

# ExtruSens – Low-Cost-Spektroskopie zur Inline-Prozesskontrolle in der Kunststoffverarbeitung

*Norbert Halmen<sup>1</sup>, Christoph Kugler<sup>1</sup>, Benjamin Baudrit<sup>1</sup>, Thomas Hochrein<sup>1</sup>, Martin Bastian<sup>1</sup>, Hans-Peter Jungbauer<sup>2</sup>, Harald Nitsche<sup>2</sup>*

<sup>1</sup>SKZ – Das Kunststoff-Zentrum, Friedrich-Bergius-Ring 22, 97076 Würzburg, Deutschland

<sup>2</sup>J & M Analytik AG, Willy-Messerschmitt-Straße 8, 73457 Essingen, Deutschland

## Zusammenfassung

Der Ruf nach einer lückenlosen Qualitätskontrolle wird auch in der Kunststoffaufbereitung und -verarbeitung lauter. Hierbei wird es immer wichtiger, bereits im laufenden Prozess entscheidende Materialparameter zu kennen. Allerdings sind Messsysteme auf Basis optischer Spektroskopie, welche eine Vielzahl von relevanten Kenngrößen ermitteln können, sehr teuer und oft zu komplex in der Anwendung.

Um die Anwendung der Spektroskopie in der Prozesskontrolle zu vereinfachen und eine deutlich preiswertere Lösung anbieten zu können, wurde die modulare Systemplattform ExtruSens entwickelt. Diese ermöglicht die gezielte Inline-Bestimmung verschiedener Prozesskenngößen mittels kostengünstiger LED-Beleuchtung und Halbleiter-Sensorik. Durch den Einsatz druck- und temperaturstabiler Sonden kann direkt in der Kunststoffschmelze gemessen werden. Es wurden drei grundlegende Funktionalitäten realisiert: Bestimmung des Feuchtegehalts von Granulaten und Pulvern, Detektieren des hydrolytischen Abbaus von hygroskopischen Polymeren wie Polyamid (PA) und Polyethylenterephthalat (PET) sowie Überwachen der Farbe der Kunststoffschmelze für einen besseren Einblick in Farbwechsel- und Ausspülprozesse.

Im Vergleich mit den Referenzverfahren liefert ExtruSens gut reproduzierbare Ergebnisse und bietet zudem noch Potential für weitere Entwicklungsstufen.

Durch die spezialisierte Anwendung sind die einzelnen Module zu einem Fünftel des Preises klassischer spektroskopischer Lösungen verfügbar. Als weitere Einsatzfelder für die ExtruSens-Plattform sind die Lebensmittel- und Pharmaindustrie interessant.

**Keywords:** Spektroskopie, Kunststoffschmelze, Farbmessung, Feuchte, Polymerabbau

## Motivation

Spektroskopische Untersuchungen im ultravioletten (UV), sichtbaren (VIS) und nahinfraroten (NIR) Bereich gehören in zahlreichen Einsatzbereichen, wie der Lebensmittel-, Pharma-, Petro- und chemischen Industrie, mittlerweile zu den Standardmethoden der Qualitätsüberwachung. Auch die Kunststoffaufbereitung und -verarbeitung stellt ein vielversprechendes Anwendungsfeld dar, da gerade dort der Ruf nach einer lückenlosen Qualitätskontrolle im laufenden Prozess immer lauter wird.

Speziell für den Einsatz in der Kunststoffschmelze gibt es jedoch bis jetzt keine kompakte inlinefähige Lösung. Bislang werden meist sehr umfangreiche und universelle Spektroskopie-Systeme angeboten. Mit diesen kann eine Vielzahl von Kenngrößen aus den Spektren ermittelt werden. Insbesondere die Detektion der Zusammensetzung bzw. die

qualitative und quantitative Bestimmung von Additiven und Füllstoffen [1, 2] stellen die Kernanwendungen bei der Überwachung von Kunststoffaufbereitungsprozessen dar.

Dem gegenüber stehen jedoch erhebliche Nachteile. Die hohen Temperaturen bis zu 400 °C und enormen Drücke von einigen hundert bar beim Einsatz in Extrudern stellen hohe Ansprüche an die Robustheit möglicher Spektroskopiesonden. Weiterhin erfordern eine komplexe Bedienung sowie die aufwändige Kalibrierung oftmals teures Fachpersonal. Hinzu kommen hohe Kosten für Spektrometer und Wartung. Daher stellt die Nutzung derartiger Systeme in der Kunststoffindustrie nicht den Stand der Technik dar.

## Grundlagen der optischen Spektroskopie

Bei der UV/VIS/NIR-Spektroskopie wird die Wechselwirkung von elektromagnetischer Strahlung (Licht) mit Materie ausgenutzt, um

z. B. Eigenschaften wie Bindungsverhältnisse und Struktur zu untersuchen.

Bei Bestrahlung mit Licht aus dem UV (200 – 380 nm) oder VIS (380 – 750 nm) werden Valenzelektronen angeregt.

Im NIR (750 – 2.500 nm) erfolgt die Absorption des Lichts durch Molekülschwingungen. Dies sind harmonische Oberschwingungen und kombinierte Schwingungen der Grundschwingungen aus dem mittleren IR.

Die Wellenlänge des absorbierten Lichts ergibt sich aus der für die jeweilige Anregung benötigten Energie:

$$E = h \cdot f = (h \cdot c) / \lambda \quad (1)$$

wobei  $E$  die Energie,  $h$  das Plancksche Wirkungsquantum,  $f$  die Frequenz,  $c$  die Lichtgeschwindigkeit und  $\lambda$  die Wellenlänge der elektromagnetischen Welle sind.

Die jeweiligen Valenzelektronen und verschiedenen funktionellen Gruppen, wie z. B. CH, CH<sub>3</sub>, OH und NH besitzen charakteristische Frequenzen, bei denen sie eingestrahlt Licht absorbieren. Da der absorbierte Anteil im am Detektor ankommenden Licht fehlt, ergeben sich charakteristische Absorptionsbanden in den Spektren. Da diese Frequenzen bzw. Spektralbanden bekannt sind, können sie für die Substanzidentifizierung herangezogen werden [3, 4].

Bei der Messung an einer Probe wird ein Teil der eindringenden Lichtintensität in dieser absorbiert oder gestreut. Beide Mechanismen bewirken eine Abnahme der einfallenden Intensität. Diese Strahlungsabschwächung (Extinktion) wird durch das Lambert-Beersche Gesetz beschrieben:

$$E_x = -\log(I/I_0) = e^{-\alpha x} \quad (2)$$

mit der Intensität  $I_0$  des eintretenden Lichtstrahls, der Intensität  $I$  des austretenden Lichtstrahls, dem wellenlängenabhängigen Absorptionskoeffizienten  $\alpha$  sowie der Dicke  $x$  der Probe.

Die Messung kann sowohl in Transmission- als auch in Reflexionsanordnung erfolgen. Letztere wird beim Einsatz an Extrudern oftmals bevorzugt, da nur ein einzelner Zugang zum Schmelzkanal notwendig ist.

### Charakteristische Wellenlängen für Feuchte und Polymerabbau

Der Feuchtegehalt von PA kann anhand charakteristischer Spektralbanden im NIR bestimmt werden. Dies wurde bereits an Folien aus PA 6 und spritzgegossenen Probekörpern aus PA 6.6 demonstriert [5, 6]. In der zuletzt genannten Arbeit wurde durch die Verwendung

von geeigneten chemometrischen Modellen eine Nachweisgenauigkeit von 0,05 % erreicht. Es existieren zudem einige Untersuchungen des Feuchtegehalts von Kunststoffschmelzen im NIR. Dabei konnte mittels Inline-Spektroskopie im NIR der Feuchtegehalt sowohl in PET-Schmelze beim Spritzguss [7] als auch in Polylactid (PLA)-Schmelze [8] detektiert werden. Im Falle von PLA betrug die Nachweisgrenze 0,04 %.

Der Einfluss von Feuchte und Temperatur auf den Abbau von PLA-Fasern wurde ebenfalls anhand charakteristischer Banden im NIR deutlich gemacht [9]. Zudem wurden charakteristische Veränderungen im VIS-Spektralbereich durch den thermischen Abbau von PLA-Schmelze nachgewiesen [10].

### Anpassung an die konkrete Anwendung

Um die Anwendung der Spektroskopie in der Prozesskontrolle zu vereinfachen und zu deutlich geringeren Kosten zu ermöglichen, wurde im Rahmen eines Forschungsvorhabens der J & M Analytik AG, Essingen, und dem Kunststoff-Zentrum – SKZ, Würzburg, ein neuer Weg beschritten. Anstelle von teuren Univerallsösungen wurden spezifische Sensoren konzipiert, welche nur bei definierten Wellenlängen arbeiten und standardisierte Aufgaben in der Kunststoffverarbeitung abdecken. Prinzipiell können Messungen bei unterschiedlichen Wellenlängen auf zwei Arten erfolgen:

- Verwendung eines Detektors und mehrerer diskreter Wellenlängen zur Beleuchtung (LED, Laser)
- Nutzung einer breitbandigen Lichtquelle (Halogenlampe) und eines scannenden Systems zur Detektion

Die Verwendung mehrerer Detektoren z. B. eines Dioden-Arrays ist für eine kostengünstige Lösung zu teuer.

In Kombination mit einem modularen Plattformkonzept können solche Sensoren mit definierten Wellenlängen um eine Größenordnung preisgünstiger als universelle Mess- und Spektroskopie-Systeme angeboten werden. Möglich wird dies durch die in den letzten Jahren immer weiter sinkenden Kosten – bei gleichzeitiger Leistungssteigerung – von Halbleiterkomponenten sowie der Fortschritt der LED-Technologie.

Kommerziell sind bereits z. B. Inline-Systeme zur Feuchtebestimmung von Agrargütern oder für die Lebensmittelanalytik verfügbar [11]. Diese arbeiten bei wenigen definierten Wellenlängen im VIS- oder NIR-Bereich. Der Einsatz von LEDs oder Lasern als Lichtquelle zur Untersuchung von Flüssigkeiten und Gasen hat sich mittlerweile bewährt und bietet eine ausreichend hohe Messgüte [12, 13].

Es wurden Sensoren auf Basis von LED-Beleuchtung mit drei grundlegenden Funktionen entwickelt [14, 15]:

- Bestimmung des Feuchtegehalts von Granulaten und Kunststoffschmelze,
- Detektion des hydrolytischen Abbaus von hygroskopischen Polymeren in der Kunststoffschmelze,
- Überwachen der Farbe in der Kunststoffschmelze.

Bei der Ermittlung von Farbveränderungen erfolgt die Beleuchtung aufgrund der kostengünstigen Verfügbarkeit durch LEDs und entsprechende Fotodetektoren.

Zur Bestimmung des Feuchtegehalts und des Polymerabbaus sind theoretisch zwei Wellenlängen ausreichend: Die zur Anregung der Wasserbande bzw. OH-Bande und eine weitere Wellenlänge außerhalb dieser Wellenlängen als Referenz. Aufgrund der Vielzahl unterschiedlicher Kunststoffe ist aber eine größere Mindestanzahl an Wellenlängen für diese Anwendung erforderlich. Einerseits kann eine andere Referenzbande notwendig sein und zum anderen kann die Wasserbande verschoben sein. LEDs im NIR sind teurer als im VIS und nur für eingeschränkte Wellenlängen verfügbar, jedoch für diese Anwendung immer noch preiswerter als ein Universalspektrometer. Zudem bieten diese LEDs heute eine sehr gute Langzeitstabilität. Dadurch werden die Systeme für Anwender attraktiver.

### Messsonden für Extruder

Für den Einsatz unter den extremen Umgebungsbedingungen, welche in der Kunststoffaufbereitung vorherrschen, wurden spezialisierte faseroptische Sonden konstruiert, welche bei Temperaturen bis 400 °C und Drücken bis zu 300 bar eingesetzt werden können (vgl. Abb. 1).

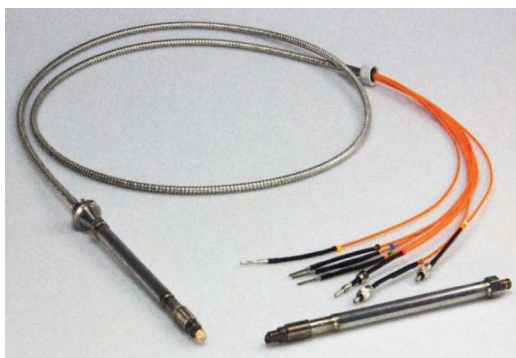


Abb. 1: ExtruSens-Extrudersonde mit sechs Glasfasern für Beleuchtung und einer Glasfaser für den Sensor/Detektor

Die Sonden sind für die Verwendung in Bohrungen mit dem in der Kunststoffindustrie etab-

lierten 1/2"-20 UNF-Gewinde ausgelegt. Ein Saphirfenster schützt die Glasfasern vor direktem Kontakt mit der Kunststoffschmelze. Das Fenster ist für eine bessere Selbstreinigung im Schmelzestrom um 30° geneigt. Entsprechend des Konzepts zur Nutzung verschiedener Wellenlängen wurde die Sonde mit sieben Einzel Fasern versehen – sechs für LEDs und eine für den Detektor. Die Fasern werden über den gängigen SMA 905-Faseranschluss an das Messsystem angeschlossen.

### Modulares Messsystem ExtruSens

Das entwickelte Messsystem ExtruSens ist als modulare Systemplattform konzipiert. Die Sensoren für die verschiedenen Applikationen sind mit einem Gerät bzw. einer Software steuerbar. Die Sensoren sind zur Verwendung von faseroptischen Sonden optimiert. Sie bestehen aus einem Detektor (Si: UV-VIS, InGaAs: NIR) und bis zu sechs LEDs (380 – 2.150 nm). Der Betriebsstrom ist für jede LED separat einstellbar.

Im Zuge einer Messung werden der Dunkelstrom des Sensors und anschließend die Reflexionswerte für jede Wellenlänge erfasst. Um das Signal-zu-Rausch-Verhältnis zu verbessern, wird mit einer Frequenz von 1 kHz gemessen und innerhalb der Elektronik auf ca. 1 Hz gemittelt. Die Rohdaten werden nach einer Korrektur des Dunkelstroms auf der Elektronik zur Visualisierung und weiteren Berechnung auf einer Benutzeroberfläche zur Verfügung gestellt. Der Anwender erhält lediglich einen Kennwert. Um dies zu ermöglichen, erfolgt eine werkseitige Kalibrierung für die unterschiedlichen Anwendungsfälle mit gängigen Referenzverfahren.

Die aktuelle Entwicklungsstufe des Systems ist in Abb. 2 dargestellt. Eine weitere Miniaturisierung auf die Größenordnung des Farbumschlagsensors (oben aufliegende Box) ist als nächster Schritt geplant.

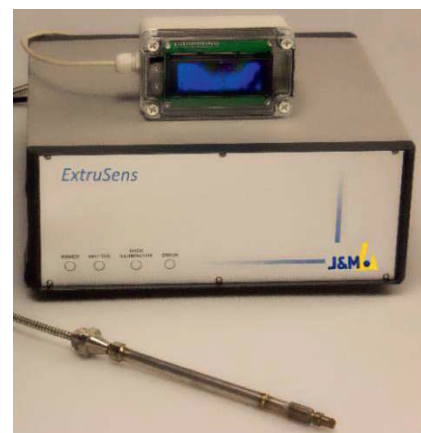


Abb. 2: Prototyp der ExtruSens-Plattform mit Farbumschlagsensor-Modul

## Untersuchte Materialien

Für die Versuche zu Feuchte und Polymerabbau wurden beispielhaft zwei handelsübliche hygroskopische Materialien verwendet, ein PA 6 (Ultramid B27 E der BASF SE, Ludwigshafen) und ein PET (PET BC112 der Sabic Deutschland GmbH, Düsseldorf). In Tab. 1 sind die Sättigungswerte sowie die maximalen bzw. empfohlenen Feuchten für die beiden Materialien laut Hersteller enthalten.

Tab. 1: Angaben zu Materialfeuchte für eingesetzte Materialien laut Herstellerdatenblatt [16, 17]

Material	Feuchte /Gew.-%	
	Sättigung	Maximal bzw. empfohlen für Verarbeitung
Ultramid B27 E	2,2	0,1
PET BC112	< 0,350	0,003 – 0,004

Für die Versuche zum Farbumschlag wurde das Polypropylen (PP) Sabic PP 505P der Sabic Deutschland GmbH sowie verschiedene Farbmasterbatches auf PP-Basis verwendet.

## Verwendete Referenzverfahren

Zum Referenzieren der Feuchte der Granulate wurde der HydroTracer FMX (aboni GmbH, Schwielowsee) verwendet. Das System arbeitet nach der Calciumhydrid-Methode (CHM) und ist selektiv auf Wasser. Durch eine herstellerseitige Kalibrierung erreicht dieses in der Kunststoffindustrie gängige Atline-Messsystem vergleichbare Messwerte wie die Karl-Fischer-Titration (KFT) – dem Standard für die Feuchtebestimmung im Labor [18].

Zur Quantifizierung des Polymerabbaus anhand der Kettenlängenverteilung kam die Gel-Permeations-Chromatographie (GPC) mit einer PSS SECcurity 1260 (PSS Polymer Standards Service GmbH, Mainz) zum Einsatz.

Für die Erkennung von Farbveränderungen sind keine absoluten Farbwerte notwendig. Dennoch wurden die zum Vergleich verwendeten Spektrometer auf Farbstandards kalibriert.

## Prozessmessungen unter industriennahen Bedingungen

Für alle Versuche wurde ein gleichläufiger Doppelschneckenextruder ZE 25 A UTX der KraussMaffei Berstorff GmbH, Hannover, verwendet (Temperaturen: 200 °C (PP), 280 – 320 °C (PET); Drücke: 15 bar (PP), 3 bar (PET); Extruderdrehzahl: 300 U/min, Durchsatz: 10 kg/h). Die Farbversuche mit PP und

den Farbmasterbatches wurden zusätzlich auf dem Doppelschnecken-Compounder ZSK 18 Mc (Coperion GmbH, Stuttgart) durchgeführt (Temperatur PP: 200 °C, Druck: 15 bar, Extruderdrehzahl: 400 U/min, Durchsatz: 5 kg/h). Die Messsonden wurden jeweils in Adaptern zwischen Extruderschnecke und Düse des Extruders eingesetzt.

Für den Polymerabbau während der Verarbeitung spielen Temperatur, Verweilzeit und Scherung eine wichtige Rolle. Die beiden ersten Größen wurden im Labormaßstab variiert. Dies erfolgte auf einem MiniLab HAAKE Rheomex CTW5 (Thermo Fisher Scientific GmbH, Schwerte). Die Bestimmung der Feuchte war hier ebenfalls wichtig, da Hydrolyse beim Polymerabbau ein wichtiger Faktor ist. Es wurden Granulate aus PA 6 und PET mit Feuchtwerten zwischen 0,30 Gew.-% und unter 0,01 Gew.-% mit Verweilzeiten zwischen 2 und 20 Minuten verarbeitet. Die Temperaturen betragen 240 °C für PA 6 und 250 °C für PET. Mit dem System wurden kleine Plättchen für die spektroskopische Untersuchung hergestellt.

## Bestimmung des Feuchtegehalts von Kunststoffgranulaten

Der Feuchtegehalt von Kunststoffgranulaten ist insbesondere bei der Verarbeitung von hygroskopischen Polymeren, wie PA, PET und PLA von hoher Relevanz für die spätere Bauteilqualität.

Zur Erzeugung verschiedener Feuchtwerte wurden die Granulate aus PA 6 und PET an Luft bis zur Sättigung mit Feuchte gelagert und danach in einem Granulattrockner Luxor BS 30 (motan-colortronic GmbH, Friedrichsdorf) bei definierten Temperaturen (PA 6: 110 °C, PET: 140 °C) getrocknet. Zu ausgewählten Zeitpunkten wurden kleine Mengen der getrockneten Granulate entnommen und spektroskopisch sowie mittels CHM vermessen. Durch die Trocknung konnten je nach Material Feuchtwerte zwischen 0,30 Gew.-% und unter 0,01 Gew.-% erreicht werden.

Für die spektroskopischen Untersuchungen wurden ein NIR-Spektrometer (TIDAS NIR 1121, 1.100 – 2.100 nm) sowie ein IRIS 7-Reflexionsmessaufbau der J & M Analytik AG, verwendet. Die gemessenen Spektren bei verschiedenen Feuchtegehalten zeigen nach einer Standard Normal Variate (SNV)-Korrektur deutliche Unterschiede zwischen feuchten und trockenen Granulaten. Dies ist in Abb. 3 beispielhaft für PET gezeigt.

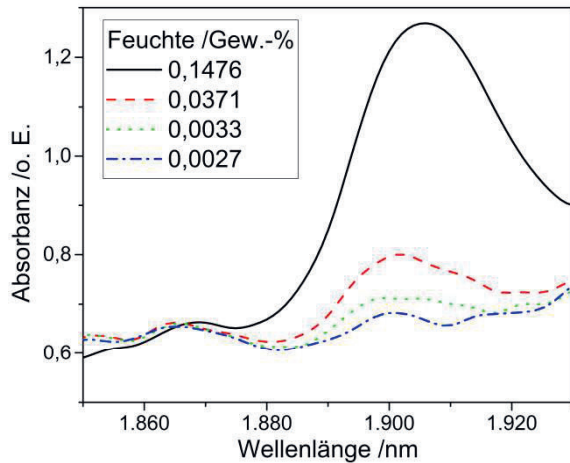


Abb. 3: Beispiel der Feuchtebanden des verwendeten PET für vier verschiedene Feuchtegehalte nach der SNV-Korrektur

Für die absolute Feuchtebestimmung erfolgte eine Kalibrierung der aufgenommenen Spektraldaten mit den gemessenen Feuchtegehalten. Hierfür wurde die Absorptionsbande von Wasser – in diesem Fall bei 1.910 nm – verwendet. Die Messungen zeigten eine gute Reproduzierbarkeit. Die Messgenauigkeit und Korrektur der Streuung an unterschiedlichen Granulatgrößen ist Inhalt weiterer Untersuchungen.

Der Auswertalgorithmus der finalen Anwendersoftware von Extrusens ermittelt zunächst die basislinienkorrigierten Werte des Sensors. Die Feuchte wird danach anhand einer bereits werkseitig hinterlegten Kalibration berechnet – basierend auf Referenzmessungen wie CHM oder KFT. Der Endanwender hat auf Wunsch die Möglichkeit zur Eingabe von Referenzwerten für die Erstellung einer eigenen univariaten Kalibrierung. Alternativ zur absoluten Feuchtebestimmung kann der Feuchteverlauf auch mittels Grenzwerten für die Rohdaten des Sensors verfolgt werden.

### Feuchtemessung in Kunststoffschmelze

Die Veränderung der Materialfeuchte während der Verarbeitung lässt sich nicht mittels CHM ermitteln. Daher wurden Granulate zu definierten Zeitpunkten nach der Trocknung sofort im Extruder zudosiert und die Feuchte zu diesem Zeitpunkt mittels CHM gemessen. Gleichzeitig wurde auf eine Entgasung verzichtet, um außer bei der Zudosierung einen weiteren Verlust von Feuchte im Prozess zu verhindern. Die spektroskopischen Messungen mit der Sonde erfolgten sowohl mit der entwickelten Elektronik als auch mit einem klassischen Spektrometer TIDAS NIR 1121.

Die Auswertung der Spektren der Extrudermessungen erforderte eine Basislinienkorrektur, um Temperatur- und Streueinflüsse zu kompensieren. Zusätzlich erfolgte eine gezielte Variation der Prozessparameter, Temperatur und Materialdurchsatz, um deren Einfluss auf die Spektraldaten zu untersuchen.

Der Wellenlängenbereich um die bei der Messung an Granulaten deutlich erkennbare Wasserbande war in den Spektren der Schmelzermessungen stark übersteuert (vgl. Abb. 5). Dies ist mit großer Wahrscheinlichkeit auf ein vermehrtes Vorkommen von hydrolytischen Abbauprodukten mit OH-Gruppen zurückzuführen, wie im nächsten Abschnitt beschrieben. Eine direkte Bestimmung der Feuchte war somit mittels Spektrometer nicht möglich.

### Detektion von hydrolytischem Polymerabbau

Die im MiniLab hergestellten PA 6- und PET-Proben mit verschiedenen Abbaugraden lagen als dünne, transparente Plättchen vor. Diese sind beispielhaft für PA 6 in Abb. 4 dargestellt.

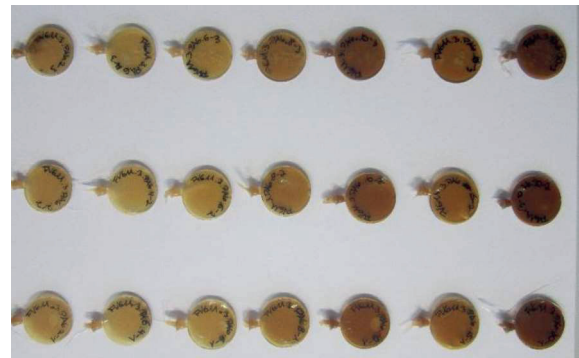


Abb. 4: Im MiniLab mit verschiedenen Feuchtegehalten und Verweilzeiten abgebaute PA 6-Proben

Aufgrund der Transparenz wurde in Transflexion gemessen. Hierfür wurden eine breitbandige Halogenlichtquelle (360 – 2.500 nm) in Verbindung mit Spektrometern im VIS- (300 – 1.100 nm) und NIR-Bereich (1.100 – 2.100 nm) sowie ein Weißstandard als Referenz eingesetzt. Dabei waren v. a. wachsenden Feuchtebanden im NIR (1.940 nm) und die zunehmende Gelb- bzw. Braunfärbung im VIS bei stärkerem Polymerabbau charakteristisch. Dies wurde auch durch kürzere mittlere Kettenlängen in der GPC bestätigt. Eine multivariate Kalibrierung mit den Ergebnissen der GPC war jedoch aufgrund der geringen Datenmenge nicht in ausreichender Qualität möglich.

Im MiniLab ist der Schereintrag aufgrund der verwendeten reinen Förderschnecken verhältnismäßig gering verglichen mit einem Doppelschneckenextruder, welcher in der Regel auch

über Knet- und Mischblöcke auf der Schnecke verfügt. Die Verweilzeit lässt sich am Extruder über Durchsatz und Drehzahl steuern. Zudem waren für die Messungen am Extruder die Parameter (Anfangs-)Feuchte und Temperatur maßgeblich. Die Untersuchungen erfolgten mit PET mit der entwickelten Sonde und dem TIDAS NIR 1121. In den Extruderversuchen zeigte sich eine starke Übersteuerung im Bereich der Wasserbande bzw. bei höheren Wellenlängen mit zunehmendem Polymerabbau. Mit zunehmender (Anfangs-)Feuchte schiebt sich die Flanke der gezeigten Bande immer weiter hin zu kleineren Wellenlängen. Der gleiche Effekt zeigt sich auch bei Erhöhung der Temperatur oder längeren Verweilzeiten während der Verarbeitung von Material mit einer definierten Anfangsfeuchte. Dies ist in Abb. 5 beispielhaft für drei Temperaturen gezeigt.

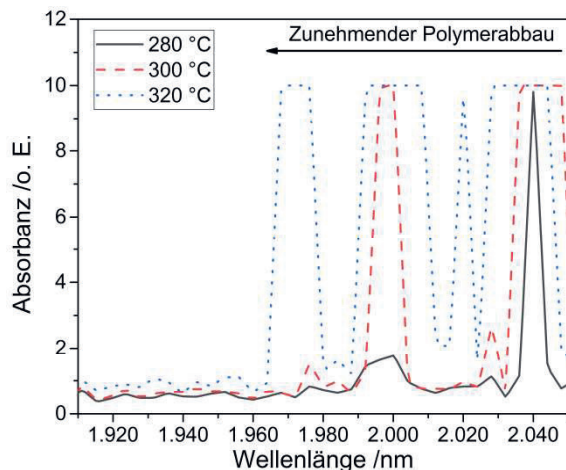


Abb. 5: Spektroskopische Messung der hydrolytischen Polymerabbaus von PET-Schmelze bei verschiedenen Temperaturen

Die verschiedenen Positionen der Flanken waren gut reproduzierbar. Die noch nicht erfolgte Quantifizierung des Abbaus, z. B. per GPC, und die Betrachtung weiterer Materialien ist im Rahmen weiterer Untersuchungen vorgesehen. Der derzeitige Algorithmus zur Detektion des Polymerabbaus ist eine einfache Schwellwertauswertung. Als Wellenlängen werden 1.200 nm (Referenz) sowie 1.940 nm und 1.960 nm verwendet. Somit ergibt sich eine Kombination des Signals aus Feuchte und hydrolytischem Polymerabbau. Für beide Applikationen kann derselbe Sensor zum Einsatz kommen.

Zusätzlich wurde zur Überwachung des Materialabbaus ein Inline-Farbmesssystem der ColVisTec AG, Berlin, eingesetzt. Mit diesem konnte die zunehmende Gelbfärbung gemessen werden. Der Einsatz eines Farbmesssystems zur Abbaudetektion ist allerdings nur bei

nicht oder nur gering eingefärbten Kunststoffschmelzen möglich.

### Messung von Farbveränderungen

Basierend auf vorhandenen Kenntnissen im Bereich der Farbmessung wurde ein Konzept für eine einfache Farbumschlagmessung entwickelt. Dieses basiert auf der Nutzung charakteristischer Wellenlängen im VIS-Bereich (z. B. 370, 420, 475, 570, 650 und 810 nm). Eine Absolutmessung der Farbe ist somit nicht möglich, aber auch zur Bestimmung einer Farbänderung nicht erforderlich. Der Messalgorithmus berechnet aus den dunkelstromkorrigierten Messwerten den Mittelwert und die Standardabweichung aufeinanderfolgender Messungen. Anhand letzterer wird ein Wert für Farbkonzanz bzw. -umschlag ermittelt und ausgegeben. Dies ermöglicht eine kalibrierfreie Überwachung des Farbumschlags. Falls gewünscht kann auch eine Kalibrierung auf Basis der Rohdaten mittels einer univariaten Kalibrierung erfolgen. Damit können Farbwechsel- und Ausspülprozesse sowie die Prozesskonzanz überwacht werden.

Bei den Versuchen wurden Farbwechsel verschiedener Farben und Deckungsgrade (deckend, transluzent) sowie Ausspülvorgänge betrachtet. Als Basispolymer dienten PP und verschiedene Farbmasterbatches auf PP-Basis. Da keine absoluten Farbwerte ermittelt wurden, war auch die chemische Zusammensetzung der Farbmasterbatches (Pigmente oder Farbstoffe) nicht relevant. Ebenso wurden Temperatur, Durchsatz und Drehzahl am Extruder auf Standardwerte eingestellt, da deren Einfluss auf die Einfärbung für diese in den Versuchsreihen nicht Ziel der Untersuchung war. Das Inline-Farbmesssystem von ColVisTec wurde zum Vergleich der spektralen Daten im VIS eingesetzt. Augenmerk lag auf der Bestimmung der Nachweisgrenzen beim Wechsel zweier sehr ähnlicher Farben oder sehr geringen Unterschieden im Deckungsgrad. Die Einflüsse der Parameter Temperatur und Druck wurden ebenfalls punktuell untersucht. Abhängig von der Prozesstemperatur wurde eine andere Farbe gemessen (Thermochromie). Zur Steigerung der Empfindlichkeit des Farbumschlages wurden die LEDs zu einem Rot-Grün-Blau (RGB)-Verbund gruppiert. Der Farbsensor zeigte insgesamt sehr gute Ergebnisse und eine ausreichend hohe Empfindlichkeit. Er eignet sich prinzipiell auch für die Detektion des Polymerabbaus farbloser Schmelzen (Gelbwert). In Abb. 6 ist die Benutzeroberfläche der Software des Farbumschlagssensors mit den RGB-Verläufen während eines Farbwechsels dargestellt.

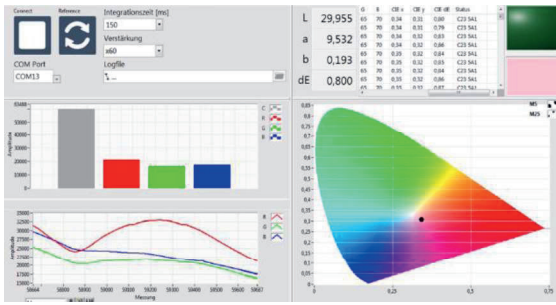


Abb. 6: Benutzeroberfläche der Software des Farbumschlagsensors während eines Farbwechsels

Die Einordnung in einen Farbraum ist dabei optional und erfordert die Berücksichtigung der Strahlcharakteristik der LEDs.

### Korrelation der spektroskopischen Ergebnisse mit Labormessungen

Die Quantifizierung der Kenngröße Feuchte anhand der Laborversuche funktionierte gut und diente daher als Grundlage für die Kalibrierung. Eine Kalibrierung anhand der unterschiedlichen Feuchtegehalte im Extruder selbst ist allerdings nicht sinnvoll, da Extruder nicht perfekt dicht sind.

Die Versuche zeigten, dass mit denselben LEDs sowohl ein Feuchte- als auch ein Abbau-Sensor realisiert werden kann. Zum jetzigen Zeitpunkt lassen sich noch keine quantitativen Aussagen zum Polymerabbau treffen. Jedoch lässt sich ein Inline-Sensor für eine Gut/Schlecht-Aussage (Ampelsystem) realisieren.

Das gewählte Konzept für die Ermittlung des Farbumschlags erwies sich in den Extruder- Versuchen als praktikabel. Der Parameter Druck hatte keinen großen Einfluss auf die Messungen. Zudem wurde bei konstanten Temperaturen gemessen, da der Thermochromie-Effekt bei den Farben nicht einfach korrigiert werden kann.

Die jeweiligen Sensoren sind funktionsfähig, bedürfen aber noch weiterführender Tests und Anpassungen bis zur finalen Marktreife. Dabei ist zu prüfen, wie gängige Additive die gewählten für die Kalibrierung verwendeten Banden beeinflussen. Für die Funktionalität des Farbumschlagsensors ist der Additivgehalt nicht relevant.

Die angestrebte Umsetzung eines spezialisierten Sensorsystems zu einem günstigeren Preis als bei Vollspektrometer-Messsystemen war somit erfolgreich. Der Fokus der Systemplattform liegt derzeit auf der Extrusion und Compoundierung. Eine Erweiterung auf das Spritzgießen soll ebenfalls erfolgen.

## Zusammenfassung

Zur Vereinfachung der Spektroskopie in der Prozesskontrolle wurde erfolgreich die modulare Systemplattform Extrusens entwickelt. Diese ermöglicht die gezielte Bestimmung verschiedener Materialkenngrößen mittels kostengünstiger LED-Beleuchtung und Halbleitersensorik direkt im Prozess. Hierzu wurden zwei Sensoren für grundlegende Funktionalitäten entwickelt: Ein Kombisensor für die Bestimmung des Feuchtegehaltes von Granulaten (oder Pulvern) und des hydrolytischen Polymerabbaus von Kunststoffschmelze sowie ein Sensor zur Überwachung von Farbveränderungen der Kunststoffschmelze. Die Sensoren liefern im Vergleich mit den Referenzverfahren gut reproduzierbare Ergebnisse und bieten noch Potential für weitere Entwicklungsstufen. Durch die spezialisierte Anwendung sind die Sensoren deutlich günstiger als klassische spektroskopische Lösungen verfügbar. Zudem ist auch die zukünftige Nutzung des Systems in weiteren Einsatzfeldern wie z. B. der Lebensmittel- und Pharmaindustrie denkbar.

## Danksagung

Die Entwicklung des Prüfgeräts wurde über die Arbeitsgemeinschaft industrieller Forschungsvereinigungen (AiF) im Rahmen des Programms zur Förderung des zentralen Innovationsprogramms Mittelstand (ZIM) vom Bundesministerium für Wirtschaft und Energie (BMWi) aufgrund eines Beschlusses des Deutschen Bundestages gefördert (ZF4026601RE5). Wir bedanken uns für die finanzielle Unterstützung.

## Literaturnachweis

- [1] I. Alig, D. Fischer, D. Lellinger, B. Steinhoff: Combination of NIR, Raman, Ultrasonic and Dielectric Spectroscopy for In-Line Monitoring of the Extrusion Process, *Macromol. Sy.* 230, 51-58 (2005); doi: 10.1002/masy.200551141
- [2] T. Hochrein, I. Alig: Prozessmesstechnik in der Kunststoffaufbereitung, Würzburg: Vogel Buchverlag (2011)
- [3] M. Hesse, H. Meier, B. Zeeh: Spektroskopische Methoden in der organischen Chemie, Stuttgart: Thieme-Verlag (2005)
- [4] J. Workman, L. Weyer: Practical Guide to Interpretative Near Infrared Spectroscopy, New York: CRC Press (2007)
- [5] M. Fukuda, M. Miyagawa, H. Kawai, N. Yagi, O. Kimura, T. Ohta: Fundamental Studies on the Interactions between Moisture and Textiles V. FT-IR Study on Moisture Sorption Isotherm of Nylon 6, *Polym. J.* 19(7), 785-804 (1987); doi: 10.1295/polymj.19.785
- [6] W. Camacho, A. Vallés-Lluch, A. Ribes-Greus, S. Karlsson: Determination of Moisture Content in Nylon 6,6 by Near-Infrared Spectroscopy and

- Chemometrics, *J. Appl. Polym. Sci.* 87, 2165-2170 (2003); doi: 10.1002/app.11595
- [7] O. R. Dumitrescu, D. C. Baker, G. M. Foster, K. E. Evans: Near Infrared Spectroscopy for In-line Monitoring during Injection Moulding, *Polym. Test.* 24, 367-375 (2005); doi: 10.1016/j.polymertesting.2004.10.003
- [8] W. Becker, E. Inone-Kauffmann, W. Eckl, N. Eisenreich: Near Infrared Spectroscopy for In-Line Control of Biopolymer Processing, *AIP Conf. Proc.* (2007)
- [9] H. Shinzawa, M. Nishida, T. Tanaka, W. Kanematsu: Accelerated Weathering-Induced Degradation of Poly(Lactic Acid) Fiber Studied by Near-Infrared (NIR) Hyperspectral Imaging, *Appl. Spectrosc.* 66(4), 470-474 (2012); doi: 10.1366/11-06540
- [10] Y. Wang, B. Steinhoff, C. Brinkmann, I. Alig: In-line Monitoring of the Thermal Degradation of Poly(L-lactic acid) during Melt Extrusion by UV-vis Spectroscopy, *Polymer* 49, 2008, 1257-1265 (2008); doi: 10.1016/j.polymer.2008.01.010
- [11] K. A. Bakeev: Near-Infrared Spectroscopy as a Process Analytical Tool, Part II: At-line and On-line Applications and Implementation Strategies, *Spectroscopy* 19(1), 39-42 (2004)
- [12] Endress+Hauser GmbH+Co. KG: Prozessphotometer, Kompetenz in der Flüssigkeitsanalyse (2016)
- [13] R. Szedlak, A. Harrer, M. Holzbauer, B. Schwarz, J. P. Waclawek, D. MacFarland, T. Zederbauer, H. Detz, A. M. Andrews, W. Schrenk, B. Lendl, G. Strasser: Remote Sensing with Commutable Monolithic Laser and Detector, *ACS Photonics* 2016(3), 1794-1798 (2016); doi: 10.1021/acsphotonics.6b00603
- [14] M. Bauer, D. Beilke, H. Nitsche, N. Halmen, C. Kugler, T. Hochrein, M. Bastian, A. Bogomolov: Spektroskopische Sensoren zur Überwachung von Extrusionsprozessen, Qualitätsgipfel Kunststoff 2017, Würzburg (2017)
- [15] H. Nitsche, N. Halmen: Neues preiswertes und modulares Messsystem für die Qualitätssicherung in der Kunststoffindustrie, *Extrusion*, 07 (2018)
- [16] BASF SE: Ultramid B27E, Materialdatenblatt (2008)
- [17] SABIC: SABIC PET BC112, Materialdatenblatt (2015)
- [18] Aboni GmbH: HydroTracer FMX/FLV, Wassergehaltsbestimmung in Feststoffen (2017)