

**Aufklärung des Zusammenhangs zwischen
spektraler Information und molekularen
Eigenschaften von Polymeren**

Von der Naturwissenschaftlichen Fakultät der
Gottfried Wilhelm Leibniz Universität Hannover

zur Erlangung des Grades

Doktor der Naturwissenschaften
(Dr. rer. nat.)

genehmigte Dissertation

von

Diplom-Chemiker Alexander Gräfe
geboren am 12. Juni 1987 in Leverkusen

2016

Referent: Prof. Dr. Ulrich Giese

Korreferent: Prof. Dr. Carla Vogt

Tag der Promotion: 24.03.2016

Danksagung

Ich möchte mich an dieser Stelle bei allen Menschen bedanken, die meinen bisherigen Lebensweg geprägt und mich unterstützt haben.

An erster Stelle natürlich meiner Familie, die immer hinter mir steht und bei denen ich auch in schwierigen Zeiten Rückhalt erfahre. Mein Dank geht auch an meine Freundin Ruth, die mich vor allem in der strapaziösen Endphase liebevoll unterstützt hat.

Die praktischen Arbeiten der Dissertation wurden von Mai 2012 bis Mai 2015 im Chempark Leverkusen bei LANXESS durchgeführt. Besonderer Dank gilt meinem Betreuer seitens Lanxess, Herrn Dr. Piciorgros, der diese Arbeit, ebenso wie Herr Dr. Weinig und Herr Grümbel, möglich gemacht hat. Durch ihren Einsatz und ihre Anregungen war mir immer sehr geholfen.

Fruchtbare Diskussionen zur gesamten Spektroskopie konnte ich jederzeit mit den Kollegen der Prozessanalysetechnik führen. Auch der ganzen Abteilung des verfahrenstechnischen Labors von Lanxess möchte ich für die gute Unterstützung bei der Laborarbeit danken.

Frau Dr. Leiberich und besonders Frau Dr. Tracht gilt mein herzlicher Dank für den guten und regen Gedankenaustausch.

Mein Dank gilt ganz besonders Herrn Professor Ulrich Giese, der mir sehr viel Freiraum zur Ausgestaltung der Arbeit gegeben hat, aber im Notfall in die entsprechende Richtung gelenkt und somit zum Erfolg beigetragen hat.

Danke auch allen ehemaligen Kollegen des Deutschen Instituts für Kautschuktechnologie e.V. (DIK), die mir jederzeit hilfsbereit mit Rat und Tat zur Seite standen, auch wenn die Entfernung nach Leverkusen es schwierig machte.

Frau Prof. Vogt, die als Zweitprüferin zur Verfügung steht, hat im Vorfeld sehr viel Zeit investiert und konstruktive Kritik geäußert. Herr Prof. Caro hat sich bereit erklärt als Drittprüfer zu fungieren. Ihnen beiden vielen Dank dafür.

Köln, im September 2015

Alexander Gräfe

Kurzzusammenfassung

In dieser Arbeit wurde systematisch untersucht, ob und wie genau sich molekulare Eigenschaften von Polymeren, wie Molmasse und Viskosität, mit der spektralen Information aus schwingungsspektroskopischen Methoden korrelieren lassen. In der Literatur wird ein Zusammenhang zwischen der Mooney-Viskosität und Nahinfrarot-Spektren beschrieben, aber nicht aufgeklärt. Daher ist es ein Ziel dieser Arbeit, Gründe für eine Korrelation der Spektren mit Viskosität und Molmasse zu zeigen. Der Lösungsansatz besteht darin, die Einflüsse der Endgruppe und deren chemische Umgebung zu nutzen.

Zunächst wurden Alkane als Modell für Polymere schwingungsspektroskopisch untersucht und dabei besonderes Augenmerk auf die Veränderungen im Spektrum bei Molmassenzunahme gelegt. Die Verschiebung ausgewählter Banden und die Korrelation der spektralen Information bei Verwendung der Bereiche der Endgruppe (CH₃-Schwingung) wurden anschließend auch für Lösungen linearer eng verteilter Polymere geprüft. Es konnte eine Korrelation von NIR-Spektren am Beispiel von Polyisopren und Polystyrol mit deren Molmassen gezeigt werden. Bei der Untersuchung von Lösungen kurzkettiger Polystyrole mit deuterierter Endgruppe zeigte sich jedoch, dass außer der Endgruppe selbst, auch ihre chemische Umgebung für eine Aussage zur Molmasse herangezogen werden kann. Durch Untersuchungen von Lösungen mastizierten Naturkautschuks konnte diese These bestätigt werden. Mit den Spektren dieser Lösungen konnten zudem die Mooney- und Grenzviskositäten beschrieben werden. Eine Übertragung der Ergebnisse auf handelsübliche Kautschuke wie NBR und EPDM verlief positiv. Mit NIR-Spektroskopie lassen sich demnach Molmassen und Mooney-Viskositäten von Kautschuken in Lösung nach einer Kalibration vorhersagen.

Schlagwörter: Spektroskopie, Molmasse, Mooney-Viskosität

Abstract

In this work it will be shown, that polymer properties, such as viscosity and molar mass, correlate with spectral information in near infrared, infrared and raman spectra.

Studies have shown promising results, correlating spectra of natural rubber with the mooney, have been given by further studies. However, up to date literature does not provide a scientific explanation for any given empirical correlation of polymer near infrared (NIR) spectra with the according polymer mooney. In this work, the reason for correlation, especially the influence of the end group and its environment, is shown.

It started with spectroscopic investigations of alkanes as a model for polymers, concentrating on especially the differences in spectra correlating to increasing molar mass. In addition regions of the endgroup (CH_3) in the NIR spectra of solved, standardized and linear polymers (polyisoprene and polystyrene) with a small polydispersity were successfully correlated to their molar masses. Polymerized short chain deuterated polystyrene was dissolved and correlation of its spectra was partially shown with its molar mass. It became apparent that the environment of the end group is essential for the correlation. The same conclusion was made with solved masticated natural rubber samples. A correlation to mooney and intrinsic viscosity could also be shown with the spectra of the solved masticated natural rubber.

In the last step of this work the findings were applied to NBR and EPDM.

This work shows, that it is possible to predict molar mass and mooney viscosity of solved rubbers by NIR spectroscopy after calibration.

Keywords: spectroscopy, molar mass, mooney viscosity

Inhaltsverzeichnis

Danksagung	III
Kurzzusammenfassung	V
Abstract	VII
Inhaltsverzeichnis	IX
Abbildungsverzeichnis	XI
Tabellenverzeichnis	XIX
Abkürzungsverzeichnis	XX
1 Einleitung ins Thema	1
2 Zielsetzung und Vorgehen der Arbeit	7
3 Theoretische Grundlagen	9
3.1 Polymere	9
3.1.1 Allgemeines zu Polymeren.....	9
3.1.2 Herstellung von Polymeren	12
3.1.3 Molmassen von Polymeren	15
3.1.4 Polymere in Lösung	20
3.1.5 Viskosität von Polymeren	22
3.1.6 Verwendete Polymere	26
3.2 Grundlagen der Schwingungsspektroskopie	28
3.2.1 Theoretischer Hintergrund der Schwingungsspektroskopie	29
3.2.2 Allgemeines zu spektroskopischen Messungen	35
3.3 Statistische Auswertemethoden	37
3.3.1 Spektren-Vorbereitung	37
3.3.2 Partial Least Squares (PLS)-Regression	38
3.3.3 Kreuzvalidierung	39
3.3.4 Beispiel einer Methodenerstellung.....	40
4 Experimenteller Teil	45
4.1 Verwendete Geräte	45
4.1.1 NIR Spektrometer	45
4.1.2 IR-Spektrometer	47
4.1.3 Sonstige verwendete Geräte und deren Parameter	49

4.2	Eine homologe Reihe der Alkane als Modell für Polymere	52
4.2.1	Nahinfrarotspektroskopische Untersuchung linearer Alkane	52
4.2.2	Infrarotspektroskopische Untersuchungen ausgewählter Alkane	54
4.2.3	Raman spektroskopische Untersuchungen einiger Alkane	58
4.2.4	Diskussion der Ergebnisse aus der Spektroskopie an Alkanen	61
4.3	Untersuchung von linearen Polymerstandards	64
4.3.1	Polybutadien	65
4.3.2	Polyisopren	76
4.3.3	Polystyrol	84
4.3.4	Diskussion der Untersuchungsergebnisse der Polymerstandards	94
4.4	Untersuchungen von deuteriertem Polystyrol	98
4.4.1	Synthese von deuteriertem Polystyrol mittels anionischer Polymerisation	99
4.4.2	Charakterisierung der synthetisierten Polystyrole	101
4.4.3	Korrelation der NIR-Spektren von nicht deuteriertem und deuteriertem Polystyrol mit der Molmasse in Toluol	106
4.4.4	Korrelation der NIR-Spektren von nicht deuteriertem und deuteriertem Polystyrol mit der Molmasse in Chlorbenzol	108
4.4.5	Korrelation der IR-Spektren von nicht deuteriertem und deuteriertem Polystyrol mit der Molmasse in Chlorbenzol	111
4.4.6	Diskussion der Untersuchungen von deuteriertem Polystyrol	113
4.5	Mastizierter Naturkautschuk	117
4.5.1	Ergebnisse der Viskositätsmessung	119
4.5.2	Spektroskopische Vorhersage der Grenzviskosität	122
4.5.3	Spektroskopische Vorhersage der Mooney-Viskosität	125
4.5.4	Diskussion der Ergebnisse für mastizierten Kautschuk	128
4.6	Anwendung an handelsüblichem Kautschuk	130
4.6.1	Untersuchung eines Nitril-Butadien-Kautschuks	130
4.6.2	EPDM Kautschuke im IR	135
5	Zusammenfassende Diskussion	145
6	Literatur	149
	Lebenslauf	155
	Publikationen	156

Abbildungsverzeichnis

Abb. 1-1: Entwicklung der Kautschukproduktion seit 1930.....	1
Abb. 1-2: Zusammenhänge zwischen Polymeren, Molmasse, Lösungs- und Mooney-Viskosität. Unklare bzw. bedingte Zusammenhänge sind orange, gesuchte rot markiert.	5
Abb. 3-1: Auftragung des spezifischen Volumens verschiedener Polymertypen gegen die Temperatur. ^[45]	12
Abb. 3-2: Polymerisation von Styrol mit Butyllithium unterteilt in Start- und Wachstumsreaktion.	13
Abb. 3-3: Autooxidationskreislauf nach Zweifel.....	14
Abb. 3-4: Beispiel für eine Molmassenverteilung eines synthetischen Polymers ^[53]	16
Abb. 3-5: Zimm-Plott von Polystyrol (nach einem Analysenzertifikat von Polystyrol ^[55]).....	18
Abb. 3-6: Schema der MALDI TOF Analyse (von Sigma Aldrich). ^[56]	18
Abb. 3-7: Schema der Größentrennung an einer Säule. Kleine Partikel (grün) dringen in die stationäre Phase ein, brauchen daher länger bis sie die Säule durchquert haben und zum Detektor gelangen.....	19
Abb. 3-8: GPC-Elutionskurve (a) und die Umwandlung durch die Eichkurve (b) zur Verteilungskurve (c) (nach Tieke ^[58]).....	20
Abb. 3-9: Trimer zur Erklärung der Kettenenden Abstände.	20
Abb. 3-10: Skizze einer Polymerkette in einem Knäuel mit Schwerpunkt S und dem Ende-zu-Ende-Abstand.	20
Abb. 3-11: Möglicher extrapoliertes Verlauf der Überlappungskonzentration bei Polystyrol aus vier Literaturwerten.	22
Abb. 3-12: Einfluss der Temperatur und des Lösungsmittels auf die Konstanten K und α der Mark-Houwink-Gleichung für das Beispiel Polyisobuten.	25
Abb. 3-13: Schematischer Aufbau der Prüfkammer einer Mooney Messung.	25
Abb. 3-14: Schematische Struktur von Nitril-Butadien-Kautschuk.....	26
Abb. 3-15. Schematische Struktur von Ethylen-Propylen-Dien-Kautschuk (mit Ethylidennorbornen).....	27
Abb. 3-16: Skizze zur Veranschaulichung des elektromagnetischen Spektrums.	28
Abb. 3-17: Mechanisches Modell eines schwingenden zweiatomigen Moleküls mit der Auslenkung $\mathbf{r} = \mathbf{x1} + \mathbf{x2}$ (nach Hesse, Meier, Zeeh ^[74]).	30

Abb. 3-18: Die erlaubten Energieniveau Übergänge in Raman-, MIR- und NIR-Spektroskopie (nach Burns ^[82]).	33
Abb. 3-19: Beispiel für den Aufbau (links) und das Funktionsprinzip eines Lichtwellenleiters mit Formeln (rechts). ^[85]	34
Abb. 3-20: Vom Interferogramm (links) zum IR-Spektrum (rechts) gelangt man durch Fourier Transformation. Im IR Spektrum sind Hintergrund- (blau) und Probenspektrum (rot) dargestellt, welche verrechnet das Absorptionsspektrum von Hexadecan (grün) ergeben.	36
Abb. 3-21: Veranschaulichung der Kreuzvalidierung (aus Conzen ^[86]).	39
Abb. 3-22: Ausschnitt aus der Opus-Software bei der Bereichsauswahl von Spektren der Alkane.	40
Abb. 3-23: Ausschnitt aus der Opus-Software nach der Vorverarbeitung der Spektren von Alkanen, mit der zuvor getroffenen Auswahl der Bereiche und der entsprechenden Vorverarbeitung (erste Ableitung, neun Glättungspunkte).	41
Abb. 3-24: Die aus der Methode für die entsprechenden Spektren vorhergesagten Molmassen sind gegen die tatsächlichen aufgetragen. Dabei ist die Entwicklung des Modells mit Erhöhung des Ranges (Zerlegung in Faktoren) vom ersten Rang (grün), über den zweiten (blau) und schließlich den als optimal gewählten Rang drei (rot) dargestellt.	42
Abb. 3-25: Korrelationskoeffizient und Fehler sind gegen den Rang für die Vorhersage der Molmasse linearer Alkane mit NIR-Spektren aufgetragen.	43
Abb. 3-26: Der erste (orange), zweite (blau) und dritte (grün) Faktor der Faktoralanalyse für die Methodenerstellung zur Bestimmung der Molmasse von Alkanen im NIR.	44
Abb. 4-1: Schema des NIR Bruker-Spektrometer-Systems.	46
Abb. 4-2: In Bruker Spektrometern verwendetes Cube-Corner-Interferometer.	46
Abb. 4-3: Temperierbarer Küvettenhalter der Firma Bruker für verschieden dicke Küvetten.	47
Abb. 4-4: Im linken Foto ist die geöffnete Transmissionszelle zu sehen, bei der die Benetzung der beiden Natriumchloridfenster zu Erkennen ist. Rechts ist schematisch der Aufbau der Zelle gezeigt.	48
Abb. 4-5: Phänomen des Fringing anhand zweier Hintergrundspektren. Das rote Spektrum mit „Fringing“ im Vergleich zu einem ohne, blaues Spektrum.	48
Abb. 4-6 RAMAN RXN4 Spektrometer von Kaiser Optical Systems. ^[98]	49
Abb. 4-7 Innenleben des Stabinger Viskosimeters (von Anton Paar).	50

Abb. 4-8: Mastikation von Naturkautschuk an einer <i>Berstorff</i> Walze mit 4 mm Spalt. (links Beginn, rechts fortgeschritten)	51
Abb. 4-9: Darstellung der Nahinfrarot-Spektren von Hexan, Heptan, Octan, Nonan, Decan und Dodecan im Bereich von 5000 - 9000 cm^{-1} und zwischen 5500 und 6000 cm^{-1} in der Vergrößerung.	53
Abb. 4-10: Ausschnitt der Infrarot-Spektren von Hexan, Heptan, Octan, Nonan, Decan und Dodecan, sowie dem verzweigten Heptamethylnonan im Bereich der Grundschiwingung zwischen 2800 und 3000 cm^{-1}	55
Abb. 4-11: Auftragung des Korrelationskoeffizienten und des Fehlers gegen den Rang für die Vorhersage der Molmassen von Alkanen aus IR-Spektren.	57
Abb. 4-12: Auftragung der vorhergesagten gegen die tatsächlichen Molmassen verschiedener Ränge für Methoden zur Vorhersage aus IR-Spektren der Alkane.	58
Abb. 4-13: Raman-Spektren der Alkane und die Vergrößerung des C-H- Valenzschwingungsbereichs inklusive des IR-Hexan Spektrums zum direkten Vergleich.	59
Abb. 4-14: Auftragung des Korrelationskoeffizienten und des Fehlers gegen den Rang für die Vorhersage der Molmassen von Alkanen mit Raman-Spektren.....	60
Abb. 4-15: Auftragung der aus Raman-Spektren vorhergesagten gegen die tatsächlichen Molmassen mit Hilfe verschiedener Ränge.	61
Abb. 4-16: Von Geppert und Kunz bestimmte Abhängigkeit des Verhältnisses der Absorptionseinheiten von Bande B und A zu dem Logarithmus der Kettenlänge.	62
Abb. 4-17: Allgemeines Verhältnis der CH_3 - zu CH_2 -Gruppen in line-aren Alkanen, aufgetragen gegen den Logarithmus der Kettenlänge.	63
Abb. 4-18: Auftragung der vermessenen dynamischen Viskositäten gegen die Konzentration der Polybutadienstandard Proben in Toluol.	65
Abb. 4-19: Auftragung nach Huggins zur Bestimmung der Grenzviskosität als Achsenabschnitt für in Toluol gelöste Polybutadienstandard Proben.....	66
Abb. 4-20: Die Regression bei der Huggins Auftragung für Polybutadien der Molmasse 9470 g/mol. Zwei mögliche Geraden (rot) wurden innerhalb der Fehlerbereiche eingezeichnet.	67
Abb. 4-21: Doppellogarithmische Auftragung der Grenzviskosität gegen die Molmasse für Polybutadienstandard Proben in Toluol.	68
Abb. 4-22: Vorhersage der Molmasse für Polybutadien Proben aus der Grenzviskosität in toluolischer Lösung.	69

Abb. 4-23: Auftragung der vorhergesagten gegen die tatsächlichen Molmassen von Polybutadien aus dem ermittelten Zusammenhang für toluolische Lösungen mit Ideallinie.....	70
Abb. 4-24: Raman, IR und NIR-Spektren einer kleinen und sehr großen Molmasse der Polybutadienlösungen, sowie von Toluol sind gemeinsam in einem Spektrum dargestellt.	71
Abb. 4-25: Auftragung des Korrelationskoeffizienten und des Fehlers gegen den Rang für die Vorhersage der Molmassen von Polybutadienstandard Proben in Toluol aus Raman-Spektren.	72
Abb. 4-26: Auftragung der vorhergesagten gegen die tatsächlichen Molmassen von Polybutadien im ersten Rang der Methode für Raman-Spektren toluolischer Lösung.....	72
Abb. 4-27: Auftragung des Korrelationskoeffizienten und des Fehlers gegen den Rang für die Vorhersage der Molmassen (links) und Auftragung der vorhergesagten gegen die tatsächlichen Molmassen (rechts) von Polybutadienstandard Proben in Toluol mit IR-Spektren.....	73
Abb. 4-28: Auftragung des Korrelationskoeffizienten und des Fehlers gegen den Rang für die Vorhersage der Molmassen (links) und Auftragung der vorhergesagten gegen die tatsächlichen Molmassen im zehnten Rang der Methode (rechts) von Polybutadienstandard Proben in Toluol mit NIR-Spektren.	74
Abb. 4-29: Auftragung nach Huggins zur Bestimmung der Grenzviskosität als Achsenabschnitt für in Toluol gelöste Polyisoprenstandard Proben.....	77
Abb. 4-30: Doppellogarithmische Auftragung der Grenzviskosität gegen die Molmasse für Polyisoprenstandard Proben in Toluol.	78
Abb. 4-31: Vorhersage der Molmasse für Polyisopren Proben aus der Grenzviskosität in toluolischer Lösung.	79
Abb. 4-32: Auftragung der vorhergesagten gegen die tatsächlichen Molmassen von Polyisopren aus dem ermittelten Zusammenhang für toluolische Lösungen mit Ideallinie.....	79
Abb. 4-33: Auftragung des Korrelationskoeffizienten und des Fehlers gegen den Rang für die Vorhersage der Molmassen von Polyisoprenstandard Proben in Toluol mit IR-Spektren.....	81
Abb. 4-34: Auftragung der vorhergesagten gegen die tatsächlichen Molmassen von Polyisopren im ersten Rang der Methode für IR-Spektren toluolischer Lösung.	81

Abb. 4-35 Auftragung des Korrelationskoeffizienten und des Fehlers gegen den Rang für die Vorhersage der Molmassen von Polyisoprenstandard Proben in Toluol mit NIR-Spektren.....	82
Abb. 4-36: Auftragung der vorhergesagten gegen die tatsächlichen Molmassen von Polyisopren im sechsten Rang der Methode für NIR-Spektren toluolischer Lösung.	83
Abb. 4-37: Auftragung nach Huggins zur Bestimmung der Grenzviskosität als Achsenabschnitt für in Toluol gelöste Polystyrolstandard Proben.	85
Abb. 4-38: Doppellogarithmische Auftragung der Grenzviskosität gegen die Molmasse für Polystyrolstandard Proben in Toluol.	86
Abb. 4-39: Vorhersage der Molmasse für Polystyrol Proben aus der Grenzviskosität in toluolischer Lösung.	87
Abb. 4-40: Auftragung der vorhergesagten gegen die tatsächlichen Molmassen von Polystyrol aus dem ermittelten Zusammenhang für toluolische Lösungen mit Ideallinie.	87
Abb. 4-41: Auftragung des Korrelationskoeffizienten und des Fehlers gegen den Rang für die Vorhersage der Molmassen von Polystyrolstandard Proben in Toluol mit IR-Spektren.....	88
Abb. 4-42: Auftragung der vorhergesagten gegen die tatsächlichen Molmassen von Polystyrol im fünften Rang der Methode für IR-Spektren toluolischer Lösung.....	89
Abb. 4-43: Auftragung des Korrelationskoeffizienten und des Fehlers gegen den Rang für die Vorhersage der Molmassen von Polystyrolstandard Proben in Toluol mit NIR-Spektren.....	90
Abb. 4-44: Auftragung der vorhergesagten gegen die tatsächlichen Molmassen von Polystyrol im dritten Rang der Methode für NIR-Spektren toluolischer Lösung.....	91
Abb. 4-45: Auftragung des Korrelationskoeffizienten und des Fehlers gegen den Rang für die Vorhersage der Molmassen von Polystyrolstandard Proben in Toluol mit NIR-Spektren.....	92
Abb. 4-46: Auftragung der vorhergesagten gegen die tatsächlichen Molmassen von Polystyrol im siebten Rang der Methode für NIR-Spektren toluolischer Lösung.	93
Abb. 4-47: Logarithmische Auftragung der spezifischen Viskosität gegen die Polymerkonzentration zum Aufzeigen der Überlappungskonzentration c^* und der Verhakungskonzentration c_e (aus Wangenheim ⁶¹).....	94
Abb. 4-48: Umsatz des Styrols bei der anionischen Polymerisation bezogen auf die Reaktionszeit.	100

Abb. 4-49: ^1H Differenzspektrum (grün) der Polystyrole mit deuterierter (rot) und nicht deuterierter Endgruppe (blau) im aliphatischen Bereich (0-3ppm).	102
Abb. 4-50: Vergleich der Integrale der ^1H NMR Spektren im aliphatischen Bereich (oben D- unten H).	103
Abb. 4-51: Vergleich der ^{13}C -Spektren im Bereich der aliphatischen Kohlenstoffe (oben H, unten D) und das Polystyrol Molekül mit zugeordneten Peaks (bei d ist anzunehmen, dass es sich um C-D handeln könnte).	104
Abb. 4-52: Ausschnitt der MALDI-TOF Spektren von 5.550-6.050 m/z für Polystyrol (oben) und deuteriertes Polystyrol (unten).	105
Abb. 4-53: Auftragung des Korrelationskoeffizienten und des Fehlers gegen den Rang für die Vorhersage der Molmassen von selbsthergestelltem nicht deuteriertem Polystyrol in Toluol mit NIR-Spektren.	107
Abb. 4-54: Auftragung der vorhergesagten gegen die tatsächlichen Molmassen der Polystyrole (blau) sowie der deuterierten Polystyrole (rot) bei einer Methode für toluolische Lösungen mit NIR-Spektren.	107
Abb. 4-55: Auftragung des Korrelationskoeffizienten und des Fehlers gegen den Rang für die Vorhersage der Molmassen von selbsthergestelltem Polystyrol in Chlorbenzol mit NIR-Spektren.	109
Abb. 4-56: Auftragung der vorhergesagten gegen die tatsächlichen Molmassen der Polystyrole (blau) sowie der deuterierten Polystyrole (rot) bei einer Methode für Lösungen in Chlorbenzol mit NIR-Spektren.	110
Abb. 4-57: Auftragung des Korrelationskoeffizienten und des Fehlers gegen den Rang für die Vorhersage der Molmassen (links) und Auftragung der vorhergesagten gegen die tatsächlichen Molmassen im neunten Rang der Methode (rechts) aller Polystyrol Proben in Chlorbenzol mit NIR-Spektren.	111
Abb. 4-58: Auftragung des Korrelationskoeffizienten und des Fehlers gegen den Rang für die Vorhersage der Molmassen (links) und Auftragung der vorhergesagten gegen die tatsächlichen Molmassen im neunten Rang der Methode (rechts) von D-Polystyrol Proben in Chlorbenzol mit IR-Spektren.	112
Abb. 4-59: Auftragung der vorhergesagten gegen die tatsächlichen Molmassen der Polystyrole (blau) sowie der deuterierten Polystyrole (rot) bei einer Methode für Lösungen in Chlorbenzol mit IR-Spektren	112
Abb. 4-60: Auftragung des Korrelationskoeffizienten und des Fehlers gegen den Rang für die Vorhersage der Molmassen (links) und Auftragung der vorhergesagten gegen die	

tatsächlichen Molmassen im neunten Rang der Methode (rechts) aller (D+H) Polystyrol Proben in Chlorbenzol mit IR-Spektren.....	113
Abb. 4-61: Vergleich von NIR-Spektren der Lösungsmittel Toluol und Chlorbenzol und der Überlagerung von CH-Schwingungen, dargestellt durch Nonan.....	114
Abb. 4-62: GPC Verteilungskurve für Probe NR 2.	119
Abb. 4-63: Grenzviskositätsbestimmung für NR 4 nach Huggins durch exponentielle Bestimmung.	120
Abb. 4-64: Auftragung des Gewichtsmittels aus der GPC und der Mooney-Viskosität gegen die ermittelten Grenzviskositäten.	121
Abb. 4-65: Auftragung der berechneten und per GPC ermittelten Molmasse, sowie des Mooney gegen die Mastikationsdauer.....	122
Abb. 4-66: NIR-Spektren der Naturkautschukproben in Toluol (6 % Lösungen).	123
Abb. 4-67: Auftragung des Korrelationskoeffizienten und des Fehlers gegen den Rang für die Vorhersage der Grenzviskosität von mastizierten Naturkautschuk in Toluol aus NIR-Spektren.	124
Abb. 4-68: Auftragung der vorhergesagten gegen die tatsächlichen Grenzviskositäten im siebten Rang für NIR-Spektren von Naturkautschuk in toluolischer Lösung und den Vorhersagen der Probe NR 1 (grün) und 3 (rot).	124
Abb. 4-69: Auftragung der vorhergesagten gegen die durch die Grenzviskosität berechneten Molmassen im zehnten Rang für NIR-Spektren von Naturkautschuk in toluolischer Lösung.	125
Abb. 4-70: Auftragung des Korrelationskoeffizienten und des Fehlers gegen den Rang für die Vorhersage der Mooney-Viskosität von mastizierten Naturkautschuk in Toluol aus NIR-Spektren.	126
Abb. 4-71: Auftragung der vorhergesagten gegen die tatsächlichen Mooney-Viskositäten im siebten und achten Rang der Methode für NIR-Spektren von Naturkautschuk in toluolischer Lösung.....	127
Abb. 4-72: Vergleich der Vorhersagen der zuvor bestimmten Methode und einer mit den Spektren des nicht mastizierten Kautschuks erweiterten.	128
Abb. 4-73: Auftragung nach Huggins zur Bestimmung der Grenzviskosität als Achsenabschnitt für unterschiedlich mastizierte, in Toluol gelöste Nitrilkautschuk Proben.....	131

Abb. 4-74: Veränderungen der Grenzviskositäten und Mooney Einheiten bei zunehmender Mastikation mit Trendlinie (links) und die berechneten Molmassen nach den verschiedenen Kalibrationen des Stabinger Viskosimeters (rechts).	132
Abb. 4-75: Auftragung des Korrelationskoeffizienten und des Fehlers gegen den Rang für die Vorhersage der Mooney-Viskosität von mastizierten Nitril-Butadien Kautschuk Proben in Toluol mit NIR-Spektren.	133
Abb. 4-76: Auftragung der vorhergesagten gegen die tatsächlichen Mooney-Viskositäten im sechsten Rang der Methode für NIR-Spektren von mastizierten Nitril-Butadien Kautschuk Proben in toluolischer Lösung.	134
Abb. 4-77: Korrelationskoeffizienten und der Fehler für eine Korrelation von Spektren zur Mooney-Viskosität bei EPDM Proben ohne Öl in Chlorbenzol.	137
Abb. 4-78: Auftragung der vorhergesagten gegen die tatsächlichen Mooney-Viskositäten im ersten Rang der Methode für Spektren von EPDM Proben in Chlorbenzol.	137
Abb. 4-79: Elutionskurve der EPDM 10 Probe mit starkem Rauschen.	139
Abb. 4-80: Korrelationskoeffizienten und Fehler für eine Korrelation von EPDM Spektren zur Molmasse bei Proben ohne Öl.	140
Abb. 4-81: Vorhersage der Molmasse aus IR-Spektren im achten Rang.	140
Abb. 4-82: Einfluss des Öls auf die Valenzschwingungen des EPDM Spektrums. Zur Verdeutlichung und Zuordnung der Banden ist das Hexan Spektrum ebenfalls eingefügt. ..	142

Tabellenverzeichnis

Tab. 3-1: Eigenschaften und Struktur der verwendeten Polymere.....	26
Tab. 3-2: Wesentliche Eigenschaften von Raman, MIR und NIR.	33
Tab. 4-1: Parameter bei der Gelpermeationschromatographie.....	49
Tab. 4-2: Zuordnung der Banden von NIR-Spektren der Alkane.	54
Tab. 4-3: Zuordnung der Schwingungen aus den IR-Spektren der Alkane.	56
Tab. 4-4: Angabe der berechnete Grenzviskositäten mit ihren Fehlerbreiten in ml/mg, der Korrelationskoeffizienten und der Steigungen für toluolische Polybutadienlösungen.....	68
Tab. 4-5: Angabe der berechneten Grenzviskositäten mit ihren Fehlerbreiten in ml/mg, der Korrelationskoeffizienten und der Steigungen für toluolische Polyisoprenlösungen.....	77
Tab. 4-6: Angabe der berechneten Grenzviskositäten mit ihren Fehlerbreiten in ml/mg, der Korrelationskoeffizienten und der Steigungen für toluolische Polystyrollösungen.	85
Tab. 4-7: Übersicht der Formeln zur Berechnung der Molmasse aus der Grenzviskosität für die drei untersuchten Polymere.	95
Tab. 4-8: Zusammenfassung der Korrelationsparameter für IR und NIR-Spektren der Polymertypen.	96
Tab. 4-9: Reaktionsbedingungen bei der Polystyrol Herstellung.	100
Tab. 4-10: Durch GPC bestimmte Gewichtsmittel (M_w) in g/mol der deuterierten (D) und nicht deuterierten Proben.	101
Tab. 4-11: Informationen zum Naturkautschuk aus dem Technical Data Sheet.....	117
Tab. 4-12: Probenbezeichnung der Naturkautschukproben unterschiedlicher Masti- kationsdauer, die ermittelten Mooney-Viskositäten und die per GPC bestimmten Molmassen.	118
Tab. 4-13: Ermittelte Grenzviskositäten in ml/mg der mastizierten Naturkautschuk- proben in Toluol.	120
Tab. 4-14: NBR Proben mit Angabe der Mooney-Viskosität und der Anzahl der Walzdurchgänge bei der Mastikation.....	130
Tab. 4-15: Die 10 EPDM Typen mit ihren Ethylen, ENB und Öl Gehalt, sowie den ermittelten Mooney-Viskositäten und Molmassen (n. b. =nicht bestimmt).....	135
Tab. 4-16: Vorhersagen der Mooney-Viskositäten aus den Spektren der verschiedenen vorbehandelten EPDM Proben mit den zuvor erstellten Methoden.....	138
Tab. 4-17: Vergleich der ermittelten Korrelationen in unterschiedlichen Lösungsmitteln. (Abkürzungen: keine Korrelation = k. K., Mooney-Viskosität = MV)	141

Abkürzungsverzeichnis

Abb.	Abbildung
ACOMP	Automatic Continuous Online Monitoring of Polymerization reactions/ Automatische und kontinuierliche online Verfolgung von Polymerisationen
AU	Absorbance Units / Absorptionseinheit
BuLi	Butyl-Lithium
CCD	charge-couple device
D	Dispersität
d-PS	deutertes Polystyrol
engl.	englisch
EPDM	Ethylen Propylen Dien Monomer
FT	Fourier Transformation
gew. %	Gewichtsprozent
GPC	Gelpermeationschromatographie
IR	Infrarot
k. K.	keine Korrelation
MALDI TOF	Matrix assisted laser desorption/ionization time of flight
MCT	Mercur-cadmium-telluride / Quecksilber-Cadmium-Tellur
MLR	Multiple linear Regression
MV	Mooney-Viskosität
n	Brechungsindex
NBR	Nitril-Butadiene-Rubber / Nitril-Butadien-Kautschuk
NIR	Nahinfrarot
NIRS	Nahinfrarot Spektroskopie
NMR	Nuclear magnetic resonance
NR	Natural rubber
P	Partikelstreu faktor
PB	Polybutadien
PCR	Principal Component Analysis
PDI	Polydispersitätsindex
PE	Polyethylen
PET	Polyethylenterephthalat
PI	Polyisopren
PLS	Partial Least Squares
PS	Polystyrol
RMSECV	Root Mean Square Error of Cross Validation
rpm	rounds per minute / Umdrehungen pro Minute
RT	Raumtemperatur
SBR	Styrol Butadien Rubber / Styrol Butadien Kautschuk
SMR	Standard Malaysian Rubber
Tab.	Tabelle
T _g	Glastemperatur
THF	Tetrahydrofuran
T _m	Schmelztemperatur

TSR	technical specified rubber
UV	Ultraviolett
WAI	wide area illumination

1 Einleitung ins Thema

Kautschuk ist ein wertvoller Rohstoff für Elastomere. Diese finden beispielsweise Verwendung in Autoreifen, Dichtungen, Schläuchen und Handschuhen. Während die Erntemenge des Naturkautschuks und deren Qualität jahreszeitlich schwanken, sind diese bei der Produktion der Synthetikautschuke unproblematisch. In Abb. 1-1 ist die Entwicklung der Kautschukproduktion bzw. der entsprechenden Jahreserntemenge der letzten Jahrzehnte dargestellt.^[1,2,3,4] Man erkennt einen deutlichen Anstieg besonders in den letzten beiden Jahrzehnten.

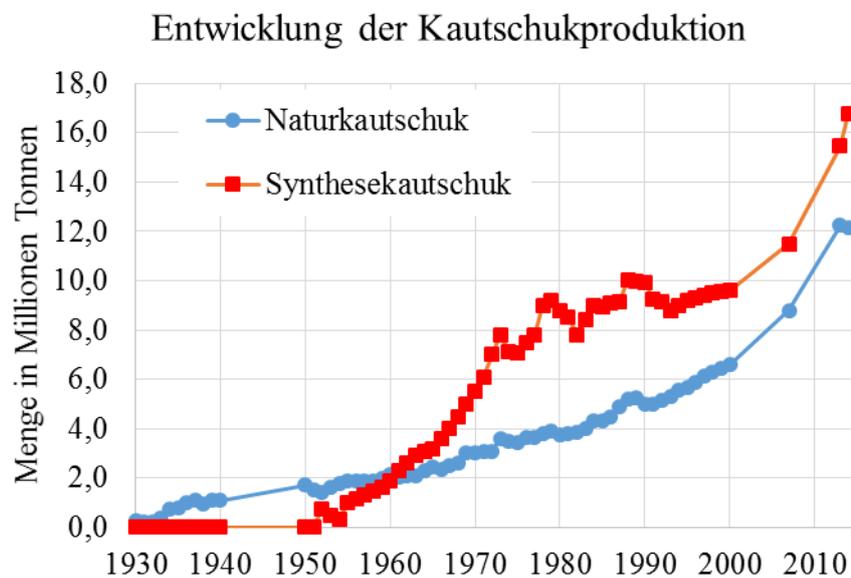


Abb. 1-1: Entwicklung der Kautschukproduktion seit 1930.

Die Optimierung der Kautschuksynthesen und vor allem auch die Steuerung der Eigenschaften des Kautschuks anhand von veränderten Polymerstrukturen, aber auch durch spezielle Endgruppen oder Seitenketten, sind für Kautschukproduzenten von entscheidender Rolle. Dazu ist die Charakterisierung des resultierenden Polymers notwendig. Dies geschieht meist durch zeit- und kostenintensive Analytik. Durch Online-Analytik kann hier eine deutliche Verbesserung erreicht werden.

Für die Methylmethacrylat-Polymerisation zeigten F. H. Florenzano et al.^[5], dass es möglich ist, die Konzentrationen der Monomere und Produkte während der Polymerisation mit Nahinfrarot (NIR) gut zu verfolgen. Die automatische, kontinuierliche, Online-Verfolgung von Polymerisationen (engl. ACOMP) diente dabei schon häufig als Referenzanalytik und konnte, auch wenn diese Werte nur empirisch bestimmt wurden, gut mit NIR-Spektren in Korrelation

gebracht werden. Dieses Ergebnis führte dazu, dass auch die NIR-Technik, neben der Raman-Spektroskopie, für ACOMP angewendet werden kann.^[6] Ferner konnte die komplette Polymerisation von Methylmethacrylat durch Cherfi et al. mittels NIR verfolgt werden. Dabei gelangen ausgezeichnete Bestimmung des Monomerumsatzes mit einem Fehler von 1,95 % und eine gute Vorhersage der entstehenden Molmassen (M_w) mit einem Fehler von nur 5,14 %.^[7]

Nicht nur die Zusammensetzung, sondern auch die Viskosität, lässt sich mit NIR-Spektroskopie bestimmen, wie Tarkošová und Čopíková am Beispiel von Schokolade zeigten.^[8] Sie konnten eine Korrelation der Viskosität von immerhin $R^2 = 65\%$ mit der Information der Spektren ausmachen.

Im Jahre 1997 untersuchte man mit NIR-Spektroskopie an Copolymeren (Polyethylvinylacetat) Extrusionsprozesse. Ziel war es, rheologische Daten wie den Schmelzflussindex, aus der Polymerschmelze durch Reflexionsmessungen zu erhalten.^[9] Die Korrelationen blieben aber unter 80 %.

Die Viskosität von Polymerblends von Nitrilkautschuken untersuchten unter anderen auch Botros et al., die sich auf die Homogenität im Copolymer mit Styrolbutadienkautschuk spezialisierten.^[10,11] Dabei wurde die Acrylnitril-Konzentration des Polymerblends mittels Infrarot (IR) Spektroskopie verfolgt und die Homogenität anhand der intrinsischen Viskosität charakterisiert.

Die intrinsische Viskosität kann nach verschiedenen Methoden bestimmt werden (Schulz-Blaschke, Peterlin, Kraemer oder Huggins). Bei Naturkautschuk des Typs TSR 10 (einen technisch spezifizierten Kautschuk) in Cyclohexan bei 30°C liegt $[\eta]$ im Durchschnitt bei $0,245 \pm 0,006$.^[12] Die Verknüpfung von der Viskosität zur Molmasse wird durch die Mark Houwink Gleichung, vgl. Kapitel 3.1.4, beschrieben. Bristow und Westall fanden für die Grenzviskosität $[\eta] < 4$, dass sich alle Werte von Naturkautschuk in Toluol nach $[\eta] = 7,11 \cdot 10^{-7} \bar{M}_n^{1,25}$ gleich verhalten.^[13]

Partikelgrößen konnten bei Emulsionspolymerisationen sowohl im NIR^[7], als auch im Vergleich dazu mit Raman Spektroskopie, verfolgt und nach Kalibrierung vorhergesagt werden.^[14,15]

Die Verfolgung der Dichte, als eine weitere Eigenschaft von Polymeren, gelang bei Polyethylen (PE) im Extruder mit NIR-Spektren^[16] bereits in 2000. Im direkten Vergleich zwischen Raman und NIR-Spektroskopie zur Bestimmung der Dichte von PE stellten Kim et al. 2009 fest, dass die quantitative Analyse des Polymers besser mit NIR, die Dichte aber etwas genauer mit Raman zu bestimmen ist (Fehler von 0,0008 g/cm³).^[17,18] In der Raman Spektroskopie

tritt allerdings häufiger ein Problem bei der Reproduzierbarkeit der Messung auf, welches durch die Detektion eines größeren Bereichs (wide area illumination, WAI) optimiert wurde und den Fehler durch die Inhomogenität einzelner Granulat Partikel minimiert.^[19] Dadurch ist es sogar möglich im Bereich der Trocknung in Produktionsanlagen vorbeifliegende PE-Pellets zu untersuchen und diese, in ebenfalls guten Fehlergrenzen von $0,0009 \text{ g/cm}^3$ vorherzusagen.^[20]

Alkane wurden bereits häufiger spektroskopisch untersucht und ihre Spektren finden sich in vielen Datenbanken. Passende Publikationen sind unter anderem von Snyder und Strauss 1982^[21] und 2004^[22] veröffentlicht worden. Dabei haben sie zunächst verglichen, wie sich die Methylengruppe im Spektrum einer Kette verändert, wenn C-C Bindungen hinzukommen. Interessant ist der Vergleich des Verhaltens zwischen kristallinen und geschmolzenen Alkanen und Polyethylen. Die dabei beobachteten Intensitätsunterschiede der Banden wurden hauptsächlich auf die Veränderung der Methylenschwingung bei 2.922 cm^{-1} , in Kombination mit der Methylgruppe, die bei 2.938 cm^{-1} schwach überlagern soll, zurückgeführt. In den späteren Untersuchungen ging es vor allem um die Schaukelschwingung (zwischen $700 - 1.000 \text{ cm}^{-1}$) der Methylengruppen von Fettsäuren und n-Alkanen. Es wurden kristalline und gekühlte Proben untersucht und intermolekulare Kopplungen aufgedeckt. Entscheidend bei den Untersuchungen waren die Endgruppen der Ketten.

Eine andere Untersuchung durch Williams et al.^[23] zeigte per Dichtefunktionaltheorie (ein Verfahren, um den quantenmechanischen Grundzustand von Mehrelektronensystemen zu bestimmen), dass sich Spektren aus der Struktur des Polymeren vorhersagen lassen. Die in der Veröffentlichung gegebenen Formeln zur Berechnung der Scher- und Streckschwingung von Alkanen, geben die zu erwartenden Intensitätsverhältnisse an, verlieren aber deutlich an Qualität, sobald die Ketten sehr lang oder verzweigte Alkane ins Modell aufgenommen werden.

Bereits 1962 untersuchten Geppert und Kunz die Länge von Kohlenwasserstoffketten im Bereich zwischen $4.000 - 5.000 \text{ cm}^{-1}$.^[24] Sie nutzten dazu Verhältnisse von zwei bzw. drei Kombinationsschwingungen bei 4.348 , 4.273 und 4.405 cm^{-1} , die von den CH_2 -Gruppen im Molekül abhängig sind. Eine Anomalie (Inversion der Bandenintensität) tritt ab einer Kettenlänge von zehn auf, was mit der Theorie begründet wird, dass freie und gestörte CH_2 -Gruppen ab C_{10} im gleichen Verhältnis vorliegen. Zusammenfassend ist eine Art univariate Kalibration von Infrarot-Spektren zwischen 4.000 und 5.000 cm^{-1} durchgeführt worden, die im Verhältnis der Intensität der Banden bei 4.348 und 4.273 cm^{-1} begründet liegt.

Die Ermittlung der Molmasse von Polyethylen mit IR und NIR-Spektren gelang durch Camacho und Karlsson.^[25] Zwischen 7.000 und 20.000 g/mol konnten die Molmassen im IR mit einem Fehler von 360 g/mol aus dem Spektrum vorhergesagt werden. Für das nahe Infrarot war der Fehler mit rund 470 g/mol etwas größer.

Bergmann et al. zeigten 2013 mit ihren Untersuchungen von Polyethylenterephthalat (PET), dass die Molmasse durch NIR-Spektren mit chemometrischen Auswerteverfahren vorherzusagen ist.^[26] Sie konnten die Molmasse im Bereich zwischen 8.000 und 18.000 g/mol mit einem Fehler von knapp 10 % vorhersagen. Bereits im Jahr 2000 konnte die Molmasse von Polydimethylsiloxan im Molmassenbereich zwischen 3.000 und 35.000 g/mol durch Raman-Spektren mit einer Korrelation von 98 % und einem Fehler von 2.500 g/mol vorhergesagt werden.^[27] Auch die Polymerisation von Acrylsäure lässt sich im Nahinfraroten im Bereich von 1.000 - 3.500 g/mol verfolgen. Mit einem $R^2 = 80$ % sowie einem Fehler von 229 g/mol lassen sich die Spektren mit den Referenzwerten korrelieren.^[28]

Kramer und Good zeigten 1972 eine Korrelation zwischen Molmasse und der Mooney-Viskosität.^[29] Dazu wurden Copolymerisate aus Styrol und Butadien gleicher Zusammensetzung, aber unterschiedlicher Molmassen der Komponenten verglichen. Das Ziel, die Mooney-Viskosität aus der Molmasse vorherzusagen, ist mit einem Fehler von 15 % noch nicht erreicht. Ein Beispiel für die mögliche Anwendung der Korrelation von Molmasse und Mooney simulierten Tracht und Kloppenburg 2007 für eine Polymerisation von Butadienkautschuk. Sie setzten Prozessdaten in ihr kinetisches Modell ein und konnten damit das Zahlenmittel der Molmasse (M_n) und die Mooney-Viskosität mit einem R^2 von rund 92 % vorhersagen.^[30]

Die erste Veröffentlichung zur direkten Bestimmung der Mooney-Viskosität eines Polymers, in diesem Fall Naturkautschuk, aus NIR-Spektren findet sich im Jahre 2005.^[31] In dieser Untersuchung konnten Proben mit einem Mooney zwischen 70 und 90 Einheiten mit einem Korrelationskoeffizienten von $R^2 = 63$ % und einem Fehler von knapp 4 % vorhergesagt werden. Man konnte die Korrelation, wenn sie auch eher schwach war und teilweise absolute Fehler von 10 MU beinhaltete, nicht auf eine bestimmte Bande im Spektrum beziehen. Die Gründe für die Korrelation konnten nicht aufgezeigt werden, daher vermutet man, dass die Endgruppenkonzentration verantwortlich ist. Erst 2015 folgte ein zweiter Artikel, der aber im Speziellen nur eine Erweiterung durch sogenanntes *hyperspectral imaging* beschreibt.^[32] Dabei wird für den deutlich größeren Bereich das gesamte elektromagnetische Spektrum aufgezeichnet und ausgewertet. Mit dieser Neuerung konnten immerhin Korrelationen nahe von $R^2 = 80$ % und ein Fehler von knapp 5 MU erreicht werden.

Eine Zusammenfassung dessen, was die Wissenschaft bisher ganz allgemein an Zusammenhängen zwischen Polymeren und einer Auswahl ihrer Eigenschaften bereits aufzeigen konnte ist in Abb. 1-2 gezeigt. Dabei wurden Zusammenhänge, die nur für bestimmte Beispiele gelten, in orange mit einem Frage- und Ausrufezeichen versehen, und solche mit einem Korrelationskoeffizienten unter 80 % als gesucht und damit rot mit doppeltem Fragezeichen eingezeichnet.

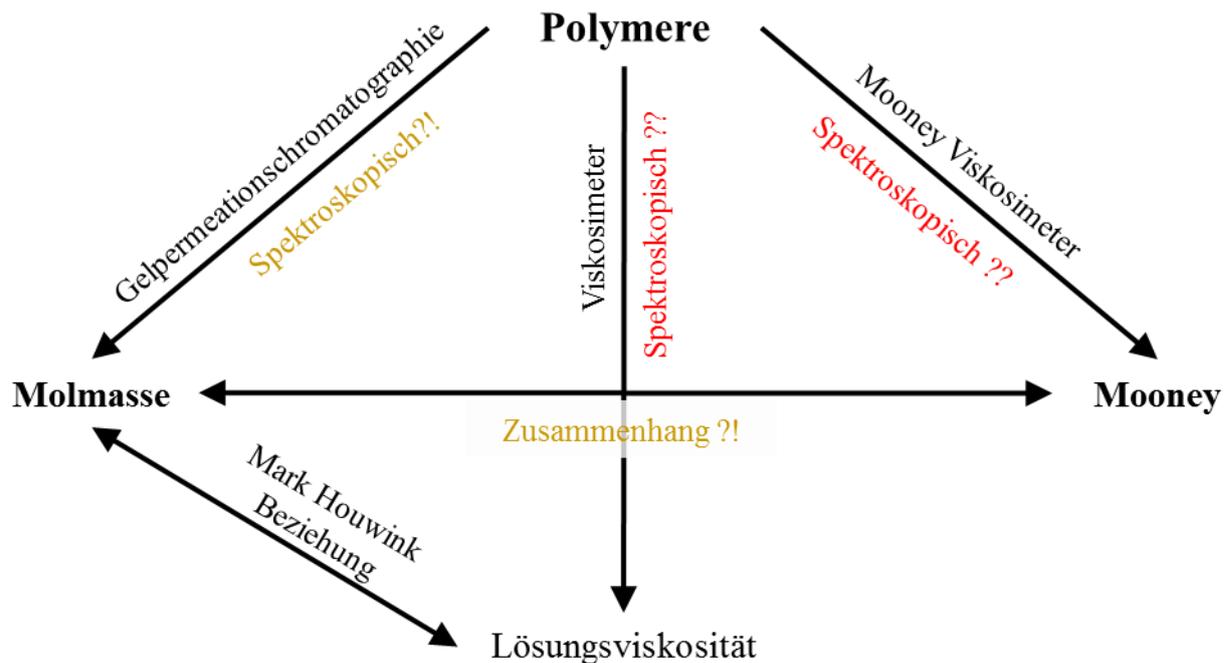


Abb. 1-2: Zusammenhänge zwischen Polymeren, Molmasse, Lösungs- und Mooney-Viskosität. Unklare bzw. bedingte Zusammenhänge sind orange, gesuchte rot markiert.

Die Bestimmung der Molmasse von Polymeren ist mit verschiedenen Methoden, wie Gelpermeationschromatographie (GPC), Lichtstreuung oder Osmose möglich. Der spektroskopische Weg ist aber noch nicht vollständig aufgeklärt, bzw. nur ein paar Beispiele bekannt.

Auch die Lösungsviskosität bzw. die Grenzviskosität von Polymeren in Lösung kann durch Messungen mit Kapillar- oder Rotationsviskosimetern und anschließender Berechnung bestimmt werden. Dies ist ebenfalls noch nicht auf dem spektroskopischen Wege möglich.

Der Zusammenhang zwischen Molmasse und gelöstem Polymer ist über die Mark-Houwink-Gleichung gegeben. Wenn also Molmasse oder Grenzviskosität mittels Spektroskopie bestimmt werden können, kann in das jeweils andere umgerechnet werden.

Aus einer Polymerprobe wird unter Zerstörung, bzw. Veränderung der Probe, die Mooney-Viskosität bestimmt. Ein Zusammenhang zur Molmasse konnte für ein Copolymerisat, ebenso

wie für simulierte Prozessdaten eines Butadienkautschuks gefunden werden. Jedoch lassen sich beide Beispiele nicht verallgemeinern.

Es stellt sich daher die Frage, ob die Einzelbeispiele, die anhand von Spektren Voraussagen zu Mooney-Viskosität und Molmasse treffen konnten, reproduziert werden können. Sofern dies möglich ist, ist weiterhin zu klären aus welchem Grund eine Korrelation besteht. Lassen sich die gefundenen Ergebnisse dann auch auf andere Polymere übertragen? Welche Form der Spektroskopie ist die geeignetste und weshalb?

2 Zielsetzung und Vorgehen der Arbeit

Es soll geklärt werden, ob und wo genau der Zusammenhang zwischen den molekularen Eigenschaften, wie z.B. der Molmasse sowie der Viskosität und den schwingungsspektroskopischen Eigenschaften von Polymeren besteht. Es sollen systematische Untersuchungen an ausgewählten Kautschuken wie Naturkautschuk, Nitril-Butadien-Kautschuk, Ethylen-Propylen-Dien-Kautschuk (EPDM) oder Polyisopren unter Variation der Molmassen und der Viskosität durchgeführt werden. Die unterschiedlichen Molmassen des Kautschuks sollen mit Ergebnissen von spektroskopischen Messungen, insbesondere IR, NIR und Raman, korreliert und unter quantitativen Aspekten ausgewertet werden. Außerdem ist zu prüfen, ob mit dieser berührungslosen, spektroskopischen Analytik eine Qualitätsüberwachung bei der Synthese der Polymere mit ausreichender Selektivität und Richtigkeit als Online-Methode möglich ist.

Um der Frage nachzukommen, wo genau die Abhängigkeiten der Spektren zur Molmasse bzw. in einem zweiten Schritt zur Mooney-Viskosität sind, werden zunächst Modellsubstanzen untersucht. Am plausibelsten scheint die Auswahl einer homologen Reihe der Alkane, deren Molmassen man definiert auswählen kann. Ein solches Modell soll gründlich untersucht und die Veränderungen im Spektrum bei unterschiedlicher Molmasse ausgewertet werden.

Die gefundenen Unterschiede sollen in einem nächsten Schritt auf standardisierte Polymere übertragen werden. Dafür kommen besonders gut definierte Polymere, zum Beispiel solche, die zur Kalibrierung von GPC-Geräten verwendet werden, in Frage.

Durch Modifizierung der Polymere sind die Ergebnisse anschließend zu validieren. Hierzu sollen deuterierte Polystyrole kleiner Molmassen polymerisiert werden. Die veränderte Endgruppe sollte eine deutliche Verschiebung der Schwingung zur Folge haben. Sollte die spektroskopische Untersuchung ergeben, dass eine zuvor erstellte Methode, zur Korrelation mit der Molmasse bei normalen Polystyrolen, auch hier gute Ergebnisse liefert, wäre die Endgruppe nicht für die Korrelation verantwortlich.

Auch Polyisopren (Naturkautschuk) wird durch Mastikation auf unterschiedliche Molmassen eingestellt und die Endgruppe dabei durch Luftoxidation verändert. Auch bei diesem System soll der Einfluss der Endgruppe bestimmt werden. Anschließend sollen die Ergebnisse, auf Untersuchungen an handelsüblichen Polymeren wie Nitrilkautschuk, übertragen werden. Auch die Anwendbarkeit für EPDM soll geprüft werden. Hier ist im Speziellen die Verwendung des IR anstelle des NIR ein Ziel, da diese Technik in der Praxis bereits für die Bestimmung des Ethylengehalts verwendet wird.

3 Theoretische Grundlagen

Die theoretischen Grundlagen sollen einen kurzen Einblick in die für diese Arbeit nötige Polymerchemie und -physik geben. Dies geschieht in den Kapiteln *Allgemeines zu Polymeren*, *Herstellung von Polymeren*, *Molmassen von Polymeren*, *Polymere in Lösung*, *Viskosität von Polymeren* sowie *Verwendete Polymere* näher eingegangen. Anschließend wird ein Einblick in die Schwingungsspektroskopie und deren theoretischen Grundlagen gegeben. Im Teil *Statistische Auswertemethoden* soll dann in Kürze ein Einblick in die Spektrenverarbeitung und Chemometrie gegeben werden. Die Informationen sind aus verschiedenen Lehrbüchern zusammengetragen.

3.1 Polymere

Polymere (griech. *poly* = viel, *meros* = Teil) wie Baumwolle (erste Erwähnung 5000 v. Chr.), Seide (3000 v. Chr.) und Bitumen (Schellack, 2000 v. Chr.) sind Stoffe aus vielfach chemisch verbundenen Monomeren.^[33] Das Gebiet der Polymerchemie entstand erst im 19. Jahrhundert und ist maßgeblich von Wissenschaftlern wie Staudinger mitbestimmt worden. Charles Nelson Goodyear wandelte 1839 den Kautschuk, der physikalisch gesehen eine Flüssigkeit ist, mit Schwefel zu einem elastischen Material, den Gummi, um, woraufhin die ersten Patente angemeldet wurden.^[34] Ab 1920 wurde von Staudinger die Theorie vertreten und bewiesen, dass Polymere Makromoleküle sind. Dieser erhielt „für seine Entdeckungen auf dem Gebiet der makromolekularen Chemie“ 1953 den Nobelpreis.^[35,36] Ab diesem Zeitpunkt bildete sich eine breite Wissenschaftssparte aus, deren Kernfragen sich, neben der Entwicklung und Optimierung von Polymerisationstechniken und -verfahren, fast immer mit der Charakterisierung befassen.

3.1.1 Allgemeines zu Polymeren

Grundsätzlich lassen sich Polymere durch die Art der zu Grunde liegenden chemischen Reaktion bei der Synthese, der Polyaddition, Polykondensation und Kettenpolymerisation, unterscheiden. Sie werden zusätzlich nach ihren physikalischen Eigenschaften als Thermoplast, Duroplast und Elastomer eingeteilt. Thermoplaste sind bei Raumtemperatur hart, können aber

in einen bestimmten Temperaturbereich durch Schmelzen der in hohem Maße kristallinen Anteile verformt werden. In der Regel liegt der Glaspunkt und Schmelzpunkt oberhalb der Gebrauchstemperatur. Duroplaste sind feste, nicht verformbare, hochvernetzte Kunststoffe, ganz im Gegenteil zu Elastomeren, die als gummielastisch beschrieben werden und aus weitmaschig vernetztem Kautschuk bestehen. Der Glaspunkt von Kautschuk liegt im Unterschied zu Kunststoffen in der Regel weit unter der Gebrauchstemperatur, und weist überwiegend amorphe Strukturen auf.

In dieser Arbeit wird der Rohstoff Kautschuk betrachtet. Entsprechend ist Kautschuk gemäß DIN 53501^[37], als ein noch nicht vernetztes (vulkanisierbares) Polymer mit gummielastischen Eigenschaften in bestimmten Temperaturbereichen definiert.^[38] Man unterscheidet den *Naturkautschuk*, der in Form von Latex - eine wässrige Emulsion von Polyisopren - aus der Rinde der sogenannten Kautschukbäume (*hevea brasiliensis*) gewonnen und dann weiterverarbeitet wird und den künstlich hergestellten *Synthesekautschuk*.^[39]

Naturkautschuk, *cis*-1,4-Polyisopren, ist ein Polyterpen bestehend aus vielen Isopren Einheiten (Monomeren). Es gibt verschiedene Möglichkeiten den Milchsaft des Kautschukbaums zu fertigem Naturkautschuk durch Koagulations- und Konservierungsverfahren zu verarbeiten, was letztendlich in unterschiedlichen Qualitäten resultiert. Qualitätsstandards für diese Kautschuke, die nicht nur die Reinheit (möglichst helle Farbe), wie sie für die weiterverarbeitende Industrie mit Lebensmittelkontakt nötig ist, sondern auch die chemische Zusammensetzung und physikalischen Eigenschaften berücksichtigen, bzw. angeben, sind daher unumgänglich. Zum *Technical Specified Rubber* gehört daher jeweils ein Analysenzertifikat mit Schmutz- und Stickstoffgehalt, extrahierbaren Stoffen, flüchtigen Bestandteilen, dem Fließverhalten und der Plastizität.^[40]

Die Vielfalt der synthetischen Kautschuke reicht von Homopolymeren (nur ein Monomer Typ), wie z. B. Polyisopren, bis zu Copolymeren, wie Nitril-Butadien-Kautschuk (NBR), Styrol-Butadien-Kautschuk (SBR) und Ethylen-Propylen-Dien-Monomer Kautschuk (EPDM). Butadien ist häufig eines der Monomere, da es das einfachste, zudem konjugierte Dien ist.^[41] Die meisten dieser Kautschuke werden in Lösung oder Emulsion aus ungesättigten Kohlenwasserstoffen hergestellt, die aus gecracktem Erdöl stammen. Im Fall der Lösungspolymerisation werden durch Ausfällen und Trocknung kleine Krümel (*Crumbs*) aus der hochviskosen Kautschuklösung (*Cement*) gewonnen, die dann zu Ballen gepresst werden.^[38] Im Fall von Emulsionen (Latex) wird das Polymer aus dem Latex koaguliert und anschließend getrocknet.

Das Einhalten von zunehmend höheren Qualitätsstandards wird für Produzenten immer wichtiger und muss entsprechend geprüft werden. Die Molmasse, meist mit Gelpermeationschromatographie (GPC) bestimmt, kann nur mit hohem Aufwand sehr genau ermittelt werden. Da sie allein aber nicht der entscheidende Parameter für die weiterverarbeitende Industrie ist, wird meist die Mooney-Viskosität gemessen und für den Kunden angegeben. Dieser Wert orientiert sich am Fließverhalten des Kautschuks bei erhöhter Temperatur, welches wichtig für spätere Mischungen und die Weiterverarbeitung, zum Beispiel in Extrudern, ist. Eine weitere bedeutende Eigenschaft von Polymeren ist die Glasumwandlungstemperatur -auch Glas-temperatur- und Schmelztemperatur, T_g und T_m . Der Glasübergang gibt an, ab welcher Temperatur eine unterkühlte Flüssigkeit aus dem viskoelastischen in den amorphen Zustand übergeht (flüssig \rightarrow fest). Beispielhaft ist dieses Verhalten in Abb. 3-1 dargestellt. Der Glaszustand kommt vorwiegend bei Polymeren vor, die kaum oder nicht kristallisieren (amorph sind). Die Glastemperatur wird häufig auch als die Temperatur beschrieben, bei der alle Substanzen den gleichen Anteil an freiem Volumen aufweisen.^[42]

Die Beweglichkeit der Ketten wird bei sinkender Temperatur eingeschränkt und friert bei der Glasübergangstemperatur ein, wobei das freie Volumen abnimmt, ohne dass sich an der Struktur etwas ändert. Glas kann somit als erstarrte Schmelze charakterisiert werden.^[43]

Substituenten in den Struktureinheiten können den Glasübergangspunkt beeinflussen. Polare Gruppen erhöhen dabei, durch intermolekulare Wechselwirkungen der Polymerketten bzw. deren Segmente.^[44]

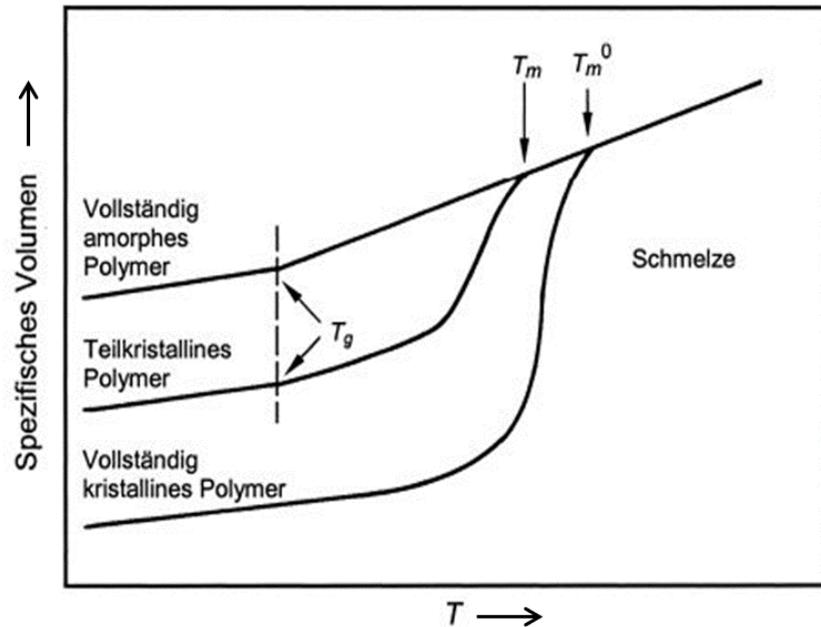


Abb. 3-1: Auftragung des spezifischen Volumens verschiedener Polymertypen gegen die Temperatur.^[45]

Zu den, die Eigenschaften der Polymere bestimmenden Parametern zählen neben der Molmasse, der Mooney-Viskosität und der Glasübergangstemperatur auch die Zusammensetzung und Taktizität. Beimischungen wie Öl, Restfeuchte und Stabilisator werden auf den Zertifikaten ebenfalls mit angegeben.

Die Aktualität und das Forschungsbewusstsein für Synthesekautschuk sind in der Industrie zu sehen. Bei einem Hersteller benennt man eine Sparte als *High Performance Elastomers* und meint damit unter Anderem verbesserte Eigenschaften, die durch Modifikation in der Synthese (Polymerisation) erreicht werden. Der geringere Rollwiderstand optimiert den Benzinverbrauch, weshalb man von grünen Reifen bzw. grüner Mobilität spricht.^[46]

3.1.2 Herstellung von Polymeren

Bei der Herstellung von Polymeren kann man zwei Arten unterscheiden. Zum einen Stufenwachstumsreaktionen, zu denen Polykondensation und Polyaddition zählen. Andererseits radikalisch, an- und kationisch, sowie koordinativ ablaufende Kettenwachstumsreaktionen. In dieser Arbeit geht es hauptsächlich um Polymere, die ionisch polymerisiert wurden, daher wird diese Form der Polymerisation im Nachfolgenden näher erläutert.

Anionische Polymerisationen werden durch Basen und Lewis-Basen wie Butyllithium initiiert, Abb. 3-2. Sie werden zumeist in polaren Lösungsmitteln, wie zum Beispiel Tetrahydro-

furan, durchgeführt. Mit Hilfe der Polarität des Lösungsmittels kann die Mikrostruktur der Polymere z.B. hinsichtlich der Ausbildung von Vinylgruppen bei der Polybutadien und insbesondere der Styrolbutadiencopolymersynthese gesteuert werden kann. Bei einem Ether als Lösungsmittel, der zwei möglichen Koordinationsstellen besitzt, wird das Gegenion, häufig Li^+ , so koordiniert, dass im Fall des Butadiens aus sterischen Gründen eine 1,2-Insertion stattfindet und somit eine Vinylgruppe entsteht. In unpolaren Lösungsmitteln findet hingegen keine bzw. wenig Stereokontrolle statt.^[47]

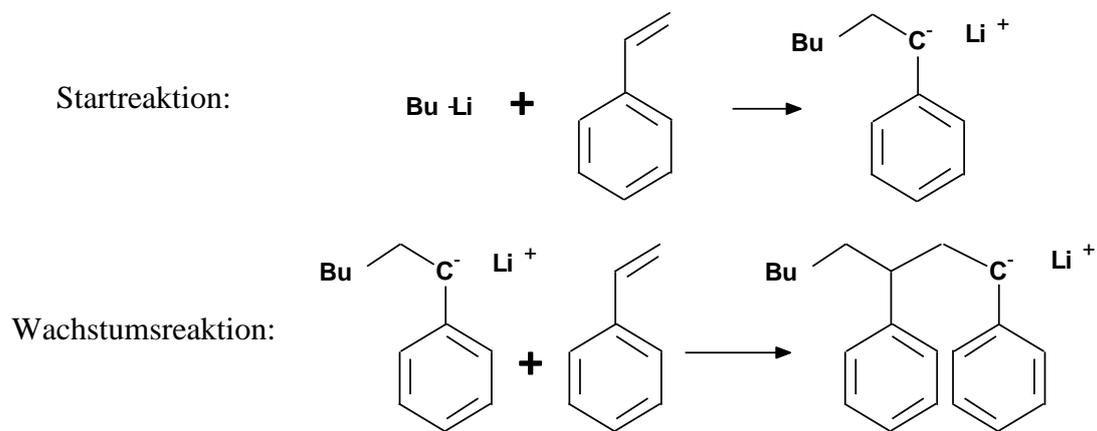


Abb. 3-2: Polymerisation von Styrol mit Butyllithium unterteilt in Start- und Wachstumsreaktion.

Bei der Startreaktion wird ein Carbanion gebildet, sofern dieses stabilisiert vorliegen kann, wie z.B. bei Styrol. Die Startreaktion geht dabei so schnell von statten, dass sofort aller Initiator verbraucht wird. Diese Art der Polymerisation wird auch „lebend“ genannt, da ein Kettenwachstum ohne Abbruchs- oder Übertragungsreaktionen stattfinden kann.^[48] Bei der Wachstumsreaktion wird nach und nach ein Monermolekül an das anionische Ende (Carbanion) angelagert. Im Beispiel des Polystyrols wird am elektrophilen α -Kohlenstoff (CH-Gruppe) das neue Anion gebildet.

Die Wachstumsreaktion findet statt, bis kein Monomer mehr vorhanden ist, dann bleibt das Carbanion erhalten. Um eine schmale Molmassenverteilung zu erreichen, sollte Monomer im Überschuss vorhanden sein und die Reaktion bereits vor dem Verbrauch gestoppt werden. Dann ist die Wahrscheinlichkeit am größten, dass alle Carbanionen wegen des Überschusses an Monomer gleich häufig mit diesen zusammenstoßen und die Ketten gleichmäßig wachsen. Die Reaktion endet erst, wenn ein Stoppreagenz, wie Methanol zugegeben wird. Dann entsteht Lithiummethanolat und das Carbanion wird gesättigt. Blockpolymere können gezielt

hergestellt werden, indem sukzessive je nur ein Monomertyp des beabsichtigten Copolymeren zugegeben wird.

3.1.2.1 Alterung von Polymeren

Das Polymer kann sich durch Luftsauerstoff, Licht und Wärme in der Struktur irreversibel verändern, auch Alterung genannt. Dabei können Ketten vom Polymer gespalten werden, aber auch Vernetzung oder Oxidation ist möglich.

Die Radikalbildung erfolgt am Polymer beispielsweise durch Scherung bei der Verarbeitung oder durch Licht. Unmittelbar danach wird Luftsauerstoff in der Triplett-Form (diradikalisch) addiert. In Abb. 3-3 ist der so genannte Autooxidationskreislauf gezeigt.^[49]

Hier wird deutlich, dass die Reaktion, einmal gestartet, selbstständig weiter läuft, da auch das Hydroperoxid wieder zerfällt und somit, so lange wie ausreichend Polymer und Sauerstoff zur Verfügung steht immer wieder neu oxidiert werden kann. Der entscheidende Schritt ist die H• Abstraktion an einer elektronisch begünstigten Position wie z.B. an der Allylstellung bei Polydienen.^[50]

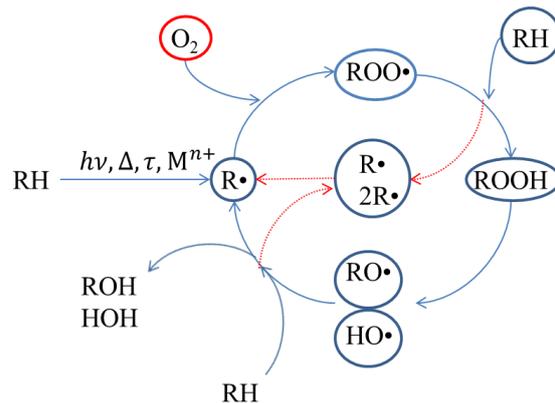


Abb. 3-3: Autooxidationskreislauf nach Zweifel.

Ebenso ist es möglich, dass das entstandene Radikal $R\cdot$ mit einer in der Polymerkette vorhandenen Doppelbindung direkt reagiert, was der seltenste Fall ist. Dabei kann es zu inter- und intramolekularen Vernetzungsstellen durch die Rekombination von Makroradikalen kommen, was die Eigenschaften des Polymeren wesentlich verändert. Neben der thermischen, thermooxidativen, photochemischen und der Alterung durch energiereiche Strahlung, altert ein Polymer auch durch mechanische Belastung.^[51]

3.1.2.2 Stabilisierung von Polymeren und weitere Zusätze

Um der unkontrollierten Vernetzung oder auch der Oxidation entgegen zu wirken, werden Antioxidantien und Hitzestabilisatoren nach der Polymerisation, aber noch im Herstellungsprozess, beigemischt. Dabei werden vorwiegend Protonen-Donatoren und Radikalfänger eingesetzt, die bei Start der Autooxidation die Radikale abfangen und somit den Kreislauf unter-

brechen. Die Antioxidantien, häufig sterisch gehinderte Phenole oder Amine, werden dabei verbraucht und stehen danach nicht mehr zur Verfügung.

Durch Kombinationen von Zusätzen, so genannten Costabilisatoren, kann eine deutlich bessere Stabilität gegenüber Alterung des Polymers festgestellt werden. Phosphitester, und Thioether sorgen dafür, dass entstehende Hydroperoxide durch Reduktion zu Alkohol werden und entziehen diese unter Eigenverbrauch ebenfalls der Autooxidation. Es entstehen Additionsprodukte aus Polymer und Stabilisatoren bzw. aus Stabilisatoren und Spaltprodukten des Polymeren.

Als mögliche Lichtschutzmittel werden z.B. Hydroxybenzophenone oder Zimtsäureester verwendet, die UV-Strahlung absorbieren und in Wärme umwandeln. Auch möglich sind „Quencher“, die Lichtenergie angeregter Moleküle ableiten. Die Verwendung dieser meist metallorganischen Nickel Verbindungen ist aber eher selten.^[52]

Den Herstellern von Polymeren stehen die verschiedensten Möglichkeiten zur Verfügung, entsprechend den Anforderungen der Kunden Polymere zu stabilisieren. Dabei kann es zu gewünschten Reaktionen zwischen den Additiven kommen, bzw. diese können andere Eigenschaften, wie die Viskosität, verändern.

Sonstige Zusätze, die häufig Polymere beigemischt werden, sind Pigmente, Stearate und Ruß.

3.1.3 Molmassen von Polymeren

Bei der Polymerisation verbinden sich die Monomere zu langen Ketten. Dabei können aus kinetischen Gründen unterschiedlich lange Ketten entstehen. Die Verteilung dieser unterschiedlichen Molmassen gibt man mit verschiedenen Mittelwerten an.

Es kann das Zahlenmittel M_n (1), Gewichtsmittel M_w (2), Zentrifugemittel M_z und Viskositätsmittel M_η (3) des Molekulargewichts angegeben werden. Dabei gilt, wie in Abb. 3-4 zu erkennen, dass $M_n < M_\eta < M_w < M_z$ ist.

x_i sei der Molenbruch der Moleküle mit Länge i und beschreibt das Verhältnis der Zahl der Moleküle N_i der Länge i zur Gesamtzahl der Moleküle N , siehe Gleichung (1).

$$M_n = \sum x_i M_i = \frac{\sum N_i M_i}{\sum N_i} \quad \text{mit} \quad x_i = \frac{N_i}{N} \quad \text{und} \quad N = \sum N_i \quad (1)$$

Der Gewichtsbruch w_i beschreibt das Verhältnis des Gewichts zur Gesamtmasse.

$$M_w = \sum w_i M_i = \frac{\sum N_i M_i^2}{\sum N_i M_i} \quad \text{mit} \quad w_i = \frac{N_i M_i}{\sum N_i M_i} \quad (2)$$

Das Zentrifugemittel hat in dieser Arbeit keine große Bedeutung und wird deshalb nicht weiter aufgeführt. Für das Viskositätsmittel benötigt man den per Grenzviskosität, Kapitel 3.1.5, bestimmten oder aus der Literatur bekannten Exponenten α .

$$M_\eta = \left(\frac{\sum w_i M_i^\alpha}{\sum w_i} \right)^{\frac{1}{\alpha}} \quad (3)$$

Die Dispersität (D) oder auch der Polydispersitätsindex (PDI) gibt an, wie homogen eine Probe ist, bzw. übertragen auf Abb. 3-4, wie eng die Verteilung der Molmassen ist, Gleichung (4).

$$\text{PDI} = D = \frac{M_w}{M_n} \quad (4)$$

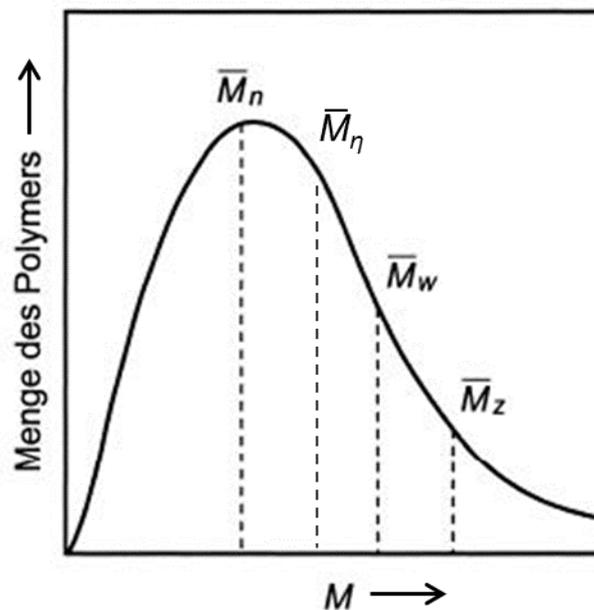


Abb. 3-4: Beispiel für eine Molmassenverteilung eines synthetischen Polymers^[53].

3.1.3.1 Bestimmung der Molmasse durch direkte Verfahren

Die direkte und absolute Bestimmung der Molmasse ist nur sehr umständlich und zeitintensiv durch Lichtstreuung bzw. Massenspektroskopie möglich. Auch die Osmometrie oder die Bestimmung per Ultrazentrifuge, sowie die Bestimmung der Endgruppen (für lineare Polymere mit besonderen, nicht aliphatischen Endgruppen) mit anderen Methoden wie NMR- oder IR-Spektroskopie, sind aufwendig und nur für bestimmte Molmassenbereiche, bzw. bestimmte Polymere mit bekannten Strukturen möglich.

Lichtstreuung: Bei der Lichtstreuung kann das Gewichtsmittel M_w in Polymerlösungen bestimmt werden. Dieses wird durch Streuung am Partikel, dessen Größe durch das hydrodynamische Volumen gegeben ist, bestimmt, wobei die Intensität winkelabhängig gemessen wird. Dies geschieht durch Ermittlung der reduzierten Streuintensität R_θ , auch genannt Rayleigh-Verhältnis. Diese Differenz von Lösungsmittel und Polymerlösung kann vereinfacht angegeben werden als $R_\theta = KcM$. Für sehr verdünnte Lösungen gilt Gleichung (5) mit der Definition des Gewichtsmittels aus (2), bei der alle konstanten Faktoren als K zusammengefasst wurden.

$$\frac{Kc}{R_\theta} = \frac{1}{M_w} \quad \text{mit} \quad K = \frac{4\pi^2 v_0^2}{\lambda^4 N_A} \left(\frac{dn}{dc} \right)^2 \quad (5)$$

Dabei ist n der Brechungsindex und c die Konzentration. Bei Polymermolekülen, die größer als $1/20$ der Wellenlänge sind muss ein Partikelstrefaktor P eingeführt werden, wie in (6) geschehen.

$$\frac{Kc}{R_\theta} = \frac{1}{M_w P(\theta)} \quad \text{mit} \quad P(\theta)^{-1} = 1 + \frac{16\pi^2 \langle s^2 \rangle}{3(\lambda/n_0)^2} \sin^2 \frac{\theta}{2} \quad (6)$$

Bei so großen Partikeln muss das Quadrat des mittleren Trägheitsvolumens $\langle s^2 \rangle$ aus Kapitel 3.1.4 mit berücksichtigt werden.

Mit einer doppelten Extrapolation, $\frac{Kc}{R_\theta}$ gegen c und gegen $\sin^2 \frac{\theta}{2}$, dem Zimm-Plott (Abb. 3-5), kann auch bei größeren Molekülen und nicht idealen Verhältnissen $1/M_w$ bestimmt werden.^[54]

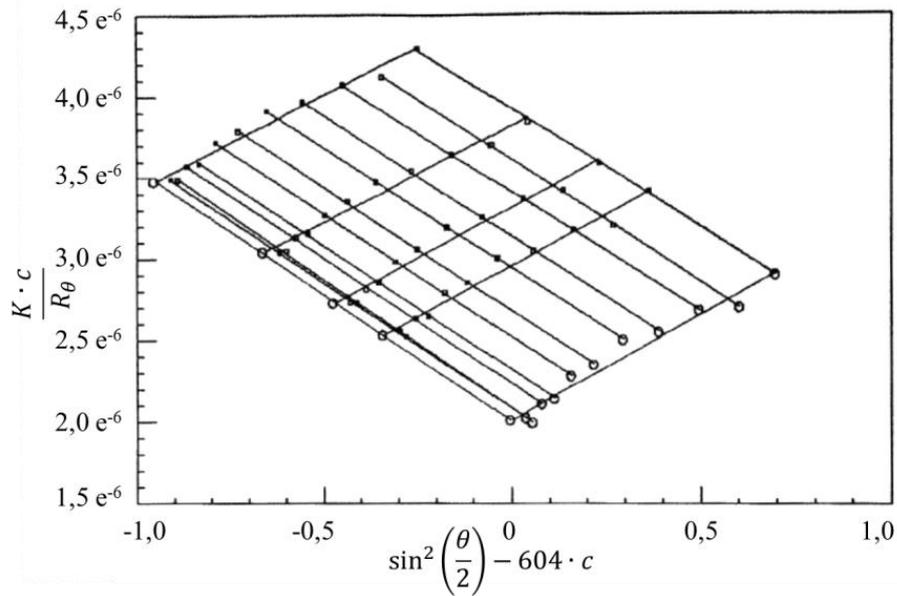


Abb. 3-5: Zimm-Plot von Polystyrol (nach einem Analysenzertifikat von Polystyrol^[55]).

MALDI-TOF: Ein weiteres direktes Verfahren ist die *Matrix unterstützte Laser Desorption/Ionisation* (MALDI = matrix assisted laser desorption/ionization) gekoppelt mit einer anschließenden *Massenspektroskopie*, die die Flugzeit der Ionen analysiert (TOF = time of flight). Bei dieser Methode wird das Polymer durch Laserbeschuss aus einer niedermolekularen Matrix idealer Weise unzerstört verdampft und anschließend im elektrischen Feld beschleunigt, siehe Abb. 3-6. Der Elektronenvervielfacher detektiert die Ionen pro Zeit und der Computer generiert ein Spektrum, welches die relativen Intensitäten der verschiedenen Molmassen angibt. Im Normalfall erhält man eine Verteilung ähnlich der GPC und kann aus ihr M_w und M_n bestimmen.

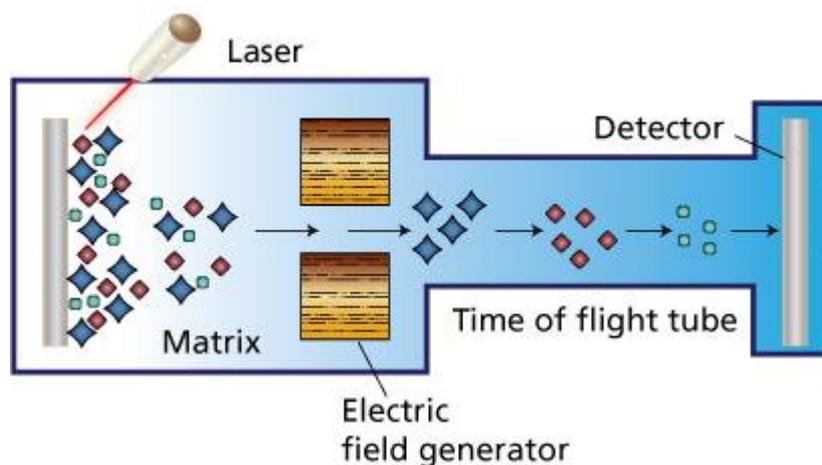


Abb. 3-6: Schema der MALDI TOF Analyse (von Sigma Aldrich).^[56]

3.1.3.2 Bestimmung der Molmasse mittels indirekter Verfahren

Durch Bestimmung der Viskosität von Polymerlösungen und deren Korrelation zur Molmasse ist es möglich die Molmasse zu bestimmen. Dieser Zusammenhang wird im Kapitel 3.1.5 zur Viskosität näher erklärt.

Gelpermeationschromatographie: Ein weiteres in dieser Arbeit verwendetes Verfahren zur Bestimmung der Molmasse von Polymeren ist die Gelpermeationschromatographie (GPC).

Dabei handelt es sich um eine Trennung des Polymers in einer Säule, die mit „porösem Gel“ gefüllt ist (stationäre Phase aus nichtlöslichen Polymerpartikeln). Die Polymerlösung (mobile Phase) durchfließt die Säule, siehe Abb. 3-7. Dabei dringen die kleinen Moleküle der Lösung aufgrund der Diffusion in die Kanäle und Poren der stationären Phase ein. Dadurch bewegen sich die großen Partikel schneller durch die Säule, da sie nicht in die Phase eindringen können. Entscheidend für die Auftrennung ist aber nicht die Molmasse, sondern vielmehr der *hydrodynamische*

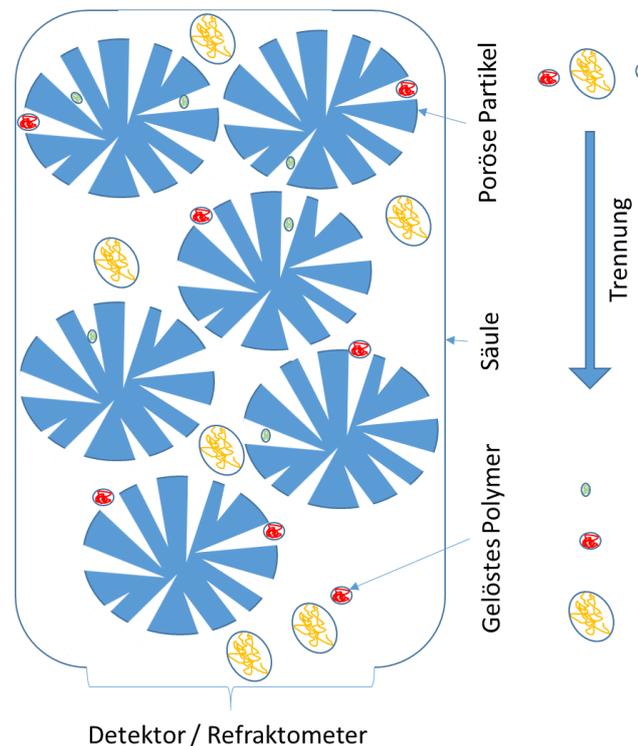


Abb. 3-7: Schema der Größentrennung an einer Säule. Kleine Partikel (grün) dringen in die stationäre Phase ein, brauchen daher länger bis sie die Säule durchquert haben und zum Detektor gelangen.

Radius der gelösten Moleküle, Kapitel 3.1.4. Wegen der unterschiedlichen Durchflusszeiten der Partikel kann, für den Fall des RI Detektors, der im Eluat bestimmte Brechungsindex (\sim Konzentration) gegen das Volumen aufgetragen werden, a) in Abb. 3-8. Die dadurch erhaltene Elutionskurve ist aber nutzlos, solange keine Kalibration mit einem Polymer bekannter und enger Molmassenverteilung stattgefunden hat, b). Erst mit einer solchen Eichkurve kann man aus dem Elutionsvolumen V_e die Molmasse nach $\log M = a - bV_e$ bestimmen, wobei a und b Konstanten sind. Aus der Verteilungskurve, c) Abb. 3-8, kann M_w und M_n ermittelt werden. Das allgemeine Vorgehen bei einer Bestimmung mit dem Lösungsmittel Tetrahydro-

furan, wie es bei den hier durchgeführten Arbeiten verwendet wurde, beschreibt DIN 55672-1^[57].

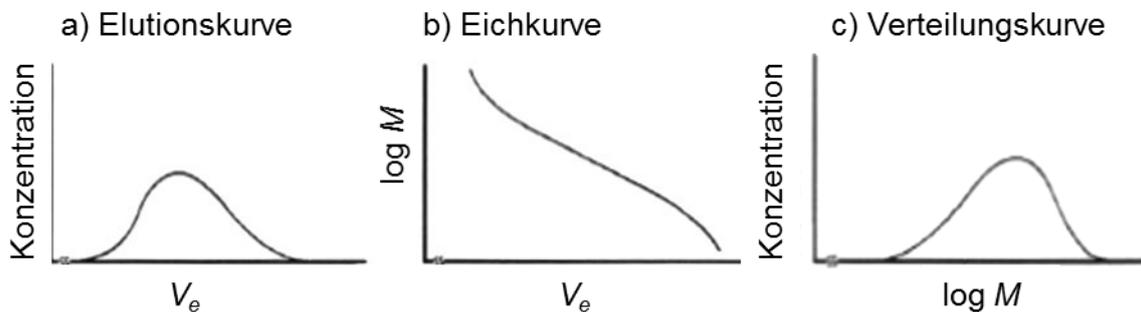


Abb. 3-8: GPC-Elutionskurve (a) und die Umwandlung durch die Eichkurve (b) zur Verteilungskurve (c) (nach Tieke^[58]).

3.1.4 Polymere in Lösung

Für die Beschreibung von Polymerketten in Lösung nimmt man zunächst eine ideal gelöste frei drehbare Kette ohne jegliche Behinderung an.

Allgemein gilt für die maximale Länge unter Berücksichtigung eines gesetzten festen Bindungswinkels von θ , dass $l_{max} = nl \cdot \sin \frac{\theta}{2}$ ist, der Anzahl der Bindungen n multipliziert mit dem Abstand l und dem Sinus des halben Bindungswinkels, siehe auch Abb. 3-9.

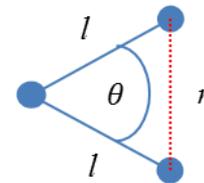


Abb. 3-9: Trimer zur Erklärung der Kettenenden Abstände.

Weiterhin lässt sich der mittlere Kettenabstand $\sqrt{\langle r^2 \rangle}$ für eine kurze Kette angeben als $r^2 = 2l^2(1 - \cos \theta)$. Bei der Mittelung wird für die gleich wahrscheinlichen Winkel $\langle \cos \theta \rangle = 0$ und somit $\langle r^2 \rangle = 2l^2$. Betrachtet man eine Kette mit n -Segmenten, so folgt $\langle r^2 \rangle = nl^2$, Abb. 3-10.

Der mittlere Trägheitsradius $\sqrt{\langle s^2 \rangle}$ wird eingeführt als der mittlere Abstand aller Kettenglieder vom Kettenschwerpunkt.

Es gilt dann $\sqrt{\langle r^2 \rangle} = 6 \cdot \sqrt{\langle s^2 \rangle}$, dieses $\langle s^2 \rangle$ kann per Lichtstreuung bestimmt werden, siehe Kapitel 3.1.3.1.

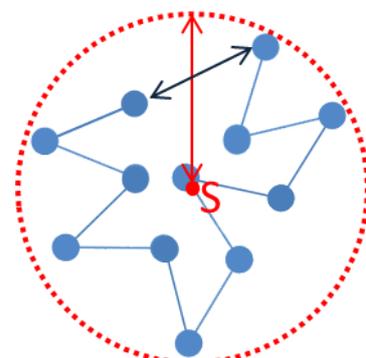


Abb. 3-10: Skizze einer Polymerkette in einem Knäuel mit Schwerpunkt S und dem Ende-zu-Ende-Abstand.

Hydrodynamischer Radius: Der hydrodynamische Radius, R_h , auch als Stokes Radius bekannt, ist der angenommene Radius

eines gelösten Partikels, wenn dieser theoretisch als Kugel betrachtet wird. Er berechnet sich nach der Formel (7). Das Volumen dieser Kugel enthält dann nicht nur die tatsächlichen Atome, Moleküle oder deren Ketten, sondern auch die entsprechenden Lösungsmittelmoleküle, die durch elektrostatische Wechselwirkungen an diesen hängen. Die so genannte Solvathülle, also die Lösungsmittelmoleküle, die um die Kette anliegen, wird bei der Bewegung von Teilchen in der Lösung (Diffusion) mitbewegt, sodass man bei der Geschwindigkeitsbetrachtung die wesentlich größeren Radien in Kalkulationen einberechnen muss.

$$R_h = \frac{k_B T}{6\pi\eta_0 D} \quad (7)$$

R_h berücksichtigt die Boltzmann Konstante (k_B) multipliziert mit der Temperatur T . Außerdem geht die Viskosität des Lösungsmittels η_0 und der Diffusionskoeffizient D in die Berechnung ein.

Betrachtet man, anstatt der ideal gelösten einzelnen Polymerkette, mehrere Knäuel, so kann man verschiedene Phasen unterscheiden. Wie oben bereits beschrieben gibt es die ideal gelösten und verdünnten Polymere. Wird Lösungsmittel entfernt, die Polymerlösung also konzentrierter, rücken die einzelnen Knäuele näher zusammen. Ab einem gewissen Punkt, häufig als Überlappungskonzentration c^* bezeichnet, interagieren die Knäuele insofern, dass sie sich teilweise überlagern. Wird nun weiter konzentriert, beginnen diese sich zu verhaken und verschlingen. Diese kritische Konzentration wird als Verhakungskonzentration c_e beschrieben.^[59,60]

Die Überlappungskonzentration entspricht dabei etwa der reziproken Grenzviskosität, Gleichung (8).

$$c^* \approx \frac{1}{[\eta]} \quad (8)$$

Die Betrachtung von physikalischen Netzwerken soll in dieser Dissertation nur bedingt im Detail ausgeführt werden. Es gibt solche, die durch Coulombsche oder van der Waalsche Kräfte gebildet werden und solche, die durch Verschlingungen und Verhakungen entstehen. Beide Einflüsse sind besonders groß, wenn die Überlappungskonzentration überschritten und die Verhakung einsetzt. Daher wurden bei den Untersuchungen, die in dieser Arbeit durchgeführt wurden, hauptsächlich sehr verdünnte Lösungen verwendet, um diese Effekte zu umgehen. Beispiele für Überlappungskonzentrationen verschiedener Polymere sind aus der Literatur bekannt.^[61] Für Polystyrol mit einer Molmasse von 250.000 g/mol liegt sie bei 20 mg/ml. Bei einer Molmasse von 20.000 g/mol sind es sogar 86 mg/ml. Die Auftragung der Konzentrationen gegen die Molmasse ergibt den in Abb. 3-11 dargestellten Kurvenverlauf. Demnach

müssen für Polystyrol bei einer Molmasse von 1.000.000 g/mol die Konzentrationen für nicht verhakete Polymerknäuel unter 10 mg/ml liegen.

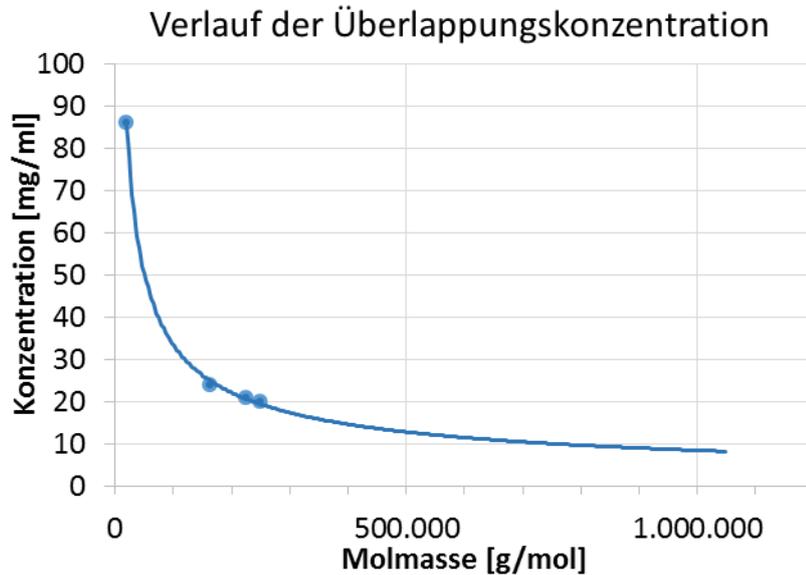


Abb. 3-11: Möglicher extrapoliertes Verlauf der Überlappungskonzentration bei Polystyrol aus vier Literaturwerten.

Zusammengefasst zeigt sich, dass der Abstand und die Isolation von 2 Polymermolekülen von der Konzentration, dem hydrodynamischen Radius und dem mittleren Kettenabstand bzw. dem Trägheitsradius R abhängig sind. Ist R groß, (hohe Molmasse) ist automatisch auch die Bedingung der verdünnten Lösung nur bei sehr kleinen Konzentrationen erfüllt.

3.1.5 Viskosität von Polymeren

Die Viskosität gibt die „Zähflüssigkeit“, also die innere Reibung eines strömenden Fluids, an. Dabei verhalten sich Stoffe ganz verschieden gegenüber Deformationen. Allen gemeinsam ist aber, dass sie teilweise viskos, teilweise elastisch reagieren.

Silikatglas besitzt im Vergleich zu Wasser (10^{-3} Pa·s) mit 10^{21} Pa·s eine sehr viel höhere Viskosität.^[62] Die in der Arbeit gemessenen Viskositäten von Polymerlösungen liegen zwischen 10^{-4} und 10^{-2} Pa·s.

Allgemein leitet sich der Viskositätskoeffizient η aus dem Impulsfluss \vec{j} zwischen parallelen Platten jeweils im Abstand z ab. Dabei bewegt sich die obere Platte mit der Geschwindigkeit v . Die Veränderung der Geschwindigkeit kann beschrieben werden durch die Scherrate q und die sich mit dem Viskositätskoeffizienten ergebende Scherspannung σ , (9).^[63]

$$\sigma = \eta \cdot \frac{dv}{dz} = \eta \cdot q \quad (9)$$

Die Viskosität von Polymeren in Lösungsmitteln ist abhängig vom Lösungsmittel, Art, Molmasse und Konzentration des Polymers, sowie der Temperatur.

Betrachtet man ein großes Polymerteilchen, welches über mehrere Platten verteilt ist, so kommt es wegen des Geschwindigkeitsgradienten zur Rotation dieses Teilchens. Dies beeinflusst die Viskosität bei idealen, meist sehr verdünnten Lösungen, die newtonsches Verhalten aufweisen, nicht. Die Viskosität ist in diesem Fall unabhängig von der Scherrate. Beim nicht newtonschen Verhalten bei konzentrierten Lösungen oder einer hohen Scherrate (strukturviskose Flüssigkeiten) ist die Viskosität eine Funktion von σ und q und somit aus der Auftragung nicht mehr direkt ablesbar.

Grundlegend für alle Kapillarviskosimeter ist die Hagen-Poiseuille'sche Gleichung (10)

$$\eta = \frac{\pi r^4 p t}{8 l V} \quad (10)$$

Hierbei ist r der Durchmesser, l die Länge der Kapillaren, p gibt den Druck in Pascal, V/t das Flüssigkeitsvolumen an, welches pro Zeiteinheit durch die Kapillare strömt.

Mit Hilfe der Viskosität des Lösungsmittels η_0 kann die von der Konzentration unabhängige Grenzviskositätszahl bestimmt werden, Gleichung (11), die oftmals als Staudinger Index oder intrinsische Viskosität bezeichnet wird.

$$[\eta] = \lim_{c \rightarrow 0} \frac{\eta_{sp}}{c} = \lim_{c \rightarrow 0} \frac{\ln \eta_{rel}}{c} \quad (11)$$

$$\text{mit } \eta_{sp} = \frac{\eta - \eta_0}{\eta_0} = \eta_{rel} - 1$$

Die Bestimmung erfolgt durch grafische Auftragung und Extrapolation, sowie der rechnerischen Regression. In dieser Arbeit wird die in der Literatur übliche Auftragung nach Huggins (12) verwendet.^[64]

$$\frac{\eta_{sp}}{c} = [\eta] + K_H [\eta]^2 c \quad (12)$$

Über den Zusammenhang durch die Mark-Houwink-Gleichung (13) kann mit Hilfe von kalibrierten Systemen aus der Grenzviskositätszahl das Viskositätsmittel des Molgewichts eines

Polymere bestimmt werden. Die Konstanten K und α sind abhängig von Polymertyp, Lösungsmittel, Temperatur und Viskosimeter.

$$[\eta] = KM_{\eta}^{\alpha} \quad (13)$$

Dazu trägt man die Grenzviskosität doppellogarithmisch gegen die Molmasse auf und kann per Regression α direkt als Steigung ablesen bzw. berechnen. Die Konstante K kann durch entlogarithmieren des Achsenabschnitts bestimmt werden. Durch umstellen erhält man eine Formel zur Bestimmung der Molmasse aus Konstanten und der Grenzviskosität, (14).

$$M_{\eta} = \sqrt[\alpha]{\frac{[\eta]}{K}} \quad \text{und} \quad \Delta M_{\eta} = \frac{M_{\eta}}{\alpha} \cdot \frac{\Delta[\eta]}{[\eta]} \quad (14)$$

Bei der Bestimmung der Molmasse aus der Viskosität bleibt aber eine gewisse Vorsicht geboten, da die Beziehung eigentlich nur für monodisperse Polymere gilt. Des Weiteren kann die Beziehung nur nach vorherigem Kalibrieren des Systems verwendet werden, also nach der Bestimmung der Konstanten K und α . Zur Kalibration werden Polymerstandards benötigt, deren Molmassen möglichst genau definiert und eng verteilt sind.

Die Grenzviskosität von Polyisobuten wurde schon häufiger experimentell bestimmt. Die ermittelten Konstanten variieren dabei sehr. Neben Ubbelohde Viskosimetern wurden auch selbst gebaute Viskosimeter zur Bestimmung der Mark-Houwink Parameter verwendet, was ebenso Einflüsse auf die Ergebnisse hat, wie Temperatur und das Lösungsmittel. In Abb. 3-12 sind verschiedene Werte für Polyisobuten aus der Literatur^[65] aufgetragen. Dabei gibt es sowohl Schwankungen durch das Lösungsmittel als auch systematische Veränderung bei Temperaturgradienten. In Toluol gelöst fällt K für Polyisobuten von 0,04 zu 0,01 ml/mg, wohingegen α von 0,58 auf 0,72 steigt. Bei 30°C und den verschiedenen Lösungsmitteln gibt es ebenfalls Varianzen von 0,02 bis 0,06 ml/mg für K und 0,55 bis 0,7 für α .

Beispiele sind Abb. 3-12 gezeigt.

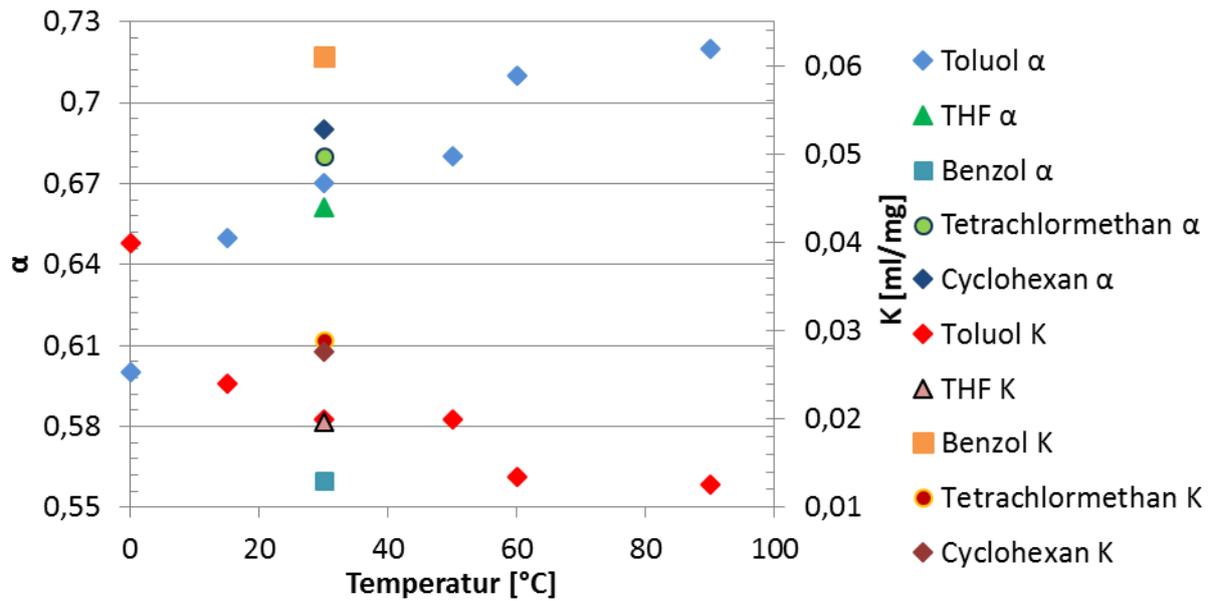


Abb. 3-12: Einfluss der Temperatur und des Lösungsmittels auf die Konstanten K und α der Mark-Houwink-Gleichung für das Beispiel Polyisobuten.

Die Faktoren K und α zur Bestimmung der Molmassen nach der Mark-Houwink-Gleichung finden sich in Online Datenbanken^[65] und in Büchern wie dem „Polymer Handbook“^[66].

Mooney-Viskosität: Die Mooney-Viskosität ist eine in Scherung gemessene Viskosität und wird über einen standardisierten Schnelltest der Fließeigenschaften bei geringer Schergeschwindigkeit am festen Kautschuk ermittelt. Die DIN 53523^[67] gibt vor, wie eine Mooney Messung (z.B. ML 1+4/100°C) durchzuführen ist. In Abb. 3-13 ist schematisch der Kern der Mooney Messung dargestellt. Die Probe (farblos dargestellt) umgibt einen Rotor (schwarz/grau) und wird eine Minute in einer geschlossenen Kammer (grau) auf 100°C erhitzt. Anschließend beginnt sich der Rotor zweimal pro Minute zu drehen. Die benötigte Kraft wird in Mooney Einheiten (MU) angegeben (8,3 Nm = 100 MU). Der Wert der nach vier Minuten Messzeit (8 Umdrehungen) erhalten wird, ist der international gebräuchliche Mooney-Wert. Die erhaltenen Werte sind dabei immer fehlerbehaftet, da sie vom Messsystem abhängig sind. Laborintern können Wiederholungsmessungen mit einem Fehler von 1 % erreicht werden, Laborextern sind 2,6 % Fehler üblich.^[68] Außerdem ist die Probe durch die Temperatursteigerung und den ausgesetzten Stress (Drehung) chemisch und physikalisch verändert. Abbauprozesse

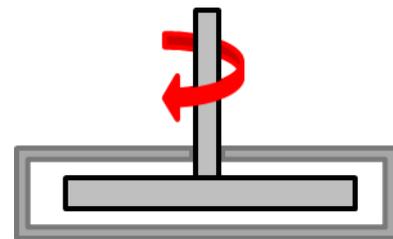


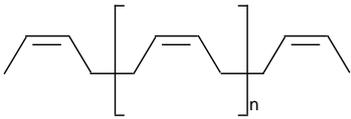
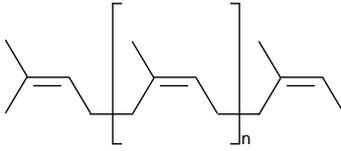
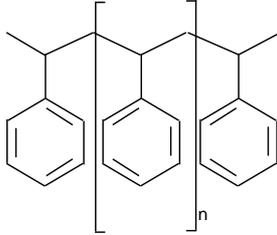
Abb. 3-13: Schematischer Aufbau der Prüfkammer einer Mooney Messung.

durch Reißen der Ketten oder durch Temperatur und Luftsauerstoff, können ebenso einsetzen wie die Vernetzung, sofern Doppelbindungen, vernetzbare Gruppen oder Vernetzungsmittel vorhanden sind.

3.1.6 Verwendete Polymere

Die Polymere Polystyrol, Polyisopren und Polybutadien wurden zu Untersuchungen herangezogen. Die Strukturen und die Glastemperaturen^[69,70] sind in Tab. 3-1 aufgelistet.

Tab. 3-1: Eigenschaften und Struktur der verwendeten Polymere.

<i>cis</i> 1,4 – Polybutadien	<i>cis</i> Polyisopren	Polystyrol
		
Tg = -80°C	Tg = -75°C	Tg = 100°C

Nitril-Butadien-Kautschuk (NBR) wird durch Copolymerisation von Acrylnitril (18-50 %) und 1,3-Butadien erhalten, Abb. 3-14. Die Vulkanisate von NBR sind sehr beständig und werden zum Beispiel für Gummihandschuhe oder Dichtungen verwendet. Die einzelnen Monomere verteilen sich dabei statistisch in der Kette, anders als zum Beispiel Styrol-Butadien-Styrol-Kautschuk (SBS), der in Blöcken polymerisiert.

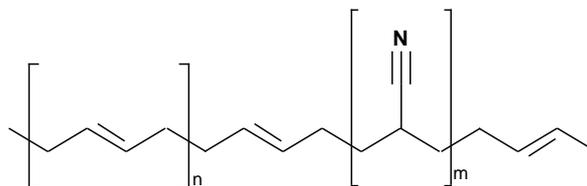


Abb. 3-14: Schematische Struktur von Nitril-Butadien-Kautschuk.

Ethylen-Propylen-Dien-Kautschuk ist ein Terpolymer mit vollständig gesättigter Hauptkette. Die Dien-Komponente liegt demnach nicht konjugiert vor. Es handelt sich dabei häufig um Ethylden- und Vinylbornen, aber auch 1,4-Hexadien oder Dicyclopentadien sind möglich. Bei der Polymerisation bleibt eine Doppelbindung erhalten, die zur Schwefelvernetzung genutzt werden kann. EPDM hält gegenüber Ozon und Lösungsmitteln stand und ist trotzdem noch elastisch, sodass es für Dichtungen und Schläuche eingesetzt wird. Die Struktur bzw. Reihenfolge der Monomereinheiten ist dabei ebenfalls statistisch angeordnet, Abb. 3-15. Durch unterschiedliche Konzentrationen der Monomere können sehr gezielt Eigenschaften beeinflusst werden, sodass zum Beispiel ein erhöhter Ethylengehalt die Kristallinität steigert. Die Herstellung erfolgt hochstereoselektiv mit Hilfe der Ziegler-Natta-Katalysatoren in der Koordinationskatalyse.

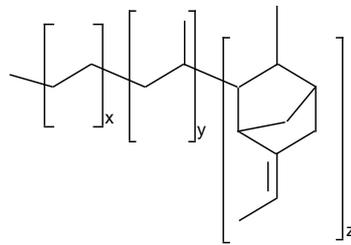


Abb. 3-15. Schematische Struktur von Ethylen-Propylen-Dien-Kautschuk (mit Ethyldennorbornen).

EPDM als synthetischer Kautschuk ist außerhalb der Reifenindustrie der am meisten produzierte. Die gute Beständigkeit gegenüber UV Strahlung, Temperatur und einigen Lösungsmitteln, macht es zu einem weit verbreiteten Kautschuk, z. B. für Dichtungen, Kabelisolierungen und Dachabdeckungen. Dabei sind die Zusammenhänge von Struktur und Eigenschaften bei weitem noch nicht komplett aufgeklärt, was die Literatur zeigt.^[71]

Die Molmassen können von 10.000 bis weit über 500.000 eingestellt werden. Bei den höheren Molmassen wird zur Erhaltung der Verarbeitbarkeit bis zu 50 % Öl beigemischt, damit die Mooney-Viskosität (ML 1+4/125°C) unter 100 MU bleibt. Bei hohen Anteilen (bis 65 %) von Ethylen ist das Polymer teilkristallin.

3.2 Grundlagen der Schwingungsspektroskopie

In diesem Kapitel werden die Grundlagen der Spektroskopie, welche für diese Arbeit benötigt werden, aus den verschiedenen Lehrbüchern zusammengefasst.^[72-75] Es wird dabei zunächst auf die allgemeine Schwingungsspektroskopie und ihre Grundlagen eingegangen. Dann werden Nahinfrarot (NIR), Infrarot (IR) und Raman Spektroskopie verglichen und anschließend die Funktionsweise der Spektrometer kurz erklärt.

Das Spektrum elektromagnetischer Strahlung, Abb. 3-16, reicht von langen Radio- und Mikrowellen über das infrarote und sichtbare Licht, bis zur energiereichen, kurzwelligen Röntgen- und Gammastrahlen. Das menschliche Auge, als einfachster natürlicher Detektor, grenzt das sichtbare Spektrum zwischen violett und rot ein. Mit unterschiedlichen modernen Detektoren heutiger Analysengeräte können nahezu alle Bereiche bis auf wenige Nanometer aufgelöst werden.

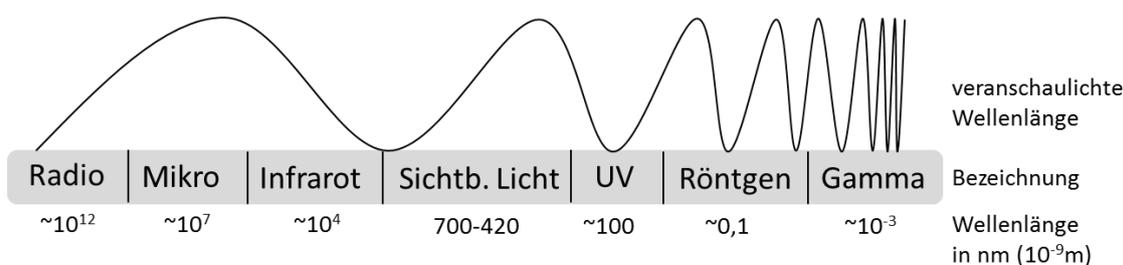


Abb. 3-16: Skizze zur Veranschaulichung des elektromagnetischen Spektrums.

Entscheidend für eine Untersuchung mittels Strahlung ist, dass stoffspezifisch Energie aus der Strahlung absorbiert wird. Bei der Durchdringung oder bei der Teilreflektion wird eine für den Stoff und die vorliegende Konzentration charakteristische Energie zur Anregung der Elektronen aufgenommen, sodass weniger Strahlung am Detektor ankommt als von der Strahlungsquelle ausgesandt wurde. Diese stoffspezifische Differenz, deren Lage und Intensität, seien für diese Arbeit zusammenfassend als spektrale Information der Verbindung definiert.

Bereits im Jahr 1800 entdeckte der Astronom Herschel den Bereich des Infraroten (IR).^[76] Bis dieser Bereich aber tatsächlich für Untersuchungen unter Coblenz herangezogen wurde, vergingen weitere 100 Jahre.^[77] Erst mit der Entwicklung kommerzieller Geräte wurde die Infrarot (IR)-Spektroskopie weiter vorgebracht. Man verwendete die einfach zu handhabende Transmission, obwohl durch die von Kubelka und Munk gefundene Abhängigkeit von Streuung und Absorption,^[78] Reflexionsmessungen längst möglich gewesen wären.

Erst durch stärkere Strahlungsquellen, bessere Detektoren sowie den Einsatz der Fourier Transformation (FT), nach Jean Baptiste Joseph Fourier, der 1822 durch die Beschreibung der Fourier Reihen eine solche Anwendung möglich machte, wurde die Spektroskopie als Analysemethode immer attraktiver. Die FT ermöglicht eine wesentliche Zeitersparnis zur konventionellen Technik, da gleichzeitig das Licht aller Wellenlängen am Detektor registriert werden kann. Zudem ist das Signal-Rausch-Verhältnis besser, da immer die komplette Leistung der Lichtquelle zur Verfügung steht (Lichtbündel) und nicht nur eine bestimmte am Gitter bzw. Spalt aufgetrennte Wellenlänge. Auch die hohe Wellenzahlen-Präzision ist ein wesentlicher Vorteil, den man durch Beimischung von monochromatischem Laserlicht einer bekannten Wellenlänge und entsprechender Eichung erreichen kann (siehe dazu auch Abschnitt 3.2.2.).

Die Kombination aus mathematischen Auswerteverfahren, wie der multivariaten Datenanalyse, und schnellen Computer-Rechenleistungen ist es heutzutage, vor allem in der Nahinfrarot (NIR) Spektroskopie, möglich die gesamte Information der redundanten Spektren zu nutzen. Dabei müssen die Methoden sofern eine quantitative Bestimmung erfolgt, aufwendig durch Referenzanalytik kalibriert werden. Das bedeutet Banden und deren Intensitätsverhältnisse können nur Konzentrationen zugeordnet werden, wenn ein Vergleichswert vorhanden ist.

Ein Vorteil von Raman, IR und NIR-Spektroskopie ist, dass sie auch in Reflektion arbeiten können und auch bei Transmission die Proben nicht schädigen. Diese drei Techniken werden in der Industrie vermehrt zur Prozessverfolgung und Online-Analyse verwendet, sodass immer weniger kosten- und zeitaufwändige Laboranalytik betrieben werden muss. Um die Vielseitigkeit der Spektroskopie zu zeigen, sei ein Beispiel aus der Landwirtschaft bzw. Mast genannt. Hochaktuell ist das Thema der nichtinvasiven Geschlechterbestimmung von „lebenden“ Putenembryos im Ei mittels Fourier-Transform-Infrarotspektroskopie, um bereits vor dem Schlüpfen die für die Mastproduktion nicht rentablen Männchen auszusortieren.^[79]

3.2.1 Theoretischer Hintergrund der Schwingungsspektroskopie

Der Bereich des infraroten Lichts umfasst Wellenlängen von 800 nm bis 1 mm und wird in NIR (nahes, 800-2500 nm), MIR (mittleres, bis 30000 nm) und FIR (fernes, über 30 μm) unterteilt (siehe auch Abb. 3-16). Im MIR werden meist Absorptionsbanden detektiert, die den Grundschwingungen funktioneller Gruppen entsprechen. Im NIR sind hingegen Obertöne von starken Grund- oder Kombinationsschwingungen zu beobachten. Auch wenn Raman, MIR und NIR drei unterschiedliche Techniken sind, so beruhen sie alle auf Molekülschwingungen.

Raman-Spektroskopie ist dabei eine Methode, bei der die Streuung beobachtet wird, während bei MIR und NIR die Absorption der Strahlung von entscheidender Bedeutung ist.

Die Wellenlänge λ und deren Frequenz ν ergeben multipliziert die Lichtgeschwindigkeit c . Die reziproke Wellenlänge entspricht der Wellenzahl $\tilde{\nu}$, welche wiederum mit der Energie ΔE direkt proportional ist, $\Delta E \sim \tilde{\nu}$ (15).

$$\Delta E = h \cdot \nu = \frac{h \cdot c}{\lambda} = h \cdot c \cdot \tilde{\nu} \quad (15)$$

h Planck'sches Wirkungsquantum $6,626 \cdot 10^{-34}$ J·s

Die Atome in einem zweiatomigen Molekül kann man sich vereinfacht als Punktmassen (m_1 und m_2), die mit einer elastischen Feder verbunden sind, vorstellen und deren potentielle Energie mit dem Hooke'schen Gesetz beschrieben wird, siehe Abb. 3-17 und Gleichung (16).

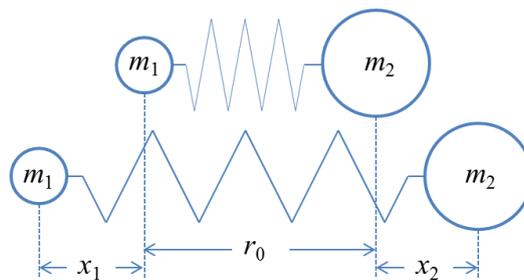


Abb. 3-17: Mechanisches Modell eines schwingenden zweiatomigen Moleküls mit der Auslenkung $r = x_1 + x_2$ (nach Hesse, Meier, Zeeh^[74]).

3.2.1.1 Der harmonische Oszillator

Molekülschwingungen können mit dem Modell des harmonischen Oszillators erklärt werden. Die potentielle Energie V des Oszillatorsystems wird durch einen quadratischen Term bestimmt,

$$V = \frac{1}{2} k (x_1 + x_2)^2 = \frac{1}{2} k r^2 \quad (16)$$

bei dem k die Kraft- bzw. Federkonstante der Molekülbindung ist. r ist die Zunahme der Bindungslänge (Atomabstand) im Molekül während der Schwingung und r_0 die Bindungslänge im Ruhezustand, Abb. 3-17.

Die Darstellung der potentiellen Energie weist eine parabolische Form auf (siehe Abb. 3-18 in Abschnitt 3.2.1.2). Gleichung (16) führt zu einer Schwingungsfrequenz ν_0 die durch Gleichung (17) angegeben ist.

$$\nu_0 = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{\mu}} \quad (17)$$

Dabei ist μ die effektive (oft auch reduzierte) Masse, siehe Gleichung (18).

$$\mu = \frac{m_1 \cdot m_2}{m_1 + m_2} \quad (18)$$

Aus Gleichung (17) und (18) lässt sich folgern, dass die Schwingungsfrequenz sehr stark von der Struktur der zu untersuchenden Moleküle abhängt, welches die Grundlage für die IR-spektroskopische Strukturaufklärung liefert.

Die Lösung der Schrödinger-Gleichung für den harmonischen Oszillator liefert Gleichung (19) als mögliche Eigenwerte für die Energieniveaus E_n .^[70]

$$E_n = h\nu_0 \left(n + \frac{1}{2} \right) \quad \text{mit } n = 0, 1, 2, \dots \quad (19)$$

Hierbei ist h das Planck'sche Wirkungsquantum. Die Energien der Schwingungsniveaus eines Moleküls, ausgedrückt in Wellenzahlen, bezeichnet man als Schwingungsterme G_n (20).

$$G_n = \frac{E_n}{hc} = \bar{\nu}_0 \left(n + \frac{1}{2} \right) \quad (20)$$

Dabei ist c die Lichtgeschwindigkeit und $\bar{\nu}_0$, (21) die Wellenzahl zur Frequenz ν_0 .

$$\bar{\nu}_0 = \frac{1}{2\pi c} \sqrt{\frac{k}{\mu}} \quad (21)$$

Eine Schwingung ist nur dann IR-aktiv, wenn sich das Dipolmoment eines Moleküls während der Schwingung ändert (22).

$$\frac{\partial \mu}{\partial r} \neq 0 \quad (22)$$

Die für den harmonischen Oszillator in Gleichung (19) und (20) angegebenen Energieniveaus sind äquidistant und Übergänge sind nur zwischen den benachbarten Zuständen mit $\Delta n = \pm 1$ erlaubt. Entsprechend der Boltzmann-Verteilung liegen die meisten Moleküle bei Raumtemperatur im Grundzustand vor. Daher besteht das Absorptionsspektrum hauptsächlich aus dem Übergang des Grundzustands in den ersten angeregten Zustand mit einer Änderung der Rotationsquantenzahl J um eins (entspricht $\Delta n=1$). Dies bedeutet auch, dass ein Photon für die Anregung genau die Energie besitzen muss, die der Differenz zwischen dem Grund- und angeregtem Zustand entspricht. Diese Energie wird dann aufgenommen und das Molekül geht

in den ersten angeregten Zustand über, in dem eine Molekülschwingung ausgeführt wird. Werden bei diesen Schwingungen hauptsächlich Bindungslängen verändert, so spricht man von Valenz- bzw. Streckschwingungen. Wenn nur der Bindungswinkel verändert wird, handelt es sich um Deformations- und Biegeschwingungen. Dazu finden sich detaillierte Ausführungen in der Literatur.^[80-82] Da die meisten Grundschnwingungen von Molekülen im Bereich zwischen $200 - 4.000 \text{ cm}^{-1}$ liegen, kann die MIR-Spektroskopie gut zur Strukturaufklärung genutzt werden.

3.2.1.2 Übertragung auf reale Systeme - der anharmonische Oszillator

Bei der Betrachtung realer Moleküle ist das Modell des harmonischen Oszillators, das das Schwingungsverhalten der Moleküle beschreibt, nicht ausreichend. So lassen sich die nicht äquidistanten Energiedifferenzen zwischen höheren Energieniveaus im Vergleich zur Grundschnwingung und auch die Dissoziation von Molekülen nicht erklären. Der anharmonische Oszillator berücksichtigt diese ebenso wie vorhandene Repulsionskräfte zwischen Atomen.^[83] Daher wird Gleichung (20) durch die Anharmonizitätskonstante χ (23) zu (24) angepasst.

$$\chi = \frac{a^2 \hbar}{2\mu\omega} = \frac{\bar{\nu}}{4D_e} \quad (23)$$

$$G_n = \frac{E_n}{hc} = \bar{\nu}_0 \left(n + \frac{1}{2} \right) - \chi \bar{\nu}_0 \left(n + \frac{1}{2} \right)^2 \quad (24)$$

Die potentielle Energie entspricht einem Morsepotential wie in Abb. 3-18 gezeigt. Ein nicht-lineares Molekül hat $3N-6$ Schwingungs-Freiheitsgrade, während ein lineares nur $3N-5$ besitzt. Diese Anzahl entspricht der Anzahl der Grundschnwingungsfrequenzen eines Moleküls. Es können mehrere Schwingungen in Phase mit unterschiedlichen Amplituden auftreten. Diese zusätzlichen Schwingungen sind beim anharmonischen Oszillator erlaubt und werden Obertöne genannt, meist im NIR. Das Auswahlkriterium für Übergänge lautet damit $\Delta n = \pm 2, \pm 3, \dots$ und die entsprechende Schwingung bezeichnet man als ersten, zweiten, etc. Oberton. Die Obertöne besitzen eine wesentlich geringere Übergangswahrscheinlichkeit und sind daher in ihren Absorptionskoeffizienten um den Faktor 10 - 1000 geringer. Auch Kombinationsschwingungen werden im NIR detektiert. Sie entstehen, wenn ein Photon mit seiner Energie mehrere Schwingungen anregt. Sie überlagern die Obertöne, was eine präzise Zuordnung erschwert. Für mehratomige Moleküle mit Inversionszentrum gilt, dass keine Schwingung gleichzeitig Raman und IR aktiv sein kann, da sich entweder die Polarisierbarkeit oder das Dipolmoment ändern müssen.

Die Unterschiede bei der Anregungen von Energieniveaus in Raman, Mittel- und Nahinfrarot sind in Abb. 3-18 und in Tab. 3-2 zusammengefasst.

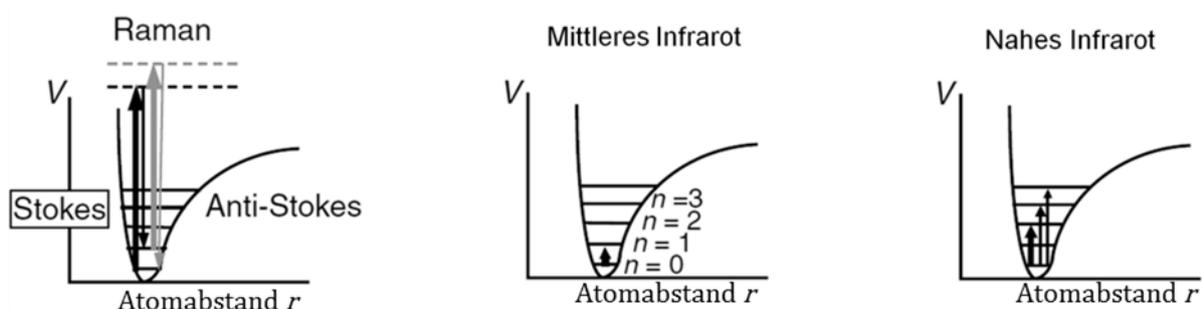


Abb. 3-18: Die erlaubten Energieniveau Übergänge in Raman-, MIR- und NIR-Spektroskopie (nach Burns^[82]).

Tab. 3-2: Wesentliche Eigenschaften von Raman, MIR und NIR.^[82]

Raman	MIR	NIR
Streuung	Absorption	
Grundschwingungen 4.000 - 50 cm ⁻¹	Grundschwingungen 4.000 - 200 cm ⁻¹	Obertöne und Kombinationschwingung 12.500 - 4.000 cm ⁻¹
Änderung der Polarität	Änderung des Dipolmoments	Anharmonizität
$\frac{\partial \alpha}{\partial r} \neq 0$	$\frac{\partial \mu}{\partial r} \neq 0$	$\frac{\partial \mu}{\partial r} \neq 0 ; m_1 \ll m_2$
Homonuklear z. B. C=C	Polar z. B. C=O	CH / OH / NH
Strukturaufklärung möglich, hohe Selektivität	Überlagerung von Banden	
$I_{\text{Raman}} \sim c$	Lambert Beer'sches Gesetz, siehe Gleichung (25)	

IR-Spektroskopie: In der IR-Spektroskopie gilt darüber hinaus für gering konzentrierte Lösungen das Lambert-Beer'sche Gesetz, (25).^[84] Dadurch wird es möglich Zusammensetzungen von Stoffgemischen nicht nur qualitativ, sondern auch quantitativ zu bestimmen.

$$\text{Absorption} = E = -\log \frac{I}{I_0} = \log \frac{I_0}{I} = \epsilon c d \quad (25)$$

In eine Probe einfallendes Licht I_0 wird durch den Absorptionskoeffizienten ϵ , die Konzentration c des durchstrahlten Mediums und deren Schichtdicke d in seiner Intensität geschwächt,

sodass nur noch spezifisch abgeschwächtes Licht I aus der Probe tritt. Für das NIR gilt dies nur noch bedingt, da man die Intensitäten durch Überlagerungen nicht mehr eindeutig bestimmen kann.

Die Strahlungsquelle bei der IR-Spektroskopie sollte einem schwarzen Strahler nahe kommen. Dazu nutzt man häufig einen Siliziumcarbidstift, einen sogenannten *Globar*. Dieser wird auf ca. 1200°C erhitzt und emittiert anschließend, annähernd dem schwarzen Strahler, konstant in allen Wellenlängen. Es ist auch möglich eine Quecksilber Hochdrucklampe zu verwenden. Lichtwellenleiter können aufgrund von Materialresonanzen, die auf Si-O, Ge-O oder P-O Schwingungen zurückzuführen sind, nicht eingesetzt werden.

NIR-Spektroskopie: Bei der NIR-Spektroskopie kann eine normale Halogenlampe als Strahlungsquelle verwendet werden, da ihr Bereich von 400 – 2.500 nm reicht. Das durch eine Linse gebündelte Licht wird in Lichtwellenleitern über Totalreflektion, Abb. 3-19, zur Probe transportiert. Nach Durchdringen der Probe wird der Strahl wieder zum Detektor geleitet. Die Besonderheit der NIR-Spektroskopie ist, dass aufgrund der Lichtwellenleiter auch an unzugänglichen Stellen sowie in explosionsgefährdeten Bereichen gemessen werden kann. Das Prinzip der Lichtwellenleitertechnik beruht auf der nahezu verlustfreien Totalreflektion von Licht an der Grenzfläche zweier Medien mit unterschiedlichen Brechungsindizes. Es können so bis zu 100 m Weglänge ohne gravierende Verluste überwunden werden. Die Angabe der numerischen Apertur (NA) wird standardmäßig ebenso wie der Winkel θ_1 , oder als kritischer Winkel θ_c , der Totalreflektion angegeben.

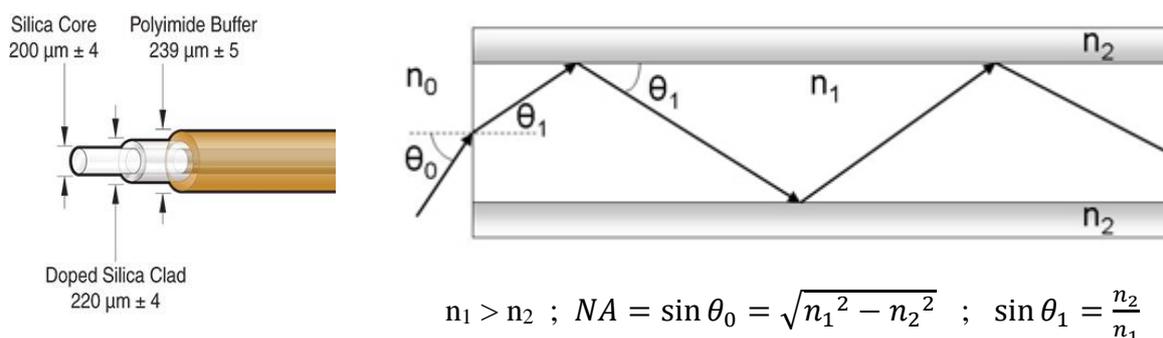


Abb. 3-19: Beispiel für den Aufbau (links) und das Funktionsprinzip eines Lichtwellenleiters mit Formeln (rechts).^[85]

Raman-Spektroskopie:

In der Raman Spektroskopie kann die abgegebene (emittierte) Energie auch größer sein, als die aufgenommene. Bei Energieverlust (Stokes Linie) wird Energie im Molekül gespeichert und es ist danach in einem höheren Energie-Grundniveau. Bei den Anti-Stokes Linien liegt das Molekül vor der Anregung bereits in einem erhöhten Grundniveau vor und emittiert beim zurückfallen energiereicheres Licht, als es aufgenommen hat. (siehe dazu auch Abb. 3-18)

Da in der Raman Spektroskopie monochromatisches Licht, also nur Licht einer Wellenlänge, verwendet wird, empfiehlt sich als Strahlungsquelle ein Laser. Die stoffspezifische Veränderung der Wellenlänge, häufig auch als Raman Effekt bezeichnet, wird am Detektor registriert und zu einem Spektrum verarbeitet. Auch hier können, wie bei NIR, Lichtwellenleiter eingesetzt werden.

3.2.2 Allgemeines zu spektroskopischen Messungen

Spektroskopische Messungen werden heutzutage von Fourier-Transformations-(FT)-Spektrometern, dominiert, die ein verbessertes Signal Rausch Verhältnis aufweisen, sehr schnell und präzise sind.

Bei *Fourier-Transformations-Spektrometern*^[74] werden im Infraroten (Nah und Mittel) alle Frequenzen gleichzeitig im Detektor erfasst. Dies geschieht indem man durch ein so genanntes Michelson-Interferometer die gleichbleibende Strahlung in ein Interferogramm der Zeit umwandelt. Dazu wird der Strahl durch einen halbdurchlässigen Spiegel geteilt. Ein Teil wird reflektiert und gelangt erneut durch den Spiegel in Richtung Probe, der Andere wird an einem beweglichen Spiegel reflektiert und anschließend zur Probe gelenkt, sodass es zu konstruktiver und destruktiver Interferenz kommt. Es handelt sich nun um ein Interferogramm welches überlagert aus allen Frequenzen besteht. Dieses sogenannte polychromatische Licht wird durch die Probe geleitet und dort die stoffspezifische Energie absorbiert. Anschließend wird am Detektor ein abgeschwächtes Interferogramm registriert, welches dann durch die Fourier-Transformation am Computer wieder in Einzelfrequenzen zerlegt werden kann und das gewohnte IR-Absorptionsspektrum liefert. In Abb. 3-20 ist dieser Schritt vom linken gelbgrünen zum rechten grünen Spektrum dargestellt.

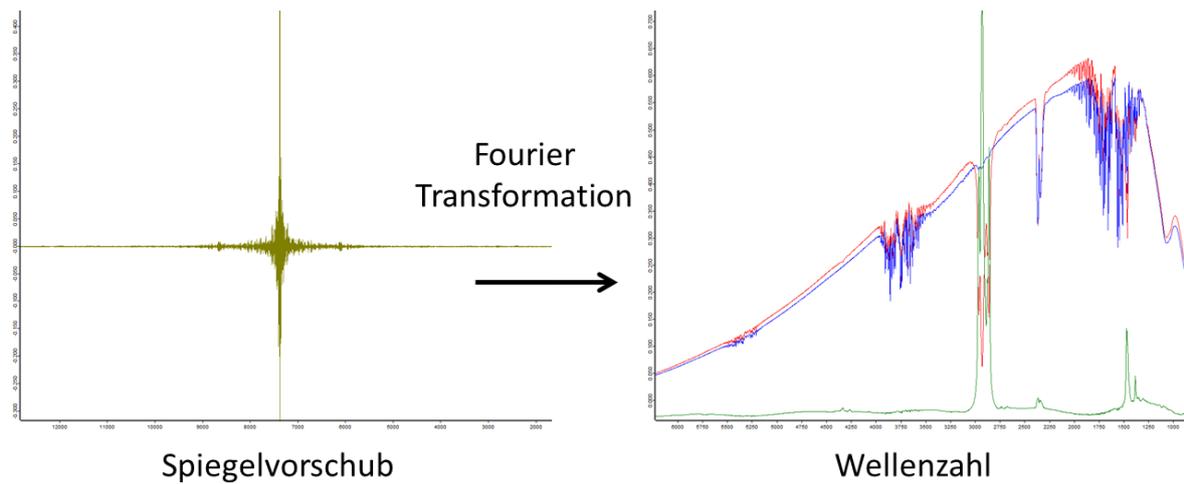


Abb. 3-20: Vom Interferogramm (links) zum IR-Spektrum (rechts) gelangt man durch Fourier Transformation. Im IR Spektrum sind Hintergrund- (blau) und Probenspektrum (rot) dargestellt, welche verrechnet das Absorptionsspektrum von Hexadecan (grün) ergeben.

Bei nahezu allen Spektrometern wird vor der eigentlichen Messung ein Hintergrundspektrum, beispielsweise gegen Luft, aufgezeichnet. Wie in Abb. 3-20-rechts dargestellt, entsteht durch die Verrechnung aus Hintergrund (blau) und Probe (rot) das eigentliche Probenspektrum (grün).

3.3 Statistische Auswertemethoden

Chemometrie bezeichnet alle multivariaten Kalibrationsverfahren in der analytischen Chemie. Bei diesen Verfahren wird die gesamte spektrale Information zur Kalibration herangezogen. Es gibt verschiedene Verfahren, wie die MLR (Multiple Linear Regression), PCR (Principal Component Regression) und die PLS (Partial Least Squares Regression), die alle auf mathematisch komplexen Algorithmen beruhen. Die hier aufgeführten Methoden und Informationen wurden aus den verschiedenen Lehrbüchern zu Chemometrie und multivariater Datenanalyse zusammengefasst.^[86-92]

3.3.1 Spektren-Vorbereitung

Bevor die Spektren einer multivariaten Datenanalyse unterzogen werden, müssen sie eventuell vorverarbeitet werden. Zur Minderung der Störungen wird kurz vor Messungsstart ein Hintergrundspektrum aufgenommen. Es kann sich als sinnvoll erweisen, das Spektrum einer Lösung drei Mal aufzunehmen. Dabei fallen solche Spektren auf, bei denen zum Beispiel wegen Luftbläschen im optischen Spalt, keine fehlerfreie Aufnahme gelungen ist und diese können, ohne die Probe als solche zu verlieren, aussortiert werden. Es gibt ferner die Möglichkeit einer Normierung (Offsetkorrektur, Vektornormierung, Min-Max-Normierung) sowie die Bildung der ersten oder zweiten Ableitung des Spektrums.^[86]

Bei der **Offsetkorrektur** werden die Intensitäten der Spektren so verschoben, dass die Minima bei null Absorptionseinheiten liegen.

Bei der **Vektornormierung** wird zunächst der mittlere y-Wert des Spektrums berechnet. Dieser wird dann vom Spektrum abgezogen, sodass sich der Schwerpunkt des Spektrums auf der Nulllinie befindet. Anschließend wird das Spektrum durch die Wurzel der Summe der Quadrate aller y-Werte dividiert. Die Vektornorm des Ergebnisspektrums ist $\sum_{i=1} (x_i)^2 = 1$, wobei x_i die spektrale Intensität am Datenpunkt i ist. Ein Vorteil der Vektornormierung ist, dass die Form der Spektren erhalten bleibt und somit eine Interpretation einfacher ist. Ein Nachteil ist, dass das Ergebnis vom Wellenzahlbereich abhängig ist.

Die **multiplikative Streukorrektur** transformiert jedes Spektrum durch lineare Verrechnung so, dass der Unterschied des transformierten Spektrums zum Mittelwertspektrum möglichst gering ist. Diese Methode wird häufig für Messungen in diffuser Reflexion angewandt.

Die **Min-Max-Normierung** skaliert die Intensitätswerte so, dass alle Minima bei null und alle Maxima bei zwei Absorptionseinheiten liegen.

Es besteht ebenso die Möglichkeit, die Spektren zu differenzieren. Ein Vorteil der **Ableitung** ist, dass spektrale Unterschiede verstärkt werden und die Wellenzahlbereiche keinen Einfluss auf das Ergebnis haben. Dabei intensiviert sich auch das spektrale Rauschen, was jedoch durch eine Glättung mit Hilfe des Savitzky-Golay-Algorithmus^[93,94] minimiert werden kann.

3.3.2 Partial Least Squares (PLS)-Regression

Bei der Durchführung einer PLS-Regression für ein bestimmtes System ist es nötig, die Informationen der Substanzspektren mit jenen der entsprechenden Konzentrationswerte zu vergleichen. Veränderungen, die in beiden Datensätzen auftreten, müssen erkannt und miteinander verknüpft werden. Dafür ist es sinnvoll, möglichst viele Daten zu verknüpfen. Die Daten werden in Form von Datenpunktmatrizen (X und Y) niedergeschrieben, (26). Dabei ist W der Wert bei vermessener Wellenlänge und C die Konzentration.

$$X = \begin{pmatrix} W_1^1 & \dots & W_N^1 \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ W_1^M & \dots & W_N^M \end{pmatrix} \quad Y = \begin{pmatrix} C_1^1 & \dots & C_L^1 \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ C_1^M & \dots & C_L^M \end{pmatrix} \quad (26)$$

Die Spektraldatenmatrix X und Konzentrationsdatenmatrix Y werden kombiniert und anschließend in ihre Eigenvektoren zerlegt, die Faktoren und Scores genannt werden. Die Eigenvektoren werden nach sinkendem Eigenwert sortiert. Der erste Faktor beschreibt die Hauptveränderung des betrachteten Spektrums und besitzt für die Modellerstellung die größte Bedeutung. Je höher die Faktoren, desto weniger sind die Daten für eine Bestimmung interessant und repräsentieren z.B. spektrales Rauschen. Die Auswahl der optimalen Zahl an Faktoren ist bei der Regression demnach entscheidend für die Qualität des erstellten Modells. Bei zu wenigen Faktoren spricht man von „*Underfitting*“, bei einer zu großen Anzahl von „*Overfitting*“. Dies hängt vor allem von der Varianz im System der zu verarbeitenden Spektren ab. Bei einer Veränderung der Schulter an einer Bande genügt die Auswahl eines sehr kleinen Ranges, also zwei Faktoren mit den entsprechenden Scores, um die Spektren mit über 99 % der Information zu beschreiben. Die Scores sind dabei entscheidend, da sie die spezifischen Informationen enthalten und mit den allgemeinen (für das System geltenden) Faktoren die Spektren des Systems wiedergeben. Aus einem neu vermessenen Spektrum eines bekannten Systems, werden im Umkehrschluss die Scores gesucht, mit denen man das Spektrum mit Hilfe der im Modell gespeicherten Faktoren wiedergeben könnte. Anhand der Scores kann dann die Zusammensetzung des Systems bestimmt werden.^[86]

Grundsätzlich wird ein Kalibrationsmodell in zwei Schritten erstellt. Zuerst findet der Kalibrationsprozess mit der Entwicklung des Modells der Beziehung zwischen spektralen Daten und Konzentrationswerten statt. Anschließend wird anhand eines Test-Sets oder einer (oder mehrerer) ausgelassener Kalibrationsproben das erstellte Modell überprüft (Validierung).

3.3.3 Kreuzvalidierung

Die Kreuzvalidierung ist ein Testverfahren der Statistik. Es wird in der multivariaten Datenanalyse zur Überprüfung des erstellten Kalibrationsmodells angewandt. Hierzu wird bereits bei der Kalibration eine zufällige Probe ausgelassen, mit der später das Modell überprüft werden soll, Abb. 3-21. Sie wird daher auch interne Validierung genannt. Der Vorteil ist, dass man auch bei wenigen vorhandenen Proben eine Überprüfung des Modells durchführen kann.

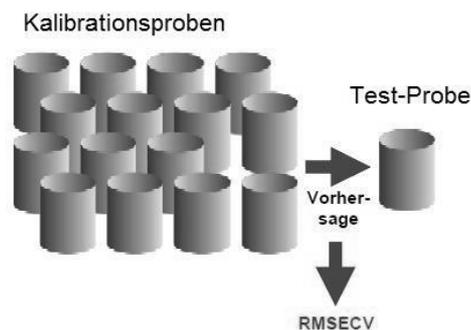


Abb. 3-21: Veranschaulichung der Kreuzvalidierung (aus Conzen^[86]).

Der Root Mean Square Error of Cross Validation (RMSECV) ist ein quantitatives Maß für die Genauigkeit, mit welcher während der internen Validierung die einzelnen Proben vorhergesagt wurden, Abb. 3-21. Er ist die Wurzel des mittleren Fehlerquadrates der Kreuzvalidierung, Formel (27).

$$RMSECV = \sqrt{\frac{1}{M} \cdot \sum_{i=1}^M (Y_i^{gem} - Y_i^{vorh})^2} \quad (27)$$

3.3.4 Beispiel einer Methodenerstellung

Die aufgezeichneten Spektren, 3 - 5 pro Probe, werden einer Sichtkontrolle unterzogen. Offensichtliche Fehler, wie Luftblasen in der Zelle, können somit bereits vorab ausgeschlossen werden. Im nächsten Schritt wird jedem Spektrum ein Referenzwert, wie z. B. eine Mooney-Viskosität, zugeordnet. Durch die Zuordnung von Probennummern, werden die Mehrfachmessungen, als gleich behandelt. Außerdem erhalten sie Probennummern, sodass unterschiedliche Spektren der gleichen Probe auch als gleich behandelt werden, unterschiedliche Konzentrationen werden aber dennoch als verschieden betrachtet. Anschließend werden die relevanten Bereiche im Spektrum ausgewählt. Dies kann manuell geschehen, es besteht aber auch die Möglichkeit, per Computer, verschiedene Vorschläge berechnen zu lassen und dann zu vergleichen. Optimaler Weise wird zunächst, anhand der zu erwartenden Veränderung der Spektren, ein sinnvoller Bereich ausgewählt und in noch kleinere Bereiche unterteilt, die dann per Computer überprüft werden. Dies ist beispielhaft in Abb. 3-22 dargestellt. Hierbei handelt es sich um Spektren einer homologen Reihe der Alkane (Hexan bis Pentadecan), die mit unterschiedlichen Schichtdicken (2 und 6 mm) vermessen worden sind, sodass es zu unterschiedlichen Absorptionsmaxima kommt.

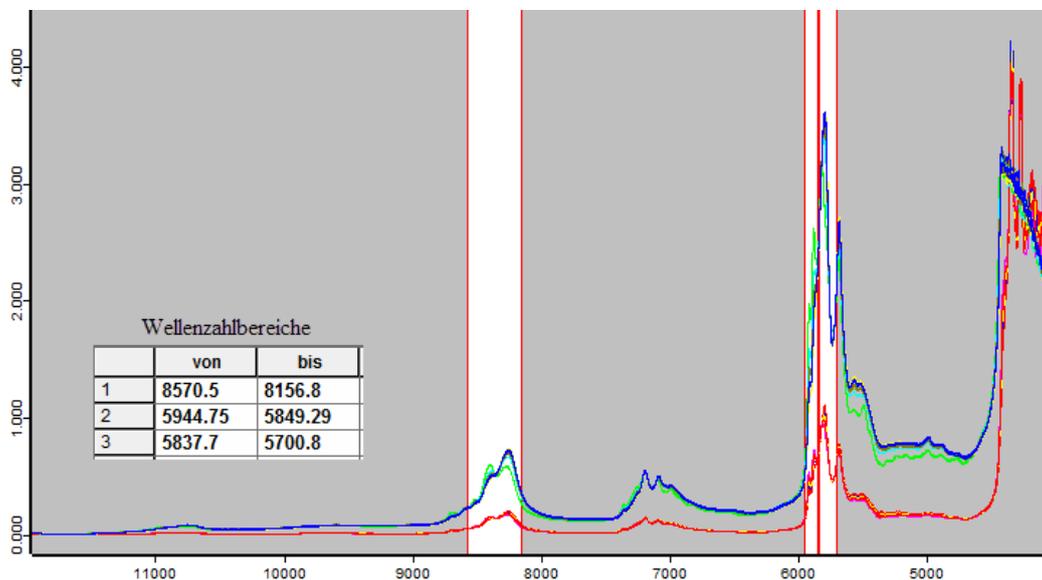


Abb. 3-22: Ausschnitt aus der Opus-Software bei der Bereichsauswahl von Spektren der Alkane.

Um eben diese Unterschiede zu egalisieren, wird im nächsten Schritt der Methodenerstellung festgelegt, wie die Daten in den nun ausgewählten Bereichen vorbehandelt werden sollen. Dafür eignet sich im gewählten Beispiel die erste Ableitung, die die Veränderung der Spek-

tren maximiert und die Basislinie egalisiert. Zusätzlich wird eine Vektornormierung durchgeführt um die Intensitäten der Spektren anzugleichen. Die bei einer Ableitung automatisch mitlaufende Glättung nach Savitzky Golay, wurde mit neun Glättungspunkten durchgeführt. Häufig werden auch nur fünf Glättungspunkte verwendet, um möglichst viel Information zu erhalten.

Nach der Vorverarbeitung bleibt von den Spektren nur der ausgewählte und vorverarbeitete Bereich übrig, siehe Abb. 3-23. Diese Teile des Spektrums werden mit den Referenzwerten kombiniert und durch PLS-Regression dargestellt. Dabei wird standardmäßig eine Kreuzvalidierung mit zwei Auslassproben verwendet, bei größeren Datenmengen kommt eine Testsetvalidierung in Frage. Im genannten Beispiel werden die Spektren mit den Molmassen der Alkane korreliert.

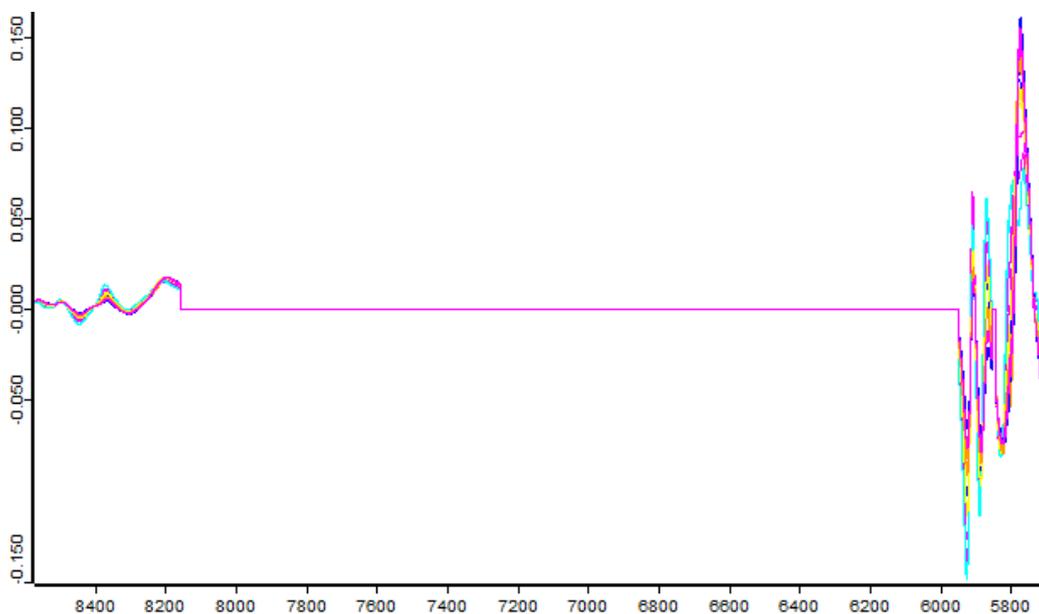


Abb. 3-23: Ausschnitt aus der Opus-Software nach der Vorverarbeitung der Spektren von Alkanen, mit der zuvor getroffenen Auswahl der Bereiche und der entsprechenden Vorverarbeitung (erste Ableitung, neun Glättungspunkte).

In Abb. 3-24 sind die Vorhersagen der Molmassen in den verschiedenen Rängen gezeigt, die aus der PLS Regression hervorgehen. Es ist der Verlauf von Rang eins zu drei zu sehen. Dabei verbessert sich die Vorhersage mit jedem Rang ein wenig.

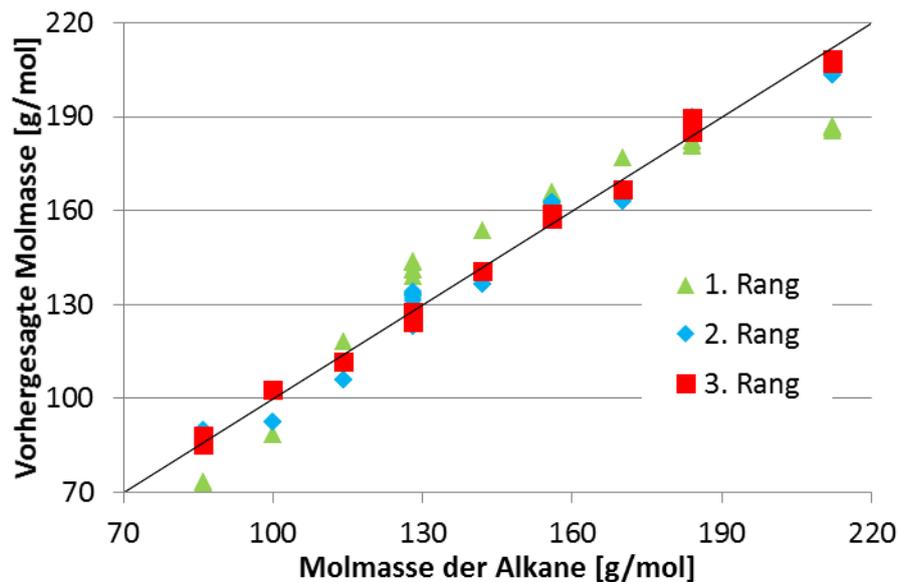


Abb. 3-24: Die aus der Methode für die entsprechenden Spektren vorhergesagten Molmassen sind gegen die tatsächlichen aufgetragen. Dabei ist die Entwicklung des Modells mit Erhöhung des Ranges (Zerlegung in Faktoren) vom ersten Rang (grün), über den zweiten (blau) und schließlich den als optimal gewählten Rang drei (rot) dargestellt.

Für die Korrelation der Molmasse mit den linearen Alkanen, erreicht man mit der Information aus drei Faktoren bereits eine Vorhersagewahrscheinlichkeit von 99,52 % und einem Fehler von nur 2,8 g/mol. Diese lässt sich zwar noch auf 99,91 % und 1,24 g/mol im zehnten Rang verbessern, das Problem ist aber, dass hier sogenanntes *Overfitting* stattfindet, das heißt Rauschen als Information verwendet wird und dadurch die Vorhersage der Kalibrationsspektren verbessert wird. Dies zieht eine wesentliche Verschlechterung mit sich, wenn externe Spektren untersucht werden. Die Qualität der Modelle, angegeben durch den Regressionskoeffizienten und den Fehler, ist in Abb. 3-25 gegen den Rang aufgetragen.

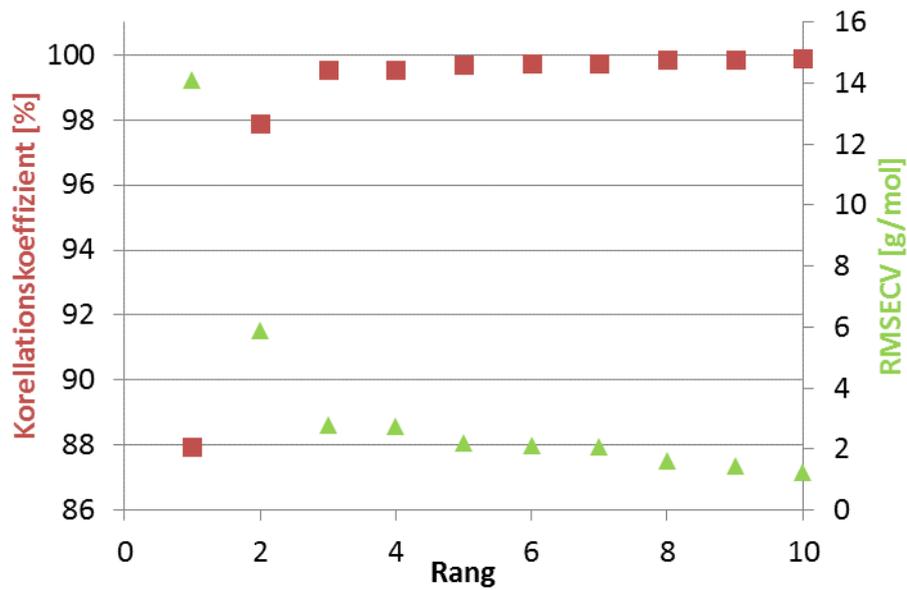


Abb. 3-25: Korrelationskoeffizient und Fehler sind gegen den Rang für die Vorhersage der Molmasse linearer Alkane mit NIR-Spektren aufgetragen.

Die Gefahr des Überkalibrierens lässt sich anhand der Abb. 3-26 zeigen, bei der die ersten 3 Faktoren des Modells abgebildet sind. Es fällt auf, dass bereits im zweiten Faktor, dem blauen Spektrum, keine klaren Linien, sondern leichte Zacken erkennbar sind. Dies verstärkt sich im Dritten (grün), welcher den Verlauf des Ersten in großen Teilen wiedergibt, sodass davon auszugehen ist, dass keine neuen Informationen hinzukommen. Um diesen Sachverhalt besser zu klären sollten auch die Scores (Erklärung 3.3.2) betrachtet werden. An Hand ihrer Lage lässt sich abschätzen wie bedeutsam ein Faktor ist. Im Falle der durchgeführten Methodenerstellung zeigt sich bis zum dritten Score eine Abhängigkeit der Werte mit dem zunehmen der Molmasse und vor allem erhalten unterschiedliche Spektren der gleichen Probe den gleichen bzw. einen sehr ähnlichen Score. Ab Score 4 ist dies nicht mehr gegeben. Den drei Pentadecan Spektren werden im vierten Rang beispielsweise die Scorewerte 0,0109, 0,1410 und 0,2002 zugeordnet.

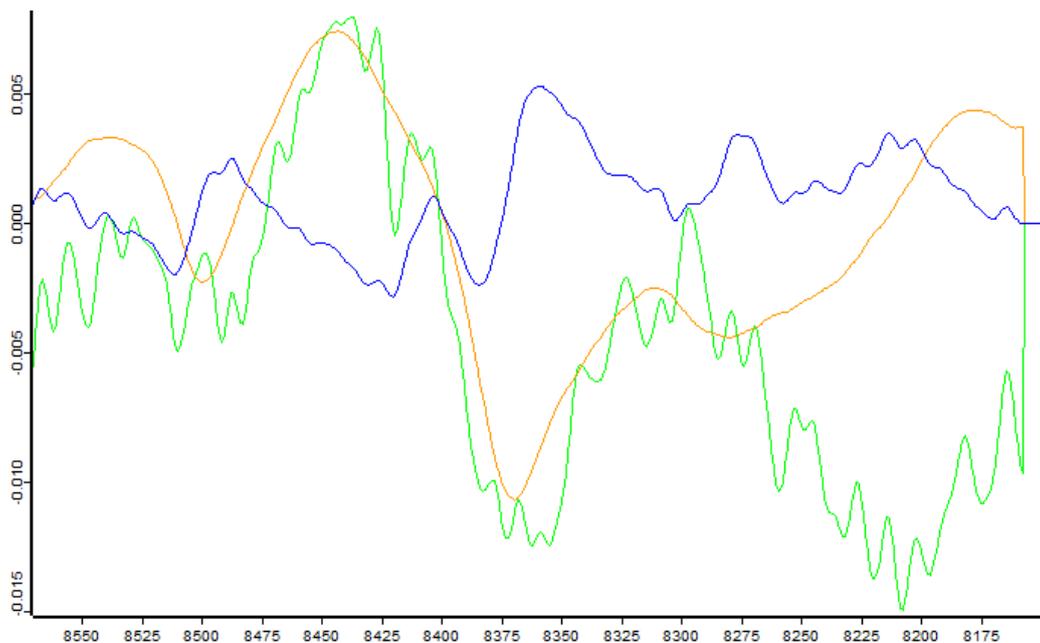


Abb. 3-26: Der erste (orange), zweite (blau) und dritte (grün) Faktor der Faktoranalyse für die Methodenerstellung zur Bestimmung der Molmasse von Alkanen im NIR.

Mit dieser durchgeführten PLS Kalibration ist ein erstes Modell erstellt, welches nun anhand eines Spektrums eine Aussage zu diesem treffen kann. Dabei ist, wie für multivariate Methoden üblich, keinesfalls eine Extrapolation möglich, da für jede Konzentration anhand der PLS eine Rechenvorschrift besteht, bei der ein Spektrum hinterlegt ist. Im Umkehrschluss wird also aus dem Spektrum durch Faktoranalyse eine Matrix, die mit der Rechenvorschrift einem Konzentrationswert zugeordnet wird. Die Methode funktioniert daher nur innerhalb der ihr kalibrierten Bereiche. Das hier erstellte Modell kann dem NIR Spektrum eines lineares Alkans zwischen C_6 und C_{15} , welches mit einer Schichtdicke von 2 oder 6 mm aufgezeichnet wurde, eine Molmasse mit einem Fehler von 2,8 g/mol zuordnen.

4 Experimenteller Teil

Der experimentelle Teil umfasst die Erklärung der verwendeten Geräte. Außerdem werden die verschiedenen Versuche und Ansätze erläutert. Es wird dabei eine homologe Reihe der Alkane untersucht. Ebenfalls werden Spektren von Polymerstandards in Lösung mit NIR-, IR- und Raman-Spektrometer aufgezeichnet. Anschließend wird synthetisiertes, deuteriertes Polystyrol untersucht. Auch von mastiziertem Naturkautschuk werden Spektren in Lösung aufgenommen. Zum Abschluss sollen die handelsüblichen Polymere auf gleiche Eigenschaften in den Spektren geprüft werden.

4.1 Verwendete Geräte

Im Folgenden werden die verwendeten Spektrometer näher erläutert. Im Detail wird besonders auf die beiden Infrarotspektrometer eingegangen, aber auch auf das Raman Spektrometer. Außerdem werden das Mooney und Stabinger Viskosimeter sowie die Gelpermeationschromatographie vorgestellt. Auch die verwendeten Einstellungen im NMR sind ebenso festgehalten wie die Einstellungen der Walzen.

4.1.1 NIR Spektrometer

Bei dem in der Arbeit verwendeten Nahinfrarotspektrometer handelt es sich um ein System bestehend aus einem Bruker Matrix-F FT-NIR-Spektrometer, einer Bruker Transmissionssonde und einem Computer (Laptop) mit der Spektroskopie Software *OPUS*, siehe Abb. 4-1.

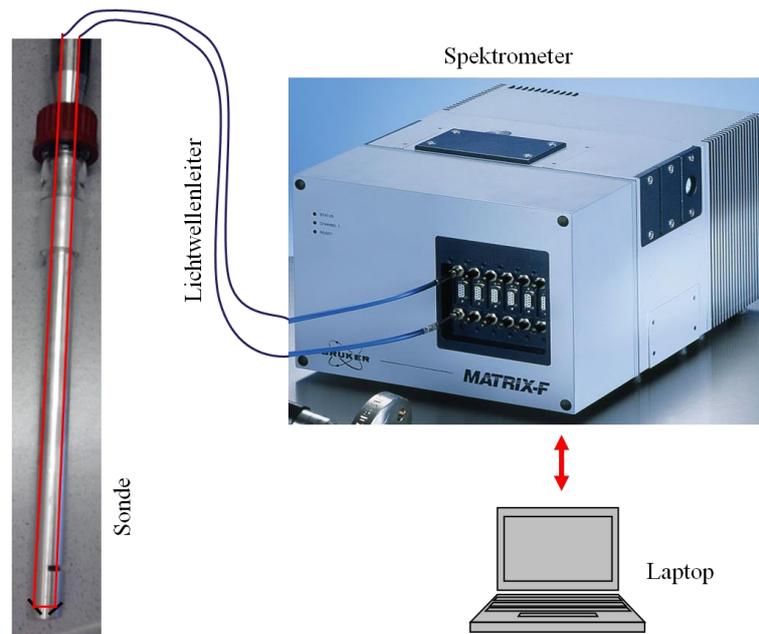


Abb. 4-1: Schema des NIR Bruker-Spektrometer-Systems.

Die verwendete Lichtquelle ist eine im Gerät integrierte Halogenlampe. Außerdem befindet sich ein „Cube-Corner-Interferometer“^[95] im Gerät. Dabei sind die Planspiegel des klassischen Michelson-Interferometers durch Retroreflektoren ersetzt. Diese reflektieren das Licht auch bei leichten Erschütterungen und Temperaturänderungen immer gleich, und es muss nicht mehr nachjustiert werden, Abb. 4-2. Der Detektor besteht aus einer hochempfindlichen, thermoelektrisch gekühlten und temperaturgeregelten Indium-Gallium-Arsen-Diode.

Die Messungen wurden mit einer Stabtauchsonde mit einer Pfadlänge von 2 mm durchgeführt. Lösungen oder Flüssigkeiten wurden in einer 30 ml Braunglasflasche vermessen. Zur optimalen Verteilung im Spalt wurde die Sonde mehrfach gedreht und nach jeder Messung im Behälter bewegt. Vor den Messungen wurde mit der sauberen Sonde ein Spektrum gegen Luft als Hintergrundspektrum aufgezeichnet.

Wenn NIR Messungen in der Küvette durchgeführt wurden, dann handelt es sich um einen standardisierten Küvettenhalter der Firma Bruker. In diesem kann temperiert vermessen wer-

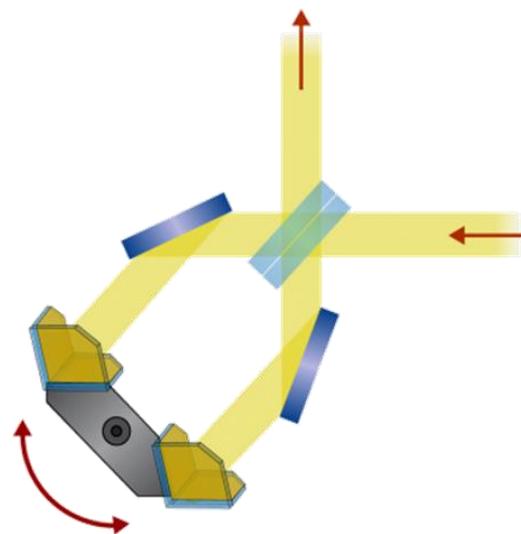


Abb. 4-2: In Bruker Spektrometern verwendetes Cube-Corner-Interferometer.

den. Durch Abdunkeln der Kammer, die in Abb. 4-3 gezeigt ist, schließt man Einflüsse durch die Laborbeleuchtung aus.

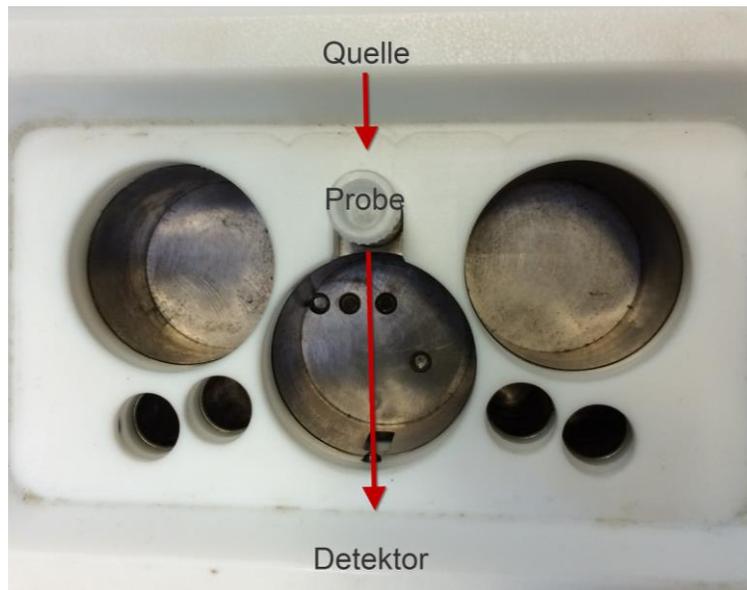


Abb. 4-3: Temperierbarer Küvettenhalter der Firma Bruker für verschieden dicke Küvetten.

Bei der Aufnahme wurden Einwegglasküvetten mit dem Durchmesser von 6,45 mm und einem Innendurchmesser von 6 mm verwendet. Nach der Aufnahme des Spektrums einer Probe wurde die Küvette um 30-70° gedreht und das Prozedere wiederholt, bis 5 Spektren aufgezeichnet worden sind. Auch bei dieser Form der Messung wurde zunächst ein Hintergrund gegen eine leere Küvette aufgezeichnet.

4.1.2 IR-Spektrometer

Es wurden zwei IR Spektrometer verwendet. Zunächst konnten mit dem Bruker Vertex 70 gute Ergebnisse erzielt werden. Diese konnten mit dem Bruker Tensor, einem weiteren Labor IR, jedoch noch präzisiert werden. Dabei blieben Strahlungsquelle, Messzelle und Detektor gleich.

Bei den Messungen kommt eine Transmissionszelle zum Einsatz, siehe Abb. 4-4. Entscheidend sind die durchsichtigen Fenster, die aus verschiedenen Kristallen bestehen können.

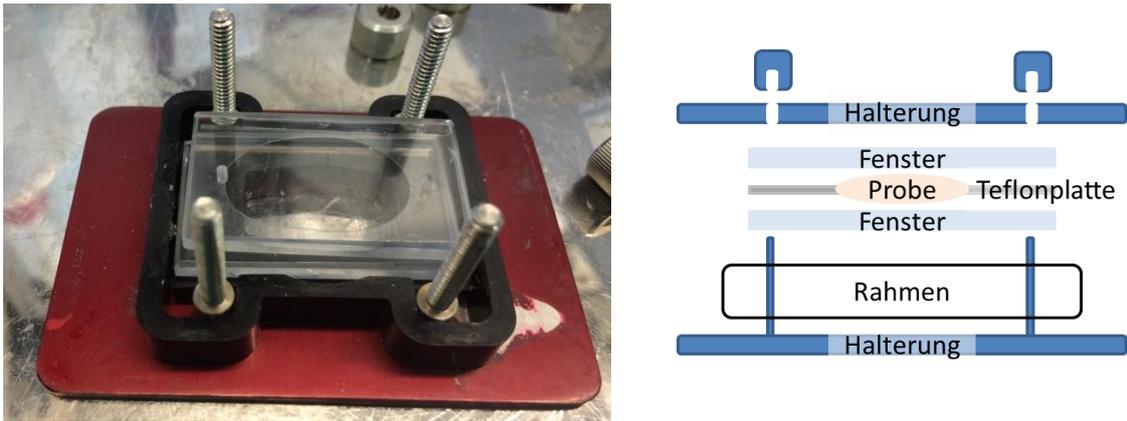


Abb. 4-4: Im linken Foto ist die geöffnete Transmissionszelle zu sehen, bei der die Benetzung der beiden Natriumchloridfenster zu Erkennen ist. Rechts ist schematisch der Aufbau der Zelle gezeigt.

Möglich ist ein direktes aufeinander legen, um zum Beispiel nur einen Tropfen Lösung zu untersuchen. Bei zu geringer Schichtdicke tritt mit Zinkselenidfenstern ein Interferenzeffekt auf, das so genannte „Fringing“.^[96,97] Der hohe Brechungsindex der Fenster sorgt für eine Teilreflektion, die dann mit dem Spektrum überlagert. Es ist daher möglich die Schichtdicke präzise mit gestanzten Teflonplatten definierter Abmessungen zu vergrößern.

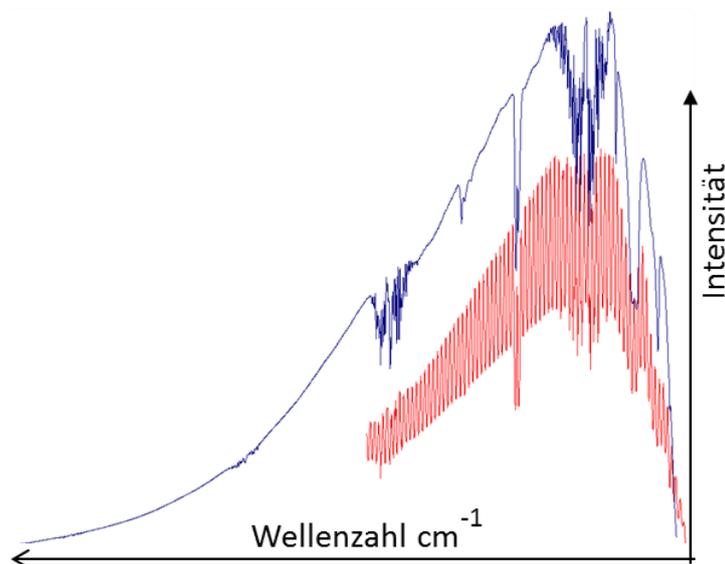


Abb. 4-5: Phänomen des Fringing anhand zweier Hintergrundspektren. Das rote Spektrum mit „Fringing“ im Vergleich zu einem ohne, blaues Spektrum.

Die IR-Spektren wurden in einem klimatisierten Labor bei 20°C mit dem Quecksilber-Cadmium-Tellur-(engl. MCT)-Detektor und einer Transmissionszelle zunächst mit Zink-

selenid- und zur Verbesserung anschließend mit Natriumchloridfenstern bei unterschiedlichen Schichtdicken aufgenommen.

4.1.3 Sonstige verwendete Geräte und deren Parameter

Raman Spektrometer: Das Raman Spektrometer der Firma Kaiser Optical Systems, Abb. 4-6, wurde ähnlich dem NIR-System betrieben. Es gibt ebenfalls einen Laptop und eine Tauch-Reflektionssonde, die das reflektierte Laserlicht, die Rayleigh Streuung, über Lichtwellenleiter zum Detektor führt.^[98] Das Gerät besteht aus einer 758 nm Laserquelle und einem gekühlten CCD (charge-coupled device) Detektor. Der Laser wurde mit 125 mW betrieben, die Proben 36 Sekunden bestrahlt und drei Spektren akkumuliert. Die Spektren wurden anschließend mit der OPUS Software von Bruker weiter verarbeitet.



Abb. 4-6 RAMAN RXN4 Spektrometer von Kaiser Optical Systems.^[98]

GPC: Bei der Gelpermeationschromatographie wurde ein Polymer Solutions System mit einem RI-Detektor verwendet. Die Proben wurden in stabilisiertem THF (Tetrahydrofuran) durch leichtes Schwenken auf einem Schüttler in einem Zeitraum von etwa drei Tagen in Lösung gebracht. Die Polymerlösungen wurden unter Anwendung folgender Parameter aus Tab. 4-1 mittels GPC bezüglich der Molmassen und Molmassen-Verteilungen analysiert:

Tab. 4-1: Parameter bei der Gelpermeationschromatographie.

Gerät:	Agilent 1100
Fließmittel:	THF, stabilisiert
Fluss:	1,0 ml/min
Säulenvordruck:	60 bar
Säulentemperatur:	50°C
Trennsäulen:	3 Säulen PLgel (Polystyrol-Divinylbenzol), L/I.D.(mm): 300 X 7,5
Detektion:	RI
Injektionsvolumen:	20µl

Für die Kalibrierung wurde ein Polystyrol-Mischstandard der Molmassen 675.000, 68.000, 17.500, 5.500 und 1.750 g/mol eingesetzt.

^1H und ^{13}C NMR Spektroskopie: Das ^1H Spektrum wurde mit 399,7 MHz am Bruker DPX 400, das ^{13}C am Bruker DPX 700 Avance III, protonenkoppelt und semiquantitativ bei 176,1 MHz jeweils in 1,1,2,2-Tetrachlorethan (d2) aufgezeichnet.

Stabinger Viskosimeter: Das Stabinger Viskosimeter ist ein abgewandeltes Couette-Rotationsviskosimeter, welches eine vergleichbare Genauigkeit wie bei der kinematischen

Viskositätsbestimmung ermöglicht. Der innere Zylinder ist hohl und spezifisch leichter als die Probe und schwimmt daher auf dieser, wobei die Fliehkräfte ihn zentrieren. Dadurch entfällt die sonst unvermeidliche Lagerreibung. Die Drehmoment- und Drehzahlmessung erfolgt berührungslos über ein rotierendes Magnetfeld und eine Wirbelstrombremse, siehe Abb. 4-7.^[99] Es wird eine Drehmoment-

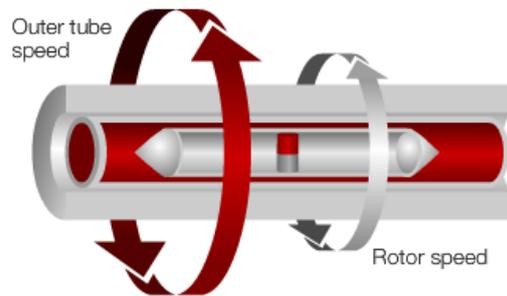


Abb. 4-7 Innenleben des Stabinger Viskosimeters (von Anton Paar).

auflösung von 50 pNm erreicht, was einen sehr weiten Messbereich von 0,2 bis 20.000 mPa·s ermöglicht. Anhand der gemessenen Dichte kann außerdem mittels Biegeschwingerprinzip die kinematische Viskosität aus der gemessenen dynamischen Viskosität aus dem Zusammenhang $\nu = \frac{\eta}{\rho}$ berechnet werden.

Die Messungen wurden bei 25°C durchgeführt, immer mindestens dreimal wiederholt und der Mittelwert gebildet. Dafür wurden rund 5 ml Probenlösung benötigt. Nach jeder Probe wurde mit Lösungsmittel gespült und mit Druckluft getrocknet. Wenn die Dichtemessung im leeren getrockneten Zustand dem Standard von 0,009 - 0,0011 g/cm³ entsprach, wurde weiter gemessen, sonst erneut gespült.

Mastikation der Kautschuke zur Einstellung verschiedener Molmassen: Es wurde, für Naturkautschuk, mit einem *Berstorff* Laborwalzwerk mastiziert. Die Walzen hatten einen Durchmesser von 150 mm und eine Breite von 350 mm. Es wurde mit einer Temperierung von 70°C gearbeitet. Der Spalt zwischen den Walzen betrug 4 mm und die verwendete Drehzahl war 16:20 min⁻¹, was einer Friktion von 1:1,25 entspricht. Die Mastikation verlief, wie in Abb. 4-8 gezeigt, in einem Durchlauf und Proben wurden von der laufenden Walze geschnitten.

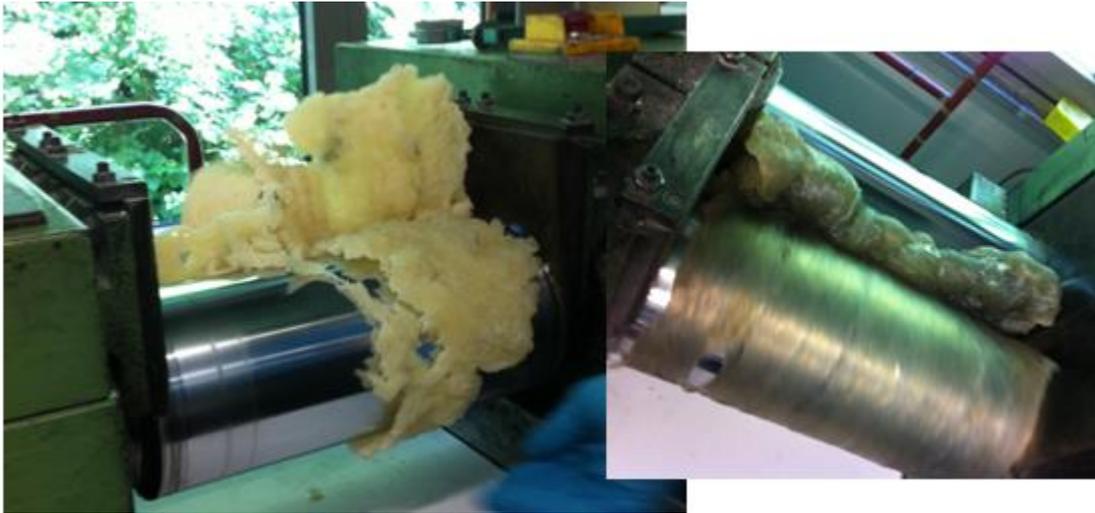


Abb. 4-8: Mastikation von Naturkautschuk an einer *Berstorff* Walze mit 4 mm Spalt. (links Beginn, rechts fortgeschritten)

Bei der Mastikation von Nitrilkautschuk wurde eine *Troester*-Walze verwendet. Es wurde ohne Temperierung bei Raumtemperatur (20°C) mastiziert. Die Walzen haben einen Durchmesser von 200 mm und eine Breite von 370 mm. Der Spalt betrug 0,3 mm und die Friktion 1:1,1. Nach jedem Durchgang, wurde die Probe zusammengefaltet und erneut auf die Walze gegeben, sodass sich die Unterschiede der Proben auf die Durchläufe bezieht und nicht wie bei Naturkautschuk auf die Zeit.

4.2 Eine homologe Reihe der Alkane als Modell für Polymere

Alkane sind wegen ihrer definierten Länge und ihrer Reinheit eine optimale Modellsubstanz für Polymere. Die Kohlenwasserstoffkette kann sehr definiert um ein CH_2 -Glied oder eine Verzweigung erweitert werden. Die Unterschiede, die sich dadurch im Spektrum spiegeln, sollen untersucht und die deutlichsten Korrelationen zwischen Molmasse und Spektren ausgemacht werden. Möglich wäre eine reine Abhängigkeit der CH_2 -Konzentration, aber auch der Einfluss der CH_3 -Endgruppen ist nicht zu unterschätzen, vor allem, wenn zusätzlich zu den linearen auch verzweigte Alkane untersucht werden. Dabei werden die gleichen Spektrometer Systeme verwendet, die später auch bei der Übertragung der Ergebnisse auf Polymere angewendet werden, um Störeinflüsse durch unterschiedliche Geräte ausschließen zu können. Für die genaue Untersuchung ist es zudem wichtig, die Spektren der Alkane möglichst detailreich aufzulösen, um Veränderungen von Bandenintensität und Lage einzelner Schwingungen der molekularen Struktur exakt zuordnen zu können, weshalb keine Datenbankspektren in Frage kommen. Wegen des linearen Zusammenhangs der Molmasse unverzweigter linearer Alkane mit der CH_2 -Konzentration im Molekül, ist eine hohe Korrelation der Spektren zu erwarten.

4.2.1 Nahinfrarotspektroskopische Untersuchung linearer Alkane

Die NIR-Spektren der untersuchten Alkane sind in Abb. 4-9 dargestellt. Sie zeigen in der Übersicht Unterschiede, die darauf schließen lassen, dass die Zunahme der Kette um eine CH_2 -Einheit bereits mit NIR-Spektroskopie zu detektieren ist. In der Vergrößerung ist ferner zu erkennen, dass sich die einzelnen Banden den entsprechenden CH_2 - und CH_3 -Schwingungen zuordnen lassen.

In Tab. 4-2 sind die Schwingungen aus den Spektren den entsprechenden Obertönen und Kombinationsschwingungen soweit wie möglich zugeordnet. Darüber hinaus sind die Kombinationsschwingungen um 4.000 cm^{-1} aufgelistet. Dabei zeigt sich, dass bei höherer Wellenzahl eine konkrete Zuordnung der Bereiche immer schwieriger wird. Der erste Oberton lässt sich präzise aufgliedern, wohingegen beim zweiten Oberton nur noch die generellen Bereiche genannt werden können und eine exakte Zuordnung unmöglich scheint. Wie zu erwarten ist, steigen die Bereiche in denen die CH_2 -Schwingungen liegen mit zunehmender Kettenlänge. Außerdem sinkt die Intensität der CH_3 -Bande, da sich mit steigender Kettenlänge die Häufigkeit im Vergleich zu CH_2 verringert.

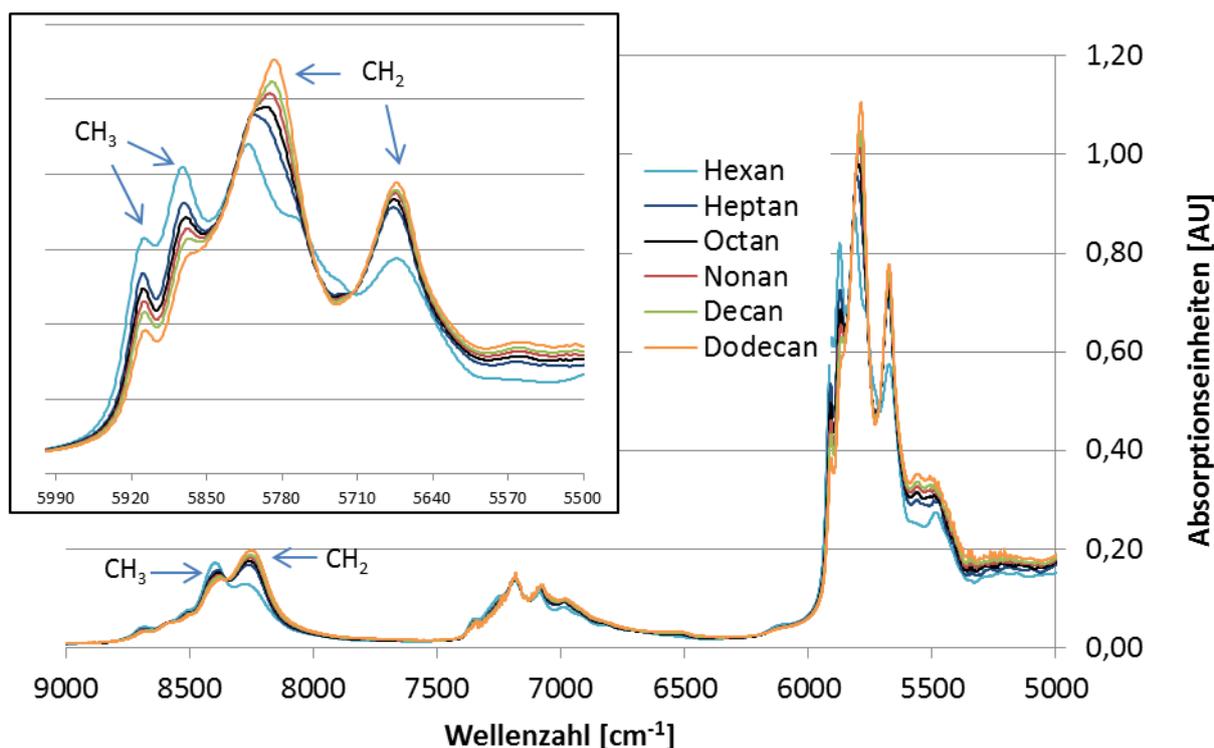


Abb. 4-9: Darstellung der Nahinfrarot-Spektren von Hexan, Heptan, Octan, Nonan, Decan und Dodecan im Bereich von 5000 - 9000 cm^{-1} und zwischen 5500 und 6000 cm^{-1} in der Vergrößerung.

Bei den Ergebnissen der durchgeführten Untersuchungen fällt auf, dass sich die Wellenzahl des Peaks mit Zunehmen der Kettenlänge verschiebt. Die asymmetrische Valenzschwingung des CH_2 ist dafür ein besonders gutes Beispiel. Ihr erster Oberton im Bereich 5.790 - 5.808 kann auch in zwei Peaks zerlegt werden. Die Vergrößerung in Abb. 4-9 lässt die Schlussfolgerung zu, dass sich die Bande zwischen 5730 und 5850 cm^{-1} aus zwei einzelnen Banden zusammensetzt, welches zumindest das Hexan Spektrum (blau) erahnen lässt.

Es ist problematisch die Schwingungen eindeutig zuzuordnen, da auch die Literatur unterschiedliche Werte bzw. große Bereiche angibt. Eine einfache Berechnung durch Vielfaches der Grundschwingung, die im Übrigen auch mit Fehlerbereichen bis 10 cm^{-1} angegeben werden, ist nicht möglich. Demnach können auch Kombinationsschwingungen nicht berechnet werden. Ein möglicher Grund für Verschiebungen sind die nicht äquidistanten Energiedifferenzen bei höheren Energieniveaus, wie in Kapitel 3.2.1.2 näher beschrieben.

Tab. 4-2: Zuordnung der Banden von NIR-Spektren der Alkane. ^[21,22,82]

Wellenzahl [cm ⁻¹]	Typ	Art der Schwingung
5.675		symmetrische Valenzschwingung CH ₂
5.790 - 5.808	Erster Oberton	asymmetrische Valenzschwingung CH ₂
5.872		symmetrische Valenzschwingung CH ₃
5.909		asymmetrische Valenzschwingung CH ₃
8.246 - 8.266	Zweiter Oberton	CH ₂
8.372 - 8.392		CH ₃
4.100	Kombinationsschwingungen	Zweiter Oberton der symmetrischen Deformationsschwingung von CH ₃
4.394		Valenz und Deformationsschwingung des CH ₃
4.400		Zweiter Oberton der asymmetrischen Deformationsschwingung von CH ₃
6.800-7.400		Keine Zuordnungen mehr möglich

Aus 55 Kalibrationsspektren wurde nach dem in Kapitel 3.3.4 ausführlich beschriebenen Weg eine Methode für das NIR Spektrometer erstellt. Mit dieser kann den aufgezeichneten Spektren von linearen Alkanen zwischen C₆ und C₁₅ eine Molmasse mit einem Fehler von RMSECV = 2,8 g/mol zugeordnet werden. Der Korrelationskoeffizient der Vorhersage liegt bei R² = 99,5 %.

Mit der in dieser Arbeit erstellten Methode können die Alkane entweder in einer Küvette bei 6 mm, oder einer Stabsonde bei nur 2 mm Schichtdicke vermessen und anschließend ihren Spektren eine Molmasse zugeordnet werden.

4.2.2 Infrarotspektroskopische Untersuchungen ausgewählter Alkane

Aus den Untersuchungen von Snyder und Strauss^[21,22] ist bekannt, dass bei Kettenlängenzunahme die Banden der Endgruppen die größte Veränderung der Spektren im IR verursachen. Sie untersuchten dafür Schmelzen von Alkanen mit Raman- und IR-Spektroskopie.

Der Fokus der Untersuchungen an Alkanen wurde in dieser Arbeit daher auf die C-H-Grundschiwingung gelegt. Zudem hat sich gezeigt, dass die C-C-Schwingungen sowie die Deformationsschwingungen im Fingerprintbereich bei der für C-H Schwingungen optimierten Aufnahme zu schwach, mit Basisliniendrift und verrauscht aufgezeichnet werden.

Verschiedene Alkane wurden mit unterschiedlichen Schichtdicken vermessen, um alle Bereiche entsprechend auflösen zu können. Mit der Schichtdicke von 1 mm konnten Kombinationsschwingungen und der erste Oberton der Valenzschwingungen $>4.000\text{ cm}^{-1}$ aufgelöst werden. Da dies aber Bestandteil in der Untersuchung mit NIR ist, sollen im IR nur die Grundschiwingungen ausgewertet werden. Dazu wurde jeweils nur ein Tropfen der Probe zwischen zwei NaCl-Fenstern zusammengedrückt. Die Schichtdicke ist in diesem Fall nicht messbar bzw. definiert, wie mit dem 1 mm Abstandshalter. Die Grundschiwingungen der Spektren sind in Abb. 4-10 mit einer Min.-Max.-Normierung (Vgl. 3.3.1) für den Peak bei 2960 cm^{-1} , der asymmetrischen CH_3 -Schwingung, dargestellt.

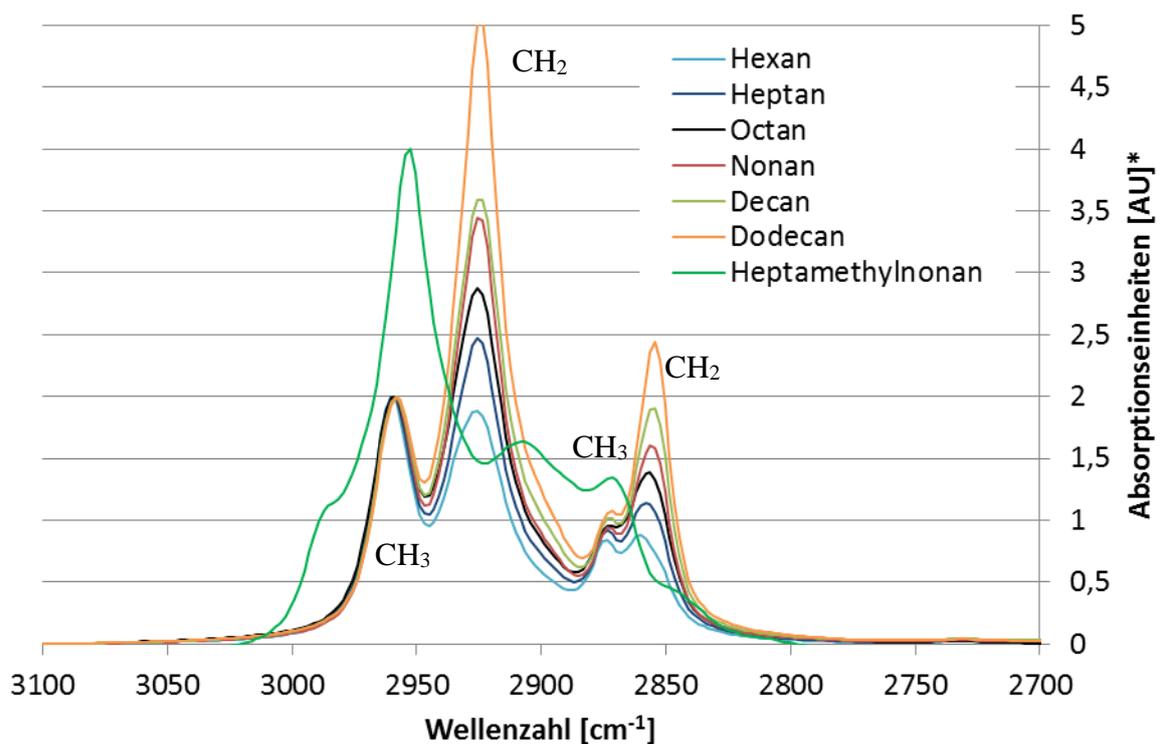


Abb. 4-10: Ausschnitt der Infrarot-Spektren von Hexan, Heptan, Octan, Nonan, Decan und Dodecan, sowie dem verzweigten Heptamethylnonan im Bereich der Grundschiwingung zwischen 2800 und 3000 cm^{-1} .

Heptamethylnonan ist bei der Normierung wegen des höheren CH_3 -Anteils ausgenommen. Die Absorptionseinheiten entsprechen daher nicht mehr den Originalwerten, sodass die Achsenheiten mit einem Stern versehen sind (normierte AU's).

Wegen der durchgeführten Normierung der linearen Alkane zeigt sich die Zunahme der CH₂-Bande („Konzentration“) besonders deutlich. So ist die asymmetrische Valenzschwingung der CH₂-Gruppen am stärksten bei Dodecan ausgeprägt. Auch wenn wegen des Spektrometer-Systems die Auflösung auf vier Wellenzahlen begrenzt ist, kann trotzdem eine minimale Verschiebung der symmetrischen Valenzschwingung der C-H-Bindung der CH₂-Gruppe beobachtet werden, nämlich von 2.861 cm⁻¹ bei Hexan zu 2.854 cm⁻¹ bei Dodecan. Die Lage und Art der Schwingung sind in Tab. 4-3 zusammengefasst.

Tab. 4-3: Zuordnung der Schwingungen aus den IR-Spektren der Alkane.^[100]

Wellenzahl [cm ⁻¹]	Art der Schwingung
2.854-2.861	symmetrische Valenzschwingung CH ₂
2.925	asymmetrische Valenzschwingung CH ₂
2.874	symmetrische Valenzschwingung CH ₃
2.960	asymmetrische Valenzschwingung CH ₃

Hinzu kommt ein stark verzweigtes Nonan mit insgesamt neun CH₃-Gruppen, welches nur drei CH₂- und eine CH-Gruppe aufweist. Dieses bewirkt, dass bei 2.986 cm⁻¹ eine Schulter auf der Bande der asymmetrischen CH₃-Schwingung hinzukommt, deren Maximum selbst um wenige Wellenzahlen auf 2.953 cm⁻¹ gesunken ist. Auch die CH₂-Bande verschiebt sich um knapp 20 cm⁻¹. Durch diese Verschiebungen entspricht die Bande bei 2.872 cm⁻¹ der symmetrischen CH₃-Schwingung. Diese lässt sich wegen der Intensitätsverhältnisse eindeutig zuordnen. Eine kleine Schulter bei 2.846 cm⁻¹ lässt auf die CH₂-Schwingung schließen. Eine CH-Schwingung, deren Intensität sehr schwach zu erwarten ist, kann nicht direkt gefunden werden. Laut Literatur^[100] schwingt CH bei 2.890 cm⁻¹. Im aufgezeichneten Spektrum lässt sich in der Vergrößerung eine Unregelmäßigkeit der Steigung der CH₃-Bande erkennen.

Grundsätzlich sind die Unterschiede der Alkane im IR gut aufgelöst, sodass eine Vorhersage der Molmasse, die bei linearen Alkanen mit der CH₂-Konzentration korreliert, mit den Spektren möglich ist. Zur Erweiterung des Systems wurden zu den linearen Alkanen der Reihe C₆-C₁₆ die beiden verzweigten 2,6,10,14-Tetramethylpentadecan, sowie 2,2,4,4,6,8,8-Heptamethylnonan hinzugefügt. Es wurden insgesamt 67 Spektren für die Kalibration eingesetzt, die durch die erste Ableitung sowie einer Vektornormierung mit neun Glättungspunkten vorbehandelt wurden. Dabei wurden die Frequenzbereiche 2.980 - 2.945, 2.904 - 2.883 und 2.866 - 2.846 cm⁻¹ verwendet. Außerdem wurde eine Kreuzvalidierung angewandt, bei der zwei Proben in der Methodenerstellung sukzessive ausgelassen und später validiert wurden.

Die Vorhersagequalität der Methode ist in Abb. 4-11 dargestellt. Die Korrelationskoeffizienten (R^2) sowie die Fehler der Ergebnisse bei den Modellen (RMSECV) sind gegen die Faktoren (Ränge) dargestellt. Dabei lässt sich das Optimum des Modells bei dem Maximum des R^2 und gleichzeitigen Minimum des Fehlers bei Rang sechs ausmachen.

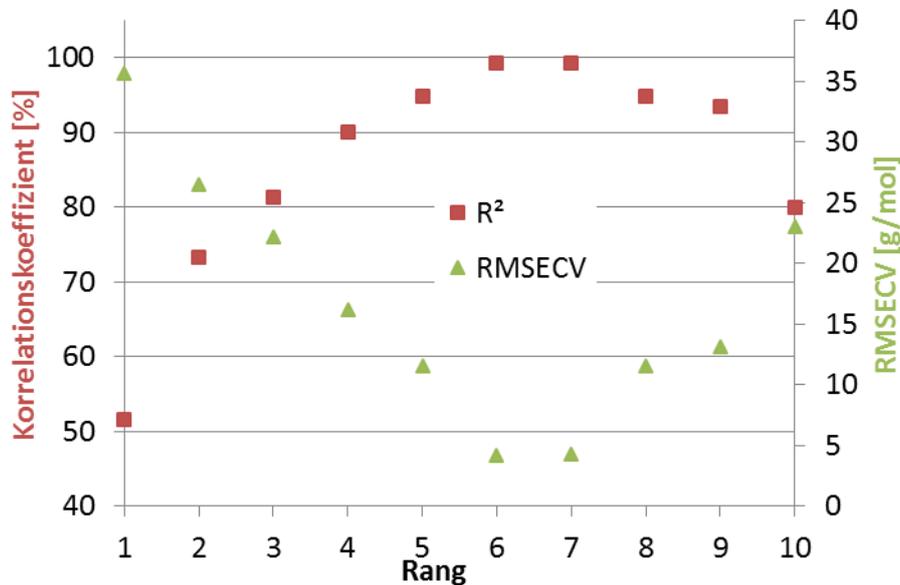
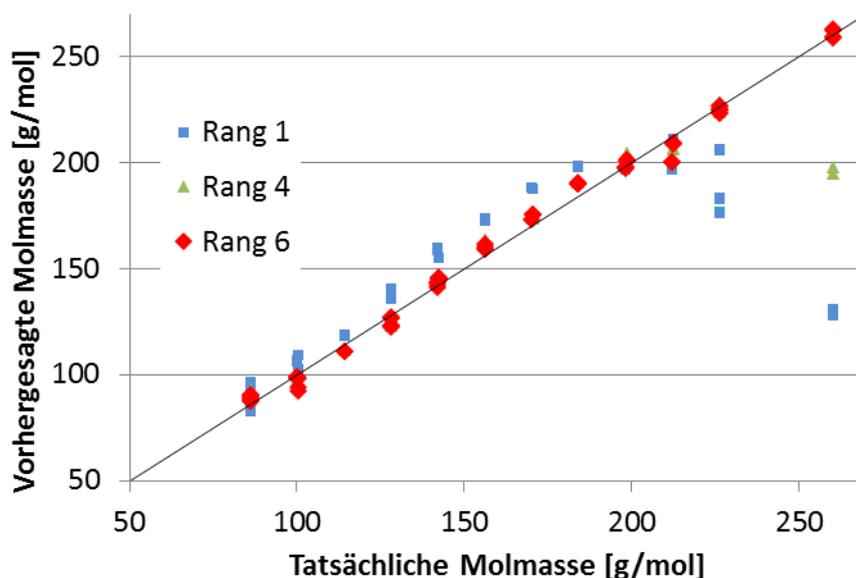


Abb. 4-11: Auftragung des Korrelationskoeffizienten und des Fehlers gegen den Rang für die Vorhersage der Molmassen von Alkanen aus IR-Spektren.

Für das Modell ergibt sich ein Korrelationskoeffizient von $R^2 = 99,3 \%$ und ein Fehler der Kreuzvalidierung von $RMSECV = 4,22 \text{ g/mol}$ im sechsten Rang. Die Qualität der Vorhersage ist damit gut; vor allem, weil sie trotz hinzunehmen der verzweigten Alkane nicht wesentlich an Vorhersagekraft verliert. Bei dem Modell der rein linearen Alkane ist $R^2 = 99,4 \%$ und $RMSECV = 3,4 \text{ g/mol}$ im optimalen fünften Rang.

Die Vorhersage der Molmassen aus den Spektren wurde in Abb. 4-12 gegen die tatsächliche Molmasse aufgetragen. Dabei lässt sich die Veränderung des Modells von einer Methode im ersten Rang hin zu einer im optimalen, sechsten Rang gut erkennen. Zunächst liegen die Vorhersagen der verzweigten und schweren Alkane noch weit weg von der Ideallinie. Im sechsten Rang sind sie aber gut integriert und können vorhergesagt werden.



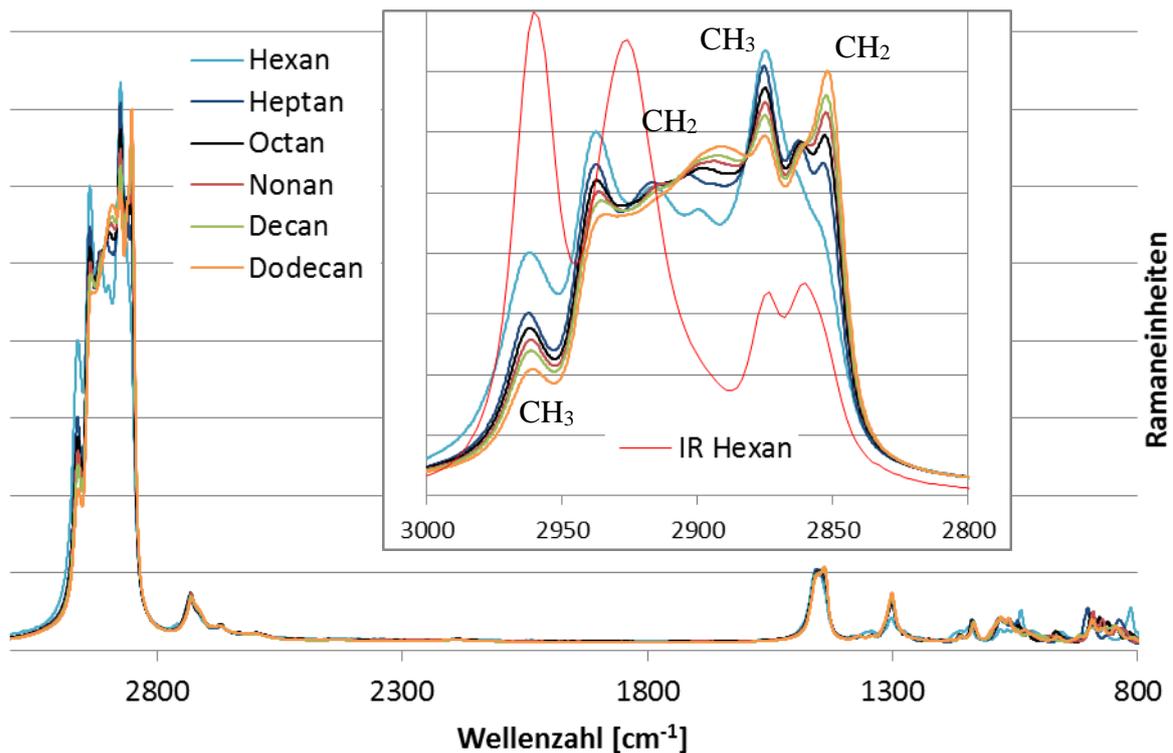


Abb. 4-13: Raman-Spektren der Alkane und die Vergrößerung des C-H-Valenzschwingungsbereichs inklusive des IR-Hexan Spektrums zum direkten Vergleich.

Der CH_3 -Gruppe können eindeutig die Bereiche bei $2960 - 2964$ und $2874 - 2876 \text{ cm}^{-1}$ als asymmetrische und symmetrische Schwingung zugeordnet werden. Die CH_2 -Schwingung bei den kurzkettigen Alkanen sind Doppelbanden. Besonders bemerkbar macht sich dieses für die Banden $2850 - 2854$ und $2860 - 2863 \text{ cm}^{-1}$, die bei Hexan so gut wie nicht, bei Heptan sehr deutlich, und bei Dodecan nur noch als eine gemeinsame Bande bei 2852 cm^{-1} auftritt. Bei Normierung auf die eindeutig zuzuordnende asymmetrische CH_3 -Schwingung nimmt die Intensität des restlichen Bereichs mit der Länge der Ketten zu, was darauf schließen lässt, dass die CH_2 -Schwingungen den gesamten Bereich durch ihre Intensität überlagern. Das Maximum bei $2936 - 2938 \text{ cm}^{-1}$ gehört aufgrund des Verhaltens der Intensität zur Kettenlänge noch zu CH_3 , wohingegen der Bereich $2881 - 2925 \text{ cm}^{-1}$ vollständig der asymmetrischen CH_2 zuzuordnen ist.

Die Unterschiede der Alkane sind im Raman am besten aufgelöst, sodass eine Vorhersage der Molmasse, die bei linearen Alkanen mit der CH_2 -Konzentration korreliert, mit den Spektren möglich ist. Für das Modell wurde eine Datenvorbehandlung durch die erste Ableitung sowie einer Vektornormierung mit neun Glättungspunkten gewählt. Es wurden dafür die Frequenzbereiche $2.928 - 2.983$ und $2.854 - 2.910 \text{ cm}^{-1}$ verwendet. Außerdem wurde mit einer Probe kreuzvalidiert. Die Vorhersagequalität der erstellten Methode ist in Abb. 4-14 dargestellt.

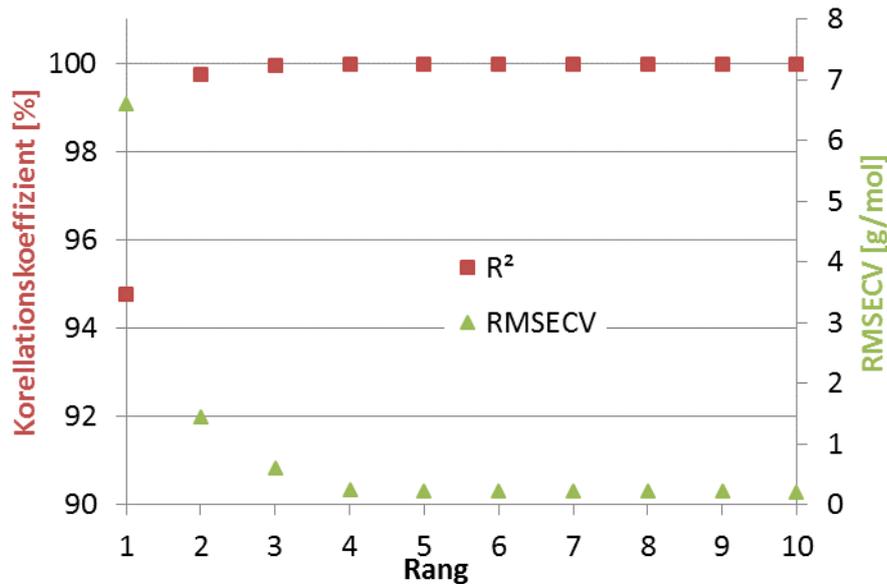


Abb. 4-14: Auftragung des Korrelationskoeffizienten und des Fehlers gegen den Rang für die Vorhersage der Molmassen von Alkanen mit Raman-Spektren.

Der Korrelationskoeffizient (R^2) sowie der Fehler der Ergebnisse bei den Modellen (RMSECV) sind gegen die Faktoren (Ränge) dargestellt. Dabei lässt sich das Optimum des Modells beim Maximum des R^2 und gleichzeitigen Minimum des Fehlers bei Rang vier ausmachen.

Die Vorhersage der Molmassen aus den Spektren wurde in Abb. 4-15 gegen die tatsächliche Molmasse aufgetragen. Dabei lässt sich kaum eine Veränderung des Modells von einer Methode im ersten Rang hin zu einer im optimalen, vierten Rang erkennen. Es ist also davon auszugehen, dass bereits im zweiten Rang sehr gute Ergebnisse erzielt werden können.

Im Unterschied zu NIR- und IR-Spektroskopie führt die Hinzunahme von verzweigten Alkanen wie Isooctan dazu, dass das Modell nicht mehr zu verwenden ist. Die Qualität der Vorhersage sank drastisch und die Fehler stiegen auf ein Maximum von über 20 g/mol an.

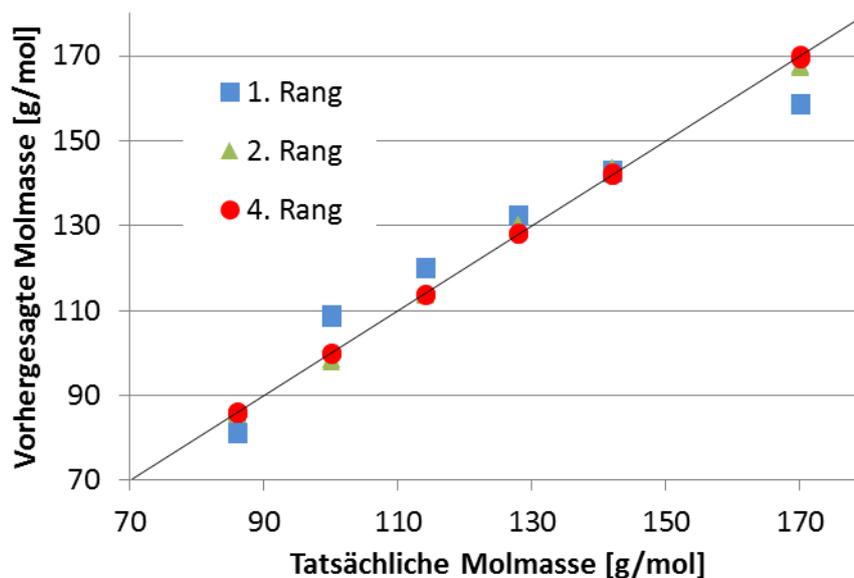


Abb. 4-15: Auftragung der aus Raman-Spektren vorhergesagten gegen die tatsächlichen Molmassen mit Hilfe verschiedener Ränge.

Mit der Raman Spektroskopie kann eine Korrelation von Molmassen und Spektrum gezeigt werden. Für das Modell zur Bestimmung der Molmasse eines linearen Alkans zwischen C_6 und C_{12} ergibt sich im vierten Rang ein Korrelationskoeffizient von $R^2 = 99,99\%$ und ein Fehler der Kreuzvalidierung von $RMSECV = 0,25$ g/mol. Bei Verzweigungen der Kette ist keine Vorhersage mehr möglich.

4.2.4 Diskussion der Ergebnisse aus der Spektroskopie an Alkanen

Es wurden lineare und verzweigte Alkane mit NIR, IR und Raman Spektroskopie untersucht. Für die IR-Spektren sind präzise Zuordnungen der CH Schwingungen des Moleküls zu einer Bande möglich. Bei der Raman Spektroskopie ist es aufgrund der vermehrten Banden nicht ganz eindeutig, gelang aber mithilfe der Intensitätsunterschiede bei veränderter Kettenlänge. Bei der Untersuchung im Nahinfraroten ist eine Zuordnung nicht mehr explizit möglich, da die Obertöne und vor allem Kombinationsschwingungen stark überlappen. Für den ersten Oberton gelingt dies aber gut und die Verschiebungen der Banden durch die Ketteneinflüsse kann beobachtet werden. Das Maximum der asymmetrischen CH_3 -Schwingung bewegt sich leicht zu kleineren Wellenzahlen, die symmetrische Schwingung verhält sich eher wie eine Schulter der CH_2 , deren Maximum nicht eindeutig zu bestimmen ist. Die CH_2 -Schwingungen absorbieren mit zunehmender Kettenlänge energiereichere Strahlung. Das Maximum der

asymmetrischen Schwingung von Hexan im Vergleich zum Pentadecan ändert sich um vier Wellenzahlen, die symmetrische Schwingung sogar um sieben Einheiten. Dies kann anhand der reduzierten Masse, die in die Schwingung einer Feder (der Bindung) eingeht (Kapitel 3.2.1) nachvollzogen werden. Solche Einflüsse können heutzutage Computer unterstützt berechnet werden. So wurden bereits die Einflüsse auf die Deformationsschwingung durch Veränderung der Kettenlänge der n-Alkane von Li et al^[22] erfolgreich simuliert. In den Raman-Spektren konnte diese Verschiebung der Maxima durch zwei getrennte und sich bei größeren Molmassen überlagernde CH₂ Schwingungen bei 2865 und 2855 cm⁻¹ ebenfalls gezeigt werden.

Die C-C Schwingungen und die C-H Deformationsschwingungen wurden in der Arbeit nicht verwendet, da sie nicht gut aufzuzeichnen waren. Sie werden durch Störungen des Spektrometers, die bereits bei einem sauberen Hintergrund auftreten, überlagert. Ein Teil dieser Störungen kommt durch die Luftfeuchtigkeit und auch von der Lampe bzw. dem Detektor.

Bereits 1962 untersuchten Geppert und Kunz^[24]

Spektren in Bezug auf die Länge von Kohlenwasserstoffketten im Bereich zwischen 4.000-5.000 cm⁻¹. Sie nutzten dazu Verhältnisse von zwei bzw. drei Kombinationsschwingungen bei 4.358, 4.285 und 4.420 cm⁻¹, die sie A, B und C-Bande nannten. A und B sollen von den CH₂-Gruppen im Molekül abhängig sein, C von CH₃. Sie beobachteten eine Änderung der Bandenintensität ab einer Kettenlänge von zehn, was mit der These begründet wird, dass freie und gestörte CH₂ ab C₁₀ im gleichen Verhältnis vorliegen, siehe Abb. 4-16. Dabei steigt das Verhältnis der Banden für n-Alkyle (Alkane) zunächst bis zu einer Kettenlänge von 10 (auf der logarithmierten Achse 1,0) steil von 0,71 auf 0,83 an und verläuft dann etwas flacher bis 0,90 für Octadecan (Kettenlänge 18, logarithmiert 1,26).

Anhand von Bandenverhältnissen wird eine Korrelation zur Kettenlänge und somit zur Molmasse aufgezeigt.

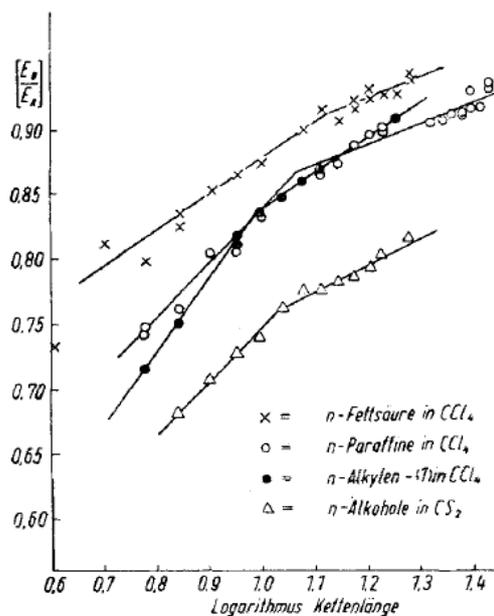


Abb. 4-16: Von Geppert und Kunz bestimmte Abhängigkeit des Verhältnisses der Absorptionseinheiten von Bande B und A zu dem Logarithmus der Kettenlänge.

Was tatsächlich detektiert wurde ist vermutlich eher die Zunahme der CH₂ Konzentration in der Gesamtkette. Vergleicht man hierzu das CH₃ zu CH₂-Verhältnis in n-Alkanen aufgetragen gegen den Logarithmus der Kettenlänge, erkennt man, dass durch die logarithmische Betrachtung die Punkte enger zusammen rutschen. Das hat zur Folge, dass der exponentielle Verlauf nicht mehr deutlich ersichtlich ist und mit Hilfe von zwei linearen Regressionsgleichungen dargestellt werden kann, siehe Abb. 4-17. Auf den ersten

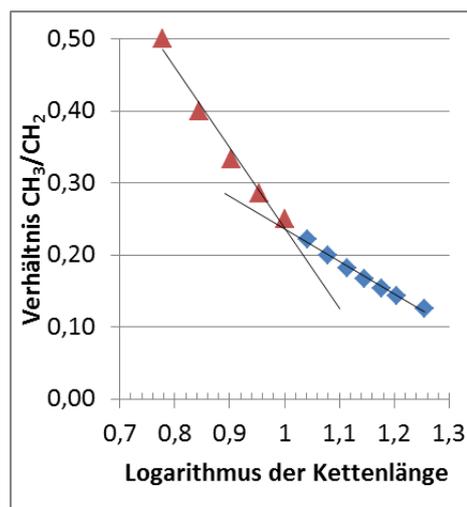


Abb. 4-17: Allgemeines Verhältnis der CH₃- zu CH₂-Gruppen in linearen Alkanen, aufgetragen gegen den Logarithmus der Kettenlänge.

Blick sieht die Anpassung gut aus, bei näherer Betrachtung nicht mehr. Für die von Geppert und Kunz experimentell ermittelten Intensitätsverhältnisse sollte man die Fehler der Konzentration und des Spektrometers mit berücksichtigen, sodass der exponentielle Verlauf noch stärker verschwindet und wie geschehen auch linear angepasst werden könnte. Außerdem liegen die Alkane in CCl₄ vor, was laut Snyder und Strauss^[21] zu einer ungleichmäßigen Bandenschwächung führt.

Trotz dieser Fehler hat die Untersuchung gezeigt, dass schon damals anhand der Auswertung von Bandenintensitäten einzelner Kombinationsschwingung in der IR-Spektroskopie bzw. NIR-Spektroskopie eine ungefähre Vorhersage der Kettenlänge (Molmasse) möglich war.

In dieser Arbeit wurden die zugeordneten CH₂- und CH₃-Schwingungen auf die größte Korrelation zur Molmasse untersucht. Mit der multivariaten Datenanalyse konnten nicht nur die Grund- und Kombinationsschwingungen für die Auswertung herangezogen werden. Auch die sich überlagernden Obertöne der NIR-Spektroskopie konnten erfolgreich ausgewertet und zur Molmasse korreliert werden.

Es konnte mit den durchgeführten Untersuchungen gezeigt werden, dass die Vorhersage von Molmassen linearer und verzweigter Alkane aus IR, NIR und Raman-Spektren sehr gut möglich ist. Mit heutigen Spektrometern können kleine molekulare Unterschiede im Schwingungsspektrum aufgelöst werden. Ferner wurde dargelegt, dass für die Bestimmung der Molmasse hauptsächlich die Endgruppen verantwortlich sind, da die Wellenzahlbereiche der CH₃-Schwingung in der Methode entscheidend sind. Die entscheidende Erkenntnis ist, dass sich bei der Zunahme der Kettenlänge (Molmasse) in den Spektren die Bandenintensitäten verändern und die Maxima verschieben.

4.3 Untersuchung von linearen Polymerstandards

Ziel dieser Teiluntersuchung ist es, die Molmasse von linearen Polymerstandards spektroskopisch vorherzusagen. Die Bereiche der C-H Schwingungen mit den größten Korrelationen bei Alkanen sollen auch für einfache lineare Polymerstandards auf den Zusammenhang mit der Molmasse überprüft werden. Weil aufgenommene Spektren immer ein Mittel aus den in der Messzelle vorliegenden Ketten wiedergeben, ist die geringe Molmassenverteilung von Vorteil um Effekte der Endgruppen besser deuten zu können. Polybutadien, Polyisopren und Polystyrol scheinen dafür sehr geeignet, da sie durch anionische Polymerisation mit geringer Polydispersität hergestellt werden können. Zudem handelt es sich bei Polybutadien um eine Kette ohne Substituenten, sodass sie den Alkanen ähnelt. Zudem ist Polybutadien Bestandteil vieler synthetischer Polymere. Polyisopren wurde ausgewählt, da es dem Naturkautschuk, dem bedeutendsten Polymer, sehr ähnelt, aber in Bezug auf die Molmasse und Reinheit sehr viel definierter hergestellt werden kann. In Sachen Selektivität und Kettenlänge ist der Naturkautschuk dem Synthetischen überlegen. Polystyrol ist weit verbreitet und ebenfalls ein sehr leicht zu handhabendes Polymer mit erhöhtem Gewicht durch den Phenylrest in der Repetiereinheit. Zudem liegen bei Polystyrol nur eine CH₂- und CH-Gruppe im nichtaromatischen Bereich vor, sodass eine Detektion der CH₃-Endgruppe, deren Konzentration im Wesentlichen für die Korrelation mit der Molmasse verantwortlich sein sollte, möglich ist. Um die Grenzviskosität als weitere molekulare Eigenschaft, die nach Mark und Houwink (Kapitel 3.1.5) direkt mit den Molmassen zusammenhängt, nutzen zu können, soll das Stabinger Viskosimeter als Methode für die Molmassenbestimmung kalibriert werden. Die hergestellten Lösungen liegen dabei alle bei sehr verdünnten 0,05 bis 2 Gewichtsprozenten. Die aus der Literatur bekannte Überlappungskonzentration liegt für Polystyrol einer Molmasse von 250.000 g/mol bei 20 mg/ml weswegen in den hier durchgeführten Untersuchungen bei den Polymeren von Molmassen unter 250.000 g/mol keine Überlappungen der Polymere zu erwarten sind (vergl. Kap. 3.1.4).

Daher wurden zunächst handelsübliche Polymerstandards (Polybutadien, Polyisopren und Polystyrol), die für die Kalibration der GPC vorgesehen sind, in Toluol gelöst und mit dem Stabinger Viskosimeter vermessen. Anschließend sind die verschiedenen konzentrierten Lösungen spektroskopisch untersucht worden.

4.3.1 Polybutadien

Die unterschiedlichen Molmassen von Proben der Polybutadienstandards liegen zwischen 1.000 und 1.000.000 g/mol, wobei sich die Molmassen von Probe zu Probe etwa verdoppeln. Es wurden Lösungen nahe der Grenzviskosität bei sehr geringen Konzentrationen von knapp 0,5 mg/ml in Toluol hergestellt. Sie wurden mit dem Stabinger Viskosimeter und anschließend mit Raman-, IR- und NIR-Spektrometer ein Teil der Lösungen untersucht. Die aufgezeichneten Spektren wurden dann auf eine Korrelation mit der Molmasse geprüft.

4.3.1.1 Viskositäten der Lösungen von Polybutadienstandards

Die aufgezeichneten Viskositäten ließen sich bis 20 mPa·s sehr gut reproduzieren, darüber hinaus gab es Schwankungen, sodass der Fehler etwas größer wird. Die Auftragungen der dynamischen Viskositäten gegen die Konzentrationen in mg/ml sind in Abb. 4-18 dargestellt und zeigen einen exponentiellen Zusammenhang. In der Vergrößerung der Grafik ist dieser für Lösungen der Polybutadiene mit Molmassen kleiner als 34.400 g/mol besser erkennbar. Die Probe MW 982.000 fällt besonders auf, da ihre Viskositäten, vor allem bei größeren Konzentrationen deutlich ansteigen. Dies kann auf eine mögliche Verhakung der Ketten zurückgeführt werden.

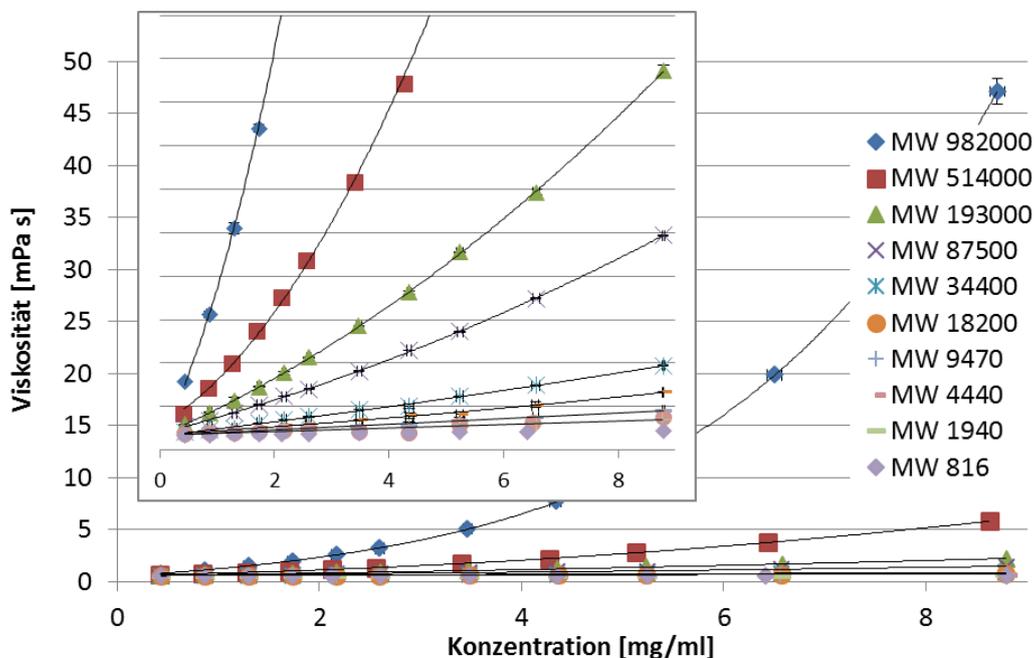


Abb. 4-18: Auftragung der vermessenen dynamischen Viskositäten gegen die Konzentration der Polybutadienstandard Proben in Toluol.

Die Viskositäten der Lösungen werden in Bezug gesetzt zu der des Toluols. Wenn diese spezifischen Viskositäten durch die Konzentration geteilt, gegen die Konzentration aufgetragen werden, kann nach Huggins die Grenzviskosität durch extrapolieren zur Konzentration null bestimmt werden. Dabei wurden wegen der geringen Konzentrationen die Einheiten zu mg/ml bzw. reziprok gewählt, auch wenn es in der Literatur üblich ist, diese in ml/g anzugeben.

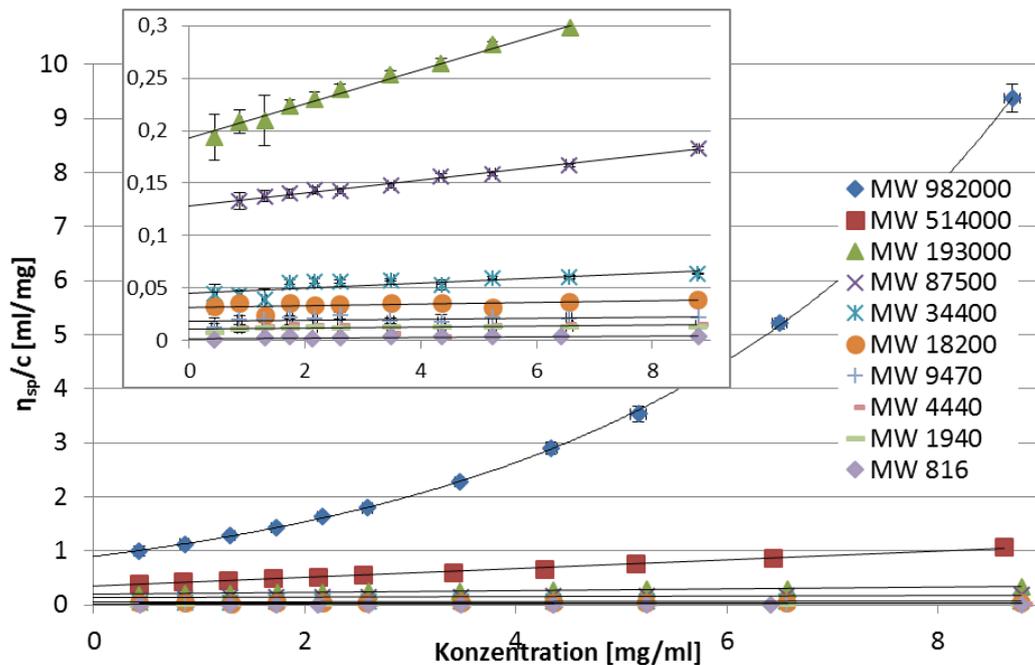


Abb. 4-19: Auftragung nach Huggins zur Bestimmung der Grenzviskosität als Achsenabschnitt für in Toluol gelöste Polybutadienstandard Proben.

Die Extrapolation erfolgt nicht nur grafisch, Abb. 4-19, sondern wird auch berechnet. Auch hierbei fällt die Probe mit der höchsten Molmasse besonders auf. Die Auftragung nach Huggins verhält sich für sie nicht linear, sondern exponentiell. Zu vermuten ist hier, dass die Molmasse so groß ist, dass es zu intramolekularen Verhakungen kommt, die durch verdünnen nicht komplett gelöst werden können. Die Annäherung an den Grenzwert, kann hier mit zwei Möglichkeiten erfolgen. Zum einen kann man sich exponentiell der maximalen Verdünnung nähern und erhält einen Wert von 0,87 ml/mg, zum anderen kann bei einer Konzentration unter 1,5 mg/ml die lineare Anpassung gewählt werden, was einen Achsenabschnitt von 0,84 ml/mg zur Folge hat. Da die Unterschiede nur minimale Auswirkungen auf das Ergebnis der Mark-Houwink-Parameter haben und alle anderen Werte ebenfalls linear ermittelt wurden, verwendet man auch hier die lineare Anpassung. In Abb. 4-19 lassen sich die Probleme der Regression für die spezifischen Viskositäten der kleinen Molmassen bereits erahnen. Da

kaum noch eine merkliche Steigung vorliegt, ist eine Bestimmung mit einer Regressionsgeraden schwierig und der Korrelationskoeffizient sinkt auf bis zu $R^2 = 18\%$ für die Probe mit der Molmasse von 9.470 g/mol, siehe Abb. 4-20. Für dieses Beispiel ist es möglich innerhalb der Fehlergrenzen zwei Extremgeraden (rot) zu konstruieren, die als Achsenabschnitt einen Bereich von 0,02 bis 0,0215 ml/mg liefern. Die Grenzviskosität der Probe mit 9.470 g/mol berechnet sich dann zu $0,021 \pm 0,001$ ml/mg.

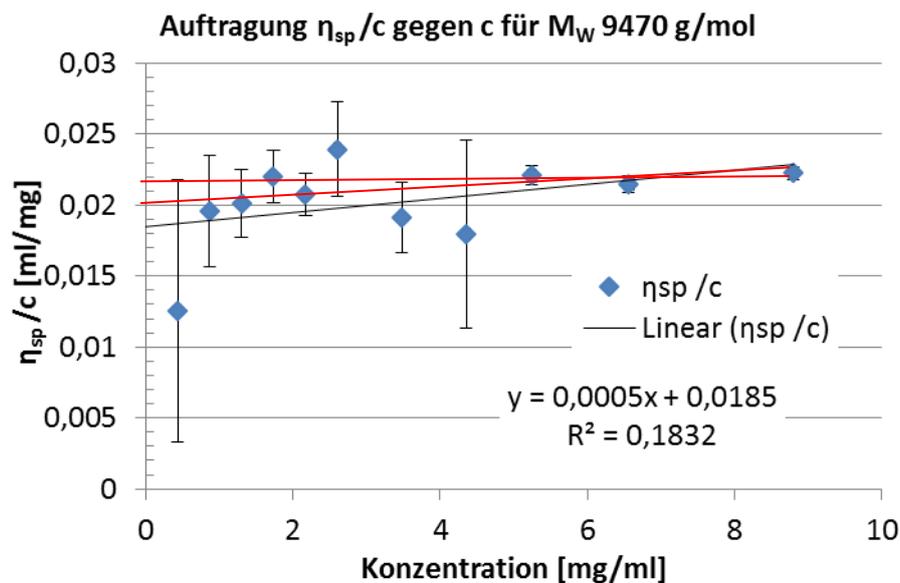


Abb. 4-20: Die Regression bei der Huggins Auftragung für Polybutadien der Molmasse 9470 g/mol. Zwei mögliche Geraden (rot) wurden innerhalb der Fehlerbereiche eingezeichnet.

Die Bestimmung der Grenzviskosität, also der Viskosität eines einzelnen Moleküls im Lösungsmittel, durch berechnen des Achsenabschnitts nach Huggins führt zu den in Tab. 4-4 aufgeführten Werten.

Tab. 4-4: Angabe der berechnete Grenzviskositäten mit ihren Fehlerbreiten in ml/mg, der Korrelationskoeffizienten und der Steigungen für toluolische Polybutadienlösungen.

Molmasse [g/mol]	$[\eta]$	$\Delta[\eta]$	R^2	m
982.000	0,835	0,134	99,84	0,346
514.000	0,377	0,024	99,62	0,067
193.000	0,193	0,008	99,33	0,016
87.500	0,128	0,003	99,04	0,006
34.400	0,054	0,001	99,26	0,001
18.200	0,034	0,003	31,30	<0,001
9.470	0,021	0,001	18,32	<0,001
4.440	0,015	0,003	28,02	<0,001
1.940	0,012	0,001	73,86	<0,001
816	0,004	0,001	73,59	<0,001

Aus den Grenzviskositäten $[\eta]$ und den jeweiligen Molmassen der Proben werden durch doppellogarithmische Auftragung, wie in Kapitel 3.1.5 theoretisch geschildert, die Konstanten K und α nach Mark und Houwink bestimmt. Für Polybutadien ergibt sich bei der Auftragung, Abb. 4-21, eine gute Korrelation mit $R^2 = 98,61\%$ und $\Delta R^2 = 0,66\%$.

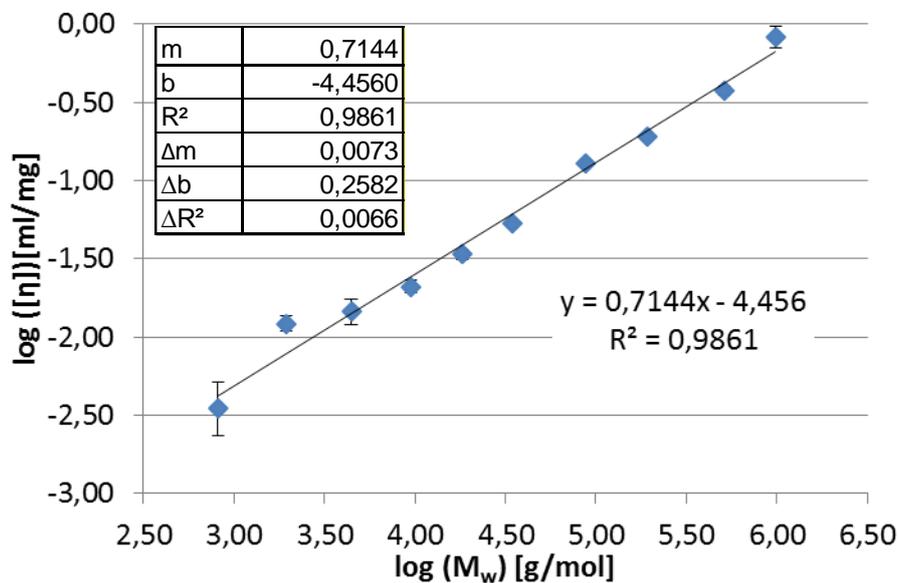


Abb. 4-21: Doppellogarithmische Auftragung der Grenzviskosität gegen die Molmasse für Polybutadienstandard Proben in Toluol.

Aus den berechneten Werten des Achsenabschnitts und der Steigung können die beiden Konstanten der Mark-Houwink-Gleichung für Polybutadien in Toluol mit dem verwendeten Stabinger Viskosimeter bei 25°C angegeben werden.

$K = 0,0350 \text{ ml/mg}$ und $\alpha = 0,7144 \pm 0,0073$. Für K ist der Fehler mit 0,02 sehr groß, was darin begründet liegt, dass der Achsenabschnitt entlogarithmiert wird. Dieser liegt mit 5,8 % bei den Erwartungen. Vergleichswerte für Polybutadien bei 30°C in Toluol geben $K = 0,0364 \text{ ml/mg}$ und $\alpha = 0,714$ in der Literatur an.^[65]

Mit den erhaltenen Werten kann aus Gleichung (14) $M_\eta = \alpha \sqrt{\frac{[\eta]}{K}}$ (Kapitel 3.1.4) die Formel $M_\eta = 1.726.663 \cdot [\eta]^{1,3997}$ zur Vorhersage unbekannter Molmassen von toluolischen Polybutadienlösungen aus der Grenzviskosität erstellt werden, deren Verlauf Abb. 4-22 angibt.

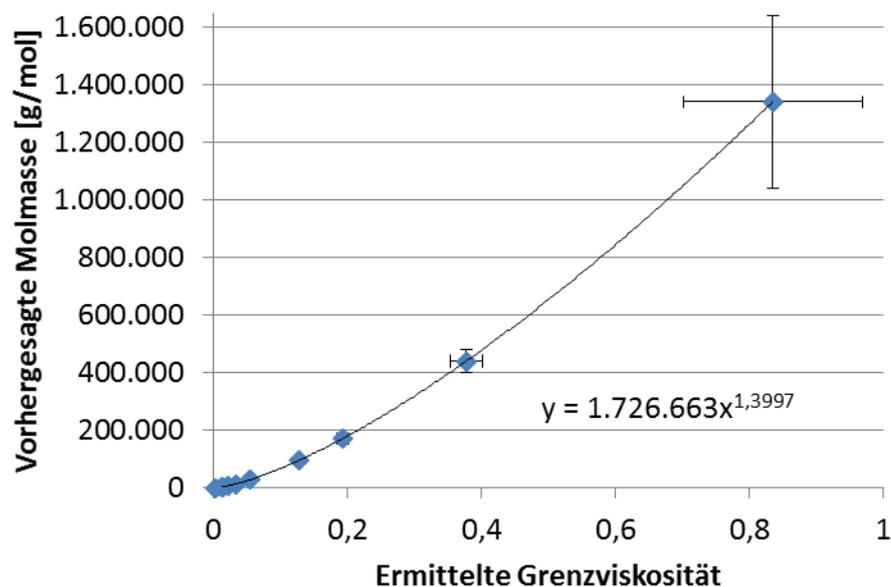


Abb. 4-22: Vorhersage der Molmasse für Polybutadien Proben aus der Grenzviskosität in toluolischer Lösung.

Zur Validierung wird die vorhergesagte gegen die tatsächliche Molmasse in Abb. 4-23 aufgetragen. Dabei ist die optimale Vorhersage mit $x=y$ eingezeichnet, um die Abweichungen deutlich zu machen.

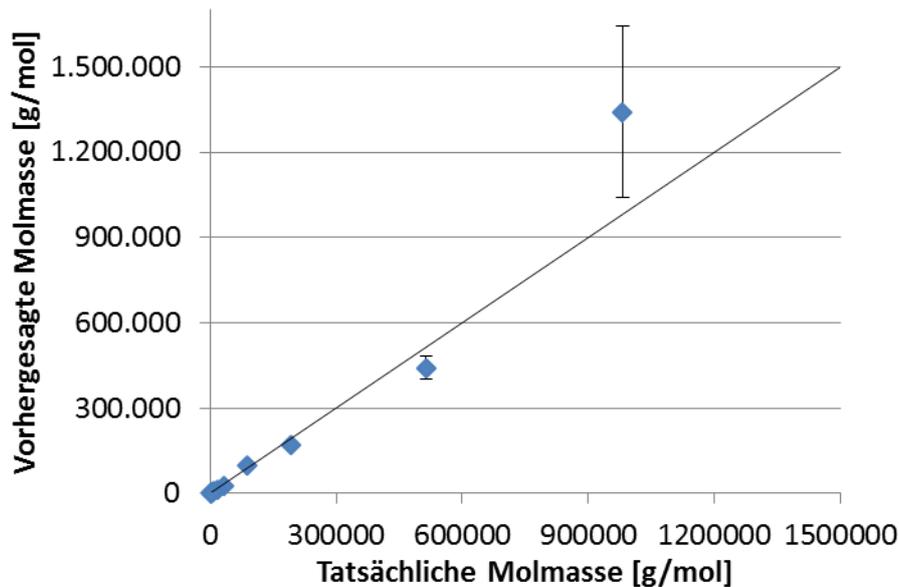


Abb. 4-23: Auftragung der vorhergesagten gegen die tatsächlichen Molmassen von Polybutadien aus dem ermittelten Zusammenhang für toluolische Lösungen mit Ideallinie.

Es ist deutlich zu erkennen, dass die Vorhersage nicht optimal ist. Für Polybutadien Proben mit Molmassen kleiner 200.000 g/mol ist die Vorhersage gut, darüber hinaus selbst mit großen Fehlergrenzen schlecht. Insgesamt ergibt sich für die vorhergesagten Molmassen ein Korrelationskoeffizient von $R^2=96,6\%$.

4.3.1.2 Übersicht der IR, NIR und Raman-Spektren

Für die Übersicht, inwiefern die einzelnen Spektren zusammenhängen, wurden in Abb. 4-24 alle Spektrentypen gegen die Wellenzahl aufgetragen. Der Bereich des IR und NIR Spektrometers überschneidet sich. Es wurden Spektren der Lösungen in Toluol mit jeder Messmethode für die kleinste und größte Molmasse dargestellt. Anhand dieser Spektrenübersicht wird bereits deutlich, dass es um sehr geringe Unterschiede in den Spektren geht, die im ersten Moment nicht sichtbar scheinen. In der normalen Ansicht, können die Spektren der kleinsten und größten Molmasse nicht unterschieden werden.

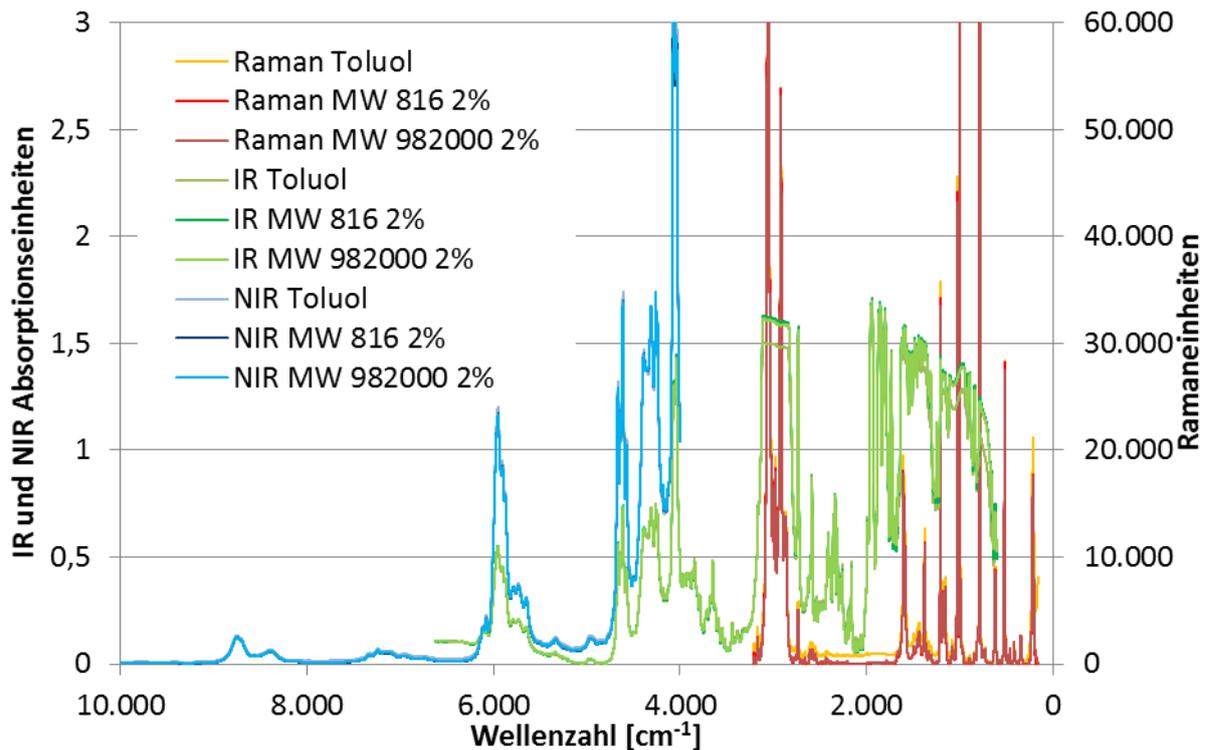


Abb. 4-24: Raman, IR und NIR-Spektren einer kleinen und sehr großen Molmasse der Polybutadienlösungen, sowie von Toluol sind gemeinsam in einem Spektrum dargestellt.

4.3.1.3 Korrelationsprüfung der Raman-Spektren

Die aufgezeichneten Spektren wurden nach üblichem Verfahren in der Software Opus mit den Molmassen korreliert und dafür eine Faktoranalyse durchgeführt.

90 Spektren wurden durch die erste Ableitung und eine Vektornormierung mit neun Glättungspunkten vorbehandelt. Anschließend wurden verschiedene Frequenzbereiche der CH₂- und CH₃-Schwingungen aus Kapitel 4.2.2, Tab. 4-3, der Spektren für die Kalibration verwendet. Außerdem wurde eine Kreuzvalidierung angewandt, bei der drei Proben sukzessive ausgelassen wurden. Trotz vielseitiger Tests und verschiedener Kombinationen der Frequenzbereiche konnte keinerlei Korrelation festgestellt werden.

Ein erhaltenes Ergebnis zeigt die Korrelationskoeffizienten und den Fehler der möglichen Methode gegen den Rang in Abb. 4-25.

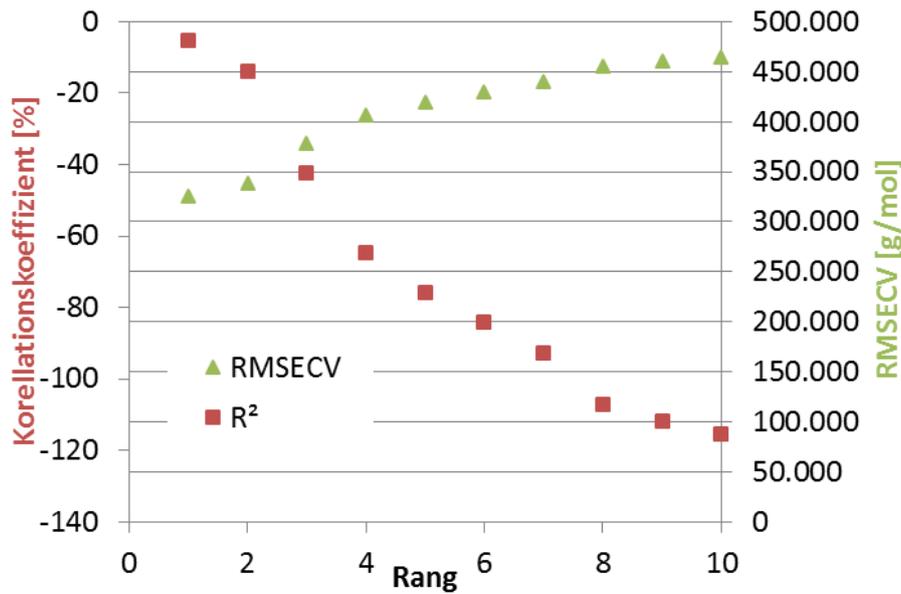


Abb. 4-25: Auftragung des Korrelationskoeffizienten und des Fehlers gegen den Rang für die Vorhersage der Molmassen von Polybutadienstandard Proben in Toluol aus Raman-Spektren.

Die vorhergesagten Molmassen sind in Abb. 4-26 gegen die tatsächlichen aufgetragen.

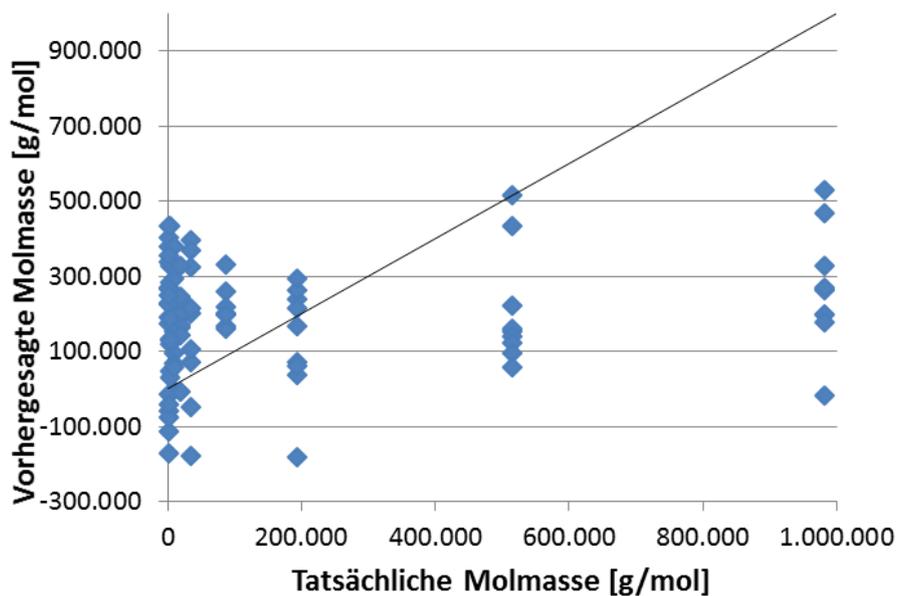


Abb. 4-26: Auftragung der vorhergesagten gegen die tatsächlichen Molmassen von Polybutadien im ersten Rang der Methode für Raman-Spektren toluolischer Lösung.

Aus beiden Ergebnissen ist keine Korrelation der Molmassen mit den Raman-Spektren der Polybutadien Proben zu erkennen. Ferner können den aufgezeichneten Spektren auch die verschiedenen Konzentrationen der Lösungen nicht mit einer Methode zugeordnet werden. Dies ist sowohl für IR, NIR und Raman ein Standardverfahren und häufig sogar stoffunabhängig

bestimmbar, da anhand der geringeren oder stärkeren Bandenintensitäten eine direkte Korrelation zu den Konzentrationen abgelesen werden kann. Da jedoch die Spektren mit ihren Intensitäten der unterschiedlichen Banden nicht miteinander vergleichbar sind, ist mit Raman keine Auswertung möglich.

Es scheint, dass trotz sorgfältiger Prüfung das verwendete Raman-Spektrometer-System nicht für Polymerlösungen zu verwenden ist. Die Untersuchung von Polymeren so geringer Unterschiede war nicht möglich.

4.3.1.4 Korrelationsprüfung der Infrarotspektren

Auch die Unterschiede der IR-Spektren verschiedener toluolischer Polybutadienlösungen sind nur minimal. Die besonders gut aufgelösten Banden der Kombinationsschwingungen und des ersten Obertons wurden zur Auswertung herangezogen. In den Bereichen 4.200 - 4.600 sowie 5.500 - 6.200 cm^{-1} wurden Banden und deren Kombinationen auf die Korrelation von Molmasse mit den 123 Spektren mittels Faktoranalyse und anschließender PLS überprüft. Ein Ergebnis für eine Methode ist in Abb. 4-27 gezeigt. Da absolut keine Korrelation festzustellen ist, sind die Graphen etwas kleiner dargestellt.

Mit den IR-Spektren kann keine eindeutige Korrelation zur Molmasse gezeigt werden. Im Unterschied zur Raman Spektroskopie konnten hier jedoch eindeutig die Konzentrationen der Lösungen im zweiten Rang mit $R^2 = 99\%$ vorhergesagt werden. Dies lässt den Rückschluss zu, dass die Spektren mit dem verwendeten IR System reproduzierbar aufgezeichnet werden, nur keine Korrelation zur Molmasse gefunden werden konnte.

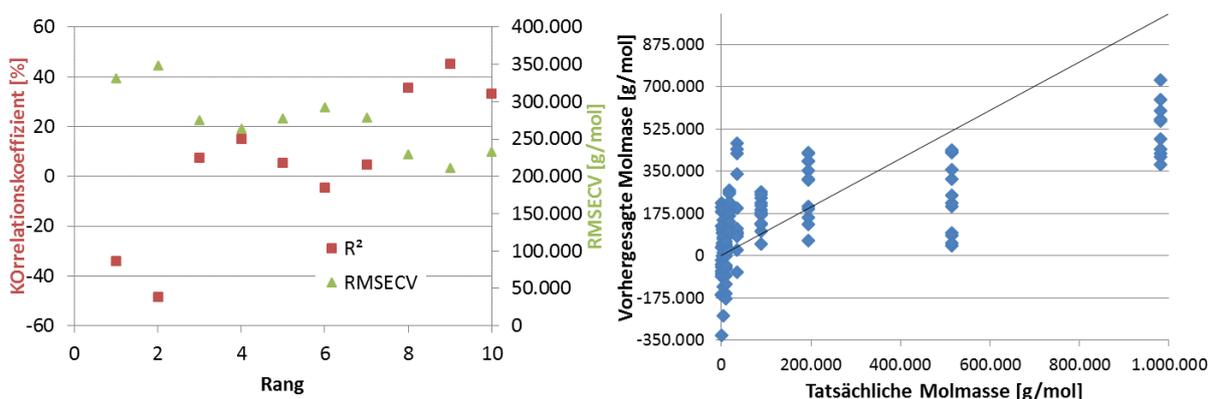


Abb. 4-27: Auftragung des Korrelationskoeffizienten und des Fehlers gegen den Rang für die Vorhersage der Molmassen (links) und Auftragung der vorhergesagten gegen die tatsächlichen Molmassen (rechts) von Polybutadienstandard Proben in Toluol mit IR-Spektren.

4.3.1.5 Korrelationsprüfung der Nahinfrarot-Spektren

In den NIR-Spektren und den darin aufgelösten C-H-Schwingungs-Obertönen können ebenfalls kaum Unterschiede der verschiedenen Proben ausgemacht werden. Die Korrelationsprüfung in den Bereichen der aus Kapitel 4.2.1, Tab. 4-2, die für mögliche Veränderungen verantwortlich gemacht werden, konnte ebenfalls nicht festgestellt werden. Wenn nur die 57 Spektren der 1 und 2 %igen Lösungen mit der ersten Ableitung mit neun Glättungspunkten und einer Vektornormierung verarbeitet werden, kann in den Bereichen 8.150 - 8.950 und 5.550 - 5900 cm^{-1} eine Methode erstellt werden, deren Eigenschaften in Abb. 4-28 dargestellt sind. Der Korrelationskoeffizient bleibt dabei unter 30 % und der Fehler bei über 250.000 g/mol, sodass die Vorhersage auf die tatsächlichen Molmassen nicht annähernd zutrifft.

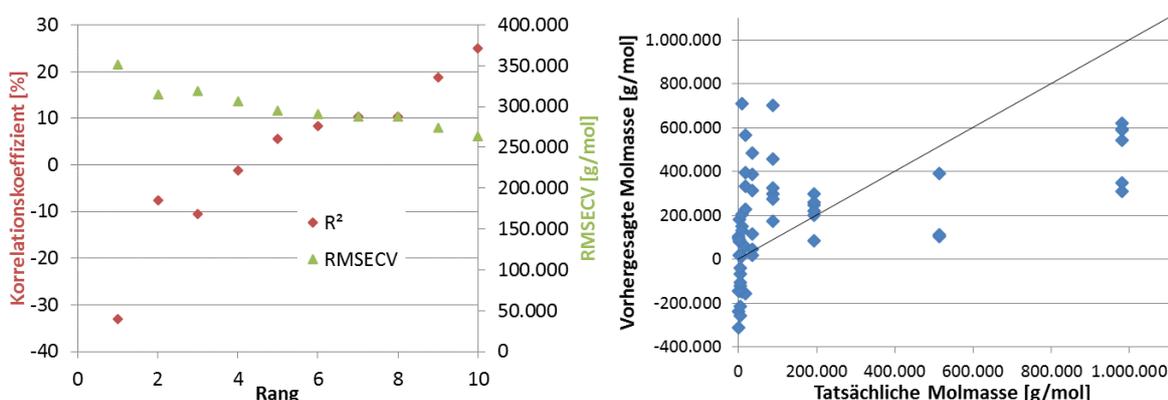


Abb. 4-28: Auftragung des Korrelationskoeffizienten und des Fehlers gegen den Rang für die Vorhersage der Molmassen (links) und Auftragung der vorhergesagten gegen die tatsächlichen Molmassen im zehnten Rang der Methode (rechts) von Polybutadienstandard Proben in Toluol mit NIR-Spektren.

Wie bei den IR-Spektren auch, kann aber die Konzentration der Lösungen im zweiten Rang in guter Qualität vorhergesagt werden, was den Schluss zulässt, dass die Spektrenqualität hoch ist, nur eben nicht die Information der Molmasse trägt bzw. diese nicht zu detektieren ist.

4.3.1.6 Zusammenfassung der Untersuchungsergebnisse zu Polybutadien

Das Stabinger Viskosimeter konnte mit Lösungen bekannter Molmassen kalibriert und mit $M_{\eta} = 1.726.663 \cdot [\eta]^{1,3997}$ eine Formel zur Berechnung der Molmasse aus der Grenzviskosität $[\eta]$ ermittelt werden.

Die spektroskopischen Untersuchungen zeigten, dass die niedrig konzentrierten Lösungen nur sehr kleine Unterschiede im Spektrum aufweisen. Mit Hilfe der multivariaten Datenanalyse konnten jedoch bei keinem Spektrentyp Korrelationen zur Molmasse erkannt werden.

Auch wenn nur die stärker konzentrierten Lösungen mit knapp 2 % betrachtet wurden, konnte mit keiner der spektroskopischen Methoden eine Korrelation gezeigt werden.

Für das Raman Spektrometer wurde nicht einmal eine Korrelation zu den Konzentrationen der Lösungen gefunden, was darauf schließen lässt, dass das bei diesen Untersuchungen genutzte Raman Spektrometer System nicht für die Aufnahme von Polymerspektren geeignet ist.

Die Ergebnisse werden im Kapitel 4.3.4 noch einmal etwas ausführlicher und in Zusammenhang mit den anderen Polymeren diskutiert.

4.3.2 Polyisopren

Die unterschiedlichen Molmassen der Polyisoprenstandard Proben liegen ebenfalls zwischen 1.000 und 1.000.000 g/mol, wobei sich die Molmassen von Probe zu Probe etwa verdoppeln. Es wurden Lösungen nahe der Grenzviskosität bei sehr geringen Konzentrationen zwischen 0,05 und 2 Gewichtsprozent mit dem Stabinger Viskosimeter untersucht. Anschließend wurden Raman, IR und NIR-Spektren von einem Teil der Lösungen aufgezeichnet und für diese nach einer Korrelation mit der Molmasse gesucht.

Im Vergleich zu Polybutadien ist eine Veränderung bei der Vorhersage zu erwarten, da eine CH₃-Gruppe pro Einheit mehr vorhanden ist.

4.3.2.1 Viskositäten der Lösungen von Polyisoprenstandards

Die Viskositäten der toluolischen Polyisoprenlösungen verhalten sich sehr ähnlich im Vergleich zu den Polybutadienlösungen und sind nicht extra aufgeführt. Dabei fällt η von 8 mPa·s für die größte Molmasse mit der Verdünnung auf knapp unter 1 mPa·s, bei Polybutadien waren es 47 mPa·s.

Die Auftragung nach Huggins ähnelt ebenfalls der des Polybutadiens, siehe Abb. 4-29. Auch hier fällt die Auftragung für die größte Molmasse besonders auf, da sie sich, wenn auch nicht so stark wie im Polybutadien, nicht linear verhält. Auch hier ist davon auszugehen, dass für die Probe der Molmasse 999.000 g/mol die Überlappungskonzentration deutlich niedriger liegt als bei den anderen Proben.

Zur Bestimmung der Grenzviskositäten wird ebenfalls nach dem bei Polybutadien beschriebenen Verfahren (siehe Abschnitt 4.3.1.1) gearbeitet. Sofern eine Regressionsgerade nicht gut durch die berechneten spezifischen Viskositäten gelegt werden kann, werden zwei Extremgeraden konstruiert, die einen Bereich auf dem Achsenabschnitt markieren. Von diesem wird dann der Mittelwert mit Fehler verwendet (Vgl. Abb. 4-20). Die berechneten Grenzviskositäten für die Polyisoprenstandard Proben sind in Tab. 4-5 aufgeführt.

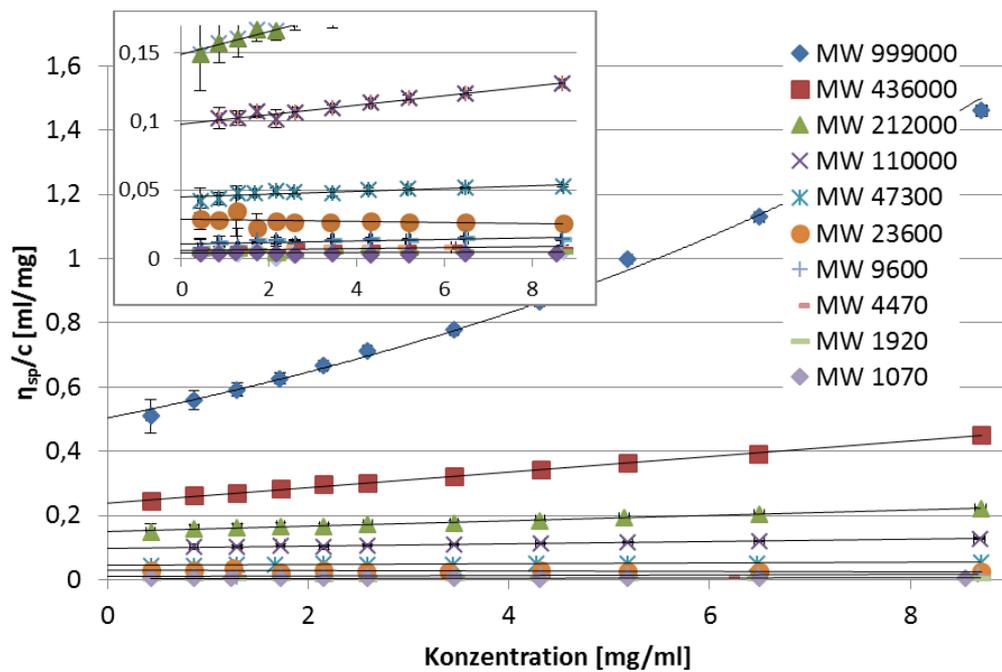


Abb. 4-29: Auftragung nach Huggins zur Bestimmung der Grenzviskosität als Achsenabschnitt für in Toluol gelöste Polyisoprenstandard Proben

Tab. 4-5: Angabe der berechneten Grenzviskositäten mit ihren Fehlerbreiten in ml/mg, der Korrelationskoeffizienten und der Steigungen für toluolische Polyisoprenlösungen.

Molmasse [g/mol]	$[\eta]$	$\Delta[\eta]$	R^2	m
999.000	0,474	0,030	99,81	0,090
436.000	0,240	0,008	99,80	0,024
212.000	0,149	0,005	99,24	0,008
110.000	0,098	0,003	96,23	0,003
47.300	0,044	0,003	69,00	0,001
23.600	0,029	0,003	82,15	<0,001
9.600	0,012	0,001	43,42	<0,001
4.470	0,007	0,002	29,33	<0,001
1.920	0,006	0,002	56,75	<0,001
1.070	0,004	0,002	1,50	<0,001

Aus den Grenzviskositäten $[\eta]$ und den jeweiligen Molmassen der Proben werden durch doppellogarithmische Auftragung wie für Polybutadien die Konstanten K und α nach Mark und Houwink bestimmt. Für Polyisopren ergibt sich bei der Auftragung, Abb. 4-30, eine gute Korrelation mit $R^2 = 99,14 \%$ und $\Delta R^2 = 0,16 \%$.

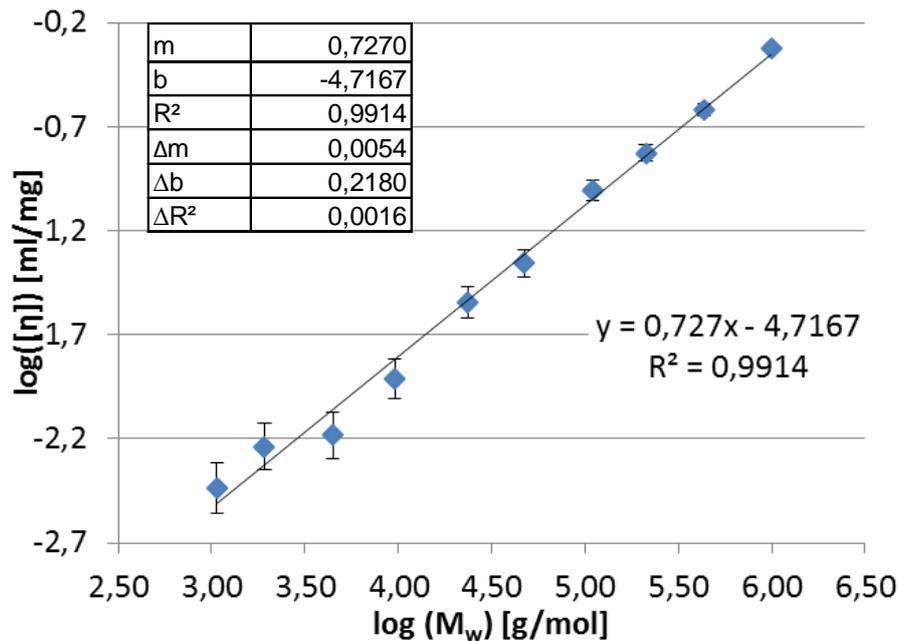


Abb. 4-30: Doppellogarithmische Auftragung der Grenzviskosität gegen die Molmasse für Polyisoprenstandard Proben in Toluol.

Aus den berechneten Werten des Achsenabschnitts und der Steigung können die beiden Konstanten der Mark-Houwink-Gleichung für Polyisopren in Toluol mit dem verwendeten Stabinger Viskosimeter bei 25°C angegeben werden, $K = 0,0192 \text{ ml/mg}$ und $\alpha = 0,7270 \pm 0,0054$. Für K ist der Fehler mit 0,01 sehr groß, was darin begründet liegt, dass der Achsenabschnitt, dessen Fehler 4,6 % beträgt, entlogarithmiert wird. Vergleichswerte für cis-Polyisopren bei 30°C in Toluol geben $K = 0,020 \text{ ml/mg}$ und $\alpha = 0,728$ in der Literatur an. [65]

Aus den erhaltenen Werten kann, wie bei Polybutadien auch, mit Gleichung (14) eine Formel zur Vorhersage unbekannter Molmassen von toluolischen Polyisoprenlösungen aus der Grenzviskosität mit $M_\eta = 3.073.939 \cdot [\eta]^{1,3755}$ erstellt werden, deren Verlauf in Abb. 4-31 dargestellt ist.

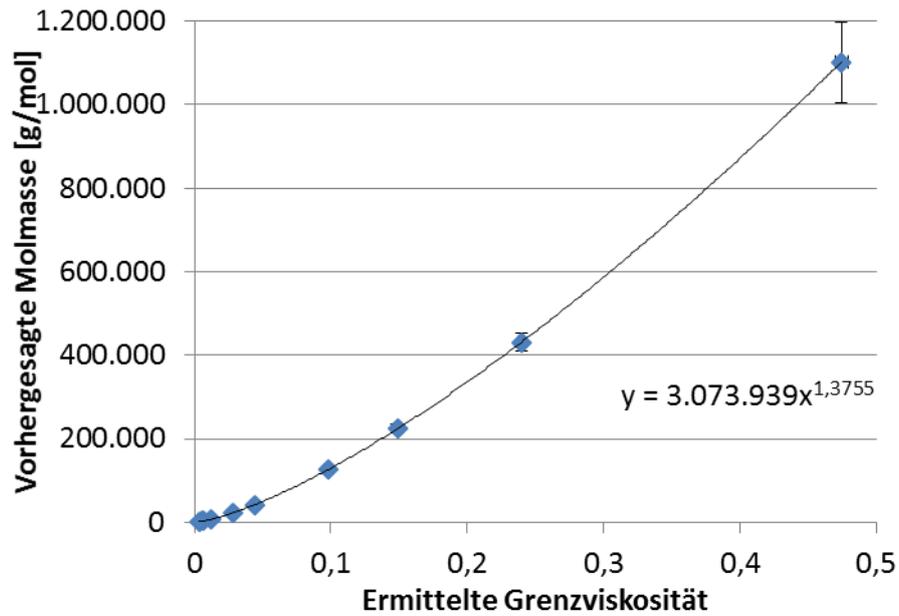


Abb. 4-31: Vorhersage der Molmasse für Polyisopren Proben aus der Grenzviskosität in toluolischer Lösung.

Für einen besseren Vergleich mit Methoden der Korrelationsprüfung von Schwingungsspektren, ist die vorhergesagte gegen die tatsächliche Molmasse in Abb. 4-32 aufgetragen.

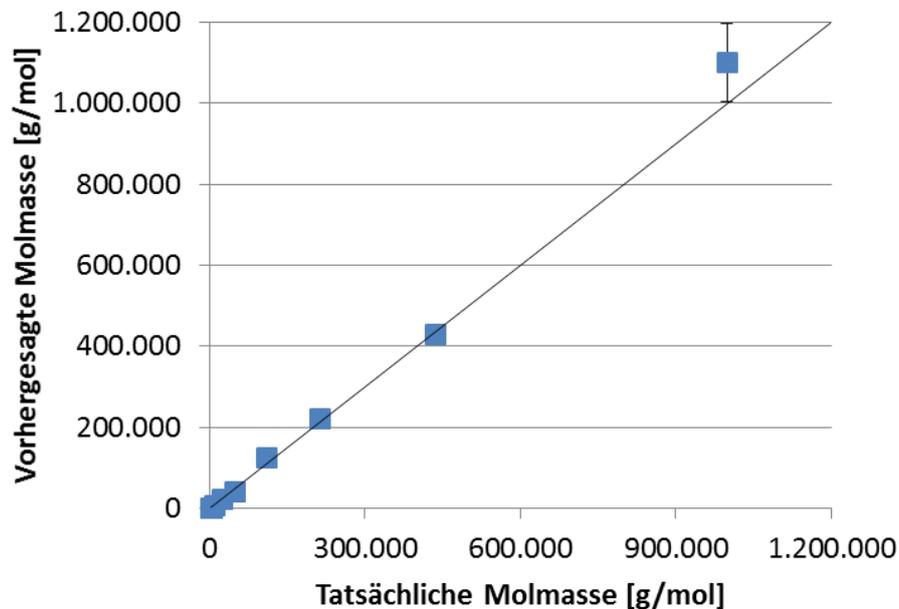


Abb. 4-32: Auftragung der vorhergesagten gegen die tatsächlichen Molmassen von Polyisopren aus dem ermittelten Zusammenhang für toluolische Lösungen mit Ideallinie.

Die Vorhersagen sind deutlich besser als für Polybutadien, da auch die größte Molmasse innerhalb ihrer Fehlergrenzen richtig vorhergesagt wird. Bis zu einer Molmasse von 500.000 g/mol ist daher eine gute Vorhersage möglich. Insgesamt ergibt sich für die vorhergesagten Molmassen ein Korrelationskoeffizient von $R^2 = 99,8 \%$.

4.3.2.2 Korrelationsprüfung der Infrarot-Spektren

Die Spektren der Polyisoprenlösungen unterscheiden sich kaum von dem des Toluols und demnach auch nicht von denen in 4.3.1.2 vorgestellten. Der Fokus der Korrelationsprüfung liegt auch hier auf den besonders gut aufgelösten Banden der Kombinationsschwingungen und des ersten Obertons* in den Bereichen 4.200 – 4.600 sowie 5.500 – 6.200 cm^{-1} . Außerdem wurden die Steigung der Grundschiwingung und kleinere Nebenbanden bzw. Schultern für die Auswertung herangezogen. Bei der Kombination der Bereiche bei 6.200 - 6.098, 4.611 - 4.507, 4.414 - 4.115, 3.330 - 3.134 und 2.750 - 2.648 cm^{-1} zeigte sich die beste Korrelation der spektralen Information zur Molmasse. Die Spektren werden mit der ersten Ableitung (neun Glättungspunkte) sowie einer Vektornormierung vorbehandelt. Außerdem wurde eine Kreuzvalidierung angewandt, bei der drei Proben sukzessive ausgelassen wurden. Bei 96 Spektren kann mittels Faktoranalyse und anschließender PLS eine Methode mit dem Verhalten aus Abb. 4-33 erhalten werden. Bei wenigen Faktoren (Rängen) ist zunächst überhaupt keine Korrelation erkennbar. Im siebten Rang zeigt sich zumindest ein Optimum des Korrelationskoeffizienten bei $R^2 = 54 \%$.

* Das IR-Spektrometer löst den ersten Oberton im Spektrum mit sehr guter Qualität auf, sodass er mit ausgewertet werden kann, obwohl er eigentlich schon in den Bereich des Naheninfrarots fällt.

4.3.2.3 Korrelationsprüfung der Nahinfrarot-Spektren

Auch die NIR-Spektren der Polyisoprenlösungen entsprechen wegen der sehr geringen Konzentrationen der Polymere in Toluol den in 4.3.1.2 vorgestellten. Der Fokus der Korrelationsprüfung liegt auf dem ersten Oberton der C-H-Schwingungen bei 5.500 - 6.200 cm^{-1} . Insgesamt wurden 88 Kalibrationsspektren mit der ersten Ableitung, mit fünf Glättungspunkten sowie einer Vektornormierung vorverarbeitet. Dabei wurden die Bereiche 6183 - 6032 und 5737 - 5512 cm^{-1} für die Analyse verwendet. Außerdem wurde eine Kreuzvalidierung angewandt, bei der drei Proben sukzessive ausgelassen wurden

Die Vorhersagequalität der erstellten Methode ist in Abb. 4-35 dargestellt. Der Korrelationskoeffizient (R^2) sowie der Fehler der Ergebnisse bei den Modellen (RMSECV) sind gegen die Faktoren (Ränge) dargestellt. Das Optimum des Modells liegt bei einem Maximum des R^2 und gleichzeitigen Minimum des Fehlers im sechsten Rang. Dabei ist $R^2 = 92,3\%$ und der Fehler der Vorhersage $\text{RMSECV} = 93.900\text{ g/mol}$.

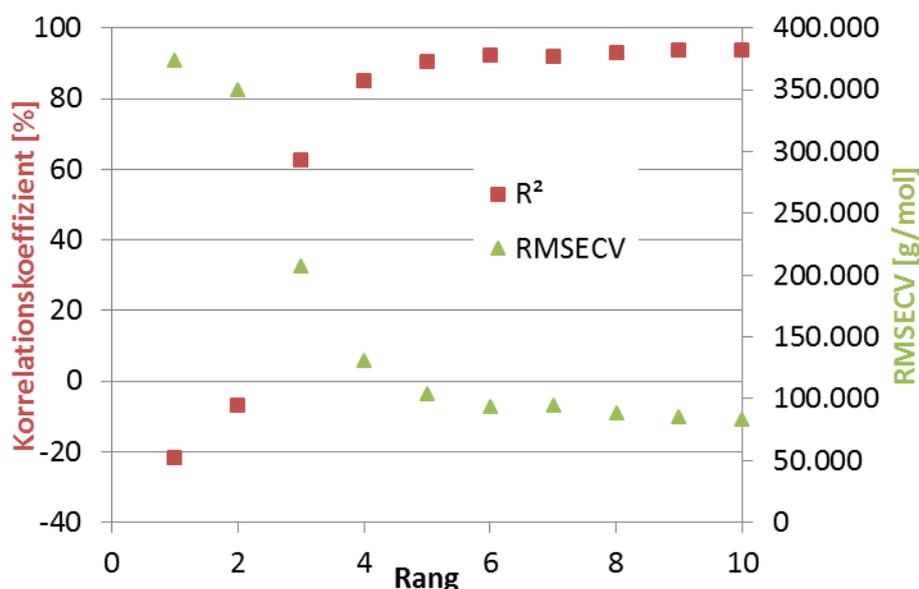


Abb. 4-35 Auftragung des Korrelationskoeffizienten und des Fehlers gegen den Rang für die Vorhersage der Molmassen von Polyisoprenstandardproben in Toluol mit NIR-Spektren.

Die Auftragung der vorhergesagten gegen die tatsächlichen Molmassen, Abb. 4-36, bestätigt, dass tatsächlich eine Korrelation besteht. Jedoch muss auch hier berücksichtigt werden, dass alle Proben unterhalb einer Molmasse von 100.000 g/mol mit einem Fehler größer 100 % be-

legt sind. Insgesamt kann eine Korrelation der Informationen aus NIR-Spektren zur Molmasse gezeigt werden, jedoch sind diese für Polyisopren nicht optimal.

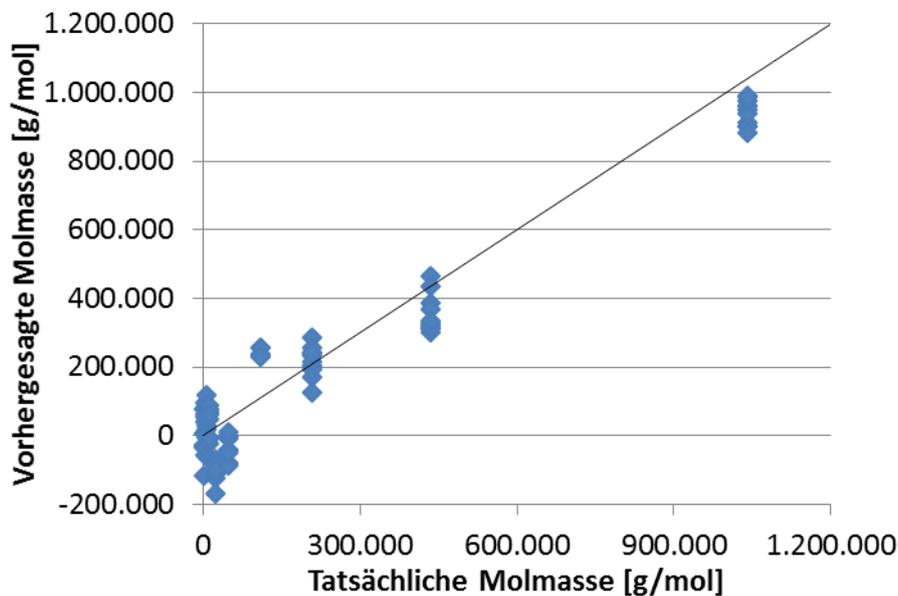


Abb. 4-36: Auftragung der vorhergesagten gegen die tatsächlichen Molmassen von Polyisopren im sechsten Rang der Methode für NIR-Spektren toluolischer Lösung.

4.3.2.4 Zusammenfassung der Untersuchungsergebnisse zu Polyisopren

Das Stabinger Viskosimeter wurde mit Lösungen bekannter Molmassen für Polyisopren kalibriert und mit $M_{\eta} = 3.073.939 \cdot [\eta]^{1,3755}$ eine Formel zur Berechnung der Molmasse aus der Grenzviskosität $[\eta]$ ermittelt.

Die spektroskopischen Untersuchungen zeigten, dass die niedrig konzentrierten Lösungen nur sehr kleine Unterschiede im Spektrum aufweisen, weswegen die Lösungen unter 0,1 % nicht berücksichtigt wurden. Bei den IR-Spektren konnte mit Hilfe der multivariaten Datenanalyse eine Tendenz gezeigt werden, die einer Korrelation von Spektren mit Molmassen nahe kommt. Dabei ist $R^2 = 54 \%$ und $RMSECV = 220.000$. Bei einem absoluten Fehler von 800.000 g/mol kann jedoch nicht von einer Korrelation gesprochen werden. Die NIR-Spektren hingegen konnten mit den Molmassen korreliert werden. Die gefundene Methode, die die Bereiche des ersten Obertons für die Untersuchung berücksichtigt, kann die Molmassen der Polymere in Lösung anhand ihres NIR Spektrums mit einem geringen Fehler wiedergeben. Dabei ist $R^2 = 92,3 \%$ und $RMSECV = 93.900$ g/mol.

Die Ergebnisse werden im Kapitel 4.3.4 in Zusammenhang mit den anderen Polymeren diskutiert.

4.3.3 Polystyrol

Die unterschiedlichen Molmassen der Proben von Polystyrolstandards liegen zwischen 1.000 und 2.000.000 g/mol und verdoppeln sich von Probe zu Probe. Es wurden Lösungen nahe der Grenzviskosität bei sehr geringen Konzentrationen von knapp 0,5 mg/ml in Toluol hergestellt. Die hergestellten Lösungen zwischen 0,05 und 2 Gewichtsprozent wurden mit dem Stabinger Viskosimeter untersucht. Anschließend wurden Raman, IR und NIR-Spektren von einem Teil der Lösungen aufgezeichnet und für diese nach einer Korrelation mit der Molmasse gesucht. Da die Ergebnisse der Korrelationsprüfung mit der Raman Spektroskopie auch bei Polystyrol negativ waren, werden nur die Ergebnisse von IR und NIR gezeigt.

Für die Vorhersage des Polystyrols in Toluol sind noch einmal ganz andere Aspekte zu berücksichtigen. Zum einen besitzen beide einen Phenylrest, zum anderen enthält das Polystyrol pro konstitutionelle Repeatingeinheit je eine C-H- und CH₂-Bindung. Das zieht mit sich, dass das Verhältnis einer CH₃-Endgruppe, wie sie an einem Polymerende zu finden ist, zu anderen, nicht aromatischen C-H-Schwingungen, größer ist als bei Polybutadien oder Polyisopren. Eine spezifische Detektion müsste also besser möglich sein.

4.3.3.1 Viskositäten der Lösungen von Polystyrolstandards

Die toluolischen Polystyrolösungen weisen einen ähnlichen Verlauf der Viskositäten auf, wie es bereits bei den Polybutadienlösungen zu beobachten war und sind daher nicht extra aufgeführt. Werte von 0,7 mPa·s für sehr verdünnte Lösungen bis 5 mPa·s für die konzentrierteren Lösungen der größten Molmasse von knapp 2.000.000 g/mol werden erreicht. Im Vergleich dazu lag die höchste Viskosität für das Polybutadien bei 47 mPa·s. Dies zeigt deutlich, dass Toluol erwartungsgemäß ein sehr geeignetes Lösungsmittel für Polystyrol ist.

Die Auftragung nach Huggins, Abb. 4-37, ähnelt den entsprechenden Graphen von Polybutadien und Polyisopren. Auch hier fällt die Auftragung für die größte Molmasse besonders auf, da sie sich nicht linear verhält und ihre Fehler bei kleinen Konzentrationen besonders groß sind. Zur Bestimmung der Grenzviskositäten wird ebenfalls nach dem bei Polybutadien beschriebenen Verfahren gearbeitet (Vgl. Abb. 4-20). Sofern eine Regressionsgerade nicht gut durch die berechneten spezifischen Viskositäten gelegt werden kann, werden zwei Extremgeraden konstruiert, die einen Bereich auf dem Achsenabschnitt markieren. Von diesem wird dann der Mittelwert mit Fehler verwendet.

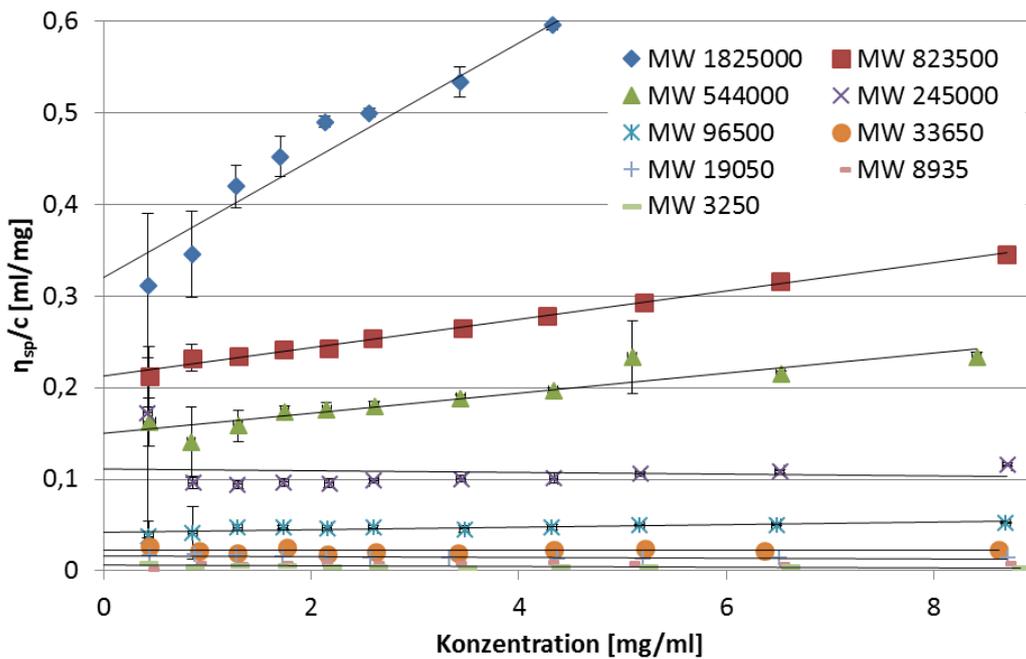


Abb. 4-37: Auftragung nach Huggins zur Bestimmung der Grenzviskosität als Achsenabschnitt für in Toluol gelöste Polystyrolstandard Proben.

Die berechneten Grenzviskositäten der Lösungen von Polystyrolstandards sind in Tab. 4-6 aufgeführt. Sie liegen erwartungsgemäß unter denen der beiden anderen Polymere, was in der niedrigen dynamischen Viskosität begründet liegt.

Tab. 4-6: Angabe der berechneten Grenzviskositäten mit ihren Fehlerbreiten in ml/mg, der Korrelationskoeffizienten und der Steigungen für toluolische Polystyrolösungen.

Molmasse [g/mol]	$[\eta]$	$\Delta[\eta]$	R^2	m
1.825.000	0,380	0,023	98,36	0,064
823.500	0,213	0,009	99,17	0,015
544.000	0,155	0,009	86,28	0,010
245.000	0,092	0,003	96,23	0,003
96.500	0,042	0,007	66,98	0,001
33.650	0,022	0,005	0,02	<0,001
19.050	0,014	0,001	4,14	<0,001
8.935	0,009	0,001	32,88	<0,001
3.250	0,005	0,002	29,10	<0,001

Aus den Grenzviskositäten $[\eta]$ und den jeweiligen Molmassen der Proben werden durch doppellogarithmische Auftragung die Konstanten K und α nach Mark und Houwink bestimmt.

Für Polystyrol ergibt sich bei der Auftragung, Abb. 4-38, eine gute Korrelation mit $R^2 = 99,85\%$ und $\Delta R^2 = 0,55\%$ wenn alle Werte betrachtet werden. Es zeigte sich aber, dass die Werte der beiden kürzesten Polystyrole die Anpassung entscheidend beeinflussen. Die Auftragung und Berechnung ohne diese beiden (in der Grafik die grüne Linie) zeigt einen Korrelationskoeffizienten von $R^2 = 99,91\%$ und ein $\Delta R^2 = 0,21\%$.

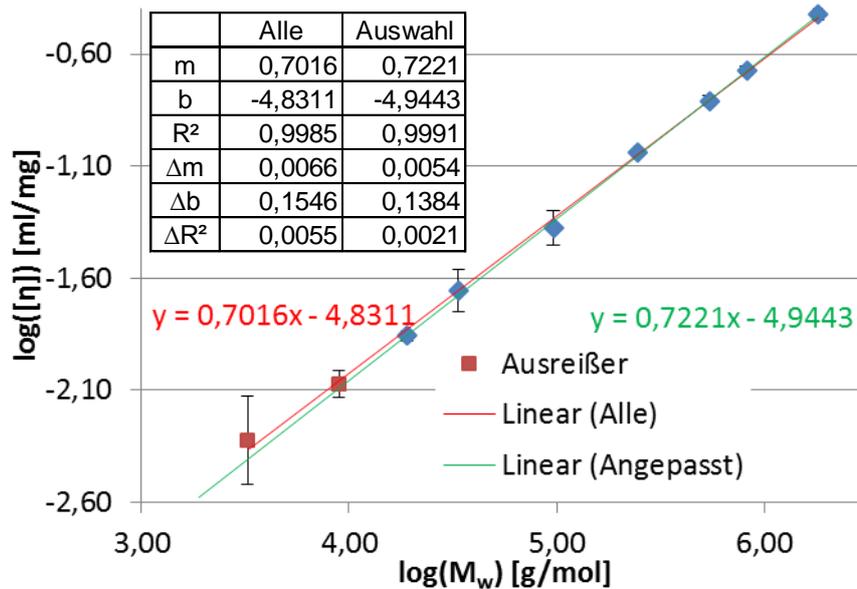


Abb. 4-38: Doppellogarithmische Auftragung der Grenzviskosität gegen die Molmasse für Polystyrolstandard Proben in Toluol.

Aus den berechneten Werten des Achsenabschnitts und der Steigung können die beiden Konstanten der Mark-Houwink-Gleichung für Polystyrol in Toluol mit dem verwendeten Stabin-ger Viskosimeter bei 25°C angegeben werden. Hierbei werden nur die Werte der 7 größeren Molmassen verwendet, sodass sich ein $K = 0,0114 \pm 0,0036$ ml/mg und $\alpha = 0,7221 \pm 0,0054$ ergibt. Vergleichswerte in der Literatur für Polystyrol in Toluol geben $K = 0,011$ ml/mg und $\alpha = 0,725$ bei 30°C und $K = 0,0112$ ml/mg und $\alpha = 0,722$ bei 20°C an.^[65]

Aus den Werten kann eine Formel für die Vorhersage unbekannter Molmassen toluolischer Polystyrollösungen aus der Grenzviskosität mit $M_\eta = 7.036.457 \cdot [\eta]^{1,3849}$ erstellt werden, deren Verlauf in Abb. 4-39 dargestellt ist.

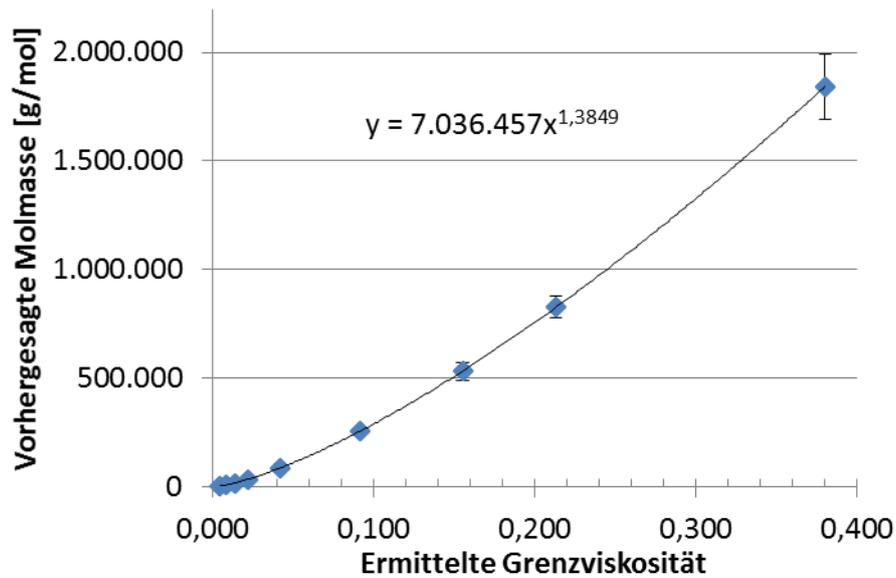


Abb. 4-39: Vorhersage der Molmasse für Polystyrol Proben aus der Grenzviskosität in toluolischer Lösung.

Zur Validierung und der Vergleichbarkeit mit Methoden, die bei der Korrelationsprüfung der Schwingungsspektren erstellt werden, ist die aus Viskositätsmessungen vorhergesagte gegen die tatsächliche Molmasse in Abb. 4-40 aufgetragen. Zum Vergleich auch hier wieder die Ideallinie.

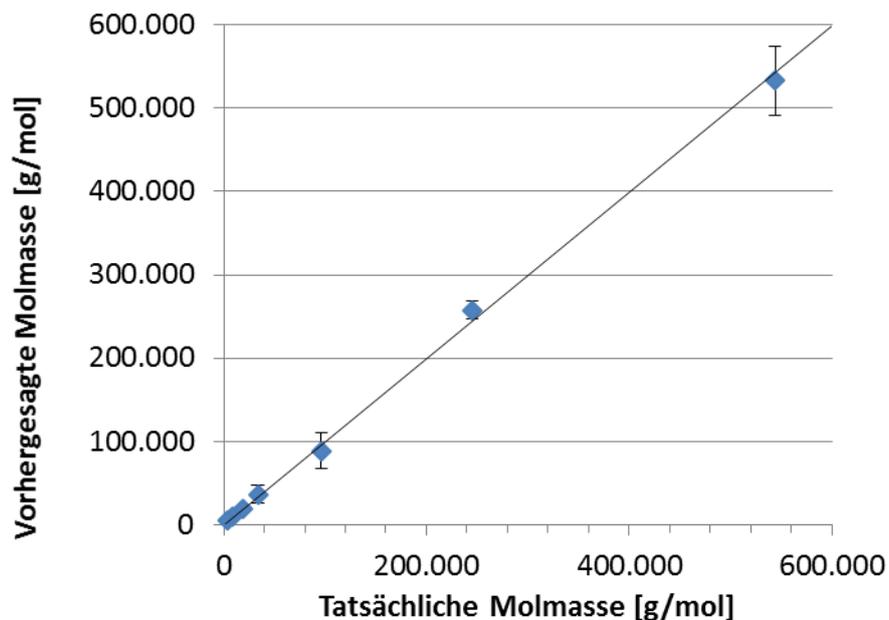


Abb. 4-40: Auftragung der vorhergesagten gegen die tatsächlichen Molmassen von Polystyrol aus dem ermittelten Zusammenhang für toluolische Lösungen mit Ideallinie.

Die Vorhersage der Molmassen der Polystyrole aus der Grenzviskosität gelingt ausgezeichnet. Insgesamt ergibt sich für die vorhergesagten Molmassen ein Korrelationskoeffizient von $R^2=99,9\%$. Die bestimmte Formel ist also sehr gut zur Angabe von Molmassen aus Grenzviskositäten geeignet.

4.3.3.2 Korrelationsprüfung der Infrarot-Spektren

Die IR-Spektren der Polystyrollösungen ähneln aufgrund der geringen Konzentration denen des Toluols und damit den in 4.3.1.2 vorgestellten. Der Fokus der Korrelationsprüfung liegt auf den besonders gut aufgelösten Banden der Kombinationsschwingungen und des ersten Obertons, in den Bereichen $4.200 - 4.600$ sowie $5.500 - 6.200\text{ cm}^{-1}$, also Teilen des nahen Infrarots. Außerdem wurden die Steigung der Grundschiwingung und kleinere Nebenbanden bzw. Schultern für die Auswertung herangezogen. Die größte Korrelation wurde mit der Kombination der Bereiche bei $6.200 - 6.098$ und $3.330 - 3.134\text{ cm}^{-1}$ festgestellt. Die Datenverarbeitung mit der ersten Ableitung (fünf Glättungspunkte) sowie einer Vektornormierung führt bei 43 Spektren mittels Faktoranalyse und anschließender PLS zu einer Methode mit dem Verhalten aus Abb. 4-41.

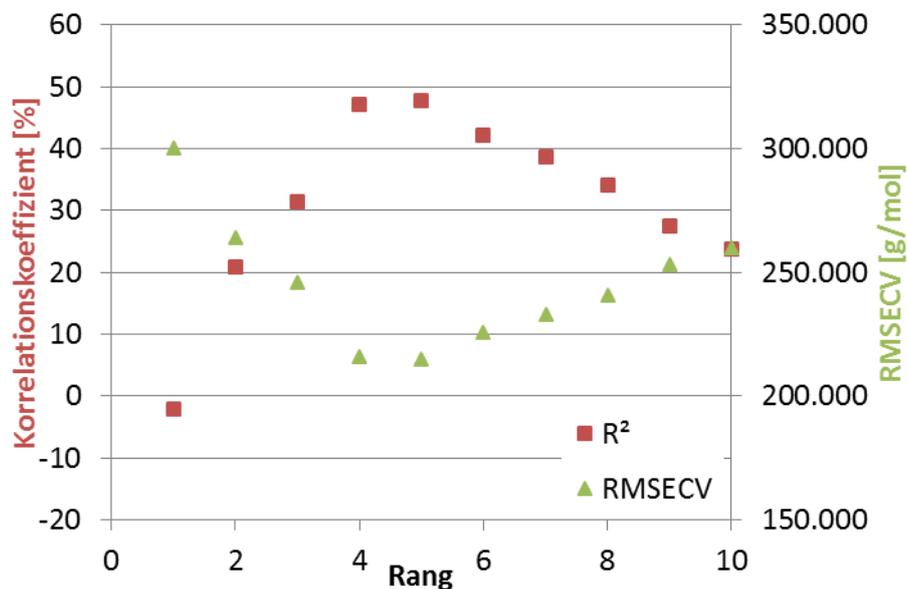


Abb. 4-41: Auftragung des Korrelationskoeffizienten und des Fehlers gegen den Rang für die Vorhersage der Molmassen von Polystyrolstandard Proben in Toluol mit IR-Spektren.

Dabei wurde eine Kreuzvalidierung durchgeführt und zwei Proben sukzessive ausgelassen. Bei wenigen Faktoren (Rängen) ist zunächst überhaupt keine Korrelation erkennbar. Im fünf-

ten Rang zeigt sich zumindest ein Optimum des Korrelationskoeffizienten bei $R^2 = 47,7\%$ und einem Fehler von $RMSECV = 219.000 \text{ g/mol}$.

Um einen Eindruck zu gewinnen, ob es sich wirklich um eine Korrelation handelt, betrachtet man im nächsten Schritt die vorhergesagten gegen die tatsächlichen Molmassen in Abb. 4-42. In der Methodenerstellung wurden die sehr verdünnten Lösungen nicht miteinbezogen. Ebenso wurde die größte Molmasse bei der Erstellung ausgeschlossen, da sie das Ergebnis verfälscht und die enormen Fehler von teilweise 400.000 g/mol klein aussehen lässt. Dies kann, ähnlich wie eingangs erklärt, auf die Überlappungsmolmasse c^* bzw. die Verhakungsmolmasse c_e zurückgeführt werden. Offensichtlich hat die mögliche Verhakung auch Einflüsse auf das Spektrum.

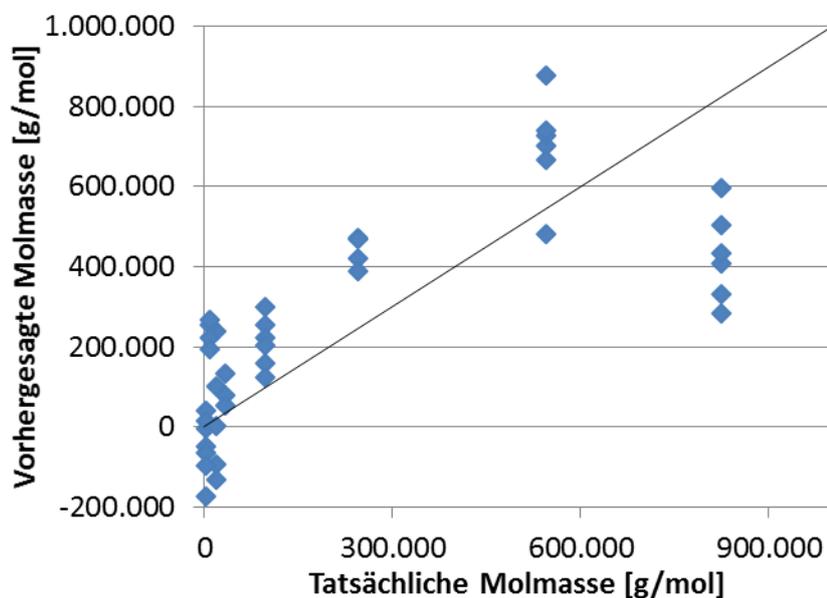


Abb. 4-42: Auftragung der vorhergesagten gegen die tatsächlichen Molmassen von Polystyrol im fünften Rang der Methode für IR-Spektren toluolischer Lösung.

Die Vorhersage kann ebenso wie die IR Untersuchung der Polyisopren Spektren lediglich als Anhaltspunkt für eine Korrelation gesehen werden. Die großen Molmassen passen überhaupt nicht ins Modell. Zudem können auch hier die Spektren der verschiedenen konzentrierten Lösungen nicht der gleichen Molmasse zugeordnet werden.

4.3.3.3 Korrelationsprüfung der Nahinfrarot-Spektren

Auch die NIR-Spektren der Polystyrollösungen unterscheiden sich ebenfalls kaum sichtbar von dem des Toluols und demnach auch nicht von denen in 4.3.1.2 vorgestellten. Der Fokus

der Korrelationsprüfung liegt auf dem ersten Oberton der C-H-Schwingungen bei 5.500 - 6.200 cm^{-1} . Insgesamt 87 Kalibrationsspektren wurden mit der ersten Ableitung mit fünf Glättungspunkten sowie einer Streukorrektur vorverarbeitet. Dabei wurden die stärksten Korrelationen zur Molmasse in den Bereichen 8.682 - 8.163, 7.411 - 7.043, 6.140 - 6.046 und 5.822 - 5.618 cm^{-1} festgestellt. Es wurde zudem eine Kreuzvalidierung mit zwei Auslassproben durchgeführt.

Die Vorhersagequalität der erstellten Methode ist in Abb. 4-43 dargestellt. Der Korrelationskoeffizient (R^2) sowie der Fehler der Ergebnisse bei den Modellen (RMSECV) sind gegen die Faktoren (Ränge) dargestellt.

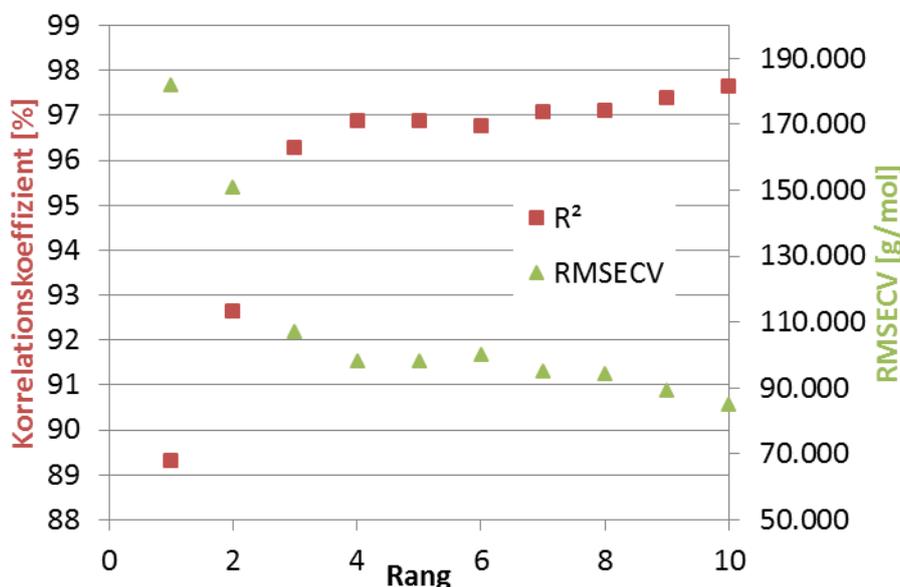


Abb. 4-43: Auftragung des Korrelationskoeffizienten und des Fehlers gegen den Rang für die Vorhersage der Molmassen von Polystyrolstandard Proben in Toluol mit NIR-Spektren.

Das Maximum des Korrelationskoeffizienten liegt bei Rang zehn, jedoch muss beachtet werden, dass mit jedem weiteren Faktor auch Unsicherheiten wie Rauschen mit in die Methode aufgenommen werden. Daher sollte bei keiner starken Verbesserung immer der niedrigste mögliche Rang bevorzugt werden. In diesem Fall lässt sich das Optimum des Modells bei Rang vier ausmachen. Dabei ist $R^2 = 96,9\%$ und der Fehler liegt bei $\text{RMSECV} = 98.300 \text{ g/mol}$.

Bei dieser im Vergleich zu den IR-Spektren deutlich besseren Korrelation zur Molmasse konnten auch die Spektren weniger konzentrierter Lösungen, sowie die Spektren der Probe mit der Molmasse 1.825.000 g/mol sinnvoll zugeordnet werden. Die hohe Wahrscheinlichkeit

der Verhakung scheint also durch die Auswertung der überlagernden Obertöne nicht so sehr von Bedeutung zu sein wie bei der IR-Spektroskopie. In Abb. 4-44 zeigt sich dennoch, dass die Vorhersage noch nicht optimal ist, da die Probe mit 823.500 g/mol sehr fehlerhaft vorhergesagt wird. Hier können die verschiedenen konzentrierten Lösungen nicht der gleichen Probe zugeordnet werden. Es folgen sehr große absolute Fehler von bis zu 500.000 g/mol. Man kann aber trotzdem von einer Korrelation sprechen, da mit der erstellten Methode zumindest die richtigen Bereiche der Molmassen getroffen werden.

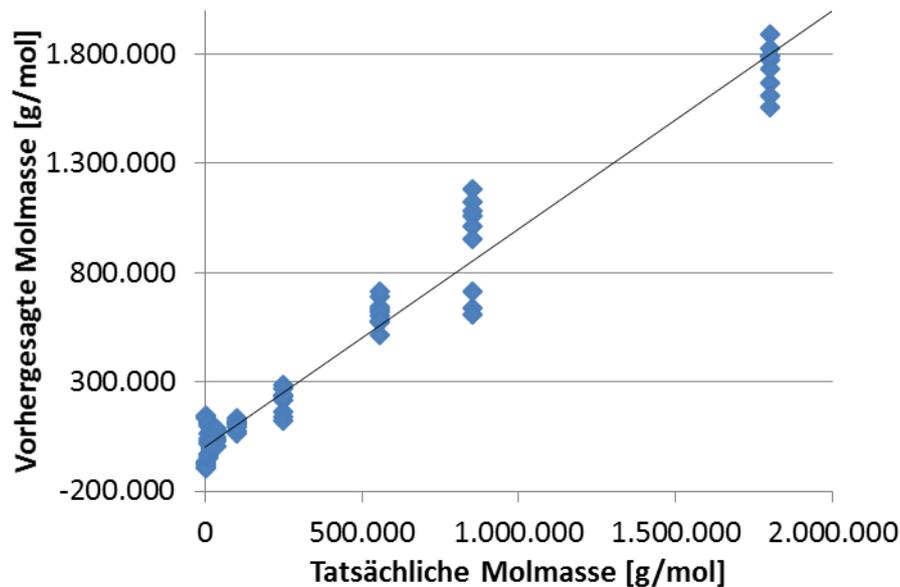


Abb. 4-44: Auftragung der vorhergesagten gegen die tatsächlichen Molmassen von Polystyrol im dritten Rang der Methode für NIR-Spektren toluolischer Lösung.

Es konnte noch eine weitere Methode mit leicht veränderten Eigenschaften erstellt werden, welche die verschiedenen Konzentrationen der Proben für die Vorhersage der Molmassen besser berücksichtigt.

Insgesamt 85 Kalibrationsspektren wurden mit der ersten Ableitung mit fünf Glättungspunkten sowie einer Vektornormierung vorverarbeitet. Dabei wurden die stärksten Korrelationen zur Molmasse in den Bereichen 8.952 - 8.177, 6.273 - 6.044, 5.896 - 5.533 cm^{-1} festgestellt. Es wurde zudem eine Kreuzvalidierung mit zwei Auslassproben durchgeführt.

Die Vorhersagequalität der erstellten Methode ist in Abb. 4-45 dargestellt. Der Korrelationskoeffizient (R^2) sowie der Fehler der Ergebnisse bei den Modellen (RMSECV) sind gegen die Faktoren (Ränge) dargestellt. Dabei nähert sich das R^2 erwartungsgemäß der 100 % und der Fehler läuft ebenfalls gegen einen Grenzwert. In diesem Fall wird Rang sieben gewählt, da bei der Verwendung von sieben Faktoren noch eine Verbesserung im Vergleich zu sechs von

$\Delta R \approx 0,3$ und $\Delta RMSECV = 4.300 \text{ g/mol}$ zu erkennen ist. Von sieben nach acht sind es jedoch nur noch $\Delta R \approx 0,2$ und $\Delta RMSECV = 3.000 \text{ g/mol}$. Die mit sieben Faktoren (7. Rang) ermittelten Parameter liegen bei $R^2 = 97,3 \%$ und $RMSECV = 91.300 \text{ g/mol}$.

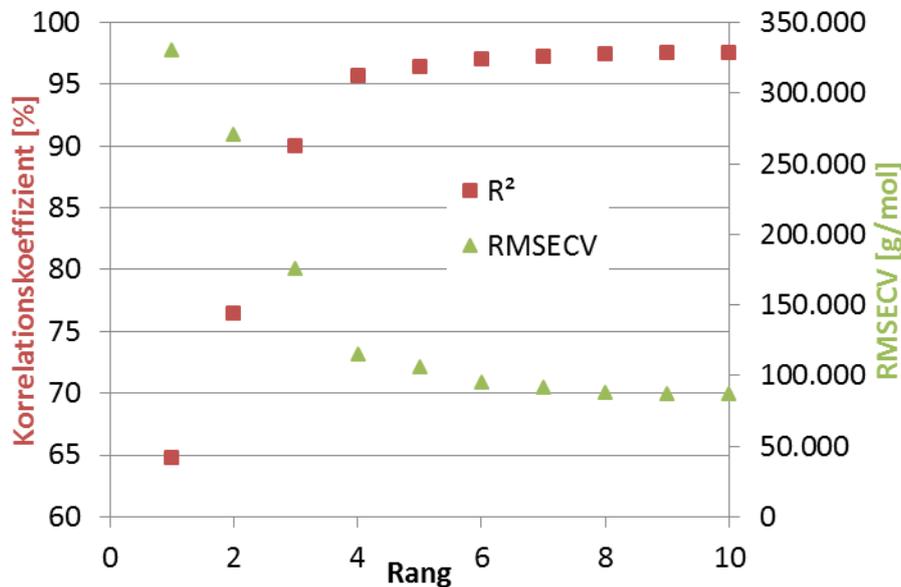


Abb. 4-45: Auftragung des Korrelationskoeffizienten und des Fehlers gegen den Rang für die Vorhersage der Molmassen von Polystyrolstandard Proben in Toluol mit NIR-Spektren.

Die Auftragung der vorhergesagten gegen die tatsächlichen Molmassen in Abb. 4-46 bestätigt, dass eine andere Vorhersage gefunden werden konnte, die Konzentrationsunterschiede besser verarbeiten kann. Problematisch ist die Genauigkeit im Bereich der Proben mit Molmassen unter 250.000 g/mol . Hier steigen die Fehler auf 100% und größer an. Dies ist die Genauigkeit, die aufgrund der großen Breite der verschiedenen Molmassen erreicht werden kann.

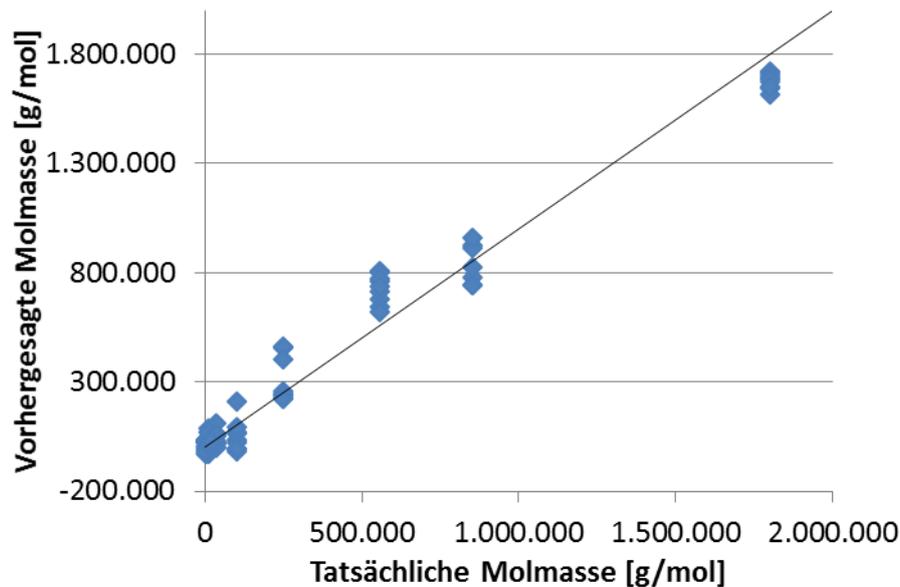


Abb. 4-46: Auftragung der vorhergesagten gegen die tatsächlichen Molmassen von Polystyrol im siebten Rang der Methode für NIR-Spektren toluolischer Lösung.

4.3.3.4 Zusammenfassung der Untersuchungsergebnisse zu Polystyrol

Das Stabinger Viskosimeter konnte mit Lösungen bekannter Molmassen für Polystyrol kalibriert und mit $M_{\eta} = 7.036.457 \cdot [\eta]^{1,3849}$ eine Formel zur Berechnung der Molmasse aus der Grenzviskosität $[\eta]$ ermittelt werden.

Die spektroskopischen Untersuchungen zeigten, dass die niedrig konzentrierten Lösungen nur sehr kleine Unterschiede im Spektrum aufweisen, weswegen die Lösungen unter 0,1 % nicht berücksichtigt wurden. Dies bestätigte sich anhand der Viskositätsmessungen bei sehr verdünnten Lösungen. Dort lagen die Fehler bei bis zu 100% weswegen die Nachweisgrenze auf 0,1%ige Lösungen gesetzt werden kann.

Bei den IR-Spektren konnte mit Hilfe der multivariaten Datenanalyse eine Tendenz aufgezeigt werden, die einer Korrelation von Spektren mit Molmassen nicht nahe kommt. Dabei sind $R^2 = 47,7 \%$ und $RMSECV = 219.000 \text{ g/mol}$. Bei einem absoluten Fehler von ca. 600.000 g/mol kann nicht von einer Korrelation gesprochen werden.

Die NIR-Spektren hingegen konnten mit den Molmassen gut korreliert werden. Eine erste Untersuchung führte zu einer Methode, die vor allem bei der Molmasse um 823.500 g/mol mit der Zuordnung der verschieden konzentrierten Lösungen Probleme hatte. Die verbesserte Methode, die die Bereiche des ersten und zweiten Obertons für die Untersuchung berücksich-

tigt, kann die Molmassen der Polymere in Lösung anhand ihres NIR Spektrums mit einem geringen Fehler gut wiedergeben. Dabei ist $R^2 = 97,3 \%$ und $RMSECV = 91.300 \text{ g/mol}$.

4.3.4 Diskussion der Untersuchungsergebnisse der Polymerstandards

Es wurden die verschiedenen Viskositäten der Polymerlösungen bestimmt. Festzustellen ist, dass bei stark konzentrierten und sehr verdünnten Lösungen die Messwerte stark streuen. Bei gering konzentrierten Lösungen wird der Fehler bei der Einwaage und dem eventuell verdunsteten Lösungsmittel liegen. Bei den höher konzentrierten und den Polymeren größerer Molmassen ist eine Betrachtung der Überlappungskonzentration hilfreich. Wie in Kap. 3.1.4 erläutert, ist diese für größere Molmassen kleiner. Ein weiteres Indiz liefert die Dissertation von Wangenheim, in der eine Auftragung der spezifischen Viskosität gegen die Polymerkonzentration, ähnlich Abb. 4-19, Abb. 4-29 und Abb. 4-37 gezeigt ist. Hier wird deutlich, wie die Viskositätswerte bei einer deutlichen Erhöhung der Konzentration verlaufen.

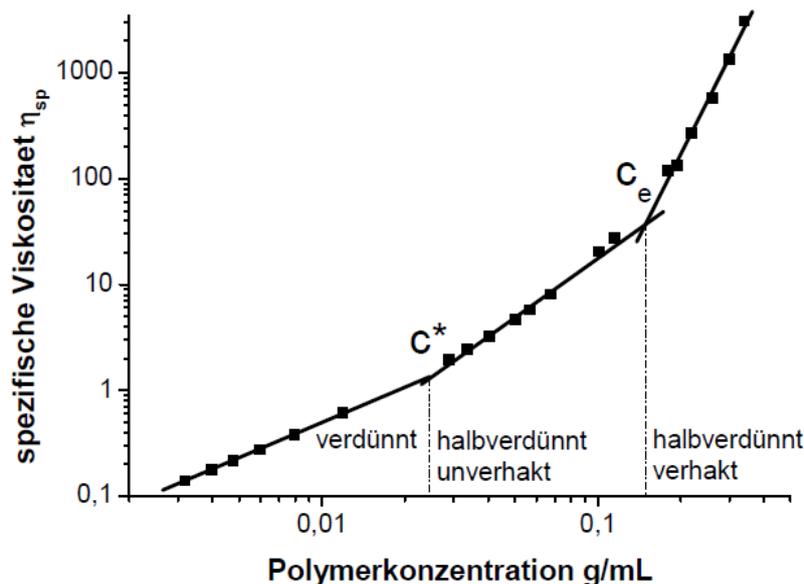


Abb. 4-47: Logarithmische Auftragung der spezifischen Viskosität gegen die Polymerkonzentration zum Aufzeigen der Überlappungskonzentration c^* und der Verhakungskonzentration c_e (aus Wangenheim^[61]).

Eine entsprechende Verwendung der hohen Molmassen über 500.000 g/mol in weiterführenden Berechnungen ist daher mit besonderem Augenmerk durchzuführen.

Aus dem Theorieteil ist bekannt, dass die Konstanten K und α je nach Quelle variieren können.

Die Grenzviskositäten sind auf Grund unterschiedlicher Viskosimeter und Eigenschaften daher nicht immer vergleichbar und Fehlerangaben in Veröffentlichungen werden gemieden. Rudd hatte in seiner Veröffentlichung^[101] für Polystyrol einer Molmasse von 104.000 g/mol in Toluol und bei 25°C mit einem Ostwald Viskosimeter gemessene Grenzviskosität einen Wert von 0,458 ermittelt. In den hier durchgeführten Versuchen mit einem Stabinger Viskosimeter wurde die Grenzviskosität eines Polystyrols mit 96.500 g/mol bei 0,042 ml/mg ermittelt. Da keine Einheit angegeben ist, wird es sich vermutlich um dl/g handeln, was realistisch erscheint.

Für die in dieser Arbeit durchgeführten Untersuchungen ist entscheidend, dass durch die Viskosität eine weitere Möglichkeit geschaffen wurde die Molmasse zu bestimmen. Die Abhängigkeit von Molmasse und Grenzviskosität führt dazu, dass die Grenzviskosität ebenfalls als molekulare Eigenschaft von Polymeren verwendet und mit den Spektren korreliert werden kann. In Tab. 4-7 sind die ermittelten Gleichungen angegeben, mit denen für verschiedene Polymertypen aus der Grenzviskosität die Molmassen berechnet werden können.

Tab. 4-7: Übersicht der Formeln zur Berechnung der Molmasse aus der Grenzviskosität für die drei untersuchten Polymere.

Polymertyp	Formel zur Berechnung von M_η
Polybutadien	$M_\eta = 1.726.663 \cdot [\eta]^{1,3997}$
Polyisopren	$M_\eta = 3.073.939 \cdot [\eta]^{1,3755}$
Polystyrol	$M_\eta = 7.036.457 \cdot [\eta]^{1,3849}$

Die aufgezeichneten NIR-Spektren von Polyisopren und Polystyrol zeigten eine Korrelation zu ihren Molmassen. Die berechneten Fehlerquadrate liegen unter 100.000 g/mol und die Korrelationskoeffizienten über 90 %. Bei den IR-Spektren konnten zumindest für Polyisopren und Polystyrollösungen Tendenzen erkannt werden. Raman-Spektren wiesen weder mit den Molmassen, noch mit den Konzentrationen der Lösung Korrelationen auf.

Die Daten aller ermittelten Korrelationen und Tendenzen zwischen Spektren und Molmassen der Proben finden sich gesammelt in Tab. 4-8.

Tab. 4-8: Zusammenfassung der Korrelationsparameter für IR und NIR-Spektren der Polymertypen.

Polymertyp	Methode	Korrelationskoeffizient	Fehler
Polybutadien	IR, NIR	Keine Korrelation	
Polyisopren	IR	$R^2 = 54,0$	RMSECV = 220.000 g/mol
Polyisopren	NIR	$R^2 = 92,3$	RMSECV = 93.900 g/mol
Polystyrol	IR	$R^2 = 47,7$	RMSECV = 219.000 g/mol
Polystyrol	NIR	$R^2 = 97,3$	RMSECV = 91.300 g/mol

Für die Polybutadien Proben ist anzunehmen, dass die CH₂- und C-H-Schwingungen der Kette die CH₃-Schwingung der Endgruppe so sehr überlagern, dass keine Detektion dieser möglich ist. Im Polyisopren besteht im direkten Vergleich mit Polybutadien durch die CH₃-Gruppe in der Repetiereinheit eine größere Veränderung innerhalb des Moleküls. Eine mögliche Erklärung ist, dass die Endgruppen-CH₃-Schwingung mit der bestehenden CH₃-Schwingung intramolekular in Wechselwirkung tritt und daher ihr Einfluss auf das Spektrum verstärkt wird, sozusagen eine konstruktive Interferenz besteht. Zudem ist bei Polybutadien die Verhakungsmolmasse bei rund 500.000 g/mol zu berücksichtigen, die somit auch die Grenze der Methode ist.

Im Polystyrol hingegen liegen eine sp³-C-H-Schwingung sowie eine sp³-CH₂-Schwingung in der Kette vor. Dabei sind C-H-Banden am schwächsten, da nur das H wirklich frei schwingen kann, wohingegen die anderen drei Bindungen durch die Kette sehr eingeschränkt sind. Bei der CH₂-Gruppe im Molekül können zwei Bindungen vollständig in Schwingung gehen, die zwei anderen sind durch die Kette sehr eingeschränkt. Bei der CH₃-Gruppe ist zwar eine Bindung zur Kette fest, die drei anderen können aber in Schwingung gehen, sodass hier deutlich mehr Energie aufgenommen werden kann als bei den beiden anderen. Daher könnte zumindest eine Schulter auf der durch die höhere Konzentration starken CH₂-Schwingung mit Hilfe der Varianzanalyse des PLS ausgewertet worden sein.

Die NIR-Spektren enthalten aufgrund der Überlagerung von Obertönen und Kombinationschwingungen deutlich mehr Information gebündelt in einer Bande, als dies bei IR und Raman Spektroskopie der Fall ist. Diese redundanten Informationen können mit mathematischen Methoden vollständig ausgeschöpft werden.

Für die aufgezeichneten IR-Spektren konnten aufgrund der großen Schichtdicken der Proben nur in den Bereichen der Kombinationsschwingung und kleineren Banden, die die Randbereiche der Grundschnwingungen ausmachen, ausgewertet werden. Bei der Untersuchung der gut aufgelösten C-H-Grundschnwingungen, wie es in einem IR-inaktiven Lösungsmittel oder bei geringerer Schichtdicke möglich sein sollte, sind mit der IR-Spektroskopie deutlich bessere Korrelationen der Spektren zu den Molmassen zu erwarten. Dies war aber im Rahmen der Arbeit nicht möglich.

Mit Hilfe des Raman Spektrometer Systems konnten keine reproduzierbaren Spektren aufgezeichnet werden. Vor allem Konzentrationsunterschiede sind aber in der Schwingungsspektroskopie einfach zu verfolgen. Dafür genügen meist univariate Kalibrationen, die sich nur auf die Integrale von Banden beziehen.

4.4 Untersuchungen von deuteriertem Polystyrol

Aus der in Kapitel 4.3 gefundenen Korrelation zwischen NIR-Spektren von Polystyrol und deren Molmasse soll nun ein Ansatz verfolgt werden, der beweist, dass die Korrelation auf der Endgruppe des Moleküls beruht. Dazu werden Polystyrole geringer Molmassen synthetisiert, bei denen das Verhältnis der Endgruppe zu Molekülkette größer ist, als bei den Standards. Zusätzlich werden einige der anionischen Polymerisationen mit deuteriertem Methanol abgebrochen, sodass sich Endgruppen mit Deuterium bilden, eine $-CDH_2$ -Endgruppe. Der Unterschied von $-CDH_2$ und $-CH_3$ sollte anschließend mittels multivariater Datenanalyse aus den Spektren ausgewertet werden können, sodass eine Vorhersage der deuterierten Proben mithilfe eines Modells von nicht deuterierten Proben fehlschlagen sollte. Wenn eine Vorhersage trotzdem möglich ist, dann korreliert die Molmasse aus einem anderen Grund mit den Spektren. In Frage kommt die gesättigte Kohlenstoff Kette des Polystyrols.

Zunächst soll anhand der Analytik (NMR und MALDI-TOF) gezeigt werden, dass sich bei der selbst durchgeführten anionischen Polymerisation tatsächlich deuterierte Polystyrole gebildet haben.

Anschließend werden die Proben in Toluol gelöst und NIR-Spektren aufgezeichnet. Diese sollen dann mit der Molmasse korreliert und die erstellte Methode zum Überprüfen der deuterierten Polymere genutzt werden.

Da sich herausstellte, dass keine gute Korrelation zwischen Spektren der niedermolekularen Polystyrole in Toluol und deren Molmasse zu finden war, wurden die Polystyrole anschließend in Chlorbenzol gelöst und die Untersuchung wiederholt.

4.4.1 Synthese von deuteriertem Polystyrol mittels anionischer Polymerisation

Ein temperierbarer 250 ml Reaktor wurde mit einem Scheibenrührer, PT 100-Temperaturfühler, Anschluss mit Dreiwegehahn für Stickstoff und Vakuum, Septum und weiteren Anschluss mit Druckmanometer und Überdruckventil ausgestattet. Die Apparatur wurde auf 180°C erhitzt, evakuiert, mit Stickstoff geflutet und somit von Sauerstoff und Restfeuchte befreit. Das Styrol (p.A.-Ware der Firma Fluka) wurde vor dem Einsatz auf einer mit Aluminiumoxid (basisch II, zur Chromatographie der Firma Camac) befüllten Säule vom Stabilisator befreit. Unter Schutzgasgegenstrom wurden 100 ml getrocknetes Toluol (abs.) vorgelegt. Das Toluol wurde auf 30°C erhitzt und anschließend 10 ml Styrol zugegeben. Die Menge Initiatorlösung berechnet sich anhand von Formel (29) für eine Molmasse von ca. 2000 g/mol bei 10 ml Styrol zu $4,545 \cdot 10^{-3}$ mol.

$$n_I = \frac{m_{\text{Monomer}}}{M_{\text{Polymer}}} = \frac{V \cdot \rho}{2000 \text{ g/mol}} = \frac{10 \text{ ml} \cdot 0,909 \text{ g/ml}}{2000 \text{ g/mol}} = \frac{9,09}{2000} \text{ mol} = 4,545 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \quad (29)$$

Bei einer 1,5 molaren Butyllithium (BuLi) Lösung ergibt sich Formel (30) und somit 3,03 ml Lösung für die Zugabe.

$$\frac{4,545 \cdot 10^{-3} \text{ mol}}{1,5 \text{ mol/L}} = 3,03 \text{ ml} \quad (30)$$

Aufgrund von Restfeuchte und Verunreinigung, die den Initiator verbrauchen, wurden 3,1 ml unter starkem Rühren zugegeben. Die Lösung färbte sich sofort leicht orange und wurde dann innerhalb einer Minute deutlich dunkler orange. Beim Einspritzen der entnommenen Proben in Methanol bzw. deuteriertes Methanol, fiel das Polystyrol aus und wurde durch Dekantieren, mehrfaches Spülen mit Methanol und Trocknen gewonnen.

Für die ersten beiden Ansätze (PS-01 und PS-02) wurden die getrockneten Proben ausgewogen. Anschließend wurde der Umsatz des Styrols berechnet und die Fehler per Standardabweichung bestimmt. Die Bestimmung der Molmassen (Ergebnisse in 4.4.2) ergab für die ersten Ansätze bereits Molmassen bis knapp 6.000 g/mol. In Abb. 4-48 ist zu erkennen, dass 90% des Styrols bereits nach einer Stunde verbraucht sind. Um Proben zwischen 5.000 und 15.000 g/mol zu erhalten war es daher sinnvoll die Versuchsansätze etwas zu variieren und die Proben möglichst in den ersten 30 min zu entnehmen.

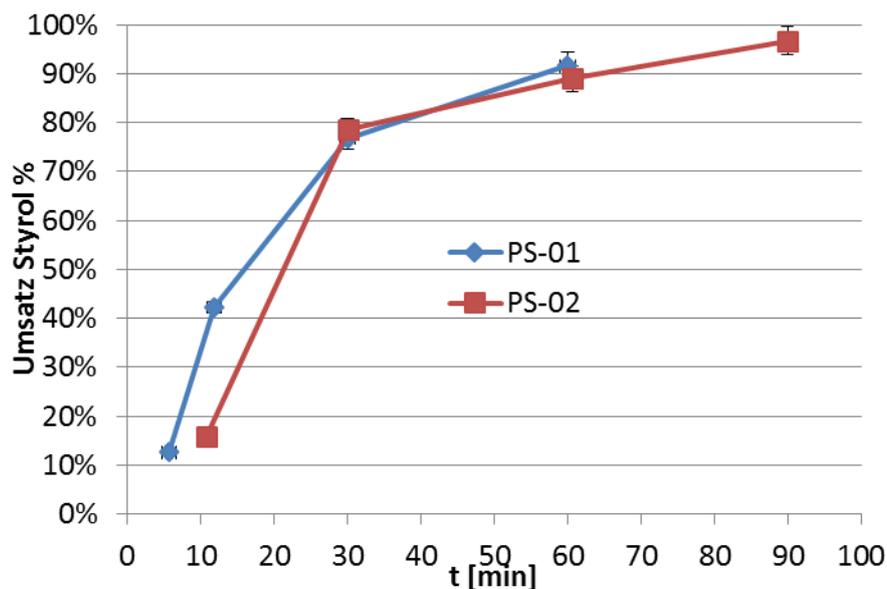


Abb. 4-48: Umsatz des Styrols bei der anionischen Polymerisation bezogen auf die Reaktionszeit.

Die verschiedenen Ansätze mit den unterschiedlichen Reaktionsbedingungen sind in Tab. 4-9 dargestellt. Dabei wurde vor allem versucht, durch schnelleres Rühren die Kinetik der anionischen Polymerisation zu verbessern und damit die Polydispersität der Proben gering zu halten. Die Ansätze PS-01 und PS-02 mussten später aufgrund von sehr breiter Molmassenverteilung verworfen werden, auch weil die Aufreinigung der Proben nicht optimiert war und Rest Styrol nachpolymerisierte.

Tab. 4-9: Reaktionsbedingungen bei der Polystyrol Herstellung.

Versuch	Toluol	Styrol	BuLi	Rührer	Temperatur
PS-01	100 ml	10,5 ml	3,1 ml	280 rpm	30°C
PS-02	100 ml	10,5 ml	3,1 ml	280 rpm	30°C
PS-03	100 ml	10,0 ml	3,1 ml	450 rpm	23°C
PS-04	90 ml	11,2 ml	3,1 ml	500 rpm	35°C
PS-05	100 ml	11,0 ml	2,2 ml	600 rpm	30°C
PS-06	100 ml	11,2 ml	3,1 ml	800 rpm	40°C
PS-07	100 ml	12,0 ml	1,4 ml	725 rpm	23°C

4.4.2 Charakterisierung der synthetisierten Polystyrole

Gelpermeationschromatographie:

Die verschiedenen Proben wurden mit der Gelpermeationschromatographie hinsichtlich ihrer Molmasse untersucht. In Tab. 4-10 sind die Ergebnisse der verwendeten Probenansätze angegeben. Die ermittelten Molmassen sind, sofern die Probe deuteriert vorliegt mit einem D versehen. Die Polydispersitäten der Proben liegen zwischen 1,3 und 1,4.

Tab. 4-10: Durch GPC bestimmte Gewichtsmittel (M_w) in g/mol der deuterierten (D) und nicht deuterierten Proben.

Ansatz/ Probe	PS-03	PS-04	PS-05	PS-06	PS-07
1	5.347	9.843	D 9.263	D 6.515	H+D 7.916
2	3.482	10.880	D 11.206	D 6.643	H+D 8.535
3	5.423	10.943	D 11.244	D 6.555	D 9.160
4	7.644	11.186	D 11.559	D 6.646	D 9.173
5	8.354		D 11.459	D 6.889	D 9.383
6			D 13.584	D 7.597	
7				D 7.685	
8				D 7.823	
9				D 7.967	

NMR-Spektroskopie:

Bei der NMR-spektroskopischen Untersuchung der Proben ergeben sich die laut Literatur^[102,103] zu erwartenden Spektren. Lediglich kleinere Störungen durch Rest Hexan und Toluol verunreinigen diese. Die beiden ¹H-NMR Spektren der Probe PS-07-2 in deuterierter und nicht deuterierter Form sind in Abb. 4-49 dargestellt. In Rot ist das Spektrum des deuterierten sowie in Blau das des nicht deuterierten Polystyrols eingezeichnet. Das errechnete Differenzspektrum aus beiden ist grün abgebildet. Die Aufnahmen beschränken sich auf den aliphatischen Bereich, in dem die Unterschiede allerdings nur ganz minimal zu erkennen sind. Es ist nicht eindeutig bestimmbar, ob die kleinen Veränderungen tatsächlich vom Deuterium der Endgruppe stammen, oder beim Verarbeiten der Rohdaten kleine Unterschiede den Ausschlag geben.

Die minimalen Unterschiede werden durch Integration und Bildung von Verhältnissen dieser zueinander bestimmt. Dabei wird eine Bande als Referenzbande ausgewählt und das zugehörige Integral als Signalintensität errechnet.

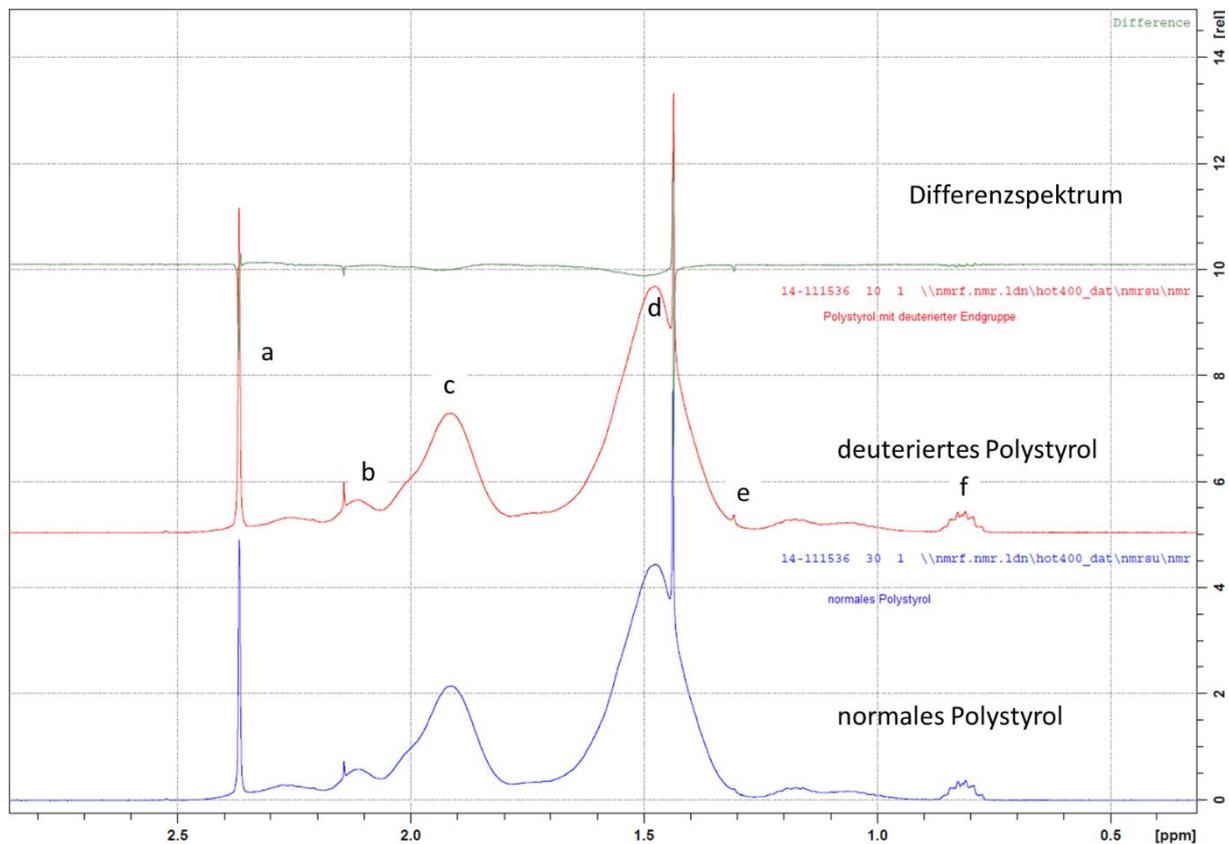


Abb. 4-49: ^1H Differenzspektrum (grün) der Polystyrole mit deuterierter (rot) und nicht deuterierter Endgruppe (blau) im aliphatischen Bereich (0-3ppm).

Zum tatsächlichen Vergleich müssen die Integrale der deuterierten und nicht deuterierten Endgruppen betrachtet und miteinander verrechnet werden, siehe Abb. 4-50. Bei dem Vergleich ist zu beachten, dass die Banden zunächst durch einen Faktor gleich gesetzt werden. Dafür bietet sich die Bande (c) an. Für deuteriertes Polystyrol, der oberer Teil der Abbildung, gibt das Integral den Wert 0,749 wieder, bei Polystyrol ist es 0,759. Das bedeutet, dass das gesamte Integral mit dem Faktor 1,01335 multipliziert werden muss. Vergleicht man hingegen das Integral (d) zwischen 1,71 und 1,45 ppm so ergibt sich nur ein Faktor von 1,0015. Wenn man die Gesamtsumme des Integrals von 0,7 - 2,35 ppm betrachtet, so ergibt sich nach Normierung eine Differenz zwischen H- und D-Polystyrol von -0,008 (bei Normierung mit erstem Wert) bzw. 0,028 bei Normierung mit dem kleineren Faktor. Für den negativen Wert

würde das bedeuten, dass durch Deuterierung mehr Wasserstoff im Molekül vorhanden ist, somit ist diese Normierung auszuschließen.

Bezieht man die Differenz von 0,028 auf das Gesamtintegral von 3,03 so erhält man ein verschwindend kleines Verhältnis von 0,0091.

Die Molmasse des Polystyrols beträgt 8.535 g/mol, das entspricht bei einer Startgruppe Butan (aus Butyllithium) noch etwa 80 Einheiten Styrol und einer Styrol-Endgruppe mit $-\text{CH}_3$ bzw. $-\text{CH}_2\text{D}$. Das Verhältnis aliphatischer CH_2 zu CH_3 ist inklusive der Butyl-Endgruppe 83:1 (bei deuterierter Endgruppe), was einem Wert von 0,012 entspricht. Bezogen auf 0,0091, das Verhältnis zum Gesamtintegral, entspräche das einem Fehler von 25 %.

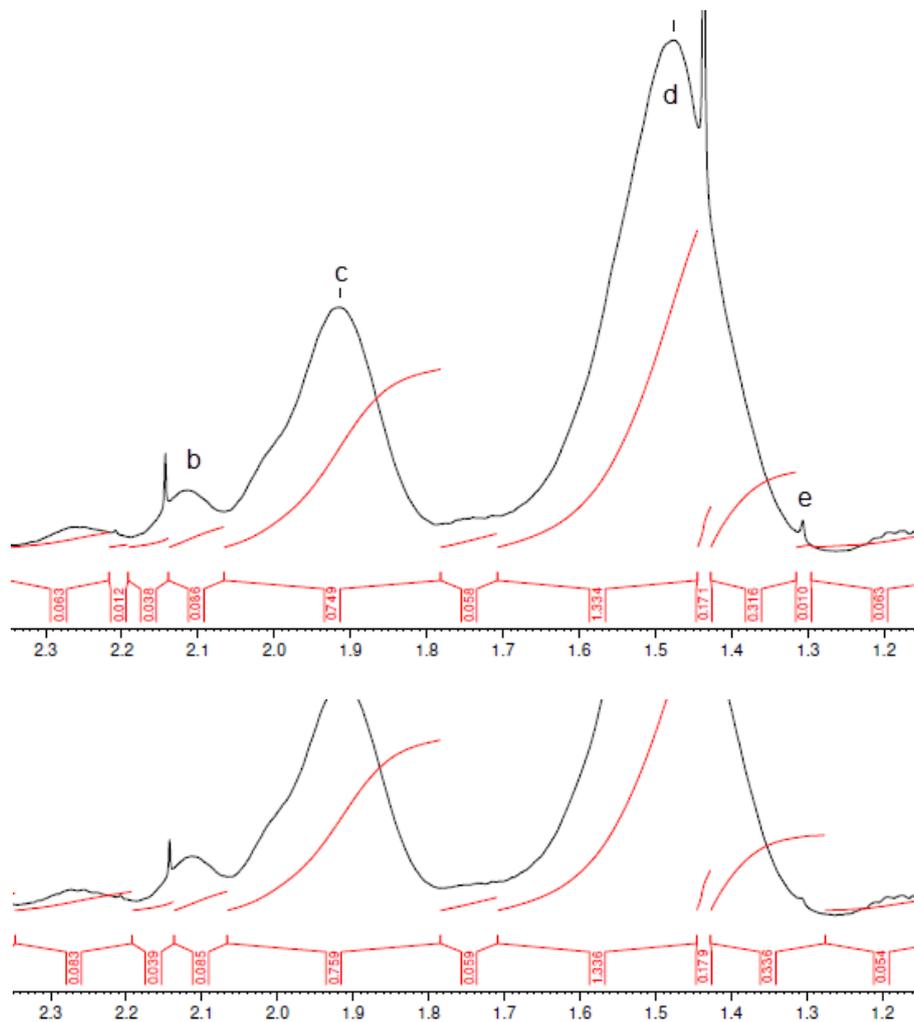


Abb. 4-50: Vergleich der Integrale der ^1H NMR Spektren im aliphatischen Bereich (oben Deuten H).

Da dieses Ergebnis aus der ^1H -NMR nicht eindeutig ist, wurde zusätzlich ein ^{13}C -NMR Spektrum aufgenommen, da sich die chemische Verschiebung von C-D zu C-H unterscheidet.^[104] Somit sollte ein zusätzlicher Peak bzw. eine neu auftretende Kopplung im Spektrum

die Folge sein. In Abb. 4-51 sind die ^{13}C -NMR Spektren abgebildet, aber es ist keine eindeutige Kopplung zu erkennen. Bei Peak (d), der sich minimal vom Rauschen unterscheidet, könnte es sich jedoch um die C-D-Kopplung handeln.

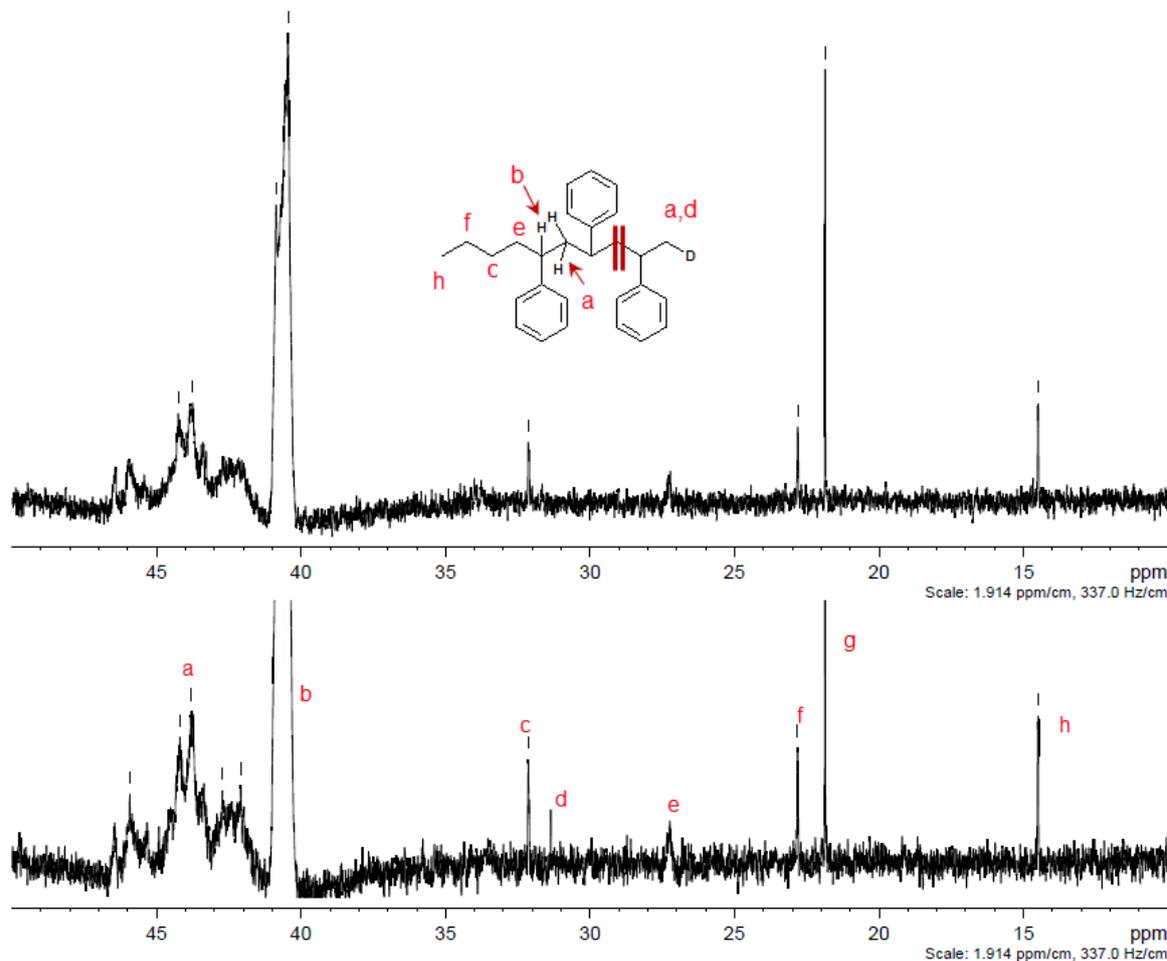


Abb. 4-51: Vergleich der ^{13}C -Spektren im Bereich der aliphatischen Kohlenstoffe (oben H, unten D) und das Polystyrol Molekül mit zugeordneten Peaks (bei d ist anzunehmen, dass es sich um C-D handeln könnte).

Die weiteren Peaks sind gut zuzuordnen. Die Butyl-Gruppe des Polystyrols findet sich wie in der Literatur angegeben wieder.^[113] Dabei entspricht $-\text{CH}_3$ (h), (f) der CH_2 -Gruppe, (c) der zweiten CH_2 -Gruppe und der Peak (e) der zum Styrol Teil angrenzenden CH_2 , wobei (e) in den vorliegenden Spektren eher schwach, aber breit ausgeprägt ist. Der stark ausgeprägte Peak bei (g) stammt von Rest-Toluol, welches offensichtlich noch im getrockneten Polystyrol vorliegt. Die C-H- des Polystyrols findet sich im Peak (b) wieder, die CH_2 -Gruppe des Styrol-Anteils im Bereich zwischen 41 - 46 ppm (a). Der Peak (d) bleibt somit nicht eindeutig zugeordnet, ist jedoch für eine CH_3 -Gruppe zu hoch, könnte aber zu einer CH_2D -Gruppe gehören.

Zu erwarten wäre diese jedoch trotz allem eher im Bereich der CH_2 des Polystyrols zwischen 41 - 46 ppm.

MALDI TOF:

Die anschließende MALDI-TOF Untersuchung brachte Klarheit über die Deuterierung, ihre Spektren lassen sich gut auswerten. Die Basislinie des gesamten Spektrums fällt von einer Intensität um 85 % bei 1.000 m/z bis zu 10 % bei 5.000 m/z exponentiell ab, jedoch werden die Peaks sauber aufgelöst, sodass eine Zuordnung der ionisierten Moleküle möglich ist. Das abnormale Verhalten der Basislinie lässt auf eine Fragmentierung in diesem Bereich schließen. In Abb. 4-52 sind die Massen der einzelnen ionisierten Moleküle der deuterierten und nicht deuterierten Probe PS-07-2 gezeigt. Zwischen den Spektren beträgt die Differenz der Peaks genau 1 m/z und entspricht dem Gewichtsunterschied von ^1H zu ^2H (Deuterium). Außerdem lässt sich bei beiden der Abstand zwischen zwei Molekülpeaks auf genau 104 m/z bestimmen, was der Zunahme um eine Styrol-Einheit ($\text{C}_8\text{H}_8 = 104 \text{ g/mol}$) entspricht.

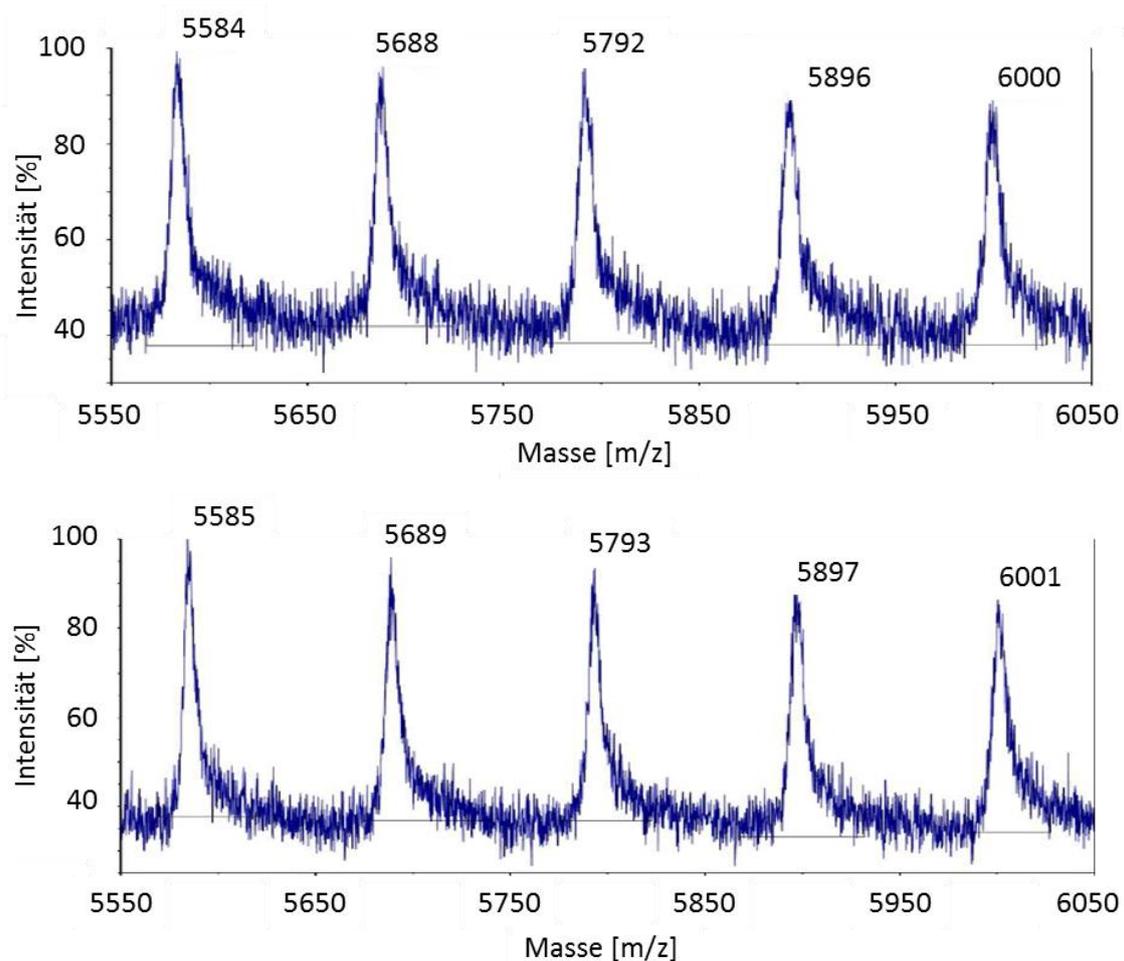


Abb. 4-52: Ausschnitt der MALDI-TOF Spektren von 5.550-6.050 m/z für Polystyrol (oben) und deuteriertes Polystyrol (unten).

Mit den MALDI-TOF Spektren wurde der analytische Beweis geliefert, dass die Deuterierung durch den Kettenabbruch mit deuteriertem Methanol erfolgreich gelungen ist.

4.4.3 Korrelation der NIR-Spektren von nicht deuteriertem und deuteriertem Polystyrol mit der Molmasse in Toluol

Die Spektren unterscheiden sich nur minimal von den Spektren des Lösungsmittels. Daher ist es, ebenso wie für alle anderen Polymere, die in geringer Konzentration im Lösungsmittel vorliegen, nicht sinnvoll die Spektren hier abzubilden. Erst in der deutlichen Vergrößerung können in den verschiedenen Bereichen die Unterschiede deutlich gemacht werden.

Für eine sinnvolle Methodenerstellung im Bereich der Molmassen unter 20.000 g/mol wurden NIR-Spektren der selbsthergestellten Polystyrole in Toluol verwendet. Die in 4.3.3.3 gefundene Korrelation gilt für diese gering konzentrierten Bereiche nicht. Die insgesamt 20 Spektren der wegen ihrer Molmassenspanne von 3.000 - 11.000 g/mol ausgewählten Proben PS-03-2, PS-03-3, PS-04-1, PS-04-3, PS-07-H1 und PS-07-H2, wurden zunächst mit gleichen Bedingungen wie für die Polystyrolstandards in eine Methode verarbeitet. Dabei konnten keinerlei Korrelationen gefunden werden.

Die Bereiche wurden daher noch einmal verfeinert und nach unterschiedlichen Kombinationen eine schwache Korrelation der Spektren mit der Molmasse für die Bereiche 8.235 - 8.474 und 6.005 - 6.190 cm^{-1} gefunden. Sie werden mit der ersten Ableitung, neun Glättungspunkten, sowie der Streukorrektur vorverarbeitet. Die Methode sollte aufgrund der geringen Anzahl an Proben aus möglichst wenigen Faktoren (Rängen) bestehen. Es empfiehlt sich daher den vierten Rang aus Abb. 4-53 zu verwenden, da sich im fünften und sechsten keine großen Verbesserungen mehr erkennen lassen. Die Vorhersage ist mit einem $R^2 = 44,12\%$ nicht gut, jedoch soll diese Tendenz genutzt werden, um den Unterschied der Spektren zwischen -CD und -CH-Schwingung deutlich zu machen.

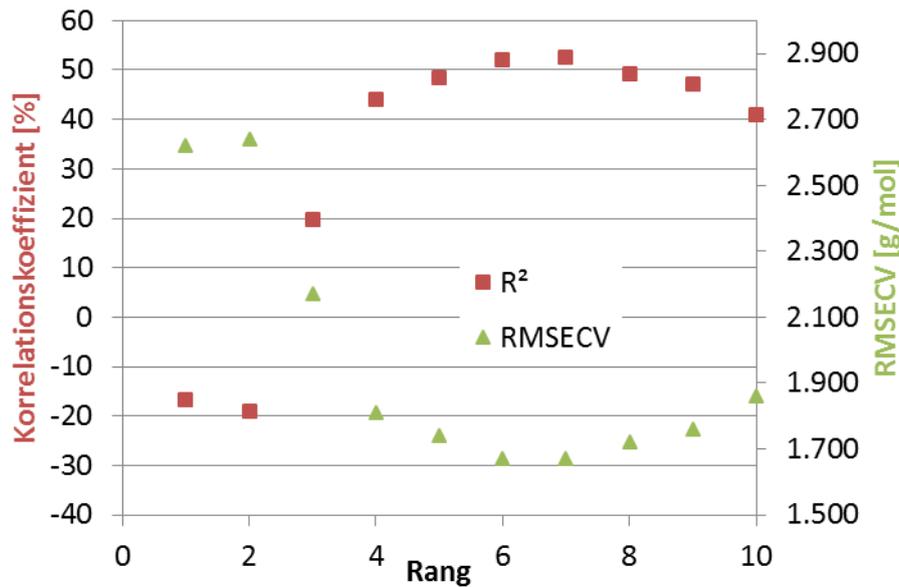


Abb. 4-53: Auftragung des Korrelationskoeffizienten und des Fehlers gegen den Rang für die Vorhersage der Molmassen von selbsthergestelltem nicht deuteriertem Polystyrol in Toluol mit NIR-Spektren.

Aus den Spektren der deuterierten Polystyrole werden anschließend mit der erstellten Methode Molmassen vorhergesagt. Dabei treffen einige Vorhersagen die tatsächlichen Molmassen gut, die größeren passen nicht. In Abb. 4-54 wäre eine deutliche Abweichung der deuterierten zu den normalen Polystyrolen zu erwarten.

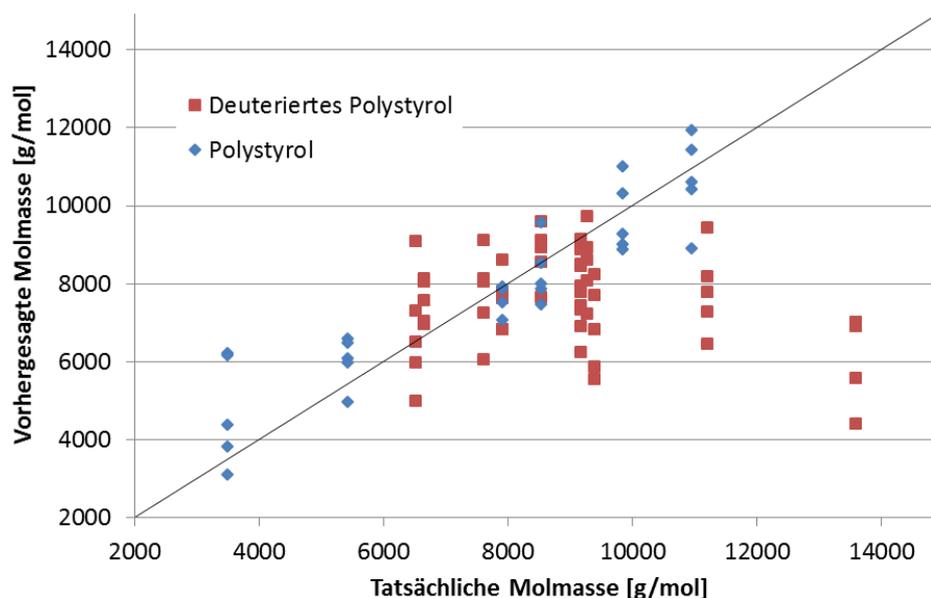


Abb. 4-54: Auftragung der vorhergesagten gegen die tatsächlichen Molmassen der Polystyrole (blau) sowie der deuterierten Polystyrole (rot) bei einer Methode für toluolische Lösungen mit NIR-Spektren.

Die vorhergesagten Molmassen liegen jedoch bei einem Fehler von ca. 3.000 g/mol nicht ausreichend nahe bei den tatsächlichen Molmassen. Eine Korrelation mit den aufgezeichneten Spektren unter diesen Bedingungen ist nicht gegeben. Die Spektren der deuterierten Proben werden nicht so deutlich wie erhofft außerhalb des kalibrierten Bereichs vorhergesagt. Mit dieser Untersuchung kann daher kein Beweis erbracht werden, dass die Endgruppen für die Korrelation verantwortlich sind.

4.4.4 Korrelation der NIR-Spektren von nicht deuteriertem und deuteriertem Polystyrol mit der Molmasse in Chlorbenzol

Um den Einfluss des bisher verwendeten Lösungsmittels Toluol, welches ebenfalls IR aktive CH-Schwingungen in der CH₃-Gruppe aufweist, auszuschließen, wurden die Polystyrole in Chlorbenzol, einem Lösungsmittel mit ausschließlich aromatischen CH-Bindungen gelöst und die Messungen wiederholt. Dazu wurden Küvetten mit einer Schichtdicke von 6 mm verwendet. Dies soll zusätzlich die Bereiche, in denen die CH-Schwingungen zu finden sind, verstärken

Der Fokus der Korrelationsprüfung liegt dementsprechend auf dem ersten Oberton der C-H-Schwingungen bei 5.500 - 6.000 cm⁻¹, sowie dem zweiten Oberton bei 8.000 - 9.000 cm⁻¹. Insgesamt wurden 45 Kalibrationsspektren von ein und zwei prozentigen Lösungen der Proben PS-03-4, 04-1, 04-2, 04-3, 04-4, 07-H1 und 07-H2, sowie Standards der Molmasse 1470 und 3250 g/mol für die Methodenerstellung verwendet. Dabei wurden diese mit der ersten Ableitung und fünf Glättungspunkten sowie einer Vektornormierung vorverarbeitet. Die stärksten Korrelationen zur Molmasse liegen in den Bereichen 8.601 - 8.397, 8.300 - 8.000, 5.901 - 5.847, 5.801 - 5.697 und 5.650 - 5.597 cm⁻¹ vor. Es wurde zudem eine Kreuzvalidierung mit einer Auslassprobe durchgeführt.

Die Vorhersagequalität der erstellten Methode ist in Abb. 4-55 zu erkennen. Der Korrelationskoeffizient (R^2) sowie der Fehler der Ergebnisse bei den Modellen (RMSECV) sind gegen die Faktoren (Ränge) dargestellt.

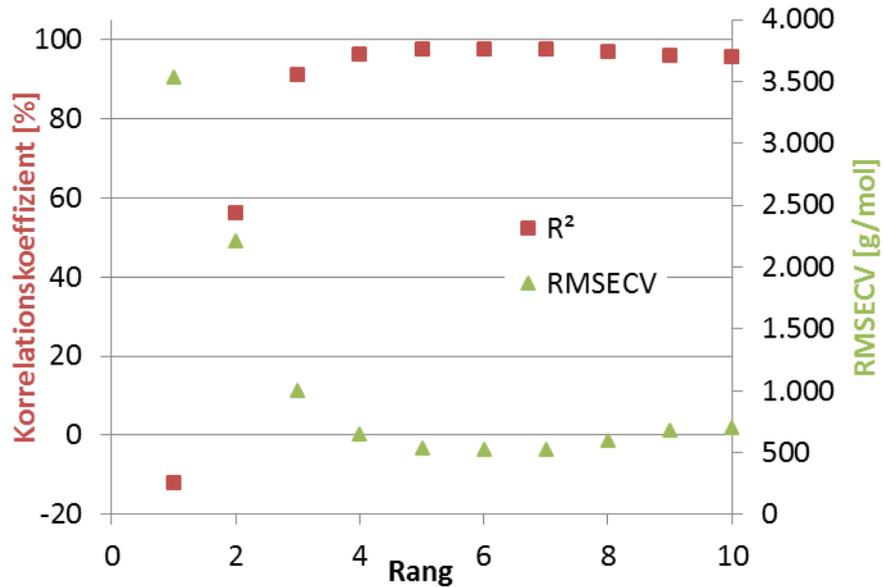


Abb. 4-55: Auftragung des Korrelationskoeffizienten und des Fehlers gegen den Rang für die Vorhersage der Molmassen von selbsthergestelltem Polystyrol in Chlorbenzol mit NIR-Spektren.

Das Maximum des Korrelationskoeffizienten liegt bei Rang sieben, jedoch muss beachtet werden, dass mit jedem weiteren Faktor Unsicherheiten, wie Rauschen mit in die Methode aufgenommen werden. Daher sollte, bei keiner starken Verbesserung immer der niedrigste mögliche Rang bevorzugt werden. In diesem Fall lässt sich das Optimum des Modells bei Rang fünf ausmachen. Dabei ist $R^2 = 97,44\%$ und der Fehler der Vorhersage $RMSECV = 535\text{ g/mol}$.

In der anschließenden Molmassenvorhersage der nicht kalibrierten deuterierten Polystyrole mit der Methode, treffen deutlich weniger der vorhergesagten, die tatsächlichen Molmassen. In Abb. 4-56 wäre eine deutliche Abweichung der deuterierten zu den normalen Polystyrolen zu erwarten.

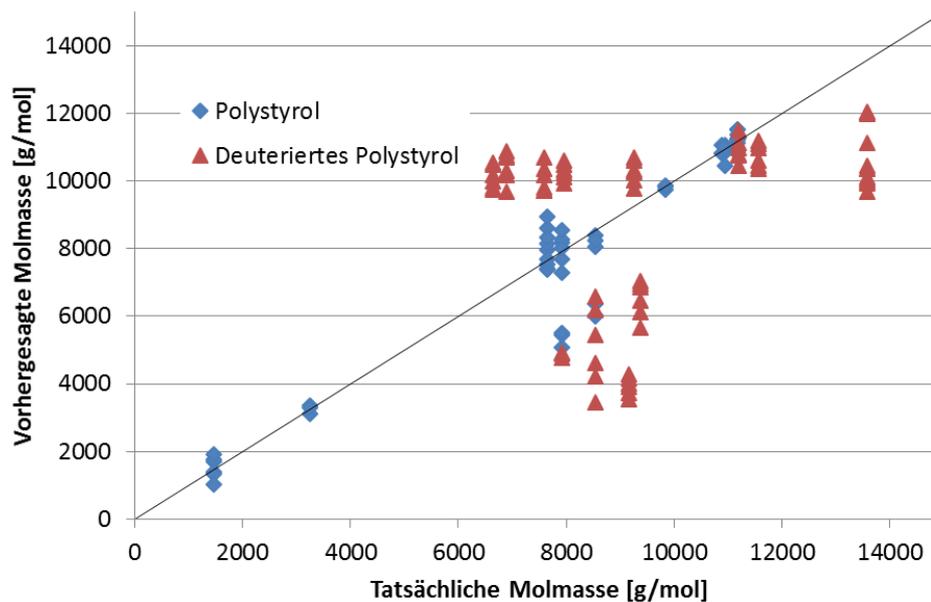


Abb. 4-56: Auftragung der vorhergesagten gegen die tatsächlichen Molmassen der Polystyrole (blau) sowie der deuterierten Polystyrole (rot) bei einer Methode für Lösungen in Chlorbenzol mit NIR-Spektren.

Für viele der deuterierten Proben zeigt sich eine Differenz zur tatsächlichen Molmasse. Proben der Serie PS-05 werden beispielsweise alle mit ähnlicher Molmasse bei ca. 11.000 g/mol vorhergesagt, ebenso wie PS-06 Proben. Die Proben der Serie PS-07 deren Molmasse zwischen 8.000 und 10.000 g/mol liegt, werden für 3.500 - 7.000 g/mol vorhergesagt. Die deuterierten Polystyrole können also nicht mit dem Modell wiedergegeben werden. Jedoch werden die Spektren der zwei Vergleichsproben PS-07-H1 (2 % in Chlorbenzol) und PS-07-H2 (1 % in Chlorbenzol), die nicht in die Kalibration eingegangen sind ebenfalls mit einem Fehler größer als 2.000 g/mol bei 4.500 und 6.000 g/mol vorhergesagt.

Da nicht gezeigt werden konnte, dass die Endgruppe allein für die Korrelation verantwortlich ist, soll geprüft werden, ob einzig die Kette entscheidend ist. Dazu wurden alle Spektren der ein und zwei prozentigen Probenlösungen (deuteriert und nicht deuteriert) verwendet. Die insgesamt 119 Kalibrationsspektren der Proben PS-03-4, 04-1, 04-2, 04-3, 04-4, 05-1, 05-2, 05-4, 05-6, 06-2, 06-5, 06-6, 06-9, H+D 07-1 und 2, 07-3 und PS-07-5, sowie Standards der Molmasse 1.470, 3.250 und 9.130 g/mol für die Methodenerstellung verwendet. Dabei wurden diese mit der ersten Ableitung und neun Glättungspunkten sowie einer Vektornormierung vorverarbeitet. Die stärksten Korrelationen zur Molmasse liegen in den Bereichen 8.532 - 8.393, 5.951 - 5.747 und 5.701 - 5.646 cm^{-1} vor. Es wurde zudem eine Kreuzvalidierung mit einer Auslassprobe durchgeführt.

Das Optimum der Vorhersage wurde bei $R^2 = 64 \%$ und einem Fehler von 1.540 g/mol ermittelt. In der Auftragung der vorhergesagten gegen die tatsächlichen Molmassen aus Abb. 4-57 erkennt man deutliche Schwankungen um bis zu 3510 g/mol.

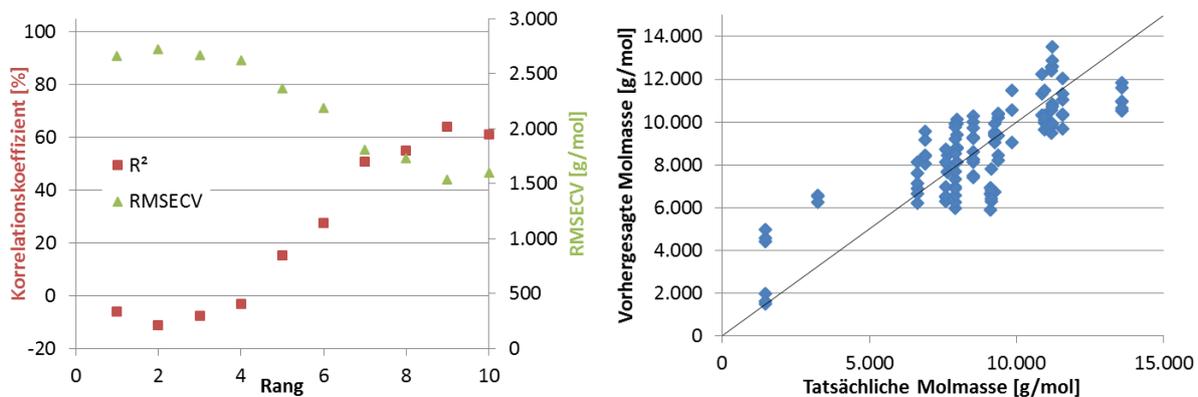


Abb. 4-57: Auftragung des Korrelationskoeffizienten und des Fehlers gegen den Rang für die Vorhersage der Molmassen (links) und Auftragung der vorhergesagten gegen die tatsächlichen Molmassen im neunten Rang der Methode (rechts) aller Polystyrol Proben in Chlorbenzol mit NIR-Spektren.

Eine Korrelation liegt nicht vor. Zwar sind Tendenzen erkennbar, aber einzig die Kette kann nicht für die Molmassenkorrelation verantwortlich gemacht werden.

4.4.5 Korrelation der IR-Spektren von nicht deuteriertem und deuteriertem Polystyrol mit der Molmasse in Chlorbenzol

Mit der IR-Spektroskopie wurden die Chlorbenzol-Polystyrollösungen untersucht. Dabei wurden die CH-Grundschrwingungen mit ins Modell aufgenommen. Insgesamt ergab sich aber keine gute Korrelation ($R^2 = 72 \%$ RMSECV = 790 g/mol), was aufgrund der Ergebnisse aus den Polystyrolstandards nicht zu erwarten war.

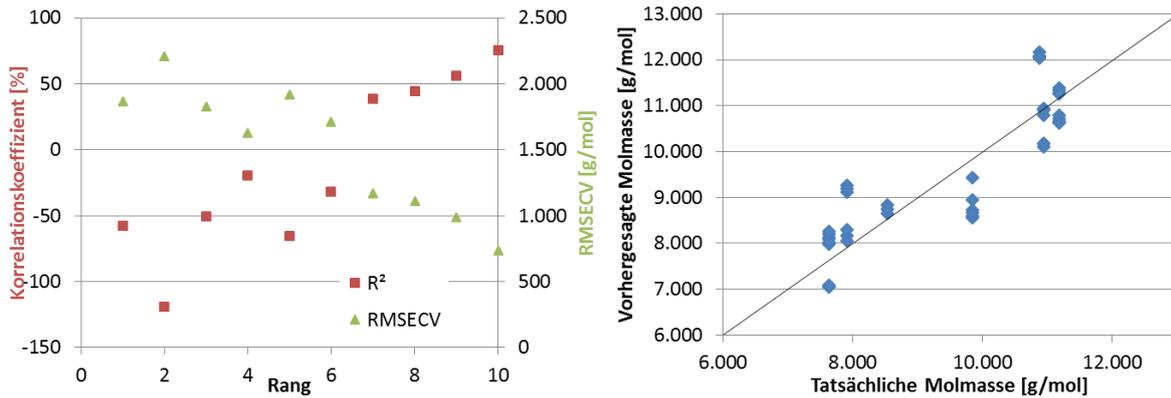


Abb. 4-58: Auftragung des Korrelationskoeffizienten und des Fehlers gegen den Rang für die Vorhersage der Molmassen (links) und Auftragung der vorhergesagten gegen die tatsächlichen Molmassen im neunten Rang der Methode (rechts) von D-Polystyrol Proben in Chlorbenzol mit IR-Spektren.

Bereits der Verlauf des R^2 , welches zwischen -50 und 70 schwankt, lässt darauf schließen, dass keine Korrelation besteht. Erst ab Rang acht liegt überhaupt ein positiver Korrelationskoeffizient vor. Die Überprüfung der nicht deuterierten und deuterierten Polystyrole in Abb. 4-59 zeigt kein eindeutiges Ergebnis.

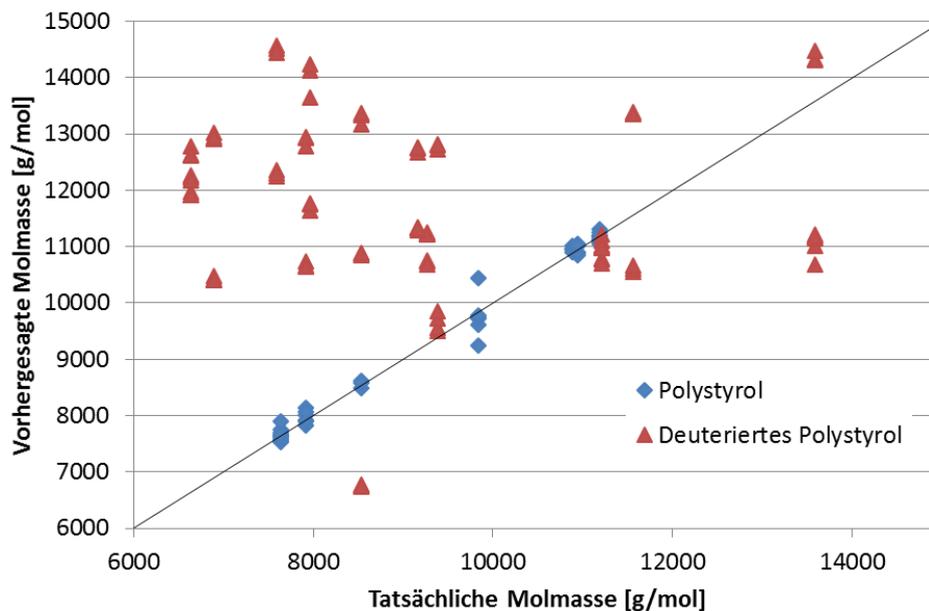


Abb. 4-59: Auftragung der vorhergesagten gegen die tatsächlichen Molmassen der Polystyrole (blau) sowie der deuterierten Polystyrole (rot) bei einer Methode für Lösungen in Chlorbenzol mit IR-Spektren

Erwartungsgemäß werden die kalibrierten Polystyrol Spektren gut wiedererkannt und mit einem geringen Fehler wiedergegeben. Die deuterierten Proben liegen aber sehr verstreut.

Die Untersuchung aller Polystyrol IR-Spektren in einer Methode zur Korrelationsprüfung gelang ebenso wie im NIR nicht. Eine schwache Tendenz ist in Abb. 4-60 erkennbar, da $R^2 = 61\%$, aber der quadratische Fehler mit 1.200 g/mol und der absolute mit 3.150 g/mol , sind zu groß, um von einer verwendbaren Korrelation sprechen zu können. Im IR ist damit gezeigt, dass weder die Endgruppen alleine, noch die Kette alleine für die Korrelation verantwortlich ist. Offensichtlich ist die Kombination relevant.

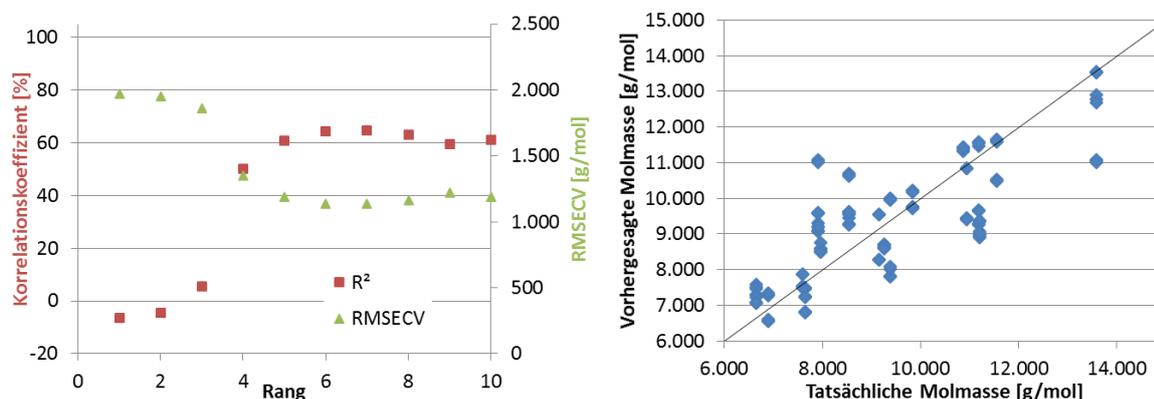


Abb. 4-60: Auftragung des Korrelationskoeffizienten und des Fehlers gegen den Rang für die Vorhersage der Molmassen (links) und Auftragung der vorhergesagten gegen die tatsächlichen Molmassen im neunten Rang der Methode (rechts) aller (D+H) Polystyrol Proben in Chlorbenzol mit IR-Spektren.

4.4.6 Diskussion der Untersuchungen von deuteriertem Polystyrol

Es konnte gezeigt werden, dass für $3.000 - 15.000\text{ g/mol}$ große Polystyrole in Toluol kein Zusammenhang zwischen Molmasse und den Spektren erkennbar ist. Zu erwarten war, dass bei kurzkettingen Polystyrolen wegen des höheren CH_3 zu CH_2 -Verhältnisses die in Kapitel 4.3 gefundene Korrelation sogar noch etwas besser zu finden ist. Für dieses unerwartete Ergebnis könnte die unterschiedliche Polydispersität der Proben verantwortlich sein. Die Standards hatten eine sehr schmale Verteilung mit einem PDI unter 1,1. Die selbst hergestellten Polystyrole besitzen eine Polydispersität von 1,3 bis 1,4. Somit liegen verschieden lange Ketten in der untersuchten Lösung vor, wodurch sich die Vorhersagefehler deutlich vergrößern. Deshalb können die Unterschiede der Polystyrole kaum detektiert werden.

Auch denkbar ist, dass die kleineren Molmassenunterschieden ($\Delta M = \text{max. } 8.000\text{ g/mol}$) im Vergleich zu denen bei den Standards (bis $1.000.000\text{ g/mol}$) in der Methode nicht aufzulösen sind. In der Methode mit den großen Molmassen wurden immerhin Fehler von 100.000 g/mol toleriert.

Ein möglicher Grund könnte bei so geringen Konzentrationen auch die starke Absorption der CH_3 -Gruppe des Toluols sein.

In Abb. 4-61 sind die Spektren von Chlorbenzol, Toluol und von Nonan abgebildet.

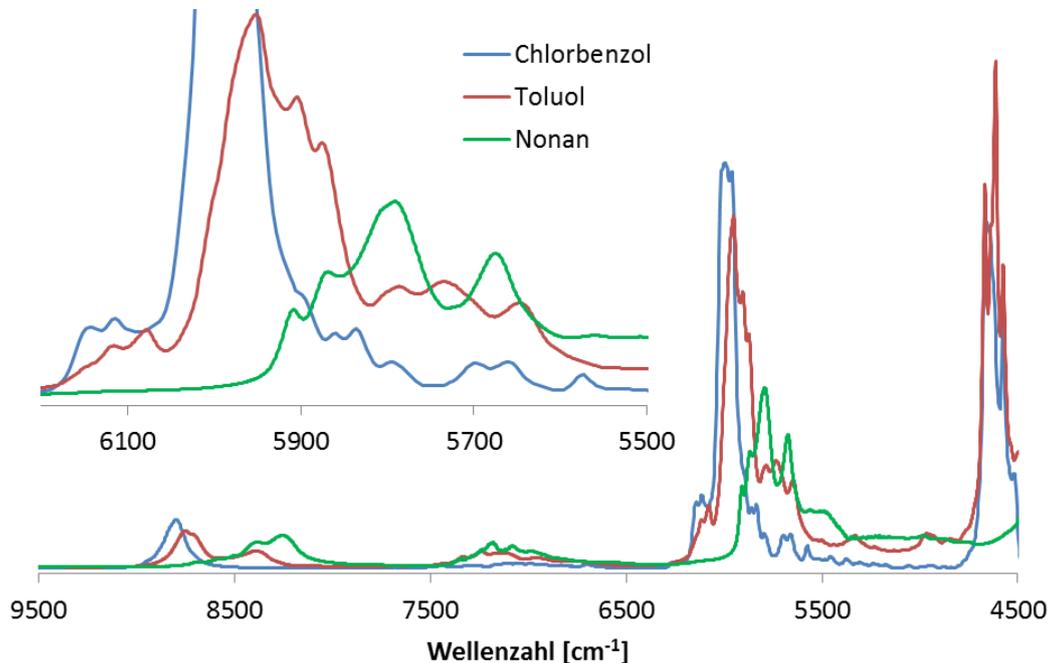


Abb. 4-61: Vergleich von NIR-Spektren der Lösungsmittel Toluol und Chlorbenzol und der Überlagerung von CH-Schwingungen, dargestellt durch Nonan.

Die Intensitäten sind dabei so angepasst, dass sie besonders gut verdeutlichen, dass Toluol den Bereich der CH-Schwingungen, hier dargestellt durch Nonan, überlagert. In der Vergrößerung der Abbildung (erster Oberton der CH Schwingungen) erkennt man bei Chlorbenzol zwar ebenfalls eine Störung, da sich die Basislinie unruhig verhält, jedoch ist die Intensität vor allem im Bereich der zu erwartenden CH_3 -Schwingung deutlich geringer als bei Toluol. Beim zweiten Oberton ist keine Störung des Chlorbenzols im Bereich der CH-Schwingungen mehr zu erkennen.

Durch die Veränderung des Lösungsmittels zu Chlorbenzol, ist anhand der selbst synthetisierten Polystyrol Proben eine Vorhersage aus den Spektren für Molmassen bis auf einen durchschnittlichen quadratischen Fehler von 535 g/mol möglich. Das entspricht bei den kleineren Molmassen um 6.000 g/mol einem Fehler von 9 % bei größeren Molmassen bis 12.000 g/mol rund 4,5 %. Eine Korrelation von Spektren nicht deuterierter Polystyrole mit den Molmassen konnte gezeigt werden.

Ziel war es, dass sich alle deuterierten Polystyrole wegen der veränderten Endgruppe mit dieser Methode nicht vorhersagen lassen. Dann wäre eindeutig die Schwingung der Endgruppe

für die Korrelation verantwortlich gewesen. In der Tat verfehlen einige der Vorhersagen die tatsächlichen Molmassen. Alle Proben der Polymerisation PS-05 und PS-06 werden trotz unterschiedlicher Molmassen, bei ca. 10.000 g/mol vorhergesagt. Die Proben aus PS-07 liegen im Bereich 4.000 - 6.000 g/mol

Bei einer univariaten Methode wäre zu erwarten, dass weniger C-H-Schwingungen gemessen werden und dadurch die Molmassen kleiner vorhergesagt werden. Bei einer multivariaten Kalibration, kann jedoch keine einfache Extrapolation vorgenommen werden. Vielmehr wird versucht die unbekanntes Spektren mit Hilfe der vorher erstellten Faktoren wiederzugeben. Wenn dies nicht gelingt, wird genähert. Für die Vorhersage der deuterierten Proben bedeutet das, dass sie ober und unterhalb, aber auch auf der Ideallinie vorhergesagt werden können. Einige der Proben werden passend vorhergesagt (z.B. PS-05-2). Zudem wurden zwei nicht kalibrierte Polystyrole (die Vergleichsproben bei PS-07) ebenfalls mit 2.500 g/mol Fehler vorhergesagt.

Diese Beobachtung lässt den Schluss zu, dass die Endgruppe im Molekül nicht allein verantwortlich für die Korrelation zur Molmasse ist. Um dies zu beweisen wurde geprüft, ob die geringe Konzentration der Endgruppe vielleicht belanglos für die Korrelation zur Molmasse ist. Es wurden daher alle Spektren deuterierter und nicht deuterierter Polystyrole auf eine Korrelation zur Molmasse untersucht. Dabei wurden wieder die C-H-Schwingungsbereiche des ersten und zweiten Obertons verwendet. Die beste Methode wurde mit einem R^2 von 64 % und einem quadratischen Fehler von 1.540 g/mol ermittelt. Jedoch liegen die absoluten Fehler bei bis zu 3.500 g/mol, sodass man nicht von einer Korrelation sprechen kann.

Mit den IR-Spektren konnte für nicht deuterierte Polystyrole in Chlorbenzol eine Korrelation mit einem R^2 von 76 % und einem Fehler von 735 g/mol ermittelt werden. Man kann hier mehr von einer Tendenz als von einer Korrelation sprechen. Die Vorhersage der Spektren deuterierter Polystyrole aus dieser Methode ergab wie im NIR kein eindeutiges Ergebnis. Auch die Korrelation aller Probenspektren mit der Molmasse gelang nicht.

Es konnte mit IR-Spektren ebenfalls nur bedingt gezeigt werden, dass die Endgruppe für die Korrelation verantwortlich ist. Es ist findet sich keine Korrelation der Spektren deuterierter und nicht deuterierter Polystyrole mit den Molmassen. Dies lässt nur den Schluss zu, dass sich CH_2 -Gruppen nahe des Kettenendes von CH_2 -Gruppen im Kettenmittelstück in der Schwingung unterscheiden. Deshalb gibt es offenbar einen Einfluss der CDH_2 bzw. CH_3 auf die CH_2 -Schwingung der Kette, weshalb bei der Methodenbestimmung keine Korrelation anhand der reinen Kette gefunden werden konnte.

In Erweiterung zur These, die Anhand der Alkane aufgestellt wurde, besteht der Zusammenhang zwischen spektraler Information und in diesem Fall der Molmasse durch die Endgruppe und ihren Einfluss auf die Polymerkette.

4.5 Mastizierter Naturkautschuk

Die Hypothese, dass die Endgruppen für die Korrelation verantwortlich sind, musste wegen der Ergebnisse in Kapitel 4.4 angepasst werden. Der Versuch modifizierte und normale Polystyrole gemeinsam in einer Methode auf Korrelation zur Molmasse zu prüfen scheiterte, bzw. die Fehler wurden sehr groß. Es zeigte sich vielmehr, dass die komplette Umgebung der Endgruppe für die Korrelation verantwortlich ist.

Anschließend an die Korrelation des Polyisoprens mit der Molmasse aus Kapitel 4.3.2 soll durch Mastikation von Naturkautschuk eine Modifizierung der Endgruppen erreicht werden. Wie im Theorieteil in Kapitel 3.1.2.1 erklärt, entstehen bei der Mastikation von Kautschuk mit Luftsauerstoff Hydroxylgruppen (oder auch Ether), die die Endgruppe verändert. Zudem können die entstehenden Radikale aber auch mit den kürzeren, in Naturkautschuk vorhandenen Ketten, rekombinieren, sodass die Polydispersität der Probe sinkt.

Die C-O-Valenzschwingung liegt bei $1.100 - 1.210 \text{ cm}^{-1}$ und ist damit noch weiter von einer C-H-Schwingung entfernt, als dies bereits bei C-D mit einer Differenz von 700 cm^{-1} der Fall war. Daher sollten die Unterschiede schwingungsspektroskopisch noch besser zu detektieren sein, als bei deuterierten Polystyrolen. Auch die Elektronegativität sorgt für einen wesentlichen Einfluss auf die umgebenden Gruppen, die sich im Spektrum bemerkbar machen sollte. Die Spektren sollten daher gut mit den molekularen Eigenschaften der Polymere zu korrelieren sein.

Zur Untersuchung wurde ein Standard Malaysian Rubber (SMR-L) ausgewählt. Die näheren Spezifikationen sind in Tab. 4-11 aufgeführt. Schmutz- und Aschepartikel lösen sich nur bedingt in Lösungsmittel und die flüchtigen Bestandteile können beim Auflösen entweichen, sodass keine störenden Effekte durch Nebenkomponten zu erwarten sind.

Tab. 4-11: Informationen zum Naturkautschuk aus dem Technical Data Sheet.

	Einheit	Typische Werte	Test Methode
Schmutzgehalt auf 44μ Oberfläche	Gew.-%	0,02	ISO 249
Aschegehalt	Gew.-%	0,50	ISO 247
Stickstoffgehalt	Gew.-%	0,60	ISO 1656
Flüchtige Bestandteile	Gew.-%	0,80	ISO 248

Aus diesem Naturkautschuk wurden durch unterschiedliche Mastikationsdauer auf der Walze Proben erzeugt, deren gemessene Mooney-Viskositäten sowie die durch GPC bestimmten Molmassen in Tab. 4-12 angegeben sind.

Tab. 4-12: Probenbezeichnung der Naturkautschukproben unterschiedlicher Mastikationsdauer, die ermittelten Mooney-Viskositäten und die per GPC bestimmten Molmassen.

Probe	Mooney Viskosität [MU]	Typ und Mastikationsdauer [min]	M_w aus GPC [g/mol]
NR 1	100,3	SMR L 00	
NR 2	82,1	SMR L 06	709.490
NR 3	72,5	SMR L 12	548.310
NR 4	71,1	SMR L 18	602.380
NR 5	68,2	SMR L 24	755.670
NR 6	61,9	SMR L 30	489.210
NR 7	59,9	SMR L 36	662.930
NR 8	54,7	SMR L 42	606.210
NR 9	54,8	SMR L 48	611.310
NR 10	49,9	SMR L 54	633.360
NR 11	45,4	SMR L 60	617.250

Eindeutig gezeigt werden konnte, dass die Mooney-Viskosität erwartungsgemäß mit der Dauer der Mastikation sinkt. Dies ist grafisch in Kapitel 4.5.1 in Abb. 4-65 dargestellt.

Bei der Mastikation reißen Ketten und es ist zu erwarten, dass die Molmassen der Proben mit andauernder Mastikation sinken. Jedoch wird das größte M_w bei 25 und das kleinste bei 30 Minuten Mastikationsdauer gemessen. Es könnte sein, dass sich nur die niedermolekularen Anteile des Naturkautschuks in THF gelöst haben, sodass die GPC Ergebnisse verfälscht sind. Auch eine Wiederholungsmessung der GPC konnte die Ergebnisse nicht wesentlich verbessern. In der sehr breiten Verteilungskurve in Abb. 4-62 erkennt man einige Schultern, sodass von mehreren Fraktionen in der Probe ausgegangen werden kann.

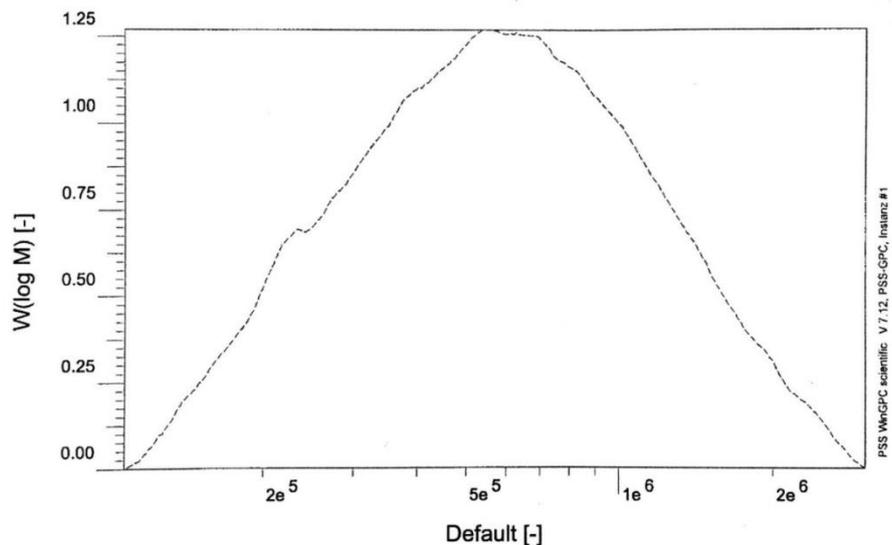


Abb. 4-62: GPC Verteilungskurve für Probe NR 2.

Die in der Literatur bekannte und hier ebenfalls beobachtete Veränderung der Molmasse bei steigender Mastikationsdauer, wird durch die Rekombination der meist langen zerrissenen Ketten mit den kurzen erklärt.^[105] Dadurch wird die Verteilung schmäler und die zuvor eher buckelige Kurve wird glatt.

Da sich die ermittelten Molmassen nicht ganz eindeutig sind, soll mit dem kalibrierten Stabinger Viskosimeter aus der Grenzviskosität die Molmasse bestimmt werden.

Aus den Proben NR 1, 2, 4, 7 und 11 wurden 6, 5, 4, 3, 2,5, 2, 1,5, 1, 0,75, 0,5 und 0,25, für die restlichen 6, 4 und 2 prozentige Lösungen in Toluol hergestellt.

4.5.1 Ergebnisse der Viskositätsmessung

Die Lösungen wurden auf ihre Viskositäten hin untersucht. Diese verhalten sich trotz wesentlich höherer Konzentrationen von fast 74 mg/ml sehr ähnlich den Standard Polyisoprenlösungen aus 4.3.2.1 und deren Verläufe sind nicht extra aufgeführt. Für die 6 %ige Lösung des NR 1 fällt sie von 7.500 mPa·s mit der Verdünnung zu 0,25 % auf knapp unter 1 mPa·s.

Die Auftragung nach Huggins, zur Bestimmung der Grenzviskosität, ist in Abb. 4-63 für die Probe NR 4 gezeigt. Wegen der hohen Konzentrationen der Lösung eignet sich zur Bestimmung des Grenzwertes bei einer unendlichen Verdünnung in diesem Fall eine exponentielle Näherung. Diese Form der Bestimmung wurde bei den Polybutadienstandards verglichen und nur minimale Unterschiede aufgezeigt. Bei der rein linearen Bestimmung für die sehr

verdünnt vorliegenden Lösungen (kleiner als 1 %) wurden nur minimale niedrigere Werte gefunden.

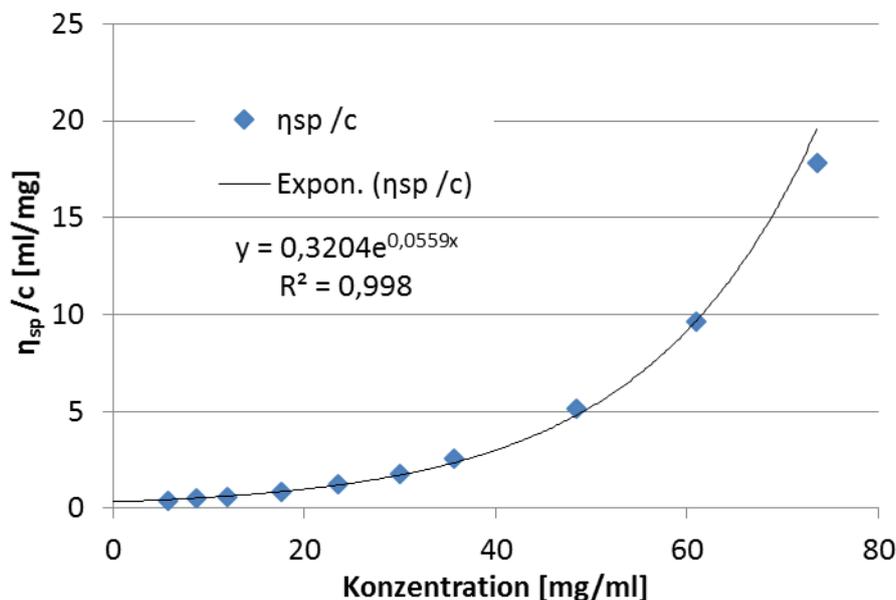


Abb. 4-63: Grenzviskositätsbestimmung für NR 4 nach Huggins durch exponentielle Bestimmung.

Die so bestimmten Grenzviskositäten sind in Tab. 4-13 aufgelistet. Erwartungsgemäß sinken sie mit der Dauer der Mastikation. NR 6, 7 und 8 liegen insgesamt etwas zu tief, sodass der Abfall etwas gebremst ist.

Tab. 4-13: Ermittelte Grenzviskositäten in ml/mg der mastizierten Naturkautschukproben in Toluol.

Probe	NR 1	NR 2	NR 3	NR 4	NR 5	NR 6
[mg/ml]	0,546	0,490	0,400	0,370	0,368	0,310
Probe	NR 7	NR 8	NR 9	NR 10	NR 11	
[mg/ml]	0,321	0,278	0,300	0,291	0,246	

Die Mooney-Viskositäten sowie die Molmassen der GPC sind Abb. 4-64 gegen die ermittelten Grenzviskositäten der Proben aufgetragen. Dabei erkennt man deutlich einen Zusammenhang zwischen der fallenden Mooney-Viskosität und der berechneten Grenzviskosität ($R^2 = 96\%$). Es zeigt sich ebenfalls, dass die bestimmten Gewichtsmittel der GPC nicht mit den Grenzviskositäten zusammenhängen (Regressionsgerade mit einem $R^2 = 12\%$). Für das

Zentrifugemittel aus der GPC kann man zumindest eine Tendenz einer möglichen Korrelation erkennen, da die lineare Geradenanpassung ein $R^2 = 83\%$ aufweist.

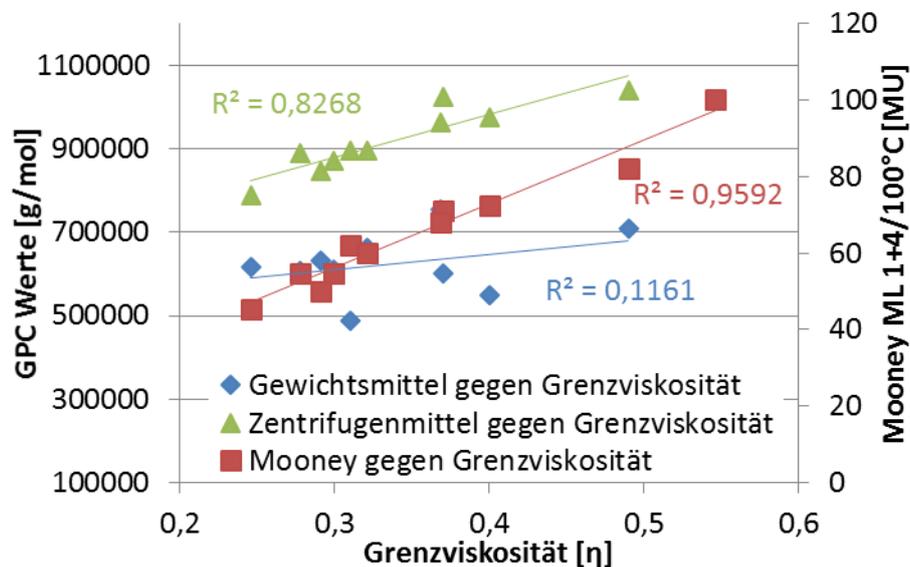


Abb. 4-64: Auftragung des Gewichtsmittels aus der GPC und der Mooney-Viskosität gegen die ermittelten Grenzviskositäten.

Die Gewichtsmittel der durch GPC bestimmten Molmassen können aufgrund der Messfehler nicht verwendet werden. Stattdessen wurde mit der Grenzviskosität und der in 4.3.2.1 ermittelten Formel $M_{\eta} = 3.073.939 \cdot [\eta]^{1,3755}$ die Molmasse berechnet. Außerdem wurden Parameter K und α aus der Dissertation von Bartels^[106] verwendet, um einen Vergleichswert zu erhalten.

In Abb. 4-65 sind diese berechneten Molmassen, das Gewichtsmittel der GPC und die Mooney-Viskositäten gegen die Mastikationsdauer aufgetragen. Der Verlauf der berechneten Werte ist erwartungsgemäß dem Abfall des Mooney ähnlich, da ja bereits gezeigt wurde, dass die Grenzviskosität mit den Mooney-Viskositäten korreliert. Für ein paar der Proben erhöhter Mastikationsdauer stimmen die berechneten Molmassen gut mit den per GPC gefundenen überein (NR 5, 7, 8, 9 und 10). Bei einer Mastikationsdauer von unter 20 Minuten, sowie für Probe NR 6 und 11 verhalten sich die ermittelten Molmassen nicht nach den Erwartungen.

Zudem sind die berechneten Molmassen der eigenen Kalibration bei 1.500.000 g/mol und weniger, wahrscheinlicher als jene, die mit Hilfe der Literaturwerte berechnet wurden (2.200.000 g/mol).

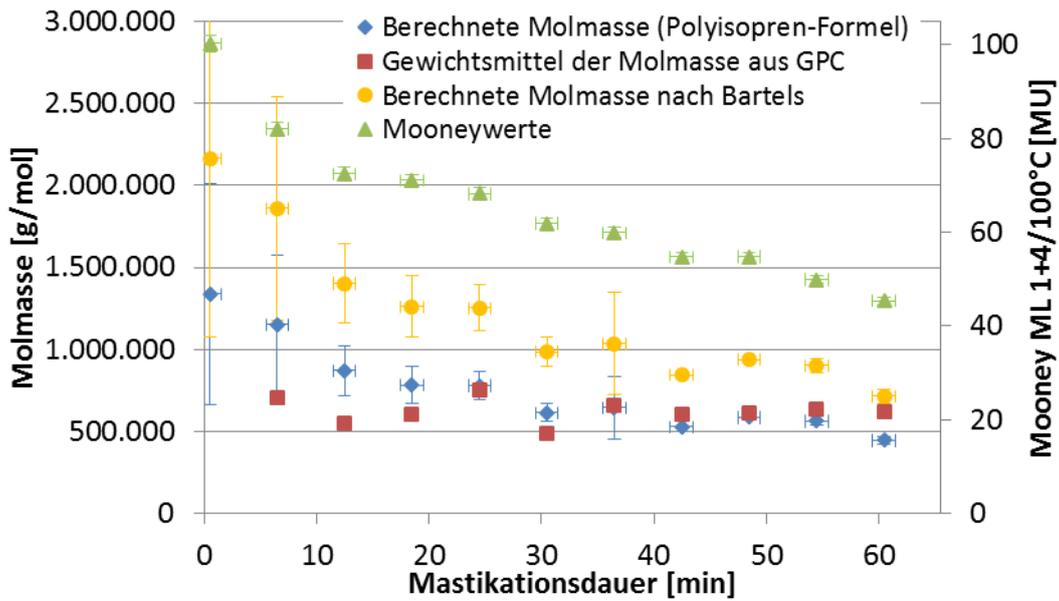


Abb. 4-65: Auftragung der berechneten und per GPC ermittelten Molmasse, sowie des Mooney gegen die Mastikationsdauer.

Für die 11 verschiedenen Proben sind für die Korrelationsprüfung der Spektren die Mooney und Grenzviskosität, als auch die davon abhängige berechnete Molmasse bekannt.

4.5.2 Spektroskopische Vorhersage der Grenzviskosität

Die NIR-Spektren der Naturkautschuke in Toluol sind auf den ersten Blick kaum zu unterscheiden. Die Vergrößerung der Spektren aus Abb. 4-66 zeigt, dass minimale Unterschiede im Bereich der CH-Schwingungen zu beobachten sind, bei denen es sich nicht um eine gleichmäßige Intensitätsverschiebung handelt. Dies kann besonders anhand des zwischenzeitigen Minimums bei 5.820 cm^{-1} und dem bei 5.670 cm^{-1} belegt werden, da diese von NR 8 und NR 5 gebildet werden und somit eine Veränderung im Verlauf der Spektren belegt wurde. Daher ist anzunehmen, dass sich eindeutigerere Untersuchungsergebnisse als bei den Lösungen der Polymerstandards finden lassen, auch weil die molekularen Veränderungen durch die mögliche Hydroxylgruppe wesentlich größer sind.

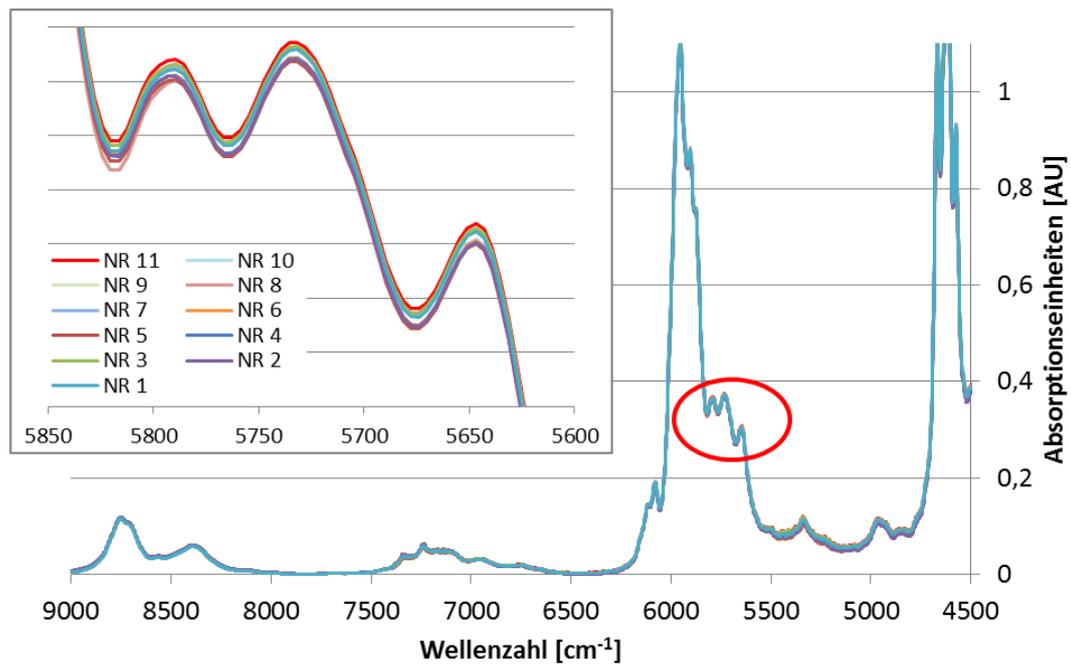


Abb. 4-66: NIR-Spektren der Naturkautschukproben in Toluol (6 % Lösungen).

Die Grenzviskosität als eine stoffspezifische Eigenschaft des Naturkautschuks, die direkt auch mit der Molmasse zusammenhängt, wird auf eine Korrelation zu den NIR-Spektren überprüft. Der Fokus der Korrelationsprüfung liegt auf dem ersten und zweiten Oberton der CH-Schwingungen sowie im Bereich der OH-Schwingung um $4.500 - 5.060 \text{ cm}^{-1}$.

Insgesamt 128 Kalibrationsspektren der 10 mastizierten Proben mit verschiedenen Konzentrationen von teilweise 0,5 bis 6 % wurden mit der ersten Ableitung mit fünf Glättungspunkten vorverarbeitet. Dabei wurden die stärksten Korrelationen zur Mooney-Viskosität in den Bereichen $8.312 - 8.092$, $6.044 - 5.928$, $5.712 - 5.481$ und $4.845 - 4.663 \text{ cm}^{-1}$ festgestellt. Es wurde zudem eine Kreuzvalidierung mit vier Auslassproben durchgeführt.

Die Vorhersagequalität der erstellten Methode ist in Abb. 4-67 dargestellt. Der Korrelationskoeffizient (R^2) sowie der Fehler der Ergebnisse bei den Modellen (RMSECV) sind gegen die Faktoren (Ränge) dargestellt. Dabei lässt sich das Optimum des Modells bei Rang sieben ausmachen, da danach keine wesentlichen Veränderungen mehr erfolgen.

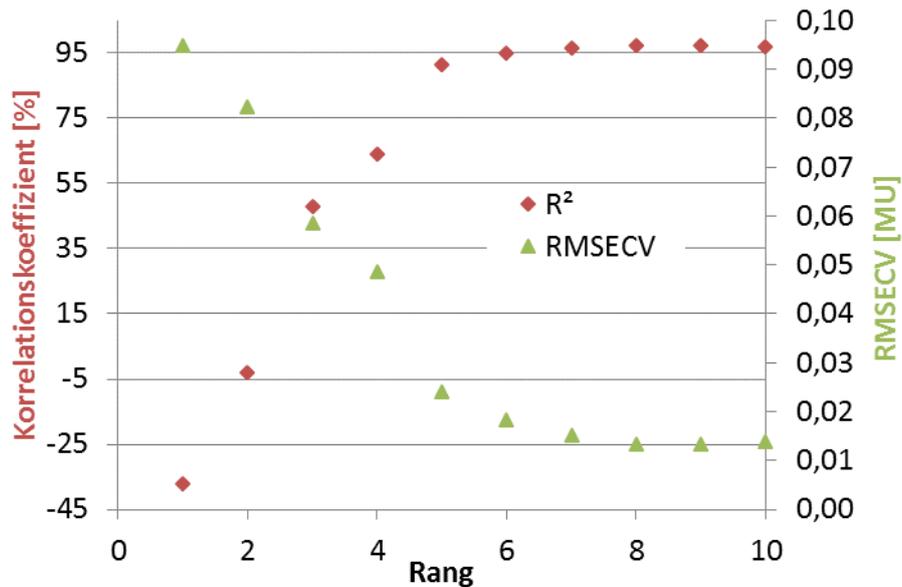


Abb. 4-67: Auftragung des Korrelationskoeffizienten und des Fehlers gegen den Rang für die Vorhersage der Grenzviskosität von mastizierten Naturkautschuk in Toluol aus NIR-Spektren.

Bei der Korrelationsprüfung in Abb. 4-68 fällt auf, dass die Probe NR 3 nicht ins Modell passt. Die insgesamt neun Spektren der 2,4 und 6 % Lösungen ließen sich nicht integrieren. Die Methode an sich ist aufgrund der vier Auslassproben für die Kreuzvalidierung sehr stabil. Wie erwartet wird die unbehandelte Probe NR 1 wegen der nicht oxidierten Endgruppe nicht korrekt vorhergesagt.

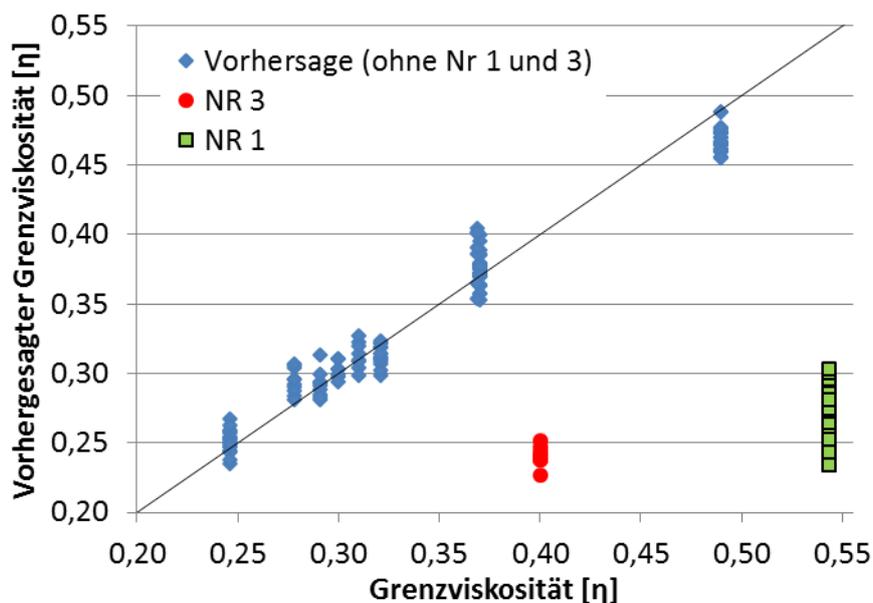


Abb. 4-68: Auftragung der vorhergesagten gegen die tatsächlichen Grenzviskositäten im siebten Rang für NIR-Spektren von Naturkautschuk in toluolischer Lösung und den Vorhersagen der Probe NR 1 (grün) und 3 (rot).

Die Vorhersage der Molmassen sollte möglich sein, da sie ja direkt aus den Grenzviskositäten berechnet werden. Erstaunlich ist an der Vorhersage in Abb. 4-69 und dem Model in Rang zehn jedoch, dass Probe NR 3 ebenfalls gut wiedergegeben werden kann. Dies kann jedoch auf den einzigen Unterschied der Methoden, die Kreuzvalidierung mit nur drei Auslassproben, zurückzuführen sein. Hierdurch sinkt die Wahrscheinlichkeit, dass die Methode auch ohne die drei Proben von NR 3 getestet wird (2,4 und 6 % Lösungen).

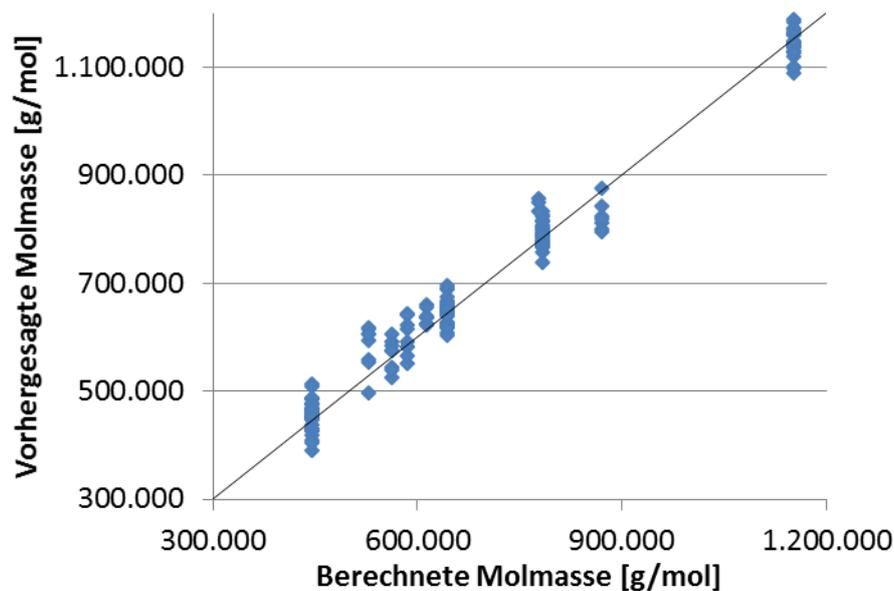


Abb. 4-69: Auftragung der vorhergesagten gegen die durch die Grenzviskosität berechneten Molmassen im zehnten Rang für NIR-Spektren von Naturkautschuk in toluolischer Lösung.

Eine Korrelation der durch GPC bestimmten Molmassen besteht nicht. Der Grund liegt unter anderem in partiell ungelösten Polymeranteilen.

4.5.3 Spektroskopische Vorhersage der Mooney-Viskosität

Die NIR-Spektren des Naturkautschuks sollen zuletzt auf einen Zusammenhang mit der Mooney-Viskosität geprüft werden.

Der Fokus der Korrelationsprüfung liegt auf dem ersten und zweiten Oberton der C-H-Schwingungen sowie im Bereich der OH-Schwingung um $4.500 - 5.060 \text{ cm}^{-1}$.

Insgesamt 167 Kalibrationsspektren der 10 mastizierten Proben mit verschiedenen Konzentrationen von 0,5 bis 6 % wurden mit der ersten Ableitung mit fünf Glättungspunkten vorverarbeitet. Dabei wurden die stärksten Korrelationen zur Mooney-Viskosität in den Bereichen

8.404 - 8.100, 6.206 - 6.017, 5.836 - 5.608 und 5.060 - 4.686 cm^{-1} festgestellt. Es wurde zudem eine Kreuzvalidierung mit einer Auslassproben durchgeführt.

Die Vorhersagequalität der erstellten Methode ist in Abb. 4-70 dargestellt. Der Korrelationskoeffizient (R^2) sowie der Fehler der Ergebnisse bei den Modellen (RMSECV) sind gegen die Faktoren (Ränge) dargestellt. Das Maximum des Korrelationskoeffizienten liegt bei Rang acht, jedoch muss beachtet werden, dass mit jedem weiteren Faktor auch Unsicherheiten, wie Rauschen mit in die Methode aufgenommen werden. Daher sollte, bei keiner starken Verbesserung immer der niedrigste mögliche Rang bevorzugt werden. In diesem Fall lässt sich das Optimum des Modells bei Rang sieben ausmachen. Dabei ist $R^2 = 98,3$ und der Fehler der Vorhersage $\text{RMSECV} = 1,57 \text{ MU}$.

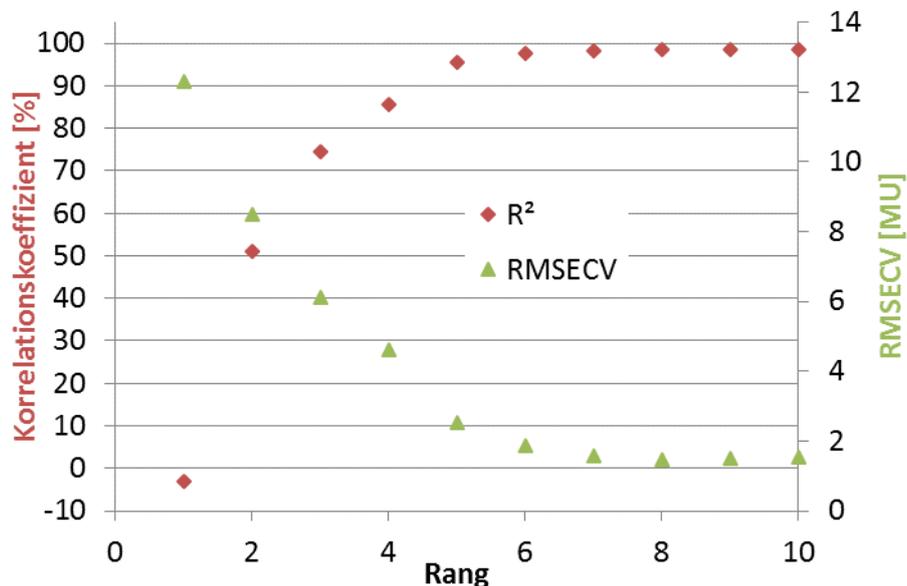


Abb. 4-70: Auftragung des Korrelationskoeffizienten und des Fehlers gegen den Rang für die Vorhersage der Mooney-Viskosität von mastizierten Naturkautschuk in Toluol aus NIR-Spektren.

Bei der Vorhersage der Mooney-Viskositäten aus den Spektren zeigen sich breitere Bereiche, die die verschiedenen Konzentrationen der Probe abdecken. So ist zum Beispiel für Probe NR 11 die Vorhersagen der 6 % Lösung mit einer Differenz von ca. -1,6 MU vorhergesagt, während die Spektren der 2,5 % Lösung bei im Schnitt +2 MU vorhergesagt werden. In Abb. 4-71 der Auftragung dieser Vorhersagen, kann zudem die nur noch minimale Verbesserung von Rang sieben zu acht beobachtet werden.

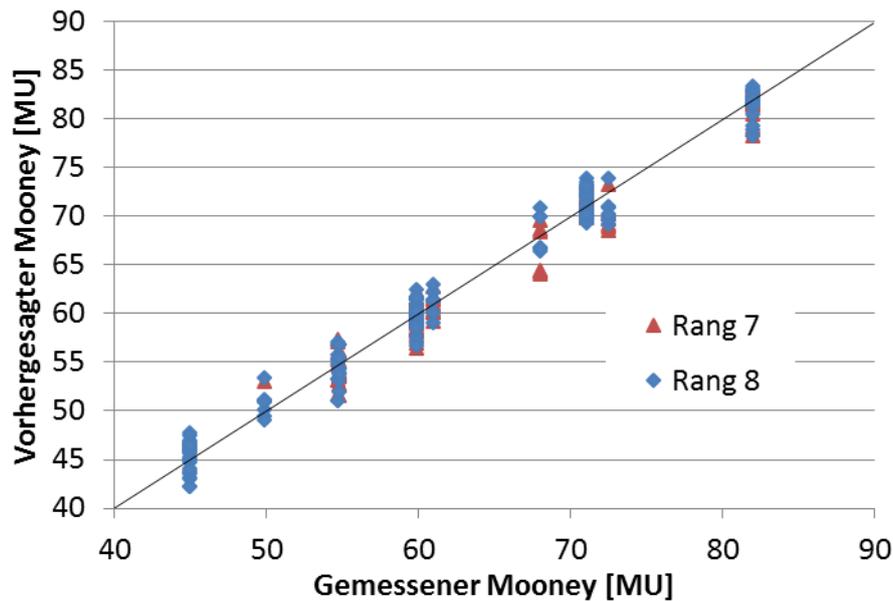


Abb. 4-71: Auftragung der vorhergesagten gegen die tatsächlichen Mooney-Viskositäten im siebten und achten Rang der Methode für NIR-Spektren von Naturkautschuk in toluolischer Lösung

Lässt man sich mit der erstellten Methode die Lösung des nicht mastizierten Kautschuks vorhersagen, erhält man einen Wert von 52 ± 4 MU. Dies belegt, dass die Veränderung durch die Mastikation mit NIR detektiert werden kann. Grundsätzlich ist eine Vorhersage außerhalb des kalibrierten Bereichs nur bedingt möglich, jedoch ist für NR 1 zumindest eine Vorhersage nahe der Probe mit einem Mooney von 82 zu erwarten.

Nimmt man die Spektren der unbehandelten Probe in die Methodenerstellung auf, so verringert sich die Vorhersage-Qualität. Das R^2 sinkt auf 94,7 % und der Fehler steigt zu 4,4 MU. Die gute Korrelation kann, wie in Abb. 4-72 nicht aufrechterhalten werden, wenn Probe NR 1 (nicht mastizierter Naturkautschuk) in die Methode aufgenommen wird. Dies lässt darauf schließen, dass auch bei dieser Untersuchung nicht einzig die Ketten bzw. die Endgruppen für eine Korrelation verantwortlich sind. Vielmehr gilt auch hier, dass es sich um eine Kombination beider handelt, die eine Korrelation mit einer molekularen Eigenschaft ausmachen.

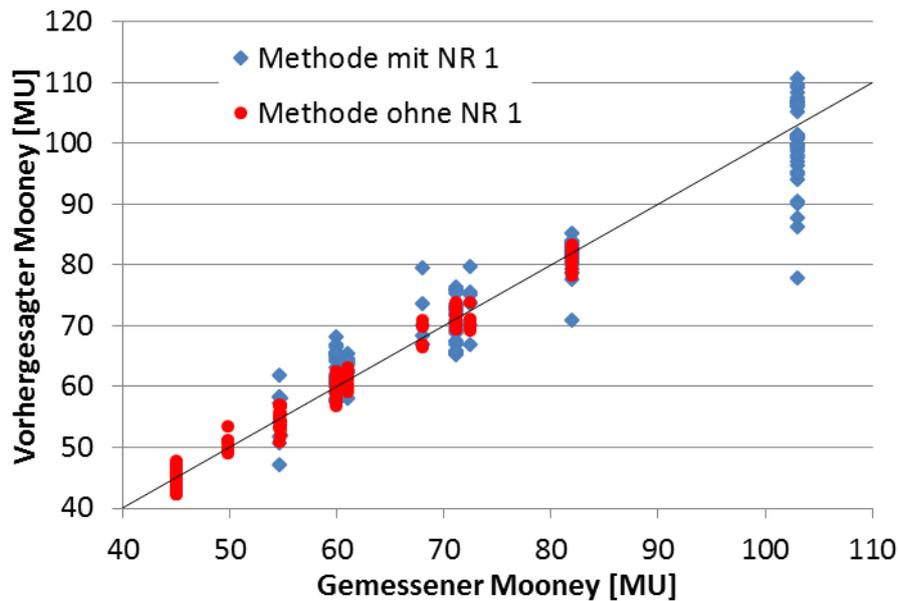


Abb. 4-72: Vergleich der Vorhersagen der zuvor bestimmten Methode und einer mit den Spektren des nicht mastizierten Kautschuks erweiterten.

4.5.4 Diskussion der Ergebnisse für mastizierten Kautschuk

Die Untersuchung der mastizierten Naturkautschuk Proben zeigte, dass sich die Eigenschaft der Mooney-Viskosität und der Grenzviskosität ebenfalls aus den NIR-Spektren in Lösung bestimmen lassen. Der Einfluss der Endgruppe konnte, wie bei den deuterierten Polystyrolen, nicht allein für die Korrelation verantwortlich gemacht werden. Bei der Mastikation mit Luftsauerstoff entstehen Hydroxylgruppen, die im Vergleich zu einer deuterierten Endgruppe deutlich im Spektrum zu erkennen sein sollten. Mit deutlich ist jedoch kein für das Auge sichtbarer Effekt gemeint. Vielmehr geht es, vor allem bei den verdünnten Lösungen, um minimale Unterschiede, die häufig andere Schwingungen überlagern. Beim Naturkautschuk zeigte sich, dass die Vorhersage verbessert werden kann, wenn die Bereiche der OH-Schwingung mit in die Korrelationsprüfung aufgenommen werden. Dabei müssen die Bereiche zwischen 5.100 und 5.500 cm^{-1} sowie 7.050 und 7.400 cm^{-1} wegen der Störung der Spektren durch Luftsauerstoff und Kohlendioxid, die in der Laborluft nicht immer in gleicher Konzentration vorliegen, ausgeschlossen werden. In diesen Bereichen können zwar Unterschiede in den Spektren gefunden werden, jedoch nicht quantitativ in so minimalen Konzentrationen, wie sie in dieser Arbeit untersucht werden.

Die Grenzviskositäten konnten bestimmt und aus ihnen die Molmassen errechnet werden.

Eine gute Korrelation der Mooney-Viskosität zu den Spektren der Naturkautschuk Lösungen konnte ermittelt werden. Die Spektren ließen sich im siebten Rang mit Differenzen für Probe NR 3 und 5 vorhersagen, in Rang acht sind diese Unterschiede in die Berechnungen mit aufgenommen, sodass eine Vorhersage mit $R^2 = 98,5 \%$ und einem Fehler von $RMSECV = 1,48 \text{ MU}$ möglich ist.

Die Vorhersage der Grenzviskositäten gelang bis auf eine Probe (NR 3), deren Ergebnis völlig aus dem Rahmen fiel, gut. Die nicht mastizierte Probe wurde bei weniger als der Hälfte des realen Wertes bei $0,25 \text{ ml/mg}$ vorhergesagt. Die aus der Grenzviskosität errechneten Molmassen können unter gleichen Bedingungen gut vorhergesagt werden. Die Kreuzvalidierung wurde mit einer Auslassprobe weniger durchgeführt, sodass die vorher nicht einzuordnende Probe NR 3 im zehnten Rang zugeordnet werden kann. Ein Grund für die Unterschiede kann in der Probenherstellung liegen. Der Kautschuk wurde nicht nach einer bestimmten definierten Anzahl Durchgänge durch die Walze bestimmt, sondern es wurde für eine gewisse Zeit mastiziert. Dabei durchmischt sich die Probe oberhalb des Spaltes und geht dann teilweise durch den Spalt. Diese Durchmischung geschieht zufällig, sodass davon auszugehen ist, dass die abgeschnittene Probe inhomogen ist. Dafür sprechen unter anderem auch Farbunterschiede der Proben und die unterschiedliche Durchsichtigkeit. Somit ist es möglich, dass vor allem bei der geringen Probenmenge die für die Lösungen verwendet wurde, ein nicht repräsentativer Ausschnitt gewählt wurde. Dies ist bei der Mooney-Viskositätsbestimmung wegen der größeren Menge kein Problem, aber bei der Herstellung der Lösungen, auch für die GPC, ist dies ein entscheidender Faktor. Es könnte auch ein Grund für die unpassenden Werte bei den kürzer mastizierten Proben der Fall sein.

4.6 Anwendung an handelsüblichem Kautschuk

Die an den Modellen beobachteten minimalen Verschiebungen von Banden bei Molmassenzunahme und die zu detektierenden Einflüsse der Endgruppen sollen an realen und betriebsnahen Kautschuken untersucht werden. Dazu wurden zwei völlig unterschiedliche Polymere aus dem Handel gewählt. Zum einen wird ein Ethylen-Propylen-Dien-Kautschuk (Handelsbezeichnung Keltan®), untersucht, zum anderen ein Nitril-Butadien-Kautschuk (Handelsbezeichnung Perbunan®).

4.6.1 Untersuchung eines Nitril-Butadien-Kautschuks

Es soll geprüft werden, ob sich die Erkenntnisse aus den Modellsubstanzen auch auf die Produktion und Verarbeitung übertragen lassen. Änderungen des Kautschuks, wie sie bei der Weiterverarbeitung mit Extrudern oder beim Walzen entstehen können, wurden durch Mastizieren eines Nitrilkautschuks mit einer Walze herbeigeführt. Die Mooney-Viskositäten wurden nach DIN 53523 ermittelt. Der Acrylgehalt nicht ermittelt, weil er keine wesentliche Rolle spielt, da lediglich die Struktur, nicht die Bestandteile durch die Mastikation verändert werden. Die verschiedenen Proben sind mit ihren Eigenschaften in Tab. 4-14 aufgelistet.

Tab. 4-14: NBR Proben mit Angabe der Mooney-Viskosität und der Anzahl der Walzdurchgänge bei der Mastikation.

Probe	Mooney-Viskosität [MU]	Mastikationsdauer [Walzdurchgänge]
NBR 1	28,8	10
NBR 2	28,2	15
NBR 3	27,7	20
NBR 4	26,8	25
NBR 5	25,0	50
NBR 6	23,2	100

Aus den Proben werden sehr verdünnte Lösungen von 0,05 bis 2 % hergestellt. Mit Hilfe dieser sollen die Grenzviskositäten am kalibrierten Stabinger Viskosimeter bestimmt werden und daraus eine Tendenz für die Molmasse abgeleitet werden.

Die Lösungen werden anschließend mit dem NIR Spektrometer vermessen und auf Korrelation mit der Mooney-Viskosität sowie der ermittelten Grenzviskosität und den damit zusammenhängenden Molmassen geprüft.

4.6.1.1 Viskositätsmessung an sehr verdünnten NBR Proben

Die Berechnung der Grenzviskosität für die Proben unterschiedlicher Mastikationsstufen wurde vergleichbar zu den Untersuchungen der Polymerstandards und dem Naturkautschuk durchgeführt. Die ermittelten Viskositäten wurden in spezifische Viskositäten verrechnet und nach Huggins aufgetragen, siehe Abb. 4-73.

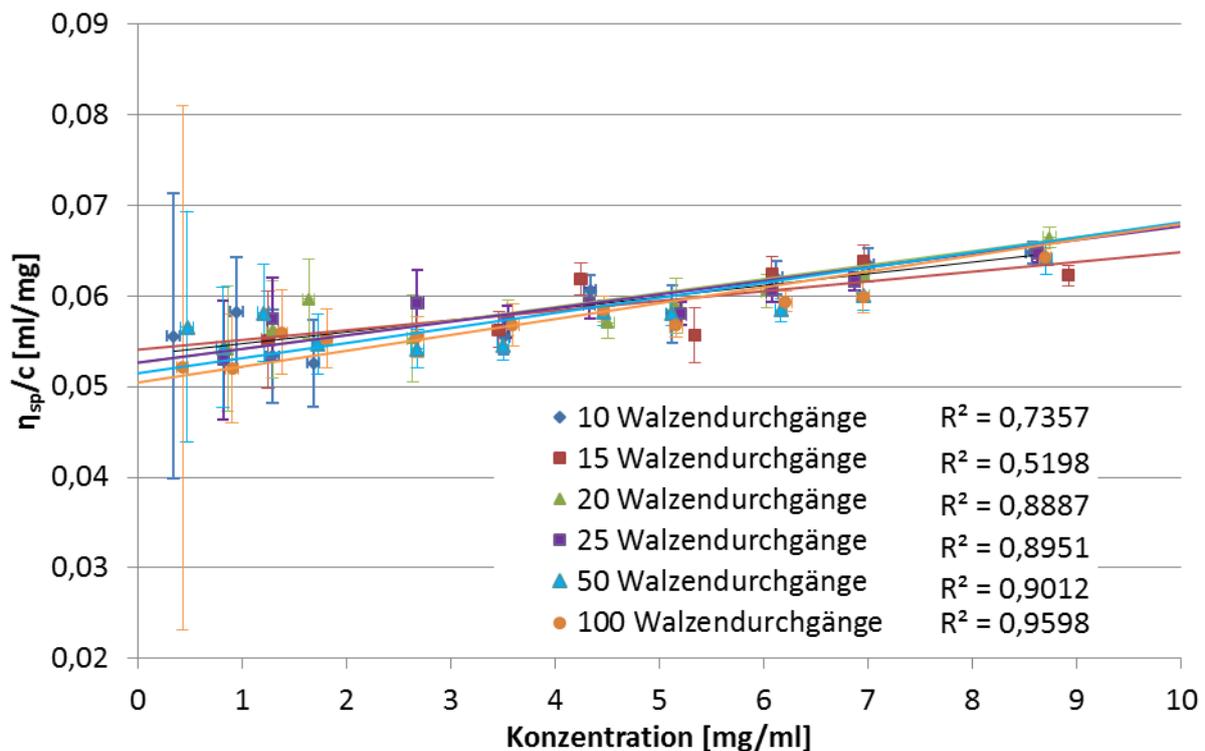


Abb. 4-73: Auftragung nach Huggins zur Bestimmung der Grenzviskosität als Achsenabschnitt für unterschiedlich mastizierte, in Toluol gelöste Nitrilkautschuk Proben.

Da die Konzentrationen wie bei den Polymerstandards eingestellt sind, gibt es wegen der sehr geringen Viskositäten ebenfalls verhältnismäßig große Fehler. Im Unterschied zu den Polymerstandards, können aber keine deutlichen Unterschiede zwischen den Proben festgestellt werden. Die ermittelten Viskositäten sind sehr ähnlich und die Achsenabschnitte liegen dicht beieinander.

Die ermittelten Grenzviskositäten zeigen einen ähnlichen Verlauf wie die Mooney-Viskosität, Abb. 4-74 (links). Allerdings sind die Fehler hoch.

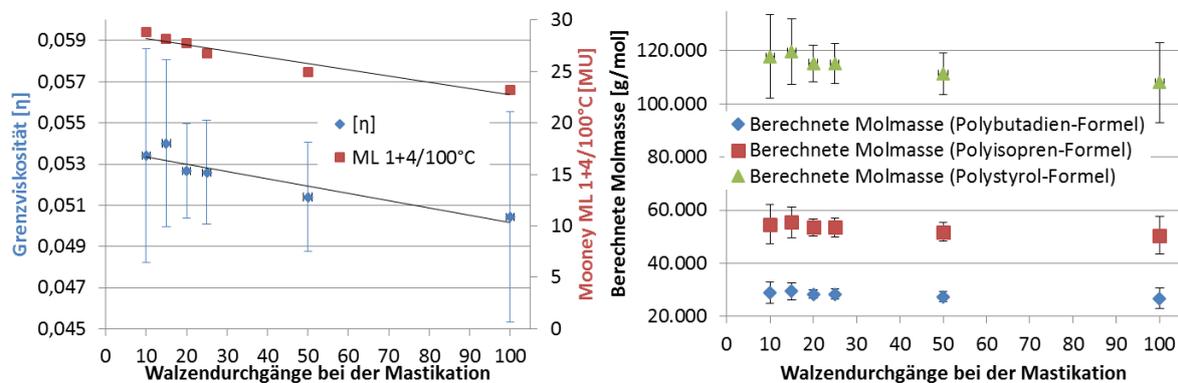


Abb. 4-74: Veränderungen der Grenzviskositäten und Mooney Einheiten bei zunehmender Mastikation mit Trendlinie (links) und die berechneten Molmassen nach den verschiedenen Kalibrationen des Stabinger Viskosimeters (rechts).

Aus den in Kapitel 4.3 erhaltenen Formeln können mit der Grenzviskosität Molmassen berechnet werden. Ihr Verlauf ist in Abb. 4-74 (rechts) aufgezeigt und Verhält sich der Grenzviskosität gleich.

4.6.1.2 Korrelation von NIR-Spektren mit der Mooney-Viskosität

Die NIR-Spektren der Nitrilbutadienkautschuklösungen wurden auf einen Zusammenhang mit der Mooney-Viskosität geprüft. Die Prüfung auf Korrelation der sehr fehlerbehafteten Grenzviskositäten wurde ausgelassen.

Der Fokus der Korrelationsprüfung liegt auf dem ersten und zweiten Oberton der C-H-Schwingungen sowie im Bereich der O-H-Schwingung um $4.500 - 5.060 \text{ cm}^{-1}$.

Insgesamt 75 Kalibrationsspektren der 6 mastizierten Proben mit den Konzentrationen 0,5, 1,1,5 und 2 % wurden mit der ersten Ableitung mit fünf Glättungspunkten, sowie einer Streukorrektur vorverarbeitet. Dabei wurden die stärksten Korrelationen zur Mooney-Viskosität in den Bereichen $9.052 - 8.732$, $5.901 - 5.816$ und $4.841 - 4.686 \text{ cm}^{-1}$ festgestellt. Es wurde zudem eine Kreuzvalidierung mit drei Auslassproben durchgeführt.

Die Vorhersagequalität der erstellten Methode ist in Abb. 4-75 dargestellt. Der Korrelationskoeffizient (R^2) sowie der Fehler der Ergebnisse bei den Modellen (RMSECV) sind gegen die Faktoren (Ränge) dargestellt. Das Maximum des Korrelationskoeffizienten liegt bei Rang acht, jedoch muss beachtet werden, dass mit jedem weiteren Faktor auch Unsicherheiten, wie Rauschen mit in die Methode aufgenommen werden. Daher sollte, bei keiner starken Verbes-

serung immer der niedrigste mögliche Rang bevorzugt werden. In diesem Fall sind gute Korrelationen bereits ab Rang vier zu erkennen. Mit einem geringen Fehler lässt sich das Optimum des Modells bei Rang sechs ausmachen. Dabei ist $R^2 = 98,3$ und der Fehler der Vorhersage $RMSECV = 0,3$ MU wobei der absolute Fehler bei bis zu 0,6 Einheiten liegt.

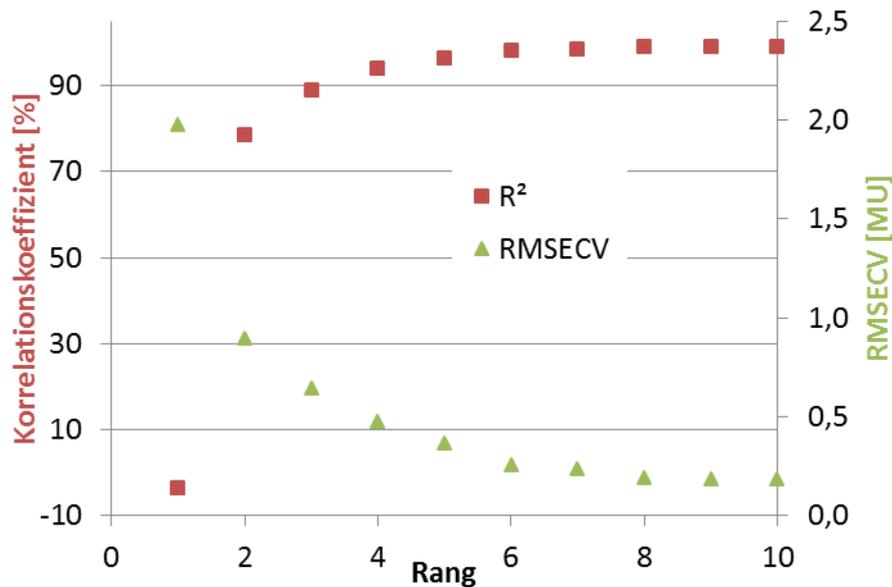


Abb. 4-75: Auftragung des Korrelationskoeffizienten und des Fehlers gegen den Rang für die Vorhersage der Mooney-Viskosität von mastizierten Nitril-Butadien Kautschuk Proben in Toluol mit NIR-Spektren.

Die vorhergesagten Mooney-Viskositäten liegen sehr präzise bei den tatsächlichen Werten. Somit wurde eine Korrelation der Spektren von mastiziertem Nitrilbutadienkautschuk in Toluol mit den Mooney-Viskositäten gezeigt. Dafür wurden wie bei den Naturkautschuk Proben einzelne Bereiche der Obertöne und der Bereich in dem die Schwingung einer möglichen Hydroxylgruppe vermutet wird. Entscheidend ist, dass die Bereiche, sofern sie einzeln untersucht werden, ebenfalls Korrelationen zeigen (R^2 zwischen 40 und 80), jedoch nur kombiniert eine wirklich gute Vorhersage wie in Abb. 4-76 liefern.

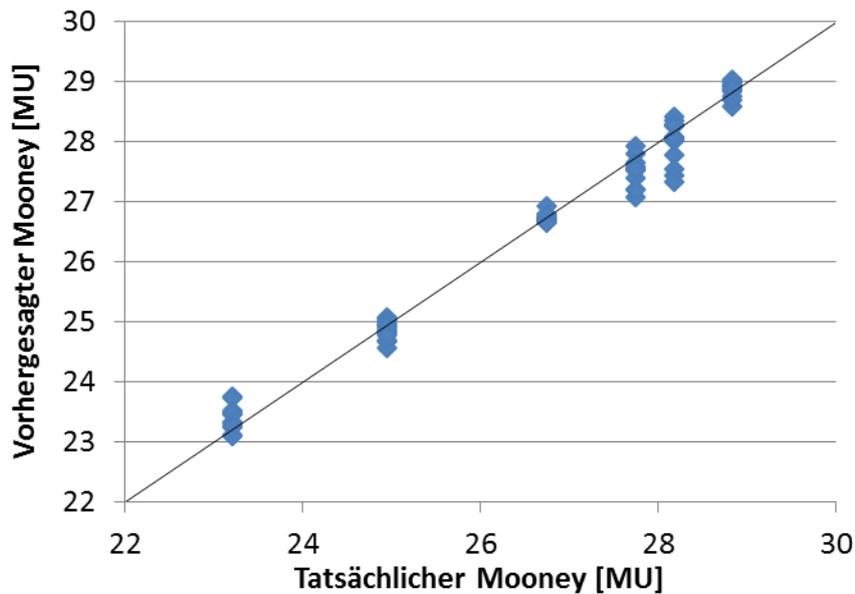


Abb. 4-76: Auftragung der vorhergesagten gegen die tatsächlichen Mooney-Viskositäten im sechsten Rang der Methode für NIR-Spektren von mastizierten Nitril-Butadien Kautschuk Proben in toluolischer Lösung.

Die Korrelation zwischen NIR-Spektren und der Grenzviskosität ist ebenfalls gut ($R^2 = 99,02\%$ und $RMSECV = 10^{-4}$ ml/mg). Da sie, wie in Abb. 4-74 gezeigt, ähnlich den Mooney-Viskositäten verläuft war dies zu erwarten. Die Bestimmung der Grenzviskosität ist jedoch mit so großen Fehlern behaftet, dass die erhaltene Korrelation dieser mit den Spektren nur wenig aussagekräftig ist und daher nicht aufgeführt wird.

4.6.1.3 Ergebnis der Nitrilkautschuk Untersuchung

Die Korrelation von Mooney-Viskosität zu Spektren einer Reihe von mastiziertem Nitrilbutadienkautschuk konnte durch Untersuchungen in toluolischer Lösung gezeigt werden. Nach der Anwendung für den Naturkautschuk konnte mit dieser Untersuchung auch eine Korrelation für einen handelsüblichen NBR gezeigt werden.

Es ist auch bei NBR zu erwarten, dass sich die Endgruppen bei der Mastikation durch die Oxidation mit Luftsauerstoff so deutlich verändern, dass sie mit NIR detektiert werden können.

Für Polyethylen, Polypropylen, deren Mischungen^[107], Polyethylenterephthalat^[108] und Ethylen-Vinyl-Acetat^[109] sind Untersuchungen zur Korrelation der Mooney-Viskositäten zu den Spektren in Verbindung mit einem Extrusionsprozess literaturbekannt.

Da eine Korrelation in Lösung gezeigt werden konnte sollte auch eine Übertragung auf eine Online-Messung im Extruder möglich sein.

4.6.2 EPDM Kautschuke im IR

Auch für ein Terpolymer den Ethylen-Propylen-Dien Kautschuk soll geprüft werden, ob und wie unterschiedliche Eigenschaften mit der Spektroskopie vorhergesagt werden können. Das Augenmerk wird hierbei auf die IR-Spektroskopie gelegt, da sie bereits industriell standardmäßig zur Bestimmung des Ethylen-Gehalts eingesetzt wird. Zudem kann das verwendete Gerät bis in den NIR Bereich auflösen, sodass die Kombinationsschwingungen und auch der erste Oberton ebenfalls ausgewertet werden können. Besonders reizvoll wäre es, wenn künftig mit der Bestimmung des Ethylen-Gehaltes auch andere Parameter vorhergesagt werden könnten.

Es standen insgesamt 26 EPDM Proben 10 verschiedener Typen für Untersuchungen zur Verfügung. Diese wurden aufgrund der zu erwartenden Störung durch Öl selektiert bzw. von diesem befreit. Die 8 verwendeten Proben, deren Ethylen-, ENB- und Öl-Gehalt der Proben sind in Tab. 4-15 angegeben. Die Mooney-Viskosität wurde nach DIN 53523^[67] bei 125°C und die Molmassen mit der GPC bestimmt, wobei die unlöslichen Anteile abfiltriert wurden. Hochmolekulare Anteile sind daher nicht erfasst. Die zum Teil nicht aufgeführten Proben wichen im Mooney- und Ethylen-Gehalt bis zu 2 %, und im ENB-Gehalt bis zu 0,5 % ab, sodass eine gewisse Varianz von vornherein für die Untersuchung besteht. Die Proben wurden mit bis zu sieben Gewichtsprozent in Hexan, Toluol, Di-, Tri- und Chlorbenzol gelöst und untersucht.

Tab. 4-15: Die 10 EPDM Typen mit ihren Ethylen, ENB und Öl Gehalt, sowie den ermittelten Mooney-Viskositäten und Molmassen (n. b. =nicht bestimmt).

	Mooney [MU]	Ethylen Gehalt [%]	ENB Gehalt [%]	Öl Gehalt [%]	M _w [g/mol]	M _z [g/mol]	M _n [g/mol]
EPDM 1	46	63	9,5	50,4	342.960	690.460	134.730
EPDM 2	25	52	5,7	0	228.210	517.490	83.377
EPDM 3	26	52	5,7	0	228.210	517.490	83.377
EPDM 4	25	52	5,9	0	228.210	517.490	83.377
EPDM 5	26	52	5,8	0	228.210	517.490	83.377
EPDM 6	26	52	5,8	0	228.210	517.490	83.377
EPDM 7	63	67	4,3	0	280.430	519.580	103.760
EPDM 8	62	66	4,3	0	280.430	519.580	103.760

Die verschiedenen Gehalte sind ebenso wie die Eigenschaften untereinander nicht oder kaum voneinander abhängig. Bei den Proben EPDM 2-6 handelt es sich um den gleichen Typ, wes-

halb nur eine GPC durchgeführt worden ist. Der Fehler der GPC ist mit bis zu 10% größer, als die zu detektierenden Unterschiede wären. Die Proben mit Öl-Gehalt sind aufgeführt, da sie im späteren Verlauf mittels Soxhlett-Extraktion vom Öl befreit wurden.

4.6.2.1 Korrelation der IR-Spektren zur Mooney-Viskosität

Aufgrund der starken Quellung und teilweise schlechten Löslichkeit wurden die Probenlösungen teilweise bis auf zwei Prozent verdünnt. Durch die sehr geringe Schichtdicke zwischen den Natriumchloridfenstern und die Normierung der Spektren bei der Weiterverarbeitung ist die Konzentration nicht entscheidend. Zudem gilt bei einer Absorption unter einer Einheit (1 AU) das Lambert Beer'sche Gesetz (Kap. 3.2.1.2) linear.

Weil die Löslichkeit im Chlorbenzol im Vergleich zu den anderen Lösungsmitteln recht gut war und keine Störungen durch gesättigte CH des Lösungsmittels zu erwarten sind, werden hier nur die Methoden und Spektren dieser Lösungen präsentiert. Außerdem hatte sich beim deuterierten Polystyrol in Kapitel 4.4 gezeigt, dass Chlorbenzol ein gutes Lösungsmittel ist, wenn geringe Unterschiede der Endgruppen und ihrer Umgebung deutlich gemacht werden sollen, Querempfindlichkeiten werden vermieden.

Der Fokus der Korrelationsprüfung kann hier auf die Valenzschwingung der CH ($2.800 - 3.000 \text{ cm}^{-1}$) und die Kombinationsschwingungen ($4.100 - 5.000 \text{ cm}^{-1}$) gelegt werden. Die größte Korrelation wurde mit der Kombination der Bereiche bei $4.694 - 4.557$, $4.100 - 4.038$, $2.985 - 2.923$ und $2.875 - 2.823 \text{ cm}^{-1}$ festgestellt. Die Spektren wurden mit der ersten Ableitung (fünf Glättungspunkte) sowie einer Vektornormierung vorbehandelt.

Die Untersuchung der 27 Spektren wurde jeweils mit einer Kreuzvalidierung durchgeführt und zwei Proben sukzessive ausgelassen.

In Abb. 4-77 ist die Korrelation der Probenspektren von EPDM Lösungen (ohne Öl) zur Mooney-Viskosität aufgezeigt. Bereits im ersten Rang ist eine deutliche Korrelation mit $R^2 = 98,9 \%$ erkennbar, deren Fehler in Rang zwei bereits nur noch 1,7 MU beträgt.

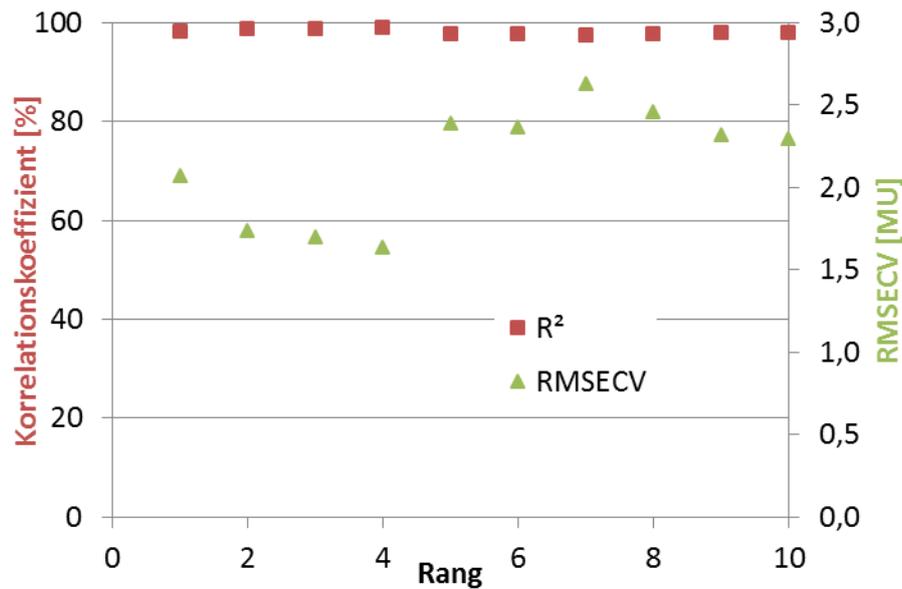


Abb. 4-77: Korrelationskoeffizienten und der Fehler für eine Korrelation von Spektren zur Mooney-Viskosität bei EPDM Proben ohne Öl in Chlorbenzol.

Die Auftragung der vorhergesagten Mooney-Viskosität gegen die tatsächliche in Abb. 4-78 zeigt ein gutes Ergebnis.

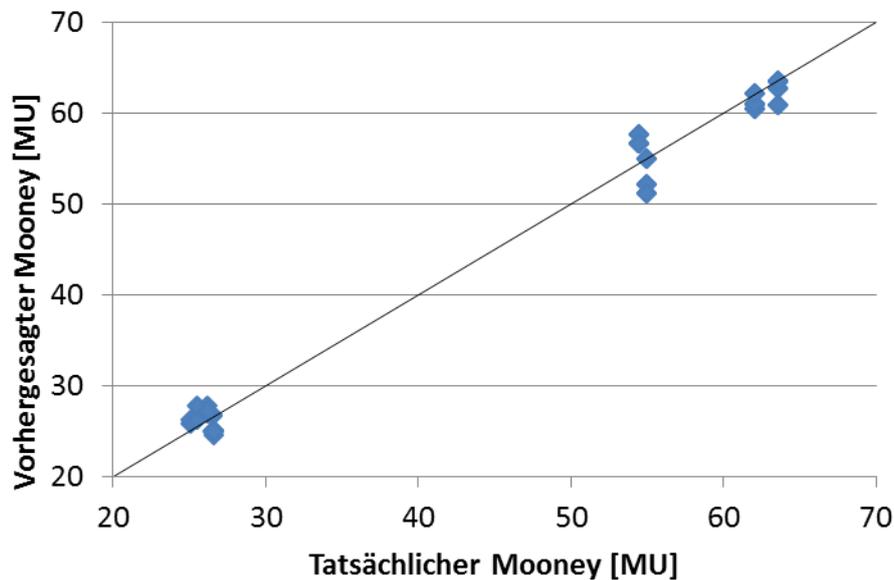


Abb. 4-78: Auftragung der vorhergesagten gegen die tatsächlichen Mooney-Viskositäten im ersten Rang der Methode für Spektren von EPDM Proben in Chlorbenzol.

Einfluss des Öls:

Der Einfluss des Öls auf die Proben soll an zwei neuen Proben (EPDM 2 und eine Rückstellprobe aus der Produktion von EPDM 3), eine mit und eine ohne Öl, geklärt werden. Dazu

wurde mit Methanol und Butanon extrahiert. Von den neu erhaltenen Proben wurden die Mooney-Viskositäten bestimmt. Es ergeben sich für die unterschiedlich extrahierten Proben unterschiedliche Viskositäten. Die unbehandelte Probe ohne Öl hat eine Mooney-Viskosität von 25 MU, welche sich durch Extraktion mit Methanol kaum verändert (26 MU). Bei der Behandlung mit 2-Butanon steigt der Mooney Wert jedoch auf 34 MU. Somit hat der Kontakt eine deutliche Veränderung der Probe bewirkt. Dies spiegelte sich bei der optischen Betrachtung der Probe wider. Die Oberfläche der Probe ist sehr glatt und es sah aus als wäre das Polymer geflossen. Bei beiden Proben wurde beim einengen des Lösungsmittels keine Rückstände gefunden. Und auch das Wiegen der getrockneten Probe, machte keinen nennenswerten Unterschied. Es handelte sich dabei lediglich um eine Differenz von unter 1%. Dies lässt darauf schließen, dass die Proben mit Butanon teilweise gelöst bzw. gequollen und somit Reste aus dem Polymer gespült oder aber Lösungsmittel eingeschlossen wurde.

Die Probe mit ca. 50 % Öl Gehalt verändert ihre Mooney-Viskosität von 46 MU für den unbehandelten Kautschuk auf 69,6 MU für die Extraktion mit Methanol. Eine Messung der mit Butanon extrahierten EPDM-Probe ließ sich nicht durchführen, da der Rotor im Mooney-Viskosimeter immer durchdrehte. Außerdem ist das Gerät nicht für Mooney Einheiten von 200 ausgelegt, sodass es sich beim Start bei zu hohem Widerstand abschaltet. Für die Probe ist also von einer deutlich erhöhten Mooney-Viskosität von über 100 MU auszugehen.

Von diesen Proben wurde ein Teil mit Chlorbenzol versetzt. Dabei handelte es sich vor allem bei der Probe mit der sehr hohen Mooney-Viskosität um eine Quellung und keinesfalls eine Lösung. Die im IR Spektrometer aufgezeichneten Spektren wurden mit der bereits erstellten Methode untersucht, jedoch konnte keine sinnvolle Vorhersage getroffen werden, da die ermittelten Viskositäten deutlich neben den realen Werten liegen, wie in Tab. 4-16 ersichtlich.

Tab. 4-16: Vorhersagen der Mooney-Viskositäten aus den Spektren der verschiedenen vorbehandelten EPDM Proben mit den zuvor erstellten Methoden.

	Art der Bestimmung	Unbehandelt	Extrahiert mit Methanol	Extrahiert mit Butanon
EPDM ohne Öl	Messung	25	26	34
	Vorhersage mit Methode aus Spektren ohne Öl	9,8	25,4	25,3
EPDM mit Öl	Messung	46	69	unbekannt
	Vorhersage mit Methode aus Spektren ohne Öl	49,3	53,5	54,6

4.6.2.2 Korrelation der IR-Spektren mit den Molmassen

Die Molmassen der vorhandenen EPDM Proben wurden für die verschiedenen Typen mittels GPC ermittelt. Dabei trat zum Teil ein Löslichkeitsproblem auf. Es wurde daher nur der gelöste Anteil vermessen. In Abb. 4-79 ist in der Elutionskurve einer EPDM Probe erkennbar, dass das Signal-Rausch-Verhältnis nicht optimal ist, vor allem im Bereich um 10^4 . Dies liegt besonders daran, dass der unlösliche Teil abfiltriert worden ist und somit nur sehr geringe Konzentrationen vorlagen. Insgesamt liegen die Polydispersitäten der Proben für Betriebspolymere mit 2,3-3,6 in einem akzeptablen und zu erwartenden Rahmen.

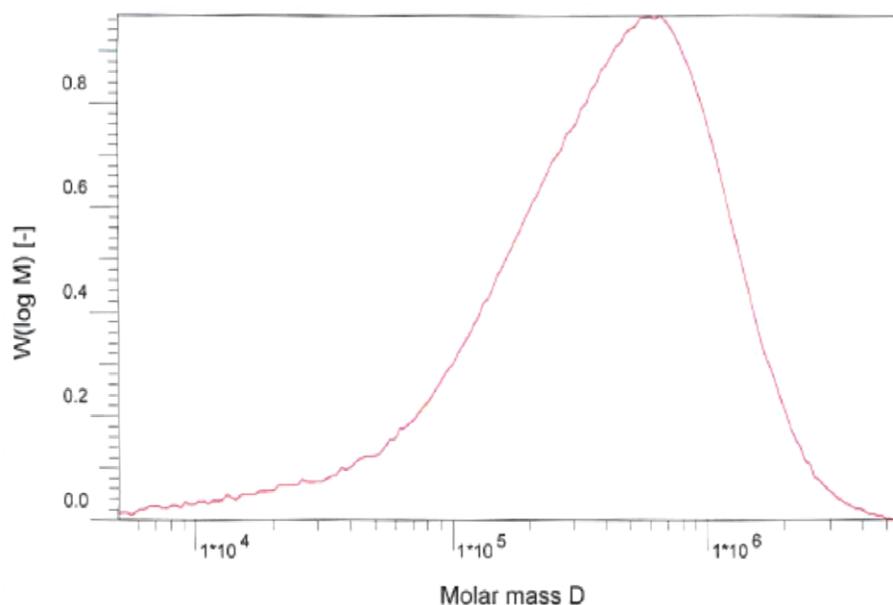


Abb. 4-79: Elutionskurve der EPDM 10 Probe mit starkem Rauschen.

Die ermittelten Molmassen sind daher nur als Anhaltspunkte zu werten. Trotz allem wurden sie zu einer Korrelationsprüfung mit den Spektren herangezogen.

Die untersuchten Banden bleiben gleich, jedoch verschieben sich die Bereiche innerhalb der Schwingung etwas. Dies liegt am Zusammenspiel zwischen Vorauswahl und computerunterstützter statistischer Auswertung.

Für die 40 Spektren von Proben ohne Öl wurden die Bereiche 4.106 - 4.042 und 2.989 - 2.852 cm^{-1} zur Methodenerstellung herangezogen. Diese wurden mit der ersten Ableitung (fünf Glättungspunkte) sowie der Subtraktion einer Geraden vorbehandelt. Hier konnten die Spektren der mit Methanol extrahierten Proben, bzw. die Probe ohne Öl erfolgreich in die Untersuchung aufgenommen werden. Es wurde aufgrund der wenigen Proben jeweils nur eine Kreuzvalidierung mit einer Probe durchgeführt.

In Abb. 4-80 sind die Korrelationskoeffizienten und ihre Fehler aufgezeigt. Die Korrelation der Proben gelingt im achten Rang mit $R^2 = 96,5 \%$ und $RMSECV = 24.900 \text{ g/mol g}$.

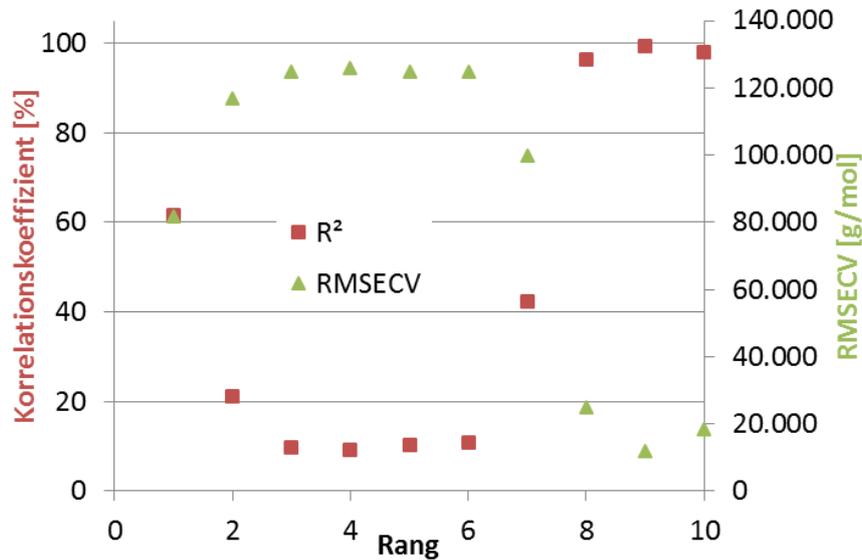


Abb. 4-80: Korrelationskoeffizienten und Fehler für eine Korrelation von EPDM Spektren zur Molmasse bei Proben ohne Öl.

Vergleicht man den Verlauf der Korrelationskoeffizienten mit denen bei der Bestimmung der Mooney-Viskositäten zeigt sich, dass hier viel größere Einflüsse im Spektrum vorhanden sein müssen. Eine sinnvolle Korrelation erreicht man erst im 8ten Rang und bei Betrachtung der Faktoren scheint die zugrunde liegende Information in Rauschen zu verschwinden (Vergl. Abb. 3-26 in Kap. 3.3.4.).

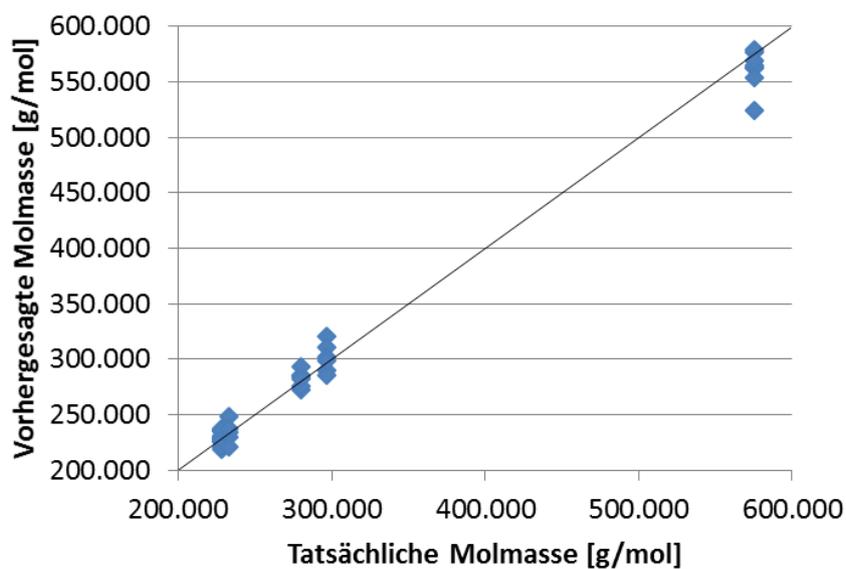


Abb. 4-81: Vorhersage der Molmasse aus IR-Spektren im achten Rang.

Die entsprechenden Vorhersagen aus den Spektren sind in Abb. 4-81 aufgezeigt. Dort ist zu erkennen, dass die absoluten Fehler 50.000 g/mol nur einmal überschreiten. Trotz der zu erwartenden Störungen, durch die abfiltrierten gelartigen Anteile in der Polymerlösung, die die Molmassen aus der GPC verfälschen, bei der Spektren Aufnahme aber mit verwendet werden, ist die Vorhersage gut.

4.6.2.3 Zusammenfassung und Diskussion der Untersuchungen am EPDM

Mit den durchgeführten Untersuchungen konnte gezeigt werden, dass die Mooney-Viskosität und die Molmasse von EPDM Proben, mit deren Spektren vorhergesagt werden kann. Die Ergebnisse der Korrelationsprüfungen für die Spektren aller Lösungen, der verschiedenen Lösungsmittel sind in Tab. 4-17 aufgelistet.

Tab. 4-17: Vergleich der ermittelten Korrelationen in unterschiedlichen Lösungsmitteln.
(Abkürzungen: keine Korrelation = k. K., Mooney-Viskosität = MV)

Lösungs- mittel		Chlorbenzol			1,3- Dichlorbenzol			1,2,4-Tri- chlorbenzol			Toluol			Hexan		
		Rang	R ²	RMSECV	Rang	R ²	RMSECV	Rang	R ²	RMSECV	Rang	R ²	RMSECV	Rang	R ²	RMSECV
ohne Öl	MV	2	99	1,7	1	97	2	1	83	3,1	6	96	2,8	4	92	3,9
	M _w	9	99	11.900	3	99	2350	k. K.			6	99	1270	k. K.		

In Hexan kann die Mooney-Viskosität (MV) aus Spektren ölfreier Proben mit einem Fehler von knapp 4 MU bei einem Korrelationskoeffizienten von 92 % vorhergesagt werden. Für die Molmasse ist keine Korrelationen (k. K.) zu den Spektren gefunden worden.

In Toluol gelingt eine Vorhersage beider Eigenschaften mit einem $R^2 > 96\%$. Der Fehler für die Mooney-Viskosität liegt bei 2,8 MU und der der Molmasse bei 1.270 g/mol. Bei der Bestimmung der Molmasse muss jedoch bei allen Korrelationen die sehr geringe Varianz berücksichtigt werden. Es gibt zwar neun Proben, die sich in ihren Molmassen aber nur auf drei verschiedene Werte verteilen. Daher sind diese Korrelationen nur bedingt aussagekräftig, zudem bei der Bestimmung mittels GPC die Gelanteile abfiltriert wurden.

In 1,2,4-Trichlorbenzol kann keine gute Korrelation gezeigt werden, die Fehler sind zu groß. Die Korrelation für die Mooney-Viskosität im ersten Rang mit knapp 83% ist bei einem Feh-

ler von 3,1 MU möglich. Es ist davon auszugehen, dass das Trichlorbenzol kein optimales Lösungsmittel ist, da die Lösungen alle nur gequollen vorlagen.

In 1,3-Dichlorbenzol können die Spektren der Mooney-Viskosität mit 97 % und einem Fehler von zwei Einheiten zugeordnet werden, die Molmassen sogar mit 99 % und sehr kleinen Fehler von nur 2.350 g/mol.

Im Chlorbenzol sind die Vorhersagen der Molmasse deutlich schlechter $RMSECV = 11.900$ g/mol, durch die extrahierten Proben, deren Spektren zusätzlich mit aufgenommen wurden, sind sie jedoch etwas stabiler. Die Mooney-Viskositäten können für Spektren ölfreier Proben mit einer Vorhersagewahrscheinlichkeit von 99 % und 1,7 MU vorhergesagt werden.

Die Korrelation der Molmassen sollte wegen der geringen Varianz, aber vor allem auch wegen des Fehlers bei der Bestimmung ihrer Werte mit GPC mehr als Tendenz gewertet werden. Der Einfluss von Hexan und Öl auf einzelne Banden des EPDM sollen in Abb. 4-82 deutlich gemacht werden. Das Hexan vereinfacht dabei die Zuordnung der Bereiche und diente bei einem Probensatz auch als Lösungsmittel. Die Spektren wurden auf die Bande bei 2925 cm^{-1} normiert.

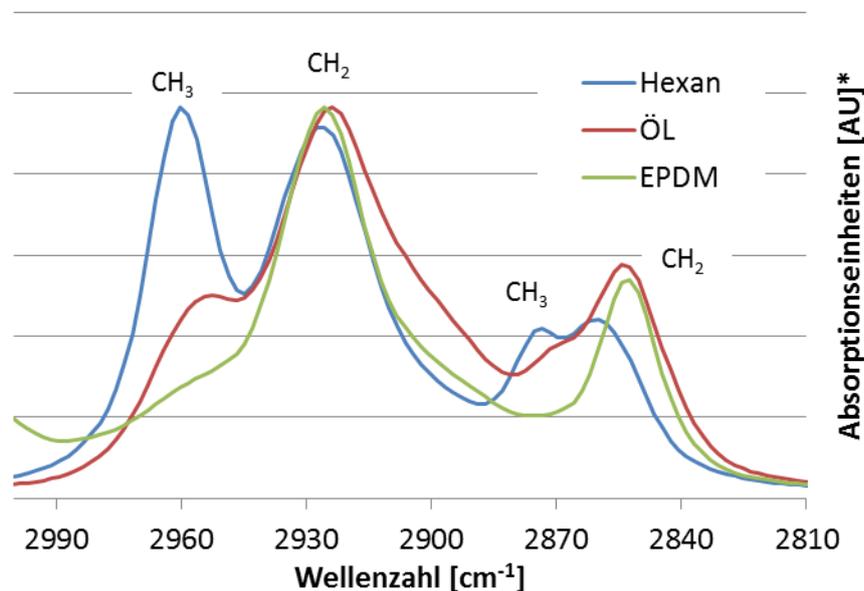


Abb. 4-82: Einfluss des Öls auf die Valenzschwingungen des EPDM Spektrums. Zur Verdeutlichung und Zuordnung der Banden ist das Hexan Spektrum ebenfalls eingefügt.

Es ist zu erkennen, dass das Öl Spektrum sehr dem EPDM ähnelt. Da es sich um ein hauptsächlich aliphatisches Öl mit einer Molmasse von 582 g/mol handelt dessen Kohlenstoff zu 97 % gesättigt ist, sind viele CH_2 und CH_3 -Gruppen zu erwarten. Im Spektrum machen sich

diese zum Beispiel für CH_3 bemerkbar und es sind deutliche Absorptionen bei 2.960 und 2.870 cm^{-1} zu erkennen.

Diese Überlagerungen von Bereichen der C-H Schwingungen können bedingt bei der multivariaten Datenanalyse herausgefiltert werden. Dies zeigen die dargestellten Korrelationen zwischen Mooney-Viskosität und den Spektren der Proben. Die multivariate Datenanalyse benötigt für gute Vorhersagen mit möglichst wenigen Faktoren (Rängen) eine gewisse Datenmenge für die statistische Auswertung. Diese Varianz ist bei so kleinen Ansätzen nicht gegeben und trotzdem konnten ordentliche Tendenzen aufgezeigt werden.

Betrachtet man eine Struktureinheit des EPDM so ist der Ethylengehalt für die verwendeten Proben zwischen 40-70 %. Durch das Propylen kommt eine weitere CH_2 Gruppe hinzu, sowie eine CH und eine CH_3 . Das in geringen Mengen beigeseetzte ENB (4-10 %) hat neben vier CH auch zwei CH_2 sowie eine ungesättigte CH und eine CH_3 -Gruppe. Dadurch sind Valenzschwingungen auch für CH_3 vorhanden, die dann z.B. durch die Endgruppe beeinflusst werden kann. Je nach Umfeld der letzten Einheit im Polymermolekül sind Einflüsse im Spektrum zu detektieren. Möglich wäre bei der geringen Anzahl an Proben in diesem komplexen Beispiel aber auch, dass eine Zuordnung durch eine Zuordnung geschieht, die sich auf die Einheiten im Molekül bezieht. Es könnte also sein, dass beispielsweise der Ethylen-Gehalt und der ENB-Gehalt in einer bestimmten Kombination einer exakten Molmasse zugeordnet werden und dies für alle weiteren Molmassen ebenfalls geschieht. Dann wäre die Vorhersage der Molmasse nicht von der Struktur, sondern vom Ethylen und ENB Gehalt abhängig. Bei der Untersuchung der Abhängigkeit der Komponenten fällt für die ölfreien Proben tatsächlich ein Zusammenhang zwischen Ethylen sowie ENB-Gehalt und Mooney auf.

Da für die Untersuchungen immer Kombinationen verschiedener Bereiche in den CH_2 - und CH_3 -Valenzschwingungen und aus deren Kombinationsschwingungen verwendet wurden, sind die gefundenen Korrelationen auf jeden Fall auf die Struktur zurückzuführen. Für eine stabile und unabhängige Vorhersage sollten die Komponentenwerte variiert und deutlich erweitert werden. Die Machbarkeit ist dementsprechend gezeigt und es können nun für die industrielle Anwendung individuelle Methoden erstellt werden.

5 Zusammenfassende Diskussion

Eine homologe Reihe der Alkane wurde zunächst als ideales Modell für Polymere spektroskopisch untersucht. Dabei konnten die aus der Literatur meist sehr weit gefassten Bereiche von CH-Schwingungen detektiert und ihre genaue Position und Breite ermittelt werden.

Anhand der durchgeführten Untersuchungen von linearen und verzweigten Alkanen konnten Veränderungen der Spektren bei der Zunahme der Kettenlänge beobachtet werden. Dabei wurden Verschiebungen der Banden durch die Ketteneinflüsse beobachtet. Das Maximum der asymmetrischen CH₃-Schwingung bewegt sich dabei leicht zu kleineren Wellenzahlen, die symmetrische Schwingung verhält sich eher wie eine Schulter der CH₂-Schwingung, deren Maximum nicht eindeutig zu bestimmen ist. Die CH₂-Schwingungen absorbieren mit zunehmender Kettenlänge energiereichere Strahlung. Das Maximum der asymmetrischen Schwingung von Hexan im Vergleich zum Pentadecan ändert sich um vier Wellenzahlen, die symmetrische Schwingung sogar um sieben Einheiten. Dies kann anhand der reduzierten Masse, die in die Schwingung einer Feder -der Bindung- eingeht (Kapitel 3.2.1) nachvollzogen werden. Wenn man nicht nur davon ausgeht, dass einzelne Atome, sondern die gesamte Umgebung in die Berechnung eingeht, ist es plausibel, dass mehr Energie für die Anregung benötigt wird. Diese Vermutung kann anhand der Doppelbande, die im Raman aufgezeichnet wurde, bestätigt werden. Bei der Betrachtung des Hexans konnten im Modell drei unterschiedliche Kohlenstoff-Wasserstoff-Gruppen identifiziert werden: Je zwei CH₃-, zwei CH₂- mit benachbarter CH₃- und CH₂-, und zwei CH₂-, die von CH₂-Gruppen umschlossen sind. Bei Heptan nimmt die Anzahl letzterer zu, sodass die Bande im Spektrum, wie zu beobachten ist, ansteigt. Für die IR-Spektroskopie ist diese Bande aufgrund der verwendeten Auflösung von nur 4 cm⁻¹ nicht zu detektieren. Der Einfluss von CH₂-Gruppen ist aber sehr wohl sichtbar, da die Verschiebung der Bande, wie oben beschrieben beobachtet werden konnte. Die Auflösung von 4 cm⁻¹ wurde gewählt, da bei ihr die Messzeit noch ausreichend gering ist, sodass viele Spektren aufgezeichnet werden. Bei einer verbesserten Auflösung von 2 cm⁻¹ vervierfacht sich die Messzeit, da für ein gutes Signal-Rausch-Verhältnis zwangsläufig auch die Anzahl der Messungen exponentiell steigt. Eine deutliche Verbesserung der tatsächlichen Auflösung im Spektrum konnte jedoch nicht beobachtet werden.

Eine Vorhersage von Molmassen linearer und verzweigter Alkane aus deren Schwingungsspektren ist möglich, wenn Bereiche der CH-Schwingungen zur Auswertung herangezogen werden.

Die daraufhin folgende Untersuchung der Polymerstandards von Polybutadien, Polyisopren und Polystyrol, war im Vergleich weniger erfolgreich. Die Spektren der Lösungen in Toluol ließen sich kaum mit den Molmassen korrelieren, obwohl die Bereiche der CH Schwingung aus den Untersuchungen der Alkane herangezogen wurden. Für die mit Raman aufgezeichneten Spektren, konnte für keines der Polymere gezeigt werden, dass Korrelationen zu Molmasse oder Konzentration vorhanden sind. Aus diesem Grund wurden die Untersuchungen mit dem Raman Spektrometer-System eingestellt.

Die IR-Spektren von Polyisopren und Polystyrol konnten zumindest tendenziell mit der Molmasse der Proben in Verbindung gebracht werden. Zwar waren Fehler und Vorhersagekoeffizient schlecht, aber eine Tendenz gut. Bei einer Untersuchung der gut aufgelösten C-H-Grundschrwingungen, wie es in einem IR-inaktiven Lösungsmittel oder bei sehr geringer Schichtdicke möglich sein sollte, wird man mit der IR-Spektroskopie eine deutlich bessere Korrelation der Spektren zur Molmasse erreichen können. Dies konnte im Rahmen der Arbeit leider nicht untersucht werden.

Für NIR-Spektren von Polyisopren und Polystyrol konnten gute Korrelationen mit den zugehörigen Molmassen gefunden werden. Die Überlagerung der verschiedenen Schwingungen und Obertöne in den Spektren enthält genügend Information, um sie mit den Molmassen durch multivariate Datenanalyse auszuwerten. Für Polyisopren in Toluol können Molmassen bis 1.000.000 g/mol mit einem Fehler von 93.900 g/mol, für Polystyrol bis 2.000.000 g/mol mit einem Fehler von 91.300 g/mol vorhergesagt werden. Dies entspricht bei kleinen Molmassen großen Fehlern von bis zu 100 % und mehr. Bei größeren Molmassen liegt der Fehler bei unter 10 %.

Bei einer Abhängigkeit von Spektren mit der Molmasse, kann wegen der Mark-Houwink-Beziehung auch von einer Abhängigkeit zur Grenzviskosität ausgegangen werden. Diese wurden durch Viskositätsmessungen bestimmt.

Die Löslichkeit des untersuchten Polybutadiens in Toluol war im Vergleich am geringsten, sodass davon ausgegangen werden kann, dass die Polymerketten trotz starker Verdünnung verknäuelte vorlagen. Dies bestätigen die hohen Viskositäten ($\eta = 47 \text{ mPa}\cdot\text{s}$) im Vergleich zu Polyisopren und -styrol (unter $10 \text{ mPa}\cdot\text{s}$), sowie Abweichungen bei hohen Molmassen und der damit verbundenen hohen Trägheitsradien (Verhakungsmolmasse). Dazu konnte mit Vergleichswerten der Literatur gezeigt werden, dass spätestens ab 500.000 g/mol bereits bei sehr kleinen Konzentrationen der Polymere die Überlappungskonzentration c^* erreicht wird.

Es ist in den Spektren ersichtlich, dass neben den C-H-Schwingungen des Benzols, auch die CH₃-Gruppe dieses prägt. Obwohl sie durch den Phenylrest etwas verschoben ist, im Vergleich zu den Alkanen, überlagert sie alle anderen C-H-Schwingungen. Bei Polyisopren könnte die Endgruppen-CH₃-Schwingungen mit der Ketten-CH₃-Schwingung intramolekular in Wechselwirkung treten und daher ihr Einfluss auf das Spektrum verstärkt werden. Diese Form der konstruktiven Interferenz könnte ein Grund dafür sein, dass für Polyisopren im Vergleich zu Polybutadien eine Korrelation der Spektren zur Molmasse gefunden werden konnte. Im Polystyrol liegen pro Wiederholungseinheit eine sp³-C-H-Schwingung und eine sp³-CH₂-Schwingung vor. Dabei ist die beobachtete C-H-Bande am schwächsten, da nur das H wirklich frei schwingen kann, wohingegen die anderen drei Bindungen durch die Kette sehr eingeschränkt sind. Die C-C-Schwingungen werden zwar nicht ausgewertet, aber durch eine Schwingung des Kohlenstoffs ist die Bindung zum Wasserstoff ebenfalls beeinträchtigt. Die C-C-Schwingungen unterscheiden sich, wenn auch nur minimal, in ihrer Länge der anhängenden Kette und somit dem Gewicht. Die CH₂-Gruppe im Molekül können zwei Bindungen vollständig in Schwingung gehen, die zwei anderen sind durch die Kette sehr eingeschränkt. Bei der CH₃-Gruppe ist zwar eine Bindung zur Kette fest, die drei anderen können aber in Schwingung gehen, sodass hier deutlich mehr der Strahlung im Bereich der C-H (2.800-3.000 cm⁻¹) aufgenommen werden kann, als bei den beiden anderen. Daher war es möglich eine Veränderung im Spektrum auf der durch die höhere Konzentration starken CH₂-Schwingung mit Hilfe der Varianzanalyse des PLS auszuwerten.

Durch die Deuterierung der Endgruppen einiger Polystyrole und die anschließende Untersuchung in Chlorbenzol konnte für Polystyrol gezeigt werden, dass weder die Kette, noch die Endgruppe allein für eine Korrelation von Spektren zur Molmasse verantwortlich sind. Vielmehr beeinflussen sich beide, sodass eine Vorhersage nur anhand der veränderten Endgruppe nicht möglich ist. Somit können Spektren von Polystyrol unterschiedlicher Endgruppen mit der Molmasse nicht korreliert werden. Die ermittelten Korrelationen basieren damit auf einer Kombination des Effekts der Endgruppen und der kettenendständigen CH₂-Gruppen.

Für Naturkautschuk, dem äquivalent zu den Polyisoprenstandard Proben, wurde eine ähnliche Untersuchung mit ähnlichem Ergebnis und gleicher Deutung durchgeführt. Durch Mastikation wurden Proben hergestellt deren Molmassen abnehmen und Endgruppen oxidiert vorliegen. Die molekularen Eigenschaften, wie die Mooney-Viskosität und die Grenzviskosität, die in Abhängigkeit mit der Molmasse stehen, ließen sich mit den Spektren gut korrelieren. Die Validierung mit einer nicht mastizierten Probe war negativ, wodurch die Ergebnisse der deuterierten Polystyrole und deren Deutung belegt werden.

Die untersuchten Korrelationen der Spektren von optimalen Systemen bzw. von Reinstoffen zu molekularen Eigenschaften wie der Molmasse, der Mooney-Viskosität und der Grenzviskosität wurden anschließend auch bei nicht idealen Systemen wie Betriebskautschuken gezeigt. Im Detail wurden für einen Acrylnitril-Butadien-Kautschuk ebenfalls die Mooney-Viskosität und die Grenzviskosität bestimmt und NIR-Spektren der bis 2 %igen Lösungen aufgezeichnet. Die Vorhersage der Mooney-Viskosität gelang mit einem Fehler von 0,3 MU, wohingegen die Grenzviskosität wegen ihrer hohen Fehler ausgelassen wurde.

Die deutlich intensiveren Untersuchungen des EPDM schlossen neben NIR- auch die IR-Spektroskopie ein. Vor allem die Mooney-Viskosität konnte bei ölfreien Proben in guter Qualität mit $R^2 = 98,9 \%$ und $RMSECV = 1,7$ MU vorhergesagt werden.

Für viele Beispiele wurde in Kurzform gezeigt, dass Korrelationen bestehen. Eine Verbesserung der auf Statistik beruhenden multivariaten Datenanalyse kann nun in den speziellen Fällen durchgeführt werden.

Die zu Beginn gestellten Forschungsfragen sind nun in Kürze folgendermaßen zu beantworten:

Zusammenhänge zwischen dem NIR und IR Spektrum und der Molmasse lassen sich im Bereich der C-H Valenzschwingungen und den Kombinationsschwingungen für Polymerlösungen finden. Die Untersuchungen zeigten, dass dabei nicht nur die Endgruppe, sondern auch die Umgebung der Endgruppe entscheidend ist. Da die Polymere sehr unterschiedlich aufgebaut sein können, ist eine Verallgemeinerung auf alle Polymere nicht möglich. Es konnte gezeigt werden, dass Endgruppen von Molekülen auch bei sehr geringen Konzentrationen mit modernen Spektrometern und multivariater Datenanalyse ausgewertet werden können. Die Mooney-Viskosität konnte für Naturkautschuk, NBR und EPDM aus Lösungen vorhergesagt werden. Dies lässt den Ausblick zu, dass es möglich ist, bereits während der Polymerisation zu erkennen, welche Mooney-Viskosität das Polymer später haben wird. Dies ist natürlich nur in bedingtem Rahmen möglich, da sich durch lösen und wieder trocknen die Mooney-Viskosität um einige Einheiten ändern kann.

Die NIR-Spektroskopie hat sich für die hier durchgeführten Messungen als die geeignete herausgestellt. Dies liegt zum einen an der einfacheren Handhabung, da die Sonde einfach in die Lösung getaucht werden kann, zum anderen liegt es daran, dass in den Kombinationsschwingungen viel mehr Details stecken, als in einer einzelnen Valenzschwingung.

6 Literatur

- [1] Rubberstudy und IRSG (International Rubber Study Group, Rubber Statistical Bulletin, Wembley, verschiedene Ausgaben.
- [2] Cooper, D., Jumpasut, P., No D., International Rubber Study Group, Recent trends and outlook for elastomers, High Performance and Speciality Elastomers 2005, International Conference, Conference Proceedings, Paper 1, Rapra Technology Ltd., 2005
- [3] Rubber World, (1999), 21916, 13-14.
- [4] European Rubber Journal (Quotation of IISRP Statistics), verschiedene Ausgaben.
- [5] Florenzano, F. H., Enohnyaket, P., Fleming, V., Reed, W. F., (2005), Coupling of near infrared spectroscopy to automatic continuous online monitoring of polymerization reactions, European Polymer Journal, Vol. 41, Iss. 3, 535-545.
- [6] Alb, A., M., Drenski, M., F., Reed, W., F., (2008), Automatic continuous online monitoring of polymerization reactions (ACOMP), Polymer International, Vol. 57, Iss. 3, 390-396.
- [7] Cherfi, A., Fevotte, G., Novat, C., (2002), Robust On-Line Measurement of Conversion and Molecular Weight Using NIR Spectroscopy During Solution Polymerization, Journal of Applied Polymer Science , Vol. 85, Iss. 12, 2510-2520.
- [8] Tarkosova, J., Copikova, J., (2000), Fourier transform near infrared spectroscopy applied to analysis of chocolate, Journal of Near Infrared Spectroscopy, Vol. 8, Iss. 4, 251-257.
- [9] Hansen, M. G., Vedula, S., (1998), In-Line Fiber-Optic Near-Infrared Spectroscopy: Monitoring of Rheo-logical Properties in an Extrusion Process. Part I+II, Journal of Applied Polymer Science, Vol. 68, Iss. 6, 859-889.
- [10] Mathew, M., Ninan, K. N., Thomas, S., (1998), Compatibility studies of polymer-polymer systems by viscometric techniques: nitrile-rubber-based polymer blends, Polymer, Vol. 39, Iss. 25, 6235-6241.
- [11] Botros, S. H., Moustafa, A. F., Ibrahim, S. A., (2006), Homogeneous Styrene Butadiene/Acrylonitrile Butadiene Rubber Blends, Polymer-Plastics Technology and Engineering, Vol. 45, Iss. 4, 503-512.
- [12] Bonfils, F., Char, C., Ehabe, E. E., (2008), Intrinsic Viscosity Characterization of Poly(cis-isoprene) in Hevea Natural Rubber, International Journal of Polymeric Materials, Vol. 57, Iss. 11, 1036-1044.
- [13] Bristow, G. M., Westall, B., (1965), Viscosity-Molecular Weight Relationship for Masticated Natural Rubber, Journal of Applied Polymer Science, Vol. 9, Iss. 2, 495-499.
- [14] Francisco, T. W., Yembrick, S., Leffew, K., (2006), Semi-Batch Polymerization Analysis by Multi-Point RAMAN Spectroscopy, Process Analytical Technology, Vol. 3, 13-19.
- [15] Reis, M. M. , Araujo, P. H. H., Sayer, C. , Giudici, R. , (2004), Comparing Near Infrared and RAMAN Spectroscopy for On-Line Monitoring of Emulsion Copolymerization Reactions, Macromolecular Symposia, Vol. 206, Iss. 1, 165-178.
- [16] Nagata, T., Ohshima, M., Tanigaki, M., (2000), In-Line Monitoring of Polyethylene Density Using Near Infrared (NIR) Spectroscopy, Polymer engineering and science, Vol. 40, Iss. 5, 1107-1113.
- [17] Kim, M., Noh, J., Chung, H. , (2009), Comparison of near-infrared and RAMAN spectroscopy for the determination of the density of polyethylene pellets, Analytica Chimica Acta, Vol. 632, Iss. 1, 122-127.

- [18] Kim, H., Chung, H., Jung, Y. M., (2011), Accurate determination of polyethylene pellet density using transmission RAMAN spectroscopy, *Journal of RAMAN Spectroscopy*, Vol. 42, Iss. 11, 1967-1976.
- [19] Kim, M., Chung, H., Woo, Y., Kemper, M., (2006), New reliable RAMAN collection system using the wide area illumination (WAI) scheme combined with the synchronous intensity correction standard for the analysis of pharmaceutical tablets, *Analytica Chimica Acta*, Vol. 579, Iss. 2, 209-216.
- [20] Kim, J., Kim, Y., Chung, H., (2011), Direct on-line RAMAN measurement of flying solid samples: Determination of polyethylene pellet density, *Talanta*, Vol. 83, Iss. 3, 879-884.
- [21] Snyder, R. G., Strauss, H. L., Elliger, C. A., (1982), C-H Stretching Modes and the Structure of n-Alkyl Chains. 1. Long, Disordered Chains, *The Journal of Physical Chemistry*, Vol. 86, Iss. 26, 5145-5150.
- [22] Li, H.-W., Strauss, H. L., Snyder, R. G., (2004), Differences in the IR Methylene Rocking Bands between the Crystalline Fatty Acids and n-Alkanes: Frequencies, Intensities, and Correlation Splitting, *The Journal of Physical Chemistry*, Vol. 108, Iss. 32, 6629-6642.
- [23] Williams, S. D., Johnson, T. J., Sharpe, S. W., Yavelak, V., Oates, R. P., Brauer, C. S., (2013), Quantitative vapor-phase IR intensities and DFT computations to predict absolute IR spectra based on molecular structure: I. Alkanes, *Journal of Quantitative Spectroscopy & Radiative Transfer*, Vol. 129, 298-307.
- [24] Geppert, G., Kunz, M., (1962), Infrarotspektroskopische Untersuchungen an Kohlenwasserstoffen und ihren Derivaten im Bereich der Kombinationsschwingungen (2,2 bis 2,4 μ m), *Journal für praktische Chemie*, Vol. 4, Iss. 15, 244-259.
- [25] Camacho, W., Karlsson, S., (2002), Simultaneous Determination of Molecular Weight and Crystallinity of Recycled HDPE by Infrared Spectroscopy and Multivariate Calibration, *Journal of Applied Polymer Science*, Vol. 85, Iss. 2, 321-327.
- [26] Bergmann, B., Becker, W., Diemert, J., Elsner, P., (2013), On-Line Monitoring of Molecular Weight Using NIR Spectroscopy in Reactive Extrusion Process, *Macromolecular Symposia*, Vol. 333, Iss. 1, 138-141.
- [27] Shenton, M. J., Herman, H., Stevens, G. C., (2000), Using spectroscopy with chemometrics to measure polymer molar mass, *Society of Chemical Industry Polymer International*, Vol. 49, Iss. 9, 1007-1013.
- [28] Othman, N. S., Févotte, G., Peycelon, D., Egraz, J.-B., Suau, J.-M., (2004), Control of Polymer Molecular Weight Using Near Infrared Spectroscopy, *American Institute of Chemical Engineering Journal*, Vol. 50, Iss. 3, 654-664.
- [29] Kramer, O., Good, W. R., (1972), Correlating Mooney Viscosity to Average Molecular Weight, *Journal of Applied Polymer Science*, Vol. 16, Iss. 10, 2677-2684.
- [30] Tracht, U., Kloppenburg, H., (2007), Modeling Nd-Catalyzed Butadiene Rubber Production, *Macromolecular Symposia*, Vol. 259, Iss. 1, 76-84.
- [31] Pasquini, C., Figueiredo, F. C., (2005), Evaluation of the Mooney Viscosity of Natural Rubber by Near-Infrared Spectroscopy, *Spectroscopy Letters*, Vol. 38, Iss. 6, 741-748.
- [32] Da Silva, C. J., Pasquini, C., (2015), Comparing near-infrared conventional diffuse reflectance spectroscopy and hyperspectral imaging for determination of the bulk properties of solid samples by multivariate regression: determination of Mooney viscosity and plasticity indices of natural rubber, *Analyst*, Vol. 140, Iss. 2, 512-522.
- [33] Tieke, B., (1997) *Makromolekulare Chemie - Eine Einführung*, VCH, Weinheim, 1ff.

- [34] Goodyear, C., (1844), US 3633 A, Improvement in india-rubber fabrics, United States Patent office, online unter: http://www.dpma.de/docs/service/klassifikationen/ipc/auto_ipc/us3633a.pdf (abgerufen am 07.01.2015).
- [35] Mülhaupt, R., (2004), Hermann Staudinger und der Ursprung der Makromolekularen Chemie, *Angewandte Chemie*, Vol. 116, Iss. 9, 1072-1080.
- [36] Deutsches Patent- und Markenamt, Hermann Staudinger (1881-1965), Deutschland, Online unter: <http://www.dpma.de/service/galerie/nobel/nobelpreischemie/staudinger/index.html>, (abgerufen am 07.01.2015).
- [37] DIN 53501, (1980), Kautschuk und Elastomere; Begriffe.
- [38] Bayer,(1991), Handbuch für die Gummiindustrie, Bayer AG, Leverkusen, 29ff.
- [39] A. Schuch, (2012), Rohstoffe - Naturkautschuke, Begleitheft zum Seminar: Kautschuktechnologie für Einsteiger, DIK, Hannover.
- [40] Centro Trade, Technical Specified Rubber, online unter: <http://www.centrotrade.net/technicallyspecifiedrubber.html>, (zuletzt abgerufen am 30.08.2015).
- [41] H.-G. Elias, (1991) Makromoleküle, Band 1, Grundlagen, 5.völlig neubearbeitete Auflage, Hüthig & Wepf Verlag Basel, Heidelberg, New York, 32ff.
- [42] Lechner, M. D., Gehrke, K, Nordmeier, E. H., (2014), Makromolekulare Chemie, 5. Auflage, Springer Spektrum, Berlin-Heidelberg, 463ff.
- [43] Vollmert, B., (1985), E. Vollmert-Verlag-Karlsruhe, Grundriss der makromolekularen Chemie, Band IV, 146f.
- [44] Mark, J. E., (2007), Physical Properties of Polymers Handbook, Springer Science + Business Media, LLC, New York, 187ff.
- [45] Tieke, B., (1997) Makromolekulare Chemie - Eine Einführung, VCH, Weinheim, 13.
- [46] Lanxess Deutschland GmbH, High Performance Elastomers, Online unter: <http://lanxess.de/de/corporate/produkte-loesungen/business-units/high-performance-elastomers/>, (zuletzt abgerufen am 24.08.2015).
- [47] Sylvester, G., Müller, P., Houben Weyl, Methoden der organischen Chemie, Band E20/2, Makromolekulare Stoffe, 801f.
- [48] H.-G. Elias, (1991) Makromoleküle, Band 1, Grundlagen, 5.völlig neubearbeitete Auflage, Hüthig & Wepf Verlag Basel, Heidelberg, New York, 372ff.
- [49] Zweifel, H., (1998), Stabilization of Polymeric Materials, Springer-Verlag, Berlin.
- [50] Scott, G., (1995), Initiation processes in polymer degradation, *Polymer Degradation and Stability*, Vol. 48, 315-324.
- [51] Lechner, M. D., Gehrke, K, Nordmeier, E. H., (2014), Makromolekulare Chemie, 5. Auflage, Springer Spektrum, Berlin-Heidelberg, 664ff.
- [52] Gächter, R., Müller, H. , (1989), Taschenbuch der Kunststoff-Additive, Carl Hanser Verlag, München, Wien, Vol. 3, 190.
- [53] Tieke, B., (1997) Makromolekulare Chemie - Eine Einführung, VCH, Weinheim, 9.
- [54] Lechner, M. D., Gehrke, K, Nordmeier, E. H., (2014), Makromolekulare Chemie, 5. Auflage, Springer Spektrum, Berlin-Heidelberg, 342ff

- [55] Hofe, T., (26.02.2013) Certificate of Analysis of Polystyrene (Mw 542000 g/mol), Polymer Standard Service, Mainz.
- [56] Sigma-Aldrich, Custom DNA Oligos - QC Analysis by Mass Spectrometry, online unter: <http://www.sigmaaldrich.com/technical-documents/articles/biology/custom-dna-oligos-qc-analysis-by-mass-spectrometry.html> (zuletzt abgerufen am 24.08.2015).
- [57] DIN 55672-1, (2007), Gelpermeationschromatographie (GPC) - Teil 1: Tetrahydrofuran (THF) als Elutionsmittel.
- [58] Tieke, B., (1997) Makromolekulare Chemie - Eine Einführung, VCH, Weinheim, 225.
- [59] Colby, R. H., Fetters, L. J., Funk, W. G., Graessley, W. W., (1991), Effects of concentration and thermodynamic interaction on the viscoelastic properties of polymeric-solutions, *Macromolecules*, 24 (13), 3873-3882.
- [60] Colby, R. H., Rubinstein, M., Daoud, M., (1994), Hydrodynamics of polymer-solutions via 2-parameter scaling, *Journal de Physique II*, 4(8), 1299-1310.
- [61] Wangenheim, U., (2011), Untersuchung von physikalisch-chemischen Einflüssen auf die Morphologie elektrogesponnener Nanofasern und deren Anwendung, Dissertation, Gottfried Wilhelm Leibniz Universität Hannover.
- [62] Scholze, H., (1988), Glas. Natur, Struktur und Eigenschaften, 3. Auflage, Springer Verlag, Berlin Heidelberg, S. 3 ff.
- [63] Lechner, M. D., Gehrke, K, Nordmeier, E. H., (2014), Makromolekulare Chemie, 5. Auflage, Springer Spektrum, Berlin-Heidelberg, 359ff.
- [64] Tieke, B., (1997) Makromolekulare Chemie - Eine Einführung, VCH, Weinheim, 219ff.
- [65] American Polymer Standards Corporation, Mark-Houwink Parameters for Polymers, online unter: <http://www.ampolymer.com/Mark-HouwinkParameters.html>, (zuletzt abgerufen am: 30.08.2015).
- [66] Brandrup, J., Immergut, E. H., Grulke, E. A., (2003), Polymer Handbook, John Wiley&Sons.
- [67] DIN 53523, (1991) Prüfung von Kautschuk und Elastomeren; Prüfung mit dem Scherscheiben-Viskosimeter nach Mooney; Anforderungen an das Gerät.
- [68] Kramer, H., (1992), Möglichkeiten zur Verbesserung der Gerätevergleichbarkeit bei der Mooney-Viskositätsmessung, *Kautschuk Gummi Kunststoffe*, Vol. 45, Iss. 9, 721-725.
- [69] Müller, B., Rath, W., (2004), Formulierung von Kleb- und Dichtstoffen: das kompetente Lehrbuch für Studium und Praxis, Vincentz Network GmbH & Co KG, 262.
- [70] Gräfen, H., (1993), Lexikon Werkstofftechnik: Berichtigter Nachdruck, VDI-Gesellschaft Werkstofftechnik, Springer-Verlag.
- [71] Van Duin, M., (2014), EPDM. Back to the basics, 11. Kautschuk-Herbst-Kolloquium, Book of Abstracts, ISBN 9783981407624, 66ff.
- [72] Atkins, P. W., de Paula, J., (2006), Physikalische Chemie, vierte, vollständig überarbeitete Auflage, Wiley-VCH, Weinheim, 483-532.
- [73] Günzler, H., Gremlich, H. U., (2003), IR Spektroskopie, 4. Auflage, Wiley-VCH, Weinheim.
- [74] Hesse, M., Meier, H., Zeeh, B., (2005), Spektroskopische Methoden in der organischen Chemie, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, 7. Auflage, 33ff.

- [75] Wedler, G., (1987), Lehrbuch der Physikalischen Chemie, VCH, Weinheim, 3. Auflage, 97-153.
- [76] Herschel, W., (1800), On the Power of Penetrating into Space by Telescopes; With a Comparative Determination of the Extent of that Power in Natural Vision, and in Telescopes of various Sizes and Constructions; illustrated by select Observations, Philosophical Transactions of the Royal Society, Vol. 90, 49-85.
- [77] Coblenz, W., (1908), Investigations of Infrared Spectra, Carnegie Institution of Washington.
- [78] Kubelka, P., Munk, F., (1931), Ein Beitrag zur Optik der Farbanstriche, Zeitschrift für technische Physik, Vol. 12, 593-601.
- [79] Steiner, G., Bartels, T., Krautwald-Junghanns, M.-E., Boss, A., Koch, E., (2010), Sexing of turkey poult by Fourier transform infrared spectroscopy, Analytical Bio-analytical Chemistry, Vol. 396, Iss. 1, 465-470.
- [80] Hollas, J. M., (1995), Moderne Methoden in der Spektroskopie, Friedrich Vieweg & Sohn Verlagsgesellschaft mbH, Braunschweig/Wiesbaden.
- [81] Workman Jr., J., Weyer, L., (2008), Practical Guide to Interpretive Near-Infrared Spectroscopy, CRC Press, New York.
- [82] Burns, D., Ciurczak, E., (2008), Handbook of Near-Infrared Analysis, 3rd Edition, CRC Press, New York.
- [83] Gottwald, W., Wachter, G., (1997), IR-Spektroskopie für Anwender, 1. Auflage, Wiley-VCH, Weinheim.
- [84] Czeslik, C., Seemann, H., (2009), Basiswissen Physikalische Chemie, 3. Auflage, Vieweg + Teubner, Wiesbaden.
- [85] Universität Wien, eLearning Site, Fakultät für Mathematik, online unter: https://elearning.mat.univie.ac.at/physikwiki/images/e/e3/Lichtwellenleiter_k.jpg, (zuletzt abgerufen am 30.08.2015).
- [86] Conzen, J.-P., (2005), Multivariate Kalibration, 4. Auflage, Bruker Optik GmbH.
- [87] Martens, H., Næs, T., (1991), Multivariate Calibration, John Wiley & Sons.
- [88] CAMO, What is Multivariate Analysis, online unter: http://www.camo.com/multivariate_analysis.html, (zuletzt abgerufen am 16.08.2015).
- [89] Massart, D. L., (1998), Handbook of Chemometrics and Qualimetrics, Elsevier Science Ltd.
- [90] Otto, M., (1997), Chemometrie, Wiley-VCH, Weinheim.
- [91] Siesler, H. W., Ozaki, Y., Kawata, S., Heise, H. M., (2002), Near-Infrared Spectroscopy: Principles, Instruments, Applications, Wiley-VCH, Weinheim.
- [92] Bakeev, K., (2010), Process Analytical Technology, 2. Edition, Wiley-VCH, Weinheim.
- [93] W. Kessler, Multivariate Datenanalyse für die Pharma-, Bio- und Prozessanalytik, Wiley-VCH, Weinheim, 2007.
- [94] J. Lou, K. Ying, J. Bai, Savitzky–Golay smoothing and differentiation filter for even number data, Signal Processing, Volume 85, Issue 7, 2005, Pages 1429-1434.
- [95] Bruker Optik GmbH, (2012), Brochure: TENSOR series, FT-IR Spectrometers, Ettlingen.

- [96] Perkin Elmer, (2010), Obtaining Optimum Reproducibility for FT-IR Measurements in ZnSe Liquid Transmission Cells, Technical Note, FT-IR Spectrometry.
- [97] Chalmers, J. M., (2006), Mid-infrared Spectroscopy: Anomalies, Artifacts and Common Errors, Handbook of Vibrational Spectroscopy, 2327-2347.
- [98] Kaiser Optical Systems Inc., (2009), Operations Manual, RAMANRXN4.
- [99] Anton Paar, Stabinger Viskosimeter SVM 3000, online unter: <http://www.anton-paar.com/at-de/produkte/gruppe/viskosimeter/#svm3000>, (zuletzt abgerufen am: 30.08.2015).
- [100] Hesse, M., Meier, H., Zeeh, B., (2005), Spektroskopische Methoden in der organischen Chemie, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, 7. Auflage, 44ff.
- [101] Rudd, J. F., (1960), The effect of molecular weight distribution on the rheological properties of polystyrene, Journal of Polymer Science, Vol. 44, Iss. 144, 459-474.
- [102] Bevington, J. C., Huckerby, T. N., (2006), Studies of end-groups in Polystyrene using $^1\text{H-NMR}$, European Polymer Journal, Vol. 42, Iss. 6, 1433-1436.
- [103] Kawamura, T., Toshima, N., Matsuzaki, K., (1994), Comparison of ^{13}C NMR spectra of polystyrenes having various tacticities and assignment of the spectra, Macromolecular Rapid Communications, Vol. 15, Iss. 6, 479-486.
- [104] Wang, S., Yan, X., Cheng, R., (1999), Measurement of number average molecular weight of styrene oligomer by $^{13}\text{C-NMR}$ Method, Chinese Journal of Polymer Science, Vol. 17, Iss. 2, 135-140.
- [105] Kroll, J., Wrana, C., (2009), Dynamische Eigenschaften von Polymeren: Von der Analyse der Molekulararchitektur bis zur Optimierung von Bauteilen, Lanxess Deutschland GmbH, DVM Tagung Berlin.
- [106] Bartels, H., (1990), Der Abbau von Naturkautschuk in der Lösung durch Ultraschall, Dissertation, Gottfried Wilhelm Leibniz Universität Hannover.
- [107] Rohe, T., Becker, W., Kölle, S., Eisenreich, N., Eyerer, P., (1999), Near infrared (NIR) spectroscopy for in-line monitoring of polymer extrusion processes, Talanta, Vol. 50, 283-290.
- [108] Bergmann, B., Becker, W., Diemert, J., Elsner, P., (2013), On-Line Monitoring of Molecular Weight Using NIR Spectroscopy in Reactive Extrusion Process, Macromolecular Symposia, Vol. 333, Iss. 1, 138-141.
- [109] Hansen, M. G., Vedula, S., (1998), In-Line Fiber-Optic Near-Infrared Spectroscopy: Monitoring of Rheological Properties in an Extrusion Process. Part I, Journal of Applied Polymer Science, Vol. 68, Iss. 6, 859-872.

Lebenslauf

Persönliche Daten

Name Alexander Patrick Gräfe
Geburtsdatum 12.06.1987
Geburtsort Leverkusen

Beruflicher Werdegang

Seit Juli 2015 Applikationsingenieur bei Bayer Technology Services
Mai 2012 - Apr. 2015 Wissenschaftlicher Mitarbeiter am Deutschen Institut für Kautschuktechnologie e.V. (DIK)
Dez. 2011 - Apr. 2012 Praktikum bei Lanxess (Vorbereitung Promotion)
Okt. - Nov. 2011 Zählerableser bei Firma Schmitt
Jun. - Nov. 2010 Diplomarbeit bei Saltigo (Lanxess, in Leverkusen)
Mai 2009 - Jun. 2010 Studentische Hilfskraft im „Labor Dr. Schöffner“

Studium

Seit SS 13 Studium „Promotion Chemie“ an der Leibniz Universität Hannover
WS 10/11 Abschluss „Diplom-Chemiker“
Ab WS 06/07 Studium Chemie (Diplom) an der Universität zu Köln

Schulbildung

1997 - 2006 Freiherr vom Stein Gymnasium, Leverkusen
1993 - 1997 Städt. Gemeinschaftsgrundschule, Schildgen, Bergisch Gladbach (Concordia-Schule)

Sonstiges

Aug. - Sep. 2011 Praktikum bei Lanxess London (Kanada)
Mär. – Sep 2011 Weltreise
Seit 2003 Ehrenamtliche Tätigkeit im TuS Schildgen 1932 e.V. (zeitweise als Helfer, Jugendwart und Korbball Trainer)

Publikationen

Posterbeiträge

“Correlation between molecular and spectroscopic properties of polymers“

Alexander Gräfe, Ulrich Giese

Kautschuk Herbst Kolloquium (KHK) 2014, Hannover, Germany, November 26-28, 2014, Begleitheft: ISBN: 9783981407624.

Veröffentlichungen

“Correlation between molecular and spectroscopic properties of polymers“

Alexander Gräfe

Kautschuk Gummi Kunststoffe, eingereicht und angenommen: August 2015