

Inline-Detektion von Gelpartikeln und Ermittlung des Aufschmelzgrades mittels Terahertz-Wellen

Marcel MAYR¹, Kilian DIETL¹, Hatice MALATYALI¹, Johannes RUDLOFF¹,
Benjamin BAUDRIT¹, Giovanni SCHOBER¹, Martin BASTIAN¹
¹ SKZ – Das Kunststoff-Zentrum, Würzburg

E-Mail: m.mayr@skz.de

Kurzfassung. Bei der Verarbeitung von Kunststoffen, wie z. B. für Verpackungsanwendungen, können so genannte Gelpartikel auftreten und zu Qualitätsproblemen führen. Als Gelpartikel werden nicht aufgeschmolzenes Material, Fremdmaterial oder teilvernetztes Material bezeichnet. In einem Forschungsprojekt soll neben der Detektion von Gelpartikeln zusätzlich der Aufschmelzgrad des Polymers untersucht werden, was insbesondere beim Compoundieren Arbeitsschritte verkürzen und somit eine nachhaltigere Prozessführung sicherstellen kann.

Deshalb wurde eine entsprechend Terahertz (THz)-Messtechnik zunächst unter Laborbedingungen an einem Hochdruck-Kapillar-Rheometer (HKR) getestet. Hier können besonders definierte Druck-, Temperatur- und Volumenzustände eingestellt werden. Mittels verschiedener Versuchsreihen wurde festgestellt, welchen Einfluss der Aufschmelzgrad und ggf. vorhandene Gelpartikel auf das THz-Signal haben. Daraus abgeleitet soll ein Ansatz, der anhand der THz-Messdaten die Kunststoffschmelze hinsichtlich ihrer Eigenschaften analysiert, entwickelt werden. Dieser Ansatz soll perspektivisch eine schnelle, kontinuierliche 100 %-Kontrolle der Kunststoffschmelze während der Verarbeitung im Extruder ermöglichen. Die Vorteile der THz-Technik liegen in einer berührungslosen Arbeitsweise, die im Vergleich zur Röntgenstrahlung nicht ionisierend und gesundheitsgefährdend ist, sowie im Vergleich zur Ultraschalltechnik in einer hohen Eindringtiefe in Polymeren und einer Temperaturunabhängigkeit der Messergebnisse.

Da Gelpartikel in der Regel einen anderen Aggregatzustand (fest) als die umgebende Schmelze (flüssig) aufweisen, können diese bei Laufzeitmessungen aufgrund unterschiedlicher Brechungsindizes erkannt werden. Außerdem können die THz-Wellen in Abhängigkeit der Größe der Gelpartikel gestreut werden, was als veränderte Dämpfung in Erscheinung tritt. Der Aufschmelzgrad der Kunststoffschmelze macht sich durch unterschiedliche Absorptionseffekte bemerkbar. Werden diese Effekte auf physikalische Wechselwirkungsmechanismen reduziert und in ein Systemmodell überführt, können Aussagen über den Aufschmelzgrad und Gelpartikelart sowie -geometrie getroffen werden.

1. Einführung

Kunststofffolien sind ein wichtiger Wirtschaftszweig in Europa, insbesondere in Deutschland, der laut einer Marktstudie bis 2024 auf 14 Mio. Tonnen pro Jahr anwachsen wird [1]. Gelpartikel sind dabei eine häufige Ursache für verminderte Qualität der Folien und



blasgeformter Produkte [2]. Dabei ist der Begriff Gelpartikel nicht klar definiert. Er wird für die unterschiedlichen kleinen Fehlstellen in Filmen, die sowohl einen visuellen als auch funktionellen Störfaktor darstellen, verwendet. Daher stellen Gelpartikel in Kunststoffen, ein erhebliches, wirtschaftliches Risiko dar, da an derartigen Schwachstellen ein mechanisches Versagen wie z. B. ein Zerreißen leicht auftreten kann.

Neben der Erkennung von Gelpartikeln ist das Wissen über den aktuellen Aufschmelzgrad des verarbeiteten Polymers vor allem für Kunststoffverarbeiter von hohem Interesse, da z. B. bei neuen Materialrezepturen die Prozesseinstellungen am Extruder zeitoptimiert werden könnten, was eine nachhaltigere Prozessführung zur Folge hätte. In einem aktuellen Forschungsprojekt wird am SKZ untersucht, inwiefern die in der Industrie immer mehr Anwendung findende Terahertz (THz)-Messtechnik eine geeignete Prüfmethode für diese Herausforderungen darstellt.

1. Stand der Technik

Aktuell werden Gelpartikel überwiegend durch eine visuelle Inspektion detektiert, wobei oftmals anwendungsspezifisch eine anschließende Analyse z. B. im Erhitzungs-, Fluoreszenz- oder Polarisationslichtmikroskop sowie mittels FTIR-Mikroskopie, Veraschung oder DSC (engl. *Differential Scanning Calorimetry*) erfolgt [2, 3, 4, 5]. Die genannten Methoden sind zeitaufwändig und werden offline nach der Produktion angewandt. Die frühzeitige Detektion von Gelpartikeln, idealerweise bereits vor dem Kalander bzw. dem Blasformwerkzeug im Extruder, verbessern die Qualität der Erzeugnisse und führen zu einer erheblichen Verringerung von Ausschussware, respektive zu einem deutlich höheren Qualitätsniveau und einer zeitgemäßen Ressourceneffizienz. Dies gilt insbesondere für Verbundfolien, bei denen die visuelle Inspektion erschwert ist. Auch die Bestimmung des Aufschmelzgrades erfolgt bei bestimmten Verarbeitungsparametern visuell. Diese Bewertung ist subjektiv, zeitaufwändig und geht oftmals mit einem kostenintensiven Stopp der Produktion (Dead-Stop-Methode) einher [6, 7].

Elektromagnetische Wellen im THz-Bereich, dessen Frequenzen zwischen 0,1 - 10 THz definiert sind, zeichnen sich durch folgende relevante Eigenschaften aus [8]:

- Dielektrische Materialien (Kunststoff, Keramik und Papier) sind für Frequenzen im THz-Bereich transparent und können somit durchstrahlt werden.
- Da elektromagnetische Wellen kein Medium zur Fortpflanzung im Raum benötigen, zeichnen sich THz-Wellen durch eine berührungslose Arbeitsweise aus.
- THz-Strahlung ist energiearm, wodurch keine Schutzeinhausung, wie z. B. bei Röntgenuntersuchungen, benötigt wird.
- Es werden spektrale Informationen erhalten, die eine Charakterisierung von Gelpartikeln, z. B. hinsichtlich ihrer Art, erlauben.
- Das Verfahren ist temperaturunabhängig und im Gegensatz zu allen etablierten Verfahren inline direkt in der Schmelze einsetzbar, was einen entscheidenden Vorteil darstellt.

2. Versuchsaufbau

THz-Systemtechnik

Zur Einkopplung der elektromagnetischen Wellen in etablierte Geometrieverhältnisse von gängigen Extrudersonden sind hohe Frequenzen von Vorteil. Daher wurde ein gepulstes

optisches System, das einen schmalen THz-Puls und daher ein breitbandiges THz-Frequenzspektrum aufweist, verwendet (vgl. Abbildung 1).

Das THz-System Tera K15 der Fa. Menlo System GmbH arbeitet mit einer Laserwellenlänge von 1.550 nm. Der Laserstrahl wird in zwei Teilstrahlen aufgeteilt, wobei beide Teilstrahlen je auf eine photoleitende Antenne geleitet werden. In diesen werden mittels eines Halbleiterchips durch den Laserpuls freie Ladungsträger erzeugt, die im Falle des Senders durch eine äußere Spannung und das folglich entstehende elektrische Feld beschleunigt werden und nach einer definierten Lebensdauer rekombinieren. Diese Zunahme bzw. Abnahme der Ladungsträgerdichte haben nach den Maxwell-Gleichungen eine elektromagnetische Welle zur Folge. Da die Lebensdauer der Ladungsträger im Bereich von Pikosekunden (ps) liegt, ist die emittierte Strahlung im THz-Bereich. Am Detektor werden die freien Ladungsträger durch das ankommende THz-Feld zu den Elektroden beschleunigt und der resultierende Photostrom gemessen. Eine zeitliche Abtastung des THz-Pulses wird durch eine variable, mechanische Verzögerungsstrecke im Laserteilstrahl zum Detektor realisiert (Vernier-Effekt). Das THz-System hat eine Frequenzbandbreite von > 4 THz mit einem Signal-Rausch-Verhältnis von > 75 dB. Das Laserlicht ist vollständig in polarisationserhaltenden Lichtwellenleitern gekapselt, sodass eine hohe Robustheit und Flexibilität gewährleistet werden kann. Lediglich die mechanische Verzögerungseinheit besitzt eine Laserfreistrahlsstrecke. Diese ist jedoch ebenfalls durch ein Gehäuse gekapselt.

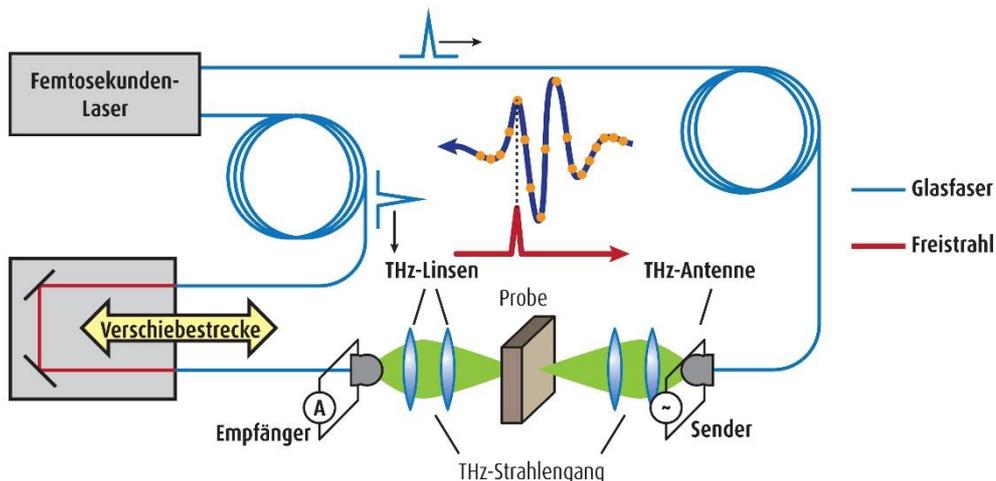


Abbildung 1: Aufbau eines fasergekoppelten THz-Zeitbereichsspektrometers in Transmissionsgeometrie.

THz-Prüfstand

Um eine Kunststoffschmelze bei definierten Parametern (Massetemperatur, -druck und -volumen) zu erzeugen, wurde das HKR RG20 der Fa. Göttfert Werkstoff-Prüfmaschinen GmbH genutzt (vgl. Abbildung 2 a). Hierbei befindet sich das Kunststoffprobematerial in einem beheizbaren Zylinder und wird mittels eines mechanischen Stempels verdichtet und ein definierter Druck aufgebaut. Auf dem Stempel gegenüberliegender Seite im Zylinder befindet sich eine Düse, durch welche die Schmelze austreten kann. Die Düsenöffnung kann je nach Versuch sowohl frei als auch verschlossen sein. Damit die THz-Messtechnik an das HKR adaptiert werden kann, wurde ein spezieller HKR-Adapter von der Fa. Göttfert Werkstoff-Prüfmaschinen GmbH gemeinsam mit dem SKZ ausgelegt (vgl. Abbildung 2 c). Der Adapter verfügt über vier Messbohrungen mit $\frac{1}{2}$ "-20 UNF Gewinde, was die Standardgewindegrößen für Sensorintegrationen bei Extrudern sind. Diese ermöglichen das Einschrauben der THz-Sonden in Transmissionsgeometrie sowie zusätzlicher Sonden auf z. B. Ultraschall (US)-Basis. Außerdem gibt es einen Temperaturfühler sowie ein Heizband,

die in die HKR-Steuerung integrierbar sind. In Abbildung 2 b sind die Einzelteile der THz-Sonde zu sehen. Diese besteht aus

- (1) einer Schmelzsonde, die in den HKR-Adapter geschraubt wird und direkten Kontakt mit der Kunststoffschmelze hat,
- (2) zwei Teilen Sondengehäuse (silber), welche verschiedene Positionen der THz-Antenne zulässt sowie über eine externe Luftkühlung verfügt,
- (3) zwei Teilen Antennengehäuse (schwarz), die zum einen THz-Optiken enthalten sowie zum anderen die THz-Antenne fixieren und
- (4) der THz-Antenne.

Nach Zusammenbau aller Komponenten konnten am HKR THz-Messungen, wie in Abbildung 3 zu sehen, und zusätzlich US-Untersuchungen für Referenzmessungen, durchgeführt werden.

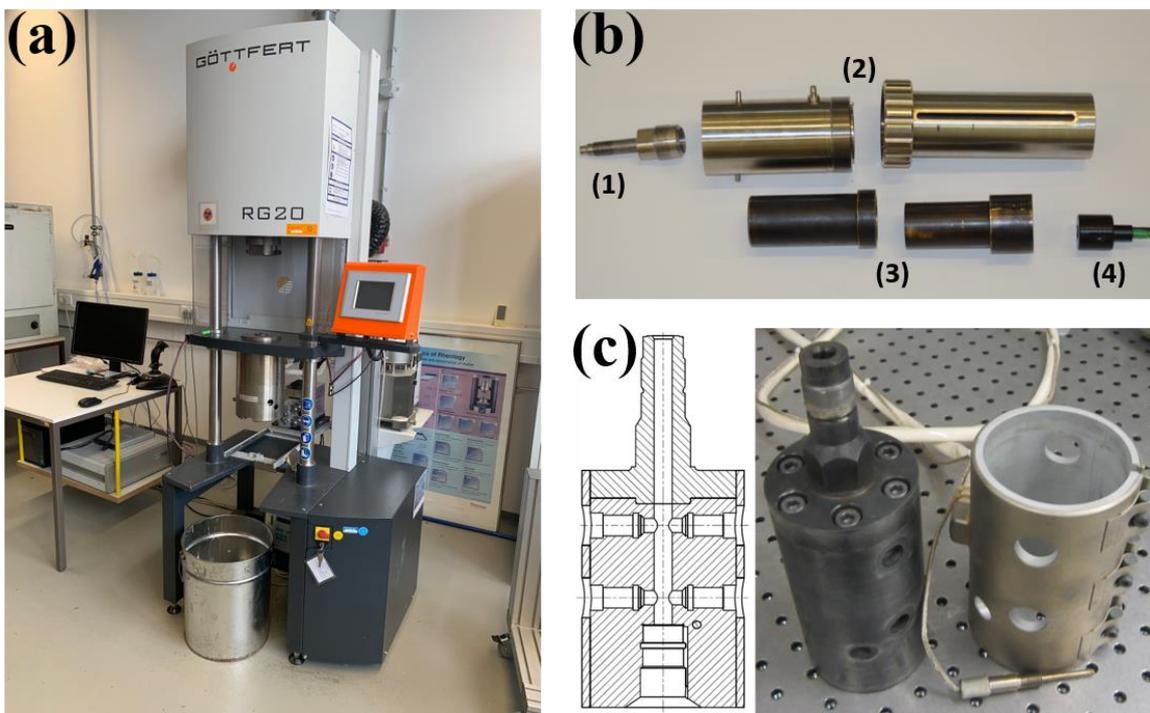


Abbildung 2: (a) Hochdruck-Kapillar-Rheometer (HKR); (b) Einzelteile der THz-Schmelzsonde; (c) Beheizbarer Messadapter.

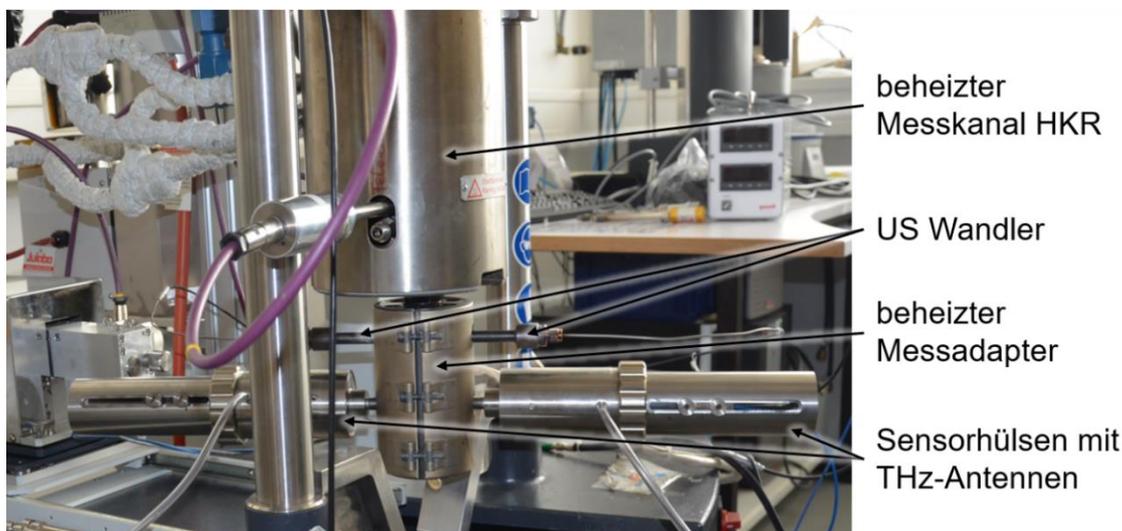


Abbildung 3: HKR mit dem unten angeschraubten Messadapter, an dem links und rechts die THz-Sonden (mit aktiver Luftkühlung) integriert wurden. Weiterhin sind über den THz-Sonden platziert die US-Wandler zu sehen.

3. Durchführung der Messreihen

Um den Einfluss von Gelpartikeln und des Aufschmelzgrades auf das THz-Signal zu ermitteln, wurden folgende Messreihen durchgeführt:

- **Einflussgrößen:** Messungen verschiedener Materialien (Polyethylen (PE), Polypropylen (PP), Polyethylenterephthalat (PET), Polystyrol (PS)) bei unterschiedlichen Massedrücken (10 bar bis 150 bar) und Massetemperaturen (180 °C bis 260 °C).
- **Fremdkörper in der Schmelze:** Einbringen von Glaskugeln mit unterschiedlichen Mischungsanteilen bis 20 Gew.-% in die Schmelze und Durchführung von THz-Messungen, während die Schmelze durch den Messbereich gedrückt wird.
- **Aufschmelz- und Abkühlverhalten:** Der HKR-Messadapter wird mittels pvT-Düse, Spannvorrichtung und Klemmblock abgedichtet. Anschließend wird Kunststoffgranulat in den Adapter gefüllt, aufgeschmolzen und durch den HKR-Stempel mit Druck beaufschlagt, um die Schmelze im Messbereich in möglichst gasfreiem Zustand vorliegen zu haben. Anschließend wird das Material vollständig abgekühlt und dabei das THz-Signal aufgezeichnet. Im Anschluss erfolgt das Aufschmelzen, wobei ebenfalls parallel die Messaufzeichnung erfolgt.

Durch Einkopplung der THz-Wellen in die im Vergleich zur Wellenlänge kleinen Geometrien der Extrudersonden, sinkt das Signal-zu-Rausch-Verhältnis aufgrund von Reflexions-, Brechungs- und Beugungseffekten. In Abbildung 4 ist dazu das ursprüngliche (rot) gegenüber dem am ungefüllten HKR gemessenen (schwarz) THz-Signal zu sehen. Hierbei zeigt sich, dass es nicht nur zur Dämpfung, sondern auch zu Änderung der Signalform und Zeitverschiebung durch z. B. Interferenzeffekte kommt.

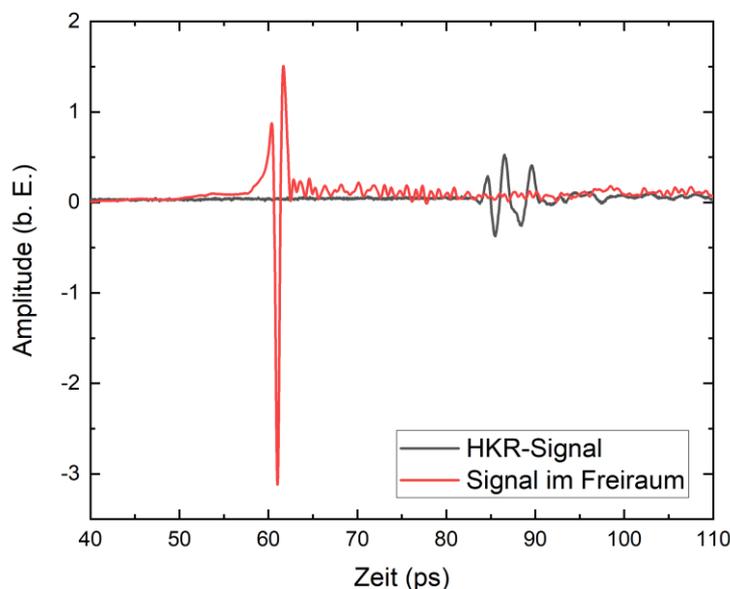


Abbildung 4: Vergleich der THz-Signale bei Messung im Freiraum (rot) und bei den HKR-Messungen (schwarz).

4. Ergebnisse

Das gemessene THz-Signal wurde hinsichtlich der zeitlichen Position und Amplitude bei verschiedenen Temperaturen und Drücken für alle Kunststoffe ausgewertet (vgl. bspw. PE in Abbildung 5). Bei den untersuchten Materialien ist zu erkennen, dass bei steigender Temperatur die Amplitude sinkt, was auf eine höhere Absorption schließen lässt. Außerdem nimmt die Amplitude bei steigendem Druck zu. Eine Erklärung ist, dass die Beweglichkeit der Molekülketten bei höheren Temperaturen größer ist und die THz-Wellen damit mehr Schwingungen in den Ketten anregen können, was mit einer erhöhten Dämpfung einhergeht. Durch eine Erhöhung des Druckes wird dieser Beweglichkeit der Ketten entgegengewirkt, was dementsprechend die THz-Amplitude wieder steigen lässt. Bei der Betrachtung der zeitlichen Position des THz-Signals sind unterschiedliche Steigungen je nach Temperaturniveau bei zunehmendem Druck in diesem Bereich erkennbar. Mit steigender Temperatur lässt sich der Kunststoff besser komprimieren und höhere Dichten werden erreicht, was vermutlich mit unterschiedlichen Laufzeiten der THz-Wellen im Material einhergeht. Die Zusammenhänge sind äußerst komplex, sodass für abgesicherte Aussagen noch weitere Untersuchungen notwendig sind.

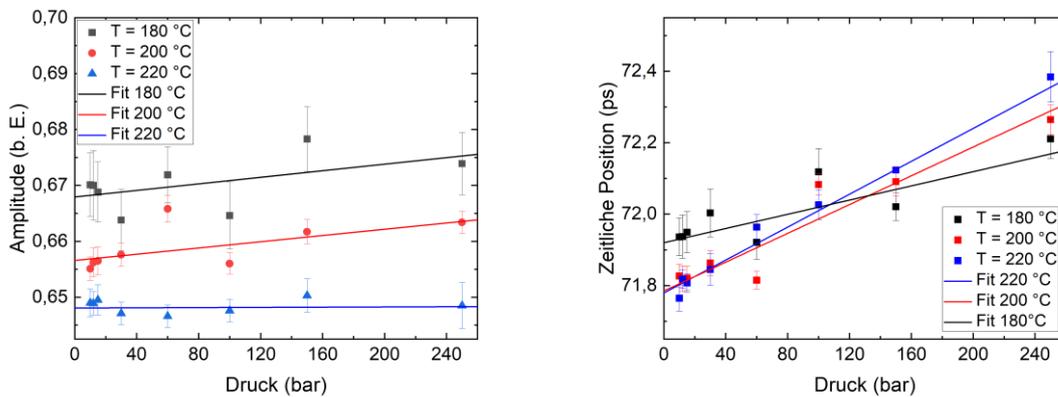


Abbildung 5: Ausgewertete Amplitude (links) und zeitliche Position (rechts) des THz-Signals bei PE in Abhängigkeit des Druckes und der Temperatur.

Zum gezielten Nachstellen von Fremdkörpern in der Schmelze erfolgten Untersuchungen mit Glaskugeln. Dabei wurden verschiedene Premixe aus PE-Pulver mit unterschiedlichen Mischungsanteilen bis 20 Gew.-% von pulverförmigen Glaskugeln 1922 der Fa. Potters Industries LLC vorbereitet. Die Partikelgrößenverteilung der Glaskugeln lag im Bereich von 100 μm bis 200 μm . Die Premixe wurden anschließend am HKR mit der THz-Messung charakterisiert und ausgewertet.

In Abbildung 6 ist das Integral und die zeitliche Position des gemessenen THz-Signals über die Messdauer aufgetragen. Zwischen jeder Premix-Messung wurde mit reinem PE-Material der Messkanal „durchgespült“, damit keine Glaskugelreste bei einer neuen Messreihe vorhanden waren. Dieser glaskugelfreie Ausgangszustand ist auch in Abbildung 6 am Anfang zu sehen. Anschließend wurden die verschiedenen Premixe durch den Messbereich gedrückt. Ab ca. 8 Minuten stellten sich dann konstante Bedingungen ein. Hierbei ist zwischen den Messreihen ein deutlicher Unterschied zu erkennen, welcher auf die verschiedenen Glasanteile zurückzuführen ist.

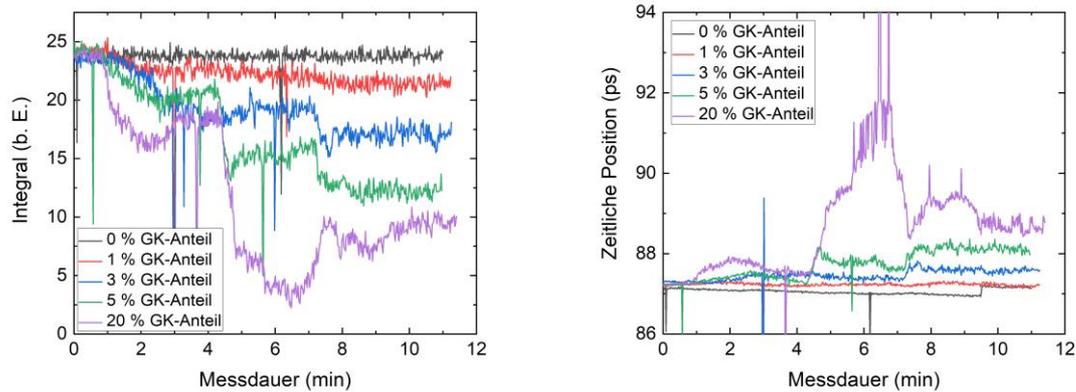


Abbildung 6: Ausgewertetes Integral (links) und zeitliche Position (rechts) des THz-Signals in Abhängigkeit der Messdauer bei verschiedenen Glaskugelanteilen in der PE-Schmelze.

Es wurde deutlich, dass bei höheren Glaskugelanteilen im PE-Pulver das THz-Signal stärker gedämpft wird und die zeitliche Verschiebung, die Zeit zum Durchqueren der Schmelze, zunimmt. Bei der Betrachtung der Standardabweichung der Amplitude und Laufzeit, die ab einer Messdauer von 8 min. berechnet wurden, sind ähnliche Zusammenhänge zu erkennen (vgl. Abbildung 7). Die Änderung der Amplitude kann mit der Zunahme der Streuzentren begründet werden. Durch Streuung der THz-Wellen an den Glaskugeln gelangen nicht mehr alle THz-Wellen zum Detektor, was zu einer Abnahme des THz-Signals führt. Die Schwankung und Verschiebung in der Position des THz-Signals kann daran liegen, dass die THz-Wellen die Schmelze aufgrund der Glaskugeln, die eine andere Dichte als die Schmelze aufweisen, je nach Anteil der Glaskugeln unterschiedlich schnell durchqueren.

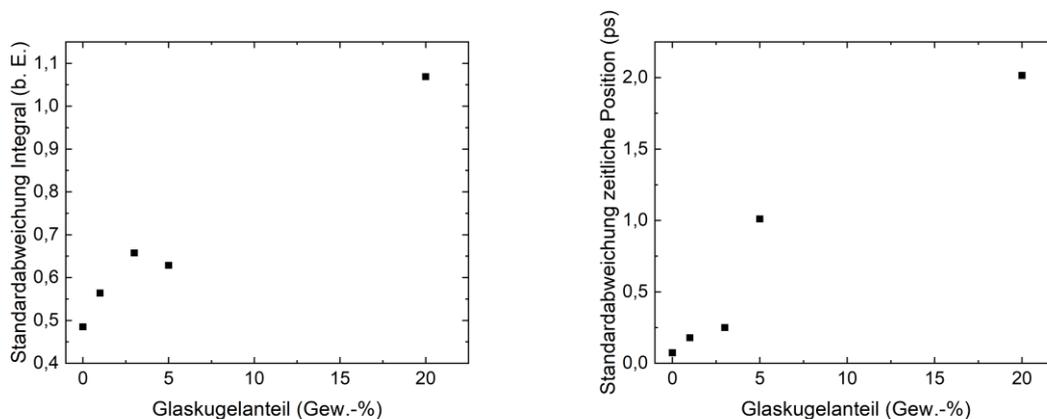


Abbildung 7: Standardabweichung des Integrals (links) und der zeitlichen Position (rechts) des THz-Signals bei einem steigenden Glaskugelanteil.

Für die Validierung der THz-Untersuchungen an den PE-Glaskugel-Mischungen fand eine genaue Betrachtung der dabei am HKR entnommenen Probestränge statt. Dabei wurden die Inhomogenitäten im Kunststoffstrang optisch sowie an ausgewählten Proben auch mittels Computertomographie (CT) untersucht (vgl. Abbildung 8). Die Zunahme an Glaskugeln im PE-Material ist aus den Schnittbildern der CT-Messungen ersichtlich. Dabei sind außerdem ab einem Anteil von 5 Gew.-% Glaskugeln zusätzliche Lufteinschlüsse erkennbar, die als größere dunkle Bereiche in den Schnittbildern der CT-Untersuchungen zu sehen sind. Weiterhin fiel auf, dass sich insbesondere bei 20 Gew.-% Glaskugelanteil, sich die Glaskugeln vermehrt im Zentrum des Strangs positionieren. Dies erleichtert eine Detektion

mittels THz, da die THz-Wellen aufgrund der Geometrie des Messkanals hauptsächlich durch die Mitte des Kanals transmittiert wurden.

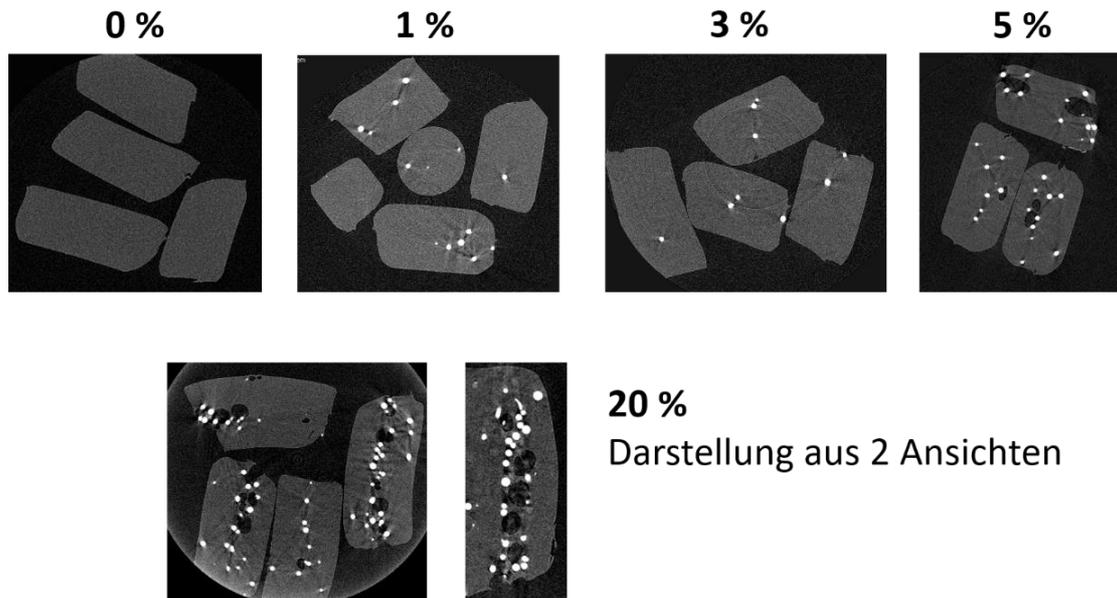


Abbildung 8: CT-Untersuchung an Materialproben der HKR-Messungen bei verschiedenen Anteilen (Gew.-%) an Glaskugeln im PE. Dabei lagen die Durchmesser der Glaskugeln zwischen 100 μm und 200 μm .

Zum gezielten Charakterisieren des Aufschmelzverhaltens mittels THz erfolgten weitere Versuche mit definiertem Massedruck und -temperatur am HKR. Die Temperaturbereiche wurden dabei derart gewählt, dass der Phasenübergang von Schmelzestand in den Festzustand bzw. umgekehrt erfolgt. Als Materialien kamen dabei PE, PP, PET und PS zum Einsatz.

Je nach Aggregatzustand der Kunststoffe zeigten sich unterschiedliche Verhalten beim Durchgang der THz-Wellen. Exemplarisch sind dazu das amplitudenseitige THz-Integral sowie die zeitliche Position des THz-Signals für PP zu sehen (vgl. Abbildung 9). Es kann festgestellt werden, dass im aufgeschmolzenen Zustand eine geringere Dämpfung und Laufzeit als im erstarrten Zustand vorliegen. Eine kürzere Laufzeit im aufgeschmolzenen Zustand lässt sich mit einer geringeren Dichte und damit einem geringeren Brechungsindex begründen. Bezüglich der Dämpfung scheint es im erstarrten Zustand Molekülketten, die zu einer viel größeren Absorption als im aufgeschmolzenen Zustand führen, zu geben. Dies könnte an einer stärkeren Kopplung der Molekülketten im erstarrten Zustand liegen, was auf die kristallinen Bereiche bei PP zurückzuführen sein könnte [9]. Dieses Verhalten zeigte sich in ähnlicher Weise auch bei dem ebenfalls teilkristallinen PE sowie davon abweichend nicht bei den amorphen Materialien PET und PS.

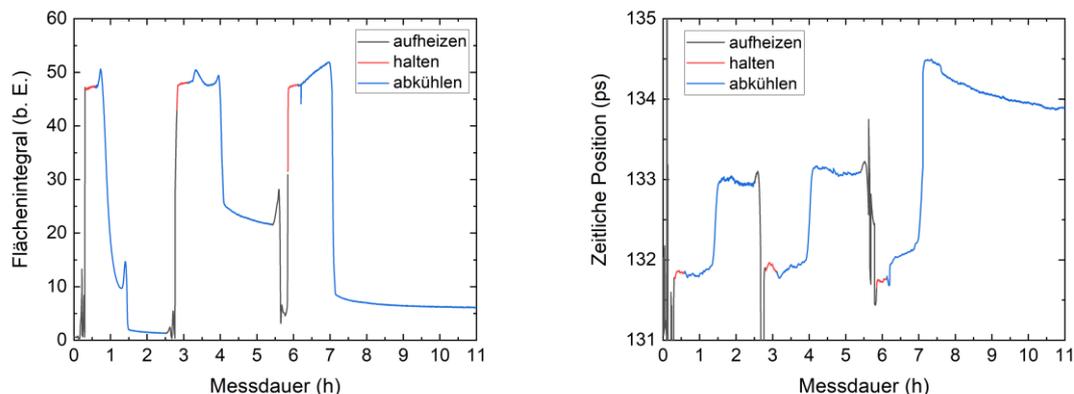


Abbildung 9: Integral (links) und zeitliche Position (rechts) des THz-Signals bei PP in Abhängigkeit des Aggregatzustandes.

5. Zusammenfassung und Ausblick

Es wurde ein allgemeingültiger Messaufbau bestehend aus HKR-Adapter und THz-Schmelzsonden entwickelt, mit welchem es möglich war, Kunststoffschmelze im HKR und perspektivisch in Extrudern mit THz-Wellen zu untersuchen. Dazu wurden vier verschiedene Kunststoffe bei variierenden Bedingungen (Massetemperatur und -druck) im HKR mit der THz-Technik untersucht. Die Ergebnisse zeigten, dass ein klarer Unterschied zwischen aufgeschmolzenem und erstarrtem Zustand der Kunststoffe gemessen werden kann. Weitere Untersuchungen werden auf die genaue Bestimmung des Aufschmelzgrades abzielen. Auch konnte gezeigt werden, dass das THz-Signal bei Kunststoffen im aufgeschmolzenen Zustand Abhängigkeiten bezüglich der Temperatur und des Druckes aufweist. Bei den Messreihen mit Fremdkörpern (Glaskugeln) in der Schmelze wurde ein Zusammenhang zwischen der zeitlichen Verschiebung und der Dämpfung des THz-Signals in Abhängigkeit des Glaskugelanteils erkannt. Diese Ergebnisse bilden die Basis, dass die THz-Technik in Zukunft eine größere Rolle in der Prozessüberwachung im Kunststoffbereich spielen wird.

6. Literaturverzeichnis

- [1] Ceresana, „Marktstudie Kunststofffolien - Europa,“ 2018.
- [2] G. Campbell, „Troubleshooting gets in Polyolefin Films,“ *Plastics Engineering*, 2015.
- [3] J. Cowan und K. Fairhill, „White Paper - Avoiding Gels and Black Specks in Polyethylene Extrusion,“ *Altona Victoria*, 2015.
- [4] T. Kanai und G. Campbell, *Film Processing Advances*, München: Carl Hanser Verlag, 2014.
- [5] K. Pistol, *Wirkungsweise von Polypropylen-Fasern in brandbeanspruchtem Hochleistungsbeton*, Berlin, 2016.
- [6] J. Pape, „Simulation von Einschnuckenkonzepten zur Hochleistungsplastifizierung,“ Dissertation, Paderborn, 2006.
- [7] M. Bastian, „Plastifizierung und Morphologie von Polymerblends,“ Dissertation, Paderborn, 2000.
- [8] M. Werner, „Methoden zur Schichtdickenmessung mittels Terahertzstrahlung in Reflexionsgeometrie an Kunststoffen - Masterarbeit,“ Würzburg, 2014.
- [9] G. Menges, E. Haberstroh, W. Michaeli und E. Schmachtenberg, *Menges Werkstoffkund Kunststoffe*, Carl Hanser Verlag GmbH & Co. KG, 2011.
- [10] G. Campbell, „Troubleshooting gets in Polyolefin Films,“ *Plastics Engineering*, 2015.