

Mittendrin statt nur dabei

Echtzeitüberwachung von Polymeren während der Extrusion für effektivere Compoundierung

Während der Kunststoffextrusion müssen qualitätssichernde Maßnahmen kontinuierlich und zuverlässig überwacht werden. In zwei europäischen Forschungsprojekten wurden für die Materialcharakterisierung drei robuste, praxistaugliche und vergleichsweise einfache Online-Messverfahren entwickelt. In diesem Beitrag wird der aktuelle wissenschaftliche Stand der Echtzeitüberwachung in der Extrusion vorgestellt.

Die Materialcharakterisierung während der laufenden Compoundierung vermeidet Fehlchargen und ermöglicht eine kosten- und zeitsparende Entwicklung neuer Werkstoffe. Qualitätsschwankungen im Prozess können mit Online-Messmethoden frühzeitig erkannt und korrigiert werden. Bisher führte der in der Herstellung von „konventionellen“ Kunststoffcompounds meist gewählte Ansatz von Druck- und Temperaturüberwachung, kombiniert mit zeitversetzter Offline-Analytik, potenziell zu einer hohen Ausschussrate. Daher arbeitet das Fraunhofer-Institut für Chemische Technologie ICT, Pfinztal, an neuen Charakterisierungsmethoden, die an Compoundierprozesse adaptierbar sind. Verschiedene Prozesse, wie z. B. die reaktive Extrusion von PLA oder die Nanocompoundherstellung, werden dazu validiert. In **Tabelle 1** sind die drei untersuchten Messtechniken sowie die zugehörigen Messgrößen zu sehen, die im Folgenden näher vorgestellt werden.

Zuverlässiges Datenmaterial durch spektroskopische Messungen

Die Spektroskopie ermöglicht Rückschlüsse auf bestimmte Werkstoffeigenschaften, indem eine eingehende elektromagnetische Strahlung stoffspezifisch absorbiert wird. Die Auswertung der Frequenzen der reflektierten Strahlung erlaubt eine Aussage über bestimmte Eigenschaften des zu untersuchenden Materials. Die unterschiedlichen Spektroskopiearten variieren da-

bei in der Wellenlänge der verwendeten Strahlung und den hieraus gewonnenen Informationen. Als Beispiele mit Bezug zur Prozessanalytik sind vor allem die Nah-Infrarot-Spektroskopie (NIR) und die Raman-Spektroskopie zu nennen.

Einmal optimiert, kann die Datenauswertung in Echtzeit von angepassten Auswerteroutinen durchgeführt werden, wodurch die Fülle der in den Spektren aufgezeichneten Informationen verdichtet wird. Dazu im Folgenden drei aktuelle Beispiele der Spektroskopie aus dem Auf-

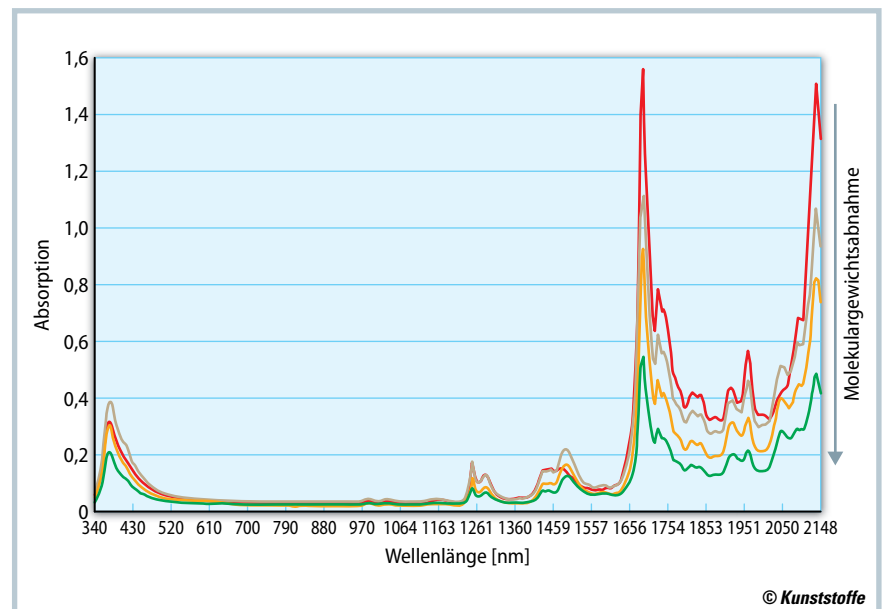


Bild 1. Im Prozess gemessene NIR-Spektren bei abnehmendem Molekulargewicht des Produkts (Quelle: Fraunhofer ICT)

Messtechnik	Anwendung
Spektroskopie (NIR/Raman), dielektrische Messung	Eingangskontrolle/Reaktionskontrolle, Formulierung, Dispergierung
Viskosimetrie	Viskosität, Eingangskontrolle/Reaktionskontrolle, Materialabbau
Elektrischer Widerstand	Leitfähigkeit der Schmelze

Tabelle 1. Online-Charakterisierungsmethoden mit zugehörigen Messgrößen für den Compoundierprozess (Quelle: Fraunhofer ICT)

gabenfeld des Fraunhofer ICT, die dies veranschaulichen.

Konstante Ausgangsqualität kann nicht vorausgesetzt werden

Eine früh im Prozess ansetzende Analyse ist unter anderem gut geeignet, um Eingangsqualitäten sicherzustellen. Abhängig von den zu verarbeiteten Materialien kann etwa die Feuchtigkeit des Materials ein kritischer Faktor sein. Mit den eingesetzten spektroskopischen Verfahren konnten beispielsweise Schwankungen des Feuchtgehalts von 300 ppm in einem kommerziellen PLA-System nachgewiesen werden. Im Produktionsalltag wird dabei neben der eingehenden Materialqualität unter anderem auch die ordnungsgemäße Funktion und Durchführung von vorgelagerten Trocknungsprozessen sichergestellt. Ähnliche Fragestellungen können mittels NIR-Spektroskopie auch beim Einsatz von Rezyklaten oder Naturstoffen im Herstellungsprozess beantwortet werden. Beide Ausgangsstoffe können mit großen Schwankungen der Eingangsqualität belegt sein, die nur zu einem gewissen Teil im Prozess toleriert und kompensiert werden können. Auch hier verhindert eine früh eingesetzte Materialanalytik die Produktion von Fehlchargen.

Ebenso kann die finale Produktsammensetzung mittels spektroskopischer Messmethoden validiert und lückenlos dokumentiert werden. Es konnte bereits gezeigt werden, dass die Abweichung von vorgegebenen Additivgehalten in einer Größenordnung von nur 0,25% mittels der Spektroskopie detektiert werden kann. Auch die Überwachung der Zusammensetzung von Polymerblends, also das Bestimmen der Anteile verschiedener Polymere im Gesamtsystem, konnte bereits gezeigt werden. Mit dieser Flexibilität eignen sich spektroskopische Qualitätskontrollen für eine Vielzahl von Anwendungen, in denen die

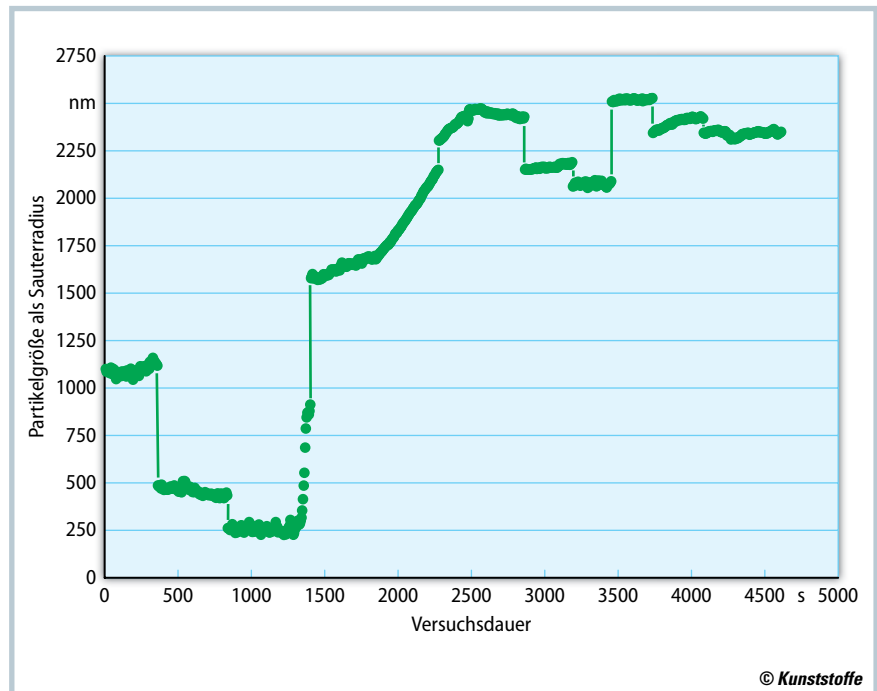


Bild 2. Claypartikelgröße, dargestellt für verschiedene Prozessparameter in einem mit dem Prozesshilfsmittel Priex additivierten Polypropylen (Quelle: Fraunhofer ICT)

Produktqualität gewährleistet und dokumentiert werden soll.

Spektroskopie macht chemische Veränderung sichtbar

Chemische Änderungen im Compound können ebenso durch spektroskopische Methoden verfolgt werden. Ein aktuelles Beispiel ist die Überwachung des (unerwünschten) Polymerabbaus: Gerade in Rezyklatsystemen mit Restfeuchtigkeit nimmt die Materialqualität bei zu harschen Verarbeitungsbedingungen stark ab. Die im System enthaltene Restfeuchte greift dabei die Polymerketten an, spaltet sie und verkürzt sie unkontrolliert, was sich in verringerter Viskosität und Schmelzfestigkeit sowie verschlechterten Materialeigenschaften bemerkbar macht. Es konnte gezeigt werden, dass der Abbau der Polymerketten, also des Molekulargewichts, in Echtzeit und online

direkt im Extrusionsprozess gemessen werden kann. Dazu wurden verschiedene Polyestersysteme gezielt durch eine Reaktivextrusion abgebaut und sehr definiert das Polymer geschädigt, wie es sonst undefiniert und ungewünscht bei der Verarbeitung von zu feuchten Materialien auftritt. **Bild 1** zeigt exemplarisch einige sich mit abnehmendem Molekulargewicht verändernde Spektren. Diese Änderung kann mittels mathematischer Datenverarbeitung quantifiziert werden und in ein Vorhersagemodell umgewandelt werden.

Auch der umgekehrte Prozess, der Aufbau des Molekulargewichts, konnte verfolgt werden. Im europäischen Forschungsprojekt InnoREX (siehe **Infokasten**) wurde in Echtzeit die Polymerisation des Biokunststoffs PLA an verschiedenen Punkten im Extruder entlang des Reaktionswegs beobachtet und so nicht nur ein Prozessverständnis erlangt, sondern »

Verbundprojekte im Profil

Um die Entwicklungszeiten für neue Polymere zu reduzieren, wurde im europäischen Verbundprojekt **InnoREX** eine Online-Charakterisierungsstrategie für die Reaktivextrusion erarbeitet. Die Forscher des Konsortiums evaluierten die Polymerisation von Polylactid (PLA) im kontinuierlichen Doppelschneckenextruder in Echtzeit mittels Viskositätsmessungen und spektroskopischen Messmethoden. Was auf diese Weise eine schnelle Aussage über die vorgenommenen Prozessänderungen ermöglichte, kann im Produktionsalltag ein sofortig einschätzbares Gut/Ausschuss-Signal generieren. Für Verarbeiter bedeutet dies weniger Ausschuss und gleichbleibende Produktqualität selbst bei schwankenden Eduktqualitäten. Gleiches gilt für die Verarbeitung von Nanocomposites. Auch hierfür wurde im europäischen Verbundprojekt **NanoOnSpect** ein industrietaugliches Analyse-Werkzeug entwickelt, das die Charakterisierung von polymeren Compounds hinsichtlich ihrer Zieleigenschaften bereits während der laufenden Produktion erlaubt. Mehr dazu auch unter

» www.kunststoffe.de/666498

Die Autoren

Dipl.-Chem. Björn Bergmann ist Gruppenleiter Compounding/Extrusion im Produktbereich Polymer Engineering am Fraunhofer-Institut für Chemische Technologie ICT, Pfinztal;

Bjoern.Bergmann@ict.fraunhofer.de

Dipl.-Ing. Irma Mikonsaari ist ebenfalls im Produktbereich Polymer Engineering am Fraunhofer ICT tätig;

irma.mikonsaari@ict.fraunhofer.de

Viktor Guschin, Patrick Weiss sowie **Sascha Baumann** sind auch am Fraunhofer ICT beschäftigt

Service

Digitalversion

» Ein PDF des Artikels finden Sie unter www.kunststoffe.de/1388470

English Version

» Read the English version of the article in our magazine *Kunststoffe international* or at www.kunststoffe-international.com

auch der Reaktionserfolg sowie die Produktqualität sichergestellt. Mittels spektroskopischer Methoden konnte gezeigt werden, dass in verschiedenen Materialsystemen jeweils eine charakteristische Änderung des Spektrums erfolgt, aus der sich direkt auf das Molekulargewicht zurückrechnen lässt.

Dispergierung von Füllstoffen bestimmen

Bekommt ein Polymercompound durch Füllstoffe eine zusätzliche Funktionalität, so ist die gleichmäßige Verteilung und Dispergierung der Füllstoffe für eine homogene Produktqualität unabdingbar. Diese kann während des Compoundierprozesses ebenfalls mittels NIR-Spektroskopie oder dielektrischer Messung charakterisiert werden. Durch die NIR-Spektroskopie wird die Intensitätsabnahme bzw. die Eigenreflexion der IR-Strahlung beim Durchqueren des Compounds betrachtet.

Unter Anwendung beispielsweise der Mie-Theorie auf die NIR-Spektren kann hieraus eine durchschnittliche Partikelgröße errechnet werden. **Bild 2** zeigt beispielhaft die Auswertung der NIR-Spektren für einen Compound bestehend aus organisch modifizierten Schichtsilikaten (Nanoclays) in Polypropylen. Aufgetragen sind verschiedene Prozessparameterinstellungen (Durchsatz – Konzentration – Schneckendrehzahl) und die resultierende Partikelgröße (als Sauterdurchmesser). So konnte schnell das effektivste Prozessfenster für

die jeweils gewünschte Partikelgröße erarbeitet werden.

Wird die Dielektrizitätsmessung zur Bestimmung der Homogenität der Produktqualität angewandt, bewirkt die Veränderung der Füllstoffverteilung eine Änderung der dielektrischen Eigenschaften des Compounds, wodurch sich auch Reflexion, Transmission und Absorption des angelegten Mikrowellensignals ändern. Im Gegensatz zu den industriell bereits gefertigten optischen Spektroskopieverfahren befinden sich die dielektrischen Messverfahren zur Qualitätskontrolle bei der Compoundierung noch in der Entwicklung. Im Projekt NanoOnSpect (siehe **Infokasten**) konnten bereits klare Zusammenhänge zwischen der Schneckendrehzahl als Größe für die eingebrachte Scherenergie und dem Mikrowelleneigenreflexionssignal im verwendeten Materialsystem „Nanoclay in Polypropylen“ festgestellt werden. Dies ist in **Bild 3** gezeigt. Man erkennt ein Abnehmen der Signalstärke und eine Verschiebung des Minimums mit der Zunahme der Scherenergie.

Viskositätsmessung mit Kapillarmessmethoden

Mittels Echtzeit-Viskosimetrie lässt sich lückenlos die dynamische Viskosität der Polymerschmelze während der Produktion verfolgen. Für diese Prozessanalytik bieten sich robuste und verfügbare Kapillarmessmethoden an. In diesen presst eine Zahnradpumpe einen Teilstrom der Polymerschmelze aus dem Hauptschmelzekanal durch eine definierte Schlitzkapil-

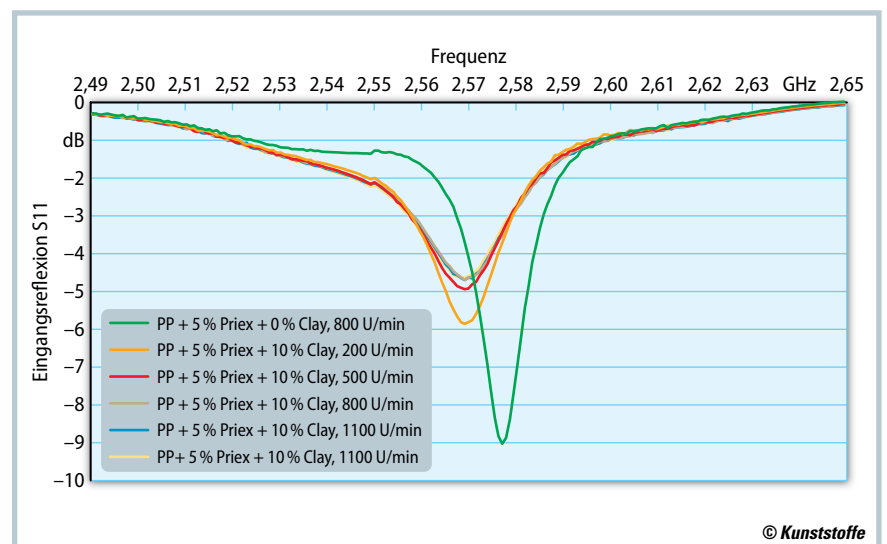


Bild 3. Mikrowelleneigenreflexion in Abhängigkeit der Scherenergie (Quelle: Fraunhofer ICT)

Bild 4. Im Prozess gemessene dynamische Viskosität, aufgetragen gegen das Molekulargewicht des untersuchten Materials (Quelle: Fraunhofer ICT)

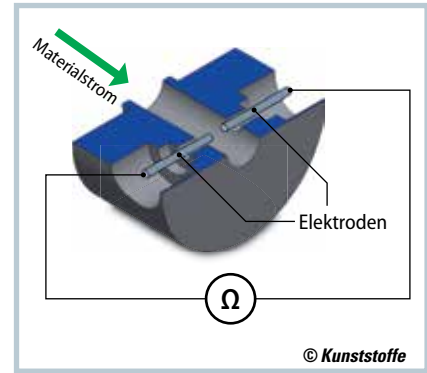
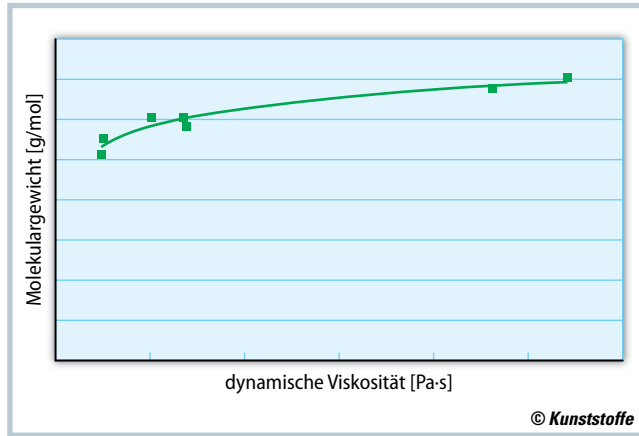


Bild 5. Messung des elektrischen Widerstands der Schmelze (Quelle: Fraunhofer ICT)

lare, in der die Schmelzetemperatur und der Schmelzedruck an zwei Orten erfasst werden. Basierend auf dem Gesetz von Hagen-Poiseuille, lässt sich hieraus die dynamische Viskosität des Materials errechnen. Die entsprechende Umrechnung erfolgt direkt, sodass dem Anwender als Ausgangsgröße die dynamische Viskosität ausgegeben wird.

Auch im Forschungsalltag können mithilfe der Viskosimetrie Antworten auf komplexe Fragestellungen gefunden werden: Im InnoREX-Projekt wurde hochmolekulares PLA mittels Reaktivextrusion im Doppelschneckenextruder synthetisiert. Durch die Online-Viskosimetrie konnte hierbei gezeigt werden, dass sowohl der Parameter Molekulargewicht wie auch der Restgehalt an Monomer, das in diesem Fall wie ein Weichmacher wirkt, einen Einfluss auf die resultierende Materialviskosität besitzen. So konnten in diesem Forschungsprojekt mittels Echtzeit-Viskosimetrie unmittelbar während der Versuchsdurchführung die Prozessparameter optimiert werden

und ohne langwierige nasschemische Analytik die Ergebnisse jedes Experiments bewertet werden. **Bild 4** verdeutlicht den im Prozess gefundenen Zusammenhang zwischen der Materialqualität und der Viskosität.

Zur Kontrolle der elektrischen Leitfähigkeit entwickeltes Messgerät

Ein Forschungsfeld am Fraunhofer ICT bildet die Entwicklung von elektrisch leitfähigen Nanocompounds. Zur schnellen Material- und Prozessoptimierung wurde ein Online-Messgerät zur Messung des elektrischen Widerstands der Schmelze entwickelt. Dabei wird der elektrische Widerstand des Materialstroms mithilfe von gegenüberliegend angebrachten Sensoren aufgenommen. In umfangreichen Versuchsreihen wurde eine Korrelation erarbeitet, mit der der elektrische Widerstand der Schmelze in die elektrische Leitfähigkeit des erkalteten Materials umgerechnet werden kann. So können zielgerichtet Prozessparameter für die Mate-

rialeigenschaft „elektrische Leitfähigkeit“ optimiert bzw. die Stabilität des Prozesses beobachtet werden. **Bild 5** zeigt die Prinzipskizze der Messmethode.

Zusammenfassung

Der Compoundierprozess kann auf vielfältige Weise mit robuster, praxistauglicher Online-Qualitätskontrolle verfolgt werden. Nach der technischen Machbarkeitsstudie muss eine individuelle Wirtschaftlichkeitsbetrachtung im Unternehmen erfolgen, die die Anschaffungskosten der Sensorik mit den eingesparten Ressourcen vergleicht. In den durchgeführten EU-Projekten konnte gezeigt werden, dass die Komplexität der benötigten Analysetechnik stark reduziert werden kann, wenn bestimmte Leitsignale für die Beurteilung der Qualität ausschlaggebend sind. Dadurch verringert sich nicht nur die zu tätige Investition, auch für die Datenauswertung sind keine besonderen Kenntnisse mehr erforderlich. ■