



## Diplomarbeit

# **Aufbau und Inbetriebnahme einer FT-NIR Anlage an einem gleichlaufenden Doppelschneckenextruder**

Andreas Witschnigg

Leoben, 02.03.2009

71 Seiten



**Eidesstattliche Erklärung:**

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

Andreas Witschnigg



## **MASTERARBEIT**

für Herrn Andreas Witschnigg

**Thema:** Aufbau und Inbetriebnahme einer FT-NIR Anlage an einem gleichlaufenden Doppelschneckenextruder

Bei polymeren Nanocomposites ist es wesentlich, die stapelförmigen Silikatschichten von einander zu trennen und homogen im Material zu verteilen. Gelingt dies, sind grundlegende Verbesserungen in den Eigenschaften des Compounds die Folge. Dazu ist aber eine genaue Überwachung des Prozesses und der Compouneigenschaften notwendig. Ein möglicher Weg, dies während der Produktion durchzuführen, ist der Einsatz von Nah-Infrarot-Spektroskopie (NIR).

Ziel dieser Arbeit ist daher die Implementierung eines NIR-Spektrometers in die bestehende Compoundierlinie am Institut für Kunststoffverarbeitung.

Es sollen unterschiedliche Compounds hergestellt und in-line mittels NIR sowie on-line mittels Rheotensmessungen charakterisiert werden. Durch Korrelation der NIR und der Rheotensdaten soll ein chemometrisches Modell erstellt werden, mit dem zukünftige Compounds beurteilt werden können.

**Beginn:** März 2008

em.O.Univ.-Prof. Dr.-Ing. G. R. Langecker

Univ.-Prof. Dr. Clemens Holzer

**IKV - Institut für Kunststoffverarbeitung**

**Vorstand: Univ.-Prof. Dr. Clemens Holzer**

Franz-Josef-Straße 18, A-8700 Leoben, Tel.: +43 3842 402-3501, Fax-DW: 3502

ikv@unileoben.ac.at, <http://ikv.unileoben.ac.at>



## Kurzfassung

Der Einsatz von nanogefüllten Polymeren in der Kunststofftechnik hat sich in den letzten Jahren rasant entwickelt. Dabei ist es immer wesentlich, eine homogene Verteilung des Nanofüllstoffs (im Speziellen Schichtsilikate) zu erreichen und die Homogenität der Nanopartikel zu überwachen. Am effizientesten ist eine Charakterisierung bereits während der Herstellung wodurch eine gleichbleibende Qualität sichergestellt werden kann. Daher war das Ziel dieser Arbeit, eine in-line Nahinfrarot (NIR) Anlage an einem gleichlaufenden Doppelschneckenextruder zu installieren, um die Verteilung der Nanopartikel zu charakterisieren.

Zusätzlich wurden in dieser Arbeit die theoretischen Hintergründe der Nahinfrarottechnologie inklusive Funktionsweise der Chemometrik, Aufbereitung der Spektraldaten, sowie der jetzige Stand der Technik und die vielseitigen Einsatzmöglichkeiten und Leistungsstärke eines NIR-Spektrometers erläutert.

Es wurde das Polypropylen HC600TF der Firma Borealis mit dem Organoclay Nanofil 5 der Firma Südchemie in einem TSK 30/40D Doppelschnecken-Compounder der Firma Theysohn, mit Schmelzepumpe bei zwei unterschiedlichen Extrudergeometrien verarbeitet. Zur on-line Messung der Abzugskraft wurde ein Dehnungstester Rheotens 71.97 der Firma Göttfert Werkstoff-Prüfmaschinen verwendet. Die NIR Messungen und die Rheotensuntersuchungen wurden simultan während der Herstellung des Nanocomposites kurz vor Düsenende gemessen. Die ermittelten Abzugskraftwerte dienten als Referenzwerte für die Erstellung der chemometrischen Modelle. Durch die Indikatoren  $R^2$  (Bestimmtheitsmaß) und RMSECV (Root Mean Square Error of Crossvalidation) wurden die erstellten Modelle beurteilt. Es ergaben sich Modelle mit  $R^2 = 94,6\%$  bzw.  $97,5\%$  bei einem RMSECV von 2,64 mN bzw. 1,98 mN. Außerdem wurde ein geometrieunabhängiges Modell erstellt, welches mit  $R^2 = 95,6\%$  bei einem RMSECV von 2,22 mN ebenfalls hervorragend korrelierte.

Mit dieser Arbeit wurde eindeutig demonstriert, dass die Nahinfrarottechnologie zur in-line Charakterisierung hervorragend geeignet ist. Die Ergebnisse zeigen, dass es durch Installation eines NIR Spektroskops an einem nanocompositeverarbeitenden Compounders möglich ist, den Misch- und Extrusionsvorgang in Hinblick auf erhöhte und gleichbleibende Qualität der Nanocomposites zu optimieren. Dies wird vor allem auch die Forschung in diesem Bereich erheblich beschleunigen und im Hinblick auf neue Prozesstechnologien von erheblichem Vorteil sein.

## Summary

The use of nanofilled polymers in polymer science has developed rapidly over the last years. Thereby it is essential to reach a homogeneous dispersion of the nanoscale filler (especially layered silicates) and to observe the homogeneity of the nanoparticles. An in-line characterization during processing is most efficient to ensure a constant high quality. The goal of this diploma thesis is to implement an in-line near-infrared (NIR) system on a co-rotating twin-screw extruder, to characterize the nanoparticles.

In Addition the theoretical background of the NIR-technology including the functionality of chemometrics, spectral pretreatment, the state of technology and the versatile capabilities and capacity of a NIR-spectrometer are explained in this thesis.

The polypropylene HC600TF of Borealis Inc. and the organoclay Nanofil 5 of Südchemie Inc. were processed in a TSK 30/40D twin screw compounder (Theysohn Inc.) with a melt pump and two different extruder geometries. For the on-line measurement of the drawing force the rheotens equipment 71.97 of Göttfert Werkstoff-Prüfmaschinen Inc. was used. NIR- and rheotens measurements were done simultaneously during the processing of the nanocomposites near the end of the die. The measured values of the drawing force were used as reference values for the generation of the chemometric models. The generated models were judged through the correlation parameters  $R^2$  (coefficient of determination) and RMSECV (Root Mean Square Error of Crossvalidation). The calculated models had a coefficient of determination of 94.6% and 97.6% resp. with a RMSECV of 2.64 mN and 1.98 mN respectively. Furthermore a geometry-independent model was created which reached a superb correlation with  $R^2 = 95.6\%$  and a RMSECV of 2.22 mN.

This thesis demonstrates that the NIR-technology is perfectly suitable for in-line characterization. The results show that it is possible, through the installation of a NIR-spectroscope on a nanocomposite-processing compounder, to optimize the process of compounding in terms of increased and constant quality. This will accelerate research on this sector and would create a considerable advantage in regards of new processing technologies.

## **Danksagung**

Für das Zustandekommen und die Durchsicht dieser Arbeit sowie für die kritischen Anmerkungen bei der Korrektur möchte ich dem emeritierten Vorstand des Institutes für Kunststoffverarbeitung, em. O. Univ. Prof. Dr.-Ing. Günter R. Langecker, herzlich danken.

Für ihre Geduld, ihr Wohlwollen und ihre Unterstützung möchte ich den Betreuern dieser Arbeit, Dipl.-Ing. Stephan Laske und Dr. Milan Kračalik, die mir stets mit Rat und Tat zur Seite standen, meinen größten Dank aussprechen.

Außerdem möchte der Firma i-Red Infrarot Systeme GmbH, allen voran Dr. Wolfgang Märzinger sowie Dr. Michael Haberkorn für ihre Unterstützung und ihr herzliches Entgegenkommen danken.

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

Die vorliegende Diplomarbeit wurde an der Montanuniversität Leoben im Rahmen des Projektes PlaComp „Engineering Scale Compounding and In-line Characterisation of Thermoplastic Matrix Nanocomposites – Optimisation of Morphology and Structural Mechanical Properties“ gefördert durch die österreichische Nanoinitiative, durchgeführt.

Andreas Witschnigg

# Inhaltsverzeichnis

<b>1. EINLEITUNG UND ZIELSETZUNG</b> .....	<b>8</b>
<b>2. STAND DER TECHNIK</b> .....	<b>9</b>
<b>3. THEORETISCHE GRUNDLAGEN</b> .....	<b>15</b>
3.1.    NANOCOMPOSITES .....	15
3.2.    RHEOTENS MESSPRINZIP .....	17
3.3.    NAHINFRAROT MESSPRINZIP .....	19
3.3.1. <i>Nahinfraroteinsatz bei Nanocomposites</i> .....	21
3.4.    MULTIVARIATE DATENANALYSE - CHEMOMETRIK .....	23
3.4.1. <i>Partial Least Squares (PLS)</i> .....	24
3.4.2. <i>Principal Component Analysis (PCA) – Hauptkomponentenanalyse</i> .....	27
3.4.3. <i>Principal Component Regression (PCR) – Hauptkomponentenregression</i> .....	28
3.4.4. <i>Methoden zur Spektraldatenaufbereitung</i> .....	29
3.4.5. <i>Diagnosemethoden zur Bewertung der Güte des Modells</i> .....	31
<b>4. EXPERIMENTELLE UNTERSUCHUNGEN</b> .....	<b>34</b>
4.1.    VERSUCHSPLAN .....	34
4.2.    MATERIALIEN .....	35
4.3.    VERWENDETE GERÄTE UND MASCHINEN .....	35
4.3.1. <i>Extruder</i> .....	36
4.3.2. <i>FT-NIR Prozessspektrometersystem</i> .....	36
4.3.3. <i>Rheotensgerät</i> .....	36
4.3.4. <i>Masterbatchherstellung</i> .....	37
4.3.5. <i>Herstellung des fünfprozentigen Nanocomposites</i> .....	42
<b>5. MESSAUSWERTUNG UND INTERPRETATION DER ERGEBNISSE</b> .....	<b>48</b>
5.1.    GEOMETRIE 3.....	48
5.1.1. <i>Rheotensmessungen</i> .....	48
5.1.2. <i>NIR Messungen</i> .....	50
5.2.    GEOMETRIE 4.....	56
5.2.1. <i>Rheotensmessungen</i> .....	57
5.2.2. <i>NIR Messungen</i> .....	58
5.3.    GEMEINSAME NIR MODELLERSTELLUNG FÜR GEOMETRIEN 3 UND GEOMETRIE 4 .....	65
<b>6. ZUSAMMENFASSUNG UND ABSCHLIEßENDE BEMERKUNGEN</b> .....	<b>69</b>
<b>7. LITERATUR</b> .....	<b>70</b>

## 1. Einleitung und Zielsetzung

Der Einsatz von nanogefüllten Polymeren (so genannte Nanocomposites) in der Kunststofftechnik hat sich in den letzten Jahren rasant entwickelt. Grund dafür ist das große Potential, Materialeigenschaften mit einer geringen Menge an Füllstoff zu verbessern. Um allerdings eine optimale Wechselwirkung zwischen Polymermatrix und Nanofüllstoff (im Speziellen Schichtsilikate) zu erreichen, ist eine homogene Verteilung des Füllstoffes Grundvoraussetzung. Dies geschieht zumeist in einem Extruder bei hohen Temperaturen und Drücken. Die Schichtsilikate bilden aufgrund der unterschiedlichen physikalischen Bindungen zwischen hydrophilem Nanoclay, hydrophober Polymermatrix und Compatibilizer unterschiedliche Formen (interkalierte oder exfolierte Strukturen) eines 3D Netzwerkes aus. Daraus ergibt sich, dass die Verstärkungswirkung direkt von den herrschenden Strukturen abhängt.

Zur Bestimmung der Materialhomogenität werden vor allem mikroskopische (SEM, TEM), mechanische (Zugprüfung) und rheologische (Rheotensmessung) Messmethoden, sowie auch Streuungsmessungen (SAXS, WAXS) durchgeführt. Eine neue Methode ist die Nahinfrarotmessung (NIR). Sie basiert auf der Absorbierung von Licht, aufgrund der Anregung von molekularen Schwingungen und bewegt sich in einem Spektralbereich von 780 bis 2500 nm [1]. Die großen Vorteile der NIR Methode sind allerdings die Möglichkeit zur in-line Messung und die Verwendung von Quarzoptiken und Lichtfaserkabel.

Dadurch sollte eine schnellere Charakterisierung hinsichtlich der Verteilung des Nanoclays und damit der Verstärkungswirkung in der Polymermatrix möglich sein. So könnte man sehr viel schneller auf Unregelmäßigkeiten, die bei der Herstellung der Composites entstehen, reagieren und eine gleichmäßige Qualität sicherstellen.

Möglich wird dies durch charakteristische Absorption und Streuungseffekte, welche mittels chemometrischer Modelle und Referenzmethoden den einzelnen chemischen, mechanischen und physikalischen Eigenschaften zugeordnet werden können.

## 2. Stand der Technik

Die Nahinfrarotmessung (NIR) wurde bereits Ende der 40er Jahre entwickelt. Allerdings wurden bis in die 80er Jahre nur wenige Untersuchungen durchgeführt. Am Ende der 80er Jahre gab es eine rasante Entwicklung in diesem Bereich, was vor allem mit der steigenden Nutzung von PC-Auswertungssoftware, besserem Zubehör (wie Lichtfaserkabel oder stabileren Messsonden) und immer besseren chemometrischen Modellen, um die NIR Spektren mit physikalischen und chemischen Eigenschaften zu korrelieren, erklärt werden kann. In der Praxis hat sich die NIR Messmethode schon teilweise gegenüber konventionellen Infrarotmessungen durchgesetzt. Grund hierfür ist vor allem, dass man bei NIR Messungen Lichtfaserkabel und Quarzoptiken verwenden kann, die sich durch Robustheit und einfache Handhabung auszeichnen [2]. Ein weiterer positiver Aspekt ist die Tatsache, dass sich die Messsonden im Bereich Zuverlässigkeit sowie Druck- und Temperatureinsatzbereich deutlich verbessert haben. So sind Messsonden, die 450°C und 1000 bar aushalten, bereits Standard [3].

Als eine der ersten Industriezweige setzte die Pharmaindustrie die NIR Messmethode ein. In der Kunststofftechnik setzte sich diese Messmethode vor allem bei der Untersuchung der Polymerisation oder Copolymerisation, Kristallinität, Molekulargewicht, Anisotropie, intermolekulare Wechselwirkungen, Molmasse, Porosität, spezifische Oberfläche, Taktizität, Orientierung und anderen bei der Erstellung des Kunststoffes auftretenden chemischen Prozessen durch. Bei diesen Anwendungen wurde bereits ersichtlich, dass der schwierigste Schritt bei der Produktcharakterisierung mittels NIR die Erstellung der chemometrischen Modelle ist. Die Auswahl der geeignetsten Spektralbereiche und der richtigen Korrekturmethode stellen hierbei die größte Herausforderung dar [2].

Die NIR Messung kann auf drei verschiedene Arten durchgeführt werden: Entweder im Transmissionsmodus, im Reflexionsmodus oder in einer Mischung aus beiden, der „Transflexion“. Favorisiert wird allerdings in den meisten Fällen die Reflexionsmethode [2]. Für welche Methode man sich schließlich entscheidet, hängt aber vor allem von der jeweiligen Anwendung und dem zu untersuchenden Material ab. Problematisch ist jedoch, dass nur selten absolute Reflexion erreicht werden kann, da immer ein Teil der Strahlung durch Streueffekte „verloren“ geht. Dahingehend werden spezielle Linsen verwendet, um diese Verluste zu minimieren und eine höhere Reproduzierbarkeit zu erreichen [2].

Bei NIR Messungen entstehen im Gegensatz zu Messungen im mittleren Infrarotbereich (MID-IR) Absorptionsbanden durch nicht harmonische Schwingungen

einer chemischen Bindung, wodurch schwächere Obertöne der Bindungsschwingungen entstehen können. Außerdem können sich Kombinationen der Banden durch Addition und Subtraktion der einzelnen Energien ergeben. Die Intensität der Absorption bei einer NIR Messung ist im Vergleich zu MID-IR um den Faktor 5 bis 200 geringer [2].

Fischer [4] beschreibt Untersuchungen an naturfaserverstärkten sowie nanoverstärkten Kunststoffen, die in einem Doppelschneckenextruder mit Entgasungszone, bei einer Verarbeitungstemperatur von 180°C und einem maximalem Druck von 65 bar hergestellt wurden. Der Massedurchsatz lag bei 6 kg/h bei einer Schneckendrehzahl von 100 Umdrehungen pro Minute. Die NIR Messung wurde im Reflexionsmodus durchgeführt. Die NIR Messsonde war mit einem NIR Prozessspektrometer mittels zwei Glasfaserkabeln verbunden. Die Spektralweite der NIR Messung lag zwischen 900 nm und 1700 nm. Untersucht wurden Polypropylen (PP) verstärkt mit Holz und Bambus. Zur Kalibrierung wurden 15 verschiedene Mischungen verwendet und Spektren mittels WinSpec gemessen. Die Modellerstellung fand mit dem Programm Grams32 statt. Außerdem wurden unterschiedliche Kalibriermethoden verwendet und gegenübergestellt. Die Ergebnisse lagen bei 99% für das Bestimmtheitsmaß  $R^2$ . Die Vorhersage für den Gehalt an Naturfasern konnte auf 0,5% bis 1% genau vorhergesagt werden [4].

Auch bei der Untersuchung von Polyamid 12 mit dem Flammschutzmittel Melamincyanurat konnte mittels Nahinfrarotmessung eine ziemlich genaue Vorhersage des Melamincyanuratgehaltes getroffen werden. Außerdem wurden drei unterschiedliche Methoden zur Kalibrierung verwendet und diese gegenübergestellt, wobei sich allerdings kein wesentlicher Unterschied in der Genauigkeit ergab [5].

Ein weiterer Artikel beschäftigt sich mit der radikalischen Copolymerisation von Vinylacetat und Ethylen. Dabei wurde der Vinylacetatgehalt und das Molekulargewicht mittels NIR Messung im Transmissionsverfahren ermittelt. Zur Verarbeitung wurde ein Einschneckenextruder bei 190°C verwendet. Unter Verwendung des PLS (partial least squares) Algorithmus konnte der Vinylacetatgehalt auf 0,73% bis 1% genau vorhergesagt werden [6].

Ebenfalls mit dem Flammschutzmittel Melamincyanurat in einem Polyamid 12 beschäftigte sich Fischer [7]. Allerdings wurde hierbei zusätzlich die Zusammensetzung eines PE/PP Blends mittels Nahinfrarotmessung untersucht. Zur Kalibrierung wurde die PCA (principal component analysis) Methoden verwendet. Weitere ähnliche Methoden, sind zum Beispiel PCR (principal component regression) und PLS. Außerdem wird erwähnt, dass die Kalibrierung und Verifizierung sehr zeitaufwendig, allerdings auch von immenser Bedeutung ist. Durch Bestätigung der

Messdaten mit unabhängigen Daten wurde eine Langzeitstabilität der NIR-Messung garantiert. Das PA 12 wurde bei 220°C und einem Druck von 20 bar verarbeitet. Die Untersuchungen zeigten hohe Genauigkeiten bei den Vorhersagen. Es wurden insgesamt drei unterschiedliche Spektraldatenaufbereitungen (z.B. MSC (multiple scattering correction)) ausgewählt und anschließend mittels PLS kalibriert. Das Bestimmtheitsmaß  $R^2$  lag zwischen 99% und 99,7% bei einem Kreuzvalidierungsfehler von 0,06% bzw. 0,97%. Der Melamincyanuratgehalt konnte bis auf 0,1% genau, die Zusammensetzung des PE/PP Blends auf bis zu 1% genau vorhergesagt werden. Durchgeführt wurden die Messungen auf einem Doppelschneckenextruder [7].

Die Verteilung von Nanofüllstoffen in der Polymermatrix wurde ebenfalls mittels NIR bereits untersucht. Verwendet wurden ein PP und als Nanofüllstoffe kamen Nanofil 5 sowie Nanofil 757 zum Einsatz. Zur Mischung wurde ein Doppelschneckenextruder mit einer Durchsatzleistung von 5 kg/h bei einer Verarbeitungstemperatur von 190°C verwendet. Gemessen wurde im Transmissionsmodus in einem Wellenlängenbereich von 900 - 1700 nm. Die Ergebnisse dieser Messungen wurden der Partikelgröße gegenübergestellt und zeigten eine hervorragende Korrelierbarkeit [8].

Außerdem wurde die FT-IR Messmethode bei Nanocomposites dazu verwendet, um die Konformationsänderungen eines Nanocomposites, mit vorwiegend interkalierten Bereichen, beim Kristallisationsvorgang zu untersuchen. Da die einzelnen Phasen ( $\alpha, \beta, \gamma$ ) abhängig von der Menge des Nanofüllstoffs sind, und diese Phasen wiederum die Kristallisationseigenschaften bestimmen, ist es möglich, diese Veränderungen mittels FT-IR Messungen zu detektieren. Die Untersuchungen wurden an einem Polyvinylidenfluorid (PVDF), das mit den organischen schichtförmigen Füllstoffen Oktadecyltri-methylammonium bzw. Dioctadecyldi-methylammonium mit Hilfe eines Extruders bei 190°C, gefüllt wurde, durchgeführt. Das Polymer wurde danach zu Platten gepresst, welche für drei Minuten auf 200°C erhitzt wurden, um den Einfluss einer eventuellen thermischen Vorgeschichte zu minimieren. Danach wurde die Platte auf die Kristallisationstemperatur abgekühlt. Die FT-IR Spektren wurden während der Abkühlung zwischen 150°C und 110°C gemessen und mit einer Spektralaufösung von  $2 \text{ cm}^{-1}$  aufgezeichnet. Es wurden 32 Scans zu einem Spektrum gemittelt, wobei ein Scan innerhalb einer Sekunde aufgezeichnet wurde. Ausgewertet wurden die Spektraldaten mittels Grams/Al. Es konnte gezeigt werden, dass die Kristallformation von purem PVDF und gefülltem PVDF sehr ähnlich ist. Außerdem konnte gezeigt werden, dass die Aktivierungsenergie nahezu unabhängig von der Art des Füllstoffs ist und lediglich von der Ladungsdichte und den Kristallgitterparametern abhängt [9].

Zur Untersuchung der chemischen Modifikation eines EVA Copolymers wurde die NIR Messmethode ebenfalls erfolgreich eingesetzt. Das Copolymer wurde dabei in einem Doppelschneckenextruder hergestellt. Dabei hat sich herausgestellt, dass NIR Messungen bessere Ergebnisse in diesem Anwendungsfall liefern als MIR Untersuchungen. Allerdings wird auch hier darauf hingewiesen, dass die Spektrenanalyse bei NIR Spektren sich weit schwieriger gestaltet als dies bei vergleichbaren MIR Messungen der Fall ist. Die Schwierigkeit liegt vor allem in der Interpretation der komplexen Spektren, da es bei der chemischen Reaktion zu einer Überlappung der Banden kommt, und ein Intensitätswechsel nicht immer mit einer Konzentrationsänderung einer einzelnen Komponente verknüpfbar ist [10].

Untersucht wurden hier die unreaktierte Säure, die OH Gruppen sowie die ausgebildeten Estergruppen des Polymers. Gemessen wurde hier im Transmissionsmodus bei 35 MPa und 300°C. Es wurden 50 Messungen zu einem Spektrum zusammengeführt, wobei zirka ein Spektrum pro Minute erstellt wurde. Danach wurde 15 Minuten lang, startend bei der Säurezugabe, ein Spektrum pro Minute aufgezeichnet. Für die Kalibrierung wurde Grams32 verwendet. Der Wellenlängenbereich wurde aufgrund von Spektrenbeobachtung ausgewählt. Es wurden drei Proben zur Kalibrierung verwendet. Die Spektraldaten wurden mittels Spektrenvorbehandlung der vorhandenen Software aufbereitet, um die Grundlinienverschiebung und ähnliche Störungen zu korrigieren. Die Schwierigkeit lag vor allem darin, dass es keine Absolutbeziehung zwischen Konzentration und Spektralantwort gibt. Allerdings ist es möglich eine Korrelierung der relativen Änderung mit der Änderung der Spektren zu finden. Abschließen wurde noch eine Kreuzvalidierung durchgeführt, um die Qualität des erstellten Modells zu beurteilen. Zur Beurteilung der Qualität wurden drei Werte herangezogen. Das Bestimmtheitsmaß  $R^2$ , der vorausgesagte Fehler PRESS (predictive error sum of squares) und der mittlere quadratische Fehler der Kreuzvalidierung (SECV). Für die drei zu untersuchenden Gruppen ergab sich ein Bestimmtheitsmaß zwischen 97,47% und 89,34% bei einem sehr geringen Kreuzvalidierungsfehler. Die Untersuchung wurde mittels PLS Algorithmus erstellt. Im Allgemeinen konnten hier, obwohl sehr wenig Kalibrierungsproben zur Verfügung standen, mittels chemometrischer Modelle sehr gute Vorhersagen getroffen werden [10].

Eine weitere erfolgreiche Verwendung der NIR Messmethode stellt die Bestimmung und Messung der Dichte von LLDPE und des  $C_2$  Gehaltes in zwei unterschiedlichen Polymertypen dar. Es wurde ein Extruder, der bei einer Verarbeitungstemperatur von 230°C betrieben wurde, verwendet. Ziel war es, anhand der erstellten Modelle zu beurteilen, ob nach einer Maschinenwartung sämtliche Parameter richtig eingestellt

und die Produkte wieder dieselbe Qualität wie vor der Wartung hatten. Außerdem wurden verschiedene Aufbereitungsmethoden für die Spektraldaten getestet. Im Allgemeinen wurden, unter Verwendung von MSC (multiple scattering correction) und SNV (standard normal variate), leichte Verbesserungen erzielt. Es konnte gezeigt werden, dass vor und nach der Wartung der Peak in den Spektraldaten verschoben war, und es somit zu unterschiedlichen Ergebnissen gekommen ist. Dahingehend wurde eine zusätzliche Korrektur notwendig. Abschließend konnte bestimmt werden, dass additive und multiplikative Korrekturen im Allgemeinen für Wartungsaufgaben am besten geeignet sind, da sie sehr wenige Messwerte benötigen. Allerdings können solche Korrekturen Nichtlinearitäten durch Verunreinigungen nicht kompensieren [11].

Außerdem ist die Untersuchung der Dichte von, aus unterschiedlichen Herstellungsverfahren stammenden, Polyethylentypen mittels NIR Messmethode bekannt. Es wurden hierbei 128 Spektren pro Probe aufgezeichnet. Alle Spektren zeigten 5 peaks, die alle der  $\text{CH}_2$ -Bindung zugeordnet werden konnten. Aus diesen peaks wurde jener mit den besten Charakterisierungseigenschaften ausgewählt. Alle Spektren wurden mittels Grundlinienverschiebung korrigiert. Zur Bestimmung des  $\text{CH}_3$ -Gehaltes wurde ein PP vermessen und anhand der ermittelten Spektren jener Wellenlängenbereich ermittelt, welcher charakteristisch für die von der  $\text{CH}_3$ -Bindung stammenden Schwingungen ist. Danach wurde die Dichte ermittelt und mit den Spektraldaten korreliert. Die Modellerstellung wurde aus 14 Proben mittels PLS im Wellenlängenbereich von 1131 nm – 1334 nm (350 Datenpunkte) bewerkstelligt. Auch hier konnten sehr gute Vorhersagen anhand dieser Modelle getroffen werden [12].

Eine ähnliche Aufgabenstellung brachte die Charakterisierung eines HD PE/PP Blends. Die Vorhersage konnte, mittels PLS Algorithmus, hier auf zirka 0,3% genau getroffen werden. Auch in diesem Anwendungsfall wurden mittels FT-NIR bessere Ergebnisse erzielt als mit anderen Methoden, wie MIR oder Raman. Der Grund hierfür wird in der geringeren Druck und Temperaturabhängigkeit der NIR Messmethode gesehen [13].

Ein weiterer Untersuchungsbericht der sich mit der Herstellung und in-line Charakterisierung eines PVA Copolymers beschäftigt, wird in [14] gefunden. Im Mittelpunkt stand vor allem der VA-Gehalt in einem copolymerisierten PVA, das in einem Einschneckenextruder bei 200°C und einer Drehzahl von nur 15 Umdrehungen pro Minute verarbeitet wurde. Es wurden acht Scans zu einem Spektrum gemittelt. Zur Modellerstellung wurde abermals PLS verwendet, wobei die Spektraldaten mittels MSC korrigiert wurden. Dahingehend konnten Modelle mit

einem Bestimmtheitsmaß  $R^2$  von über 99% erzielt werden, bei einem gleichzeitigen Fehler von 0,17% bzw. 0,19% [14].

Auch zur Untersuchung der Größe von Nanopartikeln in der pharmazeutischen Industrie wurde die NIR Messmethode bereits verwendet. Es wurde die Änderung in der Partikelgröße bei einem Herstellungsprozess mit Hilfe von on-line NIR Spektroskopie bestimmt. Untersucht wurde eine Dispersion, bestehend aus einem Polymer als Trägersubstanz, einem ionischen Benetzungsmittel und den Nanopartikeln. Die Nahinfrarotspektren, welche im Reflexionsmodus gemessen wurden, wurden im Bereich zwischen 400 nm und 2500 nm aufgezeichnet, wobei 64 Einzelscans für eine Probe durchgeführt wurden. Im Zuge der Datenaufbereitung wurden „offset“ und „slope“ Effekte minimiert. Anschließend wurde mit Hilfe des PLS Algorithmus und Partikelgrößenwerten einer Referenzmethode ein Modell zur quantitativen Bestimmung der Partikelgröße erstellt. Aufgrund der hohen Anzahl an Wassereinschlüssen musste die Absorption bedingt durch das  $H_2O$  Molekül entsprechend berücksichtigt werden. Außerdem musste berücksichtigt werden, dass die Größe der Partikel gleich groß oder kleiner als die Wellenlängengrößenordnung ist, und dass dadurch Streueffekte zunehmen. Diese Streueffekte steigen mit sinkender Partikelgröße. Außerdem konnte beobachtet werden, dass die generellen „offset“ und „slope“ Effekte mit sinkender Partikelgröße zunehmen. Aufgrund dieser Tatsachen wurden zwei unterschiedliche Modelle erstellt. Eines für eine Partikelgröße von 233 – 633 nm (hier ergab sich ein RMSEC (root mean square error of calibration) von 36.8 nm) und eines für eine Partikelgröße von 209 – 233 nm (mit einem RMSEC von 1,56 nm). Die Temperatur wurde auf 5°C genau konstant gehalten, da sich ansonsten Veränderungen in den Spektren (Peakverschiebung, Intensitätsvariationen) ergeben hätten [15].

Die Untersuchung von Nanocomposites, in Hinblick auf mechanische Kennwerte, mit Hilfe von Spannungsdehnungskurven und unterschiedlichen Spektroskopien wurde bereits an PDMS (Polydimethylsiloxan), NR und SBR durchgeführt. Zur Füllung dieser Kunststoffe wurden unterschiedliche Füllstoffe, wie  $SiO_2$  oder  $TiO_2$  für PDMS, ein organisch-modifizierter Clay bestehend aus Schichtsilikat für den NR Kautschuk und Nanotubes für SBR verwendet und diese dann in Hinblick auf ihr Spannungsdehnungsverhalten untersucht. Die Informationen aus den Spektren wurden dazu verwendet, um die einzelnen Vorgänge wie Kristallisation oder Höhe des Exfolierungsgrad zu untermauern. Es wurde zum Beispiel ein Zusammenhang zwischen der Kristallisation von NR unter Dehnung und einer Verschiebung des NIR Spektrums bei einer Wellenzahl von  $837\text{ cm}^{-1}$  gefunden.

## 3. Theoretische Grundlagen

### 3.1. Nanocomposites

Unter Nanocomposites versteht man Polymere, die mit Partikeln gefüllt wurden, wobei mindestens eine Abmessung im Nanobereich liegt. Hinsichtlich der Form sind Nanocomposites sehr unterschiedlich. Man unterscheidet sphärische, flächenförmige oder faserförmige Partikel, wobei vor allem flächenförmige und faserförmige Partikel verwendet werden, da diese die höchsten verstärkenden Eigenschaften besitzen, da die Effizienz der Verstärkung vom Länge-zu-Dickeverhältnis (Aspect Ratio) abhängig ist [1].

Bei herkömmlichen Polymercomposites mit Partikeln im Mikrometerbereich basiert die Verstärkungswirkung, wie bei Nanocomposites, auf der Verstärkung der Polymermatrix. Hinzu kommt, dass herkömmliche Füllstoffe gute Verstärkungseigenschaften besitzen und im Allgemeinen verhältnismäßig billig sind. Im Gegensatz dazu sind Nanopartikel vergleichsweise teuer, allerdings ist das Verstärkungspotential wesentlich höher. Zusätzlich weisen Nanocomposites erhöhte Steifigkeit, sowie eine geringere Flüssigkeits- und Gasdurchlässigkeit bei schon relativ niedrig dosierter Partikelmenge auf. Dieser Vorteil beruht auf dem beweglichkeitseinschränkendem Effekt des geschichteten anorganischen Nanofüllstoffs auf die Polymerketten [1].

Am häufigsten werden Schichtsilikate verwendet, die ein Aspect Ratio von bis zu 1000 aufweisen. Von diesen Schichtsilikaten ist Montmorillonit das häufigste. Hierbei handelt es sich um ein Dreischichtsilikat mit zwei Tetraeder und einer Oktaederschicht. Zwischen den Schichten befinden sich  $\text{Na}^+$  oder  $\text{Ka}^+$  Ionen, die aufgrund ihrer Größe den Schichtabstand erhöhen und es somit der Polymerkette erleichtern zwischen diesen Schichten einzudringen. Um bessere Adhäsionskräfte zu erzielen wird durch eine Ionenaustauschreaktion zwischen dem  $\text{Na}^+$  Ion und vorzugsweise einem Ammoniumions, ein so genannter Organoclay hergestellt (siehe Abbildung 1).

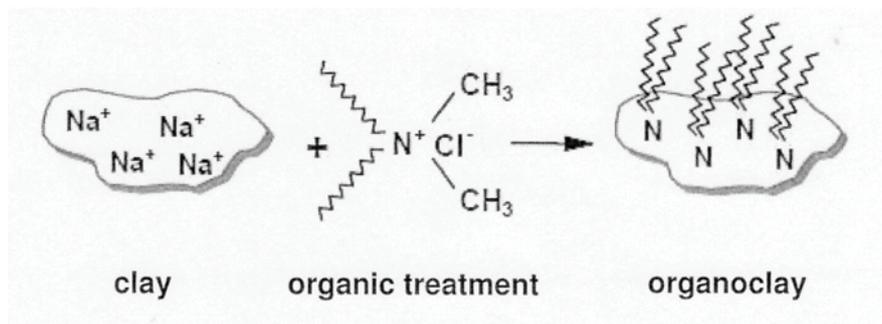


Abbildung 1: Ionenaustausch zur Herstellung von Organoclays [1]

Anhand der Verteilung der Nanocomposites unterscheidet man drei unterschiedliche Strukturen:

- Konventionelle Composites
- Interkalierte Nanocomposites
- Exfolierte Nanocomposites

Im ersten Fall sind die Partikel in der Polymermatrix verteilt und verhalten sich wie ein herkömmlicher Füllstoff. Bei interkalierten Composites werden die Polymerketten durch das Schichtsilikat teilweise durchbrochen. Exfolierte Strukturen zeichnen sich durch eine gleichförmige Verteilung der Silikatschichten im Polymer aus (siehe Abbildung 2).

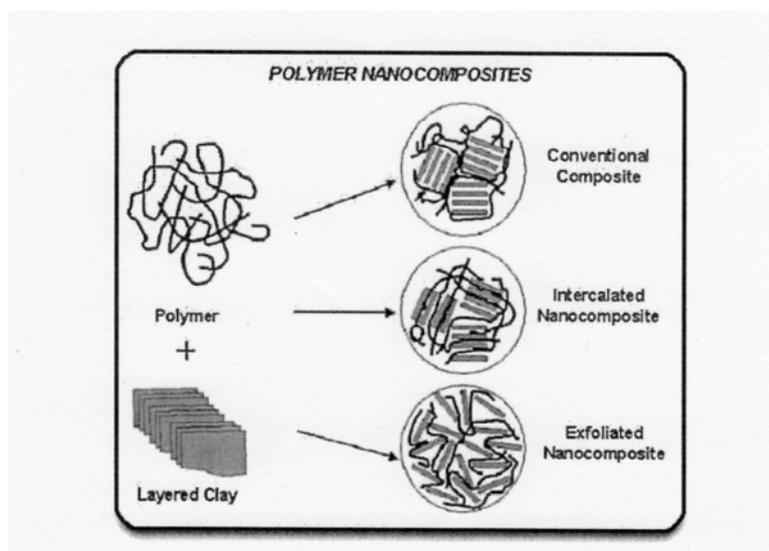


Abbildung 2: Schema der Compositesstrukturen [1]

Generell kann man sagen, je besser das Schichtsilikat verteilt ist, desto leichter ist es möglich, ein dreidimensionales physikalisches Netzwerk zwischen Polymerketten und den einzelnen Schichten des Silikates aufzubauen. Um dieses Netzwerk nachzuweisen, eignen sich Untersuchungen, wie zum Beispiel Rheotensmessungen. Es kann gezeigt werden, dass dieses Netzwerk dafür verantwortlich ist, dass Nanocomposites höhere mechanische Kennwerte aufweisen.

Obwohl Nanocomposites auf unterschiedliche Arten hergestellt werden können, hat sich vor allem das Compounding durchgesetzt, da der Prozess leicht zu beherrschen ist und der Produktionsvorgang eine hohe Effizienz aufgrund der geringen Herstellungsdauer aufweist. Außerdem können viele verschiedene Polymere als Matrix verwendet werden, wodurch viele unterschiedliche Composites relativ kostengünstig hergestellt werden können [1].

Das Prinzip beim Compounding besteht in der Delamination der Silikatschichten durch Scherkräfte, die durch die Rotation der Extruderschnecke eingebracht werden, und der thermodynamischen Wechselwirkung zwischen Polymerkette und Organoclay. Um diese thermodynamischen Wechselwirkungskräfte zu erhöhen, werden häufig Compatibilizer eingesetzt. Durch die hohen Scherkräfte können die Polymerketten zwischen die einzelnen Silikatschichten eindringen, wodurch eine bessere Verteilung erzielt wird. Allerdings können diese Scherkräfte nicht beliebig hoch sein, da es sonst zu einem thermischen Abbau des Polymers oder des organischen Teils des Organoclays kommen kann. Außerdem muss sichergestellt werden, dass die Verweilzeit genügend hoch ist, um eine gute Mischung der beiden Komponenten zu erzielen. Da diese zwei Aspekte gegeneinander wirken, ist es von Vorteil, eine Schmelzpumpe zu verwenden, da man mit ihr die Möglichkeit hat, große Scherkräfte bei hohen Verweilzeiten erzielen zu können [1].

### **3.2. Rheotens Messprinzip**

Der Vorteil der Rheotensmessung liegt vor allem im einfachen Aufbau und der einfachen Handhabung. Es müssen hierbei keine Probenkörper hergestellt werden, da es möglich ist, direkt am Extruder mittels Bypass einen Schmelzestrang zu erzeugen, der direkt für die Rheotensmessung verwendet werden kann (siehe Abbildung 3).

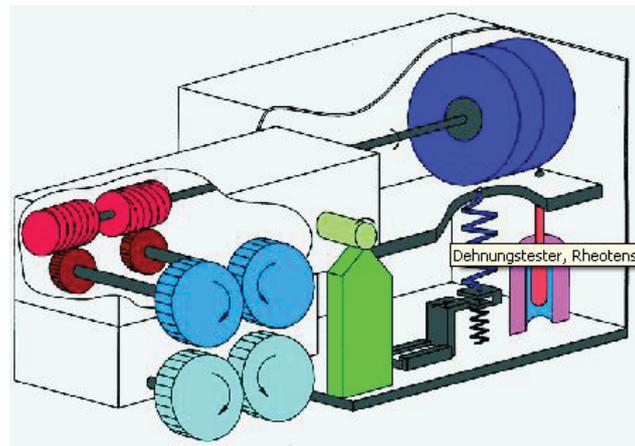


Abbildung 3: Prinzipskizze eines Rheotensgerätes [1]

Der Schmelzestrang wird zwischen zwei oder vier gegenläufig rotierende Räder durchgeführt. Diese Räder befinden sich auf einem Wägebalken, wodurch die durch Verstreckung des Kunststofffadens entstehende Kraft gemessen werden kann. Die Rotationsgeschwindigkeit der Räder wird linear erhöht, bis der Schmelzestrang abreißt. Die Abzugskraft, die bei einer gewissen Radgeschwindigkeit entsteht, kann als Referenzwert für die Schmelzesteifigkeit betrachtet werden. Für die Abzugsgeschwindigkeit gilt:

$$v_1 = \pi \cdot d_k \cdot n \quad (1)$$

Die Abzugskraft nimmt mit steigender Abzugsgeschwindigkeit zu, bis der Schmelzestrang abreißt. Mit steigender Temperatur steigt die Abzugsgeschwindigkeit, allerdings sinkt gleichzeitig die Dehnviskosität, weshalb die Abzugskraft mit steigender Temperatur sinkt.

Die unterschiedliche physikalische Verbindung im Netzwerk zwischen Polymerketten und Organoclay bewirkt eine unterschiedliche viskoelastische Antwort. Das ist der Grund, weshalb Rheotensmessung dazu verwendet werden, um Veränderungen in der Dehnviskosität zu messen. Die Nanopartikel wirken hierbei als Verschlaufungs-, oder Vernetzungsstellen und erhöhen somit die Dehnsteifigkeit [1].

### 3.3. Nahinfrarot Messprinzip

Die Nahinfrarotspektroskopie wird zu den nicht zerstörenden optischen Prüfmethode gezählt. Sie eignet sich, wie die „herkömmliche“ Infrarotspektroskopie, zur Bestimmung von einzelnen Bestandteilen einer Probe. Bei beiden Methoden wird die Absorption von Licht aufgrund von Anregung der Molekülschwingungen der zu untersuchenden Substanz gemessen. Der Unterschied zwischen beiden Messmethoden liegt vor allem im eingesetzten Wellenlängenbereich. Während man bei Infrarotmessungen von einem Wellenlängenbereich von 2500 bis 25000 nm (Wellenzahl:  $4000 - 400 \text{ cm}^{-1}$ ) spricht, liegt dieser Bereich bei Nahinfrarot Messungen bei 780 – 2500 nm (Wellenzahl:  $12800 - 4000 \text{ cm}^{-1}$ ). Aufgrund dieses Umstandes werden bei Infrarotmessungen vor allem die Grundschwingungen der einzelnen Moleküle untersucht, wobei bei Nahinfrarotmessungen hingegen die Obertöne und Kombinationen der Molekülschwingungen (im Speziellen CH, NH, OH, SH-Schwingungen) detektiert werden. Die NIR Absorbierung ist im Allgemeinen um das 100 – 1000 fache niedriger als jene bei einer IR Untersuchung. Als Lichtquellen werden häufig Wolframlampen verwendet. Als Monochromatoren dienen Gitter und Interferenzfilter.

Wie bereits in Kapitel 2 erwähnt wird, kann die NIR Messung auf drei verschiedene Arten erfolgen:

- Transmission
- Reflexion
- Transflexion

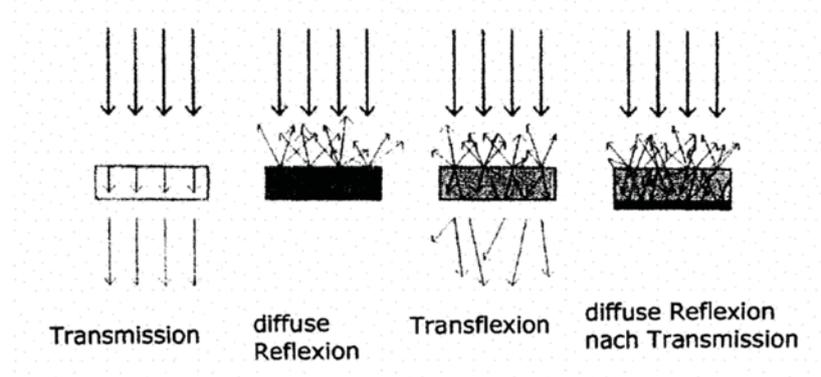


Abbildung 4: Darstellung der unterschiedlichen Messmethoden

Im Allgemeinen werden Transmissions- oder Transflexionsmessungen vor allem bei Flüssigkeiten, Reflexionsmessungen hingegen bei Feststoffanalysen eingesetzt.

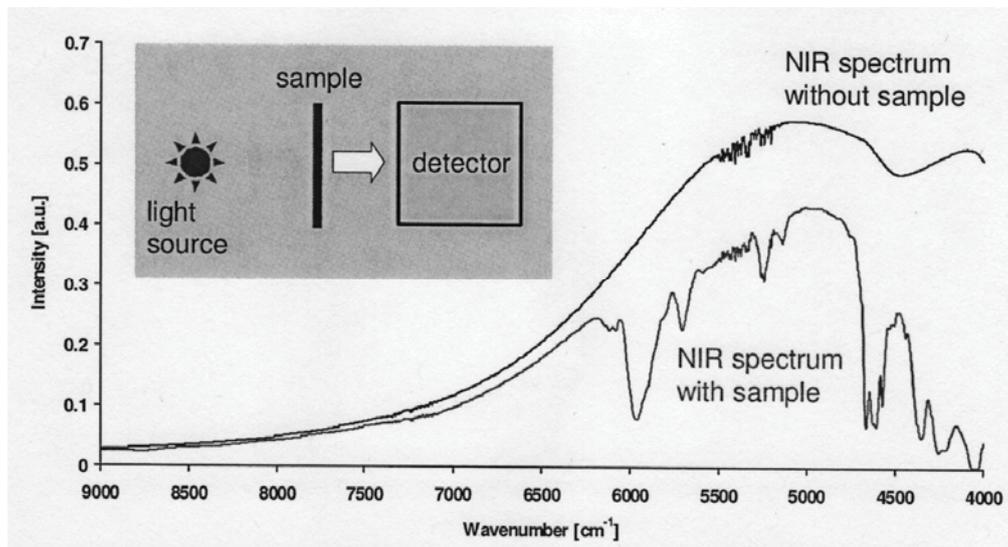


Abbildung 5: Schema eines NIR-Spektrums [1]

Abbildung 5 zeigt das Messprinzip einer typischen Nahinfrarotspektroskopie. Wie hier deutlich zu sehen ist, nimmt das NIR Spektrum den Probenkörper signifikant ab. Aufgrund der Zusammensetzung des Probenkörpers geschieht dies in unterschiedlicher Intensität bei unterschiedlichen Wellenlängen bzw. Wellenzahlen, wodurch es möglich wird, Proben aufgrund ihrer Spektren zu charakterisieren, da einzelne chemische Bindungen nur bei gewissen Frequenzen Energie absorbieren, und aufgrund der Intensität, in der sie dies tun, Rückschlüsse über die Anzahl dieser Bindungen gezogen werden können.

Um die Spektralcharakteristik des gesamten NIR Systems zu berücksichtigen, werden das Probenspektrum und das Referenzspektrum in ein Absorptionsspektrum umgerechnet. Man kann also vereinfachend sagen, dass mittels NIR Spektroskopie die chemische Zusammensetzung einer Probe bestimmt werden kann. Da aber viele mechanische Kennwerte von der chemischen Zusammensetzung eines Stoffes abhängig sind, ist es ebenfalls möglich, solche Werte mittels NIR Messungen zu untersuchen [1].

### 3.3.1. Nahinfraroteinsatz bei Nanocomposites

Im Allgemeinen liegen in einem Nanocomposite sowohl interkalierte als auch exfolierte Strukturen vor. Bei der Compoundierung werden beide Strukturen aufgrund physikalischer Bindungen zwischen hydrophilem Organoclay, hydrophober Polymermatrix und Compatibilizer gebildet. Die Anzahl und Art der Wechselwirkungen hängt vor allem von den Prozessbedingungen ab. Da sich unterschiedliche Partikelgrößen und Kristallinitätsbereiche aufgrund der unterschiedlichen Prozessparameter ergeben, und diese die Spektralform beeinflussen, kann dies mittels NIR Messung detektiert werden.

Dass NIR-Messungen auch mit Nanofüllstoffen funktionieren, wird in [1] und [8] gezeigt. Bei Nahinfrarotstrahlung lässt sich das Strahlenspektrum mit der Lichtstreuung, die durch die Nanopartikel erzeugt werden, in Verbindung setzen. Die Wellenlängenabhängigkeit dieser Lichtstreuung wurde bereits in der Kolloidwissenschaft verwendet, um die Partikelgröße der einzelnen Kolloide zu ermitteln [8].

Ein Beispiel zur Charakterisierung der Nanopartikel wird im Folgenden gezeigt.

Für die Intensität einer NIR Transmissionsmessung gilt nach dem Lambert-Beer'schen Gesetz [8]:

$$I_t = I_0(\lambda) \cdot e^{\{-\alpha_b(\lambda) - s \cdot (w_p \cdot \alpha_p(\lambda) + N \cdot C_{SC}(\lambda) + w_f \cdot \alpha_f(\lambda))\}} \quad (2)$$

Wobei  $I_0$  die Ausgangsintensität,  $\alpha_b$  die Hintergrundabsorption der Messsonde,  $\alpha_f$  der Absorptionskoeffizient des Füllstoffes,  $\alpha_p$  der Absorptionskoeffizient des Polymers,  $w_p$  bzw.  $w_f$  die Menge des Polymers bzw. des Füllstoffes,  $N$  die „Nummerndichte“ der Füllstoffpartikel,  $s$  die Schmelzedicke, sowie  $C_{SC}$  der durchschnittliche Streuungsquerschnitt der Partikel ist. Für das Transmissionspektrum  $T(\lambda)$  eines reinen Kunststoffes gilt daher:

$$T(\lambda) = e^{\{-s \cdot ((w_p - 1) \alpha_p(\lambda) + N \cdot C_{SC}(\lambda) + w_f \cdot \alpha_f(\lambda))\}} \quad (3)$$

Es kann von Vorteil sein, bei der Untersuchung von nanogefüllten Kunststoffen die Nahinfrarotspektren zu normieren [8]. Dies geschieht im Allgemeinen dadurch, dass das zu füllende Polymer ungefüllt untersucht wird, und sämtliche Spektren von gefüllten Proben durch dieses Spektrum des ungefüllten Kunststoffes dividiert werden. Dadurch kann man sicherstellen, dass nur die Änderung des Füllstoffgehaltes oder eine Änderung in der Verteilung des Füllstoffes detektiert werden. Dies ist vor allem bei der Untersuchung des Füllstoffgehaltes, sowie bei Messungen, die die Charakteristik der Partikelgröße untersuchen, sinnvoll.

Für dieses „normierte Spektrum“ gilt dann, wenn nur das Absorptionsspektrum und der zu untersuchende Spektralbereich berücksichtigt wird:

$$\frac{C_{sc}(\lambda)}{\langle C_{sc}(\lambda) \rangle} = \frac{\ln(T(\lambda))}{\int_{\lambda.min}^{\lambda.max} (T(\lambda)) d\lambda} \quad (4)$$

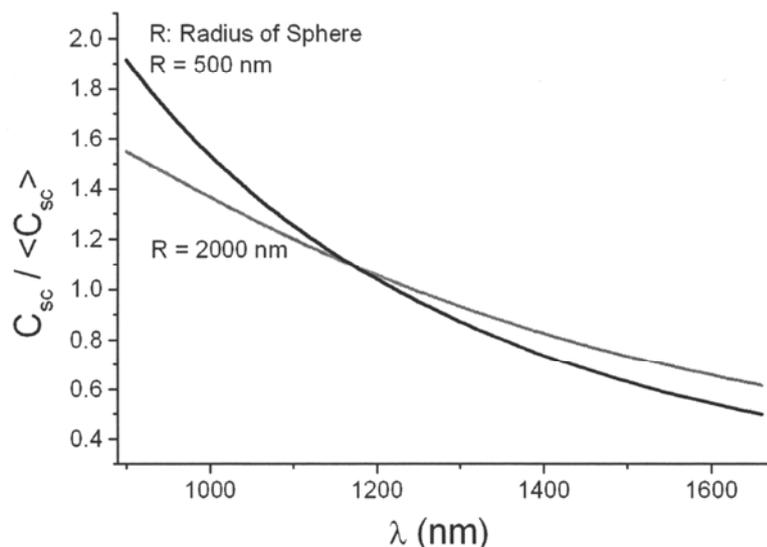


Abbildung 6: Normierte Spektren für zwei unterschiedliche kugelförmige Partikel in Abhängigkeit von der Wellenlänge [8]

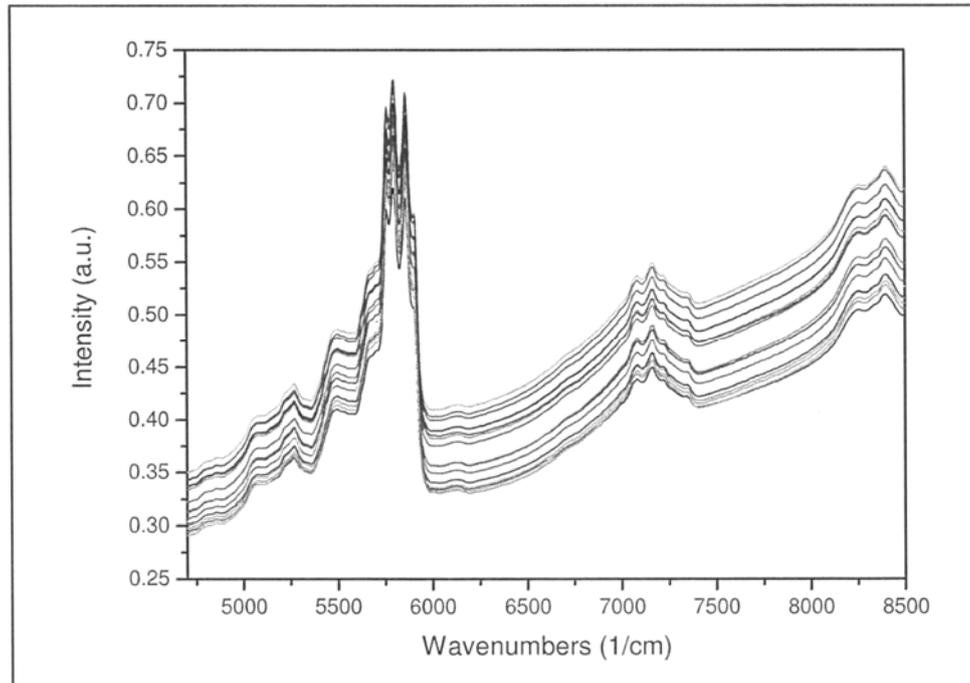


Abbildung 7: Typische NIR-Spektren bei der Untersuchung von nanogefüllten Kunststoffen [1]

### 3.4. Multivariate Datenanalyse - Chemometrik

Um eine geeignete Prozessüberwachung zu realisieren, ist es notwendig, aus den Spektraldaten Beziehungen über Zusammensetzung, Partikelgröße oder mechanische Kennwerte herzustellen. Da bei NIR Messungen einzelne Banden überlappen und es so zu kombinierten Schwingungen kommen kann, ist dieser Vorgang komplexer als bei „herkömmlichen“ IR Messungen. Zu diesem Zweck liefert die Statistik verschiedene Algorithmen, die die Beziehung zwischen Spektraldaten und mechanischer Kenngröße herstellen sollen. Die Schwierigkeit bei der Erstellung von chemometrischen Modellen liegt im Grunde genommen darin, den richtigen Algorithmus und die richtige Methode zur Spektraldatenaufbereitung auszuwählen. Am besten geschieht dies durch geeignetes Auswählen des Wellenlängenbereichs, worauf in Kapitel 5 anhand der Untersuchungen näher eingegangen werden soll. Außerdem werden Referenzuntersuchungen benötigt, die jene Werte liefern, mit denen die Spektraldaten korreliert werden sollen, damit die Untersuchung von vielen unterschiedlichen Eigenschaften möglich wird. Es ist natürlich von immenser Bedeutung, dass diese Referenzmethode möglichst genau ist, da ansonsten auch

die Genauigkeit des zu erstellenden Modells darunter leidet. Abschließend ist es notwendig, diese Methode zu validieren (siehe 3.4.5).

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

Die PLS Methode ist eine quantitative Spektralzerlegungsmethode, die sich aus der Principal Component Regression (PCR) entwickelt hat. Allerdings wird im Gegensatz zur PCR Methode die Spektralzerlegung unterschiedlich durchgeführt (siehe Kapitel 3.4.2 und 3.4.3). Bei der PCR Methode wird zuerst die Spektralmatrix in Eigenvektoren (im üblichen „Factors“ bezeichnet) und Eigenwerte (im Allgemeinen übliche Bezeichnung „Scores“) zerlegt und anschließend mit den Konzentrationen in Verbindung gesetzt. Bei der PLS Methode wird dieser Schritt nicht getrennt, das heißt die Konzentrationsinformation der Komponenten wird direkt bei der Zerlegung der Spektralmatrix verwendet. Dies hat zur Folge, dass Spektren mit höheren Konzentrationsinformationen höher gewichtet werden als solche mit niedriger Information. Die Idee dahinter ist, soviel Information wie möglich in die ersten berechneten Vektoren zu bekommen. Dahingehend können „Factors“ und „Scores“ die mit PLS ermittelt wurden nicht mit jenen aus einer PCR Analyse verglichen werden [17].

Vereinfacht kann man sagen, dass sich die PLS Methode den bereits herrschenden Zusammenhang zwischen Spektraldaten und Konzentration der Komponenten (auch „constituents“ genannt) zunutzen macht. Daraus ergeben sich zwei unterschiedliche Matrizenarten, eine sogenannte „Scorematrix“ (Eigenwertmatrix) und eine „Loadingmatrix“ (oder auch Eigenvektormatrix oder „Factormatrix“ genannt), jeweils eine für die Spektraldaten und eine für die Konzentration der Komponenten. Da die „Scorematrizen“ in Bezug zueinander gestellt werden, kann ein Kalibrierungsmodell gefunden werden [17].

Wie bereits erwähnt, geschieht bei der PLS Methode die Zerlegung der Spektraldaten und der Konzentrationsdaten gleichzeitig. Dieser Zusammenhang kann vereinfacht, wie in Abbildung 8 zuerkennen, dargestellt werden.

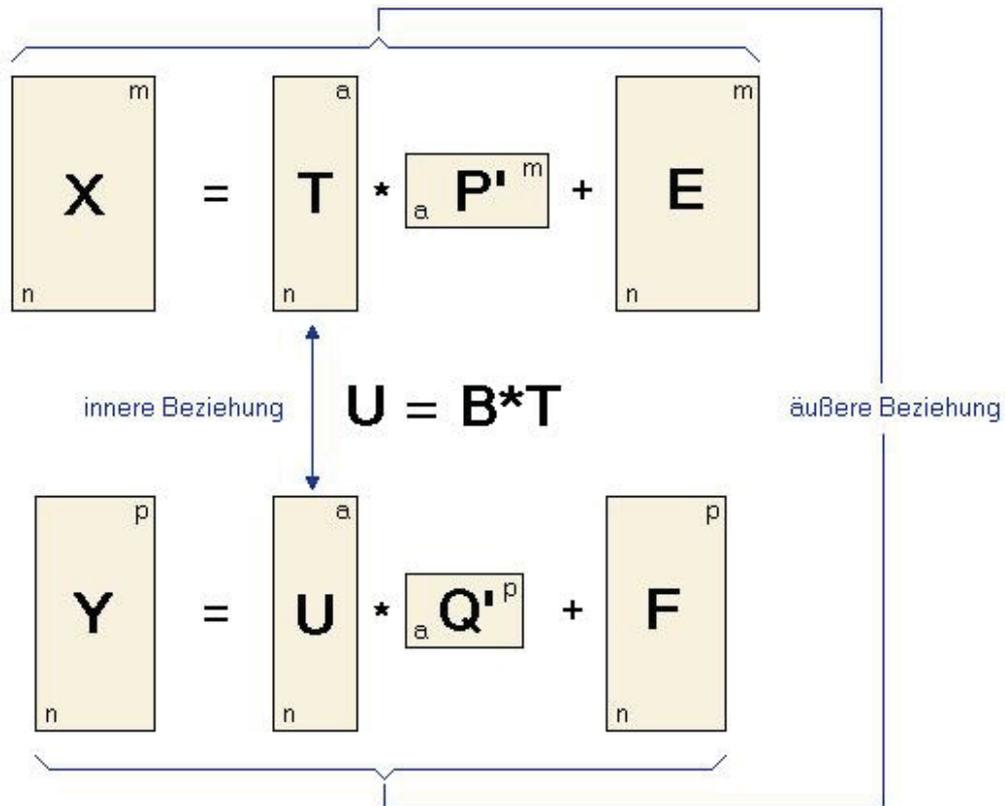


Abbildung 8: Schematische Darstellung des PLS Algorithmus [18]

Es bezeichnet hier die Matrix X die Hauptkomponenten der unabhängigen Variablen und Y die der abhängigen Variablen. Um an die Beziehungen zwischen den Hauptkomponenten zu kommen, wird die Matrix X in eine Matrix T („Scorematrix“) und eine Matrix P' („Loading“- oder „Factormatrix“) plus eine Fehlermatrix E zerlegt. Die Matrix Y wird wiederum in die Matrizen U und Q' sowie den Fehlerterm F zerlegt. Diese so entstandenen Gleichungen nennt man auch äußere Beziehung. Das Ziel der PLS Berechnung liegt jetzt darin, den Fehlerterm F aufgrund der Information der einzelnen Komponenten zu minimieren, und gleichzeitig eine Korrelation zwischen den Matrizen X und Y zu erhalten, indem die Matrizen U und T in Beziehung zu einander gesetzt werden. Für diese Gleichung, die man auch innere Beziehung nennt, gilt wie in Abbildung 8 zu sehen [18]:

$$U = B \cdot T \quad (5)$$

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

- Setzen eines Startwertes für die „Scorematrix“ der Komponenten.

$$U_i = C_1^T \quad (6)$$

- Berechnen des Spektralvektors  $W_i$

$$W_i = U_i^T \cdot X \quad (7)$$

- Normieren des Spektralvektors  $W_i$

$$W_i = \frac{W_i}{(W_i \cdot W_i^T)} \quad (8)$$

- Berechnen der „Scorematrix“ und setzen von  $Q'_i$

$$\begin{aligned} T &= X \cdot W_i \\ Q_i &= 1 \end{aligned} \quad (9)$$

- Berechnen des PLS Kreuzproduktes

$$V_i = \frac{T_i \cdot U_i}{(T_i \cdot T_i^T)} \quad (10)$$

- Berechnen des Eigenvektors  $P'_i$

$$P'_i = T_i \cdot X \quad (11)$$

- Normieren des Vektors  $P'_i$

$$P'_i = \frac{P'_i}{(T_i \cdot T_i^T)} \quad (12)$$

- Berechnung der gesamten Matrizen X und Y mit:

$$\begin{aligned} X &= X - T_i^T \cdot P'_i \\ Y &= Y - (T_i \cdot Q'_i) \cdot V_i \end{aligned} \quad (13)$$

Diese Schritte werden für jedes Spektrum mit den zugehörigen Komponenten durchgeführt. Wie bereits erwähnt, gelten diese Berechnungsschritte für eine PLS-1 Kalkulation. Da sich die PLS-1 Kalkulation von der PLS-2 Kalkulation für nur eine Komponente nicht unterscheidet, soll hier nicht näher darauf eingegangen werden.

### 3.4.2. Principal Component Analysis (PCA) – Hauptkomponentenanalyse

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

$$Ze = e\lambda \quad (14)$$

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

Für die Streumatrix gilt dann weiter:

$$Z = X^T X \quad (15)$$

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

$$Z = E \operatorname{diag}(\lambda_1, \dots, \lambda_p) E^T \quad (16)$$

Die Eigenvektoren der Kovarianzmatrix (der Mittelwert jeder Variablen wird vor der Multiplikation subtrahiert) bilden die Hauptkomponenten. Die korrespondierenden Eigenwerte geben an, welcher Informationsinhalt in den einzelnen Komponenten vorliegt [18].

PCA ist also ein Prozess, bei dem iterativ jede unabhängige Variation von den Spektren eliminiert wird und daraus dann eine Reihe von Eigenvektoren (principal components) erzeugt wird. Daraus ergibt sich, dass die Eigenvektoren die Änderungen in den einzelnen Spektren repräsentieren. Wenn nun die PCA Berechnung beendet ist, bestehen die Daten aus zwei Matrizen, den „Factors“ (Eigenvektoren) und den „Scores“ (Eigenwerte) [17].

Außerdem werden vor sämtlichen PCA Berechnungen die Spektren zentriert (mean centered). Dies geschieht indem man aus sämtlichen Spektren ein „Durchschnittsspektrum“ berechnet und dieses dann von den zu untersuchenden Spektren subtrahiert [17].

### 3.4.3. Principal Component Regression (PCR) – Hauptkomponentenregression

Die PCR Methode ist eine Erweiterung zur PCA Analyse. Im ersten Schritt werden die Hauptkomponenten berechnet. Jene Werte der Hauptkomponenten die als wichtig erachtet werden, werden als Basis für die multiple lineare Regression mit dem zu modellierenden Wert  $Y$  verwendet. Besonders wichtig ist, dass die verwendeten „Factors“ (Eigenvektoren) richtig ausgewählt werden. Dies kann vor allem durch eine Darstellung der „Scores“ (Eigenwerte) ermittelt werden [18].

Da die „Factors“ die Änderungen in den einzelnen Spektraldaten repräsentieren, kann die Information die in ihnen steckt dazu genutzt werden, um einen Regressionsausdruck aufzustellen. Dieser Ausdruck kann dann genutzt werden, um Vorhersagen über die zu untersuchende Komponente zu machen. Dies geschieht,

indem man eine Regressionsanalyse mit der Matrix der zu untersuchenden Komponente und der „Scorematrix“ durchführt [17].

Es gilt:

$$C = B \cdot S + E_C \quad (17)$$

Wobei C die „Scorematrix“ der zu untersuchenden Komponente, B die Matrix des Regressionskoeffizienten und S die „Scorematrix“ aus der PCA Methode darstellen. Für B gilt weiters [17]:

$$B = C \cdot S^T (S \cdot S^T)^{-1} \quad (18)$$

Der Name der PCR Methode ergibt sich aus den einzelnen Aspekten der PCA und ILS (Inverse Least Squares Regression) Methoden, die bei einer PCR Berechnung verwendet werden.

Man kann die „Scores“ als Funktion der Spektralabsorbierung wie folgt anschreiben:

$$S = A \cdot F^T \quad (19)$$

Da die Matrix F eine orthonormale Matrix ist gilt weiters:

$$C = B \cdot A \cdot F^T + E_C \quad (20)$$

Im Allgemeinen kann man sagen, dass ein berechnetes PCR Modell mehr „Factors“ (Eigenvektoren) aufweist als eigentlich nötig wären. Dies ist vor allem dadurch begründet, dass die Information, die in der zu untersuchenden Komponente liegt, bei der ursprünglichen Berechnung nicht berücksichtigt wird.

#### **3.4.4. Methoden zur Spektraldatenaufbereitung**

Aufgrund des Umstandes, dass während einer NIR Spektroskopie äußere Einflüsse auf die Messungen einwirken und so das Ergebnis verfälscht wird, gibt es eine Reihe von Methoden, diese parasitären Einflüsse abzuschwächen oder optimalerweise ganz zu entfernen. Diese Methoden (auch „Preprocessing“ genannt) werden vor der eigentlichen Erstellung des Modells auf den einzelnen Spektren angewandt, um ein besseres chemometrisches Modell erstellen zu können.

### Mean center (Zentrierung)

„Mean center“ bezeichnet eine Datenaufbereitungsmethode, bei der aus allen Spektren ein Durchschnittsspektrum berechnet wird, und dieses von jedem Spektrum abgezogen wird. Zusätzlich wird der durchschnittliche Wert der Konzentration berechnet und von der jeweiligen Komponente abgezogen. Dadurch kann sicher gestellt werden, dass der „offset“ von den Daten entfernt wird und die Daten zusätzlich besser skaliert werden, so dass die mathematischen Berechnungen besser durchgeführt werden können. Diese Methode sollte vor jeder PLS oder PCR Berechnung durchgeführt werden [17].

### Variance Scale (Varianzskalierung)

Diese Methode wird verwendet, wenn kleine Spektraländerungen gegenüber großen Spektraländerungen stärker betont werden sollen. Dies ist vor allem dann sinnvoll, wenn Banden von niedrigen Konzentrationen mit jenen von höherer Konzentration überlappen. Durchgeführt wird diese Methode, indem die Antwort bei jedem Spektraldatenpunkt durch die Standardabweichung der Antwort aller Spektren bei diesem Punkt dividiert wird [17].

### Grundlinienverschiebung

Hier werden vor allem zwei Fälle unterschieden. Auf der einen Seite ist es möglich, diese Korrektur manuell durchzuführen. Das heißt, man kann die Grundlinienverschiebung durch manuelles Setzen von Grenzen korrigieren [17].

Allerdings wird auch eine automatische Korrektur angeboten. Diese berechnet nach der Methode der kleinsten Quadrate eine Linie, die für die ausgewählte Spektralregion genau angepasst ist. Diese wird dann anschließend vom Spektrum abgezogen [17].

### Weglängenkorrektur

Diese Datenaufbereitungsmethode erlaubt es Weglängenabweichungen zu korrigieren. Dazu gibt es unterschiedliche Ansätze. Die erste Möglichkeit ist die Weglänge manuell zu korrigieren, dazu muss der Wert für die Weglängenkorrektur vom jeweiligen Benutzer manuell eingegeben werden. Dies ist vor allem dann sinnvoll, wenn die Weglänge schwankt, aber im Nachhinein oder vor der Messung genau bestimmt werden kann [17].

Eine weitere Möglichkeit ist die Wellenlängenkorrektur mittels multiplikativer Streuungskorrektur (MSC) durchzuführen. Diese Methode sollte vor allem dann angewandt werden, wenn eine Streuung durch diffusive Reflexion nicht ausgeschlossen werden kann. Jedes einzelne Spektrum wird normiert.

Ausgangspunkt für diese Normierung ist ein Durchschnittsspektrum das berechnet wird, um anschließend eine Regression zwischen Durchschnittsspektrum und jedem einzelnen zu untersuchendem Spektrum, um so die „offset“ und „slope“ Effekte zu verringern, durchzuführen. Diese Korrektur wird für jede ausgewählte Region individuell durchgeführt. Die Methode funktioniert normalerweise dann am Besten, wenn die Konzentration in den Proben eng beieinander liegt und die ausgewählten Spektralbereiche nicht zu eng sind [17].

Der Standard Normal Variate Transformation Algorithmus, oder auch SNV genannt, normiert jedes Spektrum anhand der Abweichung vom Durchschnittsspektrum. Diese Methode kann auch trendbezogen sein. Das heißt, es wird ein Polynom zweiter Ordnung erstellt, das dann vom Spektrum abgezogen wird [17].

Eine weitere Methode zur Korrektur der Weglänge ist die einfache Normierung. Mit ihr können einfache Nichtlinearitäten in den Spektren korrigiert werden. Wie die MSC Methode erzielt die Normierung dann die besten Ergebnisse, wenn die Konzentration in den Proben eng beieinander liegt [17].

Abschließend ist es noch möglich, eine Dickenkorrektur durchzuführen. Dies ist vor allem dann zielführend, wenn es nicht möglich ist, die Weglänge zu kontrollieren (wie zum Beispiel bei dünnen Folien). Normiert werden die Spektren bezogen auf die Höhe oder die Fläche der ausgewählten Banden [17].

Abgesehen von den bis jetzt erwähnten Methoden gibt es noch andere Algorithmen, wie zum Beispiel Savitzky-Golay Filter. Es ist allerdings auch möglich, eigene Algorithmen zu erstellen und in die Berechnung zu implementieren.

### **3.4.5. Diagnosemethoden zur Bewertung der Güte des Modells**

Wenn ein Modell aus einer begrenzten Anzahl von Daten erstellt wird, gibt es natürlich das Risiko, dass das Modell die zu untersuchende Beziehung nicht widerspiegelt, sondern durch zufällig auftretende Effekte erstellt wurde. Dies hängt vor allem von der Anzahl der durchgeführten Messungen und von der steigenden Anzahl der Variablen ab. Als Faustregel gilt hier, dass die Anzahl der Messungen mindestens dreimal so groß sein soll wie die Anzahl der Variablen [18].

Am häufigsten verwendet wird die sogenannte Kreuzvalidierung. Sie erlaubt die Bestimmung des Vorhersagefehlers. Das Prinzip, nach dem eine Kreuzvalidierung abläuft, ist immer dasselbe. Die Modelldaten werden in zwei sich ausschließende Mengen aufgeteilt. Häufig geschieht dies, indem man jeweils ein Spektrum weglässt und nur die übrigen berücksichtigt. Aus der größeren Datenmenge (Trainingsmenge) wird das Modell erstellt, wobei die kleinere Menge (Testmenge) dazu dient das

Modell zu bestätigen, indem man die errechneten Werte mit den tatsächlichen Werten vergleicht. Dieser Vorgang wird solange wiederholt, bis jedes Objekt der Datenmenge einmal für die Testmenge verwendet wurde (siehe Abbildung 9).

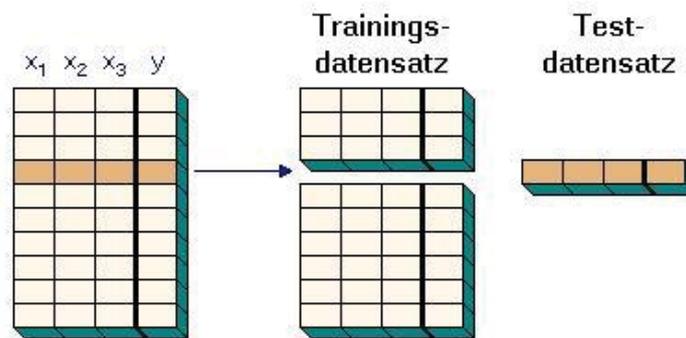


Abbildung 9: Prinzip einer Kreuzvalidierung [18]

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

Die PRESS setzt sich aus der Summation aller Vorhersagefehler während einer Kreuzvalidierung zusammen und ist ein Maß für die Güte des Modells. Je niedriger dieser Wert ist, desto besser ist das Vorhersagemodell. Außerdem wird PRESS auch dazu verwendet, die optimale Zahl an Variablen durch einen schrittweisen Variablenselektionsvorgang zu ermitteln. Das geeignetste Modell besteht aus möglichst wenig unabhängigen Variablen, und hat dabei den niedrigsten PRESS-Wert [18]. PRESS wird wie folgt berechnet:

$$\text{PRESS} = \sum_i \sum_j (C_p - C_a)^2 \quad (21)$$

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

Für den RMSECV gilt:

$$\text{RMSECV} = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (c_p - c_a)^2}{n}} \quad (22)$$

Hier steht  $i$  wiederum für den Index der Probenanzahl,  $c_p$  für den vorhergesagten Wert,  $c_a$  für den tatsächlichen Wert und  $n$  für die gesamte Anzahl der Proben.

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

$$R^2 = 1 - \frac{\sum_{i=1}^n (Y_i - \hat{Y})^2}{\sum_{i=1}^n (Y_i - \bar{Y}_i)^2} \quad (23)$$

Es bezeichnet  $\bar{Y}$  den Mittelwert aller Variablen,  $Y_i$  und  $\hat{Y}$  die geschätzten Regresswerte aus dem Regressionsmodell.

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

Die einfachste dieser Methoden stellt die Selbstvorhersage dar. Bei ihr wird das Modell mit Hilfe der angegebenen Spektren erstellt und anschließend mit denselben Spektren die Güte des Modells vorhergesagt. Das Problem dabei ist, dass alle Vektoren in den Spektren vorkommen, was zur Folge hat, dass die PRESS mit jedem zusätzlichen „Factor“ (Eigenvektoren) sinkt. Dahingehend entsteht der Eindruck, dass alle Vektoren wichtig sind und keiner einem Signalrauschen zugeordnet werden kann. Dies ist bei gemessenen Spektraldaten aber nie der Fall. Für eine Verwendung dieser Methode spricht lediglich die Geschwindigkeit, mit der eine solche Analyse durchgeführt werden kann, da sie in einem Schritt durchgeführt wird. Manchmal ist es möglich die Anzahl der „Factors“ (Eigenvektoren) zu bestimmen, indem man jenen Punkt der PRESS Kurve bestimmt, bei dem die Kurve abflacht. Allerdings ist dieser Punkt nur als Annäherung zu betrachten und bezeichnet keineswegs die optimale Anzahl [17].

Die Einflussvorhersage darf als Kompromiss zwischen einer Kreuzvalidierung und einer Selbstvorhersage gesehen werden. Es wird ähnlich wie bei einer Selbstvorhersage das Modell gebildet, mit dem Unterschied, dass der Einfluss der einzelnen Probe auf das gesamte Modell miteinbezogen wird. Im Allgemeinen werden Proben, die am unteren oder oberen Ende der Konzentration liegen, einen hohen Einfluss haben, während jene, die nahe am Durchschnittswert liegen, einen niedrigeren Einfluss haben werden. Wenn eine einzelne Probe einen auffallend unterschiedlicheren Einflusswert aufweist als der Rest des Modells, kann darauf geschlossen werden, dass das Spektrum extrem unterschiedlich ist und es somit nicht repräsentativ für das gesamte Modell ist. Bei dieser Methode wird das Modell

nur einmal berechnet, was die Geschwindigkeit gegenüber der Kreuzvalidierung entsprechend erhöht. Da der Einfluss nur auf die „Scores“ (Eigenwerte) wirkt, funktioniert die Einflussvorhersage nur mit PCR Modellen gut. Bei PLS Modellen hat diese Methode dieselben Probleme wie eine Selbstvorhersage [17].

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

## 4. Experimentelle Untersuchungen

An einem Doppelschneckenextruder wurde eine FT-NIR Anlage aufgebaut und in Betrieb genommen. Die durch das FT-NIR Prozessspektrometer erhaltenen Spektren wurden mittels Referenzmessungen der Abzugskraft am on-line Rheotensgerät korreliert. Dies wurde mit Hilfe eines Bypass-Adapters am Extruder realisiert.

Hierbei stellen die zeitintensiven Faktoren vor allem das Korrelieren mit den Rheotensmessungen und das Finden einer für die Versuchsreihe geeigneten Kalibriermethode dar. Die Modellerstellung wurde mittels Thermo Grams/AI durchgeführt. Wie in den Literaturstellen und den vorherigen Kapiteln ersichtlich, ist dieser Auswertungsschritt sehr zeitaufwendig, allerdings für die Genauigkeit der Vorhersage der Materialverbesserung von immenser Bedeutung.

### 4.1. Versuchsplan

Um an gute Messdaten zu gelangen, wurde folgende Vorgangsweise gewählt. Zuerst wurde am Doppelschneckenextruder für zwei unterschiedliche Schneckengeometrien ein PP Masterbatch mit 20 % Compatibilizer und 20% Schichtsilikat bei fünf unterschiedlichen Drehzahlen hergestellt. Nach der Herstellung von genügend Masterbatch für jede Drehzahl wurde dieses für mindestens zehn Stunden bei 80 °C getrocknet, um den weichmachenden Effekt von Feuchtigkeit ausschließen zu können, und zusätzlich die H<sub>2</sub>O Absorption in den NIR Spektren zu minimieren. Anschließend wurde das erstellte Masterbatch mit PP verdünnt, sodass in der hergestellten Mischung ein Schichtsilikatanteil von fünf Prozent erzielt werden konnte. Dies wurde für jede der zwei Geometrien bei allen fünf Drehzahlen durchgeführt. Während der Herstellung des fünfprozentigen Nanocomposites wurden die NIR-Messungen und jeweils sechs Rheotensmessungen, nach der Stabilisierung des Verarbeitungsprozesses, simultan durchgeführt. Zusätzlich wurden Druck und Temperatur mittels Thermoelementen und Druckaufnehmern gemessen und über

das Datenerfassungssystem Spider 8 der Firma HBM Hottinger Baldwin Messtechnik GmbH, aufgezeichnet. Die Verarbeitung über einen Masterbatch-Schritt hat den Vorteil, dass durch den zweistufigen Produktionsprozess die Verweilzeit nahezu verdoppelt wird, und somit die Mischwirkung steigt.

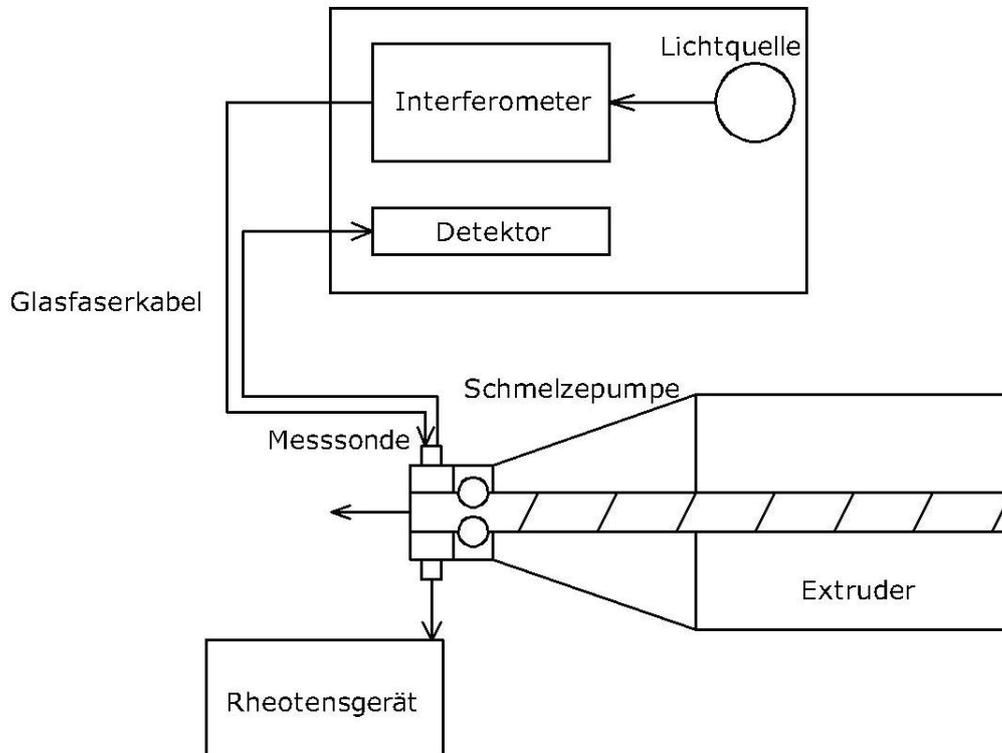


Abbildung 10: Schematische Darstellung des Versuchsaufbaus

## 4.2. Materialien

Für die Untersuchungen wurde das Polypropylen HC600TF der Firma Borealis verwendet, welches mit dem Organoclay Nanofil5, der Firma Süd Chemie gefüllt wurde. Außerdem wurde ein Compatibilizer (Scona TPPP 2112 FA der Firma Kometra) verwendet.

## 4.3. Verwendete Geräte und Maschinen

Zum Einsatz kamen ein Doppelschnecken-Compounder mit Schmelzepumpe und ein FT-NIR Prozessspektrometersystem. Außerdem wurde eine Düse mit Bypass Adapter verwendet, um einen Teil der Schmelze einem Dehnungstester Rheotens 71.97 zuzuführen und somit on-line rheologische Messungen durchzuführen, die für die Korrelierung des FT-NIR Prozessspektrometers benötigt wurden.

### 4.3.1. Extruder

Für den Compoundingprozess wurde ein gleichlaufender Doppelschneckenextruder TSK 30/40D der Firma Theysohn verwendet. Der Massedurchsatz wurde mit 10 kg/h bei Drehzahlen zwischen 100 und 300 Umdrehungen pro Minute eingestellt.

Die Schmelzepumpe wurde auf maximale Druckdifferenz (100 bar) eingestellt, da dadurch die höchste Verweilzeit und somit beste Verteilung der Nanopartikel erzielt werden konnte.

Die Dosierung wurde mittels drei gravimetrischer Dosierwaagen bewerkstelligt. Außerdem wurde ein Granulator verwendet, um ein gleichmäßiges Granulat zu erzielen, das für weitere Anwendungen verwendet werden kann.

Die Temperaturzonen wurden wie in Tabelle 1 ersichtlich gewählt.

*Tabelle 1: Ideales Temperaturprofil in den einzelnen Extruderzonen*

Abschnitt	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Temp. (°C)	Einzug	160	180	190	200	200	200	200	200	200

### 4.3.2. FT-NIR Prozessspektrometersystem

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

### 4.3.3. Rheotensgerät

Zur Bestimmung der Abzugskraft als Referenzwert für die Erstellung der chemometrischen Modelle kam ein Dehnungstester Rheotens 71.97 der Firma Göttfert Werkstoff-Prüfmaschinen zum Einsatz. Dieser ermöglicht die Messung der Dehnfähigkeit von Schmelzen unter konstanter Beschleunigung des Abzugstranges. Das Messgerät besteht aus vier gegenläufig angetriebenen Abzugsrädern, die sich auf einem Wägebalken befinden. (Siehe Kapitel 3.2)

#### 4.3.4. Masterbatchherstellung

Bei der Herstellung des sogenannten Masterbatches (20% Schichtsilikat) wurden für die einzelnen Drehzahlen die im Folgenden dargestellten Versuchseinstellungen gewählt. Daraus ergaben sich dann die jeweiligen Druck bzw. Temperaturprofile. Das Masterbatch wurde nach der Herstellung für die weitere Verarbeitung zum fünfprozentigen Nanocomposite getrocknet.

*Tabelle 2: Prozessdaten für die Masterbatchherstellung für Geometrie 3*

<b>Prozessdaten</b>					
Drehzahl (U/min)	100	150	200	250	300
Leistung des Extruders (kW)	2,3	3,1	3,8	4,4	5
Schmelzetemp. Schmelzepumpe (°C)	199	20	204	205	208
Drehzahl Schmelzepumpe (U/min)	6,4	6,1	6,1	6,1	5,8
Einlaufdruck Schmelzepumpe (bar)	138	137	135	133	132
Auslaufdruck Schmelzepumpe (bar)	45	42	38	39	36
Einlauftemp. Kühlwasser (°C)	10,1	10,1	10,2	10,1	10,1
Auslauftemp. Kühlwasser (°C)	10,5	10,4	10,5	10,4	10,5
Min. Verweilzeit Schmelze (s)	165	156	147	140	135

*Tabelle 3: Temperaturprofil für die Masterbatchherstellung für Geometrie 3*

Abschnitt	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Drehzahl 100 Temp. (°C)	Einzug	160	181	191	201	200	200	200	200	202
Drehzahl 150 Temp. (°C)	Einzug	160	181	191	201	202	204	200	200	213
Drehzahl 200 Temp. (°C)	Einzug	160	180	190	200	210	215	201	200	225
Drehzahl 250 Temp. (°C)	Einzug	160	180	189	200	224	231	213	208	239
Drehzahl 300 Temp. (°C)	Einzug	160	180	190	200	233	243	224	216	249

*Tabelle 4: Druckprofil für die Masterbatchherstellung für Geometrie 3*

Zone	1	2	3	4	5	6
Drehzahl 100 Druck (bar)	0,1	13,6	0,4	0,3	0,9	112,8
Drehzahl 150 Druck (bar)	0	7,7	0,3	0,2	1,3	99,9
Drehzahl 200 Druck (bar)	0,1	5,6	0,4	0,2	2,1	96
Drehzahl 250 Druck (bar)	0,3	4,9	0,4	0,1	4,6	95,8
Drehzahl 300 Druck (bar)	0,2	6,3	0,7	0,5	4,5	92,2

Wie in den obigen Tabellen ersichtlich, steigt die Temperatur mit der Drehzahl beträchtlich, vor allem in jenen Bereichen der Schnecken geometrien, in denen viele Knetblöcke installiert sind. Grund hierfür ist, wie bereits erwähnt, die Schererwärmung.

*Tabelle 5: Prozessdaten für die Masterbatchherstellung für Geometrie 4*

<b>Prozessdaten</b>					
Drehzahl (U/min)	100	150	200	250	300
Leistung des Extruders (kW)	1,8	2,4	3	3,5	4
Schmelzetemp. Schmelzepumpe (°C)	200	201	202	203	206
Drehzahl Schmelzepumpe (U/min)	6,6	6,3	6,1	6,1	5,8
Einlaufdruck Schmelzepumpe (bar)	137	136	135	134	133
Auslaufdruck Schmelzepumpe (bar)	47	44	42	41	40
Einlauftemp. Kühlwasser (°C)	9,1	9	9	9	9,1
Auslauftemp. Kühlwasser (°C)	9,4	9,3	9,4	9,3	9,4
Min. Verweilzeit Schmelze (s)	145	133	120	116	112

*Tabelle 6: Temperaturprofil für die Masterbatchherstellung für Geometrie 4*

Abschnitt	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Drehzahl 100 Temp. (°C)	Einzug	160	180	190	200	200	200	200	200	200
Drehzahl 150 Temp. (°C)	Einzug	160	180	190	200	200	200	200	200	200
Drehzahl 200 Temp. (°C)	Einzug	160	181	191	201	201	200	200	200	203
Drehzahl 250 Temp. (°C)	Einzug	160	181	190	201	201	200	200	200	206
Drehzahl 300 Temp. (°C)	Einzug	160	180	187	200	197	200	200	200	209

*Tabelle 7: Druckprofil für die Masterbatchherstellung für Geometrie 4*

Zone	1	2	3	4	5	6
Drehzahl 100 Druck (bar)	0,6	0,1	0	0,2	0,1	13,1
Drehzahl 150 Druck (bar)	0,3	0,1	0,1	0,2	0,1	4,2
Drehzahl 200 Druck (bar)	0,6	0	0	0,1	0	0
Drehzahl 250 Druck (bar)	0,3	0,1	0,1	0,2	0,1	0,2
Drehzahl 300 Druck (bar)	1,7	0	0	0,1	0,1	0,1

Wie in den obigen Tabellen ersichtlich, steigt die Temperatur, im Gegensatz zur Geometrie 3, mit der Drehzahl weit geringer. Grund hierfür ist die hohe Anzahl von Fördererelementen, die einerseits bewirken, dass die Scherung des Materials weit geringer ausfällt, und andererseits die Wärme axial besser abgeführt werden kann

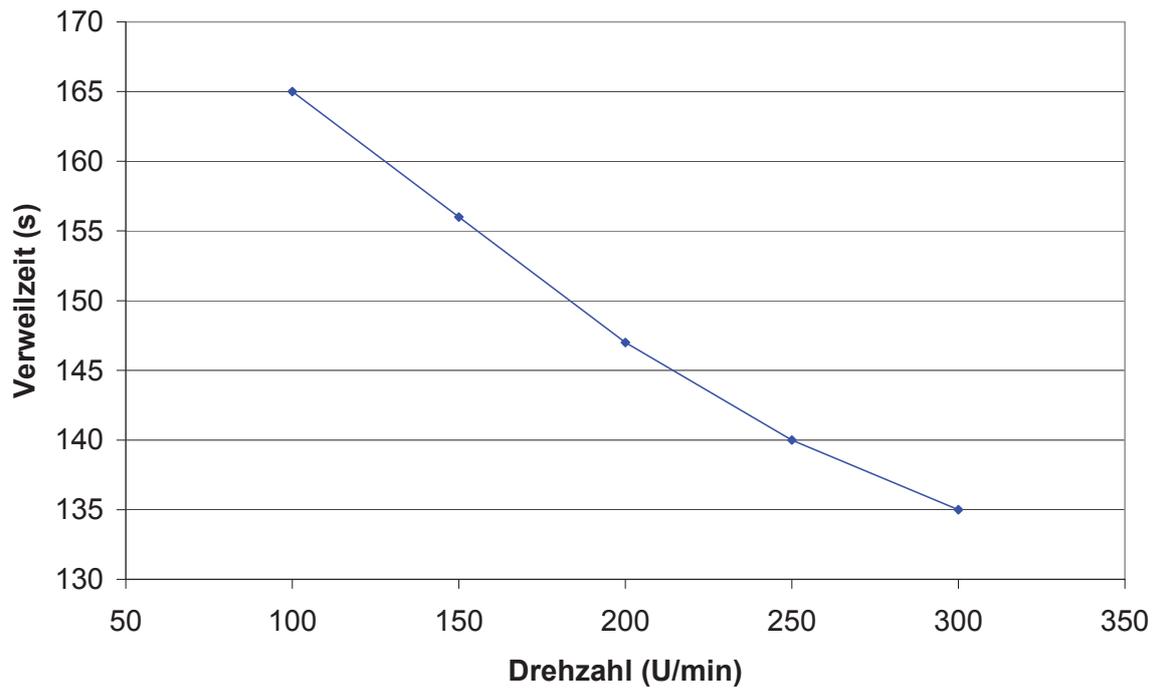


Abbildung 11: Verweilzeit in Abhängigkeit von der Drehzahl für das Masterbatch der Geometrie 3

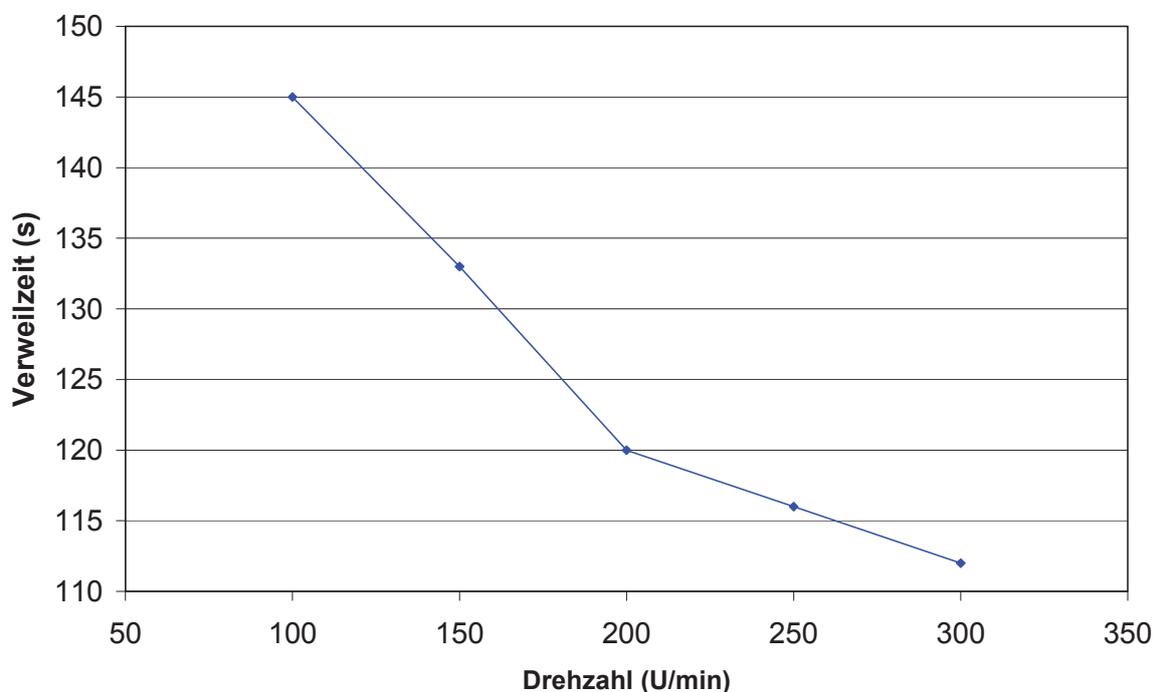


Abbildung 12: Verweilzeit in Abhängigkeit von der Drehzahl für das Masterbatch der Geometrie 4

Die Verweilzeit wurde mittels eingefärbtem Granulats durchgeführt. Nach Einbringung des Granulates in den Einzugstrichter wurde die Zeit gemessen, bis der erste Farbwechsel des Schmelzestrangs am Düsenaustritt zu erkennen war. Wie in zu sehen, nimmt die Verweilzeit mit steigender Drehzahl annähernd linear ab. Grund für die recht hohe Verweilzeit ist die Schmelzepumpe, die mit einem Differenzdruck von zirka 100 bar arbeitet.

Wie in Abbildung 12 zu sehen, nimmt die Verweilzeit mit steigender Drehzahl ab. Der Knick in der Verweilzeitkurve dürfte an Leckströmen liegen, die bei höheren Drehzahlen stärker ausfallen.

#### 4.3.5. Herstellung des fünfprozentigen Nanocomposites

Nach der vollständigen Trocknung des Masterbatches wurde ein fünfprozentiges Nanocompositegemisch in einem Mischer hergestellt und anschließend im Extruder verarbeitet. Wie bereits erwähnt, wurden während der Herstellung NIR Messungen und Rheotensmessungen zur Charakterisierung der Abzugskraft durchgeführt. Dabei wurden folgende Einstellungen gewählt.

Tabelle 8: Prozessdaten für die Nanocompositeherstellung für Geometrie 3

<b>Prozessdaten</b>					
Drehzahl (U/min)	100	150	200	250	300
Leistung des Extruders (kW)	2,4	3,2	3,8	4,5	5,1
Schmelzetemp. Schmelzepumpe (°C)	198	199	202	204	208
Drehzahl Schmelzepumpe (U/min)	7,1	6,7	6,7	6,9	6,5
Einlaufdruck Schmelzepumpe (bar)	133	133	133	133	133
Auslaufdruck Schmelzepumpe (bar)	43	41	39	38	36
Einlauftemp. Kühlwasser (°C)	9,3	9,1	9,3	9,2	9,4
Auslauftemp. Kühlwasser (°C)	9,4	9,3	9,4	9,4	9,6
Min. Verweilzeit Schmelze (s)	150	139	126	121	110

*Tabelle 9: Temperaturprofil für die Nanocompositeherstellung für Geometrie 3*

Abschnitt	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Drehzahl 100 Temp. (°C)	Einzug	160	180	190	200	200	200	200	200	200
Drehzahl 150 Temp. (°C)	Einzug	160	180	189	200	200	201	200	200	210
Drehzahl 200 Temp. (°C)	Einzug	160	180	190	200	205	210	199	200	220
Drehzahl 250 Temp. (°C)	Einzug	160	180	189	200	216	224	211	205	234
Drehzahl 300 Temp. (°C)	Einzug	160	180	190	200	226	238	223	217	255

*Tabelle 10: Druckprofil für die Nanocompositeherstellung für Geometrie 3*

Zone	1	2	3	4	5	6
Drehzahl 100 Druck (bar)	0,3	6,1	0	0,1	3,8	54,4
Drehzahl 150 Druck (bar)	0,3	3,9	0	0,4	3	89,7
Drehzahl 200 Druck (bar)	0,1	4,6	0,1	0,1	0,5	99
Drehzahl 250 Druck (bar)	0,3	8,6	0,1	0,1	3,0	82,1
Drehzahl 300 Druck (bar)	0,3	3,4	0,2	0,6	2,5	105,4

Auffallend ist, dass die Schererwärmung beim fünfprozentigen Nanocomposite noch ein wenig höher ausfällt als beim Masterbatch.

*Tabelle 11: Prozessdaten für die Nanocompositeherstellung für Geometrie 4*

<b>Prozessdaten</b>					
Drehzahl (U/min)	100	150	200	250	300
Leistung des Extruders (kW)	2,1	2,5	3,1	3,5	3,9
Schmelzetemp. Schmelzepumpe (°C)	199	201	203	205	206
Drehzahl Schmelzepumpe (U/min)	6,8	6,8	6,8	6,8	6,5
Einlaufdruck Schmelzepumpe (bar)	138	136	135	134	133
Auslaufdruck Schmelzepumpe (bar)	44	42	40	40	38
Einlaufftemp. Kühlwasser (°C)	9	8,7	8,7	8,6	9
Auslaufftemp. Kühlwasser (°C)	9,3	9,2	9,2	9,1	9,4
Min. Verweilzeit Schmelze (s)	128	116	107	96	90

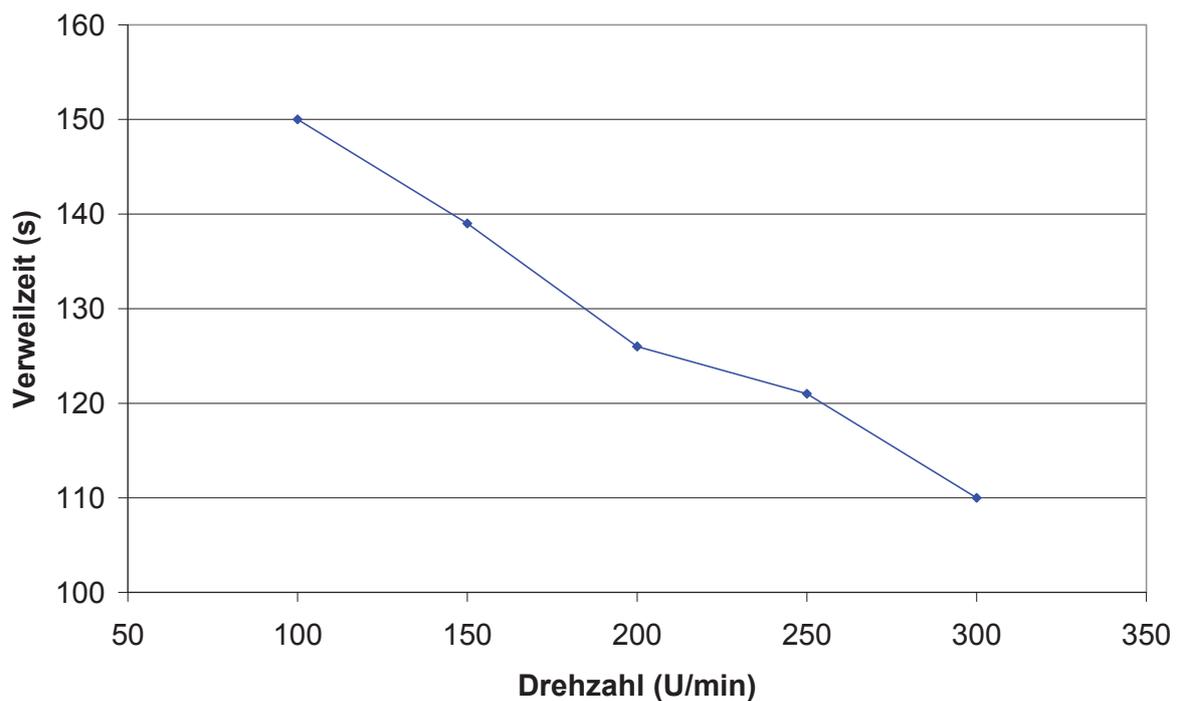
*Tabelle 12: Temperaturprofil für die Nanocompositeherstellung für Geometrie 4*

Abschnitt	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Drehzahl 100 Temp. (°C)	Einzug	160	181	190	200	200	200	200	200	200
Drehzahl 150 Temp. (°C)	Einzug	160	181	190	200	200	200	200	200	199
Drehzahl 200 Temp. (°C)	Einzug	160	180	189	200	200	200	200	200	200
Drehzahl 250 Temp. (°C)	Einzug	160	181	189	200	200	200	200	200	204
Drehzahl 300 Temp. (°C)	Einzug	160	180	191	200	200	200	200	200	209

*Tabelle 13: Druckprofil für die Nanocompositeherstellung für Geometrie 4*

Zone	1	2	3	4	5	6
Drehzahl 100 Druck (bar)	0,3	0	0	0	0	23,1
Drehzahl 150 Druck (bar)	2,5	0	0	0	0,1	6
Drehzahl 200 Druck (bar)	1,4	0	0	0	0	0,4
Drehzahl 250 Druck (bar)	2,8	0,1	0	0	0	0,1
Drehzahl 300 Druck (bar)	3,1	0	0	0,1	0,1	0

Es fällt auf, dass die Schererwärmung wie schon beim Masterbatch sehr gering ausfällt.



*Abbildung 13: Verweilzeit in Abhängigkeit von der Drehzahl für das Nanocomposite der Geometrie 3*

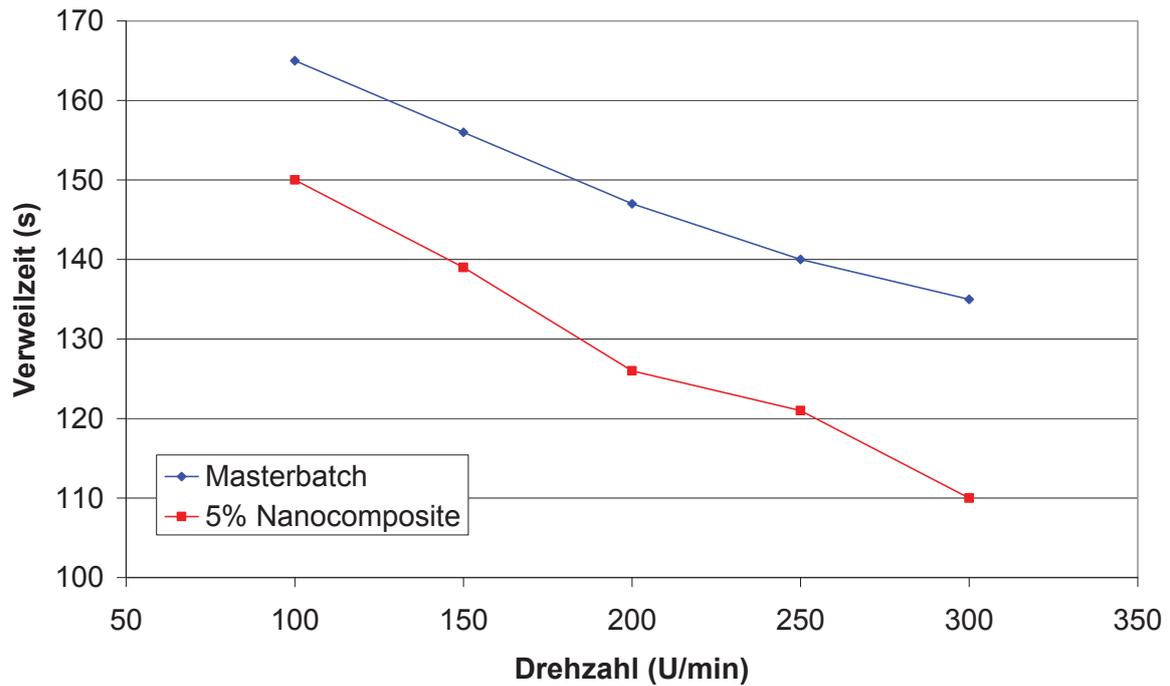


Abbildung 14: Vergleich der Verweilzeiten für Masterbatch und 5% Nanocomposite der Geometrie 3

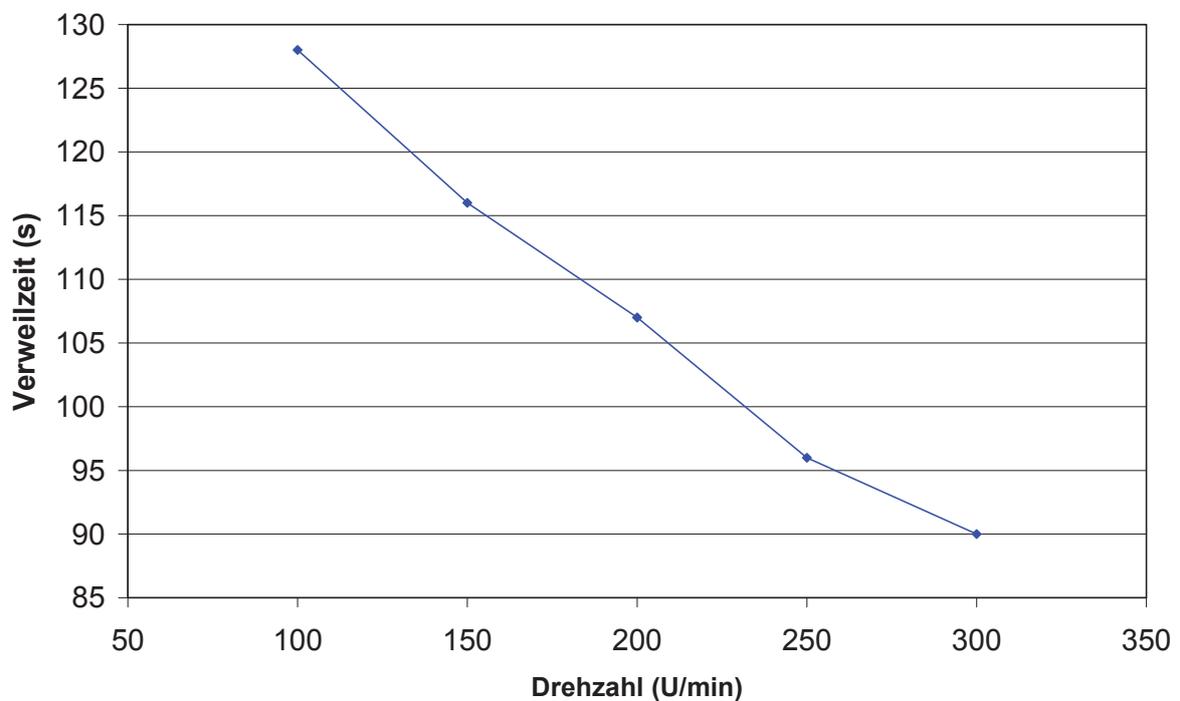


Abbildung 15: Verweilzeit in Abhängigkeit von der Drehzahl für das Nanocomposite der Geometrie 4

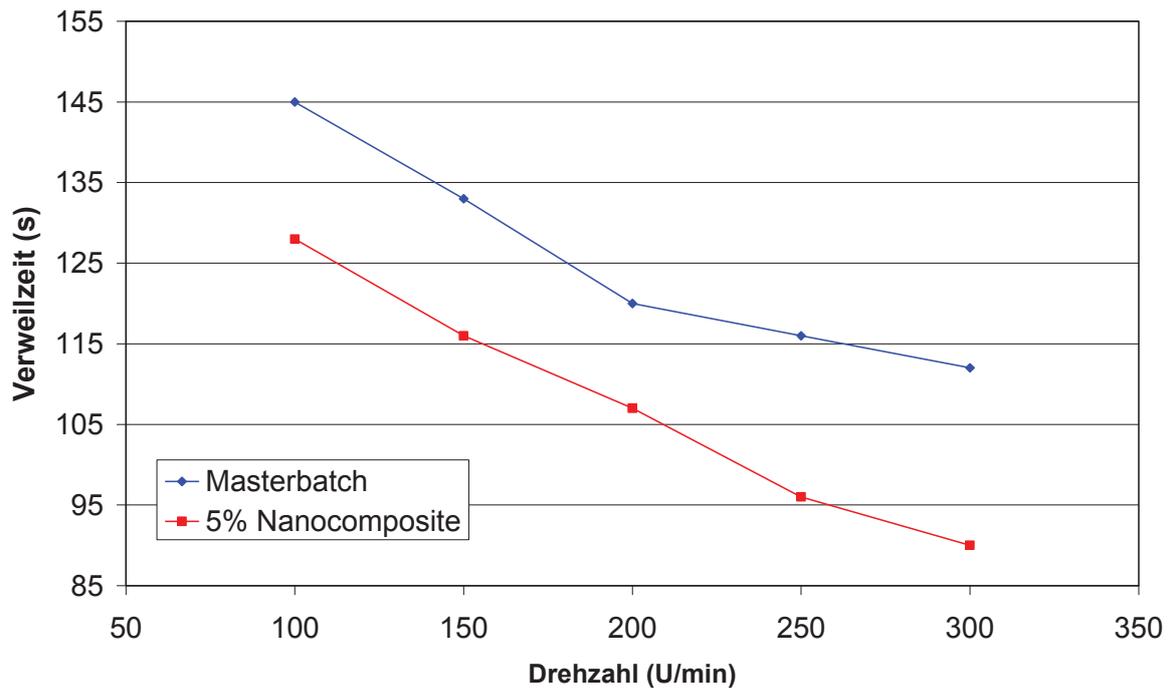


Abbildung 16: Vergleich der Verweilzeiten für Masterbatch und 5% Nanocomposite der Geometrie 4

Wie in Abbildung 14 und Abbildung 16 ersichtlich, sind die Verweilzeiten für das Nanocomposite linear, jedoch ein wenig niedriger als beim Masterbatch. Der Grund hierfür liegt im höheren Clayanteil des Masterbatches der die Viskosität der Schmelze erhöht. Einzelne Ungenauigkeiten und Abweichungen von der Linearität sind Produktionsschwankungen und Leckströmen zuzuschreiben.

## 5. Messauswertung und Interpretation der Ergebnisse

Es wurden insgesamt zwei Geometrien mit unterschiedlichem Aufbau verwendet. Zur besseren Prozessüberwachung wurden Druckaufnehmer und Thermoelemente installiert. Die einzelnen Werte werden bei den einzelnen Versuchseinstellungen dargestellt.

### 5.1. Geometrie 3

Geometrie 3 besteht aus drei Knetblockabschnitten und drei Förderabschnitten. Abbildung 17 zeigt den Aufbau einer Schnecke.

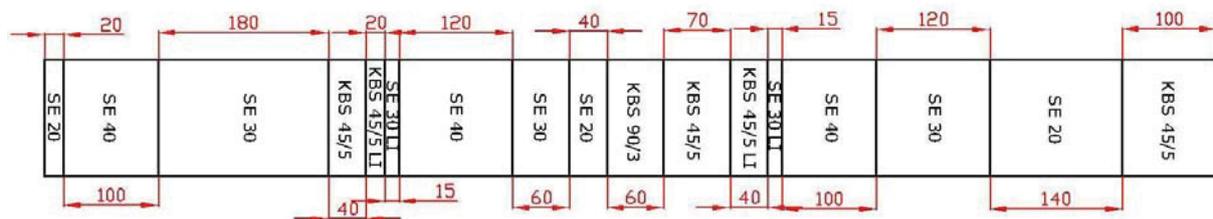


Abbildung 17: Aufbau einer Schnecke der Geometrie 3 (SE= Förderelement, KBS= Knetelemente)

#### 5.1.1. Rheotensmessungen

Die Rheotensmessungen wurden simultan mit den Nahinfrarotmessungen durchgeführt am fünfprozentigen Nanocomposite durchgeführt. Dabei wurde bei jeder Drehzahleinstellung sechsmal gemessen und der Mittelwert bei einer Abzugsgeschwindigkeit von 150 mm/min errechnet. Wenn der Wert einer einzelnen Kurve vom durchschnittlichen Wert allzu stark abwich, wurde dieser nicht berücksichtigt.

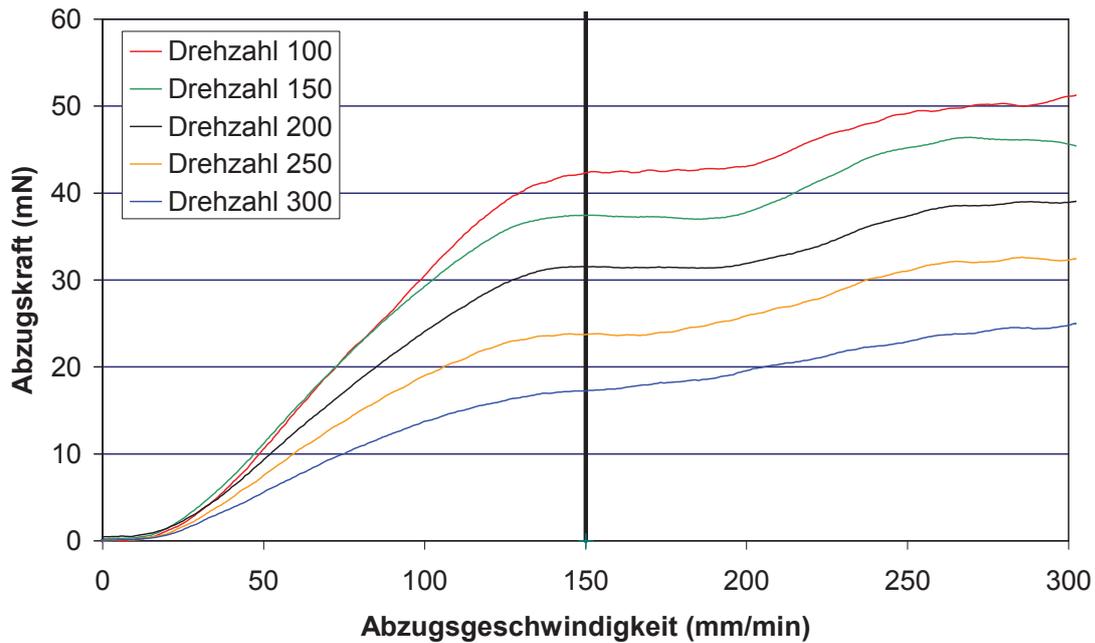


Abbildung 18: Abzugskraft in Abhängigkeit von der Abzugsgeschwindigkeit

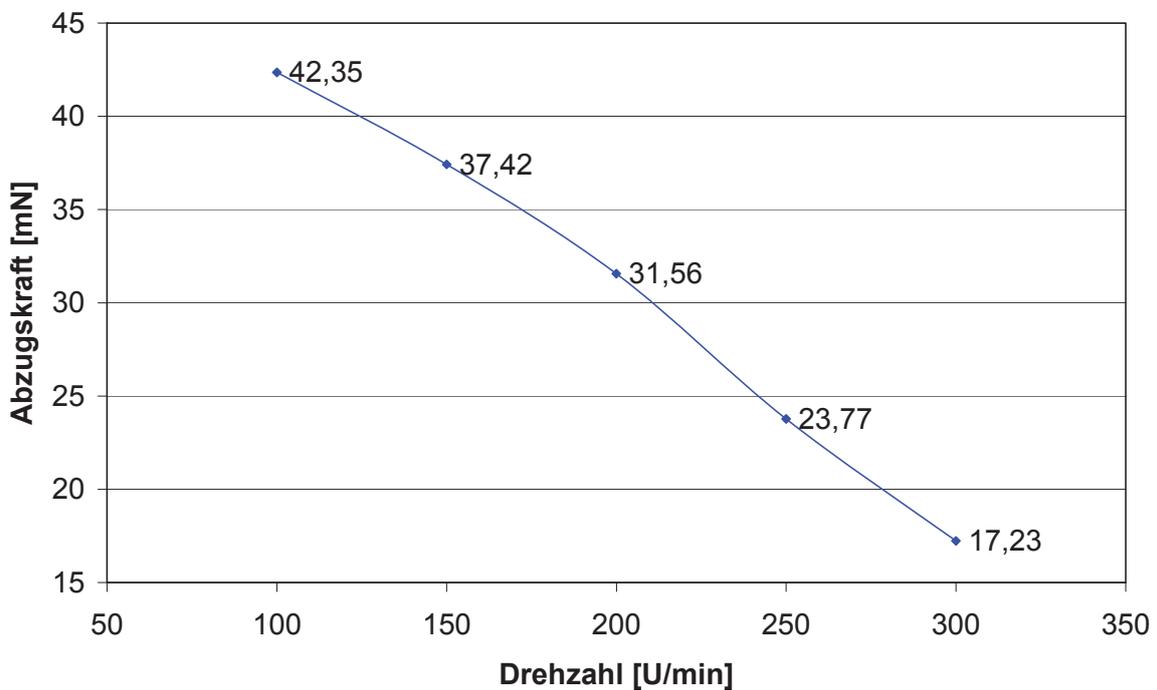


Abbildung 19: Darstellung der durchschnittlichen Abzugskraft bei einer Abzugsgeschwindigkeit von 150 mm/min in Abhängigkeit von der Schneckendrehzahl

Wie in Abbildung 19 zu sehen, sinkt die Abzugskraft mit steigender Drehzahl. Dies ist begründet in der unterschiedlichen Mischwirkung bei den einzelnen Drehzahlen. Je homogener die Nanopartikel ausgerichtet sind, desto höher liegt die Abzugskraft. Zusätzlicher Einfluss bei den Ergebnissen stellte die Temperatur dar, da bei erhöhter Temperatur, aufgrund der Schererwärmung, die Abzugskraft sinkt, sind die Abzugskraftwerte vor allem für die Drehzahlen 250 und 300 U/min noch zusätzlich etwas niedriger. Außerdem muss erwähnt werden, dass die ermittelten Werte für die Abzugskraft nicht mit jenen Werten einer Rheotensmessung an einem Kapillarrheometer verglichen werden dürfen, da dort zu meist weit höhere Drücke erzielt werden.

### 5.1.2. NIR Messungen

Für ein einzelnes Spektrum wurden 50 Scans gemittelt. Da pro Sekunde 10 Scans durchgeführt werden, wurde ein Spektrum in 5 Sekunden generiert. Die Spektren wurden während den Rheotensmessungen aufgezeichnet. Nach Fertigstellung der Rheotensmessungen wurde auch die Aufzeichnung der Spektren beendet. Um einen Drift der Messungen bei den Spektren zu vermeiden, wurde die Drehzahl nicht laufend erhöht, sondern, wie in Tabelle 14 ersichtlich, in willkürlicher Reihenfolge gemessen.

*Tabelle 14: Reihenfolge der Messungen für Geometrie 3 (gleiche Farben bedeuten am selben Tag gemessen)*

1	300
2	200
3	100
4	250
5	150

Im Folgenden soll nun die Vorgehensweise von den gemessenen Spektren zum chemometrischen Modell erläutert werden.

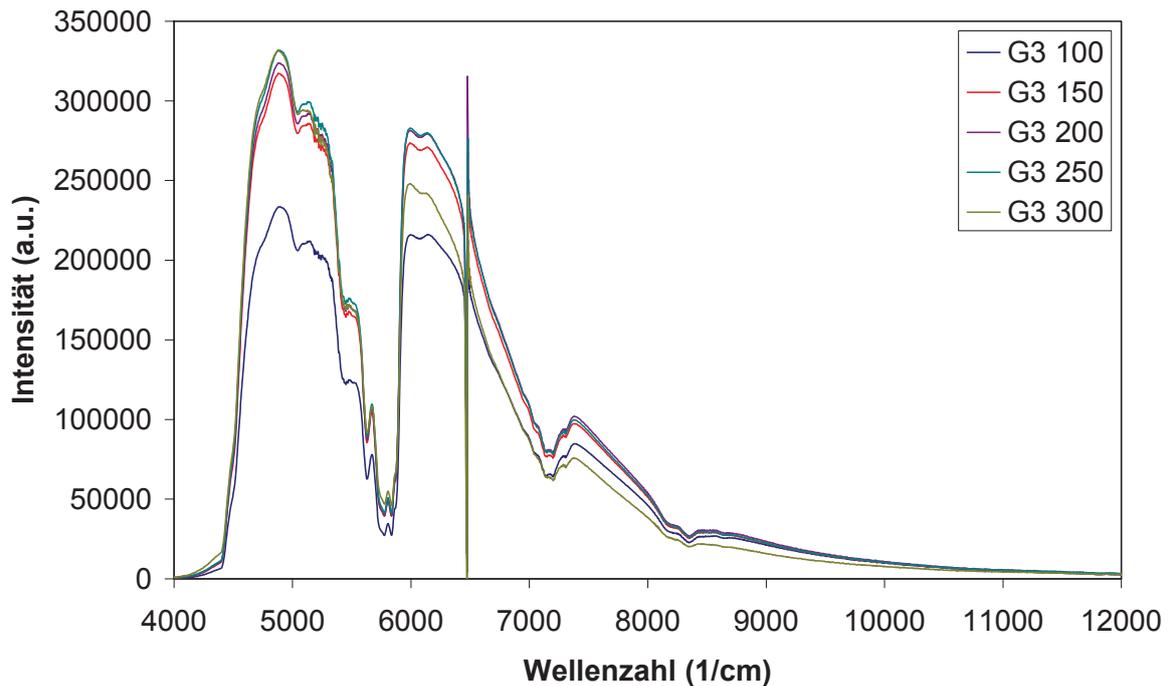


Abbildung 20: Gemessene unbehandelte Spektren für die Geometrie 3 (a.u.= arbitrary unit)

Wie in Abbildung 20 ersichtlich, weisen die Spektren vor allem „offset“ Effekte auf, das heißt, dass sie eine gewisse Grundlinienverschiebung haben. Grund für diese Verschiebungen sind vor allem Unterschiede in den Transparenz- und Lichtstreuungseigenschaften. Um beurteilen zu können, in welchen Bereichen der Unterschied der Spektren am höchsten ist, wurden Absorptionsspektren erstellt (Abbildung 21). Dies wurde dadurch bewerkstelligt, indem ein Spektrum der Drehzahl 100 des Nanocomposites als Hintergrund verwendet wird, und somit nur noch die Änderung bezüglich des Spektrums der Drehzahl 100 ersichtlich ist. Dieser Vorgang hat den Zweck, den Wellenzahlbereich für die eigentliche Berechnung geeignet einzuschränken.

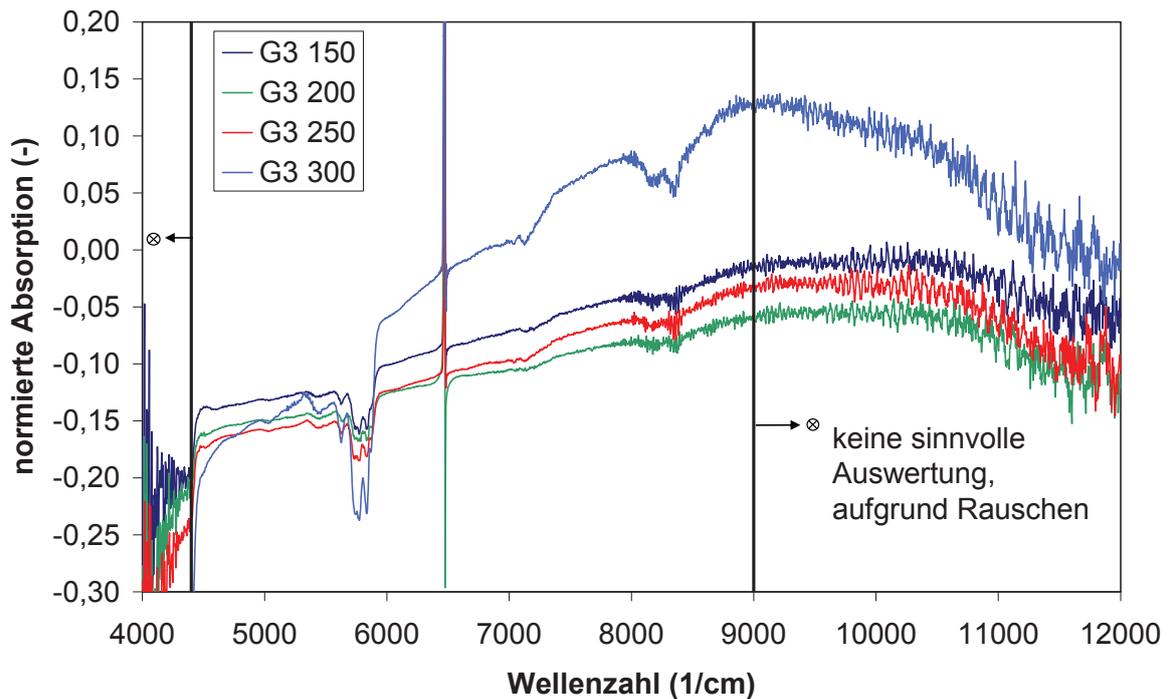


Abbildung 21: Absorptionsspektren bezogen auf ein Spektrum der Drehzahl 100

Wie in Abbildung 21 ersichtlich, ist ab der Wellenzahl 9000 und vor 4400  $\text{cm}^{-1}$  nur noch Signalrauschen detektierbar. Daher sollten diese Bereiche für das Modell ausgeschlossen werden. Außerdem sollte der Laserpeak des Kalibrierungslasers (bei einer Wellenzahl von 6500  $\text{cm}^{-1}$ ) aus der Berechnung ausgeschlossen werden. Es ist auch ersichtlich, dass die Absorptionskurve für die Drehzahl 300 weit höher ist als jene der anderen. Dies ist auch auf die recht hohe Schererwärmung zurückzuführen. Der Haupteffekt dafür ist die temperaturabhängige Änderung der Wechselwirkung zwischen den Molekülen. Je höher die Temperatur, desto öfter stoßen die Moleküle aneinander. Wenn sie nur wenig aneinanderstoßen, so sind die Eigenfrequenzen der Moleküle klarer definiert und wenig gestört. Wenn die Moleküle allerdings, durch erhöhte Temperatur, vermehrt aneinanderstoßen, so sind die Eigenfrequenzen nicht mehr so genau definiert. Da die Spektren aber mit den Referenzwerten aus der on-line Rheotensmessung korreliert werden und dort eine Erhöhung der Temperatur eine Erniedrigung der Abzugskraft mit sich bringt, kann dieser Effekt zu einem gewissen Teil mitberücksichtigt werden. Dass die Temperatur einen Einfluss auf die NIR Spektren hat, kann auch in [19] nachgelesen werden.

Für die Berechnung der Modelle wurde der PLS-1 Algorithmus verwendet. Im Wesentlichen wird bei der Erstellung der Modelle in zwei Schritten vorgegangen. Zuerst werden die Daten aufbereitet, um parasitäre Einflüsse zu minimieren.

Anschließend werden dann aus diesen aufbereiteten Daten Regressionskoeffizienten, mit den eingegebenen Referenzwerten, berechnet.

Um die „offset“ Effekte bei der Erstellung der Modelle zu minimieren, wird die Methode „Mean center“ verwendet, die generell bei der Verwendung von PLS Kalkulationen empfohlen wird [17]. Bei ihr wird aus allen Spektren ein Durchschnittsspektrum errechnet und dieses dann von jedem Spektrum abgezogen. Mit Hilfe der vom Programm Thermo GRAMS/AI angebotenen Korrelationsfunktion wurde der Bereich der Wellenzahl weiter eingeschränkt. Bei dieser Funktion werden erste Abschätzungen der Korrelation in den einzelnen Wellenlängenbereichen getroffen. Es wurden dann nur noch jene Bereiche ausgewählt, die hohe Korrelationswerte aufweisen und nicht über  $9000\text{ cm}^{-1}$  oder unter  $4400\text{ cm}^{-1}$  liegen.

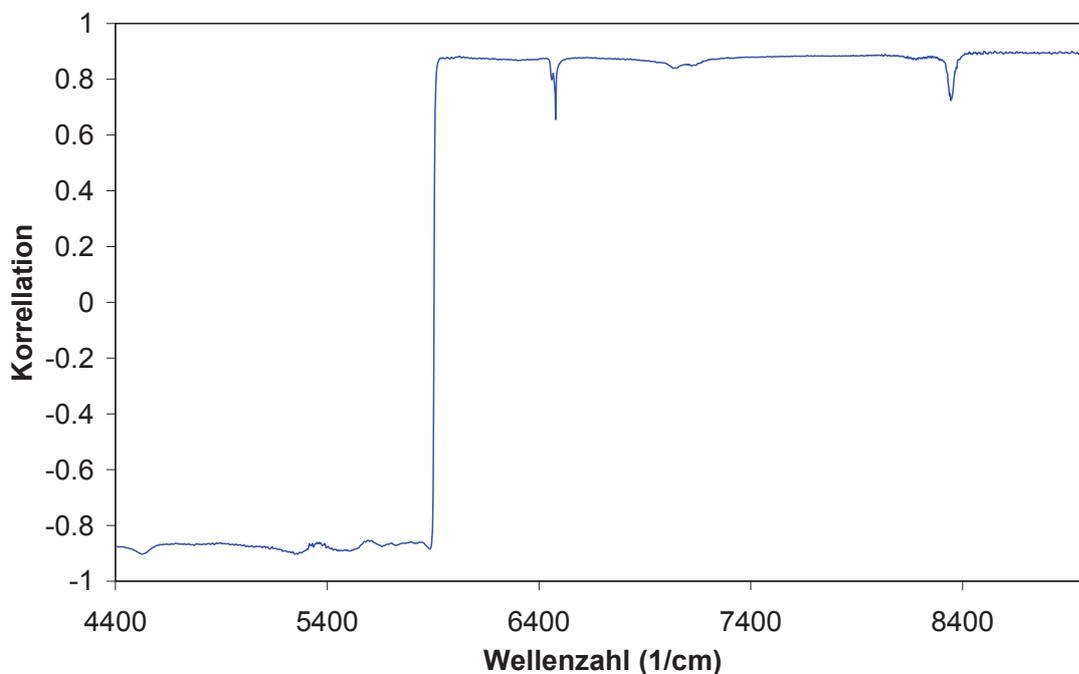


Abbildung 22: Erste Abschätzung des Programms für die Korrelation mit Mean Center und MSC für Geometrie 3

Die restliche Verfeinerung der ausgewählten Bereiche wurde durch Austesten gewählt, da es keine hundertprozentige Möglichkeit gibt, die Bereiche bester Übereinstimmung genau zu wählen. Nach der Wahl der Bereiche ergaben sich die in Abbildung 23 dargestellten Absorptionsspektren.

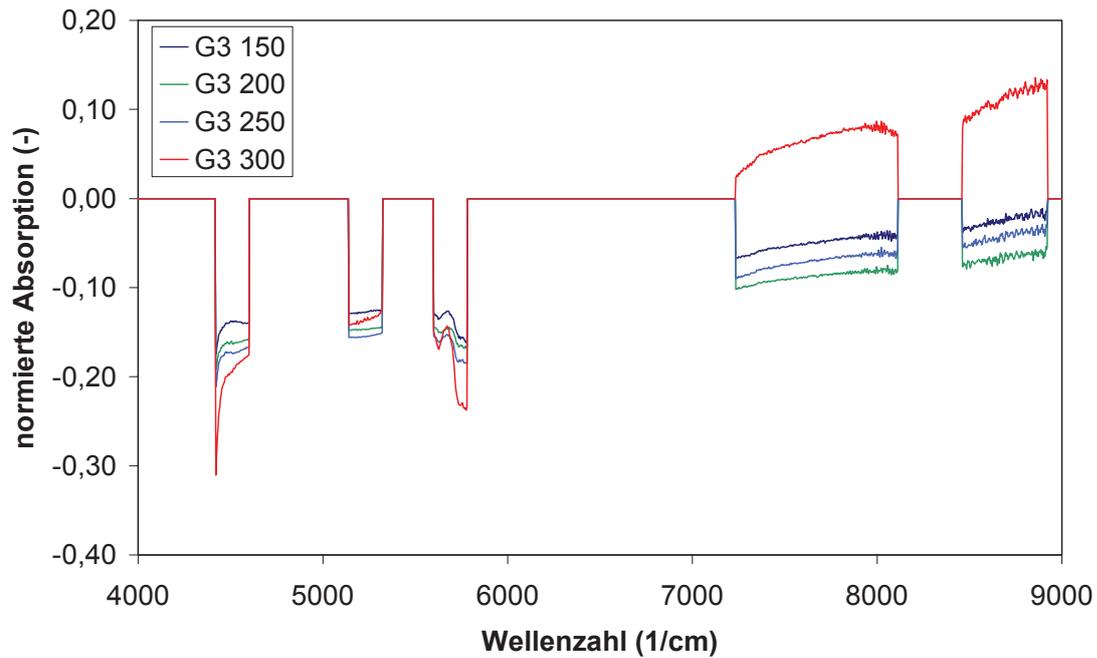


Abbildung 23: Absorptionsspektren bezogen auf ein Spektrum der Drehzahl 100 für die ausgewählten Bereiche (a.u.= arbitrary unit)

Daraus ergaben sich, nach Anwendung der Mean Center Methode, die in Abbildung 24 dargestellten behandelten Spektren.

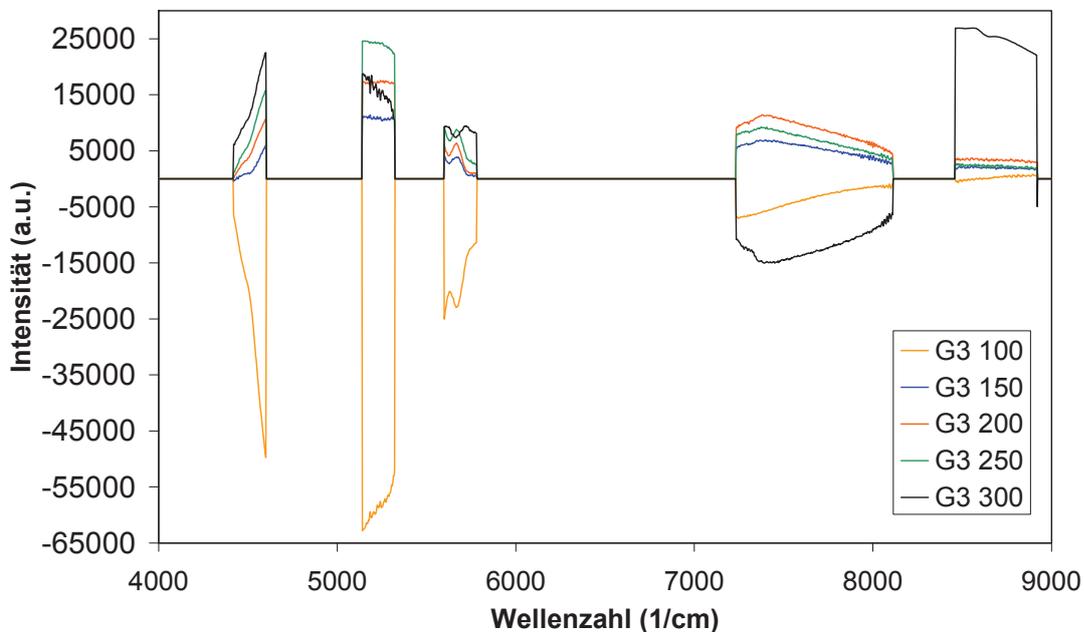


Abbildung 24: Mit Mean Center behandelte Spektren für Geometrie 3 (a.u.= arbitrary unit)

Ausgehend von diesen Spektren wurde noch die MSC durchgeführt, da Nanopartikel aufgrund ihrer kleinen Größe zu Streueffekten neigen. Dass sich dies positiv auf die Korrelation auswirkt, zeigt Abbildung 22. Die MSC Methode berechnet für jede ausgewählte Region eine lineare Regression sämtlicher Spektren mit dem Durchschnittsspektrum. Es sollte lediglich darauf geachtet werden, dass die ausgewählten Bereiche nicht kleiner als 30 - 40 Datenpunkte sind, da ansonsten die Ergebnisse verfälscht werden würden.

Da während der Rheotensmessung unterschiedlich viele Spektren aufgezeichnet wurden, wurde die Spektrenzahl auf 100 Spektren pro Drehzahl reduziert. Es wurden vor allem jene Spektren entfernt die, aufgrund von Förderschwankungen, nicht dem Trend entsprachen.

Nach der Berechnung des Modells wurde eine Kreuzvalidierung durchgeführt, bei der jeweils 100 Spektren, sprich eine gesamte Drehzahl, weggelassen wurde. Die Ergebnisse sind in Abbildung 25 dargestellt.

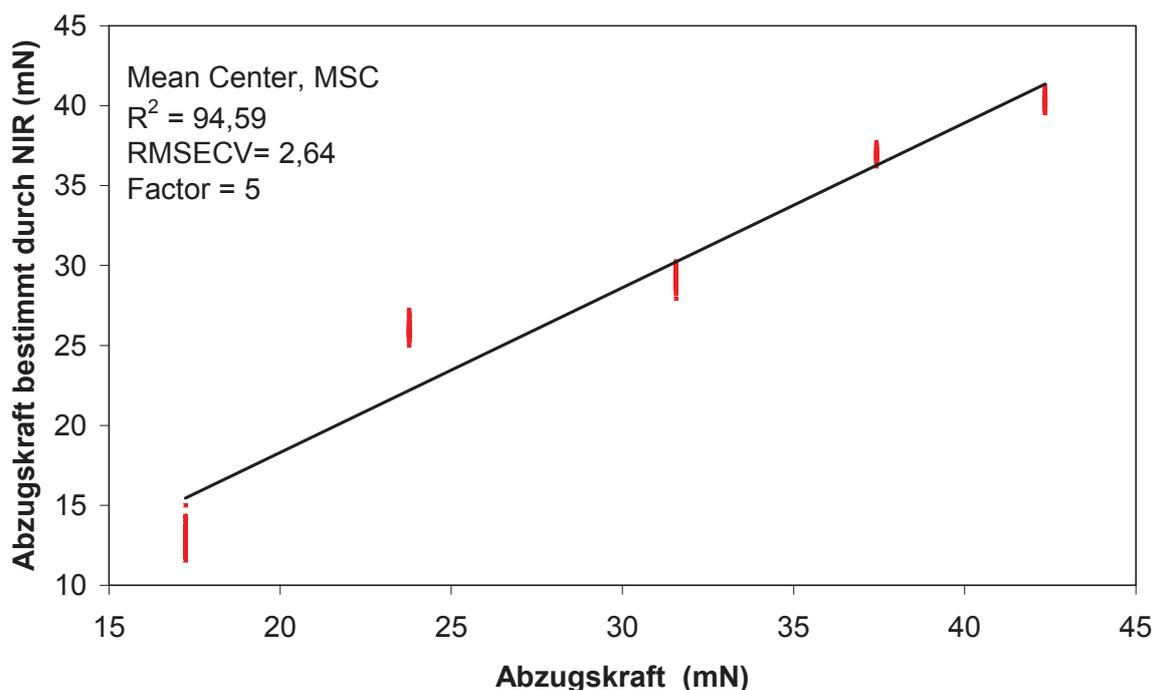


Abbildung 25: Abzugskraft berechnet vom NIR Modell über die Abzugskraft gemessen am Rheotensgerät

Wie bereits ersichtlich, ergibt sich ein Bestimmtheitsmaß  $R^2$  von 94,59% und ein RMSECV von 2,64 mN. Der RMSECV steht für die durchschnittliche Abweichung vom tatsächlichen Wert bei der Kreuzvalidierung. Auch die ermittelte Faktorzahl (Eigenvektorzahl) von 5 kann für das komplexe Zusammenspiel in einem

Nanocomposite als gering eingestuft werden. Eine höhere Faktorzahl hätte zwar die Werte des Modells erhöht, allerdings wird mit einer zu hohen Faktoranzahl das Modell wackeliger. Man kann sagen, dass ein Modell mit einem Bestimmtheitsmaß von über 90% eine quantitative Bestimmung des gesuchten Wertes zulässt.

*Tabelle 15: Übersicht der ermittelten Rheotenswerte und der berechneten Werte vom NIR Modell*

Drehzahl	NIR (mN)	Rheotens (mN)
100	40,30	42,35
150	36,93	37,42
200	29,39	31,56
250	26,04	23,77
300	12,83	17,23

Auffallend ist auch, dass vor allem die Werte bei der Drehzahl 300 deutlicher abweichen. Dies ist wiederum in der erhöhten Temperatur aufgrund von Schererwärmung begründet.

Abschließend kann man sagen, dass für die Geometrie 3 eine quantitative Bestimmung der Abzugskraft durch das chemometrische Modell aufgrund der hohen Probenanzahl und mit  $R^2 = 94,59\%$  absolut möglich ist.

## 5.2. Geometrie 4

Geometrie 4 unterscheidet sich von Geometrie 3 vor allem dadurch, dass sie mehr Fördererlemente und weniger Knetelemente aufweist. Dies hat zur Folge, dass die Schererwärmung wesentlich geringer ausfällt, und es somit leichter ist, die einzelnen Extruderzonen zu kühlen.

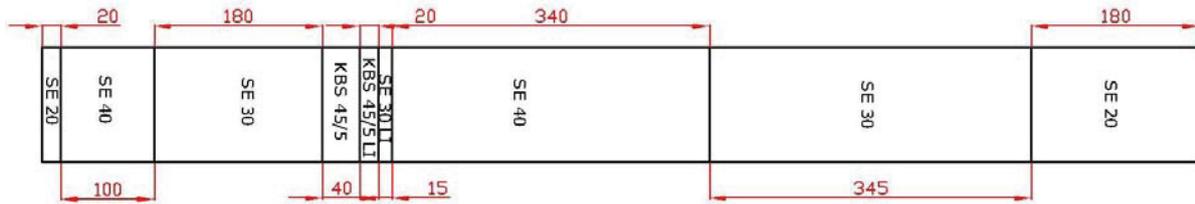


Abbildung 26: Aufbau einer Schnecke der Geometrie 4 (SE= Förderelement, KBS= Knetelemente)

### 5.2.1. Rheotensmessungen

Die Rheotensmessungen wurden simultan mit den Nahinfrarotmessungen am fünfprozentigen Nanocomposite durchgeführt. Dabei wurde bei jeder Drehzahleinstellung sechsmal gemessen und der Mittelwert bei einer Abzugsgeschwindigkeit von 150 mm/min errechnet. Wenn der Wert einer einzelnen Kurve vom durchschnittlichen Wert allzu stark abwich, wurde dieser nicht berücksichtigt.

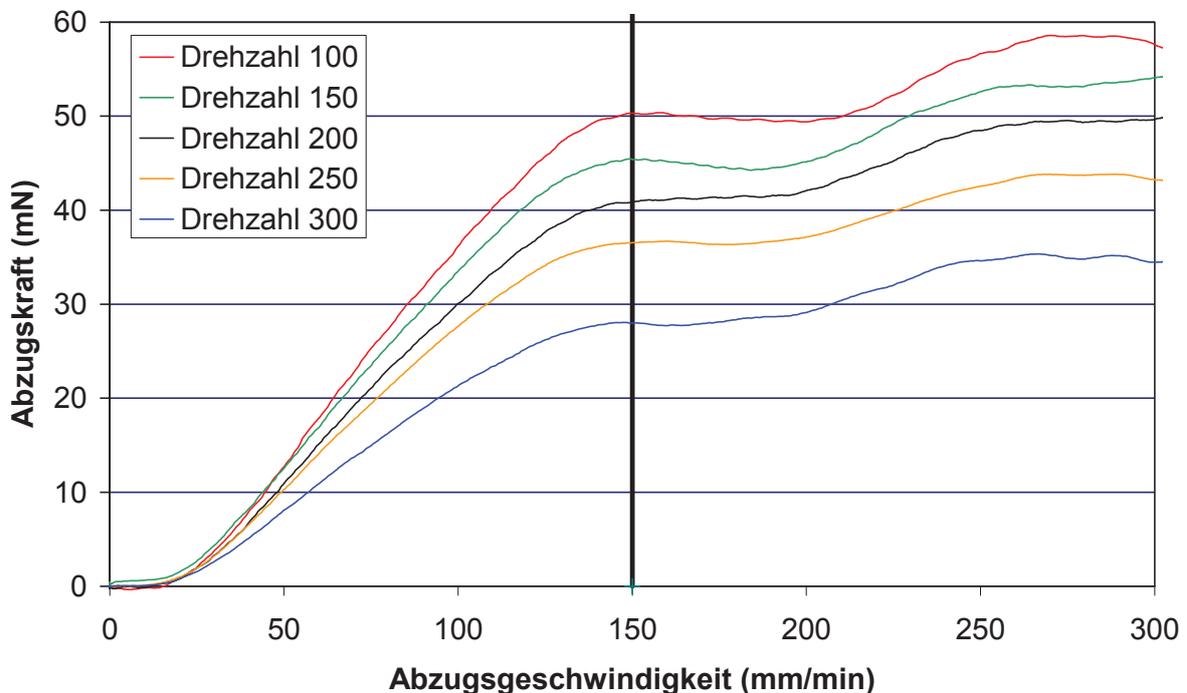


Abbildung 27: Abzugskraft in Abhängigkeit von der Abzugsgeschwindigkeit

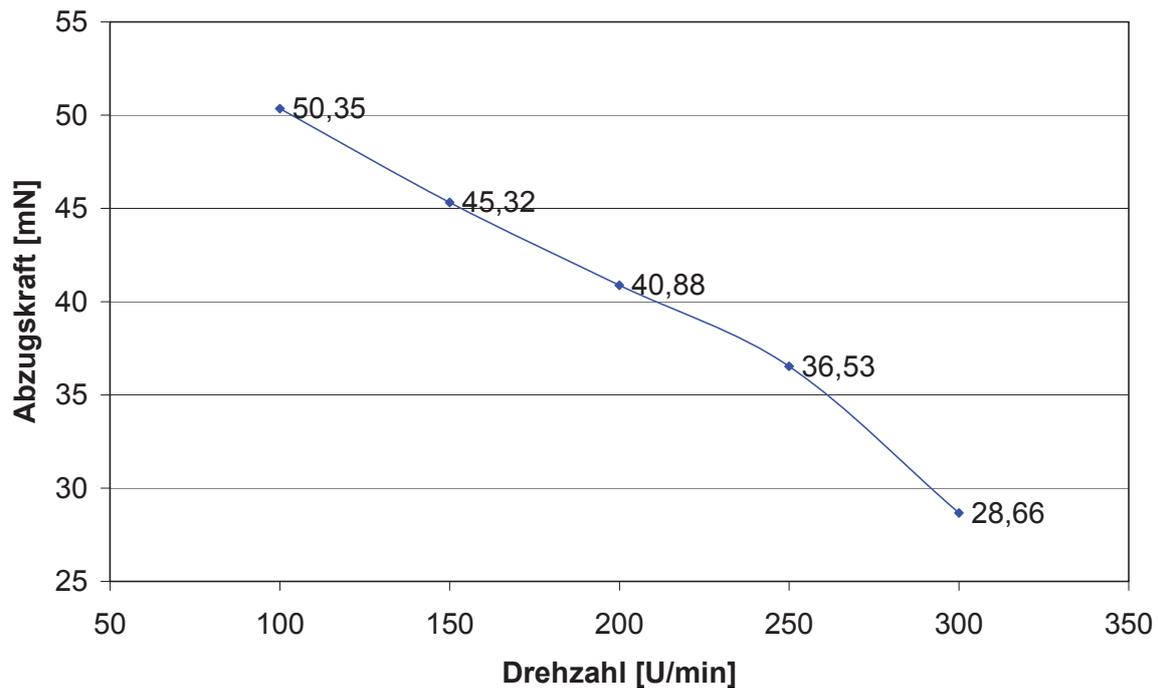


Abbildung 28: Darstellung der durchschnittlichen Abzugskraft bei einer Abzugsgeschwindigkeit von 150 mm/min in Abhängigkeit von der Schneckendrehzahl

Wie in Abbildung 28 zu erkennen, sinkt die Abzugskraft mit steigender Drehzahl. Dies ist begründet in der unterschiedlichen Mischwirkung bei den einzelnen Drehzahlen. Je homogener die Nanopartikel eingearbeitet sind, desto höher liegt die Abzugskraft. Zusätzlich ist anzumerken, dass sämtliche on-line Rheotensmessungen nicht mit herkömmlichen Rheotensmessungen an einem Kapillarrheometer verglichen werden können, da dort im Allgemeinen höhere Drücke vorherrschen.

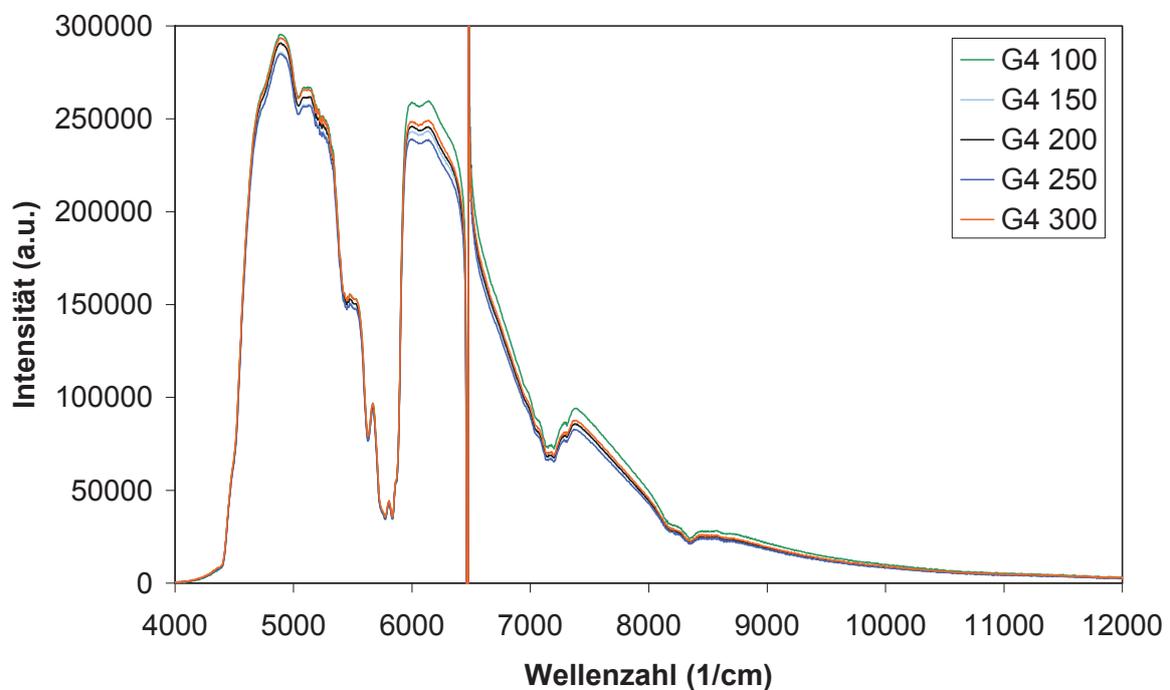
### 5.2.2. NIR Messungen

Für ein einzelnes Spektrum wurden wiederum 50 Scans gemittelt. Da pro Sekunde 10 Scans durchgeführt werden, wurde ein Spektrum in 5 Sekunden generiert. Die Spektren wurden, wie bei Geometrie 3, während den Rheotensmessungen aufgezeichnet. Nach Fertigstellung der Rheotensmessungen wurde auch die Aufzeichnung der Spektren beendet. Um einen Drift der Messungen bei den Spektren zu vermeiden wurde die Drehzahl nicht laufend erhöht sondern, wie in Tabelle 16 ersichtlich, in willkürlicher Reihenfolge eingestellt.

*Tabelle 16: Reihenfolge der Messungen für Geometrie 4 (gleiche Farben bedeuten am selben Tag gemessen)*

1	100
2	300
3	200
4	150
5	250

Im Folgenden soll nun die Vorgehensweise von den gemessenen Spektren zum chemometrischen Modell erläutert werden.



*Abbildung 29: Gemessene unbehandelte Spektren für die Geometrie 3 (a.u.= arbitrary unit)*

Wie in Abbildung 29 ersichtlich, weisen die Spektren vor allem „offset“ Effekte auf, das heißt, dass sie eine gewisse Grundlinienverschiebung haben. Grund für diese Verschiebungen sind vor allem Unterschiede in den Transparenz- und Lichtstreuungseigenschaften. Um beurteilen zu können, in welchen Bereichen der Unterschied der Spektren am höchsten ist, wurden, wie bei Geometrie 3, Absorptionsspektren erstellt (Abbildung 30). Dies wurde dadurch bewerkstelligt,

indem ein Spektrum der Drehzahl 100 als Hintergrund verwendet wird und somit nur noch die Änderung bezüglich dem Spektrum bei der Drehzahl 100 ersichtlich ist.

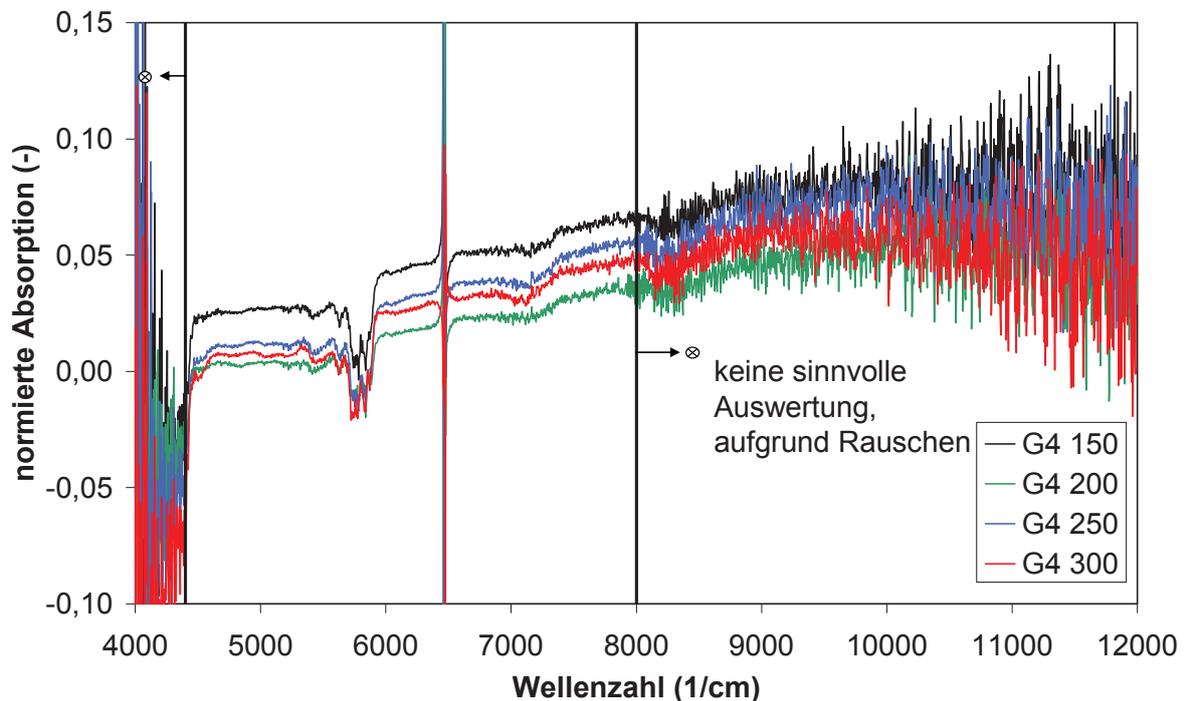
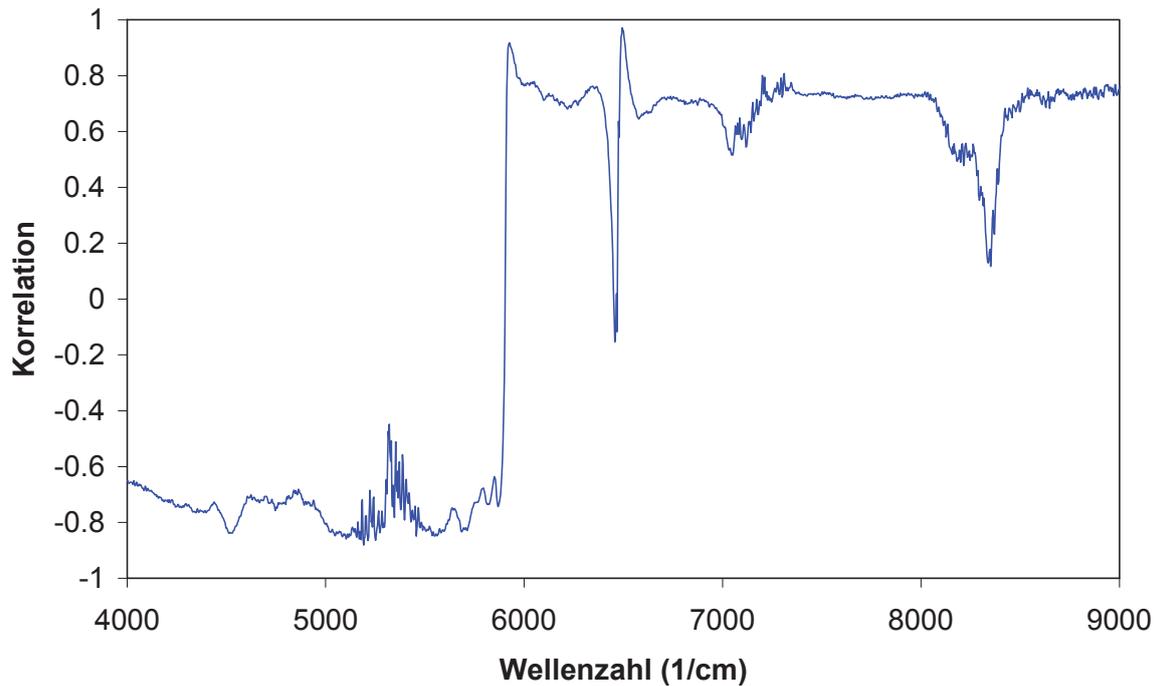


Abbildung 30: Absorptionsspektren bezogen auf ein Spektrum der Drehzahl 100

Wie in Abbildung 30 ersichtlich, ist ab der Wellenzahl 8000 und vor 4400  $\text{cm}^{-1}$  nur noch Signalrauschen detektierbar. Daher sollten diese Bereiche für das Modell ausgeschlossen werden. Außerdem sollte der Laserpeak des Kalibrierungslasers (bei einer Wellenzahl von 6500  $\text{cm}^{-1}$ ) ebenfalls aus der Berechnung ausgeschlossen werden.

Für die Berechnung der Modelle wurde wiederum der PLS-1 Algorithmus verwendet. Um die „offset“ Effekte bei der Erstellung der Modelle zu minimieren wird die Methode „Mean center“ verwendet, die generell bei der Verwendung von PLS Kalkulationen empfohlen wird [17]. Bei ihr wird aus allen Spektren ein Durchschnittsspektrum errechnet und dieses dann von jedem Spektrum abgezogen. Mit Hilfe der vom Programm Thermo GRAMS/AI angebotenen Korrelationsfunktion wurde der Bereich der Wellenzahl weiter eingeschränkt. Bei dieser Funktion werden erste Abschätzungen der Korrelation in den einzelnen Wellenlängenbereichen getroffen. Es wurden dann nur noch jene Bereiche ausgewählt, die hohe Korrelationswerte aufweisen und nicht über 8000  $\text{cm}^{-1}$  oder unter 4400  $\text{cm}^{-1}$  liegen.



*Abbildung 31: Erste Abschätzung des Programms für die Korrelation mit Mean Center und MSC für Geometrie 4*

Da, im Gegensatz zur Geometrie 3, die Temperatur weitgehend konstant war, war die restliche Verfeinerung der ausgewählten Bereiche einfacher.

Nach der Wahl der Bereiche ergaben sich die in Abbildung 32 dargestellten Absorptionsspektren.

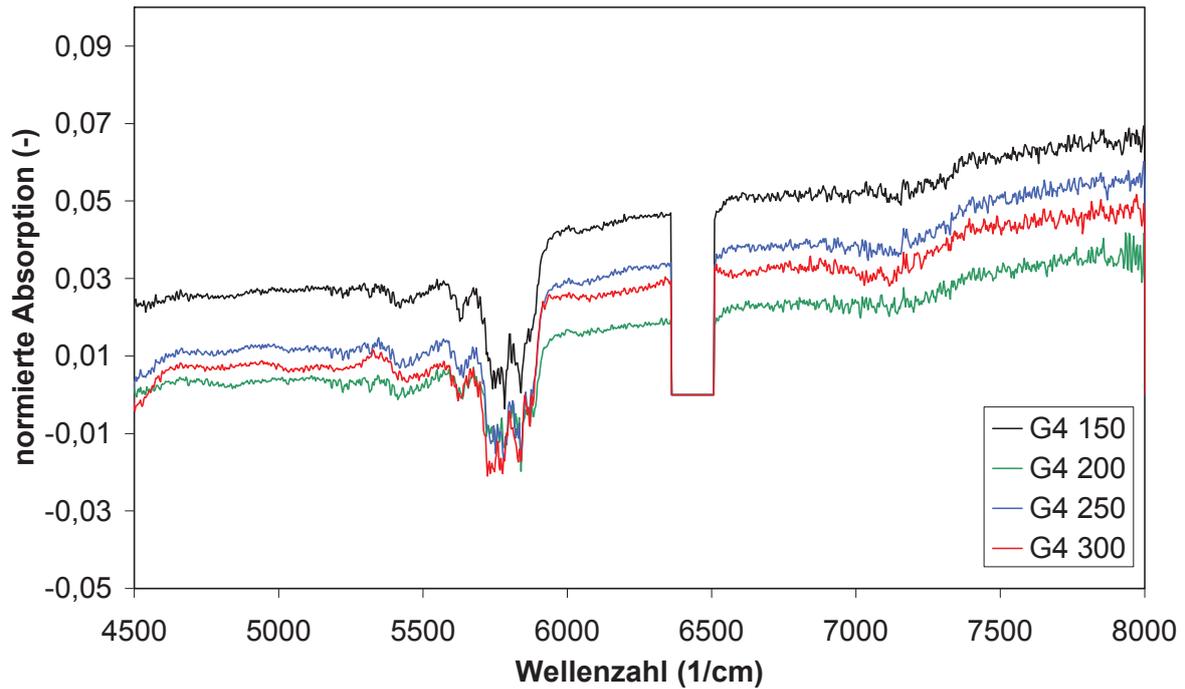


Abbildung 32: Absorptionsspektren bezogen auf ein Spektrum der Drehzahl 100 für die ausgewählten Bereiche

Daraus ergaben sich, nach Anwendung der Mean Center Methode, die in Abbildung 33 dargestellten behandelten Spektren.

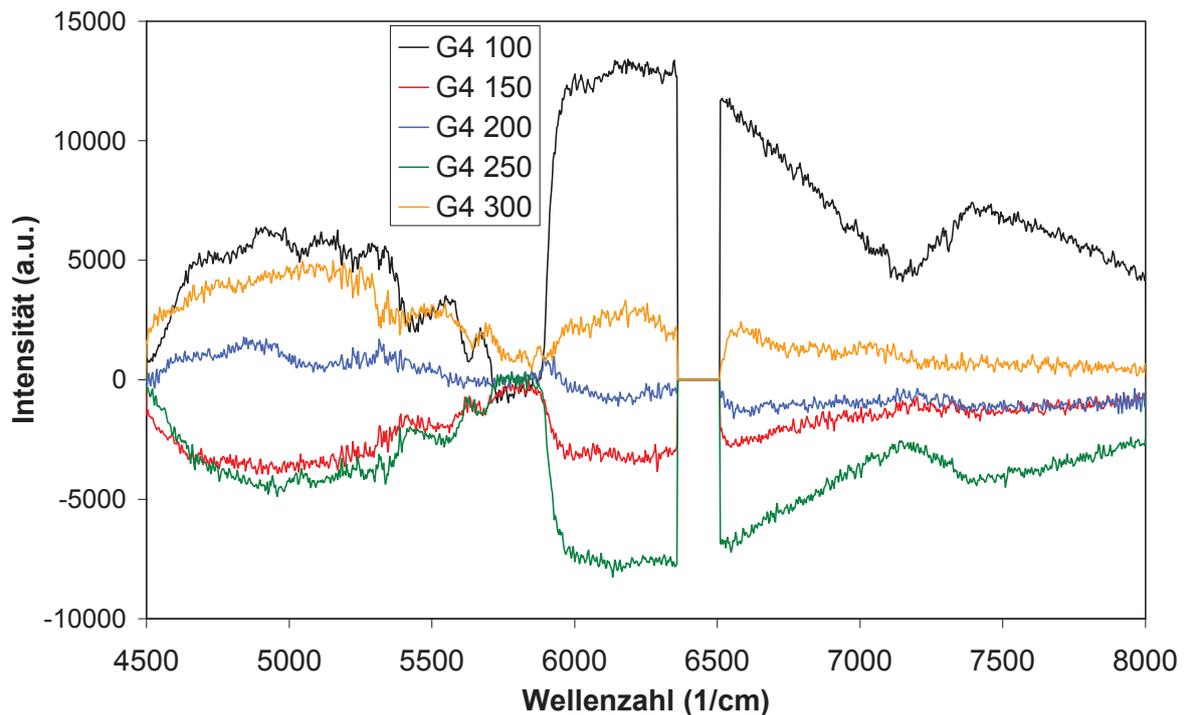


Abbildung 33: Mit Mean Center behandelte Spektren für Geometrie 4 (a.u.= arbitrary unit)

Ausgehend von diesen Spektren wurde, wie bei Geometrie 3, noch die MSC durchgeführt, da Nanopartikel aufgrund ihrer kleinen Größe zu Streuungseffekten neigen. Dass sich dies positiv auf die Korrelation auswirkt, zeigt Abbildung 31. Die MSC Methode berechnet für jede ausgewählte Region eine lineare Regression sämtlicher Spektren mit dem Durchschnittsspektrum.

Da während der Rheotensmessung unterschiedlich viele Spektren aufgezeichnet wurden, wurde die Spektrenzahl auf 100 Spektren pro Drehzahl reduziert. Es wurden vor allem jene Spektren entfernt die, aufgrund von Förderschwankungen, nicht dem Trend entsprachen.

Nach der Berechnung des Modells wurde eine Kreuzvalidierung durchgeführt, bei der jeweils 100 Spektren, sprich eine gesamte Drehzahl, weggelassen wurde. Die Ergebnisse sind in Abbildung 34 dargestellt.

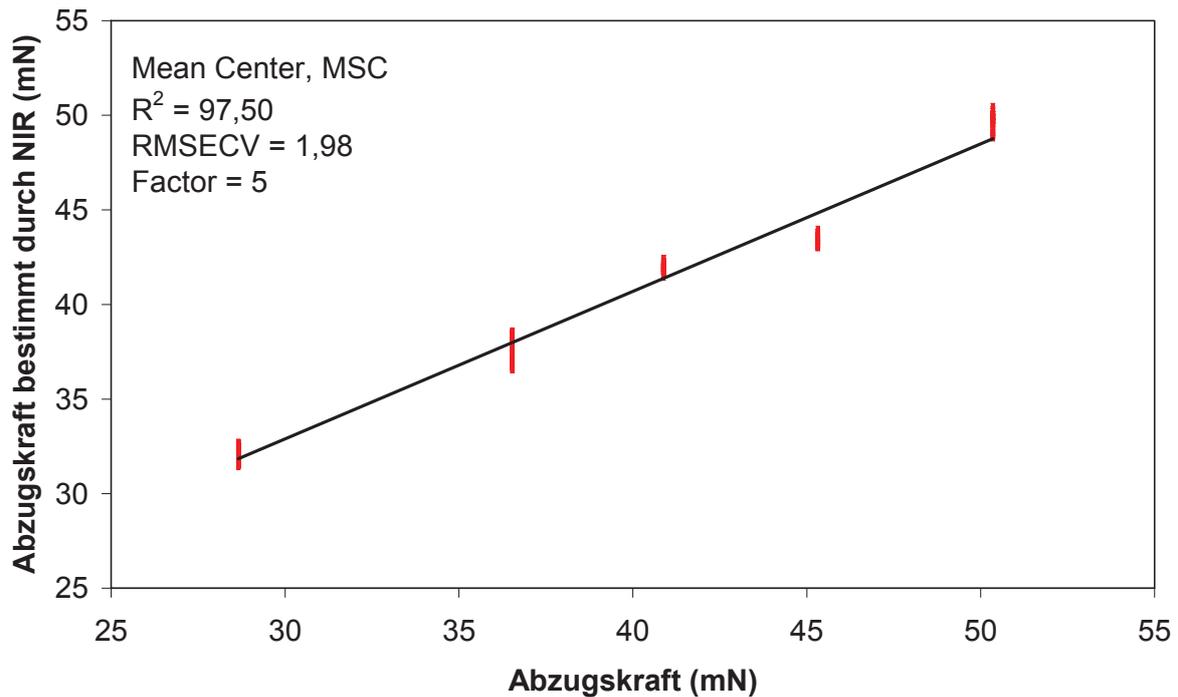


Abbildung 34: Abzugskraft berechnet vom NIR Modell über die Abzugskraft gemessen am Rheotensgerät

Es ergibt sich ein Bestimmtheitsmaß  $R^2$  von 97,50% und ein RMSECV von 1,98 mN. Wiederum wurde eine relativ niedrige Faktorzahl (Eigenvektorzahl) von 5 gewählt. Aufgrund der Tatsache, dass ein Modell mit einem Bestimmtheitsmaß von über 90% eine quantitative Bestimmung des gesuchten Wertes zulässt, kann man sagen, dass das für die Geometrie 4 erstellte Modell eine quantitative Bestimmung der Abzugskraft hervorragend zulässt. Die Werte für dieses Modell sind aufgrund der nahezu konstanten Temperatur für alle Drehzahlen noch etwas besser als jene für die Geometrie 3.

Tabelle 17: Übersicht der ermittelten Rheotenswerte und der berechneten Werte vom NIR Modell

Drehzahl	NIR (mN)	Rheotens (mN)
100	49,66	50,35
150	43,39	45,32
200	41,94	40,88
250	37,68	36,53
300	32,13	28,66

### 5.3. Gemeinsame NIR Modellerstellung für Geometrien 3 und Geometrie 4

Für die Erstellung eines geometrieunabhängigen Modells wurden dieselben Spektren wie unter 5.1.2 bzw. 5.2.2 verwendet. Ausgangspunkt waren wiederum die unbehandelten Spektren.

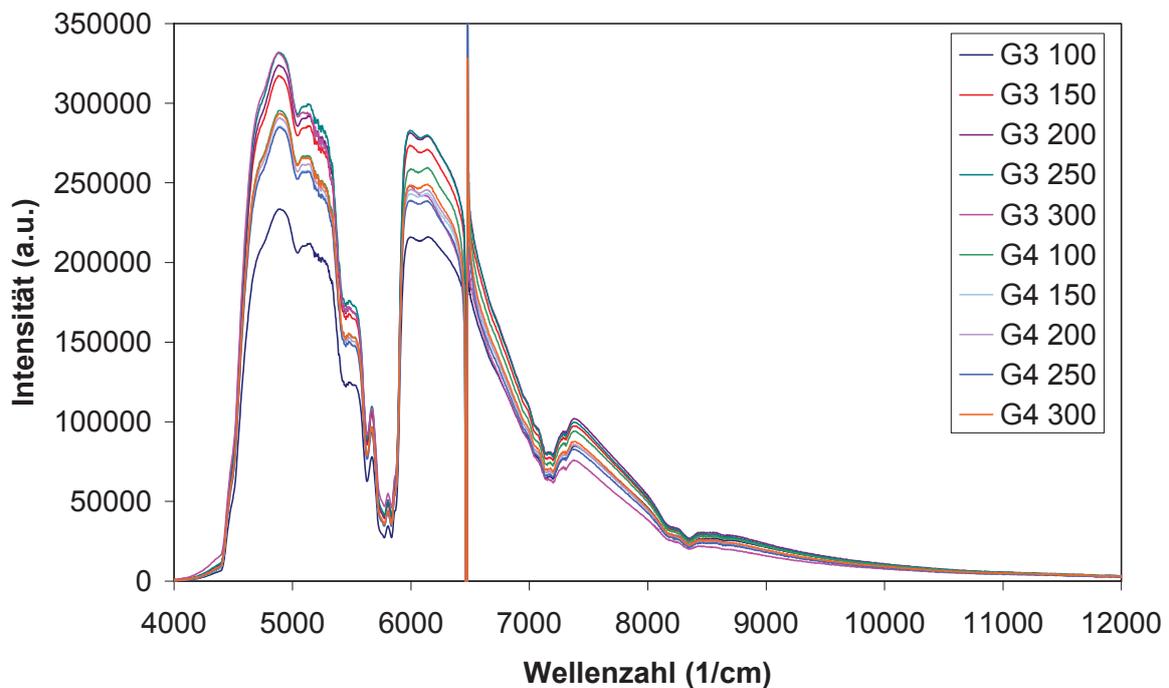


Abbildung 35: Unbehandelte Spektren für Geometrie 3 und Geometrie 4

Da bereits Erfahrungen aus den ersten beiden Modellen vorhanden waren wurden die Bereiche ähnlich gewählt. Es wurde wiederum der PLS-1 Algorithmus verwendet. Als Datenaufbereitung wurden Mean Center und MSC verwendet. Dass die Auswahl der Bereiche aufgrund der Erfahrungen und der gewählten Datenaufbereitungsmodelle recht gut war, zeigt Abbildung 36.

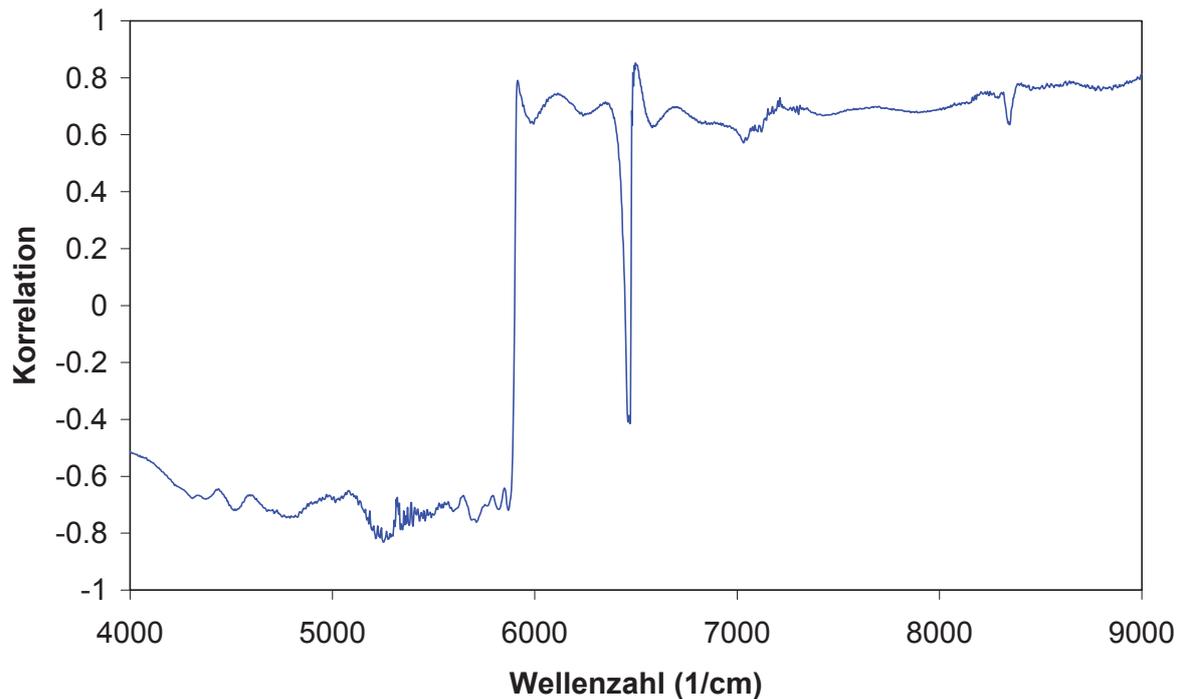


Abbildung 36: Erste Abschätzung des Programms für die Korrelation mit Mean Center und MSC für die Geometrie 3 und Geometrie 4

Es mussten, im Gegensatz zur Geometrie 4, bei den Bereichen lediglich kleine Einschränkungen getroffen werden, da diese Bereiche mit Geometrie 3, auch aufgrund des Temperatureinflusses, nicht mehr so gut korrelierten.

Durch die Mean Center Methode ergaben sich in Abbildung 37 dargestellte behandelte Spektren.

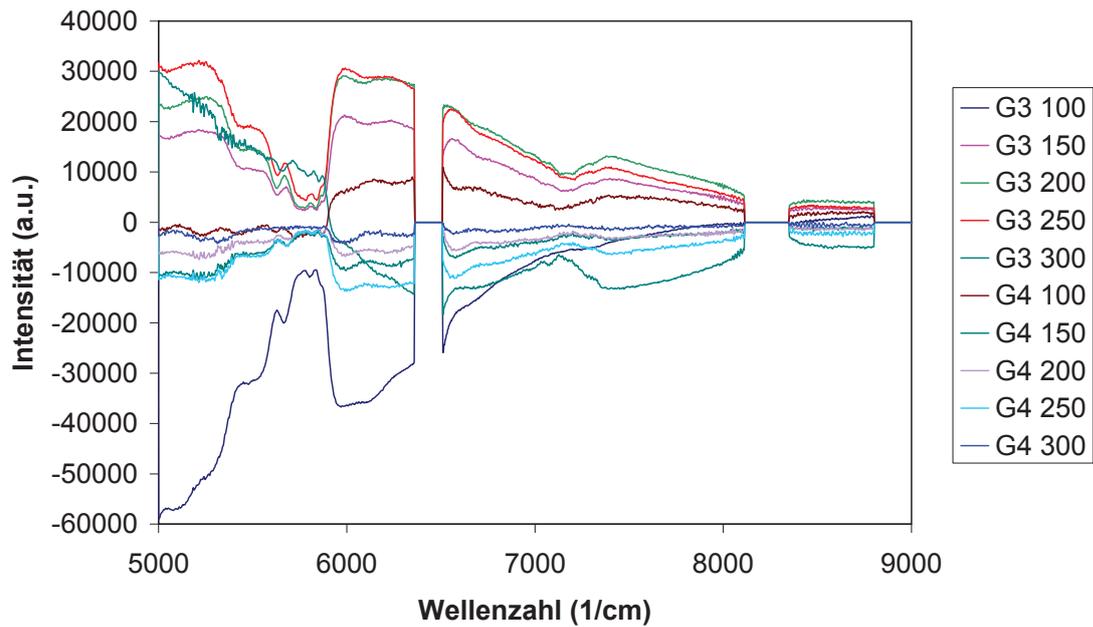


Abbildung 37: Mit Mean Center behandelte Spektren für Geometrie 3 und 4 (a.u.= arbitrary unit)

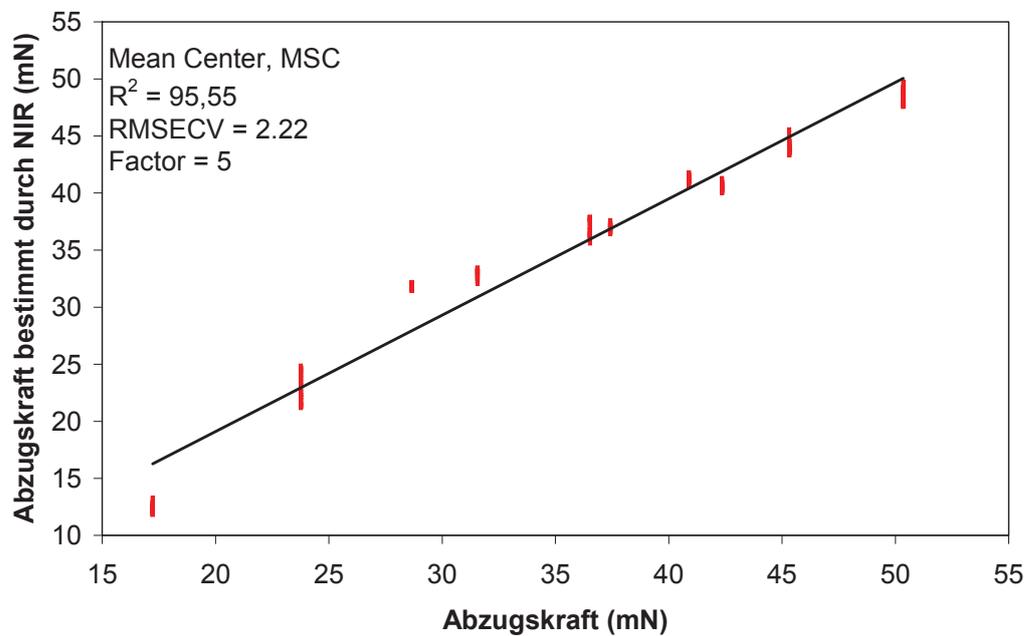


Abbildung 38: Abzugskraft berechnet vom NIR Modell über die Abzugskraft gemessen am Rheotensgerät

Wie in Abbildung 38 ersichtlich, betragen die Werte für das Bestimmtheitsmaß  $R^2$  95,55 und RMSECV 2,22 mN, bei einem Modell mit der Faktorenanzahl von 5. Da diese Werte ebenfalls sehr gut eine quantitative Bestimmung der Abzugskraft ermöglichen, ist eine geometrieunabhängige Abzugskraftberechnung mit diesem Modell möglich.

*Tabelle 18: Übersicht der ermittelten Rheotenswerte und der berechneten Werte vom NIR Modell*

Drehzahl	NIR (mN)	Rheotens (mN)
G3 100	40,56	42,35
G3 150	36,97	37,42
G3 200	32,88	31,56
G3 250	22,88	23,77
G3 300	12,34	17,23
G4 100	48,37	50,35
G4 150	43,98	45,32
G4 200	41,23	40,88
G4 250	36,97	36,53
G4 300	31,88	28,66

## 6. Zusammenfassung und abschließende Bemerkungen

Die durchgeführten Untersuchungen zeigen, dass sich Nahinfrarotspektroskopie hervorragend eignet, um Nanocomposites zu charakterisieren. In dieser Diplomarbeit konnte gezeigt werden, dass sich die Informationen, die in den NIR Spektren stecken, hervorragend mit der im Rheotensversuch ermittelten Abzugskraft und mit Hilfe des PLS Algorithmus korrelieren lassen. Dies hat zur Folge, dass eine qualitative, aber vor allem quantitative in-line Charakterisierung des Nanocomposites in hoher Qualität möglich ist.

Es konnte außerdem gezeigt werden, dass es wichtig ist, die Temperatur bei der Aufzeichnung der Spektren ziemlich konstant zu halten. Es ist zwar möglich, aufgrund der on-line Rheotensmessung den Effekt der Temperaturerhöhung auf die NIR Spektren (durch die Tatsache, dass sich eine Erhöhung der Temperatur in einer Erniedrigung der Abzugskraft auswirkt) abzuschwächen, jedoch kann dieser Effekt nicht vollkommen eliminiert werden.

Die Ergebnisse zeigen, dass es durch Installation eines NIR Spektroskops an einem nanocompositeverarbeitenden Compounders möglich wäre, den Misch- und Extrusionsvorgang in Hinblick auf erhöhte und gleichbleibende Qualität der Nanocomposites zu optimieren. Dies würde vor allem auch die Forschung in diesem Bereich erheblich beschleunigen, da es auch möglich werden würde, in Verbindung mit anderen Referenzmethoden molekulare Zusammenhänge besser zu verstehen und messbar zu machen, was für neue Prozesstechnologien von erheblichem Vorteil sein könnte.

Außerdem würde eine Installation eines NIR Spektroskops in der Industrie den Ausschuss erheblich minimieren, da aufgrund der in-line Überwachung sofort Unstetigkeiten in der Produktion detektiert werden könnten, und sofort darauf reagiert werden könnte.

## 7. Literatur

- [1] *Kracalik M., Laske S., Feuchter M., Pinter G., Maier G., Märzinger W., Haberkorn M., Langecker G.*: FT-NIR as a new determination method for polymer nanocomposites, Proof of Principle, (2007)
- [2] *Heigl N., Petter C.H., Rainer M., Najam-ul-Haq M., Vallant R., Bakry R., Bonn G. Huck C.*: Near infrared spectroscopy for polymer research. Quality control and reaction monitoring, *Journal Near Infrared Spectroscopy* 15, (2007) 269-282
- [3] *Xanthos M., Patel S.H.*: Recent Developments in In-line Spectroscopy/Microscopy for Monitoring Extrusion Processes, *Advances in Polymer Technology*, Vol.14, No.2, (1995) 151-157
- [4] *Fischer D., Alig I., Hutschenreuter J.*: In-line monitoring of natural fiber reinforced composites and nanocomposites during extrusion by near infrared and ultrasonic spectroscopy, 21st Annual Meeting of the Polymer Processing Society (PPS21) P9.5, Leipzig (2005)
- [5] *Fischer D., Kirschner U.*: Nahinfrarot (NIR)-Spektroskopie zu In-line Prozesskontrolle von Polymerschmelzen während der Extrusion, *GIT Labor-Fachzeitschrift* (2002)
- [6] *Barnes S., Sibley M., Brown E., Edwards H., Scowen I., Coates P.*: Real-time monitoring of ethylene vinyl acetate extrusion using process spectroscopy, *Annual Technical Conference* (2003) 3311-3315
- [7] *Fischer D., Sahre K., Abdelrhim M., Voit B., Sadhu V., Pionteck J., Komber H., Hutschenreuter J.*: Process monitoring of polymers by in-line ATR-IR, NIR and Raman spectroscopy and ultrasonic measurements, *C.R. Chimie* 9 (2006) 1419-1426
- [8] *Steinhoff B., Lellinger D., Pötschke P., Alig I.*: In-line Monitoring of the Dispersion of Nanofillers in Polymer Composites using Vibration Spectroscopy, Ultrasonic Measurements, In-Line Rheology, and Dielectric Spectroscopy, 21st Annual Meeting of the Polymer Processing Society (PPS21) P9.5, Leipzig (2005)
- [9] *Asai K., Okamoto M., Tashiro K.*: Real-time investigation of crystallization in poly(vinylidene fluoride)-based nano-composites probed by infrared spectroscopy, *Polymer* 49 (2008), 5186-5190
- [10] *Barrès C., Bounor-Legaré V., Melis F., Michel A.*: In-Line Near Infrared

- Monitorin of Esterfication of a Molten Ethylene-Vinyl Alcohol Copolymer in a Twin Screw Extruder, *Polymer Engineering and Science* DOI 10.1002/pen (2006), 1613-1624
- [11] *Watari M., Ozaki Y.*: Practical Calibration Correction Method for the Maintenance of On-Line Near-Infrared Monitoring System for Molten Polymers, *Applied Spectroscopy* Volume 60 Number 5 (2006) 529-538
- [12] *Nagata T., Ohshima M., Tanigaki M.*: In-Line Monitoring of Polyethylene Density Using Near Infrared (NIR) Spectroscopy, *Polymer Engineering and Science* Vol. 40 No. 5 (2000) 1107-1113
- [13] *Barnes S., Brown E., Sibley M., Edwards H., Scowen I., Coates P.*: Vibrational Spectroscopic and Ultrasound Analysis In-Process Characterization of High-Density Polyethylene/Polypropylene Blends During Melt Extrusion, *Applied Spectroscopy* Vol.59 No.5 (2005) 611-619
- [14] *Barnes S., Brown E., Sibley M., Edwards H., Coates P.*: Vibrational spectroscopic and ultrasound analysis for the in-process monitoring of poly(ethylene vinyl acetate) copolymer composition during melt extrusion, *The Analyst* 130 (2005), 286-292
- [15] *Higgins J., Arrivo S., Thureau G., Green R., Bowen W., Lange A., Templeton A., Thomas D., Reed R.*: Spectroscopic Approach for On-Line Monitoring of Particle Size during the Processing of Pharmaceutical Nanoparticles, *Analytical Chemistry*, Vol. 75, No. 8 (2003), 1777-1785
- [16] *Bokobza L., Diop A., Fournier V., Minne J., Brunell J.*: Spectroscopic Investigations of Polymer Nanocomposites, *Macromol. Symp.* 230, (2005) 87-94
- [17] Thermo Fisher Scientific Inc. GRAMS AI Help Resource
- [18] [http://www.statistics4u.com/fundstat\\_germ/wrapnt\\_multivariate\\_daten229.html](http://www.statistics4u.com/fundstat_germ/wrapnt_multivariate_daten229.html)
- [19] *Paolaton M., Sassi P., Morresi A., Cataliotti R.*: Infrared study of 1-octanol liquid structure, *Chemical Physics* 310, (2005) 169-178