

Sortenreine Sortierung additiver Kunststoffstoffe mittels THz-Spektroskopie

Timo REINDL¹, Felix SCHNELL^{1,2}, Marc KREUTZBRUCK¹

¹ Institut für Kunststofftechnik, Universität Stuttgart, Stuttgart

² Institut für Energieeffizienz in der Produktion,
Universität Stuttgart, Stuttgart

Kontakt E-Mail: timo.reindl@ikt.uni-stuttgart.de

Kurzfassung. Für viele technische Anwendungen sind Kunststoffe, unter anderem aufgrund ihrer sehr guten gewichtsspezifischen Werkstoffeigenschaften, jetzt und auch in Zukunft unabdingbar. Um deren Einsatz möglichst nachhaltig und ressourceneffizient zu gestalten, ist eine umfangreiche Kreislaufwirtschaft der Materialströme notwendig. Bei der Wiederverwertung wird dabei zwischen dem mechanischen, dem chemischen und dem thermischen Recycling unterschieden, wobei die beiden erstgenannten Verfahren der reinen thermischen Energierückgewinnung grundsätzlich vorzuziehen sind. Eine Grundvoraussetzung für die erfolgreiche Wiederverwertung der Materialflüsse ist stets die Sortierung der Kunststoffe in sortenreine Monofractionen im Recyclingprozess.

Die in der Branche momentan am weitesten verbreiteten spektroskopischen Verfahren zur Sortierung von Kunststoffen basieren auf Nahinfrarot (NIR). Dabei wird in der Regel ein Transmissions- oder Reflexionsspektrum aufgenommen und der Werkstoff anhand dessen identifiziert. Allerdings kommen NIR Verfahren bei bestimmten Additiven an ihre Grenzen. So bleiben Kunststoffe, die beispielsweise mit Ruß schwarz eingefärbt werden (sog. „black plastics“), aufgrund der absorbierenden Eigenschaften der Pigmente von den Sortiermaschinen unentdeckt. Selbst geringe Mengen von Ruß können die Sortierung von Kunststoffen mit NIR behindern. Daher kann der Kunststoff für das weitere mechanische oder chemische Recycling nicht erkannt und sortiert werden. In der Folge wird das Material lediglich thermisch verwertet oder gar deponiert.

Die verglichen mit NIR langwelligere Terahertzstrahlung (THz) ist für unpolare Werkstoffe wie viele Kunststoffe transparent. Anhand des Brechungsindex und der materialspezifischen Spektraleigenschaften können Kunststoffe unabhängig von ihrer Färbung erkannt und sortiert werden. Im Rahmen der hier vorgestellten Untersuchungen werden diese neuartigen Ansätze auf Basis von THz bei der Sortierung von mit Ruß additiven Kunststoffen betrachtet und die Rolle der Technologie in der Kreislaufwirtschaft der Zukunft bewertet.

Einführung

Kunststoffe sind, gemessen an Metallen und Keramiken, eine vergleichsweise junge Werkstoffklasse, die aufgrund ihrer guten gewichtsspezifischen Materialeigenschaften schnell einen Spitzenplatz unter den Werkstoffen eingenommen hat. Sie verfügen über eine geringe Dichte, können problemlos in den verschiedensten Farben eingefärbt werden und bieten bei der Bauteilherstellung eine große Formgestaltungsfreiheit. Durch ihre



Eigenschaften sind sie prädestiniert für vielfältige Anwendungen im Mobilitätssektor, der Verpackungsindustrie, dem Bauwesen und dem Elektrogewerbe. [1, 2]

Mit fortschreitendem Klimawandel rückt bei der Wahl der Werkstoffe, neben deren technischen Eignung, auch deren Umweltwirkung zunehmend in den Fokus. Um in diesem Kontext die Wettbewerbsfähigkeit von Kunststoffen zu erhöhen, muss ihr ökologischer Nutzen, auch nach ihrer Nutzungsphase, maximiert werden. Durch entsprechende Recyclingprozesse ist es möglich, Kunststoffabfälle zu Rezyklaten zu verwerten und diese im Rahmen einer Kreislaufwirtschaft wiederzuverwenden. Dabei hängt die Wirtschaftlichkeit und die Qualität der erzeugten Rezyklate direkt von der Reinheit und der Recycelbarkeit der zu rezyklierenden Kunststoffe ab. Bei der Sortierung im Materialstrom der Recyclingbranche gilt es aus diesem Grund neben der Kunststoffgruppe auch beigemischte Zusatzstoffe zu erkennen und zu berücksichtigen. Denn kein Polymer liegt nach seiner Synthese gebrauchsfertig vor. Um die notwendigen Verarbeitungs- und Gebrauchseigenschaften zu erreichen werden unterschiedliche Zusatzstoffe (sog. Additive) genutzt. [1, 2]

Neben der Sortierung nach Kunststoffgruppen ist somit auch eine Identifizierung und Quantifizierung der hinzugefügten Additive anzustreben. Hierbei stellen insbesondere schwarze oder faserverstärkte Kunststoffe, halogenhaltige Flammschutzmittel sowie Schwermetalle eine große Herausforderung für die kommerziellen Sortieranlagen im Recyclingprozess dar [3].

1. Terahertz-Zeitbereichsspektroskopie

Wie auch bei anderen spektroskopischen Verfahren, kann die THz-Zeitbereichsspektroskopie (kurz: THz-TDS) in Transmissions- oder Reflexionskonfiguration betrieben werden. Die nachfolgenden Erläuterungen bezieht sich dabei auf Messungen in Reflexionskonfiguration, da für die Untersuchungen diese Konfiguration gewählt wurde. Werden stattdessen Transmissionsmessungen durchgeführt, treten einige der im Folgenden beschriebenen Effekte nicht bzw. in anderer Form auf.

1.1 Erzeugung von THz-Impulsen

Die THz-TDS nutzt gepulste THz-Strahlungsimpulse zur Probenanalyse. Für die Erzeugung der Impulse sowie zur Schaltung des Detektors werden ultrakurze Lichtimpulse benötigt. Die Lichtimpulse, deren Impulsdauer deutlich kürzer als 1 ps ist, werden mittels Femtosekundenlasern erzeugt und anschließend durch einen Strahlteiler in zwei Teilstrahlen gleicher Intensität geteilt (vgl. Abb. 1 oben). Ein Strahl gelangt zum Emittor (photonenleitende Sendeantenne). Im Emittor erzeugen die ultrakurzen Laserimpulse freie Ladungsträger, die durch ein äußeres Spannungsfeld beschleunigt werden. Der resultierende Stromtransient führt zu einem elektromagnetischen THz-Impuls, der emittiert wird [4]. Der emittierte THz-Impuls wird auf die Probe gelenkt, interagiert mit ihr und wird dann auf den Detektor geleitet. Im Detektor (photonenleitende Empfängerantenne) wird der einfallende THz-Impuls mit der zeitlich verschobenen Kopie des Laserimpulses abgetastet (zweiter Strahl des Strahlteilers). Dabei fungiert der Detektor nach dem umgekehrten Prinzip des Emittors. Der einfallende THz-Impuls erzeugt eine Spannung in der Empfängerantenne. Gleichzeitig trifft der zweite Laserimpuls des Strahlteilers auf den Detektor und erzeugt freie Ladungsträger, die vom einfallenden THz-Impuls beschleunigt werden. Die beschleunigten Ladungsträger liefern so ein zeitabhängiges elektrisches Stromsignal, das der Amplitude des einfallenden THz-Impulses entspricht. Die Dauer des einfallenden THz-Impulses (ca. 1 ps) ist deutlich länger als der zur Abtastung verwendete Laserimpuls. Daher kann jedes Mal, wenn der Laserimpuls auf die Empfängerantenne trifft, nur ein Bruchteil des THz-Impulses abgetastet werden. Um die gesamte THz-Impulsform abzutasten, ist eine variable Zeitverzögerung des

Laserimpulses notwendig. In konventionellen THz-Spektrometern werden mechanische Verzögerungsstrecken zur variablen Einstellung der Zeitverzögerung verwendet. Meist wird hierfür ein linear oder rotatorisch verfahrbarer Reflektor genutzt. Wird der Reflektor mikrometergenau positioniert, kann die Verzögerungszeit eingestellt werden. Durch die verhältnismäßig langsame Positioniergeschwindigkeit liegen die Messzeiten dieser Systeme, bis der vollständige THz-Impulsverlauf erfasst wird, bei mehreren Sekunden. Damit sind die Messdauern mechanischer Verzögerungsstrecken deutlich zu lang für Inline-Sortieraufgaben. [5–9]

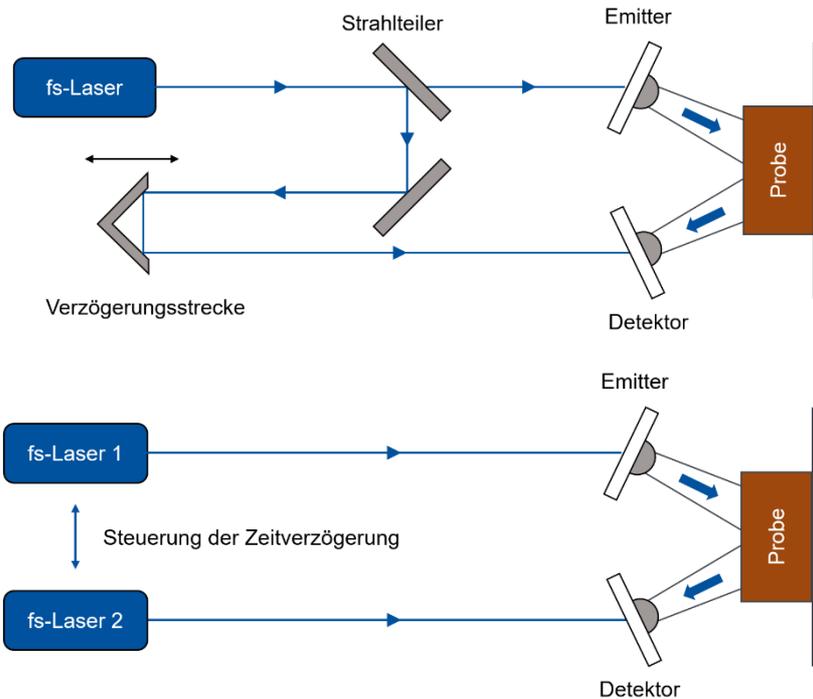


Abb. 1. Schema eines THz-TD Aufbaus mit (oben) und ohne (unten) mechanische Verzögerungsstrecke.

Aus diesem Grund werden in neuen Systemen zwei Femtosekundenlaser zur Erzeugung zweier zeitlich unabhängiger Laserimpulse verwendet (sog. „ECOPS-Methode“). Somit werden Emitter und Detektor von je einem separaten Femtosekundenlaser betrieben (vgl. Abb. 1 unten) [10]. Da der zur Abtastung des THz-Impulses verwendete Laserimpuls steuerungsseitig zeitverzögert erzeugt wird, entfällt die Notwendigkeit der mechanischen Verzögerungsstrecke. Dadurch sind die Erfassungszeiten des THz-Impulsverlaufs um das 100-fache schneller als bei konventionellen mechanischen Systemen. Zwar steigen durch den zweiten Laser die Preise der Geräte, dafür sind sie hervorragend für schnelle Inline-Analysen geeignet. [5, 11–13]

1.2 Interferogramm und Absorptionsspektrum

In Abb. 2 ist links der Impulsverlauf einer Polymethylmethacrylat-Referenzprobe (PMMA) und des zugehörigen Hintergrunds abgebildet. Im Interferogramm besitzen sowohl die Probemessung als auch die Hintergrundmessung bei rund 63 ps einen Signalimpuls. Diese Impulse sind als Reflexionen der THz-Impulse an den Oberflächen der Probe bzw. des Hintergrundes zu deuten. An der Grenzfläche zweier Medien sind dabei zwei wesentliche Effekte zu beobachten. Zum einen wird der THz-Impuls an der Oberfläche des Materials (teilweise) reflektiert und zum anderen wird er gebrochen.

Je stärker der THz-Impuls vom Probenmaterial reflektiert wird, desto intensiver ist der vom Detektor registrierte Impuls. Während THz-Strahlung nichtleitende Materialien wie

Textilien, Papier, Holz, Keramiken oder Kunststoffe mit geringeren Verlusten durchdringen kann, wird sie von elektrischen Leitern wie Metallen oder Wasser stark reflektiert [14]. Das führt dazu, dass die THz-Strahlung an der Oberfläche der hier als Hintergrund verwendeten Aluminiumplatte nahezu vollständig reflektiert wird und der registrierte Impuls im Interferogramm eine entsprechend hohe Intensität aufweist. In die PMMA-Referenzprobe kann die THz-Strahlung hingegen eindringen, wodurch sie nur teilweise an der Oberfläche reflektiert wird. Entsprechend schwächer ist die an der Oberfläche reflektierte Strahlung und der damit zusammenhängende THz-Impuls der PMMA-Referenzprobe im Interferogramm. Die Intensität des Impulses der Referenz liegt mit 586 nA deutlich über der Intensität der PMMA-Referenzprobe mit 125 nA. Weiterhin ist im Interferogramm bei rund 145 ps ein weiterer Impuls der PMMA-Referenzprobe zu erkennen. Dieser Impuls spiegelt die Reflexion der THz-Strahlung an der Rückwand der Probe wider. Erreicht die THz-Strahlung die Rückwand der PMMA-Referenzprobe, so wird sie erneut reflektiert und ist als weiterer Impuls im Interferogramm zu erkennen. Die Intensität des Rückwandimpulses ist nochmals schwächer als der Impuls der Probenoberfläche bei 63 ps, da die THz-Strahlung in der PMMA-Referenzprobe bspw. durch innere Streu- und Reflexionsvorgänge weiter abgeschwächt wird [6]. Diese sind als Impulse zwischen dem Oberflächen- und Rückwandimpuls zu erkennen. Der Informationsgehalt über die Kunststoffprobe befindet sich folglich im Impulsverlauf zwischen dem Oberflächenimpuls und dem Rückwandimpuls [15].

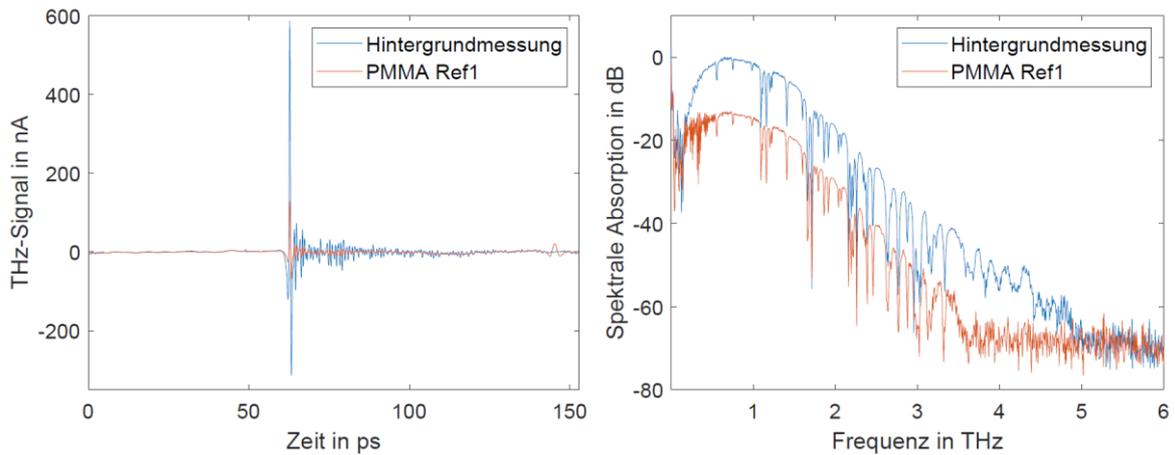


Abb. 2. Impulsverlauf (links) und Absorptionsspektrum (rechts) einer PMMA-Referenzprobe.

Um das klassische Spektrum der untersuchten Probe (vgl. Abb. 2 rechts) zu erhalten, wird das Messsignal des Impulsverlaufs $E(t)$ fouriertransformiert [16]:

$$E(t) \xrightarrow{FT} \int_{-\infty}^{\infty} E(t) \cdot e^{-2\pi ift} dt = \tilde{E}(f) \quad (1)$$

Für die Umsetzung der diskreten Fouriertransformation (FT) wird üblicherweise die schnelle Fouriertransformation (Fast Fourier Transform – FFT) verwendet [9, 17]. Das Ergebnis der FFT des Impulsverlaufs ist das von der Frequenz abhängige, komplexe Feldstärkenspektrum $\tilde{E}(f)$. Aus ihm können wiederum das Amplitudenspektrum $A(f)$ und Phasenspektrum $\varphi(f)$ wie folgt bestimmt werden [9, 16].

$$\tilde{E}(f) = A(f) \cdot e^{i\varphi(f)} \quad (2)$$

mit

$$A(f) = |\tilde{E}(f)| = \sqrt{Re(\tilde{E}(f))^2 + Im(\tilde{E}(f))^2} \quad (3)$$

und
$$\varphi(f) = \arctan\left(\frac{\text{Im}(\tilde{E}(f))}{\text{Re}(\tilde{E}(f))}\right) \quad (4)$$

Nach erfolgter Normierung der Amplitude (auf $-\infty$ bis 0 dB) wird sie als spektrale Absorption im klassischen Spektrum der Frequenz gegenübergestellt. In Abb. 2 ist rechts das Spektrum der PMMA-Referenzprobe dargestellt. Im Spektrum ist deutlich zu erkennen, dass die Absorption der PMMA-Referenzprobe bei nahezu allen Frequenzen größer ist als beim Hintergrund. In den Frequenzbereichen bis ca. 0,2 THz sowie ab 3,5 THz ist der Messbereich des THz-TD-Spektrometers überschritten und das detektierte Signal geht in Rauschen über.

Zur Identifizierung der untersuchten Proben muss der ausschließlich von der Probe absorbierte Spektralbereich betrachtet werden. Dafür wird die spektrale Absorption der Kunststoffprobe von der spektralen Absorption der Referenz subtrahiert, sodass die tatsächliche Absorption der Kunststoffprobe verbleibt. Bei näherer Betrachtung der Spektren in Abb. 2 fällt auf, dass einige Absorptionslinien sowohl in der Hintergrundmessung als auch in der PMMA-Referenzprobe zu finden sind. Diese Absorptionslinien sind auf den in der Umgebungsluft enthalten Wasserdampf zurückzuführen (sog Wasserlinien). Im Rahmen der Messungen lässt sich dieser Effekt durch eine Spülung mit technischen Gasen vermeiden.

1.3 Brechungsindex durch Laufzeitanalyse

Neben der Reflexion tritt an einer Grenzfläche nach dem Snelliusschen Brechungsgesetz insbesondere auch Brechung auf, wenn die elektromagnetische Welle in ein Medium mit anderer optischer Dichte übergeht. Charakterisiert wird die Brechung eines Materials durch den sog. Brechungsindex n . Dieser ist ein materialspezifischer Kennwert, der das Verhältnis der Ausbreitungsgeschwindigkeit von elektromagnetischen Wellen im Vakuum zur Ausbreitungsgeschwindigkeit im Material beschreibt. Dabei ist die Ausbreitungsgeschwindigkeit aller elektromagnetischer Wellen in homogenen Materialien konstant, weshalb der Brechungsindex häufig auch als das Verhältnis der Lichtgeschwindigkeit im Vakuum c_0 zur Lichtgeschwindigkeit im Material c_m beschrieben wird. Welche Art von elektromagnetischer Strahlung (optisches Licht, THz-Strahlung etc.) zur Bestimmung des Brechungsindex verwendet wird, ist folglich irrelevant.

$$n = \frac{c_0}{c_m} \quad (5)$$

Aus Formel 5 geht hervor, dass der Brechungsindex eines Materials mit größer werdender Verzögerung der elektromagnetischen Welle bzw. einer geringeren Ausbreitungsgeschwindigkeit c_m im Material steigt. Da die Verzögerung der Lichtgeschwindigkeit materialspezifisch ist, kann der Brechungsindex zur Materialcharakterisierung genutzt werden [17, 18]. Der Brechungsindex der meisten Kunststoffe liegt bei ca. 1,5 [19].

In der THz-TDS bieten sich zwei Möglichkeiten zur Bestimmung des Brechungsindex an. Er kann frequenzunabhängig über die Laufzeit des THz-Impulses in der Probe oder frequenzabhängig durch die Phasenverschiebung des detektierten THz-Impulses bestimmt werden. Nachdem die Ausbreitungsgeschwindigkeit von THz-Strahlung in Luft (in guter Näherung Lichtgeschwindigkeit im Vakuum c_0) bekannt ist, muss lediglich die Geschwindigkeit der THz-Strahlung im Material bestimmt werden. Aus der Zeit t , die die THz-Strahlung zum Durchlaufen einer Probe der Dicke d benötigt, kann die Ausbreitungsgeschwindigkeit der THz-Strahlung im Material bestimmt werden.

$$c_m = \frac{d}{\Delta t} \quad (6)$$

$$n = \frac{c_0 \cdot \Delta t}{2d} \quad (7)$$

$$n = \sqrt{\left(\frac{c_0 \cdot \Delta t}{2d}\right)^2 + \sin^2(\theta_i)} \quad (8)$$

Die benötigte Laufzeit t der THz-Strahlung kann aus dem Interferogramm bestimmt werden. Die Zeitdifferenz zwischen dem Oberflächenimpuls und Rückwandimpuls entspricht der Laufzeit der THz-Strahlung in der Probe (vgl. Abb. 2). Da die von der Probenrückwand reflektierte THz-Strahlung die Probe zweimal durchläuft, entspricht die in der Probe zurückgelegte Distanz der doppelten Probendicke. Wird Formel 6 in Formel 5 eingesetzt, ergibt sich der frequenzunabhängige Brechungsindex der Probe [19, 20]. Formel 7 gilt für ideal senkrechte Einfallswinkel der THz-Strahlung auf die Probenoberfläche. Um abweichende Einfallswinkel θ_i zu berücksichtigen, wird sie zu Formel 8 erweitert [21].

1.4 Brechungsindex durch Phasenverschiebung

Alternativ zur Bestimmung des Brechungsindex über die Laufzeit kann er über die Phasenverschiebung frequenzabhängig bestimmt werden. Hierfür muss die Frequenzdomäne der THz-TDS betrachtet werden [22]. Der frequenzabhängige komplexe Brechungsindex $\tilde{n}(f)$ setzt sich aus dem Realteil $n(f)$ und dem Imaginärteil $\kappa(f)$ wie folgt zusammen [23].

$$\tilde{n}(f) = n(f) - i\kappa(f) \quad (5)$$

Der Realteil beschreibt wie schon bei der Laufzeitanalyse die Relation zwischen der Ausbreitungsgeschwindigkeit der elektromagnetischen Welle im Vakuum zu der im Medium. Der Extinktionskoeffizient $\kappa(f)$ (Imaginärteil) beschreibt die Abschwächung der THz-Welle beim Durchgang einer Probe. Im Falle der Reflexionsmessung errechnet sich der frequenzabhängige Realteil des Brechungsindex $n(f)$ aus dem komplexen Amplitudenverhältnis $\tilde{r}(f)$ und der Phasenverschiebung $\Delta\varphi(f)$ wie nachfolgend dargestellt [24].

$$\tilde{r}(f) = \frac{\tilde{E}_{Probe}(f)}{\tilde{E}_{Hintergrund}(f)} \quad (6)$$

$$\Delta\varphi(f) = \varphi_{Probe}(f) - \varphi_{Hintergrund}(f) \quad (7)$$

$$n(f) = \frac{1 - |\tilde{r}(f)|^2}{1 + |\tilde{r}(f)|^2 - 2 \cdot |\tilde{r}(f)| \cdot \cos(\Delta\varphi(f))} \quad (8)$$

Des Weiteren kann der Extinktionskoeffizient als Maß für die Abschwächung der Intensität der elektromagnetischen Welle im Material wie folgt berechnet werden [24].

$$\kappa(f) = \frac{2 \cdot |\tilde{r}(f)| \cdot \sin(\Delta\varphi(f))}{1 + |\tilde{r}(f)|^2 - 2 \cdot |\tilde{r}(f)| \cdot \cos(\Delta\varphi(f))} \quad (9)$$

2. Versuchsdurchführung

2.1 Versuchsaufbau

Die Versuche werden mit einem THz-TD-Spektrometer des Typs „TeraFlash smart“ der Toptica Photonics AG durchgeführt. Es besitzt zwei synchronisierte Femtosekundenlaser und arbeitet nach der ECOPS-Methode. Die Wellenlänge der Laserimpulse beträgt 1560 nm

bei einer Pulsdauer von rund 80 fs. Das Gerät zeichnet sich insbesondere durch seine hohe Abtastrate von bis zu 1600 vollständigen Impulsverläufen pro Sekunde aus. Dies erlaubt eine spektrale Bandbreite von 3 THz in < 1 ms und 4 THz in 1 s Messdauer bei einer Frequenzauflösung von unter 1,5 GHz. Durch die kurzen Erfassungszeiten ist das Gerät insbesondere für Messungen an sich schnell bewegende Proben wie beispielsweise an Förderbändern oder Extrusionslinien geeignet. Im Recyclingprozess könnten die Spektren der Kunststoffflakes somit inline auf einem Förderband aufgenommen werden.

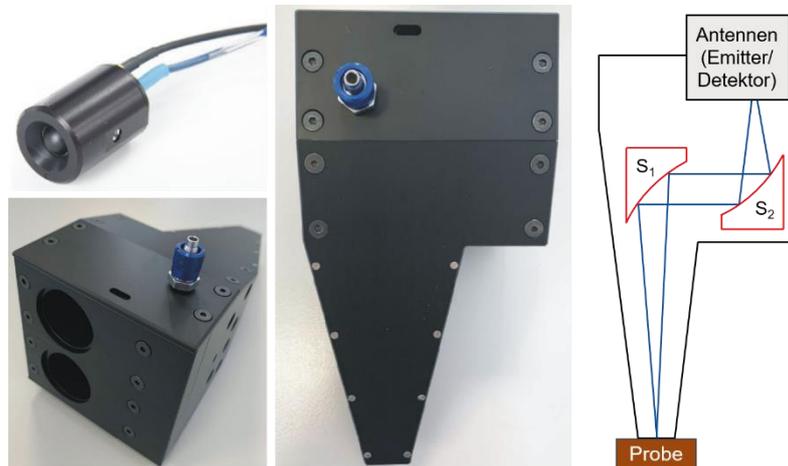


Abb. 3. Anordnung der THz-Antennen im Reflexionsmesskopf (basierend auf [5]).

In Abb. 3 links oben ist eine der beiden THz-Antennen abgebildet, die zur Generierung bzw. Detektion der THz-Impulse eingesetzt werden. Sie sind in dem abgebildeten Reflexions-Messkopf eingefasst. Die von der Emitter-Antenne emittierten THz-Impulse werden mithilfe von zwei Parabolspiegeln (Spiegel S1 und S2) auf die Probenoberfläche fokussiert. Der erzeugte Fokus hat einen Durchmesser von 1 mm bei 1 THz. Der Einfallswinkel auf die Probenoberfläche beträgt 8° gegenüber der Senkrechten. Da der Fokus der THz-Impulse direkt vor dem Ausgang des Messkopfs liegt, werden die zu untersuchenden Proben direkt darunter positioniert, wie in Abb. 3 rechts gezeigt. Auf diese Weise dient das Gehäuse des Messkopfes als Distanzstück. Der reflektierte Teil des THz-Impulses wird mithilfe von zwei weiteren Parabolspiegeln (in der Bildebene hinter S1 bzw. S2) auf die Detektor-Antenne fokussiert [5]. Für die Versuche wird der Messkopf mit Stickstoff (0,5 l/min) gespült, um die Absorptionseffekte durch den Wasserdampf in der Umgebungsluft zu reduzieren.

2.2 Werkstoffe

Für die Untersuchungen werden Proben unterschiedlicher Rußkonzentration aus den Kunststoffen Acrylnitril-Butadien-Styrol (ABS), Polyamid 6 (PA 6) und Polyethylen geringer Dichte (PE-LD) hergestellt. Die Kunststofftypen werden dabei aufgrund ihres Einsatzes in technischen Anwendungen gewählt. Als solche werden sie oft schwarz eingefärbt und mit Ruß additiviert. So sind beispielsweise rund 60–80 % des anfallenden ABS-Abfalls schwarz eingefärbt [25]. Die verwendeten Kunststoffe sind nachfolgend in Tabelle 1 gezeigt.

Tabelle 1. Untersuchte Werkstoffe und deren Eigenschaften

| Kunststoff | Type | Hersteller | Polarität | Verarbeitungstemperatur |
|------------|----------------|----------------|-----------|-------------------------|
| ABS | Maywoflamm ECE | Röchling | polar | 220 °C |
| PA 6 | Ultramid B3K | BASF | polar | 240 °C |
| PE-LD | Lupolen 2420K | LyondellBasell | unpolar | 190 °C |

Während die typische Rußkonzentration in Masterbatches zwischen 25–50 Ma% beträgt [26], liegt sie bei gebrauchsfertigen Teilen zwischen 0,5–2 Ma% [27]. Aus diesem Grund werden je Kunststofftype Proben mit je 0 Ma%, 1 Ma% und 2 Ma% Ruß hergestellt. Hierfür werden die Kunststoffe mit Industrieruß des Typs „Monarch 280“ der Cabot Cooperation auf einem Doppelschneckenextruder des Typs „ZSK 26“ der Firma Coperion aufbereitet. Die Extruderdrehzahl beträgt dabei einheitlich 170 1/min. Zuvor werden die Kunststoffe bei 80 °C für vier Stunden getrocknet. Für die THz-Untersuchung werden die additivierten Kunststoffgranulate mit einer Plattenpresse des Typs „Collin P 300 P“ von Collin Lab & Pilot Solutions zu runden Kunststoffchips mit einem Durchmesser von 25 mm und einer Dicke von 2 mm gepresst. Dabei ist zu beobachten, dass die Kunststoffproben bereits bei einem Rußgehalt von 1 Ma% vollständig schwarz gefärbt sind.

2.3 Messvorgehen

Für die THz-Messungen in Reflexionskonfiguration werden Proben- und Hintergrundmessungen durchgeführt. Die zu untersuchende Probe wird direkt unter dem Messkopf positioniert (vgl. Abb. 3), sodass der Fokus des Spektrometers auf der Probenoberfläche liegt. Durch die Nutzung einer Aluminiumplatte als metallenen Hintergrund wird der THz-Impuls nach dem Durchlaufen der Probe an der Rückwand näherungsweise vollständig reflektiert. So wird das Rückwandsignal verstärkt und der Informationsgehalt der Messung erhöht. Für die Datenauswertung der THz-TDS auch der Hintergrund aufgenommen. Hierfür wird der Messkopf direkt auf dem Hintergrund positioniert. In der Literatur werden diese Hintergrundmessungen häufig als „Referenzmessungen“ bezeichnet [9]. Nicht zu verwechseln sind diese mit den in Abschnitt 1.2 gezeigten Messungen an einer PMMA-Referenzprobe. Für die Versuche werden von jeder untersuchten Kunststoffprobe jeweils fünf Proben- und Hintergrundmessungen erfasst. Zunächst wird der Hintergrund erfasst und das Absorptionsspektrum normiert, indem die geringste Absorption im Spektrum auf 0 dB gelegt wird. Nach der Hintergrundmessung wird die jeweilige Probenmessung durchgeführt. Alle Messungen werden bei Raumtemperatur durchgeführt.

3. Ergebnisse

3.1 Absorptionsspektren polarer und unpolarer Kunststoffe

In Abb. 4 sind die Absorptionsspektren von PE-LD und ABS abgebildet. Es ist zu erkennen, dass die spektrale Absorption von PE-LD mit steigender Rußkonzentration zunimmt. Während die Absorption bei reinem PE-LD unter 5 dB bleibt, steigt sie bei 1 Ma% auf über 10 dB und bei 2 Ma% auf über 30 dB an. Außerdem nimmt bei den gefärbten Proben mit steigender Frequenz die spektrale Absorption zu. Während die Absorptionsintensitäten im niedrigen Frequenzbereich unter 0,5 THz auf einem ähnlichen Niveau liegen, steigt die Absorption bei höheren Frequenzen mit größer werdendem Rußgehalt an. Insgesamt schwingt die spektrale Absorption unabhängig vom Rußgehalt sehr hochfrequent. Während bei der ungefärbten Probe ab 2,5 THz die Schwingungen der Absorption langwelliger werden, nimmt diese Schwingung bei den gefärbten Proben nur geringfügig ab.

Die Absorptionsspektren der ABS-Proben lässt sich deutlich von den PE-LD-Spektren unterscheiden. Die spektrale Absorption nimmt bis zum Höhepunkt bei ca. 0,6 THz mit starken Oberschwingungen zu. In den Frequenzen darüber nehmen die Oberschwingungen ab und die Absorption sinkt auf ein Plateau mit ca. 12,5 dB. Ab Frequenzen von ca. 3 THz geht das Signal in Rauschen über. Unabhängig vom Rußgehalt liegen die absoluten Absorptionsmaxima zwischen 0,5–0,6 THz und bei 27,5 dB. Der Verlauf wird durch die

unterschiedlichen Rußkonzentrationen nur unwesentlich beeinflusst und die Form des Spektrums unabhängig vom Rußgehalt wiederholgenau detektierbar.

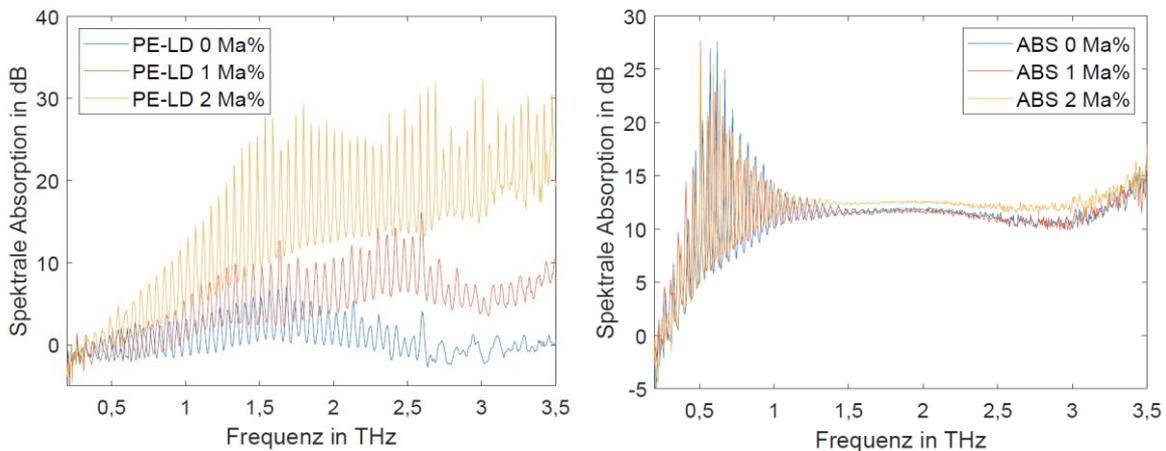


Abb. 4. Absorptionsspektren von PE-LD (links) und ABS (rechts) mit verschiedenen Rußgehalten.

Die Absorptionsspektren zeigen, dass PE-LD von ABS und anderen polaren Kunststoffen unabhängig des Rußgehaltes unterschieden werden kann. Die Unterscheidung von ABS und PA anhand des Absorptionsspektrums ist hingegen schwieriger. Der allgemeine Verlauf der Spektren ähnelt sich hier stark. Das Absorptionsmaximum von ABS ist unwesentlich größer und tritt erst bei etwas höheren Frequenzen auf als bei PA 6. Dementsprechend fallen die Oberschwingungen bei PA 6 bei etwas geringerer Frequenz ab, wodurch das Plateau früher erreicht wird. Dabei liegt das Plateau der PA 6-Absorptionsspektren minimal unter dem von ABS. Inwiefern diese materialspezifischen Charakteristika im Absorptionsspektrum zur Identifizierung und Unterscheidung der beiden Kunststoffgruppen genutzt werden können, lässt sich auf Basis der vorliegenden Daten nicht abschließend bewerten. Die Betrachtung der gewonnenen Messdaten deutet allerdings auf eine starke Ähnlichkeit der Verläufe von ABS und PA 6 hin, was die binäre Unterscheidung erschwert.

3.2 Brechungsindex polarer und unpolarer Kunststoffe

In Abb. 5 sind links die über die Laufzeit bestimmten, frequenzunabhängigen Brechungsindexe der hergestellten Kunststoffproben dargestellt. Die Brechungsindexe der Kunststoffgruppen lassen sich unterscheiden. Zwar streuen die Messungen um den jeweiligen Brechungsindexmittelwert, dennoch gibt es nur geringe Überschneidungen zwischen den Brechungsindexen der Kunststoffgruppen. Bei allen untersuchten Kunststoffgruppen steigt der Brechungsindex mit zunehmender Rußkonzentration. Während die Steigung bei PE-LD mit 0,012 1/Ma% am niedrigsten ausfällt, sind die Steigungen von ABS und PA 6 mit 0,043 1/Ma% bzw. 0,047 1/Ma% in etwa gleich hoch. Somit steigt der Brechungsindex der polaren Kunststoffe durch die Ruß-Additivierung stärker als bei dem unpolaren PE-LD. Weiterhin liegt die rußabhängige Steigung der Brechungsindexe von ABS mit 0,043 1/Ma% um das Zehnfache höher als die von Tanabe et al. [28] festgestellte bromabhängige Steigung von 0,0048 1/Ma%. Damit ist Ruß in ABS deutlich besser detektierbar als bromhaltige Flammschutzmittel.

Die frequenzabhängigen Brechungsindexe der ABS Proben mit den zugehörigen Konfidenzintervallen zum Konfidenzniveau von 95 % sind in Abb. 5 rechts dargestellt. Der Brechungsindex der mit 1 Ma% additivierten Proben liegt im Mittel dabei am höchsten, gefolgt von der Probe mit 2 Ma%. Knapp darunter liegt der Brechungsindexmittelwert der ungefärbten Probe. Insgesamt ist auch der Brechungsindex von ABS im betrachteten

Frequenzbereich nahezu konstant. Lediglich eine geringe Krümmung mit Höhepunkt bei rund 1,4 THz ist erkennbar. Die Konfidenzintervalle steigen mit dem Rußgehalt deutlich an. Bei allen betrachteten Kunststofftypen ist das Konfidenzintervall der 2 Ma%-Proben am größten und schließt die Intervalle der anderen Additivierungen ein. Hierdurch entstehen insbesondere bei den hohen Rußgehalten Überschneidungen zwischen den beiden polaren Kunststoffen PA 6 und ABS. Dies hat negative Auswirkungen auf die Unterscheidbarkeit der beiden Kunststofftypen über den frequenzabhängigen Brechungsindex.

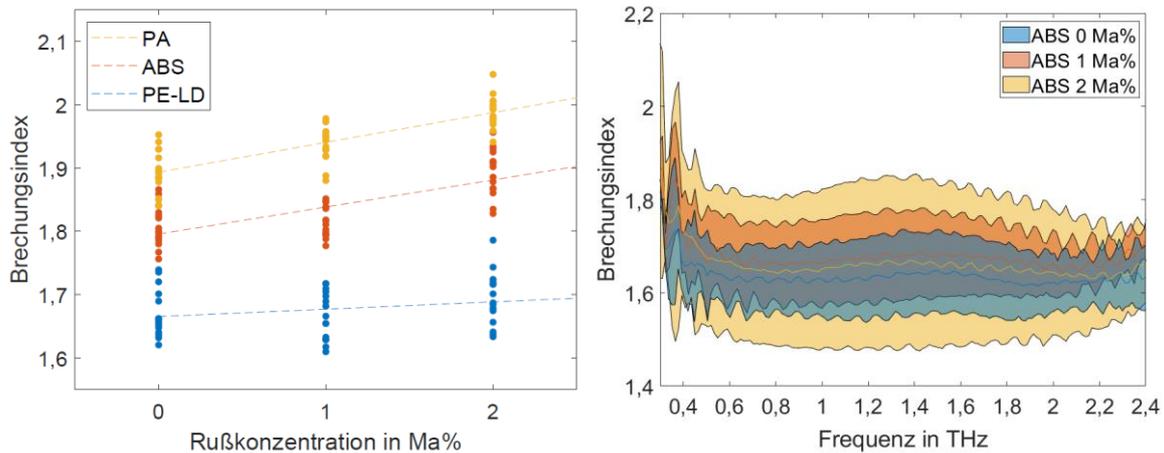


Abb. 5. Brechungsindexe über die Laufzeitanalyse in Abhängigkeit vom Rußgehalt (rechts) und frequenzabhängige Brechungsindexe von ABS mit Konfidenzintervallen (links)

4. Fazit und Ausblick

Zusammenfassend ist die THz-Zeitbereichsspektroskopie ein vielversprechendes Verfahren für die Kunststoffsortierung der Zukunft. Der Ansatz in Reflexionskonfiguration bietet gegenüber der Transmissionskonfiguration dabei für die Integration in bestehende Sortieranlagen Vorteile. Durch Analyse der Absorptionsspektren konnte festgestellt werden, dass die spektrale Absorption bei polaren Kunststoffen deutlich größer ist als bei unpolaren. Dadurch ist es möglich, ungefärbte, unpolare Kunststoffgruppen von polaren zu trennen. Während bei unpolaren Kunststoffen die Absorption mit steigendem Rußgehalt zunimmt, können bei polaren Kunststoffgruppen keine nennenswerten Änderungen im Absorptionsspektrum festgestellt werden. Die beiden vorgestellten Verfahren zur Brechungsindexbestimmung in Reflexionskonfiguration bieten unterschiedliche Vor- und Nachteile für die Kunststoffsortierung. Während bei der Laufzeitanalyse die Dicke der Kunststoffprobe sehr genau bestimmt werden muss, ist für die Erfassung der Phasenverschiebung eine genaue Positionierung der Probenoberfläche von großer Bedeutung. Es konnte gezeigt werden, dass die Brechungsindexe teils stark von Additiven abhängen. Insbesondere der frequenzunabhängige Brechungsindex lässt dabei Rückschlüsse auf den Rußgehalt zu.

Dabei ist die Kombination verschiedener Auswertemethoden für die Materialcharakterisierung und Sortierung am vielversprechendsten. Neben dem Absorptionsspektrum und dem Brechungsindex bieten sich hierfür auch weitere Kennwerte wie bspw. die Permittivität an. Zur Analyse der im Rahmen der Analyse anfallenden große Datenmengen ist zudem die Anwendung von Methoden der Mustererkennung und der künstlichen Intelligenz sinnvoll. In weiteren Untersuchungen sollen die Ergebnisse zudem auf weitere Kunststofftypen und Additive übertragen werden. Letztlich sollten Materialdatenbanken geschaffen werden, wie sie für andere spektroskopische Verfahren bereits bestehen.

5. Danksagung

Die hier vorgestellten Ergebnisse sind Teil der strategischen Vorlaufforschung des Institutes für Kunststofftechnik. Die Autoren danken der Toptica Photonics AG für die fachliche Unterstützung während der Untersuchungen recht herzlich.

Referenzen

- [1] BONTEN, C. *Kunststofftechnik: Einführung und Grundlagen*. 3. Auflage. München: Hanser, 2020. ISBN 978-3-446-46471-1.
- [2] Orth, P. et al. *Kunststoffe im Kreislauf: Vom Recycling zur Rohstoffwende*. 1. Auflage. Wiesbaden: Springer, 2022. ISBN 978-3-658-37814-1.
- [3] WAGNER, F. et al. Towards a more circular economy for WEEE plastics - Part B: Assessment of the technical feasibility of recycling strategies. In: *Waste management*, 96, 2019, S. 206–214. DOI: 10.1016/j.wasman.2019.07.035.
- [4] AUSTON, D.H. et al. Picosecond photoconducting Hertzian dipoles. In: *Applied Physics Letters*, 45, 1984, S. 284–286. DOI: 10.1063/1.95174.
- [5] TOPTICA PHOTONICS AG, Hrsg. *TeraFlash smart Manual: High-Speed Terahertz Inspection Platform*. 2020.
- [6] RUTZ, F.A. *Terahertz-Zeitbereichsspektroskopie: Zerstörungsfreie Charakterisierung von Polymeren und Verbundwerkstoffen*. Dissertation. Stuttgart: Fraunhofer IRB, 2007. ISBN 978-3-8167-7473-0.
- [7] RIEH, J.-S. *Introduction to Terahertz Electronics*. Cham: Springer, 2021. ISBN 978-3-030-51841-7.
- [8] SCHRÖCK, K. *Terahertz-Spektroskopie: Charakterisierung von polykristallinen Biomolekülen, Metallorganischen Netzwerken und staubigen Plasmen*. Dissertation. Ruhr-Universität Bochum, 2008.
- [9] VEREIN DEUTSCHER INGENIEURE. *Terahertzsysteme Zeitbereichsspektrometer (TDS-Systeme)*. VDI/VDE 5590 Blatt 2. Januar 2022.
- [10] KIM, Y. und YEE, D.-S. High-speed terahertz time-domain spectroscopy based on electronically controlled optical sampling. In: *Optics letters*, 35, 2010, S. 3715–3717. DOI: 10.1364/OL.35.003715.
- [11] DIETZ, R.J.B. et al. All fiber-coupled THz-TDS system with kHz measurement rate based on electronically controlled optical sampling. In: *Optics letters*, 39, 2014, S. 6482–6485. DOI: 10.1364/OL.39.006482.
- [12] DAMYANOV, D. et al. High Resolution Lensless Terahertz Imaging and Ranging. In: *IEEE Access*, 7, 2019, S. 147704–147712. DOI: 10.1109/ACCESS.2019.2934582.
- [13] TAUSER, F. et al. Electronically controlled optical sampling using 100 MHz repetition rate fiber lasers. In: *Commercial and Biomedical Applications of Ultrafast Lasers VIII*, 2008. DOI: 10.1117/12.764506.
- [14] ARAUJO-ANDRADE, C. et al. Review on the photonic techniques suitable for automatic monitoring of the composition of multi-materials wastes in view of their posterior recycling. In: *Waste management & research*, 39, 2021, S. 631–651. DOI: 10.1177/0734242X21997908.
- [15] NÜSSLER, D. und JONUSCHEIT, J. Terahertz based non-destructive testing (NDT). In: *tm - Technisches Messen*, 88, 2021, S. 199–210. DOI: 10.1515/teme-2019-0100.
- [16] NEU, J. und SCHMUTTENMAER, C.A. Tutorial: An introduction to terahertz time domain spectroscopy (THz-TDS). In: *Journal of Applied Physics*, 124, 2018. DOI: 10.1063/1.5047659.
- [17] GARCIA-DEVESA, A. et al. Comparison of computing efficiency among FFT, CZT and Zoom FFT in THz-TDS. In: *Electrical Engineering and Systems Science*, 2021. DOI: 10.48550/arXiv.2108.03948.
- [17] EL HADDAD, J. et al. Review in terahertz spectral analysis. In: *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, 44, 2013, S. 98–105. DOI: 10.1016/j.trac.2012.11.009.
- [18] MAUL, A. und NAGEL, M. Polymer identification with terahertz technology. In: *Optical Characterization of Materials*, 2013, S. 265–273. DOI: 10.5445/KSP/1000032143
- [19] PFEFFER, P. et al. Terahertz-Technik – ein Hidden Champion der zerstörungsfreien Laborprüfung und Prozessüberwachung in der Kunststoffindustrie. In: *ZfP-Zeitung*, 181, 2022, S. 44–52. ISSN 1616-069X.
- [10] HAUCK, J. et al. Industrielle Prozesswanddickenmessung in der Kunststoffrohrextrusion mittels zeitaufgelöster Terahertz-Systeme. In: *DGZfP Jahrestagung 2013, Dresden*, 2013.
- [21] VANDREVALA, F. und EINARSSON, E. Decoupling substrate thickness and refractive index measurement in THz time-domain spectroscopy. In: *Optics express*, 26, 2018, S. 1697–1702. DOI: 10.1364/OE.26.001697.
- [22] CACCIARI, I. und CORRADI, G. Common plastics THz classification via artificial neural networks: A discussion on a class of time domain features. In: *Optical Materials*, 117, 2021, S. 111134. DOI: 10.1016/j.optmat.2021.111134.
- [23] STOCK, D. Entwicklung von modellbasierten Methoden zur Bestimmung von Materialeigenschaften im THz-Bereich. Dissertation. Universität Siegen, 2018.

- [24] JEPSEN, P.U. und FISCHER, B.M. Dynamic range in terahertz time-domain transmission and reflection spectroscopy. In: *Optics letters*, 30, 2005, S. 29–31. DOI: 10.1364/OL.30.000029.
- [25] KÖHNLECHNER, R. Erzeugung sauberer PS- und ABS-Fraktionen aus gemischtem Elektronikschrott. In: *Recycling und Rohstoffe*. Hrsg. THOMÉ-KOZMIENSKY, K.J. und GOLDMANN, D. Neuruppin: TK-Verlag, 2014, S. 379–399. ISBN 978-3-944310-09-1.
- [26] KURR, F. *Praxishandbuch der Qualitäts- und Schadensanalyse für Kunststoffe*. 2. Auflage. München: Hanser, 2014. ISBN 978-3-446-43728-9.
- [27] SIGNORET, C. et al. Alterations of plastics spectra in MIR and the potential impacts on identification towards recycling. In: *Resources, Conservation and Recycling*, 161, 2020. DOI: 10.1016/j.resconrec.2020.104980.
- [28] TANABE, T. et al. Terahertz Detection of Halogen Additive-Containing Plastics. In: *Optics and Photonics Journal*, 10, 2020, S. 265–272. DOI: 10.4236/opj.2020.1012025.