



Mit Lichtgeschwindigkeit in den Prozess

Inline-Anwendungen der optischen Spektroskopie beschleunigen die Prozess- und Produktkontrolle

Für die spektroskopische Messtechnik gibt es ein großes Anwendungsfeld in der Kunststoffverarbeitung. Bisher halten sich die Anwender jedoch mit der Anschaffung von Prozessanalytik zurück. Dabei lassen sich sowohl im nahinfraroten als auch im sichtbaren Spektralbereich Messmethoden smart und robust direkt in den Prozess integrieren.

Heute gelten die Instrumente der optischen Spektroskopie für den Einsatz in Produktionsumgebungen oft noch nicht als ausreichend robust. Ebenso sind die Messergebnisse nicht immer leicht oder eindeutig zu interpretieren und die Bedienung erfordert häufig geschultes Personal. Hinzu kommen teils hoher Aufwand für die Prozessintegration und hohe Investitionskosten für eine solche Messtechnik – alles Gründe, die gegen Anschaffung und Dauerbetrieb sprechen. Es gibt jedoch bereits pragmatische Spektroskopiesysteme, die den erhofften Plug-and-play-Lösungen recht nahe kommen und das sperrige aka-

demische Image der spektroskopischen Prozesssensorik relativieren. Einige Beispiele für konkrete Entwicklungen werden im Folgenden vorgestellt.

Farben in kontinuierlichen Prozessen inline messen

Die optischen Anforderungen an Kunststoffherzeugnisse speziell für den Konsum- und den Automotive-Bereich nehmen kontinuierlich zu. Nicht nur Hersteller, sondern auch Kunden stellen höhere optische Anforderungen an die Produkte. Die Farbe gilt

dabei als eines der signifikantesten Qualitätskriterien. Messtechnisch stellt die Farbmessung große Herausforderungen an die korrekte Paarung von Messmethode und Prüfkörper sowie nicht zuletzt an eine nachvollziehbare Dokumentation der Messungen. Das Ergebnis einer Farbmessung liefert mit der Farbinformation sämtliche Aussagen über optische Eigenschaften wie Transluzenz, Glanz und Struktur des Probekörpers. Einzig auf der Basis des Messergebnisses lassen sich diese Effekte jedoch kaum separieren und ihren Ursachen zuordnen.

Eine Integration von Farbmessmethoden in den Kunststoffverarbeitungsprozess umgeht diese Problematik über Relativmessungen an unterschiedlichen Stationen der Prozesskette (inline, online oder atline, vgl. **Kasten S. 135** zur Taxonomie) und ermöglicht damit eine effiziente und beschleunigte Prozesskontrolle [1, 2]. Vor der Integration in den Prozess muss die Messmethode genau auf das Messmedium abgestimmt werden. Gelingt dies, so kann die Änderung der Farbattribute als sensibler Indikator für Prozessschwankungen eingesetzt werden.

Die Ursachen für messbare Farbschwankungen sind vielfältig und eine präzise Prozessanalyse erlaubt eine Interpretation ihrer Ursachen. Speziell bei einer Inline-Beurteilung der Farbattribute von thermoplastischen Compounds muss z. B. die Temperaturabhängigkeit ihrer optischen Eigenschaften berücksichtigt werden. Über eine Korrelation und darauf folgende Kompensation der temperaturabhängigen Farberscheinung im Prozess kann eine Vorhersage der Farberscheinung bei Raumtemperatur und damit der finalen Farbe des Produkts erfolgen.



Bild 1. Blick auf die Schmelze: Farbmesssonde mit sphärischem Saphirfenster und Gewinde (1/2" 20 UNF) für den Einsatz in Extrusionsanlagen (© ColVisTec)

Für Inline-Untersuchungen zur Farbmessung in der Schmelze lassen sich die faseroptischen Reflexions- und Transmissionssonden der ColVisTec AG, Berlin-Adlershof, einsetzen. Die Faseroptik wird dazu in eine Edelstahlhülse eingebracht und hat durch das sphärische Beobachtungsfenster aus Saphirglas Kontakt zur Schmelze (**Bild 1**). An verschiedenen »

Extrudertypen lassen sich die Farbmesssonden, ähnlich wie Druck- oder Temperatursonden, direkt nach den Schnecken- spitzen oder in der Düsenplatte in den Compounder integrieren. Das Messprinzip beruht auf einem Abgleich der eingestrahelten Strahlung mit der reflektierten oder transmittierten Strahlung.

Die Kalibration erfolgt vor Beginn der Messung anhand von Kalibrierstandards. Die Messintervalle sind modulierbar und eine annähernd Echtzeit entsprechende Verfügbarkeit der Messergebnisse ermöglicht eine nahezu kontinuierliche grafische Dokumentation der Farbsituation im Prozess über Spektralwerte oder Farbwerte nach CIE $L^*a^*b^*$. Eine Erweiterung der Sondenfunktion auf eine ortsgleiche und simultane Messung von Farbe und Temperatur im Prozess befindet sich bereits in der Testphase. Die Messgeräte sind mit aktuellen Schnittstellen (z.B. OPC-UA) ausgestattet und können folglich auch in eine übergeordnete Datenerfassung oder Prozessregelung integriert werden.

Die Autoren

Die Autoren sind Mitarbeiter der Arbeitsgruppe Prozessmesstechnik im Bereich Produkte und Prozesse der Forschung und Entwicklung am SKZ, die sich seit 2015 in unterschiedlichen Fachbereichen mit der Entwicklung prozessoptimierter Messtechnik für Verarbeitungsprozesse und Qualitätssicherungsverfahren beschäftigen:

Dr. rer. nat. Dorothea Marquardt (optische Spektroskopie und Prozessintegration); d.marquardt@skz.de,

Dipl.-Ing. (FH) Franziska Eichhorn (Softwareentwicklung und Thermographie),

Norbert Halmen, M.Sc. (NMR-Relaxometrie und Spektroskopie),

Dipl.-Ing. Christoph Kugler (maschinelles Lernen und Industrie 4.0); c.kugler@skz.de.

Dr. rer. nat. Thomas Hochrein (Dipl.-Phys.) gründete 2009 den Forschungsschwerpunkt Messtechnik am SKZ und ist seit 2017 Geschäftsführer der SKZ - KFE gGmbH in Würzburg.

Prof. Dr. Martin Bastian ist Institutsdirektor des SKZ.

Dank

Die gezeigten Ergebnisse beruhen auf unterschiedlichen Forschungsvorhaben (Förderkennzeichen: KF2012542GZ3, ZF4026607CM5, ZF4026602TA, ZF4026601RE5, KF2012545BN3) die über die Arbeitsgemeinschaft industrieller Forschungsvereinigungen „Otto von Guericke“ e.V. (AiF) im Rahmen des „ZIM – Zentrales Innovationsprogramm Mittelstand“ vom Bundesministerium für Wirtschaft und Energie (BMWi) aufgrund eines Beschlusses des Deutschen Bundestags gefördert wurden. Wir danken dem BMWi für die Finanzierung der Forschungsvorhaben.

Service

Literatur & Digitalversion

- Das Literaturverzeichnis und ein PDF des Artikels finden Sie unter www.kunststoffe.de/6666428

English Version

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

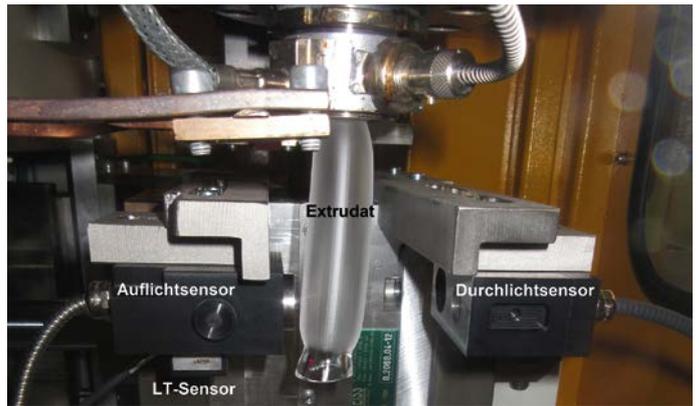


Bild 2. Einbausituation des Farbmesssystems in der Blasformmaschine

(© SKZ)

Verweilzeit von Materialien bestimmen

Die Verweilzeit für Extrusionsprozesse beschreibt den Zeitraum zwischen dem Eintritt eines Materialteilchens in den Extruder bis zum Zeitpunkt des Austritts. Durch das komplexe Strömungsverhalten in Extrudern ergibt sich aufgrund der großen Zahl von Bahnen, die die Teilchen durchlaufen, eine Verweilzeitverteilung. Die Kenntnis der Verweilzeit ist nicht nur in der Kunststoffindustrie für sämtliche Extrusionsanwendungen von enormer Bedeutung, sondern z.B. auch in der Lebensmittel- und Pharmaindustrie, wo häufig besonders wärmeempfindliche Materialien verarbeitet werden. Daher muss die Zeit, in der sich ein Stoff innerhalb des Reaktionsvolumens befindet, genau bekannt sein, um den Reaktionsablauf richtig steuern und neue Prozesse rasch entwickeln zu können [3].

Die Betriebsparameter eines Extruders spannen hierbei einen vieldimensionalen Raum auf (z.B. Drehzahl, Temperaturen, Durchsatz, Materialzusammensetzung, Schneckenkonfiguration), in dem für jeden Prozess je nach Parameterkombination die Verweilzeit bestimmt werden muss. Eine Aussage über das Verweilzeitspektrum in Abhängigkeit der Verfahrensparameter und des Materials ist wichtig für die Anpassung und Optimierung des Extrusionsprozesses im jeweiligen Anwendungsfall [3, 4]. In Extrudern wird die Verweilzeit meist mit einer Markierungssubstanz (sog. Tracer) bestimmt, einem Farbmittel, das beispielsweise dem Haupteinzug zugegeben wird, falls nicht schon ein im Verarbeitungsmedium ohnehin enthaltener Bestandteil als Tracer verwendet werden kann. Als Ergebnis lässt sich grafisch eine poissonverteilte zeitabhängige Konzentrationsänderung des Tracers bestimmen und aus dieser Verteilungsfunktion werden die minimale, mittlere und maximale Verweilzeit ermittelt.

In Kooperation mit ColVisTec wurde 2016 am SKZ auf der Basis der Inline-Farbmesssonden die Entwicklung einer Methode zur automatisierten Verweilzeitcharakterisierung abgeschlossen. Besonders vorteilhaft hierbei ist, dass der farbige Tracer nicht manuell zugegeben werden muss, sondern automatisiert zudosiert werden kann. Nach Messung eines Versuchspunkts wird automatisch auf den nächsten Parametersatz gewechselt und die nächste Messung durchgeführt.

Eine klassische Bestimmung von Verweilzeiten über fraktionierte Probenentnahme und Analyse kann viele Tage und einen hohen Personaleinsatz erfordern. Mit der automatisierten Ver-

weilzeitmessung auf Basis von farbigen Tracern und der In-line-Detektion von relativen Farbänderungen über den zeitlichen Verlauf gelingt es jedoch, die Dauer der Verweilzeitbestimmung von Extrusionsprozessen – abhängig von der Anzahl der Betriebspunkte – auf wenige Stunden zu reduzieren.

Inline-Farbmessung bei diskontinuierlichen Prozessen

Für die automatisierte Farbmessung im diskontinuierlichen Prozess des Extrusionsblasformens entstand in einer Kooperation zwischen der ColorLite GmbH, Katlenburg, und dem SKZ der Prototyp einer In-line-Methode zur kombinierten Messung von Transmission und Reflexion am extrudierten Schmelzeschlauch. Als Modellmaschine wurde eine Extrusionsblasformmaschine der Hesta Blasformtechnik GmbH & Co KG, Schwäbisch-Gmünd, mit vertikalem Extruder und einem Werkzeug für Trinkflaschen eingesetzt. Es wurden Materialsysteme aus Polyethylen geringer Dichte (PE-LD) und handelsüblichen Farbmasterbatches unterschiedlicher Farben verwendet. Die Einfärbung erfolgte über eine volumetrische Dosierung. Die faseroptische Messtechnik wurde platzsparend im Bauraum der Blasformmaschine integriert. Für beide Messgeometrien (Transmission und Reflexion) ließ sich eine LED-Lichtquelle verwenden. Der Sensor war auf dem verfahrbaren Werkzeug angebracht (**Bild 2**).

Das Messprinzip besteht darin, dass ein Lasertriangulations-sensor (LT-Sensor) die Messung auslöst, sobald der extrudierte

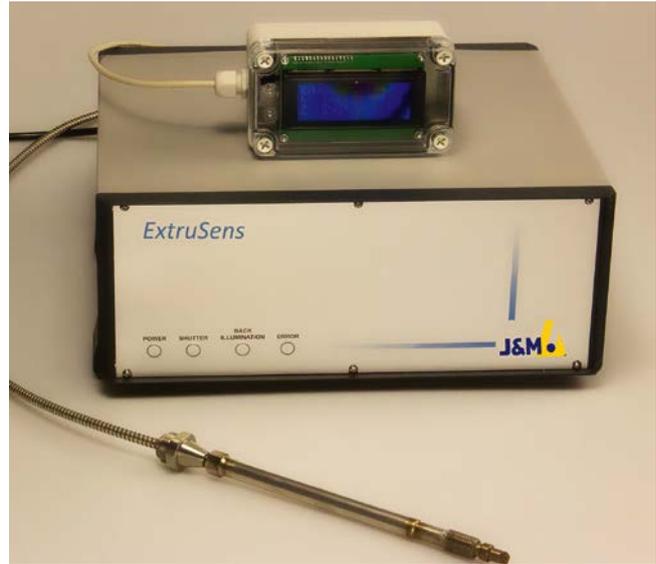


Bild 3. ExtruSens-Spektroskopiesystem mit faseroptischer Sonde

(© J&M Analytik AG)

Schmelzeschlauch die Messstelle erreicht. Die maximale Messdauer beträgt ca. 5 s und richtet sich nach der Extrusionsgeschwindigkeit des Schmelzeschlauchs. Entlang einer vertikalen Messstrecke werden innerhalb der Messdauer 26 bis 28 Messungen »



Bild 4. AddiCheck-Messsystem für Extrusionsanwendungen (© Göttfert Werkstoff-Prüfmaschinen)

ausgelöst, deren Ergebnis gemittelt wird. Während die Messergebnisse der Reflexionsmessungen für vollständig deckende Einfärbungen konsistent und auswertbar waren, zeigten die Transmissionsmessungen bereits bei uneingefärbtem Material über den Durchstrahlungsbereich von doppelten Wandstärken des Vorformlings einen hohen Intensitätsverlust der transmittierten Strahlung, sodass zunächst noch keine Auswertung der Messung möglich war. Für einen zukünftigen Einsatz des Messgeräts für Transmissionsmessungen sollte die Intensität der Beleuchtungsquelle erhöht werden, um diese Streuverluste auszugleichen.

Das Messgerät wurde in der Entwicklungsphase als modulares Gerät aus Transmissions- und Reflexionseinheit konzipiert, sodass es für ein breites Materialspektrum eingesetzt werden kann. Das marktreife Produkt wird sowohl als kombiniertes Modul als auch in den einzelnen Funktionseinheiten als Aufsicht- und Durchlichtmessgerät erhältlich sein.

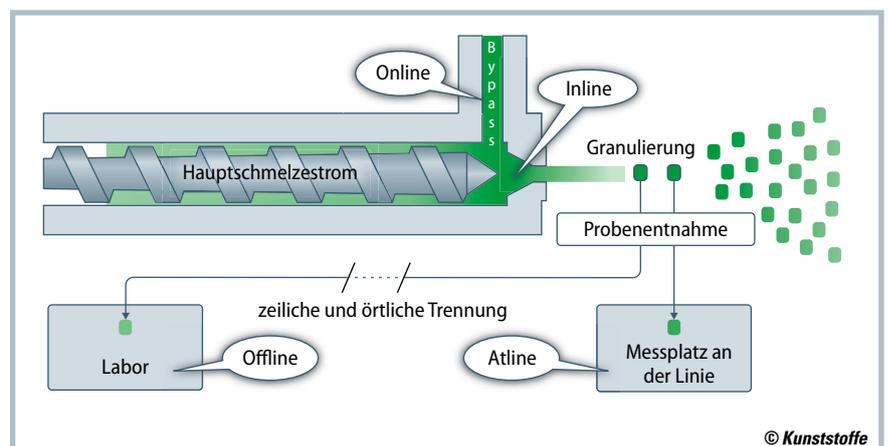


Bild 5. Vergleich der Messstellen im Extrusionsprozess: Inline, Online, Atline und Offline (Quelle: SKZ)

Messung im Nahinfrarotbereich

Der schmale Nahinfrarotbereich (NIR) des elektromagnetischen Spektrums (ca. 780–4000 nm) befindet sich in direkter Nachbarschaft zum sichtbaren Licht (ca. 400–780 nm). Als Strahlungsquellen lassen sich vergleichsweise kostengünstige Halogenlampen und LEDs einsetzen. Die Anwendungsvielfalt der NIR-Spektroskopie für die Prozessanalytik ist beachtlich, da selbst für komplexe Polymere und Gemische bestimmte chemische Informationen über diesen Spektralbereich gut zugänglich sind.

Die Auswertung bedarf jedoch mathematisch-statistischer Methoden, da für NIR-Spektren keine diskreten Zuordnungen der Bandenstrukturen möglich sind. Die Energieabsorption im NIR-Bereich verhält sich nicht nach dem Lambert-Beerschen-Gesetz. Es besteht also kein direktproportionaler Zusammenhang zwischen Absorption und Substanzkonzentration wie bei der UV/VIS-Spektroskopie [5].

Durch NIR-Strahlung werden verschiedene Ober- und Kombinationsschwingungen von Atom-Atom-Bindungen in Molekülen angeregt. In komplexen Molekülen überlagern sich die Schwingungen und es ergeben sich Spektren mit einer verbreiterten Bandenstruktur. Für die Polymeranalytik ist die NIR-Spektroskopie gut geeignet, da in diesem Frequenzbereich vor allem die Obertonschwingungen von H–C, H–N, H–O-Bindungen mit ausreichenden Intensitäten angeregt werden.

Chemometrik und NIR-Spektroskopie

NIR-Spektren werden statt über die klassische Kalibrierung gemäß des Lambert-Beerschen-Gesetzes sowohl qualitativ als auch quantitativ mit chemometrischen Verfahren ausgewertet. Hierzu werden ebenfalls – analog zur klassischen Kalibrierung – Substanzen und Gemische bekannter Zusammensetzung eingemessen und dabei umfangreiche Messdatenvolumina erzeugt. Mit der multivariaten Datenanalyse lassen sich mathematisch-statistisch große Datenmengen sortieren und nach relevanten Informationen filtern. Aus der relevanten verbliebenen

und reduzierten Datenmenge werden Gesetzmäßigkeiten abgeleitet und modelliert. Diese Modelle wiederum übernehmen für die Chemometrie die Aufgabe einer Kalibrierfunktion. Mithilfe der chemometrischen Modelle lassen sich anschließend Messwerte vergleichen und bewerten [5, 6]. Die NIR-Spektroskopie und die chemometrischen Auswertungsverfahren eröffnen mit der pragmatischen und beschleunigten Verarbeitung großer Datenmengen vielseitige Anwendungen für die Prozessanalytik.

Aufgrund der breiten Anwendungsvielfalt müssen maßgeschneiderte Einsatzbereiche in Kombination mit einer einfachen und intuitiven Handhabung angeboten werden. Diese reduzieren die Investitionskosten des Unternehmens in Messtechnik und Mitarbeiterschulungen.

NIR/VIS-Inline-Analytik für die Compoundierung

In Kooperation mit der J & M Analytik AG, Esslingen, einem Hersteller für faseroptische Messsysteme, entwickelte das SKZ eine preisgünstige und gleichzeitig sehr selektive NIR/VIS-Sonde für den Inline-Einsatz in Compoundierprozessen (**Bild 3**). Das Extrusens-System ist für den industriellen Dauereinsatz in Extrusionsprozessen ausgelegt. Die Ausgabe der Messwerte in Echtzeit wird für drei konkrete Anwendungen aufbereitet:

- Quantitative Bestimmung der Restfeuchte in der Kunststoffschmelze,
- Polymerabbau von z.B. Polyethylenterephthalat (PET) und Polylactid (PLA),
- Farbumschlag für Spülvorgänge und Chargenwechsel.

Die Feuchte hat besonders für wasseraffine und hydrolyseempfindliche Polymere wie Polyamid (PA), Polyethylenterephthalat (PET) und Polylactid (PLA) einen hohen Einfluss auf die Materialqualität, denn ein zu hoher Feuchtegehalt in der Polymerschmelze kann während des Verarbeitungsprozesses zu Blasenbildung und einem hydrolytischen Polymerabbau führen. Mit dem entwickelten Extrusens-System ist eine Bestimmung der Feuchte in Bezug auf Genauigkeit und Nach- »

weisgrenzen mit Laborverfahren wie der Kalziumhydrid-Methode vergleichbar. Der Feuchtegehalt ist ebenso eine Kenngröße für die Güte der Granulatvortrocknung oder die Prozessentgasung.

Auch beim Recycling von unterschiedlichen Kunststoffen durch Waschen und Schwimmtrennung ist der Einsatz eines Feuchtesensors sinnvoll. Darüber hinaus lässt sich das Gerät in der Forschung und Entwicklung bei der Materialentwicklung von neuen Rezepturen und der Wirksamkeitsprüfung neuer Stabilisatoren einsetzen, da eine Polymerdegradation erkannt und über ein einfaches Ampelsystem signalisiert werden kann, sodass es möglich ist, umgehend gegenzusteuern.

Als dritte Funktion arbeitet die Sonde im VIS-Bereich als Farbumschlagssensor. Die Farbattribute werden relativ zueinander in definierten Intervallen gemessen. Ein Vergleich der Werte zeigt so deutlich Änderungen und Schwankungen im Prozess an. Die stabile Relativmessung vermeidet aufwendige Kalibrierung auf Absolutfarbwerte. Der Sensor kann zu einem Monitoring der Spülvorgänge oder bei Chargenwechseln eingesetzt werden. Die Ergebnisse tragen somit zu einer beschleunigten Prozessführung und gleichzeitig zu einer Ressourcenschonung bei. Das System wird über charakteristische Bandenmerkmale abhängig von den eingesetzten Materialien kalibriert. Eine geschickte Auswahl und Kombination der LED-Lichtquellen mit diskreten Wellenlängen ermöglicht eine selektive Anpassung des Systems an die geforderte Anwendung.

Inline-Rezeptur- und Viskositätssensor

Ein weiteres Beispiel für eine NIR-Messtechnik ist der Rezeptursensor AddiCheck, der in Kooperation zwischen der Göttfert GmbH, Buchen, und der innospec GmbH, Nürnberg, mit dem SKZ entstand. Hierbei handelt es sich um einen kombinierten Sensor zur Inline-Überwachung von Viskosität und Rezepturbestandteilen mittels NIR-Spektroskopie (**Bild 4**). Der Sensor wurde hierzu in das Online-Rheometer integriert, um die Prozessbedingungen konstant zu halten. Druck und Temperaturschwankungen im Prozess zeigen somit keinen Einfluss auf die Ermittlung der Substanzkonzentrationen.

Die Einzelkomponenten wie UV-Stabilisatoren und Antioxidantien können mit hoher Genauigkeit und einer Nachweisgrenze von bis zu 0,01 Gew.-% bestimmt werden. Die üblichen Zugabemengen für die UV- und Oxidationsstabilisatoren liegen von 0,05 bis 0,5 Gew.-%. Es lassen sich somit geringe Prozessschwankungen und Unregelmäßigkeiten bei der Dosierung erkennen. Mit dem Aufbau einer Datenbank für Additivierungssubstanzen soll ein Archiv zur Referenzierung für AddiCheck entstehen. Derzeit umfasst diese Datenbank phenolische und phosphitische Antioxidantien, sterisch gehinderte Amine, Hydroxybenzohenon-basierte UV-Stabilisatoren und Natriumbenzoat-basierte Nukleierungsmittel. Das kombinierte System aus Online-Rheometer und NIR-Rezeptursensor ist unabhängig von Typ und Größe der Verarbeitungsmaschine, da die Kalibrierung

und die Auslegung des Systems ausschließlich auf das Online-Rheometer bezogen ist.

Das AddiCheck-System ist für den industriellen Dauereinsatz ausgelegt. Es besteht aus einer prozessstabilen faseroptischen Reflexionssonde mit maximalen Betriebsparametern von 400 °C und 500 bar und einer Auswertungseinheit. Eine Besonderheit ist das um 30° verkippte und planare Beobachtungsfenster aus Saphirglas. Es werden dadurch direkte Reflexionen am Sondenfenster vermieden und die Selbstreinigung begünstigt.

Fazit

Die Anwendungsvielfalt der spektroskopischen Prozesssensorik, vornehmlich im NIR- und VIS-Bereich, bietet umfassende und praktikable Anwendungsmöglichkeiten in kontinuierlichen und diskontinuierlichen Prozessen der Kunststoffverarbeitung und an verschiedenen Stationen im Prozess. Es lassen sich einfache Strahlungsquellen einsetzen, die, abhängig von der Zielsetzung, geschickt auf die Systeme abgestimmt werden können. Je präziser die Anforderungen an die Ausgabedaten definiert werden, desto erfolgreicher lassen sich prozessaugliche Lösungen erarbeiten. ■

Zerstörungsfreie Prüfung

Weitere aktuelle Trends der Messtechnik beschreibt auch der Beitrag „Die Evolution der zerstörungsfreien Prüfung“, *Kunststoffe* 108 (2018) 9, S. 113–116.

Taxonomie der Prozessanalytik

Die Taxonomie der Prozessanalytik [7] wird durch die Nähe des Analysators zum Prozess definiert (**Bild 5**):

- Offline: Probenentnahme und Transport der Probe zu einem Analysegerät oder einem Labor.
- Atline: Manuelle oder (halb-)automatisierte Probenentnahme und Analyse mit einem Gerät für beschleunigte Messungen in direkter Nähe zur Produktion.
- Online: Probenanalytik im Bypass und kontinuierlicher Abgleich der Analyseergebnisse mit dem Prozess.
- Inline: Die Messstelle ist in den Produktionsstrom integriert und die Analyseergebnisse werden annähernd Zeitecht erhalten. Darüber hinaus wird kein Material aus der Produktion entnommen.

Prozessmesstechnik am SKZ

In der Arbeitsgruppe Prozessmesstechnik des SKZ werden in Kooperation mit mittelständischen Partnerunternehmen gezielt Lösungen für spezifische Prozessanwendungen in der Nahinfrarot-Spektroskopie (NIR) und Spektroskopie im sichtbaren Spektralbereich (VIS) entwickelt und in industriellen bzw. in der SKZ-eigenen Prozessumgebung zur Marktreife weiterentwickelt. Die nachfolgende Kommerzialisierung erfolgt hierbei üblicherweise über die Industriepartner. Das SKZ bietet für die Entwicklung von anwendungsorientierter Messtechnik eine interdisziplinäre Expertise in der Kunststoffverarbeitung und eine industriennahe Testumgebung, die in unterschiedlichen Projekten genutzt werden kann. Hierfür eignet sich z. B. das Förderprogramm i4KMU (i4kmu.de), das mittelständischen Unternehmen einen kostengünstigen Zugang zur Geräteerprobung ermöglicht.