



Qualitätskontrolle von Silanen und Produktgemischen mit Niederfeld-NMR-Spektroskopie

Simon Kern, Clemens Minnich

S•PACT GmbH

Einleitung

In den letzten Jahren haben funktionelle Trialkoxysilane ihre Vielseitigkeit unter Beweis gestellt. Modifizierte Silane werden nach der Hydrolyse mit Wasser oder Alkoholen in zahlreichen Anwendungen eingesetzt: vom Witterungsschutz von Gebäuden über bindungsvermittelnde Eigenschaften in der Glasfaserindustrie, für Dicht- und Klebstoffe, für Beschichtungen und Lacke bis hin zur Modifizierung von Polymerwerkstoffen.

Kommerzielle Benchtop-NMR-Spektrometer haben dank des Vorhandenseins von ²⁹Si-Kernen und der charakteristischen ¹H-Spektren der Komponenten das Potenzial, in der Silanchemie als Online-Methode zur Reaktionsüberwachung und Qualitätskontrolle [1] eingesetzt zu werden.

Applikation

Die zu analysierenden Produkte werden aus Silanen, organischen Stabilisatoren, Peroxiden und anderen Additiven formuliert, indem die Komponenten miteinander gemischt und gelöst werden. Die Bandbreite dieser Verbindungen ist in Abbildung 2 dargestellt.

NMR-Messungen

Für die Kalibrierung wurden ¹H-Spektren (60 MHz) in Standard-NMR-Röhrchen aufgenommen. Das quantitative Modell wurde dann auf einen Aufbau mit kontinuierlichem Fluss im Labormaßstab übertragen (Abbildung 1). Dazu wurden alle Komponenten der Produktmischung, sowohl Flüssigkeiten als auch Feststoffe, in den Rührbehälter gegeben. Nach Einschalten des Rührers zirkulierte das Produktgemisch mit einer



Abb. 2: Laboraufbau für die Überwachung der Auflösungskinetik von Additiven in Trialkoxysilanen.

Durchflussrate von 1,5 mL/min durch das NMR-Spektrometer.

Modellierung

Die gemessenen NMR-Spektren wurden in PEAXACT 5 mit eingebauten NMR-spezifischen Funktionen vorbehandelt. Zero-Filling, Apodisierung und automatische Phasenkorrektur wurden angewendet. Zusätzlich wurde die Spektralachse auf das Silan-Signal bei

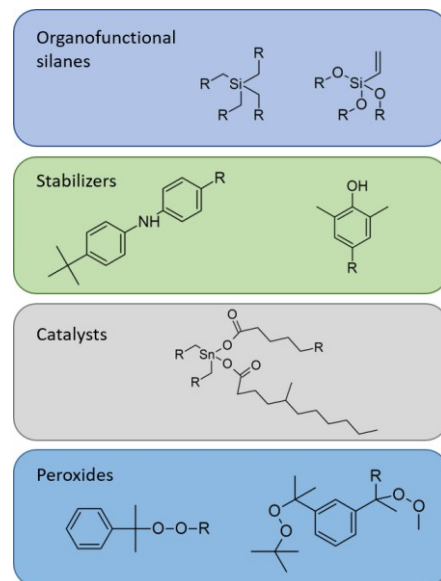


Abb. 1: Beispielhafte Komponenten von Produktmischungen mit Trialkoxysilanen.

3,5 ppm ausgerichtet (Alignment). Typische vorbehandelte Spektren sind in Abbildung 3 dargestellt.

Es wurde eine automatisierte Analyse-methode auf der Grundlage des Indirect

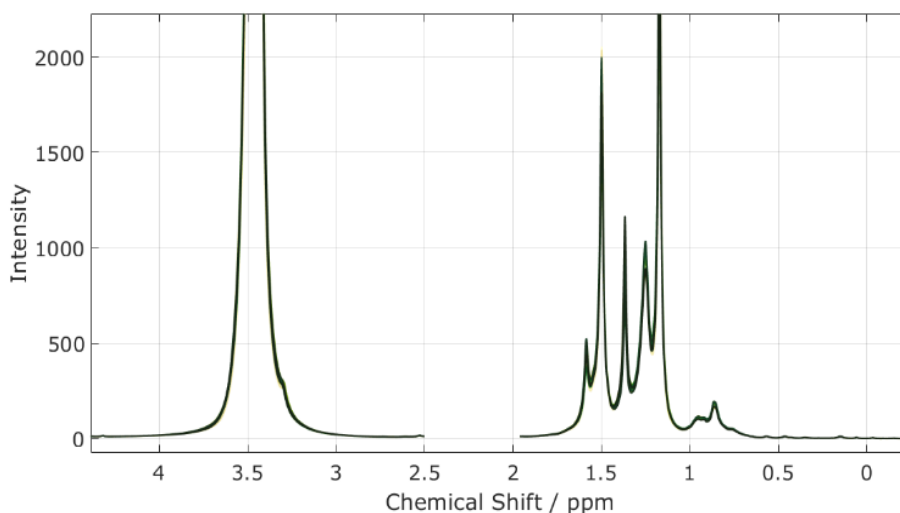


Abb. 3: Aliphatischer Bereich der ¹H-NMR-Spektren (vorbehandelt in PEAXACT 5).

Hard Modeling (IHM) entwickelt. Für jedes der vier Additive wurden Reinstoffmodelle auf der Grundlage gemessener Reinstoffspektren erstellt (Abbildung 4).

Es wurde eine ratiometrische Kalibrierung mit 15 Kalibrierproben und 9 unabhängigen Testproben durchgeführt. Neben dem Silan konnten auch die Additive – die zusammen nur 2 Mol-% ausmachten – mit Validierungsfehlern (RMSEP) von 0,01-0,03 Mol-% korrekt quantifiziert werden.

Analyse

Das Lösen der Additive im Silan wurde alle 4 Minuten durch die Aufnahme eines NMR-Spektrums dokumentiert und mittels ProcessLink in Echtzeit analysiert. Die Konzentrationsprofile sind in Abbildung 5 dargestellt.

Mit dem jeweiligen korrespondierenden Mol-Anteil (Abbildung 6) kann die Mischzeit optimiert und die Qualitätskontrolle des Endproduktes im Mischbehälter ermöglicht werden. Der für die Freigabe von Chargen benötigte Zeitaufwand konnte dadurch von Stunden auf Minuten reduziert werden.

Zusammenfassung

In dieser Fallstudie wurde gezeigt, wie durch Niederfeld-NMR-Spektroskopie der Anwendungsbereich der chemischen Analyse auf neue Anwendungen ausgeweitet werden kann, bei denen etablierte Technologien wie NIR, Raman, UV/VIS etc. aufgrund mangelnder Spezifität für die vorgesehene Anwendung quantitativ bislang nicht eingesetzt werden können.

Insbesondere im Hinblick auf den automatisierten Einsatz während der Produktion erfüllte der angewandte NMR-Aufbau problemlos alle Anforderungen an Robustheit und Zuverlässigkeit. Die Anbindung an das Prozessleitsystem, die über die ProcessLink OPC-Schnittstelle realisiert wurde, ermöglicht einen einfachen und leistungsfähigen Zugriff auf die Echtzeit-Analyseergebnisse und eine anschließende Nutzung zur Optimierung des Mischprozesses. Damit kann ein Return of Invest (RoI) von weniger als 12 Monaten erreicht werden.

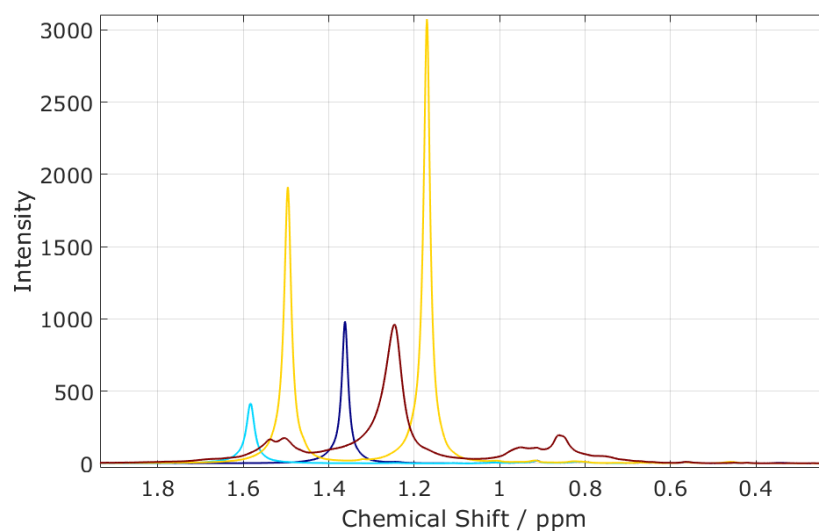


Abb. 4: ^1H -Spektren der Reinstoffe (Additive).

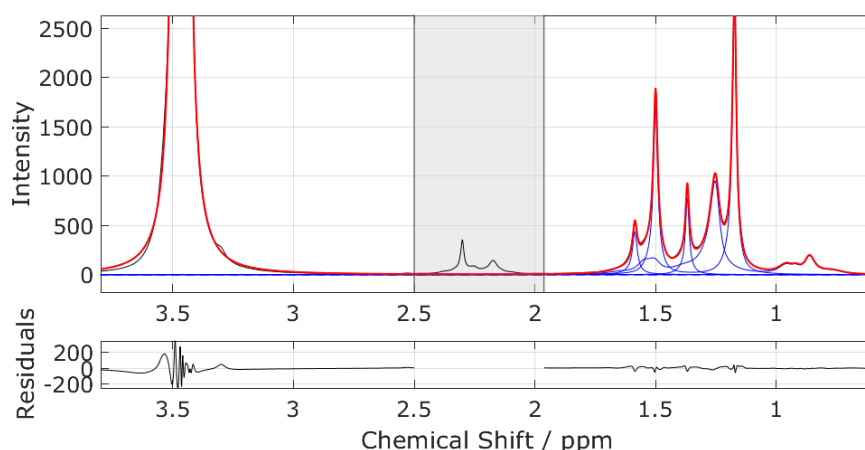


Abb. 5: Hard Model (rot und blau) welches Trialkoxysilan (3-4 ppm) und mehrere Additive (0-2 ppm) enthält.

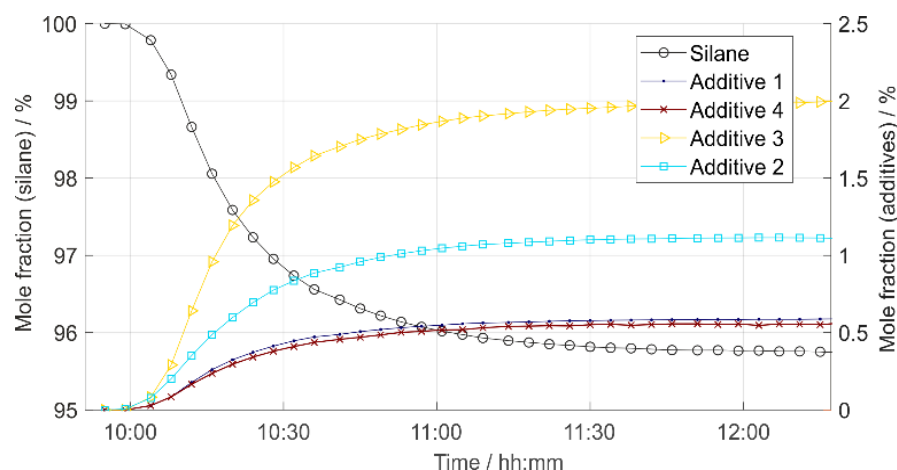


Abb. 6: Vorhersage des Mol-Anteils während der Online-Überwachung eines Auflösungsprozesses.

Literatur

Die Anwendung wurde von der Evonik Resource Efficiency GmbH, Rheinfelden (M. Abele, S. Falkenstein) und der Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung (BAM), Berlin (K. Meyer, S. Kern, M. Maiwald) entwickelt.

[1] K. Meyer et al., *Process control with compact NMR*, *TrAC Trends Anal Chem.* **83a** (2016), 39–52