluk ALD'nin en önemli özellikleridir (Akyildiz vd., 2022; Arat & Akyildiz, 2024; Chawla vd., 2019; Oke & Jen, 2022). Film oluşum mekanizması nedeniyle, gazlar yüzeyle temas edene kadar reaksiyona girmemekte ve film büyümesi ardışık atom katmanlarında yüzeyden yukarı doğru ilerlemektedir. Kalınlığın, yapısal ve kimyasal özelliklerin atom ölçeğinde kontrol edilebilmesi, ALD'nin çok sayıda uygulama için ince filmlerin biriktirilmesinde kullanılmasını sağlamaktadır. ALD ile üretilen ince filmlerin en dikkati çeken faydası gaz bariyeri olarak kullanıldığı uygulamalarda görülmektedir. ALD filmleri, düzlemsel olmayan yüzey topografyasına sahip filmlerle uyumluluğu nedeniyle gaz bariyer katmanı olarak çok etkilidir (Jarvis & Evans, 2017). ALD sürecinde, reaktör tasarımı (boyut, akış

hızı, pompalama hızı), öncül maruziyeti, inert temizleme süresi ve reaksiyon alanları dikkate alınarak reaktanların dozajlama sırası ve sıcaklık penceresinin optimize edilmesi kritik öneme sahiptir (Akyildiz vd., 2012).

TMA ve H_2O kullanılarak elde edilen Al_2O_3 ince filmler en çok çalışılan ALD sistemlerinden biridir. Al_2O_3, düşük sıcaklıklarda termal olarak hassas polimerler üzerine biriktirilebilir ve böylece yeni özelliklere sahip inorganik-organik kompozitler üretilebilir. Polimerik alt tabakalar üzerinde Al_2O_3 ALD filmleri kullanılarak gaz difüzyon bariyeri oluşturulması ve su buharı geçirgenliğinin önlenmesi üzerine yapılmış çalışmalar mevcuttur (Chawla vd., 2019; Hirvikorpi, Vähä-Nissi, vd., 2011; Kääriäinen vd., 2011).

Dietilçinko (DEZ) ve H_2O kullanılarak elde edilen ZnO kaplamaların antimikrobiyal aktivite gösterdiği bilinmektedir. Sulu ortama salınabilen Zn^{2+} iyonları hücre zarından kolayca taşınabilir. Nanometre ölçeğindeki ZnO'nun hücre yüzeyindeki proteinlere veya karbonhidratlara bağlanabildiği, amino asit yan zincirlerini değiştirebildiği ve hücre ölümüne neden olabildiği bildirilmiştir. ZnO'in morfolojisi bakteriyel yapışma sırasında hücre zarının hasarına yol açabilen yönlendirilmiş kristalitler biçimindedir. ZnO uygulaması genellikle hidrofilisitede önemli bir artışa neden olmasa da, yüzey yükü ve yüzey enerjisi gibi faktörlerin de bir dereceye kadar bakteriyel adhezyonun doğasındaki değişikliklerden sorumlu olduğu düşünülmektedir (Nazarov vd., 2023; Vähä-Nissi vd., 2014).

Bu çalışmada, PLA esaslı esnek filmler üzerinde ALD yöntemi ile Al_2O_3 ve ZnO kaplamanın uygulanabilirliği araştırılmıştır. Kaplama işlemi sırasında kullanılan ALD parametreleri (sıcaklık, çevrim sayısı, öncüllerin dozaj süresi) detaylı olarak incelenmiş ve Al_2O_3 ve ZnO ince filmlerin PLA yüzeyleri üzerindeki morfolojik etkileri ve mekanik gerilmelerin etkisi altındaki temas açısı özellikleri bu kombinasyonda ilk kez incelenmiştir. Ayrıca, Al_2O_3 kaplamanın su buharı geçirgenliği üzerindeki etkisi su buharı iletim hızı (WVTR) analizleri ve ZnO kaplamanın antibakteriyel etkinliği disk difüzyon yöntemi ile değerlendirilmiştir. Gıda ile temas halindeki migrasyon riski toplam migrasyon ve spesifik Al ve Zn migrasyonu analizleri ile araştırılmıştır. Elde edilen

sonuçlara göre ALD yöntemi ile ZnO filmler yüzeyde etkin bir şekilde biriktirilmiştir ancak farklı kaplama kalınlıklarında ilave araştırmalara gerek duyulmaktadır. Al_2O_3 ince filmlerin de film yüzeyinde biriktirilebildiği doğrulanmıştır. Sonuçlar Al_2O_3 bariyer katmanlarının esnek polimer filmlerde yüksek bariyer performansı sağladığını ve bu malzemelerin ambalaj endüstrisinde kullanılma potansiyeline sahip olduğunu göstermektedir.

2. KURAMSAL TEMELLER ve KAYNAK ARAŞTIRMASI

2.1. Ambalaj malzemeleri

Dünya Ambalaj Organizasyonu (WPO) raporuna göre, küresel gıda üretiminin yaklaşık üçte biri israf edilmekte ya da bozulmakta, bu da hem gıda güvenliği hem çevresel sürdürülebilirlik açısından ciddi bir sorun teşkil etmektedir. Günümüzde 840 milyondan fazla insan açlık çekerken, gıda üretimini artırmak; arazi, su, yem ve gübre tüketimini de artırarak çevreye zarar verecektir. Oysa kaybedilen gıdanın yalnızca dörtte biriyle bu ihtiyaç karşılanabilir. Her yıl yaklaşık 1,3 milyar ton gıda, yetersiz depolama, uygunsuz taşıma ve tüketici alışkanlıkları gibi nedenlerle heba olmaktadır. Bu kayıplar, az gelişmiş ülkelerde daha çok üretim ve işleme aşamalarında; gelişmiş ülkelerde ise perakende ve tüketim düzeyinde yoğunlaşmaktadır. Gıda israfının karbon ayak izi ise yılda yaklaşık 3,3 gigaton CO_2 olup, ABD veya Çin'in yıllık emisyonlarına yaklaşmaktadır (WPO, 2025).

Gıda kayıplarının önlenmesi noktasında verimli lojistik, son teknoloji işleme yöntemleri ve akıllı ambalaj sistemlerinin önemi Gıda ve Tarım Örgütü (FAO)'nün raporunda vurgulanmıştır (FAO, 2019). Gıda ambalajı, gıdaların nihai tüketiciye en uygun maliyetle ulaşmasını sağlayan; taşıma, dağıtım, depolama, perakende satış ve son kullanım süreçlerini koordine eden bir sistemdir. Modern toplum için ambalaj işlenmiş gıdaların güvenli ve verimli dağıtılmasında temel bir yapıtaşıdır (Piergiovanni & Limbo, 2016; Shin & Selke, 2014).

Günümüz dünyasında artan nüfus, hızlı şehirleşme ve küreselleşme, gıda talebini önemli ölçüde artırmış, bu da gıda güvenliği konusunda yeni zorlukları beraberinde getirmiştir. Bu bağlamda, gıda endüstrisinin en kritik bileşenlerinden biri olan ambalajlama, gıda güvenliği endişelerinin küresel çapta artmasıyla hayati bir öneme sahip olmuştur. Ambalajlar ürünü fiziksel hasarlardan (darbe, ezilme), kimyasal bozulmalardan (oksidasyon, nem), biyolojik kontaminasyondan (mikroorganizmalar) ve çevresel faktörlerden (ışık, sıcaklık) korumaktadır. Ambalajlama, temel olarak gıda ve içeceklerin dağıtım, satış ve tüketim süreçleri boyunca tazeliğinin, duyusal özelliklerinin, kalitesinin ve güvenliğinin korunmasını amaçlar. Bu noktada, doğru ambalaj malzemelerinin seçimi

ve kullanımı, gıda ürünlerinin raf ömrünü uzatmak, besin değerlerini korumak, tüketiciye güvenli bir şekilde ulaşmasını sağlamak, gıda kayıplarını ve israfı en aza indirmek açısından kritik bir rol oynamaktadır (Dainelli, 2009; Han vd., 2018; Majid vd., 2018; Zhang vd., 2022).

Gıda ambalajlarının birincil işlevi, ürünleri üretimden tüketime kadar korumak, muhafaza etmek, taşımak ve aynı zamanda ürün ve tüketici sağlığını güvence altına almaktır. Çevresel kaygılar nedeniyle ambalajlar yeniden tasarlanırken, işlevsellikten ödün vermemek esastır. Sürdürülebilir ambalaj, çevresel etkiyi minimumda tutarken temel koruma görevini de yerine getirmelidir (WPO, 2025).

Ambalaj ile ilgili çalışmalar, gıda israfını azaltma ve ambalaj atığı hedeflerini aynı anda karşılarken, optimal ve çevresel açıdan en düşük etkiye sahip ambalajlar tasarlamayı da hedeflemektedir. Yetersiz ambalajlama gıda israfına yol açarken, aşırı ambalajlama malzeme israfına neden olmaktadır. Olası paketleme çözümleri arasında uygun malzeme ve ambalaj seçimi, aktif ve akıllı paketleme, porsiyon boyutunda ambalajlama, tekrar kapatılabilir ambalajlar, hijyenik işleme ve ambalajlama ve kullanışlı ambalajlar yer almaktadır (WPO, 2025).

2024-2029 yılları arasında küresel ambalaj pazarının %4,6'lık bileşik yıllık büyüme oranıyla 297,6 milyar ABD doları tutarında artması beklenmektedir (Technavio, 2024). Gıda ambalajları yaklaşık %52 pazar payı ile 2024 yılında Avrupa tüketici ambalaj pazarının hakimi konumundadır. Bu çarpıcı rakamlar, ambalaj sektörünün hem mevcut büyüklüğünü hem de gelecekteki gelişim potansiyelini açıkça ortaya koymaktadır. Küresel gıda talebi ile işlenmiş ve paketlenmiş gıdalara olan talep artışı, çevrimiçi alışverişin yaygınlaşması ve tüketici beklentilerindeki değişimler ve gıda güvenliği ve muhafazasına artan duyarlılık pazarın büyümesine katkı sağlamakta özellikle süt ürünleri, dondurulmuş gıdalar ve hazır yemekler gibi alanlarda sürdürülebilir ambalaj çözümlerindeki yeniliklerle daha da desteklenmektedir. Ambalajlama, ürün korumanın yanı sıra, pazarlama ve marka kimliği oluşturma süreçlerinde de stratejik bir araç olarak hizmet etmekte, bu da ekonomik değerini artırmaktadır. Avrupa'daki büyük gıda üreticileri, yasal düzenlemeler ve tüketici tercihleri doğrultusunda daha fazla geri

dönüştürülebilir ve çevre dostu ambalaj malzemelerine yönelmektedir (Hu vd., 2022; Technavio, 2025; Zhang vd., 2022).

Geri dönüştürülebilir malzemeler, akıllı ambalaj teknolojileri ve ürün güvenliğini artıran yenilikler ön plandadır. Biyolojik olarak parçalanabilir ve aktif ambalajlar, hem atığı azaltmakta hem de ürünleri korumaktadır. Özellikle hafif ve geri dönüştürülebilir ambalajlar, e-ticarette taşıma maliyetlerini ve karbon ayak izini azaltmaktadır. Gıda ambalajında, çevre dostu kaplar, kağıt bazlı çözümler ve aseptik sistemler öne çıkarken; dijital baskı kişiselleştirme imkanı sunmakta, kompostlanabilir filmler ve akıllı etiketler ise sürdürülebilirliği daha da ileri taşımaktadır (Technavio, 2024).

Tüketim alışkanlıklarındaki değişimler ve gıda katkı maddelerinin potansiyel olumsuz etkileri, tüketicileri daha doğal ve az işlenmiş gıdalara yöneltmiştir. Tüketicilerin raf ömür uzun ve kalitesi kontrol altında taze ürün talebinin artmasıyla birlikte, gıdayla temas eden ambalaj malzemelerine yönelik gereksinimler de sistematik olarak artmaktadır. Bu durum, gıda ambalaj endüstrisi için hem önemli bir zorluk teşkil etmekte hem de modern ve güvenli ambalajlama kavramlarının geliştirilmesine yönelik yenilikçi teknolojiler için güçlü bir itici güç sağlamaktadır (Atta vd., 2022; Wyrwa & Barska, 2017).

Yeni nesil ambalajlama teknolojileri ürün kalitesini aktif olarak etkileyip kontrol eden sistemlere odaklanmıştır. Literatürde, bu yeni ambalajlama teknolojilerini tanımlamak için "aktif", "akıllı", "etkileşimli" gibi çeşitli terimler kullanılmaktadır. Ürün kalitesini korumayı amaçlayan aktif ambalaj, genellikle alıcıyla iletişim kurma rolü olan akıllı ambalajdan ayrı bir kategoride değerlendirilmektedir (Wyrwa & Barska, 2017).

Gıda ambalajlama teknolojileri ile, oksidasyonun geciktirilmesi, solunum sürecinin engellenmesi, mikrobiyal etkinliğin (Appendini & Joseph H. Hotchkiss, 2002) ve nem geçişinin önlenmesine çalışılmış; CO_2 temizleyicilerin / yayıcıların kullanımı, etilen temizleyiciler, aroma yayıcılar, zaman sıcaklık sensörleri, olgunluk göstergeleri, biyosensörler ve depolama sırasında antioksidanların sürekli salınımını içeren teknolojiler ile ürünlerin raf ömürleri uzatılmaya çalışılmaktadır (Majid vd., 2018).

Ambalaj malzemeleri yapılarına göre farklı gruplarda incelenmektedir (Piergiovanni & Limbo, 2016, Üçüncü, 2007):

- Plastik ambalaj malzemeleri (petrol türevi plastikler (PE, PP, PET, PS, PA, PC, PVC, PVDC, PVOH, EVOH, PTFE vb.) ve biyoplastikler (PLA, PHA, Nişasta türevi biyopolimerler, vb.)
- Selülozik ambalaj malzemeleri (kağıt, karton, selofan)
- Metal ambalaj malzemeleri (alüminyum, paslanmaz çelik, kaplanmış çelik)
- Seramik ambalaj malzemeleri (cam, seramik, toprak çömlek)
- Çok katmanlı ambalaj malzemeleri (kaplama, koekstruzyon, çoklu enjeksiyon kalıplama, çok katmanlı kartonlar, vakum metalizasyonu)
- Kompozitler, polimer karışımları ve alaşımlar.

2.2. Polimerik Ambalaj Malzemeleri

Plastikler, metaller ve cam gibi geleneksel malzemelere kıyasla düşük sıcaklıklarda ısı ve basınç altında kolayca şekillendirilebilen özel bir polimer grubunu tanımlar. Ambalaj sektöründe "plastik" ve "polimer" terimleri sıklıkla birbirinin yerine kullanılsa da, plastikler aslında polimerlerin bir alt kategorisidir. Yüzlerce sentetik polimer tipi bulunmasına rağmen, gıda ambalajlamada pratik olarak yalnızca belirli polimer türleri tercih edilmektedir. Plastiklerin kullanımı diğer tüm ambalaj malzemelerinden daha hızlı bir büyüme göstermiştir. Her plastik türü, kimyasal bileşimine bağlı olarak kendine özgü özellikler sergilemekte ve bu özellikler her malzemenin performansını ve gıdalarla etkileşimini doğrudan etkilemektedir (Piergiovanni & Limbo, 2016; Shin & Selke, 2014).

Ambalaj ürünleri üretmek için farklı tasarımlar ve işleme teknikleri kullanılmaktadır. Bunlardan en önemlileri, filmler için kullanılan ekstrüzyon ile film ve levhalar için kullanılan ısıl şekillendirmedir. Enjeksiyon kalıplama, sert kaplar için kullanılırken, üfleme ile kalıplama şişe üretmek için kullanılmaktadır (Sorrentino, 2011).

Gıdaların ambalajlanmasında yaygın olarak kullanılan polimerler ve özellikleri aşağıda yer almaktadır (Piergiovanni & Limbo, 2016; Shin & Selke, 2014; Üçüncü, 2007).

Polietilen (PE): Etilenden polimerize edilen polietilen, gıda ambalajı için en yaygın olarak kullanılan plastiktir. PE genellikle esnekliğe, iyi nem kontrolüne, yağ ve kimyasal direncine ve iyi darbe dayanıklılığına sahiptir. PE aynı zamanda ucuz bir plastiktir, bu nedenle performansının uygun olduğu uygulamalar için bu plastik genellikle en ekonomik seçimdir.

Polipropilen (PP): Propilen gazından polimerize edilir. PE ailesinde olduğu gibi, PP'nin de iyi kimyasal ve gres direnci vardır. PP'nin bariyer özellikleri HDPE'ninkine benzerdir; iyi bir su buharı bariyeridir ancak zayıf bir gaz bariyeridir.

Polietilen tereftalat (PET): Polyester ailesinin gıda ambalaj malzemesi olarak kullanılan en yaygın üyesidir. Çok yüksek mekanik mukavemete, iyi kimyasal dirence, hafifliğe, berraklığa ve yüksek bariyer özelliklerine sahiptir. PET -60 °C ila 220 °C sıcaklıklarda kararlıdır. Bu nedenle PET diğer birçok plastikten daha yüksek sıcaklıklara dayanıklı olması ile avantajlıdır.

Polistiren (PS): Kırılgan ve berrak bir malzemedir ve yüksek yüzey parlaklığına sahiptir. Gıda ambalajında PS kullanımı estetik olarak tercih edilir, ancak malzeme zayıf su buharı ve gaz bariyeri özellikleri nedeniyle genellikle uzun raf ömrü gerektiğinde kullanılamaz.

Polikarbonat (PC): Karbonik asit ve bisfenol A ile yapılır. Mükemmel berraklığa sahip çok sert bir plastiktir. Ancak, hem su buharına hem de gazlara karşı nispeten yüksek bir geçirgenliğe sahiptir. Bu nedenle, iyi bariyer özellikleri gerekiyorsa kaplanmalıdır. Ana ambalaj kullanımları büyük yeniden doldurulabilir su şişeleridir.

Poliamid (PA): Naylon olarak bilinirler ve bir diamin ve bir dibazik asidin yoğunlaşma polimerizasyonuyla veya belirli amino asitlerin polimerizasyonuyla oluşur. Çeşitli kimyasal yapılar üretilebilir ancak amid (−CONH−) fonksiyonel grubu her zaman ana yapıda bulunur ve büyük ölçüde mekanik mukavemet ve bariyer özelliklerinden sorumludur.

Polivinil klorür (PVC): Yüksek tokluğa ve mukavemete, iyi boyutsal kararlılığa, iyi berraklığa, mükemmel yağ bariyeri özelliklerine ve iyi ısıl yapışma özelliğine sahiptir. Ancak PVC yüksek sıcaklıkta kolayca bozulur, erime sıcaklığı civarında ayrışır ve hidrojen klorür (HCl) salar. Paketlemede kullanılan PVC'nin çoğu, erime noktasını düşürmek ve dolayısıyla termal bozunmayı azaltmak için büyük miktarda plastikleştirici ile karıştırılır.

Poliviniliden klorür (PVDC): PVC gibi ısıya çok duyarlı bir malzemedir. Erime sıcaklığının sadece birkaç derece üzerinde ayrışır ve HCl üretir. PVDC, çeşitli ko-monomerlerle modifiye edilebilir. Bu plastiğin en belirgin faydası, su buharına, kokulara/aromalara ve gazlara karşı mükemmel bariyer özellikleridir. Bu nedenle, PVDC plastik genellikle gıda ve ilaçlarda bariyer ambalaj malzemesi olarak kullanılır.

Polivinil alkol (PVOH): Yapıdaki hidrojen bağı (OH) grubu nedeniyle PVOH tamamen kuruduğunda mükemmel bir gaz bariyeri sağlayabilir. Ancak, PVOH kolayca suda çözünür ve nemli koşullarda gaz bariyeri özelliklerini kaybeder, bu da gıda ambalajı için kullanışlılığını büyük ölçüde sınırlar.

Etilen vinil alkol (EVOH): O_2 bariyeri olarak çok iyi performans gösteren etilen vinil alkol günümüzde çok katmanlı yapılarda yaygın olarak kullanılır. Kopolimerdeki etilen içeriği arttığında O_2 bariyeri azalır; diğer yandan, vinil bileşeni artarken nem hassasiyeti artar veya vinil bileşeni artarken nem direnci azalır; O_2 bariyeri ve su hassasiyeti de artar.

Her yıl dünya genelinde yaklaşık olarak 1,3 milyar ton büyüklüğünde gıdanın israf edildiği yeniden hatırlayacak olursak plastik ambalajlar, modern yaşam tarzına uygun porsiyonlama ve kaynak verimliliği sağlayarak gıda israfının, enerji tüketiminin ve kaynak kullanımının azaltılmasına katkı sunmaktadır. Gıdayı fiziksel, kimyasal ve mikrobiyal etkenlere karşı koruyan plastikler; hafif yapıları sayesinde nakliye maliyetlerini düşürmekte, dayanıklılıkları ile de depolama ve dağıtım süreçlerini kolaylaştırmaktadır. Geri dönüştürülebilir yapıları fosil yakıt tüketimini azaltırken, çok katmanlı filmler ve uyumlulaştırıcılar raf ömrünü uzatmakta ve geri dönüşüm potansiyelini artırmaktadır. Sonuç olarak plastik ambalajlar, daha az malzeme ile yüksek

performans sunarak enerji tasarrufu sağlamakta ve sera gazı emisyonlarını azaltmaktadır (Plastics Europe, 2025).

Ambalaj endüstrisinde polimerler üstün mekanik, termal ve korozyon direnci, hafiflik ve kolay işlenebilirlik gibi özellikleri sayesinde sayesinde yaygın olarak tercih edilmektedir. PE, PP, PET, PVC ve PS gibi sentetik polimerler, esneklik, şeffaflık, bariyer özellikleri (gaz, nem, aroma), UV dayanımı, kimyasal inertlik, ısıl yapışabilirlik ve maliyet etkinliği gibi avantajlarıyla özellikle gıda ambalajlamada geniş uygulama alanı bulmuştur. Ancak, fosil yakıtlardan üretilen bu malzemelerin neden olduğu atık kirliliği çevreyi olumsuz etkilemektedir (Reichert vd., 2020; Zhang vd., 2022).

Ambalaj malzemelerinin, özellikle geleneksel plastiklerin yaygın kullanımı, önemli çevresel riskleri beraberinde getirmektedir. En büyük endişelerden biri, plastik atıkların birikmesi ve bu atıkların doğal ortamlarda uzun süre bozulmadan kalmasıdır. Okyanuslardaki plastik kirliliği, mikroplastiklerin gıda zincirine girişi ve karasal ekosistemlere verdiği zararlar, küresel çapta ciddi çevresel sorunlara yol açmaktadır. Çevresel etkilerin azaltılması için biyobozunur polimerlerin ve geri dönüştürülmüş malzemelerin kullanımı önemlidir. Ancak, biyobozunur polimerlerin bile tam olarak bozunabilmesi için belirli koşulların (örneğin endüstriyel kompostlama tesisleri) gerekebileceği unutulmamalıdır. Bu durum, atık yönetimi altyapılarının iyileştirilmesi ve daha sürdürülebilir üretim-tüketim modellerine geçişin gerekliliğini ortaya koymaktadır. Ambalaj atıklarının azaltılması, yeniden kullanımı ve geri dönüştürülmesi, bu çevresel riskleri minimize etmek için hayati öneme sahiptir (Zhang vd. 2022).

2.3. Biyopolimerler ve Biyopolimerlerin Ambalaj Malzemesi Olarak Kullanımı

Dünya genelindeki plastik üretimi (termoplastikler, termosetler, elastomerler, yapıştırıcılar, kaplamalar ve sızdırmazlık malzemeleri) 2017 yılında yaklaşık 348 milyon ton iken, 2018 yılında 359 milyon ton büyüklüğe ulaşmıştır. Bu üretimde paylarına göre Asya (%51) en büyük payı almakta ve Çin (%30), Avrupa (%17), Orta Doğu, Afrika (%7) ve diğer bölgeler olarak sıralanmaktadır (Shaikh vd., 2021).

Plastik malzemelerin yaklaşık %95–99'u, petrokimya endüstrileri tarafından yenilenemeyen kaynaklardan (sentetik plastikler) üretilmektedir. Sentetik plastik ürünler; ambalaj, tıbbi cihazlar, yapı malzemeleri gibi birçok alanda kullanımı yaygındır. Ancak, sentetik plastikler fiziksel, kimyasal ve biyolojik olarak parçalanamadığı için atık miktarının artmasına, çevresel sorunlarına ve okyanus ve nehirlerdeki canlıların zarar görmesine neden olur. Atık yönetimi stratejilerinden biri olan yakma işlemi ise CO_2, karbon monoksit (CO), klor, furanlar, aminler, dioksin gibi zararlı gazların salınması ile hava kalitesini düşürür, küresel ısınma riskini artırır ve çeşitli sağlık riskleri oluşturur (Shaikh vd., 2021).

Bu çevresel baskılara bir çözüm olarak öne çıkan biyopolimerler, elde ediliş yöntemlerine göre çeşitli gruplara ayrılır:

- Doğrudan biyokütleden elde edilen karbonhidratlar (selüloz, nişasta, pektin) ve proteinler (hayvansal kolajen, peynir altı suyu, kazein; bitkisel soya, buğday glüteni), lipitler (asetogliseritler, yağ asitleri, monogliseritler, fosfolipitler);
- Biyobazlı monomerlerden (örn. PLA) kimyasal sentezle üretilen biyosentetik polimerler; biyokütlenin mikrobiyal fermantasyonu ile elde edilen poli(hidroksialkenoatlar) (PHA'lar), PHBV, PHB, ekzopolisakkaritler (EPS) gibi biyosentetik polimerler; ve
- Fosil kaynaklı monomerlerden sentezlenen biyobozunur polimerler (Polikaprolakton, PCL). Nişasta, selüloz, polilaktik asit (PLA) ve polihidroksi asit (PHA) gibi çeşitli biyolojik bazlı polimerler piyasada kolayca bulunabilmektedir (Olayil vd., 2022).

Biyobozunur plastikler, Amerikan Test ve Malzeme Derneği (ASTM, 2004) tarafından ‘doğada bulunan mikroorganizmalar (bakteri, mantar, alg gibi) etkisiyle bozunan plastikler’ olarak tanımlanır. Yenilenebilir kaynaklardan sentezlenen bu materyallerin bozunması, su, CO_2, inorganik bileşenler veya biyokütle gibi ürünlerle neticelenir. Bu özellik, atık birikiminin önlenmesi yoluyla çevresel faydalar sunmaktadır. Gıda ambalajlama ve tarım sektörleri, biyobozunur plastiklerin öncelikli uygulama alanlarını oluşturmaktadır (Shaikh vd., 2021).

Benzer şekilde, Avrupa standardı EN 16575:2014'te 'Biyo-bazlı' 'biyokütleden türetilmiş' olarak tanımlanmıştır. Bu nedenle, biyo-bazlı bir ürün, tamamen veya kısmen biyokütleden türetilmiş bir üründür (van den Oever vd. 2019). Ayrıca biyoplastik üretimi, geleneksel plastik üretimine göre %65 daha az enerji gerektirir ve aynı zamanda daha az sera gazı salınımına neden olur (Shaikh vd., 2021).

PLA, sürdürülebilirliği, biyouyumluluğu, biyobozunurluğu ve güvenilirliği sayesinde son yıllarda gıda ambalaj endüstrisinde dikkat çeken biyopolimerlerden biridir. Laktik asit monomerlerinden sentezlenen bu lineer alifatik poliester, fiziksel ve kimyasal özellikleriyle petrol türevi ambalajlara benzerlik gösterebilmektedir (Tawakkal vd., 2014). PLA filmler; enjeksiyon kalıplama ve vakumlu şekillendirmeye uygunluğunun yanı sıra, sertlik, gerilme direnci, şeffaflık, yüksek yüzey parlaklığı, yağlara karşı kimyasal direnç, sızdırmazlık ve kağıda ısıyla yapışabilme gibi önemli avantajlara sahiptir (García-Arroyo et al., 2020). Ancak, PLA'nın gıda ambalajı olarak yaygın kullanımını engelleyen önemli dezavantajları da bulunmaktadır. Gıda ambalajlarının, ürünü mikrobiyal kontaminasyondan koruma, su buharı, O_2 ve aroma gibi uçucu bileşiklere karşı bariyer görevi görme gibi temel kriterleri karşılaması gerekir. Bu açıdan bakıldığında, doğal olarak biyoaktif bileşen içermeyen PLA filmlerin antioksidan ve antimikrobiyal aktivitesi bulunmadığı gibi, bariyer özellikleri de oldukça zayıftır (Laorenza & Harnkarnsujarit, 2021; Rojas vd., 2021).

Yeni ambalaj malzemeleri için karşılaşılan teknik kısıtlamaların ve yüksek maliyetlerin üstesinden gelebilmek için nanoteknolojideki gelişmelerden yararlanılmaktadır (Han et al., 2018). Gıda ambalaj polimerlerinin bariyer özelliği, gazlar (O_2, CO_2) ve buhara (su buharı) karşı geçirgenliğine bağlıdır. Bu nedenle, PLA gibi biyopolimerlerin bariyer özellikleri yüksek performanslı malzemelerle kaplanarak geliştirilebilir (Heikkila, 2011).

2.4. Yüksek Kaliteli İnce Film Bariyerlerinin Biriktirilmesi

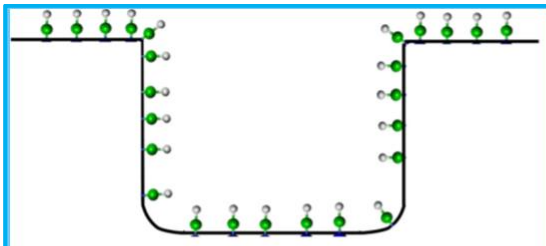
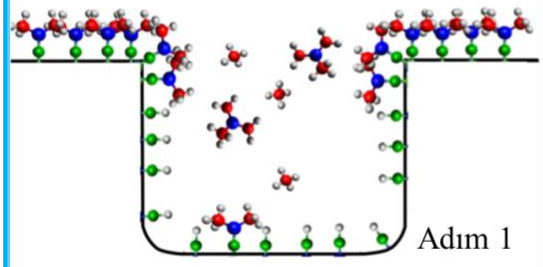
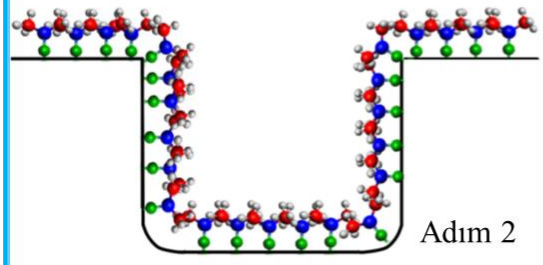
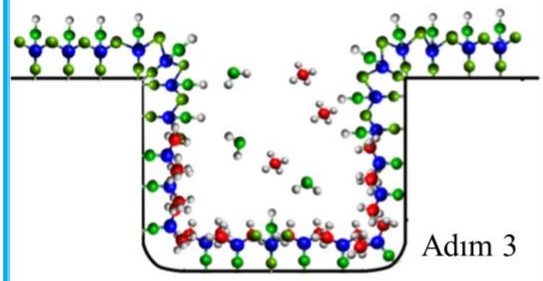
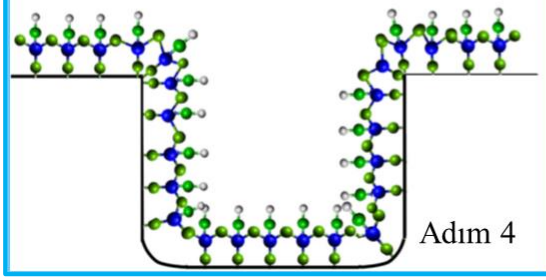
Yüzey teknolojilerindeki gelişmeler, malzemelerin özelliklerinde önemli değişiklikler yapmaksızın yüzeylerine yeni ve üstün fonksiyonellikler kazandırılmasına olanak

tanımaktadır. Bu yaklaşım, hem yeni nesil ürünlerin geliştirilmesini hem de mevcut üretim süreçlerinin verimliliğinin artırılmasını mümkün kılmaktadır. Uygulama alanının gereksinimlerine göre bir malzemenin aynı anda birden fazla özelliğe (örneğin fiziksel, mekanik, kimyasal, biyolojik, elektriksel vb.) sahip olması beklendiğinden, yüzey özelliklerinin etkin bir şekilde iyileştirilmesi kritik bir öneme sahiptir. Bu amaçla, malzemelerin yüzeylerini optimize etmek için yüzeyde yeni bir katman oluşturan çeşitli kaplama teknikleri geliştirilmiştir. Bu yöntemler arasında, yüzeyde yeni bir katman oluşturma hedefiyle uygulanan çözeltiye daldırma, termal püskürtme, elektroforetik biriktirme, elektrolitik kaplamalar, fiziksel buhar biriktirme (PVD), kimyasal buhar biriktirme (CVD) ve atomik katman biriktirme (ALD) gibi farklı kaplama teknikleri yer almaktadır (Uğur & Ay, 2018).

2.5. Atomik Katman Biriktirme (ALD)

ALD malzemeler üzerinde ince film kaplamalar oluşturmak için kullanılan bir buhar fazı biriktirme yöntemidir. Bu yöntem, birbirini takip eden ve kendi kendini sınırlayan ikili reaksiyon dizileri ile karakterize edilir. Bu özellik, kaplama veya modifikasyon sürecinin geniş yüzey alanlarında konformal ve tekdüze olmasını sağlamaktadır (Parsons vd., 2013).

ALD, temel olarak CVD yönteminin bir alt türü olup atomik seviyede hassasiyetle ince filmler üretmek için kullanılan bir yöntemdir. Bu yöntemin temelini, öncül maddelerin reaksiyon odasına ardışık olarak dozajlanması ve her dozajlama adımı arasında inert bir gazla temizlenmesi oluşturmaktadır. Bu ardışık işlemler, gaz fazı reaksiyonlarının önlenmesini ve istenen katmanın yüzeyde kendini sınırlayan reaksiyonlar yoluyla kontrollü olarak büyümesini sağlar (Leskelä vd., 2014). Şekil 2.1'de TMA ve H_2O kullanılarak gerçekleştirilen bir ALD döngüsünün şematik gösterimi yer almaktadır.

	-OH ile sonlandırılmış yüzey
 Adım 1	İlk reaktan TMA, -OH ile sonlandırılmış yüzeydeki mevcut fonksiyonel gruplarla kendi kendini sonlandıran bir şekilde reaksiyona girer.
 Adım 2	TMA'nın fazlası ve gaz halindeki yan ürünler (CH_4) temizlenir veya pompalanır.
 Adım 3	İkinci reaktan H_2O, yüzeydeki adsorbe edilen türlerle (TMA) kendi kendini sonlandıran bir şekilde reaksiyona girer.
 Adım 4	H_2O'nun fazlası ve gaz halindeki yan ürünler (CH_4) temizlenir veya pompalanır

Şekil 2.1 TMA ve H_2O ile bir ALD döngüsünün şematik gösterimi (Cremers vd., 2019'dan değiştirilerek alınmıştır)

ALD büyüme süreci, aşağıdaki gibi dört adımda ilerleyen döngüsel bir mekanizmaya dayanmaktadır (Şekil 2.1):

1. İlk gaz halindeki öncülün reaktöre dozajlanması ve yüzeyde kimyasal olarak tutunması (kemisorpsiyon).

2. Fiziksel olarak adsorbe olmuş fazla öncülün ve reaksiyon yan ürünlerinin inert bir gaz yardımıyla sistemden temizlenmesi.

3. İkinci gaz halindeki öncülün dozajlanması ve ilk öncülün oluşturduğu yüzey tabakasıyla reaksiyona girmesi.

4. Fazla ikinci öncülün ve oluşan yan ürünlerin tekrar inert gazla temizlenmesi.

Bu kendi kendini sınırlayan büyüme mekanizması, döngüsel bir süreç ile sağlanmaktadır. Yüzeyin tamamen doyurulması için yeterli öncül dozu verildiğinde, büyüme hızı doz miktarından bağımsız hale gelmektedir. İdeal olarak, her bir ALD döngüsü tek bir atomik katman biriktirmektedir; ancak sterik engeller nedeniyle pratik büyüme hızları genellikle yarım monokatmandan daha düşük kalmaktadır. Kendini sınırlayan bu mekanizma ALD'nin karmaşık üç boyutlu yapılar üzerinde dahi mükemmel konformalite ve kalınlık homojenliği sağlamasına olanak tanımaktadır (Leskelä et al., 2014).

Bu mekanizma sayesinde ALD ile karmaşık üç boyutlu yüzeylerde dahi çok iyi konformalite ve kalınlık homojenliği elde edilebilmektedir. Bu nedenle ALD mikroelektronik, fotovoltaik, nanoteknoloji, fotonik ve biyoteknoloji gibi çok çeşitli alanlarda yaygın bir teknoloji haline getirmiştir (Ritala & Niinistö, 2009). Özellikle mikroelektronik endüstrisinde, yüksek en-boy oranlı yapıların ve cihaz küçültmesinde kolaylık sağlayan bir teknoloji olmuştur. ALD'nin başarısı, reaktör tasarımının optimizasyonu ve öncü kimyasının geliştirilmesine doğrudan bağlıdır (Leskelä vd., 2014; Meyer & Riedl, 2012).

Genel olarak, ALD işlemleri pompalama stratejisine ve öncül dozlama sırasında ve arasında bir taşıyıcı gaz kullanımına göre kategorize edilebilir. Taşıyıcı gazın kullanılmadığı varsayımsal bir sınırda, öncüllerin reaksiyon odasında kalma süresi çok uzun olabilir. Parazitik CVD'yi önlemek için öncül dozlar arasındaki pompa çevrimleri, özellikle düşük reaktör sıcaklıklarında oldukça önemli hale gelebilir. Bu nedenle, inert bir temizleme gazı, taban basıncının 1 mbar mertebesinde olduğu viskoz akış tipi bir

reaktörde tipik olarak kullanılır. Artık öncüllerin ve reaksiyon yan ürünlerinin daha verimli bir şekilde giderilmesi sayesinde, öncül dozlar arasındaki zaman aralığı önemli ölçüde düşürülebilir (Meyer & Riedl, 2012).

ALD'nin öne çıkan özellikleri şunlardır (Parsons vd., 2013):

• **Düşük Sıcaklık Uyumluluğu**: Metal oksitler ve metaller için birçok termal ALD süreci, polimer substratlarla uyumlu sıcaklıklarda, hatta oda sıcaklığı kadar düşük sıcaklıklarda bile kolayca ilerleyebilmektedir.

• **Adhezyon Geliştirme:** Ekzotermik reaksiyonlar, substrat ile kovalent bağ oluşturarak adhezyonu artırabilmektedir.

• **Polimerlere Uygulanabilirlik ve Farklılık:** Sert yüzeylerde ALD, büyüme yüzeyindeki reaktif bölgeler aracılığıyla ilerlemektedir. Ancak birçok polimer küçük moleküllere karşı geçirgen olması ALD öncülerinin yüzey yakınına ve hatta polimer substratın ana kısmına girip çıkmasına izin vermektedir. Bu durum, bazı polimerlerde AKB'nin katı yüzeylerdeki gibi davranmasına yol açarken, diğerlerinde çok farklı nihai reaksiyon ürünleri ortaya çıkarmaktadır.

• **Lewis Asit-Baz Etkileşimleri:** Özellikle yaygın Al_2O_3 ALD reaksiyonunda kullanılan trimetil alüminyum (TMA) güçlü bir Lewis asididir. TMA, polimer içindeki Lewis bazik bölgelerle (genellikle bir O_2'nin eşleşmemiş elektron çifti) katılma bileşikleri oluşturmaktadır. Bu reaksiyonlar genellikle düşük sıcaklıklarda bile ilerleyebilmektedir çünkü geçiş hali bariyeri nispeten küçüktür (25-30 kcal/mol'den az).

• **Yüzey ve Yüzey Altı Reaksiyonlar:** AKB'nin polimerler üzerindeki reaksiyonları, polimerin reaktif gruplarının varlığına veya yokluğuna bağlı olarak yüzeyle sınırlı kalabilmekte veya yüzey altına öncü difüzyonu ve reaksiyonu içerebilmektedir. Örneğin, TMA'nın polipropilen gibi reaktif olmayan polimerlere difüzyonu, yüzey altında partikül büyümesine ve pürüzlü yüzey dokusuna neden olabilmektedir. Ancak polivinil alkol (PVA) veya selüloz gibi reaktif gruplara sahip polimerlerde, reaksiyon genellikle yüzeye veya yüzeye yakın bölgelere sınırlı kalmakta ve daha düzenli bir film kaplaması oluşmaktadır.

• **Malzeme Dönüşümü:** ALD öncülerinin polimerin içine yayılarak fonksiyonel grupları doyurması, polimerin yeni bir organik/inorganik malzemeye dönüştürülmesine yol

açabilmektedir. Bu durumda, başlangıçta oluşan şekil polimer tarafından, malzeme özellikleri ise ALD öncüsü ve reaksiyon dizisi tarafından belirlenmektedir.
ALD ince filmlerin avantajları ve dezavantajları Çizelge 2.1'de özetlenmiştir.

Çizelge 2.1. ALD ince filmlerin avantajları ve dezavantajları (Oviroh vd., 2019)

Avantajları:	Dezavantajları:

• Yüksek kaliteli filmler
  o Film kalınlığının kontrolü
  o Mükemmel tekrarlanabilirlik
  o Yüksek film yoğunluğu
  o Amorf veya kristal film
  o Ultra ince filmler
• Uyumluluk
  o Mükemmel 3D uyumluluğu
  o Geniş alan kalınlık homojenliği
  o Atomik olarak düz ve pürüzsüz yüzey kaplaması
• Zorlu Alt Tabakalar
  o Hassas yüzeyler için nazik biriktirme işlemi
  o Düşük sıcaklık ve stres
  o Mükemmel yapışma
  o Teflon Kaplamalar
• Düşük sıcaklıkta işleme
• Stokiyometrik kontrol
• Kendi kendini sınırlamayla ilişkili doğal film kalitesi
• ALD mekanizmasının kendi kendini bir araya getiren yapısı
• Çok katmanlı yapılar
	• Kimyasal reaksiyonların gerçekleşmesi için gereken süre
	• Ekonomik uygulanabilirlik
	• Çok yüksek malzeme atık oranı
	• Çok yüksek enerji israfı oranı
	• ALD sürecinin yoğun yapısı
	• Nano parçacık emisyonları

2.6. ALD Uygulamaları

CVD'de öncüller eş zamanlı olarak gaz fazında veya yüzeyde reaksiyona girebilirken, ALD'de öncüller, gaz fazı reaksiyonlarını önlemek amacıyla sıralı ve kendi kendini sınırlayan yüzey reaksiyonları yoluyla ayrı ayrı reaksiyona girmektedir. Bu nedenle ALD, büyümenin yüzey kimyası tarafından kontrol edildiği bir yöntemdir.

Geleneksel atomik katman biriktirme (ALD) süreçlerinin çoğu 100 °C'nin üzerindeki substrat sıcaklıklarında gerçekleşse de, polimerler, biyomoleküller ve hassas elektronik cihazlar gibi termal hassasiyete sahip malzemelerin kaplanması için düşük sıcaklıklı ALD yöntemlerine ihtiyaç duyulmaktadır. Bu yöntemler, ALD'nin karakteristik homojenlik, konformalite ve yoğunluk gibi avantajlarını korurken, 100 °C'nin çok altında güvenilir bir işlem penceresi sunmayı amaçlamaktadır. Bugüne kadar, bu prensiple çalışabilen öncül sistemlerinin sayısı oldukça sınırlıdır (Groner vd., 2004; Meyer & Riedl, 2012). Bu sistemler arasında, trimetilalüminyum (TMA) ve su kullanılarak gerçekleştirilen Al_2O_3 biriktirme işlemi, düşük sıcaklıkta ALD için örnek bir model haline gelmiştir (Groner vd., 2004; Putkonen & Niinistö, 2006). Düşük sıcaklıklarda başarılı bir ALD sürecinde için, azalan buhar basıncı ve reaktanların birikimi gibi zorlukların üstesinden gelinmesi ve istenmeyen gaz fazı reaksiyonları ile parazitik CVD oluşumunun engellenmesi gerekmektedir. Ayrıca, düşük sıcaklıkta ALD'nin endüstriyel olarak uygulanabilir bir teknoloji olabilmesi için işlem sürelerinin geleneksel ALD yöntemlerini aşmaması yüksek verimli üretim hedefleri doğrultusunda kritik önem taşımaktadır. Bu nedenle, yüksek verimli üretim hedefleri doğrultusunda, diğer kaplama teknikleriyle benzer seviyede kaplama oranlarına ulaşabilen yeni ALD stratejilerinin geliştirilmesi gerekmektedir (Meyer & Riedl, 2012).

Etkili düşük sıcaklıklı ALD süreçleri için güçlü ekzotermik reaksiyonlara sahip yüksek reaktif öncüllerin kullanımının kritik bir önemi vardır. Örneğin, bulunmaktadır. DEZ ve H_2O kullanılarak yapılan termal ALD ile 80 °C'nin altında dahi başarılı bir şekilde ZnO katmanların biriktirilebildiği, hatta nanolaminatlar formunda alüminyum katkılı ZnO yapıların bile bu yöntemle elde edildiği bildirilmiştir. Ancak, termal ALD ile hazırlanan ZnO katmanlarında, daha düşük işlem sıcaklıklarına inildikçe iletkenlikte benzer bir bozulma eğilimi gözlemlenmiştir (Meyer & Riedl, 2012; Sang vd., 1997).

Film kalitesini iyileştirmek ve düşük sıcaklıklı ALD sıcaklık aralığını genişletmek için bir diğer yaklaşım, ozon veya O_2 plazması kullanılan plazma destekli ALD (PEALD) yöntemidir. 25 ile 120 °C aralığında ZnO'nun PEALD büyümesi rapor edilmiş ancak daha düşük reaktör sıcaklıklarında iletkenliğin azaldığı gözlenmiştir. Özellikle, 65 °C'nin altındaki sıcaklıklarda biriktirilen filmlerde karbonil ve hidroksil gibi kalıntı türleri tespit edilmiştir. Ancak, PEALD'ın iki önemli dezavantajı bulunmaktadır. Birincisi, polimerler veya biyolojik substratlar gibi hassas malzemelerde plazmanın neden olabileceği hasar riskidir. İkincisi ise, plazma türlerinin sınırlı ömrü nedeniyle, yüksek en-boy oranına sahip yapıların derinliklerindeki yüzey reaksiyonlarının engellenmesidir, bu da konformal kaplama elde edilmesini zorlaştırmaktadır (Meyer & Riedl, 2012).

Daha güçlü bir oksitleyici olan hidrojen peroksit (H_2O_2) kullanımı da, oda sıcaklığına kadar inebilen düşük sıcaklıklı ALD süreçlerine olanak tanımıştır (King vd., 2008; Meyer & Riedl, 2012).

Termal olarak hassas yüzeylerde düşük sıcaklıkta ALD kullanımının temel uygulamaları şunlardır:

- **Polimerler, biyomoleküller veya hassas elektronik cihazlar gibi termal olarak hassas yüzeylerin kaplanması**: ALD, bu tür yüzeylerde homojenlik, uygunluk ve yoğunluk gibi karakteristik faydaları sağlamak için 100 °C'nin oldukça altında güvenilir bir işlem penceresi sunmaktadır (Skoog vd., 2013).
- **Esnek koruyucu kaplamalar**: Polimer substratlar üzerinde atomik O_2 erozyonuna karşı veya moleküler türlerin (örn. su, O_2) nüfuzunu engellemek için bariyer katmanları olarak kullanılmaktadır (Leskelä vd., 2014).
- **İşlevsel substratların hazırlanması**: Selüloz kağıdının faydalı özelliklerinin ALD'nin karmaşık yüzeyleri kaplama yeteneğiyle birleşimi sayesinde, geniş alanlı biyo-yapışkan yüzeyler veya fotokatalitik kompozitler elde edilmektedir (Kemell vd., 2005).
- **Biyolojik nanoyapıların prototiplenmesi**: Örümcek ipeği gibi biyolojik yapıların ALD infiltrasyonu ile modifikasyonu, üstün mekanik özelliklere sahip

yeni hibrit malzemelerin üretilmesini sağlamaktadır (S.-M. Lee vd., 2012; Oviroh vd., 2019).

- **Nem/hava hassasiyetine sahip optoelektronik (organik) cihazların yüksek verimli kapsüllenmesi**: Yoğun katmanlar sağlayarak aşırı termal etki nedeniyle cihazın bozulmasını önlemektedir (Leskelä vd., 2019).
- **Sensör sistemleri veya MEMS (Mikro Elektro-Mekanik Sistemler) için koruyucu kaplamaların hazırlanması**: Zorlu/aşındırıcı ortam koşullarında (in vivo izleme) çalışma için kullanılmaktadır (Herrmann vd., 2007; Oviroh vd., 2019).
- **Organik ışık yayan diyotların (OLED'ler) ve organik fotovoltaik hücrelerin (OPV'ler) kapsüllenmesi**: Bu cihazlar son derece hassas ve reaktif malzemelerden oluşur; ALD, yoğun ve sızdırmaz kapsülleme katmanları oluşturarak hızlı bozulmayı ve sınırlı ömrü önlemektedir. Özellikle Al_2O_3 /ZrO_2 nanolaminat yapıları, kapsülleme performansını daha da arttırmaktadır (Lu vd., 2021).
- **Gaz difüzyon bariyerleri**: Gıda ambalajından düz panel ekranlara veya plastik substratlar üzerinde büyütülen güneş hücrelerine kadar çeşitli uygulamalar için gereklidir. ALD'nin çok düşük sıcaklıklarda (<100 °C) çok yoğun filmler biriktirme avantajı, termal olarak çok hassas substratlar üzerinde bile yüksek kaliteli gaz difüzyon bariyerleri oluşturmak için umut verici bir teknik olmasını sağlamaktadır (Dias vd., 2019).
- **Esnek uygulamalar için bariyer katmanları**: ALD katmanlarının esnek substratlar üzerindeki mekanik sağlamlığını artırmak için ALD ve moleküler katman biriktirme (MLD) kombinasyonu gibi yaklaşımlar önerilmiştir. MLD, poliamid ve poliüretan gibi polimer benzeri filmler oluşturarak dayanıklı ve esnek organik/inorganik hibrit sistemlerin koruyucu kaplamalar olarak kullanılmasını sağlamaktadır (Zhao vd., 2021).

2.7. Polimerler Üzerinde ALD Kaplamaların Büyüme Mekanizmaları

Al_2O_3 Filmlerin Büyüme Mekanizması

H_2O ve TMA öncüllerinden Al_2O_3 filminin ALD ile büyütülmesi, aşağıdaki iki temel reaksiyonlara dayanmaktadır (Tsai vd., 2017).

1. TMA Dozajlama Adımı:

$$AlOH^* + Al(CH_3)_3 \rightarrow AlOAl(CH_3)_2^* + CH_4 \quad (1)$$

2. H_2O Dozajlama Adımı:

$$AlCH_3^* + H_2O \rightarrow AlOH^* + CH_4 \quad (2)$$

Bu denklemlerde yıldız (*) ile işaretlenen türler, yüzeydeki aktif bölgeleri temsil etmektedir. Film büyüme döngüsü, H_2O ve TMA öncüllerinin ardışık olarak yüzeye dozajlanması ile gerçekleşir. İlk adımda, hidroksil (-OH) gruplarıyla sonlanmış yüzeye TMA molekülleri gönderilir. TMA, bu yüzey hidroksil gruplarıyla kendi kendini sınırlayan bir reaksiyona girerek yüzeye kovalent olarak bağlanır ve yan ürün olarak metan (CH_4) gazı açığa çıkarır. İkinci adımda ise yüzeye su buharı dozajlanır. Su molekülleri, yüzeydeki metil ($-CH_3$) gruplarıyla reaksiyona girerek yüzeyi yeniden hidroksil gruplarıyla sonlandırır ve tekrar metan gazı salınımına neden olur. Bu iki adımın döngüsel olarak tekrarlanması, Al_2O_3 filminin katman katman büyümesini sağlar.

ZnO Filmlerin Büyüme Mekanizması

Benzer şekilde ZnO ALD filmleri, H_2O ve DEZ öncüllerinin ardışık olarak dozajlanması ile aşağıdaki reaksiyonlar uyarınca biriktirilir (Tsai vd., 2017).

1. DEZ Dozajlama Adımı:

$$ZnOH^* + Zn(CH_2CH_3)_2 \rightarrow ZnOZn(CH_2CH_3)^* + C_2H_6 \quad (3)$$

2. H_2O Dozajlama Adımı:

$$Zn\ (CH_2CH_3)\ ^*+H_2O \rightarrow ZnOH^* + C_2H_6 \quad (4)$$

Bu mekanizmada da yıldız (*) işareti, yüzeydeki aktif bölgeleri göstermektedir. Döngü, hidroksil gruplarıyla kaplı yüzeye DEZ'in dozajlanması ile başlar. DEZ, yüzeydeki -OH gruplarıyla reaksiyona girerek yüzeye bağlanır ve yan ürün olarak etan (C_2H_6) gazı oluşur. Ardından, su buharı dozajlanarak yüzeydeki etil ($-C_2H_5$) grupları ile reaksiyona girmesi sağlanır. Bu reaksiyon, yüzeyin yeniden hidroksil gruplarıyla sonlanmasını ve bir sonraki döngü için hazır hale gelmesini sağlar. Bu ardışık reaksiyonlar, ZnO filminin atomik düzeyde kontrollü büyümesine neden olur.

2.8. Polimerler Üzerinde ALD Kaplamaların Bariyer Özellikleri

Ambalaj malzemeleri için ALD yönteminin kullanılması, önemli bir potansiyel sunmakla birlikte bazı zorlukları da beraberinde getirmektedir. ALD ambalajlardaki alüminyum folyoya alternatif olarak ambalaj laminatlarındaki polimer katmanlarının kalınlığını azaltmaya, malzeme performansını iyileştirerek enerji geri kazanımına ve daha hafif ambalajlar üretilmesine imkan tanıyabilir. Bu yöntemle kaplanmış filmlerin buharlara, gazlara karşı gelişmiş bir difüzyon bariyeri oluşturduğu ve antibakteriyel etknlik gösterdiği kanıtlanmıştır. Ancak bu kaplamaların, özellikle neme karşı bariyer özellikleri, daha zorlu paketleme uygulamaları için henüz yeterli düzeyde değildir (Vähä-nissi vd., 2012; Vähä-Nissi vd., 2014).

Daha önceki bölümlerde belirtildiği gibi, PE, PP, PET vb. petrol bazlı kaynaklardan üretilen sentetik, biyolojik olarak parçalanamayan polimerler, nispeten düşük maliyetleri ve yüksek performansları nedeniyle gıda ve farmasötik ambalajlama uygulamalarında yaygın olarak kullanılmaktadır. Bununla birlikte, bu polimerlerin kullanımıyla ilgili artan çevresel kaygılar yeni çözümlere ihtiyaç duyulmasına neden olmuş ve biyopolimerler ambalajlama için çevre dostu bir çözüm olarak kabul edilmiştir (Keskiväli vd., 2021). Fakat doğal polimerlerin neme karşı duyarlılığı ve zayıf bariyer özellikleri bu malzemelerin daha yaygın kullanılmasının önüne geçmektedir. Yenilenebilir kaynaklardan yeni malzemelerin ticarileştirilmesi için bu malzemelerin özelliklerinin,

geri dönüştürülebilirlikten ödün vermeden halen kullanılmakta olan malzemelerin özelliklerine uygun seviyelere çıkarılması gerekmektedir. Biyopolimerlerin bariyer özelliklerini geliştirmek için kullanılan etkin bir yöntem de yüzeylerinin ince bir inorganik katman ile kaplanmasıdır.

Bu alanda yapılan çalışmalar, ALD kaplamaların etkinliğini ortaya koymaktadır. Hirvikorpi, vd., (2011)'nin çalışmasında PLA filminin su buharı bariyeri özelliklerinin, PEM + Al_2O_3 çift kaplamasının kullanılmasından sonra önemli ölçüde geliştiği gösterilmiştir. PLA filmi üzerinde bir ara ürün olarak ince bir PEM filminin Al_2O_3 kaplamasından önce kullanılmasının, çevre dostu gıda ve farmasötik ambalaj uygulamalarında biyopolimerlerin kullanımını genişletebileceği ifade edilmiştir. Ayrıca Kääriäinen vd., (2011)'nın çalışmasında PE, PP, PET ve PLA ile yapılan çalışmada 10 nm'lik bir oksit tabakası ile O_2 geçişi kaplanmamış malzemeye kıyasla 10 kat azaltıldığı görülmüştür. ALD oksit tabakalarının, esnek ambalaj malzemeleri üzerinde yüksek kaliteli difüzyon bariyerleri olarak uygulanabilirliği gösterilmiştir.

Bu alanda yapılan çalışmalar, ALD kaplamaların etkinliğini ortaya koymaktadır. O_2'nin varlığı, ilaç veya yiyeceklerin bozulmasına neden olarak ürün kalitesini düşürdüğü için, O_2'in geçirgenliğine karşı bariyer özelliği iyi malzemelere ihtiyaç duyulmaktadır. ALD filmleri üzerinde yapılan mekanik çalışmalar çoğunlukla elastik modül, sertlik ölçümü veya artık gerilme üzerine yoğunlaşmıştır (Chawla vd., 2019). Bull (2014)'in çalışmasında polimerler üzerindeki modül uyumsuz seramik filmlere ilişkin güvenilir modül ve sertlik verilerinin ancak uygun bir modelleme yaklaşımı benimsendiğinde elde edilebileceği belirtilmiştir. Jen vd. (2012) çalışmasında HSPEN substratında Al_2O_3 ALD filminin kalınlığı azaldıkça, kırılmanın başladığı kritik gerinim değerinin arttığını göstermiştir. Çalışmada, 80 nm film kalınlığında %0,52 olarak ölçülen kritik gerinim değeri, 5 nm film kalınlığında %2,4'e yükselmiştir.

Son yıllarda yapılan çalışmalar, tek katmanlı oksitler yerine nanolaminat yapıların potansiyeline odaklanmıştır. Chawla vd., (2019)'nin çalışmasında, PET + Al_2O_3/ZnO nanolaminat malzemelerin mekanik kırılma, kristallik ve 02 geçirgenliğini analiz edildiğinde hem O_2 geçirgenliği hem de ZnO kristalliğinin nanolaminasyon ile azaltıldığı

görülmüştür. Çekme gerilimi testleri sırasında farklı kalınlıklarda test edilen Al_2O_3/ZnO nanolaminatların gerinim yönüne dik, çok düz ve paralel çatlaklar gözlemlenmiştir.

Struller vd., (2019)'nın flexo ve gravür baskı işlemlerinin etkisini inceledikleri çalışmalarında, bu işlemlerin seramik bariyer tabakasına zarar verdiği fakat baskı, laminasyon, dilme ve poşet yapma/doldurma gibi dönüştürme adımlarından önce koruyucu bir son katın kullanılmasıyla AlO_x kaplı filmin bariyer özelliklerinin korunduğu bulunmuştur.

Chawla vd., (2019)'nin çalışmasında, PET üzerindeki Al_2O_3/ZnO nanolaminatları potansiyel bariyer katmanları olarak değerlendirilmiştir. Yaklaşık 250 nm kalınlıktaki çeşitli nanolaminatlar üretilip ve mikroyapıları bakımından karakterize edildikten sonra mekanik özellikler, yani kırılma zorlaması, kritik eğilme yarıçapı, arayüzey kayma gerilmesi ve çift katman kalınlıklarının bir fonksiyonu olarak çatlama davranışını incelenmiştir. Ayrıca farklı nanolaminatların gaz geçirgenliği de O_2 gazı için değerlendirilmiştir. PET üzerindeki ALD kaplamalarının O_2 gazı geçirgenliği ölçümleri, nanolaminatların $9{,}4 \times 10^{-3}$ O_2 cm^3 m^{-2} $gün^{-1}$ ile iyi bariyer özelliklerine sahip olduğu görülmüştür. Bu, değer, 175 μm kalınlığındaki referans PET folyodan yaklaşık 1000 kat daha az geçirgen bir yapıya işaret etmektedir. Al_2O_3/ZnO nanolaminat kaplamaların bu özelliği, gaz bariyeri olarak kullanım potansiyellerini vurgulamaktadır. Malzemelerin mekanik kırılma, kristallik ve 0_2 geçirgenliğini analiz edildiğinde, hem O_2 geçirgenliği hem de ZnO kristalliği nanolaminasyon ile azaltılmıştır. Kristalinite geçirgenlikteki azalmayı açıklamamaktadır fakat mekanik olarak rijit ve geçirimsiz ince film kaplamaların tasarımında bu üç parametrenin bağımsız olarak ayarlanabileceğini görülmektedir. Bu çalışmada sunulan sonuçlar, ALD filmlerinin organik elektronikler için gaz bariyeri katmanları olarak uygulanmasının yanı sıra gıda ve ilaç ambalajlama endüstrileri için yeni yollar açmaktadır.

Özetle bu çalışmalar, ALD filmlerinin özellikle de nanolaminat yapılarının sadece organik elektronikler için değil, aynı zamanda gıda ve ilaç ambalajlama endüstrileri için de yüksek performanslı gaz bariyeri katmanları olarak uygulanabileceğini göstermekte ve bu alanda yeni ufuklar açmaktadır.

2.9. ALD Uygulamalarında Karşılaşılan Zorluklar

ALD yönteminin, özellikle polimer substratlar üzerinde yüksek performanslı bariyer katmanları oluşturma potansiyeli yüksek olsa da hem genel hem de sürece özgü bir dizi önemli zorluk ve sınırlamaları bulunmaktadır:

- Substrat Yüzey Kimyası: İlk büyüme mekanizmasının gerçekleşebilmesi için substratın kimyasal işlevselliği kritik öneme sahiptir. Bazı durumlarda yüzeyin ön işlemden geçirilmesi gereklidir.
- İşlem Sıcaklığı Uyumluluğu: En yüksek kalitede film yoğunluğu ve saflığı genellikle yüksek sıcaklıklarda elde edilir. Ancak polimer substratlar, metallere kıyasla düşük erime noktalarına sahip oldukları için düşük işlem sıcaklıkları gerektirirler. Bu durum, film kalitesi ile substrat bütünlüğü arasında bir denge kurulmasını zorunlu kılar.
- Üretim Verimliliği ve Maliyet: Geleneksel ALD, zaman ve maliyet açısından dezavantajlı olabilen işlemler bütünüdür.
- Sürekli rulodan ruloya (roll-to-roll) sistemlere entegrasyonu ise teknik güçlükler içermektedir.
- Mekanik Kırılganlık: ALD ile üretilen seramik kaplamalar doğaları gereği kırılgandır ve bu da onları esnek polimerler üzerinde çatlamaya karşı hassas hale getirir. Ancak bu çatlama eğilimi, kaplama kalınlığının azalmasıyla birlikte düşmektedir.
- Güvenlik Endişeleri: Nano kaplama malzemelerinin potansiyel çevresel ve sağlık etkileri, üzerinde çalışılması gereken önemli bir güvenlik konusudur (Heikkila, 2011).

Bu zorlukların aşılabilmesi için gerekli önlemler alınmalı ve işlem adımlarının ekonomik ve uygulanabilir olabilmesi amacıyla teknolojik altyapının geliştirilmesine yönelik bilimsel çalışmalar yürütülmelidir.

Düşük sıcaklıkta ALD süreçlerinin karşılaştığı başlıca zorluklar şunlardır (Meyer & Riedl, 2012):

Termal Olarak Hassas Yüzeyler: ALD süreçlerinin büyük çoğunluğu 100 °C'yi aşan substrat/reaktör sıcaklıklarında gerçekleşirken, polimerler, biyomoleküller veya hassas elektronik cihazlar gibi termal olarak hassas substratların kaplanması için 100 °C'nin

oldukça altında güvenilir bir işlem penceresi gereklidir. Bu durum, öncül kimyasının ve işleme teknolojisinin sınırlarını zorlamaktadır.

Sınırlı Öncü Sistemleri: Prensipte düşük sıcaklıklarda ALD süreçlerine izin veren öncül sistemlerin sayısı sınırlıdır. Örneğin, metallerin tekil malzeme olarak ALD ile biriktirilmesi, uygun indirgeyici ajanların ve yüzey fonksiyonelleşmesinin eksikliği nedeniyle hala tam olarak gelişmemiştir.

Azalan Buhar Basıncı: Düşük biriktirme sıcaklıkları için öncülerin reaktivitesinin yanı sıra, onların buhar basıncı en belirgin sınırlayıcı faktördür. Düşük sıcaklıklarda azalan buhar basıncıyla başa çıkabilen ve reaktanların birikmesini önleyen süreçler zorunludur.

Parazitik Kimyasal Buhar Birikimi (CVD) Riski: Reaktantların birikmesini ve istenmeyen gaz fazı reaksiyonlarını veya parazitik CVD'yi önlemek zorludur. Bu durum öncülerin reaktör hacminden tam olarak uzaklaştırılamaması durumunda, parazitik CVD, büyüme oranlarında önemli varyasyonlara, homojenlik eksikliğine ve genel olarak kötüleşen film özelliklerine (daha düşük yoğunluk, artan pürüzlülük vb.) yol açar. Özellikle, ZrO_2/ Al_2O_3 nanolaminatlarında görülen dalgalı yapıların veya kısa arındırma sürelerinde film kalınlığının artmasının parazitik CVD'den kaynaklandığı düşünülmektedir.

Uzun İşlem ve Arındırma Süreleri: Düşük sıcaklıklarda işlem, ALD penceresinin kenarına doğru ilerlediğinden, öncü darbeleri arasındaki arındırma süresi uzatılmalıdır. Özellikle H_2O dozlamasından sonra arındırma, H_2O'nun reaktör duvarlarından daha yavaş desorpsiyonu nedeniyle 100 °C'nin altında 100 saniyeden uzun arındırma süreleri gerekli bulunmuştur. Bu uzun arındırma süreleri nedeni ile 100 nm kalınlığında bir metal oksit tabakası için işlem süresi 50 saate kadar çıkabilir. Ancak yüksek verimli üretim için düşük sıcaklıktaki ALD'deki işlem sürelerinin geleneksel ALD sürelerini aşmaması gerekmektedir.

Düşük Film Kalitesi ve Özellikleri: Düşük sıcaklıklarda daha yavaş reaksiyon kinetiği nedeniyle büyüme hızı azalır. Al_2O_3 filmlerinin yoğunluğu yüksek sıcaklık biriktirmelerine kıyasla önemli ölçüde düşüktür; örneğin, 33 °C'de yoğunluk değerleri yaklaşık 2,5 g/cm³ olarak rapor edilmiştir, oysa tipik amorf Al_2O_3 yoğunlukları 3,5–3,7

g/cm³ aralığındadır. Daha düşük büyüme sıcaklıklarında kırılma indisi ve bağıl dielektrik sabiti azalır, bu da daha yüksek safsızlık seviyeleri ve azaltılmış film yoğunluğuna bağlanır. Düşük sıcaklıklarda hazırlanan Al_2O_3 filmlerde küçük boşluklar ve süngerimsi morfoloji gibi kusurlar görülebilir. Bu, gaz halindeki türler için daha yüksek geçirgenlik kanalı yoğunluğuna yol açarak gaz difüzyon bariyeri olarak uygunluklarını etkiler. 177 °C'nin altındaki büyüme sıcaklıklarında TMA/H_2O ALD süreciyle hazırlanan filmlerde eksik öncü reaksiyonu nedeniyle Al-OH türlerinin birikimi gözlenmiştir.

Plazma Destekli ALD (PEALD) Sınırlamaları: PEALD, fonksiyonel malzemelerin ALD büyümesi için sıcaklık penceresini genişletme potansiyeline sahip olsa da polimerler veya biyolojik substratlar gibi hassas malzemelerde hasara neden olabilir. Plazma tarafından üretilen uyarılmış türlerin sınırlı ömrü nedeniyle, plazma türleri tarafından kolayca erişilemeyen yüksek en-boy oranlı yüzeylerde yüzey reaksiyonları engellenir.

Mekanik Dayanıklılık: Esnek substratlarda ALD katmanlarının mekanik sağlamlığı hala sınırlı çalışmalarla incelenmektedir. Özellikle tekrarlanan bükülmelerde çatlak oluşumu, gaz geçirgenlik bariyerlerinin esnek uygulamalar için kullanılabilirliğini ciddi şekilde tehlikeye atabilir. Örneğin, 5 nm ince alümina katmanlar için %5 kritik gerinim bulunurken, 125 nm kalınlığındaki katmanlar için kritik gerinim önemli ölçüde sadece %0,88'e düşmüştür.

Sonuç olarak, karşılaşılan bu zorlukların aşılması, işlem adımlarının ekonomik ve endüstriyel olarak uygulanabilir hale getirilmesi için hem öncül kimyasında hem de reaktör teknolojisinde yenilikçi bilimsel çalışmaların sürdürülmesini gerektirmektedir.

2.10. İnce Filmlerin Mekanik Özellikleri

ALD'nin çeşitli malzemeler üzerinde biriktirilmesi ile ilgili çalışmalar artmasına rağmen, farklı malzemeler üzerindeki işleme süreçlerinin ayrıntılı olarak netleştirilmesi gerekmektedir. ALD kaplamaların mekanik özellikleri, proses entegrasyonu, uyumluluk ve cihazların uzun vadeli güvenilirliğinde önemli bir rol oynamaktadır. Bu durum, özellikle ALD kaplamaların elleçleme veya işleme sırasında kırılma riski taşıyan esnek yüzeylerdeki uygulamalar için geçerlidir. Buna rağmen, ALD filmlerinin mekanik

performansını inceleyen az sayıda çalışma bulunmaktadır. ALD nanolaminatların hem gaz bariyeri hem de mekanik özellikleri, kullanılan malzemeler, katmanlama yapısı ve arayüzey özellikleri gibi çeşitli faktörlerden etkilenmektedir (Sun, 2012). Mekanik özellikleri etkileyen başlıca faktörler şunlardır:

Mekanik özellikleri;

- Film veya çift katman (bilayer) kalınlığı,
- Alt tabakanın fiziksel ve mekanik özellikleri,
- Ara yüzey malzemesi ve yapışma kuvveti,
- Yüzey altı büyüme davranışı,
- Kritik eğilme yarıçapı gibi faktörler etkilemektedir (Chawla vd., 2019).

Kırılma, genel olarak bir malzeme veya yapı üzerinde bir veya daha fazla çatlağın yayılması sonucunda malzemenin tamamen veya kısmen ayrılması olarak tanımlanır. Bu nedenle, kırılma mekaniği temel olarak malzemelerdeki çatlak yayılımını inceler. Yumuşak substratlar üzerindeki sert filmlerin gerilim altında kırılması, alt tabaka ve kaplama tabakasındaki kanal formları tarafından önlenecektir. Kırılma mekaniği, doğrusal elastik kırılma mekaniği ve doğrusal olmayan kırılma mekaniği olarak ikiye ayrılmaktadır. Filmdeki gerilim filmin çekme mukavemetini aştığında çatlak oluşumu meydana gelir. Çatlakların yanal yayılması, gerilme yoğunluğu faktörü ile ilişkilidir (Sun, 2012).

2.11. ALD Teknolojisini Geliştirmek için Yenilikçi Yaklaşımlar

Düşük sıcaklık ALD teknolojisini geliştirmek için öncül kimyası ve işleme teknolojisinin mevcut sınırlamalarının üstesinden gelmeyi amaçlayan çeşitli yenilikçi yaklaşımlar önerilmiştir. Önerilen yenilikçi yaklaşımlar şunlardır (Meyer & Riedl, 2012):

Yeni ALD İşleme Stratejileri Geliştirilmesi: Yüksek verimli üretim için, düşük sıcaklıktaki ALD işlem sürelerinin geleneksel ALD süreçlerini aşmaması gerekmektedir. Bu nedenle, düşük sıcaklıklarda ve diğer kaplama teknikleriyle aynı mertebede kaplama hızlarında (nm/(s m^2)) çalışabilen yeni ALD işleme stratejileri geliştirilmelidir.

Öncül Kimyasında Gelişmeler: Yeterli uçuculuk ve reaktiviteye sahip öncü sistemler geliştirilmelidir. Özellikle metallerin tekil malzeme olarak ALD ile biriktirilmesi, uygun indirgeyici ajanların ve yüzey fonksiyonelleşmesinin yetersizliği nedeniyle sınırlıdır. Bu eksikliklerin giderilmesi gerekmektedir.

Reaktant Birikimini Önleyen Süreçler: Düşük biriktirme sıcaklıkları, öncülerin reaktivitesinin yanı sıra buhar basıncı da önemli bir sınırlama olmaktadır. Düşük sıcaklıklarda azalan buhar basıncına rağmen prosesi devam edebilen ve reaktantların birikmesini önleyen yöntemler geliştirilmelidir. Bu durum istenmeyen gaz fazı reaksiyonlarını ve parazitik CVD oluşumunu engellemek açısından kritik önemdedir.

Gelişmiş Pompalamalı Reaktör Konseptleri: Pompalama stratejileri ile öncü dozajı sırasında ve sonrasında taşıyıcı gaz kullanımının optimize edilmesi gereklidir. Reaktör içinde öncülerin uzun süre kalması, parazitik CVD riskini artırabilir. Viskoz akış tipi reaktörlerde, artık öncüleri ve reaksiyon yan ürünlerini verimli şekilde uzaklaştıran atıl gaz kullanımı, dozaj süreleri arasındaki bekleme süresini önemli ölçüde kısaltabilir.

Reaktör Odası Olmadan Atmosferik Basınç ALD (Spatial ALD): Reaktör tabanlı ALD konseptini ortadan kaldıran bu yöntemde, işlem atmosfer basıncında gerçekleşir. Bu yöntemde özel tasarlanmış bir biriktirme başlığı, her reaktantın substrat yüzeyi boyunca kontrollü bölgelerde tutulmasını sağlar. Atıl gaz çıkışları, gazların kanallar arasında karışmasını engeller; ek egzoz yuvaları, fazla malzemelerin ve reaksiyon ürünlerinin uzaklaştırılmasını kolaylaştırır. Substrat ile başlık arasındaki kritik mesafe (d) basınç gradyanını belirler; büyük d değerleri istenmeyen gaz fazı reaksiyonlarına yol açabilir. Substratın, başlıktaki gaz dağıtım yuvalarına dik hareket etmesi, geleneksel ALD'deki gibi sıralı reaktant maruziyetini sağlar. Bu yaklaşım, düşük sıcaklık ALD için elverişli görünmektedir ve uzaysal olarak seçici ALD ya da ALD baskısı uygulanabilir.

Rulo-Rulo (Roll-to-Roll) ALD Süreçleri: Esnek bir substratın her biri iki ALD öncüsünden biriyle doldurulmuş iki ayrı odadan geçirildiği rulo-rulo ALD sürecidir. Öncül dolu alanlar arındırma gaz bölgeleriyle ayrılmıştır. Bu yaklaşımlar, ALD'yi sürekli üretim ortamına entegre etme potansiyeli sunmaktadır.

ALD ve Moleküler Katman Biriktirme (MLD) Kombinasyonu: Esnek substratlar üzerindeki ALD katmanlarının mekanik dayanıklılığını artırmak için ALD ve MLD'nin bir arada kullanılması önerilmektedir. MLD, ALD'ye benzer hassasiyetle organik, polimer benzeri filmler üreten bir yöntemdir. Alucone'a kıyasla daha yüksek tokluğa sahip poliamid ve poliüretan gibi "pasif" polimerlerin MLD büyümesi, organik elektronik cihazlar ve diğer uygulamalar için dayanıklı ve esnek organik/inorganik hibrit kaplama sistemleri geliştirilmesine olanak sağlayabilir

2.12. Polimerik Malzemeler ve Geçirgenlik

Polimerik malzemelerin bariyer özellikleri difüzyon katsayısı (D), çözünürlük katsayısı (S) ve geçirgenlik katsayısı (P) olmak üzere üç ana parametre ile tanımlanır. Bu parametreler, aşağıda açıklanmıştır (Twede vd., 2015).

Difüzyon katsayısı (D), nüfuz eden bir maddenin (penetrant) konsantrasyon gradyanı etkisiyle bir ortam içindeki akış hızını nicel olarak ifade eden temel bir parametredir. Bu katsayı, her zaman belirli bir penetrant-polimer çiftine özgü olup, Arrhenius yasasına uygun olarak sıcaklığa bağımlı bir süreç sergilemektedir (L'vov, 2007). Sıcaklığın yanı sıra, penetrant konsantrasyonu ve plastikleştiricilerin varlığı gibi faktörler, difüzyon katsayısı değerini doğrudan etkilemektedir.

Çözünürlük katsayısı (S), bir polimerin belirli bir nüfuz eden maddeyi absorbe etme kapasitesini gösteren temel bir parametredir. En basit çözünürlük ilişkisi, düşük penetrant konsantrasyonlarında geçerli olan ve bir gazın çözünen miktarının kısmi basınca orantılı olduğunu belirten Henry yasası ile tanımlanmaktadır. Ancak, yüksek basınç altında PET içindeki CO_2 gibi durumlarda, çözünürlük davranışını daha doğru bir şekilde modellemek için Henry ve Langmuir yasalarının bir kombinasyonunu içeren çift modlu sorpsiyon modeli kullanılmaktadır. Bu yaklaşım, Henry yasası ile temsil edilen hacimsel çözünürlüğün yanı sıra, Langmuir yasası ile tanımlanan polimer matrisindeki mikro boşluklara adsorpsiyonu da hesaba katarak polimer-gaz etkileşimini daha ayrıntılı bir şekilde açıklar.

Geçirgenlik katsayısı (P), bir polimerin bariyer performansını nicel olarak ifade eden en kapsamlı parametredir. Bu katsayı, penetrantın polimer içindeki hareket hızını belirleyen difüzyon (D) ve polimerin absorbe etme kapasitesini gösteren çözünürlük (S) katsayılarının birleşik etkisini temsil eder. Bu üç parametre arasındaki temel ilişki, $P=D\times S$ denklemi ile tanımlanır. Ancak bu basit ilişki, yalnızca difüzyon katsayısının konsantrasyondan bağımsız olduğu ve çözünürlüğün Henry yasasına uyduğu ideal koşullar altında geçerlidir. Bu özelliklerin ölçümü için su buharı iletim hızının belirlenmesinde ASTM E96 ve O_2 geçirgenliğinin belirlenmesinde ASTM D1434 gibi standart test yöntemleri mevcuttur.

Bir malzemenin bariyer özellikleri, penetrant maddelerin difüzyon ve sorpsiyonuna karşı gösterdiği direnç ile tanımlanmaktadır. Bu özellikler, geçirgenlik katsayısı (P) aracılığıyla nicel olarak ifade edilmektedir. Geçirgenlik katsayısı, bir penetrantın polimerik matristeki hareket hızını gösteren difüzyon katsayısı (D) ile polimerin absorbe etme kapasitesini belirten çözünürlük katsayısının (S) bir ürünüdür ($P=D\times S$). Bu temel ilişkiye göre, üstün bariyer performansı sergileyen bir polimerin, hem difüzyon hem de çözünürlük katsayılarının düşük değerlere sahip olması beklenmektedir. Bu katsayılar, hem penetrantın polimere nüfuz etme (sorpsiyon) hem de polimerden salınma (desorpsiyon) süreçleri için geçerlidir (Twede vd., 2015).

Polimerlerin difüzyon ve çözünürlük davranışlarını etkileyen başlıca faktörler aşağıda özetlenmiştir:

Kimyasal Yapı: Hem polimerin hem de penetrantın kimyasal bileşimleri arasındaki etkileşim, difüzyon ve çözünürlük katsayılarını doğrudan belirlemektedir.

Polimer Morfolojisi: Difüzyon ve sorpsiyon süreçleri esasen polimerin amorf fazında gerçekleştiğinden, yarı-kristal yapı oranı ve düzeni kritik bir rol oynamaktadır.

Sıcaklık: Sıcaklıktaki artış, polimer zincirlerinin hareketliliğini artırarak difüzyonu hızlandırırken, penetrantın polimerdeki çözünürlüğünü genellikle azaltmaktadır.

Cam Geçiş Sıcaklığı (T_g): Polimerin esnekliğindeki bu önemli geçiş noktası, zincir segment hareketliliğini etkilediği için bariyer özelliklerinde belirleyici bir rol oynamaktadır.

Katkı Maddeleri: Plastikleştiriciler ve dolgu maddeleri gibi bileşenlerin varlığı, polimer matrisinin yapısını ve geçirgenliğini önemli ölçüde değiştirebilir (Twede vd., 2015).

2.13. Su Buharı Bariyeri

Gaz difüzyon bariyerleri, gıda ambalajından düz panel ekranlara ve plastik alt tabanlar üzerinde üretilen güneş hücrelerine kadar birçok uygulamada kritik öneme sahiptir. ALD, düşük sıcaklıklarda (<100 °C) yoğun filmler biriktirme olanağı sağladığından, termal olarak kırılgan alt tabakalarda dahi yüksek kaliteli gaz difüzyon bariyerleri elde etmek için umut verici bir yöntemdir (Meyer & Riedl, 2012). Düşük sıcaklıkta ALD ile biriktirilen Al_2O_3 filmlerinin, oda sıcaklığında 10^{-5} g/(m^2 gün) değerinin altında su buharı iletim oranlarına (WVTR) sahip etkili gaz difüzyon bariyerleri oluşturabildiği gösterilmiştir (Groner & George, 2006). Alternatif metal oksit/polimer katmanlarından veya metal oksit/metal oksit katmanlarından oluşan çok katmanlı yapılarla, WVTR ve boşluk (gözenek) yoğunluğunda iyileşmeler rapor edilmiştir (Charton vd., 2006). Bununla birlikte, bariyer katmanlarının mekanik özellikleriyle ilgili çalışmalar sınırlıdır. Özellikle tekrarlanan bükülme sırasında çatlak oluşumu, bu bariyerlerin esnek uygulamalarda kullanımını kısıtlayan önemli bir faktördür. Örneğin, 5 nm kalınlığındaki alümina katmanlarında çatlak oluşumunun başladığı kritik gerinim değeri %5 iken, 125 nm kalınlığındaki katmanlarda bu değer %0,88'e kadar düşmektedir. Aynı çalışmada, katman sisteminin genel mekanik dayanımını artırmak amacıyla Al_2O_3 ve alucone çok katmanlı sistemler gibi inorganik/organik hibrit yapılar önerilmiştir. Bu yaklaşımın temelinde, komşu inorganik alt katmanların mekanik olarak birbirinden ayrılması fikri yatmaktadır. Böylece, katman sisteminin iç geriliminin önemli ölçüde azalması beklenmektedir. Bu yaklaşım, çok katmanlı yapılar genellikle tek katmanlara kıyasla daha küçük bir kritik gerinim gösterdiğinden, ALD ve MLD kombinasyonu yeni nesil esnek bariyer kaplamalar için umut verici görünmektedir (Dameron vd., 2008).

2.14. Gıda Ambalajlarından Migrasyon ve Migrasyon Analizleri

Gıda ambalajı, depolama ve nakliye sırasında gıda ürünlerinin kalitesini ve güvenliğini korumak ve raf ömrünü uzatmak için kullanılır. Bu koruma O_2, ışık, nem, bozulmaya neden olan mikroorganizmalar, kimyasal kirleticiler, mekanik direnç vb. gibi olumsuz faktörlerin veya koşulların önlenmesiyle sağlanır. Bunu yapabilmek için ambalaj malzemeleri fiziksel koruma sağlamanın yanı sıra, her ürün için yeterli raf ömrü elde etmek ve gıda kalitesini ve güvenliğini korumak için gerekli olan uygun fizikokimyasal koşulları da oluşturur. Ambalaj malzemeleri, mekanik, optik ve termal özellikler gibi temel özelliklerine ek olarak, mikrobiyal kontaminasyonu önlemeli, nem kaybını veya kazanımını engellemeli ve diğer bileşiklerin (su buharı, O_2, CO_2 ve aromalar ve kokular gibi diğer uçucu bileşikler) nüfuz etmesine karşı bir bariyer görevi görmelidir (Echegoyen vd., 2016).

Gıda güvenliği ve kalitesinin korunması, ambalaj malzemelerinin kullanımıyla yakından ilişkilidir. Bu bağlamda, gıda ambalajlarından ürüne kimyasal madde geçişi olarak tanımlanan migrasyon, hem tüketici sağlığı hem de ürünün duyusal özellikleri açısından kritik bir öneme sahiptir. Migrasyon, ambalaj malzemesinin yapısındaki düşük molekül ağırlıklı kimyasal bileşenlerin, ambalaj ile temas halinde olan gıda matrisine fiziksel transferidir. Bu süreç, termodinamik bir olgu olup, ambalaj malzemesi ile gıda ürünü arasındaki konsantrasyon farkından kaynaklanan bir kütle transferi mekanizması ile gerçekleşir (Arvanitoyannis & Bosnea, 2010).

Ambalajlardan gıdaya madde geçişinin temel mekanizmaları difüzyon, adsorpsiyon, desorpsiyon ve buharlaşma olarak bilinmektedir. Gıdayla doğrudan temas durumunda migrasyon hızını etkileyen farklı faktörler göç miktarını önemli ölçüde arttırmaktadır. Çoğu gıda maddesi, tüketiciye ulaşmadan önce paketlenir ve bu nedenle ambalajdan gıdaya belirli miktarda geçiş kaçınılmazdır. Ambalaj malzemesinin mekanik ve difüzyon özellikleri sabit kalsa bile, paketlenmiş gıdanın organoleptik özellikleri bozulabilir (Balaji & Mayuri, 2024).

Migrasyonun hızını ve miktarını etkileyen faktörler üç ana başlık altında incelenmektedir (Üçüncü, 2007):

1. **Ambalaj Malzemesinin Özellikleri:** Polimerin kimyasal yapısı, serbest hacmi, kristalinite derecesi, moleküler ağırlığı ve içerdiği katkı maddeleri (antioksidanlar, stabilizatörler, plastikleştiriciler, pigmentler vb.) migrasyonu doğrudan etkiler. Ambalajlama sürecinde tam olarak reaksiyona girmeyen monomerler, oligomerler ve bozunma ürünleri de potansiyel migrasyon kaynaklarıdır.
2. **Gıda Maddesinin Özellikleri:** Gıdanın bileşimi (yağ, su, alkol içeriği), pH değeri ve fiziksel yapısı migrasyon sürecinde kritik rol oynar. Özellikle yağlı gıdalar, lipofilik (yağ seven) katkı maddeleri için etkin bir çözücü görevi görerek migrasyon miktarını önemli ölçüde artırabilir.
3. **Depolama Koşulları:** Ambalajın gıda ile temas süresi ve depolama sıcaklığı, migrasyon kinetiğini belirleyen en önemli dış faktörlerdir. Genellikle, sıcaklığın artması ve temas süresinin uzaması, moleküler hareketliliği artırarak migrasyon hızını ve miktarını yükseltir.

Migrasyon, hem gıda güvenliği hem de kalitesi açısından ciddi sonuçlar doğurabilir. Migrasyon yapan maddeler potansiyel olarak toksik, kanserojen veya endokrin bozucu etkilere sahip olabilir ve bu durum ulusal ve uluslararası gıda güvenliği düzenlemeleriyle (EU 10/2011, 2025; Tebliğ No:2019/43, 2019; Tebliği No: 2019/44, 2019) sıkı bir şekilde kontrol edilmektedir. Bunun yanı sıra, ambalajdan gıdaya geçen maddeler, gıdanın duyusal özelliklerini (tat, koku) olumsuz etkileyerek ürün kalitesini düşürebilir ve tüketicilerde reddedilme riskini artırabilir. Bu nedenlerle, gıda ambalaj malzemelerinden kaynaklanan migrasyonun mekanizmalarını anlamak, güvenli ambalajlama sistemlerinin geliştirilmesi için temel bir gerekliliktir.

Ambalajın iyileştirilmesinde kullanılan yöntemler arasında nanopartikül katkısı, antimikrobiyal özelliklerin artırılması, biyobozunur malzeme kullanımı ve gıda kalitesini izleyen sensör entegrasyonu yer almaktadır. Bir gıda ambalaj malzemesi için temel unsurlardan biri geçirgenliktir. Ayrıca, farklı gıdaların optimum saklama koşulları oldukça değişkendir ve ambalaj malzemesinin ihtiyaç duyduğu geçirgenlik de farklıdır. Organik polimerik malzemeler, kolay işlenebilirlikleri, hafiflikleri, ürün çeşitliliği ve düşük maliyetleri nedeniyle gıda ambalajlarında en yaygın kullanılan malzemelerdir. Başlıca olumsuz özellikleri ise, gazlara ve diğer küçük moleküllere karşı doğal

geçirgenlikleridir. Bu geçirgenlik, polariteleri ve polimerik yan zincirlerin konumu, hidrojen bağı, moleküler ağırlık, çapraz bağlanma, kristallik ve ayrıca sentez ve işleme metodolojileri gibi faktörlere bağlıdır. Ancak hiçbir polimer, tüm gıda ambalajı uygulamaları için gerekli bariyer ve mekanik özelliklerin tamamına sahip değildir. Bu nedenle polimer karışımları veya çok katmanlı filmler tercih edilmektedir (Echegoyen vd., 2016).

Gıda ambalajının birincil işlevi, gıda maddelerini fiziksel, kimyasal ve mikrobiyolojik tehlikelere karşı koruyarak güvenlik ve kalitelerini sürdürmektir. Bu bağlamda, gıda-ambalaj sistemi dinamik bir etkileşim alanı sunar. Bu etkileşimler, fiziksel, kimyasal ve mikrobiyolojik olmak üzere üç ana başlıkta incelenebilir. Örneğin, fiziksel bir etkileşim, ambalajdan gıdaya kimyasal madde transferi şeklinde gerçekleşirken; kimyasal bir etkileşim, gıdanın metal ambalaj üzerindeki aşındırıcı etkisiyle ortaya çıkabilir. Ambalaj malzemesinin mikrobiyal kontaminasyonu ise mikrobiyolojik etkileşimin bir örneğini teşkil eder. Gıda ve ambalaj arasındaki kütle transferi, mikroorganizmalar, gazlar, buharlar, su ve düşük molekül ağırlıklı diğer bileşiklerin iki yönlü geçişini kapsar. Ambalajdan gıdaya doğru gerçekleşen migrasyon, genellikle oligomerler, polimerler veya katkı maddeleri gibi düşük moleküler ağırlıklı maddelerin gıda matrisine aktarılmasıyla tanımlanır ve temel bir gıda güvenliği sorunudur. Tersi yönde, yani gıdadan ambalaja doğru gerçekleşen kütle transferi ise, gıdanın aroma bileşenlerini kaybetmesine yol açarak organoleptik özelliklerini ciddi şekilde etkileyebilir. Bu durum, hem ürünün besin değerinde kayıplara hem de ticari değerinin azalmasına neden olabilir (Arvanitoyannis & Bosnea, 2014).

Yasal olarak migrasyon miktarları ile ilgili bazı limitler belirlenmiştir. 2019/44 Sayılı Tebliğ'de migrasyon tanımı ile ilgili iki farklı limitin tanımı verilmektedir.

Toplam Migrasyon Limiti (TML): Madde veya malzemeden gıda benzerine geçen uçucu olmayan maddelerin izin verilen maksimum miktarını ifade eder.

Spesifik Migrasyon Limiti (SML): Madde veya malzemeden gıdaya veya gıda benzerine geçen belirli bir maddenin izin verilen maksimum miktarını ifade eder.

Ambalaj malzemelerinden gıdaya geçen migrasyonun belirlenmesi amacı ile yapılacak migrasyon analizleri, gerçek gıda ile yapılamayacağı için gıda benzerleri kullanılmaktadır. Malzemelerin temas edebileceği gıda grupları, temas sıcaklığı, temas süresi, tekrar kullanım özelliği gibi kullanım koşulları dikkate alınarak uygun test koşulları ve gıda benzerlerinin seçilmesi gerekmektedir. Bu çalışma kapsamında planlanan toplam ve spesifik migrasyon analizlerin yapımı ve değerlendirilmesi ile ilgili hususlar TS EN 1186-1:2006, TS EN 1186-3:2002, TS EN 13130-1:2004 No.lu standartlar ve TGK 2019/43 ve TGK 2019/44 No.lu Tebliğ'ler yer almaktadır (CEN, 2006, 2008, 2022; Tebliğ No:2019/43, 2019; Tebliği No: 2019/44, 2019)

Türk Gıda Kodeksi (TGK) Gıda ile Temas Eden Madde ve Malzemelere Dair Yönetmelik'in Ek-4'ünde yer alan 'Gıda ile temas eden kaplamasız alüminyum ve alüminyum alaşım madde ve malzemelerin etiketlerinde, asidik (pH < 4,5), bazik (pH > 8,5) ve tuz içeriği %3,5 NaCl'den fazla olan gıdaların depolanması, pişirilmesi ya da işlenmesi için kullanmayınız veya sadece buzdolabı koşullarında muhafaza için kullanınız' ifadesi ve 'çinko ve çinko ile galvanize edilmiş madde ve malzemeler asitli gıdalar ve alkollü içkiler için kullanılmaz' ifadesi yer almaktadır. Üretilecek ambalaj malzemelerinde bu durum göz önüne alınarak muhafaza edilecek ürüne karar verilmelidir. ALD kaplama yöntemiyle üretilecek filmlerde toksisite testlerinin yapılması karşılaşılabilecek sağlık risklerinin ortaya konması açısından anlamlı olabilir ve bu testlerle ilgili verilerin değerlendirilmesi farklı çalışmalara kapı açabilir.

Ambalaj endüstrisinde ortaya çıkan değişiklikler gıda güvenliği ve kalitesini arttırarak ve ürün kayıplarını en aza indirmek suretiyle ekonomiyi güçlendirecektir (Vanderroost et al., 2014). Ambalajlama teknolojilerinin güvenliğini ve etkinliğini artırmak için devlet düzenleme kurumları, endüstriler, tüketiciler ve farklı disiplinlerden uzmanlar ile işbirliği içinde sürekli araştırma ve geliştirme çalışmaları yapılmalıdır (Han vd., 2018).

Gıda teması için yeni malzemeler geliştirirken, ürün güvenliği ve malzemelerin mevcut yasal gerekliliklere uygunluğu, ürün geliştirme aşamasında dikkate alınmalıdır. Mevcut mevzuat mevcut paketleme çözümlerini ve malzemelerini yansıtmaktadır ve bu nedenle

yeni malzeme ve teknolojiler için tamamen uygulanabilir değildir. Bu gibi durumlarda, yeni ambalaj çözümleri üretmek için yeni bir hammadde kullanılmadan önce izin alınması gerekebilir (Vähä-nissi vd., 2015).

Çizelge 2.2. Polimerik filmler ile yapılan ALD çalışmaları, çalışma parametreleri ve uygulamalar

Polimer Film Türü	**Kaplama Türü**	**Kaplama Kalınlığı**	**ALD Parametreleri**	**Uygulama**	**Referans**
Filmler: A-CEL, CEL, C-CEL, BOPP, PHB/HV, O-PA, O-PET, PLA, PE Karton / Film: B/PLA, B/PE, B/PEC, B/LSW B/LHW	Al_2O_3 (H_2O / O_3 + TMA) (etilen glikol + DL-laktik asit)	25 nm	50-100 °C.	OTR - WVTR Temas açısı Mekanik test Al migrasyonu (%10 EtOH, %3 HAc, H_2O -10 gün oda sıcaklığı)	(Vähä-nissi vd., 2015)
PET (175 µm)	Al_2O_3/ZnO + H_2O	~250nm 50x4,8 nm 10x25 nm 2x130 nm	0.1 s/30 s/40 s (TMA), 0.2 s/30 s/40 s (DEZ) ve 2 s/30 s/40 s (H_2O)	90 °C - 30 dk. ön işlem Al_2O_3 / ZnO ALD döngü oranı = 1 Tekli ZnO ve Al_2O_3 kaplamalar 1000 döngü	(Chawla vd., 2019)

Çizelge 2.1. Polimerik filmler ile yapılan ALD çalışmaları, çalışma parametreleri ve uygulamalar (devam)

B1(PLA), B2(PLA), B3(PLA), PLA1 20 µm, PLA2 75 µm, NFC, B(GGM), PHB 180 µm, Pektin 160 µm	Al_2O_3 (TMA + H_2O / O_3)	25 nm	80 - 100 °C 0,1 s TMA/6 s N_2 / 0,1 s H_2O / O_3 /6 s N_2	Corona + 120 °C - 10 dk. ön işlem SEM AFM Temas açısı / yüzey enerjisi OTR - WVTR	(Hirvikorpi vd., 2011)
B(PE) B(PLA)	Al_2O_3 (TMA + H_2O)	25, 50, 100 nm	100 °C Prekürsörler oda sıcaklığında buharlaştırıldı 250, 500, 1000 döngü ALD- Al_2O_3 0,2 s TMA/4 s N_2/0,1 s H_2O /15 s N_2 500–1000 Pa	ALD, Magnetron sputtering (MS), electron beam evaporation (EBE), sol–gel (SG) AFM ICP-AES OTR - WVTR	(Hirvikorpi vd., 2010)

Çizelge 2.1. Polimerik filmler ile yapılan ALD çalışmaları, çalışma parametreleri ve uygulamalar (devam)

P(PIG) P(LDPE) P(UNC) B(PE) B(PLA) PEN PP 30 µm PET 50 µm PLA 25 µm	Al_2O_3 (TMA + H_2O)	5, 25, 50, 100, 900 nm	80 °C TMA / N_2 / H_2O / N_2	TGA XPS SEM AFM (PEN film) OTR	(Hirvikorpi, vd., 2010)
PET 12 µm (corona treated)	Al_2O_3	-	0,05 Pa AlO_x biriktirme işlemi 600 m/dk'lık plazma ön işlem	Printing OTR - WVTR	(Struller vd., 2019)

Çizelge 2.1. Polimerik filmler ile yapılan ALD çalışmaları, çalışma parametreleri ve uygulamalar (devam)

PLLA (540 ± 270) nm PES (400 ± 270) nm CA (430 ± 350) nm	Al_2O_3 (TMA + H_2O / O_3) ZnO (DEZ + H_2O)	2, 5, 30 nm.	H_2O /O_3 -0,2 s TMA/15 s N_2/0,2 s H_2O /15 s N_2 -0,2 s TMA/15 s N_2/2,5 s O_3/15 s N_2 -0,3 s (DEZ) / 10 s N_2/0,2 s H_2O /10 s N_2 İnfiltrasyon: 20 SCCM sabit N_2 akışında 100 °C 0,08 s DEZ / 30 s bekleme / 30 s N_2/ 0,08 s H2O/30 s bekleme / 30 s N_2	SEM FE-SEM STEM ATR-FTIR NMR (27 Al) Tensile Test TGA/DSC	(Keskiväli vd., 2021)
Silicon wafers	Al_2O_3 TMA+ H_2O TMA+O_3 TMA+ H_2O +O_3 $AlCl_3$+ H_2O	102 nm 107 nm 103 nm 89 nm	Sicaklık: 450, 300, 300, 450 Growth per cycle(GPC) (nm/cycle): 0,07, 0,10, 0,10, 0,07	TMA- H_2O, TMA-O_3 AlCl3- H_2O TMA-H_2O-O_3	(Broas vd., 2017)

Çizelge 2.1. Polimerik filmler ile yapılan ALD çalışmaları, çalışma parametreleri ve uygulamalar (devam)

PLA Sodyum aljinat Kitosan	Al_2O_3 (TMA + H_2O) PEM + Al_2O_3	25nm	N_2 (%99,9999) 100 °C TMA (0,1sn) + N_2 (5sn) + H_2O (0,1sn) + N_2 (5sn)	WVTR SEM	(Hirvikorpi, vd., 2011)
PEN Silikon	Al_2O_3 (TMA + H_2O) Etilen glikol (TMA + EG) Dietilen glikol (TMA + DEG)		TMA (0,2 sn) + N_2 (10 sn) + H_2O (0.2 sn) + N_2 (10 sn) Al_2O_3 TMA (0,2 sn) + N_2 (10 sn) + DEG (1 sn) + N_2 (10 sn)	Büyüme oranı SEM AFM DFT (yoğunluk fonksiyonel teorisi) Kalınlık Refraktif indeks, AES	(Choi vd., 2016)

3. MATERYAL ve YÖNTEM

3.1. Materyal

Bu tez çalışmasında kullanılan tüm kimyasallar ve malzemeler, belirtilen ticari firmalardan temin edilmiş ve ilave bir saflaştırma işlemi yapılmaksızın kullanılmıştır.

Polimerler ve Filmler

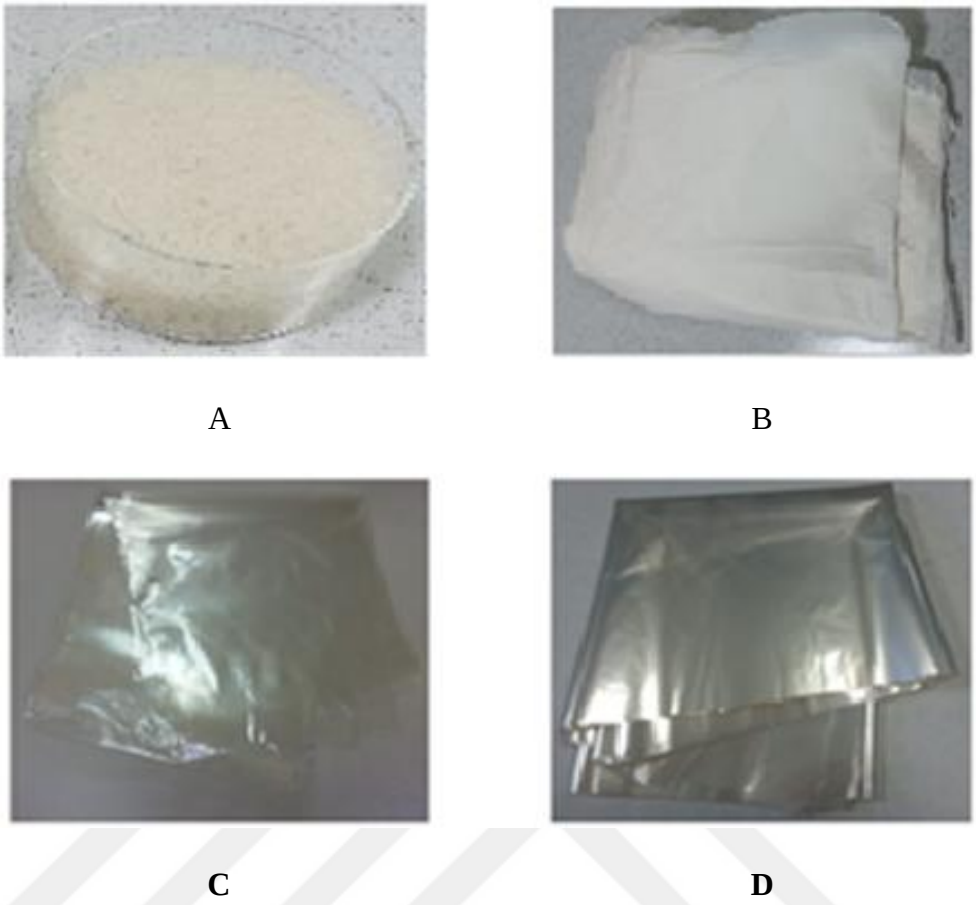
Pelet formundaki Poli (L-laktik asit) (PLA, Luminy® L175 Mw= 75.000 g/mol, d=1,24 g/cm^3, erime sıcaklığı (T_m) 175 °C, camsı geçiş sıcaklığı (T_g) 60 °C, Total Energies - Corbion) yerel bir tedarikçiden satın alınmıştır. PET, PP ve PLA filmler piyasada yerel bir firmadan temin edilmiştir. Çalışmada kullanılan pelet ve filmlere ait görseller Şekil 3.1'de yer almaktadır.

Çözücü ve Kimyasallar

Analitik saflıktaki diklorometan (CAS # 75-09-2) Isolab'dan satın alınmıştır. Etanol (CAS # 64-17-5), asetik asit (CAS # 64-19-7), izooktan (CAS # 540-84-1), nitrik asit (CAS # 7697-37-2), aseton (CAS # 67-64-1) ve Al ve Zn standart çözeltisi (1000 µg/mL) Sigma Aldrich'ten temin edilmiştir.

ALD Öncülleri ve Diğer Malzemeler

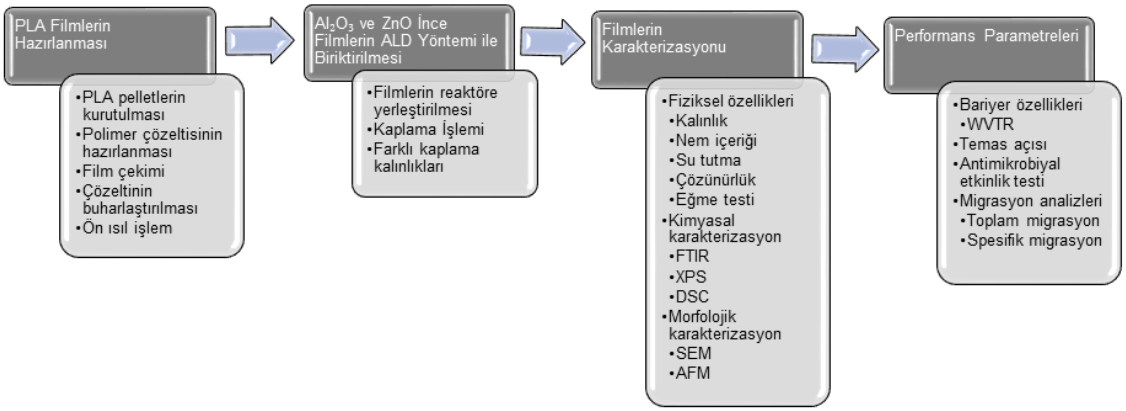
Atomik katman biriktirmek için Al_2O_3 öncülü olarak TMA (CAS # 75-24-1) ve ZnO öncülü olarak DEZ (CAS # 557-20-0) kullanılmış olup, her iki öncül de Sigma-Aldrich firmasından sağlanmıştır. ALD reaksiyonları sırasında oksijen kaynağı (yardımcı reaktan) olarak yüksek saflıkta deiyonize su (H_2O, Sartorius™ Arium™ Ultra Saf Su Sistemi) kullanılmıştır. ALD ince film kalınlıklarının ölçümü için referans substrat olarak katkısız (undoped) silikon wafer (Nanografi) kullanılmıştır.



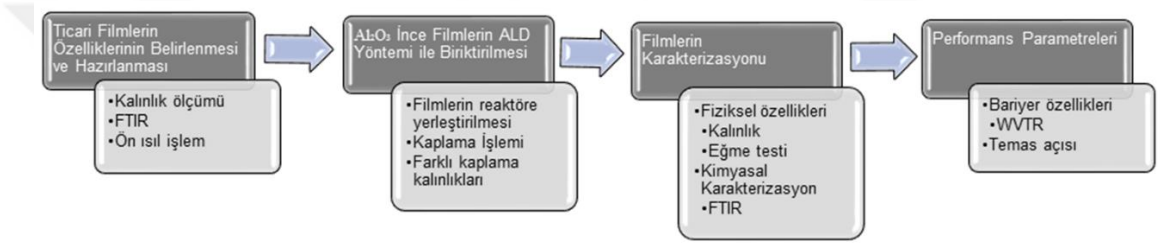
Şekil 3.1. Polimer pelet ve filmler A) PLA pelet, B) PLA film, C) PP film, D) PET film

3.2. Yöntem

Tez çalışmasında iki ana iş akışı bulunmaktadır. Bunlardan birincisi Şekil 3.2 (A)'da görülen PLA filmlerin çözeltiden hazırlandığı, ALD ince filmler ile kaplandığı, karakterizasyon ve performans testlerinin yapıldığı iş akışıdır. İkincisi ise Şekil 3.2 (B)'de görülen piyasadan temin edilen ticari filmlerin ALD ince filmler ile kaplanması, karakterize edilmesi ve performans parametrelerini içeren deneysel süreçlere ait iş akışıdır.



(A)



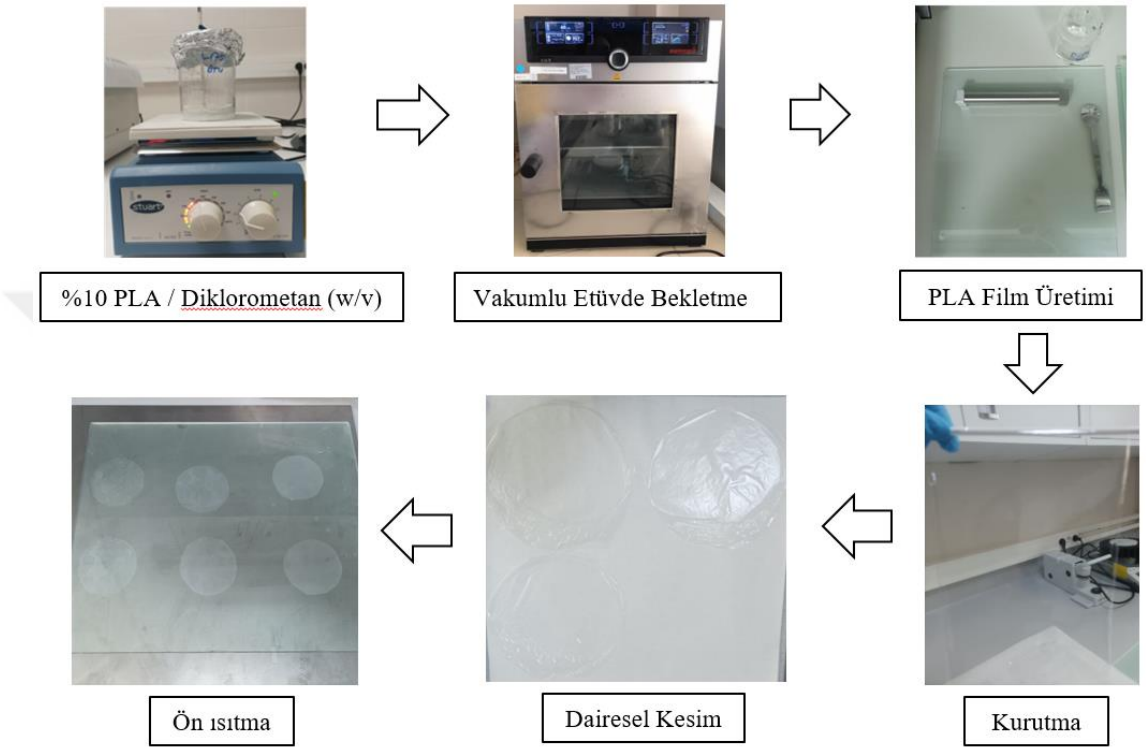
(B)

Şekil 3.2. Deneysel süreçlere ait iş akış şeması A) PLA filmler, B) Ticari filmler

3.2.1. PLA filmlerin çözeltiden döküm yöntemi ile hazırlanması

PLA peletlerden film hazırlama, ön ısıl işlem uygulama ve kalınlık ölçümü çalışmaları Bursa Gıda ve Yem Kontrol Merkez Araştırma Enstitüsü Müdürlüğü'nde yapılmıştır. Polimer çözeltisini hazırlamadan önce PLA peletlerinin neminin giderilmesi gerekmektedir. Bu amaçla PLA peletler 24 saat boyunca 40 °C'de fanlı bir etüvde kurutulmuştur. Kurutma işleminden sonra, film dökme işlemi için bir polimer çözeltisi hazırlanmıştır. PLA peletleri oda sıcaklığında (~23 °C) diklorometan içinde çözülerek 600 rpm'de manyetik karıştırıcıda pelletler tamamen çözünene kadar yaklaşık beş saat bekletilmiş ve %10'luk (w/v) homojen bir polimer çözeltisi hazırlanmıştır. PLA çözeltisinin içindeki hava kabarcıklarının giderilmesi için 30 dakika boyunca 20 °C ve 150 mbar basınçta bir vakumlu etüve (Memmert- VO 29) yerleştirilmiştir. Hazır olan çözelti 40 x 40 cm ölçülerindeki cam levhaların üzerine dökülerek dört tarafı farklı kalınlıkta ve 160 mm genişlikteki paslanmaz çelik bir film aplikatörü kullanılarak

çekilmiştir. PLA filmleri, çözücü buharlaşana kadar oda sıcaklığında (~23 °C) bir çeker ocakta tutulmuştur. Çözücü tamamen buharlaştıktan sonra, kuruyan PLA filmler cam levhalardan dikkatlice ayrılarak, sonraki karakterizasyon ve analiz işlemleri için hazır hale getirilmiştir. Şekil 3.3'te PLA filmlerin çözeltiden döküm yöntemi ile hazırlanması ve ön işlem aşamaları ile ilgili iş akışı görülmektedir.



Şekil 3.3. Çözeltiden döküm yöntemi ile film hazırlama aşamaları

3.2.2. Polimer filmlerin kalınlıkları

Polimer filmlerin kalınlıkları ElectroPhysik MiniTest (Model: 30 FN1.5, ABD) cihazı kullanılarak ölçülmüştür. Cihazın kalibrasyonu çalışma öncesinde referans malzemenin üzerine yerleştirilen farklı kalınlıktaki standart polimerik filmlerin ölçümlerinin alınması ile yapılmıştır. Cihazın probu, manyetik alanı algılayan bir bobin içermektedir. Prob manyetik bir yüzeye yaklaştığında veya temas ettiğinde, film kalınlığı manyetik akının direncini veya yoğunluğunu etkiler. Bu değişiklik ölçülerek film kalınlığına dönüştürülür. Bu prensip ile filmlerin 20 farklı noktasından ölçüm alınarak ortalama kalınlıkları belirlenmiştir. Filmlerin kalınlık ölçümü görseli, Şekil 3.4'te görülmektedir.



Şekil 3.4. Filmlerin kalınlık ölçümleri

3.2.3. Ön işlemler

ALD işlemi (100-120 °C) sırasındaki termal genleşme kaynaklı uyumsuzlukları önlemek amacıyla, kaplama öncesinde polimerik filmlere ön ısıl işlem uygulanmıştır. Filmler sonraki analizlerde kullanılmaya uygun boyutlarda kesildikten sonra iki cam levha arasına yerleştirilmiştir. Memmert-UF750 marka etüvde ve bir saat boyunca 100 °C'de bekletilerek ısıl işleme tabi tutulmuştur. Daha sonra, filmlerin herhangi bir kontrol olmaksızın oda sıcaklığına (~23 °C) soğuması beklenmiştir. Soğuyan filmler cam levhaların arasından alınarak ALD film biriktirme aşaması için hazır hale gelmiştir.

3.2.4. ALD reaktörünün özellikleri

Al_2O_3 ve ZnO filmlerinin substratlar üzerine biriktirilmesi, Bursa Uludağ Üniversitesi Tekstil Mühendisliği Bölümü'nde özel olarak tasarlanmış sıcak duvarlı akışlı tüp tipi bir reaktörde gerçekleştirilmiştir. ALD işlemi, özel olarak yapılandırılmış viskoz akış tüplü ALD reaktöründe yürütülmüştür. Reaktör odası 20 cm çapında ve 100 cm uzunluğunda düz contalı, paslanmaz çelik bir tüpten oluşmaktadır. Sistem, 10 mTorr taban basıncına ulaşan mekanik döner kanatlı bir pompa (Kurt J. Lesker, Model: RV224) aracılığıyla vakum koşulları altında çalıştırılmıştır. ALD süreci, 1 Torr basıncında gerçekleştirilmiş olup, bu basınç inert N_2 gazının (ORSEZ, %99,999 saflıkta) akışıyla ayarlanmıştır.

Yaklaşık 110 standart santimetre küp/dakika (SCCM) N_2 akışı, bir kütle akış kontrolörü (MKS Instruments) ve basınç-akış kontrolörü (MKS Instruments, Model: PR4000B) ile hassas bir şekilde sağlanmıştır. N_2 gazı, sisteme verilmeden önce su içeriğini ppb konsantrasyonlarının altına düşürmek amacıyla bir Entegris Gatekeeper® gaz arıtıcısından geçirilmiştir. Reaktör sıcaklığı, reaktör odasının üç ısıtma bölgesine ayrılması sayesinde, bir PID kontrolörü (Autonics Corp.) vasıtasıyla hassas bir biçimde kontrol edilmiştir. Öncülerin sisteme beslenmesi, pnömatik ALD valfleri (Swagelok) kullanılarak sağlanmıştır (Akyildiz vd., 2022). Çalışmada kullanılan ALD reaktörünün görüntüsü Şekil 3.5'te görülmektedir.



(A)

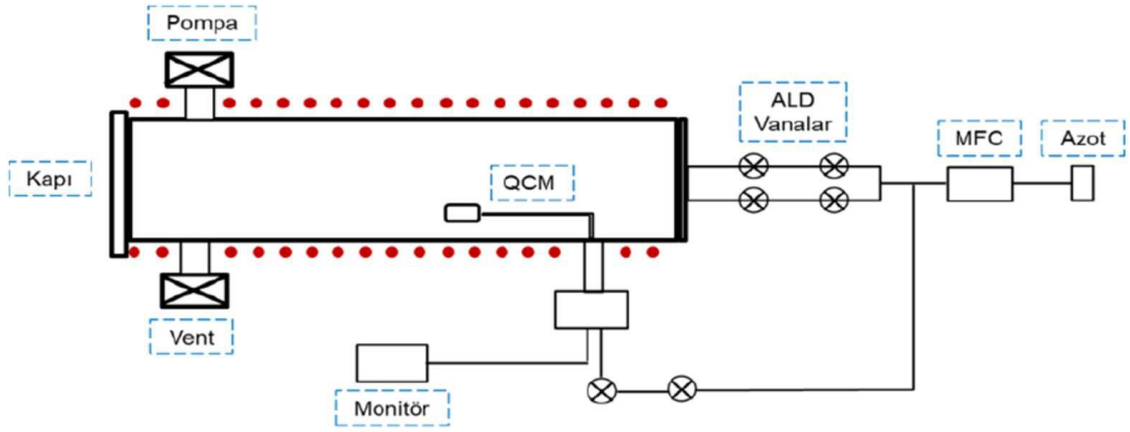


(B)

Şekil 3.5. İnce filmlerin biriktirildiği ALD reaktörü (A) ve reaktörün iç kısmı (B)

3.2.5. Polimer filmlerin ALD yöntemi ile Al_2O_3 ve ZnO ile kaplanması

Şekil 3.6'da şematik gösterimi verilen ALD ince film biriktirme işlemi, yukarıda özellikleri belirtilen reaktörde yürütülmüştür.



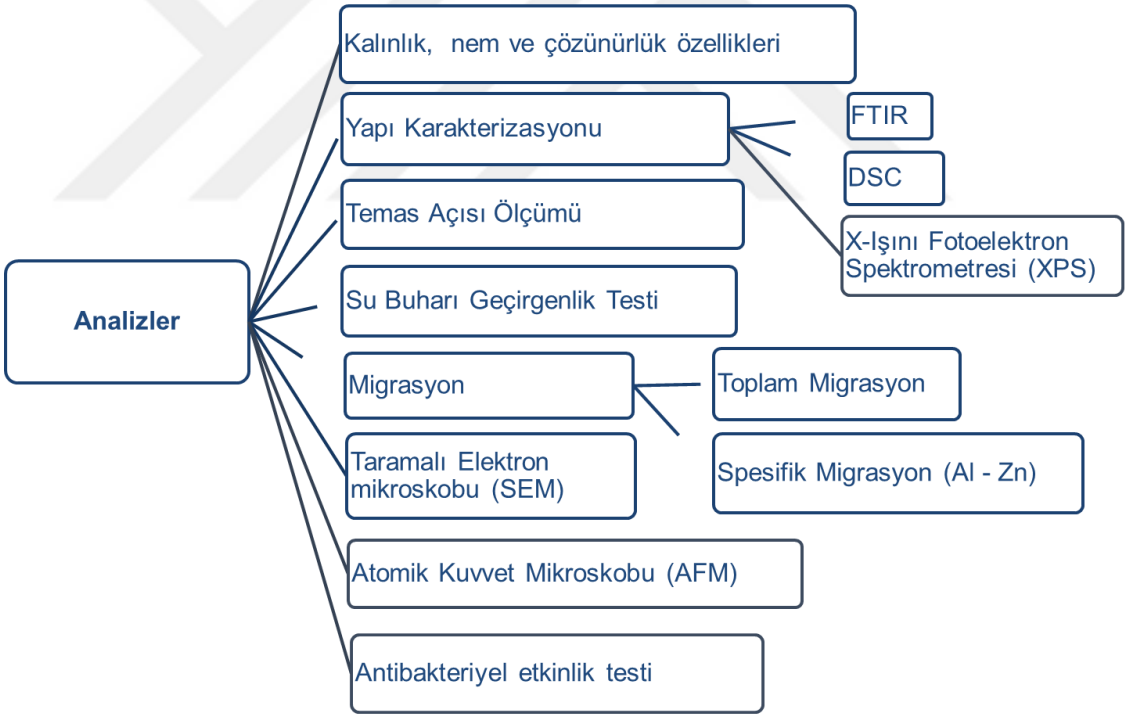
Şekil 3.6. Flow-tube tasarımında ALD reaktörüne ait şematik gösterim (Özkan, 2024)

Polimer filmlerin yüzeylerinin ALD ince film biriktirilmesinde Al_2O_3 için TMA, ZnO için DEZ öncül olarak kullanılmıştır. Artık reaktanların ve oluşan yan ürünlerin uzaklaştırılması için azot (N_2) inert gaz olarak kullanılmıştır. Bir ALD döngüsü, 0,3 saniyelik TMA/DEZ dozajlaması, 60 sn N_2 ile temizleme, 0,2 saniyelik H_2O dozajlaması ve 60 saniyelik N_2 ile temizleme adımlarından oluşmaktadır. Bu döngüler, 1 Torr basınç altında, Al_2O_3 için TMA kullanıldığında 100 °C sıcaklıkta, ZnO kaplamalar için DEZ kullanıldığında 120 °C sıcaklıkta 50, 100 ve 200 kez tekrarlanarak farklı kalınlıklarda filmler oluşturulmuştur. Referans kalınlık ölçümü için 2x2 cm boyutlarındaki silikon wafer substratlar, polimer filmlerle birlikte ALD reaktörüne yerleştirilmiştir. Silikon wafer numuneleri, biriktirme işleminden önce ultrasonik banyoda sırasıyla aseton, etanol ve deiyonize su ile temizlenmiş ve kurutulmuştur. Uygulanan ALD işlem koşulları Çizelge 3.1'de özetlenmiştir.

Çizelge 3.1. ALD işlem koşulları

Substrat	PP, PET, PLA	PP, PET, PLA
ALD Film	Al_2O_3	ZnO
Sıcaklık	100 °C	120 °C
Basınç	1 Torr	1 Torr
TMA / DEZ dozajlama	0,3 s	0,3 s
H_2O dozajlama	0,2 s	0,2 s
N_2 dozajlama	60 s	60 s
Kaplama film kalınlığı	5, 10, 20 nm	10, 20, 40 nm

Al_2O_3 ve ZnO ALD film kaplanan polimer filmlerde yapılan analizler ile ilgili şema Şekil 3.7'de görülmektedir.



Şekil 3.7. Al_2O_3 ve ZnO ALD film kaplanan polimer filmlerde yapılan analizler

3.2.6. ALD Filmlerin Kalınlıkları

Al_2O_3 ve ZnO ince filmlerin kalınlıkları, Bursa Uludağ Üniversitesi'nde Tekstil Mühendisliği Laboratuvarı'nda bulunan ve spektral yansıma prensibiyle çalışan Filmetrics F20-UV İnce Film Analiz Cihazı ile ölçülmüştür. Bu teknikte, filmden yansıyan ışığın farklı dalga boylarındaki interferansı incelenerek film kalınlığı hesaplanmıştır. Ölçüm prosedürüne başlamadan önce, cihazın kalibrasyonu kalınlığı bilinen standart bir numune ile yapılmıştır. Ardından, ALD işlemi sırasında filmler ile birlikte cihaza yerleştirilen 2x2 cm boyutlarındaki silisyum wafer numunelerin üzerindeki film kalınlıkları ölçülmüştür.

3.2.7. Kimyasal karakterizasyon

a) Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi (FTIR)

Film numunelerinin kimyasal yapı ve fonksiyonel grup karakterizasyonu, Bursa Gıda ve Yem Kontrol Merkez Araştırma Enstitüsü Müdürlüğü'nde bulunan ve iç yansıma elemanı (ATR) olarak elmas kristal içeren Perkin Elmer (Spectrum Two) marka FT-IR spektrometresi kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Taramalar, 4 cm-1 çözünürlükte ve on taramanın ortalaması alınarak 4000-400 cm^{-1} dalga sayısı aralığında kaydedilmiştir.

b) X-Işını Fotoelektron Spektroskopisi (XPS)

Ham PLA filmler ile ALD yöntemiyle Al_2O_3 ve ZnO kaplanmış filmlerin yüzey elementel ve kimyasal bileşimi, X-Işını Fotoelektron Spektroskopisi (XPS) kullanılarak detaylı bir şekilde incelenmiştir. Analizler, Bilkent Üniversitesi Ulusal Nanoteknoloji Araştırma Merkezi (UNAM)'da yer alan Thermo Scientific K-Alpha XPS cihazı ile gerçekleştirilmiştir. XPS ölçümleri için, numuneler ultra-yüksek vakum (UHV) ortamında (yaklaşık 10^{-9} mbar) analiz odasına yerleştirilmiştir. Cihaz, tek renkli Al Kα X-ışını kaynağı (foton enerjisi: 1486,6 eV) ile donatılmıştır ve yüzeyin 400 µm boyutundaki bir nokta üzerinden taranmasına olanak sağlamıştır. Enerji skalası, C 1s tepe noktası (284,8 eV) kullanılarak kalibre edilmiştir. Spektrumlar, geniş tarama spektrumları (survey spectra) ve ilgili elementlere ait yüksek çözünürlüklü taramalar (high-resolution

core-level spectra) olmak üzere iki farklı modda alınmıştır. Elde edilen tüm spektrumlar, XPSPeak41 yazılımı kullanılarak işlenmiştir. Yüksek çözünürlüklü spektrumlar, Gauss-Lorentzian fonksiyonu kullanılarak alt bileşenlerine ayrılarak eğri uydurma (curve fitting) yöntemiyle analiz edilmiştir. Bu analiz, kaplama filmlerindeki ve yüzeydeki elementlerin kimyasal bağ durumları hakkında nitel ve nicel bilgi edinilmesini sağlamıştır.

c) Raman Spektroskopisi

Ham PLA filmlerin ve farklı kalınlıklarda ALD yöntemiyle Al_2O_3 kaplanmış filmlerin moleküler yapısındaki ve kimyasal bağlarındaki değişiklikleri incelemek amacıyla Raman spektroskopisi analizleri gerçekleştirilmiştir. Analizler, Bilkent Üniversitesi Ulusal Nanoteknoloji Araştırma Merkezi (UNAM) bünyesinde yer alan WITec SNOM Raman alpha 300 model bir Yakın Alan Taramalı Optik Mikroskop (SNOM) – Raman Konfokal Mikroskobu kullanılarak yapılmıştır. Ölçümler, numune üzerinde herhangi bir hasara yol açmamak için 532 nm dalga boyunda, 2,5 mW'lık düşük güçte bir lazer kullanılarak gerçekleştirilmiştir.

3.2.8. Isıl özelliklerin karakterizasyonu

Numunelerin termal özelliklerini belirlemek amacıyla Bursa Gıda ve Yem Kontrol Merkez Araştırma Enstitüsü Müdürlüğü'nde bulunan Perkin Elmer DSC 4000 marka ve model Diferansiyel Taramalı Kalorimetri (DSC) cihazı kullanılmıştır. PLA peletleri ve film örnekleri 3 mg ağırlıkta olacak şekilde alüminyum panlara yerleştirilerek tartılmış ve preslenmiştir. Ölçümler, 20 mL/dakika akış hızına sahip azot (N_2) atmosferi altında, 30 ile 220 °C sıcaklık aralığında, 10 °C/dakika ısıtma hızı kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Bu analiz ile numunelerin ısıl değişimler karşısındaki camsı geçiş sıcaklığı (T_g), erime sıcaklığı (T_m), entalpik değişim (ΔH) değerleri ve kristalleşme davranışları belirlenmiştir. Pellet ve filmlerin kristalinitesinin (χ_c) hesaplanmasında eşitlik 3.1 kullanılmıştır:

$$Xc = \frac{\Delta H_m}{\Delta H_0} \times 100 \qquad (3.1)$$

Burada; X_c, numunenin kristalinite yüzdesini, ΔHm, numunenin ölçülen erime entalpisini (J/g), ΔH_0, %100 kristal polimer için teorik erime entalpisini ifade eder. Hesaplamalarda ΔH_0 değeri PP için 177 J/g (Lanyi vd., 2020), PET için 140 J/g (Wellen, 2014) ve PLA için 93 J/g (Ren vd., 2007; Yang vd., 2017) olarak alınmıştır.

3.2.9. Filmlerin morfolojik karakterizasyonu

a) Taramalı elektron mikroskobu (SEM) analizi

Atomik Katman Biriktirme (ALD) yöntemiyle Al_2O_3 ve ZnO kaplanmış PLA (Polilaktik Asit) filmlerin yüzey morfolojik özellikleri, yüksek çözünürlüklü taramalı elektron mikroskobu (SEM) ile incelenmiştir. Analizler, Bursa Teknik Üniversitesi Merkezi Araştırma Laboratuvarı Müdürlüğü'nde yer alan Carl Zeiss, Gemini 300 model SEM cihazı kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Morfolojik incelemeler, 20 ila 30 kV aralığındaki hızlandırma voltajı altında ve 1000 ila 10000 kata kadar farklı büyütme oranlarında yapılmıştır. SEM analizi öncesinde, polimer film numuneleri uygun boyutlarda kesilerek çift taraflı karbon yapışkan bantlar yardımıyla alüminyum numune tutucularına (stub) sabitlenmiştir. Polimerik yüzeylerin doğası gereği iletken olmaması, elektron demeti altında şarjlanmaya yol açacağından, yüzeyin iletkenliğini artırmak için Leica Microsystems, EM ACE600 model püskürtme kaplayıcı (sputter coater) kullanılarak yaklaşık 15 nm kalınlığında ultra-ince bir altın/paladyum (Au/Pd) katmanı ile kaplanmıştır. Bu ön işlem, yüksek büyütmelerde net ve yüksek kontrastlı görüntüler elde edilmesini sağlamıştır.

b) Atomik kuvvet mikroskopisi (AFM) analizi

Polimerik film yüzeylerinin topografik özelliklerini ve nanometre ölçeğindeki morfolojik yapısını detaylı bir şekilde incelemek amacıyla Atomik Kuvvet Mikroskopisi (AFM) tekniği kullanılmıştır. AFM, malzemenin yüzey özelliklerini yüksek çözünürlükte, doğrudan ve tahribatsız bir şekilde analiz etme özelliği ile bu tür çalışmalar için ideal bir yöntemdir. AFM analizi Bursa Teknik Üniversitesi Merkezi Araştırma Laboratuvarı Müdürlüğü'nde bulunan Nanosurf / Flex AFM model atomik kuvvet mikroskobu kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Ölçümler, hava ortamında ve oda sıcaklığında, numune

yüzeyine herhangi bir zarar vermemek için temassız modda (tapping mode) yapılmıştır. Bu mod, prob ucunun yüzeye çok yakın salınarak yüzey morfolojisini taramasına dayanmakta ve bu sayede yüzeylerin deformasyonunu önlenmektedir. Analizler sonucunda elde edilen AFM görüntüleri, kaplamanın homojenliğini, yüzey pürüzlülüğünü, Al_2O_3 ve ZnO taneciklerinin morfolojisini karakterize etmek için kullanılmıştır.

3.2.10. Nem içeriği, su tutma kapasitesi ve çözünürlük özellikleri

ALD filmlerinin nem içeriği (Nİ), su tutma kapasitesi (STK) ve çözünürlüğü (Ç) Sanyang vd. (2016) ve Parlak vd. (2023) tarafından yapılan çalışmalarda açıklanan yöntemlere göre belirlenmiştir. Filmlerin nem içeriğini belirlemek için ham ve kaplanmış filmlerden 2x2 cm boyutlarında kesitler alınarak ilk ağırlıkları (A_1) ölçülmüştür. Kesitler etüvde 105 °C'de 24 saat kurutulduktan sonra desikatörde oda sıcaklığına soğutularak son ağırlıkları (A_2) tartılmıştır. Nem içeriği, eşitlik 3.2'ye göre yüzde (%) olarak hesaplanmıştır (Parlak vd., 2023; Sanyang vd., 2016).

$$N\dot{I}\ (\%) = \frac{(A_1 - A_2)}{A_1} \times 100 \tag{3.2}$$

Filmlerin su tutma kapasitesini (STK) belirlemek için ağırlığı önceden belirlenmiş kuru filmler (A_2), 23±2 °C'de 6 saat boyunca deiyonize suya daldırılarak bekletilmiştir. Süre sonunda filmler sudan çıkarılmış, yüzeylerindeki fazla nem filtre kağıdı ile dikkatlice alınarak tekrar tartılmıştır (A_3). STK, eşitlik 3.3'e göre yüzde (%) olarak hesaplanmıştır.

$$ST\ (\%) = \frac{(A_3 - A_2)}{A_2} \times 100 \tag{3.3}$$

Filmlerin çözünürlüğü (Ç) hesaplamak için başlangıçtaki kuru ağırlığı bilinen filmler (A_2) 23±2 °C'de kapalı bir kap içerisinde 30 mL deiyonize suda 24 saat boyunca çalkalanarak bekletilmiştir. Daha sonra filmler sudan çıkarılarak çözünmeyen kısımları 105 °C'de 24 saat süre ile kurutulmuş ve desikatörde oda sıcaklığına soğutularak son kuru ağırlıkları (A_4) tartılmıştır. Ç, eşitlik 3.4'e göre yüzde (%) olarak hesaplanmıştır.

$$Ç\ (\%) = \frac{(A_2 - A_4)}{A_4} \times 100 \quad (3.4)$$

Tüm analizler üç paralel olarak çalışılmıştır.

3.2.11. Eğme testi ölçümü

Filmler üzerindeki mekanik etkileri incelemek ve temas açısındaki değişimleri gözlemlemek için eğme testi yapılmıştır. Çapı 6,2 cm (L_1) olan filmler, iki kenardan ortaya doğru yavaşça yaklaştırılmıştır. Kenarlar arasındaki mesafe 4,5 cm (L_2) olana kadar eğilmiş ve 60 sn boyunca bu pozisyonda bekletilmiştir. Daha sonra numune tekrar düz hale getirilerek eğilmenin en yüksek olduğu orta noktadan itibaren yüzey morfolojisi SEM ile incelenmiş ve birinci ve beşinci dakikada olmak üzere temas açısı ölçümleri bu noktadan yapılmıştır. Uygulanan eğilme gerinimi, ΔL (L_1-L_2) değerinin filmin başlangıç uzunluğuna (L_1) bölünmesiyle %27 olarak hesaplanmıştır. Şekil 3.8'de bükme testinin temsili bir örneğini göstermektedir.



Şekil 3.8. Eğme testinin temsili görüntüsü

3.2.12. Su temas açısı ölçümü

Polimerik filmlerin yüzey ıslanabilirliğini ve yüzey modifikasyonlarının hidrofobik karakter üzerindeki etkisini belirlemek amacıyla temas açısı ölçümleri gerçekleştirilmiştir. Tüm ölçümler, Bursa Uludağ Üniversitesi Tekstil Mühendisliği Bölümü laboratuvarında bulunan Attension Theta marka temas açısı ölçüm gonyometresi kullanılarak yapılmıştır. Analizler, kontrollü bir atmosferde (bağıl nem %50±5, sıcaklık 23±0,5 °C) yürütülmüştür.

10x50 mm boyutlarındaki film numuneleri hareketli bir numune tablası üzerine yerleştirilerek yüzeyleri yatay konuma getirilmiştir. Her filmin kaplanmış yüzeyine yaklaşık 5 µL damıtılmış su damlatılarak damlacığın yüzeye temas ettiği andan itibaren yüksek çözünürlüklü bir kamera ile görüntüler alınmış ve damlacık ile film yüzeyi arasında oluşan temas açısı, bu görüntülerden cihazın yazılımı yardımıyla ölçülmüştür. Her numune için ölçüm, filmin farklı bölgelerinde üç kez tekrarlanmış ve bu değerlerin ortalaması alınmıştır. Kaplama bütünlüğünün mekanik gerilimlere karşı direncini değerlendirmek amacıyla bir eğilme testi de uygulanmıştır. Bu test için, 10x50 mm boyutlarındaki numuneler, bir dakika boyunca 90° açıyla bükülmüş ve ardından eski düz konumlarına geri getirilmiştir. Bu işlemin ardından, yüzey bütünlüğündeki olası değişiklikleri belirlemek için numunenin temas açısı yeniden ölçülmüştür.

3.2.13. Su buharı iletim oranı ölçümü

Su buharı iletim oranı (WVTR), belirli bir sıcaklık ve nem koşulları altında birim zamanda birim alandan geçen su buharı miktarını ifade eder. WVTR ölçümleri, ASTM E96 ve ISO 2528 standartlarına göre modifiye edilmiş gravimetrik kap-desikant yöntemi kullanılarak gerçekleştirilmiştir. 5, 10 ve 20 nm Al_2O_3 ve ZnO ile biriktirilen PET, PP ve PLA film numunelerinin su buharı iletim oranları, 38 °C ve %60 bağıl nem koşulları altında bir iklimlendirme kabininde (Memmert, HPP750eco) test edilmiştir. İçerisine desikant (~30 g) doldurulmuş test kaplarının üzerine 62 mm çapında dairesel kesilen film numuneleri yerleştirilmiş ve sızdırmazlık sağlanmıştır. Kapların ağırlık değişimi, 0,0001 g hassasiyetli Shimadzu ATX marka analitik terazi kullanılarak her iki saatte bir kaydedilmiştir. X ekseninde, kütle artışı ise Y ekseninde olacak şekilde elde edilen değerler ile grafik çizilmiştir. Elde edilen kütle artışı (G) – zaman (t) grafiğinin doğrusal eğiminden yararlanılarak, maruz kalan alana (A), buhar basınç farkına (ΔP), kalınlığa (L) göre WVTR ($g/m^2 \cdot gün$), su buharı geçiş katsayısı (permeance) ve su buharı geçirgenliği (permeability, WVP) değerleri hesaplanmıştır (ASTM, 1995; Cazon vd., 2022):

WVTR ($g/h.m^2$) grafikten elde edilen eğimi (g/h) kabın alanına (m^2) bölerek eşitlik 3.5'e göre, su buharı geçiş katsayısı (permeance) ($g/Pa.h.m^2$) WVTR değerini kısmi basınca (Pa) bölerek eşitlik 3.6'ya göre, permeability (WVP) (g/Pa.h.m) permeance değerini kalınlık (L) ile çarparak, eşitlik 3.7'ye göre hesaplanmıştır:

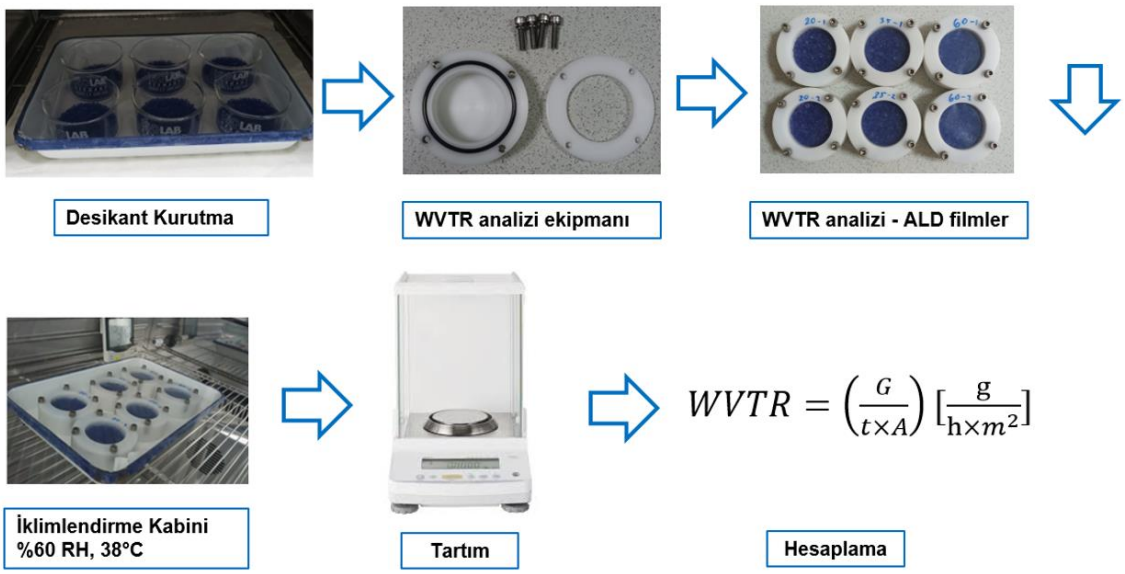
$$WVTR = \left(\frac{G}{t \times A}\right) \left[\frac{\text{g}}{\text{h} \times m^2}\right] \quad (3.5)$$

$$Su\ buharı\ geçiş\ katsayısı = \left(\frac{WVTR}{\Delta P}\right) \left[\frac{g}{Pa \times h \times m^2}\right] \quad (3.6)$$

$$WVP = Su\ buharı\ geçiş\ katsayısı \times Kalınlık = \frac{G \times L}{\Delta P \times t \times A} \left[\frac{g}{Pa \times h \times m}\right] \quad (3.7)$$

Bulunan g/m^2.saat olarak bulunan sonuçlar g/m^2.gün dönüştürülerek ifade edilmiştir. 1 g/m^2/gün altındaki değerler bu test kurulumunun tespit limitinin altında kalmaktadır (ASTM, 1995; ISO, 2017).

Su buharı iletim oranı analizinde izlenen işlem aşamalarının yer aldığı görsel Şekil 3.9'da görülmektedir.



Şekil 3.9. Su buharı iletim oranı analizinde izlenen iş akışı

3.2.14. ALD yöntemi ile Al_2O_3 kaplanmış polimerik filmlerin migrasyon analizleri

Migrasyon testleri, Bursa Gıda ve Yem Kontrol Merkez Araştırma Enstitüsü Müdürlüğü'nde Avrupa Birliği No 10/2011 Yönetmeliği (EC, 2011), ilgili EN standartları

ve NMKL 186'ya uygun olarak yürütülmüştür (CEN, 2006, 2008, 2022; Nordic Committee on Food Analysis. No. 186, 2007).

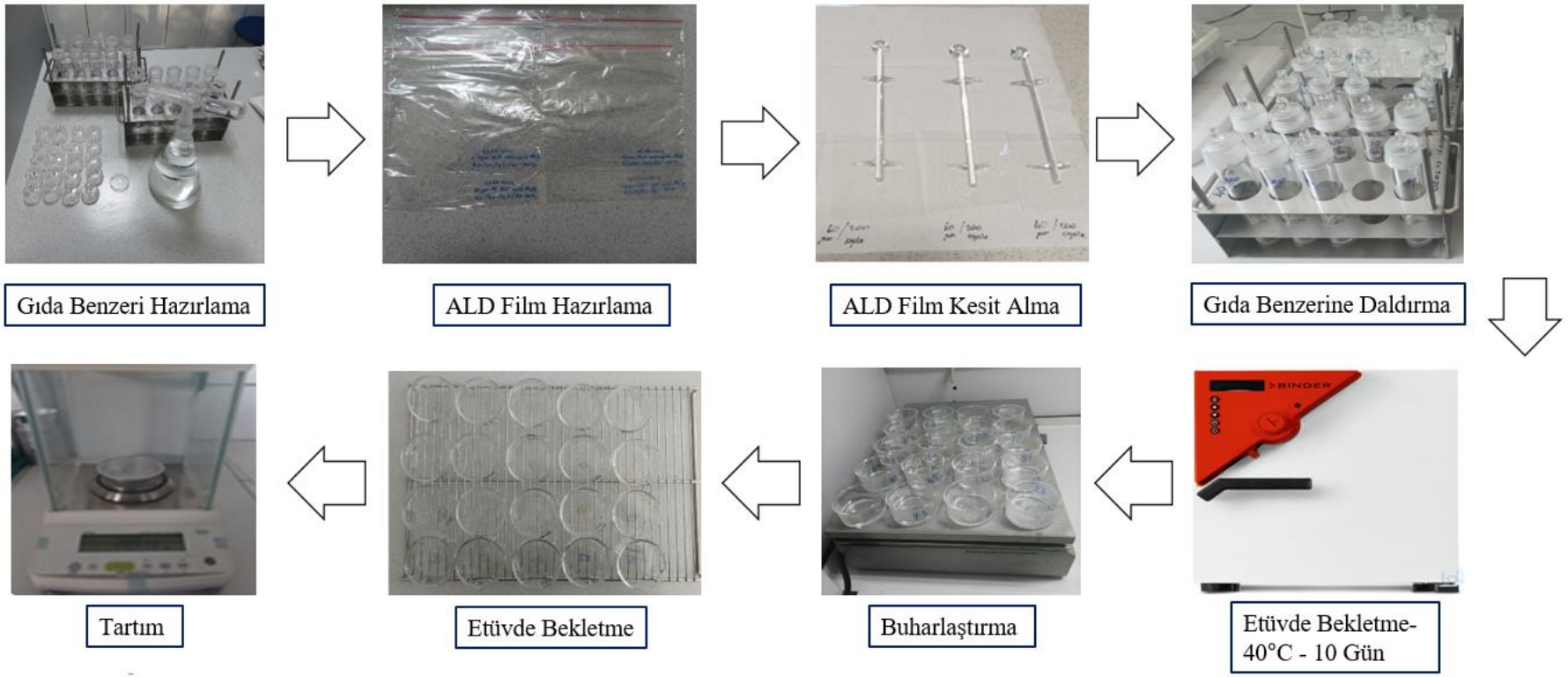
a) Toplam migrasyon

Toplam migrasyon analizi, referans ve kaplanmış filmlerin öngörülen en zorlu koşullarda (40 °C, 10 gün) gıda benzerlerine maruz bırakılmasıyla gerçekleştirilmiştir. Filmlerin toplam migrasyon analizleri tüm gıda türlerini temsil etmek üzere %10 etil alkol (EtOH) (h/h), %3 asetik asit (HAc) (a/h), %95 EtOH (h/h) ve izooktan gıda benzerleri ile yapılmıştır. Testler, 1 dm² boyutlarında film numunesinin 100 mL gıda benzerine daldırılarak 40 °C'de 10 gün süre ile bekletilmesi ile yapılmıştır. Süre sonunda toplam migrasyon için kullanılan gıda benzerleri önceden darası alınmış uçurma kaplarında buharlaştırılmıştır. %3 asetik asit gıda benzeri olarak kullanıldığında cam uçurma kapları, diğer tüm gıda benzerlerinde ise tek kullanımlık Al uçurma kapları kullanılmıştır. Gıda benzerleri tamamen buharlaştıktan sonra uçurma kapları 105 °C'de bir etüvde 1 saat bekletilmiş ve süre sonunda desikatörde oda sıcaklığına kadar soğutulmuştur. Ardından Shimadzu ATX (±0.0001g) marka analitik terazi kullanılarak tartılmış ve toplam migrasyon (M) eşitlik 3.8 kullanılarak mg/dm² hesaplanmıştır:

$$M = \frac{(m_a - m_b)}{S} \tag{3.8}$$

Burada; m_a: Test numunesinden kalan kalıntıyı, m_b: Gıda benzerinden kalan kalıntıyı, S: Numunenin yüzey alanını ifade etmektedir (CEN, 2002).

Toplam migrasyon analizinde izlenen işlem aşamalarının yer aldığı görsel Şekil 3.10'da görülmektedir.

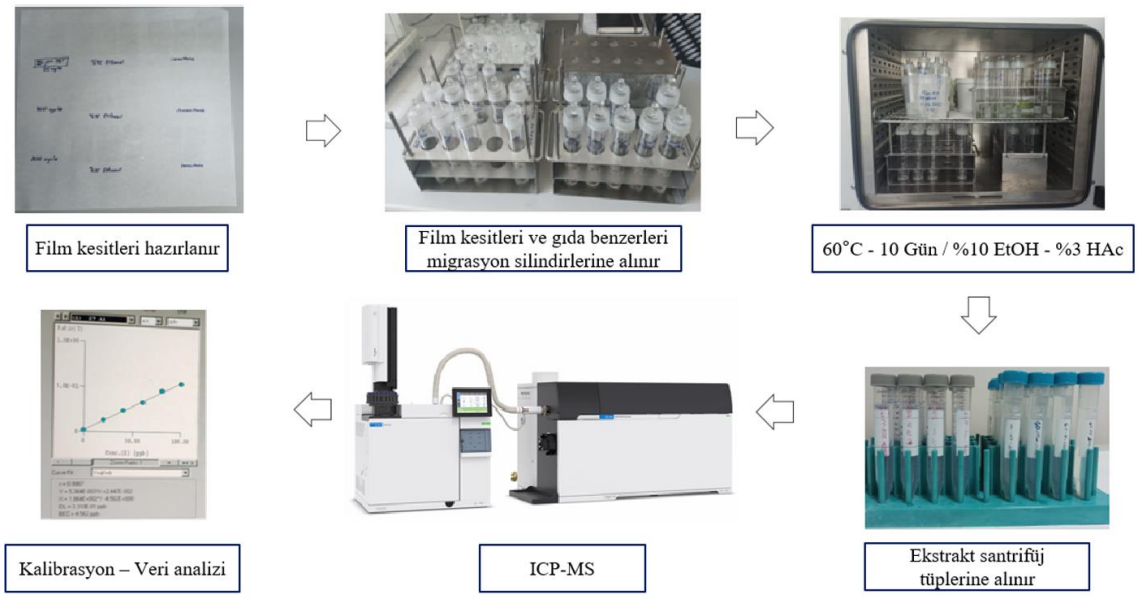


Şekil 3.10. Toplam migrasyon analizinde izlenen işlem aşamaları

b) Spesifik migrasyon

Al ve Zn elementlerinin spesifik migrasyon analizleri, EN 13130-1 (CEN, 2004) standardına uygun olarak, 60 °C'de 10 gün boyunca %3 HAc ve %10 EtOH gıda benzerleri kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Testler, 0,6 dm² boyutlarında film numunesinin 100 mL gıda benzerine daldırılarak 60 °C'de 10 gün süre ile bekletilerek yapılmıştır. Süre sonunda gıda benzerlerindeki Al ve Zn konsantrasyonları, indüktif olarak ICP-MS, Agilent 7500cx marka eşleşmiş plazma kütle spektrometresi ile ölçülmüştür. Torç pozisyonu, radyofrekans gücü, nebülizör gaz akışı ve lens voltajı gibi önemli enstrüman ayarları analizden önce optimize edilmiştir. Doğrusal kalibrasyon eğrisi, AnalytiChem'den satın alınan ICP için 100 µg/mL Al standart çözeltisinden %2-5 nitrik asit (HNO_3)'te seyreltilerek 0 ile 100 µg/L Al arasında çizilerek ve kaydedilmiştir (R^2>0,999). Film örneklerinin daldırılmadığı gıda benzerleri referans olarak ve tüm ekstraktlar üç paralelli olarak cihaza verilmiştir. Sonuçlar %5'in altında bir standart sapma ile değerlendirilmiştir. Çalışılan metotta Al için değerlendirme limiti (LOQ) 7,39 µg/L, Zn için 4,98 µg/L idi.

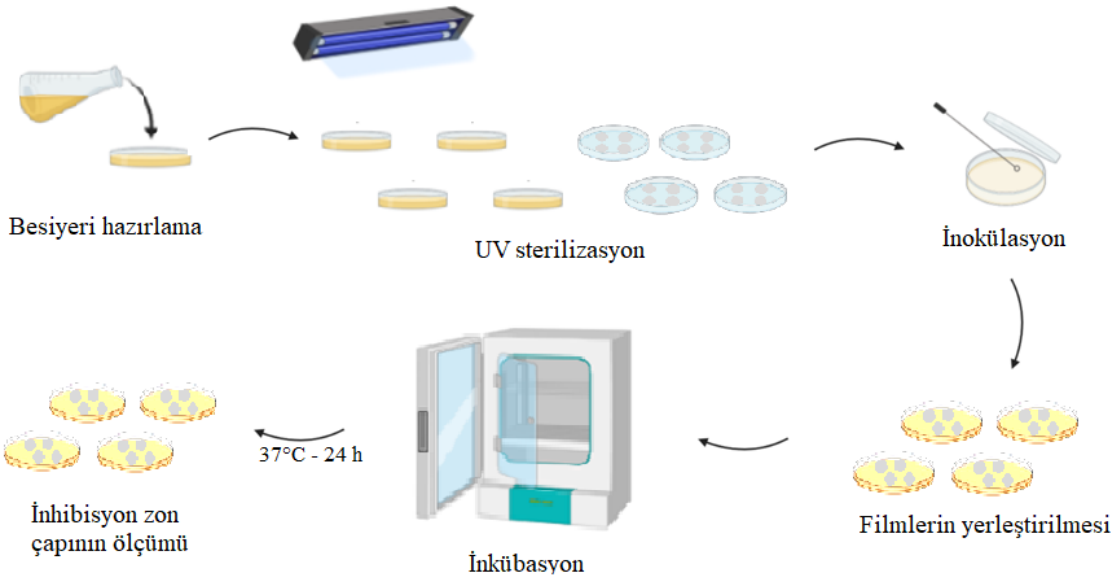
Spesifik migrasyon analizinde izlenen işlem aşamalarının yer aldığı görsel Şekil 3.11'de görülmektedir.



Şekil 3.11. Spesifik migrasyon analizinde izlenen işlem aşamaları

3.2.15. Antibakteriyel etkinlik testi

Üzerinde ZnO ALD film biriktirilmiş polimerik filmlerin antibakteriyel etkinlik testi, ISO 20645 Tekstil Kumaşları - Antibakteriyel Aktivitenin Belirlenmesi - Agar Difüzyon Plaka Testi'ne göre yapılmıştır. Antibakteriyel etkinlik testlerinde Gram negatif bakteri *Escherichia coli* (ATCC 25922) ve Gram pozitif bakteri olarak *Staphylococcus aureus* (ATCC 25923) kullanılmıştır. -20 °C'de bekletilen test bakterileri kanlı agar besiyerinde 37 °C' de 24 saat süre ile canlandırılmıştır. Daha sonra bakteri süspansiyonları hazırlanmıştır. Bu amaçla bakteriler MHA ile 0,5 McFarland bulanıklığına ($1\text{-}2x10^8$ kob/ml) ayarlanmıştır (Clinical and Laboratory Standards Institute, CLSI M02, 2018). Hazırlanan katı besiyerleri ve analiz edilmesi planlanan, petri içindeki ZnO kaplanmış filmlerin her iki yüzü UV altında 30 dakika bekletilerek steril hale getirilmiştir. Yöntemde yer alan %70 etanol ile muamele adımı ZnO kaplamayı olumsuz etkileme riski nedeni ile yapılmamıştır. Hazırlanan bakteri süspansiyonundan 100 µl pipetlenerek bakteriler MHA yüzeyine steril bir eküvyon çubuğu ile eşit şekilde yayılmıştır. Süspansiyonların katı besiyerine yayılmasından sonra, 20 ve 35 µm kalınlığındaki PLA filmler ve onların üzerine biriktirilmiş 10, 20 ve 40 nm kalınlığındaki ZnO ALD filmlerden alınan 15 mm çapındaki kesitler bakteri yayılmış petrilerin yüzeyine yerleştirilmiştir. Filmler ZnO kaplanan yüzeylerin ve PLA substratların yüzeye temas edeceği iki farklı şekilde yerleştirilmiştir. Yeterli kuruma sonrasında bakteriler 37 °C' de 24 saat süre ile inkübasyona bırakılmıştır. Süre sonunda disk çevresinde oluşan temiz zon çaplarının siyah ve yansıma yapmayan bir yüzeyde tutularak mm olarak ölçülmesi planlanmıştır. Test proseürü ile ilgili iş alış şeması Şekil 3.12'de görülmektedir.



Şekil 3.12. Antibakteriyel etkinlik testi iş akış şeması

4. BULGULAR ve TARTIŞMA

4.1. Çözeltiden Döküm Yöntemi ile Üretilen PLA Filmlerde Yapılan Ölçüm ve Analizler

4.1.1. PLA filmlerin kalınlıkları

Farklı kalınlıklarda üretilen PLA filmlerin kalınlıkları ElectroPhysik MiniTest cihazı ile her bir filmin yirmi farklı noktasından alınan ölçümler ile belirlenmiştir. Ölçülen kalınlık değerlerinin ortalamaları ve standart sapmaları hesaplanmıştır ve sonuçlar Çizelge 4.1'de görülmektedir.

Çizelge 4.1. PLA filmlerin kalınlık ölçümü sonuçları

PLA Film	**1**	**2**	**3**
Kalınlık (µm)	20,7 ± 2,1	35,1 ± 1,9	60,7 ± 3,2

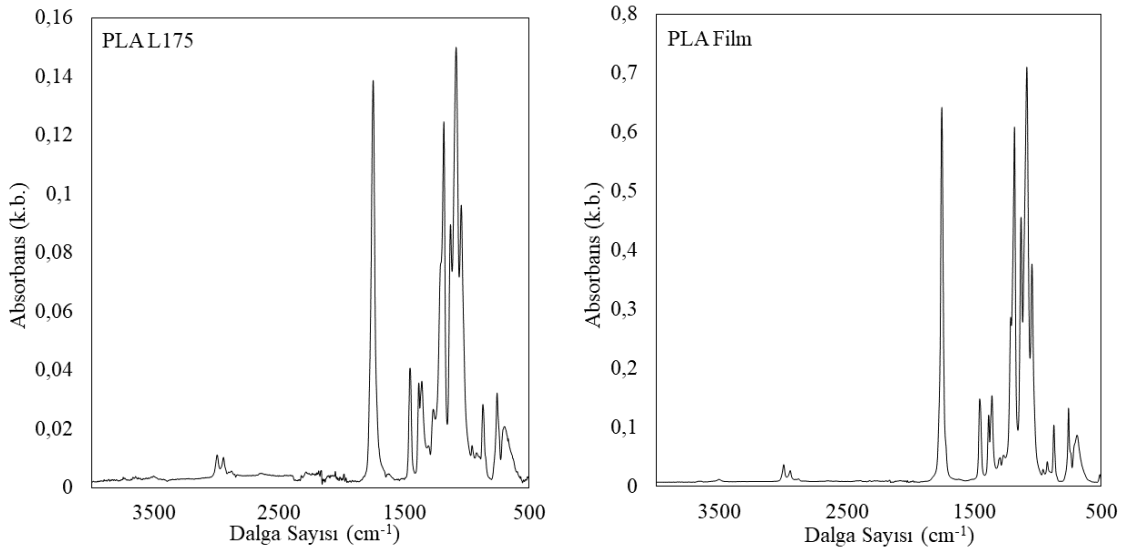
4.1.2. PLA filmlerin kimyasal karakterizasyonu

a) FTIR analizi

PLA filmlerin karakteristik FTIR piklerinin görüldüğü dalga boyları, titreşimleri ve fonksiyonel grupları Çizelge 4.2'de görülmektedir. Şekil 4.1'de üretilen PLA pelet ve filmlere ait FTIR spektrumları görülmektedir. PLA filmlerin FTIR spektrumunda görülen piklerin beklenen dalga boylarındadır.

Çizelge 4.2. PLA filmlerin karakteristik FTIR pikleri

Dalga Sayısı(cm^{-1})	**Titreşim Türü**	**Fonksiyonel Grup**
3500–3200 cm^{-1}	–OH gerilme titreşimleri	Hidroksil grupları
3000–2800 cm^{-1} ~2990 cm^{-1} ~2940 cm^{-1} ~2880 cm^{-1}	C–H gerilme titreşimleri Asimetrik CH_3 gerilmesi Simetrik CH_3 gerilmesi CH_2 gerilmesi	Metil ($–CH_3$) ve metilen ($–CH_2–$) grupları
1760–1740 cm^{-1}	C=O gerilme titreşimi	Ester gruplarında karbonil
1650–1600	–OH bükülme titreşimleri	Hidroksil grupları
1450–1350 cm^{-1} ~1450 cm^{-1} ~1380 cm^{-1}	C–H bükülme titreşimleri Asimetrik CH_3 bükülmesi Simetrik CH_3 bükülmesi	Metil ($–CH_3$) grupları
1300–1000 cm^{-1} ~1277 cm^{-1} ~1180 cm^{-1} ~1080 cm^{-1}	C-O gerilme titreşimi C=O bükülme Asimetrik CH_3 bükülmesi Simetrik CH_3 bükülmesi	Ester bağları Metil ($–CH_3$) grupları
900–700 cm^{-1} ~870 cm^{-1} ~755 cm^{-1}	C–H düzlem dışı bükülme, sallanma, salınım hareketi	Metil ($–CH_3$) ve metilen ($–CH_2–$) grupları



(A) (B)

Şekil 4.1. PLA pelet (A) ve filmin (B) FTIR spektrumları

b) DSC analizi

Çözeltiden döküm yöntemi ile üretilen PLA filmlere ALD işlemi öncesinde 100 °C'de 1 saat süre ile etüvde iki cam levha arasında bekletilerek ön ısıl işlem uygulanmıştır. ALD işlemi de 100 °C'de yapılacağı için öncesinde filmlerin ısıl gerinimlerinin giderilmesi hedeflenmiştir. Uygulanan ısıl işlemin pelet ve filmlerin termal özellikleri üzerindeki etkisi DSC ile belirlenmiştir. Elde edilen veriler Çizelge 4.3'de görülmektedir.

Çizelge 4.3. PLA peletlerin ve PLA filmlerin ön ısıl işlem öncesi ve sonrası DSC analizi sonuçları

Film Örnekleri	**T_g (°C)**	**T_c (°C)**	**ΔH_c (J/g)**	**T_m (°C)**	**ΔH_m (J/g)**	**χ_c (%)**
PLA Pellet	65,22	119,12	0,12	147,56	18,93	20,22
PLA 20	57,97	119,83	14,86	147,63	16,53	17,66
PLA 20 (100 °C - 1 saat)	61,38	-	-	148,96	24,20	25,85
PLA 35	58,78	119,32	17,04	147,62	18,28	19,53
PLA 35 (100 °C - 1 saat)	58,30	-	-	148,97	27,21	29,07

Saf PLA peletlerinin ve film örneklerinin termal davranışları, Diferansiyel Taramalı Kalorimetre (DSC) ile analiz edilmiştir. Başlangıç PLA peletlerine ait cam geçiş sıcaklığı (T_g) ve erime sıcaklığı (T_m) sırasıyla 65,2 °C ve 147,6 °C olarak belirlenmiştir. Bu değerler, literatürde belirtilen PLA termal özellikleri ile uyumludur (Sato vd., 2013). ALD yöntemiyle Al_2O_3 biriktirilmesinden önce, polimer matrisindeki termal gerilimleri gidermek ve polimer-kaplama arayüzü uyumluluğunu iyileştirmek için PLA filmler 1 saat boyunca 100 °C'de ısıl işleme tabi tutulmuştur. Bu ısıl işlem, filmlerin cam geçiş ve erime davranışlarında önemli değişikliklere yol açmıştır. Isıl işlem görmüş 20 µm ve 35 µm kalınlıktaki PLA filmleri ile işlem görmemiş muadilleri arasında yapılan karşılaştırmalı DSC analizleri, ısıl işlem sonrasında Tg ve Tm değerlerinde hafif bir artış ve kristalinite derecesinde (χc) belirgin bir yükseliş olduğunu göstermiştir. Özellikle, her iki film kalınlığı için de kristalinite indeksinde yaklaşık %50'lik bir artış tespit edilmiştir. Bu sonuçlar, literatürde PLA filmlerinin ısıl işlemle kristalinitesinin artırıldığı yönündeki bulgularla tutarlıdır. Bilindiği gibi, polimerik filmlerin kristalinite oranındaki artış, gaz ve su buharı geçirgenliği gibi bariyer özelliklerini doğrudan etkilemektedir (Trifol vd., 2020). Artan kristalinite, polimer zincirlerinin daha düzenli paketlenmesine ve dolayısıyla polimer matris içinde difüzyonun zorlaşmasına neden olur. Bu durum, su buharı geçirgenlik hızının (WVTR) azalmasıyla sonuçlanır. Örneğin, literatürde yer alan bir çalışmada, PLLA (poli-L-laktit) filmlerinin kristalinitesi %0'dan %30'a yükseltildiğinde, WVTR değerinin 230 g/m²/gün'den 110 g/m²/gün'e düştüğü rapor edilmiştir (Tsuji vd., 2006). Isıl işlem görmüş numunelerin DSC termogramlarında soğuk kristalleşme ekzoterminin gözlenmemesi, filmlerin termodinamik ve boyutsal kararlılığının arttığını ve ileriki işlemlerde daha stabil bir yapı sergileyeceğini göstermektedir. Bu bulgular, ALD kaplama öncesi uygulanan ısıl işlemin, filmlerin özelliklerini istenen yönde geliştirdiğini desteklemektedir.

4.1.3. PLA filmlerin kalınlıklarının su buharı iletim oranı için optimizasyonu

Çözeltiden döküm yöntemi ile üretilen yaklaşık 20, 35 ve 60 µm kalınlığındaki PLA filmler PLA20, PLA35 ve PLA60 olarak kodlanmıştır. ALD ile ince film kaplama işlemi öncesinde çalışmalara devam edilecek film kalınlığına karar verebilmek için farklı kalınlıkta üretilen ham PLA filmlerde WVTR analizi yapılmıştır. WVTR analizi öncesi

filmlere 100 °C'de ön ısıl işlem uygulanmıştır. WVTR analizi bulguları Çizelge 4.4'te görülmektedir.

Çizelge 4.4. Farklı kalınlıktaki ham PLA filmler ile WVTR analizi sonuçları

Film	**PLA20**	**PLA35**	**PLA60**
WVTR	150,3 ± 0,6	134,2 ± 2,0	53,8 ± 2,2

Kalınlık WVTR analizinin sonuçları üzerinde etkili bir parametredir. Beklendiği gibi PLA20 ve PLA35 kodlu filmlerin WVTR analizi sonuçları PLA60 kodlu filmlere kıyasla daha yüksek çıkmıştır. ALD yöntemi ile yapılan çalışmalarda daha ince esnek filmler ile çalışmanın filmlerin kaplanması, karakterizasyonu ve performans parametrelerinin belirlendiği analizlerde elleçleme, taşıma ve işlenmesinde bazı zorlukları bulunmaktadır. Ancak WVTR analizi açısından daha gözlemlenebilir sonuçların elde edilmesinden dolayı PLA20 ve PLA35 kodlu filmler ile çalışmaya karar verilmiştir.

4.2. ALD Yöntemi ile Yüzeyinde Al_2O_3 Biriktirilen PLA Filmlerin Analiz Bulguları

4.2.1. ALD ile biriktirilmiş Al_2O_3 filmlerin kalınlığı

PLA filmler yüzeyinde 3.2.3 Madde'sinde belirtilen yöntem ile farklı kaplama kalınlıklarında Al_2O_3 filmler biriktirilmiştir. Doğrudan PLA filmler üzerinden ölçüm yapılamayacağı için ALD işleminde PLA filmler ile birlikte reaktöre yerleştirilen silisyum wafer'ların üzerinden ölçüm yapılarak filmlerde biriktirilen Al_2O_3 kalınlığı belirlenmiştir. Çizelge 4.5'te ölçülen ALD Al_2O_3 film kalınlıkları görülmektedir.

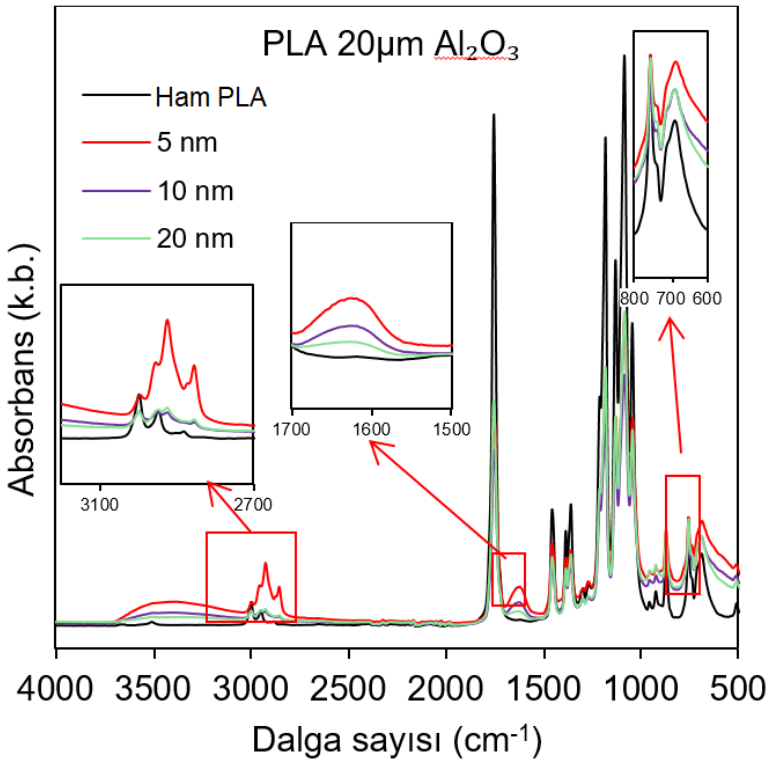
Çizelge 4.5. PLA filmler üzerine biriktirilen ALD Al_2O_3 filmin kalınlık ölçüm sonuçları

ALD Döngü Sayısı	**50**	**100**	**200**
Al_2O_3 Kalınlığı (nm)	5,05 ± 0,21	11,96 ± 0,40	22,80 ± 0,46

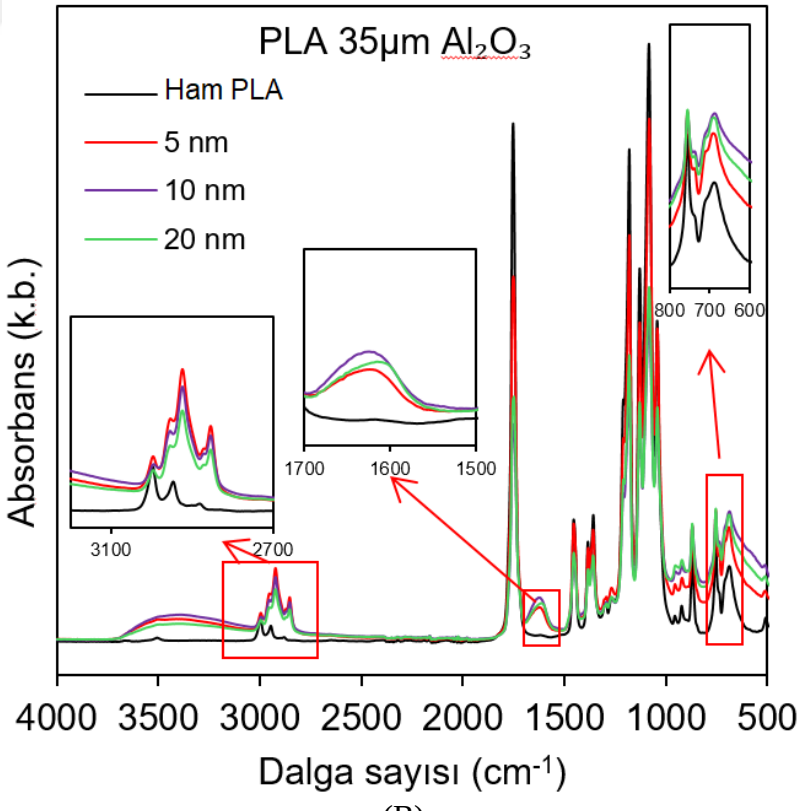
4.2.2. ALD ile Al_2O_3 biriktirilmiş PLA filmlerin kimyasal karakterizasyonu

a) FTIR analizi

Şekil 4.2'de farklı kalınlıklarda (5, 10 ve 20 nm) Al_2O_3 kaplamalı PLA filmlerinin FTIR spektrumları görülmektedir. Saf PLA, ~1750 cm^{-1} (C=O gerilmesi), 3000–2800 cm^{-1} (C–H gerilmesi) ve ~1180/1080 cm^{-1} (C–O–C gerilmesi) değerlerinde karakteristik pikleri gösterir (Herrera-Kao vd., 2018; Jordá-Vilaplana vd., 2014; H. W. Lee vd., 2015). Al_2O_3 ile kaplandığında, özellikle 800–600 cm^{-1} bölgesinde Al–O titreşimlerine karşılık gelen yeni bantlar belirmekte ve başarılı bir birikimi doğrulamaktadır (Dias vd., 2019; Roy, 2011). 1000–400 cm^{-1} ve 3500–3000 cm^{-1} bölgelerindeki geniş emilim bantları tipik olarak düşük sıcaklıkta ALD'de biriktirilen Al_2O_3'nin Al–O ve yüzey –OH gruplarına atfedilmektedir (Lahtinen, 2010; Özer vd., 1999). –OH bantları (~3400 ve ~1600 cm^{-1}) kaplamanın higroskopik yapısından kaynaklanmaktadır ve daha yüksek yüzey alanı nedeniyle daha ince (20 μm) filmlerde daha fazla yoğunluğa sahiptir (Dias vd., 2019). Al_2O_3 kalınlığı arttıkça, PLA pikleri (C=O, C–O–C) yoğunlukta hafifçe azalır ve bu yüzey etkileşimini göstermektedir. Bu etki, daha büyük kalınlık oranı nedeniyle 20 μm PLA filmlerinde 35 μm PLA filmlerinden daha belirgin olmaktadır. Daha kalın filmlerde, PLA substrattan gelen organik pikler daha yoğun kalırken, Al–O ve –OH bantları daha az belirgindir ve bu da yüzey etkilerinin azaldığını gösterir. En yoğun Al–O pikleri, daha kalın ve daha düzgün bir katmanı yansıtan 20 nm kaplı numunelerde ortaya çıkar. Hafif bir taban çizgisi kayması ve ~1610 cm^{-1}'deki tepe, özellikle öncül olarak H_2O kullanılarak biriktirilen numunelerde, Al_2O_3 katılımını da düşündürmektedir (Keskiväli vd., 2021). Bu çalışmada, ALD ince filmlerin kalınlığı yaklaşık olarak 5 nm, 10 nm ve 20 nm'dir. FTIR ölçümlerinin yapıldığı cihazdaki penetrasyon derinliği 0,5 μm olduğundan, Al_2O_3 kaplamadan kaynaklanan titreşimler görülse de, PLA alt tabakasından kaynaklanan titreşimlerin etkisi spektrumda daha belirgin olarak görülmektedir. Genel olarak, FTIR başarılı Al_2O_3 birikimini ve PLA yüzey kimyası üzerindeki etkisini doğrulamaktadır. Daha ince filmler, daha güçlü yüzey etkileşimleri nedeniyle daha belirgin spektral değişimler gösterirken, daha kalın PLA filmleri daha fazla yapısal kararlılık ve potansiyel olarak daha iyi bariyer performansı sağlamaktadır (Keskiväli vd., 2021).



(A)



(B)

Şekil 4.2. ALD yöntemi ile 5, 10 ve 20 nm Al_2O_3 biriktirilmiş (A) 20 µm ve (B) 35 µm kalınlıktaki PLA filmlerinin FTIR spektrumları

b) XPS analizi

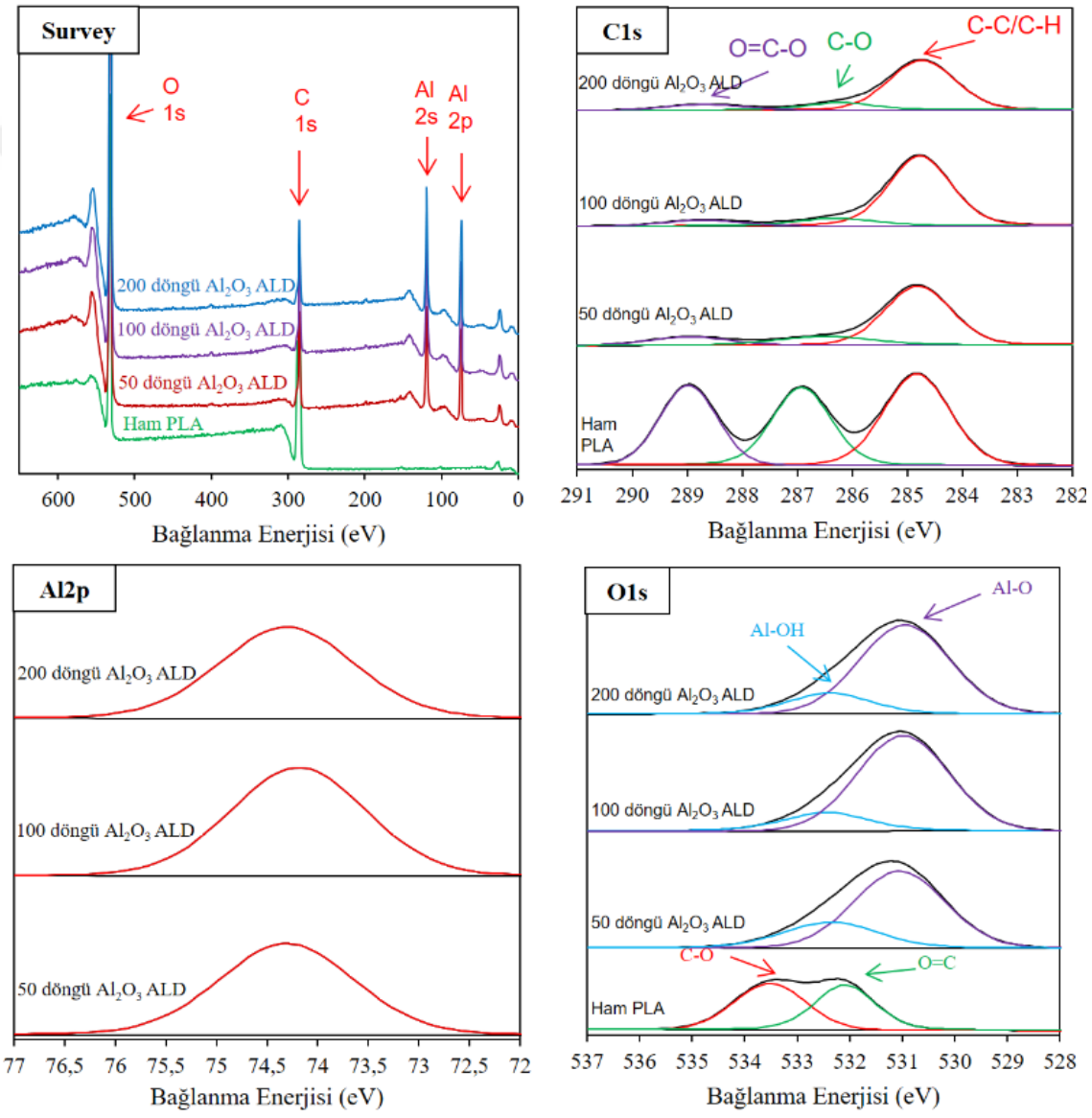
Şekil 4.3'te, XPS tarama grafiğinde karbon (C), oksijen (O) ve alüminyum (Al) bağlarına ait sinyallerin sayıldığını göstermektedir. Burada, ilgili sinyaller kaplamalara uygun olarak başarılı bir şekilde elde edilmiştir. X-ışını fotoelektron spektroskopisi (XPS) analizlerinden elde edilen yüzey atomik oranları Çizelge 4.6'da sunulmuştur. Bu tablo, Al_2O_3 kaplama döngüsü sayısındaki artışın PLA yüzeyindeki elementel dağılım üzerindeki etkisini açıkça ortaya koymaktadır. Saf PLA filminde, C1s ve O1s sinyalleri sırasıyla %63,23 ve %36,77 olarak gözlenmiş, bu da yüzeyin tamamen PLA'ya ait olduğunu doğrulamıştır. Ancak, 50 döngü Al_2O_3 kaplamadan itibaren C1s sinyalinde (%21,45) önemli bir düşüş gözlenirken, Al2p sinyali %28,7 olarak tespit edilmiş, bu da yüzeyde yeni bir bileşenin varlığını işaret etmektedir. Kaplama döngüsü sayısı 100 ve 200'e yükseltildiğinde, C1s sinyalinde kademeli bir düşüş (%20,59 ve %18,13) ve Al2p sinyalinde (%30,43 ve %30,8) bir artış devam etmektedir. Bu sonuçlar, Al_2O_3 kaplama kalınlığının artmasıyla PLA'dan gelen C1s sinyallerinin giderek baskılandığını ve Al_2O_3 tabakasının yüzeyde baskın hale geldiğini göstermektedir. Dolayısıyla, kaplama süreci ilerledikçe PLA yüzeyinin tespiti zorlaşmakta ve Al_2O_3'ün yüzeydeki temsili kademeli olarak artmaktadır.

Şekil 4.3'te, XPS analizinde, saf PLA filminin 284,82 eV'de bir C-C/C-H piki verdiği görülmektedir. Bu 284,82 eV değeri, C-C ve C-H bağ enerjisi için oldukça makul bir değerdedir. Yapısındaki C-O bağının enerji seviyesi 286,91 eV olarak belirlenmiştir; bağ enerjisi C-O bağları için biraz daha yüksek olmakla birlikte, makul bir aralıktadır. O=C-O bağı için 288,97 eV'lik bir bağ enerjisi gözlemlenmektedir. Al_2O_3 kaplaması uygulandığında bu piklerden gelen sinyalin azaldığı tespit edilmiştir. Al_2O_3'te karbon ve O_2 bağlama pikleri neredeyse hiç görülmezken, keskin C-C/C-H piklerinin ilave karbondan (adventitious carbon) geldiği düşünülmektedir.

XPS figürlerinden, PLA'nın O1s'de de keskin parmak izi pikleri verdiği görülmektedir. C-OH/C-O-C'ye karşılık gelen pik 532,08 eV'de, O=C-O bağına karşılık gelen pik ise 533,51 eV'de ortaya çıkmaktadır. Piklerin alanlarının birbirine oranı 21/23 olup, Yarı Yükseklikte Tam Genişlik (FWHM) değerleri sırasıyla 1,35 ve 1,59'dur. Al_2O_3 ALD kaplaması uygulanan numunelerde O1s pikleri 531,05 eV ve 532,36 eV'de görülmektedir.

Burada, 531,05 eV Al-O piki olarak, 532,36 eV ise Al-OH ve O_2 kusurlarına ait pik olarak ifade edilmektedir.

XPS analizinde Al2p'yi incelersek, 50, 100 ve 200 döngü Al_2O_3 kaplaması için Al piki yaklaşık 74,26 eV civarında görülmektedir. Bu pik, Al-Al, Al-O ve Al-OH bağlantılarını içeren tek bir birleşik piktir. Bu durum, Al_2O_3 kaplamasının başarıyla uygulandığına dair güçlü bir kanıt sunmaktadır.



Şekil 4.3. ALD yöntemi ile Al_2O_3 biriktirilmiş PLA filmlerin XPS analizi sonuçları

Çizelge 4.6. Al_2O_3 biriktirilmiş ALD filmlerin XPS analizi atomik yüzdesi

Numune	**C1s (%)**	**O1s (%)**	**Al2p (%)**
Ham PLA film	63,23	36,77	-
5 nm Al_2O_3	21,45	49,85	28,70
10 nm Al_2O_3	20,59	48,98	30,43
20 nm Al_2O_3	18,13	51,07	30,80

c) Raman spektroskopisi

Raman spektroskopisi, PLA filmin ve yüzeyinde bulunan Al_2O_3 inorganik kaplamanın karakteristik titreşim bantlarını ortaya koyarak, kaplamanın film yüzeyine entegrasyonu ve olası kimyasal etkileşimler hakkında bilgi edinmek için yapılmıştır. Film yüzeyinin kaplama sonrasında uğradığı yapısal değişimleri ve kimyasal bağlanma mekanizmalarını anlamak kritik öneme sahiptir. Şekil 4.4'te ALD yöntemi ile Al_2O_3 biriktirilmiş PLA filmlerin Raman analizi sonuçları görülmektedir.

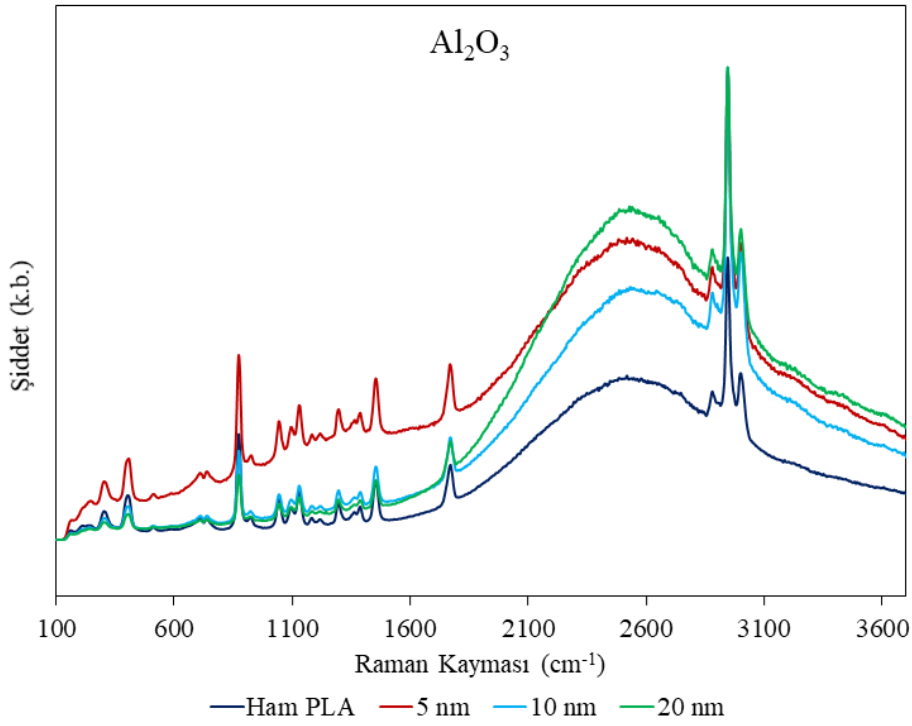
Raman spektrumları, ham PLA filmler ile 5, 10 ve 20 nm kalınlığında Al_2O_3 kaplanmış filmlerin moleküler yapısını karşılaştırmaktadır. Spektrumların genel yapısı, kaplama işleminden sonra bile PLA'nın temel kimyasal iskeletinin korunduğunu doğrulamaktadır. Hem ham hem de kaplamalı filmlerin spektrumlarında, PLA polimerine ait karakteristik titreşim bantları gözlenmektedir. Özellikle, 870 cm^{-1} civarındaki C-C gerilme titreşimi ve 1750 cm^{-1} civarındaki C=O karbonil grubu titreşimi, tüm numunelerde belirgin bir şekilde mevcuttur. Bu durum, ALD kaplama işleminin polimerin temel yapısında önemli bir kimyasal değişikliğe veya bozulmaya neden olmadığını kanıtlamaktadır.

PLA'ya ait ana piklerin (örneğin 870 cm^{-1}) yoğunluğu, kaplama kalınlığı arttıkça bir miktar azalma göstermektedir. Bu durum, lazer ışığının polimer yüzeye ulaşmadan önce üzerindeki Al_2O_3 kaplamadan geçmesi ve geri saçılan sinyalin de kaplamadan geçerken zayıflaması ile açıklanabilir. ALD ile kaplanmış Al_2O_3 filmlerin Raman spektrumunda belirgin bir farklılık (geniş bir pik) gözlenmiştir. Bu durum, amorf malzemelerin Raman

spektrumunda bazen belirsiz, bazen de bu örnekteki gibi, net bir geniş pik verebileceğini göstermektedir.

Kristal malzemelerde atomlar ve moleküller düzenli bir kafes yapısına sahiptir. Bu düzen, Raman aktif titreşimlerin belirli frekanslarda keskin ve yoğun pikler oluşturmasını sağlar. Ancak, amorf malzemelerde atomlar rastgele bir düzende bulunur. Bu düzensizlik, Raman aktif titreşim modlarının genişlemesine ve dağınık bir spektrum ortaya çıkmasına neden olur. Bu nedenle, amorf Al_2O_3 gibi malzemelerin Raman spektrumunda, kristal formlarına kıyasla geniş, belirsiz ve düşük yoğunluklu bantlar görülmektedir.

Al_2O_3 nanoparçacıklarının PLA nanokompozitlerine dahil edilmesi Raman spektroskopisi ile incelendiği bir çalışmada bu eklemenin PLA'nın karakteristik Raman spektrumunda önemli bir değişiklik yaratmadığı görülmüştür. Gözlemlenen ana Raman piklerinin saf PLA'ya ait (870 cm^{-1}: C–COO gerilimi, 1115 cm^{-1}: CH_3 salınımı, 1374 cm^{-1}: C–H eğilmesi, 1449 cm^{-1}: CH_3 eğilmesi, 1761 cm^{-1}: C=O gerilimi, 2888 cm^{-1}: C–H asimetrik gerilimi, 2945 cm^{-1}: C–H gerilimi ve eğilmesi, 2996 cm^{-1}: CH_3 asimetrik gerilimi) pikler olduğu anlaşılmıştır (Petousis vd., 2022).



Şekil 4.4. ALD yöntemi ile Al_2O_3 biriktirilmiş PLA filmlerin Raman analizi sonuçları

Amorf Al_2O_3 ve Al_2O_3/MoO_3 sistemlerinin Raman spektrumlarını incelendiği çalışmada yakın kızılötesi Fourier-dönüşüm Raman (NIR-FT-Raman) ve görünür ışık (Ar+ lazer) uyarımı kullanarak bu malzemelerin spektral özellikleri analiz edilmiştir. Özellikle, eser miktardaki demir ve titanyum gibi safsızlıkların, NIR-FT-Raman spektrumlarında gözlemlenen güçlü ve geniş bir floresans bandına neden olduğunu belirtilmiştir. Bu floresansın, gerçek Raman spektrumlarının gözlemlenmesini engellediği vurgulanmıştır. Ayrıca penetrasyon derinliğinin dalga boyuna bağımlılığının yüzey katmanlarının analizinde önemi de ele alınmıştır (Mortensen, vd., 1991).

4.2.3. ALD ile Al_2O_3 biriktirilmiş PLA filmlerin nem içeriği, su tutma kapasitesi ve çözünürlüğü

ALD biriktirilmiş Al_2O_3 filmlerinin kalınlığı, biriktirme sırasında PLA örneklerinin yanına yerleştirilen bir silisyum wafer üzerinde ölçülmüştür. 50, 100 ve 200 ALD döngüsü yapılan kaplamalar sırasıyla yaklaşık yaklaşık 5, 10 ve 20 nm kalınlığındaki Al_2O_3 kaplamalara karşılık gelmiştir (Çizelge 4.7). ALD kaplamalar PLA alt tabakasından önemli ölçüde daha ince olduğundan, kalınlıkları uygun yöntemler kullanılarak ayrı ayrı ölçüldü. Çizelge 4.7'de ayrıca kaplanmamış ve Al_2O_3 kaplı PLA filmleri için nem içeriği, su emilimi ve çözünürlük ile ilgili analiz sonuçları yer almaktadır. PLA'nın hidrofilik yapısı, neme karşı duyarlılığını artırarak mekanik bütünlüğünü tehlikeye atabilmektedir (Abdela vd., 2023). Bunun aksine, Al_2O_3 hidrofobik yapısı nedeni ile kimyasal olarak daha kararlıdır (Hirvikorpi vd., 2010; Vähä-nissi vd., 2015) ve bu da onu PLA'nın bariyer özelliklerini geliştirmek için uygun hale getirmektedir. ALD kaplamalar yüzey kusurlarını tüm yüzeyi tamamen ve yüzey morfolojisi ile uyumlu bir şekilde kapatarak su buharı iletim oranlarını (WVTR) 10^{-3} g/m²/gün kadar düşük seviyelere düşürmekte (George, 2010; Groner & George, 2006; Kääriäinen vd., 2011) ve bu da gıda ambalajı gibi neme duyarlı uygulamalarda avantaj sağlamaktadır. Al_2O_3 kaplamalar ayrıca 20 µm kalınlığındaki PLA filmlerde 5 nm ve 10 nm kaplamalar hariç olmak üzere nem içeriğini de azaltmıştır. Arttırılmış kaplama kalınlığı genellikle daha yüksek temas açılarına yol açarak gelişmiş yüzey hidrofobisitesi sağlamıştır. Filmlerin nem özellikleri incelendiğinde, PLA20:10'un Nİ değeri ile PLA35:10'un Nİ ve ST değerlerinde tutarsızlıklar görülmüştür. ALD Al_2O_3 kalınlığı her

iki numunede de 10 nm'dir. Bu, ALD işlemi sırasında kimyasal modifikasyon nedeniyle bir değişiklik olabileceğini düşündürmektedir. Çözünürlük analizinde 20 µm PLA filmlerinin çözünürlüğü literatür ile benzer değerlerde bulunmuştur (Sanyang vd., 2016). Çözünürlük analizleri kaplanmış 20 µm PLA filmleri için suda çözünürlüğün azaldığını göstermiştir ve bu da hidrolitik bozunmaya karşı direncin gelişmiş olduğunu göstermektedir. Ancak, bu etki 35 µm PLA filmlerinde gözlenmemiştir. Kurutma veya test prosedürleri (105 °C'de etüvde bekletme, analiz sırasında suya daldırma ve kesme) sırasında Al_2O_3 tabakasında çatlama, PLA'nın suya maruz bırakılması ve çözünmenin artmasının hidrolitik bozunmayı arttıran nedenler olabileceği düşüülmektedir. ALD kurulumundan kaynaklanan kritik bir sınırlama nedeni ile filmin yüzey ile temas eden alt tarafı kaplama sırasında düzensiz veya eksik kaplanabilir. Analiz sırasında her iki yüzey de ortam koşullarına maruz kaldığından bu durum tekrarlanabilirliği azaltabilir ve kaplama kalınlığının etkisinin gözlemlenmesini sınırlayabilir. Daha tutarlı sonuçların elde edilmesi için, filmleri düz bir şekilde sabitlemek ve yalnızca üst yüzeyi kaplamak kaplamayı standartlaştırmaya ve veri güvenilirliğini artırmaya yardımcı olabilir. Son olarak, Al_2O_3 kaplamalar nem direncini artırmasına rağmen, PLA bozulmasını yavaşlatabilir; bu da çevresel olarak sürdürülebilir uygulamalar için bir endişe kaynağıdır. Ancak, nanometre ölçeğindeki kalınlıklar göz önüne alındığında Al_2O_3 katmanlarının uygun çevre koşulları altında bozulmaya devam etmesi beklenmektedir.

Çizelge 4.7. ALD ile Al_2O_3 biriktirilmiş PLA filmlerin kalınlık, nem içeriği, su tutma kapasitesi ve çözünürlük analizi sonuçları

Filmler	PLA Film Kalınlığı (mm)	Al_2O_3 Film Kalınlığı (nm)	Nem İçeriği (%)	Su Tutma Kapasitesi (%)	Çözünürlük (%)
PLA20	0,021±0,001	-	1,55±0,04	1,19±0,42	1,58±0,03
PLA20:$Al_2O_3$5	0,021±0,002	5,05±0,21	2,72±0,39	1,70±0,08	0,57±0,03
PLA20:$Al_2O_3$10	0,020±0,002	11,96±0,40	1,04±0,13	1,41±0,96	0,98±0,39
PLA20:$Al_2O_3$20	0,021±0,003	22,80±0,46	2,26±0,28	0,90±0,40	0,58±0,07
PLA35	0,033±0,001	-	2,15±0,18	1,47±0,05	0,49±0,02
PLA35:$Al_2O_3$5	0,036±0,001	5,05 ± 0,21	0,98±0,01	0,75±0,25	1,73±0,73
PLA35:$Al_2O_3$10	0,035±0,001	11,96±0,40	1,38±0,20	1,81±0,20	1,81±0,22
PLA35:$Al_2O_3$20	0,036±0,002	22,80±0,46	0,93±0,18	0,75±0,19	0,56±0,19

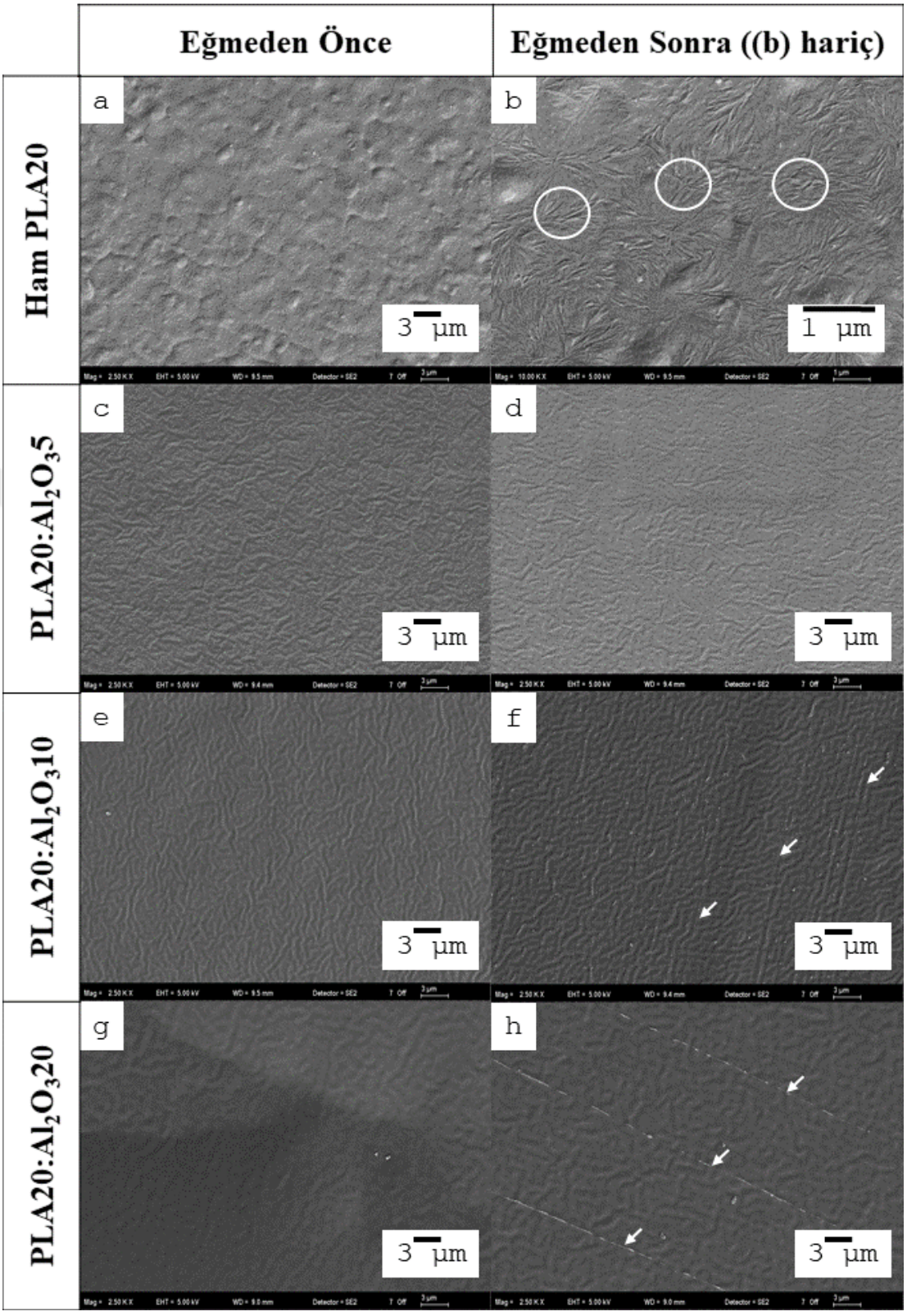
4.2.4. ALD ile Al_2O_3 biriktirilmiş PLA filmlerin morfolojik karakterizasyonu

a) SEM analizi

Şekil 4.5'te yer alan SEM görüntüleri, ALD ile biriktirilmiş Al_2O_3 kaplı PLA filmlerinin eğim uygulama öncesi ve sonrası yüzey morfolojisini göstermektedir. Bu gözlemler, Al_2O_3 kaplamaların mekanik gerilim altındaki bütünlüğünü, yapışma davranışını ve potansiyel çatlak veya delaminasyon oluşumunu değerlendirmeyi amaçlayarak, kaplamanın deformasyon koşulları altındaki performansına dair bilgi edinmeyi sağlamaktadır.

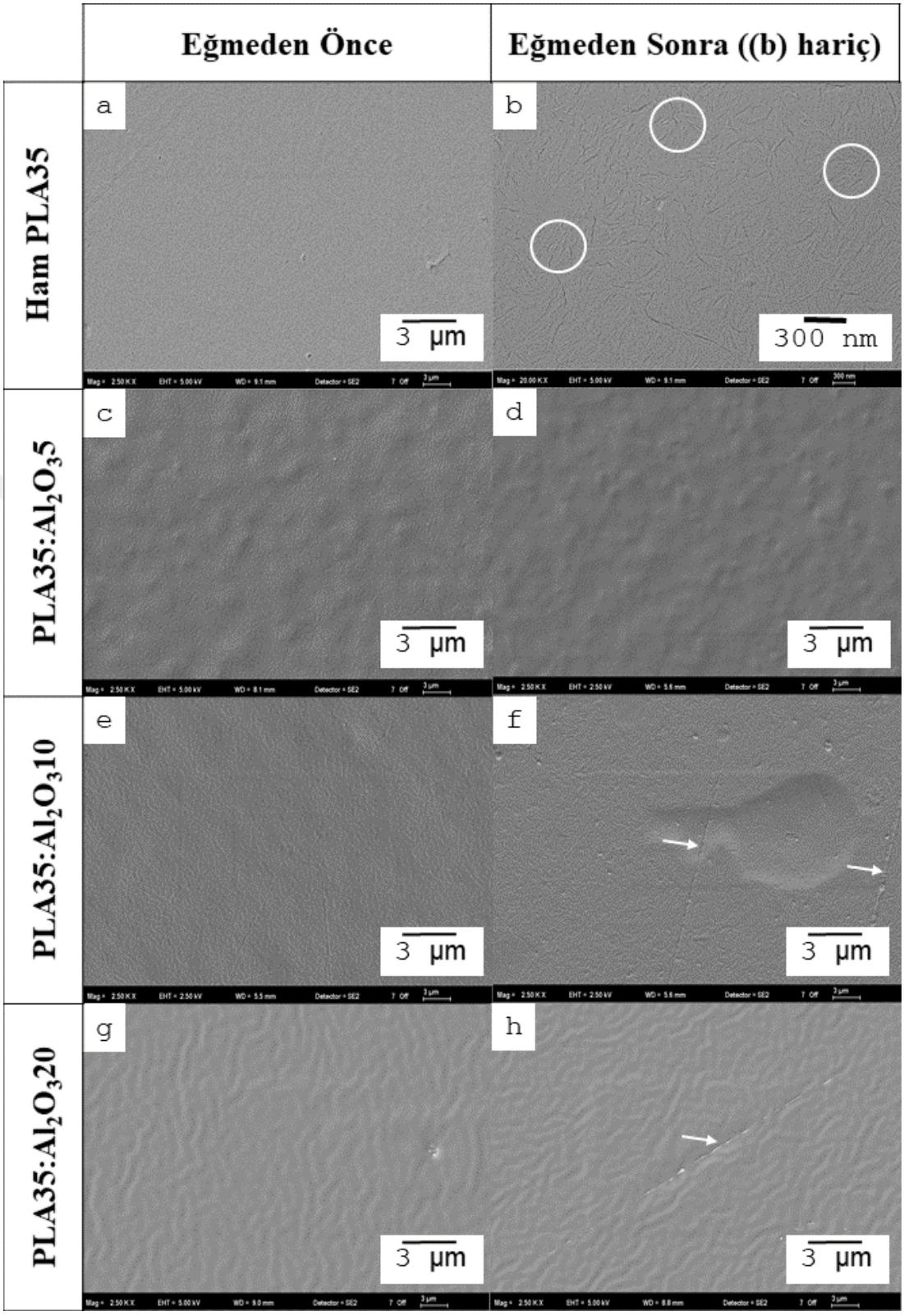
Şekil 4.5 (a)'da saf PLA filminde gözlemlenen yüzey girintilerinin, ALD kaplama kalınlığı arttıkça daha pürüzsüz hale geldiği tespit edilmiştir. Bu morfolojik iyileşme, filmlerin geliştirilmiş yapısal bütünlüğüne ve bariyer performansına katkıda bulunabilir. Şekil 4.5 (c)-(e)-(g)'de, ALD filmlerinin kalınlığı arttıkça yüzey pürüzlülüğünün azaldığı gözlenmiştir. Şekil 4.5 (d), (f) ve (g) bükme uygulandıktan sonraki filmlerin yüzey görüntülerini göstermektedir. Şekil 4.5 (d)'de sunulan SEM görüntüsü, ALD ile biriktirilen 5 nm kalınlığındaki Al_2O_3 filmi üzerine mekanik bükme uygulamasının film yüzeyinde gözlemlenebilir herhangi bir çatlak oluşumuna neden olmadığını ortaya

koymaktadır. Buna karşılık, ALD ile büyütülen filmin kalınlığı arttıkça yüzey çatlaklarının yoğunluğunda ve görünürlüğünde bir artış gözlenmiş, bu da artan film kalınlığı ile mekanik bütünlükte bir bozulma olduğunu göstermektedir. Daha kalın Al_2O_3 katmanları (20 nm), daha ince katmanlara (5 nm, 10 nm) kıyasla bükme sonrası daha belirgin çatlamalar sergilemiş, bu da daha kalın kaplamaların daha az esnek ve kırılmaya daha yatkın olduğunu düşündürmektedir. Şekil 4.5 (b) ise saf PLA filminin yüzeyindeki kristalizasyonu yüksek büyütmede göstermektedir.



Şekil 4.5. Ham ve ALD ile ZnO biriktirilmiş PLA filmlerinin SEM görüntüleri: a) 20 µm ham PLA film ve b) 20 µm ham PLA filmi (yüksek büyütme) c) 5 nm, e) 10 nm ve g) 20 nm kalınlığında Al_2O_3 ALD filmler d) 5 nm, f) 10 nm ve h) 20 nm kalınlığında eğme uygulanmış Al_2O_3 ALD filmler

Şekil 4.6 (a)'da, 35 μm kalınlığındaki işlenmemiş PLA filminin yüzey morfolojisi görülürken, Şekil 4.6 (b) aynı yüzeydeki kristal yapıları yüksek büyütmeli bir görünümde ortaya konmuştur. Artan kalınlığa sahip ALD kaplı filmlerin SEM görüntüleri Şekil 4.6 (c)-(e) ve (g)'de gösterilmiştir. Mekanik bükme sonrası karşılık gelen yüzey morfolojileri ise Şekil 4.6 (d), (f) ve (h)'de görülmektedir. Bunlar arasında, yüzey çatlaklarının en yüksek yoğunluğu 5 nm Al_2O_3 kaplı filmlerde gözlemlenmiştir. Buna kıyasla, 10 nm ve 20 nm kaplamalı filmler belirgin şekilde daha az çatlak sergilemektedir. Bu sonuçlar, ALD film kalınlığının artırılmasının, kaplamanın PLA matrisi ile uyumluluğunu iyileştirdiğini ve geliştirilmiş mekanik dayanıklılığa katkıda bulunduğunu göstermektedir.



Şekil 4.6. Ham ve ALD ile ZnO biriktirilmiş PLA filmlerinin SEM görüntüleri: a) 35 µm ham PLA film ve b) 35 µm ham PLA filmi (yüksek büyütme) c) 5 nm, e) 10 nm ve g) 20 nm kalınlığında Al_2O_3 ALD filmler d) 5 nm, f) 10 nm ve h) 20 nm kalınlığında eğme uygulanmış Al_2O_3 ALD filmler

b) AFM analizi

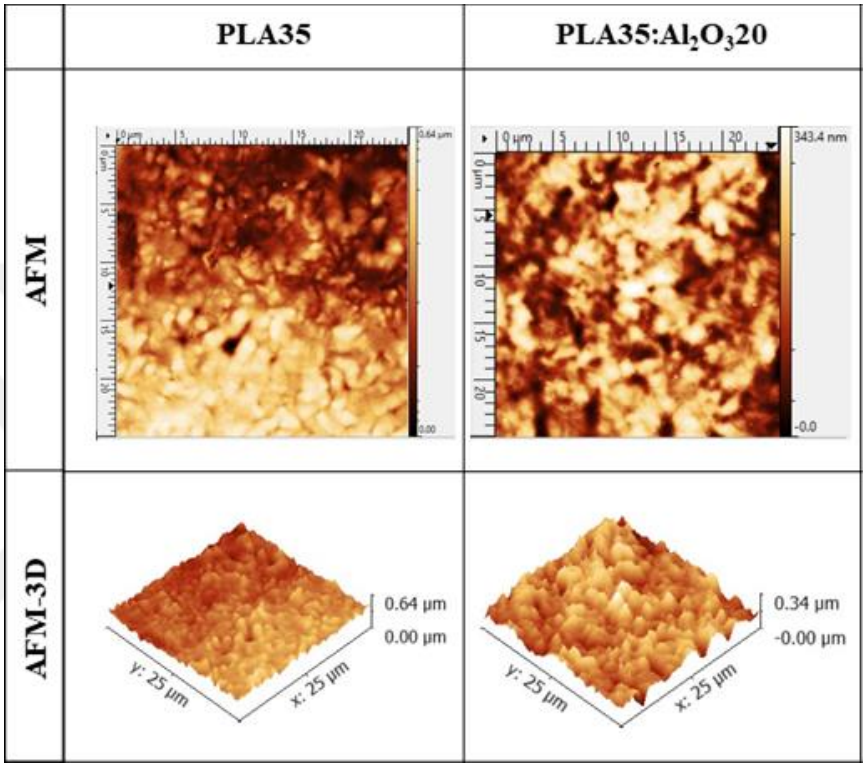
Ham ve yüzeyinde 40 nm ZnO biriktirilmiş 35 µm kalınlığındaki PLA filmlerin AFM görüntüleri Şekil 4.7'da verilmiştir. PLA filmin yüzeyindeki pürüzlülüğün Al_2O_3 kaplama ile azaldığı görülmektedir.

Karekök ortalama (Root Mean Square-RMS) – pürüzlülük değerleri hesaplandığında PLA film için 64,6 nm sonucu bulunmuş iken, 20 nm kalınlığında Al_2O_3 ALD biriktirilen filmlerde 40,3 nm değeri ölçülmüştür. AFM görüntüleri ve RMS değerleri, PLA filmi üzerine 20 nm kalınlığında Al_2O_3 kaplamanın yüzey topografyasını önemli ölçüde değiştirdiğini göstermektedir.

Ham PLA filmin AFM görüntüsü yüzeyinde belirgin tepecikler ve vadiler içeren düzensiz bir morfolojiye sahip olduğunu ortaya koymaktadır. Bu düzensiz yapı, RMS pürüzlülük değeri 64,6 nm olan yüksek bir pürüzlülük seviyesini yansıtmaktadır. 20 nm Al_2O_3 kaplamanın ardından, filmin yüzey pürüzlülüğünde belirgin bir düşüş gözlenmektedir. Kaplamalı filmin RMS pürüzlülük değeri 40,3 nm'ye düşmüştür. Bu azalış, ALD tekniğinin, yüzeydeki boşlukları doldurarak veya tepecikleri kaplayarak daha düzgün ve homojen bir yüzey oluşturma yeteneğinin bir göstergesidir. ALD'nin kendini sınırlayan reaksiyon mekanizması sayesinde, kaplama, polimer yüzeyinin yüksek ve alçak noktaları üzerinde eşit kalınlıkta bir katman oluşturarak yüzeyi daha pürüzsüz hale getirmiştir. Bu durum, kaplamanın bariyer özellikleri üzerindeki potansiyel olumlu etkisini desteklemektedir. Daha pürüzsüz bir yüzey morfolojisi, su buharı veya gazların filmden geçişi için daha az difüzyon yolunun bulunması anlamına gelir. Bu nedenle, yüzey pürüzlülüğündeki bu azalma, kaplamanın WVTR gibi bariyer testlerinde film performansını iyileştirebileceğini düşündürmektedir.

Xiao vd. (2015)'nin çalışmasında ince filmlerin yüzey topografyasını ve pürüzlülüğünü değerlendirmek için AFM analizi yapılmıştır. Çalışmada üç farklı ince film yapısı incelenmiştir: Film A (tek Al_2O_3 katmanı): RMS pürüzlülüğü 0.503 ± 0.011 nm olarak ölçülmüştür. Film B (ortasında alucone katmanı olan hibrit film): RMS pürüzlülüğü 0.492 ± 0.002 nm olarak bulunmuştur. Film C (alucone katmanlarının dört eşit parçaya bölündüğü hibrit film): RMS pürüzlülüğü 0.465 ± 0.012 nm idi. Bu değerler, çıplak PET alt tabakanın RMS değeri olan 0.522 ± 0.007 nm'ye oldukça yakındır. Bükme testi sonrası

AFM sonuçlarında Film A ve B'nin RMS pürüzlülüğü önemli ölçüde artarak sırasıyla 1.210 ± 0.034 nm ve 0.761 ± 0.021 nm olarak ölçülmüştür. Film yüzeyindeki çatlakların oluşumu artan RMS ve WVTR değerlerinin bir kanıtıdır. Film C (çok katmanlı hibrit film)'de ise RMS pürüzlülüğü 0.339 ± 0.032 nm gibi daha düşük bir değerde kalmış, yüzeyde belirgin çatlak veya çizgiler gözlemlenmemiştir.



Şekil 4.7. Ham ve ALD ile Al_2O_3 biriktirilmiş PLA filmlerin AFM görüntüleri

4.2.5. ALD ile Al_2O_3 biriktirilmiş PLA filmlerin su temas açısı ölçümleri

Bu çalışmada, ham ve farklı kalınlıklarda (5, 10 ve 20 nm) ALD Al_2O_3 ile kaplanmış PLA filmlerin yüzey ıslanabilirlikleri temas açısı (CA) ölçümleri ile incelenmiştir. Elde edilen veriler, kaplama kalınlığının ve uygulanan bükme geriliminin yüzeyin hidrofobik özellikleri üzerindeki etkisini net bir şekilde ortaya koymaktadır. Islanabilirlik açısından değerlendirildiğinde, 90°'den küçük temas açısına sahip yüzeyler genellikle hidrofilik olarak kabul edilirken, 90°'den büyük CA'ya sahip olanlar hidrofobik olarak kabul edilmektedir (Khandekar vd., 2010; Kung vd., 2019; Lamour vd., 2010). Kaplama işlemi öncesi, hem 20 µm hem de 35 µm ham PLA filmlerinin temas açısı değerleri, sırasıyla 74,8° ± 1,4° ve 64,5° ± 0,6° olarak ölçülmüştür. Bu değerler, ham PLA yüzeyinin

hidrofilik-hidrofobik sınırına yakın olduğunu göstermektedir. 20 µm kalınlığındaki PLA filmlerinin ve 35 µm kalınlığındaki PLA filmlerinin temas açıları yaklaşık 10° farklılık göstermektedir. Yüksek büyütmeli SEM görüntüleri, 20 µm kalınlığındaki PLA filmlerinin (Şekil 4.4 (b)) yüzeylerinde 35 µm PLA filmlerine (Şekil 4.5 (b)) kıyasla daha fazla kristalin yapıya sahip olduğunu göstermektedir (Pittman AG & Ludwig BA, 1969). Daha kristalin yüzeyler daha yüksek temas açılarına sahiptir. 20 µm ve 35 µm kalınlıktaki filmlerin CA değerleri arasındaki farkın nedeninin bu durum olduğu olduğu düşünülmektedir. Yüzey ıslanabilirliği esas olarak alt tabakadan ziyade en dıştaki tabaka tarafından yönetildiğinden, Al_2O_3'nin ALD'sinin yüzey özelliklerini önemli ölçüde değiştirmesi beklenmekteydi (Carneiro-da-cunha vd., 2010).

Çizelge 4.8'de ve Şekil 4.8'de ham ve ALD ile Al_2O_3 biriktirilmiş PLA filmlerin temas açısı ölçüm sonuçları görülmektedir. Referans 20 µm PLA filmde, orta düzeyde hidrofilite gösteren 74,8°'lik bir CA kaydedilmiştir. 5, 10 ve 20 nm Al_2O_3 ile ALD kaplamadan sonra, kaplama kalınlığı arttıkça temas açısı değeri de yükselmiştir. Bu durum, kaplamanın yüzey enerjisini düşürerek su damlacığının yüzeyde daha küresel bir şekil almasını sağladığını ve dolayısıyla yüzey hidrofobikliğini artırdığını kanıtlamaktadır. En yüksek temas açısı değeri, 20 µm film üzerinde 20 nm Al_2O_3 kaplamada 98,5° ± 0,3° olarak ölçülmüştür. Bu sonuç, kaplamanın başarılı bir şekilde uygulandığını ve PLA yüzeyinin kimyasal yapısını değiştirerek su iticilik kazandırdığını göstermektedir. 5 nm kalınlığındaki kaplama dahi önemli bir artışa neden olarak düzgün ve kusursuz bir film yüzeyi olduğunu göstermiştir. Kalınlıkla birlikte CA'daki artış, önceki bulgularla tutarlı olarak azalan yüzey enerjisine ve daha pürüzsüz yüzey morfolojisine atfedilmiştir (Fu vd., 2005).

Mekanik stres altında kaplama kararlılığını değerlendirmek için filmler bir eğim oluşturacak şekilde bükülerek bir dakika süre ile beklenmiş ve tekrar düz hale getirilerek CA ölçümleri 1. dk ve 5. dk'da tekrarlanmıştır. Al_2O_3 kaplamalı PLA filmlerine uygulanan eğilme testi, kaplama bütünlüğünün mekanik gerilimler altındaki dayanımını değerlendirmek için kritik bir parametredir. Tablodaki veriler, bükme testi sonrasında temas açısı değerlerinde bir miktar düşüş olduğunu göstermektedir.

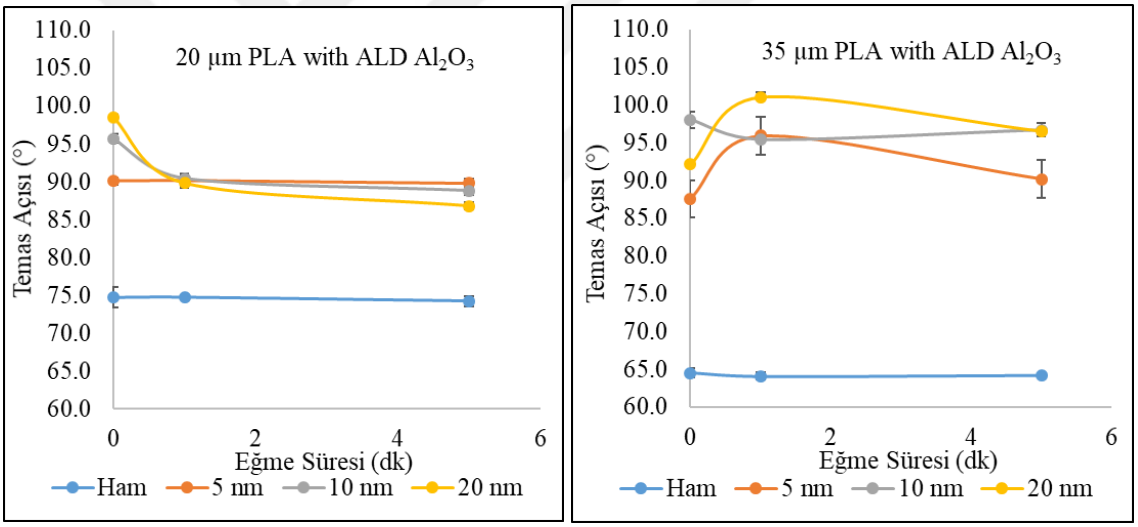
20 µm kalınlığındaki PLA filmler 1 ve 5 dakikalık bükme testleri sonrasında, en yüksek temas açısı değerine sahip 20 nm kaplamalı filmlerde temas açısı 89,8° ± 0,5° ve 86,8° ± 0,5°'ye düşmüştür. Bu düşüş, bükme sırasında kaplama üzerinde mikro çatlaklar oluştuğunu veya kaplama-polimer arayüzey bağının kısmen zayıfladığını düşündürmektedir. Bu durum, polimer esnekliği ile inorganik kaplamanın kırılganlığı arasındaki uyumsuzluğun bir sonucu olarak yorumlanabilir. Buna rağmen, kaplanmış filmler kaplanmamış ham PLA'dan daha yüksek CA değerlerini korumuş ve bu da su itici özelliklerinin büyük ölçüde korunduğunu göstermiştir.

35 µm kalınlığındaki PLA filmler, eğilme testi sonrasında, 5, 10 ve 20 nm kaplamalı filmlerin temas açısı değerleri nispeten daha kararlı bir profil sergilemiştir. Özellikle 20 nm kaplamalı 35 µm filmde eğilme testi sonrası temas açısının 101,0° ± 0,6° ve 96,5° ± 0,2° olarak ölçülmesi, bu kalınlıktaki filmde kaplamanın mekanik esnekliğinin daha iyi korunduğunu ve kaplama bütünlüğünün bükülmeye karşı daha dirençli olduğunu göstermektedir. Bu, daha kalın filmin mekanik davranışlarının kaplama üzerindeki gerilimi daha iyi dağıtabileceği ile ilişkilendirilebilir. Artan hidrofobisite, sıvı emilimi yoluyla kontaminasyon riskini azaltabildiği için gıda ambalajlama uygulamalarında faydalıdır (Parlak vd., 2023). Genel olarak, ALD yoluyla Al_2O_3 kaplamalar PLA filmlerinin ıslanabilirlik özelliklerini iyileştirmektedir, ancak daha yüksek kaplama kalınlıklarında mekanik bütünlük dikkate alınmalıdır.

Sonuç olarak, ALD ile Al_2O_3 kaplaması, PLA yüzeylerinin hidrofobikliğini başarıyla artırmıştır. Eğilme testi, kaplamanın mekanik stabilitesi hakkında önemli bilgiler sağlamakta ve kaplamanın bükme gerilimi altında bütünlüğünü koruma yeteneğinin film kalınlığına bağlı olarak değişebileceğini ortaya koymaktadır.

Çizelge 4.8. Ham PLA filmlerin ve ALD ile Al_2O_3 kaplanmış film numunelerinin temas açısı ölçüm sonuçları

		Temas Açısı (°)			
	Eğme Süresi (dk)	**Ham**	**5 nm**	**10 nm**	**20 nm**
20 µm	**0**	74,8 ± 1,4	90,1 ± 0,5	95,7 ± 0,7	98,5 ± 0,3
	1	74,8 ± 0,2	90,1 ± 0,9	90,5 ± 0,4	89,8 ± 0,5
	5	74,3 ± 0,7	89,8 ± 0,5	88,8 ± 0,6	86,8 ± 0,5
35 µm	0	64,5 ± 0,6	87,6 ± 0,8	98,1 ± 1,1	92,2 ± 0,4
	1	64,1 ± 0,5	95,9 ± 0,4	95,4 ± 0,2	101,0 ± 0,6
	5	64,2 ± 0,2	90,2 ± 0,3	96,7 ± 0,9	96,5 ± 0,2



(A) (B)

Şekil 4.8. Ham ve ALD ile Al_2O_3 biriktirilmiş PLA filmlerin temas açısı ölçümleri

4.2.6. ALD ile Al_2O_3 biriktirilmiş PLA filmlerin su buharı iletim oranı ölçümü

PLA filmlerinin su buharı iletim oranı (WVTR) ve su buharı geçirgenliği (WVP) ölçümleri, 20 µm ve 35 µm'lik PLA filmleri üzerinde gravimetrik modifiye edilmiş kap-kurutucu yöntemi (ASTM, 1995; ISO, 2017) kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Analiz sonucunda elde edilen bulgular Çizelge 4.9'da yer almaktadır. Beklendiği gibi, WVTR artan film kalınlığıyla azalmıştır. ALD biriktirilmiş Al_2O_3 kaplamaların etkisini

değerlendirmek için 20 µm ve 35 µm kalınlığında PLA filmler seçilmiştir. Substrat olarak seçilen PLA filmlerin nemini azaltmak için 105 °C'de 1 saat bekletilerek ön işlem uygulanmış ve ön işlemin ardından yaklaşık 5 nm, 10 nm ve 20 nm Al_2O_3 katmanlarıyla kaplanmıştır. Kaplanmamış PLA filmleri WVTR analizi sonucunda 150,3 g/(m².gün) (20 µm) ve 134,8 g/(m².gün) (35 µm) değerleri ölçülmüştür. Kaplama sonrasında WVTR değerlerinde önemli ölçüde düşüş olmuştur. 20 µm filmler için değerler artan Al_2O_3 kalınlığıyla birlikte 5,7, 4,7 ve 5,3 g/(m².gün)'e düşmüştür. Benzer şekilde, 35 µm filmler için WVTR değerleri 5,1, 7,3 ve 4,4 g/(m².gün)'e düşmüştür. Bu sonuçlar, kaplama kalınlığına ve alt tabakaya bağlı olarak yaklaşık 27–31 kat oranında bir iyileşmeyi göstermektedir. En etkili azalma, 20 µm PLA üzerine 10 nm kaplama ve 35 µm PLA üzerine 20 nm kaplamada meydana gelmiştir. WVTR iyileşmeleri, alt tabaka yüzey pürüzlülüğünden, kaplama bütünlüğünden ve Al_2O_3 ile PLA arasındaki bağlanmadan etkilenmiş olup, muhtemelen yüzey –OH gruplarının varlığıyla desteklenmiştir. Pürüzsüz alt tabakalar genellikle daha ince kaplamalar gerektirirken, daha pürüzlü yüzeylerin kaplanmasında daha kalın katmanlara ihtiyaç olmuştur. Aşırı Al_2O_3 kalınlığı, özellikle pürüzsüz yüzeylerde çatlamaya yol açarak bariyer performansını azaltabilmektedir. Sonuçlar, 25 nm ALD film kalınlığı ile optimize edilmiş kaplamaların PLA'nın biyolojik olarak parçalanabilirliğinden ödün vermeden önemli WVTR azaltımı sağladığını gösteren önceki çalışmalarla (Hirvikorpi vd., 2011; Hirvikorpi vd., 2010) tutarlıdır. Literatürde farklı sıcaklık ve bağıl nem (RH) koşulları altında WVTR analiz sonuçları bulunmaktadır. Ayrıca, hassasiyet ve tespit edilebilirlik açısından farklılıklar gösteren gravimetrik kap yöntemi ve su buharı geçirgenliği analiz cihazı ile enstrümental olarak gerçekleştirilen WVTR analiz sonuçları da bulunmaktadır. Vähä-nissi vd., (2015)'nin çalışmasında 25 °C ve %50 RH'de, 40 µm kalınlığındaki ticari PLA filminin WVTR sonucu 21 g/(m².gün) iken, 25 nm Al_2O_3 kaplandığında sonuç <1 g/(m².gün) olmuştur. Hirvikorpi vd., (2011) tarafından 23 °C ve %75 bağıl nemde karton üzerine PLA kaplanmış numuneler üzerinde yürütülen çalışmada, referans numunenin sonucu 98 g/(m².gün) iken, 25 nm Al_2O_3 kaplanmış numunenin sonucu çalışmamıza benzer şekilde 5,8 g/(m².gün)'e düşmüştür. Aynı çalışmada sıcaklık uygulamasıyla 3,0 g/(m².gün)'e kadar düşen değerler elde edilmiştir. Kääriäinen vd., (2011)'nin çalışmasında, karton üzerine 25 g/m^2 kaplanan PLA için WVTR analiz sonuçlarının 23 °C, %50 RH'de 72 g/m^2.24 saat ve 38 °C, %90 RH'de 290 g/m^2.24 saat olduğu bulunmuştur. 108 nm Al_2O_3 kaplandığında sırasıyla 4,1 ve 53,0

g/m^2.24 saate düşmüştür. Genel olarak, kusursuz kaplamalar için değerlendirildiğinde WVTR değerleri artan film veya kaplama kalınlığıyla birlikte düşmüştür. Bu, ALD katman kalınlığının alt tabaka özelliklerine göre optimize edilmesinin önemini vurgulamaktadır. Bu çalışmada, bariyer performansında 30 kata kadar iyileştirme elde edilmiş ve ultra ince Al_2O_3 kaplamaların PLA bazlı ambalaj uygulamalarında su buharı direncini iyileştirme potansiyeli gösterilmiştir.

Çizelge 4.9. Al_2O_3 ALD biriktirilmiş PLA filmlerinin su buharı iletim oranı (WVTR) ve su buharı geçirgenliği (WVP)

PLA(µm):Al_2O_3 (nm)	**WVTR (g/(m^2.day))**	**WVP (g.mm/(m².h.kPa))**
PLA20	150,3 ± 0,7	0,0371 ± 0,0002
PLA20:$Al_2O_3$5	5,6 ± 1,1	0,0012 ± 0,0002
PLA20:$Al_2O_3$10	4,9 ± 0,7	0,0010 ± 0,0001
PLA20:$Al_2O_3$20	5,3 ± 0,3	0,0011 ± 0,0001
PLA35	134,2 ± 2,5	0,0487 ± 0,0009
PLA35:$Al_2O_3$5	5,1 ± 0,6	0,0019 ± 0,0002
PLA35:$Al_2O_3$10	7,3 ± 0,6	0,0026 ± 0,0002
PLA35:$Al_2O_3$20	4,5 ± 0,6	0,0016 ± 0,0002

4.2.7. ALD ile Al_2O_3 biriktirilmiş PLA filmlerin migrasyon analizleri

a) Toplam migrasyon analizi

Toplam migrasyon analizleri, EN 1186-3:2022 (CEN, 2022) standartlarına uygun olarak 20 nm Al_2O_3 kaplı PLA filmlerinden gıda benzerlerine uçucu olmayan madde geçişi miktarını değerlendirmek için yapılmıştır. Hem 20 µm hem de 35 µm kalınlığındaki PLA filmleri (alanı 1 dm²) kaplanmamış referans numuneleriyle birlikte analiz edilmiştir. Testlerde, tanımlanmış sıcaklık ve zaman koşulları altında standart gıda benzerleri kullanılmıştır. Çizelge 4.10'da sunulduğu gibi, Al_2O_3 kaplı numuneler için migrasyon

değerlerinin çoğunluğu belirgin şekilde düşük çıkmıştır. Distile su ve %10 EtOH ile test edilen kaplanmamış PLA filmlerinden diğer gıda benzerlerinin aksine nispeten daha yüksek migrasyon değerleri ölçülmüştür. Bu bulgular, ALD ile biriktirilmiş Al_2O_3 tabakasının, PLA substratından potansiyel kalıntıların migrasyonunu etkili bir şekilde azalttığını göstermektedir. 200 ALD döngüsü sırasında biriken tahmini Al_2O_3 miktarı, Groner vd. (2004) tarafından yapılan çalışmaya dayanarak hesaplanmıştır. Bu çalışmada, ~100 °C'de silikon üzerine biriktirme döngü başına Al_2O_3 birikme miktarı ~36 ng/cm² verilmiştir. 10 mg/dm²'lik yasal sınır dikkate alındığında, biriken kaplama miktarı toplam migrasyon sonuçlarını önemli ölçüde etkilememiştir. ALD kaplı ve bozulmamış filmler ile yapılan analizlerde bulunan migrasyon sonuçları ile karşılaştırıldığında benzer bulgular elde edilmiştir. Migrasyon analizi sonucunun Al_2O_3 kaplamadan ziyade PLA alt tabakasına atfedilebileceğini göstermektedir. Bu sonuçlar, ölçülebilir kalıntılara katkıda bulunmadan PLA filmlerinin bariyer özelliklerini geliştirmede Al_2O_3 ALD kaplamaların etkinliğini vurgulamaktadır ve böylece gıda ambalajlama uygulamaları için uygunluklarını güçlendirmektedir.

Çizelge 4.10. Ham ve ALD ile Al_2O_3 biriktirilmiş PLA filmlerinin toplam migrasyon analiz sonuçları (mg/dm²)

Kalınlık / **PLA(µm):Al_2O_3(nm)**	**%3 HAc**	**Distile Su**	**%10 EtOH**	**%95 EtOH**	**İzooktan**
PLA20	0,22 ± 0,10	2,47 ± 0,35	1,63 ± 0,22	0,78 ± 0,10	0,11 ± 0,10
PLA35	0,33 ± 0,17	1,69 ± 0,19	0,61 ± 0,19	0,17 ± 0,17	0,78 ± 0,19
PLA20:$Al_2O_3$20	0,24 ± 0,16	0,13 ± 0,06	0,23 ± 0,06	0,27 ± 0,06	0,33 ± 0,21
PLA35:$Al_2O_3$20	0,20 ± 0,10	0,20 ± 0,10	0,23 ± 0,06	0,27 ± 0,06	0,40 ± 0,10

b) Spesifik migrasyon analizi

Al_2O_3 kaplı PLA filmlerinin Al migrasyon davranışı, kaplama kalınlığının, film tipinin ve simülanın etkisini belirlemek için iki gıda simülanı - %3 HAc ve %10 EtOH - kullanılarak değerlendirildi. Migrasyon verileri Çizelge 4.11'de yer almaktadır. Şekil 4.9'da bu

verilere ait grafik yer görülmektedir. Al salımının kaplama kalınlığıyla (5, 10, 20 nm) arttığını göstermektedir, ancak eğilim kesinlikle doğrusal değildir. Özellikle, PLA20:10'dan PLA20:20'ye Al geçişindeki artış, PLA35:10'dan PLA35:20'ye göre daha belirgindi; bu da kaplama morfolojisinin veya substrat özelliklerinin migrasyonu etkileyebileceğini düşündürmektedir. Tüm kaplanmış numunelerde (PLA20 ve PLA35 serileri), her iki simülanda da alüminyum (Al) tespit edilmesine rağmen, kaplanmamış PLA filmleri belirlenen limitlerin önemli ölçüde altında Al migrasyon seviyeleri sergilemiştir. Bu, salınan Al'in kaynağının Al_2O_3 tabakası olduğunu doğrulamaktadır. Daha kalın kaplamalar genellikle daha fazla Al salınımı sergiledi, muhtemelen simülantlarla etkileşim için mevcut olan artan yüzey alanından dolayı. Bununla birlikte, numuneler arasındaki farklılıklar kaplama düzgünlüğü, kusur yoğunluğu ve alt tabaka-kaplama arayüz özellikleri gibi faktörlerin migrasyon seviyelerini modüle edebileceğini göstermektedir. Simülant tipi migrasyonu önemli ölçüde etkilemiştir. Neredeyse tüm numunelerde, %10 EtOH ile karşılaştırıldığında %3 HAc simülanında daha yüksek Al konsantrasyonları tespit edilmiştir, bu da HAc'nin Al_2O_3 tabakasının daha fazla çözünmesini desteklediğini göstermektedir. Bu etki daha yüksek kaplama kalınlıklarında (20 nm) en belirgindir. Tersine, daha az reaktif olan %10 EtOH genellikle daha düşük migrasyona neden olmuştur, ancak PLA35:10 gibi istisnalar gözlenmiştir, potansiyel olarak kaplamadaki yapısal kusurlardan kaynaklanmaktadır. Eşdeğer Al_2O_3 kalınlıklarına sahip PLA20 ve PLA35 filmleri arasındaki karşılaştırmalar, yüzey pürüzlülüğü ve gözeneklilik gibi alt tabaka özelliklerinin Al migrasyonunun derecesini etkileyebileceğini göstermektedir.

Örneğin, PLA35:5 örneği PLA20:5'ten daha düşük migrasyon göstermiştir ve bu da PLA35 substratının Al_2O_3 film bütünlüğü için daha uygun bir arayüz sağlayabileceğini göstermektedir. Vähä-nissi vd., (2015) tarafından yapılan çalışmada, Al migrasyon testleri 10 gün boyunca oda koşullarında gerçekleştirilmiştir. Damıtılmış su ve %10 EtOH ile yapılan analizlerde Al miktarının az olduğu, ancak %3 HAc ile yapılan analizlerde bulunan 0,5 mg/dm² (3,0 mg/kg'a karşılık gelir) sonucunun toplam migrasyon sınırını aşmadığı, ancak yasal sınırları olmayan bileşenler için belirtilen 0,0017 mg/kg sınırını aştığı bildirilmiştir. Bulunan 3,0 mg/kg değeri, 10 gün boyunca 60 °C'de gerçekleştirilen çalışmamızda bulunan değerlerin yaklaşık üçte biridir. Ancak sıcaklık, migrasyon

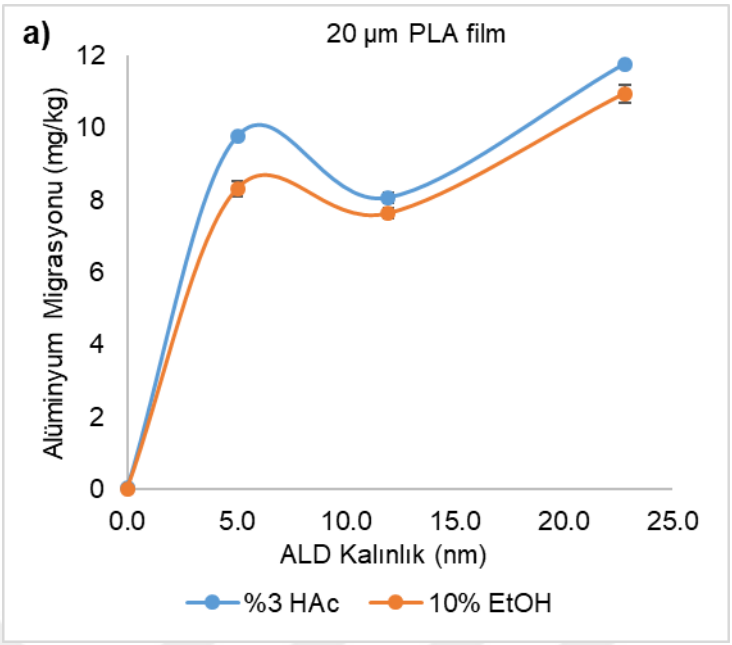
analizlerinde çok belirleyici bir faktördür ve analizin düşük bir sıcaklıkta (oda sıcaklığı) gerçekleştirilmiş olması, %10 EtOH sonuçlarının daha düşük olmasının nedeni olarak düşünülebilir. Numunelerin çoğunda tespit edilen alüminyum seviyelerinde gözlenen değişkenlik, hem kaplama kalınlığının hem de kalitenin optimize edilmesinin önemini ve bu tür kompozit malzemelerle ilgili düzenlemelere olan ihtiyacı vurgulamaktadır. AB Yönetmeliği (EC) No. 1935/2004 (EC, 2004) ve Yönetmelik (EU) No. 10/2011 (EC, 2011) uyarınca gıda ile temas eden malzemeler, insan sağlığını tehlikeye atabilecek veya gıda bileşimini veya duyusal özelliklerini etkileyebilecek seviyelerde madde salmamalıdır. Polimer bazlı malzemelerden Al için spesifik migrasyon limiti (SML) 1 mg/kg'dır (EC, 2011), metal bazlı malzemelerden Al için spesifik salım limiti (SRL) ise 5 mg/kg'dır (EDQM, 2024). Bu çalışmada, ambalaj filminden gıdaya migrasyon özellikleri, toplam ve spesifik migrasyon analizleri ile gıda güvenliği açısından araştırılmıştır. Toplam migrasyon analizi için OM2 (40 °C 10 gün) test koşulu seçilmiştir. Bu test koşulu, "70 °C'de 2 saate kadar ısıtma veya 100 °C'de 15 dakikaya kadar ısıtma dahil olmak üzere oda sıcaklığında veya altında herhangi bir uzun süreli depolama"dır (EC, 2011). Spesifik migrasyon analizi için 60 °C 10 günlük test koşulu seçilmiştir. 60 °C'de 10 günlük test, 2 saate kadar 70 °C'ye kadar ısıtma veya 15 dakikaya kadar 100 °C'ye kadar ısıtma dahil olmak üzere oda sıcaklığında ve altında 6 aydan uzun süreli depolamayı kapsamalıdır (EC, 2011). Dikkate alındığında, analizler en zor kullanım koşullarını simüle etmek için seçilmiştir (Petrovics vd., 2023). %3 HAc ile gerçekleştirilen test, pH'ı 4,5'in altında olan gıdaları temsil eder. Migrasyon analizinin genel prensibine göre, migrasyon seviyelerinin daha düşük test sıcaklıklarında ve sürelerinde ve daha düşük simülant konsantrasyonlarında azalması öngörülmektedir (Balaji & Mayuri, 2024; Stieger, 2018).

Polimerik filmler için migrasyon limitleri mevcut mevzuatta bulunmaktadır (Toplam migrasyon analizi için sınır 10 mg/dm² ve alüminyum spesifik migrasyon analizi (SML) için sınır 1 mg/kg'dır, ancak polimerik filmler üzerine biriktirilen inorganik kaplamalarla ilgili yasal bir mevzuat yoktur. Bu nedenle, migrasyon analizi sonuçları bir fikir verse de yasal olarak değerlendirilemez. Bu ve benzeri çalışmalar ilgili yasaların düzenlenmesine rehberlik edecektir. Kompozit yapıların migrasyon davranışını (özellikle inorganik katmanların polimerik substratların yüzeyine biriktirilmesiyle oluşturulanlar) uygun

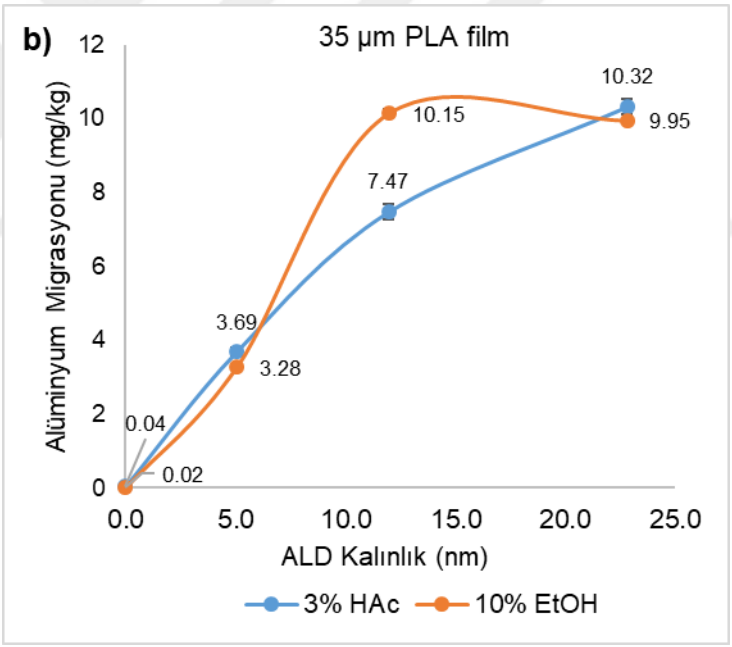
şekilde değerlendirmek için kapsamlı yasal ve düzenleyici çerçeveler gereklidir. Bu sınırlar göz önüne alındığında, Al_2O_3 kaplı PLA filmlerinin, özellikle asidik gıdalarla kullanımı, düzenleyici uyumluluğu ve gıda güvenliğini sağlamak amacıyla dikkatli bir tasarım ve değerlendirmeye ihtiyacı vardır.

Çizelge 4.11. Ham ve ALD ile Al_2O_3 biriktirilmiş PLA filmlerinin spesifik Al migrasyonu analizi sonuçları

Örnekler	**3% HAc (mg/kg)**	**10% EtOH (mg/kg)**
PLA20	0,03 ± 0,00	0,02 ± 0,00
PLA20:$Al_2O_3$5	9,74 ± 0,03	8,27 ± 0,23
PLA20:$Al_2O_3$10	8,03 ± 0,14	7,59 ± 0,15
PLA20:$Al_2O_3$20	11,75 ± 0,04	10,96 ± 0,24
PLA35	0,04 ± 0,00	0,02 ± 0,00
PLA35:$Al_2O_3$5	3,74 ± 0,00	3,25 ± 0,06
PLA35:$Al_2O_3$10	7,41 ± 0,20	10,12 ± 0,20
PLA35:$Al_2O_3$20	10,30 ± 0,22	9,94 ± 0,03



(A)



(B)

Şekil 4.9. Ham ve ALD ile Al_2O_3 biriktirilmiş PLA filmlerinin spesifik Al migrasyonu

4.3. ALD Yöntemi ile Yüzeyinde ZnO Biriktirilen PLA Filmlerin Analiz Bulguları

4.3.1. ALD ile ZnO biriktirilmiş PLA filmlerin kalınlıkları

PLA filmler yüzeyinde 3.2.5 Madde'sinde belirtilen yöntem ile farklı kaplama kalınlıklarında ZnO ALD filmler biriktirilmiştir. Doğrudan PLA filmler üzerinden ölçüm yapılamayacağı için ALD işleminde PLA filmler ile birlikte reaktöre yerleştirilen Si wafer'ların üzerinden ölçüm yapılarak filmlerde biriktirilen ZnO kalınlığı belirlenmiştir. Çizelge 4.12'de ölçülen ALD ZnO film kalınlıkları görülmektedir.

Çizelge 4.12. PLA filmler üzerine biriktirilen ALD ZnO filmin kalınlık ölçüm sonuçları

ALD Döngü Sayısı	**50**	**100**	**200**
ZnO Kalınlığı (nm)	12,5 ± 0,1	22,2 ± 2,4	41,2 ± 3,7

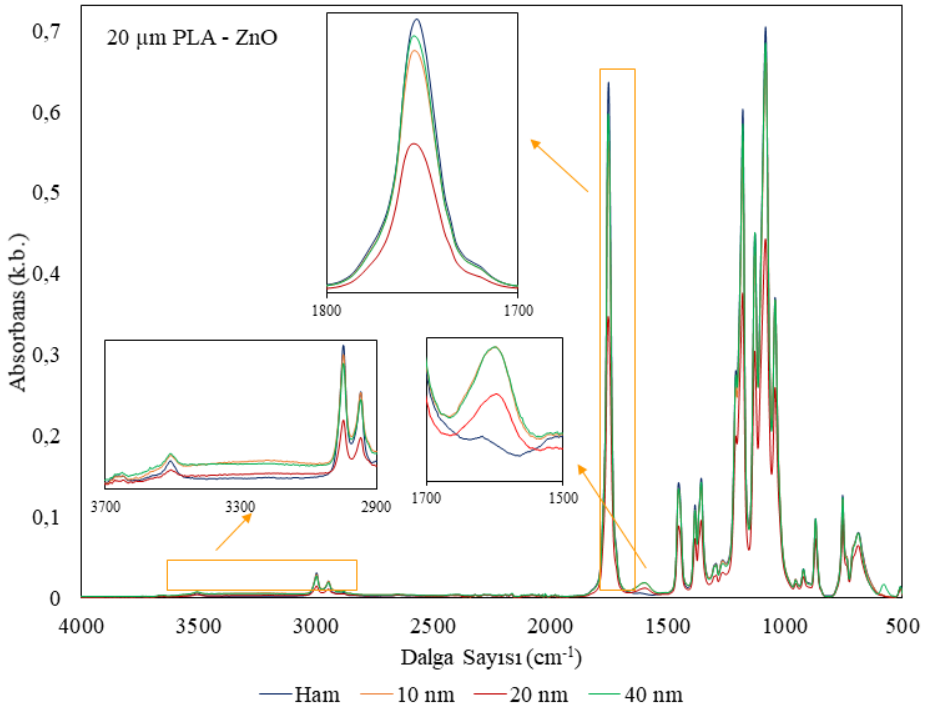
ZnO ve Al_2O_3 filmlerinin kalınlıkları farklıdır çünkü atomik katman biriktirme (ALD) yöntemleriyle farklı büyüme oranlarına sahiptirler. Elam vd. (2002)'nin çalışmasında ZnO ALD filmleri 450 K sıcaklıkta DEZ ve H_2O kullanılarak döngü başına 2.01 Å büyümüş ve ZnO nanokristallerinin varlığı nedeniyle film kalınlığına göre önemli ölçüde pürüzlenmiştir. Buna karşılık, Al_2O_3 ALD filmleri aynı sıcaklıkta TMA ve H_2O kullanılarak döngü başına 1.29 Å büyümüş ve amorf yapıları nedeniyle film kalınlığına göre oldukça pürüzsüz kalmıştır. Büyüme oranları hem ex situ elipsometri ve stilus profilometri teknikleri kullanılarak yapılan ölçümlerle hem de in situ kuvars kristal mikrobalans (QCM) ölçümleriyle nanolaminat büyümesi sırasında doğrulanmıştır. Büyüme oranlarındaki bu tutarlı fark, aynı sayıda ALD döngüsü uygulandığında iki malzemenin farklı kalınlıklara sahip olmasına yol açmıştır. Ek olarak, nanolaminatların üretiminde ZnO'nun Al_2O_3 üzerine veya Al_2O_3'ün ZnO üzerine ilk döngülerinde nükleasyon süreçleri gözlemlenmiştir. Örneğin, ZnO'nun Al_2O_3 nanokatmanı üzerine büyümesinin ilk 10-12 Al_2O_3/ZnO döngüsü boyunca büyüme hızı biraz daha düşük olabilmektedir. Benzer şekilde, Al_2O_3'ün ZnO nanokatmanı üzerine büyümesinin ilk 2-3 döngüsünde de büyüme hızı beklenenden daha düşük olabilmektedir. Bu nükleasyon periyotları, farklı yüzey kimyası veya ZnO nanokristallerinin yeniden oluşumu

ihtiyacından kaynaklanabileceği gibi genel büyüme oranları da farklılıkları açıklamaktadır.

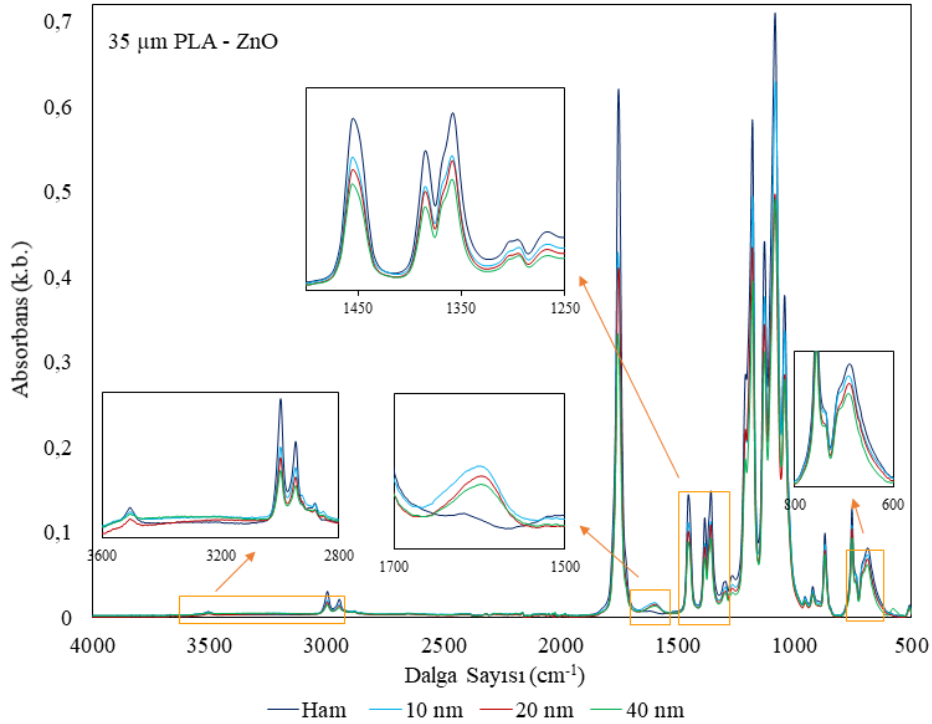
4.3.2. ALD ile ZnO biriktirilmiş PLA filmlerin kimyasal karakterizasyonu

a) FTIR analizi

Ham PLA filmler ile PLA filmlerin yüzeyinde farklı kalınlıklarda biriktirilen ZnO ALD ince filmlerin FTIR spektrumları Şekil 4.10'da yer almaktadır. ALD filmlerin çok ince olması nedeni ile 4.2.2 (a) başlığındaki FTIR spektrumundan elde edilen pikler ile benzer şekilde PLA alt tabakadan gelen piklerin etkisi görülmektedir.



(A)



(B)

Şekil 4.10. ALD yöntemi ile 5, 10 ve 20 nm ZnO biriktirilmiş (A) 20 µm ve (B) 35 µm kalınlıktaki PLA filmlerinin FTIR spektrumları

ZnO ALD kaplama kalınlığının artması ile birlikte özellikle 1600 cm^{-1} dalga boyundaki piklerde farklılıklar görülmeye başlanmıştır. Vähä-Nissi vd., (2014)'ün çalışmasında FTIR analizleri, oksijen kaynağı olarak H_2O ile biriktirilen ZnO filmlerinin kimyasal yapısının ideal ZnO tozunun yapısına daha yakın olduğunu, O_3 ile biriktirilen numunelerde ise karboksilik asitlerin çinko tuzlarına işaret eden ek absorpsiyon bantlarının bulunduğunu göstermiştir. Bu ek bantlar, özellikle 1650-1550 cm^{-1} bölgesindeki asimetrik gerilme ve 1440-1335 cm^{-1} bölgesindeki simetrik gerilme titreşimleri ile ilişkilendirilmiştir. Bu bulgular, ozon öncülünün, su öncülüne kıyasla yüzeyde farklı kimyasal reaksiyon mekanizmaları izlediğini ve daha düşük biriktirme sıcaklıklarında bu ek bileşiklerin miktarının arttığını desteklemektedir. ToF-ERDA element analizleri, ozon kullanıldığında film içerisinde karbon ve hidrojen içeren bileşik miktarının daha yüksek olduğunu, ancak su ile biriktirilen filmlerde de bu tür safsızlıkların izlerinin bulunduğunu ortaya koymuştur.

Bu spektral farklar, farklı oksijen kaynaklarının reaksiyon mekanizmasındaki değişimlerle ilişkilendirilmiştir. Dietilçinko (DEZ) ve su arasındaki reaksiyon, etil ligandlarına hidrojen iyonları transferiyle C_2H_6 molekülleri ve ZnOH oluşumuyla ilerlerken; ozonun DEZ moleküllerini oksitleyerek, örneğin asetaldehit gibi ürünler ve olasılıkla çinko karboksilik asit tuzları gibi farklı çinko bileşikleri oluşturduğu düşünülmektedir (Vähä-Nissi vd., 2014). Bu çalışmada analiz edilen ALD ince filmlerin kalınlığı yaklaşık olarak 10 nm, 20 nm ve 40 nm'dir. FTIR ölçümlerinin yapıldığı cihazdaki penetrasyon derinliği 0,5 µm olduğundan, ZnO kaplamandan kaynaklanan titreşimler görülse de, PLA alt tabakasından kaynaklanan titreşimlerin etkisi spektrumda daha belirgin olarak görülmektedir.

b) XPS analizi

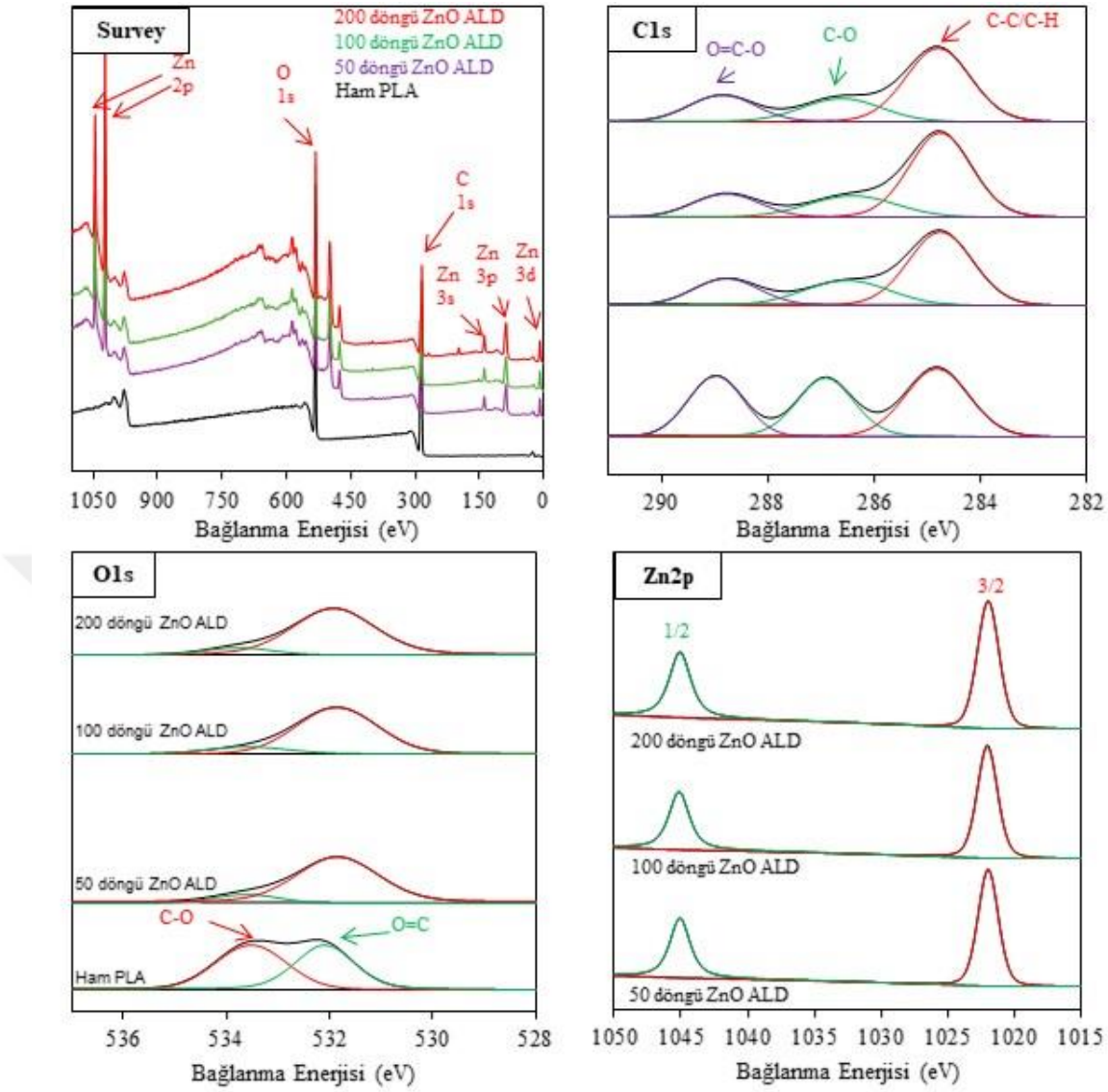
Şekil 4.11'de görülen XPS tarama grafiğinde C, O ve Zn bağlarına ait sinyallerin sayıldığını göstermektedir. Burada, kaplama türüne göre ilgili sinyaller başarıyla elde edilmiştir. Atom oranları Çizelge 4.13'de verilmiştir. Bu tablo, ZnO kaplama döngüsü sayısındaki artışın PLA yüzeyindeki elementel dağılım üzerindeki etkisini açıkça ortaya koymaktadır. Burada, saf PLA için C %63,23 ve O %36,77 elde edilmiştir. Kaplama uygulandığında yüzeydeki bu oranlar değişmiştir. Kaplama türü ZnO olduğunda, C yine

hafifçe baskılanmış, O seviyesinde bir azalma gözlemlenmiş ve Zn elementi artmıştır. Kaplama kalınlığının artışı ile artmakta olan $Zn2p_{3/2}$ oranı 20 nm kalınlığındaki ZnO filmde bir miktar düşüş göstermiştir. Bu durumun ilave karbondan (adventitious carbon) kaynaklandığı düşünülmektedir.

Şekil 4.11'de, XPS analizinde, saf PLA filminin 284,82 eV'de bir C-C/C-H piki verdiği görülmektedir (Cabral vd., 2022; C. Sun vd., 2020). 284.82 eV beklenen bir C-C ve C-H bağ enerjisidir. Yapısındaki C-O bağının enerji seviyesi 286,91 eV olarak belirlenmiştir; bağlanma enerjisi C-O bağları için biraz daha yüksektir, ancak makul bir aralıktadır (L. Gao vd., 2025; Sauerbier vd., 2020). O=C-O bağı için 288,97 eV'lik bir bağ enerjisi gözlemlenmiştir. ALD ZnO kaplama tipine sahip numuneler incelendiğinde, PLA'dan gelen imza niteliğindeki C1s tepelerinin bastırıldığı ancak yine de görülebildiği görülmektedir. Ayrıca, ZnO kalınlığı arttıkça piklerin biraz zayıfladığı da görülmektedir.

XPS rakamlarından PLA'nın O1'lerde de keskin parmak izi pikleri gösterdiği görülmektedir. C-OH/C-O-C'ye karşılık gelen pik 532,08 eV'de, O=C-O bağına karşılık gelen pik ise 533,51 eV'de görülmektedir (Cabral vd., 2022). Piklerin alanlarının birbirine oranı 21/23'tür ve tam genişlikteki ve yarı genişlikteki alan (FWHM)'leri sırasıyla 1,35 ve 1,59'dur. ZnO ALD kaplamalar için O1s analizinde, Zn-O kafes piki 531,83 eV'de gözlenmekte, daha sonra 533,6 eV civarında Zn-OH ve O_2 kusurları olduğu gözlenmektedir (Lee et al., 2015; Stefanovic et al., 2023).

XPS analizinde, Zn2p için 1/2 ve 3/2 spinlere ait piklerin ortaya çıktığı görülmektedir. 1021,99 eV civarında bir 3/2 pik ve 1045,07 eV civarında bir 1/2 spin pik vardır (Claros vd., 2020). Spinler arasında yaklaşık 23 eV'lik bir fark vardır ki bu Zn için karakteristik bir farktır (Khan vd., 2013). Burada, ZnO ALD kaplamalarının PLA film üzerine başarıyla kaplandığı da görülmektedir.



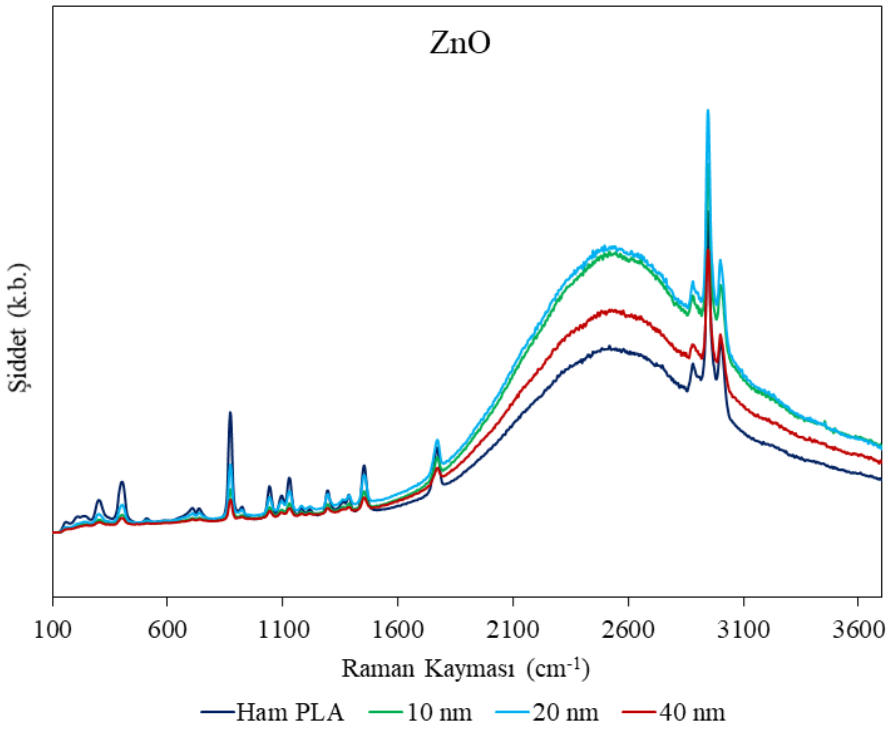
Şekil 4.11. ALD yöntemi ile ZnO biriktirilmiş PLA filmlerin XPS analizi sonuçları

Çizelge 4.13. ZnO biriktirilmiş ALD filmlerin XPS analizi atomik yüzdesi

Numune	**C1s (%)**	**O1s (%)**	**Zn2p (%)**
Ham PLA film	63,23	36,77	-
10 nm ZnO	58,33	32,66	9,01
20 nm ZnO	59,83	31,61	8,56
40 nm ZnO	55,91	32,32	11,77

c) Raman spektroskopisi

Şekil 4.4'te ham PLA filmi ile farklı kalınlıklarda ZnO kaplanmış filmlerin Raman spektrumları görülmektedir.



Şekil 4.12. ALD yöntemi ile ZnO biriktirilmiş PLA filmlerin Raman analizi sonuçları

Spektrumların genel yapısı incelendiğinde kaplama işleminden sonra bile PLA'nın temel kimyasal yapısının korunduğu görülmektedir. Tüm spektrumlarda, PLA polimerine özgü karakteristik titreşim bantları mevcuttur. Özellikle 870 cm^{-1} civarındaki C-C gerilme titreşimi ve 1750 cm^{-1} civarındaki C=O karbonil grubu titreşimi, tüm numunelerde belirgin bir şekilde gözlenmektedir. Bu durum, ALD kaplama işleminin polimerin temel yapısında önemli bir kimyasal değişikliğe veya bozunmaya neden olmadığını göstermektedir.

ZnO'nun kristal yapısına özgü olan karakteristik Raman piklerinin (örneğin, 437 cm^{-1}'de bulunan E_2 (yüksek) modu gibi) kaplamalı filmlerin spektrumlarında görülmemektedir. Bu durum, düşük biriktirme sıcaklıklarında ZnO'nun amorf veya nanokristalin yapıda biriktiğini düşündürmektedir. Amorf malzemelerin Raman spektrumunda, atomların

düzensiz dizilimi nedeniyle kristal malzemelerdeki gibi keskin pikler yerine, geniş ve belirsiz bantlar veya hiç pik görülmeyebilir.

ZnO kaplama kalınlığı arttıkça, PLA'ya ait ana piklerin yoğunluğunda hafif bir azalma gözlenmektedir. Bu durum, Raman lazer ışığının polimer yüzeye ulaşmadan ve geri saçılmadan önce ZnO kaplamadan geçmesi ve bu geçiş sırasında sinyalde bir miktar zayıflama olması ile açıklanabilir.

Raman spektroskopisi sonuçları, ZnO kaplamanın PLA filminin ana kimyasal yapısını koruduğunu doğrulamaktadır. Ancak, ZnO'ya ait karakteristik piklerin yokluğu, kaplamanın düşük sıcaklıkta amorf veya nanokristalin bir yapıda biriktiğini düşündürmektedir. Bu bulgular, ALD'nin polimerler üzerine, bazen beklendiği gibi kristal yerine amorf filmler oluşturarak yüzey özelliklerini değiştirebileceğini göstermektedir.

Tapily vd., (2010) ALD yöntemiyle sentezlenen çinko oksit ZnO ince filmlerinin Raman özellikleri incelenmiştir. ZnO filmler, p-tipi Si (100) plakalar üzerine ALD yöntemiyle biriktirilmiştir. 1900 ALD döngüsü ile biriktirilmiş ZnO filmlerinde 446.33 cm^{-1} frekansında E2 (yüksek) optik fonon gözlemlenmiştir. 384.75 cm^{-1}'de A1 (TO) modu tespit edilmiştir. Ayrıca, 280.93, 1134.6, 1343.6 ve 1422.8 cm^{-1}'de başka fonon pikleri de gözlenmiştir. Hem toplu tek kristal hem de ALD ince film ZnO örnekleri sırasıyla 270 ve 280 cm^{-1}'de Raman pikleri sergilemiştir.

4.3.3. ALD ile ZnO biriktirilmiş PLA filmlerin nem içeriği, su tutma kapasitesi ve çözünürlüğü

ALD ile ZnO biriktirilmiş filmlerin kalınlığı, biriktirme sırasında PLA örneklerinin yanına yerleştirilen bir silisyum wafer üzerinde ölçülmüştür. 50, 100 ve 200 ALD döngüsü yapılan kaplamalar sırasıyla yaklaşık 10, 20 ve 40 nm kalınlığındaki ZnO kaplamalara karşılık gelmiştir (Çizelge 4.13). ALD kaplamalar PLA alt tabakasından önemli ölçüde daha ince olduğundan, kalınlıkları uygun yöntemler kullanılarak ayrı ayrı ölçüldü. Çizelge 13'de ayrıca kaplanmamış ve ZnO kaplı PLA filmleri için nem içeriği, su emilimi ve çözünürlük ile ilgili analiz sonuçları yer almaktadır. PLA'nın hidrofilik

yapısı, neme karşı duyarlılığını artırarak mekanik bütünlüğünü tehlikeye atabilmektedir (Abdela vd., 2023). ZnO kaplamalar ayrıca 20 ve 35 µm kalınlığındaki PLA filmlerde nem içeriğini genel olarak azaltmıştır. Arttırılmış kaplama kalınlığı temas açısı değerlerindebir farklılık göstermese de film yüzeyinin nem içeriğini sınırlandırmıştır. 20 ve 35 µm kalınlığındaki filmler kıyaslandığında 35 µm kalınlığındaki filmlerin nem içeriği yaklaşık olarak yarı yarıya azalmış görünmektedir. Filmlerin kalınlıklarının birbirinin iki katı civarında olması 35 µm kalınlığındaki filmlerin ağırlığı da artmıştır. Bu durum nem içeriğinin yaklaşık olarak benzer olmakla birlikte ağırlığa oranlandığında 35 µm kalınlığındaki filmlerde yüzdesel olarak azalmış görünmektedir.

Su tutma kapasitesinde de ham PLA film ile kıyaslandığında genel olarak bir azalış eğilimi görülmektedir. Kaplama kalınlığındaki artış su tutma kapasitesinin düşürmüştür. Nem içeriği ile benzer şekilde su tutma kapasitesinde de 35 µm kalınlığındaki filmlerin yüzdesel olarak daha az su tuttuğu tespit edilmiştir.

Çözünürlük analizinde 20 µm PLA filmlerinin çözünürlüğü literatür ile benzer değerlerde bulunmuştur (Sanyang vd., 2016). Çözünürlük analizleri kaplanmış 20 µm PLA filmleri için suda çözünürlüğün azalma eğilimindedir. Hatta 10 nm ZnO kaplanmış filmde çözünme tespit edilemiştir. Bu da hidrolitik bozunmaya karşı direncin gelişmiş olduğunu göstermektedir. Ancak, bu etki 35 µm PLA filmlerinde gözlenmemiştir. 10 nm ZnO kaplanmış filmin çözünürlük sonucunda artış tespit edilmiştir. Kurutma veya test prosedürleri (105 °C'de etüvde bekletme, analiz sırasında suya daldırma ve kesme) sırasında Al_2O_3 tabakasında çatlama, PLA'nın suya maruz bırakılması ve çözünmenin artmasının hidrolitik bozunmayı arttıran nedenler olabileceği düşüülmektedir. ALD kurulumundan kaynaklanan kritik bir sınırlama nedeni ile filmin yüzey ile temas eden alt tarafı kaplama sırasında düzensiz veya eksik kaplanabilir. Analiz sırasında her iki yüzey de ortam koşullarına maruz kaldığından bu durum tekrarlanabilirliği azaltabilir ve kaplama kalınlığının etkisinin gözlemlenmesini sınırlayabilir. Daha tutarlı sonuçların elde edilmesi için, filmleri düz bir şekilde sabitlemek ve yalnızca üst yüzeyi kaplamak kaplamayı standartlaştırmaya ve veri güvenilirliğini artırmaya yardımcı olabilir. Son olarak, ZnO kaplamalar nem direncini artırmasına rağmen, PLA bozulmasını yavaşlatabilir; bu da çevresel olarak sürdürülebilir uygulamalar için bir endişe kaynağıdır.

Ancak, nanometre ölçeğindeki kalınlıklar göz önüne alındığında ZnO katmanlarının uygun çevre koşulları altında bozulmaya devam etmesi beklenmektedir.

Çizelge 4.14. ALD ile ZnO biriktirilmiş PLA filmlerin kalınlık, nem içeriği, su tutma kapasitesi ve çözünürlük analizi sonuçları

Filmler	PLA Film Kalınlığı (mm)	ZnO Film Kalınlığı (nm)	Nem İçeriği (%)	Su Tutma Kapasitesi (%)	Çözünürlük (%)
PLA20	0,021 ± 0,001	-	4,53 ± 0,32	5,81 ± 0,31	2,67 ± 0,63
PLA20:ZnO10	0,021 ± 0,002	5,05 ± 0,21	3,98 ± 0,28	3,59 ± 0,26	0,00 ± 0,00
PLA20:ZnO20	0,020 ± 0,002	11,96 ± 0,40	1,69 ± 0,10	1,72 ± 0,10	2,12 ± 0,30
PLA20:ZnO40	0,021 ± 0,003	22,80 ± 0,46	2,01 ± 0,39	2,06 ± 0,42	2,06 ± 0,42
PLA35	0,033 ± 0,001	-	2,49 ± 0,01	2,81 ± 0,25	0,77 ± 0,25
PLA35:ZnO10	0,036 ± 0,001	5,05 ± 0,21	1,66 ± 0,11	1,98 ± 0,41	0,86 ± 0,34
PLA35:ZnO20	0,035 ± 0,001	11,96 ± 0,40	1,35 ± 0,21	1,10 ± 0,05	0,00 ± 0,00
PLA35:ZnO40	0,036 ± 0,002	22,80 ± 0,46	1,23 ± 0,26	0,75 ± 0,26	0,25 ± 0,25

4.3.4. ALD ile ZnO biriktirilmiş PLA filmlerin morfolojik karakterizasyonu

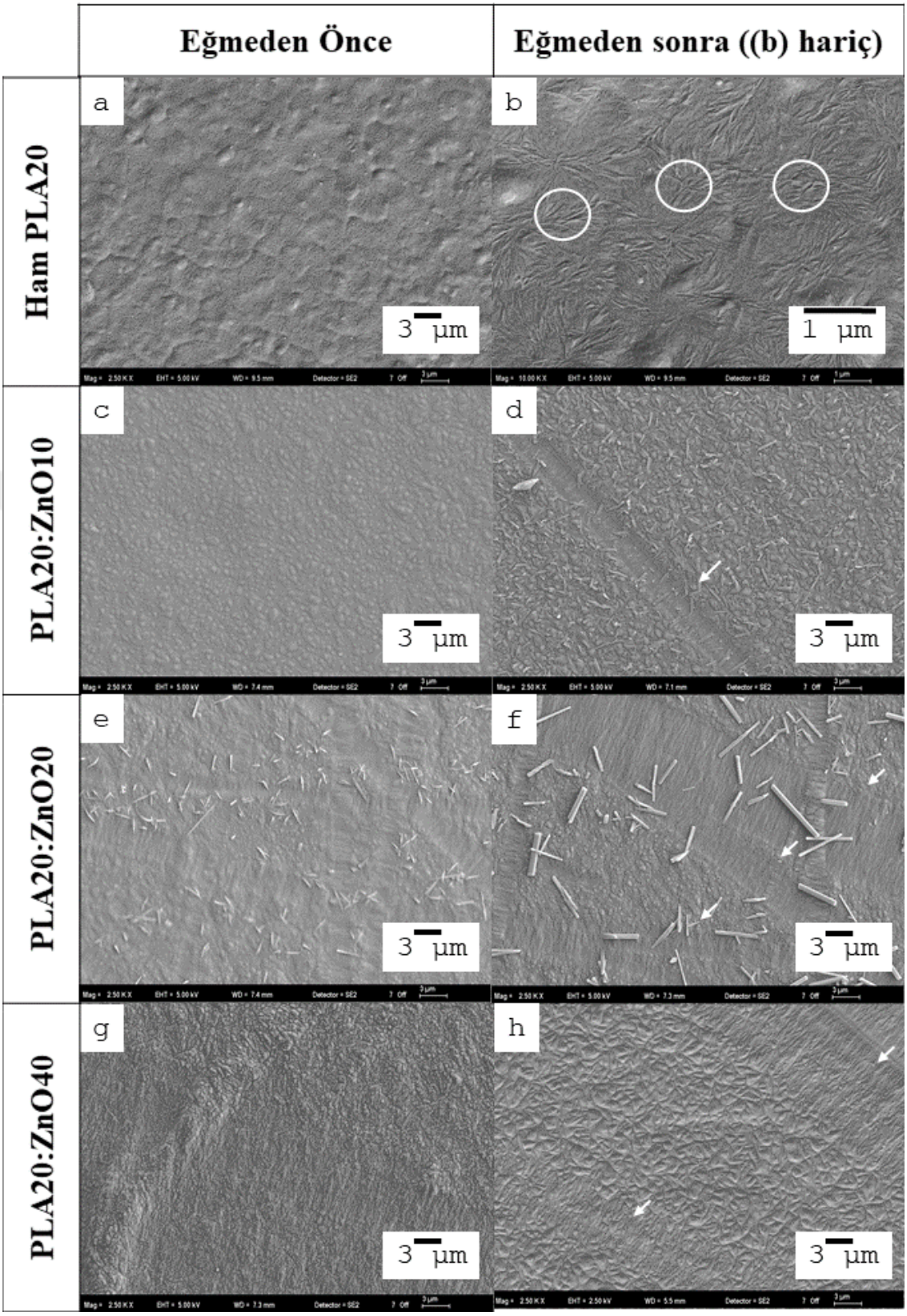
a) SEM analizi

20 μm PLA filmler üzerine biriktirilmiş farklı kalınlıklardaki ZnO ALD filmlerin eğme testi öncesi ve sonrasında SEM analizinden elde edilen görüntüler Şekil 4.13'te yer almaktadır. Şekil 4.13 (b)'de ham PLA filmin daha yüksek büyütme oranındaki görüntüsünde filmdeki kristal yapılar oldukça net görülmektedir. ZnO biriktirilen filmlerin yüzeyinde çubuksu yapıların oluştuğu görülmektedir. Bu çubuksu yapılara air SEM görüntüleri literatürde yer alan düşük sıcaklıkta yapılan ZnO ALD çalışmalarında elde edilen SEM görüntüleri ile benzerlik göstermektedir (Lim & Lee, 2007; Seweryn vd., 2019).

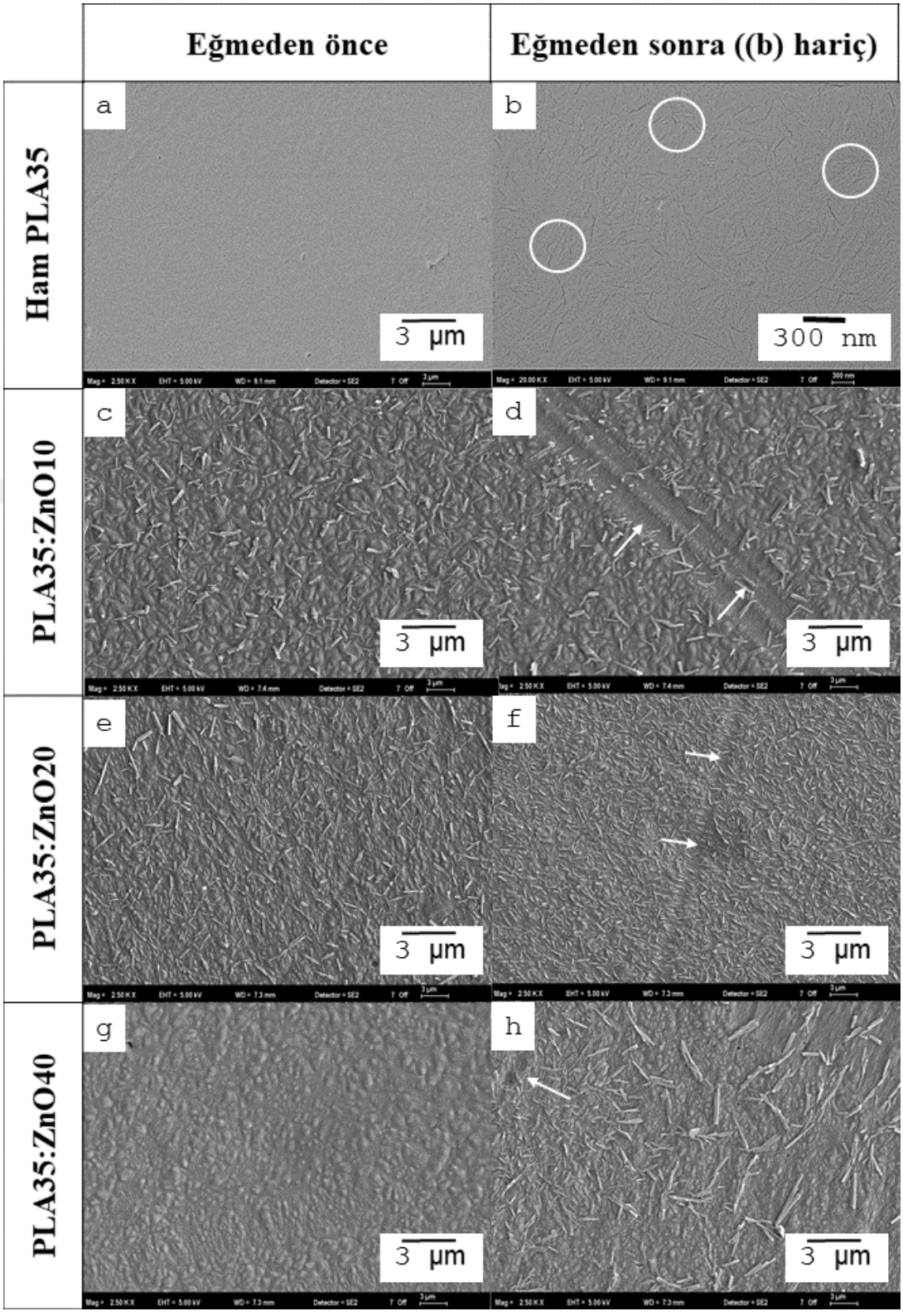
ZnO'nun Atomik Katman Biriktirme (ALD) sürecinde substrat yüzeyine "ada tipi büyüme" sergilediği literatürde yaygın olarak rapor edilmektedir (Baji vd., 2012; Vähä-Nissi vd., 2014). Polikristalin ZnO yapısında, tane sınırlarında hidroksit gruplarının oluşumu gözlenmektedir. Bu yapısal özellikler, kaplamanın gaz bariyer performansı üzerinde doğrudan bir etki etmektedir. Çünkü yoğunluk ve kristalinite, ince film boyunca difüzyon yollarını belirlemektedir. ZnO katmanlarının morfolojik yapısı, kullanılan öncüllere, katman kalınlığına ve biriktirme sıcaklığına bağlıdır (Malm vd., 2011; Vähä-Nissi vd., 2014). Düşük büyüme hızları ve düşük biriktirme sıcaklıkları, genellikle bariyer özelliklerini olumsuz etkileyen büyük tanecikler olmadan, daha ince ve amorf yapıların oluşumunu teşvik etmektedir. Daha pürüzsüz filmler, daha düşük büyüme hızlarında elde edilmektedir. 70 °C'de DEZ/su öncülleri ile biriktirilen filmlerde küçük tanecikli ve homojen bir yüzey görülürken, 100 °C gibi daha yüksek bir sıcaklıkta rastgele yönlenmiş, daha büyük ve iğne benzeri taneciklerin oluştuğu gözlenmiştir. (Vähä-Nissi vd., 2014).

ZnO'in morfolojisinin yönlendirilmiş kristalitler biçiminde büyüdüğü ve bakteriyel yapışma sırasında hücre zarının hasarına yol açabileceği Nazarov vd. (2023)'nin çalışmasında belirtilmiştir. Yine aynı çalımada alınan film kesitlerinin SEM görüntülerinde çalışmamız ile benzer çubuksu yapıların görünmektedir.

35 µm PLA filmler üzerine biriktirilmiş farklı kalınlıklardaki ZnO ALD filmlerin eğme testi öncesi ve sonrasında SEM analizinden elde edilen görüntüler Şekil 4.14'te yer almaktadır. Şekil 4.14 (b)'de ham PLA filmin daha yüksek büyütme oranındaki görüntüsünde filmdeki kristal yapılar Şekil 4.13 (b)'de olduğu gibi oldukça net görülmektedir. Yine 20 µm PLA filmlerde biriktirilen ZnO kaplamalara benzer şekilde yüzeyde çubuksu yapılar görülmektedir. Eğme testi neticesinde filmlerde oluşan çatlaklara ait görüntüler beyaz oklarla işaretlenmiştir. 20 µm PLA filmlere kıyasla 35 µm PLA filmlerde çatlaklar daha net görülmektedir.



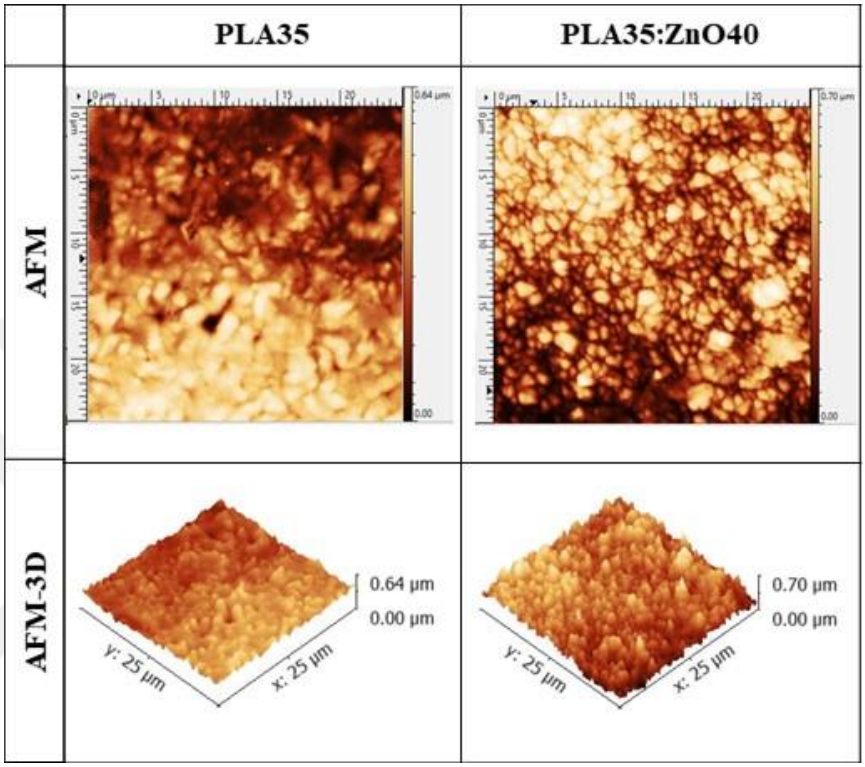
Şekil 4.13. Ham ve ALD ile ZnO biriktirilmiş PLA filmlerinin SEM görüntüleri: a) 20 µm ham PLA filmi ve b) 20 µm ham PLA filmi (yüksek büyütme) c) 10 nm, e) 20 nm ve g) 40 nm kalınlığında ZnO ALD filmler d) 10 nm, f) 20 nm ve h) 40 nm kalınlığında eğme uygulanmış ZnO ALD filmler



Şekil 4.14. Ham ve ALD ile ZnO biriktirilmiş PLA filmlerinin SEM görüntüleri: a) 35 µm ham PLA filmi ve b) 35 µm ham PLA filmi (yüksek büyütme) c) 10 nm, e) 20 nm ve g) 40 nm kalınlığında ZnO ALD filmler d) 10 nm, f) 20 nm ve h) 40 nm kalınlığında eğme uygulanmış ZnO ALD filmler

b) AFM analizi

ALD ZnO filmlerin yüzey morfolojisinin belirlenmesi için AFM analizi yapılmıştır. AFM temas modunda kullanılmıştır. Ham ve yüzeyinde 40 nm ZnO biriktirilmiş 35 μm kalınlığındaki PLA filmlerin AFM mikrografları Şekil 4.15'te görülmektedir.



Şekil 4.15. Ham ve ALD ile ZnO biriktirilmiş PLA filmlerin AFM görüntüleri

PLA filmi üzerine 40 nm kalınlığında ZnO kaplamanın yüzey topografyasını önemli bir şekilde değiştirdiğini ortaya koymaktadır. Karekök ortalama (Root Mean Square) değerleri hesaplandığında PLA film için sonuç 64,6 nm iken, 40 nm kalınlığında ZnO kaplanmış PLA filmde 93,4 nm'dir.

Görüntü, ham PLA yüzeyinin nispeten düzensiz ve iri taneli bir morfolojiye sahip olduğunu göstermektedir. 40 nm ZnO kaplamanın ardından, yüzey morfolojisi tamamen değişmiştir. AFM görüntüleri incelendiğinde filmlerin yüzeyinde ALD ZnO kaplanmış PLA filmlerin SEM görüntüleri ile benzer şekilde yüzeyde çubuksu yapıların varlığı görülmektedir. Film, birbirine bağlı ve belirgin şekilde küçük tanelerden oluşan bir yapıya dönüşmüştür. Bu durum, ALD yöntemiyle ZnO kaplamanın, PLA yüzeyinde "ada tipi" büyüme mekanizmasıyla ilerlediğini düşündürmektedir. Bu mekanizmada, kaplama ilk

olarak küçük çekirdekler (adalar) halinde oluşur, ardından bu adalar birleşerek filmi oluşturur. Görüntüdeki ağ benzeri, taneli yapı, bu birleşme sürecinin bir sonucudur. Yüzey morfolojisindeki bu değişim, özellikle gıda ambalajı uygulamaları için kritik olan bariyer ve yüzey özelliklerini doğrudan etkilemektedir.

4.3.5. ALD ile ZnO biriktirilmiş PLA filmlerin su temas açısı ölçümleri

Yüzey ıslanabilirliği esas olarak alt tabakadan ziyade en dıştaki tabaka tarafından yönetilmektedir. ZnO ALD kaplamanın yüzey özellikleri üzerindeki etkisi su temas açısı ölçümleri ile incelendi. Çizelge 4.15'te referans 35µm PLA filminde orta düzeyde hidrofilite gösteren 80,2°'lik bir CA kaydedilmiştir. 5, 10 ve 20 nm ZnO ile ALD kaplamadan sonra, CA değerleri sırasıyla 38,8°, 27,9° ve 27,5°'ye düşmüştür. ZnO kaplamanın hidrofilik doğası gereği temas açısı düşerek yüzey önemli derecede hidrofilik hale gelmiştir. 10 nm kaplama olduğunda bile önemli bir azalışa neden olmuştur. Kaplama kalınlığı arttıkça ZnO'in hidrofilik etkisi kendini daha fazla göstermiş ve temas açısı 20 nm kalınlığındaki ZnO filmlerde 27,9°'ye, 40 nm filmlerde 27,5°'ye düşmüştür.

Mekanik stres altında kaplama kararlılığını test etmek için filmler bir eğim oluşturacak şekilde büküldü ve CA ölçümleri tekrarlanmıştır. Referans filmlerde eğilmenin etkisi ile minimal değişiklikler gözlemlenirken, ZnO kaplı filmlerde, 10 nm kaplama kalınlığında 38,8°'den 1. dk sonunda alınan ölçümde 40,8°'ye, 5. dk. sonunda 42,8°'ye yükselmiştir. Gerinim altında potansiyel mikro çatlak oluşumu nedeni ile substrat yüzeyden ölçülen temas açısı üzerinde etkisini göstermeye başlamıştır. Hatta süre ilerledikçe bu etki daha fazla görülmüştür.

Çizelge 4.15. Ham ve ALD ile ZnO biriktirilmiş PLA filmlerin su temas açısı ölçümü sonuçları

		Temas Açısı (°)			
	ZnO Kalınlık	**Ham**	**10 nm**	**20 nm**	**40 nm**
35 µm	**Düz**	80,2 ± 1,7	38,8 ± 3,2	27,9 ± 1,8	27,5 ± 1,3
	Eğilmiş 1. dk	79,6 ± 1,1	40,8 ± 3,5	-	-
	Eğilmiş 5. dk	80,6 ± 1,4	42,8 ± 2,8	-	-

4.3.6. ALD ile ZnO biriktirilmiş PLA filmlerin su buharı iletim oranı (WVTR) ölçümü

WVTR ölçümleri, 20 µm ve 35 µm'lik PLA filmleri üzerinde gravimetrik modifiye edilmiş kap-kurutucu yöntemi (ASTM, 1995; ISO, 2017) kullanılarak gerçekleştirilmiştir ve sonuçlar Çizelge 4.16'da yer almaktadır. Beklendiği gibi, WVTR analizi sonuçlarında artan film kalınlığıyla azalma görülmüştür. ALD biriktirilmiş ZnO kaplamaların etkisini değerlendirmek için seçilen 20 µm ve 35 µm PLA filmlerin nemini azaltmak için 105 °C'de 1 saat ön ısıtmanın ardından 5 nm, 10 nm ve 20 nm kalınlığında Al_2O_3 katmanlarıyla kaplanmıştır. Kaplanmamış PLA filmlerinin WVTR analizi sonuçlarında 280,1 g/m²/gün (20 µm) ve 178,3 g/m²/gün (35 µm) WVTR değerleri ölçülmüştür. Kaplama sonrasında WVTR değerlerinde bir miktar azalma olmakla birlikte ciddi düşüşler görülmemiştir. 20 µm filmler için değerler artan Al_2O_3 kalınlığıyla birlikte 254,6, 217,9 ve 261,6 g/m²/gün'e düşmüştür. 35 µm filmler için WVTR değerleri 192,3, 220,8 ve 217,4 g/m²/gün olarak ölçülmüştür. 35 µm kalınlığındaki referans PLA filme kıyasla ALD kaplama kalınlığı arttıkça WVTR değerlerinde artış görülmüştür. Bu sonuçlar, kaplama kalınlığına ve alt tabakaya bağlı olarak bir düşüşten ziyade artışa işaret etmektedir. 20 µm PLA üzerine yapılan ZnO kaplamalarda meydana gelen düşüş tüm kaplama kalınlıklarında ihmal edilebilecek kadar küçük olup yüzeyin bariyer özelliklerinin gelişmesine dikkate değer bir katkı sağlamamıştır.

Çizelge 4.16. ALD ile ZnO biriktirilmiş PLA filmlerin WVTR ve WVP analizi sonuçları

PLA(µm):ZnO (nm)	WVTR (g/(m².gün))	WVP (g.mm/(m².h.kPa))
PLA20	280,1 ± 1,2	0,4953 ± 0,0020
PLA20:ZnO10	254,6 ± 1,1	0,0687 ± 0,0062
PLA20:ZnO20	217,9 ± 10,6	0,0537 ± 0,0026
PLA20:ZnO40	261,6 ± 4,7	0,0645 ± 0,0012
PLA35	178,3 ± 12,4	0,1337 ± 0,0093
PLA35:ZnO10	192,3 ± 4,8	0,0837 ± 0,0021
PLA35:ZnO20	220,8 ± 6,8	0,0857 ± 0,0134
PLA35:ZnO40	217,4 ± 6,4	0,0842 ± 0,0181

Vähä-Nissi vd., (2014)'nin çalışmasında düşük sıcaklıkta ALD ile biriktirilen ZnO ince filmler, BOPLA (Biyaksiyel Yönlendirilmiş Polilaktik Asit) filminin su buharı bariyer özelliklerini önemli ölçüde iyileştirmiştir. 100 °C'de su veya ozon kullanılarak biriktirilen ince filmler, BOPLA'nın WVTR değerini düşürmüştür. 25 nm kalınlığındaki bir ZnO filmi ile elde edilen WVTR değeri (≤1 g/m²·gün), benzer kalınlıktaki ALD Al_2O_3 filmine ait değerle karşılaştırılabilir seviyededir. Ancak, film kalınlığının 50 nm'ye yükseltilmesi, özellikle suyun oksitleyici öncül olarak kullanıldığı durumlarda bariyer performansında hafif bir bozulmaya neden olmuştur. Bu durum, artan film kalınlığı ile birlikte büyük iğne benzeri taneler arasındaki polar tane sınırlarının difüzyon için ana yollar haline gelerek su buharı bariyerini olumsuz etkilemesiyle açıklanmaktadır.

4.3.7. ALD ile ZnO biriktirilmiş PLA filmlerin migrasyon analizleri

a) Toplam migrasyon analizi

Toplam migrasyon analizleri, EN 1186-3:2022 (CEN, 2022) standartlarına uygun olarak 40 nm ZnO kaplı PLA filmlerinden gıda benzerlerine uçucu olmayan madde geçişi miktarını değerlendirmek için gerçekleştirilmiştir. Hem 20 µm hem de 35 µm

kalınlığındaki PLA filmleri (alanı 1 dm^2) kaplanmamış referans numuneleriyle birlikte analiz edilmiştir. Testlerde, tanımlanmış sıcaklık ve zaman koşulları altında standart gıda benzerleri kullanılmış ancak ZnO ile kaplanmış numuneler için migrasyon analizi sonuçları tespit limitlerinin altında bulunmuştur. Bu sonuçlar, tek başına değerlendirildiğinde ZnO kaplanmış PLA filmlerin gıda ambalajlama uygulamaları için uygun olduğunu göstermektedir.

b) Spesifik migrasyon analizi

ZnO kaplı PLA filmlerden Zn migrasyonunun analizinde, üç farklı kalınlıktaki ZnO ALD kaplama ve iki farklı kalınlıktaki PLA filmin etkisini belirlemek için iki farklı gıda benzeri (%3 HAc ve %10 EtOH) kullanılmıştır. Migrasyon anazlizinden elde edilen sonuçlar Çizelge 4.17'de yer almaktadır. Sonuçlar Zn migrasyonunun kaplama kalınlığıyla (yaklaşık 10, 20, 40 nm) doğrusal olmamakla birlikte arttığını göstermektedir. Özellikle, her iki gıda benzerinde de PLA20:20'den PLA20:40'a ve PLA35:20'den PLA35:40'a Zn geçişindeki artış daha belirgindi; bu da kaplama morfolojisinin veya substrat özelliklerinin migrasyon üzerinde etkili olabileceğini düşündürmektedir. Tüm kaplanmış numunelerde (PLA20 ve PLA35 serileri), her iki gıda benzerinde de da Zn tespit edilmesine rağmen, kaplanmamış PLA filmlerinde önemli ölçüde düşük miktarda Zn migrasyon seviyeleri görülmüştür. Bu, salınan Zn'nun kaynağının ZnO tabakası olduğunu doğrulamaktadır. Daha kalın kaplamalar genellikle daha fazla Zn salınımı göstermiş olması muhtemelen gıda benzerleri ile etkileşim için mevcut olan artan katman kalınlığından dolayı. Bununla birlikte, numuneler arasındaki farklılıklar kaplama düzgünlüğü, kusur yoğunluğu ve alt tabaka-kaplama arayüz özellikleri gibi faktörlerin migrasyon seviyelerini modüle edebileceğini göstermektedir. Simülant tipi migrasyonu önemli ölçüde etkilemiştir. Neredeyse tüm numunelerde, %10 EtOH ile karşılaştırıldığında %3 HAc simülanında daha yüksek Zn konsantrasyonları tespit edilmiştir, bu da HAc'nin ZnO tabakasının daha fazla çözünmesini desteklediğini göstermektedir. Bu etki daha yüksek kaplama kalınlıklarında (40 nm) Zn migrasyonu değerleri en belirgin şekilde çıkmıştır. Daha az reaktif olan %10 EtOH ile yapılan analizlerde genellikle daha düşük migrasyon değerleri görülmekle birlikte, farklı kalınlıklardaki ZnO ALD kaplamalar arasında %3 HAc ve %10 EtOH arasındaki artış ve

azalışlar genel olarak paralellik göstermiştir. Benzer ZnO kalınlıklarına sahip PLA20 ve PLA35 filmleri arasındaki karşılaştırmalar, yüzey pürüzlülüğü ve gözeneklilik gibi alt tabaka özelliklerinin Zn migrasyonunun derecesini etkileyebileceğini göstermektedir. PLA20 üzerine yapılan yaklaşık 40 nm'lik kaplamaların PLA35 üzerine yapılan aynı kalınlıktaki kaplamalardan daha yüksek migrasyon göstermiş olmasının daha ince olan PLA20 substratı üzerindeki ZnO kaplamanın daha kolay kırılarak gıda benzerine karışma eğiliminden olabileceği düşünülmüştür.

Benzer bir durum PLA20:20 ve PLA35:20 arasında da vardır. PLA35:20 örneği PLA20:20'den daha düşük migrasyon göstermiştir ve bu da PLA35 substratının ZnO film bütünlüğü için daha uygun bir arayüz sağlayabileceğini göstermektedir. Numunelerin çoğunda tespit edilen Zn seviyelerinde gözlenen farklılık, hem kaplama kalınlığının hem de kalitenin optimize edilmesinin önemini ve bu tür kompozit malzemelerle ilgili düzenlemelere olan ihtiyacı vurgulamaktadır. ZnO ALD kaplamalardan geçen Zn migrasyonu ile ilgili literatürde bir çalışmaya rastlanmamıştır. AB Yönetmeliği (EC) No. 1935/2004 (EC, 2004) ve Yönetmelik (EU) No. 10/2011 (EC, 2011) uyarınca gıda ile temas eden malzemeler, insan sağlığını tehlikeye atabilecek veya gıda bileşimini veya duyusal özelliklerini etkileyebilecek seviyelerde madde salmamalıdır. Polimer bazlı malzemelerden Zn için spesifik migrasyon limiti (SML) 5 mg/kg'dır (EC, 2011), metal bazlı malzemelerden Zn için spesifik salım limiti (SRL) ise 5 mg/kg'dır (EDQM, 2024). Bu çalışmada, ambalaj filminden gıdaya migrasyon özellikleri, toplam ve spesifik migrasyon analizleri ile gıda güvenliği açısından araştırılmıştır. Toplam migrasyon analizi için OM2 (40 °C 10 gün) test koşulu seçilmiştir. Bu test koşulu, "70 °C'de 2 saate kadar ısıtma veya 100 °C'de 15 dakikaya kadar ısıtma dahil olmak üzere oda sıcaklığında veya altında herhangi bir uzun süreli depolama"dır (EC, 2011). Spesifik migrasyon analizi için 60 °C 10 günlük test koşulu seçilmiştir. 60 °C'de 10 günlük test, 2 saate kadar 70 °C'ye kadar ısıtma veya 15 dakikaya kadar 100 °C'ye kadar ısıtma dahil olmak üzere oda sıcaklığında ve altında 6 aydan uzun süreli depolamayı kapsamaktadır (EC, 2011). Bu analiz koşulları dikkate alındığında seçilen test koşulları en zorlu kullanım koşullarını temsil edecek şekilde seçilmiştir (Petrovics vd., 2023). %3 HAc ile gerçekleştirilen test, pH'ı 4,5'in altında olan gıdaları temsil etmektedir. Geliştirilen ZnO kaplanmış filmler ile asitliği daha düşük olan ürünlerin ambalajlanması düşünüldüğünde migrasyon

değerlerinde düşüş olması muhtemeldir. Migrasyon analizinin genel prensibine göre, migrasyon seviyelerinin daha düşük test sıcaklıklarında ve sürelerinde ve daha düşük simülant konsantrasyonlarında azalması öngörülmektedir (Balaji & Mayuri, 2024; Stieger, 2018).

Polimerik filmler için migrasyon limitleri mevcut mevzuatta bulunmaktadır (Toplam migrasyon analizi için sınır 10 mg/dm² ve çinko spesifik migrasyon analizi (SML) için sınır 5 mg/kg'dır, ancak polimerik filmler üzerine biriktirilen inorganik kaplamalar yani kompozit filmler ile ilgili yasal bir mevzuat yoktur. Bu nedenle, migrasyon analizi sonuçları bir fikir verse de yasal olarak değerlendirilememektedir. Bu ve benzeri çalışmalar ilgili yasaların düzenlenmesine rehberlik edeceği düşünülmektedir. Kompozit yapıların migrasyon davranışını (özellikle inorganik katmanların polimerik substratların yüzeyine biriktirilmesiyle oluşturulanlar) uygun şekilde değerlendirmek için kapsamlı yasal düzenlemeler gereklidir. Bu sınırlar göz önüne alındığında, ZnO kaplı PLA filmlerinin, özellikle asidik gıdalarla kullanımı ve gıda güvenliğini sağlamak amacıyla dikkatli bir şekilde değerlendirilmesine ihtiyaç vardır.

Çizelge 4.17. Ham ve ALD ile ZnO biriktirilmiş PLA filmlerin spesifik migrasyon Zn analizi sonuçları

PLA (µm) : ZnO (nm)	**%3 HAc (mg/kg)**	**%10 EtOH (mg/kg)**
PLA20	0,03 ± 0,00	0,02 ± 0,00
PLA20:ZnO10	1,76 ± 0,17	1,62 ± 0,08
PLA20:ZnO20	2,27 ± 0,11	2,11 ± 0,01
PLA20:ZnO40	10,87 ± 0,58	10,16 ± 0,53
PLA35	0,04 ± 0,00	0,02 ± 0,00
PLA35:ZnO10	1,92 ± 0,03	1,64 ± 0,05
PLA35:ZnO20	2,11 ± 0,17	1,89 ± 0,04
PLA35:ZnO40	9,61 ± 0,49	8,39 ± 0,26

4.4.8. ALD ile ZnO biriktirilmiş PLA filmlerin antibakteriyel etkinlik testi

ZnO ALD ince film kaplı PLA filmlerin antibakteriyel etkinlik testleri ISO 20645 Agar difüzyonu plakası testi ile yapılmıştır. Filmlerin hem ZnO kaplanmış tarafı hem de PLA substrat tarafı besiyerine yerleştirilerek iki farklı şekilde çalışılmıştır. 10, 20 ve 40 nm kalınlıkta ZnO ile kaplanmış ince filmler ve ham PLA filmler ile yapılan testlerde elde edilen sonuçlar Şekil 4.16'da gösterilmiştir. Farklı film kalınlıklarına sahip tüm numuneler için her iki bakteriyel ortamda da ZnO kaplı film numunelerinde herhangi bir inhibisyon bölgesi oluşmamıştır.

Çinko oksit (ZnO), yaklaşık 3,3 eV bant aralığına sahip bir n tipi yarı iletken olarak UV bölgesinde absorpsiyonla reaktif O_2 türleri (ROS) üretebilir. Ancak, ZnO'nun antibakteriyel etkinliği çok yönlüdür. Bu mekanizmalar arasında, sulu ortamda Zn^{2+} iyonu salımıyla hücre içi ATP seviyelerinin azaltılması ve proteaz etkileşimi; nanometre ölçekteki ZnO'nun hücre yüzeyi proteinlerine bağlanarak hücre ölümüne neden olması ve morfolojisinin hücre zarı hasarına yol açması yer alır. Yüzey yükü ve yüzey enerjisi gibi faktörler de bakteriyel yapışmadaki değişikliklerden sorumlu olabilirken, bu mekanizmaların göreceli önemi hala tartışılmaktadır (Nazarov et al., 2023).

Vähä-Nissi et al., (2014) tarafından yapılan bir çalışmada, 70 °C'de DEZ ve su ile biriktirilen 50 nm ince ZnO filmlerinin antibakteriyel etkinlik gösterdiği belirtilmiştir. Bu aktivite, düşük biriktirme sıcaklığında oluşan kısmen kristalin tabaka ve bileşiklerin yanal göçü ile ilişkilendirilmiştir. 25 nm ZnO filmlerinde biriktirme sıcaklığının aktiviteyi etkilediği gözlenirken, 100 °C'de biriktirilen filmin daha yüksek aktivitesi rastgele kristal yönelimi, tane sınırları ve dikine göç gibi faktörlere bağlanmıştır.

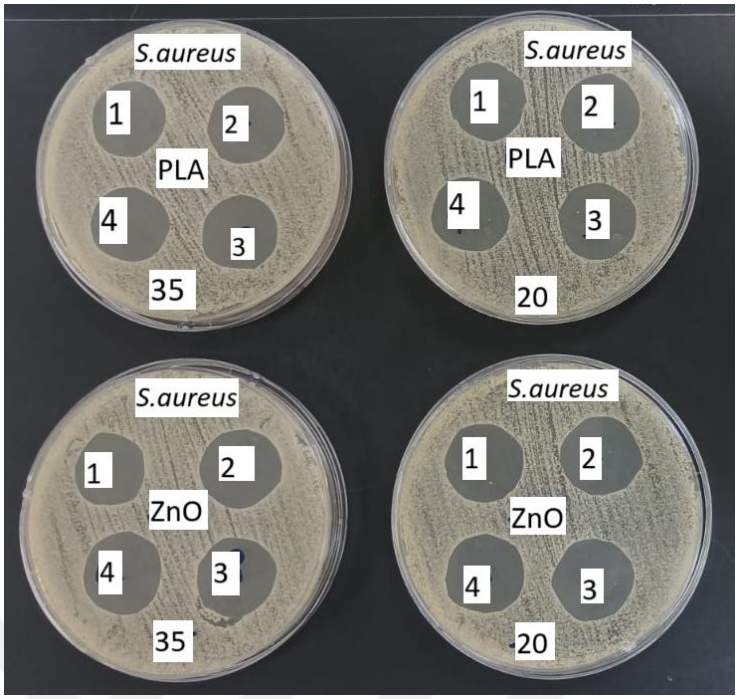
Barmpaki et al., (2023) PLA'ya farklı oranlarda TiO_2 amorf, tavlanmış ve kaplanmış filmlerin antibakteriyel etkinliği üzerine yapılan çalışmalarda, *S. aureus* ve *E. coli* O157 bakterilerine tüm film disklerinin her iki mikroorganizma için de temas alanında (6 mm) bakteri büyümesini engellediğini göstermiştir. Özellikle, %5 ve 10 ağırlıkça TiO_2 kaplı filmler, *S. aureus*'a karşı inhibisyon bölgesinde ek 2 mm'lik bir uzama sergilemiştir. Kaplanmamış filmlerin (PLA) inhibisyon etkisi, UV kaynağına veya doğal ışığa maruz

kalma durumunda dahi bakteri hücre duvarlarına zarar verebilen reaktif O_2 türlerinin (ROS) üretimiyle ilgili fotoreaksiyon mekanizmasına bağlanmıştır. TiO_2'nin fotokatalitik aktivitesi de, ultraviyole ışığa maruz kaldığında çeşitli ROS üreterek bakteri hücrelerinde oksidatif strese neden olmasıyla ilişkilendirilmiştir. TiO_2'nin antibakteriyel etkisinin göz ardı edilemeyeceği ve kaplanmış numunelerde gözlenen daha yüksek antibakteriyel etkinlik ise muhtemelen $Zn(OH)_2$'nin fotokatalitik aktivitesi ile iligili olduğu belirtilmektedir. Antibakteriyel etkinlikte, *E. coli* O157'ye kıyasla *S. aureus*'a karşı genel olarak artan aktivite, Gram-negatif bakterilerin daha karmaşık hücre duvarı yapısına atfedilmiştir; bu yapı, ROS penetrasyonunu engelleyen ek bir lipit içeren dış zara sahiptir. Nispeten zayıf mikrobiyal inhibisyonların, antibakteriyel bileşiklerin (örn. ROS) yetersiz salımı ve/veya agar içine düzgün difüzyon olmamasından kaynaklanabileceği belirtilmiştir.

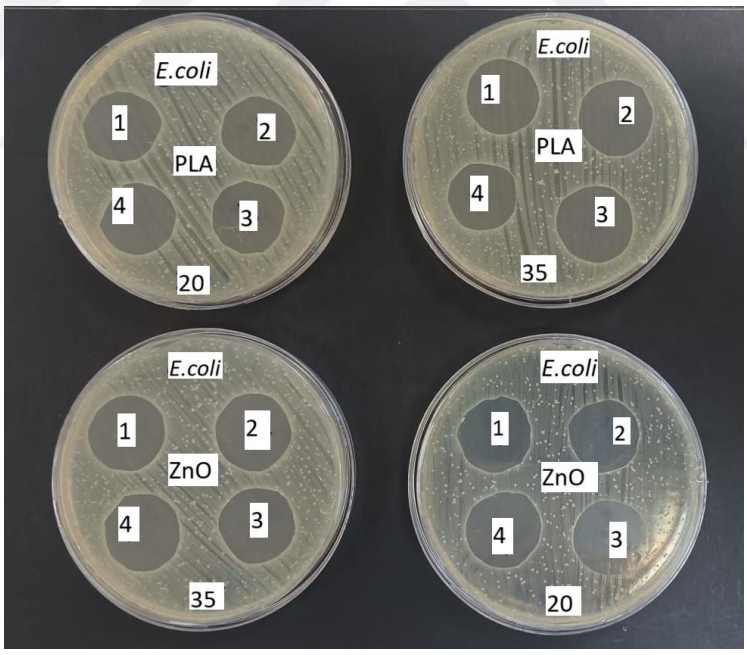
Nazarov vd. (2023)'nin değindiği birçok çalışmada, ZnO'nun antibakteriyel etkinliğinin karanlık koşullarda sınırlı olduğunu ve ROS üretiminin önemini vurgulamaktadır. UV ışınlaması altında O_2^-, OH ve $^1O_2$ gibi çeşitli ROS türleri oluşurken, süperoksit anyonları konsantrasyonunun diğerlerinden daha yüksek olduğu belirtilmiştir. Bununla birlikte, ışık olmasa dahi, ZnO yüzeyindeki O_2 boşluklarının nemle etkileşimi sonucu az miktarda ROS (örneğin süperoksit radikalleri ve H_2O_2) oluşabildiği ve bunun da karanlıkta etkinliğe katkıda bulunabileceği kaydedilmiştir.

Akyıldız vd. (2022)'nin çalışmasında ışığın antibakteriyel aktivite üzerindeki etkisini incelemek amacıyla tüm numuneler karanlık ve aydınlık inkübasyon koşullarında test edilmiştir. Kontrol grubunda (kumaşsız) *S. aureus* popülasyonu 24 saatte yaklaşık %85 oranında azalma gösterirken, saf kumaşın karanlıkta %96'ya varan, aydınlıkta ise daha sınırlı bir bakteri azalması sağladığı belirlenmiştir. ISO20645 agar difüzyon plakaları testi ile numunelerin etrafında oluşan inhibisyon bölgesi ölçülerek bakteri eliminasyonu değerlendirildiğinde hem *S. aureus* hem de *E. coli*'ye karşı karanlık ve aydınlık koşullarda gerçekleştirilen testlerde saf pamuklu kumaşlar ve ZnO kaplı numuneler genellikle inhibisyon bölgesi oluşturmazken (karanlıkta), Ag fotodepozisyon işleminden geçen numuneler her iki bakteriye karşı da belirgin inhibisyon bölgeleri (örn. *S. aureus*'a karşı karanlıkta Ag-pamuk için 29 mm, Ag-ZnO için 30 mm) sergilemiştir. Önemli olarak,

ışıklı inkübasyon altında ZnO kaplı kumaşın (*S. aureus* ve *E. coli* için) hafif bir inhibisyon bölgesi oluşturması, AATCC100 sonuçlarını doğrular nitelikte, ZnO filminin fotokatalitik özelliklerine atfedilmiştir.



(A)



(B)

Şekil 4.16. Ham, 5 nm, 10 nm ve 20 nm ZnO ile kaplamış 20 ve 35 μm kalınlığındaki PLA filmlerin antimikrobiyal duyarlılık testi sonuçları. A) *Staphylococcus aureus* ATCC 25923, B) *Escherichia coli* ATCC 25922 ile çalışılan petriler. (1) ham PLA film, (2) 5nm, (3) 10 nm, (4) 20 nm ZnO kaplı PLA filmler. ZnO yazan petrilerde filmlerin ZnO kaplanmış yüzeyleri besiyeri ile temas etmiştir. PLA yazan petrilerde filmlerin reaktördeki levha ile temas eden alt yüzeyleri besiyeri ile temas etmiştir

4.4. Ticari Polimerik Filmlerde Yapılan Ölçüm ve Analizler

4.4.1. Kalınlık ölçümleri

Çalışmada ticari olarak kullanılan iki farklı PP, iki farklı PET ve bir PLA film piyasadan temin edilmiştir. Filmlerin kodları ile ortalama kalınlık ve standart sapma değerleri Çizelge 4.18'de görülmektedir.

Çizelge 4.18. Ticari polimerik filmlerin kalınlık ölçümlerinin sonuçları

	Ticari Polimerik Filmler				
FilmTürü	**PP40**	**PP60**	**PET12**	**PET20**	**PLA15**
Kalınlık (µm)	40,0 ± 0,2	60,0 ± 0,3	12,0 ± 0,3	20,0 ± 0,1	15,0 ± 0,1

4.4.2. Ticari filmlerin kimyasal karakterizasyonu

a) FTIR analizi

Çalışmada kullanılan ve piyasadan temin edilen ticari filmlerin kimyasal yapıları FTIR cihazı ile analiz edilmiştir. Elde edilen spektrumlar Şekil 4.17 ve 4.18'de ALD kaplama yapılan filmler ile birlikte görülmektedir.

b) DSC analizi

Ticari olarak temin edilen filmlerin ısıl özellikleri DSC cihazı ile incelenmiş ve filmler için elde edilen camsı geçiş sıcaklığı (T_g), kristalizasyon sıcaklığı (T_c), erime sıcaklığı (T_m), ilgili entalpi değerleri (ΔH_c, ΔH_m) ve hesaplanan kristalinite derecesi Çizelge 4.19'da gösterilmektedir.

Çizelge 4.19. Ticari PP, PET ve PLA filmlerin ısıl karakterizasyonu

	T_g (°C)	T_c (°C)	ΔH_c (J/g)	T_m (°C)	ΔH_m (J/g)	χ_c (%)
PP40	-	-	-	161,30	56,37	31,85
PET20	74,79	-	-	254,02	37,58	26,84
PLA15	53,47	-	-	152,57	25,40	27,31

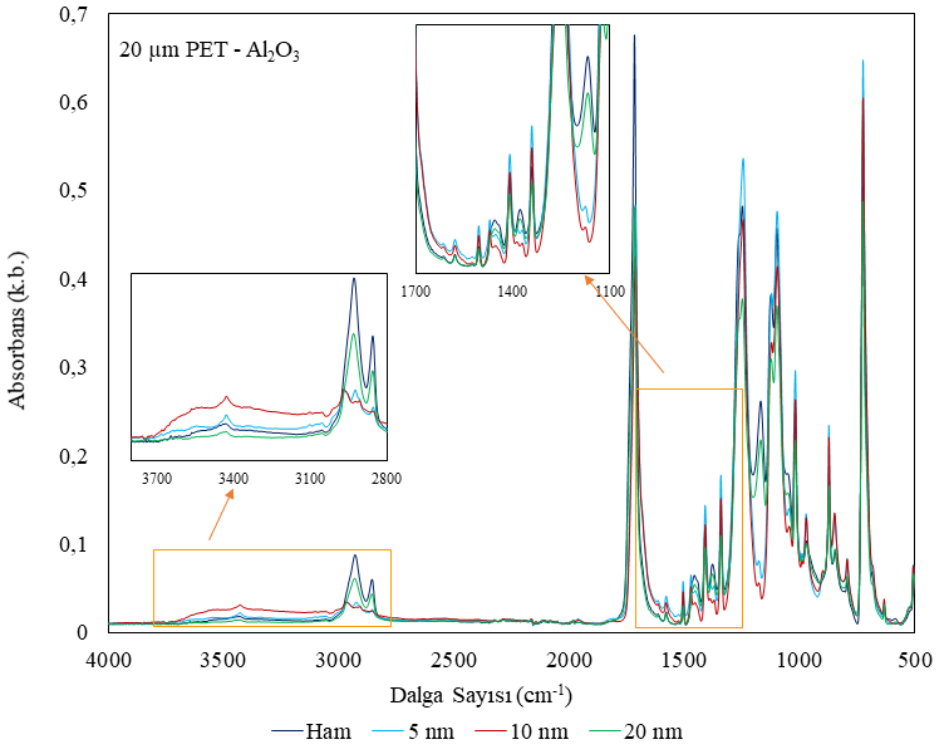
PLA15 kodlu ticari film örnekleri üzerinde ALD film biriktirilmeye çalışılmıştır. Ancak ALD reaktöründe yoğun bir şekilde ticari PLA filmlerden kaynaklanan CVD olmuştur. PLA filmlere uygulanan ısıl ön işleme rağmen reaktörde CVD olmaya devam ettiği için ticari PLA filmlerde ALD çalışmasına devam edilememiştir.

4.4.3. ALD yöntemi ile Al_2O_3 kaplanmış ticari polimerik filmlerin kimyasal yapı ve fonksiyonel grup karakterizasyonu

FTIR ile yapıları doğrulanan 20 µm PET ve 40 µm ve 60 µm PP filmlerin yüzeyinde ALD yöntemi ile farklı kalınlıklarda Al_2O_3 biriktirilmiştir. İşlem sonrasında FTIR spektrumları çekilerek yüzeyde biriktirilen Al_2O_3 katmanı karakterize edilmiştir.

Şekil 4.17'de farklı kalınlıklarda (5 nm ve 10 nm) Al_2O_3 kaplanmış 20 µm PET filmlerin FTIR spektrumlarında ham PET filmin ~1750 cm^{-1} (C=O gerilmesi), 3000–2800 cm^{-1} (C–H gerilmesi) ve ~1180/1080 cm^{-1} (C–O–C gerilmesi) değerlerinde karakteristik pikleri görülmektedir (Djebara vd., 2012; Herrera-Kao vd., 2018; Parsons vd., 2013). Al_2O_3 ile kaplanmış PET filmlerin FTIR spektrumlarında PET matrise ait karakteristik dalga boylarında beklenen piklerin absorbansında düşüş olmuştur. Ayrıca Al_2O_3 kaplanmış filmlerde 3500-3000 cm^{-1}'de–OH gerilme titreşimlerinden kaynaklanan emilim bantları görülmüştür. Bu bantların tipik olarak düşük sıcaklıkta ALD'de biriktirilen Al_2O_3'in Al–O ve yüzey –OH grupları ile ilgili olduğu düşünülmektedir (Kääriäinen vd., 2011). –OH bantları (~3400 cm^{-1}) kaplamanın higroskopik yapısından kaynaklanmaktadır (Dias vd., 2019). Al_2O_3 kalınlığı arttıkça, PET pikleri (C=O, C–O–C) yoğunlukta hafifçe azalır ve bu yüzey etkileşimini göstermektedir. Dias vd. (2019) ve Roy (2011) Al_2O_3 ALD kaplamalarda özellikle 800–600 cm^{-1} bölgesinde Al–O

titreşimlerine karşılık gelen yeni bantların ortaya çıktığını bildirmiştir. Ancak bu çalışmada, ALD ince filmlerin kalınlığının yaklaşık olarak 5 nm, 10 nm ve 20 nm olması sebebi ile bu pikler görülememiştir. FTIR ölçümlerinin yapıldığı cihazdaki penetrasyon derinliği 0,5 µm olduğundan, Al_2O_3 kaplamasından kaynaklanan titreşimler görülse de PET alt tabakadan kaynaklanan titreşimlerin etkisi spektrumda belirgindir. Sonuç olarak, spektrum tümü ile ele alındığında FTIR başarılı bir şekilde Al_2O_3 birikimini ve PET'in yüzey kimyası üzerindeki etkisini doğrulamaktadır.

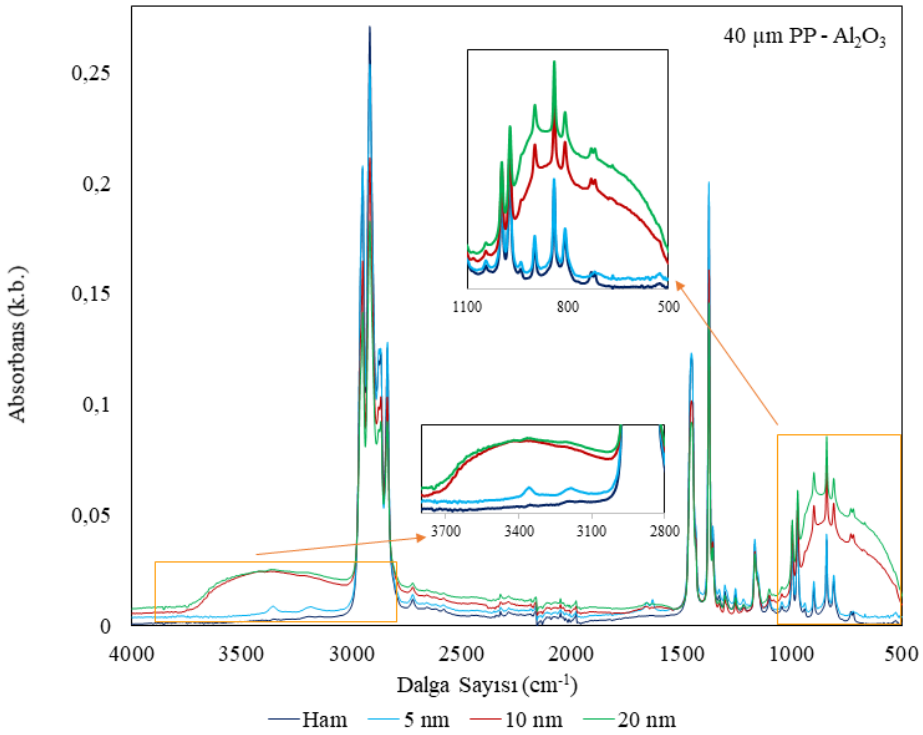


Şekil 4.17. ALD ile Al_2O_3 kaplanmış 20 µm PET filmlerin FTIR spektrumları

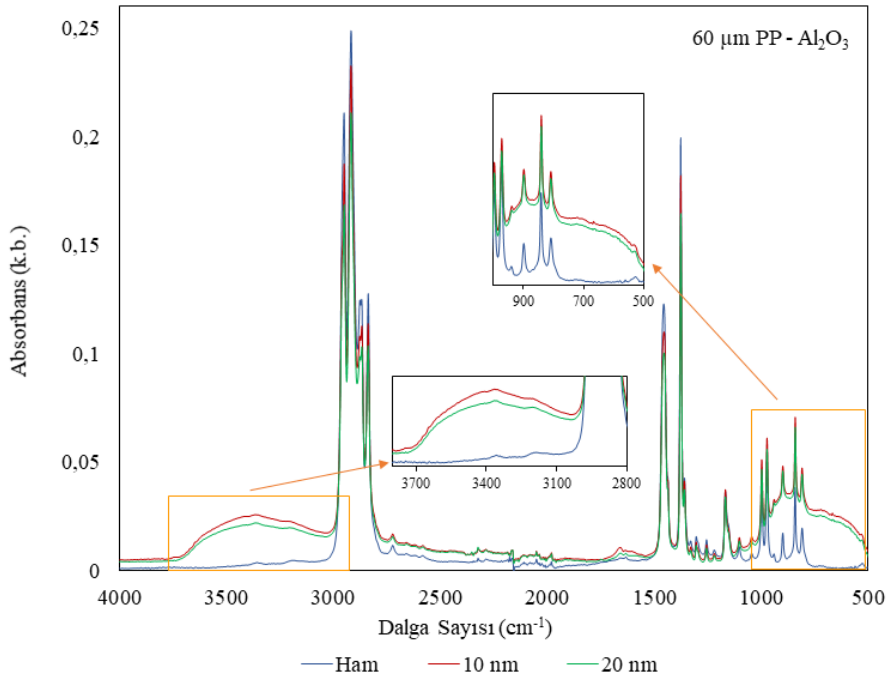
Şekil 4.18'de farklı kalınlıklarda (5, 10 ve 20 nm) Al_2O_3 kaplanmış 40 µm PP ve 60 µm PP filmlerin FTIR spektrumlarında ham PP filmlerinin 3000–2800 cm^{-1} dalga boyu aralığında dört büyük pik görülmüştür. 2955 ve 2873 cm^{-1}'deki pikler sırasıyla CH_3 asimetrik ve simetrik gerilme titreşimlerine atfedilebilirken, 2922 ve 2843 cm^{-1}'deki zirveler sırasıyla CH_2 asimetrik ve simetrik gerilme titreşimlerinden kaynaklanmaktadır (Morent vd., 2008; Sciarratta vd., 2003). FTIR spektrumunda, 1460 cm^{-1}'deki absorpsiyon bandı, $-CH_3$ asimetrik gerilme ve $-CH_2$ makaslama titreşimlerinin birleşiminden oluşurken, 1378 cm^{-1}'deki bandın $-CH_3$ simetrik gerilme titreşimlerinden kaynaklandığı belirlenmiştir. İşlem görmemiş PP filmin FTIR spektrumunda, ayrıca

1200–750 cm^{-1} dalga sayısı aralığında karakteristik küçük pikler gözlenmiştir. Bu aralıktaki spesifik atıflar şu şekildedir: 1167 cm^{-1}'deki pik, −C–C asimetrik gerilme, $-CH_3$ asimetrik sallanma ve −C–H sallanma titreşimlerine; 998 cm^{-1}'deki pik, $-CH_3$ asimetrik sallanma titreşimlerine; 974 cm^{-1}'deki pik, $-CH_3$ asimetrik sallanma ve −C–C asimetrik gerilme titreşimlerine; 901 cm^{-1}'deki pik ise $-CH_3$ asimetrik sallanma ve −C–C asimetrik ve simetrik gerilme titreşimlerine atfedilebilir. Son olarak, 844 cm^{-1} ve 810 cm^{-1}'deki pikler $-CH_2$ sallanma titreşimlerinden ileri gelmektedir (Gopanna vd., 2019; Morent vd., 2008; Sciarratta vd., 2003).

Al_2O_3 kaplanmış filmlerin spektrumlarına baskın IR spektrumlarında sırasıyla 2939 ve 2898 cm^{-1}'de asimetrik ve simetrik -CH_3 gerilmeleri görülmektedir. Al_2O_3 kaplamanın güçlü Al–O absorbansı 1300 cm^{-1}'de görülmekte ve düşük dalga boyu aralığındaki özellikleri maskelemektedir. Bu nedenle Al–CH_3 simetrik bükülmesi 1200 cm^{-1}'de görülememektedir. 3600 ile 3000 cm^{-1} arasındaki geniş bant hidrojen bağlı Al–OH birimlerinin ve adsorbe edilmiş moleküler suyun O–H gerilmesinden kaynaklanmaktadır. Suyla ilgili bükülme bantları da 1600–1400 cm^{-1} aralığında beklenmektedir (Gong & Parsons, 2012). 1630 cm^{-1}'deki özellik Al_2O_3 ALD film yüzeyinde biriken O–H gruplarına atfedilmiştir. Al_2O_3 biriktirildikten sonra tüm substratların soğurma spektrumlarından kaynaklanan ve ham polimer emilim spektrumlarından farklı olan özellikler Al_2O_3 ile ilişkili özelliklerdir. Kaplama sonrası 1000-500 cm^{-1} arası tipik geniş bir emilim bandı görülür ve bu, toplu Al–O'nun gerilme titreşimine karşılık gelmektedir (Kääriäinen vd., 2011).



(A)



(B)

Şekil 4.18. ALD ile Al_2O_3 kaplanmış PP40 (A) ve PP60 (B) filmlerin FTIR spektrumları

4.4.4. ALD ile Al_2O_3 biriktirilmiş ticari polimerik filmlerin su temas açısı ölçümleri

Yüzeyinde farklı kalınlıklarda Al_2O_3 kaplama olan ve ham PET ve PP filmlerin su temas açısı ölçüm sonuçları Çizelge 4.20'de yer almaktadır. 20 µm kalınlığındaki PET filmler PET20, 40 µm kalınlığındaki PP filmler PP40 ve 60 µm kalınlığındaki PP filmler PP40 olarak kodlanmıştır.

Çizelge 4.20. ALD yöntemi ile Al_2O_3 biriktirilmiş ticari filmlerin temas açısı ölçümü sonuçları

	Temas Açısı (°)			
Film	**Ham**	**5 nm**	**10 nm**	**20 nm**
PET20	23,86 ± 4,01	97,94 ± 1,78	99,41 ± 0,96	99,95 ± 1,02
PP40	99,40 ± 1,26	92,44 ± 4,01	95,15 ± 0,45	102,12 ± 4,92
PP60	99,43 ± 1,02	101,00 ± 1,55	99,62 ± 1,11	98,33 ± 3,04

Islanabilirlik açısından değerlendirildiğinde, 90°'den küçük temas açısına sahip yüzeyler genellikle hidrofilik olarak kabul edilirken, 90°'den büyük CA'ya sahip olanlar hidrofobik olarak kabul edilmektedir (Khandekar vd., 2010; Kung vd., 2019; Lamour vd., 2010). Ham PET20 filminin ölçümünde 23,86° bulunan temas açısı 5 nm Al_2O_3 kaplandığında çok ciddi bir artışla 97,94°'ye yükselerek hidrofobik bir özellik kazanmıştır. Kaplama kalınlığı arttıkça temas açısında az miktarda artış görülmeye devam etmiştir. Bu sonuçlardan yola çıkarak Al_2O_3 kaplamanın çok ince (5 nm) kalınlıklarda dahi yüzeydeki hidrofobik etkisinin gözlemlendiği söylenebilir. PET filmlerin genel olarak temas açıları genel olarak 70°'nin üzerindedir (Gotoh vd., 2012; Tsai vd., 2017; Xie vd., 2019). Ancak plasma uygulamaları gibi bazı yüzey modifikasyonları ile yüzeyin temas açısı düşürmek mümkündür (Gotoh vd., 2012; Xie vd., 2019). Çalışmamızda kullandığımız ticari filmin bir yüzey modifikasyonu uygulaması ile üretildiği öngörülmektedir.

PP40 ve PP60 kodlu filmlerin temas açısı ölçümleri literatür ile uyumlu olarak sırasıyla 99,40 ve 99,43° ölçülmüştür (Vlaeva vd., 2012; Strobel vd., 2012). ALD işlemi sonrasında küçük azalış ve artışlar olmak ile birlikte hidrofobik özelliğini korumuştur. PP40 örneğinde 5 nm Al_2O_3 kaplama yapıldığında 92,44°'ye düşen temas açısı kaplama

kalınlığı 20 nm'ye çıktığında 102,12°'ye yükselmiştir. PP60 örneğinde ise 5 nm kalınlığındaki Al_2O_3 kaplama ile temas açısı 99,43°'den 101,00°'ye yükselmiş ve en düşük ölçüm 20 nm kalınlığındaki kaplamada 98,33° olarak ölçülmüştür.

4.4.5. ALD ile Al_2O_3 biriktirilmiş ticari polimerik filmlerin su buharı iletim oranı (WVTR) ölçümü

Yüksek bağıl nemde birçok biyopolimer suyun emilmesi ve polimerin şişmesi nedeni ile bariyer özelliklerini kaybetmektedir. Bu nedenle çeşitli yüzey kaplamaları ile malzemelerin su buharı ve oksijen bariyeri özelliklerinin iyileştirilmesine yönelik çabalar sarf edilmiştir. PP ve PET yaygın sentetik nem bariyeri polimerleri arasında yer almaktadır (Hirvikorpi, vd., 2010). Ancak diğer nem bariyeri gelişmiş polimerler ile birlikte PP ve PET'in de nem bariyeri özelliklerinin geliştirilmesi ile ilgili çalışmalar yapılmaktadır (Hirvikorpi, 2011)(Hirvikorpi, 2011; Kääriäinen vd., 2011). PET20, PP40 ve PP60 örneklerinde yapılan WVTR analizlerinde elde edilen sonuçlar Çizelge 4.21'de yer almaktadır. Yapılan WVTR analizleri, PP ve PET filmlerin ALD Al_2O_3 ile kaplanmasının beklenenin aksine bariyer performansını iyileştirmediğini, hatta referans filmlere kıyasla daha yüksek geçirgenlik değerlerine yol açtığını göstermiştir. Bu durum kaplama işleminin polimer yüzeyi üzerindeki karmaşık etkileşimlerine bağlanabilir. Özellikle, ALD sürecindeki 'ada tipi büyüme' mekanizmasının, kaplama yüzeyinde su buharı difüzyonuna olanak tanıyan kusurlar veya boşluklar oluşturduğu düşünülmektedir. Ek olarak, sert ve kırılgan bir inorganik kaplama olan Al_2O_3'ün, esnek polimer substratlar üzerindeki mekanik gerilimlere karşı dayanıksız olması, kaplama üzerinde mikro-çatlaklara neden olarak su buharı geçişini artırmış olabilir. Bu bulgular, ALD gibi hassas kaplama yöntemlerinin, farklı polimer yüzeyleri üzerindeki uygulamalarında morfolojik bütünlüğün ve arayüzey uyumluluğunun kritik önemi olduğunu vurgulamaktadır. Hirvikorpi vd., (2010)'nin çalışmasında PE ve PLA 25, 50 ve 10 nm olmak üzere farklı kalınlıklarda Al_2O_3 ile kaplanmıştır. 25 nm kalınlıkta Al_2O_3 kaplanmış PE filmin WVTR değeri (7,0 ± 0,9 g/m^2/gün) ile referans PE filmin WVTR değeri (6,9 ± 0,1 g/m^2/gün) arasında belirgin bir farklılık görülmemiştir. Kaplama kalınlığı 50 nm'ye yükseldiğinde WVTR değeri 2,0 ± 0,5 g/m^2/gün'e düşmüştür. Bu sonuçlar ile kıyaslandığında yaptığımız çalışmada ALD film kalınlığı en fazla 20 nm olduğundan sonuçlarda anlamlı

bir iyileşme elde edilememiş olabilir. Ayrıca WVTR değerlerinin belirlenmesinde kullanılan gravimetrik kap yönteminden kaynaklanan analiz hazırlık aşamalarının da etkisinin olabileceği öngörülmektedir. Gelişmiş enstrümental teknikler ile yapılacak ölçümlerin ALD uygulamasının polimerik ticari filmler üzerindeki WVTR'yi azaltan etkisini daha iyi göstereceği düşünülmektedir.

Çizelge 4.21. ALD yöntemi ile Al_2O_3 kaplanmış ticari polimerik filmlerin WVTR analizi sonuçları

Film (µm):Al_2O_3 (nm)	**WVTR (g/(m^2.d))**	**Permeability (g.mm/(kPa.d.m^2))**
PET20	14,82 ± 0,16	0,10 ± 0,00
PET20:$Al_2O_3$5	16,54 ± 0,17	0,10 ± 0,00
PP40	5,27 ± 0,37	0,07 ± 0,00
PP40:$Al_2O_3$5	7,70 ± 2,30	0,10 ± 0,02
PP40:$Al_2O_3$10	10,79 ± 0,37	0,13 ± 0,01
PP40:$Al_2O_3$20	6,42 ± 0,08	0,07 ± 0,00
PP60	5,45 ± 0,70	0,11 ± 0,01
PP60:$Al_2O_3$5	6,49 ± 0,30	0,12 ± 0,00
PP60:$Al_2O_3$10	9,65 ± 0,29	0,18 ± 0,01

WVTR değerleri üzerinde filmin kalınlığı, testin yapıldığı sıcaklık ve bağıl nem koşulları ile filmin üretiminde kullanılan katkı maddeleri sonuç üzerinde etkilidir. WVTR analizi oda sıcaklığında ve %50 bağıl nem koşullarında yapılmıştır. Aynı polimerik film için farklı sıcaklık ve nem koşullarında sonuçlar farklı çıkmaktadır. Üçüncü (2007)'nün eserinde polimerik filmlerin farklı sıcaklık koşullarındaki WVTR değerleri verilmiş, 23 °C'de 25 µm PP filmin WVTR değeri 0,69 g/m².d, 100 µm PET filmin WVTR değeri 1,90 olarak belirtilmiştir (Üçüncü, 2007). 1 g/m^2/gün altındaki değerler bu test kurulumunun tespit limitini altında kalmaktadır. Ticari polimerik filmlerin WVTR analizinden sonuç elde edilemediği için migrasyon analizleri yapılmamış ve çalışmalara pelletlerden üretilen filmler ile devam edilmiştir.

5. SONUÇ

Bu çalışmada, ticari ve laboratuvar koşullarında üretilen polimerik filmlerin yüzeylerinde ALD ZnO ve Al_2O_3 kaplamalar biriktirilerek bariyer özelliklerinin geliştirilmesi ve gıda ambalajı olarak kullanılabilirliğinin araştırılması hedeflenmiştir. Ticari filmler üzerine yapılan Al_2O_3 ALD kaplamalarda gravimetrik kap yöntemi ile yapılan WVTR analizlerinde anlamlı değişiklikler tespit edilememiştir. Literatürde enstrümental olarak yapılan analiz sonuçlarında anlamlı farklılıklar olduğu ve filmlerin su buharı geçirgenliği açısından daha iyi performans gösterdiği görülmüştür. Bu nedenle çalışmalara laboratuvar ortamında üretilen filmlerde devam edilmesine karar verilmiştir.

PLA peletler ile laboratuvar ortamında çözeltiden döküm yöntemi ile film aplikatörü kullanılarak PLA filmler üretilmiştir. Çalışmanın devam eden analizleri üretilen bu filmler sürdürülmüştür. Filmlerin üzeri ALD Al_2O_3 ve ZnO ile kaplanarak karakterize edilmiş ve performans parametreleri belirlenmiştir.

ZnO biriktirilen filmlerin temas açısı ölçümlerinde temas açısının düştüğü ve yüzeyin daha hidrofilik bir özellik kazandığı tespit edilmiştir. WVTR analizlerinde de hidrofilik bir yapıda olması nedeni ile su buharı geçişinde bir iyileşme olamamıştır. Al_2O_3 ALD kaplammalrdan farklı olarak ZnO kaplı PLA filmler antimikrobiyal duyarlılık testleri yapılmıştır. Bu testlerde bakteri ekilmiş petrilerdeki filmlerin etrafında Zn^{+2} iyonlarının etkisi ile zon oluşması beklenmekteydi. Ancak kaplamaların çok ince (10 nm – 40 nm) olması, filmlerin besiyeri ile temasında yüzeyi tamamen örtmesi ve pürüzsüz yapıdaki filmlerin temas yüzeyinin az olması nedeni ile zon oluşmadığı düşünülmektedir.

Al_2O_3 ALD kaplamaların PLA filmlerinin yüzey özelliklerini ve bariyer performansını artırmadaki etkinliğini göstermektedir. Su temas açısı (CA) ölçümleri, Al_2O_3 kaplamaların uygulanmasının PLA filmlerinin hidrofobisitesini önemli ölçüde artırdığını, CA değerlerinin kaplanmamış PLA için 74,9°'den 20 nm Al_2O_3 ile kaplanmış filmler için 98,5°'ye yükseldiğini ortaya koymuştur. Bu sonuçlar, nem direncinin esas olduğu gıda ambalaj uygulamaları için avantajlı olan yüzey ıslanabilirliğinde önemli bir azalmaya işaret etmektedir. Bununla birlikte, film bükülmesi gibi mekanik stres, özellikle daha kalın kaplamalarda CA değerlerinde bir azalmaya yol açmıştır ve bu da biriktirilen

katmanların bütünlüğünün ve esnekliğinin pratik uygulamalarda dikkate alınması gerektiğini göstermektedir.

PLA filmlerinin bariyer özellikleri ALD uygulaması ile iyileştirilirken, gıda ambalaj uygulamalarına uygunlukları toplam ve spesifik migrasyon analizleriyle karşılaştırmalı olarak değerlendirilmiştir. Toplam migrasyon analizlerinde, PLA filminin filmden geçen kalıntı miktarını kısmen azalttığı ve böylece etkili bir bariyer görevi gördüğü gözlemlenmiştir. Migrasyon seviyeleri genel olarak toplam migrasyon limitleri içinde kalsa da, tespit edilebilir düzeyde ölçülen bazı sonuçlar kaplama kalitesinin, substrat-film etkileşiminin ve gıda simülantının kimyasal yapısının etkisine işaret etmektedir. Gıda güvenliği açısından değerlendirildiğinde, yüksek asidik gıdalarda kullanılmaması önerilebilir. Ya da Al_2O_3 ALD filminden göç, koruyucu bir tabaka ile önlenebilir. İkincil ambalaj olarak veya kuru gıdaların ambalajlanmasında kullanılması da Al göçünün etkilerinden koruma sağlayabilir.

PLA35 substratı, muhtemelen yapısal veya morfolojik özelliklerdeki farklılıklardan dolayı PLA20'ye göre gelişmiş bariyer performansı sağlamıştır. Birlikte ele alındığında, bu bulgular Al_2O_3 ALD kaplamaların gıda ambalajlama uygulamaları için PLA filmlerinin işlevsel performansını önemli ölçüde iyileştirme potansiyelini vurgulamaktadır. Bununla birlikte, sonuçlar ayrıca kaplama parametrelerini optimize etmenin, yapısal homojenliği sağlamanın ve hem işlevsel hem de düzenleyici gereklilikleri karşılamak için farklı gıda türleriyle etkileşimleri değerlendirmenin önemini de vurgulamaktadır. Gelecekteki çalışmalar, kaplamalı PLA malzemelerinin uzun vadeli dayanıklılığını, kaplama sürecinin ölçeklenebilirliğini ve çevresel etkisini araştırarak, bunların geleneksel ambalajlara sürdürülebilir alternatifler olarak uygulanabilirliğini tam olarak değerlendirmelidir.

KAYNAKLAR

Abdela, A., Vandaele, M., Haenen, S., Buffel, B., Sirahbizu, B., & Desplentere, F. (2023). Moisture Absorption Characteristics and Subsequent Mechanical Property Loss of Enset–PLA Composites. *Journal of Composites Science*, *7*(9), 1–12. https://doi.org/10.3390/jcs7090382

Akyildiz, H. I., Diler, S., & Islam, S. (2021). Evaluation of TiO2 and ZnO atomic layer deposition coated polyamide 66 fabrics for photocatalytic activity and antibacterial applications. *Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films*, *39*(2), 022405. https://doi.org/10.1116/6.0000761

Akyildiz, H. I., Padbury, R. P., Parsons, G. N., & Jur, J. S. (2012). Temperature and Exposure Dependence of Hybrid Organic − Inorganic Layer Formation by Sequential Vapor In fi ltration into Polymer Fibers. *Langmuir*, *28*, 15697–15704.

Akyildiz, H. I., Yilmaz, B. A., & Diler, S. (2022). Antibacterial Activity of Photodeposited Ag Nanoparticles on Cotton Fibers Enabled by Atomic Layer Deposition. *Fibers and Polymers*, *23*(10), 2769–2779. https://doi.org/10.1007/s12221-022-4348-0

Alf, M. E., Asatekin, A., Barr, M. C., Baxamusa, S. H., Chelawat, H., Ozaydin-lnce, G., Petruczok, C. D., Sreenivasan, R., Tenhaeff, W. E., Trujillo, N. J., Vaddiraju, S., Xu, J., & Gleason, K. K. (2010). Chemical vapor deposition of conformal, functional, and responsive polymer films. *Advanced Materials*, *22*(18), 1993–2027. https://doi.org/10.1002/adma.200902765

Appendini, P., & Joseph H. Hotchkiss. (2002). Review of antimicrobial food packaging. *Nongye Jixie Xuebao/Transactions of the Chinese Society of Agricultural Machinery*, *3*, 113–126.

Arat, A. B., & Akyildiz, H. I. (2024). A mechanistic approach to determine the relationship between film structure , electronic properties , and photocatalytic activity of ALD ZnO thin films on glass gibers. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, *35*(16), 1–13. https://doi.org/10.1007/s10854-024-12843-7

Arvanitoyannis, I. S., & Bosnea, L. (2014). *Migration of Substances from Food Packaging Materials to Foods Migration of Substances from Food*. *December 2014*, 37–41. https://doi.org/10.1080/10408690490424621

ASTM. (1995). Standard Test Methods For Water Vapor Transmission of Materials, E 96/E 96M-05. *ASTM International*, 1–11. https://doi.org/10.1520/E0096

Astrauskytė, D., Galvanauskas, K., Gailevičius, D., Drazdys, M., Malinauskas, M., & Grineviciute, L. (2023). Anti-Reflective Coatings Produced via Atomic Layer Deposition for Hybrid Polymer 3D Micro-Optics. *Nanomaterials*, *13*(16), 15–18. https://doi.org/10.3390/nano13162281

Auras, Rafael Lim, Loong-Tak Selke, Susan E. M. Tsuji, H. (2010). *Poly(lactic acid): Synthesis, Structures, Properties, Processing, and Applications* (H. Auras, Rafael Lim, Loong-Tak Selke, Susan E. M. Tsuji (ed.)). John Wiley & Sons.

Baji, Z., Lábadi, Z., Horváth, Z. E., Molnár, G., Volk, J., Bársony, I., & Barna, P. (2012). Nucleation and growth modes of ALD ZnO. *Crystal Growth and Design*, *12*(11), 5615–5620. https://doi.org/10.1021/cg301129v

Balaji, J., & Mayuri, T. (2024). Migration Study of Food Packaging Material. *Futuristic Trends in Agriculture Engineering & Food Sciences Volume 3 Book 1*, *3*, 37–41. https://doi.org/10.58532/v3bcagp1ch2

Barmpaki, A. A., Zavvou, E. E., Drivas, C., Papapetros, K., Sygellou, L., Andrikopoulos, K. S., Kennou, S., Andritsos, N. D., Giannakas, A., Salmas, C. E., Ladavos, A., Svarnas, P., Karahaliou, P. K., & Krontiras, C. A. (2023). Atomic layer deposition of ZnO on PLA/TiO2 bionanocomposites: Evaluation of surface chemistry and physical properties toward food packaging applications. *Journal of Applied Polymer Science*, *140*(39), 1–16. https://doi.org/10.1002/app.54465

Beltrán Sanahuja, A., & Valdés García, A. (2021). New Trends in the Use of Volatile Compounds in Food Packaging. *Polymers*, *13*, 1053. https://doi.org/doi.org/10.3390/polym13071053

Broas, M., Kanninen, O., Vuorinen, V., Tilli, M., & Paulasto-kro, M. (2017). *Chemically Stable Atomic-Layer-Deposited Al 2 O 3 Films for Processability*. https://doi.org/10.1021/acsomega.7b00443

Bull, S. J. (2014). *Mechanical response of atomic layer deposition alumina coatings on stiff and compliant substrates Mechanical response of atomic layer deposition alumina coatings on stiff and compliant substrates*. *160*(2012). https://doi.org/10.1116/1.3670401

Cabral, R. L. B., Galvão, F. M. F., de Souto Silva, K. K. O., Felipe, B. H. S., de Andrade Neto, N. F., de Almeida Fechine, P. B., Zille, A., Kim, S., & do Nascimento, J. H. O. (2022). Surface modification of ZnO quantum dots coated polylactic acid knitted fabric for photocatalytic application. *Journal of Applied Polymer Science*, *139*(25), 1–14. https://doi.org/10.1002/app.52381

Carneiro-da-cunha, M. G., Cerqueira, M. A., Souza, B. W. S., Carvalho, S., Quintas, M. A. C., Teixeira, J. A., & Vicente, A. A. (2010). Physical and thermal properties of a chitosan / alginate nanolayered PET film. *Carbohydrate Polymers*, *82*, 153–159. https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2010.04.043

CEN. (2006). *Materials and articles in contact with foodstuffs - Plastics - Part 1: Guide to the selection of conditions and test methods for overall migration, EN 1186-1*. European Committee for Standardization (CEN)

CEN. (2008). *Materials and articles in contact with foodstuffs - Plastics substances subject to limitation - Part 1: Guide to test methods for the specific migration of substances from plastics to foods and food simulants and the determination of substance, EN 13130-1*. European Committee for Standardization (CEN)

CEN. (2022). *Materials and articles in contact with foodstuffs - Plastics - Part 3: Test methods for overall migration in evaporable simulants, EN 1186-3*. European Committee for Standardization (CEN)

Charton, C., Schiller, N., Fahland, M., & Holla, A. (2006). *Development of high barrier films on flexible polymer substrates*. *502*, 99–103. https://doi.org/10.1016/j.tsf.2005.07.253

Chawla, V., Ruoho, M., Weber, M., Chaaya, A. A., Taylor, A. A., Charmette, C., Miele, P., Bechelany, M., Michler, J., & Utke, I. (2019). Fracture Mechanics and Oxygen Gas Barrier Properties of Al 2 O 3 / ZnO Nanolaminates on PET Deposited by Atomic Layer Deposition. *nanomaterials*, *9*(88). https://doi.org/10.3390/nano9010088

Cheng, H., Xu, H., Julian, D., Chen, L., Jiao, A., Tian, Y., Miao, M., & Jin, Z. (2022). Recent advances in intelligent food packaging materials : Principles , preparation and applications. *Food Chemistry*, *375*(November 2021), 131738. https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2021.131738

Choi, D. W., Yoo, M., Lee, H. M., Park, J., Kim, H. Y., & Park, J. S. (2016). A Study on

the Growth Behavior and Stability of Molecular Layer Deposited Alucone Films Using Diethylene Glycol and Trimethyl Aluminum Precursors, and the Enhancement of Diffusion Barrier Properties by Atomic Layer Deposited Al2O3 Capping. *ACS Applied Materials and Interfaces*, *8*(19), 12263–12271. https://doi.org/10.1021/acsami.6b00762

Choy, K. L. (2003). Chemical vapour deposition of coatings. *Progress in Materials Science*, *48*(2), 57–170. https://doi.org/10.1016/S0079-6425(01)00009-3

Claros, M., Setka, M., Jimenez, Y. P., & Vallejos, S. (2020). Aacvd synthesis and characterization of iron and copper oxides modified zno structured films. *Nanomaterials*, *10*(3), 1–16. https://doi.org/10.3390/nano10030471

Cremers, V., Puurunen, R. L., & Dendooven, J. (2019). Conformality in atomic layer deposition: Current status overview of analysis and modelling. *Applied Physics Reviews*, *6*(2). https://doi.org/10.1063/1.5060967

Dainelli, D. (2009). Active and intelligent food packaging : legal aspects and safety concerns. *Trends in Food Science & Technology*, *19*(2008). https://doi.org/10.1016/j.tifs.2008.09.011

Dameron, A. A., Seghete, D., Burton, B. B., Davidson, S. D., Cavanagh, A. S., Bertrand, J. A., & George, S. M. (2008). *Molecular Layer Deposition of Alucone Polymer Films Using Trimethylaluminum and Ethylene Glycol*. *9*, 3315–3326.

Dias, V., Maciel, H., Fraga, M., Lobo, A. O., Pessoa, R., & Marciano, F. R. (2019). Atomic layer deposited TiO 2 and Al 2 O 3 thin films as coatings for aluminum food packaging application. *Materials*, *12*(4). https://doi.org/10.3390/ma12040682

Djebara, M., Stoquert, J. P., Abdesselam, M., Muller, D., & Chami, A. C. (2012). Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B FTIR analysis of polyethylene terephthalate irradiated by MeV He +. *Nuclear Inst. and Methods in Physics Research, B*, *274*, 70–77. https://doi.org/10.1016/j.nimb.2011.11.022

Doll, G. L., Mensah, B. A., Mohseni, H., & Scharf, T. W. (2010). Chemical vapor deposition and atomic layer deposition of coatings for mechanical applications. *Journal of Thermal Spray Technology*, *19*(1–2), 510–516. https://doi.org/10.1007/s11666-009-9364-8

Dörnyei, K. R., Uysal-Unalan, I., Krauter, V., Weinrich, R., Incarnato, L., Karlovits, I., Colelli, G., Chrysochou, P., Fenech, M. C., Pettersen, M. K., Arranz, E., Marcos, B., Frigerio, V., Apicella, A., Yildirim, S., Poças, F., Dekker, M., Johanna, L., Coma, V., & Corredig, M. (2023). Sustainable food packaging: An updated definition following a holistic approach. *Frontiers in Sustainable Food Systems*, *7*(April). https://doi.org/10.3389/fsufs.2023.1119052

EC. (2004). *Regulation (EC) No 1935 / 2004 of the European Parliament and of the Council on materials and articles intended to come into contact with food and repealing Directives 80 / 590 / EEC and 89 / 109 / EEC*. *17*(1935), 1–19. https://eur-lex.europa.eu/eli/reg/2004/1935/oj/eng

EC. (2011). Regulation on plastic materials and articles intended to come into contact with food, No 10/2011. Içinde *European Union (EU)* (C. L201, Sayı 10). https://eur-lex.europa.eu/legal-content/EN/ALL/?uri=celex%3A32011R0010

Echegoyen, Y., Rodríguez, S., & Nerín, C. (2016). Food Additives & Contaminants : Part A Nanoclay migration from food packaging materials Nanoclay migration from food packaging materials. *Food Additives & Contaminants: Part A*, *33*(3), 530–539. https://doi.org/10.1080/19440049.2015.1136844

EDQM. (2024). *Metals and alloys used in food contact materials and articles*.

https://www.edqm.eu/en/metals-and-alloys-used-in-food-contact-materials-and-articles

Elam, J. W., Sechrist, Z. A., & George, S. M. (2002). ZnO/Al2O3 nanolaminates fabricated by atomic layer deposition: Growth and surface roughness measurements. *Thin Solid Films*, *414*(1), 43–55. https://doi.org/10.1016/S0040-6090(02)00427-3

EU 10/2011. (2025). *Commission Regulation (EU) No 10/2011 of 14 January 2011 on plastic materials and articles intended to come into contact with food* (C. L351). https://eur-lex.europa.eu/legal-content/EN/ALL/?uri=celex%3A32011R0010

FAO. (2019). *The State of Food and Agriculture Moving Forward on Food Loss and Waste Reduction*. Food and Agriculture Organization of the United Nations.

Fu, J., Jian, J., Yuan, W., & Shen, J. (2005). Construction of anti-adhesive and antibacterial multilayer films via layer-by-layer assembly of heparin and chitosan. *Biomaterials*, *26*, 6684–6692. https://doi.org/doi:10.1016/j.biomaterials.2005.04.034

Gao, D., Li, B., Liu, Q., Zhang, C., Yu, Z., Li, S., Gong, J., Qian, L., Vanin, F., Schutt, K., Davis, M. A., Palmstrom, A. F., Harvey, S. P., Long, N. J., Luther, J. M., Zeng, X. C., & Zhu, Z. (2024). Long-term stability in perovskite solar cells through atomic layer deposition of tin oxide. *Science (New York, N.Y.)*, *386*(6718), 187–192. https://doi.org/10.1126/science.adq8385

Gao, L., Gu, H., Ye, C., Wang, C., & Jin, Z. (2025). Superhydrophilic and Degradable PLA Fiber Membrane With Silica Layer for Oil-in-Water Emulsion Separation. *Journal of Applied Polymer Science*. https://doi.org/10.1002/app.56947

Garlotta, D. (2002). A Literature Review of Poly (Lactic Acid). *Journal of Polymers and the Environment*, *9*(2), 1–22.

Ghomi, E. R., Khosravi, F., Ardahaei, A. S., Dai, Y., Neisiany, R. E., Foroughi, F., Wu, M., Das, O., & Ramakrishna, S. (2021). The Life Cycle Assessment for Polylactic Acid (PLA) to Make It a Low-Carbon Material. *Polymers*, *13*(1854), 1854.

Gong, B., & Parsons, G. N. (2012). Quantitative in situ infrared analysis of reactions between trimethylaluminum and polymers during Al 2 O 3 atomic layer deposition †. *Journal of Materials Chemistry View*, *22*, 15672–15682. https://doi.org/10.1039/c2jm32343e

Gopanna, A., Mandapati, R. N., Thomas, S. P., Rajan, K., & Chavali, M. (2019). Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR), Raman spectroscopy and wide-angle X-ray scattering (WAXS) of polypropylene (PP)/cyclic olefin copolymer (COC) blends for qualitative and quantitative analysis. *Polymer Bulletin*, *76*(8), 4259–4274. https://doi.org/10.1007/s00289-018-2599-0

Gotoh, K., Yasukawa, A., & Taniguchi, K. (2012). *Water Contact Angles on Poly (ethylene terephthalate) Film Exposed to Atmospheric Pressure Plasma Water Contact Angles on Poly (ethylene terephthalate) Film*. *4243*. https://doi.org/10.1163/016942410X511114

Groner, M. D., Fabreguette, F. H., Elam, J. W., & George, S. M. (2004). Low-Temperature Al2O3 Atomic Layer Deposition. *Chem. Mater*, *16*, 639–645.

Groner, M. D., & George, S. M. (2006). Gas diffusion barriers on polymers using Al Gas diffusion barriers on polymers using Al 2 O 3 atomic layer deposition. *Applied Physics Letters*, *January*, 1–4. https://doi.org/10.1063/1.2168489

Guicherd, M., Khaled, M., Guéroult, M., Nomme, J., Dalibey, M., Grimaud, F., Alvarez, P., Kamionka, E., Gavalda, S., Noël, M., Vuillemin, M., Amillastre, E., Labourdette, D., Cioci, G., Tournier, V., Kitpreechavanich, V., Dubois, P., André, I., Duquesne,

S., & Marty, A. (2024). An engineered enzyme embedded into PLA to make self-biodegradable plastic. *Nature*, *631*(May 2023). https://doi.org/10.1038/s41586-024-07709-1

Han, J. W., Ruiz-Garcia, L., Qian, J. P., & Yang, X. T. (2018). Food Packaging: A Comprehensive Review and Future Trends. *Comprehensive Reviews in Food Science and Food Safety*, *17*(4), 860–877. https://doi.org/10.1111/1541-4337.12343

Heikkila, P. (2011). Atomic Layer Deposition in Food Packaging and Barrier Coatings. *Cost Workshop*, *16th*, 31.

Herrera-Kao, W. A., Loría-Bastarrachea, M. I., Pérez-Padilla, Y., Cauich-Rodríguez, J. V., Vázquez-Torres, H., & Cervantes-Uc, J. M. (2018). Thermal degradation of poly(caprolactone), poly(lactic acid), and poly(hydroxybutyrate) studied by TGA/FTIR and other analytical techniques. *Polymer Bulletin*, *75*(9), 4191–4205. https://doi.org/10.1007/s00289-017-2260-3

Herrmann, C. F., Delrio, F. W., Miller, D. C., George, S. M., Bright, V. M., Ebel, J. L., Strawser, R. E., Cortez, R., & Leedy, K. D. (2007). *Alternative dielectric films for rf MEMS capacitive switches deposited using atomic layer deposited Al 2 O 3 / ZnO alloys*. *135*, 262–272. https://doi.org/10.1016/j.sna.2006.07.002

Hirvikorpi, T. (2011). *Thin Al2O3 barrier coatings grown on bio-based packaging materials by atomic layerdeposition [Ohuet biopohjaisille pakkausmateriaaleille atomikerroskasvatetut Al2O3-barrier-pinnoitteet]*.

Hirvikorpi, T., Va¨ha¨-Nissii Mika Vartiainen, J., Penttila, P., Nikkola, J., Harlin, A., Serimaa, R., & Karppinen, M. (2011). Effect of Heat-Treatment on the Performance of Gas Barrier Layers Applied by Atomic Layer Deposition onto. *Journal of Applied Polymer Science*, *122*, 2221–2227. https://doi.org/10.1002/app

Hirvikorpi, T., Vähä-Nissi, M., Harlin, A., & Karppinen, M. (2010). Comparison of some coating techniques to fabricate barrier layers on packaging materials. *Thin Solid Films*, *518*(19), 5463–5466. https://doi.org/10.1016/j.tsf.2010.04.018

Hirvikorpi, T., Vähä-Nissi, M., Harlin, A., Salomäki, M., Areva, S., Korhonen, J. T., & Karppinen, M. (2011). Enhanced water vapor barrier properties for biopolymer films by polyelectrolyte multilayer and atomic layer deposited Al 2 O 3 double-coating. *Applied Surface Science*, *257*(22), 9451–9454. https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2011.06.031

Hirvikorpi, T., Vähä-nissi, M., Mustonen, T., Iiskola, E., & Karppinen, M. (2010). Atomic layer deposited aluminum oxide barrier coatings for packaging materials. *Thin Solid Films*, *518*(10), 2654–2658. https://doi.org/10.1016/j.tsf.2009.08.025

Hirvikorpi, T., Vähä-nissi, M., Nikkola, J., Harlin, A., & Karppinen, M. (2011). Thin Al 2 O 3 barrier coatings onto temperature-sensitive packaging materials by atomic layer deposition. *Surface & Coatings Technology*, *205*(21–22), 5088–5092. https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2011.05.017

Hu, Z., Shao, M., Zhang, B., Fu, X., & Huang, Q. (2022). Enhanced stability and controlled release of menthol using a β-cyclodextrin metal-organic framework. *Food Chemistry*, *374*(July 2021), 131760. https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2021.131760

I Vlaeva, T Yovcheva, A Viraneva, S Kitova, G Exner, A. G. and M. G. (2012). Contact angle analysis of corona treated polypropylene films Contact angle analysis of corona treated polypropylene films. *Journal of Physics: Conference Series*, *398*, 0–6. https://doi.org/10.1088/1742-6596/398/1/012054

ISO. (2017). *Sheet materials — Determination of water vapour transmission rate (WVTR)*

— *Gravimetric (dish) method, ISO 2528*.
Jarvis, K. L., & Evans, P. J. (2017). Growth of thin barrier films on flexible polymer substrates by atomic layer deposition. *Thin Solid Films*. https://doi.org/10.1016/j.tsf.2016.12.055
Jen, S., Bertrand, J. A., & George, S. M. (2012). *Critical tensile and compressive strains for cracking of Al2O3 films grown by atomic layer deposition*. *084305*(April 2011). https://doi.org/10.1063/1.3567912
Jordá-Vilaplana, A., Fombuena, V., García-García, D., Samper, M. D., & Sánchez-Nácher, L. (2014). Surface modification of polylactic acid (PLA) by air atmospheric plasma treatment. *European Polymer Journal*, *58*, 23–33. https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2014.06.002
Kääriäinen, T. O., Maydannik, P., Cameron, D. C., & Lahtinen, K. (2011). Atomic layer deposition on polymer based fl exible packaging materials : Growth characteristics and diffusion barrier properties. *Thin Solid Films*, *519*(10), 3146–3154. https://doi.org/10.1016/j.tsf.2010.12.171
Kemell, M., Pore, V., Ritala, M., Leskela, M., & Linde, M. (2005). *Atomic Layer Deposition in Nanometer-Level Replication of Cellulosic Substances and Preparation of Photocatalytic TiO 2 / Cellulose Composites*. 14178–14179.
Keskiväli, L., Heikkilä, P., Kenttä, E., Virtanen, T., Rautkoski, H., Pasanen, A., Vähä-nissi, M., & Putkonen, M. (2021). Comparison of the growth and thermal properties of nonwoven polymers after atomic layer deposition and vapor phase infiltration. *Coatings*, *11*(9). https://doi.org/10.3390/coatings11091028
Khan, S. B., Rahman, M. M., Marwani, H. M., Asiri, A. M., & Alamry, K. A. (2013). An assessment of zinc oxide nanosheets as a selective adsorbent for cadmium. *Nanoscale Research Letters*, *8*(1), 1–8. https://doi.org/10.1186/1556-276X-8-377
Khandekar, S., Panigrahi, P. K., Lefèvre, F., & Bonjour, J. (2010). Local Hydrodynamics of Flow in a Pulsating Heat Pipe: a Review. *Frontiers in Heat Pipes*, *1*(2), 023003. https://doi.org/10.5098/fhp.v1.2.3003
Kim, H. M., Kim, D. G., Kim, Y. S., Kim, M., & Park, J. S. (2023). Atomic layer deposition for nanoscale oxide semiconductor thin film transistors: review and outlook. *International Journal of Extreme Manufacturing*, *5*(1), 012006. https://doi.org/10.1088/2631-7990/acb46d
King, D. M., Liang, X., Li, P., & Weimer, A. W. (2008). *Low-temperature atomic layer deposition of ZnO films on particles in a fluidized bed reactor*. *516*, 8517–8523. https://doi.org/10.1016/j.tsf.2008.05.026
Kung, C. H., Sow, P. K., Zahiri, B., & Mérida, W. (2019). Assessment and Interpretation of Surface Wettability Based on Sessile Droplet Contact Angle Measurement: Challenges and Opportunities. *Advanced Materials Interfaces*, *6*(18), 1–27. https://doi.org/10.1002/admi.201900839
L'vov, B. V. (2007). Thermal Decomposition of Solids and Melts. Içinde *Analytical Chemistry* (C. 7). http://www.springerlink.com/index/10.1007/978-1-4020-5672-7
Lahtinen, K. (2010). *Statistical WVTR Models for Extrusion-Coated Webs in Various Atmospheric Conditions* (Sayı 2010).
Lamour, G., Hamraoui, A., Buvailo, A., Xing, Y., Keuleyan, S., Prakash, V., Eftekhari-Bafrooei, A., & Borguet, E. (2010). Contact angle measurements using a simplified experimental setup. *Journal of Chemical Education*, *87*(12), 1403–1407. https://doi.org/10.1021/ed100468u
Lanyi, F. J., Wenzke, N., Kaschta, J., & Schubert, D. W. (2020). On the Determination

of the Enthalpy of Fusion of α-Crystalline Isotactic Polypropylene Using Differential Scanning Calorimetry, X-Ray Diffraction, and Fourier-Transform Infrared Spectroscopy: An Old Story Revisited. *Advanced Engineering Materials*, *22*(9). https://doi.org/10.1002/adem.201900796

Laorenza, Y., & Harnkarnsujarit, N. (2021). Carvacrol, citral and α-terpineol essential oil incorporated biodegradable films for functional active packaging of Pacific white shrimp. *Food Chemistry*, *363*(March), 130252. https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2021.130252

Lee, H. W., Insyani, R., Prasetyo, D., Prajitno, H., & Sitompul, J. (2015). Molecular weight and structural properties of biodegradable PLA synthesized with different catalysts by direct melt polycondensation. *Journal of Engineering and Technological Sciences*, *47*(4), 364–373. https://doi.org/10.5614/j.eng.technol.sci.2015.47.4.2

Lee, P. Y., Chang, S. P., Lin, H. H., & Chang, S. J. (2015). Effect of rinsing temperature on electrical characteristics of ZnO TFTs built using successive ionic layer adsorption and reaction. *Journal of Optoelectronics and Advanced Materials*, *17*(1–2), 133–138.

Lee, S.-M., Pippel, E., Gösele, U., Dresbach, C., Qin, Y., Chandran, C. V., Bräuniger, T., Hause, G., & Knez, M. (2012). *Greatly Increased Toughness of Infiltrated Spider Silk*. *April 2009*, 488–492.

Leskelä, M., Mattinen, M., Ritala, M., Leskelä, M., Mattinen, M., & Ritala, M. (2019). *Review Article : Atomic layer deposition of optoelectronic materials*. *030801*. https://doi.org/10.1116/1.5083692

Leskelä, M., Niinistö, J., & Ritala, M. (2014). Atomic Layer Deposition. Içinde *Comprehensive Materials Processing* (C. 4, ss. 101–123). https://doi.org/10.1016/B978-0-08-096532-1.00401-5

Lim, J., & Lee, C. (2007). Effects of substrate temperature on the microstructure and photoluminescence properties of ZnO thin films prepared by atomic layer deposition. *Thin Solid Films*, *515*(7–8), 3335–3338. https://doi.org/10.1016/j.tsf.2006.09.007

Lindner, M., & Schmid, M. (2017). Thickness measurement methods for physical vapor deposited aluminum coatings in packaging applications: A review. *Coatings*, *7*(1). https://doi.org/10.3390/coatings7010009

Lotfi, S., & Ahari, H. (2019). The effect of silver nanocomposite packaging based on melt mixing and sol – gel methods on shelf life extension of fresh chicken stored at 4 C. *Journal of Food Safety*, *September 2018*, 1–9. https://doi.org/10.1111/jfs.12625

Lu, Q., Yang, Z., Meng, X., Yue, Y., Ahmad, M. A., Zhang, W., Zhang, S., Zhang, Y., Liu, Z., & Chen, W. (2021). *A Review on Encapsulation Technology from Organic Light Emitting Diodes to Organic and Perovskite Solar Cells*. *2100151*, 1–41. https://doi.org/10.1002/adfm.202100151

Majid, I., Ahmad Nayik, G., Mohammad Dar, S., & Nanda, V. (2018). Novel food packaging technologies: Innovations and future prospective. *Journal of the Saudi Society of Agricultural Sciences*, *17*(4), 454–462. https://doi.org/10.1016/j.jssas.2016.11.003

Malm, J., Sahramo, E., Perälä, J., Sajavaara, T., & Karppinen, M. (2011). Low-temperature atomic layer deposition of ZnO thin films: Control of crystallinity and orientation. *Thin Solid Films*, *519*(16), 5319–5322. https://doi.org/10.1016/j.tsf.2011.02.024

Mane, K. A. (2016). A Review on Active Packaging : An Innovation in Food Packaging. *International Journal of Environment, Agriculture and Biotechnology*, *1*(3), 544–549.

Marsh, K., & Bugusu, B. (2007). Food packaging - Roles, materials, and environmental issues: Scientific status summary. *Journal of Food Science*, *72*(3). https://doi.org/10.1111/j.1750-3841.2007.00301.x

Meyer, J., & Riedl, T. (2012). Low-Temperature Atomic Layer Deposition. *Atomic Layer Deposition of Nanostructured Materials*, 109–130. https://doi.org/10.1002/9783527639915.ch6

Morent, R., De Geyter, N., Leys, C., Gengembre, L., & Payen, E. (2008). Comparison between XPS- And FTIR-analysis of plasma-treated polypropylene film surfaces. *Surface and Interface Analysis*, *40*(3–4), 597–600. https://doi.org/10.1002/sia.2619

Mortensen, A., Christensen, D. H., Nielsen, O. F., & Pedersen, E. (1991). Raman spectra of amorphous Al2O3 and Al2O3/MoO3 obtained by visible and infrared excitation. *Journal of Raman spectroscopy*, *22(1)*(1), 47–49. https://doi.org/10.1021/ac60025a004

Narancic, T., Verstichel, S., Reddy Chaganti, S., Morales-Gamez, L., Kenny, S. T., De Wilde, B., Babu Padamati, R., & O'Connor, K. E. (2018). Biodegradable Plastic Blends Create New Possibilities for End-of-Life Management of Plastics but They Are Not a Panacea for Plastic Pollution. *Environmental Science and Technology*, *52*(18), 10441–10452. https://doi.org/10.1021/acs.est.8b02963

Nazarov, D., Kozlova, L., Rogacheva, E., Kraeva, L., & Maximov, M. (2023). Atomic Layer Deposition of Antibacterial Nanocoatings: A Review. *Antibiotics*, *12*(12). https://doi.org/10.3390/antibiotics12121656

Nilsen-Nygaard, J., Fernández, E. N., Radusin, T., Rotabakk, B. T., Sarfraz, J., Sharmin, N., Sivertsvik, M., Sone, I., & Pettersen, M. K. (2021). Current status of biobased and biodegradable food packaging materials: Impact on food quality and effect of innovative processing technologies. *Comprehensive Reviews in Food Science and Food Safety*, *20*(2), 1333–1380. https://doi.org/10.1111/1541-4337.12715

Nordic Committee on Food Analysis. No. 186. (2007). *Nordic Committee on Food Analysis Trace Elements—As, Cd, Hg, Pb and Other Elements. Determination by ICP-MS After Pressure Digestion.* (Sayı No. 186).

Oke, J. A., & Jen, T. C. (2022). Atomic layer deposition and other thin film deposition techniques: From principles to film properties. *Journal of Materials Research and Technology*, *21*, 2481–2514. https://doi.org/10.1016/j.jmrt.2022.10.064

Olayil, R., Arumuga Prabu, V., DayaPrasad, S., Naresh, K., & Rama Sreekanth, P. S. (2022). A review on the application of bio-nanocomposites for food packaging. *Materials Today: Proceedings*, *56*, 1302–1306. https://doi.org/10.1016/j.matpr.2021.11.315

Oviroh, P. O., Akbarzadeh, R., Pan, D., Coetzee, A. M., & Jen, T. (2019). New development of atomic layer deposition : processes , methods and applications. *Science and Technology of Advanced Materials*, *20*(1), 465–496. https://doi.org/10.1080/14686996.2019.1599694

Özer, N., Cronin, J. P., Yao, Y., & Tomsia, A. P. (1999). Optical properties of sol - gel deposited Al2O3 films. *Solar Energy Materials & Solar Cells*, *59*, 355–366.

Özkan, S. (2024). *ATOMİK KATMAN BİRİKTİRME (ALD) İLE CAM KUMAŞ YÜZEYİNDE OLUŞTURULAN Al KATKILI METAL OKSİT İNCE FİLMLERİN FOTOKATALİTİK AKTİVİTESİ* (C. 2).

Parlak, M., Uzuner, K., Kirac, F., Ozdemir, S., Dundar, A., Şahin, O., Dagdelen, A., & Saricaoglu, F. (2023). Production and characterization of biodegradable bi-layer films from poly (lactic) acid and zein. *International Journal of Biological Macromolecules*, *227*(November 2022), 1027–1037. https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2022.11.278

Parsons, G. N., Atanasov, S. E., Dandley, E. C., Devine, C. K., Gong, B., Jur, J. S., Lee, K., Oldham, C. J., Peng, Q., Spagnola, J. C., & Williams, P. S. (2013). Mechanisms and reactions during atomic layer deposition on polymers. *Coordination Chemistry Reviews*, *257*(23–24), 3323–3331. https://doi.org/10.1016/j.ccr.2013.07.001

Petousis, M., Vidakis, N., Mountakis, N., Papadakis, V., & Tzounis, L. (2022). Three-Dimensional Printed Polyamide 12 (PA12) and Polylactic Acid (PLA) Alumina (Al2O3) Nanocomposites with Significantly Enhanced Tensile, Flexural, and Impact Properties. *Nanomaterials*, *12*(23). https://doi.org/10.3390/nano12234292

Petrovics, N., Kirchkeszner, C., Patkó, A., Tábi, T., Magyar, N., Kovácsné Székely, I., Szabó, B. S., Nyiri, Z., & Eke, Z. (2023). Effect of crystallinity on the migration of plastic additives from polylactic acid-based food contact plastics. *Food Packaging and Shelf Life*, *36*(January). https://doi.org/10.1016/j.fpsl.2023.101054

Pittman AG, & Ludwig BA. (1969). Effect of Polymer Crystallinity of the Wetting Properties of Certain Fluoroalkyl Acrylates. *J Polym Sci Part A-1 Polym Chem*, *7*(11), 3053–3066. https://doi.org/10.1002/pol.1969.150071102

Plastics Europe. (2025). *Food Waste*. https://plasticseurope.org/sustainability/circularity/waste-management-prevention/food-waste/

Putkonen, M., & Niinistö, L. (2006). Atomic layer deposition of B2O3 thin films at room temperature. *Thin Solid Films*, *514*(1–2), 145–149. https://doi.org/10.1016/j.tsf.2006.03.001

Reichert, C. L., Bugnicourt, E., Coltelli, M. B., Cinelli, P., Lazzeri, A., Canesi, I., Braca, F., Martínez, B. M., Alonso, R., Agostinis, L., Verstichel, S., Six, L., De Mets, S., Gómez, E. C., Ißbrücker, C., Geerinck, R., Nettleton, D. F., Campos, I., Sauter, E., … Schmid, M. (2020). Bio-based packaging: Materials, modifications, industrial applications and sustainability. Içinde *Polymers* (C. 12, Sayı 7). https://doi.org/10.3390/polym12071558

Ren, J., Liu, Z., & Ren, T. (2007). Mechanical and Thermal Properties of Poly (lactic Acid)/ Starch / Montmorillonite Biodegradable Blends. *Polymers & Polymer Composites*, *15*(8), 633–638.

Ritala, M., & Niinistö, J. (2009). Industrial applications of atomic layer deposition. *ECS Transactions*, *25*(8), 641–652.

Rojas, A., Velásquez, E., Vidal, C. P., Guarda, A., Galotto, M. J., & de Dicastillo, C. L. (2021). Active PLA packaging films: Effect of processing and the addition of natural antimicrobials and antioxidants on physical properties, release kinetics, and compostability. *Antioxidants*, *10*(12). https://doi.org/10.3390/antiox10121976

Roy, J. (2011). Studies on the Formation of Mullite by Fourier Transform Infrared Spectroscopy. *Iran. J. Chem. Chem. Eng*, *30*(1), 65–71. https://doi.org/10.30492/ijcce.2011.6278

Royer, S.-J., Greco, F., Kogler, M., & Deheyn, D. D. (2023). Not so biodegradable : Polylactic acid and cellulose / plastic blend textiles lack fast biodegradation in marine waters. *PLoS ONE*, *18(5)*, 1–23. https://doi.org/10.1371/journal.pone.0284681

Sabzi, M., Mousavi Anijdan, S. H., Shamsodin, M., Farzam, M., Hojjati-Najafabadi, A., Feng, P., Park, N., & Lee, U. (2023). A Review on Sustainable Manufacturing of Ceramic-Based Thin Films by Chemical Vapor Deposition (CVD): Reactions Kinetics and the Deposition Mechanisms. *Coatings*, *13*(1). https://doi.org/10.3390/coatings13010188

Sahraee, S., Milani, J. M., Regenstein, J. M., & Samadi, H. (2019). Food Bioscience Protection of foods against oxidative deterioration using edible fi lms and coatings : A review. *Food Bioscience journal*, *32*(August). https://doi.org/10.1016/j.fbio.2019.100451

Sang, B., Yamada, A., & Konagai, M. (1997). *Growth of Boron-doped ZnO thin films by atomic layer deposition*. *49*, 19–26.

Sanyang, M. L., Sapuan, S. M., Jawaid, M., Ishak, M. R., & Sahari, J. (2016). Development and characterization of sugar palm starch and poly (lactic acid) bilayer films. *Carbohydrate Polymers*. https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2016.03.051

Sato, S., Gondo, D., Wada, T., Kanehashi, S., & Nagai, K. (2013). Effects of various liquid organic solvents on solvent-induced crystallization of amorphous poly(lactic acid) film. *Journal of Applied Polymer Science*, *129*(3), 1607–1617. https://doi.org/10.1002/app.38833

Sauerbier, P., Köhler, R., Renner, G., & Militz, H. (2020). Surface activation of polylactic acid-based wood-plastic composite by atmospheric pressure plasma treatment. *Materials*, *13*(20), 1–13. https://doi.org/10.3390/ma13204673

Sciarratta, V., Vohrer, U., Hegemann, D., Müller, M., & Oehr, C. (2003). Plasma functionalization of polypropylene with acrylic acid. *Surface and Coatings Technology*, *174–175*, 805–810. https://doi.org/10.1016/S0257-8972(03)00564-4

Seweryn, A., Pietruszka, R., Witkowski, B. S., Wierzbicka, A., Jakiela, R., Sybilski, P., & Godlewski, M. (2019). Structural and electrical parameters of ZnO thin films grown by ALD with either water or ozone as oxygen precursors. *Crystals*, *9*(11), 16–19. https://doi.org/10.3390/cryst9110554

Shaikh, S., Yaqoob, M., & Aggarwal, P. (2021). An overview of biodegradable packaging in food industry. *Current Research in Food Science*, *4*, 503–520. https://doi.org/10.1016/j.crfs.2021.07.005

Skoog, S. A., Elam, J. W., Narayan, R. J., Skoog, S. A., Elam, J. W., & Narayan, R. J. (2013). *Atomic layer deposition : medical and biological applications Atomic layer deposition : medical and biological applications*. *6608*. https://doi.org/10.1179/1743280412Y.0000000009

Sorrentino, A. (2011). Nanocoatings and ultra-thin films for packaging applications. Içinde *Nanocoatings and Ultra-Thin Films*. Woodhead Publishing Limited. https://doi.org/10.1533/9780857094902.2.203

Stefanovic, S., Gheshlaghi, N., Zanders, D., Kundrata, I., Zhao, B., Barr, M. K. S., Halik, M., Devi, A., & Bachmann, J. (2023). Direct-Patterning ZnO Deposition by Atomic-Layer Additive Manufacturing Using a Safe and Economical Precursor. *Small*, *19*(36), 1–9. https://doi.org/10.1002/smll.202301774

Stieger, G. (2018). *Migration modeling*. foodpackagingforum.org. https://foodpackagingforum.org/resources/background-articles/migration-modeling

Strobel, M., Lyons, C. S., & Strobel, J. M. (2012). *Journal of Adhesion Science and Analysis of air-corona-treated polypropylene and poly (ethylene terephthalate) films by contact- angle measurements and X-ray photoelectron spectroscopy*. *October 2014*, 37–41. https://doi.org/10.1163/156856192X00764

Struller, C., Kelly, P., & Copeland, N. (2019). Conversion of aluminium oxide coated films for food packaging applications—From a single layer material to a complete pouch. *Food Packaging and Shelf Life*, *20*. https://doi.org/10.1016/j.fpsl.2019.100309

Sun, C., Huang, Z., Liu, Y., Li, C., Tan, H., & Zhang, Y. (2020). The Effect of Carbodiimide on the Stability of Wood Fiber/Poly(lactic acid) Composites During Soil Degradation. *Journal of Polymers and the Environment*, *28*(4), 1315–1325. https://doi.org/10.1007/s10924-020-01688-w

Sun, Y. (2012). *Temperature-dependent Growth Behavior and Mechanical Properties of Atomic Layer Deposited Aluminum Oxide on PA-6*.

Tapily, K., Gu, D., Baumgart, H., Rigo, M., & Seo, J. (2010). Raman Spectroscopy of ZnO Thin Films by Atomic Layer Deposition. *ECS Meeting Abstracts*, *MA2010-02*(20), 1442–1442. https://doi.org/10.1149/ma2010-02/20/1442

Tawakkal, I. S. M. A., Cran, M. J., Miltz, J., & Bigger, S. W. (2014). A review of poly(lactic acid)-based materials for antimicrobial packaging. *Journal of Food Science*, *79*(8). https://doi.org/10.1111/1750-3841.12534

Taylor, P., Arvanitoyannis, I. S., & Bosnea, L. (2010). *Migration of Substances from Food Packaging Materials to Foods Migration of Substances from Food*. *February 2013*, 37–41. https://doi.org/10.1080/10408690490424621

Tebliğ No:2019/43. (2019). *Türk Gıda Kodeksi Gıda ile Temas Eden Plastik Madde ve Malzemelerin Bileşenlerinin Migrasyon Testinde Kullanılan Gıda Benzerleri Listesi Tebliği (Tebliğ No:2019/43)* (C. 30989, Sayı 1).

Tebliği No: 2019/44. (2019). *Türk Gıda Kodeksi Gıda ile Temas Eden Plastik Madde ve Malzemeler Tebliği No: 2019/44* (C. 30989).

Technavio. (2024). *Packaging Market Analysis, Size, and Forecast 2025-2029: APAC (China, India, Japan, South Korea), North America (US and Canada), Europe (France, Germany, Italy, UK), Middle East and Africa (South Africa, UAE), and South America (Brazil)*. Technavio. https://www.technavio.com/report/packaging-market-industry-analysis

Technavio. (2025). *Consumer Packaging Industry in Europe Size & Share Analysis - Growth Trends & Forecasts (2025 - 2030)*. https://www.mordorintelligence.com/industry-reports/europe-consumer-packaging-market

Trifol, J., Plackett, D., Szabo, P., Daugaard, A. E., & Giacinti Baschetti, M. (2020). Effect of Crystallinity on Water Vapor Sorption, Diffusion, and Permeation of PLA-Based Nanocomposites. *ACS Omega*, *5*(25), 15362–15369. https://doi.org/10.1021/acsomega.0c01468

Tsai, F., Chao, C., Jhong, K., & Chang, R. (2017). *Characterization of oxide barrier layers prepared by atomic layer deposition*. *9*(7), 1–7. https://doi.org/10.1177/1687814017711809

Tsuji, H., Okino, R., Daimon, H., & Fujie, K. (2006). Water vapor permeability of poly(lactide)s: Effects of molecular characteristics and crystallinity. *Journal of Applied Polymer Science*, *99*(5), 2245–2252. https://doi.org/10.1002/app.22698

Twede, D., Selke, S. E. M., Kamdem, D.-P., & Pira, S. (2015). Cartons, Crates and Corrugated Board: Handbook of Paper and Wood Packaging Technology. *DEStech Publications*.

Uğur, A., & Ay, N. (2018). Atomik Katman Biriktirme (ALD) Cihazları ve Çeşitlerindeki Gelişmeler. *Mühendislik Bilimleri ve Tasarım Dergisi*, *6*(4), 590–605.

https://doi.org/10.21923/jesd.392032
Üçüncü, M. (2007) *Gıda Ambalajlama Teknolojisi*. Meta Basım Matbaacılık, İzmir.
Vähä-nissi, M., Kauppi, E., Sahagian, K., Johansson, L., Soledad, M., Sievänen, J., & Harlin, A. (2012). Growth of thin Al 2 O 3 fi lms on biaxially oriented polymer fi lms by atomic layer deposition. *Thin Solid Films*, *522*, 50–57. https://doi.org/10.1016/j.tsf.2012.09.043
Vähä-Nissi, M., Pitkänen, M., Salo, E., Kenttä, E., Tanskanen, A., Sajavaara, T., Putkonen, M., Sievänen, J., Sneck, A., Rättö, M., Karppinen, M., & Harlin, A. (2014). Antibacterial and barrier properties of oriented polymer films with ZnO thin films applied with atomic layer deposition at low temperatures. *Thin Solid Films*, *562*, 331–337. https://doi.org/10.1016/j.tsf.2014.03.068
Vähä-nissi, M., Pitkänen, M., Salo, E., Sievänen-rahijärvi, J., Putkonen, M., & Harlin, A. L. I. (2015). Atomic Layer Deposited Thin Barrier Films For Packaging. *Cellulose Chemistry and Technology*, *49*, 575–585.
van den Oever, M., Molenveld, K., van der Zee, M., & Bos, H. (2019). Biobased and biodegradable plastics. Içinde *Handbook of Ecomaterials* (C. 4, Sayı 1722). https://doi.org/10.1007/978-3-319-68255-6_103
Vanderroost, M., Ragaert, P., Devlieghere, F., & De Meulenaer, B. (2014). Intelligent food packaging: The next generation. *Trends in Food Science and Technology*, *39*(1), 47–62. https://doi.org/10.1016/j.tifs.2014.06.009
Vasiliev, V. Y. (2022). Composition, Structure, and Functional Properties of Thin Silicon Nitride Films Grown By Atomic Layer Deposition for Microelectronic Applications (Review of 25 Years of Research). *Journal of Structural Chemistry*, *63*(7), 1019–1050. https://doi.org/10.1134/S0022476622070022
Wang, J., Jiang, Y., Zhu, F., Mei, Y., Qiao, Z., Zhao, Z., Zheng, Z., Lu, Z., Liu, X., Mei, Y., & Huang, G. (2025). Design and Assembly of Continuous Macro-Micro-Porous Metal-Organic Framework Film Assisted by Atomic Layer Deposition for Biosensing. *Advanced Functional Materials*, *2419775*, 1–11. https://doi.org/10.1002/adfm.202419775
Wellen, R. M. R. (2014). Effect of polystyrene on poly(Ethylene Terephthalate) crystallization. *Materials Research*, *17*(6), 1620–1627. https://doi.org/10.1590/1516-1439.302614
Xiao, W., Hui, D. Y., Zheng, C., Yu, D., Qiang, Y. Y., Ping, C., Xiang, C. L., & Yi, Z. (2015). A flexible transparent gas barrier film employing the method of mixing ALD/MLD-grown Al2O3 and alucone layers. *Nanoscale Research Letters*, *10*(1). https://doi.org/10.1186/s11671-015-0838-y
Xie, L., Dai, Q., Du, G., Deng, Q., & Liu, G. (2019). Study on Surface Modification of Polyethylene Terephthalate (PET) Film by Study on Surface Modification of Polyethylene Terephthalate (PET) Film by RF-Ar / O 2 Plasma Treatment. *Applied Mechanics and Materials*, *200*(July), 194–198. https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/AMM.200.194
Xiong, S., Qian, X., Zhong, Z., & Wang, Y. (2022). Atomic layer deposition for membrane modification, functionalization and preparation: A review. *Journal of Membrane Science*, *658*(May), 120740. https://doi.org/10.1016/j.memsci.2022.120740
Yang, J., Pan, H., Li, X., Sun, S., Zhang, H., & Dong, L. (2017). A study on the mechanical, thermal properties and crystallization behavior of poly(lactic acid)/thermoplastic poly(propylene carbonate) polyurethane blends. *RSC Advances*,

7(73), 46183–46194. https://doi.org/10.1039/c7ra07424g

Zagloul, H., Dhahri, M., Bashal, A. H., Khaleil, M. M., Habeeb, T. H., & Khalil, K. D. (2024). Multifunctional Ag2O/chitosan nanocomposites synthesized via sol-gel with enhanced antimicrobial, and antioxidant properties: A novel food packaging material. *International Journal of Biological Macromolecules*, *264*(P1), 129990. https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2024.129990

Zhang, M., Biesold, G. M., Choi, W., Yu, J., Deng, Y., Silvestre, C., & Lin, Z. (2022). Recent advances in polymers and polymer composites for food packaging. *Materials Today*, *53*(March), 134–161. https://doi.org/10.1016/j.mattod.2022.01.022

Zhao, Y., Zhang, L., Liu, J., Adair, K., Zhao, F., Sun, Y., Wu, T., Bi, X., Amine, K., Lu, J., & Sun, X. (2021). Atomic/molecular layer deposition for energy storage and conversion. *Chemical Society Reviews*, *50*(6), 3889–3956. https://doi.org/10.1039/d0cs00156b