



XIX. ULUSAL MEKANİK KONGRESİ

24-28 Ağustos 2015, Karadeniz Teknik Üniversitesi, Trabzon

## DÖKME POLİMER İNCE TABAKALARININ ÜRETİM SÜRECİNİN KRİSTALİZASYON VE ISIL ETKİLER ALTINDA SAYISAL İNCELENMESİ

Hatice Mercan

<sup>1</sup>H. Mercan Yıldız Teknik Üniversitesi, Mekatronik Mühendisliği Bölümü, İstanbul

### ABSTRACT

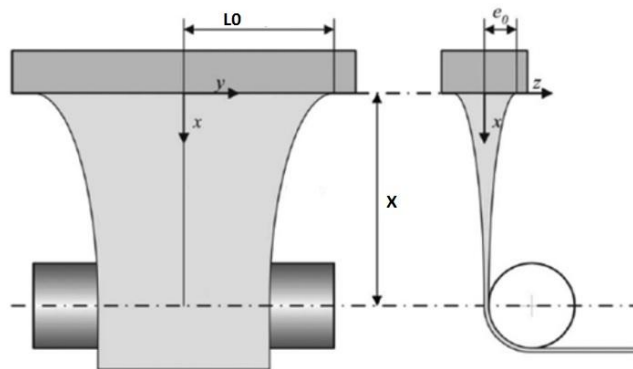
Polymer film products have a very wide range of application in our daily lives. Casted polymer films have specialized application areas due to their perfect optic transparency, flexibility and printable surfaces. Additional to their superior specifications, their lighter and flexible structure with cheaper cost make them a better choice for solar cell base. In this study polymer film casting process has been studied numerically including a state-of-art crystallinity model under thermal effects for two dimensions.

### ÖZET

Polimerlerden üretilmiş ince tabakalar, günlük hayatımızda çok yönlü kullanım alanı olan ürünlerdir. Dökme polimer incetabakalar, gerek ışık geçirgenliklerindeki kusursuzluk, gerek esnek yapı, gerekse de yüzey baskılamalarına uygunlukları ile diğer ince tabakalara oranla kendilerine daha özel uygulama alanı bulmaktadırlar. Bu üstün özelliklerine ek olarak, dökme polimer ince tabakalar daha hafif, daha esnek ve daha ucuz güneş pili üretiminde taban katmanı olarak kullanılmaktadır. Bu çalışmada polimer dökme ince tabaka üretim süreci kristalizasyon ve ısıl etkiler hesaba katılarak iki boyutta sayısal olarak incelenmiştir.

### GİRİŞ

Üretim süreci ve süreç parametreleri ile beraber sayısal çözümleme aşamasında kullanılmış olan Kartezyen Koordinat sistemi Şekil 1'deki gibidir.



Şekil 1. Dökme polimer ince tabakalarının üretim sürecinin iki boyutlu şematik gösterimi.

Bu üretim süreci sırasında polimerik ergiyik malzeme, dikdörtgensel kesitli dar bir aralıktan gerilerek çekilir ve soğutucu bobinlere sarılır. Bu esnada polimer gerilme kuvvetleri etkisi altında soğurken kristallenip katılaşır. Sonrasında, ince tabaka iki eksenli gerilme veya ısıl şekillendirme gibi çekme dayanımını arttırıcı ek işlemlere tabi tutulur. Bu ardıl işlemin olup

olmamasına göre süreç hızı ve ürün son kalınlığı değişim gösterir. [1] Dökme polimer filmler öncelikle ambalaj sanayiinde kullanılır. Bu ince tabakalar gıda ürünlerinin paketlenmesinde kullanılabilir. Bundan başka görsel ve işitsel tapelerin manyetik bantları da birer dökme ince tabakadır. Ayrıca bu süreçle hafif, esnek, ucuz ve ışık geçirgenliği kusursuz ince tabakalar üretilebilmektedir. Bu sebeplerden ötürü dökme polimer ince tabakaları son yıllarda önem kazanan, yenilenebilir enerji üretiminde kullanılan güneş pillerine taban olarak kullanılmaya başlanmıştır. Dökme polimer ince film sürecinde, germe mesafesi ve soğutma oranının, sürecin kararlılığına ve 'köpek kemiği' olarak adlandırılan genişlik değişimine etkileri bilinmektedir [2]. Bu sebepten ötürü sürecin sayısal incelenmesi son derece önemlidir. Bu çalışmada öncelikle geliştirilen sayısal yöntem literatürde var olan çalışmalarla karşılaştırılarak doğrulanmıştır. Ardından iki ayrı polimerik sıvı model değişen proses parametrelerinin etkisi altında, germe mesafesi ve soğutma oranı gibi, temel bilinmeyenlerin davranışını gözlemlemek üzere sayısal olarak incelenmiştir.

### ALAN DENKLEMLERİ ve FORMÜLASYON

Sürecin matematiksel modeli durağan durumda, yerçekimi etkisi, yüzey gerilmeleri, atalet etkileri olmaksızın, zar kuramı kullanılarak, değişimlerin sadece makina yönünde (Şekil 1'de  $x$  yönü olarak gösterilmiş) olduğu varsayımları ile yapılmıştır. Ekstrüder çıkışı genişlemesi (die swell) ve kalınlık yönündeki sıcaklık değişimi ihmal edilmiştir. Ekstruder çıkışı ve soğutma silindirleri arasındaki uzaklık  $x$ , ince tabakanın üretimi için gerekli uygulanan kuvvet  $F$ , ve ekstruder çıkış hızı ile soğutma silindirlerindeki hızı, sırası ile  $v_0$  ve  $v_L$  şeklindedir ve bu değerlerin oranı çekme oranını verir:  $D_R = v_L/v_0$ . İnce tabaka kalınlığı  $e$  ve tabaka genişliği  $L$ 'dir. Normal gerilmeler,  $\sigma_{xx}$ ,  $\sigma_{yy}$ , sıcaklık,  $T$  ve toplam kristalizasyon,  $\chi$  şeklindedir. İnce tabaka yüzeyleri serbest yüzey olduğu için  $\sigma_{zz} = 0$ . Bu bilinmeyenlerin tümü sadece  $x$  doğrultusunda değişim göstermektedir. Bu şartlar altında boyutsuz maddenin korunumu ve hareket denklemleri denklem 1 ve 2'deki gibidir:

$$\frac{deLv}{dx} = 0 \quad (1)$$

$$\frac{d(\sigma_{xx}eL)}{dx} = 0, \quad \sigma_{xx}eL = F, \quad \sigma_{zz} = 0 \quad (2)$$

Şekil değiştirme oranı tensörünün 0'dan farklı köşegen terimlerinin kinematik ifadeleri:

$$\frac{dv}{dx} = D_{xx}, \quad \frac{v}{L} \frac{dL}{dx} = D_{yy}, \quad \frac{de}{dx} = D_{zz} \quad (3)$$

şeklinde yazılabilir. En genel bünye denklemi, denklem 4'teki gibi ifade edilebilir.

$$\boldsymbol{\sigma} = -p\mathbf{I} + \boldsymbol{\tau} \quad (4)$$

Viskolastik malzemeler için bu çalışmada Phan Thien-Tanner (PTT) ve Upper Convected Maxwell (UCM) akışkanları kullanılmıştır, ayrıca Newtonyen durum literatür karşılaştırılması için kullanılmıştır. PTT modeli için boyutsuz bünye denklemi denklem 5'teki gibidir:

$$K\boldsymbol{\tau} + De \left( \frac{\partial \boldsymbol{\tau}}{\partial t} + \mathbf{v} \cdot \nabla \boldsymbol{\tau} - \mathbf{L} \cdot \boldsymbol{\tau} - \boldsymbol{\tau} \cdot \mathbf{L}^T \right) = \eta \mathbf{D} \quad (5)$$

Burada  $K = \exp\left(-\frac{2\epsilon De}{\eta} \text{tr}(\boldsymbol{\tau})\right)$  model parametresi,  $\mathbf{L}$  hız gradyeni,  $\mathbf{D}$  şekil değiştirme oranı tensörü ve  $De = \frac{\lambda^* v_0^*}{X_0^*}$  Deborah boyutsuz sayısıdır. Bu bünye denkleminde (denklem 5),

$K=1$ ,  $De=0$  alındığında Newtonyen akışkan modeli elde edilir. Ek olarak aynı denklemde  $K=1$  durumu UCM modelini verir. Boyutsuz viskozite,  $\eta$ , toplam kristallenme ( $\chi$ ) ve

sıcaklığın ( $T$ ) üssel fonksiyonu olarak  $\eta(T, \chi) = \exp\left[\frac{E}{R_g T_0^*} \left(\frac{1}{T} - 1\right) + \Psi \chi\right]$ , şeklinde ifade edilir. Burada  $E$  aktivasyon enerjisi,  $R_g$  evrensel gaz sabiti,  $\Psi$  viskozitenin toplam kristalizasyona bağlılık katsayısı ve  $\chi$  ise toplam kristalizasyondur. Boyutsuz Deborah sayısının sıcaklık ve kristalizasyon fonksiyonu cinsinden  $De(T, \chi) = De_0 \exp\left[\frac{E}{R_g T_0^*} \left(\frac{1}{T} - 1\right) + \varphi \chi\right]$ , şeklinde yazılır. Burada,  $\varphi$ , polimerin gevşeme zamanının ( $\lambda$ ) toplam kristalizasyona bağlılık katsayısı olarak tanımlanır. Sınır koşulları:

1.  $x=0$  iken  $v=1$ ,
2.  $x=0$  iken  $L=1$ ,
3.  $x=0$  iken  $\tau_{xx}=0.001$ ,
4.  $x=0$  iken  $\sigma_{yy}=0.001$ ,
5.  $x=1$  iken  $v=D_R$ .

Sınır koşullarından 3 ve 4. denklemlerdeki değerler literatürdeki gibi alınmıştır [1]. Bu denklem takımı sınır değer diferansiyel denklem sistemi oluşturduğu için sayısal çözümlemesinde atış metodu kullanılmıştır.

Kesit boyunca ısı transferi olmadığı varsayılmıştır, bu durumda sıcaklık değişimi sadece taşınım ile gerçekleşir. Bu durumda enerji dengesi 6. denklemdeki gibidir:

$$\rho C_p v \frac{dT}{dx} = -\frac{2h}{e} (T - T_a) \quad (6)$$

Bu denklemde  $T_a$  çevre sıcaklığıdır. Polimerin ısı kapasitesi  $C_p$ 'dir ve taşınım ısı katsayısı  $h$  için literatürdeki ifadeler kullanılmıştır [1-2]. Bu çalışmada kristalizasyon kinematik denklemleri dört aşamalı sıradan diferansiyel denklem serisi formunda ifade edilerek uzayda çözümlenmiştir. Kullanılan model kristalizasyon denklemleri hız etkileri göz ardı edilmiş durum için denklem 7'eki gibidir:

$$\begin{aligned} \phi_3 &= 8\pi N_q \\ \phi_2' &= G \phi_3 \\ \phi_1' &= G \phi_2 \\ \phi_0' &= G \phi_1 \end{aligned} \quad (7)$$

Burada  $N_q$  çekirdek sayısı,  $N_q^*(T^*, p^*) = 10^{n_0^* + n_1^* (T^* - 273.15 - f_n^*(p^*))}$  ve  $G$  ise çekirdeklenme oranı,  $G^*(T^*, p^*) = G_{\max}^* \exp\left[-b^* (T^* - T_{\text{ref}}^* - f_g^*(p^*))^2\right]$  şeklinde ifade edilir. Ayrıca Kolmogorov-Avrami modeline göre toplam kristalizasyon denklem 8 daki gibidir.

$$-\ln(1 - \chi) = \phi_0 \quad (8)$$

## SAYISAL SONUÇLAR

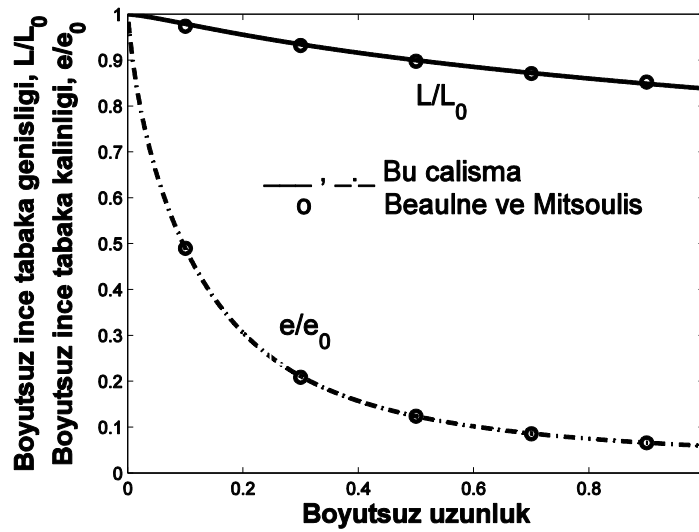
### A) Sayısal Yöntemin Doğrulanması:

Polimer ince tabaka üretim sürecinin sayısal çözümlemesi için atış metodu kullanılmıştır. Korunum ve bünye denklemleri, bir boyutlu uzayda eş aralıklarla ayrılaştırılmıştır. Ekstruder çıkışından başlayarak, makina yönünde ( $x$  yönü), altıncı mertebeye Adams-Bashforth yöntemi ile diferansiyel denklemler uzayda integre edilmiştir. Bu işlem üretim parametreleri ile öngörülen oranlar elde edilene kadar sürdürülür (sınır koşulu 5). Ekstruder başlangıcındaki

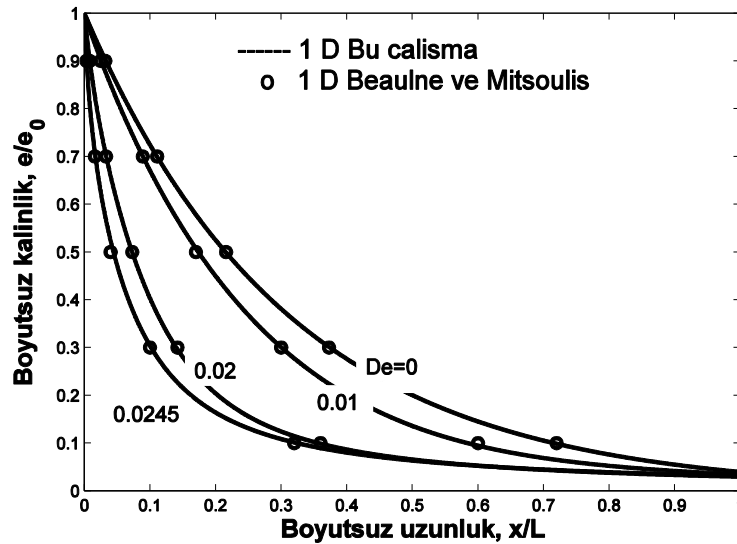
başlangıç koşulu ise her integrasyon adımından sonra öngörülen değerden olan farka göre tanımlanmış bir hata fonksiyonunun iyileştirmesi ile güncellenir. Üretim parametreleri olarak çekme oranı,  $D_R$  ve Deborah sayısı,  $De$ , kullanılmıştır.

Çalışmada kullanılan modelde  $De$  boyutsuz sayısının 0 alınması ile Newtonyen model sonuçları elde edilmiş ve literatürdeki sonuçlarla kıyaslanmıştır. Şekil 2’de en boy oranı  $x/L=0.8$  ve  $D_R=10$  için sonuçlar boyutsuz genişlik ve boyutsuz kalınlık değerlerinin film boyunca değişimi gösterilmiştir. Sonuçlar literatür ile [1], çok iyi uyum göstermektedir.

Şekil 3’te gösterilen sonuçlar UCM modeli için çözümlenmiştir ve artan Deborah sayısına göre boyutsuz tabaka kalınlığının ( $e/e_0$ ) boyutsuz uzunluk boyunca değişimi, çekme oranı  $D_R=40$  değeri için gösterilmiştir. Sayısal çözümler sonucunda, hem düşük hem yüksek Deborah sayılarında literatürde bulunan Beaulne ve Mitsoulis’in sonuçlarıyla mükemmel yakın sonuçlar elde edilmiştir. [1]



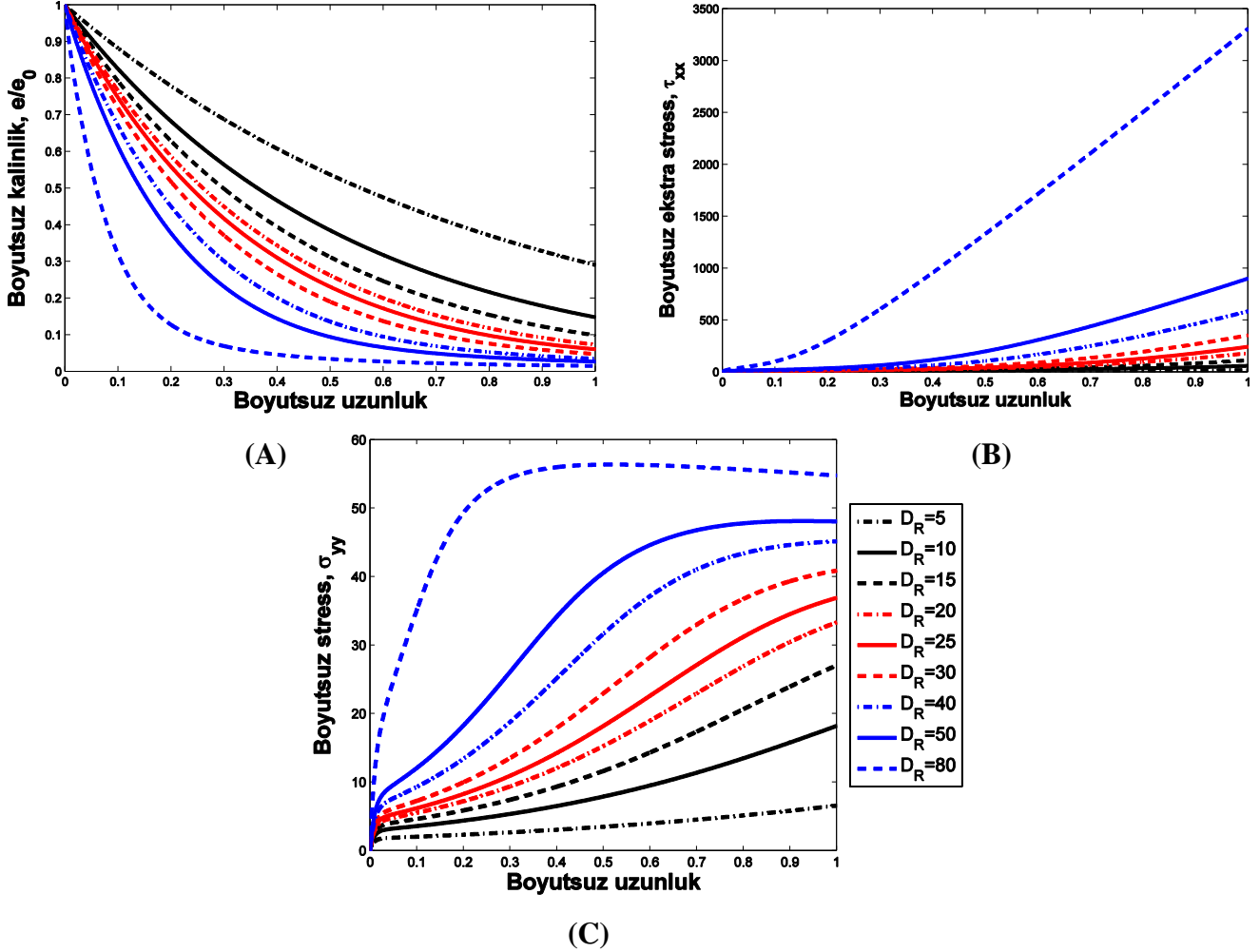
Şekil 2. Newtonyen akışkan için analiz,  $x/L=0.8$  ve  $D_R=10$ . Tabaka kalınlığı  $e$  ve genişliği  $L$  değerlerinin uzunluk boyunca değişimi.



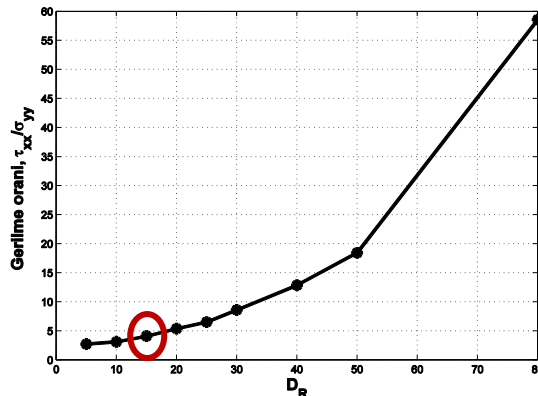
Şekil 3. UCM akışkanı için artan Deborah sayılarında analiz,  $x/L=0.6$ ,  $D_R=40$ . Tabaka kalınlığı,  $e/e_0$ , değerlerinin uzunluk boyunca değişimi ve literatürle karşılaştırılması.

### B) UCM Sonuçları:

Bu kısımda UCM modeli ısı ve kristalizasyon etkiler olmadan incelenmiştir. Sadece viskoelastik etkiler altında, bir süreç değişkeni olan çekme oranının etkisi irdelenmiş, nihai ürün dayanımı için en uygun süreç koşulu tespit edilmiştir. Şekil 4A'da artan çekme oranına göre boyutsuz uzunluk boyunca kalınlık değişimi gösterilmiştir. Beklendiği gibi, çekme oranı arttıkça son kalınlığın azaldığı gözlemlenmiştir. Aynı şekilde Şekil 4B ve 4C'de artan çekme oranına göre boyutsuz uzunluk boyunca makina ve çevresel gerilme değişimi gösterilmiştir. Çekme oranı arttıkça maksimum normal gerilme değerinin de arttığı gözlemlenmiştir. Sayısal çözümleme işlemi çekme oranı arttıkça artan doğrusal olmayan etkiler sebebiyle zorlaşmıştır.



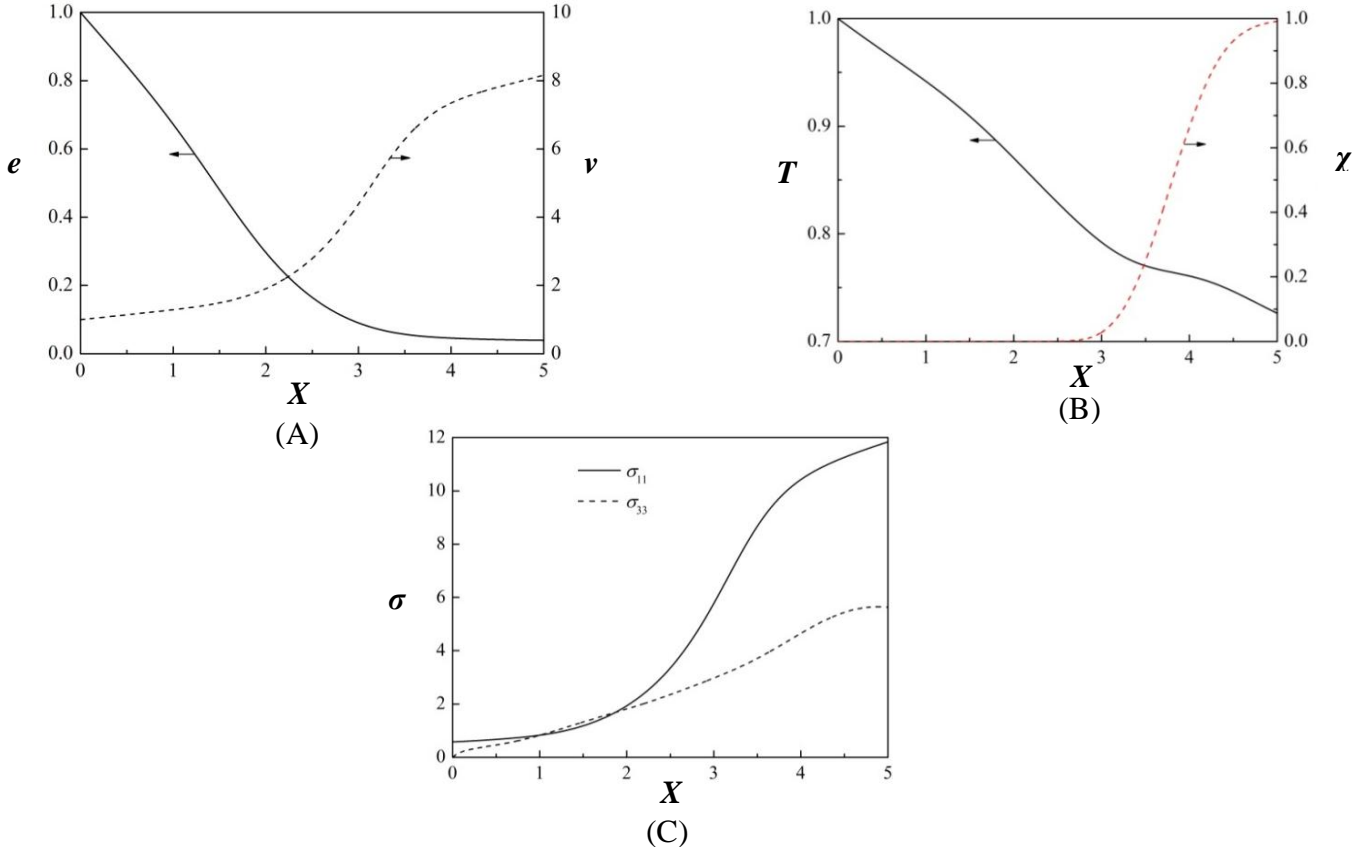
Şekil 4. UCM akışkanı için artan çekme oranları için analiz,  $x/L=0.6$ ,  $De=0.01$ . (A) Tabaka kalınlığı,  $e/e_0$ , (B) makina yönündeki normal gerilme,  $\sigma_{xx}$  ve (C) çevresel gerilme,  $\sigma_{yy}$  değerlerinin uzunluk boyunca değişimi.



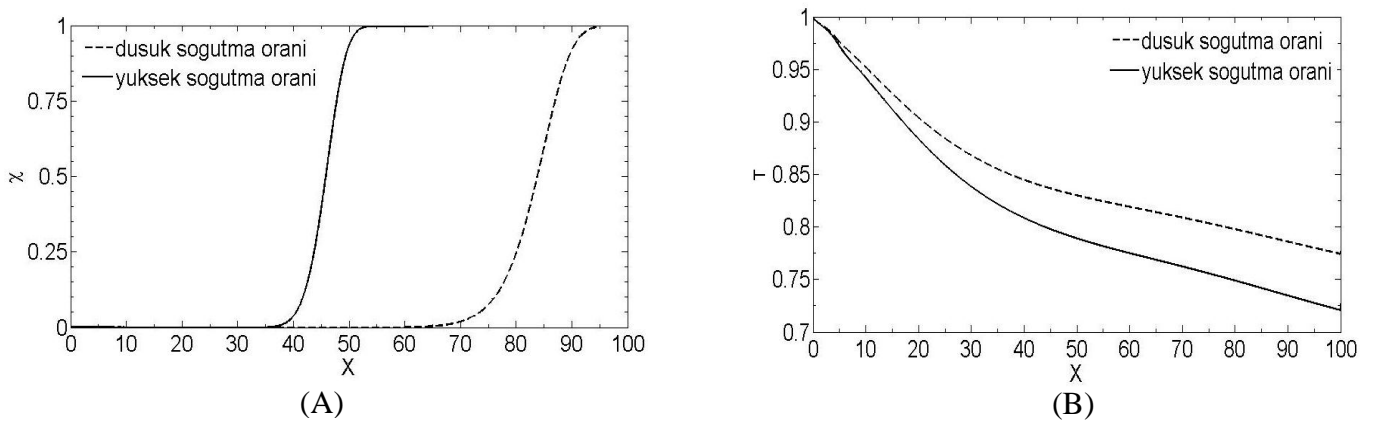
Şekil 5. UCM akışkanı için artan çekme oranları ve normal gerilme oranları için analiz,  $x/L=0.6$ ,  $De=0.01$ . Optimal süreç değişkeni, çekme oranı  $10 \leq D_R \leq 20$ .

Şekil 5'te UCM modeli için artan çekme oranlarına karşılık gelen normal gerilme oranları gösterilmiştir. Maksimum normal gerilme oranının 5'den küçük olması hali gerilme dayanımının en optimum değerde olmasını getirir [6]. Bu sebepten ötürü çekme oranının işaretlendiği aralık (bkz.Şekil 5) en iyileştirilmiş süreç değişkenini göstermektedir.

#### D) PTT Sonuçları:



Şekil 6. Karakteristik bir analiz (A) tabaka kalınlığı  $e$  ve hız  $v$ , (B) sıcaklık  $T$  ve toplam kristalizasyon  $\chi$ , (C) eksenel ve çevresel normal gerilmeler  $\sigma_{11}$ ,  $\sigma_{33}$ .



Şekil 7. Soğutma oranının ince film yönünde incelenmesi (A) Soğutma oranına göre toplam kristalizasyon dağılımı, (B) Soğutma oranına göre sıcaklık dağılımı.

Şekil 6'de PTT modeli için, çekme oranı  $D_R=8$  ve Deborah sayısı  $De=1.0$  için karakteristik bir ince dökme film analizi gösterilmiştir. Analizde sıcaklık ve toplam kristalizasyon etkileri, gözönüne alınmış ve bahsi geçen değişkenlerin uzunluk boyunca değişim profili Şekil 2B'de gösterilmiştir. Eksenel ve çevresel normal gerilme profili toplam kristalizasyonun en üst değere geldiği noktada bir düzlüğe oturmuştur, bkz. Şekil 6C.

Soğutma oranının sıcaklık değişimi ve kristalizasyon profiline etkisi toplama rollerinin daha uzağa konduğu bir durumda incelenmiştir (Şekil 7, A ve B). Düşük soğutma oranında toplam kristallenme rolere daha yakın bir yerde gerçekleşirken yüksek soğutma oranı durumunda ise toplam kristallenme, incelen tabakanın ortalarında tamamlanmaktadır.

### SONUÇLAR

Bu çalışmada polimer dökme ince tabaka üretim süreci Newtonyen, UCM ve PTT modelleri için sayısal olarak incelenmiştir. Newtonyen ve UCM modelleri literatür karşılaştırmasında kullanılmış, UCM modeli ısı ve kristalizasyon etkileri olmadan, PTT modeli ise kristalizasyon ve ısı etkiler altında iki boyutta incelenmiştir. UCM modeli için en iyileştirilmiş süreç koşulu nispeten düşük çekme oranlarında tespit edilmiş (Şekil 5), bu çekme oranı civarında ısı ve kristalizasyon etkileri PTT modeli için tüm etkiler hesaba katılarak incelenmiştir. Kristalizasyonun sıcaklık ile değişimi ve normal gerilme dağılımına etkisi irdelenmiş (Şekil 6), soğutma oranının yüksek olduğu durumda toplam kristallenmenin erkene alındığı gözlemlenmiştir (Şekil 7).

### KAYNAKLAR

- [1] M. Beaulne, E. Mitsoulis, Numerical Simulation of the Film Casting Process, Intern. Polymer Processing XIV, 14 (1999) 3, 261-275.
- [2] C. Sollogoub, Y. Denay, J.F. Aggasat, Non-isothermal viscoelastic numerical model of the cast film process, *Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics*, 138 (2006) 76–86. doi:10.1016/j.jnnfm.2005.11.011
- [3] O. Zavinska, Jerome Claracq, Stef van Eijndhoven, Non-isothermal film casting: Determination of draw resonance, *Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics*, 151 (2008) 21–29. doi:10.1016/j.jnnfm.2008.02.003
- [4] J. M. Coulson, J. F. Richardson, Chemical Engineering, vol.1, 3rd Ed, Pergamon Press, NY, 1977.
- [5] Y. Denay, J.F. Aggasat, An overview of Molten Polymer Drawing Instabilities, *Polymer Processing*, 29(1) (2014) 128–139, hal-00961422
- [6] J. S. Lee, H.W. Jung, J.C. Hyun, Transient solution of nonlinear dynamics in film blowing process accompanied by on-line crystallization, *J. Rheol*, 55(2) (2011) 257–271.