



# Überwachung der Produktion von Synthetikautschuk mit Raman-Spektroskopie

Dr.-Ing. Clemens Minnich

S•PACT GmbH

## Einführung

Die Erfindung des Synthetikautschuks im frühen 20. Jahrhundert kann als Meilenstein für die Industriegeschichte bezeichnet werden. Elastizität, Wasserundurchlässigkeit und die guten Isoliereigenschaften ermöglichten moderne Mobilität (Reifen), Energieversorgung (elektrische Kabel) und technische Isolierung (Dichtungen). Bis zu diesem Zeitpunkt musste Kautschuk mühsam von tropischen Bäumen geerntet werden, während nun fossile Rohstoffe genutzt werden konnten. Heutzutage kommen je nach Anforderung verschiedene Arten Synthetikautschuk zum Einsatz.

## Die Chemie des Kautschuks

Die meisten Kautschuke sind Polymere von 1,3-Dienen wie Butadien oder Isopren (Methylbutadien), oft copolymerisiert mit Olefinen (Abbildung 1).

Industriell werden diese Materialien im Megatonnenmaßstab produziert, sowohl im Chargen- als auch im kontinuierlichen Betrieb. Zur Steuerung der Blockstruktur der Polymere werden fed- oder semi-batch Protokolle mit Zufuhr eines oder mehrerer Monomere gefahren.

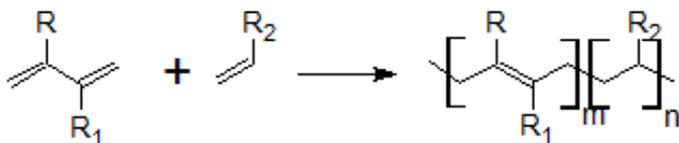


Abb. 1: Typisches Reaktionsschema für Synthetikautschuk.  
R,R<sub>1</sub>: H, CH<sub>3</sub>, Cl, ...; R<sub>2</sub>: -phenyl, CN, ...

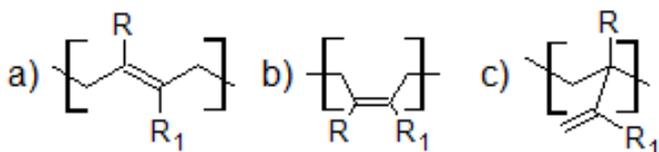


Abb. 2: Dien-Einbau in die Polymerkette: a) trans-1,4, b) cis-1,4, und c) 1,2 mit exo-ständiger Vinylgruppe.

Die Polymerisation ist meist metallkatalysiert und findet in Wasser oder einem organischen Lösemittel statt (Emulsions- bzw. Lösungsprozess). Katalysator und Reaktionsbedingungen steuern den Einbau der Diene, was die Materialeigenschaften wesentlich bestimmt (Abbildung 2). Derartige high-cis, low-cis oder high-vinyl Produkte sind kommerziell verfügbar.

## Überwachung der Synthese

Mit Butadien, Isopren oder Acrylnitril kommen problematische Monomere zum Einsatz, deren Umsatz bis in Spurenbereiche zuverlässig überwacht werden muss. Dies geschieht derzeit vor allem online durch Probenahme und anschließende Chromatographie.

Ausbeuten werden durch Auswaage bestimmt, Strukturaufklärung erfordert <sup>13</sup>C-NMR-Analysen. Dies bringt aufwendige Probenvorbereitung mit sich (z.B. stundenlanges Trocknen), hinzu kommen lange Analysezeiten.

Die Prozess-Ramanspektroskopie erlaubt es, diese Schwierigkeiten zu umgehen und damit eine Echtzeitüberwachung zu ermöglichen. Dank der Unterscheidbarkeit der Substitutionsmuster

an der C=C-Doppelbindung, kann auch die Strukturaufklärung in Echtzeit erfolgen (Abbildung 3).

## Messung und Analyse

Die Messungen erfolgten mit einem RXN2™ Mehrkanal-Ramanspektrometer mit Tauchsonden (Abbildung 4). Die ½"-Sondenrohre wurden mit zylindrischen Packungsdichtungen aus chemisch stabilen Elastomeren im Druckreaktor befestigt (Conax Technologies).

Mit Prozessstart wurden die Signaländerungen zeitlich mitverfolgt. Mit den Reinstoffspektren lassen sich die relevanten Spezies zuordnen (Abbildung 5).

Zur Quantifizierung der verschiedenen überlappenden Spezies im C=C-Bereich der Mischungsspektren, wurde ein spektrales Hard Model verwendet (Abbildung 6).

Die peakförmigen Komponentenbeiträge wurden den Reinstoffspektren oder Spektren von teilbekannten Mischungen entnommen (Indirect bzw. Complementary Hard Modeling). Die erhaltenen sogenannten Component Weights jeder Spezies können mittels einfacher Kalibrierung in Konzentrationen umgewandelt werden, wodurch

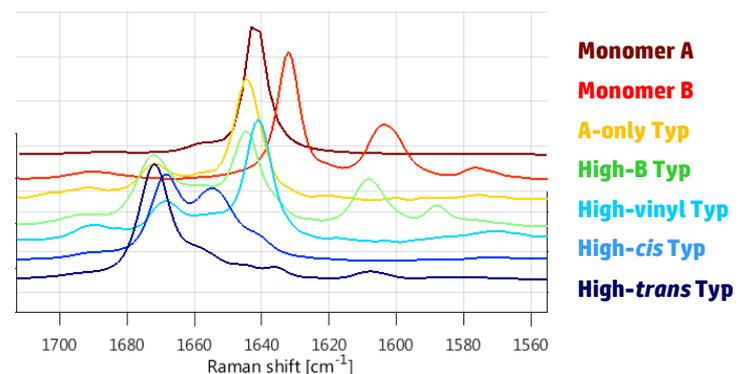


Abb. 3: Typische Raman-Spektren im C=C-Bereich für Monomere und verschieden strukturierte Polymere.

neben Monomerverbrauch auch strukturelle Eigenschaften des entstehenden Polymers in Echtzeit vorhergesagt werden können (Abbildung 7).

Die erreichbaren Genauigkeiten liegen bei 1 Gew.-% für die Monomere und 2 mol.-% für die Substitutionsmuster. Für effiziente Prozesskontrolle sind diese Echtzeitinformationen von herausragender Bedeutung.

### Zusammenfassung

Raman-Spektroskopie ist vor allem wegen der Auflösung der C=C-Signale ein hervorragendes Werkzeug zur Prozessverfolgung und -steuerung in der Kautschuksynthese. Spektrales Hard Modeling ermöglicht die Zerlegung des Überlappungsbereichs für spezifische

Analysen der Einzelspezies. Da der kontrollierte Einbau der Monomere die Produkteigenschaften definiert, ist der Prozesseinsatz von Raman-Spektroskopie ein effizientes Instrument zur Kosten- und Qualitätskontrolle in der frühestmöglichen Prozessphase. Aufbereitungsschritte werden deutlich vereinfacht, womit erheblich Kosten gespart werden – wichtigstes Argument für die Prozessanalytik!

### Danksagung

Diese Applikation wurde entwickelt für die Trinseo Deutschland GmbH, Schkopau.



Abb. 4: Raman RXN2 System (Kaiser Optical Systems).

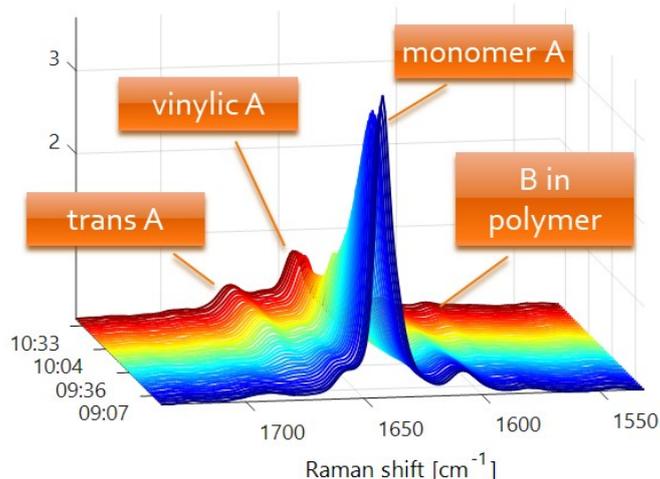


Abb. 5: Typischer Batchverlauf im C=C-Bereich.

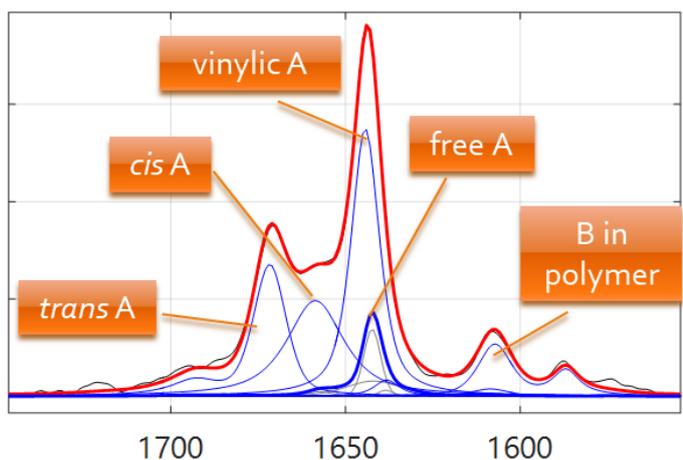


Abb. 6: Zerlegung des C=C-Bereichs mittels Hard Model.

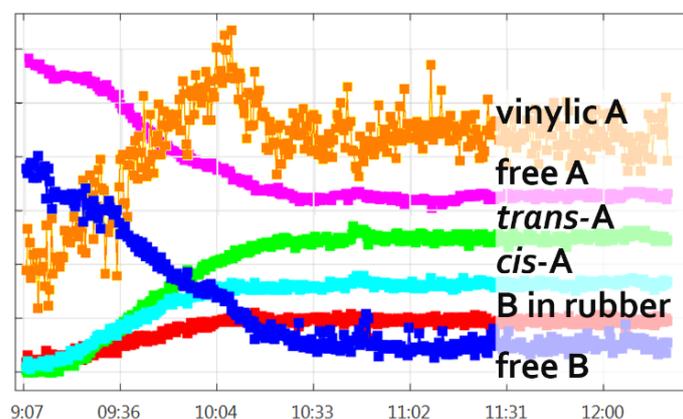


Abb. 7: Zeitverläufe einer Kautschuksynthese (skaliert).