1. Zusammenfassung

Im Rahmen dieser Dissertation wurde die photochemisch initiierte mit Ethylenglykoldimethacrylat vernetzende Methacrylsäurepolymerisation mit der Raman-, Nahinfrarot- (NIR) und der Abgeschwächten Totalreflexion der Mittelinfrarot- (MIR/ATR)-Spektroskopie untersucht. Hierzu wurden die Raman-Spektren mit dem FT-Raman-Spektrometer IFS 55 Equinox, die NIR-Spektren mit dem FT-NIR-Spektrometer Vector 22N und die MIR/ATR-Spektren mit dem FT-MIR-Spektrometer IFS 28 aufgenommen. Mit Hilfe der Chemometrie wurden quantitative PLS-Modelle (Partial-Least-Sqaures) mit der „OPUS-“ und der „Unscrambler®-Software“ entwickelt, die eine möglichst hohe Korrelation zwischen den aufgenommenen Spektren und der Konzentration der Monomere Methacrylsäure und Ethylenglykoldimethacrylat (Vernetzer) aufweisen. Ziel der Arbeit ist es zu zeigen, dass auch bei komplexen Reaktionen die Erstellung von Konzentrations-Zeit-Verläufen der Monomerabnahmen aus spektroskopischen Daten unter Verwendung der High Pressure Liquid Chromatography (HPLC) als Referenzanalyse möglich ist.

In den Grundlagen erfolgt nach einer Einführung in die spektroskopischen Methoden eine kurze Beschreibung der wichtigsten Polymerisationsverfahren. Es folgt eine detaillierte Erläuterung des für diese Arbeit relevanten radikalischen Reaktionsmechanismus und der Charakterisierung der Copolymerisationskinetik. Danach werden die verwendeten chemometrischen Auswertealgorithmen vorgestellt. Im experimentellen Teil sind die verwendeten Substanzen, der Versuchsaufbau, die Messtechniken sowie die Referenzanalytik beschrieben. Sämtliche PLS-Modelle sind im Kapitel „Ergebnisse“ durch einen Actual vs. Predicted-Plot und einen R^2 bzw. RMSEP vs. Faktor Plot visualisiert. Anschließend wurde für jedes PLS-Modell eine externe Validierung durchgeführt und der dabei auftretende mittlere Fehler als Maß für die Güte des Modells verwendet. In Kap. 5.4 werden neue, nicht in die PLS-Modellbildung miteinbezogene Polymerisationen mit den berechneten PLS-Modellen (OPUS-Software) vorhergesagt und in Konzentrations-Zeit-Diagrammen dargestellt, um zu prüfen, ob eine Konzentrationsabnahme mit der Zeit zu erkennen ist. Die Modellparameter der besten PLS-Modelle zur Vorhersage der Methacrylsäure- bzw. Ethylenglykoldimethacrylatkonzentrationen für die verwendeten

spektroskopischen Methoden werden in Kap. 6 tabellarisch zusammengefasst und diskutiert.

Beim Vergleich der unterschiedlichen Aufnahmetechniken für die NIR-Spektroskopie stellt sich heraus, dass durch Verwendung einer Messingküvette (off-line) im Transflexionsmodus auswertbare Spektren erhalten wurden. Die Raman-Spektren wurden aufgrund des besseren Signal/Rausch-Verhältnisses ebenfalls off-line mit einer verspiegelten Quarzküvette in der Probenkammer des Spektrometers aufgenommen. Die MIR/ATR-Spektroskopie ist die einzige Möglichkeit, auswertbare Spektren on-line aufzunehmen.

Bei der Auswahl der optimalen Messbedingungen wurden – basierend auf einem Parametertest – eine Scanzahl von 64 und eine spektrale Auflösung von 4 cm^{-1} für die Raman- und MIR/ATR-Spektroskopie verwendet. Für die NIR-Spektroskopie wurden eine spektrale Auflösung von 8 cm^{-1} und eine Scanzahl von 64 ermittelt.

Weitere Vorversuche ergaben, dass wegen der Bildung eines unlöslichen Niederschlages die Anfangskonzentration der Monomere 0.25 mol/L nicht übersteigen darf. Die Konzentration des 4-Hydroxyanisols, welches zum Quenchen der Polymerisation verwendet wurde, beträgt 10^{-2} mol/L.

Zur Bestimmung der Konzentration der Methacrylsäure konnten die spektralen Daten direkt mit den von der Referenzanalytik gelieferten *y*-Werten korreliert werden. Die Referenzwerte der Vernetzerkonzentration wurden durch eine in Kap. 5.3.2 detailliert beschriebene univariate Methode korrigiert. Die HPLC detektiert nur monomere Vernetzermoleküle und kann nicht zwischen Vernetzermolekülen unterscheiden, bei denen beide C=C-Doppelbindungen bzw. nur eine der C=C-Doppelbindungen reagiert haben. Das Konzentrations-Zeit-Profil des Monomers auf Basis der HPLC nimmt somit schneller ab als ein auf der Spektroskopie basierendes Konzentrations-Zeit-Profil. Die PLS-Modellbildung mit der OPUS-Sofware war bei allen spektroskopischen Methoden besser als die Ergebnisse mit der Unscrambler®-Software, was anhand der höheren Validierungsfehler der Unscrambler®-Software zu erkennen ist.

Für die Vorhersage der Methacrylsäurekozentration mit dem besten PLS-Modell auf Basis der Raman-Spektroskopie ergab sich ein mittlerer Validierungsfehler von 7%. Die PLS-Modelle auf Basis der MIR/ATR- sowie der NIR-Spektroskopie lieferten einen mittleren

Validierungsfehler von jeweils 1%. Für die Vorhersage der Ethylenglykoldimethacrylat-konzentration auf Basis der Raman-Spektroskopie wurde der mittlere Validierungsfehler mit 6% und auf Basis der MIR/ATR- und NIR-Spektroskopie mit jeweils 1% ermittelt.
Als beste spektroskopische Methode zur Verfolgung der Monomerkonzentrationen eignen sich somit die MIR/ATR- und NIR-Spektroskopie. Die Raman-Spektroskopie ist eine Streumethode und kann im Vergleich zu den Absorptionsmethoden (MIR/ATR- und NIR-Spektroskopie) die bei den Polymerisationen auftretenden Inhomogenitäten im Reaktionsmedium offensichtlich nicht vollständig kompensieren und liefert dementsprechend schlechtere Ergebnisse. Die MIR/ATR-Spektroskopie ist aufgrund der Möglichkeit der on-line Messung die Methode der Wahl.
In naher Zukunft wird einerseits versucht die Qualität der Spektren und die damit verbundene PLS-Modellbildung weiter zu optimieren. Hierzu wird eine spezielle Eintauchsonde für den MIR/ATR-Modus vom Institut für Spektrochemie, Dortmund ausgeliehen. Andererseits werden Polymerisationen durchgeführt, bei denen die Konzentration der Monomere mittels HPLC verfolgt wird, um einen größeren Datensatz für die PLS-Modellbildung auf Basis der MIR/ATR-Spektroskopie zu generieren. Diese neuen Datensätze werden dann mit den aus zeitlichen Gründen nicht vollendeten Auswertemethoden bearbeitet.