

Kontinuierliche Lösungspolymerisation von Acrylmonomeren

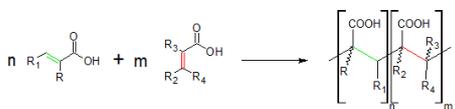
Dr.-Ing Clemens Minnich

S-PACT GmbH

Einführung

Polymere gehören zu den werthaltigsten Produkten der Chemischen Industrie. Die Bandbreite der Materialien reicht von Massenkunststoffen (meist Homopolymere) mit jährlichen Produktionsmengen im Megatonnenbereich bis hin zu Spezialkunststoffen (oft Copolymere) für Sonderanwendungen, die meist nur in Kilogrammengen hergestellt werden. Die Herstellung erfolgt jedoch für die meisten Polymere nach vergleichbaren Mechanismen.

Ein typisches Beispiel sind Polyacrylate, die an der Polymerkette mit Säure- oder Esterfunktionen substituiert sind, so dass nachträgliche chemische oder strukturelle Modifikationen möglich sind.



Werden wie abgebildet wasserlösliche Monomere vom Typ Acrylsäure oder Maleinsäure (R4 = COOH) verwendet, kann die Polymerisation in Wasser ablaufen.

Überwachung von Polymerisationen

Polymerisationen werden durch verschiedene Prozessgrößen charakterisiert, die nicht alle direkt durch online-Messungen zugänglich sind:

- Monomer- und Polymergehalt
- Kettenlängen: durchschnittlich, Verteilung
- Viskosität
- Vernetzungsgrad

Das Hauptinteresse liegt auf denjenigen, die der Prozess- und Qualitätskontrolle dienen.

Optische Spektroskopie eignet sich sehr gut für diese Analyse, sofern sie zwischen Monomer- und Polymerstrukturen unterscheiden kann. Polymerisationen ungesättigter Monomere, die gesättigte Polymere hervorbringen, werden typischerweise mit Raman-Spektroskopie verfolgt, die mit guter Empfindlichkeit die C=C-Valenzschwingung detektiert. Dennoch können gerade funkto-

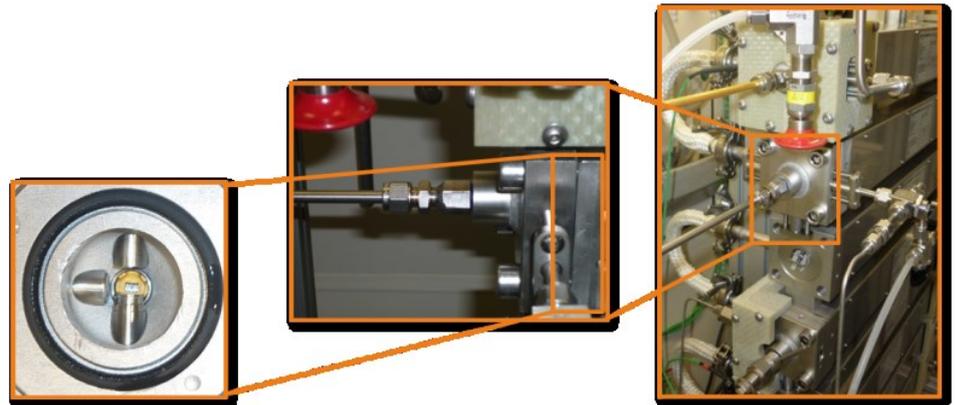


Abb. 1 Einbringung der faseroptischen Sonden in den kontinuierlichen Reaktor (Fa. Fluitec, Switzerland).

nalisierte acryliche Monomere mit Mittelinfrarot (MIR)-Spektroskopie gut verfolgt werden, da sich z. B. die Signale der COOH- bzw. COOR-Gruppen in Monomer und Polymer unterscheiden lassen.

Messungen

Ein Bruker MATRIX-MF-Spektrometer mit zwei faseroptischen ATR-Sonden wurde an einem segmentierten kontinuierlich betriebenen Rohrreaktor mit internen statischen Mischstrukturen installiert. Die Sondenspitzen wurden in die kopfseitigen Verbindungsflansche zwischen den Reaktorsegmenten eingebracht (Abbildung 1).

Die Sondenspitzen wurden jeweils so orientiert, dass der Flüssigkeitsstrom bei der Richtungsumkehr zwangsläufig das optische Element passierte. Die Dauermessungen wurden so eingerichtet, dass pro Messstelle ca. alle 1.5 Minuten ein Spektrum aufgezeichnet wurde (32 koaddierte Scans). In Abbildung 2 sind Spektren eines Experiments dreidimensional aufgetragen.

Die Darstellung zeigt die kurze Anlaufphase der Reaktion, den stationären Zustand sowie die Abfahrphase. Im ausgewählten Spektralbereich überlagern sich Monomer und (Homo)polymer, daher muss die Datenanalyse multivariat durchgeführt werden.

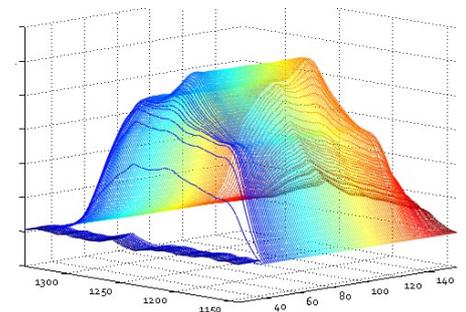


Abb. 2 3D-Darstellung der MIR-Spektren eines kontinuierlich betriebenen Polymerisationsexperiments (Sonde 1).

Modellierung

Die Konzentrationsbestimmung erfolgte mit der **Analysesoftware PEAXACT**. Weil nur wenige Kalibrierdaten zur Verfügung standen und die Spektrenüberlappung im betrachteten Bereich erheblich ist, wurde **Indirect Hard Modeling (IHM)** der Modellierung und Kalibrierung mit Partial Least Squares (PLS) vorgezogen.

Das Spektrenmodell wurde ausgehend von den bei Raumtemperatur gemessenen Referenzproben erstellt und so parametrisiert, dass eine Übertragung auf Prozessbedingungen möglich wurde. Abbildung 3 zeigt die Komponentenmodelle für Monomer und Polymer im gewählten Spektralbereich (grau: zugrunde

liegende Peakfunktionen; rot: Mischungsmodell).

Zur Kalibrierung wurden verdünnte wässrige Lösungen entweder des Monomers oder Polymers verwendet.

Analyse

Monomer- und Polymerkonzentrationen können für beide Messstellen online vorhergesagt werden. Dazu wird PEAXACT in OPUS PROCESS integriert. Abbildung 4 zeigt die Vorhersage aus den Spektren in Abbildung 2, wie sie zur Prozessverfolgung genutzt werden kann.

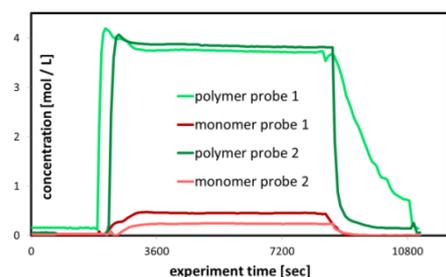


Abb. 4 Verlauf einer kontinuierlichen Polymerisation.

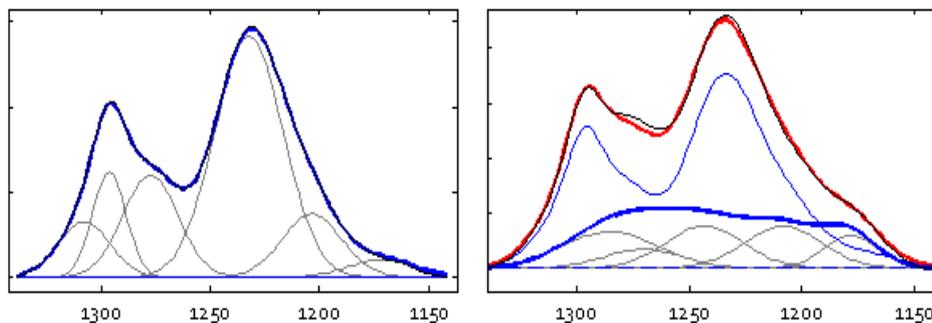


Abb. 3 Komponentenmodelle für die IHM-Analyse. Links: Monomer, rechts: Polymer (dünne blaue Linie: Monomer).

Die Anlaufphase beginnt mit der Monomierzufuhr in den Reaktor, wo steile Ansteige des Monomer- und Polymergehaltes beobachtet werden. Nach kurzer thermischer Einschwingphase erreicht der Polymergehalt einen recht stabilen Wert, der während der Versuchsdauer beibehalten wird. Sobald die Monomierzufuhr zur Abschaltung der Anlage unterbrochen wird, werden Monomer und Polymer mit dem Wasser ausgetrieben. Der Vergleich beider Messpunkte zeigt die verzögerte Systemantwort entlang des Rohrreaktors.

Diskussion

Weitere Messungen zeigten, dass die Analyse auf andere Prozessbedingungen übertragen werden kann, z.B. auf einen höheren pH-Wert, der zu Säure-Base-Gleichgewichten führt, oder auf Copolymerisationen mit strukturell ähnlichen Co-Monomeren.

Danksagung

Die Messungen wurden an der TU Dortmund durchgeführt (Lehrstuhl für Systemdynamik und Prozessführung).

Indirect Hard Modeling (IHM)

IHM ist eine Methode zur Vorhersage von Konzentrationen aus Mischungsspektren mit Hilfe eines Hard Model. Dieses Hard Model ist die **mathematische Nachbildung eines Mischungsspektrums**. Aus der Physik wissen wir, dass ein Mischungsspektrum aus den Einzelpeaks der enthaltenen Komponenten besteht, deren Konzentrationen wiederum für die Bandenintensitäten verantwortlich sind. Diese strukturelle Information wird im Hard Model durch die Bildung einer Summe bandenförmiger Kurven beibehalten. Teilgruppen dieser Peakfunktionen, die Component Models, repräsentieren Reinstoffspektren; sie werden zur Nachbildung des Gemisches mit konzentrationsbezogenen Gewichtungsfaktoren multipliziert. Tatsächlich entsprechen somit alle Modellparameter physikalischen Größen wie Peakpositionen oder Halbwertsbreiten und geben dem Modell die Flexibilität, **Störeffekte aus der Messung auszugleichen** (z.B. Peakverschiebungen).

Mehr dazu unter <http://www.s-pact.com/IHM>.