

Ermittlung der Dispergiertüte von Partikeln in Polymerschmelzen mittels Ultraschallstreuung

Sebastian Wöckel¹, Hendrik Arndt¹, Ulrike Steinmann¹, Jörg Auge¹,
Kilian Dietl², Giovanni Schober², Christoph Kugler², Thomas Hochrein²

¹ Institut für Automation und Kommunikation (ifak) e.V. Magdeburg,

Geschäftsfeld Messtechnik und Leistungselektronik, Werner-Heisenberg-Str. 1, 39106 Magdeburg

E-Mail: sebastian.woeckel@ifak.eu, Tel.: +49 391 9901 430, Fax: +49 391 9901 590

² SKZ – Das Kunststoff-Zentrum

Prozessmesstechnik, Friedrich-Bergius-Ring 22, 97076 Würzburg

Einleitung

Die meisten technischen Kunststoffe bestehen aus einem Polymer, das mit Füllstoffen versetzt ist, um die Eigenschaften des Materials (z. B. Farbe, Entflammbarkeit, Mechanik) individuell anzupassen. Diese werden als Compounds bezeichnet und bei den nachfolgenden formgebenden Prozessen zum Halbzeug- oder Endprodukt verarbeitet. Ein wesentlicher Qualitätsparameter dabei ist die Homogenität der Ver- und Zerteilung der eingearbeiteten Füllstoffpartikel, die sog. Dispergiertüte. Bei der Kunststoffaufbereitung wird das Basispolymer aufgeschmolzen und in einem Extruder mit den Feststoffpartikeln der Additive und Füllstoffe vermischt (**Abb. 1**). Typische Kunststoffcompounds enthalten Additive und Füllstoffe mit Partikelgrößen bis zu einigen 100 µm. Die Partikelverteilung dieser Füllstoffe in der Polymerschmelze stellt eines der zentralen Qualitätskriterien bei der Kunststoffaufbereitung dar.

Die in der Praxis üblicherweise eingesetzten Offline-Analysemethoden sind arbeits- und zeitaufwändig und ermöglichen keine lückenlose 100 %-Prozesskontrolle [1]. Bei den Labormessungen zur Bestimmung der Materialkennwerte werden vorrangig optische oder Elektronenraster-Mikroskopie eingesetzt, die jedoch bei hohem Probenpräparationsaufwand nur einen ausgewählten Bereich des Polymers abbilden.

Alternativ kann über die Messung der Schlag- oder Zugfestigkeit auf die Verteilung der Feststoffe im Compound geschlossen werden [1...3]. Neben der aufwändigen Probenvorbereitung führen hier Querempfindlichkeiten der mechanischen Eigenschaften bzgl. anderer Einflussgrößen zu einer ungenügenden Reproduzierbarkeit.

Die bislang einzige standardisierte Methode zur Bestimmung der Dispergiertüte stellt der Druckfiltertest nach DIN EN 13900-5 dar [4]. Diese Methode ist hauptsächlich für Pigmente (< 1 µm) und nicht für grobkörnige (10...100 µm) Füllstoffe geeignet. Zudem liefert sie keine Informationen zur Menge und Größe von Agglomeraten. Von dem Druckfiltertest existiert auch eine Online-Variante [1], die über einen Bypass am Extruder realisiert wird und zeitgleich zum Prozess stattfindet. Zu weiteren Prozessmessmethoden [1, 2] zählt u. a. die optische Kleinwinkellichtstreuung. Diese in anderen Industriebereichen etablierte Methode kann zur Partikelcharakterisierung von transluzenten Schmelzen mit zwei polymeren Phasen [3, 5] eingesetzt werden.

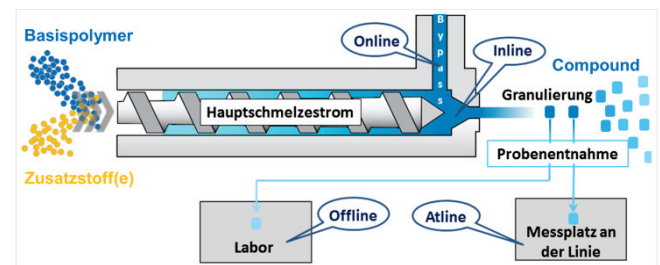


Abbildung 1: Schema eines Extruders: Das Polymer (blau) wird durch Scherung in der Förderschnecke aufgeschmolzen und mit Füllstoffen und Additiven zum gezielten Verändern der gewünschten Materialeigenschaften vermischt.

Eine weitere Inline-Methode stellt die Überwachung mit optischen Zeilenkameras direkt am extrudierten Endprodukt dar. Hiermit lassen sich Fremdstoffe, Agglomerate und Inhomogenitäten detektieren, wobei die Transparenz des Polymers eine wesentliche Voraussetzung ist und somit vorrangig bei der Folienextrusion angewendet wird. Bisher beschriebene Inline-Ultraschall-Verfahren liefern anhand der in Transmission durch die Partikelstreuung erzeugten Extinktion eine Aussage über das Materialsystem [3, 6 ... 9]. Der gemessene effektive Dämpfungsfaktor ist im Wesentlichen das Resultat von vier Dämpfungsmechanismen: der thermischen Partikelpulsation, der visko-inertialen Oszillation, der Absorption und der Streuung an den Partikeln. Im Gegensatz zu optischen Methoden [10] können diese Verfahren auch an hoch konzentrierten und opaken Schmelzen angewendet werden und sind für einen weiten Partikelgrößenbereich geeignet. Aufgrund der erheblichen Schalldämpfung der Polymermatrix in Kombination mit hoch konzentrierten Partikelsystemen ist es jedoch auch hier erforderlich, die Extinktionsverfahren auf Bypass-Anwendungen oder kleinere Laborextruder zu beschränken, was beim Anwender nur zu geringer Akzeptanz führt.

Zur Lösung der genannten Probleme wird im Beitrag ein inlinefähiges Verfahren vorgestellt, mit dem die prozessfähige Charakterisierung der Dispergiertüte in industrierelevanten Extruderanlagen möglich ist. Der methodisch neue Ansatz basiert auf der statistischen Analyse der an den Füllstoffen gestreuten (reflektierten) Schallsignalen [11]. Gegenüber bekannten Transmissionsverfahren wird die an Füllstoffpartikeln zurückgestreute akustische Welle – ohne Bypass – direkt im Compoundierprozess erfasst.

Rückstreuung

Zur Charakterisierung von Dispersionen und Suspensionen existieren bereits Messgeräte, die auf der Analyse der Schallstreuung an einzelnen Partikeln beruhen [UPM, Netherlands Organization for Applied Scientific Research TNO], [AS3, Galvanic Applied Sciences Inc.]. Diese Messgeräte sind für den Einsatz in gering konzentrierten Partikelsystemen konzipiert, da sie einzelne und voneinander unabhängige Streueignisse auswerten und meist zur Einzelpartikeldetektion genutzt werden.

Ähnlich der klassischen Reflexionsanordnung stehen bei der neuen Methode die Schallwandler über eine Vorlaufstrecke im Kontakt mit der Dispersion. Die aktive Oberfläche der Wandler ist durch die Vorlaufstrecke aus Kunststoff (PI) sowohl thermisch als auch abrasiv geschützt. Zum Einsatz kommen Wandler mit Mittenfrequenzen von 2...5 MHz. Die Anregung erfolgt konventionell als Impuls (US-Pulser/Receiver UT340, Utex Scientific Instruments, Inc.). Die direkte Ultraschallrückstreuung liefert nach Anregung des Schallwandlers ein Echosignal, das neben stationären Reflexionen ebenfalls die Rückstreuersignale der Partikel enthält. Das angewendete Verfahren setzt voraus, dass sich die Verteilung der Partikel innerhalb des Schallfeldes und damit die Streucharakteristik zwischen zwei aufgenommenen Einzelsignalen ändern. Dies ist i.d.R. beim Compoundierprozess durch den Massestrom gegeben. Letzteres bestimmt u. a. die maximal zulässige Messgeschwindigkeit.

Die Schallwellen ($f = 2$ MHz) haben in der flüssigen Polymerschmelze (z. B. PE, **Tab. 1**), wie auch annähernd in der Dispersion, eine Wellenlänge λ von etwa 250...500 μm . Die Partikelgröße der Füllstoffe liegt mit $d = 1...100$ μm eine Größenordnung unterhalb der Wellenlänge. Entsprechend schwach ausgeprägt ist die Schallstreuung durch die Partikel [12]. Folglich lassen sich die durch Partikel erzeugten Signale aufgrund ihrer geringen Amplitude typischerweise nur unzureichend von stationären Signalanteilen und dem Systemrauschen trennen. Nutzt man alternativ einen statistischen Wert, wie bspw. die Standardabweichung mehrerer Signale, zeigen die Untersuchungen, dass selbst bei schwacher Streuung die messtechnische Erfassung und Auswertung der partikelbezogenen akustischen Reflexions- bzw. Rückstreuersignalen möglich ist [11]. Im entsprechenden Messverfahren wird nach Erfassung von N Einzelmessungen zu jeder Laufzeit t die Standardabweichung σ der jeweils N Amplitudenwerte bestimmt (**Abb. 2**). Stationäre Signalanteile würden hier keinen Anteil zur Standardabweichung liefern. Demgegenüber erzeugen die zeitlich veränderlichen Partikelsignale infolge der Bewegung der Partikel durch das Messvolumen eine deutliche Standardabweichung. Diese zeitabhängige Standardabweichung korreliert mit der Wahrscheinlichkeit der Messbarkeit der Streuung an einem Einzelpartikel zu einem bestimmten Zeitpunkt. Folglich repräsentiert eine hinreichende Anzahl von N Einzelmessungen die integrale homogene Verteilung des bewegten Partikelsystems. Aus der Bewertung der frequenzabhängigen Streuamplitude σ_{max} und deren Verringerung $\Delta\sigma$ in Abhängigkeit der Zeit erhält man Informationen zur Partikelkonzentration und -größenverteilung der Füllstoffe.

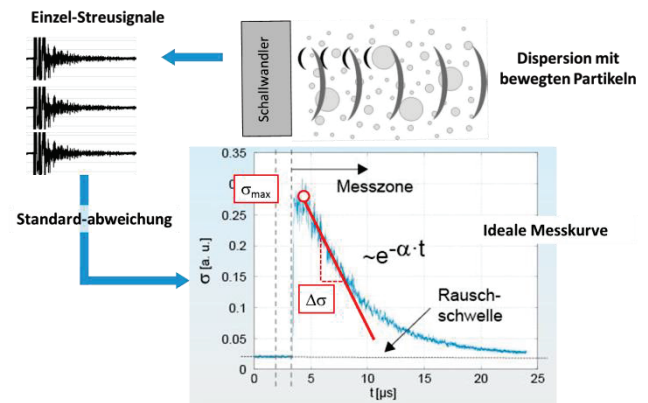


Abbildung 2: Prinzipskizze zur Auswertung der direkten Schallstreuung an einer idealen Dispersion mit bewegten Partikeln

Tabelle 1: Materialparameter

Material	ρ [kg/m^3]	$c_{\text{Longitudinal}}$ [m/s]
PP (flüssig)	920	1045
Hydrocarb. 95T	2700	7400
Spherglass 3000CP	1590	6790

Auswertung und Verifizierung

Zur Verifikation wurden Inline-Messungen an einem Laborextruder mit Polyolefinschmelzen (PP, PE) und Füllstoffen (Glaskugeln, Kreide) mit Partikelgrößen von $d = 1...100$ μm bis zu einem Feststoffgehalt von 20 Ma.% (Masseprozent) durchgeführt. **Abb. 3** und **4** zeigen den Extruder und die wechselbaren Ultraschallsonden mit einer Mittenfrequenz von $f = 2...5$ MHz.

Wie vorhergehend skizziert werden beim Durchlaufen der Dispersion die emittierte und die an den Partikeln gestreuten Schallwellen in Abhängigkeit von der zurückgelegten Wegstrecke gedämpft. Die vom Schallwandler detektierbare Echosignalamplitude verringert sich demnach mit zunehmender Laufzeit – gleiches gilt für die Standardabweichung. Die Schallamplitude fällt dabei exponentiell mit der durchschallten Wegstrecke bzw. der Laufzeit ab und wird u. a. von der Partikelgröße und -konzentration bestimmt [12, 13] (vgl. **Abb. 2** und **4** unten).

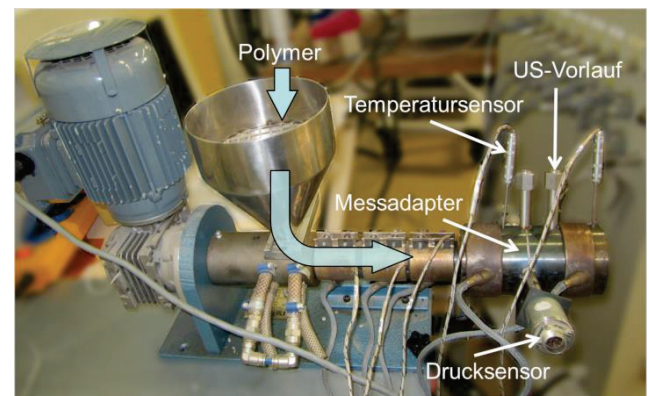


Abbildung 3: Laborextruder und Messadapter mit Ultraschall-, Temperatur- und Drucksensoren für Hochtemperaturanwendungen ($T < 300^\circ\text{C}$).

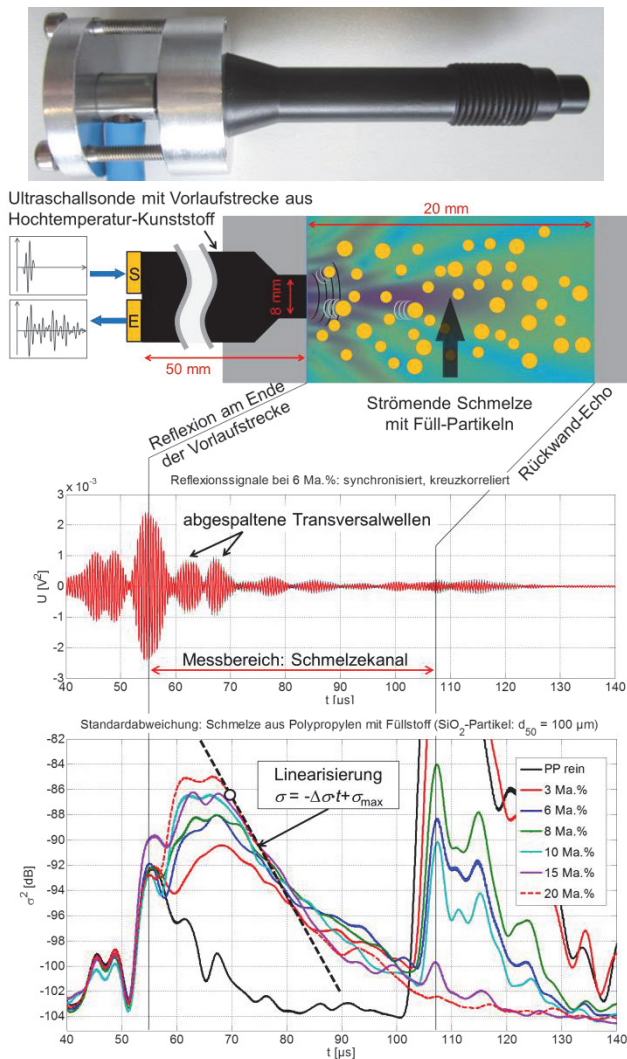


Abbildung 4: (oben) Ultraschall-Sonde (Olympus SE-Schallkopf + PI-Vorlauf) und Schmelzkanal inklusive Dispersion; (mittig) N = 500 Ultraschallreflexionssignale (f = 2 MHz, Bandbreite B = 1 MHz) an einer strömenden Polypropylen-Schmelze (PP) (T = 286°C) mit 6 Ma. % SiO₂-Partikeln (Partikelgröße: d₅₀ = 100 µm); und (unten) laufzeitabhängige Standardabweichung σ (in [dB]) aus N = 500 Einzelmessungen bei Variation der Partikelkonzentration von 3 bis 20 Ma. % (Masseprozent).

Bei logarithmischer Skalierung der Standardabweichung kann der in **Abb. 2** und **4** gezeigte Verlauf abschnittsweise durch eine lineare Funktion approximiert werden:

$$\sigma(t)[dB] = -\Delta\sigma \cdot t[\mu s] + \sigma_{\max} \quad (1)$$

Die Standardabweichung σ liefert damit einen einfachen Parameter, dessen Amplitude (bzw. Maximum σ_{max} u. a. von der Streuamplitude (d. h. Partikelgröße) und der Gradient der Kurve Δσ von der Anzahl der Mehrfachstreuungen (d.h. Konzentration) abhängen. Mit Hilfe dieser zwei Kennwerte ist es bereits möglich, ohne Kalibrierung, die Änderung der Konzentration von Füllstoffpartikeln zu messen und im Bereich bis 10 Ma. % eindeutig zuzuordnen (**Abb. 5**). Die Trennung für höhere Konzentrationen oder die Bewertung eines Gemischs aus verschiedenen Partikelgrößen (z. B. als Folge von Agglomerationen) erfordert die – hier nicht gezeigte – spektrale Verarbeitung der Daten in einem erweiterten Frequenzbereich [13].

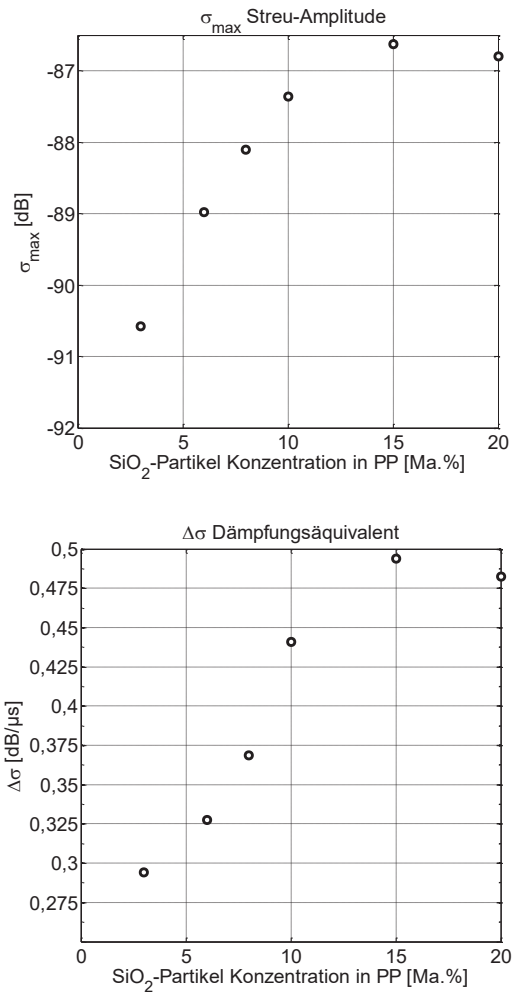


Abbildung 5: Kennwerte (σ_{max}, Δσ) der Schmelze im Extruderkanal in Abhängigkeit der Partikelkonzentration; Materialdaten siehe Tab.1

Zusammenfassung

Der Beitrag stellt die Kombination der Ultraschall-Reflexions-Methode mit einer statistischen Signalauswertung zur Charakterisierung der Dispergiertüte von Füllstoffen in Kunststoffschmelzen vor. Das Verfahren basiert auf der Erfassung der Streuung an bewegten Partikeln bei hohen Konzentrationen oder Medien hoher Grunddämpfung. Anhand der linearen Approximation der Standardabweichung der zeitabhängigen Amplitude der Reflexionssignale lassen sich zwei Kennwerte (σ_{max} - Streuleistungsäquivalent und Δσ - Dämpfungsäquivalent) ableiten. Diese korrelieren mit der Partikel-Streudämpfung und liefern ähnliche Informationen wie die Extinktionsdämpfung konventioneller Transmissionsverfahren ohne deren Limitierungen hinsichtlich des Messspalts. Mit der Reduktion auf eine Messsonde entsteht ein einfacher Messaufbau, der nur den einseitigen Zugang zum Schmelzkanal am Extruder erfordert und die Probleme bekannter Transmissionsanordnungen umgeht. Zudem ermöglicht die Messung in Rückstreuung die Analyse höher konzentrierter Stoffsysteme.

Als Ergebnis der Arbeiten im Rahmen des geförderten Projektes liegt ein kompaktes Messsystem vor, das die akustische Inline-Messung an industriellen Extrudern mit realen Polymerschmelzen erlaubt. Das System ist mit einer

Software (Abb. 6) ausgestattet, die neben der Inline-Messung und Datenspeicherung gleichzeitig die direkte (online) Auswertung und Darstellung der aktuellen Messergebnisse erlaubt. Im Rahmen von Messkampagnen an einem Laborextruder und einem industrienahe Modellextruder liegen hierzu umfangreiche Messdaten für verschiedene Polymerschmelzen mit Ultraschall-, Temperatur- und Druckdaten vor.

Anhand dieser Daten ist nachweisbar, dass das System die Erkennung folgender Zustände erlaubt: a) homogene Matrix (getestet für PE und PP), b) Auftreten von Luftblasen im Extruder, c) Auftreten von Füllpartikeln / Verschmutzungen und d) Erkennung der Änderungen der Partikelkonzentration bzw. -verteilung eindeutig (bisher) bis 15Ma.% [PP + Füllpartikel (Kalk, Glas)]. Folglich könnte das beschriebene System u.a. bereits zur Erkennung und Quantifizierung von Verunreinigungen bspw. bei der Kunststoffaufbereitung und Auftreten von Agglomeraten verwendet werden, das derzeitige Messsysteme nicht leisten.

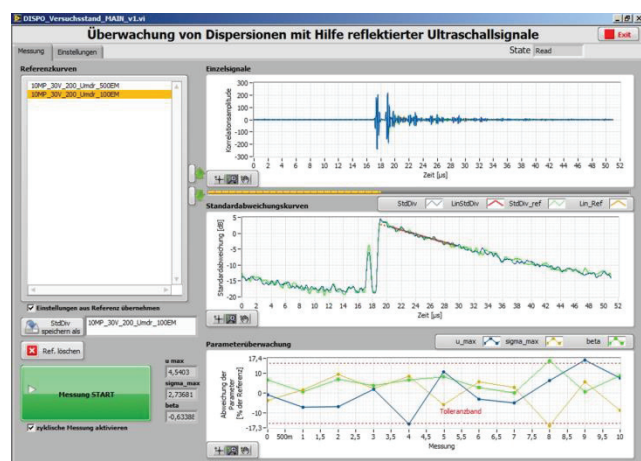


Abbildung 6: Software zur Erfassung und Verarbeitung der Inline-Rückstrommessungen am Extruder (in Echtzeit); oben: aktuelles Messsignal, mittig: Standardabweichung, unten: Verlauf der Parameter für aufeinanderfolgende Messungen innerhalb der vorgegebenen Schranken (rot gepunktet)

Literaturnachweis

- [1] T. Hochrein, et.al., Prozessmesstechnik in der Kunststoffaufbereitung, Vogel-Verlag, Würzburg, 2011.
- [2] I. Alig, et.al., Monitoring of polymer melt processing, MST 2010, 21, 1.
- [3] B. Steinhoff, et.al., In-line Monitoring of the Dispersion of Nanofillers in Polymer Composites ..., Proc. PPS 21, 2005.
- [4] DIN EN 13900-5:2005-07: Pigments and ex-tenders - Methods of dispersion and assessment of dispersibility in plastics - Part 5: Determination by filter pressure value test, 2005.
- [5] S. Li, et.al, Light-scattering photometer with optical microscope for the in-line study of polymer extrusion, Journal of Polymer Science Part B 1997, 35, 2282.
- [6] G. Schober, et.al, Degree of dispersion monitoring by ultrasonic transmission technique and excitation of the transducer's harmonics Proceeding Polymer Processing Society 29, 2013.
- [7] I. Alig, et.al., Frequency-dependence of ultrasonic velocity and attenuation in 2-phase composite systems with spherical scatterers, Journal of Applied Physics 1992, 72, 5565.
- [8] R.E. Challis, et.al., Ultrasound techniques for characterizing colloidal dispersions, Rep. Prog. Phys. 68 (2005) 1541–1637.
- [9] G. Schober, et.al., Degree of dispersion monitoring by ultrasonic transmission technique and excitation of the transducer's harmonics Proceeding Polymer Processing Society 29, 2013.
- [10] S. Li, et.al, Light-scattering photometer with optical microscope for the in-line study of polymer extrusion, Journal of Polymer Science Part B 1997, 35, 2282.
- [11] R. Weser, et.al, Ultrasonic backscattering method for in-situ characterisation of concentrated dispersions, Powder Technology, Volume 268, 2014, ISSN 0032-5910
- [12] A.S. Dukhin, et.al., Ultrasound for Characterizing Colloids, Elsevier, 2002.
- [13] R. Weser, Erfassung und Auswertung von Ultraschallsignalen zur Charakterisierung konzentrierter Suspensionen. Dresden, Technische Universität, Dissertation, 2014

Förderhinweis

Das IGF-Vorhaben 18220 BG der Forschungsvereinigung Fördergemeinschaft für das SKZ e. V. wurde über die AiF vom BMWi gefördert.