



Dissertation

**Charakterisierung von Kunststoffen in Hinblick auf  
inline Qualitätskontrolle in Extrusionsprozessen  
mittels Nahinfrarotspektroskopie**

verfasst von

Dipl.-Ing. Andreas Witschnigg



KUNSTSTOFFVERARBEITUNG

Vorstand: Univ.-Prof. Dr. Clemens Holzer

Leoben, Jänner 2014

## **Eidesstattliche Erklärung**

Ich erkläre an Eides statt, dass ich diese Arbeit selbstständig verfasst, andere als die angegebenen Quellen und Hilfsmittel nicht benutzt und mich auch sonst keiner unerlaubten Hilfsmittel bedient habe.

---

Datum

---

Unterschrift

## Danksagung

Für das Zustandekommen der Arbeit möchte ich dem Leiter des Lehrstuhls für Kunststoffverarbeitung, Univ. Prof. Dr. mont. Clemens Holzer, herzlich danken.

Des Weiteren gebührt mein Dank Ass. Prof. Dr. mont. Stephan Laske für das Korrekturlesen und die stete Unterstützung der hier vorliegenden Dissertation.

Außerdem danke ich Mag. Thomas Künster für die Mühen des Korrekturlesens dieser Arbeit.

Für die Unterstützung bei technischen Skizzen und vor allem bei der Durchführung der Untersuchungen am gegenläufigen Doppelschneckenextruder möchte ich Alexander Eder großen Dank aussprechen.

Großer Dank gilt auch Dr. mont. Bernd Geissler für die Unterstützung bei den Messungen am Einschneckenextruder und Dr. mont. Ivica Đuretek für die Hilfe bei der Versuchsserie am konischen Gegenläufer.

Außerdem gilt mein Dank DI Tobias Struklec und DI Ramesh Kumar Selvasankar für die Unterstützung bei programmiertechnischen Fragen betreffend die effiziente Auswertung der Verweilzeitdaten.

Für den Willen zur Kooperation gilt mein Dank, stellvertretend für die Mitarbeiter der Universität in Bradford, Prof. Phil D. Coates und Dr. Raj Patel, die mir eine große Menge an Daten für die chemometrische Modellierung der Nanocomposites zu Verfügung stellten.

Mein Dank gilt auch der Tomas Bata Universität in Zlin, allen voran Ph.D. Alena Kalendová für das Bereitstellen der PVC Nanocompositproben.

Den Mitarbeitern des Lehrstuhls möchte ich für ihre Unterstützung meinen Dank aussprechen.

Abschließend bedanke ich mich bei meinem familiären Umfeld für die Unterstützung bei der Durchführung dieser Arbeit.

## Kurzfassung

In dieser Arbeit wurden die physikalischen und elektromagnetischen Hintergründe der Nahinfrarottechnologie inklusive Funktionsweise der Chemometrik, Aufbereitung der Spektraldaten und Beurteilung der chemometrischen Modelle hinsichtlich Güte und Ausreißern beleuchtet. Zusätzlich dazu wurde der jetzige Stand der Technik erläutert.

Der zweite Teil der Arbeit bestand aus dem Bestimmen von Bestandteilen und Eigenschaften durch Korrelation mit Spektraldaten. Es wurden unterschiedliche Additive, die in halogenfreien Flammhemmersystemen Einsatz finden, untersucht. Diese Bestimmung basiert auf dem Stand der Technik wurde aber hinsichtlich der Anzahl an Bestandteilen erweitert. Außerdem wurden PVC Nanocomposites charakterisiert. Die chemometrischen Modelle aller hier untersuchten Additive zeigten sehr gute Gütekennzahlen, wodurch eine quantitative Charakterisierung in allen Fällen möglich war. Unterschiedliche mechanische Eigenschaften wie Elastizitätsmodul und Zugfestigkeit, aber auch Struktureigenschaften wie interpartikulärer Abstand oder der Schichtabstand am Beispiel von auf schichtsilikatbasierenden Polymernanocomposites, konnten ebenfalls quantitativ charakterisiert werden. Zusätzlich wurde noch versucht, die rheologischen Kennwerte Speicher- und Verlustmodul zu charakterisieren. Mit einigen Einschränkungen war es hier auch möglich, ein bedingt einsetzbares Modell zu erstellen. Außerdem wurde ein chemometrisches Modell erstellt, das dehn rheologische Eigenschaften, repräsentiert durch die Abzugskraft, charakterisiert. Die Abzugskraft wurde hier online über einen Bypass während der Produktion gemessen und quantitativ bestimmt. Der Nachweis, dass Polymernanocomposites hinsichtlich ihrer mechanischen und teilweise auch strukturellen Eigenschaften charakterisierbar sind womit eine Qualitätskontrolle durchführbar ist, ist in diesem Umfang, komplett neu.

Der dritte Teil der Arbeit beschäftigte sich mit der Durchführung von unterschiedlichen, in der Kunststoffverarbeitung relevanten Fragestellungen. So konnten beispielsweise Chargenunterschiede bei der Profilextrusion von PVC, die bei der herkömmlichen Wareneingangskontrolle nicht unterschieden werden können, mit spektralen Unterschieden in Verbindung gebracht werden. Zusätzlich konnte man sehen, dass selbst geringste Verunreinigungen im Extrusionprozess sichtbar gemacht werden können. Des Weiteren wurde gezeigt, dass der Kettenabbau bei der Verarbeitung von PET ebenso wie die Feuchteaufnahme von hygroskopischen Polymeren durch deutliche Änderungen in den Spektren charakterisierbar ist. Zu diesem Teil der Arbeit zählte auch die Nutzung der NIR-Spektroskopie zur Bestimmung des Verweilzeitverhaltens in unterschiedlichen Extrusionsprozessen. Es konnte hierbei ein Vorgehen entwickelt werden, das es dem Endanwender erlaubt, ohne chemometrische Modellierung an allen Extrusionsprozessen und an einer Vielzahl von Polymeren Untersuchungen des Verweilzeitverhaltens durchzuführen. Dieses Verfahren ist komplett neu.

Mit dieser Arbeit wurde klar demonstriert, wie flexibel die NIR-Spektroskopie eingesetzt werden kann und wie mächtig diese Methode in Hinblick auf eine effiziente Qualitätskontrolle in der kunststoffverarbeitenden Industrie sein kann und welche Perspektiven diese Methodik zukünftig noch haben kann.

## **Abstract**

In this work, the physical and electromagnetic backgrounds of near infrared spectroscopy including operation of chemometrics, the processing of spectral data and assessment of the chemometric models were discussed regarding quality and outliers. In addition, the current state of the art has been explained.

The second part of the research is the determination of components and material properties by correlation of spectral data. Various additives which are used in flame retardant systems have been investigated. The determination was based on the state of the art, but was extended, regarding the quantity of different materials. Additionally PVC nanocomposites were examined regarding their composition. The chemometric models of all additives studied showed very good quality indicators whereby a quantitative characterization was possible in all cases. Different mechanical properties such as Young's modulus and tensile strength but also structural properties such as interparticle distance or the layer spacing on the example of layered silicate based polymer nanocomposites, could also be quantitatively characterized. In addition a characterization of the rheological parameters storage and loss modulus has been tried. With some restrictions, it was also possible to create a partly useful correlation. Also a chemometric model was created to determine extensional rheological properties, represented by the drawing force. This force was measured online with the help of a bypass directly during production. A quantitative determination could be realized. The evidence that polymer nanocomposites can be characterized in terms of their mechanical as well as structural properties and thus a quality control is feasible, is completely new regarding the extend of the investigations.

The third part of the work deals with the feasibility analysis of different relevant issues in polymer processing. Thus for example it was possible to connect batch difference, occurring during profile extrusion of PVC with differences in spectral data, although the conventional inspection of incoming goods declared them to be in order. In addition it could be shown that even the slightest contamination during the extrusion process can be made visible. Furthermore, it was shown that the chain scission of PET during processing as well as the moisture absorption of hygroscopic polymers can be characterized by significant changes in the spectra. Additionally the use of NIR spectroscopy for the determination of the residence time distribution in different extrusion processes was investigated. An approach could be developed which allows the end user to investigate the residence time distribution at all extrusion processes with a big variety of different polymers without the need of chemometric modeling. This method is completely new

This work has clearly demonstrated how flexible NIR spectroscopy can be used and how powerful this method can be in terms of an efficient quality control in polymer processing industry and which perspective this method has in future.

# Inhaltsverzeichnis

<b>1</b>	<b>EINLEITUNG UND ZIELSETZUNG .....</b>	<b>1</b>
<b>2</b>	<b>PHYSIKALISCHE, MATHEMATISCHE UND STATISTISCHE GRUNDLAGEN ZUR NAHINFRAROTSPEKTROSKOPIE .....</b>	<b>4</b>
<b>2.1</b>	<b>Physikalische Grundlagen elektromagnetischer Strahlung und ihre Wechselwirkung mit Materie .....</b>	<b>4</b>
2.1.1	Das zweiatomige Molekül .....	7
2.1.2	Das mehratomige Molekül .....	10
<b>2.2</b>	<b>Das Fourier-Transform Nahinfrarotspektrometer .....</b>	<b>12</b>
2.2.1	Vorteile der FT-Messmethodik .....	13
2.2.2	Die Fourier- Transformation .....	14
2.2.3	Messarten der Nahinfrarotspektroskopie .....	14
<b>2.3</b>	<b>Qualitative und quantitative Spektrenverarbeitung .....</b>	<b>15</b>
2.3.1	Das Lambert-Beer Gesetz .....	16
2.3.2	Zuordnung von Nahinfrarotbanden .....	17
2.3.3	Statistische Modellbildung und Datenanalyse .....	18
2.3.4	Diagnosemethoden zur Bewertung der Güte des Modells .....	26
2.3.5	Methoden zur Spektraldatenaufbereitung .....	28
2.3.6	Grundsätze zur Erstellung und Entwicklung chemometrischer Modelle .....	32
2.3.7	Erkennung von Ausreißern .....	33
<b>3</b>	<b>STAND DER TECHNIK .....</b>	<b>38</b>
<b>3.1</b>	<b>Offline Charakterisierung .....</b>	<b>39</b>
3.1.1	Bestimmung von Bestandteilen .....	39
3.1.2	Korrelation von Eigenschaften .....	40
<b>3.2</b>	<b>Inline Charakterisierung .....</b>	<b>41</b>
3.2.1	Bestimmung von Bestandteilen .....	42
3.2.2	Korrelation von Eigenschaften .....	44
<b>3.3</b>	<b>Qualitätskontrolle .....</b>	<b>45</b>
3.3.1	Begriffe der Qualitätskontrolle und Qualitätskostengliederung .....	46
3.3.2	Bestimmung der Verweilzeit .....	52
<b>4</b>	<b>EXPERIMENTELLE UNTERSUCHUNGEN .....</b>	<b>54</b>
<b>4.1</b>	<b>Verwendetes Spektrometer .....</b>	<b>54</b>
<b>4.2</b>	<b>Offline Charakterisierung .....</b>	<b>55</b>
4.2.1	Bestimmung von Bestandteilen für halogenfreie Flammschutzmittel .....	55
4.2.2	Korrelation von Materialeigenschaften .....	74
4.2.3	Offline Anwendung von Nahinfrarot bei ausgewählten industriellen Fragestellungen .....	88
4.2.4	Zusammenfassung Offline-Messungen .....	97
<b>4.3</b>	<b>Inline Charakterisierung .....</b>	<b>98</b>
4.3.1	Korrelation von Materialeigenschaften .....	98

4.3.2	Inline Anwendung von Nahinfrarot bei der industriellen Fragestellung der Verunreinigung in der Extrusion.....	109
<b>4.4</b>	<b>Qualitätskontrolle .....</b>	<b>111</b>
4.4.1	Allgemeines .....	111
4.4.2	Bestimmung der Verweilzeit .....	112
<b>5</b>	<b>ZUSAMMENFASSUNG UND AUSBLICK .....</b>	<b>131</b>
<b>6</b>	<b>LITERATURANGABE .....</b>	<b>135</b>
<b>7</b>	<b>ABKÜRZUNGEN UND SYMBOLE .....</b>	<b>140</b>
<b>8</b>	<b>TABELLENVERZEICHNIS .....</b>	<b>146</b>
<b>9</b>	<b>ABBILDUNGSVERZEICHNIS .....</b>	<b>148</b>
<b>10</b>	<b>ANHANG .....</b>	<b>153</b>

## 1 Einleitung und Zielsetzung

Kunststoffe sind in der heutigen Zeit Bestandteil des alltäglichen Lebens und tragen daher maßgeblich dazu bei, den hohen Lebensstandard zu erhalten und in weiterer Folge zu erhöhen. Der Erfolg von Kunststoffen hat sich unter anderem dadurch eingestellt, dass die erforderlichen Eigenschaften in einem weiten Bereich einstellbar sind, der sogenannte Werkstoff nach Maß und durch die nahezu unendlichen Möglichkeiten des Bauteildesigns bei gleichzeitig hoher Produktivität. Aufgrund der stetig steigenden Anzahl an Kunststoffen und vor allem Kunststoffcompounds wird eine Qualitätskontrolle und Charakterisierung am besten während der Verarbeitung immer wichtiger, um die hohen Standards zu halten und immer weiter zu verbessern.

Der Begriff Qualität wird fälschlicherweise oftmals mit „hohem Anspruch“ gleichgesetzt. Per Definition bedeutet er aber die möglichst genaue und vor allem gleichmäßige Erfüllung der Forderungen des Endanwenders. Toleranzen verwendet man hierbei als Mittel, um die Forderungen an den Gebrauch in eine technische Zahlenform auszudrücken, wodurch diese messbar und damit auch überprüfbar werden. Allerdings muss man hierbei auch erwähnen, dass Toleranzen dazu verleiten eine Unterscheidung zwischen gut und schlecht zu treffen, da man sie oft als scharf gesetzte Grenzen versteht [57].

Die Qualitätskontrolle, also das Überwachen von möglichen auftretenden Fehlern, geht sehr häufig mit einer Materialcharakterisierung einher. Aus Gründen der Effizienz und Nachhaltigkeit ist es von entscheidender Bedeutung, diesen Vorgang möglichst früh in die Prozesskette zu integrieren, da dadurch rechtzeitig auf Fehler reagiert werden kann, und Kosten sowie Ausschuss reduziert werden können. Eine solche Methode zur Qualitätskontrolle und Charakterisierung sollte nach Möglichkeit im Prozess, also inline, angeordnet sein und den eigentlichen Prozess nicht beeinflussen. Diesbezüglich bieten sich vor allem zerstörungsfreie Methoden an.

Die Infrarotspektroskopie (IR) ist eine Methode zur zerstörungsfreien Charakterisierung diverser Materialien in den unterschiedlichsten industriellen Bereichen. Sie kommt vor allem dann zum Einsatz, wenn eine Charakterisierung von Bestandteilen in qualitativer und quantitativer Hinsicht von großem Interesse ist. Die IR Spektroskopie lässt sich in unterschiedliche Bereiche aufteilen. Jeder dieser Teilbereiche hat seine unterschiedlichen Vorzüge und Nachteile, die je nach Anwendung von entscheidender Bedeutung sind. Der Nahinfrarotbereich, der lange ein Schattendasein fristete, detektiert im Vergleich zur herkömmlichen Infrarotspektroskopie vor allem Oberschwingungen und Kombinationen von Fundamentalschwingungen. Obwohl die Extinktionskoeffizienten von Substanzen im nahen IR im Allgemeinen um einige Größenordnungen kleiner sind als bei herkömmlicher IR Strahlung, ist der Informationsgehalt der unter Berücksichtigung des Signal/Rauschverhältnisses aus diesen Spektren gewonnen werden kann, sehr gut und mit herkömmlicher IR vergleichbar [53].

Sehr intensive Banden im Nahinfrarotbereich zeigen zum Beispiel Wasserstoffstrettschwingungen, wie bei O-H, C-H oder N-H Strukturen, was sie ideal für die Bereiche der Polymerchemie und Verarbeitung, aber auch Lebensmittelindustrie und Pharmazie macht. Hohe Reproduzierbarkeit und die Möglichkeit zur Prozess- und



Qualitätskontrolle, in Kombination mit den oben genannten Vorteilen, machen die NIR-Spektroskopie zu einer idealen Qualitätskontrolle bei der Verarbeitung von Kunststoffen [33].

Die Nahinfrarotspektroskopie kann eine Messmethode sein, welche die notwendigen Informationen betreffend Zusammensetzung und Materialeigenschaften von Polymeren liefert. Zur inline Qualitätskontrolle und Optimierung von Materialien und Prozessen ergeben sich mit ihr erhebliche Vorteile, vor allem da die Tendenz dazu geht, immer weniger Versuche durchzuführen, aber gleichzeitig immer mehr Daten zu generieren. Außerdem ist es möglich nicht nur Stichproben zu analysieren, sondern auch eine 100 % Kontrolle während der Produktion zu realisieren. Mit Hilfe der Nahinfrarotspektroskopie wird dies, durch die gleichzeitige rapide Entwicklung von chemometrischen Methoden, möglich.

In dieser Dissertation sollen die physikalischen und elektromagnetischen Grundlagen sowie die Funktionsweise der Nahinfrarotspektroskopie erläutert werden. Zusätzlich sollen die Möglichkeiten und Grenzen der Methodik aufgezeigt werden. Hauptaugenmerk wird dabei auf den Kunststoffverarbeitungszweig der Extrusion gelegt, mit besonderem Schwerpunkt auf das Compoundieren. Außerdem wird anhand der durchgeführten Untersuchungen gezeigt, wie eine Charakterisierung von Kunststoffen sowohl offline als auch inline effizient durchführbar ist. Gerade die Möglichkeit der inline Überwachung hat großes Potential in Hinblick auf eine 100 % Qualitätskontrolle. Es wird dabei zusätzlich auf die Möglichkeiten und Tücken bei der Erstellung von chemometrischen Modellen hingewiesen.

In dieser Arbeit wurde versucht, eine möglichst große Bandbreite und unterschiedliche Einsatzmöglichkeiten zu erläutern, um vor allem die Vielseitigkeit der Nahinfrarotspektroskopie zu zeigen. Dahingehend werden auch Beispiele besprochen, die zeigen sollen, wie man schnell und effizient feststellen kann, ob sich die Methodik eignet, ein gestelltes Problem zu erfassen und zu lösen. Im Zuge dieser Arbeit soll versucht werden eine Charakterisierung von Bestandteilen, die in Hinblick auf halogenfreie Flammhemmersysteme vielversprechend sind, zu realisieren. Dies ist wichtig, da bei halogenfreien Flammhemmern die genaue Zusammensetzung für die Wirkung im Kunststoff sehr entscheidend ist. Eine mögliche Charakterisierung kann dann in weiterer Folge zu einer quantitativen Qualitätskontrolle, während des Produktionsprozesses, führen.

Außerdem wurde versucht Nanocomposites umfassend zu charakterisieren. Grundsätzlich soll gesagt werden, dass der Begriff Nanocomposites Polymere bezeichnet, die mit Partikeln gefüllt sind, bei welchen eine Abmessung im Nanobereich liegt. Man unterscheidet hinsichtlich ihrer Form sphärische, flächenförmige oder faserförmige Partikel. In dieser Arbeit wird der Fokus auf flächenförmige Schichtsilikate gelegt. In einem ersten Schritt sollte daher untersucht werden, ob es möglich ist einen Füllstoff genau zu quantifizieren, bei dem die Abmessung im Nanometerbereich liegt und damit deutlich unter der verwendeten Wellenlänge bei der Nahinfrarotspektroskopie. Das Spezielle bei dieser Materialklasse ist aber auch, dass hier nicht nur die Menge an Füllstoff zu Änderungen in den strukturellen und mechanischen Eigenschaften führt, sondern auch die vorherrschenden Verarbeitungsparameter. Änderungen in der Scherung und der Verweilzeit führen demnach zu Änderungen in der Struktur der Nanocomposites, wodurch die Eigenschaften massiv beeinflusst werden. Daher ist es auch von entscheidender Bedeutung eine Charakterisierung der bei Nanocomposites üblichen Eigenschaften mit Hilfe von NIR zu realisieren. Aus diesem

Grund sollte untersucht werden inwiefern diese unterschiedlichen mechanischen und strukturellen Eigenschaften in den NIR-Spektren präsent sind, damit sie hinreichend genau charakterisiert werden können. Dies sollte im ersten Schritt offline geschehen. Erst wenn dieser Schritt für möglichst viele unterschiedlichen Eigenschaften bei einer breiten Anzahl (bessere statistische Sicherheit) an Proben gelingt, kann eine Qualitätskontrolle bei der Produktion von polymeren Nanocomposites gelingen. Daher wurde auch untersucht, ob es möglich ist diese Eigenschaften auch zu charakterisieren wenn die NIR Spektren inline, direkt in der Schmelze, gemessen werden. Dieser Schritt ist essentiell wenn eine 100 % Qualitätskontrolle, direkt im Prozess, realisiert werden soll.

Zusätzlich war es Ziel dieser Arbeit zu untersuchen, ob die Nahinfrarotspektroskopie dazu geeignet ist, in der Kunststoffverarbeitung relevante Problemstellungen wie Chargenunterschiede, Verunreinigungen durch Fremdpartikel, Aufnahme von Feuchtigkeit aber auch hydrolytischen Kettenabbau beim Recycling von PET zu detektieren. Bei den Chargenunterschieden von PVC sollte untersucht werden, ob NIR Unterschiede zeigt, die bei der Wareneingangskontrolle nicht sichtbar sind. Außerdem sollte dabei auch beleuchtet werden, wie sensitiv NIR auf Verunreinigungen im Prozess reagiert. Die Feuchtigkeitsuntersuchungen zielten darauf ab nachzuweisen, ob NIR die Möglichkeit bietet Feuchtigkeitsaufnahme und Feuchtigkeitsabgabe zu detektieren, um damit die Mechanismen zugänglich zu machen, die diesen Vorgang beeinflussen. Zusätzlich würde sich dann die Möglichkeit ergeben Trocknungsvorgänge in der Industrie zu überwachen. In diesem Teil der Arbeit wurde des Weiteren der hydrolytische Abbau, der beim Recycling von PET zu massiven Problemen bei der Produktqualität führen kann, mit NIR untersucht. Eine 100 % Qualitätskontrolle könnte hier gleichbleibende Qualität bei unterschiedlicher Ausgangsqualität garantieren.

Ein weiteres großes Ziel war die Erstellung einer Methode mit deren Hilfe es möglich ist, die Verweilzeitverteilung bei Extrusionsprozessen sehr einfach und bei möglichst vielen Materialien zugänglich zu machen. Da über das Lambert-Beer Gesetz ein Zusammenhang zwischen Konzentration und Strahlungsintensität ohnehin gegeben ist, sollte es möglich sein diesen zu nutzen, um eine Verweilzeitmessung direkt und ohne aufwändige Kalibrierung zu ermöglichen. Der Fokus lag hierbei eine schnelle und einfach zu handhabende Methode zu entwickeln, die zuverlässig funktioniert und möglichst universell einsetzbar ist.

## 2 Physikalische, mathematische und statistische Grundlagen zur Nahinfrarotspektroskopie

In diesem Kapitel werden die physikalischen Grundlagen, die der Nahinfrarotspektroskopie zu Grunde liegen, behandelt. Außerdem wird auf die verwendete Messmethodik (Fourier Transformation) näher eingegangen. Abschließend werden die mathematischen und statistischen Modelle behandelt, die einerseits für die Aufbereitung der Spektraldaten und andererseits für die Erstellung und Bewertung chemometrischer Modelle von Bedeutung sind. Der Begriff Chemometrie geht auf Svante Wold im Jahre 1972 [27, 28] zurück. Sie kann als Wissenschaftsfeld verstanden werden, die dem Anwender den Weg von der Messung über die Information zum Wissen zeigt. Ein wichtiger Punkt dabei ist die multivariate Datenanalyse, die in diesem Kapitel noch näher beleuchtet wird.

### 2.1 Physikalische Grundlagen elektromagnetischer Strahlung und ihre Wechselwirkung mit Materie

Die Nahinfrarotstrahlung ist eine Teilstrahlung der Infrarotstrahlung und ist, wie auch die sichtbare und UV Strahlung eine elektromagnetische Strahlung. Die gesamte Infrarotstrahlung ist der langwellige Teil der natürlichen, von der Sonne täglich ausgesandten Strahlung und wird auf der Haut als Wärme wahrgenommen. Elektromagnetische Strahlung hat, wie der Name bereits sagt, elektrische wie auch magnetische Charakteristik. Dies kommt vor allem daher, dass bewegte elektrische Ladung, wie aus der klassischen Elektrizitätslehre bekannt, magnetische Felder induziert. Im Falle von schwingender elektrischer Ladung ergibt sich also eine periodische Änderung elektromagnetischer Felder, die sich wiederum geradlinig ausbreiten. Die unterschiedlichen Strahlungen unterscheiden sich hinsichtlich Wellenlänge und Frequenz und können, wie in Abbildung 1 dargestellt, eingeteilt werden. Die Einteilung reicht hier vom sehr kurzwelligen Gammastrahlenbereich, über den sichtbaren Bereich, bis hin zu den langwelligen Radiowellen [33].

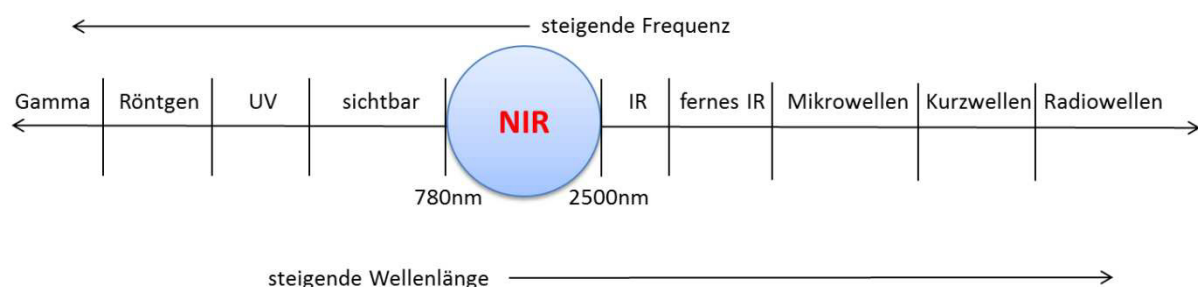


Abbildung 1: Spektrum der elektromagnetischen Strahlung

Elektromagnetische Strahlung wird entweder über die Wellenlänge  $\lambda$  (üblicherweise in nm), deren Kehrwert die Wellenzahl (üblicherweise in  $\text{cm}^{-1}$ ) ist, oder über die Frequenz  $\nu$  (üblicherweise in  $\text{s}^{-1}$ ) charakterisiert. Diese beiden Größen hängen über die

Lichtgeschwindigkeit  $c$ , die als Proportionalitätsfaktor verstanden werden kann, zusammen [33].

$$v = \frac{c}{\lambda} \quad (1)$$

Die Bedeutung der Frequenz für die NIR-Spektroskopie liegt in der Wechselwirkung zwischen elektromagnetischem Wechselfeld und der Schwingungsbewegung der Atome im Molekül der zu untersuchenden Materie. Die Wellenzahl hat sich deswegen etabliert, da sie direkt proportional zur Frequenz ist [33].

Um die Wirkungsweise und Methodik der Nahinfrarotspektroskopie zu verstehen, ist es notwendig, die Energie von elektromagnetischer Strahlung genauer zu beleuchten [33].

Elektromagnetische Strahlung ist ein Energieträger, für den folgende Gleichung gilt:

$$E = h \cdot \frac{c}{\lambda} = h \cdot v \quad (2)$$

$h$  Planck'sches Wirkungsquantum =  $6,626 \cdot 10^{-34}$  Js

Wie hier zu sehen ist, sind die kurzwelligen hochfrequenten Strahlen viel energiereicher als die langwelligen. Wenn jetzt eine elektromagnetische Welle auf Materie trifft, kann ein Energietransfer stattfinden, in dem die Strahlungsenergie von der Materie absorbiert wird. Dieser Energietransfer ist jedoch an ganz bestimmte Bedingungen geknüpft, was dazu führt, dass alle Substanzen in den weiten Bereichen des elektromagnetischen Spektrums durchlässig sind. Das heißt, es gibt keine Wechselwirkung zwischen Strahlung und Materie. In anderen Bereichen des Spektrums ist die Substanz ganz oder teilweise undurchlässig. Wenn Strahlungsenergie aufgenommen wird, wird dies als Absorption bezeichnet. In der Spektroskopie ist allerdings die Verwendung des Begriffs Transmission (Anteil der Strahlung, welcher nicht von der Substanz absorbiert wird) geläufiger [33].

Im Folgenden wird das Atom bzw. Molekül als Bohr'sches Modell aufgefasst, da dies eine kürzere verständlichere Beschreibung erlaubt und es für das Verständnis der Wechselwirkung zwischen Strahlung und Materie, die in weiterer Folge beschrieben wird, keinen Unterschied macht. Kurz gefasst ist somit jedes Atom aufgebaut aus einem positiv geladenen Kern und den negativ geladenen Elektronen, die auf Kreisbahnen den Kern umlaufen.

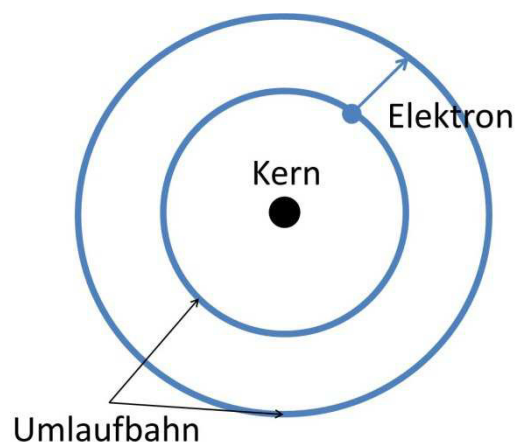


Abbildung 2: Schema des Wechsels der Umlaufbahn der Elektronen nach Bohr

Die Umlaufbahnen der Elektronen haben jede für sich einen charakteristischen Energieinhalt  $E$ , welcher durch sogenannten Quantenzahlen (nur ganze oder halbe Zahlen) beschrieben werden kann. Wechselt ein Elektron die Umlaufbahn (Abbildung 2), durch Energieaufnahme oder Energieabgabe, so geschieht dies nach gewissen Regeln, d.h. nach definierten Quantensprüngen. Es gilt somit für die Energiedifferenz zwischen zwei Bahnen [33]:

$$\Delta E = E_1 - E_2 \quad (3)$$

Bei der Energieaufnahme durch Strahlungswechselwirkung gilt [33]:

$$\Delta E = E_1 - E_2 = h \cdot \nu \quad (4)$$

Dadurch ist ersichtlich, dass die Energiedifferenz genau der Frequenz des eingestrahlichten Lichts entsprechen muss. Bei der Rückkehr eines Elektrons von einem hohen Energieniveau zu einem niedrigerem wird Strahlung emittiert [33].

Bei Molekülen werden diese, durch Wechselwirkung zwischen den Elektronen der äußersten Umlaufbahnen, auf bestimmten Abständen gehalten. Dies ist vor allem deshalb wesentlich, da sich dadurch weitere Energieformen (Schwingungsenergie und Rotationsenergie) ergeben. Bei Energieaufnahme werden die einzelnen Atome eines Moleküls zu Schwingungsbewegungen um die Gleichgewichtslage angeregt ( $E_v$ ). Auch diese Energie kann nur bestimmte, sogenannte gequantelte Werte annehmen. Ist der zugeführte Energiebetrag zu gering, werden die Moleküle lediglich zur Rotation angeregt. Allerdings sind auch diese Energiebeträge ( $E_r$ ) wiederum gequantelt [33].

Um die Molekülschwingung zu beschreiben, geht man von der einfachsten Form aus. Man stellt sich zwei Atome vor, die miteinander verbunden sind. Die Atome werden als Massekörper beschrieben und ihre Bindung als elastische Feder. Dieses System versetzt man dann in Schwingung (Abbildung 3).

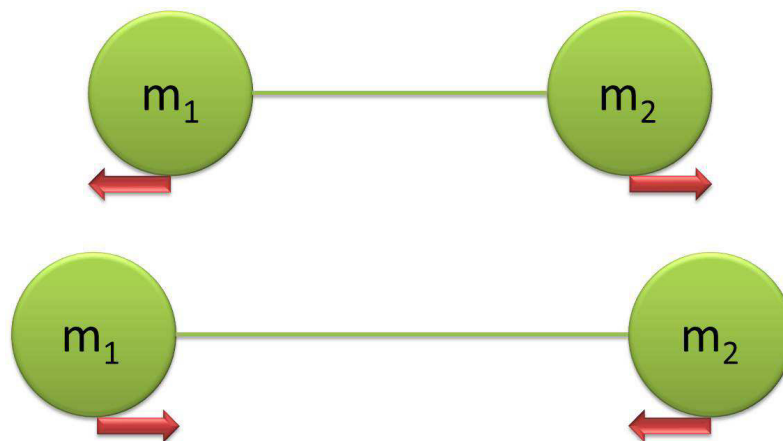


Abbildung 3: Schwingungsbewegung eines zweiatomigen Moleküls

Die aufgestellte Bewegungsgleichung kann dann, wie in der klassischen Mechanik, gelöst werden. Damit ist die gesamte Bewegung eines Moleküls aber nicht vollständig beschrieben. Um dies durchzuführen, werden entsprechende mechanische Größen (sogenannte Operatoren) zugeordnet, die auf das Zustandsmodell einwirken. Die Lösung dieses Systems führt über die Schrödinger-Gleichung und liefert für Energieeigenwerte eines eindimensionalen harmonischen Oszillators folgende Gleichung [33]:

$$E_v = h \cdot \nu \cdot \left( v + \frac{1}{2} \right) \quad (5)$$

$v$  Schwingungsquantenzahl ( $v = 0, 1, 2 \dots$ )

Wie bereits erwähnt, sind nur gewisse Energiezustände möglich, welche sich aus der Schrödinger-Gleichung herleiten lassen. Die Schwingungsfrequenz hängt bei gleicher Molekülgeometrie von den Massen der Atome und den dazwischen wirkenden Bindungskräften ab [33].

Zur Beschreibung der Rotationsenergie ist es wiederum zielführend, das allgemein bekannte mechanische Modell für die Rotation als Ausgangspunkt zur Veranschaulichung zu wählen und dann wiederum durch Lösung der Schrödinger-Gleichung die Beziehung für die Energieeigenwerte herzuleiten [33]. Es gilt:

$$E_r = \frac{h^2}{8 \cdot \pi^2 \cdot I} \cdot J \cdot (J + 1) \quad (6)$$

$J$  Rotationsquantenzahl ( $J=0, 1, 2 \dots$ )

$I$  Trägheitsmoment

Trifft jetzt elektromagnetische Strahlung auf einen Körper überlagern sich die beschriebenen Vorgänge. Bei der Nahinfrarotspektroskopie werden, aufgrund der Frequenz der Strahlung, allerdings keine Grundswingungen angeregt, sondern Oberswingungen und Kombinationsswingungen. Unter Oberswingungen versteht man ein Vielfaches der Grundswingung einer Bindung. Die Intensitäten sind allerdings stark vermindert. Deshalb ist es notwendig, dass die Substratdicke ausreichend ist. Wenn dies der Fall ist, können diese Oberswingungen, insbesondere die C-H und O-H Schwingungen, gut detektiert werden. Zusätzlich zu den Oberswingungen können noch Kombinationsswingungen auftreten, welche sich aus zwei oder mehreren Normalswingungen zusammensetzen. Diese Schwingungen liegen allerdings nicht genau bei der Wellenzahl die man errechnen kann, sondern sind im Allgemeinen niedriger zu finden, was durch die Anharmonizität, die bei allen Molekülen vorliegt und deren Ursachen noch beschrieben werden, begründet ist [33].

Eine genauere Betrachtung der Schwingungsvorgänge wird in den nächsten Kapiteln durchgeführt.

### 2.1.1 Das zweiatomige Molekül

Im Wesentlichen unterscheidet man hier zwei unterschiedliche Fälle; den harmonischen und den anharmonischen Oszillator. Im Falle des harmonischen Oszillators gilt für die Potentialenergie  $V$  [53]:

$$V = \frac{1}{2} \cdot k \cdot (r - r_e)^2 = \frac{1}{2} \cdot k \cdot x^2 \quad (7)$$

$k$  Kraftkonstante der Molekularbindung

$r$  Bindungslänge des Moleküls

$r_e$  Bindungslänge in Ruhelage

x Auslenkungsordinate

Wie Gleichung ( 7 ) zeigt, handelt es sich um eine Parabelfunktion, die ein Minimum um den Gleichgewichtsabstand  $r_e$  einnimmt [53]. Das klassisch-mechanische Modell für ein schwingendes, zweiatomiges Molekül führt zu folgender Gleichung für die Schwingungsfrequenz  $\nu$  [53].

$$\nu = \frac{1}{2 \cdot \pi} \cdot \sqrt{\frac{k}{\mu}} = \frac{1}{2 \cdot \pi} \sqrt{\frac{k}{\frac{m_1 \cdot m_2}{m_1 + m_2}}} \quad ( 8 )$$

$\mu$  reduzierte molekulare Masse

$m_1$  Masse des ersten Atomkerns

$m_2$  Masse des zweiten Atomkerns

Mit der weiter oben beschriebenen Gleichung für die Energie eines harmonischen Oszillators können die Energielevel weiter angeschrieben werden als [53]:

$$G(\nu) = \frac{E_\nu}{h \cdot c} = \bar{\nu} \cdot \left( \nu + \frac{1}{2} \right) \quad ( 9 )$$

$\bar{\nu}$  Wellenzahl

$\nu$  Quantenzahl der Vibration

$h$  Planck'sches Wirkungsquantum

Diese Energielevel sind gleichmäßig verteilt. Die Auswahlregel, welcher Übergang aktiv bzw. erlaubt ist, kann von der Gleichung für das Übergangsmoment abgeleitet werden [53]:

$$P_{\nu'' \rightarrow \nu'} = \int \psi_{\nu'}^* \cdot \varepsilon \cdot \psi_{\nu''} \, d\tau \quad ( 10 )$$

$\psi_{\nu'}^*$  konjugiert komplexe Wellenfunktion von  $\nu'$

$\psi_{\nu''}$  konjugiert komplexe Wellenfunktion von  $\nu''$

$\nu', \nu''$  Quantenzahlen

$\varepsilon$  Dipolmoment für kleine Änderungen um die Gleichgewichtslage

Das Dipolmoment kann als lineare Funktion von x angeschrieben werden als:

$$\varepsilon = \varepsilon_0 + \left( \frac{d\varepsilon}{dx} \right) \cdot x \quad ( 11 )$$

$\varepsilon_0$  Dipolmoment in der Gleichgewichtslage

Das Übergangsmoment, für den Übergang von  $\nu'$  auf  $\nu''$ , kann mit Hilfe von Gleichung ( 9 ) und Gleichung ( 10 ) berechnet werden. Übergänge sind nur dann erlaubt, wenn das Übergangsmoment einen anderen Wert als Null einnimmt. Das tritt allerdings nur dann auf, wenn die Schwingung von einer Dipolmomentänderung begleitet wird, was wiederum bedeutet, dass nur heteronukleare zweiatomige Moleküle solche Übergänge zeigen. Man kann sich also das Dipolmoment als oszillierenden Dipol gekoppelt mit dem elektrischen Feld

der Einfallstrahlung vorstellen, wodurch ein Energieaustausch zwischen Molekül und Strahlung erst möglich ist [53].

Eine weitere Einschränkung wurde bereits weiter oben erwähnt und besagt, dass bei der quantenmechanischen Betrachtung nur ganzzahlige Änderungen der Quantenzahl möglich sind. Dadurch ergibt sich:

$$\left(\frac{d\varepsilon}{dx}\right) \neq 0 \text{ und } \Delta v = \pm 1 \quad (12)$$

Aufgrund der Boltzmannverteilung existieren die meisten Moleküle bei Raumtemperatur im Grundzustand  $v = 0$ . Das wiederum heißt, dass der erste mögliche Übergang, auch Grundübergang,  $v = 0$  zu  $v = 1$  ist. Dieser Grundübergang, oder auch Grundschiwingung genannt, dominiert, wie bereits erwähnt, den infraroten Bereich. Die Oberschwingungen oder Obertöne sind, wie ebenfalls erwähnt, einiges schwächer. Dieser Umstand macht sie allerdings nicht minder interessant. Der Grund hierfür liegt unter anderem darin, dass ihre Intensität mit steigender Temperatur steigt [53].

Das Verhalten realer Moleküle wird allerdings durch den harmonischen Fall nicht ausreichend wiedergegeben. Es lassen sich Energiedifferenzen finden, welche nicht beschrieben werden können. Dahingehend muss ein weiterer Fall (anharmonisch) betrachtet werden.

Im anharmonischen Fall gelten zwei Regeln des harmonischen Falls nicht. Erstens sind im realen Molekül die unterschiedlichen Zustände oder Energielevel nicht exakt gleich. Zweitens sind Übergänge von  $v = 0$  zu  $v = 2, 3, 4...$  erlaubt. Diese Phänomene können durch Experimente belegt werden und sind hauptsächlich durch zwei Effekte begründet [53]:

- Mechanische Anharmonizität
- Elektrische Anharmonizität

Die mechanische Anharmonizität ist begründet durch die höheren Potenzen in der Potentialenergiegleichung [53].

$$V = \frac{1}{2} \cdot k \cdot x^2 + k'x^3 + \dots k' \langle k \quad (13)$$

Dieser Ausdruck wird in der Schrödinger-Gleichung dazu verwendet, um die Zustände des anharmonischen Oszillators herzuleiten. Löst man die Gleichung (Approximation) können die Energielevel wie folgt angeschrieben werden [53]:

$$G(v) = \frac{E_v}{h \cdot c} = \bar{\nu} \cdot \left(v + \frac{1}{2}\right) - x_e \cdot \bar{\nu} \cdot \left(v + \frac{1}{2}\right)^2 \quad (14)$$

$x_e$  Anharmonizitätskonstante

Dies führt dazu, dass die Energielevel nicht mehr gleichmäßig aufgeteilt sind. Die eigentliche anharmonische Potentialfunktion kann dann mit Hilfe der Morsefunktion angeschrieben werden [53]:

$$V = D_e \cdot (1 - e^{-\beta x})^2 \text{ mit } D_e = \frac{\bar{\nu}}{4 \cdot x_e} \quad (15)$$

$\beta$  Konstante

$D_e$  Trennungsenergie gemessen von der Gleichgewichtsposition



Der zweite Effekt, die elektrische Anharmonizität, ist verantwortlich für das Auftreten von Obertönen beim Übergang von mehr als einer Stufe ( $\Delta v = +2, +3..$ ). Sie rührt von den höheren Termen der Dipolmomentgleichung her [53]:

$$\varepsilon = \varepsilon_0 + \left(\frac{d\varepsilon}{dx}\right)_e \cdot x + \frac{1}{2} \cdot \left(\frac{d^2\varepsilon}{dx^2}\right)_e \cdot x^2 + \dots \quad (16)$$

Dies führt dazu, dass die Frequenz der Obertöne nicht exakt das zwei oder mehrfache der Grundschiwingung beträgt. Am Beispiel des OH-Radikals soll dies erläutert werden. Für die harmonische Schwingung wird eine Wellenzahl  $\bar{\nu}$  gefunden mit  $3735,2 \text{ cm}^{-1}$ . Für die anharmonische Schwingung wird eine Abweichung  $X = 82,8 \text{ cm}^{-1}$  gefunden. Es gilt dann für die Grundschiwingung aus Gleichung (14) [53]:

$$\bar{\nu} - 2X = 3735,2 - 2 \cdot 82,2 = 3569,6 \text{ cm}^{-1} \quad (17)$$

Und für den ersten Oberton [53]:

$$2\bar{\nu} - 6X = 2 \cdot 3735,2 - 6 \cdot 82,2 = 6973,6 \text{ cm}^{-1} \quad (18)$$

### 2.1.2 Das mehratomige Molekül

Wenn ein Molekül mehr als zwei Atome enthält, so können weitere unterschiedliche Fälle auftreten. Für ein Molekül mit N Atomen ergeben sich  $3N - 6$  Schwingungsfreiheitsgrade. Diese Freiheitsgrade bestimmen die Anzahl der möglichen Grundschiwingungen, bei denen die Atome mit derselben Frequenz, aber mit unterschiedlichen Amplituden schwingen.

Der harmonische Fall soll anhand eines  $\text{SO}_2$  Moleküls erläutert werden. Da es sich um ein 3-atomiges Molekül handelt ergeben sich 3 Freiheitsgrade, also 3 unterschiedliche Grundschiwingungen. Man unterscheidet symmetrische Streckung ( $1151 \text{ cm}^{-1}$ ), asymmetrische Streckung ( $1361 \text{ cm}^{-1}$ ) und Beugung ( $519 \text{ cm}^{-1}$ ) (Abbildung 4).

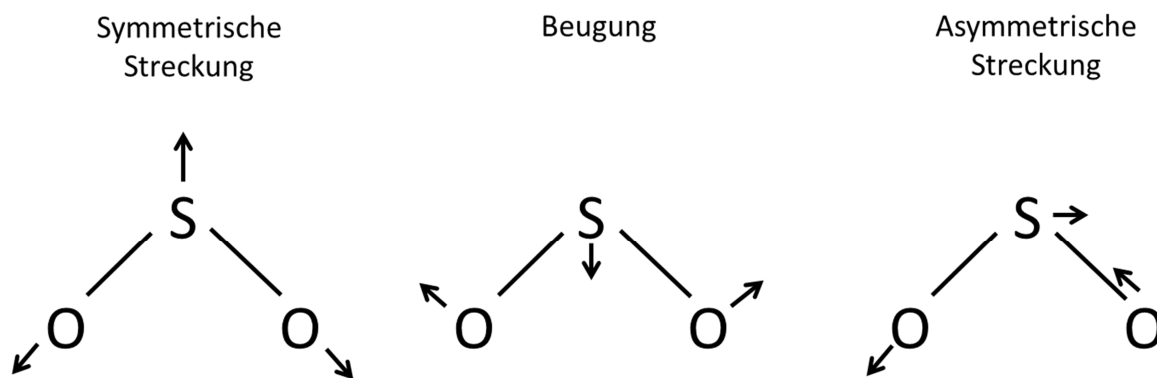


Abbildung 4: Grundschwingungen eines  $\text{SO}_2$ -Moleküls

Für diesen Fall können die Energielevel wie folgt angeschrieben werden:

$$G(v_1, v_2, v_3) = \bar{\nu}_1 \cdot \left(v_1 + \frac{1}{2}\right) + \bar{\nu}_2 \cdot \left(v_2 + \frac{1}{2}\right) + \bar{\nu}_3 \cdot \left(v_3 + \frac{1}{2}\right) \quad (19)$$

Für den niedrigsten Grundzustand  $G(0,0,0)$  gilt dann:

$$G(0,0,0) = \frac{1}{2}\bar{\nu}_1 + \frac{1}{2}\bar{\nu}_2 + \frac{1}{2}\bar{\nu}_3 \quad (20)$$

Für den Übergang zwischen  $G(0,0,0)$  und den einzelnen Stufen gilt:

$$\Delta G = \bar{\nu}_1 \cdot \nu_1 + \bar{\nu}_2 \cdot \nu_2 + \bar{\nu}_3 \cdot \nu_3 \quad (21)$$

Zusätzlich sind noch Kombinationen dieser Schwingungen möglich ( $\nu_1+\nu_2$ ,  $\nu_1+\nu_3$ ,  $\nu_2+\nu_3$ ). Da manche der beschriebenen Energiezustände sehr niedrig sind, ist ihr Auftreten vor allem bei niedrigen Temperaturen wahrscheinlich. Bei Erhöhung der Temperatur können zusätzlich, zu den bereits beschriebenen Übergängen auch Mischübergänge folgender Art auftreten ( $2\nu_2 - \nu_2$ ) oder ( $\nu_1 - \nu_2$ ). Es können also für ein sehr einfaches Molekül, wie das beschriebene  $\text{SO}_2$  Molekül, bereits sehr viele Möglichkeiten von Schwingungen in Frage kommen. Die Grundschiwingungen sind sehr leicht zu detektieren, da sie sehr intensiv sind. Sollen aber spezielle Oberschwingungen gefunden werden, so kann dies sehr schwierig werden und muss im jeweiligen zu untersuchenden Fall berücksichtigt werden. Als Hilfestellung dabei kann es dienlich sein, sich vor Augen zu halten, dass ein Übergang nur dann auftritt, wenn dieser mit einer Änderung des Dipolmomentes gekoppelt ist. Dipolmomentänderungen können auf elegante Art und Weise mit Hilfe von Symmetrieüberlegungen und Gruppentheorien vorhergesagt werden. Symmetrieüberlegungen beschränken sich allerdings nur auf die Schwingungsübergänge bei komplett symmetrischen Molekülen [53].

Zur Bestimmung der Anharmonizitätskonstanten muss die Gleichung der Energielevels  $G$  mit Termen höherer Ordnung erweitert werden [53]:

$$\begin{aligned} G(\nu_1, \nu_2, \nu_3) = & \bar{\nu}_1 \cdot \left(\nu_1 + \frac{1}{2}\right) + \bar{\nu}_2 \cdot \left(\nu_2 + \frac{1}{2}\right) + \bar{\nu}_3 \cdot \left(\nu_3 + \frac{1}{2}\right) + X_{11} \cdot \left(\nu_1 + \frac{1}{2}\right)^2 \\ & + X_{22} \cdot \left(\nu_2 + \frac{1}{2}\right)^2 + X_{33} \cdot \left(\nu_3 + \frac{1}{2}\right)^2 + X_{12} \cdot \left(\nu_1 + \frac{1}{2}\right) \cdot \left(\nu_2 + \frac{1}{2}\right) \\ & + X_{13} \cdot \left(\nu_1 + \frac{1}{2}\right) \cdot \left(\nu_3 + \frac{1}{2}\right) + X_{23} \cdot \left(\nu_2 + \frac{1}{2}\right) \cdot \left(\nu_3 + \frac{1}{2}\right) \end{aligned} \quad (22)$$

$X_{ik}$  Anharmonizitätskonstanten

Die Wellenzahlen, die mit der Frequenz  $\nu_1$  zusammenhängen, können berechnet werden mit:

$$\bar{\nu}_0^1 = \bar{\nu}_1 + 2 \cdot X_{11} + \frac{1}{2} \cdot X_{12} + \frac{1}{2} \cdot X_{13} \quad (23)$$

Für den ersten Oberton ( $\nu_1 = 2$ ,  $\nu_2 = 0$ ,  $\nu_3 = 0$ ) gilt dann:

$$\bar{\nu}_1^{02} = 2 \cdot \bar{\nu}_1 + 6X_{11} + X_{12} + X_{13} = 2\bar{\nu}_1^{01} + 2X_{11} \Rightarrow X_{11} = \frac{(\bar{\nu}_1^{02} - 2\bar{\nu}_1^{01})}{2} \quad (24)$$

Wie Gleichung (24) zeigt, kann für den Fall von  $\text{SO}_2$ , welches die Grundschiwingung bei  $2296 \text{ cm}^{-1}$  und die erste Oberschwingung bei  $1151 \text{ cm}^{-1}$  hat, ein Wert  $X_{11} = -3 \text{ cm}^{-1}$  gefunden werden. Für eine Kombinationsschiwingung ( $\bar{\nu}_1 + \bar{\nu}_3$ ) gilt dann:

$$(\bar{\nu}_1 + \bar{\nu}_3) = \bar{\nu}_1 + \bar{\nu}_3 + 2X_{11} + 2X_{33} + 2X_{13} + \frac{1}{2}X_{12} + \frac{1}{2}X_{23} = \bar{\nu}_1^{01} + \bar{\nu}_3^{01} + X_{13} \quad (25)$$

Für das  $\text{SO}_2$  Molekül mit  $(\bar{\nu}_1 + \bar{\nu}_3) = 2499 \text{ cm}^{-1}$ ,  $\bar{\nu}_1 = 1151 \text{ cm}^{-1}$  und  $\bar{\nu}_3 = 1361 \text{ cm}^{-1}$  berechnet sich  $X_{13}$  dann mit  $-13 \text{ cm}^{-1}$ .

Man kann also sagen, dass aufgrund der Anharmonizität sehr viele Möglichkeiten auftreten. Allerdings beschränkt man sich bei der Untersuchung von organischen Stoffen auf die Bindungen C-H, N-H oder O-H, im Bereich  $4000 - 2500 \text{ cm}^{-1}$  und den dazugehörigen Obertönen bis zu  $12500 \text{ cm}^{-1}$ , was eine Auswertung der Daten erheblich erleichtert [53].

Eine genauere physikalische Aufarbeitung über degenerierte Schwingungen, Symmetrieüberlegungen, Auswahlregeln für fundamentale Schwingungen sowie die unterschiedlichsten Resonanzfälle kann bei Siesler [53] gefunden werden.

### 2.2 Das Fourier-Transform Nahinfrarotspektrometer

Die bei herkömmlichen Spektrometern verwendeten Monochromatoren werden hier durch ein Interferometer (Michelson-Interferometer), welches die optische Hauptkomponente im Fourier-Transform-NIR-Spektrometer bildet, ersetzt.

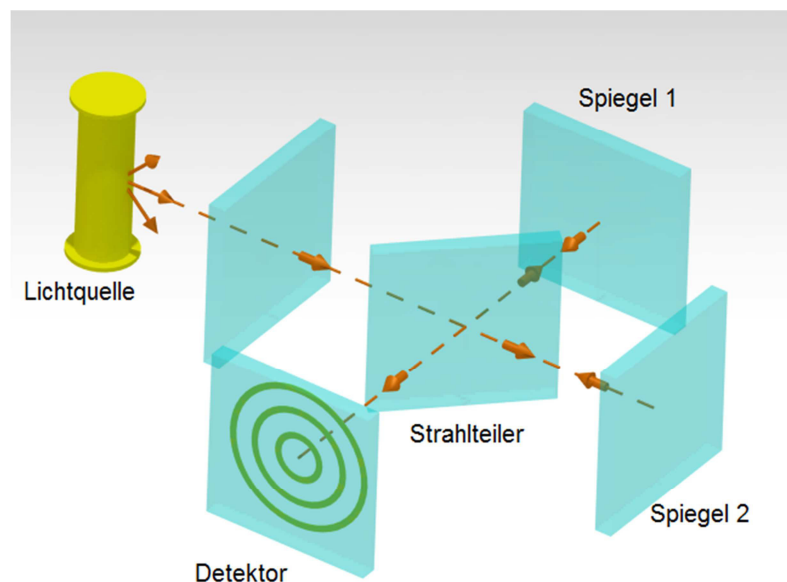


Abbildung 5: Schema eines Michelson-Interferometer

Ein Michelson Interferometer (Abbildung 5) besteht immer aus einer Lichtquelle, die polychromatisches Licht liefert, einem Strahlteiler, einen feststehenden Spiegel, einem beweglichen Spiegel und einem Detektor. Im Falle von NIR werden fast immer Wolfram-Halogen Lampen, die eine höhere Betriebstemperatur zulassen, wodurch wiederum eine höhere Strahlungsausbeute möglich ist, verwendet. Der Strahlteiler, dessen Effizienz vom Produkt seines spektralen Reflexions- und Transmissionsgrades (Optimum liegt theoretisch bei 0,5) abhängt, besteht in den meisten Fällen aus Quarz. Beim Detektor, dessen Aufgabe darin besteht, die vorliegenden optischen Signale in weiter verwertbare elektrische Signale umzuwandeln, unterscheidet man vor allem zwischen thermischen Detektoren und Photodetektoren (auch Quantendetektoren genannt). Da im nahen aber auch im herkömmlichen Infrarotbereich heutzutage hauptsächlich Photodetektoren verwendet werden, werden hier nur diese näher erläutert. Bei den Photo- oder Quantendetektoren beruht die Funktion im Wesentlichen auf dem äußeren bzw. inneren lichtelektrischen Effekt. Aus praktikablen Gründen werden überwiegend Quantendetektoren mit innerem

lichtelektrischem Effekt verwendet. Dabei verändert die einfallende Strahlung die elektrische Leitfähigkeit im bestrahlten Halbleitermaterial. Dieses Photosignal wird als Spannungsänderung über den Widerstand oder als Stromänderung gemessen. Als ein mögliches und weit verbreitetes Material soll das quaternäre CdHgTe Halbleitersystem, oder auch unter MCT-Detektor bekannt, genannt werden. Solche Detektoren, bei denen die Empfindlichkeit wellenlängenabhängig ist, zeichnen sich vor allem durch sehr hohe Ansprechgeschwindigkeit und Empfindlichkeit aus [30, 33].

Der Lichtstrahl tritt aus der Lichtquelle aus und wird durch den Strahlteiler auf beide Spiegel geleitet. Beide Teilstrahlen werden an den Spiegeln jeweils zurückreflektiert und treffen dann wiederum auf den Strahlungsteiler. Der Weg den das Licht dabei zurücklegt, nennt man dabei Interferometerarm. Wenn beide Teilstrahlen sich Richtung Detektor bewegen, überlagern sie sich. Das Resultat aus der Überlagerung, welche von der Position des beweglichen Spiegel abhängig ist, wird auch Interferenz genannt. Diese physikalische Gegebenheit kann dazu genutzt werden, konstruktive (Zunahme des Strahlungsflusses) oder destruktive (Abnahme des Strahlungsflusses) Interferenz zu erzeugen. Bei polychromatischem Licht, welches bei herkömmlicher IR Strahlung und auch NIR Strahlung verwendet wird, zeigt jede einzelne Wellenlänge für sich dieses Phänomen. Werden die Signalintensitäten aller Wellenlänge in Abhängigkeit von der Spiegelposition aufgezeichnet, erhält man ein Interferogramm [30].

Aus praktikablen und messtechnischen Gründen wird der bewegliche Spiegel nicht in eine Position gebracht, um die jeweilige Strahlungsintensität am Interferometerausgang zu messen, sondern vielmehr wird der Spiegel mit konstanter Geschwindigkeit gleichförmig bewegt, wodurch der auftreffende Strahlungsfluss zeitabhängig wird. Das bedeutet sozusagen, dass ein Spektrum Signalintensitäten als Funktion der Frequenz oder Wellenzahl aufweist, während im Interferogramm die Signalintensitäten als Funktion der Zeit dargestellt werden. Außerdem besteht ein weiterer Unterschied darin, dass im Interferogramm jeder Punkt Informationen über den gesamten Spektralbereich enthält. Diese Informationen liegen verschlüsselt vor und müssen, um für qualitativen und quantitativen Auswertung zur Verfügung zu stehen, decodiert werden. Der Vorgang der hierbei verwendet wird nennt sich „Fourier-Transformation“ [30].

### **2.2.1 Vorteile der FT-Messmethodik**

Es gibt viele Vorteile des FT-Spektrometers gegenüber herkömmlichen dispersiven Systemen. Da allerdings nicht alle auf den nahen Infrarotbereich übertragbar sind, wird in weiterer Folge nur auf jene eingegangen, die für die NIR Spektroskopie von Relevanz sind. Als erstes sei hier der Lichtleitwert Vorteil erwähnt. Dieser ergibt sich aufgrund der Bauweise eines FT-NIR Spektrometers. Bei gleicher Auflösung ist der Lichtleitwert wesentlich höher als bei dispersiven Geräten. So ist der Leitwert von Interferometern (FT-NIR) gegenüber herkömmlichen um etwa zwei Zehnerpotenzen höher. Allerdings ist durch die variable winkelabhängige Dispersion des Gitters der Vorteil nicht konstant, sondern nimmt quadratisch mit der Wellenzahl ab. Daher wirkt sich dies im nahen Infrarotbereich weniger aus als im fernen. Ein weiterer Vorteil wird auch Connes-Vorteil genannt. Er besagt, dass die Wellenzahlstabilität von Spektren, die über ein Interferometer erhalten wurden, deutlich

höher ist. Begründet ist dies dadurch, dass die Frequenzskala eines FT-NIR Spektrometers an den He-Ne Laser geknüpft ist, der als interne Referenz dient und daher mögliche auch sehr geringe Drifts leicht erkennen lässt [30].

### 2.2.2 Die Fourier- Transformation

Die für die Umwandlung eines Interferogramms benötigte Transformation geht auf den französischen Mathematiker und Physiker Jean Baptiste Fourier zurück. Seine Arbeiten sagen aus, dass jede Kurve als Summe unendlich oder endlich vieler Sinus- und Kosinusfunktionen dargestellt werden kann, wenn sich deren Frequenzen wie ganzzahlige Vielfache verhalten. So kann beispielsweise eine „Klangkurve“, die beim Anschlagen einer Klavierseite entsteht, nach dem Fourier Theorem als Überlagerung einer Grundschiwingung definierter Frequenz mit Schwingungen ganzzahliger vielfacher verstanden werden. Jede dieser Komponenten trägt dann mit der dazugehörigen Intensität zum gesamten Klangbild bei.

Es gilt allgemein:

$$f(t) = a_0 + a_1 \cdot \cos(\omega \cdot t) + a_2 \cdot \cos(2 \cdot \omega \cdot t) + \dots a_n \cdot \cos(n \cdot \omega \cdot t) + b_0 + b_1 \cdot \sin(\omega \cdot t) + b_2 \cdot \sin(2 \cdot \omega \cdot t) + \dots b_n \cdot \sin(n \cdot \omega \cdot t) \quad ( 26 )$$

$a_i$	Fourier Koeffizienten
$b_i$	Fourier Koeffizienten
$\omega$	Winkelgeschwindigkeit
$t$	Zeit

Mit diesem Verfahren wird analog aus dem Interferogramm, welches die zeitabhängige Darstellung spektraler Eigenschaften liefert, das NIR Spektrum errechnet. Man kann also sagen, es werden die dazu passenden Wellenzahlen gesucht. Mit Hilfe des in Gleichung ( 26 ) dargestellten Theorems gelingt dies und es ergibt sich das NIR Spektrum, welches zur Datenanalyse verwendet werden kann [30].

### 2.2.3 Messarten der Nahinfrarotspektroskopie

Messungen bei der Nahinfrarotspektroskopie können im Wesentlichen auf vier Arten durchgeführt werden (Abbildung 6).

- Transmission
- Reflexion
- Transflexion
- Interaktion

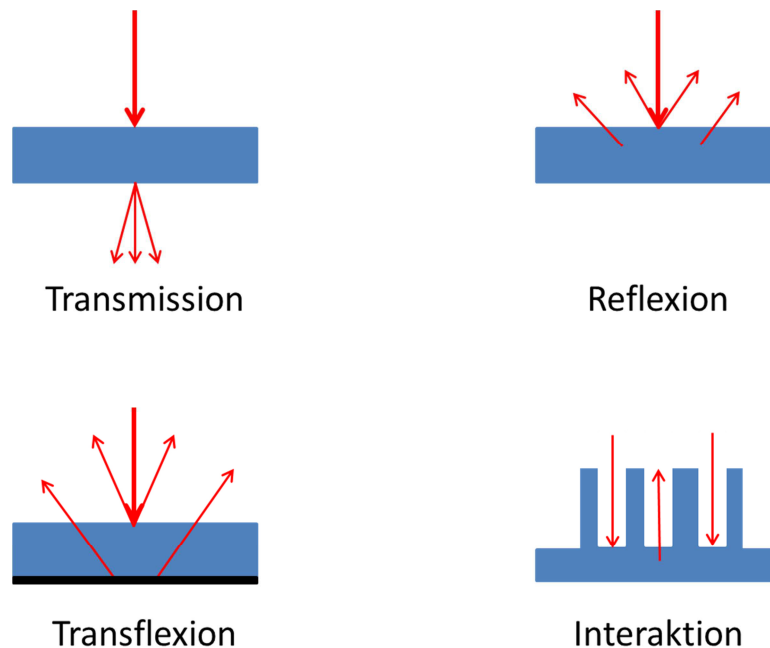


Abbildung 6: Messarten bei der Nahinfrarotspektroskopie

Bei der Transmission wird die Probe vollständig durchstrahlt und der austretende Lichtstrahl danach detektiert. Diese Methodik wird vor allem bei Flüssigkeiten oder Polymerschmelzen verwendet. Bei der Reflexion wird der Lichtstrahl von der Oberfläche oder etwas unterhalb der Oberfläche reflektiert und anschließend detektiert. Dies wird vor allem bei festen Körpern angewendet, bei denen ein völliges Durchstrahlen nicht möglich ist. Eine Mindestdicke von 1 cm, anhängig von der Probe, ist hierbei anzustreben. Die Transflexion ist eine Mischung aus den vorher erwähnten Methoden. Bei ihr wird der Lichtstrahl durch die gesamte Dicke der Probe geleitet, anschließend von einem Spiegel reflektiert, um wiederum durch die Probe geleitet werden zu können. Es wird hierbei sowohl der transmittierte als auch der diffus reflektierte Anteil detektiert. Vorteilhaft kann dies bei sehr dünnen Proben mit schwachen Absorptionsbanden sein, da durch das zweimalige Durchstrahlen der Probe die Absorption verstärkt werden kann. Die Interaktion ist ein Spezialfall bei der Messung von Nahinfrarotspektren. Hier wird eine Sonde mit einem konzentrischen äußeren Ring, der aus einem Beleuchter besteht und einem innenliegenden Ring mit einem Rezeptor, verwendet. Die Messsonde sollte hierbei in Kontakt mit der Probenoberfläche sein. Bei dieser Methode wird ebenfalls nur der transmittierte Anteil des Lichtes detektiert [38].

### 2.3 Qualitative und quantitative Spektrenverarbeitung

Im Allgemeinen kann man sagen, dass jede Stoffeigenschaft die in irgendeiner Weise mit der Konzentration oder Struktur einer Substanz zusammenhängt, quantitativ analysierbar ist. Bei der NIR Spektroskopie wird der Betrag absorbierter Strahlung bei speziellen Wellenzahlen ermittelt. Der Zusammenhang dieser Größe mit der Stoffkonzentration kann durch das Lambert-Beer Gesetz beschrieben werden (Abbildung 7).

### 2.3.1 Das Lambert-Beer Gesetz

Dieses Gesetz geht auf den Physiker Lambert zurück, welches dann rund 80 Jahre später von Beer auf Konzentration und Schichtdicke erweitert wurde. In ihm wird der Zusammenhang zwischen Strahlungsintensität, Konzentration und Schichtdicke beschrieben [30, 33]:

$$\log\left(\frac{I_0}{I}\right) = \varepsilon_\lambda \cdot c \cdot d \quad (27)$$

$I_0$	Ausgangsintensität
$I$	gemessene Intensität
$\varepsilon_\lambda$	Absorptionskoeffizient
$c$	Konzentration des Stoffes
$d$	Schichtdicke

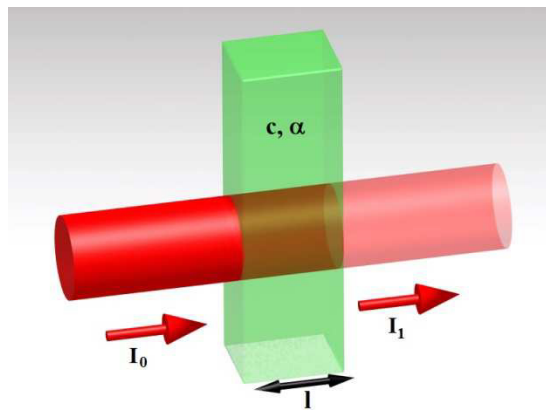


Abbildung 7: Schema des Lambert-Beer Gesetzes

Gleichung (27) zeigt einen linearisierten Zusammenhang zwischen den Strahlungsintensitäten, der Konzentration und der Absorption. Allerdings liefert das Spektrometer das Signal abhängig vom Messmodus und muss in der Regel angepasst werden. Anzumerken ist, dass dieser Zusammenhang nur bis zu einer gewissen Konzentration linear ist, da bei höheren Konzentrationen Wechselwirkungen auftreten, die zu Abweichungen führen. Zusätzlich muss die zu bestimmende absorbierende Substanz homogen in der Matrix verteilt sein [30, 33].

In der Nahinfrarotspektroskopie ist es in den meisten Fällen jedoch nicht so trivial, wie das Lambert-Beer Gesetz vermuten lässt. Heutzutage wird NIR dazu verwendet, um komplexe Materialien zu untersuchen. Die dabei aufgezeichneten Spektren sind sehr komplex und es ist daher nicht immer direkt möglich, die Banden zuzuordnen, um eine quantitative Analyse durchzuführen. Außerdem können die Signale durch zusätzliche Effekte, die durch Wechselwirkung der Strahlung mit der Struktur der Probe entstehen, veräuscht sein. Allerdings ermöglicht es genau dieser Umstand, dass physikalische Eigenschaften von Substanzen charakterisierbar werden [37].

### 2.3.2 Zuordnung von Nahinfrarotbanden

Die Zuordnung von Banden ist vor allem für die qualitative und quantitative Bestimmung von Bestandteilen von großem Vorteil. Man kann hier explizit drei Methoden benennen [53]:

- Gruppenfrequenzen
- Deuterierung
- Polarisationsmessungen

#### Gruppenfrequenzen

Wie bereits beschrieben wurde, beschäftigt sich die Nahinfrarotspektroskopie vor allem mit den Obertönen und Kombinationen von Schwingungen. Außerdem hat auch die Anharmonizität einen Einfluss auf die Lage der Banden. Wasserstoffbindungen haben im Allgemeinen die größte Anharmonizität und schwingen deswegen mit der höchsten Energie und Amplitude. Deshalb sind NIR Spektren dominiert von Absorptionen von  $XH_n$  Gruppen. Diese Absorptionen kommen von Obertönen und Kombinationsschwingungen, die so regelmäßig auftreten, dass sie ähnlich wie in der herkömmlichen IR Spektroskopie charakterisiert werden können [53].

#### *C-H Bindung*

Für aliphatische Bindungen liegt eine Kombinationsschwingung zwischen 2000 und 2400 nm ( $5000 - 4166 \text{ cm}^{-1}$ ), der erste Oberton zwischen 1600 und 1800 nm ( $6250 - 5555 \text{ cm}^{-1}$ ) und der zweite Oberton zwischen 1000 und 1200 nm ( $10000 - 8333 \text{ cm}^{-1}$ ). Bei olefinischen C-H Bindungen liegen die Absorptionsbanden zwischen 1620 und 2100 nm ( $6173 - 4762 \text{ cm}^{-1}$ ) für die Vinylgruppe und bei 1180 nm ( $8475 \text{ cm}^{-1}$ ), 1680 nm ( $5952 \text{ cm}^{-1}$ ), 2150 nm ( $4651 \text{ cm}^{-1}$ ) und 2190 nm ( $4566 \text{ cm}^{-1}$ ) für cis-Olefine. Bei aromatischen Verbindungen findet man den ersten Oberton bei 1685 nm ( $5935 \text{ cm}^{-1}$ ) und den zweiten bei 1143 nm ( $8749 \text{ cm}^{-1}$ ) [53].

#### *O-H Bindung*

Der erste und zweite Oberton der O-H Bindung in Phenolen liegt bei 1400 nm ( $7143 \text{ cm}^{-1}$ ) und 1000 nm ( $10000 \text{ cm}^{-1}$ ) sowie eine Kombinationsbande nahe 2000 nm ( $5000 \text{ cm}^{-1}$ ). Für die Bestimmung von Wasser in unterschiedlichsten Materialien (Nahrungsmittel, Kunststoffe etc.) ist die Lage der O-H Bindung im Wassermolekül entscheidend. Es hat eine Kombinationsschwingung bei 1940 nm ( $5155 \text{ cm}^{-1}$ ) und den ersten Oberton bei 1440 nm ( $6944 \text{ cm}^{-1}$ ) [53].

#### *N-H Bindung*

Der erste Oberton bei Aminen liegt bei 1500 nm ( $6666 \text{ cm}^{-1}$ ), eine Kombinationsschwingung kann bei 2000 nm ( $5000 \text{ cm}^{-1}$ ) gefunden werden. Durch den Umstand, dass diese Banden sehr weit auseinander liegen ist es in unterschiedlichsten Aminverbindungen möglich, den Anteil genau zu bestimmen [53].

#### Deuterierung

Bei der Deuterierung eines H-Atoms verändert sich die charakteristische Absorptionsbande durch das zusätzliche Neutron. Wenn angenommen wird, dass die Kraftkonstanten gleich bleiben, wird der Frequenzunterschied durch den Masseeffekt bewirkt. Das Wellenzahlverhältnis zwischen der normalen Verbindung und der Verbindung mit dem Isotop berechnet sich dann mit [53]:



$$\frac{\bar{\nu}_{XH}}{\bar{\nu}_{XD}} = \sqrt{\frac{\mu_{XD}}{\mu_{XH}}} \cdot \sqrt{2} \quad (28)$$

### Polarisationsmessungen

Diese Messungen werden bei orientierten Compounds am Festkörper durchgeführt. Ein Beispiel hierfür wäre die Untersuchung an uniaxial gereckten Folien. Um die Orientierung zu beschreiben werden die Parameter R und  $\Delta A$  verwendet:

$$R = \frac{A_{\parallel}}{A_{\perp}} \text{ und } \Delta A = A_{\parallel} - A_{\perp} \quad (29)$$

$A_{\parallel}$  und  $A_{\perp}$  beschreiben die Absorptionen normal und parallel zur Orientierungsrichtung der Moleküle. Ein dichrotisches Verhalten von Absorptionsbanden kann bei der Zuordnung von Banden von immenser Bedeutung sein. Bei gereckten Polymeren können diese Untersuchungen dazu beitragen, die mechanischen Eigenschaften einer solchen Folie vorherzusagen, da diese sehr eng mit der Molekülorientierung zusammenhängen [53].

### 2.3.3 Statistische Modellbildung und Datenanalyse

Wird das Lambert–Beer'sche Gesetz invers formuliert, ist es möglich die Zusammensetzung eines Gemisches zu bestimmen, ohne eine genaue Spektrenanpassung durchzuführen. Die Gleichungen werden dann wie folgt angeschrieben [33]:

$$C = E \cdot b_1 + b_0 \quad (30)$$

- C            Vektor der Konzentrationswerte der zu bestimmenden Einzelwerte
- E            Koordinaten des dazugehörigen Spektrums
- $b_1$         Proportionalitätsfaktor
- $b_0$         Parameter für konstante Komponenten

Dieses sich ergebende lineare Gleichungssystem ist im Allgemeinen aufgrund großer Ähnlichkeiten (vor allem im Nahinfrarotbereich) schlecht konditioniert, wodurch unzureichende Ergebnisse erzielt werden, wenn nicht eine Verringerung der Wellenzahlen vorgenommen wird. Eine zusätzliche Variante ist es, wie im Folgenden beschrieben, Faktorenanalyseverfahren und Eigenwertberechnung durchzuführen.

### Univariate Datenanalyse

Die univariate Datenanalyse kann man als einfachsten Fall verstehen. Sie wird im Rahmen dieser Dissertation nur aus Gründen der Vollständigkeit genannt. Sie beschäftigt sich mit jenen Fällen, bei denen nur eine Variable einen Einfluss auf das zu untersuchende Problem hat. Man kann hier vom einfachsten Fall einer Datenanalyse sprechen. Sie umfasst zum Beispiel die Berechnung von Lagemaßen (Median, Mittelwert, Modalwert), Streumaßen (Varianz, Standardabweichung), sowie die Bildung von Verteilungen (Poisson Verteilung, Binomialverteilung, Normalverteilung usw.).

## Multivariate Datenanalyse

Methoden und Algorithmen, die mit mehr als einer Eingabevariablen arbeiten, werden multivariate Verfahren genannt. Der Begriff multivariat entwickelte sich von den multidimensionalen Räumen, die bei der Berechnung der Spektren entstehen. Als einfaches Beispiel hierfür kann der Geschmack eines Getränkes genannt werden. Für ihn sind sehr viele Parameter wie Temperatur, Konzentration von einigen chemischen Substanzen usw. entscheidend. Für solche Problematiken bedient man sich der multivariaten Datenanalyse. Die Anzahl an multivariaten Methoden ist sehr hoch, wobei zusätzlich die Problematik besteht, dass viele sehr ähnlich sind und in unterschiedlichen Fachgebieten unterschiedlich benannt werden. Um diese einzuteilen, kann man eine Einteilung anhand einiger Fragen [43] vornehmen: Gibt es eine Abhängigkeit zwischen den Variablen, sodass keine klare Aussage darüber getroffen werden kann? Oder kann man abhängig und unabhängig Variablen klar bezeichnen? Zusätzlich kann man sich dann fragen wie diese Variablen skaliert werden, woraufhin sich dann eine grobe Einteilung, wie in Tabelle 1, treffen lässt.

Tabelle 1: Einteilung multivariater Methoden [43]

Abhängigkeit der Variablen	Zahl der Variablen	Skalierung	Methoden
unabhängig und abhängig klar getrennt	eine abhängige Variable	metrisch	multiple Korrelation multiple Regression
		nicht metrisch	multiple Diskriminanzanalyse
	mehrere abhängige Variablen	metrisch	MANOVA kanonische Analyse
		nicht metrisch	kanonische Analyse mit Hilfsvariablen
gegenseitig		metrisch	Faktorenanalyse
			Hauptkomponentenanalyse
			multidimensionale Skalierung
			Clusteranalyse
		nicht metrisch	multidimensionale Skalierung Korrespondenzanalyse

Zusätzlich gibt es einige Kombinationsmethoden, die nicht klar in dieses Schema passen. Ein Beispiel hierfür wäre die Hauptkomponentenregression, eine Kombination aus Hauptkomponentenanalyse und multipler linearer Regression. Methoden wie neuronale Netze basieren auf sehr unterschiedlichen Annahmen und können folglich dieser Einteilung nicht zugeordnet werden.

Da bei Nahinfrarotmessungen einzelne Banden überlappen und es dadurch zu kombinierten Schwingungen, die sich über mehrere Wellenzahlen darstellen, kommen kann, liefern einige dieser Methoden Lösungen, um die Spektraldaten mit den zu untersuchenden Eigenschaften zu verbinden. Es haben sich dahingehend die in den folgenden Kapiteln beschriebenen Methoden durchgesetzt.

### **Principal Component Analysis (PCA) – Hauptkomponentenanalyse**

Multivariate Daten haben das Problem, dass sie nicht zweidimensional, sondern mehrdimensional (n-dimensionaler Raum) sind. Dadurch entsteht die Problematik, dass die

Informationen über mehrere Variablen verteilt sind, wodurch Zusammenhänge schlecht oder gar nicht darstellbar sind. Zusätzlich sind diese oft auch korreliert, so dass die Informationen nicht klar erkennbar sondern „verschmiert“ dargestellt werden. Es ist daher nötig, diese Daten auf eine zweidimensionale Ebene zu projizieren. Das so entstehende projizierte Bild ändert sich, wenn die Datenpunkte im n-dimensionalen Raum gedreht werden. Da es für eine solche Projektion im Allgemeinen sehr viele Möglichkeiten gibt, steht man nun vor dem Problem, unter welchen Gesichtspunkten man eine solche Rotation der Daten durchführen soll, damit die Information, die dadurch gewonnen wird, möglichst hoch wird. Man geht daher davon aus, dass die gewonnene Information dann am höchsten ist, wenn die Varianz entlang einer Achse möglichst hoch ist. Daraus ergibt sich, dass man die Richtung der maximalen Varianz finden muss. Man sucht zuerst jene Achse, an der die Streuung der Daten ein Maximum annimmt. Sobald diese Achse gefunden ist, erstellt man eine zweite Achse, die orthogonal auf die Erste steht. Diese Achse lässt man solange Rotieren, bis die Datenstreuung entlang dieser Achse wiederum ein Maximum annimmt. Danach wird eine dritte Achse gesucht, die wiederum orthogonal auf die zwei anderen Achsen steht und diese solange rotiert, bis die Datenstreuung wiederum maximal wird. Dieser Vorgang wird solange ausgeführt, bis alle n-Dimensionen berücksichtigt wurden. Dieses Problem lässt sich mathematisch als Eigenwertproblem definieren. Diese Eigenwerte sind nur für quadratische Matrizen definiert. Man geht daher, bei einer multivariaten Datenanalyse, von einer sogenannten Streumatrix aus. Es gelten folgende Definitionen:

$$Z \cdot e = e \cdot \lambda \quad (31)$$

Wobei Z eine quadratische Matrix, e den Eigenvektor und  $\lambda$  den Eigenwert bezeichnet.

Für die Streumatrix gilt dann weiter:

$$Z = X^T X \quad (32)$$

Wobei X eine Matrix bezeichnet, die aus n Zeilen (Beobachtungen) und p Spalten (Variablen) besteht. Eine quadratische Matrix der Dimension p mal p kann höchstens p Eigenvektoren aufweisen. Diese Eigenvektoren sind wie beschrieben orthogonal aufeinander, und es kann für die Streuungsmatrix Z, unter Verwendung einer orthonormalen Matrix E, folgende Beziehung gefunden werden:

$$Z = E \text{diag}(\lambda_1, \dots, \lambda_p) E^T \quad (33)$$

Die Eigenvektoren der Kovarianzmatrix (der Mittelwert jeder Variablen wird vor der Multiplikation subtrahiert) bilden die Hauptkomponenten. Die korrespondierenden Eigenwerte geben an, welcher Informationsinhalt in den einzelnen Komponenten vorliegt [43].

Mathematische Verfahren, die eine solche Berechnung bewerkstelligen, sind:

- SVD (Singular Value Decomposition)
- NIPALS (Non Iterative Partial Least Squares)
- Jacobi-Rotation
- Potenzmethode

Dabei ist nicht von Belang, welche Methode man dafür verwendet, da alle diese Berechnungen Eigenvektoren und Eigenwerte als Ergebnis liefern.

Formal betrachtet wird bei der PCA die Datenmatrix  $X$  in zwei eigene Matrizen  $V$  und  $U$  zerlegt (Abbildung 8). Diese beiden Matrizen haben folgende Eigenschaften:

- $U$  heißt „Score“-Matrix
- $V$  heißt „Loading“-Matrix
- Beide sind orthogonal

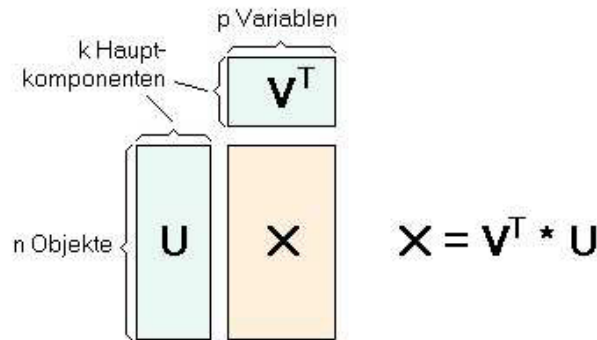


Abbildung 8: Schema der Datenzerlegung für die PCA [43]

Die sogenannten „Loadings“ sind die Werte eines Eigenvektors. Sie sind als Gewichte aufzufassen, mit denen die ursprünglichen Variablen multipliziert werden, um auf einen Score zu kommen. Dieser Vorgang spiegelt die Rotation des Koordinatensystems wider. Wenn man aus den errechneten Loadings einen sogenannten „Loading-Plot“ erzeugt, kann man Aussagen über die Wichtigkeit der ursprünglichen Variablen im gedrehten Koordinatensystem gewinnen. Als „Scores“ werden die neuen Koordinatenwerte des gedrehten Koordinatensystems bezeichnet. Ein Plot auf die Score-Achsen erzeugt die Projektion der rotierten Daten. In den meisten Fällen sind die Achsenkombinationen der ersten paar Hauptkomponenten am vielversprechendsten. Ein Score  $U_{ij}$  ergibt sich aus dem skalaren Produkt der Eigenvektoren  $V_i$  und der Zeile  $A_j$  der Datenmatrix. Die Zeile  $A_j$  entspricht einem Objekt des Datensatzes [43].

$$U_{ij} = \sum_j V_{ij} \cdot A_{ij} \quad (34)$$

Nach Durchführung dieser Multiplikation der Matrizen  $A$  und  $V$  stehen in der Scorematrix  $U$  in der ersten Spalte die Scores der 1. Hauptkomponente, in der zweiten Spalte die Scores der 2. Hauptkomponenten usw. [43].

Die Originaldaten können wiederum aus den Scores  $U$  und der transponierten Eigenvektormatrix  $V^T$  berechnet werden:

$$A_{ij} = \sum_j V_{ij}^T \cdot U_{ij} \quad (36)$$

Nach der Multiplikation dieser beiden Matrizen steht die Originalmatrix wieder zu Verfügung, womit die Matrix  $V$  als Rotationsmatrix aufzufassen ist.

Solche Berechnungen kann man natürlich für beliebig viele Kombinationen durchführen, was allerdings nicht zielführend bei der Analyse von Daten ist. Es gilt daher, einen Kompromiss zwischen den für das Problem nützlichen Informationen und dem Rauschen in den Daten zu finden. Wenn man die Liste der erzielten Eigenwerte sortiert, bekommt man somit die Ordnung des Modelles. Generell kann man sagen, dass Eigenvektoren mit kleinen Eigenwerten ( $<1$ ) eliminiert werden sollten, da diese meist nur Rauschen enthalten.

PCA ist also ein Prozess, bei dem iterativ jede unabhängige Variation von den Spektren eliminiert wird und daraus dann eine Reihe von Loadings (principal components) erzeugt wird. Daraus ergibt sich, dass die Loadings die Änderungen in den einzelnen Spektren repräsentieren [58].

### ***Multiple lineare Regression - MLR***

Die multiple lineare Regression ist analog der einfachen linearen Regression aufgebaut. Prinzipiell folgt diese Methode folgender Gleichung:

$$y = a_0 + \sum_{i=1}^n a_i \cdot x_i + \varepsilon \quad (38)$$

Wie sich daran erkennen lässt, wird eine Hyperebene in einem n-dimensionalen Raum beschrieben. Der Term  $\varepsilon$  beschreibt dabei den Fehler, der von der Hyperebene nicht abgedeckt werden kann. Üblicherweise bezeichnet man ihn auch noch als Residuum. Die Parameter der Ebene  $a_0$  bis  $a_i$  müssen hingegen so angepasst werden, dass die Summe der Fehlerquadrate minimal wird. Vorteile dieser Methoden ist, dass sie sehr einfach und sehr schnell durchgeführt werden kann, was daran liegt, dass sie mathematisch gut beherrschbar ist. Die Nachteile dieser Methode liegen aber darin, dass korrelierende Variablen Fehler erzeugen und die Voraussetzungen, die bei der multiplen linearen Regression getroffen werden müssen, in der Praxis kaum erfüllt werden können [43].

### ***Principal Component Regression (PCR) – Hauptkomponentenregression***

Die PCR Methode ist eine Erweiterung zur PCA Analyse. Im ersten Schritt werden die Hauptkomponenten berechnet. Jene Werte der Hauptkomponenten, die als wichtig erachtet werden, werden als Basis für die multiple lineare Regression mit dem zu modellierenden Wert  $y$  verwendet. Besonders wichtig ist, dass die verwendeten Eigenvektoren richtig ausgewählt werden. Dies kann vor allem durch eine Darstellung der Eigenwerte ermittelt werden [43].

Da die Eigenvektoren die Änderungen in den einzelnen Spektraldaten repräsentieren, kann die Information, die in ihnen steckt, dazu genutzt werden, um einen Regressionsausdruck aufzustellen. Dieser Ausdruck kann dann wiederum genutzt werden, um Vorhersagen über die zu untersuchende Komponente zu machen. Das geschieht, indem man eine Regressionsanalyse mit der Matrix der zu untersuchenden Komponente und der Score-Matrix durchführt [58].

Man kann prinzipiell davon sprechen, dass eine PCR zusammengesetzt ist aus einer PCA mit nachgeschalteter MLR Analyse (Abbildung 9). Die PCA bewirkt hier eine Entkorrelierung der Variablen und zusätzlich eine begrenzte Zahl an Hauptkomponenten. Die Scores dieser Hauptkomponenten werden als unabhängige Variable für die MLR verwendet.

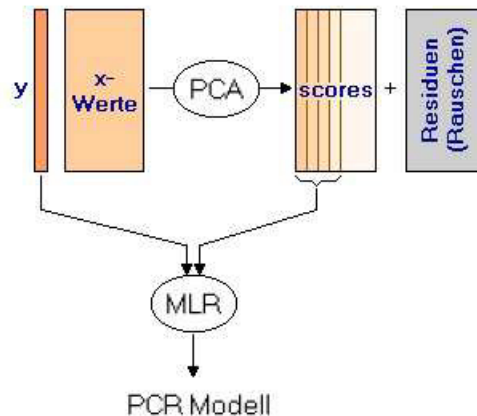


Abbildung 9: Modell einer PCR Analyse [43]

Es gilt:

$$C = B \cdot S + E_C \quad (40)$$

Wobei C die Score-Matrix der zu untersuchenden Komponente, B die Matrix des Regressionskoeffizienten und S die Scorematrix aus der PCA Methode darstellen. Der Term  $E_C$  steht für die Fehlermatrix. Für B gilt weiters [58]:

$$B = C \cdot S^T (S \cdot S^T)^{-1} \quad (41)$$

Man kann die Eigenwerte als Funktion der Spektralabsorbierung wie folgt anschreiben:

$$S = A \cdot F^T \quad (42)$$

Da die Matrix F eine orthonormale Matrix ist gilt weiters:

$$C = B \cdot A \cdot F^T + E_C \quad (43)$$

Im Allgemeinen gilt, dass ein berechnetes PCR Modell mehr Eigenvektoren aufweist als eigentlich nötig wären. Dies ist vor allem dadurch begründet, dass die Information, die in der zu untersuchenden Komponente liegt, bei der ursprünglichen Berechnung nicht berücksichtigt wird. Allerdings sind diese Modelle deutlich stabiler und das Rauschen bleibt in den Residuen.

### **Partial Least Squares (PLS)**

Die PLS Methode ist vorab gesagt die wichtigste Methode für das Erstellen von chemometrischen Modellen in der NIR-Spektroskopie. Sie ist eine quantitative Spektralzerlegungsmethode, die sich aus der Principal Component Regression (PCR) entwickelt hat. Allerdings wird im Gegensatz zur PCR Methode die Spektralzerlegung unterschiedlich durchgeführt. Bei der PCR Methode wird zuerst die Spektralmatrix in Eigenvektoren (auch Hauptkomponenten, „factors“ oder „loadings“) und Scores zerlegt und anschließend mit den Konzentrationen in Verbindung gesetzt. Bei der PLS Methode wird dieser Schritt nicht getrennt, das heißt die Konzentrationsinformation der Komponenten wird direkt bei der Zerlegung der Spektralmatrix verwendet. Dies hat zur Folge, dass Spektren mit höheren Konzentrationsinformationen höher gewichtet werden als solche mit niedriger Information. Die Idee dahinter ist, soviel Information wie möglich in die ersten berechneten

Vektoren zu bekommen. Dahingehend können Eigenvektoren und Scores, die mit PLS ermittelt wurden, nicht mit jenen aus einer PCR Analyse verglichen werden [58].

Die Grundidee dahinter ist, dass man zwei getrennte Hauptkomponentenanalysen durchführt, die sich aber gegenseitig beeinflussen. Die Scores dieser beiden PCAs werden durch ein Regressionsmodell zueinander in Beziehung gesetzt.

Vereinfacht kann man sagen, dass sich die PLS Methode den bereits herrschenden Zusammenhang zwischen Spektraldaten und Konzentration der Komponenten zunutze macht. Daraus ergeben sich, analog zur PCA, zwei unterschiedliche Matrizenarten, eine sogenannte Scorematrix und eine Loadingmatrix, jeweils eine für die Spektraldaten und eine für die Konzentration der Komponenten. Da die Scorematrizen in Bezug zueinander gestellt werden, kann ein Kalibrierungsmodell gefunden werden [58].

Wie bereits erwähnt, geschieht bei der PLS Methode die Zerlegung der Spektraldaten und der Konzentrationsdaten gleichzeitig. Dieser Zusammenhang kann vereinfacht, wie in Abbildung 10 zuerkennen, dargestellt werden.

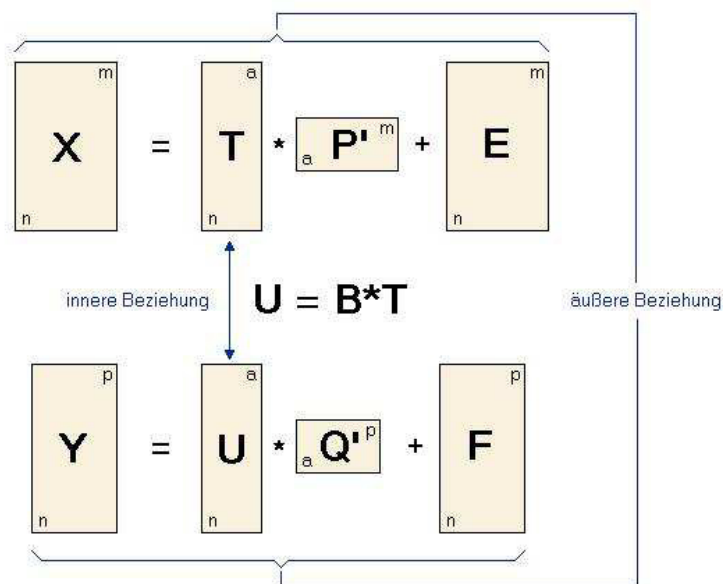


Abbildung 10: Schematische Darstellung des PLS Algorithmus [43]

Es bezeichnet hier die Matrix X die Hauptkomponenten der unabhängigen Variablen und Y die der abhängigen Variablen. Um an die Beziehungen zwischen den Hauptkomponenten zu kommen, wird die Matrix X in eine Matrix T („Scorematrix“) und eine Matrix P’ („Loading“- oder „Factormatrix“) plus eine Fehlermatrix E zerlegt. Die Matrix Y wird wiederum in die Matrizen U und Q’ sowie den Fehlerterm F zerlegt. Diese so entstandenen Gleichungen nennt man auch äußere Beziehung. Das Ziel der PLS Berechnung liegt jetzt darin, den Fehlerterm F aufgrund der Information der einzelnen Komponenten zu minimieren, und gleichzeitig eine Korrelation zwischen den Matrizen X und Y zu erhalten, indem die Matrizen U und T in Beziehung zu einander gesetzt werden. Für diese Gleichung, die man auch innere Beziehung nennt, gilt wie in Abbildung 10 zu sehen [43]:

$$U = B \cdot T \quad (44)$$

Die einzelnen Berechnungsschritte des PLS Algorithmus lassen sich, für eine PLS-1 Kalkulation, im Wesentlichen in acht Punkte unterteilen:

1. Setzen eines Startwertes für die Score-Matrix der Komponenten

$$U_i = C_1^T \quad (45)$$

2. Berechnen des Spektralvektors  $W_i$

$$W_i = U_1^T \cdot X \quad (46)$$

3. Normieren des Spektralvektors  $W_i$

$$W_i = \frac{W_i}{(W_i \cdot W_1^T)} \quad (47)$$

4. Berechnen der Scorematrix und setzen von  $Q'_i$

$$T = X \cdot W_i \text{ und } Q_i = 1 \quad (48)$$

5. Berechnen des PLS Kreuzproduktes

$$V_i = \frac{T_i \cdot U_i}{(T_i \cdot T_1^T)} \quad (49)$$

6. Berechnen des Eigenvektors  $P'_i$

$$P'_i = T_i \cdot X \quad (50)$$

7. Normieren des Vektors  $P'_i$

$$P'_i = \frac{P'_i}{(T_i \cdot T_1^T)} \quad (51)$$

8. Berechnung der gesamten Matrizen X und Y mit:

$$X = X - T_i^T \cdot P'_i \text{ und } Y = Y - (T_i \cdot Q'_i) \cdot V_i \quad (52)$$

Diese Schritte werden für jedes Spektrum mit den zugehörigen Komponenten durchgeführt. Diese Berechnungsschritte gelten nur für eine PLS-1 Kalkulation [58].

Man kann zwischen PLS-1 und PLS-2 Analysen unterscheiden, was vor allem historische Gründe hat, da moderne Algorithmen beide Verfahren gleichzeitig abdecken können. Hauptunterscheidungsmerkmal ist die Anzahl der Zielvariablen. Während sich die PLS-1 mit nur einer Zielvariablen beschäftigt, werden bei einer PLS-2 mehrere Variablen zugleich untersucht. Statt ein PLS-2 Modell mit k Zielvariablen zu erstellen, ist es allerdings sinnvoller, k PLS-1 Modelle zu erzeugen, da der PLS 1 Algorithmus eine bessere Anpassung erzeugt und auch leichter interpretierbar ist [43].

Ein wichtiger Punkt bei PLS ist die Entscheidung darüber, welche Zahl von Hauptkomponenten in die PLS Berechnung einbezogen wird. Während das bei anderen Verfahren über Variationskriterien entschieden werden kann, muss die optimale Zahl der Hauptkomponenten bei PLS subjektiv gewählt werden. Eine Hilfe dabei stellt die Kreuzvalidierung dar. Das Modell mit der kleinsten Fehlersumme (siehe 2.3.4) kann als das



beste Modell angesehen werden. Allerdings muss man erwähnen, dass es Fälle gibt, bei denen es zum Beispiel durchaus sinnvoll ist, andere Entscheidungskriterien zu Rate zu ziehen [43].

Der größte Vorteil von PLS liegt darin, dass kleine, zufällige Variationen in den unabhängigen Variablen selbst dann nicht stören, wenn sie perfekte Zusammenhänge vorspiegeln. Allerdings lässt sie keine leichte Interpretation der Beiträge einzelner Variablen zu. Die PLS Methode wird vor allem dann verwendet, wenn mehr Variablen als Objekte zu Verfügung stehen, was bei der Analyse von NIR Spektren immer der Fall ist.

### 2.3.4 Diagnosemethoden zur Bewertung der Güte des Modells

Wie bereits angedeutet, gibt es, wenn ein Modell aus einer begrenzten Anzahl von Daten erstellt wird, natürlich das Risiko, dass das Modell die zu untersuchende Beziehung nicht widerspiegelt, sondern durch zufällig auftretende Effekte erstellt wurde [43].

#### Kreuzvalidierung

Am häufigsten verwendet wird die sogenannte Kreuzvalidierung [43]. Sie erlaubt die Bestimmung des Vorhersagefehlers. Das Prinzip, nach dem eine Kreuzvalidierung abläuft, ist immer dasselbe. Die Modelldaten werden in zwei sich ausschließende Mengen aufgeteilt. Häufig geschieht dies, indem man jeweils ein Spektrum weglässt und nur die übrigen berücksichtigt. Aus der größeren Datenmenge (Trainingsmenge) wird das Modell erstellt, wobei die kleinere Menge (Testmenge) dazu dient, das Modell zu bestätigen, indem man die errechneten Werte mit den tatsächlichen Werten vergleicht. Dieser Vorgang wird solange wiederholt, bis jedes Objekt der Datenmenge einmal für die Testmenge verwendet wurde (siehe Abbildung 11).

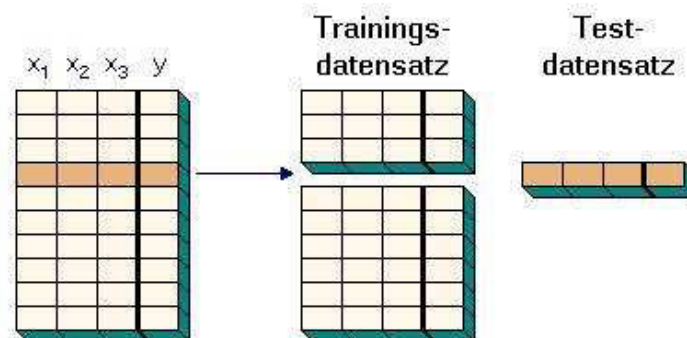


Abbildung 11: Prinzip einer Kreuzvalidierung [43]

Als Maß für die Leistung eines Modells werden vor allem die PRESS (Predictive Error Sum of Squares), das Bestimmtheitsmaß  $R^2$  und der RMSECV (Root Mean Square Error of Crossvalidation) herangezogen.

Die PRESS setzt sich aus der Summation aller Vorhersagefehler während einer Kreuzvalidierung zusammen und ist ein Maß für die Güte des Modells. Je niedriger dieser Wert ist, desto besser ist das Vorhersagemodell. Außerdem wird PRESS auch dazu verwendet, die optimale Zahl an Variablen durch einen schrittweisen

Variablenselektionsvorgang zu ermitteln. Das geeignetste Modell besteht aus möglichst wenig unabhängigen Variablen, und hat dabei den niedrigsten PRESS-Wert [43]. PRESS wird wie folgt berechnet:

$$PRESS = \sum_i \sum_j (c_p - c_a)^2 \quad (53)$$

Wobei  $i$  der Index der Probennummer,  $j$  der Index der Komponentenummer,  $c_p$  die Matrix der vorgesagten Werte und  $c_a$  die Matrix der tatsächlichen Werte sind.

Für den RMSECV gilt:

$$RMSECV = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (c_p - c_a)^2}{n}} \quad (54)$$

Hier steht  $i$  wiederum für den Index der Probenanzahl,  $c_p$  für den vorhergesagten Wert,  $c_a$  für den tatsächlichen Wert und  $n$  für die gesamte Anzahl der Proben. Je kleiner dieser Fehler ist, umso genauer ist die Vorhersage jeder einzelnen Probe.

Das Bestimmtheitsmaß  $R^2$  berechnet sich aus den einzelnen Korrelationskoeffizienten für vorhergesagte und tatsächliche Werte. Es gilt für  $R^2$ :

$$R^2 = \left( 1 - \frac{\sum_{i=1}^n (Y_i - \hat{Y})}{\sum_{i=1}^n (Y_i - \bar{Y}_l)} \right) \cdot 100 \quad (55)$$

Es bezeichnet  $\bar{Y}_l$  den Mittelwert aller Variablen,  $Y_i$  und  $\hat{Y}$  die geschätzten Regresswerte aus dem Regressionsmodell. Je näher der Wert an 100 % liegt, desto genauer stimmen die vorhergesagten mit den Referenzwerten überein. Im Allgemeinen kann man sagen, dass eine quantitative Beurteilung mit einem Bestimmtheitsmaß von > 90 % sehr gut möglich ist. Das Bestimmtheitsmaß darf allerdings nie alleine zur Beurteilung von Modellen verwendet werden, da es ansonsten zu Fehlinterpretationen kommen kann. Im Allgemeinen wird das Bestimmtheitsmaß mit zunehmender Faktorenanzahl besser, allerdings steigt damit auch die statistische Unsicherheit. Daher sollte die Faktorenanzahl auch auf das Problem angepasst sein.

Als Bias bezeichnet man die systematische durchschnittliche Abweichung der gemessenen Werte vom vorhergesagten Wert. Diese Kennzahl wird bestimmt, in dem man den Durchschnitt aller Abweichungen der Datenmenge berechnet.

Für den Bias gilt:

$$Bias = \frac{\sum_{i=1}^n (c_a - c_p)}{n} \quad (56)$$

### **Selbstvorhersage**

Weitere Möglichkeiten zur Bestimmung der Leistungsfähigkeit und Güte eines Modells sind die so genannte Selbstvorhersage oder die Einflussvorhersage (Leverageprediction). Sie sind zwar mathematisch nicht so aufwendig wie die Kreuzvalidierung, allerdings bestimmen sie die Leistungsfähigkeit eines Modells mit geringerer Genauigkeit.

Die einfachste dieser Methoden stellt die Selbstvorhersage dar. Bei ihr wird das Modell mit Hilfe der angegebenen Spektren erstellt und anschließend mit denselben Spektren die Güte des Modells vorhergesagt. Das Problem dabei ist, dass alle Vektoren in den Spektren vorkommen, was zur Folge hat, dass die PRESS mit jedem zusätzlichen Faktor oder Eigenvektor sinkt. Dahingehend entsteht der Eindruck, dass alle Vektoren wichtig sind und keiner einem Signalrauschen zugeordnet werden kann. Dies ist bei gemessenen Spektraldaten aber nie der Fall. Für eine Verwendung dieser Methode spricht lediglich die Geschwindigkeit, mit der eine solche Analyse durchgeführt werden kann, da sie in einem Schritt durchgeführt wird. Manchmal ist es möglich die Anzahl der „Factors“ (Eigenvektoren) zu bestimmen, indem man jenen Punkt der PRESS Kurve bestimmt, bei dem die Kurve abflacht. Allerdings ist dieser Punkt nur als Annäherung zu betrachten und bezeichnet nicht die optimale Anzahl [58].

### **Einflussvorhersage**

Die Einflussvorhersage darf als Kompromiss zwischen einer Kreuzvalidierung und einer Selbstvorhersage gesehen werden. Es wird ähnlich wie bei einer Selbstvorhersage das Modell gebildet, mit dem Unterschied, dass der Einfluss der einzelnen Probe auf das gesamte Modell miteinbezogen wird. Im Allgemeinen werden Proben, die am unteren oder oberen Ende der Konzentration liegen, einen hohen Einfluss haben, während jene, die nahe am Durchschnittswert liegen, einen niedrigeren Einfluss haben werden. Wenn eine einzelne Probe einen auffallend unterschiedlicheren Einflusswert aufweist als der Rest des Modells, kann darauf geschlossen werden, dass das Spektrum extrem unterschiedlich und somit nicht repräsentativ für das gesamte Modell ist. Bei dieser Methode wird das Modell nur einmal berechnet, was die Geschwindigkeit gegenüber der Kreuzvalidierung entsprechend erhöht. Da der Einfluss nur auf die „Scores“ (Eigenwerte) wirkt, funktioniert die Einflussvorhersage nur mit PCR Modellen gut. Bei PLS Modellen hat diese Methode dieselben Probleme wie eine Selbstvorhersage [43].

Da heutige Computer sehr leistungsfähig sind, sollte nach Möglichkeit eine Kreuzvalidierung durchgeführt werden, da diese die höchste Genauigkeit aller Methoden aufweist und daher das berechnete Modell am besten charakterisiert.

### **2.3.5 Methoden zur Spektraldatenaufbereitung**

Aufgrund des Umstandes, dass während der Aufnahme von Nahinfrarotspektren äußere Einflüsse auf die Messungen einwirken und so die tatsächlichen Eindrücke „verschmiert“ werden, gibt es eine Reihe von Methoden, diese parasitären Einflüsse abzuschwächen oder optimaler Weise ganz zu entfernen.

Mögliche Ursachen für störende Einflüsse bei der Nahinfrarotspektroskopie sind [53]:

- Wechselwirkungen zwischen mehreren Komponenten in einem Compound
- Lichtstreuung bei trüben Schmelzen (Partikelstreuung) und festen Probekörpern
- Weglängenänderung durch schlechte Reproduzierbarkeit aufgrund Prozessschwankungen
- Spektrale Verzerrungen durch die Spektrometerhardware (z.B.: Grundlinienverschiebungen, Wellenlängenverschiebungen, Detektorstreuung etc.)

Solche Effekte können die der chemometrischen Auswertung zu Grunde gelegte Linearität des Lambert-Beer'schen Gesetzes verletzen und eine Berechnung daher massiv erschweren. Zusätzlich haben diese parasitären Einflüsse die Charakteristik, dass sie zumeist nicht durch Referenzmethoden quantifizierbar sind und es daher sehr schwierig ist, sie aus den gemessenen Spektren herauszurechnen. Deswegen haben sich spezielle mathematische Methoden (auch „Preprocessing“ genannt) entwickelt, die das Ziel haben, den Informationsgehalt der Daten zu verbessern und parasitäre Einflüsse zu reduzieren. Sie werden vor der eigentlichen Erstellung des Modells auf die einzelnen Spektren angewandt, um bessere chemometrische Modelle erstellen zu können. Allerdings muss auch erwähnt werden, dass mit solchen Methoden im schlimmsten Fall essentielle Informationen aus den Spektren entfernt werden können, die für ein stabiles funktionierendes Modell notwendig sind.

### Mean centering (Zentrierung)

„Mean centering“ wird bei fast allen multivariaten Datenanalysen angewendet. Bei ihr wird ein durchschnittliches Spektrum aus den Spektren im Trainingsset berechnet. Dieses wird dann von jedem einzelnen Spektrum abgezogen. Zusätzlich wird der durchschnittliche Wert der Konzentration berechnet und von der jeweiligen Probe abgezogen. Für das Durchschnittsspektrum gilt:

$$\bar{A}_j = \sum_{i=1}^n A_{ij} \quad (57)$$

Die Zentrierung wird dann nach folgender Gleichung durchgeführt:

$$A_{i(MC)} = A_i - \bar{A} \quad (58)$$

Durch das Entfernen dieses berechneten Durchschnitts aus den Daten werden die Unterschiede besser herausgearbeitet [58].

### Variance Scale (Varianzskalierung)

Diese Methode wird verwendet, wenn kleine Spektraländerungen gegenüber großen Spektraländerungen stärker betont werden sollen. Dies ist vor allem dann sinnvoll, wenn Banden von niedrigen Konzentrationen mit jenen von höherer Konzentration überlappen. Die Berechnung wird nach folgender Formel durchgeführt:

$$A_{vj} = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (A_{ij(MC)})^2}{(n-1)}} \quad (59)$$

Der Konzentrationswert wird ebenfalls für jeden Bestandteil skaliert. Wie bereits in der Gleichung ersichtlich, kann eine Varianzskalierung nur dann durchgeführt werden, wenn zuvor eine Zentrierung durchgeführt wurde [58].

### Weglängenkorrektur

Das Lambert-Beer Gesetz besagt, dass es einen linearen Zusammenhang zwischen Probenkonzentration, Weglänge und der Absorbierung des Lichts bei einer bestimmten Wellenlänge gibt. Bei den meisten chemometrischen Modellen wird die Konzentration variiert. Gleichzeitig sollte allerdings die Weglänge, die das Licht durch die Probe zurücklegt,

konstant gehalten werden. Obwohl dies nicht zwingend notwendig ist, verbessert sich die Genauigkeit dadurch signifikant. Allerdings ist es aus den verschiedensten Gründen nicht immer möglich, die Weglänge konstant zu halten. Bei diffuser Reflexion und bei Transflexionsmessungen ist die Weglänge nie konstant. Außerdem kann es auch bei Transmissionsmessungen von unregelmäßig dicken Platten (oder sehr dünnen Folien) dazu kommen. Die Gründe hierfür können vielfältig sein. Wenn die Weglänge in der Probe also variiert, wird dies in den Spektren in Form von Änderungen, die nicht mit den Konzentrationen korrelieren, angezeigt.

Es gibt einige Methoden die es erlauben die Weglängenabweichungen zu korrigieren, wozu es unterschiedliche Ansätze gibt. Die erste Möglichkeit ist, die Weglänge manuell zu korrigieren. Dazu muss der Wert für die Weglängenkorrektur vom jeweiligen Benutzer manuell eingegeben werden. Dies ist vor allem dann sinnvoll, wenn die Weglänge schwankt, aber später oder vor der Messung genau bestimmt werden kann. Die Wellenlänge wird dann als zusätzlicher Wert eingeführt (zum Beispiel im Rahmen einer PLS-2 Analyse als zusätzlicher Wert). Wird dann ein unbekanntes Spektrum vorhergesagt, wird die Weglänge mit vorhergesagt. Dies führt dazu, dass die Konzentrationen durch die Weglänge entskaliert werden, bevor diese vorhergesagt werden [58].

Eine weitere Möglichkeit ist es, eine Dickenkorrektur durchzuführen. Dies ist vor allem dann zielführend, wenn es nicht möglich ist, die Weglänge zu kontrollieren (wie zum Beispiel bei dünnen Folien). Normiert werden die Spektren bezogen auf die Höhe oder die Fläche der ausgewählten Banden [58].

Eine praktische und sehr häufig verwendete Methode ist die Wellenlängenkorrektur mittels multiplikativer Streuungskorrektur (MSC). Sie sollte vor allem dann angewandt werden, wenn eine Streuung durch diffuse Reflexion nicht ausgeschlossen werden kann. Dies ist dann der Fall, wenn es bedingt durch die Probenmatrix z.B. durch unterschiedliche Korngrößen oder Materialphasen, zu wellenlängenabhängigen Streuungen des eingestrahnten Lichtes kommt, welche nicht mit der chemisch bedingten Absorption in Verbindung gebracht werden können. Eine solche Korrektur kann im Allgemeinen nur sehr aufwendig durchgeführt werden. Mit Hilfe der MSC ist dies allerdings möglich, indem zuerst ein Mittelwertspektrum ( $x_{mittorg}$ ) aus dem vorliegenden Datensatz errechnet wird. Von jedem einzelnen Spektrum ( $x_i$ ) wird dann dieses Mittelwertspektrum abgezogen und mit der Standardabweichung ( $x_{STD}$ ) normiert.

$$x_i^{MSC} = \frac{x_i - x_{mittorg}}{x_{STD}} \quad (60)$$

Diese Korrektur wird für jede ausgewählte Region individuell durchgeführt. Sie funktioniert normalerweise dann am besten, wenn die Konzentrationen in den Proben eng beieinander liegen und hohe Streuungen vorliegen. Mit dieser Methode können additive wie auch multiplikative Effekte aus den Spektren entfernt werden [32, 58].

Eine sehr ähnliche Methode, in Vergleich mit der MSC Methode, ist die Standard Normal Variate Transformation (SNV). Auch bei dieser Methode werden additive wie auch multiplikative Streuungen aus den Spektren entfernt. Hierbei wird allerdings nicht auf das gesamte Spektrum gerechnet, sondern auf den Mittelwert der spektralen Stützstellen. Normiert wird hier wiederum auf die Standardabweichung. Diese Methode kann zusätzlich

trendbezogen sein. Das heißt, es wird ein Polynom niedriger Ordnung erstellt, das dann vom Spektrum abgezogen wird [32, 58].

Eine weitere Methode zur Korrektur der Weglänge ist die einfache Min-Max-Normierung (normalization). Hier wird das absolute Minimum des zu normierenden Spektrums auf 0 und das Maximum auf eine Absorptionseinheit gesetzt. Durch diese Methode werden additive Effekte entfernt und die Spektren können auf multiplikative Effekte untersucht werden [32, 53]. Damit können einfache Nichtlinearitäten in den Spektren korrigiert werden. Wie die MSC Methode erzielt die Normierung dann die besten Ergebnisse, wenn die Konzentrationen in den Proben eng beieinander liegen [58].

### Glättung und Ableitung

Die Hauptaufgabe einer Glättung liegt darin, das Rauschen aus einem Spektrum zu entfernen. Als Rauschen bezeichnet man allgemein eine hochfrequente Störung, die dem eigentlichen Signal überlagert ist. Die Glättung hat nun die Aufgabe, dieses Störsignal aus dem eigentlichen Signal herauszufiltern. Hierbei ist allerdings Vorsicht geboten, da es sehr leicht passieren kann, dass wertvolle Informationen auch entfernt werden. Viele sehr einfache Algorithmen beeinflussen die Höhe der einzelnen Peaks aber im hohen Ausmaß und sind daher für viele Anwendungen nicht empfehlenswert.

Eine elegante Möglichkeit ist zum Beispiel der Savitzky-Golay Filter [52]. Dieser Algorithmus kann auch für die Berechnung der Glättung wie auch für die Berechnung der Ableitungen der Signale verwendet werden. Je nachdem, wie man die Koeffizienten wählt, kann er eine Glättung, eine Glättung kombiniert mit erster Ableitung oder aber auch eine Glättung kombiniert mit zweiter Ableitung der Spektraldaten durchführen. Die Savitzky-Golay Funktion ist der gleitenden Mittelwertbildung sehr ähnlich:

$$y_t = \frac{1}{h} \sum_{i=-\frac{n-1}{2}}^{\frac{n-1}{2}} a_i x_{0+i} \quad (61)$$

h	Normierungsfaktor
a <sub>i</sub>	Savitzky-Golay-Koeffizienten
x <sub>i</sub>	Datenpunkte
n	Stützstellen

Zusätzlich hat dieser Filter den Vorteil, dass, anders als bei anderen Glättungsfiltern, Anteile von hohen Frequenzen nicht einfach abgeschnitten werden, sondern in die Berechnung mit einfließen, wodurch der Filter Eigenschaften der Verteilung wie relative Maxima, Minima und Streuung erhält. Bei sehr scharfen Kanten ist dieser Filter allerdings mit Bedacht zu wählen, da diese als Rauschen interpretiert werden können und somit deutlich reduziert werden. Wird die erste Ableitung zusätzlich verwendet, so gewinnen Signale mit starkem Anstieg mehr an Bedeutung. Dies führt dazu, dass breitere Banden und Strukturen besser zur Auswertung geeignet sind. Die zweite Ableitung hat den Vorteil, dass auch flachere Strukturen höher gewichtet werden, was im Extremfall dazu führen könnte, das Rauschen zu verstärken. Da aber beim Savitzky-Golay Filter zusätzlich geglättet wird, hat dies keinen Einfluss auf die weitere Auswertung [32].

Ableitungen entfernen generell einen konstanten Hintergrund und verbessern so die visuelle Auflösung. Eine Ableitung kann somit als Hochpassfilter verstanden werden, da Hintergrundsignale Niedrigfrequenz-Phänomene sind. Jede Ableitung erniedrigt die Ordnung der durchgelegten Kurve um eins. Bei der Nahinfrarotspektroskopie ist vor allem die zweite Ordnung populär, da hier Maxima in Minima und umgekehrt umgerechnet werden. Mit der Erhöhung der Auflösung durch einen Filter (z.B. Savitzky-Golay) können somit auch sehr schwache Banden, die ansonsten in den originalen Spektren nicht zu erkennen sind, identifiziert werden [53].

### **Grundlinienverschiebung**

Grundsätzlich wird diese Korrekturmethode angewandt, wenn ein konstanter Spektrenversatz (sogenannter „Offset“) beobachtet werden kann. Dies kann bedingt sein durch ungleichmäßige Probenverteilung, Eigenabsorption sowie Reflexions- und Streuverluste. Diesen spektralen „Untergrund“ kann man als „Fremdspektrum“ verstehen, welches dem eigentlichen Spektrum überlagert ist. Diese kann man dann mit geeigneten Methoden vom gemessenen Spektrum abziehen [30]. Hier werden vor allem zwei Fälle unterschieden: Auf der einen Seite ist es möglich, diese Korrektur manuell durchzuführen. Das heißt, man kann die Grundlinienverschiebung durch manuelles Setzen von Grenzen korrigieren [58]. Allerdings ist auch eine automatische Korrektur möglich. Diese berechnet nach der Methode der kleinsten Quadrate eine Linie, die für die ausgewählte Spektralregion genau angepasst ist. Diese wird dann anschließend vom Spektrum abgezogen [58].

Bei der Spektralaufbereitung wurden in jüngster Zeit zusätzlich zu den erwähnten Methoden noch andere Algorithmen entwickelt. Hierbei sind vor allem die orthogonale Signalkorrektur, künstliche neuronale Netze und genetische Algorithmen zu erwähnen. Diese Methoden können durchaus sehr nützlich und damit ein starkes Werkzeug bei der Datenaufbereitung sein, allerdings wurden sie im Rahmen dieser Dissertation nicht verwendet, da sie für die vorhandenen Problemstellungen nicht notwendig waren. Ein Überblick über die Methoden kann in [53] nachgelesen werden.

### **2.3.6 Grundsätze zur Erstellung und Entwicklung chemometrischer Modelle**

Einleitend muss hierbei erwähnt werden, dass die Erstellung und kontinuierliche Weiterentwicklung eines chemometrischen Modells keinem allgemein gültigen Plan folgt. Man kann aber zusammenfassend sagen, dass die Schwierigkeit bei der Erstellung von chemometrischen Modellen im Grunde genommen darin liegt, den richtigen Algorithmus und die richtige Methode zur Spektraldatenaufbereitung auszuwählen. Außerdem ist es wichtig, den geeigneten Wellenlängenbereich auszuwählen, worauf in Kapitel 4 anhand der Untersuchungen näher eingegangen werden soll. Es ist vor allem die Erfahrung des Chemometrikers gefragt. Erst durch Erstellung vieler unterschiedlichster Modelle wird es möglich, schnell abzuschätzen, in welche Richtung eine Kalibrierung vorangetrieben werden muss. Es kann zum Beispiel durchaus vorkommen, dass ein als Ausreißer angesehener Datenpunkt später, nach der Weiterentwicklung eines Modells, als wichtiger Einfluss für die Robustheit benötigt wird. Außerdem werden nahezu immer Referenzuntersuchungen benötigt, die jene Werte liefern, mit denen die Spektraldaten korreliert werden sollen, damit

die Untersuchung von vielen unterschiedlichen Eigenschaften möglich wird. Es ist natürlich von immenser Bedeutung, dass diese Referenzmethode möglichst genau ist, da ansonsten auch die Genauigkeit des zu erstellenden Modells darunter leidet.

Obwohl es bei der Erstellung von chemometrischen Modellen wenig fixe Regeln gibt, beschreibt die Norm ASTM E1655 das Design eines Kalibrierdatensatzes zur quantitativen, multivariaten Auswertung, wie es bei der Nahinfrarotspektroskopie der Fall ist. In ihr wird die Anzahl der notwendigen unterschiedlichen Proben festgehalten um eine verlässliche Aussage zu bekommen. Für einen repräsentativen Kalibriersatz gilt daher [2]:

- Alle zu erwartenden bzw. zu modellierenden chemischen Komponenten müssen im Kalibriersatz vorhanden sein.
- Die Varianz der chemischen Zusammensetzung der Kalibrierproben muss größer sein als bei jenen Proben, die mit dem berechneten Modell untersucht werden.
- Die Komponentenkonzentrationen sollten möglichst gleichmäßig über den Varianzbereich verteilt sein.
- Die Anzahl der Proben muss groß genug sein, sodass der Zusammenhang zwischen den spektralen Information und den Konzentrationen oder Eigenschaften statistisch bestimmt ist.

Anhand dieser Aussagen kann abgelesen werden, dass es durchaus der Güte des Modells dienen kann, in einem bestimmten Varianzbereich zusätzliche Proben als „Stützstellen“ zu integrieren.

### 2.3.7 Erkennung von Ausreißern

Das Erkennen von Ausreißern in der gesamten Datenmenge ist ein zentraler Punkt bei der Erstellung von chemometrischen Modellen. Ausreißer können sowohl bei unbekanntem Proben, als auch bei Kalibrierproben zu erheblichen Problemen führen und die statistische Stabilität von Modellen erheblich beeinflussen. Es ist daher von erheblichem Vorteil, wenn überprüft wird, wie gut ein einzelner Datenpunkt zu den anderen Datenpunkten passt. Allerdings können Ausreißer auch durch fehlerhafte Referenzwerte erzeugt werden. Ein Ausreißer kann aber auch für eine überdurchschnittliche Änderung in den Daten stehen und nur aufgrund seiner größeren Unterschiedlichkeit, verglichen mit den anderen Daten, als Ausreißer erscheinen. Das bedeutet im Weiteren nur, dass das erstellte Modell diese größeren Änderungen nicht berücksichtigt hat. Es gibt unterschiedliche Methoden, um Ausreißer zu identifizieren, allerdings gibt es dafür keine Richtwerte, da diese stark vom chemometrischen Modell abhängen. Eine häufig verwendete Methode Ausreißer zu detektieren ist die Berechnung der euklidischen Distanz.

#### Euklidische Distanz

Eine Methode zur Klassifizierung von Spektren und ihrer Distanz im spektralen Raum ist die euklidische Distanz. Sie ist wie folgt definiert:

$$d_i = \left[ \sum_{k=1}^K (x_{ik} - \bar{x}_k)^2 \right]^{\frac{1}{2}} \quad (62)$$

K                      Anzahl der spektralen Stützstellen



$x_i$	Spektren
$x_{ik}$	Stützstellen des jeweiligen Spektrums
$\bar{x}_k$	Stützstellen des Mittelwertspektrums

Bei der euklidischen Distanz werden alle Richtungen im spektralen Raum gleich gewichtet, was wiederum zur Folge hat, dass Spektren mit gleicher Distanz auf konzentrischen Kreisen rund um das Mittelwertspektrum liegen. Diese Nicht-Gewichtung kann aber auch ein entscheidender Nachteil sein, da es passieren kann, dass die Hauptkomponenten und somit die Hauptrichtungen nicht genügend gewichtet sind [32]. Einen Ausreißer erkennt man daran, dass zunächst selbst eine Schwelle gesetzt wird (siehe Abbildung 12). Alle Werte die außerhalb dieser Schwelle liegen werden dann als Ausreißer deklariert.

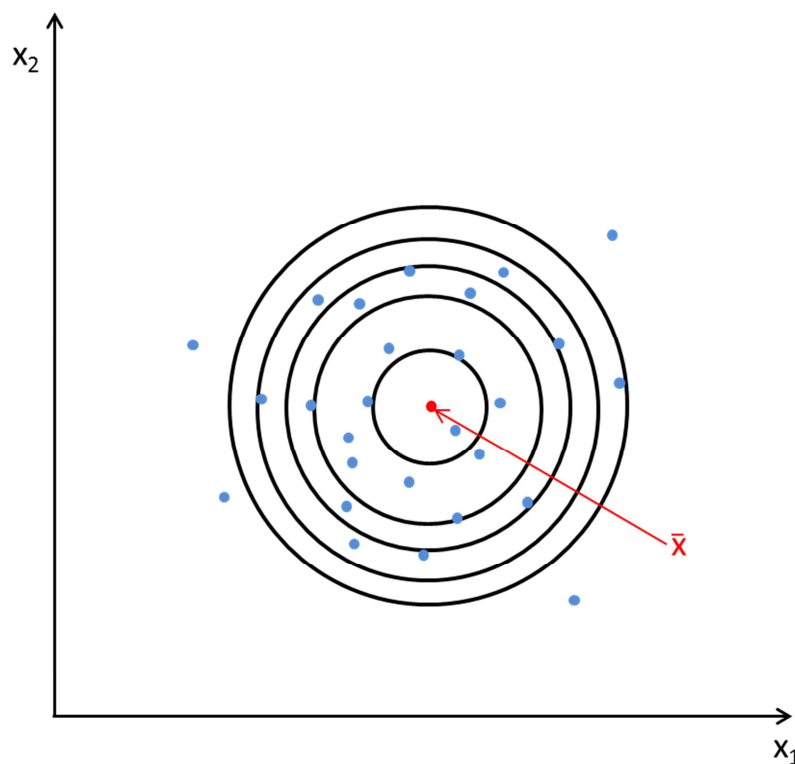


Abbildung 12: Darstellung der euklidischen Distanz

### Mahalanobisdistanz

Eine Gewichtung der Hauptkomponenten wird durch die Berechnung der Mahalanobisdistanz realisiert. Sie ist ein quantitatives Maß für die Erkennung von Ausreißern und ist definiert als richtungs- und varianzabhängige Differenz aus dem gemessenen Spektrum und dem Mittelwert aller Proben [32].

$$d_i = \left[ \sum_{a=1}^A \frac{(\hat{t}_a - \hat{t}_{pa})^2}{\hat{\lambda}} \right]^{\frac{1}{2}} \quad (63)$$

a Hauptkomponente

$\hat{t}_a$	a-ter Hauptkomponentenvektor
$\hat{t}_{pa}$	Vektor des Mittelwertspektrums
$\hat{\lambda}$	Eigenwert der Hauptkomponente a

Bei der Mahalanobisdistanz gibt es zwei unterschiedliche Fälle, die eine Erhöhung bewirken können. Auf der einen Seite wächst der Abstand wenn ein Spektrum von dem Mittelwertspektrum abweicht. Auf der anderen Seite allerdings erhöht sich die Distanz auch wenn die untersuchte Probe höher ist als der Kalibrierbereich des Modells. Um zu beurteilen, ab welchem Wert der Mahalanobisdistanz ein Datenpunkt zum Ausreißer wird, müssen viele Gesichtspunkte in Betracht gezogen werden [64]. Eine Allgemeingültigkeit kann allerdings nicht abgeleitet werden. Die Vorgehensweise zur Benennung von Ausreißern ist analog wie bei der euklidischen Distanz.

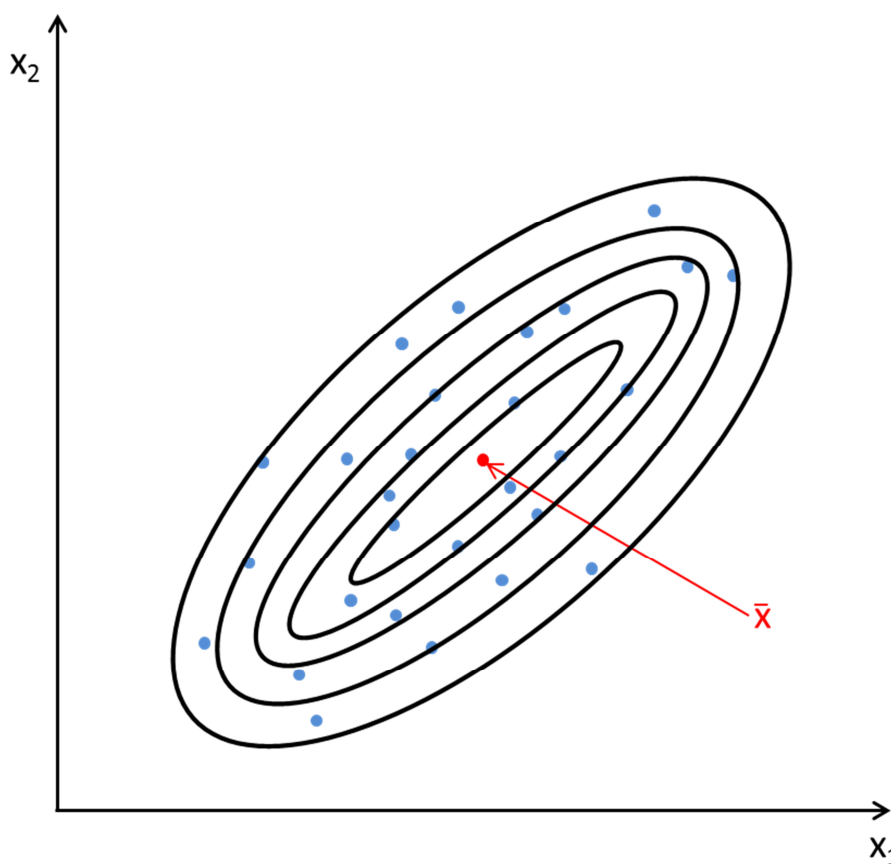


Abbildung 13: Darstellung der Mahalanobis Distanz

### Ausreißerarten und ihre mögliche Wirkung auf Modelle

Wie bereits angedeutet, gilt es im Allgemeinen zwei Ausreißerarten zu unterscheiden. Man spricht von Vorhersageausreißern und Kalibriererausreißern. Kalibriererausreißer entstehen bereits bei der Erstellung von Modellen und sind im Modell präsent, wenn sie nicht aus diesem entfernt werden. Das wiederum heißt, dass ein solcher einen signifikanten Einfluss auf die Vorhersage des Modells haben kann. Im Gegensatz dazu gibt es noch Vorhersageausreißer. Diese entstehen erst nach der Erstellung des Modells und haben somit keine Auswirkung auf

das Modell. Ein solcher Ausreißer kann aber Hinweise liefern wie ein Modell weiter zu entwickeln ist, da er Varianzen aufzeigt, die möglicher Weise im chemometrischen Modell nicht genügend vorhanden sind. Des Weiteren unterscheidet man x- und y- Ausreißer. Als x- Ausreißer bezeichnet man spektrale Ausreißer, während y- Ausreißer in den Referenzwerten zu finden sind. Y- Ausreißer entstehen durch Fehler in der Referenzanalytik. Spektrale Ausreißer oder x- Ausreißer sind Datensätze, die nicht zur Grundgesamtheit des Kalibrierdatensatzes passen. Im Allgemeinen kann gesagt werden, dass ein einzelner y- Ausreißer weniger Einfluss hat, wenn die Datenmenge recht groß ist. X- Ausreißer haben außerdem einen geringen Einfluss, wenn diese nahe an der Regressionsgeraden liegen. Beide Ausreißer in Kombination können ein Modell allerdings erheblich verändern und verzerren. Eine Aussage über das Verhalten eines Ausreißers liefert eine Arbeit von Cook und Weisberg [16].

Im Allgemeinen werden Ausreißer eindimensional dargestellt. Werden aber, wie bei den meisten NIR- Modellen, multidimensionale Probleme betrachtet, gibt es zusätzlich Methoden zur Betrachtung von Ausreißern.

### Spektrale oder x-Ausreißer

Zur Charakterisierung von spektralen Ausreißern ist der wichtigste Kennwert der Hebel. Er gibt an, wie sehr ein Datensatz das zu erstellende Modell verzerrt, wenn er mitberücksichtigt wird. Er ist eng verwandt mit der Mahalanobisdistanz und ist definiert als [32]:

$$h_i = x_i^t (X^T X)^{-1} x_i \quad (64)$$

X Matrix der zentrierten x-Kalibrierdaten

$x_i$  zentrierter x-Vektor

Die Spektraldaten müssen zentriert sein, da ansonsten der Achsenabschnittsterm der linearen Regression dazu kommt:

$$h_i = \frac{1}{N} + x_i^t (X^T X)^{-1} x_i \quad (65)$$

N Anzahl der Proben

Wenn man Gleichung ( 65 ) mathematisch näher betrachtet liefert  $X^T X$  ein Ellipsoid um den Mittelwert ( $\bar{x}$ ). Hat ein Datenpunkt eine größere Varianz, so muss sein Abstand zum Mittelpunkt größer sein. Für ein PLS Modell wird der Hebel wie folgt berechnet:

$$h_i = \frac{1}{N} + d_i^2 \quad (66)$$

$d_i$  Mahalanobisdistanz

Es gibt allerdings, wie bereits bei den vorangegangenen Methoden erwähnt, keine Allgemeingültigkeit, ab wann eine Probe ein Hebelausreißer ist. Eine Daumenregel haben Velleman und Welsch aufgestellt [59]. In dieser Arbeit gilt ein Wert dann als für die Genauigkeit des Modelles als bedenklich, wenn er das zwei bis dreifache von  $(1+A)/N$  erreicht ( $A$  = Anzahl der verwendeten Hauptkomponenten). In manchen Fällen kann es sein, dass eine Probe in eine Richtung einen sehr großen Hebel aufweist. Dies kann bedeuten, dass diese Hauptkomponente die einzige ist, die zur Erstellung des Modells notwendig und

signifikant ist. Deshalb sollten in ein solches Modell weitere Proben mit ähnlichem Varianzbeitrag einfließen. Ob jetzt eine solche Probe als Ausreißer definiert wird oder den Varianzbereich des Modells erweitert, muss vom Chemometriker anhand von Erfahrung beurteilt werden. Diese Methode darf also lediglich als Hilfestellung für den Chemometriker verstanden werden.

### Referenzwert und spektrale Residuen

Eine Alternative zur Hebelberechnung ist die Bestimmung von Residuen. Referenzwertresiduen beziehen sich auf die Differenz der gemessenen Werte ( $y_i$ ) zu dem vom Modell geschätzten Wert ( $\hat{y}_i$ ):

$$\hat{f}_i = y_i - \hat{y}_i = y_i - \bar{y} - \hat{t}_i^T \cdot \hat{q} \quad (67)$$

$\hat{q}$  loading-Vektor

$\hat{t}_i^T$  transponierter score-Vektor

Auch hier gibt es nur eine Daumenregel, die von Martens und Naes [45] aufgestellt wurde. Sie besagt, dass Werte die zwei bis dreimal größer sind als der RMSECV, Ausreißer sein können.

Spektrale Residuen werden ähnlich berechnet; nämlich als Differenz zwischen den gemessenen Spektren  $x_i$  und dem zu erwarteten Spektren  $\hat{x}_i$ :

$$\hat{e}_i^T = x_i^T - \hat{x}_i^T \quad (68)$$

Wiederum gilt, dass, je höher diese Differenz ist, desto eher ist der Probenwert ein Ausreißer. Dies bedeutet, dass die dazu gehörenden Residuen stark von jenen des Modells abweichen. Auch hier ist die Erfahrung des Chemometrikers von entscheidender Bedeutung, da nur dieser abschätzen kann, welche Höhe der Wert annehmen darf, bevor dieser als Ausreißer gilt. Dafür kann es sinnvoll sein, den Residuenvektor über die Wellenlängenachse darzustellen, da so Strukturen oder starke Veränderungen am einfachsten erkannt werden können [32].

### Cook-Einfluss

Der Cook-Einfluss oder aber auch das Cook'sche Einflussmaß kombiniert den Hebel mit der Residuenabweichung und ist daher ein häufig verwendetes Maß zur Identifizierung von Ausreißern.

$$D_i = \frac{\sum_{i=1}^n (Y_i - \hat{Y})^2}{p \cdot MSE} \quad (69)$$

Ein hoher Wert für das Cook'sche Einflussmaß  $D_i$  heißt, dass der Probenwert einen hohen Hebelwert und einen hohen  $y$ -Residuenwert aufweist und daher aus den Daten für die Modellbildung im Normalfall entfernt werden sollte [15, 16].

### 3 Stand der Technik

Historisch betrachtet wurde die Infrarotstrahlung um 1800 von Wilhelm Herschel entdeckt indem er Licht durch ein Prisma lenkte. Hinter dem Ende des sichtbaren Spektrums brachte er ein Thermometer an. Da die Temperatur stieg schloss er daraus, dass in diesem Bereich eine unsichtbare Form von Energie wirken müsste [30].

Der kurzwellige, nahe Bereich des IR- Spektrums wurde bereits Ende der 1940er Jahre messbar, fand aber lange Zeit keine Bedeutung und es wurden nur wenige Untersuchungen im nahinfrarotspektroskopischen Bereich (NIR) durchgeführt. Am Ende der 80er Jahre gab es eine rasante Entwicklung in diesem Bereich, was vor allem mit der steigenden Nutzung von PC-Auswertungssoftware und besserem Zubehör (wie FT-Spektrometern, Lichtfaserkabel oder stabileren Messsonden) erklärt werden kann. In der Praxis zeigt sich, dass die NIR Messmethode vor allem großes Potential zur inline Qualitätskontrolle hat. Der Grund hierfür liegt in der deutlich erhöhten Eindringtiefe (einige 10er Potenzen) im Vergleich zur herkömmlichen IR und in der Tatsache, dass man bei NIR Messungen Lichtfaserkabel und Quarzoptiken verwenden kann, die sich durch Robustheit und einfache Handhabung auszeichnen [34]. Ein weiterer positiver Aspekt ist die Tatsache, dass sich die Messsonden im Bereich Zuverlässigkeit sowie Druck- und Temperatureinsatzbereich deutlich verbessert haben. So sind Messsonden, die 45 °C und 1000 bar aushalten, bereits Standard, was für die Verwendung in allen üblichen Extrusionsprozessen mehr als ausreichend ist [66].

Heutzutage verwenden viele industrielle Branchen, vor allem aber die Pharmaindustrie, die NIR-Spektroskopie. Allerdings ist beispielsweise auch in der Textil- oder Lebensmittelindustrie diese Methodik nicht mehr wegzudenken, da, sobald eine genaue und ausführliche Kalibrierung durchgeführt wurde, sehr viel an Zeit gespart werden kann [53].

Außerdem greifen moderne Sortieranlagen, vor allem jene im Recyclingbereich, auf eine NIR-Reflexionsmessung zurück, da diese eine effektive und elegante Methode zum Identifizieren von Materialströmen ist. Die Vorgehensweise hierbei soll anhand einer Sortieranlage für das Recycling von Kunststoffen beschrieben werden. Ausgangspunkt ist hierbei eine Mischung aus verschiedensten Kunststoffen, die in einem Sammelzentrum vorliegen. Dieser Abfall bzw. Rohstoffstrom wird an einer NIR-Reflexionssonde vorbeigeführt. Es wird hier deshalb eine Reflexionssonde verwendet, da unterschiedlich beschaffene und unterschiedlich große Kunststoffteilchen gemessen werden. Solche Sonden können mit einem geeigneten Spektrometer bis zu 10 Spektren pro Sekunde aufnehmen. Die über die Sonde kontinuierlich gemessenen Spektren werden mit einem, für den jeweiligen Kunststoff repräsentativem Spektrum (Schwingung einer charakteristischen Molekülgruppe), verglichen. Über Luftdüsen werden diese Kunststoffteilchen vom übrigen Massestrom getrennt. Üblicherweise kann dann in einem weiteren Schritt diese Kunststoffgruppe noch feiner unterteilt werden, in dem man beispielsweise schlagzähigkeitsmodifizierten Kunststoff von nicht modifiziertem trennt. Auch hier wird diese Vorgehensweise gewählt und der Kunststoff auf eine charakteristische Schwingung einer Molekülgruppe des Schlagzähigkeitsmodifikators untersucht.

## 3.1 Offline Charakterisierung

Offline Charakterisierungen sind im Sinne einer Stichprobenqualitätskontrolle (siehe dazu Kapitel 3.3) in sehr vielen industriellen Prozessen vertreten. Die einfachste und auch in der gesamten Kunststoffverarbeitung verwendete Methode ist hierbei wohl die melt flow rate (MFR) Messung. Bei dieser wird der Kunststoff bei einer Temperatur, mit einem gewissen Gewicht durch eine Düse gedrückt. Gemessen wird hier nur die Masse die in einer gewissen Zeit die Düse verlassen hat. Mit dieser Methode können nur grobe Änderungen in den Fließeigenschaften der Materialien detektiert werden. Für genauere Aussagen ist hier eine Darstellung des gesamten Viskositätsbereichs notwendig, was aber in den meisten Fällen zu hohe Kosten verursachen würde und deshalb kaum Anwendung findet. Die Zahl der Charakterisierungsmethoden ist vielfältig und hängt von der Anwendung ab. So werden zum Beispiel mechanische Daten, wie Steifigkeiten und Festigkeiten aus Zug-, Biege- oder Druckversuchen verwendet. Auch das Verhalten auf eine schlagende Beanspruchung aus Impactversuchen wird stichprobenartig überprüft. Bei der PVC Verarbeitung werden auch einfache Drehmomentmessungen durchgeführt oder die Stabilität mittels Kongorotest überprüft. Für die Bestimmung von einzelnen Bestandteilen wird beispielsweise auch herkömmliche IR verwendet. Alle diese Methoden sind allerdings offline und nur stichprobenartig durchführbar. Die NIR-Technologie ist deshalb so interessant, da sie die Möglichkeit bietet viele Eigenschaften auch inline zu untersuchen. In der Kunststofftechnik wurden mit NIR bereits folgende Untersuchungen durchgeführt [34]:

- Zusammensetzung von Polymeren
- Polymerisation oder Copolymerisation
- Molekulargewicht
- Anisotropie
- intermolekulare Wechselwirkungen
- Molmasse
- Porosität
- Taktizität
- Orientierung

In den folgenden Kapiteln 3.1.1 und 3.1.2 sollen wichtige Arbeiten für diese Dissertation besprochen werden, die den Grundstein für die durchgeführten Untersuchungen gelegt haben.

### 3.1.1 Bestimmung von Bestandteilen

Die Charakterisierung von einzelnen Bestandteilen in der Kunststofftechnik ist von wesentlicher und entscheidender Bedeutung, da die Zugabe von einzelnen Additiven entscheidenden Einfluss auf die finalen Produkteigenschaften hat. Wichtig wird eine Charakterisierung hinsichtlich der Zusammensetzung aber auch bei der Herstellung von Co- oder Terpolymeren, da bei diesen die Anteile des jeweiligen Grundbausteins sehr entscheidend für die erzielbaren Eigenschaften sind. Die Bestimmung wird hier sehr oft mit NMR (Kernspintomographie) oder herkömmlicher IR gemacht.

In der Dissertation von Marquardt [44] wurde die Nahinfrarottechnologie offline verwendet um Anteile von Copolymeren, aber auch Terpolymeren zu bestimmen und näher auf die Struktur einzugehen. Es wurden dabei Ethylen/Propylen, Ethylen/Butylen sowie Ethylen/Okten Copolymere wie auch 14 unterschiedliche Ethylen/Propylen/Okten Terpolymer untersucht. Hierbei wurde der Fokus auf die unterschiedlichen Einbaufrequenzen gelegt, die durch Kernspintomographie bestimmt wurden. Diese Werte wurden als Referenzdaten für die Erstellung der chemometrischen Modelle verwendet. Die Modelle, die hier erzielt werden konnten, wurden alle als gut bewertet. Die Ergebnisse zeigen aber auch, dass die Charakterisierung bei Copolymeren deutlich besser funktioniert als bei Terpolymeren. Zusätzlich fällt hierbei auf, dass bei einigen Untersuchungen nur geringe Daten zu Verfügung standen und somit die Stabilität der erstellten Modelle als eher gering eingestuft werden kann. Des Weiteren ist zu erwähnen, dass einige Werte des Bestimmtheitsmaßes doch deutlich unter 90 % liegen, was für eine quantitative Charakterisierung als ungenügend eingestuft werden muss. Außerdem werden keine Angaben zu Ausreißern oder dem vorhandenen Bias gemacht.

Eine ähnliche Aufgabenstellung wurde von Barnes untersucht [7]. Hier wurde die Schmelzezusammensetzung eines Polyethylen/Polypropylen (PE/PP) Blends charakterisiert. Die Vorhersage konnte mittels PLS Algorithmus auf 0,3 % genau getroffen werden. Auch in diesem Anwendungsfall wurden mittels FT-NIR bessere Ergebnisse erzielt als mit anderen Methoden, wie IR oder Raman. Der Grund hierfür wird in der geringeren Druck- und Temperaturabhängigkeit der NIR Messmethode gesehen [7].

Ein sehr hohes Potential hat die Nahinfrarotspektroskopie bei der Untersuchung der Diffusion oder Aufnahme von Alkohol und Wasser durch Polymere, wie Wu und Siesler zeigen [65]. Der Großteil der Feuchtigkeitsaufnahme bei teilkristallinen Polymeren geschieht in den amorphen Phasen. Die Untersuchungen aus dem Jahr 1999 wurden an Polyamid 11 (PA11) Folien durchgeführt. Eine quantitative Charakterisierung der Feuchtigkeit oder der Alkoholanteils wurde aber nicht realisiert. Trotzdem konnte gezeigt werden, dass die Nahinfrarottechnik für diese Anwendung großes Potential besitzt.

#### **3.1.2 Korrelation von Eigenschaften**

Ein Beispiel für die offline Charakterisierung von Eigenschaften von Polymeren sind Polarisationsmessungen von Siesler [53] an einem Polycarbonat Blockcopolymer. Die Nahinfrarotspektren wurden simultan parallel und normal auf die Orientierungsrichtung der Polymerketten während dynamisch mechanischer Untersuchungen aufgezeichnet. Bei diesen Messungen konnte man erkennen, dass die Orientierung direkt einzelnen Banden zuordenbar ist. Es konnte hier eindrucksvoll gezeigt werden, dass NIR gleiche Ergebnisse liefert wie dies bei herkömmlicher IR der Fall war. Allerdings zeigte sich bei NIR der Vorteil, dass auch dickere Folien problemlos untersucht werden konnten, die mit IR nicht messbar waren [53].

In der Dissertation von Marquardt [44] wurde versucht die Schmelztemperatur, Schmelzenthalpie wie auch das Molekulargewicht eines Polypropylens mittel NIR zu charakterisieren. Für die ersten beiden Materialeigenschaften konnten recht gute chemometrische Modelle erzielt werden. Das Molekulargewicht war allerdings nicht korrelierbar. Ein Grund hierfür konnte nicht angegeben werden. Außerdem wurde versucht

die Kristallinität zu charakterisieren. Dabei wurden unterschiedliche Referenzdaten verwendet. Beim ersten Versuch wurden die Referenzdaten durch dynamische Differenzkalorimetrie (DSC) bereitgestellt. Mit diesen Daten konnte allerdings kein funktionierendes Modell erstellt werden. Beim zweiten Versuch wurde die Kristallinität aus Weitwinkelröntgenstreuungsmessungen (WAXS) berechnet. Mit Hilfe dieser Daten konnte ein gutes chemometrisches Modell erstellt werden. Ein Grund hierfür konnte nicht angegeben werden. Dieses Ergebnis lässt allerdings den Schluss zu, dass die Bestimmung der Kristallinität über den Umweg der Schmelzenthalpie, mit Hilfe der Differenzkalorimetrie zu wenig genau ist, um kleine Unterschiede zu detektieren. Außerdem zeigen diese Untersuchungen wie wichtig genaue Referenzdaten für die chemometrische Modellierung sind. Des Weiteren wurde in dieser Dissertation versucht einen Zusammenhang zwischen den aufgezeichneten Spektren und den mechanischen Eigenschaften wie Elastizitätsmodul, Zugfestigkeit und Shore Härte A und D von Ethylen/Propylen Copolymeren herzustellen. Der Elastizitätsmodul und interessanterweise auch die Shore Härte A konnten mit sehr guten Kennwerten modelliert werden, wohingegen Shore Härte D und die Zugfestigkeit nur bedingt einsetzbare Modelle lieferte. Eine Ursache hierfür konnte in der Arbeit nicht gefunden werden. Zusätzlich wurden PP/EPDM (Ethylen-Propylen-Dien) Blends untersucht. Ein chemometrisches Modell mit guten Kennwerten konnte hier mit der Kerbschlagzähigkeit erzielt werden. Das Modell für die Zugfestigkeit zeigt hier durchaus brauchbare Resultate. Allerdings konnte bei dieser Materialgruppe weder Elastizitätsmodul noch Bruchdehnung oder Verzweigungsgrad hinreichend genau modelliert werden. Eine nähere Behandlung der Struktur-Eigenschaftszusammenhänge der untersuchten Materialien wurde nicht durchgeführt [44].

Obwohl in dieser Dissertation die Genauigkeitsgrenze für zufriedenstellende chemometrische Modelle sehr gering angesiedelt ist (Bestimmtheitsmaß unter 90 %) so konnten doch wichtige Erkenntnisse gewonnen werden. Die wichtigste Erkenntnis ist hier, dass die Probenform bei der gemessen wird mit der späteren Anwendung ident sein muss. Das heißt, dass ein Modell, welches aus Daten generiert wird, die an Pulvern gemessen wurden, später nicht zur Messung von Platten eingesetzt werden kann. Der Grund hierfür liegt darin, dass sich die Energieabsorption aufgrund der Probenform entscheidend ändert [44]. Diese Erkenntnis ist für die Realisierung einer inline Qualitätskontrolle von entscheidender Wichtigkeit.

## 3.2 Inline Charakterisierung

Die Vorteile der Verwendung von NIR anstelle von IR sollen hier kurz erläutert werden. Aufgrund der bereits in den physikalischen Grundlagen dargestellten Charakteristik der NIR Strahlung, hat diese den Vorteil, dass sie für berührungslose, quantitative Messung durch diffuse Reflexion besser geeignet ist. Außerdem ist die Reproduzierbarkeit von multivariaten Verfahren im NIR Bereich im Allgemeinen größer als im herkömmlichen IR Bereich. Im Hinblick auf eine 100 % Qualitätskontrolle während der Produktion ist ein weiterer Vorteil die Durchlässigkeit der NIR-Strahlung durch Quarz, wodurch robuste Quarzoptiken verwendet werden können. Außerdem ist hier die höhere Eindringtiefe (Faktor 100-1000) ein entscheidender Vorteil, da dadurch direkt im Prozess und an dicken Proben gemessen werden kann, da man die Linearität des Lambert-Beer Gesetzes nicht verletzt.



#### 3.2.1 Bestimmung von Bestandteilen

In dieser Dissertation ist auch die Charakterisierung von einzelnen Additiven, die für halogenfreien Flammenschutz von Bedeutung sind, ein entscheidender Punkt. Aus diesem Grund sollen ähnliche Problemstellungen kurz erläutert werden.

In der Literatur findet sich hierzu die Bestimmung des Flammenschutzmittels Melamincyanurat in einem PA 12, durchgeführt von der Forschergruppe Fischer [22, 24]. Es wurde hierbei zusätzlich die Zusammensetzung eines PE/PP Blends mittels Nahinfrarotmessung untersucht. Zur Kalibrierung wurden hier die PCA (principal component analysis) und die PLS Methoden verwendet. Hier wird auch erwähnt, dass die Kalibrierung und Verifizierung sehr zeitaufwendig, allerdings auch von immenser Bedeutung ist. Durch Bestätigung der Messdaten mit unabhängigen Daten wurde eine Langzeitstabilität der NIR-Messung garantiert. Das PA 12 wurde bei 220 °C und einem Druck von 20 bar in einem Doppelschneckenextruder verarbeitet. Die Untersuchungen zeigten hohe Genauigkeiten bei den Vorhersagen. Es wurden insgesamt drei unterschiedliche Spektraldatenaufbereitungen ausgewählt. Das Bestimmtheitsmaß  $R^2$  lag zwischen 99 % und 99,7 %. Der Melamincyanuratgehalt konnte bis auf 0,1 % genau, die Zusammensetzung des PE/PP Blends auf bis zu 1 % genau vorhergesagt werden [22, 24].

Fischer [21] beschreibt außerdem Untersuchungen an naturfaserverstärkten Kunststoffen, die in einem Doppelschneckenextruder hergestellt wurden. Sämtliche NIR Messung wurde im Reflexionsmodus durchgeführt. Die NIR Messsonde war mit einem NIR Prozessspektrometer mittels zwei Glasfaserkabeln verbunden. Die Spektralweite der NIR Messung lag zwischen 900 nm und 1700 nm. Untersucht wurde Polypropylen (PP) verstärkt mit Holz und Bambus. Ziel hierbei war es, den Anteil an Holz bzw. Bambusfasern während der Produktion zu bestimmen. Zur Modellerstellung wurden 15 verschiedene Mischungen verwendet. Außerdem wurden unterschiedliche Kalibriermethoden verwendet und gegenübergestellt. Die Ergebnisse lagen alle beide bei 99 % für das Bestimmtheitsmaß  $R^2$ . Die Vorhersage für den Gehalt an Naturfasern war auf 0,5 % bis 1 % genau.

Wie vielseitig die NIR Technologie inline eingesetzt werden kann, um Bestandteile und in weitere Folge auch Reaktionen zu überwachen, sollen die folgenden ausgewählten Beispiele zeigen.

Zur Untersuchung der chemischen Modifikation eines Ethylenvinylacetat (EVA) Copolymers wurde die NIR Messmethode durch Barrès erfolgreich eingesetzt [9]. Das Copolymer wurde dabei in einem Doppelschneckenextruder hergestellt. Dabei hat sich herausgestellt, dass NIR Messungen bessere Ergebnisse in diesem Anwendungsfall liefern als herkömmliche IR Untersuchungen, die hauptsächlich den langwelligen Strahlenanteil berücksichtigen. Allerdings wird auch hier darauf hingewiesen, dass sich die Spektrenanalyse bei NIR Spektren weit schwieriger gestaltet als dies bei vergleichbaren herkömmlichen IR Messungen der Fall ist. Die Schwierigkeit liegt vor allem in der Interpretation der komplexen Spektren, da es bei der chemischen Reaktion zu einer Überlappung der Banden kommt, und ein Intensitätswechsel nicht immer mit einer Konzentrationsänderung einer einzelnen Komponente verknüpfbar ist [9]. Bewerkstelligt wurde dies dadurch, dass der Fokus auf die unreaktierte Säure, die OH Gruppen sowie die ausgebildeten Estergruppen des Polymers gelegt wurde. Gemessen wurde im Transmissionsmodus. Es wurden 50 Messungen zu einem

Spektrum zusammengeführt, wobei zirka ein Spektrum pro Minute erstellt wurde, was als eher langsam eingeordnet werden kann. Danach wurde 15 Minuten lang, startend bei der Säurezugabe, ein Spektrum pro Minute aufgezeichnet. Der Wellenlängenbereich wurde aufgrund von Spektrenbeobachtung ausgewählt. Die Spektraldaten wurden mittels Grundlinien-verschiebung korrigiert. Ob weitere Methoden verwendet wurden um die Spektren von parasitären Einflüssen zu befreien, wurde nicht näher angegeben. Die Schwierigkeit lag vor allem darin, dass keine Absolutbeziehung zwischen Konzentration und Spektralantwort gefunden werden konnte. Allerdings war es möglich, eine Korrelierung der relativen Änderung mit der Änderung der Spektren zu finden. Zur Beurteilung der Qualität wurden hier drei Werte herangezogen. Das Bestimmtheitsmaß  $R^2$ , die vorausgesagten Fehlersumme PRESS (predictive error sum of squares) und der mittlere quadratische Fehler der Kreuzvalidierung (SECV). Für die drei zu untersuchenden Gruppen ergab sich ein Bestimmtheitsmaß zwischen 97,5 % und 89,3 % bei einem geringen Kreuzvalidierungsfehler. Zusätzlich wurde eine externe Validierung mit drei Proben durchgeführt, die ähnliche Resultate wie die Kreuzvalidierung erzielte. Die Untersuchung wurde mittels PLS Algorithmus erstellt. Im Allgemeinen konnten hier, obwohl sehr wenig Kalibrierungsproben zur Verfügung standen, mittels chemometrischer Modelle gute Vorhersagen getroffen werden [9].

Barnes [6, 8] beschäftigte sich mit der Herstellung und inline Charakterisierung eines PVA Copolymers. Bewerkstelligt wurde dies indem man den VA-Gehalt in einem copolymerisierten Polyvinylalkohols (PVA), das in einem Einschneckenextruder verarbeitet wurde, während der Verarbeitung charakterisierte. Der VA-Gehalt wurde mittels thermogravimetrischer Analyse bestimmt. Es wurde hier im Transmissionsverfahren gemessen und acht Scans zu einem Spektrum gemittelt. Zur Modellerstellung wurde der PLS Algorithmus verwendet, wobei die Spektraldaten mittels MSC korrigiert wurden. Dahingehend konnten Modelle mit einem Bestimmtheitsmaß  $R^2$  von über 99 % erzielt werden, bei einem sehr kleinen durchschnittlichen Fehler.

Dass die Nahinfrarotspektroskopie zur Charakterisierung von Nanopartikeln Potential hat, zeigt Higgins [35]. Es wurde hier die Größe von Nanopartikeln aus der pharmazeutischen Industrie untersucht. Die Änderung in der Partikelgröße beim Herstellungsprozess, die für die weiteren Eigenschaften von hoher Bedeutung ist, wurde mit Hilfe von online NIR Spektroskopie bestimmt. Untersucht wurde eine Dispersion, bestehend aus einem Polymer als Trägersubstanz, einem ionischen Benetzungsmittel und den Nanopartikeln. Die Nahinfrarotspektren, welche im Reflexionsmodus gemessen wurden, wurden im Bereich zwischen 400 nm und 2500 nm aufgezeichnet, wobei 64 Einzelscans für eine Probe durchgeführt wurden. Im Zuge der Datenaufbereitung, welche nicht näher beschrieben werden, wurden parasitäre Effekte minimiert. Anschließend wurde mit Hilfe des PLS Algorithmus und den Werten der Partikelgröße ein Modell zur quantitativen Bestimmung dieser Partikel erstellt. Aufgrund der hohen Anzahl an Wassereinschlüssen musste die Absorption bedingt durch das  $H_2O$  Molekül entsprechend korrigiert werden. Außerdem musste berücksichtigt werden, dass die Größe der Partikel gleich groß oder kleiner als die Wellenlängengrößenordnung ist, und dass dadurch Streueffekte zunehmen. Diese Streueffekte steigen mit sinkender Partikelgröße. Außerdem konnte beobachtet werden, dass die generellen parasitären Effekte mit sinkender Partikelgröße zunehmen. Aufgrund dieser Tatsachen wurden zwei unterschiedliche Modelle erstellt. Eines für eine Partikelgröße von

233 – 633 nm (hier ergab sich ein RMSEC (root mean square error of calibration) von 36,8 nm) und eines für eine Partikelgröße von 209 – 233 nm (mit einem RMSEC von 1,6 nm). Die Temperatur wurde auf 5 K genau konstant gehalten, da sich ansonsten Veränderungen in den Spektren (Peakverschiebung, Intensitätsvariationen) ergeben hätten [35].

Über die Bestimmung von Partikeln und deren Anteil, ergibt sich auch die Möglichkeit die Verteilung von Nanofüllstoffen in der Polymermatrix mittels NIR zu bestimmen wie Steinhoff [56] zeigt. Verwendet wurden ein PP und als Nanofüllstoffe kamen Nanofil 5 sowie Nanofil 757 zum Einsatz. Zur Mischung wurde ein Doppelschneckenextruder verwendet. Gemessen wurde im Transmissionsmodus in einem Wellenlängenbereich von 900 - 1700 nm. Hier wurde der Anteil der Streuung über die Wellenlänge dargestellt und die Behauptung aufgestellt, dass der Anteil der Streuung mit der Verteilung der Partikel im Zusammenhang steht. Eine quantitative Korrelation konnte allerdings nicht hergestellt werden, da auch Vergleichsmessungen fehlten [56].

#### **3.2.2 Korrelation von Eigenschaften**

Im Folgenden werden einige Arbeiten bei der Untersuchung von Polymeren hinsichtlich ihrer Materialeigenschaften mit Hilfe der Nahinfrarottechnik kurz erläutert.

Eine der ersten Materialeigenschaften, die inline untersucht wurde, war die Dichte von Polyethylenen. So wurde die Dichte von aus unterschiedlichen Herstellungsverfahren stammenden Polyethylentypen mittels NIR Messmethode von Nagata [49] untersucht. Es wurden hierbei 128 Spektren pro Probe aufgezeichnet. Alle Spektren zeigten 5 Peaks, die alle der  $\text{CH}_2$ -Bindung zugeordnet werden konnten. Aus diesen Peaks wurde jener mit den besten Charakterisierungseigenschaften ausgewählt. Alle Spektren wurden mittels Grundlinienverschiebung korrigiert. Zur Bestimmung des  $\text{CH}_3$ -Gehaltes wurde ein PP vermessen und anhand der ermittelten Spektren jener Wellenlängenbereich ermittelt, welcher charakteristisch für die von der  $\text{CH}_3$ -Bindung stammenden Schwingungen ist. Danach wurde die Dichte ermittelt und mit den Spektraldaten korreliert. Die Modellerstellung wurde aus 14 Proben mittels PLS im Wellenlängenbereich von 1131 nm – 1334 nm (350 Datenpunkte) bewerkstelligt. Auch hier konnten sehr gute Vorhersagen (Bestimmtheitsmaß um 99 % bei sehr kleinem durchschnittlichem Fehler) anhand dieser Modelle getroffen werden [49].

Ein Beispiel wie die Charakterisierung der Dichte verwendet werden kann, um diese für eine industriennahe Qualitätskontrolle in weitere Folge zu nutzen, zeigt Watari [61]. Es wurde hier die Dichte von linearem Polyethylen niedriger Dichte (LLDPE) in zwei unterschiedlichen Polymertypen untersucht. Dabei wurde ein Einschneckenextruder verwendet. Ziel war es, anhand der erstellten Modelle zu beurteilen, ob nach einer Maschinenwartung sämtliche Parameter richtig eingestellt und die Produkte wieder dieselbe Qualität wie vor der Wartung hatten. Außerdem wurden verschiedene Aufbereitungsmethoden für die Spektraldaten getestet. Im Allgemeinen wurden, unter Verwendung von MSC (multiple scattering correction) und SNV (standard normal variate), leichte Verbesserungen erzielt. Es konnte gezeigt werden, dass vor und nach der Wartung der Peak in den Spektraldaten verschoben war und es somit zu unterschiedlichen Ergebnissen gekommen ist. Dahingehend wurde eine

zusätzliche Korrektur notwendig. Trotzdem konnten man Nichtlinearitäten durch Verunreinigungen nicht kompensieren. Diese Untersuchungen sind zwar noch im Bereich der Charakterisierung angesiedelt, allerdings zeigt sich hier ein erster Versuch, eine Qualitätskontrolle zu realisieren [61].

Dass die NIR Spektroskopie sehr gut geeignet ist, um Nanocomposites zu untersuchen, zeigte Moghaddam [48]. Er untersuchte die Unterschiede in NIR-Spektren bei der Herstellung von Polyurethan-Nanocomposites inline an einem Laborextruder. Ein chemometrisches Modell zur weiteren Charakterisierung wurde im Rahmen dieser Untersuchungen allerdings nicht erstellt. Es wurden lediglich kleine Unterschiede in den Nahinfrarotspektren erkannt.

Fischer untersuchte 2011 [23] das Impactverhalten von Polymernanocomposites auf Basis von Polyamid 6 (PA 6) und konnte diese erfolgreich mit Nahinfrarotmessungen korrelieren. Mit einem Umfang von fünf unterschiedlichen Messeinstellungen ist dieses Modell allerdings statistisch als grenzwertig anzusehen. Außerdem wurde eine Korrelation mit dem Scherexponenten aus dem Potenzansatz untersucht. Obwohl auf den ersten Blick sehr gute Korrelationswerte erreicht werden, sind diese statistische gesehen jedoch aufgrund der geringen Probenanzahl (3 Proben) nicht wirklich abgesichert.

Einen Durchbruch bei der Charakterisierung von Polymernanocomposites gelang Barbas et. al. [3, 4]. Mit Hilfe einer Normierung und gleichzeitiger Einführung eines 7-Parametermodells gelang es, die Dispergierung eines Schichtsilikates in einem PP mit Hilfe der Nahinfrarotspektroskopie und einigen Referenzmessungen zu korrelieren. Hier wurden online und offline Untersuchungen durchgeführt. Es wurde sowohl ein Kneiter als auch ein gleichlaufender Doppelschneckenextruder verwendet. Die Untersuchungen wurden sowohl im Transmissions-, wie auch im Reflexionsmodus durchgeführt. Für das 7-Parametermodell wurden sehr hohe Korrelationswerte gefunden. Einzelne mechanische Kennwerte, wie zum Beispiel Elastizitätsmodul oder Zugfestigkeit, konnten allerdings nicht mit hinreichender Genauigkeit ermittelt werden [5]. Ein genauer Grund dafür konnte allerdings nicht angegeben werden. Außerdem war der Umfang der Mischungen doch eher gering gewählt. Für eine industrielle Umsetzung ist die Untersuchung einer Kennzahl aber eher weniger geeignet, da im Normalfall spezifische Materialeigenschaften von Interesse sind.

### **3.3 Qualitätskontrolle**

Die Realisierung einer industriellen Qualitätskontrolle ist häufig mit einer Materialcharakterisierung verbunden. Methoden zur Charakterisierung einzelner Eigenschaften von Kunststoffen gibt es sehr viele, die immer auf den Anwendungsfall bezogen sind. Eine totale hundertprozentige Qualitätskontrolle kann in den meisten Fällen aus technologischen oder kostentechnischen Gründen nicht durchgeführt werden. Wie bereits erwähnt hat die NIR Messmethode aufgrund der bereits erwähnten Vorteile sehr großes Potential zu einer 100 % inline Qualitätskontrolle. Im folgenden Kapitel sollen die Begriffe, die mit Qualitätskontrolle im Zusammenhang stehen näher erörtert werden, um den Vorteil einer totalen Qualitätskontrolle in wirtschaftlicher Hinsicht zu berücksichtigen. Außerdem wird anhand eines Beispiels erörtert welchen Beitrag die Nahinfrarotspektroskopie zur Qualitätskontrolle und Kostenreduktion liefern kann.

### 3.3.1 Begriffe der Qualitätskontrolle und Qualitätskostengliederung

Die Qualität und die damit zusammenhängende Zertifizierung gelten als einer der wichtigsten unternehmerischen Erfolgsfaktoren. Ein Beispiel hierfür wäre das Label „Made in Germany“, das aufgrund hoher Kundenzufriedenheit bei einer großen Konsumentengruppe lange Zeit als Qualitätskennzeichen galt. Setzt man sich allerdings mit dem Begriff Qualität näher auseinander, wird wiederum deutlich, wie subjektiv dieses Wort definiert werden kann. So definiert ein Unternehmen diesen Begriff völlig anders als beispielsweise ein Kunde. Außerdem ist auch das Bezugsobjekt, auf das sich die Qualität bezieht, entscheidend. Hierbei kommen in Frage [47]:

- Technische Qualität der einzelnen Leistungen
- Funktionale Qualität des Endproduktes
- Kundenseitig empfundene Qualität

Letztere kann sich beispielsweise auf die äußere Erscheinung des Produkts, also des Produktdesigns, oder aber auch auf das anbietende Unternehmen, zum Beispiel deren Image und Know-how, beziehen [47].

Um Qualität auch zu gewährleisten, haben die meisten Unternehmen ein Qualitätsmanagement installiert, zu welchem in weiterer Folge auch die Qualitätssicherung zählt. Sie umfasst alle organisatorischen und technischen Maßnahmen, die vorbereitend, begleitend und prüfend der Schaffung, aber auch der Erhaltung einer definierten Produktqualität dient. Ein Unterpunkt der Qualitätssicherung sind die Qualitätsprüfung und die Qualitätskontrolle. Die Qualitätsprüfung ist besonders wichtig, da sie sogar vom Gesetzgeber vorgeschrieben wird, damit kein Produkt den Konsumenten beim Gebrauch schädigt. Bei dieser werden Produkte hinsichtlich ihrer Einhaltung mit bestimmten vorgegebenen Eigenschaften verglichen. Dies bezieht sich auf die erarbeiteten Qualitätsmerkmale sowie auf Normen und Vorschriften. Aus ihnen werden dann die Prüfmerkmale abgeleitet. Eine Prüfung kann anhand quantitativer oder nicht quantitativer Merkmalswerte durchgeführt werden. Prüfungen können aber auch entsprechend ihren Merkmalen klassifiziert werden, wie Abbildung 14 zeigt [20].

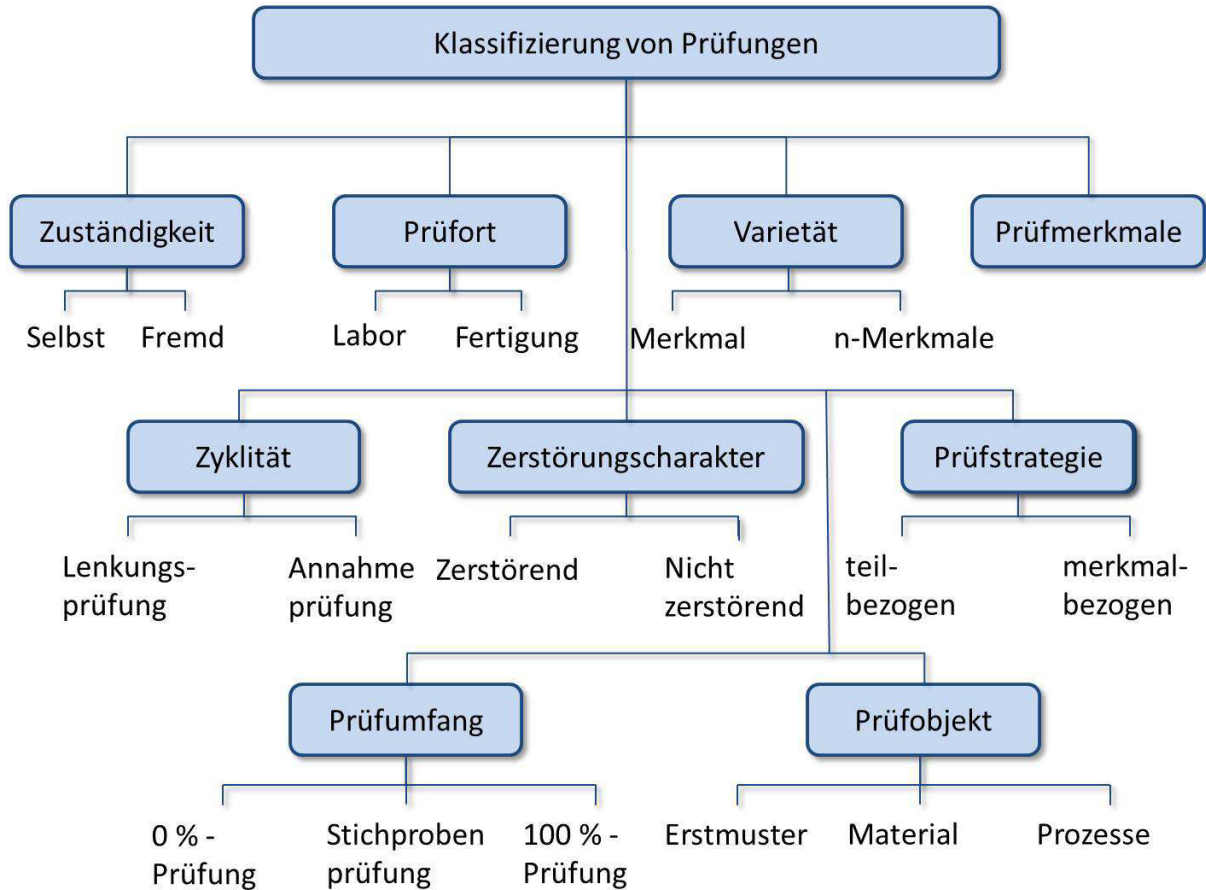


Abbildung 14: Klassifizierung von Prüfungen [nach 20]

Die in Abbildung 14 dargestellte Klassifizierung wird zur Bestimmung der Prüfungsart und der Prüfungsstrategie benötigt. Die Art des Prüfmerkmals und die gestellten Forderungen sind dabei die wesentlichen Faktoren bei der Auswahl der Prüfungsart [20]. Die Nahinfrarotspektroskopie kann nach dieser Klassifizierung wie folgt eingeteilt werden. Sie wäre demnach eine Selbstprüfung, die sowohl im Labor als auch in der Fertigung Anwendung findet. Außerdem ist sie dazu geeignet, mehr als nur ein Merkmal zu bestimmen und gehört zu den nicht zerstörenden Prüfungen, die sowohl teil- als auch merkmalbezogen sein kann. Beim Prüfumfang kann eine 100 % Prüfung realisiert werden, die sowohl Erstmuster, Material als auch Prozesse charakterisiert. Anhand dieser Aufzählung lässt sich bereits der enorme Vorteil dieser Methodik erkennen.

Qualitätsprüfung und Qualitätskontrolle beinhalten beide einen Soll-Ist Vergleich, der den Zweck hat zu überprüfen, ob die an das Produkt gestellten Qualitätsanforderungen erfüllt sind. Eine Qualitätskontrolle im Speziellen beinhaltet die Überprüfung der Entwurfsqualität, aber auch der Ausführungsqualität. Bei der Ausführungsqualität unterscheidet man nach dem Umfang der durchzuführenden Kontrollmaßnahmen in Totalkontrolle und Partialkontrolle. Mit Hilfe der Partialkontrolle wird versucht durch den Einsatz geeigneter statistischer Methoden Aussagen über den Zustand des Produktionsprozesses (Produktionskontrolle) oder Informationen über den Ausschussanteil zu erhalten (Abnahmeprüfung). Zur Durchführung der Abnahmeprüfung müssen Stichprobenprüfpläne erstellt und abgearbeitet werden. Bei der

Produktionskontrolle wird dies durch die Kontrollkartentechnik bewerkstelligt. Um beide Prüfungen miteinander zu verbinden, bedient man sich der Stichprobenprüfung. Eine Übersicht dazu kann in Abbildung 15 gefunden werden [62].

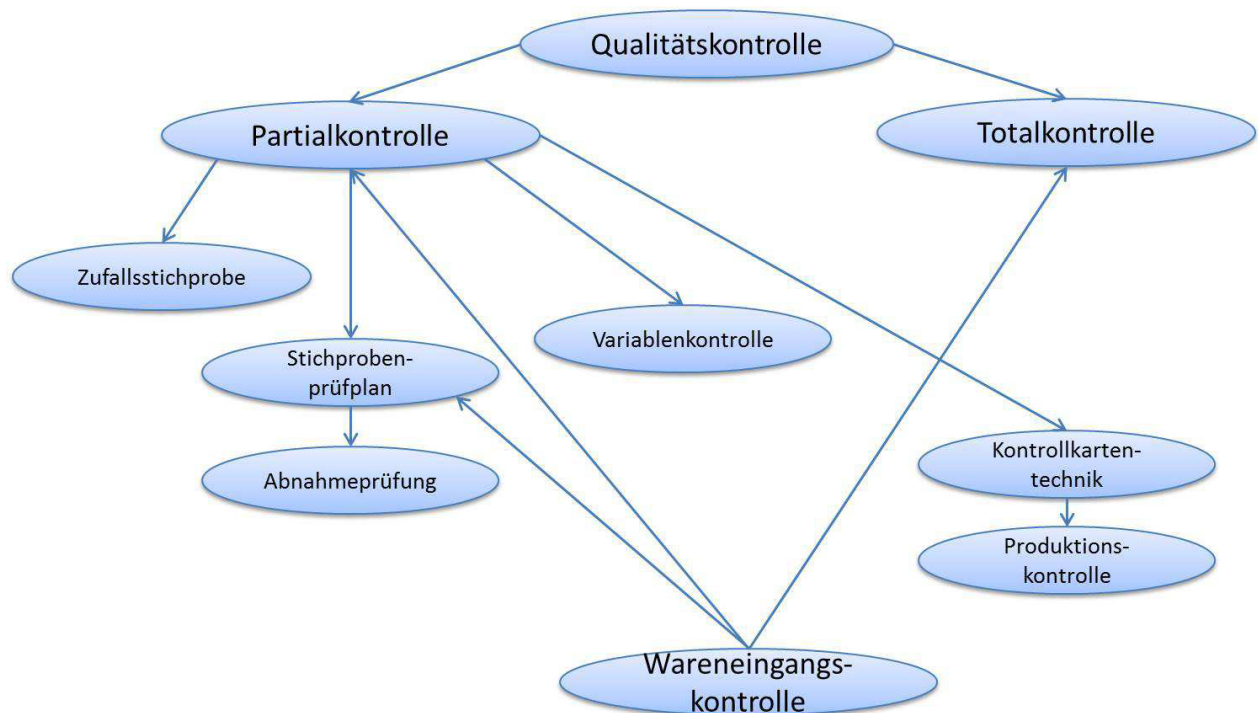


Abbildung 15: Schema einzelner Bereiche der Qualitätskontrolle [nach 62].

Wie man mit Hilfe von Abbildung 15 sehr gut erkennen kann, hat die Nahinfrarotspektroskopie als Methode zur Totalkontrolle das Potential, den Großteil der Partialkontrollen bezogen auf den Materialektor, obsolet zu machen, da eine hundertprozentige Kontrolle ohne den Nachteil der intensiven Kosten durchführbar ist. Außerdem wäre zusätzlich die Wareneingangskontrolle mit NIR abgedeckt. Um dieses Einsparungspotential besser abschätzen zu können ist es hilfreich, einen Blick in die Qualitätskostenrechnung eines Unternehmens zu werfen.

Der Begriff Qualitätskosten betrifft auf der einen Seite Kosten, die mit der Sicherstellung der Qualität im Zusammenhang stehen, und auf der anderen Seite Kosten, die zur Beseitigung aufgetretener Qualitätsmängel erforderlich sind [47]. Die Qualitätskosten ganz allgemein lassen sich allerdings nach traditioneller Auffassung, wie in Tabelle 2 gezeigt, unterteilen. Man spricht hier von Fehlerverhütungskosten, Prüfkosten und Fehlerkosten. Unter Fehlerverhütungskosten bezeichnet man fehlerverhütende und fehlerverbeugende Tätigkeiten oder Maßnahmen, die im Zusammenhang mit Qualitätssicherung entstehen. Sie fallen vor allem in den Bereichen des Qualitätswesens und in den Bereichen Entwicklung, Arbeitsvorbereitung, Produktion, Marketing und Vertrieb an. Prüfkosten sind jene Kosten, die durch planmäßige Qualitätsprüfungen in allen Bereichen entstehen. Sie beinhalten alle Kosten, die mit der Prüfung zusammenhängen, allerdings keine Kosten für Wiederholungsprüfungen oder Sortierprüfungen. Sie zählen zur letzten Kategorie der Fehlerkosten. Diese sind ganz allgemein alle Kosten die entstehen, wenn Produkte,

Verfahren oder Dienstleistungen nicht den entsprechenden Anforderungen genügen. Da bei diesen oftmals eine zeitliche Verschiebung eintritt aufgrund der Tatsache, dass sie deutlich nach ihrem Auftreten erkannt werden, unterteilt man sie in interne und externe Fehlerkosten. Als externe Fehlerkosten werden all jene Kosten bezeichnet, bei denen diese zeitliche Verschiebung zutrifft [20].

*Tabelle 2: Einteilung der Qualitätskosten [47]*

<b>Fehlerverhütungskosten</b>	<b>Prüfkosten</b>	<b>Fehlerkosten</b>
Qualitätsplanung	Eingangsprüfung	Ausschuß
Qualitätsfähigkeitsuntersuchungen	Fertigungsprüfung	Nacharbeit
Lieferantenbeurteilung und -beratung	Endprüfung	Mengenabweichungen
Qualitätsaudit	Abnahmeprüfung	Wertminderungen
Schulungen bez. Qualitätssicherung	Instandhaltung von Prüfmitteln	Sortierarbeiten
Qualitätsförderungsprogramme	Qualitätsgutachten	Wiederholungsprüfungen
Qualitätsvergleich mit den Wettbewerbern	Laboruntersuchungen	Problemuntersuchungen
	Prüfdokumentation	Qualitätsbedingte Ausfallzeiten
Sonstige Maßnahmen	Sonstige Maßnahmen	Sonstige Kosten

Bei näherer Betrachtung von Tabelle 2 wird ersichtlich, dass mit Hilfe von NIR vor allem die laufenden Prüfkosten drastisch reduziert werden. So werden zum Beispiel die Kosten von Eingangsprüfung, Fertigungsprüfung und Endprüfung in hohem Maße reduziert oder fallen sogar ganz weg. Allerdings sind auch bei den Fehlerkosten deutliche Reduktionen möglich. So könnten vor allem bei Ausschuss, Nacharbeit und Wertminderungen deutliche Einsparungen möglich werden. Die linke Seite von Abbildung 16 zeigt die Darstellung der Kosten bezogen auf den Qualitätserfüllungsgrad nach der funktionsorientierten Qualitätskostengliederung. Man sieht hier, dass die kostenoptimale Qualität deutlich unter 100 % liegt. Demnach würde eine Qualitätskontrolle mit Hilfe der Nahinfrarotspektroskopie die Kurve der Prüfungs- und Fehlerverhütungskosten deutlich flacher ausfallen lassen, auch die Fehlerkostenkurve würde durch reduzierten Ausschuss ebenfalls eine deutlich günstigere Form annehmen. Eine generelle Aussage über das Aussehen der Kurve hängt allerdings im hohen Maße vom betrachteten Prozess ab und lässt sich an dieser Stelle nicht verallgemeinern. Jedoch kann gesagt werden, dass die kostenoptimale Qualität bei dieser Betrachtung durch den Einsatz von NIR hin zu höheren Qualitätserfüllungsgraden verschoben wird.



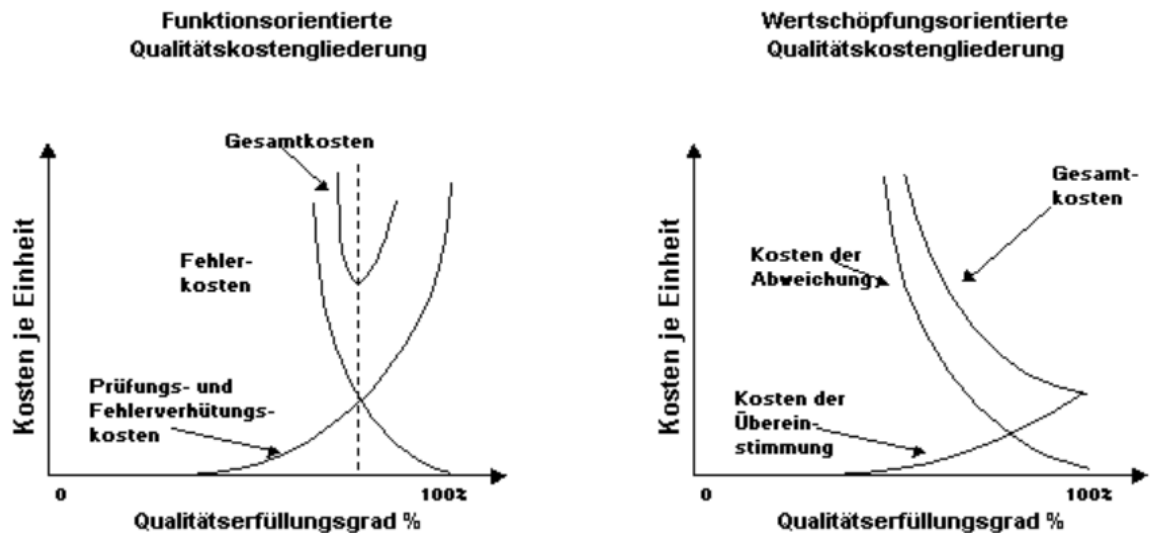


Abbildung 16: Qualitätskostengliederung [47]

Wie Abbildung 16 außerdem zeigt, lassen sich die Qualitätskosten auch entsprechend ihren Wertschöpfungsanteilen zuordnen (rechtes Diagramm). Dies wird dadurch bewerkstelligt, dass man die Kosten jeweils den Abweichungs- und Übereinstimmungskosten zuordnet. Dadurch ergibt sich, dass die kostenoptimale Qualität bei dieser Betrachtungsweise bei 100 % liegt. Hier wird durch Einsatz der Nahinfrarottechnologie vor allem bei den Abweichungen eingespart, da Kosten für Nacharbeiten, Garantien und Gewährleistungsansprüchen erheblich reduziert werden, wodurch die Gesamtkosten ebenfalls niedriger werden.

Die vorhin dargestellten Abläufe sollen anhand eines Fallbeispiels erörtert werden. Es wird hierbei die dem Stand der Technik entsprechende Vorgehensweise in Hinblick auf Qualitätskontrolle bei einem Compoundeur, der ein Polypropylen-Kreide Compound herstellt, erörtert. Des Weiteren soll dann gezeigt werden, in welchem Bereich die Nahinfrarotspektroskopie eingesetzt werden kann, um hier schneller, effizienter und kostengünstiger vorzugehen.

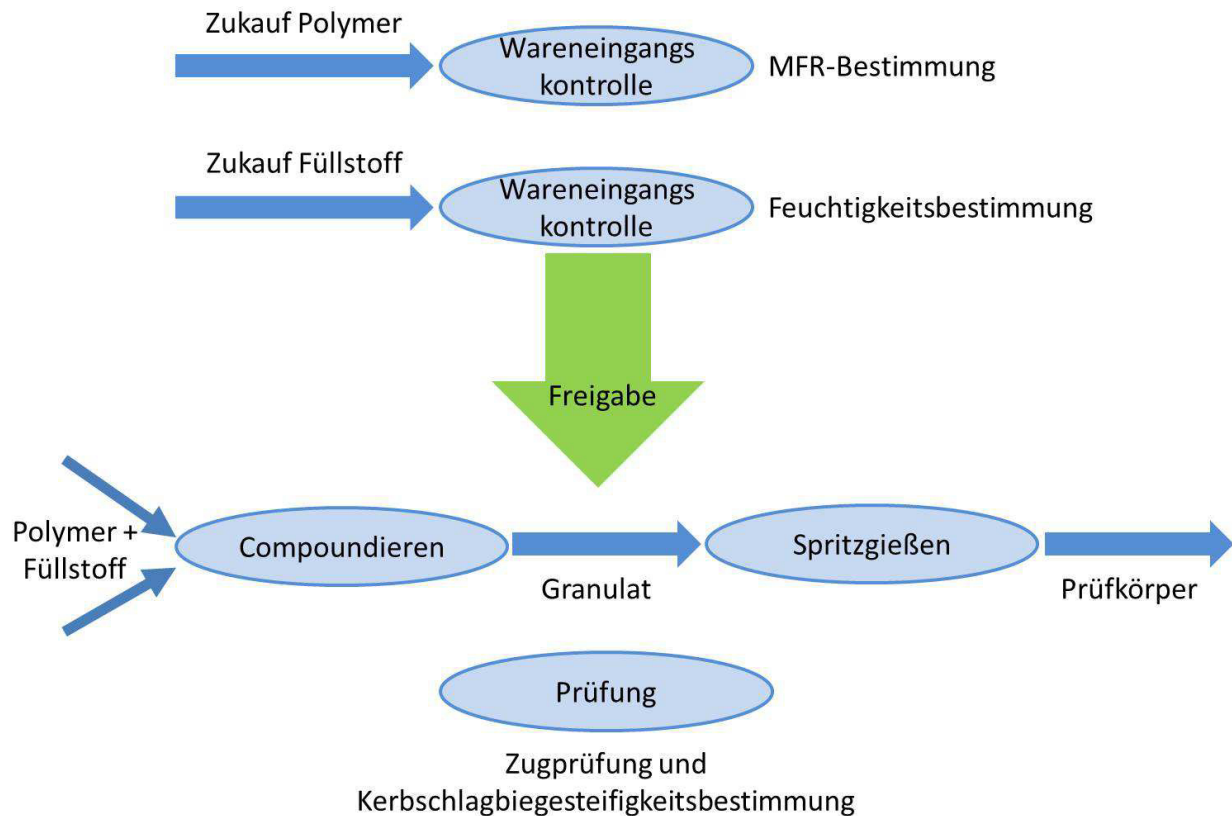


Abbildung 17: Anordnung der Messungen zur offline Charakterisierung

Wie Abbildung 17 zeigt, werden zuerst die eingekauften Materialien einer Wareneingangskontrolle unterzogen. Für den Kunststoff wird hier im Normalfall die melt flow rate (MFR) bestimmt, um die Viskosität abschätzen zu können. Diese Methode ist zwar günstig, erlaubt aber auch nur eine grobe Abschätzung. Bei der Untersuchung des Füllstoffes wird häufig der Feuchtigkeitsanteil bestimmt, da dieser zu großen Problemen in der Verarbeitung führen kann. Danach werden beide Materialien über gravimetrische Waagen in einen Doppelschneckenextruder gefördert, verarbeitet und anschließend granuliert. Hierbei ist es entscheidend, dass die Materialien im richtigen Verhältnis und homogen miteinander vermischt werden, um die gestellten Eigenschaftsanforderungen garantieren zu können.

Für die Qualitätskontrolle wird im Normalfall ein kleiner Teil des erzeugten Granulats dafür verwendet, um Zug- und Kerbschlagbiegekörper herzustellen. Eine Möglichkeit dies zu bewerkstelligen, ist der Spritzgießprozess. Nach dem die Probekörper erstellt wurden ist es wichtig, dass diese normgerecht mindestens 24 Stunden beim Raumtemperatur temperiert werden, bevor eine Prüfung zulässig ist. Sollte sich jetzt herausstellen, dass einige mechanische Eigenschaften nicht im geforderten Bereich liegen, wird die Produktion gestoppt und nach den Ursachen gesucht. Mit dieser Vorgehensweise dauert es im Normalfall mindestens 30 Stunden, bis die Produktion gestoppt wird. Bei einem in der Industrie und in diesem Anwendungsfall durchaus üblichen Durchsatz von 200 kg/h ergeben sich somit 6 Tonnen Material Ausschuss. Das heißt allein an Materialkosten und an Umsatzausfall errechnet sich ein monetärer Schaden von mindestens 12000 Euro.

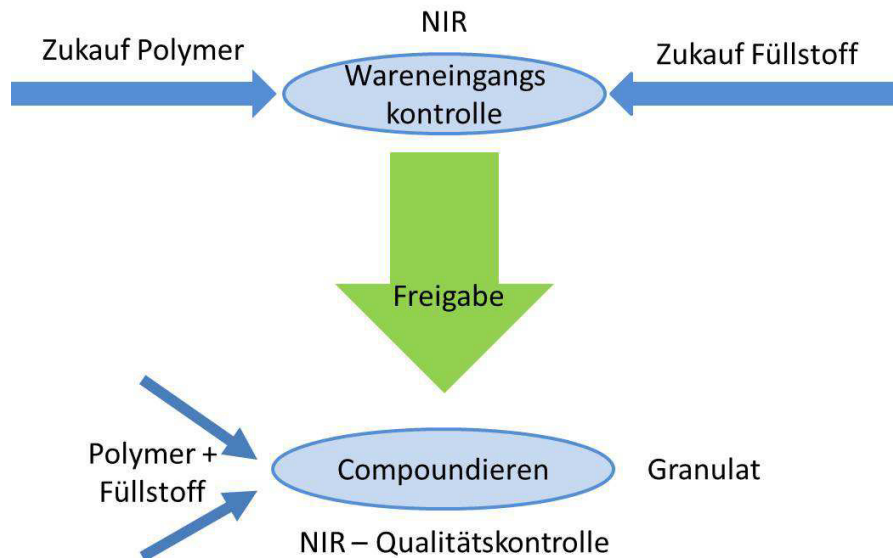


Abbildung 18: Anordnung der Messungen zur inline Qualitätskontrolle mittels NIR

Wie Abbildung 18 zeigt, kann mit NIR auch die Wareneingangskontrolle durchgeführt werden. In diesem Fall würden zum Beispiel die Feuchtigkeit des Füllstoffes oder andere Materialeigenschaften des Kunststoffes, wie Zugfestigkeit oder Elastizitätsmodul, bestimmt werden. Den größten Vorteil bildet aber die inline Qualitätskontrolle. Mit der Anwendung eines geeigneten chemometrischen Modells können somit direkt bei der Verarbeitung und in der Schmelze bereits die Eigenschaften des Materials bestimmt werden. Sollte es jetzt zu einem Fehler in der Herstellung kommen der sich negativ auf die Eigenschaften des fertigen Produktes auswirkt, so wird dies sofort angezeigt, womit die Produktion gestoppt und der Fehler behoben werden kann, wodurch deutlich weniger Ausschuss produziert wird.

### 3.3.2 Bestimmung der Verweilzeit

Als Qualitätskontrolle kann die Bestimmung der Verweilzeit oder besser gesagt des Verweilzeitverhaltens verstanden werden. Da Kunststoffe aufgrund Scherbeanspruchung aber auch thermischer Beanspruchung abbauen können, und somit eine wesentliche Reduktion in den Materialeigenschaften erfahren, ist es von großer Bedeutung, die Materialien während der Produktion nicht zu intensiv, aber auch nicht zu lange zu beanspruchen. Die mechanische Belastung bei der Verarbeitung wird durch die auf das Material einwirkende Scherung bestimmt. Allerdings ist wie gesagt nicht nur die Höhe der Belastung entscheidend, sondern auch die Zeit in der diese wirkt, die Verweilzeit.

Als Verweilzeit bezeichnet man in der Kunststoffverarbeitung jene Zeit, die ein polymeres Material in einem Verarbeitungsprozess verbringt. Im Allgemeinen versteht man darunter die Zeit vom Eintritt bis zum Austritt eines Materials in einem spezifischen Verarbeitungssystem. Bei diesen Untersuchungen bezeichnet die Verweilzeit jene Zeit, die ein Polymerpartikel benötigt, um einen gesamten Ein- oder Doppelschneckenextruders vom Einzug bis zur Düse zu durchlaufen. Um eine möglichst homogene Materialbeanspruchung zu erreichen, sollte die Verweilzeit aller Partikel im Extruder möglichst gleich sein. In einem realen Prozess gibt es aber sehr viele Umstände, die zu unterschiedlichen Verweilzeiten führen. Gründe dafür sind

Wandhaften der Polymerschmelze an der Zylinderwand oder der Schneckenoberfläche wie auch Rückströme über Leckspalte. Aus diesen Gründen bildet sich eine Verteilung von Verweilzeiten aus, die vom Prozess an sich, den Prozessparametern, aber auch dem Polymer bzw. der polymeren Formulierung abhängt [13, 60].

Die Verweilzeitverteilung hat einen entscheidenden Einfluss auf die Produktqualität, da sie auch jene Zeit repräsentiert, die ein Material Druck, Temperatur und Scherung ausgesetzt ist. Sie kann das produzierte Material sowohl positiv (beispielsweise verbesserte Homogenisierung) als auch negativ (wie zum Beispiel durch Materialabbau einzelner Bestandteile) beeinflussen [4, 18]. Dieser Umstand ist auch der Grund, warum bereits viele unterschiedliche Ansätze gewählt wurden, um die Verweilzeitverteilung mess- und sichtbar zu machen. Die üblichste Methode ist die Verwendung von unterschiedlichsten Tracern, die dem Prozess am Trichter beigemischt werden. Die Konzentration dieser Tracermaterialien wird dann am Prozessausgang bestimmt. Eine breite Anzahl an unterschiedlichen Tracertypen und Methoden zur Bestimmung der Konzentration dieser wurde bereits wissenschaftlich untersucht. Einige Beispiele für unterschiedliche Tracer wären Perylen [12], NaCl [17], TiO<sub>2</sub> [25, 26], Eisenpulver [51], CaCO<sub>3</sub> [41], NaNO<sub>3</sub> [31] wie auch unterschiedlichste Farbstoffe [1]. Um die Konzentration zu bestimmen, werden ebenfalls zahlreiche Methoden verwendet. Auf der einen Seite sind es offline Methoden [17, 51], bei denen ein Strang extrudiert wird, den man anschließend in einzelne Stücke aufteilt. Bei diesen Strangteilen bestimmt man anschließend die Konzentration. Zusätzlich gibt es noch online, aber auch inline Methoden. Zu diesen zählen optische Methoden [1, 14, 25, 26], Ultraschallmessungen [14, 39] und elektrische Methoden, aber auch Raman Spektroskopie [14, 60].

Eine weitere Methode zur inline Bestimmung der Verweilzeitverteilung umfasst den Einsatz eines ferroelektrischen Tracers (z.B. PZT Perowskit) mit einer Curie Temperatur über 120 °C. Dabei wird die Polymerschmelze über Kondensatorplatten geführt und die Kapazität der Polymerschmelze mit dem Tracer gemessen. Da die Kapazität mit der Konzentration des ferroelektrischen Tracers zusammenhängt, kann aus ihr die Verweilzeitverteilung bestimmt werden [40].

Alle diese beschriebenen in- und online Methoden benötigen eine Kalibriermethode, welche die spektroskopischen oder elektrischen Daten mit den Konzentrationen verbindet. Dieser Vorgang ist im Allgemeinen sehr zeitintensiv, da diese Kalibrierung in den meisten Fällen wiederholt werden muss, wenn die Polymermatrix getauscht wird. Dieser Vorgang soll mit Hilfe der Nahinfrarotspektroskopie eingespart werden.

## 4 Experimentelle Untersuchungen

Wie in Kapitel 2 beschrieben, können unterschiedliche physikalische oder chemische Eigenschaften, mit Hilfe der Nahinfrarotspektroskopie untersucht werden, sofern diese in den Spektren mit hinreichender Genauigkeit präsent sind, sodass eine Korrelation durchgeführt werden kann. Im Rahmen dieser Dissertation soll diese zerstörungsfreie Untersuchungsmethode auf unterschiedlichste Art und Weise dazu verwendet werden, Materialien hinsichtlich ihrer Bestandteile und ihrer strukturellen und mechanischen Eigenschaften zu charakterisieren. Außerdem sollen kunststoffverarbeitende Prozess überwacht werden. Die experimentellen Untersuchungen beschäftigen sich vor allem mit Fragestellungen, die sich im Bereich der Extrusion, insbesondere des Compoundierens, ergeben. Es wurden sowohl offline als auch inline Untersuchungen durchgeführt.

### 4.1 Verwendetes Spektrometer

Zur Aufzeichnung der Spektren kam ein Fourier Transformations Nahinfrarot Prozessspektrometer der Firma i-Red Infrarot Systeme GmbH zum Einsatz. Dieses Prozessspektrometer arbeitet in einem Spektralbereich von  $12000 - 3800 \text{ cm}^{-1}$  ( $900 - 2600 \text{ nm}$ ) bei einer spektralen Auflösung von  $1,5 \text{ cm}^{-1}$ . Es wurden Glasfaserkabel als Lichtleiter verwendet, um die Messsonde mit dem Prozessspektrometer zu verbinden. Die Spektraldaten wurden mittels NIPS aufgezeichnet, und anschließend mittels Thermo GRAMS/AI der Firma Thermo Fisher Scientific Inc. ausgewertet.

Für die Untersuchungen wurden zwei unterschiedliche Sonden verwendet. Einerseits kam eine Transflexionssonde Type POLYPRO-NIR-S/080425-1 der Firma Solvias zur Verwendung. Diese Sonde kann bis zu einer maximalen Schmelzetemperatur von  $280 \text{ °C}$  und einem Druck von  $200 \text{ bar}$  eingesetzt werden. Es wurden Glasfasern mit einem Kerndurchmesser von  $600 \text{ }\mu\text{m}$  mit dieser Sonde verwendet. Das Beleuchtungsfenster der Sonde hat einen Durchmesser von  $1,5 \text{ mm}$ .

Die zweite Sonde, war eine Transmissionssonde der Firma FOS Messtechnik GmbH. Sie hat einen optisch freien Durchmesser von  $5 \text{ mm}$  bei einem Strahldurchmesser von  $4 \text{ mm}$ . Die verwendeten Glasfasern weisen einen Kerndurchmesser von  $800 \text{ }\mu\text{m}$  auf. Der Einsatzbereich dieser Sonde liegt bei einer maximalen Temperatur von  $400 \text{ °C}$  und einem Druck von  $800 \text{ bar}$ . Diese Sonde hat den Vorteil, dass sie bei höheren Temperaturen und Prozessdrücken verwendet werden kann. Außerdem wirkt sich der etwas höhere Kerndurchmesser positiv auf die erzielbare Strahlungsintensität aus.

Für die durchgeführten Untersuchungen hat dies allerdings keine Auswirkungen, da prinzipiell beide Sonden bei den untersuchten Problemstellungen verwendet werden könnten. Bei den Verweilzeitmessungen wurde auf die robustere Transmissionssonde zurückgegriffen, da vor allem beim konischen Gegenläufer hohe Drücke zu erwarten waren.

## 4.2 Offline Charakterisierung

Für die Durchführung der offline Messungen wurde eine eigene Apparatur (Abbildung 19) gebaut, um die beiden oben erwähnten inline Sonden auch offline verwenden zu können. Die Nahinfrarotmessungen wurden dann an 2 mm dicken Platten durchgeführt, welche an einer Plattenpresse Collin 200 PV, Dr. Collin, Ebersberg, Deutschland hergestellt wurden. Dies wurde durchgeführt um gleiche Dicken und damit gleiche Weglängen beim Durchstrahlen mit NIR zu realisieren. Die Platte wurde dabei nach jeder Messung (Aufzeichnung von 20 Spektren) um 90 Grad gedreht um Spektraldaten aus 4 unterschiedlichen Messpunkten zu gewinnen. Dies wurde deshalb gemacht, damit punktuelle Inhomogenitäten nahezu ausgeschlossen werden können. Allerdings ist anzumerken, dass mit den für die Untersuchungen verwendeten Sonden nur sehr kleine Teilbereiche untersucht werden können, was dazu führen kann, dass die Genauigkeit des Modells beeinflusst wird.

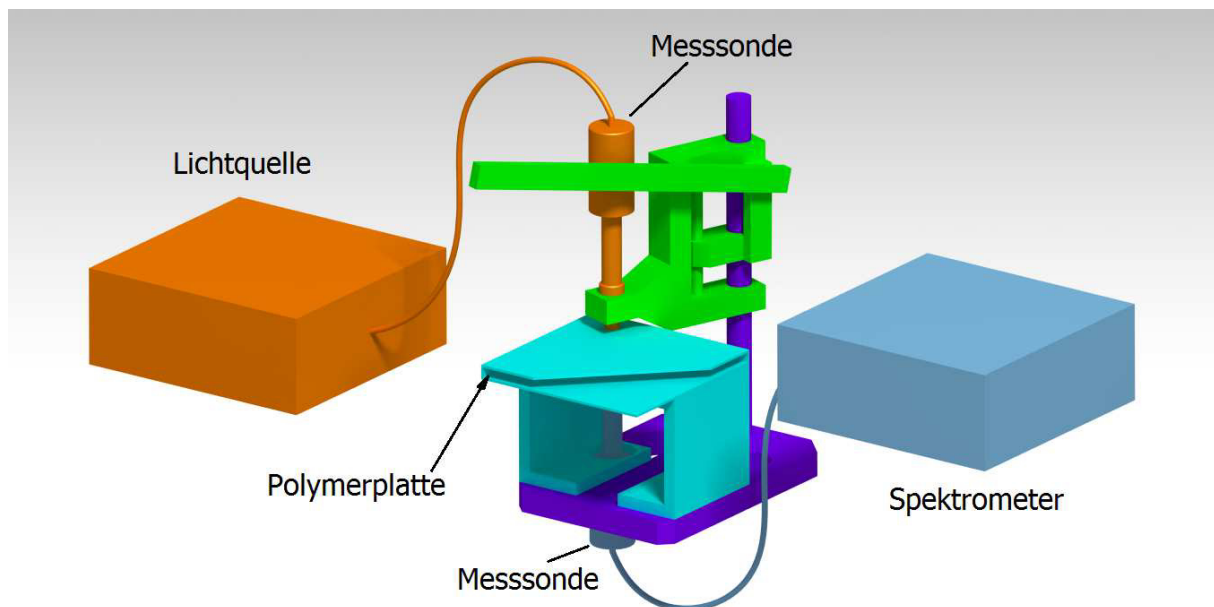


Abbildung 19: Anordnung der Messungen zur offline Charakterisierung

### 4.2.1 Bestimmung von Bestandteilen für halogenfreie Flammschutzmittel

Bei der Herstellung von halogenfreien Flammschutzmitteln ist es von großer Bedeutung, die einzelnen Bestandteile richtig zu dosieren, da sie nur in richtiger Zusammensetzung ihr volles Potential entfalten können. Daher ist es sehr wichtig, dass diese im fertigen Produkt auch in der gewünschten Zusammensetzung vorliegen. Dies sollte dann in weiterer Folge bei der Herstellung dieser flammgehemmten Compounds, während der Produktion überwacht werden. Aus diesem Grund zielten die folgenden Untersuchungen darauf ab, die einzelnen Bestandteile mit Hilfe der Nahinfrarotspektroskopie zu charakterisieren. Jeder Bestandteil wurde für sich, über einen in Tabelle 3 dargestellten Gewichtsprozentbereich, untersucht. Bei der Aufzeichnung der NIR Spektren wurden 20 Scans zu einem Spektrum gemittelt, welche im Transflexionsmodus aufgezeichnet wurden. Dies führt zu einem guten Verhältnis zwischen Messdauer und Signalrauschen. Die Erstellung des chemometrischen Modells wurde dann mit

5 Spektren pro Einstellung durchgeführt. Dies hat den Vorteil gegenüber der Darstellung von Mittelwerten, dass man die Streuung eines Datenpunktes besser beurteilen kann. Generell muss noch erwähnt werden, dass bei der chemometrischen Modellierung und im Speziellen bei der Berechnung der einzelnen Konzentrationswerte keine physikalische Überprüfung erfolgt. Dies bedeutet, dass es bei Werten nahe 0 % Konzentration für eine Komponente durch Abweichungen auch zu negativen Werten kommen kann, dies muss dann in weiteren Anwendungen vom Chemometriker selbst beurteilt und berücksichtigt werden.

Für die Produktion der Compounds wurde ein Haake Rheomix 3000 verwendet (siehe Abbildung 20). Die im Folgenden untersuchten Mischungen wurden auf Basis des Polypropylen BB412E der Firma Borealis produziert. Dieses PP ist ein Rohrtyp für welches die Anwendung eines halogenfreien Flammschutzmittels besonders interessant ist. Da der Fokus der Untersuchungen auf den Nachweis der Detektierbarkeit der einzelnen halogenfreien Bestandteile liegt, wurden die Bestandteile in das Polymer einzeln durch Kneten eingearbeitet. Diese Vorgehensweise hat den entscheidenden Vorteil, dass die Materialmenge ganz genau dosierbar ist, und in den meisten Fällen eine homogene Mischung erzielt werden kann. Die Prozessdaten für das Kneten der Materialien und das Pressen der Platten können Tabelle 3 entnommen werden.

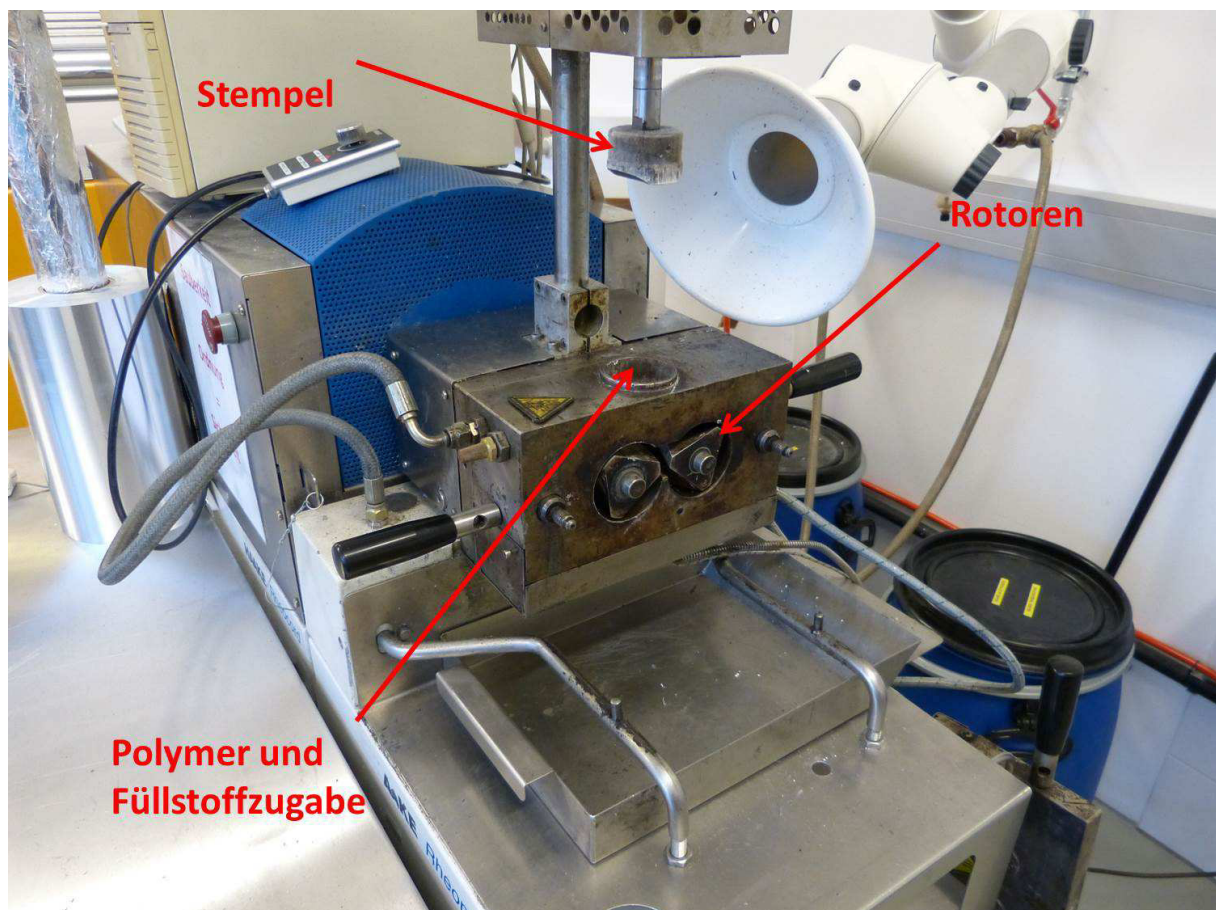


Abbildung 20: Haake Rheomix 3000 zur Einarbeitung der Füllstoffe in die Polypropylenmatrix

Tabelle 3: Prozessdaten bei der Herstellung der flammgehemmten PP-Compounds

Haake Rheomix			Plattenpresse		
Schmelztemperatur	175	°C	Schmelztemperatur	195	°C
Drehzahl	60	U/min	Druck	100	bar
Knetdauer	12	min	Pressdauer	20	min

Die Gewichtsbestandteile der untersuchten Mischungen können Tabelle 4 entnommen werden.

Tabelle 4: Gewichtsanteile der einzelnen Bestandteile im untersuchten Polypropylen

Bestandteil	Chemische Bezeichnung	Untersuchte Anteile (Gew.%)
Melamin	C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> N <sub>6</sub>	2, 5, 8, 10, 12, 15, 18, 20, 25
Magnesiumhydroxid	Mg(OH) <sub>2</sub>	1, 2, 3, 4, 5, 6, 7
HALS	Triazinderivat	1, 2, 3, 4, 5
Phoslite	Aluminiumphosphinat	2, 5, 8, 10, 12, 15, 18, 20, 25
PP-g-MA	C <sub>4</sub> H <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1, 2, 3, 5, 8, 10
Zinkborat	ZnB	1, 3, 5, 8, 10, 15

### Melamin

Melamin (chemische Strukturname 2,4,6-Triamino-s-triazin) ist eine farblose Substanz, die zu den heterocyclischen aromatischen Verbindungen mit Stickstoff im Ring zählt. Melamin wird in PP-Compounds eingesetzt, um halogenfreien Flammenschutz zu erzielen.

Um den Wellenlängenbereich für eine Grobauswahl einzuschränken, wurde ein Absorptionsspektrum (Abbildung 21) erstellt. Dies hilft erste Bereiche auszuwählen, damit die Unterschiede in den einzelnen Transmissionsspektren verdeutlicht werden. Aus diesem Grund wurde das Transmissionsspektrum mit 2 Gew.% Melamin („Hintergrund“) und das Transmissionsspektrum mit 25 Gew.% („spektrale Daten“) verwendet, um das Absorptionsspektrum (Abbildung 21) nach Gleichung ( 70 ) zu berechnen:

$$Absorption = -\log \frac{\text{spektrale Daten}}{\text{Hintergrund}} \quad ( 70 )$$

Dieses Vorgehen hilft Bereiche auszugrenzen, die vor allem mehrheitlich Rauschen enthalten. Wie man in Abbildung 21 erkennen kann ist dies ab einer Wellenzahl von zirka 8600 cm<sup>-1</sup> hier der Fall.



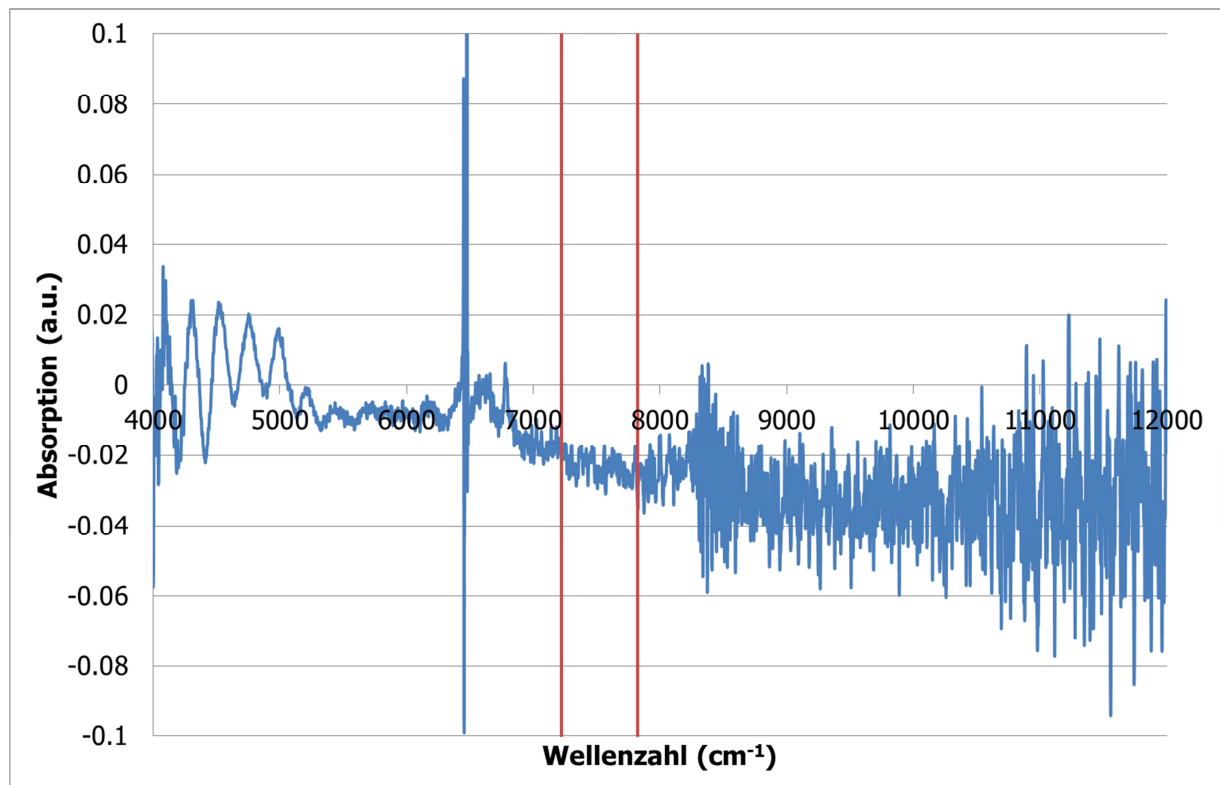
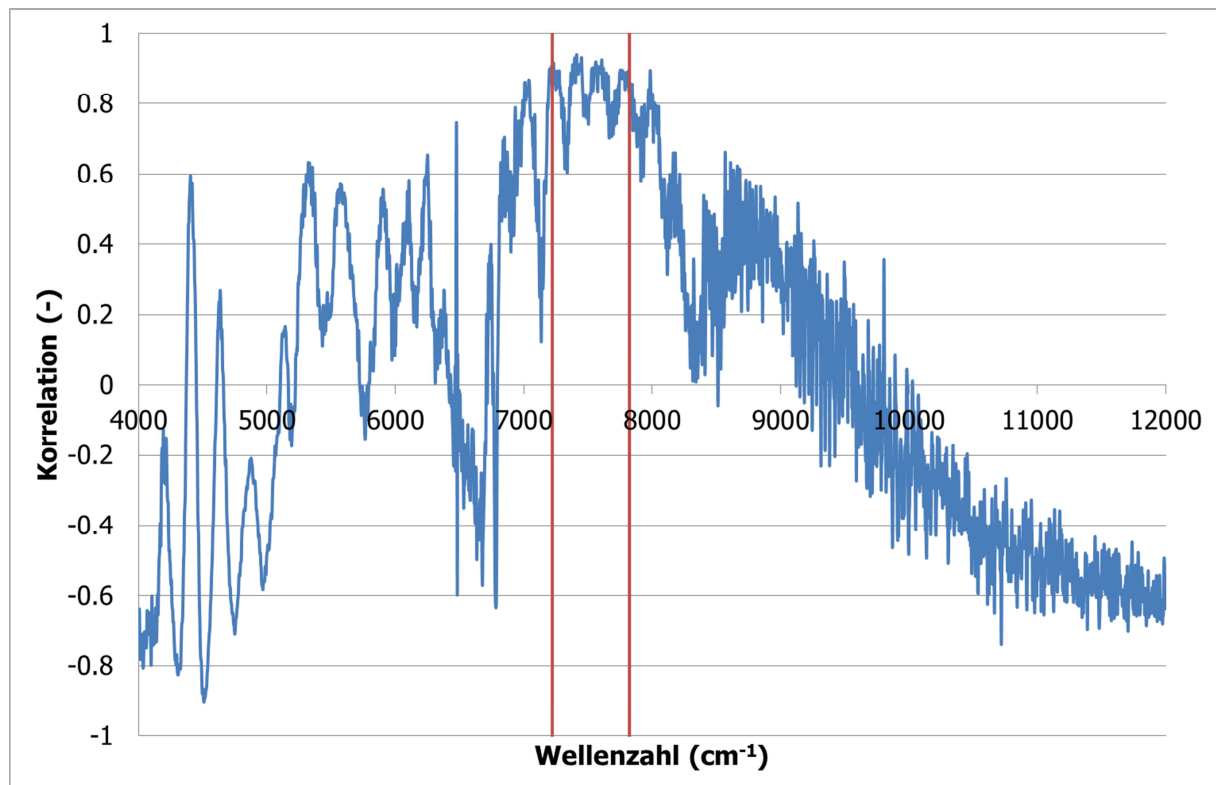


Abbildung 21: Absorptionsspektrum in Abhängigkeit von der Wellenzahl und den letztendlich ausgewählte Bereich (rote Grenze) für das chemometrische Modell für Melamin

Um den Bereich weiter einzugrenzen, wurde eine softwareinterne Erstkorrelation in Abhängigkeit der Wellenzahl durchgeführt (Abbildung 22). Sie leitet aus den spektralen Daten und den eingegebenen Referenzdaten (hier der Gewichtsanteil), Korrelationswerte ab. Diese Methode hilft sehr die Auswahl der Bereiche zu optimieren. Allerdings muss man hierbei erwähnen, dass dieses Vorgehen nur als Hilfestellung zu sehen ist, da hohe Korrelationen nur über den Wellenlängenbereich dargestellt werden. Das heißt, es werden keine Wechselwirkungen, die allerdings immer auftreten, mitberücksichtigt, wodurch die erreichten Korrelationswerte des Modells um einen nicht unbedeutenden Betrag abweichen können.



*Abbildung 22: Korrelationswerte in Abhängigkeit von der Wellenzahl und ausgewählte Bereiche für das chemometrische Modell für Melamin*

Bei der Erstellung des chemometrischen Modells wurde als Spektraldatenaufbereitung eine Standard Normal Variate Transformation (SNV) durchgeführt. Dies ist notwendig, da das Licht aufgrund der Melaminpartikel einen unterschiedlichen Weg beim Durchstrahlen der Probe zurücklegt und es zusätzlich zu Streueffekten an der Partikeloberfläche kommt. Daher würde eine direkte Auswertung der unbearbeiteten Spektren zu ungenauen chemometrischen Modellen führen. Die Kennzahlen wurden hierbei durch eine Kreuzvalidierung berechnet.

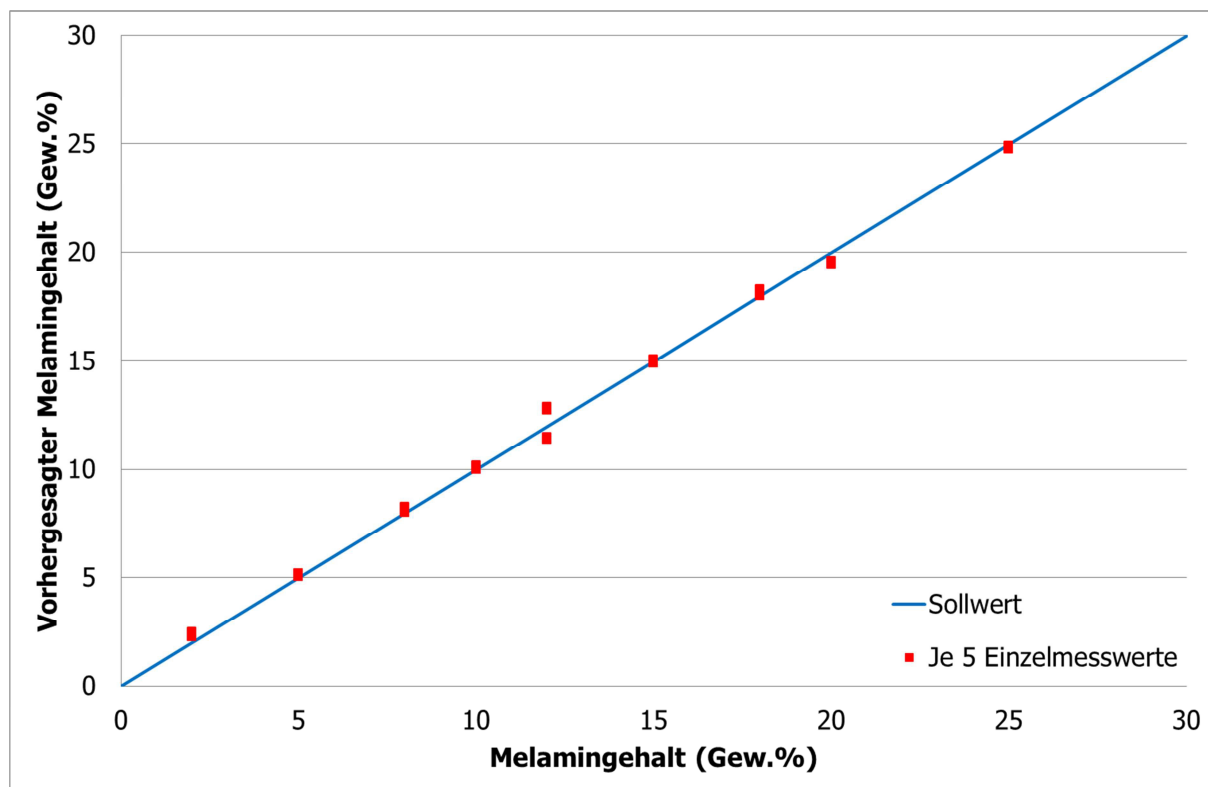


Abbildung 23: Vorhersage des Melamingehaltes mit Hilfe des erstellten chemometrischen Modells

Tabelle 5: Kennzahlen für das Melaminmodell (grün: ausgewählte Faktorenanzahl)

Faktoren	R <sup>2</sup> (%)	PRESS (Gew.%)	SECV (Gew.%)	Bias (Gew.%)
1	99.8	5.0	0.3	-0.0506
2	99.8	4.9	0.3	0.0043
3	99.7	6.2	0.4	-0.0111

Wie Abbildung 23 und Tabelle 5 zeigen, liefert das berechnete chemometrische Modell mit 2 Faktoren hervorragende Korrelationswerte. Es ergibt sich ein Bestimmtheitsmaß von 99,8 % bei einem durchschnittlichen Fehler von 0,3 Gew.%, womit eine quantitative Bestimmung des Melamingehaltes hervorragend möglich ist. Außerdem zeigt das untersuchte Problem einen sehr geringen Bias, was sehr positiv zu bewerten ist. Die Faktorenanzahl von 2 ist für dieses Problem auch vernünftig gewählt. Allgemein wird in der Chemometrie gesagt, dass 2 Faktoren bedeuten, dass es zwei Effekte gibt, die das Problem beeinflussen. Dies kann auch bedeuten, dass zwei Schwingungspeaks Einfluss auf die Bestimmung des Melamingehaltes haben. Es ist hier außerdem anzumerken, dass auch ein Modell mit einer Faktorenanzahl von 1 möglich gewesen wäre. Dieses Modell zeigte nahezu dieselben Kennzahlen. Allerdings war der Bias doch höher, weswegen dem 2-Faktorenmodell der Vorzug gegeben wurde. Auch ein Modell mit 3 Faktoren wäre möglich gewesen, allerdings zeigt dieses keine besseren Korrelationswerte. Zusätzlich wurde die Mahalanobis Distanz berechnet, dabei wurde ein Schwellwert von 3 eingestellt, da dieser in der Literatur als geeignet angesehen wird [58] Diese Analyse zeigte keine Ausreißer.

## Magnesiumhydroxid

Magnesiumhydroxid ist ein farbloses Salz und wird zur Erzielung von halogenfreien Flammenschutz als Additiv verwendet.

Um den Wellenlängenbereich für eine Grobauswahl einzuschränken wurde analog, wie beim Melamin beschrieben, ein Absorptionsspektrum erstellt. Es wurde ein Spektrum mit 1 Gew.% und ein Spektrum mit 7 Gew.% Magnesiumhydroxid zur Berechnung verwendet. Bei der Erstellung des chemometrischen Modells wurde als Spektraldatenaufbereitung wiederum eine SNV durchgeführt.

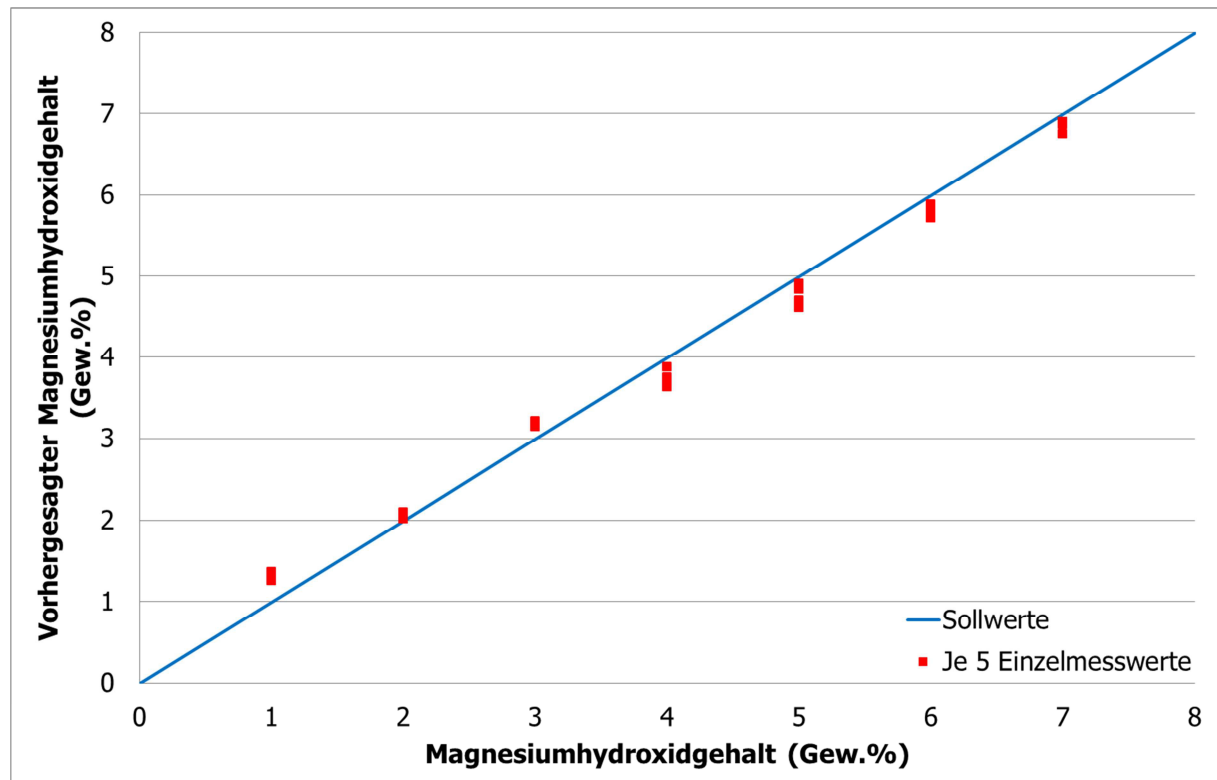


Abbildung 24: Vorhersage des Magnesiumhydroxidgehaltes mit Hilfe des erstellten chemometrischen Modells

Tabelle 6: Kennzahlen für das Magnesiumhydroxidmodell (grün: ausgewählte Faktorenanzahl)

Faktoren	R <sup>2</sup> (%)	PRESS (Gew.%)	SECV (Gew.%)	Bias (Gew.%)
1	71.0	46.8	1.2	0.0901
2	93.3	19.5	0.7	0.1191
3	97.3	7.1	0.4	-0.0019
4	98.4	3.7	0.3	-0.0262
5	99.3	1.9	0.2	0.0514
6	99.5	1.5	0.2	0.0304
7	99.5	1.4	0.2	0.0294
8	99.5	1.5	0.2	0.0243
9	99.5	1.5	0.2	0.0232
10	99.5	1.5	0.2	0.0227

Wie Abbildung 24 und Tabelle 6 zeigen, liefert das berechnete chemometrische Modell mit 5 Faktoren hervorragende Korrelationswerte. Es berechnet sich ein Bestimmtheitsmaß von 99,3 % bei einem durchschnittlichen Fehler von 0,2 Gew.%. Unter Berücksichtigung des niedrigen Bias von 0,05 Gew.% ist eine quantitative Bestimmung des Magnesiumhydroxidgehalts sehr gut durchführbar. Die Faktorenanzahl von 5 ist für dieses Problem zwar höher, verglichen mit dem Melaminmodell allerdings immer noch in einem sinnvollen Bereich. Es ist hier anzumerken, dass auch Modelle mit einer geringeren wie auch höheren Faktorenanzahl möglich gewesen wären. So wäre beispielsweise das Modell mit 4 Faktoren auch sehr gut geeignet gewesen, da es nur geringfügig schlechtere Werte aufweist. Auch ein Modell mit 6 Faktoren wäre denkbar, allerdings wurde versucht die Faktorenanzahl gering zu halten, da der zusätzliche Faktor auch nur geringfügige Verbesserungen bringt. Nach Durchführung der Berechnung der Mahalanobis Distanz (Schwellwert 3), konnte kein Ausreißer erkannt werden.

### **HALS (Hindered Amine Light Stabilizers)**

HALS (verwendete Type: NOR) werden üblicherweise als UV-Absorber verwendet, zeigen allerdings auch Potential bei der Anwendung als Synergist in PP-Compounds, um halogenfreien Flammenschutz zu erzielen.

Um den Wellenlängenbereich für eine Grobauswahl einzuschränken, wurde wiederum, wie beim Melamin beschrieben, ein Absorptionsspektrum erstellt. Es wurde ein Spektrum mit 1 Gew.% und ein Spektrum mit 5 Gew.% NOR-HALS zur Berechnung verwendet.

Bei der Berechnung der chemometrischen Modelle wurde als Spektraldatenaufbereitung wiederum eine Standard Normal Variate Transformation (SNV) durchgeführt. Obwohl der Gewichtsprozentsatz dieses Füllstoffes sehr gering war, ist es auch hier notwendig, die unterschiedliche Weglänge beim Durchstrahlen der Probe und die Streueffekten an der Partikeloberfläche zu korrigieren. Die Kennzahlen wurden wiederum durch eine Kreuzvalidierung berechnet.

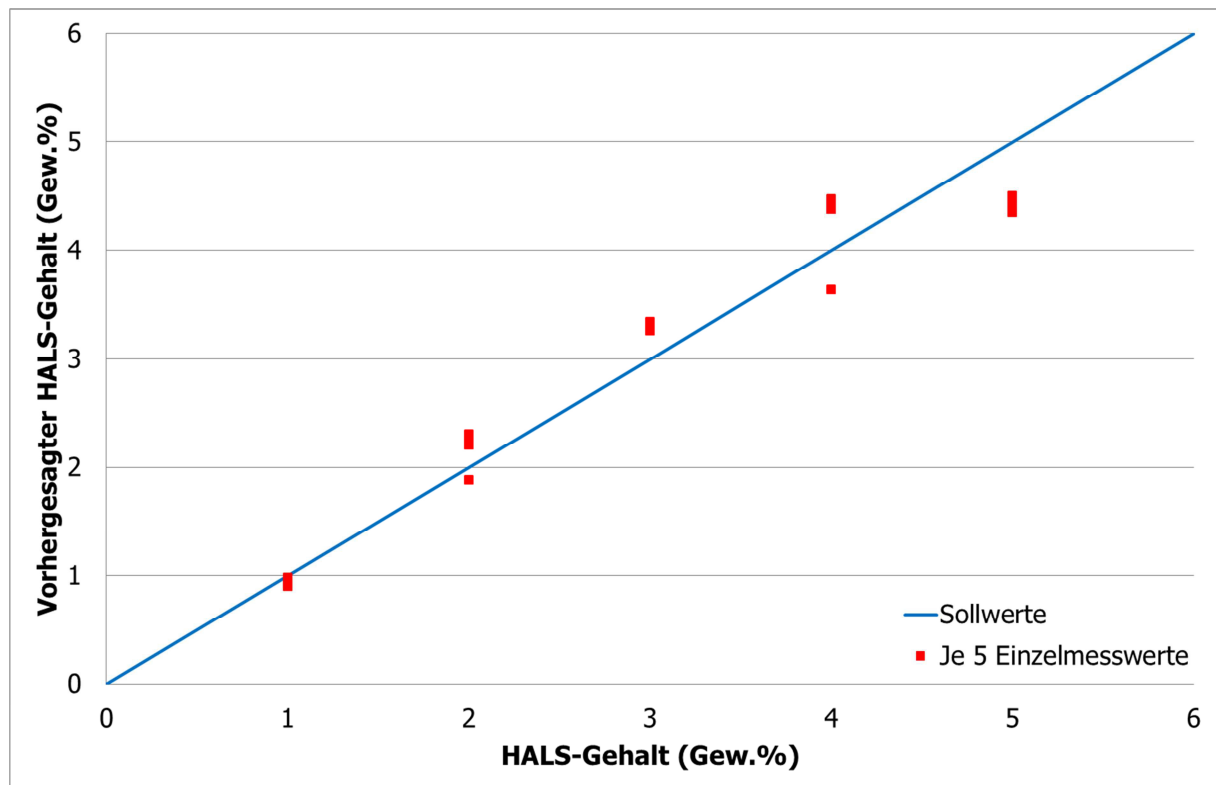


Abbildung 25: Vorhersage des HALS-Gehaltes mit Hilfe des erstellten chemometrischen Modells

Tabelle 7: Kennzahlen für das HALS-Modell (grün: ausgewählte Faktorenanzahl)

Faktoren	R <sup>2</sup> (%)	PRESS (Gew.%)	SECV (Gew.%)	Bias (Gew.%)
1	62.7	19.0	0.9	-0.0332
2	67.6	16.7	0.8	0.1116
3	84.4	8.1	0.6	0.0340
4	90.5	5.0	0.4	-0.0366
5	91.3	4.4	0.4	0.0016
6	92.5	3.8	0.4	-0.0024
7	93.6	3.3	0.4	-0.0183
8	93.8	3.2	0.4	-0.0241
9	93.7	3.2	0.4	-0.0236
10	93.7	3.2	0.4	-0.0249

Abbildung 25 wie auch Tabelle 7 zeigen die Güte des erstellten chemometrischen Modells mit 7 Faktoren. Es berechnet sich ein Bestimmtheitsmaß von 93,8 % bei einem durchschnittlichen Fehler von 0,4 Gew.%. Obwohl die Kennzahlen der Kreuzvalidierung nicht so vielversprechend sind wie jene der vorangegangenen Modelle, kann unter Berücksichtigung des niedrigen Bias durchaus von einem guten Modell gesprochen. Die Faktorenanzahl von 7 ist für dieses Problem hoch, verglichen mit den anderen Modellen allerdings durchaus nachvollziehbar, wenn man sich die chemische Struktur eines HALS – Moleküls ansieht. Da hier sehr viele ähnliche Bindungen vorkommen, die sich nur aufgrund der benachbarten

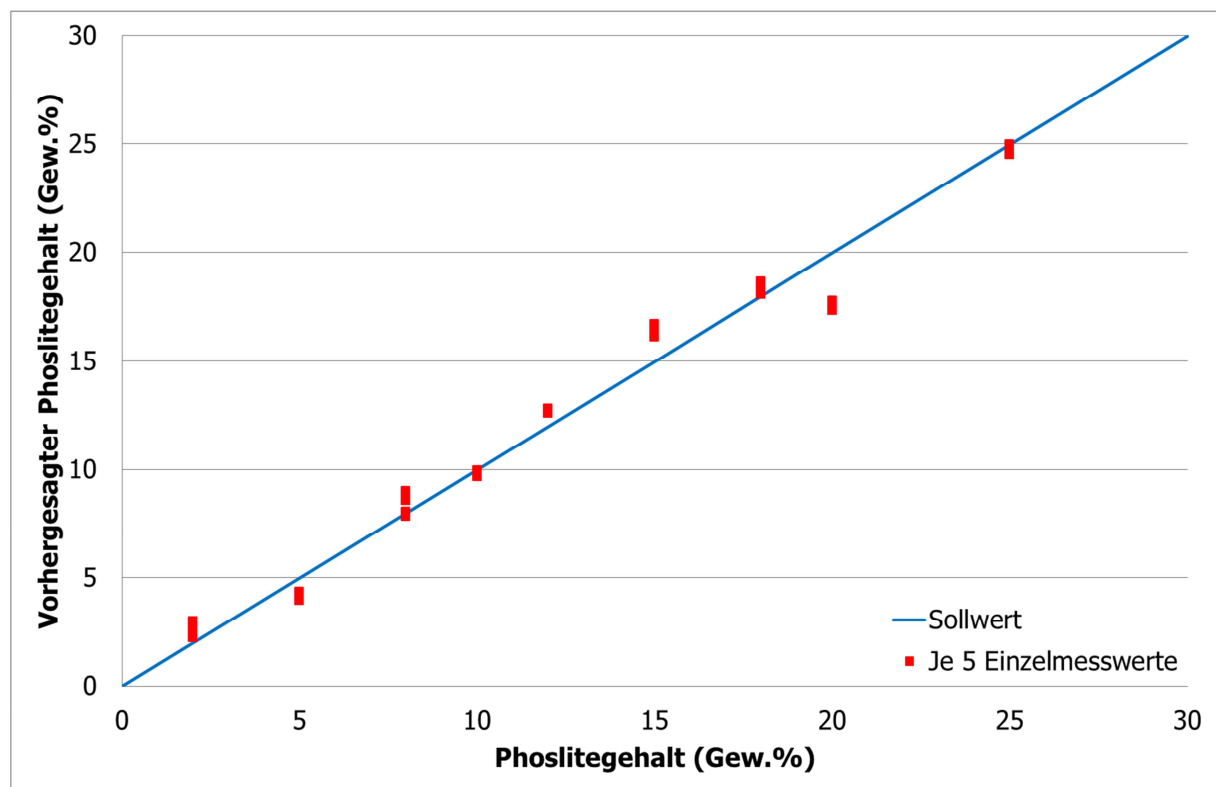
Bindungspartner unterscheiden, kommt es daher mit sehr hoher Wahrscheinlichkeit zu Überlappungen, die wiederum Einfluss auf die Bestimmung des Gewichtsanteils haben. Dahingehend ist die Faktorenanzahl von 7 gut gewählt. Wie bereits Tabelle 7 zeigt wäre ein Modell mit 6 aber auch 8 Faktoren ebenso möglich gewesen. Das Modell mit 7 Faktoren stellt aber den besten Kompromiss zwischen Korrelationswerten, Bias und Faktorenanzahl dar. Außerdem zeigte die Mahalanobis Distanz bei einem eingestellten Schwellwert von 3 keine Ausreißer.

#### **Phoslite - Aluminiumphosphinat**

Phoslite, auch bekannt als Aluminiumphosphinat, ist ein halogenfreies Additiv zur Flammhemmung.

Um den Wellenlängenbereich für eine Grobauswahl einzuschränken, wurde auch hier ein Absorptionsspektrum erstellt. Es wurde ein Spektrum mit 2 Gew.% und ein Spektrum mit 25 Gew.% Phoslite zur Berechnung verwendet.

Bei der Berechnung der chemometrischen Modelle wurde als Spektraldatenaufbereitung diesmal eine Normierung durchgeführt, wodurch additive Effekte wie Streuungen entfernt werden. SNV lieferte hier keine zufriedenstellenden Ergebnisse. Der Ursache hierfür wurde nicht nachgegangen, da der Fokus der Untersuchungen auf einer praxisbezogenen Anwendung liegt. Die Kennzahlen wurden wiederum durch eine Kreuzvalidierung berechnet.



*Abbildung 26: Vorhersage des Phoslite-Gehaltes mit Hilfe des erstellten chemometrischen Modells*

Tabelle 8: Kennzahlen für das Phoslite-Modell (grün: ausgewählte Faktorenanzahl)

Faktoren	R <sup>2</sup> (%)	PRESS (Gew.%)	SECV (Gew.%)	Bias (Gew.%)
1	97.7	66.5	1.2	-0.1293
2	97.6	53.3	1.1	0.0730
3	97.3	59.6	1.2	0.0468

Wie in Tabelle 8 und Abbildung 26 ersichtlich, liefert das berechnete chemometrische Modell mit 2 Faktoren sehr gute Korrelationswerte bei geringem Bias. Nach Durchführung der Kreuzvalidierung berechnet sich ein Bestimmtheitsmaß von 97,6 % bei einem durchschnittlichen Fehler von 1,1 Gew.%. Mit diesen Werten und durch den geringen Bias ist eine quantitative Bestimmung des Phoslitegehaltes uneingeschränkt möglich. Die Faktorenanzahl von 2 stellt das Optimum für ein chemometrisches Modell dar. Es ist außerdem anzumerken, dass der 20 Gew.% Wert, verglichen mit den anderen Werten, etwas deutlicher abweicht. Dies könnte an einer kleinen Unregelmäßigkeit bei der Erstellung der Probenplatte liegen. Da der untersuchte Bereich nur einen Durchmesser von 1,5 mm abdeckt, ist eine nicht perfekte Verteilung in genau diesem Bereich durchaus möglich, was zu einer Abweichung von den geplanten 20 Gew.% geführt haben könnte. Der Wert wurde allerdings nicht als Ausreißer gekennzeichnet, da die Berechnung der Mahalanobis Distanz mit einem Schwellwert von 3 diesbezüglich keine eindeutige Erkennung zum Vorschein brachte und die Modellgüte insgesamt trotzdem als sehr gut bezeichnet werden kann. Wie Tabelle 8 zeigt wären auch Modelle mit anderer Faktorenanzahl möglich, allerdings wurde das Modell mit 2 Faktoren, aufgrund der Berücksichtigung aller Kennzahlen, ausgewählt.

### PP-g-MA – Polypropylen funktionalisiert mit Maleinsäureanhydrid

Bei diesem Materialtyp handelte es sich um ein Polypropylen, welches mit Maleinsäureanhydrid funktionalisiert wurde. Verwendet wird dieses Material hauptsächlich als Polaritätsvermittler zur besseren Verteilung des polaren Nanoclays in unpolaren Kunststoffen. Der Anteil des Maleinsäureanhydrids liegt bei 1 Gew.%.

Der Wellenlängenbereich wurde analog zu den bereits erwähnten Beispielen (z.B. Melamin, Magnesiumhydroxid) ausgewählt.

Bei der Berechnung der chemometrischen Modelle wurde als Spektraldatenaufbereitung wiederum eine Standard Normal Variate Transformation (SNV) verwendet, um die unterschiedlichen Weglängen, aufgrund der unterschiedlichen Maleinsäureanhydridanteile, beim Durchstrahlen der Probe, zu korrigieren. Die Kennzahlen wurden wiederum durch eine Kreuzvalidierung berechnet und sind in Tabelle 9 ersichtlich.



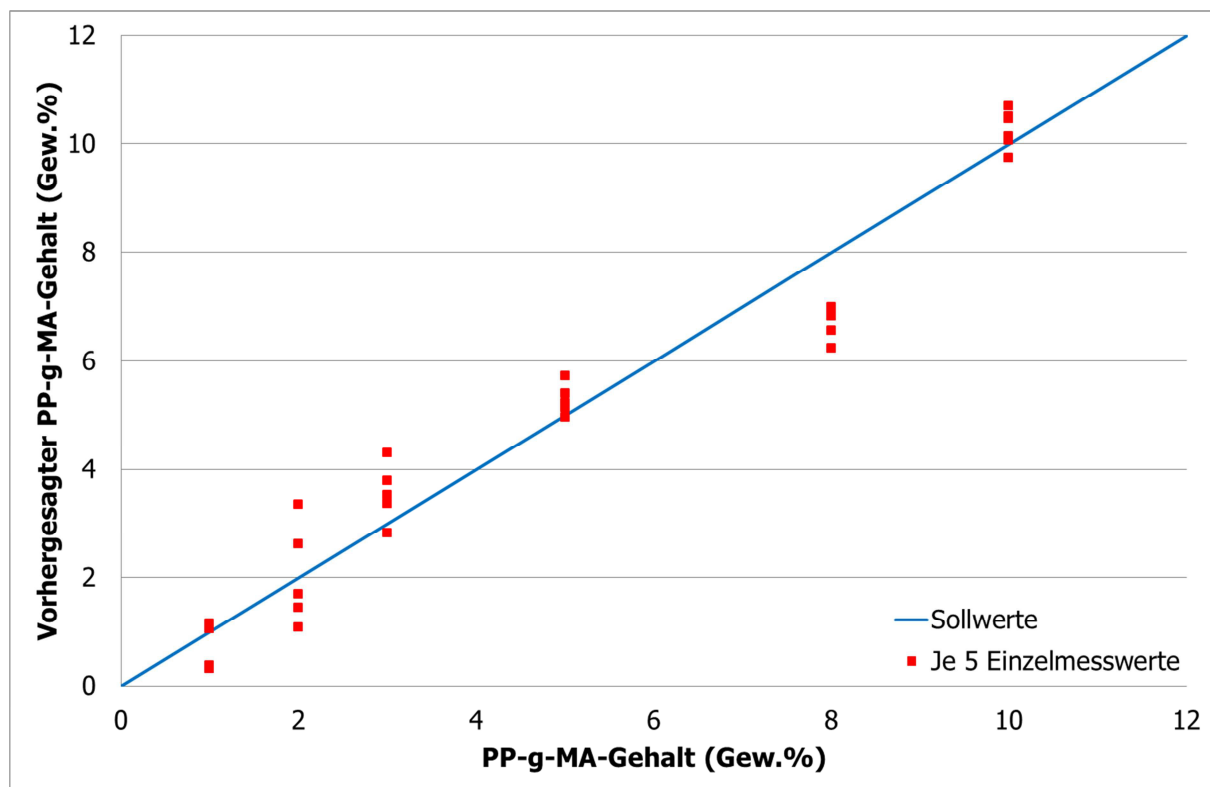


Abbildung 27: Vorhersage des PP-g-MA-Gehaltes mit Hilfe des erstellten chemometrischen Modells

Tabelle 9: Kennzahlen für das PP-g-MA-Modell (grün: ausgewählte Faktorenanzahl)

Faktoren	R <sup>2</sup> (%)	PRESS (Gew.%)	SECV (Gew.%)	Bias (Gew.%)
1	68.3	112.2	1.9	-0.2477
2	69.8	101.1	1.8	0.4215
3	75.1	99.1	1.8	0.1043
4	77.3	81.3	1.6	0.1430
5	85.6	47.0	1.3	0.1616
6	88.2	38.2	1.1	0.1509
7	90.7	30.0	1.0	0.0826
8	91.8	26.7	0.9	0.1263
9	92.1	25.7	0.9	0.1235
10	92.4	25.1	0.9	0.1350

Abbildung 27 und Tabelle 9 zeigen die Ergebnisse des berechneten chemometrischen Modells mit 9 Faktoren. Wie hier ersichtlich ist, ergeben sich sehr gute Korrelationswerte. Die Kreuzvalidierung liefert ein Bestimmtheitsmaß von 92,1 % bei einem durchschnittlichen Fehler von 0,9 Gew.%. Zusätzlich trägt der sehr geringe Bias dazu bei, dass eine quantitative Bestimmung des PP-g-MA-Gehaltes uneingeschränkt möglich ist. Ein Modell mit 10 Faktoren wäre nur geringfügig, hinsichtlich Bestimmtheitsmaß, genauer allerdings erhöht sich bei diesem wiederum der Bias wodurch das 9-Faktorenmodell ausgewählt wurde. Auffallend bei den Ergebnissen ist, dass die Werte im niedrigen Konzentrationsbereich weniger exakt

scheinen als im höheren Konzentrationsbereich. Dies könnte an geringen Inhomogenitäten der produzierten Probenplatten liegen. Unter dem Gesichtspunkt, dass der Unterschied in den Spektren vor allem durch das Maleinsäureanhydrid bewirkt wird, und dieses nur 1 Gew.% des zugegebenen PP-g-MA ausmacht, ist eine solche mögliche Inhomogenität durchaus erklärbar. Es bedeutet nämlich, dass bei einer Zugabe von 1 Gew.% PP-g-MA der Maleinsäureanhydridgewichtsanteil bei 0,01 Gew.% liegt. Diese 0,01 Gew.% sind natürlich, absolut gesehen, sehr schwierig homogen zu verteilen, wodurch die Abweichungen in diesem Bereich sehr gut erklärt werden können. Die Modellgüte kann aber insgesamt trotzdem als sehr gut bezeichnet werden. Die berechnete Mahalanobis Distanz mit einem Schwellwert von 3 lieferte keine Ausreißer.

### Zinkborat

Zinkborat ist ein weißes, in Wasser unlösliches Pulver mit einem Schmelzpunkt von 980 °C. Es wird hauptsächlich als Flammschutzmittel in Kunststoffen, Textil- und Zelluloseprodukten verwendet. Außerdem kommt es in Farben, als Antidripping Mittel und als Fungizid zum Einsatz.

Bei der Berechnung der chemometrischen Modelle wurde auch hier die Standard Normal Variate Transformation (SNV) durchgeführt. Durch die unterschiedliche Beschaffenheit der Proben aufgrund der Zinkboratgehalte kommt es wiederum zu unterschiedlichen Weglängen beim Durchstrahlen der Probe und zusätzlichen Streueffekte an den Füllstoffpartikeln, die mit der SNV korrigiert werden. Durch die Kreuzvalidierung ergeben sich die notwendigen Kennzahlen zur Bewertung der Güte des Modells.

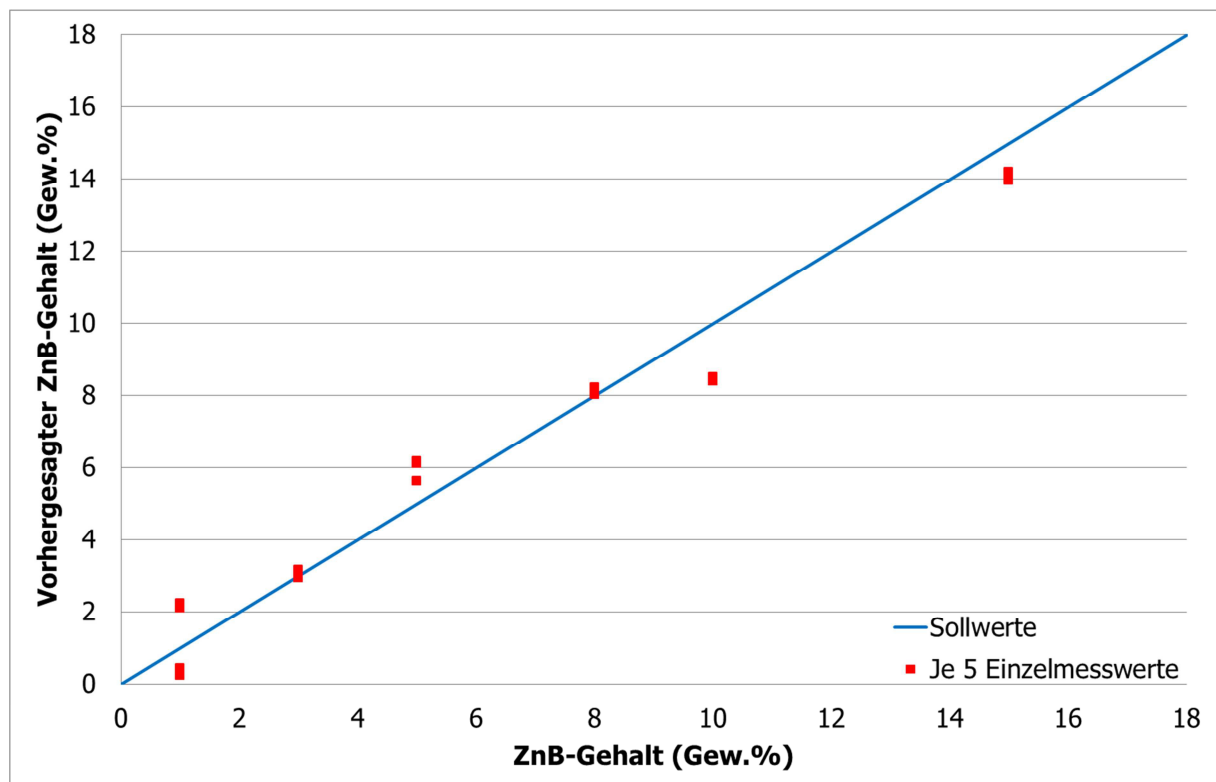


Abbildung 28: Vorhersage des Zinkboratgehaltes mit Hilfe des erstellten chemometrischen Modells

Tabelle 10: Kennzahlen für das Zinkborat Modell (grün: ausgewählte Faktorenanzahl)

Faktoren	R <sup>2</sup> (%)	PRESS (Gew.%)	SECV (Gew.%)	Bias (Gew.%)
1	67.3	225.0	2.7	0.6343
2	93.0	66.4	1.5	0.3528
3	95.8	42.8	1.2	0.4530
4	96.1	35.0	1.1	0.3544
5	96.3	30.8	1.0	0.2836
6	96.4	28.3	1.0	0.2407
7	96.8	25.7	0.9	0.2403
8	96.9	24.7	0.9	0.2277
9	96.9	24.9	0.9	0.2287
10	96.9	25.0	0.9	0.2274

Die Abbildung 28 und auch Tabelle 10 zeigen die Güte des berechneten chemometrischen Modells mit einer Anzahl von 6 Faktoren. Auch bei diesem erstellten Modell ergeben sich sehr gute Korrelationswerte. Nach Durchführung einer vollständigen Kreuzvalidierung errechnet sich ein Bestimmtheitsmaß von 96,4 % bei einem durchschnittlichen Fehler von 1 Gew.%. Zusätzlich zeigt der geringe Bias, dass es sich bei dem erstellten Modell um ein sehr stabiles handelt, mit dem eine quantitative Bestimmung des Zinkboratgehaltes uneingeschränkt möglich ist. Wie Tabelle 10 zeigt wäre auch ein Modell mit 7 oder 8 Faktoren möglich, allerdings ist die Verbesserung in den Werten der Kreuzvalidierung sehr gering. Auffallend hier ist die Abweichung des Modelles bei einem Konzentrationsbereich von 1 Gewichtsprozent. Dies könnte an geringen Inhomogenitäten bei der Produktion der untersuchten Platten liegen. Die Modellgüte kann aber insgesamt trotzdem als sehr gut bezeichnet werden, da auch die mit der Software GRAMS durchgeführte Berechnung der Mahalanobis Distanz, bei einem Schwellwert von 3, keine Ausreißer zeigte.

### Untersuchung von PVC Polymernanocomposites

Bei diesen untersuchten Nanocomposites wurden zwei unterschiedliche, auf Montmorillonit basierende, Schichtsilikate verwendet, die zu den flächenförmigen Partikeln zählen und ein Aspektverhältnis von bis zu 1000 aufweisen. Es handelt sich hierbei in beiden Fällen um ein Dreischichtsilikat mit zwei Tetraeder- und einer Oktaederschicht. Die Handelsbezeichnung für die beiden verwendeten Schichtsilikate sind Cloisite 30B und Cloisite Na<sup>+</sup>. Das Cloisite 30B ist mit einem quartären Ammoniumsalz oberflächenmodifiziert, um den Abstand der einzelnen Schichten zueinander zu vergrößern und somit das Eindringen der Polymerketten zwischen die Schichten zu erleichtern. Das Cloisite Na<sup>+</sup> ist hingegen unbehandelt. Beide Typen können über die Firma Rockwood Additives bezogen werden.

Die PVC Mischungen wurden an der Tomas Bata Universität in Zlin hergestellt. Zur Erstellung der Compounds wurde das PVC Neralit 652 von Spolana Neratovice verwendet. Zusätzlich kamen zwei unterschiedliche Verfahren zum Einsatz. Es wurde auf der einen Seite der Ko-Kneiter der Firma Buss MKS 30 (siehe Abbildung 29 links) auf der anderen Seite wurde das Zwei-Walzen Walzwerk W100T der Firma Dr. Collin GmbH (siehe Abbildung 29 rechts) verwendet, um die Schichtsilikate in die Matrix einzuarbeiten. Die unterschiedlichen Verfahren wurden gewählt um beurteilen zu können, welche Methode zur Erzeugung von

#### 4. Experimentelle Untersuchungen

PVC-Nanocomposites besser geeignet ist. Es wurden deshalb zwei unterschiedliche Verfahren verwendet, da man vor Start der Untersuchungen nicht abschätzen konnte, bei welcher Methode die Einarbeitung homogener geschieht. Für die durchgeführten spektralen Messungen ist dies aber nur bedingt von Interesse. Das Ziel der Untersuchungen für diese Dissertation war es, die gewichtsmäßige Quantifizierung eines Füllstoffs, dessen Partikel kleiner sind als die Wellenlänge die bei der Nahinfrarotspektroskopie verwendet wird, zu realisieren. Zusätzlich sollte untersucht werden, ob die Beschichtung hierbei eine Rolle spielt. Die bei der Herstellung eingestellten Prozessparameter sind in Tabelle 11 dargestellt.



Abbildung 29: Kunststoffverarbeitungsmaschinen die zur Herstellung der PVC-Nanocomposites verwendet wurden (links: MKS 30 Buss Ko-Knetter, rechts: Zwei-Walzen Walzwerk W100T)

Tabelle 11: Prozessdaten bei der Herstellung der PVC-Nanocomposites

Buss KO-Knetter MKS 30			Zweiwalzen Kalandar W 100 T		
Temperatur Zone 1	130	°C	Walzentemperatur	160	°C
Temperatur Zone 2	140	°C	Walzengeschwindigkeit	100	bar
Temperatur Zone 3	160	°C	Walzdauer	20	min
Temperatur Zone 4	160	°C	Walzenabstand	500	µm
Drehzahl	80	U/min	Walzendurchmesser	100	mm
Schneckendurchmesser	30	mm	Walzenbreite	210	mm
Länge	540	mm	Walzengeschwindigkeit	20	U/min

Die hergestellten PVC-Nanocomposites wurden hinsichtlich des Gewichtsanteils des Nanofüllstoffes charakterisiert. Der Gewichtsanteil lag hierbei zwischen 0 und 20 Gew.%. Die genaue Zusammensetzung kann Tabelle 12 entnommen werden.

*Tabelle 12: Gewichtsanteile der einzelnen Schichtsilikate im untersuchten PVC*

Verwendetes Schichtsilikat	Gewichtsanteile (Gew.%)
Cloisite 30B	0; 0,5; 1; 3; 5; 10; 15; 20
Cloisite Na <sup>+</sup>	0; 0,5; 1; 3; 5; 10; 15; 20

#### **PVC-Cloisite 30B**

Für die Herstellung der PVC Cloisite 30B Nanocomposites wurde der weiter oben beschriebene Buss Ko-Kneiter verwendet.

Um den Wellenlängenbereich für eine Grobauswahl einzuschränken, wurde wie bei den anderen Bestandteilen vorgegangen. Es wurde ein Spektrum des reinen PVCs als Hintergrund und ein Spektrum mit 20 Gew.% Cloisite 30B verwendet. Unter gleichzeitiger Zuhilfenahme der ersten Korrelationsberechnung in Abhängigkeit der Wellenlänge wurde der Spektralbereich optimal angepasst.

Bei der Berechnung des chemometrischen Modelles wurde die trendbezogene Standard Normal Variate Transformation (SNV) durchgeführt. Durch die unterschiedliche Beschaffenheit der Proben, aufgrund der unterschiedlichen Zusammensetzung, kommt es wiederum zu unterschiedlichen Weglängen beim Durchstrahlen der Probe und zusätzlichen Streueffekte, die mit der SNV sehr gut korrigiert werden können. Durch die Kreuzvalidierung ergeben sich die notwendigen Kennzahlen zur Bewertung der Güte des Modells.

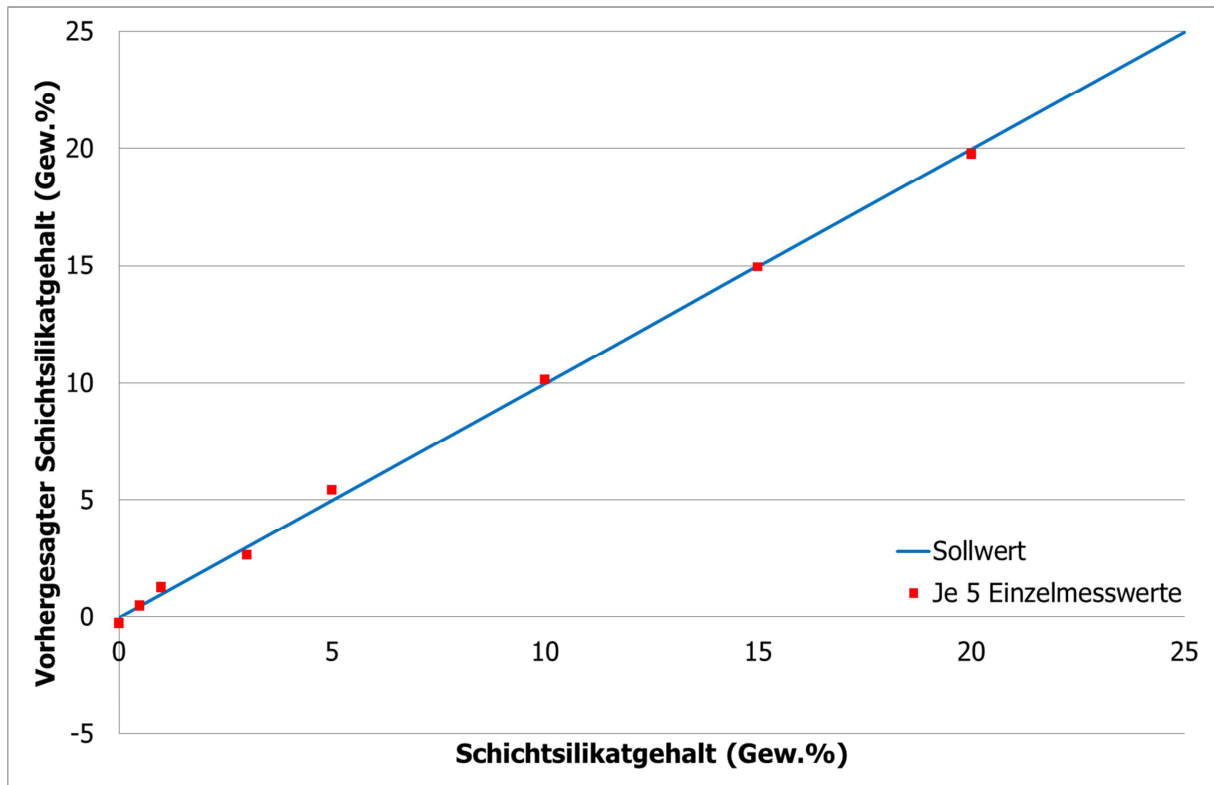


Abbildung 30: Vorhersage des Schichtsilikatgehaltes (Cloisite 30B) mit Hilfe des erstellten chemometrischen Modells

Tabelle 13: Kennzahlen für das Schichtsilikat (Cloisite 30B) Modell (grün: ausgewählte Faktorenanzahl)

Faktoren	R <sup>2</sup> (%)	PRESS (Gew.%)	SECV (Gew.%)	Bias (Gew.%)
1	99.9	2.8	0.3	0.0189
2	99.8	4.8	0.3	-0.0092
3	99.7	6.5	0.4	-0.0109

Die Abbildung 30 und auch Tabelle 13 zeigen die Güte des berechneten chemometrischen Modells mit einem verwendeten Faktor. Dieses Modell zeigt hervorragende Korrelationswerte. Die vollständige Kreuzvalidierung berechnet ein Bestimmtheitsmaß von 99,9 % bei einem durchschnittlichen Fehler von 0,3 Gew.%. Zusätzlich zeigt der extrem geringe Bias, dass es sich bei dem erstellten Modell um ein sehr stabiles handelt, mit dem eine quantitative Bestimmung uneingeschränkt möglich ist. Wie zusehen ist führen mehr Faktoren zu keiner Genauigkeitserhöhung. Zusätzlich wurde mit der Software GRAMS die Berechnung der Mahalanobis Distanz durchgeführt, die bei einem Schwellwert von 3 keinen Ausreißer zeigte (Kapitel 2.3.7).

### PVC-Cloisite Na<sup>+</sup>

Für die Herstellung der PVC Cloisite Na<sup>+</sup> Nanocomposites wurde hier das weiter oben beschriebene Zweiwalzen Walzwerk verwendet. Die Verarbeitungsparameter können Tabelle 11 entnommen werden.

#### 4. Experimentelle Untersuchungen

Wie bereits bei den zuvor dargestellten Untersuchungen erwähnt, wurde der Wellenlängenbereich durch eine Grobauswahl eingeschränkt. Unter Zuhilfenahme der Korrelationsvorbereitung in Abhängigkeit der Wellenzahl wurde der Spektralbereich in weiterer Folge sehr gut angepasst.

Eine trendbezogene Standard Normal Variate Transformation wurde bei der Erstellung der chemometrischen Modelle bei Untersuchung dieser Proben verwendet. Durch die unterschiedliche Beschaffenheit sowie Zusammensetzung der einzelnen Nanocomposites entstehen unterschiedliche Weglängen beim Durchstrahlen der einzelnen Probe. Zusätzlich kommt es zu Streuungseffekten, die mit der SNV hervorragend korrigiert werden. Die Kreuzvalidierung liefert wiederum die notwendigen Kennzahlen.

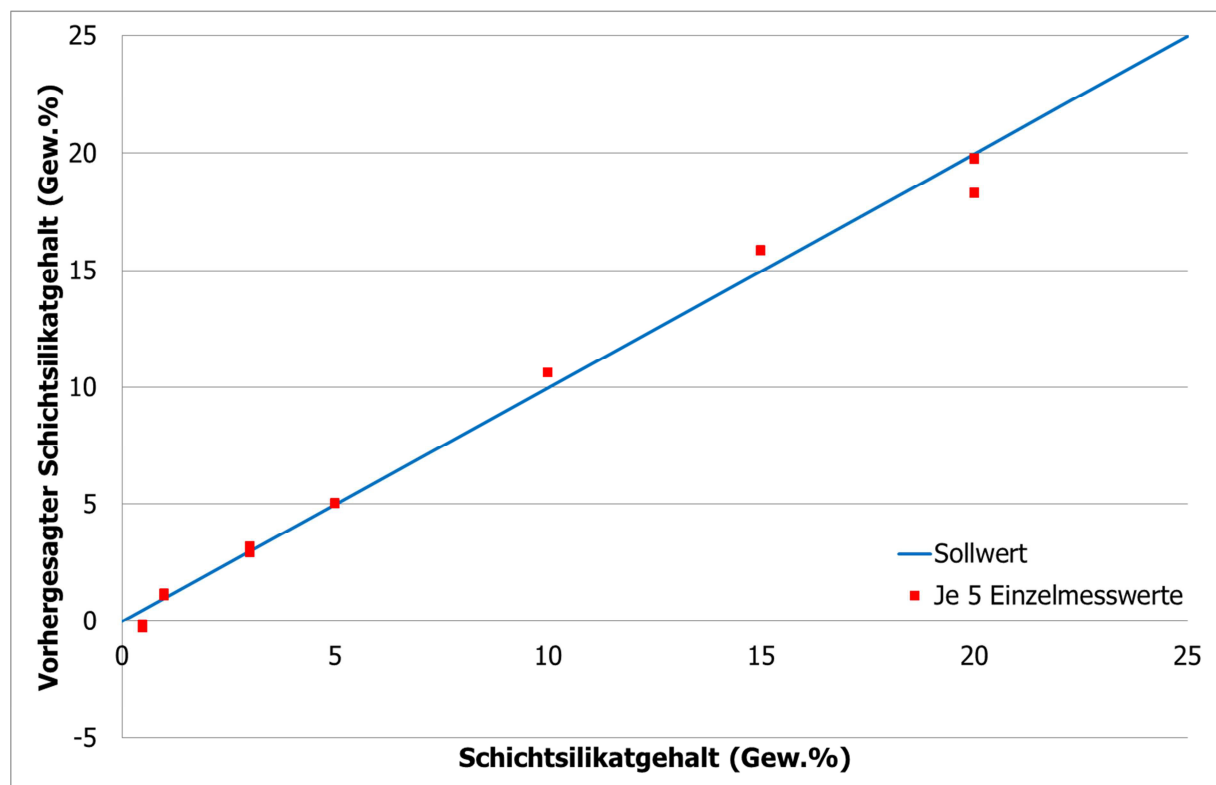


Abbildung 31: Vorhersage des Schichtsilikatgehaltes (Cloisite Na<sup>+</sup>) mit Hilfe des erstellten chemometrischen Modells

Tabelle 14: Kennzahlen für das Schichtsilikat (Cloisite Na<sup>+</sup>) Modell (grün: ausgewählte Faktorenanzahl)

Faktoren	R <sup>2</sup> (%)	PRESS (Gew.%)	SECV (Gew.%)	Bias (Gew.%)
1	98.7	22.8	0.8	0.1025
2	97.6	41.4	1.1	0.0847
3	97.2	47.7	1.2	0.1546

Die Abbildung 31 und auch Tabelle 14 zeigen die Güte des berechneten chemometrischen Modells mit einem verwendeten Faktor. Dieses Modell zeigt hervorragende

Korrelationswerte. Die vollständige Kreuzvalidierung berechnet ein Bestimmtheitsmaß von 98,7 % bei einem durchschnittlichen Fehler von 0,8 Gew.%. Außerdem zeigt der berechnete Bias, dass es sich bei dem erstellten Modell um ein sehr stabiles handelt, mit dem eine quantitative Bestimmung des Schichtsilikatanteils möglich ist. Zusätzlich wurde mit der Software GRAMS die Berechnung der Mahalanobis Distanz (Schwellwert 3) durchgeführt, die wiederum keinen Ausreißer zeigte.

Die Ergebnisse der beiden untersuchten Schichtsilikattypen zeigen, dass die Beschichtung des Füllstoffes keine Auswirkung auf die Detektierbarkeit hat. Vergleicht man die Ergebnisse der beiden Schichtsilikattypen untereinander, so sind die Ergebnisse nahezu gleich. Geringfügige Unterschiede in der Homogenität könnten sowohl vom Material als auch vom unterschiedlichen Prozess kommen. Eine eindeutige Aussage ist anhand der vorliegenden Daten nicht möglich. Die Ergebnisse sind aber sehr positiv zu werten, da Schichtsilikate schwieriger einzuarbeiten sind, als dies bei herkömmlichen, makroskaligen Füllstoffen der Fall ist. Diese Behauptung kann dadurch untermauert werden, dass der Cloisite 30B Typ zusätzlich organisch beschichtet ist, damit die Polymerketten leichter zwischen die Schichtsilikatstapel eindringen und diese voneinander trennen können, was wiederum zu einer homogenen Verteilung führt. Diese Eindringphase der Polymerketten ist auf der einen Seite abhängig von der aufgetragenen Scherung und auf der anderen Seite abhängig von der Zeit, wie lange die Scherung wirkt, also der Verweilzeit.

Der Schichtsilikattyp Cloisite 30B wurde zusätzlich noch am Zweiwalzen Walzwerk in unterschiedlichen Prozentsätzen eingearbeitet. Außerdem wurde der Schichtsilikattyp Cloisite Na<sup>+</sup> am Buss Ko-Knetter in unterschiedlichen Anteilen beigemischt. Die Ergebnisse der Untersuchungen können im Anhang nachgelesen werden.

#### **Zusammenfassung Bestimmung von Bestandteilen**

Wie die durchgeführten spektroskopischen Untersuchungen in diesem Kapitel eindrucksvoll zeigten, ist es sehr gut möglich, Konzentrationen von makro- aber auch nanoskaligen Füllstoffen und Additiven mit Hilfe von chemometrischen Modellen zu überwachen. Es zeigte sich hierbei, dass das Bilden von Absorptionsspektren in Verbindung mit einer programminternen Vorkorrelationsberechnung in Abhängigkeit des Wellenzahlbereichs als besonders geeignet erscheint, um den für die Korrelation der spektroskopischen Daten mit den Konzentrationen der einzelnen Füllstoffe und Additive geeigneten Wellenzahlbereich auszuwählen. Obwohl alle Füllstoffe quantitativ charakterisierbar waren, waren Unterschiede in der Güte der einzelnen Modelle zwar erkennbar, jedoch können diese als marginal betrachtet werden. Die kleinen Unterschiede liegen daran, dass eine homogene Dispergierung der einzelnen Additive und Füllstoffe in der Polymermatrix nicht immer vollständig möglich ist, was allerdings mit der Messmethodik an sich nichts zu tun hat. Dieser Umstand gepaart mit der sehr kleinen Messfläche der Nahinfrarotmesssonde, führt in weiterer Folge zu Bereichen, in denen die Konzentration geringfügig vom eingewogenen Konzentrationswert abweicht. Diese Bereiche wurden, sofern optisch erkennbar, ausgespart, wodurch grobe Abweichungen verhindert werden konnten. Da an 4 unterschiedlichen Stellen gemessen wurde konnten diese lokalen Inhomogenitäten zusätzlich reduziert werden. Allerdings können diese nie hundertprozentig ausgeschlossen werden und blieben, zu einem geringen Anteil trotzdem bei vielen Proben in den chemometrischen Modellen präsent. Dies



führt zu einer, in den hier dargestellten Fällen aber marginalen, Reduktion der Güte des Modells.

Dieser im letzten Absatz beschriebene Sachverhalt, führt allerdings zu einer wertvollen, insbesondere für Compoudeure und Masterbatcherzeuger interessanten Anwendungsmöglichkeit. Wird eine genaue Kalibrierung durch eine sehr genauen Messmethode zur Charakterisierung der vorliegenden Konzentration am Messpunkt als Referenzwerte für die einzelnen Spektren möglich, kann es mit einer geeigneten Messsonden mit breiterem Messfenster möglich werden, Konzentrationsinhomogenität während der Verarbeitung im Prozess zu detektieren. Da mit dem breiteren Messfenster der gesamte Materialfluss überwacht wird, wäre es denkbar die Konzentrationswerte über den gesamten Strom darzustellen. Es ist natürlich auch denkbar, dies mit mehreren Messsonden durchzuführen. Ein solcher Messaufbau würde es ermöglichen den Prozess dahingehend anzupassen, eine optimale Dispergierung zu erreichen. Außerdem hätte man die Möglichkeit prozesstechnisch auf die Chargenschwankungen zu reagieren (z.B. Erhöhung der Scherung und Verweilzeit) und den Prozess dahingehend zu steuern, dass die Homogenität immer konstant gehalten werden kann. Abschließend kann man also festhalten, dass eine solche Qualitätskontrolle der Konzentration einzelner Additive vor allem auch bei schwer dosierbaren Füllstoffen, aber auch schwer dispergierbaren Additiven von großem Vorteil wäre.

#### **4.2.2 Korrelation von Materialeigenschaften**

Wie aus den vorangegangenen Kapiteln ersichtlich ist die Nahinfrarotmethode hervorragend dafür geeignet, die chemische Zusammensetzung einer Probe quantitativ und qualitativ zu bestimmen. Es ist allerdings auch so, dass viele Materialeigenschaften von der chemischen Zusammensetzung, der Lage und Struktur einzelner Stoffe oder Zusatzstoffe und ähnlicher Einflussfaktoren abhängen, die sich in den Nahinfrarotspektren widerspiegeln. Im folgenden Kapitel soll die Möglichkeit der Bestimmung verschiedenster kunststoffspezifischer Materialeigenschaften mit Hilfe der NIR Spektroskopie beleuchtet werden. Als Fallbeispiel wurden hier polymere Nanocomposites auf Basis von Schichtsilikat ausgewählt, da bei dieser Materialklasse nicht nur aufgrund der Zusammensetzung, sondern auch aufgrund der Verarbeitung sehr unterschiedliche Materialeigenschaften erzielbar sind und in diesem Bereich der Bedarf einer Qualitätskontrolle aus diesen Gründen sehr hoch ist.

Einleitend soll erwähnt werden, dass die untersuchten schichtsilikatbasierten Nanocomposites zu jenen Nanofüllstoffen in der Kunststofftechnik zählen, die am häufigsten verwendet werden. Dies ist auf der einen Seite begründet durch das hohe Potential Eigenschaften zu verbessern, die gute Verfügbarkeit und durch den relativ niedrigen Preis verglichen mit anderen Nanofüllstoffen. Die Ausgangsform des Schichtsilikates ist ein agglomerierter Stapel von Plättchen, die im Bereich von Mikrometern liegen, weshalb sie auch gesundheitlich weitgehend unbedenklich sind. Diese anorganischen Partikel haben einen beweglichkeitseinschränkenden Effekt auf die Polymerketten, wie auch einen verstärkenden Effekt auf die Polymermatrix. Durch diesen Umstand werden mit Schichtsilikaten Eigenschaften wie Elastizitätsmodul, Zugfestigkeit oder aber auch Barriereigenschaften verbessert. Die Höhe der Verstärkung hängt vor allem von der Lage und Struktur der Silikatplättchen in der Polymermatrix ab. Zahlreiche Messungen wurden

daher durchgeführt, um die ausgeformte Struktur (Interkalierung oder Exfolierung) oder die Homogenität des Füllstoffes an sich zu beschreiben bzw. sichtbar oder messbar zu machen [50]. Diese Messungen beinhalten REM (Rasterelektronenmikroskopie), TEM (Transmissionselektronenmikroskopie), SAXS (Röntgenkleinwinkelstreuung), mechanische Methoden wie Zugversuch und dehnreologische Untersuchungen. Allerdings sind diese Methoden alle sehr zeitintensiv, da die meisten nur offline verwendet werden können und zusätzlich hohe Kosten verursachen. Dies liegt häufig auch an der Tatsache, dass die Probenvorbereitung für diese Untersuchungen sehr zeitintensiv ist. So ist beispielsweise für eine TEM Untersuchung ein Micro- oder Nanotomschnitt notwendig. Die Herstellung eines solchen Schnittes dauert in der Regel mindestens 8 Stunden. Im Folgenden soll nun gezeigt werden, dass diese Eigenschaften mit Hilfe der Nahinfrarotspektroskopie untersuchbar bzw. überwachbar sind, wodurch diese zeit- und kostenintensiven Methoden nach erfolgreicher Modellierung nicht mehr notwendig sind.

Für die Untersuchungen wurden zwei unterschiedliche Polypropylentypen verwendet, die sich vor allem hinsichtlich des MFRs (melt flow rate) unterscheiden. Dies ist deswegen wichtig, da der MFR Aussagen über die Zähigkeit des Polymers liefert. Je zäher das Material, desto besser lässt sich die Scherung auf den Füllstoffpartikel übertragen, wodurch unterschiedliche Strukturen erzielt werden. Das erste Polypropylen war das 575P der Firma Sabic mit einem MFR von 10,5 g/10 min (230 °C/2,16 kg). Das andere PP war der Typ Moplen HP420 der Firma Lyondell Basell Industries mit einem MFR von 8 g/10 min (230 °C/2,16 kg). Als Schichtsilikat wurde das Cloisite 20A der Firma Southern Clay verwendet, welches mit einem Ammoniumsalz beschichtet ist, um den Abstand der einzelnen Schichten zu erhöhen und somit das Trennen während der Verarbeitung zu erleichtern. Der Gewichtsprozentbereich lag bei 0 bis 6 Gewichtsprozent. Um gute Wechselwirkung zwischen dem unpolaren Polypropylen und dem polaren Nanofüllstoff zu erzielen, wurde zusätzlich ein Compatibilizer (PP gefropft mit Maleinsäureanhydrid, Polybond 3200, Crompton), im Weiteren als PP-g-MA bezeichnet, verwendet [50].

Die Produktion der Nanocomposites wurde in Zusammenarbeit mit der Universität von Bradford durchgeführt. Dort wurde ein Minimixer entwickelt, der aufgrund unterschiedlicher Verarbeitungsparameter möglichst unterschiedliche Strukturen und Eigenschaften der Nanocomposites erzielen sollte. Es konnten sehr hohe Scherungen und Dehnungen erzeugt werden, um die agglomerierten Schichtsilikatstapel voneinander zu trennen und in einzelne Plättchen aufzuteilen. Um alle wichtigen Parameter, Freiheitsgrade und Wechselwirkungen entscheidend berücksichtigen zu können, wurde ein teilfaktorieller Versuchsplan für sechs Einflussgrößen (einem Viertel der Versuche sowie zwei Zentralpunkte) aufgestellt. Zusätzlich wurden drei Versuchspunkte eingeführt, bei denen kein Schichtsilikat zugeführt wurde. Dadurch ergeben sich 21 unterschiedliche Einstellungen. Der Versuchsplan (siehe Tabelle 15) wurde mit dem Programm Design-Expert 7.0 von Stat-Ease erstellt [50].

Die in [50] durchgeführten Untersuchungen zeigten unter anderem auch, dass eine Charakterisierung mit den oben erwähnten Methoden (TEM, SAXS usw.) sehr zeit- und kostenintensiv war. Daher war es das Ziel zu versuchen, die Eigenschaften der erstellten Nanocomposites mit NIR näher zu untersuchen. Das ist auf der einen Seite interessant, da nach erfolgreicher chemometrischer Modellierung die Untersuchungen schneller erfolgen können. Auf der anderen Seite ist es bei erfolgreicher Durchführung möglich, die sonst

aufwendig zugänglichen Eigenschaften (mechanische oder strukturelle) direkt bei der Produktion im Sinne einer Qualitätskontrolle zu überwachen. Da schichtsilikatbasierte Nanocomposites, wie bereits erwähnt, sehr empfindlich auf die Verarbeitungsparameter reagieren und dadurch unterschiedliche Eigenschaften entstehen, ist eine solche Überwachung vom großem Vorteil.

Wie bereits gezeigt wurde ist es möglich, mit Hilfe von NIR, Bestandteile, auch jene im Nanobereich, erfolgreich zu charakterisieren. Die hier durchgeführten Untersuchungen zielen darauf ab zu klären, ob sich auch strukturelle Unterschiede oder mechanische Eigenschaften der Nanocomposites in den Spektren mit hinreichender Genauigkeit abbilden.

*Tabelle 15: Versuchsplan für die unterschiedlichen Nanocomposites [50]*

Probe	Drehzahl (rpm)	Verweilzeit (min)	Temperatur (°C)	Schichtsilikat (Gew.%)	Compatibilizer (Gew.%)	MFR (g/10min 230 °C/ 2.16 kg)
1	60	8	190	6	2	8
2	20	2	190	6	2	10.5
3	60	8	230	2	6	8
4	60	2	190	6	6	10.5
5	20	8	190	2	6	10.5
6	20	8	190	6	6	8
7	60	8	230	6	6	10.5
8	20	2	230	2	6	10.5
9	20	2	230	6	6	8
10	20	8	230	2	2	8
11	40	5	210	4	4	8
12	20	8	230	6	2	10.5
13	60	8	190	2	2	10.5
14	60	2	230	6	2	8
15	20	2	190	2	2	8
16	60	2	190	2	6	8
17	40	5	210	4	4	10.5
18	60	2	230	2	2	10.5
19	20	2	190	0	2	8
20	40	5	210	0	4	8
21	60	8	230	0	6	10.5

Die Nahinfrarotuntersuchungen wurden an Platten mit einer Dicke von 2 mm durchgeführt, wobei wiederum die hydraulische Vakuumpresse Collin 200 PV zum Einsatz kam.

Die für die chemometrische Modellierung notwendigen mechanischen Kennzahlen wurden nach ISO 527-1 1996 mit Hilfe eines Universalprüfgerätes Instron 5564 und einem Extensometer bei einer Prüfgeschwindigkeit von 50 mm/min ermittelt. Es wurden für jede Prüfung mindestens 5 Probekörper verwendet.

Für die Analyse der Struktur der Nanocomposites wurden SAXS und TEM Untersuchungen durchgeführt. Zur Bestimmung des interpartikulären Abstands zwischen den Schichtsilikatplättchen wurde ein Philips X'Pert Type PW3040 verwendet. Für die Transmissionselektronenmessungen wurden zuerst Nanotome mit einer Dicke von 50 - 70 nm unter zur Hilfenahme eines DiATOME Diamandschneiders erzeugt. Die TEM Bilder wurden mit einem Philips CM100 TEM aufgenommen.

Die rheologischen Untersuchungen wurden durchgeführt, um Einblicke in das Scher- und Fließverhalten der Nanocomposites zu gewinnen und zu sehen, ob dieses Verhalten sich in den NIR Spektren widerspiegelt. Die Analyse wurde mit Hilfe eines Gemini™ 200 Advanced Rheometer von Malvern Instruments durchgeführt. Als Messaufbau wurde die Platte-Platte Konfiguration gewählt und ein Scherbereich von 0,01 bis 100 s<sup>-1</sup> untersucht.

Generell wurden einzelne Proben nur dann entfernt, wenn sie die Qualität des erstellten chemometrischen Modells signifikant reduzierten. Dies wurde dann gemacht, wenn die Mahalanobisdistanz bei einem Schwellwert von 3 die Werte als Ausreißer deklarierte. Aufgrund der Tatsache, dass die Messung der Eigenschaften und die Messung der NIR Spektren an unterschiedlichen Proben und auch unterschiedlichen Verarbeitungsladungen erfolgten, war dieses Vorgehen notwendig und sinnvoll. Ein Ausschluss hilft, da einige Materialeigenschaften sehr sensibel gegenüber geringen Änderungen in den Prozessparametern (z.B. Temperatur) reagieren, was zu Abweichungen einzelner Messungen vom wahren Wert führen kann. Solche Proben mit in die chemometrische Modellierung zu nehmen, kann zu nicht korrelierenden Spektren, weniger genauen Modellen und letztendlich zu Fehlinterpretationen führen.

#### **Ergebnisse der Korrelation mit der Zugfestigkeit**

Das Charakterisieren von mechanischen Eigenschaften ist in Hinblick auf eine inline Qualitätskontrolle von hoher Bedeutung. Wie bereits in Kapitel 3.3 erwähnt, ergeben sich damit immense Vorteile in der Produktion.

Um eine sehr gute Korrelation der Zugfestigkeit mit den gemessenen NIR Spektren zu erzielen, wurde eine trendbezogene SNV durchgeführt. Da das Abbilden von Eigenschaften von sehr vielen Faktoren abhängt, wurde eine Faktorenanzahl von 6 gewählt. Diese Zahl kann für die sehr komplexe Problemstellung durchaus als gering bezeichnet werden. Die Vorgehensweise wurde hier wieder analog wie bei den Bestandteilen gewählt. Es wurde hier, um den Wellenlängenbereich für eine Grobauswahl einzuschränken, ein Absorptionsspektrum erstellt, was die Unterschiede in den Spektren verdeutlicht (siehe Gleichung ( 70 )). Dafür wurden zwei Proben, Probe 6 und Probe 16, ausgewählt, die sich in allen untersuchten Eigenschaften möglichst deutlich voneinander unterscheiden. Außerdem wurde wiederum die programminterne Erstkorrlation in Abhängigkeit von der Wellenzahl berechnet. Diese Methode hilft zusätzlich die Auswahl der Bereiche zu optimieren.

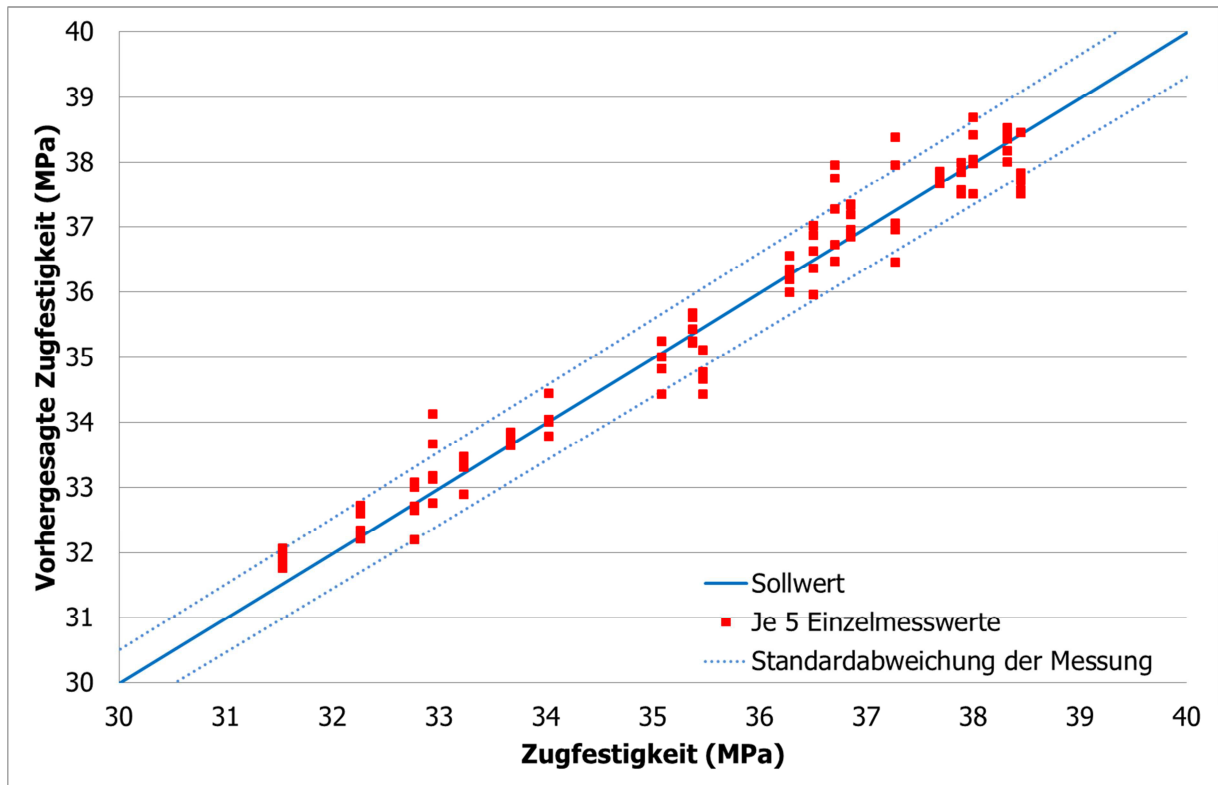


Abbildung 32: Vorhersage der Zugfestigkeit mit Hilfe des erstellten chemometrischen Modells

Tabelle 16: Kennzahlen für das Zugfestigkeitsmodell (grün: ausgewählte Faktorenanzahl)

Faktoren	R <sup>2</sup> (%)	PRESS (MPa)	SECV (MPa)	Bias (MPa)
1	41.2	275.6	1.7	-0.015
2	75.6	113.0	1.1	-0.029
3	79.7	93.9	1.0	-0.030
4	84.3	72.9	0.9	-0.024
5	95.2	22.3	0.5	-0.023
6	95.9	19.1	0.4	-0.024
7	95.6	20.3	0.5	-0.018
8	95.3	22.0	0.5	-0.018
9	94.2	27.0	0.5	-0.004
10	93.0	33.2	0.6	-0.009

Wie bereits in Tabelle 16 und Abbildung 32 zu erkennen ist, muss die Faktorenanzahl bei der chemometrischen Modellierung von physikalischen Eigenschaften im Vergleich zur Bestimmung von den meisten Bestandteilen erhöht werden. Dies ist verständlich, da physikalische Eigenschaften von sehr vielen Parametern beeinflusst werden. Im aktuellen Beispiel dieser Nanocomposites zeigt sich, dass die untersuchten Eigenschaften auch von den Prozessparametern abhängen. Der Umstand, dass die NIR Spektren offline an anderen, ähnlichen Probenkörper gemessen wurden, führt zu einer Erhöhung der allgemeinen Streuung, wie man in Abbildung 32 sehen kann. Das erstellte Modell mit 6 Faktoren liefert aber mit einem Bestimmtheitsmaß von 95,9 % bei einem durchschnittlichen Fehler von

0,4 MPa sehr gute Kennwerte. Der durchschnittliche Fehler entspricht bezogen auf eine gemittelte Zugfestigkeit von 35,5 MPa gerade einmal 1,2 %, das ist weniger als der Fehler bei der Zugprüfung selbst (1,7 %). Für die Erstellung dieses Modells musste die Probenserie 3 entfernt werden, da diese nicht zum Trend der anderen Proben passte und somit die Qualität des erstellten Modells deutlich reduziert hätte. Zusätzlich wurde diese Probenserie bei der Untersuchung der Mahalanobis Distanz mit einem Schwellwert von 3 als Ausreißer deklariert. Der genaue Grund warum gerade diese Probe so deutlich abweicht kann nicht angegeben werden. Die Ursache liegt wohl in den unterschiedlichen Probekörpern für die Messung der NIR Spektren und für die Bestimmung der Zugfestigkeit, die bei dieser Probenserie zu deutlicheren Abweichungen führte. Außerdem muss erwähnt werden, dass die Unterschiede in der Zugfestigkeit sehr klein sind und daher teilweise in der Standardabweichung der Zugprüfung liegen. Umso höher ist das berechnete Modell zu bewerten, da es auch bei geringen Änderungen gute Ergebnisse liefert.

### Ergebnisse der Korrelation mit dem E-Modul

Ziel war zu untersuchen, ob sich der E-Modul durch ein chemometrisches Modell hinreichend genau charakterisieren lässt und eine Qualitätskontrolle bei der Produktion in weiterer Folge realisierbar wäre. Da es sich um eine mechanische Eigenschaft handelt, sollten hier ähnliche Ergebnisse wie bei der Zugfestigkeit erwartet werden. Zur Erzielung einer guten Korrelation des gemessenen E-Moduls mit den gemessenen NIR Spektren wurde hier eine Normierung durchgeführt. Für das Abbilden dieser Eigenschaft wurde auch hier eine Faktorenanzahl von 6 gewählt. Die Vorgehensweise wurde analog zur Zugfestigkeit gewählt, um den Wellenlängenbereich einzugrenzen.

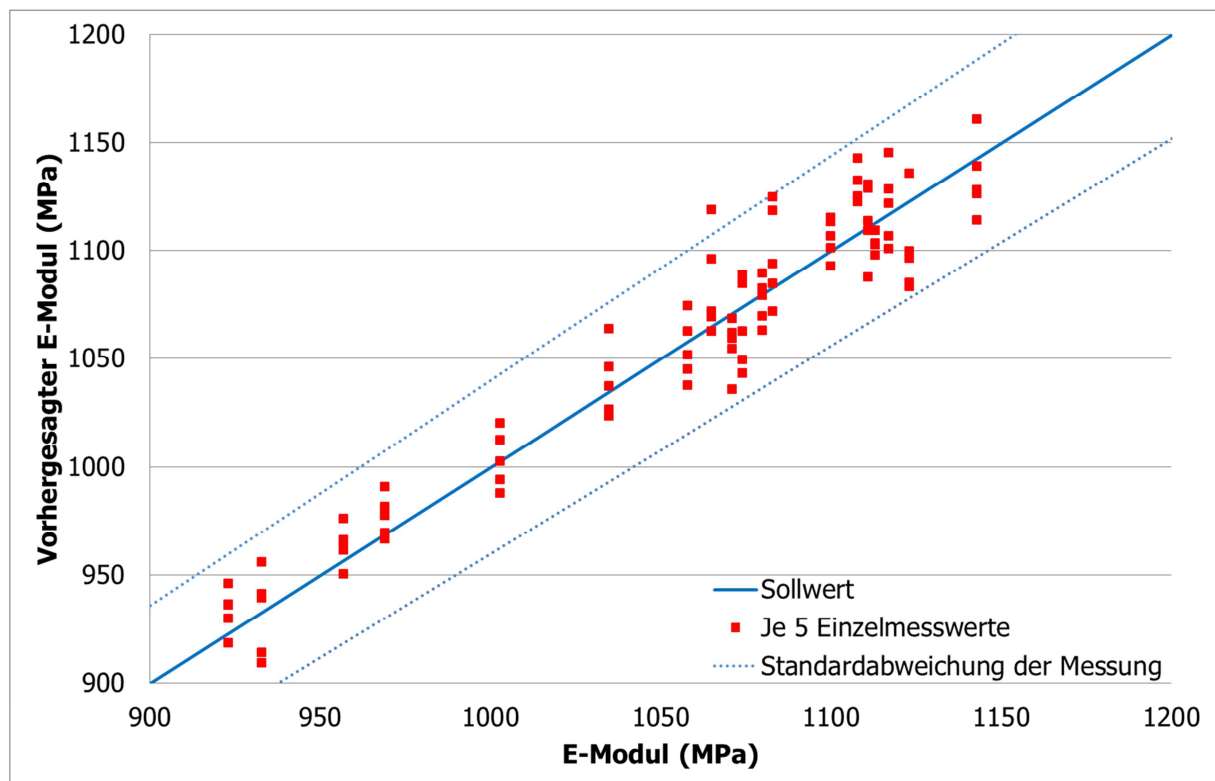


Abbildung 33: Vorhersage des E-Moduls mit Hilfe des erstellten chemometrischen Modells

Tabelle 17: Kennzahlen für das E-Modulmodell (grün: ausgewählte Faktorenanzahl)

Faktoren	R <sup>2</sup> (%)	PRESS (MPa)	SECV (MPa)	Bias (MPa)
1	49.7	281449.2	51.8	-0.449
2	60.5	221174.2	45.9	-0.164
3	81.6	102292.1	31.2	0.307
4	87.4	70116.4	25.8	0.084
5	92.1	44347.9	20.6	0.139
6	93.3	37383.2	18.9	-0.083
7	93.2	37995.8	19.0	0.052
8	92.5	41917.4	20.0	0.387
9	92.2	43628.2	20.4	0.223
10	91.7	46834.2	21.1	0.054

Tabelle 17 und Abbildung 33 zeigen die Kennwerte für das erstellte Modell. Es ergibt sich bei einer Faktorenanzahl von 6 ein Bestimmtheitsmaß von 93,3 % bei einem durchschnittlichen Fehler von 18,9 MPa oder 1,8 %. Wie außerdem zu erkennen ist, sind die gemessenen Unterschiede in den Werten für den E-Modul sehr gering bezogen auf die Standardabweichung der Zugprüfung von durchschnittlich 4 %. Die Berechnung der Mahalanobis Distanz mit einem Schwellwert von 3 zeigte keinen Ausreißer. Zusätzlich soll erwähnt werden, dass auch ein Modell mit 7 Faktoren möglich wäre, allerdings ist die Verbesserung in den Kennzahlen gering. Wie zu erwarten war, sind der E-Modul und die Zugfestigkeit ähnlich gut charakterisierbar.

### Ergebnisse der Korrelation mit dem Schichtabstand aus SAXS Messungen

Die Korrelation des Schichtabstandes mit NIR ist von besonderem Interesse, da dieser Wert für die Charakterisierung von Polymernanocomposites von entscheidender Bedeutung ist. Die Durchführung einer SAXS Messung, vor allem die damit verbundene Auswertung, ist relativ zeit- und kostenintensiv, wodurch eine Möglichkeit der Charakterisierung mit NIR im Zuge einer Qualitätskontrolle bei der Produktion besonders erstrebenswert wird. Für die Erstellung des chemometrischen Modelles wurde eine MSC durchgeführt. Da diese Aufgabenstellung sehr komplex ist, wurde eine Faktorenanzahl von 7 gewählt. Die Vorgehensweise zur Bestimmung der optimalen Wellenlängenbereiche wurde analog zur Zugfestigkeit durchgeführt.

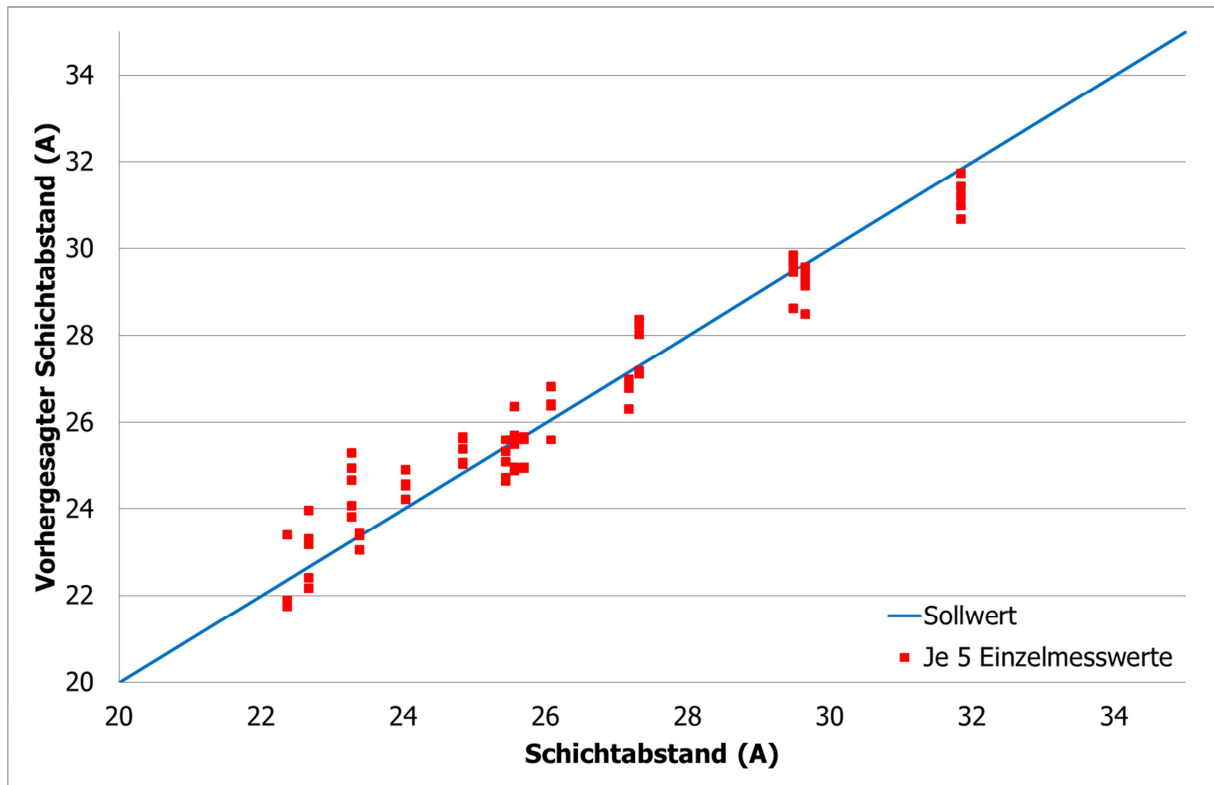


Abbildung 34: Vorhersage des Schichtabstandes mit Hilfe des erstellten chemometrischen Modells

Tabelle 18: Kennzahlen für das Schichtabstandsmodell (grün: ausgewählte Faktorenanzahl)

Faktoren	R <sup>2</sup> (%)	PRESS (A)	SECV (A)	Bias (A)
1	1.2	608.9	2.8	0.118
2	18.8	483.5	2.5	0.139
3	74.1	144.5	1.4	-0.012
4	89.1	62.8	0.9	0.043
5	91.8	46.7	0.8	-0.002
6	92.2	42.6	0.8	-0.010
7	94.0	32.7	0.7	-0.023
8	93.6	34.7	0.7	0.009
9	94.0	32.5	0.7	0.021
10	93.6	34.2	0.7	-0.017

Tabelle 18 und Abbildung 34 zeigen die Qualität des berechneten Schichtabstandsmodells. Es kann ein Bestimmtheitsmaß von 94 % bei einem durchschnittlichen Fehler von 0,7 A (2,6 %) errechnet werden, was für die Komplexität der Aufgabe ein sehr guter Wert ist. Durch die unterschiedlichen Proben, an denen die NIR Spektren und die SAXS Messungen durchgeführt wurden, mussten allerdings die Probenserien 1, 10 und 15 entfernt werden, da diese, über die Berechnung der Mahalanobis Distanz mit einem Schwellwert von 3, als Ausreißer deklariert wurden und somit die Genauigkeit des Modells negativ beeinflusst hätten. Der genaue Grund warum diese Probe so deutlich abweichen kann nicht angegeben werden. Die



Ursache liegt aber sehr wahrscheinlich in den unterschiedlichen Probekörpern für die Messung der NIR Spektren und für die Bestimmung des Schichtabstandes, die bei diesen Probenserien zu deutlicheren Abweichungen führte. Verglichen zu den mechanischen Eigenschaften mussten hier Probenserien entfernt werden. Das ist insofern nachvollziehbar, da sowohl SAXS als auch NIR (mit der verwendeten Sonde) nur einen kleinen Ausschnitt der Probe zeigen. Gerade aber der Schichtabstand kann über den Probekörper mehr oder weniger stark schwanken, wodurch es zu größeren Abweichungen zwischen SAXS und NIR kommen kann, was wiederum zu Ausreißern bei der Berechnung der Mahalanobis Distanz führt. Die Standardabweichung für die Bestimmung des Schichtabstandes war nicht zugänglich.

### Ergebnisse der Korrelation mit dem interpartikulären Abstand pro Volumsprozent Schichtsilikat aus TEM Bildern

Der interpartikuläre Abstand aus TEM Bildern gehört zur Standardcharakterisierung von Polymernanocomposites. Allerdings sind diese Untersuchungen sehr zeitintensiv und vor allem sehr kostspielig, da diese nur mit einer sehr aufwendigen Probenpräparation möglich sind. Daher ist die Korrelation dieser Werte mit NIR von hohem Interesse. Für die Erstellung des chemometrischen Modells wurde wiederum eine MSC durchgeführt. Zur Bestimmung der optimalen Wellenlängenbereiche wurde analog zu den anderen Eigenschaften vorgegangen.

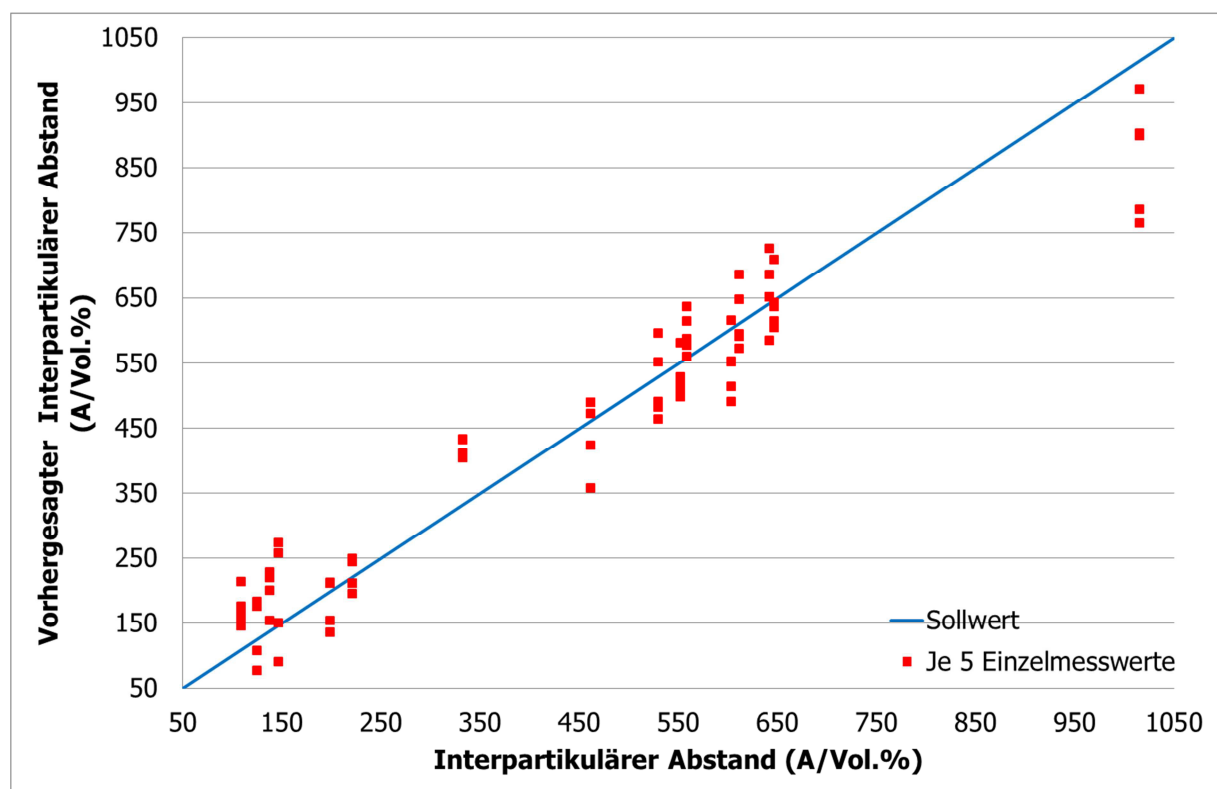


Abbildung 35: Vorhersage des interpartikulären Abstandes mit Hilfe des erstellten chemometrischen Modells

Tabelle 19: Kennzahlen für das Model des interpartikulären Abstandes (grün: ausgewählte Faktorenanzahl)

Faktoren	R <sup>2</sup> (%)	PRESS (A/Vol.%)	SECV (A/Vol.%)	Bias (A/Vol.%)
1	15.0	4414138.3	234.9	3.229
2	46.1	2732870.0	184.8	-0.936
3	66.4	1697387.1	145.7	4.432
4	86.0	719695.6	94.8	0.607
5	92.9	391551.3	70.0	-1.167
6	93.3	348220.4	66.0	-3.054
7	92.6	378249.5	68.8	-3.883
8	92.1	401586.0	70.9	-2.365
9	91.5	432437.3	73.5	-4.348
10	91.2	448256.5	74.9	-4.611

Tabelle 19 und Abbildung 35 zeigen die Güte des berechneten Modells. Zur Berechnung wurde eine Faktorenanzahl von 5 gewählt, womit ein Bestimmtheitsmaß von 92,9 % erzielt werden konnte. Außerdem ergibt sich dadurch eine durchschnittliche Abweichung von 70 A/Vol.% (16 %). Ein Modell mit 6 Faktoren wäre auch möglich gewesen, wurde aber aufgrund des stark höheren Bias verworfen. Durch die oben genannten Umstände mussten allerdings die Probenreihen 3 und 10 entfernt werden, da diese als Ausreißer (Mahalanobis Distanz, Schwellwert 3) deklariert wurden und somit die Genauigkeit des Modells negativ beeinflusst hätten. Das erstellte Modell ist doch deutlich ungenauer verglichen mit dem Schichtabstandsmodell. Auch hier gilt, dass sowohl TEM als auch NIR (mit der verwendeten Sonde) nur einen kleinen Ausschnitt der Probe zeigen. Dieser Umstand ist bei der Auswertung von TEM Bildern noch viel größer als dies bei SAXS der Fall ist. Augenscheinlich wird dies bereits bei der Betrachtung von TEM Bildern, da diese für ein und dieselbe Probe sehr unterschiedlich aussehen können. Berücksichtigt man diese Umstände, so ist das erstellte chemometrische Modell als sehr gut zu bewerten. Die Standardabweichung für die Bestimmung des interpartikulären Abstands war auch hier nicht zugänglich.

### **Ergebnisse der Korrelation des Speichermoduls bei einer Kreisfrequenz von 0,01 s<sup>-1</sup> und einer Temperatur von 200 °C**

Ziel war es Daten, aus rheologischen Messungen mit jenen von NIR zu korrelieren. Dafür wurde der Speichermodul bei einer Kreisfrequenz von 0,01 s<sup>-1</sup> gewählt. Der Speichermodul ist Bestandteil des komplexen Schubmoduls. Der komplexe Schubmodul beschreibt das Verhalten viskoelastischer Körper bei einer oszillierenden Belastung. Der Speichermodul steht dabei für das elastische Verhalten, also jene Energie die vom Körper gespeichert wird.

Die Vorgehensweise zur Erstellung des chemometrischen Modells wurde gleich wie bei allen anderen dargestellten Untersuchungen gewählt. Allerdings konnte durch die programminterne Erstkorrelation keine Hilfestellung für die Auswahl des Wellenlängenbereichs getroffen werden. Dahingehend wurden unterschiedliche Spektralaufbereitungsmethoden verwendet. Die besten Ergebnisse ließen sich durch Varianzskalierung erzielen. Die Darstellung der Korrelation und Absorption mit den letztendlich ausgewählten Bereichen wird in Abbildung 36 bzw. Abbildung 37 gezeigt.

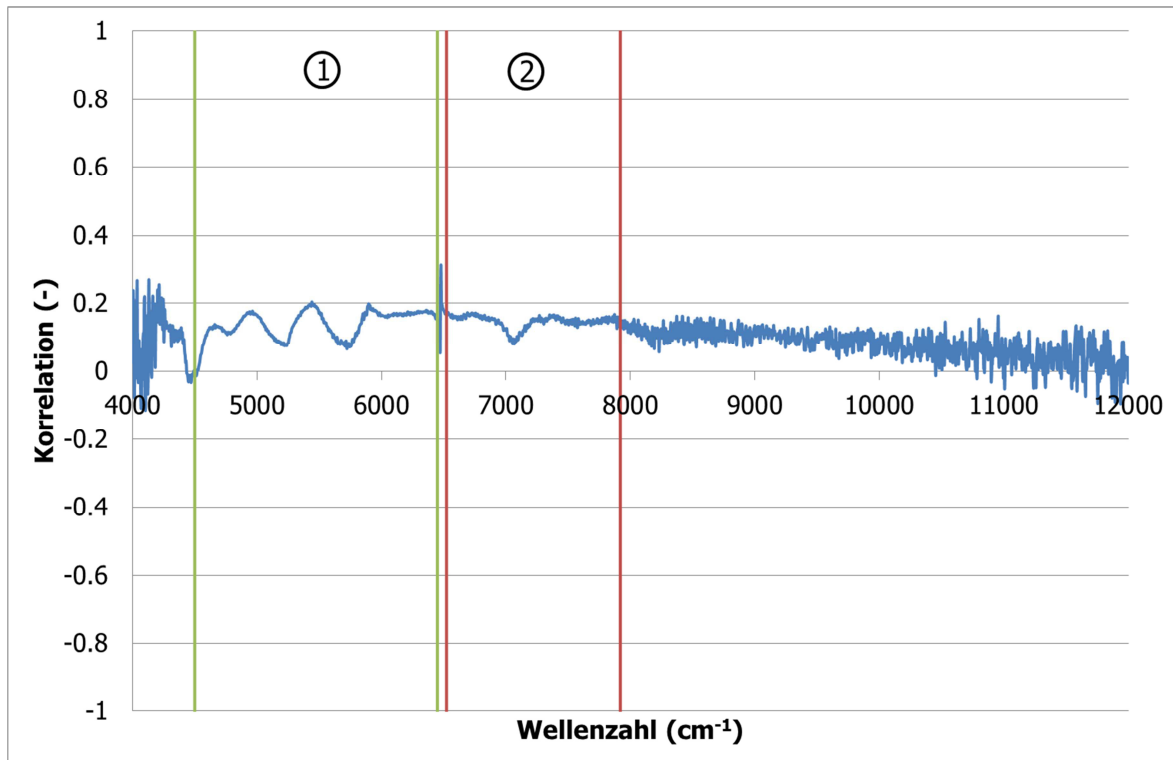


Abbildung 36: Korrelationswerte in Abhängigkeit von der Wellenzahl und ausgewählte Bereiche für das chemometrische Modell

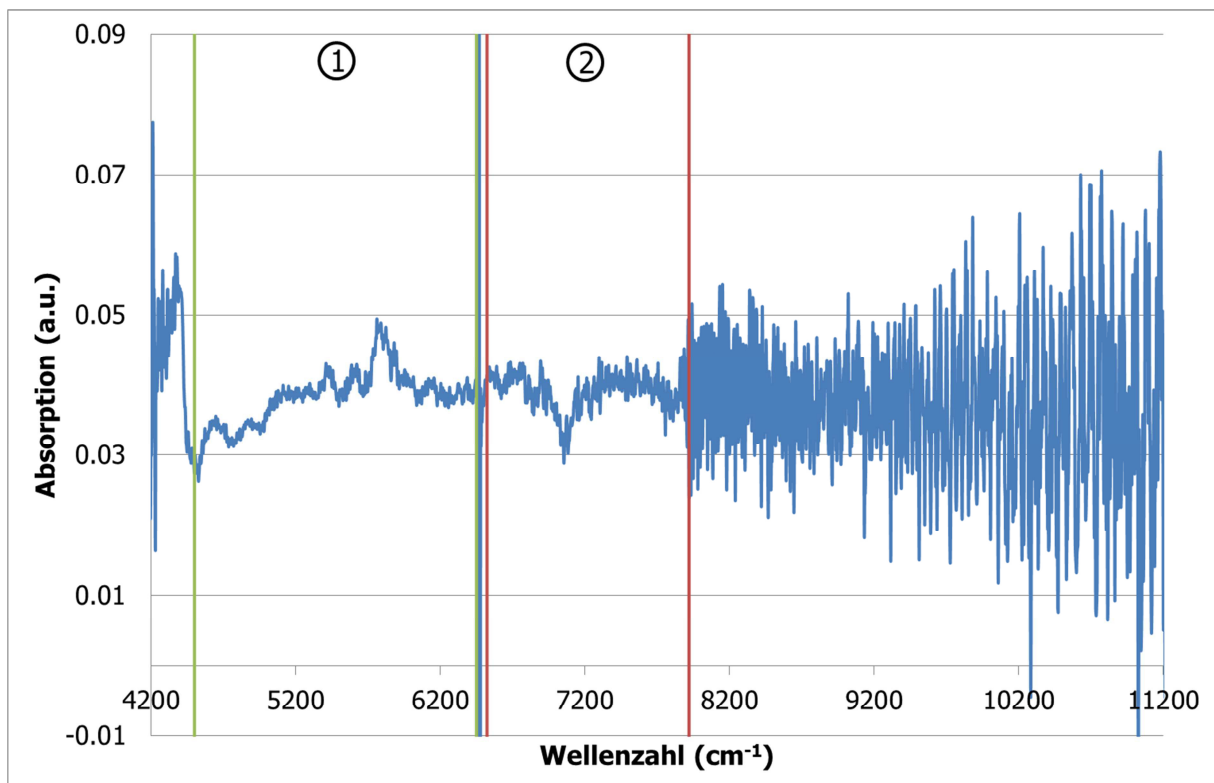


Abbildung 37: Absorptionswerte in Abhängigkeit von der Wellenzahl und ausgewählte Bereiche für das chemometrische Modell

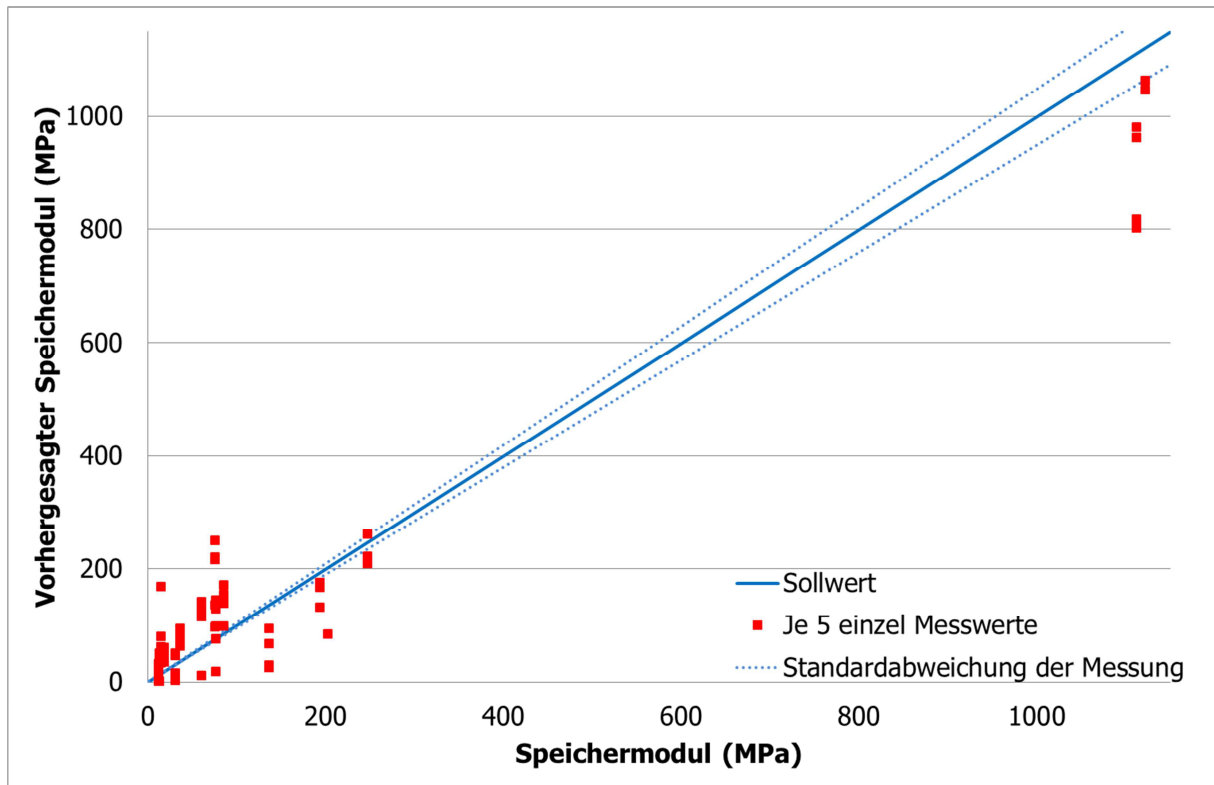


Abbildung 38: Vorhersage des Speichermoduls mit Hilfe des erstellten chemometrischen Modells

Tabelle 20: Kennzahlen für das Model des Speichermoduls (grün: ausgewählte Faktorenanzahl)

Faktoren	R <sup>2</sup> (%)	PRESS (MPa)	SECV (MPa)	Bias (MPa)
1	38.6	12936474.9	402.1	6.509
2	5.2	15798855.1	444.4	-69.619
3	36.9	6283174.7	280.2	-18.521
4	52.6	4740306.4	243.4	18.695
5	85.7	1749427.6	147.9	8.520
6	91.6	972430.7	110.3	7.451
7	93.9	679028.3	92.1	4.458
8	94.6	584673.3	85.5	5.029
9	94.6	571494.1	84.5	5.563
10	94.6	581242.2	85.2	6.105

Tabelle 20 und Abbildung 38 zeigen die mit einer Faktorenanzahl von 8 erzielten Werte. Das Bestimmtheitsmaß kann mit 94,6 % errechnet werden, bei einer durchschnittlichen Abweichung von 86 MPa (41 %). Die Standardabweichung für die Bestimmung von rheologischen Daten auf einem Rotationsrheometer wird üblicherweise, bei einer Dauer von 15 Minuten für die Bildung des Mittelwertes, mit 5 % angegeben. Die Korrelationswerte scheinen auf den ersten Blick durchaus verwendbar, allerdings zeigen vor allem Abbildung 38, der hohe SECV und der hohe Bias die hohe Streuung des Modells. Außerdem mussten

die Probenserien 7, 8, 19, 20 und 21 entfernt werden. Der hohe Wert für das Bestimmtheitsmaß ergibt sich vor allem aus den Datenpunkten bei ungefähr 1200 MPa. Man spricht hier vom sogenannten Hebeleffekt. Durch die beiden Werte, die sehr weit entfernt von den restlichen Datenpunkten liegen, wird eine Scheinlinearität vorgetäuscht, die eigentlich nicht vorhanden ist. Lässt man diese beiden Daten weg so kann man keine Korrelationen errechnen. Dieses Beispiel zeigt außerdem sehr gut, dass das Bestimmtheitsmaß alleine nicht herangezogen werden darf. Eine Qualitätskontrolle ist mit diesem Modell nicht möglich. Eine mögliche Ursache für die Nichtkorrelation des Speichermoduls mit den aufgezeichneten Spektraldaten könnte in der Temperatur- und somit auch der Aggregatzustandsabhängigkeit liegen. Der Speichermodul ist der dominante Teil in der festen Phase des Polymers. Er nimmt mit steigender Temperatur erheblich ab. Da Spektraldaten und der Speichermodul bei unterschiedlichen Temperaturen und in unterschiedlichen Aggregatzuständen gemessen wurden können diese nur dann korrelieren, wenn sich alle untersuchten Composites um den gleichen Faktor ändern. Ist dies nicht der Fall, kann keine Korrelation gefunden. Bei dieser Messserie dürfte dieser Fall eingetreten sein. Es muss hier allerdings erwähnt werden, dass nur der Messwert bei einer Temperatur zur Verfügung stand und daher die Temperaturabhängigkeit nicht näher untersucht werden konnte.

**Ergebnisse der Korrelation des Verlustmoduls bei einer Kreisfrequenz von 0,01 s<sup>-1</sup> und 200 °C**

Der zweite rheologische Kennwert, der näher untersucht wurde, war der Verlustmodul bei einer Kreisfrequenz von 0,01 s<sup>-1</sup> und einer Temperatur von 200 °C. Der Verlustmodul steht für den irreversiblen Anteil der Energie, also jener Anteil der nicht gespeichert werden kann. Er ist in der Schmelze dominant. Die absolute Änderung des Verlustmoduls ist weniger temperaturabhängig als dies beim Speichermodul der Fall ist. Ein Maximum wird hier in der Nähe der Glasübergangstemperatur erreicht.

Für die Berechnung des chemometrischen Modells zeigte die Spektralaufbereitungsmethode MSC die besten Ergebnisse. Es wurde derselbe Wellenzahlbereich (7920 – 4500 cm<sup>-1</sup>) wie beim Speichermodul gewählt.

*Tabelle 21: Kennzahlen für das Model des Verlustmoduls (grün: ausgewählte Faktorenanzahl)*

Faktoren	R <sup>2</sup> (%)	PRESS (MPa)	SECV (MPa)	Bias (MPa)
1	5.7	180058.1	47.4	1.292
2	36.4	119672.7	38.7	0.604
3	70.4	53258.2	25.8	1.108
4	85.9	26506.9	18.2	1.299
5	90.0	18869.0	15.4	0.973
6	90.9	16628.3	14.4	0.787
7	90.3	17589.8	14.8	1.196
8	90.9	16482.2	14.4	1.307
9	92.6	13416.7	13.0	0.544
10	92.5	13813.9	13.1	0.989

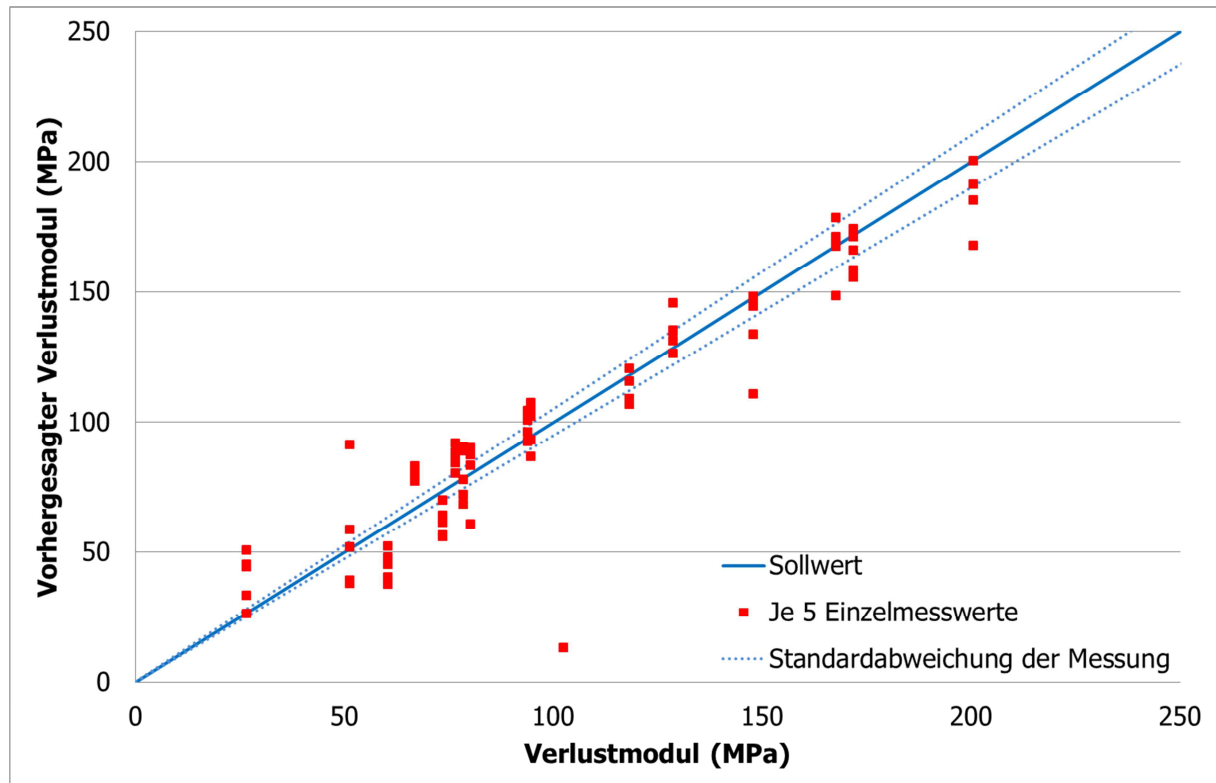


Abbildung 39: Vorhersage des Verlustmoduls mit Hilfe des erstellten chemometrischen Modells

Tabelle 21 und Abbildung 39 zeigen die mit einer Faktorenanzahl von 9 berechneten Bewertungskennzahlen. Das Bestimmtheitsmaß wird mit 92,6 % errechnet, bei einer durchschnittlichen Abweichung von 13 MPa (12,7 %). Die Standardabweichung für die Bestimmung von rheologischen Daten auf einem Rotationsrheometer wird üblicherweise, bei einer Dauer von 15 Minuten für die Bildung des Mittelwertes, mit 5 % angegeben. Es mussten die Probenserien 4, 6, 11, 19, 20 und 21 entfernt werden. Eine mögliche Ursache hierfür könnte, wie schon beim Speichermodul erwähnt, in der Temperatur- und somit auch der Aggregatzustandsabhängigkeit liegen. Der Verlustmodul ist der dominante Teil in der schmelzflüssigen Phase des Polymers. Er ist zwar von der Temperatur abhängig, jedoch nicht so stark wie der Speichermodul. Obwohl Spektraldaten und Verlustmodul bei unterschiedlichen Temperaturen und in unterschiedlichen Aggregatzuständen gemessen wurden können diese, aufgrund der geringeren Temperatur und Aggregatzustandsabhängigkeit hier besser korreliert werden. Lediglich bei den Probenserien, die nach Berechnung der Mahalanobis Distanz mit einem Schwellwert von 3 als Ausreißer erkannt wurden, scheint dies nicht der Fall zu sein. Durch das Entfernen dieser Probenserien kann ein brauchbares Modell erstellt werden.

Zusätzlich zu den gezeigten Untersuchungen wurde noch versucht Kristallinität, Molmasse, Gewichtsmittel, Zahlenmittel und Nullviskosität mit den Spektraldaten zu korrelieren. Allerdings konnte bei diesen Modellen keine ausreichende Korrelation gefunden werden.

### **Zusammenfassung der Ergebnisse der Korrelation der Materialeigenschaften aus offline Messungen**

Bei dieser Untersuchungsserie konnte gezeigt werden, dass sowohl mechanische Eigenschaften wie Zugfestigkeit und E-Modul, als auch Struktureigenschaften wie der Schichtabstand berechnet aus SAXS Messungen oder der interpartikuläre Abstand pro Vol.% Schichtsilikat sich sehr gut mit den aus der Nahinfrarotspektroskopie bereitgestellten Spektraldaten korrelieren lassen. Bei den rheologischen Kennwerten Speicher- und Verlustmodul mussten einige Probenserien ausgeschlossen werden. Für den Speichermodul konnte trotz aller Maßnahme kein funktionierendes chemometrisches Modell errechnet werden. Die Ursachen hierfür liegen wahrscheinlich, wie bereits erwähnt, in der starken Abhängigkeit von der Temperatur und vom Aggregatzustand. Diese Änderung dürfte bei den untersuchten Nanocomposites sehr unterschiedlich ausfallen, wodurch keine Korrelation mehr erzielt werden kann. Für den Verlustmodul konnte nur durch Deklaration einiger Proben als Ausreißer ein brauchbares chemometrisches Modell errechnet werden, da hier die Temperatur und Aggregatzustandsabhängigkeit weniger stark ausgeprägt ist.

Obwohl die Eigenschaften und Spektren nicht an denselben Proben gemessen wurden, konnten gute Ergebnisse erzielt werden. Vor allem die Tatsache das Daten aus SAXS und TEM Untersuchungen quantitativ korrelierbar sind, ist eine vielversprechende Anwendung, da beide Messmethoden teuer und außerdem sehr zeitintensiv sind. Ungenauigkeiten bei den Modellen der Struktureigenschaften ergeben sich vor allem dadurch, dass SAXS und TEM Untersuchungen nur einen kleinen Ausschnitt der Struktur (Interkalierung und Exfolierung) zeigen. So ist zum Beispiel der erreichbare Exfolierungsgrad oder aber auch der Schichtabstand niemals über die gesamte Probe gleich. Da man den Messort von NIR und beispielsweise TEM nicht deckungsgleich wählen kann, kommt es dahingehend zu diesen kleinen Ungenauigkeiten. Könnte man hier eine Übereinstimmung erzielen, wäre auch das errechnete chemometrische Modell mit hoher Wahrscheinlichkeit noch besser.

Für die chemometrische Modellierung der rheologischen Kennwerte Speicher- und Verlustmodul würde es von erheblichem Vorteil sein, die Spektraldaten simultan während der Untersuchung am Rheometer aufzuzeichnen. So müssten bessere Ergebnisse erzielt werden, die es möglich machen auch diese beiden Eigenschaften für eine industrielle Qualitätskontrolle zugänglich zu machen.

### **4.2.3 Offline Anwendung von Nahinfrarot bei ausgewählten industriellen Fragestellungen**

In diesem Unterkapitel werden drei unterschiedliche, innovative und neuartige Ideen für Anwendungen der Nahinfrarottechnologie als Mittel zur verbesserten Qualitätskontrolle bei der Verarbeitung von Kunststoffen beleuchtet. Diese drei offline Untersuchungen sind:

- Detektierbarkeit von Chargenunterschieden bei PVC-Mischungen
- Sichtbarmachen der Feuchtigkeitsaufnahme bei Polymeren
- Detektierbarkeit der hydrolytischen Spaltung und Materialschädigung beim Recycling von Polyethylenterephthalat

### **Detektierbarkeit von Chargenunterschieden bei PVC-Mischungen**

Die Polyvinylchloridverarbeitung ist in der Kunststoffverarbeitung ein Teilsegment, bei dem Chargenunterschiede auf der einen Seite recht häufig vorkommen und auf der anderen Seite zu sehr unangenehmen Verarbeitungserscheinungen und mangelnder Qualität der erzeugten Produkte oder Halbzeuge führen können.

PVC muss je nach Typ unterschiedlich additiviert werden. Üblicherweise liegt PVC nach der Polymerisation in Pulverform vor. Ein Korn dieses Pulvers besteht aus einer Vielzahl von Primärteilchen, den sogenannten Globulen, die durchschnittlich 1  $\mu\text{m}$  Durchmesser aufweisen. Diese Primärteilchen haben zusätzlich noch eine Feinstruktur, die sogenannten Fibrillen, deren Durchmesser im Bereich von Nanometern liegt. Bei der Aufbereitung von PVC für die erfolgreiche kunststofftechnische Verarbeitung ist es daher notwendig, das Pulverkorn zu zerstören und in die einzelnen Globulen überzuführen, damit die Additive besser aufgenommen werden. In diesem Zustand ist es dann möglich, das PVC zur Gänze durch Wärmezufuhr aufzuschmelzen. Dieser Vorgang wird auch Gelieren genannt. Der Geliertgrad ist eine Strukturkennzahl, die zwischen 0 und 100 % liegt. Sie gibt daher an, wieviel Prozent des maximal möglichen Aufschmelzgrades bei der Verarbeitung erreicht worden ist, wodurch der Geliertgrad eine entscheidende Kennzahl bei der Charakterisierung von PVC Chargen geworden ist. Dass dies allerdings für eine moderne Qualitätskontrolle nicht ausreichend ist, zeigen folgende Untersuchungen. Es wurden drei chargenunterschiedliche PVC Proben mit Hilfe der Nahinfrarotspektroskopie untersucht. Diese drei Proben (Bezeichnung Probe 1-Probe 3) werden unter demselben Handelsnamen verkauft und weisen nahezu denselben Geliertgrad auf. Bei zwei von ihnen konnte das fertige Produkt ohne Qualitätseinbußen hergestellt werden. Die dritte Charge führte zu Ablagerungen an der Profilextrusionsdüse und in weiterer Folge zu Verfärbungen an der Oberfläche die zum Ausschuss der Ware führte.

Da hier der Hauptaugenmerk auf das Sichtbarmachen von Unterschieden in den Chargen von PVC Schmelzen mit gleichen Geliertgraden gelegt werden sollte und keine Zusatzinformationen zur Ursache der resultierenden unterschiedlichen Produktqualität vorhanden waren, wurde die im Folgenden beschriebene Vorgangsweise gewählt. Von allen drei PVC Mischungen wurden Spektren mit Hilfe des in Abbildung 19 dargestellten Messaufbaus aufgezeichnet. Danach wurde aus den einzelnen Transmissionsspektren jeweils ein Absorptionsspektrum, wie dies bereits zur Vorauswahl der Wellenzahlbereich bei den Bestandteilen praktiziert wurde (nach Gleichung 70), gebildet, um die Unterschiede zu verdeutlichen.



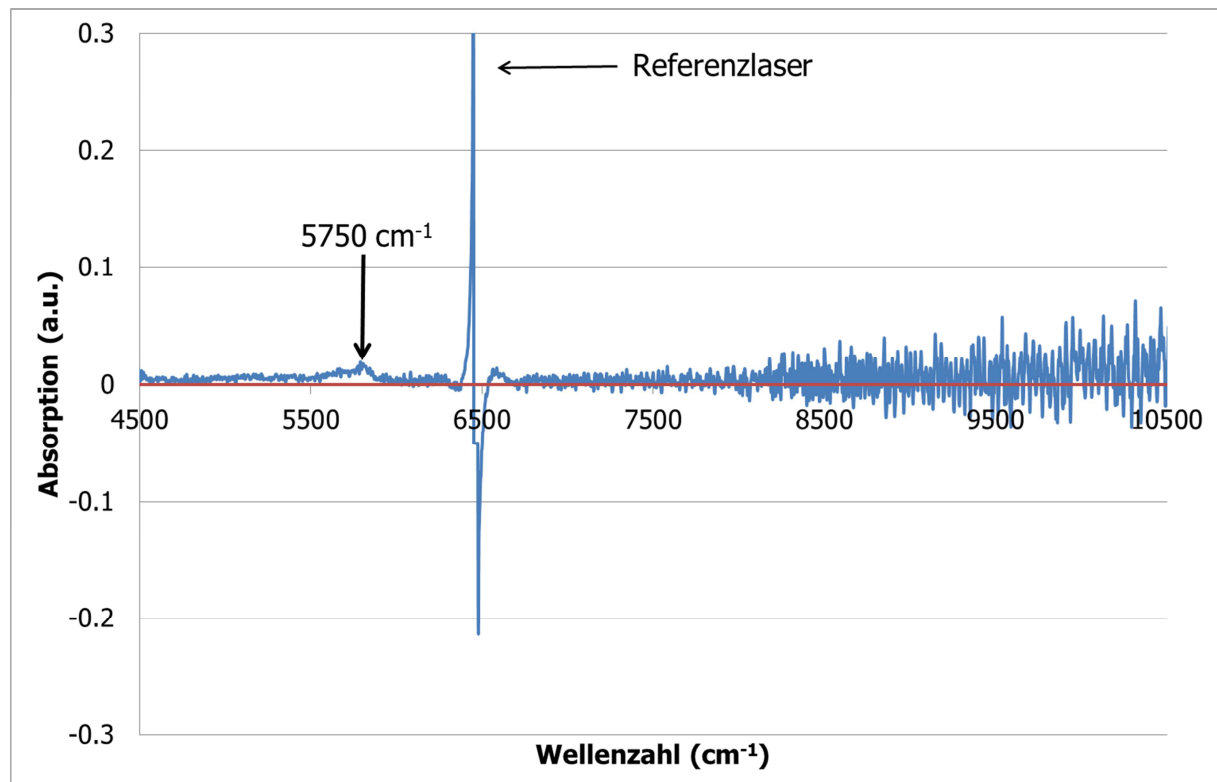


Abbildung 40: Resultierendes Absorptionsspektrum aus den PVC Proben 1 und 3

Da die Proben unterschiedlich lichtdurchlässig sind, ergeben sich Grundlinienverschiebungen, die zu einem besseren Vergleich korrigiert wurden. Grundsätzlich können Unterschiede, die beispielsweise durch einen einzelnen einfach aufgebauten Wirkstoff verursacht werden, sich in einzelnen Peaks widerspiegeln. Die Peakhöhe ist dabei rein von der Konzentration des Wirkstoffes abhängig. Bei mehreren Wirkstoffen kann es zu Überlagerungen kommen, welche dann üblicherweise dadurch gekennzeichnet sind, dass sich das Absorptionsspektrum gravierend ändert, was sich oftmals in einem „Schrägstellen“ der eigentlichen Basislinie des Spektrums verdeutlicht.

In Abbildung 40 sieht man nur geringe Unterschiede zwischen den einzelnen Spektren. Lediglich die Ausbildung eines kleinen Peaks bei einer Wellenzahl von 5750 cm<sup>-1</sup> deutet auf einen zusätzlichen Wirkstoff oder unterschiedliche Konzentration eines Wirkstoffes in einem der zwei PVC Chargen hin. Die im Diagramm dargestellte rote Linie zeigt, dass das berechnete Absorptionsspektrum nahezu keine Schräglage aufweist. Die diracsche Auslenkung bei einer Wellenzahl von 6470 cm<sup>-1</sup> zeigt den Referenzlaser an, der einen möglichen Drift des Messsystems sichtbar machen soll.

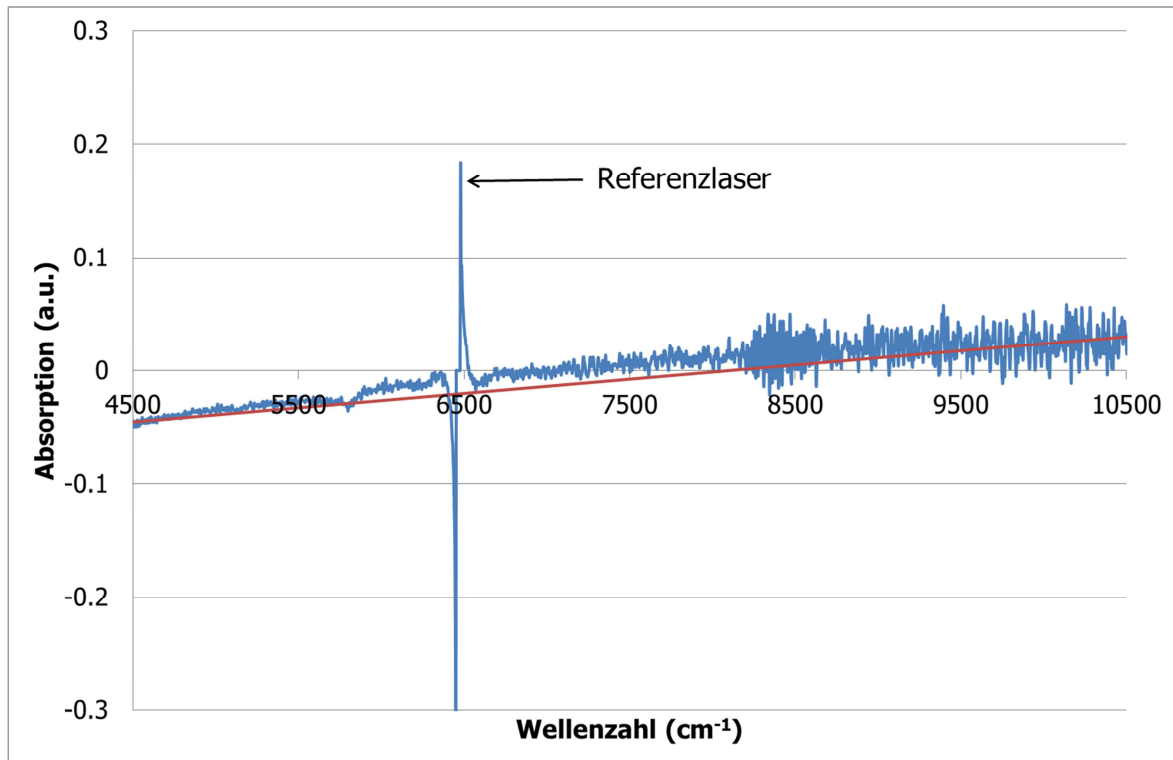


Abbildung 41: Resultierendes Absorptionsspektrum aus den PVC Proben 1 und 2

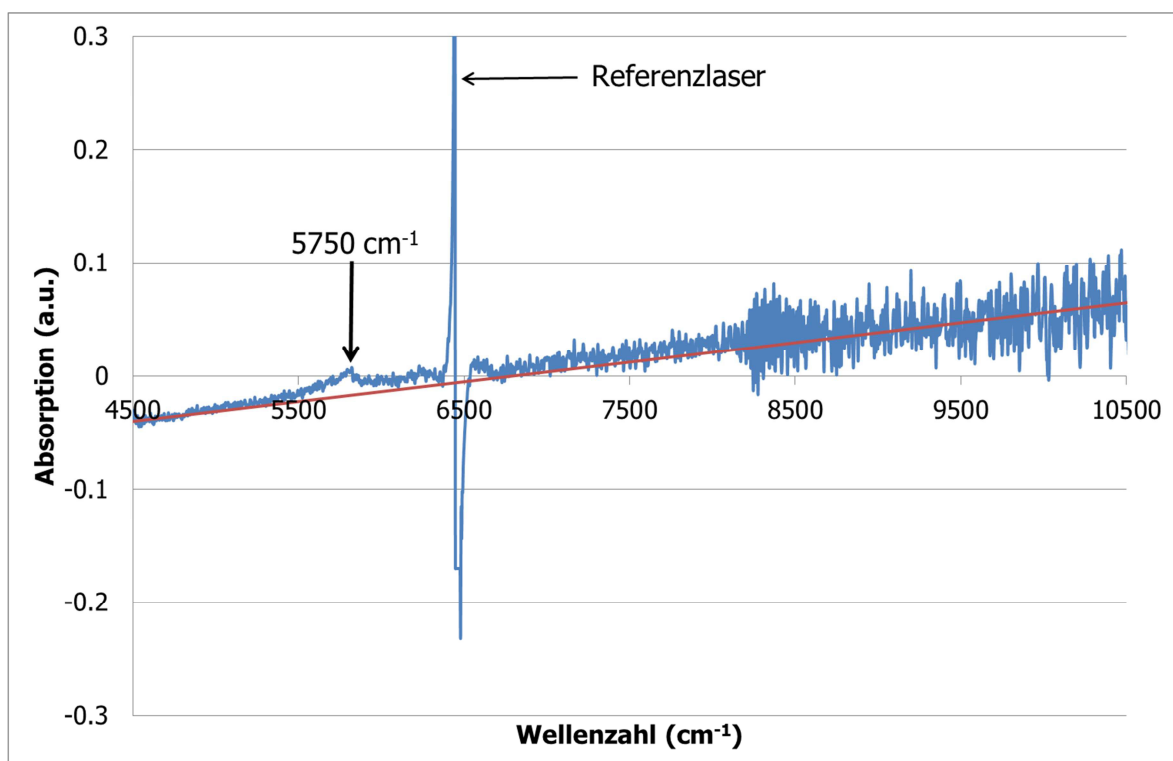


Abbildung 42: Resultierendes Absorptionsspektrum aus den PVC Proben 2 und 3

Abbildung 41 und Abbildung 42 zeigen sehr deutlich die Unterschiede zwischen den einzelnen Spektren. Die in den Diagrammen dargestellte rote Linie zeigt, dass das

berechnete Absorptionsspektrum eine immense Schräglage aufweist, was durch Wechselwirkung einzelner Bestandteile erklärt werden kann. Unter Berücksichtigung der drei berechneten Absorptionsspektren wird ersichtlich, dass sich die Probe 2 von den Proben 1 und 3 sehr deutlich unterscheidet, was zu Problemen bei der Verarbeitung führen kann. Außerdem kann man erkennen, dass der Peak bei einer Wellenzahl von  $5750\text{ cm}^{-1}$  nur bei den Absorptionsspektren, welche mit PVC Probe 3 erstellt wurden, auftritt. Dies lässt den Schluss zu, dass der zur Ablagerung führende Wirkstoff nur in dieser Probe vorhanden ist. Es ist also ebenfalls denkbar, dass dieser Stoff zu den Ablagerungen in der Extrusionsdüse führt und somit zu den Oberflächendefekten des extrudierten Halbzeuges.

#### **Sichtbarmachen der Feuchtigkeitsaufnahme bei Polymeren**

Generell wird Wasser von Polymeren aufgenommen, bis ein Gleichgewichtszustand eintritt. Dieser Zustand ist von vielen Faktoren abhängig. Die wichtigsten hierbei sind die Struktur, Temperatur, Druck, intermolekulare Kräfte, polare Gruppen und ihre Position auf der Polymerkette. Ein Beispiel für eine sehr niedrige Aufnahmekapazität von Wassermolekülen aufgrund der starken OH-Bindungen in der Kette wäre Polyamid [19, 53, 55]. Ganz allgemein gilt, dass mit steigender Anzahl der polaren Gruppen die Absorptionsneigung des Polymers zunimmt.

Die Wasseraufnahme von Polymeren ist ein wichtiger Faktor bei der Verarbeitung von hydrophilen Kunststoffen. Werden Polymere feucht verarbeitet, kann es zu unterschiedlichen Problemen kommen. Auf der einen Seite können sich zum Beispiel Feuchtigkeitsschlieren am fertigen Produkt bilden. Auf der anderen Seite kann es aber auch zur hydrolytischen Spaltung der Polymerkette, wie beispielsweise bei der Verarbeitung von feuchtem Polyethylenterephthalat (PET). Dahingehend werden hydrophile Kunststoffe vor der Verarbeitung getrocknet. Der Trocknungsvorgang wird üblicherweise anhand von Erfahrungswerten durchgeführt. Eine wissenschaftliche Abhandlung über die Aufnahme und Abgabe von Wasser ist nur begrenzt verfügbar, da vor allem die ersten Sekunden dafür entscheidend sind. Mit Hilfe der Nahinfrarottechnologie soll im Folgenden bewiesen werden, dass Feuchtigkeit einfach, schnell und sicher gemessen werden kann. Diese Untersuchungen sind wichtig um in Hinblick auf eine Qualitätskontrolle beim Trocknen von Polymer, aber auch zur Grundlagenforschung der Feuchteaufnahmemechanismen bei Polymeren, NIR als Messmethode anwendbar zu machen.

Es wurden hierbei drei unterschiedliche Polymere, ein Polycarbonat (PC) Makrolon 2858 der Firma Bayer, ein Polyethylenterephthalat (PET) der Firma Invista Type RT 4027 und ein Polymilchsäuretyp (PLA) der Type 2032D von Natureworks untersucht. Zuerst wurden aus diesen Kunststoffen Platten mit 2 mm Dicke erzeugt. Diese wurden dann getrocknet und spektroskopisch vermessen. Anschließend wurden die Platten für vier Stunden feuchter Umgebung ausgesetzt, so dass sichergestellt war, dass Feuchtigkeit von den Polymeren aufgenommen wurde. Danach wurden die Platten erneut vermessen. Aus den aufgezeichneten Spektraldaten wurden später nach Gleichung ( 70 ) Absorptionsspektren mit Hilfe der Spektraldaten der trockenen und feuchten Polymerplatten errechnet.

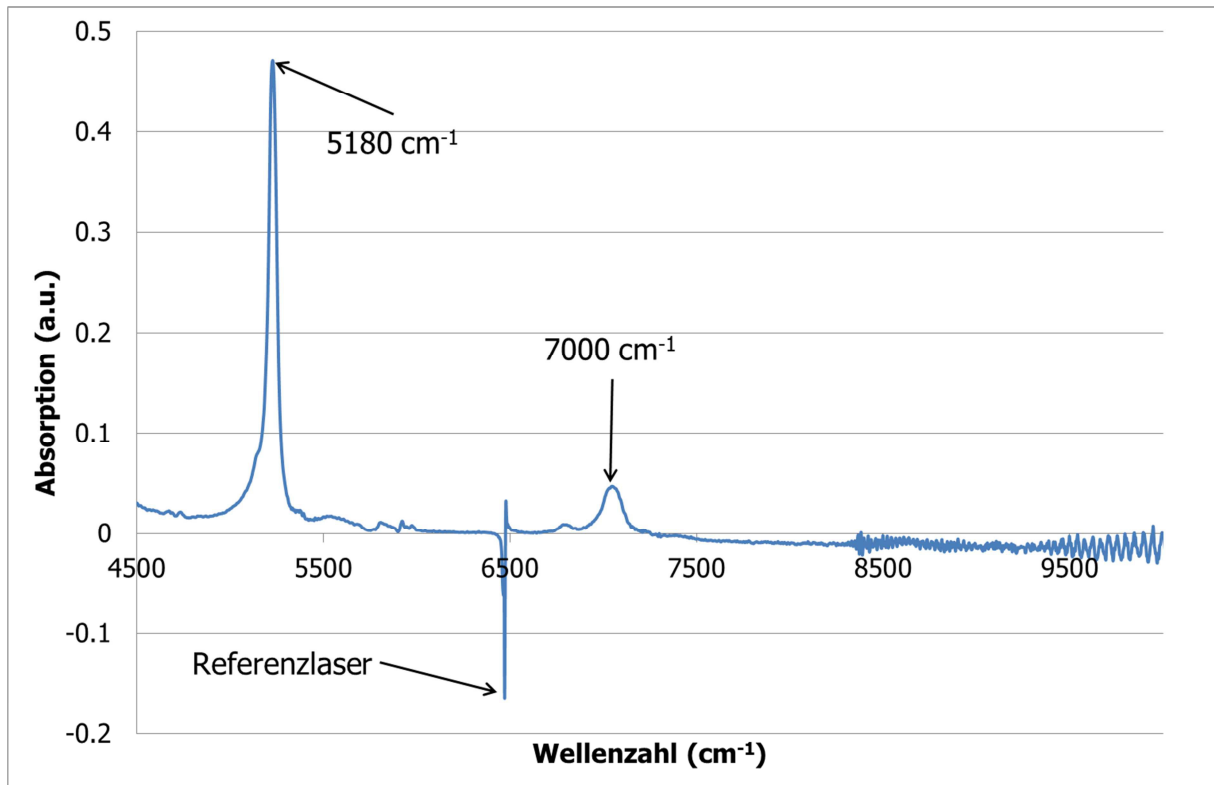


Abbildung 43: Resultierendes Absorptionsspektrum aus den PLA Proben feucht und trocken

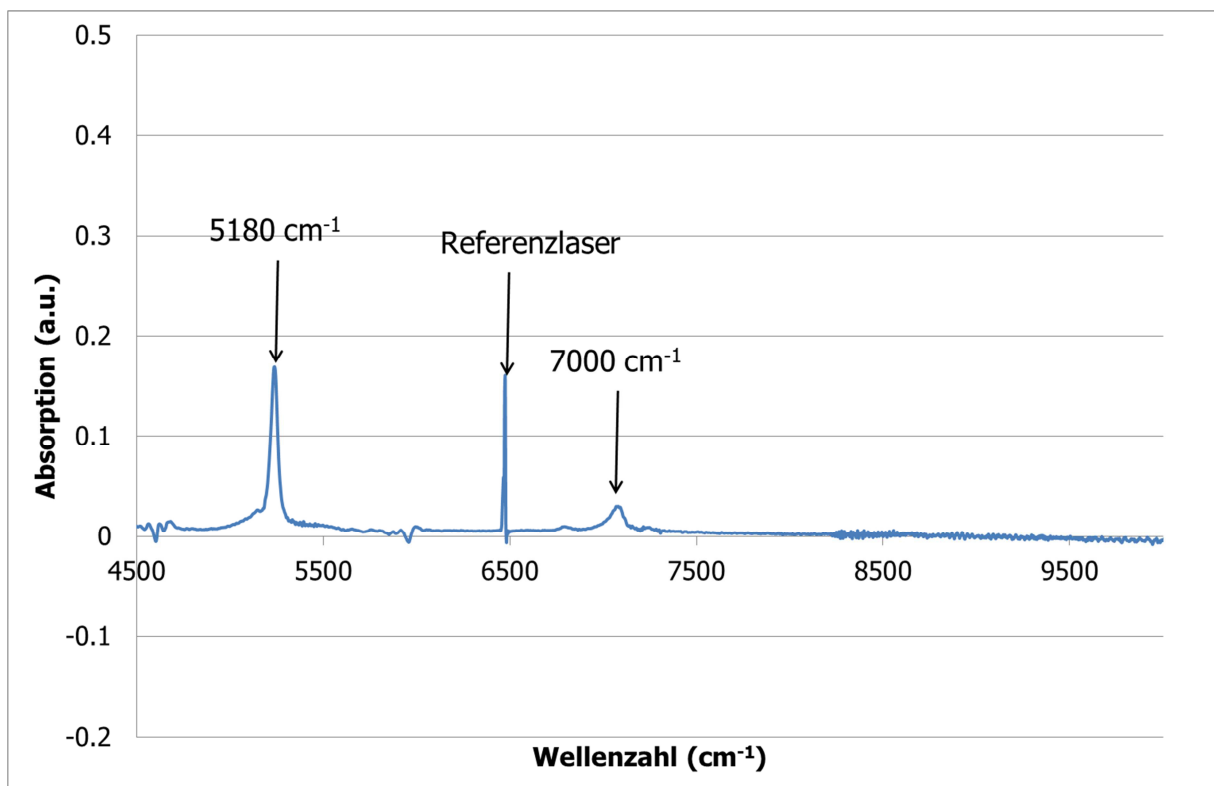


Abbildung 44: Resultierendes Absorptionsspektrum aus den PC Proben feucht und trocken

Abbildung 43 und Abbildung 44 zeigen die Absorptionsspektren für Polymilchsäure und Polycarbonat. Wie zu sehen ist, können in beiden Polymeren eindeutig zwei Wasserpeaks zugeordnet werden. Der erste und sehr deutliche Peak liegt bei einer Wellenzahl von etwa  $5180\text{ cm}^{-1}$  und kann einer Kombinationsschwingung der OH-Bindung aus Beugen und Strecken zugeordnet werden. Der zweite, deutlich schwächere Peak liegt bei einer Wellenzahl von zirka  $7000\text{ cm}^{-1}$  und steht für die erste Oberschwingung der OH-Bindung. Die diracsche Auslenkung bei einer Wellenzahl von  $6470\text{ cm}^{-1}$  zeigt lediglich den Referenzlaser an, der einen möglichen Drift des Messsystems sichtbar machen soll. Wie man sehr leicht erkennen kann, ist mit diesen zwei Peaks eine Quantifizierung der Feuchtaufnahme sehr einfach möglich. Außerdem kann man erkennen, dass das Polycarbonat verglichen mit der Polymilchsäure deutlich weniger Wasser aufnimmt, da beide Peaks absolut gesehen kleiner sind.

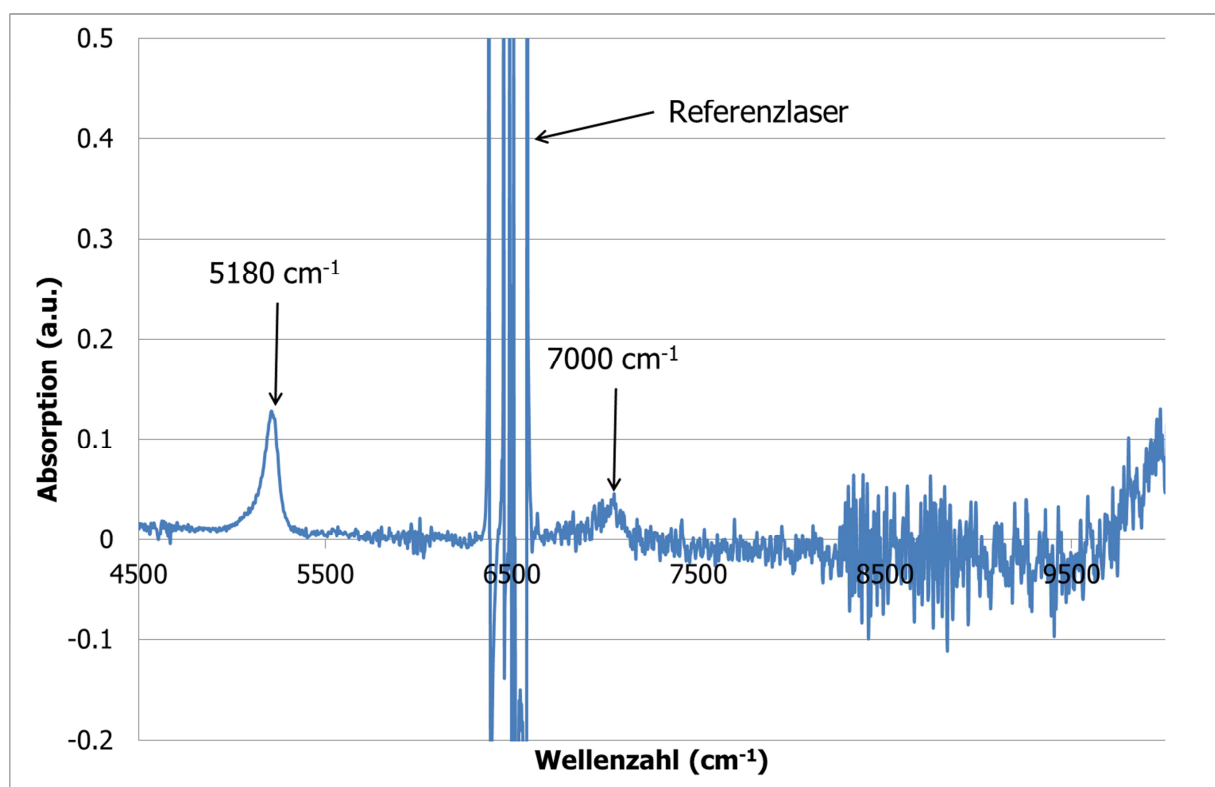


Abbildung 45: Resultierendes Absorptionsspektrum aus den PET Proben feucht und trocken

Wie in Abbildung 45 zu erkennen, sind auch die beiden Wasserpeaks für das PET absolut gesehen kleiner. Hier muss allerdings erwähnt werden, dass die Polymerprobe sehr lichtundurchlässig war und auch mit höchster Verstärkung nur geringe Intensitäten realisiert werden konnten. Dies zeigt sich außerdem deutlich, da das Absorptionsspektrum verrauschter erscheint, als dies bei den beiden anderen Polymertypen der Fall war. Auch der Referenzlaser erscheint durch diese Umstände etwas verrauscht. Trotzdem konnte auch hier sehr gut gezeigt werden, dass die Feuchteaufnahme mithilfe von Nahinfrarotspektroskopie charakterisierbar ist.

Diese Voruntersuchungen zeigen ganz deutlich, dass NIR die Möglichkeit bietet, nicht nur die Konzentration von Wasser in Polymermatrizen zu detektieren, sondern auch die Dynamik der

Wasseraufnahme und Wasserabgabe zu messen und die Mechanismen dahinter zu verstehen. Außerdem könnte sie industriell eingesetzt werden um die Trocknungszeit bei der Polymertrocknung von hydrophilen und hydrolytisch sensiblen Polymeren zu optimieren. Hier behilft man sich bis jetzt mit Erfahrungswerten oder misst stichprobenartig. Mit NIR könnte hingen ständig die Feuchtigkeit des Polymers überwacht werden und so eine Optimierung hinsichtlich Energieverbrauch und damit auch hinsichtlich Kosten erzielt werden.

#### **Detektierbarkeit der hydrolytischen Spaltung und Materialschädigung beim Recycling von Polyethylenterephthalat**

Die Verarbeitung von Polyethylenterephthalat (PET) ist eine komplexe und schwierige Aufgabe. Dies ist vor allem dadurch bedingt, dass PET auf der einen Seite hydrophil ist und auf der anderen Seite extrem anfällig für hydrolytische Spaltung. Von besonderer Bedeutung ist dieses Materialverhalten beim Recycling. Durch die hydrolytische Spaltung bei der Verarbeitung kommt es zu Polymerabbau, was wiederum Eigenschaften wie Viskosität oder Schmelzefestigkeit negativ beeinflusst. Um eine gleichbleibende Qualität sicherzustellen, sollten die folgenden Versuche zeigen, inwiefern ein Abbau bei der Verarbeitung detektierbar ist. Aus diesem Grund wurde das PET der Firma Invista Type RT 4027 auf einem fördersteifen Extruder Rosendahl Type GZ 190 verarbeitet. Einmal wurde das Material getrocknet und anschließend ein Bändchen extrudiert. An diesem Bändchen wurden die spektralen Daten gemessen. Zusätzlich wurde das Material einmal unzureichend getrocknet und anschließend zu einem Bändchen verarbeitet, wodurch gezielt hydrolytische Spaltung und damit Polymerabbau geschaffen wurde. Auch von diesem abgebauten Material wurden Spektren aufgenommen. Aus diesen beiden Spektren wurde auch hier, wie bei den bereits beschriebenen Untersuchungen, ein Absorptionsspektrum aus den Transmissionsspektren berechnet (siehe Gleichung 70), wodurch die Änderungen besser dargestellt werden können.

Die chemischen Vorgänge bei der Hydrolyse von PET sind in Abbildung 46 dargestellt. Wie hier zu sehen ist, wird das PET Molekül abgebaut und in Terephthalsäure und Ethylenglykol zerlegt.

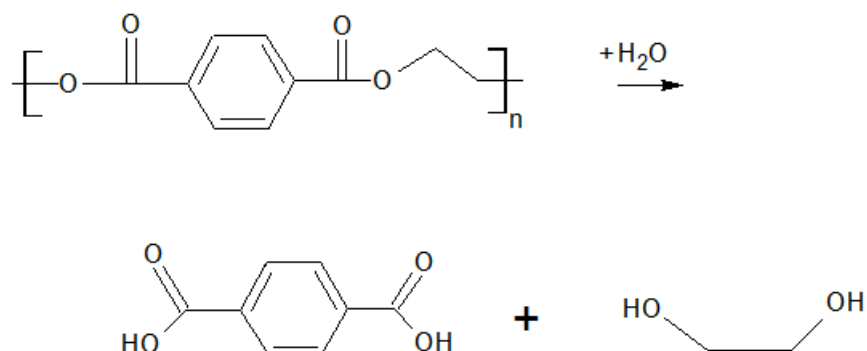


Abbildung 46: Chemische Vorgänge bei der Hydrolyse von PET

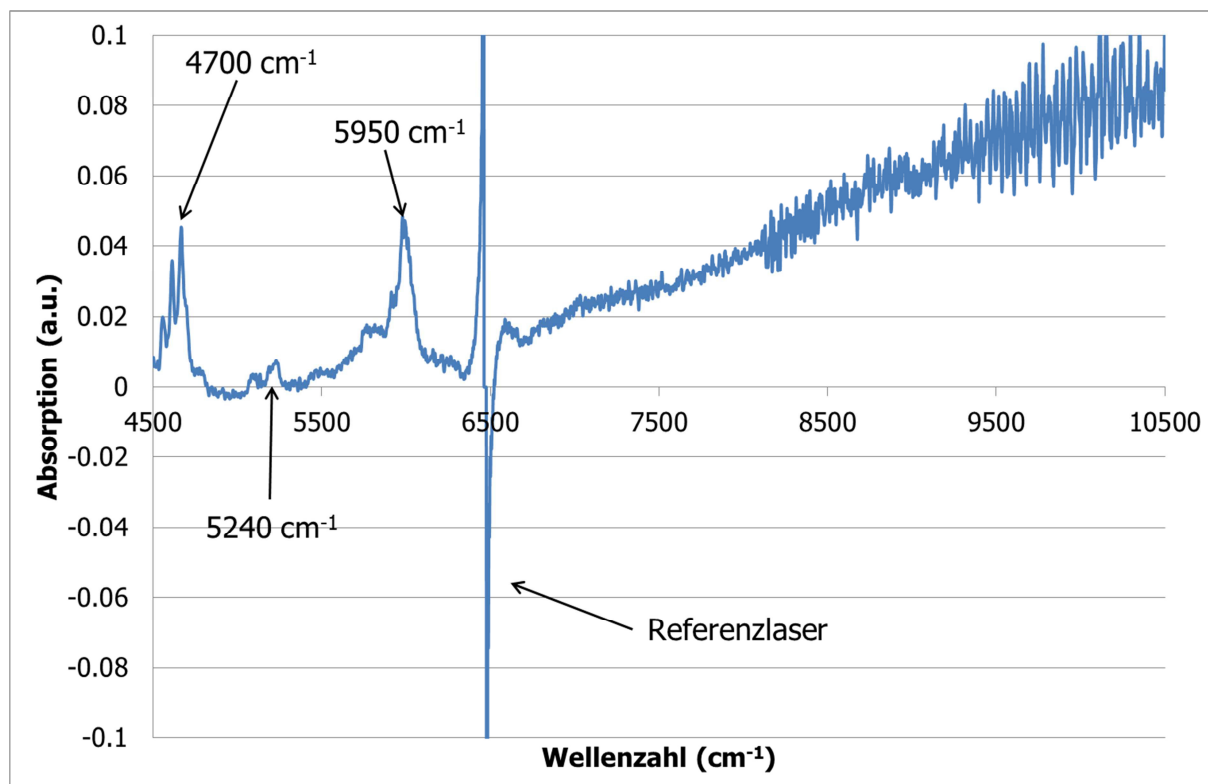


Abbildung 47: Resultierendes Absorptionsspektrum aus den PET Proben trocken verarbeitet und feucht verarbeitet

Wie Abbildung 47 zeigt, ergeben sich deutliche Änderungen in den Spektren. Auffallend sind vor allem die Peaks bei  $4700\text{ cm}^{-1}$  und  $5950\text{ cm}^{-1}$ . Der Peak bei  $4700\text{ cm}^{-1}$  kann der OH-Bindung im Alkohol Ethylenglykol, der sich bei der Hydrolyse von PET bildet, zugeordnet werden. Der Peak bei  $5240\text{ cm}^{-1}$  ist charakteristisch für COOH-Gruppen die der Terephthalsäure zuordenbar sind. Der dritte Peak bei einer Wellenzahl von  $5950\text{ cm}^{-1}$  steht für die Schwingung der CH-Gruppe im aromatischen Ring der Terephthalsäure. Die Schwingung ist im kleinen Molekül der Terephthalsäure viel stärker ausgeprägt, als in einer langen Kette, wie sie im PET vorliegt. Diese Peaks lassen auf einen möglichen Abbau der Polymerketten schließen. Außerdem zeigt sich ein „Schrägstellen“ des Spektrums, was wahrscheinlich durch zahlreiche Überlagerung von Schwingungen einzelner Molekülgruppen durch Nebenreaktionen verursacht wird.

Die Erkenntnis, dass der hydrolytische Abbau bei PET mit Hilfe von NIR-Daten charakterisierbar ist, ist für die Verarbeitung dieses Kunststoffes von hoher Bedeutung. Vor allem im Bereich des Recyclings von PET ist eine Qualitätskontrolle hinsichtlich hydrolytischen Abbaus von großer Wichtigkeit. Eine totale Qualitätskontrolle erhöht hier die Qualität des Rezyklates enorm, da man auf Chargenschwankungen im Prozess reagieren könnte, in dem man beispielsweise Chainextender einsetzt, die dem Abbau, und damit der Reduktion der Kettenlänge, entgegenwirkt. Die Zugabe dieses Additivs könnte direkt mit den NIR Spektraldaten gekoppelt werden, wodurch der gesamte Prozess automatisiert werden würde.

### 4.2.4 Zusammenfassung Offline-Messungen

Wie in diesem Kapitel gezeigt werden konnte, sind die Konzentrationen von makro- aber auch nanoskaligen Füllstoffen und Additiven mit Hilfe von chemometrischen Modellen eindeutig charakterisierbar. Es konnten alle untersuchten Füllstoffe quantitativ charakterisiert werden. Trotzdem waren Unterschiede in der Güte der einzelnen Modelle erkennbar, welche jedoch als marginal betrachtet werden können. Die Ursache liegt in sehr kleinen Inhomogenitäten einzelner Füllstoffe. Dies führt zu Bereichen, in denen die Konzentration geringfügig vom eingewogenen Konzentrationswert abweicht. Da an vier unterschiedlichen Stellen gemessen wurde konnten diese lokalen Inhomogenitäten aber reduziert werden. Allerdings können diese nie hundertprozentig ausgeschlossen werden und blieben, zu einem geringen Anteil trotzdem bei vielen Proben in den chemometrischen Modellen präsent. Dies hat allerdings mit der Messmethodik an sich nichts zu tun, sondern liegt an der eingesetzten Messsonde, die nur einen sehr kleinen Bereich misst.

Daraus ergibt sich jedoch eine neue Anwendungsmöglichkeit, die insbesondere für Compoundeure und Masterbatcherzeuger interessant sein kann. Wenn man es realisieren kann, dass eine genaue Kalibrierung durch eine sehr genaue Referenzmessmethode zur Bestimmung der vorliegenden Konzentration am Messpunkt möglich ist, kann es mit einer geeigneten Messsonde mit breiterem Messfenster möglich werden, Konzentrationsinhomogenitäten während der Verarbeitung im Prozess zu detektieren. Da mit dem breiteren Messfenster der gesamte Materialfluss überwacht wird, wäre es denkbar die Konzentrationswerte über den gesamten Materialstrom darzustellen. Ein solcher Messaufbau würde es ermöglichen den Prozess anzupassen, um eine optimale Dispergierung zu erreichen. Außerdem hätte man die Möglichkeit prozesstechnisch auf Chargenschwankungen zu reagieren (z.B. Erhöhung der Scherung und Verweilzeit), sodass die Homogenität immer konstant gehalten werden kann. Eine solche Qualitätskontrolle der Konzentration einzelner Additive hätte vor allem auch bei schwer dosierbaren Füllstoffen, aber auch schwer dispergierbaren Additiven große Vorteile.

Außerdem konnte in diesem Kapitel gezeigt werden, dass sowohl mechanische Eigenschaften wie Zugfestigkeit und E-Modul, als auch Struktureigenschaften wie der Schichtabstand berechnet aus SAXS Messungen oder der interpartikuläre Abstand von Schichtsilikatplättchen sehr gut mit den aus der Nahinfrarotspektroskopie bereitgestellten Spektraldaten korrelierbar sind. Vor allem die chemometrischen Modelle für die mechanischen Eigenschaften Zugfestigkeit und E-Modul zeigten hervorragende Korrelationswerte. Allerdings muss an dieser Stelle erwähnt werden, dass bei den rheologischen Kennwerten Speicher- und Verlustmodul einige Probenserien ausgeschlossen werden mussten. Für den Speichermodul konnte trotzdem kein funktionierendes chemometrisches Modell errechnet werden. Die Ursachen hierfür liegen in der starken Abhängigkeit von der Temperatur und vom Aggregatzustand. Diese Änderung dürfte bei den untersuchten Nanocomposites sehr unterschiedlich ausfallen, wodurch keine Korrelation mehr erzielt werden kann. Für den Verlustmodul konnte durch Entfernen einiger Proben doch ein brauchbares chemometrisches Modell errechnet werden, da hier die Temperatur und Aggregatzustandsabhängigkeit weniger stark ausgeprägt scheint.



Vor allem die Erkenntnis, dass Daten aus SAXS und TEM Untersuchungen quantitativ korrelierbar sind, ist eine vielversprechende Anwendung, da beide Messmethoden teuer und außerdem sehr zeitintensiv sind. Ungenauigkeiten bei den Modellen der Struktureigenschaften ergeben sich vor allem dadurch, dass SAXS und TEM Untersuchungen nur einen kleinen Ausschnitt der Struktur (Interkalierung und Exfolierung) zeigen. Wäre es möglich den Bereich von TEM oder SAXS am gleichen Probenbereich zu messen, an dem die NIR-Spektren aufgezeichnet werden, könnte man die Genauigkeit der errechneten chemometrischen Modelle mit hoher Wahrscheinlichkeit noch verbessern. Für eine industrielle Qualitätskontrolle der rheologischen Kennwerte Speicher und Verlustmodul müssten die Spektraldaten simultan während der Untersuchung am Rheometer aufgezeichnet werden.

Außerdem konnte im Kapitel 4.2.3 klar gezeigt werden, dass Chargenunterschiede in PVC-Proben auch in den spektralen Daten erkennbar sind. Dies manifestiert sich in einem „Schrägstellen des Absorptionsspektrums“ oder in der Ausbildung eines zusätzlichen Peaks.

Voruntersuchungen zur Detektion von Wasser in Polymeren zeigen ganz deutlich, dass NIR die Möglichkeit bietet, nicht nur die Konzentration von Wasser in Polymermatrizen zu detektieren, sondern auch die Dynamik der Wasseraufnahme und Wasserabgabe zu messen und die Mechanismen dahinter zu verstehen. Eine weitere Möglichkeit des Einsatzes findet sich beim Überwachen der Trocknungszeit bei der Polymertrocknung von hydrophilen und hydrolytisch sensiblen Polymeren. Mit NIR könnte hier ständig die Feuchtigkeit des Polymers überwacht werden und so eine Optimierung hinsichtlich Zeit und Kosten erzielt werden.

Außerdem konnte die Erkenntnis gewonnen werden, dass der hydrolytische Abbau bei PET mit Hilfe von NIR Daten charakterisierbar ist. Dies ist für die Verarbeitung von hoher Bedeutung, da vor allem im Bereich des Recyclings von PET eine Qualitätskontrolle hinsichtlich hydrolytischen Abbaus von hoher Bedeutung ist. Durch sie würde die Qualität des Rezyklates enorm erhöht werden, da man auf Chargenschwankungen im Prozess reagieren könnte. So könnte man die Beigabe von Chainextendern, die dem Abbau, und damit der Reduktion der Kettenlänge entgegenwirken, direkt mit den NIR-Daten koppeln und somit automatisieren.

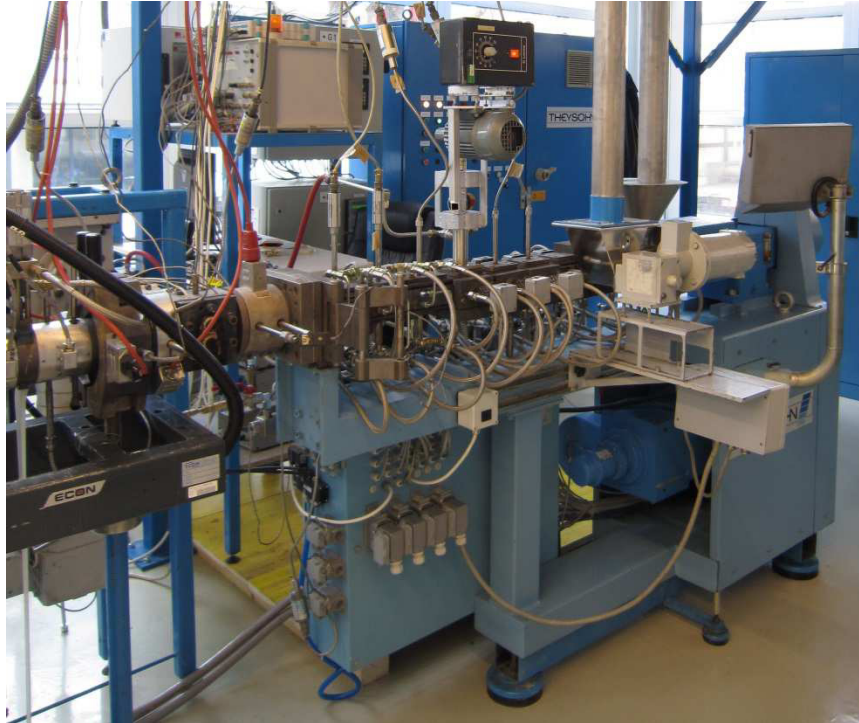
### **4.3 Inline Charakterisierung**

Für die inline Charakterisierung kamen unterschiedlichste Extruder zum Einsatz. Die Nahinfrarotmessungen wurden dabei immer am Ende des Extruders kurz vor der Düse direkt in der Schmelze durchgeführt. Ziel war es im Kapitel 4.3.1 die gewonnenen Erkenntnisse aus den Offlineversuchen zu nutzen und die Materialeigenschaften bereits in der Schmelze, während der Produktion, vorherzusagen. Im Kapitel 4.3.2 soll gezeigt werden, ob auch Verschmutzungen durch kleinste Mengen von Fremdpolymeren detektiert werden können.

#### **4.3.1 Korrelation von Materialeigenschaften**

Wie schon in Kapitel 4.2.2 gezeigt werden konnte, ist es möglich nicht nur Bestandteile, sondern auch physikalische Eigenschaften durch geeignete chemometrische Modelle zu korrelieren. Auch bei den inline Untersuchungen wurde das Hauptaugenmerk auf die

Untersuchung von polymeren Nanocomposites auf Basis von Schichtsilikat gelegt, da bei dieser Materialklasse der Bedarf einer Qualitätskontrolle aus den bereits genannten Gründen sehr hoch ist. Für die Untersuchungen wurde ein gleichlaufender Doppelschneckenextruder TSK 30/40D der Firma Theysohn verwendet (siehe Abbildung 48).



*Abbildung 48: Gleichlaufender Doppelschneckenextruder Theysohn TSK 30/40D*

Der Massedurchsatz wurde mit 10 kg/h bei Drehzahlen zwischen 100 und 300 Umdrehungen pro Minute eingestellt. Um unterschiedliche Materialeigenschaften durch Prozessvariation zu erreichen, wurde außerdem eine Schmelzepumpe (Maag Systems Type maax 10/E/P) als Drossel verwendet, da dadurch eine höhere Verweilzeit und somit bessere Verteilung der Schichtsilikate erzielt werden konnte. Die Herstellung wurde über einen Masterbatchschritt durchgeführt. Um die Unterschiede zusätzlich zu verdeutlichen, wurden insgesamt zwei Geometrien mit unterschiedlichem Aufbau verwendet. Auf der einen Seite wurde eine sehr scherarme Schnecke verwendet, die zu einem Großteil nur aus Förderelementen besteht, auf der anderen Seite wurde eine scherintensive Schnecke verwendet, die vor allem kurz vor der Schneckenspitze zusätzliche Knetblöcke aufweist. Die unterschiedlichen Schneckengeometrien sind in Abbildung 49 zu sehen.

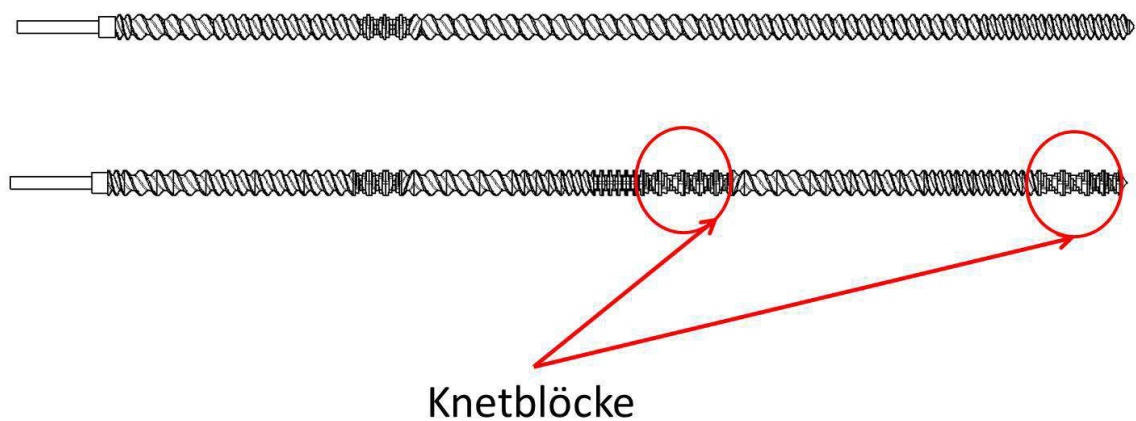


Abbildung 49: Verwendete Schneckengeometrien (oben links: Geometrie mit zusätzlichen Knetblöcken, unten rechts: Förderschnecke)

Der exakte Messaufbau, mit Anordnung der Nahinfrarotspektroskopiesonden, kann Abbildung 50 entnommen werden.

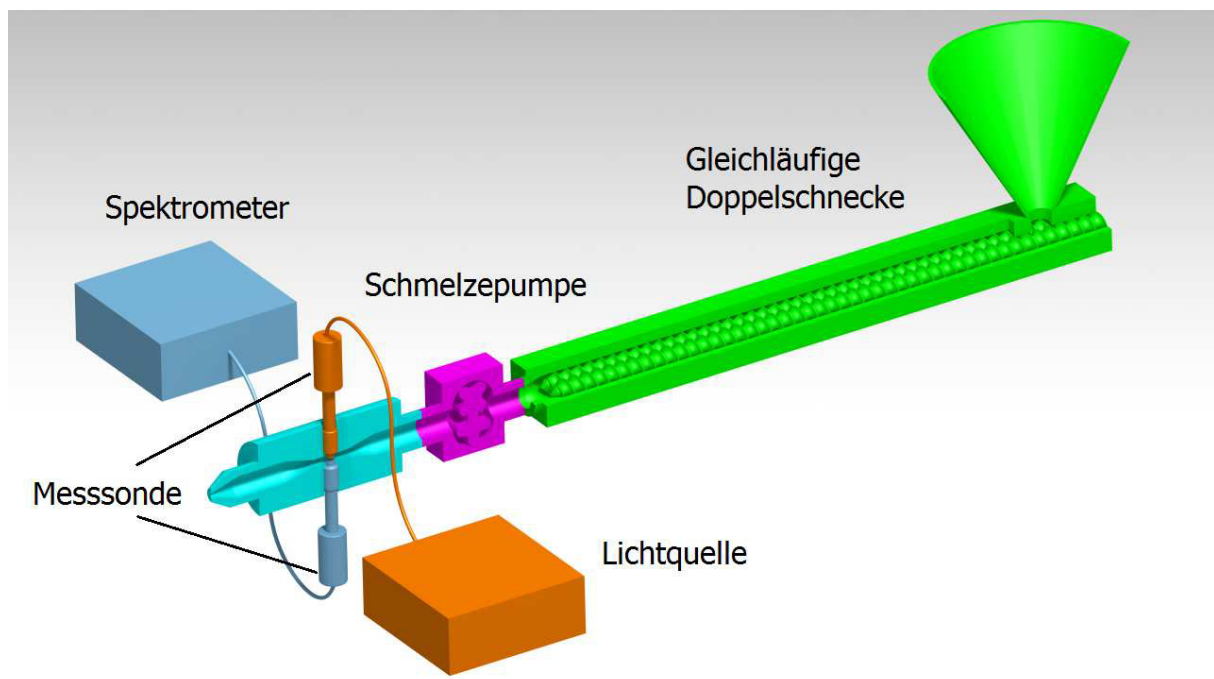


Abbildung 50: Verwendeter Messaufbau am gleichläufigen Doppelschneckenextruder

Wie man in Abbildung 50 erkennen kann, wurde direkt nach der Schneckenspitze des Doppelschneckenextruders eine Schmelzpumpe installiert, die gegen die Förderrichtung wirkt um die Homogenisierung der Nanocomposites zu verbessern. Nach der Schmelzpumpe wurde eine spezielle Düse installiert, die zwei Bohrungen aufweist, die genau gegenüberliegen, damit beide Messsonden eingeschraubt werden können. Eine Messsonde ist mit einer Lichtquelle verbunden und liefert die Eingangsstrahlung. Die zweite Messsonde ist mit dem Spektrometer verbunden und zeichnet die Spektren auf.

#### 4. Experimentelle Untersuchungen

---

Als Basis zur Herstellung der Polymernanocomposites wurde das isotaktische Polypropylen HC600 TF (MFR 2,8 g/10 min bei 230 °C und 2,16 kg) von Borealis verwendet. Als Schichtsilikat kam der mit Dimethyldisterylammoniumchlorid beschichtete Typ Nanofil 5 von Rockwood Additives zum Einsatz. Bei Polyolefinen ist es üblich so genannte Compatibilizer einzusetzen um die Polaritätsunterschiede zwischen dem unpolaren Polyolefin und dem polaren Schichtsilikat zu verringern, wodurch sich eine bessere Einarbeitung erzielen lässt. Als Compatibilizer wurde ein Maleinsäureanhydrid beinhaltendes Polypropylen Typ Scona TPPP 2112 FA (MFR 14,8 g/10 min bei 230 °C und 2,16 kg) von Kometra verwendet.

Die mechanischen Eigenschaften wurden mit Hilfe der Universalprüfmaschine Zwick Z010 nach ISO 527-1 durchgeführt.

Die untersuchten Nanocomposites weisen unterschiedliche physikalische Verbindungen im dreidimensionalen Netzwerk zwischen Polymerketten und Organoclay auf, was wiederum eine unterschiedliche viskoelastische Antwort bewirkt. Das ist der Grund, weshalb Rheotensmessungen dazu verwendet werden, um Veränderungen in der Dehnviskosität zu messen. Die Nanopartikel wirken als Verschlaufungs- oder Vernetzungsstellen und erhöhen somit die Dehnsteifigkeit. Bei den durchgeführten Untersuchungen wurden die Messungen online mit Hilfe eines Bypasses durchgeführt. Zur Bestimmung der Abzugskraft, als Referenzwert für die Erstellung der chemometrischen Modelle, kam ein Dehnungstester Rheotens 71.97 der Firma Göttfert zum Einsatz (siehe Abbildung 51).



*Abbildung 51: Verwendeter Dehnungstester Rheotens 71.97*

Dieser ermöglicht die Messung der Dehnfähigkeit von Schmelzen unter konstanter Beschleunigung des Abzugstranges. Das Messprinzip ist in Abbildung 52 dargestellt. Das

Messgerät besteht aus vier durch einen Motor (M) gegenläufig angetriebenen Abzugsrädern, die sich auf einem Wägebalken (WB) befinden (siehe Abbildung 52). Der Kunststoffschmelzestrang (KS) wird zwischen den gegenläufig rotierenden Rädern (ZR) durchgeführt. Durch die Verstreckung des Kunststofffadens bei der Beschleunigung der Räder kann die entstehende Kraft, über den induktiven Wegaufnehmer (W), gemessen werden.

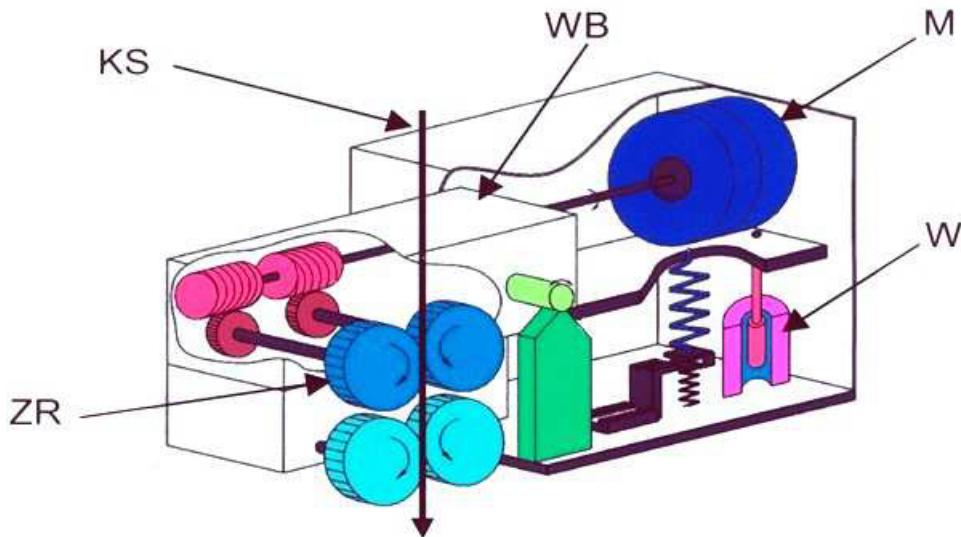


Abbildung 52: Messprinzip des Dehnungstester Rheotens 71.97

Die Rotationsgeschwindigkeit der Räder wird linear erhöht, bis der Schmelzestrang abreißt. Die Abzugskraft, die bei einer gewissen Radgeschwindigkeit entsteht, kann als Referenzwert für die Schmelzesteifigkeit betrachtet werden. Für die chemometrische Modellierung wurde eine Referenzgeschwindigkeit von 150 mm/s gewählt.

#### **Ergebnisse der Korrelation mit dem E-Modul**

Zur Erzielung einer sehr guten Korrelation des E-Moduls mit den gemessenen inline NIR Spektren wurde als Spektraldatenaufbereitung eine SNV durchgeführt. Als Faktorenanzahl wurde hier 3 gewählt, da bereits bei dieser sehr kleinen Anzahl hervorragende Ergebnisse erzielt werden konnten. Es wurde hier eine analoge Vorgehensweise zu den in Kapitel 4.2.1 und 4.2.3 erklärten Methoden gewählt, um den Wellenlängenbereich für eine Grobauswahl einzuschränken. Dafür wurden zwei Proben ausgewählt, die sich in den untersuchten Eigenschaften möglichst deutlich voneinander unterscheiden und aus diesen beiden Transmissionsspektren ein Absorptionsspektrum, wie im vorangegangenen Kapitel beschrieben (Gleichung 70), errechnet.

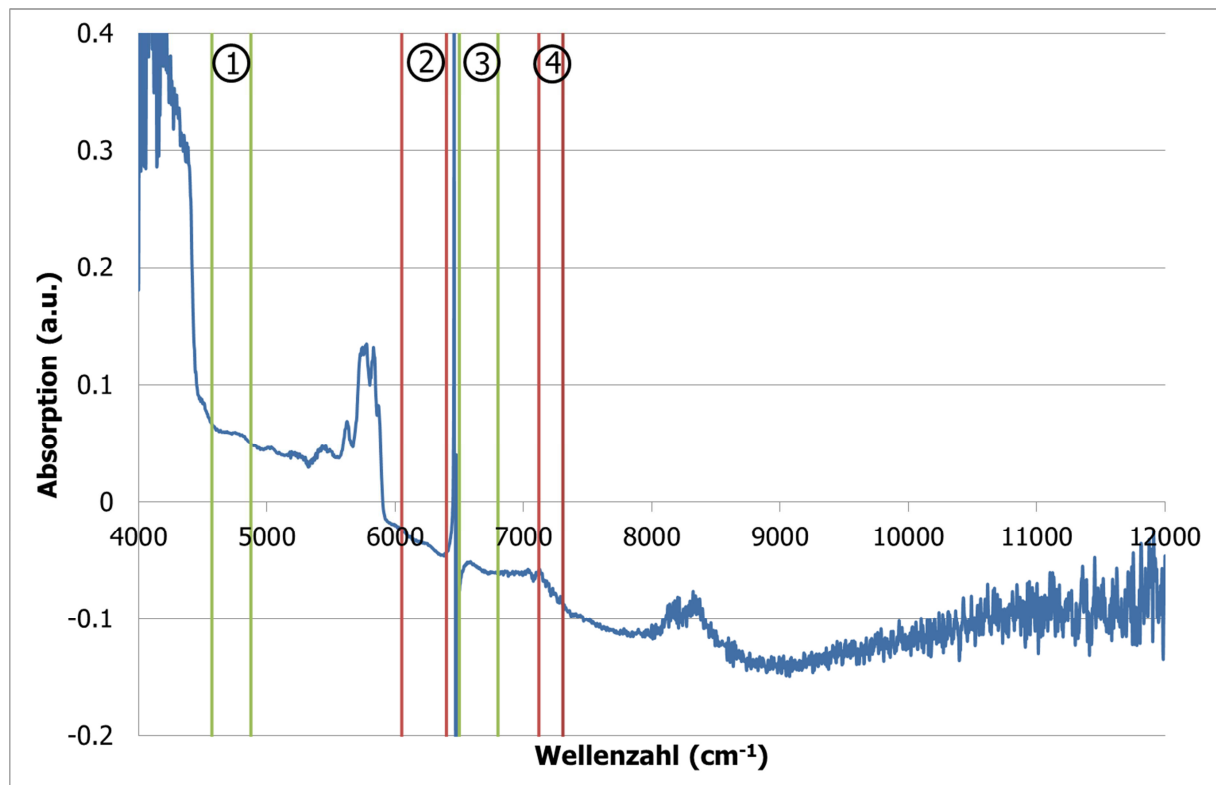


Abbildung 53: Absorptionsspektrum für das chemometrische Modell mit den 4 gewählten Bereichen

Zusätzlich wurde wiederum die programminterne Erstkorrlation in Abhängigkeit der Wellenlänge berechnet. In diesem Fall konnten aber nur grobe Bereiche ausgewählt werden, so dass eine weitere Einschränkung iterativ erfolgen musste. Abbildung 53 und Abbildung 54 zeigen die letztendlich für die Berechnung herangezogenen Bereiche.

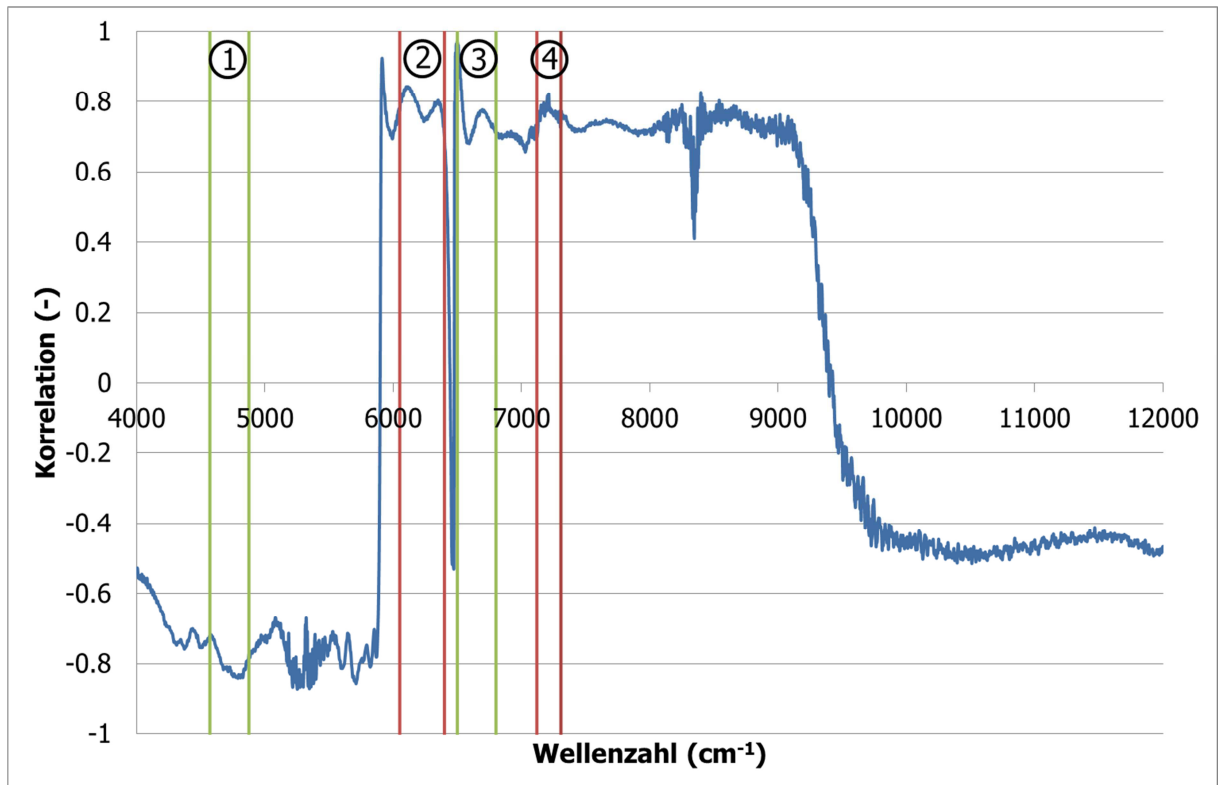


Abbildung 54: Korrelationswerte in Abhängigkeit von der Wellenzahl und die 4 ausgewählte Bereiche für das chemometrische Modell

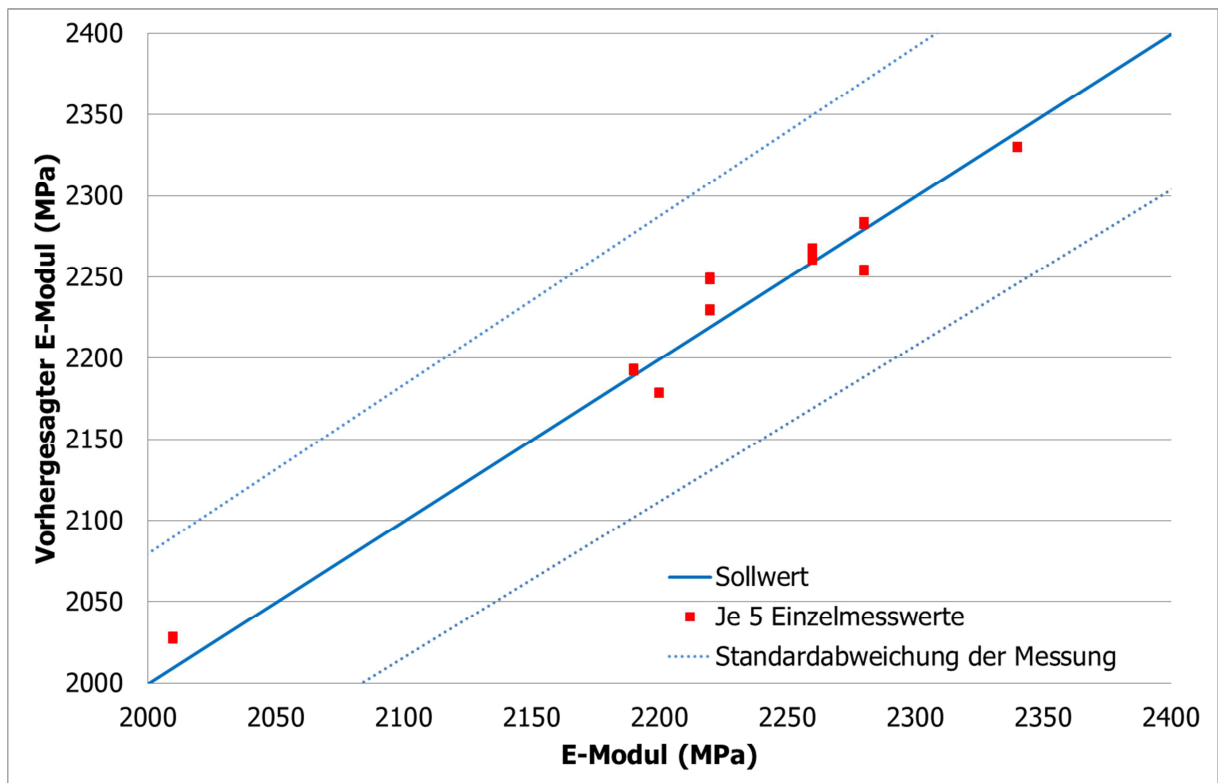


Abbildung 55: Vorhersage des E-Moduls mit Hilfe des erstellten chemometrischen Modells

Tabelle 22: Kennzahlen für das E-Modulmodell (grün: ausgewählte Faktorenanzahl)

Faktoren	R <sup>2</sup> (%)	PRESS (MPa)	SECV (MPa)	Bias (MPa)
1	18.2	77.9	303551.7	-12.985
2	78.5	39.2	76962.2	-7.704
3	95.9	17.6	15422.3	-3.237
4	93.8	21.9	24055.2	-2.813
5	90.4	26.6	35257.7	-0.892
6	90.9	25.8	33238.8	-0.802
7	92.2	23.4	27361.8	0.127
8	92.2	23.5	27535.7	0.678
9	92.2	23.6	27846.1	0.290
10	92.0	23.8	28282.0	0.321

Tabelle 22 und Abbildung 55 zeigen die Genauigkeit und Güte des erstellten Modells. Es ergibt sich ein sehr gutes Bestimmtheitsmaß von 95,9 % bei einer durchschnittlichen Abweichung von zirka 18 MPa (0,8 %). Dies ist ein sehr guter Wert, wenn man berücksichtigt, dass die Bestimmung des E-Moduls durch Zugprüfung eine Standardabweichung (siehe auch Abbildung 55) von 4 % aufweist. Außerdem sind diese gemessenen Unterschiede in den untersuchten Werten für den E-Modul sehr gering, dadurch gewinnt die Genauigkeit des Modelles zusätzlich an Bedeutung. Es musste hierbei keine Probenserie entfernt werden, da eine Analyse der Mahalanobis-Distanz mit einem Schwellwert von 3 keinen Ausreißer erkennen ließ.

### Ergebnisse der Korrelation mit der Zugfestigkeit

Für die Erstellung eines guten chemometrischen Modells wurde für die Korrelation der Zugfestigkeit mit inline NIR Spektren, die direkt in der Schmelze während der Produktion aufgezeichnet wurde, eine trendbezogene SNV durchgeführt, um die Spektren von parasitären Einflüssen zu befreien. Hierfür war bereits eine Faktorenanzahl von 4 mehr als ausreichend, um das Problem gut abbilden zu können. Die Vorgehensweise zur Bestimmung der optimalen Wellenlängenbereiche wurde hier wieder analog wie bei den anderen Beispielen gewählt.



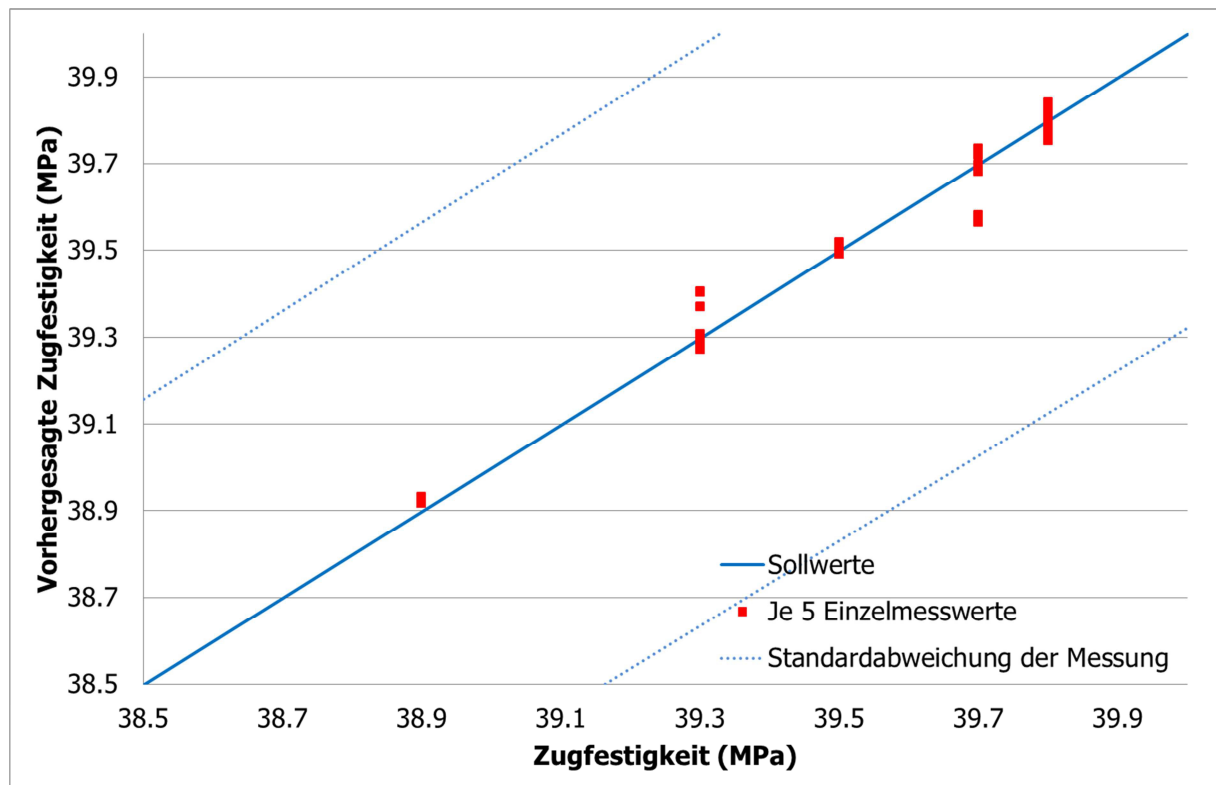


Abbildung 56: Vorhersage der Zugfestigkeit mit Hilfe des erstellten chemometrischen Modells

Tabelle 23: Kennzahlen für das Zugfestigkeitsmodell (grün: ausgewählte Faktorenanzahl)

Faktoren	R <sup>2</sup> (%)	PRESS (MPa)	SECV (MPa)	Bias (MPa)
1	49.5	8.7	0.4	-0.086
2	79.8	0.9	0.1	-0.025
3	89.3	0.4	0.1	0.009
4	96.8	0.1	0.1	0.005
5	96.4	0.1	0.1	0.012
6	95.8	0.2	0.1	0.021
7	94.5	0.3	0.1	0.025
8	93.9	0.3	0.1	0.031
9	93.9	0.3	0.1	0.030
10	93.9	0.3	0.1	0.029

Tabelle 23 und Abbildung 56 zeigen die Kennwerte für das berechnete chemometrische Modell. Das Bestimmtheitsmaß (96,8 %) und der sehr geringe Fehler (0,2 %) können durchaus als hervorragend bezeichnet werden, wenn man berücksichtigt, dass die Bestimmung der Zugfestigkeit selbst mit einer Standardabweichung (siehe auch Abbildung 55) von 1,7 % erfolgte. Außerdem konnten alle Messserien miteinbezogen werden, was zusätzlich positiv erwähnt werden muss. Dies ist insofern auch bemerkenswert, da alle Werte sehr nahe beieinander lagen und eine Differenzierung über die Spektren dabei deutlich schwieriger ist. Das 4-Faktorenmodell weist in allen Kennzahlen die besten Werte auf.

Zusätzlich konnte die Berechnung der Mahalanobis Distanz bei einem Schwellwert von 3 keine Ausreißer erkennen.

### Ergebnisse der Korrelation mit der Abziehkraft aus dem Rheotensversuch [63]

Hier wurde erstmals versucht eine Eigenschaft zu korrelieren, die simultan mit den Spektren und während der Produktion in der Schmelze gemessen wurde. Die Schmelze wurde dabei über einen Bypass direkt vom Extruder bereitgestellt, dem Rheotens Dehnungstester zugeführt und online gemessen. Als Referenzwert wurde die Abziehkraft bei einer Geschwindigkeit von 150 mm/s gewählt und diese Werte mit den inline Nahinfrarotspektren korreliert. Dafür wurde als spektrale Aufbereitungsmethode eine MSC durchgeführt und eine Faktorenanzahl von 6 gewählt.

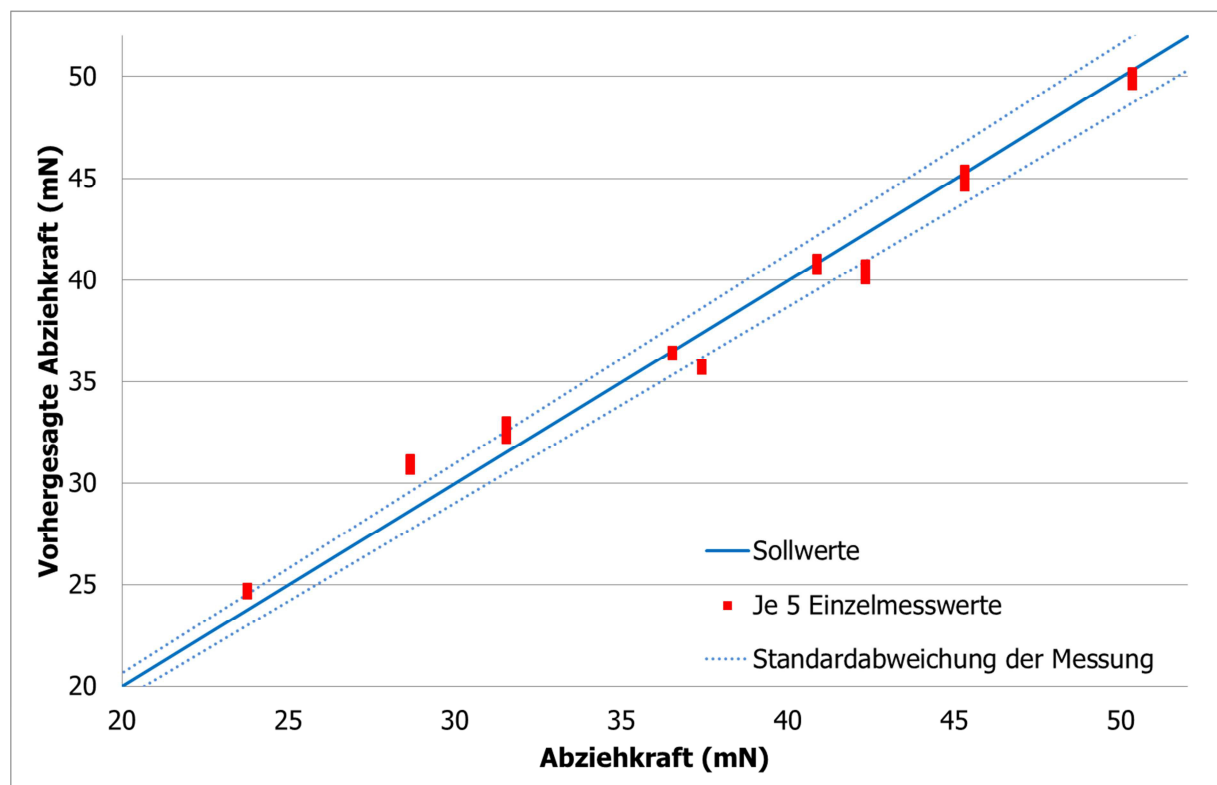


Abbildung 57: Vorhersage der Abziehkraft mit Hilfe des erstellten chemometrischen Modells

Tabelle 24: Kennzahlen für das Abziehungskraftmodell (grün: ausgewählte Faktorenanzahl)

Faktoren	R <sup>2</sup> (%)	PRESS (mN)	SECV (mN)	Bias (mN)
1	26.3	6966.7	8.3	-0.301
2	56.4	4987.7	7.1	1.220
3	68.5	4321.4	6.6	1.760
4	96.8	325.8	1.8	0.426
5	97.3	271.9	1.6	0.412
6	97.9	210.6	1.5	0.314
7	97.9	209.0	1.4	0.337
8	97.9	214.6	1.5	0.376
9	97.9	212.0	1.5	0.369
10	97.8	218.4	1.5	0.380

Sowohl Tabelle 24 als auch Abbildung 57 zeigen hervorragende Werte für das Bestimmtheitsmaß (97,9 %) und den durchschnittlichen Fehler (1,45 mN entspricht 4 %). Die Standardabweichung der Messmethode lag bei diesen Untersuchungen bei 3,3 %. Wiederum musste keine Messserie als Ausreißer entfernt werden, da die Berechnung der Mahalanobis Distanz bei einem Schwellwert von 3 keine Ausreißer zeigte. Diese Umstände sprechen zusätzlich für die hohe Güte des Modells. Zusätzlich muss erwähnt werden, dass auch ein 5 oder 7 Faktorenmodell möglich gewesen wäre, allerdings stellt das Modell mit 6 Faktoren den besten Kompromiss dar, wenn man alle Kennzahlen berücksichtigt.

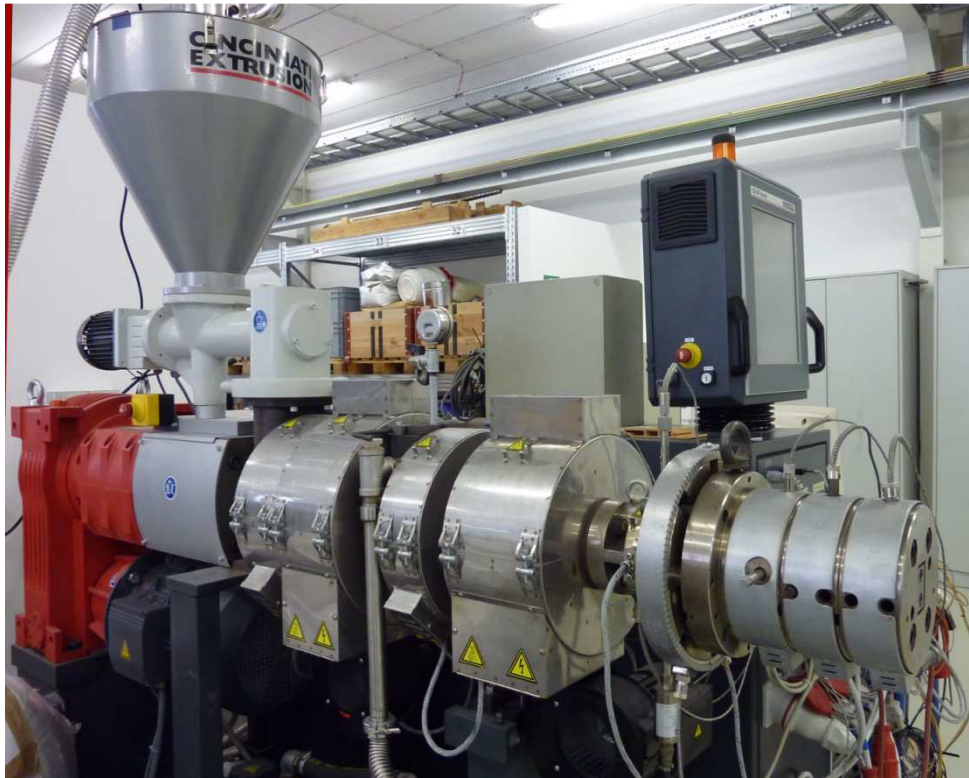
### **Zusammenfassung der Ergebnisse der Korrelation der Materialeigenschaften aus inline Messungen**

Bei dieser Untersuchungsserie konnte gezeigt werden, dass mechanische Eigenschaften, in diesem Fall der E-Modul und die Zugfestigkeit, sehr gut korrelieren, selbst wenn die Spektren (Schmelze) und die untersuchten Eigenschaften (Festkörper) in unterschiedlichen Aggregatzuständen gemessen werden. Es kann daher behauptet werden, dass die untersuchten Eigenschaften bereits nach der Produktion in der Schmelze mit ausreichender Signifikanz abgebildet sind. Dies dürfte vor allem daran liegen, dass bei den untersuchten Materialien der Füllstoff und seine im Polymer vorliegende Struktur der dominante Part bei den untersuchten Eigenschaften ist. Dadurch spielen auch Änderungen in der Morphologie und Struktur der Polymermatrix eine eher untergeordnete Rolle. Verglichen mit den offline Messungen nimmt die Genauigkeit der Modelle sogar noch zu und die Faktorenanzahl ab, wenn während der Produktion gemessen wird.

Zusätzlich konnte eindrucksvoll gezeigt werden, dass die Abziehungskraft aus dem Rheotensversuch, der online durchgeführt wurde, hervorragend korreliert, womit demonstriert werden konnte, dass auch eine dehnreologische Eigenschaft mit NIR erfolgreich charakterisiert werden kann.

### 4.3.2 Inline Anwendung von Nahinfrarot bei der industriellen Fragestellung der Verunreinigung in der Extrusion

In diesem Unterkapitel wird eine zusätzliche inline Anwendung erläutert, die sich mit der Detektierbarkeit von beliebigen Verunreinigungen in einer Kunststoffschmelze beschäftigt. Dies wurde durchgeführt, um die Sensitivität der Nahinfrarotspektren auf geringste Verunreinigungen wie Fremdpolymere zu testen und dann eine Aussage treffen zu können, wie gut solche Fremdpartikel im Rahmen einer Qualitätskontrolle detektierbar wären.



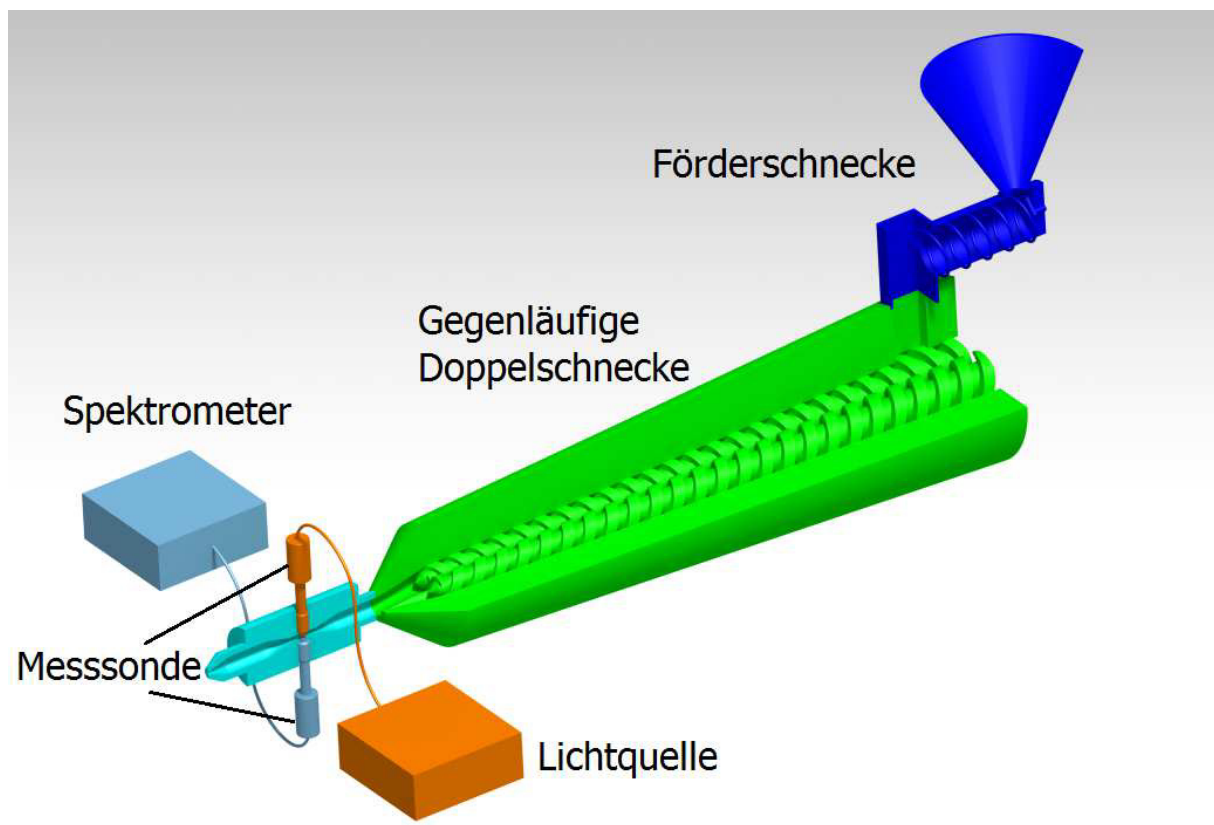
*Abbildung 58: Konischer Doppelschneckenextruder Konos 38 Cincinnati Extrusion GmbH*

Die Versuche wurden an einem konischen Doppelschneckenextruder Konos 38 der Firma Cincinnati Extrusion GmbH (Abbildung 58) durchgeführt. Dazu wurde eine PVC-Fensterprofiltype verwendet. Die Schmelzetemperatur betrug 175 °C. Als Verunreinigung wurden geringste Mengen (zwei Granulatkörner) an Fremdpolymer (in diesem Fall ein Polypropylen) bei einer Drehzahl von 8 U/min und einem Durchsatz von 14 kg/h zugegeben. Die Temperaturen können Tabelle 25 entnommen werden.

*Tabelle 25: Temperaturprofil am gegenläufigen Doppelschneckenextruder*

Zone	Temperatur (°C)
Einzug	140
Zylinderzone 1	165
Zylinderzone 2	175
Zylinderzone 3	175
Zylinderzone 4	175
Düse	175

Der verwendete Messaufbau ist in Abbildung 59 dargestellt. Die Lichtquelle und die Sonde liegen auch hier direkt nach der Schneckenspitze, in einem kurzen Adapterstück. Beide sind wiederum in direkt gegenüberliegenden Bohrungen geschraubt, damit hohe Intensitäten erzielt werden können.



*Abbildung 59: Messaufbau am gegenläufigen Doppelschneckenextruder*

Zur Durchführung der Versuche wurde zuerst das reine PVC gemessen und dies als Hintergrundspektrum (Absorptionsspektrum) verwendet. Solange reines PVC detektiert wird, sollte es keine Verschiebungen der Grundlinie des Spektrums geben. Werden allerdings Fremdstoffe detektiert, so bewirken diese deutlich sichtbare Änderungen im resultierenden Spektrum.

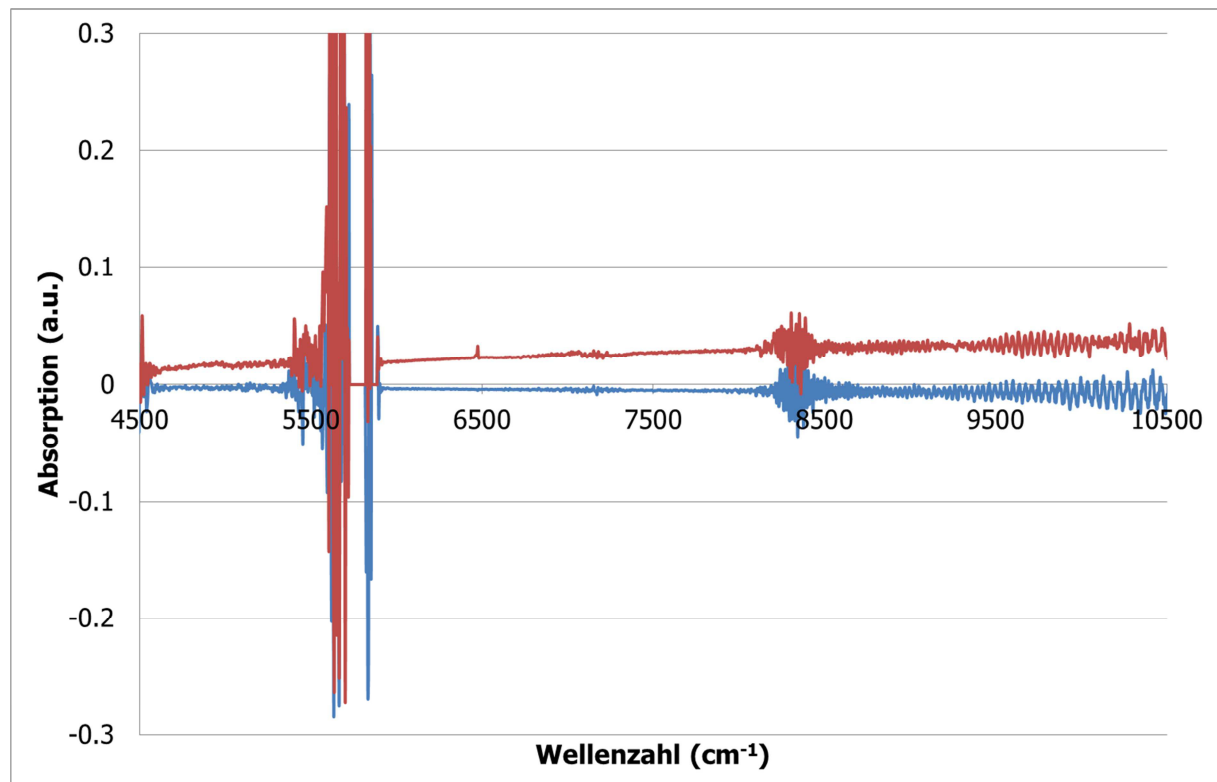


Abbildung 60: Resultierendes Absorptionsspektrum (blau = reines PVC) (rot = detektierte Verunreinigung)

Wie Abbildung 60 zeigt, ergibt sich eine deutliche Änderung in den Spektren. Da die Peakhöhe von der Konzentration des Wirkstoffes abhängig ist, bewirken Fremdstoffe eine Änderung in der Ordinate. Bei mehreren Wirkstoffen kann es zu einer Überlagerung kommen, welche dann üblicherweise in einem „Schrägstellen“ der eigentlichen Basislinie des Absorptionsspektrums verdeutlicht wird. Bei reinem PVC ergibt sich die in Abbildung 60 dargestellte blaue Kurve. Wird allerdings ein Fremdstoff detektiert, so verschiebt sich das Spektrum kurzzeitig und die rote Kurve wird dargestellt.

Wie bei diesem Beispiel deutlich zu sehen ist, sind bereits geringste Fremdkörper deutlich detektierbar. Dies macht die Nahinfrarotspektroskopie für Prozesse, bei der geringste Verunreinigungen schwere Folgen haben, zu einem überaus geeignetem Überwachungstool.

## 4.4 Qualitätskontrolle

### 4.4.1 Allgemeines

Generell könnte eine Qualitätskontrolle beim Bestimmen von Bestandteilen, wie sie in Kapitel 4.2.1 gezeigt wurde, durchgeführt werden. Dies könnte vor allem bei schwer zu dosierenden Additiven von Vorteil sein. Außerdem könnten unterschiedliche mechanische Eigenschaften (Kapitel 4.2.2 und 4.3.1) wie Elastizitätsmodul und Zugfestigkeit ebenfalls während der Produktion überwacht werden. Allerdings muss hierbei festgehalten werden, dass Parameter die die Morphologie im Nachhinein verändern ebenfalls in den Spektren mitberücksichtigt werden müssen, oder im Prozess konstant gehalten werden müssen.

Eine interessante Anwendung ist die Qualitätskontrolle bei unterschiedlichen Chargen in der PVC Proflextrusion (siehe Kapitel 4.2.3). Hier könnte beispielsweise die Wareneingangskontrolle, die wie die Untersuchungen zeigten, der jetzigen hinsichtlich Chargenschwankung überlegen zu sein scheint, mit NIR abgewickelt werden. Des Weiteren könnten damit auch geringste Verunreinigungen (siehe Kapitel 4.3.2) während der Extrusion detektiert werden womit eine hohe Qualität sichergestellt werden kann.

Im Recyclingbereich könnte eine Überwachung der hydrolytischen Spaltung von PET (siehe Kapitel 4.2.3) von großem Interesse sein. Diesbezüglich könnte mit NIR, vor Beginn der Verarbeitung die Feuchteaufnahme, im Sinne einer gleichbleibenden Qualität, kontrolliert werden, da diese massiven Einfluss auf die hydrolytische Spaltung der Polymerketten hat. Dies trägt wiederum entscheidend dazu bei, ob das produzierte Rezyklat die gestellten Materialanforderungen erfüllt.

In Kapitel 4.4.2 soll mit Hilfe zweier Tracer eine Verweilzeitmessung realisiert werden, die keine aufwändige chemometrische Modellierung benötigt. Des Weiteren soll diese Methode an drei von der Fördercharakteristik sehr unterschiedlichen Extrudern getestet werden.

### **4.4.2 Bestimmung der Verweilzeit**

Die Idee bei der Messung der Verweilzeit mit Hilfe der Nahinfrarotspektroskopie greift den Zusammenhang zwischen Intensität und Konzentration auf, der aufgrund des Lambert-Beer Gesetzes ohnehin vorhanden ist. Um dies zu bewerkstelligen, wird ein Tracer verwendet, der einen Peak aufweist, der charakteristisch für seine Konzentration ist. Da eine genaue prozentuale Bestimmung der Konzentration irrelevant für die Untersuchungen der Verweilzeitverteilung ist, wird lediglich die Peakhöhe detektiert und diese stellvertretend für die Konzentration als Wert für die Darstellung der Verweilzeitverteilung verwendet. Dieser Vorgang erspart eine zeitintensive Kalibrierung und ist somit materialunabhängig.

Für die Untersuchungen der Verweilzeit wurden insgesamt drei unterschiedliche Extrudertypen verwendet. Alle drei Extrudertypen haben eine andere Fördercharakteristik und dementsprechend auch sehr unterschiedliche Verweilzeitverteilungen. Aus diesem Grund sind unterschiedliche Ergebnisse zu erwarten, was die Stabilität der Messmethodik untermauern soll. Die ersten Messungen wurden am gleichläufigen Doppelschneckenextruder Theysohn TSK 30/40D durchgeführt, da es hier auch möglich war, die meisten unterschiedlichen Einstellungen zu realisieren [39]. Zusätzlich wurde eine Schmelzepumpe Maag Systems Type maax 10/E/P, die direkt nach dem Doppelschneckenextruder installiert war und als Drossel fungierte, verwendet. Die unterschiedlichen Einstellungen können Tabelle 26 entnommen werden. Die Düsentemperatur wurde auf 200 °C eingestellt. Der Messaufbau ist in Abbildung 50 zu sehen. Die Prozessparameter und das Temperaturprofil können Tabelle 26 und Tabelle 27 entnommen werden.

Tabelle 26: Prozessparameter am gleichläufigen Doppelschneckenextruder

	Massedurchsatz (kg/h)	Drehzahl (U/min)	Staudruck (bar)	Tracermenge (g)
Gleichläufige Doppelschnecke	10	100	0	10
		150		
		200		
		250		
		300		
	6	200	0	10
	8			
	10			
	12			
	14			
	10	200	30	15
			60	
			90	
	10	200	0	5
				10
20				

Tabelle 27: Temperaturprofil am gleichläufigen Doppelschneckenextruder

Gleichläufige Doppelschnecke	
Zone	Temperatur (°C)
Einzug	40
Zylinderzone 1	160
Zylinderzone 2	180
Zylinderzone 3	190
Zylinderzone 4	200
Zylinderzone 5	200
Zylinderzone 6	200
Zylinderzone 7	200
Zylinderzone 8	200
Zylinderzone 9	200
Düse	200

Der zweite verwendete Extruder war der konische gegenläufige Doppelschneckenextruder Konos 38 RP von Cincinnati Extrusion (Abbildung 58). Die Düsentemperatur wurde auf 225 °C eingestellt. Da hier keine gravimetrische Dosierung vorhanden war, ergeben sich



unterschiedliche Massedurchsätze für unterschiedliche Drehzahlen. Die Prozessparameter und das Temperaturprofil können Tabelle 28 und Tabelle 29 entnommen werden.

*Tabelle 28: Prozessparameter am gegenläufigen Doppelschneckenextruder*

	Massedurchsatz (kg/h)	Drehzahl (U/min)
Gegenläufige Doppelschnecke	14	8
	19	12
	22	16
	26	20

*Tabelle 29: Temperaturprofil am gegenläufigen Doppelschneckenextruder*

Gegenläufige Doppelschnecke	
Zone	Temperatur (°C)
Einzug	175
Zylinderzone 1	195
Zylinderzone 2	225
Zylinderzone 3	225
Zylinderzone 4	225
Düse	225

Der dritte Extruder, der für die Untersuchungen herangezogen wurde, war ein fördersteifer Einschneckenextruder Rosendahl Type GZ 190 (Abbildung 61) mit einem Schneckendurchmesser von 45 mm. Die Düsentemperatur wurde auf 220 °C eingestellt. Die Prozessparameter sowie das Temperaturprofil können Tabelle 30 und Tabelle 31 entnommen werden und der Messaufbau Abbildung 62.



Abbildung 61: Fördersteifer Einschneckenextruder Rosendahl

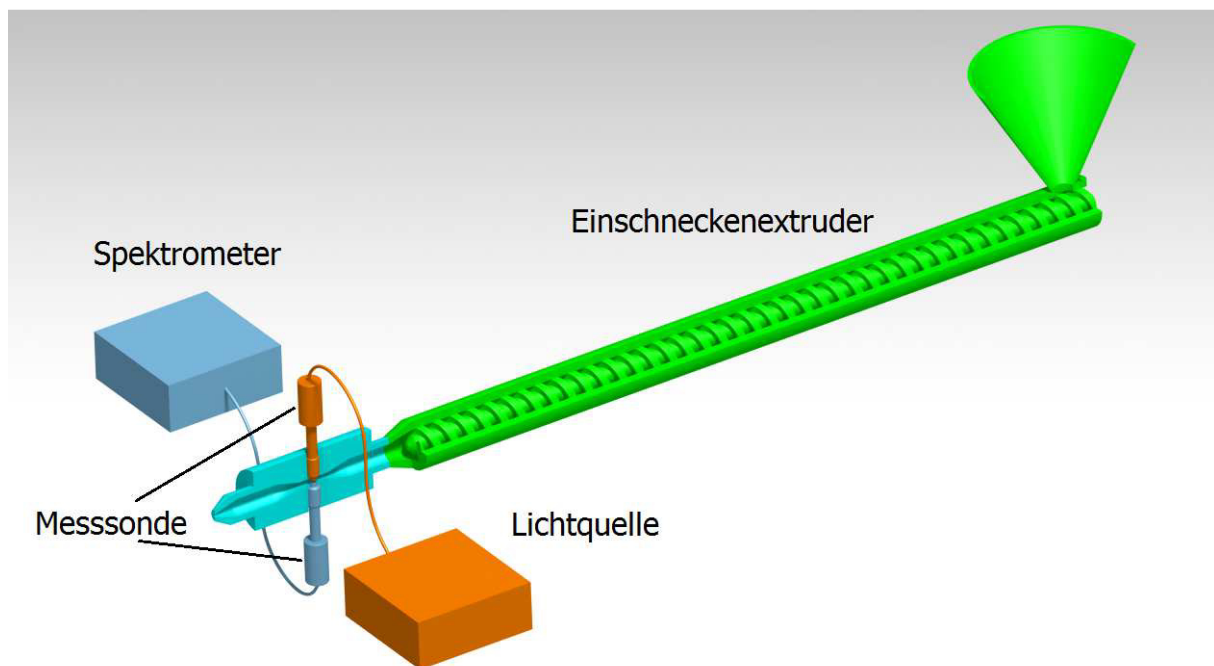


Abbildung 62: Verwendeter Messaufbau am fördersteifen Einschneckenextruder

Tabelle 30: Prozessparameter am fördersteifen Einschneckenextruder

	Massedurchsatz (kg/h)	Drehzahl (U/min)
Fördersteife Einschnecke	5	10
	7	15
	10	20
	12	25
	14	30

Tabelle 31: Temperaturprofil am fördersteifen Einschneckenextruder

Einschnecke	
Zone	Temperatur (°C)
Einzug	40
Zylinderzone 1	130
Zylinderzone 2	175
Zylinderzone 3	185
Zylinderzone 4	195
Zylinderzone 5	205
Zylinderzone 6	210
Zylinderzone 7	210
Zylinderzone 8	220
Zylinderzone 9	220
Zylinderzone 10	220
Zylinderzone 11	220
Zylinderzone 12	220
Zylinderzone 13	220
Düse	220

Als Polymer wurde das isotaktische Polypropylene HC600TF mit einem MFR von 2,8 g/10min (230 °C/2,16 kg) von Borealis AG verwendet. Als Tracer wurde für den gleichläufigen und den gegenläufigen Doppelschneckenextruder der UV-Absorber Tinuvin 791 von BASF verwendet. Da der Einschneckenextruder fördersteif war, musste für die Untersuchungen auf das Farbmasterbatch Hostalen 100 CRP blau von LyondellBasell zurückgegriffen werden, da der UV-Absorber die Nuten verstopfte und somit keine vernünftigen Messungen möglich waren.

Wie bereits erwähnt, wird beim Erstellen der Verweilzeitverteilung keine Konzentration über eine zuvor erstellte Kalibrierung gemessen. Es wird stattdessen die Peakhöhe des UV-Absorbers bei  $6472 \text{ cm}^{-1}$  ( $9000 \text{ cm}^{-1}$  beim Hostalen), die durch die Konzentration des Tracers beeinflusst wird, detektiert. Um die Erhöhung dieses Peaks schnell und effizient zugänglich zu machen, wird dabei das pure Polypropylen als Hintergrund verwendet, wodurch nur die

Erhöhung des Peaks gemessen wird. Um diese direkte Verbindung zu beweisen, wurden die Peaks bei unterschiedlichen Konzentrationen gemessen (Abbildung 63).

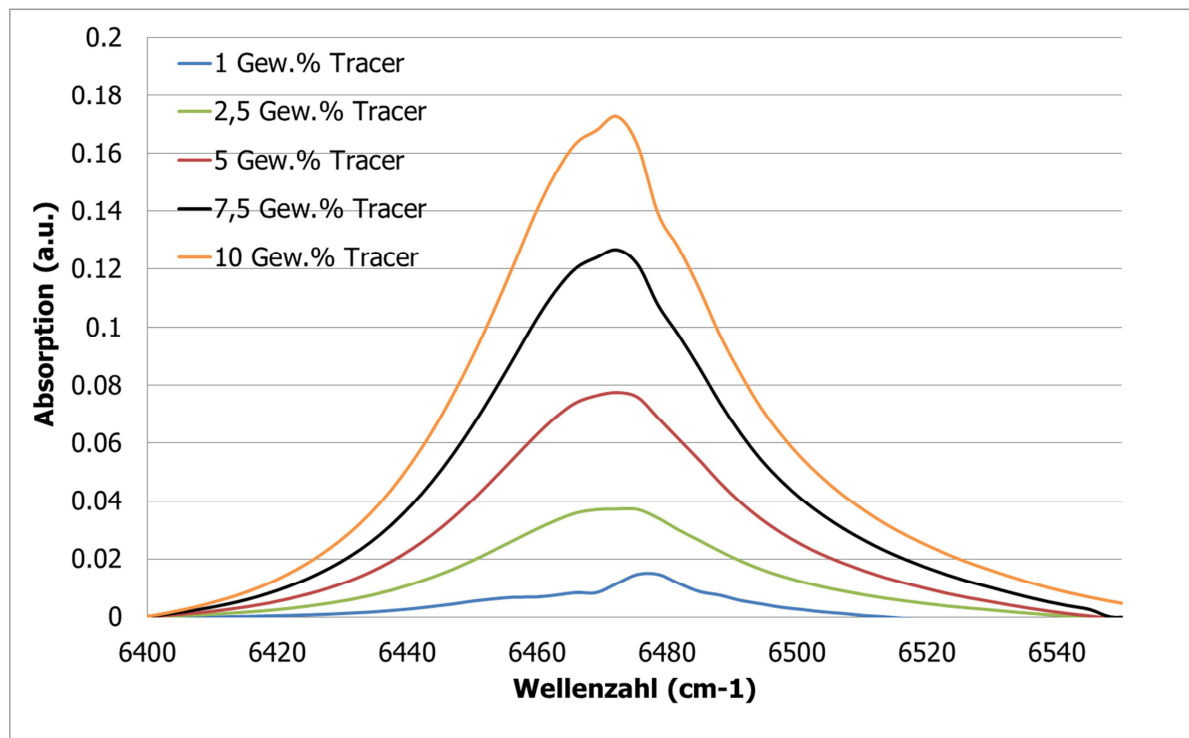


Abbildung 63: Peakhöhe bei  $6472\text{ cm}^{-1}$  in Abhängigkeit der Tracerkonzentration

Wie hier ersichtlich, erhöht sich der Peak mit steigender Konzentration. Dieses Verhalten ist die Grundlage, um die Messungen, wie vorangegangen beschrieben, durchführen zu können und ist auf der einen Seite auch konsistent mit Apruzzi et. al. [1] und Gendron et. al. [29].

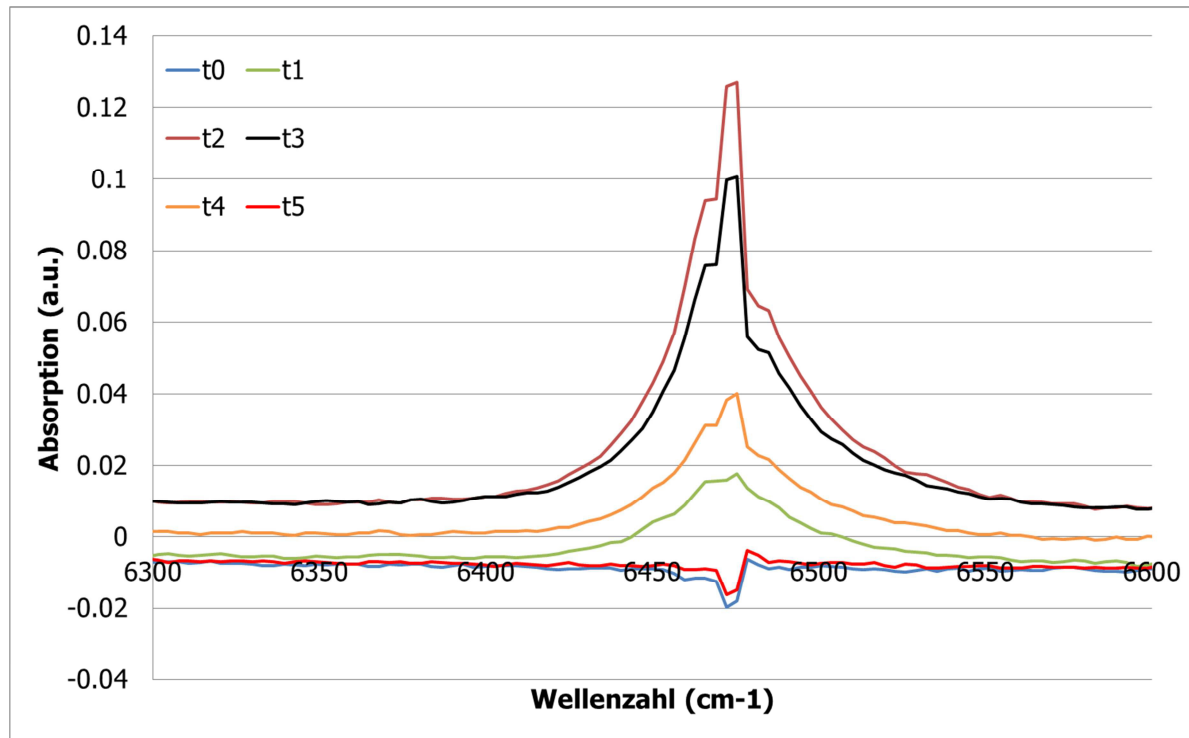


Abbildung 64: Schema einer Messung der Verweilzeitverteilung

Um die Funktionsweise der Messung zu verdeutlichen, wurden in Abbildung 64 jeweils die Messwerte der Peakhöhe während sechs unterschiedlicher Zeitpunkte ( $t_0$  bis  $t_5$ ) dargestellt. Diese Kurven stehen für die Ausbildung der Verweilzeitverteilung während der Verarbeitung, da bei jedem Zeitabschnitt die spezifische Peakintensität gemessen wird, startend von Null bis zum Maximum und wieder retour. Mit dieser Information wird dann in weiterer Folge die Verteilungskurve  $E(t)$  nach Gleichung ( 71 ) berechnet, wobei  $C_T(t)$  für die Konzentration des verwendeten Tracers, oder wie bereits erläutert, der Intensität des Peaks steht.

$$E(t) = \frac{C_T(t)}{\int_0^{\infty} C_T(t) dt} \quad (71)$$

Mit Hilfe der Verweilzeitverteilungskurve kann dann die mittlere Verweilzeit wie folgt berechnet werden [11, 42].

$$\bar{t} = \int_0^{\infty} t \cdot E(t) dt \quad (72)$$

Die Breite der Verweilzeitverteilungskurve, die ebenfalls einen großen Einfluss auf die Qualität des produzierten Materials haben kann, wird nach Gleichung ( 73 ) berechnet [11, 42].

$$\sigma^2 = \int_0^{\infty} (t - \bar{t})^2 \cdot E(t) dt \quad (73)$$

Eine weitere Möglichkeit das Verweilzeitverhalten eines Prozesses zu beschreiben, ist die kumulierte Verweilzeit (Gleichung ( 74 )). Per Definition beschreibt sie jene Fraktionen an Molekülen, die bei der festgesetzten Zeit  $t$  oder darunter den Prozess verlassen haben [11,

41]. Dies wird sehr oft genutzt, da man ablesen kann, zu welcher Zeit beispielsweise 75 % der Partikel den Extruder mit Sicherheit verlassen haben.

$$F(t) = \int_0^t E(t)dt \quad (74)$$

Bevor die obengenannten Kennzahlen berechnet wurden, wurden die gemessenen spektralen Intensitäten mit Hilfe des Savitzky-Golay Filters (Gleichung ( 61 )) gefiltert. Dieser Filter wird wie in Kapitel 2.3.5 erwähnt sehr häufig in der Nahinfrarotspektroskopie verwendet und wurde auch hier eingesetzt um die Verweilzeitverteilungskurven vom Datenrauschen so gut wie möglich zu befreien. Abbildung 65 zeigt eine Verweilzeitverteilungskurve vor und nach der Filterung mit Savitzky-Golay. Wie man hier sehr gut erkennen kann, glättet der Filter die Kurve sehr gut, ohne dabei das charakteristische Aussehen zu verändern. Gewisse Einschränkungen hat dieser Filter vor allem bei sehr engen, diracartigen Kurven, da hier die absolute Höhe der Kurve doch etwas verändert wird. Dies lässt sich durch geeignete Wahl der Savitzky-Golay Parameter aber deutlich verbessern.

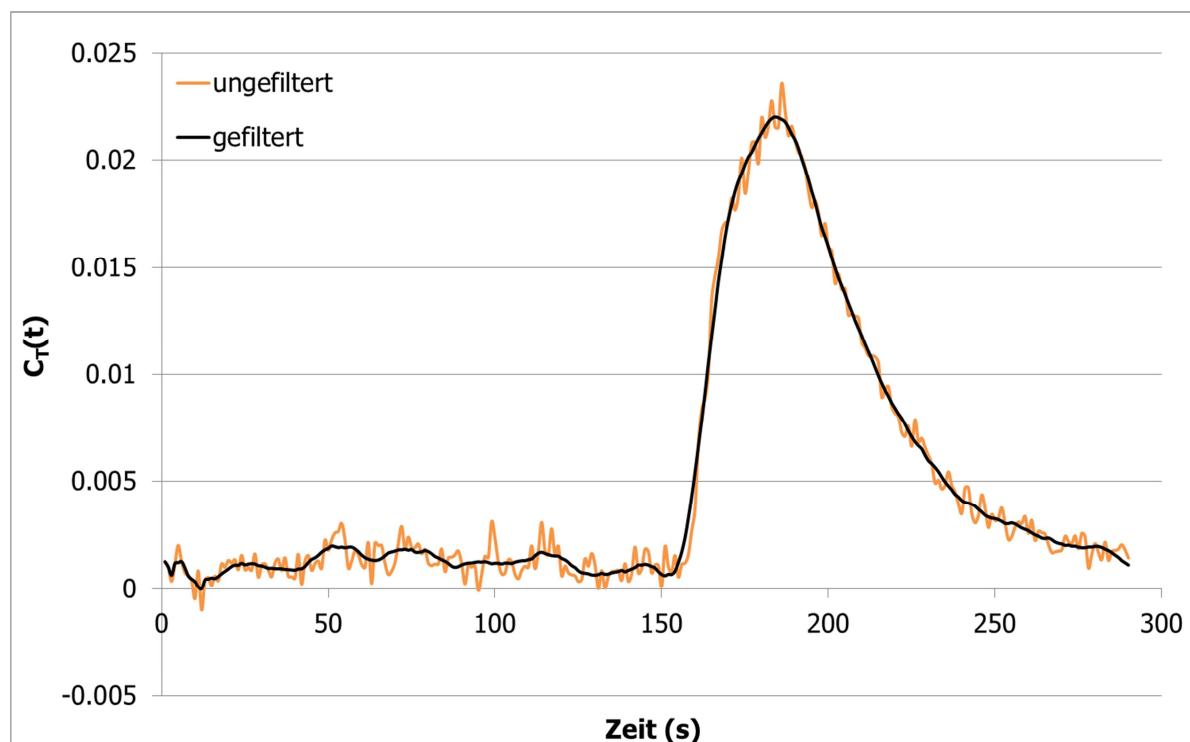


Abbildung 65: Beispiel einer Kurve vor und nach der Filterung mit Savitzky-Golay

### Ergebnisse der Untersuchungen am gleichläufigen Doppelschneckenextruder

Zu Beginn der Bestimmung der Verweilzeitverteilung wurde der Einfluss der Tracermenge auf die Kurve und den daraus berechneten Kennzahlen untersucht. Dies wurde durchgeführt um besser beurteilen zu können, in welchem Ausmaß eine leicht abweichende Tracerkonzentration die Verweilzeitverteilung beeinflusst, damit der Vergleich und die Interpretation dieser bei unterschiedlichen Einstellungen einfacher wird. Abbildung 66 und Tabelle 32 zeigen die Verweilzeitverteilungskurven und die berechneten Kennzahlen in Abhängigkeit von der Tracermenge.

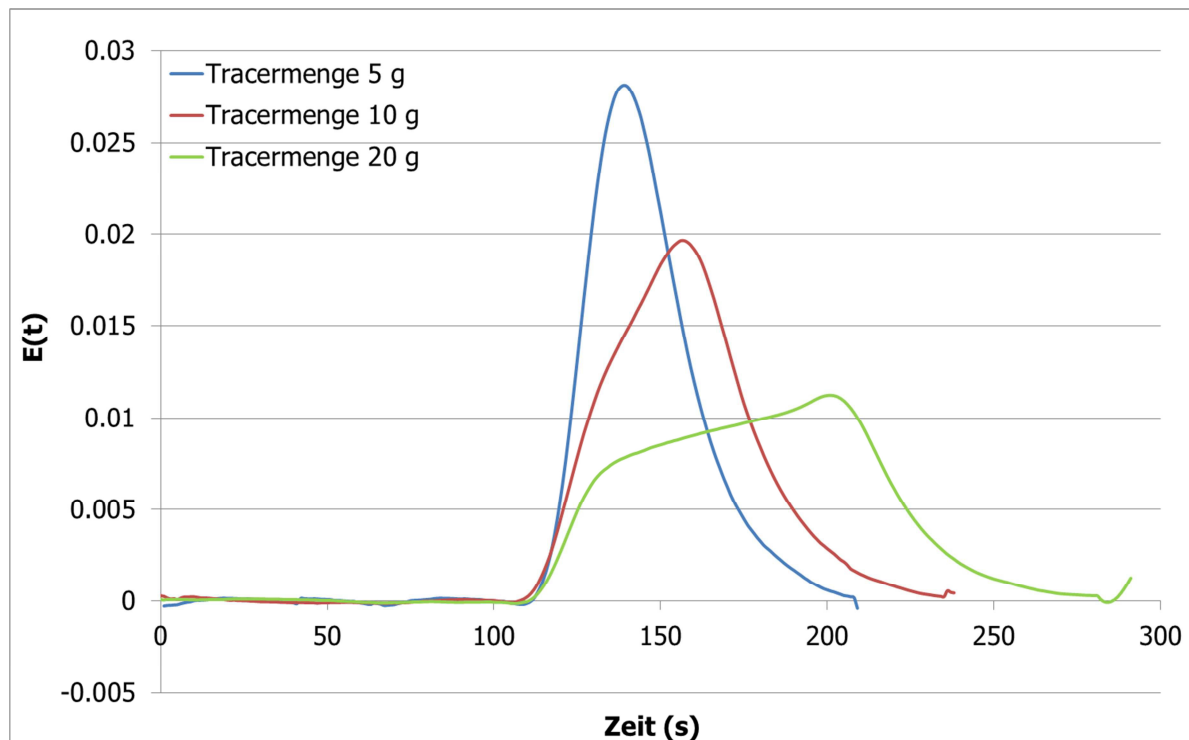


Abbildung 66: Verweilzeitverteilungskurven für unterschiedliche Tracermengen

Tabelle 32: Berechnete Verweilzeitkennzahlen für die unterschiedlichen Tracermengen

Extruder	Tracermenge (g)	Minimale Verweilzeit (s)	Mittlere Verweilzeit (s)	Varianz (s <sup>2</sup> )
Gleichläufige Doppelschnecke	5	111	146	254
	10	111	157	440
	20	111	180	1073

Wie man in Abbildung 66 erkennt, bewirkt eine Erhöhung der Tracermenge eine Verbreiterung der  $E(t)$  Kurve und Erniedrigung des maximalen Peaks. Da die  $E(t)$  Kurven auf die Fläche unter der  $C_T(t)$  Kurve und somit auf die Tracermenge normiert wird, weisen alle dargestellten Kurven gleichgroße Flächen auf. Wie Tabelle 32 zeigt, beeinflusst die Tracermenge die minimale Verweilzeit nicht. Die Verbreiterung der Kurve lässt sich in einer steigenden mittleren Verweilzeit, aber noch viel deutlicher in einer Erhöhung der Varianz ablesen. Aus Tabelle 32 geht hervor, dass die Erhöhung der Tracermenge von 5 g auf 10 g eine Erhöhung der mittleren Verweilzeit von 11 Sekunden bewirkt. Eine weitere Erhöhung um 10 g bewirkt eine neuerliche Erhöhung der mittleren Verweilzeit von 23 Sekunden. Wenn man die Varianz betrachtet, so lässt sich grob sagen, dass eine Verdoppelung der Tracermenge zu einer Verdoppelung der Varianz führt. Ähnliche Ergebnisse können auch in der Literatur gefunden werden [29, 36], allerdings nicht in diesem Ausmaß. Eine weitere Ursache für die Verbreiterung der Kurve könnte darin liegen, dass ab einer Tracermenge von 10 g ein Teil des Pulvers an der Zylinderwand kurzzeitig anklebt, wodurch die Kurve breiter wird. Die Klebrigkeit des Tracers entsteht dadurch, dass dieser bei einer Temperatur von 55 °C zu schmelzen beginnt. Zusätzlich muss erwähnt werden, dass die maximale Tracermenge

von 20 g zu einer asymmetrischen Kurve führt. Dies bedeutet, dass hier der Einfluss des Tracers auf den Prozess schon deutlich messbar ist. Zusätzlich bleiben hier weit größere Mengen des Tracers kurzzeitig kleben, wodurch diese Asymmetrie entsteht. Die Ergebnisse lassen den Schluss zu, dass es einen optimalen Bereich gibt, in dem die Tracermenge variiert werden kann. Die minimale Menge ist dabei begrenzt durch die Nachweisbarkeit, durch die Nahinfrarotmesssonde und die maximale Menge durch einen zu großen Einfluss auf den Prozess. Abbildung 67 zeigt die kumulative Verweilzeitverteilung für diese Messserie.

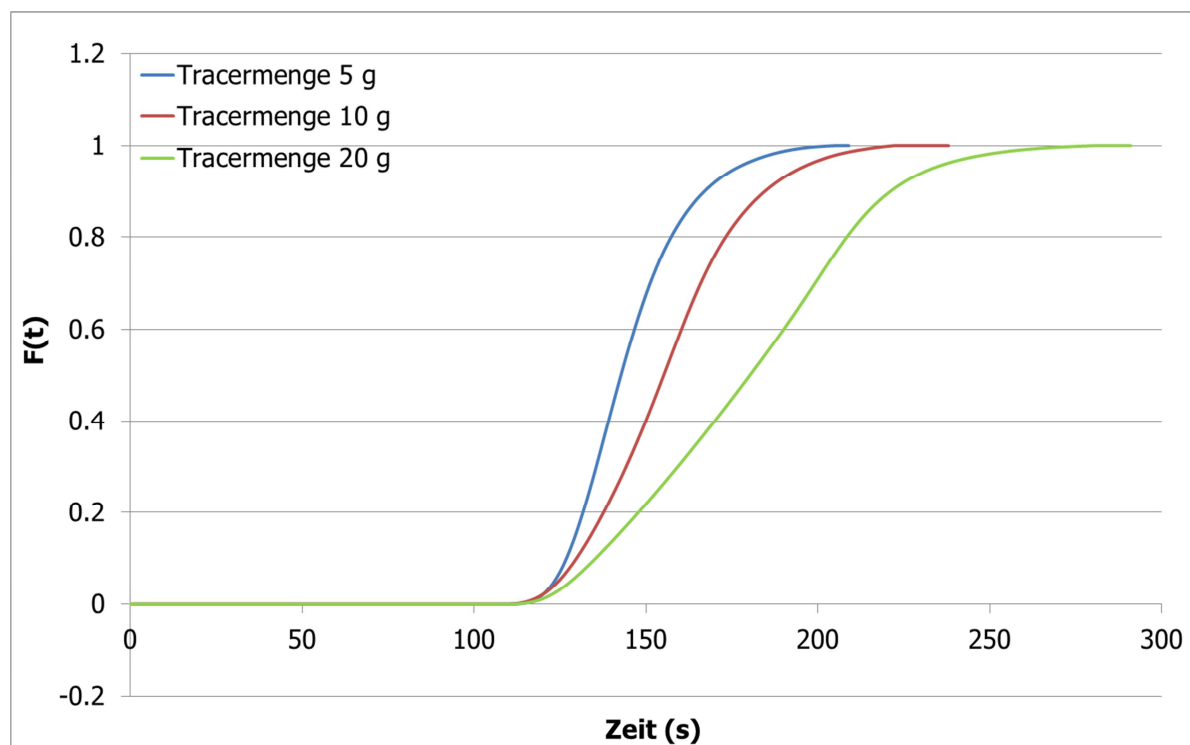


Abbildung 67: Kumulative Verweilzeitverteilung für unterschiedliche Tracermengen

Weitere Untersuchungen beschäftigten sich mit dem Einfluss des Massedurchsatzes bei einer konstanten Drehzahl von 200 U/min. Der Massedurchsatz wurde dabei in 2 kg/h Schritten erhöht, bei einer Tracermenge von 10 g. Abbildung 68 und Tabelle 33 zeigen die Verweilzeitkurven und die berechneten Kennwerte.



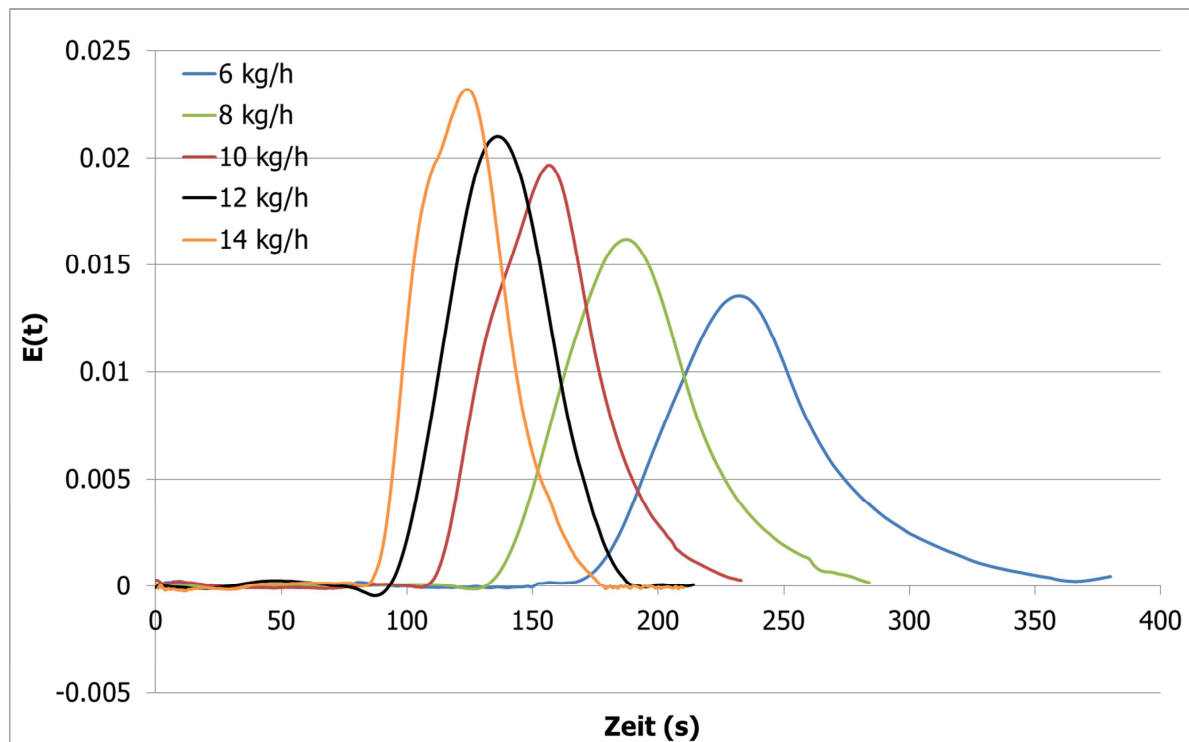


Abbildung 68: Verweilzeitverteilung für unterschiedliche Massendurchsätze

Tabelle 33: Berechnete Verweilzeitkennzahlen für unterschiedliche Massedurchsätze

Extruder	Massedurchsatz (kg/h)	Minimale Verweilzeit (s)	Mittlere Verweilzeit (s)	Varianz (s <sup>2</sup> )
Gleichläufige Doppelschnecke	6	172	242	2357
	8	134	192	1344
	10	111	157	440
	12	95	138	311
	14	87	123	271

Abbildung 68 und Tabelle 33 zeigen den Einfluss des Massedurchsatzes auf die Verweilzeitverteilung. Durch die Berechnung von  $E(t)$  werden alle Kurven normiert, wodurch ein direkter Vergleich wiederum erleichtert wird. Wie anzunehmen war, nimmt die minimale und mittlere Verweilzeit mit sinkendem Massedurchsatz zu. Es kann hierbei zirka eine Verdoppelung von minimaler und maximaler Verweilzeit bei Erhöhung des Massedurchsatzes von 6 kg/h auf 14 kg/h beobachtet werden. Diese Ergebnisse zeigen denselben Trend, der auch in der Literatur zu finden ist [1, 17, 46]. Außerdem sieht man sehr deutlich, dass die Breiten der Kurven, berechnet durch die Varianz, mit sinkendem Massedurchsatz enorm zunehmen. Abbildung 69 zeigt dasselbe Verhalten in kumulativer Darstellung.

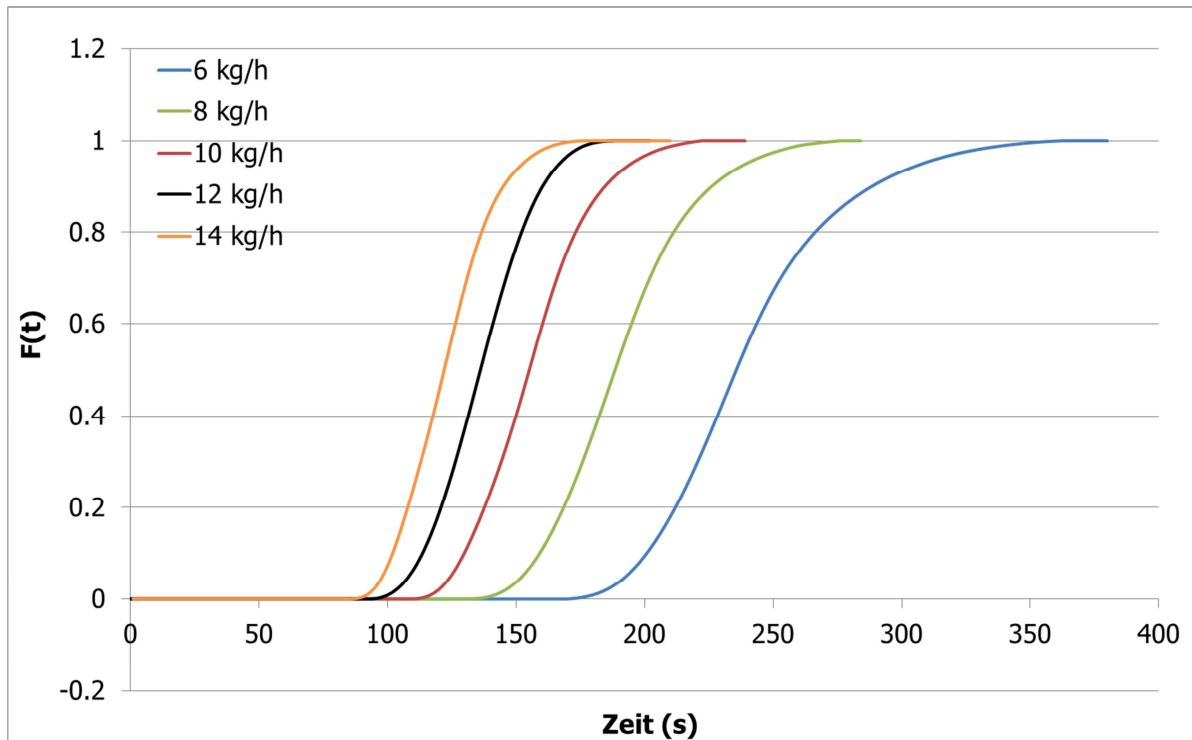


Abbildung 69: Kumulative Verweilzeitverteilung für unterschiedliche Massedurchsätze

Zusätzlich wurde der Einfluss der Schneckendrehzahl auf das Verweilzeitverhalten untersucht. Hierbei wurde der Massedurchsatz (10 kg/h) sowie die Tracermenge (10 g) konstant gehalten und die Drehzahl startend bei 100 U/min in 50er Schritten erhöht.

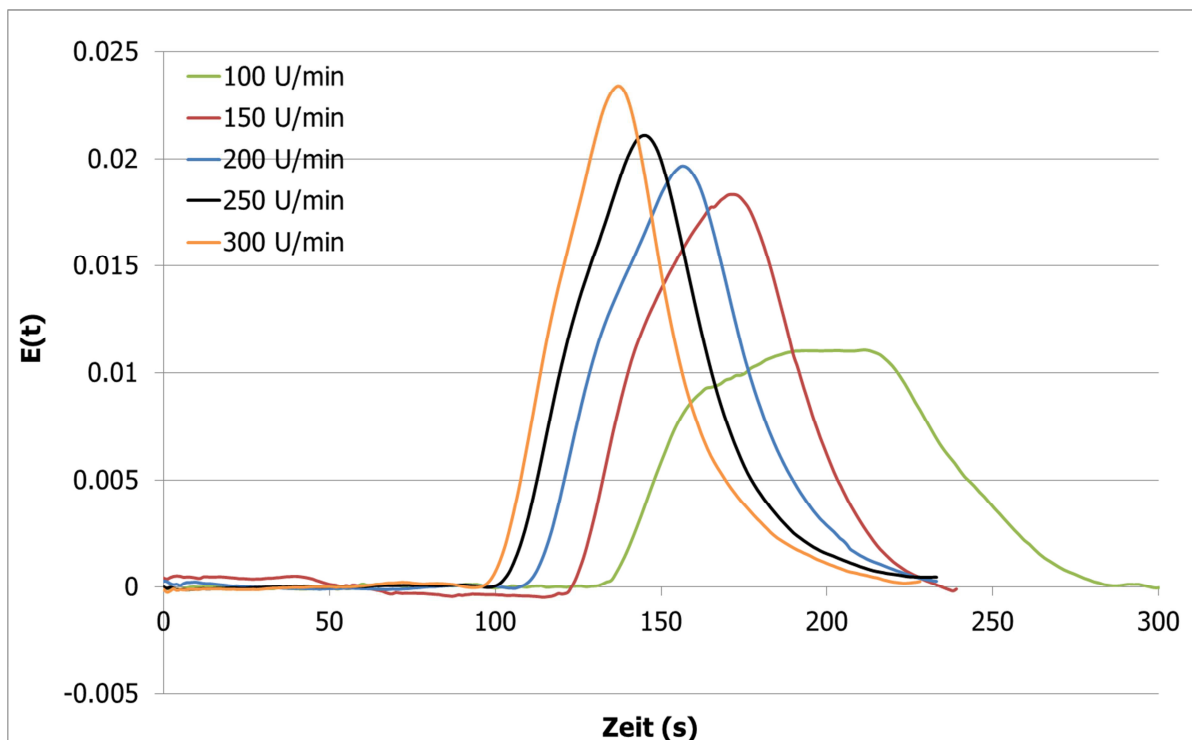


Abbildung 70: Verweilzeitverteilung für unterschiedliche Schneckendrehzahlen

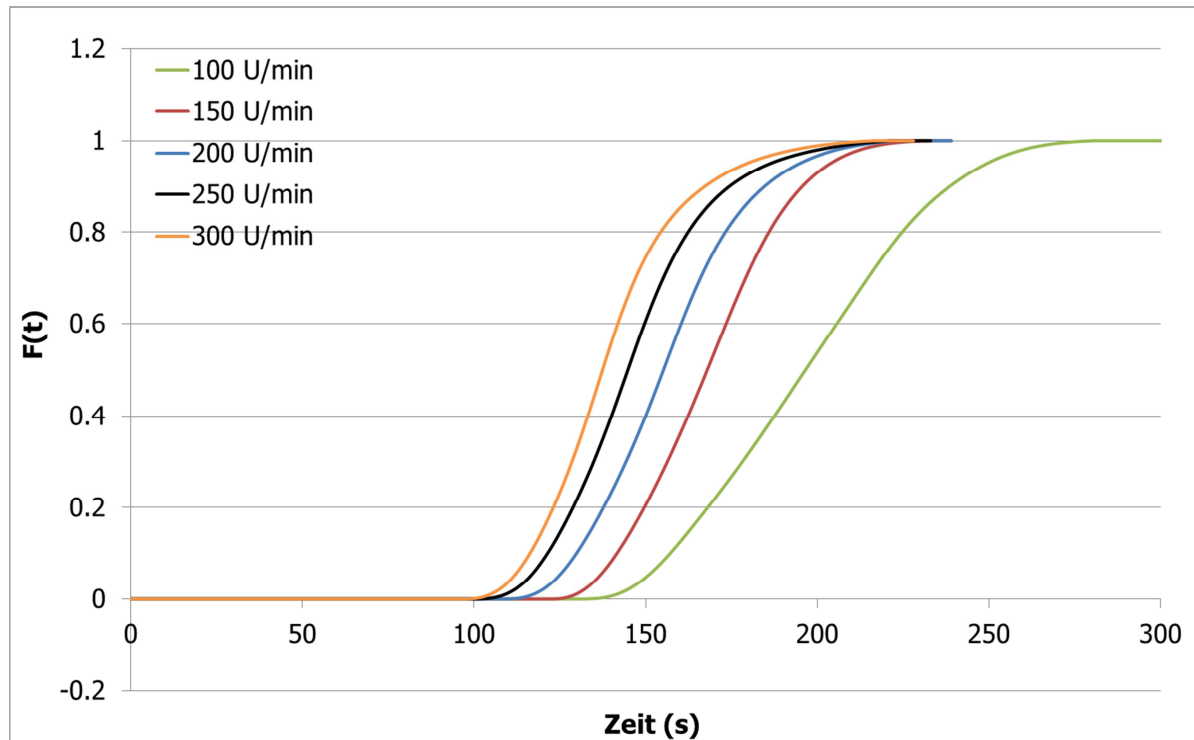


Abbildung 71: Kumulative Verweilzeitverteilung für unterschiedliche Schneckendrehzahlen

Tabelle 34: Berechnete Verweilzeitkennzahlen für die unterschiedlichen Schneckendrehzahlen

Extruder	Drehzahl (U/min)	Minimale Verweilzeit (s)	Mittlere Verweilzeit (s)	Varianz (s <sup>2</sup> )
Gleichläufige Doppelschnecke	100	133	198	1386
	150	124	169	415
	200	111	157	440
	250	101	146	438
	300	99	140	409

Abbildung 70 und Abbildung 71 zeigen die unterschiedlichen Verweilzeitkurven und Tabelle 34 die berechneten Kennzahlen für die variierenden Schneckendrehzahlen. Wie bei diesen Untersuchungen zu erwarten war, nimmt die minimale und mittlere Verweilzeit mit steigender Drehzahl ab. Interessant ist hierbei allerdings die berechnete Varianz der Kurven. Wie man erkennen kann bleibt die Varianz nahezu gleich, da sich die minimale Verweilzeit und die mittlere Verweilzeit um nahezu denselben Wert verschieben. Lediglich die Kurve bei einer Drehzahl von 100 U/min zeigt eine deutlich höhere Varianz als der Rest. Die langsame Drehzahl dürfte hier zu einer erhöhten Durchmischung durch Rückströme führen, was dazu führt, dass es weit länger dauert, bis die gesamte Tracermenge den Extruder verlassen hat. Ähnliche Trends können in der Literatur gefunden werden [29, 36, 41].

Bei der abschließenden Messserie wurde der Einfluss des Gegendrucks, erzeugt durch eine Schmelzepumpe als Drossel, auf die Verweilzeit untersucht. Hierbei wurden die Drehzahl, der Durchsatz und die Tracermenge konstant gehalten.

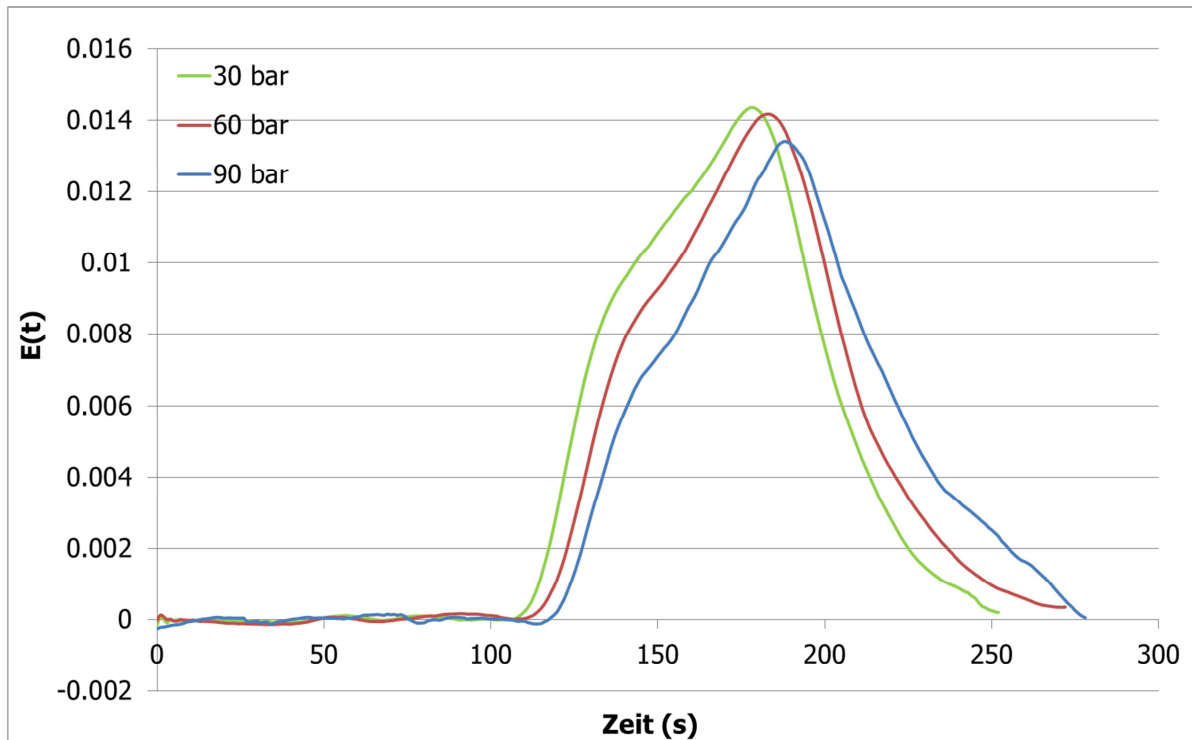


Abbildung 72: Verweilzeitverteilung für unterschiedliche Gegendrücke durch die Schmelzpumpe

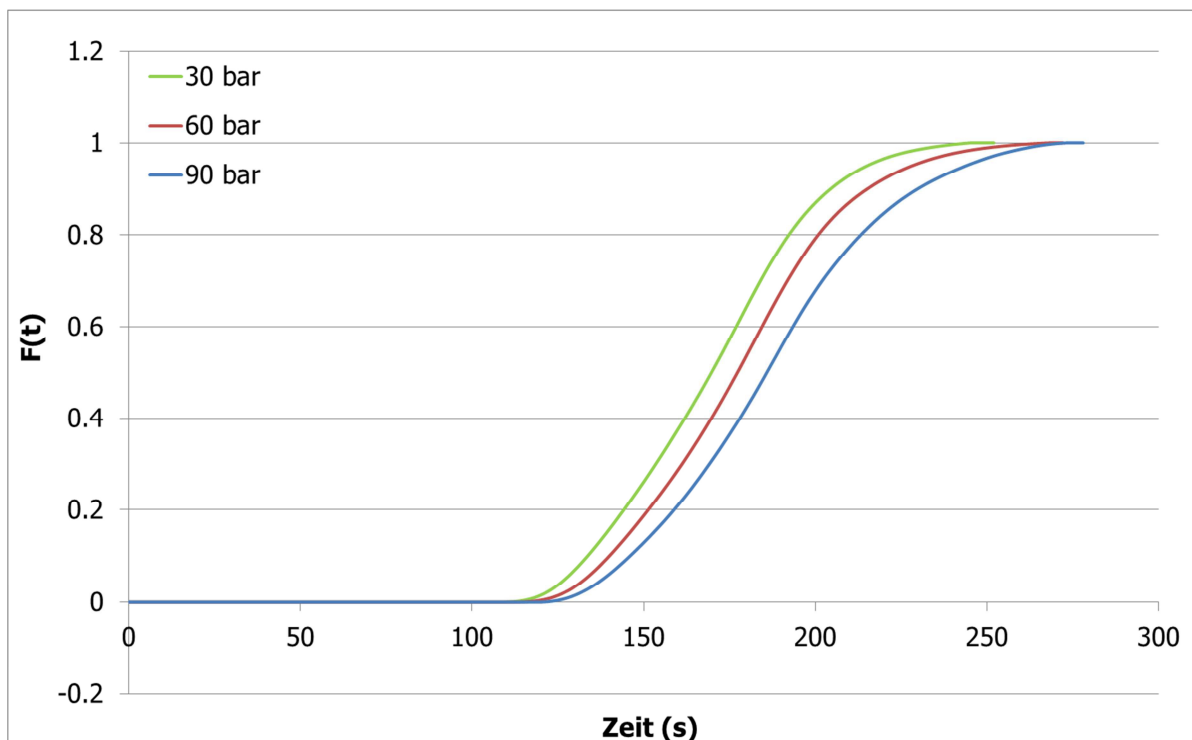


Abbildung 73: Kumulative Verweilzeitverteilung für unterschiedliche Gegendrücke durch die Schmelzpumpe

Tabelle 35: Berechnete Verweilzeitkennzahlen für die unterschiedlichen Massendurchsätze

Extruder	Staudruck (bar)	Minimale Verweilzeit (s)	Mittlere Verweilzeit (s)	Varianz (s <sup>2</sup> )
Gleichläufige Doppelschnecke	30	110	170	716
	60	114	178	821
	90	121	188	975

Abbildung 72, Abbildung 73 und Tabelle 35 zeigen den Einfluss des Gegendruckes auf das Verweilzeitverhalten in einem gleichlaufenden Doppelschneckenextruder. Es kann ganz klar gezeigt werden, dass die minimale und die mittlere Verweilzeit aber auch die Varianz mit steigendem Gegendruck, deutlich zunehmen. Generell kann man sagen, dass jedes Prozesselement (Knetblöcke, Gegendruck, etc.) oder jede Materialeigenschaft (Viskosität, Verschlaufungspunkte, etc.), welche zu einer Erhöhung der Maschinenresistenz führen unweigerlich höhere Verweilzeiten erzeugt.

Die durchgeführten Messserien am gleichläufigen Doppelschneckenextruder zeigten ganz deutlich, dass die Nahinfrarottechnologie hervorragend geeignet ist um das Verweilzeitverhalten zu untersuchen. Außerdem konnte gezeigt werden, dass es einen optimalen Tracerbereich gibt.

### **Ergebnisse der Untersuchungen am gegenläufigen Doppelschneckenextruder**

Die Methodik der Verweilzeitverteilungsbestimmung mit NIR wurde zusätzlich an einem gegenläufigen Doppelschneckenextruder durchgeführt. Da wie bereits erwähnt keine gravimetrische Dosierung zur Verfügung stand, wurde der Einfluss der Schneckendrehzahl kombiniert mit dem Massedurchsatz untersucht. Obwohl der Gegenläufer mit einer Förderschnecke beschickt wird, mussten Massedurchsatz und Schneckendrehzahl aufeinander abgestimmt werden. Dies war nötig, da sich ansonsten große Lufteinschlüsse bilden, die bei der Aufzeichnung der Spektraldaten zu massiven Störungen führen. Die Störungen entstehen durch ein Übersteuern der Intensität, da in Bereichen, in denen keine Polymerschmelze vorhanden ist, viel mehr Licht auf das Spektrometer fällt, was zu einem kurzzeitigen Ausfall des Messsystems führt.

#### 4. Experimentelle Untersuchungen

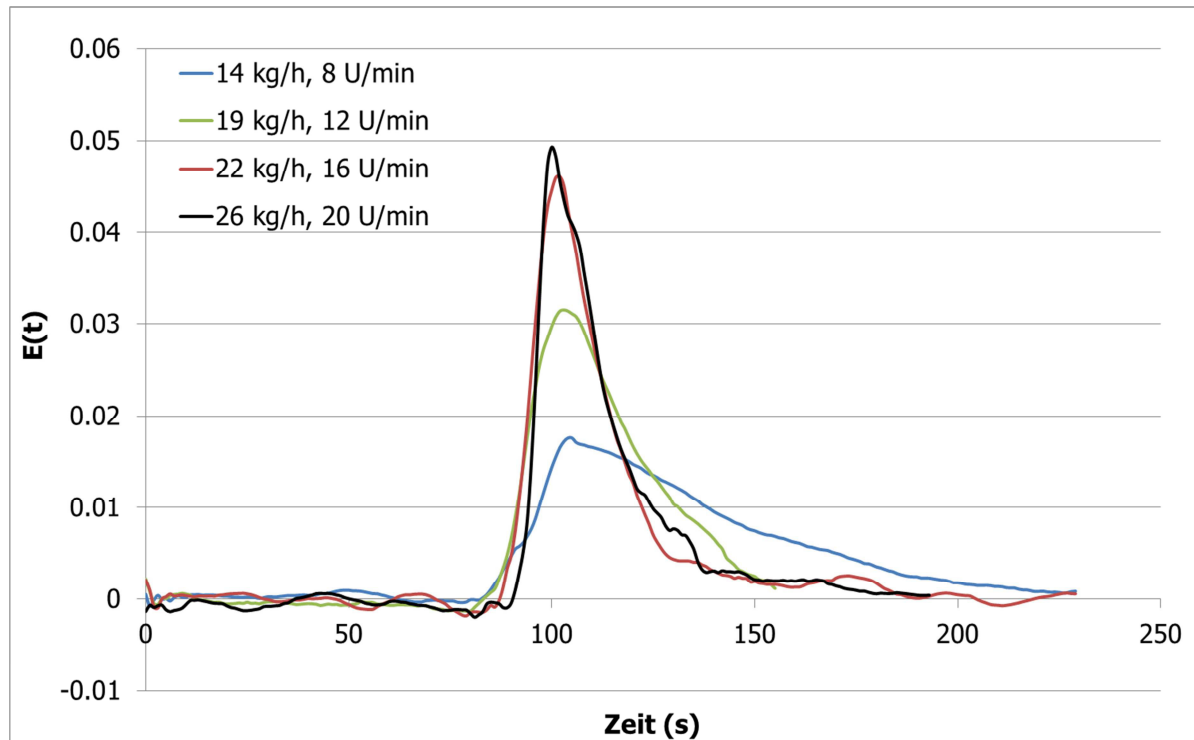


Abbildung 74: Verweilzeitverteilungskurven für unterschiedliche Einstellungen am gegenläufigen Doppelschneckenextruder

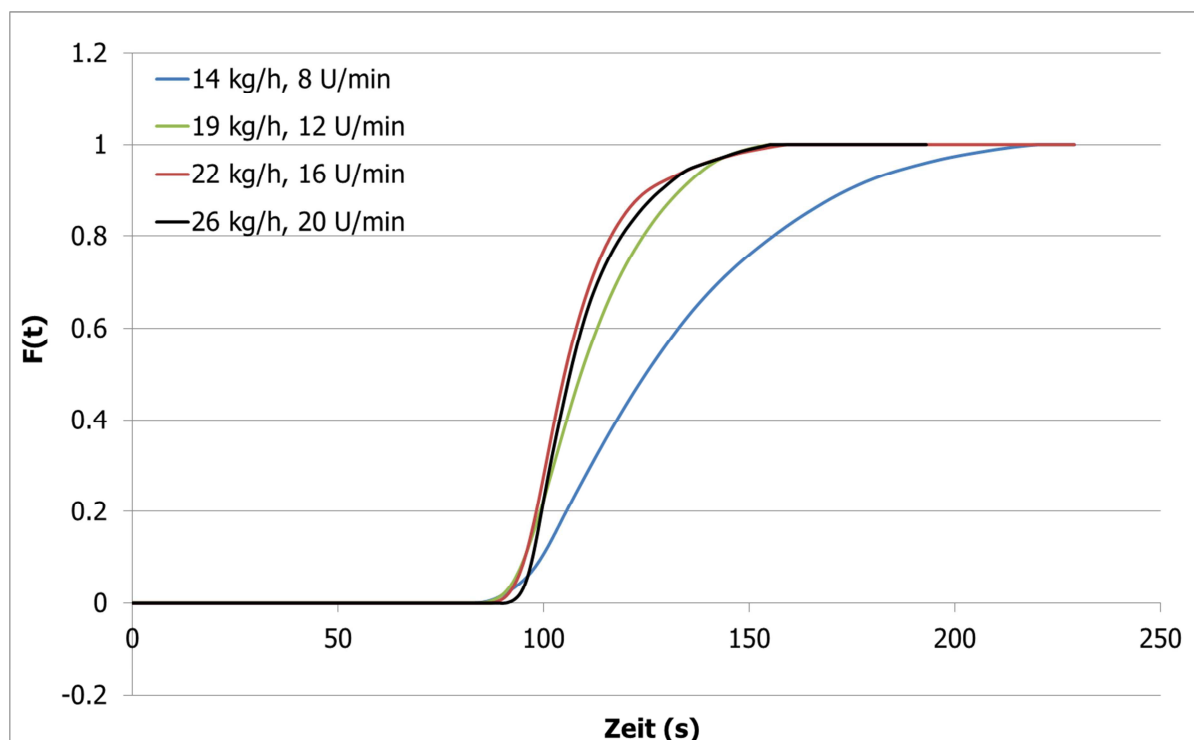


Abbildung 75: Kumulative Verweilzeitverteilungskurven für unterschiedliche Einstellungen am gegenläufigen Doppelschneckenextruder

Tabelle 36: Berechnete Verweilzeitkennzahlen am gegenläufigen Doppelschneckenextruder

Extruder	Massedurchsatz (kg/h)	Drehzahl (U/min)	Minimale Verweilzeit (s)	Mittlere Verweilzeit (s)	Varianz (s <sup>2</sup> )
Gegenläufige Doppelschnecke	14	8	83	132	836
	19	12	85	112	206
	22	16	87	109	167
	26	20	90	110	161

Abbildung 74, Abbildung 75 und Tabelle 36 zeigen das Verweilzeitverhalten des konischen Gegenläufers bei unterschiedlichen Prozessparametern. Wie man erkennen kann, wird die minimale Verweilzeit durch den Massedurchsatz bzw. die Drehzahl nur geringfügig beeinflusst, was aufgrund der Fördercharakteristik (Zwangsförderung) auch zu erwarten war. Die mittlere Verweilzeit wie auch die Varianz nimmt mit steigendem Durchsatz ab. Hier wird allerdings eine Art Plateau erreicht, da eine Steigerung des Durchsatzes von 22 kg/h auf 26 kg/h keine wesentlichen Unterschiede mehr zeigt. Anzumerken ist hierbei noch, dass der verwendete Savitzky-Golay Filter hier angepasst wurde. Die Filterstärke wurde hier im Vergleich zu den Untersuchungen am gleichläufigen Doppelschneckenextruder reduziert, um die diracartige Kurvenform bestmöglich zu erhalten.

### Ergebnisse der Untersuchungen am fördersteifen Einschneckenextruder

Die letzte Messserie der Untersuchungen des Verweilzeitverhaltens wurde an einem fördersteifen Einschneckenextruder durchgeführt. Hier wurde der Einfluss des Massedurchsatzes auf das Verweilzeitverhalten untersucht. Wie bereits erwähnt konnte bei diesem Extruder nicht der übliche Tracer verwendet werden, da dieser die vorhandenen Nuten verklebte und somit die Förderung massiv störte. Aus diesem Grund wurde ein blaues Masterbatch verwendet. Durch diese Maßnahme waren die Messungen mehr verrauscht, da das Farbmaterbatch keinen abgegrenzten Peak hat. Dies liegt darin begründet, dass bei diesem Masterbatch unterschiedlichste Chemikalien verwendet werden, was wiederum zu sehr vielen chemischen Schwingungen führt die überlappen und dadurch ein etwas erhöhtes Signalrauschen verursacht. Mit Hilfe des Savitzky-Golay Filters konnten aber sehr gute Ergebnisse erzielt werden.

#### 4. Experimentelle Untersuchungen

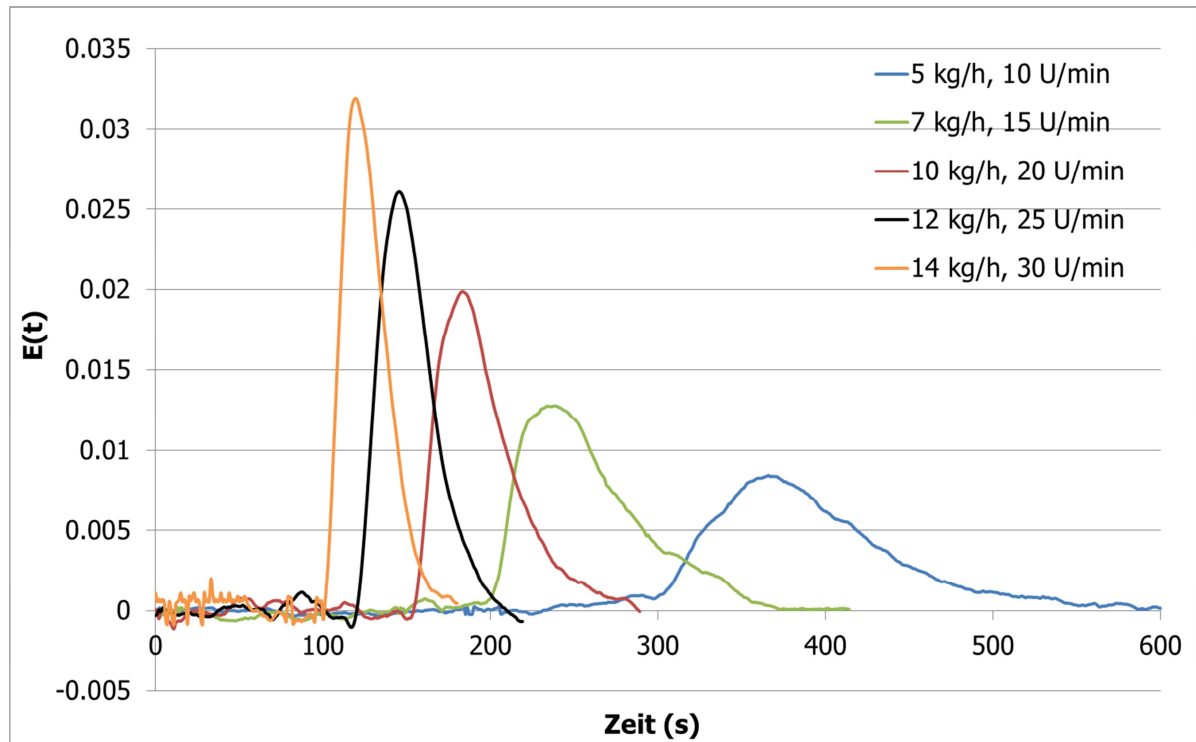


Abbildung 76: Verweilzeitverteilungskurven für unterschiedlichen Einstellungen am fördersteifen Einschneckenextruder

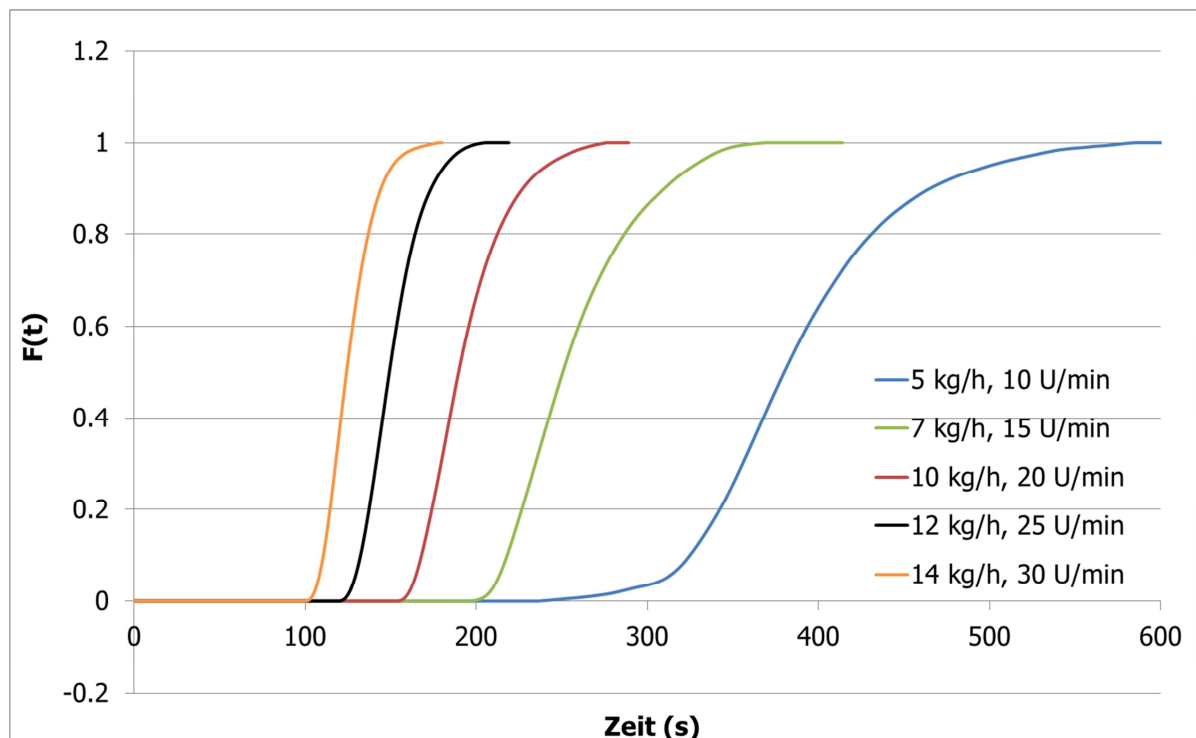


Abbildung 77: Kumulative Verweilzeitverteilungskurven für unterschiedlichen Einstellungen am fördersteifen Einschneckenextruder



Tabelle 37: Berechnete Verweilzeitkennzahlen für den fördersteifen Einschneckenextruder

Extruder	Massedurchsatz (kg/h)	Drehzahl (U/min)	Minimale Verweilzeit (s)	Mittlere Verweilzeit (s)	Varianz (s <sup>2</sup> )
Fördersteife Einschnecke	5	10	236	361	2540
	7	15	198	258	1210
	10	20	155	195	552
	12	25	121	152	254
	14	30	101	127	181

Abbildung 76, Abbildung 77 und Tabelle 37 zeigen das Verweilzeitverhalten eines fördersteifen Einschneckenextruders bei den gewählten Prozessparametern. Wie man sehr schön erkennen kann, nehmen die minimale und mittlere Verweilzeit wie auch die Varianz mit steigendem Durchsatz stark ab. So führt beispielsweise eine Verdoppelung des Massedurchsatzes von 7 kg/h auf 14 kg/h zu einer Halbierung der minimalen und mittleren Verweilzeit. Außerdem wird die Breite der Verweilzeitkurve (Varianz) deutlich kleiner.

Die Bestimmung der Verweilzeitverteilung mit Hilfe von Nahinfrarot zeigt sehr großes Potential. Die Verweilzeitkurven konnten sehr schön dargestellt werden. Große Bedeutung gewinnt diese Methodik, da sie ohne herkömmliche, zeitintensive Kalibrierung auskommt und sehr einfach in der Handhabung ist.

## 5 Zusammenfassung und Ausblick

Der stetig wachsende Markt der Kunststoffverarbeitung und das Streben nach erhöhter Produktivität bei gleichzeitiger erhöhter Prozesssicherheit führen unweigerlich zur Suche nach einem Prozessmesssystem, welches nicht nur in der Lage ist Prozessdaten bereitzustellen, sondern zusätzlich die Möglichkeit bietet Materialdaten zu ermitteln. Außerdem sollte dieses nach Möglichkeit inline und direkt in der Prozesskette einsetzbar sein.

Das Repertoire von Materialdaten die von Interesse sind, umfasst dabei neben den Konzentrationen von beigemengten Additiven, mechanische und physikalische Eigenschaften, Feuchtegehalt aber auch Änderungen in der Morphologie und der Struktur.

Die Nahinfrarotspektroskopie ist eine Charakterisierungsmethode, die diese Ansprüche erfüllen kann. Die Auswertung der aufgezeichneten Spektren ist sehr komplex. Aus diesem Grund ist ein hohes Maß an Erfahrung und Wissen notwendig. Außerdem benötigt ein erfolgreicher Einsatz dieser Methode zur Charakterisierung und Qualitätskontrolle von Kunststoffen und Kunststoffcompounds aus statistischen Gründen eine gewisse Mindestanzahl an Referenzdatenpunkten, aus denen dann in weiterer Folge Korrelationen abgeleitet werden, die wiederum in ein chemometrisches Modell umgerechnet werden können. Da die chemometrischen Modelle hinsichtlich ihrer Güte beurteilt werden müssen, wird eine Kreuzvalidierung durchgeführt. Sie gibt Kennzahlen durch Linearisierung und Berechnung der Abweichungen vom Sollwert wieder. Das chemometrische Modell wird dabei stabiler, wenn möglichst viele Datenpunkte generiert werden. Im Allgemeinen gilt: Je mehr Datenpunkte verfügbar sind, desto robuster ist das erstellte chemometrische Modell.

Ein Ziel dieser Arbeit war es unterschiedlichste Komponenten von Flammhemmersystemen zu untersuchen und mithilfe der NIR-Technologie zu quantifiziert. Alle untersuchten Bestandteile konnten mit sehr guter Genauigkeit charakterisiert werden, wodurch die Möglichkeit einer industriellen Umsetzung problemlos durchführbar wäre. Außerdem wurden PVC Nanocomposites, die an der tschechischen Universität in Zlin produziert wurden, hinsichtlich ihrer Zusammensetzung erfolgreich charakterisiert und ebenfalls quantifiziert. Der Grund hierfür liegt darin, dass alle Bestandteile verschiedene chemische Gruppen haben, welche charakteristische Peaks, zeigen anhand derer sie erfolgreich quantifiziert werden konnten. Der Ergebnisse der PVC Nanocomposites zeigen, dass eine Quantifizierung auch dann funktioniert, wenn der zu untersuchende Stoff im Nanobereich, also unter der eingesetzten Wellenlänge, liegt. Die hinsichtlich der Additive für Flammhemmersystemen gewonnen Erkenntnisse können bei der Produktion von halogenfreien flammgehemmten Kunststoffprodukten genutzt werden, um eine totale Qualitätskontrolle während der Produktion, hinsichtlich der Zusammensetzung, zu realisieren.

Zusätzlich wurden unterschiedliche industrielle Anwendungen beleuchtet, deren Ziel es war zu untersuchen, ob die Nahinfrarotspektroskopie zur Lösung der unterschiedlichen Fragestellungen prinzipiell geeignet ist. Ein solcher Anwendungsfall war die Detektierbarkeit von Feuchte in drei unterschiedlichen Polymeren. Die beschriebenen Untersuchungen machen es möglich, dass die Feuchte von Polymeren in Hinblick auf effizientes industrielles Trocknen, mit Hilfe von NIR, ständig gemessen wird. Es wurde außerdem verdeutlicht, dass

es mit NIR möglich wird, die Mechanismen der Feuchteaufnahme in Polymeren fundamental zu studieren.

Eine weitere industrielle Problemstellung beschäftigte sich mit dem Erkennen von Chargenunterschieden in PVC Mischungen. Die aufgezeichneten Spektren zeigen deutlich, dass spektrale Unterschiede in den einzelnen Chargen vorliegen, die zu einem Ausschuss während der Produktion führen. Des Weiteren wurde anhand der PVC Mischungen untersucht, wie genau Verunreinigungen, die während der Produktion auftreten können, mit Hilfe von NIR erfassbar sind. Hier konnte gezeigt werden, dass selbst kleinste Mengen (2 Granulat Körner bei einem Durchsatz von 14 kg/h) an Verunreinigungen bereits zu deutlichen Änderungen in den Spektren führen. Mit Hinblick auf das Recycling von Kunststoffen, ein Bereich der Kunststoffverarbeitung, der gerade großes Wachstum aus wirtschaftlichen, aber auch aus Gründen der Nachhaltigkeit zeigt, wurden PET Proben (der mengenmäßig bedeutendste Recyclingkunststoff) analysiert. Beim Aufbereiten von PET ist die hydrolytische Spaltung entscheidend, da ein zu fortgeschrittener Abbau unweigerlich zum Ausschuss führt. Die durchgeführten Untersuchungen konnten deutlich zeigen, dass die Nahinfrarotspektroskopie hier hohes Potential besitzt als Qualitätskontrollsystem eingesetzt zu werden, da sie eine totale Qualitätskontrolle ermöglicht.

Ein weiterer wichtiger Aspekt dieser Arbeit war es die Spektraldaten mit mechanischen Eigenschaften zur korrelieren. Die Zielsetzung hier war zu untersuchen, ob es möglich ist mechanische und strukturelle Eigenschaften mit Hilfe mit Nahinfrarotspektren zu korrelieren. Es wurden hierbei Polymernanocomposites untersucht, da bei diesen nicht nur durch unterschiedliche prozentuelle Zusammensetzung, sondern auch durch unterschiedliche Prozessführung eine hohe Variation in den Materialeigenschaften erzielbar ist. In Zusammenarbeit mit der Universität Bradford konnten hier an einer hohen Anzahl an Proben erfolgreich chemometrische Modelle erstellt werden, was in der Literatur in diesem Ausmaß noch nicht durchgeführt wurde. Es konnte hierbei beispielsweise der Elastizitätsmodul, die Zugfestigkeit, aber auch der Schichtabstand der einzelnen Silikatplättchen (Röntgenstreuungsmessungen), wie auch der interpartikuläre Abstand der Partikel (Transmissionselektronenmikroskopie), quantitativ durch die gemessenen Nahinfrarotspektren charakterisiert werden. Hierbei muss allerdings auch erwähnt werden, dass im untersuchten Fall der eingesetzte Füllstoff und seine Struktur im Polymer, den größten Einfluss auf die untersuchten Eigenschaften hat. Einzelne Änderungen die die Morphologie des Matrixpolymers betreffen fallen nicht sonderlich ins Gewicht.

Mit einigen Einschränkungen konnten die unterschiedlichen Proben hinsichtlich ihrer rheologischen Eigenschaften (Verlustmodul) ebenfalls charakterisiert werden. Diese notwendigen Einschränkungen dürften vor allem an der Temperatur- und Aggregatzustandsabhängigkeit dieser Eigenschaften liegen. Am Beispiel vom Speichermodul (Hebeleffekt) konnte außerdem gezeigt werden, dass das Bestimmtheitsmaß alleine nicht ausreicht um die Güte eines Modells zu bestimmen. Um bessere Modelle zu erzielen müssten simultan sowohl Spektraldaten, als auch die rheologischen Kennwerte wie Speicher und Verlustmodul gemessen werden. Dass dies durchaus möglich und erfolgsversprechend ist, zeigt die inline durchgeführte Untersuchung der dehnreologischen Eigenschaften am Rheotens Dehnungstester.

Da die umfangreichen Untersuchungen in Kooperation mit der Universität Bradford offline gemessen wurden, wurden weiterführende Arbeiten durchgeführt, die zeigen sollten, dass eine Korrelation von Materialeigenschaften auch mit inline gemessenen Spektraldaten möglich ist. Bei der Untersuchung dieser Nanocomposites, bei denen unterschiedliche Eigenschaften durch Variation der Schneckengeometrie und der Prozessparameter hergestellt wurden, konnten durchwegs noch bessere chemometrische Modelle berechnet werden. Daher kann man sagen, dass man die Eigenschaften des Materials, die an einem Bauteil bestimmt werden, bereits während der Produktion, direkt in der Schmelze, mit hinreichender Genauigkeit bestimmen kann. Dies hat zur Folge, dass eine qualitative, aber vor allem quantitative inline Charakterisierung hier ohne große Einschränkungen möglich ist, wodurch eine gleichbleibende Qualität, durch totale Qualitätskontrolle bei der industriellen Produktion dieser Nanocomposites, erfolgsversprechend durchführbar wäre.

Ein wesentlicher Bestandteil der Arbeit ist die Messung des Verweilzeitverhaltens mit Hilfe der Nahinfrarottechnologie. Ziel hierbei war es die Fördercharakteristik unterschiedlicher Extruder sichtbar zu machen, um eine Qualitätskontrolle hinsichtlich gleichmäßiger Materialbeanspruchung zu erzielen. Hier wurde ein einzigartiger Weg gewählt, der durch seine einfache Handhabbarkeit universell einsetzbar und für den Endanwender in der Industrie und Forschung komplikationslos anwendbar ist. Obwohl der Einsatz der Nahinfrarottechnologie zur Überwachung des Verweilzeitverhaltens von Prozessen in der Lebensmitteltechnologie bekannt ist, wurde dieser auf die Kunststofftechnik übertragen und entscheidend verbessert. Die Verbesserung beinhaltet die Einsparung der Verknüpfung zwischen Konzentration und Spektraldaten, durch Anwendung mathematischer Methoden und geeigneter Tracer. Dies war bislang der zeit- und damit auch kostenintensivste Teil solcher Analysen. Die an drei unterschiedlichen Extrudern durchgeführten Untersuchungen zeigen, dass die Methode universell einsetzbar ist.

Alle Ergebnisse zeigen, dass mit der NIR Spektroskopie ein hochwertiges Charakterisierungs- und Qualitätskontrollelement zur Verfügung steht, das außerdem flexibel einsetzbar ist. Die in dieser Arbeit dargestellten Untersuchungen können und sollen in einzelnen Teilbereichen erweitert werden. Im Zuge der Ergebnisdiskussion wurde bereits angemerkt, dass zur besseren Korrelierbarkeit von rheologischen Eigenschaften wie Speicher und Verlustmodul eine simultane Bestimmung von NIR Spektren und rheologischen Daten angestrebt werden sollte.

### **Ausblick**

Eine verstärkte Nutzung der Nahinfrarottechnologie könnte in der PVC Branche industrielle Anwendung finden. Dieser Kunststoffzweig benötigt nicht nur den mengenmäßig größten Anteil an Additiven, sondern ist dadurch auch häufig Chargenschwankungen unterworfen. Der Einsatz von NIR könnte hier dazu beitragen, fehlerhafte Chargen frühzeitig zu erkennen und somit den anfallenden Ausschuss zu minimieren oder gar zu verhindern.

Im Recyclingbereich wird zukünftig die NIR-Technologie noch stärker eingesetzt werden. Wie gezeigt werden konnte, ist es mit Nahinfrarot möglich, die hydrolytische Spaltung bei der Aufbereitung von PET zu detektieren. Dadurch sollte es möglich werden, einen Grenzwert zu bestimmen, ab dem das Material durch Kettenabbau nicht mehr verwertbar ist. Dieser Grenzwert könnte dann mit der Zudosierung eines geeigneten Additivs (Chainextender)

gekoppelt sein, um dieser Spaltung entgegenzuwirken. Mit solch einer Maßnahme würde sich der Recyclingprozess von PET quasi selbst regeln und somit konstante Qualität garantieren.

Wie gezeigt werden konnte, ist die Bestimmung des Feuchtegehaltes von Kunststoffen mit Hilfe von NIR bei unterschiedlichen Kunststoffen möglich. Obwohl dies zu erwarten war, ist ein Ausbau und eine Weiterentwicklung mehr als empfehlenswert, da man mit NIR die Möglichkeit hat, nach erfolgreicher chemometrische Modellierung die Mechanismen der Aufnahme und Einlagerung des Wassermoleküls in der Polymermatrix ab der ersten Sekunde der Beaufschlagung zu bestimmen. Man könnte somit die Wasseraufnahme oder Wasserabgabe an unterschiedlichsten Polymeren und Polymercompounds in Abhängigkeit von Temperatur, Druck, Morphologie, Probenform u.a. untersuchen, woraus sich dann Allgemeingültigkeiten ableiten lassen, die im Bereich des Trocknens und Verarbeitens von hydrophilen Polymeren entscheidende Verbesserungen bringen könnten.

Obwohl die durchgeführten Untersuchungen sich hauptsächlich mit Extrusions- oder Compoundierproblemstellungen beschäftigten, könnte die NIR Technologie durchaus auch im Spritzgussbereich verwendet werden. Wie durch Siesler [53] gezeigt werden konnte, können auch Orientierungen sichtbar gemacht werden, was vor allem für die Beurteilung des Verzugs von entscheidender Bedeutung wäre. Denkbar wäre es auch mechanische Eigenschaften offline am produzierten Bauteil zu messen und somit eine offline Qualitätskontrolle durchzuführen. Hierbei wären zunächst amorphe Polymere interessant, da ihre Struktur von den Verarbeitungsparametern weit geringer beeinflusst wird, als dies bei teilkristallinen Polymeren der Fall ist. Bei teilkristallinen Polymeren hingegen müsste zuerst untersucht werden, ob Parameter, die Einfluss auf die Struktur des Polymers haben, auch durch sich ändernde Spektren erkennbar sind, damit diese entsprechend berücksichtigt werden können, um Eigenschaften im Sinne einer Qualitätskontrolle mit hinreichender Genauigkeit zu charakterisieren. Zusätzlich kann es von großem Interesse sein, die vorhandene Restfeuchte zu bestimmen, da diese nicht nur massiven Einfluss auf die Materialeigenschaften, sondern auch auf optische Eigenschaften des fertigen Produktes hat.

Mit dieser Arbeit konnte eindeutig gezeigt werden, welche unterschiedlichen Problemstellungen durch die NIR Spektroskopie in der Kunststoffverarbeitung gelöst werden können. Diese Methode hat auch deswegen so ein großes Potential, da sie entlang der gesamten Verarbeitungskette sowohl inline als auch offline verwendet werden kann. Dadurch wird sie ein geeignetes Mittel zur Sicherstellung der Produktqualität, da sie eine hundertprozentige Qualitätskontrolle ermöglicht. Außerdem wäre es realisierbar, die Ergebnisse der Qualitätskontrolle direkt mit der Prozesssteuerung zu verknüpfen, wodurch ein hoher Grad an Automation erreicht werden könnte. Es konnte auch gezeigt werden, dass die Nahinfrarottechnologie nicht nur als industrielle Charakterisierung und Qualitätskontrolle einsetzbar ist, sondern dass sie zusätzlich das Potential besitzt, Mechanismen in der Polymerforschung zugänglich zu machen, die bisweilen nicht oder nur schwer zugänglich waren.

## 6 Literaturangabe

- [1] Apruzzese A., Pato J., Balke S.T., Diosady L.L.: In-line measurement of residence time distribution in a co-rotating twin-screw extruder, *Food Research International*, 36, 2003, 461-467.
- [2] ASTM E1655-05: Standard Practices for Infrared Multivariate Quantitative Analysis, Volume 03.06, 2005.
- [3] Barbas J.M., Machado A.V., Covas J.A.: Evolution of dispersion along the extruder during the manufacture of polymer–organoclay nanocomposites, *Chemical Engineering and Science*, 98, 2013, 77-87.
- [4] Barbas J.M., Machado A.V., Covas J.A.: In-line Near Infrared Spectroscopy: A tool to monitor the preparation of polymer-clay nanocomposites in extruders, *Journal of Applied Polymer Science*, 2012, 4899 – 4909.
- [5] Barbas J.M., Machado A.V., Covas J.A.: In-line near-infrared spectroscopy for the characterization of dispersion in polymer-clay nanocomposites, *Polymer Testing* 31, 2012, 527–536.
- [6] Barnes S., Brown E., Sibley M., Edwards H., Coates P.: Vibrational spectroscopic and ultrasound analysis for the in-process monitoring of poly(ethylene vinyl acetate) copolymer composition during melt extrusion, *The Analyst* 130, 2005, 286-292.
- [7] Barnes S., Brown E., Sibley M., Edwards H., Scowen I., Coates P.: Vibrational Spectroscopic and Ultrasound Analysis In-Process Characterization of High-Density Polyethylene/Polypropylene Blends During Melt Extrusion, *Applied Spectroscopy*, Vol.59, No.5, 2005, 611-619.
- [8] Barnes S., Sibley M., Brown E., Edwards H., Scowen I., Coates P.: Real-time monitoring of ethylene vinyl acetate extrusion using process spectroscopy, *Annual Technical Conference*, 2003, 3311-3315.
- [9] Barrès C., Bounor-Legaré V., Melis F., Michel A.: In-Line Near Infrared Monitoring of Esterification of a Molten Ethylene-Vinyl Alcohol Copolymer in a Twin Screw Extruder, *Polymer Engineering and Science* DOI 10.1002/pen, 2006, 1613-1624.
- [10] Benes G.M.E., Groh P.E.: *Grundlagen des Qualitätsmanagements*, Hanser, 2012
- [11] Bi C., Jiang B.: Study of residence time distribution in a reciprocating single-screw pin-barrel extruder, *Journal of Materials Processing Technology*, Volume 209, Issue 5, 4147-4153, 2009.
- [12] Carneiro O.S., Covas J.A., Ferreir J.A., Cerqueira M.F.: On-line monitoring of the residence time distribution along a kneading block of a twin-screw extruder, *Polymer Testing*, 23, 2004, 925–937.
- [13] Cassagnau P., Courmont M., Melis F., Piaux J.P: Study of mixing of liquid/polymer in twin screw extruder by residence time distribution, *Polymer Engineering and Science*, 7, 2005, 926-934.

- [14] Coates P.D., Barnes S.E., Sibley M.G., Brown E.C., Edwards H.G.M., Scowen I.J.: In Process vibrational spectroscopy and ultrasound measurements in polymer melt extrusion, *Polymer*, 44, 2003, 5937–5949.
- [15] Cook R.D.: Influential Observation in Linear Regression, *Journal of the American Statistical Association*, Volume 74, Issue 365, 1979, 169-174.
- [16] Cook R.D., Weisberg S.: *Residuals and Influence in Regression*, Chapman and Hall, New York, USA, 1982.
- [17] De Ruyck H.: Modelling of the residence time distribution in a twin screw extruder, *Journal of Food Engineering*, 32, 1997, 375-390.
- [18] Dennis H.R., Hunter D.L., Chang D., Kim S., White J.L., Cho J.W., Paul D.R.: Effect of melt processing conditions on the extent of exfoliation in organoclay based nanocomposites, *Polymer*, 42, 2001, 9513-9522.
- [19] Dole M., Faller I.L.: Water Sorption by Synthetic High Polymers, *Journal of the American Chemical Society*, 72 (1), 1950, 414–419.
- [20] Domenech T., Peuvrel-Disdier E., Vergnes B.: Influence of Twin-Screw Processing Conditions on Structure and Properties of Polypropylene – Organoclay Nanocomposites, *International Polymer Processing*, Volume 27, 2012, 517-526
- [21] Fischer D., Alig I., Hutschenreuter J.: In-line monitoring of natural fiber reinforced composites and nanocomposites during extrusion by near infrared and ultrasonic spectroscopy, 21st Annual Meeting of the Polymer Processing Society (PPS21), Leipzig, Deutschland, 2005.
- [22] Fischer D., Kirschner U.: Nahinfrarot (NIR)-Spektroskopie zu In-line Prozesskontrolle von Polymerschmelzen während der Extrusion, *GIT Labor-Fachzeitschrift*, 2002.
- [23] Fischer D., Müller J., Kummer S., Kretzschmar B.: Real Time Monitoring of Morphologic and Mechanical Properties of Polymer Nanocomposites During Extrusion by Near Infrared and Ultrasonic Spectroscopy, *Macromolecular Symposium*, 305, 2011, 10–17.
- [24] Fischer D., Sahre K., Abdelrhim M., Voit B., Sadhu V., Pionteck J., Komber H., Hutschenreuter J.: Process monitoring of polymers by in-line ATR-IR, NIR and Raman spectroscopy and ultrasonic measurements, *C.R. Chimie* 9, 2006, 1419-1426
- [25] Gao J., Walsh G.C., Bigio D., Briber R.M., Wetzel M.D.: Mean residence time analysis for twin screw extruders, *Polymer Engineering and Science*, 40, 2000, 227-237.
- [26] Gao J., Walsh G.C., Bigio D., Briber R.M., Wetzel M.D.: Residence-time Distribution Model for Twin Screw Extruders, *AIChE Journal*, 45, 1999, 2541–2549.
- [27] Gelado P., Esbensen K.: The start and early history of chemometrics: selected interviews, Part 1, *Journal of Chemometrics*, Volume 4, 1990, 337-354.
- [28] Gelado P., Esbensen K.: The start and early history of chemometrics: selected interviews, Part 2, *Journal of Chemometrics*, Volume 4, 1990, 389-412.

- [29] Gendron R., Daigneault L.E., Tatibouet J., Dumoulin M.M.: Residence time distribution in extruders determined by in-line ultrasonic measurements, *Advances in Polymer Technology*, 15/2, 1996, 111-125.
- [30] Gottwald W., Wachter G.: *IR Spektroskopie für Anwender*, Wiley VCH, 1997.
- [31] Gour S., Choudhury S., Gautam A.: On-line Measurement of Residence Time Distribution in a Food Extruder, *Journal of Food Science*, 63, 2005, 529-534.
- [32] Groß S.: Multivariate Korrektur des Temperatureinflusses in der NIR-spektroskopischen Materialfeuchtebestimmung, *Dissertation an der Georg-August Universität zu Göttingen*, 2009.
- [33] Grünzler H., Heise H.: *IR Spektroskopie - Eine Einführung*, Wiley VCH, 1996.
- [34] Heigl N., Petter C.H., Rainer M., Najam-ul-Haq M., Vallant R., Bakry R., Bonn G., Huck C.: Near infrared spectroscopy for polymer research. Quality control and reaction monitoring, *Journal Near Infrared Spectroscopy* 15, 2007, 269-282.
- [35] Higgins J., Arrivo S., Thurau G., Green R., Bowen W., Lange A., Templeton A., Thomas D., Reed R.: Spectroscopic Approach for On-Line Monitoring of Particle Size during the Processing of Pharmaceutical Nanoparticles, *Analytical Chemistry*, Vol. 75, No. 8, 2003, 1777-1785.
- [36] Hu G.H., Kadri I.: Preparation of macromolecular tracers and their use for studying the residence time distribution of polymeric systems, *Polymer Engineering and Science*, 39/2, 1999, 299-311.
- [37] Ilari J.L., Martens H., Isaksson T.: Determination of Particle Size in Powders by Scatter Correction in Diffuse Near-Infrared Reflectance, *Applied Spectroscopy*, Vol. 42, Issue 5, 1988, 722-728.
- [38] Kawano S., Abe H., Iwamoto M.: Development of a calibration equation with temperature compensation for determining the Brix value in intact peaches, *Journal of Near Infrared Spectroscopy*, 3, 1995, 211-218.
- [39] Laske S., Witschnigg A., Selvasankar R.K., Holzer C.: Measuring the residence time distribution in a twin screw extruder with the use of NIR-spectroscopy, *Journal of Applied Polymer Science*, Vol. 131, Issue 6, 2013, 39919 – 39924.
- [40] Lederer K., Reinberger W.: Patent WO2008080617, Device for and method of determining residence time distributions, 29.12.2006
- [41] Lee S.M., Park J.C., Lee S.M., Ahn Y.J., Lee J.W.: In-line measurement of residence time distribution in twin-screw extruder using non-destructive ultrasound, *Korea-Australia Rheology Journal*, 17, 2005, 87-95.
- [42] Levenspiel O.: *Chemical Reaction Engineering*, 2nd ed., New York, USA, 1973.
- [43] Lohninger H.: *Grundlagen der Statistik*, Epina Pressbaum, 2012.
- [44] Marquardt J.: *Nah-Infrarot-Spektroskopie für die schnelle Polymeranalytik und die zerstörungsfreie Evaluierung von Materialeigenschaften*, Dissertation an der Albert-Ludwigs-Universität Freiburg, 2003



- [45] Martens H., Naes T.: *Multivariate Calibration*, John Wiley & Sons, New York, USA, 1998.
- [46] Melo T.J.A., Canevarolo S.V.: An optical device to measure in-line residence time distribution curves during extrusion *Polymer Engineering and Science*, 42/1, 2002, 170-181.
- [47] <http://www.mkonetzny.de/aufsatz/qualctr.htm> (27.3.2014)
- [48] Moghaddam L., Martin D.J., Halley P.J., Fredericks P.M.: Vibrational spectroscopic studies of laboratory scale polymer melt processing: Application to a thermoplastic polyurethane nanocomposite, *Vibrational Spectroscopy* 51, 2009, 86–92.
- [49] Nagata T., Ohshima M., Tanigaki M.: In-Line Monitoring of Polyethylene Density Using Near Infrared (NIR) Spectroscopy, *Polymer Engineering and Science* Vol. 40, No. 5, 2000, 1107-1113.
- [50] Patel R., Coates P.D., Benkreira H., Khan, A.: *Processing of Polymer Nanocomposites using a Novel Minimixer*, Polymer Processing Society PPS-25, Goa India, 2009.
- [51] Puaux J.P., Bozga G., Ainsler A.: Residence time distribution in a corotating twin-screw extruder, *Chemical Engineering and Science*, 55, 2000, 1641-1651.
- [52] Savitzky A., Golay M.J.E.: Smoothing and Differentiation of Data by Simplified Least Squares Procedures, *Analytical Chemistry*, 36 (8), 1964, 1627–1639.
- [53] Siesler H.W.: *Near-infrared spectroscopy: principles, instruments, applications*, Wiley VCH, 2002.
- [54] Sitz S., Keller W.: *Spritzgießtechnik*, Hanser Verlag, 2001.
- [55] Starkweather H.W.: The sorption of water by nylons, Volume 2, Issue 5, 1959, 129–133.
- [56] Steinhoff B., Lellinger D., Pötschke P., Alig I.: In-line Monitoring of the Dispersion of Nanofillers in Polymer Composites using Vibration Spectroscopy, Ultrasonic Measurements, In-Line Rheology, and Dielectric Spectroscopy, 21st Annual Meeting of the Polymer Processing Society (PPS21), Leipzig, Deutschland, 2005.
- [57] Stone M.: Cross-Validatory choice and assessment of statistical prediction, *Journal of the Royal Statistical Society, Series B*, 39, 1974, 111-147.
- [58] Thermo Fisher Scientific Inc. GRAMS AI Help Resource, 2009.
- [59] Velleman P.F., Welsch R.E.: Efficient Computing of Regression Diagnostics, *American Statistics*, 35, 1981, 234-242
- [60] Ward N.J., Edwards H.G.M.: Johnson A.F., Fleming D.J., Coates P.D.: Application of Raman Spectroscopy for Determining Residence Time Distributions in Extruder Reactors, *Applied Spectroscopy*, 50, 1996, 812-815.
- [61] Watari M., Ozaki Y.: Practical Calibration Correction Method for the Maintenance of On-Line Near-Infrared Monitoring System for Molten Polymers, *Applied Spectroscopy*, Volume 60, Number 5, 2006, 529-538.

- [62] <http://wirtschaftslexikon.gabler.de/Archiv/57713/qualitaetsicherung-v5.htm>
- [63] Witschnigg A.: Aufbau und Inbetriebnahme einer FT-NIR Anlage an einem gleichlaufenden Doppelschneckenextruder, Diplomarbeit an der Montanuniversität, 2009.
- [64] Whitfield R.G.: Gerger M.E., Sharp R.L.: Near-Infrared Spectrum Qualification via Mahalanobis Distance Determination, *Applied Spectroscopy*, 41(7), 1987, 1204-1213.
- [65] Wu P.Y., Siesler H.W.: The diffusion of alcohols and water in polyamide 11: A study by Fourier-Transform near-infrared spectroscopy, *Macromolecular Symposia*, Volume 143, 1999, 323–336.
- [66] Xanthos M., Patel S.H.: Recent Developments in In-line Spectroscopy/Microscopy for Monitoring Extrusion Processes, *Advances in Polymer Technology*, Vol.14, No.2, 1995, 151-157

## 7 Abkürzungen und Symbole

### Abkürzungen

DSC	Differential scanning calorimetry
FT	Fouriertransformiert
G'	Speichermodul
G''	Verlustmodul
MFR	Melt flow rate
MLR	Multiple lineare Regression
MSC	Multiplikative Streuung
NIPALS	Non Iterative Partial Least Squares
NIR	Nahinfrarot
NOR-HALS, HALS	Hindered Amine Light Stabilizers
PCA	Principal Component Analysis
PCR	Principal Component Regression
PET	Polyethyleneterephthalat
PLS	Partial Least Squares
PP	Polypropylen
PP-g-MA	Mit Maleinsäureanhydrid behandeltes Polypropylen
PVC	Polyvinylchlorid
SAXS	Small angle x-ray scattering
SNV	Standard Normal Variate Transformation
SVD	Singular Value Decomposition
TEM	Transmissionselektronenmikroskopie

**Symbole**

$A$	Datenmatrix der chemometrischen Auswertung	(–)
$\bar{A}$	Durchschnittsspektrum bei der Zentrierung	(–)
$A_{(MC)}$	Berechnetes Spektrum bei der Zentrierung	(–)
$A_{\parallel}$	Absorption parallel zur Orientierungsbeschreibung	(a. u.)
$A_{\perp}$	Absorption normal zur Orientierungsbeschreibung	(a. u.)
$a$	Hauptkomponenten	(–)
$a_0$	Parameter der linearen Regression	(–)
$a_i$	Parameter der linearen Regression	(–)
$a_i$	Koeffizient des Savitzky-Golay Filters	(–)
$a_i$	Fourier Koeffizient	(–)
$B$	Regressionskoeffizientenmatrix	(–)
$Bias$	Systematische durchschnittliche Abweichung	(–)
$b_0$	Parameter für konstante Komponenten	(–)
$b_1$	Proportionalitätsfaktor für inverses Lambert-Beer Gesetz	(–)
$b_i$	Fourier Koeffizienten	(–)
$\beta$	Konstante der Morsefunktion	(–)
$C$	Vektor der Konzentrationswerte	(–)
$C$	Scorematrix (PCR)	(–)
$C^T$	Startwert für Scorematrix	(–)
$C_T$	Zeitabhängiger Konzentrationswert	(%)
$c$	Lichtgeschwindigkeit	$\left(\frac{m}{s}\right)$
$c$	Konzentration eines Stoffes	(%)
$c_a$	Tatsächliche Werte des chemometrischen Modells	(–)

## 7. Abkürzungen und Symbole

---

$c_p$	Vorhergesagte Werte des chemometrischen Modells	(–)
$D_E$	Trennungsenergie	(J)
$D_i$	Cook Einfluss	(–)
$d$	Schichtdicke	(m)
$d_i$	Euklidische Distanz	(–)
$d_i$	Mahalanobisdistanz	(–)
$E$	Energie	(J)
$E$	Koordinaten des Spektrums (Lambert-Beer)	(–)
$E$	Orthogonale Hilfsmatrix	(–)
$E$	Datenmatrix der chemometrischen Auswertung	(–)
$\Delta E$	Energiedifferenz	(J)
$E_C$	Abweichungsmatrix	(–)
$E(t)$	Verweilzeitverteilungskurve	(–)
$e$	Eigenvektor	(–)
$\hat{e}_i$	Spektrales Residuum	(a. u.)
$\varepsilon$	Parameter der linearen Regression	(–)
$\varepsilon$	Dipolmoment für kleine Änderungen	(D)
$\varepsilon_0$	Dipolmoment in der Gleichgewichtslage	(D)
$\varepsilon_\lambda$	Absorptionskoeffizient	(–)
$F^T$	Orthonormale Matrix	(–)
$F(t)$	Kumulative Verweilzeitverteilungskurve	(–)
$G(\nu)$	Energielevel	(J)
$h$	Plancksches Wirkungsquantum	(Js)
$h$	Normierungsfaktor Savitzky-Golay Filter	(–)

## 7. Abkürzungen und Symbole

---

$h_i$	x-Ausreißer	(–)
$I$	Trägheitsmoment	( $kg \cdot m^2$ )
$I$	Gemessene Intensität	( <i>a. u.</i> )
$I_0$	Ausgangsintensität	( <i>a. u.</i> )
$J$	Rotationsquantenzahl	(–)
$k$	Kraftkonstante der Molekularanbindung	$\left(\frac{N}{m}\right)$
$\lambda$	Wellenlänge	( <i>m</i> )
$\lambda$	Eigenwert	(–)
$\hat{\lambda}$	Eigenwert der Hauptkomponente	(–)
<i>MSE</i>	Durchschnittlicher Fehler beim Cook Einfluss	(–)
$m_1$	Masse des ersten Atomkerns	( <i>kg</i> )
$m_2$	Masse des zweiten Atomkerns	( <i>kg</i> )
$\mu$	Reduzierte molekulare Masse	( <i>kg</i> )
$N$	Anzahl der Proben	(–)
$n$	Stützstellen beim Savitzky-Golay Filter	(–)
$\nu$	Frequenz	( $s^{-1}$ )
$\nu$	Quantenzahl der Vibration	(–)
$\bar{\nu}$	Wellenzahl	( $m^{-1}$ )
$P$	Übergangsmoment	( <i>D</i> )
$P_i$	Eigenvektor des PLS Algorithmus	(–)
<i>PRESS</i>	Summation aller Vorhersagefehler	(–)
$p$	Nummer der Parameter beim Cook Einfluss	(–)
$\hat{q}$	Loadingvektor	(–)
$R$	Parameter zur Orientierungsbeschreibung	(–)

## 7. Abkürzungen und Symbole

---

$R^2$	Bestimmtheitsmaß	(–)
$RMSECV, SECV$	Mittlerer durchschnittlicher Fehler der Kreuzvalidierung	( $m$ )
$r$	Bindungslänge des Moleküls	( $m$ )
$r_e$	Bindungslänge des Moleküls in Ruhelage	( $m$ )
$S$	Scorematrix bei PCA	(–)
$\sigma^2$	Varianz der Verweilzeitkurve	( $s^2$ )
$T$	Hilfsmatrix für PLS	(–)
$t$	Zeit	( $s$ )
$\bar{t}$	Mittlere Verweilzeit	( $s$ )
$\hat{t}_a$	Hauptkomponentenvektor	(–)
$\hat{t}_{pa}$	Vektor des Mittelwertspektrums	(–)
$\hat{t}_i$	Scorevektor	(–)
$U$	Scorematrix	(–)
$V$	Loadingmatrix	(–)
$V$	Potentialenergie	( $J$ )
$\nu$	Schwingungsquantenzahl	(–)
$W_i$	Spektralvektor bei PLS	(–)
$\omega$	Winkelgeschwindigkeit	( $rad \cdot s^{-1}$ )
$X$	Matrix der Hauptkomponenten unabhängiger Variablen	(–)
$X$	Matrix der zentrierten Kalibrierdaten	(–)
$x$	Auslenkungsordinate	( $m$ )
$x$	Laufvariable	(–)
$x_e, x_{ik}$	Anharmonizitätskonstante	(–)
$x_i$	Zentriervektor	(–)

## 7. Abkürzungen und Symbole

---

$x_{mittorg}$	Mittelwertspektrum der Weglängenkorrektur	(–)
$x_{STD}$	Standardabweichung bei der Weglängenkorrektur	(–)
$\bar{x}_{ik}$	Stützstellen des Mittelwertspektrums der euklidischen Distanz	(–)
$Y$	Matrix der Hauptkomponenten abhängiger Variablen	(–)
$Y_i$	Vorhergesagte Werte aus dem Regressmodell	(–)
$\hat{Y}$	Geschätzte Werte aus dem Regressmodell	(–)
$\bar{Y}$	Mittelwert aller Variablen	(–)
$\psi^*$	Konjugiert komplexe Wellenfunktion	(–)
$Z$	Streuematrix	(–)



## 8 Tabellenverzeichnis

Tabelle 1:	Einteilung multivariater Methoden [43].....	19
Tabelle 2:	Einteilung der Qualitätskosten [47] .....	49
Tabelle 3:	Prozessdaten bei der Herstellung der flammgehemmten PP-Compounds ....	57
Tabelle 4:	Gewichtsanteile der einzelnen Bestandteile im untersuchten Polypropylen ..	57
Tabelle 5:	Kennzahlen für das Melaminmodell (grün: ausgewählte Faktorenanzahl) ....	60
Tabelle 6:	Kennzahlen für das Magnesiumhydroxidmodell (grün: ausgewählte Faktorenanzahl) .....	62
Tabelle 7:	Kennzahlen für das HALS-Modell (grün: ausgewählte Faktorenanzahl) .....	63
Tabelle 8:	Kennzahlen für das Phoslite-Modell (grün: ausgewählte Faktorenanzahl)....	65
Tabelle 9:	Kennzahlen für das PP-g-MA-Modell (grün: ausgewählte Faktorenanzahl)...	66
Tabelle 10:	Kennzahlen für das Zinkborat Modell (grün: ausgewählte Faktorenanzahl)..	68
Tabelle 11:	Prozessdaten bei der Herstellung der PVC-Nanocomposites .....	69
Tabelle 12:	Gewichtsanteile der einzelnen Schichtsilikate im untersuchten PVC .....	70
Tabelle 13:	Kennzahlen für das Schichtsilikat (Cloisite 30B) Modell (grün: ausgewählte Faktorenanzahl) .....	71
Tabelle 14:	Kennzahlen für das Schichtsilikat (Cloisite Na <sup>+</sup> ) Modell (grün: ausgewählte Faktorenanzahl) .....	72
Tabelle 15:	Versuchsplan für die unterschiedlichen Nanocomposites [50] .....	76
Tabelle 16:	Kennzahlen für das Zugfestigkeitsmodell (grün: ausgewählte Faktorenanzahl) .....	78
Tabelle 17:	Kennzahlen für das E-Modulmodell (grün: ausgewählte Faktorenanzahl) ....	80
Tabelle 18:	Kennzahlen für das Schichtabstandsmodell (grün: ausgewählte Faktorenanzahl) .....	81
Tabelle 19:	Kennzahlen für das Model des interpartikulären Abstandes (grün: ausgewählte Faktorenanzahl) .....	83
Tabelle 20:	Kennzahlen für das Model des Speichermoduls (grün: ausgewählte Faktorenanzahl) .....	85
Tabelle 21:	Kennzahlen für das Model des Verlustmoduls (grün: ausgewählte Faktorenanzahl) .....	86
Tabelle 22:	Kennzahlen für das E-Modulmodell (grün: ausgewählte Faktorenanzahl) ..	105
Tabelle 23:	Kennzahlen für das Zugfestigkeitsmodell (grün: ausgewählte Faktorenanzahl) .....	106
Tabelle 24:	Kennzahlen für das Abziehungmodell (grün: ausgewählte Faktorenanzahl) .....	108
Tabelle 25:	Temperaturprofil am gegenläufigen Doppelschneckenextruder .....	110
Tabelle 26:	Prozessparameter am gleichläufigen Doppelschneckenextruder .....	113
Tabelle 27:	Temperaturprofil am gleichläufigen Doppelschneckenextruder.....	113
Tabelle 28:	Prozessparameter am gegenläufigen Doppelschneckenextruder.....	114
Tabelle 29:	Prozessparameter am gegenläufigen Doppelschneckenextruder.....	114
Tabelle 30:	Prozessparameter am fördersteifen Einschneckenextruder .....	116
Tabelle 31:	Temperaturprofil am fördersteifen Einschneckenextruder .....	116

Tabelle 32:	Berechnete Verweilzeitkennzahlen für die unterschiedlichen Tracermengen .....	120
Tabelle 33:	Berechnete Verweilzeitkennzahlen für die unterschiedlichen Massendurchsätze .....	122
Tabelle 34:	Berechnete Verweilzeitkennzahlen für die unterschiedlichen Schneckendrehzahlen .....	124
Tabelle 35:	Berechnete Verweilzeitkennzahlen für die unterschiedlichen Massendurchsätze .....	126
Tabelle 36:	Berechnete Verweilzeitkennzahlen am gegenläufigen Doppelschneckenextruder .....	128
Tabelle 37:	Berechnete Verweilzeitkennzahlen für den fördersteifen Einschneckenextruder .....	130
Tabelle 38:	Parameter für den Savitzky-Golay Filter .....	153
Tabelle 39:	Kennzahlen für das Schichtsilikat (Cloisite Na <sup>+</sup> ) Modell für den Buss Kneeter (grün: ausgewählte Faktorenanzahl).....	162
Tabelle 40:	Kennzahlen für das Schichtsilikat (Cloisite 30B) für das Zweiwalzen Walzwerk (grün: ausgewählte Faktorenanzahl) .....	164

## 9 Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1:	Spektrum der elektromagnetischen Strahlung .....	4
Abbildung 2:	Schema des Wechsels der Umlaufbahn der Elektronen nach Bohr .....	5
Abbildung 3:	Schwingungsbewegung eines zweiatomigen Moleküls .....	6
Abbildung 4:	Grundsicherungen eines $SO_2$ -Moleküls .....	10
Abbildung 5:	Schema eines Michelson-Interferometer .....	12
Abbildung 6:	Messarten bei der Nahinfrarotspektroskopie.....	15
Abbildung 7:	Schema des Lambert-Beer Gesetzes.....	16
Abbildung 8:	Schema der Datenzerlegung für die PCA [43].....	21
Abbildung 9:	Modell einer PCR Analyse [43] .....	23
Abbildung 10:	Schematische Darstellung des PLS Algorithmus [43].....	24
Abbildung 11:	Prinzip einer Kreuzvalidierung [43].....	26
Abbildung 12:	Darstellung der euklidischen Distanz .....	34
Abbildung 13:	Darstellung der Mahalanobis Distanz .....	35
Abbildung 14:	Klassifizierung von Prüfungen [nach 20] .....	47
Abbildung 15:	Schema einzelner Bereiche der Qualitätskontrolle [nach 62].....	48
Abbildung 16:	Qualitätskostengliederung [47] .....	50
Abbildung 17:	Anordnung der Messungen zur offline Charakterisierung .....	51
Abbildung 18:	Anordnung der Messungen zur inline Qualitätskontrolle mittels NIR .....	52
Abbildung 19:	Anordnung der Messungen zur offline Charakterisierung .....	55
Abbildung 20:	Haake Rheomix 3000 zur Einarbeitung der Füllstoffe in die Polypropylenmatrix .....	56
Abbildung 21:	Absorptionsspektrum in Abhängigkeit von der Wellenzahl und den letztlich ausgewählte Bereich (rote Grenze) für das chemometrische Modell für Melamin.....	58
Abbildung 22:	Korrelationswerte in Abhängigkeit von der Wellenzahl und ausgewählte Bereiche für das chemometrische Modell für Melamin .....	59
Abbildung 23:	Vorhersage des Melamingehaltes mit Hilfe des erstellten chemometrischen Modells.....	60
Abbildung 24:	Vorhersage des Magnesiumhydroxidgehaltes mit Hilfe des erstellten chemometrischen Modells .....	61
Abbildung 25:	Vorhersage des HALS-Gehaltes mit Hilfe des erstellten chemometrischen Modells.....	63
Abbildung 26:	Vorhersage des Phoslite-Gehaltes mit Hilfe des erstellten chemometrischen Modells.....	64
Abbildung 27:	Vorhersage des PP-g-MA-Gehaltes mit Hilfe des erstellten chemometrischen Modells.....	66
Abbildung 28:	Vorhersage des Zinkboratgehaltes mit Hilfe des erstellten chemometrischen Modells.....	67
Abbildung 29:	Kunststoffverarbeitungsmaschinen die zur Herstellung der PVC- Nanocomposites verwendet wurden (links: MKS 30 Buss Ko-Kneter, rechts: Zwei-Walzen Walzwerk W100T).....	69

Abbildung 30:	Vorhersage des Schichtsilikatgehaltes (Cloisite 30B) mit Hilfe des erstellten chemometrischen Modells .....	71
Abbildung 31:	Vorhersage des Schichtsilikatgehaltes (Cloisite Na <sup>+</sup> ) mit Hilfe des erstellten chemometrischen Modells .....	72
Abbildung 32:	Vorhersage der Zugfestigkeit mit Hilfe des erstellten chemometrischen Modells.....	78
Abbildung 33:	Vorhersage des E-Moduls mit Hilfe des erstellten chemometrischen Modells	79
Abbildung 34:	Vorhersage des Schichtabstandes mit Hilfe des erstellten chemometrischen Modells.....	81
Abbildung 35:	Vorhersage des interpartikulären Abstandes mit Hilfe des erstellten chemometrischen Modells .....	82
Abbildung 36:	Korrelationswerte in Abhängigkeit von der Wellenzahl und ausgewählte Bereiche für das chemometrische Modell .....	84
Abbildung 37:	Absorptionswerte in Abhängigkeit von der Wellenzahl und ausgewählte Bereiche für das chemometrische Modell .....	84
Abbildung 38:	Vorhersage des Speichermoduls mit Hilfe des erstellten chemometrischen Modells.....	85
Abbildung 39:	Vorhersage des Verlustmoduls mit Hilfe des erstellten chemometrischen Modells.....	87
Abbildung 40:	Resultierendes Absorptionsspektrum aus den PVC Proben 1 und 3.....	90
Abbildung 41:	Resultierendes Absorptionsspektrum aus den PVC Proben 1 und 2.....	91
Abbildung 42:	Resultierendes Absorptionsspektrum aus den PVC Proben 2 und 3.....	91
Abbildung 43:	Resultierendes Absorptionsspektrum aus den PLA Proben feucht und trocken .....	93
Abbildung 44:	Resultierendes Absorptionsspektrum aus den PC Proben feucht und trocken .....	93
Abbildung 45:	Resultierendes Absorptionsspektrum aus den PET Proben feucht und trocken .....	94
Abbildung 46:	Chemische Vorgänge bei der Hydrolyse von PET .....	95
Abbildung 47:	Resultierendes Absorptionsspektrum aus den PET Proben trocken verarbeitet und feucht verarbeitet .....	96
Abbildung 48:	Gleichlaufender Doppelschneckenextruder Theysohn TSK 30/40D.....	99
Abbildung 49:	Verwendete Schneckengeometrien (oben links: Geometrie mit zusätzlichen Knetblöcken, unten rechts: Förderschnecke).....	100
Abbildung 50:	Verwendeter Messaufbau am gleichläufigen Doppelschneckenextruder ....	100
Abbildung 51:	Verwendeter Dehnungstester Rheotens 71.97.....	101
Abbildung 52:	Messprinzip des Dehnungstester Rheotens 71.97 .....	102
Abbildung 53:	Absorptionsspektrum für das chemometrische Modell mit den 4 gewählten Bereichen .....	103
Abbildung 54:	Korrelationswerte in Abhängigkeit von der Wellenzahl und die 4 ausgewählte Bereiche für das chemometrische Modell .....	104
Abbildung 55:	Vorhersage des E-Moduls mit Hilfe des erstellten chemometrischen Modells .....	104
Abbildung 56:	Vorhersage der Zugfestigkeit mit Hilfe des erstellten chemometrischen Modells.....	106

Abbildung 57:	Vorhersage der Abziehkraft mit Hilfe des erstellten chemometrischen Modells .....	107
Abbildung 58:	Konischer Doppelschneckenextruder Konos 38 Cincinnati Extrusion GmbH	109
Abbildung 59:	Messaufbau am gegenläufigen Doppelschneckenextruder .....	110
Abbildung 60:	Resultierendes Absorptionsspektrum (blau = reines PVC) (rot = detektierte Verunreinigung) .....	111
Abbildung 61:	Fördersteifer Einschneckenextruder Rosendahl.....	115
Abbildung 62:	Verwendeter Messaufbau am fördersteifen Einschneckenextruder.....	115
Abbildung 63:	Peakhöhe bei $6472\text{ cm}^{-1}$ in Abhängigkeit der Tracerkonzentration.....	117
Abbildung 64:	Schema einer Messung der Verweilzeitverteilung.....	118
Abbildung 65:	Beispiel einer Kurve vor und nach der Filterung mit Savitzky-Golay .....	119
Abbildung 66:	Verweilzeitverteilungskurven für unterschiedliche Tracermengen .....	120
Abbildung 67:	Kumulative Verweilzeitverteilung für unterschiedliche Tracermengen .....	121
Abbildung 68:	Verweilzeitverteilung für unterschiedliche Massendurchsätze .....	122
Abbildung 69:	Kumulative Verweilzeitverteilung für unterschiedliche Massendurchsätze ..	123
Abbildung 70:	Verweilzeitverteilung für unterschiedliche Schneckendrehzahlen .....	123
Abbildung 71:	Kumulative Verweilzeitverteilung für unterschiedliche Schneckendrehzahlen .....	124
Abbildung 72:	Verweilzeitverteilung für unterschiedliche Gegendrucke durch die Schmelzepumpe .....	125
Abbildung 73:	Kumulative Verweilzeitverteilung für unterschiedliche Gegendrucke durch die Schmelzepumpe .....	125
Abbildung 74:	Verweilzeitverteilungskurven für unterschiedliche Einstellungen am gegenläufigen Doppelschneckenextruder .....	127
Abbildung 75:	Kumulative Verweilzeitverteilungskurven für unterschiedliche Einstellungen am gegenläufigen Doppelschneckenextruder.....	127
Abbildung 76:	Verweilzeitverteilungskurven für unterschiedlichen Einstellungen am fördersteifen Einschneckenextruder.....	129
Abbildung 77:	Kumulative Verweilzeitverteilungskurven für unterschiedlichen Einstellungen am fördersteifen Einschneckenextruder .....	129
Abbildung 78:	Absorptionsspektrum in Abhängigkeit von der Wellenzahl für das chemometrische Modell für Magnesiumhydroxid mit den 3 gewählten Bereichen .....	153
Abbildung 79:	Korrelationswerte in Abhängigkeit von der Wellenzahl für das chemometrische Modell für Magnesiumhydroxid mit den 3 gewählten Bereichen .....	154
Abbildung 80:	Absorptionsspektrum in Abhängigkeit von der Wellenzahl für das chemometrische Modell für HALS-NOR mit den 6 gewählten Bereichen ....	154
Abbildung 81:	Korrelationswerte in Abhängigkeit von der Wellenzahl für das chemometrische Modell für HALS-NOR mit den 6 gewählten Bereichen ....	155
Abbildung 82:	Absorptionsspektrum in Abhängigkeit von der Wellenzahl für das chemometrische Modell für Phoslite mit den 2 gewählten Bereichen .....	155
Abbildung 83:	Korrelationswerte in Abhängigkeit von der Wellenzahl für das chemometrische Modell für Phoslite mit den 2 gewählten Bereichen .....	156

Abbildung 84:	Absorptionsspektrum in Abhängigkeit von der Wellenzahl für das chemometrische Modell für PP-g-MA mit den 2 gewählten Bereichen .....	156
Abbildung 85:	Korrelationswerte in Abhängigkeit von der Wellenzahl für das chemometrische Modell für PP-g-MA mit den 2 gewählten Bereichen .....	157
Abbildung 86:	Absorptionsspektrum in Abhängigkeit von der Wellenzahl für das chemometrische Modell für Zinkborat mit den 3 gewählten Bereichen .....	157
Abbildung 87:	Korrelationswerte in Abhängigkeit von der Wellenzahl für das chemometrische Modell für Zinkborat mit den 3 gewählten Bereichen .....	158
Abbildung 88:	Absorptionsspektrum in Abhängigkeit von der Wellenzahl für das chemometrische Modell für Cloisite 30B am Buss Ko-Kneter mit den 3 gewählten Bereichen.....	158
Abbildung 89:	Korrelationswerte in Abhängigkeit von der Wellenzahl für das chemometrische Modell für Cloisite 30B am Buss Ko-Kneter mit den 3 gewählten Bereichen.....	159
Abbildung 90:	Absorptionsspektrum in Abhängigkeit von der Wellenzahl für das chemometrische Modell Cloisite Na <sup>+</sup> (Zweiwalzen Walzwerk) mit den 3 gewählten Bereichen.....	159
Abbildung 91:	Korrelationswerte in Abhängigkeit von der Wellenzahl für das chemometrische Modell Cloisite Na <sup>+</sup> (Zweiwalzen Walzwerk) mit den 4 gewählten Bereichen.....	160
Abbildung 92:	Absorptionsspektrum in Abhängigkeit von der Wellenzahl und ausgewählter Bereich für das chemometrische Modell für Cloisite Na <sup>+</sup> am Buss Ko-Kneter .....	160
Abbildung 93:	Korrelationswerte in Abhängigkeit von der Wellenzahl und ausgewählter Bereich für das chemometrische Modell für Cloisite Na <sup>+</sup> am Buss Ko-Kneter .....	161
Abbildung 94:	Vorhersage des Schichtsilikatgehaltes (Cloisite Na <sup>+</sup> ) mit Hilfe des erstellten chemometrischen Modells für den Buss Ko-Kneter.....	161
Abbildung 95:	Absorptionsspektrum in Abhängigkeit von der Wellenzahl und ausgewählter Bereich für das chemometrische Modell für Cloisite 30B für das Zweiwalzen Walzwerk.....	162
Abbildung 96:	Korrelationswerte in Abhängigkeit der Wellenzahl und ausgewählter Bereich für das chemometrische Modell für Cloisite 30B für das Zweiwalzen Walzwerk .....	163
Abbildung 97:	Vorhersage des Schichtsilikatgehaltes (Cloisite 30B) mit Hilfe des erstellten chemometrischen Modells für das Zweiwalzen Walzwerk.....	163
Abbildung 98:	Absorptionsspektrum in Abhängigkeit von der Wellenzahl für das chemometrische Modell für die Zugfestigkeit mit den 2 gewählten Bereichen .....	164
Abbildung 99:	Korrelationswerte in Abhängigkeit von der Wellenzahl für das chemometrische Modell für die Zugfestigkeit mit den 2 gewählten Bereichen .....	165
Abbildung 100:	Absorptionsspektrum in Abhängigkeit von der Wellenzahl und ausgewählter Bereich für das chemometrische Modell für den E-Modul.....	165

Abbildung 101: Korrelationswerte in Abhängigkeit von der Wellenzahl und ausgewählter Bereich für das chemometrische Modell für den E-Modul.....	166
Abbildung 102: Absorptionsspektrum in Abhängigkeit der Wellenzahl für das chemometrische Modell für den Schichtabstand mit den 2 gewählten Bereichen .....	166
Abbildung 103: Korrelationswerte in Abhängigkeit von der Wellenzahl und ausgewählte Bereiche für das chemometrische Modell für den Schichtabstand .....	167
Abbildung 104: Absorptionsspektrum in Abhängigkeit von der Wellenzahl für das chemometrische Modell des interpartik. Abstands mit den 2 gewählten Bereichen .....	167
Abbildung 105: Korrelationswerte in Abhängigkeit von der Wellenzahl für das chemometrische Modell für den interpartik. Abstand mit den 2 gewählten Bereichen .....	168
Abbildung 106: Absorptionsspektrum in Abhängigkeit von der Wellenzahl für das chemometrische Modell für den Verlustmodul mit den 2 gewählten Bereichen .....	168
Abbildung 107: Korrelationswerte in Abhängigkeit von der Wellenzahl für das chemometrische Modell für den Verlustmodul mit den 2 gewählten Bereichen .....	169
Abbildung 108: Absorptionsspektrum in Abhängigkeit von der Wellenzahl für das chemometrische Modell für die Zugfestigkeit (inline) mit den 3 gewählten Bereichen .....	169
Abbildung 109: Korrelationswerte in Abhängigkeit von der Wellenzahl für das chemometrische Modell für die Zugfestigkeit (inline) mit den 3 gewählten Bereichen .....	170
Abbildung 110: Absorptionsspektrum in Abhängigkeit von der Wellenzahl für das chemometrische Modell für die Abziehungskraft (inline) mit den 3 gewählten Bereichen .....	170
Abbildung 111: Korrelationswerte in Abhängigkeit von der Wellenzahl für das chemometrische Modell für die Abziehungskraft (inline) mit den 3 gewählten Bereichen .....	171

## 10 Anhang

Tabelle 38: Parameter für den Savitzky-Golay Filter

$n$	$h$	$a_0$	$a_1$	$a_2$	$a_3$	$a_4$	$a_5$	$a_6$	$a_7$	$a_8$	$a_9$	$a_{10}$	$a_{11}$	$a_{12}$
5	35	17	12	-3	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
7	21	7	6	3	-2	0	0	0	0	0	0	0	0	0
9	231	59	54	39	14	-21	0	0	0	0	0	0	0	0
11	429	89	84	69	44	9	-36	0	0	0	0	0	0	0
13	143	25	24	21	16	9	0	-11	0	0	0	0	0	0
15	1105	167	162	147	122	87	42	-13	-78	0	0	0	0	0
17	323	43	42	39	34	27	18	7	-6	-21	0	0	0	0
19	2261	269	264	249	224	189	144	89	24	-51	-136	0	0	0
21	3059	329	324	309	284	249	204	149	84	9	-76	-171	0	0
23	805	79	78	75	70	63	54	43	30	15	-2	-21	-42	0
25	5175	467	462	447	422	387	343	287	222	147	62	-33	-138	-253

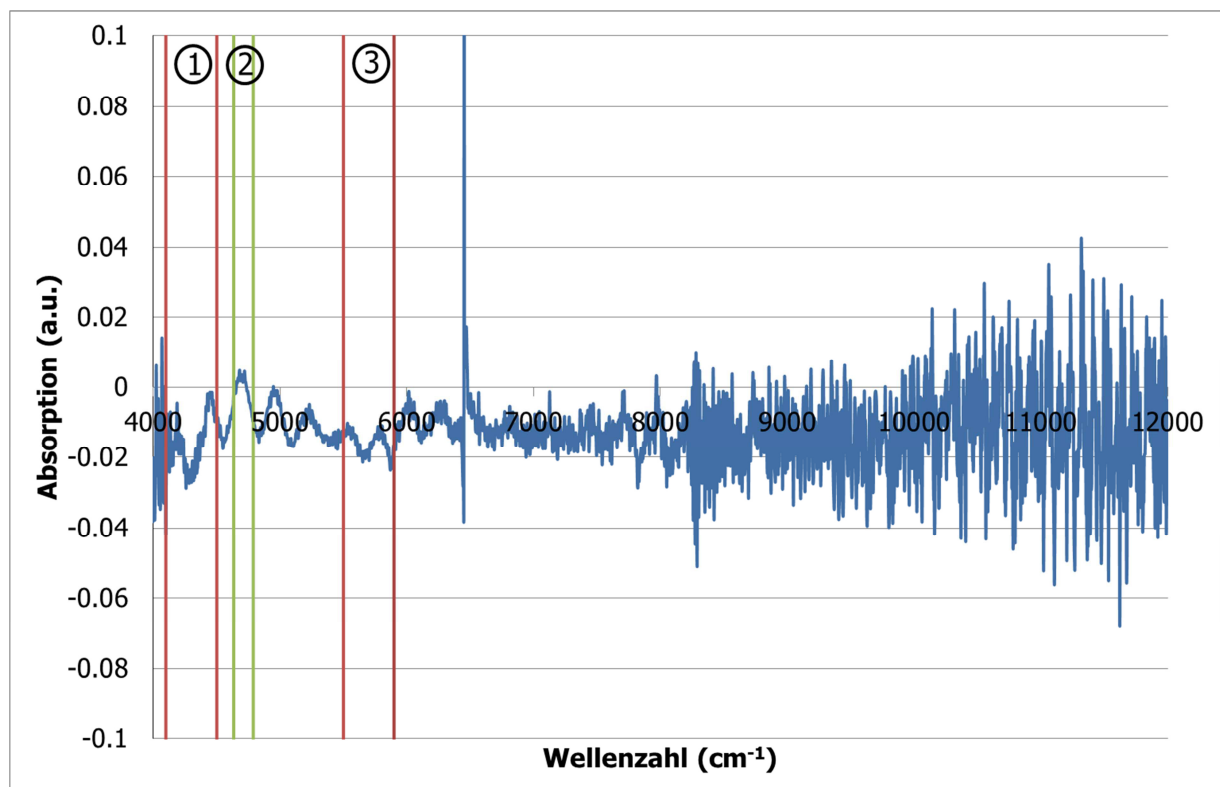


Abbildung 78: Absorptionsspektrum in Abhängigkeit von der Wellenzahl für das chemometrische Modell für Magnesiumhydroxid mit den 3 gewählten Bereichen



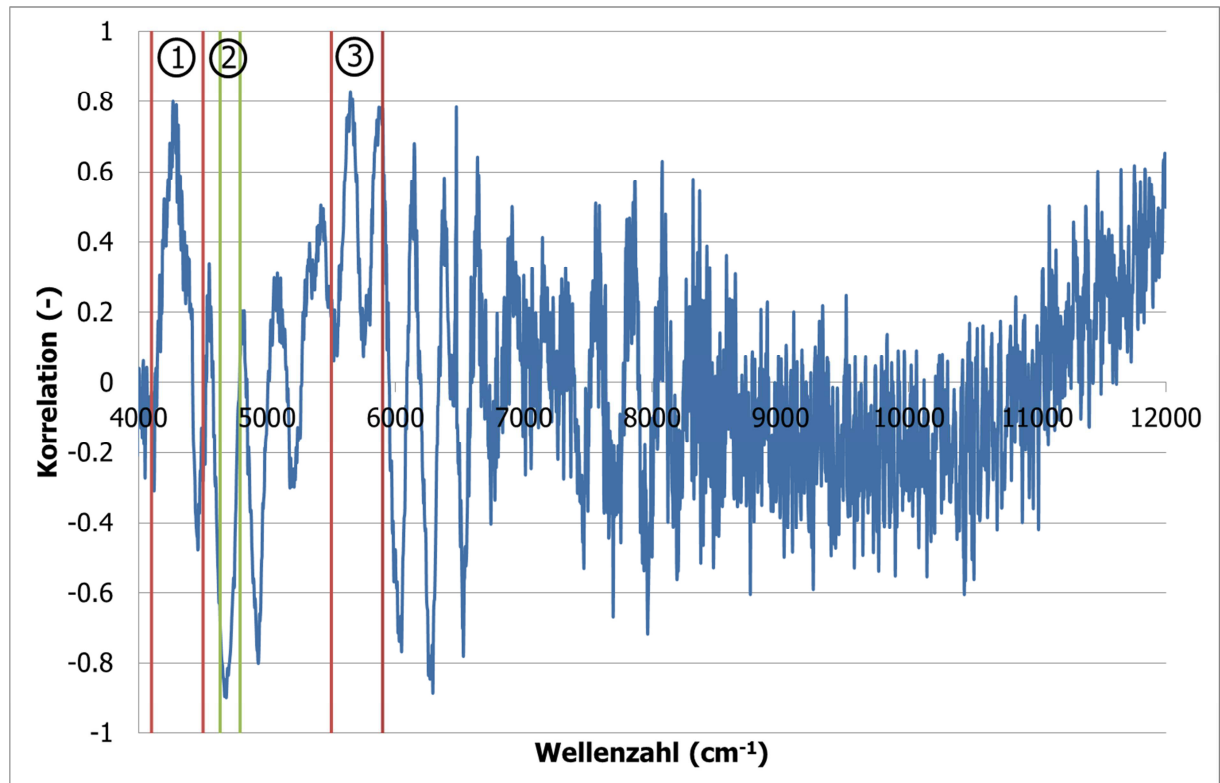


Abbildung 79: Korrelationswerte in Abhängigkeit von der Wellenzahl für das chemometrische Modell für Magnesiumhydroxid mit den 3 gewählten Bereichen

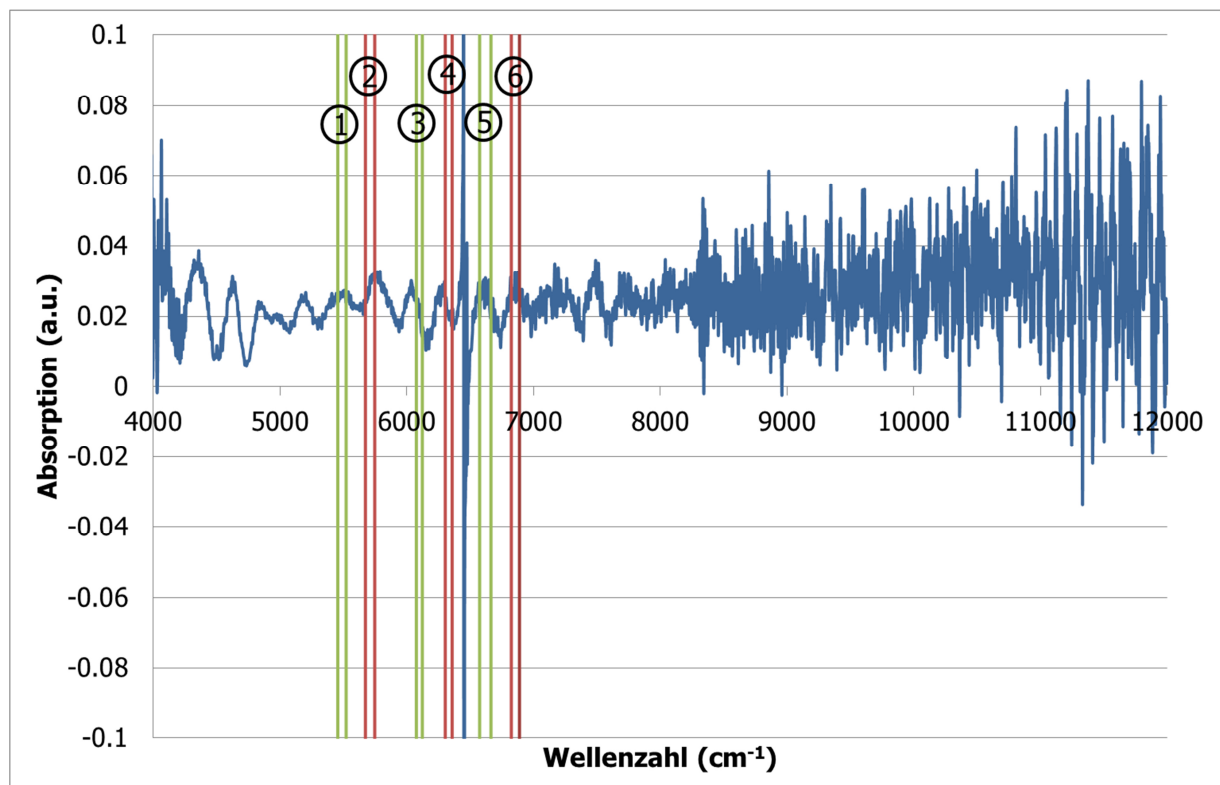


Abbildung 80: Absorptionsspektrum in Abhängigkeit von der Wellenzahl für das chemometrische Modell für HALS mit den 6 gewählten Bereichen

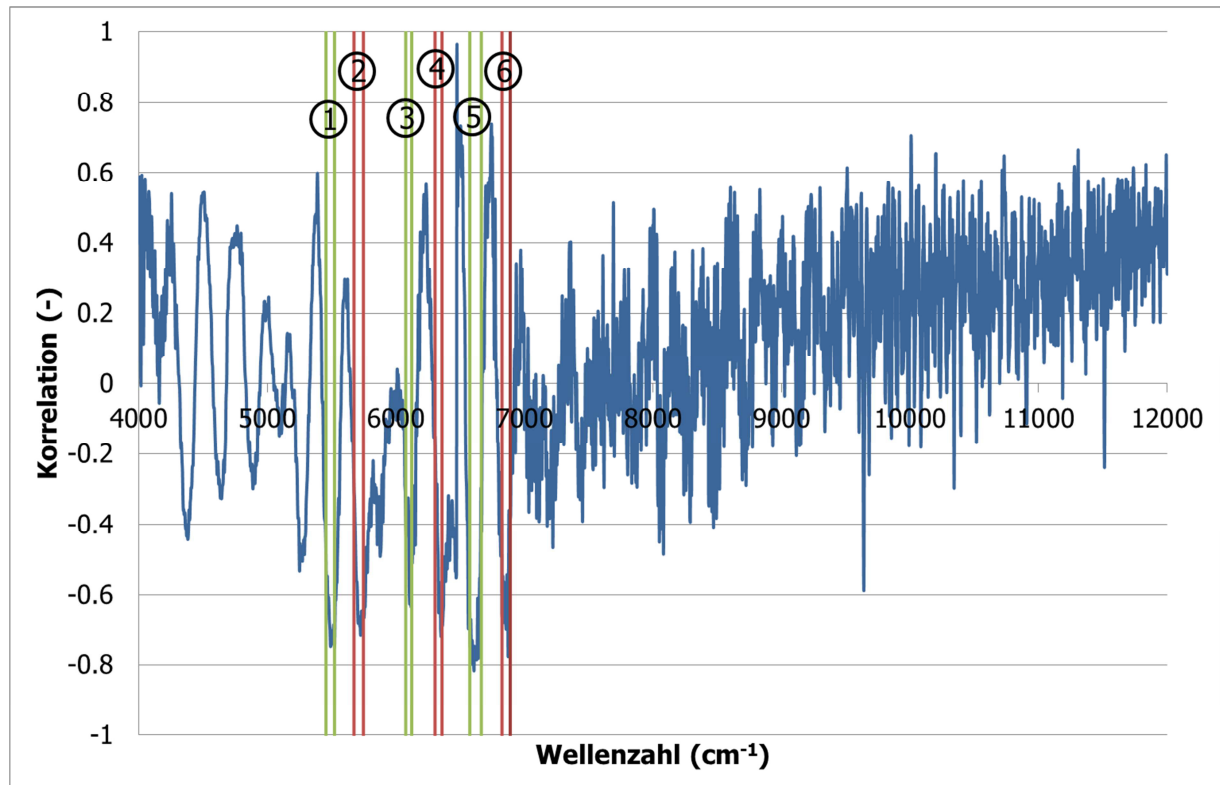


Abbildung 81: Korrelationswerte in Abhängigkeit von der Wellenzahl für das chemometrische Modell für HALS mit den 6 gewählten Bereichen

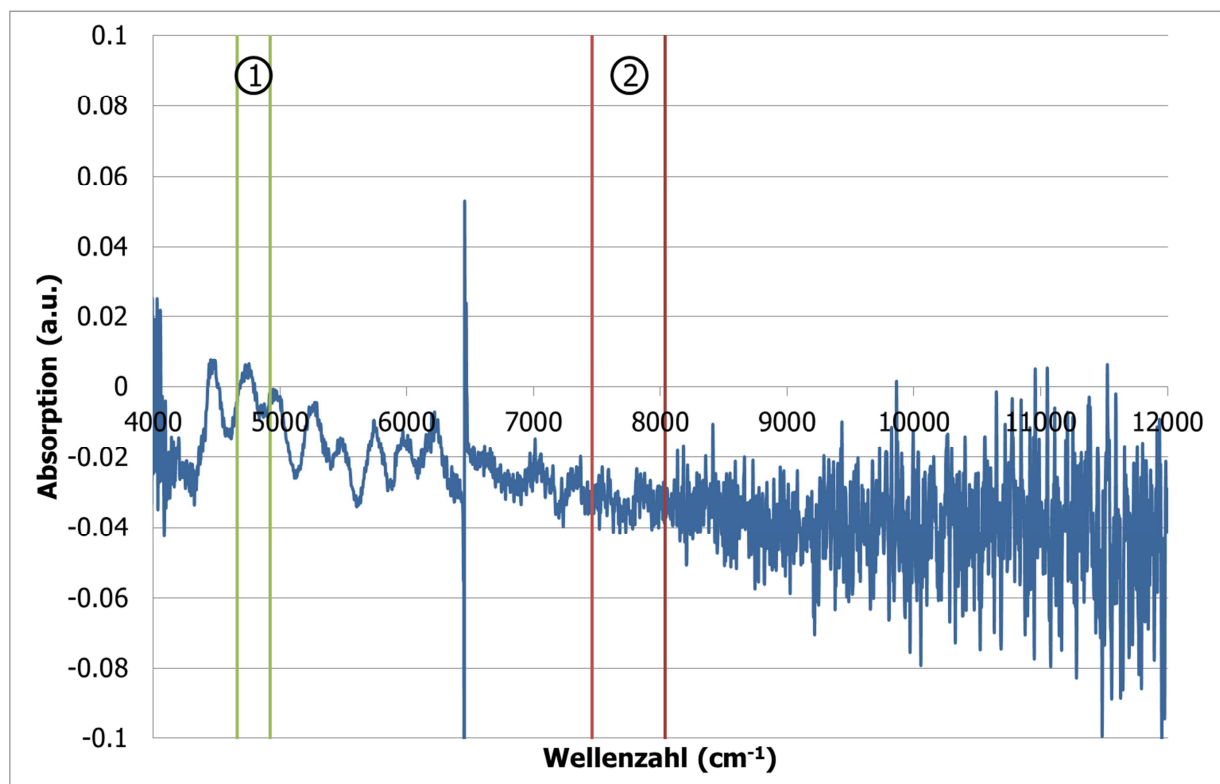


Abbildung 82: Absorptionsspektrum in Abhängigkeit von der Wellenzahl für das chemometrische Modell für Phoslite mit den 2 gewählten Bereichen

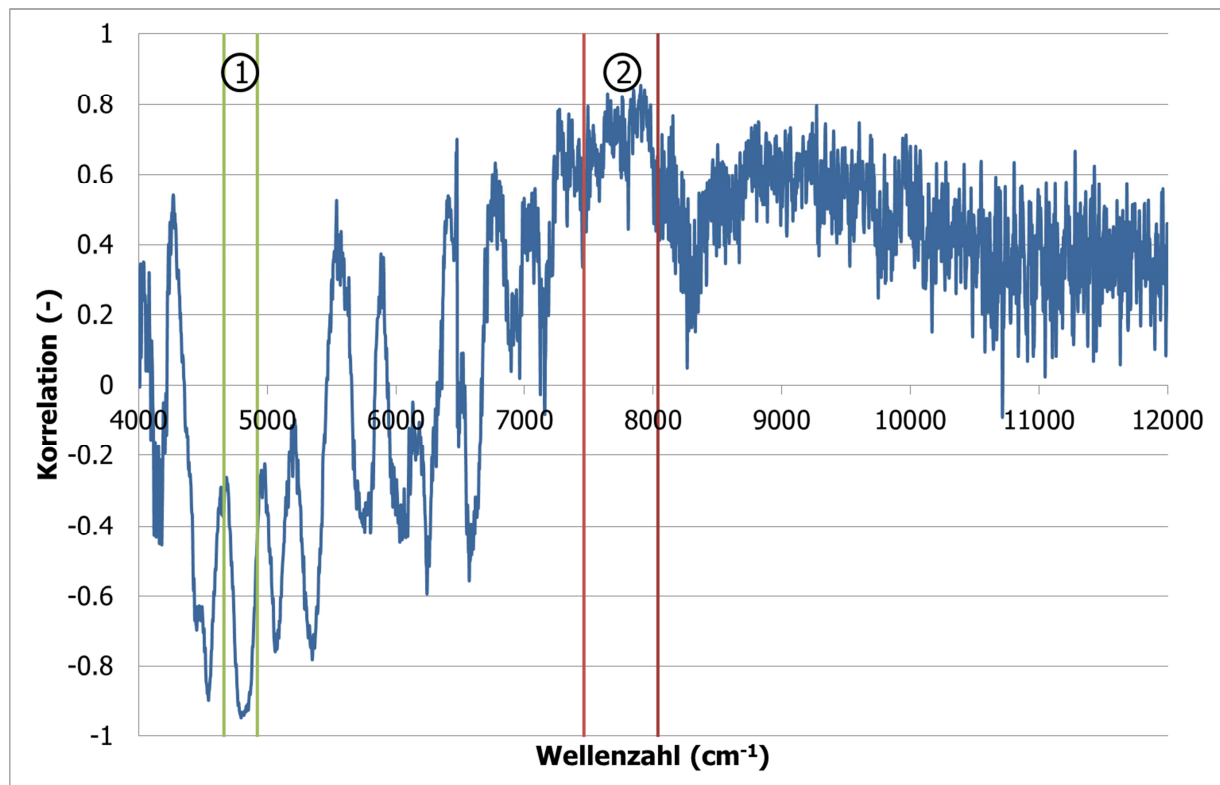


Abbildung 83: Korrelationswerte in Abhängigkeit von der Wellenzahl für das chemometrische Modell für Phoslite mit den 2 gewählten Bereichen

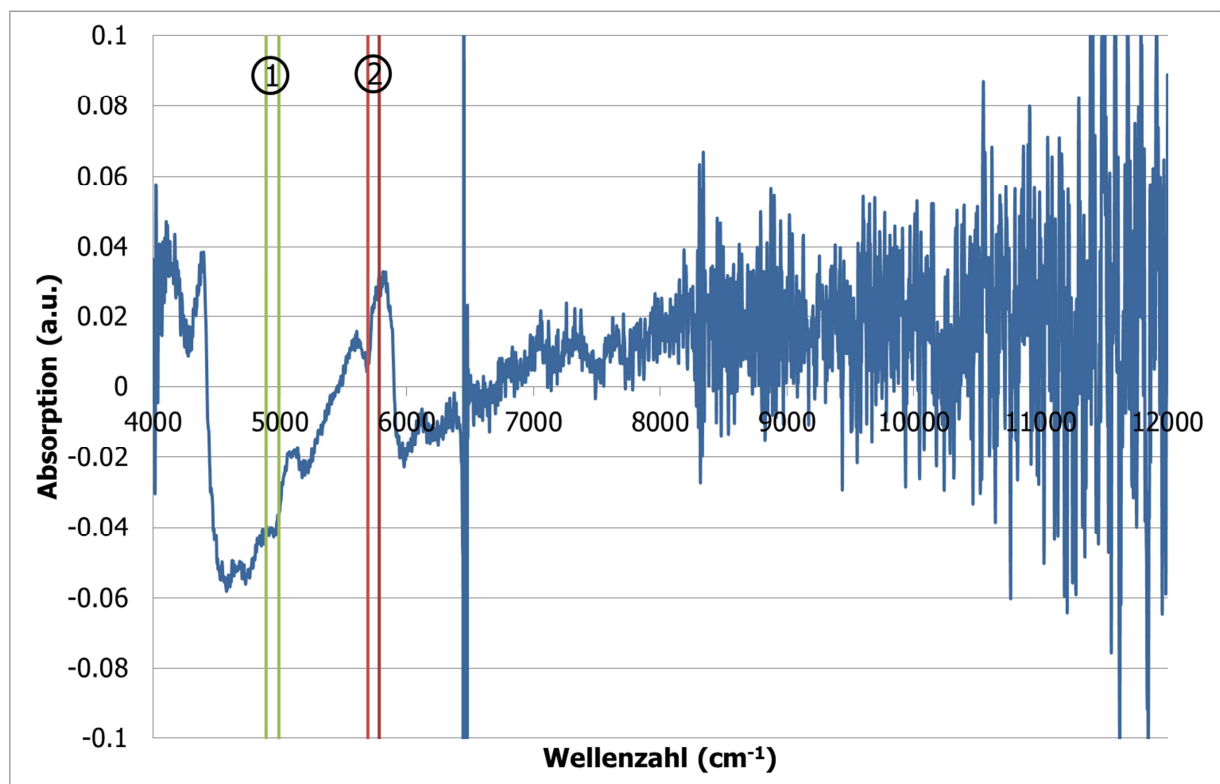


Abbildung 84: Absorptionsspektrum in Abhängigkeit von der Wellenzahl für das chemometrische Modell für PP-g-MA mit den 2 gewählten Bereichen

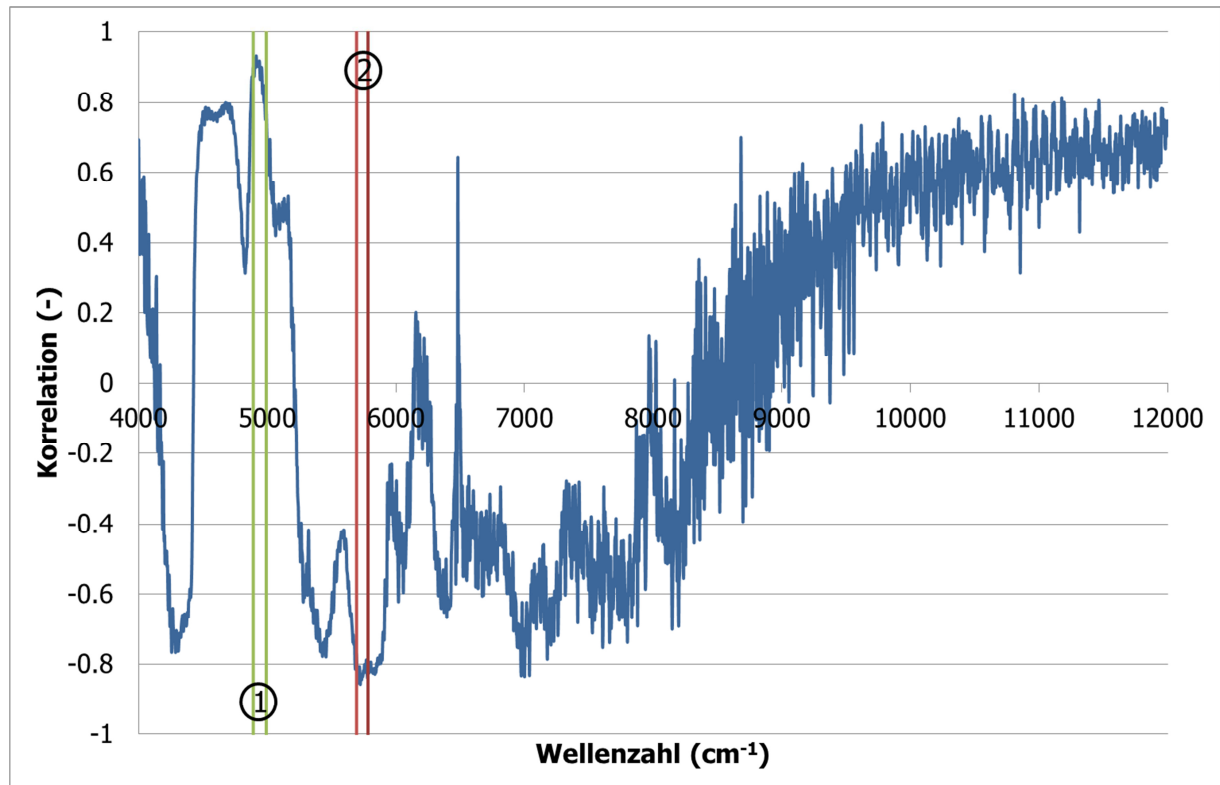


Abbildung 85: Korrelationswerte in Abhängigkeit von der Wellenzahl für das chemometrische Modell für PP-g-MA mit den 2 gewählten Bereichen

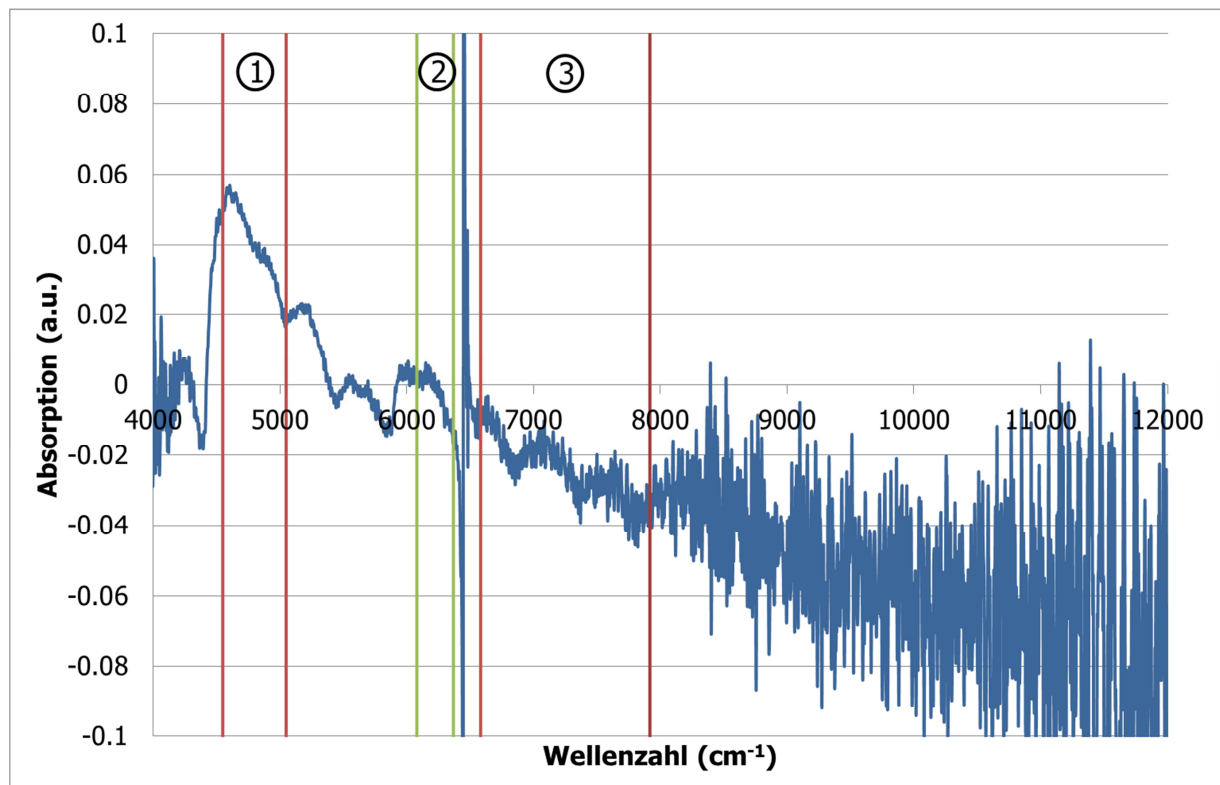


Abbildung 86: Absorptionsspektrum in Abhängigkeit von der Wellenzahl für das chemometrische Modell für Zinkborat mit den 3 gewählten Bereichen

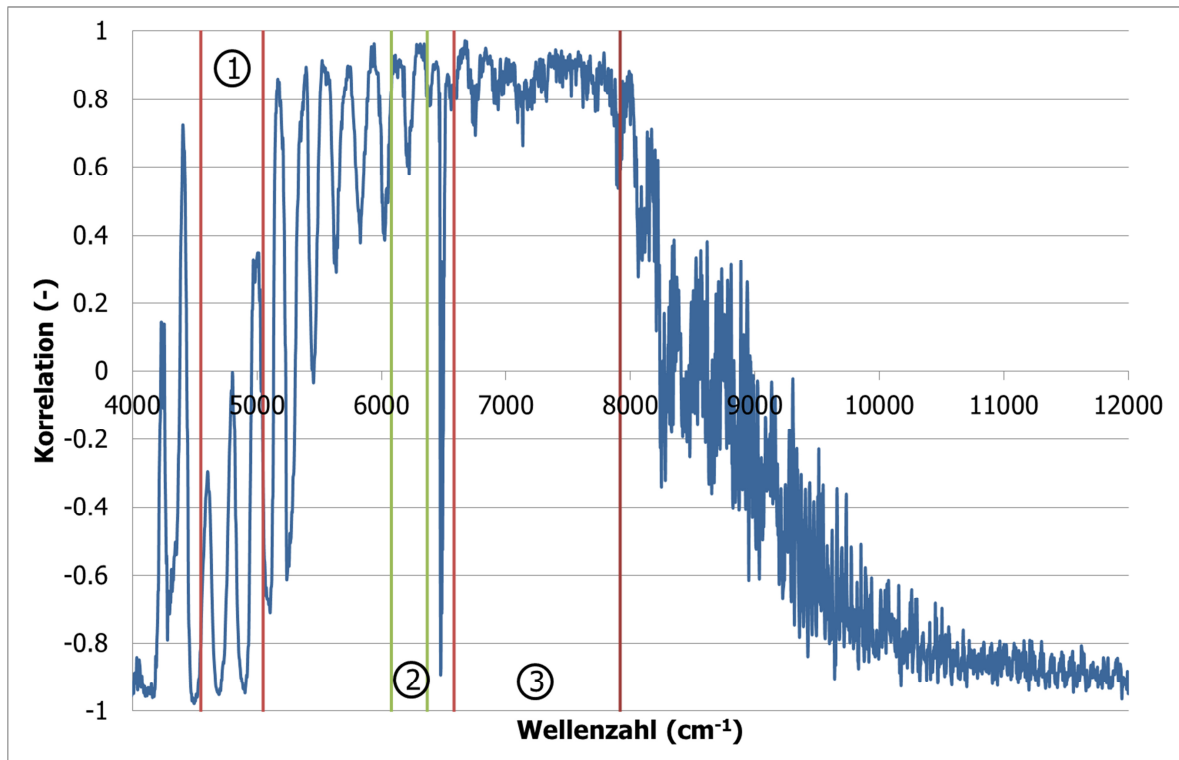


Abbildung 87: Korrelationswerte in Abhängigkeit von der Wellenzahl für das chemometrische Modell für Zinkborat mit den 3 gewählten Bereichen

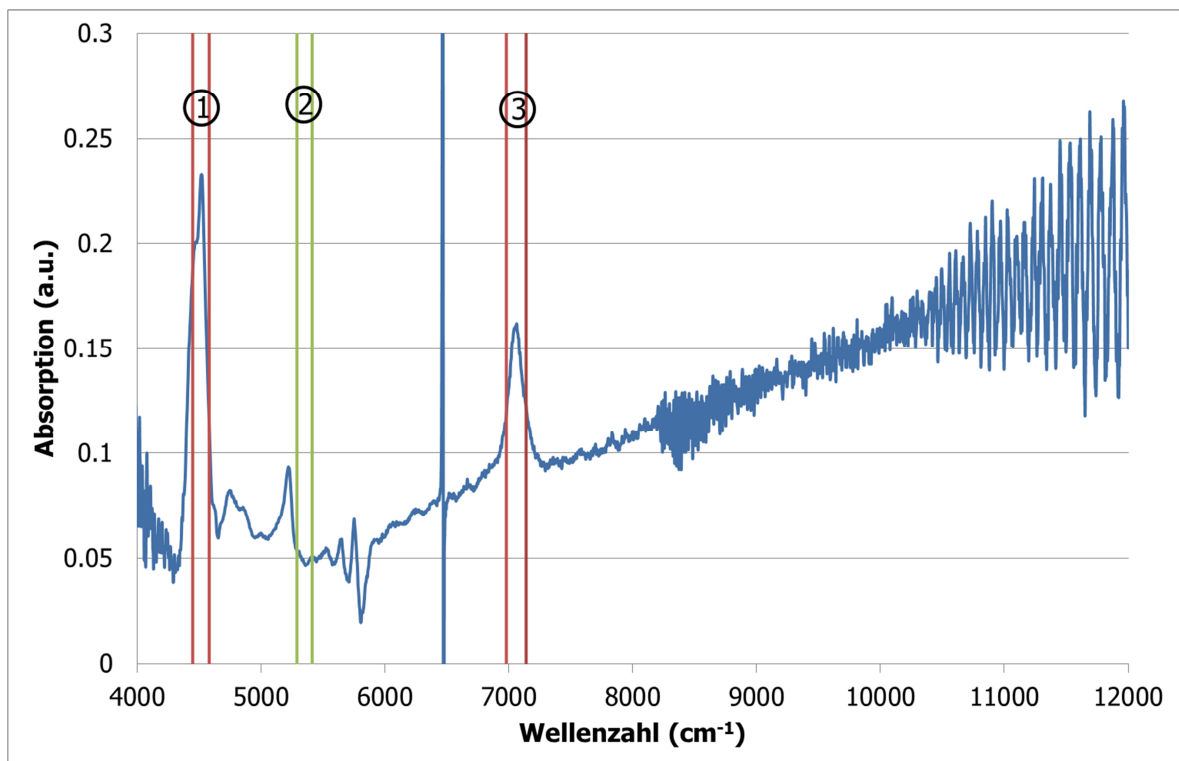


Abbildung 88: Absorptionsspektrum in Abhängigkeit von der Wellenzahl für das chemometrische Modell für Cloisite 30B am Buss Ko-Kneiter mit den 3 gewählten Bereichen

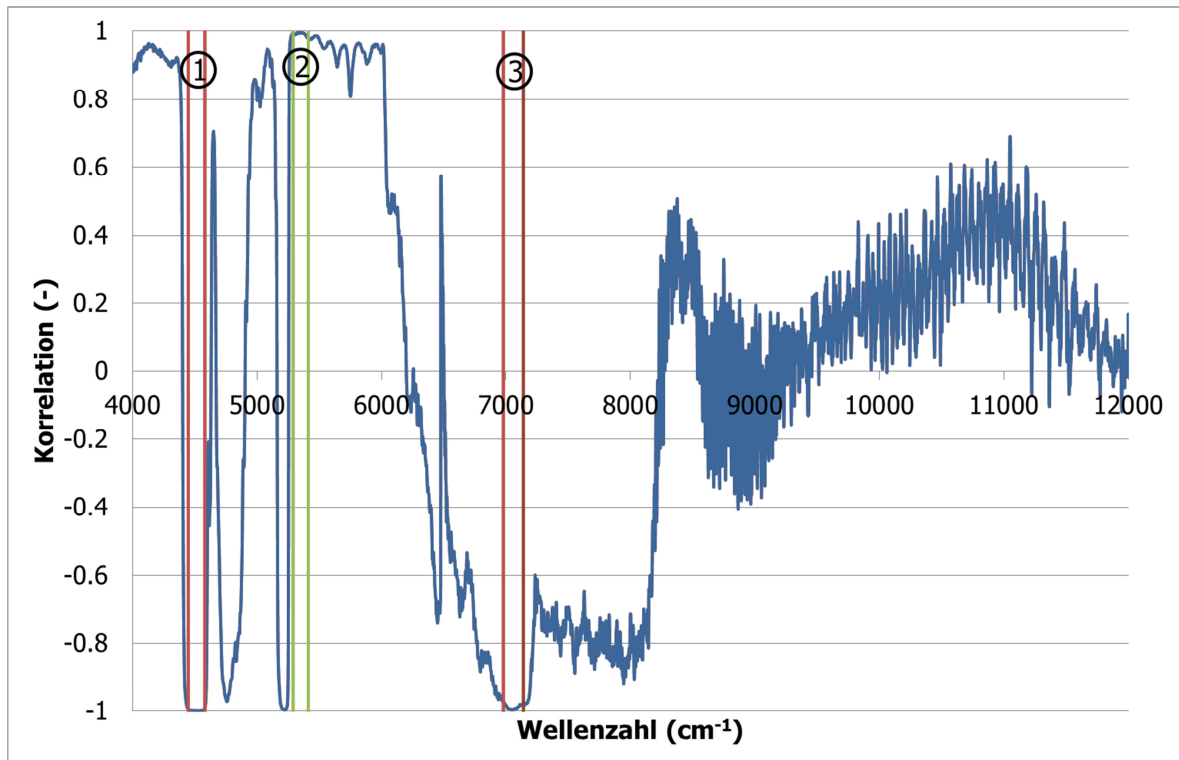


Abbildung 89: Korrelationswerte in Abhängigkeit von der Wellenzahl für das chemometrische Modell für Cloisite 30B am Bus K-Kneter mit den 3 gewählten Bereichen

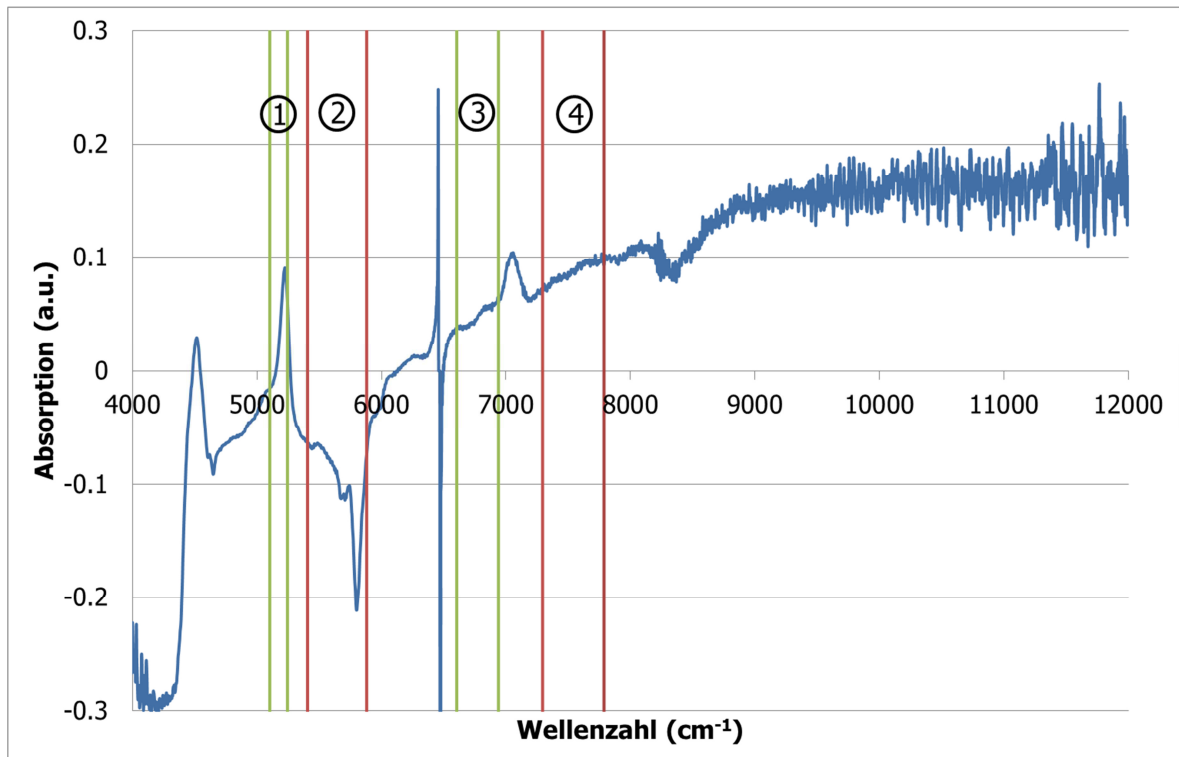


Abbildung 90: Absorptionsspektrum in Abhängigkeit von der Wellenzahl für das chemometrische Modell Cloisite Na<sup>+</sup> (Zweiwalzen Walzwerk) mit den 3 gewählten Bereichen

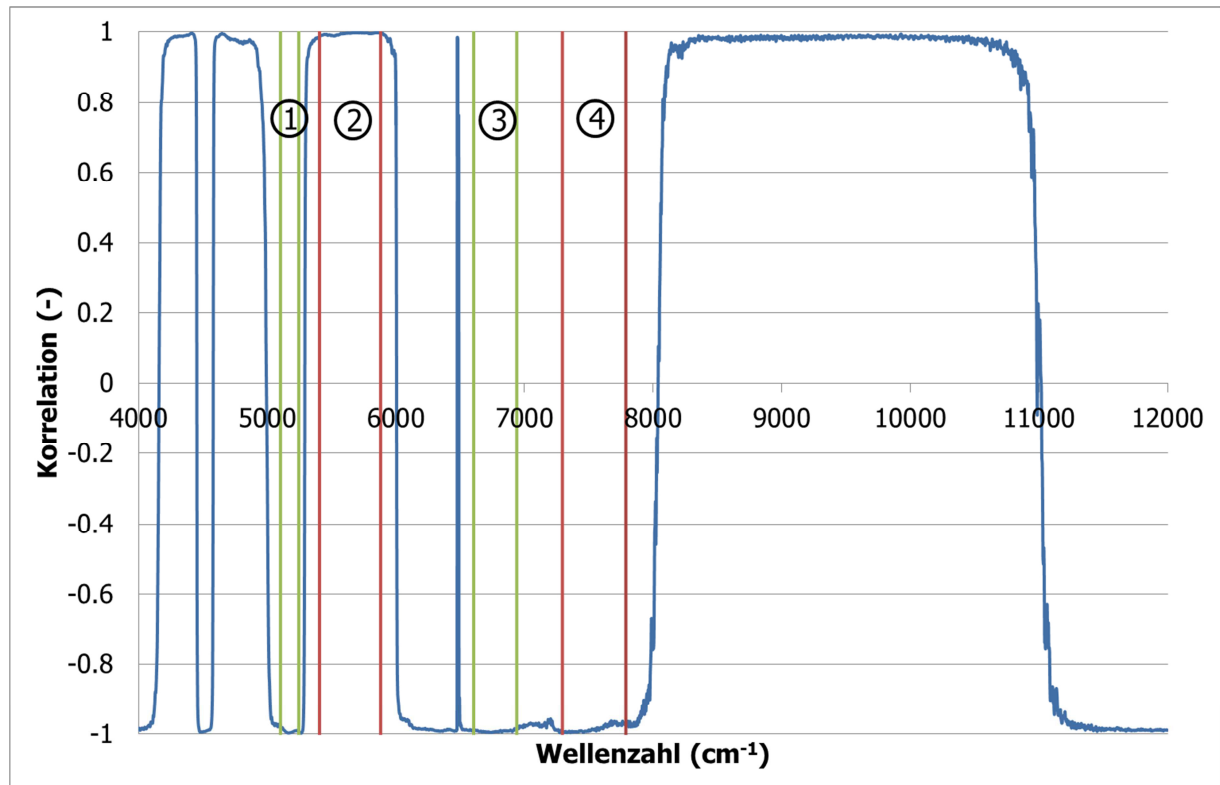


Abbildung 91: Korrelationswerte in Abhängigkeit von der Wellenzahl für das chemometrische Modell Cloisite Na<sup>+</sup> (Zweiwalzen Walzwerk) mit den 4 gewählten Bereichen

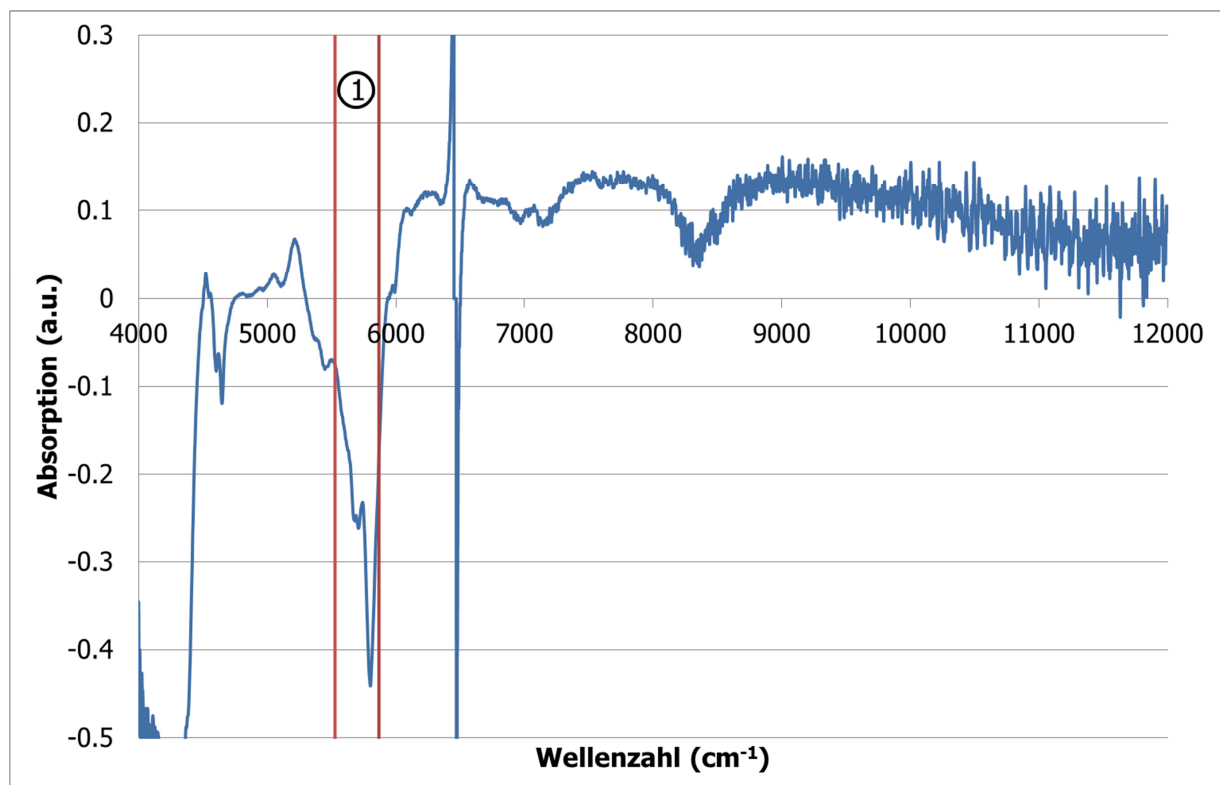


Abbildung 92: Absorptionsspektrum in Abhängigkeit von der Wellenzahl und ausgewählter Bereich für das chemometrische Modell für Cloisite Na<sup>+</sup> am Buss Ko-Kneter

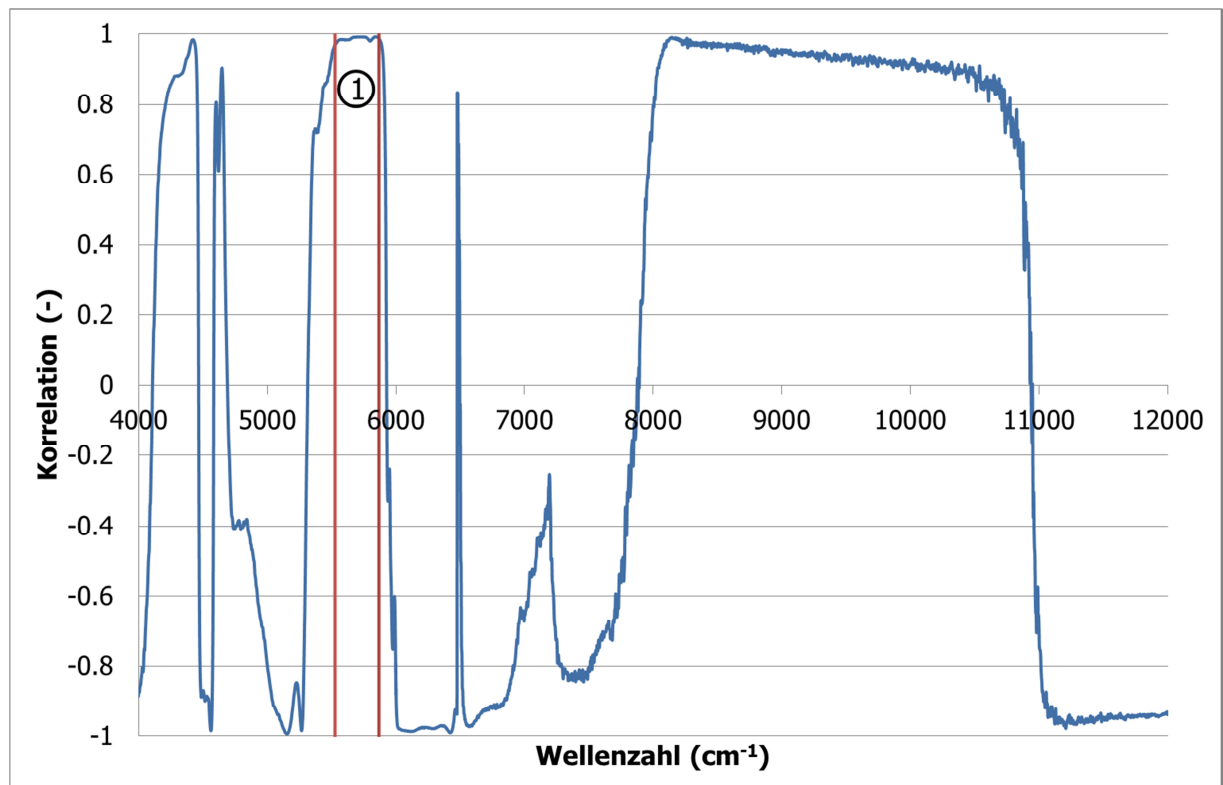


Abbildung 93: Korrelationswerte in Abhängigkeit von der Wellenzahl und ausgewählter Bereich für das chemometrische Modell für Cloisite Na<sup>+</sup> am Buss Ko-Kneter

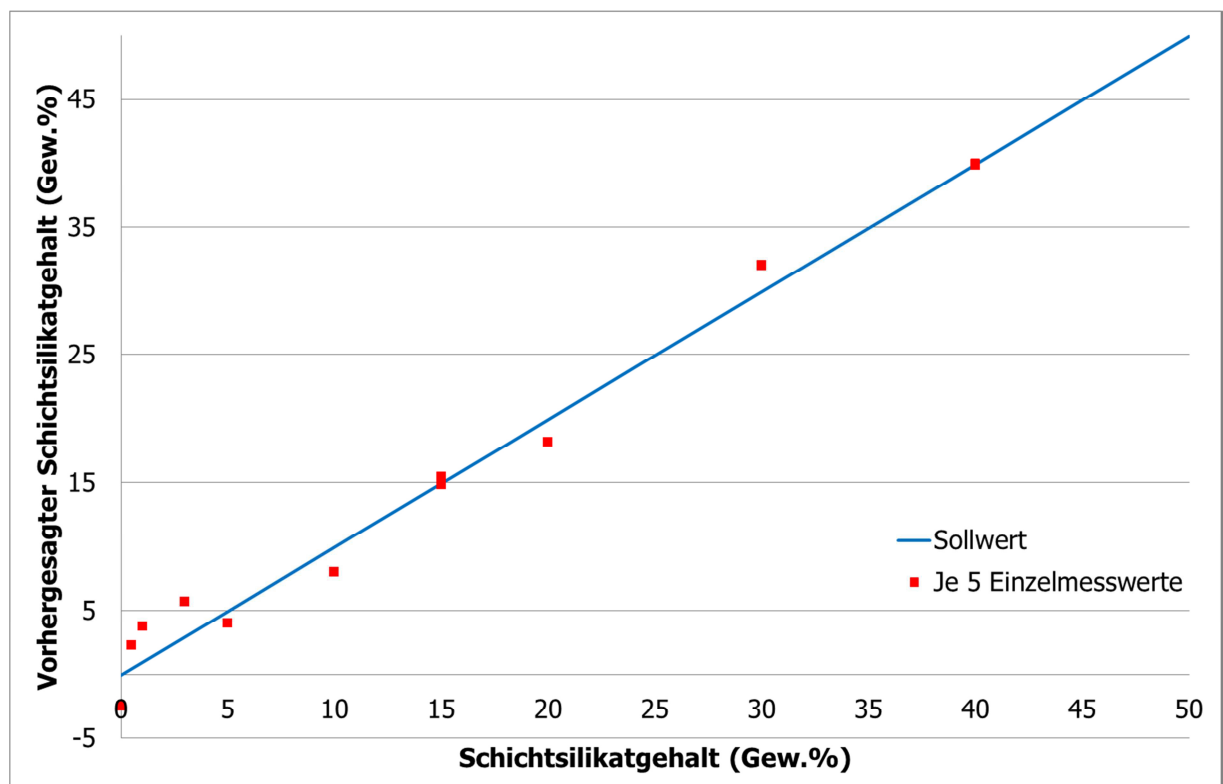


Abbildung 94: Vorhersage des Schichtsilikatgehaltes (Cloisite Na<sup>+</sup>) mit Hilfe des erstellten chemometrischen Modells für den Buss Ko-Kneter



Tabelle 39: Kennzahlen für das Schichtsilikat (Cloisite Na<sup>+</sup>) Modell für den Buss Ko-Kneiter  
(grün: ausgewählte Faktorenanzahl)

Faktoren	R <sup>2</sup> (%)	PRESS (Gew.%)	SECV (Gew.%)	Bias (Gew.%)
1	97.7	199.1	1.9	-0.0223
2	97.1	261.7	2.2	-0.2654
3	97.6	222.4	2.0	-0.4471
4	95.1	501.3	3.0	0.5479
5	93.7	559.6	3.2	0.0746
6	94.9	448.5	2.9	-0.2356
7	95.4	413.3	2.7	-0.4132
8	95.1	436.2	2.8	-0.2889
9	95.1	465.3	2.9	-0.4962

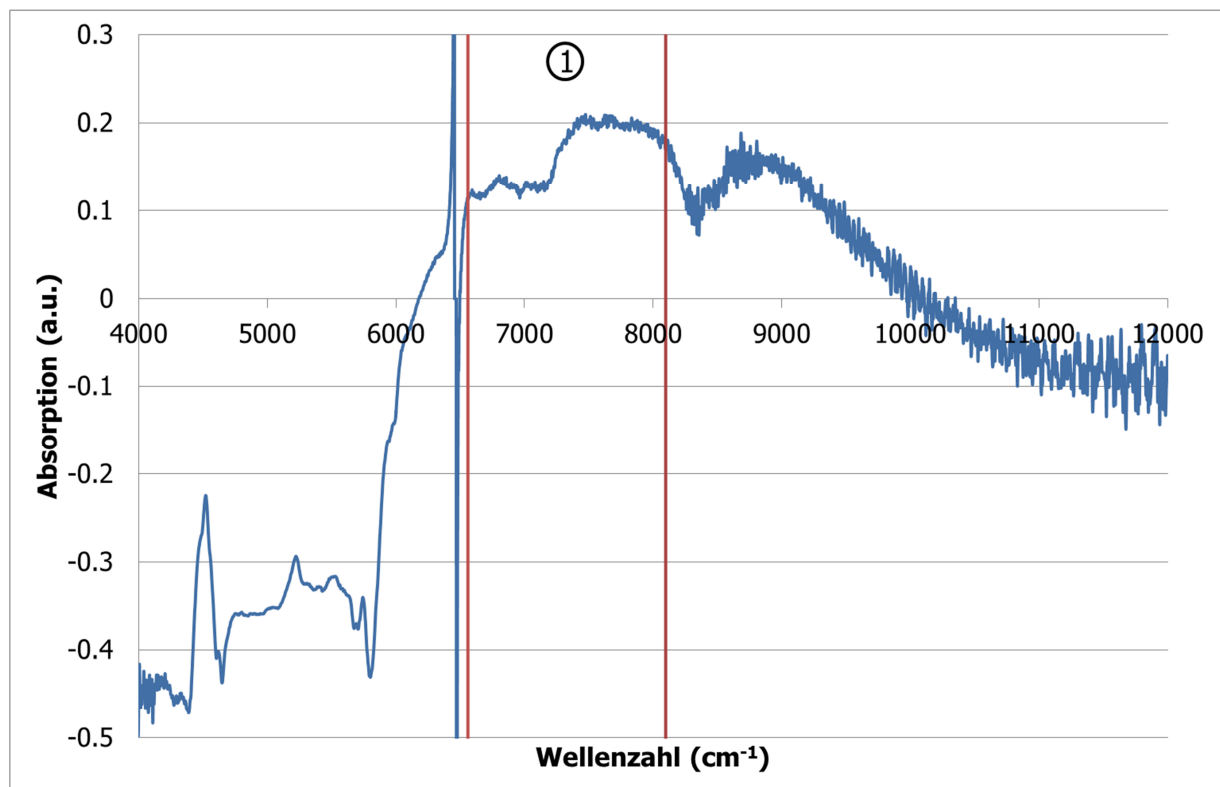


Abbildung 95: Absorptionsspektrum in Abhängigkeit von der Wellenzahl und ausgewählter Bereich für das chemometrische Modell für Cloisite 30B für das Zweiwalzen Walzwerk

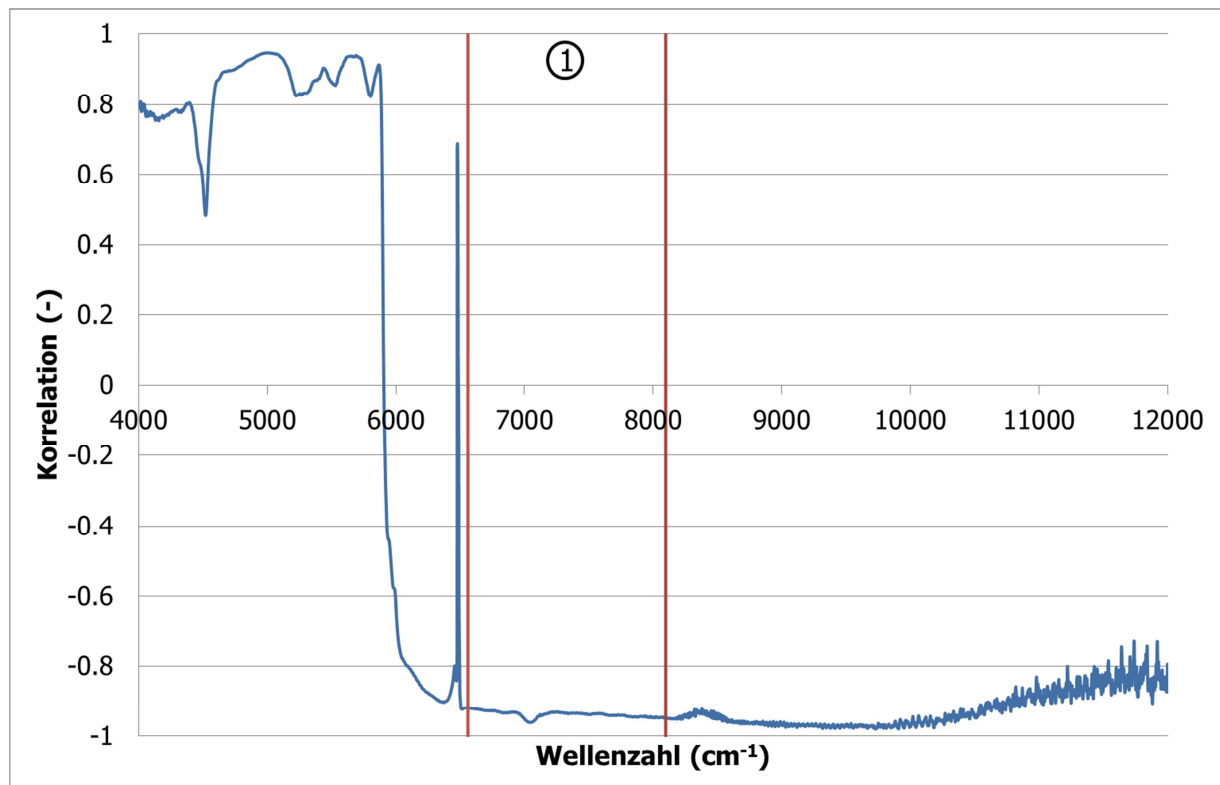


Abbildung 96: Korrelationswerte in Abhängigkeit der Wellenzahl und ausgewählter Bereich für das chemometrische Modell für Cloisite 30B für das Zweiwalzen Walzwerk

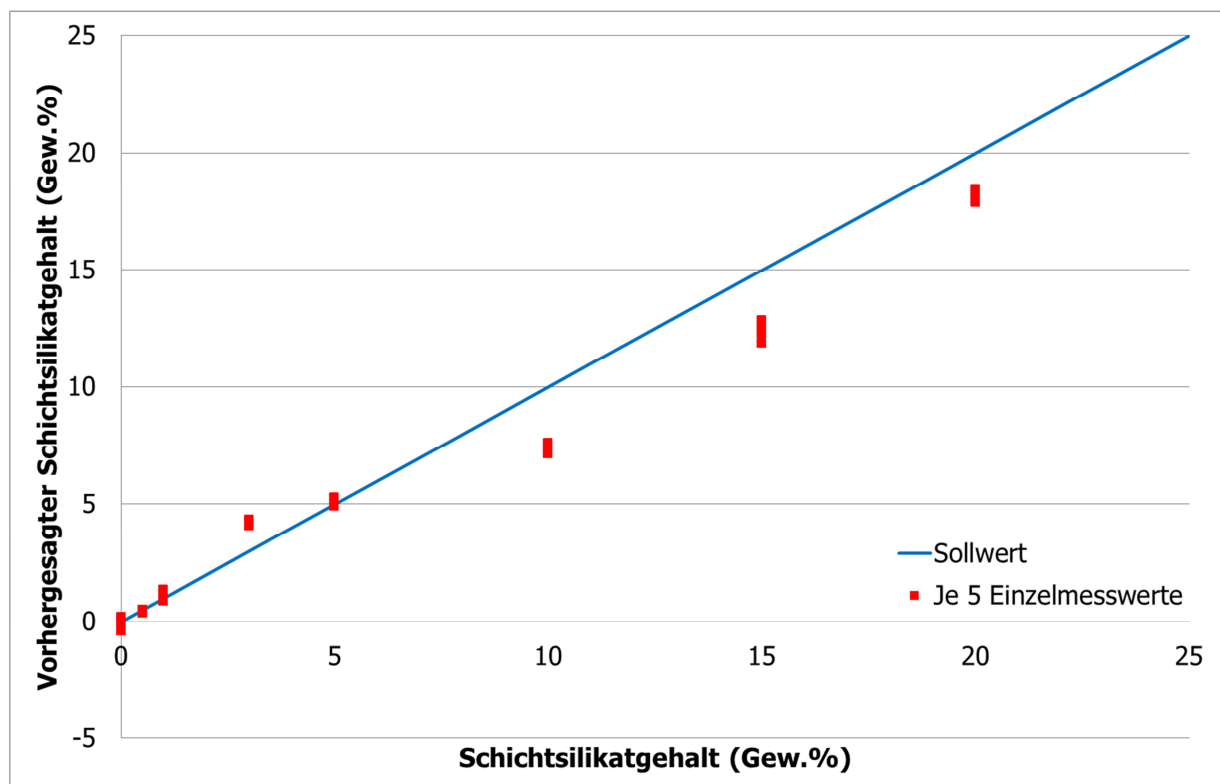


Abbildung 97: Vorhersage des Schichtsilikatgehaltes (Cloisite 30B) mit Hilfe des erstellten chemometrischen Modells für das Zweiwalzen Walzwerk

Tabelle 40: Kennzahlen für das Schichtsilikat (Cloisite 30B) für das Zweiwalzen Walzwerk (grün: ausgewählte Faktorenanzahl)

Faktoren	R <sup>2</sup> (%)	PRESS (Gew.%)	SECV (Gew.%)	Bias (Gew.%)
1	83.6	320.0	2.8	0.0117
2	55.2	1184.2	5.4	0.8071
3	65.1	852.9	4.6	2.0794
4	79.2	565.1	3.8	1.7850
5	93.6	215.3	2.3	1.1010
6	97.6	106.3	1.6	0.8144
7	97.8	95.3	1.5	0.7404
8	97.9	89.2	1.5	0.7213
9	97.9	88.4	1.5	0.7216

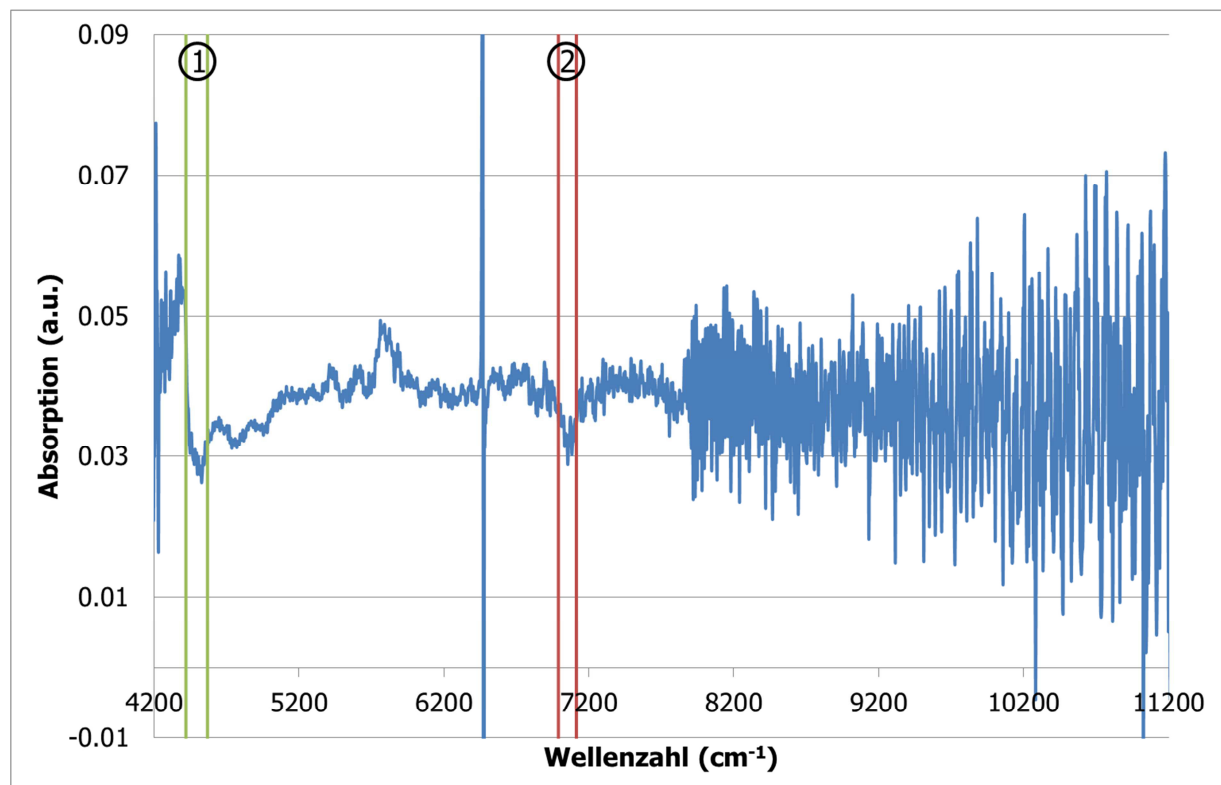


Abbildung 98: Absorptionsspektrum in Abhängigkeit von der Wellenzahl für das chemometrische Modell für die Zugfestigkeit mit den 2 gewählten Bereichen

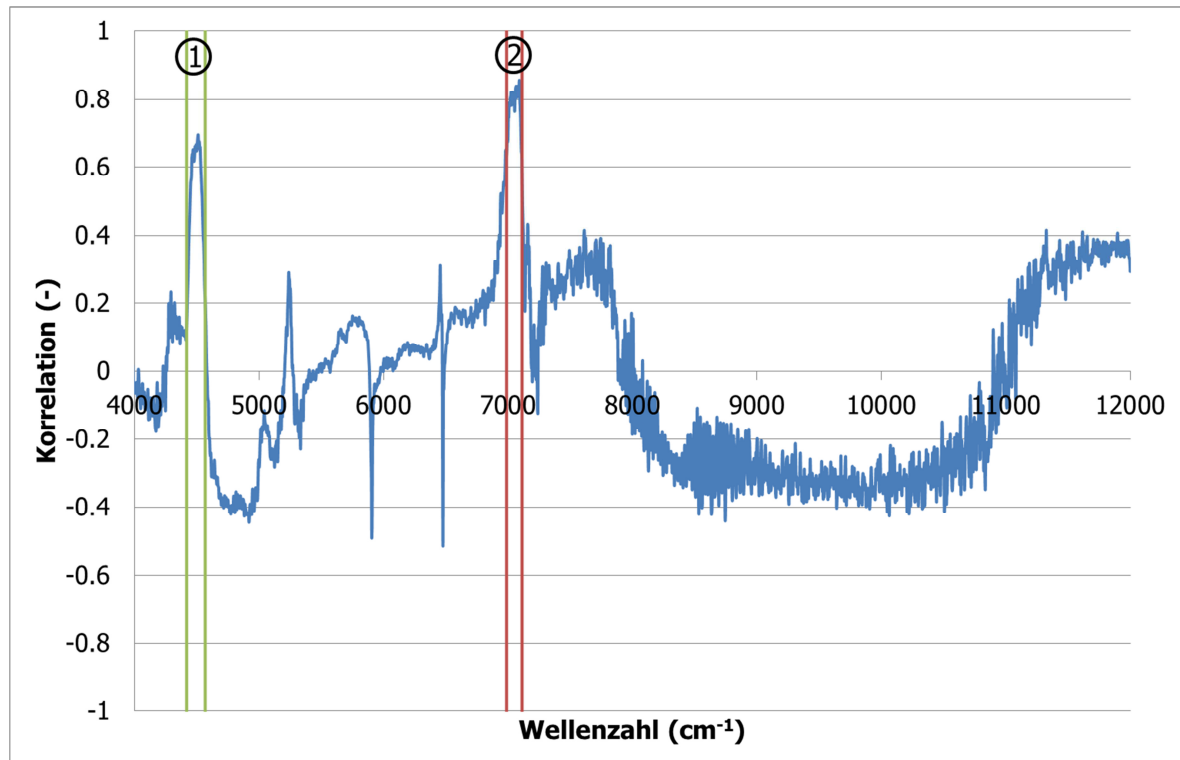


Abbildung 99: Korrelationswerte in Abhängigkeit von der Wellenzahl für das chemometrische Modell für die Zugfestigkeit mit den 2 gewählten Bereichen

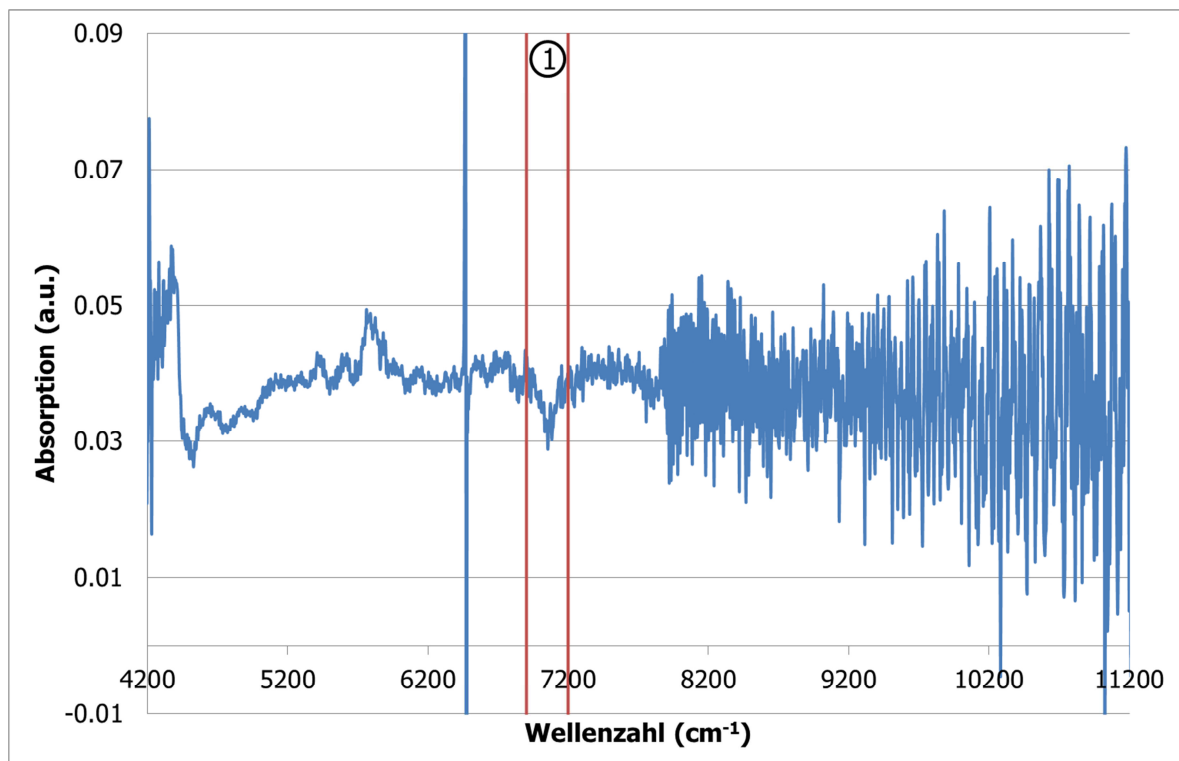


Abbildung 100: Absorptionsspektrum in Abhängigkeit von der Wellenzahl und ausgewählter Bereich für das chemometrische Modell für den E-Modul

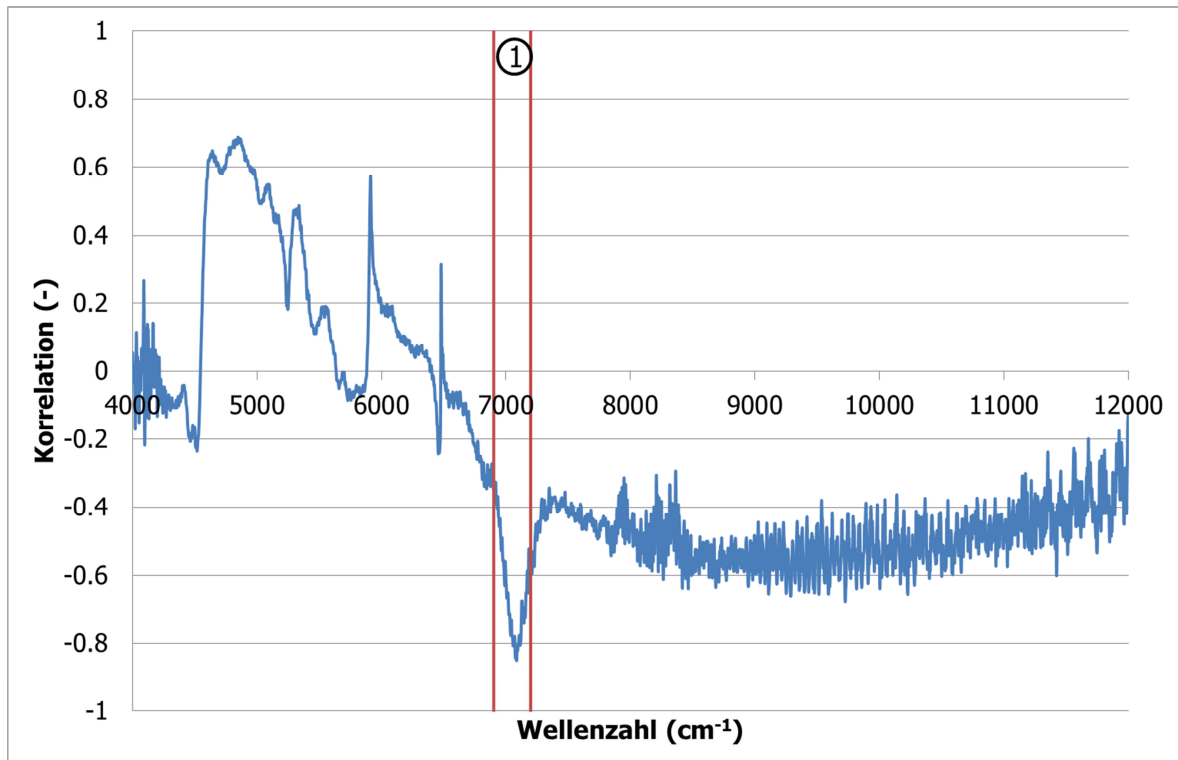


Abbildung 101: Korrelationswerte in Abhängigkeit von der Wellenzahl und ausgewählter Bereich für das chemometrische Modell für den E-Modul

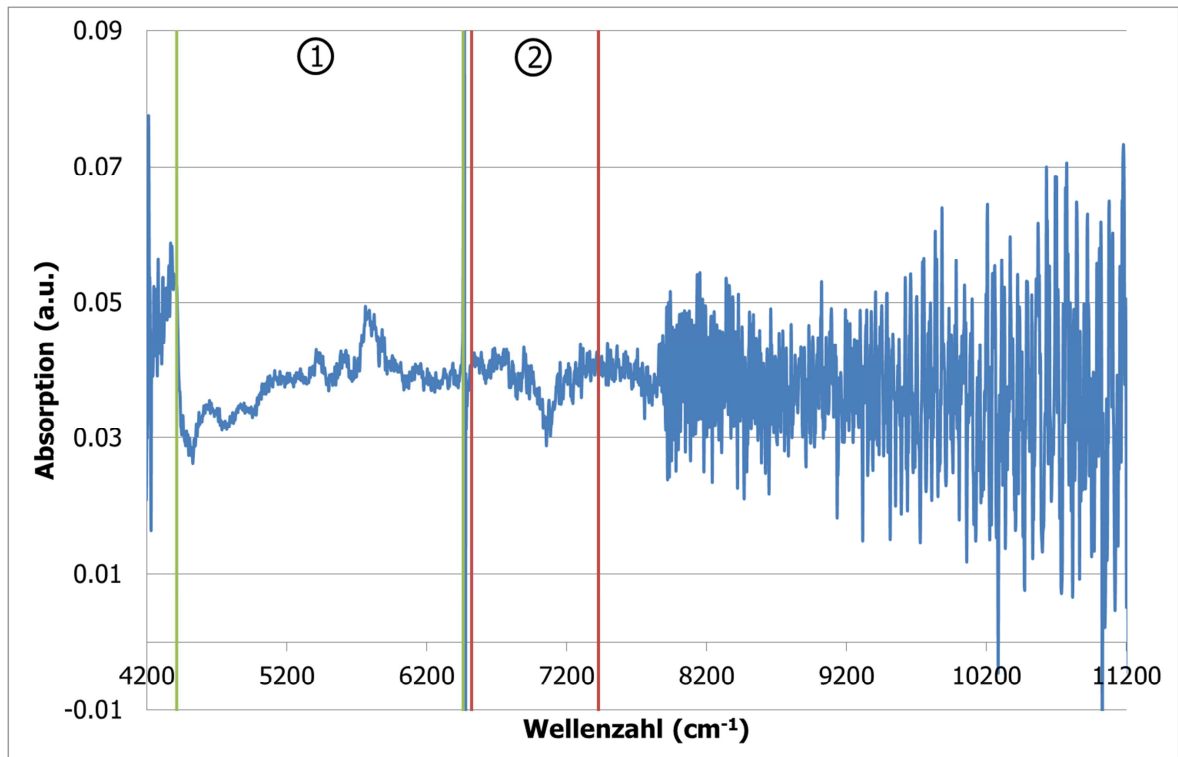


Abbildung 102: Absorptionsspektrum in Abhängigkeit der Wellenzahl für das chemometrische Modell für den Schichtabstand mit den 2 gewählten Bereichen

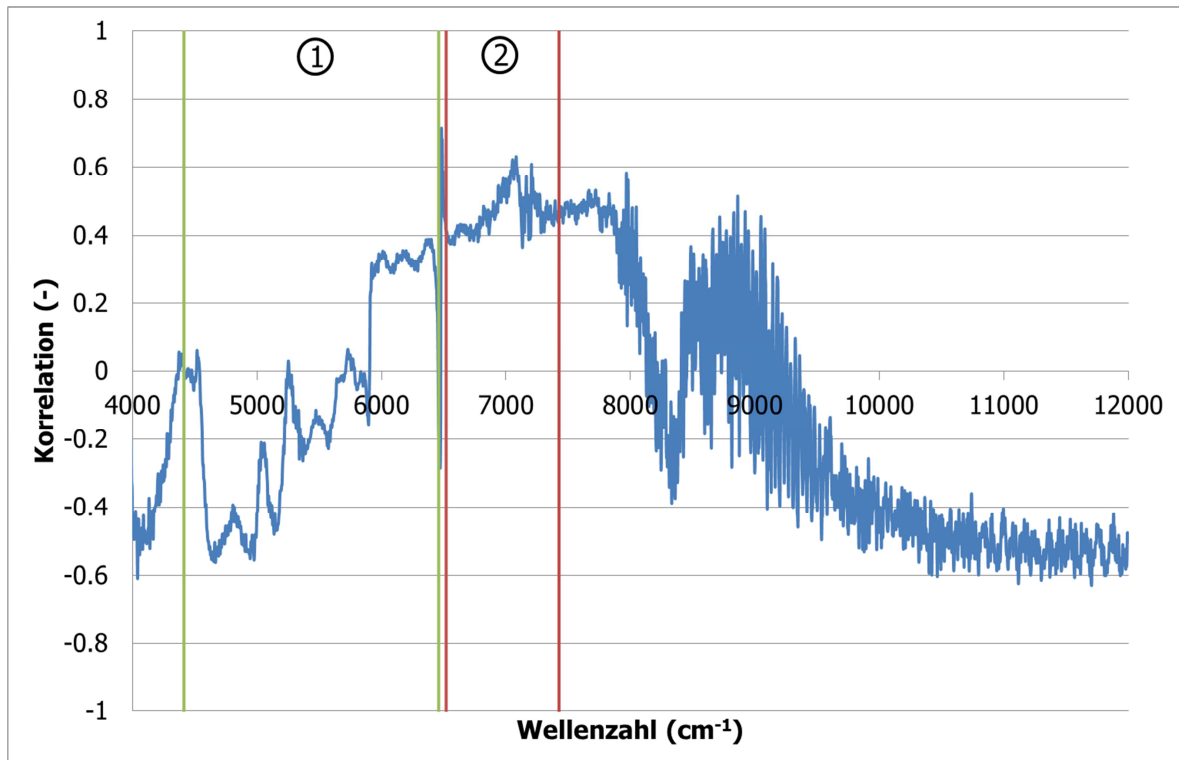


Abbildung 103: Korrelationswerte in Abhängigkeit von der Wellenzahl und ausgewählte Bereiche für das chemometrische Modell für den Schichtabstand

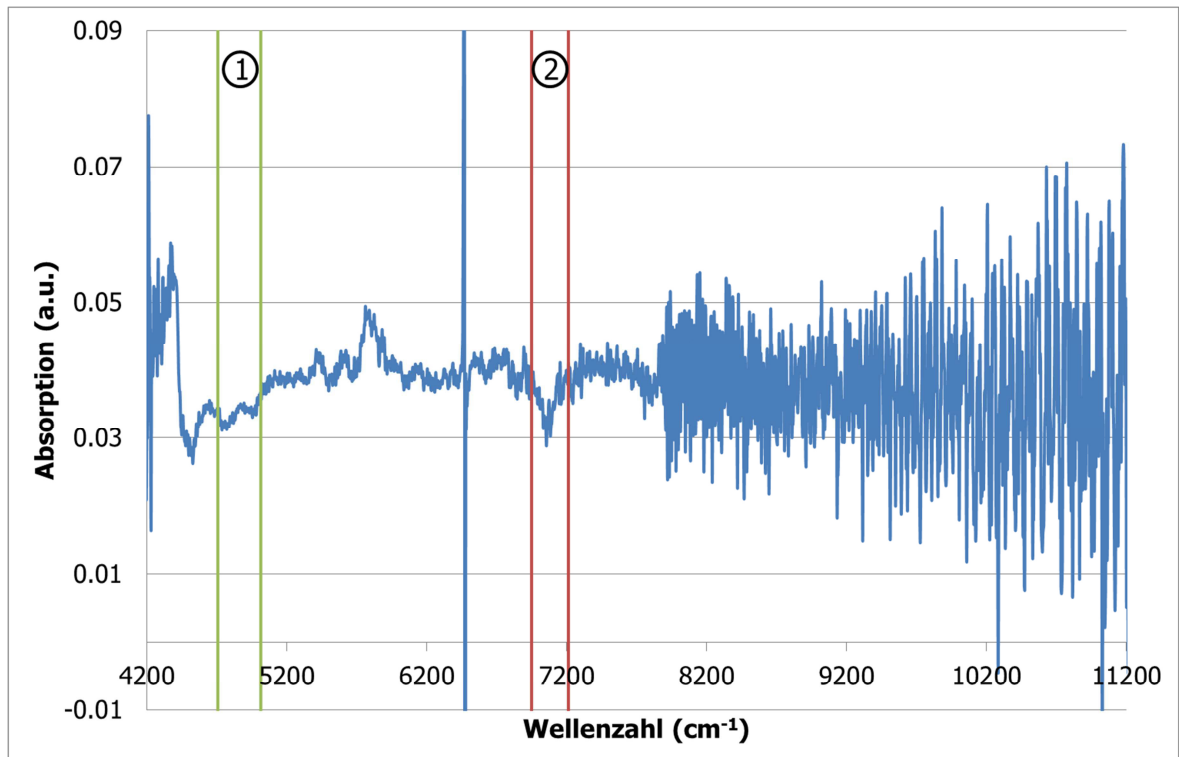


Abbildung 104: Absorptionsspektrum in Abhängigkeit von der Wellenzahl für das chemometrische Modell des interpartikulären Abstands mit den 2 gewählten Bereichen

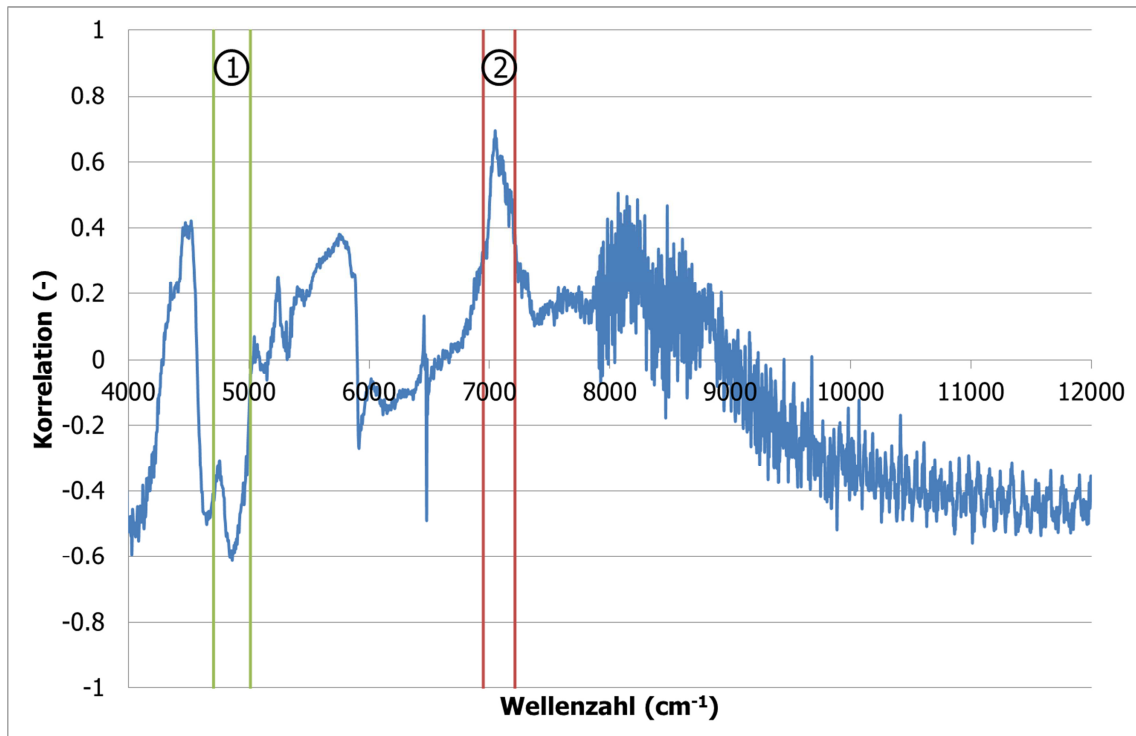


Abbildung 105: Korrelationswerte in Abhängigkeit von der Wellenzahl für das chemometrische Modell des interpartikulären Abstands mit den 2 gewählten Bereichen

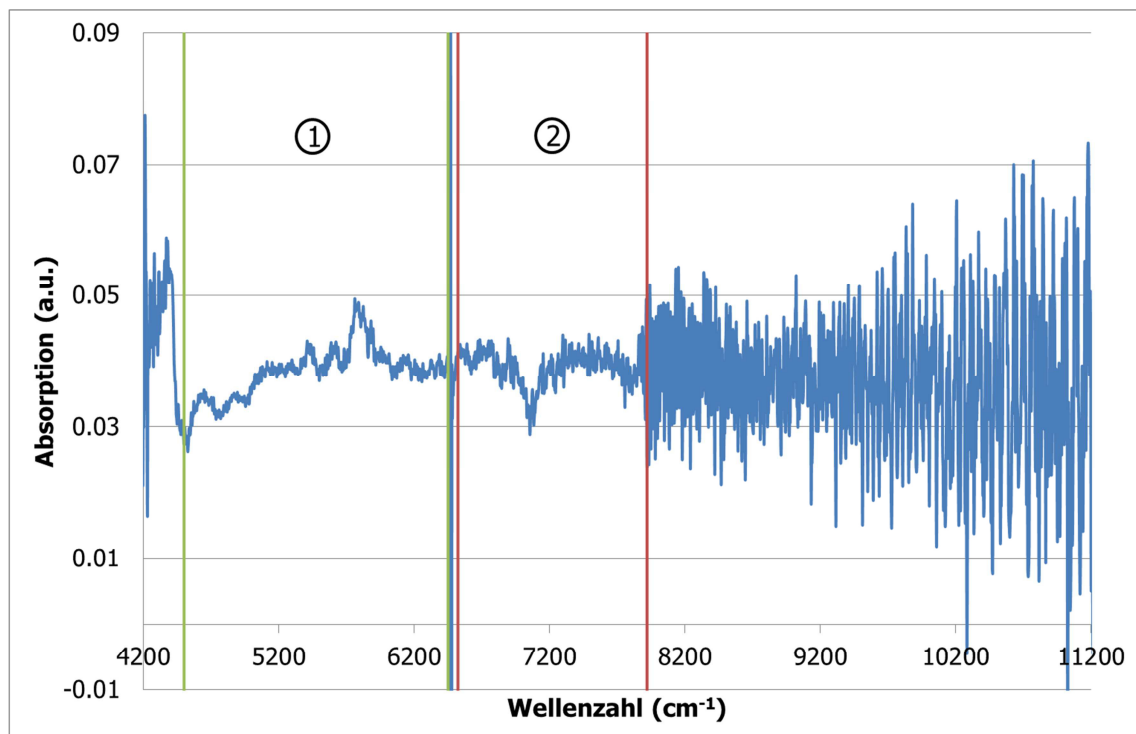


Abbildung 106: Absorptionsspektrum in Abhängigkeit von der Wellenzahl für das chemometrische Modell für den Verlustmodul mit den 2 gewählten Bereichen

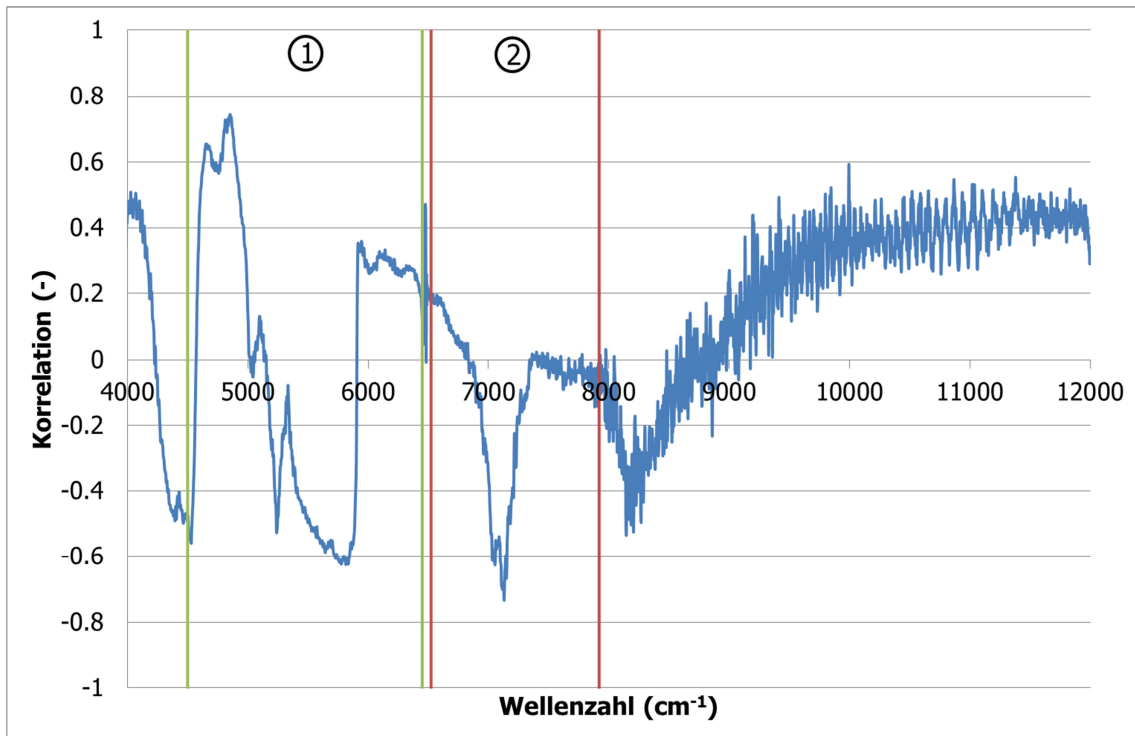


Abbildung 107: Korrelationswerte in Abhängigkeit von der Wellenzahl für das chemometrische Modell für den Verlustmodul mit den 2 gewählten Bereichen

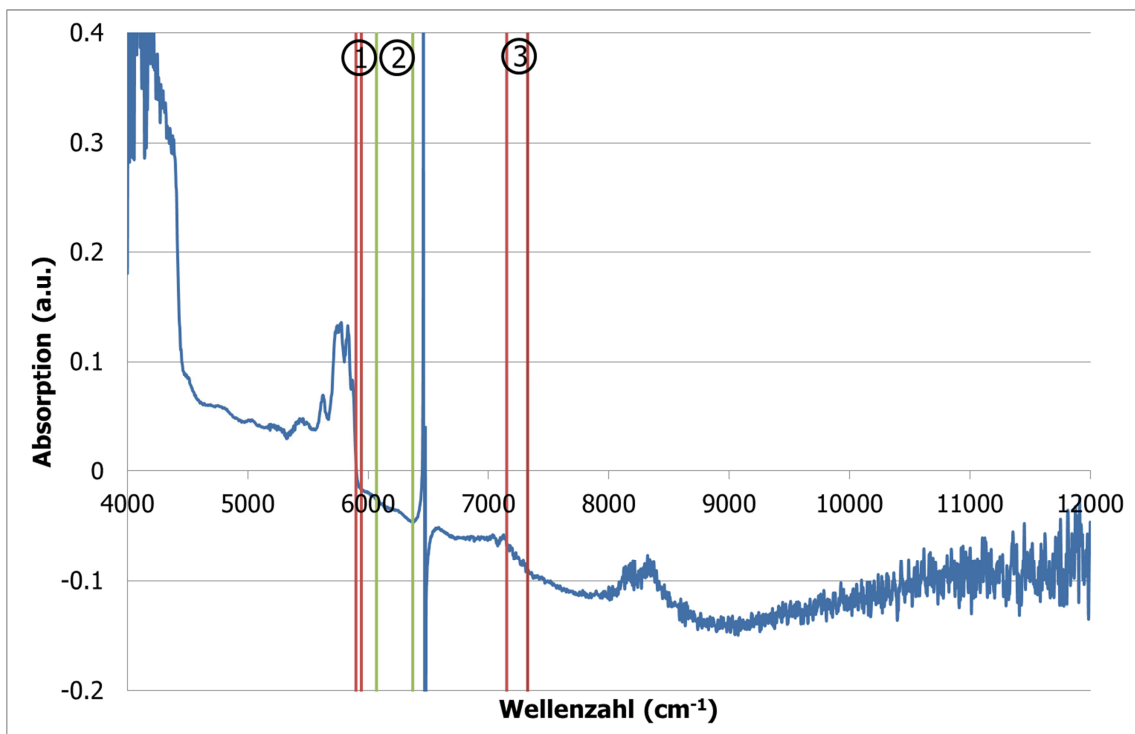


Abbildung 108: Absorptionsspektrum in Abhängigkeit von der Wellenzahl für das chemometrische Modell für die Zugfestigkeit (inline) mit den 3 gewählten Bereichen



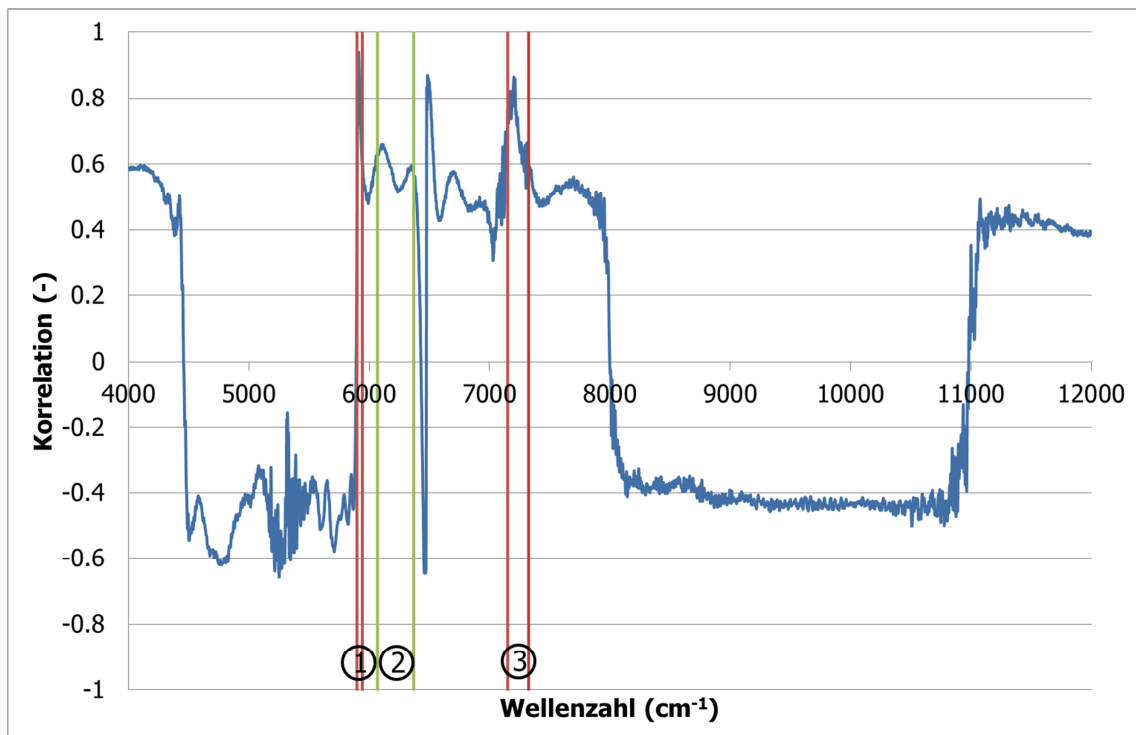


Abbildung 109: Korrelationswerte in Abhängigkeit von der Wellenzahl für das chemometrische Modell für die Zugfestigkeit (inline) mit den 3 gewählten Bereichen

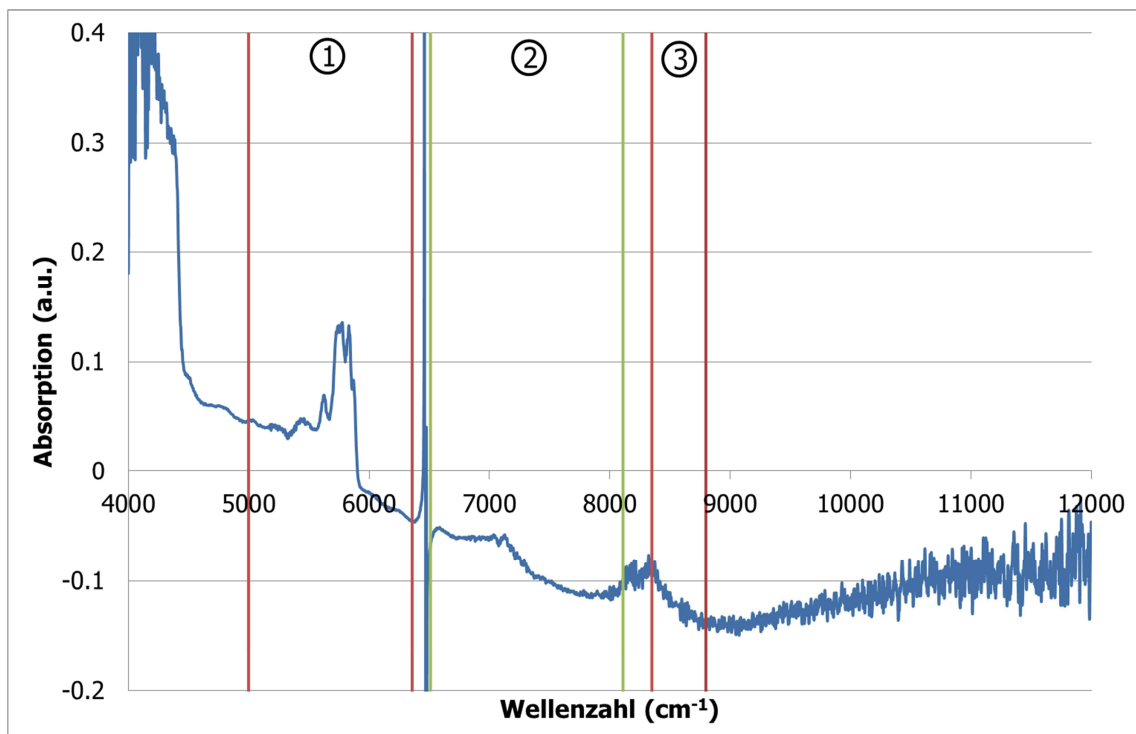


Abbildung 110: Absorptionsspektrum in Abhängigkeit von der Wellenzahl für das chemometrische Modell für die Abziehkraft (inline) mit den 3 gewählten Bereichen

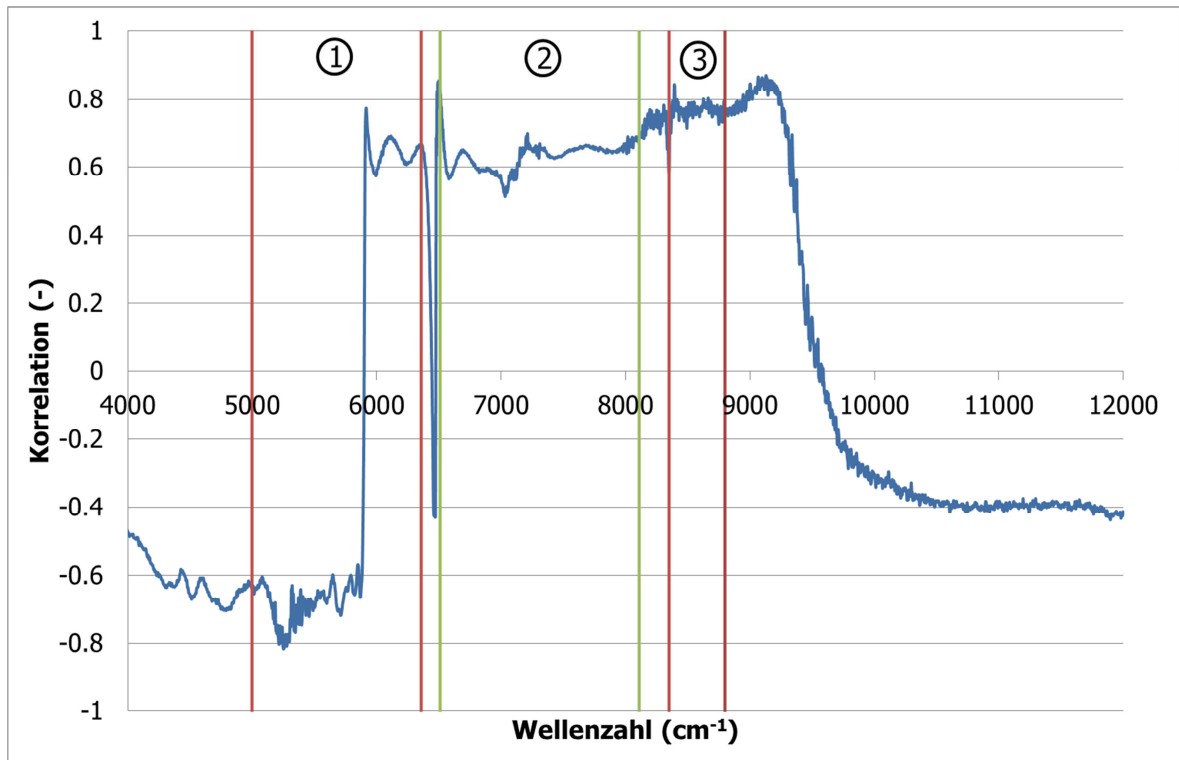


Abbildung 111: Korrelationswerte in Abhängigkeit von der Wellenzahl für das chemometrische Modell für die Abziehkraft (inline) mit den 3 gewählten Bereichen