

Weiterentwicklung inlinefähiger Messsysteme zur Quantifizierung von Additiven in hochgefüllten Medien

Development of Inline-Capable Measurement Systems for the Quantification of Additives in Highly Filled Media

Julia Klein, Dr. Norbert Halmen, Kilian Dietl, Dr. Linda Mittelberg, Dr. Benjamin Baudrit, Dr. Thomas Hochrein, Prof. Dr.-Ing. Martin Bastian, SKZ – das Kunststoff-Zentrum, Würzburg, Deutschland, j.klein@skz.de

Tim Bäuerle, Alexander Stuhl, Prof. Dr. habil. Marc Brecht, Hochschule Reutlingen Zentrum für Forschung und Lehre – Prozessanalyse & Technologie, Reutlingen, Deutschland, tim.baeuerle@reutlingen-university.de

Kurzfassung

Additive in gefüllten Kunststoffschmelzen zu quantifizieren, bringt die Nahinfrarot (NIR)-Spektroskopie an ihre Grenzen. Füllstoffstreuung im NIR-Bereich überlagert das Additivsignal, wodurch die Signalstärke der Additive deutlich beeinträchtigt wird. Um dennoch eine robuste Vorhersage des Additivgehalts zu ermöglichen, wurde der spektrale Messbereich bis in den ultravioletten Wellenlängenbereich erweitert, die Versuche statistisch geplant und multivariat ausgewertet. Diese Kombination aus Erweiterung des Messbereichs und komplexerer Datenauswertung ermöglicht erstmals eine zuverlässige Überwachung des Additivgehalts bei Füllstoffgehalten von bis zu 50 wt%.

Abstract

Quantifying additives in filled plastic melts pushes near-infrared (NIR) spectroscopy to its limits. The light scattering of the fillers in the NIR range overlap the additive signals, which significantly affects the signal strength of the additives. Yet in order to implement a robust prediction of the additive content, the measurement range was extended into the ultraviolet wavelength range, the experiments were statistically planned and analysed by multivariate data analysis. This combination of extended measuring range and complex data evaluation allows reliable monitoring of the additive content at filler contents of up to 50 wt%.

1 Motivation

Kunststoffe ohne Additivzusatz sind fast undenkbar. Additive verbessern die mechanischen und optischen Eigenschaften sowie die Langzeitstabilität von Kunststoffen enorm. Allerdings sind Additive vergleichsweise teuer und auch kleine Mengen reichen schon aus, um die gewünschten Eigenschaften zu erreichen. Deshalb werden sie meist in Kleinstmengen hinzudosiert. Neben Additiven werden Kunststoffen häufig auch Füllstoffe, wie Kreide oder Talkum, beigemischt. Diese verbessern nicht nur die Verarbeitbarkeit und die mechanischen Eigenschaften, sondern sind auch günstiger als die meisten Rohpolymere, weshalb sie oft in großen Mengen hinzugemischt werden. [1, 2] Da v. a. bei den Additiven eine geringe Abweichung von der Soll-Dosierung entweder zu einem höheren Kostenrahmen oder zu schlechteren Eigenschaften führen kann, ist eine prozessnahe Qualitätskontrolle essenziell.

2 Detektion von Additiven

Häufig erfolgt die Quantifizierung einzelner Bestandteile gefüllter Compounds durch zeitintensive, meist zerstörende Offline-Messverfahren wie bspw. die Veraschung, thermogravimetrische Analyse oder die Lösungsmittelextraktion [3] mit anschließender Infrarot-Spektroskopie bzw. diversen chromatographischen Verfahren [4, 5].

Diese Methoden sind allerdings nicht geeignet, einen Prozess dauerhaft zu überwachen, sondern werden oft nur Stichprobenartig oder im Schadensfall eingesetzt.

Eine Möglichkeit den Prozess inline bzw. online zu überwachen, bietet die Spektroskopie direkt in der Polymer-schmelze. Hierbei kann im sichtbaren Wellenlängenbereich bspw. die Farbe überwacht werden. Additive dagegen zeigen im nahen Infrarot (NIR) spezifische Banden an, die eine Quantifizierung und Überwachung prinzipiell ermöglichen. Diese Methode stößt allerdings an ihre Grenzen, sobald neben den Additiven Füllstoffe vorhanden sind. Die oftmals mineralischen Füllstoffe überlagern das Messsignal im NIR-Bereich mit ihrer Streuung so sehr, dass eine robuste Quantifizierung der Additive nur schwer realisierbar ist.

Aus diesem Grund wird als zusätzlicher Wellenlängenbereich der ultraviolette (UV) Bereich von 220 – 400 nm betrachtet. Die Banden im UV sind zwar unspezifischer, können aber besser quantifiziert werden, da die Streuung der Füllstoffe im UV-Bereich nicht so stark ins Gewicht fällt wie im NIR-Bereich. Durch die Kombination der spezifischen Banden im NIR für die Identifikation und der Banden im UV für die Quantifizierung kann ein robusteres Modell für die Quantifizierung von Additiven auch in hochgefüllten Medien erstellt werden.

Einen entscheidenden Beitrag dazu leistet die Auswertung mittels multivariater Datenanalyse (MVA). Bei der MVA werden nicht nur einzelne Wellenlängen zur Auswertung

betrachtet, sondern i. d. R. das gesamte Spektrum. Durch die MVA können bspw. Wechselwirkungseffekte hervor gehoben werden, die bei der klassischen univariaten Datenanalyse (Betrachtung einzelner Banden) nicht in die Auswertung miteinfließen.

Mit der MVA können je nach gewünschter Anwendung verschiedene Modelle erstellt werden. Für die Identifikation bieten sich die Hauptkomponentenanalyse (engl. principal component analysis, PCA) oder diverse Klassifizierungsalgorithmen an, während die Quantifizierung i. d. R. über die Partial-Least-Square (PLS)-Regression oder Multivariate Curve Resolution (MCR) erfolgt. [6]

Bei der PCA werden die Daten in ein neues Koordinatensystem transformiert. Die neuen Achsen, die die Hauptkomponenten (PC) abbilden, liegen dabei in der Richtung der größten Varianz innerhalb der Daten und orthogonal zueinander. Ausgegeben werden die Daten als sog. Scores und Loadings. Die Scores zeigen hierbei die Lage der Versuchspunkte innerhalb des neuen Koordinatensystems an, während die Loadings anzeigen, welche Wellenlängen den größten Einfluss auf die Hauptfaktoren hat. [7]

Die PLS berechnet ähnlich wie die PCA anhand der größten Varianz ein neues Koordinatensystem in Hinblick auf eine Y-Größe (bspw. die Konzentration eines Stoffes). Die Güte des Modells wird hierbei an zwei wichtigen Faktoren festgemacht: das Bestimmtheitsmaß R^2 , das möglichst nahe an 1 liegen sollte und die Wurzel der mittleren Fehlerquadrate (engl. root mean square error, RMSE) der Kalibrierung (C) und Kreuzvalidierung (CV). [6, 7]

3 Material und Methoden

Als Basismaterial für die Versuche diente das unadditierte Low Density Polyethylen (LDPE) Lupolen 2420 K der Basell Polyolefine GmbH. Als Vertreter der Füllstoffe wurden Calibrite der Omya GmbH (Kreide), Finntalc der Mondo Minerals B.V. (Talkum) und Spheriglass Solid Glass Microspheres der Potters Industries LLC (Glaskugeln) ausgewählt, während zwei Gruppen von Additiven als relevant betrachtet wurden. Aus den Antioxidantien Irganox 1010 und Irganox 1076 der BASF SE und Hostanox P-EPQ sowie dem UV-Absorber Hostavin Aro 8P der Clariant AG wurden für eine bessere Dosierbarkeit im Vorfeld der Versuche Premixe von 2 wt% Additiv mit dem LDPE hergestellt. Die Compoundierungsversuche erfolgten auf den Doppelschneckenextrudern ZSE 18 HP der Leistritz AG sowie der ZSK 18 der Coperion GmbH. Die Extrusionen wurden bei einer Drehzahl von 300 U/min, 200 °C Temperatur und einem Durchsatz von 5 kg/h durchgeführt.

Für die unterschiedlichen Abmischungen wurde ein statistischer Versuchsplan in Anlehnung an einen 3^2 vollfaktoriellen Plan erstellt (vgl. **Tabelle 1**). Dabei wurden für ein potenziell genaueres Regressionsmodell für die Additive zwei zusätzliche Einstellungen gewählt.

Tabelle 1 Vollfaktorieller statistischer Versuchsplan

Einstellung	Füllstoff /wt%	Additiv /wt%
niedrig	10	0,1
mittel	30	0,3
hoch	50	0,5
Zusatz für Regressionsmodell		0,2 0,4

Die Spektren im UV/VIS (ultraviolett – sichtbaren)-Bereich wurden durch ein Millenium 3 UV/VIS-Spektrometer der ColVisTec AG aufgenommen, im NIR-Bereich wurden hierfür das Addicheck NIR-Spektrometer bzw. TIDAS 1121 SSG der J&M Analytik verwendet. Die multivariate Datenanalyse wurde mit der Software Unscrambler 10.3 X der CAMO Analytics durchgeführt. Hierbei wurden die hier dargestellten Spektren zunächst nach Savitzky-Golay geglättet (9 Punkte, 0. Ordnung) und anschließend eine Basislinienkorrektur angewendet. Als Auswertemethoden wurden die PCA für die generelle Abschätzung der Trennung und Ermittlung der Scores sowie die PLS für die Regression unter Verwendung des NIPALS-Algorithmus ohne Gewichtung einzelner Wellenlängen gewählt. Die weitere Betrachtung der Scores in Bezug auf den statistischen Versuchsplan erfolgte mit der Software Design Expert der Stat-Ease Inc.

4 Ergebnisse und Diskussion

Im Folgenden sind die Ergebnisse für die Versuche mit Kreide als Füllstoff dargestellt. Die Ergebnisse mit Glaskugeln und Talkum zeigen einen analogen Trend.

In **Bild 1** sind jeweils der Scores- (oben) und Loadings-Plot (unten) der PCA für die Hostavin/Kreide Versuchsreihe dargestellt. Im Scores-Plot ist zu erkennen, dass sich sowohl die unterschiedlichen Hostavin-Konzentrationen unterscheiden lassen als auch die Kreide-Konzentrationen. Die Kreide-Konzentration ist vorwiegend auf PC-1 abgebildet und nimmt nach links zu. Dies deckt sich mit den Loadings von PC-1, die sowohl eine Doppelbande im UV-Bereich zeigt, als auch die Streuung im sichtbaren Bereich. Die Hostavin-Konzentration ist sowohl auf PC-1 als auch auf PC-2 abgebildet durch die starke Absorptionsbande im UV. Der UV/VIS-Bereich ist hier bereits ausreichend, um eine Trennung der Versuchspunkte zu erreichen.

Wird die Regression für Hostavin bei den einzelnen Kreidekonzentrationen betrachtet, so lassen sich diese mit 2 Faktoren bereits mit einem geringen mittleren Fehlerquadrat (RMSE) vorhersagen auch bei einer Füllung von 50 %.

In **Bild 2** ist die PLS von Hostavin bei einem Kreideanteil von 50 wt% dargestellt. Im Scores-Plot (oben) zeigt sich, dass die Versuchspunkte bereits auf PC-1 gut trennbar sind anhand der Bande im UV-Bereich (vgl. Loadings-Plot in der Mitte). Die Regression (unten) auf dem 2. Faktor zeigt einen geringen RMSECV-Wert von 0,0258 an, d. h. dass eine Vorhersage des Hostavingehalts trotz einer 50 wt%-igen Kreidefüllung mit einer Genauigkeit von $\pm 0,026$ wt% bestimmbar ist.

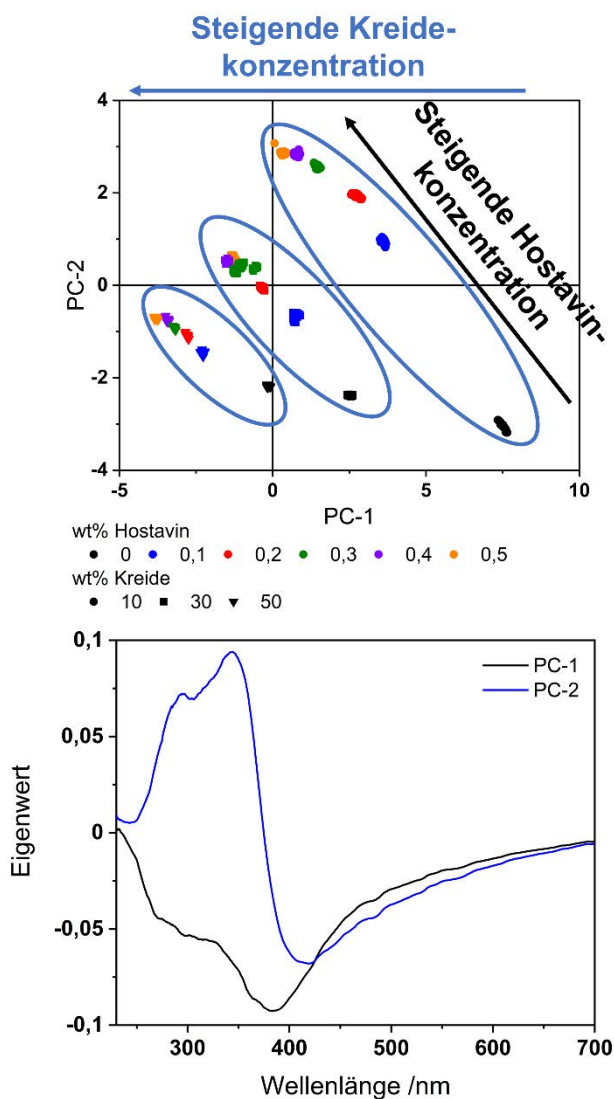


Bild 1 PCA der Hostavin/Kreide-Versuchsreihe im UV/VIS-Bereich

Analog ist die Ergebnislage für die Kreidefüllungen 10 wt% und 30 wt%, wobei hier der RMSE nochmals geringer ausfällt (0,018 bei 10 wt%). Was sich allerdings auch erkennen lässt ist der Ansatz einer Nichtlinearität in den Daten. Dieser Trend lässt vermuten, dass das Signal irgendwann in eine Sättigung laufen wird. Da Additive aber i. d. R. in geringen Mengen hinzugemischt werden, sollte der Linearbereich ausreichen, um robuste Aussagen über den Additivgehalt zu treffen.

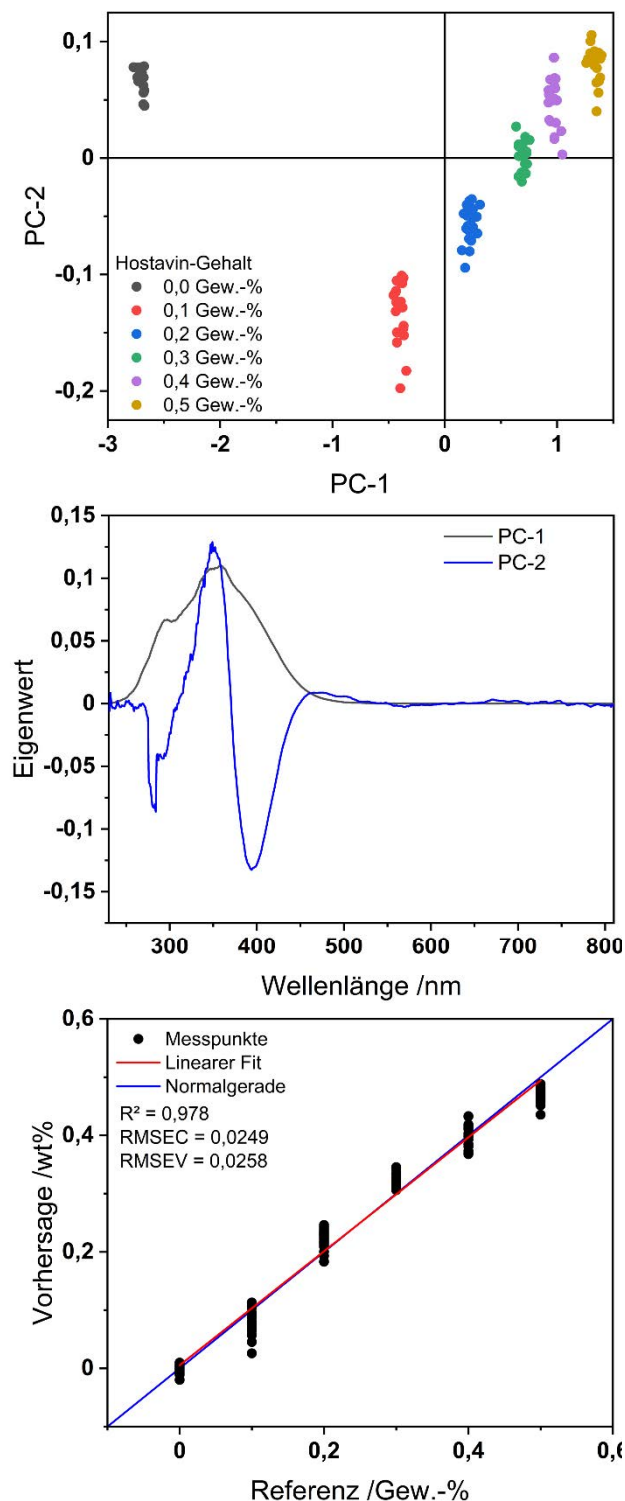


Bild 2 PCA und PLS von Hostavin bei 50 wt% Kreidefüllung

Für das Antioxidans Irganox 1010 wurde v. a. der NIR-Bereich betrachtet, da Irganox 1010 hier eine diskrete Bande aufzeigt, während die Absorption im UV-Bereich eher unspezifisch ist. Die Spektren wurden hierfür abgeleitet (1. Ableitung nach Savitzky-Golay mit 15 Punkten) statt zu glätten und die Basislinie zu substrahieren.

Die Trennung (**Bild 3** oben Scores-Plot) und die Regression (**Bild 3** unten) ist größtenteils auf die diskrete Bande

von Irganox 1010 bei ca. 1405 nm zurückzuführen, wie der Loadings-Plot in **Bild 3** (Mitte) zeigt.

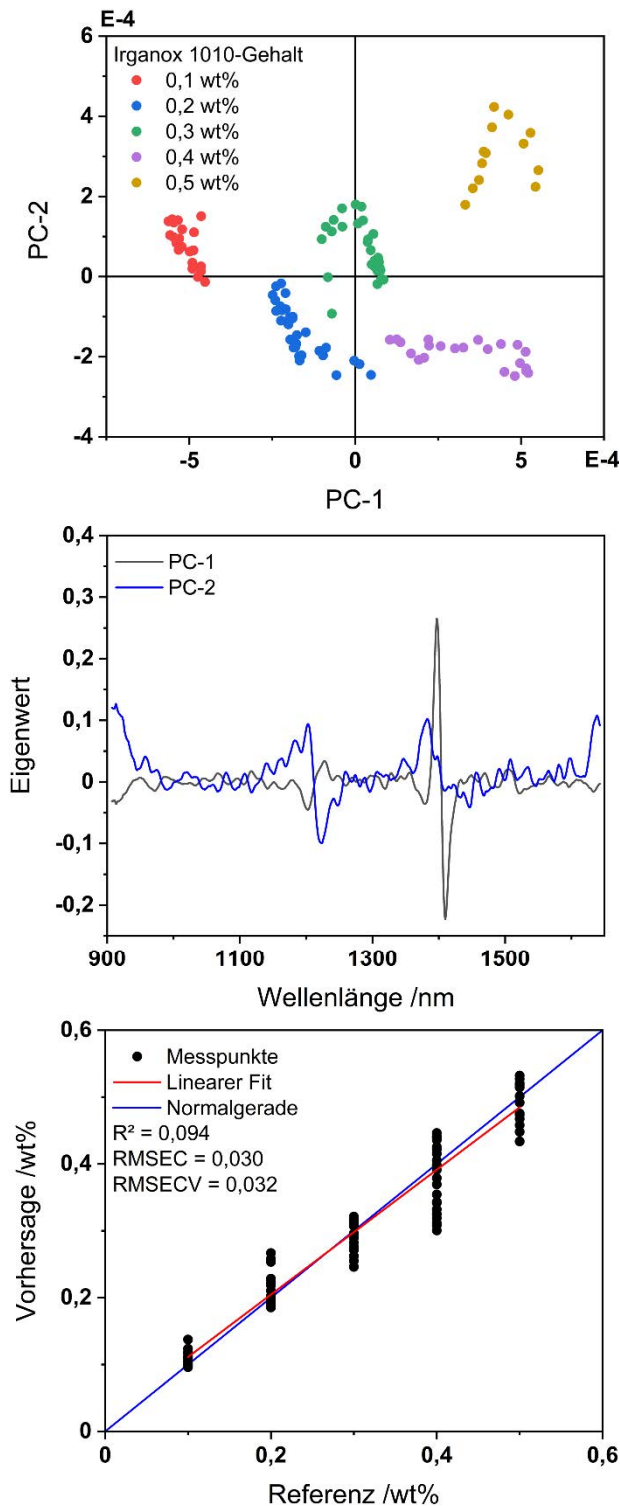


Bild 3 PCA und PLS von Irganox 1010 bei 50 wt% Kreidefüllung

Das Modell für Irganox 1010 weist eine geringere Genauigkeit auf ($\pm 0,032$ wt%) als das von Hostavin, da im NIR-Bereich die Streuung von Kreide eine erheblich größere Rolle spielt und zu einem schlechteren Messsignal führt, was dennoch klar voneinander trennbar ist.

In der Regression von Hostavin zeigte sich der Trend zur Nichtlinearität. Bei genauerer Betrachtung des statistischen Versuchsplans und der entsprechenden Response Surface (vgl. **Bild 4**) der Scores zeigen sich zwei Effekte. Zum einen ist die Response Surface auf beiden Achsen (Additivanteil, Füllstoffanteil) gekrümmt, was für eine Nichtlinearität spricht. Zum anderen ist vor allem bei der Response Surface für PC-2 (**Bild 4** unten) eine Wechselwirkung zwischen Additiv- und Füllstoffgehalt anhand der starken generellen Krümmung der Response Surface zu erkennen. Bspw. ist der Anstieg der Fläche bei 0,1 wt% Additiv für den Füllstoffanteil steiler als bei einem Additivanteil von 0,5 wt%.

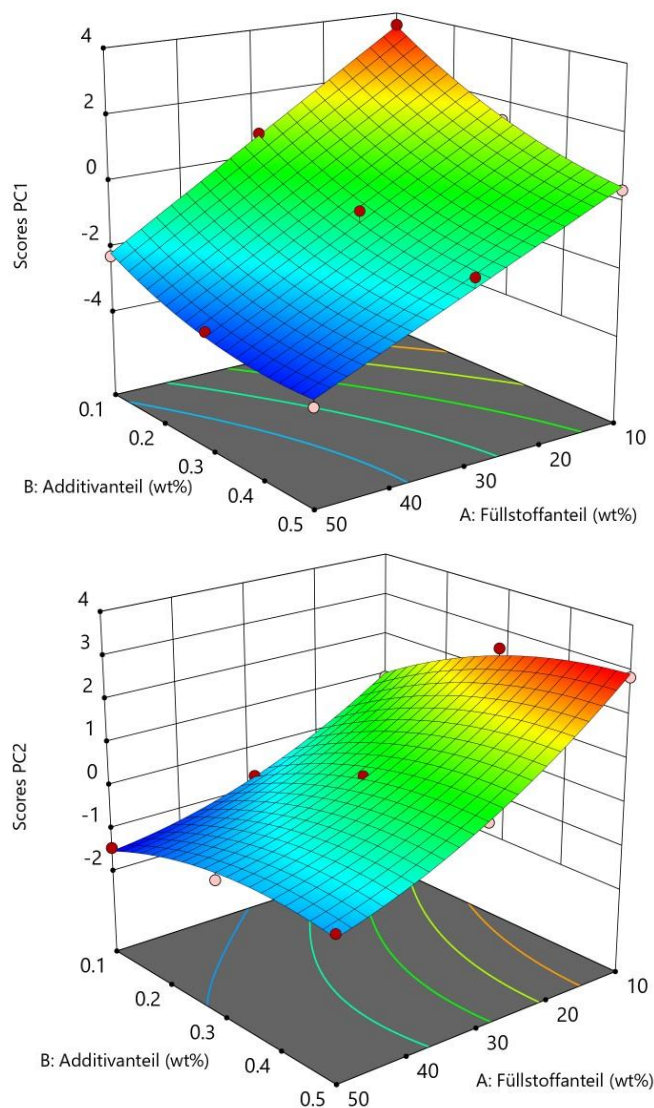


Bild 4 Response Surface der Hostavin/Kreide-Versuchsreihe für PC-1 (oben) und PC-2 (unten)

Die errechnete Fit-Statistik zu den beiden Response Surfaces findet sich in **Tabelle 2**.

Tabelle 2 Fit-Statistik der Response Surfaces

Zielgröße	Mittelwert	Standardabw.	R ²
Scores PC-1	-0,6564	0,2645	0,9907
Scores PC-2	0,3931	0,1411	0,9947

In der Varianzanalyse werden sowohl für PC-1 als auch PC-2 der Wechselwirkung der Kreide mit Hostavin als auch der quadratische Hostavinkonzentration Signifikanz zugeschrieben, was für einen nichtlinearen Trend spricht. Eine Vorhersage sollte der PLS nach zu urteilen dennoch gut möglich sein.

Die Ergebnislage ist auch hier für Irganox 1010 sehr analog mit etwas größeren Fehlern, die wiederum auf die Streuung durch die Kreide zurückzuführen sind.

5 Zusammenfassung und Ausblick

Füllstoffe und Additive verbessern die mechanischen Eigenschaften und die Beständigkeit von Kunststoffen signifikant. Die Additive werden dabei dem Basispolymer in Kleinstmengen beigemischt, während Füllstoffe häufig in großen Mengen hinzudosiert werden. Da die Streuung der Füllstoffe das Messsignal der Additive im NIR-Bereich stark beeinträchtigen ist eine Quantifizierung von den niedrig dosierten Additiven eine Herausforderung, v. a. mit einer simplen univariaten Datenauswertung.

Bei einer Ausweitung des Messbereichs bis in den UV-Bereich kann dagegen bei einigen Additiven in Kombination mit statistischer Versuchsplanung und der multivariaten Datenauswertung eine deutlich robustere Aussage über den Additivgehalt getroffen werden.

Durch eine Erstellung von PLS-Regressionsmodellen kann der Additivanteil in der Schmelze in Echtzeit zerstörungsfrei durch entsprechende Inline-Spektrometer überwacht werden. Dadurch kann bei Schwankungen und Abweichungen früh eingegriffen werden und größere Mengen Ausschuss vermieden werden.

In zukünftigen Forschungsvorhaben soll die Dispergiergüte der Additive und Füllstoffe in einfachen Bauteilen wie Folien oder Profilen mittels hyperspektraler Bildgebung im UV- und NIR-Bereich untersucht werden, um eine Früherkennung abgenutzter Schneckenelemente oder einem Aufdecken von schlechter Mischwirkung im Extruder frühzeitig entgegenwirken zu können.

6 Danksagung

Das Vorhaben 20526 N der Forschungsvereinigung Fördergemeinschaft für das Süddeutsche Kunststoff-Zentrum (FSKZ e. V.) wurde über die Arbeitsgemeinschaft industrieller Forschungsvereinigungen (AiF) im Rahmen des Programms zur Förderung der industriellen Gemeinschaftsforschung (IGF) vom Bundesministerium für Wirtschaft und Klimaschutz (BMWK) aufgrund eines Beschlusses des Deutschen Bundestages gefördert. Herzlichen Dank an den Fördermittelgeber für die finanzielle Unterstützung.

Weiterer Dank gilt dem projektbegleitenden Ausschuss für viele hilfreiche Anregungen, Diskussionen und die Bereitstellung von Probematerial und Gerätschaften.

7 Literatur

- [1] Baur, E. et al: Saechtling Kunststoff Taschenbuch, 31. Aufl., München: Hanser, 2013.
- [2] Maier, R. D.; Schiller, M.: Handbuch Kunststoff Additive, 4. Aufl., München: Hanser, 2016.
- [3] Haider, N.; Karlsson, S.: A rapid ultrasonic extraction technique to identify and quantify additives in poly(ethylene), Analyst, Jg. 124 (1999), Nr. 5, S. 797-800.
- [4] Thilén, M.; Shishoo, R.: Optimization of experimental parameters for the quantification of polymer additives using SFE/HPLC, J. Appl. Polym. Sci., Jg. 76 (2000), Nr. 6, S. 938-946.
- [5] Poleunis, C. et al.: Additive quantification on polymer thin films by ToF-SIMS: aging sample effects, Appl. Surf. Sci. (2004), Nr. 231-232, S. 269-273.
- [6] Kessler, W.: Multivariate Datenanalyse für die Pharma-, Bio- und Prozessanalytik: Ein Lehrbuch, 1. Aufl, Weinheim: WILEY-VCH, 2008.
- [7] Härdle, W.; Simar, L.: Applied Multivariate Statistical Analysis, 4. Aufl., Berlin: Springer, 2014.