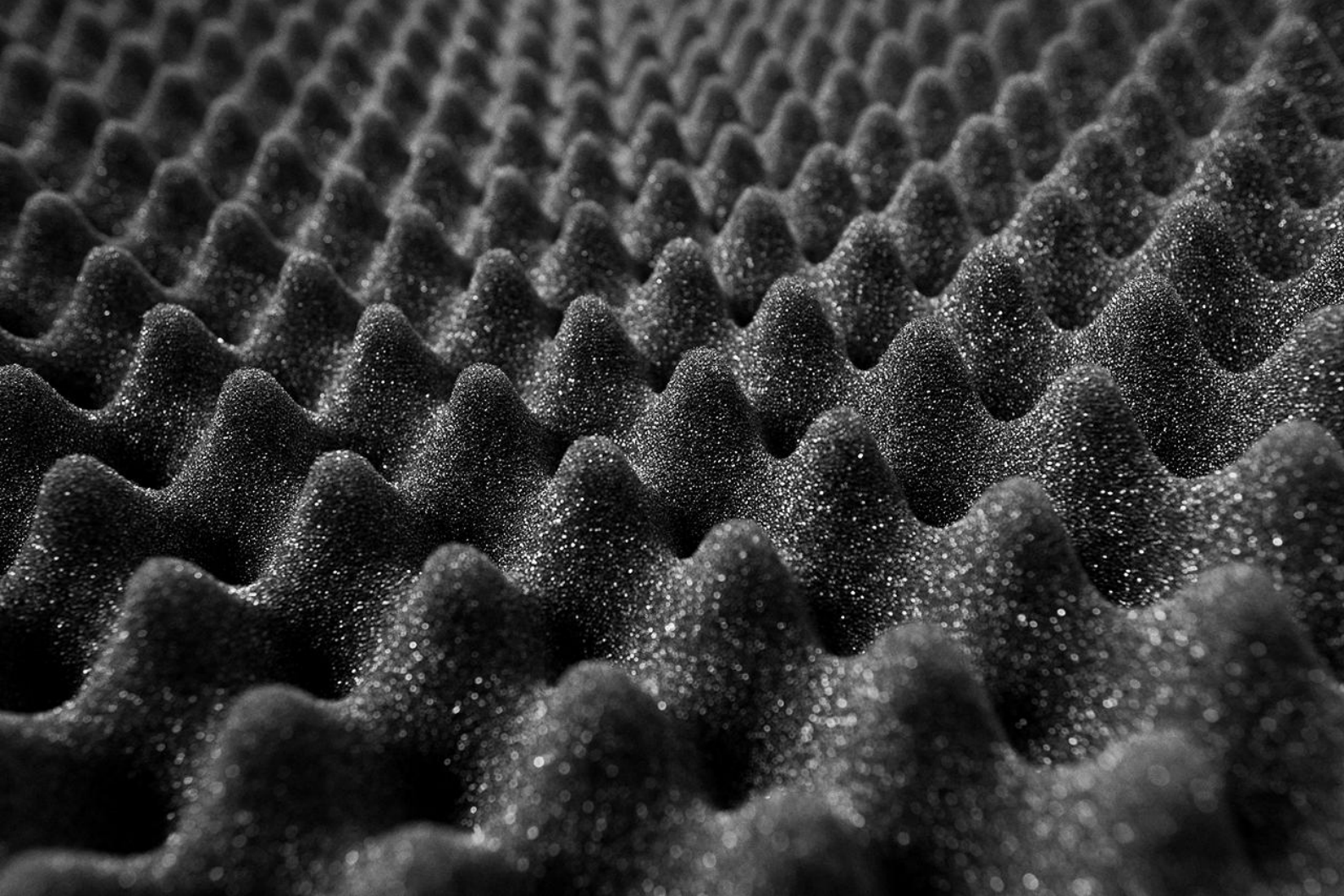




Application Note AN-PAN-1041

Inline-Überwachung des freien Isocyanatgehalts in Polyurethanen

Polyurethane (PU) sind synthetische Polymere, die zur Herstellung einer Vielzahl von Produkten verwendet werden, von Weich- oder Hartschaumstrukturen bis hin zu Sicherheitsmerkmalen in Autos. Die physikalischen Eigenschaften von PU-Produkten können sehr unterschiedlich sein. PU wird durch Reaktion von flüssigen Di-/Polyisocyanaten und Polyolen mit einem Katalysator und Additiven hergestellt. Daher ist die Bestimmung des Gehalts an freiem Isocyanat (%NCO) im Herstellungsprozess ein entscheidender Parameter zur Optimierung der Produktion. In der Regel werden Stichproben entnommen und in einem Labor mittels

Titrationmethoden analysiert, die jedoch zeitaufwendig sind und Abfall erzeugen. Die Inline-Überwachung des %NCO-Gehalts in Echtzeit ist ein sicherer und effizienter Weg, die PU-Produktion zu überwachen und zu verbessern und den Abfall zu reduzieren.

In dieser Process Application Note wird eine Methode zur genauen Überwachung des NCO-Anteils im PU-Herstellungsprozess nahezu in Echtzeit mittels Nahinfrarot-Spektroskopie (NIR) vorgestellt. Dies kann sicher, zuverlässig und optimal mit einem **2060 The NIR-Ex Analyzer** von Metrohm Process Analytics durchgeführt werden.

EINFÜHRUNG

Polyurethane stellen eine Klasse synthetischer Polymere dar, die zur Herstellung fester oder geschäumter Strukturen – elastisch oder unelastisch – verwendet werden. Die häufigsten Anwendungsprodukte sind z. B. Matratzen, Schuhsohlen, Schutzhelme, Dämmstoffe, Verpackungsmaterial, Surfbretter, Rotorblätter von Windkraftanlagen und verschiedene Sicherheitsmerkmale in Autos. Aufgrund der großen Anzahl an verfügbaren Zusätzen und Formulierungen stehen PU-Produkte in einer Vielzahl verschiedener Dichten, Härten und Widerstandsfähigkeiten zur Verfügung. Polyurethane werden durch die Reaktion von flüssigen Di-/Polyisocyanaten und Polyolen mit einem Katalysator und verschiedenen Additiven hergestellt. Die schrittweise Zugabe dieser Chemikalien erfolgt in einem Reaktor, bevor das endgültige Gemisch auf Walzen aufgetragen oder in Formen gespritzt wird, um nach Kundenwunsch weiterverarbeitet zu werden.

Die Reaktion zwischen Polyisocyanaten und Polyolen verläuft schnell und exotherm und beginnt mit der Zugabe eines Katalysators in den Reaktor. Der Prozess erreicht ein anfängliches Gleichgewicht, woraufhin schrittweise drei chemische Zusätze in den Reaktor gegeben werden, um die PU-Eigenschaften zu verändern (**Abbildung 1a**). Die Zugabe des letzten

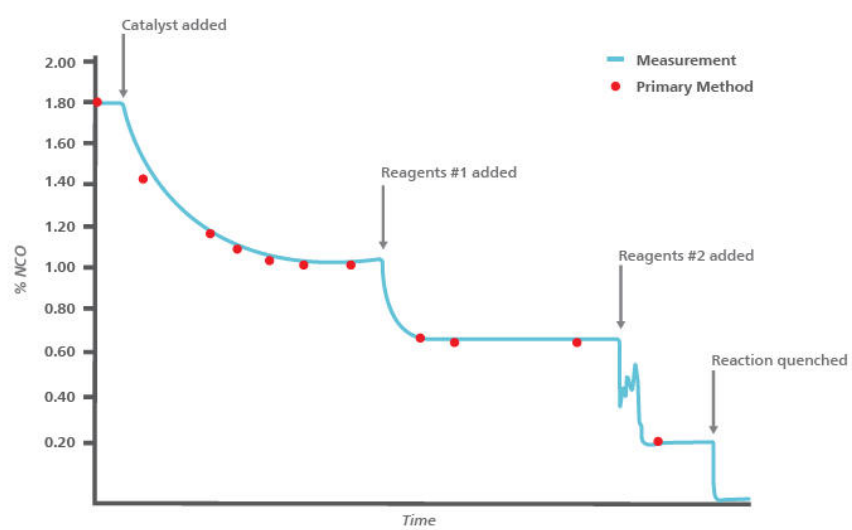
Reagenzes bewirkt den Reaktionsstopp an den funktionellen Isocyanatgruppen (NCO) von nicht umgesetzten Isocyanaten. Daher ist die genaue Kenntnis der NCO-Konzentration hier entscheidend.

Die Bestimmung des %NCO im PU-Herstellungsprozess ist ein wichtiger Parameter, um das richtige Mischungsverhältnis zwischen den verschiedenen Reagenzien für eine optimierte Produktion verschiedener PU-Eigenschaften einzustellen. Dies wird im Allgemeinen im Labor durch Titrationsmethoden durchgeführt, nachdem zu verschiedenen Zeitpunkten des Mischprozesses Stichproben aus dem Reaktor entnommen wurden.

Die Labortitration ist langsam und verwendet Chemikalien, die ordnungsgemäß entsorgt werden müssen. Während des Transports zum Labor sind die Proben unterschiedlichen Umgebungsbedingungen ausgesetzt, die sich von denen im Reaktor unterscheiden. Dadurch können sich die Eigenschaften der Proben verändern. Die Inline-Überwachung des %NCO-Gehalts bietet einen sicheren Weg, den Prozess kontinuierlich zu überwachen, die PU-Produktionskapazität zu steigern, Abfall zu reduzieren und damit viel Zeit und Geld einzusparen.

Reagenzienfreie spektroskopische Nahinfrarot-Prozessanalytoren ermöglichen den Vergleich von

a)



b)

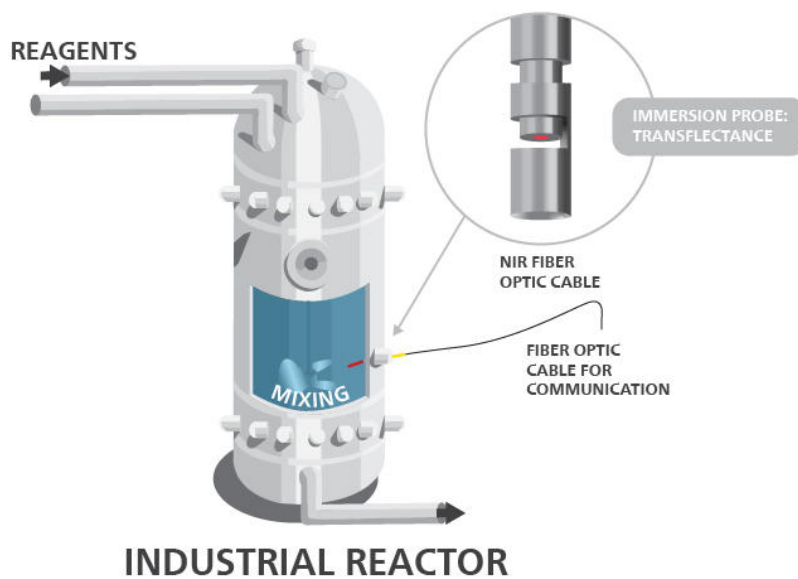


Abbildung 1. a) Der Prozesstrendchart einer NIR-Prozessanalyse veranschaulicht, wie verschiedene Mischschritte im PU-Produktionsprozess verkürzt werden können. Punktuelle Probenahmen (rote Punkte) können bestimmte Ereignisse im Prozess übersehen. b) Stilisierung der vorgeschlagenen Platzierung der NIR-Sonde in einem industriellen PU-Reaktor.

Mit dem **2060 The NIR Analyzer** kann der Prozess schnell inline überwacht werden, um das richtige Mischungsverhältnis zwischen den verschiedenen Reagenzien für eine optimierte PU-Produktion zu bestimmen und den Reaktionsverlauf lückenlos zu überwachen. **Abbildung 1** zeigt ein Trenddiagramm des durch NIRS ermittelten %NCO über der Zeit. Es

wird eine speziell für diese Anwendungen entwickelte Tauchsonde mit einem Spalt in der Sondenspitze verwendet (**Abbildung 1b**). Darüber hinaus ist es möglich, die PU-Produktion mit einem 2060 The NIR-Ex Analyzer besser zu kontrollieren, da er bis zu fünf Prozesspunkte mit jeder NIR-Kabine überwachen kann.

ANWENDUNG

Verwendeter Wellenlängenbereich: 1950-2080 nm.
Die Inline-Analyse wird durch eine Transfexionsmessung und Verwendung einer Tauchsonde ermöglicht. Die Probe fließt durch den

Spalt zwischen Sondenkörper und Messspeigel, während die Einstellung des Speigels die Schichtdicke (Weglänge des Lichts durch die Probe) für die Analyse bestimmt.

Tabelle 1. Parameter zur Überwachung in einem industriellen PU-Reaktor mit Inline-NIR-Spektroskopie.

Parameter	Konzentrationsbereich
%NCO	0–30

BEMERKUNGEN

Eine primäre Methode (z. B. Titration) als Referenzmethode bleibt weiterhin vorhanden. Zur Erstellung eines akkuraten und robusten NIR-Modells wird eine Vielzahl an Proben im Messbereich, die den

gesamten Prozess abdecken, mit beiden Methoden analysiert und ein Kalibriermodell erstellt. Im Prozess erfolgt danach eine automatische Zuordnung der Prozesszustände.

FAZIT

Polyurethane sind eine vielseitige Klasse synthetischer Polymere, die zur Herstellung einer breiten Palette von Produkten mit unterschiedlichen Eigenschaften und Verwendungszwecken eingesetzt werden. Isocyanatgruppen sind reaktive Komponenten, die eine entscheidende Rolle bei der Bildung von Polyurethan spielen. Die Überwachung des prozentualen Anteils an NCO in der PU-Produktion ist von entscheidender Bedeutung, um eine ordnungsgemäße Mischung, Reaktion und Qualitätskontrolle zu gewährleisten und die Eigenschaften des Materials auf die gewünschten Spezifikationen abzustimmen.

Eine sichere und effiziente Methode zur Überwachung von %NCO in Echtzeit ist die reagenzienfreie NIR-Spektroskopie. Der 2060 The NIR-Ex Analyzer von Metrohm Process Analytics bietet eine Inline-Analysemöglichkeit unter Verwendung von Tauchsonden. Diese Sonden sind mit Lichtleitern verbunden, die es ermöglichen, den Analysator mehr als 100 Meter von der Probemessstelle entfernt aufzustellen und trotzdem schnelle Analysen zu erhalten. Darüber hinaus ermöglicht 2060 The NIR Analyzer den Anschluss von bis zu zwei NIR-Gehäuse an ein 2060 Human Interface, wodurch sich die Anzahl der Messpunkte auf zehn Probenströme (fünf für jedes Spektrometermodul) erhöht. Dies ermöglicht dem Anwender mehr Einsparungen pro Messpunkt.



Abbildung 2. Der 2060 The NIR-Ex Analyzer von Metrohm Process Analytics kann %NCO im PU-Produktionsprozess nahezu in Echtzeit messen.

ZUGEHÖRIGE DOKUMENTE

AB - 414 Polymeranalysen mit Nahinfrarotspektroskopie

AN-PAN-1051 Inline-Prozessüberwachung des Feuchtigkeitsgehalts in Propylenoxid

AN-PAN-1053 Überwachung der DOTP-Produktion durch Veresterung mit Inline-Analyse

WP-036 Leanfertigung von Polyurethan mithilfe von Nahinfrarot- und Raman-Spektroskopie

VORTEILE DES INLINE-REAKTIONSMONITORING MIT NIRS

- Optimieren Sie die Produktqualität und steigern Sie den Gewinn durch schnelle Reaktionszeiten bei Prozessschwankungen
- Höhere und schnellere Rentabilität der Investition
- Keine manuelle Probenahme erforderlich, dadurch geringere Exposition des Personals gegenüber gefährlichen Chemikalien



Tabelle 2. Spezielle Lösungen für Ihre NIRS-Messstellenanforderungen.

Sonde Typ	Anwendungen	Prozesse	Einrichtung
Reflexionssonde	Feststoffe (z. B. Pulver, Granulat)	Blockpolymerisation	Direkt in die Prozesslinie
	Suspensionen mit >15 % Feststoffen	Schmelzextrusion	Klemmringverschraubung oder Flansch
Tauchsonde / Transflexionssonde	Klare bis streuende Flüssigkeiten	Lösungsphase	Direkt in die Prozesslinie
	Suspensionen mit <15% Feststoffen	Temperatur- und druckgeregeltes Extrudieren	Klemmringverschraubung oder Flansch
Transmissionssondenpaar	Klare bis leicht streuende Flüssigkeiten	Lösungsphase	Direkt in Prozessleitung oder Reaktor
	Suspensionen mit <15% Feststoffen	Temperatur- und druckgeregeltes Extrudieren	In einem Bypass
			Klemmringverschraubung oder Flansch
Reflexionssonde mit integrierter Reinigungsvorrichtung an der Sondenspitze	Feststoffe (z. B. Pulver, Granulat)	Trocknung von Granulaten und Pulvern	Direkt im Wirbelschichttrockner, Reaktor oder in der Prozessleitung
	Umgebungen, in denen die Probenmenge schwankt (z. B. Wirbelschichttrockner)		Klemmringverschraubung oder Flansch

ANDERE PROZESS-NIRS-ANWENDUNGEN IN DER POLYMER-/ PU-INDUSTRIE:

- Bestimmung der Feuchtigkeit in der Trocknungsphase
- Bestimmung der Hydroxylzahl
- Überwachung der Aushärtung von Polyurethan-Elastomeren
- Bestimmung der prozentualen Längenausdehnung von Polyurethanharzen
- Wassergehalt der Polyole (%)
- Bestimmung der Säure- und Alkalitätszahl von Polyolen
- Bestimmung des Säuregehalts als Säurezahl (AN) für Polyetherpolyole

CONTACT

Metrohm Deutschland
In den Birken 3
70794 Filderstadt

info@metrohm.de

KONFIGURATION



2060 The NIR-Ex Analyzer

Der **2060 The NIR-Ex Analyzer** gehört zur nächsten Generation der Prozess-Spektroskopiegeräte von Metrohm Process Analytics. Mit seinem von innen wie aussen einzigartigen und bewährten Design liefert er alle *10 Sekunden* genaue Resultate. Er ermöglicht die zerstörungsfreie Analyse von Flüssigkeiten und Feststoffen direkt in der Prozesslinie oder in einem Reaktionsgefäß unter Verwendung von Lichtleitern und Kontaktsonden. Er ist auf den Anschluss von bis zu fünf (5) Sonden und/oder Durchflusszellen ausgelegt. Mithilfe unserer vielseitigen integrierten Software können alle fünf Kanäle unabhängig voneinander konfiguriert werden.

Darüber hinaus ist dieses Analysengerät nach IECEx zertifiziert und erfüllt die ATEX-Richtlinie der EU. Es verfügt über ein zugelassenes Entlüftungs-/Drucksystem sowie eigensichere Elektronik, damit keine explosionsgefährdeten Dämpfe oder Gase aus der Umgebungsluft in das Gehäuse des Analysengeräts eindringen. Zudem ist es in drei weiteren Gerätevarianten erhältlich: **2060 The NIR Analyzer**, **2060 The NIR-R Analyzer** und **2060 The NIR-REx Analyzer**.