

**Spektroskopische und mikroskopische
Untersuchung von trüben, biobasierten
Polyurethansystemen und die Anwendung in der
Prozessanalytik**

Dissertation

der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Eberhard Karls Universität Tübingen
zur Erlangung des Grades eines
Doktors der Naturwissenschaften
(Dr. rer. nat.)

vorgelegt von
Sabrina Müller (geb. Zeeb)
aus Reutlingen

Tübingen
2024

Gedruckt mit Genehmigung der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät der
Eberhard Karls Universität Tübingen.

Tag der mündlichen Qualifikation:

14.06.2024

Dekan:

Prof. Dr. Thilo Stehle

1. Berichterstatter/-in:

Prof. Dr. Thomas Chassé

2. Berichterstatter/-in:

Prof. Dr. Günter Lorenz

3. Berichterstatter/-in:

Prof. Dr. Günter Gauglitz

Kurzfassung

In dieser Arbeit wurden verschiedene Polyurethane untersucht. Im Fokus stand die Verwendung nachhaltigerer Rohstoffquellen. Zwei Versuchsreihen wurden parallel untersucht. Ein flexibilisierendes Polyol wurde immer im gleichen Verhältnis eingesetzt. Zwei verschiedene Basispolyole wurden mit unterschiedlichen Anteilen eines Vernetzers zugesetzt. Dieser lag bei 0 %, 5 %, 10 %, 15 % und 20 %. In den Mischungen mit höheren Vernetzeranteilen trat eine unübliche Trübung auf. Ein solches Phänomen der Segmentierung ist aus dem Thermoplast- und Elastomerbereich bekannt. Hier entstehen aufgrund physikalischer Wechselwirkungen Hart- und Weichsegmente. Allerdings nimmt der Grad der Segmentierung mit zunehmender Vernetzung ab. In dieser Arbeit erhöhte sich die Trübung mit Zugabe des Vernetzers. Daher wurden die Ursachen der Trübung und anschließend der Einfluss der Trübung auf verschiedene prozessanalytische Methoden untersucht. Der Reaktionsverlauf wurde mittels dynamisch-mechanischer Analyse (DMA) betrachtet. Neben den üblichen Anstiegen des Speichermoduls G' und des Verlustmoduls G'' , zeigte sich bei den Proben mit hohem Vernetzeranteil und hoher Trübung ein stufenartiger Versatz im Anstieg des Speichermoduls G' . Genauer gesagt in den Proben mit 10 %, 15 % und 20 % Vernetzer. REM-Aufnahmen von Gefrierbrüchen zeigten eine Zunahme der Anzahl und Größe von Löchern mit steigendem Vernetzeranteil. Messungen des effektiven Streukoeffizienten μ'_s bestätigten diese Zunahme quantitativ von 0 mm^{-1} bis etwa $0,7 \text{ mm}^{-1}$. Die IR-Spektroskopie zeigte freie Isocyanatgruppen und eine geringfügige Ausbildung von Wasserstoffbrückenbindungen (H-Brücken) an den Carbonylgruppen, jedoch keinen Nachweis für die Ausbildung von Hart- und Weichsegmenten. Eine Klassifizierung mittels Hauptkomponentenanalyse (PCA) in die fünf verschiedenen Probenzusammensetzungen war aufgrund der genannten Unterschiede möglich. Mittels PLS-R konnte eine Korrelation zwischen dem Vernetzeranteil, der Streuung in Form des effektiven Streukoeffizienten und den IR-Daten mit einem $R^2 \geq 0,93$ ermittelt werden. Daraus wurde gefolgert, dass aufgrund der hohen Polaritätsunterschiede zwischen der Polyolkomponente und dem Isocyanat, verursacht durch die Zugabe des Vernetzers, eine partielle Entmischung stattfindet. Gleichzeitig ermöglicht die kleinere Molekülgröße des Vernetzers eine schnelle Netzwerkbildung. So bildet sich um das entmischte Isocyanat ein PU-Netzwerk, was zu Ausscheidungen führt. Diese sind in den REM-Aufnahmen der Gefrierbrüche als Löcher erkennbar. An der Grenzfläche kommt es zu geringfügigen Wechselwirkungen in Form von H-Brücken. Die Trennung der Phasen bei gleichzeitigen Wechselwirkungen erklären den Versatz der DMA, da zwei Mal ein Anstieg in der zur Deformation benötigten Energie beobachtet wird. Die prozessanalytischen Methoden, UV-Vis-NIR-Spektroskopie und Messung des effektiven Streukoeffizienten μ'_s , zeigten einen starken Einfluss der Trübung durch den variierten Vernetzeranteil. Mittels PCA-DA wurde eine Klassifizierung und Beurteilung der Modellqualität durchgeführt. Als Vorhersagemethode wurde ein PLS-R berechnet. Der UV- und Vis-Bereich wurde am stärksten von der Trübung beeinflusst.

Gleiches gilt für die Messung des effektiven Streukoeffizienten μ'_s . Nahezu transparente Proben konnten nicht mehr voneinander unterschieden werden und die Modelle verloren an Qualität. Bei unterschiedlich trüben Proben war eine Unterscheidung möglich. Die Messungen im NIR wurden durch die Trübung nicht beeinflusst und es konnten gute Modelle für die Klassifizierung und Vorhersage berechnet werden. In der PCA lag die Gesamtgenauigkeit bei über 93 %, das PLS-R-Modell hatte ein R^2 von 0,98 und einen Fehler in der Vorhersage von etwa 1 %. Die Modelle basierten auf Banden, die den Unterschieden in der Probenzusammensetzung zugeordnet werden konnten. Daher eignen sich UV, Vis und der effektive Streukoeffizient für die Detektion von Trübungen. Die NIR-Spektroskopie ist für die Bestimmung der Probenzusammensetzung geeignet.

Abstract

The study analyzed a range of polyurethanes. The focus was on the use of more sustainable raw material sources. Two series of tests were carried out in parallel. A flexible polyol was always used in the same ratio. Two different base polyols were added with different proportions of a crosslinker. These were 0 %, 5 %, 10 %, 15 % and 20 %. The blends with higher crosslinker content showed an unusual turbidity. Such a phenomenon of segmentation is known from thermoplastics and elastomers. Here, hard and soft segments are formed due to physical interactions. However, the degree of segmentation decreases with increasing crosslinking. In this study, turbidity increased with the addition of crosslinker. Therefore, the causes of the turbidity and subsequently the influence of the turbidity on different process analytical methods were analysed.

The reaction profile was analyzed using dynamic-mechanical analysis (DMA). In addition to the typical increases in storage modulus G' and loss modulus G'' , the samples with high crosslinker content and high turbidity showed a step-like offset in the increase in storage modulus G' . More precisely, in the samples with 10 %, 15 % and 20 % crosslinker. SEM images of cryofractures showed an increase in the number and size of holes with increasing crosslinker content. Measurements of the effective scattering coefficient μ'_s quantitatively confirmed this increase from 0 mm^{-1} to about 0.7 mm^{-1} . IR spectroscopy showed free isocyanate groups and a slight formation of hydrogen bonds on the carbonyl groups, but no evidence for the formation of hard and soft segments. Classification by principal component analysis (PCA) into the five different sample compositions was possible due to the differences mentioned. PLS-R was used to establish a correlation between the crosslinker content, scattering in the form of the effective scattering coefficient μ'_s and the IR data with an $R^2 \geq 0.93$. It was concluded that partial segregation occurs due to the high polarity differences between the polyol component and the isocyanate, caused by the addition of crosslinker. At the same time, the smaller molecular size of the crosslinker enables rapid initial network formation. A PU network forms around the demixed isocyanate, resulting in precipitations. These can be seen as holes in the SEM images of the cryofractures. Minor interactions occur at the interface in the form of hydrogen bonding. The separation of the phases with simultaneous interactions explains the offset of the DMA, as an increase in the energy required for deformation is observed twice. The process analytical methods, UV-Vis-NIR spectroscopy and effective scattering coefficient measurement, showed a strong influence of turbidity due to the varying crosslinker content. PCA-DA was used to classify and evaluate the model quality. A PLS-R was calculated as a prediction method. UV and Vis were the most affected by turbidity. The same was true for the effective scattering coefficient μ'_s measurement. Nearly transparent samples could no longer be distinguished from each other and the models lost quality. It was possible to distinguish between samples of different turbidity. The NIR measurements were not affected by turbidity and good classification and prediction models could

be calculated. In the PCA the overall accuracy was more than 93 %, the PLS-R model had an R^2 of 0.98 and a prediction error of about 1 %. The models were based on bands that could be assigned to differences in sample composition. Therefore, UV, Vis and the effective scattering coefficient are suitable for the detection of turbidity. NIR spectroscopy is suitable for determining sample composition.

Inhaltsverzeichnis

| | | |
|----------|---|-----------|
| 1 | Einleitung | 1 |
| 1.1 | Zielsetzung dieser Arbeit | 2 |
| 1.2 | Struktur dieser Arbeit | 4 |
| 2 | Theoretische Grundlagen | 5 |
| 2.1 | Einführung | 5 |
| 2.2 | Segmentierte Polyurethane | 6 |
| 2.3 | IR-Spektroskopische Untersuchung von Polyurethanen | 7 |
| 2.4 | Dynamisch-Mechanische Analyse | 9 |
| 2.5 | Streuung in partikulären Systemen | 10 |
| 2.6 | Spektroskopie in der Prozessanalytik | 12 |
| 2.7 | Methoden der Multivariaten Datenanalyse | 14 |
| 2.7.1 | Hauptkomponentenanalyse (PCA) | 14 |
| 2.7.2 | Bayesische Diskriminanzanalyse (DA) | 16 |
| 2.7.3 | Partial Least Square Regression (PLS-R) | 18 |
| 3 | Material und Methoden | 21 |
| 3.1 | Chemikalien | 21 |
| 3.2 | Probenherstellung | 22 |
| 3.3 | Probenmessung | 23 |
| 3.3.1 | Dynamisch-mechanische Analyse | 23 |
| 3.3.2 | Spektroskopie | 23 |
| 3.3.3 | Streukoeffizient | 24 |
| 3.3.4 | Rasterelektronenmikroskopie | 25 |
| 3.4 | Multivariate Datenanalyse | 25 |
| 4 | Ergebnisse und Diskussion | 27 |
| 4.1 | Dynamisch-mechanische Analyse zur Aushärtungskinetik | 28 |
| 4.2 | Untersuchung der Trübungsursachen | 32 |
| 4.2.1 | REM und Spektroskopie | 32 |
| 4.2.2 | Korrelation zwischen den IR-Spektren und den morphologischen Beobachtungen in Abhängigkeit des Vernetzeranteils | 40 |
| 4.3 | Spektroskopische Prozessüberwachung bei trüben Polyurethanen | 43 |
| 4.3.1 | UV-Vis-NIR-Spektroskopie | 43 |
| 4.3.2 | Fast-Scanning Methode mit dem effektiven Streukoeffizienten | 56 |
| 4.3.3 | Fazit | 60 |

| | |
|---|-----------|
| 5 Zusammenfassung | 63 |
| Anhang A - Ergänzungen zum Hauptteil | 67 |
| Literaturverzeichnis | 89 |
| Eidesstattliche Erklärung | 91 |

Abkürzungsverzeichnis

| | |
|----------------------|--|
| DA | Diskriminanzanalyse |
| DMA | dynamisch-mechanische Analyse |
| G' | Speichermodul |
| G'' | Verlustmodul |
| H-Brücken | Wasserstoffbrückenbindungen |
| IR | Infrarot |
| MDI | Methylen-diphenyl-diisocyanat |
| MVA | multivariate Datenanalyse |
| MIR | mittleres Infrarot |
| μ'_s | effektiver Streukoeffizient |
| μ_a | Absorptionskoeffizient |
| NCO-Gruppe | Isocyanatgruppe |
| % NCO | Isocyanatanteil in % |
| NIR | Nahinfrarot |
| OH-Gruppe | Hydroxylgruppe |
| OHZ | Hydroxylzahl |
| PCA | Hauptkomponentenanalyse (engl. principal component analysis) |
| PC | Hauptkomponente (principal component) |
| PLS-R | partial least square regression |
| PU | Polyurethan |
| REM | Rasterelektronenmikroskopie |
| RMSEC | root mean square error of calibration |
| RMSEP | root mean square error of prediction |
| TEM | Transmissionselektronenmikroskopie |
| T_g | Glasübergangstemperatur |
| UV | ultraviolett |
| Vis | sichtbares Licht |

Kapitel 1

Einleitung

Polyurethane (PUs) sind einer der bedeutendsten technologischen Kunststoffe in der aktuellen Zeit. Eine Anwendung ist in nahezu allen Technologiefeldern von Leichtbau über Medizintechnik, Klebstoffe, Beschichtungen, als Weichschaum in Möbeln oder als Isolationsmaterial im Bausektor möglich^{1,2}. Die ursprüngliche Entwicklung begann 1937 im Arbeitskreis von Otto Bayer³. Immer noch zeigt sich ein kontinuierliches Wachstum des PU-Marktes in allen Sektoren, welches auch in Zukunft für die meisten Bereiche prognostiziert wird⁴.

Wie in allen Industriezweigen, nimmt auch im Bereich der PUs der Bedarf an nachhaltigeren Lösungen deutlich zu. Aktuell werden diese überwiegend aus petrochemischen Rohstoffen hergestellt. Jedoch steigt der Rohstoffanteil aus nachwachsenden Quellen oder aus der Kreislaufwirtschaft deutlich an. Vorrangige Ziele sind z.B. Ressourcenschonung, Reduzierung der Treibhausgasemissionen und Abfallverminderung⁵. Zudem kommt in Zukunft eine potentielle Verknappung der Erdölressourcen und aktuell bereits zahlreiche Unsicherheiten im Hinblick auf politische Einflussnahme, regionale Verfügbarkeit und kritische Fördermöglichkeiten hinzu^{6,7}. Im europäischen Raum stehen Steuern und Abgaben auf verschiedene Kunststoffe im Raum, die für nachhaltige Lösungen geringer ausfallen sollen⁸. Somit ist eine hohe Bereitschaft für weitere Forschungs- und Entwicklungsaktivitäten gegeben⁹. Bereits jetzt ist erkennbar, dass der Anteil sogenannter „Biokunststoffe“ steigend ist¹⁰.

PUs entstehen aus einer Polyadditionsreaktion eines Polyalkohols und eines Polyisocyanats². Daher gibt es zwei Ansätze für nachhaltigere Rohstoffquellen. Seit mehreren Jahren sind bereits Polyole aus recycelten oder nachwachsenden Quellen verfügbar und breit etabliert¹¹⁻¹³. Im Bereich der Isocyanate gibt es in den vergangenen beiden Jahren ebenfalls Fortschritte. So verkündeten zwei große Produzenten von aromatischen Isocyanaten, dass zukünftig einige Hauptprodukte auch aus recycelten und/oder biobasierten Rohstoffen verfügbar sein werden^{14,15}. Hier sollen auch sekundäre biobasierte Rohstoffe eingesetzt werden, z.B. Altfette. Das Ziel sind sogenannte Drop-In Lösungen, sodass keine Neuentwicklung von Produkten mehr notwendig sein wird, sondern die Rohstoffe ohne Änderung der Eigenschaften 1:1 ausgetauscht werden können. Ein weiterer Ansatz ist die Synthese isocyanatfreier PUs¹⁶. Diese erfolgt durch Polyaddition bifunktioneller zyklischer Carbonate und Di- oder Polyaminen. Im Vergleich zu klassischen 2-Komponentensystemen, ist die Synthese wesentlich aufwendiger, z.B. in Lösemitteln, weshalb sie in der Praxis noch kaum Verwendung finden¹⁷. Unter vielen Möglichkeiten zur Gewinnung biobasierter Polyole, ist die Verwendung von Pflanzenölen das am meisten etablierte Verfahren¹². Bekanntermaßen handelt es sich bei Pflanzenölen um Triglyceride, mit gleichen oder unterschiedlichen Fettsäureketten¹⁸.

Möglich sind dabei verschiedenste Funktionalitäten: Hydroxyl-, Keto- oder Epoxygruppen, sowie gesättigte und ungesättigte Ketten. Einige dieser Pflanzenöle, wie das Rizinusöl und das Lesquerella-Öl können sogar direkt in der Synthese eingesetzt werden, da sie einen hohen Anteil an Hydroxylgruppen (OH-Gruppen) aufweisen^{19,20}. Diese Öle, sowie die ohne OH-Gruppen, können über eine Vielzahl von Synthesen weiter funktionalisiert werden. Daraus resultiert die Vielfalt an Rohstoffen. Bekannt ist bereits, dass die strukturellen Unterschiede zu petrochemischen Rohstoffen eine Herausforderung in der Entwicklung neuer PUs darstellen²⁰. Aufgrund der häufig gewählten Funktionalisierung der Doppelbindungen in den Fettsäuren, resultieren Reste in den Seitenketten, die nicht in das entstandene Polymernetzwerk eingebunden werden können. Man spricht von *dangling chains*. Diese Ketten können u.a. die mechanischen Eigenschaften wie die Festigkeit und Steifigkeit des Materials, sowie die Glasübergangstemperatur (T_g) beeinflussen. Zudem weisen Fettsäuren andere Polaritäten als petrochemische Polyole auf, was jedoch auch gewinnbringend eingesetzt werden kann^{21,22}. Durch den Einsatz der Fettsäuren kann eine höhere Chemikalienbeständigkeit und Hydrophobizität erreicht werden, sowie eine bessere Haftung in Klebstoffsystemen^{19,23–25}.

1.1 Zielsetzung dieser Arbeit

Mit den aus der Literatur bekannten Erkenntnissen sollen neuartige duroplastische Systeme entwickelt werden. Hierbei stehen hohe Anforderungen an die Eigenschaften der PUs hinsichtlich ihrer mechanischen und thermischen Widerstandsfähigkeit im Raum. Der Einsatz biobasierter Rohstoffe ist vor allem von hohem Interesse, da die Materialien in energieintensiven Sektoren zum Einsatz kommen sollen und so zumindest eine partielle Reduzierung der CO₂-Emissionen ermöglicht wird. Bisherige Untersuchungen haben gezeigt, dass ein Einsatz vor allem im Klebstoff bzw. thermoplastischen und elastomeren Bereich möglich ist^{19,20,23–28}. Wie bereits diskutiert, sind hohe mechanische und thermische Eigenschaften oft noch eine Herausforderung. Zudem zeigen manche duroplastischen Systeme eine Trübung bei Variation des Anteils von kurzkettigen Polyolen. Hierbei wurden keine neuen Rohstoffe hinzugefügt, lediglich der Anteil an kurzkettigen Polyolen erhöht. Die resultierende Trübung der Proben, ist in Abbildung 1.1 beispielhaft dargestellt. Eine Trübung aufgrund einer Segmentierung ist aus dem Bereich der thermoplastisch-elastomeren PUs bekannt^{29,30}. Das genaue Prinzip dahinter wird in Kapitel 2.2 näher erläutert. Gegenstand dieser Arbeit war es daher zunächst, die Ursachen für die Trübung dieser duroplastischen Systeme zu ermitteln. Damit soll ein genaueres Verständnis für den Reaktionsprozess und die Ausbildung des Polymernetzwerks entwickelt werden. Weiterhin galt es zu prüfen, ob dieses Phänomen in Zukunft den Qualitätssicherungsprozess verkürzen kann und dabei Kosten gespart werden können. Dafür galt es zu prüfen, welche Analysen explizit notwendig sind.

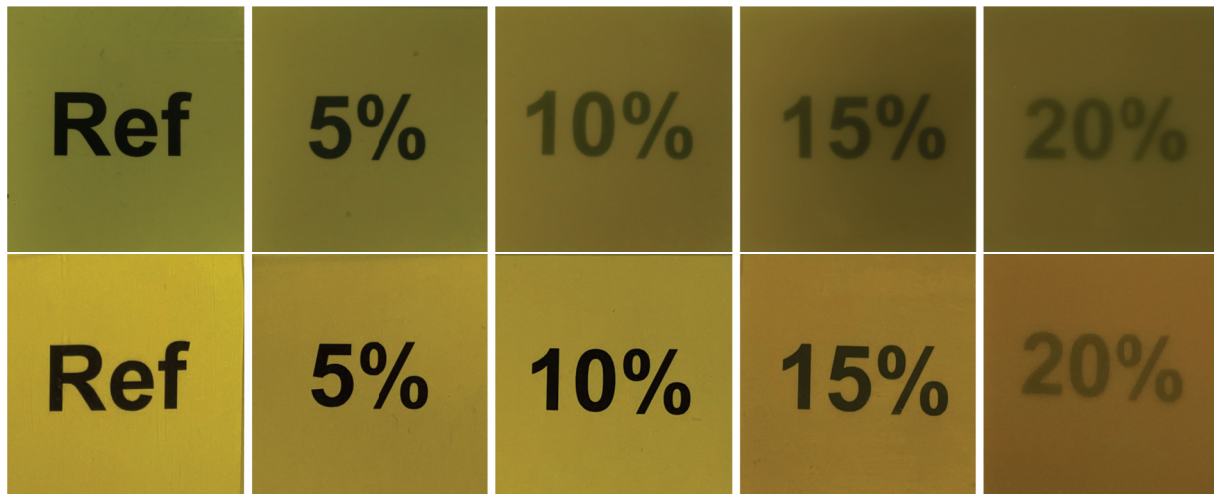


Abbildung 1.1: Beispielhafte Darstellung der Trübung in duroplastischen Polyurethanen auf Basis nachwachsender Rohstoffe. Von links nach rechts wurde das Mischungsverhältnis der Einzelkomponenten so variiert, dass rechts mehr höher polare, kurzkettige Substanzen enthalten sind als links. Die 1 mm dicken Proben wurden auf weißem Papier mit schwarzem Schriftzug platziert. Oben ist die A-Reihe dargestellt, unten die S-Reihe. Nähere Erläuterungen zu den Unterschieden in den Versuchsreihen werden in Kapitel 3 behandelt.

Zur Erarbeitung dieser Fragestellung wurden verschiedene Herangehensweisen gewählt. Die dynamisch-mechanische Analyse (DMA) kann in duroplastischen Systemen genutzt werden, um den Vernetzungs- bzw. Aushärtungsprozess zu evaluieren. Hierbei werden die Messgrößen Speichermodul (G') und Verlustmodul (G'') ausgegeben. Sie beschreiben jeweils die elastischen Anteile (G') und viskosen Anteile (G'') des Systems. Am Schnittpunkt der beiden Messkurven ist der Gelpunkt erreicht. Hier gilt dann $G' > G''$. Mittels Rasterelektronenmikroskopie (REM) sollte geklärt werden, ob es detektierbare Strukturen gibt, die eine solche Trübung auslösen könnten. Des Weiteren wurden verschiedenste spektroskopische Techniken eingesetzt. Spektroskopie untersucht die Wechselwirkung zwischen Licht und Material und ist eine essenzielle Messmethode in der Kunststoffanalytik (s. Kapitel 2.3 und 2.6). Je nach Wellenlängenbereich kann eine unterschiedliche Erkenntnis über den Materialzustand gewonnen werden³¹. Im speziellen wurde die MIR-Spektroskopie (Spektroskopie im mittleren Infrarot) zur Untersuchung von Veränderungen in funktionellen Gruppen verwendet. Die UV-Vis-NIR-Spektroskopie (ultraviolett, sichtbares Licht und Nahinfrarot) wurde auf ihre Tauglichkeit in der Prozessüberwachung und Qualitätssicherung geprüft. Dabei wurden geeignete spektrale Bereiche zur Beobachtung der verschiedenen Effekte gesucht. Eine Erweiterung der klassischen Absorptions- bzw. Transmissionsmessung stellt dabei die Auftrennung dieser Spektren in ihre Absorptions- und Streuanteile in Form des Absorptionskoeffizienten μ_a und des effektiven Streukoeffizienten μ'_s dar. Dies sollte durch die Verwendung eines neuartigen Spektrophotometers^{32,33} die getrennte Betrachtung der morphologischen-bedingten Streuanteile ermöglichen.

1.2 Struktur dieser Arbeit

Die Methoden zur Erarbeitung der Fragestellung sind in Kapitel 2 beschrieben. Grundlegende Kenntnisse zur Segmentierung in PUs, sowie die Detektion dieses Phänomens sollen vermittelt werden. Begleitend dazu wird die Streuung von Licht in mehrphasigen bzw. partikulären Systemen grob beschrieben. Eine kurze Beschreibung der DMA soll die Zusammenhänge zwischen Speicher- und Verlustmodul und den daraus ableitbaren Erkenntnissen darlegen. Abgerundet wird dies durch eine Darstellung der Rolle der Spektroskopie in der Prozessanalytik, sowie die dafür notwendigen Methoden aus der multivariaten Datenanalyse (MVA). Kapitel 3 beschreibt die Herstellung und Analyse der Proben. Im Hauptteil, Kapitel 4, werden zunächst die DMA-Messungen analysiert und diskutiert. Die Betrachtung des Reaktionsverlaufs erlaubt die Aufstellung verschiedener Hypothesen zu den Trübungsursachen. Die Prüfung der Hypothesen wird mittels REM und IR im nachfolgenden Abschnitt aufgearbeitet. Nach der Untersuchung der Trübungsursachen werden die verschiedenen spektroskopischen Prozessanalytik-Tools hinsichtlich ihrer Qualität zur Vorhersage der Probenzusammensetzung evaluiert und verglichen. Daraus werden verschiedene Einsatzempfehlungen abgeleitet. Das Kapitel 5 dient zur Zusammenfassung der Erkenntnisse und soll einen Ausblick auf daraus resultierende Fragestellungen und Potentiale bieten.

Kapitel 2

Theoretische Grundlagen

2.1 Einführung

Das nachfolgende Kapitel soll dazu dienen, die wichtigsten Hintergründe zu den verwendeten Materialien und Methoden darzulegen. Damit soll es ermöglicht werden, die an den synthetisierten Produkten ermittelten Ursache-Einfluss-Zusammenhänge aufzuklären. Es werden neuartige, bio-basierte Polyurethane (PUs) auf Pflanzenölbasis charakterisiert. Diese zeigen eine für Duroplasten unübliche Trübung. Zunächst sollen einige Grundlagen zur PU-Chemie näher erläutert werden, bevor das Phänomen der Segmentierung weitergehend erarbeitet wird. Im Anschluss werden die Hintergründe und bisherigen Erkenntnisse aus den einzelnen Methoden, die zur Aufklärung der Trübung verwendet wurden dargestellt. Zum Schluss findet sich ein Kapitel, das die multivariate Datenanalyse (MVA) näher beschreibt, welche zur Auswertung der spektroskopischen Messdaten herangezogen wurde.

Zunächst ist die Grundlage für alle durchgeführten Reaktionen die Polyaddition eines Polyalkohols mit einem Polyisocyanat, wie in Abbildung 2.1 schematisch dargestellt^{34,35}. Dabei können die Reste R_1 und R_2 beliebige aliphatische und aromatische Reste sein, die somit auch zu vernetzten Systemen führen können. Hierfür sind zusätzliche funktionelle Gruppen notwendig. Im vorliegenden Fall können das z.B. die Pflanzenöle und ein aromatisches Isocyanat sein. Kennzeichnend ist die Wiederholeinheit der Urethan-Bindung: -NHCOO-.

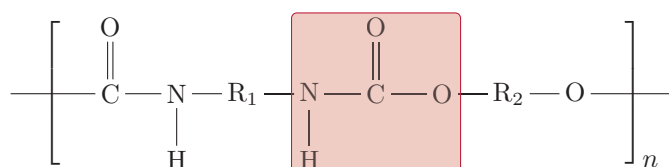
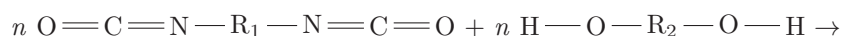


Abbildung 2.1: Reaktion eines Diisocyanats mit einem Dialkohol zur Bildung eines linearen Polyurethans. Verzweigungen können durch Variation in den Resten und zusätzliche funktionelle Gruppen erreicht werden. R_1 und R_2 können beliebige aliphatische oder aromatische Reste sein. Kennzeichnend ist die Wiederholeinheit der Urethan-Bindung (rot).

2.2 Segmentierte Polyurethane

Der Aufbau vieler Makromoleküle ist durch eine Primär-, Sekundär- und Tertiärstruktur gekennzeichnet, so auch die der PUs^{35–38}. Die Primärstruktur beschreibt die chemische Zusammensetzung, während die Sekundärstruktur die Wechselwirkungen zwischen den Ketten und damit die Nahordnung, die aus der Primärstruktur gebildet wird kennzeichnet. Die räumliche Anordnung der hieraus gebildeten Segmente wird als Tertiärstruktur bezeichnet. Meist werden ungeschäumte PUs durch drei Klassen von Grundkomponenten aufgebaut. Das Polyisocyanat und ein Polyol werden, je nach Anwendung, durch ein Diamin, Dialkohol oder anderes Vernetzermolekül, als sogenannter Kettenverlängerer ergänzt. Werden hauptsächlich zweifunktionelle Grundkomponenten verwendet, erlaubt dies die Bildung von segmentierten PUs. Das Diisocyanat und der Dialkohol bilden das sogenannte Hartsegment und das längerkettige Polyol das Weichsegment. Von der genauen chemischen Zusammensetzung dieser Segmente ist die Sekundär- und Tertiärstruktur und damit auch die Morphologie der PUs abhängig. Als Konsequenz bilden sich zwei oder mehr Phasen aus, welche die Eigenschaften signifikant beeinflussen³⁶. Verschiedene zwischenmolekulare Kräfte sind an der Ausbildung dieser Segmente beteiligt. Zwischen den Weichsegmenten überwiegen van der Waals Kräfte, während die polaren Anteile in der Polymerkette für Dipol-Wechselwirkungen, v.a. zwischen den Hartsegmenten sorgen. Hier bilden sich auch Wasserstoffbrückenbindungen (H-Brücken), die stärkste sekundäre Bindungsart aus (Bindungsstärke 20 – 50 kJ·mol⁻¹). Ursächlich hierfür ist die Struktur der in Abbildung 2.1 gekennzeichneten Urethanbindung. In Form der NH-Gruppe, verfügt sie über einen Protonendonator, während die CO-O-Gruppe über zwei mögliche Protonenakzeptoren verfügt. Ester-Polyole verfügen sogar über weitere Protonenakzeptoren, weshalb sie sich in ihrem Segmentierungsverhalten von den Ether-Polyolen unterscheiden. Werden in der Herstellung der PUs aromatische Isocyanate verwendet, so bilden sich in den Hartsegmenten zusätzlich π -Elektronen-Wechselwirkungen aus. Die Detektion dieses Phänomens wird in Kapitel 2.3 näher besprochen. Durch die Segmentierung erhalten die PUs Eigenschaften, die einen Vergleich zu Blockcopolymeren nahelegen, im vorliegenden Fall alternierende Hart- und Weichsegmentblöcke. Man spricht von *thermoplastischen Elastomeren*^{36,37,39}. Die Weichsegmente verleihen den PUs Elastizität, während die kovalent daran gebundenen Hartsegmente ein Aneinandergleiten der Ketten verhindern. Weiterhin hat dies einen großen Einfluss auf die thermischen Eigenschaften, aufgrund der unterschiedlich starken Bindungen zwischen den Segmenten.

Zahlreiche Studien zu den Einflüssen der Hart- und Weichsegmentstruktur auf die thermischen, mechanischen und rheologischen Eigenschaften wurden bereits durchgeführt^{29,30,35,36,39–44}. Sowohl die Struktur des verwendeten Isocyanats (symmetrisch, aliphatisch, aromatisch, polymerisiert), als auch die des Kettenverlängerers (linear, verzweigt, Anzahl der OH-Gruppen) wirken sich nachweislich auf die Bildung der Segmente und damit auf die Eigenschaften aus, da neben den genannten physikalischen Wechselwirkungen, auch die Polaritätsdifferenzen eine Mischbarkeit der Komponenten beeinflussen. Der Anteil der Hartsegmente bestimmt, wie dominant sich der kristalline Anteil in den Endigenschaften auswirkt.

Daraus wurde zudem ersichtlich, dass mit zunehmendem Anteil an Quervernetzungen im Molekül, die mit Rohstoffen einer Funktionalität >2 erzielt werden können, der Anteil der Phasenseparation sinkt^{30,35,39,45}. Als Ursache wird vordergründig die geringere Beweglichkeit der einzelnen Segmente durch die kovalenten Vernetzungspunkte beschrieben, die eine Trennung verhindern.

Zudem gleichen die entstandenen Urethanbindungen die Polaritätsdifferenzen teilweise aus und es findet keine so große Entmischung mehr statt. Zusammenfassend lässt sich also sagen, dass es mehrere Faktoren gibt, die die Phasenseparation beeinflussen: Struktur und Größe der Einzelkomponenten; das Verhältnis dieser Komponenten zueinander; die initiale Netzwerkbildung, bzw. die Möglichkeit, dass auskristallisierbare Segmente entstehen können; die Mischbarkeit der Einzelkomponenten und hier nicht diskutiert, der Syntheseweg.

2.3 IR-Spektroskopische Untersuchung von Polyurethanen

Die Analyse der Hart- und Weichsegmentdomänen kann neben der Infrarot (IR)-Spektroskopie mittels Transmissionselektronenmikroskopie (TEM) erfolgen^{30,35,45}. Dieses Verfahren ist sehr zeit- und kostenintensiv, weshalb in vielen Analysen auf die IR-Spektroskopie zurück gegriffen wird. Der Wellenlängenbereich erstreckt sich im mittleren IR von 2,5 – 25 μm bzw. in Wellenzahlen von 4000 – 400 cm^{-1} . Die Wellenzahl ist direkt proportional zur Frequenz ν der absorbierten Strahlung und damit der Energie ΔE ⁴⁶. Bei diesen Wellenlängen werden v.a. Molekülschwingungen und -rotationen angeregt. Voraussetzung hierfür ist eine Elektronegativitätsdifferenz, die dann zu permanenten oder induzierbaren Dipolen im Molekül führt. Verschiedene Modelle zur Beschreibung der Vorgänge, die zu einem IR-Spektrum führen lassen sich heranziehen. Das einfachste Modell ist aus dem Bereich der klassischen Mechanik. Hierbei werden zwei Atome als Punktmassen beschrieben, die über eine elastische Feder verbunden sind. Die Feder befindet sich in ungedehntem Zustand im Gleichgewichtsabstand r_0 . Wird die Feder gedehnt, entsteht die rücktreibende Kraft K . Durch Loslassen der Dehnung schwingt das System um die Gleichgewichtslage. Dieser Zusammenhang wird wie folgt beschrieben⁴⁶:

$$K = -k \cdot \Delta r \quad (2.1)$$

Die aus dem mechanischen Modell übernommene Federkonstante k entspricht hier der *Kraftkonstanten*, die ein Maß für die Bindungsstärke ist. Die Energie der Schwingung wird vom Modell des harmonischen Oszillators beschrieben:

$$V(r) = \frac{1}{2}k \cdot x^2 = 2\pi^2\mu\nu_{osc}^2 \cdot x^2 \quad (2.2)$$

Mit $V(r)$ der potentiellen Energie als Funktion des Kernabstands, x der Auslenkung, μ der reduzierten Masse ($\frac{m_1 \cdot m_2}{m_1 + m_2}$) und ν_{osc} der Schwingungsfrequenz des Oszillators. Im zweiatomigen Modell lässt sich damit die Schwingungsfrequenz berechnen:

$$\nu_{osc} = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{\mu}} \quad (2.3)$$

Daraus lassen sich zwei Regeln ableiten: 1. Die Schwingungsfrequenz ν steigt mit zunehmender Kraftkonstante k . 2. Je kleiner die schwingenden Atommassen, desto höher ist ν . Diese Zusammenhänge liefern die unterschiedlichen Lagen der Banden. Einige Phänomene (z.B. die Dissoziation) lassen sich mit dem Modell des harmonischen Oszillators nicht mehr beschreiben. Daher liefert das Modell des anharmonischen Oszillators hier ein besseres Ergebnis. Die Potentialkurve ist nicht mehr symmetrisch und der Abstand zwischen den Schwingungsniveaus wird

zunehmend geringer. Unter zur Hilfenahme der Quantentheorie ergibt sich ein Grundzustand, der zur Quantenzahl $n=0$ gehört. Durch die Absorption eines Lichtquants erfolgt eine Anregung vom Grundniveau in ein höheres Schwingungslevel mit $n+1$, wenn diese Energie der Differenz zwischen den beiden Niveaus entspricht. Die Grundschiwingung entspricht dem Übergang von $n=0$ nach $n=1$, die erste Obertonschiwingung dem Übergang von $n=0$ nach $n=2$ (s. NIR). Aufgrund dieser Voraussetzung für die Absorption des Lichts und der damit verbundenen Änderung im ausgegebenen Spektrum, sind die Banden charakteristisch für eine bestimmte Bindung. Die genaue Lage der Bande wird von Änderungen der nächsten Nachbarn zu höheren oder niedrigeren Wellenzahlen verschoben. So lassen sich Rückschlüsse auf die chemische Struktur des Moleküls ziehen. Im Falle von segmentierten PUs wurde besprochen, dass sich verschiedene Wechselwirkungen zwischen der Molekülkette ausbilden können. Am charakteristischen sind die H-Brücken zwischen den Hartsegmenten und die π -Elektronenwechselwirkungen bei der Verwendung aromatischer Isocyanate. Tabelle 2.1 fasst die bisherigen Erkenntnisse, der dafür relevanten Banden in der IR-Spektroskopie zusammen.

Tabelle 2.1: Zusammenfassung der für die Phasenseparation relevanten Banden in der IR-Spektroskopie. Die Lage einiger Banden unterscheidet sich, je nachdem ob die funktionellen Gruppen Wasserstoffbrückenbindungen (H-Brücken) zwischen den in Kapitel 2.2 beschriebenen Hartsegmenten eingehen oder nicht. Unterschieden wird zwischen Valenz- und Deformations-(Def-)schwingungen^{41,43,46–51}.

| Wellenzahl in cm^{-1} | funktionelle Gruppe | Ursache und Bedeutung |
|-----------------------------------|------------------------|--|
| 3450 | NH | NH-Valenz ohne H-Brücken |
| 3330 | NH | NH-Valenz mit H-Brücken zu C=O (Carbonyl, CO) |
| 3295 | NH | NH-Valenz mit H-Brücken zu C-O-C (Ether) |
| 1730 | CO | CO-Valenz (Carbonyl)/amid-I-Bande ohne H-Brücken |
| 1700 | CO | amid-I-Bande mit H-Brücken |
| 1600 | C=C | Aromatenringe des Isocyanats mit π -Wechselwirkungen |
| 1535 | NH | NH-Def/amid-II-Bande mit H-Brücken |
| 1520 | NH und CN | amid-II-Bande ohne H-Brücken und CN im Isocyanat |

Es handelt sich um charakteristische Banden der PUs, die immer zu finden sind. Erwartungsgemäß ändert sich sowohl für die Valenz-, als auch die Deformationsschwingungen der NH- und CO-Gruppen, die Lage der Banden je nach Wechselwirkung im Molekül. Ursache ist die Beeinflussung des Dipols durch die H-Brücken. Man spricht von einer Verschiebung der Banden. Die Lage der C=C Bande ändert sich nicht zwingend, jedoch ihre Intensität⁵⁰. Durch die Betrachtung dieser Banden kann ein PU, welches über eine Phasenseparation verfügt, von einem nicht-separierten unterschieden werden. Zudem kann der Grad der Kristallinität bzw. der Hartsegmentanteil berechnet werden^{30,41,49}.

2.4 Dynamisch-Mechanische Analyse

Durch die Rheologie wird ein breites Analysenspektrum von Gummi- und Kunststoffmaterialien ermöglicht⁵². Neben viskosen und elastischen Kenngrößen, kann auch das Aushärtungsverhalten beobachtet werden⁵³. Die dynamisch-mechanische Analyse (DMA) wird den Oszillationsversuchen zugeordnet⁵⁴. Dabei wird eine Probe auf einer festen Platte, bei definiertem Messspalt durch eine sich drehende obere Platte einer Scherbelastung ausgesetzt. Die Platte mit der Scherfläche A wird mit der Scherkraft $\pm F$ bewegt, was zur Auslenkung $\pm s$ bei einem Auslenkwinkel $\pm\varphi$ führt. Daraus resultieren die folgenden Zusammenhänge für die Schubspannung $\pm\tau$ in Pa (2.4) und die Deformation $\pm\gamma$ (2.5), mit dem Abstand h der Platten:

$$\pm\tau = \frac{\pm F}{A} \quad (2.4)$$

$$\pm\gamma = \frac{\pm s}{h} \quad (2.5)$$

Für oszillierende Versuche ergibt sich der **komplexe Schubmodul G^*** in Pa wie folgt:

$$G^* = \frac{\tau(t)}{\gamma(t)} \quad (2.6)$$

Wichtige Kenngrößen sind der **Speichermodul (G')** und der **Verlustmodul (G'')**⁵⁴.

$$G' = \left(\frac{\tau A}{\gamma A}\right) \cdot \cos\delta \quad (2.7)$$

$$G'' = \left(\frac{\tau A}{\gamma A}\right) \cdot \sin\delta \quad (2.8)$$

Der Wert von G' steht für das elastische Verhalten der Probe, denn er ist ein Maß für die während des Scherprozesses **gespeicherte Deformationsenergie**. Nach Entlastung steht diese wieder zur Verfügung. Der G'' -Wert beschreibt die während des Scherprozesses verbrauchte Energie und ist ein Maß für die **verlorene Deformationsenergie**. Dies entsteht durch (viskoelastisches) Fließen und der durch Reibung dissipierten Energie. Da es sich um eine irreversible Deformation handelt, beschreibt dieser Faktor das viskose Verhalten der Probe. Mit diesen beiden Größen ist es möglich, den **Verlustfaktor $\tan\delta$** zu bestimmen, wobei δ den Phasenverschiebungswinkel zwischen der Vorgabe- und Ergebniskurve beschreibt:

$$\tan\delta = \frac{G''}{G'} \quad (2.9)$$

Da mit diesem Faktor das Verhältnis zwischen den viskosen und elastischen Anteilen der viskoelastischen Deformation beschrieben wird, können wichtige Materialeigenschaften abgeleitet werden:

- $\tan\delta > 1$ ($G'' > G'$): flüssiger (Sol) Zustand
- $\tan\delta < 1$ ($G'' < G'$): fester (Gel) Zustand
- $\tan\delta = 1$ ($G'' = G'$): (Sol-)Gel-Übergangspunkt

Das Aushärtungsverhalten von duroplastischen Polymeren wird isotherm in Abhängigkeit der Zeit beobachtet. Das Materialverhalten wird bei konstanten Scherbedingungen bestimmt. Besonders der Gel-Punkt ist von Relevanz, da die dominierenden Eigenschaften von elastisch nach viskos wechseln. Die chemische und/oder physikalische Vernetzungsreaktion wird durch einen deutlichen Anstieg der Kurven von G' , G'' und der komplexen Viskosität η^* , nach einem initialen Minimum (am Minimum: $G'' > G'$) gekennzeichnet. Das Ende wird durch ein asymptotisches Verhalten der Kurven beschrieben. Hier muss gelten $G' > G''$. Die Aushärtungszeit ist definiert als der Schnittpunkt der Tangente durch den Wendepunkt der G' -Kurve und der Tangente durch das konstante Plateau nach dem Gel-Punkt.

2.5 Streuung in partikulären Systemen

Streuung ist definiert als ein Prozess, bei dem eine Änderung der Richtung oder Energie einer einfallenden Strahlung durch Wechselwirkung mit einem Teilchen, einem System von Teilchen oder einem Photon verursacht wird⁵⁵. Die Streuung kann isotrop oder anisotrop sein und wird durch eine Differenz im Brechungsindex dieser Bereiche verursacht^{56,57}. Das Teilchen, z.B. ein Partikel, welches die Streuung verursacht, wird als Streuzentrum bezeichnet. Das einfallende Licht kann diffus oder gerichtet reflektiert werden, absorbiert oder transmittiert wieder aus der Probe austreten⁵⁸. In Abbildung 2.2 sind diese Vorgänge schematisch dargestellt. Die Basis für den Streuvorgang ist, dass die diskreten elektrischen Ladungen des Streuzentrums in Schwingung versetzt werden und anschließend die eingestrahltten Lichtwellen in alle Raumrichtungen gestrahlt werden. Zusätzlich zur Streuung kann auch Energie umgewandelt werden, was der Absorption entspricht. So wird deutlich, dass Abbildung 2.2 lediglich eine vereinfachte Darstellung ist.

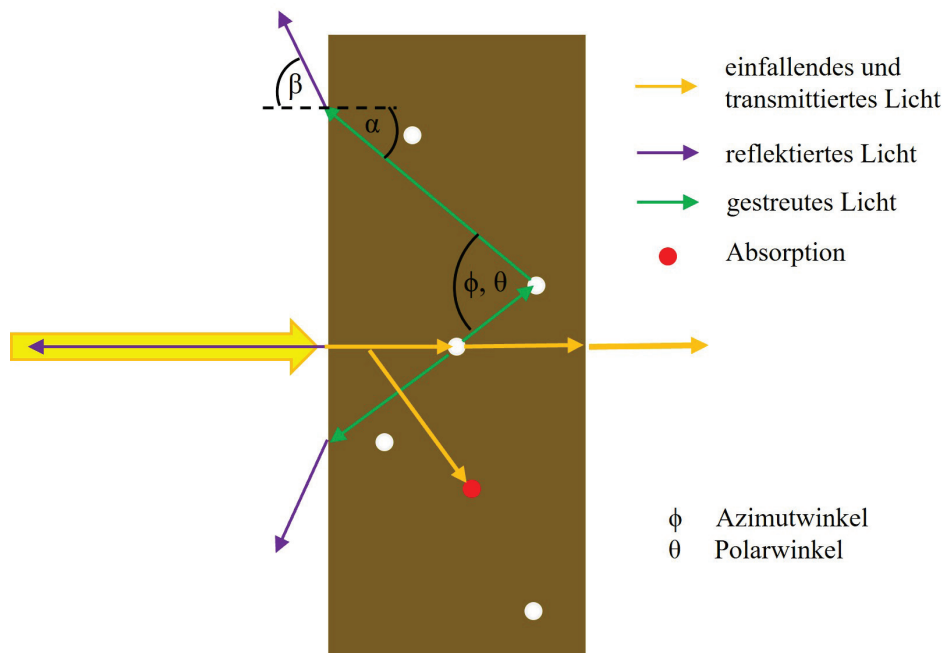


Abbildung 2.2: Vereinfachte Darstellung der Ausbreitung eines einfallenden Lichtstrahls. Die wichtigsten Vorgänge sind exemplarisch dargestellt: Transmission (gelb), Streuung (grün) an Partikeln mit unterschiedlichem Brechungsindex (weiß), diffuse und gerichtete Reflexion (lila), sowie Absorption (rot). Alle Vorgänge können mehrfach im Medium auftreten. Transmission kann gerichtet (ohne Interaktion) oder diffus (nach Interaktion/Streuung) auftreten. Nach^{57,59,60}

Die Streuung kann mit der Streuphasenfunktion (θ, ϕ, λ) und dem wellenlängenabhängigen Streukoeffizienten μ_s beschrieben werden. Je nach Art des Streuzentrum werden unterschiedliche Gleichungen verwendet. Für einen einzelnen Streuer eignet sich allgemein die Maxwellgleichung oder bei mehreren Streuern beliebiger Form die Näherung mit der Henyey-Greenstein-Funktion^{56,61,62}. Im Falle von sphärischen Streuern beschreibt die Mie-Theorie die Ausbreitung des gestreuten Lichts im Medium⁶³. Hieraus kann der Asymmetriefaktor g hergeleitet werden. Dies bedeutet, dass sowohl isotrope ($g = 0$), als auch anisotrope Streuung berücksichtigt wird. Die Werte für g können zwischen -1 und 1 liegen, wobei $g = 1$ die Vorwärtsrichtung und $g = -1$ die Rückwärtsrichtung beschreibt. Für mehrfach streuende Medien kann der effektive Streukoeffizient μ'_s verwendet werden, der aus μ_s und g nachfolgend erklärt wird^{56,58,64}. Gleichung 2.10 beschreibt den effektiven Streuquerschnitt σ_s in cm^{-2}

$$\sigma_s = Q_s \cdot A_s \quad (2.10)$$

mit Q_s dem dimensionslosen Wirkungsquerschnitt und der Partikelgröße A_s in cm^{-2} . Damit kann μ_s beschrieben werden:

$$\mu_s = \rho_s \cdot \sigma_s [cm^{-1}] \quad (2.11)$$

mit ρ_s , der Volumendichte der streuenden Partikel in cm^{-3} . Mit g ergibt sich für den effektiven Streukoeffizienten:

$$\mu'_s = \mu_s(1 - g) \quad (2.12)$$

Mit dem ebenfalls wellenlängenabhängigen Absorptionskoeffizienten μ_a kann, unter Vernachlässigung der Detektion von Mehrfachstreuung, das Lambert-Beer'sche-Gesetz beschrieben werden⁶⁵:

$$T = \frac{I}{I_0} = e^{-(\mu_a + \mu_s)d} \quad (2.13)$$

Wobei d die Schichtdicke ist und $\mu_a + \mu_s$ als Exkttiktionskoeffizient μ_t zusammengefasst werden können. In der spektroskopischen Analytik wird häufig zur Konzentrationsbestimmung der molare Exkttiktionskoeffizient verwendet, der eine Isolation der Konzentration c ermöglicht (s. Gleichung 2.14). Wobei der lineare Zusammenhang zwischen der Erhöhung der absorbierenden bzw. streuenden Teilchen nur bei niedrigen Konzentrationen gegeben ist.

Aus den beiden Gleichungen 2.11 und 2.12 können mehrere Aussagen über die Art der Streuzentren hergeleitet werden. So kann durch den geometrischen Zusammenhang in 2.11 schlussgefolgert werden, dass die Werte für μ_s und μ'_s sowohl von der Größe, als auch der Anzahl der Streuereignisse abhängig sind. Der reziproke Wert beider Koeffizienten gibt die (reduzierte) mittlere freie Weglänge zwischen zwei Streuereignissen an. Folglich liegen in einer Probe mit hohen Werten für μ_s bzw. μ'_s mehr und/oder größere Streuzentren vor und die Mikrostruktur des Mediums kann näherungsweise beschrieben werden.

2.6 Spektroskopie in der Prozessanalytik

Das Ziel der Prozessanalytik ist im Arbeitskreis Prozessanalytik der Gesellschaft Deutscher Chemiker wie folgt definiert⁶⁶:

„Ziel der Prozessanalytik ist die Bereitstellung von relevanten Informationen und Daten für die Prozessoptimierung, -automatisierung, -steuerung, und -regelung zur Gewährleistung einer konstanten Produktqualität in sicheren, umweltverträglichen und kostengünstigen Prozessen.“

Eine Möglichkeit ist dabei in Realzeit, auf Basis der analytischen Chemie, Prozesskenngrößen zu messen und mit diesen den Prozess zu steuern und zu regulieren⁶⁷. Eine zerstörungsfreie Analyse ist so möglich⁶⁸. Die Messung kann *in-line*, direkt in den Prozess integriert, *on-line*, am Prozess mittels eines autonomen Messsystems, oder *at-line*, wobei eine offline Messung der Parameter erfolgt, integriert werden⁶⁹. Die Geräte reichen von großen Analysatoren, die fest installiert werden müssen, bis hin zu kleinen, trag- bzw. wechselbaren Sensoren. Meist sind Sensoren günstiger, bei höherer Robustheit und einfacherer Wartung. Der technologische Fortschritt beschleunigt den Aufschwung des Konzeptes, durch geringere Anschaffungskosten in der Messtechnik und höhere Rechenkapazitäten. Die häufigsten Methoden sind die spektroskopische oder chromatographische Analytik. Durch die Interaktion des Lichts mit dem Material, können in der Spektroskopie wellenlängenspezifische Werkstoffeigenschaften gemessen werden. In Tabelle 2.2 sind die Wellenlängen und die beobachteten Wechselwirkungen für die hier relevanten Methoden dargestellt. Zur Auswertung der gemessenen Daten, ist die Verwendung der in Kapitel 2.7 beschriebenen Methoden der MVA hilfreich und teilweise notwendig^{67,69}. Damit können z.B. Zusammensetzungen ermittelt werden, Syntheseschritte überwacht oder Umsetzungsraten bestimmt werden.

Tabelle 2.2: Einteilung der verwendeten spektroskopischen Methoden nach Wellenlänge und beobachteter Wechselwirkung in der Probe. Nach³¹.

| Wellenlänge in m^{-1} | Methode / Bezeichnung | beobachtete Wechselwirkung |
|---|--------------------------|---------------------------------------|
| $2 \cdot 10^{-7} - 4 \cdot 10^{-7}$ | UV | Anregung von Elektronenübergängen |
| $4 \cdot 10^{-7} - 7 \cdot 10^{-7}$ | Vis | Anregung von Elektronenübergängen |
| $7 \cdot 10^{-7} - 2,5 \cdot 10^{-6}$ | NIR | Oberton- und Kombinationsschwingungen |
| $2,5 \cdot 10^{-6} - 2,5 \cdot 10^{-5}$ | MIR | Molekülschwingungen und -rotationen |

Die Messung des UV(ultraviolett)-Bereichs und des Vis(sichtbares Licht)-Bereichs erfolgt meist in einem Schritt, mit dem selben Gerät^{70,71}. Die Integration der UV-Spektroskopie in die Prozessanalytik liegt dabei in jüngerer Vergangenheit, während die Vis-Spektroskopie eine längere Tradition hat. Aufgrund des technologischen Fortschritts erfolgt die Einbindung mittlerweile nicht nur *at-line*, sondern auch *on-line*. Gemessen werden Elektronenübergänge vom Grundzustand in einen angeregten Zustand (HOMO \rightarrow LUMO). Die Intensität der Signale unterscheidet sich je nachdem, zwischen welchen Orbitalen der Übergang stattfindet. Übergänge im Vis-Bereich sind zwischen dem S_0 -Zustand und dem S_1 -Zustand, dem ersten elektronischen Zustand. Durch die höhere Energie des UV-Lichts, werden hier Übergänge in den S_2 -Zustand angeregt. Folglich verschiebt sich die Lage der Bande zu höheren Wellenlängen, je mehr konjugierte

Doppelbindungsbereiche es im Molekül gibt, bis hin zu den farbgebenden Gruppen im Vis-Bereich. Im Gegensatz zur klassischen IR-Spektroskopie werden Absorptionsspektren ausgegeben. Ein linearer Zusammenhang zwischen der Absorption A und der Konzentration c des zu messenden Analyten ist gegeben, auch bekannt als Lambert-Beer'sches Gesetz:

$$A = \log \frac{I_0}{I} = -\log T = \varepsilon c d \quad (2.14)$$

Wobei I_0 der eingestrahnten Intensität entspricht, T der Transmission, ε dem molaren Extinktionskoeffizienten, c der Konzentration und d der Schichtdicke der Probe. Streuung und Reflexion können, wie in 2.5 beschrieben, v.a. in festen Proben, diesen linearen Zusammenhang stören, da Mehrfachreflexion und -Streuung unter Umständen nicht berücksichtigt werden. Der lineare Zusammenhang ist nur bei niedrigen Konzentrationen gegeben^{56,58,71}. In festen Proben wird, unter der Annahme konstanter Streuung s mit dem Absorptionskoeffizienten k , die Absorption aus der Reflexion einer unendlichen dicken Probe R_∞ unter Berücksichtigung des folgenden Zusammenhangs nach Kubelka-Munk bestimmt^{56,71}:

$$\frac{k}{s} = \frac{(1 - R_\infty)^2}{2R_\infty} \quad (2.15)$$

In der MVA wurden zusätzlich Methoden entwickelt, welche die wellenlängenabhängige Verfälschung der Messdaten korrigieren^{33,71}.

Die Schwingungsspektroskopie lässt sich in zwei Teilbereiche unterteilen^{70,72,73}. Das kurzwelligere Nahinfrarot (NIR), welches v.a. Oberton- und Kombinationsschwingungen detektiert und das mittlere Infrarot (MIR), welches Molekülschwingungen und -rotationen anregt und detektiert. Für eine Detektion der Obertöne im NIR sind starke Grundschwingungen wie von NH, OH und CH notwendig. Daraus ergibt sich eine höhere strukturelle Selektivität für das MIR und damit bessere Eignung in der Strukturaufklärung. Klassischerweise wird statt MIR nur von IR gesprochen. Auch diese Methoden basieren auf Gleichung 2.14, wobei bei NIR-Spektren meist mit der Absorption gearbeitet wird und im IR diese häufig als Transmissionsspektren ausgegeben werden. Beide Methoden können v.a. *on-line* oder zumindest *at-line* und je nach Anwendungsgebiet *in-line* verwendet werden und eröffnen ein breites Probenspektrum, welches analysiert werden kann (gasförmig, flüssig, fest und mehrphasig). Die Auswahl des geeigneten infraroten Wellenlängenbereichs ist von einer Vielzahl an Faktoren abhängig⁷³. Die Probenmatrix und zu analysierende Fragestellung ist ausschlaggebend. Bei festen Proben stellt meist das NIR die bessere Wahl dar. Zudem ist eine schnellere und günstigere Implementierung der Messtechnik in den Prozessablauf möglich, weshalb sich das NIR in vielen Bereichen, v.a. in der Qualitätskontrolle, durchgesetzt hat⁷⁴⁻⁷⁸. Im NIR ist eine multivariate Auswertung unabdingbar, da die Auswertung der Spektren komplexer ist, als die des MIR^{75,79,80}. Vergleicht man mobile NIR-Geräte mit mobilen MIR-Geräten, liefern die ersteren präzisere Ergebnisse⁷⁸.

Zusammenfassend lässt sich also sagen, dass der Einsatz spektroskopischer Methoden in der Prozessanalytik eine bewährte Methode zur Einsparung von Kosten und Zeit ist. Je nach Wellenlängenbereich können unterschiedliche Eigenschaften mit portablen oder fest installierten Geräten untersucht werden, die ein breites Einsatzgebiet ermöglichen. Kombiniert mit der MVA ergibt sich die Möglichkeit, verborgene Muster zu entdecken und diese Ergebnisse mit weiteren Prozesskenngrößen zu koppeln. So ist eine Gesamtbetrachtung des Prozesses möglich. Im

folgenden sollen daher einige grundlegende Methoden der MVA erläutert werden.

2.7 Methoden der Multivariaten Datenanalyse

Die Spektroskopie liefert häufig sehr komplexe Datensätze. Daher wird die MVA angewendet, um die Datenmenge zu reduzieren und verborgene Information herauszulesen^{81,82}. Die simultane Betrachtung mehrerer Variablen ermöglicht die Datenreduktion und erlaubt es, quantitative Zusammenhänge herzustellen. Das gemessene Merkmal wird als „**Variable**“ bezeichnet, während die einzelnen gemessenen Proben die „**Objekte**“ darstellen. N gemessene Objekte (Zeilen) mit M gemessenen Eigenschaften bzw. Variablen (Spalten), ergeben eine $N \times M$ -Matrix, welche für die weitere Analyse als Basis verwendet wird. Zu diesen Methoden zählen die **Hauptkomponentenanalyse (engl. principal component analysis) (PCA)** und die **Diskriminanzanalyse (DA)**, die eine Klassifizierung der Daten und ggf. gleichzeitige Ermittlung der für die Varianz relevanten Datenbereiche ermöglichen. Grundlage dafür ist die Identifizierung der Messgrößen, die den gleichen Informationsgehalt widerspiegeln und darauf basierend die Gruppierung der Objekte. Neben der Gruppierung wird somit auch eine Hintergrundinformation sichtbar, warum sich ein Objekt in ebendieser Gruppe befindet oder, ob ein unbekanntes Objekt zu einer Gruppe gehört. Ergänzt wird die Analyse durch die **partial least square regression (PLS-R)**, einer Regressionsanalyse, zur Vorhersage von Zielgrößen durch einen funktionalen Zusammenhang zur Messgröße.

In den meisten Fällen ist eine Vorverarbeitung der spektroskopischen Daten notwendig⁸³. Dabei kann unterschieden werden in eine spalten- oder zeilenweise Vorverarbeitung. Spaltenweise bedeutet, dass verschiedene Objekte hinsichtlich der gemeinsamen Variablen bearbeitet werden, während sich zeilenweise nur auf ein Objekt bezieht. Die wichtigste spaltenweise Vorverarbeitung ist die Mittenzentrierung, die bei der PCA angewendet wird. Zeilenweise bedeutet in diesem Fall, dass nicht die Eigenschaften, sondern das Spektrum pro Objekt betrachtet wird. Wichtige Methoden sind die Normierung, Glättung, Ableitung und Korrektur von Streueffekten. Zudem kann eine Basislinienkorrektur bei systematischen Abweichungen erfolgen. Die Normierung kann z.B. auf einen Peak, den Mittelwert und den Vektor 1 erfolgen. Die Glättung kann z.B. mit gleitendem Mittelwert oder genauer mit einem Polynom (Savitzky-Golay) durchgeführt werden. Eine Ableitung kann Basislinieneffekte eliminieren und ggf. die Auflösung der Spektren verbessern, da überlagerte Banden getrennt werden können. Lediglich die Interpretation der Daten wird erschwert. Die Ableitung kann auch mit einer Glättung kombiniert werden (Savitzky-Golay) und so die Robustheit der Daten erhöht werden.

2.7.1 Hauptkomponentenanalyse (PCA)

Das Ziel der PCA ist die Reduktion der Daten, die aufgrund der Vielzahl an beobachteten Variablen entsteht und damit verbunden die Identifizierung verborgener Muster^{84–88}. Die mittenzentrierte Originaldatenmatrix X wird in zwei Teile zerlegt und neue Variablen berechnet. Diese Variablen werden Hauptkomponenten (PCs) genannt. Ein Teil enthält die Informationen der PCs in Form einer Faktorenmatrix P und einer Scorematrix T . Ergänzt wird dies durch die Residuenmatrix E , die hauptsächlich das Rauschen enthält. Mathematisch gesehen ist E die Differenz die sich ergibt, wenn die Matrizen T und P dazu verwendet werden, die Ausgangsmatrix

X zu bilden. Somit ergibt sich der folgende Zusammenhang, der in Abbildung 2.3 (a) grafisch dargestellt ist:

$$X = TP^T + E \quad (2.16)$$

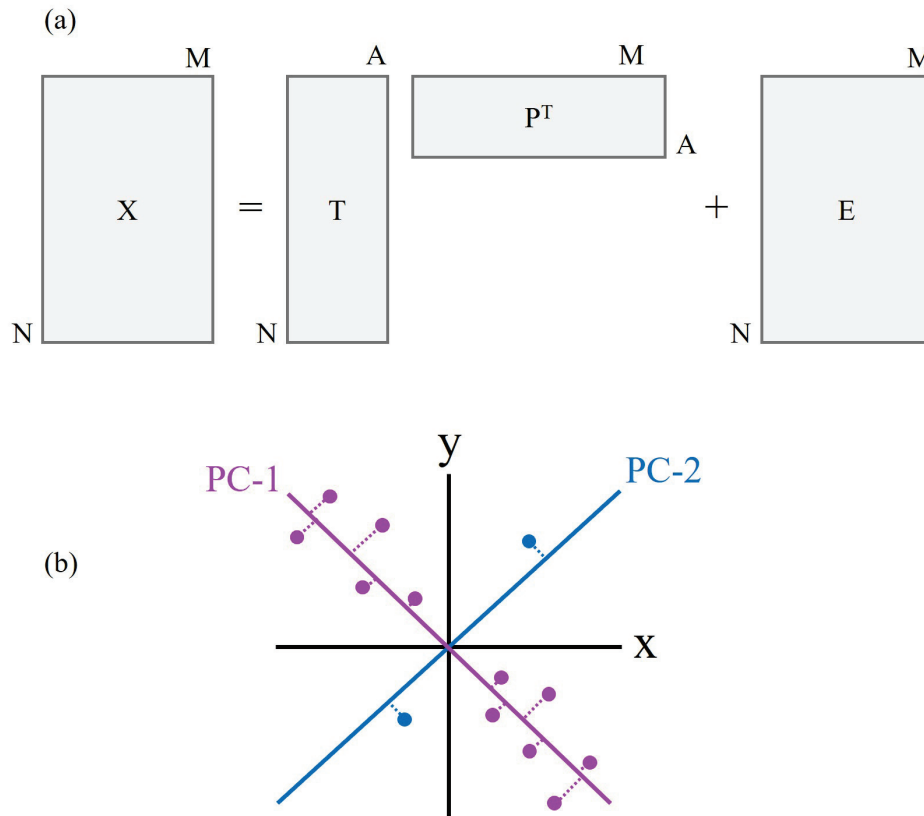


Abbildung 2.3: Prinzip der Hauptkomponentenanalyse: (a) Beschreibt die mathematischen Hintergründe der Zerlegung der mittenzentrierten Datenmatrix X in die Gewichts-/Scorematrix T und die Faktoren-/Hauptkomponentenmatrix P^T , sowie die Residuenmatrix E . N beschreibt die gemessenen Objekte, M die Variablen bzw. Merkmale, A die Zahl der berücksichtigten Hauptkomponenten. (b) beschreibt beispielhaft grafisch, wie Datenpunkte eines zweidimensionalen Raums auf neue eindimensionale Linien projiziert werden. In lila die neue Hauptkomponente (PC-1), die eine maximale Varianz σ^2 und damit die geringste Abweichung der Datenpunkte zur PC aufweist. In blau die PC-2, um die Datenpunkte zu beschreiben, die nicht durch die PC-1 beschrieben werden können. Mit gestrichelten Linien soll die kürzeste Distanz zur PC beispielhaft gekennzeichnet werden. Nach^{84,85}

Die PCs bilden ein neues Koordinatensystem. Zunächst werden die neuen Faktoren (PCs) berechnet. In den Spalten der Faktorenmatrix P stehen die PCs. Die Elemente der Faktorenmatrix, die Faktorladungen oder *loadings*, stellen die Wegbeschreibung im neuen Koordinatensystem zu den einzelnen Werten dar und werden durch die Anzahl der ursprünglich gemessenen Elemente M bestimmt. Jeder Wert aus der ursprünglichen Datenmatrix muss in das neue Koordinatensystem transformiert werden. Durch die Projektion der ursprünglichen Objekte auf die neuen Faktoren erhält man die neuen Koordinaten bzw. Faktorwerte, *scores* genannt.

In Abbildung 2.3 (b) ist grafisch dargestellt, wie die Bildung der neuen PCs erreicht wird. Das Ziel ist mit der ersten PC die höchstmögliche Varianz σ^2 der Daten zu erklären. Die weiteren, orthogonalen PCs werden genutzt, um die verbleibende Varianz weiter zu erklären.

Zusammenfassend lässt sich also sagen, dass mit wenigen Hauptkomponenten eine möglichst hohe Gesamtvarianz erklärt werden soll. Durch die Projektion der Daten auf die Hauptkomponenten

werden nur die Muster in den Daten erklärt, die einen großen Beitrag zur Beschreibung der Datenvarianz leisten. Damit wird die signifikante Datenreduktion erreicht und die verborgenen Muster in den Daten aufgedeckt. Anhand der maximalen Varianz entlang einer PC werden Cluster auf Basis der gefundenen Muster gebildet. Damit können Gruppen innerhalb des Datensets erkannt werden, die Gemeinsamkeiten hinsichtlich der gemessenen Daten aufweisen. Die Darstellung der *loadings* und ihres Beitrages, lassen Rückschlüsse auf die Ursachen, z.B. Veränderungen an bestimmten Wellenlängen bei spektralen Daten zu.

2.7.2 Bayesische Diskriminanzanalyse (DA)

Die DA ist ein strukturen-prüfendes (supervised) Verfahren, welches den Unterschied von zwei oder mehreren Gruppen aufgrund mehrerer Variablen ermittelt⁸⁹. Im Gegensatz zur PCA (strukturen-erkennend, unsupervised), bei der Gruppen aufgrund von Merkmalsvariablen gebildet werden, wird hier die Gruppenzugehörigkeit aufgrund von Merkmalsvariablen geprüft⁹⁰⁻⁹⁴. Gleichzeitig kann auch eine Fehlklassifizierung untersucht werden^{95,96}. Die DA ermittelt eine Funktion als Grenze, um zwei oder mehr Klassen am besten zu trennen⁹⁴. Klassen werden mit der geringsten Distanz zum Zentroid berechnet. Eine geringfügige Überlappung der Klassen ist erlaubt. Verschiedene Trennmechanismen kommen in Frage. Häufig sind es solche von linearer, quadratischer oder Mahalanobis Distanz. Die quadratische Distanz erweitert die lineare um eine Dimension, sodass auch entgegengesetzt-orientierte Varianzen getrennt werden können, während die lineare Distanz eine eindimensional-orientierte Varianzstruktur der Klassen voraussetzt. Die Mahalanobis Distanz verwendet Ellipsen, um den Abstand eines Objekts zum Zentrum der Gruppe zu definieren. Somit beschreibt die Diskriminanzfunktion die Klassifizierungsregeln für die bekannten Gruppen. Um die Wahrscheinlichkeit einer Fehlklassifizierung durch die Diskriminanzfunktion zu ermitteln, können die Fehlermatrizen (confusion matrices), nach der Kombination mit einer PCA ausgegeben werden^{91,95,96}. Die durch die PCA-DA ermittelte Klasse wird gegen die ursprünglich bekannte Klasse aufgetragen (s. Tabelle 2.3).

Tabelle 2.3: Beispielhafte Darstellung einer Fehlermatrix basierend auf einer Diskriminanzanalyse bekannter Klassen *A* und *B*. E_{ij} beschreibt die Anzahl der Objekte *i*, die der Klasse *j* zugeordnet werden. M_{it} beschreibt die Anzahl der Proben, die tatsächlich in der Gruppe *i* zu finden sind. M_{ik} die, die dort klassifiziert wurden. Nach⁹¹

| | | tatsächliche Gruppe | | |
|-------------------------|---|---------------------|----------|----------|
| | | A | B | |
| vorhergesagte Gruppe | A | E_{AA} | E_{BA} | M_{Ak} |
| | B | E_{AB} | E_{BB} | M_{Bk} |
| | | M_{At} | M_{Bt} | |

Um die beste Grenze zwischen den Klassen, also die Diskriminanzfunktion, zu ermitteln, müssen die Wahrscheinlichkeiten gemäß des Satz von Bayes mit in Betracht gezogen werden⁹¹⁻⁹³. Dieser Satz besagt, dass ein Objekt einer Klasse mit der höchsten bedingten (a posteriori) Wahrscheinlichkeit zugeordnet werden kann. Damit wird die Wahrscheinlichkeit beschrieben, mit der ein

Objekt mit dem Merkmal x der Klasse l angehört⁹²:

$$P(l|x) = \frac{f_l(x)p_l}{\sum_{j=1}^k f_j(x)p_j} \quad (2.17)$$

Dies setzt eine multivariate Normalverteilung der Daten f_j für jede Gruppe j mit dem Mittelwert μ_j und der Kovarianzmatrix Σ_j , sowie eine Ursprungswahrscheinlichkeit (a priori) p_j voraus. Die Grenzen werden so gewählt, dass die Dichtefunktionen $f_j(x)$ gleich sind. Das Objekt x , welches hier die gleiche priori-Wahrscheinlichkeit für beide Klassen aufweist, wird der Klasse zugeordnet, für die $f_j(x)$ am größten ist. Ist die priori-Wahrscheinlichkeit nicht gleich, wird entsprechend die Grenze zur niedrigeren Wahrscheinlichkeit verschoben. So kann eine Klassifizierungsregel ermittelt werden, mit der jedes Objekt x einer Klasse zugeordnet werden kann. Ist die Kovarianz für alle Gruppen gleich, so ergibt sich eine lineare Diskriminanzfunktion, alternativ z.B. eine quadratische. Dafür müssen die Parameter μ_j , Σ_j und p_j geschätzt werden. Hierfür kann μ_j mit dem arithmetischen Mittel der Daten in den Gruppen, p_j mit n_j/n und die Σ_j mit den Kovarianzmatrizen der Proben S_j geschätzt werden. Die DA soll die beste Diskriminanzfunktion finden. Dafür müssen folgende Kriterien erfüllt sind:

1. Die Datenmatrix X enthält weniger Variablen p als Objekte
2. Die Variablen p korrelieren nur schwach miteinander

Um dies zu erreichen, wird die obengenannte Kombination PCA-DA angewendet. Die PCA erzeugt bereits eine Datenreduktion, da nur die PC-scores statt der gesamten Matrix X verwendet werden. Bei der Validierung wird jedes Objekt so behandelt, als ob es nicht zum Modell gehört. Daraus resultieren die Fehlermatrizen, welche zur Berechnung der Modellgüteparameter Gesamtgenauigkeit (overall accuracy), Sensitivität, Spezifität und Präzision verwendet werden können^{91,92,95,96}.

$$\text{Gesamtgenauigkeit} = \frac{\text{richtig positiv} + \text{richtig negativ}}{\text{Gesamtzahl}} \quad (2.18)$$

$$\text{Sensitivität} = \frac{\text{richtig positiv}}{\text{richtig positiv} + \text{falsch negativ}} \quad (2.19)$$

$$\text{Spezifität} = \frac{\text{richtig negativ}}{\text{richtig negativ} + \text{falsch positiv}} \quad (2.20)$$

$$\text{Präzision} = \frac{\text{richtig positiv}}{\text{richtig positiv} + \text{falsch positiv}} \quad (2.21)$$

2.7.3 Partial Least Square Regression (PLS-R)

Die Hauptkomponenten- und Diskriminanzanalyse stellen einen Zusammenhang zwischen den gemessenen Merkmalen und den Objekten her. Nun sollen zwei Datensets X und Y mittels Regression verknüpft werden^{97–100}. Bei der Y -Matrix handelt es sich um die von X abhängigen Variablen, während X unabhängige Variablen sind. Im Falle der Analyse von spektroskopischen Datensätzen, bilden die Spektren die X -Variablen und bekannte Referenzwerte die Y -Variablen. Ziel ist es, mit Hilfe der Korrelation zwischen X und Y ein Modell zu erstellen, welches nachfolgend eine Vorhersage unbekannter Objekte, nur durch Messung X -Variablen, also der Spektren, ermöglicht. Für die Analyse der spektroskopischen Daten und Vorhersage der Probenzusammensetzung eignet sich ein PLS-R-Modell⁹⁷. Dabei wird eine Regressionsgleichung erstellt. Wie in Abbildung 2.4 beschrieben, wird im ersten Schritt zunächst das Modell mittels multivariater Kalibrierung erstellt. Man spricht auch vom *Training* des Modells. Dieses soll nach einem Validierungsschritt für die Vorhersage verwendet werden. In der Validierung soll die Qualität des Modells geprüft werden. Hierfür ist besonders ein neues, repräsentatives Datenset geeignet, welches unter den gleichen Bedingungen wie das Kalibriereset gemessen wurde⁹⁸. Das Kalibriermodell wird verwendet, um die Y -Werte des Testsets vorherzusagen, welche mit den tatsächlichen Werten verglichen werden.

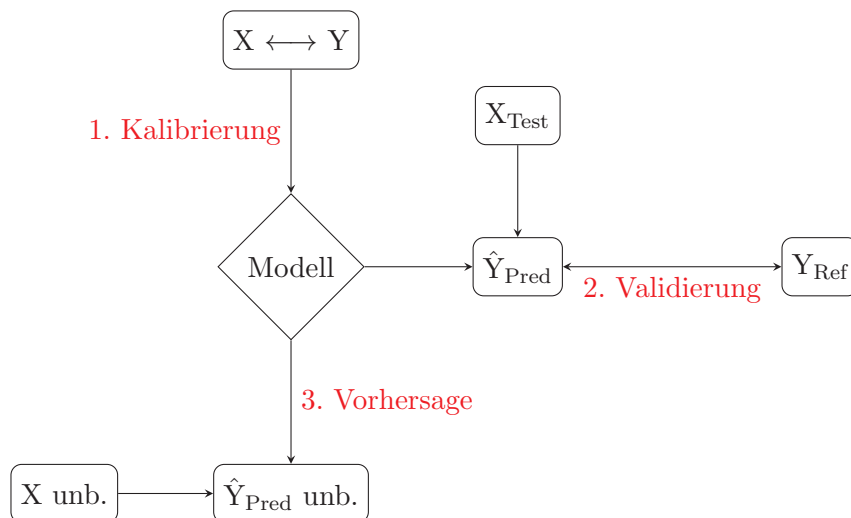


Abbildung 2.4: Schematische Darstellung einer multivariaten Regressionsanalyse. Im ersten Schritt, der Kalibrierung, werden zwei Datensets X und Y mittels Regression verknüpft, um ein Modell zu erstellen. Dieses wird validiert, indem das Modell verwendet wird, um aus einem Testset X_{Test} die Werte für \hat{Y}_{Pred} vorherzusagen. Diese werden mit den bekannten Werten Y_{Ref} des Testsets verglichen. Anschließend können die Werte $\hat{Y}_{Pred\ unb.}$ eines unbekannten Datensets $X\ unb.$ mit diesem Modell vorhergesagt werden.

Wichtige Qualitätsparameter sind das Bestimmtheitsmaß R^2 , der Wert für den mittleren Fehler der Kalibrierung, root mean square error of calibration (RMSEC), und der Vorhersage, root mean square error of prediction (RMSEP)⁹⁷. Das Bestimmtheitsmaß kann mit Gleichung 2.22 berechnet werden. Wobei \hat{y} den vorhergesagten Wert angibt, während y den Referenzwert angibt. Zur Bestimmung des RMSEC und RMSEP wird zunächst die Summe der Fehlerquadrate zwischen den vorhergesagten und den Referenzwerten bestimmt. Dies stellt die Quadratsumme der Residuen dar, auch Fehlerquadratsumme genannt. Für den mittleren Fehler wird durch n , die Anzahl der Proben, geteilt, da die Anzahl der Freiheitsgrade unbekannt ist (s. Gleichung 2.23). Wobei es sich bei C um die Werte der Kalibrierung handelt und bei P um die der Vorhersage.

$$R^2 = \frac{\sum_{i=1}^n (\hat{y}_i - \bar{y})^2}{\sum_{i=1}^n (y_i - \bar{y})^2} = 1 - \frac{\sum_{i=1}^n (y_i - \hat{y}_i)^2}{\sum_{i=1}^n (y_i - \bar{y})^2} \quad (2.22)$$

$$RMSE = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (y_i - \hat{y}_i)^2}{n}} \quad (2.23)$$

Bei der Erstellung eines PLS-R-Modells werden die Daten ebenfalls mittenzentriert⁹⁷. Wie bereits beschrieben, sollen zwei Matrizen X und Y miteinander korreliert werden. Wobei X die Messgrößen, z.B. Spektren, darstellt und Y die Zielgrößen, z.B. der Anteil bestimmter Komponenten. Die Zerlegung der X -Daten wird direkt von der Y -Datenstruktur, bzw. der Y -Varianz beeinflusst, wofür ein Zwischenschritt eingefügt werden muss (W^T , Gewichtung der Loadings)⁹⁸. Dies ermöglicht eine präzisere Vorhersage als bei anderen multivariaten Regressionsmethoden. Für beide Matrizen wird parallel eine PCA erstellt. Die Basis bildet wieder eine Datenmatrix X mit den Dimensionen $N \times M$, wobei eine Zielgröße y_i bzw. mehrere Zielgrößen y_{ij} , gemessen wird. Daraus resultiert die Matrix Y mit $N \times K$ Dimensionen, wobei K die Anzahl der y_j Zielgrößen ist. Analog zur PCA werden für die X -Matrix die loadings P^T berechnet, während diesmal auch für die Y -Matrix loadings berechnet werden (Q^T). Dies Berechnung der P^T erfolgt nicht direkt, sondern mit Hilfe der w -Vektoren, die die Informationen bzw. Muster der Y -Daten enthalten. Die durch Abbildung der X -Daten auf den w -Loadings berechneten t -Vektoren werden als Startpunkt für die u -Vektoren verwendet, wodurch nicht nur die X -Matrix von den Y -Daten in Form der W^T -Matrix beeinflusst wurde, sondern auch die Y -PCA direkt durch die X -Daten beeinflusst wird. Diese Zusammenhänge liefern die einzelnen PLS-Komponenten. Der resultierende Zusammenhang der Gleichungen 2.24 und 2.25 ist in Abbildung 2.5 grafisch dargestellt. E und F stellen die Fehler der lokalen Modelle, bzw. die Restvarianz dar. Zur Berechnung der einzelnen loadings wird die *least square*-Methode verwendet. Um die Anzahl der relevanten PLS-Komponenten zu ermitteln, wird ein Validierungsschritt eingefügt. Zu den genauen Berechnungsgrundlagen wird auf die einschlägige Literatur verwiesen⁹⁷⁻¹⁰⁰.

$$X = TP^T + E \quad (2.24)$$

$$Y = UQ^T + F \quad (2.25)$$

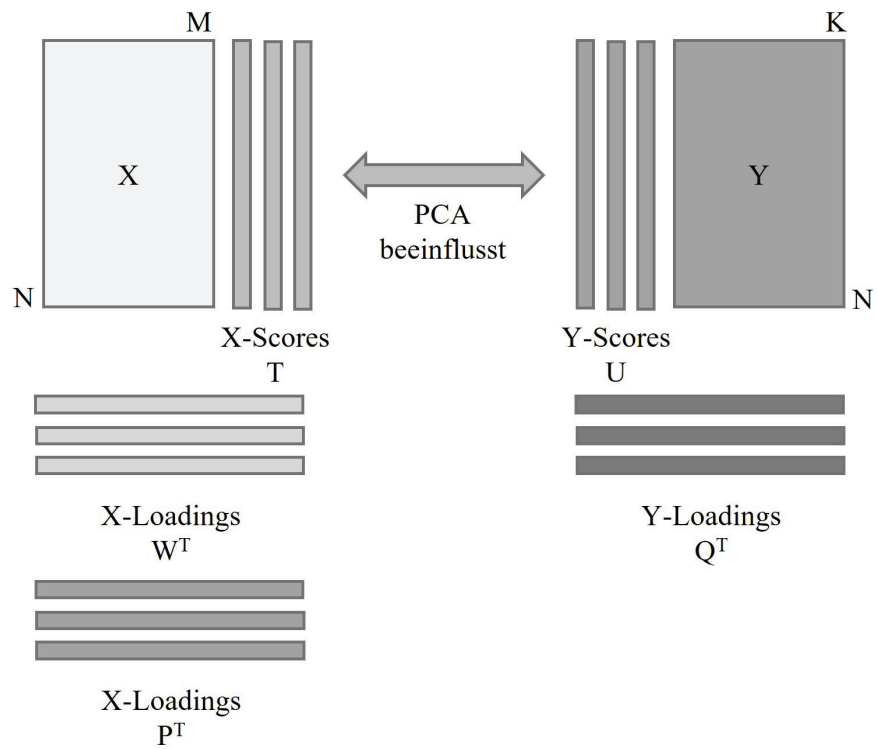


Abbildung 2.5: Prinzip der PLS-R: Schematische Darstellung der Zusammenhänge der Matrizen und Vektoren in der PLS-R-Methode. Nach^{97,98}

Kapitel 3

Material und Methoden

3.1 Chemikalien

Für die Herstellung der Polyurethane (PUs) wurden vier verschiedene Polyole und ein Isocyanat verwendet, deren Eigenschaften in Tabelle 3.1 genauer beschrieben sind. Jedes Polyurethan, außer die Referenz ist dabei aus drei Polyolen mit unterschiedlichen Verhältnissen zusammengesetzt. Die genaue Zusammensetzung wird in Kapitel 3.2 beschrieben. Das einzige petrochemische Polyol Sovermol[®] 100 N stammt von der BASF SE (Ludwigshafen, Deutschland). Das zweite Polyol Albodur[®] 941, welches mit dem höchsten Anteil eingesetzt wird, wurde von der Alberdingk Boley GmbH (Krefeld, Deutschland) erworben. Mit konstantem Anteil wurde das Priplast[™] 3186 von der Croda Deutschland GmbH eingesetzt. Um zu prüfen, ob die Ergebnisse auch auf ähnliche PUs übertragbar sind, wurde das Albodur[®] 941 in einer gleichen Serie durch das Sovermol[®] 750 (BASF SE) ausgetauscht. Als Isocyanat kam das Desmodur[®] 44V20 LF von der Covestro AG (Leverkusen, Deutschland) zur Verwendung. Für die Proben der dynamisch-mechanischen Analyse (DMA) wurde zusätzlich ein Molekularsieb (SYLOSIV[®] A 3, Grace GmbH, Worms, Deutschland) mit einer Porengröße von 3 Å zur Bindung von Feuchtigkeit in der hergestellten A-Komponente verwendet. In allen Proben wurde als Additiv zum Entlüften und Entschäumen XIAMETER[™] ACP-1000 Antifoam von Dow Chemicals (Midland, MI, USA) verwendet. Nachfolgend wird das Additiv nur noch als „Entlüfter“ bezeichnet.

Tabelle 3.1: Verwendete Polyole und das verwendete Isocyanat (Methyldiphenylendiisocyanat (MDI)) in alphabetischer Reihenfolge. Wichtige Kennzahlen sind die Hydroxylzahl (OHZ) und der Isocyanatanteil in % (% NCO). Die OHZ wird in $\text{mg KOH} \cdot (\text{g Probe})^{-1}$ angegeben. Strukturelle Information sind angegeben, soweit bekannt.

| Bezeichnung | strukturelle Information | OHZ / % NCO; Funktionalität |
|--------------------------------|---------------------------------|--------------------------------|
| Albodur [®] 941 | Rizinusölbasiert | 318; >3 |
| Desmodur [®] 44V20 LF | polymerisiertes MDI | 30,5 – 32,5; 2,7 |
| Priplast [™] 3186 | dimerisierte Fettsäure | 86; 2,2 |
| Sovermol [®] 100 N | Etherpolyol mit TMP als Starter | 860; 3 |
| Sovermol [®] 750 | Pflanzenölbasiert | 315; 3,5 |

Das PriplastTM 3186 erfüllt eine ähnliche Funktion wie ein Weichmacher. Es soll Elastizität in das duroplastische PU bringen. Die beiden Polyole Albodur[®] 941 und Sovermol[®] 750 dienen als Basis. Das Sovermol[®] 100 N erfüllt aufgrund seiner kleinen Molekülgröße und hohen Funktionalität eine vernetzende Funktion und wird daher nachfolgend als „Vernetzer“ bezeichnet. Es verfügt über drei primäre Hydroxylgruppen (OH-Gruppen).

3.2 Probenherstellung

Bei den synthetisierten PUs handelt es sich im vorliegenden Fall um 2-Komponentensysteme. Diese bestehen aus einer A- und einer B-Komponente. In der A-Komponente sind die Polyole, der Entlüfter und ggf. das Molekularsieb enthalten. Die B-Komponente beinhaltet nur das Isocyanat. Werden beide Komponenten vermischt, kommt es zu der in Abbildung 2.1 dargestellten Reaktion zwischen den OH-Gruppen und den Isocyanatgruppen (NCO-Gruppen). Die Zusammensetzung der A-Komponente ist in Tabelle 3.2 dargestellt. Für die DMA-Messungen wurden dieser Mischung 3 % Molekularsieb zugesetzt. Der Anteil des Entlüfters betrug 0,05 %. Alle Komponenten wurden in Gewichtsprozent eingewogen.

Tabelle 3.2: Zusammensetzung der A-Komponente der zu analysierenden Proben in Gewichtsprozent und die Kurzform der ausgehärteten Probe, welche nachfolgend verwendet werden soll. R = Referenz, während A die Proben abkürzt, die mit Albodur[®] 941 als Basis hergestellt wurden und S diejenigen, welche Sovermol[®] 750 als Basis haben.

| Kurzform | Sovermol [®] 100 N | Albodur [®] 941 | Sovermol [®] 750 | Priplast TM 3186 |
|----------|--------------------------------|-----------------------------|------------------------------|--------------------------------|
| A_20 | 20 | 60 | 0 | 20 |
| A_15 | 15 | 65 | 0 | 20 |
| A_10 | 10 | 70 | 0 | 20 |
| A_5 | 5 | 75 | 0 | 20 |
| A_Ref | 0 | 80 | 0 | 20 |
| S_20 | 20 | 0 | 60 | 20 |
| S_15 | 15 | 0 | 65 | 20 |
| S_10 | 10 | 0 | 70 | 20 |
| S_5 | 5 | 0 | 75 | 20 |
| S_Ref | 0 | 0 | 80 | 20 |

Nach dem Einwiegen der Polyole, wurde die Mischung auf 70 °C in einem Ofen (Binder, Tuttlingen, Deutschland) erwärmt. Beim anschließenden Rühren unter Vakuum mit einem Dissolver (VMA Getzmann GmbH, Reichshof, Deutschland) und einer Scherrate von 10 m·s⁻¹, sollte die Restfeuchtigkeit entfernt werden. Für die DMA-Messungen wurde auf das Erwärmen verzichtet und stattdessen der Mischung 3 % Molekularsieb zugesetzt, um zu Vermeiden, dass die Proben während des Messens erneut Feuchtigkeit aufnehmen.

Zur Aushärtung, müssen genügend NCO-Gruppen für die Reaktion mit den OH-Gruppen zur Verfügung stehen. Dafür wird von einem stöchiometrischen Verhältnis von 1:1 ausgegangen. Um sicherzustellen, dass alle OH-Gruppen vernetzt sind, wurde ein leichter Überschuss Isocyanat eingesetzt, sodass das tatsächliche Mischungsverhältnis 1:1,05 (A:B) betrug. Für die DMA-Messungen wurde das gleiche Mischungsverhältnis verwendet, jedoch war die Vorgehensweise

eine andere, welche direkt im Kapitel 3.3.1 erläutert wird. Alle festen Proben wurden in einem Speedmixer (VM-1000, State Mix Ltd., Winnipeg, MB, Canada) bei höchstmöglicher Geschwindigkeit für 40 Sekunden (s) homogenisiert. Verschiedene Aluminiumformen wurden mit einem Trennmittel auf Wachsbasis behandelt und auf 70 °C vorgewärmt. Die Dicke der resultierenden Proben variierte je nach Form. So waren 1 mm, 4 mm und 10 mm möglich. Die Höhe und Breite der Formen entsprach in etwa dem DIN A4 Format. Die reaktive Mischung wurde in diese Formen gegossen und für 30 Minuten (min) bei 70 °C im Ofen ausgehärtet. Eine Nachhärtung erfolgte bei 110 °C für 14 Stunden (h). Anschließend wurden die etwa DIN A4 großen Platten in kleinere Proben der Dimensionen 50 mm x 50 mm zugesägt. Die Probenvorbereitung für die Analysen wird in den zugehörigen Kapiteln der Probenmessung beschrieben.

3.3 Probenmessung

3.3.1 Dynamisch-mechanische Analyse

Die DMA erfolgte mit einem MCR 302 (Anton Paar Germany GmbH, Ostfildern). Dafür wurde die Temperierkammer CTD 180 verwendet. Der Spaltabstand betrug 0,5 mm mit einem Platte-Platte-Stempel, der einen Durchmesser von 25 mm hatte. Gemessen wurde bei 70 °C, da dies der Aushärtungstemperatur entspricht. Im Torsionsmodus betrug die Winkelgeschwindigkeit ω 10 rad·s⁻¹, bei einer Deformationsamplitude γ_A von 5 %. Zur Messung wurden 10 g A-Komponente vorgelegt und die entsprechende Menge Isocyanat hinzugegeben. Von Hand wurden die beiden Komponenten für 25 s vermischt. Anschließend wurde die Probe auf die Messplatte der temperierten Kammer gegeben und der Messstempel heruntergefahren. Nach insgesamt 30 s wurde die Messung gestartet. Hier ergab sich meist eine Temperaturdifferenz von ± 3 °C durch das Öffnen der Kammer zur Probenaufgabe. Alle 1,35 s wurde ein Datenpunkt aufgenommen. Von jeder Probe wurden drei Wiederholmessungen durchgeführt. Die Rohdaten wurden exportiert und mit OriginPro 2022b ausgewertet.

3.3.2 Spektroskopie

Verschiedene spektroskopische Methoden wurden zur Charakterisierung angewendet. Um einen systematischen Fehler in der Analyse zu vermeiden, wurden von jeder Probenzusammensetzung jeweils drei Sets von drei verschiedenen Personen hergestellt. Zudem wurden auch die Chargen der Rohstoffe variiert. Von jedem dieser Sets wurden je drei 50 mm x 50 mm Probekörper an der Vorder- und Rückseite analysiert. So ergeben sich pro Set sechs Messungen, bei drei Probensets, 18 Spektren pro Probenzusammensetzung. Für die UV-Vis-NIR-Analyse kamen die 1 mm dicken Proben zum Einsatz, bei der FTIR-Analyse die 4 mm dicken. Vor der Analyse wurden alle Oberflächen mit Isopropanol gereinigt.

UV-Vis-NIR Spektroskopie

Die Messung der Absorptionsspektren des UV und Vis, sowie des NIR-Bereichs erfolgte mit dem Zweistrahlenspektrometer Lambda 1050+ (PerkinElmer, Inc., Waltham, MA, USA). Vor Beginn der Messungen erfolgte eine Basislinienkorrektur als Referenzmessung zum Entfernen des Hintergrundrauschens bei 100 % Transmission (keine Probe oder Referenz eingesetzt). Eine mit Spectralon[®] beschichtete 150 mm Ulbrichtkugel stellte im Transmissionsmodus die Detektionseinheit dar.

Damit kann die Transmission (diffus und gerichtet), die aus der Probe austritt ermittelt werden, indem über die Strahldichten der gesamten Probenoberfläche integriert wird. Die Beleuchtung der Probe erfolgte mit einer Deuterium- und einer Halogen-Wolframlampe. Mit einer Auflösung von 2 nm wurde zwischen 200-2500 nm gemessen. Der Bereich von 200-860 nm wurde mit einem Photomultiplier detektiert, der Bereich von 860-2500 nm mit einem InGaAs-Photodetektor. Die Spaltbreite des PMT-Detektors wurde mit 2 mm definiert, die des InGaAs-Detektors mit dem „Servo“-Modus, zur automatischen Überwachung der Detektorsättigung. Für beide Detektoren betrug die Reaktionszeit 0,52 s, bei automatischer Verstärkung (PMT) bzw. Verstärkung des Faktor fünf (InGaAs).

FTIR-Spektroskopie

Die FTIR-Spektren (Fourier-transformierte Infrarot-Spektren) wurden mit einem FrontierTM FTIR-Spektrometer (PerkinElmer LAS GmbH, Rodgau, Deutschland) mit einer universellen ATR (attenuated total reflection, abgeschwächte Totalreflexion)-Einheit gemessen. Dafür wurde ein Wellenzahlbereich von 4000-450 cm⁻¹ ausgewählt und ein Helium-Neon-Laser zur Anregung verwendet. Zur Detektion wurde ein DTGS (deuteriertes Triglycinsulfat)-Detektor verwendet. Vor Beginn der Messung erfolgte ein Hintergrundabgleich. Die Auflösung lag bei 4 cm⁻¹ mit 16 scans pro Messung. Durch die Fourier-Transformation ist es möglich, alle IR-Wellenlängen mit einer Messung zu analysieren, da das erzeugte Interferogramm in ein Spektrum umgewandelt wird. Dafür wird das Amplitude-Zeit-Signal in ein Amplitude-Frequenz-Signal umgewandelt.

3.3.3 Streukoeffizient

Der effektive Streukoeffizient μ'_s wurde mit dem Spektrophotometer SphereSpectro 150H (Gigahertz Optik GmbH, Türkenfeld, Deutschland) bestimmt. Es ermöglicht die gleichzeitige Ermittlung des Absorptionskoeffizienten μ_a und des μ'_s und damit über den μ'_s eine Aussage über die Mikrostruktur der Proben. Eine aus einem Aluminiumblock gefräste, mit 10 mm optisch diffusem Material beschichtete, 150 mm Ulbrichtkugel ist mit einer Wolframlampe verbaut. Die verwendete Ulbrichtkugel erlaubt die Detektion der totalen Reflexion und Transmission, da die Probe zwei Mal beleuchtet wird. Mit diesen beiden Größen kann dann mittels Monte-Carlo-Simulation eine Lösung der Strahlungstransportgleichung erfolgen, welche wiederum die Ermittlung von μ_a und μ'_s ermöglicht³³. Ein motorisiertes Spiegelsystem diente zur Überwachung und Detektion der Reflexion, Transmission und Beleuchtungsintensität. Das Array-Spektroradiometer basierte Detektorsystem, war zweiteilig aus Silizium und InGaAs. Mit einer optischen Bandbreite von 2 nm wurde der Bereich von 320-1550 nm untersucht. Um möglichst exakte optische Werte zu erhalten, musste die Wellenlängenabhängigkeit des Brechungsindex berücksichtigt werden. Dafür wurde der Brechungsindex der Probe bei acht verschiedenen Wellenlängen bestimmt und die Sellmeier-Koeffizienten berechnet, daraus dann eine Näherung für den gesamten Bereich³² (s. Tabelle 3.3). Die selbe Anzahl der Spektren wie in Kapitel 3.3.2 wurde gemessen. Die Reinigung erfolgte wieder mit Isopropanol. Die Probendicke betrug 10 mm um eine ausreichend hohe Streuintensität in den Proben zu erhalten. Vor der ersten Probe wurde ein Referenzstandard gemessen.

Tabelle 3.3: Brechungsindex der Probe A_Ref bei acht verschiedenen Wellenlängen. Dieser wurde näherungsweise für alle anderen Proben ebenfalls verwendet.

| | | | | | | | | |
|---------------------------------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|
| Wellenlänge in μm | 0,4365 | 0,4860 | 0,5128 | 0,5320 | 0,5464 | 0,5893 | 0,6332 | 0,6552 |
| Wert | 1,56852 | 1,56336 | 1,55550 | 1,55316 | 1,55169 | 1,54752 | 1,54486 | 1,54359 |

3.3.4 Rasterelektronenmikroskopie

Die Aufnahme der Rasterelektronenmikroskopie (REM)-Bilder erfolgte an Gefrierbrüchen. Dafür wurde jeweils eine 1 mm x 4 mm x 10 mm Probe in flüssigem N_2 eingefroren und anschließend nahe der Mitte gebrochen. Mit der Bruchkante nach oben, wurde die Probe mit einem Silber-Kleber auf einem rechtwinkligen Probehalter befestigt. Um die Detektion von Artefakten zu vermeiden, wurden die Proben nicht besputtert. Somit handelte es sich um nicht-leitfähige Proben. Aufgrund der niedrigen Beschleunigungsspannung (1,0 kV), war dennoch eine Messung möglich. Dabei wurde ein Topografiekontrast mit dem *lower*-Detektor für die Sekundärelektronen aufgenommen. Das verwendete Gerät der Universität Tübingen ist ein Hitachi SU8030 mit einer Kaltfeldemissionskathode (Hitachi High-Technologies Corporation, Tokio, Japan). Die Zusammenstellung der Bilder erfolgte mit Adobe InDesign.

3.4 Multivariate Datenanalyse

Die multivariate Datenanalyse (MVA) erfolgte mit der Software Unscrambler[®] X, version 10.5.1 (CAMO Software AS, Oslo, Norway). Die Darstellung der Grafiken, sowie univariate Berechnungen (z.B. Regressionsgeraden, Differentialrechnung, etc.) erfolgte mit der Software OriginPro 2022b (OriginLab Corporation Northhampton, MA, USA). Auch der Peak-Fit in der MIR-Analyse erfolgte mit OriginPro 2022b. Sowohl die UV-Vis-NIR-Spektren, als auch die FTIR-Spektren wurden mittels Hauptkomponentenanalyse (engl. principal component analysis) (PCA), Diskriminanzanalyse (DA) und partial least square regression (PLS-R) (Regressionsanalyse) analysiert, jedoch mit unterschiedlicher Vorverarbeitung. Die UV-Vis-NIR-Spektren wurden mit einer Savitzky-Golay-Ableitung (1. Ableitung) behandelt. Es wurden symmetrisch neun Stützpunkte bei einem Polynom 2. Ordnung zur Glättung angewendet. Als Vorverarbeitung für die FTIR-Spektren wurde die Flächennormierung verwendet. Die Berechnung der PCA erfolgte mit der Mittenzentrierung, Kreuzvalidierung und Singulärwertzerlegung (SVD, singular value decomposition). Nach der ersten Analyse wurden im Einflussplot Hotelling's T^2 vs. F-Residuen die Ausreißerwerte bei einer Grenze von 5 % identifiziert und ggf. eine Neuberechnung ohne die entsprechenden Werte durchgeführt. Mit den in Kapitel 2.7.2 beschriebenen Methoden der DA wurden anschließend die Modellgüteparameter Gesamtgenauigkeit (overall accuracy), Sensitivität, Spezifität und Präzision berechnet. Dazu dienten die automatisch berechneten Fehlermatrizen der Software. Für den UV- und NIR-Bereich, sowie die FTIR-Spektren wurde die lineare Distanz in der DA gewählt (LDA), für den Vis-Bereich die quadratische (QDA). Die Anzahl der Hauptkomponenten (PCs) für die DA wurde gleich zu denen der PCA gewählt. Basierend auf den abgeleiteten bzw. normierten Daten wurde eine PLS-R Analyse durchgeführt. Es erfolgte eine Mittenzentrierung der Daten und eine vollständige Kreuzvalidierung. Der Kernel

Algorithmus wurde angewendet. Zur Analyse der Qualität des Modells wurden jeweils zwölf Spektren eines Probenotyps zur Kalibrierung des Modells verwendet und sechs zur Validierung und darauf basierend die Werte für R^2 und die mittleren Fehler root mean square error of calibration (RMSEC) und root mean square error of prediction (RMSEP) berechnet. Die ggf. oben ausgeschlossenen Ausreißer wurden ebenfalls nicht berücksichtigt. In beiden Fällen wurden die Spektren als X -Werte (*predictors*) verwendet und der Anteil des Vernetzers als Y -Wert (*response*). Für die FTIR-Spektren zusätzlich noch der μ'_s bei 670 nm als zweite response.

Kapitel 4

Ergebnisse und Diskussion

Ziel dieser Arbeit war die Ermittlung der Trübungsursachen in hochvernetzten Polyurethansystemen. Gleichzeitig sollte betrachtet werden, inwiefern diese Eigenschaften dazu genutzt werden können, Zeit und Kosten in der Prozesskontrolle einzusparen. Die synthetisierten Polyurethane (PUs) basieren auf nachhaltigen Rohstoffquellen und unterscheiden sich in ihrer Probenzusammensetzung. Zwei verschiedene Polyole (Albodur[®] 941 und Sovermol[®] 750) auf Basis von Pflanzenölen wurden mit unterschiedlichen Anteilen eines Vernetzerpolyols (Sovermol[®] 100N) eingesetzt. Dieser Anteil betrug 0 %, 5 %, 10 %, 15 % und 20 %. Das vernetzende Polyol wurde eingesetzt, um ein engmaschigeres Polymernetzwerk zu erreichen. Nachfolgend ist Tabelle 3.2 mit den Probenzusammensetzungen nochmals dargestellt.

Tabelle 4.1: Wiederholung: Zusammensetzung der A-Komponente der zu analysierenden Proben in Gewichtsprozent und die Kurzform der ausgehärteten Probe, welche nachfolgend verwendet werden soll. R = Referenz, während A die Proben abkürzt, die mit Albodur[®] 941 als Basis hergestellt wurden und S diejenigen, welche Sovermol[®] 750 als Basis haben.

| Kurzform | Sovermol [®] 100 N | Albodur [®] 941 | Sovermol [®] 750 | Priplast [™] 3186 |
|----------|--------------------------------|-----------------------------|------------------------------|-------------------------------|
| A_20 | 20 | 60 | 0 | 20 |
| A_15 | 15 | 65 | 0 | 20 |
| A_10 | 10 | 70 | 0 | 20 |
| A_5 | 5 | 75 | 0 | 20 |
| A_Ref | 0 | 80 | 0 | 20 |
| S_20 | 20 | 0 | 60 | 20 |
| S_15 | 15 | 0 | 65 | 20 |
| S_10 | 10 | 0 | 70 | 20 |
| S_5 | 5 | 0 | 75 | 20 |
| S_Ref | 0 | 0 | 80 | 20 |

Die Betrachtung der Ergebnisse ist in drei Teile untergliedert. Zunächst wird mittels isothermer dynamisch-mechanischer Analyse (DMA) der Aushärtungsprozess der verschiedenen Materialzusammensetzungen beobachtet und diskutiert. Im zweiten Teil sollten mittels spektroskopischer (FTIR, effektiver Streukoeffizient) und mikroskopischer (REM) Methoden nähere Erkenntnisse zu den Ursachen der Trübung in den ausgehärteten Materialien gewonnen werden. Das letzte Kapitel beleuchtet, wie diese Unterschiede in den Materialien und die Erkenntnisse über die Ursachen

genutzt werden können, um Prozesse besser überwachen zu können und eine Einsparung von Zeit und Kosten ermöglicht werden kann. Da in der Reihe mit dem Albodur[®] Polyol (A-Reihe) die Unterschiede in der Trübung deutlicher sichtbar sind, wurde diese vorwiegend in der Analyse verwendet (Vergleich Abbildung 4.1). Die Ergebnisse sollten dann mit der Sovermol[®](S)-Reihe geprüft und bestätigt werden. Für die Kapitel 4.1 und 4.2 sind diese Ergebnisse teilweise im Anhang zusammengefasst. Im Kapitel 4.3 wurden hingegen beide Versuchsreihen verglichen, um die Übertragbarkeit der Modelle zu beurteilen.



Abbildung 4.1: Beispielhafte Darstellung der Trübung in duroplastischen Polyurethanen auf Basis nachwachsender Rohstoffe. Von links nach rechts wurde das Mischungsverhältnis der Einzelkomponenten so variiert, dass rechts mehr höher polare Substanzen enthalten sind als links. Die 1 mm dicken Proben wurden auf weißem Papier mit schwarzem Schriftzug platziert. Oben ist die A-Reihe dargestellt, unten die S-Reihe.

4.1 Dynamisch-mechanische Analyse zur Aushärtungskinetik

Für die DMA wurde die A-Komponente der jeweiligen Zusammensetzung mit 3 % Molekularsieb hergestellt. Die A- und B-Komponente wurden im zugehörigen Mischungsverhältnis für 30 s gemischt und bei 70 °C im Torsionsmodus mit einem Platte-Platte-Rheometer der Speichermodul (G') und der Verlustmodul (G'') gemessen. Diese Vorgehensweise ist eine bewährte Methode in der Analyse des Aushärtungsprozesses von duroplastischen Harzsystemen^{53,54,101}. In Abbildung 4.2 ist für die A-Reihe G' und G'' gegen die Zeit aufgetragen. In Abbildung 4.3 ist G' und der $\tan\delta$ in den ersten 20 bzw. 30 Minuten vergrößert dargestellt.

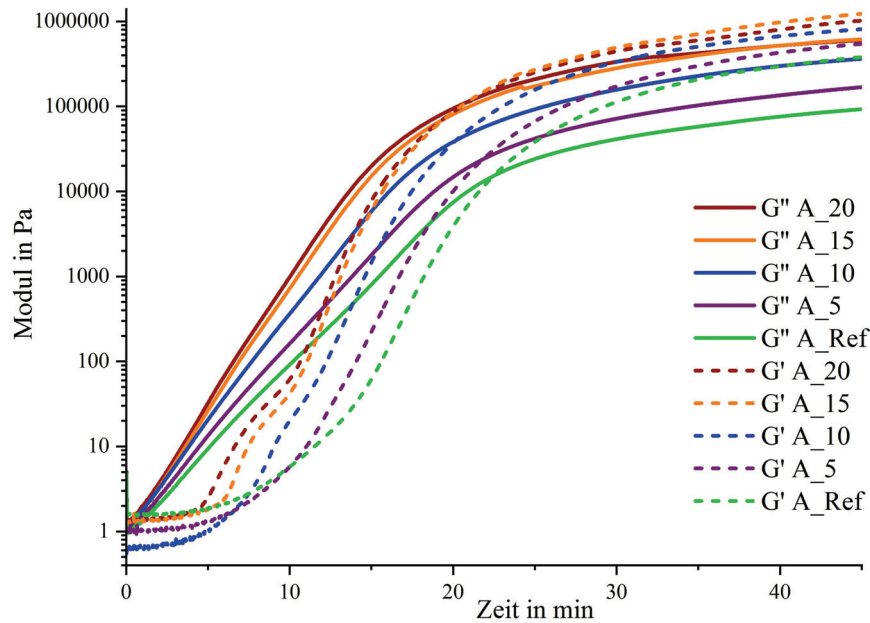


Abbildung 4.2: Darstellung der Durchschnittswerte ($n=3$) der Speicher- (G') und Verlustmodulmessungen (G'') über die gesamte Messzeit von 45 Minuten bei 70 °C. Der Speichermodul ist jeweils mit den gestrichelten Linien dargestellt. Die rote Kurve hat den höchsten Anteil des Vernetzers (20 %), danach in 5 % Schritten abnehmend, bis hin zur Referenz (grün), die ohne Vernetzer hergestellt wurde.

In der halblogarithmischen Darstellung in Abbildung 4.2 zeigt sich zunächst ein linearer Anstieg des Verlustmoduls G'' , was einem exponentiellen Anstieg um 10^5 - 10^6 entspricht. Ursächlich hierfür ist die Verfestigung des Materials durch die Ausbildung der stetig wachsenden Polymerketten. In allen fünf Materialzusammensetzungen ist zu Beginn $G'' > G'$, was dem flüssigen **Sol**-Zustand entspricht. Der Anstieg ist für die Proben mit einem niedrigeren Vernetzeranteil geringer, da ein weniger engmaschiges Netzwerk ausgebildet wird und das Material am Ende nicht die selbe Festigkeit erreicht. Mit zunehmender Reaktionszeit steigen beide Kurven an, da eine größere Kraft für die gleiche Veränderung notwendig wird. Der Speichermodul G' steigt aufgrund der zunehmenden chemischen Vernetzung in der Probe stärker an, sodass es zum Gel-Punkt ($G'' = G'$) kommt^{52,101-103}. Anschließend steigt der Speichermodul G' über den Verlustmodul G'' . Sowohl für G' , als auch G'' kommt es zu einer Plateaubildung, da das Ende der chemischen Reaktion erreicht ist und kaum mehr Veränderungen im Material auftreten. Das PU hat den festen **Gel**-Zustand erreicht.

Auffällig ist, dass die Proben mit 20 % (rot), 15 % (orange) und 10 % (blau) im Anstieg des Speichermoduls G' einen stufenartigen Versatz aufweisen. Daher ist in Abbildung 4.3 dieser Ausschnitt und der Verlauf des $\tan\delta$ vergrößert dargestellt. Der $\tan\delta$ wird wie in Gleichung 2.4 beschrieben berechnet:

$$\tan\delta = \frac{G''}{G'}$$

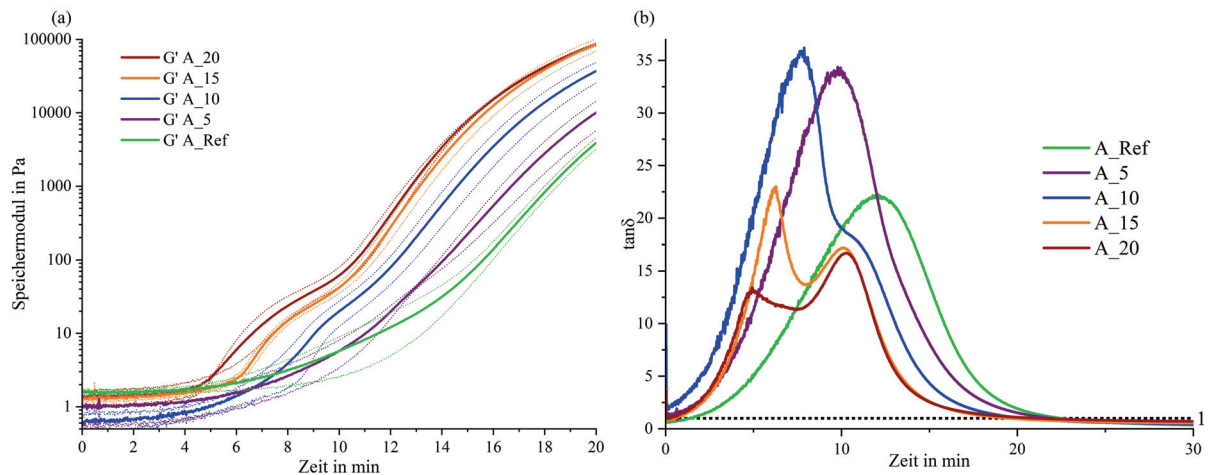


Abbildung 4.3: (a) Darstellung des Speichermoduls G' über den für die Interpretation relevanten Zeitraum (0-20 Minuten). Die Standardabweichung der Mittelwerte der drei Wiederholmessungen sind gestrichelt dargestellt. Die Kurven sind von 20 % Vernetzeranteil (rot) in 5 % Schritten abnehmend bis zur Referenz (grün) aufgetragen. In (b) ist der Verlauf des $\tan\delta$ dargestellt. Die gestrichelte schwarze Linie bei $\tan\delta=1$ entspricht dem Gelpunkt $G'=G''$.

In der vergrößerten Darstellung in Abbildung 4.3 (a) bestätigt sich, dass die Proben mit hohem Vernetzeranteil (A_20, A_15 und A_10) zwei Stufen im Anstieg des Speichermoduls G' zeigen. Zudem steigt G' mit zunehmendem Vernetzeranteil schneller an. Letzteres liegt in der höheren Gesamtreaktivität des Systems durch mehr verfügbare primäre Hydroxylgruppen (OH-Gruppen) begründet. Anzumerken ist noch, dass die Proben keine klebrige Oberfläche aufweisen, somit also vollständig ausgehärtet sind. Der stufenartige Versatz im Speichermodul G' hat auch eine Auswirkung auf den Verlauf des $\tan\delta$ (s. Abbildung 4.3 (b)). Ohne den Versatz zeigt der Verlauf des $\tan\delta$ nur ein Maximum. In den drei genannten Fällen sind jedoch zwei Maxima (A_20 und A_15) bzw. eine Schulter (A_10) zu erkennen. Der Wert 1 des $\tan\delta$ entspricht dem Gelpunkt ($G'=G''$) Daraus wird ersichtlich, dass die Aushärtungsreaktion nicht gleichmäßig stattfindet. Die Literatur schreibt einen exponentiellen Anstieg von G' einer Gelierung oder Vernetzungsreaktion zu^{53,54,101}. Sind zwei Anstiege zu finden, so ist die Annahme, dass entweder zwei Reaktionen parallel stattfinden, oder ein Teil des Systems zu Beginn geliert, bevor es zur eigentlichen Aushärtungsreaktion kommt⁵⁴.

Für die S-Reihe ist der vergrößerte Ausschnitt des Speichermoduls G' , sowie die Kurvenverläufe von G' , G'' und $\tan\delta$ in den Abbildungen 4.4 und 4.5 dargestellt. Die Versuchszeit wurde auf 30 Minuten verkürzt, da die erkenntnisreichen Kurvenänderungen innerhalb dieses Zeitraums lagen. Die Verläufe der Kurve des Verlustmoduls G'' sind mit denen der A-Reihe vergleichbar. Ebenfalls zeigt sich initial ein starker Anstieg mit anschließender Plateaubildung. Der Speichermodul G' liegt auch hier zunächst unter den Werten für G'' , bis es zu einem Schnittpunkt kommt. Der Gelzustand ($G' > G''$) wird wie in Abbildung 4.2 mit einer Plateaubildung erreicht.

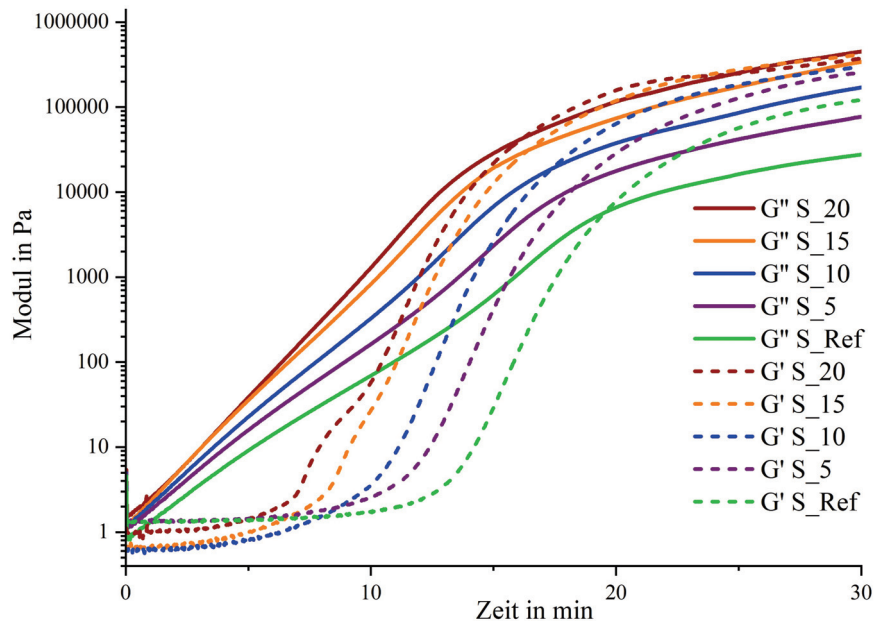


Abbildung 4.4: Darstellung der Durchschnittswerte ($n=3$) der Speicher- (G') und Verlustmodulmessungen (G'') über die gesamte Messzeit von 45 Minuten bei 70 °C. Der Speichermodul ist jeweils mit den gestrichelten Linien dargestellt. Die rote Kurve hat den höchsten Anteil des Vernetzers (20 %), danach in 5 % Schritten abnehmend, bis hin zur Referenz (grün), die ohne Vernetzer hergestellt wurde.

Wie in der A-Reihe zeigen die Proben mit geringerem Vernetzeranteil eine niedrigere Steigung. Die Proben mit höherem Vernetzeranteil zeigen eine ähnliche Stufenbildung im Anstieg des Speichermoduls G' . Auch dieser ist daher vergrößert in 4.5 (a) dargestellt. Verglichen mit Abbildung 4.3 (a) ist keine Stufe bei 10 % Vernetzeranteil (S_10) ausgebildet. Vergleicht man dies jedoch mit Abbildung 4.1, so wird deutlich, dass in S_10 kaum eine Trübung erkennbar ist, verglichen mit A_10. Auch im Verlauf des $\tan\delta$ zeigt sich die größte Abweichung vom erwarteten Verlauf in S_20. Geringfügig kann eine Schulter bei S_15 erkannt werden. Die anderen Proben zeigen nur ein Maximum.

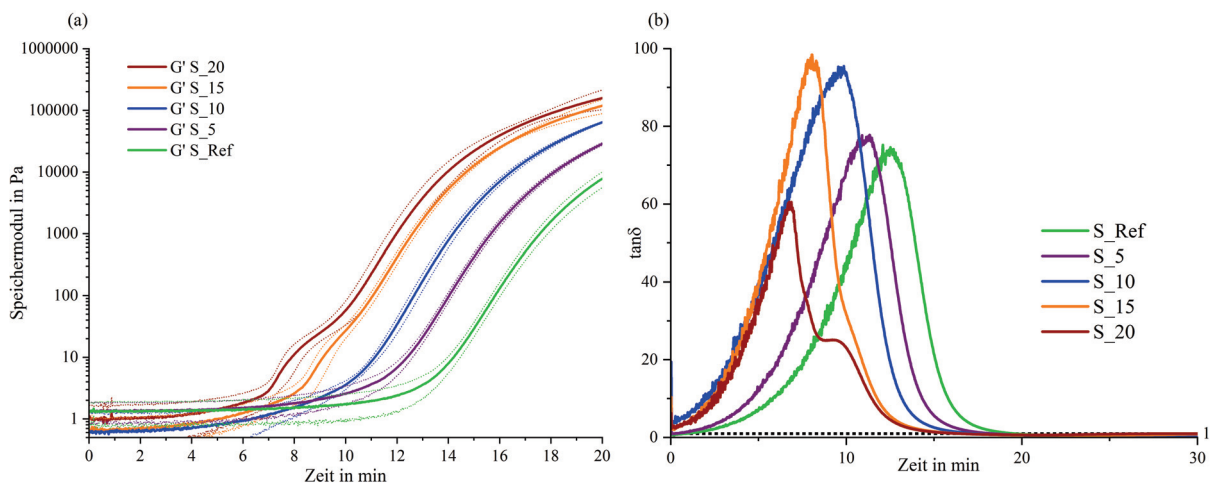


Abbildung 4.5: (a) Darstellung des Speichermoduls G' über den für die Interpretation relevanten Zeitraum (0-20 Minuten). Die Standardabweichung der Mittelwerte der drei Wiederholmessungen sind gestrichelt dargestellt. Die Kurven sind von 20 % Vernetzeranteil (rot) in 5 % Schritten abnehmend bis zur Referenz (grün) aufgetragen. In (b) ist der Verlauf des $\tan\delta$ dargestellt. Die gestrichelte schwarze Linie bei $\tan\delta=1$ entspricht dem Gelpunkt $G'=G''$.

Die Proben, welche einen stufenartigen Versatz in den Messungen des Speichermoduls G' zeigen, weisen die höchste Trübung auf. Somit kann festgestellt werden, dass in diesen Proben bereits während der laufenden Reaktion ein Unterschied vorliegt, der mit hoher Wahrscheinlichkeit die Ursache für die Trübung darstellt. Drei Hypothesen sind denkbar:

1. Es bilden sich Hart- und Weichsegmente, ähnlich zu den thermoplastischen Polyurethanen (PU) aus.
2. Aufgrund der Unterschiede in der Reaktionskinetik der primären OH-Gruppen gibt es zwei parallel ablaufende Reaktionen. Es werden zwei PU-Netzwerke aufgebaut, die teilweise miteinander verbunden sein können.
3. Die Unterschiede in der Hydroxylzahl (OHZ), Funktionalität und Struktur des Vernetzpolyols im Vergleich zu den anderen beiden Polyolen führen zu einer Inkompatibilität, die eine Entmischung verursachen. Durch physikalische Wechselwirkungen zwischen den Polyolen kann es zur Gelierung bzw. Tröpfchenbildung kommen.

In beiden Versuchsreihen sind ähnliche Reaktionsverläufe mit deutlichen Unterschieden, abhängig vom Vernetzeranteil zu erkennen. Dies legt nahe, dass es einen signifikanten chemischen und/oder morphologischen Unterschied in den Proben mit unterschiedlichem Vernetzeranteil geben muss. Im nachfolgenden Kapitel sollen die ausgehärteten Proben näher im Hinblick auf die entstandenen strukturellen Unterschiede analysiert werden. Die Ergebnisse sollten hinsichtlich der potentiellen Ursachen, die in den drei Hypothesen genannt werden, betrachtet werden. Dafür sollen verschiedenste spektroskopische Methoden, sowie die Rasterelektronenmikroskopie (REM) zum Einsatz kommen. Die spektroskopische Analyse wird mit einer multivariaten Datenanalyse (MVA) kombiniert.

4.2 Untersuchung der Trübungsursachen

Wichtige Ausschnitte dieses Kapitels wurden bereits zur Veröffentlichung eingereicht¹⁰⁴.

4.2.1 REM und Spektroskopie

Für die Messung im Infrarot (IR)-Spektrometer, sowie dem Spektrophotometer für die Bestimmung des effektiven Streukoeffizienten μ'_s , wurden 10 mm dicke Proben ohne Molekularsieb bei 70 °C hergestellt. Dafür wurden die A- und B-Komponente in einem Speedmixer vermischt und in vorgewärmte Aluminiumformen gegossen. Eine Nachhärtung erfolgte für 14 h bei 110 °C. Aus den ca. DIN A4 großen Prüfplatten wurden kleine Probekörper mit den Dimensionen 50 mm x 50 mm gesägt, um eine möglichst vielseitige Analyse zu gewährleisten. Aus drei Sets wurden je drei Probekörper an Vorder- und Rückseite analysiert, daraus resultieren 18 Spektren pro Materialzusammensetzung, sowohl für die Messung des μ'_s , als auch die IR-Spektren. Die Proben wurden vor der Messung mit Isopropanol gereinigt. Die REM-Aufnahmen erfolgten an 1 mm dicken Gefrierbrüchen, wobei die Proben auf die selbe Art und Weise hergestellt wurden. Es erfolgte keine Nachbehandlung der Bruchoberfläche.

Um die zuvor aufgestellten Hypothesen zu prüfen, sollen zunächst die REM-Aufnahmen in Abbildung 4.6 betrachtet werden. Zur Verdeutlichung der variierenden Trübung sind Fotografien der Proben auf weißem Untergrund mit ihrem Vernetzeranteil dargestellt. Die Ursache für die

gelbliche Färbung der Proben ist die Pflanzenölbasis der Polyole bzw. die braune Farbe des Isocyanats.

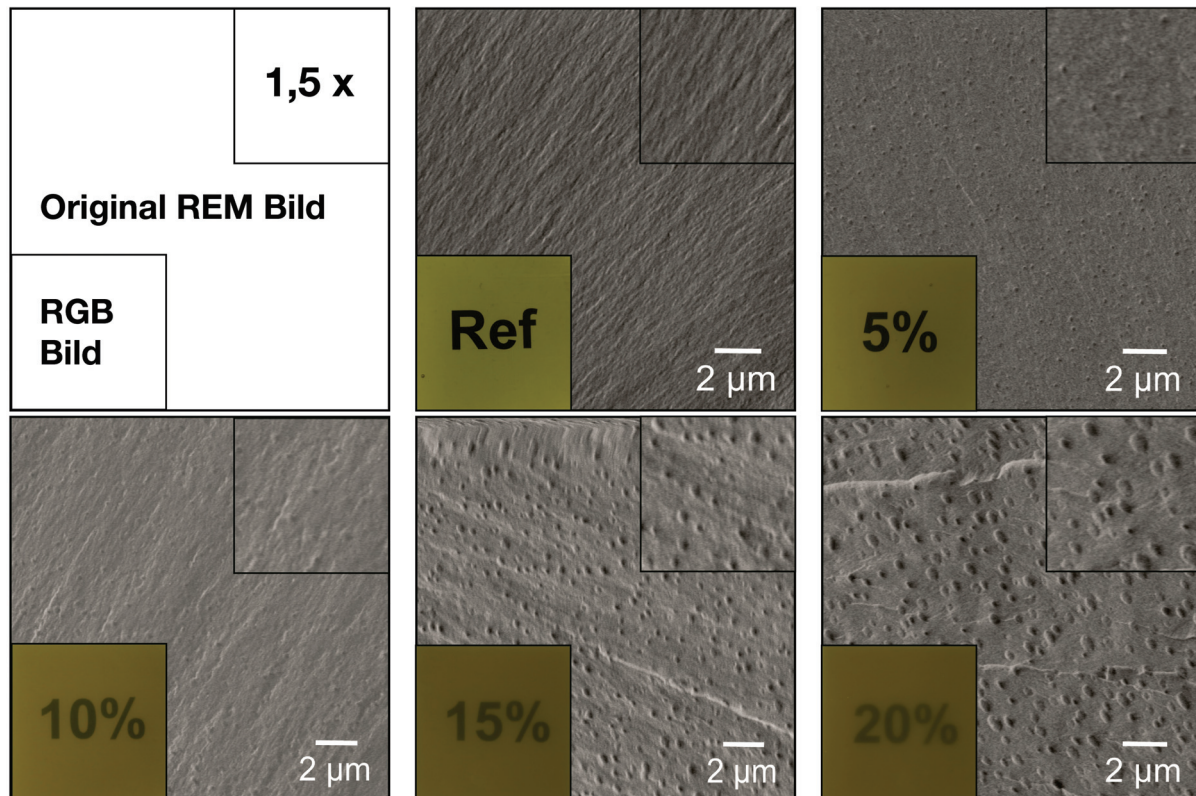


Abbildung 4.6: Vergleich der REM-Aufnahmen der A-Reihe mit den Fotografien der trüben Proben. Jedes Bild zeigt das REM-Bild im unbearbeiteten Zustand, sowie oben rechts im Fenster mit 1,5-facher Vergrößerung. Unten links ist zum Vergleich die Fotografie dargestellt. Die Aufnahmen sind nach ansteigendem Vernetzeranteil sortiert. Angepasst nach¹⁰⁴.

Die REM-Aufnahmen mit hohem Vernetzeranteil zeigen deutlich ausgeprägte sphärische Strukturen. Diese konnten als Löcher, verursacht durch Ausscheidungen im Material identifiziert werden. Dafür wurden die Proben auch in gekipptem Zustand im REM betrachtet. Mit zunehmendem Vernetzeranteil steigt die Anzahl und Größe der Löcher an. Ohne Vernetzer sind keine Löcher erkennbar. Die Proben mit 5 % Vernetzer weisen nur wenige Strukturen auf. Mehr und größere Strukturen sind bei den Proben mit 10 % Vernetzeranteil erkennbar. Jedoch noch immer geringer als bei den beiden Proben mit noch höherem Vernetzeranteil. Somit kann ein Zusammenhang zwischen der Trübung und den Ausscheidungen im ausgehärteten Material festgestellt werden. Der selbe Zusammenhang zeigt sich auch für die S-Reihe, deren Aufnahmen im Anhang in den Abbildungen A.1-A.3 zu finden sind. Um diesen Zusammenhang zu quantifizieren, wurden die Messungen des effektiven Streukoeffizienten μ'_s , durch Messung der Lichtstreuung durchgeführt. Die Mittelwertspektren sind für den Wellenlängenbereich von 620-670 nm in Abbildung 4.7 dargestellt.

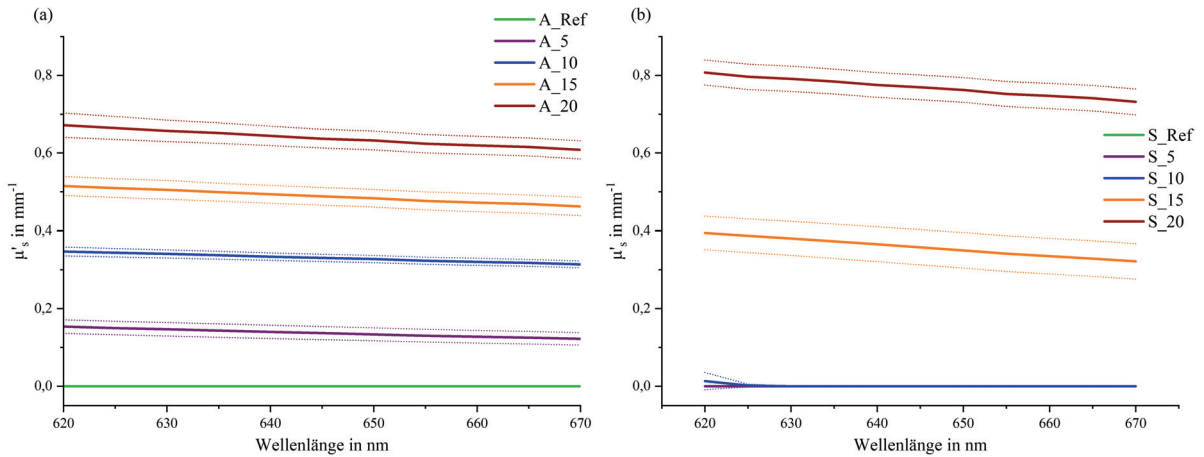


Abbildung 4.7: Ausschnitt aus den Messungen des effektiven Streukoeffizienten μ'_s im Bereich von 620-670 nm. Gemessen wurden die fünf verschiedenen Probenzusammensetzungen (rot=20 % Vernetzer, orange=15 %, blau=10 %, lila=5 % und grün=Referenz ohne Vernetzer) mit einem Spektrophotometer. In (a) sind die Ergebnisse für die A-Reihe, in (b) die für die S-Reihe dargestellt. Nach¹⁰⁴.

Die geringfügige Wellenlängenabhängigkeit des effektiven Streukoeffizienten μ'_s wurde für die Diskussion vernachlässigt. In der A-Reihe sind deutliche Unterschiede zwischen den fünf Probenzusammensetzungen erkennbar (4.7 (a)). Die Proben der Referenz weisen fast keine Trübung auf. Dies zeigt sich auch im Wert des effektiven Streukoeffizienten μ'_s , welcher bei null liegt. Mit zunehmendem Vernetzeranteil steigt der Wert des effektiven Streukoeffizienten μ'_s . Dieser Anstieg ist vergleichbar mit der Zunahme der Trübung und der, in den REM-Aufnahmen sichtbaren Zunahme der Anzahl und Größe der Löcher. In der S-Reihe (4.7 (b)) lassen sich nur die Proben mit hohem Vernetzeranteil, S.20 und S.15, von den anderen Proben unterscheiden. Sie weisen einen deutlich höheren Wert für den effektiven Streukoeffizienten μ'_s auf. Für die Proben mit 10 %, 5 % und 0 % Vernetzeranteil liegt der Wert von μ'_s bei 0. Diese Proben zeigen in Abbildung 4.1 nahezu keine Trübung und auch in den REM-Aufnahmen (s. Abbildungen A.1 und A.2) kaum Ausscheidungen.

Die Gleichungen 2.10, 2.11 und 2.12 beschreiben die Herleitung des μ'_s , welcher wie folgt definiert ist^{56,58,59,62,64}:

$$\mu'_s = \mu_s(1 - g)$$

Aus den Herleitungen wird ersichtlich, dass die Lichtstreuung sowohl von der Größe, als auch der Anzahl der Streueignisse innerhalb einer Probe abhängig ist. Eine Kombination von beidem ist möglich. Der reziproke Wert beschreibt die mittlere freie Weglänge zwischen den Streueignissen. Folglich kann die sichtbare Zunahme von Größe und Menge der Ausscheidungen aus den REM-Aufnahmen durch die Messung des effektiven Streukoeffizienten μ'_s gesichert bestätigt werden. Auf weitere Erkenntnisse wird später in den Kapiteln 4.2.2 und 4.3.2 zusätzlich eingegangen. Zunächst sollen die Ursachen für die Ausscheidungen betrachtet werden.

Als etablierte Methode zur Analyse trüber bzw. separierter PUs wurde die FTIR-Spektroskopie angewendet, um im mittleren Infrarot (MIR) Unterschiede in der chemischen Struktur der verschieden trüben Materialien zu finden^{29,41,47–50,74,105,106}. Die Mittelwertspektren aus der Analyse der A-Reihe sind in Abbildung 4.8 dargestellt. Die relevanten Banden wurden nummeriert und sind in Tabelle 4.2 ihren funktionellen Gruppen zugeordnet. Zum Vergleich sind die in der Literatur ursächlich diskutierten Banden in Tabelle 2.1 zu finden.

Tabelle 4.2: Zuordnung der in Abbildung 4.8 nummerierten Banden der IR-Spektren zu den funktionellen Gruppen und ihrer potentiellen Ursache. Die Trivialnamen für die spätere Diskussion sind hervorgehoben. Wasserstoffbrückenbindungen (H-Brücken).^{41,43,46-51}

| Nummer | Wellenzahl in cm^{-1} | funktionelle Gruppe | Schwingungsart/Ursache |
|--------|--------------------------------|--------------------------------------|---|
| 1 | 3320 | NH | NH-Valenz in CONH, Urethangruppe |
| 2 | 2920, 2850 | CH ₃ -, CH ₂ - | CH-Valenz im Polyol und/oder Isocyanat |
| 3 | 2280 | NCO | NCO-Valenz im Isocyanat |
| 4 | 1700 | CO | CO-Valenz/amid-I-Bande mit H-Brücken |
| 5 | 1600 | C=C | C=C-Valenz (Aromatenringe) |
| 6 | 1520 | NH und CN | CN-Valenz/amid-II-Bande ohne H-Brücken und CN im Isocyanat |
| 7 | 1458 | CH | CH-Deformation, direkter Nachbar CH ₂ |
| 8 | 1412 | CH | CH-Deformation, direkter Nachbar C=O |
| 9 | 1214 | CO | CO-Deformation |

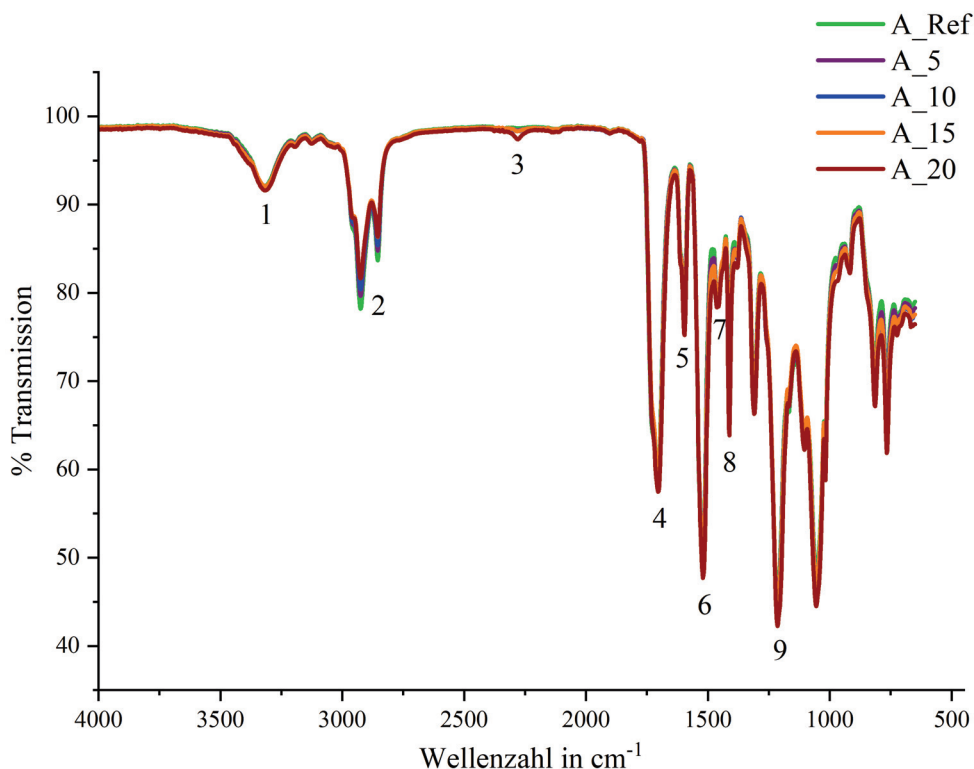


Abbildung 4.8: FTIR-Mittelwertspektren der A-Reihe aller fünf Probenzusammensetzungen im Bereich 4000-450 cm^{-1} . Zur vereinfachten Diskussion der Ergebnisse wurden die in Tabelle 2.1 aufgeführten, sowie weitere relevante Banden nummeriert und in Tabelle 4.2 zugeordnet. Die Spektren für die S-Reihe sind im Anhang in Abbildung A.4 zu finden. Nach¹⁰⁴.

Ohne weitere Vorverarbeitungsschritte sind nur geringfügige Unterschiede erkennbar, wie z.B. bei der NCO-Valenzbande (Nr. 3). Diese kann der Streckschwingung der Isocyanatgruppe (NCO-Gruppe) zugeordnet werden^{46,107}. In Abbildung 4.9 (a) ist diese Bande detaillierter dargestellt. Die Intensität der Bande steigt mit zunehmender Trübung und Vernetzeranteil an. Da

das Verhältnis der OH-Gruppen zu den NCO-Gruppen OH:NCO für alle Probenzusammensetzungen gleich geblieben ist, weißt dieser Intensitätsanstieg eine signifikante Menge freier, nicht in die Reaktion eingebundener NCO-Gruppen nach. Um weitere Unterschiede feststellen zu können, wurden die Methoden der MVA für diesen Datensatz angewendet. Daraus zunächst die Hauptkomponentenanalyse (engl. principal component analysis) (PCA). Zielsetzung war es, eine Gruppierung der fünf verschiedenen Zusammensetzungen zu erreichen. Zudem sollten im sogenannten Loadings-Plot alle, für diese Gruppierung relevanten Banden identifiziert werden. Daraus sollen weitere Unterschiede im Material ermittelt werden, die erklären können, warum die Proben trüb erscheinen und freie NCO-Gruppen detektierbar sind. Abbildung 4.10 zeigt die Ergebnisse der PCA. Vor der Analyse erfolgte eine Flächennormierung der Spektren.

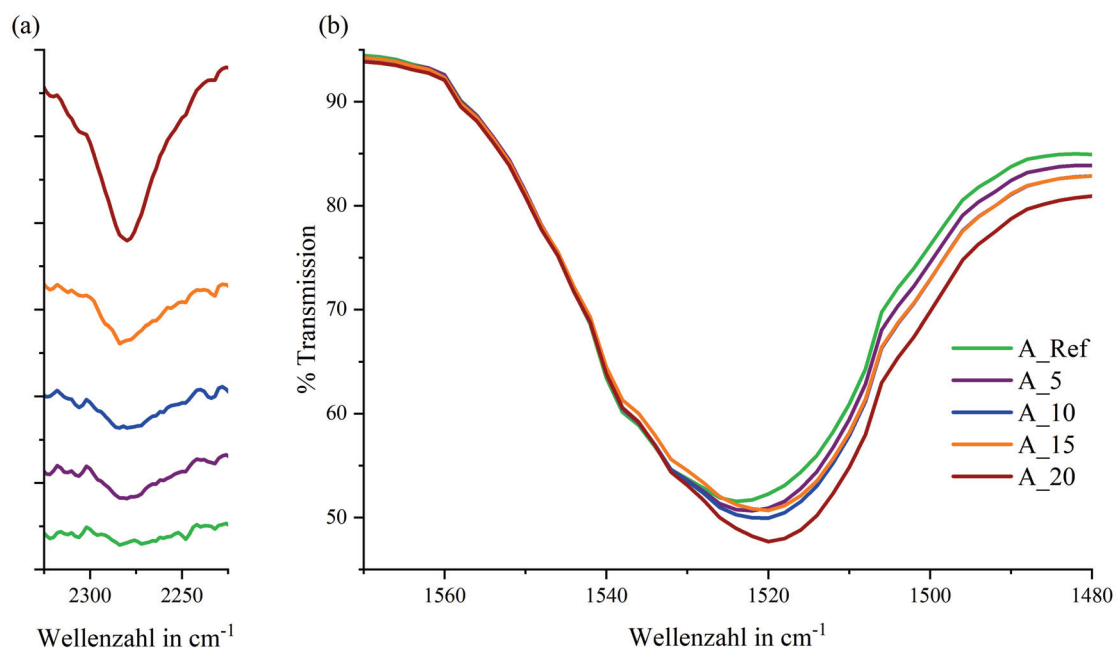


Abbildung 4.9: Vergrößerte Darstellung der Banden 3 (a) und 6 (b) zur verbesserten Diskussion. Banden-Nr. 3 (a) ist dabei auf der Y-Achse versetzt dargestellt, um die einzelnen Probenzusammensetzungen unterscheiden zu können. Beginnend von grün die Referenz ohne Vernetzer bis rot mit 20 % Anteil, gestaffelt in 5 % Schritten. Für die S-Reihe sind diese Banden im Anhang in Abbildung A.5 dargestellt. Nach¹⁰⁴.

Abbildung 4.10 (a) zeigt den Score-Plot für die beiden Hauptkomponenten (PCs)-1 und -2, (b) stellt den Loadings-Plot dar. Die beiden PCs erklären zusammen fast 90 % der Varianz in den Daten. Die PC-2 erreicht eine gute Auftrennung der fünf Gruppen, mit der Ausnahme der Zusammensetzungen mit 10 % Vernetzer und 15 %. In diesen Fällen zeigen sich starke Überlappungen der Score-Werte (s. Abbildung 4.10 (a)). Die PCA wurde mit einer Bayesischen Diskriminanzanalyse (DA) kombiniert, um die Qualität des PCA-Modells zu prüfen. Für die DA wurde der lineare Abstand gewählt. Die zugehörige Fehlermatrix ist in Tabelle 4.3 zu finden.

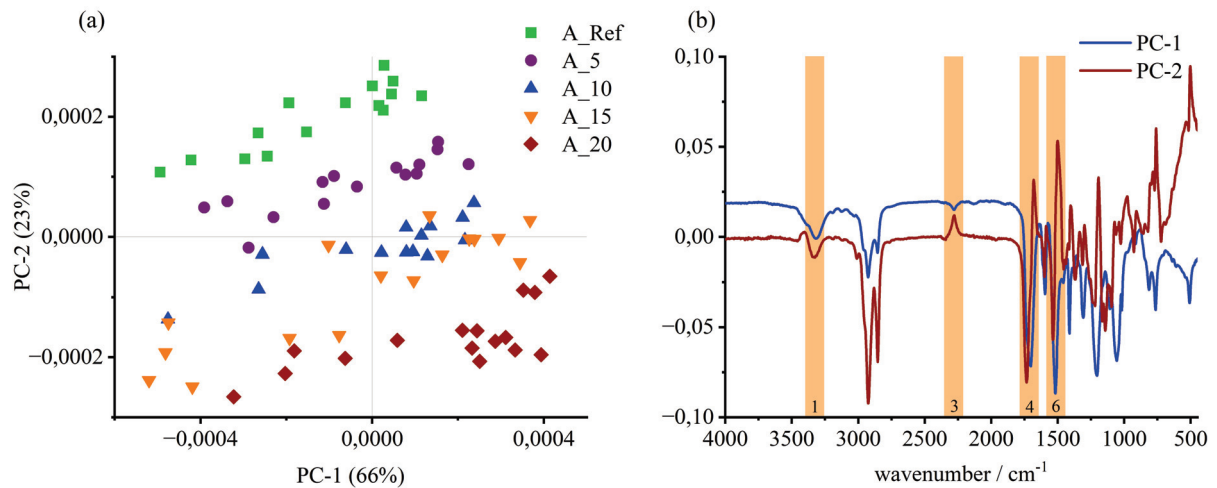


Abbildung 4.10: PCA-Modell für die A-(Albodur[®])-Reihe über den Bereich von 4000-450 cm⁻¹. Es erfolgte eine Flächennormierung der Spektren vor der Analyse. (a) stellt den Score-Plot dar, in dem die Proben nach ihren Vernetzeranteilen getrennt dargestellt sind. Beginnend von grün die Referenz ohne Vernetzer bis rot mit 20 % Anteil, gestaffelt in 5 % Schritten. In (b) sind die Loadings der beiden dargestellten Hauptkomponenten (PC) in blau (PC-1) und rot (PC-2) angegeben. Die wichtigsten Banden sind in orange markiert und analog zu Abbildung 4.8 nummeriert. Nach¹⁰⁴.

Tabelle 4.3: Fehlermatrix der PCA-LDA der A-Reihe im Bereich MIR analog zur beschriebenen Methode in Tabelle 2.3. In dunkelgrau sind die übereinstimmenden Proben gekennzeichnet. In hellgrau sind die gekennzeichnet, die einer abweichenden Gruppe zugeordnet wurden.

| Fehlermatrix A-Reihe | | tatsächliche Gruppe | | | | |
|----------------------|----|---------------------|----|----|----|----|
| | | MIR | 0 | 5 | 10 | 15 |
| vorhergesagte Gruppe | 0 | 15 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| | 5 | 0 | 15 | 0 | 0 | 0 |
| | 10 | 0 | 0 | 12 | 3 | 0 |
| | 15 | 0 | 0 | 2 | 13 | 1 |
| | 20 | 0 | 0 | 0 | 0 | 15 |

In sehr geringer Anzahl wurden lediglich in den Gruppen mit 10 % und 15 % Vernetzer Werte in der falschen Gruppe vorhergesagt. Daraus konnten die Modellgüteparameter mit den nachfolgenden Gleichungen berechnet werden^{91,92,95,96}:

$$\text{Gesamtgenauigkeit} = \frac{\text{richtig positiv} + \text{richtig negativ}}{\text{Gesamtzahl}}$$

$$\text{Sensitivität} = \frac{\text{richtig positiv}}{\text{richtig positiv} + \text{falsch negativ}}$$

$$\text{Spezifität} = \frac{\text{richtig negativ}}{\text{richtig negativ} + \text{falsch positiv}}$$

$$\text{Präzision} = \frac{\text{richtig positiv}}{\text{richtig positiv} + \text{falsch positiv}}$$

Für die Gesamtgenauigkeit ergab sich ein Wert von 92 %. Die Sensitivität liegt bei 92 %, die Spezifität bei 98 % und die Präzision bei 92 %. Die Werte bestätigen die hohe Qualität des PCA-Modells.

In Abbildung 4.10 (b) sind die Banden orange markiert, welche auf die PC-2 und damit die Trennung der Gruppen einen hohen Einfluss haben. Diese konnten zudem einer relevanten funktionellen Gruppe in Tabelle 4.2 zugeordnet werden. Dies sind die Banden NH-Valenz (Nr. 1), NCO-Valenz (Nr.3), CO-Valenz/amid-I (Nr. 4) und NH-Deformation bzw. CN-Valenz/amid-II (Nr. 6). Bande-Nr. 2, CH-Valenz, wurde trotz ihres sichtbaren hohen Einflusses nicht in der Diskussion berücksichtigt. Der Einfluss kann direkt erklärt werden, da sie den CH_3 - und CH_2 -Schwingungen zugeordnet werden kann. Mit zunehmendem Vernetzeranteil steigt die Menge dieser Gruppen in den PUs automatisch an, da auch mehr Isocyanat eingesetzt wird. Gleichzeitig werden mehr Urethanbindungen (CONH) gebildet, was die Änderung in der NH-Valenzbande (Nr. 1) erklärt, die der NH-Streckschwingung zugeordnet werden kann. Diese Bande wird daher in der weiteren Diskussion ebenfalls zunächst vernachlässigt. Bande-Nr. 3 ist wie bereits diskutiert, auf freie NCO-Gruppen (NCO-Valenz) zurück zu führen. Die Banden 4 und 6 sind typische PU-Banden. Bande-Nr. 6, amid-II bzw. NH-Deformation ist in Abbildung 4.9 (b) vergrößert dargestellt. Bande-Nr. 4, amid-I, ist in Abbildung 4.11 detaillierter analysiert. Die amid-I Bande (Nr. 4) gehört zur CO-(Carbonyl)-Streckschwingung.

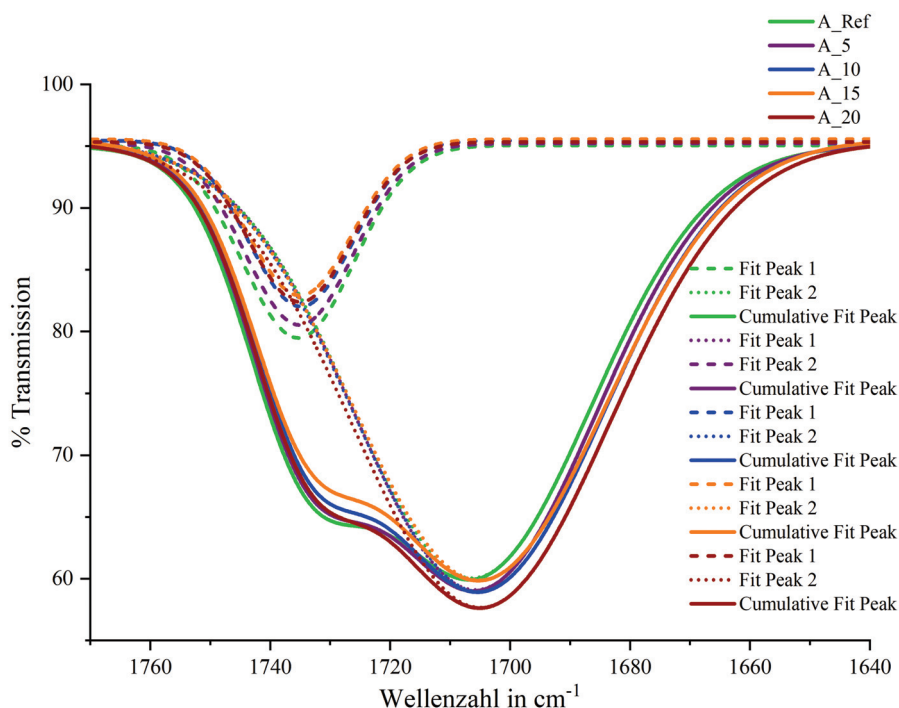


Abbildung 4.11: Peak-Fit (Gauss-Funktion) der Bande Nr. 4, amid-I, welche der Carbonyl-Streckschwingung zugeordnet wird. Die Farben des Fit sind analog zu den üblichen Darstellungen gewählt. Die gestrichelte Linie simuliert die Schulter bei 1730 cm^{-1} , die gepunktete Linie das Minimum bei etwa 1700 cm^{-1} . Das R^2 und R^2_{adj} für den Fit lag bei 0,99 für alle fünf Proben.

Die amid-I Bande in 4.11 zeigt eine Schulter bei 1730 cm^{-1} und ein Minimum bei 1700 cm^{-1} . Ein Unterschied in der Intensität bzw. den Verhältnissen der beiden Minima zueinander kann mit veränderter Zusammensetzung der Proben festgestellt werden. Mit zunehmendem Vernetzeranteil verringert sich die Schulter bei 1730 cm^{-1} . Besonders deutlich wird dies durch den Fit der Schulter (gestrichelte Linie). Eine starke Intensitätsabnahme ist erkennbar. Gleichzeitig intensiviert sich das Minimum bei 1700 cm^{-1} . Es ist hinreichend bekannt, dass die Bande bei 1730 cm^{-1} den Carbonylgruppen zugeordnet werden können, die keine H-Brücken ausbilden^{41,43,47,48,106}. Wo hingegen diejenigen, die bei 1700 cm^{-1} absorbieren, durch H-Brücken gebunden sind. In Kapitel 2.2 und 2.3 wurde beschrieben, dass die Ausbildung von H-Brücken in thermoplastischen PUs eine Folge der Phasenseparation in die sogenannten Hart- und Weichsegmente ist^{36,37,39}. Die aufgeführten Banden erlauben dort eine Unterscheidung zwischen den separierten und nicht-separierten PUs. Des Weiteren gilt, dass mehr Banden als die angeführte amid-I Bande für die Unterscheidung notwendig sind und ein wesentlich signifikanterer Unterschied in der amid-I Bande, als die geringe Verschiebung des Bandenminimums in der vorliegenden Analyse notwendig ist^{41,43,46–51}. Zu den anderen Banden, die eine typische Phasenseparation nachweisen würden, zählt die der NH-Valenzschwingung im Bereich von Bande-Nr. 1⁴⁸. So wäre laut Tabelle 2.1 eine Verschiebung des Bandenminimums von 3450 cm^{-1} (ohne H-Brücken) nach 3330 cm^{-1} (mit H-Brücken) zu erwarten. Dies ist im vorliegenden Datensatz nicht der Fall. Wie bereits diskutiert ist lediglich eine Änderung in der Bandenintensität erkennbar. Beide Banden sind essenziell in ihrer Bedeutung für die Detektion der Phasenseparation. Die zu erwartenden deutlichen Verschiebungen der Extremstellen beim Eintreten der Auftrennung in Hart- und Weichsegmente, sind in beiden Fällen nicht mit der Literatur vergleichbar. Daher handelt es sich nicht um die bekannte Auftrennung in Hart- und Weichsegmente. Zudem liegend die Dimensionen der Hartsegmentkristalle in etwa bei $2,5\text{-}5,5\text{ nm}$ und wären folglich nicht im REM sichtbar, im Gegensatz zu den diskutierten Aufnahmen (Abbildung 4.6), mit deutlich erkennbaren Strukturen³⁵. Die Diskussion der Bande-Nr. 6, amid-II Bande, ist komplexer. Auch hier ist, wie in Abbildung 4.9 (b) erkennbar, eine leichte Verschiebung des Minimums detektiert worden. Diese Bande kann bei ihrer Wellenzahl von 1520 cm^{-1} zwei funktionellen Gruppen zugeordnet werden: der NH-Deformationsschwingung (amid-II), sowie die CN-Valenzschwingung im Isocyanat⁵⁰. Bei der NH-Deformationsschwingung muss erneut der generelle Anstieg an NH-Gruppen durch die höhere Anzahl an Urethanbindungen mit zunehmendem Vernetzeranteil berücksichtigt werden⁴⁹. Durch den höheren Anteil an Isocyanat, würde auch die Intensität der Absorption durch die CN-Valenzschwingung zunehmen⁵⁰. Bei der Bildung von Hart- und Weichsegmenten wäre die Verschiebung der Bande von niedrigeren Wellenzahlen zu höheren beobachtbar. Im vorliegenden Fall ist die Verschiebung umgekehrt, von höherer Wellenzahl zu niedrigerer, wobei dies nur geringfügig ist. Der deutlichere Unterschied ist die Zunahme der Intensität. Ein weiterer Nachweis für die Ausbildung von Hartsegmenten wäre die Zunahme der Intensität von Bande-Nr. 5 bei 1600 cm^{-1} , welche durch die C=C-Valenzschwingung in den Aromaten verursacht wird⁴¹. Aufgrund von Wechselwirkungen zwischen diesen π -Systemen wäre eine Beeinflussung der Bande beobachtbar. Die PCA in Abbildung 4.10 zeigt jedoch keinen signifikanten Einfluss dieser Bande.

Folglich kann mit der MIR-Analyse keine Phasenseparation in Hart- und Weichsegmente, vergleichbar zu thermoplastischen PUs nachgewiesen werden. Die REM-Aufnahmen stehen ebenfalls im Widerspruch zur Hypothese der Hart- und Weichsegmente, da diese dort nicht sichtbar wären. Frühere Untersuchungen haben zudem gezeigt, dass mit steigendem Vernetzeranteil der Grad der Phasenseparation sinkt^{30,34,35,39}. Ein vergleichbarer Effekt wird dem Einsatz von Polyolen auf Rizinolsäurebasis zugeschrieben⁴³. Die Hypothese 1 muss mit diesen Ergebnissen als widerlegt betrachtet werden.

In der Überprüfung der Hypothesen 2 und 3 müssen folgende Aspekte aus den aufgeführten Analysen berücksichtigt werden:

1. Makroskopische Ausscheidungen im Material sind im REM erkennbar,
2. Mit zunehmendem Vernetzeranteil nehmen diese in Größe und/oder Menge zu, wie die Messung des effektiven Streukoeffizienten μ'_s bestätigte,
3. Die PCA der IR-Spektren zeigte als Unterschiede freie Isocyanatgruppen und eine geringe Menge an zusätzlich ausgebildeten H-Brücken an den Carbonylgruppen.

Aus den oben diskutierten Ergebnissen lassen sich zwei Einflussfaktoren ableiten. Durch das Einbringen zusätzlicher Vernetzungspunkte in Form des kleinen, dreifunktionellen Polyols bildet sich bereits früh ein Hauptnetzwerk aus. Gleichzeitig ist bekannt, dass solch hochpolare Polyole, Inkompatibilitäten in Form von Entmischungen mit aromatischen Isocyanaten zeigen^{30,35}. Besonders in den verwendeten hydrophoben biobasierten Polyolen stehen diese beiden Prozesse, frühes Netzwerk und Entmischung, je nach Anteil an primären und sekundären OH-Gruppen, in Konkurrenz zueinander⁴⁹. Dies beeinflusst, wie stark die PUs separieren. Bezieht man diese Aspekte mit in die Lösungsfindung ein, so ergibt sich, dass es sich um eine Mischung aus beiden Hypothesen handeln muss. Die Erkenntnisse lassen den Schluss zu, dass der Grund für die Trübung das Ergebnis einer Ausfällung des Isocyanats ist. Dieses interagiert geringfügig durch H-Brücken an der Grenzfläche mit dem gebildeten PU.

Verschiedene Effekte haben einen Einfluss auf die Ausfällung. Der Vernetzer vermindert zusätzlich die Mischbarkeit der Polyolmischung mit dem Isocyanat. Andererseits ermöglicht die geringe Molekülgröße des Vernetzers, aufgrund seiner höheren Mobilität, die schnelle Ausbildung eines Netzwerks. Dies erklärt die unterschiedlichen schnellen, stufenartigen Anstiege des G' in der DMA. Insgesamt bildet sich so ein PU-Netzwerk um die Teile des nicht mischbaren Isocyanats. Die nicht umgesetzten Isocyanatgruppen können nachgewiesen werden. Die verbleibenden OH-Gruppen sind vermutlich nicht nachweisbar, da es sich um die sekundären OH-Gruppen der pflanzenölbasierten Polyole handeln könnte, die dann durch die langen aliphatischen Ketten maskiert werden. Im Gegensatz zum Isocyanat sind sie in den Ausfällungen nicht isoliert, da sie ein inaktiver Teil des PU-Netzwerks bleiben.

4.2.2 Korrelation zwischen den IR-Spektren und den morphologischen Beobachtungen in Abhängigkeit des Vernetzeranteils

Zur Bestätigung der aufgestellten neuen Hypothese, galt es zu prüfen, ob eine Korrelation zwischen den chemischen Unterschieden im IR, den morphologischen Unterschieden, quantitativ in Form des effektiven Streukoeffizienten μ'_s und dem Vernetzeranteil gibt. Dafür wurden zwei partial least square regression (PLS-R)-Modelle berechnet. Es handelt sich um eine Regressionsanalyse.

In beiden Fällen wurden die IR-Spektren als sogenannte Prädiktoren (X-Matrix) verwendet. Als zu vorhersagender Wert wurde im ersten Modell der Vernetzeranteil gewählt, im zweiten der Wert von μ'_s bei 670 nm. Beide Modelle wurden mit einem Testset extern validiert. Dafür wurden sechs der 18 Spektren je Vernetzeranteil herausgenommen, während die verbleibenden zwölf Spektren die Basis des Modells bildeten. Die PLS-R-Modelle sind in Abbildung 4.12 dargestellt. In (a) und (b) die relevanten Plots für den Vernetzeranteil, in (c) und (d) für den μ'_s .

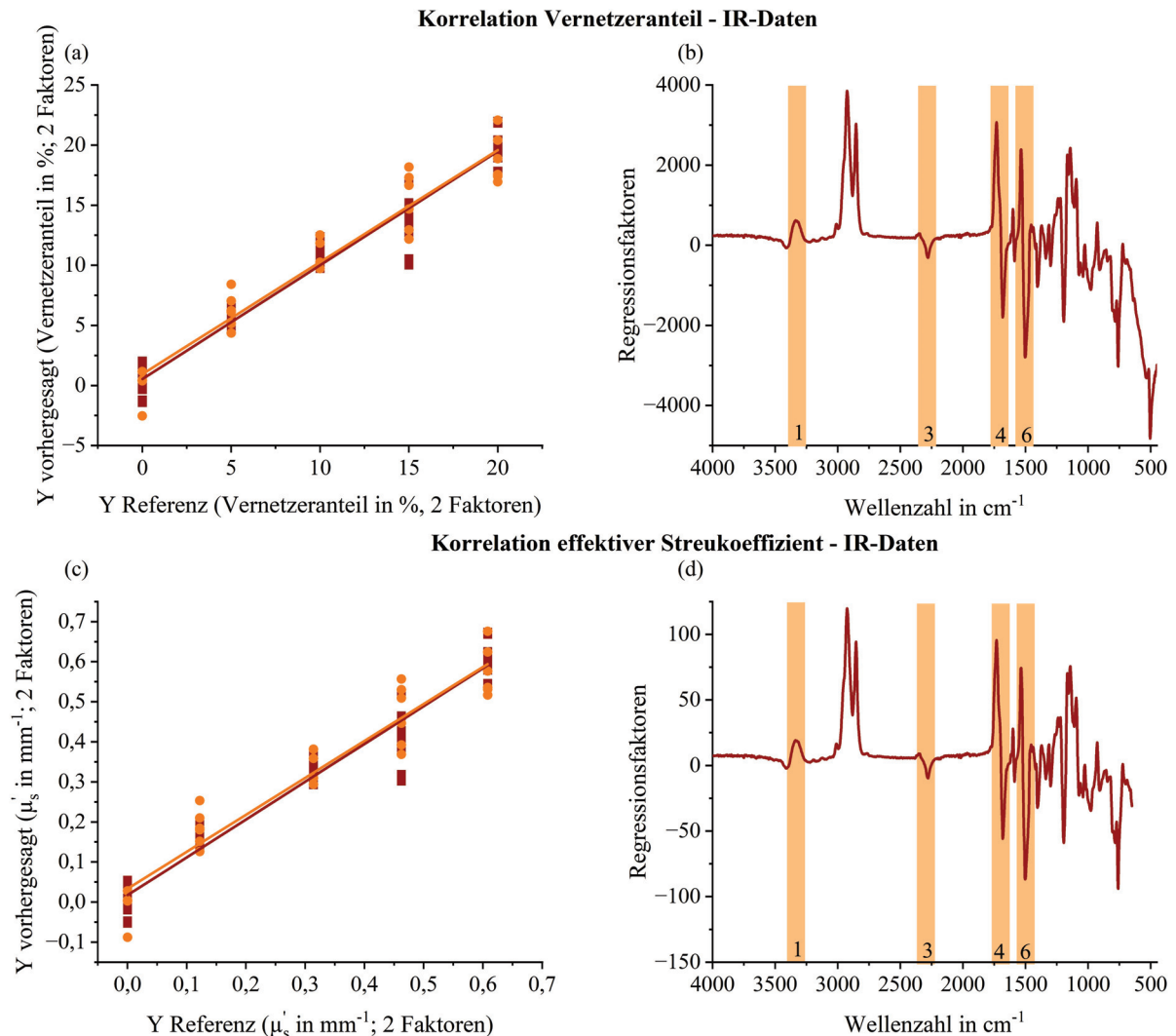


Abbildung 4.12: PLS-R-Modell zur Vorhersage der vier verschiedenen Vernetzeranteile und der Referenz, sowie des μ'_s durch die Messung der IR-Spektren im Bereich 4000-450 cm^{-1} . Zur Bestätigung einer Korrelation zwischen chemischen Unterschieden im IR und den morphologischen Unterschieden des μ'_s , sowie dem Vernetzeranteil. In (a) und (c) sind die predicted vs. reference Plots dargestellt, bei denen die vorhergesagten Y-Werte gegen die Referenzwerte aufgetragen werden. Beides für die Kalibrierung (rot) und die Validierung (orange). Ein linearer Fit wurde hinzugefügt, dessen Parameter Tabelle 4.4 entnommen werden können. In (b) und (d) sind die zugehörigen Regressionskoeffizienten zu finden. Die relevanten Banden aus der PCA sind orange markiert und analog nummeriert. (a) und (b) beschreiben die Modelle für den Vernetzeranteil, (c) und (d) die des μ'_s . Nach¹⁰⁴.

Die Anzahl der Faktoren wurde so gewählt, dass eine hohe Korrelation (R^2), aber keine Überanpassung erreicht wurde. Das allgemeine Ziel war es, niedrige mittlere Fehler bei der Kalibrierung (root mean square error of calibration (RMSEC)) und der Vorhersage (root mean square error of prediction (RMSEP)) zu erreichen. Zur Vereinfachung der Interpretation wurde

eine linearer Fit in die Vorhersage-Plots (a) und (c) eingefügt. Die Qualitätsparameter der Modelle, sowie die Werte für die Geradengleichung sind in Tabelle 4.4 zu finden.

Tabelle 4.4: Qualitätsparameter und Parameter des linearen Fits der PLS-R-Modelle der beiden Größen Vernetzeranteil in % und effektiver Streukoeffizient (μ'_s) in mm^{-1} mit zwei Faktoren. Nach der Geradengleichung $y = a + bx$ sind der Y-Achsenabschnitt (a) für die Kalibrierung und die Validierung angegeben. Das Bestimmtheitsmaß R^2 ist für die Kalibrierung und Validierung (Val) angegeben. Der mittlere Fehler (RMSE, root mean square error) für die Kalibrierung (C) und die Vorhersage (P, Prediction). Nach¹⁰⁴.

| Vorhergesagte Größe | Kalibrierung/ Validierung | Y-Achsen- abschnitt (a) | Steigung (b) | RMSE | R^2 |
|------------------------------|------------------------------|----------------------------|-----------------|-----------------------|-------|
| Vernetzeranteil in % | Kalibrierung | 0,53 | 0,95 | 1,63 % | 0,95 |
| | Validierung | 0,95 | 0,93 | 1,87 % | 0,93 |
| μ'_s in mm^{-1} | Kalibrierung | 0,02 | 0,94 | 0,05 mm^{-1} | 0,94 |
| | Validierung | 0,03 | 0,92 | 0,06 mm^{-1} | 0,92 |

In Abbildung 4.12 (b) und (d) sind die Regressionskoeffizienten der beiden Modelle dargestellt. Für beide zu vorhersagenden Werte, Vernetzeranteil in % und effektiver Streukoeffizient μ'_s jeweils mit den IR-Daten, sind diese Koeffizienten nahezu identisch. Sie erscheinen in beiden Modellen mit einem hohen Einfluss bei den selben Wellenlängen. Zudem zeigen beide Modelle Schwierigkeiten bei der Vorhersage der Proben mit 15 % Vernetzeranteil. Tabelle 4.4 zeigt die Qualitätsparameter. Für beide Modelle ist der Korrelationskoeffizient R^2 sehr hoch ($> 0,92$). Der RMSE für Kalibrierung und Validierung ist niedrig und die externe Validierung zeigt keine großen Abweichungen. Die Qualität der beiden Modelle kann somit als verlässlich eingestuft werden.

Weitere wichtige Erkenntnisse liefert der Vergleich mit den Loadings aus dem PCA-Modell (s. Abbildung 4.10). Wie die orange-hinterlegten und nummerierten Markierungen zeigen (Vergleich Banden s. Tabelle 4.2), haben die selben Banden eine hohe Relevanz für das Modell. Im Falle der PCA konnte auf Basis der IR-Daten die Gruppierung gemäß dem Vernetzeranteil erfolgen. Anhand der selben Daten konnte nun eine Korrelation mit dem Vernetzeranteil und dem effektiven Streukoeffizienten μ'_s bestätigt werden. Es sind die Banden, die auf die NCO-Gruppe bzw. geringfügige H-Brücken zurückzuführen sind. Folglich lässt sich sagen, dass eine Korrelation zwischen den IR-Daten, dem μ'_s und der Vernetzermenge gegeben ist. Die aufgestellten Hypothesen können bestätigt werden. Separiertes Isocyanat, welches nicht aktiv in das gebildete Polymernetzwerk eingebunden wird, interagiert geringfügig an der Grenzfläche mit dem PU.

4.3 Spektroskopische Prozessüberwachung bei trüben Polyurethanen

Ziel dieser Versuche war es, zu identifizieren, ob es mit den getesteten Methoden Möglichkeiten gibt, den Herstellprozess und die Qualität der PU-Materialien zu überwachen und ggf. zu steuern. Aus dem vorherigen Kapitel 4.2 ist bekannt, dass es signifikante strukturelle Unterschiede in den Materialien gibt, die sich z.B. im MIR auch in den Spektren finden lassen. Auch konnte bestätigt werden, dass es einen Zusammenhang zwischen quantitativen, morphologischen Werten und dem Vernetzeranteil gibt. In Kapitel 2.6 wurden bereits die Vorteile der Nahinfrarot (NIR)-Spektroskopie gegenüber der MIR-Spektroskopie in der Prozessanalytik diskutiert. Daher sollten nun weitere Methoden aus diesem Bereich getestet werden. Der Zusammenhang zwischen den spektroskopischen Daten (gemessen im ultraviolett (UV), sichtbares Licht (Vis) und NIR) und der Probenzusammensetzung wird mittels MVA herausgearbeitet. Ziel war es, zu prüfen ob die unterschiedlichen Zusammensetzungen sich auch in Form unterschiedlicher Klassen auf Basis der spektroskopischen Signale im UV-Vis-NIR-Bereich widerspiegeln lassen, die zur Vorhersage der Zusammensetzung unbekannter Proben verwendet werden können. Dafür wurde die PCA kombiniert mit einer DA verwendet und für die Vorhersage ein Regressionsmodell nach der PLS-R-Methode berechnet. Die beiden verschiedenen PU-Typen wurden getrennt betrachtet, um die Übertragbarkeit der Analysemethode auf weitere PUs zu prüfen und eine, im Rahmen der Möglichkeiten, universelle Methode zu finden.

4.3.1 UV-Vis-NIR-Spektroskopie

Wichtige Aspekte dieses Kapitels wurden bereits in der Literatur veröffentlicht¹⁰⁸. Für die Messung im UV-Vis-NIR-Spektrometer wurden 1 mm dicke Proben ohne Molekularsieb bei 70 °C hergestellt. Dafür wurden die A- und B-Komponente in einem Speedmixer vermischt und in vorgewärmte Aluminiumformen gegossen. Eine Nachhärtung erfolgte für 14 h bei 110 °C. Aus den ca. DIN A4 großen Prüfplatten wurden kleine Probekörper mit den Dimensionen 50 mm x 50 mm gesägt, um eine möglichst vielseitige Analyse zu gewährleisten. Aus drei Sets wurden je drei Probekörper an Vorder- und Rückseite analysiert, daraus resultieren 18 Spektren pro Materialzusammensetzung. Die Proben wurden vor der Messung mit Isopropanol gereinigt. In Abbildung 4.13 sind für beide Versuchsreihen (Albodur[®]- und Sovermol[®]-Reihe) die Mittelwertspektren mit ihren Standardabweichungen (gestrichelte Linie) dargestellt. In Abbildung 4.1 ist beispielhaft für die A-Reihe die Trübung dargestellt. Hieraus wird ersichtlich, dass mit zunehmender Trübung die Farbintensität abnimmt. Die nummerierten Banden der UV-Vis-NIR-Messungen sind in Tabelle 4.5 erklärt.

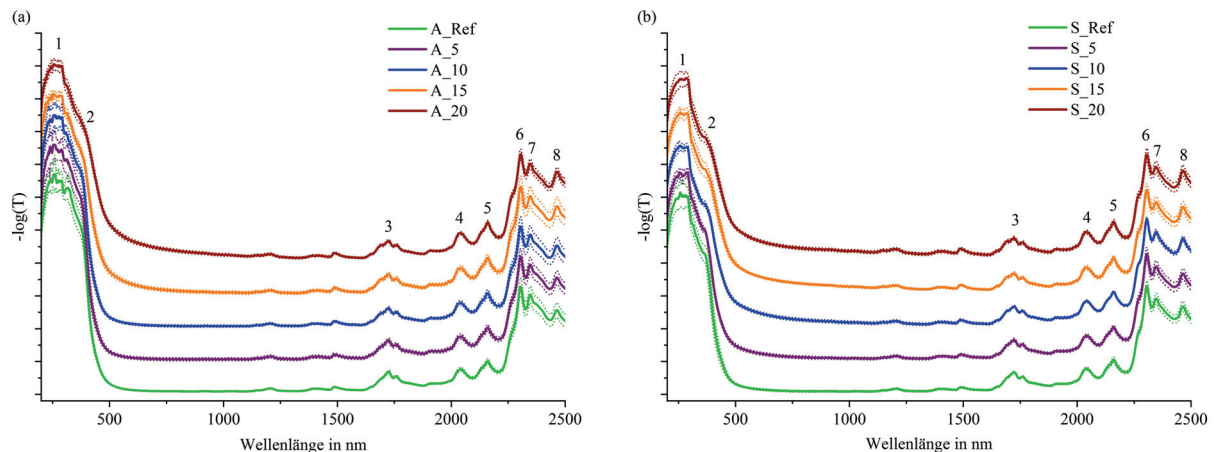


Abbildung 4.13: UV-Vis-NIR-Spektren im Bereich 200 bis 2500 nm der verschiedenen Probenzusammensetzungen für die Albodur® (A)-Reihe (a) und die Sovermol® (S)-Reihe (b). Dargestellt sind die Mittelwerte der 18 Spektren und die Standardabweichung (gestrichelte Linie). Die am deutlichsten ausgeprägten Banden wurden nummeriert und sind in Tabelle 4.5 erklärt. Ein Versatz von 0,5 wurde zwischen den Spektren zur besseren Darstellung angewendet. Nach¹⁰⁸.

Tabelle 4.5: Zuordnung der Banden aus den UV-Vis-NIR-Spektren in Abbildung 4.13 zu möglichen funktionellen Gruppen. nd=nicht definiert. Nach¹⁰⁸. Quellen 1,2^{107,109,110}; nd, 3-8^{46,72}

| Bande-Nr. | Wellenlänge in nm | funktionelle Gruppe | Ursache |
|-----------|-------------------|---|---|
| 1 | 280 | Benzol (substituiert); chromophore Gruppen | aromatisches Diisocyanat; Carbonylgruppe in den Fettsäurepolyolen |
| 2 | 360-460 | Fe^0 , Fe^{2+} , Fe^{3+} ; $n \rightarrow \pi^*$ der Carbonylgruppe | Eisen in der B-Komponente; Carbonylgruppen |
| nd | 1250 | $CH_3/CH_2/CH$ | Polyol und Isocyanat; 2. Oberton |
| nd | 1500 | RNH | Urethangruppe; Kombinationsschwingung |
| 3 | 1720 | $CH_3/CH_2/CH$ | Polyol und Isocyanat; 1. Oberton |
| 4 | 2040 | ROH und/oder CONH | Polyol oder Urethangruppe; Kombinationsschwingung |
| 5 | 2160 | RNH | Urethangruppe; Kombinationsschwingung |
| 6 | 2300 | CH_3/CH_2 | Polyol; Kombinationsschwingung |
| 7 | 2350 | CH_3/CH_2 | Polyol; Kombinationsschwingung |
| 8 | 2460 | CH | Polyol und/oder Isocyanat; Kombinationsschwingung |

Nur wenige Schlüsse lassen sich aus den unverarbeiteten Spektren ziehen. Unterschiede sind geringfügig im UV-Bereich erkennbar, sowie im Übergang zum Vis. In beiden Bereichen werden Elektronenübergänge angeregt. Im NIR-Bereich, wo v.a. Kombinations- und Obertonschwingungen detektiert werden, liegen alle Banden bei der gleichen Wellenlänge und zeigen einen ähnlichen Verlauf. Im UV zeigen alle Proben eine sehr hohe Absorption im Bereich von 280 nm. Chromophore Gruppen und das konjugierte π -Elektronensystem im aromatischen Isocyanat sind dafür ursächlich (Bande-Nr. 1). Bande-Nr. 2 (360-460 nm) beschreibt u.a. den Elektronenübergang von $n \rightarrow \pi^*$ (angeregter Zustand) der Carbonylgruppe. Bei diesem Wellenlängenbereich absorbieren

solche Proben Vis-Licht, welche als gelb wahrgenommen werden. Das bräunliche Isocyanat, sowie die Pflanzenöle in den analysierten PUs sind hierfür verantwortlich. An dieser Bande zeigen sich geringfügige Unterschiede im Offset zu Beginn des Vis-Bereichs, welche durch die wellenlängenabhängigen Streueffekte in den trübere Proben (rot) begründet werden können⁶⁴. Diese Änderung wird später in Abbildung 4.16 an den abgeleiteten Spektren deutlicher sichtbar. Hier soll erneut auf diesen Effekt eingegangen werden.

Weitere deutlich erkennbare Banden liegen im NIR. Sie werden den Kombinationsschwingungen von CH_3 , CH_2 , CH , RNH , ROH bzw. CONH zugeordnet, sowie dem ersten Oberton der Schwingung der aliphatischen Ketten⁷². Somit können die Banden zwar funktionellen Gruppen innerhalb des PU zugeordnet werden, jedoch kann kein Unterschied zwischen den einzelnen Zusammensetzungen erkannt werden. Für die quantitative Auswertung der Spektren und die Identifizierung verborgener Muster und Unterschiede wurde die MVA angewendet. Abbildung 4.14 zeigt die PCA der A-Reihe, die mit einer Mittenzentrierung der Daten und einer Kreuzvalidierung durchgeführt wurde.

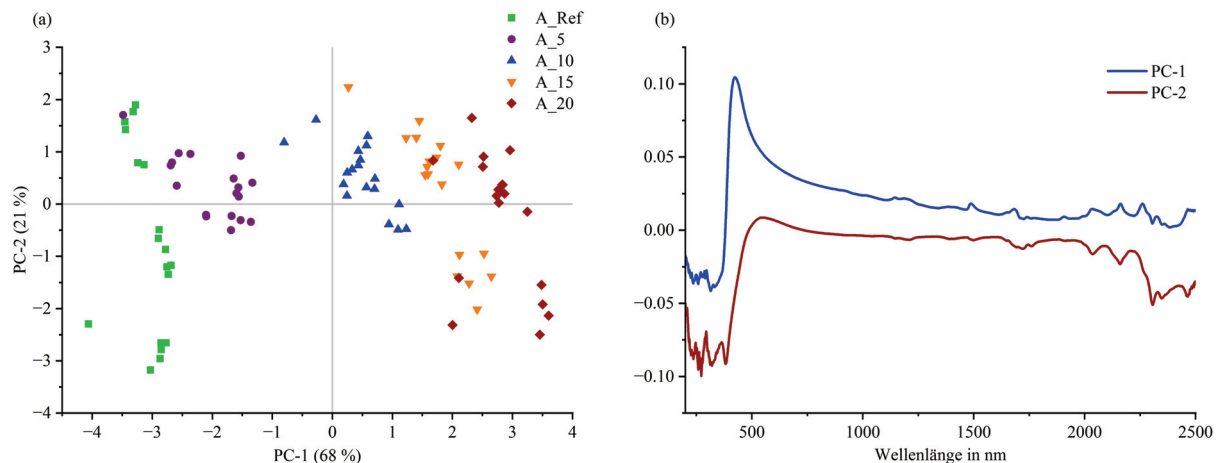


Abbildung 4.14: PCA-Modell für die A-(Albodur[®])-Reihe über den gesamten analysierten Wellenlängenbereich (200-2500 nm). (a) stellt den Score-Plot dar, in dem die Proben nach ihren Vernetzeranteilen getrennt dargestellt sind. Beginnend von grün die Referenz ohne Vernetzer bis rot mit 20 % Anteil, gestaffelt in 5 % Schritten. In (b) sind die Loadings der beiden dargestellten Hauptkomponenten (PC) in blau (PC-1) und rot (PC-2) angegeben. Es erfolgte keine Vorverarbeitung der Daten. Nach¹⁰⁸.

In Abbildung 4.14 (a) ist der Score-Plot der PCA dargestellt, während in (b) die Loadings zur PC-1 und PC-2 zu finden sind. Aus (a) wird ersichtlich, dass die PC-1 eine sehr hohe Varianz in den Daten erklären kann (68 %), die Auftrennung in die Gruppen nach Vernetzeranteil aber deutliche Überlappungen zeigt. Betrachtet man hierzu die Loadings aus der PC-1, so zeigt sich, dass der UV-Bereich und der Übergang in den Vis-Bereich einen sehr hohen Einfluss auf das Modell haben. Beide Banden sind sehr stark von der Lichtstreuung in den Proben, sowie der Änderung der Farbintensität beeinflusst. Die Banden im NIR, welche vor allem strukturellen Unterschieden und nicht nur der Trübung oder Farbunterschieden zugeordnet werden können, haben in dieser Analyse kaum einen Einfluss. Zur Überprüfung dieser Beobachtungen, wurde die selbe PCA mit der S-Reihe berechnet. Die Ergebnisse sind in Abbildung 4.15 dargestellt.

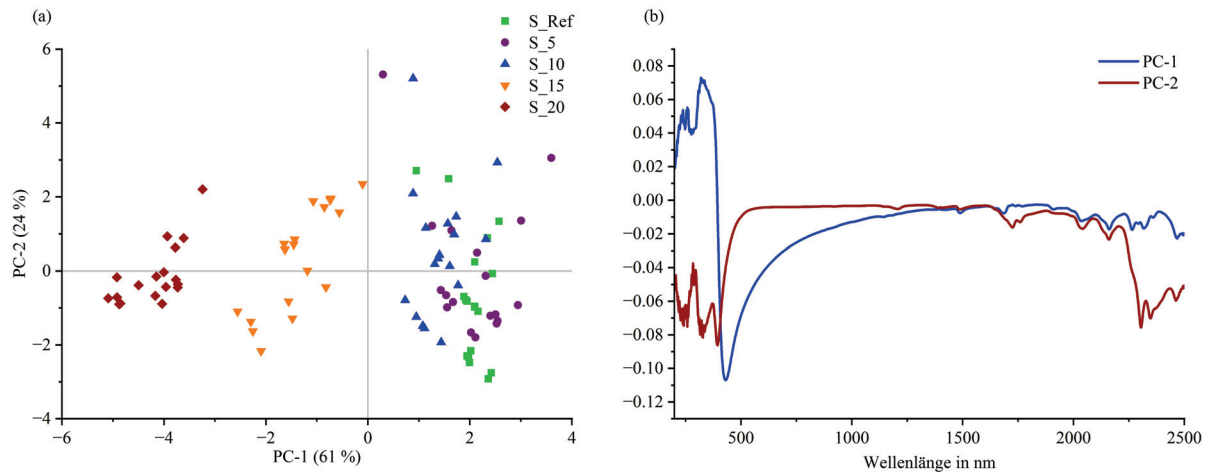


Abbildung 4.15: PCA-Modell für die S-(Sovermol[®])-Reihe über den gesamten analysierten Wellenlängenbereich (200-2500 nm). (a) stellt den Score-Plot dar, in dem die Proben nach ihren Vernetzeranteilen getrennt dargestellt sind. Beginnend von grün die Referenz ohne Vernetzer bis rot mit 20 % Anteil, gestaffelt in 5 % Schritten. In (b) sind die Loadings der beiden dargestellten Hauptkomponenten (PC) in blau (PC-1) und rot (PC-2) angegeben. Es erfolgte keine Vorverarbeitung der Daten. Nach¹⁰⁸.

Auch in Abbildung 4.15 ist die Aufteilung in den Score-Plot (a) und die Loadings (b) zu PC-1 und PC-2 gewählt. PC-1 erklärt 61 % der Varianz in den Daten und kann eine gute Auftrennung zwischen den trüben und fast transparenten Proben erreichen. Die Proben mit niedriger Trübung lassen sich kaum voneinander unterscheiden. Wie schon bei der A-Reihe zeigt sich, dass die Banden 1 (280 nm) und 2 (360-460 nm) den größten Einfluss auf das Modell haben.

Als Konsequenz der unzureichenden Klassifizierung, wurden verschiedene Vorverarbeitungsschritte, wie z.B. die Flächen- oder Peaknormierung getestet. Eine Ableitung mit integrierter Glättung (Savitzky-Golay; 1. Ableitung mit 9 symmetrischen Stützpunkten) stellte die geeignetste Vorverarbeitung dar. Die Mittelwerte und Standardabweichung der abgeleiteten Spektren sind in Abbildung 4.16 für beide Reihen dargestellt. Zudem ist der Übergang von UV nach Vis vergrößert.

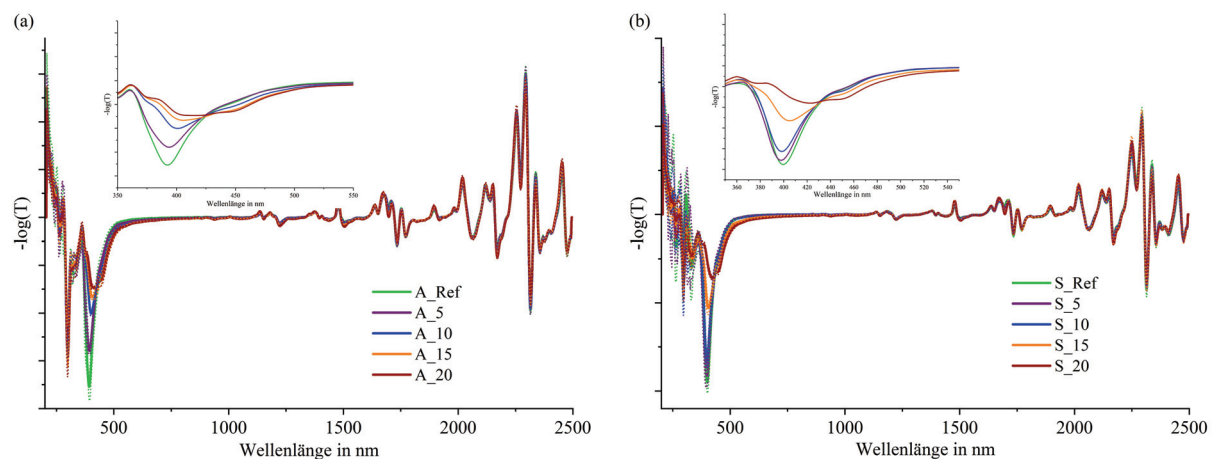


Abbildung 4.16: Abgeleitete und geglättete UV-Vis-NIR-Spektren (Savitzky-Golay; 1. Ableitung, 9 symmetrische Stützpunkte) der A-Reihe und der S-Reihe. Gruppirt nach den unterschiedlichen Vernetzeranteilen: Referenz (grün, kein Vernetzer), 5 % (lila), 10 % (blau), 15 % (orange) und 20 % (rot). Die Standardabweichung ist mit gestrichelten Linien dargestellt. In beiden Teilabbildungen ist der Übergang vom UV nach Vis (350-550 nm) vergrößert dargestellt, um die Verschiebung im Wendepunkt und dem Offset zu verdeutlichen. Nach¹⁰⁸.

Durch die Ableitung der Spektren ist eine Interpretation erschwert. Zudem lassen sich weiterhin überwiegend im Anfangsbereich unter 500 nm (Bereich der Bande 2) Unterschiede ausmachen. Die Veränderung des Wendepunktes in den Originalspektren wird hier durch die Änderung im Minimum repräsentiert. Auch die Verschiebung im Offset ist deutlicher erkennbar. Hieraus wird die Signifikanz des Einfluss der Farbunterschiede und Trübung deutlich.

Da hinreichend bekannt ist, dass v.a. NIR-Spektren nur multivariat gewinnbringend ausgewertet werden können, wurde ebenfalls direkt eine PCA berechnet, welche in den Abbildungen 4.17 und 4.18 für den gesamten Wellenlängenbereich dargestellt sind⁷⁵. Diese beiden Modelle wurden mit einer Bayesischen DA kombiniert. Anschließend wurden mit Hilfe der bestimmten Fehlermatrizen (s. Anhang Tabellen A.1 und A.2) die Modellgüteparameter Gesamtgenauigkeit, Sensitivität, Spezifität und Präzision berechnet. In Kapitel 4.2 ist die Berechnung der Modellgüteparameter exemplarisch dargestellt. Sie sind für die hier behandelten Spektren in Tabelle 4.6 zu finden.

Tabelle 4.6: Modellgüteparameter, die zu den PCADA-Modellen (Abbildungen 4.17 und 4.18) der mit dem Savitzky-Golay fit abgeleiteten Absorptionsspektren berechnet wurden. Die Robustheit der Modelle kann aus den in den Tabellen A.1 und A.2 (Anhang) dargestellten Fehlermatrizen abgeleitet und berechnet werden. Nach¹⁰⁸.

| Probenreihe | Gesamtgenauigkeit in % | Sensitivität in % | Spezifität in % | Präzision in % |
|----------------------------------|---------------------------|----------------------|-----------------|----------------|
| Albodur [®] - Reihe | 96,7 | 96,7 | 99,2 | 98,8 |
| Sovermol [®] - Reihe | 79,6 | 78,5 | 94,9 | 78,0 |

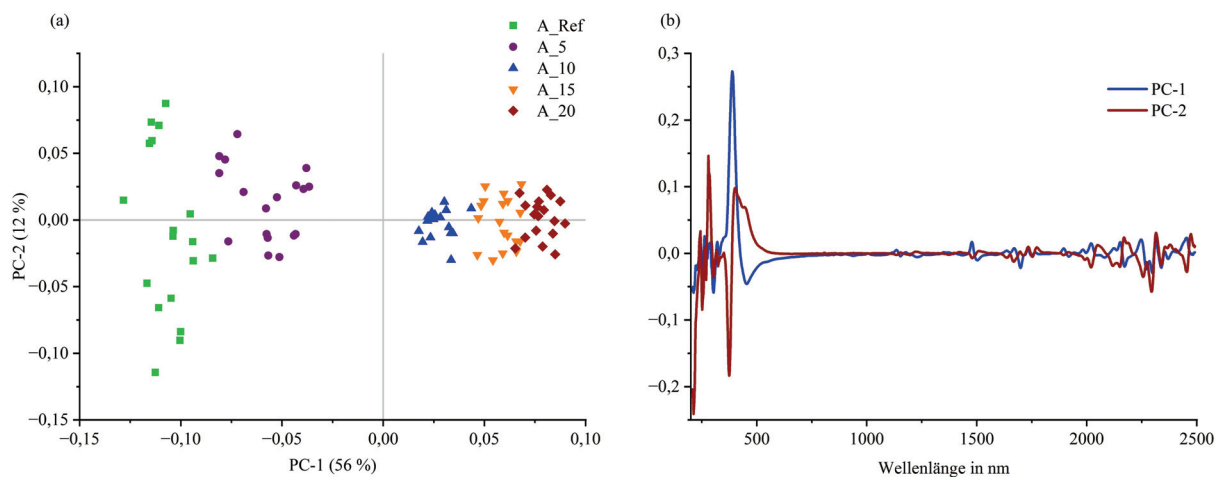


Abbildung 4.17: PCA-Modell für die A-(Albodur[®])-Reihe über den gesamten analysierten Wellenlängenbereich (200-2500 nm). Vor der Analyse erfolgte eine Ableitung der Spektren mit dem Savitzky-Golay fit (1. Ableitung, 9 symmetrische Stützpunkte). (a) stellt den Score-Plot dar, in dem die Proben nach ihren Vernetzeranteilen getrennt dargestellt sind. Beginnend von grün die Referenz ohne Vernetzer bis rot mit 20 % Anteil, gestaffelt in 5 % Schritten. In (b) sind die Loadings der beiden dargestellten Hauptkomponenten (PC) in blau (PC-1) und rot (PC-2) angegeben. Nach¹⁰⁸.

Vergleicht man die PCAs aus den Abbildungen 4.14 und 4.17 miteinander, so gibt es mehrere Auffälligkeiten. Die Varianz in den Daten, die mit den beiden PCs erklärt werden kann, ist für die abgeleiteten Spektren niedriger. Im Gegenzug ist die Streuung der Scores auf der PC-2 wesentlich geringer und die Klassifizierung in die fünf Untergruppen deutlicher. Diese erfolgt in beiden Fällen hauptsächlich auf der PC-1. Weiterhin besteht der große Einfluss der Banden 1 (280 nm) und 2 (360-460 nm) und damit der Trübung und des Farbunterschiedes, auf das Gesamtmodell. Dennoch zeigt das Modell eine hohe Genauigkeit und Robustheit (s. Tabelle 4.6), sodass es in diesem Fall zur Klassifizierung verwendet werden könnte. Bereits bei der Analyse der Rohdaten zeigte sich eine schlechtere Anwendbarkeit im Falle der S-Reihe. Beim Vergleich der Abbildungen 4.15 und 4.18 ist ebenfalls eine geringere Streuung auf der PC-2 erkennbar, wie bei der A-Reihe. Die Trennung erfolgt ebenfalls überwiegend auf PC-1. Die Auftrennung der nicht trüben Proben hat sich jedoch kaum verbessert. Ebenso ist die erklärte Varianz gesunken. Der Einfluss der Banden 1 und 2 ist weiterhin sehr hoch, wohingegen der Einfluss der NIR-Banden weiter zurück ging. Die schlechtere Klassifizierung als in der A-Reihe zeigt sich auch in den Modellgüteparametern. So liegen alle Werte, außer die Spezifität, deutlich unter denen der A-Reihe. Somit wäre eine Analyse über den gesamten UV-Vis-NIR-Bereich nicht universell für diese PU-Klasse geeignet, da sie zu sehr von den Trübungseffekten und zu wenig von chemischen Unterschieden beeinflusst wird. Vor allem bei eher transparenten Proben ist dies von großer Relevanz.

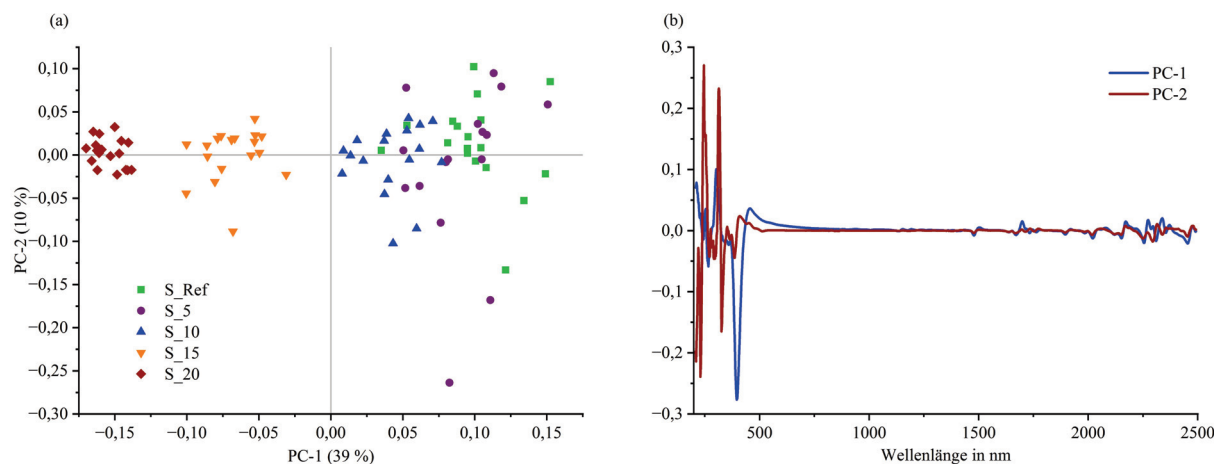


Abbildung 4.18: PCA-Modell für die S-(Sovermol[®])-Reihe über den gesamten analysierten Wellenlängenbereich (200-2500 nm). Vor der Analyse erfolgte eine Ableitung der Spektren mit dem Savitzky-Golay fit (1. Ableitung, 9 symmetrische Stützpunkte). (a) stellt den Score-Plot dar, in dem die Proben nach ihren Vernetzeranteilen getrennt dargestellt sind. Beginnend von grün die Referenz ohne Vernetzer bis rot mit 20 % Anteil, gestaffelt in 5 % Schritten. In (b) sind die Loadings der beiden dargestellten Hauptkomponenten (PC) in blau (PC-1) und rot (PC-2) angegeben. Nach¹⁰⁸.

Neben den oben diskutierten Nachteilen kommt noch hinzu, dass eine Analyse des gesamten Bereichs von 200 bis 2500 nm sehr zeitaufwendig ist. Daher wurde im nächsten Schritt geprüft, ob eine Unterteilung in die einzelnen Sektoren UV (350-400 nm), Vis (400-700 nm) und NIR (700-2500 nm) eine bessere Klassifizierung erreichen kann. Es wurden nur noch die abgeleiteten Spektren berücksichtigt. Der UV-Bereich wurde auf Bande 2 (360-460 nm) beschränkt. Die hohe Absorption aufgrund der aromatischen Gruppen im Bereich von Bande 1 (280 nm), führt zu einer sehr geringen Signalausbeute am Detektor. Damit ist das Signal nur bedingt auswertbar. In den vorherigen Analysen zeigte Bande 2 deutliche Unterschiede in den Gruppen aufgrund der

Trübungseffekte, sodass diese weiterhin berücksichtigt werden soll. Die Abbildungen 4.19 und 4.20 zeigen die PCAs nach dem bekannten Schema für die drei Unterbereiche. Für alle sechs Modelle wurden über die DA die Qualitätsparameter bestimmt und in Tabelle 4.7 aufgeführt. Die Fehlermatrizen sind im Anhang (s. Tabellen A.3-A.8) zu finden.

Tabelle 4.7: Modellgüteparameter, die zu den PCA-DA-Modellen (Abbildungen 4.19 und 4.20) der mit dem Savitzky-Golay fit abgeleiteten Absorptionsspektren berechnet wurden. Die Robustheit der Modelle kann aus den in den Tabellen A.3-A.8 im Anhang dargestellten Fehlermatrizen abgeleitet und berechnet werden. Die A-Reihe entspricht den Proben, die mit Albodur[®] hergestellt wurden, die S-Reihe denen mit Sovermol[®]. Nach¹⁰⁸.

| Probenreihe | Gesamtgenauigkeit in % | Sensitivität in % | Spezifität in % | Präzision in % |
|-------------|---------------------------|----------------------|-----------------|----------------|
| A-Reihe UV | 94,4 | 94,4 | 98,6 | 94,6 |
| A-Reihe Vis | 100 | 100 | 100 | 100 |
| A-Reihe NIR | 93,3 | 93,3 | 98,3 | 95,0 |
| S-Reihe UV | 83,0 | 82,5 | 95,7 | 82,8 |
| S-Reihe Vis | 95,5 | 95,3 | 98,9 | 95,4 |
| S-Reihe NIR | 100 | 100 | 100 | 100 |

Abbildung 4.19 zeigt die PCAs für die A-Reihe. In (a) sind die Score-Werte für den UV-Bereich der beiden PCs (PC-1 und PC-2) dargestellt, die zusammen 99 % der Varianz in den Daten erklären. Die beiden Gruppen A.Ref und A.5 sind deutlich von den anderen Gruppen unter dem Durchschnitt der PC-1 getrennt. Die drei anderen Gruppen A.10, A.15 und A.20 sind über dem Durchschnitt der PC-1 zu finden, aber weniger genau voneinander getrennt. Dennoch ist es möglich, alle Gruppen mittels der PC-1 voneinander zu trennen. Als Ursache zeigt sich im Loadings-Plot (b), die Bande im Bereich 385-390 nm. Wie bereits diskutiert, absorbieren bei diesen Wellenlängen die Proben, die ein gelbes Erscheinungsbild haben. Da die Trübung in den Proben aufgrund der Streuung zu einer niedrigeren Farbtintensität führte, ist die Varianz in den Proben am höchsten und die Bande hat den stärksten Einfluss auf die Trennung der unterschiedlichen Zusammensetzungen. PC-2 beschreibt mit einem geringen Anteil von 9 % die Varianz innerhalb der Datensets und kann bei 375 nm auf die Unterschiede im Eisenanteil des Isocyanats (produktionsbedingt) zurückgeführt werden¹¹⁰. Bei Proben mit höherem Vernetzeranteil, wird dieser Effekt durch die Trübung überdeckt und hat weniger Einfluss.

In Abbildung 4.19 (c) und (d) sind die Scores und Loadings für den Vis-Bereich dargestellt. Mit zwei PCs kann ebenfalls 99 % der Varianz in den Daten erklärt werden. Die größte Varianz in den Daten wird dem Bereich bis 450 nm zugeschrieben. Der Offset danach lässt sich durch die Verschiebung des Bandenmaximums durch die Veränderung der Farbtintensität und zunehmende Streuung bei höheren Vernetzeranteilen erklären⁶⁴. Diese Varianz wird durch die im UV diskutierten Banden beeinflusst, da sie im Übergang zum Vis liegen und sich nicht trennen lassen. Es handelt sich nicht um scharfe Banden, sondern solche die sich über einen breiten Wellenlängenbereich erstrecken. Damit können alle Gruppen entlang der PC-1 deutlich voneinander getrennt werden. In beiden Fällen, UV und Vis scheint die Trennung jedoch ausschließlich auf den Auswirkungen der Trübung zu basieren.

Zuletzt zeigen die Grafiken 4.19 (e) und (f) die Analysen für den NIR-Bereich. In (f) sind zudem die Banden 3-8 aus Tabelle 4.5 zugeordnet, da die Interpretation aufgrund der Ableitung erschwert ist. Zu beachten ist, dass eine Nullstelle einem Maximum im Originalspektrum entspricht. PC-1 und PC-2 erklären zusammen 91 % der Varianz in den Daten. Dabei kann keine PC einzeln die Gruppen trennen, sondern nur eine Kombination der beiden PCs. Die Varianz, die durch die beiden PCs erklärt wird, ist fast identisch. Wie den orangenen Markierungen entnommen werden kann, liegen die Bereiche mit dem höchsten Einfluss auf das Modell an den Stellen, die den Kombinationsschwingungen der CH₃-, CH₂- und/oder CH-Gruppen zugeordnet werden können. Durch die Zugabe des Vernetzers ändert sich das Verhältnis dieser Gruppen zum Gesamtmolekül, so dass sich auch das NIR-Absorptionssignal ändert.

Somit kann im NIR eine Änderung im Spektrum beobachtet werden, die nicht durch die Trübung der Proben, sondern durch strukturelle Unterschiede im Material verursacht wird. Damit ist für die A-Reihe der NIR-Bereich geeigneter für die Analyse.

In den Modellgüteparametern (Tabelle 4.7), sowie den Fehlermatrizen (Tabellen A.3-A.7) unterscheiden sich die Modelle kaum und zeigen für alle drei Teilbereiche hohe Werte > 90 %. Eine fehlerhafte Zuordnung erfolgte nur in wenigen Fällen, wenn dann in der direkten Nachbarschaft der Klasse.

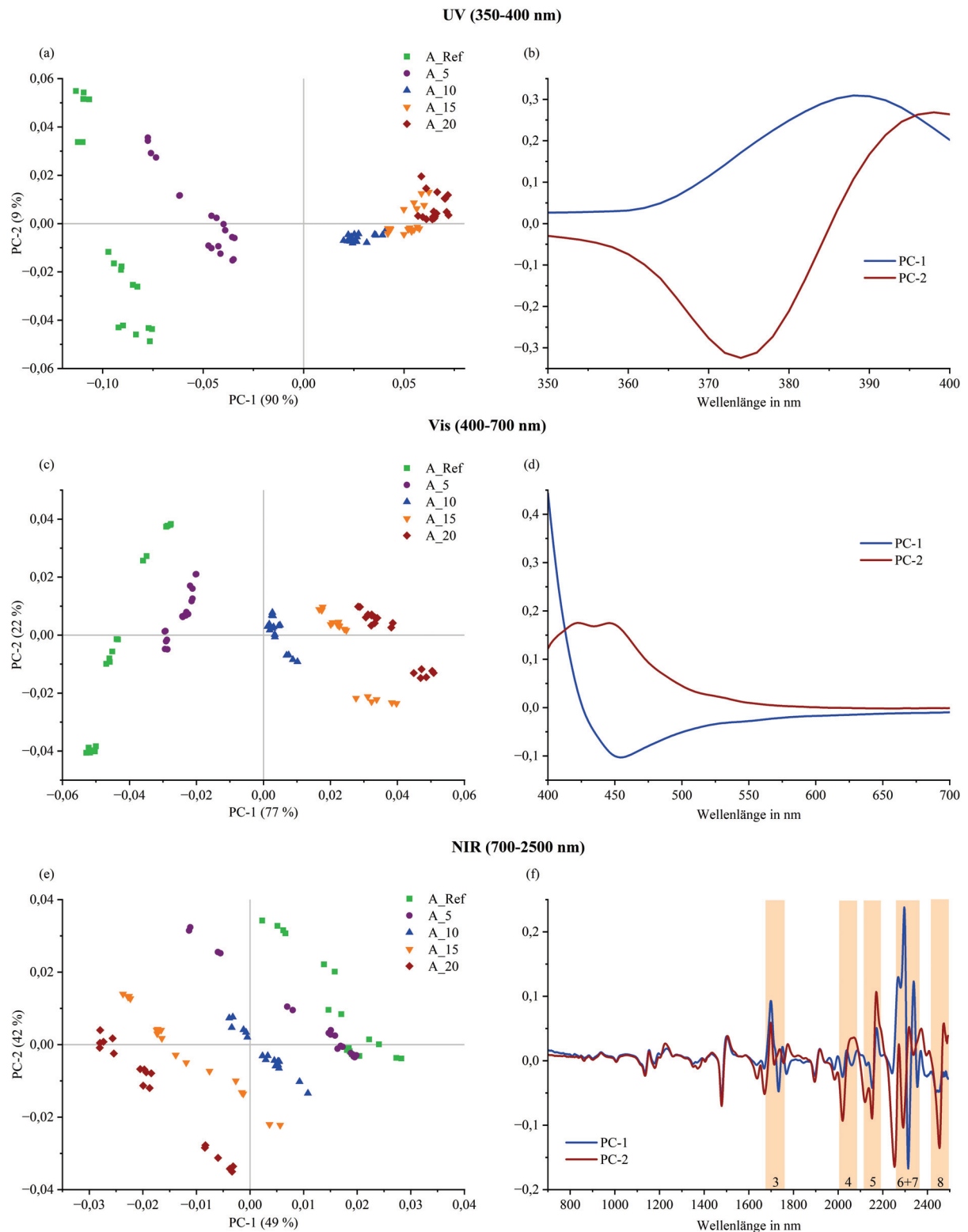


Abbildung 4.19: PCA-Modelle für die A-(Albodur[®])-Reihe in die Wellenlängenbereiche UV (350-400nm), Vis (400-700nm) und NIR (700-2500nm) unterteilt. Vor der Analyse erfolgte eine Ableitung der Spektren mit dem Savitzky-Golay fit (1. Ableitung, 9 symmetrische Stützpunkte). (a), (c) und (f) stellen die Score-Plots dar, in dem die Proben nach ihren Vernetzeranteilen getrennt dargestellt sind. Beginnend von grün die Referenz ohne Vernetzer bis rot mit 20 % Anteil, gestaffelt in 5 % Schritten. In (b), (d) und (f) sind die Loadings der beiden dargestellten Hauptkomponenten (PC) in blau (PC-1) und rot (PC-2) angegeben. Die in Tabelle 4.5 zugeordneten NIR-Banden sind in (f) mit orange markiert und entsprechend nummeriert. Angelehnt an¹⁰⁸.

In Abbildung 4.20 sind die selben Analysen für die S-Reihe dargestellt. Im UV-Bereich ist, wie im Falle der A-Reihe, eine hohe Varianz in den Daten mit zwei PCs erklärt (97 %). Die beiden trübsten Proben S_15 und S_20 sind über dem Durchschnitt der PC-1 zu finden. Die anderen drei Gruppen darunter, jedoch überschneidend, sodass keine Trennung erkennbar ist. Die Loadings in (b) beschreiben ähnliche Bereiche wie die der A-Reihe, lediglich das Maximum der Bande bzw. in den Originalspektren der Wendepunkt ist aufgrund des weniger intensiven Gelbtönen der S-Proben zu höheren Wellenlängen (395-400 nm) verschoben. Im Vis-Bereich (Abbildung 4.20 c und d) kann mit zwei PCs nahezu 100 % der Varianz in den Daten erklärt werden. Zudem beschreiben die Loadings einen ähnlichen Bereich wie die der A-Reihe, sodass die Ursachen der Trennung entlang der PC-1 ebenfalls auf die Farb- und Streueffekte zurückzuführen sind. Die Trennung ist weniger deutlich als bei der A-Reihe, da es noch einige Überlappungen zwischen den weniger trüben Proben S_Ref, S_5 und S_10 gibt. Erst im NIR-Bereich (Abbildung 4.20 e und f) kann eine klare Trennung der Gruppen erfolgen. Hier entlang der PC-2. Mit beiden PCs kann in etwa 96 % der Varianz in den Daten erklärt werden. Die Referenz und die Probe mit 5 % Vernetzeranteil liegen über dem Durchschnitt der PC-2, die anderen, trübere Proben darunter. Wie bei der A-Reihe decken sich die Bereiche, die gemäß den Loadings den höchsten Einfluss auf das Modell haben, mit Banden der CH₃-, CH₂- und/oder CH-Schwingungen. Die Modellgüteparameter für die PCA-DA-Analyse zeigen für die Bereiche Vis und NIR Werte über > 90 % (Tabelle 4.7), für den NIR-Bereich sogar eine fehlerfreie Klassifizierung in der DA (Tabellen A.4-A.8).

Unter Berücksichtigung der Erkenntnisse aus dem Vergleich der beiden Versuchsreihen, stellte sich der NIR-Bereich als am geeignetsten für ein Vorhersagemodell zum Vernetzeranteil heraus. In beiden Versuchsreihen konnten die Gruppen nahezu fehlerfrei getrennt werden. Die spektroskopischen Ursachen konnten den Unterschieden in der Zusammensetzung zugeordnet werden und waren nicht vom Trübungsgrad der Probe abhängig. Im Hinblick auf eine Übertragbarkeit der Analyse auf weitere PUs erscheint dieser Bereich daher geeigneter. Nachfolgend wird daher nur das PLS-R-Modell für den NIR-Bereich ausführlich diskutiert. Die Modelle für UV- und Vis-Bereich wurden ebenfalls mit berechnet und sind im Anhang in den Abbildungen A.7 und A.8 zu finden.

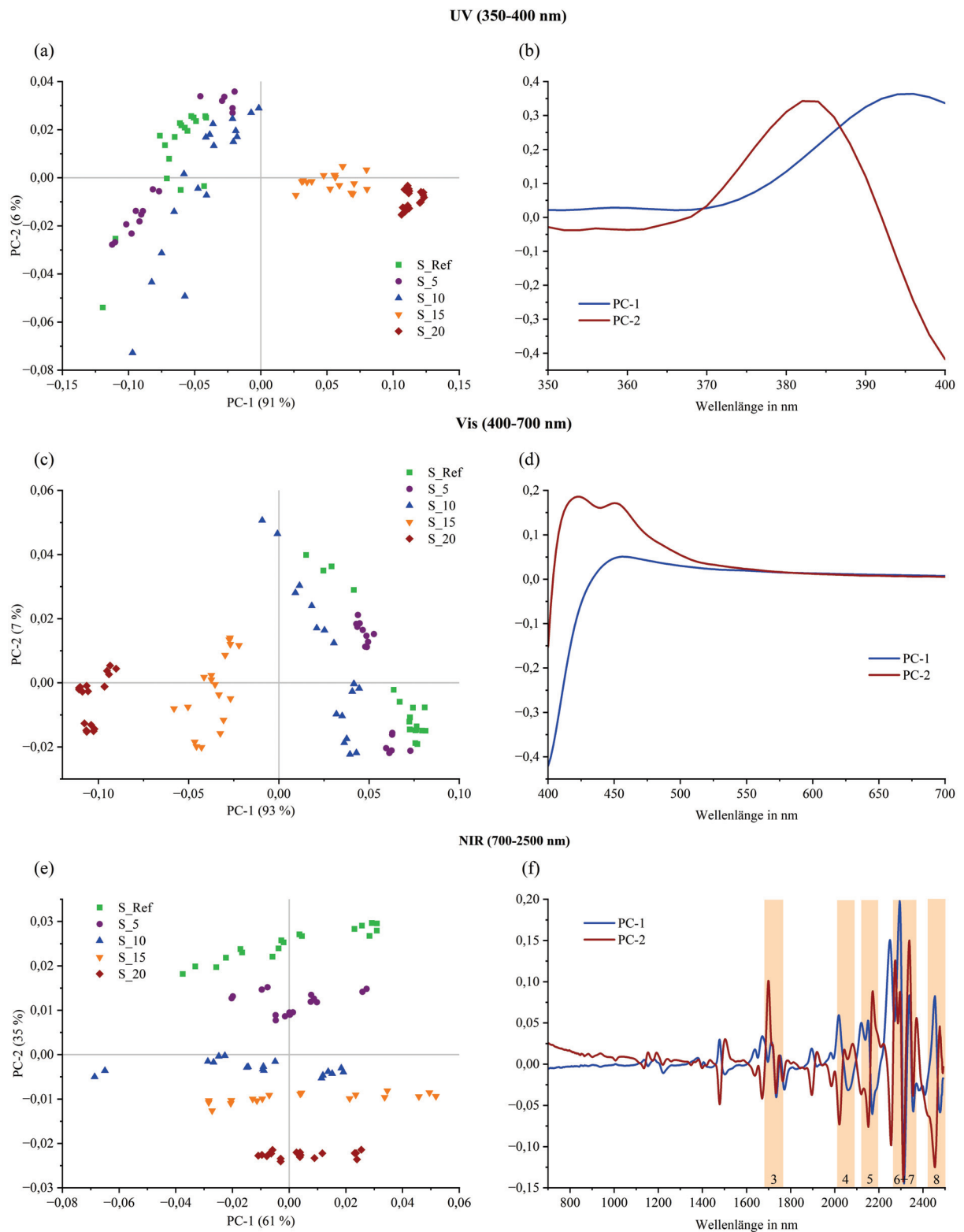


Abbildung 4.20: PCA-Modelle für die S-(Sovermol[®])-Reihe in die Wellenlängenbereiche UV (350-400nm), Vis (400-700nm) und NIR (700-2500nm) unterteilt. Vor der Analyse erfolgte eine Ableitung der Spektren mit dem Savitzky-Golay fit (1. Ableitung, 9 symmetrische Stützpunkte). (a), (c) und (f) stellen die Score-Plots dar, in dem die Proben nach ihren Vernetzeranteilen getrennt dargestellt sind. Beginnend von grün die Referenz ohne Vernetzer bis rot mit 20 % Anteil, gestaffelt in 5 % Schritten. In (b), (d) und (f) sind die Loadings der beiden dargestellten Hauptkomponenten (PC) in blau (PC-1) und rot (PC-2) angegeben. Die in Tabelle 4.5 zugeordneten NIR-Banden sind in (f) mit orange markiert und entsprechend nummeriert. Angelehnt an¹⁰⁸.

Für die PLS-R-Modelle im UV-, Vis- und NIR-Bereich, wurden die Absorptionsspektren mit dem Vernetzeranteil (0 %, 5 %, 10 %, 15 % und 20 %) korreliert. Um eine externe Validierung durchzuführen, wurden zwölf Spektren mit einer hohen Varianz zur Kalibrierung verwendet und sechs Spektren zur Validierung für jeden Vernetzeranteil je Reihe. Die Faktoren im Modell wurden so angepasst, dass ein hohes Bestimmtheitsmaß R^2 , niedriger mittlerer Fehler der Kalibrierung und Vorhersage (RMSEC und RMSEP) erreicht werden. Für alle sechs Modelle sind diese Parameter in Tabelle 4.8 angegeben.

Tabelle 4.8: Qualitätsparameter zu den PLS-R-Modellen beider Versuchsreihen unterteilt in die drei Bereiche UV, Vis und NIR. Die Anzahl der Faktoren bezieht sich auf die des jeweiligen Modells. Das Bestimmtheitsmaß R^2 ist für die Kalibrierung (Kal) und Validierung (Val) angegeben. Der mittlere Fehler (RMSE, root mean square error) für die Kalibrierung (C) und die Vorhersage (P, Prediction). Die Modelle für UV und Vis sind im Anhang in den Abbildungen A.7 und A.8 zu finden. Nach¹⁰⁸.

| Probenreihe | Wellenlängenbereich | Anzahl der Faktoren | R^2 (Kal) | R^2 (Val) | RMSEC in % | RMSEP in % |
|-------------|---------------------|---------------------|-------------|-------------|------------|------------|
| A-Reihe | UV | 3 | 0,94 | 0,96 | 1,70 | 1,46 |
| | Vis | 3 | 0,96 | 0,98 | 1,37 | 0,89 |
| | NIR | 2 | 0,98 | 0,99 | 1,06 | 0,82 |
| S-Reihe | UV | 2 | 0,92 | 0,76 | 1,99 | 3,44 |
| | Vis | 3 | 0,97 | 0,78 | 1,21 | 3,32 |
| | NIR | 2 | 0,98 | 0,97 | 0,96 | 1,25 |

Vergleicht man die Werte des R^2 , so zeigen alle Modelle für die Kalibrierung eine hohe Genauigkeit, jedoch nur im NIR auch für die Validierung in beiden Reihen. Im UV- und Vis-Bereich sind die niedrigen R^2 -Werte der S-Reihe auf die Schwierigkeiten in der Klassifizierung der nicht trüben Proben zurückzuführen. In beiden Versuchsreihen zeigten die NIR-Modelle die niedrigsten Werte für RMSEC und RMSEP. Somit bestätigt sich die Vermutung aus den PCA Analysen, dass der NIR-Bereich am besten für die Vorhersage geeignet ist. Zu beachten ist, dass in einigen Fällen die Qualitätsparameter für die Validierung besser sind, als für die Kalibrierung. Die Ursache hierfür stellt das verwendete Datenset für die Kalibrierung dar. So wurde versucht, eine möglichst hohe Varianz im Datenset zu erreichen und das Modell mit den ungenaueren Werten zu trainieren. Damit können potentielle Chargenvariationen realistischer abgebildet werden. Durch die grundsätzlich hohen Qualitätswerte zeigt sich jedoch, dass diese Unterschiede keinen hohen Einfluss auf das Modell haben und ein robustes, qualitativ hochwertiges PLS-R-Modell berechnet wurde. In Abbildung 4.21 sind die predicted vs. reference Plots und die Regressionskoeffizienten für beide Versuchsreihen dargestellt. Im predicted vs. reference Plot werden die mit dem Modell vorhergesagten Werte gegen die bekannten Referenzwerte aufgetragen. Dies erfolgte sowohl für die Kalibrierung (rot), als auch die Validierung (orange). Zum einfacheren Verständnis des Zusammenhangs wurde ein linearer Fit berechnet und den Grafiken hinzugefügt. Die Werte für die Geradengleichungen sind in Tabelle 4.9 zu finden. In den Grafiken für die Regressionskoeffizienten sind wie in den PCA Analysen die Banden markiert, die relevanten funktionellen Gruppen zugeordnet werden können (Vergleich Tabelle 4.5). Erwartungsgemäß ist auch das Regressionsmodell stark von den Banden beeinflusst, die der unterschiedlichen

Probenzusammensetzung zugeordnet werden können.

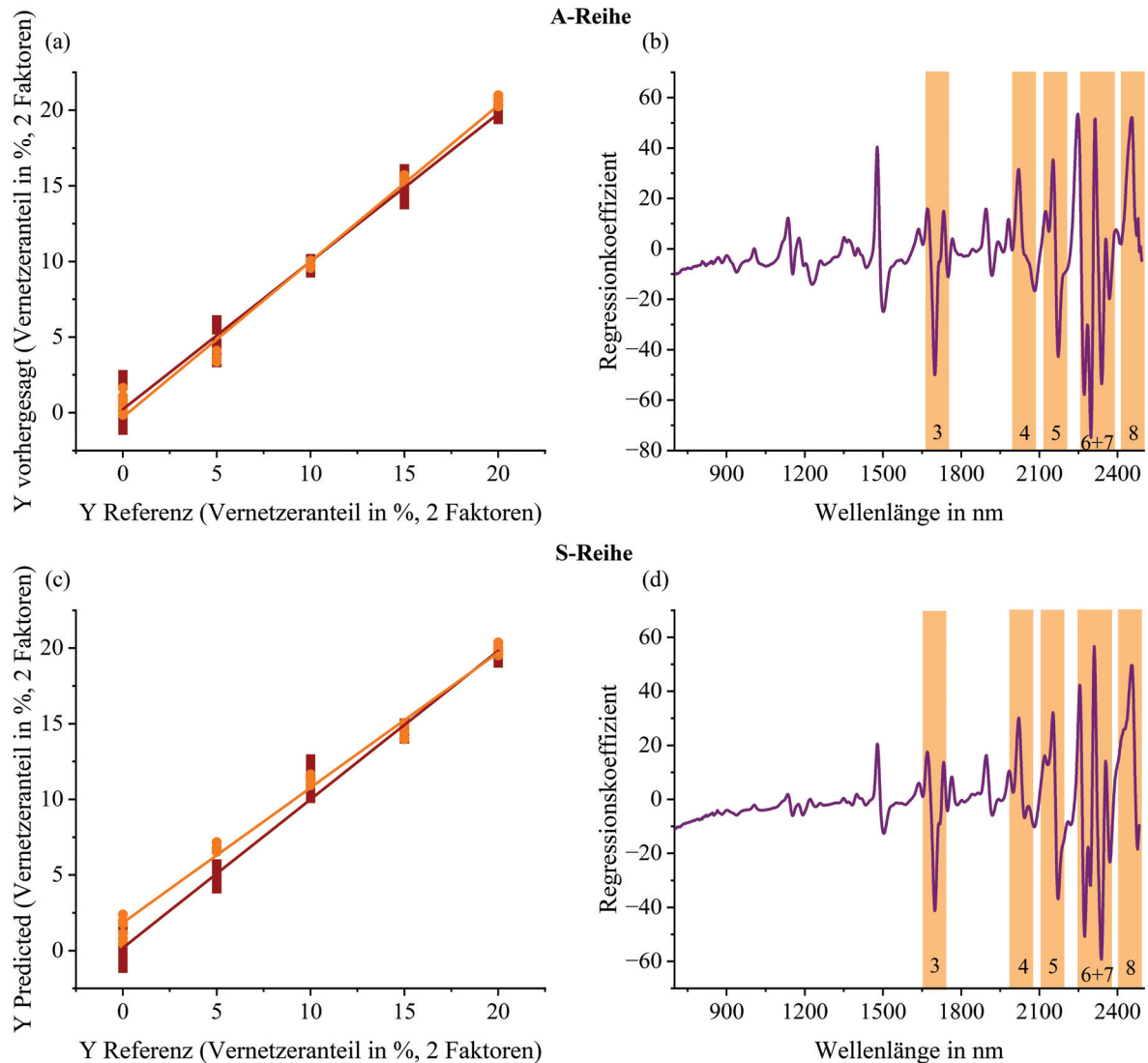


Abbildung 4.21: PLS-R-Modell zu den vier verschiedenen Vernetzeranteilen und der Referenz (ohne Vernetzer) im NIR-Bereich (700-2500 nm). Die Spektren wurden wie in den PCA-Modellen mit der Savitzky-Golay Methode abgeleitet und geglättet (9 symmetrische Stützpunkte, bei einem Polynom 2. Ordnung; erste Ableitung). In (a) und (c) sind die predicted vs. reference Plots dargestellt, bei denen die vorhergesagten Y-Werte gegen die Referenzwerte aufgetragen werden. Beides für die Kalibrierung (rot) und die Validierung (orange). Ein linearer Fit wurde hinzugefügt, dessen Parameter Tabelle 4.9 entnommen werden können. In (b) und (d) sind die zugehörigen Regressionskoeffizienten mit den in Tabelle 4.5 identifizierten Banden in Form der orangenen Markierung zu finden. (a) und (b) beschreiben die Modelle für die A-Reihe, (c) und (d) die der S-Reihe. Nach¹⁰⁸.

Tabelle 4.9: Parameter des linearen Fits in den PLS-R-Modellen beider Versuchsreihen im UV, Vis und NIR. Nach der Geradengleichung $y = a + bx$ sind der Y-Achsenabschnitt (a) für die Kalibrierung (Kal) und die Validierung (Val) und die Faktoren des Modells angegeben. Die Grafiken für die Bereiche UV und Vis sind in Anhang in den Abbildungen A.7 und A.8 zu finden. Nach¹⁰⁸.

| Probenreihe | Wellenlängenbereich | Anzahl der Faktoren | Y-Achsenabschnitt (a) (Kal) | Steigung (b) (Kal) | Y-Achsenabschnitt (a) (Val) | Steigung (b) (Val) |
|-------------|---------------------|---------------------|-----------------------------|--------------------|-----------------------------|--------------------|
| A-Reihe | UV | 3 | 0,58 | 0,94 | 1,37 | 0,96 |
| | Vis | 3 | 0,38 | 0,96 | 0,31 | 0,97 |
| | NIR | 2 | 0,22 | 0,98 | -0,30 | 1,03 |
| S-Reihe | UV | 2 | 0,80 | 0,92 | 1,20 | 0,89 |
| | Vis | 3 | 0,92 | 0,97 | 1,42 | 0,97 |
| | NIR | 2 | 0,18 | 0,98 | 1,84 | 0,89 |

4.3.2 Fast-Scanning Methode mit dem effektiven Streukoeffizienten

In Kapitel 4.2 wurde bereits gezeigt, dass der effektive Streukoeffizient μ'_s mit den Ursachen der Trübung korreliert. Mit dem verwendeten Spektrophotometer SphereSpectro 150H kann dieser in sehr kurzer Messzeit bestimmt werden. Aufgrund dieses Vorteils, sollte ermittelt werden, ob die Methode ebenfalls zur Prozessüberwachung eingesetzt werden kann. Dafür wurden analog zu Kapitel 4.3.1 10 mm dicke Probekörper hergestellt. Die Prüfkörper wurden mit Isopropanol gereinigt. Es wurden aus drei Wiederholversuchen jeweils sechs Spektren an verschiedenen Stellen aufgenommen. So ergeben sich erneut 18 Spektren je Einstellung. In Kapitel 4.2 sind bereits die Werte für den Wellenlängenbereich 620-670 nm dargestellt. Daher sollte in diesem Kapitel geprüft werden, inwiefern dieser Zusammenhang zur Klassifizierung und Vorhersage des Vernetzeranteils verwendet werden kann. Für die Analyse wurden die Daten nicht weiter vorverarbeitet, außer die Variablenselektion im Bereich von 620-670 nm. Die restlichen Einstellungen für die PCA und die DA mit linearem Abstand wurden gleich gewählt. Zunächst wurde für beide Versuchsreihen eine PCA-DA berechnet. Die resultierenden Qualitätsparameter sind in Tabelle 4.10 wiedergegeben, die PCA-Grafiken in Abbildung 4.22.

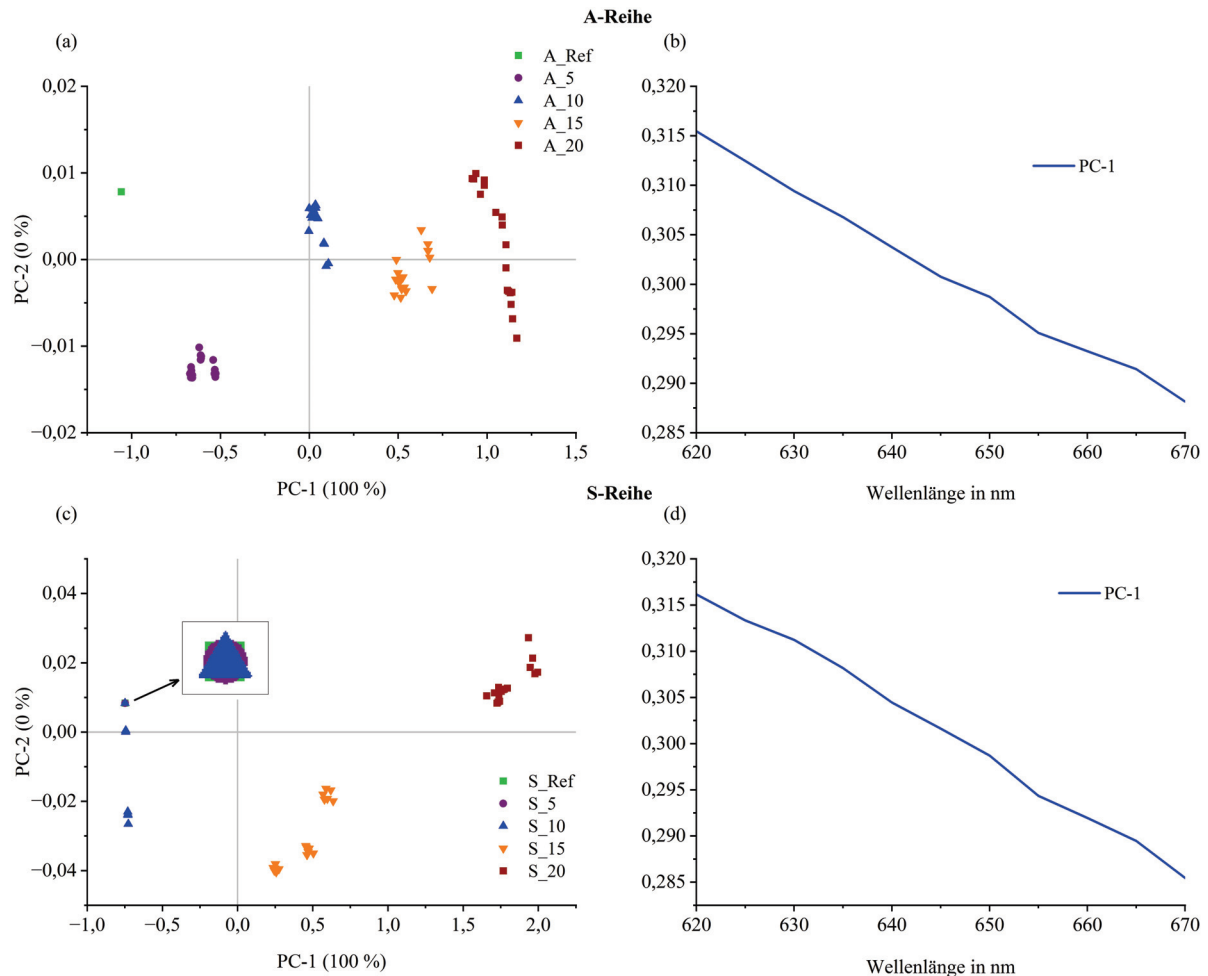


Abbildung 4.22: PCA-Modelle für die A- und S-Reihe (Albodur[®] und Sovermol[®]) im Wellenlängenbereich 620-670 nm für die Werte des effektiven Streukoeffizienten μ'_s . (a) und (c) stellen die Score-Plots dar, in dem die Proben nach ihren Vernetzeranteilen getrennt dargestellt sind. Beginnend von grün die Referenz ohne Vernetzer bis rot mit 20 % Anteil, gestaffelt in 5 % Schritten. In (b) und (d) sind die Loadings der Hauptkomponente (PC) PC-1 dargestellt. In (c) überlagern sich die Score-Werte für die Referenz, 5 % und 10 % Vernetzeranteil (s. Vergrößerung).

In den PCA-Modellen der beiden Versuchsreihen zeigten sich deutliche Unterschiede. Wie der Score-Plot in Abbildung 4.22 (a) zeigt, können die fünf Gruppen der A-Reihe deutlich und ohne Überschneidungen getrennt werden. Nahezu 100 % der Varianz in den Daten wird mit einer einzigen PC erklärt. Weniger als 1 % der Varianz in den Daten wird durch eine zweite PC erklärt, weshalb diese im Loadings-Plot in (b) nicht dargestellt ist. Die annähernd lineare Abnahme des Einflusses der Messung auf das Modell liegt in der Wellenlängenabhängigkeit der Streuung begründet⁶⁴. Wie (c) zeigt, kann auch in der S-Reihe nahezu 100 % der Varianz in den Daten mit einer einzigen PC erklärt werden, deren Loading in (d) den selben Verlauf hat wie in (b). Im Gegensatz zum Score-Plot in (a) können jedoch nicht alle fünf Gruppen voneinander getrennt werden. Die beiden deutlich trüben Proben sind über dem Durchschnitt der PC-1 voneinander getrennt. Die anderen sind unter dem Durchschnitt der PC-1 zu finden, da für diese drei Gruppen (S.Ref, S.5 und S.10) der Wert für den effektiven Streukoeffizienten μ'_s nahezu oder genau null wird (Vergleich Abbildung 4.7). Diese Proben sind fast transparent und weisen daher nur eine geringe Streuung auf. Daher können auch die Score-Werte, wie die Vergrößerung zeigt, nicht getrennt werden.

Tabelle 4.10: Modellgüteparameter, die zu den PCA-DA-Modellen der Messungen des effektiven Streukoeffizienten μ'_s berechnet wurden (s. Abbildung 4.22). Die Robustheit der Modelle kann aus den in den Tabellen A.9 und A.10 im Anhang dargestellten Fehlermatrizen abgeleitet und berechnet werden. Die A-Reihe entspricht den Proben, die mit Albodur[®] hergestellt wurden, die S-Reihe denen mit Sovermol[®].

| Probenreihe | Gesamtgenauigkeit in % | Sensitivität in % | Spezifität in % | Präzision in % |
|-------------|---------------------------|----------------------|-----------------|----------------|
| A-Reihe | 100 | 100 | 100 | 100 |
| S-Reihe | 66,7 | 66,7 | 91,7 | / |

Die Beobachtungen aus den PCA-Modellen spiegeln sich auch in den Modellgüteparametern wider. Für die A-Reihe liegen alle Modellgüteparameter bei nahezu 100 %. Dies liegt daran, dass alle Werte in ihren Klassen zugeordnet wurden. In der S-Reihe sind diese Werte deutlich niedriger. Ursächlich hierfür ist die Zuordnung der Werte der fast transparenten Proben Referenz, S.5 und S.10. Die meisten Werte dieser drei Klassen wurden der Gruppe „0“ zugeordnet. Lediglich sechs von 18 Werten der Gruppe mit 10 % Vernetzeranteil wurden auch dieser zugeordnet. Keine Werte wurden der Gruppe mit 5 % Vernetzeranteil zugewiesen. Dies entspricht auch den Überlappungen im Score-Plot von Abbildung 4.22 (c). Daher konnte der Wert für die Präzision des Gesamtmodells nicht berechnet werden. Zu beiden Versuchsreihen wurden PLS-R-Modelle berechnet. Dafür wurden die μ'_s -Werte von 620-670 nm mit den fünf verschiedenen Vernetzeranteilen korreliert. Wie schon im vorangegangenen Kapitel, wurden zur externen Validierung sechs Spektren verwendet, während die Kalibrierung mit zwölf Spektren hoher Varianz erstellt wurde. Abbildung 4.23 zeigt die zugehörigen Plots. In (a) für die A-Reihe und in (c) für die S-Reihe, sind die mit dem Modell vorhergesagten Werte gegen ihre Referenz- bzw. Sollwerte aufgetragen (predicted vs. reference Plot). Die Regressionskoeffizienten des Modells sind jeweils in (b) und (d) dargestellt. Tabelle 4.11 zeigt die Qualitätsparameter wie das Bestimmtheitsmaß R^2 und den RMSE für die Kalibrierung und Validierung. Zu den Grafiken in 4.23 (a) und (c) wurde ein linearer Fit zur besseren Visualisierung hinzugefügt, dessen Parameter in Tabelle 4.12 zu finden sind.

Tabelle 4.11: Qualitätsparameter zu den PLS-R-Modellen beider Versuchsreihen für die Korrelation zwischen dem effektiven Streukoeffizienten und dem Vernetzeranteil. Die Anzahl der Faktoren bezieht sich auf die des jeweiligen Modells. Das Bestimmtheitsmaß R^2 ist für die Kalibrierung (Kal) und Validierung (Val) angegeben. Der mittlere Fehler (RMSE, root mean square error) für die Kalibrierung (C) und die Vorhersage (P, Prediction). Die zugehörigen Modelle sind in Abbildung 4.23 zu finden.

| Probenreihe | Anzahl der Faktoren | R^2 (Kal) | R^2 (Val) | RMSEC in % | RMSEP in % |
|-------------|------------------------|-------------|-------------|---------------|---------------|
| A-Reihe | 1 | 0,98 | 0,99 | 0,74 | 0,31 |
| S-Reihe | 2 | 0,80 | 0,85 | 3,17 | 2,73 |

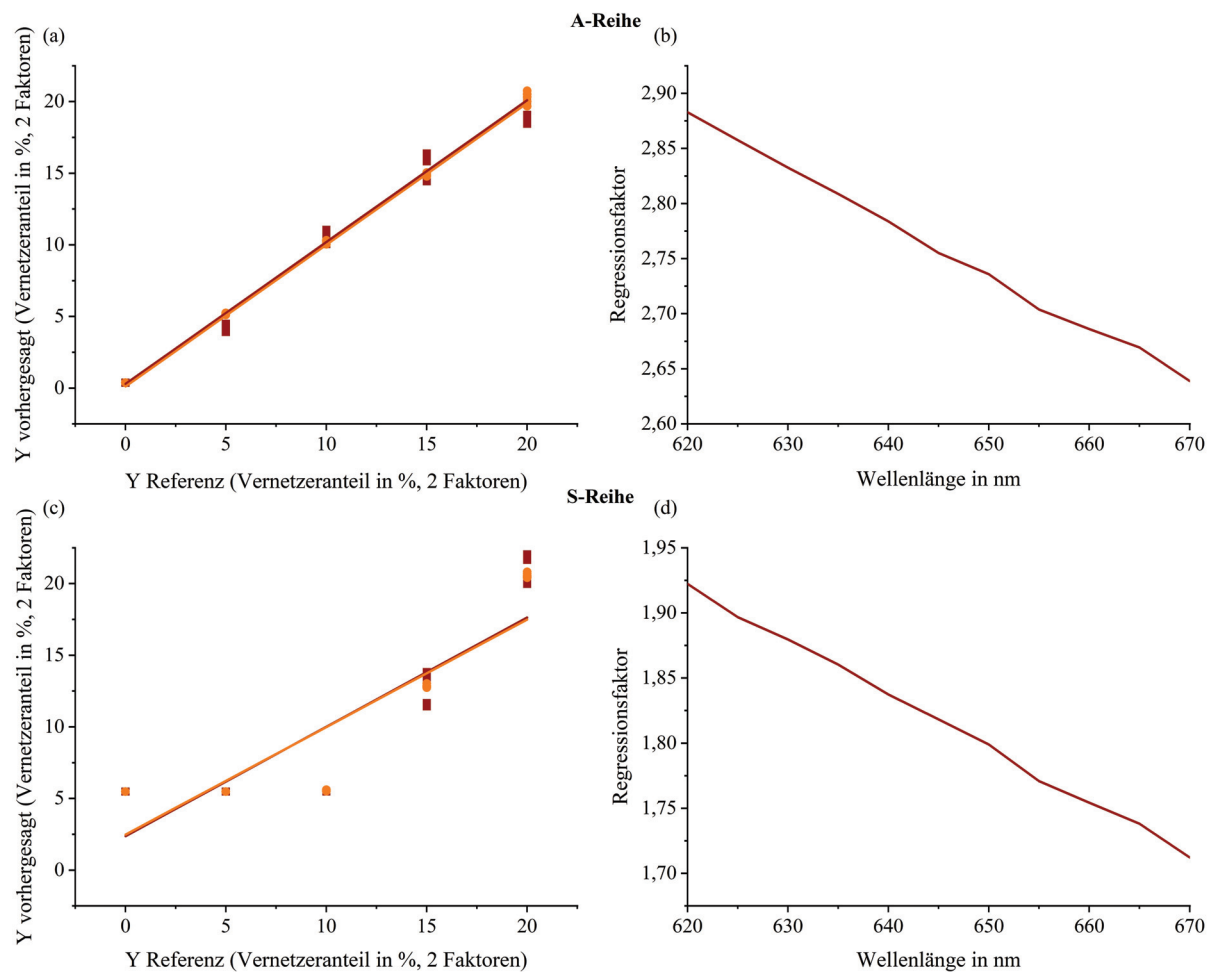


Abbildung 4.23: PLS-R-Modell zu den vier verschiedenen Vernetzeranteilen und der Referenz durch die Bestimmung des effektiven Streukoeffizienten μ'_s . In (a) und (c) sind die predicted vs. reference Plots dargestellt, bei denen die vorhergesagten Y-Werte gegen die Referenzwerte aufgetragen werden. Beides für die Kalibrierung (rot) und die Validierung (orange). Ein linearer Fit wurde hinzugefügt, dessen Parameter Tabelle 4.12 entnommen werden können. In (b) und (d) sind die zugehörigen Regressionskoeffizienten zu finden. (a) und (b) beschreiben die Modelle für die A-Reihe, (c) und (d) die der S-Reihe.

In Abbildung 4.23 (a), numerisch in Tabelle 4.11, zeigt sich eine hohe Korrelation der Werte für den Vernetzeranteil mit den Werten für den effektiven Streukoeffizienten μ'_s der A-Reihe. Es konnte ein hohes R^2 für die Kalibrierung und Validierung erreicht werden. Die Werte liegen auch grafisch nahe am linearen Fit. Der Regressionskoeffizient in (b) zeigt einen ähnlichen Verlauf wie das Loading im zugehörigen PCA-Modell. Somit hat sich gezeigt, dass bei Proben mit unterschiedlichem Trübungsgrad sowohl eine Klassifizierung, als auch eine Vorhersage der Zusammensetzung erreicht werden kann. Voraussetzung hierfür ist, dass die Trübung, wie in Kapitel 4.2 gezeigt, mit der Zusammensetzung korreliert und somit der effektive Streukoeffizient μ'_s genutzt werden kann.

Die Analyse der S-Reihe bestätigt die Relevanz der unterschiedlichen Trübung für die Nutzung des μ'_s . Die Werte für das R^2 sind noch in einem akzeptablen Bereich, jedoch liegen die Werte für den RMSEC und RMSEP bei über der Hälfte der Differenz zwischen den Gruppen. Auch grafisch wird in (c) ersichtlich, dass lediglich die beiden deutlich trüben Gruppen annähernd richtig zugeordnet werden konnten. Alle anderen Werte wurden der Gruppe mit 5 % Vernetzeranteil zugeordnet. Eine weiteres Indiz hierfür liefert die Betrachtung des linearen Fits. So müsste die

Steigung der Geraden in etwa bei eins liegen, sie liegt jedoch mit 0,76 bzw. 0,75 deutlich darunter.

Tabelle 4.12: Parameter des linearen Fits in den PLS-R-Modellen beider Versuchsreihen durch die Bestimmung des effektiven Streukoeffizienten μ'_s . Nach der Geradengleichung $y = a + bx$. Es sind der Y-Achsenabschnitt (a) für die Kalibrierung (Kal) und die Validierung (Val), die Steigung (b) für beide Geraden und die Faktoren des Modells angegeben. Die jeweilige Grafik ist in Abbildung 4.23 zu finden.

| Probenreihe | Anzahl der Faktoren | Y-Achsenabschnitt (a) (Kal) | Steigung (b) (Kal) | Y-Achsenabschnitt (a) (Val) | Steigung (b) (Val) |
|-------------|---------------------|-----------------------------|--------------------|-----------------------------|--------------------|
| A-Reihe | 1 | 0,11 | 0,99 | 0,29 | 0,99 |
| S-Reihe | 2 | 2,37 | 0,76 | 2,48 | 0,75 |

4.3.3 Fazit

Ziel der Versuche war es, eine Möglichkeit zur Prozessüberwachung und -kontrolle zu finden, um Zeit und Kosten zu verringern^{68,111}. Im vorliegenden Fall unterliegen die Materialien zur Warenausgangskontrolle aufwendigen mechanischen und physikalischen Prüfungen. Unabhängig davon, ob die Messung *in-line*, *at-line* oder *on-line* erfolgen würde, wäre durch eine spektroskopische Analyse der Probenzusammensetzung ein erhebliches Einsparpotential gegeben. Zusätzlich würde die Prüfung zerstörungsfrei erfolgen⁶⁵. Zwei verschiedene Ansätze wurden dafür gewählt: Mittels UV-Vis-NIR-Spektroskopie sollten die chemischen Unterschiede in den Proben analysiert und genutzt werden. Durch die Bestimmung des effektiven Streukoeffizienten μ'_s sollten morphologische Unterschiede den Ausschlag geben. In beiden Fällen wurde die MVA genutzt. Zunächst wurden PCA-DA-Modelle für die Klassifizierung der Proben berechnet und bewertet. Anschließend PLS-R-Modelle zur Vorhersage der Probenzusammensetzung. Abbildung 4.24 stellt die beiden Methoden mit den Werten der A-Reihe zusammenfassend gegenüber.

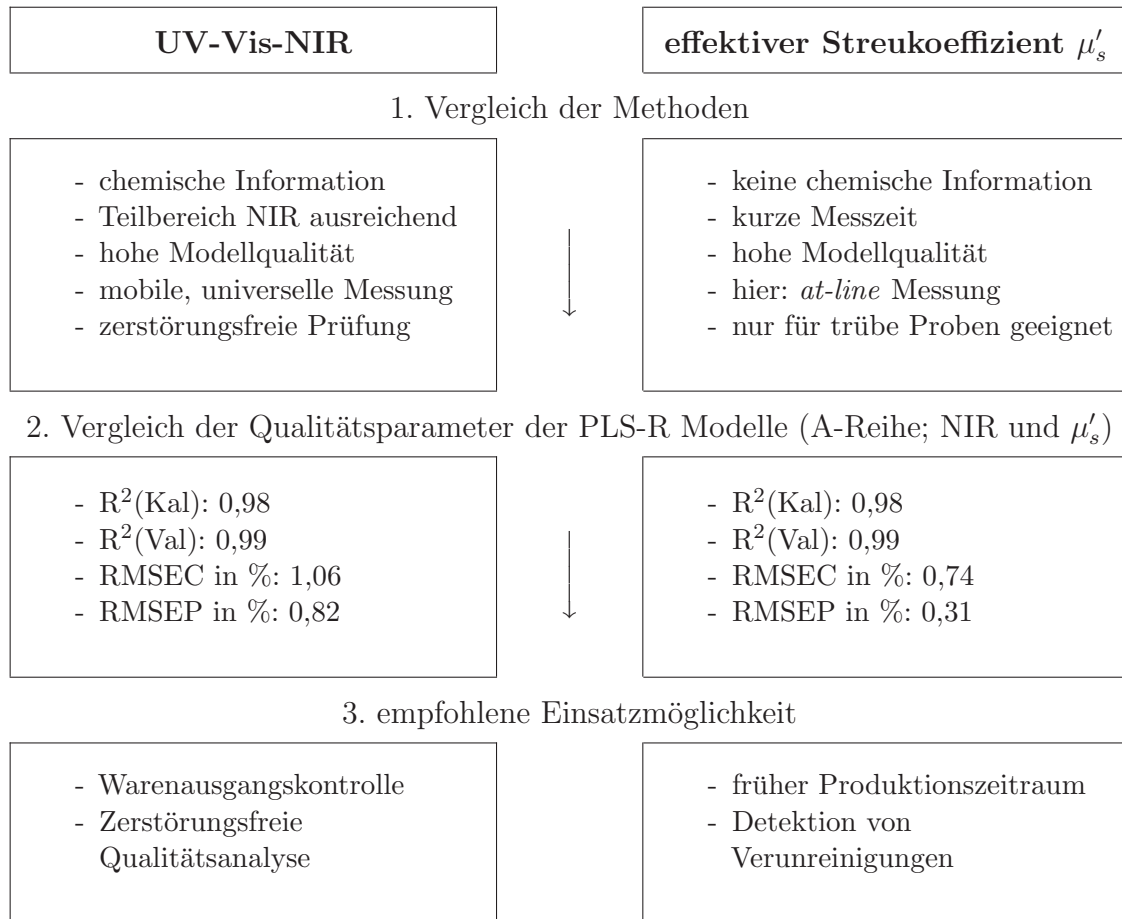


Abbildung 4.24: Gegenüberstellung der Potentiale beider Herangehensweisen (UV-Vis-NIR-Spektroskopie und Messung des μ'_s) zur Nutzung in der Prozessanalytik.

In beiden Ansätzen zeigte sich eine bessere Anwendung der Modelle auf die A-Reihe, sofern die Trübung eine Rolle spielte. Dies war für die Analyse des μ'_s , sowie der UV- und Vis-Spektren der Fall. Es zeigten sich erhebliche Schwierigkeiten in der Zuordnung weniger trüber Proben. Die Analyse im NIR-Bereich ergab für beide Reihen qualitativ hochwertige Modelle, sowohl in der Klassifizierung, als auch in der Vorhersage der Probenzusammensetzung. Ausschlaggebend waren die Unterschiede an Banden, die den verschiedenen Mischungsverhältnissen der Komponenten zugeordnet werden konnten. Aufgrund der hierdurch besser gewährleisteten Übertragbarkeit der Ergebnisse auf weitere PU-Materialien erscheint der NIR-Bereich als das geeignetste prozessanalytische Mittel. Zudem ist die NIR-Analyse bereits weit erprobt und es gibt zahlreiche kommerziell erhältliche Möglichkeiten diese in bestehende Prozesse zu integrieren^{68,69,73,75,77}.

Die Messung des μ'_s eignet sich nur für Proben mit unterschiedlichem Trübungsgrad. Ohne weitere Analysen wäre zudem nicht erkennbar, was hierfür ursächlich ist. In realen Produktionsprozessen wären neben eigenschaftsbedingten Trübungen, auch Verunreinigungen denkbar. Daher ist die Messung des μ'_s weniger für die finale Kontrolle des Prozesses geeignet, sondern eher in einem frühen Stadium, um potentielle Verunreinigungen zu erkennen.

Kapitel 5

Zusammenfassung

In der vorliegenden Arbeit wurden verschiedene Polyurethane (PUs) eingehend charakterisiert. Ein besonderes Augenmerk dieser PU-Systeme lag in der Verwendung biobasierter Rohstoffe, um die Nachhaltigkeit des Produkts zu erhöhen. Gleichzeitig kann die Abhängigkeit von petrochemischen Rohstoffen reduziert werden. In den durchgeführten Versuchen basierten alle Polyole, bis auf den Vernetzer, zu einem hohen Anteil, oder sogar vollständig auf Pflanzenölen.

In einigen Mischungsverhältnissen kam es zu einer unüblichen Trübung der Proben. Das Phänomen der Segmentierung von PUs ist aus dem Bereich der Thermoplaste und Elastomere bekannt. Dabei handelt es sich um eine Separierung in sogenannte Hart- und Weichsegmente. Aus dem Isocyanat und einem kurzkettigen Polyol bildet sich durch physikalische Wechselwirkungen das Hartsegment. Langkettige, niedrig-funktionelle Polyole fungieren als Weichsegment. In diesen Fällen ist bekannt, dass sich der Grad der Segmentierung mit einer Erhöhung der Funktionalität der Polyole verringert.

Die PUs, welche Gegenstand dieser Arbeit waren, zeigen ein umgekehrtes Verhalten. Alle Proben setzten sich aus einem immer gleichbleibenden, flexibilisierenden Polyol und einem Basispolyol mit Funktionalität ≥ 3 zusammen. Zu dieser Mischung wird ein variierender Anteil eines dreifunktionellen Vernetzers gegeben. Der Anteil variierte zwischen 0 % und 20 % in 5 % Schritten, wobei 0 % der Referenz entspricht. Mit dem gleichen Vernetzer und dem gleichen flexibilisierenden Polyol wurden zwei verschiedene Basis-Polyole vergleichend analysiert: Albodur[®] 941 (A-Reihe) und Sovermol[®] 750 (S-Reihe). Daraus ergeben sich fünf Proben je Versuchsreihe. Durch Zugabe des Vernetzers erhöhte sich die Trübung in den PUs entgegen den Erwartungen.

Diese Arbeit gliedert sich in zwei Teile. Der erste Teil untersucht die Ursachen für dieses Trübungsphänomen. Hier wurden die dynamisch-mechanische Analyse (DMA), die Infrarot (IR)-Spektroskopie, die Messung der Lichtstreuung, dabei der effektive Streukoeffizient μ'_s und die Rasterelektronenmikroskopie (REM) eingesetzt. Im zweiten Teil wurden Methoden zur Prozessüberwachung getestet. Dabei sollte ermittelt werden, ob die Änderung in der Zusammensetzung der Probe spektroskopisch detektiert und vorhergesagt werden kann. Als Messgrößen dienten der effektive Streukoeffizient μ'_s (Lichtstreuung) und Spektren aus dem ultraviolett (UV)-sichtbares Licht (Vis)- und Nahinfrarot (NIR)-Bereich.

Zunächst wurde mit der DMA der Reaktionsverlauf betrachtet. Erwartungsgemäß zeigte sich mit zunehmender Vernetzungsreaktion ein Anstieg in den beiden Modulen Speichermodul (G') und Verlustmodul (G''). Initial lag der Wert für G'' höher als der von G' , jedoch kommt es am Gel-Punkt zum Schnittpunkt der beiden Kurven. Auffällig war in diesen Messungen, dass

die drei Proben mit dem höchsten Vernetzeranteil (10 %, 15 % und 20 %) einen stufenartigen Versatz im Anstieg des Speichermoduls G' zeigten. Dies sind auch die Proben, welche die höchste Trübung aufweisen. Der Versatz konnte in beiden Versuchsreihen nachgewiesen werden. Ein solcher Versatz weist auf eine frühe physikalische oder chemische Vernetzung hin. Mittels REM und IR-Spektroskopie wurden anschließend potenzielle Ursachen näher betrachtet.

Die REM-Aufnahmen der Gefrierbrüche zeigten Löcher unterschiedlichen Ausmaßes in den verschiedenen Zusammensetzungen. Mit zunehmendem Vernetzeranteil konnte eine höhere Anzahl und Größe dieser Löcher festgestellt werden. Durch den effektiven Streukoeffizienten μ'_s konnte der Zusammenhang quantifiziert werden. Für die Proben ohne Löcher war der Wert bei 0 mm^{-1} , entsprechend steigend für die anderen Zusammensetzungen.

In den IR-Spektren konnten freie Isocyanatgruppen und eine geringfügige Ausbildung von Wasserstoffbrückenbindungen (H-Brücken) an den Carbonylgruppen festgestellt werden. Es konnte kein Beweis für die sonst üblichen Hart- und Weichsegmente als Trübungsursache gefunden werden. In diesem Fall wäre eine signifikante Änderung in einigen Banden zu erkennen. Dennoch konnten die fünf verschiedenen Probenzusammensetzungen jeder Versuchsreihe auf Basis dieser IR-Daten klassifiziert werden. Hierfür wurde die Hauptkomponentenanalyse (engl. principal component analysis) (PCA) verwendet. Die IR-Daten wurden anschließend mit dem Vernetzeranteil der Probe und den Werten des effektiven Streukoeffizienten μ'_s korreliert. Mit einem hohen Bestimmtheitsmaß von $R^2 \geq 0,92$ wurde der Zusammenhang bestätigt.

Daraus wurde die Rolle des Vernetzers in der Trübung abgeleitet. Aufgrund der hohen Polaritätsunterschiede zum Rest des Materials kommt es zu einer partiellen Entmischung mit dem Isocyanat. Gleichzeitig erlaubt die kleine Molekülgröße die Ausbildung eines frühen Hauptnetzwerks. Durch diese parallelen Vorgänge, bilden sich Tröpfchen des nicht reagierten Isocyanats, um welches sich das Polymernetzwerk ausbildet. Die Tröpfchen äußern sich in den REM-Aufnahmen in Form der Löcher, also Ausscheidungen des Isocyanats. An der Grenzfläche der zwei Phasen kommt es zu einer geringfügigen Wechselwirkung in Form der schwach detektierbaren H-Brücken. Die Bildung der Ausscheidungen und deren Wechselwirkung mit dem sich gleichzeitig ausbildenden Polymernetzwerk kann auch den stufenartigen Versatz in der DMA erklären.

Für die Anwendung der spektroskopischen Methoden in der Prozessanalytik konnte ein wichtiger Einfluss der zusammensetzungsbedingten Trübung herausgearbeitet werden. Sowohl die UV-Vis-NIR-Messungen, als auch, wie bereits diskutiert, die Messung des effektiven Streukoeffizienten μ'_s wurden davon beeinflusst. In beiden Fällen wurde zunächst eine PCA-DA (Diskriminanzanalyse (DA)) zur Klassifizierung und Beurteilung der Modellqualität auf den Datensatz angewendet. Anschließend sollte eine partial least square regression (PLS-R) zur Vorhersage der Probenzusammensetzung dienen. Vor allem im UV- und Vis-Bereich wurden sowohl die Klassifizierung, als auch die Regression stark von der Trübung beeinflusst. Das Resultat war eine Veränderung der Farbintensität und eine Zunahme der Lichtstreuung in den Proben. Diese Unterschiede konnten zwar detektiert werden, jedoch war keine Unterscheidung der (nahezu) transparenten Proben möglich. Für die A-Reihe stellte dies weniger eine Herausforderung dar, da die Trübung in den fünf Proben unterschiedlich stark ausgeprägt war. In der S-Reihe zeigten jedoch die Proben mit $\leq 10 \%$ Vernetzer nur eine geringe Trübung und konnten somit nicht

mehr unterschieden werden. Ähnliche Erkenntnisse lassen sich aus der Analyse der Messungen des μ'_s ableiten. Mit abnehmender Trübung nähern sich die Werte des μ'_s null an. Damit wird eine Klassifizierung oder Vorhersage mehr und mehr erschwert, bzw. gar nicht mehr möglich. Einen Kontrast hierzu stellen die Ergebnisse aus dem NIR-Bereich dar. Auf Basis von Unterschieden in mehreren Banden konnte mittels multivariater Analyse eine Klassifizierung mit hoher Genauigkeit in die fünf Gruppen erreicht werden. Die Unterschiede konnten der Veränderung in der Probenzusammensetzung zugeordnet werden. Das Bestimmtheitsmaß lag für beide Reihen bei 0,98 und der Fehler der Vorhersage des Vernetzeranteils bei etwa 1 %. Somit konnten die Proben unabhängig von ihrem Trübungsgrad zugeordnet werden.

Aus diesen Analysen lassen sich mehrere Empfehlungen ableiten. Handelt es sich um unterschiedlich stark streuende, bzw. trübe Proben, so können alle drei Wellenlängenbereiche und der effektive Streukoeffizient μ'_s als prozessanalytische Methode eingesetzt werden. Da die Messung des μ'_s sehr schnell mit hoher Genauigkeit erfolgen kann, eignet sich dies z.B. in frühen Prozessschritten um Verunreinigungen zu erkennen. Soll an einem realen Endprodukt die Probenzusammensetzung ermittelt werden, um aufwendige physikalische und mechanische Prüfungen zu ersetzen, so eignet sich eine Messung im NIR-Bereich wesentlich besser. Die Messung wäre in den Produktionsprozess integrierbar und könnte eine Warenausgangskontrolle ersetzen.

Anhang A - Ergänzungen zum Hauptteil

Die Untersuchung der Trübungsursachen erfolgte primär an den Proben der A-Reihe. Zur Vollständigkeit der Diskussion sind die Ergebnisse der S-Reihe hier dargestellt. In den Abbildungen A.1-A.3 sind die Ergebnisse der REM-Aufnahmen zu finden. Die Abbildungen A.4 und A.5-A.6 vervollständigen die IR-Spektren der S-Reihe.

Zu den prozessanalytischen Betrachtungen in Kapitel 4.3 sind die Fehlermatrizen der verschiedenen Modelle in den Tabellen A.1-A.8 angeführt. Mit den Fehlermatrizen werden im Hauptteil die Modellgüteparameter durch Kombination der PCA mit einer Bayesischen Diskriminanzanalyse diskutiert. Die DA wurde mit linearer (LDA) oder quadratischer (QDA) Distanz berechnet. Die Abbildungen A.7 und A.8 ergänzen dieses Kapitel um die PLS-R-Modelle im UV und Vis.

Nachfolgend zeigen die Abbildungen A.1-A.3 die REM-Aufnahmen der S-Reihe. Die Proben mit 0 %, 5 % und 10 % Vernetzer zeigen fast keine sphärischen Ausscheidungen. In der Probe mit 15 % Vernetzer sind kleine Löcher, in den Proben mit 20 % sind etwas größere Löcher erkennbar. Die zugehörigen Messungen des effektiven Streukoeffizienten werden im Hauptteil in Abbildung 4.7 diskutiert.

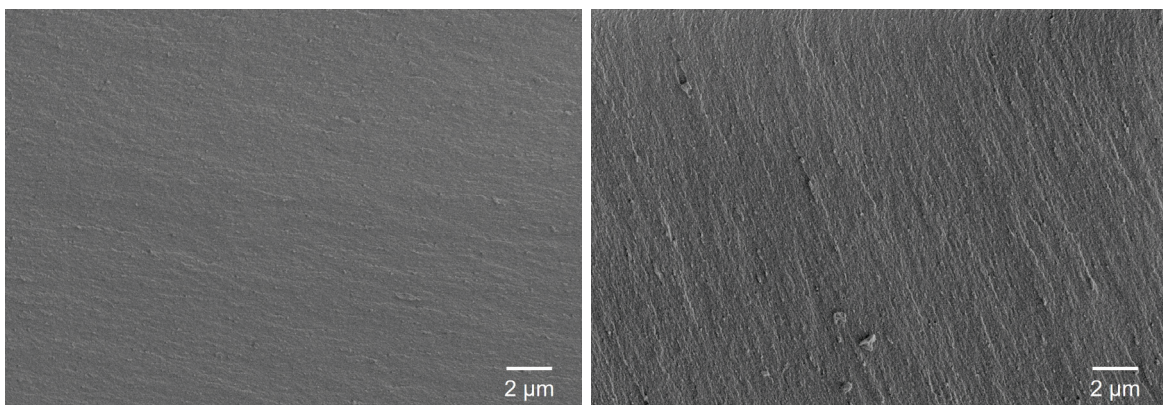


Abbildung A.1: REM-Aufnahmen der S-Reihe mit dem *lower*-Detektor (für Sekundärelektronen). Links die Probe S_Ref, rechts die Probe S_5.

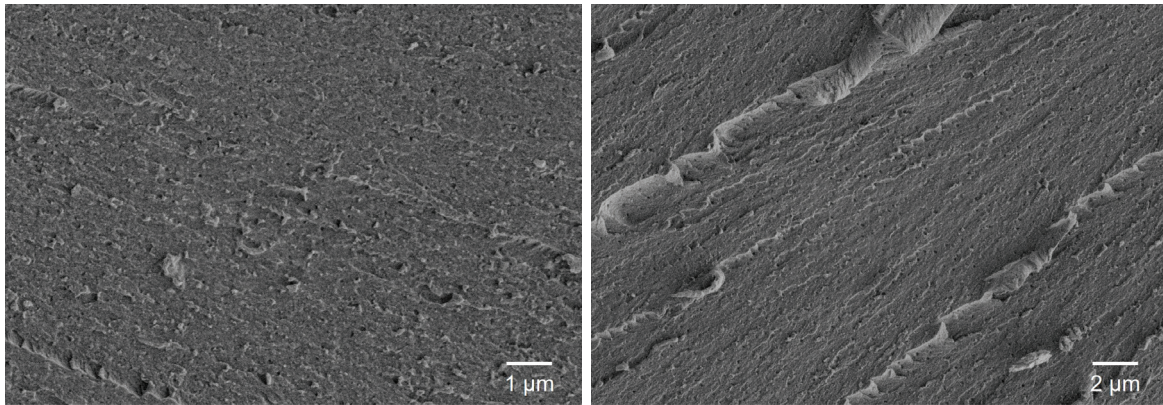


Abbildung A.2: REM-Aufnahmen der S-Reihe mit dem *lower*-Detektor (für Sekundärelektronen). Links die Probe S_10, rechts die Probe S_15.

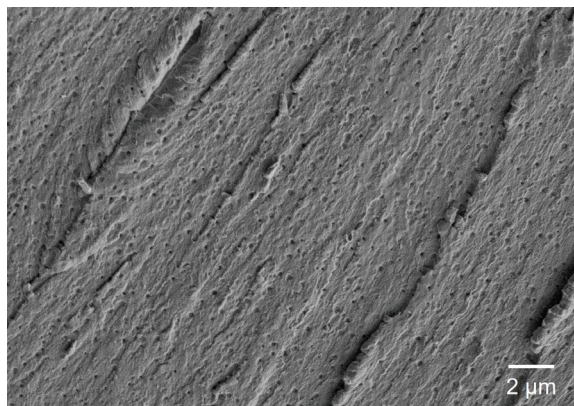


Abbildung A.3: REM-Aufnahme der Probe S_20 aus der S-Reihe mit dem *lower*-Detektor (für Sekundärelektronen).

Die Abbildung A.4 zeigt die Mittelwertspektren der IR-Messungen der S-Reihe im Bereich $4000\text{--}450\text{ cm}^{-1}$. Die nummerierten Banden werden im Kapitel 4.2 anhand der A-Reihe erklärt. Eine PCA wurde aufgrund der geringfügigen Unterschiede nicht zusätzlich aufgeführt. Die Interpretation der Unterschiede kann daher der Diskussion im o.g. Kapitel entnommen werden. Von besonderer Relevanz sind dabei die Banden Nr. 3 (Isocyanatgruppe), 4 (amid-I) und 6 (amid-II/CN-Valenz), welche in den Grafiken A.5-A.6 für die S-Reihe dargestellt sind. Die amid-I Bande wurde mit Hilfe eines 2-Peak-Fits ausgewertet, dessen R^2 und R^2_{adj} für alle fünf Proben bei 0,99 lag.

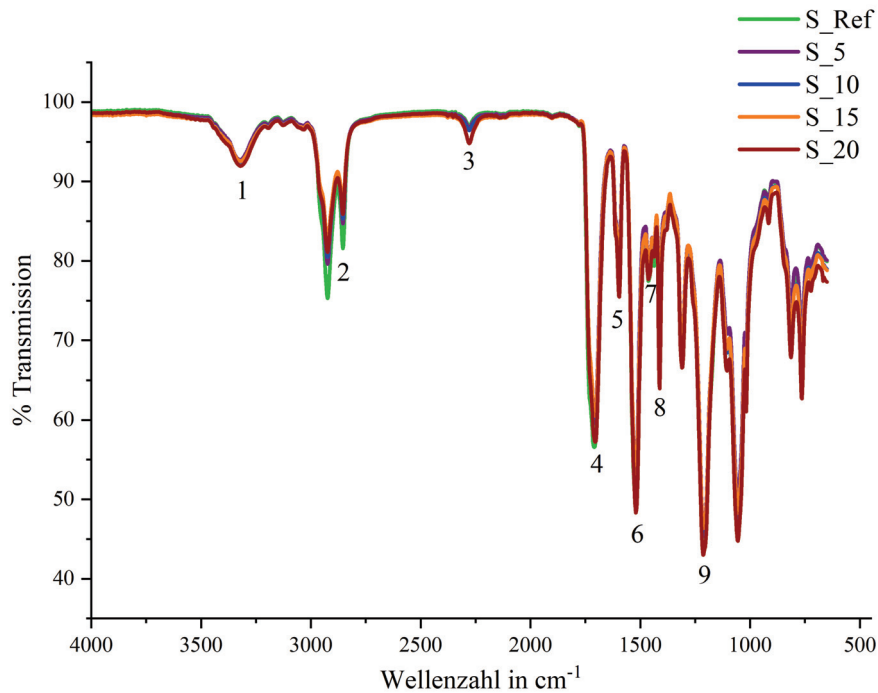


Abbildung A.4: FTIR-Mittelwertspektren der S-Reihe aller fünf Probenzusammensetzungen im Bereich 4000-450 cm^{-1} . Zur vereinfachten Diskussion der Ergebnisse wurden die in Tabelle 2.1 aufgeführten, sowie weitere relevante Banden nummeriert und in Tabelle 4.2 erklärt.

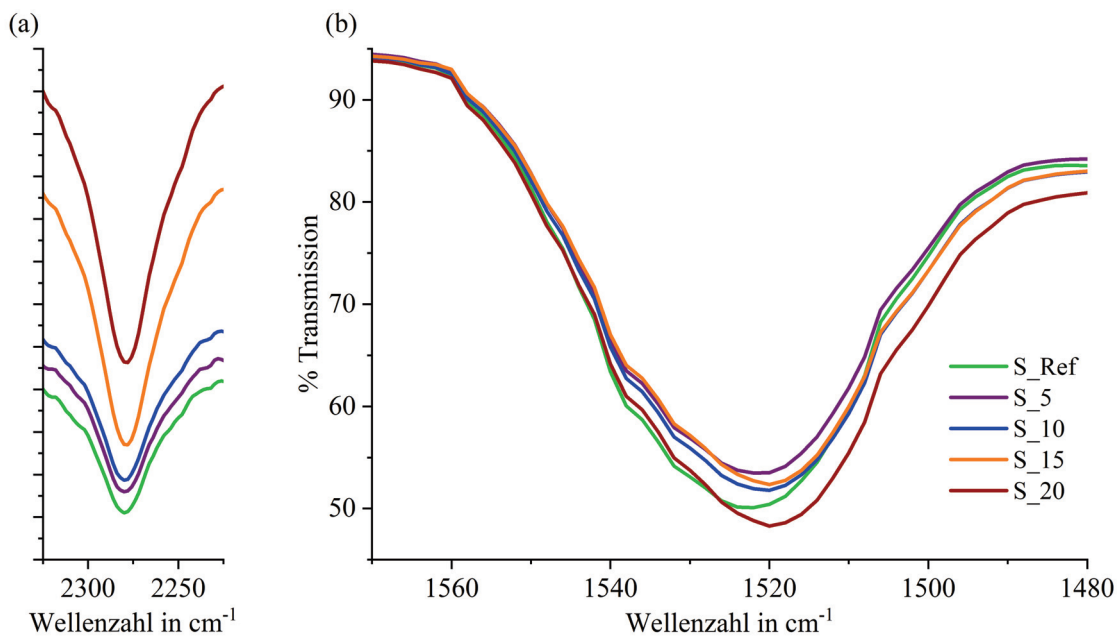


Abbildung A.5: Vergrößerte Darstellung der Banden 3 (a) und 6 (b) zur verbesserten Diskussion. Banden-Nr. 3 (a) ist dabei auf der Y-Achse versetzt dargestellt, um die einzelnen Probenzusammensetzungen unterscheiden zu können. Beginnend von grün die Referenz ohne Vernetzer bis rot mit 20 % Anteil, gestaffelt in 5 % Schritten.

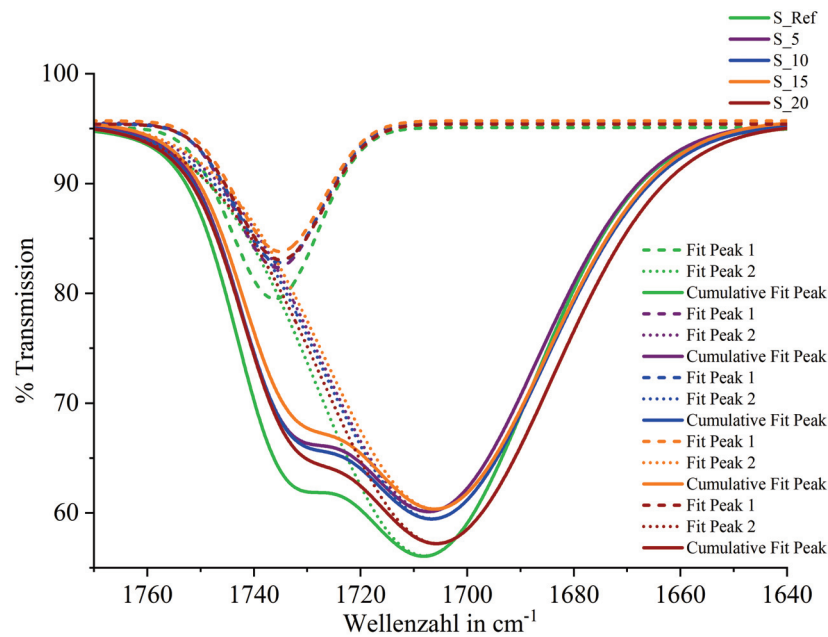


Abbildung A.6: Peak-Fit (Gauss-Funktion) der Bande Nr. 4, amid-I, welche der Carbonyl-Streckschwingung zugeordnet wird. Die Farben des Fit sind analog zu den üblichen Darstellungen gewählt. Die gestrichelte Linie simuliert die Schulter bei 1730 cm^{-1} , die gepunktete Linie das Minimum bei etwa 1700 cm^{-1} .

In den nachfolgenden Tabellen A.1-A.8 ergänzen die PCA-DA Analysen aus dem Kapitel 4.3. Auf der Seite 37 im Hauptteil ist exemplarisch beschrieben, wie mit Hilfe der hier dargestellten Fehlermatrizen die Modellgüteparameter der PCAs berechnet werden können. In dunkelgrau sind immer die richtig zugeordneten Werte zu finden, in hellgrau die fehlerhaften.

Tabelle A.1: Fehlermatrix der PCA-LDA der A-Reihe im Bereich UV-Vis-NIR analog zur beschriebenen Methode in Tabelle 2.3. In dunkelgrau sind die übereinstimmenden Proben gekennzeichnet. In hellgrau sind die gekennzeichnet, die einer abweichenden Gruppe zugeordnet wurden.

| Fehlermatrix A-Reihe | | tatsächliche Gruppe | | | | |
|----------------------|------------|---------------------|----|----|----|----|
| | | 0 | 5 | 10 | 15 | 20 |
| vorhergesagte Gruppe | UV-Vis-NIR | | | | | |
| | 0 | 18 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| | 5 | 0 | 18 | 0 | 0 | 0 |
| | 10 | 0 | 0 | 17 | 0 | 0 |
| | 15 | 0 | 0 | 1 | 17 | 1 |
| 20 | 0 | 0 | 0 | 1 | 17 | |

Tabelle A.2: Fehlermatrix der PCA-LDA der S-Reihe im Bereich UV-Vis-NIR analog zur beschriebenen Methode in Tabelle 2.3. In dunkelgrau sind die übereinstimmenden Proben gekennzeichnet. In hellgrau sind die gekennzeichnet, die einer abweichenden Gruppe zugeordnet wurden.

| Fehlermatrix S-Reihe | | tatsächliche Gruppe | | | | |
|-------------------------|----|---------------------|---|----|----|----|
| UV-Vis-NIR | | 0 | 5 | 10 | 15 | 20 |
| vorhergesagte Gruppe | 0 | 13 | 7 | 1 | 0 | 0 |
| | 5 | 3 | 5 | 1 | 0 | 0 |
| | 10 | 2 | 4 | 16 | 0 | 0 |
| | 15 | 0 | 0 | 0 | 18 | 0 |
| | 20 | 0 | 0 | 0 | 0 | 18 |

Tabelle A.3: Fehlermatrix der PCA-LDA der A-Reihe im Bereich UV analog zur beschriebenen Methode in Tabelle 2.3. In dunkelgrau sind die übereinstimmenden Proben gekennzeichnet. In hellgrau sind die gekennzeichnet, die einer abweichenden Gruppe zugeordnet wurden.

| Fehlermatrix A-Reihe | | tatsächliche Gruppe | | | | |
|-------------------------|----|---------------------|----|----|----|----|
| UV | | 0 | 5 | 10 | 15 | 20 |
| vorhergesagte Gruppe | 0 | 18 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| | 5 | 0 | 18 | 0 | 0 | 0 |
| | 10 | 0 | 0 | 17 | 0 | 0 |
| | 15 | 0 | 0 | 1 | 15 | 1 |
| | 20 | 0 | 0 | 0 | 3 | 17 |

Tabelle A.4: Fehlermatrix der PCA-LDA der S-Reihe im Bereich UV analog zur beschriebenen Methode in Tabelle 2.3. In dunkelgrau sind die übereinstimmenden Proben gekennzeichnet. In hellgrau sind die gekennzeichnet, die einer abweichenden Gruppe zugeordnet wurden.

| Fehlermatrix S-Reihe | | tatsächliche Gruppe | | | | |
|-------------------------|----|---------------------|----|----|----|----|
| UV | | 0 | 5 | 10 | 15 | 20 |
| vorhergesagte Gruppe | 0 | 13 | 4 | 3 | 0 | 0 |
| | 5 | 3 | 10 | 1 | 0 | 0 |
| | 10 | 2 | 2 | 14 | 0 | 0 |
| | 15 | 0 | 0 | 0 | 18 | 0 |
| | 20 | 0 | 0 | 0 | 0 | 18 |

Tabelle A.5: Fehlermatrix der PCA-QDA der A-Reihe im Bereich Vis analog zur beschriebenen Methode in Tabelle 2.3. In dunkelgrau sind die übereinstimmenden Proben gekennzeichnet. In hellgrau sind die gekennzeichnet, die einer abweichenden Gruppe zugeordnet wurden.

| Fehlermatrix A-Reihe | | tatsächliche Gruppe | | | | |
|-------------------------|-----|---------------------|----|----|----|----|
| | | 0 | 5 | 10 | 15 | 20 |
| vorhergesagte Gruppe | Vis | | | | | |
| | 0 | 18 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| | 5 | 0 | 18 | 0 | 0 | 0 |
| | 10 | 0 | 0 | 18 | 0 | 0 |
| | 15 | 0 | 0 | 0 | 18 | 0 |
| | 20 | 0 | 0 | 0 | 0 | 18 |

Tabelle A.6: Fehlermatrix der PCA-QDA der S-Reihe im Bereich Vis analog zur beschriebenen Methode in Tabelle 2.3. In dunkelgrau sind die übereinstimmenden Proben gekennzeichnet. In hellgrau sind die gekennzeichnet, die einer abweichenden Gruppe zugeordnet wurden.

| Fehlermatrix S-Reihe | | tatsächliche Gruppe | | | | |
|-------------------------|-----|---------------------|----|----|----|----|
| | | 0 | 5 | 10 | 15 | 20 |
| vorhergesagte Gruppe | Vis | | | | | |
| | 0 | 16 | 2 | 0 | 0 | 0 |
| | 5 | 1 | 14 | 0 | 0 | 0 |
| | 10 | 1 | 0 | 18 | 0 | 0 |
| | 15 | 0 | 0 | 0 | 18 | 0 |
| | 20 | 0 | 0 | 0 | 0 | 18 |

Tabelle A.7: Fehlermatrix der PCA-LDA der A-Reihe im Bereich NIR analog zur beschriebenen Methode in Tabelle 2.3. In dunkelgrau sind die übereinstimmenden Proben gekennzeichnet. In hellgrau sind die gekennzeichnet, die einer abweichenden Gruppe zugeordnet wurden.

| Fehlermatrix A-Reihe | | tatsächliche Gruppe | | | | |
|-------------------------|-----|---------------------|----|----|----|----|
| | | 0 | 5 | 10 | 15 | 20 |
| vorhergesagte Gruppe | NIR | | | | | |
| | 0 | 12 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| | 5 | 6 | 18 | 0 | 0 | 0 |
| | 10 | 0 | 0 | 18 | 0 | 0 |
| | 15 | 0 | 0 | 0 | 18 | 0 |
| | 20 | 0 | 0 | 0 | 0 | 18 |

Tabelle A.8: Fehlermatrix der PCA-LDA der S-Reihe im Bereich NIR analog zur beschriebenen Methode in Tabelle 2.3. In dunkelgrau sind die übereinstimmenden Proben gekennzeichnet. In hellgrau sind die gekennzeichnet, die einer abweichenden Gruppe zugeordnet wurden.

| Fehlermatrix S-Reihe | | tatsächliche Gruppe | | | | |
|-------------------------|-----|---------------------|----|----|----|----|
| | | 0 | 5 | 10 | 15 | 20 |
| vorhergesagte Gruppe | NIR | | | | | |
| | 0 | 18 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| | 5 | 0 | 18 | 0 | 0 | 0 |
| | 10 | 0 | 0 | 16 | 0 | 0 |
| | 15 | 0 | 0 | 0 | 18 | 0 |
| 20 | 0 | 0 | 0 | 0 | 18 | |

Die letzten beiden Abbildungen A.7 und A.8 zeigen die PLS-R-Modell für den UV und Vis Bereich zugehörig zum Kapitel 4.3. Im Hauptteil wurde lediglich das Modell des NIR-Bereichs diskutiert, da sich in der PCA dieser Bereich als am besten geeignet herausstellte. In den sogenannten predicted vs. reference Grafiken sind immer die vorhergesagten Werte für die Kalibrierung (rot) und die Validierung (orange) gegeneinander mit einem linearen Fit aufgetragen. Die Werte des linearen Fits sind in Tabelle 4.9 zu finden, ebenso die Qualitätsparameter R^2 und RMSE (Tabelle 4.8). Sie werden im Hauptteil diskutiert. Zum Schluss sind die Fehlermatrizen der beiden PCA-Modelle zum effektiven Streukoeffizienten μ'_s angeben (Tabelle A.9 und A.10).

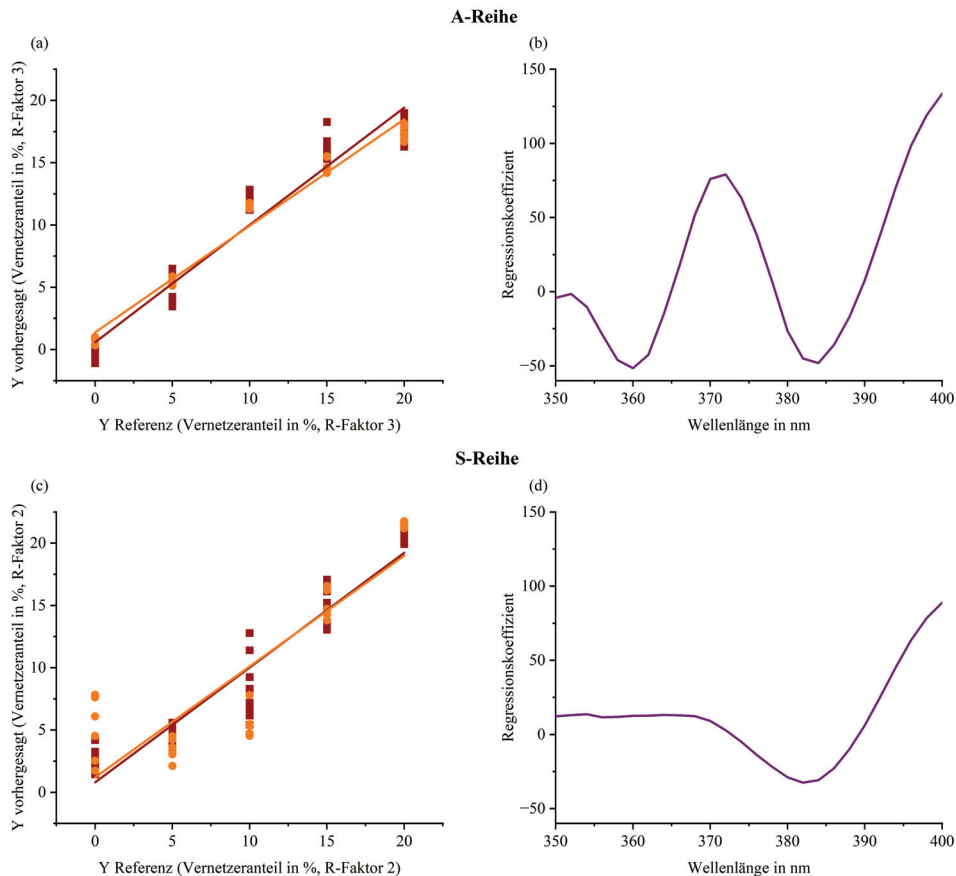


Abbildung A.7: PLS-R-Modell zu den vier verschiedenen Vernetzeranteilen und der Referenz (ohne Vernetzer) im UV-Bereich (350-400 nm). Die Spektren wurden wie in den PCA-Modellen mit der Savitzky-Golay Methode abgeleitet und geglättet (9 symmetrische Stützpunkte, bei einem Polynom 2. Ordnung; erste Ableitung). In (a) und (c) sind die predicted vs. reference Plots dargestellt, bei denen die vorhergesagten Y-Werte gegen die Referenzwerte aufgetragen werden. Beides für die Kalibrierung (rot) und die Validierung (orange). Ein linearer Fit wurde hinzugefügt, dessen Parameter Tabelle 4.9 entnommen werden können. In (b) und (d) sind die zugehörigen Regressionskoeffizienten zu finden. (a) und (b) beschreiben die Modelle für die A-Reihe, (c) und (d) die der S-Reihe. Nach¹⁰⁸.

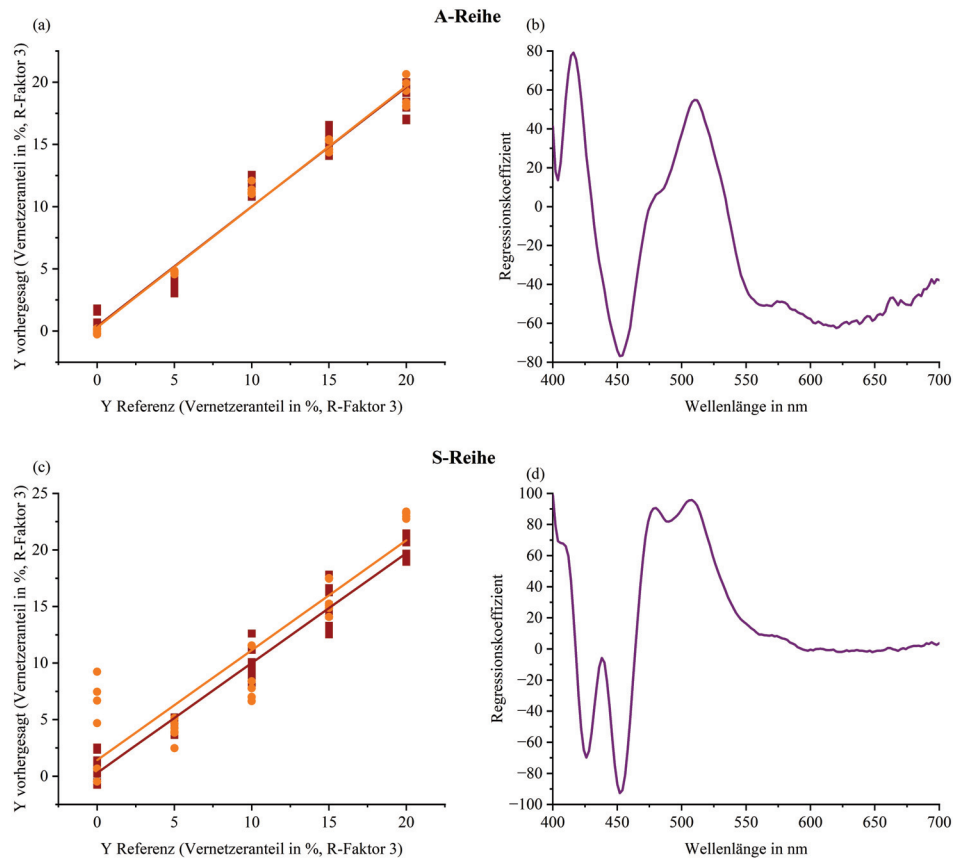


Abbildung A.8: PLS-R-Modell zu den vier verschiedenen Vernetzeranteilen und der Referenz (ohne Vernetzer) im Vis-Bereich (400-700 nm). Die Spektren wurden wie in den PCA-Modellen mit der Savitzky-Golay Methode abgeleitet und geglättet (9 symmetrische Stützpunkte, bei einem Polynom 2. Ordnung; erste Ableitung). In (a) und (c) sind die predicted vs. reference Plots dargestellt, bei denen die vorhergesagten Y-Werte gegen die Referenzwerte aufgetragen werden. Beides für die Kalibrierung (rot) und die Validierung (orange). Ein linearer Fit wurde hinzugefügt, dessen Parameter Tabelle 4.9 entnommen werden können. In (b) und (d) sind die zugehörigen Regressionskoeffizienten zu finden. (a) und (b) beschreiben die Modelle für die A-Reihe, (c) und (d) die der S-Reihe. Nach¹⁰⁸.

Tabelle A.9: Fehlermatrix der PCA-LDA der A-Reihe mit dem μ'_s analog zur beschriebenen Methode in Tabelle 2.3. In dunkelgrau sind die übereinstimmenden Proben gekennzeichnet. In hellgrau sind die gekennzeichnet, die einer abweichenden Gruppe zugeordnet wurden.

| Fehlermatrix A-Reihe | | tatsächliche Gruppe | | | | |
|----------------------|--|---------------------|----|----|----|----|
| | | 0 | 5 | 10 | 15 | 20 |
| vorhergesagte Gruppe | effektiver Streukoeffizient (μ'_s) | 0 | 5 | 10 | 15 | 20 |
| | 0 | 18 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| | 5 | 0 | 18 | 0 | 0 | 0 |
| | 10 | 0 | 0 | 18 | 0 | 0 |
| | 15 | 0 | 0 | 0 | 18 | 0 |
| 20 | 0 | 0 | 0 | 0 | 18 | |

Tabelle A.10: Fehlermatrix der PCA-LDA der S-Reihe mit dem μ'_s analog zur beschriebenen Methode in Tabelle 2.3. In dunkelgrau sind die übereinstimmenden Proben gekennzeichnet. In hellgrau sind die gekennzeichnet, die einer abweichenden Gruppe zugeordnet wurden.

| Fehlermatrix S-Reihe | | tatsächliche Gruppe | | | | |
|--|----|---------------------|----|----|----|----|
| effektiver Streukoeffizient (μ'_s) | | 0 | 5 | 10 | 15 | 20 |
| vorhergesagte Gruppe | 0 | 18 | 18 | 12 | 0 | 0 |
| | 5 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| | 10 | 0 | 0 | 6 | 0 | 0 |
| | 15 | 0 | 0 | 0 | 18 | 0 |
| | 20 | 0 | 0 | 0 | 0 | 18 |

Tabellenverzeichnis

| | |
|---|----|
| Tabelle 2.1: Relevante Banden segmentierter PUs. | 8 |
| Tabelle 2.2: Einteilung der spektroskopischen Methoden nach Wellenlänge. | 12 |
| Tabelle 2.3: Beispiel für eine Fehlermatrix in der Diskriminanzanalyse. | 16 |
| Tabelle 3.1: Übersicht verwendete Polyole und Isocyanat. | 21 |
| Tabelle 3.2: Zusammensetzung der Proben und Kurzform. | 22 |
| Tabelle 3.3: Brechungsindices biobasierter Polyurethane. | 25 |
| Tabelle 4.1: Wiederholung: Zusammensetzung der Proben und Kurzform. | 27 |
| Tabelle 4.2: Relevante Banden aus der Analyse der A-Reihe im MIR. | 35 |
| Tabelle 4.3: Fehlermatrix der PCA-LDA der A-Reihe im Bereich MIR. | 37 |
| Tabelle 4.4: Fit- und Qualitätsparameter der PLS-R-Modelle für den IR-Bereich. | 42 |
| Tabelle 4.5: Bandenzuordnung UV-Vis-NIR. | 44 |
| Tabelle 4.6: Modellgüteparameter UV-Vis-NIR. | 47 |
| Tabelle 4.7: Modellgüteparameter für die Einzelbereiche. | 49 |
| Tabelle 4.8: Qualitätsparameter PLS-R-Modelle. | 54 |
| Tabelle 4.9: Parameter des Fits der PLS-R-Modelle für den UV-Vis-NIR-Bereich. | 56 |
| Tabelle 4.10: Modellgüteparameter für den μ'_s | 57 |
| Tabelle 4.11: Qualitätsparameter PLS-R-Modelle mit dem effektiven Streukoeffizienten. | 58 |
| Tabelle 4.12: Parameter des Fits der PLS-R-Modelle mit dem Streukoeffizienten. | 60 |
| Tabelle A.1: Fehlermatrix der PCA-LDA der A-Reihe im Bereich UV-Vis-NIR. | 70 |
| Tabelle A.2: Fehlermatrix der PCA-LDA der S-Reihe im Bereich UV-Vis-NIR. | 71 |
| Tabelle A.3: Fehlermatrix der PCA-LDA der A-Reihe im Bereich UV. | 71 |
| Tabelle A.4: Fehlermatrix der PCA-LDA der S-Reihe im Bereich UV. | 71 |
| Tabelle A.5: Fehlermatrix der PCA-QDA der A-Reihe im Bereich Vis. | 72 |
| Tabelle A.6: Fehlermatrix der PCA-QDA der S-Reihe im Bereich Vis. | 72 |
| Tabelle A.7: Fehlermatrix der PCA-LDA der A-Reihe im Bereich NIR. | 72 |
| Tabelle A.8: Fehlermatrix der PCA-LDA der S-Reihe im Bereich NIR. | 73 |
| Tabelle A.9: Fehlermatrix der PCA-LDA der A-Reihe für μ'_s | 75 |
| Tabelle A.10: Fehlermatrix der PCA-LDA der S-Reihe für μ'_s | 76 |

Abbildungsverzeichnis

| | |
|--|----|
| Abbildung 1.1: Beispielhafte Darstellung der Trübung in den verwendeten Polyurethanen. | 3 |
| Abbildung 2.1: Grundreaktion zur Bildung eines Polyurethans. | 5 |
| Abbildung 2.2: Schema Streuung in partikulären Systemen. | 10 |
| Abbildung 2.3: Prinzip der Hauptkomponentenanalyse. | 15 |
| Abbildung 2.4: Prinzip der multivariaten Regressionsanalyse. | 18 |
| Abbildung 2.5: Prinzip der PLS-R. | 20 |
| Abbildung 4.1: Beispielhafte Darstellung der Trübung in den verwendeten Polyurethanen. | 28 |
| Abbildung 4.2: Speicher- und Verlustmodul der A-Reihe. | 29 |
| Abbildung 4.3: Speichermodul der A-Reihe und $\tan\delta$ | 30 |
| Abbildung 4.4: Speicher- und Verlustmodul der S-Reihe. | 31 |
| Abbildung 4.5: Speichermodul der S-Reihe und $\tan\delta$ | 31 |
| Abbildung 4.6: REM-Aufnahmen A-Reihe. | 33 |
| Abbildung 4.7: effektiver Streukoeffizient im Bereich 620-670nm. | 34 |
| Abbildung 4.8: MIR-Spektren der A-Reihe. | 35 |
| Abbildung 4.9: Vergrößerte Banden 3 und 6, MIR-Spektren der A-Reihe. | 36 |
| Abbildung 4.10: PCA der IR-Spektren der A-Reihe. | 37 |
| Abbildung 4.11: Vergrößerte Darstellung der Amid-I-Bande der A-Reihe. | 38 |
| Abbildung 4.12: PLS-R der IR-Spektren der A-Reihe für den Vernetzeranteil und den μ'_s | 41 |
| Abbildung 4.13: Überblick UV-Vis-NIR-Spektren. | 44 |
| Abbildung 4.14: PCA der A-Reihe ohne Vorverarbeitung. | 45 |
| Abbildung 4.15: PCA der S-Reihe ohne Vorverarbeitung. | 46 |
| Abbildung 4.16: Überblick abgeleitete UV-Vis-NIR-Spektren. | 46 |
| Abbildung 4.17: PCA der A-Reihe mit abgeleiteten Spektren. | 47 |
| Abbildung 4.18: PCA der S-Reihe mit abgeleiteten Spektren. | 48 |
| Abbildung 4.19: PCA der A-Reihe für den UV-, Vis- und NIR-Bereich. | 51 |
| Abbildung 4.20: PCA der S-Reihe für den UV-, Vis- und NIR-Bereich. | 53 |
| Abbildung 4.21: PLS-R-Modell für den NIR-Bereich. | 55 |
| Abbildung 4.22: PCA für die Untersuchung des Streukoeffizienten. | 57 |
| Abbildung 4.23: PLS-R für die Untersuchung des Streukoeffizienten. | 59 |
| Abbildung 4.24: Vergleich der prozessanalytischen Methoden. | 61 |
| Abbildung A.1: REM-Aufnahmen S_Ref und S_5. | 67 |
| Abbildung A.2: REM-Aufnahmen S_10 und S_15. | 68 |
| Abbildung A.3: REM-Aufnahme S_20. | 68 |
| Abbildung A.4: MIR-Spektren der S-Reihe. | 69 |

| | |
|--|----|
| Abbildung A.5: Vergrößerte Banden 3 und 6, MIR-Spektren der S-Reihe. | 69 |
| Abbildung A.6: Vergrößerte Darstellung der Amid-I-Bande der S-Reihe. | 70 |
| Abbildung A.7: PLS-R-Modell für den UV-Bereich. | 74 |
| Abbildung A.8: PLS-R-Modell für den Vis-Bereich. | 75 |

Literaturverzeichnis

- [1] John O. Akindoyo, M. D. H. Beg, Suriati Ghazali, M. R. Islam, Nitthiyah Jeyaratnam, and A. R. Yuvaraj. Polyurethane types, synthesis and applications – a review. *RSC Advances*, 6(115):114453–114482, 2016.
- [2] Günter Oertel, Gerhard Wilhelm Becker, and Dietrich Braun, editors. *Polyurethane. Kunststoff-Handbuch*. Hanser, München, 3., völlig neu bearb. Aufl. edition, 1993.
- [3] Verfahren zur Herstellung von Polyurethanen bzw. Polyharnstoffen: Patentschrift, 1942.
- [4] Polyurethane Market Size, Share & Trends Analysis Report By Product (Rigid Foa, Flexible Foam), By End-use (Electronics & Appliances, Packaging), By Region, And Segment Forecasts, 2023-2030.
- [5] Larry E. Erickson. Reducing greenhouse gas emissions and improving air quality: Two global challenges. *Environmental progress & sustainable energy*, 36(4):982–988, 2017.
- [6] Bundesanstalt für Geowissenschaften und Rohstoffe, editor. *Energiestudie der BGR 2018: Daten und Entwicklung der deutschen und globalen Energieversorgung*. Hannover, 2019.
- [7] Jamie Speirs, Christophe McGlade, and Raphael Slade. Uncertainty in the availability of natural resources: Fossil fuels, critical metals and biomass. *Energy Policy*, 87:654–664, 2015.
- [8] European Commission. Eco-Innovation at the heart of European policies.
- [9] Stefan Albrecht, Hans-Josef Endres, Eva Knüpfner, and Sebastian Spierling. Biokunststoffe – quo vadis? *uwf UmweltWirtschaftsForum*, 24(1):55–62, 2016.
- [10] European Bioplastics e.V. Bioplastics market data 2019.
- [11] Yebo Li, Shengjun Hu, and Xiaolan Luo. *Bio-based Polyols and Polyurethanes*. Springer International Publishing, Cham, 2015.
- [12] Myriam Desroches, Maxime Escouvois, Remi Auvergne, Sylvain Caillol, and Bernard Boutevin. From Vegetable Oils to Polyurethanes: Synthetic Routes to Polyols and Main Industrial Products. *Polymer Reviews*, 52(1):38–79, 2012.
- [13] Lise Maisonneuve, Guillaume Chollet, Etienne Grau, and Henri Cramail. Vegetable oils: a source of polyols for polyurethane materials. *OCL*, 23(5):D508, 2016.
- [14] Covestro AG. From cradle to gate. Climate neutral MDI, 2022.

- [15] Huntsman Corporation. Huntsman's European Polyurethanes Plants Achieve Mass Balance Certification, 06.03.2023.
- [16] Kamila Błażek and Janusz Datta. Renewable natural resources as green alternative substrates to obtain bio-based non-isocyanate polyurethanes-review. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, 49(3):173–211, 2019.
- [17] Lise Maisonneuve, Océane Lamarzelle, Estelle Rix, Etienne Grau, and Henri Cramail. Isocyanate-Free Routes to Polyurethanes and Poly(hydroxy Urethane)s. *Chemical reviews*, 115(22):12407–12439, 2015.
- [18] Arno Behr and Thomas Seidensticker. Fette Großprodukte. In Arno Behr and Thomas Seidensticker, editors, *Einführung in die Chemie nachwachsender Rohstoffe*, pages 35–56. Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, 2018.
- [19] Daniel P. Pfister, Ying Xia, and Richard C. Larock. Recent advances in vegetable oil-based polyurethanes. *ChemSusChem*, 4(6):703–717, 2011.
- [20] Zoran Petrovic. Polyurethanes from Vegetable Oils. *Polymer Reviews*, 48(1):109–155, 2008.
- [21] Chaoqun Zhang, Samy A. Madbouly, and Michael R. Kessler. Biobased polyurethanes prepared from different vegetable oils. *ACS applied materials & interfaces*, 7(2):1226–1233, 2015.
- [22] Alisa Zlatanić, Zoran S. Petrović, and Karel Dusek. Structure and properties of triolein-based polyurethane networks. *Biomacromolecules*, 3(5):1048–1056, 2002.
- [23] Aqdas Noreen, Khalid Mahmood Zia, Mohammad Zuber, Shazia Tabasum, and Ameer Fawad Zahoor. Bio-based polyurethane: An efficient and environment friendly coating systems: A review. *Progress in Organic Coatings*, 91:25–32, 2016.
- [24] Ying Xia, Rafael L. Quirino, and Richard C. Larock. Bio-based Thermosetting Polymers from Vegetable Oils. *Journal of Renewable Materials*, 1(1):3–27, 2013.
- [25] Manjeet Malik and Raminder Kaur. Influence of aliphatic and aromatic isocyanates on the properties of poly(ether ester) polyol based PU adhesive system. *Polymer Engineering & Science*, 58(1):112–117, 2018.
- [26] Swarnalata Sahoo, Smita Mohanty, and Sanjay Kumar Nayak. Biobased polyurethane adhesive over petroleum based adhesive: Use of renewable resource. *Journal of Macromolecular Science, Part A*, 55(1):36–48, 2018.
- [27] Shrikant K. Bobade, Nagarjuna Reddy Paluvai, Smita Mohanty, and S. K. Nayak. Bio-Based Thermosetting Resins for Future Generation: A Review. *Polymer-Plastics Technology and Engineering*, 55(17):1863–1896, 2016.
- [28] Gerard Lligadas, Juan C. Ronda, Marina Galià, and Virginia Cádiz. Plant oils as platform chemicals for polyurethane synthesis: current state-of-the-art. *Biomacromolecules*, 11(11):2825–2835, 2010.

- [29] Da-Kong Lee, Hong-Bing Tsai, and J. L. Standford. Phase separation and phase inversion of polyurethane networks. *Journal of Polymer Research*, 3(3):159–163, 1996.
- [30] Roberto Russo and Edwin L. Thomas. Phase separation in linear and cross-linked polyurethanes. *Journal of Macromolecular Science, Part B*, 22(4):553–575, 1983.
- [31] Manfred Hesse, Herbert Meier, and Bernd Zeeh, editors. *Spektroskopische Methoden in der organischen Chemie*. Thieme, Stuttgart and New York, 7., überarb. Aufl. edition, 2005.
- [32] Florian Bergmann, Florian Foschum, Ralf Zuber, and Alwin Kienle. Precise determination of the optical properties of turbid media using an optimized integrating sphere and advanced Monte Carlo simulations. Part 2: experiments. *Applied Optics*, 59(10):3216–3226, 2020.
- [33] Florian Foschum, Florian Bergmann, and Alwin Kienle. Precise determination of the optical properties of turbid media using an optimized integrating sphere and advanced Monte Carlo simulations. Part 1: theory. *Applied Optics*, 59(10):3203–3215, 2020.
- [34] M. Szycher, editor. *Szycher's handbook of polyurethanes*. Taylor & Francis, Boca Raton, FL, 2nd ed. edition, 2013.
- [35] Dieter Dieterich, Ernst Grigat, Willy Hahn, Hans Hesse, and Hans Georg Schmelzer. Grundlagen der Polyurethanchemie und Sondergebiete. In Günter Oertel, Gerhard Wilhelm Becker, and Dietrich Braun, editors, *Polyurethane*, Kunststoff-Handbuch, pages 11–56. Hanser, München, 1993.
- [36] M. Szycher. 11 Elastomers. In M. Szycher, editor, *Szycher's handbook of polyurethanes*, pages 345–372. Taylor & Francis, Boca Raton, FL, 2013.
- [37] Chapter 2 Step-growth polymerization. In John M. G. Cowie, editor, *Polymers: chemistry & physics of modern materials*, pages 26–51. CRC Press, Boca Raton, 1991.
- [38] Konrad Uhlig. Kapitel 6 - Die Chemie muß stimmen! In Carl Hanser Verlag, editor, *Polyurethan*, pages 103–153. Carl Hanser Verlag, München and Wien, 1998.
- [39] P. C. Caracciolo, F. Buffa, and G. A. Abraham. Effect of the hard segment chemistry and structure on the thermal and mechanical properties of novel biomedical segmented poly(esterurethanes). *Journal of materials science. Materials in medicine*, 20(1):145–155, 2009.
- [40] Jinlian Hu, Zhuohong Yang, Lapyan Yeung, Fenglong Ji, and Yequiu Liu. Crosslinked polyurethanes with shape memory properties. *Polymer International*, 54(5):854–859, 2005.
- [41] Iman Sahebi Jouibari, Vahid Haddadi-Asl, and Mohammad Masoud Mirhosseini. A novel investigation on micro-phase separation of thermoplastic polyurethanes: simulation, theoretical, and experimental approaches. *Iranian Polymer Journal*, 28(3):237–250, 2019.
- [42] Byung Kyu Kim, Sang Yup Lee, and Mao Xu. Polyurethanes having shape memory effects. *Polymer*, 37(26):5781–5793, 1996.

- [43] Yijin Xu, Zoran Petrovic, Sudipto Das, and Garth L. Wilkes. Morphology and properties of thermoplastic polyurethanes with dangling chains in ricinoleate-based soft segments. *Polymer*, 49(19):4248–4258, 2008.
- [44] Jae Whan Cho, Yong Chae Jung, Sun Hwa Lee, Byoung Chul Chun, and Yong-Chan Chung. Characterization and mechanical properties of prepolymer and polyurethane block copolymer with a shape memory effect. *Fibers and Polymers*, 4(3):114–118, 2003.
- [45] M. Szycher. 3 Structure-Property Relations in Polyurethanes. In M. Szycher, editor, *Szycher's handbook of polyurethanes*, pages 37–86. Taylor & Francis, Boca Raton, FL, 2013.
- [46] Bernd Zeeh. Infrarot- und Raman-Spektren. In Manfred Hesse, Herbert Meier, and Bernd Zeeh, editors, *Spektroskopische Methoden in der organischen Chemie*, pages 33–73. Thieme, Stuttgart and New York, 2005.
- [47] Han Sup Lee and Shaw Lind Hsu. An analysis of phase separation kinetics of model polyurethanes. *Macromolecules*, 22(3):1100–1105, 1989.
- [48] Han Sup Lee, Ying Kang Wang, and Shaw Ling Hsu. Spectroscopic analysis of phase separation behavior of model polyurethanes. *Macromolecules*, 20(9):2089–2095, 1987.
- [49] Cintia Meiorin, Tamara Calvo-Correas, Mirna Alejandra Mosiewicki, Mirta Inés Arangueren, Maria Angeles Corcuera, and Arantxa Eceiza. Comparative effects of two different crosslinkers on the properties of vegetable oil-based polyurethanes. *Journal of Applied Polymer Science*, 137(22):48741, 2020.
- [50] Joël Reignier, Françoise Méchin, and Alexandru Sarbu. Chemical gradients in PIR foams as probed by ATR-FTIR analysis and consequences on fire resistance. *Polymer Testing*, 93:106972, 2021.
- [51] Infrarot- und Raman-Gruppenfrequenzen. In Joseph B. Lambert, Scott Gronert, Herbert F. Shurvell, and David A. Lightner, editors, *Spektroskopie*, Always learning, pages 513–590. Pearson, Higher Education, München and Harlow [u.a.], 2012.
- [52] *Encyclopedia of polymer science and technology*. John Wiley & Sons Inc, Hoboken, New Jersey, fourth edition edition, 2014.
- [53] Kevin P. Menard and Noah R. Menard. Dynamic Mechanical Analysis in the Analysis of Polymers and Rubbers. In *Encyclopedia of polymer science and technology*, pages 1–33. John Wiley & Sons Inc, Hoboken, New Jersey, 2014.
- [54] Thomas G. Mezger. *Das Rheologie Handbuch: Für Anwender von Rotations- und Oszillations-Rheometern*. Vincentz Network, Hannover, 2. überarbeitete auflage edition, 2006.
- [55] scattering. In Victor Gold, editor, *The IUPAC Compendium of Chemical Terminology*. International Union of Pure and Applied Chemistry (IUPAC), Research Triangle Park, NC, 2019.

- [56] Gustav Kortüm, editor. *Reflexionsspektroskopie: Grundlagen, Methodik, Anwendungen*. Springer Berlin Heidelberg and Imprint and Springer, Berlin, Heidelberg, 1969.
- [57] Introduction. In Craig F. Bohren and Donald R. Huffman, editors, *Absorption and Scattering of Light by Small Particles*, pages 1–11. Wiley-VCH, Weinheim, 1983.
- [58] Martin Hohmann, Benjamin Lengenfelder, Daniel Muhr, Moritz Späth, Maximilian Hauptkorn, Florian Klämpfl, and Michael Schmidt. Direct measurement of the scattering coefficient. *Biomedical optics express*, 12(1):320–335, 2021.
- [59] Gigahertz-Optik GmbH. Bedienungsanleitung SphereSpectro 150H: Produktinformation.
- [60] Reguläre und diffuse Reflexion. In Gustav Kortüm, editor, *Reflexionsspektroskopie*, pages 5–73. Springer Berlin Heidelberg and Imprint and Springer, Berlin, Heidelberg, 1969.
- [61] Electromagnetic Theory. In Craig F. Bohren and Donald R. Huffman, editors, *Absorption and Scattering of Light by Small Particles*, pages 12–56. Wiley-VCH, Weinheim, 1983.
- [62] L. C. Henyey and J. L. Greenstein. Diffuse radiation in the Galaxy. *The Astrophysical Journal*, 93:70, 1941.
- [63] Gustav Mie. Beiträge zur Optik trüber Medien, speziell kolloidaler Metallösungen. *Annalen der Physik*, 330(3):377–445, 1908.
- [64] Craig F. Bohren and Donald R. Huffman, editors. *Absorption and Scattering of Light by Small Particles*. Wiley-VCH, Weinheim, 1983.
- [65] Werner Mäntele and Erhan Deniz. UV–VIS absorption spectroscopy: Lambert-Beer reloaded. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 173:965–968, 2017.
- [66] Arbeitskreis Prozessanalytik der DGCh. Arbeitsrichtlinie des Arbeitskreises Prozessanalytik der GDCh.
- [67] Rudolf W. Kessler. Strategien für wissensbasierte Produkte und Verfahren. In Rudolf W. Kessler, editor, *Prozessanalytik: Strategien und Fallbeispiele aus der industriellen Praxis*, pages 3–23. John Wiley & Sons, 2012.
- [68] Rudolf W. Kessler. Process analytics in science and industry. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 409(3):629–630, 2017.
- [69] Jason E. Dickens. Overview of Process Analysis and PAT. In Katherine A. Bakeev, editor, *Process analytical technology*, pages 1–15. Wiley & Sons, Chichester, 2010.
- [70] Rudolf W. Kessler. Grundlagen wichtiger prozessanalytischer Methoden. In Rudolf W. Kessler, editor, *Prozessanalytik: Strategien und Fallbeispiele aus der industriellen Praxis*, pages 137–226. John Wiley & Sons, 2012.
- [71] Marcel A. Liauw, Lewis C. Baylor, and Patrick E. O’Rourke. UV–Visible Spectroscopy for On–Line Analysis. In Katherine A. Bakeev, editor, *Process analytical technology*, pages 81–106. Wiley & Sons, Chichester, 2010.

- [72] Michael B. Simpson. Near-Infrared Spectroscopy for Process Analytical Technology: Theory, Technology and Implementation. In Katherine A. Bakeev, editor, *Process analytical technology*, pages 107–155. Wiley & Sons, Chichester, 2010.
- [73] John P. Coates. Infrared Spectroscopy for Process Analytical Applications. In Katherine A. Bakeev, editor, *Process analytical technology*, pages 157–194. Wiley & Sons, Chichester, 2010.
- [74] J. Dupuy, S. Benali, A. Maazouz, G. Lachenal, and D. Bertrand. FT-NIR monitoring of a scattering polyurethane manufactured by reaction injection molding(RIM): univariate and multivariate analysis versus kinetic predictions. *Macromolecular Symposia*, 184(1):249–260, 2002.
- [75] Kerstin Wiesner, Karen Fuchs, Alexander M. Gigler, and Remigiusz Pastusiak. Trends in Near Infrared Spectroscopy and Multivariate Data Analysis From an Industrial Perspective. *Procedia Engineering*, 87:867–870, 2014.
- [76] Bruno G. Botelho, Bruna A. P. Mendes, and Marcelo M. Sena. Development and Analytical Validation of Robust Near-Infrared Multivariate Calibration Models for the Quality Inspection Control of Mozzarella Cheese. *Food Analytical Methods*, 6(3):881–891, 2013.
- [77] Sayo O. Fakayode, Gary A. Baker, David K. Bwambok, Nakara Bhawawet, Brianda Elzey, Noureen Siraj, Samantha Macchi, David A. Pollard, Rocio L. Perez, A’ja V. Duncan, and Isiah M. Warner. Molecular (Raman, NIR, and FTIR) spectroscopy and multivariate analysis in consumable products analysis. *Applied Spectroscopy Reviews*, 55(8):647–723, 2020.
- [78] Wenbo Wang, Matthew D. Keller, Ted Baughman, and Benjamin K. Wilson. Evaluating Low-Cost Optical Spectrometers for the Detection of Simulated Substandard and Falsified Medicines. *Applied Spectroscopy*, 74(3):323–333, 2020.
- [79] Heinz W. Siesler. *Near-Infrared Spectroscopy: Principles, Instruments, Applications*. Wiley, 2008.
- [80] Donald A. Burns and Emil W. Ciurczak. *Handbook of near-infrared analysis*, volume 35 of *Practical spectroscopy*. CRC Press, Boca Raton, Fla., 3rd ed. edition, 2008.
- [81] Waltraud Kessler. *Multivariate Datenanalyse für die Pharma-, Bio- und Prozessanalytik: Ein Lehrbuch*. Wiley-VCH, Weinheim, 2007.
- [82] Klaus Backhaus, editor. *Multivariate Analysemethoden: Eine anwendungsorientierte Einführung*. Springer Berlin Heidelberg and Imprint: Springer Gabler, Berlin, Heidelberg, 14. aufl. 2016 edition, 2016.
- [83] Datenvorverarbeitung bei Spektren. In *Multivariate Datenanalyse*, pages 183–210. 2006.
- [84] Hauptkomponentenanalyse. In *Multivariate Datenanalyse*, pages 21–88. 2006.
- [85] Jake Lever, Martin Krzywinski, and Naomi Altman. Principal component analysis. *Nature Methods*, 14(7):641–642, 2017.

- [86] Kurt Varmuza and Peter Filzmoser. Chapter 3 Principal Component Analysis. In Kurt Varmuza and Peter. Filzmoser, editors, *Introduction to multivariate statistical analysis in chemometrics*. CRC Press, Boca Raton, 2009.
- [87] Mike J. Adams. Feature selection and extraction. In Mike J. Adams and Neil W. Barnett, editors, *Chemometrics in Analytical Spectroscopy*, pages 55–96. The Royal Society of Chemistry, Cambridge, 2004.
- [88] Hans Wolfgang Brachinger and Friedemann Ost. Kapitel 11. Modelle mit latenten Variablen: Faktorenanalyse, Latent-Structure-Analyse und LISREL-Analyse. In Ludwig Fahrmeir, Alfred Hamerle, and Gerhard Tutz, editors, *Multivariate statistische Verfahren*. DE GRUYTER, Berlin u.a., 1996.
- [89] Klaus Backhaus, Bernd Erichson, Rolf Weiber, and Wulff Plinke. Diskriminanzanalyse. In Klaus Backhaus, editor, *Multivariate Analysemethoden*, pages 215–282. Springer Berlin Heidelberg and Imprint: Springer Gabler, Berlin, Heidelberg, 2016.
- [90] A. K. Jain, P. W. Duin, and Jianchang Mao. Statistical pattern recognition: a review. *IEEE Transactions on Pattern Analysis and Machine Intelligence*, 22(1):4–37, 2000.
- [91] Mike J. Adams. Pattern recognition II: Supervised learning. In Mike J. Adams and Neil W. Barnett, editors, *Chemometrics in Analytical Spectroscopy*, pages 129–160. The Royal Society of Chemistry, Cambridge, 2004.
- [92] Kurt Varmuza and Peter Filzmoser. Chapter 5 Classification. In Kurt Varmuza and Peter. Filzmoser, editors, *Introduction to multivariate statistical analysis in chemometrics*. CRC Press, Boca Raton, 2009.
- [93] Ludwig Fahrmeir, Walter Häußler, and Gerhard Tutz. Kapitel 8. Diskriminanzanalyse. In Ludwig Fahrmeir, Alfred Hamerle, and Gerhard Tutz, editors, *Multivariate statistische Verfahren*, pages 357–436. DE GRUYTER, Berlin u.a., 1996.
- [94] Chapter 10 An introduction to multivariate classification. In Kim H. Esbensen and Brad Swarbrick, editors, *Multivariate Data Analysis*, pages 255–296. CAMO Software AS, 2018.
- [95] Miriam C. Bassler, Mona Stefanakis, Inês Sequeira, Edwin Ostertag, Alexandra Wagner, Jörg W. Bartsch, Marion Roeßler, Robert Mandic, Eike F. Reddmann, Anita Lorenz, Karsten Rebner, and Marc Brecht. Comparison of Whiskbroom and Pushbroom darkfield elastic light scattering spectroscopic imaging for head and neck cancer identification in a mouse model. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 413(30):7363–7383, 2021.
- [96] Mona Stefanakis, Anita Lorenz, Jörg W. Bartsch, Miriam C. Bassler, Alexandra Wagner, Marc Brecht, Axel Pagenstecher, Jens Schittenhelm, Barbara Boldrini, Sabrina Hakelberg, Susan Noell, Christopher Nimsky, Marcos Tatagiba, Rainer Ritz, Karsten Rebner, Edwin Ostertag, and Feride Severcan. Formalin Fixation as Tissue Preprocessing for Multimodal Optical Spectroscopy Using the Example of Human Brain Tumour Cross Sections. *Journal of Spectroscopy*, 2021:5598309, 2021.
- [97] Multivariate Regressionsmethoden. In *Multivariate Datenanalyse*, pages 89–152. 2006.

- [98] Chapter 7 Multivariate calibration. In Kim H. Esbensen and Brad Swarbick, editors, *Multivariate Data Analysis*. CAMO Software AS, 2018.
- [99] Mike J. Adams. Calibration and regression analysis. In Mike J. Adams and Neil W. Barnett, editors, *Chemometrics in Analytical Spectroscopy*, pages 161–210. The Royal Society of Chemistry, Cambridge, 2004.
- [100] Kurt Varmuza and Peter Filzmoser. Chapter 4 Calibration. In Kurt Varmuza and Peter. Filzmoser, editors, *Introduction to multivariate statistical analysis in chemometrics*. CRC Press, Boca Raton, 2009.
- [101] M. S. Heise, G. C. Martin, and J. T. Gotro. Gelation in thermosets formed by chain addition polymerization. *Polymer Engineering & Science*, 30(2):83–89, 1990.
- [102] P. G. Babayevsky and J. K. Gillham. Epoxy thermosetting systems: Dynamic mechanical analysis of the reactions of aromatic diamines with the diglycidyl ether of bisphenol A. *Journal of Applied Polymer Science*, 17(7):2067–2088, 1973.
- [103] Jyotishkumar Parameswaran Pillai, Jürgen Pionteck, Rüdiger Häßler, Christophe Sinturel, Viju Susan Mathew, and Sabu Thomas. Effect of Cure Conditions on the Generated Morphology and Viscoelastic Properties of a Poly(acrylonitrile–butadiene–styrene) Modified Epoxy–Amine System. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 51(6):2586–2595, 2012.
- [104] Sabrina Müller, Dominik Allnoch, Alexander Ege, Karsten Rebner, Thomas Chassé, and Günter Lorenz. Microscopic and Spectroscopic Study on Phase Separation in Highly Crosslinked Biobased Polyurethane Thermosets. *ChemistrySelect*, 9(13):e202400312, 2024.
- [105] Dong Pu Fang, Patricia M. Frontini, Carmen C. Riccardi, and Roberto J. J. Williams. Rubber-modified thermosets cured in heated molds: Experimental study of phase separation profiles. *Polymer Engineering & Science*, 35(17):1359–1368, 1995.
- [106] Iskender Yilgor, Emel Yilgor, I. Guclu Guler, Thomas C. Ward, and Garth L. Wilkes. FTIR investigation of the influence of diisocyanate symmetry on the morphology development in model segmented polyurethanes. *Polymer*, 47(11):4105–4114, 2006.
- [107] Joseph B. Lambert, Scott Gronert, Herbert F. Shurvell, and David A. Lightner. Kapitel 13 Einführung und experimentelle Aspekte der UV/Vis-Spektroskopie. In Joseph B. Lambert, Scott Gronert, Herbert F. Shurvell, and David A. Lightner, editors, *Spektroskopie*, Always learning, pages 593–618. Pearson, Higher Education, München and Harlow [u.a.], 2012.
- [108] Sabrina Müller, Mona Knoblich, Alexander Ege, Anita Lorenz, Marc Brecht, Thomas Chassé, and Günter Lorenz. Characterization of Turbid Biobased Polyurethane Thermosets by UV–Vis–NIR Spectroscopy Combined with Multivariate Data Analysis for In-Line Process Monitoring. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 62(40):16188–16197, 2023.
- [109] Herbert Meier. UV/Vis-Spektren. In Manfred Hesse, Herbert Meier, and Bernd Zeeh, editors, *Spektroskopische Methoden in der organischen Chemie*, pages 1–34. Thieme, Stuttgart and New York, 2005.

-
- [110] Jacek Gurgul, Kazimierz Latka, Izabela Hnat, Jacek Rynkowski, and Stanislaw Dzwigaj. Identification of iron species in FeSiBEA by DR UV–vis, XPS and Mössbauer spectroscopy: Influence of Fe content. *Microporous and Mesoporous Materials*, 168:1–6, 2013.
- [111] Rudolf W. Kessler, editor. *Prozessanalytik: Strategien und Fallbeispiele aus der industriellen Praxis*. John Wiley & Sons, 2012.

Eidesstattliche Erklärung

Ich erkläre hiermit, dass ich die zur Promotion eingereichte Arbeit mit dem Titel: „Spektroskopische und mikroskopische Untersuchung von trüben, biobasierten Polyurethansystemen und die Anwendung in der Prozessanalytik“ selbständig verfasst, nur die angegebenen Quellen und Hilfsmittel benutzt und wörtlich oder inhaltlich übernommene Stellen als solche gekennzeichnet habe. Ich erkläre, dass die Richtlinien zur Sicherung guter wissenschaftlicher Praxis der Universität Tübingen (Beschluss des Senats vom 25.5.2000) beachtet wurden. Ich versichere an Eides statt, dass diese Angaben wahr sind und dass ich nichts verschwiegen habe. Mir ist bekannt, dass die falsche Abgabe einer Versicherung an Eides statt mit Freiheitsstrafe bis zu drei Jahren oder mit Geldstrafe bestraft wird.

Metzingen, 15.02.2024

Sabrina Müller