

# Entgasen von Polymeren



Ingo Gestring

November 2002

Dissertation

Universität Hannover

# **Entgasen von Polymeren**

Vom Fachbereich Maschinenbau  
der Universität Hannover  
zur Erlangung des akademischen Grades

Doktor-Ingenieur

genehmigte Dissertation

von

Dipl.-Ing. Ingo Gestring  
geboren am 04.10.1970 in Melle

2002

1. Referent: Prof. Dr.-Ing. Dieter Mewes

2. Referent: Prof. Dr.-Ing. Stephan Kabelac

Vorsitz der Prüfungskommission: Prof. Dr.-Ing. Jörg Seume

Tag der Promotion: 11.11.02

## Vorwort

Diese Arbeit entstand während meiner Tätigkeit als wissenschaftlicher Mitarbeiter am Institut für Verfahrenstechnik der Universität Hannover. Dem Institutsleiter Herrn Prof. Dr.-Ing. Dieter Mewes als meinem Doktorvater gilt besonderer Dank. Er hat mir während der Zeit am Institut die nötige Freiheit für meine Forschung gegeben, durch seinen Blick für das Wesentliche mit Anregungen geholfen und mir ein Arbeiten ermöglicht, in dem ich persönlich und fachlich sehr viel gelernt habe.

Neben der Übernahme des Koreferats bedanke ich mich bei Herrn Prof. Dr.-Ing. Stephan Kabelac besonders für die Förderung während meines Studiums. Danke, dass ich an der University of Wisconsin studieren konnte. Herrn Prof. Dr.-Ing. Jörg Seume danke für die Übernahme des Vorsitzes der Prüfungskommission.

Dem *Arbeitskreis industrieller Forschungsvereinigungen (AiF)* sowie der *Gesellschaft Verfahrenstechnik (GVT)* danke ich für die finanzielle Unterstützung des Projekts. Fachliche Hilfe erfuhr ich vom Arbeitskreis Hochviskostechnik der GVT. Stellvertretend bedanke ich mich bei Herrn Dr.-Ing. Peter Heidemeyer (Coperion Werner & Pfleiderer), Herrn Dr.-Ing. Klemens Kohlgrüber (Bayer AG) und den Herren Dr.-Ing. Heino Thiele und Dr.-Ing. Marian Mours (BASF AG) für Ihre Ratschläge und materiellen Hilfen.

Neben meinen netten und hilfreichen Kolleginnen und Kollegen unterstützen mich viele engagierte Studierende bei der Arbeit. Danke Dierk Wiemann, Thorsten Vauth, Carsten Enke, Michael Arnold und Petya Toneva. Allen Mitarbeiterinnen und Mitarbeitern des Instituts, Frau Sladek, Frau Greiser, den Herren Schickedanz, Steding, Streichert, Schulz und Siedenbergs ein Dank für ihre Hilfe und die ausgesprochen angenehme Arbeitsatmosphäre am Institut.

Ohne meine Eltern Ilse und Günter hätte ich den Weg bis zur Promotion nicht geschafft. Danke für eure Hilfe und euer Vertrauen. Danke Heike, für deine Unterstützung, danke Nellie, für ein Lachen zur richtigen Zeit.

Ingo Gestring

Hannover, im November 2002

## **Kurzfassung**

Gestring, Ingo

### **Entgasen von Polymeren**

Nach der Polymerisationsreaktion verbleiben Anteile an niedermolekularen Komponenten im Polymer. Diese werden während des Entgasungsprozesses aus dem Polymer entfernt. Aufgrund der hohen Viskosität der Polymere werden für das Entgasen häufig Apparate mit rotierenden Einbauten wie z.B. Extruder eingesetzt. Für das Dimensionieren und wirtschaftliche Betreiben dieser Apparate ist es notwendig, das Strömungsfeld und den Stofftransport in der Entgasungszone zu berechnen.

In dieser Arbeit wird der Stofftransport auf experimentellem Wege ermittelt. Hierzu werden eine Laborapparatur und ein Doppelschneckenextruder mit gleichsinnig drehenden Wellen eingesetzt. Die Gehäuse der Apparate sind transparent, um das Strömungsfeld beobachten zu können. Das Entgasen erfolgt aus Polymerfilmen, die durch Apparateeinbauten ständig erneuert werden. Im rotierenden Schneckenkanal des Extruders bildet sich vor den Flanken ein Schmelzepool während an der Innenwand des Gehäuses dünne Filme ausgestrichen werden. Innerhalb der Polymerschmelze können sich Blasen bilden, wodurch es zu einem Aufschäumen in der Entgasungszone kommt.

Der Einfluss verschiedener betriebstechnischer, stofflicher und konstruktiver Parameter auf die Güte des Entgasens wird untersucht. Im einzelnen werden die Drehzahl der Schnecken, der Druck in der Entgasungszone, der Füllgrad, die Viskosität, die Konzentration an entlösender Komponente, die Dicke der Filme und die Länge der Entgasungszone variiert. Dabei wird auch auf die Position und Größe der Entgasungsöffnung eingegangen. Eine verbesserte Gestaltung der Entgasungszone wird angegeben.

Damit sich in Polymeren Blasen bilden, müssen die Polymere mit der flüchtigen Komponente übersättigt sein und gleichzeitig im Geschwindigkeitsfeld geschert werden. Das Bilden der Blasen findet unmittelbar nach Eintritt in die Entgasungszone im Bereich der höchsten Schergeschwindigkeit statt. Die Blasen wachsen und bilden einen Schaum. Während sich der Schaum ausdehnt ist der Stofftransport maximal. Im Gegensatz zum Entgasen aus Schichtenströmungen steht für das Entgasen mit Blasenbildung eine größere Oberfläche zur Verfügung, wodurch der Stofftransport vergrößert wird.

Um die Ergebnisse der experimentellen Untersuchungen auf Apparate mit anderen geometrischen Abmessungen und Betriebsbedingungen übertragen zu können, werden sie auf empirischem Wege mit Hilfe von Kennzahlen dargestellt.

**Stichworte:** Extruder, Blasenbildung, Polymerverarbeitung

## **Abstract**

Gestring, Ingo

### **Degassing of Polymers**

After the polymerisation reaction different low molecular solvents remain in the polymer. They are separated from the polymer during a degassing step. Because of the high viscosity of the polymers machines with rotating devices like extruders are used for the degassing step. For the design and the economic instigation of these machines it is necessary to calculate the flow field and the mass transfer in the degassing section.

In the experimental part of the work the mass transfer is investigated. A bench-scale unit and a corotating twin-screw extruder are used. The barrel walls of the machines are transparent in order to observe the flow field. The mass transfer takes place out of polymer films which are permanently renewed. In the rotating screw channel of the extruder a melt pool is formed in front of the screw, at the barrel wall thin films are formed. In the polymer melt bubble can be nucleated, the polymer can foam.

The influence of different parameters on the efficiency of the degassing is investigated. The parameters are in detail the rotational speed of the screws, the vacuum pressure in the degassing section, the degree of fill, the viscosity, the concentration of the evaporating solvent, the thickness of the film and the length of the degassing section. Also the influence of the position and size of the degassing vent is discussed. A better design of the degassing section is proposed.

For bubble nucleation in polymeric liquids the polymers must be supersaturated with the evaporating solvent and sheared in a velocity field. The bubble nucleation process takes place immediately behind the entry in the degassing section in the region of the highest shear velocity. The bubbles grow and form a foam. During the grow of the foam the highest mass transfer takes place. Compared to the degassing during stratified flow the free surface for mass transfer is higher.

In order to use the results of the experimental investigation for machines with another flow field and size, dimensionless numbers are presented.

**Keywords:** extruder, bubble nucleation, polymer processing

## Inhaltsverzeichnis

Kurzfassung.....	i
Nomenklatur .....	v
<b>1 Einleitung.....</b>	<b>1</b>
<b>2 Ziele der Arbeit.....</b>	<b>2</b>
<b>3 Apparate zum Entgasen von Polymeren.....</b>	<b>4</b>
3.1 Dünnschichtverdampfer .....	5
3.2 Ein- und mehrwellige Schneckenextruder .....	6
3.3 Doppelschneckenextruder .....	8
3.3.1 Konstruktive Gestaltung.....	9
3.3.2 Füllgrad und Verweilzeit.....	11
3.3.3 Freie Oberflächen.....	13
3.3.4 Entgasungsdom .....	16
<b>4 Das Entgasen von Polymeren .....</b>	<b>18</b>
4.1 Blasen- und Schaumbildung.....	18
4.2 Stofftransport aus Schichtenströmungen.....	23
4.3 Stofftransport aus Blasenströmungen.....	28
<b>5 Eigenschaften von Polymer-Lösungsmittelgemischen.....</b>	<b>32</b>
5.1 Verwendetes Stoffsystem.....	32
5.2 Viskosität.....	32
5.3 Dichte .....	34
5.4 Oberflächenspannung.....	35
5.5 Gleichgewichtszustände .....	35
5.5.1 Flory-Huggins .....	36
5.5.2 Henrysche Gesetz.....	38
5.6 Diffusionskoeffizienten.....	39

<b>6 Entgasen im Labormaßstab .....</b>	<b>41</b>
6.1 Aufbau der Anlage .....	41
6.2 Versuchsdurchführung .....	45
6.3 Strömungsfeld .....	47
6.4 Blasen- und Schaumbildung.....	53
6.5 Entgasen aus Schichtenströmungen .....	57
6.6 Entgasen aus Blasenströmungen .....	67
6.7 Temperaturfeld .....	75
<b>7 Entgasen mit einem Doppelschneckenextruder .....</b>	<b>78</b>
7.1 Aufbau der Anlage .....	78
7.2 Versuchsdurchführung .....	82
7.3 Strömungsfeld in der Entgasungszone .....	83
7.4 Stofftransport in der Entgasungszone .....	90
7.4.1 Entgasen aus Blasenströmungen .....	90
7.4.2 Entgasen aus Schichtenströmungen .....	94
7.5 Position und Größe des Entgasungsdoms .....	98
<b>8 Angabe einer verbesserten Gestaltung der Entgasungszone.....</b>	<b>106</b>
<b>9 Zusammenfassung.....</b>	<b>107</b>
Literaturverzeichnis.....	109

## Nomenklatur

### Formelzeichen

<u>Zeichen</u>	<u>Einheit</u>	<u>Bedeutung</u>
a	m	Achsabstand
A	m <sup>2</sup>	Fläche
A	Pas	Parameter Gl. (5.1)
b	m	maximale Kanalbreite
B	m	Breite
B	K	Parameter Gl. (5.1)
c	mol/m <sup>3</sup>	Konzentration
c <sup>WLF</sup>	-	Williams, Landel und Ferry Parameter
c <sub>p</sub>	kJ/kgK	spezifische Wärmekapazität
D	m	Durchmesser
D	m <sup>2</sup> /s	Diffusionskoeffizient
$\overline{\overline{D}}$	m/s <sup>2</sup>	Deformationsgeschwindigkeitstensor
e	m	Stegbreite
E	W	Energie
h	m	maximale Kanaltiefe
$\bar{h}$	m	mittlere Kanaltiefe
H	Pa	Henry-Koeffizient
i	-	Gangzahl
k	-	Koeffizient
K	K	Größe freier Volumen
L	m	Länge
$\overline{\overline{L}}$	m/s <sup>2</sup>	Geschwindigkeitsgradiententensor
$\dot{M}$	kg/s	Massenstrom
n	s <sup>-1</sup>	Drehzahl
$\dot{n}$	mol/s	Molenstrom
p	Pa	Druck
$\Delta p$	Pa	Druckdifferenz
t	s	Zeit
t <sub>m</sub>	s	mittlere Verweilzeit
T	K	Temperatur
T <sub>g</sub>	K	Glastemperatur

$v$	m/s	Geschwindigkeit
$V$	$m^3$	Volumen
$\dot{V}$	$m^3/s$	Volumenstrom
$\overline{\overline{W}}$	$m/s^2$	Drehgeschwindigkeitstensor
$R$	m	Radius
$r$	kJ/kg	Verdampfungsenthalpie
$x, y, z$	-	kartesische Koordinate
$y$	-	Molanteil in der Gasphase
$\alpha_F$	rad	halber Eingriffswinkel
$\beta$	m/s	Stoffübergangskoeffizient
$\gamma$	-	Überlappungsfaktor
$\dot{\gamma}$	$s^{-1}$	Schergeschwindigkeit
$\delta$	m	Spaltabstand
$\varepsilon$	-	Füllgrad
$\zeta$	-	Verhältnis molarer Volumen
$\eta$	Pas	Viskosität
$\eta^*$	-	Wirkungsgrad
$\chi$	-	Flory-Huggins-Wechselwirkungsparameter
$\nu$	$m^2/s$	kinematische Viskosität
$\xi$	-	Massenanteil
$\xi^*$	-	bezogener Massenanteil
$\rho$	$kg/m^3$	Dichte
$\sigma$	N/m	Oberflächenspannung
$\tau$	Pa	Schubspannung
$\tau$	-	dimensionslose Zeit
$\varphi$	rad	Gangsteigungswinkel
$\phi$	-	Volumenanteil
$\Psi$	rad	Kammwinkel
$\Omega$	rad	Eingriffswinkel

<u>Indizes</u>	<u>Bedeutung</u>
0	Bezugspunkt Anfang
a	außen
ar	arithmetisch
e	Gleichgewicht
f	Flüssigkeit
g	Gas
i	innen
krit	kritisch
ln	logarithmisch
mess	gemessen
min	Minimum
p	Phasengrenzfläche
PDMS	Polydimethylsiloxan
S	Lösungsmittel
Schn	Schnecke
theo	theoretisch
U	Umgebung

### **Konstanten**

R	8,3145 J/mol K	allgemeine Gaskonstante
---	----------------	-------------------------

### **Kennzahlen**

$Ca = \frac{R \eta \dot{\gamma}}{4 \sigma}$	Kapillar-Zahl
$Fo = \frac{t}{\delta/D}$	Fourier-Zahl
$Pe = \frac{L v}{D}$	Peclet-Zahl
$Re = \frac{v L}{\nu}$	Reynolds-Zahl
$Sc = \frac{\nu}{D}$	Schmidt-Zahl
$Sh = \frac{\beta L}{D}$	Sherwood-Zahl

# 1 Einleitung

Polymerisationsreaktionen laufen teilweise unvollständig ab. Die erzeugten Polymere enthalten daher häufig noch niedermolekulare Komponenten in Form von nicht reagierten Monomeren, Lösungsmitteln, Additiven sowie verschiedenen Abbau- und Zersetzungsprodukten. Die Konzentrationen dieser Komponenten liegen abhängig vom Herstellverfahren im Bereich von wenigen ppm bis hin zu 90%. Oftmals sind die niedermolekularen Komponenten im Polymer nicht erwünscht und müssen entfernt werden. Das Trennen von Polymer und der niedermolekularen Komponente wird als Entgasen bezeichnet. Das Entgasen erfolgt vor oder während des Extrusionsprozesses.

Viele Polymere werden nach der Bearbeitung zu Fertigprodukten mechanischen Belastungen ausgesetzt. Zu hohe Konzentrationen an niedermolekularen Komponenten können z.B. die Zug- und Biegefestigkeit verringern. Das Entgasen hat in diesem Fall ein Verbessern der mechanischen Eigenschaften zur Folge. Die rückgewonnenen Lösungsmittel und Monomere können der Polymerisationsreaktion wieder zugeführt werden. Polymere werden als Verpackungsmaterial im Lebensmittelbereich eingesetzt. Dort muss der Transport gesundheitsschädlicher Komponenten aus dem Polymer in die Lebensmittel unterbunden werden. Die maximal zulässigen Konzentrationen werden in Richtlinien und Verordnungen vom Gesetzgeber vorgegeben. Einige kanzerogene Stoffe müssen vollständig, d.h. bis auf Konzentrationen im ppm-Bereich aus den Polymeren entfernt werden.

Aufgrund der hohen Viskosität der Polymere werden für den Trennprozess spezielle Apparate benötigt. Diese werden in solche mit rotierenden und solche mit nicht rotierenden Einbauten unterteilt. In den nicht rotierenden Apparaten wird die niedermolekulare Komponente aus dem Polymer verdampft. Dazu wird das Polymer erhitzt und der Druck in der Entgasungskammer gesenkt. An den Wänden der Apparate werden dünne Schichten aus Polymer erzeugt, aus denen der Stofftransport stattfindet. In Apparaten mit rotierenden Einbauten werden auf mechanischem Wege Filme erzeugt, deren Oberflächen ständig erneuert werden. Für das Entgasen hochviskoser Polymere werden Extruder eingesetzt. In diesen werden mehrere Prozessschritte, wie z.B. das Aufschmelzen von Polymeren, das Homogenisieren, Compoundieren und Entgasen nacheinander durchgeführt.

## 2 Ziele der Arbeit

Der Stofftransport kann während des Entgasens von Polymeren mit und ohne Blasenbildung erfolgen. Für die theoretische Vorhersage des Entgasens ohne Blasenbildung sind einfache Berechnungsverfahren bekannt. Diese Verfahren sind für das Entgasen mit Blasenbildung nicht anwendbar, es werden mit diesen deutlich zu niedrige Entgasungsraten berechnet. Die meisten der bislang durchgeführten experimentellen Untersuchungen werden in Apparaten mit komplexer Strömungsform durchgeführt. In diesen Apparaten treten die beiden Stofftransportvorgänge gemeinsam auf. Ihr jeweiliger Einfluss auf die Güte der Entgasung lässt sich durch Variation der Betriebsparameter nicht eindeutig feststellen. Aus diesem Grund gelten die in diesen Arbeiten erzielten Ergebnisse nur für die dort eingesetzten Apparate. Sie sind auf Apparate anderer Größe und konstruktiver Gestaltung nicht übertragbar.

Im ersten Teil der Arbeit werden die beiden Stofftransportvorgänge auf experimentellen Wege während des Entgasens von Polymeren einzeln und unabhängig voneinander ermittelt. Dadurch wird deren Beeinflussung durch die jeweils eingestellten Betriebsparameter erkannt. Für das Entgasen ohne Blasenbildung wird die Diffusion von Monomeren in dünnen Schichten gemessen, wie sie für industriell eingesetzte Entgasungsapparate charakteristisch ist. Dabei wird auch der Einfluss des Schmelzepools auf das Entgasen untersucht. Dieser bildet sich für hochviskose Polymere im teilgefüllten Extruder vor der Schneckenflanke sowie am Abstreifer eines Dünnschichtverdampfers. Der Stofftransport aus Pool und Film wird unabhängig voneinander untersucht. Die experimentellen Untersuchungen werden mit einer Laboranlage durchgeführt, deren Querschnitt dem eines Einschneckenextruders angepasst ist. Die Oberfläche von Film und Pool wird kontinuierlich erneuert. Form und Größe der Oberfläche sowie der Zeit der Oberflächenerneuerung werden untersucht. Weitere Parameter die in den experimentellen Untersuchungen variiert werden sind die Dicke des Films, die Konzentration an entlösender Komponente sowie die Viskosität der Polymere. Letztere liegen als Schmelze bei Raumtemperatur in Form von Polydimethylsiloxan vor.

Für das Aufschäumen müssen sich im Polymer Blasen bilden. Die Orte der Blasenbildung sowie die Intensität und Dauer des Aufschäumens werden mit einer Videokamera aufgenommen. Dazu wird die Laboranlage aus transparenten Polyacrylat gefertigt, um die ablaufenden Vorgänge auf optischem Wege zu verfolgen. Für das Entgasen mit Blasenbildung werden die gleichen Parameter variiert wie ohne Blasenbildung. Um die

Ergebnisse auf anderen Apparaten anwenden zu können, werden Sherwood-Zahlen definiert und als Funktion der genannten Parameter angegeben.

Im zweiten Teil der Arbeit wird das Entgasen in einem Doppelschneckenextruder experimentell untersucht. Die in den experimentellen Untersuchungen mit der Laborapparatur gewonnenen Ergebnisse werden bei dem Entgasungsextruder angewendet. Der Stofftransport wird mit und ohne Blasenbildung als Funktion der o.g. Parameter gemessen. Das Gehäuse ist aus transparenten Polyacrylat gefertigt. Der Ort der Blasenbildung sowie die Intensität des Aufschäumens werden beobachtet. Der Stofftransport wird mit den unterschiedlichen Strömungsformen in der Entgasungszone korreliert. Die entlösende Komponente wird mit einer Vakuumpumpe über den Entgasungsdom aus dem Extruder geführt. Die Position und Größe des Entgasungsdoms wird variiert. Somit kann dessen Einfluss auf das Entgasen beurteilt werden. Aufgrund der Ergebnisse der experimentellen Untersuchung wird eine verbesserte Gestaltung der Entgasungszone angegeben.

### 3 Apparate zum Entgasen von Polymeren

Für das Entgasen von Polymeren steht eine große Anzahl von Apparaten zur Verfügung. Diese können in rotierende und nicht rotierende Apparate eingeteilt werden. Eine weitere gebräuchliche Klassifizierung ist durch die Viskosität der Polymere gegeben. In Bild 3.1 sind die von Zettler und Thiele [1] beschriebenen Apparate zum Entgasen für die verschiedenen Viskositäten angegeben.

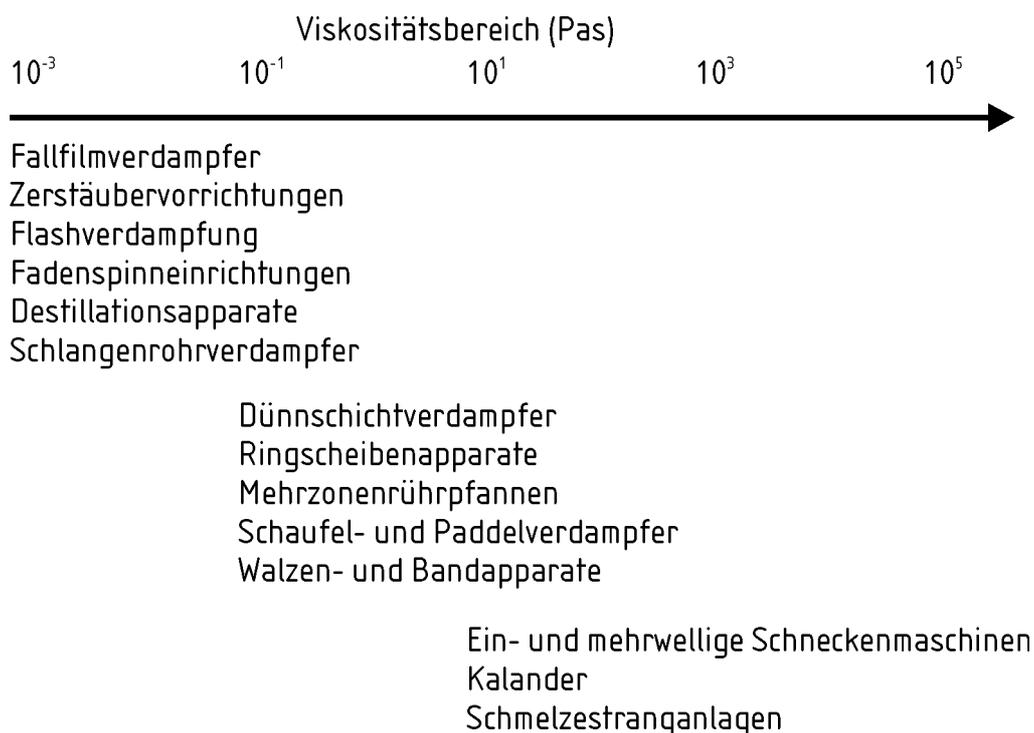


Bild 3.1: Apparate zum Entgasen von Polymeren unterschiedlicher Viskositäten

Polymere mit Viskositäten unter 1 Pas können in Apparaten ohne rotierenden Einbauten entgast werden. Um einen hohen Stofftransport zu erreichen, wird die freie Oberfläche der Polymere durch das Formen von Filmen, Tropfen oder dünnen Strängen vergrößert. Durch das Erwärmen der Polymere sowie durch das Absenken des Drucks im Entgasungsraum wird die flüchtige Komponente aus den Polymeren verdampft [2]. Dabei fließen die Polymere in den Apparaten unter den Einfluss der Schwerkraft. Zusätzliche rotierende Elemente sind in vielen Fällen jedoch unverzichtbar, insbesondere wenn Polymere mit Viskositäten größer als 1 Pas entgast werden müssen. Die Polymere werden dann mittels mechanisch bewegter Werkzeuge wie Flügeln, Knetarmen oder Schneckensegmenten gefördert und gleichzeitig in dünne Filme ausgestrichen. Vor den Werkzeugen bildet sich ein Schmelzpool in Form eines Wulstes aus. Durch die ständige Oberflächenerneuerung und das ständige Umschichten der Polymere ergeben sich höhere Wärme- und Stofftransportströme. Aufgrund der mechanisch

bewegten Werkzeuge sind die Strömungsvorgänge in diesen Apparaten komplex. Zu den am meisten für das Entgasen höherviskoser Polymeren eingesetzten Apparate gehören der Dünnschichtverdampfer und der Entgasungsextruder.

### 3.1 Dünnschichtverdampfer

Dünnschichtverdampfer bestehen aus einem vertikalen beheizten Zylinder und einem Rührer [3][4][5]. Dieser streicht die Polymere mittels am Rotor befestigter Blätter an der Innenseite des Zylinders aus. Dabei treten die Polymere am Kopf des Dünnschichtverdampfers ein und fließen aufgrund der Schwerkraft und der Drehung des Rotors spiralförmig nach unten. Der Entgasungsraum wird mit einer Vakuumpumpe evakuiert. In Bild 3.2 ist eine schematische Skizze eines Dünnschichtverdampfers angegeben.

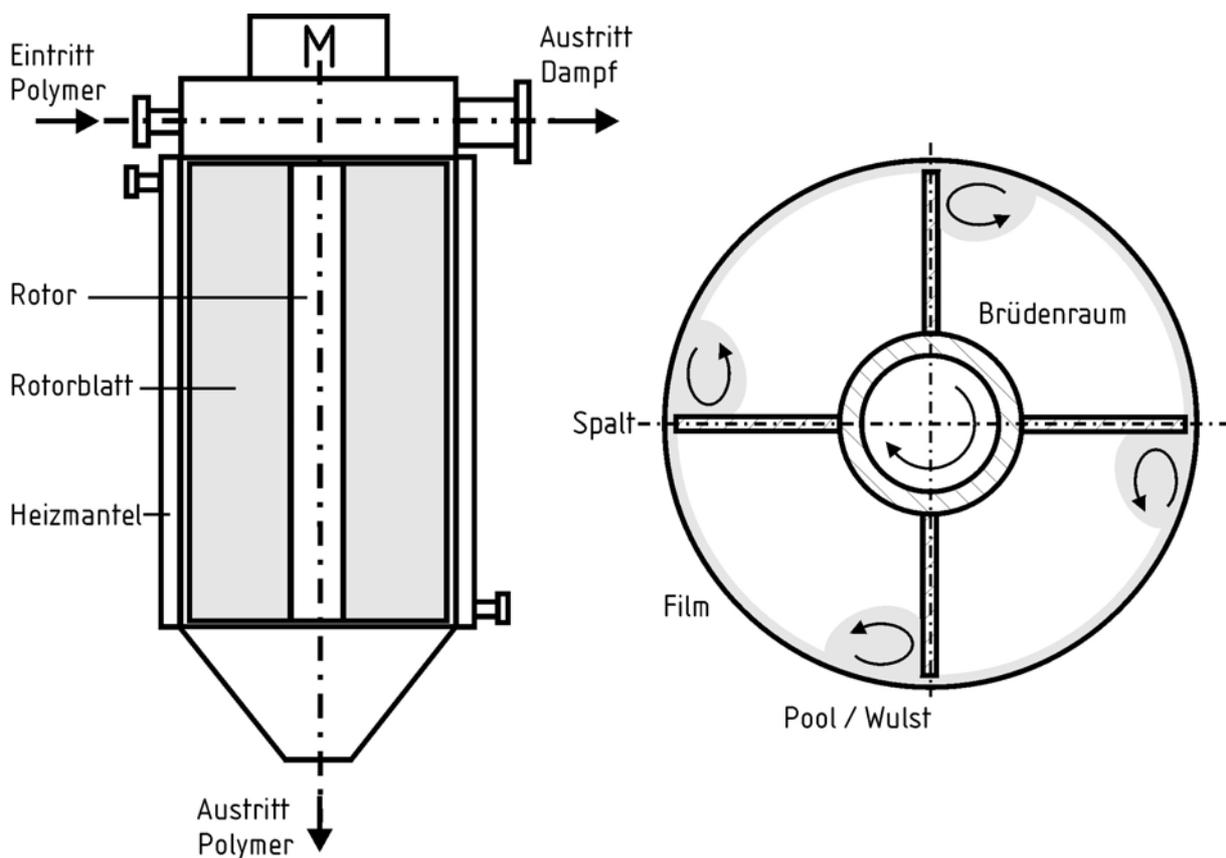


Bild 3.2: Schematische Darstellung eines Dünnschichtverdampfers [3]

Durch die über die Zylinderwand zugeführte Wärme und Drücke im Vakuumbereich verdampft die entlösende Komponente. Sie wird in Form von Dampf am Kopf des Dünnschichtverdampfers abgezogen. Das entgaste Polymer verlässt den Verdampfer unten als Sumpfprodukt. Vor den Rotorblättern bildet sich ein Schmelzpool aus. Dieser Pool rotiert

entgegen dem Drehsinn des Rotors. Für geringe Viskositäten bilden sich vor dem Rotorblatt zwei Wirbel aus, für hohe Viskositäten einer. Das Polymer wird ständig umgeschichtet und die Oberfläche von Film und Pool kontinuierlich erneuert. Zusätzlich wird das Polymer von Pool und Film miteinander vermischt. Dadurch wird ein besserer Wärme- und Stofftransport erreicht als in statischen Verdampfern. Durch das Entgasen der flüchtigen Komponente erhöht sich die Viskosität der Polymerschmelze. Die Viskosität steigt vom Eintritt bis zum Austritt an. Damit kommt es zu einem Ansteigen des nötigen Drehmoments des Rotors. Um das Drehmoment in axialer Richtung konstant zu halten, wird der Außenmantel des Verdampfers konisch gebaut.

Fließt das Polymer aufgrund hoher Viskositäten nicht mehr allein durch die Schwerkraft nach unten, so werden Filmtruder eingesetzt. In diesen Apparaten wird das Polymer zusätzlich auch in axialer Richtung transportiert. Dieses geschieht durch fördernde Rotorblätter. Polymere mit noch höheren Viskositäten können nur noch mit Extrudern gefördert und aufbereitet werden.

### **3.2 Ein- und mehrwellige Schneckenextruder**

In Extrudern wird das Polymer durch das Rotieren einer oder mehrerer Schnecken gefördert. Extruder finden Anwendung in der kontinuierlichen Fertigung von Halbzeugen aus thermoplastischen Kunststoffen sowie zum Fördern, Dosieren und Formen hochviskoser Stoffe und Pasten. In Schmelzeextrudern wird das Polymer als pumpfähige Schmelze, in Plastifizierextrudern in Form von Granulaten oder Pulvern eingespeist. Durch das Erwärmen, Verdichten und Scheren wird es in eine homogene Schmelze überführt. Es können mehrere Prozessschritte nacheinander durchgeführt werden. Diese sind in Bild 3.3 dargestellt. Das Polymer wird aus einem Fülltrichter in den beheizten Teil des Zylinders gefördert. Dort wird es verdichtet und aufgeschmolzen. Das Homogenisieren erfolgt in der ersten Meteringzone. Durch ein Rückförderelement wird der Druck bis zu dieser Zone kontinuierlich aufgebaut. Die Schneckenkanäle sind vollständig mit Polymer gefüllt. Bei Eintritt in die Entgasungszone wird das Polymer schlagartig entspannt. Der Druck in dieser Zone liegt im Vakuumbereich. Die Schneckenkanäle sind nur noch teilgefüllt. Über den Entgasungsdom werden die flüchtigen Bestandteile aus dem Extruder entfernt. In einer zweiten Meteringzone wird das Polymer erneut homogenisiert. Der Druck steigt an. Das Polymer wird gleichmäßig aus dem Werkzeug extrudiert.

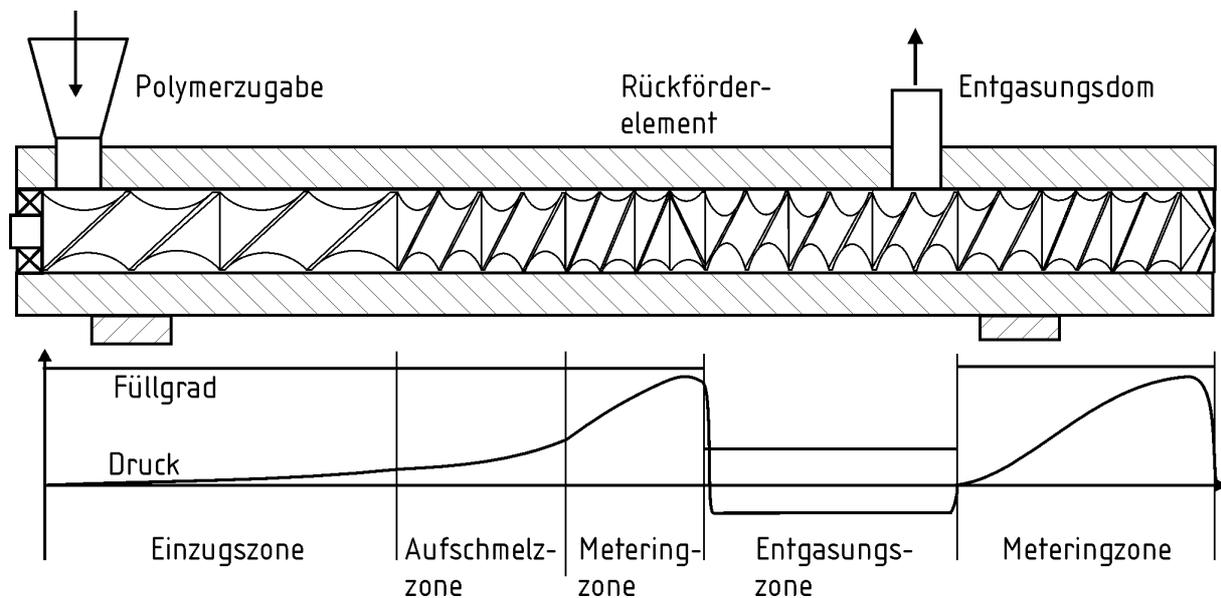


Bild 3.3: Schema eines Entgasungsextruders mit Vorwärtsentgasung

Der Einschneckenextruder ist konstruktiv am einfachsten gestaltet. Mit ihm lassen sich viele Entgasungsaufgaben durchführen. Das Dimensionieren und der Einsatz von Einschneckenextrudern zum Entgasen wird in [6][7][8] beschrieben.

Die am häufigsten zum Entgasen eingesetzten Maschinen sind Extruder mit zwei Schnecken. In derartigen Doppelschneckenextrudern wird das Polymer durch zwei parallel angeordnete Schnecken gefördert [9]. Martin, Schuler und Pfeiffer [10], Mack [11] sowie Notorgiacomo und Biesenberger [12] vergleichen Ein- und Doppelschneckenextruder für das Entgasen von Polymeren. Letztere besitzen durch ihr variables Verhältnis von Durchsatz zu Drehzahl, der kompakten kurzen Bauweise und der selbstreinigenden Eigenschaften Vorteile gegenüber dem Einschneckenextruder. Auf den Doppelschneckenextruder wird in Kap. 3.3 näher eingegangen.

Für das Entgasen werden Mehrschneckenextruder mit bis zu 12 Schnecken eingesetzt. In diesen sind z.B. zwischen zwei Planetengetrieben mehrere Schnecken kreisringförmig um eine zentrale Welle angeordnet [13][14]. Einschnecken fördern das Polymer in die Entgasungszone. Am Ende dieser Zone gelangt das Polymer in die Einschnecke der Austragsseite. Mehrschneckenextruder haben nach Scheel [15] eine größere freie Oberfläche sowie eine geringere Energiedissipation als Doppelschneckenextruder.

### 3.3 Doppelschneckenextruder

Doppelschneckenextruder werden als Schmelze- und Plastifizierextruder eingesetzt. Es wird zwischen kämmenden und nicht kämmenden Extrudern unterschieden. Nicht kämmende Doppelschneckenextruder sind vergleichbar mit einer parallelen Anordnung von zwei Einschnecken. Ein Unterschied ist durch die Strömung im Zwickel gegeben. Als Zwickel wird der Bereich bezeichnet, in dem die Schnecken ineinander greifen. Weitaus gebräuchlicher sind kämmende Systeme. Jeder Punkt der Oberfläche einer Schnecke wird von der Gegenschnecke abgestreift.

Des Weiteren wird zwischen gleich- und gegenläufigen Schnecken unterschieden. Die gegenläufigen Doppelschneckenextruder bilden C-förmig geschlossene Kammern, in denen das Polymer proportional zur Schneckendrehzahl gefördert wird. Im Gegensatz zu einer derartigen Zwangsförderung erfolgt das Fördern der Polymere im gleichläufigen Doppelschneckenextruder hauptsächlich durch die Schleppströmung. Sie beruht auf dem Fließen der Schmelze entlang der rotierenden Schneckenoberfläche und dem Haften an der Zylinderwand. Der Schneckenkanal ist in Längsrichtung beidseitig offen. Im Zwickelbereich gleiten die Schnecken mit gleicher Relativgeschwindigkeit eng aneinander vorbei, was eine Selbstreinigung der Schnecken bewirkt. In Bild 3.4 ist der schematische Aufbau eines gleichlaufenden, dichtkämmenden Doppelschneckenextruders dargestellt.

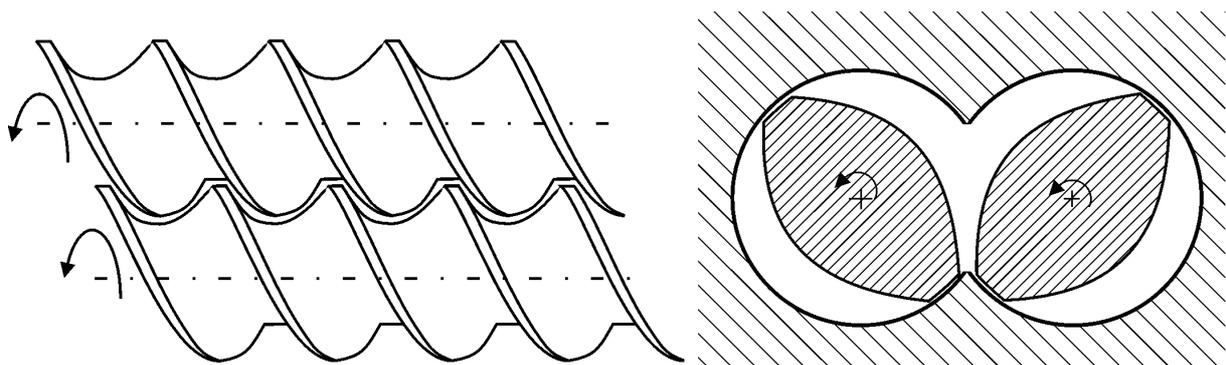


Bild 3.4: Anordnung der Schnecken eines gleichlaufenden, dichtkämmenden Doppelschneckenextruders

Während bei Einschneckenextrudern bestimmte geometrische Größen frei einstellbar sind, ergeben sich bei Doppelschneckenextrudern aufgrund des Bewegungsprinzips geometrische Abhängigkeiten. Diese sind in [16] [17] zusammenfassend dargestellt.

### 3.3.1 Konstruktive Gestaltung

In der Entgasungszone ist der Extruder durch die Schmelze nur teilgefüllt. Der Füllgrad (s. Kap. 3.3.2) sowie Form und Größe der sich einstellenden freien Oberfläche der Polymere (s. Kap. 3.3.3) beeinflussen das Entgasen. Das Berechnen von Füllgrad und Oberfläche erfolgt aus den geometrischen Größen der Schnecke. Diese sind für zweigängige Schnecken in Bild 3.5 und Bild 3.6 angegeben. Für das Berechnen dieser Größen müssen der Außendurchmesser der Schnecke, der Achsabstand der beiden Schnecken, die Gangzahl sowie die Gangsteigung und die Länge der Entgasungszone bekannt sein.

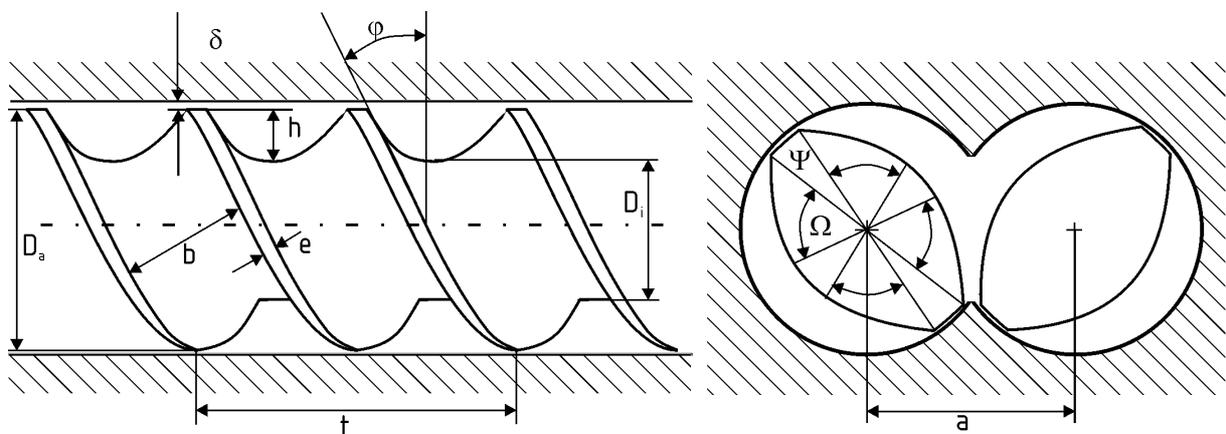


Bild 3.5: Geometrische Größen eines zweigängigen Doppelschneckenextruders

In Tabelle 3.1 sind die geometrischen Größen zusammenfassend dargestellt. Eine Teilfüllung der Doppelschnecke in der Entgasungszone wird durch das Vergrößern der Gangsteigung erreicht. Ein Vergrößern der Gangtiefe, wie es bei Einschnecken erfolgt, ist nicht möglich. Für das Bestimmen des Füllgrads muss die Form der Kanaltiefe bekannt sein. Diese ist durch die anderen geometrischen Größen festgelegt. In Bild 3.6 ist das Profil des Kanals dargestellt.

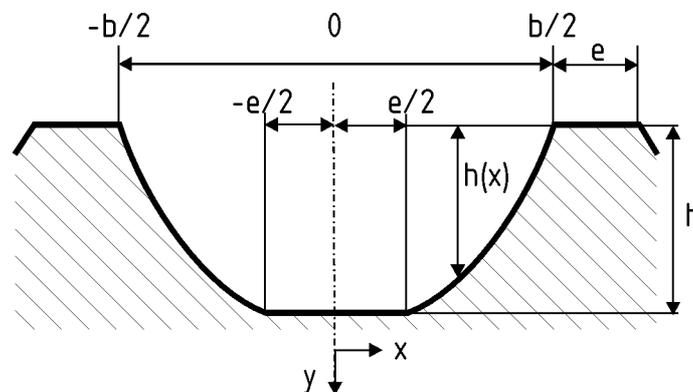


Bild 3.6: Kanaltiefe eines Schneckenelements

Die Kanaltiefe  $h(x)$  wird als Funktion der Koordinate  $x$  durch

$$h(x) = \frac{D_a}{2} \left[ 1 + \cos \left( \frac{2\pi(x - e/2)}{t \cos \varphi} \right) \right] - \sqrt{a^2 - \left( \frac{D_a}{2} \right)^2 \sin^2 \left( \frac{2\pi(x - e/2)}{t \cos \varphi} \right)} \quad (3.1)$$

angegeben.

Tabelle 3.1: Geometrische Größen eines Doppelschneckenextruders

Größe	Symbol und Berechnung	Gl.
Außendurchmesser Schnecke	$D_a$	
Innendurchmesser Schnecke	$D_i$	
theoretischer Achsabstand	$a$	
Gangsteigung	$t$	
Gangzahl	$i$	
Länge	$L$	
maximale Kanaltiefe	$h = \frac{D_a - D_i}{2} = D_a - a$	(3.2)
mittlere Kanaltiefe	$\bar{h} = \frac{A_{\text{Kanal}}}{b}$	(3.3)
maximale Kanalbreite	$b = \frac{t}{i} \cos \varphi - e$	(3.3)
Stegbreite	$e = \frac{1}{2} \Psi D_a \sin \varphi$	(3.4)
Gangsteigungswinkel	$\varphi = \arctan \left( \frac{t}{\pi D_a} \right)$	(3.5)
Eingriffs-/ Flankenwinkel	$\Omega = 2 \arccos \left( \frac{a}{D_a} \right) = \frac{\pi}{i} - \Psi = 2\alpha_F$	(3.6)
Kammwinkel	$\Psi = \frac{\pi}{i} - 2 \arccos \left( \frac{a}{D_a} \right) = \frac{\pi}{i} - \Omega$	(3.7)
Querschnittsfläche Kanal	$A_{\text{Kanal}} = \left( \frac{\pi}{4} D_a^2 - A_{\text{Schn}} \right) \frac{\sin \varphi}{i}$	(3.8)

### 3.3.2 Füllgrad und Verweilzeit

Die konstruktive Gestaltung der Schneckenkanäle eines Doppelschneckenextruders wird durch den Durchmesser, den Achsabstand sowie die Gangsteigung und die Gangzahl beschrieben. Mit der geometrischen Gestaltung und der Drehzahl der Schnecken wird der theoretisch maximale Volumenstrom für drucklose Förderung berechnet. Ist der geförderte Volumenstrom geringer als der theoretisch maximale, so ist der Schneckenkanal nur teilgefüllt. Der Füllgrad

$$\varepsilon = \frac{\dot{V}}{\dot{V}_0} \quad (3.9)$$

ist das Verhältnis des geförderten Volumenstroms  $\dot{V}$  zum theoretisch maximalen Volumenstrom  $\dot{V}_0$ . Für den Füllgrad von  $\varepsilon=1$  sind die Schneckenkanäle vollständig gefüllt. Der theoretisch maximale Volumenstrom lautet

$$\dot{V}_0 = \frac{1}{2}(2i-1)A_{\text{Kanal}}\pi(D_a - \bar{h})\cos\varphi n. \quad (3.10)$$

Darin wird mit  $A_{\text{Kanal}}$  der mit Gl. (3.8) berechnete Kanalquerschnitt und mit  $n$  die Drehzahl der Schnecke bezeichnet. Todd [18] gibt den maximalen theoretischen Volumenstrom mit

$$\dot{V}_{0,\text{Todd}} = 0,5A_{\text{frei}}tn \quad (3.11)$$

an. Darin ist  $A_{\text{frei}}$  die freie Querschnittsfläche der nicht vom Schneckenprofil bedeckten Querschnittsfläche der achtförmigen Gehäusebohrung

$$A_{\text{frei}} = A_{\text{Gehäuse}} - 2A_{\text{Schnecke}}. \quad (3.12)$$

Die Querschnittsfläche der achtförmigen Gehäusebohrung wird mit

$$A_{\text{Gehäuse}} = \frac{1}{2}(\pi - \alpha_F)D_a^2 + \frac{1}{2}aD_a \sin\alpha_F \quad (3.13)$$

berechnet, der Querschnitt des Schneckenprofils mit

$$A_{\text{Schnecke}} = i\alpha_F a^2 - \frac{1}{2}iaD_a \sin\alpha_F + \frac{1}{2}i\Psi\left(a^2 - aD_a + \frac{1}{2}D_a^2\right). \quad (3.14)$$

In Bild 3.7 sind die Flächen der Querschnitte von Schnecke, Gehäuse sowie der freie Querschnitt dargestellt.

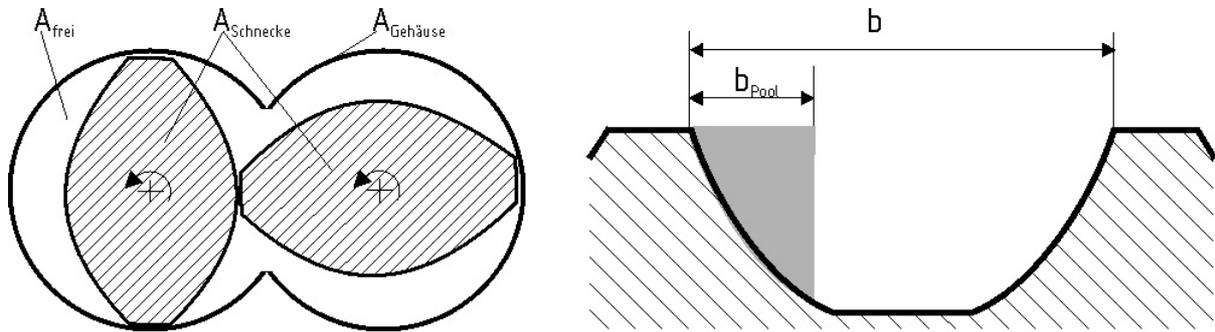


Bild 3.7: Geometrische Größen zum Berechnen des Füllgrads und der Verweilzeit

Der mit Gl. (3.9) berechnete Füllgrad wird auch als volumetrischer Füllgrad bezeichnet. Der optische Füllgrad bezeichnet das Verhältnis aus der Breite des vor der Schneckenflanke rotierenden Schmelzepools zur maximalen Kanalbreite

$$\varepsilon_{\text{opt}} = \frac{b_{\text{Pool}}}{b} \quad (3.15)$$

Aufgrund der in Bild 3.7 dargestellten Form des Kanals ist der optische Füllgrad größer als der volumetrische, solange letzterer kleiner als 0,5 ist. Sind die volumetrischen Füllgrade größer als 0,5, so ist der optische Füllgrad kleiner.

Der Füllgrad hat einen direkten Einfluss auf die Verweilzeit des Polymers im teilgefüllten Bereich. Doppelschneckenextruder weisen gegenüber Einschneckenextrudern eine größere Verweilzeitverteilung auf. Je länger die durch die Rückströmung erfolgende Längsmischung, desto breiter ist die Verweilzeitverteilung. Die Verweilzeitverteilung wird mit steigendem Füllgrad enger. Die mittlere Verweilzeit wird berechnet mit dem durch die Teilfüllung eingenommenen freien Querschnitt sowie dem geförderten Volumenstrom zu

$$t_m = \frac{A_{\text{frei}} \varepsilon L}{\dot{V}} \quad (3.16)$$

### 3.3.3 Freie Oberflächen

Der Stofftransport erfolgt in der Entgasungszone aus dem Polymer in die umgebende Gasphase über freie Oberflächen. Diese werden als Schmelzpool in Form eines Wulstes vor der Schneckenflanke sowie an der Innenwand des Zylinders als dünner Film geformt. Zum Berechnen des Stofftransports ist die Kenntnis der Größe der freien Oberfläche erforderlich. Durch die Rotation der Schnecke werden die freien Oberflächen periodisch erneuert. Die Zeitdauer, die ein Fluidelement an der freien Oberfläche verbringt, wird als Erneuerungszeit bezeichnet. Für Pool und Film ergeben sich unterschiedliche Größen und Erneuerungszeiten. Aufgrund der komplexen Geometrie sind diese Größen experimentell schwierig zu bestimmen. In Bild 3.8 sind die freien Oberflächen schematisch dargestellt.

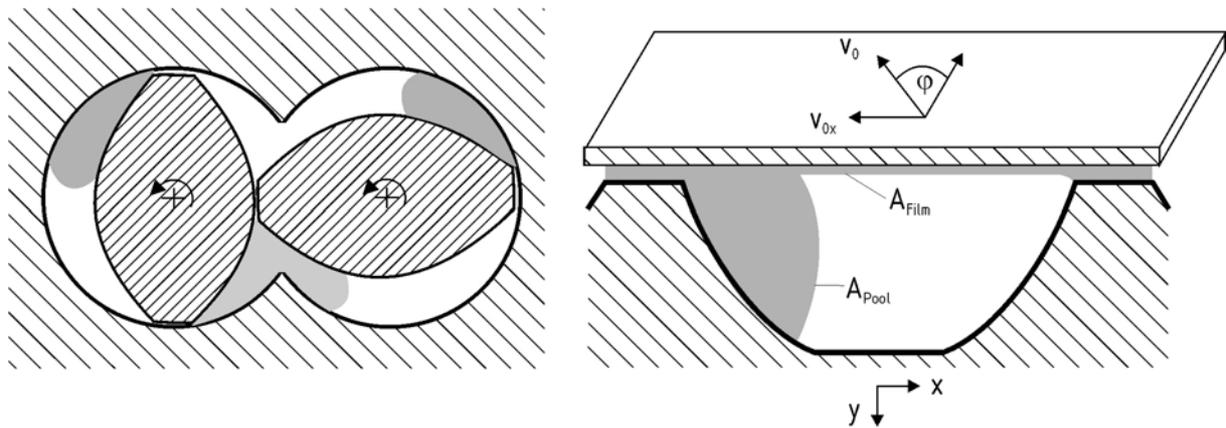


Bild 3.8: Schematische Darstellung der freien Oberflächen in zweigängigen Doppelschneckenextrudern

Latinen [19], Coughlin und Canevari [20] sowie Roberts [21] geben einfache Modelle zum Berechnen der Erneuerungszeiten an. Latinen und Roberts betrachtet dabei jedoch nur den Film, Coughlin und Canevari nur den Pool. Um die Erneuerungszeiten mit größerer Genauigkeit zu berechnen, wird das Rinnenmodell verwendet. In diesem Modell wird die vereinfachende Annahme getroffen, dass der Schneckenkanal als eine in die Ebene abgewinkelte Fläche betrachtet werden kann. Damit können kartesische Koordinaten verwendet werden. Statt der Drehung der Schnecke wird der Zylinder in Form einer Ebene bewegt. Diese gleitet demnach mit der Umfangsgeschwindigkeit der Schnecke

$$v_0 = n \pi D_a \quad (3.17)$$

über die Schneckenstege. Mit  $n$  wird die Drehzahl der Schnecke bezeichnet. Damit ist auch die Geschwindigkeit in  $x$ -Richtung durch

$$v_{0x} = n \pi D_a \sin \varphi \quad (3.18)$$

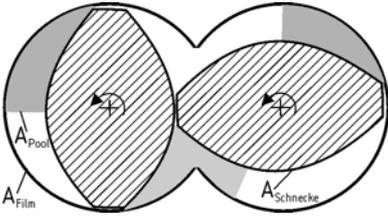
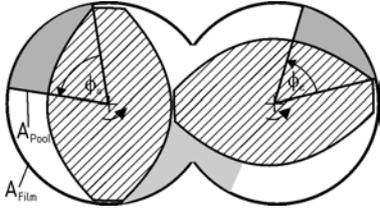
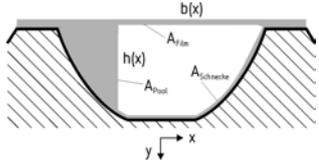
festgelegt. Durch diesen Anteil an der Umfangsgeschwindigkeit wird das Polymer in Pool und Film bewegt. Die Größe der freien Oberfläche sowie Erneuerungszeiten von Pool und Film in Doppelschneckenextrudern sind in Tabelle 3.2 für die Modelle von Schuler [22], Grefenstein [23] und Reimann [24] sowie für das Modell von Collins, Denson und Astarita [25] vergleichend dargestellt. Mit  $A_{\text{Pool}}$  und  $t_{\text{Pool}}$ ,  $A_{\text{Film}}$  und  $t_{\text{Film}}$  und  $A_{\text{Schnecke}}$  und  $t_{\text{Schnecke}}$  werden die Größe der freien Oberfläche sowie die Erneuerungszeit des Pools, des Films und des Schneckenrunds bezeichnet. Die Erneuerungszeit des Pools wird als Quotient von der Höhe des Pools zur Geschwindigkeit der bewegten Ebene dargestellt. Während Schuler die maximale Gangtiefe Gl (3.2) verwendet, wird in den anderen beiden Modellen eine Höhe des Schmelzepools verwendet, die vom Füllgrad abhängt. Moffatt [26] gibt an, dass die Geschwindigkeit einer freien Oberfläche senkrecht zu einer bewegten Wand um den Faktor  $2/\pi$  kleiner ist als die Geschwindigkeit der bewegten Wand. Dieses wird von Collins, Denson und Astarita Gl (3.23) berücksichtigt.

Zum Berechnen der Größe der freien Oberfläche des Pools wird dessen Höhe mit der Länge des abgewickelten Schneckenkanals multipliziert. Schuler berücksichtigt dabei, dass im Eingriffsbereich der Schnecken die freie Oberfläche des Pools nicht vorhanden ist. Die freie Oberfläche des Films ergibt sich aus der Differenz der Mantelfläche der achtförmigen Gehäuseöffnung, der vom Schmelzpool an der Zylinderwand überdeckten Fläche, sowie durch die Kammfläche der Schneckenelemente. Die sich daraus ergebenden Größen der freien Oberflächen sind durch Gl. (3.19) und Gl. (3.24) gegeben. Schuler sowie Collins, Denson und Astarita geben des weiteren an, dass auch am Schneckenrund ein Film gebildet wird, aus dem die flüchtige Komponente entgast. Mit den Gl. (3.29) und Gl. (3.30) können Oberflächen sowie Erneuerungszeiten berechnet werden. Grefenstein und Reimann gehen davon aus, dass sich in einer teilgefüllten Zone kein Film am Schneckenrund bildet.

Im Bereich der Entgasungsöffnung (s. Kap. 3.3.4) ist die Gehäusewand durch eine Öffnung unterbrochen. An dieser Stelle wird kein Film an der Innenwand des Zylinders ausgestrichen. Daher ist die Größe der zum Stofftransport zur Verfügung stehenden freien Oberfläche des Films geringer. Gleichzeitig ergibt sich eine andere Form des Schmelzepools. Die Oberfläche vergrößert sich, da der den Pool nach oben begrenzende Zylinder im Bereich der Entgasungsöffnung nicht vorhanden ist. Wang, Sakai und Hashimoto [27], Wang und Hashimoto [28] sowie Wang [29] geben die Größe der freien Oberfläche mit und ohne Entgasungsöffnung als Funktion der Drehzahl der Schnecken an. Je geringer die Drehzahl, desto größer ist das Verhältnis von freier Oberfläche ohne Entgasungsöffnung zu freier Oberfläche mit Entgasungsöffnung. Dieses Verhältnis wird zu eins, wenn für einen

konstanten Durchsatz die Drehzahl erhöht wird. Die freie Oberfläche wird als Funktion des Füllgrades für verschiedene Geometrien der Schnecke berechnet.

Tabelle 3.2: Größe der freien Oberfläche sowie Erneuerungszeiten von Pool und Film in zweigängigen Doppelschneckenextrudern

Schuler [22]	Grefenstein/Reimann [23][24]	Collins/Denson/Astarita [25]
		
$A_{\text{Pool}} = 2 \frac{\pi - \alpha_F}{\pi} \frac{2hL}{\sin \varphi}$ (3.19)	$A_{\text{Pool}} = 2 h(\phi_\varepsilon) \frac{L}{\sin \varphi}$ (3.20)	-
$t_{\text{Pool}} = \frac{h}{D_a \pi n \sin \varphi}$ (3.21)	$t_{\text{Pool}} = \frac{h(\phi_\varepsilon)}{D_a \pi n}$ (3.22)	$t_{\text{Pool}} = \frac{\pi}{2} \frac{h(x)}{D_a \pi n \sin \varphi}$ (3.23)
$A_{\text{Film}} = 2 \frac{\pi - \alpha_F}{\pi} D_a \pi L \cdot \left(1 - \frac{2e}{t \cos \varphi}\right) (1 - \varepsilon_{\text{opt}})$ (3.24)	$A_{\text{Film}} = \frac{D_a L}{2} \cdot [(4\pi - 2\Omega) - 2(\phi_\varepsilon + \Psi)]$ (3.25)	-
$t_{\text{Film}} = \frac{1}{2n}$ (3.26)	$t_{\text{Film}} = \frac{D_a}{2D_a \pi n} \cdot [(2\pi - \Omega) - \phi_\varepsilon - \Psi]$ (3.27)	$t_{\text{Film}} = \frac{b(x)}{\pi D_a n \sin \varphi}$ (3.28)
$A_{\text{Schnecke}} = 2a\varepsilon\pi L \left(1 - \frac{2e}{t \cos \varphi}\right) (1 - \varepsilon)$ (3.29)	-	-
$t_{\text{Schnecke}} = \frac{1}{n}$ (3.30)	-	$t_{\text{Schnecke}} = \frac{2\pi}{n}$ (3.31)

### 3.3.4 Entgasungsdom

Die flüchtigen Komponenten werden über eine Öffnung in der Zylinderwand des Extrudergehäuses aus der Entgasungszone abgeführt. Bei der Vorwärtsentgasung befindet sich die Öffnung stromab der Polymerzugabe, bei der Rückwärtsentgasung zwischen Polymerzugabe und Getriebe/Lager. Letztere ist konstruktiv aufwendiger, da das Getriebe vakuumdicht gegenüber der Entgasungszone abgedichtet sein muss. Die Rückwärtsentgasung erfolgt für Massenanteile an flüchtiger Komponente, die deutlich über dem Massenanteil im Gleichgewicht liegen. Barth und Schuler [30] geben diesen Bereich für Massenanteile größer als 5% an. Der Anteil an flüchtiger Komponente kann so auf 50-80% der Eingangskonzentration gesenkt werden. Die Vorwärtsentgasung erfolgt dann anschließend in mehreren Entgasungszonen mit gestuftem Vakuum. Der Vakuumdruck in den Entgasungszonen wird stromab gesenkt, um geringe Anteile an flüchtiger Komponente im Polymer zu erhalten.

Die Entgasungsöffnung wird mit einem Stutzen versehen, dem sog. Entgasungsdom. Dessen konstruktiver Aufbau sowie Position innerhalb der Entgasungszone beeinflussen die Güte der Entgasung sowie die Betriebssicherheit des Extruders. Aufgrund der Drücke im Vakuumbereich in der Entgasungszone können die abzuführenden Dampfmengen hohe Geschwindigkeiten erreichen. Dabei kann es zum Mitriss der Schmelze in den Entgasungsdom kommen. Dort lagert sich das Polymer an den Wänden an, erstarrt und kann somit den Entgasungsdom verstopfen. Um dieses zu verhindern, wird in einigen Fällen die hochfördernde Schnecke sowie teilweise der gesamte Zwickelbereich abgedeckt.

Die verschiedenen Bauformen von Entgasungsdomen sind in Bild 3.8 dargestellt. Wenn das Polymer sehr stark zum Aufschäumen neigt, wird die hochsteigende Polymerschmelze durch eine Stopfschnecke zurück in den Extruder gefördert. Während in den nichtgestopften Entgasungsdomen Geschwindigkeiten des abzuführenden Dampfes von 3 m/s nicht überschritten werden sollen [14], können mit Stopfschnecken Geschwindigkeiten von bis zu 30 m/s erreicht werden. Der Entgasungsdom kann in runder oder rechteckiger Ausführung gefertigt werden. In rechteckiger Ausführung ist die Länge des Entgasungsdoms in Förderrichtung frei einstellbar.

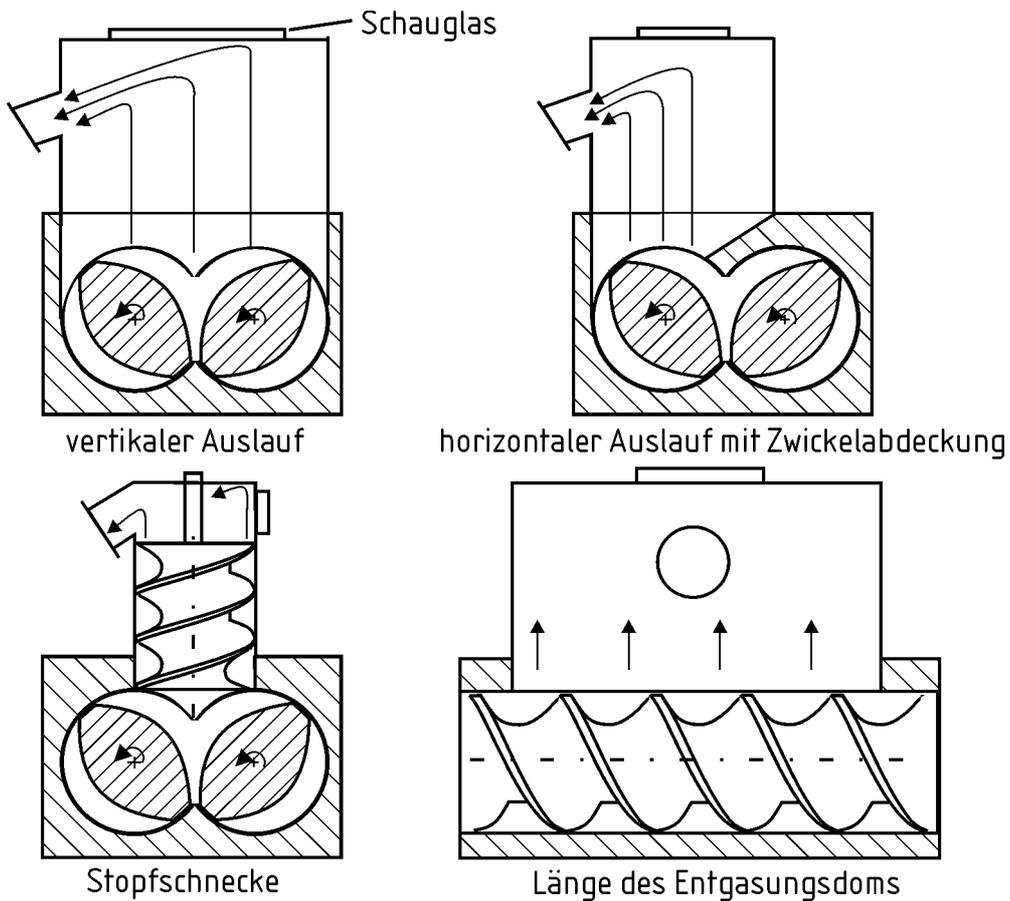


Bild 3.9: Entgasungsdome mit Längsschlitz für Doppelschneckenextruder

Der Entgasungsdom ist in den meisten Fällen oberhalb der Schnecke angebracht. Nicht kondensierte flüchtige Komponente sowie bereits erstarrtes Polymer können wieder in die Polymerschmelze gelangen und diese verschmutzen. Daher wird für Polymere, die in optischen Anwendungen eingesetzt werden, der Entgasungsdom seitlich an der Entgasungszone befestigt. Der Aufbau des Entgasungsdoms zur Seitenentgasung nach Knoll und Woerz [31] ist in Bild 3.9 dargestellt.

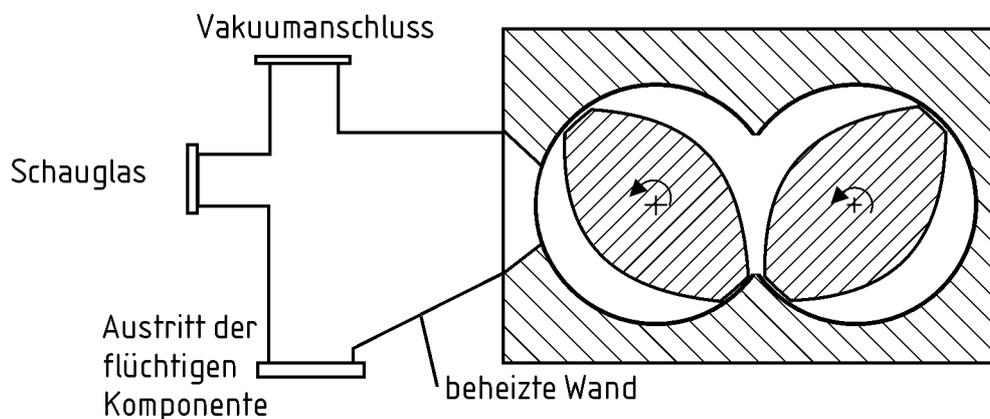


Bild 3.10: Entgasung durch seitlichen Entgasungsdom

## 4 Das Entgasen von Polymeren

Die zumeist experimentellen Arbeiten zum Entgasen von Polymeren gliedern sich in grundlagenorientierte Arbeiten zur Blasen- und Schaumbildung sowie Arbeiten zum Stofftransport in speziellen Apparaten mit und ohne Blasenbildung. Experimentelle Arbeiten zum Entgasen in verschiedenen verfahrenstechnischen Apparaten sind bis 1980 in [32] und bis 1992 in [33] zusammengefasst. Biesenberger und Sebastian [34] sowie Biesenberger [35] geben einen Überblick zum Stand der Forschung bis 1983. Albalak [36] fasst den Stand der Forschung bis 1996 zusammen. In dem folgenden Kapitel werden zunächst die experimentellen und theoretischen Arbeiten zur Blasen- und Schaumbildung beschrieben.

### 4.1 Blasen- und Schaumbildung

Das Bilden von Blasen ist für die Extrusion von Schäumen von Bedeutung. Dort ist es das Ziel, eine gleichmäßige örtliche Verteilung der Blasen sowie deren einheitliche Größe zu erhalten. Während des Entgasens führen Blasen zum Aufschäumen der Polymere. Durch ein Vergrößern der Oberfläche wird ein verbesserter Stofftransport erreicht. Nachdem sich Blasen gebildet haben wachsen diese, koaleszieren und bilden einen Schaum. An der Grenzfläche zwischen Schaum und umgebenden Gasraum platzen die Blasen. Bei Austritt des Polymers aus dem Entgasungsapparat dürfen keine Blasen mehr im Produkt vorhanden sein. Zum Bilden von Blasen muss der Dampfdruck der entlösenden Komponente größer sein als der sie umgebende Druck. Der Übersättigungsgrad wird mit

$$\Delta p_s = p_s - p_U \quad (4.1)$$

angegeben. Darin bezeichnet  $\Delta p_s$  den Übersättigungsgrad,  $p_s$  den Dampfdruck der entlösenden Komponente und  $p_U$  den umgebenden Druck. Die Polymere können durch ein Absenken des Drucks sowie durch ein Erhöhen der Temperatur mit entlösender Komponente übersättigt werden. In diesem Fall kann es zum Bilden von Blasen der entlösenden Komponente kommen. Die Mechanismen der Blasenbildung in Polymeren sind von Yazdi und Beckmann [37] zusammengefasst.

Für das Bilden von Blasen müssen im Polymer Keime aktiviert werden. Blander und Katz [38] unterscheiden zwischen der homogenen und heterogenen Keimbildung. Während der homogenen Keimbildung wird aus einer flüssigen Phase durch lokale Dichteunterschiede eine zweite gasförmige Phase gebildet. Während der heterogenen Keimbildung wird an einer

festen Phase aus der flüssigen die gasförmige Phase gebildet. Die heterogene Keimbildung findet in technischen Apparaten an den Behälterwänden sowie an feinsten Partikeln, die in der Flüssigkeit dispergiert sind, statt. Damit aus Blasenkeimen Blasen entstehen, muss der kritische Blasenradius überwunden werden. Blasen mit einem geringeren Radius als dem kritischen zerfallen, Blasen mit größerem Radius wachsen. Der kritische Radius ist durch

$$R_{\text{krit}} = \frac{2\sigma}{\Delta p_s} \quad (4.2)$$

gegeben. Darin bezeichnet  $\sigma$  die Oberflächenspannung. Zur Keimbildung mit anschließendem Blasenwachstum muss Energie zum Überwinden der Oberflächenspannung des Polymers sowie zum Schaffen einer neuen Gas-/Flüssigkeitsgrenzfläche aufgebracht werden. Colton und Suh [39][40] führen experimentelle Untersuchungen zum Herstellen von feinporigen Schäumen aus Thermoplasten durch. Sie geben an, dass die benötigte Energie für die heterogene Keimbildung geringer als für die homogene ist. Nach Kasner und Meineke [41] können während der Blasenbildung in vernetzten Elastomeren homogene und heterogene Blasenbildung gleichzeitig auftreten.

Mit der Blasenbildungsrate wird die Anzahl der pro Zeiteinheit gebildeten Blasen beschrieben. Nach Blander und Katz [38] hängt sie für die homogene Blasenbildung in flüssigen Einstoffsystemen u.a. von der Oberflächenspannung, von der Temperatur und von dem Übersättigungsgrad ab. Sie stellen eine Gleichung für die Blasenbildungsrate als Funktion dieser Parameter auf. Han und Han [42][43] wenden die Gleichung für das Berechnen der Blasenbildungsrate von Toluol in Polystyrol an. Sie vergleichen die gemessenen Werte mit den berechneten und stellen fest, dass deutlich zu niedrige Bildungsraten berechnet werden. Daher geben sie eine modifizierte Gleichung an, die den diffusiven Transport des Toluols in die Blase hinein berücksichtigt.

Grefenstein [23] führt experimentelle Untersuchungen zum Bilden von Blasen und zum Aufschäumen von Ethylbenzol in Polystyrol durch. Das Polystyrol mit Anteilen an Ethylbenzol zwischen 10% und 80% wird auf 220°C erhitzt und der Dampfdruck des Ethylbenzols gemessen. Der Druck wird dann schlagartig auf Umgebungsdruck abgesenkt. Es kommt erst für einen Übersättigungsgrad von über 1 bar zum Bilden von Blasen. Das Polystyrol schäumt für Ethylbenzolanteile kleiner als 50% auf. Für höhere Anteile kommt es zum Blasensieden, wie es für niedermolekulare Flüssigkeiten charakteristisch ist. Die Intensität des Aufschäumens nimmt mit höheren Übersättigungsgraden und Viskositäten zu.

Während der Extrusion werden Polymere geschert. Der Einfluss der Scherung auf das Bilden von Blasen wird durch experimentelle Untersuchungen von Han und Han [44] nachgewiesen. Polystyrol mit Anteilen an Trichlorflourmethan von bis zu 5% strömt durch einen rechteckigen Kanal. Der Übersättigungsgrad nimmt vom Eintritt in den Kanal bis zum Austritt zu. Das Bilden von Blasen wird entlang eines Querschnitts des Kanals mit einer optischen Messtechnik erfasst. Die größten Schergeschwindigkeiten treten an den Wänden auf. Dort werden auch die meisten Blasen gebildet. Diese treten sogar auf, ohne dass das Polystyrol übersättigt ist.

Biesenberger [45] sowie Biesenberger und Lee [46][47] untersuchen das Bilden von Blasen in einer Modellapparatur. Diese Apparatur ähnelt im Querschnitt dem eines Dünnschichtverdampfers, der in Bild 3.2 dargestellt ist. Die experimentellen Untersuchungen werden mit Polydimethylsiloxan und Methylenchlorid bei Raumtemperatur durchgeführt. Im Schmelzpool vor dem Rotorblatt wird das Polydimethylsiloxan geschert. Das Bilden von Blasen wird für einen Übersättigungsgrad von über 130 mbar sowie einer Schergeschwindigkeit von über  $1 \text{ s}^{-1}$  beobachtet [48]. Biesenberger und Lee [49] geben an, dass für einen gegebenen Übersättigungsgrad die Schergeschwindigkeit oberhalb eines kritischen Wertes liegen muss, um Blasen in Polymerschmelzen zu bilden. Diese kritische Schergeschwindigkeit als Funktion des Übersättigungsgrades ist nicht näher angegeben. Es findet eine heterogene Blasenbildung statt. Blasenkeime sind in Poren kleiner Feststoffpartikeln eingeschlossen. Diese Blasenkeime wachsen während der Druckentlastung an. Durch Scherung werden sie als Blase von der Pore abgelöst. Dieser Vorgang ist in Bild 4.1 dargestellt.

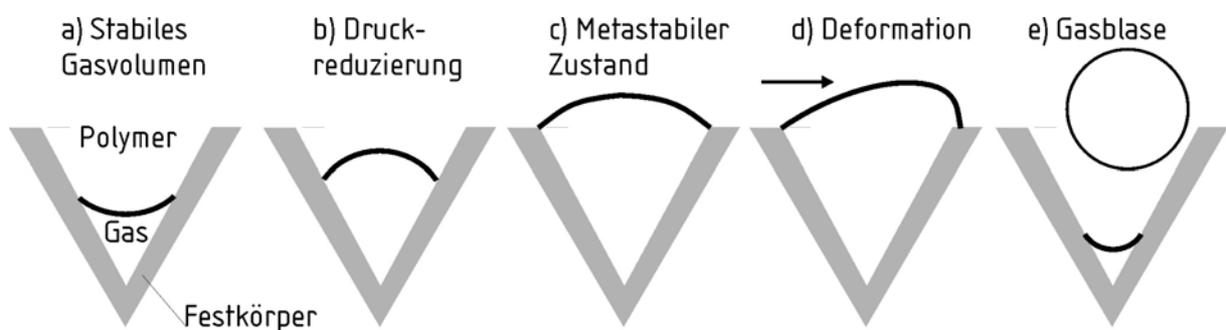


Bild 4.1: Schematische Darstellung des Bildens von Blasen [50]

Ramesh, Rasmussen und Campbell [51] gehen davon aus, dass mikroskopisch kleine Leerstellen im Polymer vorhanden sind. Diese Leerstellen wirken unter dem Einfluss von Scherung als heterogene Keimbildner. Lee [52][53] untersucht das Aufschäumen von Polyethylen in Doppelschneckenextrudern. Die Blasenbildungsrate steigt mit höheren

Schergeschwindigkeiten und Viskositäten an. Er gibt die Blasenbildungsrate als Funktion der Kapillar-Zahl an. Diese ist definiert als das Verhältnis von Scherkräften zu Oberflächenspannungskräften

$$Ca = \frac{R \eta \dot{\gamma}}{4\sigma}. \quad (4.3)$$

Mit  $R$  wird der Durchmesser der Blase, mit  $\eta$  die dynamische Viskosität und mit  $\dot{\gamma}$  die Schergeschwindigkeit bezeichnet.

Albalak, Tadmor und Talmon [54] untersuchen das Bilden von Blasen während der Strangentgasung. Polystyrol mit Anteilen an Pentan und Styrol wird in eine Vakuumkammer extrudiert. Die Stränge werden während des Bildens von Blasen durch flüssigen Stickstoff gekühlt und erstarren dadurch. Mit einem Elektronenmikroskop werden Größe und Form der Blasen untersucht. Diese bilden sich sowohl an der freien Oberfläche als auch in der Mitte des Strangs. Die Blasen haben eine Größe von 100  $\mu\text{m}$ . Direkt an dessen Oberfläche haben sich weitere Blasen mit einer Größe von bis zu 3  $\mu\text{m}$  gebildet. Während des Wachsens einer Blase wird dessen Oberfläche gedehnt. Durch diese Dehnspannung kann es zu einer lokalen Übersättigung an der Oberfläche der größeren Blase kommen, wodurch das Bilden der kleineren Blasen ermöglicht wird [55]. Die Blasenbildung erfolgt an heterogenen Keimen wie es von Biesenberger und Lee [50] angegeben wird.

Tukachinsky, Talmon und Tadmor [56] untersuchen das Bilden von Blasen und Schäumen von Polystyrol in einem Einschneckenextruder. Form und Größe der Blasen sowie die Intensität des Aufschäumens wird wie in [54] beschrieben untersucht. Durch die Deformation der Schmelze im Scherfeld des Extruders bilden sich mehr Blasen als während der Strangentgasung. Die Anzahl der gebildeten Blasen steigt mit höherer Drehzahl an. Das Bilden von Blasen setzt unmittelbar nach dem Eintritt der Schmelze in die Entgasungszone ein. An der Oberfläche der Blasen wird das Bilden von kleineren Blasen beobachtet. Je höher die Drehzahl ist, desto kürzer schäumt das Polystyrol auf.

Neben der Deformation in Scherfeldern kann auch durch Ultraschallwellen das Bilden von Blasen in Polymeren ermöglicht werden. Tukachinsky, Talmon und Tadmor [57] extrudieren Stränge in eine Vakuumkammer und regen diese durch Ultraschall an. Es kommt für geringe Übersättigungsgrade zum Bilden von Blasen und zum Aufschäumen des Strangs. Ultraschall wird von Isayev und Mandelbaum [58] zur Blasenbildung während Extrusion von Schäumen untersucht. Durch Ultraschallwellen kann der Durchmesser der einzelnen Blasen im Schaum gezielt gesteuert werden. Es wird eine engere Verteilung der Blasendurchmesser erreicht.

Biesenberger und Lee [50] gehen davon aus, dass die Partikeln zur heterogenen Keimbildung aus kleinsten Verunreinigungen im Polymer bestehen. Diese sind nicht gewollt, ihre Konzentration wird nicht gesteuert. Um das benötigte Energieniveau für die heterogene Keimbildung herab zu setzen, können gezielt Partikel im Polymer dispergiert werden. Cheng, Bigio und Briber [59] messen das Bilden von Blasen für das System Toluol/Polybutadien. Als heterogene Keimbildner werden Partikel aus Kaliumchlorid mit einer Größe von  $177\ \mu\text{m}$  und einem Massenanteil von 0 bis 65% verwendet. Je niedriger der Druck, desto mehr Blasen werden gebildet. Die Expansion des Schaums ist am größten für einen Partikelanteil von 40%. Wird das Polybutadien in einer Zylinderanordnung geschert [60], so ist die Blasenbildungsrate höher und die notwendige Übersättigung niedriger. Das Polybutadien schäumt unter Scherung stärker auf, das Maximum der Ausdehnung ist geringer. Durch die Scherung werden die Blasen deformiert und können somit platzen.

Yang, Smith, Bigio und Anolick [61] messen das Volumen von aufgeschäumten Polyethylen mit Kohlendioxid als entlösender Komponente für verschiedene Vakuumdrücke. Sie geben an, dass die aufgeschäumte Lösung maximal das Fünffache des ursprünglichen Volumens einnehmen kann. Die Ausdehnung hängt maßgeblich vom Vakuumdruck ab, die Konzentration des Kohlendioxids hat im untersuchten Bereich keinen Einfluss auf die Ausdehnung des Schaums. Mit steigender Viskosität nimmt die Intensität des Aufschäumens von Kohlendioxid in Polybutadien ab [62].

Während des Entgasens werden zum Teil überkritische Fluide eingesetzt [63]. Diese beeinflussen die thermodynamischen Eigenschaften des Polymer-Lösungsmittelgemisches. Eines der am häufigsten eingesetzten überkritischen Fluide ist Kohlendioxid. Dieses wird für Drücke von bis zu 350 bar im Polymer gelöst. Alsoy und Duda [64] berechnen den Diffusionskoeffizienten von Benzol im ternären Gemisch mit Polystyrol und überkritischem Kohlendioxid. Mit steigender Konzentration an Kohlendioxid steigt der Diffusionskoeffizient des Benzols. Kommt es zum Bilden von Blasen, so wachsen diese stärker an, da aufgrund des höheren Diffusionskoeffizienten mehr Benzolmoleküle zur Blase transportiert werden. Goel und Beckmann [65][66] sowie Parks und Beckmann [67] untersuchen die Blasenbildung von überkritischem Kohlendioxid in verschiedenen Polymeren. Mit steigender Konzentration an Kohlendioxid nimmt die Viskosität sowie die Oberflächenspannung der Polymere ab. Letzteres bewirkt, dass der kritische Radius zum Bilden von Blasen verringert wird. Die benötigte Energie zum Bilden von Blasen nimmt ab, es werden mehr Blasen pro Zeiteinheit gebildet.

Während der Schaumbildung kommt es zum Stofftransport aus den Lamellen des Schaums in die Blase. Dieser findet während einer zweiphasigen Blasenströmung statt. Die Stofftransportvorgänge sind komplex. Aus diesem Grund wird zuerst auf den Stofftransport während der Schichtenströmung eingegangen.

## 4.2 Stofftransport aus Schichtenströmungen

Dünnschichtverdampfer und Extruder streichen an ihrer Innenwand dünne Filme aus Polymer aus. Die Dicke dieser Filme liegt für den Extruder im Bereich weniger Zehntel Millimeter. Der sich vor dem Flügelarm bzw. der Schneckenflanke rotierende Pool kann abhängig von der Größe der Maschine mehrere Zentimeter im Durchmesser betragen. Die Schichten von Film und Pool bilden zusammenhängende Oberflächen. Diese grenzen an den umgebenden Gasraum an. Damit ein Stofftransport aus dem Polymer in den Gasraum stattfinden kann, muss ein Konzentrationsgradient vorhanden sein. Dieses wird durch das Verringern des Partialdrucks der flüchtigen Komponente in der Gasphase erreicht. Dazu wird der Gesamtdruck durch Anlegen eines Vakuums abgesenkt. Tritt nur eine flüchtige Komponente aus dem Polymer in die Gasphase über, so besteht diese nur aus der flüchtigen Komponente. Der Partialdruck entspricht in diesem Fall dem Gesamtdruck.

Der Stofftransport im Polymer erfolgt durch Konvektion und Diffusion hin zur freien Oberfläche. Von dort tritt die flüchtige Komponente in die Gasphase über. Der Stofftransport im Polymer läuft aufgrund der niedrigen Diffusionskoeffizienten von niedermolekularen Komponenten langsam ab. Diffusionskoeffizienten werden in Kap. 5.6 berechnet. Der Stofftransport von der Phasengrenzfläche in die Gasphase läuft aufgrund des wesentlich höheren Diffusionskoeffizienten schneller ab. Somit bildet sich ein starker Konzentrationsgradient an der flüssigkeitsseitigen Phasengrenzfläche aus. Der Stofftransportwiderstand liegt in der flüssigen Phase. In Bild 4.2 ist ein Modell für den Stofftransport einer flüchtigen Komponente aus einem dünnen Polymerfilm in den Gasraum dargestellt. Mit  $c_{s,pf}$  und  $p_{s,pf}$  sind der Molanteil sowie der Partialdruck der flüchtigen Komponente an der flüssigkeitsseitigen bzw. gaseitigen Phasengrenzfläche beschrieben. Der Partialdruck in unendlicher Entfernung von der Phasengrenzfläche wird durch  $p_{s,\infty}$  angegeben. Die Ausdehnung des Films wird mit  $L_{\text{Film}}$ , die Dicke des Films mit  $\delta_{\text{Film}}$  angegeben,  $x$  ist eine Koordinate.

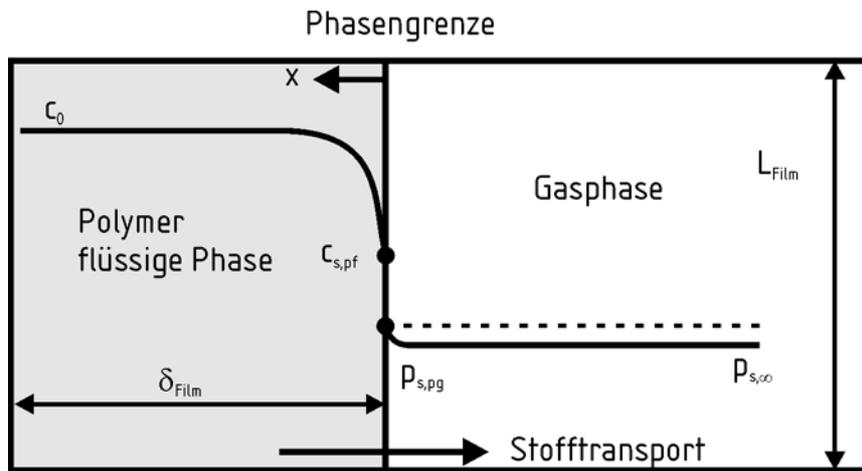


Bild 4.2: Modell für den Stofftransport aus einem dünnen Polymerfilm in die Gasphase.

Die zeitliche Änderung der Konzentration  $c$  der flüchtigen Komponente im Polymer für konstante Dichten und Diffusionskoeffizienten wird durch

$$\frac{\partial c}{\partial t} + v \nabla c = D \nabla^2 c + R \quad (4.4)$$

beschrieben [68]. Hierin ist  $t$  die Zeit,  $v$  die Geschwindigkeit und  $D$  der Diffusionskoeffizient. Der erste Term der linken Seite beschreibt die zeitliche Änderung der Konzentration, der zweite den Transport durch Konvektion, der erste Term der rechten Seite beschreibt den Transport durch Diffusion, mit  $R$  werden Reaktionsterme berücksichtigt. Für den in Bild 4.2 dargestellten ruhenden Film ergibt sich ohne Konzentrationsquellen oder -senken das 2. Ficksche Gesetz zu

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D \frac{\partial^2 c}{\partial x^2}. \quad (4.3)$$

Nimmt in einem Zeitintervall die Konzentration  $c_0$  an der Rückseite des Film nicht ab und stellt sich an der Phasengrenzfläche die konstante Konzentration  $c_e$  ein, so ist die dimensionslose Konzentration durch

$$\frac{c - c_e}{c_0 - c_e} = \operatorname{erf} \left[ \frac{x}{2\sqrt{Dt}} \right] \quad (4.4)$$

gegeben. Mit Gl. (4.4) wird dann die Stoffstromdichte mit dem 2. Fickschen Gesetz zu

$$\dot{n} = (c_0 - c_e) \sqrt{\frac{D}{\pi t}} \quad (4.5)$$

berechnet. In Apparaten mit rotierenden Einbauten werden die freien Oberflächen periodisch erneuert. Wird Gl. (4.5) über die Erneuerungszeit des Films  $t_{\text{Film}}$  integriert, so ergibt sich die Stoffstromdichte aus dem Film  $\dot{n}_{\text{Film}}$  zu

$$\dot{n}_{\text{Film}} = \frac{1}{t_f} \int_0^{t_f} \dot{n} dt = 2 \sqrt{\frac{D}{\pi t_{\text{Film}}}} (c - c_e). \quad (4.6)$$

Durch Gl. (4.6) wird der einfachste Fall des von Higbie [70] und Danckwert [70] aufgestellten Oberflächenerneuerungsmodells beschrieben. Dieses ist in der Literatur auch als Penetrationsmodell bekannt. Es ist in diesem Fall jedoch nur gültig, wenn innerhalb der Erneuerungszeit des Films die Konzentration  $c_0$  an der Rückseite des Films nicht abnimmt. Es muss daher

$$\frac{c(\delta_{\text{Film}}, t_{\text{Film}}) - c_e}{c_0 - c_e} = \text{erf} \left[ \frac{\delta_{\text{Film}}}{2 \sqrt{D t_{\text{Film}}}} \right] > 0,99 \quad (4.7)$$

gelten. Wird Gl. (4.7) nach der Fourier-Zahl aufgelöst, so ergibt sich

$$Fo = \frac{t_{\text{Film}}}{\delta_{\text{Film}}^2 / D} < 0,1. \quad (4.8)$$

Die Oberflächenerneuerungstheorie darf daher nur für  $Fo < 0,1$  angewendet werden. Mit Gl. (4.6) wird der Stoffübergangskoeffizient zu

$$\beta_{\text{Film}} = 2 \sqrt{\frac{D}{\pi t_{\text{Film}}}} \quad (4.9)$$

berechnet.

Aufgrund der Kettenstruktur haben Polymere keine einheitliche Molmasse sondern eine Molmassenverteilung. Deswegen wird zum Berechnen des Stofftransportes die Konzentration der flüchtigen Komponente in Massenanteilen  $\xi$  angegeben. Schuler [22] überträgt das Oberflächenerneuerungsmodell auf den Doppelschneckenextruder. Der Wirkungsgrad der Entgasung  $\eta^*$  wird mit

$$\eta^* = \frac{\xi_0 - \xi}{\xi_0 - \xi_e} = 2\rho \sqrt{\frac{D}{\pi}} \frac{\sum_{i=1}^n \frac{A_i}{\sqrt{t_i}}}{\dot{M}} \quad (4.10)$$

berechnet. Hierin ist  $\xi_0$  der Massenanteil der flüchtigen Komponente im Polymer am Eintritt in die Entgasungszone,  $\xi$  am Austritt,  $\xi_e$  ist der Gewichtsanteil im thermodynamischen

Gleichgewicht,  $\rho$  die Dichte der binären Mischung aus Polymer und flüchtiger Komponente,  $\dot{M}$  der Massenstrom des Polymers und  $A_i$  und  $t_i$  die in Kap. 3.3.3 berechneten freien Oberflächen sowie Erneuerungszeiten. Der letzte Term der rechten Seite wird von Schuler als Entgasungskennzahl bezeichnet. Mit der Entgasungskennzahl ist das Scale-up von Versuchsauf Produktionsmaschinen möglich. Für konstante Entgasungskennzahlen ist der Wirkungsgrad der Entgasung gleich.

Latinen [19] nimmt an, dass das Polymer im Extruder als ebener Film in axialer Richtung strömt. Senkrecht zur Strömungsrichtung findet der Stofftransport statt. Eine Stoffbilanz für einen diskreten Abschnitt in der Entgasungszone setzt sich aus drei Termen

$$\frac{d^2c}{dX^2} - Pe \frac{dc}{dX} - EZ(c - c_e) = 0 \quad (4.11)$$

zusammen. Damit werden der Transport durch axiale Vermischung, der Transport durch die Zwangsförderung im Extruder sowie der Transport durch die freie Oberfläche beschrieben. Die Peclet-Zahl  $Pe$  ist definiert als

$$Pe = \frac{Lv}{D} \quad (4.12)$$

mit  $v$  als Geschwindigkeit,  $L$  als Länge der Entgasungszone und  $D$  als Diffusionskoeffizient. Die Peclet-Zahl ist ein Maß für die axiale Vermischung, für kleine Peclet-Zahlen ist das Polymer in der Entgasungszone ideal gemischt, große Peclet-Zahlen bedeuten eine reine Propfenströmung. Die Kennzahl  $EZ$  ist definiert als

$$EZ = \frac{\beta UL}{\dot{M}} \quad (4.13)$$

mit  $\beta$  als Stoffübergangskoeffizienten und  $U$  als dem zum Entgasen zur Verfügung stehenden freien Umfang des Entgasungsextruders. Padberg [71] vernachlässigt den Term für die axiale Durchmischung. Als Lösung bekommt er

$$\ln \frac{\xi_0 - \xi_e}{\xi - \xi_e} \sim \frac{\sqrt{n}}{\dot{M}} \quad (4.14)$$

Die natürlich logarithmierte Änderung des Massenanteils ist der Wurzel aus der Drehzahl der Schnecken dividiert durch den Massenstrom proportional. Werner [14] löst Gl. (4.11). Je größer die Kennzahl  $EZ$  sowie die Peclet-Zahl werden, desto höher ist auch der Wirkungsgrad der Entgasung. Werner überträgt Gl. (4.11) auf zweigängige, gleichsinnig drehende Doppelschneckenextruder. Er gibt die Kennzahl  $EZ$  als Funktion des Füllgrads für

verschiedene Drehzahlen und Verhältnisse der Gangsteigung zum Schneckendurchmesser an. Damit können für Schnecken unterschiedlicher Abmessungen Stoffübergangskoeffizienten berechnet werden.

Secor [72] entgast Freon aus Polyisobutylene indem Luft durch die freien Schneckengänge in einem gleichsinnig drehenden Doppelschneckenextruder geleitet wird. Der Stofftransportwiderstand liegt nur in der flüssigen Phase. Der größte Stofftransport findet nach Secor aus dem Schmelzpool vor der Schneckenflanke statt. Der Stofftransport aus dem Film an der Innenseite des Zylindergehäuses ist zu vernachlässigen. Collins, Denson und Astarita [73] geben Anzahl (NTU) und Länge (LTU) einer Transfereinheit an. Letztere ist proportional zum Massenstrom des Polymers dividiert durch den Stoffübergangskoeffizienten. Die Multiplikation von Anzahl und Länge der Transfereinheit ergibt die Länge der Entgasungszone. Collins, Denson und Astarita [25] messen den Stoffübergang von Freon aus Polyisobutylene in einem Doppelschneckenextruder. Mit dem Oberflächenerneuerungsmodell berechnen sie Stoffübergangskoeffizienten für den Stofftransport aus Film an Zylinderwand und Schneckenrund sowie dem Pool vor der Schneckenflanke. Diese sind um den Faktor drei größer als die anhand der experimentellen Ergebnisse berechneten. Sie geben an, dass die zum Stofftransport berechnete freie Oberfläche als zu groß angenommen wird. Martin [74] untersucht den Einfluss der Gangsteigung auf das Entgasen von Polyethylen. Je geringer die Steigung, desto geringer ist der Massenanteil am Austritt aus der Entgasungszone.

Foster und Lindt [75] wenden das Oberflächenerneuerungsmodell auf einen gegensinnig drehenden Doppelschneckenextruder an. Die Änderung der Konzentration ist proportional der Wurzel der Drehzahl. Dieses wird von Sakai und Hashimoto [76] durch experimentelle Untersuchungen bestätigt. Valsamis und Canedo [77] untersuchen den Einfluss des Füllgrades in einem gegensinnig rotierendem Mischer. Der Wirkungsgrad ist für Füllgrade kleiner als 0,4 konstant. Poltersdorf, Schmidt und Han [78] geben an, dass für geringere Spaltabstände trotz kürzerer Diffusionswege die Konzentration aufgrund des geringeren Volumens der Polymere in der Entgasungszone ansteigt. Powell [79] gibt an, dass für das Entgasen von vernetztem Polydimethylsiloxan in gegen- und gleichsinnig drehenden Doppelschneckenextruder gleiche Wirkungsgrade erzielt werden können.

Latinen [19] gibt an, dass in Einschneckenextrudern das Polymer nicht homogen vermischt ist. Aus diesem Grund werden längere Entgasungszonen benötigt als mit der Oberflächenerneuerungstheorie berechnet. Rodi [80][81] berechnet das Konzentrationsfeld im Schmelzpool mit dem Rinnenmodell unter Berücksichtigung des diffusiven und konvektiven

Stofftransportes. Die Form der freien Oberfläche wird iterativ berechnet. Die Konzentration in diesem Bereich ist geringer als die im Inneren des Pools. Es liegt kein homogenes Konzentrationsfeld vor.

### **4.3 Stofftransport aus Blasenströmungen**

Mehrphasige Strömungen treten häufig während des Verarbeitens und Aufbereitens von Polymeren auf [82]. Die Blasenströmung ist dabei sowohl für die Extrusion von Schäumen als auch für das Entgasen von besonderer Bedeutung. Dey und Biesenberger [83] führen experimentelle Untersuchungen in einem Einschneckenextruder durch. Eine durchsichtige Trommel rotiert um die ruhende Schnecke. Sie beobachten ein Aufschäumen des Polymers. Han und Han [83] beobachten die Bewegung von Luftblasen in wässrigen Lösungen von Polyacrylamid. Dazu verwenden sie transparente Laboranlagen, in welchen die Strömung in Ein- und Zweischnckenextrudern nachgebildet wird. Im Einschneckenextruder sammeln sich die Luftblasen in der Nähe der freien Oberfläche. Dort koaleszieren die Blasen und steigen zur freien Oberfläche auf. Die Blasenströmung wird im Doppelschneckenextruder stark durch den Füllgrad beeinflusst.

Biesenberger und Kessidis [85] untersuchen das Entgasen von Styrol aus Polystyrol während der Schichtenströmung und der Blasenströmung. Sie messen einen verbesserten Stoffübergang aus der Blasenströmung. Die zum Entgasen zur Verfügung stehende freie Oberfläche wird durch das Bilden von Blasen vergrößert. Der Stofftransport erfolgt nicht mehr wie während der Schichtenströmung aus zusammenhängenden Schichten sondern aus dünnen Schaumlamellen. Die Dicke der Lamellen liegt im Mikrometer-Bereich. Nachdem sich Blasen gebildet haben wachsen diese, koaleszieren und bilden einen Schaum. Für binäre Mischungen bestehen die Blasen im Polymer nur aus der flüchtigen Komponente. Der Stofftransport ist erst abgeschlossen, wenn die Blasen an der Phasengrenze zum umgebenden Gasraum platzen. Kearney und Hold [86] untersuchen das Zerplatzen von Blasen in einem rotierenden Entgasungsapparat. Höhere Drehzahlen führen zu einer höheren Deformation. Dieses führt zum Platzen der Blasen und somit zu einem höheren Stofftransport. Foster und Lindt [87] beobachten in der Entgasungszone eines Doppelschneckenextruder den Übergang von einer Blasen- zu einer Schichtenströmung. Das intensive Aufschäumen ist nach einem Viertel der Entgasungszone abgeschlossen.

Die flüchtigen Komponenten gehen in die Gasphase über. Diese kann aus Dämpfen sowie aus nicht kondensierbaren Gasen bestehen. Mit Vakuumpumpen werden diese Komponenten aus der Entgasungszone entfernt [88][89]. Je nach Konzentration und Flüchtigkeit der abzuführenden Komponente liegen die Drücke im Bereich von 1-500 mbar. Die entfernten Komponenten werden soweit möglich kondensiert und dann wiederverwendet.

Während des sog. Restentgasens [90] müssen Massenanteile an flüchtiger Komponente im Bereich weniger ppm erreicht werden. Aufgrund der schon geringen Massenanteile am Eintritt kommt es zu keiner Blasen- und Schaumbildung der flüchtigen Komponente. In diesem Fall werden Schleppmittel eingesetzt [91]. Schleppmittel wie Kohlendioxid, Stickstoff oder Wasser werden in das Polymer vor der Entgasungszone mit einem Massenanteil von bis 2% [92] eingemischt. Durch den hohen Dampfdruck in der Entgasungszone bildet es Blasen und schäumt auf. Die zu entgasende flüchtige Komponente diffundiert in die Blasen, es steht eine größere Oberfläche für den Stofftransport zur Verfügung. Die Gasphase in der Entgasungszone besteht aus einem Gemisch aus Schleppmittel und flüchtiger Komponente. Für ein konstantes Vakuum ist der Partialdruck der flüchtigen Komponente in der Gasphase im Gemisch mit dem Schleppmittel geringer. Dadurch wird das treibende Konzentrationsgefälle für den Stofftransport erhöht. Wie für das Stoffsystem Styrol/Wasser bildet das Schleppmittel in einigen Fällen mit der flüchtigen Komponente ein azeotropes Gemisch. Die Siedetemperatur des Gemisches wird gesenkt, das Bilden von Blasen erleichtert.

Biesenberger und Lee [48] führen experimentelle Untersuchungen zum Einfluss verschiedener Parameter auf das Entgasen von Methylenchlorid aus Polydimethylsiloxan in einer Modellapparatur durch. Der größte Stofftransport erfolgt während des Aufschäumens der Polydimethylsiloxans. Im Polymer-Lösungsmittelgemisch eingeschlossene Luftblasen verbessern den Wirkungsgrad des Entgasens. Für höhere Schergeschwindigkeiten wird der Stofftransport erhöht. Die Viskosität wird zwischen 100 und 600 Pas variiert. Im untersuchten Bereich hat sie keinen Einfluss auf das Entgasungsergebnis.

Kapfer [93] untersucht das Entgasen von Ethylen aus Polyethylen mit Wasser als Schleppmittel in einem Doppelschneckenextruder. Wird der Durchsatz für eine konstante Drehzahl erhöht, so verschlechtert sich der Wirkungsgrad. Der Füllgrad nimmt zu, die Schmelzeoberfläche nimmt im Verhältnis zum Schmelzevolumen ab. Durch das Verdampfen des Wassers wird die Schmelze gekühlt. Aus diesem Grund muss die Zylinderwand beheizt werden, um den hohen Dampfdruck des Ethylens zu erhalten. Je höher die Eingangskonzentration desto größer ist der Einfluss des Vakuums auf das Entgasungsergebnis [94].

Reimann [24] misst den Stofftransport während des Entgasens in einem gleichsinnig drehenden Doppelschneckenextruder mit einem Schneckendurchmesser von 30 mm. Mit den experimentellen Ergebnissen berechnet er das Produkt von Stoffübergangskoeffizient und der zum Entgasen zur Verfügung stehender Oberfläche. Aufgrund der gebildeten Blasen ist die innere Oberfläche des Schaums nicht bekannt. Stoffübergangskoeffizient und Oberfläche können nicht getrennt voneinander bestimmt werden. Des Weiteren berechnet er Stoffübergangskoeffizienten mit dem Oberflächenerneuerungsmodell unter der Annahme, dass das Entgasen aus zusammenhängenden Schichten erfolgt. Um die so berechneten Werte an die gemessenen Werte anzupassen, führt er einen sog. Oberflächenvergrößerungsfaktor ein. Dieser ist definiert als das Verhältnis der scheinbaren Oberfläche des Schaums dividiert durch die Oberfläche des Films und des Pools ohne Schaum. Zum Berechnen der scheinbaren Oberfläche des Schaums verwendet er die mit dem Oberflächenerneuerungsmodell berechneten Stoffübergangskoeffizienten. Der Oberflächenvergrößerungsfaktor steigt mit sinkendem Vakuumdruck und höheren Anteilen an Schlepptmittel an. Des Weiteren untersucht Reimann den Einfluss der Länge der Entgasungszone. Dazu variiert er die Länge zwischen 4,2 und 10,4 L/D. Der Entgasungsdom befindet sich am Ende der Entgasungszone. Je länger die Entgasungszone desto geringer ist die Austrittskonzentration. Der Stofftransport ist im ersten Viertel der Entgasungszone am größten. Dort ist der Wirkungsgrad am höchsten.

Mehta, Valsamis und Tadmor [95] messen das Entgasen in einem gleichsinnig drehenden Scheibenapparat. Wie in einem Extruder erfolgt der Stofftransport aus Film und Schmelzpool. Die Dicke des Films wird im Bereich von 0,06 mm bis 0,22 mm variiert. Für dickere Filme beobachten sie einen besseren Stofftransport. Sie geben an, dass sich im Film Blasen gebildet haben, die in dickeren Filmen stärker wachsen können. Dadurch diffundiert mehr flüchtige Komponente in die Blasen, der Stofftransport ist höher. Wird die Drehzahl der rotierenden Einbauten erhöht und damit die Lebensdauer der Oberfläche des Films verkürzt, ergeben sich für unterschiedliche Filmdicken gleiche Wirkungsgrade. Durch die kurze Lebensdauer des Films haben die Blasen nicht genügend Zeit zu wachsen, an die Oberfläche zu gelangen und dort zu platzen.

Es gibt zur Zeit keine wissenschaftlich gesicherten Methoden zum Berechnen des Stofftransports während der Blasenströmung. Chella und Lindt [96] unterteilen den Schaum in Zellen gleicher Größe. Eine Zelle kann aus mehreren Blasen bestehen. Sie berechnen die Anzahl, Größe und das Wachstum der Zellen mit Hilfe von Ergebnissen experimenteller Untersuchungen zum Ausdehnen des Schaums in ruhenden Polymeren. Lindt und Foster [97] übertragen dieses Zellenmodell auf Doppelschneckenextruder und berechnen das Produkt von Stoffübergangskoeffizient und der zum Entgasen zur Verfügung stehenden freien Oberfläche.

Für ein anderes Modell benötigen Foster und Lindt [98][99] die Blasenbildungsrate zum Berechnen des Stoffübergangskoeffizienten. Für die Blasenbildungsrate passen sie zwei Parameter aus Ergebnissen experimenteller Untersuchungen an.

Yang und Bigio [100] berechnen den Wirkungsgrad für das Entgasen mit Hilfe von Schleppmitteln. Im Polymer bilden sich Blasen, die nur aus der flüchtigen Komponente und Blasen, die nur aus dem Schleppmittel bestehen. Aufgrund des Stofftransportes in die Blasen wachsen diese an, das Polymer schäumt auf. Das Aufschäumen ist nach der ersten Sekunde abgeschlossen. Da noch keine Blasen zerplatzt sind, hat noch kein Stofftransport in die umgebende Gasphase stattgefunden. Ist das Aufschäumen abgeschlossen, so hat der Schaum eine wabenförmige Struktur angenommen. Der diffusive Stofftransport aus den Lamellen des Schaums wird berechnet. Yang und Bigio [101][102] beobachten ein maximal mögliches Aufschäumen. Um den Stofftransport zu erhöhen darf das Schaumwachstum während des Aufschäumens nicht begrenzt werden. Für das Entgasen von Acrylsäure aus Polyethylen berechnen sie das Aufschäumen in einem Doppelschneckenextruder mit 28 mm Durchmesser. Für Schneckenelemente mit einer Steigung von 45 mm beobachten sie für Füllgrade von weniger als 25% den höchsten Wirkungsgrad der Entgasung. Das Aufschäumen muss vor dem Entgasungsdom abgeschlossen sein. Bis dorthin sind 80-90% der flüchtigen Komponente bereits aus dem Polymer entgast. Yang und Bigio berechnen mit ihrem Modell die Dauer des Aufschäumens und damit den Abstand von Eintritt in die Entgasungszone bis zum Entgasungsdom. Dieser beträgt für das untersuchte Stoffsystem 2,29 L/D. Mit L wird die Länge der Entgasungszone und mit D der Außendurchmesser der Schnecke bezeichnet. Wird der Abstand kürzer gewählt, so kommt es zu einem Aufschäumen des Polymers im Dom und somit zu einem Verstopfen.

Sakai, Hashimoto und Kataoka [103] entgasen Wasser aus Acrylbutadienstyrol in gleich- und gegenläufigen Doppelschneckenextrudern. Sie beobachten ein Mitreißen der Schmelze in den kreisförmigen Entgasungsdom für Öffnungen mit einem Durchmesser von 1 L/D. Um dieses zu vermeiden verwenden Sie einen rechteckigen Entgasungsdom mit einer Länge von 7 L/D.

## 5 Eigenschaften von Polymer-Lösungsmittelgemischen

### 5.1 Verwendetes Stoffsystem

In der Praxis erfolgt das Entgasen von Polymeren in den meisten Fällen aus der flüssigen Phase einer Schmelze. Dafür wird das Polymer zuerst über den Schmelzpunkt erwärmt. Das Entgasen erfolgt dann für Temperaturen im Bereich von 200 °C. Um eine aufwendige Erwärmung der Versuchsanlage zu vermeiden, werden die experimentellen Untersuchungen bei Raumtemperatur durchgeführt. Dazu wird ein Polymer eingesetzt, das schon bei Raumtemperatur flüssig ist. Außerdem sollen das zu untersuchenden Polymer und Lösungsmittel ähnliche Eigenschaften wie die in der Praxis verwendeten Stoffsysteme haben, um Rückschlüsse von den Ergebnissen mit den Modellfluiden auf die realen Systeme zuzulassen. Aufgrund dieser Anforderungen wird ein Polydimethylsiloxan (PDMS), auch bekannt unter dem Namen Silikonöl, gewählt. Polydimethylsiloxan mit der chemischen Formel  $\text{Si}(\text{CH}_3)_3[\text{SiO}(\text{CH}_3)_2]_n\text{SiO}(\text{CH}_3)_3$  ist eine wasserklare Flüssigkeit, die mit Viskositäten zwischen wenigen mPas bis 1000 Pas zur Verfügung steht. Hochviskose Silikonöle zeigen oberhalb einer Viskosität von 100 Pas und Schergeschwindigkeiten von  $\dot{\gamma} > 30 \text{ s}^{-1}$  strukturviskoses Verhalten, niedrigviskose Öle verhalten sich rein Newtonsch. Polydimethylsiloxane sind für Raumtemperatur praktisch nicht flüchtig. Pentan ( $\text{C}_5\text{H}_{12}$ ) wird als flüchtige Komponente gewählt. Es besitzt einen hohen Dampfdruck und ist bei Raumtemperatur flüssig, so dass das Herstellen der binären Mischung erleichtert wird.

### 5.2 Viskosität

Durch den Zusatz von Pentan nimmt die Viskosität von Polydimethylsiloxan ab. Während des Entgasens verringert sich der Massenanteil des Pentans, es kommt zu einem Anstieg der Viskosität. Dieser Anstieg hat Auswirkungen auf das Blasenwachstum, die dissipative Erwärmung des Polydimethylsiloxans und die benötigte Antriebsleistung des Entgasungsapparates. Aus diesem Grund wird die Viskosität des Polydimethylsiloxans als Funktion von Temperatur und Massenanteil des Pentans mit einem Kegel-Platte Rheometer gemessen. In [Bild 5.1](#) ist die dynamische Viskosität verschiedener Polydimethylsiloxan/Pentan Gemische als Funktion des Massenanteils für eine konstante Schergeschwindigkeit von  $5 \text{ s}^{-1}$  dargestellt.

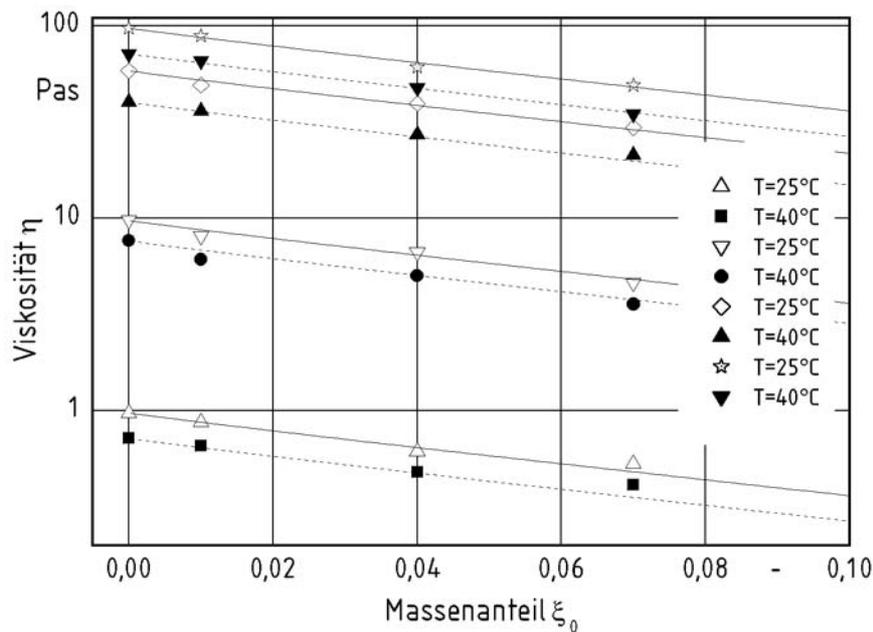


Bild 5.1: Berechnete und gemessene Viskositäten

Die Abhängigkeit der Viskosität des Polydimethylsiloxan/Pentan Gemisches von der Temperatur wird mit dem Ansatz von Arrhenius [104]

$$\eta(T) = A e^{\frac{B}{T}} \quad (5.1)$$

berechnet. Die Konstanten A und B sind nach Kulicke [105] berechnet und in Tabelle 5.1 dargestellt.

Tabelle 5.1: Konstanten zum Berechnen der Viskosität als Funktion der Temperatur

Viskosität	1 Pas	10 Pas	60 Pas	100 Pas
A	1,50	67,17	137,67	203,55
B	1943,56	1555,94	1799,94	1854,47

Zum Berechnen der Abhängigkeit vom Massenanteil wird Gl. (5.1) um eine aus den Ergebnissen der experimentellen Untersuchung gewonnenen Korrekturfunktion erweitert

$$\eta(T, \xi) = \eta(T) e^{-\frac{1}{9} \xi^{0,95}} \quad (5.2)$$

Hierin ist  $\xi$  der Massenanteil des Pentans.

### 5.3 Dichte

Die Dichte des Polydimethylsiloxan/Pentan Gemisches hängt von der Dichte der einzelnen Stoffe, der Temperatur, dem Druck sowie dem Mischungsverhältnis ab. Da die experimentellen Untersuchungen für Drücke bis max. 3 bar durchgeführt werden, wird auf die Abhängigkeit vom Druck hier nicht näher eingegangen. Die Dichte des Polydimethylsiloxans ist für Viskositäten oberhalb 0,1 Pas unabhängig vom Molekulargewicht. Die Abhängigkeit von der Temperatur ist durch [105]

$$\rho_{\text{PDMS}}(T) = 970 \frac{\text{kg}}{\text{m}^3} \left[ 1 + \frac{9,2 \cdot 10^{-4}}{^{\circ}\text{C}} (T - 25^{\circ}\text{C}) + \frac{4,5 \cdot 10^{-7}}{^{\circ}\text{C}^2} (T - 25^{\circ}\text{C})^2 \right]. \quad (5.3)$$

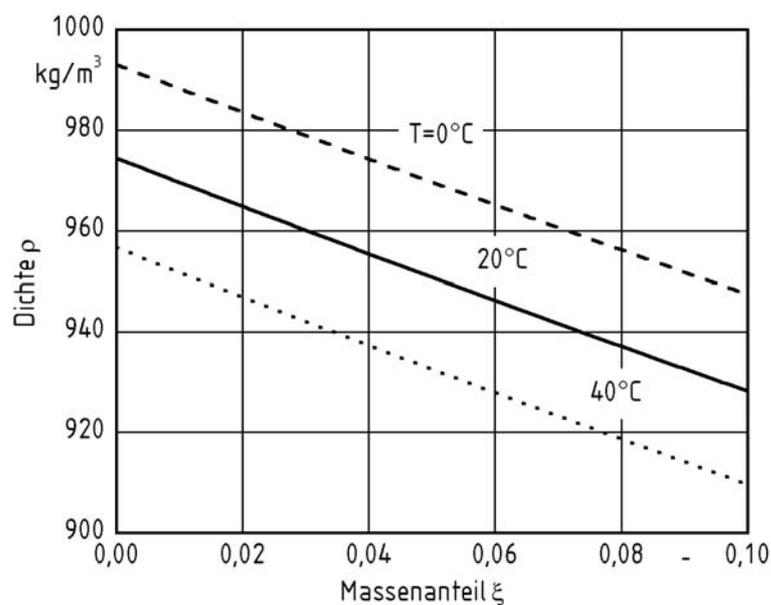
gegeben. Die Dichte des Pentans wird durch [106]

$$\rho_{\text{Pen tan}}(T) = 645,6 \frac{\text{kg}}{\text{m}^3} - 0,988 (T - 25^{\circ}\text{C}) \frac{\text{kg}}{\text{m}^3 \text{ } ^{\circ}\text{C}} \quad (5.4)$$

beschrieben. Für das Berechnen der Dichte wird die Temperatur in  $^{\circ}\text{C}$  eingesetzt. Gundert und Wolf [107] geben mit

$$\rho(T, \xi) = \frac{\rho_{\text{PDMS}}(T) \rho_{\text{Pen tan}}(T)}{(1 - \xi) \rho_{\text{Pen tan}}(T) + \xi \rho_{\text{PDMS}}(T)} \quad (5.5)$$

eine Gleichung zum Berechnen der Dichte des Polydimethylsiloxan/Pentan Gemisches an.



**Bild 5.2:** Dichte des Polydimethylsiloxan/Pentan Gemisches als Funktion des Massenanteils

## 5.4 Oberflächenspannung

Die Oberflächenspannung ist ein kennzeichnender Parameter für das Berechnen der Blasenbildungsrate sowie für das Beschreiben der Stabilität der Lamellen im Schaum. Die Oberflächenspannung von Polydimethylsiloxan ist abhängig von der Molekülgröße. Sie beträgt 21 mN/m für Polydimethylsiloxane mit Viskositäten über 5 Pas [105] und einer Temperatur von 25°C. Die Oberflächenspannung von Pentan beträgt 15 mN/m für diese Temperatur [106]. Die Abhängigkeit der Oberflächenspannung von dem Gewichtsanteil wird nach Yazdi und Beckmann [37] zu

$$\sigma^{1/4}(\xi) = \frac{\rho}{\rho_{\text{PDMS}}} (1-\xi) \sigma_{\text{PDMS}}^{1/4} + \frac{\rho}{\rho_{\text{Pentan}}} \xi \sigma_{\text{Pentan}}^{1/4} \quad (5.6)$$

berechnet. Die Abhängigkeit der Oberflächenspannung vom Massenanteil ist in Bild 5.3 dargestellt.

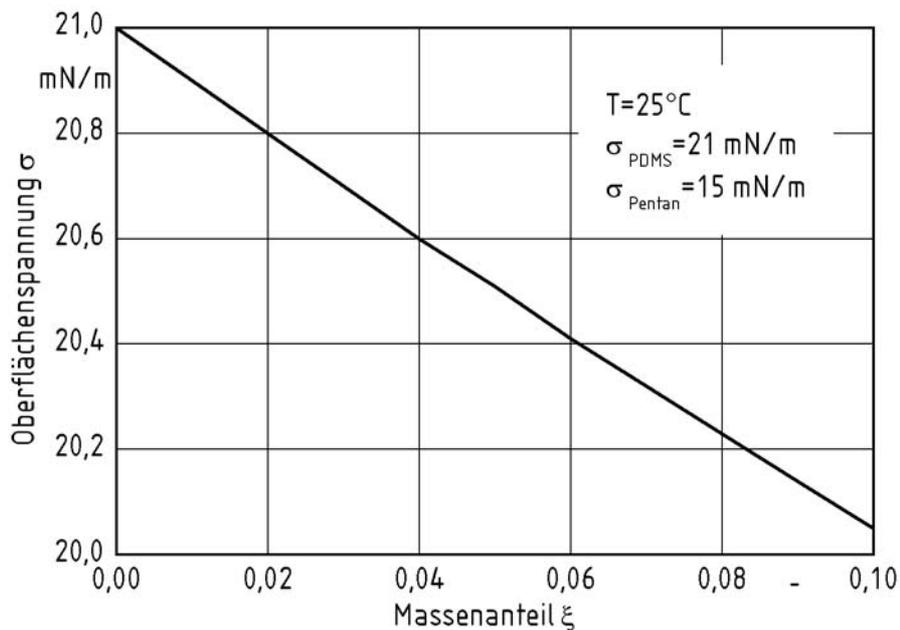


Bild 5.3: Oberflächenspannung als Funktion des Massenanteils des Pentans

## 5.5 Gleichgewichtszustände

Der niedrigst mögliche Massenanteil an Pentan gegen Ende des Entgasungsprozesses ist durch das thermodynamische Gleichgewicht gegeben. Um dieses zu berechnen muss der

Dampfdruck bzw. der Massenanteil des Pentans an der flüssigkeitsseitigen Phasengrenzfläche bekannt sein. Zum Berechnen wird entweder das von Flory [108] und Huggins unabhängig voneinander aufgestellte Modellgesetz oder das Henrysche Gesetz verwendet.

### 5.5.1 Flory-Huggins

Anhand der Flory-Huggins Gleichung

$$\ln \frac{p_{\text{Pentan}}}{p_{\text{Pentan}}^0} = \ln \phi_{\text{Pentan}} + (1 - \phi_{\text{Pentan}}) + \chi(1 - \phi_{\text{Pentan}})^2 \quad (5.7)$$

lässt sich der Dampfdruck des Pentans im Polydimethylsiloxan berechnen. Darin bezeichnet  $p_{\text{Pentan}}$  den Dampfdruck des Pentans im Gemisch mit Polydimethylsiloxan,  $p_{\text{Pentan}}^0$  den Dampfdruck des reinen Pentans und  $\phi_{\text{Pentan}}$  seinen Volumenanteil. Der Flory-Huggins-Wechselwirkungsparameter  $\chi$  ist eine Funktion von Massenanteil und Temperatur. Chahal, Kao und Patterson [109] haben den Wert für Pentan in Polydimethylsiloxan aus Ergebnissen experimenteller Untersuchungen berechnet. Er beträgt für eine Temperatur von 20°C und geringe Anteile an Pentan 0,40. Summers, Tewari und Schreiber [110] geben aufgrund ihrer experimentellen Untersuchungen den Parameter mit 0,409 für eine Temperatur von 25°C an. Der Dampfdruck als Funktion des Volumenanteils ist in Bild 5.4 dargestellt.

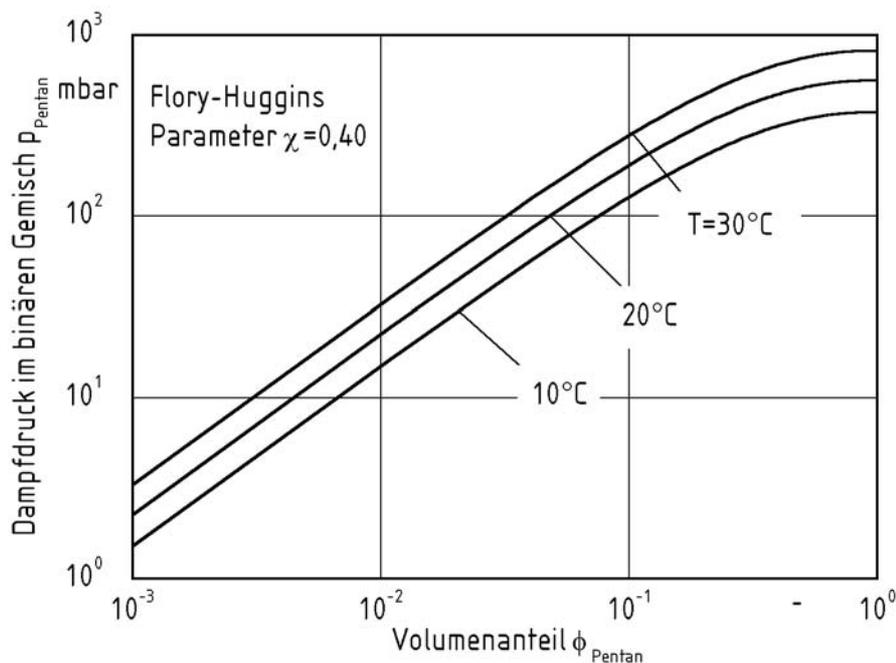


Bild 5.4: Dampfdruck als Funktion des Volumenanteils

Der Volumenanteil  $\phi_{\text{Pentan}}$  in Gl. (5.7) wird zu

$$\phi_{\text{Pentan}} = 1 - \frac{1 - \xi_{\text{Pentan}}}{\rho_{\text{PDMS}} \left( \frac{1 - \xi_{\text{Pentan}}}{\rho_{\text{PDMS}}} + \frac{\xi_{\text{Pentan}}}{\rho_{\text{Pentan}}} \right)} \quad (5.8)$$

berechnet. Für den Siededruck von Pentan gilt [36]

$$p_{\text{Pentan}}^0 = \exp \left[ A + \frac{B}{T} + C \ln T + DT^E \right]. \quad (5.9)$$

Die Koeffizienten A bis E sind Tabelle 5.2 entnommen, T ist die Temperatur in K.

Tabelle 5.2: Koeffizienten zum Berechnen des Dampfdrucks des reinen Pentans [36]

Koeffizient	A	B	C	D	E
Wert	$8,3143 \cdot 10^1$	$-5,6201 \cdot 10^3$	$-9,4863 \cdot 10^0$	$1,0001 \cdot 10^{-5}$	$2,0 \cdot 10^0$

In Bild 5.5 ist der Massenanteil im Gleichgewicht als Funktion des Partialdrucks des Pentans dargestellt.

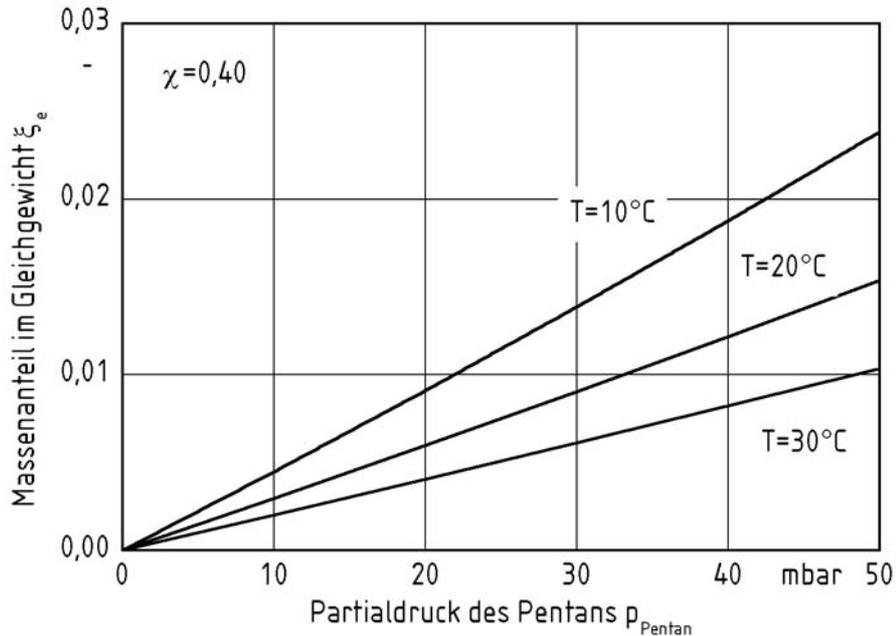


Bild 5.5: Massenanteil im Gleichgewicht als Funktion des Partialdrucks

### 5.5.2 Henrysche Gesetz

Für geringe Massenanteile kann der Anteil im Gleichgewicht  $\xi_e$  auch mit Hilfe des Henryschen Gesetzes

$$\xi_e = \frac{p_{\text{Pen tan}}}{H} \quad (5.10)$$

berechnet werden. Darin bezeichnet H den Henry-Koeffizienten. Biesenberger [35] berechnet den Henry-Koeffizienten zu

$$H = p_{\text{Pen tan}}^0 \frac{\rho_{\text{PDMS}}}{\rho_{\text{Pen tan}}} \exp(1 + \chi). \quad (5.11)$$

In Bild 5.6 ist der Massenanteil im thermodynamischen Gleichgewicht als Funktion des Partialdrucks des Pentans dargestellt. Für eine Temperatur von 20°C beträgt der Henry-Koeffizient 3413 mbar. Damit kann der Massenanteil im thermodynamischen Gleichgewicht des Pentans für Partialdrücke unter 50 mbar berechnet werden.

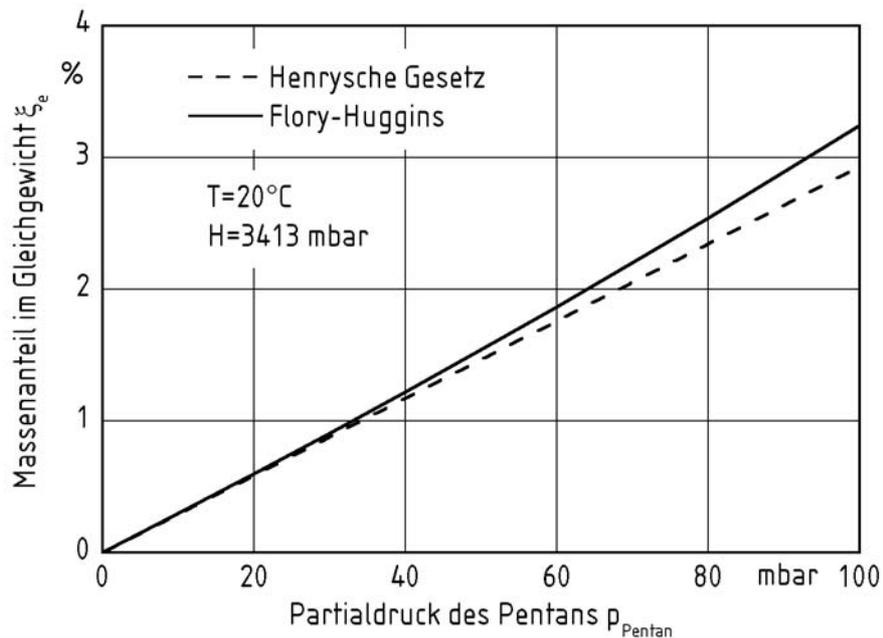


Bild 5.6: Massenanteil im Gleichgewicht berechnet mit dem Henryschen Gesetz

## 5.6 Diffusionskoeffizienten

Aufgrund der Struktur der Kettenmoleküle wird die Diffusion niedermolekularer Stoffe im Polymer behindert. Demzufolge sind Diffusionskoeffizienten von Lösungsmitteln in Polymeren um einige Größenordnungen geringer als in Gemischen aus zwei niedermolekularen Flüssigkeiten. Für Gemische aus Polymeren und Lösungsmitteln liegen die Diffusionskoeffizienten im Bereich  $10^{-16}$  bis  $10^{-10}$  m<sup>2</sup>/s. Für zwei niedermolekulare Lösungsmittel liegen sie bei  $10^{-9}$  bis  $10^{-8}$  m<sup>2</sup>/s. Die starke Temperatur- und Konzentrationsabhängigkeit der Diffusionskoeffizienten von Lösungsmitteln in Polymerschmelzen lässt sich durch die Beweglichkeit der Polymerketten erklären, die für steigende Konzentrationen- und/oder Temperaturen ansteigt und somit die Diffusion erleichtert.

Duda, Vrentas, Ju und Liu [111] geben ein Verfahren zum Berechnen von Diffusionskoeffizienten als Funktion von Temperatur und Massenanteil an. Sind für bestimmte Temperaturen und Massenanteile Daten für den Diffusionskoeffizienten bekannt, so ermöglicht das Modell die Vorhersage des Diffusionskoeffizienten für andere Bereiche der Temperatur und des Massenanteils. Es wird eine Methode [112] dargestellt, mit welcher der Diffusionskoeffizient ohne die Kenntnis eines experimentell ermittelten Wertes auf theoretischem Wege berechnet werden kann.

Das Berechnen erfolgt nach dem Prinzip der „Freien Volumen“ (engl.: "free volume concept"). Darin wird davon ausgegangen, dass für den Platzwechsel eines diffundierenden Moleküls eine Energiebarriere zu überwinden ist und ein freies Volumen vorhanden sein muss. Die Energiebarriere entsteht aufgrund der Anziehungskraft durch Nachbarmoleküle. Mit der Gleichung

$$D_s = D_{0s} \exp\left(\frac{-E}{R_g T}\right) \exp\left(\frac{-\gamma(\xi_s V_s + \xi_p \zeta V_p)}{V_{FH}}\right) (1 - \phi_s)^2 (1 - 2\phi_s \chi) \quad (5.12)$$

wird der Diffusionskoeffizient  $D_s$  eines Lösungsmittels in der Polymerschmelze als Funktion der Temperatur und des Massenanteils berechnet. In Gl. (5.12) bezeichnet  $D_{0s}$  einen experimentell zu ermittelnden Faktor. Der zweite Term gibt die Abhängigkeit von der Energie  $E$  wieder. Diese Energie muss aufgebracht werden, damit ein Molekül diffundieren kann. Der dritte Term gibt die Größe des benötigten freien Volumens an. Darin bezeichnen  $\xi_s$  und  $\xi_p$  die Massenanteile von Lösungsmittel und Polymer. Der Überlappungsfaktor  $\gamma$  zieht in Betracht, dass ein und dasselbe freie Volumen für mehr als ein Molekül erreichbar ist.  $V_s$  und  $V_p$  sind die kleinsten Volumina, die entstehen müssen, bevor Lösungsmittel diffundieren können,  $\zeta$  bezeichnet das Verhältnis der molaren Volumina von Lösungsmittel und Polymereinheit.

Durch die beiden letzten Terme wird die Abhängigkeit vom Massenanteil wiedergegeben.  $\phi_s$  bezeichnet den Volumenanteil des Lösungsmittels,  $\chi$  den Flory-Huggins-Wechselwirkungsparameter. Das freie Volumen  $V_{FH}/\gamma$ , welches für die Diffusion zur Verfügung steht, wird mit der Gleichung

$$\frac{V_{FH}}{\gamma} = \xi_S \left( \frac{K_{SS}}{\gamma} \right) (K_{PS} - T_{gS} + T) + \xi_P \left( \frac{K_{SP}}{\gamma} \right) (K_{PP} - T_{gP} + T) \quad (5.13)$$

berechnet. Die Parameter  $K_{SS}$ ,  $K_{PP}$ ,  $K_{SP}$ ,  $K_{PS}$  geben die Größe der freien Volumen an,  $T_g$  ist die Glasstemperatur. Wird Gl. (5.12) in Gl. (5.13) eingesetzt, so ergibt sich

$$D_s = D_{0s} \exp\left(\frac{-E}{R_g T}\right) \cdot \exp\left(\frac{-(\xi_S V_s + \xi_P \zeta V_p)}{\xi_S \frac{K_{SS}}{\gamma} (K_{PS} - T_{gS} + T) + \xi_P \frac{K_{SP}}{\gamma} (K_{PP} - T_{gP} + T)}\right) (1 - \phi_s)^2 (1 - 2\phi_s \chi) \quad (5.14)$$

Bis auf das Verhältnis der molaren Volumen  $\zeta$  sowie dem Term  $K_{SP}/\gamma$  sind alle Werte in [36] angegeben. Letztere wird mit

$$\frac{K_{SP}}{\gamma} = \frac{V_p}{2,303 c_{SP}^{WLF} c_{PP}^{WLF}} \quad (5.15)$$

berechnet. Darin bezeichnen  $c^{WLF}$  die Williams, Landel und Ferry Parameter. Barrar, Barrie und Raman [113] geben den Diffusionskoeffizienten für den Grenzfall, dass der Massenanteil des Pentans gegen Null geht, mit  $4,36 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}$  an. Das Verhältnis der molaren Volumen für geringe Massenanteile wird nach Vrentas und Duda [114] berechnet. Es wird angenommen, dass die zum Platzwechsel benötigte Energie vernachlässigt werden kann. Somit wird der Diffusionskoeffizient für geringe Massenanteile an Pentan zu

$$D_{\text{Pentan}} = 4,2 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2/\text{s} \quad (5.16)$$

berechnet. In Tabelle 5.3 sind die dazu benötigten Koeffizienten aufgelistet.

Tabelle 5.3: Koeffizienten zum Berechnen des Diffusionskoeffizienten [36]

Koeff.	$V_1$	$V_2$	$\frac{K_{SS}}{\gamma}$	$K_{PS} - T_{gS}$	$c_{SP}^{WLF}$	$c_{PP}^{WLF}$	$D_{0s}$	$\chi$
Wert	1,158	0,732	$1,66 \cdot 10^{-3}$	-23,6	6,11	69	$6,9 \cdot 10^{-4}$	0,4
Einheit	$\text{cm}^3/\text{g}$	$\text{cm}^3/\text{g}$	$\text{cm}^3/\text{gK}$	K	-	-	$\text{m}^2/\text{s}$	-

## 6 Entgasen im Labormaßstab

In vielen Apparaten zum Entgasen können die zu untersuchenden Parameter nicht unabhängig voneinander eingestellt werden. Wird in einem Doppelschneckenextruder die Drehzahl bei konstantem Massenstrom variiert, so ändert sich mit dem Füllgrad auch die Größe und Lebensdauer von Film und Pool. Da nur wenige Sichtfenster in diesen Maschinen eingebaut sind kann oft nicht beurteilt werden, ob das Entgasen mit oder ohne Blasenbildung stattfindet. Der Ort der Blasenbildung und die Intensität des Aufschäumens können nicht beobachtet werden. Da das Entgasen gleichzeitig aus Film und Pool stattfindet, kann deren Beitrag zum Entgasen nicht beurteilt werden. Aus diesem Grund wird eine Anlage im Labormaßstab verwendet, mit der das Entgasen aus Film und Pool sowie das Entgasen mit und ohne Blasenbildung unabhängig voneinander durchgeführt werden können. Die verschiedenen Strömungsformen während des Entgasens werden beobachtet. Für das Entgasen ohne Blasenbildung wird Stickstoff als Inertgas durch die Anlage geleitet, das Entgasen mit Blasenbildung findet für Drücke im Vakuumbereich statt. Der Partialdruck des Pentans in der Gasphase ist in beiden Fällen gleich groß.

### 6.1 Aufbau der Anlage

Die Versuchsanlage ist in Bild 6.1 dargestellt. Sie besteht aus einer rotierenden Trommel, deren Querschnitt dem eines Entgasungsextruders entspricht. Die Trommel ist durch einen Keilriemen mit einem elektrischen Antrieb verbunden. Die Drehzahl des Motors kann über eine Reibkupplung stufenlos verstellt werden. In der Trommel befindet sich ein feststehender Zylinder, der über eine Achse fixiert ist. An diesem Zylinder ist ein Rakel angebracht. Zwischen Rakel und Trommel befindet sich ein enger Spalt. Die Trommel ist mit Polydimethylsiloxan teilgefüllt. Durch das Drehen der äußeren Trommel bildet sich vor dem Rakel ein Flüssigkeitswirbel in Form eines rotierenden Schmelzepools. Das Rakel streicht an der Innenwand der Trommel einen Film aus. In Bild 5.2 ist der Aufbau der Versuchsanlage schematische dargestellt. Das Verhältnis von Trommelradius  $R_A$  zu Zylinderradius  $R_I$  beträgt

$$\frac{R_A}{R_I} = 1,7. \quad (6.1)$$

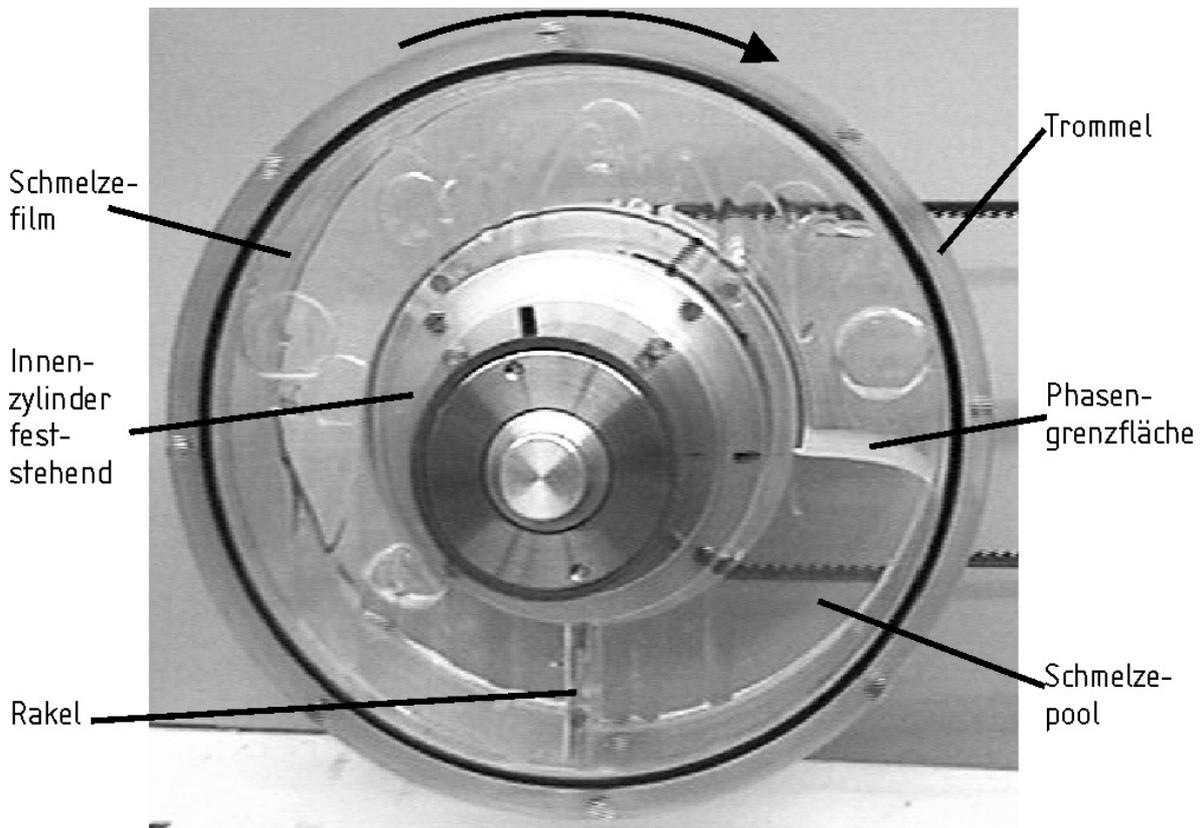


Bild 6.1: Foto der Anlage im Labormaßstab

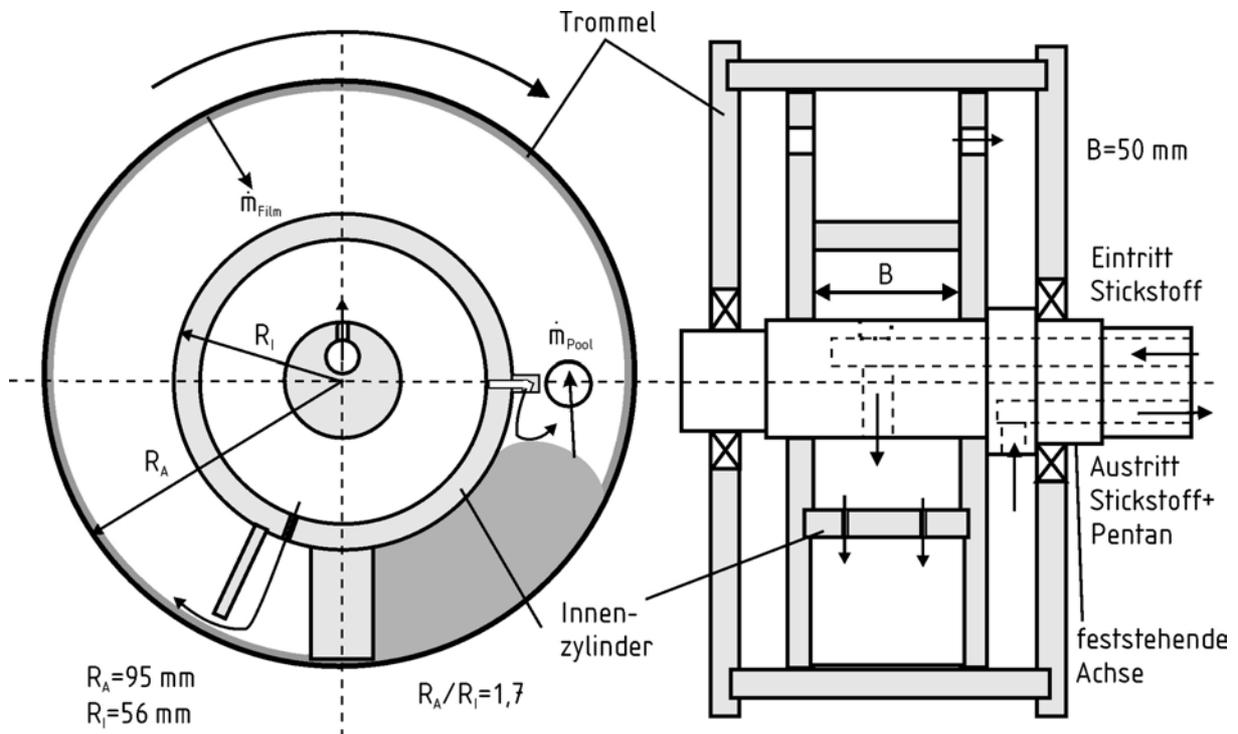


Bild 6.2: Schnittbild der Anlage zu Messen des Stofftransports

Das gewählte Durchmesserverhältnis entspricht dem Verhältnis von Gehäuse- und Schneckenrunddurchmesser in der Entgasungszone eines Einschneckenextruders. Zum Reinigen der Anlage kann der innere Zylinder, der an zwei Seitenplatten befestigt ist, von der Achse entfernt werden. Für die experimentellen Untersuchungen zum Entgasen ohne Blasenbildung wird Stickstoff über das Polydimethylsiloxan geleitet. Dieser tritt durch eine Bohrung in der feststehenden Achse in den Gasraum der Trommel ein, durchströmt diesen und tritt durch eine zweite Bohrung aus. Die Apparatur ist zum großen Teil aus durchsichtigem Polyacrylat gefertigt, um eine visuelle Beobachtung der ablaufenden Vorgänge zu ermöglichen.

In Bild 6.3a ist das R&I-Fließbild der Anlage dargestellt. Der Massenstrom des als Inertgas verwendeten Stickstoffs wird mit einem Durchflussmesser gemessen. Auf dem Weg durch die Anlage reichert sich der Stickstoffstrom mit Pentan an. Der Volumenanteil des Pentans wird im Stickstoffstrom mit einem Infrarotsensor gemessen, der für Kohlenwasserstoffanteile zwischen 0 und 5 Vol.% kalibriert ist. Er besitzt eine geringe Ansprechzeit, so dass auch instationäre Vorgänge gemessen werden können. Das Messen der Temperatur erfolgt im Polydimethylsiloxan mit Widerstandsthermometern, deren Ansprechzeit 400 ms beträgt. Des weiteren werden Druck und Temperatur der Gasphase gemessen. Anhand der auf experimentellem Wege gewonnenen Ergebnisse wird der Massenstrom an Pentan am Trommelaustritt berechnet. Daraus lässt sich der Massenanteil des Pentans des im Trommelraum verbleibenden Polydimethylsiloxans berechnen.

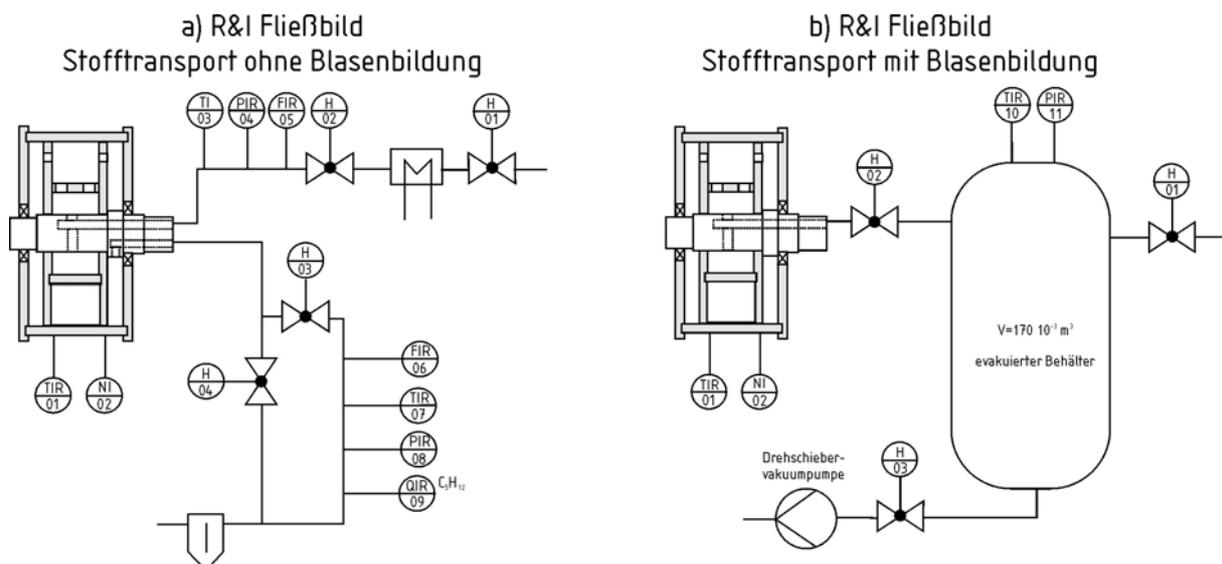
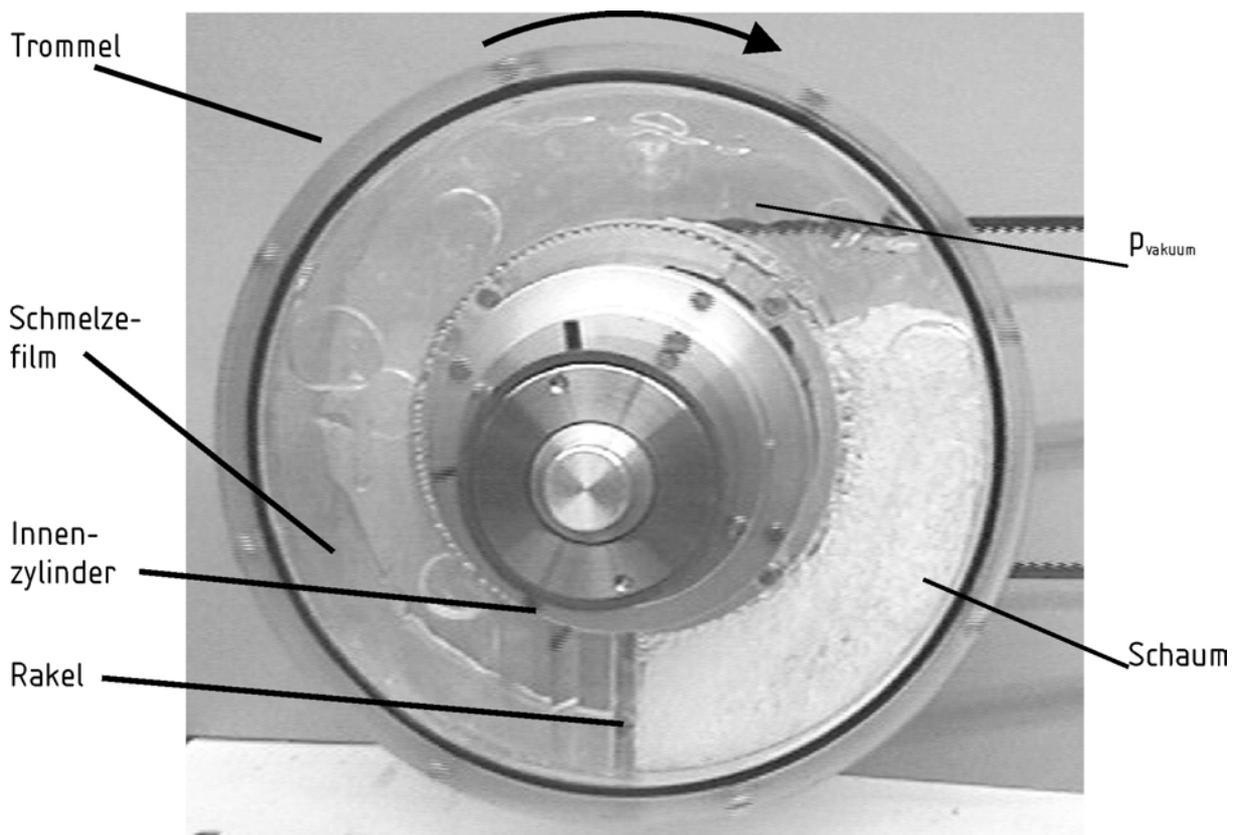


Bild 6.3: R&I Fließbilder

Für die experimentellen Untersuchungen zum Stoffübergang mit Blasen- und Schaumbildung wird die gleiche Anlage eingesetzt. Da es notwendig ist, den Bereich im Innenraum der Trommel auf Drücke von weniger als 20 mbar abzusenken, werden vakuumdichte Gleitringdichtungen verwendet. Der konstruktive Aufbau der Trommel wird nicht verändert. Das R&I-Fließbild der Anlage zum Messen des Stoffübergangs ist in [Bild 6.3b](#) dargestellt. Die Trommel ist mit einem Behälter verbunden. Dieser wird mit einer Drehschieberpumpe evakuiert. Es werden der Druck und die Temperatur im Behälter gemessen. Durch das Öffnen des Ventils zwischen Trommel und Behälter wird der Druck in der Trommel gesenkt. Dadurch kommt es zum Entgasen des Polydimethylsiloxans, Pentan verdampft. Es kommt zu einem Druckanstieg im Behälter. Mittels des Druckanstiegs wird der verdampfte Massenstrom an Pentan berechnet. In [Bild 6.4](#) ist die Ausdehnung der in Form eines Schaums koaleszierenden Blasen während des Entgasens unter Vakuum dargestellt.



[Bild 6.4](#): Foto der Anlage mit Schaumbildung

## 6.2 Versuchsdurchführung

Das Entgasen des Pentans erfolgt aus dem binären Gemisch mit Polydimethylsiloxan. Es wird kein Schleppmittel verwendet. Aufgrund der unvollständigen Polymerisationsreaktion sind im verwendeten Polydimethylsiloxan noch Komponenten in unbekannter Konzentration vorhanden. Diese werden vor dem Herstellen der Probe aus dem Polydimethylsiloxan entfernt. Das Trennen dieser unbekanntenen Komponenten erfolgt für eine Zeitdauer von 4 Stunden in einer Vakuumkammer. Dort wird das Polydimethylsiloxan mit einem Rührer durchmischt. Der Druck in der Vakuumkammer beträgt 0,5 mbar und ist somit um den Faktor 40 geringer als der während der experimentellen Untersuchungen. Während des Aufbereitens kommt es bereits zu einem Aufschäumen des Polydimethylsiloxans. Nachdem das thermodynamische Gleichgewicht erreicht ist und die Anteile der unbekanntenen Komponenten aufgrund des geringen Drucks zu vernachlässigen sind, wird dem Polydimethylsiloxan Pentan zugegeben, bis der gewünschte Massenanteil erreicht ist. Das Vermischen der beiden Komponenten erfolgt wiederum durch Rühren. Dazu ist der Rührbehälter luftdicht verschlossen, über dem Gemisch befindet sich kein Luftpolster. Somit können keine Gasblasen durch das Rühren in das Gemisch gelangen und als Keimbildner wirken. Nach dem Rühren wird das Gemisch für mindestens 4 Tage im Behälter aufbewahrt um sicher zu stellen, dass sich ein homogenes Konzentrationsfeld im Gemisch eingestellt hat. Es gibt dann keine lokalen Dichteunterschiede mehr, die ein Bilden von Blasen begünstigen. Mittels Druckluft wird das Polydimethylsiloxan aus dem Behälter in die Anlage gepumpt. Dadurch entsteht für eine kurze Zeit ein Freistahl. In diesem Fall wird darauf geachtet, dass keine Luftblasen eingeblasen werden, die dann zur Blasenbildung führen können.

Für das Entgasen ohne Blasen wird Stickstoff in der rotierenden Trommel über den Film und den Wirbel geführt. Der Volumenstrom wird während der experimentellen Untersuchungen konstant gehalten. Er beträgt für Normbedingungen  $\dot{V} = 13,2 \cdot 10^{-5} \text{ m}^3/\text{s}$ . Der Volumenanteil des Pentans im Stickstoffstrom wird gemessen. Für ideale Gasgemische ist der Volumenanteil äquivalent dem Molanteil  $y_{\text{Pentan}}$ . Der Partialdruck des Pentans  $p_{\text{Pentan}}$  in der Gasphase lässt sich mit

$$p_{\text{Pentan}} = p y_{\text{Pentan}} \quad (6.1)$$

berechnen. Darin bezeichnet  $p$  den Gesamtdruck. Der Partialdruck des Pentans variiert aufgrund des instationären Massenstroms des Pentans während der experimentellen Untersuchung zwischen 2 und 25 mbar, der Gesamtdruck beträgt 1200 mbar. Mit der

Versuchsdauer nimmt der Massenanteil des Pentans im Polydimethylsiloxan ab. Das treibende Konzentrationsgefälle wird an der flüssigkeitsseitigen Phasengrenze geringer, dadurch geht auch der Stofftransport zurück.

Aus dem gemessenen Partialdruck wird mit der Flory-Huggins Gleichung der Massenanteil im thermodynamischen Gleichgewicht des Pentans an der Phasengrenze berechnet. Wie in Kap. 5.6 erläutert kann für Partialdrücke unter 50 mbar der Massenanteil des Pentans auch mit dem Henry-Koeffizienten berechnet werden. Es wird angenommen, dass in der Gasphase kein Stofftransportwiderstand auftritt. Der geringe Konzentrationsgradient auf der Gasseite der Phasengrenze wird vernachlässigt. Der Partialdruck des Pentans an der gasseitigen Phasengrenze entspricht somit dem berechneten Partialdruck in der Gasphase. Der Diffusionskoeffizient des Pentans in Polydimethylsiloxan ist im Vergleich zum Diffusionskoeffizienten von Pentan in Stickstoff sehr gering. Nach Chapman-Enskog [68] ergibt sich der Diffusionskoeffizient von Pentan im Stickstoff zu

$$D_{\text{Pentan, Stickstoff}} = 8,01 \cdot 10^{-6} \text{ m}^2/\text{s}. \quad (6.2)$$

Der Diffusionskoeffizient von Pentan im Polydimethylsiloxan ist damit um den Faktor 20.000 kleiner.

Collins, Denson und Astarita [25] führen experimentelle Untersuchungen zum Entgasen mit einem Extruder durch. Sie berechnen aus experimentellen Ergebnissen Stoffübergangskoeffizienten für den Fall ohne Blasenbildung. Dazu leiten sie Stickstoff durch die Entgasungszone. Für unterschiedliche Volumenströme des Stickstoffs ändern sich die Stoffübergangskoeffizienten nicht. Die Geschwindigkeit des Stickstoffmassenstroms hat in diesem Fall keinen Einfluss auf den Stofftransport. Sie nehmen daher an, dass der Stofftransportwiderstand nur im Polymer liegt. Diese Annahme wird durch eigene experimentelle Ergebnisse bestätigt.

Für das Entgasen mit Blasenbildung wird der Druck in der Anlage gesenkt. Durch die Rotation der Trommel werden für Umgebungsdruck Luftblasen in den Pool eingezogen. Um dieses zu verhindern wird die Anlage erst evakuiert, danach startet die Trommel mit der Rotation.

### 6.3 Strömungsfeld

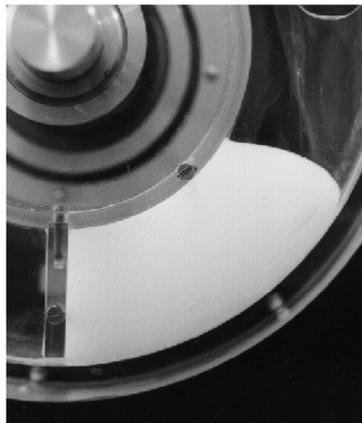
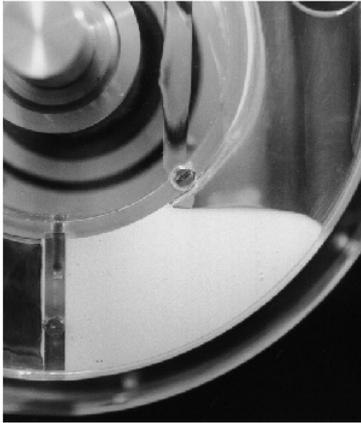
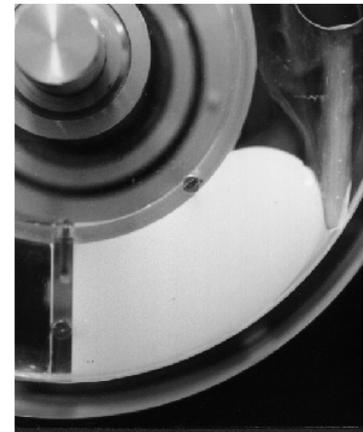
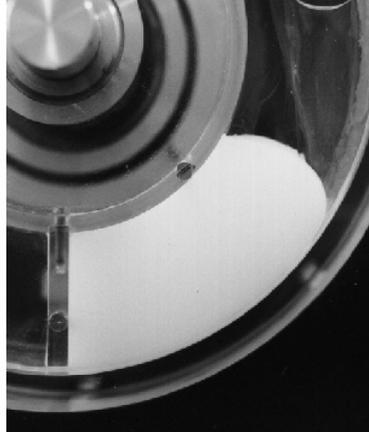
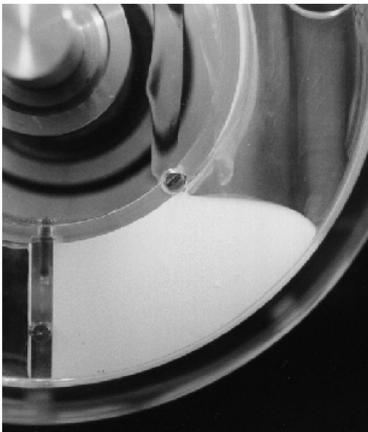
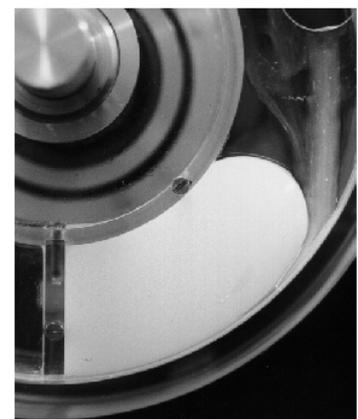
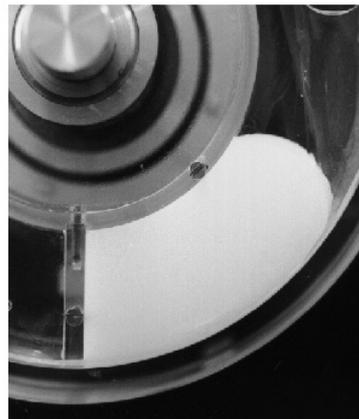
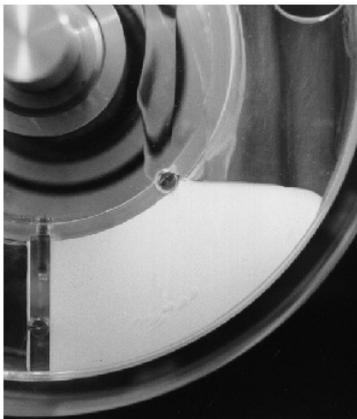
Das Bilden von Blasen hängt von der Übersättigung mit Pentan und von den Geschwindigkeitsgradienten im Strömungsfeld ab. Im folgenden werden die örtlichen Geschwindigkeitsgradienten und Übersättigungen aus Ergebnissen experimenteller und theoretischer Untersuchungen berechnet. Die lokalen Geschwindigkeiten werden im Strömungsfeld vor dem Rakel mit Hilfe der Laser-Doppler Anemometrie (LDA) gemessen. Daraus lassen sich die örtlichen Geschwindigkeitsgradienten berechnen. Zusätzlich wird das Geschwindigkeitsfeld und das Druckfeld des Wirbels auf numerischen Wege mit dem Strömungssimulationsprogramm CFX 4.4 berechnet.

Die Größe der Grenzfläche des Pools gegen den angrenzenden Dampfraum wird für das Berechnen des Stoffübergangs ohne Blasenbildung benötigt. Sie ist abhängig von der Viskosität des Polydimethylsiloxans und der Drehzahl der Trommel. In Bild 6.5 ist die Form der freien Oberfläche dargestellt. Mit steigender Viskosität und höherer Drehzahl nimmt die freie Oberfläche die Form eines rotierenden Zylinders an. Die Größe der freien Oberfläche des Pools wird mit

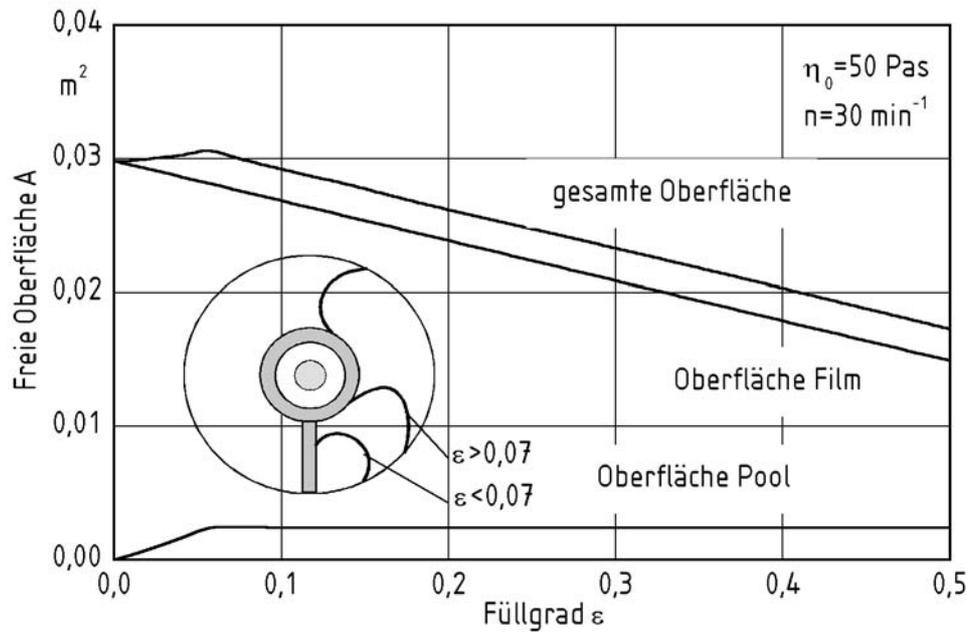
$$A_{\text{Pool}} = k_{\text{Pool}} (R_A - R_I) B \quad (6.3)$$

berechnet. Darin bezeichnen  $R_A$  den Innendurchmesser der äußeren Trommel,  $R_I$  den Außendurchmesser des feststehenden inneren Zylinders,  $B$  die Breite der Trommel. Durch den Faktor  $k_{\text{Pool}}$  wird das Vergrößern der Oberfläche berücksichtigt. Er nimmt Werte zwischen 1 und 1,4 an. In Bild 6.6 ist die Größe der Oberfläche von Pool und Film als Funktion des Füllgrads dargestellt. Dieser ist definiert als der Quotient des Volumens des Polydimethylsiloxans/Pentangemisches und des maximalen Volumens der Trommel.

Mit Hilfe der Laser-Doppler-Anemometrie werden die Geschwindigkeiten im optisch transparenten Polydimethylsiloxan berührungslos gemessen. Der Laserstrahl wird in zwei kohärente Strahlen gleicher Intensität aufgeteilt, welche in ihrem Brennpunkt interferieren. Tritt eine im Strömungsfeld bewegte Partikel durch die Interferenzstreifen, so wird Streulicht emittiert. Aus den empfangenen Signalen lässt sich die Geschwindigkeit der Partikel und damit des Polydimethylsiloxans berechnen. Auf diese Weise wird die Geschwindigkeit im Pool an 136 Orten gemessen. Die einzelnen Messpunkte sind im Abstand von 3 mm zueinander angeordnet. Durch Interpolation zwischen den Messpunkten wird das Geschwindigkeitsfeld berechnet.

$n=10 \text{ min}^{-1}$  $n=30 \text{ min}^{-1}$  $n=60 \text{ min}^{-1}$  $\eta=1 \text{ Pas}$  $\eta=10 \text{ Pas}$  $\eta=50 \text{ Pas}$ 

**Bild 6.5:** Form der freien Oberfläche als Funktion von Drehzahl und Viskosität



**Bild 6.6:** Freie Oberfläche von Film und Pool als Funktion des Füllgrads

In **Bild 6.7** ist dieses Feld dargestellt. An der rotierenden Trommel beträgt die Geschwindigkeit der Polymere aufgrund der Wandhaftung der Geschwindigkeit der Trommeloberfläche. In 15 mm Abstand von der rotierenden Trommel, das entspricht einem Drittel des Spaltbereichs zwischen Trommel und Innenzylinder, befindet sich ein Gebiet mit geringen Strömungsgeschwindigkeiten. Dieses entsteht aufgrund der Rotationsbewegung des Pools. Im Bereich zwischen Rakel und feststehendem Zylinder ist die Strömungsgeschwindigkeit ebenfalls gering. Mit den experimentellen Ergebnissen zum Geschwindigkeitsfeld kann die Deformationsgeschwindigkeit von Volumenelementen des Polydimethylsiloxans berechnet werden. Der Tensor der Geschwindigkeitsgradienten  $\overline{\overline{L}}$  lautet

$$\overline{\overline{L}} = \text{grad } v = \frac{\partial v_i}{\partial x_j} \quad \text{mit } i, j = x, y, z. \quad (6.4)$$

Er wird in einen symmetrischen Anteil  $\overline{\overline{D}}$  und einen antisymmetrischen Anteil  $\overline{\overline{W}}$  aufgespalten.

$$\frac{\partial v_i}{\partial x_j} = \frac{1}{2} \left( \frac{\partial v_i}{\partial x_j} + \frac{\partial v_j}{\partial x_i} \right) + \frac{1}{2} \left( \frac{\partial v_i}{\partial x_j} - \frac{\partial v_j}{\partial x_i} \right). \quad (6.5)$$

$$\overline{\overline{L}} = \overline{\overline{D}} + \overline{\overline{W}}$$

$\overline{\overline{W}}$  bezeichnet die reine Drehbewegung,  $\overline{\overline{D}}$  ist der Deformationsgeschwindigkeitstensor.

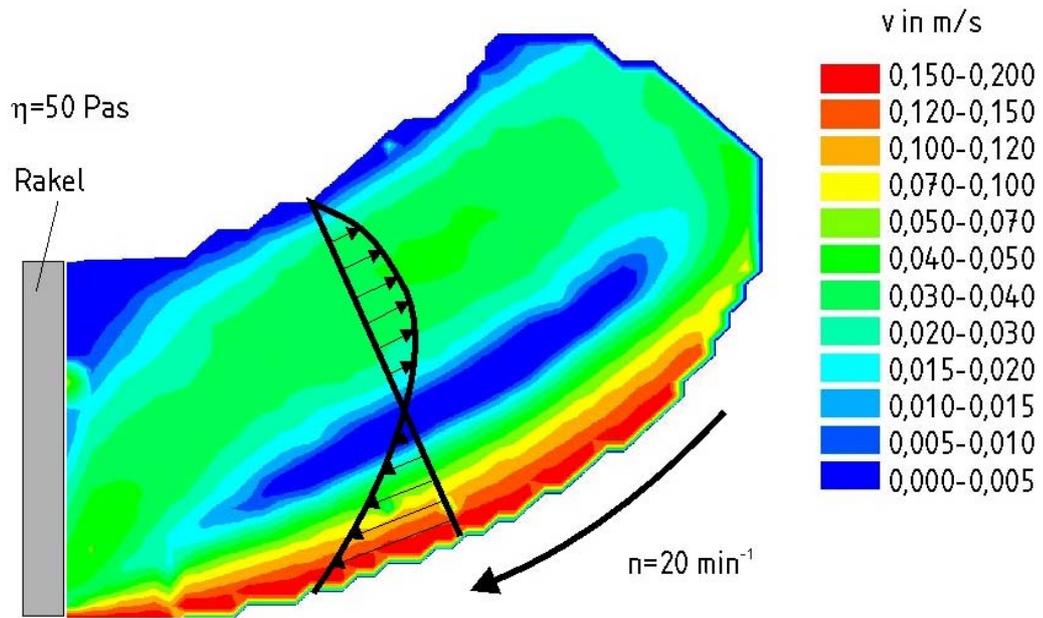


Bild 6.7: Gemessene Geschwindigkeiten des Polydimethylsiloxans im Pool

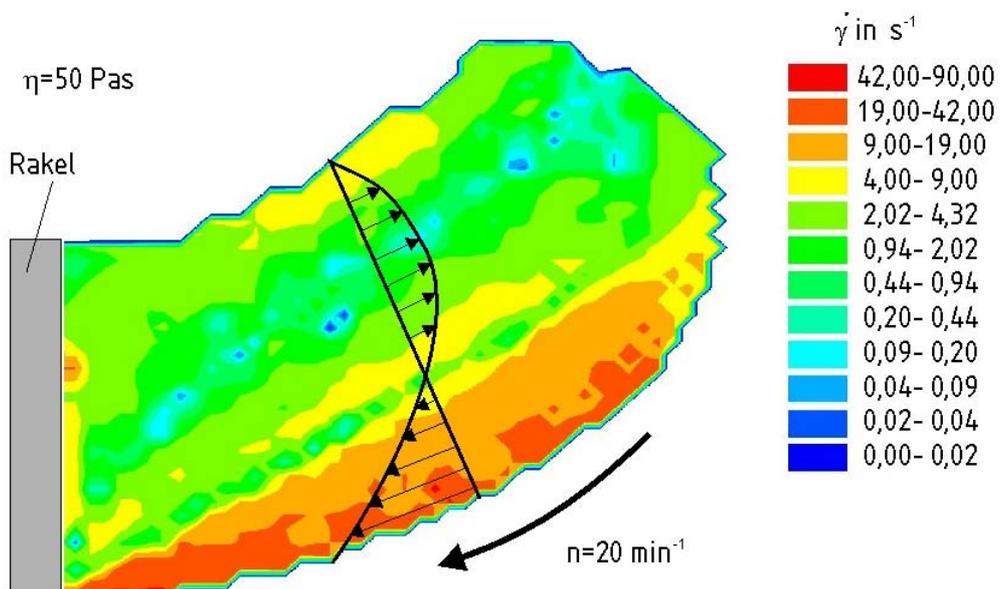


Bild 6.8: Schergeschwindigkeitsfeld des Polydimethylsiloxans im Pool

Dieser ist gegeben durch

$$\overline{\overline{\mathbf{D}}} = \frac{1}{2} \begin{pmatrix} 2 \frac{\partial v_x}{\partial x} & \left( \frac{\partial v_x}{\partial y} + \frac{\partial v_y}{\partial x} \right) & \left( \frac{\partial v_x}{\partial z} + \frac{\partial v_z}{\partial x} \right) \\ \left( \frac{\partial v_x}{\partial y} + \frac{\partial v_y}{\partial x} \right) & 2 \frac{\partial v_y}{\partial y} & \left( \frac{\partial v_y}{\partial z} + \frac{\partial v_z}{\partial y} \right) \\ \left( \frac{\partial v_x}{\partial z} + \frac{\partial v_z}{\partial x} \right) & \left( \frac{\partial v_y}{\partial z} + \frac{\partial v_z}{\partial y} \right) & 2 \frac{\partial v_z}{\partial z} \end{pmatrix}. \quad (6.6)$$

Er beschreibt die Verformungsgeschwindigkeit eines Volumenelements. Wird ein zweidimensionales Geschwindigkeitsfeld in der  $x, z$ -Ebene angenommen und nur die reine Scherung berechnet, so werden die Diagonalelemente des Tensors nicht berücksichtigt. Die Deformationsgeschwindigkeit wird somit zu

$$\dot{\gamma} = \left( \frac{\partial v_x}{\partial z} + \frac{\partial v_z}{\partial x} \right). \quad (6.7)$$

In Bild 6.8 sind die berechneten Schergeschwindigkeiten dargestellt. Die größten Schergeschwindigkeiten von bis zu  $90 \text{ s}^{-1}$  treten direkt vor dem Rakel auf. In Wandnähe der sich drehenden Trommel sind die Schergeschwindigkeiten ebenfalls hoch, in den übrigen Bereichen des Pools vor dem Rakel sind sie gering.

Aufgrund der Krümmung der freien Oberfläche sind in deren Nähe genauso wie in der Nähe der Trommelinnenwand LDA-Messungen nur unter großem Aufwand möglich. Aus diesem Grund wird das Strömungsfeld in diesen Bereichen mit Hilfe der auf experimentellen Wege gewonnenen Ergebnisse angenähert und numerisch berechnet.

Das Berechnen des Geschwindigkeits- und Druckfelds im Pool vor dem Rakel erfolgt für ein einphasiges Strömungsfeld. Um das Berechnen zu vereinfachen, wird die Form der Phasengrenze aus fotografierten und digitalisierten Bildern der experimentellen Untersuchungen der Berechnung vorgegeben. Die Geschwindigkeits- und Druckfelder werden im Pool auf numerischen Wege berechnet.

Die Ergebnisse sind in Bild 6.9 in Form verschiedener Schnitte durch das Geschwindigkeitsfeld dargestellt. Die Strömung wird teilweise durch die Stirnflächen des Versuchsraums beeinflusst. Dieser Einfluss ist gering, so dass annähernd kolbenförmige Geschwindigkeitsprofile vorliegen. Das berechnete Geschwindigkeitsfeld ist in Bild 6.10 dargestellt. Wie durch die experimentellen Untersuchungen bereits gezeigt, tritt ein Gebiet mit geringen Schergeschwindigkeiten im Wirbel zwischen Trommel und Innenzylinder auf.

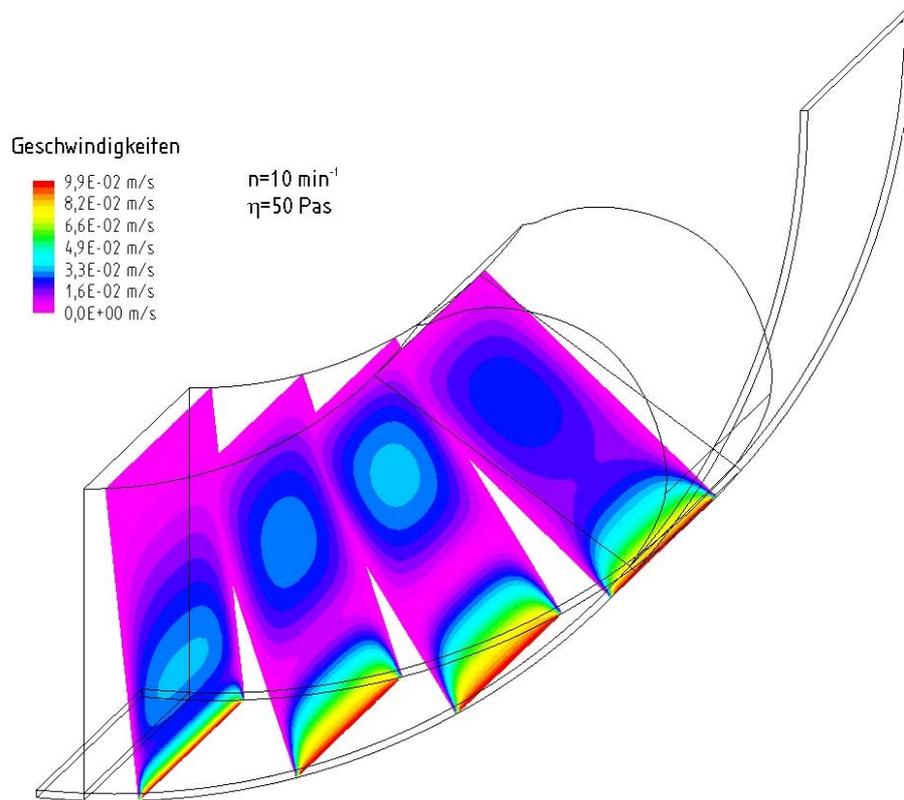


Bild 6.9: Berechnetes dreidimensionales Geschwindigkeitsfeld

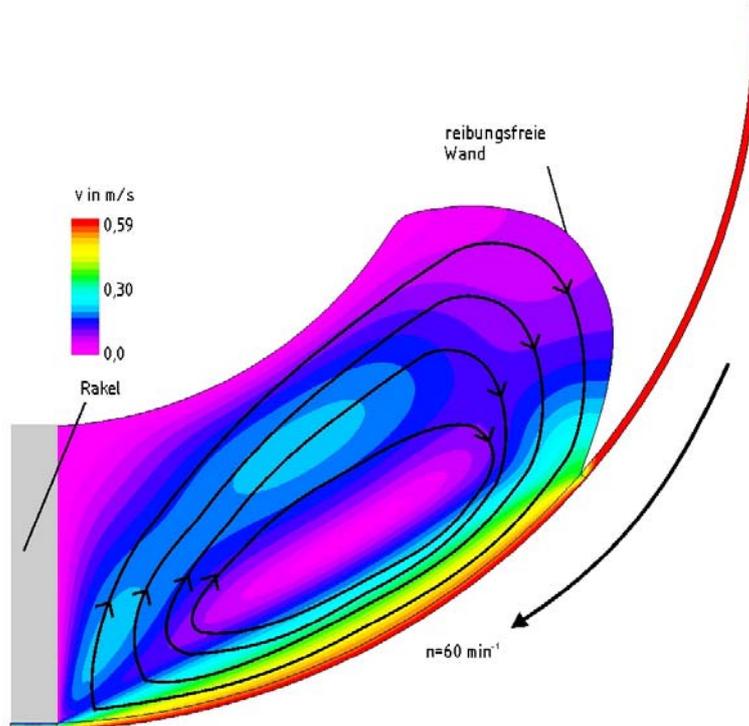
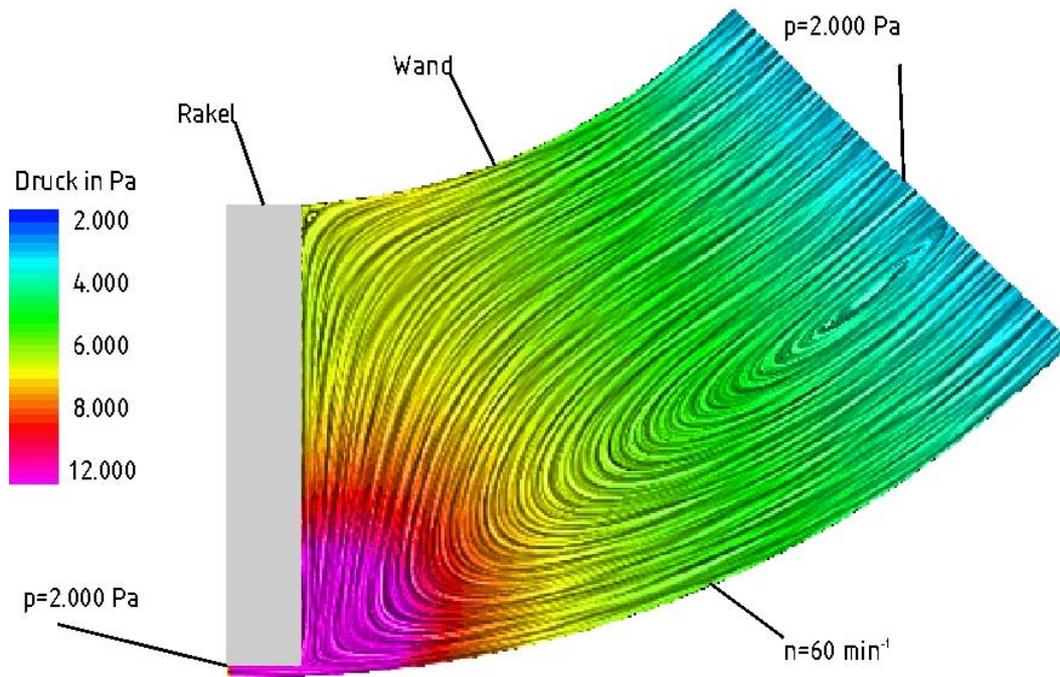


Bild 6.10: Berechnetes Geschwindigkeitsfeld

Die Geschwindigkeitsgradienten sind vor dem Raker und an der Trommelinnenwand am größten. In [Bild 6.11](#) ist das Druckfeld im Wirbel mit Hilfe einer Textur dargestellt. Die Grauschattierung entspricht den Strömungslinien, der Druck wird durch die unterschiedliche Farbgebung dargestellt. Vor dem Raker kommt es zu einem starken Druckanstieg. Dadurch nimmt die Übersättigung ab. Gleichzeitig ist dort aber die Schergeschwindigkeit am größten.



[Bild 6.11](#): Textur des Strömungsfeldes des Polydimethylsiloxans im Pool

## 6.4 Blasen- und Schaumbildung

Die experimentellen Untersuchungen zum Bilden von Pentanblasen in Polydimethylsiloxan werden zunächst für ruhende Gemische durchgeführt. Dazu werden 20ml des mit Pentan angereicherte Polydimethylsiloxans in ein Reagenzglas gefüllt und in einer Vakuumkammer schlagartig entspannt. Die experimentellen Untersuchungen werden für Raumtemperatur durchgeführt. Die Viskosität des reinen Polydimethylsiloxans beträgt 50 Pas. Der Massenanteil des Pentans beträgt zwischen 0,03 und 1. Der Druck in der Vakuumkammer wird auf 20 mbar gesenkt. Somit ergeben sich Übersättigungen von bis zu 540 mbar. Reines Pentan verdampft explosionsartig. Der Siedevorgang beginnt an der freien Oberfläche. Von dort breitet sich eine Verdampfungsfront in das Reagenzglas hinein aus. Das Verdampfen ist

nach 100 ms abgeschlossen. Das Pentan ist in den gasförmigen Zustand übergegangen. Das explosionsartige Verdampfen wird für Gemische mit einem Anteil an Pentan unter 0,97 nicht mehr beobachtet. Es bilden sich in diesem Fall keine Blasen. Durch den geringen Massenanteil an Polydimethylsiloxan von 0,03 hat sich weder die Oberflächenspannung noch der Übersättigungsgrad geändert. Das Pentan verdunstet aus dem Gemisch und kühlt sich dabei ab.

Die weiteren experimentellen Untersuchungen zur Blasenbildung werden mit der Anlage im Labormaßstab für gescherte Polydimethylsiloxan/Pentan Gemische durchgeführt. Der Ort der Blasenbildung wird durch die transparente Trommel beobachtet. Es kommt an der Trommelinnenwand zum Bilden von Blasen. Dort sind die Schergeschwindigkeiten am höchsten. In Bild 6.12 sind die berechneten Übersättigungen und Schergeschwindigkeiten für eine Stromlinie entlang der Trommelinnenwand dargestellt. Die günstigsten Bedingungen für das Bilden von Blasen liegen somit im Bereich des Pools in der Nähe der freien Oberfläche an der Trommelinnenwand vor. Dort ist die Übersättigung am größten und es sind hohe Schergeschwindigkeiten vorhanden. Die beobachteten Orte der Blasenbildung stimmen mit den berechneten überein. Diese sind in Bild 6.13 dargestellt.

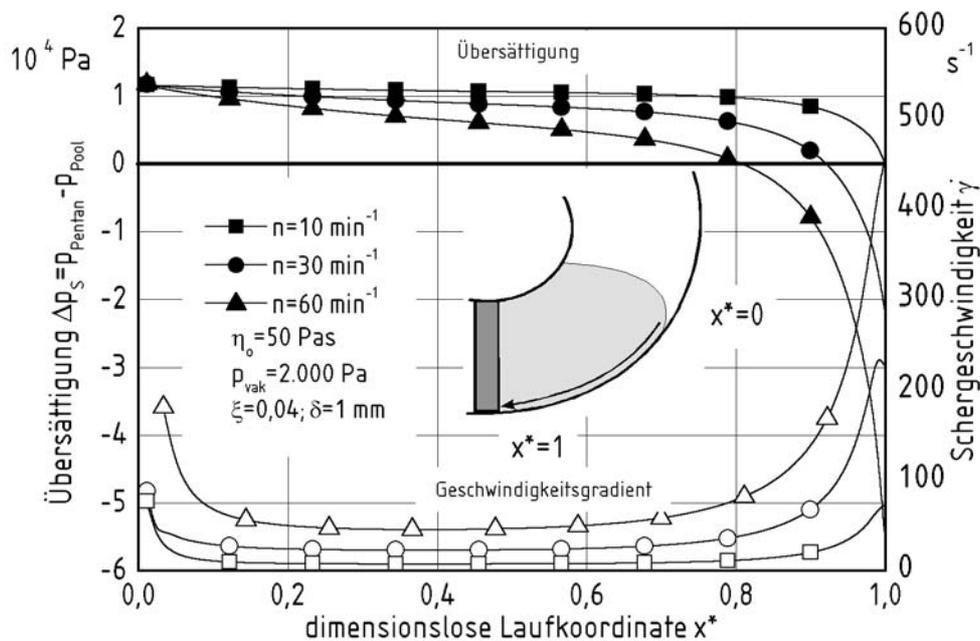


Bild 6.12: Übersättigung und Geschwindigkeitsgradient

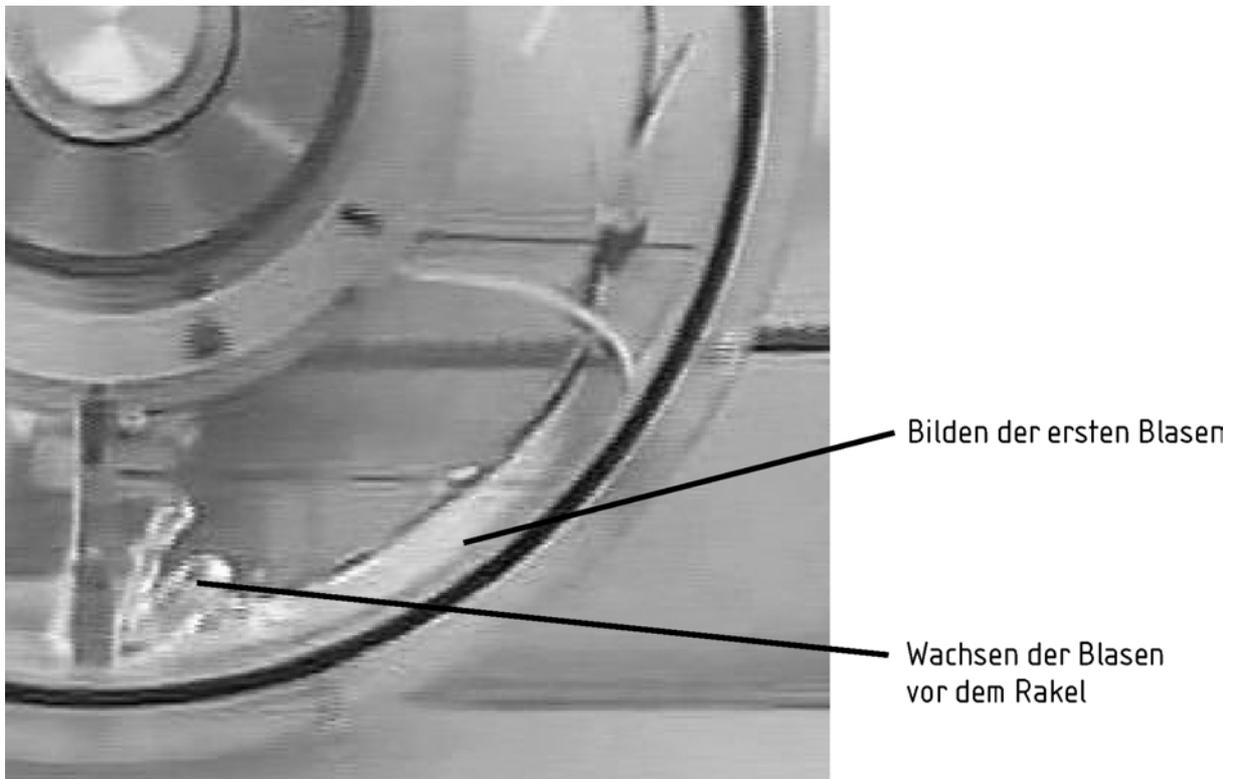


Bild 6.13: Ort der Blasenbildung

Ein Kriterium, ob es zum Bilden von Blasen unter dem Einfluss von Deformation kommt, wird durch die Kapillar-Zahl Gl. (4.3) gegeben. Da der Radius der gebildeten Blasen mit der Versuchsanlage nicht messbar ist, wird stattdessen der kritische Radius nach Gl. (4.2) für das Berechnen der Kapillar-Zahl verwendet. Dieser beträgt  $4,04 \cdot 10^{-10}$  m für einen Massenanteil an Pentan von 0,04, einem Vakuumdruck von 20 mbar und der berechneten Oberflächenspannung des Gemisches von 20,6 mN/m. Das Bilden von Blasen in dem Gemisch von Pentan und Polydimethylsiloxan mit einer Viskosität von 50 Pas wird für Schergeschwindigkeiten von  $7 \text{ s}^{-1}$  beobachtet. Dieses entspricht einer Drehzahl der Trommel von  $10 \text{ min}^{-1}$ . Ein notwendiges Kriterium für die Blasenbildung ist in diesem Fall

$$\text{Ca}_{\text{krit}} = \frac{R_{\text{krit}} \eta \dot{\gamma}}{4\sigma} > 1,77 \cdot 10^{-2}. \quad (6.8)$$

Die Blasenkeime werden mit der Strömung in Richtung Rakel transportiert und wachsen dabei an. Einzelne Blasen lösen sich von der Trommelinnenwand und steigen im Polydimethylsiloxan auf. Die restlichen Blasen werden weiter zum Rakel transportiert und schrumpfen dort aufgrund des Anstiegs des Drucks. Sie werden jedoch nicht zerstört, sondern wachsen in der Nähe des inneren Zylinders im Bereich geringeren Drucks wieder an. Dort koaleszieren sie und bilden einen Schaum. Dieser Vorgang ist in Bild 6.14 dargestellt. Der Ablauf der Blasen- und Schaumbildung wird mit Hilfe von Videoaufnahmen dokumentiert.

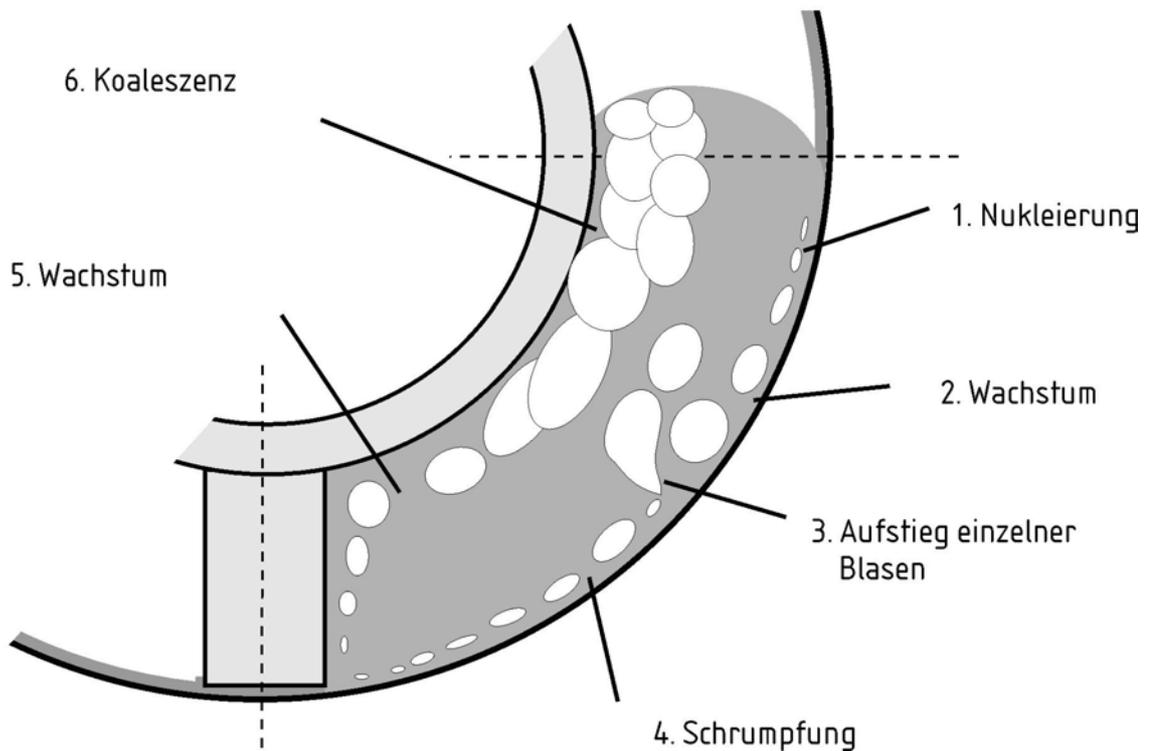


Bild 6.14: Phasen der Schaumbildung

Die Blasen- und Schaumbildung verlaufen sehr intensiv. Das Polydimethylsiloxan schäumt auf und expandiert dabei. Beim Koaleszieren der Blasen an der Oberfläche wird Pentan frei. Der Schaum fällt zusammen. Die maximale Ausdehnung des Schaums ist bereits wenige Sekunden nach Beginn des Versuchs erreicht. Hohe Schergeschwindigkeiten und Übersättigungsgrade sowie niedrige Viskositäten ermöglichen das schnelle Wachstum der Blasen, die Schaumbildung und die Koaleszenz.

Die maximale Ausdehnung des Schaums kann ein Vielfaches des ursprünglichen Volumens betragen. Für geringe Drehzahlen, geringe Viskositäten und große Spaltabstände gelangen Blasen aus dem Pool in den Film. Dort wachsen sie, so dass es in einigen Fällen zum Zerplatzen an der Oberfläche des Films kommt. Das Volumen des Schaums hängt von der Drehzahl ab. Für hohe Drehzahlen werden die Blasen des aufgeschäumten Pools mit der Strömung transportiert. Dabei schrumpfen sie vor dem Rake und wachsen danach wieder an. Sie gelangen nicht zur Phasengrenzfläche des Pools. In Bild 6.15 ist die Ausdehnung des Schaums als Funktion der Zeit dargestellt. Nach Zeitintervallen von 40-60s ist der Schaum für große Viskositäten und Drehzahlen kollabiert.

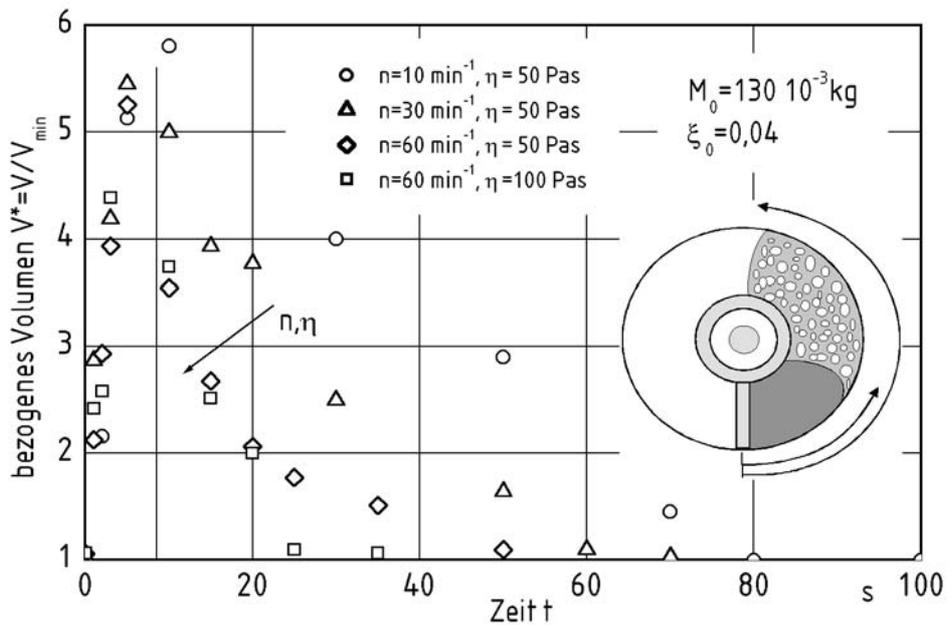


Bild 6.15: Ausdehnung des Schaums als Funktion der Zeit

## 6.5 Entgasen aus Schichtenströmungen

Der Stofftransport wird während des Entgasens von Pentan aus Polydimethylsiloxan durch die stofflichen Eigenschaften des Gemisches, die geometrischen Vorgaben sowie die Betriebsbedingungen beeinflusst. Dazu gehören im Einzelnen

- die Drehzahl der Trommel und die damit verbundene Erneuerung der freien Oberfläche,
- der Füllgrad in der Entgasungszone,
- die Viskosität,
- der Massenanteil der flüchtigen Komponente Pentan im Polydimethylsiloxan,
- die Dicke des Films an der Innenwand der Trommel
- der Partialdruck des Pentans über dem Polydimethylsiloxan.

In experimentellen Untersuchungen werden alle Parameter einzeln und unabhängig voneinander variiert. Die Werte der Parameter sind in Tabelle 6.1 angegeben.

Tabelle 6.1: Parameter der experimentellen Untersuchung

Parameter		Einheit	Wert 1	Wert 2	Wert 3
Viskosität	$\eta$	Pas	10	50	100
Drehzahl	n	$\text{min}^{-1}$	10	30	60
Massenanteil Pentan	$\xi$	-	0,01	0,04	0,07
Füllgrad	$\varepsilon$	-	0,055	0,167	0,25
Masse	$M_0$	$10^{-3}$ kg	50	130	195
Spaltabstand	$\delta$	mm	0,2	1,0	2,0

Im Folgenden werden die Ergebnisse der experimentellen Untersuchungen dargestellt. Dazu wird der bezogene Massenanteil des Pentans im Polydimethylsiloxan

$$\xi^* = \frac{\xi - \xi_e}{\xi_0 - \xi_e} \quad (6.9)$$

als Funktion der Entgasungskennzahl EK

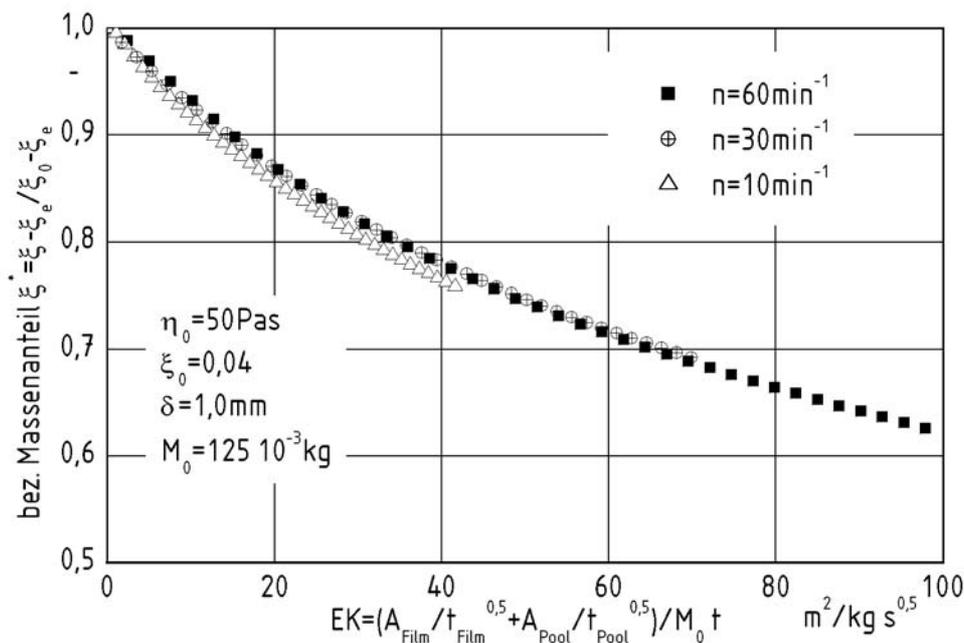
$$\text{EK} = \frac{\frac{A_{\text{Film}}}{\sqrt{t_{\text{Film}}}} + \frac{A_{\text{Pool}}}{\sqrt{t_{\text{Pool}}}}}{M_0} t \quad (6.10)$$

dargestellt. Darin bezeichnen  $\xi$  den Massenanteil an Pentan zum Zeitpunkt  $t$ ,  $\xi_e$  den Massenanteil des Pentans an der Phasengrenzfläche und  $\xi_0$  den Massenanteil zu Beginn des Versuchs. In der Entgasungskennzahl bezeichnen  $A_{\text{Film}}$  und  $A_{\text{Pool}}$  die freien Oberflächen,  $t_{\text{Film}}$  und  $t_{\text{Pool}}$  die Lebensdauern der Fluidelemente im Film und im Pool,  $M_0$  die Masse des Polydimethylsiloxan/Pentan Gemisches und  $t$  die Zeit. Die für das Entgasen zur Verfügung stehende freie Oberfläche besteht aus den Oberflächen von Polymerfilm und Pool vor dem Rakel. Im Folgenden werden die Ergebnisse für die experimentellen Untersuchungen zum Entgasen ohne Blasenbildung für die einzelnen variierten Parameter erläutert. Die Zeitdauer beträgt 350 s pro Versuch.

### Drehzahl

In Bild 6.18 ist die zeitliche Änderung des Massenanteils an Pentan im Polydimethylsiloxan für verschiedene Drehzahlen dargestellt. Höhere Drehzahlen haben einen größeren Stofftransport während des Entgasens zur Folge. Dadurch ist der Massenanteil des Pentans

gegen Ende des Versuchs für hohe Drehzahlen geringer. Mit dem Ändern der Drehzahl ergeben sich unterschiedliche Lebensdauern der Fluidelemente in den freien Oberflächen von Pool und Film. Zudem ändert sich die Form und somit die Größe der freien Oberfläche des Pools. Die Lebensdauer nimmt mit steigender Drehzahl ab, die Größe der Oberfläche nimmt geringfügig zu. Aus der gewählten Darstellung geht hervor, dass sich der Massenanteil umgekehrt proportional zur Wurzel der Lebensdauer ändert. Diese Abhängigkeit wird durch die Penetrationstheorie vorhergesagt.



**Bild 6.16:** Änderung des Massenanteils für verschiedene Drehzahlen

Durch unterschiedliche zusätzliche Einbauten kann das Entgasen aus dem Film und dem Bereich des Pools getrennt voneinander beobachtet werden. Die konstruktive Gestaltung dieser Einbauten ist in [Bild 6.17](#) dargestellt. Für das Entgasen aus dem Film wird der Pool mit Hilfe einer Platte und einer Gummidichtung vom Film getrennt. Der Inertgasstrom wird dann nicht über den Bereich des Pools geführt. In den experimentellen Untersuchungen zum Entgasen aus dem Flüssigkeitswirbel wird ein zweiter feststehender Zylinder eingebaut. Der Inertgasstrom wird nur über den Bereich des Pools geführt und kommt nicht mit dem Film in Berührung. Das gleichzeitige Entgasens aus Film und Pool wird ohne die o.g. Einbauten durchgeführt. Das Inertgas wird dann zu gleichen Anteilen über Pool und Film geführt.

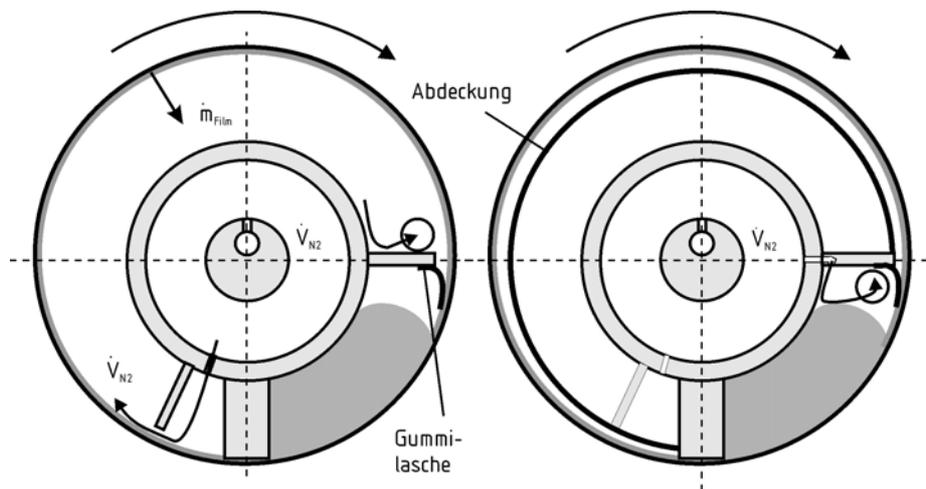


Bild 6.17: Einbauten zum Entgasen aus Film oder Pool

### Füllgrad

Der Füllgrad wird durch die sich in der Entgasungszone befindlichen Masse an Polydimethylsiloxan variiert. Mit ihrer Zunahme steigt der Füllgrad. Höhere Füllgrade haben eine Abnahme der für das Entgasen zur Verfügung stehenden freien Oberflächen zur Folge. Dadurch nimmt der Stofftransport ab. Mit höheren Füllgraden verringert sich die Lebensdauer des Films. Dieses hat einen größeren Stofftransport zur Folge. In Bild 6.18 ist für drei verschiedene Füllgrade die zeitliche Änderung der Massenanteils an Pentan dargestellt. Für geringere Füllgrade ergeben sich für gleiche Zeiten geringere Massenanteile an Pentan im Polydimethylsiloxan.

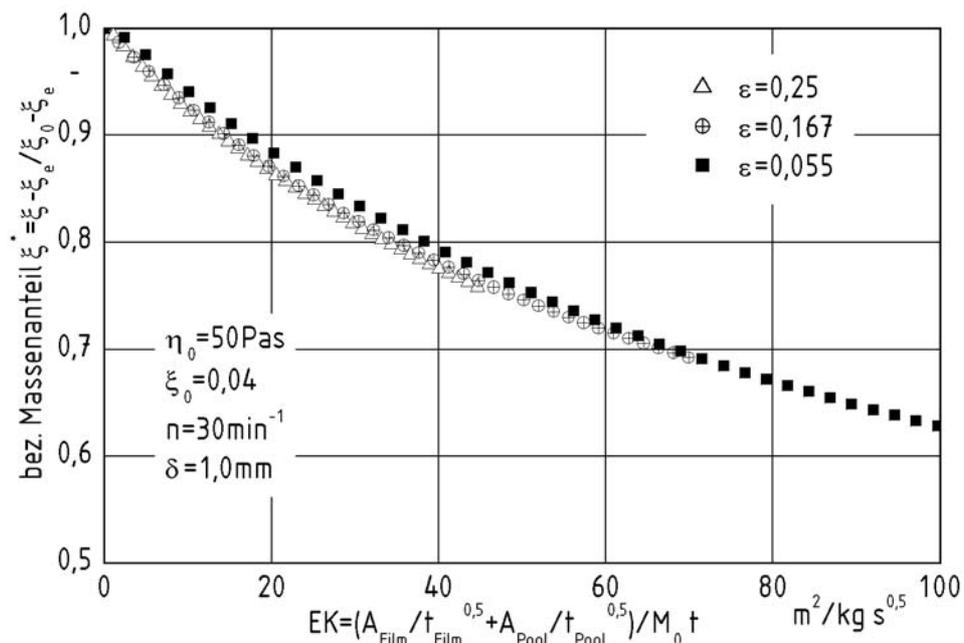
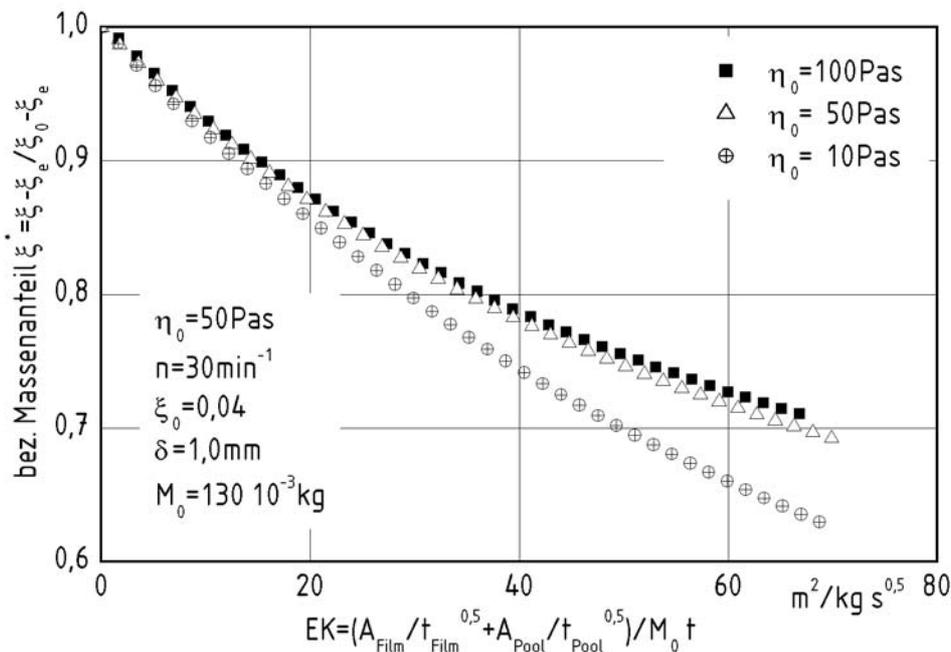


Bild 6.18: Änderung des Massenanteils für verschiedene Füllgrade

## Viskosität

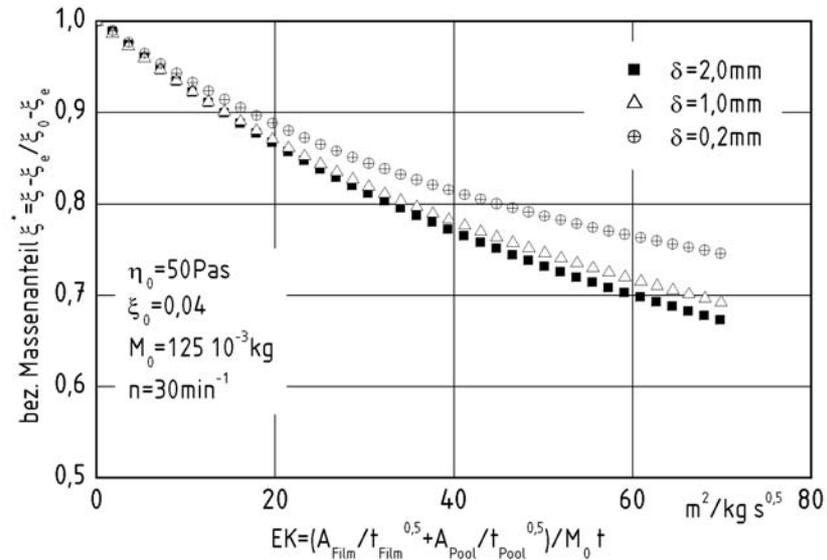
Der zeitliche Verlauf des Massenanteils an Pentan im Polydimethylsiloxan ist in [Bild 6.19](#) als Funktion der Viskosität dargestellt. Geringere Viskositäten haben einen geringeren Massenanteil gegen Versuchsende zur Folge. Eine Erklärung für den verbesserten Stofftransport für niedrige Viskositäten ist ein höherer Diffusionskoeffizient im niederviskosen Polydimethylsiloxan und ein verbesserter konvektiver Stofftransport. Yang, Smith, Bigio und Anolick [61] geben z.B. an, dass der Diffusionskoeffizient von Kohlendioxid in Polyisobutylene mit steigender Viskosität der Polymerschmelze abnimmt.



[Bild 6.19](#): Änderung des Massenanteils für verschiedene Viskositäten

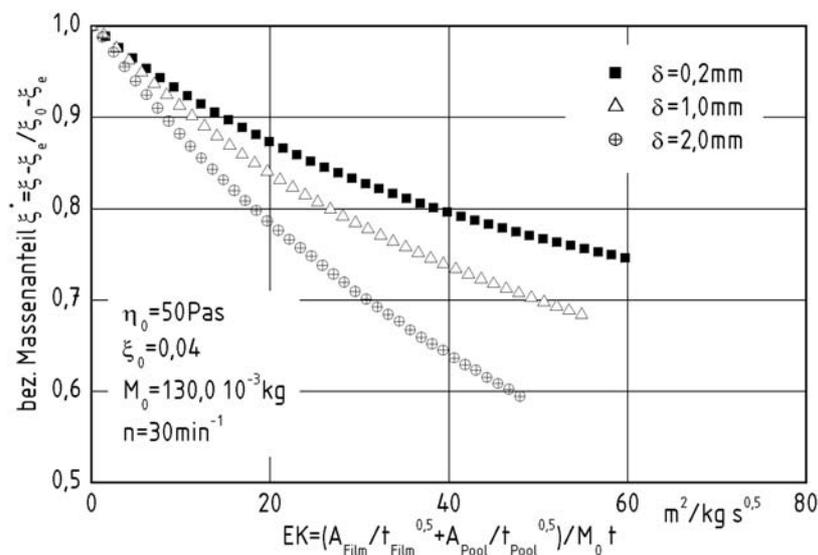
## Filmdicke

Die Filmdicke entspricht der Hälfte des Spaltabstandes von Rakel und äußerer Trommel. Um die Oberflächenerneuerungstheorie anzuwenden, muss nach Gl. (4.7)  $Fo < 0,1$  gelten. Dieses ist für alle durchgeführten experimentellen Untersuchungen der Fall. In [Bild 6.20](#) ist die zeitliche Änderung des Massenanteils des Pentans für verschiedene Spaltabstände dargestellt. Das Entgasen erfolgt aus der freien Oberfläche von Film und Pool. Für dickere Filme ergeben sich höhere Massenströme an Pentan. Der Massenanteil ist gegen Ende des Versuchs für dickere Filme geringer.

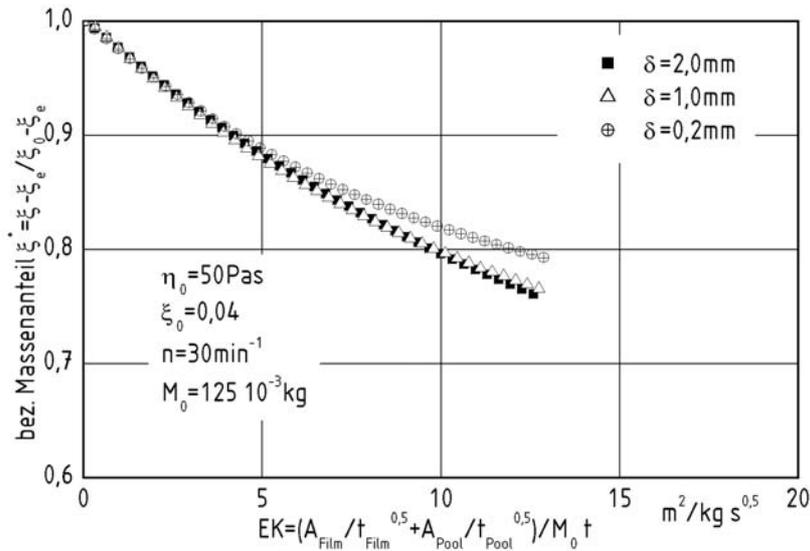


**Bild 6.20:** Änderung des Massenanteils für verschiedene Spaltabstände

Der zeitliche Verlauf des Massenanteils an Pentan für das Entgasen aus dem Film ist in [Bild 6.21](#) dargestellt. Der Film wird nicht vollkommen im Wirbel des Pools vermisch. An der Trommelfinnenwand bleibt ein Teil des Films haften. Dieser versorgt die oberen bereits entgasten Schichten mit gelöstem Pentan. Dies hat einen höheren Massenstrom aus dem Film zur Folge. Wird der Spaltabstand für den Fall des Entgasens aus dem Wirbel des Pools verändert, so ist die Änderung des Massenanteils nur wenig vom Spaltabstand abhängig. Dieser Fall ist in [Bild 6.22](#) dargestellt. Das beschleunigte Entgasen dickerer Filme wird mit der verbesserten Mischwirkung des Wirbels im Pool vor dem Rakel erklärt.



**Bild 6.21:** Änderung des Massenanteils für das Entgasen aus dem Film



**Bild 6.22:** Änderung des Massenanteils für das Entgasen aus dem Pool

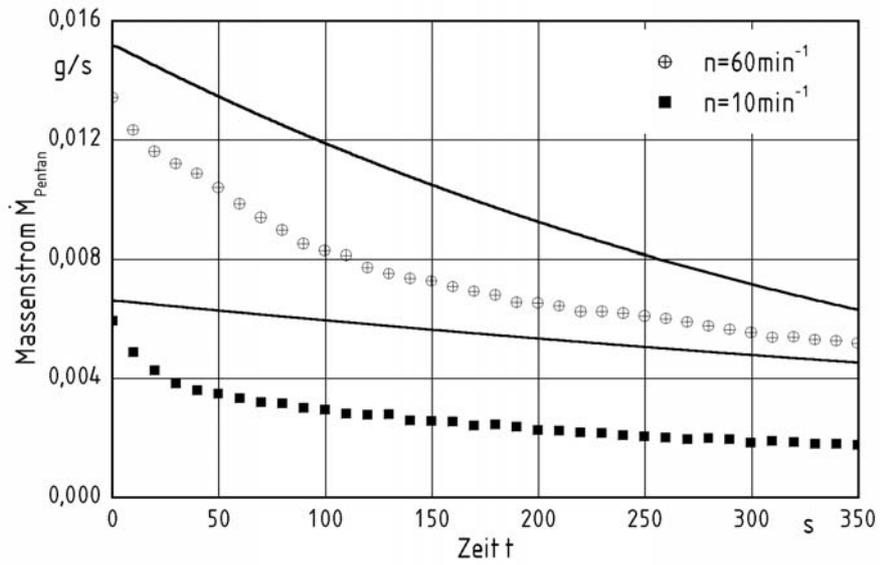
### Entgasen aus Film und Pool

Aufgrund der geringeren Oberfläche und kürzeren Lebensdauer des Pools ergeben sich kleinere Entgasungskennzahlen für den Pool als für den Film. Die Änderung des Massenanteils erfolgt daher als Funktion der Entgasungskennzahl für den Pool langsamer als für den Film oder für Film und Pool gemeinsam. Die Lebensdauer des Films ist um den Faktor 5 größer als die des Pools.

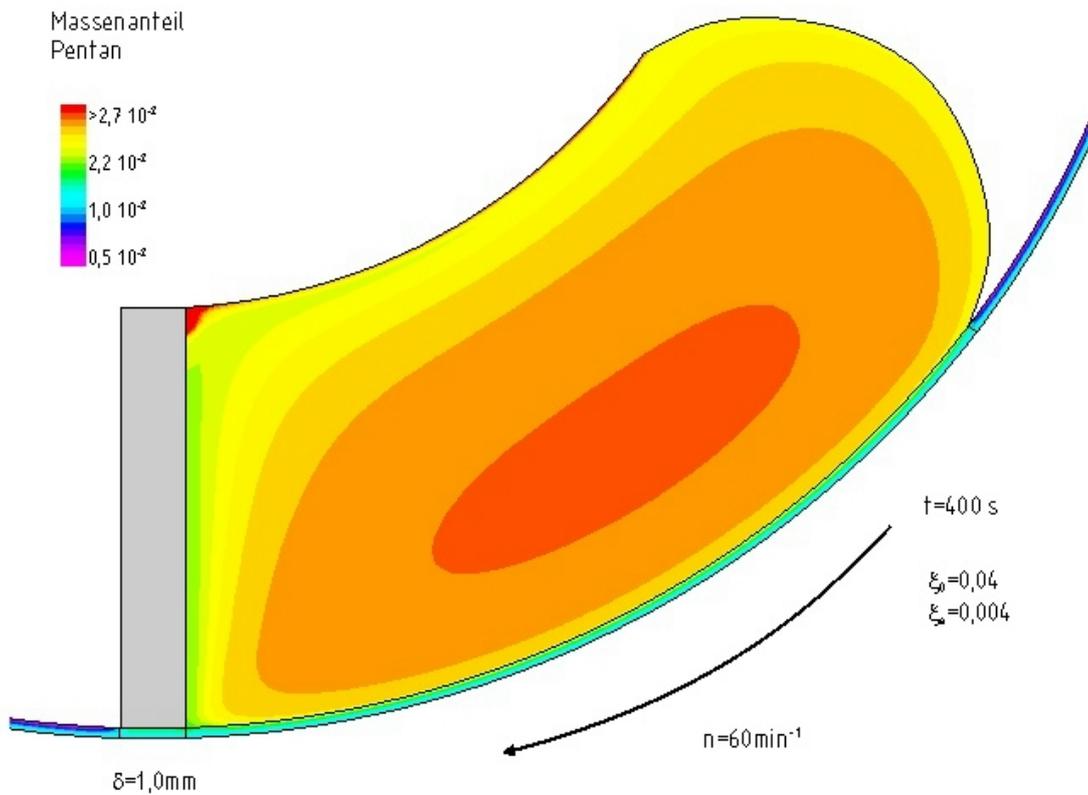
### Vergleich von Ergebnissen der theoretischen und experimentellen Untersuchungen

Im Folgenden werden die gemessenen Massenströme an Pentan mit denen der anhand der Oberflächenerneuerungstheorie berechneten verglichen. In [Bild 6.23](#) ist der Massenstrom für das Entgasen aus dem Film dargestellt. Der berechnete Massenstrom liegt deutlich über den Werten des gemessenen. Um die Oberflächenerneuerungstheorie anzuwenden, muss im Wirbel ein homogenes Konzentrationsfeld vorhanden sein. Der Film muss vollständig im Wirbel des Pools vermischt werden. Ein Volumenelement des Films, das aus dem Pool hinter dem Rakel austritt, muss den gleichen Massenanteil an Pentan wie der Pool haben.

Das Konzentrationsfeld in Film und Pool wird auf numerischem Wege mit dem Programm CFX 4.4 berechnet. Für die Rechnung werden auch die konvektiven Terme in der Gl. (4.4) berücksichtigt. In [Bild 6.24](#) ist das berechnete Konzentrationsfeld des Pools für das Entgasen aus dem Film dargestellt. Während der Film sehr gut entgast ist, ist der Massenanteil im Pool noch sehr hoch.



**Bild 6.23:** Vergleich von gemessenen und berechneten Massenströmen für das Entgasen aus dem Film



**Bild 6.24:** Berechnetes Konzentrationsfeld für das Entgasen aus dem Film

Das Konzentrationsfeld im Pool ist inhomogen. Im Bereich zwischen Rakel und innerem Zylinder ist der Massenanteil am höchsten. Auch in der Mitte des Pools, einem Bereich der nicht am konvektiven Transport teilnimmt, ist der Anteil des Pentans hoch. Im Bereich der Wandseite des Rakels ist der Massenanteil dagegen gering. Die laminare Strömung verhindert das Durchmischen des Pools. Der Film wird durch das Rakel nicht vollständig von der Trommelinnenwand abgelöst. Aus diesem Grund kann die Oberflächenerneuerungstheorie nur eingeschränkt angewendet werden.

Um die Ergebnisse der experimentellen Untersuchung auf Apparate anderer Abmessungen übertragen zu können, werden Kennzahlen definiert. Eine dimensionslose Darstellung des Stoffübergangskoeffizienten ist mit Hilfe der Sherwoodzahl möglich. Die mit der Länge der freien Oberfläche  $L$  gebildete mittlere Sherwoodzahl lautet

$$\text{Sh} = \frac{\beta L}{D} = 2 \sqrt{\frac{L^2}{\pi D t_i}} = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \sqrt{\frac{v L}{v} \frac{v}{D}} = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \sqrt{\text{ReSc}}. \quad (6.11)$$

Darin bezeichnet  $Sc$  die Schmidtzahl,  $v$  die kinematische Viskosität,  $t_i$  die Oberflächenerneuerungszeit und  $v$  die Geschwindigkeit der freien Oberfläche. Unter der Annahme homogener Konzentrationsfelder im Pool und vollständiger Vermischung von Film und Pool ergibt Gl. (6.11) Sherwoodzahlen, die sich proportional zur Wurzel aus dem Produkt von Reynolds- und Schmidtzahl ändern. Um die dimensionslose Darstellung der ermittelten Ergebnisse zu ermöglichen, werden die nach der Oberflächenerneuerungstheorie berechneten Sherwoodzahlen mit den experimentell ermittelten als Funktion des Produkts der Kennzahlen von Reynolds und Schmidt aufgetragen. Die Sherwoodzahlen werden mit

$$\text{Sh}_{\text{theo}} = \sqrt{\frac{4}{\pi D}} \left[ \sqrt{\frac{L_{\text{Film}}^2}{t_{\text{Film}}}} + \sqrt{\frac{L_{\text{Pool}}^2}{t_{\text{Pool}}}} \right] \quad (6.12)$$

berechnet. Um die Sherwoodzahlen aus den Ergebnissen der experimentellen Untersuchung zu berechnen, wird zuerst der integrale Stoffübergangskoeffizient

$$\beta_{\text{mess}} = \frac{\dot{M}_{\text{ar}}}{A \rho (\xi - \xi_e)_{\text{in}}} \quad (6.13)$$

berechnet. Darin bezeichnen  $\rho$  die Dichte des Pentan/Polydimethylsiloxan Gemisches und  $A$  die gesamte freie Oberfläche von Film und Pool. Der Massenstrom des Pentans wird mit dem arithmetischen Mittelwert

$$\dot{M}_{\text{ar}} = \frac{\dot{M}_0 + \dot{M}_a}{2} \quad (6.14)$$

aus den Massenströmen zu Beginn und gegen Ende des Versuchs berechnet. Die Konzentrationsdifferenz folgt durch logarithmische Mittelwertbildung

$$(\xi - \xi_e)_{\ln} = \frac{(\xi - \xi_e)_a - (\xi - \xi_e)_0}{\ln \frac{(\xi - \xi_e)_a}{(\xi - \xi_e)_0}} \quad (6.15)$$

Die Sherwood-Zahl lautet

$$\text{Sh} = \frac{\beta_{\text{mess}} L_{\text{gesamt}}}{D} \quad (6.16)$$

Darin bezeichnet  $L_{\text{gesamt}}$  die gesamte für das Entgasen zur Verfügung stehende freie Oberfläche von Film und Pool. In Bild 6.25 sind die berechneten und experimentell ermittelten Sherwoodzahlen als Funktion des Produkts der Kennzahlen von Reynolds und Schmidt dargestellt. Je größer das Produkt aus Reynolds- und Schmidtzahl wird, desto stärker weichen die experimentell ermittelten Ergebnisse von denen mit der Oberflächenerneuerungstheorie berechneten Werten ab.

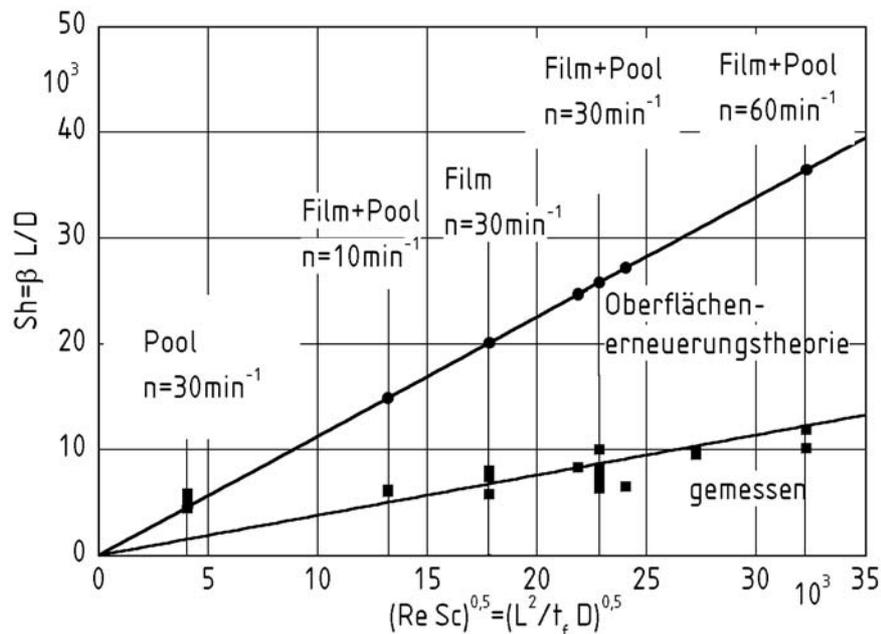


Bild 6.25: Vergleich von gemessenen und berechneten Sherwood Zahlen

Die Abweichung der gemessenen von den berechneten Werten wird durch das schlechte Vermischen des Films im Pool erklärt. Volumenelemente die sich in der Nähe der freien Oberfläche von Pool oder Film befinden werden nicht in das Innere des Wirbels eingemischt. Nach Gl. (6.11) ist

$$\text{Sh} = 1,128 \sqrt{\text{Re Sc}} . \quad (6.17)$$

Die eigenen Messwerte werden durch

$$\text{Sh} = 0,38 \sqrt{\text{Re Sc}} \quad (6.18)$$

wiedergegeben. Der Faktor 0,38 berücksichtigt die schlechte Vermischung des Films im Wirbel. Für das Entgasen aus dem Pool liegen kleine ReSc-Zahlen vor und die Oberflächenerneuerungstheorie kann angewendet werden. Für diesen Fall muss gelten

$$\sqrt{\text{Re Sc}} < 5000 . \quad (6.19)$$

Collins, Denson und Astarita [25] führen Messungen zum Stofftransport aus Schichtenströmungen während des Entgasens mit einem Extruder durch. Sie berichten über ähnliche Ergebnisse, wonach der Stoffübergang proportional zur Wurzel aus der Drehzahl ist. Dies wird durch die eigenen Untersuchungen bestätigt. Trotz übereinstimmender funktionaler Abhängigkeit von der Drehzahl weichen die Absolutwerte der gemessenen und berechneten Stoffübergangskoeffizienten im Mittel um den Faktor 3 voneinander ab.

## 6.6 Entgasen aus Blasenströmungen

Durch plötzliches Absenken des Drucks in der Trommel wird das Polydimethylsiloxan in den übersättigten Zustand überführt. Dazu ist die Trommel mit einem Behälter verbunden, der evakuiert ist. Durch das Öffnen eines Ventils erfolgt ein Druckausgleich zwischen Trommel und Behälter. Der Druck im Behälter steigt an, das Pentan geht aus dem Polydimethylsiloxan in die Gasphase über.

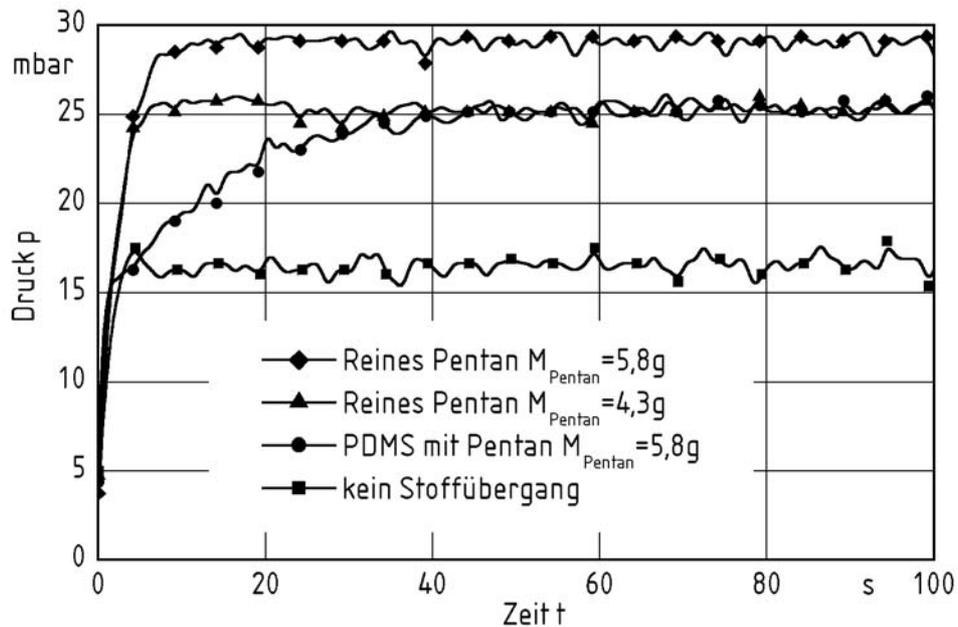
In Bild 6.26 ist der Anstieg des Drucks als Funktion der Zeit dargestellt. Der Druck im Behälter beträgt zu Beginn 5 mbar. Durch das Expandieren des in der Trommel befindlichen Luftpolsters steigt der Druck im Behälter zunächst auf 16 mbar an. Anschließend werden unterschiedliche Massenströme an Pentan in der Anlage verdampft. Aus diesen Messungen lässt sich der Partialdruck des Pentans

$$p_{\text{Pen tan}} = p - p_{\text{Luft}} \quad (6.20)$$

berechnen, da der Gesamtdruck  $p$  und der Partialdruck der Luft  $p_{\text{Luft}}$  bekannt sind. Die entgaste Masse des Pentans  $M_{\text{Pentan}}$  wird mit dem idealen Gasgesetz

$$M_{\text{Pentan}} = \frac{p_{\text{Pentan}} M_{\text{Mol}} V}{R T} \quad (6.21)$$

berechnet. Darin bezeichnen  $V$  das Volumen von Behälter und Trommel,  $T$  die absolute Temperatur,  $R$  die allgemeine Gaskonstante und  $M_{\text{Mol}}$  die Molmasse des Pentans.



**Bild 6.26:** Druckanstieg aufgrund des Entgasens in der Laboranlage

Wird das Polydimethylsiloxan mit einem Anteil an Pentan von 0,04 durch Absenken des Drucks entgast, so kommt es während der ersten 50s zu einem messbaren Druckanstieg. Danach liegt die Zunahme des Drucks im Bereich der Messgenauigkeit des Drucksensors. Zusätzlich wird der Massenanteil des Pentans gravimetrisch bestimmt. Das Entgasen wird nach Zeitintervallen zwischen 10s und 60s unterbrochen. Eine Probe des Polydimethylsiloxans wird entnommen und gewogen. Die Probe wird in einem Wärmeofen solange bei 180°C erhitzt, bis das Pentan vollständig in den gasförmigen Zustand übergegangen ist. Nach einer erneuten Gewichtsbestimmung wird der Massenanteil an Pentan zum Zeitpunkt der Probenentnahme berechnet.

In den ersten 40s ist der überwiegende Teil des Pentans aus dem Polydimethylsiloxan entgast. Der Massenstrom an Pentan ist während der Phase der Ausdehnung des Schaums am größten. Fällt der Schaum zusammen, so nimmt der Massenstrom ab. Nach 40s erfolgt das Entgasen ohne Blasen durch die freien Oberflächen von Film und Pool. Mit dem berechneten

Massenstrom an Pentan wird der verbleibende Anteil an Pentan berechnet. In Bild 6.27 ist der Verlauf des Massenanteils für das Entgasen mit und ohne Blasenbildung dargestellt. Das Entgasen aus Blasenströmungen hat für gleiche Zeiten eine deutlich niedrigeren Massenanteil des Pentans zur Folge.

Während des Entgasens aus Blasenströmungen werden die Drehzahl der Trommel, die Viskosität der Polymerschmelze und der Spaltabstand zwischen Trommel und Rakel variiert.

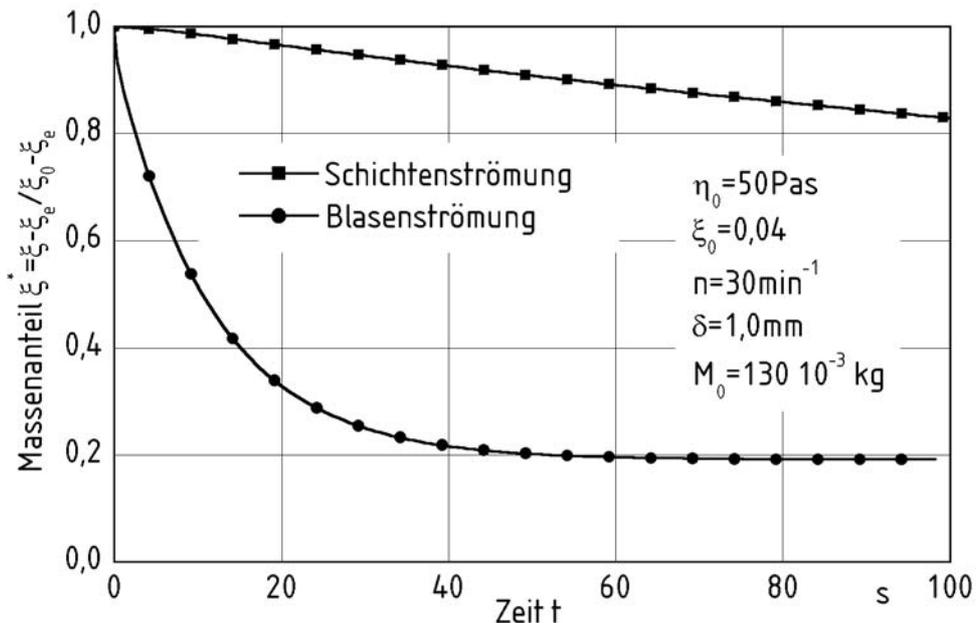


Bild 6.27: Änderung des Massenanteils für das Entgasen aus Schichten- und Blasenströmungen

### Einfluss der Drehzahl

In Bild 6.28 ist die Änderung des Massenanteils als Funktion der Zeit für verschiedene Drehzahlen dargestellt. Der Massenanteil wird zu den verschiedenen Zeitpunkten gravimetrisch gemessen. Je höher die Drehzahl, desto größer ist die Änderung des Massenanteils innerhalb der ersten 20s. Nach 60s ist der Schaum zerstört und die Strömung in Pool und Film ist einphasig. Nach dem Ende der zweiphasigen Blasenströmung ist der Massenanteil für verschiedene Drehzahlen gleich groß.

In kontinuierlich betriebenen Entgasungsapparaten ist die Änderung des Massenanteils eine Funktion der Verweilzeit. Diese hängt in rotierenden Entgasungsapparaten von der Drehzahl der rotierenden Elemente ab.

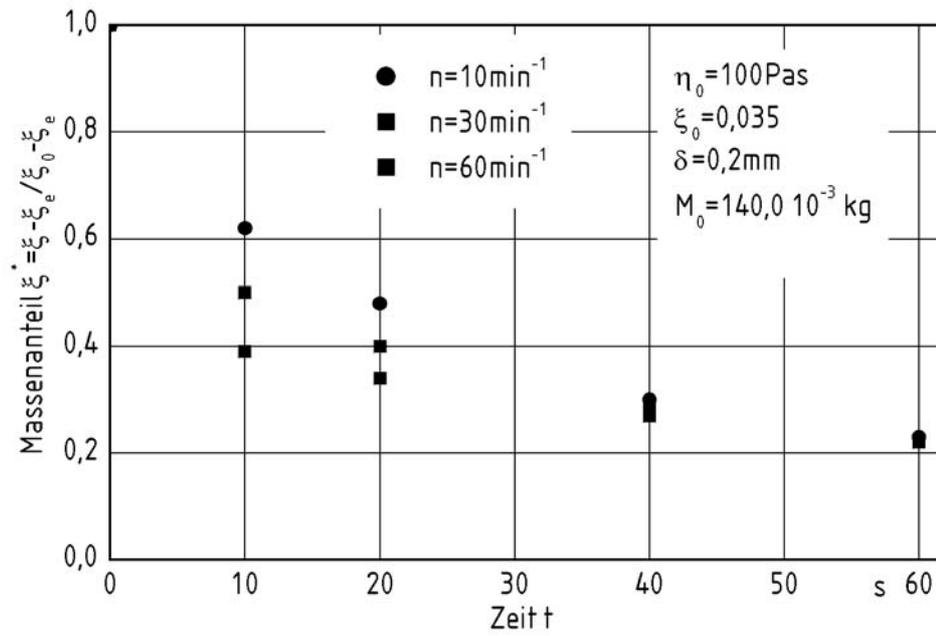


Bild 6.28: Massenanteil als Funktion der Zeit für verschiedene Drehzahlen

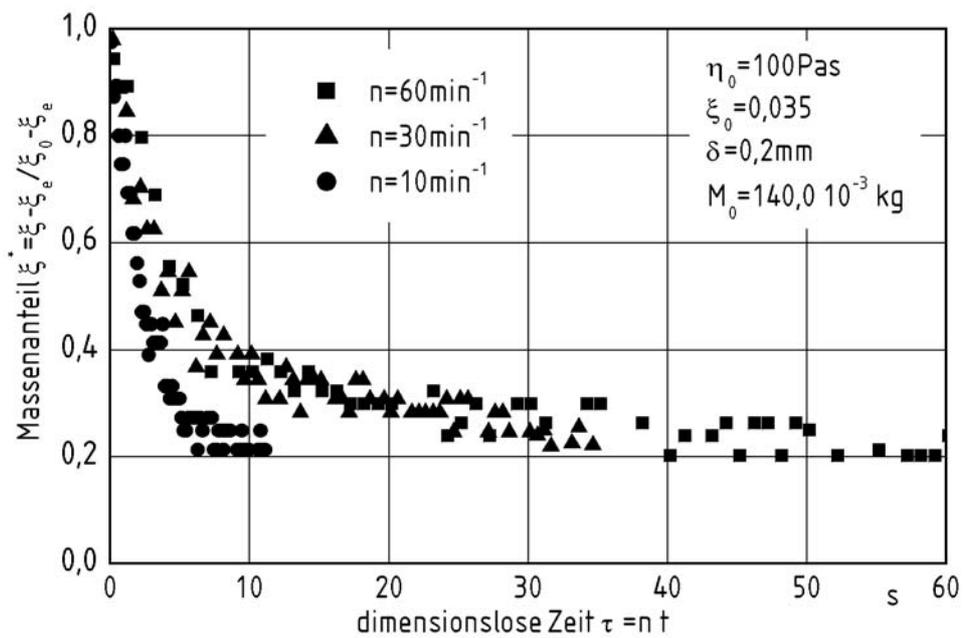


Bild 6.29: Massenanteil als Funktion der dimensionslosen Zeit

In Bild 6.29 ist die Konzentration als Funktion des Produkts von Drehzahl und Zeit

$$\tau = n t \quad (6.22)$$

dargestellt.  $\tau$  entspricht in diesem Fall einer dimensionslosen Verweilzeit. Geringere Drehzahlen bedeuten eine längere Verweilzeit. Der Massenanteil an Pentan ändert sich als Funktion der dimensionslosen Verweilzeit für geringe Drehzahlen stärker. Die Auswirkung des höheren Stoffstromes für höhere Drehzahlen wird durch die geringere Verweilzeit verringert.

### Einfluss der Viskosität

In Bild 6.30 ist der Massenanteil an Pentan als Funktion der Drehzahl für verschiedene Viskositäten des Gemisches dargestellt. Innerhalb der ersten 10s ist der Einfluss der Viskosität für den gewählten Bereich gering. In dieser Zeit dehnt sich der Schaum unabhängig von der Viskosität aus. Nach 20s kollabiert der Schaum für hohe Viskositäten, der Stoffstrom des Pentans wird verringert. Daher ist der Massenanteil nach 20s für höhere Viskositäten geringer. Nach 60s ist die Strömung in Film und Pool einphasig, der Massenanteil ist dann für die verschiedenen Viskositäten gleich.

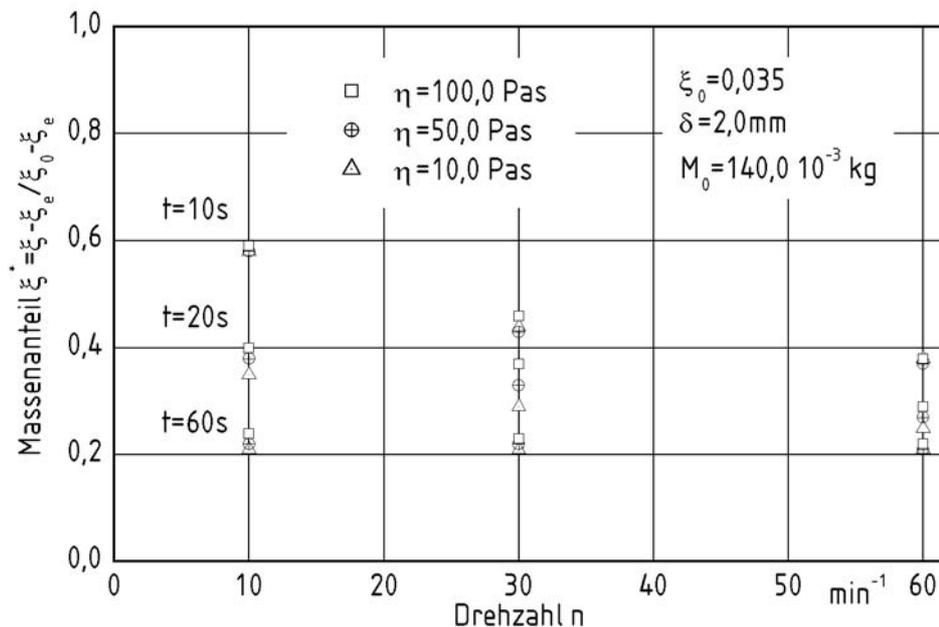


Bild 6.30: Massenanteil als Funktion der Zeit für verschiedene Viskositäten

### Einfluss der Filmdicke

Für das Messen des Entgasens aus der Blasenströmung des Films wird der Pool mit einer Gummilasche abgedeckt. Dadurch wird ein Ausdehnen des Schaums verhindert. Der Spaltabstand in der Trommel wird zwischen 0,2 und 2mm verändert. In Bild 6.31 ist die Blasenströmung des Films für verschiedene Zeitschritte und Spaltabstände dargestellt. Zu Beginn des Versuchs schäumt der Film in beiden Fällen auf. Blasen aus dem Pool werden mit dem Polydimethylsiloxan durch den Abstand zwischen Rakel und Trommel in den Film transportiert. Dort wachsen sie und zerplatzen an der Oberfläche des Films. Die Anzahl der Blasen im Film nimmt mit wachsender Zeit ab, die nach Beginn der Druckabsenkung vergangen ist. Für geringere Spaltabstände sind nach 45s keine Blasen im Film mehr vorhanden. Für Spaltabstände über 2mm ist dagegen noch ein Aufschäumen zu erkennen. Blasen können in dickeren Filmen wegen des größeren Volumens an Polydimethylsiloxans stärker wachsen. Sie gelangen leichter durch den Spalt aus dem Pool in den Film. Die Strömungsform im Film ist mit dem Stoffübergang gekoppelt.

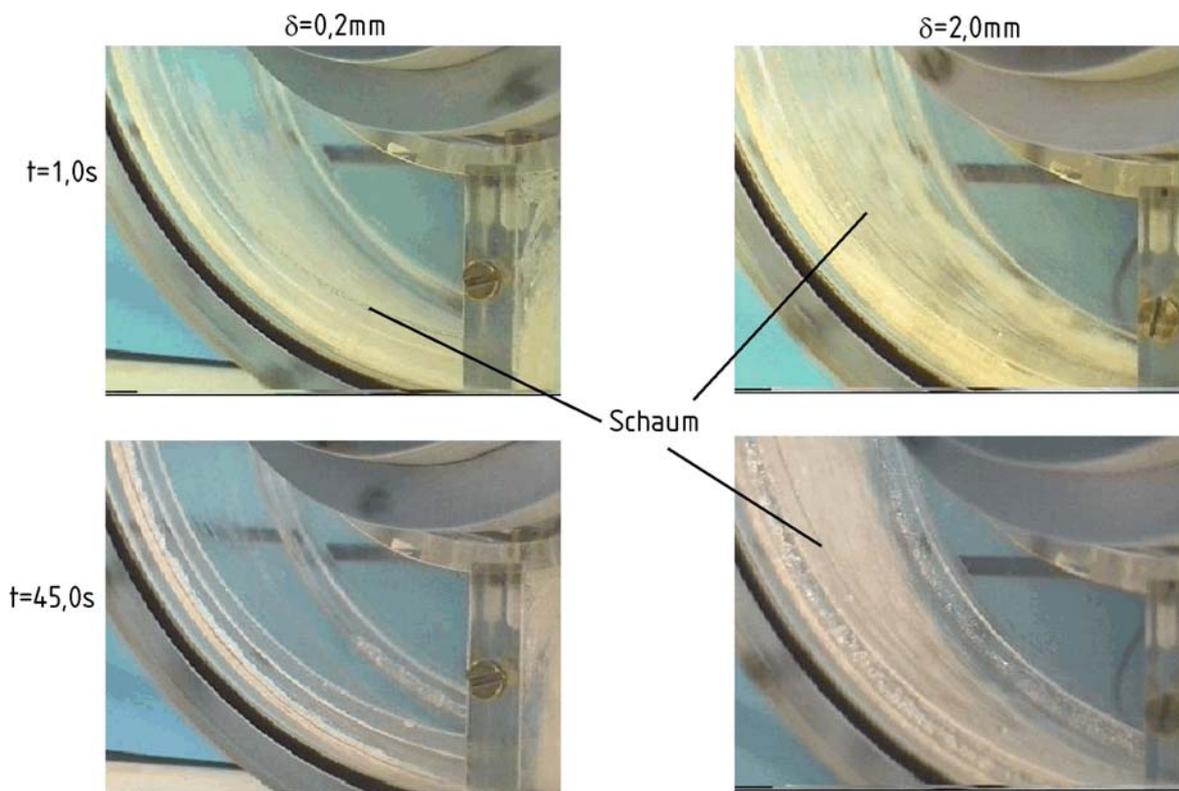


Bild 6.31: Aufschäumen im Film für verschiedene Spaltabstände

In Bild 6.32 ist der Massenanteil als Funktion der Zeit für verschiedene Spaltabstände dargestellt. Der Stofftransport erfolgt aus dem Film und ist für dickere Filme schneller. Ähnliche Beobachtungen macht auch Mehta [95]. Erfolgt das Entgasen aus Film und Wirbel, so ist ebenfalls ein Einfluss des Spaltabstandes auf das Entgasen festzustellen. Dieses ist in Bild 6.33 dargestellt.

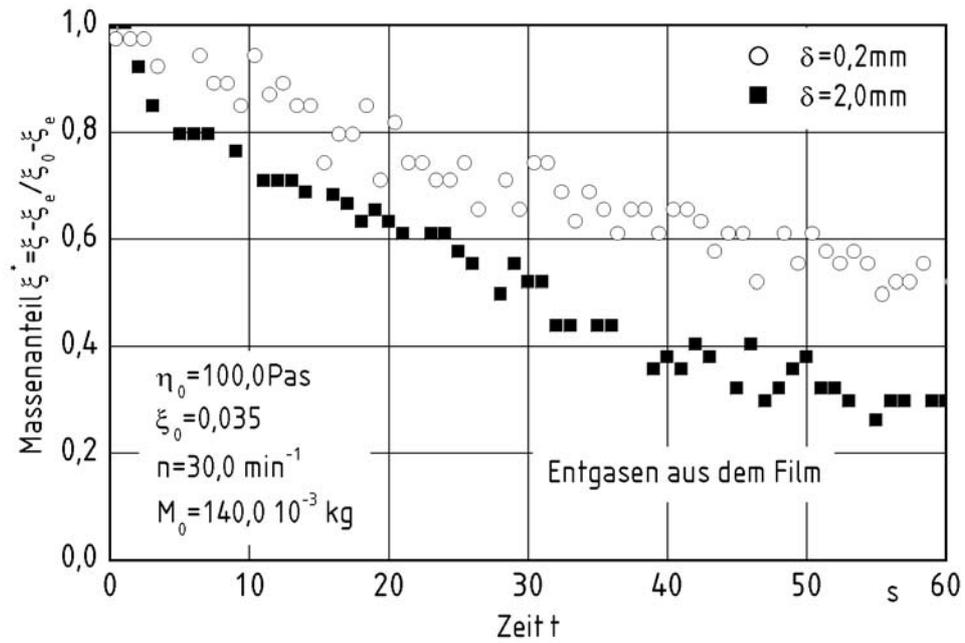


Bild 6.32: Massenanteil als Funktion der Zeit für das Entgasen aus dem Film

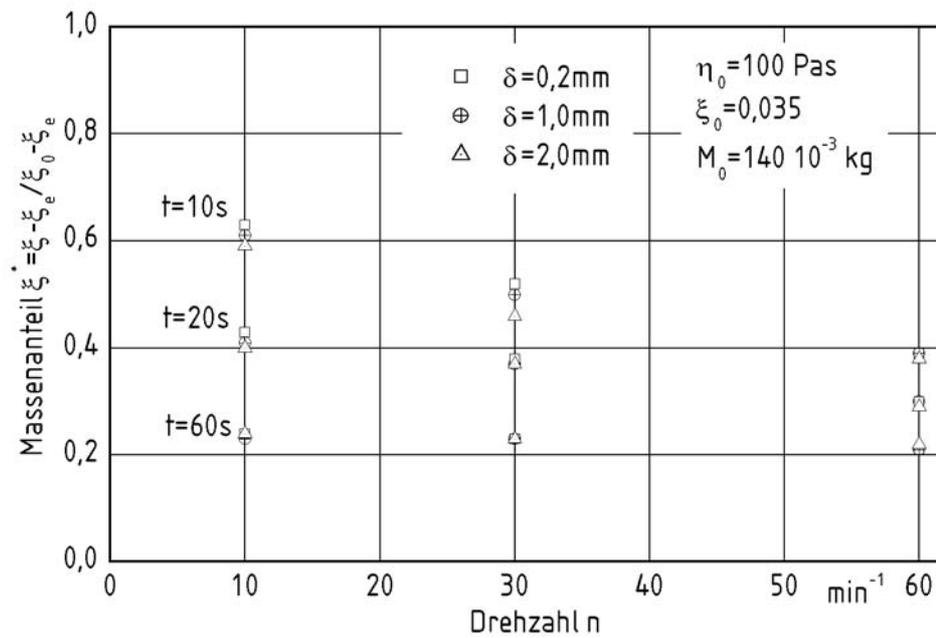


Bild 6.33: Massenanteil als Funktion der Drehzahl für das Entgasen aus Film und Pool

Um das Entgasen mit und ohne Blasenbildung zu vergleichen, wird der integrale Stoffübergangskoeffizient nach Gl. (6.13) berechnet. Für das Berechnen des Stofftransports mit Blasenbildung wird die gleiche Größe der freien Oberfläche von Film und Pool wie für das Entgasen ohne Blasenbildung verwendet. Das Ausdehnen des Schaums und die damit verbundene Vergrößerung der inneren Oberfläche werden nicht berücksichtigt. Die berechneten Stoffübergangskoeffizienten werden in Bild 6.34 als Funktion der Drehzahl dargestellt. Sie steigen mit wachsender Drehzahl. Dieser Anstieg ist verglichen mit dem Stoffübergang während der einphasigen Strömung geringer. Der Stoffübergangskoeffizient für das Entgasen während der zweiphasigen Strömung ist etwa um den Faktor 40 größer als der Stoffübergangskoeffizient für das Entgasen aus der Einphasenströmung.

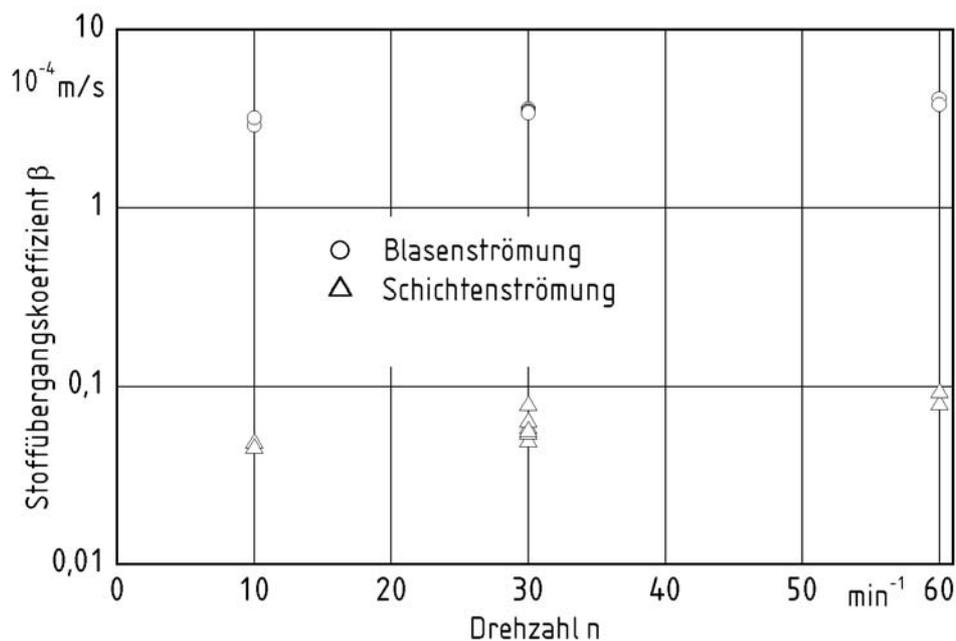


Bild 6.34: Stoffübergangskoeffizient als Funktion der Drehzahl

Für die Blasenströmung lassen sich Stoffübergangskoeffizienten zwischen  $3,1$  und  $4,0 \cdot 10^{-4}$  m/s berechnen. Curry und Brauer [115] geben ähnliche Werte für Stoffübergangskoeffizienten an, die für das Entgasen von Styrol aus Polystyrol in einem Doppelschneckenextruder gelten. Mit den so gewonnenen Stoffübergangskoeffizienten kann der Massenstrom des Pentans aus Polydimethylsiloxan berechnet werden. In Bild 6.35 ist der experimentell ermittelte mit dem berechneten Massenstrom verglichen.

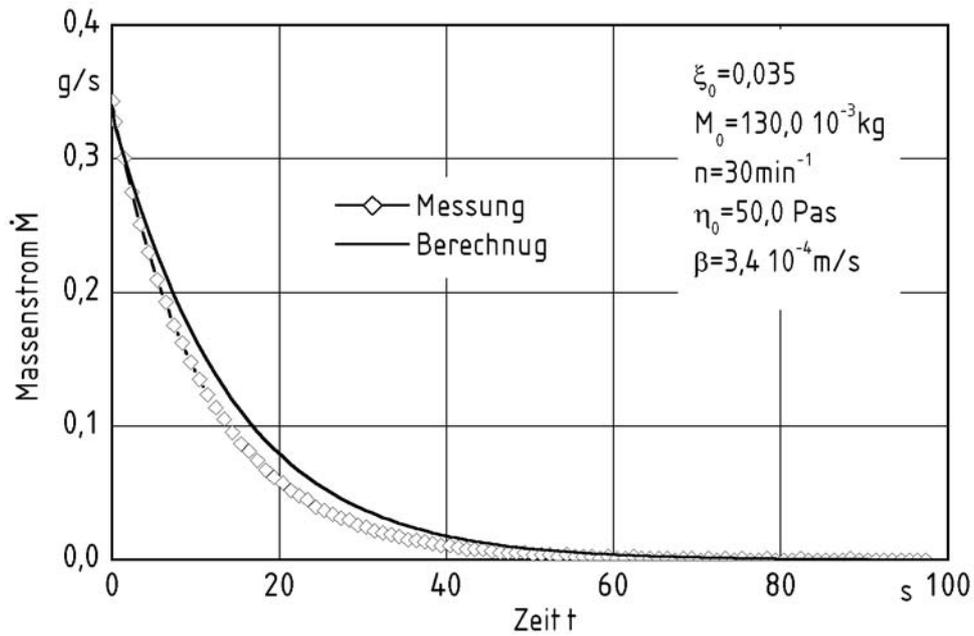


Bild 6.35: Massenstrom als Funktion der Zeit für das Entgasen aus der Blasenströmung

## 6.7 Temperaturfeld

Die Änderung der Temperatur im Polydimethylsiloxan ist von der Strömungsform abhängig. Liegt im Pool eine Schichtenströmung vor, so wird mechanische Energie in Wärme dissipiert. Die Dissipation ist abhängig von der Viskosität und der Schergeschwindigkeit. Der Stofftransport erfolgt durch die zusammenhängenden Oberflächen von Pool und Film. Durch Verdunstung kühlen die oberflächennahen Schichten ab. Findet eine Blasenströmung statt, so erfolgt der Stoffübergang an den Phasengrenzflächen zwischen den vorhandenen Blasen und dem Polymer. Mit der Strömungsform ändert sich auch die Energiedissipation aufgrund einer veränderten Viskosität.

Die Temperatur des Polydimethylsiloxans wird mit einem Pt100 Element gemessen. Dieses ist mittig am inneren Zylinder in einem Abstand von 10 mm zum Rakel angebracht. Die Spitze des Pt100 befindet sich im Polydimethylsiloxan. Um auch stark instationäre Temperaturänderungen zu messen, ist das Pt100 Element nicht ummantelt.

In Bild 6.36 ist die Änderung der Temperatur als Funktion der Zeit für die verschiedenen Strömungsformen dargestellt. Findet während des einphasigen Strömens kein Stofftransport statt, so nimmt die Temperatur infolge Dissipation linear mit der Zeit zu. Für die Schichtenströmung mit Stoffübergang ändert sich die Temperatur während der ersten 30 s

nicht. Dem Erwärmen durch Dissipation ist ein Kühlen durch Verdunstung überlagert. Mit der Zeit nimmt der Massenstrom an Pentan ab, das Kühlen durch Verdunsten wird verringert. Die Temperatur steigt dann zeitlich an. Die Temperatur während der Schichtenströmung wird mit

$$T(c, t) = T_0 + \frac{\eta(c, t) \dot{\gamma}^2}{c_p \rho} t + \frac{dc}{dt} \frac{r}{c_p} t \quad (6.23)$$

berechnet, die spezifische Wärmekapazität ist gegeben mit  $c_p = 2,273 \text{ kJ/kgK}$  [106] und Verdampfungsenthalpie mit  $r = 358 \text{ kJ/kg}$  [106]. Der zweite Term auf der rechten Seite beschreibt die Energiedissipation. Sie wird mit der mittleren Schergeschwindigkeit berechnet. Der dritte Term beschreibt das Kühlen durch Verdunstung.

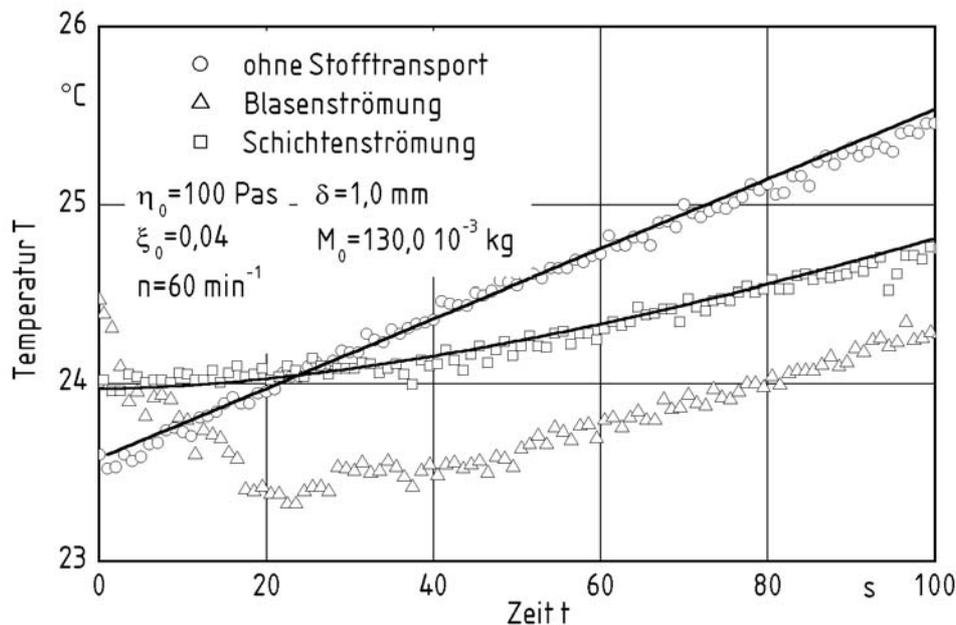


Bild 6.36: Temperatur für die verschiedenen Strömungsformen

In der Blasenströmung nimmt die Temperatur während der ersten 30s ab. In dieser Zeitspanne wallt das Polydimethylsiloxan auf, der Stofftransport ist am größten. Nach 30s, wenn der Schaum kollabiert, erfolgt der Stofftransport aus den zusammenhängenden Oberflächen des Pools und des Films. Die Temperatur steigt dann an.

In Bild 6.37 ist die Temperatur als Funktion der Zeit für verschiedene Drehzahlen dargestellt. Die Strömung ist einphasig. Die Änderung der Temperatur liegt zwischen  $-0,5$  und  $2,5 \text{ }^\circ\text{C}$ . Die Erwärmung ist vom Quadrat der Schergeschwindigkeit abhängig. In Bild 6.38 ist die Änderung der Temperatur für verschiedene Abstände zwischen Rakel und Trommel dargestellt. Zwischen Rakel und Trommel ist die Scherung und somit auch die dissipative Erwärmung am größten. Je größer der Abstand desto geringer die Scherung und die

Erwärmung. Nach Austritt des Polydimethylsiloxans aus dem Spalt wird dieses infolge Verdunstung gekühlt. Das Verhältnis von Spalllänge zur Abmessung der freien Oberfläche ist gering. Daher ist der Einfluss des Spaltabstandes auf die Änderung der Temperatur in diesem Fall zu vernachlässigen. Diese beträgt nach 400s etwa  $0,8^{\circ}\text{C}$ .

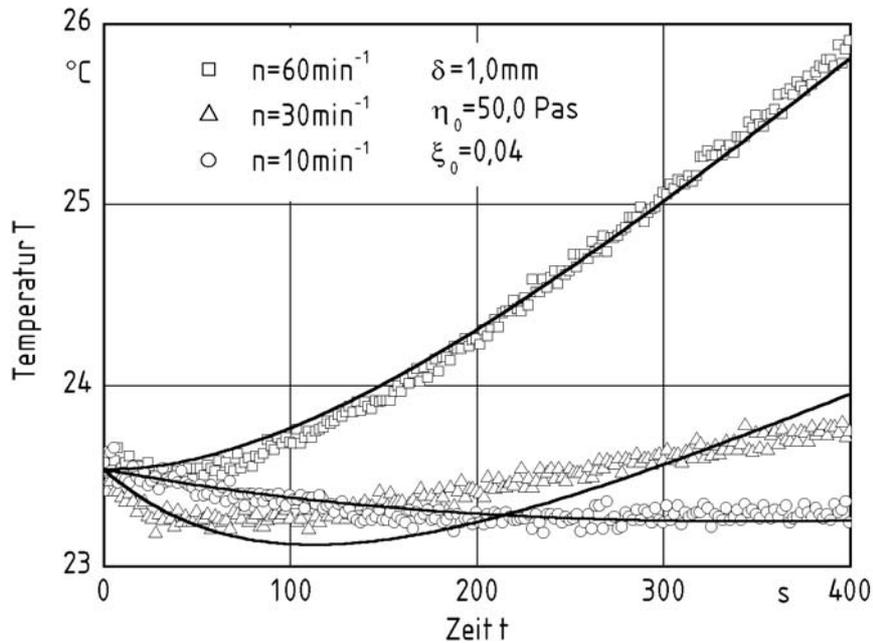


Bild 6.37: Temperatur als Funktion der Zeit für verschiedene Drehzahlen

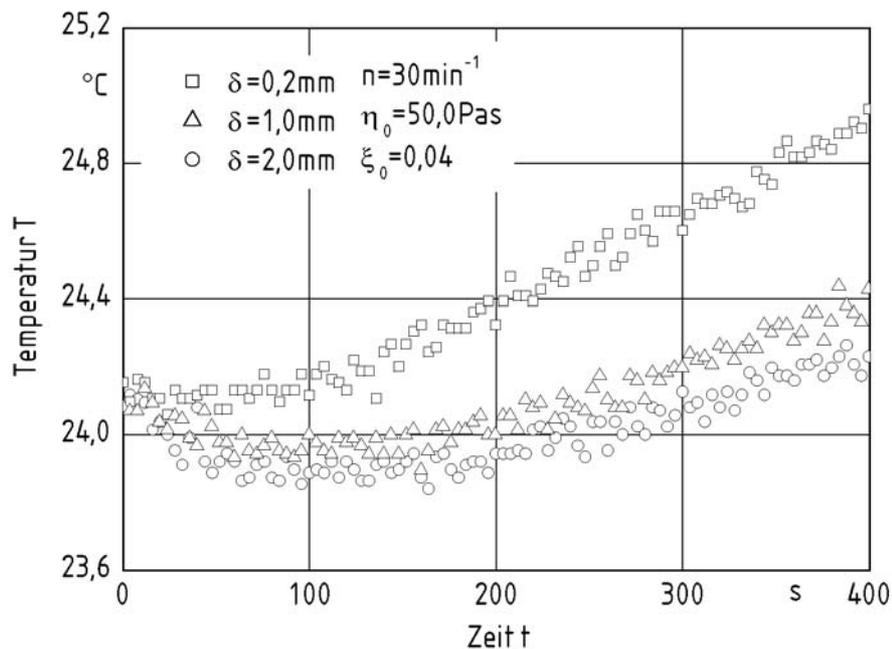


Bild 6.38: Temperatur als Funktion der Zeit für verschiedene Spaltabstände

## 7 Entgasen mit einem Doppelschneckenextruder

Die Strömung in der teilgefüllten Entgasungszone eines Doppelschneckenextruders ist aufgrund der Spiralform der Schnecke komplexer als in der Anlage im Labormaßstab. Das Entgasen erfolgt kontinuierlich, es liegt ein stationärer Prozess vor.

### 7.1 Aufbau der Anlage

Als Doppelschneckenextruder wird ein Zweischneckenknetter der Firma Coperion Werner & Pfleiderer mit einem Durchmesser von 58 mm (ZSK 58) verwendet. Als Stoffsystem werden Pentan und Polydimethylsiloxan mit einer Nullviskosität von 100 Pas verwendet. Das Fließbild der Anlage ist in Bild 7.1 dargestellt. Das Pentan/Polydimethylsiloxan Gemisch wird aus einem Behälter mit einer Zahnradpumpe in den Extruder gefördert. Die Zahnradpumpe benötigt einen Vordruck von 3 bar. Dazu wird Stickstoff unter Druck in den Behälter geleitet. Damit sich der Stickstoff nicht im Polydimethylsiloxan löst, schwimmt darauf eine Platte. Dadurch entstehen keine freien Oberflächen zum umgebenden Gasraum. Der Volumenstrom der Zahnradpumpe ist direkt proportional zur Drehzahl. Durch das Messen der Temperatur des Polydimethylsiloxans vor der Zahnradpumpe kann der Massenstrom in den Extruder berechnet werden. Vor und nach der Entgasungszone werden der Massedruck und die Temperatur gemessen.

Das Absaugen des Pentandampfes in der Entgasungszone erfolgt durch eine Drehschiebervakuumpumpe. Verschiedene Drücke in der Entgasungszone werden durch einen der Pumpe vorgeschalteten Membranregler erreicht. Das Messen des Vakuumdrucks erfolgt direkt am Austritt aus dem Entgasungsdom. Es ist möglich, dass es zum Bilden eines explosiven Gemisches in der Entgasungszone oder in der Pumpe kommen kann. Aus diesem Grund sind vor und nach der Pumpe Flammenschutzfilter eingebaut. Der aus der Pumpe austretende verdichtete Pentandampf wird in einem Abscheider kondensiert. Das Pentan wird wieder verwendet. Dazu wird es rektifiziert, um eine gleichbleibende Reinheit des Produkts zu gewährleisten. Das Polydimethylsiloxan wird aus dem Extruder mit einer Rohrleitung in einen zweiten Behälter gefördert. Dieser ist ebenfalls zur Umgebung mit einer schwimmenden Platte abgedichtet. In Bild 7.2 ist ein Foto der Anlage dargestellt.

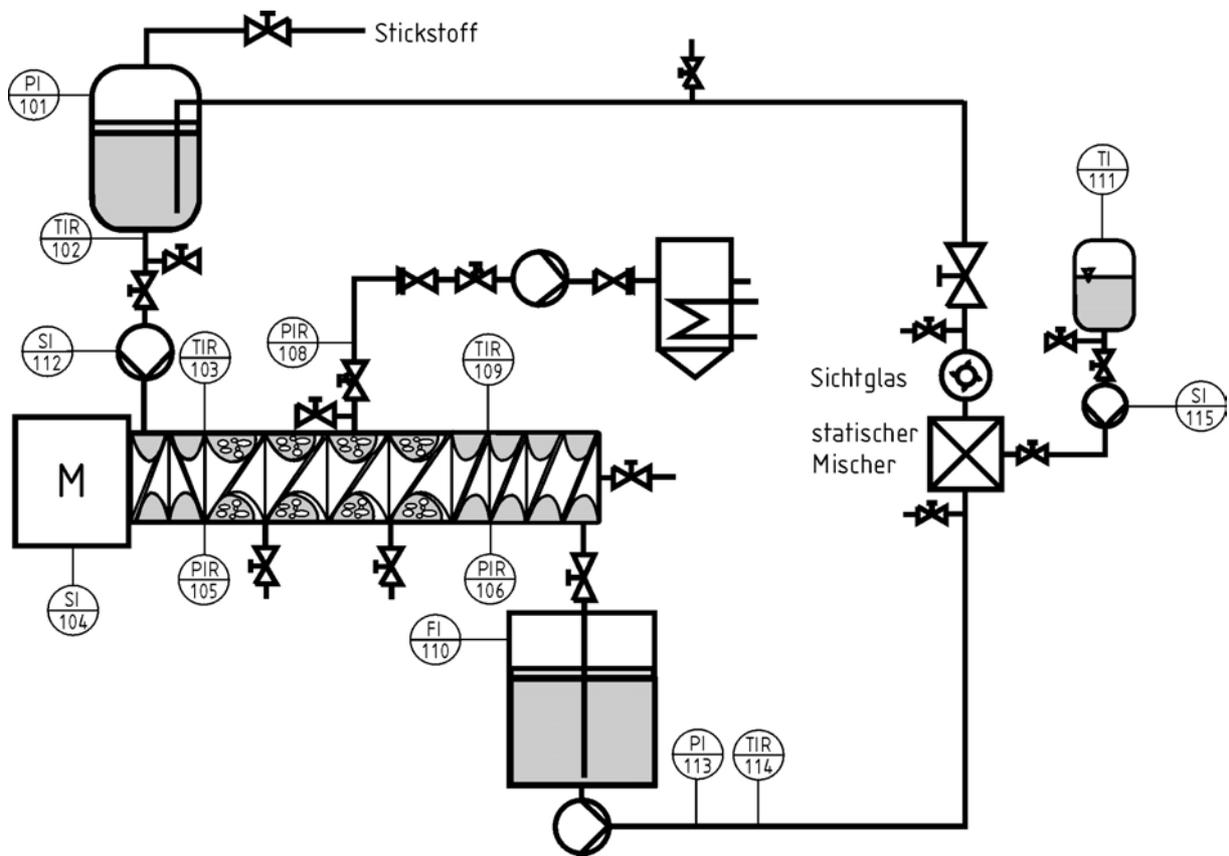


Bild 7.1: Fließbild der Anlage zum Entgasen in einem Doppelschneckenextruder

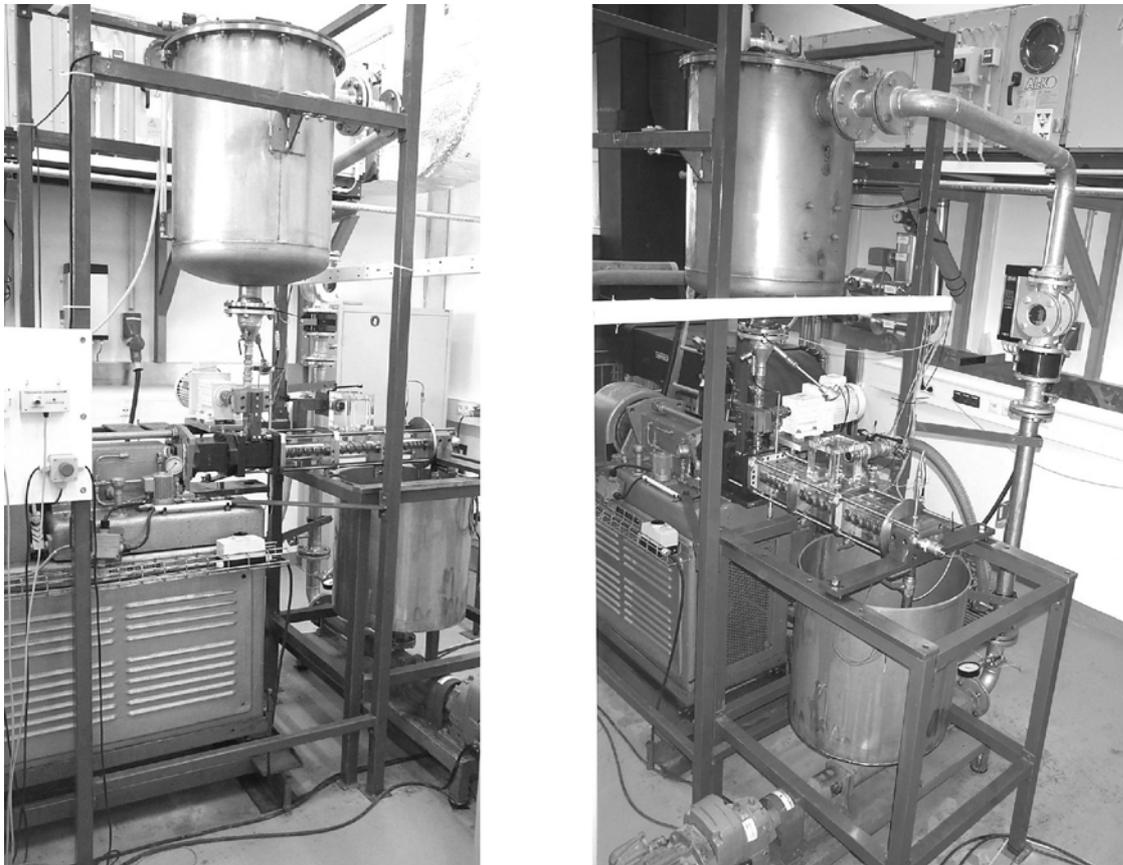


Bild 7.2: Foto der Anlage zum Entgasen in einem Doppelschneckenextruder

Am Ein- und Austritt des Extruders sowie an zwei Stellen in der Entgasungszone können Proben entnommen werden. Diese werden thermogravimetrisch auf den Masseanteil an Pentan untersucht. Durch einen Kugelhahn am Austritt aus dem Extruder wird die Rückstaulänge im Extruder verändert. Das bis zu einem bestimmten Anteil an Pentan entgaste Polydimethylsiloxan wird wieder verwendet. Dazu wird Pentan zugesetzt. Dieses wird aus einem Behälter mit einer Zahnradpumpe in einen statischen Mischer (Sulzer SMX) gefördert. Durch ein Ändern der Drehzahl werden unterschiedliche Volumenströme und somit unterschiedliche Massenanteile an Pentan erreicht. Eine Exzentrerschneckenpumpe fördert das Gemisch zurück in den Behälter, woraus es wieder in den Extruder gepumpt wird. Drücke und Temperaturen werden während des Betriebes mit einem zentralen Messrechner dargestellt und gespeichert.

Der Aufbau des gleichsinnigdrehenden, dichtkämmenden Doppelschneckenextruders mit zwei Gängen ist in Bild 7.3 dargestellt. Das Gehäuse besteht aus drei Modulen, die aus transparenten Polyacrylat gefertigt sind. Dadurch ist das Beobachten der in der Entgasungszone ablaufenden Vorgänge möglich. Die Module bei Eintritt und Austritt aus dem Extruder sind aus Stahl gefertigt. Zwischen den Modulen aus Polyacrylat befinden sich Flansche aus Stahl. Diese werden in axialer Richtung mit 4 Gewindestangen verspannt und dichten so die Entgasungszone vakuumdicht ab. Der Aufbau der Schnecke ist in Tabelle 7.1 dargestellt.

Tabelle 7.1: Aufbau der Schnecke

Anzahl	4	2	6	2	3	1
Steigung/Länge	30/30	60/30 links	80/80	60/30	40/40	30/30

Die gesamte Schnecke hat eine Länge von 870 mm, was einem Verhältnis von Länge zu Außendurchmesser der Schnecke von 15 L/D entspricht. Bis zum Eintritt in die Entgasungszone sind die Schneckengänge vollgefüllt. Dieses wird durch Elemente mit geringer Steigung sowie zwei Rückförderelementen erreicht. Die Entgasungszone wird aus 6 Elementen mit großer Steigung gebildet. Die Länge beträgt 480 mm bzw. 8,3 L/D. Durch ein Verringern der Steigung sind die Schneckengänge stromab wieder vollgefüllt. Der Durchmesser der Gehäuse aus Polyacrylat ist 0,3 mm größer als der der Flansche und 0,5 mm größer als der Durchmesser des Moduls am Austritt. Dadurch wird die Schnecke in den Flanschen geführt, das Modul am Austritt wirkt als Loslager.

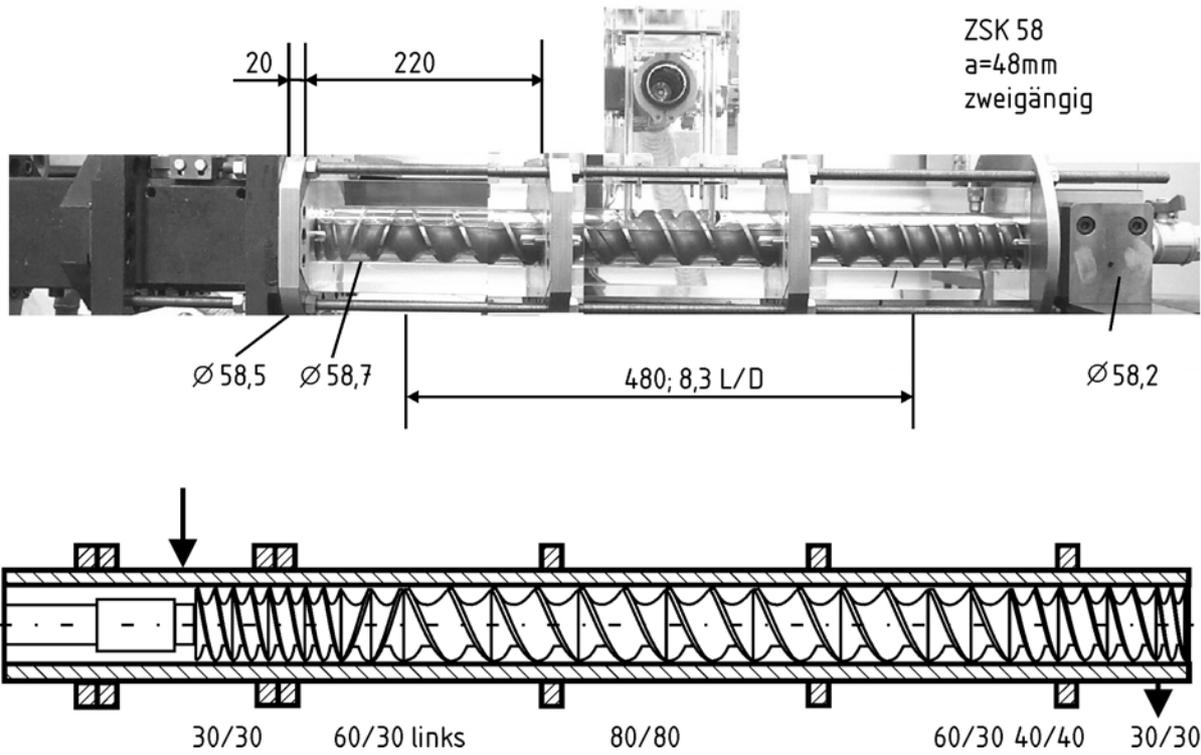


Bild 7.3: Aufbau der Schnecke

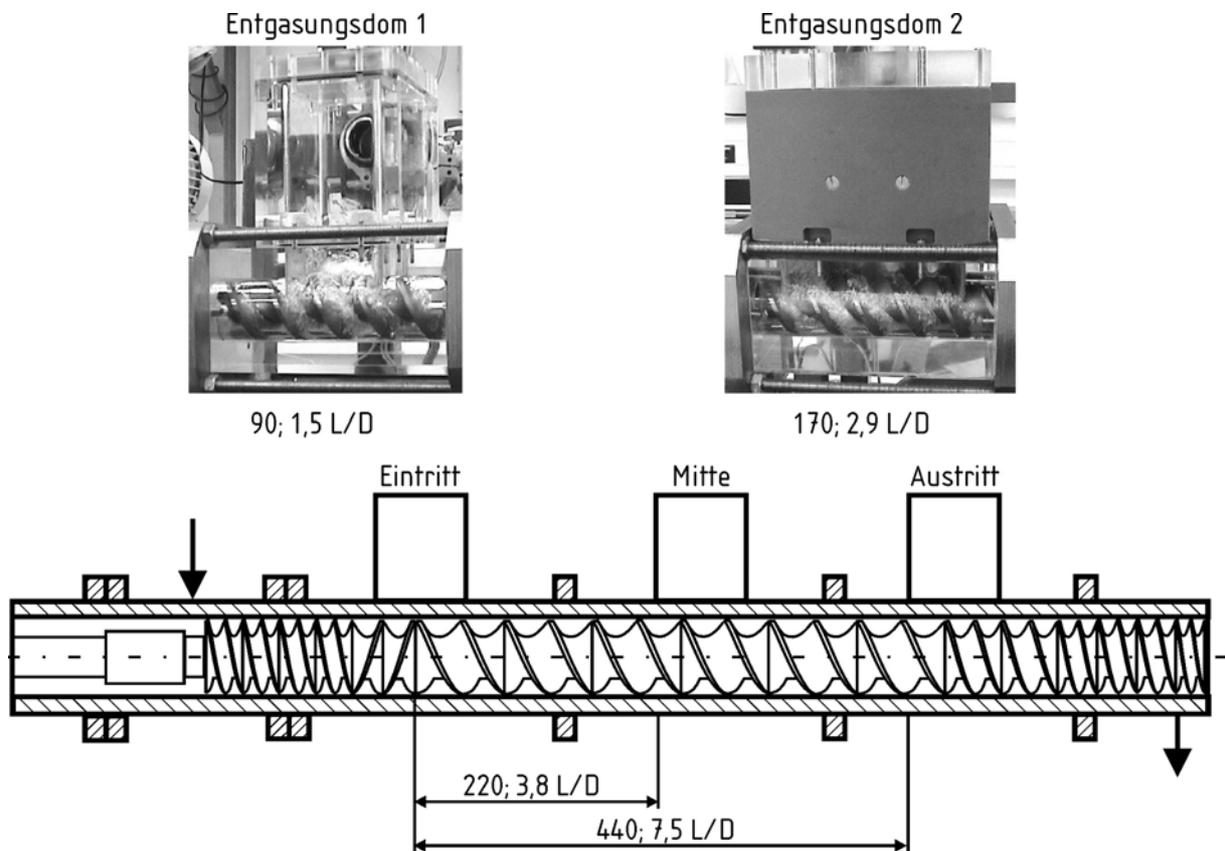


Bild 7.4: Größe und Position des Entgasungsdoms

Es wird vermieden, dass die Schnecken mit dem Gehäuse aus Polyacrylat in Berührung kommen und dieses beschädigen. In einem Modul befindet sich eine Öffnung zum Entgasen. Da die drei transparenten Module in axialer Richtung austauschbar sind, kann das Modul mit der Entgasungsöffnung und dem darauf angebrachten Entgasungsdom an drei Stellen in der Entgasungszone positioniert werden. Die Größe und Lage des Entgasungsdoms ist in Bild 7.4 dargestellt. Die Größe der Entgasungsöffnung beträgt 1,5 oder 2,9 L/D. Es werden zwei unterschiedliche Module dafür verwendet. Auf- und abdrehende Schnecke sind nicht überdeckt, es werden keine Entgasungseinsätze verwendet. Die Breite der Entgasungsöffnung entspricht der gesamten Breite der beiden Schnecken.

## 7.2 Versuchsdurchführung

Die Anlage zum Entgasen wird im Batch-Betrieb gefahren. Der gesamte Inhalt des ersten Behälters wird über den Extruder in den zweiten Behälter gefördert. Die Parameter werden während dieser Zeit konstant gehalten. Danach wird das Polydimethylsiloxan wieder mit Pentan angereichert und zurück in den ersten Behälter gefördert. Während der experimentellen Untersuchung werden kontinuierlich Proben am Eintritt und Austritt des Extruders entnommen. Um Proben aus der Entgasungszone zu entnehmen wird der Prozess unterbrochen, der Druck in der Entgasungszone wird auf Umgebungsdruck erhöht. Aus Öffnungen an den beiden Flanschen in der Entgasungszone werden dann mit einer Pumpe die Proben entnommen. Danach wird der Prozess fortgeführt.

Das Gehäuse ist nicht temperiert. Je nach Drehzahl der Schnecke und verdampfter Menge an Pentan ändert sich die Temperatur des Polydimethylsiloxans. Daher werden zu jedem Zeitpunkt der Probenentnahme die Temperatur des Polymers am Ein- und Austritt notiert. Mit Temperatur und Druck in der Entgasungszone wird der Massenanteil im Gleichgewicht anhand der Flory-Huggins Gleichung berechnet. Die experimentellen Untersuchungen werden unter Variation von Betriebsbedingungen, Stoffgrößen und der Konstruktion der Entgasungszone durchgeführt. Zu den Betriebsbedingungen zählen die Drehzahl der Schnecken, der Volumenstrom der Polydimethylsiloxans, der Füllgrad in der Entgasungszone sowie der Vakuumdruck. Als Stoffgröße wird der Massenanteil des Pentans variiert. Zu den Parametern des konstruktiven Aufbaus zählen die Länge der Entgasungszone, der Spaltabstand zwischen Schnecke und Gehäuse sowie Größe und Position des Entgasungsdoms. Die Werte der einzelnen Parameter sind in Tabelle 7.2 dargestellt.

Tabelle 7.2: Parameter der experimentellen Untersuchungen

Parameter	Zeichen	Einheit	Wert1	Wert2	Wert3
Massenanteil	$\xi$	-	0,01	0,025	0,05
Vakuumdruck	p	mbar	20	50	-
Volumenstrom	$\dot{V}$	l/h	30	45	70
Füllgrad	$\varepsilon$	-	0,25	0,35	0,5
Drehzahl	n	min <sup>-1</sup>	10	30	45
Spaltabstand	$\delta$	mm	0,35	1	-
Länge Entgasungszone	L	L/D	2,6	6,6	8,3
Position Dom			Eintritt	Mitte	Austritt
Größe Dom	L <sub>Öffnung</sub>	L <sub>Öffnung</sub> /D	1,5	2,9	

### 7.3 Strömungsfeld in der Entgasungszone

Aufgrund der optischen Transparenz können die Strömungsformen in der Entgasungszone von allen Seiten des Gehäuses beobachtet werden. Bis zum Eintritt in die Entgasungszone sind die Schneckenkanäle vollgefüllt. In der Entgasungszone stellt sich abhängig von der Intensität des Aufschäumens eine Teilfüllung ein. Bei Austritt aus dem Extruder sind die Schneckenkanäle wieder vollgefüllt. Die vollgefüllte Schnecke dient zum Abdichten des Vakuums zur Umgebung. In Bild 7.5 ist ein Foto der Seitenansicht während des Entgasungsprozesses dargestellt.

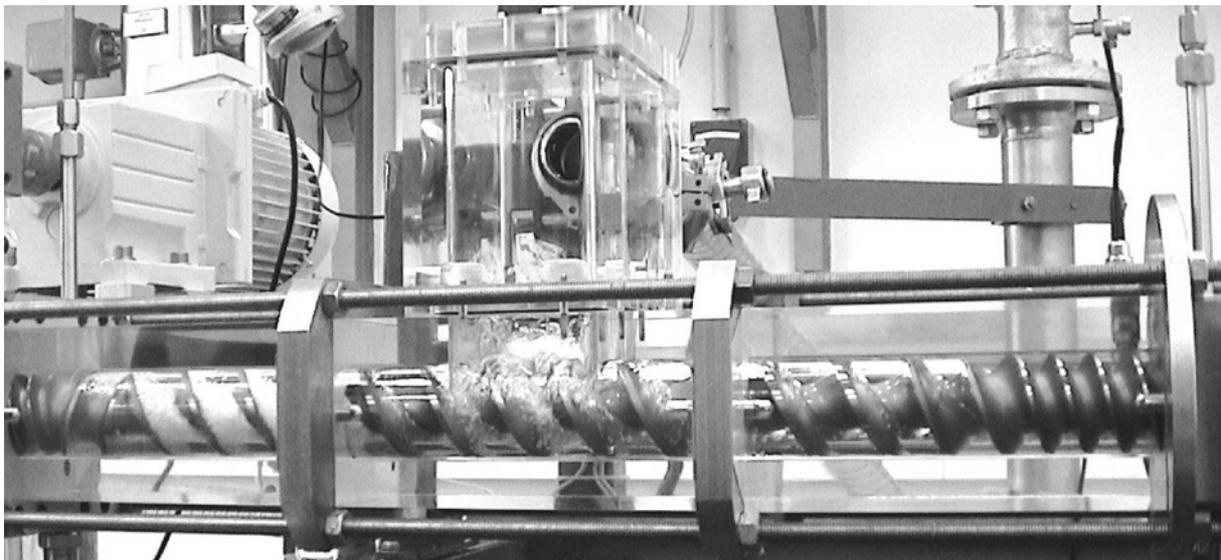


Bild 7.5: Seitenansicht der Entgasungszone

Der Drucksprung findet direkt am stromabwärts liegenden Rückförderelement statt. Das Bilden von Blasen erfolgt innerhalb des ersten Schneckenelements in der Entgasungszone. Das Polydimethylsiloxan schäumt auf. Das Maximum der Ausdehnung liegt im ersten Drittel der Schnecke. Danach zerfällt der Schaum, es sind nur noch vereinzelt Blasen zu beobachten. Am Ende der Entgasungszone sind keine Blasen mehr vorhanden, das Polydimethylsiloxan fließt in einer Schichtenströmung durch den Extruder. Die Strömungsformen während des Entgasens sind in Bild 7.6 dargestellt.

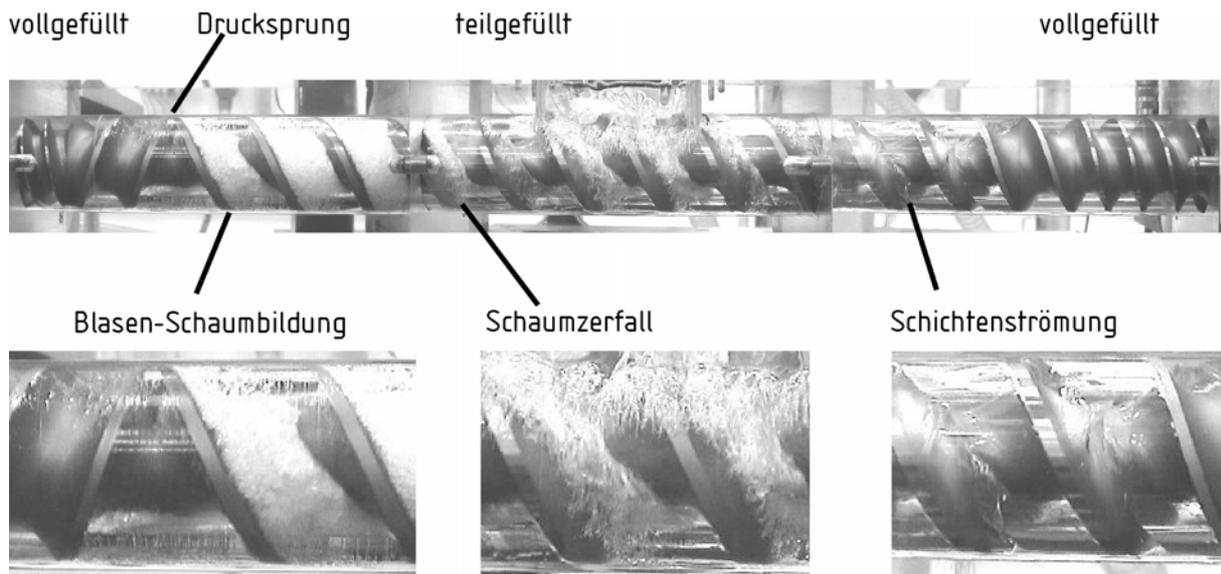


Bild 7.6: Strömungsform in der Entgasungszone

Im Folgenden wird nun zuerst auf das Bilden von Blasen und dann auf das Aufschäumen und den Schaumzerfall eingegangen. Der Ort und die Anzahl der gebildeten Blasen hängt maßgeblich vom Massenanteil des Pentans und von der Drehzahl der Schnecken ab. Mit diesen Größen werden die Übersättigung und die Schergeschwindigkeit im Eintritt in die Entgasungszone berechnet. In Bild 7.7 sind die Orte der Blasenbildung dargestellt. Für niedrige Massenanteile und Drehzahlen findet das Bilden von Blasen im Bereich des Schneckengrundes innerhalb des ersten Schneckenelements statt. Betrachtet man ein Schnittbild des Extruders quer zur Förderrichtung, so strömt das Polydimethylsiloxan wie in einer Searle-Anordnung. Dieses ist in Bild 7.8 dargestellt. Ein Zylinder rotiert in einem koaxial angeordnetem feststehenden äußeren Zylinder. Im Fall der Wandhaftung nimmt das Polydimethylsiloxan am inneren Zylinder dessen Umfangsgeschwindigkeit ein, am äußeren Zylinder haftet es. Im Bereich des inneren Zylinders ist die Änderung der Geschwindigkeit und damit die Schergeschwindigkeit am größten. Daher ist der Schneckengrund der bevorzugte Ort zum Bilden der Blasen.

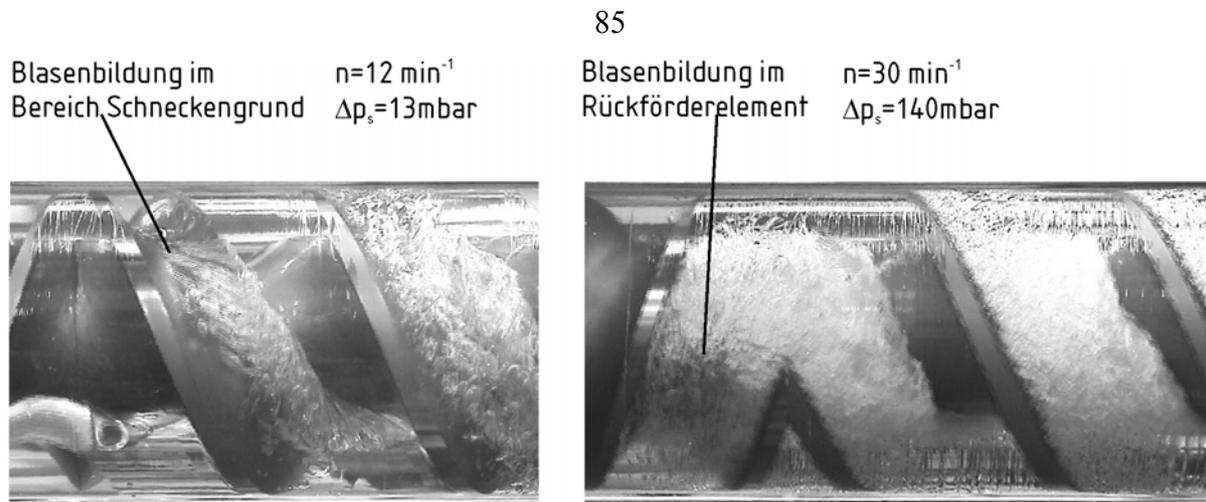


Bild 7.7: Orte der Blasenbildung für unterschiedliche Parameter

Für die in Bild 7.8 angegebenen Parameter wird ein Bilden von Blasen für eine Kapillar-Zahl von

$$Ca = \frac{R_{\text{krit}} \eta \dot{\gamma}}{4\sigma} = 0,11 \quad (7.1)$$

berechnet.

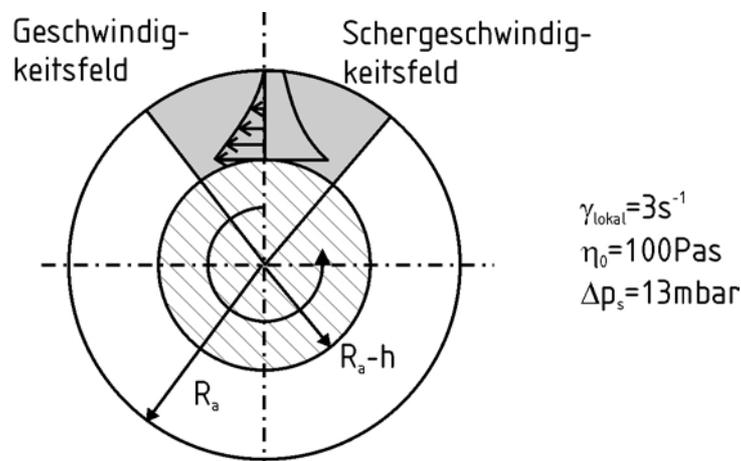


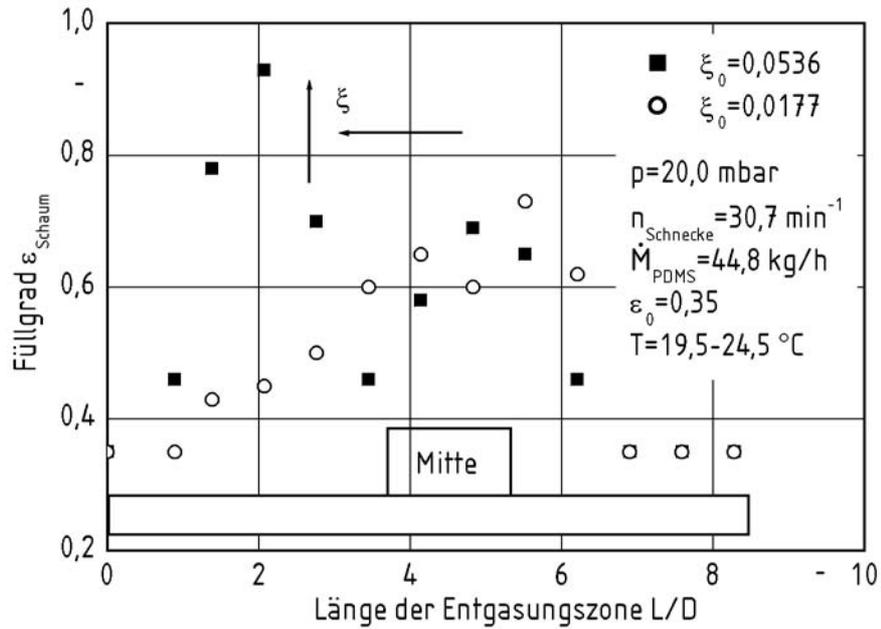
Bild 7.8: Modell zum Berechnen der lokalen Schergeschwindigkeiten

Für höhere Massenanteile an Pentan und höhere Drehzahlen kann sich der Ort der Blasenbildung wie in Bild 7.7 in das Rückförderelement verlegen. Während des Durchströmens des Schneckenkanals durch dieses Element nimmt der Druck in axialer Richtung ab. Gleichzeitig wird das Polydimethylsiloxan dort geschert. Dadurch kommt es zu einem Aufschäumen direkt in die Entgasungszone hinein. Wird der Massenanteil am Eintritt so gewählt, dass er dem im thermodynamischen Gleichgewicht entspricht, so wird kein Bilden von Blasen beobachtet.

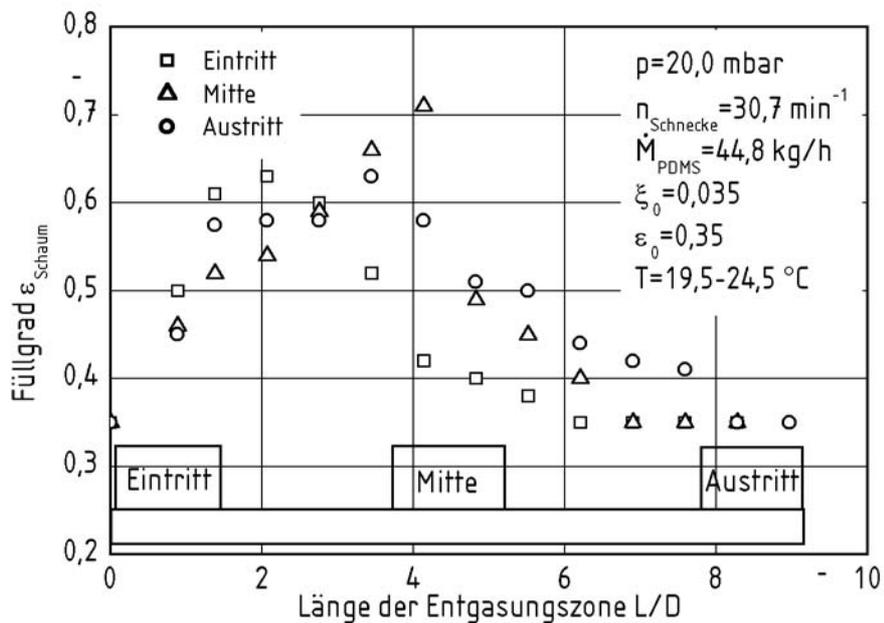
Wie in Bild 7.6 dargestellt kann das aufgeschäumte Polydimethylsiloxan im ersten Drittel der Entgasungszone fast den gesamten Querschnitt des Schneckenkanals einnehmen. Stromab zerfällt der Schaum. Es kann dann zu einem erneuten Ausdehnen des Schaums im Entgasungsdom kommen. Dieses ist jedoch nicht auf das Bilden neuer Blasen zurückzuführen. Dieser Vorgang findet nur im Eintritt in die Entgasungszone statt. Der Entgasungsdom ist nach oben hin offen. Das Ausdehnen des Schaums erfolgt dort aufgrund des Drucks, der geringer als im geschlossenen Schneckenkanal ist. Stromab des Entgasungsdoms ist der Schaum vollständig zerfallen. Es werden nur noch vereinzelt Blasen beobachtet. Das Polydimethylsiloxan wird in Form einer Schichtenströmung bis zum Austritt aus der Entgasungszone gefördert.

In Bild 7.9 ist der Füllgrad entlang der Entgasungszone für verschiedene Massenanteile bei Eintritt dargestellt. Der Füllgrad  $\varepsilon_0$  wird mit Gl. (3.9) berechnet und bezeichnet den Füllgrad des nicht aufgeschäumten Polydimethylsiloxans in der teilgefüllten Entgasungszone. Der in Bild 7.9 dargestellte Füllgrad  $\varepsilon_{\text{Schaum}}$  gibt das Verhältnis des vom Schaum eingenommenen Querschnitts zum gesamten Querschnitt eines Schneckenkanals wieder. Das Aufschäumen wird optisch mit einer Kamera erfasst. Anhand der Fotografien wird dann der Füllgrad berechnet. Je höher der Massenanteil, desto eher und intensiver schäumt das Polydimethylsiloxan auf. Die ersten beiden Schneckenelemente können bis zu 95% mit Schaum gefüllt sein. Ein vollständiges Ausfüllen der Kanäle mit Schaum konnte während der experimentellen Untersuchungen nicht beobachtet werden. Wird der Massenanteil erniedrigt, so verschiebt sich der maximale Füllgrad stromab. Es kann dann wie in Bild 7.9 dargestellt zum intensiven Aufschäumen im Entgasungsdom kommen. Dieses heißt jedoch nicht, dass es zu einem Verstopfen des Entgasungsdoms kommen muss.

Die in Bild 7.9 dargestellten Ergebnisse zweier Versuchsreihen werden ohne ein weiteres Anreichern des Polydimethylsiloxans mit Pentan direkt nacheinander durchgeführt. Im ersten Durchgang wird der Massenanteil von 0,0536 auf 0,0177 durch das Entgasen gesenkt. Der Massenanteil im thermodynamischen Gleichgewicht beträgt 0,005. Am Ende der Entgasungszone ist kein Schaum mehr zu beobachten. Wird das entgaste Polydimethylsiloxan wieder durch die Entgasungszone geführt ist ein erneutes intensives Aufschäumen zu beobachten. Wird die Lage des Entgasungsdoms innerhalb der Entgasungszone variiert, kommt es zu einem ähnlichen Verlauf des Füllgrads des aufgeschäumten Polydimethylsiloxan. Liegt der Dom am Austritt, so ist auch in den stromab liegenden Schneckenelementen Schaum zu beobachten. Das Aufschäumen findet in allen drei Fällen bei Eintritt in die Entgasungszone statt. Dieses ist in Bild 7.10 dargestellt.



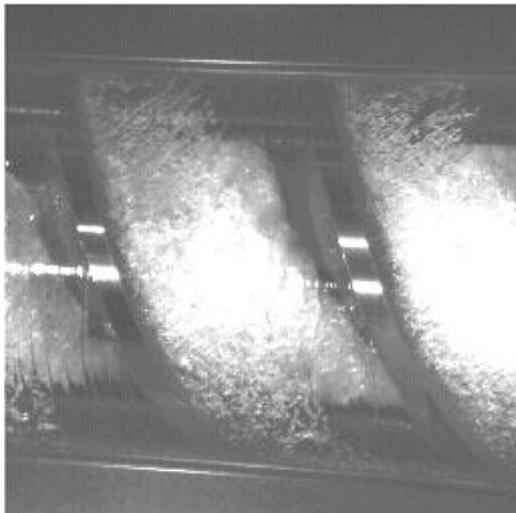
**Bild 7.9:** Füllgrad des aufgeschäumten Polydimethylsiloxans entlang der Entgasungszone für verschiedene Massenanteile an Pentan



**Bild 7.10:** Füllgrad des aufgeschäumten Polydimethylsiloxans entlang der Entgasungszone für verschiedene Orte des Entgasungsdoms

Die Struktur des Schaums ändert sich entlang der Entgasungszone. Dieses ist in Bild 7.11 dargestellt. Während des Erreichens des Schaummaximums liegt der Blasendurchmesser im Bereich von bis zu 1 mm. Der Schaum ist feinporig. Aufgrund der großen Anzahl dieser kleinen Blasen ist die innere Oberfläche des Schaums sehr groß. Die Größe der inneren Oberfläche soll mit einem Beispiel verdeutlicht werden. Der Füllgrad in der Entgasungszone verdoppelt sich aufgrund des Aufschäumens von 0,35 der Schichtenströmung auf 0,7. Dieses erfolgt durch Blasen mit einem homogenen Durchmesser von 1 mm. Die Anzahl der Blasen in einem Schneckenelement mit der Steigung 80 mm und der Länge von 80 mm beträgt dann insgesamt 123462. Diese haben in Summe eine Oberfläche von 0,37 m<sup>2</sup>. Die Größe der freien Oberfläche ist um den Faktor 15 größer, als für das Entgasen aus den zusammenhängenden Oberflächen von Film und Pool. Auf das Berechnen dieser Größen wird in Kap. 7.4 eingegangen. Stromab in der Entgasungszone nimmt die Anzahl der Blasen ab, der Durchmesser der Blasen wird größer. Es werden dann Blasen mit einem Durchmesser von mehreren Millimetern beobachtet. Im Scherfeld nehmen die Blasen eine ellipsoide Form an.

feinporiger Schaum



grobporiger Schaum

Bild 7.11: Schaumstruktur

Das Koaleszieren der Blasen durch Zerplatzen im umgebenden Gasraum wird mit einer Hochgeschwindigkeitskamera aufgezeichnet. Fließt der Schaum feinporig, ist ein Zerplatzen einzelner Blasen nicht zu beobachten. Der Blasendurchmesser der oberen Schicht des Schaums entspricht dem Blasendurchmesser im Inneren. Es wird davon ausgegangen, dass kontinuierlich Blasen durch eine Dehnströmung an der freien Oberfläche des Schaums zerplatzen. Liegt der Blasendurchmesser im Bereich von wenigen Millimetern, so ist ein Wachsen von Blasen an der freien Oberfläche mit anschließendem Platzen zu beobachten.

Der Ort der maximalen Ausdehnung des Schaums hängt neben der Drehzahl und des Füllgrades für blasenfreie Schichtenströmung insbesondere vom Massenanteil ab. Je größer dieser ist, desto näher liegt das Maximum der Ausdehnung am Eintritt in die Entgasungszone und desto stärker ist das Maximum ausgeprägt. Dieses ist in Bild 7.12 dargestellt.

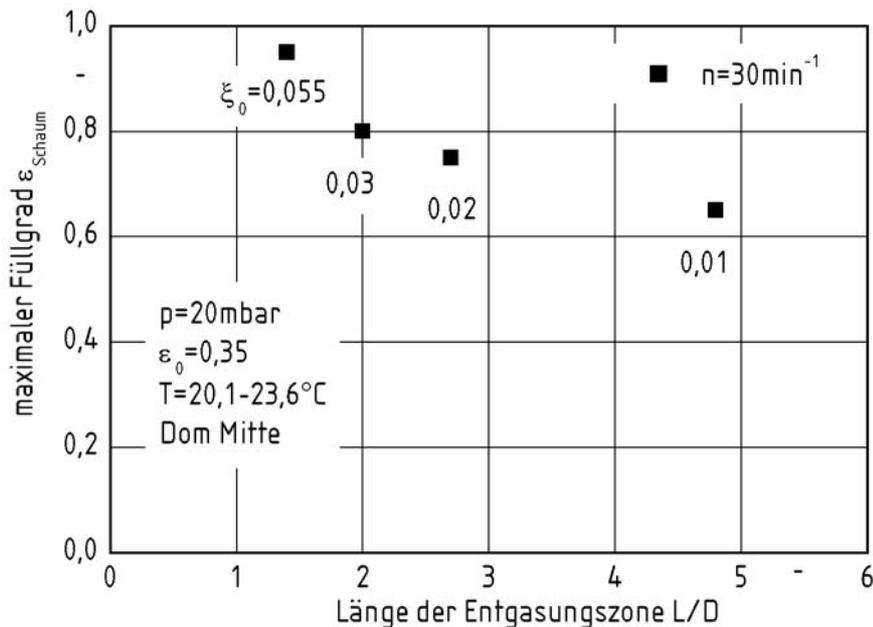


Bild 7.12: Maximaler Füllgrad für verschiedene Massenanteile

Im Vergleich zur blasenfreien Schichtenströmung dehnt sich der Schaum auch für geringe Massenanteile bis auf das Doppelte seines Volumens ohne Blasen aus. Ein Erhöhen der Drehzahl bei gleichbleibenden Füllgrad  $\varepsilon_0$  hat zwei gegenläufige Effekte zur Folge. Zum einen läuft die Blasenbildung aufgrund der höheren Schergeschwindigkeit intensiver und schneller ab. Zum anderen werden die gebildeten Blasen mit höherer Drehzahl der Schnecken schneller stromab transportiert. Im Bereich der variierten Parameter wird für höhere Drehzahlen eine Verschiebung des Maximums des aufgeschäumten Polydimethylsiloxans zum Eintritt hin beobachtet.

## 7.4 Stofftransport in der Entgasungszone

Der Massenanteil des Pentan im Polydimethylsiloxan wird im Eintritt, Austritt und an zwei Stellen in der Entgasungszone gemessen. Das Ergebnis des Entgasens wird als Funktion des Wirkungsgrads dargestellt. Dieser ist definiert als

$$\eta^* = \frac{\xi_0 - \xi}{\xi_0 - \xi_e} \quad (7.2)$$

der Quotient der tatsächlich erreichten Änderung des Massenanteils zur thermodynamisch möglichen Änderung. In Gl. (7.2) bezeichnet  $\xi$  den gemessenen Massenanteil und  $\xi_e$  den Massenanteil im thermodynamischen Gleichgewicht. Im Folgenden wird nun der Einfluss verschiedener Parameter auf das Entgasen diskutiert. Es wird zuerst auf das Entgasen aus Blasenströmungen und dann auf das Entgasen aus Schichtenströmungen eingegangen.

### 7.4.1 Entgasen aus Blasenströmungen

In Bild 7.13 ist der Wirkungsgrad als Funktion des Massenanteils im Eintritt dargestellt. Je geringer der Massenanteil, desto geringer ist der Wirkungsgrad.

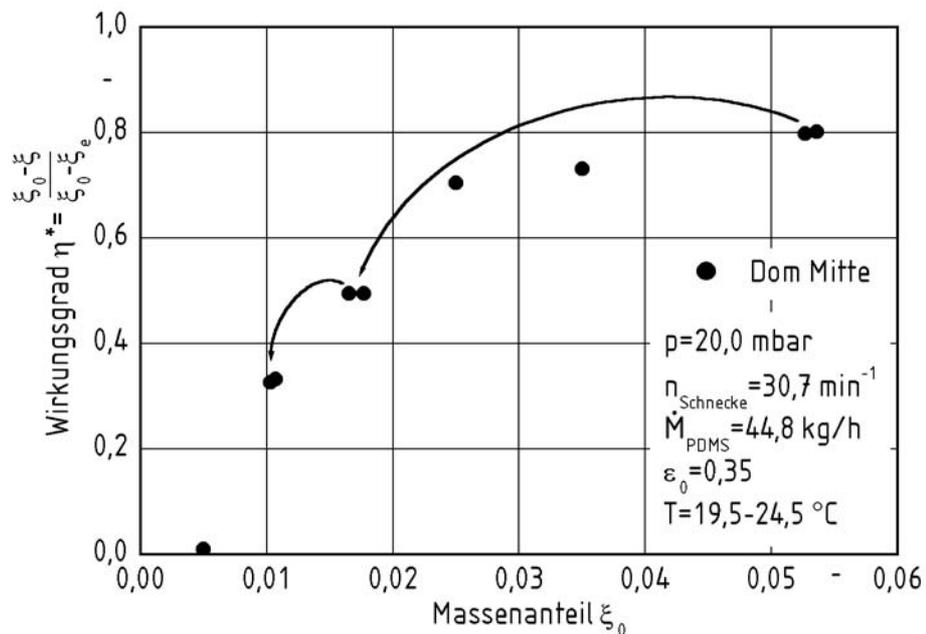


Bild 7.13: Wirkungsgrad als Funktion des Massenanteils im Eintritt

Entspricht der Massenanteil im Eintritt dem des thermodynamischen Gleichgewichts, so werden vereinzelt Blasen im Polydimethylsiloxan beobachtet. Es kommt jedoch nicht zu einem Aufschäumen. Für Massenanteile größer als durch das thermodynamische Gleichgewicht vorgegebene wird ein Aufschäumen beobachtet. Der größte gemessene Wirkungsgrad liegt bei 0,85. Ein Massenanteil an Pentan an 0,056 wird durch das Entgasen auf 0,0177 gesenkt. Wird das Polydimethylsiloxan mit diesem Massenanteil ohne mit Pentan erneut angereichert zu sein, wieder in die Entgasungszone geleitet, so halbiert sich der Wirkungsgrad der Entgasung. Von den variierten Parametern hat der Massenanteil mit die größten Auswirkungen auf den Wirkungsgrad. Des weiteren hat die Länge der Entgasungszone einen entscheidenden Einfluss.

In Bild 7.14 ist der Wirkungsgrad als Funktion der Länge der Entgasungszone dargestellt. Dazu wird der Massenanteil an den vier verschiedenen Stellen im Extruder gemessen. Die Änderung des Massenanteils ist am größten im ersten Drittel der Entgasungszone. In diesem Bereich ist das stärkste Aufschäumen zu beobachten. Die Änderung des Wirkungsgrads nimmt mit der Länge der Entgasungszone ab. Für hohe Massenanteile am Eintritt ändert sich der Massenanteil im ersten Drittel stärker als für niedrige. Dieses kann aus der Intensität des Aufschäumens abgeleitet werden. Je geringer der Massenanteil im Eintritt, desto mehr Zeit wird zum Bilden von Blasen und Schäumen benötigt. Ein starkes Aufschäumen im Eintritt in die Entgasungszone begünstigt somit den Stofftransport.

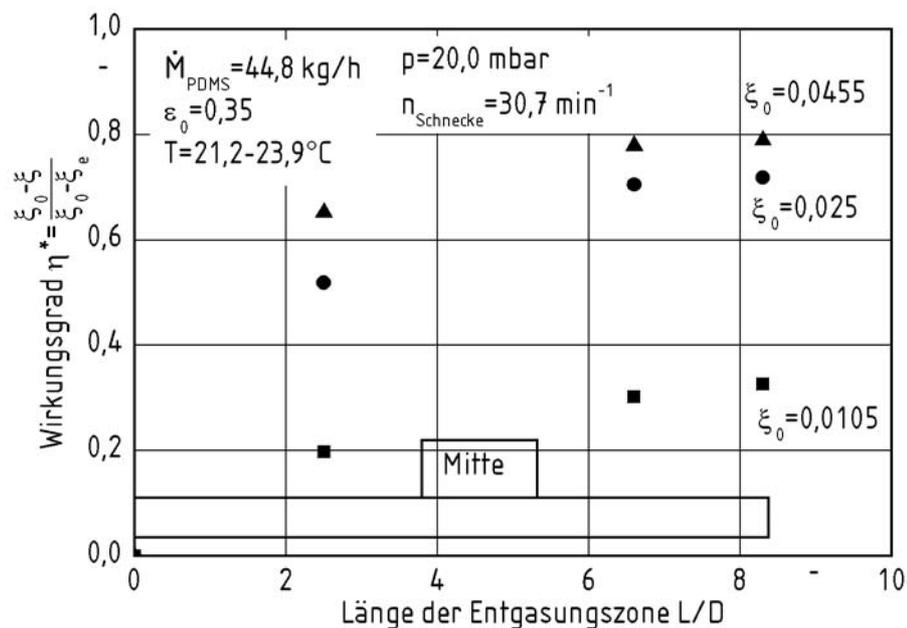


Bild 7.14: Wirkungsgrad als Funktion der Länge der Entgasungszone

Der bezogene mittlere Füllgrad  $\bar{\varepsilon}_{\text{Schaum}}$  ist der arithmetische Mittelwert der lokalen Füllgrade des aufgeschäumten Polydimethylsiloxans. Das Dividieren durch den Füllgrad der korrespondierenden Schichtenströmung ergibt den bezogenen Füllgrad der Schaumausdehnung. In Bild 7.15 ist der Wirkungsgrad als Funktion dieses Füllgrads dargestellt. Der Wirkungsgrad steigt bis zu einem bezogenen Füllgrad von 1,7 an, danach ist er konstant.

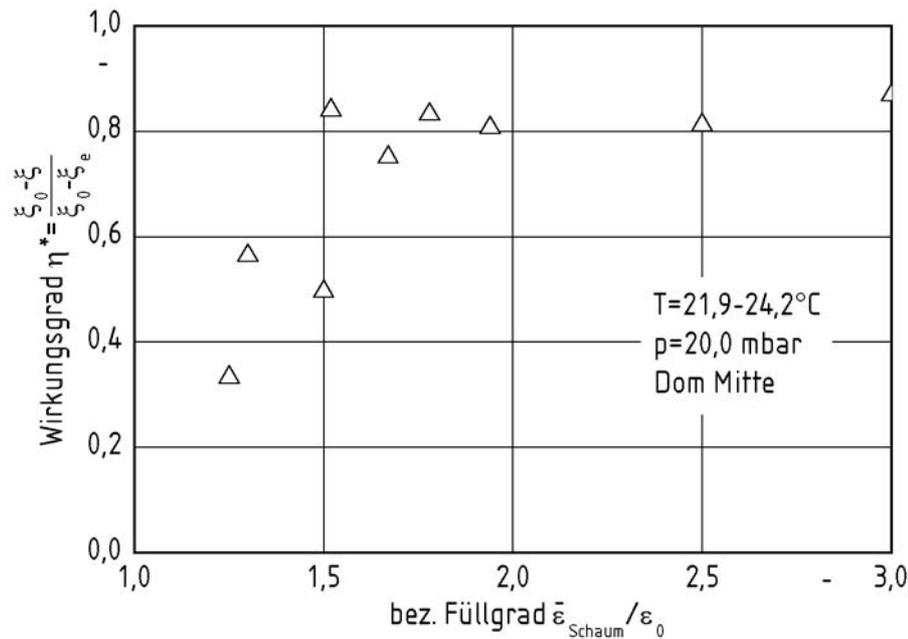
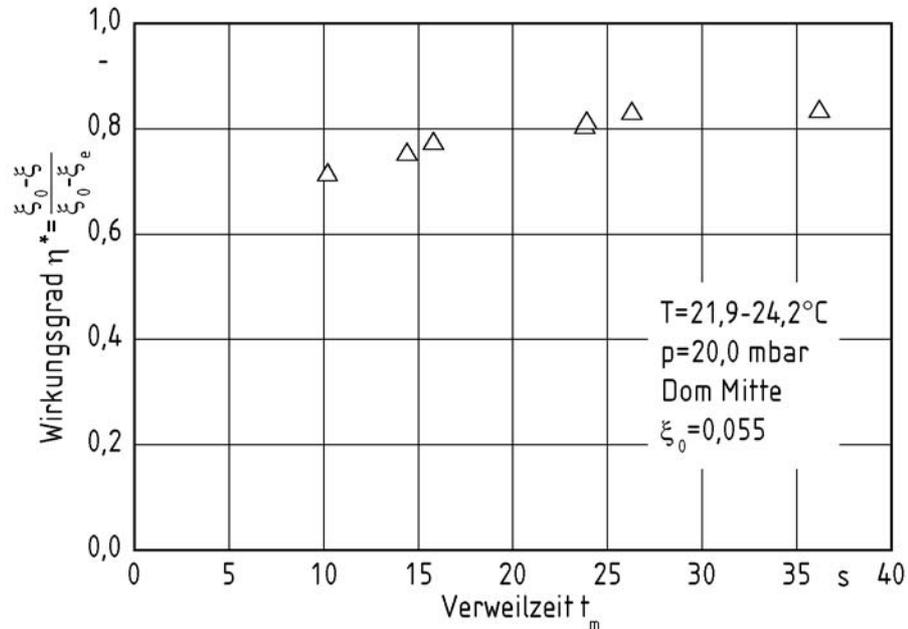


Bild 7.15: Wirkungsgrad als Funktion des bezogenen mittleren Füllgrads des Schaums

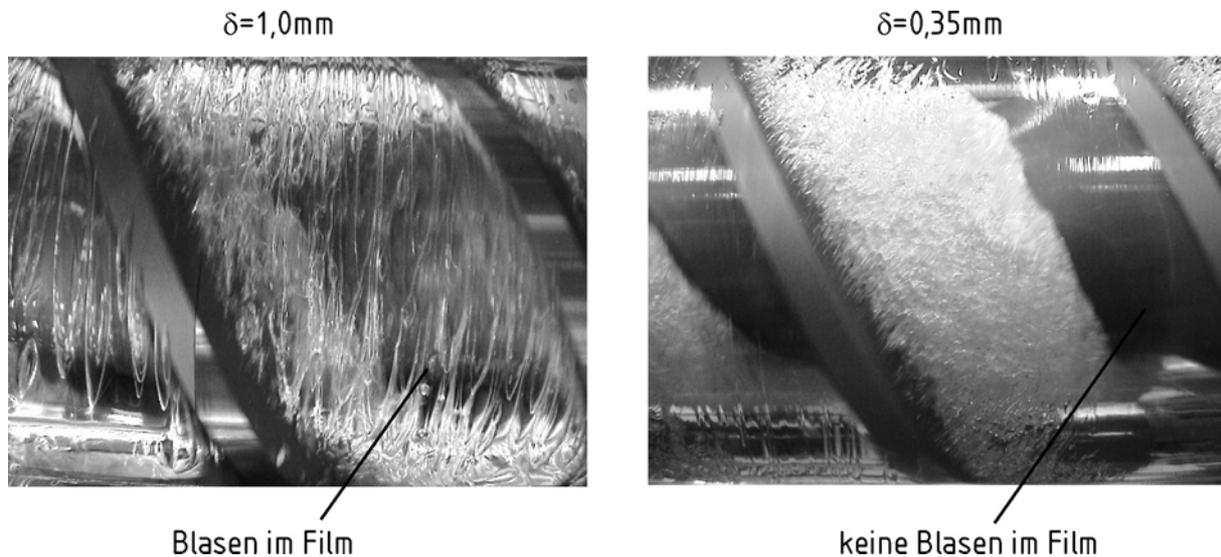
Längere mittlere Verweilzeiten in der Entgasungszone haben einen höheren Wirkungsgrad zur Folge. Dieses ist in Bild 7.16 für einen konstanten Massenanteil im Eintritt dargestellt. Der Anstieg des Wirkungsgrads mit der Verweilzeit ist jedoch gering. Wird die Verweilzeit durch ein Ändern der Drehzahl oder des Massenstromes verdreifacht, so erhöht sich der Wirkungsgrad nur um den Faktor 0,2. Der größte Stofftransport findet im Bereich des Eintritts in die Entgasungszone statt.

Wird der Spaltabstand zwischen Schneckensteg und Gehäuse vergrößert, so gelangen Blasen aus dem Pool vor der Schneckenflanke in den Film an der Innenseite des Gehäuses. Dieses ist in Bild 7.17 dargestellt. Dazu wird der Entgasungsdom am Austritt aus der Entgasungszone positioniert. Der Durchmesser des mittleren Moduls beträgt 60 mm, damit ergibt sich ein Spaltabstand von 1 mm

Im Gegensatz zu den zumeist feinporigen Blasen im Pool sind die Blasen im Film stark gedehnt. Dieses Dehnen führt zum Zerplatzen. Die für den Stofftransport zur Verfügung stehende Oberfläche des Films wird vergrößert.



**Bild 7.16:** Wirkungsgrad als Funktion der Verweilzeit



**Bild 7.17:** Foto der Blasen im Film für verschiedene Spaltabstände

Durch das zusätzliche Zerplatzen von Blasen im Film wird der Stofftransport verbessert. Wie in [Bild 7.18](#) gezeigt, kann der Wirkungsgrad durch die dickeren Filme um bis zu 5% verbessert werden.

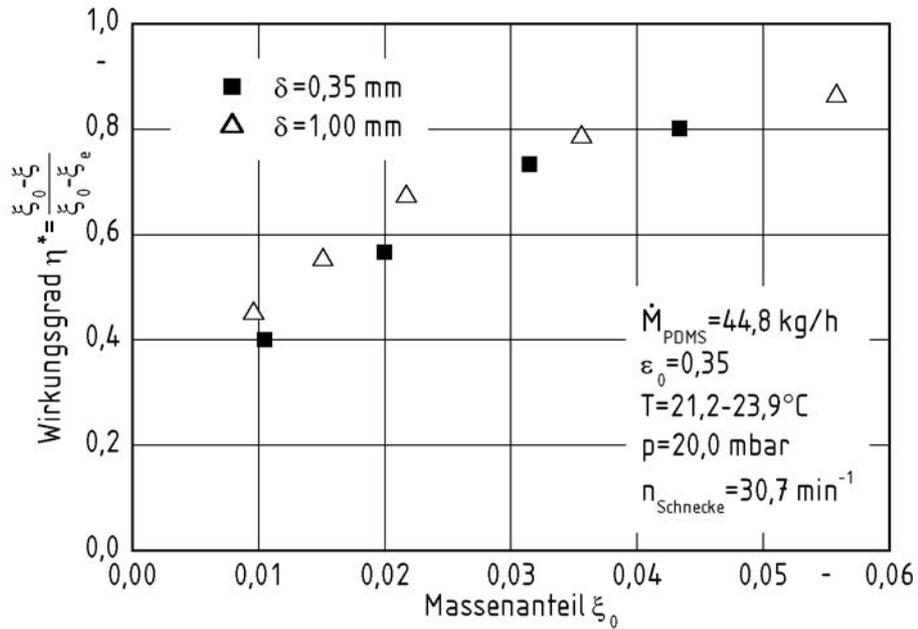


Bild 7.18: Wirkungsgrad als Funktion des Spaltabstands

#### 7.4.2 Entgasen aus Schichtenströmungen

Im letzten Drittel der Entgasungszone liegt in den meisten Fällen eine blasenfreie Schichtenströmung vor. Es wird zuerst ein erweitertes Modell zum Berechnen des Entgasens aus Schichtenströmungen vorgestellt.

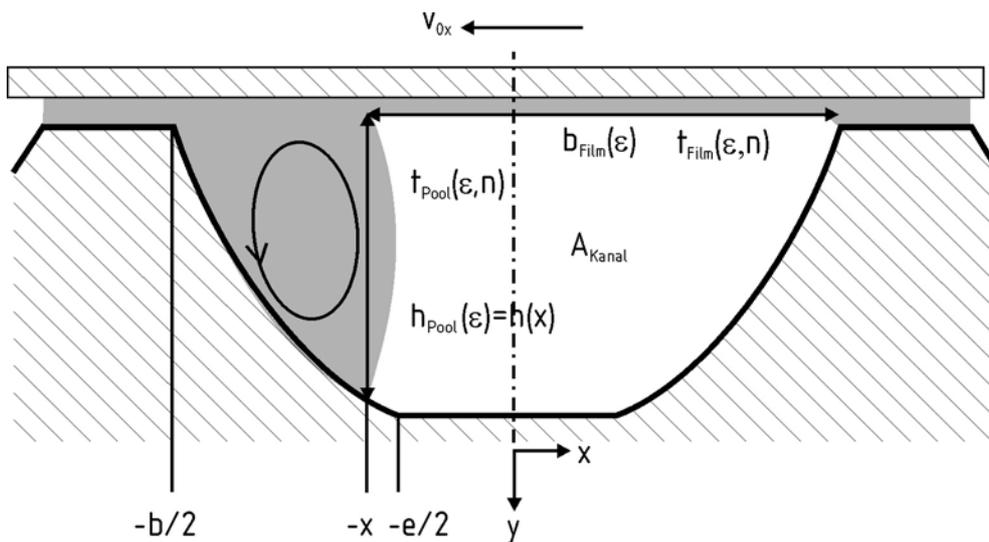


Bild 7.19: Skizze zu freien Oberflächen und Erneuerungszeiten

In Bild 7.19 ist eine Skizze zum Darstellen der freien Oberfläche von Film und Pool aufgezeigt. Die Höhe des Pools  $h_{\text{Pool}}$  ist eine Funktion des Füllgrads. Die Höhe nimmt von  $-b/2$  bis  $-e/2$  zu. Im Bereich von  $-e/2$  bis  $e/2$  ist sie konstant und entspricht der Gangtiefe, von  $e/2$  bis  $b/2$  nimmt sie wieder ab. Die grau unterlegte Fläche des Pools in Bild 7.19 entspricht dem Produkt von Füllgrad und Querschnittsfläche des Schneckenkanals. Die Fläche wird ebenfalls durch das Integral der Funktion  $h(x)$  aus Gl. (3.1) in den Grenzen von  $-x$  bis  $-b/2$  beschrieben. Ist der Wert des Integrals bekannt, kann daraus auf die Variable  $x$  geschlossen werden, mit der dann die Höhe  $h(x)$  berechnet werden kann. Für ein Schneckenelement mit der Steigung von 80mm entspricht  $x=-e/2$  einem Füllgrad von 0,4 und  $x=e/2$  einem Füllgrad von 0,6. Mit den Gl. (7.3-7.5) kann die Höhe als Funktion des Füllgrades berechnet werden.

$$0 < \varepsilon_0 < 0,4 : \varepsilon_0 A_{\text{Kanal}} = \int_{|-x|}^{|-b/2|} h(x) dx \xrightarrow{x} h_{\text{Pool}}(\varepsilon_0) = h(x) \quad (7.3)$$

$$0,4 < \varepsilon_0 < 0,6 : h_{\text{Pool}}(\varepsilon_0) = h \quad (7.4)$$

$$0,6 < \varepsilon_0 < 1,0 : \varepsilon_0 A_{\text{Kanal}} = \int_{|-e/2|}^{|-b/2|} h(x) dx + e h + \int_{e/2}^x h(x) dx \xrightarrow{x} h_{\text{Pool}}(\varepsilon_0) = h(x) \quad (7.5)$$

Die Breite des Films wird mit

$$b(\varepsilon) = (1 - \varepsilon)b \quad (7.6)$$

berechnet. Die Höhe des Pools und die Breite des Films müssen nun noch mit der Länge der spiralförmigen Windung des Schneckenkanals multipliziert werden. Für die Oberfläche des Pools erhält man analog zu Gl. (3.19)

$$A_{\text{Pool}}(\varepsilon_0) = 2 \frac{\pi - \alpha_F}{\pi} h_{\text{Pool}}(\varepsilon_0) \frac{2L}{\sin \varphi}, \quad (7.7)$$

für die Oberfläche des Films erhält man

$$A_{\text{Film}}(\varepsilon_0) = 2 \frac{\pi - \alpha_F}{\pi} b(\varepsilon_0) \frac{2L}{\sin \varphi}. \quad (7.8)$$

Zum Berechnen der Oberflächenerneuerungszeiten wird das Modell von Collins, Denson und Astarita [25] verwendet. Betrachtet man das Rinnenmodell, so haftet das Polydimethylsiloxan am Schneckenrund und wird dann zum Zylinder hin beschleunigt. Am Zylinder besitzt das Polydimethylsiloxan dann die gleiche Geschwindigkeit wie der bewegte Zylinder. Daher wird die Erneuerungszeit des Pools zu

$$t_{\text{Pool}}(\varepsilon_0, n) = \frac{\pi h_{\text{Pool}}(\varepsilon_0)}{2 D_a \pi n \sin \varphi} \quad (7.9)$$

und die Erneuerungszeit des Films zu

$$t_{\text{Film}}(\varepsilon_0, n) = \frac{b(\varepsilon_0)}{D_a \pi n \sin \varphi} \quad (7.10)$$

berechnet.

Die Länge von Film und Pool sowie deren Erneuerungszeiten sind in Bild 7.20 und Bild 7.21 dargestellt.

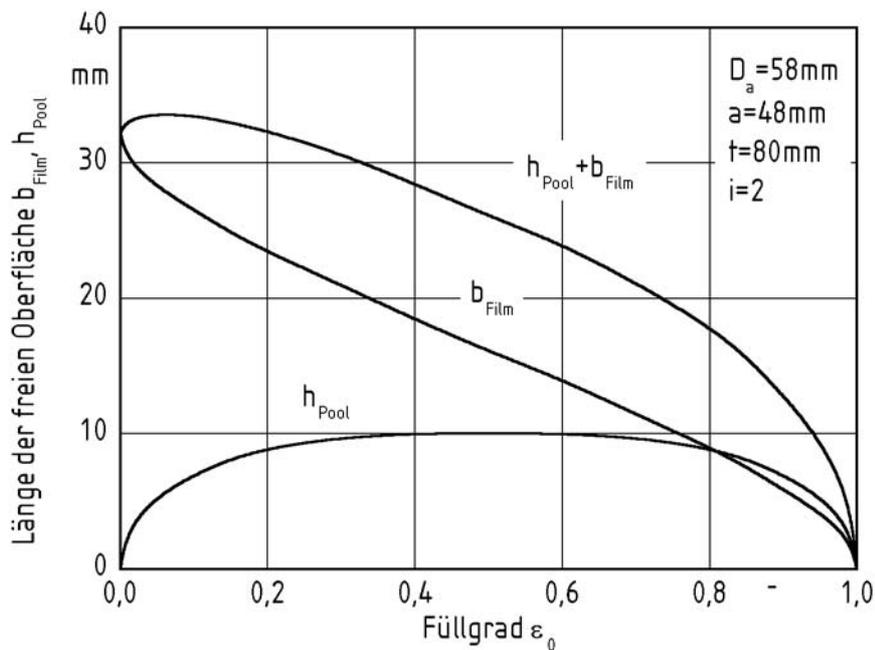


Bild 7.20: Freie Oberfläche von Film und Pool als Funktion des Füllgrads

Für Füllgrade kleiner als 0,8 hat der Film eine größere Oberfläche als der Pool. Große Oberflächen begünstigen das Entgasen. Nach dem in Kap. (4.2) erläuterten Oberflächen-erneuerungsmodell zum Berechnen des Stofftransports ist der Stoffübergangskoeffizient der reziproken Erneuerungszeit proportional. Im Pool stellt sich aufgrund seiner geringeren Erneuerungszeit ein größerer Stoffübergangskoeffizient ein. Um den Anteil des Entgasens aus Pool und Film zu vergleichen, wird der Stoffübergangskoeffizient mit der freien Oberfläche multipliziert. Dieses ist in Bild 7.22 dargestellt. Für einen Füllgrad von kleiner als 0,7 besitzt der Film einen größeren Wert dieses Produkts, für Füllgrade größer als 0,5 der Pool. Aus der Summe des Produkts von Film und Pool wird ersichtlich, dass das Entgasen aus der Schichtenströmung für Füllgrade zwischen 0,2 und 0,4 für den Stoffübergang die besten Ergebnisse liefert.

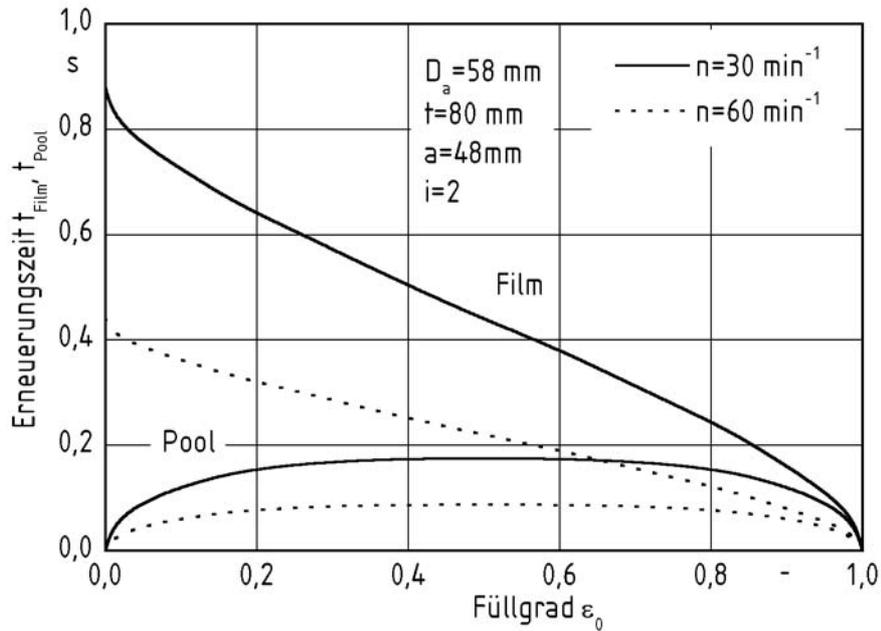


Bild 7.21: Erneuerungszeiten von Film und Pool als Funktion des Füllgrads

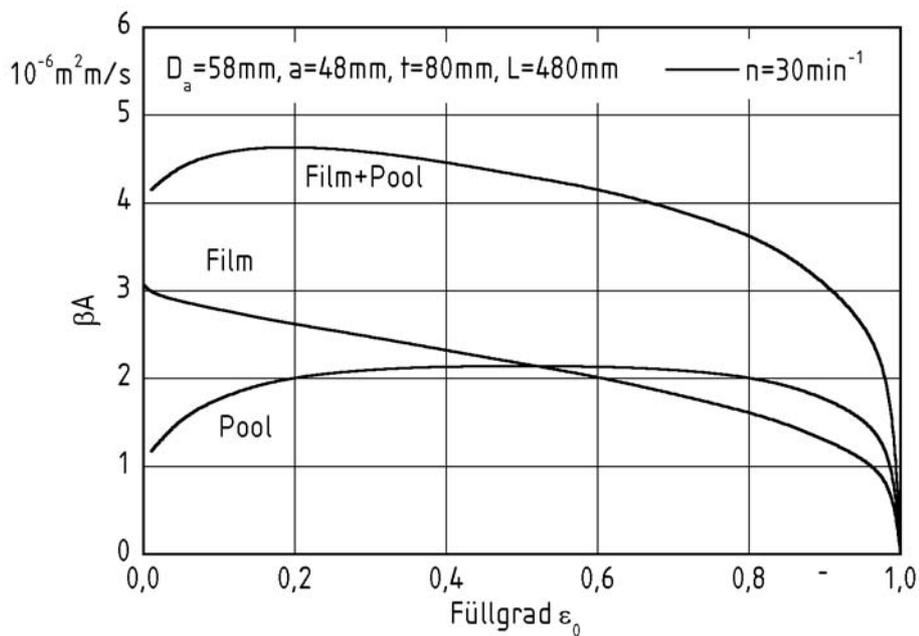
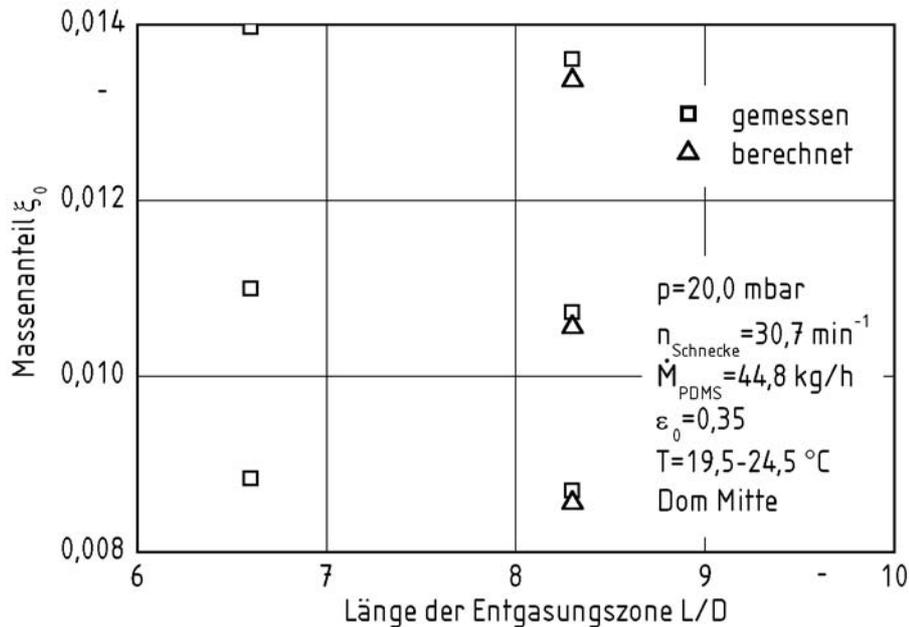


Bild 7.22: Produkt von Stoffübergangskoeffizient und freier Oberfläche als Funktion des Füllgrads

In Bild 7.23 werden gemessene Werte des Entgasens aus Schichtenströmungen mit berechneten Werten verglichen. Die berechneten Werte liegen im Mittel 5% unter den

gemessenen Werten. Für Massenanteile kleiner als 0,014 kann daher für den Doppelschneckenextruder das Oberflächenerneuerungsmodell mit hinreichender Genauigkeit zum Berechnen des Stofftransports verwendet werden.



**Bild 7.23:** Vergleich von berechneten und gemessenen Werten für das Entgasen aus Schichtenströmungen

## 7.5 Position und Größe des Entgasungsdoms

Das Gehäusemodul mit dem Entgasungsdom kann im Eintritt, in der Mitte und am Austritt aus der Entgasungszone positioniert werden. Der Wirkungsgrad für die drei verschiedenen Positionen ist in [Bild 7.24](#) dargestellt. Die Größe der Entgasungsöffnung beträgt 1,5 L/D. Wird der Dom in der Mitte oder am Austritt positioniert, ergeben sich für Massenanteile größer 0,03 gleiche Wirkungsgrade. Für Massenanteile von 0,01 ist der Wirkungsgrad für die Position des Doms in der Mitte geringer. Die Strömungsform und der Stoffübergang sind miteinander gekoppelt. In [Bild 7.25](#) sind Fotografien des aufgeschäumten Polydimethylsiloxans für zwei unterschiedliche Positionen des Doms dargestellt. Es ergibt sich ein ähnlicher Verlauf des Aufschäumens. Wird der Dom in der Mitte platziert, so ist das Aufschäumen zu Beginn stärker ausgeprägt.

Liegt der Dom am Austritt, so sind weiter stromab noch Blasen im Polydimethylsiloxan zu beobachten. Für die Positionierung des Doms am Eintritt in die Entgasungszone werden die höchsten Wirkungsgrade beobachtet. Dieses ist jedoch darauf zurückzuführen, dass in diesem Fall der Entgasungsdom über dem stromab positionierten Rückförderelement liegt. Dabei kommt es wie in Bild 7.26 dargestellt zum Bilden von Blasen vor dem Eintritt in die Entgasungszone. Blasenkeime werden vor der Teilfüllung aktiviert, es kommt zu einem Flash in die Entgasungszone hinein. Das dadurch bedingte Aufschäumen ist sehr intensiv. Für Massenanteile von 0,05 kommt es daher zu einem starken Aufschäumen in den Dom hinein, so dass dieser verstopft wird.

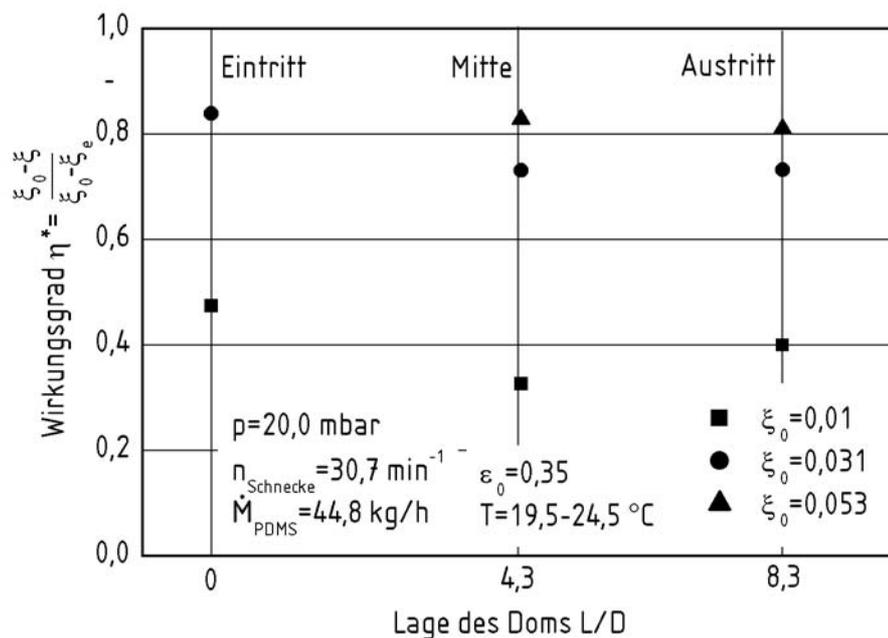


Bild 7.24: Wirkungsgrad als Funktion der Lage des Entgasungsdoms in der Entgasungszone

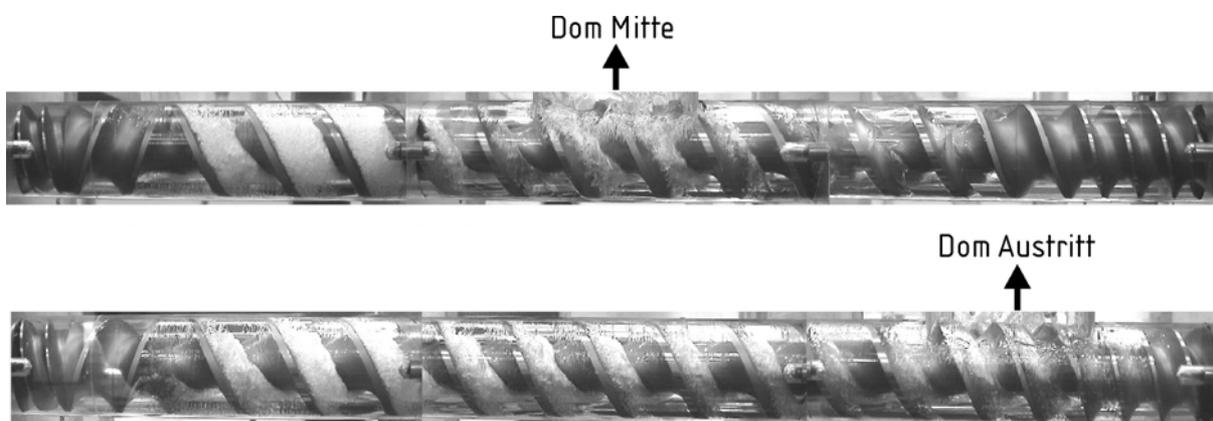
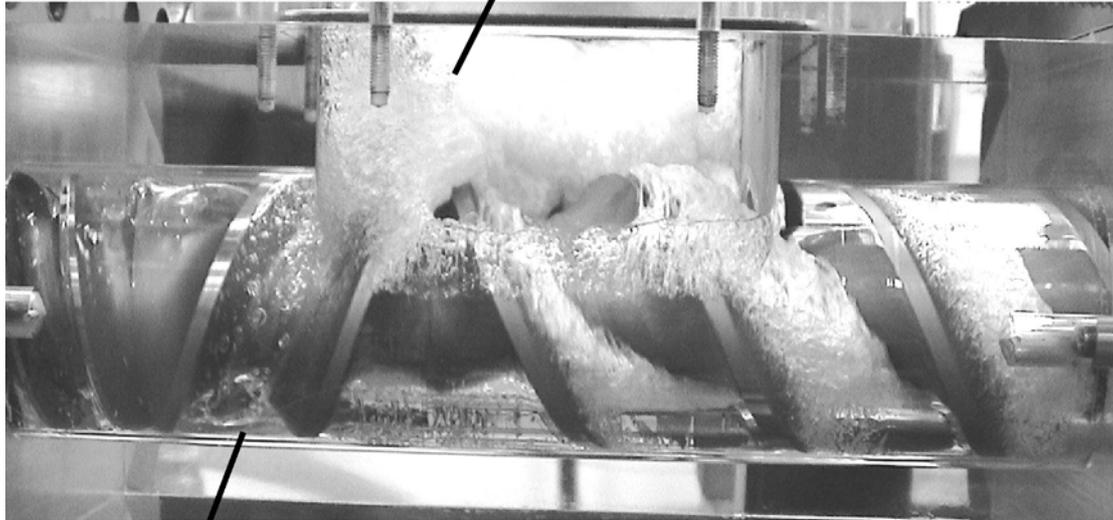


Bild 7.25: Foto des aufgeschäumten Polydimethylsiloxans für verschiedene Lagen des Entgasungsdoms in der Mitte und am Austritt

starkes Aufschäumen im Entgasungsdom



Ort der Blasenbildung vor Eintritt in die Entgasungszone

Bild 7.26: Foto des Entgasungsdoms am Eintritt

Der Stofftransport wird durch die Verweilzeit der Blasen im Schaum, durch die Anzahl und somit durch die Oberfläche aller Blasen sowie dem treibenden Konzentrationsgefälle beeinflusst. Dieses wird bestimmt durch den Druck in der Entgasungszone und dem Druck in den einzelnen Blasen. Der Vakuumdruck wird am Austritt aus dem Entgasungsdom gemessen. Dieser beträgt während den experimentellen Untersuchungen in den meisten Fällen 20mbar. In den Schneckenkanälen können sich aufgrund des veränderten freien Querschnitts und der unterschiedlichen Stoffströme der Gasphase unterschiedliche Drücke einstellen. Diese sind in Bild 7.27 entlang der Entgasungszone dargestellt.

Aus den Aufnahmen wie in Bild 7.25 dargestellt wird der freie Anteil des Schneckenkanals bestimmt. Daraus wird ein hydraulischer Durchmesser berechnet. Anhand der Messwerte des Massenanteils entlang der Entgasungszone wird der Molenstrom des Pentans in der Gasphase berechnet. Mit dem idealen Gasgesetz und der Randbedingung, dass im Entgasungsdom der Druck 20mbar beträgt, wird der Druck in den einzelnen Kanälen iterativ berechnet. Es wird dabei angenommen, dass der Pentandampf durch ein Rohr mit dem berechneten hydraulischen Durchmesser strömt. Die Bewegung der freien Oberfläche wird nicht berücksichtigt.

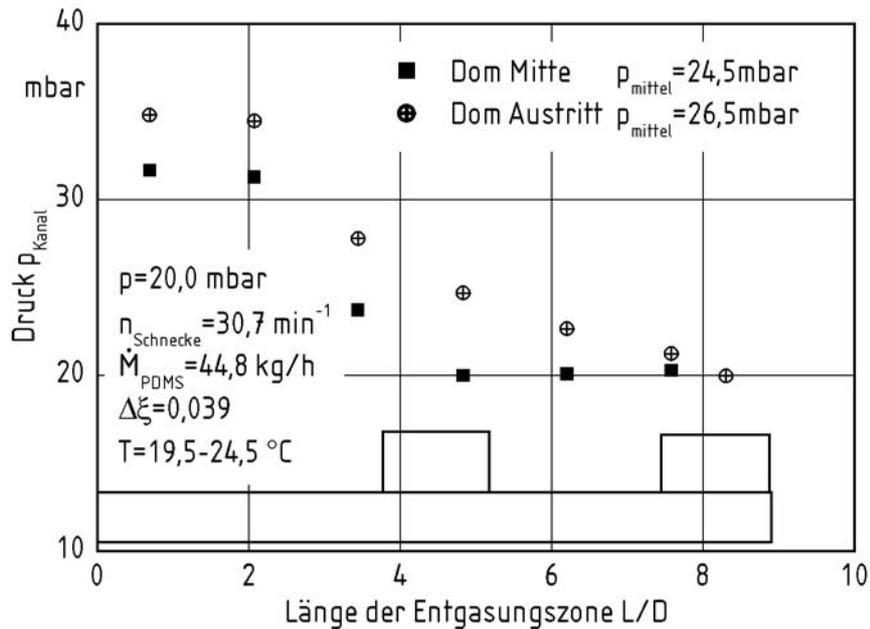


Bild 7.27: Druck in den Schneckenkanälen für verschiedene Orte des Entgasungsdoms

Wird der Entgasungsdom in der Mitte positioniert, so entspricht der Druck stromab dem Druck im Dom. Aufgrund der Schichtenströmung ist der freie Querschnitt dort groß, zugleich ist der Stofftransport des Pentans aus dem Polydimethylsiloxan gering. Der Molenstrom des Pentans in der Gasphase nimmt entlang der Entgasungszone bis zum Entgasungsdom zu, gleichzeitig nimmt der freie Querschnitt nach dem Erreichen des Schaummaximums zu. Im Eintritt wird daher der größte Druck zu 32 mbar berechnet. Dieser liegt um ca. 50% über dem Druck im Dom.

Wird der Dom am Austritt positioniert, so liegt das Druckmaximum im Eintrittsteil des Schneckenkanals oberhalb des Drucks, der sich für eine Position des Doms in der Mitte einstellt. Die Schneckenkanäle sind stromab länger mit Schaum gefüllt, der freie Querschnitt ist geringer. Dadurch ist der Druck entlang der Entgasungszone stets höher. Wird der Mittelwert des Drucks betrachtet, so weicht dieser nur um 2,5 mbar für die verschiedenen Positionen des Doms voneinander ab. Diese Differenz hat nur geringe Auswirkungen auf das treibende Konzentrationsgefälle. Aufgrund der Krümmung der einzelnen Blasen sowie dynamischer Anteile des Drucks im Schaum kann der Innendruck der einzelnen Blasen noch höher als der berechnete Druck in den Schneckenkanälen sein. Dieser wirkt einem Entgasen bis zum thermodynamischen Gleichgewicht entgegen, wenn zum Berechnen der Druck am Austritt aus dem Entgasungsdom verwendet wird.

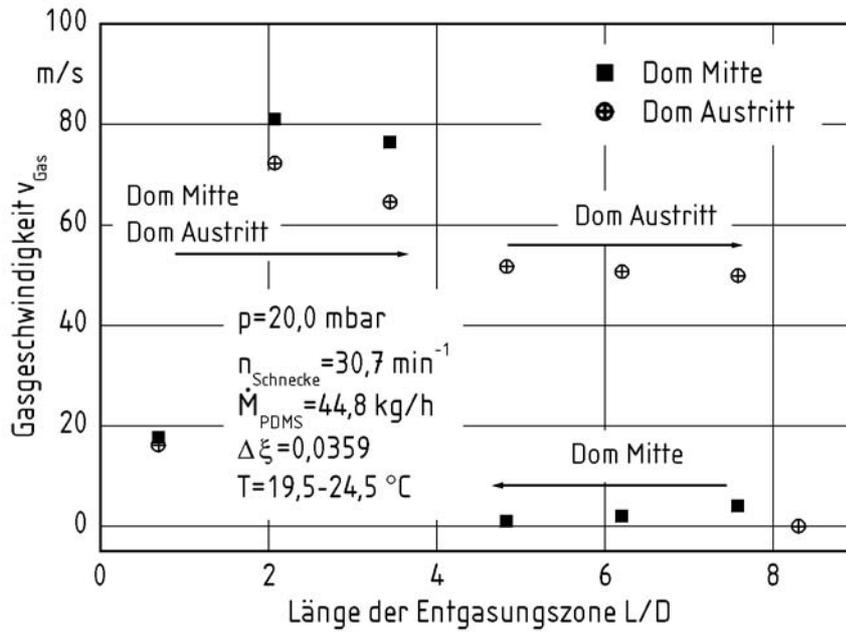


Bild 7.28: Gasgeschwindigkeit in den Schneckenkanälen

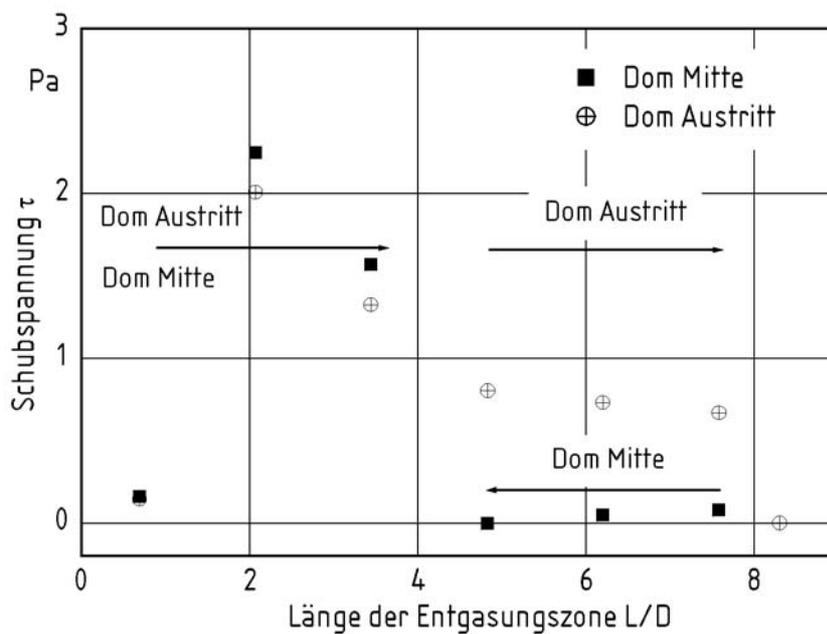
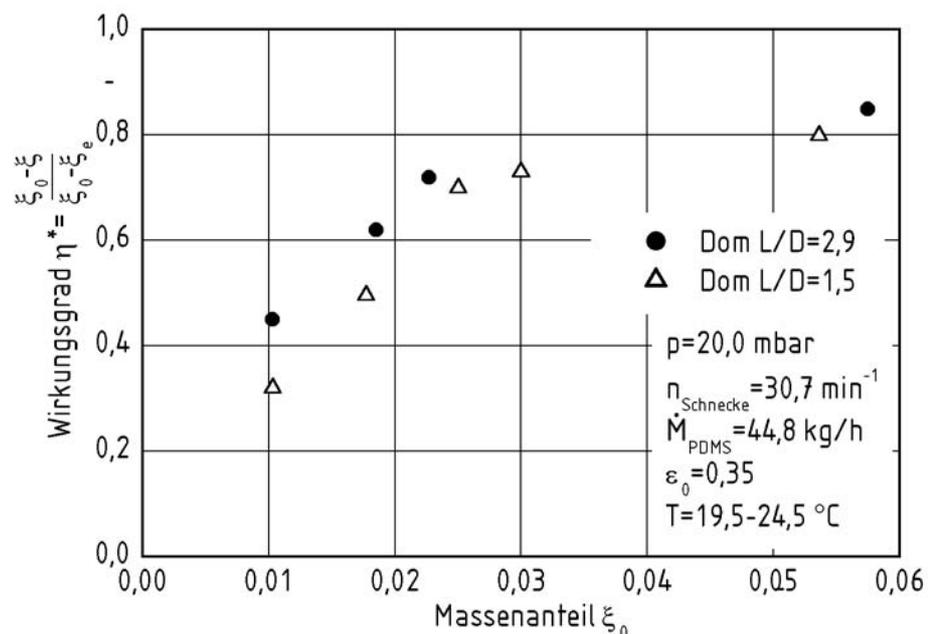


Bild 7.29: Schubspannung in den Schneckenkanälen

Das Entgasen ist erst abgeschlossen, wenn die Blase an der freien Oberfläche des Schaums zerplatzt ist. Wie in Kap. 6.3 gezeigt, ist der Druck vor der Schneckenflanke größer als im Bereich der freien Oberfläche. Das kann dazu führen, dass das als Gasphase in einer Blase vorliegende Pentan wieder im Polydimethylsiloxan gelöst wird. Ein Zerplatzen der Blasen an

der Phasengrenze von Schaum und umgebender Gasphase wird durch Dehnen der Schaumlamellen erreicht. Hohe Gasgeschwindigkeiten in der Gasphase haben hohe Schubspannungen zur Folge. Die Gasgeschwindigkeit in den Schneckenkanälen ist in [Bild 7.28](#), die Schubspannung ist in [Bild 7.29](#) dargestellt. Für die Position des Doms am Austritt ist die Schubspannung stromab größer. Daher wirken in diesem Fall eine höhere Schubspannung sowie durch den erhöhten Druck bedingtes geringeres Konzentrationsgefälle gegensätzlich auf den Stofftransport.

Wird die Größe der Entgasungsöffnung vergrößert, so verringert sich die Länge des geschlossenen Gehäusebereichs, der mit dem Pentandampf durchströmt wird. Durch die geringere Länge wird der Druck in der Gasphase verringert, der treibende Konzentrationsgradient steigt. Im Bereich der Entgasungsöffnung wird kein Film in dem nach oben offenen Entgasungsdom ausgestrichen. Dadurch wird die zum Stofftransport zur Verfügung stehende Fläche des Film verringert. Gleichzeitig steht für den Stofftransport jedoch der Teil des Pools, welcher in einem geschlossenen Gehäuse vom Zylinder überdeckt ist, zur Verfügung. Durch den geringeren Druck im Bereich der Entgasungsöffnung werden dort größere Blasen beobachtet. Der Druck in den Blasen ist dort geringer als im Bereich des geschlossenen Gehäuses.



[Bild 7.30](#): Wirkungsgrad als Funktion der Größe des Entgasungsdoms

Im Bereich der abdrehenden Schnecke bildet sich ein Wulst aus aufgeschäumten Polydimethylsiloxan. Dieser besitzt eine lange Verweilzeit in der Entgasungszone. In [Bild 7.30](#) ist

der Wirkungsgrad für verschiedene Größen der Entgasungsöffnung dargestellt. Für Massenanteile kleiner 0,02 hat eine größere Öffnung einen besseren Wirkungsgrad zur Folge. Die Wirkungsgrade nähern sich für größere Massenanteile einander an.

Für das sichere Betreiben eines Entgasungsextruders ist es notwendig, dass der Dom nicht mit aufgeschäumten Polymer verstopft wird. Des weiteren dürfen keine Polymersträhnen mit dem strömenden Gas in den Dom gelangen, dort abkühlen und dann erstarrt wieder in die Schmelze gelangen. Dieses führt zur Beeinträchtigung der Produktqualität. Das Aufschäumen in den Dom hängt zum einen maßgeblich von der Position des Doms ab. Wird der Dom im Bereich des Eintritts in die Entgasungszone platziert, so befindet er sich im Bereich der maximalen Ausdehnung des Schaums.

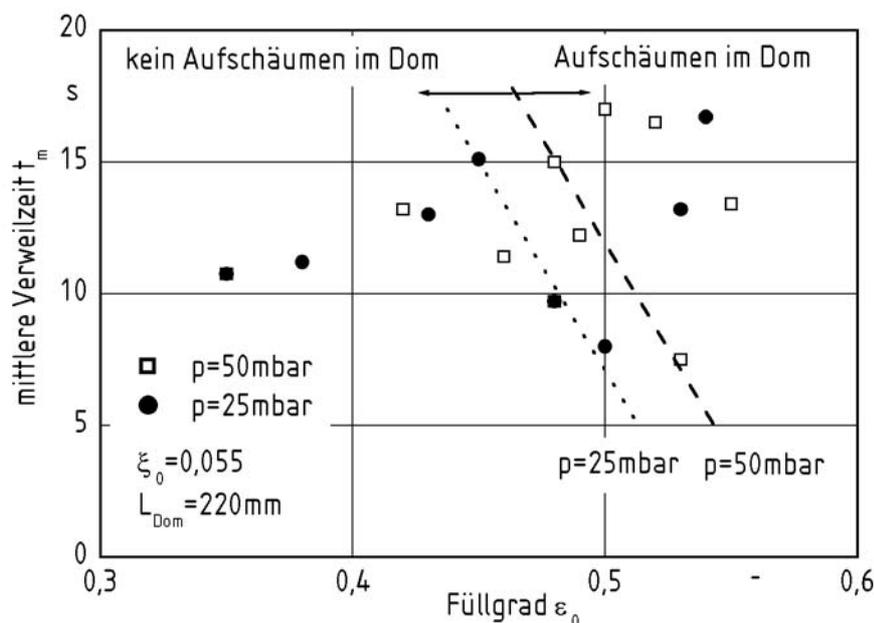


Bild 7.31: Betriebsdiagramm für das sichere Betreiben des Extruders

Des weiteren hängt ein sicheres Betreiben vom Füllgrad des nicht aufgeschäumten Polydimethylsiloxans und vom Druck in der Entgasungszone ab. Für einen konstanten Vakuumdruck wird der Füllgrad durch Verändern des Volumenstroms des Polydimethylsiloxans oder der Drehzahl der Schnecken variiert. Unter dem Dom bildet sich auf der abdrehenden Schnecke ein Wulst aus. Dieser kann im Bereich der variierten Parameter anwachsen und die gesamte Querschnittsfläche des Doms einnehmen. In diesem Fall wird davon ausgegangen, dass es zu einem Verstopfen kommen kann. Aufgrund der geringen Gasgeschwindigkeiten im Bereich von 1 m/s wird ein Mitreißen von Strähnen nicht beobachtet. In Bild 7.31 ist ein Betriebsdiagramm für das sichere Betreiben des Extruders

anhand der Verweilzeit für verschiedene Füllgrade und Vakuumdrücke dargestellt. Die mittlere Verweilzeit wird mit Gl. (3.16) berechnet. Die Länge  $L_{\text{Dom}}$  entspricht dem Abstand vom Eintritt in die Entgasungszone bis zum Beginn der Entgasungsöffnung und beträgt 220 mm. Die Größe des Doms ist 1,5 L/D. Für den geringeren Vakuumdruck muss der Füllgrad des nicht aufgeschäumten Polydimethylsiloxans um 0,02 geringer sein, um ein sicheres Betreiben zu gewährleisten. Einen weitaus größeren Einfluss hat jedoch der Füllgrad selber. Im Bereich der variierten Parameter wird für einen Füllgrad von kleiner als 0,55 kein Aufschäumen in den Dom hinein beobachtet.

## **8 Angabe einer verbesserten Gestaltung der Entgasungszone**

Das Entgasen mit dem Bilden von Blasen hat einen höheren Stoffstrom zur Folge. Durch hohe Schergeschwindigkeiten und Übersättigungsgrade im Bereich des Eintritts in die Entgasungszone eines Doppelschneckenextruders wird das Bilden von Blasen erleichtert, die Anzahl der gebildeten Blasen wird erhöht. Um hohe Schergeschwindigkeiten zu erreichen können Blister, Stauscheiben oder Schertorpedos direkt vor dem Eintritt in die Entgasungszone verwendet werden.

Das Maximum der Ausdehnung des Schaums liegt im ersten Drittel der Entgasungszone. Dort werden Schneckenelemente mit hoher Gangsteigung eingesetzt, der Schaum kann ungehindert expandieren. Der Schneckenkanal ist nicht vollständig mit Schaum gefüllt. Die aus dem Polymer austretende flüchtige Komponente kann durch den freien Querschnitt des Schneckenkanals strömen. Je größer dieser freie Querschnitt ist, desto geringer sind die Strömungsgeschwindigkeit und der Druck in den Schneckenkanälen. Ein geringer Partialdruck der entlösenden Komponente in der Gasphase hat einen größeren Konzentrationsgradienten zur Folge. Dadurch wird der Stofftransport erhöht. In den letzten zwei Dritteln ist der Schaum kollabiert. Dort kann die Gangsteigung verringert werden. Die Verweilzeit des Polymers in der Entgasungszone wird somit vergrößert.

Der Spaltabstand zwischen Schnecke und Gehäuse beträgt in den bisherigen Schneckenausführungen nur wenige Zehntel Millimeter. Durch ein Vergrößern des Spaltabstands auf 1-2 mm können Blasen aus dem Pool in den Film gelangen. Die Oberfläche des Films wird dadurch vergrößert. Die Blasen zerplatzen im Film, der Stofftransport wird verbessert.

Die Position des Entgasungsdoms hat Auswirkungen auf das sichere Betriebsverhalten und auf den Stofftransport. Wird der Entgasungsdom am Austritt aus der Entgasungszone positioniert, so ist gewährleistet, dass kein Schaum mehr in den Dom eintritt und diesen verstopft. Der Druck in den Schneckenkanälen kann jedoch aufgrund des langen geschlossenen Gehäuses ansteigen und somit den Stofftransport behindern. Daher ist der Dom im ersten Drittel der Entgasungszone nach dem Erreichen der maximalen Ausdehnung des Schaums zu positionieren. Je größer die Entgasungsöffnung, desto besser wird ein Mitreißen des Schaums in den Dom verhindert.

Der größte Stofftransport findet während des Ausdehnens des Schaums im ersten Drittel der Entgasungszone statt. Mehrere kürzere Entgasungszonen, in denen es zum Aufschäumen kommt, haben einen größeren Stofftransport zur Folge als wenige längere Entgasungszonen.

## 9 Zusammenfassung

An viele Polymere werden hohe Anforderungen im Bereich der Festigkeiten, der optischen Transparenz und der Konzentration an gesundheitsschädlichen Komponenten gestellt. Um diese Anforderungen zu erfüllen, müssen niedermolekulare Komponenten aus dem Polymer entfernt werden. Dieses geschieht durch das Entgasen vor oder während des Extrusionsprozesses. Aufgrund der hohen Viskosität der Polymere werden dafür in vielen Fällen Extruder eingesetzt.

Der Einfluss von verschiedenen Parameter auf das Entgasen wird im Labormaßstab sowie in einem gleichsinnig rotierenden Doppelschneckenextruder experimentell untersucht. Die beiden Anlagen besitzen optisch transparent Gehäuse, so dass die in der Entgasungszone ablaufenden Vorgänge beobachtet werden können. Als Modellsystem werden Polydimethylsiloxane unterschiedlicher Viskositäten mit Pentan als entlösender Komponente verwendet.

Das Entgasen kann mit und ohne Blasenbildung erfolgen. Für das Bilden von Blasen muss das Polydimethylsiloxan mit Pentan übersättigt sein und gleichzeitig geschert werden. Es liegt eine scherinduzierte Blasenbildung vor. Das Polydimethylsiloxan schäumt auf. Aufgrund der großen inneren Oberfläche ist der Entgasungswirkungsgrad höher als für das Entgasen aus zusammenhängenden Oberflächen von Film und Pool.

Im Bereich der eingestellten Parameter hat der Massenanteil des Pentans im Eintritt in die Entgasungszone sowie deren Länge den größten Einfluss auf die Güte des Entgasens. Mit geringeren Massenanteilen nimmt der Wirkungsgrad ab. Der größte Stofftransport findet im Bereich der Schaumausdehnung im ersten Drittel der Entgasungszone statt.

Erfolgt das Entgasen aus Schichtenströmungen, so müssen Film und Pool ausreichend miteinander vermischt werden. Es wird ein steiler Konzentrationsgradient an der Phasengrenzfläche zwischen dem flüssigen Polydimethylsiloxan und der umgebenden Gasphase aufrecht erhalten, wodurch der Stofftransport verbessert wird. Das Entgasen erfolgt aus Film und Pool. Werden Stoffübergangskoeffizienten nach dem Oberflächen-erneuerungsmodell berechnet, so ergeben sich für den Pool aufgrund der höheren Oberflächenerneuerung größere Werte als für den Film. Die für den Stofftransport maßgebliche Fläche des Films ist größer als die des Pools. Abhängig vom Füllgrad kann der Massenstrom von Film oder Pool überwiegen.

In Tabelle 9.1 ist der Einfluss der verschiedenen Parameter auf das Entgasen mit und ohne Blasenbildung zusammengefasst.

**Tabelle 9.1:** Einfluss verschiedener Parameter auf das Entgasen aus Schichten- und Blasenströmungen

Entgasen aus Schichtenströmungen				
Parameter	Einheit	Wert	Veränderung	Einfluss auf Wirkungsgrad
Viskosität	Pas	1, 50, 100	↑	-
Drehzahl Oberflächenerneuerung	min <sup>-1</sup>	10, 30, 60	↑	++
Füllgrad	-	0,016; 0,25; 0,35	↓	+
Spaltabstand Filmdicke	mm	0,2; 1,0; 2,0	↑	+
Position des Entgasungsdoms	-	Eintritt Mitte Austritt		0

Entgasen aus Blasenströmungen				
Parameter	Einheit	Wert	Veränderung	Einfluss auf Wirkungsgrad
Massenanteil	-	0,01; 0,025; 0,05	↓	---
Drehzahl	min <sup>-1</sup>	15, 30, 60	↑	+
Länge der Entgasungs- zone	L/D	2,4; 6,4; 8,3	↑	+, +++ <sup>1)</sup>
Verweilzeit	s	10 - 35	↑	+, +++ <sup>1)</sup>
Spaltabstand Filmdicke	mm	0,2; 0,35; 1,0; 2,0	↑	+
Position des Entgasungsdoms	-	Eintritt Mitte Austritt	je weiter stromabwärts	-
Größe des Entgasungsdoms	L/D	1,5; 2,9	↑	+

Die Temperatur während der experimentellen Untersuchungen beträgt 19,0 – 25,0°C, der Vakuumdruck/Partialdruck 20mbar.

+++ Stofftransport nimmt sehr stark zu

++ Stofftransport nimmt stark zu

+ Stofftransport nimmt zu

0 keine Auswirkung

↑ Wert des Parameters wird erhöht

↓ Wert des Parameters wird erniedrigt

--- Stofftransport nimmt sehr stark ab

-- Stofftransport nimmt stark ab

- Stofftransport nimmt ab

1) Im Bereich kurze Längen und geringer Verweilzeiten hat eine Änderung dieser Parameter einen großen Einfluss auf den Stofftransport. Dieser Einfluss wird geringer, je größer die Werte dieser Parameter werden.

## Literaturverzeichnis

- [1] H. D. Zettler, H. Thiele: Kriterien zur Geräteauswahl zum wirtschaftlichen Entgasen von Polymerlösungen und Polymerschmelzen, in Entgasen von Kunststoffen, VDI-Verlag, Düsseldorf, 1980, 25/49
- [2] F. A. Streiff: Statische Entgasungsapparate, in Entgasen beim Herstellen und Aufbereiten von Kunststoffen, VDI-Verlag, Düsseldorf, 1992, 77/109
- [3] E. Heimgartner: Entgasen in Dünnschichtverdampfer, in Entgasen von Kunststoffen, VDI-Verlag, Düsseldorf, 1980, 73/101
- [4] R. Naef: Dünnschichtverdampfer, in Entgasen beim Herstellen und Aufbereiten von Kunststoffen, VDI-Verlag, Düsseldorf, 1992, 111/145
- [5] A. S. Janosfia: Dünnschichtverdampfer, Chemie Ingenieur Technik Plus (2001) 3, 26/29
- [6] VDI-Gesellschaft Kunststofftechnik: Der Einschneckenextruder – Grundlagen und Systemoptimierung, VDI-Verlag, Düsseldorf, 2001
- [7] M. Mack, A. Pfeiffer: Devolatilization in Single-Screw Extruders, in Polymer Devolatilization, Marcel Dekker, New York, 1996, 355/344
- [8] D. Anders: Entgasen in Einschneckenextrudern für die Aufbereitung von Thermoplasten, in Entgasen von Kunststoffen, VDI-Verlag, Düsseldorf, 1980, 139/161
- [9] H. Wobbe: Schneckenmaschinen für das Entgasen von Kunststoffen, in Entgasen beim Herstellen und Aufbereiten von Kunststoffen, VDI-Verlag, Düsseldorf, 1992, 147/162
- [10] G. A. Martin, W. Schuler, A. Pfeiffer: Entgasen mit Ein- und Zweisechneckenextrudern, Kunststoffe 86 (1996) 7, 1020/1026
- [11] M. Mack: Single Screw versus Twin Screw Extruder for Polymer Melt Devolatilization, ANTEC 86, 855/859
- [12] V. Notorgiacomo, J. Biesenberger: A Comparative Study of Single and Twin Screw Devolatilizers, ANTEC 86, 71/75
- [13] H. Werner: Entgasen von Kunststoffen in mehrwelligen Schneckenmaschinen, Kunststoffe 71 (1981), 18/26
- [14] H. Werner: Mehrwellensysteme, in Entgasen von Kunststoffen, VDI-Verlag, Düsseldorf, 1980, 103/137
- [15] G. Scheel: Entgasen von Kunststoffschmelzen im Mehrschneckenextruder, Maschinenmarkt 101 (1995) 51, 32/34
- [16] F. Hensen, W. Knappe, H. Potente: Handbuch der Kunststoff-Extrusionstechnik I+II, Carl Hanser Verlag, München, 1989

- [17] VDI-Gesellschaft Kunststofftechnik: Der Doppelschneckenextruder – Grundlagen- und Anwendungsgebiete, VDI-Verlag, Düsseldorf, 1998
- [18] D. Todd: Residence time distribution in twin-screw extruders, *Polym. Eng. Sc.* 15 (1976) 6, 437/443
- [19] G. A. Latinen: Devolatilization of Viscous Polymer Systems, *Adv. Chem. Ser.* 41 (1962) 34, 235/246
- [20] R. W. Coughlin, G.P. Canvari: Drying Polymers During Screw Extrusion, *AIChE Journal* (1962),
- [21] G.W. Roberts: A Surface Renewal Model for the Drying of Polymers During Screw Extrusion, *AIChE Journal* (1970), 878/882
- [22] W. Schuler: Hochrechnung von Versuchs- auf Produktionsextruder, in *Der Doppelschneckenextruder – Grundlagen- und Anwendungsgebiete*, VDI-Verlag, Düsseldorf, 1998, 197/233
- [23] A. Grefenstein: Rechnergestützte Auslegung von Schneckenreaktoren am Beispiel des dichtkämmenden Gleichdralldoppelschneckenextruders, Dissertation, RWTH Aachen, 1994
- [24] St. Reimann: Entgasung von Polymeren auf gleichlaufenden, dichtkämmenden Doppelschneckenextrudern am Beispiel von Polystyrol, Dissertation, RWTH Aachen, 1998
- [25] G. P. Collins, C. D. Denson, G. Astarita : Determination of Mass Transfer Coefficients for Bubble-Free Devolatilization of Polymeric Solutions in Twin-Screw Extruders, *AIChE Journal* 31 (1985) 8, 1288/1296
- [26] H. K. Moffatt: Viscous and Resistive Eddies Near a Sharp Corner, *J. Fluid Mechanics*, 18 (1964) 1
- [27] N. H. Wang, T. Sakai, N. Hashimoto: Modeling of Polymer Devolatilization in a Multi-vent Screw Extruder, *Intern. Polymer Processing X* (1995) 4, 296/304
- [28] N. H. Wang, N. Hashimoto: Experiment and Prediction of Polymer Devolatilization in Screw Devolatilizer, *Journal of Chemical Engineering of Japan* 33 (2000) 3, 353/358
- [29] N. H. Wang: Polymer Extrusion Devolatilization, *Chem. Eng. Technol.* 24 (2001) 9, 957/961
- [30] U. Barth, W. Schuler: Restentgasen von Kunststoffen unter der Berücksichtigung der Rückbildung von Monomeren, in *Entgasen beim Herstellen und Aufbereiten von Kunststoffen*, VDI-Verlag, Düsseldorf, 1992, 199/236
- [31] A. Knoll, W. Woerz: Entgasungseinrichtung für eine zweiwellige Schneckenmaschine zur Aufbereitung von Kunststoffen, Patentschrift EP 0 585 528 A1, 1993

- [32] VDI-Gesellschaft Kunststofftechnik: Entgasen von Kunststoffen, VDI-Verlag, Düsseldorf, 1980
- [33] VDI-Gesellschaft Kunststofftechnik: Entgasen beim Herstellen und Aufbereiten von Kunststoffen, VDI-Verlag, Düsseldorf, 1992
- [34] J. A. Biesenberger, D. H. Sebastian: Principles of Polymerization Engineering, John Wiley & Sons, New York, 1983
- [35] J. A. Biesenberger: Devolatilization of Polymers, Hanser Publishers, München, 1983
- [36] R. J. Albalak: Polymer Devolatilization, Marcel Dekker, New York, 1996
- [37] A. V. Yazdi, E. J. Beckmann: Bubble Nucleation in Polymer Mixtures, in Polymer Devolatilization, Marcel Dekker, New York, 1996, 67/102
- [38] M. Blander, J. L. Katz: Bubble Nucleation in Liquids, AIChE Journal 21 (1975) 5, 833/848
- [39] J. S. Colton, N. P. Suh: The Nucleation of Microcellular Thermoplastic Foam with Additives: Part I: Theoretical Considerations, Polym. Eng. Sc. 27 (1987) 7, 485/492
- [40] J. S. Colton, N. P. Suh: The Nucleation of Microcellular Thermoplastic Foam with Additives: Part II: Experimental Results and Discussion, Polym. Eng. Sc. 27 (1987) 7, 493/499
- [41] A. I. Kasner, E. A. Meinecke: Porosität in Gummi – ein Überblick, GAK 50 (1997) 7, 549/555
- [42] J. H. Han, Ch. D. Han: Bubble Nucleation in Polymeric Liquids. I. Bubble Nucleation in Concentrated Polymer Solutions, J. of Polym. Sc: Part B: Polymer Physics, 28 (1990), 711/741
- [43] J. H. Han, Ch. D. Han: Bubble Nucleation in Polymeric Liquids. II. Theoretical Considerations, J. of Polym. Sc: Part B: Polymer Physics, 28 (1990), 743/761
- [44] J. H. Han, Ch. D. Han: A Study of Bubble Nucleation in a Mixture of Molten Polymer and Volatile Liquid in a Shear Flow Field, Polym. Eng. Sc. 28 (1988) 24, 1616/1627
- [45] J. A. Biesenberger: Entgasen von Kunststoffen in Scherströmungsfeldern, in Entgasen beim Herstellen und Aufbereiten von Kunststoffen, VDI-Verlag, Düsseldorf, 1992
- [46] J. A. Biesenberger, S. T. Lee: A Fundamental Study of Polymer Melt Devolatilization, ANTEC 1985, 2/7
- [47] J. A. Biesenberger, S. T. Lee: A Fundamental Study of Polymer Melt Devolatilization. Part I: Some Experiments on Foam-Enhanced Devolatilization, Polym. Eng. Sc. 26 (1986) 14, 982/988
- [48] J. A. Biesenberger, S. T. Lee: A Fundamental Study of Polymer Melt Devolatilization. Part II: A Theory for Foam-Enhanced Devolatilization, ANTEC 1986, 846/850

- [49] J. A. Biesenberger, S. T. Lee: A Fundamental Study of Polymer Melt Devolatilization. III: More Experiments on Foam-Enhanced Devolatilization, *Polym. Eng. Sc.* 27 (1987) 7, 510/517
- [50] J. A. Biesenberger, S. T. Lee: A Fundamental Study of Polymer Melt Devolatilization. IV: Some Theories and Models for Foam-Enhanced Devolatilization, *Polym. Eng. Sc.* 29 (1989) 12, 782/790
- [51] N. S. Ramesh. D. H. Rasmussen, G. A. Campbell: The Heterogeneous Nucleation of Microcellular Foams Assisted by the Survival of Microvoids in Polymers Containing Low Glass Transition Particles. Part 1: Mathematical Modeling and Numerical Simulation, *Polym. Eng. Sc.* 34 (1994) 22, 1685/1697
- [52] S. T. Lee: Shear Effects on Thermoplastic Foam Nucleation, *Polym. Eng. Sc.* 33 (1993) 7, 418/422
- [53] S. T. Lee: More Experiments on Thermoplastic Foam Nucleation, ANTEC 1994, 1992/1997
- [54] R. J. Albalak, Z. Tadmor, Y. Talmon: Scanning Electron Microscopy Studies of Polymer Melt Devolatilization, *AIChE Journal* 33 (1987) 5, 808/818
- [55] R. J. Albalak, Z. Tadmor, Y. Talmon: Polymer Melt Devolatilization, *AIChE Journal* 36 (1990) 5, 1313/1320
- [56] A. Tukachinsky, Y. Talmon, Z. Tadmor: Foam-Enhanced Devolatilization of Polystyrene Melt in a Vented Extruder, *AIChE Journal* 40 (1994) 4, 670/675
- [57] A. Tukachinsky, Y. Talmon, Z. Tadmor: Ultrasound-Enhanced Devolatilization of Polymer Melt, *AIChE Journal* 39 (1993) 2, 359/360
- [58] A. I. Isayev, S. Mandelbaum: Effect on Ultrasonic Waves on Foam Extrusion, *Polym. Eng. Sc.* 31 (1991) 14, 1051/1057
- [59] J. Cheng, D. I. Bigio, R. M. Briber: Devolatilization of Filled Polymeric Materials: I- Batch Study, ANTEC 1996, 365/369
- [60] J. Cheng, D. I. Bigio, R. M. Briber: On the Effect of Shear Flow on Devolatilization of Filled Polymeric Materials, ANTEC 1997, 184/167
- [61] C.-T. Yang, T. G. Smith, D. I. Bigio, C. Anolick: Polymer Trace Devolatilization: I. Foaming Experiments and Model Development, *AIChE Journal* 43 (1997) 7, 1861/1873
- [62] C.-T. Yang, T. G. Smith, D. I. Bigio, C. Anolick: Polymer Trace Devolatilization: II. Case Study and Experimental Verification, *AIChE Journal* 43 (1997) 7, 1874/1833
- [63] S. Alsoy, J. L. Duda: Supercritical Devolatilization of Polymers, *AIChE Journal* 44 (1998) 3, 582/590
- [64] S. Alsoy, J. L. Duda: Processing of Polymers with Supercritical Fluids, *Chem. Eng. Technol.* 22 (1999) 11, 971/973

- [65] S. K. Goel, E. J. Beckmann: Generation of Microcellular Polymeric Foams Using Supercritical Carbon Dioxid. I: Effect of Pressure and Temperature on Nucleation, *Polym. Eng. Sc.* 34 (1994) 14, 1137/1147
- [66] S. K. Goel, E. J. Beckmann: Nucleation and Growth in Microcellular Materials: Supercritical CO<sub>2</sub> as Foaming Agent, *AIChE Journal* 41 (1995) 2, 357/367
- [67] K. L. Parks, E. J. Beckmann: Generation of Microcellular Polyurethane Foams via Polymerization in Carbon Dioxide. II: Foam Formation and Characterization, *Polym. Eng. Sc.* 36 (1996) 19, 2417/2431
- [68] R. B. Bird, W. E. Stewart, E. N. Lightfoot: *Transport Phenomena*, John Wiley & Sons, New York, 1960
- [69] R. Higbie: The rate of absorption of a pure gas into a still liquid during short periods of exposure, *Trans. Am. Inst. Chem. Eng.* 31 (1935), 365/389
- [70] P. V. Danckwerts: Significance of liquid-film coefficients in gas absorption, *Ind. Eng. Chem* 43 (1951) 6, 1460/1470
- [71] G. Padberg: Grundlagen der Entgasung von Polymeren, in *Entgasen von Kunststoffen*, VDI-Verlag, Düsseldorf, 1980, 1/24
- [72] R. M. Secor: A Mass Transfer Model for a Twin-Screw Extruder, *Poly. Eng. Sc.* 26 (1986) 9, 647/652
- [73] G. P. Collins, C. D. Denson, G. Astarita : The Length of a Transfer Unit (LTU) for Polymer Devolatilization Process in Screw Extruders, *ANTEC* 1983, 138/141
- [74] G. Martin: Polyethylen: Degassing Experiments with Equipment Scale-up Comparison, *Polyolefines VII International Conference* 1991, 185/206
- [75] R. W. Foster, J. T. Lindt: Bubble-free Devolatilization in Counterrotating Nonintermeshing Twin-Screw Extruder, *Polym. Eng. Sc.* 30 (1990) 7, 424/430
- [76] T. Sakai, N. Hashimoto: Application of a Novel Counter-Rotating Intermeshed Twin Extruder for Degassing Operation, *ANTEC* 1986, 860/863
- [77] L. N. Valsamis, E. L. Canedo : Devolatilization and Degassing in Continuous Mixers, *ANTEC* 1989, 257/259
- [78] B. Poltersdorf, S. Schmidt, D. Han: Modellbildung für den Entgasungsprozeß im Doppelschneckenextruder, *Kunststoffe* 76 (1986) 2, 178/181
- [79] K. G. Powell: Devolatilization of PDMS Gums: A Performance Comparison of Co- and Counter-Rotating TSES, *ANTEC* 1994, 234/238
- [80] M. Rodi: Schmelzeentgasung auf Einwellenextruder durch Modellierung transparent gemacht, *Tagungshandbuch zum 13. Stuttgarter Kunststoff-Kolloquium*, 1993
- [81] Z. Tadmor, Y. Talmon, H. G. Fritz: *Polymer Melt Devolatilization*, G.I.F. Abschlussbericht, 1992

- [82] Ch. D. Han: *Multiphase Flow in Polymer Processing*, Academic Press, New York, 1981
- [83] S. K. Dey, J. A. Biesenberger: *Visualization and Separation Experiments on Foam-Enhanced Melt Devolatilization: A New Apparatus and Some Experimental Results with PMMA/MMA*, ANTEC 1989, 142/145
- [84] H.-P. Han, Ch. D. Han: *The Mechanism in Foam Devolatilization in Partly Filled Screw Devolatilizers*, *Polym. Eng. Sc.* 26 (1986) 10, 673/681
- [85] J. A. Biesenberger, G. Kessidis: *Devolatilization of Polymer Melts in Single-Screw Extruders*, *Polym. Eng. Sc.* 22 (1982) 13, 832/835
- [86] M. Kearney, P. Hold: *A Rotating Drum Devolatilizer*, ANTEC 1985, 17/22
- [87] R. W. Foster, J. T. Lindt: *Twin Screw Extrusion Devolatilization: From Foam to Bubble Free Mass Transfer*, *Polym. Eng. Sc.* 30 (1990) 11, 621/634
- [88] H.-U. Siegenthaler: *Entgasen Technischer Kunststoffe*, *Kunststoffe* 85 (1985) 10, 1720/1727
- [89] M. Redmann: *Vakuumpumpen für die Extruderentgasung*, *Kunststoffe* 90 (2000) 2, 46/49
- [90] W. Hagemanns, A. Pfeiffer: *Restentgasen von linearem Polyethylen niedriger Dichte*, in *Entgasen beim Herstellen und Aufbereiten von Kunststoffen*, VDI-Verlag, Düsseldorf, 1992, 259/284
- [91] P. Franz, H.-U. Siegenthaler: *Entlüften und Entgasen beim Füllen und Verstärken von Kunststoffen*, in *Entgasen beim Herstellen und Aufbereiten von Kunststoffen*, VDI-Verlag, Düsseldorf, 1992, 285/301
- [92] K.M. Heß: *Aufbereiten von Polystyrol mit Schneckenknetern*, *Kunststoffe* 69 (1979) 4, 199/203
- [93] K. Kapfer: *Restentgasen von LDPE und PE-Copolymeren*, in *Entgasen beim Herstellen und Aufbereiten von Kunststoffen*, VDI-Verlag, Düsseldorf, 1992, 237/ 258
- [94] K. Kapfer: *Entgasen in der Kunststoffaufbereitungstechnik*, *Vakuum in der Praxis* (1993) 1, 15/22
- [95] P. S. Metha, L. N. Valsamis, Z. Tadmor: *Foam Devolatilization in a Corotating Disk Processor*, *Polymer Process Engineering* 2 (1984), 103/128
- [96] R. Chella, J. T. Lindt: *Polymer Devolatilization II. Model for Foaming Devolatilization*, ANTEC 1986, 851/854
- [97] R. W. Foster, J. T. Lindt: *Stochastic Simulation of Foaming Devolatilization*, ANTEC 1989, 150/153
- [98] J. Lindt, R. W. Foster: *A Comprehensive Model of Devolatilization in Twin-Screw Extruders*, ANTEC 1989, 146/149

- [99] R. Foster, J. T. Lindt: Bubble Growth Controlled Devolatilization in Twin-Screw Extruders, *Polym. Eng. Sc.* 29 (1989) 3, 178/185
- [100] C.-T. Yang, T. G. Smith, D. I. Bigio, C. Anolick: A Model of Polymer Devolatilization, *ANTEC 1996*, 350/355
- [101] C.-T. Yang, D. I. Bigio: Analysis and Modeling of Polymer Devolatilization in Screw Extrusion and Compounding Processes. *ANTEC 1997*, 156/159
- [102] C.-T. Yang, D. I. Bigio: Design of the Vacuum Section and Modeling of Polymer Foam Devolatilization in Screw Extruders, *Konferenzbeitrag Compounding 1996*, 1/15
- [103] T. Sakai, N. Hashimoto, K. Kataoka: Experimental Study on Dewatering and Devolatilization Operations Using Intermeshed Twin Screw Extruders, *Intern. Polymer. Processing VIII* (1993) 3, 218/223
- [104] W.-M. Kulicke: *Fließverhalten von Stoffen und Stoffgemischen*, Hüthig & Wepf Verlag, Basel, 1986
- [105] Bayer AG: *Produktinformation Baysilone-Öle M*, Ausgabe 11.92
- [106] VDI-Verlag: *VDI-Wärmeatlas*, Düsseldorf, 2000
- [107] F. Gundert, B. A. Wolf: *Polymer Solvent Interaction Parameters I: Polymer Handbook*, J. Brandrup, E. H. Immergut (Hrsg.), Wiley, New York, 1989, 173/190
- [108] P. J. Flory: *Principles of Polymer Chemistry*, Cornell U. Press, New York, 1953
- [109] R. S. Chahal, W.-P. Kao, D. Patterson: Thermodynamics of Polydimethylsiloxan Solutions, *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 69*, 1 (1973), 1834/1848
- [110] W. R. Summers, Y. B. Tewari, H. P. Schreiber: Thermodynamic Interaction in Polydimethylsiloxane-Hydrocarbon Systems from Gas-Liquid Chromatography, *Macromolecules* 5 (1972) 1, 12/16
- [111] J. L. Duda, J. S. Vrentas, S. T. Ju, H. T. Liu: Prediction of Diffusion Coefficients for Polymer-Solvent Systems, *AIChE J.* 28 (1982) 2, 279/285
- [112] J. M. Zielinski, J. L. Duda: Predicting Polymer/Solvent Diffusion Coefficients Using Free-Volume Theory, *AIChE J.* 38 (1992) 3, 405/411
- [113] R. M. Barrer, J. A. Barrie, N. K. Raman: Solution and Diffusion in Silicone Rubber, *Polymer* 3 (1962), 595/614
- [114] J. S. Vrentas, J. L. Duda: Diffusion in Polymer-Solvent Systems. I. Reexamination of the Free-Volume Theory, *J. Poly. Sc. Part B: Poly. Phys.*, 15 (1977), 403/410
- [115] J. Curry, F. Brauer: Devolatilization in Co-Rotating Twin-Screw Extruders, in *Polymer Devolatilization*, Marcel Dekker, New Yoerk, 1996, 345/384