

Application Note AN-NIR-102

Dichte von Polyolefinen, gemessen mittels Nahinfrarotspektroskopie

Einfache Routineanalyse von Polymerpellets

Neben dem Schmelzdurchfluss ist die Dichte der wichtigste Parameter, um die Eigenschaften von Polyethylen (PE)-Werkstoffen zu beschreiben. PE-Steifigkeit, Steifigkeit und Wärmebeständigkeit nehmen mit zunehmender Dichte zu. Es gibt verschiedene Testmethoden für die Dichte in PE – die gebräuchlichste ist die Dichtebilanz, die Messung des Auftriebs in einer Flüssigkeit (ASTM D792). Dieser Test ist einfach durchzuführen, aber die Methode enthält eine Vielzahl von Messfehlerquellen, wie z. B. Probenfixierungskorrekturen, Temperaturänderungen oder Luftblasen innerhalb der Probenpellets.

Eingeschlossene Luftblasen, die sich bei der Herstellung von Polymerpellets bilden, führen bei der Messung mit der Auftriebsmethode zu niedrigeren Dichtewerten. Im Gegensatz dazu ist die Nahinfrarotspektroskopie (NIRS) eine schnelle Analysetechnik, die nur einen geringen Einfluss auf den Dichtemessfehler zeigt, wenn Luftblasen im Probenmaterial vorhanden sind.

EXPERIMENTELLE AUSRÜSTUNG

29 verschiedene Polyethylenproben mit unterschiedlicher Dichte wurden auf dem Metrohm NIRS DS2500 Solid Analyzer (Abbildung 1) sowie mit der in ASTM D792 beschriebenen Auftriebsmethode gemessen. Alle Messungen am DS2500 Solid Analyzer wurden in Rotation durchgeführt, um die Teilprobenspektren zu mitteln. Dieser Aufbau mit dem DS2500 Großprobenbecher reduziert Einflüsse aus der Partikelgrößenverteilung der Polymerpellets. Die Datenerfassung und Vorhersagemodellentwicklung erfolgte mit dem Softwarepaket Vision Air Complete.

Tabelle 1. Hardware- und Softwareausrüstung im Überblick.

Ausrüstung	Metrohm number
DS2500 Solid Analyzer	2.922.0010
DS2500 großer Probenbecher	6.7402.050
Vision Air 2.0 Complete	6.6072.208



Abbildung 1. Metrohm NIRSDS2500 Feststoffanalysator zur Bestimmung der Dichte in PE-Pellets.

ERGEBNIS

Die erhaltenen Vis-NIR-Spektren (Abbildung 2) wurden verwendet, um ein Vorhersagemodell für die Dichtewertbestimmung in PE-Pellets zu erstellen. Um die Qualität des Vorhersagemodells zu überprüfen, wurden Korrelationsdiagramme erstellt, die die Korrelation zwischen der Vis-NIR-Vorhersage und den vom Lieferanten erhaltenen primären Methodenwerten darstellen (Abbildungen 3–4).

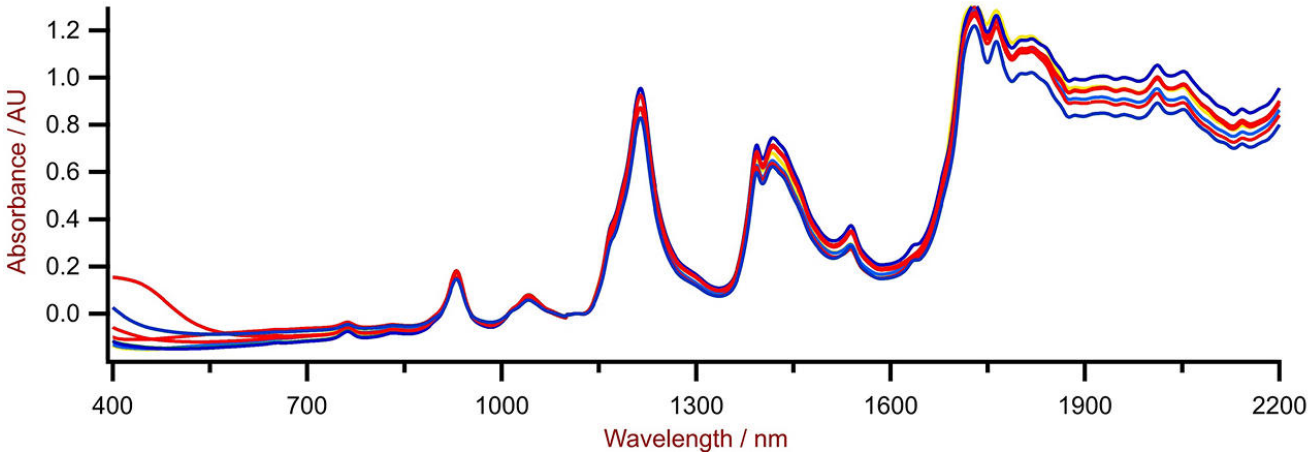


Abbildung 2. Auswahl von Vis-NIR-Spektren von PE-Proben, die mit einem DS2500 Solid Analyzer mit dem großen Probenbecher gewonnen wurden.

ERGEBNISDICHTE IN PE

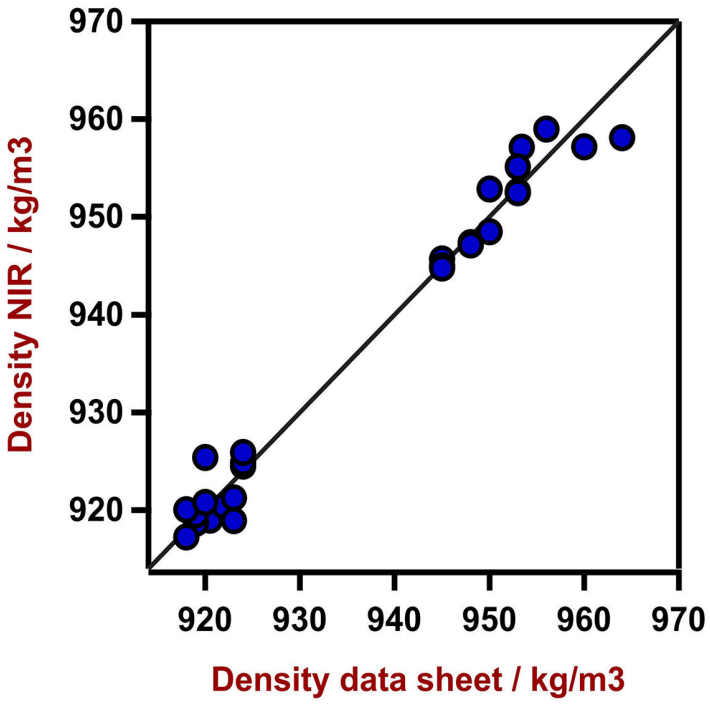


Abbildung 3. Korrelationsdiagramm und die entsprechenden statistischen Daten für die Vorhersage der Dichte von PE-Pellets mit einem DS2500 Feststoffanalysator. Die Referenzdaten wurden den Lieferantenspezifikationen entnommen, die an Proben ohne Luftblasen gemessen wurden.

Statische Daten	Wert
R^2	0.979
Standardfehler der Kalibrierung	2.48 kg/m^3
Standardfehler der Kreuzvalidierung	3.42 kg/m^3

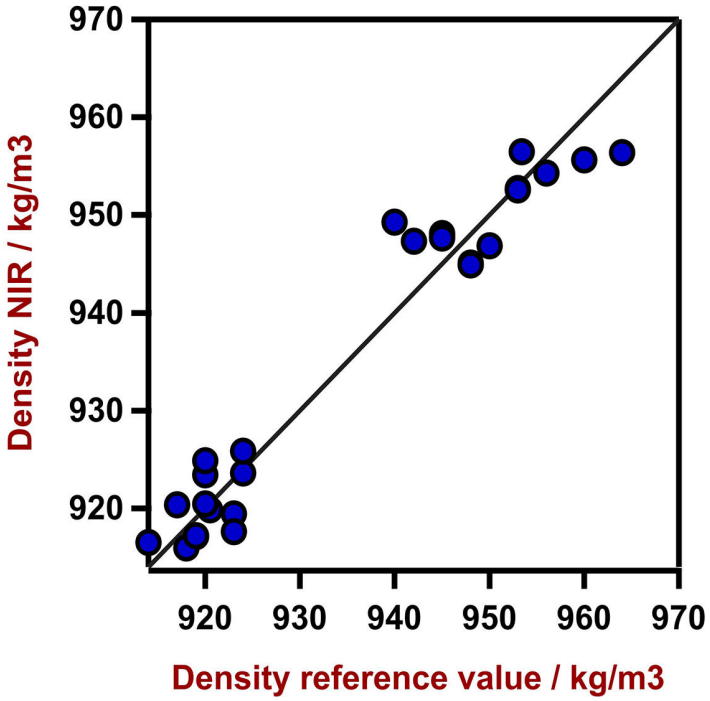


Abbildung 4. Korrelationsdiagramm und die entsprechenden statistischen Daten für die Vorhersage der Dichte von PE-Pellets mit einem DS2500 Feststoffanalysator. Die Laborwerte wurden anhand der Dichtebilanz nach ASTM D792 ermittelt.

Statistische Daten	Wert
R^2	0.948
Standardfehler der Kalibrierung	3.95 kg/m^3
Standardfehler der Kreuzvalidierung	6.00 kg/m^3

Zusätzlich zur NIRS-Analyse wurde die Dichte der Pellets mit der Dichtebilanz im Labor gemessen. Diese Ergebnisse wichen im Vergleich zu den NIRS-Ergebnissen noch stärker von den Referenzwerten des Lieferanten ab (Tabelle 2). Dies kann durch das Auftreten von Luftblasen in einigen der Polymerpellets erklärt werden, die im CT-Scan in Abbildung 5 sichtbar sind. Die jeweiligen Leistungszahlen (FOM) der NIRS-Analyse in Bezug auf die Referenzdaten aus der Polymerproduktionsanlage sind in Abbildung 3 dargestellt. Die Korrelation der im Labor durchgeführten Dichtebilanzmessungen mit der vorhergesagten NIRS-Analyse ist in Abbildung 4 dargestellt.

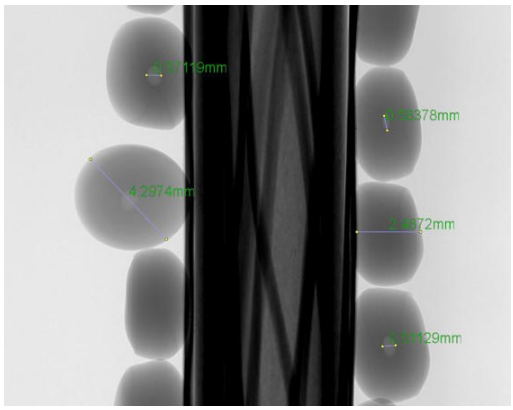


Abbildung 5. Beispiel für eine Computertomographie (CT) von Polyethylenpellets, die Luftblasen im Polymergranulat zeigt.

FAZIT

Diese Application Note zeigt die Machbarkeit der NIR-Spektroskopie zur Dichteanalyse in Polyethylengranulaten. Im Vergleich zur Standardmethode (Tabelle 2) zeigt die NIRS-Analyse einen geringeren Vorhersagefehler, wenn Luftblasen in Polymerpellets vorhanden sind. Darüber hinaus ist die Probenhandhabung mit Nahinfrarotspektroskopie einfacher durchzuführen und daher weniger

Tabelle 2. Vergleich der Dichtevorhersage mit NIRS und der Dichtebilanz nach ASTM D792.

	Dichte: Produzent	Dichte: Laborwaage	Dichte: NIRS	Luftblasen vorhanden
Beispiel 1	953 kg/m^3	941 kg/m^3	952 kg/m^3	Ja
Beispiel 2	950 kg/m^3	935 kg/m^3	953 kg/m^3	Ja
Beispiel 3	918 kg/m^3	917 kg/m^3	915 kg/m^3	Nein

CONTACT

Metrohm Inula
Shuttleworthstraße 25
1210 Wien
office@metrohm.at

KONFIGURATION



DS2500 Solid Analyzer

Robuste Nahinfrarotspektroskopie für die Qualitätskontrolle im Labor sowie im Produktionsumfeld.

Der DS2500 Analyzer ist die bewährte, flexible Lösung für die Routineanalytik von Feststoffen, Cremes und optional auch Flüssigkeiten entlang der gesamten Produktionskette. Das robuste Design macht den DS2500 Analyzer unempfindlich gegen Staub, Feuchtigkeit, Vibrationen sowie Temperaturschwankungen und damit hervorragend geeignet für den Einsatz im rauen Produktionsumfeld.

Der DS2500 deckt den gesamten Spektralbereich von 400 bis 2500 nm ab und liefert in weniger als einer Minute genaue und reproduzierbare Ergebnisse. Der DS2500 Analyzer erfüllt die Anforderungen der pharmazeutischen Industrie und unterstützt durch die einfache Bedienung die Anwender in ihren täglichen Routineaufgaben.

Durch perfekt auf das Gerät abgestimmtes Zubehör werden bei jedem noch so herausfordernder Probentyp, wie z.B. grobkörnige Feststoffe wie Granulate oder halb fest-flüssige Proben wie Cremes, bestmögliche Ergebnisse erzielt. Bei Messungen von Feststoffen kann die Produktivität gesteigert werden durch Einsatz des MultiSample Cups, welches automatisierte Messungen in Serie von bis zu 9 Proben ermöglicht.



DS2500 Probengefäss, gross

Grosses Probengefäss für die Spektrenaufnahme von Pulvern und Granulaten in Reflektion an unterschiedlichen Probenstellen mittels NIRS DS2500 Analyzer.