

# Das ProzessMicroPhotometer PMP zur echtzeitnahen Reinheitsanalyse strömender Kunststoffschmelzen bei Extrusion und Spritzguss

*The requirements for a permanent high quality of plastic products growing worldwide require completely new innovative control methods which are able to substitute the classic time and cost consuming offline laboratory investigations. One of these quality requirements are closely related to the purity and homogeneity of flowing polymer melts. To meet this special task unique micro-photometric sensor/adapter systems have been developed in order to monitor and/or analyze in real time different types of impurities and inhomogenities (incomplete molten pellets and powders, gel particles, gas bubbles, cracked polymer parts etc.) in flowing polymer melts during extrusion and injection moulding processing. The innovation has been patented by the IPF together with its main cooperation partners on this research area. Since 2000 different types of such sensor systems have been introduced in the market and have been successful in industrial use for the real time control in polymer production, polymer processing, and plastics molding.*

Produkte aus Kunststoffen finden aufgrund vorteilhafter Eigenschaftsprofile in der industriellen Praxis sowie im alltäglichen Umgang zunehmend Anwendung. Neben Standardbereichen wie Baustoffe, Haushaltsartikel, Elektrotechnik/Elektronik, Fahrzeugbau und Verpackungen hält der Werkstoff Kunststoff auch Einzug in Hochleistungssektoren mit allerhöchsten Qualitätsansprüchen wie der Pharmazie, der Medizintechnik sowie der Luft- und Raumfahrt. In der europäischen Kunststoffindustrie findet, begründet durch die aufstrebende Konkurrenz aus Asien, eine Verlagerung der Produktion von Massenkunststoffen in diesen Hochleistungssektor statt. Neben den Anforderungen an die Ausstoßleistung steigen damit auch die Anforderungen an die Produktqualität kontinuierlich an. Um diesen Ansprüchen gerecht werden zu können, ist ein verbessertes Qualitätssicherungsniveau unter Verwendung einer weiterentwickelten empfindlicheren Prozessmesstechnik notwendig. Die bisherigen zeitlich und örtlich vom eigentlichen Produktionsprozess entkoppelten *Off-line*-Laboranalysen vereinzelter Stichproben können diesen steigenden Anforderungen nicht mehr genügen. Aus diesem Grund wird die Verwendung prozessfähiger *In-line*- und *On-line*-Messtechnik zunehmend als Notwendigkeit empfunden.

Damit lässt sich eine lückenlose, objektive und prozesszeitkonforme Prozesskontrolle und Qualitätssicherung gewährleisten. Ein unmittelbares Eingreifen in den Prozess bei Abweichungen von der Sollqualität wird somit ermöglicht. Größere Fehlchargen können von vornherein vermieden werden.

Der breiten Anwendung derartiger *In-line*- und *On-line*-Messsysteme stehen heute einerseits die rauen Prozessbedingungen in Form hoher Temperaturen und hoher Drücke sowie auftretender Vibrationen entgegen. Dies stellt ganz spezielle Anforderungen an die Robustheit und Langzeitstabilität der oftmals empfindlichen Messgeräte. Außerdem sind mit der Anschaffung einer derartigen neuen Messtechnik zunächst hohe Investitionskosten verbunden, wobei die spezifischen Sensorkosten häufig die Wirtschaftlichkeitsgrenze überschreiten. Aus diesem Grund finden innovative Messtechniken in der Regel auch zunächst für hochwertige Produkte Anwendung.

## **Keywords**

process analytical technology (PAT)  
industry-suited micro-photometric  
particle sensors  
plastics quality by continuous  
realtime control  
flowing polymer melts  
purity  
homogeneity  
extrusion  
injection moulding

## **Bearbeiter**

M. Stephan  
S. Große

## **Förderer**

Bundesministerium für Bildung und  
Forschung  
Arbeitsgemeinschaft industrieller  
Forschungsvereinigungen  
Sächsisches Staatsministerium für  
Wirtschaft und Arbeit

## **Kooperation**

TOPAS GmbH Dresden,  
Technische Universität Dresden,  
BASF AG Ludwigshafen,  
Coperion Werner und Pflaiderer  
GmbH Stuttgart (CW&P),  
Felix Schoeller jr Foto- und Spezial-  
papiere GmbH & Co. KG,  
Weißborn  
Forschungsinstitut für ILK Freiberg,  
Bayer Materials Science  
Leverkusen,  
Lenzing AG, Lenzing, Österreich,  
3M Company Minnesota, USA,  
SulzerChem AG, Schweiz  
Kunststoffzentrum in Leipzig  
gGmbH

## **Gastwissenschaftler**

Prof. Dr. S. Djoumalyski,  
Bulgarische Akademie der  
Wissenschaften, Sofia, Bulgarien

Die Pharmaindustrie ist zweifelsohne ein solcher Hochpreissektor. Dort wurde im Jahre 2001, initiiert von der amerikanischen *Food and Drug Administration (FDA)* die Initiative *Process Analytical Technology - PAT* gegründet. Es ist mit ziemlicher Sicherheit davon auszugehen, dass diese Initiative bereits in naher Zukunft auf die gesamte chemische Industrie einschließlich der Kunststoffbranche weltweite Auswirkungen haben wird. Unter dem Begriff PAT sind definitionsgemäß Systeme zur kontinuierlichen Analyse und Kontrolle von Produktionsprozessen zu verstehen, welche sich auf echtzeitnahe Messungen kritischer Prozessparameter zur Gewährleistung einer geforderten Endproduktqualität stützen. Die beabsichtigte Innovation dieser Initiative liegt also darin, die bisherige meist übliche zeit- und kostenintensive Qualitätskontrolle am Endprodukt (*off-line* im Labor) direkt in den vorangestellten Produktionsprozess zu verlagern. Als Begriff wird hier *Quality by Process Design and Continuous Real-Time Control* verwendet.

Im IPF wurde diese internationale Entwicklungstendenz erkannt und mit ersten grundlegenden Forschungen bereits im Jahr 2000 begonnen. In den ersten Versuchen ging es zunächst darum zu überprüfen, mit welchen Laboranalysemethoden verschiedenste *qualitätsschädigende* partikuläre Ingredienzien in strömenden Polymerschmelzen und -lösungen (Stippen, Gelteilchen, Gasblasen, unvollständig aufgeschmolzene Granulate oder Pulverkörner usw.) überhaupt *echtzeitnah* detektiert und ggf. analysiert werden könnten. Zusätzlich mussten die so ausgewählten, d.h. für die relevanten Partikelanalysen prinzipiell geeignet scheinenden Laboranalysemethoden weiterhin noch *modifizierbar* erscheinen, so dass sie unter den teilweise sehr rauen Betriebsbedingungen der Kunststoffproduktion sicher funktionieren.

Wir haben während dieser unserer ersten Bemühungen aber auch schnell erkannt, dass wir eine derartig komplexe Forschungsaufgabe allein im IPF nicht effektiv realisieren können und haben uns nach kompetenten Kooperationspartnern umgeschaut. Das waren letztlich auf dem Gebiet der Grundlagen der Partikelmesstechnik die Technische Universität Dresden, Lehrstuhl für Mechanische Verfahrenstechnik und als Industriepartner die Fa. TOPAS GmbH Dresden, die auf Entwicklung, Fertigung und Vertrieb industrierelevanter Partikelsensoren und -messgeräte spezialisiert ist. In dieser Kooperation aus Kunststofftechnik, Partikelmesstechnik und Sensorbau entstand bereits die entscheidende Prinziplösung (Abb. 1).

Aus dieser optischen Prinziplösung wurde ein PMP-Prototyp entwickelt, der auf einem speziellen IPF-Versuchsstand (Abb. 2) mit verschiedensten Polymer-Partikel-Modellsystemen hinsichtlich seiner partikelzählerspezifischen Leistungsfähigkeit (Zählwirkungsgrad, Konzentrationsbereich, Fehlzählrate usw.) getestet wurde.

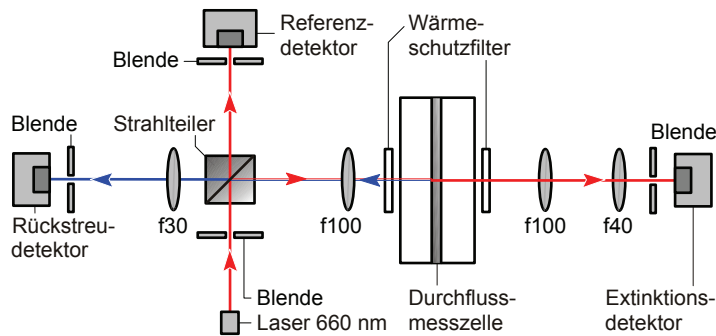


Abb. 1:  
Prinziplösung des ProzessMicro-Photometers vom Typ PMP [1]

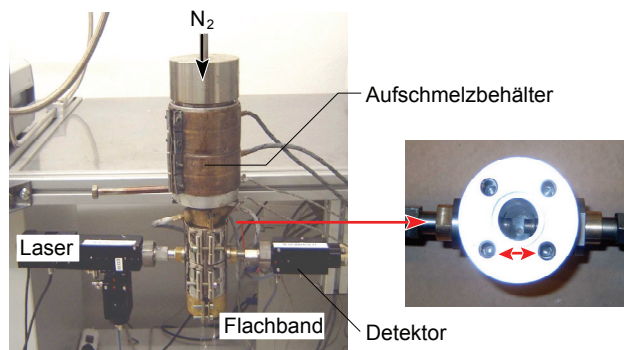


Abb. 2:  
Versuchsstand zum PMP-  
Leistungstest

Im weiteren Verlauf der Forschungsarbeiten wurden verschiedene PMP-Spezialtypen zur Detektion unterschiedlichster Partikeltypen in strömenden Polymerschmelzen konzipiert, gefertigt und erfolgreich erprobt, einschließlich unikalier Adaptionen für diese PMP-Spezialtypen für unterschiedlichste Extruder (Abb. 3) und Spritzgießmaschinen (Abb. 4). Diese umfangreichen Forschungsarbeiten wurden über öffentliche Fördereinrichtungen (BMBF, AIF, SMWA) sowie direkt durch Industrieverträge (BASF, CW & P, TOPAS GmbH) wesentlich unterstützt. Zahlreiche Eignungstests konnten bei unterschiedlichen Industriepartnern direkt vor Ort durchgeführt werden.

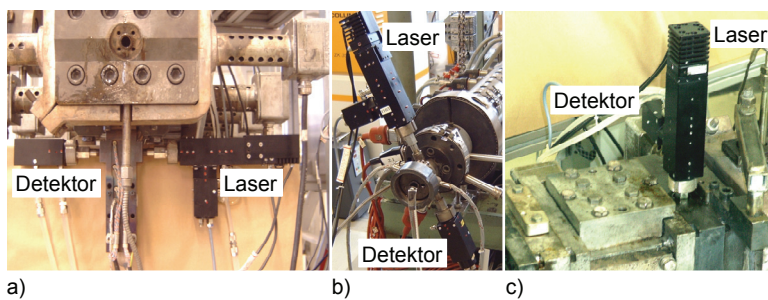


Abb. 3:  
Adaptionsmöglichkeiten von PMP  
an Einschnecken- und Doppel-  
schnecken-Extrudern  
a) On-line-Extinktionsmessung  
b) In-line-Extinktionsmessung  
c) In-line-Rückstreuung

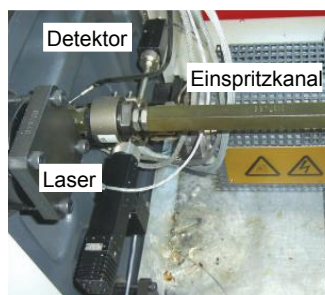


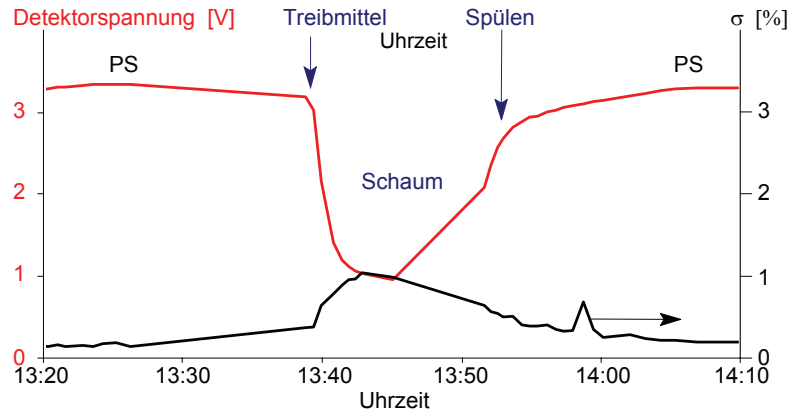
Abb. 4:  
Adaption eines PMP an eine Spritz-  
gießmaschine (Ferromatik Milacron  
Elektra 75 evolution, KUZ Leipzig)

## Ergebnisse

### Partikelanalyse in geschäumten Polymersystemen

Für die notwendige Prozessstabilität muss ein Aufschäumen im Inneren des Extruderverfahrensteils vermieden werden. Hintergrund der experimentellen Untersuchungen dieses Kapitels war daher die Überprüfung der Einsetzbarkeit unserer mikrophoto-metrischer Prozesssensoren zur echtzeitnahen Analyse derartiger Schäumprozesse. Als Verfahrensaggregat wurde ein Einschneckenextruder (Davo-Viskosystem, Reifenhäuser) ausgewählt. Die Polymermatrix ist ein Polystyren (PS143, BASF), das chemische Treibmittel ein Azodicarbonamid (Genitron AC4, Fisons Ltd.). Die Adaption des Prozesssensors erfolgte an einem Strangadapter mit 12 mm Innendurchmesser am Kopf des Einschneckenextruders. Die optisch wirksame Schichtdicke wurde aufgrund der zu erwartenden starken Trübung infolge des Aufschäumens der Schmelze durch Eintauchen der Adapter in den Schmelzestrom auf 4 mm verringert. Die Messung erfolgte sowohl im Extinktions- als auch im Rückstreumodus mit einem punktfokussierten Messstrahlquerschnitt ( $\varnothing$  30  $\mu$ m). Aufgrund der hohen Anzahlkonzentration der beim Aufschäumen entstehenden Gasblasen wurde zunächst eine kollektiv-bewertende integrale Signalanalyse zur Charakterisierung dieses Prozesses herangezogen. Die Ergebnisse dazu sind in den beiden folgenden Abbildungen dargestellt. Abb. 5 zeigt den Verlauf der gemittelten Spannungswerte am PMP-Extinktionsdetektor sowie deren relative Standardabweichung über der Messzeit.

Abb. 5:  
Echtzeitnahe Überwachung des Schäumprozesses im Verfahrensteil eines Einschneckenextruders durch In-line-Transmissionsmessungen ( $\sigma$  = relative Standardabweichung)



Sobald das chemische Treibmittel dem Matrixpolymer zugegeben wurde, ist eine Absenkung des Signalniveaus sowie eine Zunahme des Signalrauschens, das durch die sich ausbildende Schaumstruktur im Extruderverfahrensteil verursacht wurde, zu erkennen. Nach Beenden der Treibmittelzugabe und einem Spülprozess kehrten beide Werte wieder zu ihren Ausgangswerten zurück. Die Berechnung einer mittleren Blasengröße anhand integraler Extinktionsmesswerte konnte nicht durchgeführt werden, da zwar die Konzentration der zugegebenen Treibmittelpigmente, nicht jedoch die Konzentration der daraus entstehenden Gasblasen bekannt war.

Neben dieser integralen Signalanalyse ist für den Spülprozess zusätzlich eine simultane Detektion vereinzelter größerer Gasblasen möglich. Das Ergebnis für diesen Versuch ist in Abb. 6 dargestellt.

Man erkennt für die integrale Signalanalyse wiederum das Absinken der mittleren Spannung am Extinktionsdetektor, sobald das Schmelzesystem aufschäumt. Bis zu diesem Zeitpunkt wurden keine einzelnen Gasblasen detektiert, da deren Anzahlkonzentration im komplexen Schaum für eine Einzelpartikel-detektion deutlich zu hoch war. Erst während des Spülprozesses, d.h. nach Wegfall der Treibmitteldosierung konnten vereinzelt Partikelimpulse bei ansteigendem Signalniveau des Extinktionsdetektors und damit einzelne Gasblasen in der Schmelze registriert werden. Die Anzahlkonzentration der Gasblasen fällt dann im fortlaufenden Spülprozess ab, bis die Schmelze nahezu blasenfrei ist.

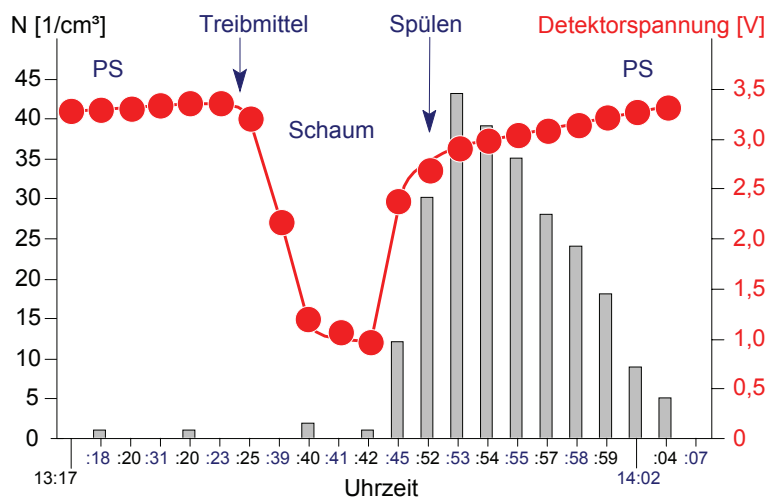


Abb. 6:  
Kombinierte integrale Signalanalyse (Transmission) und Einzelpartikel-detektion zur Charakterisierung des Spülprozesses beim Aufschäumen thermoplastischer Polymere ( $N = \text{Blasenanzahl} > 20 \mu\text{m}/\text{cm}^3$ )

Zusammenfassend kann festgehalten werden, dass das aus prozesstechnischer Sicht zu vermeidende Aufschäumen thermoplastischer Polymere bereits im Extruder zuverlässig mit den mikro-photometrischen Prozesssensoren detektiert werden kann. Nur durch die Verwendung einer solchen Messmethode ist es möglich, den Aufschäumgrad unter den im Inneren des Extruders vorliegenden Druckverhältnissen zu untersuchen.

### Echtzeitnahes Prozessmonitoring zur kontinuierlichen Qualitätskontrolle im Hinblick auf partikuläre Verunreinigungen in der Schmelze

In diesem Abschnitt wird beispielhaft die kontinuierliche Detektion störender partikelförmiger Einschlüsse in der strömenden Polymerschmelze im Sinne eines direkten Echtzeit-Prozessmonitorings dargestellt. Eine solche Anwendung entspricht einer für den finalen Sensoreinsatz vorgesehenen kontinuierlichen Qualitätskontrolle in laufenden Produktionsprozessen. Nur auf diese Art und Weise der Messung lassen sich Chargenqualitäten zuverlässig und lückenlos dokumentieren. Für diese beispielhaften Messungen wurde der Prozesssensor PMP wiederum an den *Bypass* eines Doppelschneckenextruders ZSK40 adaptiert.

Für den optischen Aufbau wurde eine Extinktionsanordnung unter Verwendung von Blenden auf der Senderseite zur Bildung eines unfokussierten Messstrahlquerschnitts von  $600 \times 200 \mu\text{m}^2$  gewählt. Während einer einminütigen Messung wurden sämtliche Partikel  $> 150 \mu\text{m}$  in der Schmelze gezählt. Dieser Zählwert wurde nicht über den Massedurchsatz und die Statistik der messtechnischen Probenahme auf den Gesamtvolumenstrom hochgerechnet.

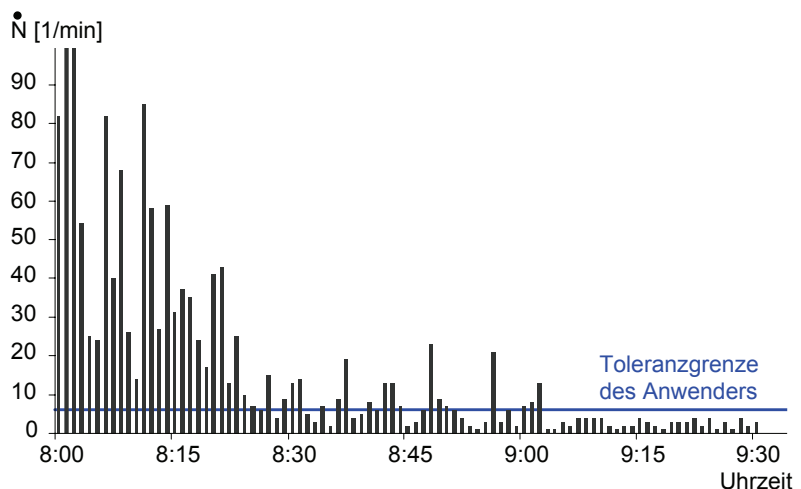


Das erschien hier nicht notwendig, da mit einem solchen Prozess Monitoring lediglich Abweichungen von einer vom jeweiligen Anwender zu definierenden Sollqualität erkannt werden sollen; eine absolute Partikelanzahlkonzentration muss dazu nicht zwangsläufig bekannt sein. Als Ergebnis dieser Untersuchungen ist zunächst Abb. 7 zu betrachten. Direkt nach der erneuten Inbetriebnahme des Doppelschneckenextruders wurden hohe Partikelkonzentrationen in der Polymerschmelze detektiert. Es handelt sich hierbei um sogenannte *Black spots*, die die Folge eines thermischen Abbaus unter Sauerstoff von an den Gehäuseinnenwänden und den Schnecken anhaftenden Polymerbestandteilen während der Extruderstillstandsphase im aufgeheizten Zustand sind. Selbst bei intensiver Reinigung des Verfahrensteils, sind derartige Verunreinigungen nach der Wiederinbetriebnahme nicht zu verhindern.

In Abb. 7 ist sehr deutlich zu erkennen, dass es in diesem Fall mehr als eine Stunde dauerte, bevor der Ausspülvorgang abgeschlossen war und die vom Anwender gewünschte Qualitätsstufe wieder erreicht wurde.

Nach aktuellem Stand der Technik werden Einfahrvorgänge industrieller Produktionsanlagen nach einem auf Erfahrungswissen beruhenden festgelegten Zeitregime gefahren. Ein entsprechendes Anfahrventil wird beispielsweise 30 min nach Maschinenstart geschlossen, ohne die tatsächliche Schmelzequalität beurteilen zu können. Durch dieses Vorgehen wird entweder unnötiger Abfall oder ein qualitativ unzureichendes Produkt erzeugt.

Abb. 7:  
Echtzeitnahes Prozessmonitoring  
mittels PMP-Partikelsensor, TSE-  
Einfahrprozess  
( $\dot{N}$  = Partikel > 150  $\mu\text{m}$  pro min)



Eine zweite wichtige Anwendung für diesen *In-line*-Partikelsensor ist die kontinuierliche Qualitätskontrolle für den stationären Extruderbetrieb. Das entspricht der fortlaufenden Überwachung von Produktionsprozessen. Eine Variation der Prozessparameter findet in diesem Fall in der Regel nicht statt. Betrachtet man dazu Abb. 8, so verdeutlicht diese die Notwendigkeit einer kontinuierlichen Kontrolle der Schmelzequalität im Prozess. Nachdem der Spülvorgang des Extruders abgeschlossen war, stellte sich zunächst ein nahezu stabiles Qualitätsniveau mit entsprechend niedrigen Zählraten ein. Trotz unveränderter Prozessparameter wurden bei fortlaufender Versuchszeit kurzzeitig erhöhte Zählraten registriert. Eine Ursache dafür kann in bereits verunreinigtem Ausgangsmaterial gesehen werden. In der kunststoffaufbereitenden Praxis wird bei diesem bekannten Problem häufig von zeitlich beschränkten *Stippenschwärmen* gesprochen.

Diese kurzzeitigen Abweichungen von der Sollqualität in Form von Partikelverunreinigungen in der Schmelze können nur von einer kontinuierlichen Messmethode erkannt werden. Mit den herkömmlichen *Off-line*-Analysemethoden ist das nicht möglich, da die dafür notwendigen Stichproben in den seltensten Fällen kontinuierlich aus dem laufenden Prozess entnommen werden.

Die Toleranzgrenzen bezüglich des zulässigen Partikelgehaltes in der Schmelze sind vom jeweiligen Anwender ebenso festzulegen wie die entsprechenden prozessregulierenden Gegenmaßnahmen bei einer Alarmauslösung.

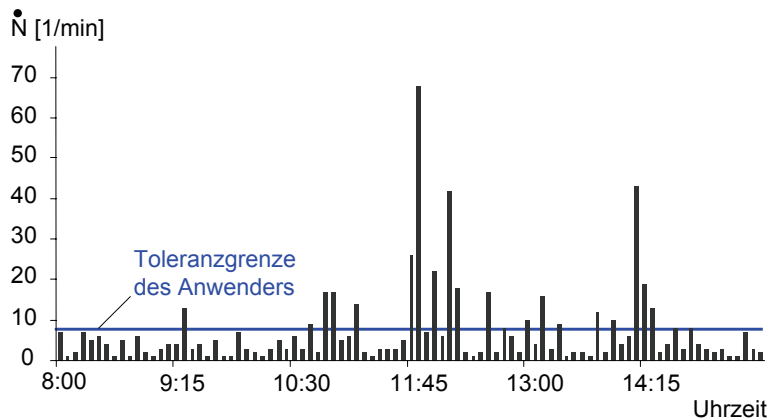


Abb. 8:  
Echtzeitnahe Prozessmonitoring  
mittels PMP-Partikelsensor bei  
stationärem Betrieb eines Doppelschneckenextruders  
 $\dot{N}$  = Partikel > 150  $\mu\text{m}$  pro min

### Echtzeit-Detektion von Partikeln und Inhomogenitäten in strömenden Polymerschmelzen beim Spritzgießen

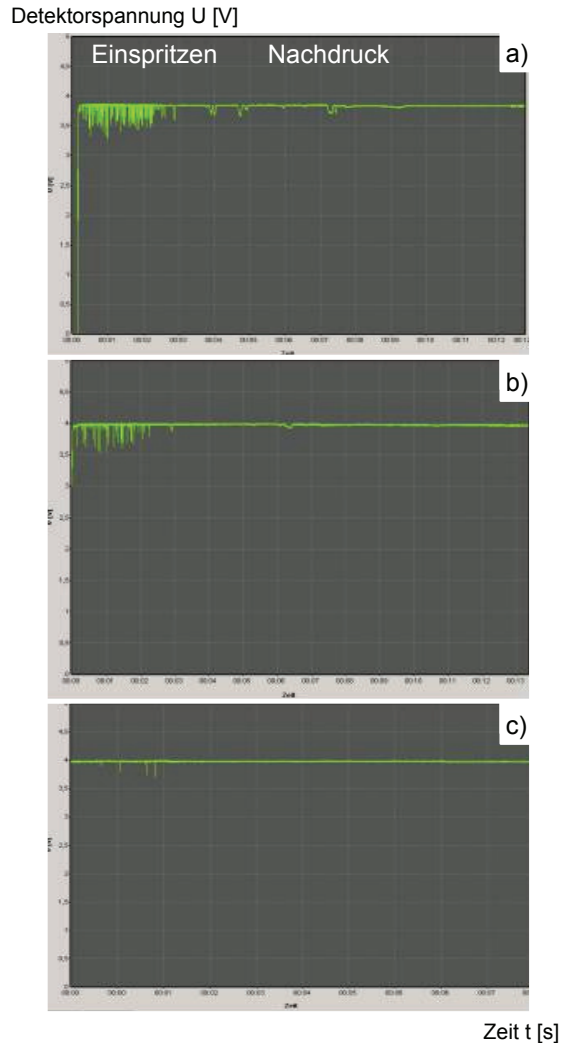
Zur Detektion von Partikeln in strömenden Polymerschmelzen auf einer Spritzgießmaschine wurden erstmals besonders druckfest ausgelegte PMP direkt in deren Einspritzkanal adaptiert (Abb. 4). Als Polymermatrix wurde ein Polystyren (PS143E, BASF) verwendet. Als Modellpartikel wurden monodisperse Glaskugeln unterschiedlicher Durchmesser verwendet.

Eine Anwendung des PMP-Sensors auf die Spritzgussverarbeitung erscheint erfolgversprechend. Für ein verkaufsfähiges Produkt ist jedoch eine Weiterentwicklung des bestehenden Messsystems notwendig:

- Verbesserung der Prozesstauglichkeit (Messung bei höheren Drücken > 1000 bar) durch andere Art der Scheibeneinpassung,
- Herabsetzung der unteren Konzentrationsgrenze durch Messung mit aufgeweitetem Messvolumen,
- Verbesserung der Messstatistik durch einen größeren Fokuspunkt bzw. geeignete Linienfokussierung.

Abb. 9:  
PMP-Detektion von Glaskugeln  
beim Einspritz- und Nachdruck-  
prozess  
Die bisherigen Vorversuche  
ergeben: Die untere Detektions-  
grenze für die Einzelpartikel-  
detektion liegt bei der derzeitigen  
Messkonfiguration und Adaption  
des ausgewählten PMP bei einem  
Partikeldurchmesser von  
mindestens  $100\ \mu\text{m}$  und einer  
Partikelkonzentration von  
wenigstens  $1\ \text{Partikel}/\text{cm}^3$ .

a) Glaskugeln:  $d = 250\text{-}300\ \mu\text{m}$ ,  
 $c_v = 50\ \text{Partikel}/\text{cm}^3$ ,  
Polymermatrix: Polystyren;  
b) Glaskugeln:  $d = 250\text{-}300\ \mu\text{m}$ ,  
 $c_v = 10\ \text{Partikel}/\text{cm}^3$ ,  
Polymermatrix: Polystyren;  
c) Glaskugeln:  $d = 250\text{-}300\ \mu\text{m}$ ,  
 $c_v = 1\ \text{Partikel}/\text{cm}^3$ ,  
Polymermatrix: Polystyren.



### Zusammenfassung

Mit den von uns entwickelten *ProzessMicroPhotometern* vom PMP-Typ stehen heute für Forschung und Industrie erstmals Prozess- und Qualitätssicherungssysteme für die echtzeitnahe Reinheitsanalyse strömender Kunststoffschmelzen bei Extrusion und Spritzguss zur Verfügung. Dieses PAT-System zur Homogenitätskontrolle in vorzugsweise transparenten Polymer-schmelzen entspricht den wachsenden Forderungen nach *Quality by Process Design and Continuous Real-Time Control* in einer modernen Industrie. Ausgehend von einer wissenschaftlich Lage-analyse sowie durch die effektive Organisation einer kooperativen und zielführenden Forschungs- und Entwicklungsarbeit, bei der alle Beteiligten neben der angewandten Grundlagenforschung immer besonderen Wert auch darauf gelegt haben, durch ständige aktive und vielfältige Kontakte zu den anwendungsrelevanten nationalen und internationalen Industriepartnern deren perspektivischen Anwendungsinteressen im Auge zu behalten, ist es gelungen, innerhalb weniger Jahre aus einer patentrechtlich geschützten Innovation ein marktgängiges Produkt zu entwickeln. Dieses Produkt ist von der Firma TOPAS GmbH Dresden inzwischen mehrfach an Industriepartner verkauft worden und mit einer Vielzahl von nationalen und internationalen Unternehmen laufen derzeit umfangreiche Eignungstests.



## Literatur

- [1] Patent DE 100 01 701.0.
- [2] S. Große, M. Stephan, U. Blankschein, M. Stintz: Partikel-Monitoring am Extruder. - Kunststoffe 9 (2005), S. 160-163
- [3] S. Große, M. Stephan, M. Stintz, U. Blankschein: Microphotometric Inline Determination of Polymer Blend Morphologies during Extrusion Processing. - J. Applied Polym. Sci. 103 (2007), S. 258-262
- [4] S. Große, M. Stephan, M. Stintz, U. Blankschein: Real-Time Detection of Particulate Heterogeneities in Polymer Extrusion Processes Using Microphotometric Measuring Method. - Plastics, Rubber and Composites: Macromol. Eng. 10 (2006), S. 432-438
- [5] S. Große: Echtzeitnahe Partikelanalyse in strömenden Kunststoffschmelzen durch Anwendung einer optischen inline-Partikelmessmethode  
Dissertation, TU Dresden, 2007
- [7] M. Stephan, S. Große: Monitoring of Particles in Flowing Polymer Melts - Process Analytical Technology (PAT). - 21th Annual Meeting of Polymer Processing Society, PPS 21, 19.-23.06.2005, Leipzig, ISBN3-86010-784-4
- [8] M. Stephan, D. Fischer, S. Große: Echtzeitnahe Prozess- und Qualitätskontrolle im Polymercompounder. - Technomer 2005, 19. Fachtagung über Verarbeitung und Anwendung von Polymeren, Chemnitz, 10.-12.11.2005, ISBN 3-00-017-458-3