

Dissertation zur Erlangung des Doktorgrades der Fakultät für Chemie und
Pharmazie der Ludwig-Maximilians-Universität München

Raman-mikroskopische Untersuchungen des
Gelatinierungsprozesses von Nitrocellulose zur
industriellen Prozesskontrolle

Anne Theresa Michaela Friedrichs

aus

Rosenheim, Deutschland

2021

Erklärung

Diese Dissertation wurde im Sinne von §7 der Promotionsordnung vom 28. November 2011 von Herrn Prof. Dr. Konstantin Karaghiosoff von der Fakultät für Chemie und Pharmazie betreut.

Eidesstattliche Versicherung

Diese Dissertation wurde eigenständig und ohne unerlaubte Hilfe erarbeitet.

München, den 22.06.2021

Anne Friedrichs

Dissertation eingereicht am 17.05.2021

1. Gutachter Prof. Dr. Konstantin Karaghiosoff

2. Gutachter Prof. Dr. Thomas M. Klapötke

Mündliche Prüfung am 22.06.2021

“Ground! That's it! Ground! Ha! I wonder if it'll be friends with me? Hello, Ground!” Curiously, the only thing that went through the mind of the bowl of petunias, as it fell, was, "Oh no, not again!"

„The Hitchhiker's Guide to the Galaxy“ by Douglas Adams

Danksagung

Mein besonderer Dank gilt zuallererst meinem Doktorvater Herrn Prof. Dr. Konstantin Karaghiosoff für die Betreuung meiner Dissertation. Insbesondere danke ich für das immer offene Ohr, wenn ich es mal wieder nach München geschafft habe und für die langen Fahrten die Du nach Aschau auf dich genommen hast.

Des Weiteren möchte ich Herrn Dr. Alexander Huber und Herrn Dominik Antennen für die Möglichkeit diese Arbeit in der Abteilung Forschung und Entwicklung Antriebe der Nitrochemie Aschau GmbH anzufertigen, die interessante Themenstellung und die finanzielle Unterstützung danken.

Herrn Professor Dr. Thomas M. Klapötke danke ich für die freundliche Übernahme des Zweitgutachtens und dass für mich jederzeit in den Laboren oder dem Computerraum ein Platz zu finden war.

Einem besonderen Dank gilt Frau Irene Scheckenbach für die meist sehr spontane Organisation meiner Arbeitsverträge und Rechnungen. Ohne Sie wäre das Projekt „externe Doktorarbeit“ definitiv gescheitert.

Für die Hilfe und Unterstützung an der Nitrochemie möchte ich Herrn Dr. Andreas Wellm, Herrn Dr. Martin Stapel, Frau (Dr.) Maria Haslböck, Herrn Dr. Johannes Kainz, Herrn Dr. Markus Nentwig, Frau Magarete Hubbes und Frau Andrea Grätsch aus der Abteilung F&E danken. Weiterer Dank gilt Herrn Gerhard Stümpfl, Herrn Peter Kryukow, Herrn Roland Sadri und Herrn Ludwig Krickl für die Hilfe und Umsetzung meiner nicht ganz einfachen Produktionsvorgaben. Abschließend gilt mein Dank natürlich allen Kollegen der Nitrochemie.

Unbedingt möchte ich meinen Wegbegleitern danken, die mir mit Korrekturen und dem ein oder anderen Wein zur Seite gestanden haben: Herr Dr. Marco Reichel, Herr Dr. Johann Glück, Frau Dr. Nadja Glück, Herr Dr. Marcel Holler, Frau Dr. Cornelia Unger, Herr Dr. Marc Bölter, Frau Dr. Teresa Kübelböck und Herr Dr. Ivan Gospodinov. Frau Jenny Böcking möchte ich dafür danken, dass sie versucht hat meine chemischen Probleme zu verstehen und uns zu anderen Themen als Uni oder Chemie anregte. Herrn Christofer Pill möchte für die finale Korrektur der Rechtschreibfehler danken, die er allesamt behalten darf.

Abschließend danke ich meiner Familie Rainer, Silvia und Simon Friedrichs, die mich auf meinem langen Weg begleitet, unterstützt und immer an mich geglaubt haben!

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung.....	7
1.1	Die Geschichte der Nitrocellulose und ihre Anwendungen.....	7
1.2	Herstellung von Treibladungspulvern	13
1.2.1	Nitrocellulose Herstellung.....	13
1.2.1.1	Cellulose.....	13
1.2.1.2	Nitrierung.....	14
1.2.1.3	Stabilisierung	16
1.2.2	Zusammensetzung und Einteilung von Treibladungspulvern	16
1.2.2.1	Einbasige TLPs.....	17
1.2.2.2	Zweibasige TLPs	17
1.2.2.3	Dreibasige TLPs	17
1.3	Herstellungsprozesse von Treibladungspulvern	18
1.3.1.1	Pulver mit Lösungsmittel (PmL).....	18
1.3.1.2	Pulver ohne Lösungsmittel (PoL)	19
1.4	Aufgabenstellung	22
1.4.1	Motivation und Problemstellung	22
1.4.2	Ziel	22
1.4.3	Herangehensweise	23
2	Theoretischer Hintergrund	25
2.1	Eigenschaften der Nitrocellulose	25
2.1.1	Stickstoffgehalt und thermische Eigenschaften.....	25
2.1.2	Faserstruktur und Kristallinität.....	27
2.1.3	Löslichkeit und Viskosität	28
2.1.4	Gelatinierung.....	29
2.2	Analysenmethoden	31
2.2.1	Raman-Analyse.....	31

2.2.1.1 Der Raman-Effekt.....	31
2.2.1.2 Raman-Spektroskopie.....	33
2.2.1.3 Polarisierte Raman-Spektroskopie	35
2.2.1.4 Raman-Mikroskopie.....	36
2.2.2 Materialeigenschaften	39
2.2.2.1 Zug-Prüfung	39
2.2.2.2 Rheologie	41
2.2.3 Druckbomben-Experiment (manometrische Bombe)	44
3 Messtechnik und Auswertung	48
3.1 Raman-Spektroskopie	48
3.2 Raman-Mikroskopische Untersuchungen	48
3.2.1 Probenvorbereitung	48
3.2.2 Set-Up.....	49
3.2.3 Messung	50
3.2.4 Spektren-Prozessierung.....	51
3.2.4.1 <i>Cosmic ray removal</i>	51
3.2.4.2 Untergrundabzug.....	52
3.2.4.3 Normierung.....	53
3.2.4.4 Ermittlung der Raman-Banden-Parameter.....	53
3.3 Pulverdiffraktometrie.....	54
3.4 Rheologie.....	55
3.5 Zugfestigkeits-Untersuchungen	56
3.6 Druckbomben-Untersuchungen.....	57
4 Analyse der Edukt-NCs und Vorversuche	59
4.1 Verwendete NCs und Rohmasse	59
4.2 Analyse der NCs und Rohmassen	60

4.2.1	Mikroskopische Untersuchungen der NC.....	60
4.2.1.1	Polarisationsmikroskopie der NC-Fasern.....	60
4.2.1.2	Raster Elektronen Mikroskopie (REM) der NC-Fasern.....	61
4.2.2	<i>Nuclear magnetic resonance</i> (NMR)	63
4.2.3	Raman-Analyse.....	65
4.2.3.1	Das Raman-Spektrum von Nitrocellulose	65
4.2.3.2	Raman-Spektroskopie der Rohmasse.....	68
4.2.3.3	Raman-Mikroskopie und Depolarisierung der NC-Fasern	69
4.2.3.4	Raman-Mikroskopie und Depolarisationsverhältnis der Rohmasse.....	70
4.2.4	Pulverdiffraktometrie	72
4.2.5	Gel-Permeations-Chromatographie	75
4.3	Laborversuche	77
4.3.1	Rheologische Untersuchungen anhand von Lösungen	77
4.3.2	Untersuchung anhand von Laborfilmen.....	80
4.3.2.1	Probenpräparation	80
4.3.2.2	Mikroskopische Untersuchungen	81
4.3.2.3	Raman-spektroskopische Untersuchungen.....	84
4.3.2.4	IR-Messungen	88
4.3.2.5	Pulverdiffraktometrie	88
4.3.2.6	Zug-Untersuchungen	90
4.3.2.7	Druckbombenexperimente.....	94
4.3.2.8	Differenz-Thermoanalyse (DTA)	95
4.3.2.9	Dynamische Differenzkalorimetrie (DSC) bei tiefen Temperaturen.....	96
4.4	Qualifikationsansatz an der Scherwalze.....	98
4.4.1	Raman-Messungen.....	98
4.4.2	XRD-Untersuchungen	102
4.4.3	Zug-Untersuchungen	104

4.4.4 Differenz-Thermoanalyse (DTA)	105
4.4.5 Dynamische Differenzkalorimetrie (DSC) bei tiefen Temperaturen	105
4.5 Evaluation der Analysemethoden Anhand der Vorversuche.....	106
5 Untersuchungen im großtechnischen PoL-Prozess	108
5.1 Produktionsansätze im PoL-Prozess.....	108
5.2 Zweibasige PoL-Rezeptur	108
5.2.1 Raman-mikroskopische Untersuchungen der zweibasigen PoL-Proben.....	108
5.2.1.1 Mikroskopie des Querschnitts anhand des Produktionsansatzes Zweibasig 2	109
5.2.1.2 Auswertung der Fläche der Raman-Analyse des Fellquerschnitts	110
5.2.1.3 Mikroskopie der Außenflächen anhand des Ansatzes Zweibasig 2.....	112
5.2.1.4 Vergleich der Bandenfläche nach Raman-Analyse der Fellaußenseiten	113
5.2.1.5 Depolarisationsverhältnis (DR) anhand des Produktionsansatzes Zweibasig 2	115
5.2.1.6 Vergleich unterschiedlicher Normierungsmethoden	116
5.2.1.7 Vergleich unterschiedlicher Methoden der Flächenbestimmung.....	118
5.2.1.8 Zusammenfassung der Raman-Ergebnisse aller zweibasigen Ansätze.....	119
5.2.2 Zug-Untersuchungen.....	123
5.2.2.1 Qualitative Betrachtung anhand des Ansatzes Zweibasig 2.....	123
5.2.2.2 Untersuchung des E-Moduls und der Belastungsgrenze an Ansatz Zweibasig 2	124
5.2.2.3 Vergleich aller zweibasigen Produktionsansätze.....	126
5.2.3 Druckbomben-Untersuchungen.....	128
5.3 Dreibasige PoL-Rezeptur	129
5.3.1 Raman-mikroskopische Untersuchungen der dreibasigen PoL-Proben.....	130
5.3.1.1 Raman-mikroskopische Untersuchung der vermischten Komponenten	130
5.3.1.2 Raman-Mikroskopie des Querschnitts von Produktionsansatzes Dreibasig 2_2	130
5.3.1.3 Raman-Mikroskopie der Oberfläche	134
5.3.1.4 Auswertung der Raman-spektroskopischer Untersuchungen des Fellquerschnitts ...	136
5.3.1.5 Vergleich des Fellquerschnitts zur Fellaußenfläche	138

5.3.1.6 Zusammenfassung der Raman-Analysen aller dreibasigen Produktionsansätze	139
5.3.2 Zug-Untersuchungen	141
5.3.2.1 Untersuchung der dreibasigen Produktionsansätze anhand Dreibasig 2_2 W2	141
5.3.2.2 Vergleich aller dreibasiger Produktionsansätze	142
5.3.3 Druckbombenuntersuchungen	144
6 Untersuchungen im großtechnischen Maßstab des PmL-Prozesses	146
6.1 Raman-Mikroskopie der einbasigen Vorversuche in der 8L Knete	146
6.1.1 Proben-Herstellung	146
6.1.2 Mikroskopie der einbasigen PmL-Vorversuche	146
6.1.3 Optimierung der Raman-Auswertung	147
6.1.4 Reproduktion der Ergebnisse	149
6.2 Mehrbasige PmL-Produktionsansätze	150
6.2.1 Herstellungsprozess mehrbasiger PmL-TLPs	150
6.2.2 Raman-mikroskopische Untersuchung mehrbasiger PmL-Proben	150
6.2.2.1 Mikroskopie der mehrbasigen PmL-Produktionsansätze	150
6.2.2.2 Vergleich der Raman-Analyse aller PmL-Ansätze	152
6.2.3 Zug-Untersuchungen	154
6.2.4 Druckbomben Untersuchungen	155
7 Korrelation der Ergebnisse und Diskussion	157
7.1 Korrelation der Daten der gefertigten PoL-TLP-Streifen	158
7.1.1 Paarweise Korrelation nach Pearson und Spearman	158
7.1.2 Regression zwischen der Raman-Analyse und Druckbombenuntersuchungen	161
7.1.3 Regression zwischen Raman-Analyse und mechanischer Belastbarkeit	163
7.2 Die Gelatinierung im Zuge der Verarbeitung – ein Fazit	164
8 Zusammenfassung und Ausblick	167
8.1 Gelatinierung von Nitrocellulose – Analytikmethoden im Vergleich	167

8.2	Ergebnisse des empirischen Screenings im realen Herstellungsprozess	168
8.2.1	Weiterentwicklung der Messtrategie mit dem Raman-mikroskopischen Verfahren	168
8.2.2	Untersuchung der Gelatinierung über die mechanische Belastbarkeit	170
8.2.3	Etablierung eines Regressionsmodells	171
8.3	Wie kann der Gelatinierungsgrad von NC quantifiziert werden?	172
9	Experimenteller Teil	173
9.1	Herstellung der Laborfilme	173
9.2	PoL-Ansätze	174
9.2.1	Zweibasige Rezeptur (PoL)	174
9.2.2	Dreibasige Rezeptur (PoL)	178
9.3	Herstellung der PmL-Proben	181
9.3.1	Einbasige PmL-Prozess	181
9.3.2	Mehrbasige PmL-Prozess	182
9.4	Zusammenfassung verwendeter Analysegeräte	183
10	Anhang	184
10.1	Abkürzungsverzeichnis	184
10.2	Raman-Spektren der eingesetzten Komponenten	186
11	Literatur	187

1 Einleitung

1.1 Die Geschichte der Nitrocellulose und ihre Anwendungen

Nitrocellulose (NC) – nach IUPAC richtig Cellulosenitrat – wird durch die Veresterung von Cellulose mittels Nitriersäure gewonnen. Die Strukturformel zweier vollnitrierter Einheiten des Polymers ist in Abbildung 1 dargestellt. ^[1]

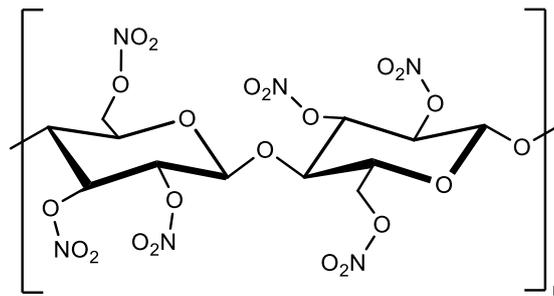


Abbildung 1: Repetitive Einheit der Nitrocellulose, bei der jede Hydroxygruppe zur Nitratgruppe verestert wurde.

Die ersten weisenden Vorversuche zur Herstellung von NC wurden von Henri Braconnot 1833 mit der Nitrierung von Stärke durch 85 % Salpetersäure zu Xyloidin durchgeführt. 1938 setzte Théophile-Jules Pelouze diese Versuche fort, durch die Nitrierung weiterer organischer Grundstoffe, unter anderem Papier. Er kam jedoch zu dem Schluss, dass die leicht entflammaren und instabilen Produkte die gleichen seien, wie die der vorab durchgeführten Nitrierung der Stärke. ^[2] Deshalb wird bis heute als Entdecker der NC der Schweizer Christian Friedrichs Schönbein anerkannt. Er synthetisierte 1846 ausgehend von Papier einen leichtentzündlichen Stoff und benannte diesen Schießbaumwolle. Schönbein identifizierte nicht nur als erster die richtige Spezies, sondern publizierte das Ergebnis auch als erster. ^[2,3] Dabei erfasste er schon das Potential der NC zur militärischen Anwendung. ^[3] Das bisher verwendete Schwarzpulver konnte nach ca. 600-jähriger militärischer Nutzung auf dem europäischen Kontinent keine Verbesserung in Hinblick auf seine Leistungssteigerung mehr erbringen, weshalb schon länger nach einem Ersatz geforscht wurde. ^[4] NC bediente die gewünschten Anforderungen, da der Stoff schnell verbrennt und ein großes Gasvolumen bildet. Im Gegensatz zu Schwarzpulver entsteht beim Abbrand wenig Rauch und es werden weniger Rückstände hinterlassen. ^[5] Die Umsetzung vom Laborversuch zur industriellen Nutzung vollzog sich dementsprechend schnell, allerdings nicht ohne Rückschläge. ^[6] In seiner flockigen Ursprungsform mit hoher Oberfläche ist die NC zu brisant. Statt kontrolliert zu verbrennen, detonierte die NC bei gleicher Anwendung wie Schwarzpulver in etablierten Projektilen und Waffen. ^[2] Aber nicht nur die Form, auch die Reinheit der NC verursachte Unfälle. Säurerückstände führen zu einer beschleunigten Zersetzung und damit zur spontanen Entzündung. Durch weitere Prozessschritte nach der Nitrierung, wie Verlängerung des Waschprozesses, basischen Aufschluss

und mahlen der Pulpe (Fasermasse in Wasser), konnte 1862 bzw. 1868 das Produkt weitestgehend stabilisiert werden. Dadurch wurde die Gefahr einer spontanen Entzündung bei Lagerung verringert. In der anschließenden Prozessierung wurden die Fasern zu Fäden gesponnen und in dochtähnliche Netze gewebt. Durch diese Anwendung konnte NC zwar sicherer gehandhabt werden, brachte aber nicht den gewünschten kommerziellen Erfolg.^[4] Die NC musste anders verarbeitet und phlegmatisiert werden, um eine kontrollierbare Abbrandgeschwindigkeit und einem vielfältigen Anwendungsbereich zu genügen.

Meilensteine zur richtigen Prozessierung wurden bei zivilen Anwendungsversuchen erreicht. 1855 konnte das erste Filament aus einer Ether/Alkohol-Mischung gezogen werden.^[7] Der Fokus lag hier nicht auf den militärischen Nutzen, sondern auf die Produktion eines künstlichen Seidenersatzes.^[8] 1868 gelang es John Hyatt durch heiß verpressen einer NC mit geringem Stickstoffgehalt und Campher den ersten Kunststoff herzustellen – Celluloid.^[7,9]

Diese Produktionsansätze waren auch weisend für die militärische Nutzung. Der Franzose Vieille konnte 1884 einen großen Erfolg mit vollständig in Ether/Alkohol gelöster NC und anschließender Verarbeitung zu Plättchen verbuchen.^[6] 1890 meldete von Freeden eines der ersten Patente für modernes, rauchschwaches Pulver an. Darin beschrieben wird der bis heute noch gültige Grundprozess des Knetens der NC mit Lösungsmittel, bis diese eine gallertartige Masse bildet (Gelatinierung). Anschließend wurde dieser Kneteteige zu einem plastikähnlichem Granulat verarbeitet.^[10] Gelatinierung bedeutet im Falle der NC das Plastifizieren der Fasern zu einer formbaren Masse, wodurch die Oberfläche verringert und die Brisanz moderiert wird. Bei diesem bis heute genutzten Gelatinierungsprozess wird mittels eines guten Lösungsmittels die Faser gelöst. Durch Kombination mit einem weiteren Lösungsmittel, in dem die NC schwerer löslich ist, wird die aufgequollene Faser vernetzt. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels kann durch die neu vernetzte Struktur die Abbrandgeschwindigkeit auf das gewünschte Maß moderiert werden.^[11] Bis heute wird dieses Verfahren zur Herstellung von sogenanntem einbasigen Pulver – Formkörper deren energetische Komponente nur aus NC besteht – angewendet.^[12] So konnten bei gleichbleibenden Druck in der Waffe die ballistischen Eigenschaften von Schwarzpulver mit einem Drittel der Ladung an NC erreicht bis übertroffen werden, wobei die Rauchentwicklung unterdrückt wird.^[11]

Alfred Nobel untersuchte parallel die Möglichkeit Nitroglyzerin mit NC zu kombinieren, um ersteres zu stabilisieren und die Leistung des Endproduktes zu steigern. Er orientierte sich dabei an den Versuchen zur Celluloid-Herstellung und verwendete eine NC mit niedrigem Nitriergrad. Diese versetzte er mit Nitroglyzerin und Campher (Weichmacher) und verarbeitete die Masse auf einer heißen Walze. Es wurde dadurch ein gelatinisiertes verhorntes Material erhalten, dass unter dem Namen Ballistite vertrieben wurde.^[13] Dieses Pulver erzeugte allerdings nicht genügend Druck,

weshalb es nie kommerziell erfolgreich wurde. Die Chemiker Abel und Dewar entwickelten diese Erfindung 1890 weiter, durch Gelatinierung einer hoch nitrierten NC mittels Acetons, Nitroglycerin und Anthracen (anstatt Campher) als Weichmacher und Phlegmatisator. Durch anschließendes Verpressen der Masse zu dünnen Schnüren (s. Abbildung 2), entwickelten sie ein stabileres Pulver mit guten ballistischen Eigenschaften.^[14] Damit war das bis heute genutzte zweibasige Pulver – Formkörper dessen energetischen Komponenten aus NC und Sprengöl (z.B. Nitroglycerin) bestehen – unter dem Namen Kordit geboren und führte zu einem langen Patenrechtsstreit zwischen Nobel und Abel.^[13]

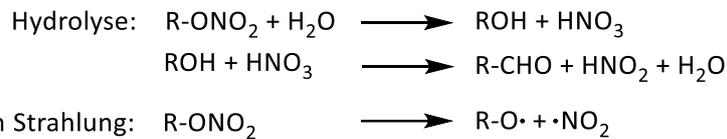


Abbildung 2: Kordit-Schnüre einer .303 British britischen Gewehrmunition.^[15]

Zweibasiges Kordit-Pulver kann auf zwei verschiedene, bis heute genutzte Prozesswege hergestellt werden. Zum einen im Prozess für Pulver ohne Lösungsmittel (PoL), bei dem die Gelatinierung ohne Lösungsmittel durch Heißwalzen erreicht wird. Zum anderen im Prozess Pulver mit Lösungsmittel (PmL), bei der die Gelatinierung mittels Lösungsmittel wie oben beschrieben erreicht wird. Es wurde lange Zeit der PmL-Prozess bevorzugt, aufgrund der großtechnisch einfacheren Anwendung.^[13]

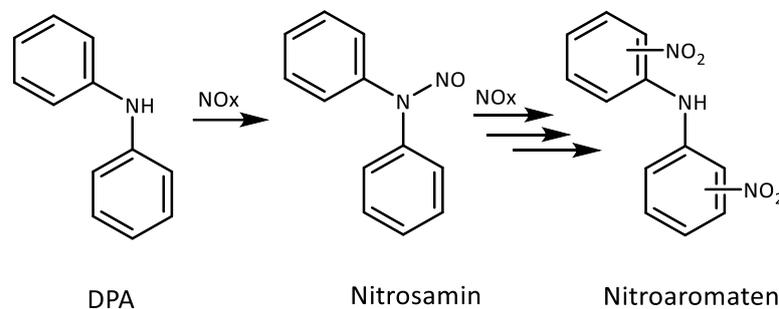
Kordit wurde zu einem der kommerziell erfolgreichsten Antriebsmittel für die militärische Nutzung. Es wurde bis 1914 von England, USA und Deutschland in einem gemeinsamen Kartell produziert und vertrieben. Mit dem Ausbruch des ersten Weltkrieges wurde der gemeinsam abgestimmten Forschung und Produktion ein Ende gesetzt. Dennoch blieben Kordit basierte Pulver bei allen Parteien Hauptbestandteil des Antriebs aller Kaliber.^[16] Gegenstand der Forschung war besonders die Minimierung der Rohrerrosion, sowie die Unterdrückung des Mündungsfeuers für kleine Kaliber.^[17] Die Zusammensetzung der Pulver und die Methode zur Gelatinierung waren nicht nur durch die potentielle Verbesserungen der ballistischen Eigenschaften bestimmt, sondern auch durch die Verknappung der Rohstoffe während des Kriegs. Deshalb wurden beispielsweise unterschiedliche Cellulosequellen für die NC-Produktion erschlossen.^[18] Weiterer Gegenstand der Forschung war die Stabilisierung des Pulvers. Sowohl bei der Produktion als auch bei der Lagerung kam es zu diversen Unfällen durch explosive Umsetzungen ohne Feindeinwirkung. Problematisch

war dies besonders auf Kriegsschiffen, aufgrund von spontaner Zersetzung (Schema 1) der geladenen NC-Munition.^[18-21]



Schema 1: Spontane Zersetzung der NC durch Hydrolyse oder ultraviolette Strahlung.^[22,23]

In Deutschland war der Stabilisator Diphenylamin (DPA) bereits seit 1908 gebräuchlich. Bei der Stabilisierung werden die bei der Zersetzung des Nitrates gebildeten NO_x -Gase durch das Diphenylamin gebunden (s. Schema 2), wodurch dieses für die sonst folgende Reaktionskaskade, die zur autokatalytischen Zersetzung führt, nicht zur Verfügung steht.^[22]



Schema 2: Abfangmechanismus des Diphenylamin (DPA) unter Bildung von Nitrosaminen und Nitroaromaten.^[22]

Die Produktion von DPA war aber für die meisten anderen Länder eine Herausforderung, da das Monopol bzw. Knowhow auf deutscher Seite lag.^[24] Nach dem ersten Weltkrieg wurde deshalb das Augenmerk der Forschung besonders auf die Langzeitstabilität und die Produktionsverbesserung gelegt. Die Produktionsprozesse wurden angepasst, was auch durch technische Weiterentwicklungen möglich war.^[13,21]

Der PoL-Prozess wurde ab 1927 immer häufiger angewendet. Bessere Stabilisatoren wurden eingeführt, wie Centralite.^[21] Die Rohrerosion – problematisch besonders bei der Artillerie – konnte durch Zugabe von Nitroguanidin verringert werden. Diese Pulvertypen werden als dreibasig bezeichnet (energetische Komponenten bestehen aus NC, Sprengöl und einem kristallinen Energieträger).^[17,21]

Während des zweiten Weltkrieges wurden an den Grundzusammensetzungen der unterschiedlichen Pulvertypen wenige Verbesserungen durchgeführt. Auch hier wurde die Forschung durch die Verknappung der Rohstoffe bestimmt. Nitrocellulose wurde zunehmend aus Holzzellstoff gewonnen, da weniger Baumwolle zur Verfügung stand.^[25] Es wurde der nicht energetische Weichmacher Vaseline durch Phthalate ersetzt. Das Verhältnis zwischen NC und Nitroglycerin wurde zu Gunsten der NC angepasst, um eine höhere Stabilität gegen spontane Entzündung zu erreichen.^[26]

Wesentliche Leistungssteigerungen wurden vermehrt auf den jeweiligen Waffentyp zugeschnitten und meist durch Verbesserung der Geometrie des Formkörpers und weniger durch die energetischen Komponenten erreicht.^[27]

Nach dem zweiten Weltkrieg wurden die Produktion und Forschung merklich verringert.^[28] An der individuellen Leistungssteigerung je nach Waffentypus wurde festgehalten. Der Habitus des Formkörpers wurde deutlich anspruchsvoller (s. Abbildung 3). So kann der Abbrand je nach Kalibergröße angepasst werden (s. Kapitel 2.2.3).



Abbildung 3: Zylindrisch geformtes Treibladungspulver mit graphitierter Oberfläche für Großkaliberanwendungen^[29] (links), Querschnitt eines 7-Loch Pulvers^[30] mit Oberflächenbehandlung für Kleinkaliber (rechts).

Durch Oberflächenbehandlung mittels Graphit und Centralit kann die Gefahr der Entzündung durch elektrostatische Entladung minimiert werden. Zusätzlich wird der Abbrand verzögert, was für Anwendungen großkaliberige Munition interessant ist (s. Abbildung 3, links).^[13] Für kleinkalibrige Munition wird die Oberfläche durch Behandlung mit Nitroglyzerin oder ähnlichen Sprengölen aktiviert (s. Abbildung 3, rechts).^[31] Zur weiteren Leistungssteigerung und Reduzierung der Sensitivität wurde je nach Anwendung RDX (1,3,5-Trinitro-1,3,5-triazinan) oder HMX (Cyclotetramethyltrinitramin) zugegeben, welche durch ihre verringerte Sensitivität als *low vulnerability propellants* (LOVA-Pulver) bezeichnet werden.^[32,33] Diese dürfen nach externer Hitze- oder Schlageinwirkung (Bsp. Beschuss) nur abrennen und nicht detonieren.^[5] Weitere aktuelle Forschung versucht die NC durch künstliche Polymere zu ersetzen, wie Ethylvinylacetat (EVA), wodurch einheitliche Kettenlängenverteilung vorgegeben werden kann, was zu einem einheitlicheren Produkt führen soll.^[34]

Heute richtet sich der Fokus der Forschung zusätzlich vermehrt auf „grüne Treibladungspulver“. Die Grundzusammensetzung der drei unterschiedlichen Pulvertypen bleibt im Wesentlichen seit fast 100 Jahren mehrheitlich unangetastet. Auf Grund der gesundheitlichen Gefahren wird häufig der Ersatz von Nitroglyzerin diskutiert.^[31] Ersatzstoffe für nicht energetische Weichmacher werden mehr forciert, da Phthalate ein Gesundheitsrisiko darstellen und deshalb in die REACH-Gefährdungsliste aufgenommen wurden.^[35] Ebenso stehen Stabilisatoren in der Kritik selbst gesundheitsschädlich zu sein oder gesundheitsschädliche Abbauprodukte zu bilden. Deshalb wird heute Diphenylamin

entweder durch Centralit I (1,3-Diethyl-1,3-Diphenylharnstoff) oder Akardit II (3-Methyl-1,1-Diphenylharnstoff) ersetzt (s. Abbildung 4).^[36]

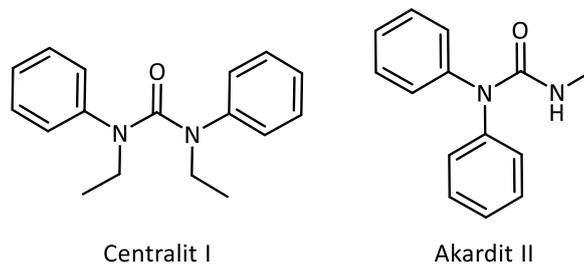


Abbildung 4: Stabilisatoren Centralit I und Akardit II.

Die Anwendungsgebiete abseits von Treibladungspulvern sind heute aufgrund der leichten Entzündlichkeit von Nitrocellulose relativ begrenzt.

Die bekannteste zivile Anwendung ist die bereits erwähnte Vermischung von NC und Campher die unter dem Namen Celluloid vertrieben wird. Lange war Celluloid der einzige transparente „Kunststoff“. Ab dem Ende des 20. Jahrhunderts war Celluloid omnipräsent in Form von alltäglichen Gegenständen wie Spielzeug, Käämme und Brillengestelle als billiger und leichter Ersatz für Holz, Elfenbein oder Marmor. Diese wurden allerdings mit der Einführung von Plastik, wie Polyethylen, obsolet.^[37,38] Die bekannteste Anwendung ist der Celluloid-Film, wodurch das Kino erst ermöglicht wurde. Bis 1950 war dies die Basis nahezu aller Filmrollen. Ab den 50er Jahren wurde das Celluloid allerdings zunehmend durch Celluloseacetat ersetzt, aufgrund der spontanen Zersetzung von NC durch Hitze, UV, und Säure.^[23] Heute werden noch Plektrons oder Tischtennisbälle aus Celluloid hergestellt.^[38]

Weitere zivile Anwendungen heute sind Lacke^[39], Airbags oder Gurtstraffer (hier nicht der Hauptgaserzeuger)^[40], Tischfeuerwerke (Xylokol)^[41] oder Membranen. Letztere werden besonders in der Biochemie eingesetzt in Teststreifen für beispielsweise Schwangerschaftstests^[42] oder zur Detektion von Nierenverletzungen^[43]. Kommerziell werden auch NC-Membrane zum DNS-Blotting vertrieben.^[44]

1.2 Herstellung von Treibladungspulvern

Die Herstellung von Treibladungspulvern mit Nitrocellulose als Hauptbestandteil erfolgt über mehrere Schritte. In Abbildung 5 ist eine Kurzübersicht dargestellt, die in den folgenden Kapiteln im Detail erläutert wird.

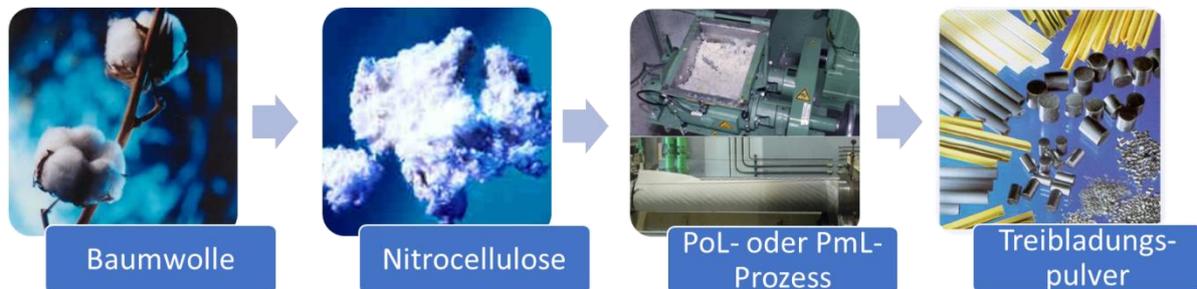


Abbildung 5: Übersicht des Herstellungsprozesses von Nitrocellulose basierten Treibladungspulvern.^[45]

1.2.1 Nitrocellulose Herstellung

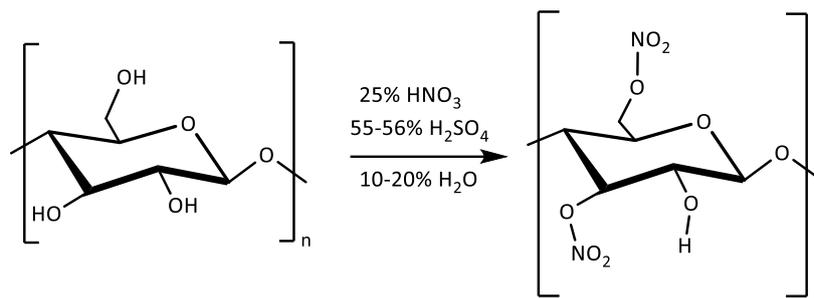
1.2.1.1 Cellulose

Als Edukte für Nitrocellulose können verschiedene Cellulosequellen dienen. Am häufigsten wird Linters-Cellulose verwendet. Diese wird aus den kurzen Fasern um die Baumwollsamens gewonnen, welche als Abfallprodukt der Baumwollindustrie anfallen.^[25] Seltener wird die sogenannte Holzschliff-Cellulose verwendet, die aus unterschiedlichen Holzquellen gewonnen werden kann. Je nach dem was für ein Holz (Hart- oder Weichholz, Baumart, Wachstumsphasen) verwendet wird ändert sich allerdings auch geringfügig der Nitrierungsprozess, aufgrund unterschiedlicher hierarchischer Strukturen der Cellulosefasern.^[46,47] Es werden zunehmend Anstrengungen unternommen weitere Cellulosequellen zu erschließen, jedoch wurden diese bisher nicht großtechnisch umgesetzt.^[25,48] Neueste Forschung konzentriert sich auf mikrokristalline Cellulose^[48], nanofibrillöse Cellulose und Bakteriencellulose^[49].

Vor der Nitrierung muss die Cellulose unabhängig von ihrer Quelle vorprozessiert werden. Aus der Faser müssen Lignin und Hemicellulose – amorphe Biopolymere der Zellwand – mittels basischem Aufschluss entfernt werden.^[25] Dies ist der Grund für die häufigere Verwendung des teureren Baumwollinters, da dieser einen sehr hohen Cellulose-Gehalt aufweist und weniger Vorbehandlung notwendig ist.^[50,51]

1.2.1.2 Nitrierung

Es gibt mehrere Synthesewege, um die Nitrierung von Cellulose zu erreichen. Je nach Nitrierungs-Agenz können unterschiedliche Nitriergrade erreicht werden. Eine vollständige Nitrierung zum Trinitrat, wie sie in Schema 3 als Produkt dargestellt ist, entspricht einem Stickstoffgehalt von 14,15 %. Durch Reaktion von Cellulose mit gasförmigen N_2O_5 konnte ein Stickstoffgehalt von 14,12 % erreicht werden.^[52] Der sofort beginnenden spontane Zerfall der Nitratgruppen unter Abspaltung von NO_2 -Radikalen macht das Trinitrat äußerst instabil wodurch es sich für den großtechnischen Maßstab nicht eignet.



Schema 3: Nitrierung von Cellulose mittels HNO_3 , H_2SO_4 in H_2O zum Dinitrat.

Deshalb wird hier meist eine Mischung aus 25 % Salpetersäure, 55-65 % Schwefelsäure und 10 % - 20 % Wasser verwendet (s. Schema 3).^[25] Der Nitriergrad kann dabei sowohl durch das Säureverhältnis als auch über das zugegebene Wasser gesteuert werden. Bei einem Anteil von 10 % Wasser wird eine nach Industriemaßstab „vollständige“ Nitrierung erzeugt, wodurch ein Stickstoffanteil von 13,5 % erreicht wird. Für die Treibladungsproduktion wird auch mittelnitrierte (Stickstoffgehalt ca. 12,5 %) und niedrignitrierte (Stickstoffgehalt ca. 11,5 %) NC hergestellt (s. Abbildung 6).^[13,53] Über mischen der unterschiedlich nitrierten NCs wird gezielt der gewünschte Stickstoffgehalt für die Produktion von Treibladungspulver eingestellt.

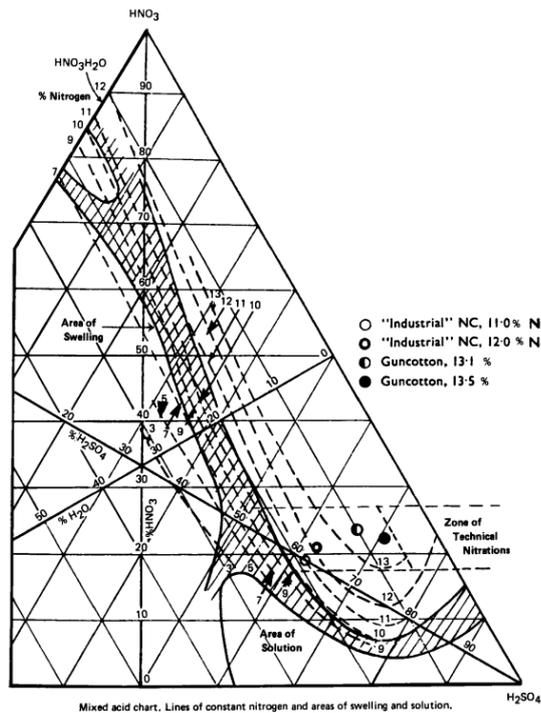


Abbildung 6: Mischungsdiagramm der Edukte Salpetersäure, Schwefelsäure und Wasser zur Nitrierung von Baumwollinters und deren Einfluss auf Nitriergrad des Produkts.^[13]

Eine weiterer Syntheseweg ist die Nitrierung *via* einer Salpeter-/Phosphorsäure Mischung, welche sich im industriellen Maßstab allerdings nicht durchsetzte, obwohl die Reaktionszeit kürzer ist als beim Salpetersäure/Schwefelsäure-System. Da die Abfallsäure allerdings nicht recycelt werden kann, ist die großtechnische Anwendung weniger rentabel. Durch diese Säuremischung kann ein maximaler Nitriergrad von bis zu 13,8 % erreicht werden.^[54]

Die Nitrierung mit reiner HNO_3 ist möglich, allerdings problematisch. Bei einer Konzentration $< 75\%$ findet keine Reaktion statt, stattdessen quillt die Faser nur auf. Ab einer Konzentration von $80\% - 85\%$ wird die Cellulosefaser zwar nitriert, löst sich aber bei dem Prozess auf und muss mittels Wasser gefällt werden. Es kann mit reiner Salpetersäure ein maximaler Stickstoffgehalt von $12,7\%$ erzeugt werden.^[25] Verbessert wird der Prozess durch Verwendung von gasförmiger Salpetersäure.^[13] Dadurch soll eine vollständigere Nitrierung der Cellulose erreicht werden, da sich die Säure weniger verdünnt, was wiederum die Denitrierung der Faser begünstigt. Es kann durch HNO_3 -Gas ein Nitriergrad von bis $13,4\%$ erreicht werden, allerdings bei einer Reaktionszeit von 48 h .^[25]

Eine vollständigere Nitrierung mittels Salpetersäure kann durch Beimischung von Salzen erreicht werden. Zusatz von $20\% - 30\%$ der Salze Ammoniumnitrat, Kaliumnitrat oder auch Kaliumsulfat und Kaliumhydrogenphosphat kann den Stickstoffgehalt auf bis zu $13,8\%$ erhöhen.^[13,25]

Abschließend kann die Nitrierung von Cellulose auch durch Salpetersäure und ein organisches Lösungsmittel erreicht werden. Mittels einer Mischung aus Salpetersäure, Essigsäureanhydrid und Chloroform kann ein Nitriergrad von bis zu 13,7 % erreicht werden.^[25] Mit dem System wasserfreier Salpetersäure, Essigsäureanhydrid und Essigsäure konnte sogar eine nahezu vollständige Nitrierung von bis zu 14 % Stickstoffgehalt erreicht werden. Jedoch gingen die Anstrengungen nie über den Labormaßstab hinaus, da die Reaktionen stark explosionsgefährlich sind.^[13]

1.2.1.3 Stabilisierung

Nach der Nitrierung der Cellulose muss die Nitriersäure entfernt werden, da diese den Abbau der gebildeten Nitratester katalysieren.^[55] Sowohl Nitrierung als auch Entfernung der Säure wird meist kontinuierlich durchgeführt, *via* Rohrreaktoren und Zentrifuge. Die Säure wird dabei aufgefangen und recycelt.^[56,57] Nach Entfernung der Säure wird die NC vorstabilisiert, indem diese mehrmals gewaschen und die Pülpe anschließend bei mindestens 100 °C für 3 Stunden unter Druck gekocht wird. Die NC wird anschließend erneut gewaschen und je nach Typ nochmals gekocht.^[58] Bei dieser Nachstabilisierung werden teilweise basische Salze als Zusatzstoffe zur weiteren Neutralisierung eingesetzt.^[59] Abschließend wird die NC gemahlen und so die gewünschte Faserlänge bzw. Viskosität eingestellt.^[60] Für den Transport oder der Lagerung wird eine Wasserfeucht von > 25 % vorgeschrieben (Lagerstufe 4.1).^[61]

1.2.2 Zusammensetzung und Einteilung von Treibladungspulvern

Treibladungspulver (TLPs) sind verarbeitete Stoffe oder Stoffgemische, welche nach einer Anzündung selbstständig und ohne zusätzlichen Sauerstoff abrennen. Die beim Abbrand entstehenden Gase beschleunigen ein Geschoss. Es tritt dabei keine Detonation, sondern ein beschleunigter Abbrand auf.^[40,62,63] TLPs können in drei Kategorien unterteilt, welche in Tabelle 1 dargestellt sind und in den folgenden Kapiteln diskutiert werden.

Tabelle 1: Übersicht der TLP-Kategorien, deren Zusammensetzung, Eigenschaften und Anwendung.^[40,62,64]

TLPs	Einbasis	Zweibasis	Dreibasis
Energieträger	NC (80-98 %)	NC (20-70 %) + Sprengöl (20-50 %)	NC (20-70 %) + Sprengöl (20-50 %) + kristalliner Energieträger (30-55 %)
Zuschlagstoffe	Stabilisatoren, Mündungsfeuerdämpfer, Moderatoren (Phlegmatisator), Entkupferungs-Additive, rohrschonende Additive, Graphit		
Energiegehalt	Gering 3000-4000 J/g	Sehr hoch 4500-5500 J/g	Gering bis mittel, hohes Gasvolumen 3000-4100 J/g
Anwendungsbereich	Klein- und Mittelkaliber	Panzer und Mörser	Artillerie

1.2.2.1 Einbasige TLPs

Einbasige TLPs bestehen nahezu ausschließlich aus NC. Zur Stabilisierung werden z.B. Diphenylamin (veraltet), Centralit I oder Akardit II verwendet. Zur Dämpfung des Mündungsfeuers können Kaliumsalze wie K_2SO_4 oder KNO_3 zugesetzt werden. Teilweise werden nicht energetische Weichmacher, wie z.B. Campher, zur besseren Verarbeitung von NCs mit hohem Stickstoffgehalt zugegeben. Abschließend werden die Pulverkörner graphitiert, um die elektrische Entladung zu minimieren und die Schüttdichte zu erhöhen. Der Energiegehalt ist von allen Pulvertypen am geringsten, da hier nur die NC als energetische Komponente beiträgt. Einbasige TLPs werden häufig im Kleinkaliberbereich eingesetzt. Sie eignen sich für Anwendungen mit geringem Ladungsvolumen und Rohrlänge. Außerdem werden einbasige TLPs als Anzündpulver bei mittel- und großkalibriger Munition genutzt, Aufgrund der guten Anzündbarkeit.^[22,62,65,66]

1.2.2.2 Zweibasige TLPs

Zweibasige TLPs bestehen im Wesentlichen aus Nitrocellulose und Sprengölen bzw. energetische Weichmacher, wie Nitroglyzerin (NGL), Diethylenglycoldinitrat (DEGN), Triethylglycoldinitrat (TEGN), Dinitrotoluen (DNT)^[36] oder *N*-Butylnitratoethylnitramin (BuNena)^[67], welche sowohl zusätzliche Energie in das System bringen, als auch plastifizierend wirken.^[36,62] Nichtenergetische Weichmacher, wie Dibutylphthalat oder Acetyltributylcitrat, können hier als zusätzliche Plastifizierer und Verbrennungsmoderatoren eingesetzt werden.^[36] Als rohrschonende Additive werden Kalk oder Talk zugefügt werden. Bei Bedarf werden zur Rohrentkupferung unter anderem Bismuth oder Bismuthsalze beigelegt.^[68] Als Stabilisatoren werden die gleichen Stoffe eingesetzt, wie bei einbasigen TLPs. Teilweise werden wie oben auch Mündungsfeuerdämpfer zugefügt und die Körner werden graphitiert.^[62] Zweibasige TLPs werden besonders in der Panzerkanone oder bei Mörserladungen eingesetzt, da hier eine hohe Energiedichte benötigt wird.

1.2.2.3 Dreibasige TLPs

Der Energiegehalt der dreibasigen Pulverrezepturen wird durch NC, Sprengöl und einer energetischen, kristallinen Komponente erreicht. Als Sprengöle kommen die gleichen Nitratester oder Nitramine, die unter 1.2.2.2 genannt wurden, zum Einsatz. Als kristalline Energieträger werden Nitroguanidin^[69] oder Cyclotrimethylentrinitramin (RDX)^[70] eingesetzt. Weitere mögliche kristalline Energieträger wie Hexanitrohexaazaisowurtzitan (CL-20), Bis(azidomethyl)oxetan (BAMO) oder (Azidomethyl)methyloxetan (AMMO) sind Gegenstand der Forschung.^[67] Stabilisatoren,

Mündungsfeuerdämpfer und sonstige Zuschlagstoffe werden analog zu den zweibasigen Rezepturen eingesetzt.^[71] Der absolute Energiegehalt ist geringer, als der der zweibasigen Rezepturen. Aufgrund des hohen Gasvolumens bei einer niedrigen Verbrennungstemperatur werden dreibasige TLPs häufig in der Artillerie angewendet. Die rohrschonende Eigenschaft der TLPs gleicht in diesem Fall die niedrigere Abbrandgeschwindigkeit aus.^[72,73]

1.3 Herstellungsprozesse von Treibladungspulvern

Es gibt zwei übliche Prozesse zur Herstellung von TLPs: der PmL-Prozess zur Herstellung von Pulvern mit Lösungsmitteln und der PoL-Prozess zur Herstellung von Pulvern ohne Lösungsmittel. Welcher der Prozesse Anwendung findet ist abhängig von der Rezeptur und Komplexität der Geometrie des Formkörpers.

1.3.1.1 Pulver mit Lösungsmittel (PmL)

Der Prozess Pulver mit Lösungsmittel (PmL) wird bei einbasigen TLPs ausschließlich eingesetzt, kann aber auch zur Produktion von mehrbasigen TLPs angewendet werden. Die NC wird hierfür alkoholflecht verarbeitet. Da die NC meist wasserflecht aus der Herstellung (s. oben) erhalten wird muss dieses zuerst verdrängt werden, da das Wasser sich störend auf die Gelatinierung der NC auswirkt. Dabei wird die NC in eine Presse gegeben und das Wasser bestmöglich herausgedrückt. Anschließend wird Ethanol durch den Presskuchen geleitet, um das Restwasser zu verdrängen und die NC wieder anzufeuchten, damit diese wiederum Handhabungssicher wird.^[74]

Bei der anschließenden Verarbeitung zum TLP wird die Nitrocellulose mit den Zuschlagstoffen (z.B. Sprengöle, Stabilisatoren, u.a.) versetzt und mit Lösungsmitteln gelatinisiert. Das Sprengöl wird dabei aus Sicherheitsgründen als Pulverkonzentrat (PVK) eingebracht. PVK oder Sprenggelatine besteht aus NC und 55 % - 94 % Sprengöl, phlegmatisiert mit 5 % Alkohol.^[75,76]

Zur Gelatinierung der NC werden häufig Lösungsmittelgemische aus einem guten Lösungsmittel wie Aceton oder Ether und einem mäßigen Lösungsmittel wie Ethanol verwendet. Die NC geht dabei von Fasern zu einer gelartigen Matrix über, in der die optionalen Zuschlagstoffe bestmöglich verteilt vorliegen.^[62,77,78]

Die Gelatinierung wird im großtechnischen Prozess in Kneten durchgeführt (s. Abbildung 7 a). Die Knete verfügt über einen Mantel, über den die Masse gekühlt oder beheizt werden kann. Die Substanzen werden in der Knete vermischt und mit dem Lösungsmittel über mehrere Stunden gelatinisiert (s. Abbildung 7 b). Die Gelatinierung wird durch das Lösungsmittel, sowie durch die

mechanische Arbeit während des Knetprozesses, erreicht. Nach ausreichender Gelatinierung wird der Knetteig in eine Presse (s. Abbildung 7 c) überführt und in die gewünschte Form (Streifen, Faden, usw.) extrudiert. Anschließend wird das Pulver getrocknet, um die Lösungsmittel zu entfernen (s. Abbildung 7 d).^[79,80]



Abbildung 7: PmL Prozess mit a) Knete vor der Befüllung, b) Knete mit gelatinierendem Knetteig, c) Presse, d) gepresstes Fadenpulver in der Trocknung.^[45,81]

1.3.1.2 Pulver ohne Lösungsmittel (PoL)

Der Prozess zur Herstellung von Pulver ohne Lösungsmittel (PoL) kann ausschließlich auf sprengöhlhaltige Rezepturen angewendet werden. Dieses ist entscheidend, da hier das Sprengöl als Fließmittel und Lösungsmittel fungiert. Bei diesem Prozess werden die NC und das Sprengöl üblicherweise als sogenannte Rohmasse (RM) eingesetzt. Diese wird durch eine Suspension aus NC, Wasser und Sprengöl (20 - 60 Gew. % zu trockener NC) hergestellt. Dabei wird das Sprengöl von der NC-Faser aufgesogen und so stabilisiert, vergleichbar mit der Dynamitherstellung. Die Wasserfeuchte wird auf 25 bis 35 % eingestellt um eine sichere Handhabung zu gewährleisten.^[75,82]

Bei der Verarbeitung im PoL-Prozess wird die Rohmasse erst mit allen Zuschlagstoffen vorab vermischt. Anschließend wird die Masse auf heißen Walzen (80 - 120 °C) gewalzt. Dabei gibt es mehrere Möglichkeiten der Walzung. Hier soll besonders auf die Verarbeitung mittels Scherwalze oder Simultanwalze eingegangen werden.^[83-85]

Beim Simultanwalzprozess werden die vermischten Komponenten auf die heißen Walzen aufgegeben und gewalzt. Dabei wird das Wasser verdrängt, um eine Gelatinierung der NC-Faser zu ermöglichen, wobei das Sprengöl das Aufquellen der Faser und die Auflösung der Faserstruktur unterstützt. Der Walzenspalt kann dabei variiert werden, um besonders am Anfang den Wasseraustrag aus dem Material zu beschleunigen (Dünnwalzgang). Walzparameter und Durchgänge sind dabei abhängig von der Rezeptur. Nach einer ausreichenden Gelatinierung des Materials wird der Walzenspalt vergrößert (Dickwalzgang), um ein dickeres Walzfell zu generieren, welches anschließend aufgerollt wird. Das gerollte Fell wird in eine Topfpresse überführt und in die gewünschte Form extrudiert.^[86-88]

Die Gelatinierung im Scherwalzprozess basiert auf demselben Prinzip. Durch Temperaturführung, mechanischer Arbeit und Friktion wird die Rohmasse entwässert und gelatinisiert. Vorteil gegenüber dem Simultanwalzen ist, dass der Prozess kontinuierlich durchgeführt werden kann.^[83] In Abbildung 8 ist schematisch der Gelatinierungsprozess mittels Scherwalze dargestellt. Im Unterschied zur Simultanwalze verbleibt das Walzfell während des gesamten Prozesses auf der vorderen Walze. Die Scherung des Materials und der Materialvortrag wird durch unterschiedliche Drehgeschwindigkeiten der Walzenballen erreicht. So wird mehr Arbeit in das Material eingebracht, wodurch dieses gelatinisiert. Die Walzenballen haben unterschiedliche Temperaturzonen, durch die die Temperaturführung dem Material angepasst werden kann, um einen besseren Materialvortrag der zäher werdenden Masse zu gewährleisten.^[83]

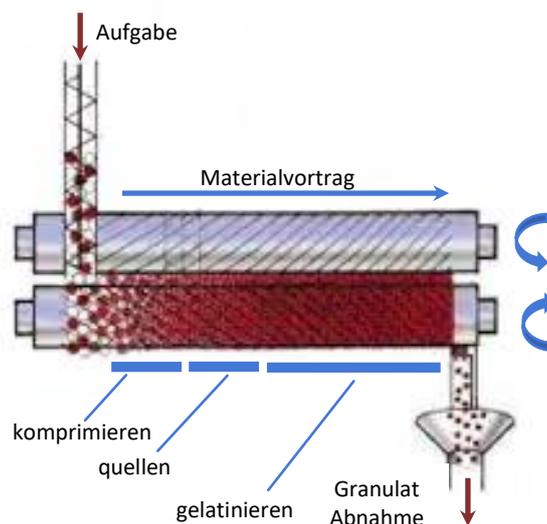


Abbildung 8: Schematische Darstellung des Scherwalzprozesses.

Es werden folgende Arbeitsschritte durchlaufen: die Rohmasse wird an der Aufgabeseite auf die Walzen aufgetragen. Durch Temperatur und Friktion wird das Material komprimiert und entwässert, wodurch sich das Walzfell bildet (s. Abbildung 9a). Die Faser beginnt aufzuquellen, wobei das

Sprengöl als Fließmittel dient. Ab ca. der Hälfte der Walze wird das Material gelatiniert und am Ende des Scherwalzprozesses wird das gebildete Walzfell granuliert.^[83] Anschließend wird das Granulat (s. Abbildung 9b) auf Simultanwalzen (s. Abbildung 9c), ebenfalls zu einem Fell gewalzt, wobei deutlich weniger Walzgänge benötigt werden als beim Simultanwalzprozess. Abschließend wird das Walzfell gerollt, in die Topfpresse überführt und in die gewünschte Form extrudiert (s. Abbildung 9d, e).^[83,84]



Abbildung 9: PoL Prozess mit a) Scherwalzen der Rohmasse zu b) Granulat, c) Verarbeitung von Granulat oder RM zu einem durchgehenden Walzfell, d) Pressen des Walzfalls und e) extrudierter Formkörper.^[29]

1.4 Aufgabenstellung

1.4.1 Motivation und Problemstellung

Die Gelatinierung von Nitrocellulose wird schon seit über einem Jahrhundert beobachtet. Jedoch ist die dabei Voranschreitende Faserauflösung wenig beschrieben. Dabei wird weder die Auflösung auf makroskopischer Ebene (Faserverbundauflösung) noch die auf molekularer Ebene (Wechselwirkungen der NC-Ketten) ausreichend diskutiert. In der Literatur werden Parallelen zu vergleichbaren Naturpolymeren wie andere Cellulosederivate^[89], Stärke^[90] oder ähnliche (synthetische) Polymere^[91] gezogen. Speziell für den NC Fall, kann allerdings durchaus von einem historisch vorhandenen und bis heute akzeptierten Verständnismangel gesprochen werden.

Primär fehlt es an einer Methode den Fortlauf der Gelatinierung im Prozess zu überwachen. Erwiesen ist, dass der Grad der Gelatinierung Einfluss auf diverse Eigenschaften des TLPs hat. Eine gravierend zu gering aufgelöste Faserstruktur führt zu mechanischer Instabilität (Brüchigkeit) und fehlerhafter Verbrennung durch Anstieg der Abbrandgeschwindigkeit. Besonders Letzteres kann zu einem unkontrollierten Druckanstieg in der Waffe führen, was ein Sicherheitsrisiko darstellt. Weiterhin kann eine zu geringe Gelatinierung bei kalten Temperaturen ($< -10\text{ °C}$) Mikrorisse verursachen. Diese sogenannte Kaltversprödung führt wiederum bei anschließendem Einsatz des TLPs zu einem unkontrollierbaren Abbrand, da die Mikrorisse die Oberfläche unvorhersehbar vergrößern. Ein zu hoher Auflösungsgrad (Übergelatinierung) führt zur Forminstabilität bei hohen Temperaturen ($> 40\text{ °C}$) und ebenfalls zu Mikroporositäten bei geringen Temperaturen, welche den Abbrand ebenfalls negativ beeinflussen. Folglich ist eine Untergelatinierung oder Übergelatinierung der NC unerwünscht. Ziel ist hier in einem Temperaturbereich von -40 °C bis $+63\text{ °C}$ keine signifikanten Unterschiede in der Verbrennung durch die Gelatinierung zu erzeugen.

Da es im laufenden Prozess keine Möglichkeit einer fortwährenden Qualitätskontrolle gibt, kann eine fehlerhafte Einstellung nicht frühzeitig erkannt oder korrigiert werden. Es bleibt lediglich die Endabnahme mit der Entscheidung, ob das Produkt verwendet werden kann oder als Ausschuss deklariert werden muss.^[64]

1.4.2 Ziel

Aus den oben aufgeführten Gründen wird schon länger nach einer Methode gesucht, um das Fortschreiten der Gelatinierung mit hoher Messgenauigkeit, geringer Messdauer und überschaubarem Messaufwand überprüfen zu können. Wenn möglich soll diese Messmethode auch im laufenden Prozess implementierbar sein, damit während der Verarbeitung gegengesteuert

werden kann, sollten sich Produktionsparameter ändern und sich ein negativer Einfluss auf die Gelatinierung zeigen.

Aus diesem Grund soll mittels unterschiedlicher Analysemethoden (s. Kapitel 1.4.3) Quantifizierungsmöglichkeiten des Gelatinierungsgrades untersucht werden. Die gesuchte Analysenmethode sollte sowohl für ein- als auch mehrbasige Pulvertypen anwendbar sein, als auch für die beiden Prozesstypen PoL und PmL. Es sollen in der Arbeit drei zentrale Fragen beantwortet werden:

- Wie verändert sich die Faser-Struktur der NC während der Verarbeitung?
- Wie schreitet die Gelatinierung bei jedem Verarbeitungsschritt voran?
- Wie kann der Grad an Gelatinierung gemessen und quantifiziert werden?

1.4.3 Herangehensweise



Abbildung 10: Herangehensweise an die Problemstellung.

Die Herangehensweise, die in dieser Arbeit verfolgt wird, ist in Abbildung 10 schematisch dargestellt. Als erstes wird der PmL-Prozess unter definierten Bedingungen im Labor nachgestellt. Des Weiteren wird ein verkürzter PoL-Ansatz auf der Scherwalze durchgeführt. Diese Proben werden mit folgende Analysemethoden untersucht:

- Raman-Spektroskopie/-Mikroskopie
- Infrarot-Spektroskopie
- Polarisationsmikroskopie
- Rasterelektronenmikroskopie (REM)
- Kernspinresonanzspektroskopie (NMR)
- Pulverdiffraktometrie (XRD)
- Gel-Permeations-Chromatographie (GPC)
- Zug-Untersuchungen
- Rheologische Untersuchungen
- Differenz-Thermoanalyse (DTA)
- Dynamische Differenzkalorimetrie (DSC)
- Druckbomben-Untersuchungen

Die Auswahl dieser Analysenmethoden wird anhand der Ergebnisse zur Verfolgbarkeit der Gelatinierung eingegrenzt. Anschließend werden mit den ausgewählten Analysemethoden empirisch Daten anhand von Proben des großtechnische im PmL- und PoL- Prozess erhoben. Die Analysenmethoden werden dabei weiterhin auf ihre statistische Genauigkeit geprüft. Zur Korrelation und zur Einschätzung des Gelatinierungsgrades wird die standardisierte Qualitätsprüfung über Druckbombenbeschüsse herangezogen.

Abschließend soll eine geeignete Analysenmethode zur möglichen Prozessüberwachung etabliert werden.

2 Theoretischer Hintergrund

2.1 Eigenschaften der Nitrocellulose

2.1.1 Stickstoffgehalt und thermische Eigenschaften

Die Cellulose-Einheit kann, wie oben beschrieben, maximal an den drei Positionen der Hydroxygruppen nitriert werden. Die repetitive Einheit ist in Abbildung 11 dargestellt.

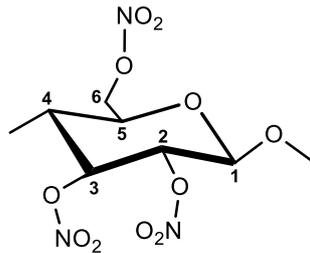


Abbildung 11: Vollständig nitrierte Nitrocellulose Einheit.

Die Stabilität der einzelnen Nitraterster-Gruppen ist dabei stark unterschiedlich. Die stabilste ist die C-O-NO₂-Gruppe des C6-Atoms, da hier sterisch die geringste Abstoßung vorliegt. Quantenchemische Berechnungen zeigen, dass die Estergruppe an C2 Position nur 1/6 der C6 entspricht. Allerdings ist die C2 Position nahezu doppelt so stabil wie die C3.^[92]

Die Stabilität der einzelnen Nitraterster-Gruppen spiegelt auch deren Reaktivität bei der Nitrierung wider. Die Position C6 wird zuerst nitriert, gefolgt von Position C2 und C3 zuletzt. Folglich sind bei einer unvollständigen Nitrierung die Nitraterster über alle Pyran-Ringe der Kette verteilt und es wechseln sich nicht vollnitrierte und nicht nitrierte Ringsysteme ab, wie es frühere Arbeiten nahe legen.^[25,93]

Der sich daraus ergebene Stickstoffgehalt ist die wichtigste Kennzahl der Nitrocellulose. Über ihn lässt sich der Substitutionsgrad (DS, *degree of substitution*) der NC Einheiten mittels Formel (1) berechnen.^[13]

$$DS = \frac{3,6 \cdot N \%}{31,13 - N \%} \quad (1)$$

Pro Cellulose-Ring stehen drei Hydroxygruppen zur Veresterung zur Verfügung, weshalb der DS maximal einen Wert von 3 einnehmen kann.^[25] Der DS unterschiedlich stark nitrierter NCs ist in Tabelle 2 aufgeführt.

Tabelle 2: Stickstoffgehalt und Substitutionsgrad (DS) unterschiedlicher NCs.

NC	Stickstoffgehalt [%]	DS
Trinitrat	14,15	3
Hochnitriert	13,5	2,76
Mittelnitriert	12,5	2,42
Niedrignitriert	11,5	2,11
Dinitrat	11,12	2
Celluloid	11,0	1,97
Mononitrat	6,76	1

Reines Trinitrat ist instabil und kann kaum isoliert werden. Für Anwendungen in Treibladungspulvern werden hoch-, mittel- und niedrignitrierte NCs verwendet. Dinitrat, Celluloid und Mononitrat werden in der Lackindustrie verwendet.

Bestimmt werden kann der Stickstoffgehalt über mehrere Methoden:

Ursprünglich wurde die Methode nach Schulze-Tiemann (1890) angewendet. Dabei wird durch HCl/FeCl₂-Lösung die NC vollständig denitriert. Das dabei entstehende NO-Gasvolumen wird bestimmt und dadurch der ursprüngliche Nitriergrad berechnet.^[94] Die Methode zählt bis heute zu einer der verlässlichsten. Am häufigsten wird die Methode nach STANAG 4178 Edition 2^[95] eingesetzt. Hierbei wird der Stickstoffgehalt durch Titration von Fe(III)-Ionen (FS/FAS-Methode) bestimmt. Die NC wird in kalter Schwefelsäure gelöst. Dabei wird der Nitratester abgespalten. Die freigewordenen Nitrationen werden über Eisen(II)sulfat (FS) oder Ammoniumeisen(II)-sulfat (FAS) titriert. Die Redoxreaktion ist in Schema 4 dargestellt.^[95,96]



Schema 4: Reduktion des freigewordenen Nitrats zu Nitrit bei gleichzeitiger Oxidation von Fe(II) zu Fe(III).

Weitere Möglichkeiten der Bestimmung des Stickstoffgehalts sind Nah-Infrarot-Spektroskopie (Abnahme der Intensität der OH-Bande, chemometrische Auswertung)^[53], *Devarda's alloy* Methode (Reduktion von NO₃⁻ zu NH₄⁺, welches titriert wird)^[97] und Elementaranalyse (relativ ungenau bei NC)^[98].

Der Substitutionsgrad wiederum bestimmt viele Eigenschaften der NC:

Ersichtlich ist, dass die thermodynamischen Eigenschaften der NC verändert werden. Je höher die Anzahl an Nitratestern, desto höher ist der Energiegehalt und die NC zündet bei leicht erniedrigten Temperaturen (Flammpunkt 13,8 N %: 192 °C vs. 12,5 N %: 209 °C).^[99,100] Ab einem Stickstoffgehalt von 12,8 % ist zudem ein stark erhöhter Trend zur autokatalytischen Zersetzung unter Abspaltung von NO_x-Gasen zu beobachten.^[100] Zur Produktion von TLPs werden NCs mit höherem Energiegehalt verwendet, meist mit einem Stickstoffgehalt > 12,5 %. Dabei muss sowohl bei der Verarbeitung als auch bei der Lagerung die erhöhte Gefahr der autokatalytischen Zersetzung berücksichtigt werden.

2.1.2 Faserstruktur und Kristallinität

Je nach Nitrierung (Reaktionsdauer, Nitriergrad) werden Veränderungen des Habitus der Faser beobachtet. Zunächst wird die Faser poröser. Erstaunlich ist dabei, dass dieser Effekt sich ab einem $DS > 2$ wieder umzukehren scheint und die Faser wieder mehr der glatten Cellulosefaser ähnelt.^[101]

Dies ist durch die hierarchische Struktur der Cellulose und deren Änderung während der Reaktion zu erklären. Der hierarchische Aufbau einer Cellulosefaser ist in Abbildung 12 dargestellt.^[102]

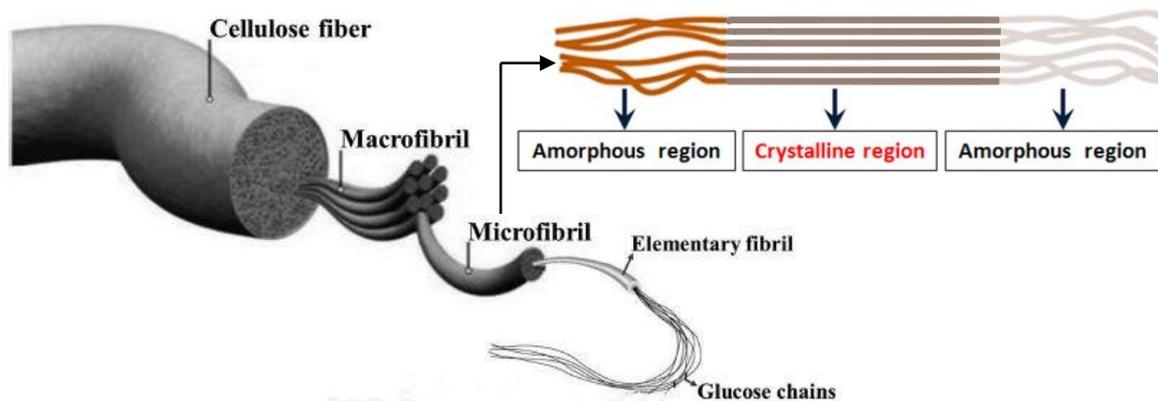


Abbildung 12: Faseraufbau von Cellulose in Makro- und Mikrofibrillen, sowie deren Aufbau aus amorphen- und kristallinen Regionen.^[102,103]

Die Faser besteht aus aneinandergelagerten Makrofibrillen, welche durch Lignin und Hemicellulose vernetzt und zusammengehalten werden. Diese beruhen wiederum auf Bündel aus Mikrofibrillen, welche ihrerseits aus Elementarfibrillen aufgebaut sind. Der Verbund von Elementarfibrillen innerhalb der Mikrofibrillen kann zu kristallinen Domänen (Größe ca. 10 - 60 nm) geordnet sein oder amorph vorliegen.^[102,104,105] Die Kristallinität der Cellulosefaser ist stark von ihrem Ursprung und von der Bearbeitung abhängig.^[84,106] Der Grad an Kristallinität kann anhand von Pulverdiffraktometrie bestimmt werden.^[107]

Die Nitrierung der Cellulose beginnt an den amorphen Regionen und setzt sich anschließend an den kristallinen Domänen fort. Eine sehr geringe Nitrierung ($DS \leq 1$) führt nur zu unwesentlichen Veränderungen der kristallinen Regionen. Bei einem Substitutionsgrad zwischen 1 und 2 nimmt die Kristallinität ab und die Beugungsbilder der Pulverdiffraktometrie werden diffuser, da die Nitrierung zunehmenden die kristallinen Domänen angreift. Hierdurch entsteht Abstoßung zwischen den Nitrat-Gruppen und noch unsubstituierter OH-Gruppen benachbarter Ketten (s. Abbildung 13). Je vollständiger die Nitrierung allerdings vollzogen wird, desto seltener tritt diese Abstoßung auf und die kristallinen Regionen werden weniger gestört, was durch deutlichere Beugungsmuster nachgewiesen werden kann. Dabei wird die hohe Kristallinität der ursprünglichen Cellulose nicht mehr erreicht. Die Reaktion zu sterisch anspruchsvolleren Nitratester wirkt sich auch auf den

Abstand zwischen den wechselwirkenden Polymerketten in den kristallinen Domänen aus, wie in Abbildung 13 zu sehen ist.^[13,47,103,108]

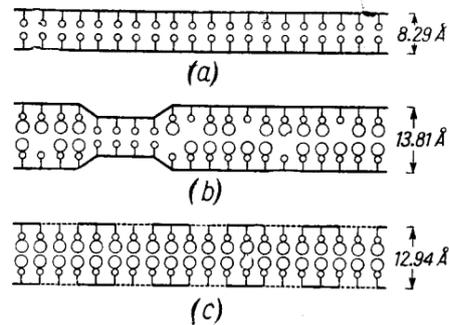


Abbildung 13: Schematische Darstellung der Polymerketten von a) Cellulose, b) mittelnitrierte NC und c) hochnitrierte NC und deren Abstandsveränderung.^[47]

Der Einfluss des Nitriergrades auf die Faser kann auch mikroskopisch mittels polarisiertem Licht beobachtet werden. Je nach Nitriergrad zeigen die Fasern unter polarisiertem Licht unterschiedliche Farben. NC mit einem Nitriergrad von violett bis blau weiß bildet den optisch neutralen Punkt (zweite Ordnung). Mit abnehmendem Nitriergrad wird unter positiver Drehung ein Farbverlauf über rot und gelb bis zu weiß bei 11 % Stickstoffgehalt beobachtet (erste Ordnung). Mit zunehmendem Nitriergrad wird ein Farbverlauf ebenfalls zu hell-weiß bei N 13,5 % beobachtet (erste Ordnung), indes bei negativer Drehung des Polarisationsfilters.^[109]

Der Ursprung der Farbunterschiede bei polarisiertem Licht ist nicht ganz geklärt. Ältere Veröffentlichungen legen eine direkte Korrelation zum Kristallinitätsgrad nahe.^[13] Spätere Untersuchungen anhand von Fasern und Pasten gehen hingegen von einer Doppelbrechung rein durch die -NO₂-Gruppen aus. Dies wird durch die Veränderung der Drehebene durch Beimischung von Weichmachern bestätigt. Bei Zugaben von Nitroglyzerin wird die Polarisationsrichtung negativ gedreht, wodurch die Faser bläulicher bis weißlicher erscheint. Durch Zugabe von nichtenergetischen Weichmachern wie Phthalate wird eine positive Drehung beobachtet. Da die Weichmacher nur von den amorphen Regionen der NC adsorbiert werden, wird die Kristallinität nicht verändert.^[110-113] Da durch die Nitrierung der Kristallinitätsgrad teilweise bedingt ist, lässt sich eine eingeschränkte Korrelation zwischen Polarisation und Kristallinitätsgrad vermuten. Es kann aber nicht als direkte Messmethode herangezogen werden.

2.1.3 Löslichkeit und Viskosität

Die Löslichkeit der NC ist unterschiedlich je nach Nitriergrad. Mononitrat ist in Aceton und Ethylacetat schwerlöslich und unlöslich in Ethanol und Ether.^[114] Mittelnitrierte NC hingegen ist löslich bzw. teilweise löslich in Ethanol, Aceton, Ether und Ethylacetat.^[115] Die Löslichkeit nimmt mit

zunehmenden Nitriergrad (ca. ab 12 % Stickstoffgehalt) wieder stark ab, besonders in protischen Lösungsmitteln wie Ethanol.^[13,39,47,116] Aber auch im gebräuchlichsten Lösungsmittel Aceton kommt es bei zunehmenden Nitriergrad (> 13 %) mehr zur Quellung der Faser als zur Lösung. Dies ist ebenfalls bedingt durch die oben beschriebene verstärkte Ausbildung der kristallinen Domänen, sowie der Verringerung des Abstands zwischen den Polymerketten. Folglich kann das Lösungsmittel schlechter bei besonders niedriger und hoher Nitrierung angreifen und die Verbindungen zwischen den NC-Ketten auflösen.^[23] Dies hat einen entscheidenden Einfluss auf die Prozessierung im PmL-Prozess. Je nach Nitriergrad muss dementsprechend das Lösungsmittelgemisch angepasst werden.

Die Viskosität der NC ist ebenfalls eine wichtige Kenngröße, über die Rückschlüsse auf Molekulargewicht bzw. Polymerisationsgrad gewonnen werden können. Während der Produktion wird die Viskosität durch die Stärke der Nitriersäure beeinflusst. Je aggressiver die Cellulose nitriert wird desto wahrscheinlicher wird ein Kettenabbau. Eine Verkürzung der Kettenlänge führt zu einer Verringerung der Viskosität.^[117] Jedoch zeigt ein stärkeres Pülpfen nach der Nitrierung einen deutlich größeren Effekt durch die Verkürzung der Faser.^[118] So kann trotz unterschiedlichem Nitriergrad durch unterschiedlich langes Pülpfen eine gleiche Viskosität der NC erzeugt werden. Die Viskosität hat einen großen Einfluss auf die Gelatinierung im Prozess, da wiederum mit einer geringeren Viskosität bei gleichem Nitriergrad eine erleichterte Auflösung der Faser einher geht.^[119] Sowohl im PmL-Prozess als auch im PoL-Prozess werden deswegen NCs mit unterschiedlichen Viskositäten vermischt, um beide Eigenschaften auszunutzen.

2.1.4 Gelatinierung

Ein Gel ist nach IUPAC-Vorschlag von 2011 definiert als: „nichtfluides kolloidales Netzwerk oder Polymernetzwerk, dass über sein gesamtes Volumen von einer Flüssigkeit ausgefüllt wird“^[120]. Es sind folglich Netzwerke, die aus mindestens zwei Komponenten bestehen, von denen eine fest und eine flüssig ist.

Im Falle der NC wird die Gelatinierung durch Lösungsmittel und/oder Sprengöl erreicht und die Polymerketten werden ausschließlich durch physikalische Wechselwirkung (s. Abbildung 14) verlinkt.^[77] Da die Gel-Bildung nach Abdampfen des Lösungsmittels im PmL-Prozess nicht reversibel ist, sondern der Zustand beibehalten wird, sind einbasige TLPs im engeren Sinn keine Gele nach obiger Definition, sondern Xerogele bei denen keine Flüssigkeit sondern Luft die zweite Komponente darstellt.^[121]

Die 3D Netzwerke der Gele können beispielsweise durch Polymerisation, Querverbindung durch Monomer oder Selbstaggregation unter Ausbildung von physikalischer Wechselwirkung zwischen den Polymerketten gebildet werden.^[121] NC mit einem hohen Nitriergrad bildet im Gel physikalische Netzwerke aus, da in Abwesenheit der OH-Gruppen keine Wasserstoffbrückenbindungen ausgebildet werden können. Durch Wechselwirkung der NO₂-Gruppen, sowie durch Verschlaufungen der Ketten wird das dreidimensionale Netzwerk geformt.^[122]

Je nach Ausbildung der Wechselwirkungen kann die Gelatinierung abhängig von Temperatur und Volumenzunahme definiert werden. Die schematische Betrachtung der unterschiedlichen Gelbildungen ist in Abbildung 14 dargestellt.

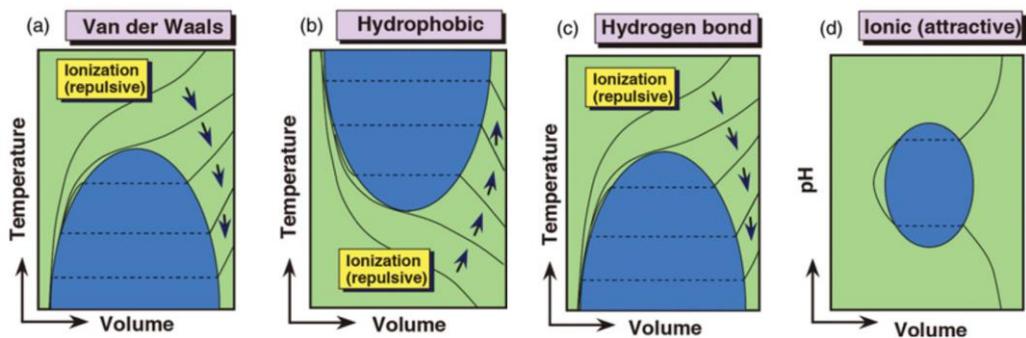


Abbildung 14: Temperaturabhängige Volumenzunahme der Gelatinierung unter Ausbildung unterschiedlicher Wechselwirkungen.^[123]

Bei der Gelbildung durch van-der-Waals-Kräfte (a) oder Wasserstoffbrückenbindungen (c) geht bei Temperaturzunahme eine Volumenzunahme einher. Wenn diese Wechselwirkungen stärker werden und die abstoßenden Kräfte überwinden kann sich ein Gel bilden, was meist durch eine Erhöhung der Temperatur ausgelöst werden kann.

Die hydrophobe Gelbildung (b) steht dazu im Gegensatz. Bei dieser Gelatinierung wird eine Volumenzunahme bei abnehmender Temperatur ermittelt. Diese Art der Gelatinierung wird häufig bei hochgeordneten Materialien beobachtet, bei denen durch Auflösen und Neubilden der Struktur Energie frei wird während der Gelatinierung.

Die Ionische Gelbildung ist nicht von der Temperatur, sondern auch vom pH-Wert abhängig. Die Gelatinierung kann deshalb durch Veränderung des pH-Wert gestoppt werden und das Netzwerk kollabiert. Die Volumenzunahme ist dementsprechend nur in sehr engen Grenzen möglich wie in (d) dargestellt.^[123-125]

Die Gelatinierung führt folglich zur Veränderung auf molekularer Basis und ist von vielen Faktoren abhängig, damit die obigen Wechselwirkungen ausgebildet werden und das 3D-Netzwerk entstehen kann. Da die NC weder ionisch ist noch im Falle der hochnitrierten NC für TLPs Wasserstoffbrückenbindungen ausbilden kann, bleibt noch zu klären, ob die Gelbildung nach Motiv a oder b verläuft.

2.2 Analysenmethoden

Im Folgenden soll auf einige der in der Arbeit angewendeten Analysenmethoden genauer eingegangen werden.

2.2.1 Raman-Analyse

2.2.1.1 Der Raman-Effekt

Die Raman-Streuung wird durch Wechselwirkung von Photonen mit Molekülen erzeugt. Es können folgende Effekte beobachtet werden:^[126,127]

- Das eingestrahlte Licht wird reflektiert oder passiert die Probe ohne Wechselwirkung (Großteil der Photonen)
- Elastische Streuung, welche je nach Wellenlänge als Mie- oder Rayleigh-Streuung bezeichnet wird (Anteil an Photonen 10^{-4} - 10^{-3}). Dabei wird zwischen eingestrahnten und ausgestrahnten Photonen kein Energieverlust festgestellt. Dieser Effekt wird häufig zum Nachweis und Messung der Größenverteilung von Partikeln $< 1 \mu\text{m}$ genutzt.
- Absorption von Infrarotstrahlung, wodurch das Molekül zur Schwingung angeregt wird. Ändert sich während der Schwingung das Dipolmoment der Normalmode, so können je nach Bindungsart und -stärke unterschiedliche Verschiebungen in der Absorption beobachtet werden. Dies wird bei der IR-Spektroskopie genutzt.
- Inelastische Streuung, bei der ein Energieübertrag vom eingestrahnten Photon auf das Molekül oder vom Molekül auf das Photon stattfindet. Das ausgestrahlte Photon besitzt eine um diesen Betrag geringere Energie (Stokes-Streuung) oder höhere Energie (Anti-Stokes Streuung). Beide Streuungen zusammengenommen werden als Raman-Effekt bezeichnet (Anteil an Photonen 10^{-8} - 10^{-6}).

Zur genaueren Beschreibung der elastischen und inelastischen Streuung werden in Abbildung 15 deren Energieniveaus betrachtet. Die Rayleigh Streuung (elastisch) liegt ohne Energieverlust bei $\bar{\nu}_p$ (gleiche Frequenz wie eingestrahktes Licht) vor. Die inelastisch gestreuten Photonen des Raman-Effekts liegen dazu energetisch verschoben vor, wobei die deutlich schwächeren Anti-Stokes Streuungslinien und Stokes Streuungslinien um den gleichen Energiebetrag $\pm \bar{\nu}_{vib}$ verschoben sind.

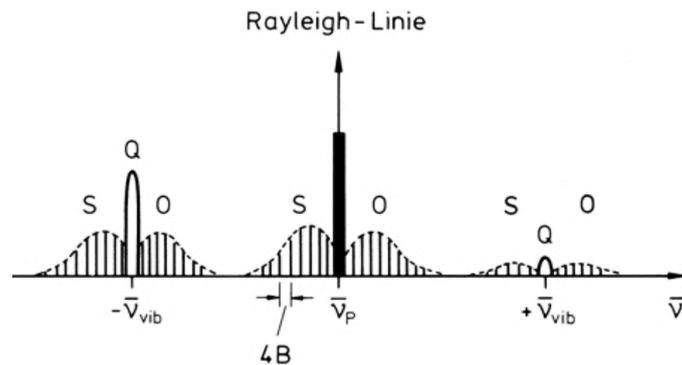
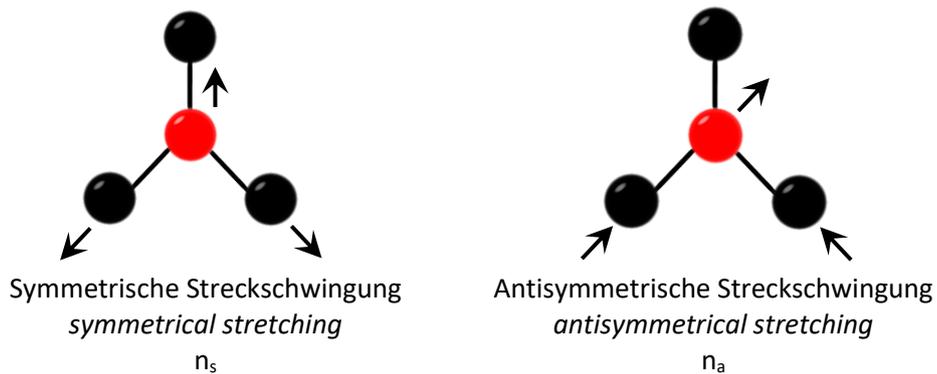


Abbildung 15: Schematische Darstellung der Streuung eines zweiatomigen Moleküls mit der Rayleigh-Linie $\bar{\nu}_P$ bei der Frequenz gleich dem einstrahlenden Licht. Energetisch verschoben liegen die Stokes Streuungslinie $-\bar{\nu}_{vib}$ und die deutlich schwächere Anti-Stokes Streuungslinie $+\bar{\nu}_{vib}$ vor. Die Raman-Linien $\bar{\nu}_{vib}$ sind von den Rotations-Schwingungslinien Q-, S- und O umgeben.^[128]

Die Energieübertragung beim Raman-Effekt zwischen Photonen und Molekül regt, wie bei der IR-Absorption Schwingungs- und Rotationsmoden an. Im Unterschied zur IR-Absorption muss eine Polarisationsänderung der Elektronenwolke des Moleküls erzeugt werden, damit die Schwingungsmoden ein Raman-Effekt zeigen. Ob eine Schwingung eine IR-Aktivität, Raman-Aktivität oder beides zeigt, wird durch die Molekülsymmetrie vorgegeben (Auswahlregeln). Da häufig bei kleinen symmetrischen Molekülen die Schwingungen entweder IR-aktiv sind, werden die beiden Effekte deshalb häufig als komplementär bezeichnet.^[128,129] Da NC als Polymer keine Symmetriegruppen aufweist sind alle Schwingungen sowohl Raman- als auch IR-aktiv.

Die Anzahl der beobachtbaren Schwingungsmoden lässt sich über deren Freiheitsgrade berechnen. Wird ein N-atomiges Molekül betrachtet, besitzt jedes Atom drei Freiheitsgrade. Für das ganze Molekül ergibt sich somit eine Anzahl von Freiheitsgraden von $3N$, die zu gleichen Teilen aus den Schwingungsmoden, Translationsmoden und Rotationsmoden (bei nichtlinearen Molekülen) zusammengesetzt sind. Zur Berechnung der Schwingungsfreiheitsgrade nichtlinearer Moleküle ergibt sich folglich folgende Formel: $3N-6$.^[126] Mögliche sechs Schwingungsmoden, die beispielsweise für die Nitrat-Gruppe (vieratomiges Molekül) der NC auftreten, sind in Abbildung 16 dargestellt.

Valenzschwingungen:



Deformationsschwingungen:

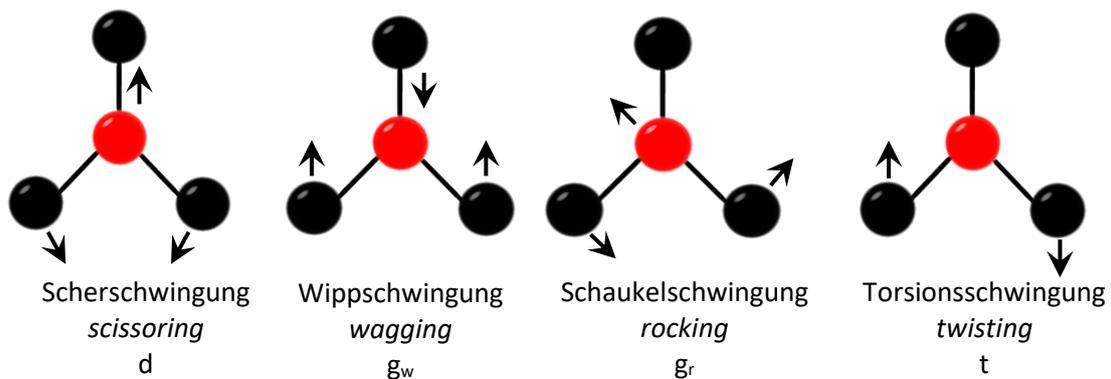


Abbildung 16: Mögliche Schwingungsmoden eines vieratomigen Moleküls mit Schwingungsfreiheitsgraden: $3 \cdot 4 - 6 = 6$.

Die sechs Normalschwingungen nach obiger Formel können wie folgt unterschieden werden. Bei den Valenzschwingungen handelt es sich um Schwingungen innerhalb der Bindungsebene, wobei sich die Bindungslängen zwischen den Atomen ändern. Bei den Deformationsschwingungen hingegen variiert der Bindungswinkel. Dabei erfolgen Scher- und Schaukelschwingung innerhalb, Wipp- und Torsionsschwingung außerhalb der Bindungsebene. Bei der Nitratgruppe zeigt sich außerdem die Besonderheit der Entartung. Die Torsionsschwingung tritt energiegleich mit weiteren Schwingungen auf und kann dadurch nicht einzeln detektiert werden.^[126,130,131]

2.2.1.2 Raman-Spektroskopie

Zur Erzeugung des Raman-Spektrums werden die elastisch gestreuten Photonen gezählt (meist durch eine CCD-Kamera). Werden die Linien der Stokes- und Anti-Stokes gestreuten Photonen getrennt voneinander analysiert, fallen die Methoden unter die Nichtlinear-Raman-Spektroskopie (z.B. Kohärente Anti-Stokes-Raman-Streuung).^[132] Auf der y-Achse wird folglich die Intensität in *counts*, also gezählte Photonen angegeben. Die Frequenzverschiebung der Photonen wird gemessen und als

relative Verschiebung der Wellenzahl $\tilde{\nu}$ in cm^{-1} auf der x-Achse dargestellt. Dabei ist der Betrag der Frequenzverschiebung unabhängig von der Frequenz des Primärstrahls und wird ausschließlich durch die Molekülstruktur bestimmt. Funktionelle Gruppen wie Nitrat-Gruppen, Alkohole, CH-Gruppen (aliphatisch oder aromatisch), Ketone, Aldehyde aber auch Ringsysteme zeigen sehr charakteristische Verschiebungen in einem begrenzten Wellenzahlbereich. Anhand dieser Verschiebungen können Molekülstrukturen aufgeklärt werden.^[126,129,133,134]

Die Intensität und Form der einzelnen Schwingungen sind von mehreren Faktoren abhängig:

Die Intensität des Raman-Effekts ist zuerst direkt von der Intensität des Primärstrahls und der Frequenz abhängig, wie in Formel (2) beschrieben wird:^[126]

$$I = K \cdot l \cdot \alpha^2 \cdot \omega^4 \quad (2)$$

I : Intensität, K : Term von mehreren Konstanten (beinhaltet Lichtgeschwindigkeit), l : Laserstärke, α : Polarisierbarkeit der Elektronen, ω : Frequenz des Lasers.

Durch eine geringe Laserwellenlänge lässt sich folglich die Intensität der Signale um ein Vielfaches steigern. Allerdings ist dabei zu beachten das Laser im grünen oder blauen Spektralbereich, eine deutlich stärkere Fluoreszenz erzeugen.^[126]

Des Weiteren ist die Intensität der Schwingungen im Raman-Spektrum von der Anzahl der wechselwirkenden Moleküle abhängig. Dadurch kann Raman-Spektroskopie auch quantitativ angewendet werden.^[135] Weitere Faktoren sind beispielsweise die Größe der Kristallite^[136], die Temperatur^[137] oder der Druck^[138].

Die Form der Schwingungen im Raman-Spektrum wird durch folgende Faktoren bestimmt: die Breite der Bande ist von der Lebensdauer des angeregten Schwingungszustands abhängig, wobei diese sehr kurz ist mit ca. 10^{-12} s. Die Relaxation des angeregten Zustands verläuft sowohl kohärent (alle angeregten Molekülgruppen schwingen gleichzeitig aus), als auch leicht versetzt, durch geringe Unterschiede der Schwingungsfrequenz (*dephasing*). Generell gilt je kürzer die effektive Dauer des angeregten Zustands ist, desto stärker ist die Linienverbreiterung durch das *dephasing* und das Signal wird breiter (Dopplereffekt, Unschärferelation). Die Lebensdauer des angeregten Zustands ist abhängig von der molekularen Umgebung. Bei einem Feststoff (besonders im Fall kristalliner Feststoffe) ist die Umgebung sehr starr, wodurch das Molekül schnell aber kohärent relaxiert. Dementsprechend wird bei Feststoffen eine gaußförmige Linienverbreiterung (scharfe Signale) beobachtet. Bei Gasen hingegen ist der Zustand sehr dynamisch durch die permanente Fluktuation der Moleküle. Durch *dephasing* relaxieren die angeregten Schwingungen schneller, was sich in einer Lorentz-förmigen Linienverbreiterung niederschlägt. Flüssigkeiten liegen zwischen diesen beiden Extrema. Dies wird meist durch ein kombiniertes Gauß-Lorentz-Profil oder Voigt-Funktionen beschrieben.^[139-142]

Inter- und intramolekulare Wechselwirkungen beeinflussen ebenfalls das Profil. Dabei zeigen häufig stärkere Wechselwirkungen eine höhere Signalintensität, wobei auch eine Verbreiterung der Bande auftreten kann. Stärkere Wechselwirkungen führen zuerst zu einer kürzeren Lebensdauer des angeregten Zustands. Je nach Art der Wechselwirkung kommt eine erhöhte Fluktuation der Zustände hinzu, wodurch eine Linienverbreiterung durch *dephasing* erzeugt wird.^[143,144] Besonders gut ist dies bei dem Verlust von Kristallinität zu beobachten. Je amorpher ein Stoff ist desto stärker variieren Bindungslängen und -winkel der inter- und intramolekularen Verknüpfungen. Das Molekül kann mehr energetische minimal unterschiedliche Schwingungszustände einnehmen, die sich in einem verbreiterten Signal niederschlagen.^[142,145]

Durch diese vielfältigen Faktoren, die auf die Banden in Raman-Spektren Einfluss haben, können diverse Information über die Probe gewonnen werden. Deshalb liegt die Stärke der Raman-Spektroskopie weniger in der einfachen Strukturaufklärung, sondern in der Erforschung von weiteren Molekülaspekten:

Bei Feststoffen können von Einkristallen oder teilkristallinen Stoffen der Kristallinitätsgrad, die Kristallorientierung und Unterschiede in der Morphologie ermittelt werden.^[146-148] Die Methode der oberflächenverstärkten Raman-Streuung (*surface-enhanced Raman scattering*, SERS) kann durch ihre hohe Sensitivität zur Aufklärung katalytischer Prozesse herangezogen werden. Auch zur Strukturaufklärung von Komplexen kann diese Methode angewendet werden.^[149,150] Mittels Raman-Spektroskopie können Eigenschaften von Supraleitern untersucht werden, wie z. B. deren Energielücke.^[151] Weiterhin können Spannungen im Material, die durch Bearbeitung, wie dem Spritzguss bei Polymeren, auftreten, mittels Raman-Spektroskopie identifiziert werden. Anhand der Ergebnisse können Produktverbesserungen und Prozessoptimierung erreicht werden.^[152] Für die Erforschung biologischer Proben bietet Raman viele Vorteile, da Wasser kaum Raman-aktiv ist. So können lebende Zellen in einem wässrigen Medium weitestgehend zerstörungsfrei untersucht werden.^[153]

2.2.1.3 Polarisierete Raman-Spektroskopie

Weiterführende Untersuchung der Schwingungen kann durch das Einfügen von Polarisationsfiltern in die Strahlengänge des einfallenden und ausfallenden Raman-Lichts ermöglicht werden. Wie auch bei der Lichtmikroskopie, kann das einfallende Licht durch einen Filter (Polarisator) linear polarisiert werden. Das ausfallende Licht wird durch einen weiteren Filter (Analysator), der zum ersten Filter parallel oder senkrecht steht, untersucht.^[154] Durch diese zusätzliche Information lassen sich den Schwingungen Symmetrietypen zuordnen, da Energieaufnahme nur dann möglich ist, wenn die

Vektoren des elektrischen Feldes und der Polarisierbarkeit gleich ausgerichtet sind.^[129,155] In Feststoffen kann darüber hinaus auch die Molekülorientierung bzw. die Kristallorientierung bestimmt werden

Am einfachsten erfolgt die Bestimmung der Schwingungssymmetrie über die Berechnung des Depolarisationsverhältnis ρ (DR), wie in Formel (3) angegeben.^[146]

$$\rho = \frac{I_{\perp}}{I_{\parallel}} \quad (3)$$

Dabei wird die gemessene Intensität bei Kreuzpolarisation und Parallelpolarisation in Verhältnis gesetzt. Ist die Schwingung nicht polarisiert unterscheiden sich die Intensitäten höchstens geringfügig und ρ nähert sich 1 an, was bei totalsymmetrischen Schwingungen der Fall ist. Bei maximaler Polarisation der Schwingung nähert sich I_{\perp} Null an. Reale Moleküle liegen meist zwischen diesen Extrema, weshalb bei $\rho < 0,75$ die Schwingung als polarisiert (hohe Symmetrie) und $\rho \geq 0,75$ als depolarisiert (geringe Symmetrie) bezeichnet wird.^[156,157] Qualitativ kann über diese Berechnung die Orientierung von beispielsweise Molekülketten in Fasern bestimmt werden. Je höher diese Schwingung polarisiert ist, desto geordneter liegen diese Molekülketten vor und das Material ist anisotrop.^[158]

2.2.1.4 Raman-Mikroskopie

Unter Raman-Mikroskopie ist die Kombination eines Raman-Spektrometers mit einem Licht- oder Konfokalmikroskop zu verstehen. Dies ist möglich, da sowohl die Raman-Anregung als auch die optische Auswertung durch Mikroskopie im sichtbaren Wellenlängenbereich liegen und so durch den gleichen Strahlengang ein ähnlicher Fokus erreicht werden kann.^[126] Es kann so folglich die optische Information mit den orts aufgelösten Raman-Spektren kombiniert werden, um so zusätzlich die chemische Information zu erhalten (Raman-Imaging oder -Mapping).^[133,159]

Aufgrund der geringen Intensität der Raman-Streuung führt die Raman-Mikroskopie ähnlich wie die Raman-Spektroskopie lange ein Nischendasein.^[160] Durch Verbesserung der Anregungslaser und der Detektoren, sowie der Verringerung der Kosten aller Komponenten wird diese Messmethodik für alle Anwendungsbereich der Raman-Spektroskopie immer beliebter.^[161]

In Abbildung 17 sind schematisch die Strahlengänge eines Konfokalmikroskops und eines konfokalen Raman-Spektroskops, die zur orts aufgelösten Raman-Mikroskopie kombiniert werden, dargestellt.

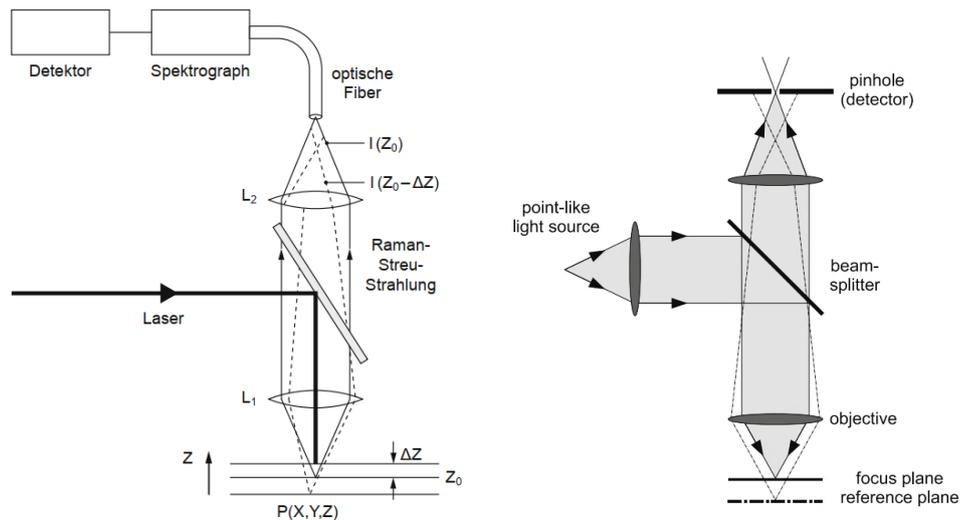


Abbildung 17: Schematische Darstellung der orts aufgelösten Raman-Spektroskopie (links) und der kombinierten konfokalen Mikroskopie (rechts).^[162]

Als bildgebende Komponente kann eine Lichtmikroskop (meist konfokal, Strahlengang rechts in Abbildung 17) oder seltener ein Rasterelektronenmikroskop (REM) verwendet werden. Die Besonderheit eines konfokalen Mikroskops liegt in der Beleuchtung der Probe. Mittels einer punktförmigen Lichtquelle (meist Leuchtdiode) wird nur ein kleiner Teil der Probe beleuchtet und ein Bild aufgenommen. Durch eine Lochblende vor dem Detektor (Kamera) wird zusätzlich die Reflexion aus nicht im Fokus liegenden Bereichen herausgefiltert. Probe und Bildpunkt liegen somit gleichzeitig im Fokus, sind somit konfokal zueinander. Durch Abrastern der Probe in x-, y- und z-Richtung wird das Bild der Probe zusammengesetzt, bei dem jeder Punkt im Fokus liegt. So können 3D-Bilder mit starkem Bildkontrast erstellt werden.^[159,163]

Links in Abbildung 17 ist der Strahlengang des Raman-spektroskopischen Teils abgebildet. Als Anregungsquelle dienen in nahezu allen Fällen Laser (meist Festkörperlaser), aufgrund der hohen Monochromatizität des Lichts.^[161] Der Laserstrahl wird auf der Oberfläche fokussiert und regt mit einer kleinen Streubirne die Moleküle an, die sich im Fokus befinden. Je nach Einstellung kann der Fokus auch unterhalb der Probenoberfläche gelegt werden, um beim Abrastern ein 3D-Bild in x-, y- und z-Richtung zu erhalten, wobei die Spektren mit zunehmender Probertiefe stark an Intensität einbüßen. Die Detektion findet in 180 °C Winkel zum Primärstrahl statt. Über mehrere Linsen und Blenden werden die elastisch gestreuten Photonen fokussiert und vom nicht im Fokus liegenden Streulicht getrennt (konfokale Raman-Spektroskopie). Über eine optische Faser werden die Photonen zum Spektrometer und Detektor geleitet.^[159,163] Das Spektrometer ist meistens mit Notch-Filtern ausgestattet, um die Rayleigh-Streuung zu unterdrücken bzw. aus dem Spektrum zu filtern.^[133] Das Spektrometer kann außerdem mit verschiedenen optischen Gittern ausgestattet sein, die den Photonenstrahl nach Wellenlänge aufspalten. Je dichter das Gitter beschaffen ist, desto

höher ist das Splitting des Photonenstrahls (= Auflösung des Spektrums), aber auch der Intensitätsverlust.^[159] Bei dem Detektor handelt es sich meist eine CCD-Kamera (*charge-coupled device*), aufgrund der hohen Sensitivität. Diese wandelt das Signal der Photonen in ein elektrisches Signal um, welches anschließend am Computer ausgewertet werden kann.^[161]

Die Auflösung ist von mehreren Faktoren abhängig:

Ob zwei Punkte in der konfokalen Mikroskopie voneinander unterschieden werden können, ist nach Abbe im Wesentlichen von der numerischen Apertur des Objektivs und vom optischen Medium abhängig (bei Luft vernachlässigbar da Brechungsindex = 1). Somit ist die Auflösung nach Formel (4) berechenbar:

$$d = \frac{\lambda}{2 NA} \quad (4)$$

d: minimaler Abstand zwischen zwei Punkte, damit diese voneinander unterschieden werden können, λ : Wellenlänge bei Weißlicht 550 nm, NA: numerische Apertur

Bei einer NA beispielsweise von 0,3 kann so eine maximale theoretische Auflösung von 916 nm erreicht werden.^[164]

Die Auflösung des Raman-Streulichts ist von vielen Faktoren bestimmt. Grundsätzlich gelten die gleichen physikalischen Gesetzmäßigkeiten, wie bei der Lichtmikroskopie. Allerdings ist NA nicht nur vom Objektiv abhängig, sondern auch von der optischen Fiber, den Lochblenden und dem Detektor. Als Faustregel wird häufig eine theoretische maximale Auflösung von $\frac{\lambda}{2}$ erreicht, wenn alle Komponenten gut aufeinander abgestimmt sind. Bei einer Laserwellenlänge von 532 nm ist somit eine theoretische Auflösung in x-y-Richtung von 266 nm möglich.^[159,161,165]

Zur Messung stehen verschiedenen Methoden zur Auswahl:

Am häufigsten wird *continuous-scanning* angewendet. Dabei wird in einem vorgegebenen Messfenster die Probe kontinuierlich abgerastert und in einem definierten Fenster werden Spektren ermittelt. So kann eine sehr hohe Auflösung der chemischen Information erreicht werden, da bis zu einem Spektrum pro Bildpixel hinterlegt werden kann. Diese Methode ist durch die Auflösung allerdings auch sehr zeitintensiv. Die chemische Information kann anschließend ausgewertet werden, in dem die gewonnenen Spektren mit einer Spektren-Datenbank verglichen werden. So können Verteilungsbilder der in der Probe enthaltenen Substanzen generiert und mit den mikroskopischen Bildern in Einklang gebracht werden.^[159] Ein Beispiel anhand eines dreibasigen Treibladungspulvers ist in Abbildung 18 dargestellt.

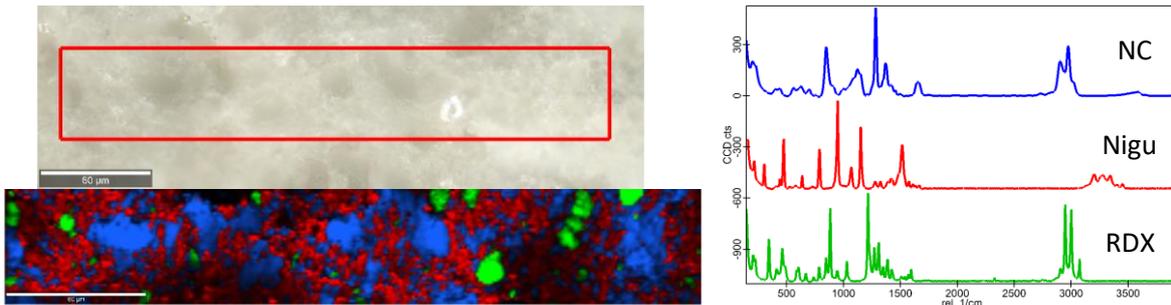


Abbildung 18: Polarisationsmikroskopische Aufnahme eines energetischen Kristallits in einer NC-Matrix (links), Raman-Image (Mitte) und Vergleichsspektren der eingesetzten Stoffe (Farben entsprechen der Verteilung des Raman-Image) (rechts).

Eine weitere Möglichkeit großflächige Raman-Bilder zu erstellen ist die Probe nicht punktförmig zu beleuchten, sondern mit einem Linien-Laser zu bestrahlen (*line-scanning*). Dadurch muss zum Erstellen eines 2D-Bildes die Probe senkrecht zum Linien-Laser abgerastert werden. Dies verkürzt die Messzeit erheblich. Allerdings ist der Aufbau des Laserstrahlengangs deutlich komplizierter. Die Verteilungsbilder werden parallel zur *point-per-point-scanning* Methode erstellt.^[161]

Um schnell großflächige Raman-Bilder zu erstellen können auch große Flächen einer Probe mit einem aufgeweiteten Laserstrahl beleuchtet werden (*wide-field-imaging*). So kann eine Fläche zwischen 20 bis 400 μm gleichzeitig bestrahlt werden. Durch Filter und Monochromator vor dem Detektor werden die gewünschte begrenzte spektrale Region des Raman-Spektrums ausgewählt, meist einzelne Raman-Linien. Das Verteilungsbild wird durch durchscannen des spektralen Bereichs erstellt.^[166]

2.2.2 Materialeigenschaften

2.2.2.1 Zug-Prüfung

Eine der wichtigsten Materialeigenschaften von Formkörpern ist die Zugfestigkeit. Dabei wird der Prüfkörper in eine Zugprüfmaschine eingespannt und mit gleichbleibender Geschwindigkeit bis zum Bruch gezogen. Die auf den Prüfkörper einwirkende Kraft, sowie dessen Dehnung (Traversenweg) werden aufgezeichnet und als Spannungs-Dehnungs-Diagramme abgebildet, welche schematisch in Abbildung 19 dargestellt sind. Anhand dieser Kurven lassen sich diverse Materialeigenschaften ablesen.^[122]

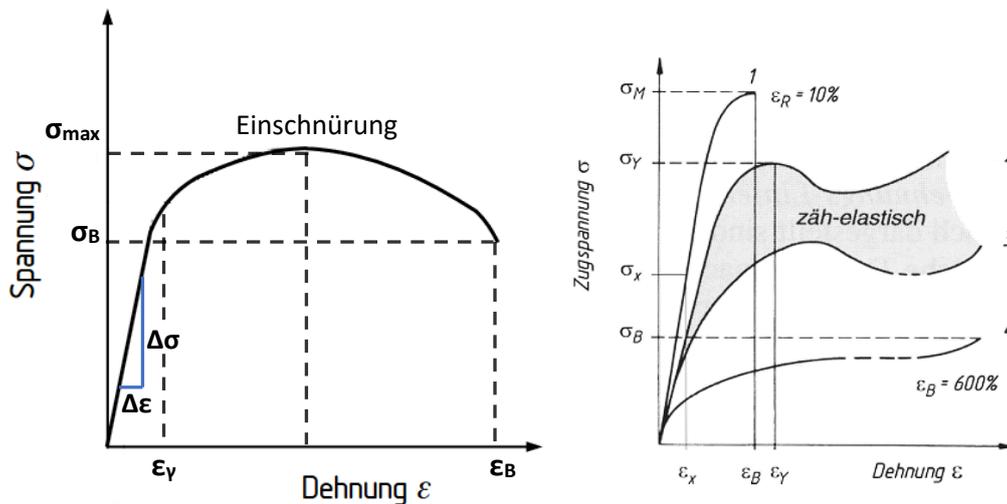


Abbildung 19: Schematische Spannungs-Dehnungskurven mit exemplarischem Kurvenverlauf (links) und Kurvenverlauf unterschiedlicher Polymere (rechts): formsteif z.B. Polystyrol (1), zäh-elastisch z.B. Polyamid (2 und 3), elastisch mit großer Dehnung z. B. Polyurethan (4).^[122]

Spannung und Dehnung sind Proben abhängig und werden nach nachstehenden Formeln (5) und (6) berechnet. Wird die Probenverjüngung während des Zug-Versuchs mit einbezogen, werden σ und ε als wahre Spannung bzw. Dehnung bezeichnet:

$$\sigma = \frac{F}{S_0} \quad (5)$$

$$\varepsilon = \frac{\Delta L}{L_0} \quad (6)$$

F : Kraft, S_0 : Probenquerschnitt, ΔL : Verlängerung der Probe bei Zug, L_0 : Messlänge

Das Spannungs-Dehnungs-Diagramm kann in mehrere Bereiche unterteilt werden:^[122,167]

- Der elastische Bereich

Der elastische Bereich umfasst den linearen Anstieg der Spannungs-Dehnungs-Kurve ab dem Startpunkt ohne Krafteinwirkung bis zur Streckgrenze. Die Verformung der Probe in diesem Bereich ist reversibel. Es findet kein Versatz innerhalb des Gefüges statt. Die Moleküle werden nur soweit belastet, wie Bindungen und intermolekulare Wechselwirkungen es zulassen.^[168] Innerhalb der Linearität gilt das Hook'sche Gesetz durch das sich der Elastizitätsmodul (kurz E-Modul) der Probe nach nachfolgender Formel (7) berechnen lässt:

$$E = \frac{\Delta \varepsilon}{\Delta \sigma} \quad (7)$$

Der E-Modul ist dabei mit der Federkonstante gleichzusetzen und entspricht der Steigung im linear elastischen Bereich (s. Abbildung 19 links). Ein höheres E-Modul zeigt eine höhere Steifigkeit an, das bedeutet, dass diese Proben weniger verformbar sind. Proben mit hohem E-Modul sind zwar fester, allerdings meist auch spröder, wie in Abbildung 19 rechts anhand der Kurve 1 zu erkennen ist.^[122,169] Bei gleicher Zusammensetzung des Gefüges ändert sich der E-Modul nicht. Eine Erniedrigung des E-Moduls wird durch Einbringung von inneren Spannungen verursacht. Der E-Modul kann durch Gleichrichtung der Komponenten erhöht werden, sogenannte Textur des Materials.^[169]

- Streckgrenze ε_y

Die Streckgrenze schließt den elastischen Bereich ab. Je nach Material kann die Streckgrenze stärker, wie in Abbildung 19 rechts Kurve 2 und 3, oder schwächer, wie Kurve 4, ausgeprägt sein.^[122]

- Plastische Verformung

Nach der Streckgrenze geht die Probe in die plastische Verformung über. In diesem Bereich ist die Längenänderung der Probe nicht mehr reversibel. Intermolekulare Wechselwirkungen werden zum Teil gebrochen, es kommt zu Gleitversetzungen in der Probe. In diesem Bereich lässt sich σ_{max} , die maximale auf die Probe einwirkende Spannung bzw. F_{max} nach Formel (5), ermitteln.^[122,170]

- Einschnürung und Bruch ε_B

Wenn durch Gleitversetzungen der ursprüngliche Probenquerschnitt nicht mehr gehalten werden kann zeigt die Probe Einschnürungen. Je nach Material und Gefüge kann sich der Einschnürungsbereich früh in der plastischen Verformung bilden, was bei schlecht vernetzten Kompositmaterialien der Fall ist. Meist tritt eine Einschnürung kurz vor Bruch oder gar nicht auf.

Der Bruch erfolgt nach Überbelastung der Probe. Die daraus resultierende Spannung σ_B bzw. F_B nach Formel (5) und ε_B sind ebenfalls wichtige Werkstoffkennwerte.^[122,167]

2.2.2.2 Rheologie

Die Rheologie ist die Wissenschaft des Deformations- oder Fließverhalten von Flüssigkeiten oder Festkörpern. Es werden die viskoelastischen Eigenschaften von viskosen ein- oder mehrphasigen Fluiden wie Öl, Creams oder Silikone untersucht. Sie findet deswegen häufig Anwendung in der Lebensmittelindustrie, Petrochemie oder Pharmaindustrie.

Als Messtechnik hat sich die Rheometrie etabliert. Bei dem Messverfahren können diverse Eigenschaften des Fluids bestimmt werden. Der Aufbau eines Rheometers kann sehr verschieden sein, wobei das Messprinzip gleichbleibt: zwischen einem ruhenden Teil und einem rotierenden bzw.

oszillierenden Teil wird die Probe geschert, und darüber deren viskoelastische Eigenschaften bestimmt.

Niedrigviskose Fluide (Bsp. Salatöl) werden mittels Couette System untersucht. Für höher viskosere Fluide (Bsp. Honig) werden entweder das Kegel-Platte- oder das Platte-Platte-System verwendet. Das Kegel-Platte-System bietet den Vorteil, dass durch die Spaltaufweitung nach außen der Wegunterschied, während der Rotation zwischen innen und außen ausgeglichen wird. So kann eine genauere Erfassung der Messdaten erfolgen.

Es gibt zwei Methoden wie eine Scherung der Probe erreicht werden kann: durch Rotation oder Oszillation. Bei Rotationsversuchen wird der bewegliche Teil gleichbleibend in eine Richtung gedreht. Die Scherung der Probe wird über das Drehmoment gesteuert. Die Methode wird meist zur einfachen Bestimmung der Viskosität angewendet. Bei Oszillationsversuchen wird der bewegliche Teil um einen bestimmten Winkel sinusförmig vor- und zurückgedreht. Vorteil dabei ist, dass mehr Messgrößen bestimmt werden können.^[171]

Das generelle Messprinzip ist wie folgt: Durch Drehen des beweglichen Teils wird eine Schergeschwindigkeit vorgegeben, wodurch die Probe deformiert wird. Das Drehmoment zur Aufrechterhaltung der Deformation wird gemessen. Daraus werden die Kenngrößen des elastischen oder viskoelastischen Verhalten abgeleitet.^[172]

Folgende Größen sind entscheidend:

$$\tau = \frac{F}{A} \quad (8)$$

τ : Schubspannung, F : Kraft, A : Fläche.

$$\dot{\gamma} = \frac{v}{h} \quad (9)$$

$\dot{\gamma}$: Scherrate, v : Geschwindigkeit, h : Plattenabstand.

$$\tau = \eta \cdot \dot{\gamma} \quad (10)$$

η : Proportionalitätsfaktor, entspricht der Viskosität

Die Schubspannung in Formel (8) entspricht der eingesetzten Kraft pro Fläche. Die Scherrate in Formel (9) ist die angelegte Geschwindigkeit, um die Deformation zu erzeugen. Schubspannung und Scherrate sind direkt proportional zueinander. Der Quotient aus beiden ergibt die Viskosität.^[171,172]

Dies gilt allerdings nur bei newtonschen Fluiden, die als Flüssigkeiten definiert sind, die bei steigender Scherrate eine gleichbleibende Viskosität aufweisen. Viele Fluide zeigen unter diesen Bedingungen ein scherverdickendes oder scherverdünnendes Verhalten. Das heißt bei höherer Kraft, die auf das Fluid einwirkt, erhöht bzw. erniedrigt sich die Viskosität. Diese Flüssigkeiten werden als nicht newtonsche Fluide bezeichnet. Die Viskosität dieser Fluide kann zusätzlich vom Druck oder der

Zeit abhängig sein.^[172] Dieses Verhalten wird als viskoelastisch bezeichnet, da diese Stoffe einen Dualismus zwischen Feststoff und Flüssigkeit zeigt.^[173] Der viskose Anteil entspricht dabei dem Verhalten einer Flüssigkeit und kann durch das Newtonsche Gesetz beschrieben werden. Die Verformung des elastischen Anteils kann nach dem Hook'schen Gesetz (Feder-Modell) beschrieben werden und ähnelt mehr einem Feststoff.^[174]

Das viskoelastische Fließverhalten kann durch Oszillationsversuche untersucht werden. Da hier die Scherrate in positiver wie in negativer Richtung angelegt werden kann (vor- und zurückfahren der Platte), kann diese in Abhängigkeit vom Drehwinkel φ ausgedrückt werden mit $\pm\gamma = \pm \tan \varphi$.

Um hier das viskoelastische Verhalten zu beschreiben, wird das Verhältnis von Scherrate und Schubspannung der sinusförmigen Drehbewegung durch das komplexe Schubmodell G^* nach Formel (11) ausgedrückt:

$$G^* = \frac{\tau(t)}{\gamma(t)} \quad (11)$$

$$G^* = G' + i \cdot G'' \quad (12)$$

$$G' = \frac{\tau}{\gamma} \cdot \cos \delta \quad (13)$$

$$G'' = \frac{\tau}{\gamma} \cdot \sin \delta \quad (14)$$

δ : Winkel um den die Sinuskurve zwischen Einwirkung und Messantwort verschoben ist.

Das komplexe Schubmodell kann durch die Summe aus dem Speichermodul G' und dem Verlustmodul G'' beschrieben werden, wie in Formel (12) gezeigt. Das Speichermodul G' nach Formel (13) entspricht dabei der gespeicherten Deformationsenergie, die während der Krafteinwirkung aufgenommen wird. Sie ist mit dem elastischen, festkörperähnlichen Verhalten der Probe gleichzusetzen. Das Verlustmodul G'' nach Formel (14) entspricht der abgegebenen Deformationsenergie, wodurch die Probenstruktur verändert oder Wärme abgegeben wird. Sie ist mit dem viskosen flüssigkeitsähnlichen Verhalten gleichzusetzen.^[171,174]

Das Verhältnis von Speichermodul und Verlustmodul - dem viskosen zum elastischen Anteil - einer Probe kann genutzt werden, um den Gel-Punkt eines Sol-Gel-Prozesses zu bestimmen. Es gilt die Formel:

$$\tan \delta = \frac{G''}{G'} \quad (15)$$

Ist $\tan \delta > 1$ befindet sich die Probe im flüssigen Zustand (Sol), da der viskose Anteil über den elastischen dominiert. Bei $\tan \delta < 1$ befindet sich die Probe im festen Zustand (Gel), wobei der elastische Anteil über den viskosen überwiegt. Am Punkt $\tan \delta = 1$ ist der sogenannte Gel-Punkt, über den das Gelierverhalten unterschiedlicher Polymerlösungen verglichen werden kann.^[175]

Diese Gesetze gelten ausschließlich im linear viskoelastischen Bereich (LVE). In diesem Bereich ist die Amplitude der Auslenkung so gering, dass G' und G'' konstant bleiben und G^* unabhängig von der Deformationsspannung ist.

2.2.3 Druckbomben-Experiment (manometrische Bombe)

Die Untersuchung von Treibladungspulver in der manometrischen Bombe oder Druckbombe gehört zur Standardmethode der Qualitätskontrolle und ist in der STANAG 4115^[176] beschrieben. Eine manometrische Bombe und deren schematischer Aufbau wird in Abbildung 20 gezeigt.

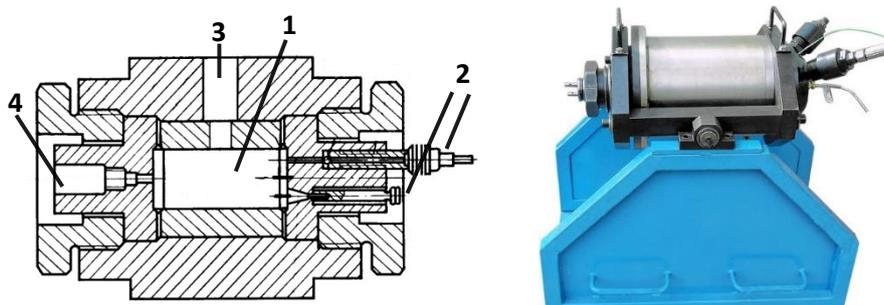


Abbildung 20: Links: Schematische Zeichnung einer manometrischen Bombe 1: Innenvolumen, 2: elektrische Zündung, 3: Drucksensor, 4: Auslassventil, rechts: Beispiel einer manometrischen Bombe.^[177,178]

Bei der Druckbombe handelt es sich um einen Stahlzylinder mit definiertem Innenvolumen 1. Das Treibladungspulver wird über einen elektrischen Zünder 2 gezündet. Die Druckentwicklung wird über einen Drucksensor 3 (meist ein Piezo-Element) gemessen und über einen Schreiber aufgezeichnet. Nach vollständigem Abbrand kann der Überdruck über das Auslassventil 4 abgelassen werden.^[5]

Der Druckanstieg wird über die Zeit bestimmt, bis das TLP vollständig verbrannt ist. Der maximal erreichbare Druck ist von der Füllmenge, Temperatur und den freiwerdenden Gasmolekülen, somit indirekt von der Zusammensetzung abhängig. Ein Vergleich der Druckkurven von ein-, zwei- und dreibasigen TLPs bei gleicher Füllmenge ist in Abbildung 21 dargestellt.

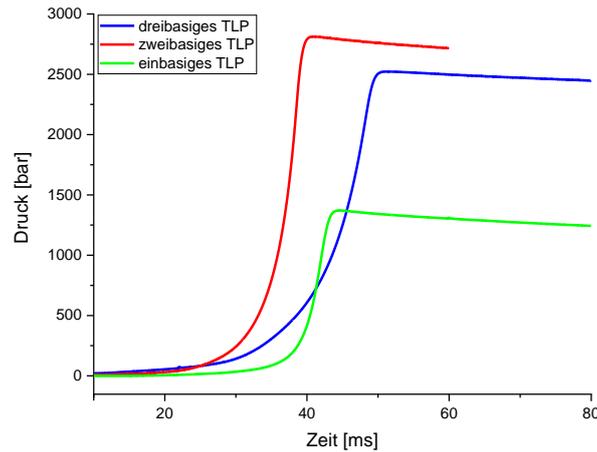


Abbildung 21: Druckentwicklung über Zeit in der Druckbombe von ein- und mehrbasigen TLPs bei gleicher Beladung.

Einbasige TLPs haben den geringsten Energiegehalt und bilden am wenigsten Gasdruck bei gleicher Masse. Die zweibasigen TLPs erzeugen durch die Beimischung von Sprengölen ein deutlich größeres Gasvolumen. Sie zeigen bei gleicher Füllmenge einen höheren Maximaldruck als ein dreibasiges TLP. Dies liegt in der höheren Verbrennungstemperatur begründet, nicht an einem höheren Energiegehalt. Durch den kristallinen Energieträger wird der Energiegehalt erhöht bei gleichzeitiger Senkung der Verbrennungstemperatur. Da das Gasvolumen auch unter Druck nach Noble-Abel (Abwandlung ideales Gasgesetz) direkt proportional zur Temperatur ist, wird bei einer zweibasigen Rezeptur ein höherer maximaler Gasdruck erreicht.^[179,180]

Der entstehende Druck pro g verbranntem Pulver wird als die Pulverkraft oder *force* bezeichnet. Über sie lässt sich die Explosionstemperatur nach Formel (16) einer Abwandlung des idealen Gasgesetzes bestimmen. Die *force* lässt sich aus dem positiven Ordinatenwert nach Erreichen des Maximaldrucks ablesen.^[5]

$$F = n \cdot R_0 \cdot T_{ex} \quad (16)$$

F: force, *n*: Mole Verbrennungsgas pro Masse, *R*₀: allgemeine Gaskonstante, *T*_{ex}: Explosionstemperatur.

Für die Qualitätskontrolle ist außerdem Art des Abbrands und wie dieser propagiert interessant. Der Abbrand und somit das freiwerdende Gasvolumen ist von der Oberfläche des TLPs abhängig. Die Abbrandgeschwindigkeit lässt sich aus dem Gesetz nach *Vieille* bestimmen (s. Formel (17)).^[181]

$$r = \beta \cdot p^\alpha \quad (17)$$

R: lineare Verbrennungsgeschwindigkeit, β : pulverspezifische Stoffkonstante, *p*: Momentandruck, α : Druckexponent (meist zwischen 0,8 und 1,0).

Dabei ist β abhängig vom entstehenden Druckimpuls und den Pulverabmessungen (s. Formel (18)):

$$\beta = \frac{1}{I} \cdot \frac{d}{2} \quad (18)$$

I: Druckimpuls, *d*: Pulverabmessung.

Der Druckimpuls I ist das Integral der Druck-Zeit-Kurve in Abbildung 21 zwischen Abbrandbeginn und Maximaldruck. Die Pulverabmessung d ist der kleinste Abstand der Pulvergeometrie, wie in Abbildung 22 verdeutlicht.^[182]

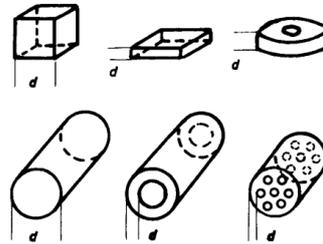


Abbildung 22: Kleinste Pulverabmessung d in unterschiedliche Pulver-Geometrien.^[64]

Da die Abhängigkeit der Pulvergeometrie aus der Druck-Zeit-Kurve nicht direkt ersichtlich ist, wird die Abhängigkeit der Lebhaftigkeit gegen den Pulverumsatz betrachtet. Die Lebhaftigkeit ist nach Formel (19) definiert:

$$L = \frac{dp}{dt} \cdot \frac{1}{p} \cdot \frac{1}{p_m} \quad (19)$$

L : Lebhaftigkeit, p : Druck am Zeitpunkt t , t : Zeit und p_m : Maximaldruck.

Durch Multiplikation mit $1/p_m$ wird die Abhängigkeit vom maximalen Gasdruck minimiert und die Abhängigkeit von der TLP-Geometrie herausgestrichen. Die Lebhaftigkeit wird für jeden Punkt der Druck-Zeit-Kurve bestimmt und gegen p/p_m aufgetragen, wie in Abbildung 23 dargestellt. Bei idealen Bedingungen entspricht der Zahlenwert 0 der Anzündung, der Wert 0,5 der Hälfte des Pulverumsatzes und 1 der vollständigen Verbrennung.^[183]

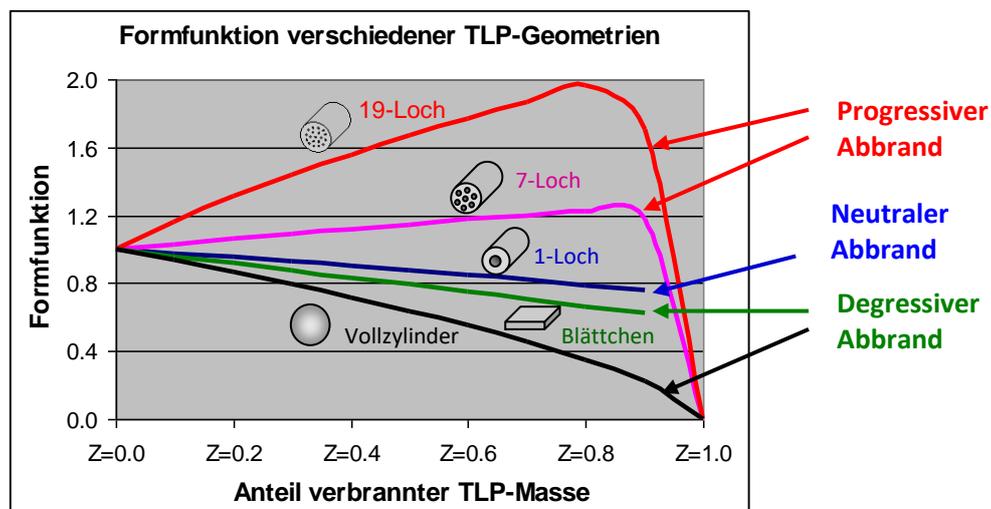


Abbildung 23: Schematische Darstellung der Lebhaftigkeit unterschiedlicher Pulver-Geometrien.^[184]

In Abbildung 23 ist der Vergleich der unterschiedlichen Abbrandkurven in Abhängigkeit von den unterschiedlichen Pulver-Geometrien schematisch dargestellt. Die grüne und schwarze Kurve zeigen jeweils den Abbrand von Formkörpern ohne Perforation. Die Oberfläche nimmt während des Abbrands sukzessiv ab. Die Gasproduktion ist dementsprechend am Anfang am größten und nimmt im zunehmenden Verlauf ab. Der Abbrand wird als degressiv bezeichnet und ist besonders für Munition für Kleinkaliberwaffen gewünscht (meist einbasige TLPs).^[81]

Die blaue Kurve (s. Abbildung 23) zeigt den Lebhaftigkeitsverlauf eines zylindrischen Einloch-Pulvers. Die Oberfläche bleibt während des idealisierten Abbrandes konstant, da die Front sowohl von der Außenoberfläche nach innen als auch von der Lochfläche nach außen fortschreitet. Die Gasproduktion ist während des Abbrands gleichbleibend, weshalb der Abbrand als neutral bezeichnet wird. Pulver mit dieser Geometrie finden Anwendung bei Munition für Klein- und Mittelkaliberwaffen (einbasige oder zweibasige TLPs).^[82,185,186]

Die rote und pinke Kurve zeigt den Lebhaftigkeitsverlauf eines mehrfach perforierten Formkörpers. Bei dieser Geometrie wird mit zunehmender Verbrennung die Oberfläche größer. Die Abbrandfront verläuft sowohl von der Außenoberfläche nach innen als auch von allen Löchern gleichzeitig nach außen. Mit zunehmendem Abbrand steigt die Produktion an Gasvolumen, was als progressiv bezeichnet wird. TLPs mit dieser Geometrie werden deshalb vorzugsweise für Munition in Großkaliberwaffen angewendet, um den sich vergrößernden Raum beim vorantreiben des Projektils im Rohr ausgleichen zu können (meist zwei- und dreibasige TLPs).^[82,186,187]

3 Messtechnik und Auswertung

3.1 Raman-Spektroskopie

Raman-Spektren der Laborfilme und des PoL-Qualifikationsansatzes wurden auf einem Bruker MultiRam FT-Raman aufgenommen. Der Anregungslaser hat eine Wellenlänge von 1064 nm. Die Filme bzw. Walzfelteilstücke wurden ohne weitere Vorbereitung direkt vermessen. Für jede Messung wurde eine Laserstärke von 1 W eingestellt und bei einer Belichtungszeit von 0,5 s 100 Frames für ein Spektrum übereinandergelagert. Der Untergrundabzug erfolgt über die in der Software Origin implementierten Funktion der *asymmetric least square* Methode (ALS) und die Flächenauswertung über eine Näherungsfunktion (s. Kapitel 3.2.4.2 und 3.2.4.4)

3.2 Raman-Mikroskopische Untersuchungen

3.2.1 Probenvorbereitung

Die Felteilstücke des PoL-Prozesses werden auf drei unterschiedliche Arten vermessen. Von jedem Felteilstück des Scherwalzfalls werden an zwei Stellen Teile herausgeschnitten (s. Abbildung 24).

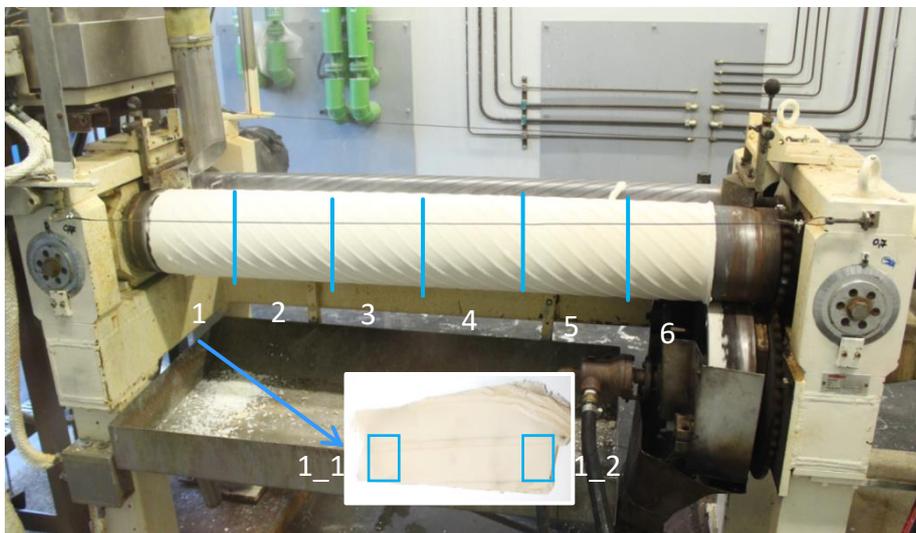


Abbildung 24: Darstellung der Unterteilung des Scherwalzfalls in die einzelnen Segmente der Probenziehung.

Am Mikrotomschnitt werden von diesen Scherfelteilstücken Dünnschnitte von 0,5 mm bis 1 mm Dicke angefertigt. Für jedes Simultanwalzfell wird ein Teil herausgeschnitten und Mikrotom-Schnitte angefertigt. Die Dünnschnitte werden auf Objektträgern fixiert, um einen Probendrift während den Messungen zu vermeiden. Diese Proben entsprechen dem Fellquerschnitt.

Zusätzlich werden Messungen der Felloberflächen durchgeführt. Die Seite, die nicht permanent am Walzenballen anliegt, wird als die Außenoberfläche = glatt definiert und die Seite, die auf der Walze anliegt als Innenfläche = rau definiert (s. Abbildung 25).

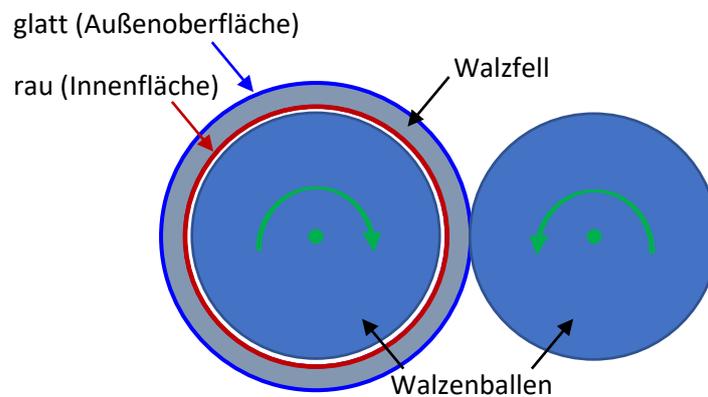


Abbildung 25: Schematische Darstellung des Querschnittes des Scherwalzprozesses mit Definition der Felloberflächen.

Die im letzten Verarbeitungsschritt extrudierten Streifen werden sowohl vor als auch nach der Trocknung vermessen. Es werden ebenfalls Mikrotom-Schnitte angefertigt, um den Querschnitt zu erhalten und die Oberfläche analysiert.

Die Proben des PmL-Prozesses werden vor der Messung im Trockenschrank getrocknet. Zuerst werden sie in einer feuchten Atmosphäre für einige Stunden vorgetrocknet, um eine Verhornung der Oberfläche zu vermeiden. Anschließend wird der Rest an Lösungsmittel bei 50 °C bestmöglich entfernt. Die Proben werden anschließend ohne weitere Verarbeitung gemessen. Von den gepressten Streifen werden nach der Trocknung ebenfalls Mikrotom-Schnitte, um den Querschnitt zu bestimmen angefertigt und die Oberfläche wird vermessen.

3.2.2 Set-Up

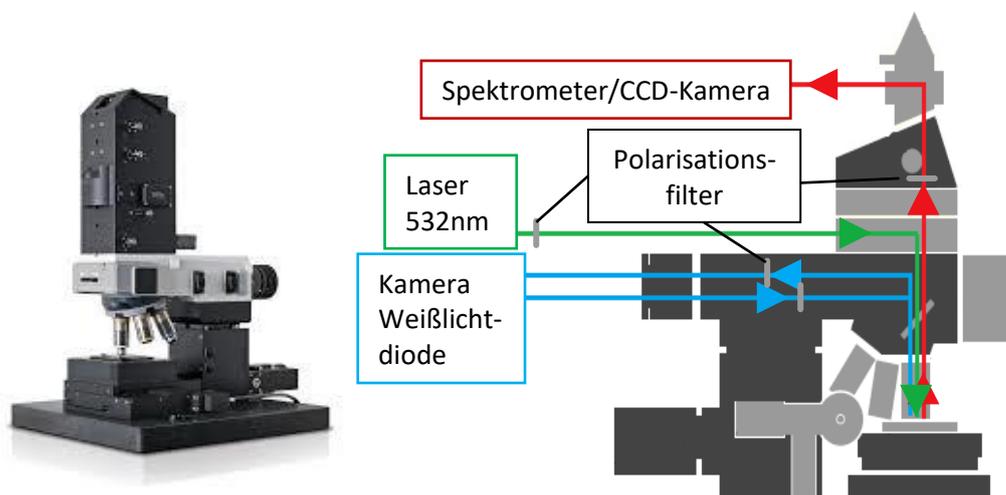


Abbildung 26: Raman-Mikroskop^[188] links und schematische Darstellung der Strahlengänge im Mikroskop-Korpus rechts.

Der Aufbau des Mikroskopkorpus des Raman-Mikroskops alpha300 R von Witec^[188] ist in Abbildung 26 links zu sehen. Der Verlauf der Strahlengänge sind in Abbildung 26 rechts angegeben. Es stehen drei verschiedenen Objektive mit der Vergrößerung 10-fache, 50-fache und 100-fache zur Verfügung. Die geringste Vergrößerung 10-fache wird für Übersichtsbilder verwendet. Durch die Rauigkeit der gelatinierten Proben und den geringen Arbeitsabstand des 100-fachen Objektivs wird dieses nur für Aufnahmen der NC-Faser verwendet. Zur Untersuchung der Walzfelle und Knetteigproben wird meist das 50-fache Objektiv verwendet. Die Aufnahme mikroskopischer Bilder erfolgt über Beleuchtung durch eine Weißlichtdiode und einer Okular-Farbbild-Videokamera. Der Mikroskop-Strahlengang ist mit Polarisationsfilter ausgestattet, um die kristalline Bestandteile der dreibasigen Pulverrezepturen besser zu identifizieren.

Der Ramanlaser hat eine Wellenlänge von 532 nm, mit einer maximalen Leistung von 30 mW. Im Ramanstrahlengang sind ebenfalls Polarisationsfilter eingerichtet. Das Spektrometer ist mit einem 600 g/mm optischen Gitter ausgestattet, wodurch ein Wellenzahlbereich von 3770 cm^{-1} abgedeckt wird. Als Detektor dient eine CCD-Kamera mit einer Auflösung von 1024×127 Pixeln.

3.2.3 Messung

Zur Vermessung der Probe werden örtlich aufgelöst einzelne Spektren aufgenommen, wobei jedes Spektrum aus 50 Einzelbelichtungen jeweils über eine Sekunde besteht, um das Signal zu Rausch Verhältnis zu optimieren. Die Spektren werden mit einer Leistung von 15 mW aufgenommen, wodurch eine hohe Signalintensität erreicht wird, ohne die Proben wärmebedingt zu schädigen. Das Raman-Imaging wurde kaum genutzt, da die Proben meistens zu rau sind und der Fokus in z-Richtung verloren wird, worunter die Signalintensität leidet. Durch die orts aufgelöste Aufnahme von Einzelspektren liegt der Fokus immer optimal auf der Probenoberfläche für ein maximale Signalintensität. Ferner können so besser individuelle Punkte der Probe angefahren werden. So können bei dreibasigen Rezepturen Spektren ausschließlich von der NC aufgenommen werden, ohne Beitrag des kristallinen Energieträgers.

Zur Messung Des Fellquerschnitts bzw. Streifenquerschnitts wurden fünf bis zehn Messungen auf drei Mikrotom-Schnitte eines Fellteilstücks verteilt (s. Abbildung 27, links). Die Messpunkte werden auf der Probe bestmöglich verteilt, um die statistische Streuung zu beurteilen. Auf der Probenoberfläche wurden fünf bis zehn Messungen in einem $6 \text{ mm} \times 6 \text{ mm}$ Aufnahmeveld verteilt (s. Abbildung 27).

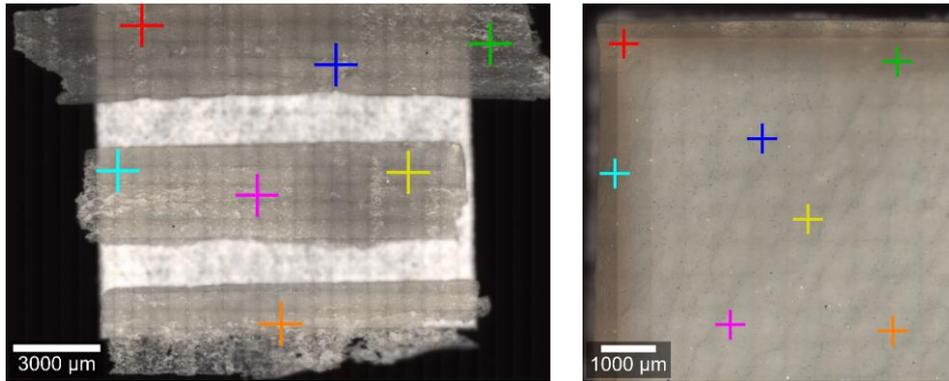


Abbildung 27: Verteilung der Messpunkt auf den Mikrotomschnitten (links) und der Felloberfläche (rechts) von Proben aus den PoL-Prozess.

Die im PmL-Prozesses gezogen Proben wiesen eine Körnung auf. Von jeder Probenziehung wurden fünf kleine Körner auf einen Objektträger geklebt, um einen Probendrift während der Messung zu vermeiden. Von jedem Korn wurden ein bis zwei Messungen durchgeführt. In Abbildung 28 ist eine Übersichtsaufnahme eines solchen Kornes sowie dessen Oberfläche bei 50-facher Vergrößerung gezeigt.

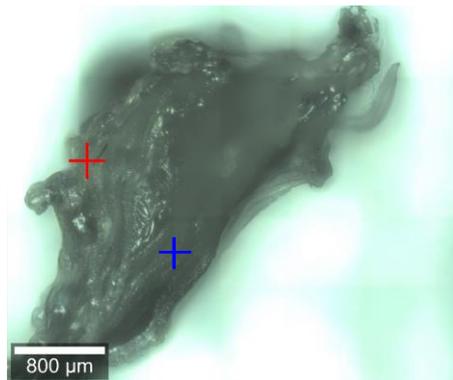


Abbildung 28: Verteilung der Messpunkte auf einer PmL-Probe.

3.2.4 Spektren-Prozessierung

3.2.4.1 *Cosmic ray removal*

Die Verwendung einer CCD-Kamera macht einen *cosmic ray removal* notwendig. Kosmische Strahlung wird durch hoch energetische Partikel von der Sonne erzeugt. In der Atmosphäre lösen diese Teilchen eine Kaskade an Sekundärstrahlungen aus, welche durch die CCD-Kamera detektiert werden können.^[189] Diese zufällig auftretende Strahlung wird aus den Spektrum entfernt, da sie das Profil der Raman-Banden verändern kann und die weiter Prozessierung erschwert. Diese Signale sind meist sehr intensitätsstark, aber nur wenige Wellenzahlen breit, wodurch sie leicht aus den Spektren gerechnet werden können, ohne auf diese einen signifikanten Einfluss zu nehmen. Dabei wird meist

die Signallinie rechts und links vom *cosmic ray* betrachtet und der wahrscheinlichste Verlauf berechnet.^[189,190]

3.2.4.2 Untergrundabzug

Der Untergrundabzug ist entscheidend, um verwertbare und vergleichbare Spektren zu erhalten. Am stärksten trägt Fluoreszenz zum Untergrund bei. Bei der verwendeten Laserwellenlänge 532 nm wird häufiger Fluoreszenz erzeugt, was hier meist bei PmL-Proben mit einem Restlösungsmittelgehalt auftritt.^[126] Weitere Beiträge zum Untergrund werden durch den Detektor verursacht, wie Dunkelstrom (spontane Bildung von Ladungsträgern in der CCD-Kamera) oder Detektorrauschen.^[191]

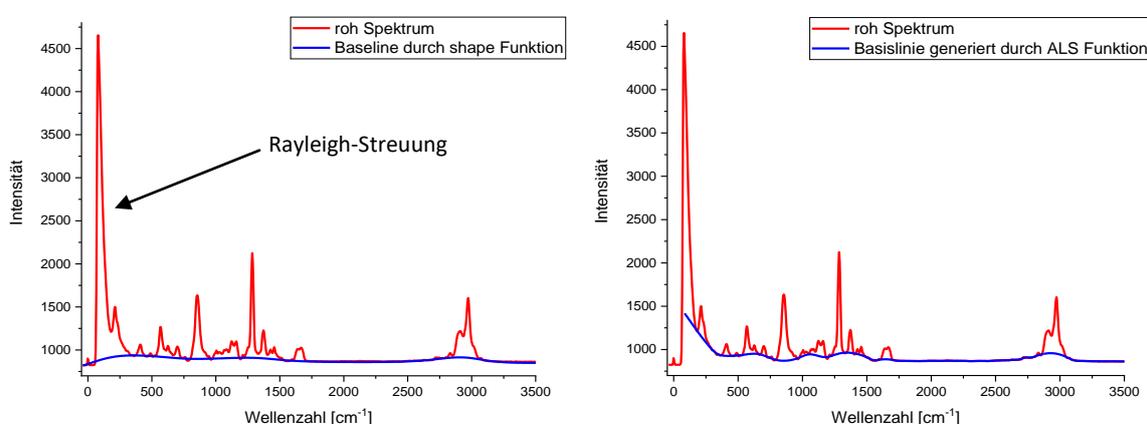


Abbildung 29: Spektrum ohne Preprocessing einer Rohmasse mit angepassten Basislinie mittels *shape* Funktion (rechts).

Die einfachste Methode ist in der Raman-Mikroskop-Software Project five+ implementiert. Es handelt sich um eine *contact line background subtraction* mittels einer runden *shape* Funktion. Dabei wird der Untergrund durch eine runde Form simuliert und von unten an die Signale angenähert. Die Methode eignet sich besonders gut, um Untergrund, entstanden durch Fluoreszenz, abzuziehen, jedoch kann es zu Signalabzug bei sehr breiten Banden kommen (s. Abbildung 29 rechts).^[188] Zudem kann die Methode auf viele Spektren gleichzeitig angewendet werden. Allerdings kann der exponentielle Abfall des Rayleigh-Signals nicht angepasst werden (s. Abbildung 29), weshalb das Raman-Spektrum erst ab ca. 360 cm⁻¹ auswertbar ist.

Aufwendiger ist die in der Software Origin implementierten Methode des *asymmetric least square* (ALS). Dabei wird ausgehend von einem Roh-Raman-Signal ein geglättetes Signal mathematisch abgeschätzt, das dem Unterschied zwischen dem korrekten Raman-Signal und der Basislinie entspricht. Die quadrierte Differenz wird iterativ minimiert. Durch zwei anpassbare Parameter wird die Funktion zu einer positiven Restabweichung verschoben, was für Raman-Banden die nur als positive Signale definiert sind, entscheidend ist. Diese Methode ist semiautomatisch, wodurch die Parameter manuell für jedes Spektrum angepasst werden müssen.^[142,190] Die Methode des

Untergrundabzug ist in der Software OriginPro 2019^[192] implementiert. Dadurch kann zwar der Abfall des Rayleigh-Signals nachvollzogen werden (s. Abbildung 29), allerdings ist die Methode nur für eine kleine Anzahl an Spektren anwendbar.

3.2.4.3 Normierung

Um einen Vergleich zwischen den unterschiedlichen Gelatinierungsgraden und Prozessstufen erzielen zu können, müssen die Spektren normiert werden. So können Variationen durch Schwankungen der Laserintensität, Detektorempfindlichkeit oder Fokussierung bereinigt werden. Es gibt mehrere Möglichkeiten der Normierung.

Bei der Min-Max-Normierung wird das höchste Signal auf 100 gesetzt und das geringste auf 0, was der Basislinie entspricht. Die Intensitäten der übrigen Banden werden dementsprechend angepasst. Dies ist die einfachste Variante der Normierung, kann aber auch zu einem zusätzlichen Fehler führen, wenn die intensivitätsstärkste Schwingung Schwankungen ausgesetzt ist.^[193] In dieser Arbeit wird das Spektrum auf die symmetrische NO₂-Schwingung bei 1283 cm⁻¹ normiert, welche immer die intensivitätsstärkste Bande darstellt.

Eine weitere Möglichkeit ist die Normierung der Gesamtfläche des Spektrums auf 1. Vorteil ist, dass der Einfluss der Schwankungen einzelner Banden minimiert wird. In dieser Arbeit wird diese Methode angewendet, um Standardvarianzen zu untersuchen.

Das Gesamtspektrum kann auch auf die Intensität einzelner Banden normiert werden, wodurch der Charakter einzelner verwandter Schwingungen besser visualisiert werden kann.^[194] In dieser Arbeit wird auf die Streckschwingung des Pyranose-Rings bei 232 cm⁻¹ normiert, um besser die Einflüsse auf die intensivitätsschwachen *breathing modes* des Rings bei 430 cm⁻¹ zu analysieren.

3.2.4.4 Ermittlung der Raman-Banden-Parameter

Zur abschließenden Untersuchung der Banden-Parameter, wie Höhe, Fläche und Halbwertsbreite, werden unterschiedliche mathematische Näherungen verglichen. Beide sind im Programm OriginPro 2019^[192] implementiert.

Den geringsten Aufwand bietet die einfache numerische Integration über Näherungsfunktionen. Diese Methode ist leicht anwendbar und bei Bedarf anpassbar. Der Signalverlauf wird dabei durch Segmentierung in Trapeze nachempfunden, wodurch das wahre Integral genähert berechnet wird. Die Signalauswahl erfolgt über ein Integrationsfenster, wie in Abbildung 30 links dargestellt ist. Vorteil der Methode ist die schnelle Aufnahme aller relevanter Daten zum entsprechenden Signal,

unter anderem Signalhöhe, -breite und -fläche. Es können mehrere Spektren gleichzeitig bearbeitet werden. Der Nachteil ist, dass bei dieser Methode kein gaußförmiger Abfall der Signalintensität berechnet werden kann. Dies bedeutet, dass nur diskrete Signale sinnvoll integriert werden. Nahe beieinander liegende oder überlappende Banden können nicht getrennt voneinander bewertet werden. Das frei wählbare Integrationsfenster lässt gewisse Freiheiten, kann allerdings auch zu Unterschieden je nach Operator führen.

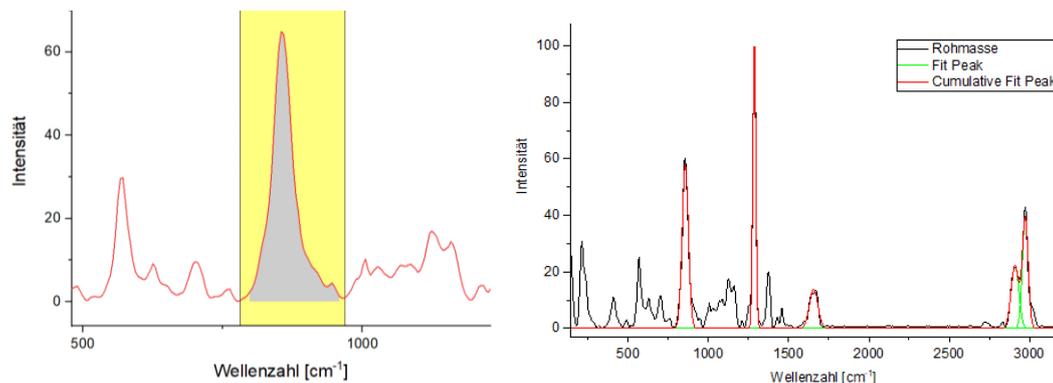


Abbildung 30: Links: Integration der Fläche *via* Näherungsfunktion mit frei wählbarem Integrationsfenster an einer einzelnen Bande. Rechts: gaußförmiger Anpassung an die zu untersuchenden Banden des ganzen Spektrums.

Aus diesen Gründen wird die Flächenintegration über die Anpassung von Gauß-Funktionen^[139] an Banden von Interesse verglichen (s. Abbildung 30, rechts). So können auch überlappende Banden, wie im CH/CH₂-Schwingungsbereich bei 2900-3000 cm⁻¹ der Abbildung 30 rechts integriert werden. Vorteil dieser Methode ist, dass nur die Schwingung von Interesse betrachtet wird und keine Schultern oder Nebenschwingungen das Bild verzerren. Das Flächenintegral kann genauer berechnet werden, da keine Näherung durchgeführt wird, sondern das exakte Signal unter der angepassten Kurve berechnet wird. Der Nachteil liegt in der Genauigkeit der Anpassung. Stimmt diese nicht exakt genug mit dem realen Signalverlauf überein, ist die Integration der Fläche folglich ebenfalls fehlerbehaftet. Für die Verarbeitung großer Datenmengen ist diese Methode, wie sie in OriginPro 2019 hinterlegt ist, ebenfalls ungeeignet, da jedes Spektrum einzeln bearbeitet werden muss.

3.3 Pulverdiffraktometrie

Die Röntgenbeugungsuntersuchungen werden mittels eines Bruker D8 Advance Diffraktometers, mit einem Göbelspiegel, Parallelstrahlgeometrie und Szintillatordetektor durchgeführt. Es wird Cu-K_α-Strahlung verwendet. Die Laborfilme und Walzfelle werden auf den Probenträger gelegt und festgespannt und die NCs werden in die Vertiefung des Probenträgers gestreut (Füllhöhe ca. 2 mm).

Die Diffraktogramme werden von $4^\circ \leq 2\theta \leq 55^\circ$ in $0,06^\circ$ Schritten mit einer Belichtung von 80 s aufgenommen.

Die Ermittlung des Kristallinitätsgrades der NC von ungelatinierten und gelatinierten Proben erfolgt aus den Diffraktogrammen. NC zeigt wie in der Arbeit^[113] beschrieben einen Reflex bei $2\theta = 13,2^\circ$ (Lit. $2\theta = 12,8^\circ$), der den kristallinen Anteil der Probe anzeigt und einen sehr breiten Reflex ab ca $15\ 2\theta$, der dem amorphen Anteil zugeordnet wird (s. Rohspektrum grau in Abbildung 31).

Zur Auswertung des Kristallinitätsgrades der NC wird die Methode nach Hermann *et al.*^[195] verwendet, indem Pearson-VII Funktionen sowohl an den kristallinen Teil als auch an den amorphen Teil angepasst werden. Der amorphe Anteil setzt sich dabei aus mehreren Funktionen zusammen (s. Abbildung 31). Für die Signalanpassung wird die Software OriginPro 2019^[192] verwendet.

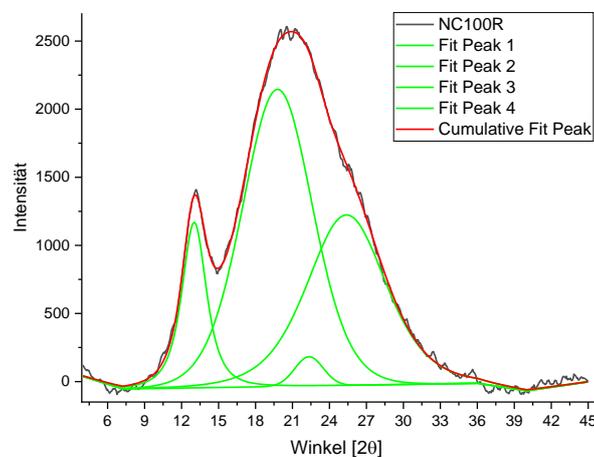


Abbildung 31: Exemplarisches NC-Pulverdiffraktogramm mit angepassten Pearson-VII Funktionen am kristallinen Teil bei $13,2\ 2\theta$ und amorphen Teil ab $14,9\ 2\theta$.

Das Integral der Flächen wurde anschließend nach Formel (20) ausgewertet und der Kristallinitätsgrad ermittelt:

$$\text{Kristallinitätsgrad [\%]} = \frac{\sum A_{krist}}{\sum A_{krist} + \sum A_{amorph}} \cdot 100 \quad (20)$$

A_{krist} : Fläche des kristallinen Anteils und A_{amorph} : Fläche des amorphen Anteils

3.4 Rheologie

Zur Bestimmung der Gelpunkte von NC-Lösungen wird ein *Bohlin Gemini advanced Rheometer* verwendet, welches im oszillierenden Modus betrieben wird. Alle Messungen werden bei einer konstanten Temperatur von $10\ ^\circ\text{C}$ durchgeführt. Zuerst wird der linear viskoelastische Bereich (LVE) durch einen *Amplitudensweep* ermittelt. Dabei wird die Drehfrequenz gleich gehalten und die

Deformation durch die Amplitude erhöht. Der LVE, in dem G' und G'' parallel zueinander sind, wird ermittelt (s. Abbildung 32 links, LVE von 45-50 Pa). Die entsprechende ausgewählte Amplitude wird für den anschließenden *Frequenzsweep* verwendet. Dabei wird die Deformation der Probe über die Steigerung der Frequenz der oszillierenden Bewegung gesteuert. Die Proben befinden sich zu Anfang der Messung im Sol-Zustand. Durch die zunehmende Krafteinwirkung wird der Gel-Zustand erreicht. Dies wird durch das stärkere Ansteigen von G' im Vergleich zu G'' beobachtet, bis der elastische Anteil über den viskosen Anteil dominiert (s. Abbildung 32, rechts). Der Schnittpunkt der Kurven wird bestimmt und so die Gelpunkte (sol-Gel-Übergang) der Lösungen ermittelt. Die Frequenzmessungen jeder Lösung werden dreimal wiederholt und der Mittelwert bestimmt.

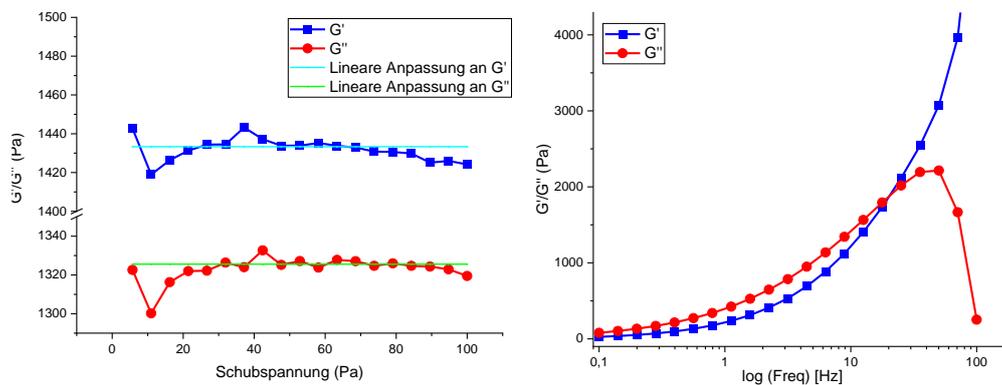


Abbildung 32: Amplitudensweep einer NC-Lösung (links) und *Frequenzsweep* einer NC Lösung (rechts).

3.5 Zugfestigkeits-Untersuchungen

Zur Untersuchung der im Labor gegossenen Filme werden Knochen mit den Abmaßen $2\text{ cm} \times 0,5\text{ cm} \times 0,1\text{ cm}$ gestanzt. Diese werden in ein Zugprüfmaschine eingespannt und mit einer gleichbleibenden Geschwindigkeit von 5 mm/min gezogen. Da die Proben sehr glatt sind wird der Dehnung per Videoaufnahme bestimmt. Pro Probe wird eine Dreifachbestimmung durchgeführt.

Zur Untersuchung der Zugfestigkeitsprüfung von Proben aus der großtechnischen Produktion (Scherwalze, Simultanwalze, gepresste Streifen PmL und PoL) werden aus den Walzrollen und Streifen Knochen ausgestanzt. Die Knochen mit den Abmaßen $6,0\text{ cm} \times 0,5\text{ cm} \times 0,25\text{ cm}$ werden in eine Universalprüfmaschine eingespannt und mit definierter, gleichbleibender Geschwindigkeit von 3 mm/min bis zum Bruch gezogen. Dabei wird die angelegte Spannung gegen den Traversenweg aufgezeichnet. Jede Messung wird dreimal wiederholt.

Von den unterschiedlichen Messungen wird die aufgezeichnete Spannungs-Dehnungs-Kurve qualitativ verglichen. Für einen quantitativen Vergleich wird der E-Modul entsprechend Kapitel 2.2.2.1 bestimmt. Für die Laborproben erfolgt die Auswertung des E-Moduls in einem Bereich von $1\text{ N} - 5\text{ N}$

und für die Walzfellproben von 5 N - 20 N. Da die Auswertung in unterschiedlichen Bereichen erfolgt können die Werte allerdings nicht direkt verglichen werden.

3.6 Druckbomben-Untersuchungen

Die Druckbomben-Untersuchungen der Laborfilme werden mit einer verkleinerten Druckbombe TSV 15 von OZM mit 15 ml Innenvolumen und 2 g Belegmenge durchgeführt. Die Druckbomben-Untersuchungen der großtechnisch produzierten Streifen-TLPs werden in einer Druckbombe mit 150 ml Innenvolumen und einer Belegmenge von 30 g durchgeführt. Es werden hier ausschließlich die getrockneten Streifen der großtechnischen Produktionsansätze verglichen. Die Druck-Zeit-Kurven werden ermittelt und daraus die dynamische Lebhaftigkeit nach Kapitel 2.2.3 bestimmt.

Zur Qualitätsprüfung von TLPs insbesondere ihrer Gelatinierung wird der Abbrand in der Druckbombe bei unterschiedlichen Temperaturen untersucht. Standardmäßig soll ein Bereich von -40 °C bis +63 °C abgedeckt werden, um die extremen Temperaturzonen der NATO abzudecken. Als Normaltemperatur wird +21 °C verwendet.^[196] Bei der Auswertung der Lebhaftigkeitskurven sind einige Kenngrößen von Bedeutung und werden üblicherweise als Qualitätsmerkmale herangezogen und sollen anhand Abbildung 33 besprochen werden.

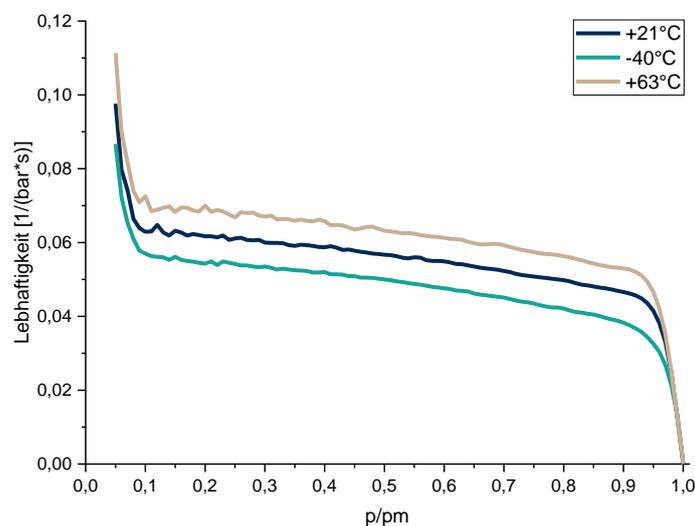


Abbildung 33: Exemplarische Lebhaftigkeitskurve eines degressiv abbrennenden TLPs bei den üblichen Untersuchungstemperaturen.

In Abbildung 33 sind exemplarisch die Lebhaftigkeitskurven bei den Prüftemperaturen -40 °C, +21 °C und +63 °C eines degressiven Streifen-TLPs dargestellt, wie es in dieser Arbeit hergestellt und untersucht wird. Bei -40 °C wird üblicherweise eine Lebhaftigkeitsverringering und bei +63 °C eine höhere Lebhaftigkeit im Vergleich zur Normaltemperatur +21 °C beobachtet.^[196]

Die Kurve kann in mehrere Bereiche unterteilt werden. Von 0,0 p/pm - ca. 0,2 p/pm findet der Anbrand des TLPs in der Druckbombe statt. Hier können noch Einwirkungen von Zünder und Anzündpulver beobachtet werden. Ab 0,8 p/pm ist das Zusammenbrechen der Formfunktion zu beobachten, wo der Großteil des TLPs umgesetzt ist und das gebildete Gasvolumen stark abnimmt. Deshalb wird häufig ein Auswertungsbereich von 0,3 p/pm - 0,7 p/pm oder 30 % - 70 % verwendet und ein Mittelwert aus den Lebhaftigkeiten über den Bereich berechnet. Die mittlere Lebhaftigkeit (L 30-70) entspricht dem Mittelwert aus den Lebhaftigkeiten an den Punkten 30, 40, 50 und 70 und wird häufig als Kenngröße für den Vergleich von TLPs genutzt.^[176]

Eine weitere Kenngröße ist die relative Lebhaftigkeit, welche den Lebhaftigkeitsunterschied zu einem Vergleichs-TLP in Prozent über den gleichen p/pm-Bereich ausdrückt.^[197] Im Folgenden wird als Vergleich der Beschuss bei +21 °C verwendet und die relative Lebhaftigkeit zu -40 °C bzw. +63 °C über den Bereich 30-70 (entspricht 0,3 - 0,7 p/pm) berechnet. Bei sehr guter Gelatinierung zeigen alle Lebhaftigkeitskurven einen parallelen Verlauf in dem Bereich, wie es oben zu beobachten ist. Eine Untergelatinierung ist durch einen Anstieg der Lebhaftigkeit in diesem Bereich besonders bei -40 °C gekennzeichnet (Kaltversprödung).

4 Analyse der Edukt-NCs und Vorversuche

4.1 Verwendete NCs und Rohmasse

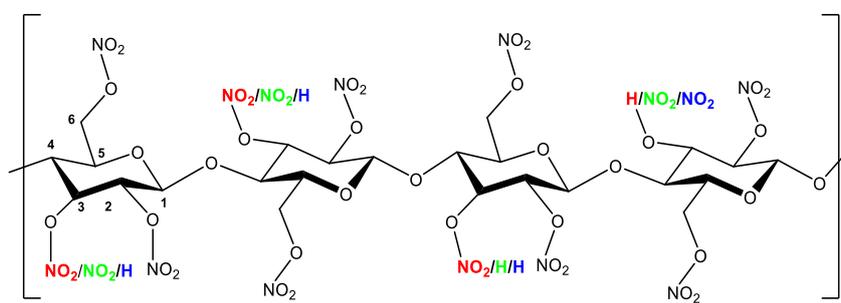


Abbildung 34: Schematische Darstellung der Polymerketten der verwendeten NCs mit farblich gekennzeichneter Verteilung der Nitratgruppen.

In Abbildung 34 ist exemplarisch eine Kette von vier verknüpften Nitrocellulose-Einheiten gezeigt, deren farblich gekennzeichnete NO_2/H -Gruppen den Substitutionsgrad der einzelnen Proben in Tabelle 3 verdeutlichen.

Tabelle 3: Daten der Qualitätsprüfungen der verwendeten NCs und Rohmasse.

NC	01R	02R	100R	RM
Stickstoff-Gehalt NC (%)	13,52	11,99	11,35	13,10
Sprengöl	x	x	x	37% DEGN
DS	2,76	2,26	2,07	2,65
Viskosität (cP)	79,0	73,4	30,6	36
Faserlänge (mL)	92	74	74	88
Linterstyp	Rollen	Rollen	Rollen	Rolle

DS = *Degree of Substitution* (Substitutionsgrad), Bestimmung der Viskosität *via* Kugelviskosimeter nach STANAG 4178 Ed. 2^[95], Bestimmung der Faserlänge *via* Absetzvolumen STANAG 4178 Ed. 2^[95].

Zu Beginn der Arbeit werden drei unterschiedliche Nitrocellulosen NC01R, NC02R, NC100R von Firma Nitrochemie Wimmis zur Verfügung gestellt. Alle NCs sind einheitlich nitriert und stehen exemplarisch für in Treibladungspulver verwendete Edukt-NCs mit hohem, mittleren und niedrigem DS.

Die verwendete Rohmasse (RM) besteht aus einer abgemischten NC, die aus einer hochnitrierten NC (N% 13,5) und einer niedrig nitrierten NC (N% 11,9) zusammengesetzt ist. Der mittlere Nitriergrad beträgt 13,1 %. Das verwendete Sprengöl Diethylenglykoldinitrat (DEGN) ist zu 37 % anteilig der NC-Trockenmasse beigemischt.

4.2 Analyse der NCs und Rohmassen

4.2.1 Mikroskopische Untersuchungen der NC

4.2.1.1 Polarisationsmikroskopie der NC-Fasern

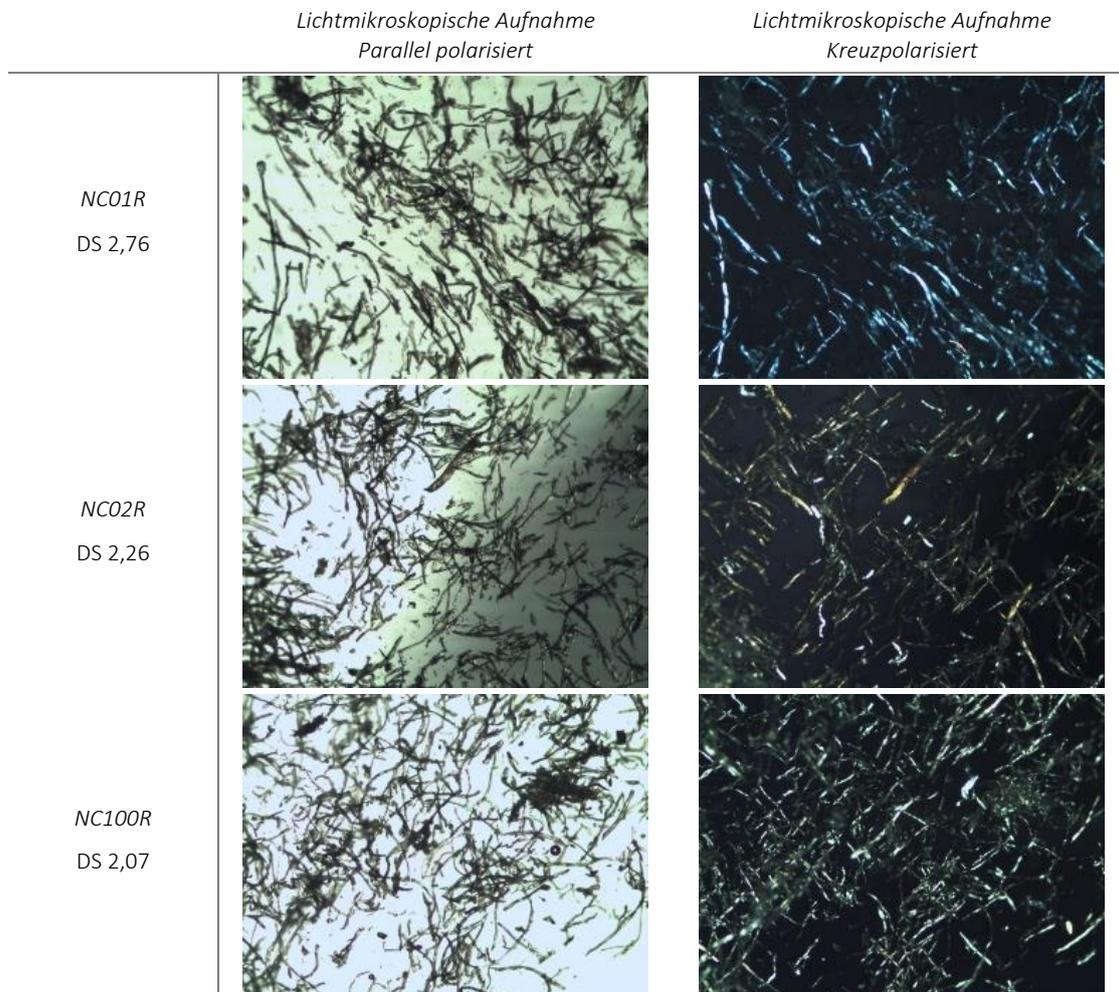


Abbildung 35: Mikroskopische und Polarisationsmikroskopische Aufnahmen der NC-Fasern.

Die NC-Fasern werden getrocknet, auf einen Objektträger aufgebracht und mittels Mikroskopieöl (Perfluoriertes Öl) fixiert. Anschließend werden die Proben unter einem Durchlichtmikroskop mit Polarisationsfiltern untersucht.

In Abbildung 35 zeigt die lichtmikroskopischen Aufnahmen mit linear polarisiertem Licht (links) und kreuzpolarisiertem Licht (rechts). Die linear polarisierten Aufnahmen der Fasern weisen einige Unterschiede zwischen den Proben in Habitus und Faserlängenverteilung auf. Die Probe NC01R mit der stärksten Nitrierung zeigt eine breite Faserlängenverteilung. Neben besonders langen Fasern ist hier auch ein erhöhter Feinanteil zu beobachten. Bei der Präparation der Probe verhalten sich die Fasern der NC01R deutlich spröder und brechen leicht. Diese Eigenschaft würde auch den erhöhten Feinanteil der Proben erklären.

Die Fasern der Probe NC02R sind deutlich uniformer verteilt. Auffällig ist jedoch eine erhöhte Häufung besonders dicker Fasern im Vergleich zu den anderen NCs, was vermutlich auf eine andere Edukt-Cellulose-Charge zurückzuführen ist.

Die mikroskopischen Aufnahmen der Probe NC100R zeigen eine ähnlich breite Faserlängenverteilung wie Probe NC01R, mit einem erhöhten Feinanteil und deutlich längeren Fasern dazwischen. Im Gegensatz zu den anderen NCs sind hier kleine Faseragglomerate zu beobachten, die präparativ kaum zu trennen sind. Wie unter Kapitel 1.2.1.2 beschrieben, wird der Nitriersäure Wasser zugesetzt, um einen niedrigeren Nitriergrad zu erreichen. Bei einer Salpetersäurekonzentration von ca. 60 % beginnt NC sich in dieser zu lösen, was vermutlich die Agglomerate erzeugte.^[13]

Die polarisationsmikroskopischen Aufnahmen zeigen deutliche Unterschiede je nach Nitriergrad der Proben. Probe NC01R zeigt eine bläuliche bis weißliche Erscheinung, Probe NC02R eine orange und NC100R-Fasern sind größtenteils farblos und deutlich heller.

Die Farben der niedrignitrierten Probe unter dem Polarisationsmikroskop decken sich vollständig mit den Angaben in der Literatur^[109] (vgl. Kapitel 2.1.2). Mittel- und hochnitrierte Proben sollten nach Literaturangabe eine bläuliche respektive weißliche Erscheinung zeigen. Es wird an dieser Stelle^[109] allerdings auch beschrieben, dass die Art der Lichtquelle einen Einfluss auf die Farbe hat. Ebenso ist diese abhängig von der Reinheit der Probe, da eingelagerte flüssige oder feste Stoffe die optische Wegänderung abändern. Ebenso hat die Faserdicke einen Einfluss auf die Brechung. Folglich lässt sich anhand der polarisationsmikroskopischen Aufnahmen der Nitriergrad nicht nachvollziehen. Da es sich hier um eine qualitative Bestimmung des Nitriergrades handelt, sollte den Farbunterschieden nicht zu viel Gewichtung gegeben werden.

4.2.1.2 Raster Elektronen Mikroskopie (REM) der NC-Fasern

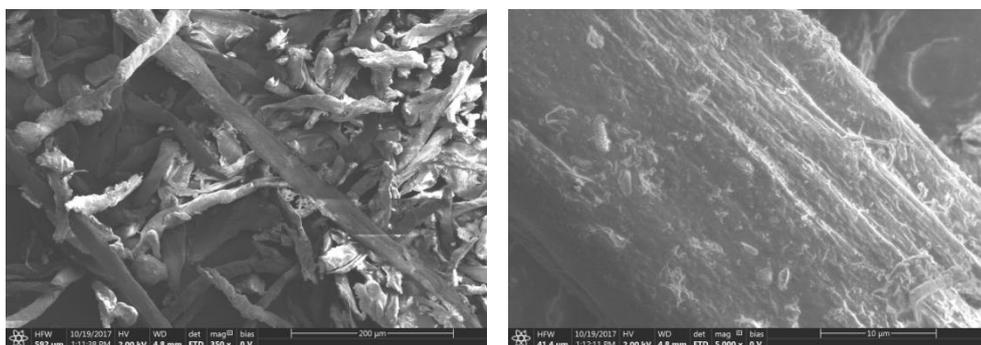


Abbildung 36 REM Aufnahmen von NC100R-Fasern bei unterschiedlichen Vergrößerungen (links: 350-fach, rechts: 5000-fach).

Die Fasern von NC100R (s. Abbildung 36, links) zeigen eine deutlich inhomogene Größenverteilung. Es gibt hier einen höheren Feinanteil, aber auch mehr dickere Fasern. Die Enden sind deutlich

ausgefranst. Wie in der Literatur^[101] beschrieben greift die Nitrierung trotz geringer Säurestärke und Einwirkzeit die Außenoberfläche stärker an und raut diese auf.

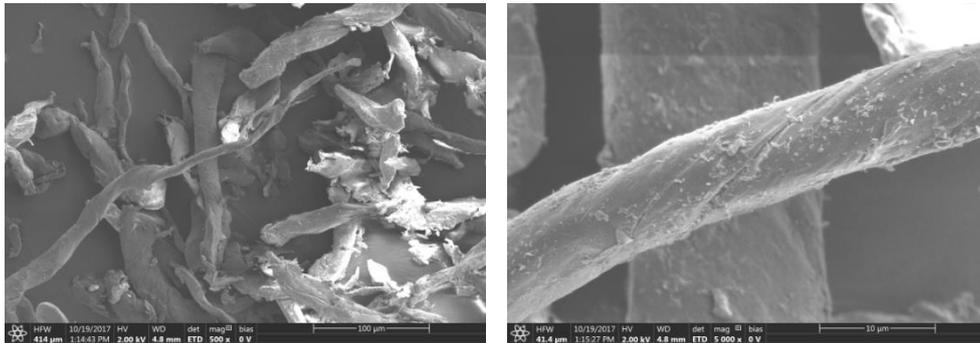


Abbildung 37: REM Aufnahmen von NC02R-Fasern bei unterschiedlichen Vergrößerungen (links: 500-fach, rechts 5000-fach).

Die NC02R-Fasern sind kürzer als die NC100R-Fasern, wie der Abbildung 37 bei geringer Vergrößerung zu entnehmen ist. Die ausgefranst Enden wirken hier, als wären diese Fasern bei dem abschließenden Schritt des Schneidens vermehrt gequetscht worden. Dies könnte an der höheren Dicke der entsprechenden Fasern liegen, die hier vermehrt auftreten. Die Oberfläche (s. Abbildung 37, rechts) ist weniger aufgeraut.



Abbildung 38: REM Aufnahmen von NC01R-Fasern bei unterschiedlichen Vergrößerungen (links 200-fach, rechts 3500-fach).

NC01R zeigt große Unterschiede zu den vorangegangenen NCs. Der Hauptanteil der Fasern ist hier wieder ähnlich lang wie bei den NC100R-Fasern, aber der Anteil an stark verkürzten Fasern ist deutlich höher (s. Abbildung 38, links). Des Weiteren sind hier weniger ausgefranste Enden zu beobachten, sondern eher glatte Bruchstellen, was die mikroskopischen Untersuchungen und die Annahme der spröderen Fasern bestätigen würde. Entsprechend der Angaben in der Literatur^[101] ist die Oberfläche der Fasern (s. Abbildung 38, rechts) vergleichsweise glatt, obwohl diese den höchsten Nitriergrad aufweisen und dadurch mit der stärksten Säure-Mischung behandelt wurden. Auffällig ist, dass sich feinste Fasern an der Oberfläche angelagert haben, was wahrscheinlich Materialabrieb ist.

4.2.2 Nuclear magnetic resonance (NMR)

Zur Überprüfung der Einheitlichkeit der Nitrierung wurden ^{13}C -NMRs der drei NCs durchgeführt:

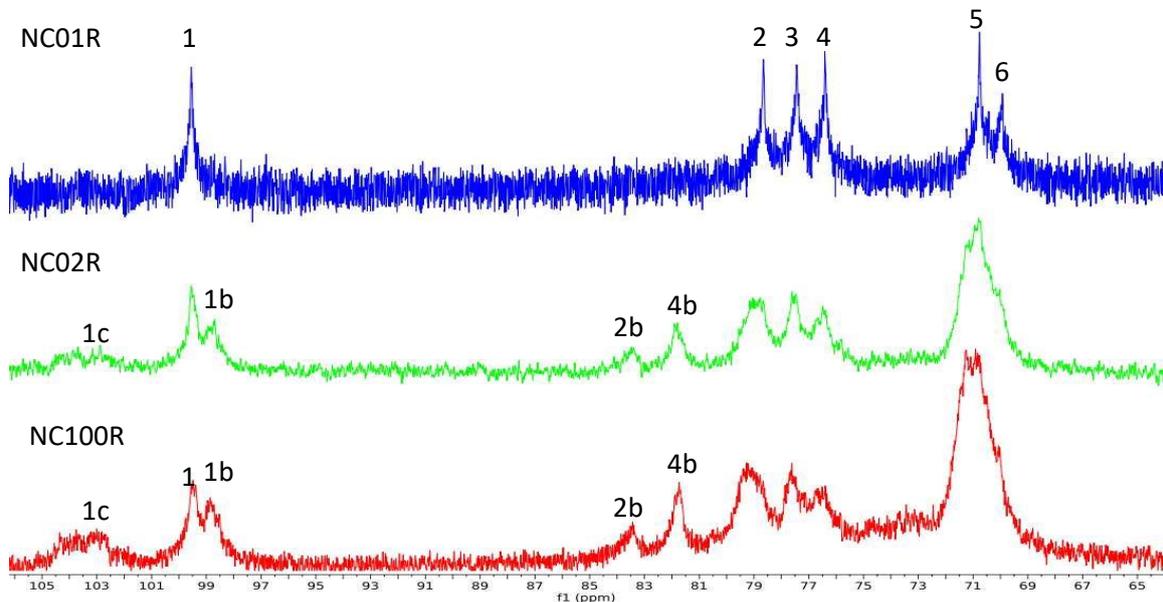


Abbildung 39: Ausschnitt aus den ^{13}C -NMR-Spektren der NC-Proben unterschiedlichen Nitriergrades im relevanten ppm Bereich.

Die NMR-Spektren der NCs in Abbildung 39 der jeweiligen Nitrierstufen decken sich mit den Angaben vergleichbarer in der Literatur^[93].

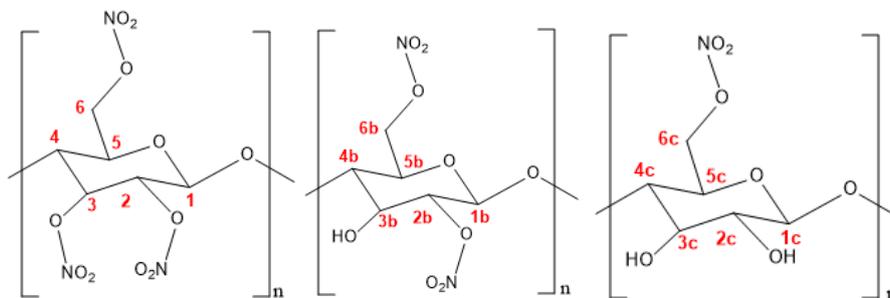


Abbildung 40: Statistisch wahrscheinlichste repetitive Einheit einer dreifach (links), zweifach (Mitte) und einfach (rechts) nitrierten NC (Nummerierung entspricht der in Abbildung 39 beschrifteten Signale).

Die Signale der NC mit einem hohen Nitriergrad und einem DS von 2,76 sind verhältnismäßig scharf und decken und sind nahezu mit den Spektren der idealen dreifach-substituierten NC in der Literaturangabe^[93]. In Abbildung 40 sind die jeweilig zugeordneten C-Atome links dargestellt. Nebensignale, die auf geringer nitrierte Ketteneinheiten hinweisen würden, sind nicht zu erkennen. Es ist deshalb davon auszugehen, dass die NC einheitlich mit fast ausschließlich drei Nitrat-Gruppen nitriert ist.

Im Vergleich dazu zeigt die NC02, mit einem mittleren Nitriergrad (DS 2,3) mehrere zusätzliche Signale. Hier treten vermehrt neben der dreifach, auch zweifach und vereinzelt einfach nitrierte

Einheiten auf, was anhand der zusätzlich auftretenden Signale 1c, 1b, 2b und 4b nachvollzogen werden kann. Die Signale der statistisch wahrscheinlichsten Nitratverteilung am Ring wird im Spektrum gut durch die Signale bei 84 ppm (C-2b) und 82 ppm (C-4b) erkennbar. Das Signal für C-3b ohne Nitratester geht in der breiten Signalgruppe um 70 ppm auf. Das Signal von C-6b wird leicht zu tiefem Feld verschoben und ist auch nicht mehr als diskretes Signal zu erkennen; es liegt nun ebenfalls in der Gruppe von 69 ppm bis 72 ppm vor. Die Signal-Gruppe von C2, C3 und C4 verliert an Schärfe und zeigt Schultern bzw. Nebensignale. Eine eindeutige Zuordnung ist hier nicht möglich. Allerdings werden die Signale vermutlich durch das Atom C-3b und den Atomen einfach nitrierter Einheiten verursacht. Dass einfach nitrierte Ringe vereinzelt vorliegen, wird durch das schwache, diffuse Signal bei 104 ppm bestätigt, welches dem C-1c-Atom zuzuordnen ist. Die Einheitlichkeit der Nitrierung ist beim mittleren Nitriergrad geringer. Die statistisch wahrscheinlichste Zusammensetzung aus drei- und zweifach substituierten Ringen wird hier größtenteils durch die Ergebnisse widerspiegelt.

Das Signal von C-1c, das die einfach nitrierte Einheit darstellt, wird im Spektrum der Probe NC100R noch intensiver, was darauf hindeutet, dass trotz des eigentlich ideal zweifach substituierten DS von 2,07 vermehrt einfach nitrierte Einheiten in der Kette entstehen. Den Hauptanteil stellen dennoch die zweifach nitrierten Einheiten dar, was am Intensitätszuwachs der Signale von C-2b- und C-4b-Atome, im Gegensatz zum Intensitätsverlust der Signale im Bereich 76 ppm bis 80 ppm zu erkennen ist. Weiterhin liegen aber auch dreifach substituierete Ringe vor, was besonders anhand des Signals von C1 bei 101 ppm zu beobachten ist. Die Einheitlichkeit der Nitrierung nimmt folglich weiter ab.

Die NMR-Experimente deuten darauf hin, dass die Nitrierung der drei unterschiedlichen NCs weitestgehend der statistisch erwarteten Verteilung entspricht. Je geringer jedoch der Nitriergrad ausfällt, desto weniger einheitlich ist die Nitrierung.

4.2.3 Raman-Analyse

4.2.3.1 Das Raman-Spektrum von Nitrocellulose

In Tabelle 4 sind die Raman-Verschiebungen der NC experimentell bestimmt, quantenchemisch berechnet und Angaben aus der Literatur^[198] aufgelistet. Zur Identifikation der Gruppen diene sowohl die Literatur als auch die Berechnungen:

Tabelle 4: Vergleich der Bandenverschiebung von Literatur^[198], experimentell und quantenchemisch berechneten Werten. n: Streckschwingung (*stretching*); d: Scherschwingung (*scissoring*); gr: Schaukelschwingung (*rocking*); gw: Wippschwingung (*wagging*); Index a: antisymmetrisch; Index s: symmetrisch.

Schwingung	Raman-Verschiebung [cm ⁻¹] Literatur ^[198]	Raman-Verschiebung [cm ⁻¹] experimentell	Raman-Verschiebung [cm ⁻¹] B3lyp/6-31G*
n _a CH	-	3022	3180
n _s CH ₂ /n CH	2960	2976	3031
n CH	2905	2906	2989
n C=O	-	2734	-
n _a NO ₂	1661	1654	1778
d CH ₂	1456	1455	1500
d C-OH	1425	1426	1463
d CH	1373	1369	1419
n _s NO ₂	1272	1283	1343
g _w CH ₂	-	1209	1323
n _a C-O Pyranose	1170	1150	1190
n _s C-O Pyranose	1073	1125	1155, 1120
n _a C-O-C	1020	1087	1072
n _s C-O-C	992	1002	1032
g _r CH ₂	948	916	924
g _r CH ₂	910	899	882
n NO	842	850	847
g _r NO ₂	755	759	756
d NO	700	697	693
g _r NO ₂	629	630	630
n Pyranose	566	563	567
g _w Pyranose	-	445	420
g _r Pyranose	-	404	392
n Pyranose	-	232	259

Vergleich von quantenchemisch berechnetem Spektrum und gemessenem Spektrum

Die quantenchemische Berechnungen des NC-Polymers erfolgen über das Programm Gaussian Version 6.0.16^[199]. Es werden sechs NC Ringe zu einem Hexamer gereiht und mittels der Hybridfunktion B3LYP und dem Basissatz 6-31* optimiert. Zur Erleichterung der Berechnung werden die Endpunkte des Hexamers mittels Methylgruppen abgeschlossen. Nach Optimierung der Geometrie des Hexamers wird eine Frequenzanalyse des Moleküls durchgeführt und daraus ein Spektrum ermittelt. Der Vergleich zwischen dem quantenchemisch berechneten und experimentell ermittelten Spektrum ist in Abbildung 41 dargestellt.

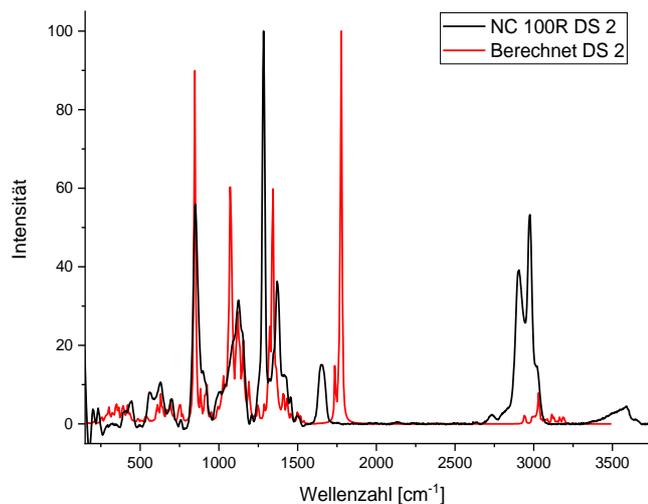


Abbildung 41: Vergleich des experimentell bestimmten Spektrums der Proben NC100R zu dem berechneten Spektrum eines NC-Hexamers mit gleichem Substitutionsgrad.

Die Verschiebungen der einzelnen Gruppen ähneln sich stark. Auffällig sind jedoch die Unterschiede der symmetrischen und antisymmetrischen Schwingung der NO₂-Gruppe. Hier sind die Intensitätsverhältnisse stark unterschiedlich und die Schwingungsbanden des berechneten Spektrums zu höheren Wellenzahlen verschoben. Dies ist ebenfalls der Fall in der CH/CH₂-Schwingungsregion (2850 cm⁻¹ bis 3200 cm⁻¹).

Bei den Berechnungen wird das Molekül als einzelnes betrachtet und es werden Wechselwirkungen mit anderen NC-Ketten nicht berücksichtigt. Dies könnte einen Hinweis darauf geben, dass diese Schwingungstypen sehr stark von den Wechselwirkungsänderungen, wie sie beispielsweise während der Gelatinierung auftreten, betroffen sind.

Vergleich Ramans-Spektren von NCs unterschiedlichen Nitriergrads

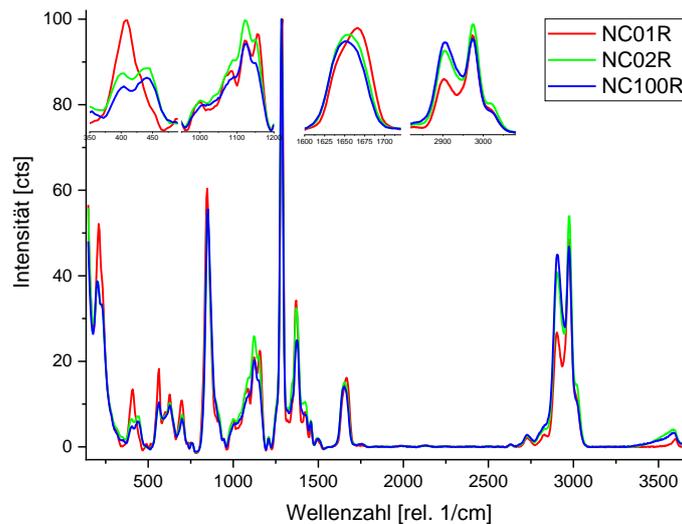


Abbildung 42: Raman-Spektren der NCs unterschiedlichen Nitriergrads: Probe NC01R DS = 2,76 (rot), Probe NC02R DS = 2,26 (grün) und Probe NC100R DS = 2,07 (blau). Als Vergrößerung Wellenzahlbereich 404-445 cm^{-1} , 980-1200 cm^{-1} , 1600-1700 cm^{-1} und 2820-3020 cm^{-1}

In Abbildung 42 ist der Vergleich der Raman-Spektren von NCs unterschiedlichen Nitriergrads dargestellt. Im Fingerprintbereich ($120\text{-}1700\text{ cm}^{-1}$) zeigt die hochnitrierte NC größere Unterschiede in den Schwingungsbanden, als die mittel- und niedrignitrierten NCs. Besonders auffällig ist dies bei der Schwingungen des Pyranoserings bei $404\text{-}445\text{ cm}^{-1}$. Die Proben NC02R und NC100R zeigen eine ähnliche Form der überlappenden g_w und g_r Schwingung der Pyranose, die ähnlich intensitätsstark sind. Bei höherer Nitrierung gewinnt g_r deutlich an Intensität und g_w ist nur noch als Schulter zu erkennen. Durch die vollständigere Nitrierung der Pyranose wird die *out of plane*-Schwingung (g_w) für den Ring sterisch erschwert. Die höhere Nitrierung wird auch an den NO und NO_2 -Schwingungen ersichtlich. Die NO-Schwingung bei 842 cm^{-1} ist je nach Nitrierung intensitätsstärker und das Maximum der ν_a -Schwingung der NO_2 -Gruppe wird geringfügig zu höheren Wellenzahlen verschoben.

Im Bereich der CH/ CH_2 -Schwingungen von $2850\text{-}2970\text{ cm}^{-1}$ sind ebenfalls Unterschiede je nach Nitrierung zu beobachten. Das Verhältnis der beiden CH-Schwingungen bei 2906 und 2960 cm^{-1} zueinander, verändert sich zu Gunsten der Streckschwingung bei 2960 cm^{-1} .

4.2.3.2 Raman-Spektroskopie der Rohmasse

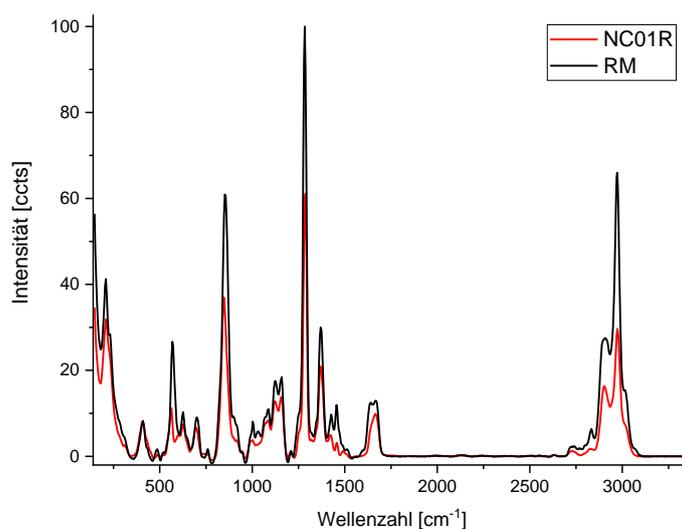


Abbildung 43: Vergleich der NC01R zur RM (NC + Sprengöl).

Durch die Beimischung von 37 % DEGN ist dieses auch im Raman-Spektrum nachweisbar. Durch die hohe Ähnlichkeit der Zusammensetzung der funktionellen Gruppen sind hier auch die gleichen Verschiebungen zu beobachten. Bei Normierung auf die *breathing mode* des Pyranoserings bei 413 cm^{-1} ist besonders die Zunahme der Intensität der NO_2 -Schwingungen bei 850 cm^{-1} , 1283 cm^{-1} und 1654 cm^{-1} auffällig. Durch die höhere Dichte können mehr Nitrat-Gruppen innerhalb des Messvolumens gebracht werden. Da die Intensität abhängig von der Anzahl ist, steigt diese massiv an. Auffällig ist auch die Zunahme der Intensität der Signale bei 566 cm^{-1} (C-O-C Schwingung der Pyranose) und 2976 cm^{-1} (CH_2 -Schwingung). Quantenchemische Berechnungen zeigen, dass hier das DEGN Molekül C-C-O-C-C-Gerüstschwingungen bzw. eine starke symmetrische Streckschwingung der CH_2 -Gruppe aufweist. Eine geringe Zunahme der Signalintensität ist auch bei der symmetrischen C-O-C Streckschwingung bei 1002 cm^{-1} zu beobachten, die sowohl der β -D-glykosidischen Bindung der NC als auch der zentralen Ether-Gruppe des DEGN zuzuordnen ist.

Bei der üblichen Min-Max-Normierung auf die NO_2 -Schwingung bei 1283 cm^{-1} fallen die Unterschiede deutlich geringer ins Gewicht. Lediglich die Pyranose-Schwingungen werden geringfügig überproportioniert dargestellt. Da aber die Gelatinierung am Gesamtsystem untersucht werden soll ist dies zu vernachlässigen, sofern sich keine gravierenden Konzentrationsunterschiede des Sprengöls zeigen sollten.

4.2.3.3 Raman-Mikroskopie und Depolarisierung der NC-Fasern

Um die Anisotropie der NC-Faser zu untersuchen, wurden mittels Raman-Mikroskopie detaillierte Verteilungsbilder, sowohl mit parallel als auch senkrecht polarisiertem Licht aufgenommen. Dafür wurde eine mikroskopische Aufnahme der Faser (100-fache Vergrößerung) mittels polarisiertem Licht erstellt (s. Abbildung 44, oben links). Anschließend wurde die Faser innerhalb des roten Bereichs mittels Ramanspektroskopisch per *continuous-scanning* (vgl. Kapitel 2.2.1.4) untersucht.

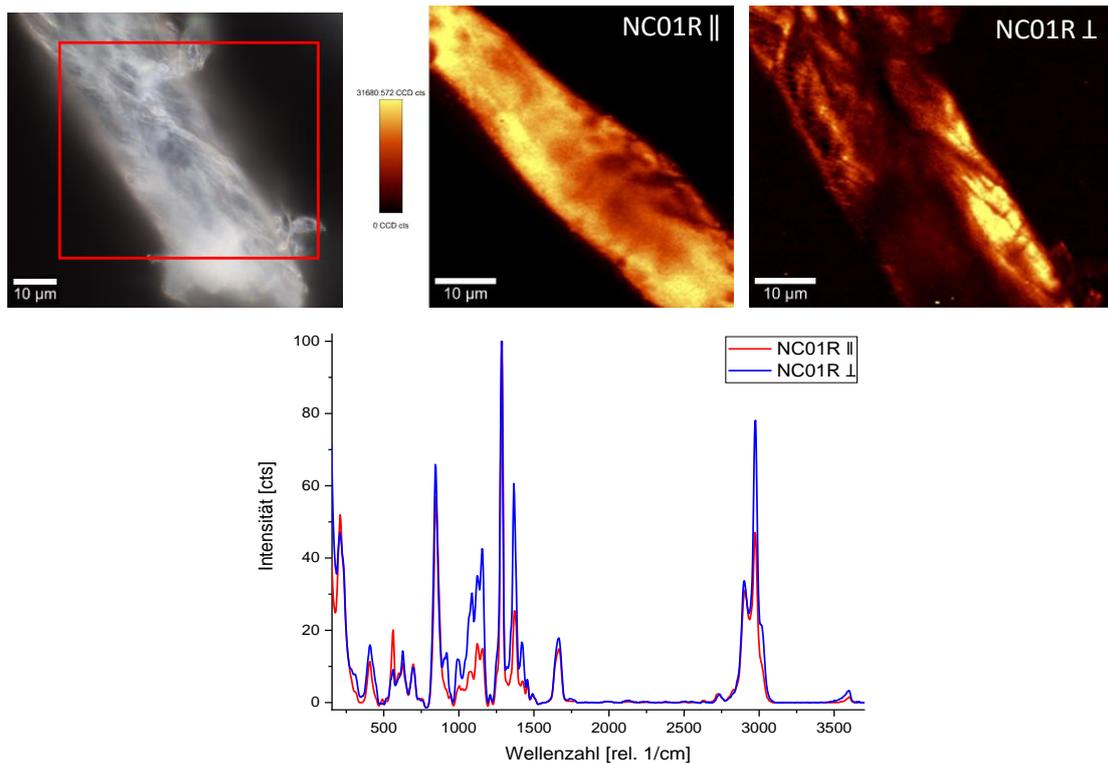


Abbildung 44: Polarisationsmikroskopische Aufnahme NC01R Faser (oben links). Raman-Flächenscan des roten Bereichs, aufgenommen mit paralleler || (oben Mitte) und senkrechter ⊥ Polarisation (oben rechts). Vergleich der Spektren, aufgenommen mit paralleler und senkrechter Polarisation (unten).

In Abbildung 44 ist die Raman-mikroskopische Untersuchung einer Faser der Probe NC01R mit unterschiedlicher Polarisation des Laserlichts dargestellt. Es wurden einzelne Raman-Spektren mit parallel und senkrecht polarisiertem Licht aufgenommen (s. Abbildung 44). Die Polarisation des Raman-Lichts erzeugt einen deutlichen Unterschied der Intensitätsverhältnisse der CH-, C-O- und C-O-C-Schwingungen, was anhand der Schwingungsbanden bei 563 cm^{-1} , $965\text{-}1193\text{ cm}^{-1}$ und 1369 cm^{-1} zu erkennen ist. Von diesen Schwingungen wurde das Depolarisationsverhältnis bestimmt (vgl. Kapitel 2.2.1.3) und in Tabelle 5 angegeben.

Tabelle 5: Depolarisationsverhältnis ausgewählter Banden der NC01R.

Raman-Bande [cm ⁻¹]	Funktionelle Gruppe	Depolarisationsverhältnis
563	n Pyranose	0,801
1002	n _s C-O-C	0,759
1150	n _a C-O Pyranose	0,734
1369	d CH	0,785

Anhand der Mittelwerte der Faser sind alle Schwingungen als depolarisiert einzuordnen. Da sich diese Schwingungen, insbesondere die C-O-C-Schwingungen der β -D-glykosidischen Bindung der Ringsysteme, entlang der Faserrachse entwickeln, eignen sich diese besonders gut für Untersuchungen der Orientierung der Moleküle. Im Gegensatz dazu zeigen die Ringsschwingung bei 563 cm⁻¹ und die CH₂-Schwingung bei 2976 cm⁻¹ eine stärkere Depolarisation, da diese Gruppen nicht entlang der Molekülkette und damit in der Faserrichtung schwingen.

Die Orientierungsverteilung entlang der Faser wurde anhand eines parallel polarisierten und senkrecht polarisierter Scans (60 $\mu\text{m} \times 50 \mu\text{m}$ alle 0,33 μm ein Scanpoint) vom roten Bereich der Faseraufnahme in Abbildung 44 (oben) untersucht. Anhand der Helligkeitsverteilung ist die Übereinstimmung mit den respektiv aufgenommenen Spektren zu erkennen, je heller, desto höher der HQI^[200] (*hit quality index*)¹. Die Spektren des Hellbereichs wurden gemittelt und das Depolarisationsverhältnis berechnet. Je näher dieser sich an den Wert von 0,75 angleicht, desto geringer ist die Orientierung der Moleküle entlang der Faserrachse z.^[158] Daraus ist zu schließen, dass der untere rechte Bereich (s. Abbildung 44 oben rechts), der bei senkrechter Polarisierung heller erscheint, mehr verdrillt ist. Die zu Fibrillen zusammengeführten NC Ketten sind in diesem Bereich isotroper verteilt als im restlichen Faserbereich. Der obere Bereich der Faser, der bei paralleler Polarisierung heller erscheint, ist hingegen anisotroper und die Moleküle sind mehr in genrellere Faserrichtung orientiert.

4.2.3.4 Raman-Mikroskopie und Depolarisationsverhältnis der Rohmasse

Um die Verteilung und Anisotropie von Faser und Sprengöl zu untersuchen, wurden mittels Raman-Mikroskopie detaillierte Verteilungsbilder der RM-Fasern sowohl mit parallel als auch senkrecht polarisiertem Licht aufgenommen. Zuerst wurde eine mikroskopische Aufnahme der Faser (100-fache Vergrößerung) mittels polarisiertem Licht erstellt (s. Abbildung 45 oben links). Anschließend wurde die Faser innerhalb des roten Bereichs Raman-spektroskopisch per *continuous scanning* (vgl.

¹ HQI: Korrelationskoeffizient von zwei Spektren. Dieser wird berechnet, indem die Skalarprodukte des Spektrums des unbekanntes Materials und eines bekannten Spektrums durch die Formel $\text{HQI} = (\text{unbekannt}^2) / (\text{bekannt}^2 \cdot \text{unbekannt}^2) \cdot 100$ verglichen werden.^[199]

Kapitel 2.2.1.4) untersucht. Anhand der Verteilungsbilder konnte kein nennenswerter Konzentrationsunterschied des Sprengöls festgestellt werden.

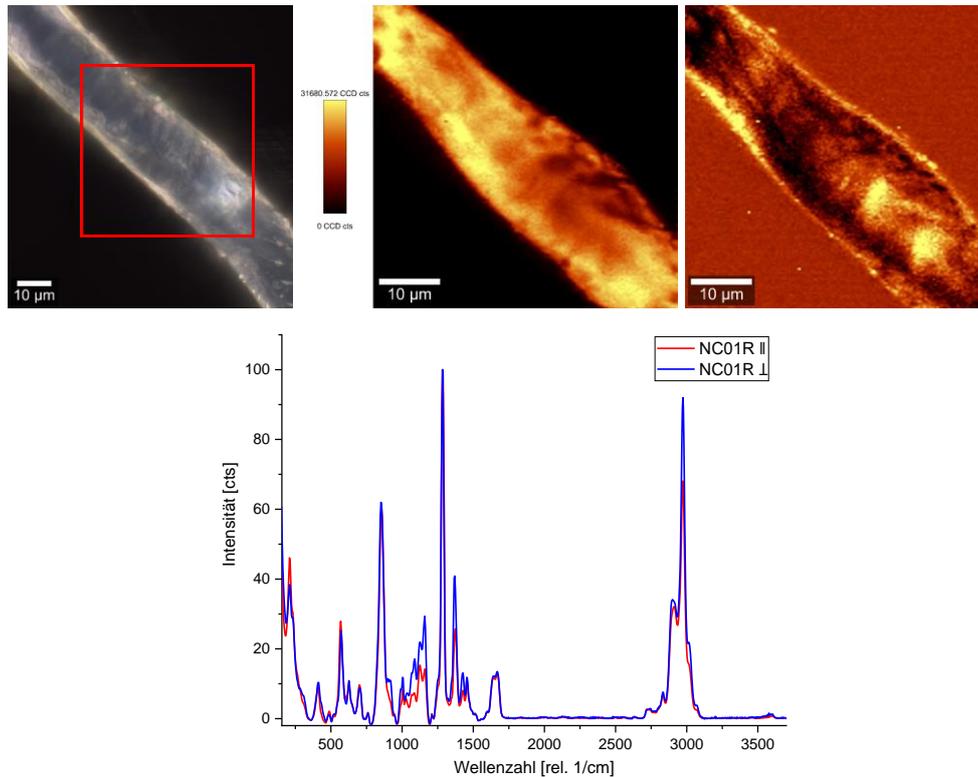


Abbildung 45: Polarisationsmikroskopische Aufnahme RM Faser (oben links). Raman-Flächenscan des roten Bereichs, aufgenommen mit paralleler || (oben Mitte) und senkrechter ⊥ Polarisation (oben rechts). Vergleich der Spektren, aufgenommen mit paralleler und senkrechter Polarisation (unten).

In Abbildung 44 unten sind aufgenommenen Spektren mit parallel und senkrecht polarisiertem Licht der RM-Faser abgebildet. Die Polarisation des Raman-Lichts erzeugt einen deutlichen Unterschied der Intensitätsverhältnisse der CH-, C-OH- und C-O-C-Schwingungen, was anhand der Schwingungsbanden bei 563 cm^{-1} , $965\text{--}1193\text{ cm}^{-1}$ und 1369 cm^{-1} zu erkennen ist. Von diesen Schwingungen wurde das Depolarisationsverhältnis bestimmt (vgl. Kapitel 2.2.1.3) und in Tabelle 6 angegeben.

Tabelle 6: Depolarisationsverhältnis ausgewählter Banden der RM-Faser.

Raman-Bande [cm^{-1}]	Funktionelle Gruppe	Depolarisationsverhältnis
563	n Pyranose	0,902
1002	n_s C-O-C	0,698
1150	n_a C-O Pyranose	0,484
1369	d CH	0,629

Bei der Rohmasse wird bei der Berechnung des Depolarisierungskoeffizienten nicht nur die Ausrichtung der Faser sondern auch die des Sprengöls entlang der Faser berücksichtigt. Dies ist natürlich nur zutreffend bei den kombinierten Schwingungen aus NC und Sprengöl wie es bei den

C-O-C- und den CH₂-Schwingungen der Fall ist. Anhand der Mittelwerte sind die Schwingungen der Pyranose bei 563 cm⁻¹ und der CH₂-Schwingung bei 2976 cm⁻¹ als depolarisiert einzuordnen, da sie nicht in Faserrichtung propagieren. Die weiteren angegebenen Schwingungen sind höher polarisiert, als die der reinen NC-Faser, was auf eine Orientierung des adsorbierten Sprengöls entlang der Faserachse hinweist. Dies kann besonders gut an den C-O-C-Schwingungen nachvollzogen werden, die der β-D-glykosidischen Verbindung der Ringsysteme sowie der zentralen funktionellen Gruppe des DEGN entspricht.

Die Orientierungsverteilung entlang der Faser wurde anhand des parallel polarisierten und senkrechten polarisierten Scans (60 μm × 50 μm alle 0,33 μm ein Scanpoint) des roten Bereiches der Faseraufnahme untersucht. Die Helligkeitsverteilung gibt wiederum die Übereinstimmung mit den respektiv aufgenommenen Spektren an; je heller, desto höher der HQI¹. Der HQI der RM-Aufnahme bei der paralleler Polarisierung ist deutlich höher als der der NC. Dies deutet darauf hin, dass einerseits die Faser in diesem Bereich eine hohe Anisotropie aufweist und dass andererseits das DEGN sich sehr stark entlang der Faser-Achse orientiert. Erhöhte Unordnung lässt sich am unteren Rand der Aufnahme beobachten, wo die Faser eine Kerbe zeigt. Dadurch wird die Anordnung der Mikrofibrillen entlang des Faserverbundes gestört.

4.2.4 Pulverdiffraktometrie

Zur Bestimmung des Kristallinitätsgrades werden Pulverdiffraktogramme der drei unterschiedlich nitrierten NCs sowie der RM aufgenommen. Zunächst wurden die NCs mittels Transmissions-Pulverdiffraktometrie untersucht. Die Proben zeigen bei dieser Methode jedoch keine Reflexe. Für die anschließenden Versuche wird eine Bragg-Brentano-Geometrie gewählt. Bei dieser Geometrie kann ein größeres Probenvolumen bestrahlt und somit eine höhere Signalintensität erreicht werden.^[201]

Das exemplarische Spektrum der Probe NC02R zusammen mit dem Datenbankvergleich ist in Abbildung 46 dargestellt. Der gemessene Hauptreflex der NC bei 2θ = 12,8° deckt sich mit dem Datenbankabgleich. Der Reflex ist sehr breit, was durch die geringe Kristallinität des Materials begründet ist und zusätzlich Rückschlüsse auf eine geringe Größe der Kristallite gibt.^[202] Die weiteren einzelaufgelösten Reflexe bei höheren Winkeln des Datenbankabgleichs verschmieren im experimentell ermittelten Spektrum zu einem breiten Signal ab 2θ = 15°. Die zwei starken Nebenreflexe bei 2θ = 25° und 2θ = 26° sind durch kleine Schultern zu erahnen.

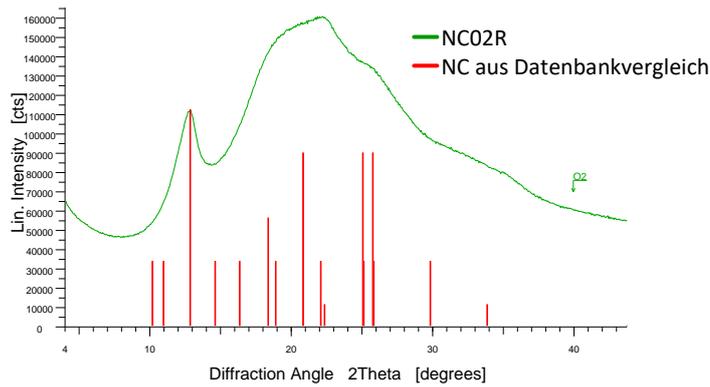


Abbildung 46: Pulverdiffraktogramm der Probe NC02R mit Datenbankvergleich^[202,203] (NC00-036-1608 monoklin $a=9,01$; $b=13,24$; $c=25,12$; $\alpha=\beta=90^\circ$; $\gamma=95^\circ$).

Der Vergleich zwischen den unterschiedlich nitrierten NCs und der RM ist in Abbildung 47 dargestellt. Anhand der Diffraktogramme ist die literaturbeschriebene^[13] Zunahme der Kristallinität bei zunehmendem Nitriergrad klar zu erkennen. Der Reflex des kristallinen Anteils der höher nitrierten NC wird geringfügig zu einem niedrigeren Wert von $2\theta = 12,4^\circ$ verschoben und gewinnt deutlich an Intensität. Zusätzlich werden die Reflexe des amorphen Anteils ab $2\theta = 15^\circ$ diskreter. Die Verschiebung des Reflexes wird vermutlich durch die Änderung der Netzebenen der Kristallite verursacht. Die Nitrierung unter der Einführung einer größeren Atome-Gruppe führt zu Mikrospannungen innerhalb der Kristallite, was wiederum zu einer Vergrößerung der Netzebenen führt. Der daraus resultierende Stress kann wiederum zu einer Reflexverschiebung zu geringeren Winkeln führen, vergleichbar wie in der Literatur^[204] beschrieben.

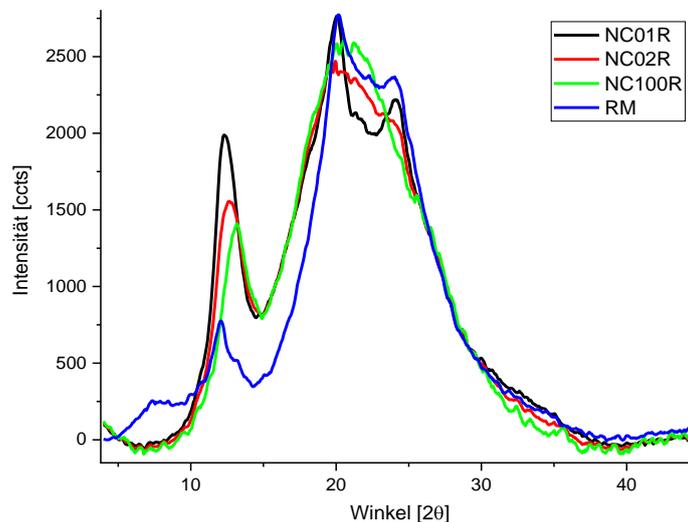


Abbildung 47: Pulverdiffraktogramme der NCs 01R, 02R und 100R, sowie der RM.

Im Vergleich zu den NCs, ist der Reflex RM mit $2\theta = 12^\circ$ zu noch kleineren Winkeln verschoben und zeigt eine deutlich geringere Intensität des Reflexes, der den kristallinen Anteil anzeigt. Dies kann unterschiedliche Gründe haben. Zum einen ist in der gemessenen Probenmenge prozentual weniger NC enthalten, weshalb weniger wechselwirkende Kristallite zur Verfügung stehen, zum anderen ist

auch ein erhöhter Untergrund zu beobachten. Nach Literaturangaben^[13,111] lagert sich das Sprengöl nur an amorphe Regionen der NC-Faser an und sollte dadurch die Kristallinität nicht beeinflussen. Diese Messungen dieser Arbeiten wurden allerdings unter Laborbedingungen durchgeführt. Durch die Bearbeitungsschritte zur Herstellung der RM, die auch längeres Pülpen enthalten, können die kristallinen Domänen der NC jedoch angegriffen werden und sich verringern, vergleichbar zur Veröffentlichung^[205,206] zu Cellulosen.

Die Breite und der direkte Übergang zwischen den Reflexen des kristallinen zum amorphen Teil erschwert die Berechnung des Kristallinitätsgrades. Wie in Kapitel 3.3 beschrieben, werden deshalb mehrere PearsonVII-Funktionen an die Reflexe gefittet und der Kristallinitätsgrad aus den Flächenintegralen berechnet. Die Ergebnisse sind in Tabelle 7 gelistet.

Tabelle 7: Ergebnisse der Anpassung und des daraus berechneten Kristallinitätsgrades der unterschiedlichen nitrierten NCs und RM.

Probe	Peak (Fit) [2 θ]	Fläche	Kristallinitätsgrad [%]
NC01R	12,44	3760,34	14,36
	18,30	7462,86	
	19,90	4739,56	
	21,66	83,75	
	24,10	10137,26	
NC02R	12,65	3572,22	10,77
	19,74	15375,68	
	24,06	1616,87	
	25,08	12605,28	
NC100R	13,02	3591,26	12,01
	19,79	16033,41	
	22,34	619,95	
	25,38	10718,56	
RM	12,04	2708,01	8,96
	20,08	9281,44	
	23,91	18231,51	

Die Absolutwerte der Berechnung zeigen, dass der starke Intensitätsunterschied der Spektren, einen großen Unterschied des Kristallinitätsgrades der unterschiedlichen NCs vortäuscht. Zusammen mit dem kristallinen Anteil steigt auch der amorphe Anteil. Probe NC01R zeigt mit 14,36 % die höchste Kristallinität. Der berechnete Kristallinitätsgrad von Probe NC02R ist mit 10,77 % geringer als erwartet. Es werden allerdings auch weniger Funktionen an den Diffraktogrammen angepasst, um Konvergenz zu erreichen. Die angepassten Kurven fallen dadurch deutlich breiter aus und der Flankenabfall des amorphen Anteils liegt teilweise unter dem kristallinen. Dadurch wird der amorphe Anteil vermutlich überrepräsentiert dargestellt. Zur Berechnung der Probe NC100R werden ebenfalls

weniger Funktionen benötigt, die Anpassung konvergiert allerdings vorteilhafter und ergibt dadurch einen höheren Wert. Die RM zeigt mit 8,96 % wie erwartet die geringste Kristallinität.

Durch die Anpassung unterschiedlich vieler Funktionen bis zur Konvergenz ist von einer signifikanten Standardabweichung von der Methode auszugehen. Diese wurde durch Wiederholung der Messung der Probe NC01R und Anpassung unterschiedlicher Anzahl an PearsonVII-Funktion ermittelt. Der Mittelwert der Kristallinität beträgt 12,7 % mit einer Standardabweichung von 1,1 %. Somit liegen die Kristallinitäten der NCs innerhalb der Standardabweichung.

4.2.5 Gel-Permeations-Chromatographie

Durch GPC Messungen (Gel-Permeations-Chromatographie) soll die absolute Kettenlänge der NC bestimmt werden. Signifikant unterschiedliche Kettenlängen der NC haben wiederum Einfluss auf das Fließverhalten während der Gelatinierung und damit auf diese selbst. Deswegen soll anhand der drei unterschiedlich nitrierten NCs eruiert werden, inwieweit der Nitriergrad Einfluss auf das absolute Molekulargewicht hat.

Bei dieser Flüssigchromatographie wird die aufgetragene Probe nach Größe der gelösten Moleküle getrennt und die Molmassen werden bestimmt. Es kann ausgehend von der Retentionszeit über Regressionsanalyse auf die Kettenlänge von Polymeren rückgeschlossen werden. In der Literatur^[207] wird dies durch Vergleich der NC mit einem Standard (meist Polystyrol) durchgeführt. Dies bringt allerdings einige Ungenauigkeiten mit sich. Da NC auf dem natürlichen Rohstoff Cellulose basiert, damit keine absolut einheitliche Kettenlängenverteilung aufweist und die Knäulung der Polymerketten der NC und des Polystyrols nicht gleich ist, hat dies einen Einfluss auf die mathematische Auswertung.

Die GPC-Messungen wurden an der Technischen Universität München (TUM, AK Troll) durchgeführt. Dabei sollte die Kettenlänge nicht direkt *via* Polystyrol berechnet werden, sondern einer Verdünnungsreihe der NC in Tetrahydrofuran (THF).

Die NC wurde über Nacht bei 60 °C getrocknet und anschließend wurden geringe Mengen der Proben, zwischen 1-9 mg, in 1,5 ml THF (HPLC Grade) gelöst. Die Proben wurden anschließend geschlossen auf einer Rüttelplatte für 72 h bei RT gelöst. In Tabelle 8 sind die Ergebnisse der Verdünnungsreihe im Falle von Probe NC02R aufgelistet.

Tabelle 8: Molmassen M_n und M_w sowie PDI der Verdünnungsreihe von Probe NC02R.

NC02R Verdünnung	M_n	M_w	PDI
1	143116	220407	1,54
2	152803	225097	1,47
3	151920	211002	1,37
4	125561	182792	1,46
5	115065	172929	1,50
6	99506	155162	1,56
8	116696	209080	1,79
9	176158	264421	1,50
10	239922	331968	1,38

Die gemessenen Molmassen M_n (zahlenmittlere Molekülmasse^[208]) und M_w (gewichtsmittlere Molekülmasse^[208]) zeigen teilweise starke Schwankungen. Die Messungenauigkeit kann mehrere Ursachen haben. Zum einen zeigte viele Diagramme eines dem Hauptpeak vorgelagertes Signal oder Schulter, welches von Ketten mit höherem Molekulargewicht verursacht werden (s. Abbildung 48 links). Zum anderen treten häufig niedermolekulare Reste am hinteren Rand des Spektrums auf (s. Abbildung 48 rechts).

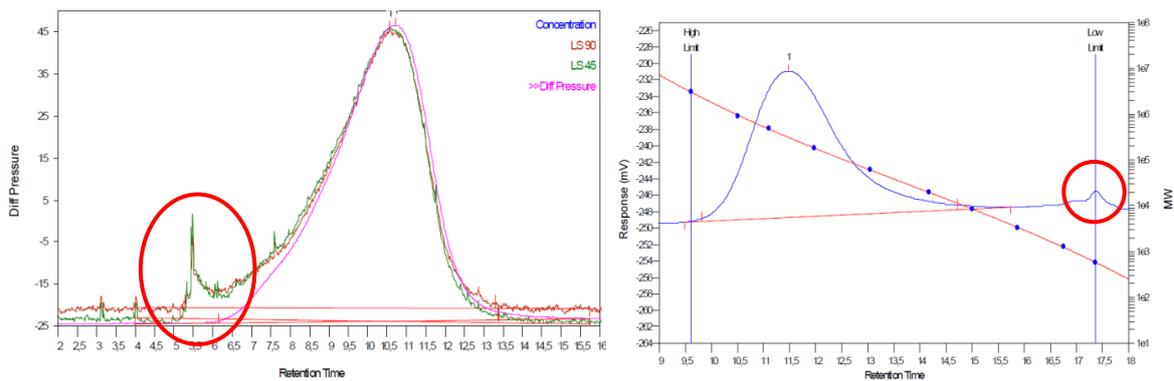


Abbildung 48: Chromatogramm mit vorgelagertem Signal der Fraktion mit höherem Molekulargewicht (links) und Chromatogramm mit niedermolekularem Rest (rechts).

Beide Signale können nicht in die Auswertung miteinbezogen werden, weshalb die Einwaage, die der Berechnung zugrunde liegt, nicht die Masse des Hauptsignals widerspiegelt. Dies kann auch anhand des PDIs (Polydispersität) abgelesen werden, der die Breite und somit die Verteilung der Kettenlängen innerhalb des ausgewerteten Signals angibt. Dieser ist mit durchschnittlich 1,5 für ein Polymer, welches aus einem Naturstoff gewonnen wird, sehr gering (erwartet ca. 3). Da allerdings alle Messungen unabhängig von der eingesetzten NC einen zu geringen PDI aufweisen, können die gewonnenen Daten zumindest qualitativ bewertet werden. Die Mittelwerte aller Verdünnungen der NCs sind in Tabelle 9 angegeben.

Tabelle 9: Mittelwerte der Molmassen und des PDIs der NCs unterschiedlicher Nitrierung.

NC	M_n	M_w	PDI
NC01R	104000	160000	1,64
NC02R	147000	219000	1,51
NC100R	212000	320000	1,63

Die gemessenen Molmassen decken sich mit Angaben aus der Literatur.^[23,209] Generell ist ein Trend zu höherem Molekulargewicht bei niedrigerer Nitrierung der NC zu erkennen. Ursächlich hierfür ist wahrscheinlich eine Spaltung der Ketten bei der Nitrierung. Die Ergebnisse stehen im Gegensatz zur angegebenen Faserlänge der Analysenzertifikate (s. Kapitel 4.1). Darin wird die Probe NC01R mit der höchsten Faserlänge bewertet. Dabei ist allerdings zu beachten, dass diese nicht in Lösung, sondern in Wasser bestimmt wird. Dies würde bedeuten, dass die hochnitrierte NC01R zwar längere Fasern aufweist, diese allerdings aus kürzeren Polymerketten gebildet werden. Für den Prozess sind deshalb beide Werte zu beachten.

4.3 Laborversuche

4.3.1 Rheologische Untersuchungen anhand von Lösungen

Zur Untersuchung des Gelierverhaltens der reinen NC in Lösung und unter Zugabe diverser Zuschlagstoffe werden rheometrische Messungen durchgeführt. Die NCs unterschiedlichen Nitriergrades werden in Aceton bzw. Ethanol im Verhältnis 1:6 gelöst. Zur Untersuchung der Wirkung der Zuschlagstoffe werden diese mit unterschiedlichen Massenprozentanteilen zugegeben, so dass das Verhältnis 1:6 von Feststoff zu Flüssigkeit erhalten bleibt. Die Gele wurden anschließend mit einem Kegel-Platten System im oszillierenden Modus bei 10 °C untersucht. Die niedrige Temperatur ist notwendig, um das Abdampfen der Lösungsmittel zu minimieren.

Zuerst wird ein Amplitudensweep durchgeführt, um den linear-viskoelastische Bereich (LVE) zu ermitteln (vgl. Kapitel 3.4). Alle Gele zeigten bei einer Scherung von 60 Pa und 80 Pa bei einer Frequenz von 3 Hz bis 40 Hz einen LVE. Dabei ist zu beobachten, dass durch gelatinierend wirkende Zuschlagstoffe der LVE zu höheren Frequenzen ausgeweitet wird (von 3 Hz bis ca. 55 Hz).

Bei anschließenden Frequenzsweep wird das Verhalten von G' und G'' sowie der GP untersucht. Dabei werden die einzelnen suspendierten Mikrofibrillen im Sol-Zustand durch Energiezufuhr bei höheren Frequenzen in räumliche Nähe gebracht. Dadurch können die Mikrofibrillen in Wechselwirkung treten, weshalb die Suspension in einen quasi-festen Zustand übergeht (= Gel-Zustand).

Zur Bestimmung des Gelpunkts werden Vorwärts- und Rückwärtsmessungen durchgeführt, da bei Gelen, deren Netzwerke ausschließlich durch physikalische Wechselwirkungen gebildet werden (s. Kapitel 2.1.4), diese vollständig reversibel sind. Bei einigen Gelen ist im niedrigen Frequenzbereich ($< 0,5$ Hz) bei der Rückmessung eine leichte Abweichung zu beobachten, was einen geringen Verlust von Lösungsmittel anzeigt. Dies wird durch eine Lösungsmittelfalle und niedriger Temperatur (10 °C) stark verringert, kann allerdings nicht immer vermieden werden. Weicht die Rückmessung stärker von der Vorwärtsmessungen ab, diente dies auch als Indikator für die Güte der Messung, um eventuelle Ausreißer zu identifizieren. Deshalb wurden Messungen, bei denen die Vorwärts- und Rückwärtsmessungen zu stark voneinander abwichen (Standardabweichung von $\pm 0,5$ Hz), wiederholt.

Der GP wird nach $\tan(\delta) = 1$ bestimmt. Die Auswertung der unterschiedlich nitrierten NCs gelöst in Aceton bzw. der Probe NC02R in Ethanol und Aceton ist in Abbildung 49 dargestellt.

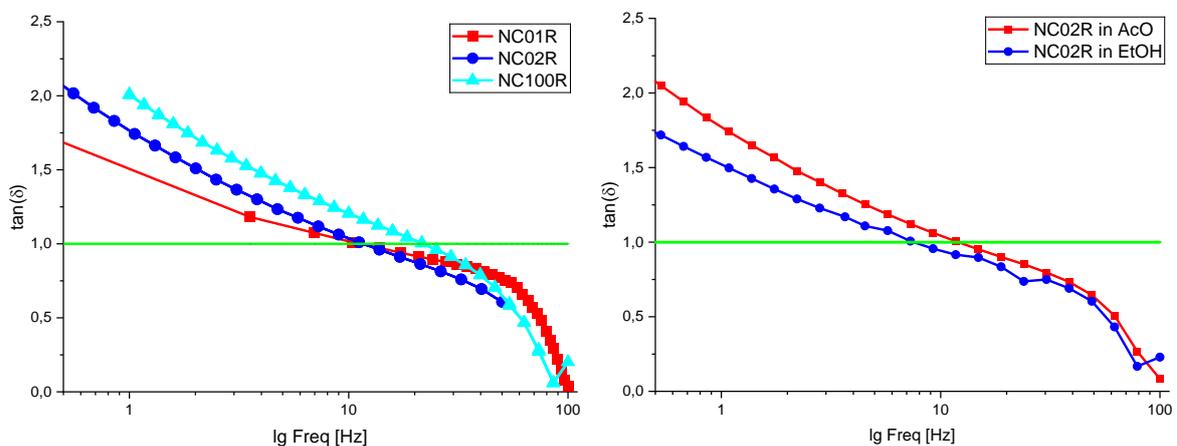


Abbildung 49: Frequenzweep der Proben NC01R, NC02R, und NC100R gelöst in Aceton (links) und Frequenzweep exemplarisch anhand Probe NC02R gelöst in Aceton und Ethanol (rechts).

Die Messungen zeigen eine Abhängigkeit des GPs vom Nitriergrad der NC. Je geringer dieser ist, desto höher liegt der GP. Auffällig ist dabei, dass der GP der Lösungen mit NC01R und NC02R nahezu identisch ist. Dies legt die Vermutung nahe, dass ab einem vermehrten Auftreten von dreifach nitrierten Einheiten die verbliebenen OH-Gruppen zu der Ausbildung von Wechselwirkung zwischen der NC untereinander bzw. zum Lösungsmittel nur noch eine untergeordnete Rolle einnehmen. Die Wechselwirkung zur Gelbildung findet im Wesentlichen über die Nitrat-Ester statt. Dies ist auch anhand der Gelbildung in den Lösungsmitteln Ethanol und Aceton zu erkennen. Trotz der deutlich besseren Löslichkeit in Aceton liegen die GPs sehr nahe zusammen. Die Löslichkeit nimmt somit eine untergeordnete Rolle bei der Gelbildung ein.

Um die gelierende Wirkung unterschiedlicher üblicher Zuschlagstoffe zu untersuchen wurden Lösungen der Mischung von NC + Aceton + Zuschlagstoff hergestellt und untersucht. Folgende Zuschlagstoffe wurden verwendet:

- 3-Methyl-1,1-diphenylharnstoff (Akall), Stabilisator
- 1,3-Diethyl-1,3-diphenylharnstoff (Cen-I), Stabilisator
- Diethylenglykoldinitrat (DEGN), Sprengöl
- Dibutylphthalat (Dibu), nicht energetischer Weichmacher
- Dioctyladipat (DOA), nicht energetischer Weichmacher
- Bis(2-ethylhexyl)sebacat (DOS), nicht energetischer Weichmacher

Die Zuschlagstoffe wurden mit unterschiedlichen prozentualen Massenanteilen zugegeben. Jede Lösung wird mindestens doppelt angefertigt und es werden jeweils sechs Messpunkte ermittelt. Von diesen mindestens zwölf Messpunkten wird der Mittelwert berechnet. Der Vergleich der unterschiedlichen Lösung der von Probe NC02R gelöst in Aceton als Benchmark ist in Abbildung 50 dargestellt.

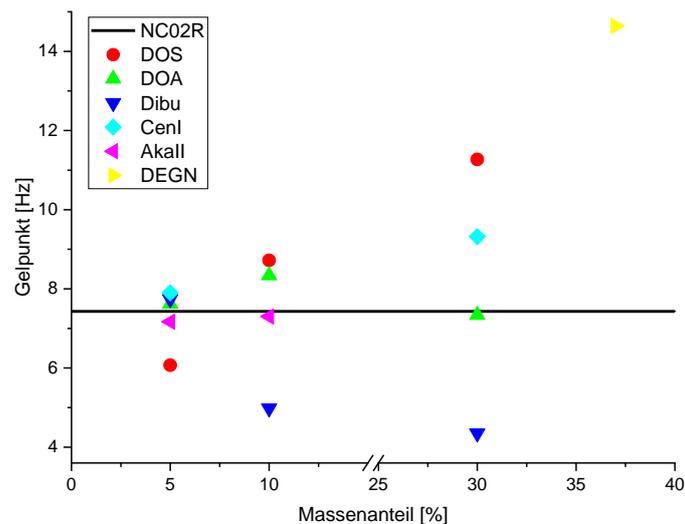


Abbildung 50: NC02R gelatiniert in Aceton mit unterschiedlichen Massenanteilen an Weichmacher (DOS, DOA, Dibu) und Stabilisatoren (Akall, Cen-I).

Auffällig ist, dass die verschiedenen Weichmacher stark unterschiedliche Einflüsse auf den Gelpunkt haben. Bei einem geringen Massenanteil von 5 % der Zuschlagstoffe, weichen der GP von DOA und Dibu nur geringfügig von dem GP der Probe NC02 ohne Zuschlagsstoff ab. Diese liegen im Bereich der Standardabweichung ($\pm 0,5$ Hz). DOS hingegen verschiebt den GP zu geringeren Werten. Es bildet sich folglich bei geringerer Scherung bereits ein Gel. Mit höherem DOS-Anteil kehrt sich dieser Effekt um. Der Weichmacher wirkt wie ein Lösemittel auf die NC bei höherem Massenanteil. Im Gegensatz dazu wirkt Dibu sich mit höherem Massenanteil gelbildend auf die NC aus. DOA hat nahezu keinen Effekt auf die Zusammensetzung.

Die sehr unterschiedlichen Effekte der Weichmacher auf die NC-Lösung liegen in der räumlichen Anordnung und Größe der Moleküle begründet. DOS ist durch die Isooctyl-Seitenketten des Carbonsäureesters räumlich am anspruchsvollsten. Nach Auflösung der ursprünglichen Faserstruktur durch das Lösungsmittel werden die Fibrillen durch die Anlagerung des großen Moleküls länger in Lösung gehalten. Je höher der zugegebene Massenanteil ist, desto stärker fällt dieser Effekt aus.

Dibu weist durch die Butylreste des Carbonsäureesters eine deutlich kleinere räumliche Ausdehnung auf. Die Estergruppe steht dadurch für Wechselwirkungen besser zur Verfügung. Das Herabsetzen des Gelpunkts deutet darauf hin, dass Dibu sich vermutlich in die Gelstruktur als zusätzlicher Knotenpunkt einbaut und sich so positiv auf die Gelbildung auswirkt.

DOA hingegen weist eine größere laterale Ausdehnung auf und ist weniger verzweigt als DOS und Dibu. Die Estergruppen stehen zwar für Wechselwirkungen frei, allerdings wird durch die geringe horizontale Größe die Trennung der Fibrillen wenig unterstützt, wodurch kein Lösungseffekt zu beobachten ist. Durch die Länge des Moleküls und der unpolaren Reste werden auch hier NC-NC-Wechselwirkungen, sowie das Verschlaufen der Mikrofibrillen unterdrückt. Dadurch wird eine parallele Anordnung der Fibrillen begünstigt. Durch diese Effekte hat DOA in dieser Versuchsanordnung weder einen merklich gelatinierenden noch einen lösenden Effekt.

Die Stabilisatoren haben sehr unterschiedliche Effekte auf die in Aceton suspendierte NC. Akall hat, wie erwartet, keinerlei Effekt auf die Gelbildung der NC, da es sich nicht in Aceton löst.

Cen-I hat in Aceton eine hohe Löslichkeit und wirkt sich mit höherem Massenanteil zusätzlich lösend auf die NC aus. Dies liegt in der räumlichen Struktur begründet. Die Carbonylgruppe steht für Wechselwirkungen zur Verfügung. Da das Molekül im Vergleich zu Dibu jedoch nur eine Carbonylgruppe aufweist, kann es nicht als zusätzlicher verknüpfender Gelbildner wirken. Das Molekül erschwert die Wechselwirkung der NC untereinander, wodurch diese in Lösung gehalten werden.

4.3.2 Untersuchung anhand von Laborfilmen

4.3.2.1 Probenpräparation

Die NCs werden bei 60 °C für mindesten 3h in kleinen Portionen im Trockenschrank getrocknet. Die wasserfreie NC wird im gewählten Lösungsmittel oder -gemisch (Verhältnis 1:7) bei 30 °C gelatiniert. Zuschlagstoffe wie Stabilisatoren und Weichmacher werden nach der Zugabe des Lösungsmittels

untergerührt. Anschließend wird die hoch viskose Masse in Aluschalen gegossen und mit bzw. ohne Abdeckung für mindestens 24h bei Raumtemperatur getrocknet.

4.3.2.2 Mikroskopische Untersuchungen

Polarisationsmikroskopie

Polarisationsmikroskopie-Untersuchungen werden an den gegossenen Laborfilmen durchgeführt vergleichbar zu den Faseruntersuchungen in Kapitel 4.2.1.1. Beispiele zwei unterschiedlicher Extrema sind in Abbildung 51 dargestellt.

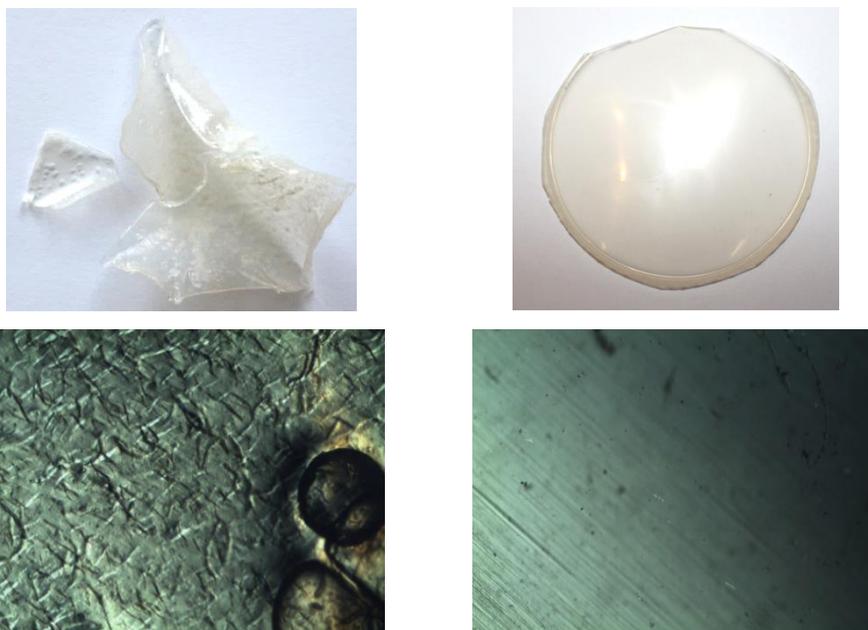


Abbildung 51: Probe NC100R geliert in Aceton/Ethanol (Verhältnis 1:3) 30 Minuten Trocknung ohne Abdeckung links und Probe NC100R gelatiniert in Aceton/Ethanol (Verhältnis 1:3) 3h Trocknung mit Abdeckung (rechts). Bilder der Polarisationsmikroskopie jeweils unten.

In Abbildung 51 sind zwei unterschiedlich gelatinierte NC100R-Filme dargestellt. Die linke Probe wurde offen und die rechte Probe abgedeckt getrocknet. Die Bilder der Polarisationsmikroskopie zeigen eine polymorphe Struktur, bei der faserähnliche Strukturen in einer Gelmatrix eingebettet vorliegen. Die Probe ist teilweise opak und zeigt zusätzlich Bläschen und Einschlüsse, welche durch das zu schnelle Abdampfen von Lösungsmittel erzeugt werden. Diese erzeugen Spannungen im Film bei der Trocknung, wodurch dieser sich aufrollt (s. Abbildung 51 links oben).

Im Gegensatz bilden die durch die Abdeckung langsam getrockneten Film eine durchgehend einheitliche Gelmatrix. Durch die längere Gelatinierung wird die Faserstruktur vollständig aufgelöst und durch die langsame Trocknung zu einer einheitlichen Matrix verbunden.

Die linke Aufnahme ist ein Extremfall, der nur einmal beobachtet werden konnte. Die meisten mikroskopierbaren Proben liefern ähnliche Aufnahmen, wie das abgebildete Beispiel. Anhand dieser

Messmethodik lässt sich folglich die Gelatinierung nicht differenziert genug nachvollziehen. Da die Methode nur qualitative Ergebnisse liefert, kann sie nur unterstützend genutzt werden.

Rasterelektronenmikroskopie (REM)

Zur genaueren Untersuchung der Mikrostruktur werden REM-Aufnahmen angefertigt. Die Proben werden graphitisiert und im Hochvakuum mit 2 kV vermessen.

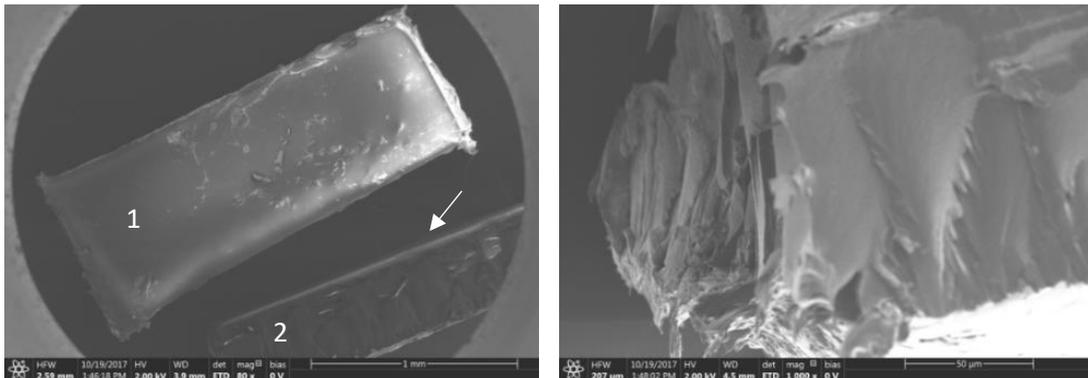


Abbildung 52: REM Aufnahme von NC100R gelatiniert in Aceton/Ethanol 1:3 für 30 min (Trocknung ohne Abdeckung) mit Überblick der Oberfläche (1) und des Querschnitts (2) (80-fache Vergrößerung) (links) und 1000-fache Vergrößerung des Querschnitts (rechts).

Die Abbildung 52 links zeigt die bereits oben besprochene NC100R-Probe die mittels eines Aceton/Ethanol-Gemisch (1:3) für 30 Minuten gelatiniert und anschließend ohne Abdeckung getrocknet wurde. Die Draufsicht auf die Filmoberfläche (Abbildung 52, links 1) zeigt eine verhältnismäßig glatte Matrix der Außenoberfläche. Der Querschnitt (Abbildung 52, rechts) ist deutlich inhomogener. Die Vergrößerung der Schnittkante zeigt eine deutliche Ausfransung. Das Material zeigt einen schichtartigen Aufbau. Genauere Betrachtung der Schichten lässt faserartige Strukturen erkennen. Zur Oberfläche hin zeigt das Material Verhornungen, was anhand der höheren Helligkeit zu erkennen ist (s. Abbildung 52 links Pfeil). Durch die schnellere Trocknung ohne Lösungsmittelatmosphäre aggregiert die NC an der Oberfläche schneller. Dieser Prozess ist irreversibel, wodurch das Abdampfen des Restlösemittels zusätzlich erschwert und die Inhomogenität der Probe weiter fördert (Bläschenbildung).

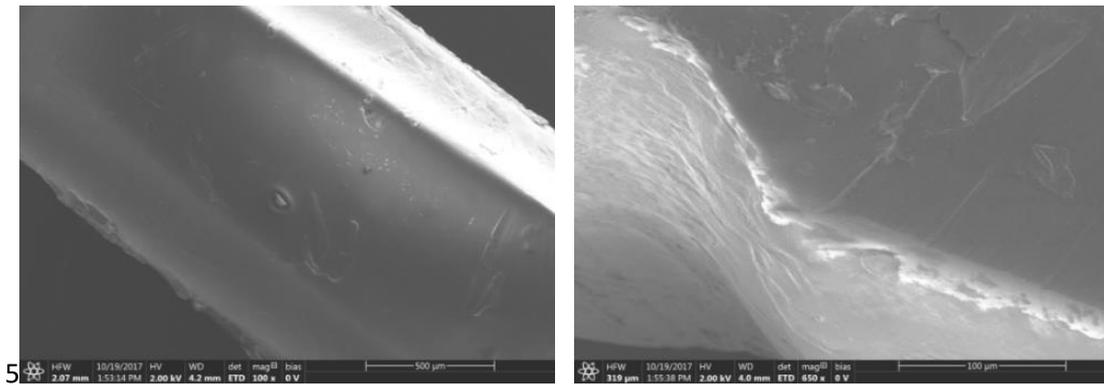


Abbildung 53: REM Aufnahme von einer langsam getrockneten Probe NC100R gelatiniert in Aceton/Ethanol 1:3 3h mit Draufsicht links und Vergrößerung des Querschnittes rechts.

Die REM-Aufnahmen von einer langsam getrockneten NC100-Probe, gelatiniert in 1:3 Mischung aus Aceton/Ethanol Mischung, sind in Abbildung 53 dargestellt. Die Oberfläche ist glatter als bei der nicht abgedeckt getrockneten Probe. Die Struktur des Querschnitts zeigt eine glatte Matrix, wobei der schichtartige Aufbau nur als leichte Wellen zu erahnen ist (Abbildung 53, rechts). Es ist keine Verhornung der Oberfläche zu beobachten. Durch die bessere Gelatinierung und das langsamere entweichen des Lösungsmittels wird die Probe deutlich homogener.

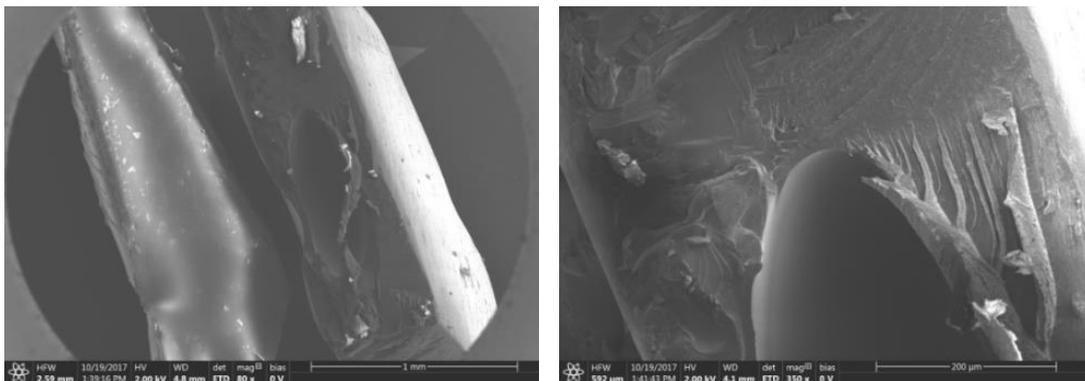


Abbildung 54: REM Aufnahme der NC02R gelatiniert in Aceton 3h schnelle Trocknung.

Abbildung 54 zeigt ebenfalls eine schlecht gelatinierte Probe allerdings mit Fokus auf die Blasen, welche sich bei der Trocknung gebildet werden. Durch die Verhornung der Oberfläche können das Lösungsmittel und eingemischte Luft schwerer aus dem Material entweichen. Dadurch werden Einschlüsse im Material gebildet. Durch die darin eingeschlossene Lösungsmittelatmosphäre verhornt die Grenzfläche kaum, im Gegensatz zu der Außenoberfläche des Films. Um den Einschluss ist eine Schichtstruktur des Materials zu erkennen. Dies wird vermutlich durch das Anlösen der Faserstruktur erzeugt, wobei die 3D-Vernetzung nur durch die oberflächlich entdrillten Fibrillen der Faser gebildet werden. Anhand der Aufnahmen ist eine Vorzugsorientierung der schichtartigen Strukturen parallel zur Oberfläche zu erkennen.

4.3.2.3 Raman-spektroskopische Untersuchungen

Von den im Labor gegossenen NC-Filmen wurden Raman-Spektren aufgenommen und verglichen. Die Spektren unterschiedlich lang gelatinierter NC02R Proben sind in Abbildung 55 dargestellt.

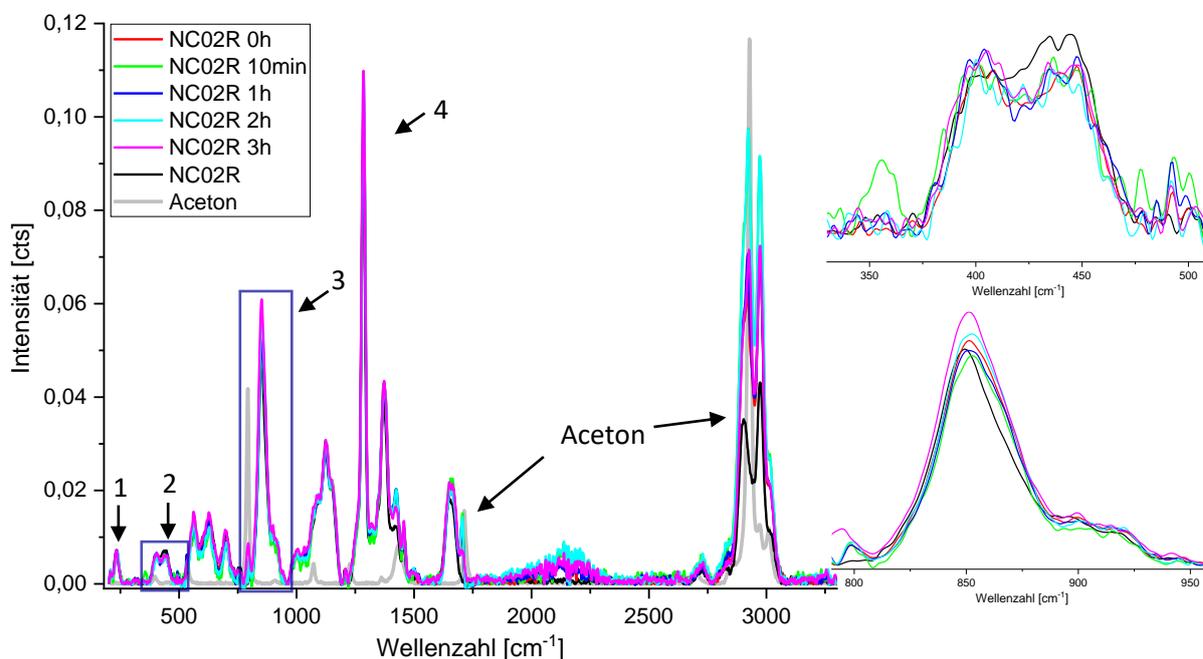


Abbildung 55: Vergleich der Spektren (Vorprozessierung, normiert auf Ringschwingung bei 234 cm^{-1}) unterschiedlich gelatinierter Proben mit NC02R (links). Zoom-in (rechts) der relevanten Banden: Ringschwingung um 430 cm^{-1} (oben) und die NO-Streckschwingung bei 850 cm^{-1} (unten).

Die Spektren der ausgehärteten Proben zeigen Signalverlust bei diversen Schwingungen. Verschiebungen der Maxima der Banden werden kaum ($< 0,5 \text{ cm}^{-1}$) oder nicht beobachtet. Besonders stark fällt der Signalverlust bei den Ringschwingungen und den Nitrat-Schwingungen aus (s. Abbildung 55 rechts). Durch die Gelatinierung ist bei der sich überlagernden *rocking*- und *wagging*-Schwingung des Pyranoserings bei 404 cm^{-1} und 445 cm^{-1} eine Umkehr des Verhältnisses der Intensitätsmaxima zu beobachten, welches vermutlich durch Restlösemittel erzeugt wird. Trotz Trocknung weisen die Proben einen nicht vernachlässigbaren Anteil an Aceton auf (zwischen 2 % - 4 %). Standarduntersuchungen zum Lösungsmittelgehalt zeigten, dass dieser mit zunehmender Rührdauer sinkt. Durch den Einfluss des stark Raman-aktiven Acetons ergeben sich mehrere Probleme. Zum einen können die CH/CH₂-Schwingungen ab 2900 cm^{-1} nicht ausgewertet werden, zum anderen erzeugt das Aceton einen erheblichen Fluoreszenzuntergrund, was durch das diffuse Signal um 2100 cm^{-1} angezeigt wird. Der Untergrundabzug wird durch das entstehende Grundrauschen erschwert.

Zur Auswertung sind mehrere Herangehensweisen denkbar. Mit weniger Rechenaufwand verbunden ist es die Spektren auf ein möglichst freistehendes, nicht mit Aceton überlagerndes Signal zu normieren. Es bieten sich deshalb die symmetrische Streckschwingung der NO₂-Gruppe (4) bei

einer Wellenzahl von 1283 cm^{-1} , oder die Streckschwingung des Pyranose-Rings (2) bei 232 cm^{-1} an. Nach der Normierung wurde ein möglichst freistehendes, nicht überlagertes Signal analysiert. Es eignet sich hierfür die Streckschwingung der NO-Gruppe bei 850 cm^{-1} (3) bei Normierung auf (4) oder die *breathing modes* des Pyranose-Rings (2) bei $404\text{--}445\text{ cm}^{-1}$ nach Normierung auf (1) oder (4).

Die Flächenauswertung erfolgt *via* Näherungsfunktionen, wie in Kapitel 3.2.4.4 beschrieben. Für die Untersuchung wird die Probe NC02R aufgrund des mittleren Nitriergrades gewählt. Der Vergleich zwischen den oben beschriebenen Herangehensweisen unterschiedlich lang gelatinierter NC02R ist in Abbildung 56 dargestellt.

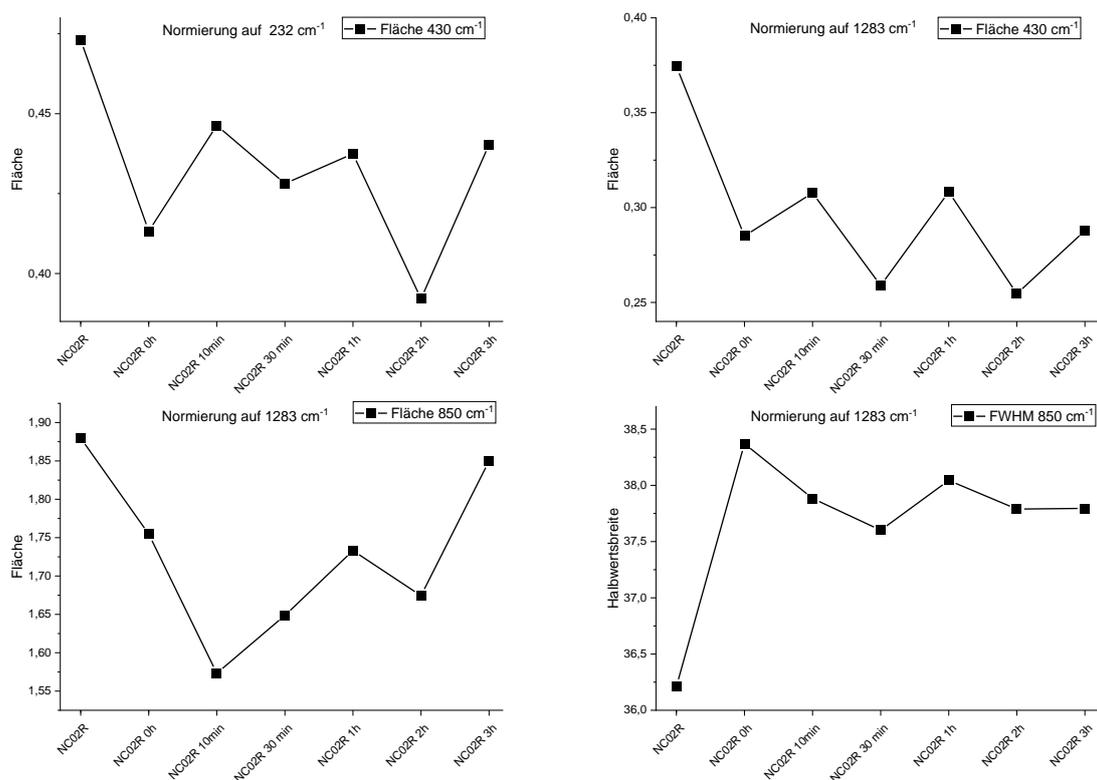


Abbildung 56: Vergleich der Flächenintegrale der Pyranose-Schwingung bei 430 cm^{-1} und der NO-Schwingung bei 850 cm^{-1} nach unterschiedlichen Normierungsmethoden. Zusätzlich Analyse der Halbwertsbreite (*full width at half maximum* FWHM) der Bande bei 85 cm^{-1} nach gleicher Normierungsmethode.

Bei Auswertung der Pyranose-Schwingung bei 430 cm^{-1} sinkt die Fläche der Bande stark schwankend bis zu einer Rührzeit von 2 h unabhängig von der Normierung. Zur letzten Probe hin steigt die Signalintensität bei beiden Normierungsmethoden erneut leicht an. Es wird allerdings nicht mehr der Ursprungswert erreicht.

Die NO-Streckschwingung bei 850 cm^{-1} zeigt einen anderen Verlauf der Signalintensitäten abhängig von der Rührzeit. Zuerst nimmt auch hier die ermittelte Fläche stark ab. Im Gegensatz zur Ring-Schwingung steigt die Bandenintensität ab der Rührzeit von 30 min bis zu einer Rührzeit von 3 h leicht schwankend an. Auch hier wird die Bandenintensität der ungelatinieren NC nicht erreicht.

Der anfängliche starke Abfall der Fläche der beiden betrachteten Raman-Banden ist durch die zunehmende Gelatinierung zu erklären. Literaturbekannt ist, dass mit zunehmender Gelatinierung die Kristallinität der NC abnimmt. Im Raman-Spektrum ist dies durch eine inhomogenen Linienverbreiterung durch die Verringerung der Ordnung durch die höhere Amorphizität zu beobachten (s. Kapitel 2.2.1.2). Durch die leichtere Beweglichkeit der Atome können geringfügig andere Bindungslängen und -winkel eingenommen werden, wodurch mehr elektronische Zustände das Signal sowohl verbreitern als auch die absolute Intensität verringern. Das Flächenintegral der Schwingungen verliert dadurch an Intensität, was hier bei allen Auswertungsmethoden beobachtet werden kann. Die anschließenden Schwankungen bei weiter zunehmender Gelatinierung können einerseits an der Methode (Standardabweichung), andererseits an weiteren Bindungseffekten liegen, welche die Gelatinierung beeinflussen. Ersteres wird für die Pyranose-Schwingung vermutet. Da die generelle Signalabnahme bei beiden Normierungsmethoden beobachtet werden kann, sind die Schwankungen vermutlich durch die Grundlinie bedingt, welche auf die an sich schwachen Ringsignale einen deutlich stärkeren Einfluss hat.

Veränderungen der Bindungen zwischen den NC-Ketten durch die Gelatinierung zeigen mehr Einfluss auf die Nitrat-Gruppen als auf die Ringe, die das Rückgrat des Polymers bilden. Durch die Verringerung der Kristallinität können beide Molekül-Gruppen freier schwingen, welches die Abnahme des Bandenintegrals erklärt. Die Nitrat-Schwingungen bilden vermutlich die Neuordnung der Makro- und Mikrofibrillen *via* elektrostatische Anziehungskräfte zum Gel deutlicher ab, was wiederum die anschließende Zunahme der Fläche begründet. Bei der Gelbildung wird zwar nicht die ursprüngliche Kristallinität wieder erreicht, allerdings wird eine gewisse Ordnung gebildet, wodurch wiederum die inhomogene Linienverbreiterung verringert wird. Dies kann anhand der Halbwertsbreite der Bande bei 850 cm^{-1} in Abbildung 56 (rechts unten) bestätigt werden. Anfänglich nimmt die Signalbreite stark zu, um dann wieder leicht schmaler zu werden und sich auf einen Wert einzupendeln. Vergleichbare Effekte wurden bei der Gelatinierung von Stärke beobachtet und könnten hier ähnliche Ursachen haben (brechen und neuverknüpfen der Verbindungen zwischen den NC-Ketten).^[210,211]

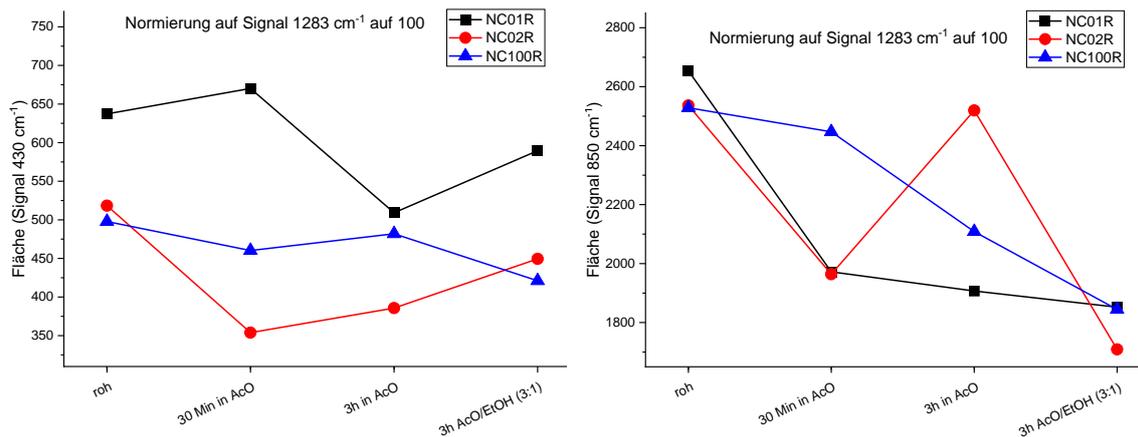


Abbildung 57: Vergleich der Bandenfläche der Ringschwingung bei 430 cm^{-1} (links) und der NO-Schwingung bei 850 cm^{-1} (rechts) nach Normierung auf die NO_2 -Schwingung bei 1283 cm^{-1} von NCs mit unterschiedlichen Nitrierungsgrad und unterschiedlicher starker Gelatinierung.

Wie bereits in Kapitel 2.1 und 4.2.3.1 beschrieben zeigen NCs je nach Nitriergrad eine unterschiedliche Form der Pyranose-Schwingungsbanden. Bei Vergleich des Flächeninhaltes der Ringschwingung bei 430 cm^{-1} unterschiedlich stark nitrierter NCs in Abbildung 57 links ist dies besonders deutlich zu sehen. Diese Raman-Bande zeigt je nach Nitriergrad die stärkste Formabhängigkeit. Die höchstnitrierte NC zeigt den größten Flächeninhalt, der erst bei dreistündiger Gelatinierung abnimmt. Diese NC löst sich in Aceton am schlechtesten, wodurch auch die Gelatinierung erst durch längeres Rühren initiiert wird und eine Verringerung der Kristallinität und damit der Banden-Fläche wie bei Probe NC02R beobachtet wird. Die Probe NC01R gelatiniert aus einem Aceton/Ethanol-Gemisch zeigt bei gleicher Rührzeit sowohl optisch als auch anhand der Auswertung der Pyranoseringschwingung eine geringere Gelatinierung. Anhand dessen wird eine indirekte Korrelation zwischen Gelatinierungsgrad und Bandenfläche vermutet.

Im Gegensatz dazu ist die gering nitrierte NC100R deutlich besser in Aceton bzw. Ethanol löslich. Sie besitzt zudem die geringste Kristallinität der ungelatinierten NC (vgl. Kapitel 4.2.4). Da die Auswertung der Pyranose-Schwingung spiegelt dies wider, da die Flächenabnahme deutlich geringer ausfällt.

Bei Auswertung der NO-Schwingung bei 850 cm^{-1} ist dazu schwieriger. Die höher bzw. niedriger nitrierten NCs zeigen im Vergleich zu der vorab besprochenen NC02R ausgeprägte Unterschiede. Die NC100R die durch ihre erhöhte Löslichkeit in Aceton stärker gelatinieren sollte zeigt keinen vergleichbaren Flächenanstieg wie die NC02R. Der Flächeninhalt nimmt mit zunehmender Gelatinierung ab, vergleichbar zur hochnitrierten NC01R. Hier müssen noch weitere Untersuchungen die Nachvollziehbarkeit des Gelatinierungsgrades anhand dieser Schwingungsbande zeigen.

4.3.2.4 IR-Messungen

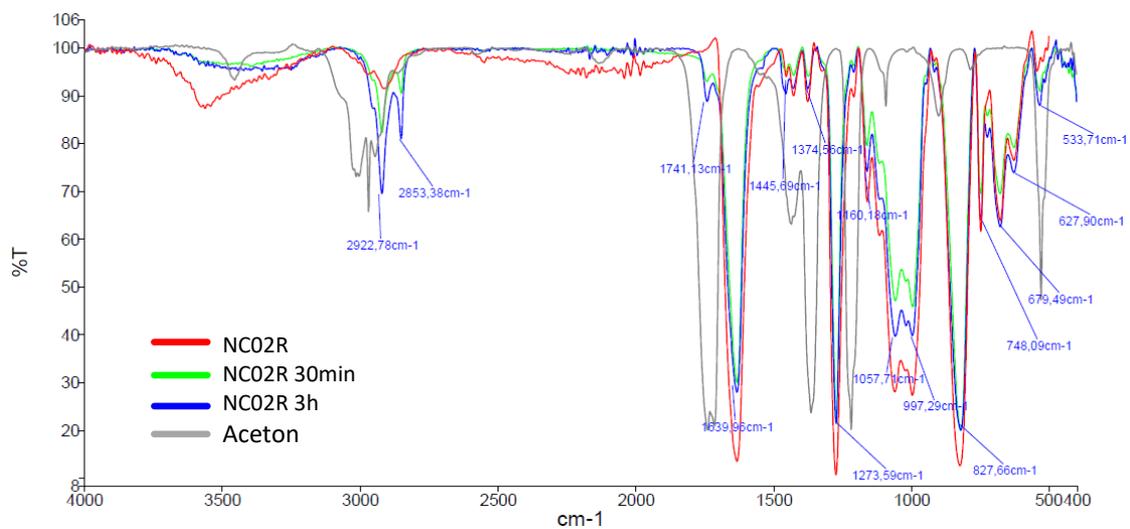


Abbildung 58: Vergleich der IR-Spektren unterschiedlich stark gelatinierter NC02R.

Die IR-Spektren der unterschiedlich lang gelatinerten NC Proben zeigen ebenso Unterschiede, wie die Raman-Spektren (s. Abbildung 58). Jedoch nehmen Reste von Aceton hier noch stärker Einfluss im Fingerprintbereich. Die Nachbearbeitung der Spektren gestaltet sich zudem schwierig, da die Laborfolien je nach Dicke sinusförmige Interferenzen^[212] zeigen (Schichtproblem). Diese tragen zu einem erhöhten Fehler der Messungen bei. Anhand der positiven Ergebnisse der Raman-Analyse sollte jedoch auch anhand dieser Methode der Gelatinierungsgrad nachvollziehbar sein. Die Auswahl der analytischen Methoden jedoch eingegrenzt werden muss, wird diese Methode nicht weiterverfolgt.

4.3.2.5 Pulverdiffraktometrie

Zur Untersuchung der Veränderung des Gelatinierungsgrades während der Verarbeitung wurde anhand der Laborfilme Pulverdiffraktogramme gemessen. Exemplarisch sind die Diffraktogramme von den Mischungen mit den Stabilisatoren Akall und Cen-I, sowie den Weichmachern DOS und DEGN (in RM) in Abbildung 59 dargestellt. Die Beimengung der Zuschlagstoffe entsprechen standardisierten Massenanteil in etablierten TLP-Rezepturen. Alle Mischungen wurden 3 h in Aceton gerührt und anschließend abgedeckt getrocknet.

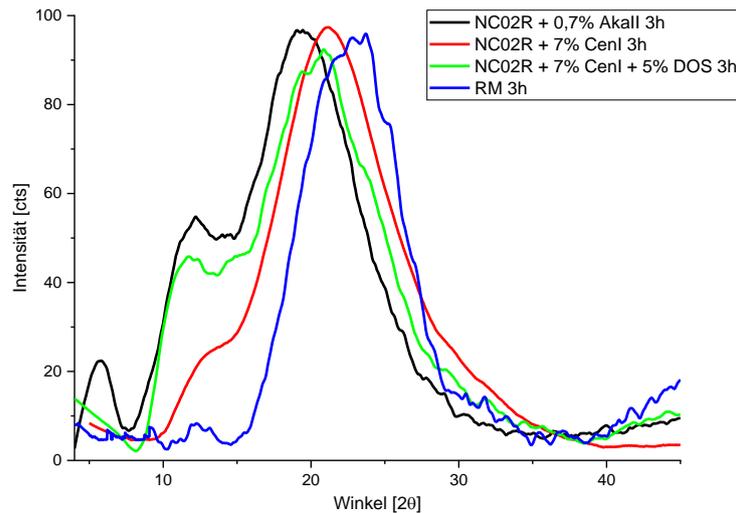


Abbildung 59: Pulverdiffraktogramme unterschiedlich gelatinierter NC02R im Vergleich zur Rohmasse.

Durch die geringe Dicke der Laborfilme ist bei den Diffraktogrammen ein starkes Rauschen zu beobachten, weshalb die Diffraktogramme zunächst geglättet und zusätzlich normiert wurden. Anhand der Diffraktogramme sind Unterschiede der Kristallinität der NC zu beobachten. Da Akall keine Auswirkung auf die Gelatinierung zeigt (vgl. Kapitel 2.2.2.2), entspricht das Diffraktogramm einer NC02R ohne Zuschlagstoffe. Im Vergleich zu dieser Probe zeigen alle weiteren Laborfilme eine verminderte Intensität des Reflexes bei $2\theta = 12,3^\circ$ der den kristallinen Anteil markiert. Der Reflex verbreitert sich außerdem stark, was auf eine Verringerung der Kristallitgröße hindeutet. Zusätzlich ist das Maximum des amorphen Anteils ab $2\theta = 15^\circ$ bei allen anderen Proben zu höheren Winkeln verschoben. Je geringer die qualitativ beobachtete Kristallinität ist, desto stärker fällt die Verschiebung des amorphen Anteils aus. Durch den Verlust an Kristallinität nehmen ebenso die Spannungen im Gefüge ab und es wird neu angeordnet. Da beides Auswirkungen auf das Gesamtgefüge hat, kann dies auch den amorphen Anteil beeinflussen.^[204,213]

Je nach Zuschlagsstoff und dessen gelatinierende Wirkung nimmt die Kristallinität unterschiedlich ab. Die geringe Zugabe der kristallinen Zuschlagstoffe lässt deren Reflexe im Rauschen untergehen. Am Anfang des Diffraktogramms der Probe NC02R + Akall ist ein Reflex bei $2\theta = 5,8^\circ$ zu beobachten, der vermutlich durch das Trägermaterial verursacht wird. Im Vergleich zu dieser Probe nimmt die Intensität von dem Reflex bei $2\theta = 12,2^\circ$ durch die Beimischung von Cen-I deutlich ab und der Reflex ist nur noch als Schulter des amorphen Anteils zu beobachten. Wie bereits bei den vorangegangenen rheologischen Untersuchungen beschrieben, zeigt Cen-I einen lösenden Effekt auf die NC in Aceton. Durch die stärkere und schnellere Auflösung der Faserstruktur wird die Gelierung im Kolben unterstützt, was durch den erhöhten Verlust an Kristallinität bestätigt wird.

Unter Zusatz von DOS wird zwar eine verringerte Kristallinität erzeugt, allerdings nicht so stark, wie bei der ausschließlichen Verwendung von Cen-I. Die rheologischen Untersuchungen zeigten einen

stärkeren lösenden Effekt von DOS auf die NC. Da eine höhere Kristallinität beobachtet wird, beeinträchtigt DOS vermutlich die Auflösung von Mikrofibrillen, so dass diese hierarchischen Strukturelemente erhalten bleiben und das Gel bilden. Ob sich dies positiv oder negativ auf die Gelierung im Allgemeinen und auf das gebildete Produkt auswirkt, muss weiter untersucht werden. Der stärkste Verlust an Intensität des kristallinen Reflexes ist bei Gelierung der RM zu sehen. Durch die zusätzliche gelierende Wirkung des Sprengöls wird die Kristallinität vermutlich schneller abgebaut.

Die quantitative Auswertung über Anpassung von Pearson-VII Funktion und anschließende Auswertung des Kristallinitätsgrades war bei allen Laborfilmen nicht möglich da die Reflexe zu stark überlappen (vgl. NC02R + Akall 3h) oder zu intensitätsschwach ausfielen (RM 3 h). Die Anpassung konnte in den meisten Fällen zu keiner Konvergenz gebracht werden oder ergab substanzlose Werte, die den kristallinen Anteil massiv überbewerten (Kristallinitätsgrad von $> 20 \%$). Deshalb können die Ergebnisse der Pulverdiffraktometrie nur qualitativ bewertet werden.

4.3.2.6 Zug-Untersuchungen

Die Untersuchungen der Laborfilme wurden durch die Firma *Bayern-Chemie GmbH* durchgeführt. Durch den geringen Probendurchmesser, der glatten Oberfläche und der hohen Festigkeit der Proben ergeben sich bei der Messung einige Schwierigkeiten. Die Proben rutschen häufig teilweise oder vollständig aus der Halterung, bevor der Bruch erfolgt. Der Vergleich einer derartigen Messkurve und einer erfolgreichen Messung ist in Abbildung 60 dargestellt. Durch das Verrutschen der Probe ist ein deutlicher Abfall der gemessenen Spannung innerhalb des plastischen Verformungsbereichs zu erkennen. Der Bruch wird dadurch deutlich später erst aufgezeichnet. Eine derartige Messung kann dementsprechend nicht zum Vergleich von Streckgrenzen herangezogen werden. Verrutscht die Probe, allerdings wie hier in einem späten Verlauf der Messung, kann der E-Modul ausgewertet werden. Von den meisten gemessenen Proben konnte so mindestens ein auswertbarer Messpunkt gewonnen werden.

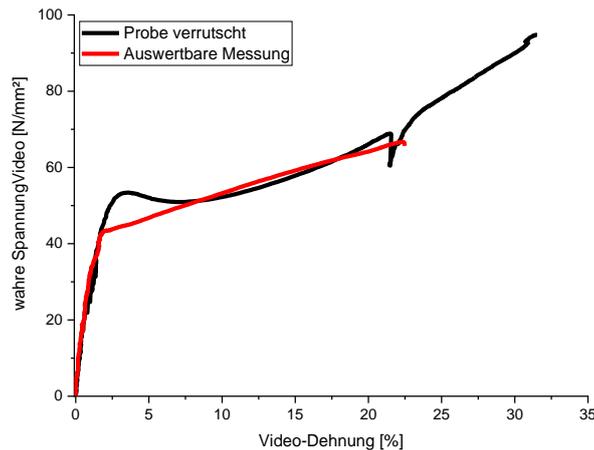


Abbildung 60: Vergleich zweier Messungen mit und ohne Verrutschen der Probe.

Alle Proben zeigten einen ähnlichen generellen Kurvenverlauf, wie bei den in Abbildung 60 gezeigten Beispielen. Alle Diagramme zeigen einen starken Anstieg im elastischen Bereich. Die Streckgrenze ist je nach Probe und Messungen stärker ausgeprägt, wie anhand der verrutschten Probe zu beobachten ist. Die meisten Proben zeigten allerdings einen nahtlosen Übergang in den Bereich der plastischen Verformung. Sehr wenige Proben weisen zudem einen Einschnürungsbereich auf. Dies konnte meist bei sehr kurz gerührten Proben oder bei Mischen von NCs unterschiedlichen Nitriergrades beobachtet werden. Dies weist darauf hin, dass das innere Gefüge der vernetzten Polymerstränge inhomogener ausfällt.

Zum Vergleich der Proben wird der E-Modul von Messungen, bei denen es möglich war, innerhalb des elastischen Bereichs gemäß Formel (7) des Kapitels 2.2.2.1 bestimmt und miteinander verglichen. Zusätzlich wird die maximale Zugfestigkeit (σ_{\max}) bestimmt. Der Vergleich unterschiedlich lang gelatinierter NC02R in Aceton *via* E-Modul und Zugfestigkeit ist in Abbildung 61 dargestellt. Proben von NC02R sollen im Folgenden exemplarisch diskutiert werden. Die niedriger nitrierte NC100R zeigte kongruente Ergebnisse und bei Gelatinierung der höhernitrierten NC01R konnten ohne Zusatz von Weichmachern keine vermessbaren Filme erzeugt werden.

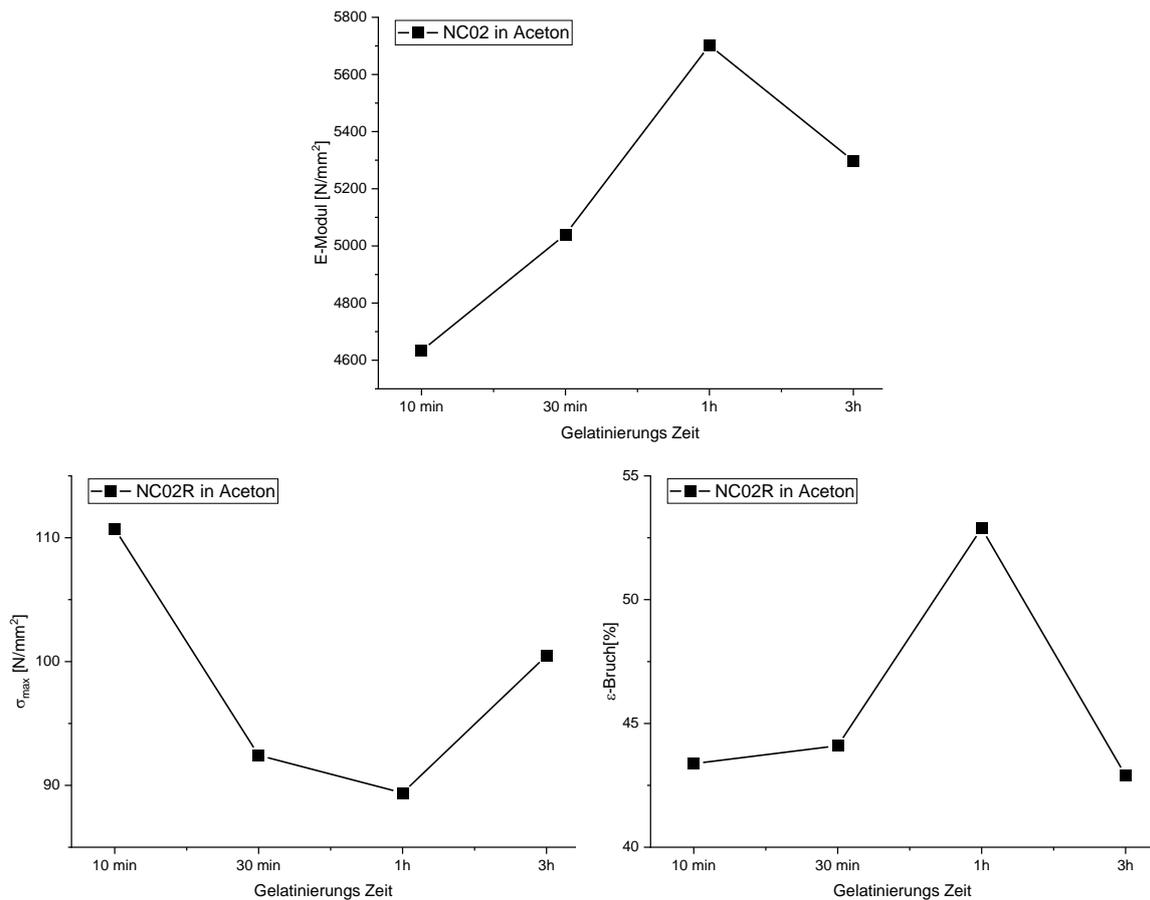


Abbildung 61: Zug-Versuche Anhand von Laborfilmen der NC02R in Acetion mit unterschiedlich langer Rührzeit; oben: E-Modul, unten links: Zugfestigkeit (σ_{\max}), unten rechts: Reißdehnung (ϵ -Bruch).

In der linken Graphik ist zu erkennen, dass der E-Modul bis zu der Rührzeit von 1 h stark ansteigt und anschließend wieder abfällt. Mit zunehmender Gelatinierung steigt die Steifigkeit bzw. die mechanische Belastbarkeit innerhalb des reversibel verformbaren Bereiches an. Durch die sich ausbildende gelartige Matrix werden die verbliebenen Faserstrukturen besser vernetzt und stabilisiert. Dadurch wird die Probe mechanisch belastbar. Die Steifigkeit wird durch die noch nicht aufgelösten Makrofibrillen erreicht, da diese wie eingebettete Stützen wirken. Bei weiterer Auflösung der Fasermakrostruktur zu Mikrofibrillen, wie es wahrscheinlich bei der 3h lang gerührten Probe vorliegt, liegt nur noch eine gallertartige Matrix vor. Diese weist eine geringere Steifigkeit und eine Erhöhung der Elastizität auf. Die Belastbarkeit liegt jedoch höher als bei den signifikant kürzer gerührten Proben.

Die maximale Zugfestigkeit und die Dehnung bei Bruch sind nicht direkt abhängig vom E-Modul. Hier lassen sich anhand der Beobachtung gewisse parallelen ziehen. Mit höherer Steifigkeit der Probe geht hier eine geringere maximale Zugfestigkeit einher, wobei allerdings die Dehnung bis zum Bruch steigt. Die Laborfilme gewinnen zunächst an Härte und Zähigkeit. Bei übermäßiger Gelatinierung kehrt sich dieser Effekt allerdings wiederum um und der Film wird elastischer.

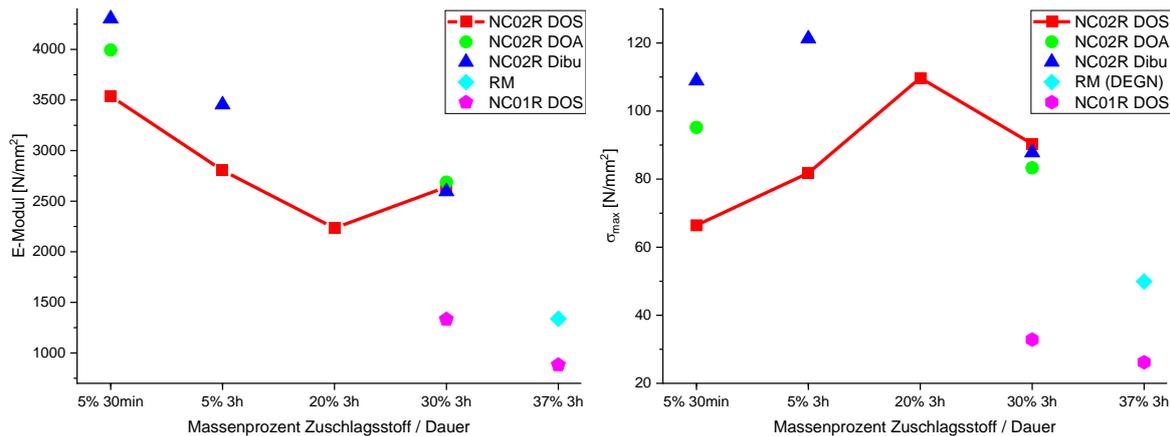


Abbildung 62: Vergleich der Zug-Versuche zwischen NC02R, NC01R und RM gelatiniert mit unterschiedlichen Zuschlagstoffen unterschiedlichen prozentualen Massenanteils und Rührdauer; links: E-Modul; rechts: Zugfestigkeit (σ_{\max}).

In Abbildung 62 links sind die E-Module der mit Weichmacher versetzten Laborproben dargestellt. Im Vergleich zu den obigen Proben liegen die E-Module deutlich niedriger. Ebenso im Gegensatz zu den Proben ohne Weichmacher, werden die Proben mit zunehmender Rührdauer elastischer. Durch die längere Verarbeitungszeit und die höhere Auflösung des hierarchischen Faseraufbaus kann der Weichmacher besser in die gelatinöse NC-Matrix eindiffundieren und sich verteilen. Mit zunehmendem Weichmacheranteil sinkt der E-Modul und die Proben gewinnen deutlich an Elastizität. Jedoch scheint bei der mittelnitrierten NC02R ab einem bestimmten Anteil an Weichmacher eine Übersättigung der gelatinisierten Fasern erreicht zu sein, was wiederum zu einer erhöhten Steifigkeit führt. Bei höher nitrierter NC können erst ab einem derartig hohen Anteil an Weichmacher einheitliche Laborfilme hergestellt werden, die nicht zu spröde für Messungen sind. Hier kann bei einem noch stärker erhöhten Weichmacheranteil weiterhin eine vergrößerte Elastizität der Probenstücke beobachtet werden.

Im Vergleich zwischen den unterschiedlichen Weichmachern bei geringem Massenanteil, zeigt DOS die stärksten weichmachenden Eigenschaften. Bei einem hohen Massenanteil von 30 % zeigen die NC02R Proben mit nichtenergetischen Weichmachern kaum einen Unterschied mehr. Dies würde ebenfalls für eine Übersättigung des Gels sprechen. Bei Vergleich von energetischen zu nichtenergetischem Weichmacher sind die Unterschiede gering. DOS erhöht geringfügig die Elastizität.

Anhand der Zugfestigkeit zeigt sich ein teils unterschiedliches Bild. Bei kurzer Rührzeit und geringem Weichmacheranteil erhöhen Dibu und DOA deutlich stärker die maximal mögliche anlegbare Spannung an den Probenstücken der NC02R. Bei weiterer Zugabe von Weichmacher wird weiter die Belastbarkeit erhöht. Bei Zugabe von 30 % kann auch hier eine Übersättigung festgestellt werden. Die Zugfestigkeit nimmt ab und die Unterschiede zwischen den Weichmachern verschwimmen. Auffällig ist, dass die höher nitrierte NC01R eine deutlich geringere Zugfestigkeit aufweist, die mit

zunehmendem Weichmacheranteil sinkt. Zusammen mit der Abnahme des E-Moduls bedeutet das, dass die höher nitrierte NC deutlich elastischer wird, wohingegen die mittel nitrierte NC eher zu einem zäh-elastischen Verhalten neigt.

Die Unterschiede liegen wie bereits bei den rheologischen Untersuchungen in der Struktur der Weichmacher begründet. Die polaren Moleküle der Weichmacher lagern sich zwischen den NC-Molekülen an, wodurch die Dispersionskräfte zwischen den Ketten verringert werden. Dadurch wird das Gefüge der Polymerketten in sich beweglicher. DOS hat die größte räumlich Ausdehnung, sowie polare Gruppen, wodurch das Molekül im Experiment die besseren weichmachenden Eigenschaften aufweist. Dibu besitzt kleinere Seitenketten und eine geringere räumliche Größe, weshalb die Polymerketten weniger voneinander getrennt werden und der weichmachende Effekt geringer ausfällt, wodurch allerdings auch die Zugfestigkeit weniger stark herabgesetzt wird. DOA ordnet sich zwischen den beiden ein. Das Molekül ist weniger verzweigt, dafür liegen die polaren Gruppen frei zur Wechselwirkung. Durch die zusätzliche hohe laterale Ausdehnung kann auch durch weniger Weichmacheranteil eine höhere Beweglichkeit der Polymerketten erzielt werden.

4.3.2.7 Druckbombenexperimente

Die Druckbomben Tests wurden in der TPT3000 Druckbombe der Firma OZM durchgeführt. Die Bombe hat ein Innenvolumen von ca. 15 ml (Durchmesser 20 mm, Höhe 47 mm) und einen maximalen Arbeitsdruck von 3000 bar bei +21 °C. Der Beschuss wurde mit einem Ladungsgewicht von 2 g und einer Starttemperatur von +21 °C durchgeführt. Als Vergleich dient das einbasige Einlochpulver A5020. Die gelierten Filme wurden in gleichmäßig große Blättchen gestanzt (4,0 mm × 4,0 mm × 1,0 mm).

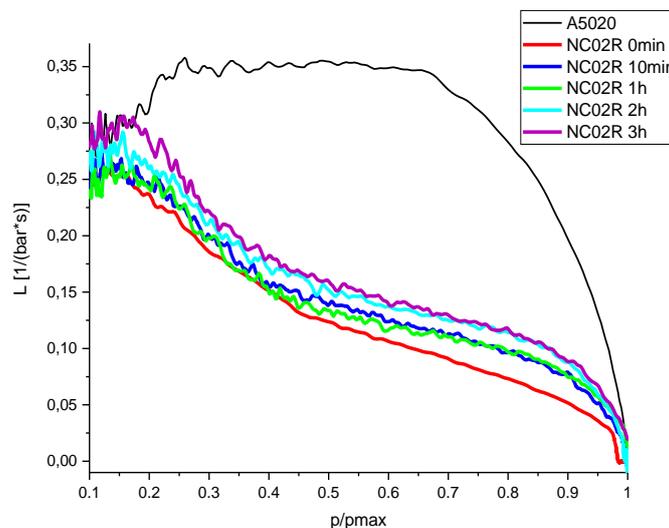


Abbildung 63: Vergleich der Lebhaftigkeit unterschiedlich lang gelatinierter NC02R Laborfilme.

Wie zu erwarten zeigt das Einloch-Vergleichspulver innerhalb der Standardgrenzen 30 - 70 % ein neutrales Abbrandverhalten (s. Abbildung 63). Die im Labor hergestellten Proben zeigen durch ihre Plättchen-Geometrie ein degressives Abbrandverhalten. Zwischen den unterschiedlich lang gelatinierten Proben sind geringfügige Unterschiede in der Lebhaftigkeit zu erkennen. Die Mittelwerte der Lebhaftigkeit in den Bereichen 30 – 70 % (s. Kapitel 3.6) sind in Tabelle 10 aufgelistet. Der Theorie entsprechend müssten untergelatinierte Proben eine Erhöhung der Lebhaftigkeit im Auswertungsbereich aufweisen, da unaufgelöste Faserstrukturen den Abbrand beschleunigen. Dies kann hier nicht festgestellt werden. Grund hierfür könnte der unterschiedliche Gehalt der Restfeuchte der Proben sein. Das Abbrandverhalten von Pulvern unter Druck ist stark abhängig von der Restfeuchte, welcher durch die Feuchtigkeit gehemmt wird. Eine Erhöhung um 0,1 % an Wasser oder organischem Lösungsmittel kann zwischen 1 % - 7 % Erniedrigung der Lebhaftigkeit bedeuten.^[214] Anhand der ermittelten Restfeuchten können die konträren Ergebnisse der Druckbomben-Test erklärt werden. Es scheint das mit zunehmender Rührzeit das Restlösungsmittel besser aus der Proben entfernt werden kann, wodurch die Lebhaftigkeit steigt. Durch diese Ungenauigkeit und allgemeinen Standardabweichung der Methode (ermittelt durch fünf Beschüsse mit dem Vergleichs-TLP) von ca. 2 % lässt sich anhand dieser Druckbombenuntersuchungen keinen signifikanten Unterschied in der Gelatinierung feststellen.

Tabelle 10: Mittlere dynamische Lebhaftigkeit der NC02R Laborfilme von 30 - 70% bzw. 30 - 80%.

Probe	Mittelwerte Lebhaftigkeit [1/(bar*s)] 30-70%	Restfeuchte	
		Wasser [%]	Lösungsmittel [%]
A5020	0,347	0,50	-
0 min	0,131	1,50	4,48
10 min	0,146	1,50	4,25
1 h	0,141	1,50	4,37
2 h	0,159	1,50	4,09
3 h	0,166	1,49	4,02

4.3.2.8 Differenz-Thermoanalyse (DTA)

Inwieweit die Gelatinierung Einfluss auf die Zündtemperatur der Proben hat wird anhand von DTA-Messungen analysiert. Die Proben werden hierfür in einen einem Bereich von 30 °C bis 200 °C mit einer kontinuierlichen Heizrate von 5 K/min aufgeheizt. Der Vergleich des Onsets des Phasenübergangs unterschiedlich gelatinierter NCs ist in Abbildung 64 aufgeführt.

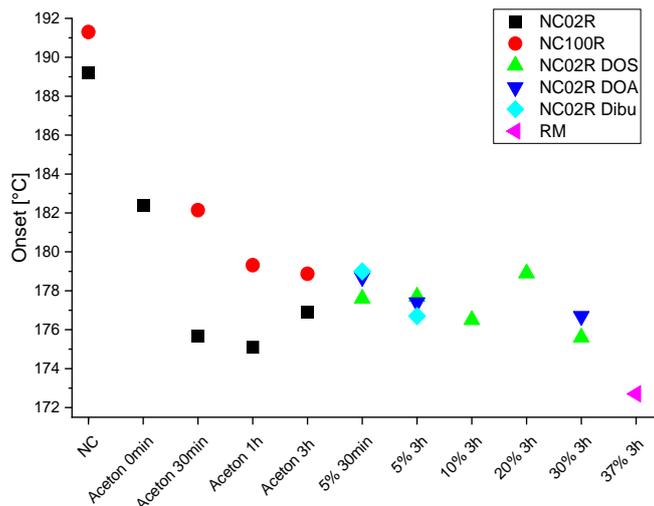


Abbildung 64: Differenz-Thermoanalysen unterschiedlich lang gerührter NC100R und NC02R mit und ohne Zuschlagstoffe.

Bei den ungelatinierten NCs ist bereits ein geringfügiger Unterschied der Zündtemperatur abhängig vom Nitriergrad zu erkennen, wie es in der Literatur beschrieben ist. Auch bei zunehmender Rührzeit bleibt die Verschiebung des Onsets zu höherer Temperatur bei niedriger Nitrierung erhalten. Im Allgemeinen ist mit zunehmender Rührzeit der Proben eine Verringerung der Zündtemperatur zu erkennen. Die Zündtemperaturen werden durch Beimischung von nicht energetischen Weichmachern nicht nennenswert verändert. Die Unterschiede liegen innerhalb der Standardabweichung der Messmethode (ca. 2 °C).

4.3.2.9 Dynamische Differenzkalorimetrie (DSC) bei tiefen Temperaturen

Zur Untersuchung von eventuellen Phasenübergängen bei tiefen Temperaturen werden DSC-Messungen durchgeführt. Im Fokus stehen Glasübergänge der NC oder der Zuschlagstoffe, welche die Kaltversprödung des Pulvers bei Temperaturen $< 0\text{ °C}$ erklären würden. Die Proben wurden in einem Bereich von -60 °C bis $+80\text{ °C}$ mit einer Heizrate von 5 K/min untersucht, was den Temperaturbereich von -46 °C bis $+61\text{ °C}$, in dem das TLP keine nennenswerte Veränderung zeigen darf, abdeckt. Der Vergleich zwischen unterschiedlich lang gelatinierten NC02R Proben, sowie der eingesetzten NC ist in Abbildung 65 dargestellt.

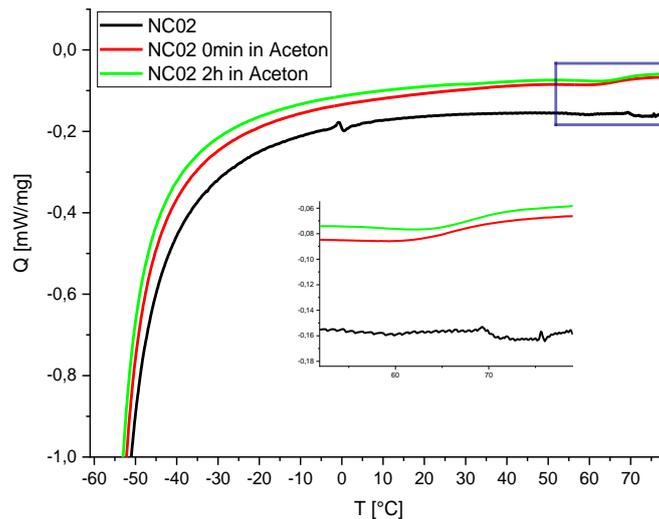


Abbildung 65: Vergleich der DSC-Diagramme der unterschiedlich lang gelatinierten NC02R-Proben und der eingesetzten NC.

Die ungelatinierte Probe NC02R zeigt ein Signal bei $-0,2\text{ °C}$, was vermutlich durch Restwasser in der Probe verursacht wird. Messungen der einbasigen Laborfilme zeigen, dass nur bei den Proben NC02 0h und NC02 2h, Phasenübergänge beobachtet werden können. Diese treten bei einer erhöhten Temperatur von 59 °C auf und sind verdampfenden Restacetons (Siedepunkt 56 °C) zuzuordnen. Glasübergänge konnten nicht beobachtet werden. Entweder liegt der Glasübergang der NC bei deutlich geringeren Temperaturen oder er erstreckt sich über einen großen Temperaturbereich und kann so nicht nachgewiesen werden.

Auch bei den Laborproben mit Weichmacher und/oder Stabilisator konnten keine Glasübergänge nachgewiesen werden. Es treten auch keine Phasenübergänge 1. Ordnung auf, die den Schmelz- oder Siedepunkten der Zuschlagstoffe zugeordnet werden können. In Abbildung 66 ist der Vergleich des DSC-Diagrammes einer 3 h gerührten Mischprobe aus NC02R, Cen-I (7 %) und DOS (5 %) zu dem Diagramm des Reinstoffes gezeigt.

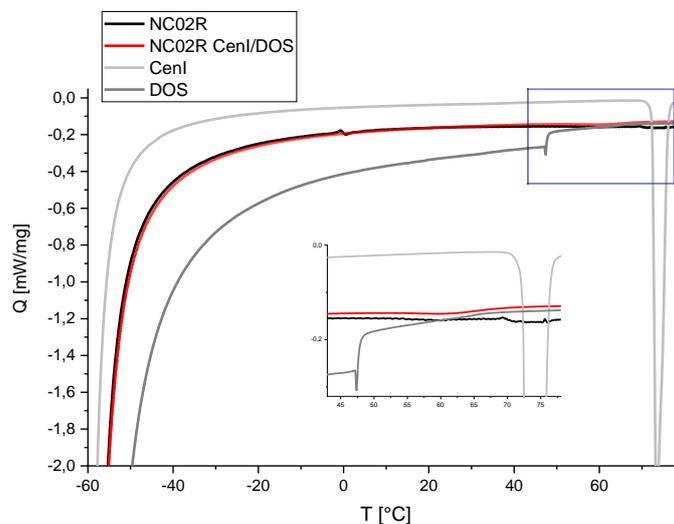


Abbildung 66: Tieftemperatur-DSC-Diagramme der in Aceton gelatinierten NC02R mit den Zusätzen Cen-I und DOS im Vergleich zu den Edukten.

Der kristalline Stabilisator Cen-I zeigte bereits bei den XRD-Untersuchungen keine Reflexe, was darauf hinweisen könnte, dass dieser beim Trocknen amorph wird oder sich nanokristallin anlagert. Durch die optimale Verteilung und Anlagerung an die gelatinierte NC, wird hier das Schmelzen bzw. Verdampfen unterdrückt bzw. über einen breiten Temperaturbereich verteilt. Besonders durch Letzteres können die Phasenübergänge 1. Ordnung in der DSC nicht beobachtet werden.

4.4 Qualifikationsansatz an der Scherwalze

Zur weiteren Evaluierung der Analysenmethoden anhand real im Prozess gezogener Proben wird die einfache binäre Mischung aus NC und DEGN (RM) auf der Scherwalze verarbeitet. Der Walzprozess wird bei einer erhöhten Temperatur durchgeführt. So sollte der ganze Gelatinierungsprozess von ungelatiniert bis übergelatiniert innerhalb des Walzfells beobachtet werden können. Da kein Stabilisator verwendet wird, zersetzen sich die Proben schneller und es können keine großen Probenmengen gezogen werden. Die Weiterverarbeitung des Granulats kann ebenfalls nicht durchgeführt werden.

4.4.1 Raman-Messungen

Das Scherfell wurde wie in Kapitel 3.2.1 beschrieben in 6 Teile geteilt. Von diesen Teilstücken wurde vom, auf die Walzrichtung bezogenen, vorderen und hinteren Teil Raman-Spektren der Oberfläche aufgenommen, indem diese ohne weitere Bearbeitung in den Strahlengang eingespannt wurden. Der Vergleich aller Spektren ist in Abbildung 67 dargestellt.

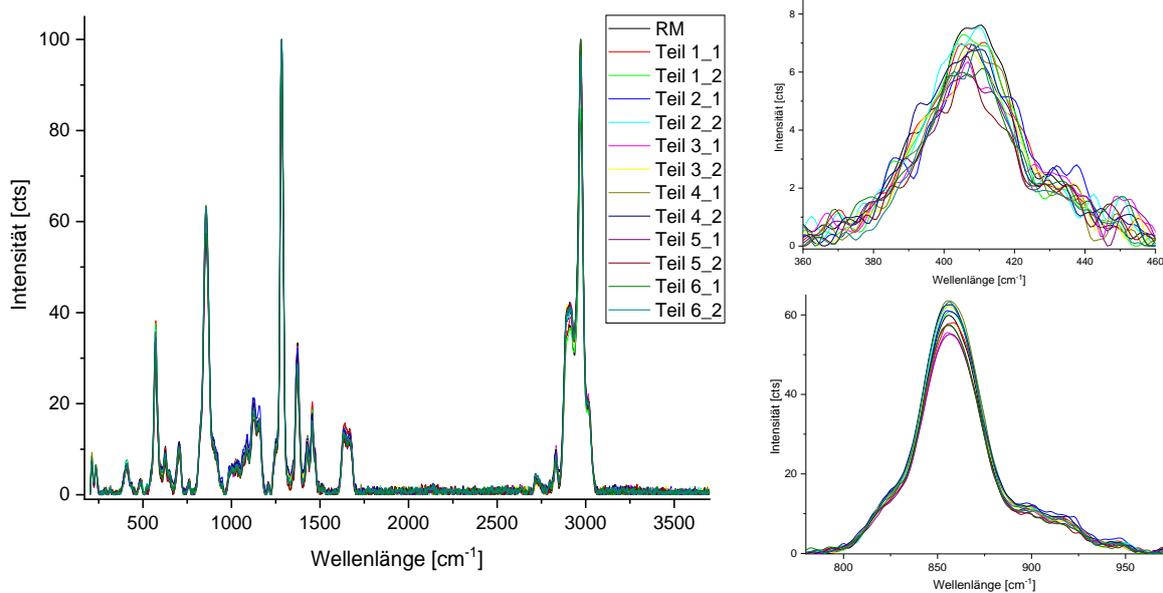


Abbildung 67: Vergleich der Raman-Spektren der Scherfelteilstücke des PoL-Qualifikationsansatzes (links) und Zoom-In der relevanten Schwingungen (rechts).

Im Vergleich zu den Laborfilmen sind keine störenden Signale festzustellen. Da kein Aceton verwendet wird, wird kaum oder keine Fluoreszenz der Proben beobachtet.

Die Analyse der Spektren erfolgt parallel zu den Laborfilmen. Die Spektren werden sowohl auf die Ringschwingung bei 232 cm⁻¹ als auch auf die NO₂-Schwingung bei 1283 cm⁻¹ normiert. Die anschließende Flächenauswertung der Pyranose-Schwingung bei 430 cm⁻¹ und der NO-Streckschwingung bei 850 cm⁻¹ erfolgt über die Näherungsfunktionsmethode und ist in Abbildung 68 dargestellt.

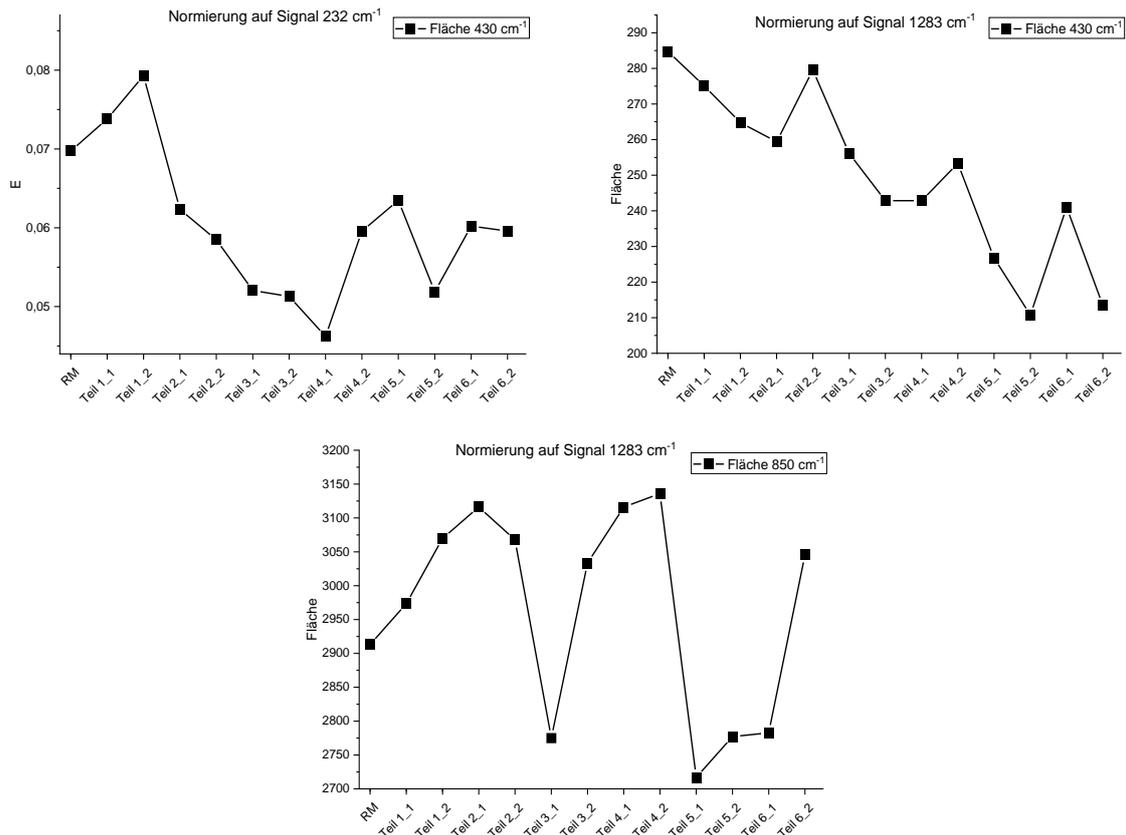


Abbildung 68: Flächenvergleich der Signale bei 430 cm⁻¹ und 850 cm⁻¹ nach unterschiedlichen Normierungsansätzen des Scherwalzfelds des Qualifikationsansatz.

Im Vergleich zu den vorwiegend einbasigen Laborproben muss bei der Betrachtung der Raman-Ergebnisse auch die Wechselwirkung mit dem Sprengöl DEGN beachtet werden. Die Faseruntersuchungen in Kapitel 4.2.3.4 geben keinen Hinweis auf eine ungleiche Verteilung von DEGN. Deshalb wird auch hier davon ausgegangen, dass Unterschiede der Signalintensitäten der Nitratgruppenschwingungen nicht durch Konzentrationsunterschiede des DEGNs, sondern nur durch die Gelatinierung der NC mit DEGN als Flussmittel verursacht werden.

Bei Normierung auf die Ringschwingung bei 232 cm⁻¹ zeigt die analysierte Pyranose-Bande bei 430 cm⁻¹ erst einen kurzen Anstieg der Fläche (s. Abbildung 68 oben links). Anschließend fallen die Werte stark bis Teilstück 4_1 ab, um bis zur Granulation schwankend zu steigen. Der erste Anstieg der Fläche im vorderen Drittel der Walze könnte durch die Verdichtung des Materials hervorgerufen werden. Da allerdings bei Normierung auf die NO₂-Schwingung bei 1283 cm⁻¹ von Anfang an eine Abnahme des Flächeninkrements des Signals bei 430 cm⁻¹ beobachtet werden kann (s. Abbildung 68 oben rechts), ist eine Messungenauigkeit wahrscheinlicher. Diese kann bei der ersten Normierungsvariante höher ausfallen, da sowohl das normierte Signal als auch die ausgewertete Schwingung intensitätsschwach sind und stark vom Rauschen beeinflusst werden (s. Abbildung 67 rechts oben).

Bei Normierung auf das Signal bei 1283 cm^{-1} fällt die Fläche der analysierten Ringschwingung im Vergleich zur ungelatinierten RM ab. Ab Teilstück 2_2 beginnt dieser weiterhin beobachtete Flächenverlust der Bande zu schwanken. Wie bereits anhand der im Labor hergestellten Filme diskutiert (s. Kapitel 4.3.2.3), nimmt die Fläche der Schwingung durch die Abnahme der Kristallinität NC während der Gelatinierung ab. Der kurze sprunghafte Anstieg im ersten Drittel der Walze kann mehrere Ursachen haben. Visuelle Beobachtung des Scherfells zeigt (s. Kapitel 9.2.1), dass es bis Teilstück 2_1 im Wesentlichen nur verdichtet wird und Wasser abdampft. Ab Teilstück 2_2 beginnt das Fell glasartig zu werden. Die Schwankung kann deshalb durch den Verlust des Wassers erzeugt werden, wodurch elektrostatische Wechselwirkungen zwischen den Polymerketten erleichtert werden. Dieser Effekt erzeugt eine höhere Signalintensität und überlagert am Ende des Prozesses hier die Signalabnahme und -verbreiterung durch den Verlust an Kristallinität. Es kann außerdem auf die schrittweise Auflösung der hierarchischen Faserstruktur hinweisen. Durch die erhöhten Temperaturen und Scherung beim Walzprozess quellen die Fasern auf und die ersten Überstrukturen der Makrofibrillen werden aufgelöst.

Ein weiterer Anstieg ist bei Teilstück 4_2 zu beobachten. Ab hier ist das Walzfell komplett durchsichtig und beginnt eine bräunliche Farbe anzunehmen. Optisch scheint hier die Gelatinierung vollständig abgeschlossen zu sein. Beide Normierungsmethoden zeigen eine erhöhte Signalintensität der Ringschwingung bei 430 cm^{-1} . Dies könnte hier durch die weitere Auflösung der Makrofibrillen zu Mikro fibrillen verursacht werden.

Optisch scheint das Walzfell ab diesem Zeitpunkt zu übergelatinieren. Dies würde durch den erneuten Anstieg der Signalintensität bestätigt werden, der bei der Normierung auf die Schwingung bei 232 cm^{-1} deutlich stärker ausfällt. Durch Druck und Temperatur kann die aufgelöste Faserstruktur wieder langsam beginnen, geordnete Strukturen zu entwickeln, unterstützt durch die Walzrichtung.

Die Analyse der der NO-Streckschwingung bei 850 cm^{-1} (s. Abbildung 68 links unten) zeigt auf den ersten Blick konträre Ergebnisse im Vergleich zur Ringschwingung. Die Fläche steigt zunächst stark an bis Fellteilstück 2_1. Die Untersuchungen der Laborfilme zeigten bereits, dass diese Schwingung sowohl von der Faserordnung und Kristallinität als auch durch die stärker werdende Wechselwirkung zwischen den Polymerketten beeinflusst wird. Der starke Anstieg der Fläche geht durch eine starke Verbreiterung des Signals bei gleichbleibender bzw. ansteigender absoluten Höhe einher. Beides deutet darauf hin, dass durch die anfängliche Verdichtung, Abdampfen des Wassers und Aufquellen der Faser sowohl die bereits geordneten Strukturen abgebaut werden als auch die Fasern in starke Wechselwirkung zueinander treten. Letzteres wird durch das DEGN verstärkt, was ebenfalls stärkere elektrostatische Wechselwirkungen zu den Nitratestern der NC ausbildet. Vergleichbar zu den Ergebnissen der Ringschwingung treten auch hier starke Schwankungen auf. Ab Teilstück 2_2 fällt

das Flächeninkrement stark ab bis Teil 3_1, um dann wieder stark anzusteigen. Auch dies kann auf eine Änderung der Wechselwirkungen und auf eine schrittweise Auflösung der Faserstruktur hinweisen. Ein weiterer starker Abfall der Signalfäche wird ab der optisch vermuteten Übergelatinierung beobachtet.

Die Ergebnisse der Flächenauswertung der N-O-Schwingung lassen sehr viel Interpretationsspielraum. Weitere Messungen anhand weiterer Produktionsansätze unter realen Bedingungen sollten die statistische Genauigkeit erhöhen und die Reproduzierbarkeit der Ergebnisse belegen.

4.4.2 XRD-Untersuchungen

Zur besseren Evaluierung wie der Kristallinitätsverlust voranschreitet und zur möglichen direkten Korrelation zu den Raman-Ergebnissen werden von den einzelnen Scherfellteilstücken Pulverdiffraktogramme aufgenommen.

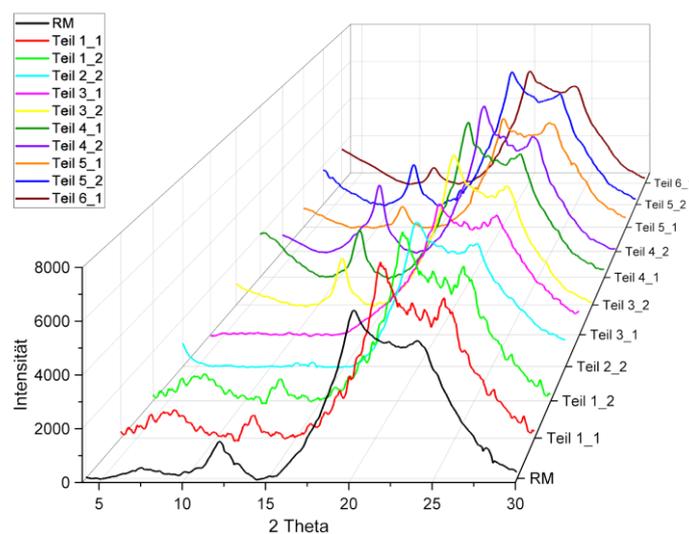


Abbildung 69: Vergleich der Röntgendiffraktogramme der Rohmasse und der Scherfellteilstücke des Qualifikationsansatzes.

Abbildung 69 zeigt die Röntgendiffraktogramme der verwendeten Rohmasse im Vergleich mit den Scherwalzteilstücken des Qualifikationsansatzes. Bei ca. $2\theta = 12^\circ$ ist der Reflex des kristallinen Anteils zu beobachten und ab ca. $2\theta = 16^\circ$ der amorphe Anteil. Der kristalline Anteil sinkt stark innerhalb der ersten zwei Teilstücke. Bei den Teilstücken 2_2 und 3_1 ist kein Reflex, der den kristallinen Anteil anzeigt, zu erkennen. Anschließend steigt der kristalline Anteil sprunghaft an und der Reflex wird deutlich schärfer. Von den Teilstücken (außer Teilstück 2_1 kein sinnvolles Diffraktogramm) wurde der Kristallinitätsgrad nach Kapitel 3.3 berechnet. Die Ergebnisse sind in Tabelle 11 aufgeführt.

Tabelle 11: Berechnete Kristallinitätsgrad der Scherfellteilstücke des Qualifikationsansatzes.

Probe	Kristallinitätsgrad
RM	4,31
Teil 1_1	1,32
Teil 1_2	1,43
Teil 2_2	-
Teil 3_1	-
Teil 3_2	3,74
Teil 4_1	7,03
Teil 4_2	13,09
Teil 5_1	3,87
Teil 5_2	8,34
Teil 6_1	3,09

Der sprunghafte Anstieg des kristallinen Anteils schlägt sich auch im Kristallinitätsgrad nieder. Auch dieser steigt stark an ab Teilstück 3_2 und erreicht sogar höhere Werte als die eingesetzte RM. Anschließend fällt der Kristallinitätsgrad schwankend wieder ab. Grund für die un stetigen Werte könnte die Verdichtung des Walzfalls sein, wodurch eine Intensitätserhöhung erfolgt. Um dies zu überprüfen wurde die Dichte der Teilstücke mittels eines Pyknometers gemessen (s. Abbildung 70).

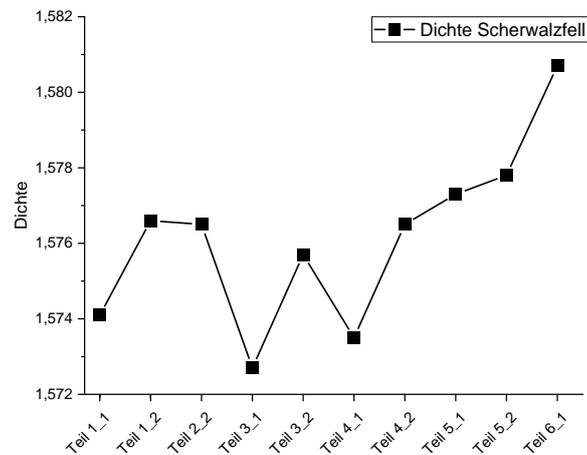


Abbildung 70: Dichte der Scherwalzteilstücke des Qualifikationsansatzes.

Die Dichte der Teilstücke steigt über den Verarbeitungsprozess schwankend um $0,01 \text{ g/cm}^3$ an. Dieser minimale Anstieg ist als gering zu bewerten und liegt innerhalb der Standardabweichung der Methode. Damit wird der Intensitätsanstieg des Reflexes des kristallinen Anteils nicht durch die Verdichtung erzeugt. Vermutlich erhält die verblieben Kristallite im Fell durch Walzrichtung eine Vorzugsorientierung. Je nachdem wie der Röntgenstrahl auf die Probe fällt, wird dadurch eine überproportional erhöhte Reflexintensität erzeugt. Die überproportional intensivierten Reflexe im späteren Verlauf des Walzfalls (ab Teilstück 6) werden vermutlich durch diesen Textureffekt hervorgerufen. Die Ergebnisse sind deshalb qualitativ zu bewerten.

4.4.3 Zug-Untersuchungen

Vergleichbar zu den im Labor gegossenen Filmen wurde von den Scherfellproben ebenfalls der E-Modul untersucht. Da die Proben deutlich dicker und rauer sind als die Laborfilme werden die Scherfellteilstücke mittels der hausinternen Universalprüfmaschine untersucht. Es werden die gleichen Grundvoraussetzungen gewählt (s. Kapitel 2.2.2.1). Die Proben werden zu Knochen gestanzt. Da dies nur entlang der Nuten möglich ist, um eine einheitliche Dicke zu garantieren, wird folglich in Walzrichtung gezogen. Eine eventuelle Vorzugsorientierung, die sich auf die Zugfestigkeit der Proben auswirkt, kann so nicht untersucht werden.

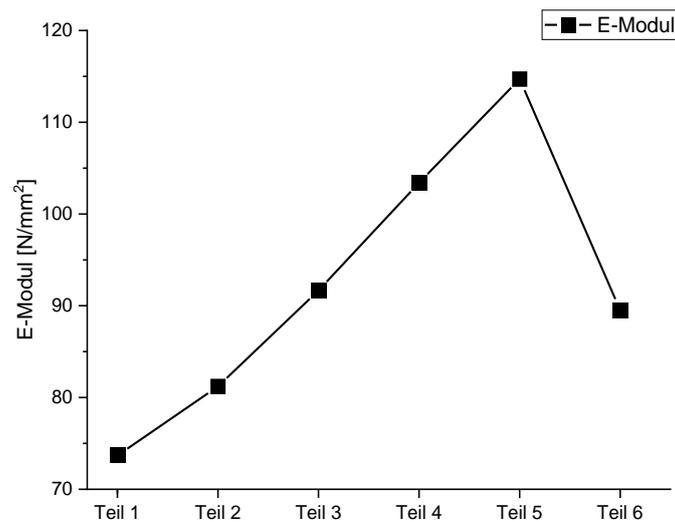


Abbildung 71: E-Modul der Zug-Untersuchungen anhand der Scherfellteilstücke des Qualifikationsansatzes.

Wie bereits bei den im Labor gegossenen Filmen wurde auch von den Scherfellteilstücken der E-Modul bestimmt. Vergleichbar zu diesen steigt der E-Modul mit zunehmender Gelatinierung an. Bei Teilstück 6 fällt der E-Modul allerdings wieder ab, was vergleichbar zu den Vermutungen anhand der Raman-Analyse als Übergelatinierung gedeutet werden kann. Bei erhöhter Auflösung der Faserstruktur büßt das Material an Steifigkeit ein und wird elastischer.

4.4.4 Differenz-Thermoanalyse (DTA)

Inwieweit sich die Gelatinierung auch im PoL-Prozess auf den Abbrand auswirkt, soll anhand von DTA-Untersuchungen eruiert werden. Die Ergebnisse sind in Abbildung 72 zusammengefasst.

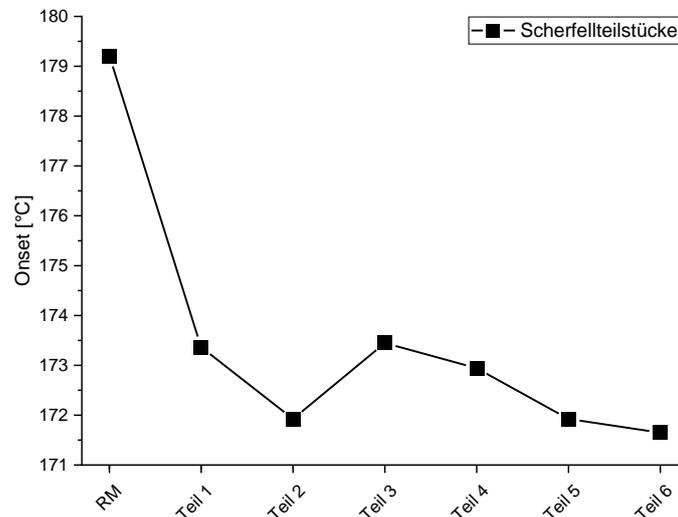


Abbildung 72: Onsets der DTA-Messung der Scherfelleilstücke des Qualifikationsansatzes.

Bei den im Labor gegossenen Filmen konnte bereits eine Erniedrigung der Zündtemperatur festgestellt werden. Auch bei den Scherfelleilstücken des Qualifikationsansatzes kann dies beobachtet werden. Von der verwendeten RM zum ersten Teilstück ist der stärkste Abfall der Zündtemperatur zu verzeichnen. Dies kann an der stark verringerten Menge an Wasser liegen, die gleich zu Beginn des Scherwalzprozesses aus dem Material gepresst wird. Untersuchungen anhand von Cellulose Proben deuten ebenfalls auf eine starke Verschiebung der Zündtemperatur zu niedrigeren Temperaturen hin, abhängig vom Wassergehalt.^[215] Im Folgenden wird zwar ebenfalls ein weiterer Trend zu geringeren Zündtemperaturen mit erhöhter Gelatinierung beobachtet, allerdings liegt dieser innerhalb der Standardabweichung der Methode mit ± 2 °C.

4.4.5 Dynamische Differenzkalorimetrie (DSC) bei tiefen Temperaturen

Zur weiteren Untersuchung von Glasübergangstemperaturen zweibasiger Proben werden vergleichbar zu den im Labor gegossenen Filmen DSC-Messung bei tiefen Temperaturen (- 60 °C bis 80 °C) durchgeführt.

Die zweibasigen Proben des PoL-Qualifikationsansatzes zeigten keinerlei Phasenübergänge. Die ungelatinierte RM weist ein Signal bei -1,2 °C auf, was auf den Wassergehalt zurückzuführen ist. Reines DEGN besitzt einen Glasübergang bei -86,3 °C. Durch die Kombination mit NC wird dieser nicht in den Messbereich verschoben und hat dadurch keine Signifikanz für die Kaltversprödung innerhalb des relevanten Temperaturbereichs.

4.5 Evaluation der Analysemethoden Anhand der Vorversuche

Es wurden folgende Analysemethoden auf ihre Eignung zur Bestimmung des Gelatinierungsgrades im laufenden Herstellungsprozess geprüft: Raman-Spektroskopie, Infrarot-Spektroskopie (IR), Polarisationsmikroskopie, Rasterelektronenmikroskopie (REM), ¹³C-Kernresonanzspektroskopie (NMR), Pulverdiffraktometrie (XRD), Gel-Permeations-Chromatographie (GPC), Zug-Untersuchungen, rheologische Untersuchungen, Differenz-Thermoanalyse (DTA), Dynamische Differenzkalorimetrie (DSC) und Druckbomben-Untersuchungen.

Vorab wurden die verwendeten Nitrocellulosen (NCs) und Rohmasse (RM) mittels GPC, ¹³C-NMR-Spektroskopie und Rheologie-Messungen untersucht, um grundlegende Information über die Edukte und deren Verhalten in Lösung zu gewinnen. Dabei wurde über GPC die Kettenlänge der unterschiedlich stark nitrierten NCs ermittelt. Die M_n (zahlenmittlere Molmasse) der NCs lag bei der gewählten Methode und Lösungsmittel zwischen 104000 g/mol und 212000 g/mol, in Übereinstimmung mit Angaben der Literatur^[23,209]. Zudem konnte eine Verringerung der Kettenlänge mit höherem Nitriergrad festgestellt werden. Über ¹³C-NMR-Spektroskopie konnte anhand der Anzahl und Intensität der beobachteten Signale die Einheitlichkeit der Nitrierung überprüft werden. Mit höherem Nitriergrad steigt die Einheitlichkeit der Verteilung der Nitratergruppen der NC-Einheiten entlang der Kette.

Die rheologischen Untersuchungen verdeutlichen die unterschiedlichen Einflüsse von Lösungsmittel und Nitriergrad auf den Gelpunkt (GP) der NC-Suspensionen. Dabei wurde ein signifikant unterschiedlicher GP in den Lösungsmittel-Suspensionen erst bei sehr hohem Nitriergrad beobachtet. Zusätzlich wird der Einfluss unterschiedlicher Weichmacher auf das Gelverhalten studiert. Die nichtenergetischen Weichmacher wirken sich dabei je nach räumlicher Struktur lösend oder gelbildend auf die Suspension aus. Im Vergleich dazu wirkt der verwendete energetische Weichmacher DEGN lösend und das in einem deutlich stärkeren Ausmaß aus als die nicht energetischen Weichmacher. Durch die stärkere Wechselwirkung zwischen den Nitrat-Gruppen wird die Auflösung der Faserstruktur begünstigt und die gebildeten Fibrillen werden in Lösung gehalten. Durch die Erkenntnisse dieser Voruntersuchungen konnte der Gelatinierungsvorgang und der Gelatinierungsgrad der hergestellten Laborfilme besser beurteilt werden.

Die Evaluation der möglichen Prozessanalytik wurde anhand von Proben eingegrenzt, die unter kontrollierten Bedingungen über beide Prozesswege (PoL und PmL) hergestellt wurden. Der PmL-Prozess wurde durch im Labor hergestellte ein- und zweibasige NC-Filme simuliert. Der PoL-Prozess wurde anhand eines zweibasigen Ansatzes auf der Scherwalze nachgestellt.

Mittels DSC- und DTA-Messungen konnten keine Unterschiede zwischen den unterschiedlich stark gelatinierten Proben beobachtet werden, so dass beide thermischen Analytikverfahren nicht weiter berücksichtigt wurden. Durch Anwendung der mikroskopischen Methoden der Polarisationsmikroskopie und des REM konnten stark differierende Gelatinierungsgrade der Proben unterschieden werden, allerdings konnte keine Quantifizierung durchgeführt werden. Mittels IR-Spektroskopie konnten zwar Unterschiede in Abhängigkeit vom Gelatinierungsgrad beobachtet werden, es erwies sich allerdings als schwierig diese verlässlich zu quantifizieren aufgrund des störenden Einflusses vom Restwassergehalt und der aufwendigen Vorprozessierung der Spektren. Die Methode wurde deshalb nicht weiter berücksichtigt. Mit Hilfe von Pulverdiffraktometrie konnte der Verlust der Kristallinität, während der Gelatinierung gut visualisiert werden. Allerdings konnte auch hier eine Quantifizierung nicht valide durchgeführt werden, da die Diffraktogramme intensitätsschwach sind und die mathematischen Methoden zur Berechnung des Kristallinitätsgrades dann nicht sicher greifen. Als Prozessüberwachung eignet sich diese Methode aufgrund der sehr langen Messzeit (>15 h) nicht.

Die Zug-Untersuchungen machten eine Beurteilung der Veränderung des Gesamtgefüges der Gele möglich. Über die Ermittlung des E-Moduls und der maximalen Zugfestigkeit konnten die mechanischen Eigenschaften darüber hinaus verlässlich quantifiziert werden.

Am vielversprechendsten für eine mögliche Prozessüberwachung kristallisierte sich die Raman-Spektroskopie heraus. Über die Abnahme der Fläche der Deformationsschwingungsbande des Pyranoserings bei 450 cm^{-1} kann indirekt die Verringerung der Kristallinität beobachtet werden. Zusätzlich kann die Gelatinierung auch anhand der Fläche der NO-Streckschwingungsbande der Nitratgruppe bei 850 cm^{-1} verfolgt werden.

Zur Überprüfung des Gelatinierungsgrades wurden Druckbomben-Untersuchungen durchgeführt. Während die Untersuchungen im kleinen Maßstab (15 ml Innenvolumen) uneindeutig waren, erbringt die Methode im großen Maßstab als standardisierte Qualitätskontrolle gute Ergebnisse und wurde deshalb weiterverfolgt.

5 Untersuchungen im großtechnischen PoL-Prozess

5.1 Produktionsansätze im PoL-Prozess

Die Produktionsansätze werden anhand zwei- und dreibasiger Rezepturen durchgeführt. Die zweibasige Rezepturen bestehen aus NC, 37 % DEGN und teilweise 0,7 % Akall als Stabilisator. Die dreibasigen Rezepturen bestehen aus NC, 37 % DEGN 20 % RDX und 0,7 % Akall. Vergleichbar zum Qualifikationsansatz werden die Ansätze auf der Scherwalze vorgelatiniert und das Granulat anschließend auf der Simultanwalze weiterverarbeitet (vgl. Kapitel 1.3.1.2). Um unterschiedliche Gelatinierungsgrade zu erzeugen, wird der Scherwalz-Prozess bei unterschiedlichen Temperaturen durchgeführt und bei Weiterverarbeitung des Granulats unterschiedlich viele Walzgänge an der Simultanwalze eingestellt (vgl. Kapitel 9.2). Proben werden aus den Scherfellen, Granulat, Simultanwalzfellen und extrudierten Streifen-TLPs gezogen.

5.2 Zweibasige PoL-Rezeptur

Anhand zweibasiger Rezepturen werden insgesamt sechs Scherwalzversuche durchgeführt. Die Analyse des Qualifikationsansatzes wurde im vorangegangenen Teil diskutiert. Der Ansatz Zweibasig 1 wird parallel zum Qualifikationsansatz ohne Stabilisator bei leicht erniedrigten Temperaturen der Walzenballen durchgeführt. Das Granulat wird aufgrund des fehlenden Stabilisators aus Sicherheitsgründen nicht weiterverarbeitet. Bei den Versuchskampagnen Zweibasig 2 und Zweibasig 3 wird der Stabilisator Akall zugesetzt und das Granulat auf der Simultanwalze weiterverarbeitet. Bei den ersten Ansätzen der Versuchskampagne 3 (Zweibasig 3_1 und Zweibasig 3_2) werden ebenfalls nur die gebildeten Scherfelle untersucht, da nicht ausreichend Granulat für weitere Verarbeitungsschritte produziert werden konnte. Alle Ansätze innerhalb der Kampagne Zweibasig 3 werden mit der gleichen Rohmassencharge gefertigt.

5.2.1 Raman-mikroskopische Untersuchungen der zweibasigen PoL-Proben

Die Proben der Walzfelle und des Streifen-TLPs werden wie in Kapitel 3.2.1 beschrieben vorbereitet und nach Kapitel 3.2.3 vermessen.

5.2.1.1 Mikroskopie des Querschnitts anhand des Produktionsansatzes Zweibasig 2

Als ausgewähltes Beispiel soll der Ansatz Zweibasig 2 herangezogen werden. Die Scherfellteilstücke werden zunächst mikroskopisch untersucht.

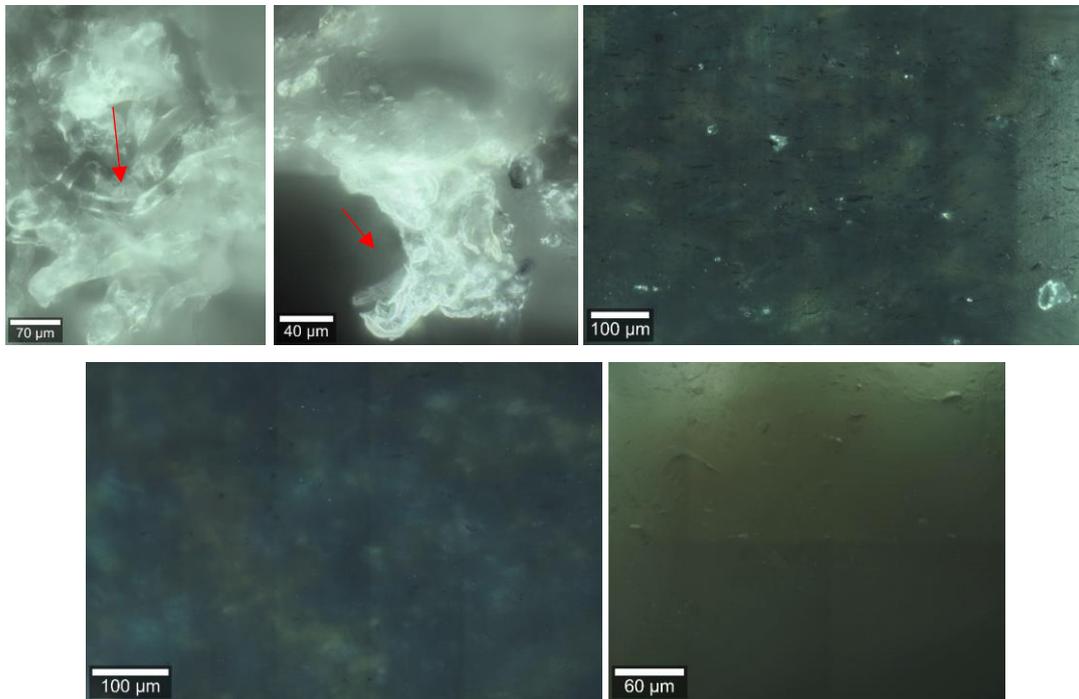


Abbildung 73: Kreuzpolarisierte mikroskopische Aufnahme des Scherfellquerschnitts mit 50-facher Vergrößerung von Scherfellteilstück 1_1 (oben links), Scherfellteilstück 4_1 (oben Mitte), Scherfellteilstück 5_1 (oben rechts), Scherfellteilstück 5_2 (unten links) und Scherfellteilstück 6_2 (unten rechts).

In Abbildung 73 sind exemplarische Beispiele der mikroskopisch auflösbaren Gelatinierungsunterschiede innerhalb der Scherfellteilstücke abgebildet. Das anfängliche Verdichten und Entwässern der RM ist gut anhand des Scherfellteilstück 1_1 zu beobachten. Die RM bildet eine gedrängte Masse, in denen die Fasern immer noch klar zu erkennen sind. Bei weiterem Auswalzen bilden die Fasern zunehmend Agglomerate, die die ursprüngliche Faserstruktur noch teilweise erahnen lassen (s. Abbildung 73, oben Mitte). Ab dem Scherfellteilstück 4_1 sind diese Agglomerate kaum noch zu beobachten und die NC bildet eine zunehmend einheitliche Gelmatrix, wie sie ab dem Scherfellteilstück 5_2 bis zum Ende des Scherwalzprozesses bei Scherfellteilstück 6_2 in Abbildung 73 beobachtet werden kann.

Die weitere Verarbeitung auf der Simultanwalze verdichtet diese Matrix weiter, verändert aber den mikroskopisch auflösbaren Habitus nicht, was den in den dargestellten Querschnittsbildern in Abbildung 74 des Dickwalzgangs und den gepressten und getrockneten Streifen zu entnehmen ist.

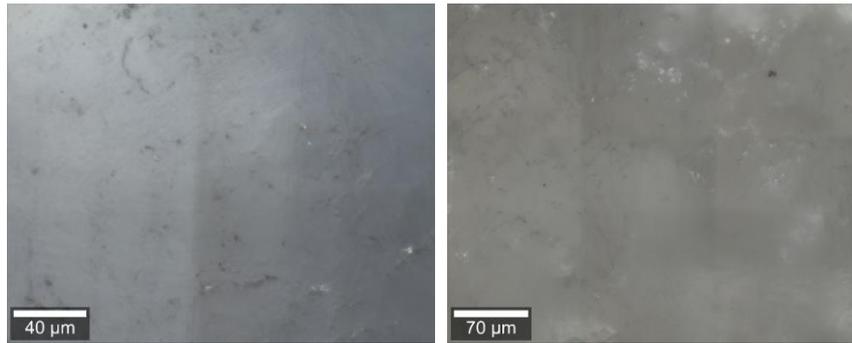


Abbildung 74: Polarisationsmikroskopische Aufnahme mit 50-facher Vergrößerung des Querschnitts des Dickwalzgangs 2 (links) und des gepressten Streifenquerschnitts nach der Trocknung (rechts).

5.2.1.2 Auswertung der Fläche der Raman-Analyse des Fellquerschnitts

Parallel zu den mikroskopischen Aufnahmen werden Raman-Spektren beschrieben in Kapitel 3.2.3 aufgenommen. Wie bereits in den vorangegangenen Kapiteln werden die Flächen der Schwingungsbande der Pyranose-Schwingung bei 430 cm^{-1} und der NO-Streckschwingung bei 850 cm^{-1} betrachtet. Alle Messungen der jeweiligen Walzfellteile werden zunächst gemeinsam als Boxplots betrachtet, um die Statistische Abweichung der Einzelmessung beurteilen zu können (s. Abbildung 75 und Abbildung 76).

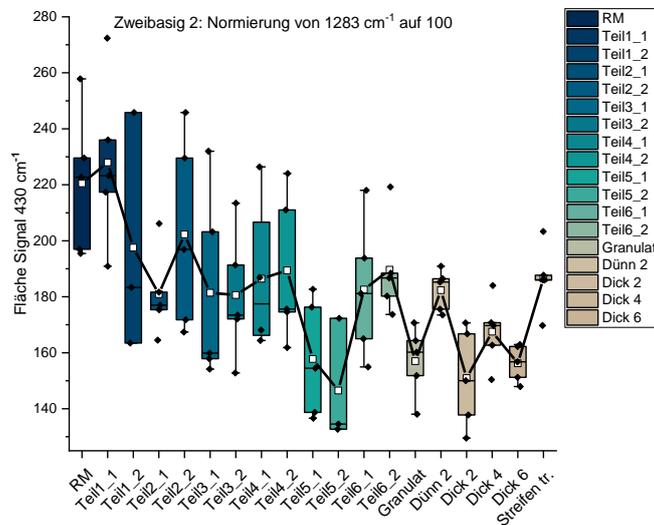


Abbildung 75: Vergleich zwischen der Fläche der Pyranose-Schwingungsbande bei 430 cm^{-1} aller Proben im Herstellungsprozess. Boxplot aus sieben Messungen mit 25 % - 75 % Mittelwertabweichung, Whisker: 5 % - 95 %, Mittelwerte in weiß mit Verbindungslinie.

Bei genereller Betrachtung der Mittelwerte nimmt der Flächeninhalt der Bande der Pyranose-Schwingung mit zunehmender Gelatinierung ab. Dies deckt sich mit den bisherigen Beobachtungen anhand der Laborfilme und das Qualifikationsansatzes, dass diese Schwingungsbande durch den Verlust an Kristallinität breiter und die Intensität schwächer wird. Dieser Trend ist schwankend bis zum Ende des Scherwalzprozesses bei Teilstück 6_2 zu beobachten. Bei Betrachtung des Granulats

und der weiterverarbeitenden Schritte schwankt der Flächeninhalt der Pyranose-Schwingung von Probe zu Probe um einen ähnlichen Wert. Dies könnte darauf hinweisen, dass die messbare Gelatinierung hier im Wesentlichen abgeschlossen ist und sich der Flächeninhalt auf einen Wert einpendelt. Dafür würde ebenfalls die Standardabweichung der Messungen sprechen. Diese verringert sich mit zunehmender Gelatinierung, was den einzelnen Boxplots zu entnehmen ist. Dies verdeutlicht, dass die Gelmatrix der Proben einheitlicher werden. Die mittlere Standardabweichung aller Messungen (Standardabweichung jedes Probenstücks mit anschließender Mittelung dieser Werte) liegt bei 11,9 %, was ungefähr den Schwankungen ab dem Granulat entspricht.

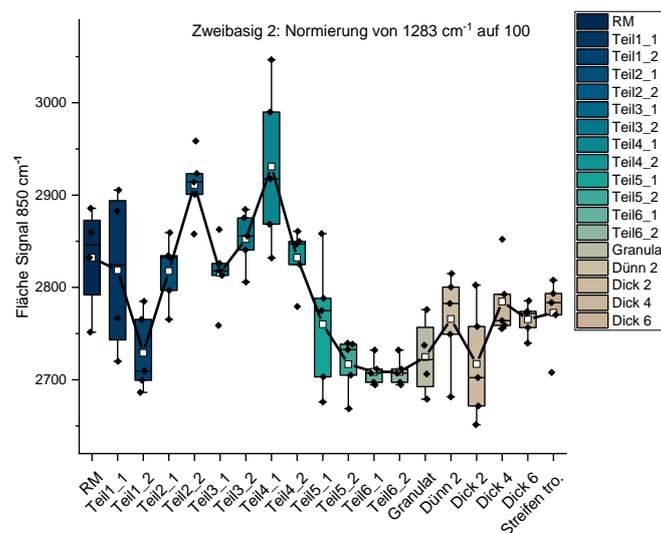


Abbildung 76: Vergleich zwischen der Fläche der NO-Schwingungsbande bei 850 cm^{-1} aller Proben im Herstellungsprozess. Boxplots aus sieben Messungen des gleichen Probenstücks mit 25 % - 75 % Mittelwertabweichung, Whisker: 5 % - 95 %, Mittelwerte in weiß mit Verbindungslinie.

In Abbildung 76 sind die berechneten Flächen der NO-Schwingung aller Verarbeitungsschritte als Boxplot dargestellt. Vergleichbar zum Qualifikationsansatz fällt der Flächeninhalt der Schwingung zunächst ab. Nach der ersten Verdichtung steigt die Fläche anschließend schwankend mit zwei Maxima bei den Scherfellteilstücken 2_2 und 4_1 an. Bei weiterem Scherwalzen fällt der Flächeninhalt wiederum ab, was dem optisch beobachteten Übergang von opak zu durchsichtig auf der Scherwalze entspricht. Bei anschließendem Verwalzen des Granulats auf der Simultanwalze steigt die Intensität der Schwingungsbande wiederum leicht an und pendelt sich ab den Dickwalzgängen auf einen Wert ein. Dies könnte ebenfalls auf die Beendigung des Gelatinierungsprozesses hindeuten und deckt sich mit den Beobachtungen der Pyranose-Schwingung. Wie der Gelatinierungsgrad einzuschätzen ist, muss durch weitere Analysen (Zug-Untersuchungen und Druckbombenbeschüsse) beurteilt werden.

Auch bei diesem Auswertungsansatz verringert sich die Streuung der einzelnen Messpunkte mit zunehmender Gelatinierung der NC. Da die NO-Schwingung zudem deutlich intensitätsstärker als die

Pyranose-Schwingung ist, wird sie weniger durch Schwankungen des Untergrunds beeinflusst. Dies schlägt sich in einer geringeren mittleren Standardabweichung von 1,6 % nieder.

5.2.1.3 Mikroskopie der Außenflächen anhand des Ansatzes Zweibasig 2

Wie im Kapitel 1.3.1.2 beschrieben weisen die Scherwalzenballen unterschiedliche Rauigkeit und Temperaturen auf. Der Ballen auf dem das Walzfell aufliegt ist rauher und höher temperiert. Die Oberfläche, welche während des Prozesses auf diesem Walzenballen aufliegt (innen), wird im Folgenden als rau bezeichnet. Die nach außen zeigende Fellseite ist geringeren Temperaturen ausgesetzt ist und wird im Folgenden als glatt bezeichnet (vgl. Kapitel 3.2.1). Ein Vergleich zwischen den Oberflächen ausgewählter Scherfellteilstücke ist in Abbildung 77 dargestellt.

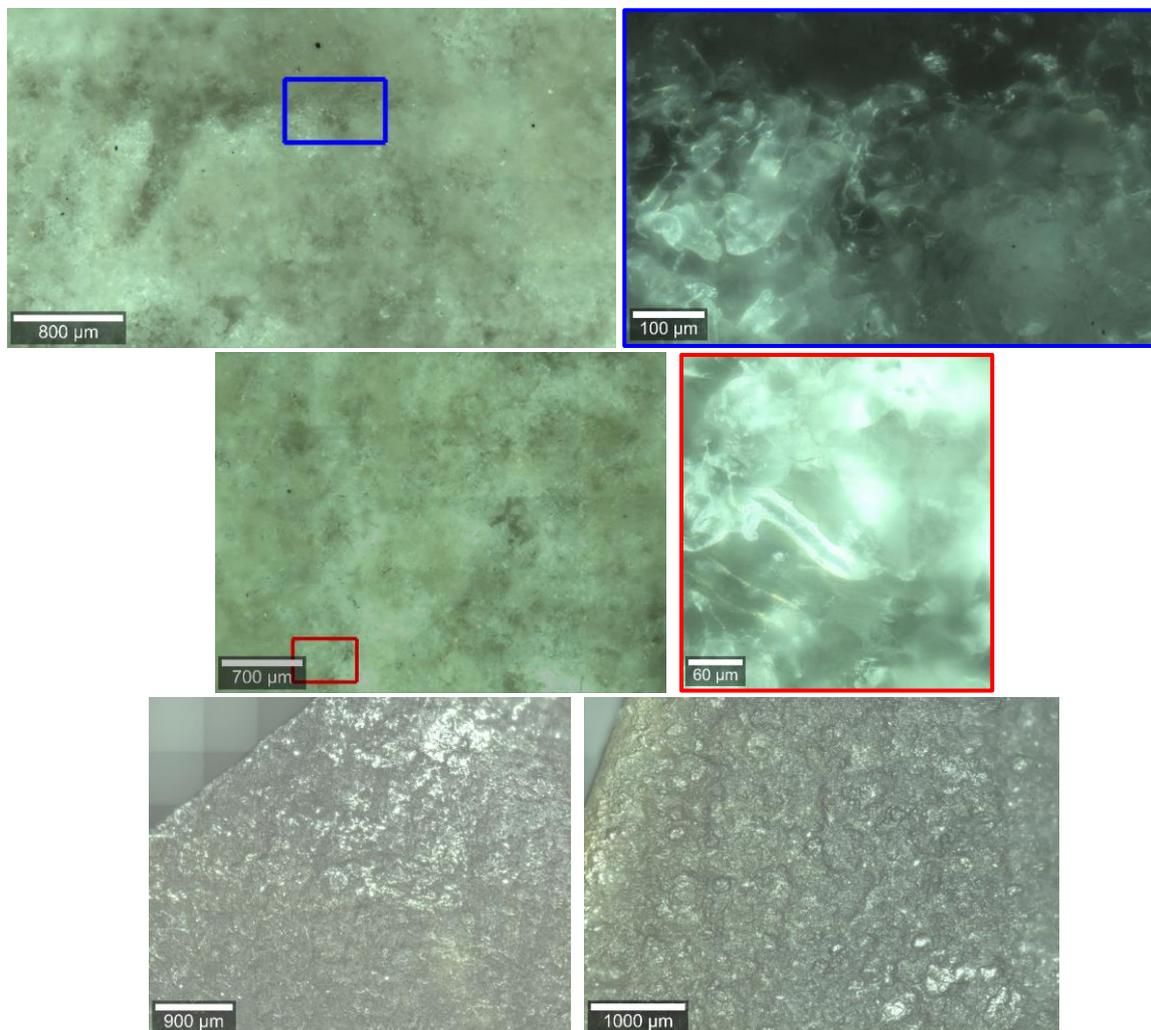


Abbildung 77: Vergleich der polarisationsmikroskopischen Aufnahmen der Oberfläche von Scherfellteilstücken: Teil 1_1 glatt 10-fache Vergrößerung (oben links) mit Zoom-In 50-fache Vergrößerung (blau oben rechts), Teil 1_1 rau 10-fache Vergrößerung (Mitte links) mit Zoom-In 50-fache Vergrößerung (rot Mitte rechts), Teil 6_2 glatt (unten links) und Teil 6_2 rau (unten rechts) mit jeweils 10-fache Vergrößerung.

Optische Unterschiede sind besonders am Anfang des Walzprozesses zu beobachten. Bei beiden Seiten des Scherfellteilstückes 1_1 sind in der Übersichtsaufnahme Faserstrukturen zu erkennen. Bei höherer Vergrößerung sind allerdings hier bereits Unterschiede zu erkennen. Während auf der rauhen Seite noch weitestgehend die ursprüngliche Faserstruktur erhalten zu bleiben scheint, sind die Fasern auf der glatten Seite bereits stärker zu Agglomeraten zu verdichtet. Dies wirkt auf den ersten Blick widersprüchlich, da auf die Unterseite eine höhere Temperatur einwirkt. Am Anfang des Scherwalzprozesses muss, bevor eine Gelatinierung stattfinden kann, zuerst das Wasser entfernt werden, welches in der RM für einen sicheren Transport enthalten ist. An der äußeren glatten Oberfläche kann das Wasser schneller abdampfen. Zusätzlich ist hier die Scherung am größten. Durch beide Effekte wird am Anfang die Gelatinierung beschleunigt. Im weiteren Walzprozess gleichen sich diese Unterschiede aus. Auf der glatten Seite sind ab Teilstück 3_2 und bei der rauhen Seite ab 4_1 keine Faseragglomerate zu beobachten. Es bildet sich im Vergleich zum Querschnitt etwas früher ein einheitliches Gel, wie es anhand des Teilstückes 6_2 exemplarisch beobachtet werden kann (s. Abbildung 77, unten).

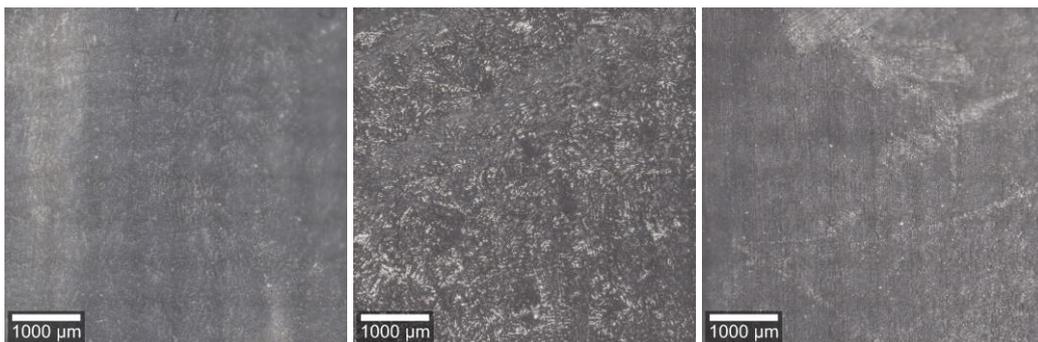


Abbildung 78: Vergleich der Fellaußenseite nach Weiterverarbeitung auf der Simultanwalze: Dünnwalzgang 2 (links), Dickwalzgang 6 (Mitte) und extrudierter und getrockneter Streifen (rechts).

Die mikroskopischen Aufnahmen der Oberfläche der weiterverarbeitenden Schritte auf der Simultanwalze und anschließendem Pressen unterscheiden sich optisch kaum (s. Abbildung 78). Es sind keine Fasern oder Agglomerate zu beobachten, vergleichbar zu den letzten Scherfellteilstücken. Die Oberfläche wird durch den Pressvorgang noch einmal vereinheitlicht und glatter.

5.2.1.4 Vergleich der Bandenfläche nach Raman-Analyse der Fellaußenseiten

Optisch konnte ein Unterschied des Voranschreitens der Gelatinierung zwischen Fellquerschnitt und -oberfläche beobachtet werden. Um diesen zu quantifizieren sollen die Flächenanalysen der gewählten Raman-Banden ebenfalls gegenübergestellt werden.

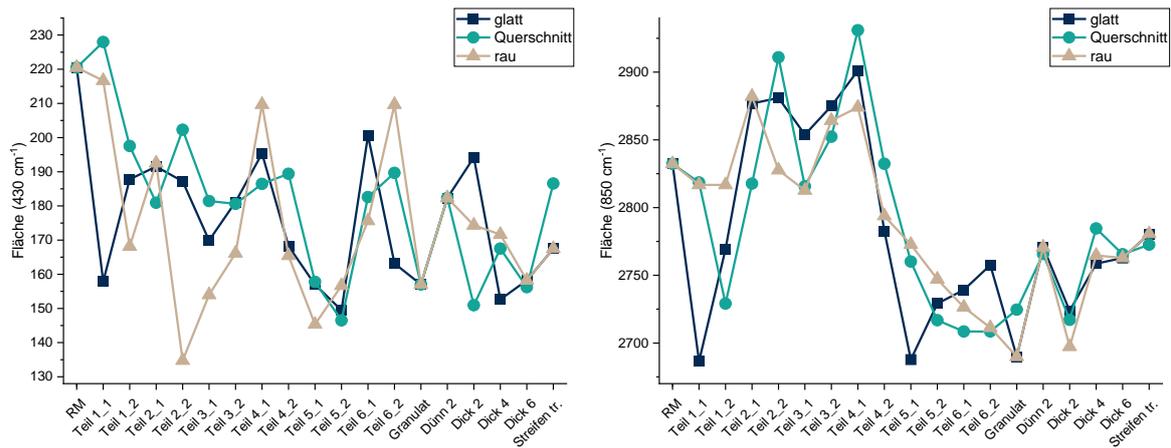


Abbildung 79: Vergleich der Flächen (Mittelwerte aus jeweils sieben Messungen) zwischen der glatten Oberfläche, Querschnitt und rauen Oberfläche der Walzfelteilstück. Pyranose-Schwingungsbande bei 430 cm^{-1} (links) und NO-Streckschwingung bei 850 cm^{-1} (rechts).

In Abbildung 79 sind die Mittelwerte aus sieben Messungen je Walzfelteilstücke der glatten Oberfläche, des Querschnitts und der rauen Oberfläche gegeneinander aufgetragen. Bei Auswertung der Pyranose-Schwingungsbande bei 430 cm^{-1} (s. Abbildung 79 links), zeigen die Oberflächen am Anfang des Scherwalzprozesses stärkere Schwankungen als die Messungen des Querschnitts. Diese reduzieren sich mit längerer Gelatinierung. Dies bestätigt die mikroskopischen Beobachtungen, dass mit längerer Verarbeitung das Material in sich homogener wird. Allerdings sind die Standardabweichungen der ersten Scherwalzfellproben sehr hoch mit teilweise bis zu 30 % bei Teil 2_2. Im Mittel ergeben sich eine Standardabweichung bei der glatten Oberfläche mit 22,8 % und 17,9 % bei der rauen Oberfläche.

Aussagekräftiger sind deshalb die Beobachtungen Anhand der NO-Streckschwingung bei 850 cm^{-1} . Der erste Abfall der Schwingungsintensität fällt bei der glatten Außenoberfläche deutlich früher und stärker aus als bei den Messungen des Fellquerschnitts. Bei der rauen Oberfläche ist der Effekt fast nicht zu beobachten. Der erste Flächenanstieg durch die beginnende Vernetzung der NC wird an beiden Oberflächen geringfügig früher beobachtet. Diese Unterschiede gleichen sich bis Felteilstück 4_1 aus – parallel zu den mikroskopischen Untersuchungen. Der anschließende Flächenabfall wird bei der glatten Seite wiederum stärker beobachtet. Am Schluss des Scherwalzprozesses trocknet die Außenoberfläche stärker aus und diese verhornt leicht, was den höheren Unterschied der Fläche außerhalb der Standardabweichung erklärt. Bei den Simultanwalzgängen gleichen sich die Oberflächen- und die Querschnitt-Messungen erneut stark an. Die geringfügigen Unterschiede liegen innerhalb der Standardabweichung. Die mittlere Standardabweichung der rauen Fellaußenfläche liegt mit 2,0 % geringfügig höher als die des Fellquerschnitts (1,9 %), ist jedoch geringer als die der glatten Fellaußenfläche mit 2,4 %. Dies kann wiederum auf eine geringere Einheitlichkeit der Gelmatrix der Felloberflächen im Vergleich zum inneren des Fells hindeuten.

5.2.1.5 Depolarisationsverhältnis (DR) anhand des Produktionsansatzes Zweibasig 2

Die bereits an der Faser durchgeführte Untersuchung des DRs sollen auch auf die produzierten Fellstücke angewendet werden. Bei der Auflösung der geordneten Faserstruktur zur isotropen Gelmatrix könnte der DR als Grätmesser des Voranschreitens der Gelatinierung herangezogen werden.

Zur Bestimmung des DR werden neben den parallelpolarisierten Spektren auch kreuzpolarisierte Spektren aufgenommen. Die Spektren werden standardmäßig vorprozessiert und anschließend die absolute Höhe der C-O-C-Schwingung bei 1001 cm^{-1} ermittelt. Diese Schwingung zeigt in der Analyse der RM-Faser die höchste Polarisation, da hier sowohl Schwingungen der NC als auch des DEGN in Richtung der Faserachse beobachtet werden können (s. Kapitel 4.2.3.4). Das Depolarisationsverhältnis wird nach Kapitel 2.2.1.3 bestimmt. Die Boxplots aller DRs aller Messungen sind Abbildung 80 dargestellt.

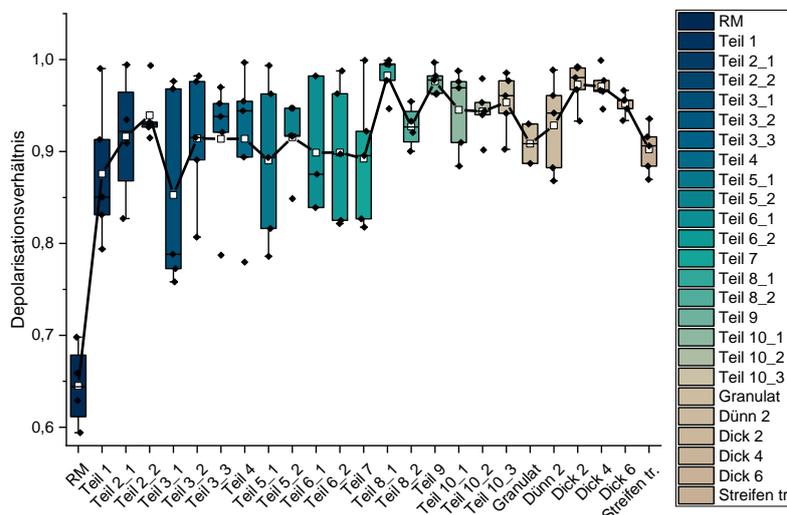


Abbildung 80: Vergleich des Depolarisationsverhältnis aller Walzfellteile des Produktionsansatzes Zweibasig 2. Boxplots aus sieben Datenpunkten mit 25 % - 75 % Mittelwertabweichung, Whisker: 5 % - 95 %, Mittelwerte in weiß mit Verbindungslinie.

Wie erwartet nimmt die Depolarisation der Schwingung mit zunehmender Verarbeitung der NC zu. Durch das Auflösen der Faserstruktur und der Neuordnung der Makro- und Mikrofibrillen zum Gel, wird keine generelle Orientierung entlang der Faserachse vorgegeben. Das Material wird isotrop. Die Depolarisierung der Schwingung vollzieht sich allerdings sehr schnell. Bereits ab dem ersten Teilstück des Scherwalzfalls wird trotz mikroskopisch auflösbarer Faserstrukturen bereits ein $DR > 0,75$ berechnet, wahrscheinlich durch innere Reflexion im Material. Im weiteren Scherwalzprozess steigt die Depolarisation weiter schwankend an, bis sie sich im hinteren Drittel der Walze auf einen Wert von ca. 0,95 einpendelt. Bei Granulation sinkt der DR kurzfristig ab, um anschließend wieder anzusteigen und sich bei den Simultanwalzgingen wiederum auf einen ähnlichen Wert

einzipendeln. Durch das abschließende Pressen sinkt die Depolarisation erneut, was vermutlich einen gewissen Grad an Ordnung der Mikrofibrillen beim Pressvorgang wiederherstellt.

Anhand des DRs lässt sich der Fortlauf der Gelatinierung in einem gewissen Maße nachvollziehen. Ein berechneter DR von $> 0,75$ ist allerdings unrealistisch und deutet darauf hin, dass es im Material zu zusätzlichen Streueffekten kommt. Dadurch und aufgrund des hohen Aufwands, der mit der Ermittlung des DRs einhergeht, wird diese Methode zur großtechnischen Prozessüberwachung nicht weiterverfolgt.

5.2.1.6 Vergleich unterschiedlicher Normierungsmethoden

Bei den bisherigen Auswertungen wurde immer die NO_2 -Schwingung bei 1283 cm^{-1} auf 100 normiert. Dies kann jedoch die Auswertung beeinflussen, wenn diese Schwingung selbst zu großen Abweichungen unterworfen ist. Durch andere Normierungsverfahren könnten diese Einflüsse minimiert werden. Im Folgenden werden die Messungen des Querschnitts des Produktionsansatzes Zweibasig 2 mittels der Normierungsmethode ausgewertet, bei der die Gesamtfläche des Spektrums auf 1 gesetzt wird. So können nicht nur die Schwingungen bei 430 cm^{-1} und 850 cm^{-1} ausgewertet werden, sondern auch die symmetrische Streckschwingung bei 1283 cm^{-1} . Die Ergebnisse der Flächenauswertungen der Schwingungen aller Messungen der Fellteilstücke ist in Abbildung 81 dargestellt.

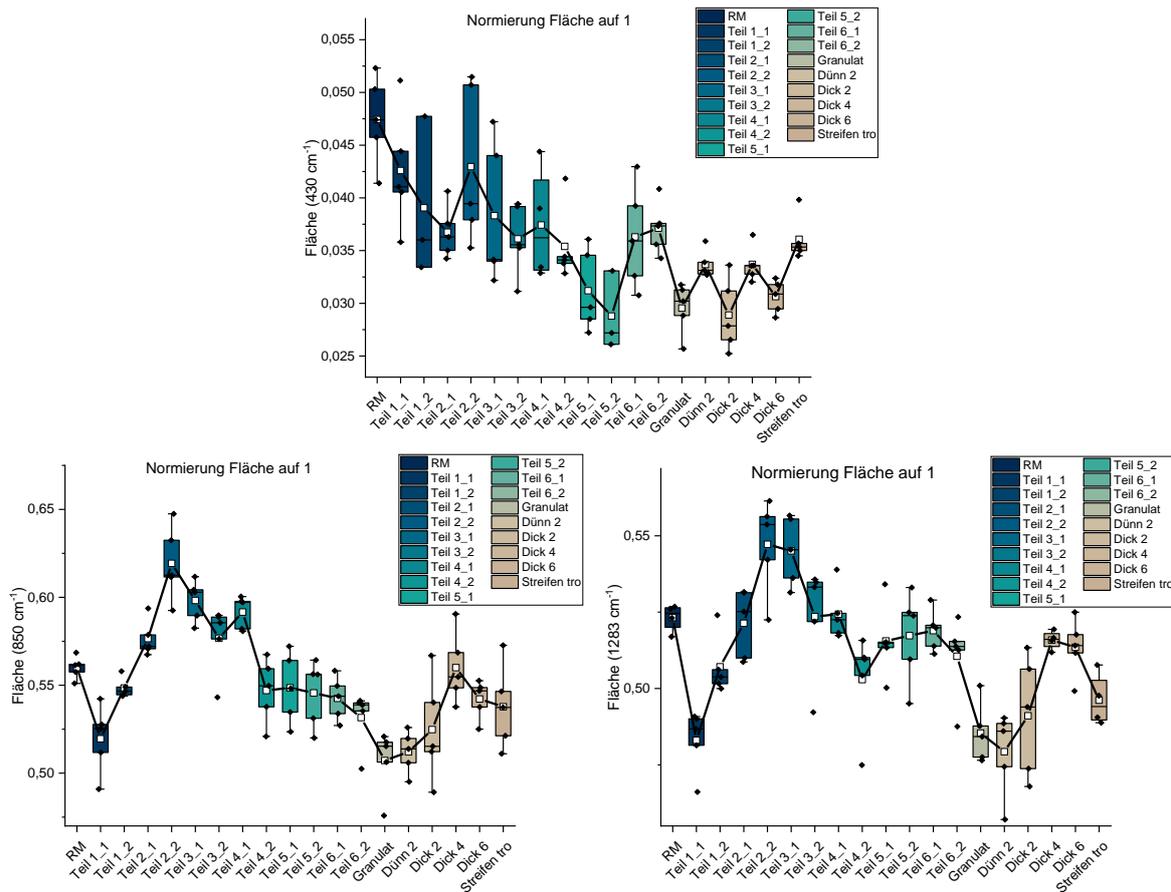


Abbildung 81: Flächenauswertung der Schwingungen bei 430 cm^{-1} (oben), 850 cm^{-1} (unten links) und 1283 cm^{-1} (unten rechts) der Querschnittsproben aller Verarbeitungsschritte des Produktionsansatzes Zweibasig 2. Normierung der Gesamtfläche auf 1. Boxplots aus sieben Messungen mit 25 % - 75 % Mittelwertabweichung, Whisker: 5 % - 95 %, Mittelwerte in weiß mit Verbindungslinie.

Die Flächenverläufe der Pyranose-Schwingung bei 430 cm^{-1} und der NO-Schwingung bei 850 cm^{-1} verändert sich im Vergleich zur Normierung auf 100 kaum (vgl. Kapitel 5.2.1.1). Die Normierung auf die symmetrische NO_2 -Streckschwingung hat folglich keinen negativen Einfluss auf die Ergebnisse.

Da nicht auf die NO_2 -Schwingung bei 1283 cm^{-1} normiert wird, kann auch diese hier im vollen Umfang ausgewertet werden. Der Verlauf der Flächenauswertung ähnelt der NO-Schwingung verständlicherweise stark. Während des Scherwalzprozesses ist zunächst derselbe Flächenabfall von der eingesetzten RM zu beobachten. Beim anschließenden Entwässern und Verdichten steigt die Fläche ähnlich stark an, bis bei Scherfellteilstück 2_2 das Maximum erreicht wird. Das zweite Maximum bei Scherfellteilstück 4_1 fällt hier deutlich schwächer aus. Am Schluss des Scherwalzprozesses pendeln sich die Werte ebenfalls auf einen Wert ein, jedoch deutlich langsamer. Zum gebildeten Granulat bzw. den ersten Simultanwalzgingen fällt und steigt die Fläche vergleichbar.

Beide Normierungsmethoden kommen zum selben Ergebnis. Zur Beurteilung, welche fortgeführt werden soll, wird die mittlere Standardabweichung herangezogen. Die Standardabweichung der

Einzelmessungen der unterschiedlichen Probenstücke bei der Normierung der Gesamtfläche auf 1 ist deutlich höher als bei der Normierung auf das intensitätsstärkste Signal. Bei Auswertung der Pyranose-Schwingung wird eine mittlere Standardabweichung von 17,0 % im Vergleich zu 11,5 % festgestellt. Bei der Flächenauswertung der NO-Schwingung liegt diese bei 3,2 % im Vergleich zu 1,6 % bei Normierung auf die symmetrische NO₂-Streckschwingung. Die Standardabweichung bei Auswertung der Fläche der NO₂-Schwingung liegt bei 3,8 %. Deshalb wird im Folgenden die Normierung auf die NO₂-Schwingung bei 1283 cm⁻¹ weiterhin bevorzugt.

5.2.1.7 Vergleich unterschiedlicher Methoden der Flächenbestimmung

Bei den bisherigen Auswertungen erfolgte die Flächenauswertung durch die Näherung über Trapeze. Wie schon unter Kapitel 2.2.1.2 beschrieben, kann die Form der Schwingungen eines Moleküls im festen Zustand durch Gauß-Funktionen beschrieben werden. Über die Anpassung von Gauß-Funktionen kann die Schwingung frei von Überlagerungen ausgewertet werden. Bei den bisher herangezogenen Banden der Pyranose-Schwingung und der NO-Schwingung wurde dies ignoriert, sollte allerdings zur Überprüfung der Robustheit der Methoden betrachtet werden. Die Bande der Pyranose bei 430 cm⁻¹ setzt sich aus der Schaukel- und der Wippschwingung der Molekülgruppe zusammen. An der NO-Bande ist als Schulter die CH₂-Wippschwingung angelagert. Besonders im letzteren Fall sollte geprüft werden, ob die Überlagerung von unterschiedlichen Molekülgruppen Einfluss auf das Ergebnis nimmt.

An die Pyranose-Schwingung bei 430 cm⁻¹ kann Aufgrund der geringen Intensität keine Funktion angepasst werden. Es kann keine Konvergenz der Anpassung erreicht werden. Deshalb wird im Folgenden nur die NO-Schwingung betrachtet.

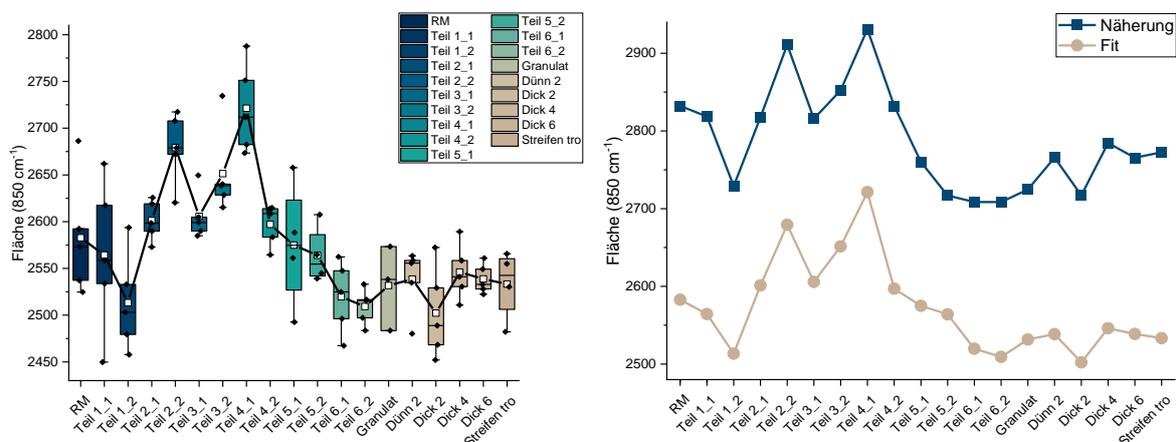


Abbildung 82: Flächenauswertung der Schwingungen bei 850 cm⁻¹ der Querschnittsproben aller Verarbeitungsschritte des Produktionsansatzes Zweibasig 2 mit Flächenauswertung über Anpassung von Gaus-Funktionen (links) und der Vergleich der Mittelwerte der Flächenauswertung über Näherungsfunktion und Anpassung (rechts). Boxplots aus sieben Messungen mit 25 % - 75 % Mittelwertabweichung, Whisker: 5 % - 95 %, Mittelwerte in weiß mit Verbindungslinie.

Die Auswertung des Flächeninhalts über Anpassung von Gauß-Funktionen folgt den bisherigen Beobachtungen (s. Abbildung 82). Bei Vergleich der Einzelmessungen der jeweiligen Probenstücke werden kaum Ausreißer beobachtet (s. Abbildung 82 links). Die mittlere Standardabweichung liegt mit 1,7 % geringfügig höher als bei der Flächenauswertung über Näherungsfunktion mit 1,6 %. Bei direktem Vergleich der Mittelwerte der Flächenauswertung aller Probenstücke fällt die Flächenanpassung durch durchgehend verringerte Flächeninhalte auf. Der generelle Verlauf ist hingegen identisch. Gründe für den geringeren Flächeninhalt sind bei genauerer Betrachtung der Anpassung in Abbildung 83 zu erkennen.

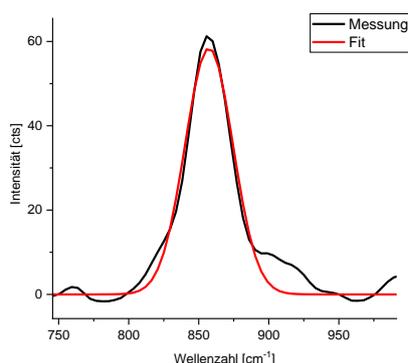


Abbildung 83: Anpassung von der NO-Schwingungsbande bei 850 cm^{-1} über eine Gauß-Funktion.

Einerseits wird die Schulter durch die CH_2 -Schwingungen bei 899 cm^{-1} bis 920 cm^{-1} ausgeschlossen, andererseits kann die Gauß-Anpassung die absolute Höhe und den Flankenabfall nicht genau nachzeichnen. Vermutlich würde ein geringfügiger Anteil einer Lorentz-Funktion der Realität näherkommen. In der Theorie werden die Banden der Feststoffe zwar als gaußförmig beschrieben, allerdings trägt zu dieser Bande auch noch das flüssige Sprengöl bei, was vermutlich die geringfügige Änderung der Form erklärt. Das Hinzufügen von Anteilen einer Lorentz-Funktion ist mit der gewählten Auswertungssoftware Originpro2019^[192] zwar möglich, muss aber für jedes Spektrum und einzelnen Bande separat durchgeführt werden. Bei der hohen Anzahl an Messpunkten pro Produktionsansatz wurde bei dieser Arbeit davon abgesehen. Da der Einfluss der CH_2 -Schwingungsbande sehr gering ist, wird weiterhin die Flächenauswertung über die Näherungsfunktion bevorzugt.

5.2.1.8 Zusammenfassung der Raman-Ergebnisse aller zweibasigen Ansätze

Abschließend soll die Auswertung der Raman-Banden aller zweibasigen Produktionsansätze miteinander verglichen werden, um die Reproduzierbarkeit zu überprüfen und die unterschiedlicher Gelatinierung der Produktionsansätze zu analysieren. Die geringste Standardabweichung zeigen die Messungen der Fellquerschnitte nach Normierung auf die NO_2 -Streckschwingung bei 1283 cm^{-1} und

Auswertung der Fläche über Näherungsfunktionen. Die Methode zeigt sich bisher robust und kann einfach auf große Datenmengen angewendet werden.

Mittels dieser Methode werden alle zweibasigen Ansätze ausgewertet, wobei sowohl die Pyranose-Schwingung bei 430 cm^{-1} als auch die NO-Streckschwingung bei 850 cm^{-1} untersucht werden. Aus den Messungen der einzelnen Probenstücke wird wiederum der Mittelwert gebildet und miteinander verglichen.

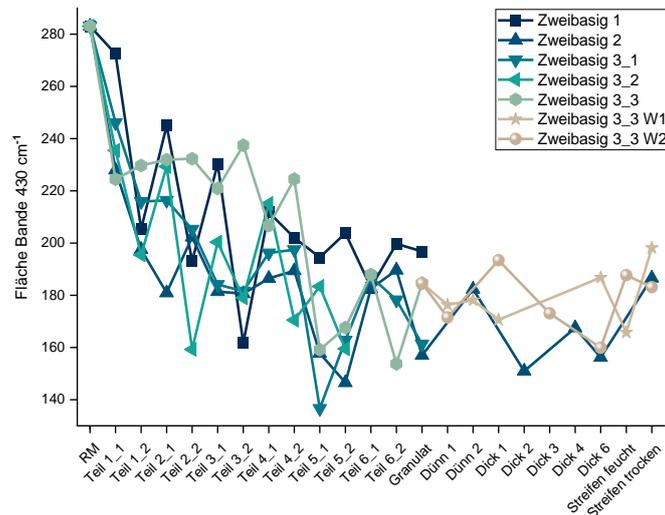


Abbildung 84: Mittelwert (aus sieben Messungen je Probenstück) der Fläche der Schwingungsbande bei 430 cm^{-1} von allen durchgeführten zweibasigen Produktionsansätze.

In Abbildung 84 ist der Vergleich der Bande der Pyranose-Schwingung der unterschiedlich gewalzten zweibasigen Produktionsansätze dargestellt (Walzprogramm s. Kapitel 9.2.1). Die generelle Abnahme der Bande bei zunehmender Gelatinierung ist bei allen Ansätzen reproduzierbar. Während des Scherwalzprozesses schwanken die ermittelten Werte stark und es können keine aussagekräftigen Unterschiede zwischen den Produktionsansätzen anhand der ersten Probenstücke festgestellt werden. Besonders am Anfang sind noch große Divergenzen innerhalb des Fells vorhanden, wodurch die gebildeten Mittelwerte starken Schwankungen unterworfen sind. Zu Beginn wird im Wesentlichen verdichtet und das Wasser aus der RM gepresst. Hier haben die unterschiedlichen Walztemperaturen noch wenig Einfluss. Das schnellere Verdampfen des Wassers durch höhere Walztemperaturen manifestiert sich erst im hinteren Drittel der Walze in einer messbar höheren Gelatinierung. Dies kann anhand der Granulatproben beobachtet werden. Hier zeigt der Ansatz Zweiartig 1 signifikant erhöhte Werte bei der höchsten Walztemperatur. Die Walztemperaturen der Produktionsansätze Zweiartig 2 und Zweiartig 3_1 sind nahezu gleich und die Granulatproben zeigen im Mittel hier auch nahezu identische Werte der Flächenintegration. Optisch sind diese weniger stark gelatinisiert als Zweiartig 1 und zeichnen sich durch eine geringere Bandenintensität aus. Sowohl von den Walztemperaturen als auch vom ermittelten Mittelwert liegen die Ansätze Zweiartig 3_1 und 3_2 zwischen den anderen Produktionsansätzen. Wenn von

einer direkten Korrelation der Bandenintensität zur Kristallinität/Ordnung und somit der Gelatinierung ausgegangen wird, ist die Interpretation der Ergebnisse nicht eindeutig. Zweibasig 1 müsste durch die höhere Gelatinierung die geringste Bandenintensität zeigen. Allerdings könnte hier bereits eine Übergelatinierung eintreten, wodurch das System durch die Orientierung in Walzrichtung eine stärkere Ordnung erfährt und die Intensität der Schwingung gesteigert wird. Das Depolarisationsverhältnis von Zweibasig 2 (Scherwalztemperatur am nächsten) würde dies bestätigen durch einen Abfall des DRs zum Granulat hin, was auf eine Erhöhung der Anisotropie am Ende des Prozesses spricht.

Bei Weiterverarbeitung des Granulats werden ebenfalls starke Schwankungen beobachtet. Die Mittelwerte steigen bei allen Produktionsansätzen an. Ansatz Zweibasig 3_3 W1 zeigt mit den meisten Walzgängen den höchsten Anstieg. Die Ansätze Zweibasig 2 und Zweibasig 3_3 W2 zeigen nahezu identische Werte, wodurch für diese TLPs ein sehr ähnlicher Gelatinierungsgrad angenommen wird. Der abschließende Grad an Gelatinierung muss noch durch Korrelation mit weiteren Analysemethoden (Zug-Untersuchungen und Druckbombe) abschließend geklärt werden. Die Flächenauswertung der Bande der Pyranose-Schwingung zeigt bei allen Ansätzen eine erhöhte mittlere Standardabweichung (s. Tabelle 12), was bei weiter Korrelation berücksichtigt werden sollte.

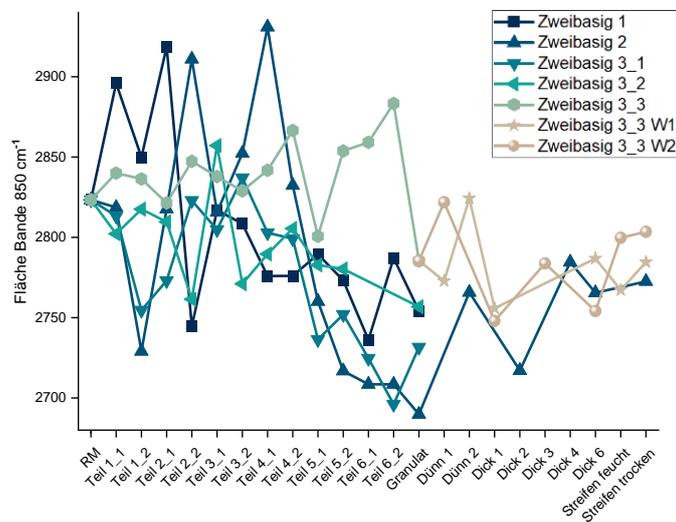


Abbildung 85: Mittelwert (aus sieben Messungen je Probenstück) der Fläche der Schwingungsbande bei 850 cm^{-1} von allen durchgeführten zweibasigen Produktionsansätzen.

In Abbildung 85 ist der Vergleich zwischen Flächenintegralen der NO-Streckschwingungsbanden aller zweibasigen Ansätze dargestellt. Im Scherwalzbereich zeigt sich der Unterschied zwischen den Walztemperaturen bereits früh. Je höher die Temperatur eingestellt wird, desto früher und stärker wird das Doppelmaximum beobachtet. Bei dem Ansatz Zweibasig 3_2, gewalzt bei der niedrigsten Temperatur, tritt das zweite Maximum bei den Proben des Scherfells nicht auf. Bei dem Ansatz Zweibasig 3_3 wird das Doppelmaximum erst kurz vor der Granulierung beobachtet.

Dementsprechend stark fällt der Flächenunterschied zum Granulat aus. Bei weiterer Verarbeitung auf der Simultanwalze nähert sich der Gelatinierungsgrad der unterschiedlich gescherwalzten Produktionsansätze stark an, was sich durch ähnlichere Werte der Bandenfläche niederschlägt. Die am geringsten gewalzte Probe Zweibasig 3_3 W2 zeigt nach dem Pressen und Trocknen im Vergleich die höchste Bandenintensität. Die Flächeninhalte der Proben Zweibasig 2 und Zweibasig 3_3 W1 liegen aufgrund ihrer ähnlichen Anzahl an Walzgängen sehr nahe beieinander. Somit decken sich die Ergebnisse aus der Auswertung der beiden unterschiedlichen Schwingungsbanden.

Die Auswertung über die NO-Streckschwingungsbande lässt mehr Platz für Interpretationen, da hier die mittlere Standardabweichung bei allen Proben deutlich geringer ausfällt als im Falle der Pyranose-Schwingung (s. Tabelle 12). Dennoch sollten beide für weitere Korrelationen berücksichtigt werden.

Tabelle 12: Mittlere Standardabweichung der Auswertung aller zweibasigen Produktionsansätzen.

Ansatz	Mittlere Standardabweichung [%]	
	Bande 430 cm ⁻¹	Bande 850 cm ⁻¹
Zweibasig 1	15,3	2,1
Zweibasig 2	11,9	1,6
Zweibasig 3_1	23,1	2,3
Zweibasig 3_2	20,1	2,7
Zweibasig 3_3 Scherwalzfell	21,3	3,1
Zweibasig 3_3 W1	17,4	1,7
Zweibasig 3_3 W2	21,1	1,7

5.2.2 Zug-Untersuchungen

5.2.2.1 Qualitative Betrachtung anhand des Ansatzes Zweibasig 2

Die Spannungs-Dehnungs-Kurven sollen zunächst qualitativ anhand des Produktionsansatzes Zweibasig 2 bewertet werden (s. Abbildung 83).

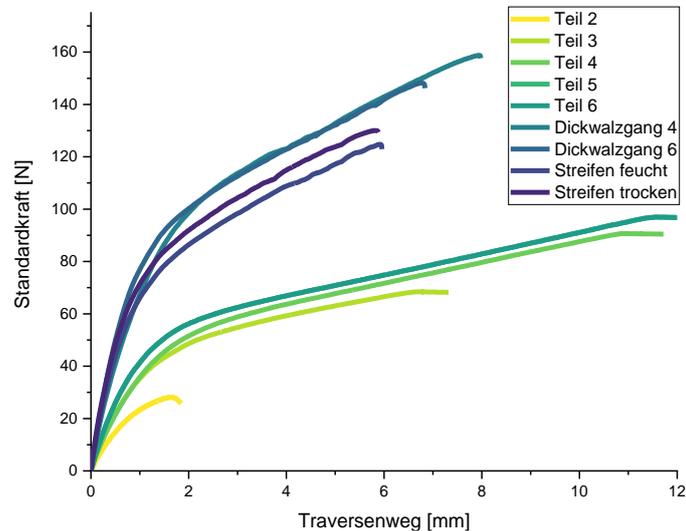


Abbildung 83: Vergleich der Spannungs-Dehnungs-Diagramme der unterschiedlichen Verarbeitungsschritte des Ansatzes Zweibasig 2 (Mittelwerte aus drei Messungen).

Die Proben des Scherfells sind in ihrem Verhalten denen des Qualifikationsansatzes stark ähnlich. Die wenig ausgeprägte Streckgrenze und der plastische Deformationsbereich steigen von Scherfellteilstück 2 (Teilstück 1 zerbrach beim Einspannen) stark an. Im Gegensatz zum Qualifikationsansatz sinkt im letzten Teil des Scherwalzprozesses die mechanische Belastbarkeit des Probenstücks 6 jedoch nicht ab. Durch die geringere Temperatur wird die Masse weniger stark ausgewalzt bis überwalzt.

Beim Vermessen der Simultanwalzgänge können die Dünnwalzgänge aufgrund ihres Durchmessers hier nicht berücksichtigt werden. Ab dem Dickwalzgang verändert sich die generelle Form der Kurve. Der elastische Bereich und die plastische Verformung werden deutlich steiler. Ab hier nimmt das Walzfell massiv an Zugfestigkeit zu. Allerdings wird der Bruch früher erreicht. Die Spannungs-Dehnungs-Kurve der Dickwalzgänge liegt oberhalb der Kurve des gepressten TLP-Streifens, was allerdings am Probendurchmesser liegt. Die Form der Kurve wird beibehalten. Durch den Trocknungsprozess der gepressten Streifen ist noch einmal ein Anstieg der Zugfestigkeit zu beobachten.

Bei den Simultanwalzgängen sind zudem Unterschiede der Zugfestigkeit je nach Walzrichtung zu beobachten (s. Abbildung 87).

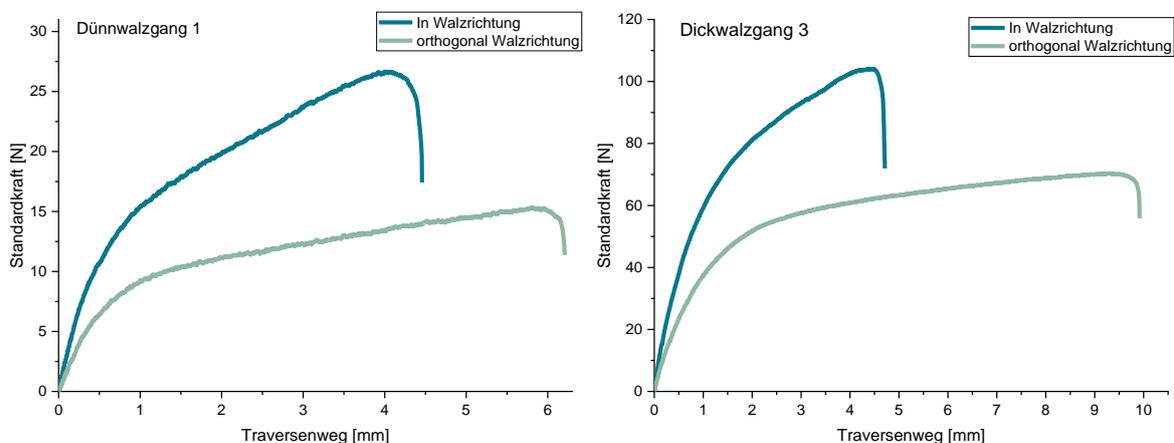


Abbildung 87: Vergleich zwischen Zug-Proben in Walzrichtung und orthogonal dazu von Dünnwalzgang 1 links und Dickwalzgang 3 rechts.

Bei den Dünnwalzgängen fällt der Unterschied je nach Walzrichtung deutlich stärker aus. Der geringe Walzenspalt führt zu einer stärkeren Ausrichtung der Mikrostruktur entlang der Walzrichtung. Diese Vorzugsorientierung schlägt sich auch in der Zugfestigkeit der Proben nieder (s. Tabelle 13). Bei dem Dünnwalzgang haben die Proben mit Zug in Walzrichtung bis zu 55 % mehr Zugfestigkeit. Deswegen wird bei der folgenden Auswertung versucht die Proben in Walzrichtung zu schneiden und zu vermessen, soweit diese ersichtlich ist, um eine geringere Standardabweichung zu erreichen.

Tabelle 13: Zugfestigkeit (σ_{\max}) der Messungen in und orthogonal zur Walzrichtung.

Messung	Dünnwalzgang σ_{\max} [N/mm ²]	Dickwalzgang σ_{\max} [N/mm ²]
1 in Walzrichtung	5,43	4,53
2 in Walzrichtung	4,18	4,30
3 orthogonal zur Walzrichtung	3,00	3,23
4 orthogonal zur Walzrichtung	3,17	3,24

5.2.2.2 Untersuchung des E-Moduls und der Belastungsgrenze an Ansatz Zweibasig 2

Zum quantitativen Vergleich aller verarbeitenden Schritte soll wie bei dem Qualifikationsansatz der E-Modul und die Zugfestigkeit σ_{\max} herangezogen werden (s. Abbildung 88).

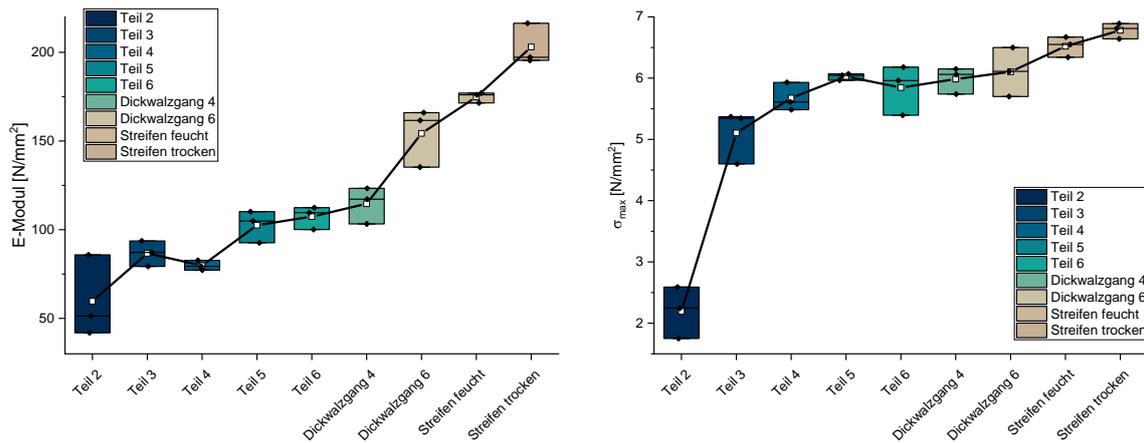


Abbildung 88: Vergleich des E-Moduls (links) und der Zugfestigkeit (rechts) aller Walzfellproben und des TLPs des Ansatzes Zweibasig 2.

Der E-Modul der Scherfellproben verhält sich vergleichbar zu dem Qualifikationsansatz. Der Anstieg ist jedoch deutlich flacher, vermutlich durch die geringere Walztemperatur. Es wird ein geringfügiger Abfall bei Teilstück 4 beobachtet.

Beim Simultanwalzen können die Dünnwalzgänge nicht berücksichtigt werden, da diese aufgrund des geringen Probendurchmessers im Auswertungsbereich bereits ihre Belastungsgrenze erreichen. Der Dickwalzgang 4 zeigt im Vergleich zum Scherfell kaum einen Anstieg des E-Moduls. Anschließend erhöht sich die Steifigkeit der Proben stark. Mechanisch betrachtet ändert sich die Belastbarkeit der Proben während des Scherwalzprozesses weniger stark als bei den weiteren Verarbeitungsschritten. Dies liegt an der stärkeren Ausrichtung der Mikrofibrillen in Walzrichtung beim Simultanwalzen. Durch die Scherung auf der Scherwalze werden die Fasern zwar in die Fibrillen aufgelöst, allerdings nicht so konsequent in eine gerichtete Orientierung gedrängt. Erst auf der Simultanwalze und besonders beim Pressen, werden durch das Fließen des Gels die Fibrillen entlang der Walz- bzw. Pressrichtung ausgelenkt. Da die Probe in dieselbe Richtung gezogen wird, erhöht sich die Steifigkeit des Materials besonders deutlich.

Die Zugfestigkeit verhält sich dazu nahezu invers. Hier ist besonders am Anfang des Prozesses ein starker Anstieg der maximalen Belastbarkeit zu beobachten. Der Trend setzt sich bis zum Pressen und Trocknen weiter fort, allerdings in deutlich weniger ausgeprägt. Durch die Verarbeitung verlieren die Probenstücke an Elastizität, wodurch die plastische Verformung deutlich geringer ausfällt. Die Proben gehen offensichtlich sehr rasch von einem zähen in einen zäharten Zustand über.

5.2.2.3 Vergleich aller zweibasigen Produktionsansätze

Abschließend sollen die Ergebnisse der Zug-Prüfung aller zweibasigen Produktionsansätze verglichen werden.

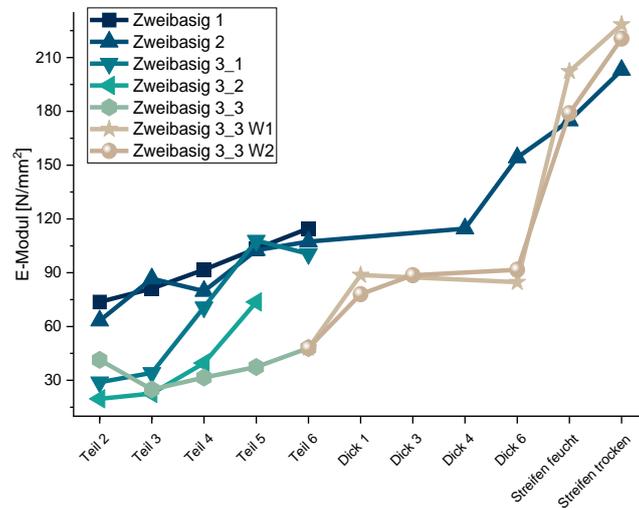


Abbildung 89: Vergleich des gemittelten E-Moduls aller zweibasigen Produktionsansätze.

In Abbildung 89 sind die gemittelten E-Module der zweibasigen Ansätze abgebildet. Bei Betrachtung der Scherfellproben fällt ein starker Unterschied je nach Walztemperatur auf. Je niedriger diese eingestellt wird, desto geringer fällt der E-Modul der Proben aus und der Anstieg ist flacher. Bei weiterer Verarbeitung können Unterschiede in der Steifigkeit der Probenstücke rasch ausgeglichen werden. Obwohl das Granulat des Ansatzes Zweibasig 3_3 deutlich geringer ausgewalzt ist im Vergleich zum Ansatz Zweibasig 2, wird trotzdem eine höhere Härte des fertigen TLPs erreicht. Zudem scheint dies auch weitestgehend unabhängig von der Anzahl der durchgeführten Dünnwalzgänge zu sein, obwohl diese aufgrund des höheren Drucks, der in die Masse eingebracht wird, das Gefüge stärker verändern. Der höchste Anstieg des E-Moduls wird bei den Ansätzen W1 und W2 der Versuchskampagne Zweibasig 3_3 durch das Extrudieren erreicht. Bei dem letzten Dickwalzgang liegen beide noch deutlich unter dem Ansatz Zweibasig 2. Dass dieser weniger stark ansteigt könnte auch auf eine beginnende Überwalzung hindeuten oder auf eine unzureichende Auflösung der Fibrillen bei den Ansätzen der Versuchskampagne Zweibasig 3_3.

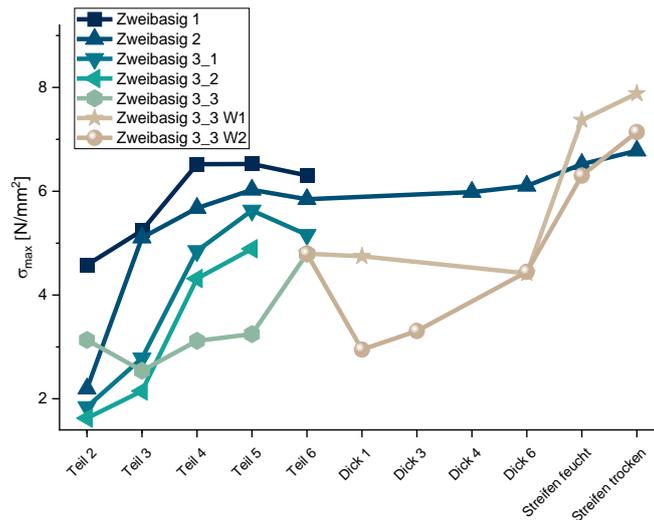


Abbildung 90: Vergleich der gemittelten maximalen Zugfestigkeit aller zweibasigen Produktionsansätze.

In Abbildung 90 ist der Vergleich der gemittelten Zugfestigkeit aller Proben dargestellt. Auch anhand dieser Materialeigenschaft können die bereits beobachteten Gelatinierungsunterschiede bestätigt werden. Je niedriger die Walztemperatur der Schwerwalze eingestellt wird, desto geringer ist der Anstieg der maximalen Zugfestigkeit. Bei den Simultanwalzgingen zeigen sich hier größere Unterschiede je nach Auswalzung des Granulats. Der Ansatz Zweibasig 2 zeigt nur eine geringfügige Steigerung der Zugfestigkeit, während die Ansätze W1 und W2 der Versuchskampagne Zweibasig 3_3 einen deutlicheren Zuwachs an Zugfestigkeit – besonders durch das Extrudieren – erfahren. Die Auflösung der Fasern zu Makro- und Mikrofasern scheint bei der Versuchskampagne 3_3 geringer ausgeprägt zu sein. Durch das Pressen werden diese in Pressrichtung ausgerichtet, was die Zugfestigkeit in diese Richtung stärker steigert.

Die schneller einsetzende Gelatinierung von Zweibasig 2 ist auch anhand der mittleren Standardabweichung zu erkennen, wie sie in Tabelle 14 aufgelistet sind. Die Fellprobenstücke werden schneller homogenisiert und die Standardabweichung der Dreifachbestimmung pro Fellstück wird verkleinert. Welcher der Zustände der idealeren Gelatinierung entspricht muss im Folgenden geklärt werden.

Tabelle 14: Mittlere Standardabweichung der Auswertung aller zweibasigen Versuche.

Ansatz	Mittlere Standardabweichung [%]	
	E-Modul	σ_{max}
Zweibasig 1	32,6	22,6
Zweibasig 2	10,3	6,0
Zweibasig 3_1	24,7	14,2
Zweibasig 3_2	26,4	21,7
Zweibasig 3_3 Scherfell	21,9	16,9
Zweibasig 3_3 W1	13,3	7,6
Zweibasig 3_3 W2	13,6	9,6

5.2.3 Druckbomben-Untersuchungen

Zur endgültigen Abklärung des Gelatinierungsgrades werden Druckbombenbeschüsse bei drei Temperaturen durchgeführt, wie in Kapitel 3.6 beschrieben.

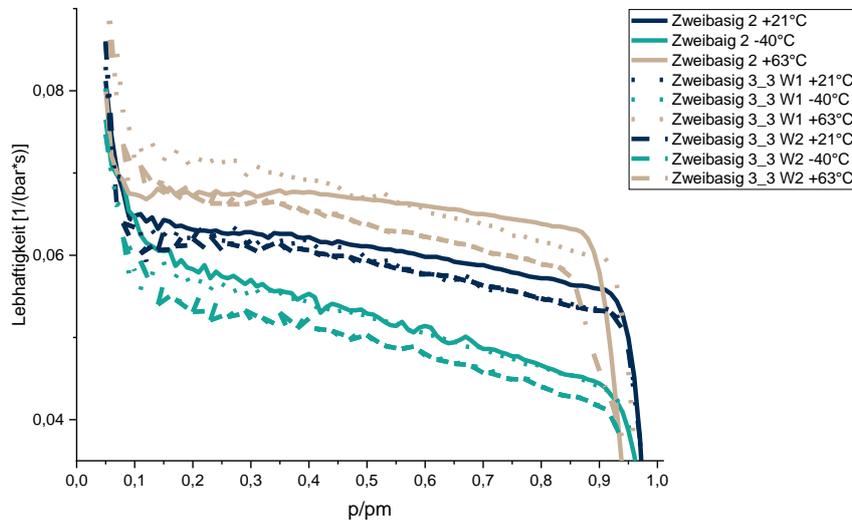


Abbildung 91: Vergleich der Lebhaftigkeitskurven bei den Temperaturen -40 °C, +21 °C und +63 °C der zweibasigen Produktionsansätze.

Die Lebhaftigkeitskurven der zweibasigen Produktionsansätze bei den unterschiedlichen Temperaturen sind in Abbildung 91 dargestellt. Wie bei einer Streifengeometrie zu erwarten, zeigen die Proben einen degressiven Abbrand bei allen Temperaturen. Die Lebhaftigkeitskurven bei -40 °C und +63 °C zeigen keinen raschen Anstieg der Lebhaftigkeit zum Vergleich bei +21°C. Es ist folglich keine signifikante Über- oder Untergelatinierung der Proben festzustellen.

Bei näherer Betrachtung sind allerdings feine Unterschiede zwischen den Proben festzustellen. Dazu werden die mittlere Lebhaftigkeit (L 30-70) herangezogen (s. Tabelle 15). Bei +21°C ist ein rascherer Abfall der Ansätze W1 und W2 der Versuchskampagne Zweibasig 3_3 im Vergleich zu Zweibasig 2 zu beobachten. Dieser ist vermutlich gerätebedingt. Der Ansatz Zweibasig 3_3 W1 zeigt zudem einen höheren Lebhaftigkeitsabfall bei -40 °C und einen geringeren Lebhaftigkeitszuwachs bei +63°C. Zusätzlich besitzt diese Probe den geringsten Restfeuchteanteil (s. Tabelle 15), woraus bei gleicher Gelatinierung eine höhere Lebhaftigkeit resultieren würde. Da dies nicht der Fall ist, sprechen beide Beobachtungen für eine bessere Gelatinierung des Ansatzes Zweibasig 3_3 W2.

Erweiternd wurde die relative Lebhaftigkeit (rel. V. 30-70) geprüft. Erfahrungsgemäß ergeben 0,1 Prozentpunkte höhere Feuchte eine um ca. 1 % reduzierte Lebhaftigkeit. Eine Differenz von 4,1 % zwischen Zweibasig 3_3 W1/ W2 und Zweibasig 2 der rel. V. 30-70 (-40 °C) ist somit nicht nur auf die Feuchte zurückzuführen, sondern vermutlich auch auf eine unterschiedliche Gelatinierung. Auch anhand dieser Daten scheint Zweibasig 3_3 W2 besser gelatiniert zu sein. Es ist mittels der Datenlage allerdings nicht festzustellen, ob die Ansätze Zweibasig 3_3 W1 und Zweibasig 2 eine beginnende

Übergelatinierung zeigen. Die Lebhaftigkeiten aller TLPs würden allerdings den Qualitätsansprüchen genügen.

Tabelle 15: Mittler Lebhaftigkeit, relative Lebhaftigkeit (rel. V.) zum Vergleich bei +21 °C und Restfeuchte der zweibasigen Produktionsansätze

Ansatz	Mittelwerte Lebhaftigkeit [1/(bar*s)]			Rel. V. [%]		Feuchte [%]
	30-70 (-40 °C)	30-70 (+21 °C)	30-70 (+63 °C)	30-70 (-40 °C)	30-70 (+63 °C)	
Zweibasig 2	0,0530	0,0609	0,0666	87,1	109,3	0,42
Zweibasig 3_3 W1	0,0523	0,0594	0,0672	88,0	113,1	0,35
Zweibasig 3_3 W2	0,0497	0,0592	0,0636	83,9	107,4	0,32

5.3 Dreibasige PoL-Rezeptur

Mit der dreibasigen Rezeptur (RM, 0,7 % Akall und 20 % RDX) wurden insgesamt drei Scherwalzversuche durchgeführt, wobei die Versuchskampagne 2 dieselbe RM-Charge verwendet wurde. Bei den Ansätzen Dreibasig 1 und Dreibasig 2_2 wurden höhere Temperaturen an der Scherwalze angelegt als bei Ansatz Dreibasig 2_1, wodurch dieser kein durchgehendes Scherwalzfell bildete. Das gebildete Granulat der Ansätze Dreibasig 1 und Dreibasig 2_2 wurden auf der Simultanwalze mit unterschiedlicher Anzahl an Walzgängen weiterverarbeitet. Bei Dreibasig 1 konnte aus dem Granulat ein Streifen-TLP hergestellt werden und Dreibasig 2_2 zwei (W1 und W2). Dreibasig 2_2 W3 konnte nicht extrudiert werden, da das gebildete Simultanwalzfell nicht zu einem Wickel gerollt werden konnte.

5.3.1 Raman-mikroskopische Untersuchungen der dreibasigen PoL-Proben

5.3.1.1 Raman-mikroskopische Untersuchung der vermischten Komponenten

Alle Komponenten der dreibasigen Rezeptur wurden zuerst in einer Knete vermischt. Zur Untersuchung dieser Homogenität wurde das Gemisch mittels Raman-Mikroskopie untersucht.

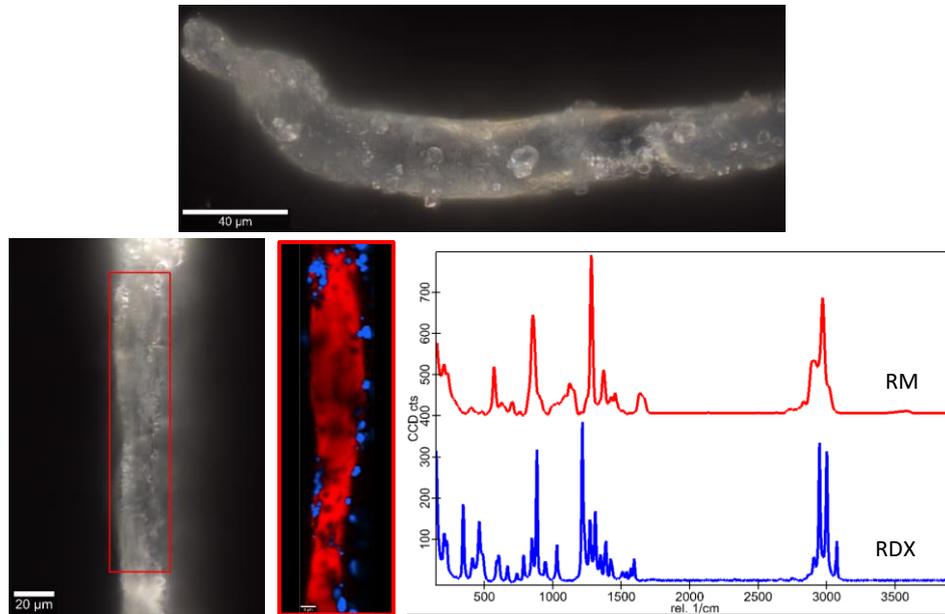


Abbildung 92: Kreuzpolarisierte Aufnahme der vermischten Komponenten bei 100-facher Vergrößerung (oben). Messbereich einer Faser für Raman-Imaging (unten links), Raman-Map der untersuchten Stelle mit RM rot und RDX blau (unten Mitte) und die Vergleichsspektren in den entsprechenden Farben (unten rechts).

In Abbildung 92 ist die Untersuchung einer exemplarischen Faser dieser Probe dargestellt. Anhand der mikroskopischen Bilder sowie der Raman-Verteilungsbilder, ist eine gute Durchmischung von RM und RDX zu erkennen. Der kristalline Energieträger (blau) lagert sich mit einer feinen Verteilung an die Faser (rot) an (s. Abbildung 92 Mitte). Es kann kein Bulkmaterial an RDX beobachtet werden. Der Stabilisator Akall kann aufgrund des sehr geringen Massenanteils nicht beobachtet werden. Die vermischten Komponenten gehen demgemäß mit einer einheitlichen Verteilung in den Verarbeitungsprozess ein.

5.3.1.2 Raman-Mikroskopie des Querschnitts von Produktionsansatzes Dreibasig 2_2

Als ausgewähltes Beispiel soll der Ansatz Dreibasig 2_2 herangezogen werden. Beim Scherwalzen verhält sich das Material vergleichbar zum zweibasigen Ansatz. Zunächst wird die Masse verdichtet und entwässert.

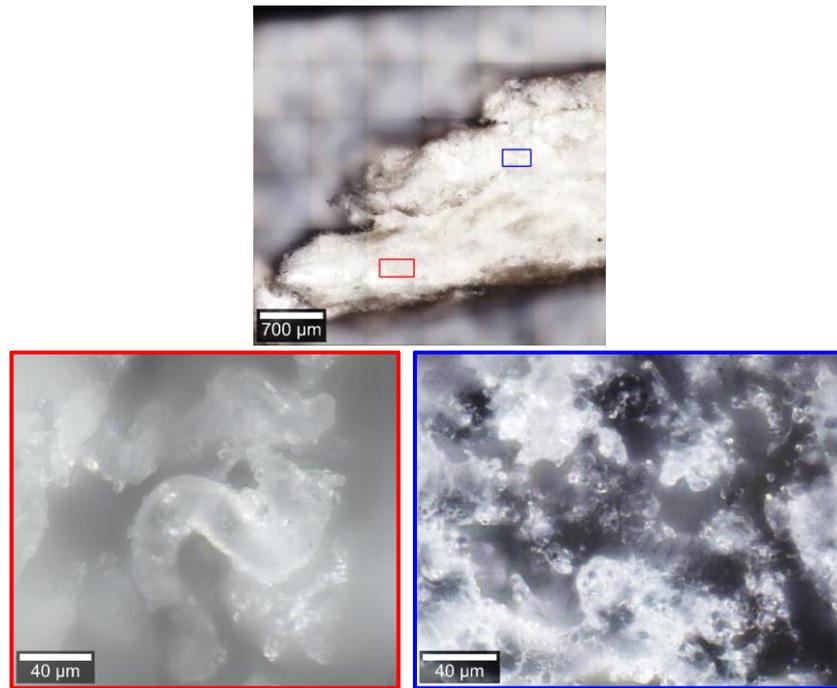


Abbildung 93: Kreuzpolarisierte Aufnahmen des Querschnitts von Dreibasig 2_2 Scherfellteilstück 1_1 10-fache Vergrößerung (oben) und 50-fache Vergrößerung des roten und blauen Ausschnitts (unten).

Am Anfang des Prozesses sind noch klar Fasern in ihrer ungelatinierten Form zu beobachten (s. Abbildung 93 unten links). Es sind auch bereits Areale zu erkennen, wo die Fasern bereits so verdichtet sind, dass sie wie eine Gelmatrix wirken (s. Abbildung 93 unten rechts).

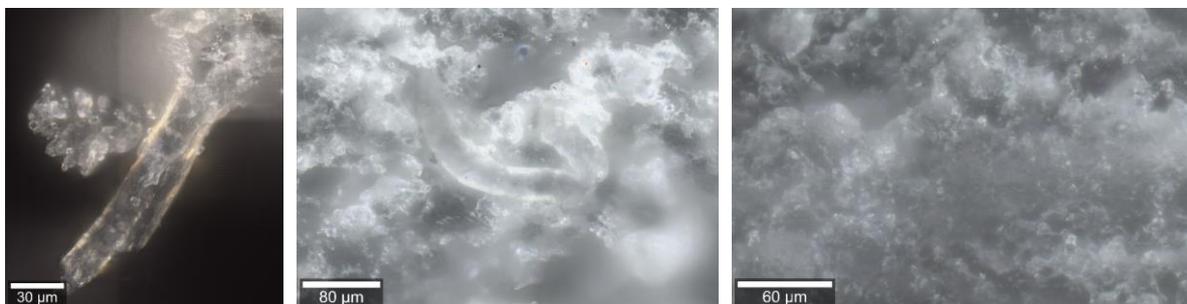


Abbildung 94: 50-fache Vergrößerungen auffälliger Bereiche von Scherfellproben des Ansatzes Dreibasig 2_2: Scherfellteilstücke 3_2 (links), 4_2 (Mitte) und 5_2 (rechts).

Fasern können bei den Querschnittproben des Scherfells bis Teilstück 5_1 vereinzelt mit unterschiedlichem Grad der Auflösung beobachtet werden. Ab Teilstück 5_2 wird eine einheitliche Matrix gebildet, die allerdings spröder und weniger einheitlich als bei den zweibasigen Ansätzen zu sein scheint.

Von Interesse bei dreibasigen Rezepturen ist die Verteilung des kristallinen Energieträgers in der gelatinösen Matrix. Bei der Verteilung der Komponente wird am Anfang des Prozesses noch von einer Separation zwischen der RM und dem kristallinen Energieträger ausgegangen. Zur näheren Untersuchung werden Flächenscans mit dem Raman-Mikroskop durchgeführt.

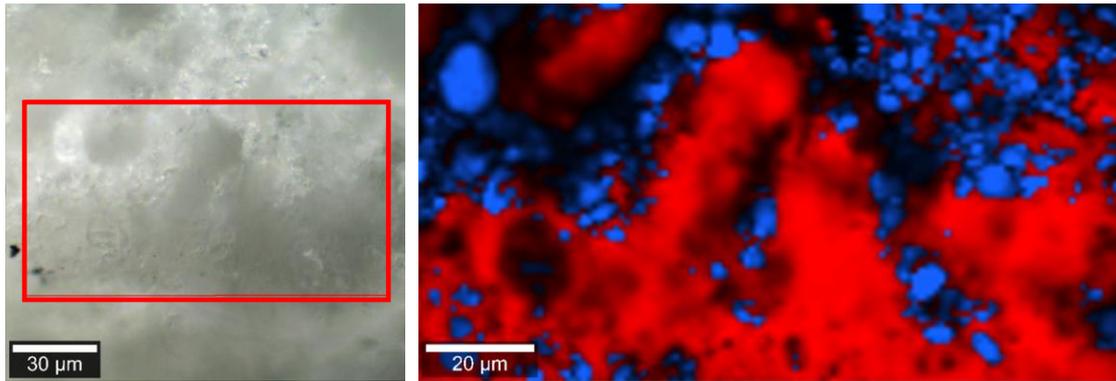


Abbildung 95: Ansatz Dreibasig 2_2 Scherfellteilstück 1_1 Flächenscan bei 50-fache Vergrößerung des roten Bereichs der kreuzpolarisierten Aufnahme (links), Raman-Image mit der Zuordnung RM rot und RDX blau (rechts).

In Abbildung 95 ist die Raman-mikroskopische Untersuchung des Scherfellteilstück 1_1 (direkt nach der Aufgabe) dargestellt. In diesem Bereich der beginnenden Verdichtung und Entwässerung sind noch besonders viel Fasern und Agglomerate zu beobachten, aber auch Bereiche in dem diese bereits zu einem Gel verdichtet wurden. Für den Flächenscan wurde ein Bereich ohne offensichtliche Fasern gewählt (s. Abbildung 95 links). Dennoch sind die verdichteten Fasern im Mikroskopiebild durch die Schattierung der gelatinösen Matrix zu erahnen. In der Raman-Map nimmt die RM (rot) die größte Fläche ein, mit Hexogen (blau) im Grenzbereich. Hexogen und RM liegen folglich noch schlecht vermischt und größtenteils im Bulk vor.

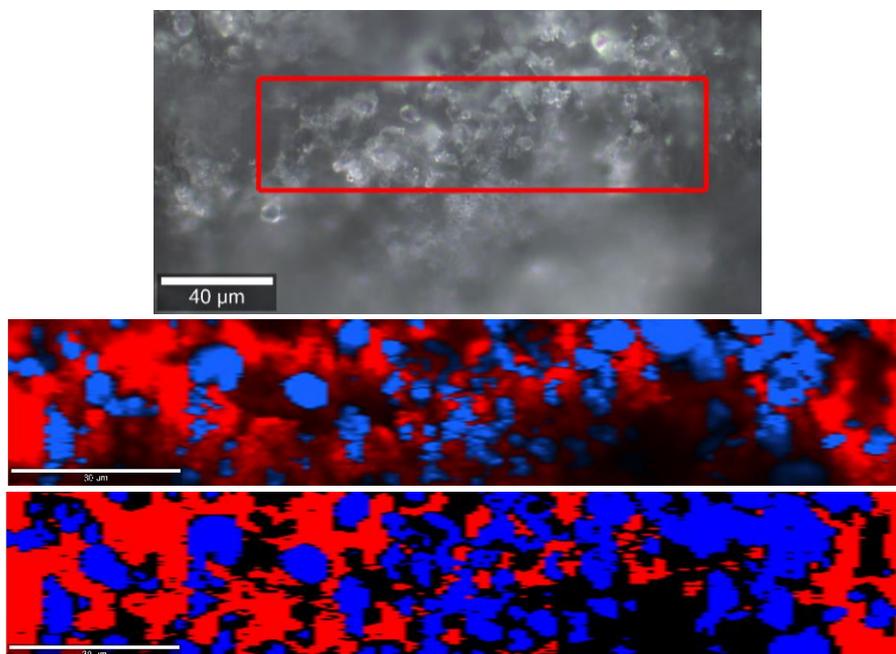


Abbildung 96: Ansatz Dreibasig 2_2 Scherfellteilstück 6_2 Flächenscan bei 50-fache Vergrößerung des roten Bereichs der kreuzpolarisierten Aufnahme (oben), Raman-Image mit der Zuordnung RM rot und RDX blau (Mitte) und Pearson Korrelations-Map mit Korrelationsfaktor > 0 , gleicher Farbzuordnung (unten).

Der Flächenscan eines Scherfellteilstückes vom Ende des Scherwalzprozess zeigt eine gleichmäßigere Verteilung von RM und RDX (s. Abbildung 96). Bereits am polarisierten Mikroskopie-Bild sind die

feinen verteilten RDX-Kristallite zu erkennen. Durch das Raman-Mapping wird dies bestätigt. Es liegt weniger RM im Bulk vor. Das RDX zeigt immer noch Häufungen, ist aber deutlich besser verteilt als am Anfang des Schwerwalzprozesses der Fall war. Dies erschwert allerdings auch die Messung von eindeutig der NC zugeordneten Einzelspektren, wie es für die quantitative Untersuchung des Gelatinierungsgrades benötigt wird. Besonders gut ist dies anhand der Pearson-Korrelation in Abbildung 96 unten zu erkennen. Farblich dargestellt sind hier RM (rot) und RDX (blau) mit einem Pearson Korrelationskoeffizient $> 0,9$, also Spektren die eindeutig dem einen oder anderen Stoff zuzuordnen sind. Die schwarzen Bereiche stellen sich überlagernde Spektren dar.

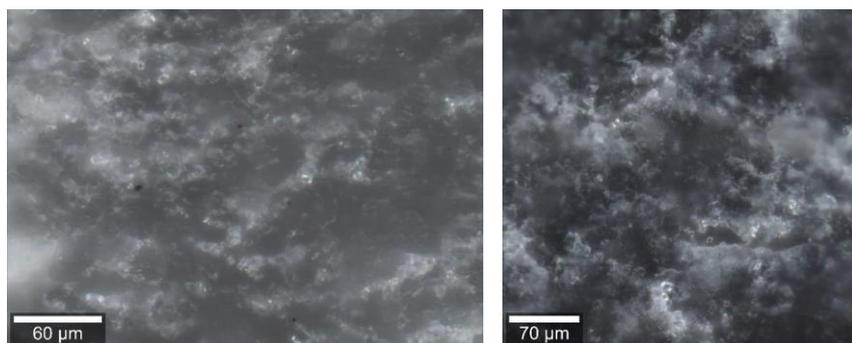


Abbildung 97: Kreuzpolarisierte Aufnahmen mit 50-facher Vergrößerung der Querschnitte des Ansatzes Dreibasig 2_2 W1 von Dickwalzgang 8 (links) und getrockneter Streifen (rechts).

Bei den Simultanwalzgängen können optisch kaum Unterschiede in der Gelmatrix beobachtet werden. Es werden weder Fasern noch Agglomerate registriert. Mit zunehmender Walzung wird das RDX noch feiner verteilt.

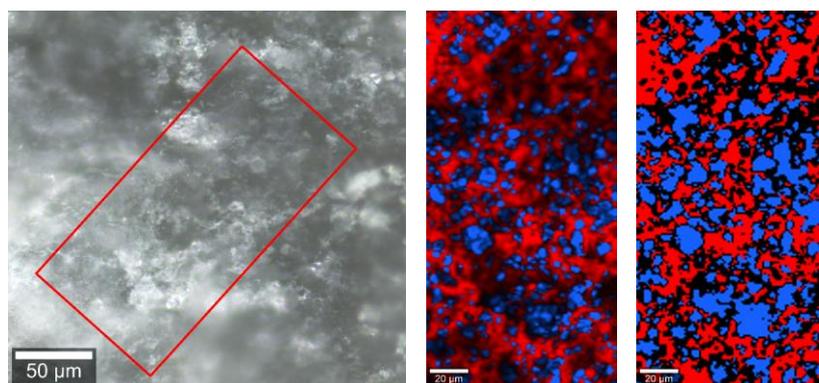


Abbildung 98: Ansatz Dreibasig 2_2 Streifen trocken W1 Flächenscan bei 50-fache Vergrößerung des roten Bereichs der kreuzpolarisierten Aufnahme (links), Raman-Image mit der Zuordnung RM rot und RDX blau (Mitte) und Pearson Korrelations-Map mit Korrelationsfaktor $> 0,9$ und gleicher Farbzueordnung (rechts).

Die Auflösung die verbliebenen RDX-Anhäufungen bei der Weiterverarbeitung kann anhand des Verteilungsbild der Probe Streifen-TLPs des Ansatzes Dreibasig 2_2 W1 beobachtet werden. Die RDX-Kristalle liegen feinverteilt mit einer durchschnittlichen Größe von 5-20 µm in der gelatinösen Matrix vor. Die Pearson-Korrelation zeigt vermehrt Bereiche, die nicht eindeutig der einen oder anderen

Komponente zugeordnet werden können. Dies sind RDX-Körner, die mit einer sehr feinen Schicht NC ummantelt sind, sodass sich gleichzeitig beide Stoffe in der Streubirne des Anregungslasers befinden.

5.3.1.3 Raman-Mikroskopie der Oberfläche

Auch anhand der dreibasigen PoL-Proben lässt sich ein Unterschied zwischen Fellquerschnitt und -oberfläche feststellen.

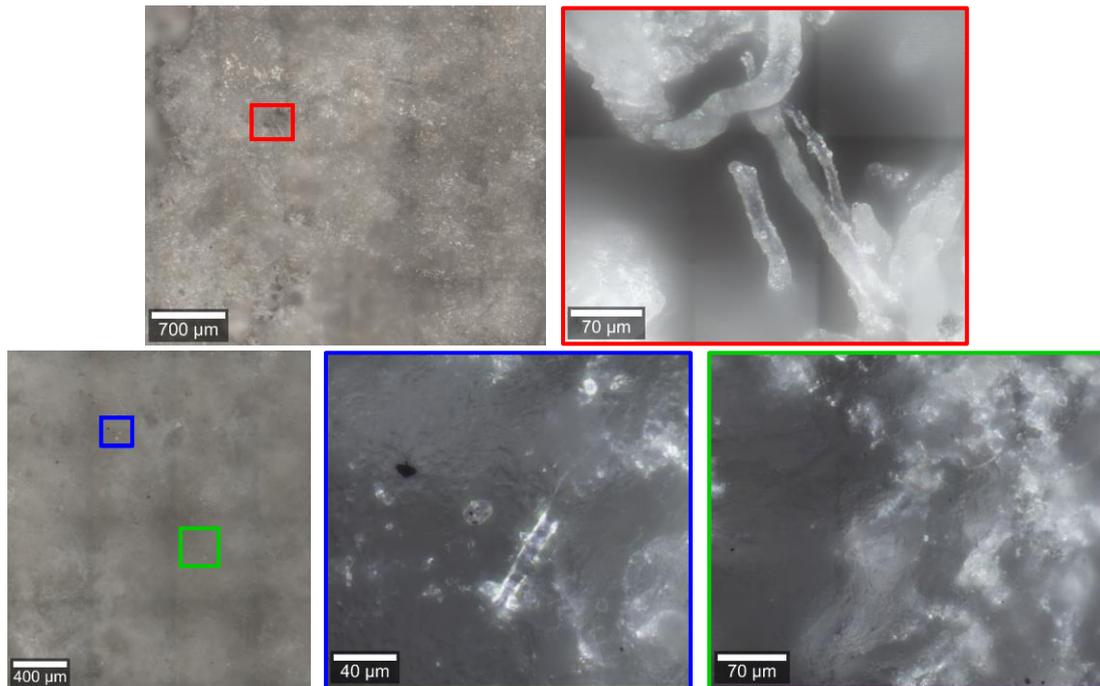


Abbildung 99: Kreuzpolarisierte Aufnahmen der Außenoberfläche von Dreibasig 2_2 Scherfellteilstück 1_1 10-fache Vergrößerung (oben) und 50-fache Vergrößerung des roten Ausschnitts und Scherfellteilstück 2_2 10-fache Vergrößerung sowie der 50-fache Vergrößerung der Ausschnitte in blau und grün (unten).

In der Abbildung 99 sind ausgewählte mikroskopische Aufnahmen der Felloberflächen von Scherfellteilstücken des Ansatzes Dreibasig 2_2 dargestellt. Am Beginn des Scherwalzprozesses sind, wie bei den Aufnahmen des Fellquerschnittes, die verdichteten RM-Fasern klar zu erkennen. Ungelatinierte Fasern können bis Scherfellteilstück 2_2 beobachtet werden im Vergleich zum Querschnitt, der diese bis zu Scherfellteilstück 5_1 Faserstrukturen zeigt. Anschließend wird ausschließlich die zunehmend einheitlichere Matrix, wie in Abbildung 99 unten rechts, festgestellt.

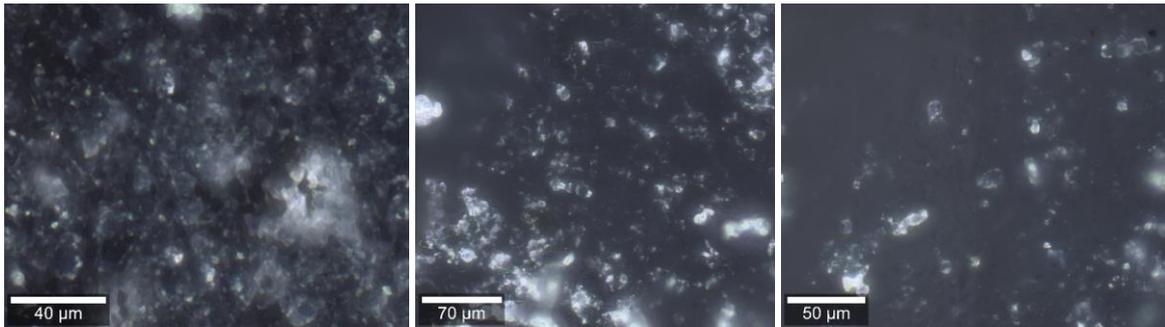


Abbildung 100: Kreuzpolarisierte Aufnahmen der Außenoberfläche mit 50-facher Vergrößerung von Dreibasig 2_2 Scherfellteilstück 6_2 (links), Dünnwalzgang 1 Wickel 1 (Mitte) und Dickwalzgang 6 Wickel 1 (rechts).

Bei Weiterverarbeitung des Granulats auf der Simultanwalze werden keine Veränderungen der gelatinösen Matrix der Oberfläche im Vergleich zum Scherwalzprozess festgestellt. Die Einarbeitung des kristallinen Energieträgers RDX, sowie dessen einheitliche Verteilung werden deutlich verbessert.

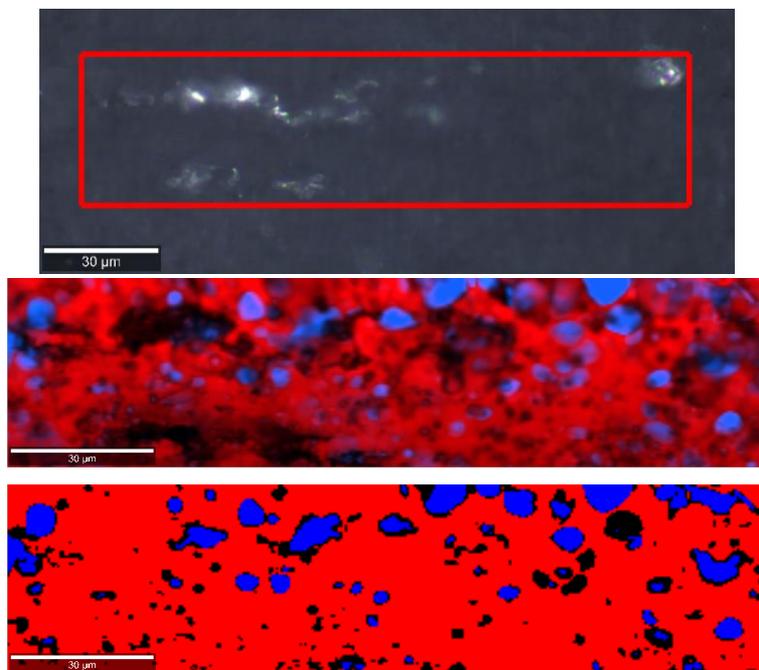


Abbildung 101: Kreuzpolarisierte Aufnahme der Oberfläche des getrockneten Streifen-TLPs bei 50-facher Vergrößerung (oben), Flächenscan des roten Bereichs mit der Zuordnung RM rot und RDX blau (Mitte) und Pearson Korrelations-Map mit Korrelationsfaktor $> 0,9$ und gleicher Farbzuordnung (unten).

In Abbildung 101 sind die Raman-mikroskopischen Aufnahmen der Oberfläche des getrockneten TLPs des TLPs Dreibasig 2_2 W1 dargestellt. Im Vergleich zu den Oberflächen der Walzfelle und zur Querschnittsprobe in Kapitel 5.3.1.2 überwiegt hier der Anteil der RM. Das RDX liegt fein verteilt, aber unterrepräsentiert vor, was besonders anhand der Korrelations-Map ersichtlich ist (s. Abbildung 101 unten). Beim Pressvorgang bildet die gelatinisierte RM vermutlich eine Schmierschicht zwischen Matrize und Pressteig durch das rheologische Fließverhalten der viskoelastischen Masse. Das RDX

wird dabei ins Innere des TLP-Streifens gedrückt und wird deshalb weniger an der Oberfläche nachgewiesen.

5.3.1.4 Auswertung der Raman-spektroskopischer Untersuchungen des Fellquerschnitts

Die Mikrotom-Schnitte der Proben werden wie bereits bei den zweibasigen Ansätzen Raman-spektroskopisch untersucht. Bei den zweibasigen Rezepturen zeigte die Normierung der NO_2 -Schwingung bei 1283 cm^{-1} auf 100 und die Flächenintegration über eine Näherungsfunktionen die besten Ergebnisse. Zusätzlich lassen sich diese Methoden der Vorprozessierung leicht auf große Datenmengen anwenden. Deswegen werden diese Schritte auch hier auf die Spektren angewendet und anschließend die Pyranose-Schwingung bei 430 cm^{-1} und die NO-Streckschwingung bei 850 cm^{-1} ausgewertet.

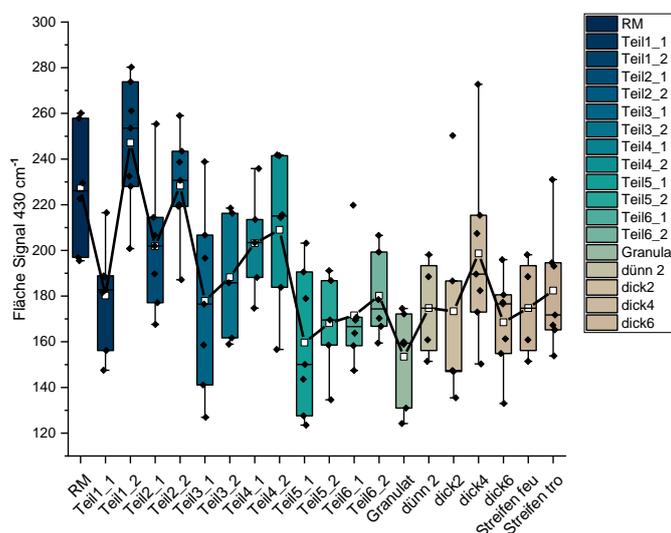


Abbildung 102: Auswertung der Bandenfläche der Pyranose-Schwingung bei 430 cm^{-1} von Querschnittsproben des Ansatzes Dreibasig 2_2 W2 nach Normierung der NO_2 -Schwingungsbande auf 100. Boxplots aus sieben Messungen mit 25 % - 75 % Mittelwertabweichung, Whisker: 5 % - 95 %, Mittelwerte in weiß mit Verbindungslinie.

Die Flächenauswertung der Bande der Pyranose-Schwingung in Abbildung 102 zeigt einen ähnlichen Trend zu den zweibasigen Versuchsansätzen. Die Fläche unter der Bande sinkt generell mit zunehmender Gelatinierung, wie bei den zweibasigen Rezepturen. Allerdings sind hier deutlicher Schwankungen zwischen den unterschiedlichen Probenstücken und mehr Ausreißer innerhalb eines Fellteilstückes zu beobachten. Bei den Messungen konnten, trotz des geringen Streuvolumens des konfokalen Raman-Mikroskops, nicht immer eindeutige Spektren der NC aufgenommen werden. Teilweise trägt das RDX zu einem geringen Prozentsatz bei (ca. 0.05 % der Intensität). RDX weist auch Ringschwingungen in einem ähnlichen Wellenzahlenbereich wie die NC auf. Deswegen kommt es besonders am Schluss der Verarbeitungsschritte, bei denen das RDX besonders fein verteilt vorliegt zu einer erhöhten Streuung der Werte. Die RDX-Anteile in den Spektren können zwar durch

mathematische Methoden abgezogen werden, allerdings muss dies für jedes Spektrum einzelnen per Hand erfolgen, da die Methode nicht iterativ angelegt ist. Bei ca. 140 Spektren pro Ansatz ist dies mit einem hohen Zeitaufwand verbunden. Unter realen Bedingungen bei laufendem Betrieb ist dies so nicht möglich, deshalb wurden keine weiterführenden Anstrengungen diesbezüglich unternommen. Es ist einfacher an dieser Stelle eine Ausreißeranalyse durchzuführen. Nach Eliminierung der Ausreißer wird eine mittlere Standardabweichung von 15,6 % berechnet.

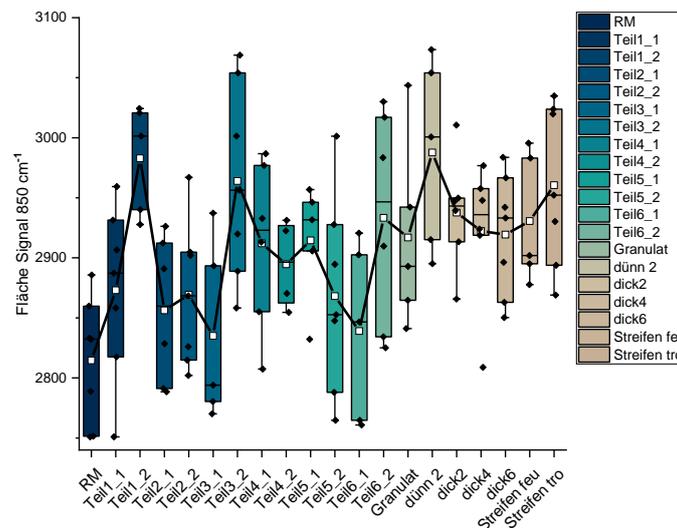


Abbildung 103: Auswertung der Bandenfläche der NO-Streckschwingung bei 850 cm^{-1} von Querschnittsproben Dreibasig 2_2 W2 nach Normierung der NO_2 -Schwungsbande auf 100. Boxplots aus sieben Messungen mit 25 % - 75 % Mittelwertabweichung, Whisker: 5 % - 95 %, Mittelwerte in weiß mit Verbindungslinie.

Die Flächenauswertung der Bande der NO-Streckschwingung in Abbildung 103 zeigt deutliche Unterschiede im Vergleich zu den zweibasigen Ansätzen. Durch die geringere Walztemperatur des Scherwalzprozesses treten die beiden häufig beobachteten Maxima nicht klar erkennbar auf. Zudem ist gegen Ende des Prozesses wieder ein Anstieg der Fläche der Schwingung zu beobachten der sich bei weiterer Prozessierung fortsetzt. Ab dem Dickwalzen scheinen sich die Werte bis zum fertigen TLP auf einen ähnlichen Flächeninhalt einzupendeln. Die mittlere Standardabweichung ist mit 2,2 % vergleichbar zu den zweibasigen Versuchen. Der geringfügige Anteil von RDX in einigen Spektren hat hier einen geringeren Einfluss auf die Abweichungen, da die Intensität der NO-Schwingung höher ist und die vergleichbare Schwingung des RDX leicht verschoben vorliegt. Bei dem Setzen des Auswertungsfensters kann dies dann ausgeschlossen werden.

5.3.1.5 Vergleich des Fellquerschnitts zur Fellaußenfläche

Im Vergleich zu den zweibasigen Ansätzen kann bei den dreibasigen Rezepturen mikroskopisch relativ lange im Prozess Unterschied zwischen Felloberfläche und dem Fellquerschnitt beobachtet werden (vgl. Kapitel 5.3.1.3). In Abbildung 104 ist der Vergleich zwischen Fellquerschnitt und -oberfläche der Raman-spektroskopischen Untersuchungen dargestellt.

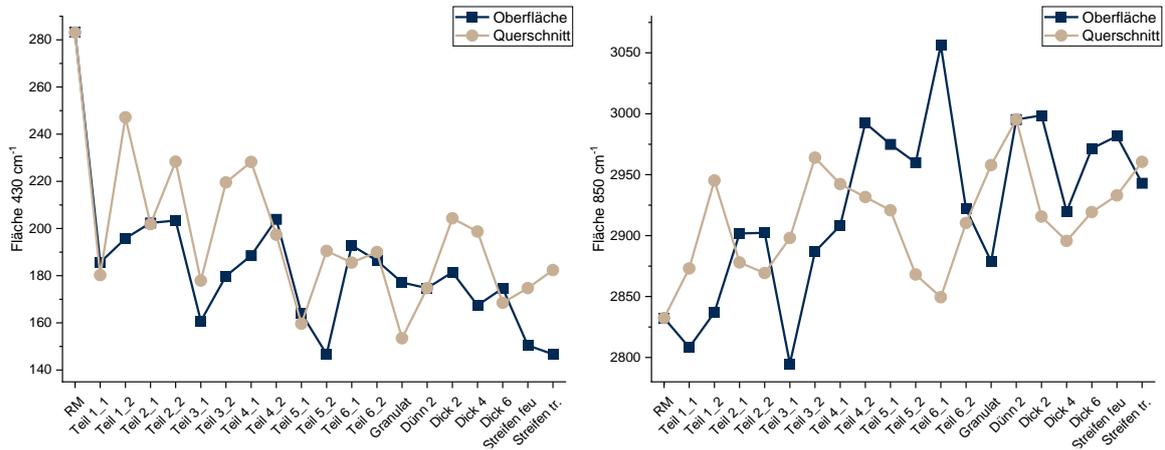


Abbildung 104: Vergleich zwischen der glatten Fellaußenfläche zum Fellquerschnitt von Ansatz Dreibasig 2_2 W2. Mittelwerte aus sieben Messungen der Bandenfläche der Pyranose-Schwingungsbande bei 430 cm⁻¹ (links) und der NO-Streckschwingung bei 850 cm⁻¹ (rechts).

Die unterschiedliche schnell fortschreitende Gelatinierung der Fellaußenfläche zum Querschnitt ist anhand Pyranose-Schwingung mäßig verfolgbar. Die langsamere Gelatinierung des Fellquerschnitts während des Scherwalzprozesses manifestiert sich in ausgeprägteren Schwankungen zwischen den Probenstücken, vermutlich aufgrund der inhomogenen Gelmatrix.

Bei der Auswertung der NO-Schwingung wird ein stärkerer Anstieg des Flächeninhalts von den Messungen der Fellaußenfläche beobachtet. Das häufig bei den zweibasigen Ansätzen beobachtete Doppelmaximum während des Scherwalzprozesses fällt anhand der Oberflächenmessungen bei Teilstück 4_2 und Teilstück 6_1 deutlicher aus. Bei den Proben des Fellquerschnitts wird diese Auffälligkeit nicht beobachtet, was für eine langsamere Gelatinierung spricht.

Bei der Weiterverarbeitung auf der Simultanwalze gleichen sich die Unterschiede im Gelatinierungsgrad zwischen Fellaußenfläche und -querschnitt bei der mikroskopischen Untersuchung an. Auch anhand der ausgewählten Schwingungsbanden ist eine Annäherung der ermittelten Flächeninhalte zwischen Fellaußenfläche und dem Querschnitt zu beobachten. Durch den Verarbeitungsschritt des Pressens und Trocknens des TLPs wird wiederum eine größere Divergenz zwischen Außenfläche und Querschnitt anhand der Pyranose-Schwingung beobachtet. Vermutlich wird dies durch die Verhornung der Außenfläche verursacht. Die NO-Bande zeigt hier keinen Unterschied außerhalb der Standardabweichung.

5.3.1.6 Zusammenfassung der Raman-Analysen aller dreibasigen Produktionsansätze

Abschließend sollen die Ergebnisse der Raman-Analysen der Querschnitte aller dreibasigen Proben miteinander verglichen werden.

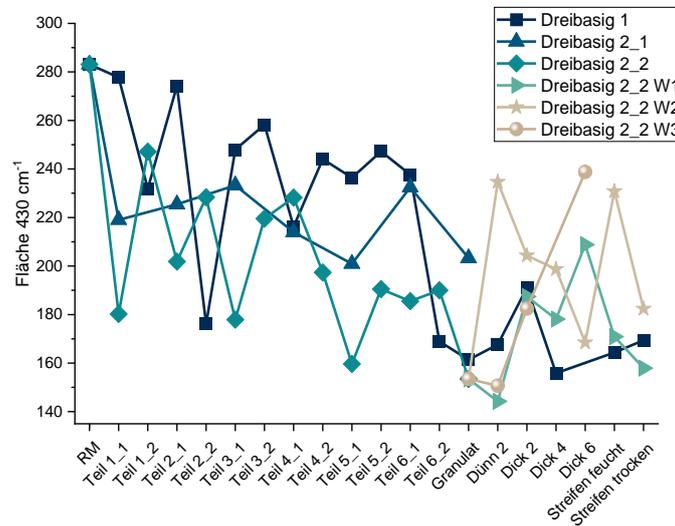


Abbildung 105: Mittelwert der Flächenanalyse der Schwingungsbande bei 430 cm^{-1} aller durchgeführten dreibasigen Produktionsansätze.

In Abbildung 105 ist der Vergleich der gemittelten Bandenflächen der Pyranose-Schwingung bei 430 cm^{-1} dargestellt. Bei allen Ansätzen ist der gleiche Trend zur Flächenreduktion zu beobachten. Dreibasig 1 wird bei leicht verringerten Temperaturen gewalzt, was sich im ersten Teil des Scherwalzprozesses durch einen geringeren Verlust an Flächenintensität niederschlägt. Das Granulat zeigt kaum Unterschiede zwischen den unterschiedlichen Ansätzen. Bei weiterem Verwalzen zeigen die verschiedenen Proben teilweise starke Schwankungen. Bei dem Ansatz Dreibasig 3_3 W3 wird ein starker Anstieg des Flächeninhalts während der Simultanwalzgänge beobachtet. Das Fell war zu spröde, um zu einem Pressansatz gerollt zu werden. Die ausgeprägten Schwankungen könnten somit auf eine zu große Divergenz im Fell hinweisen, weshalb dieser Ansatz nicht weiterverarbeitet werden konnte.

Die gepressten und getrockneten Streifen-TLPs zeigen nur geringfügige Unterschiede in ihrem Flächeninhalt. Ob daraus eine gleicher Gelatinierungsgrad hervorgeht muss durch Korrelation mit Daten aus Zug-Untersuchungen und Druckbombenbeschüssen geklärt werden.

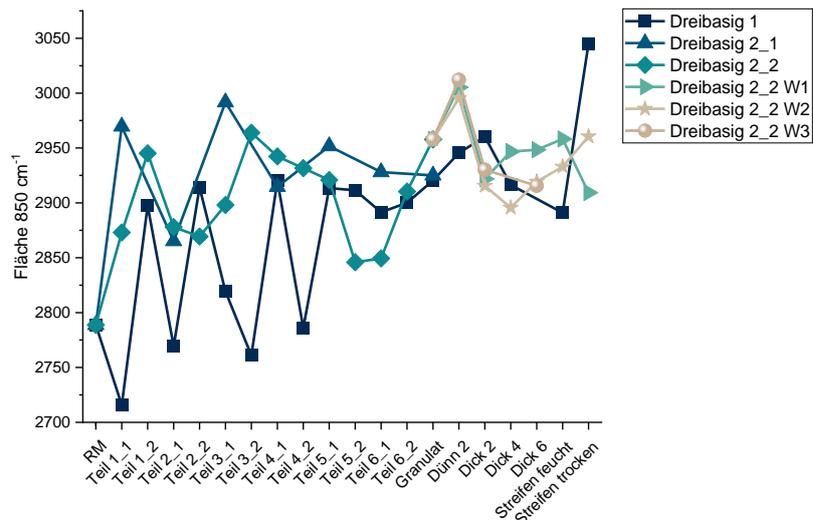


Abbildung 106: Mittelwert der Flächenanalyse der Schwingungsbande bei 850 cm⁻¹ aller durchgeführten dreibasigen Produktionsansätze.

Der Vergleich der Flächenauswertung der NO-Streckschwingung bei 850 cm⁻¹ ist in Abbildung 106 dargestellt. Im Vergleich aller Ansätze zeigt sich ein genereller Trend zu höherem Flächeninhalt mit zunehmender Gelatinierung. Im ersten Teil des Ansatzes Dreibasig 3 sind stärkere Schwankungen des Flächeninhalts zu beobachten, als es bei den anderen Proben der Fall ist. Durch die geringere Walztemperatur und die dadurch resultierende verminderte Gelatinierung ist der Anfang des Scherwalzfells von Dreibasig 1 weniger einheitlich, was die Schwankungen verursachen könnte. Im weiteren Prozess gleichen sich die Proben zunehmend an. Nach dem Press- und Trocknungsschritt zeigt wiederum Dreibasig 1 einen Ausreißer des gemittelten Flächeninhalts. Dieser liegt eindeutig außerhalb der mittleren Standardabweichung (s. Tabelle 16). Dies kann auf einen starken Gelatinierungsunterschied hinweisen.

Tabelle 16: Mittlere Standardabweichung der Auswertung aller dreibasigen Ansätze.

Ansatz	Mittlere Standardabweichung [%]	
	Bande 430 cm ⁻¹	Bande 850 cm ⁻¹
Dreibasig 1	16,0	3,9
Dreibasig 2_1	24,0	3,1
Dreibasig 2_2 W1	16,1	3,0
Dreibasig 2_2 W2	15,4	3,0

5.3.2 Zug-Untersuchungen

5.3.2.1 Untersuchung der dreibasigen Produktionsansätze anhand Dreibasig 2_2 W2

Die Zug-Untersuchungen der dreibasigen Ansätze sollen qualitativ und quantitativ exemplarisch anhand des Produktionsansatzes Dreibasig 2_2 W2 besprochen werden (s. Abbildung 107).

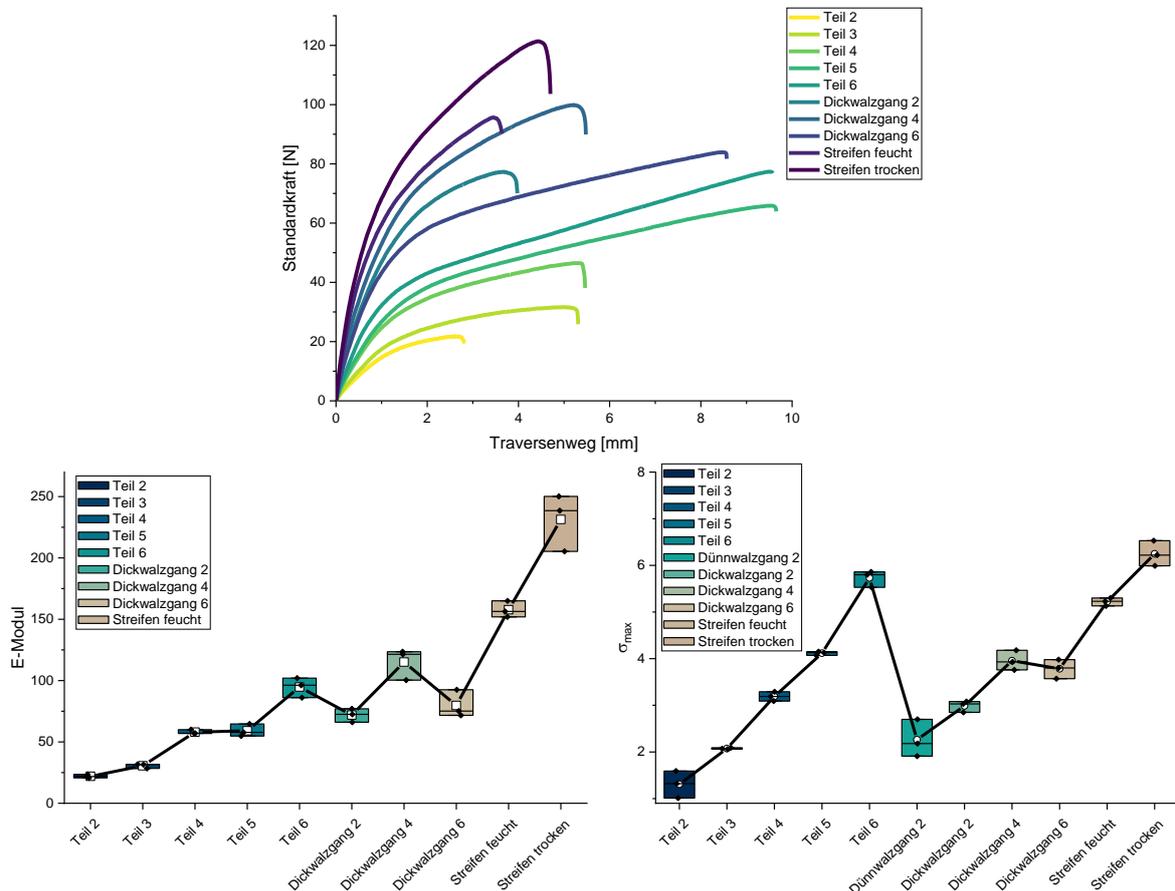


Abbildung 107: Vergleich der Spannungs-Dehnungs-Diagramme der unterschiedlichen Verarbeitungsschritte des Ansatzes Dreibasig 2_2 W2 (Mittelwerte aus den drei Messungen) (oben), E-Modul aller Proben (unten links) und die maximale Zugfestigkeit aller Proben (unten rechts).

Zunächst sollen die Spannungs-Dehnungskurven in Abbildung 107 oben qualitativ bewertet werden. Während aller Prozessschritte steigt die mechanische Belastbarkeit der Proben trotz unterschiedlichen Dicken kontinuierlich an (vgl. Kapitel 5.2.2.1). Der Kurvenverlauf der Proben des Scherwalzfalls ähnelt eher der eines elastischen Probenstückes (vgl. Kapitel 2.2.2.1). Ab der Weiterverarbeitung auf der Simultanwalze ändert sich die Kurvenform. Die Proben entwickeln ein zunehmend viskoelastisches Verhalten. Dies ändert sich beim letzten Dickwalzgang, wo wiederum der Kurvenverlauf einer elastischeren Probe eingenommen wird. Beim Pressen und Trocknen wird wieder das viskoelastische Verhalten zunehmend zurückgewonnen.

Diese Beobachtungen werden im quantitativen Vergleich der E-Module bestätigt. Die Steifigkeit nimmt während des Scherwalzprozesses weitestgehend kontinuierlich zu. Die Dickwalzgänge zeigen einen Trend zu einem höheren E-Modul, aber die Werte schwanken stark.

Ein Vergleich der maximalen Zugfestigkeit zeigt, warum der E-Modul so stark schwankt. Innerhalb der Scherfellteilstücke steigt σ_{max} kontinuierlich an, vergleichbar zu den zweibasigen Versuchen. Bei Übergang zu den Simultanwalzgängen zeigen die Probenstücke zunächst einen Abfall der Zugfestigkeit, welche anschließend allerdings wieder steil ansteigt. Dies könnte wiederum das Schwanken des E-Moduls erklären. Das viskoelastische Verhalten der Probenstücke tendiert anfänglich mehr zum viskosen Anteil, um bei weiterem Verwalzen wieder an Elastizität aufzunehmen. Dies deutet darauf hin, dass das Material bei den ersten Simultanwalzgängen noch uneinheitlich ist, vermutlich aufgrund des kristallinen Bestandteils. Durch weitere Verarbeitung wird dieser besser in die Matrix eingebettet und die Proben zeigen wiederum das bekannte sich steigernde viskoelastische Verhalten.

5.3.2.2 Vergleich aller dreibasiger Produktionsansätze

Abschließend sollen die Ergebnisse der Zug-Prüfung aller dreibasigen Versuche verglichen werden.

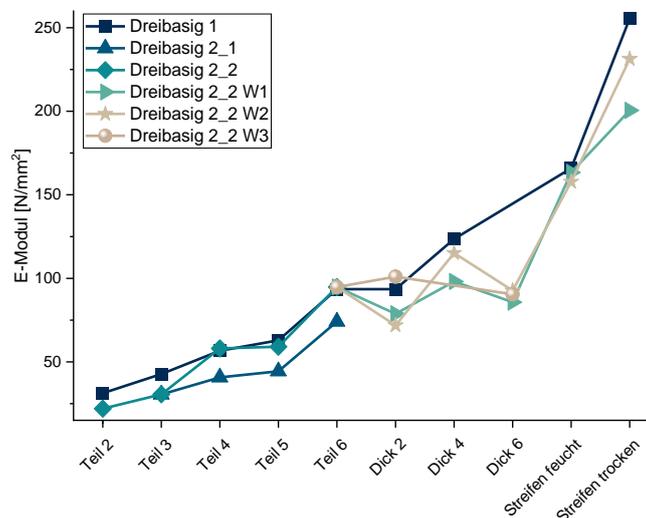


Abbildung 108: Vergleich des gemittelten E-Moduls aller dreibasigen Produktionsansätze und Prozessschritte.

In Abbildung 108 ist der Vergleich der gemittelten E-Module aller dreibasigen Ansätze dargestellt. Dreibasig 1 zeigt eine kontinuierliche Steigerung der mechanischen Belastbarkeit der Probenstücke, woraus auch der höchste E-Modul der fertiggestellten TLP-Streifen resultiert.

Anhand der Proben des Scherwalzfells der Versuchskampagne 2 ist die höhere Walztemperatur des Ansatzes Dreibasig 2_2 im Vergleich zu Dreibasig 2_1 zu erkennen. Durch die erhöhte Temperatur besonders im hinteren Teil der Walze wird die Gelatinierung hier stärker vorangetrieben, woraus

eine höhere Steifigkeit der Proben resultiert. Der Unterschied zwischen Dreibasig 2_2 und Dreibasig 1 fällt deutlich geringer aus. Bei Weiterverarbeitung auf der Simultanwalze zeigen die Fellstücke der drei Ansätze des Ansatzes 2_2 Schwankungen des E-Moduls, wie im vorangegangenen Kapitel anhand W2 besprochen. Anhand des E-Moduls können keine signifikanten Unterschiede zwischen den drei Ansätzen der Kampagne 2_2 ausgemacht werden und damit kein Grund, warum bei Ansatz W3 keine weiterverarbeitbares Fell entstand ist.

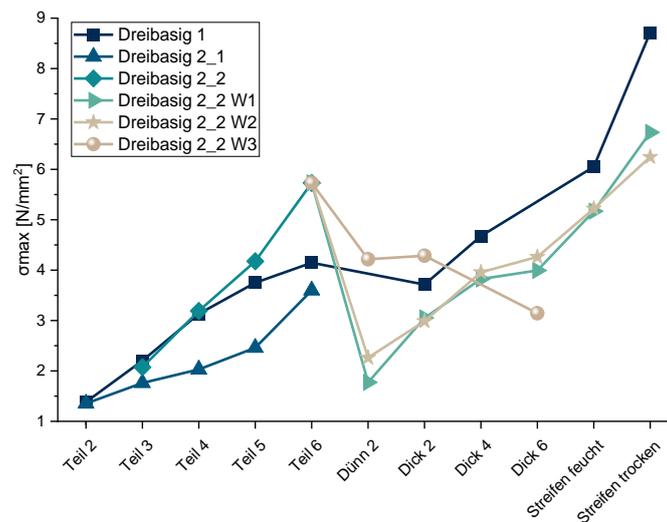


Abbildung 109: Vergleich der gemittelten maximalen Zugfestigkeit aller dreibasigen Produktionsansätze und Prozessschritte.

In Abbildung 109 ist der Vergleich der maximalen Zugfestigkeit (σ_{max}) aller dreibasigen Produktionsansätze dargestellt. Hier kann ein deutlicherer Unterschied zwischen den einzelnen Ansätzen beobachtet werden. Im Scherwalzprozess wird eine kontinuierliche Steigerung der Zugfestigkeit aller Proben festgestellt. Dabei liegt σ_{max} der Proben Dreibasig 2_1 durchgehend deutlich unter den anderen Ansätzen bedingt durch die niedrigere Walztemperatur. Der Unterschied der Temperatur der Scherwalzung zwischen Dreibasig 1 und Dreibasig 2_2 kann hier durch das Abflachen des Anstiegs von Dreibasig 1 ebenfalls deutlicher aufgezeichnet werden. Bei Weiterverarbeitung steigt die maximale mechanische Belastbarkeit der Dreibasig 1 Proben kontinuierlich an, während Dreibasig 2_2 W1 und W2 zunächst einen Abfall zeigen und dann eine Steigerung, wie im vorangegangenen Teil beschrieben. Die maximale Belastung der Probenstücke Dreibasig 2_2 W1 und 2 verbleibt deshalb auch deutlich unterhalb von σ_{max} der Probe Dreibasig 1. Einen ungewöhnlichen Verlauf zeigt Dreibasig 2_2 W3. Beim Simultanwalzen sinkt die Zugfestigkeit stark ab. Der E-Modul steigt hingegen. Folglich büßt das eigentlich viskoelastische Fell an Elastizität ein und wird zu spröde zur Weiterverarbeitung. Die mittleren Standardabweichungen der dreibasigen Fellproben fallen geringer aus als die der zweibasigen Proben (vgl. Tabelle 14 und Tabelle 17).

Tabelle 17: Mittlere Standardabweichung der Auswertung aller dreibasigen Produktionsansätze.

Ansatz	Mittlere Standardabweichung [%]	
	E-Modul	σ_{max}
Dreibasig 1	19,6	11,0
Dreibasig 2_1	16,1	17,2
Dreibasig 2_2 Scherfell	6,5	2,0
Dreibasig 2_2 W1	7,9	7,5
Dreibasig 2_2 W2	9,4	4,2
Dreibasig 2_2 W3	12,2	9,0

5.3.3 Druckbombenuntersuchungen

Zur endgültigen Abklärung des Gelatinierungsgrades werden Druckbombenbeschüsse bei den drei Temperaturen -40 °C, +21 °C und +63 °C durchgeführt.

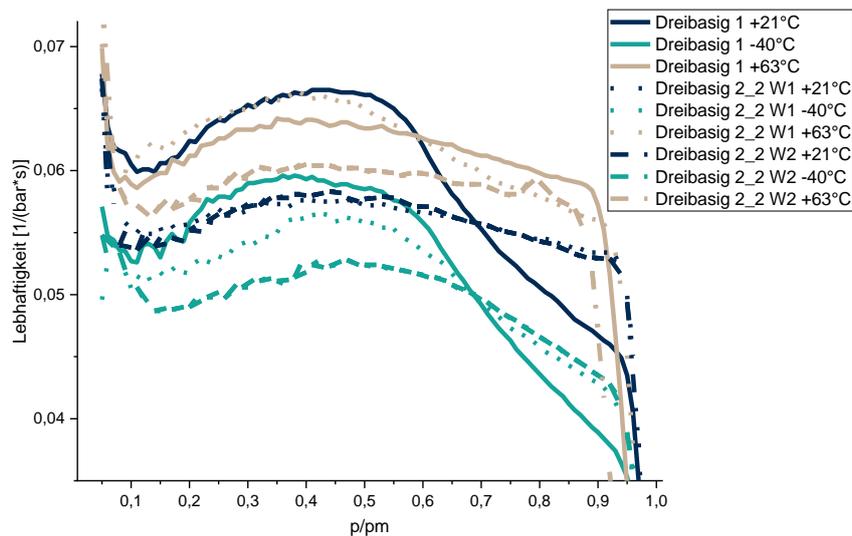


Abbildung 110: Vergleich der Lebhaftigkeitskurven der dreibasigen Produktionsansätze bei den Temperaturen -40 °C, +21 °C und +63 °C.

In Abbildung 110 sind die Lebhaftigkeitskurven der Druckbomben-Untersuchungen aller dreibasigen Ansätze bei den unterschiedlichen Temperaturen dargestellt. Die Mittelwerte der Lebhaftigkeit (L 30-70) sind in Tabelle 18 aufgeführt. Ansatz Dreibasig 1 zeigt bei + 21°C eine Überhöhung (uncharakteristischer Anstieg) der Lebhaftigkeitskurve im Auswertungsbereich von 0,3 p/pm bis 0,7 p/pm. Dieser ist ähnlich intensiv bei der Lebhaftigkeitskurve -40°C und abgeschwächt bei der Lebhaftigkeitskurve + 63°C zu beobachten. Bei der vorgegeben TLP-Geometrie in Streifenform würde ein degressives Abbrandverhalten erwartet werden. Die Überhöhung im mittleren Abbrandbereich bei + 21°C und -40°C deutet auf Mikroporositäten hin.^[216] Bei + 63°C

erweicht die Matrix und die Mikroporositäten schließen sich, wodurch eine Abschwächung der Überhöhung erzeugt wird.

Beide Wickel des Ansatzes Dreibasig 2_2 zeigen bei +21 °C ein geringfügig überhöhtes Abbrandverhalten, was ebenfalls vom erwarteten degressiven Abbrand abweicht. Dies ist vermutlich auf den RDX-Anteil in der Formulierung zurückzuführen. RDX schmilzt versetzt zur Anzündung auf (Schmelzpunkt von 205,5°C^[82]) und trägt anschließend zum Druckanstieg bei.

Wickel 1 Dreibasig 2_2 zeigt ebenfalls eine Überhöhung im mittleren Abbrandbereich bei -40 °C/+63 °C, was auf eine mikroporöse Gelmatrix hindeutet (Kaltversprödung). Bei Wickel 2 verläuft die Lebhaftigkeit bei -40°C/+63°C parallel zu der Kurve bei +21°C.

Die Ergebnisse der Druckbomben-Untersuchungen deuten auf eine signifikante Untergelatinierung von Dreibasig 1 hin. Zudem wird hier ein erhöhter Restfeuchteanteil beobachtet. Das TLP Dreibasig 2_2 W1 zeigt eine Kaltversprödung und ist dementsprechend ebenfalls untergelatiniert. Die Lebhaftigkeitskurven des TLP Dreibasig 2_2 W2 zeigen keine Auffälligkeiten im Auswertungsbereich. Aufgrund dessen wird eine gute Gelatinierung des TLPs vermutet.

Tabelle 18: Mittler Lebhaftigkeit, relative Lebhaftigkeit (rel. V.) zu Vergleich +21 °C und Restfeuchte aller dreibasigen Druckbombenbeschüsse.

Ansatz	Mittelwerte Lebhaftigkeit [1/(bar*s)]			Rel. V. [%]		Feuchte [%]
	30-70 (-40 °C)	30-70 (+21 °C)	30-70 (+63 °C)	30-70 (-40 °C)	30-70 (+63 °C)	
Dreibasig 1	0,0563	0,0630	0,630	89,4	99,9	1,11
Dreibasig 2_2 W1	0,0538	0,0568	0,0636	94,8	112,0	0,36
Dreibasig 2_2 W2	0,0512	0,0572	0,0597	89,5	104,4	0,46

6 Untersuchungen im großtechnischen Maßstab des PmL-Prozesses

6.1 Raman-Mikroskopie der einbasigen Vorversuche in der 8L Knete

6.1.1 Proben-Herstellung

Zunächst soll die Gelatinierung im PmL-Prozess im kleinen Versuchskneteter (8L Kneteter) mit einer Befüllung von 1 kg nachvollzogen werden. Hierfür wird die NC ohne weitere Zusätze mit einem Aceton/Ethanol-Gemisch über mehrere Stunden gelatiniert. In der ersten Stunde werden alle 10 Minuten und anschließend jede halbe Stunde eine Probe des Kneteteigs gezogen. Die Proben werden, wie unter Kapitel 3.2.1 beschrieben, vorbereitet. Das Verpressen des Kneteteigs ist aufgrund der Ansatzgröße nicht möglich. Deshalb können die Proben nur über Raman-Mikroskopie untersucht werden und es können keine weiteren Analysemethoden wie Zug- oder Druckbomben-Untersuchungen angewendet werden.

6.1.2 Mikroskopie der einbasigen PmL-Vorversuche

Die Kneteteigproben werden zuerst mikroskopisch untersucht. In Abbildung 111 sind ausgewählte Beispiele dargestellt.

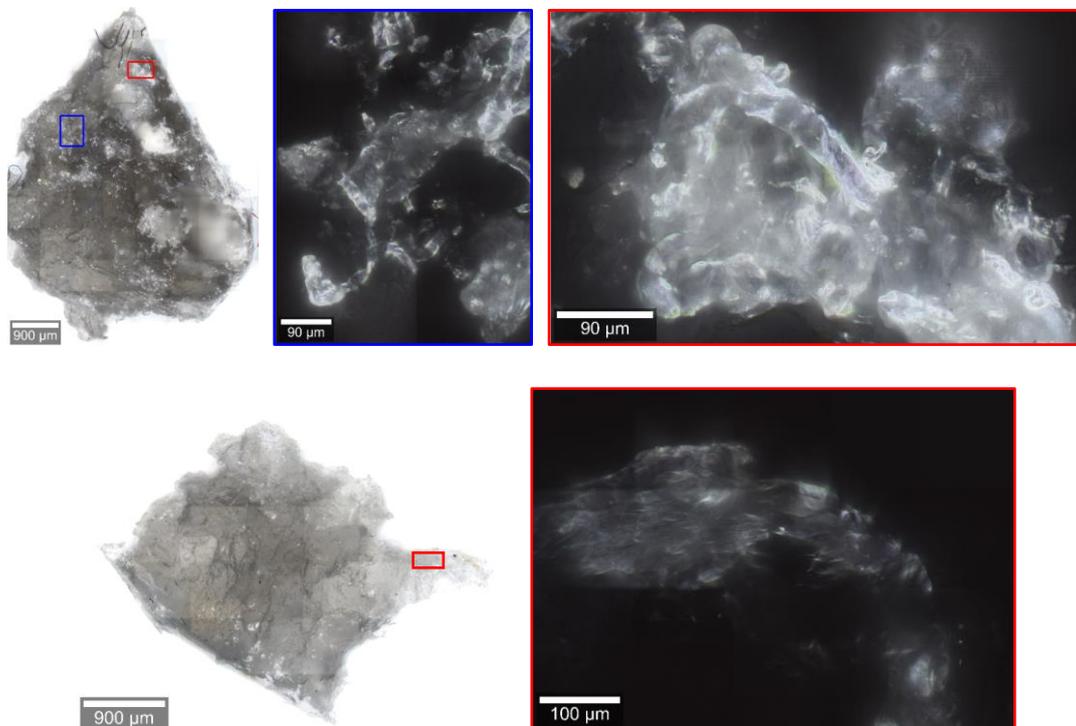


Abbildung 111: Kreuzpolarisierte Aufnahmen der Kneteteigproben bei 10-facher Vergrößerung mit 50-facher Vergrößerung der markierten Bereiche nach 20 Min (oben) und 60 Min (unten).

Besonders am Anfang des Knetprozesses sind mehrheitlich Fasern oder Agglomerate zu beobachten. Diese sind besonders an der Probe nach 20 Minuten Knetzeit ersichtlich (s. Abbildung 111 oben). Diese werden zunehmend zu einer einheitlichen Gelmatrix verbunden. Agglomerate können bis zu einer Knetzeit von 60 Minuten beobachtet werden. Anschließend wird optisch nur noch eine einheitliche Gelmatrix festgestellt werden.

6.1.3 Optimierung der Raman-Auswertung

Zunächst werden die Spektren entsprechend den vorangegangenen diskutierten PoL-Proben vorprozessiert. Die Fläche unter den Signalen 430 cm^{-1} und 850 cm^{-1} wird untersucht. Der Verlauf über den Knetprozess aller so gewonnenen Messpunkt des Ansatzes Einbasig 1 ist in Abbildung 112 dargestellt.

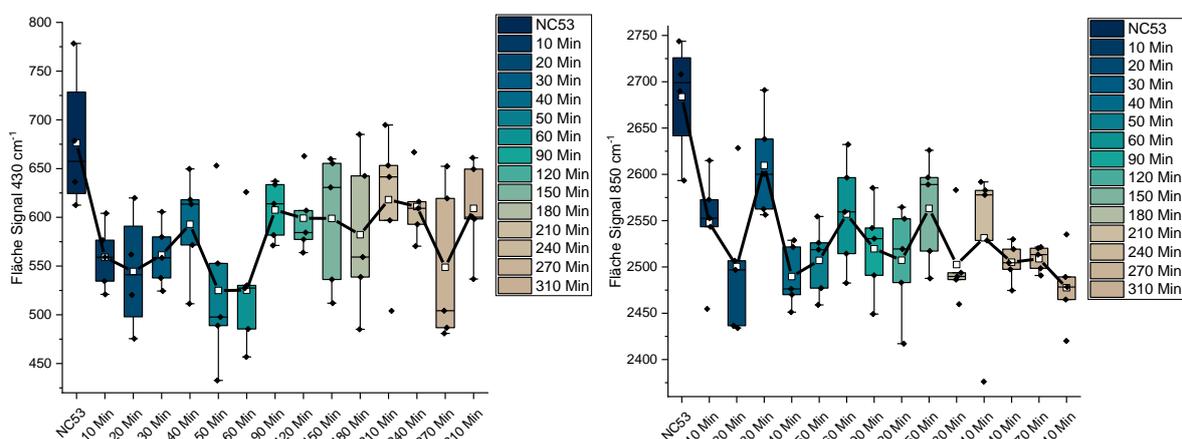


Abbildung 112: Auswertung der Bandenfläche der Pyranoseschwingung bei 430 cm^{-1} (links) und NO-Streckschwingung bei 850 cm^{-1} (rechts) des Ansatzes Einbasig 1 nach Normierung der NO_2 -Schwingungsbande auf 100. Boxplots aus sieben Messungen mit 25 % - 75 % Mittelwertabweichung, Whisker: 5 % - 95 %, Mittelwerte in weiß mit Verbindungslinie.

Vergleichbar zu den PoL-Ansätzen verringert sich die Bandenfläche der Pyranose-Schwingung zunächst auch stark. Die Werte des Flächeninhalts liegen allerdings durchgehend über den der PoL-Ansätze. Ab 60 Minuten Knetzeit steigt die Fläche wiederum an und pendelt sich schwankend auf einen mittleren Wert ein. Im Gegensatz zu den PoL-Ansätzen fällt die Bande der NO-Streckschwingung ebenfalls schwankend ab, was vermutlich der geringeren Nitrierung geschuldet ist oder auf die unterschiedliche Gelatinierung deutet.

Die Auswertung beider Schwingungsbanden zeigt gedehnte Boxplots und vermehrtes Auftreten von Ausreißern. Die mittlere Standardabweichung bei Auswertung der Pyranose-Schwingung liegt bei 9,9 % und der NO-Streckschwingung bei 5,1 %, wobei bei beiden Auswertungsmethoden bei einzelnen Proben eine Abweichung von bis zu 30 % beobachtet werden konnte. Zur Überprüfung

dieser erhöhten Standardabweichung werden die Einzelspektren dieser Ausreißer genauer untersucht.

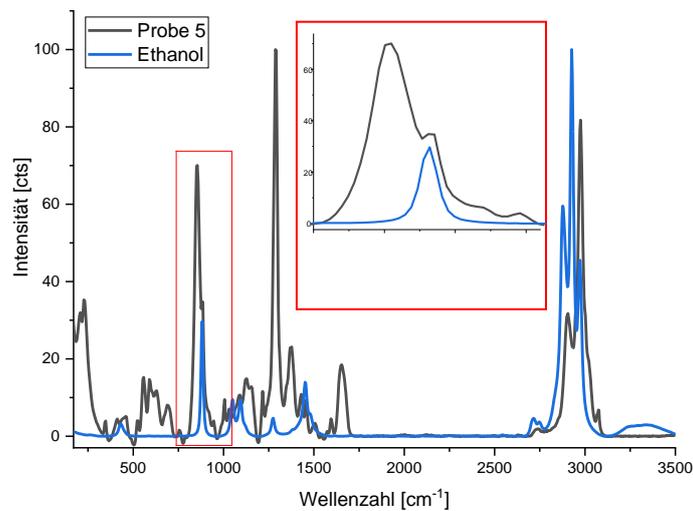


Abbildung 113: Überlagerung eines Einzelspektrums der Probe 5 (60 Minuten) mit dem Spektrum von Ethanol.

In Abbildung 113 ist das Spektrum einer dieser Ausreißer exemplarisch abgebildet. In der Vergrößerung der NO-Streckschwingung bei 850 cm^{-1} ist deutlich eine Schulter zu erkennen, die durch die Überlagerung mit der C-C-Streckschwingung des Ethanols bei ca. 880 cm^{-1} entsteht. Im Spektrum ist ebenfalls eine Überlagerung im Bereich der Pyranose-Schwingung bei 430 cm^{-1} zu erkennen. Vermutlich kann das Ethanol trotz langer Trocknung aus besonders verhornten Bereichen nicht entweichen. Da eine noch längere Trocknung wahrscheinlich keinen Einfluss hat, wird deshalb noch die antisymmetrische NO_2 -Streckschwingung bei 1650 cm^{-1} zur Analyse herangezogen. In dem Wellenzahlenbereich weisen weder das beobachtete Ethanol noch das ebenfalls eingesetzte Aceton Schwingungen auf.

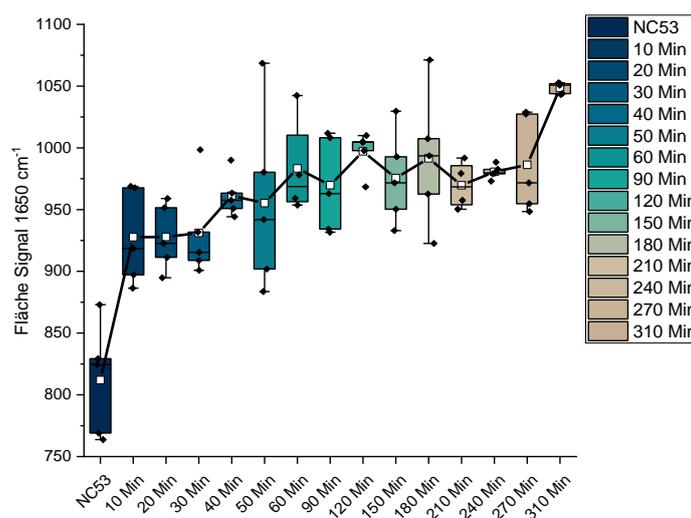


Abbildung 114: Flächen der antisymmetrischen NO_2 -Streckschwingungsbande bei 1650 cm^{-1} des Knetansatzes Einbasig 1 nach Normierung der NO_2 -Schwingungsbande auf 100. Boxplots aus sieben Messungen mit 25 % - 75 % Mittelwertabweichung, Whisker: 5 % - 95 %, Mittelwerte in weiß mit Verbindungslinie.

In Abbildung 114 ist die Auswertung der Flächen der NO_2 -Schwingungsbande bei 1650 cm^{-1} dargestellt. Der Flächeninhalt steigt mit zunehmender Gelatinierungsdauer an. Innerhalb der ersten Stunde fällt der Anstieg deutlich steiler aus und flacht bei weiterer Verarbeitung ab. Anhand der Daten scheint es, als sei die Gelatinierung nach 60 Minuten größtenteils abgeschlossen, parallel zu der optischen Beobachtung anhand der Mikroskopiebilder. Ein vergleichbarer Flächenanstieg wurde bei den PoL-Produktionsansätzen anhand der NO-Schwingung der Nitrat-Gruppe beobachtet. Durch die Auflösung der geordneten Faserstrukturen werden die Verbindung zwischen den Ketten gebrochen und die nicht wechselwirkenden Nitrat-Gruppen können freier schwingen, wodurch die Intensität steigt.

Bei der Analyse der NO_2 -Schwingungsbanden treten weniger Ausreißer auf. Die mittlere Standardabweichung liegt mit 4,0 % in einem guten Bereich, weshalb diese Auswertungsmethode zur Verfolgung des Gelatinierungsgrades für die großtechnischen Prozessansätze verwendet wird.

6.1.4 Reproduktion der Ergebnisse

Zur Reproduktion der vorangegangenen Ergebnisse werden zwei weitere einbasige Ansätze in der 8L Knete durchgeführt. Hierfür wird das Lösungsmittelverhältnis Aceton/Ethanol zu Gunsten des Ethanol verschoben, um so das Fortschreiten der Gelatinierung zu steuern bzw. zu verlangsamen. Es wird die antisymmetrische NO_2 -Streckschwingungsbande ausgewertet und die Mittelwerte der Messungen der einzelnen Proben werden miteinander verglichen (s. Abbildung 115).

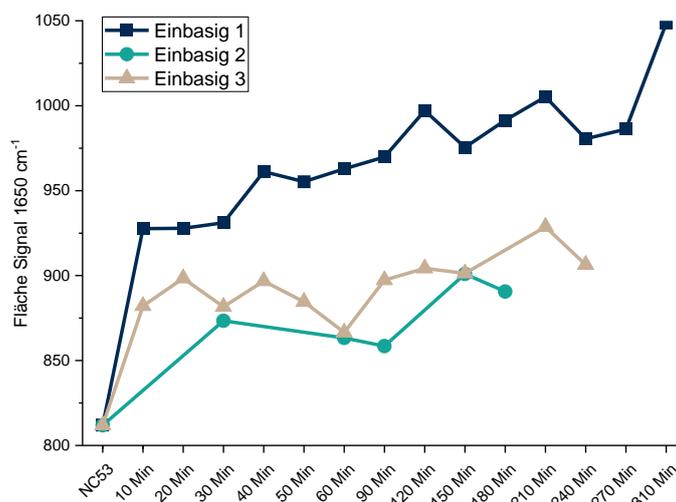


Abbildung 115: Vergleich gemittelten Flächen der Schwingungsbande bei 1650 cm^{-1} von einbasigen Knetansätzen.

Generell zeigen die Reproduktionsansätze den gleichen ansteigenden Flächenverlauf wie Einbasig 1. Durch den höheren Anteil an Ethanol der Ansätze Einbasig 2 und 3 wird die Gelatinierung verlangsamt, was sich durch einen geringeren Anstieg des Flächenverlaufs ausdrückt. Dabei ist zu

beobachten, dass trotz des deutlich höheren Ethanolanteils des Ansatzes Einbasig 3 einen sehr ähnlichen Anstieg der Bandenfläche zu Einbasig 2 zeigt. Dies könnte auf eine Sättigungskonzentration hinweisen. Das Verhältnis der Lösungsmittel muss deutlicher zum Aceton verschoben werden, um die eine signifikant höhere Auflösung der Faser zu erreichen. Eine längere Knetzeit kann offenbar nur bis zu einem Punkt den Gelatinierungsgrad erhöhen. Vergleichbares wurde bereits anhand der im Labor hergestellten Filme beobachtet und anhand der rheologischen Untersuchungen festgestellt.

6.2 Mehrbasige PmL-Produktionsansätze

6.2.1 Herstellungsprozess mehrbasiger PmL-TLPs

Zur Herstellung mehrbasiger TLPs im PmL-Prozess wird die mit Ethanol angefeuchtete NC mit dem entsprechenden PVK, Lösungsmitteln und Stabilisator Akall über 3 h bis 4 h Stunden geknetet (80L Knetter Füllmenge ca. 15 kg). Für die dreibasige Rezeptur wird dem Knetteig RDX (20 % Gewichtsanteil) beigefügt. Vergleichbar zu den Vorversuchen wird alle 30 Minuten eine Probe des Knetteigs gezogen und nach der Trocknung Raman-mikroskopisch analysiert. Nach Abschluss des Knetprozesses wird der Knetteig in eine Topfpresse überführt und zu einer Streifen-Geometrie extrudiert. Die gefertigten Streifen werden anschließend getrocknet und ebenfalls untersucht.

6.2.2 Raman-mikroskopische Untersuchung mehrbasiger PmL-Proben

6.2.2.1 Mikroskopie der mehrbasigen PmL-Produktionsansätze

Die mehrbasigen Proben werden zunächst mikroskopisch untersucht. Analog zu dem PoL-Prozess ist auch hier ein optischer Unterschied zwischen den zwei und dreibasigen Knetteigproben zu beobachten. Während der zweibasige Knetteig zunehmend transparent wird, bleiben die Knetteigproben des dreibasigen Ansatzes auch bis zur Beendigung des Prozesses und der Trocknung opak.

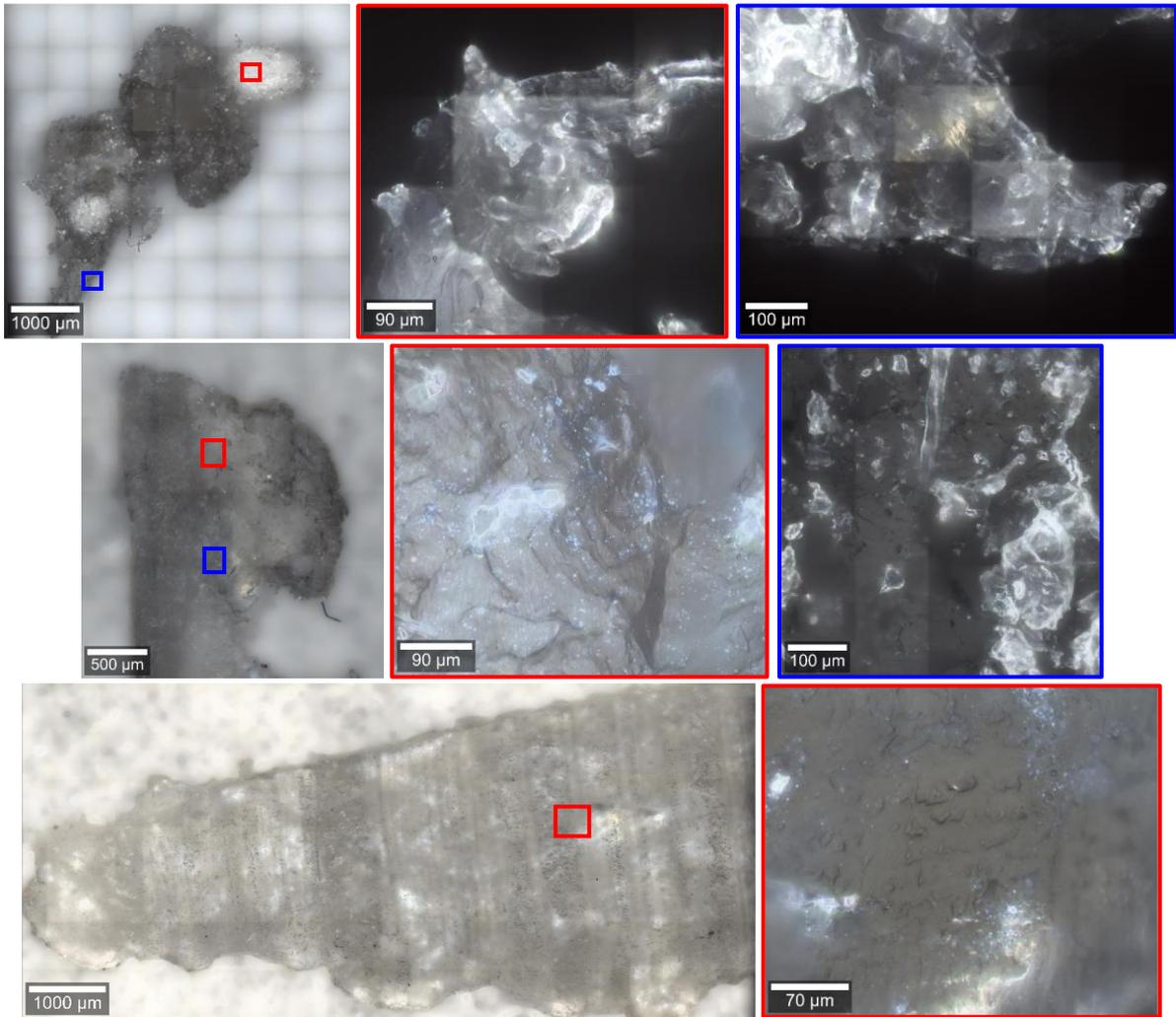


Abbildung 116: Kreuzpolarisierte mikroskopische Aufnahmen der Proben des Versuchs Zweibasig 2 (PmL); 10-fache Vergrößerung der Probe 30 Min mit 50-facher Vergrößerung des roten und blauen Ausschnitts (oben), 10-fache Vergrößerung der Probe 90 Min mit 50-facher Vergrößerung des roten und blauen Ausschnitts (Mitte) und 10-fache Vergrößerung des Streifen-TLPs mit 50-facher Vergrößerung des roten Ausschnitts (unten).

Kreuzpolarisierte mikroskopische Aufnahmen ausgewählter zweibasiger Proben sind in Abbildung 116 dargestellt. Vergleichbar zu den einbasigen Vorversuchen sind besonders am Anfang mehrheitlich ungelatinierte Fasern und Agglomerate zu beobachten (s. Abbildung 116 oben). Auffällig ist, dass sowohl Fasern als auch Agglomerate länger zu beobachten sind als es bei den Vorversuchen der Fall war (s. Abbildung 116 Mitte). Der Anteil an Ethanol ist höher im Lösungsmittelgemisch und der Anteil an energetischen Weichmacher in Form von NGL kann offensichtlich die Diskrepanz zu diesem Zeitpunkt des Knetvorgangs nicht ausgleichen. Anhand des getrockneten und gepressten Streifens können keine Fasern oder Agglomerate festgestellt werden. Die Gelmatrix ist einheitlicher, allerdings deutlich spröder und härter als die vergleichbaren PoL-TLPs.



Abbildung 117: Kreuzpolarisierte mikroskopische Aufnahmen der Proben des Versuchs Dreibasig (PmL); 10-fache Vergrößerung der Probe 60 Min mit 50-facher Vergrößerung des roten Ausschnitts (oben) und 10-fache Vergrößerung des Streifen-TLPs mit 50-facher Vergrößerung des roten Ausschnitts (unten).

Ausgewählte Proben der dreibasigen PmL-Produktionsansätze sind in Abbildung 117 dargestellt. Das optische Voranschreiten der Gelatinierung gleicht dem zweibasigen Ansatz, wobei auf mikroskopischer Ebene die Knetteigproben opak bleiben. Anfänglich sind die Proben ebenfalls hauptsächlich aus langsam agglomerierenden Fasern zusammengesetzt. Diese sind länger als beim zweibasigen Ansatz zu beobachten (bis Probe 180 Min), was vermutlich am RDX-Anteil liegt, der die Gelatinierung behindert. Die gepressten und getrockneten TLP-Streifen wirken noch spröder als die zweibasigen TLPs. Dies fällt besonders bei der Probenpräparation auf, wodurch keine glatte Schnittfläche erzeugt werden kann. Deswegen kann anhand der mikroskopischen Untersuchung die Einheitlichkeit der Gelmatrix nur schwer beurteilt werden.

6.2.2.2 Vergleich der Raman-Analyse aller PmL-Ansätze

Abschließend sollen die Ergebnisse der Raman-Analyse der mehrbasigen Großansätze mit den einbasigen Vorversuchen verglichen werden. Die Mittelwerte der Flächen-Analyse der NO_2 -Schwingungsbande bei 1650 cm^{-1} der PmL-Proben sind in Abbildung 118 dargestellt.

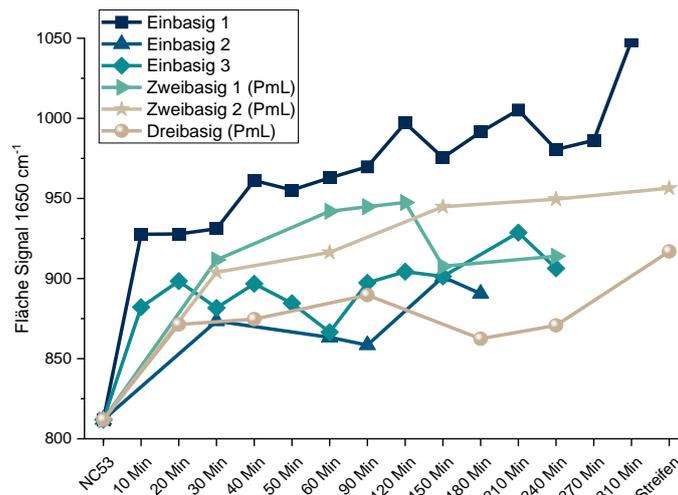


Abbildung 118: Vergleich der gemittelten Bandenflächen der antisymmetrischen NO₂-Streckschwingung bei 1650 cm⁻¹ aller PmL-Ansätze.

Im Vergleich der Analyse zeigt sich, dass durch einen höheren Acetongehalt einen stärkerer Flächenanstieg der NO₂-Schwingung beobachtet wird. Dies legt die Vermutung nahe, dass die Größe der Fläche mit dem Grad an Gelatinierung direkt korreliert. Es kann so die Gelatinierung über die Raman-Analyse nachvollzogen werden. Besonders gut kann dies anhand der beiden zweibasigen Knetansätze beobachtet werden. Beide zeigen am Beginn der Gelatinierung einen ähnlichen Flächenanstieg der untersuchten Schwingungsbande. Ab der Hälfte der Knetzeit fällt der Flächeninhalt von Zweibasig 1 (PmL) ab. Die Gelatinierung kann aufgrund von unzureichendem Lösungsmittelanteil vermutlich nicht weiter aufrechterhalten werden und das Gel kollabiert. Im Gegensatz dazu steigt der Flächeninhalt von Zweibasig 2 (PmL) kontinuierlich weiter an und der Knetteig ist ausreichend gelatiniert, um gepresst zu werden. Im Vergleich zu den Vorversuchen Einbasig 1 und Einbasig 2 liegt der Flächenanstieg von Zweibasig 2 (PmL) zwischen diesen Ansätzen. Das Lösungsmittelverhältnis von Ethanol zu Aceton ist beim zweibasigen Ansatz mehr zum Ethanol hin verschoben, als bei beiden einbasigen Versuchen der Fall ist. Dies wird durch die Zugabe des PVKs teilweise ausgeglichen. Durch das enthaltene Sprengöl wird die Lösung der NC-Faser begünstigt, wie bereits anhand der rheologischen Untersuchungen nachgewiesen werden konnte.

Der Flächeninhalt des Ansatzes Dreibasig (PmL) steigt langsamer und weniger kontinuierlich an, als es bei den zweibasigen Ansätzen der Fall ist. Dies würde einer langsameren Gelatinierung entsprechen, wie sie auch optisch beobachtet wurde. Werden die einbasigen Vorversuche als Benchmark angesehen, können hier Parallelen gezogen werden. Trotz des besseren Lösungsmittelverhältnisses zu Gunsten des Acetons sowie des eingesetzten PVKs des Ansatzes Dreibasig (PmL) scheint die Gelatinierung langsamer voranzuschreiten als es bei Einbasig 3 der Fall ist. Das eingesetzte RDX scheint auch bei dem PmL-Prozess eine deutlich hemmende Wirkung auf die Gelatinierung zu haben.

6.2.3 Zug-Untersuchungen

Die Zug-Untersuchungen der PmL-Versuche können nur an den getrockneten TLP-Streifen durchgeführt werden. Zuerst sollen die mehrbasigen Zug-Dehnungs-Kurven qualitativ verglichen werden.

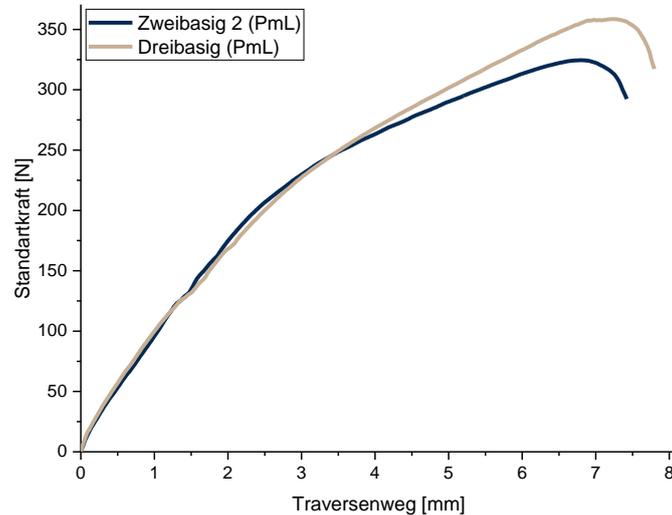


Abbildung 119: Zug-Dehnungs-Kurven (Mittelwerte aus drei Messungen) der mehrbasigen PmL-Versuche.

Beide TLPs zeigen einen sehr ähnlichen Kurvenverlauf. Im elastischen Bereich ist nahezu kein Unterschied festzustellen. Der Übergang in den Bereich der plastischen Verformung ist nahezu nahtlos. Es kann bei beiden Versuchen eine geringfügige Abstufung nach einem Traversenweg von 1,5 mm beobachtet werden, die diesen vermutlich kennzeichnet. Die maximale Zugfestigkeit vor dem Bruch liegt bei dem Ansatz Dreibasig (PmL) höher. Da bei diesem Ansatz eine geringere Gelatinierung bzw. Auflösung der Faserstruktur vermutet wird, wirken diese verstärkend in der Gelmatrix, was die höhere Zugfestigkeit erklärt.

Der E-Modul und die maximale Zugfestigkeit sollen zu den entsprechende PoL-TLPs verglichen werden (s. Abbildung 120).

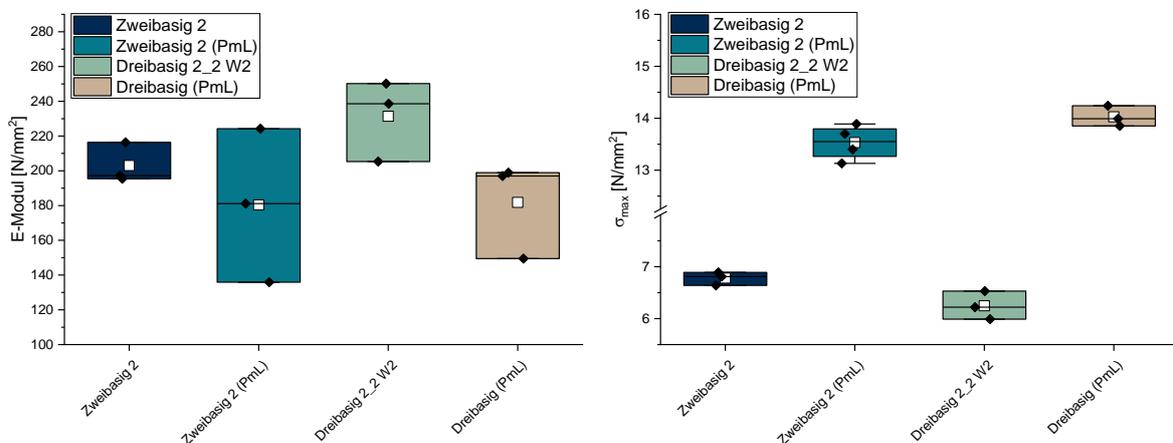


Abbildung 120: Vergleich des E-Moduls und der maximalen Zugfestigkeit (σ_{\max}) von den PmL-TLPs und ausgewählten PoL-TLPs.

Bei der Betrachtung der Absolutwerte zeigen sich deutliche Unterschiede. Der E-Modul liegt bei den PoL-Proben teilweise deutlich höher, während die Zugfestigkeit deutlich geringer ist. Die unterschiedlichen Prozesse erzeugen damit unterschiedliche Zähigkeit des polymeren Gels. Während die PoL-Proben zu einem zäh-härteren Verhalten tendieren, zeigen die PmL-Proben eine höhere Elastizität in Zugrichtung. Dies erklärt vermutlich auch den Eindruck der höheren Sprödigkeit beim Schneiden der Proben, das senkrecht zur Zug/Pressrichtung erfolgt. Die Effekte erzeugen den Eindruck, dass bei dem PmL-Prozess die verbliebenen Fibrillen mehr in Pressrichtung orientiert werden, als es bei dem PoL-Prozess der Fall ist. Zusätzlich deuten die Ergebnisse auf eine unterschiedliche Gelbildung hin.

6.2.4 Druckbomben Untersuchungen

Zur endgültigen Abklärung des Gelatinierungsgrades werden Druckbombenbeschüsse bei den drei Temperaturen $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$, $+21\text{ }^{\circ}\text{C}$ und $+63\text{ }^{\circ}\text{C}$ durchgeführt.

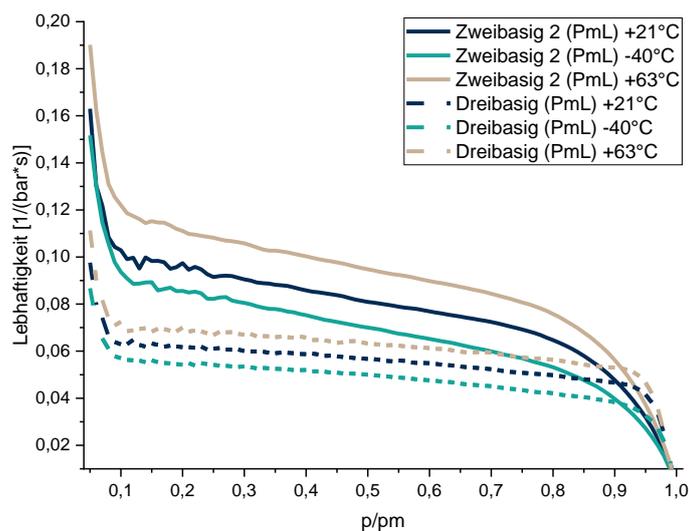


Abbildung 121: Vergleich der Lebhaftigkeitskurven bei den Temperaturen $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$, $+21\text{ }^{\circ}\text{C}$ und $+63\text{ }^{\circ}\text{C}$ der mehrbasigen PmL-Ansätze.

In Abbildung 121 sind die Lebhaftigkeitskurven der Druckbomben-Untersuchungen der mehrbasigen PmL-Ansätze dargestellt. Das TLP Zweibasig 2 (PmL) zeigt den erwarteten degressiven Lebhaftigkeitsverlauf bei allen Temperaturen. Die Lebhaftigkeitskurven bei $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$ und $+63\text{ }^{\circ}\text{C}$ liegen parallel zur Kurve des Vergleichs bei $+21\text{ }^{\circ}\text{C}$. Das TLP Zweibasig 2 (PmL) ist folglich gut gelatiniert.

Das TLP Dreibasig 1 (PmL) zeigt eine erniedrigte Lebhaftigkeit im Gegensatz zum zweibasigen TLP. Dies liegt am kristallinen Energieträger RDX, der zuerst aufgeschmolzen werden muss, bevor die Verbrennung und die Gasproduktion einsetzen kann. Dieser Vorgang benötigt Energie und erzeugt die Lebhaftigkeitserniedrigung. Die Lebhaftigkeitskurven weisen nicht den erwarteten degressiven

Verlauf auf. Dies könnte für eine Überhöhung der Lebhaftigkeit im Auswertungsbereich sprechen. Es gibt mehrere Möglichkeiten, diese zu begründen. Einerseits kann dies durch das RDX hervorgerufen werden, durch die später einsetzende Gasproduktion nach dem Aufschmelzen. Da sowohl die Lebhaftigkeit bei -40 °C und +63 °C eine stärkere Überhöhung zeigt als der Vergleich bei +21 °C, ist eine geringere Gelatinierung wahrscheinlicher. Besonders gut ist das anhand der relativen Lebhaftigkeit -40 °C zu erkennen (s. Tabelle 19). Diese liegt mit 90,5 % deutlich höher als bei dem zweibasigen Ansatz mit 86,3 %. Bei gut gelatinierten TLPs wird meist ein stärkerer Lebhaftigkeitsverlust beobachtet. Möglich ist auch, dass der Unterschied durch den höheren Restlösungsmittelgehalt erzeugt wird.

Tabelle 19: Mittlere Lebhaftigkeit, relative Lebhaftigkeit (rel. V.) zu Vergleich +21 °C und Restfeuchte/Restlösemittelgehalt der mehrbasigen PmL-Versuche.

Ansatz	Mittelwerte Lebhaftigkeit [1/(bar*s)]			Rel. V. [%]		Feuchte/ Lösemittel [%]
	30-70 (-40 °C)	30-70 (+21 °C)	30-70 (+63 °C)	30-70 (-40 °C)	30-70 (+63 °C)	
Zweibasig 2 (PmL)	0,0702	0,0813	0,0950	86,3	116,9	0,17/1,06
Dreibasig 1 (PmL)	0,0477	0,0527	0,0630	90,5	119,5	0,17/1,64

7 Korrelation der Ergebnisse und Diskussion

Zur statistischen Korrelation der Ergebnisse wird das Auswertungsprogramm *Minitab*^[217] verwendet. Zwischen den gewonnenen Daten aus den Analysemethoden Raman-Mikroskopie, Zug-Untersuchungen und Druckbomben-Untersuchungen sollen Bezüge hergestellt werden. Hierfür werden einfache Regressionen und Korrelationsrechnungen nach Pearson und Spearman durchgeführt. Die Regression dient dazu, einfache lineare oder quadratische Zusammenhänge zwischen zwei Variablen zu eruieren. Bei geeigneten Modellen lassen sich so Vorhersagen aus einer der Variablen über die andere treffen.^[218] Die Pearson-Korrelation drückt eine lineare direkte oder indirekte Korrelation zweier Datenreihen aus. Mit Hilfe der Spearman-Korrelation kann eine direkte oder indirekte nicht lineare Korrelation zweier Datenreihen beschrieben werden. Beide Methoden ergeben einen Korrelationskoeffizienten (r) zwischen -1 und +1. Je näher sich der Koeffizient an |1| annähert desto höher ist der statistische Zusammenhang, wobei bei -1 eine perfekt indirekte Korrelation und bei +1 eine perfekt direkte Korrelation vorliegt. Dabei wird ab $r \geq |0,7|$ von einer hohen Korrelation gesprochen. Zusätzlich wird der Signifikanzwert (p-Wert) betrachtet, der die Wahrscheinlichkeit einer Nullhypothese angibt. Der p-Wert kann einen Wert von 0 bis 1 einnehmen. Nach strenger Definition liegt bei einem p-Wert $\leq 0,05$ eine statistische Signifikanz der Korrelation vor. Dann liegen 95 % Stichprobenvariablen innerhalb des Annahmebereichs.^[218,219] Bei kleinen Stichproben, wie sie hier vorliegen, kann bei einem p-Wert von $\leq 0,1$ von einer geringen Signifikanz gesprochen werden.^[220]

Die Korrelationen im Folgenden werden anhand der Daten des PoL-Prozesses durchgeführt, da hier die größere Datengrundlage vorhanden ist. Die Ergebnisse des PmL-Prozesses werden in Kapitel 7.2 qualitativ diskutiert.

7.1 Korrelation der Daten der gefertigten PoL-TLP-Streifen

7.1.1 Paarweise Korrelation nach Pearson und Spearman

Tabelle 20: Paarweise Korrelation nach Pearson und Spearman zwischen den Datenpunkten: Fläche Raman Signal 430 cm⁻¹, Fläche Raman-Signal 850 cm⁻¹, E-Modul, Zugfestigkeit, relative Lebhaftigkeit (rel. V. 30-70%) bei -40°C und 63°C, Lebhaftigkeit (Leb. 30-70%) bei -40°C, 21°C und +63°C und der Restfeuchte der gefertigten zwei- und dreibasigen TLPs.

Paarweise Korrelationen nach Pearson				Paarweise Korrelationen nach Spearman			
Stichprobe 1	Stichprobe 2	Korrelation	p-Wert	Stichprobe 1	Stichprobe 2	Korrelation	p-Wert
E-Modul	Raman 430	0,091	0,863	E-Modul	Raman 430	0,029	0,957
Zugfestigkeit	Raman 430	0,024	0,964	Zugfestigkeit	Raman 430	0,257	0,623
Rel. V. 30-70 -40	Raman 430	-0,706	0,117	Rel. V. 30-70 -40	Raman 430	-0,714	0,111
Leb. 30-70 -40	Raman 430	-0,507	0,305	Leb. 30-70 -40	Raman 430	-0,486	0,329
Feuchte	Raman 430	-0,344	0,505	Feuchte	Raman 430	-0,429	0,397
E-Modul	Raman 850	0,641	0,17	E-Modul	Raman 850	0,6	0,208
Zugfestigkeit	Raman 850	0,291	0,576	Zugfestigkeit	Raman 850	0,029	0,957
Rel. V. 30-70 -40	Raman 850	0,487	0,328	Rel. V. 30-70 -40	Raman 850	0,6	0,208
Rel. V. 30-70+63	Raman 850	-0,766	0,076	Rel. V. 30-70+63	Raman 850	-0,714	0,111
Leb 30-70 +63	Raman 850	0,728	0,101	Leb 30-70 +63	Raman 850	-0,058	0,913
Feuchte	Raman 850	0,781	0,067	Feuchte	Raman 850	0,6	0,208
Granulat 850	Raman 850	0,767	0,075	Granulat 850	Raman 850	0,794	0,059
Zugfestigkeit	E-Modul	0,699	0,122	Zugfestigkeit	E-Modul	0,429	0,397
Rel. V. 30-70 -40	E-Modul	-0,186	0,724	Rel. V. 30-70 -40	E-Modul	0,029	0,957
Rel. V. 30-70+63	E-Modul	-0,757	0,082	Rel. V. 30-70+63	E-Modul	-0,657	0,156
Leb. 30-70 -40	E-Modul	0,343	0,506	Leb. 30-70 -40	E-Modul	0,029	0,957
Leb 30-70 +21	E-Modul	0,542	0,267	Leb 30-70 +21	E-Modul	0,486	0,329
Leb 30-70 +63	E-Modul	0,776	0,07	Leb 30-70 +63	E-Modul	0,319	0,538
Feuchte	E-Modul	0,779	0,068	Feuchte	E-Modul	0,543	0,266
Rel. V. 30-70 -40	Zugfestigkeit	-0,129	0,807	Rel. V. 30-70 -40	Zugfestigkeit	-0,429	0,397
Rel. V. 30-70+63	Zugfestigkeit	-0,344	0,505	Rel. V. 30-70+63	Zugfestigkeit	-0,086	0,872
Leb. 30-70 -40	Zugfestigkeit	0,603	0,205	Leb. 30-70 -40	Zugfestigkeit	0,314	0,544
Leb 30-70 +21	Zugfestigkeit	0,781	0,067	Leb 30-70 +21	Zugfestigkeit	0,771	0,072
Leb 30-70 +63	Zugfestigkeit	0,803	0,055	Leb 30-70 +63	Zugfestigkeit	0,899	0,015
Feuchte	Zugfestigkeit	0,714	0,111	Feuchte	Zugfestigkeit	-0,029	0,957
Feuchte	Rel. V. 30-70 -40	0,118	0,824	Feuchte	Rel. V. 30-70 -40	0,486	0,329
Feuchte	Rel. V. 30-70+63	-0,821	0,045	Feuchte	Rel. V. 30-70+63	-0,657	0,156
Feuchte	Leb. 30-70 -40	0,784	0,065	Feuchte	Leb. 30-70 -40	0,6	0,208
Feuchte	Leb 30-70 +21	0,734	0,097	Feuchte	Leb 30-70 +21	0,371	0,468
Feuchte	Leb 30-70 +63	0,985	0	Feuchte	Leb 30-70 +63	0,203	0,7

In Tabelle 20 sind die relevanten paarweise Korrelationen nach Pearson und Spearman aller Datenpunkte der gefertigten zwei- und dreibasigen TLP aufgelistet. Es sind mehrere Korrelationen hervorzuheben:

Eine indirekte Korrelation kann zwischen den Raman-Ergebnissen der Schwingungsbande bei 430 cm^{-1} und der relativen Lebhaftigkeit bei -40 °C gefunden werden. Der Vergleich zwischen Pearson und Spearman zeigt, dass es sich um eine nicht lineare indirekte Korrelation handelt. Mit einem Korrelationskoeffizient von $-0,714$ und einem p-Wert $0,111$ ist diese Korrelation zwar als hoch, aber nicht signifikant einzustufen. Bei allerdings nur sechs Korrelationspaaren liegt dies vermutlich an einer zu geringen Stichprobengröße. Zur Erhöhung der statistischen Signifikanz wird eine Mindestgröße der Stichprobe von $n > 25$ vorgeschlagen.^[221]

Auffällig ist, dass die Fläche der Pyranose-Schwingung bei 430 cm^{-1} nach den beiden eingesetzten Modellen nicht direkt mit der Lebhaftigkeit bei -40 °C korreliert. Es kann ein Korrelationskoeffizient nach Pearson von $-0,507$ berechnet werden, was einer geringen Korrelation entspricht. Zur Beurteilung der Güte der Gelatinierung ist die relative Lebhaftigkeit jedoch relevanter, da hier geräte- oder probenbedingte statistische Streuungen verringert sind.

Eine lineare Korrelation können zwischen den Ergebnissen der Raman-Analyse der NO-Schwingungsbande bei 850 cm^{-1} und der Lebhaftigkeit bei $+63\text{ °C}$, sowie der relativen Lebhaftigkeit zu $+63\text{ °C}$ berechnet werden. Die Korrelation zur Lebhaftigkeit bei $+63\text{ °C}$ ist eine lineare direkte Korrelation nach Pearson mit einem Koeffizienten von $0,728$ und einem p-Wert von $0,101$. Die Korrelation zur relativen Lebhaftigkeit zu $+63\text{ °C}$ ist indirekt linear mit einem Koeffizienten von $-0,766$ und einem p-Wert von $0,076$. Beide Korrelationen können zwar als hoch eingeordnet werden, allerdings ist die Signifikanz vermutlich aufgrund der zu kleinen Stichprobengröße wiederum zu gering.

Weiterhin auffällig ist, dass beide Raman-Auswertungsmethoden keine Korrelationen mit den mechanischen Eigenschaften (E-Modul und Zugfestigkeit) nach beiden Modellen zeigen. Die Korrelation kann entweder durch die beiden Modelle nicht ausgedrückt werden, weil beispielsweise eine parabolische Beziehung gegeben ist, oder es gibt keine Beziehung, obwohl die Gelatinierung über beide Methoden verfolgt werden kann.

Zwischen den mechanischen Eigenschaften und den Ergebnissen der Druckbomben können – wie erwartet – Korrelationen gezogen werden. Der E-Modul zeigt eine hohe lineare Korrelation nach Pearson zur Lebhaftigkeit bei $+63\text{ °C}$ mit einem Koeffizienten von $0,776$ und einem p-Wert von $0,07$, sowie zur relativen Lebhaftigkeit zu 63 °C mit einem Koeffizienten von $-0,757$ und einem p-Wert von $0,082$. Beide Korrelationen haben eine geringe Signifikanz.

Die Zugfestigkeit der Probenstücke weist höhere Korrelation zur Lebhaftigkeit bei +21 °C nach Pearson mit einem Koeffizienten von 0,781 und einem p-Wert von 0,067 auf. Damit ist diese Beziehung geringfügig signifikant. Die Korrelation nach Spearman der Zugfestigkeit zur Lebhaftigkeit bei +63°C ist mit einem Koeffizienten von 0,899 hoch und einem p-Wert von 0,015 signifikant.

Bei beiden Materialeigenschaften wird eine höhere Korrelation mit steigender Temperatur festgestellt. Bei -40 °C kann weder zur direkten Lebhaftigkeit noch zur relativen Lebhaftigkeit eine Beziehung hergestellt werden. Alle Zug-Untersuchungen wurden bei Raumtemperatur durchgeführt. Besonders bei geringer Temperatur können sich die Materialeigenschaften eines Polymers drastisch ändern, weshalb für eine Korrelation die Proben gekühlt per Zug-Untersuchen geprüft werden sollten. Das wiederum die Korrelation zur Lebhaftigkeit bei +63 °C höher ist als bei +21 °C, liegt daran, dass sich die Auswirkungen zur Forminstabilität durch eine größere Elastizität bei höheren Temperaturen stärker manifestieren.

Abschließend sollte noch die ausgeprägte Abhängigkeit der meisten untersuchten Größen von der Feuchte erwähnt werden. Die Abhängigkeit der Lebhaftigkeit in der Druckbombe von der Feuchte ist bereits bekannt. Was hier allerdings auffällt ist die zusätzliche Temperaturabhängigkeit dieser Beziehung. Die höchste Korrelation tritt bei der Lebhaftigkeit bei +63°C mit einem Koeffizienten von 0,985 und einem p-Wert von 0 nach Pearson auf, was auf eine nahezu perfekte direkt lineare Wechselwirkung schließen lässt. Die Korrelation zur Lebhaftigkeit bei +21°C bzw. -40°C fällt mit einem Koeffizienten von 0,784 und 0,734 deutlich geringer aus.

Weniger erwartet wurde die Abhängigkeit der Zugfestigkeit zu der Feuchte der Probe, die mit einem Korrelationskoeffizienten von 0,714 und einem p-Wert von 0,111 zwar nicht signifikant aber auch nicht von der Hand zu weisen ist. Zusammen mit der deutlicheren Abhängigkeit der NO-Streckschwingungsbande bei 850 cm^{-1} von der Feuchte mit einem Korrelationskoeffizienten von 0,781 und einem p-Wert von 0,067 lassen sich Rückschlüsse über die Verbindungen zwischen den NC-Ketten im Gel ziehen. Selbst ein geringer Unterschied der Restfeuchte (Bereich von 0,5 %) hat auf die zentralen Wechselwirkungen zwischen den Nitratgruppen einen deutlichen Einfluss, der sich sowohl anhand der Raman-Analyse als auch auf die mechanische Belastung der Proben niederschlägt.

7.1.2 Regression zwischen der Raman-Analyse und Druckbombenuntersuchungen

Zur genaueren Betrachtung der Korrelation der Ergebnisse der Raman-Flächenanalyse und den Druckbombenuntersuchungen der relativen Lebhaftigkeit wird das Streudiagramm mit linearer Regression betrachtet.

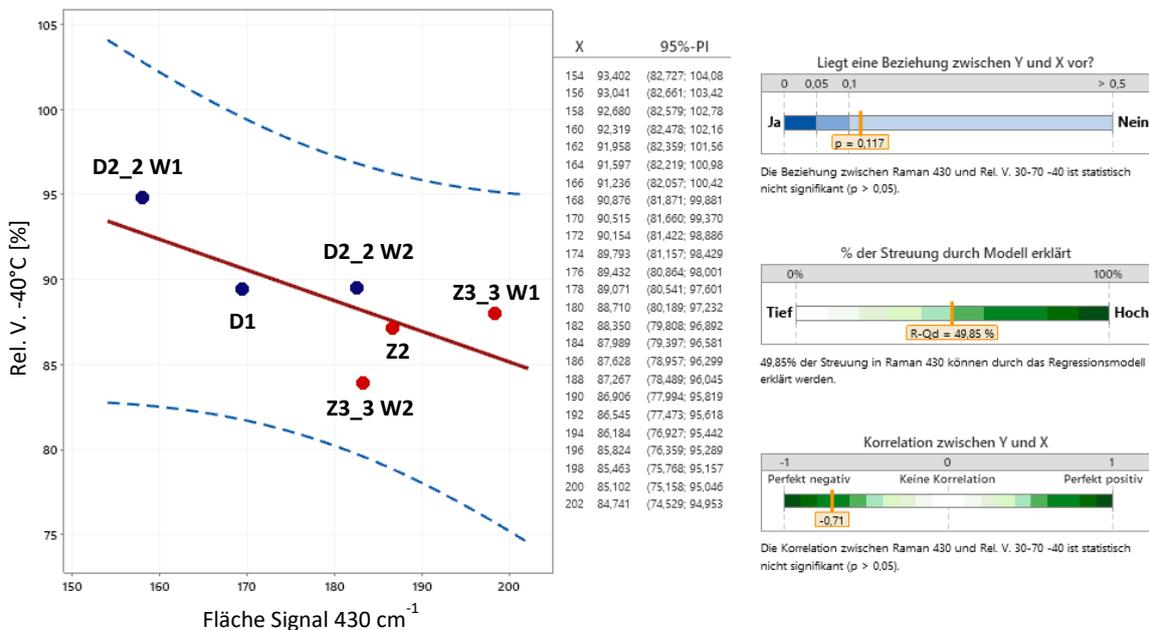


Abbildung 122: Streudiagramm der Regression mit linearer Prognose der Raman-Flächenanalyse des Signals bei 430 cm⁻¹ und den relativen Lebhaftigkeiten (L 30-70) bei -40 °C der TLPs mit Anpassungslinie (rot) $y = 424,9 - 2,763x$ und 95 % Prognoseintervall (blau gestrichelt links) und Einordnung der Korrelation (rechts).

Zuerst wird die im vorherigen Kapitel gefundene Korrelation zwischen der Flächenanalyse der Raman-Schwingung bei 430 cm⁻¹ und der relativen Lebhaftigkeit zu -40 °C diskutiert. Anhand des Streudiagramms der Abbildung 122 ist ein Unterschied zwischen den zweibasigen und dreibasigen Ansätzen zu erkennen. In Verbindung mit den Ergebnissen der Druckbombe können nun Muster erkannt werden, wodurch der Gelatinierungsgrad über Raman-Analyse eingeordnet werden kann. Anhand der Druckbombenkurven können die zweibasigen Ansätze generell als gut gelatiniert eingeschätzt werden. Von den dreibasigen Ansätzen ist der Ansatz Dreibasig 2_2 Wickel 2 am besten gelatiniert. Dies drückt sich anhand des Streudiagramms durch eine stärkere Nähe zu den zweibasigen Ansätzen entlang der Prognoselinie aus. Ansatz Dreibasig 1 ist stark und Ansatz Dreibasig 2_2 Wickel 1 sehr stark untergelatiniert. Anhand des Streudiagramms schlägt sich die daraus resultierende Kaltversprödung in einer höheren relativen Lebhaftigkeit und einem erniedrigten Flächeninhalt der Schwingungsbande nieder. Wird zusätzlich die Regression der Datenpunkt betrachtet können weitere Vermutungen bezüglich einer eventuellen Übergelatinierung

gemacht werden. Der Ansatz Zweibasig 3_3 W2 und zeigt die größte Abweichung von der linearen Regression, was auf eine beginnende Übergelatinierung hindeuten könnte.

Generell kann daraus für die Analyse der Fläche der Pyranose-Schwingung bei 430 cm^{-1} der Raman-spektroskopischen Untersuchungen Folgendes abgeleitet werden: anhand der Verringerung des Flächeninhalts kann das Fortschreiten der Gelatinierung beobachtet werden. Für eine optimale Gelatinierung muss der Flächeninhalt allerdings wieder geringfügig zunehmen, also eine Neuordnung der NC-Fibrillen erreicht werden. Erfolgt dies nicht ist das gefertigte TLP untergelatiniert.

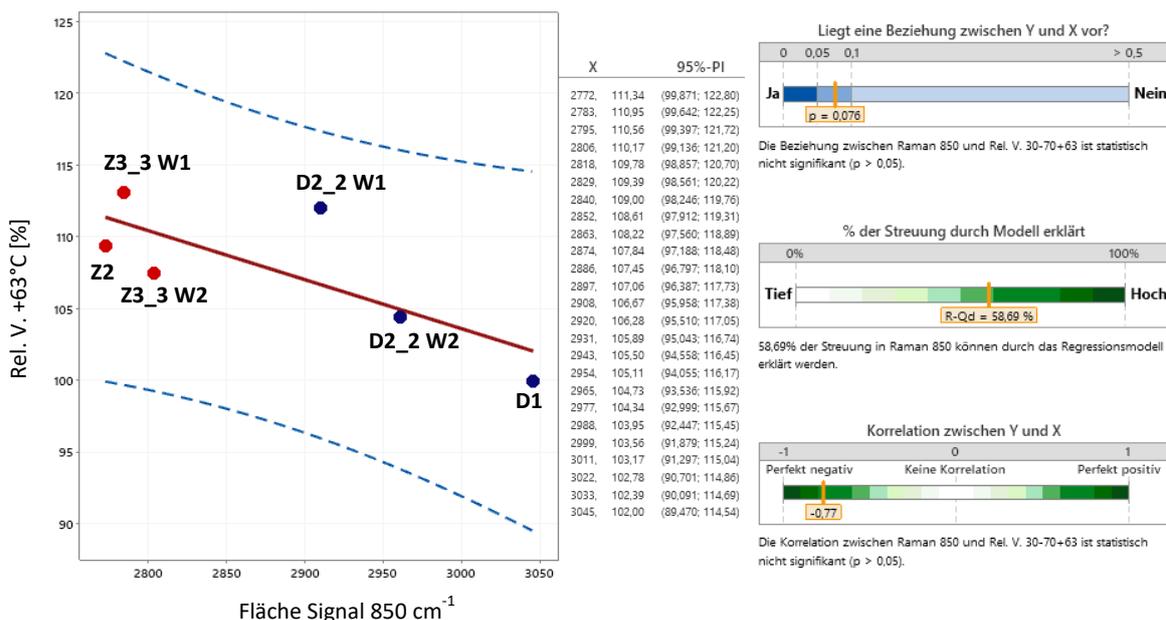


Abbildung 123: Streudiagramm der Regression mit linearer Prognose der Fläche der Raman-Bande bei 850 cm^{-1} und der relativen Lebhaftigkeit (L 30-70) bei $+63\text{ °C}$ der TLPs mit Anpassungslinie (rot) $y = 4726 - 17,15x$ und 95 % Prognoseintervall (blau gestrichelt links) und Einordnung der Korrelation (rechts).

Abschließend soll die Korrelation zwischen der Fläche der Raman-Schwingung bei 850 cm^{-1} und der relativen Lebhaftigkeit (L 30-70) zu $+63\text{ °C}$ betrachtet werden. Auch hier kann eine Gruppierung der Datenpunkt nach zwei- und dreibasigen TLPs beobachtet werden. Der berechnete Koeffizient dieser Korrelation liegt zwar höher, allerdings ist die Interpretation des Gelatinierungsgrades anhand des Streudiagramms uneindeutig. Anhand der Druckbombenergebnisse aus Kapitel 5.2.3 und 5.3.3 sind die zweibasigen Ansätze und Dreibasig 2_2 Wickel 2 am besten gelatiniert. Diese Korrelationspaare weichen am geringsten von der berechneten Regressionsgerade ab. Die geringste Gelatinierung und die größte Abweichung von der Regressionsgerade zeigt das TLP Dreibasig 2_2 Wickel 1. Somit könnte über diese Beziehung der Gelatinierungsgrad abgeschätzt werden. Dennoch ist ein genauer Bezug zur Prognose des optimalen Gelatinierungsgrades anhand dieser Regression noch zu ungenau und muss durch einen größeren Datensatz bestätigt werden.

7.1.3 Regression zwischen Raman-Analyse und mechanischer Belastbarkeit

Abschließend soll nochmal eine mögliche Korrelation zwischen der Fläche der Raman-Bande bei 850 cm^{-1} und der Zugfestigkeit geprüft werden. Bei der Korrelation nach Pearson und Spearman konnte mit Koeffizienten von 0,29 und einem p-Wert von 0,58 keine Korrelation festgestellt werden. Es wird aber dennoch eine Korrelation zwischen den Größen vermutet.

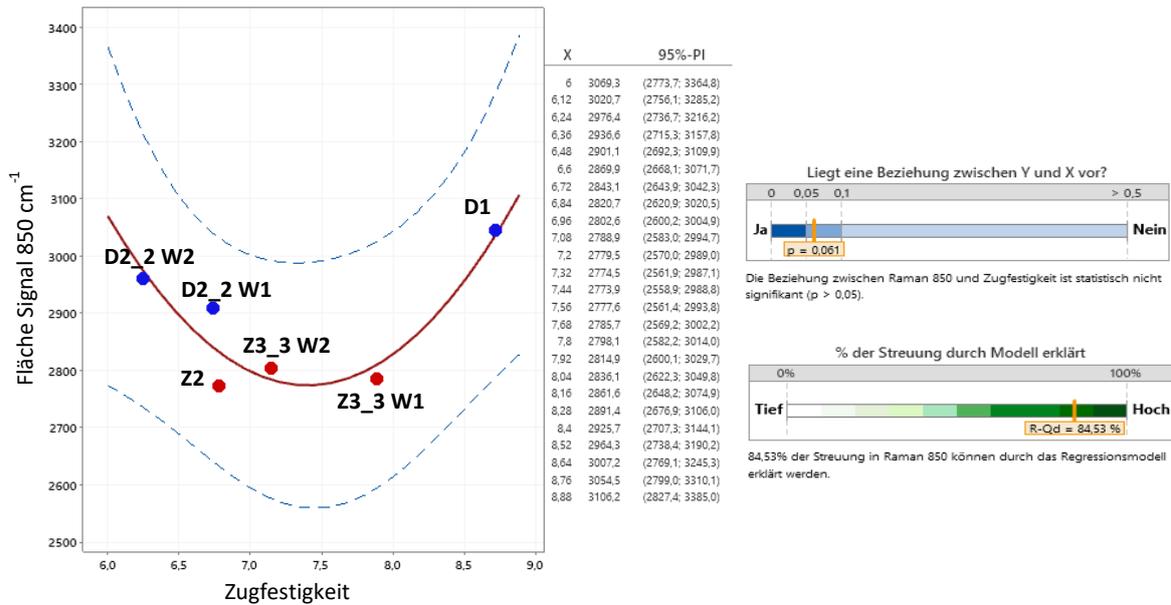


Abbildung 124: Streudiagramm der Regression mit linearer Prognose der Raman-Flächenanalyse des Signals bei 850 cm^{-1} und der Zugfestigkeit der TLPs mit Anpassungslinie (rot) $y=11507-2239x+151,4x^2$ und 95 %Prognoseintervall (blau gestrichelt), links und Einordnung der Korrelation rechts.

Zwischen den Datenpunkten kann eine parabolische Beziehung gefunden werden, wie sie in Abbildung 124 dargestellt ist. Die Streuung kann durch das Model gut wiedergegeben werden (84,53 %). Die Signifikanz ist mit 0,061 nahezu gegeben. Das Abschätzen des Gelatinierungsgrades ist nur grob mögliche. Eine schlechte Gelatinierung, wie sie bei dem Ansatz Dreibasig 1 vorliegt, wird durch einen stark erhöhten Flächeninhalt und Zugfestigkeit (durch unaufgelöste Makrofibrillen) gekennzeichnet. Eine gute Gelatinierung könnte sich somit durch einen niedrigen Flächeninhalt und einer mittleren Zugfestigkeit darstellen, wie es bei den zweibasigen Ansätzen der Fall ist. Die Ansätze Dreibasig 2_2 W1 und W2 zeigen wiederum einen erhöhten Flächeninhalt und eine erniedrigte Zugfestigkeit, was wiederum auf eine schlechtere Gelatinierung hindeutet. Im Falle des Ansatzes Zweibasig 2 könnte der Verlust an mechanischer Belastbarkeit auf eine beginnende Übergelatinierung hindeuten. Es bestätigt sich damit die vermutete Korrelation zwischen den für die intermolekularen Bindungen verantwortlichen Nitrat-Gruppen und der daraus resultierenden Stärke des Gefüges.

7.2 Die Gelatinierung im Zuge der Verarbeitung – ein Fazit

Am Anfang dieser Arbeit standen drei zentrale Fragen, die es zu beantworten gilt:

- Wie verändert sich die Faser-Struktur der NC während der Verarbeitung?
- Wie schreitet die Gelatinierung bei jedem Verarbeitungsschritt voran?
- Wie kann der Grad an Gelatinierung gemessen und quantifiziert werden?

Durch die Raman-Untersuchungen liefert ein detailliertes Bild über die Gelatinierung während des großtechnischen Prozesses. Der Gelatinierungsgrad kann über die einzelnen Verarbeitungsschritte nachvollzogen werden. Die Gelatinierung von NC in Sprengöl beim PoL-Prozess, der hier mehrheitlich durchgeführt wurde, ist durch das Brechen und die Neubilden van-der-Waals-Wechselwirkungen zwischen den NC-Ketten gekennzeichnet. Bei der Gelatinierung der NC wird die Faserstruktur aufgebrochen und Kristallinität reduziert (vgl. Kapitel 2.1.4).^[123,124] Da es sich bei den Wechselwirkungen zwischen den NC-Ketten bzw. den NC-Ketten und Sprengöl um Dipol-Dipol-Wechselwirkungen handelt, sollte hier im engeren Sinne nicht von van-der-Waals- sondern von Keesom-Kräften^[222] gesprochen werden. Anhand der Flächenanalyse der NO-Streckschwingung im Raman-Spektrum können Vermutungen angestellt werden, wie der Faserverbund aufgelöst wird. Durch das Brechen von Interkettenverbindungen bei dem Dissoziieren der hierarchischen Struktur gewinnen die Nitrat-Gruppen an Bewegungsfreiheit, die die Intensität der Schwingung erhöhen. Die reproduzierbaren Schwankungen innerhalb dieses Anstiegs deuten darauf hin, dass der Faserverbund sich schrittweise in die hierarchischen Untergruppen von Makro-, Mikro- und Elementarfibrillen auflöst. Es kann außerdem vermutet werden, dass das Auflösen der Struktur bei einem Großteil der mikrofibrillosen Einheiten stoppt, da die Kristallinität nicht vollständig verloren geht, wie anhand von der Pulverdiffraktogramme bestätigt werden kann. Auch liegt die Vermutung nahe, dass die Elementarfibrillen immer noch in einem Verbund vorliegen, da ansonsten eine stärkere mechanische Instabilität erwartet werden würde. Die Neuordnung in das Gel kann auch gut anhand der Raman-Ergebnisse nachvollzogen werden. Nach Erreichen eines Intensitätsmaximums pendelt sich die Fläche der NO-Bande wiederum auf einen niedrigeren Wert ein. Durch die Neuordnung in das Gel werden zunehmend die Keesom-Kräfte zwischen den Ketten ausgebildet und die Anzahl an freien Nitrat-Gruppen nimmt wiederum ab. Bei einem niedrigen Gelatinierungsgrad liegt die Intensität dieser Bande deutlich über der einer ungelatinierten Faser, da nicht mehr die hohe Ordnung erreicht wird und deutlich mehr Nitrat-Gruppen keine Wechselwirkungen ausbilden können. Bei einer hohen oder Übergelatinierung wird eine Bandenintensität vergleichbar zur eingesetzten RM beobachtet. Unterstützend kann dies auch anhand der Bestimmung des Depolarisationsverhältnisses nachgewiesen werden. Auch hier kann nach Erreichen nahezu

maximaler Isotropie ein geringes Zurückgewinnen von Anisotropie festgestellt werden. Beides spricht für eine Wiedergewinnung der Ordnung des Systems, wenn eine hohe Gelatinierung erreicht wird.

Überraschend ist dabei die scheinbar hohe Abhängigkeit des Prozesses vom Restwassergehalt. Die Korrelationen in Kapitel 7.1.1 zeigen, dass der Restwassergehalt auf nahezu alle Analysenmethoden einen Einfluss hat. Ob selbst ein Unterschied von unter 0,5 % an Restwassergehalt eine schlechtere Gelatinierung erzeugt oder ob das Material nicht lange genug gelatiniert wurde und deswegen das Wasser im Material verbleibt, muss noch geklärt werden. Die Ausbildung der Keesom-Kräfte zwischen den NC-Ketten scheint durch die Anwesenheit von Wasser selbst bei einem geringem Anteil gestört zu werden, was sich unter anderem auch in der mechanischen Belastbarkeit der Proben niederschlägt. Ein zu geringer Wassergehalt wirkt sich allerdings ebenso nachteilig auf die Prozessierung aus, wie anhand des nicht pressbaren PoL-Ansatzes Dreibasig 2_2 W3 beobachtet wurde. Kürzeres Einweichen und stärkeres Auswalzen der Masse vermindern den Wassergehalt zu schnell, weshalb der Wickel ein zäh-hartes Verhalten entwickelt und nicht weiterverarbeitet werden kann. Folglich sollte dieser Faktor stärker beachtet werden.

Die Ergebnisse dieser Arbeit zeigen, dass die Gelatinierung im PmL-Prozess unterschiedlich abläuft. Die Raman-Ergebnisse lassen auf einen kontinuierlicheren Prozess schließen, vermutlich auch da die Nitrat-Gruppen nach dem Brechen der Interkettenverbindungen Wechselwirkungen mit dem Lösungsmittel eingehen. Dennoch scheint auch hier ein Großteil der mikrofibrillaren Einheit erhalten zu bleiben. Eine verdünnte NC-Lösung in Aceton zeigt trotz längerer Rührzeit weiterhin einen Tyndall-Effekt (s. Abbildung 125).



Abbildung 125: Tyndall-Effekt eine NC-Aceton Suspension nach 3h rühren.

Während beim PoL-Prozess Faserauflösung und Vernetzung des Gels weitestgehend parallel im Prozess ablaufen, wird im PmL-Prozess die Vernetzung zum Gel vermutlich zum größten Teil bei der Trocknung im letzten Prozessschritt durchlaufen. Beides hat auf die Rheologie während des

Pressvorgangs einen Einfluss und führt vermutlich beim PmL-Prozess zu einer stärkeren Ausrichtung der verbliebenen größeren Strukturelemente in Pressrichtung und zeitgleich zu weniger Vernetzungspunkten im Gel. Durch die lose Verknüpfung wird die Beweglichkeit der verschlängten Ketten erhöht und die Elastizität gesteigert

Aufgrund der Beobachtungen kann für die Faserauflösung und die Gelatinierung der in Abbildung 126 dargestellte Verlauf angenommen werden:

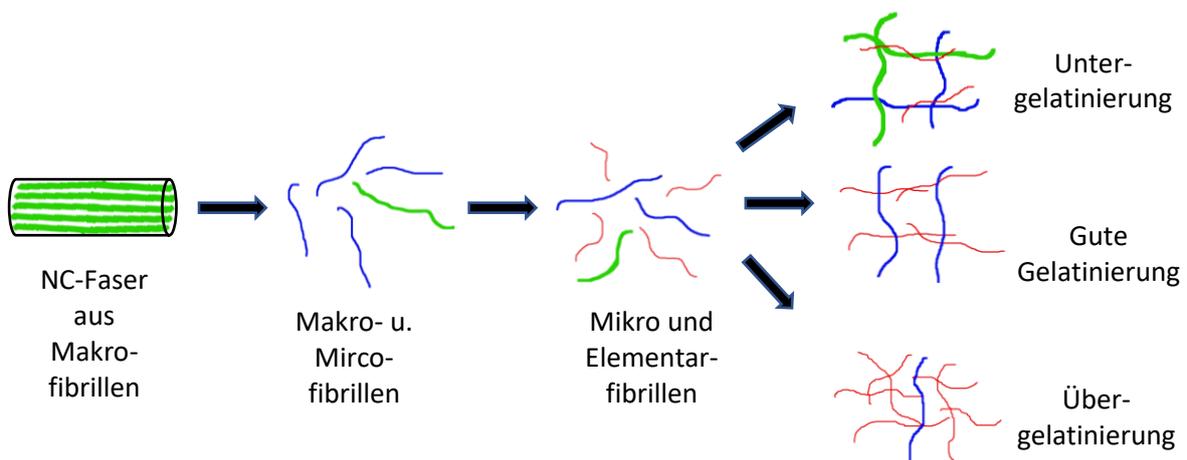


Abbildung 126: Möglicher Ablauf der NC-Faserauflösung in Makro- (grün), Mikro- (blau) und Elementarfibrillen (rot) und deren Anordnung in ein Gel.

Zur Messung und Quantifizierung der Gelatinierung werden in dieser Arbeit mehrere analytische Verfahren erfolgreich angewendet. Sowohl über Raman-Analyse als auch über Zug-Dehnung und Pulverdiffraktometrie können unterschiedliche Eigenschaften des Materials, die sich, während der Gelatinierung ändern, nachgewiesen und bei jedem Verarbeitungsschritt verfolgt werden. Zur Quantifizierung des Gelatinierungsgrades eignen sich anhand der gewonnenen Datenlage die Raman-Analyse sowie der E-Modul und die maximale Zugfestigkeit, die bei Zug-Versuchen ermittelt werden können. Beide Verfahren liefern reproduzierbare Ergebnisse, die den unterschiedlichen Gelatinierungsgrad der gefertigten Proben widerspiegeln. Beide Verfahren können auf Proben des PoL- und des PmL-Prozesses eingesetzt werden. Dabei hat das Raman-analytische Verfahren den Vorteil, dass auch PmL-Proben, die im Knet-Prozess gezogen werden, vermessen werden können.

8 Zusammenfassung und Ausblick

8.1 Gelatinierung von Nitrocellulose – Analytikmethoden im Vergleich

Es wurden folgende Analysemethoden auf ihre Eignung zur Bestimmung des Gelatinierungsgrades im laufenden Herstellungsprozess geprüft (s. Kapitel 4.5): Raman-Spektroskopie, Infrarot-Spektroskopie (IR), Polarisationsmikroskopie, Rasterelektronenmikroskopie (REM), ^{13}C -Kernresonanzspektroskopie (NMR), Pulverdiffraktometrie (XRD), Gel-Permeations-Chromatographie (GPC), Zug-Untersuchungen, rheologische Untersuchungen, Differenz-Thermoanalyse (DTA), Dynamische Differenzkalorimetrie (DSC) und Druckbomben-Untersuchungen. Für die gewünschte Prozessüberwachung hat sich die Analysemethode der Raman-Spektroskopie als am geeignetsten erwiesen, indem die Banden der Pyranoseschwingung bei 430 cm^{-1} , der NO-Streckschwingung bei 850 cm^{-1} und der antisymmetrischen Streckschwingungsbande bei 1650 cm^{-1} untersucht wurden. Zur besseren Abschätzung und Einordnung des Gelatinierungsgrades der Probenstücke sind allerdings Zug-Untersuchungen und Druckbomben-Untersuchungen zur Validierung der Raman-Methode unerlässlich. Die Eingrenzung der Analysemethoden ist in Abbildung 127 abschließend dargestellt.

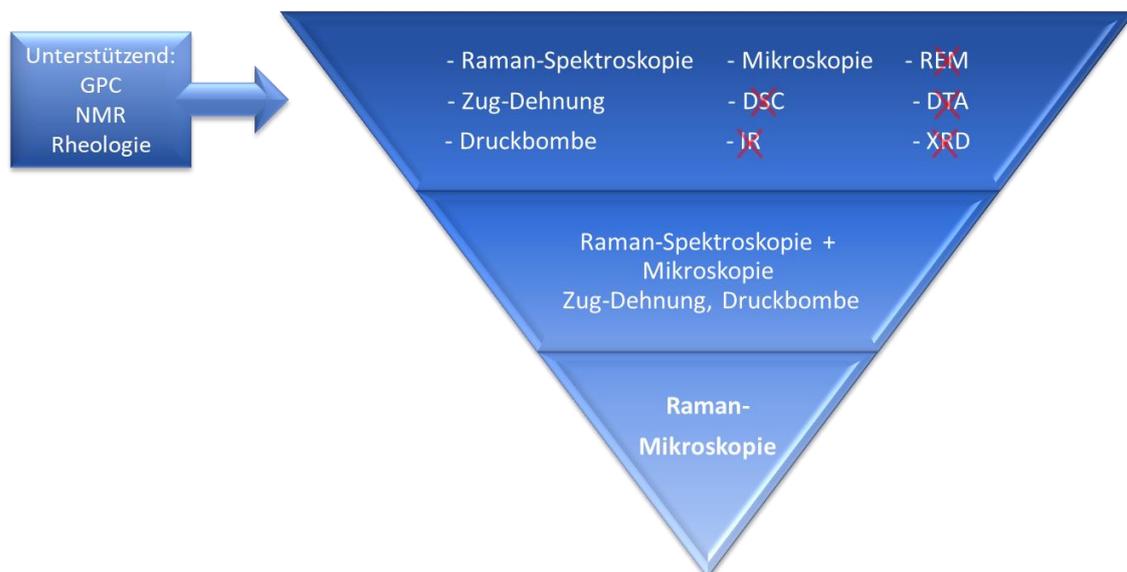


Abbildung 127: Screening der Analysemethoden ausgehend von einem breiten Pool bis zur in dieser Arbeit etablierten Methode der Raman-Mikroskopie.

8.2 Ergebnisse des empirischen Screenings im realen Herstellungsprozess

Zur Validierung der im kleinen Maßstab gewonnenen Erkenntnisse wurden anschließend im großtechnischen PoL- und PmL-Prozess unterschiedlich gelatinierte mehrbasige TLPs hergestellt. Anhand dieser wurden systematisch Daten erhoben, indem bei jedem Prozessschritt Proben gezogen wurden. Diese wurden Raman-mikroskopisch (Überprüfung der statistischen Streuung) und über Zug-Dehnung untersucht. Zur Revalidierung des Gelatinierungsgrades der gefertigten TLPs wurden Druckbomben-Untersuchungen durchgeführt.

8.2.1 Weiterentwicklung der Messtrategie mit dem Raman-mikroskopischen Verfahren

Für eine ganzheitliche Untersuchung der unterschiedlich stark gelatinierten Proben wurde ab diesem Zeitpunkt die Raman-Mikroskopie eingesetzt, um die Vorteile von Raman-Spektroskopie und der Mikroskopie zu kombinieren.

Das vorab angewendete Raman-analytische Verfahren konnte so erfolgreich auf die realen im Prozess gezogenen Proben übertragen werden. Die Ergebnisse waren in sich und mit den vorab durchgeführten Experimenten konsistent. Damit konnte erstmalig der Gelatinierungsverlauf während des Prozesses beobachtet und untersucht werden.

Zur Kontrolle von statistischen Schwankungen und der Robustheit der Auswertung wurden unterschiedliche Methoden der Vorprozessierung der Spektren (Untergrundabzug und Normierung) und Datenakquise (Integration über Näherungsfunktion und anpassen von Gauß-Funktionen) miteinander verglichen. Am praktikabelsten erwies sich dabei der Untergrundabzug durch eine *shape*-Funktion (implementiert in WITec Suite Five+), Normierung auf das intensitätsstärkste Signal (symmetrische NO₂-Streckschwingung) und Flächenauswertung über eine Näherungsfunktion (Zerlegen der Fläche in Trapezoide mit anschließender Addition, implementiert in OriginPro2020). Dadurch konnten die großen Datenmengen schnell quantifiziert werden und die Standardabweichung geringgehalten werden.

Beispiele von unter-, gut- und übergelatinierten mehrbasigen PoL-Produktionsansätzen sind in Abbildung 128 dargestellt.

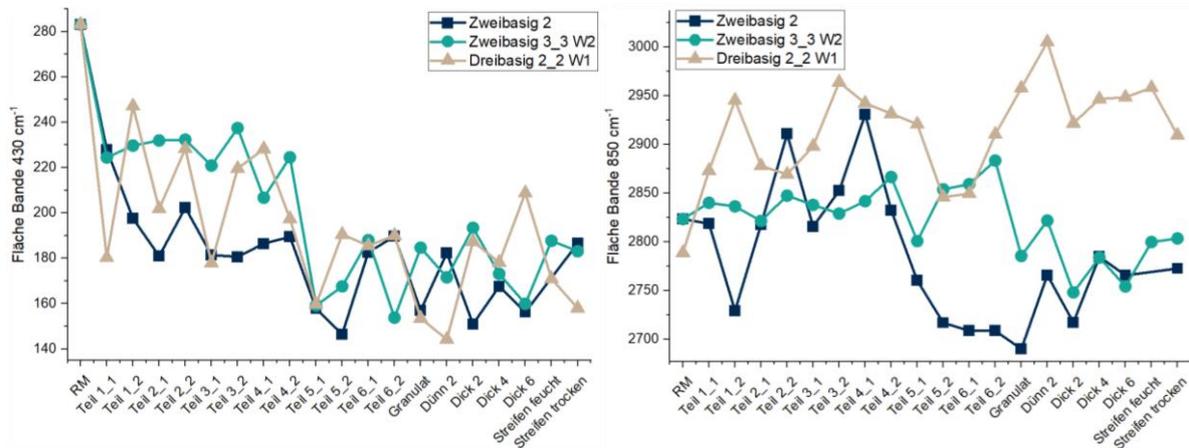


Abbildung 128: Vergleich der Bandenfläche (Mittelwert aus sieben Raman-Messungen pro Probenstück) der Schwingung bei 430 cm^{-1} (links) und 850 cm^{-1} (rechts) eines gut gelatinierten Ansatzes (Zweibasis 3_3 W2), eines leicht übergelatinierten Ansatzes (Zweibasis 2) und eines untergelatinierten Ansatzes (Dreibasis 2_2 W1).

Zusätzliche Informationen über die Orientierung der Strukturelemente bei der Gelbildung im PoL-Prozess konnten über polarisierte Raman-Spektroskopie gewonnen werden. Eine differenzierte Analyse der Gelierung war durch diese Methode jedoch nicht möglich, da ein zu rascher Anstieg der Isotropie durch die Auflösung des Faserverbunds beobachtet wurde. Die Unterschiede des ermittelten Depolarisationsverhältnisses im späteren Herstellungsprozess lagen innerhalb der Standardabweichung.

Die Proben des PmL-Prozesses wurden ebenfalls Raman-mikroskopisch untersucht. Anhand einbasiger Vorversuche wurde eine andere Bandenauswertung etabliert, als sie bei den PoL-Proben angewendet wurde. Geringfügige Reste der verwendeten Lösungsmittel wirkten störend, weshalb zur Verfolgung des Gelatinierungsgrades die antisymmetrische NO_2 -Streckschwingungsbande bei 1650 cm^{-1} gewählt wurde. Diese zeigt mit zunehmender Gelatinierung einen Zuwachs der Bandenintensität. Durch das eingesetzte Sprengöl konnte eine schnellere Gelatinierung beobachtet werden (schnellerer Zuwachs der Bandenfläche). Durch die Zugabe vom kristallinen Energieträger RDX wurde die Gelatinierfähigkeit herabgesetzt, vergleichbar zu einer starken Erhöhung des Ethanol-Anteils im Lösungsmittelgemisch bei den einbasigen Ansätzen. Beispiele der so unterschiedlich gelatinierten Ansätze sind in Abbildung 129 dargestellt.

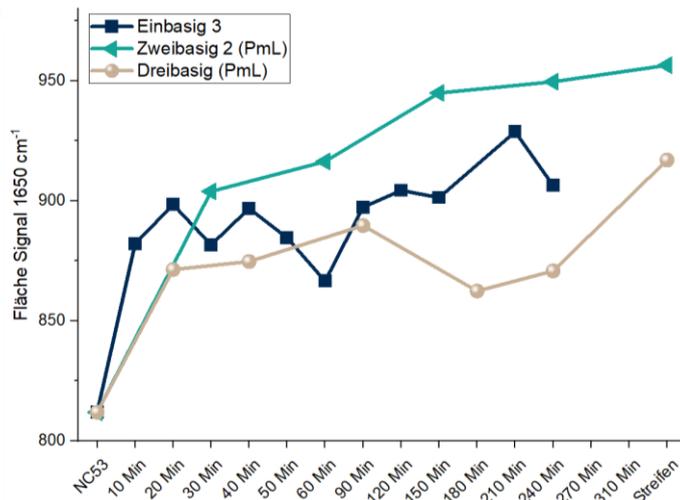


Abbildung 129: Vergleich der Bandenfläche (Mittelwert aus sieben Raman-Messungen pro Probenstück) der Schwingung bei 1650 cm^{-1} unterschiedlich gelatinierter PmL-Ansätze.

8.2.2 Untersuchung der Gelatinierung über die mechanische Belastbarkeit

Eine durchgehende Quantifizierung der mechanischen Belastbarkeit im Prozessverlauf konnte nur anhand der PoL-Proben durchgeführt werden. Der E-Modul und die maximale Zugfestigkeit (σ_{max}) stiegen mit zunehmender Gelatinierung an. Durch die Kombination beider mechanischer Kenngrößen konnte der Grund für eine signifikant schlechtere Gelatinierung im späten Herstellungsverlauf erklärt werden. Bei gut gelatinierten Proben halten sich zähes und elastisches Verhalten die Waage. Nimmt das elastische Verhalten zu stark zu, deutet dies auf eine Übergelatinierung hin, was durch eine starke Erhöhung der maximalen Zugfestigkeit gekennzeichnet wird. Bei einer zu geringen Auflösung der Faserstruktur wurde ein deutlich höherer E-Modul beobachtet. Bei gleicher Vorgelatinierung auf der Scherwalze kann es dennoch zu einem starken Abfall von σ_{max} kommen. Hier war vermutlich nicht eine zu geringe Gelatinierung ursächlich, sondern eine zu starke Austrocknung und damit Verhärtung des Materials. Vergleiche der maximalen Zugfestigkeit im Verlauf des Herstellungsprozess unterschiedlich gelatinierter Ansätze sind in Abbildung 130 dargestellt.

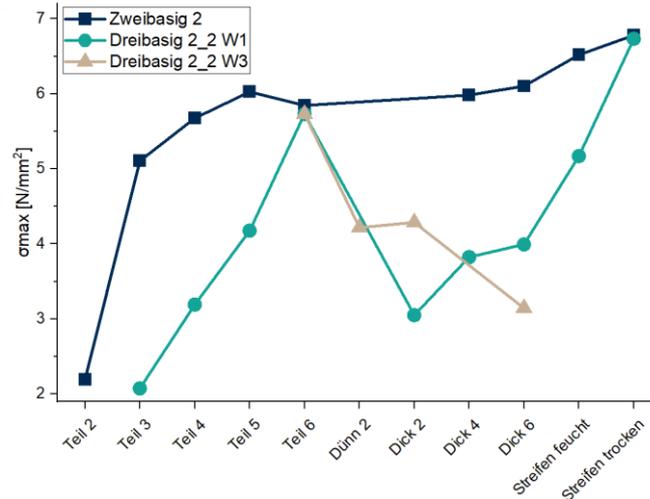


Abbildung 130: Vergleich der maximalen Zugfestigkeit (Mittelwert aus drei Messungen pro Probenstück) zwischen eines gut gelatinierten (Zweibasig 2), schlecht gelatinierten (Dreibasig 2_2 W1) und nicht pressbaren (Dreibasig 2_2 W3) Prozessansatzes.

Zug-Untersuchungen der PmL-Proben konnten nur anhand der gepressten und getrockneten Streifen-TLPs durchgeführt werden. Im Vergleich zu den PoL-TLPs konnten allerdings große Unterschiede in der mechanischen Belastbarkeit festgestellt werden. Die PmL-TLPs verhielten sich deutlich zäh-elastischer als die PoL-Proben ($\sigma_{\max}(\text{PoL}) = 6,78 \text{ N/mm}^2$ und $\sigma_{\max}(\text{PmL}) = 13,53 \text{ N/mm}^2$). Da der generelle Auflösungsgrad der NC-Faser in die hierarchischen Unterstrukturen als nicht signifikant unterschiedlich eingestuft wird, kann dies auf einen Unterschied in der Gelbildung bei den Prozessen hindeuten.

8.2.3 Etablierung eines Regressionsmodells

Bei der abschließenden Korrelation aller Datenpunkte der hergestellten PoL-TLPs konnten mehrere Abhängigkeiten gefunden werden. Die paarweisen Korrelationen nach Pearson bzw. Spearman ergaben Beziehungen zwischen der Bandenfläche der Pyranose-Schwingung bei 430 cm^{-1} und der relativen Lebhaftigkeit (L 30-70) bei -40 °C in der Druckbombe bzw. der Bandenfläche der NO-Streckschwingung bei 850 cm^{-1} zur relativen Lebhaftigkeit (L 30-70) bei $+63 \text{ °C}$ in der Druckbombe. Die Korrelation waren indirekt mit hohen Korrelationsfaktoren ($> 0,7$). Jedoch waren beide Korrelationen nach strengen Maßstäben als nicht signifikant einzuschätzen (p-Wert von ca. 0,1), was allerdings in der noch zu geringen Datengrundlage begründet lag. Für beide Korrelationen konnte ein Regressionsmodell erstellt werden. Durch das Regressionsmodell zwischen der Bandenfläche bei 430 cm^{-1} und der relativen Lebhaftigkeit (L 30-70) bei -40 °C in der Druckbombe kann zudem der Gelatinierungsgrad sicherer abgeschätzt werden.

8.3 Wie kann der Gelatinierungsgrad von NC quantifiziert werden?

Erstmals konnte der Gelatinierungsverlauf der NC während des Herstellungsprozess von TLPs mittels Raman-analytischer Verfahren und Zug-Untersuchungen quantitativ verfolgt werden. Die Korrelationen zwischen den Daten der unterschiedlichen Analysemethoden sind vielversprechend für eine mögliche Prozessüberwachung und können in direkte Verbindung zur bestehenden Qualitätsprüfung über Druckbomben-Untersuchungen gebracht werden. Da die Raman-Spektroskopie sowohl zerstörungsfrei als auch schnell durchgeführt werden kann, bietet sie einen deutlichen Vorteil im Vergleich zu den Zug-Versuchen, aber auch gegenüber der standardisierten Qualitätskontrolle in der Druckbombe nach vollständigem durchlaufen des Produktionszyklus. Am vielversprechendsten ist die Messung der Gelatinierung über die Abnahme der Schwingungsbande bei 430 cm^{-1} . Um diese sicher als Qualitätskontrolle einsetzen zu können, müssen allerdings mehr Daten im laufenden Prozess gesammelt werden (Raman-Spektroskopie und Druckbomben-Untersuchungen). So können beispielsweise über ein Jahr vom Granulat und den TLP-Körnern Proben gezogen und untersucht werden. Aus diesen Daten kann mittels Multivarianter Datenanalyse ein Model entwickelt werden, um Produktionsausreißer sicher zu identifizieren und rechtzeitig gegensteuern zu können. Dadurch kann Fertigungsausschuss verringert werden. Wie dieses Regressionsmodell aussehen könnte ist in Abbildung 131 dargestellt.

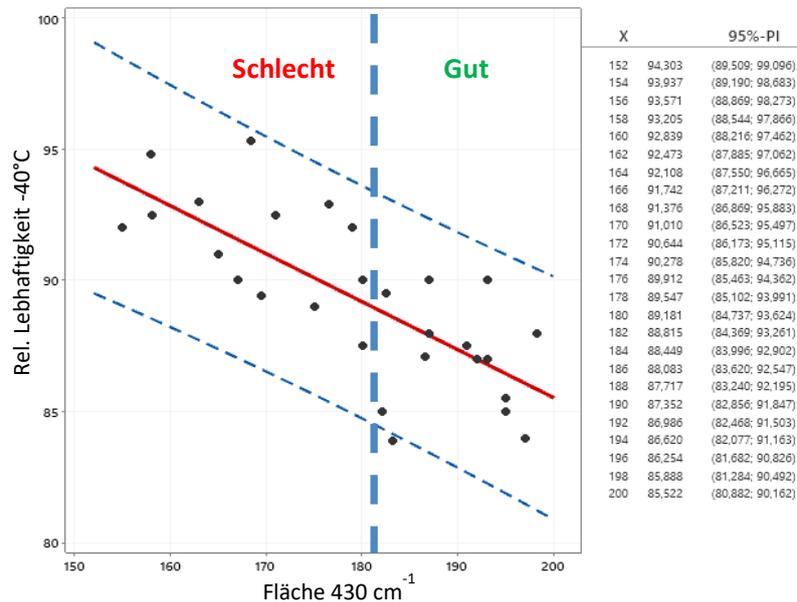


Abbildung 131: Angestrebtes Prognosemodell zur Abschätzung des Gelatinierungsgrades.

9 Experimenteller Teil

Die eingesetzten Nitrocellulosen und Rohmassen wurden von der Nitrochemie Wimmis AG hergestellt und zur Verfügung gestellt. Zusammensetzung und Eigenschaften sind in Kapitel 4.1 angegeben.

Der Stabilisator Akall und der kristalline Energieträger RDX wurden kommerziell in üblicher Reinheit bezogen und von der Nitrochemie Aschau GmbH zur Verfügung gestellt. Die Lösungsmittel wurden ebenfalls in laborüblicher Reinheit bezogen (Ethanol 98 %, Aceton 99 %). Alle Chemikalien wurden ohne weitere Aufreinigung weiterverarbeitet.

9.1 Herstellung der Laborfilme

Alle NCs werden vor Verarbeitung bei 60 °C für mindestens 3 h im Trockenschrank getrocknet, um eine Restwasserfeuchte von < 1 % zu erreichen. Anschließend werden die NCs in einem Doppelmantelkolben mit KPG-Rührer überführt und mit Lösungsmittel und Zuschlagstoffe versetzt. Die Masse wird für eine definierte Zeit gerührt (s. Tabelle 21). Dabei wird die Temperatur durch ein Umwälzthermostat konstant auf 30 °C gehalten. Die erhaltene klare hochviskose Masse wird in Aluminiumschale gegossen und mit Abdeckung mindestens 24 h ausgehärtet. Die Probenbezeichnung, Zusammensetzung und Rührzeit sind in Tabelle 21 zusammengefasst. Beispiele der getrockneten Laborfilme sind in Abbildung 132 gezeigt.



Abbildung 132: Laborfilm NC02R 0 min (links), NC02R 10 min (Mitte) und NC02R 1 h (rechts).

Tabelle 21: Probenbezeichnung, Zusammensetzung und Rührzeit der Laborfilme.

NC/Probenbezeichnung	Einwaage NC (trocken) [g]	Lösungsmittel		Zuschlagsstoff		Rührzeit [h]
		Art	Einwaage [g]	Art	Masse [%]	
NC02R 0 min	20	Aceton	140	x	x	0
NC02R 10 min	20	Aceton	140	x	x	0,17
NC02R 30 min	20	Aceton	140	x	x	0,5
NC02R 1 h	20	Aceton	140	x	x	1
NC02R 2 h	20	Aceton	140	x	x	2
NC02R 3 h	20	Aceton	140	x	x	3
NC02R AcO/EtOH 3 h	20	Aceton/ Ethanol	105/35	x	x	3
NC02R Cen-I/DOS	17,6	Aceton	140	Cen-I/DOS	7/5	3
NC01R 30 min	20	Aceton	140	x	x	0,5
NC01R 3 h	20	Aceton	140	x	x	3
NC01R AcO/EtOH 3 h	20	Aceton/ Ethanol	105/35	x	x	3
NC100R 30 min	20	Aceton	140	x	x	0,5
NC100R 3 h	20	Aceton	140	x	x	3
NC100R AcO/EtOH 3 h	20	Aceton/ Ethanol	105/35	x	x	3
NC100R AcO/EtOH 30 min	3,6	Aceton/ Ethanol	5/15	x	x	0,5
NC100R AcO/EtOH 3 h	3,6	Aceton/ Ethanol	5/15	x	x	3
RM 30 min	20	Aceton	140	DEGN	37	0,5
RM 3 h	20	Aceton	140	DEGN	37	3

9.2 PoL-Ansätze

9.2.1 Zweibasige Rezeptur (PoL)

Zur Herstellung zweibasiger PoL-Proben wird die RM bestehend aus NC und 37 % Gewichtsanteil DEGN mit und ohne Stabilisator vermischt und anschließend gemäß dem PoL-Prozess aus Kapitel 1.3.1.2 verarbeitet. Zusammensetzung und Verarbeitungsparameter sind in Tabelle 22 angegeben.

Tabelle 22: Zusammensetzung und Verarbeitung der zweibasigen PoL-Versuche

Ansatz	RM [Gew. %]	Akall [Gew. %]	Temp. Zone 1	Temp. Zone 2	Simultan dünn	Simultan dick
Qualifikationsansatz	100	x	+10 °C	+10 °C	x	x
Zweibasig 1	100	x	+5 °C	+5 °C	x	x
Zweibasig 2	99,3	0,7	T0	+5 °C	2	6
Zweibasig 3_1	99,3	0,7	T0	T0	x	x
Zweibasig 3_2	99,3	0,7	-5 °C	-10 °C	x	x
Zweibasig 3_3 W1	99,3	0,7	-5 °C	-5 °C	3	6
Zweibasig 3_3 W2	99,3	0,7	-5 °C	-5 °C	1	6

Die Scherwalzversuche wurden gemäß Patent US4963296^[83] durchgeführt. Der Qualifikationsansatz auf der Scherwalze und die Wiederholung dieses Ansatzes (Zweibasig 1) wurden ohne Stabilisator durchgeführt. Bei den Prozessansätzen auf der Scherwalze der Versuchskampagnen Zweibasig 2 und Zweibasig 3 wurde Akall mit 0,7 % aus Sicherheitsgründen zugegeben. Bei den Versuchskampagnen Zweibasig 1 bis 3 werden unterschiedliche RM-Chargen verwendet, was dem laufenden Betrieb geschuldet ist. Innerhalb der Versuchskampagne 3 wird die gleiche RM-Charge und für die Simultanwalzansätze das gleiche Granulat verwendet.

Um unterschiedliche Gelatinierungsgrade zu erreichen, wurden die Temperaturzonen des Walzenballens der Scherwalze bei unterschiedlichen Temperaturen betrieben. Temperaturzone 1 entspricht dem vorderen Teil der Walze und Temperaturzone 2 dem hinteren. Bei den Scherwalzvorversuchen Zweibasig 1 und Zweibasig 2 wurden höhere Temperaturen gewählt, um eine mögliche Übergelatinierung zu erzeugen. Der Versuch ist in Abbildung 133 dargestellt. Das Fell wird nach zwei Drittel der Walze zunehmend durchsichtiger, was durch den Verlust an Wasser und der zunehmenden Gelatinierung verursacht wird.



Abbildung 133: Scherwalzfell des Ansatzes Zweibasig 3_1 auf der Scherwalze.

Im Vergleich dazu, wurden bei der Versuchskampagne 3 niedrigere Temperaturen angesetzt, um eine geringere Gelatinierung zu erreichen. Das Fell wurde hier nur noch in den letzten 10 cm vor dem

Granulator glasartig. Dabei dienten die Versuche Zweibasig 3_1 und Zweibasig 3_2 als Annäherungsversuche, um eine deutliche geringere Gelatinierung zu erreichen, ohne dass das Fell von der Walze abfiel, wie es bei beiden vorangegangenen Ansätzen nach kurzer Granulierung der Fall war.

Das Scherwalzfell wurde nach Beendigung des Ansatzes von der Walze genommen und zur leichteren Handhabung in Teilstücke geschnitten. Exemplarisch dafür, sind die Teilstücke des Qualifikationsansatzes in Abbildung 134 dargestellt.



Abbildung 134: Teilstücke des Scherwalzfalls von Versuch Scherwalzvorversuch.

Anhand dieser ist der Gelatinierungsverlauf gut zu beobachten. Bereits nach dem vorderen Drittel der Scherwalze beginnt das Fell durchsichtig zu werden, wie anhand des Teilstückes 4 zu erkennen ist. Im weiteren Walzverlauf wird das Fell zunehmend glasartig. Ab Teilstück 4_1 ist außerdem eine rasch zunehmende Braunfärbung zu erkennen. Durch die hohen Temperaturen beginnt der Zersetzungsprozess der Nitratester. Die gebildeten Stickoxide verbleiben teilweise im Fell und erzeugen die bräunliche Verfärbung.

Das Granulat der Versuche Zweibasig 2 und Zweibasig 3_3 wurde auf der Simultanwalze gemäß der Literatur^[87,88] bzw. der Beschreibung in Kapitel 1.3.1.2 weiter verarbeitet. Je Ansatz wurden 20 kg Granulat verwendet. Es wurden die entsprechenden Dünn- und Dickwalzgänge, wie in Tabelle 22 angegeben, durchgeführt. Von dem Granulat der Ansatzes Zweibasig 3_3 wurden zwei Simultanwalzversuche durchgeführt. Anschließend wurden die jeweiligen Dickwalzfelle zu den Pressansätzen W1 und W2 gerollt und zu Streifen mit den Abmaßen 20 × 3 × 200 mm gepresst. Beispiele von Proben der unterschiedlichen Prozessschritte sind in Abbildung 136 dargestellt.

Granulat
Links:
Zweibasig 2



Mitte:
Zweibasig 3_2

Rechts:
Zweibasig 3_3

Dünnwalzgänge:
Links:
Zweibasig 2 Dünn2



Mitte:
Zweibasig 3_3 W1 dünn 1

Rechts:
Zweibasig 3_3 W1 dünn 2

Dickwalzgänge:
Links:
Zweibasig 2 Dick 6



Mitte:
Zweibasig 3_3 W2 dick 1

Rechts:
Zweibasig 3_3 W2 dick 6

Gepresste Streifen:
Links:
Vergleich vor (oben) und nach der
Trocknung (unten)



Rechts:
Vergleich der Streifen Zweibasig 2,
Zweibasig 3_3 W1 (oben) und W2
(unten)

Abbildung 135: Vergleich der Proben unterschiedlicher weiterverarbeitender Produktionsschritte von Versuch Zweibasig 2 und Zweibasig 3.

9.2.2 Dreibasige Rezeptur (PoL)

Zur Herstellung dreibasiger PoL-Proben wurde die RM 15102 (37 % DEGN) mit Stabilisator Akall und RDX vermischt und anschließend gemäß dem PoL-Prozess (Kapitel 1.3.1.2) verarbeitet. Zusammensetzung der Rezeptur und Verarbeitungsparameter sind in Tabelle 23 angegeben.

Tabelle 23: Zusammensetzung und Verarbeitung der dreibasigen PoL-Versuche.

Versuch	RM [Gew. %]	Akall [Gew. %]	RDX	Temp. Zone 1	Temp. Zone 2	Simultan dünn	Simultan dick
Dreibasig 1	79,3	0,7	20	-10 °C	-5 °C	2	6
Dreibasig 2_1	79,3	0,7	20	-15 °C	-10 °C	x	x
Dreibasig 2_2 W1	79,3	0,7	20	-10 °C	T0	1	6
Dreibasig 2_2 W2	79,3	0,7	20	-10 °C	T0	2	6
Dreibasig 2_2 W3	79,3	0,7	20	-10 °C	T0	2	6

Die Scherwalzversuche wurden gemäß Patent US4963296^[83] durchgeführt. Um unterschiedliche Gelatinierungsgrade zu erreichen, wurden die Temperaturzonen hier ebenfalls unterschiedlich betrieben. Bei allen Versuchen wurden geringere Walztemperaturen als bei den zweibasigen Versuchen gewählt, da durch die Beigabe des kristallinen Energieträgers die Abbrandgefahr erhöht ist. Der Scherwalzprozess des Ansatzes Dreibasig 2_2 ist in Abbildung 136 dargestellt.



Abbildung 136: Scherwalzfell des Ansatzes Dreibasig 2_2 auf der Scherwalze.

Im Vergleich zu den zweibasigen PoL-Versuchen wurde das Walzfell am Ende des Scherwalzprozesses ebenfalls glasartig, aber nicht durchsichtig, wie der Abbildung 137 zu entnehmen ist.



Abbildung 137: Vergleich Aufgabenseite zu Granulatorseite des dreibasigen Scherwalzversuchs.

Das Granulat der Versuche Dreibasig 1 und Dreibasig 2_2 wurde weiterverarbeitet, wobei von letzterem mehrere Pressansätze gefertigt wurden. Je Simultanwalzansatz wurden 20 g Granulat verwendet. Auch bei Weiterverarbeitung des Granulats auf der Simultanwalze und beim Pressen wurde die Optik der Proben zunehmend plastikartiger, blieben aber weiterhin opak.

Das Granulat des Wickels Dreibasig 2_2 W1 wurde für eine bessere Walzbarkeit mit Wasser übergossen und mit einem Dünnwalzgang und sechs Dickwalzgängen weiterverarbeitet. Das Granulat des Ansatzes Dreibasig 2_2 W2 wurde ca. zwei Minuten in Wasser vorab eingeweicht und anschließend mit zwei Dünn- und sechs Dickwalzgängen verarbeitet. Es bildet sich schnell ein optisch gut gelatinisiertes Fell. Das Granulat des Wickels Dreibasig 2_2 W3 wurde kürzer eingeweicht, allerdings gleich wie der zweite Pressansatz gewalzt. Es bildete sich jedoch auch nach dem sechsten Dickwalzgang kein einheitliches Fell, weshalb der Ansatz nicht gepresst werden konnte. Die Simultanwalzgänge der unterschiedlichen Ansätze unterschieden sich optisch nicht. Zwischen den einzelnen Walzgängen war die zunehmende Gelatinierung anhand der glatten und elastischer werdenden Felle zu beobachten. Die gepressten Streifen wurden anschließend getrocknet. Beispiele sind in Abbildung 138 dargestellt.

Granulat
Links:
Dreibasig 1

Rechts:
Dreibasig 2_2



Dünnwalzgänge:
Links:
Dreibasig 2_2 Dünn 1 W1

Rechts:
Dreibasig 2_2 Dünn 2 W1



Dickwalzgänge:
Links:
Dreibasig 2_2 Dick 1 W1

Rechts:
Dreibasig 2_2 Dick 6 W1



Gepresste/getrocknete
Streifen:
Oben:
Dreibasig 1

Unten:
Dreibasig 2_2 W1



Abbildung 138: Vergleich der unterschiedlichen gewalzten Proben der Ansätze Dreibasig 1 und Dreibasig 2.

9.3 Herstellung der PmL-Proben

9.3.1 Einbasige PmL-Prozess

Der einbasige PmL-Prozess wurden in einem verkleinerten Maßstab von ca. 1:10 mittels eines Versuchskneters durchgeführt (s. Abbildung 139 links). Die Zusammensetzung sowie Verarbeitungsdauer sind in Tabelle 24 angegeben.

Tabelle 24: Rezeptur und Verarbeitungsdauer einbasiger PmL-Versuche.

Versuch	NC [kg]	Aceton [kg]	Ethanol [kg]	Dauer [h]
Einbasig 1	1,2	0,8	0,2	5,2
Einbasig 2	1,2	0,5	0,5	3
Einbasig 3	1,2	0,15 + 0,15 (nachträglich)	0,95	4



Abbildung 139: Links: Knetteig während der Verarbeitung in der Knete, rechts: im Prozess gezogene Proben.

Die NC mit einem mittleren Nitriergrad von 12,7 % wies einen Alkoholgehalt von ca. 20 % auf und wurde zuerst in der Knete kurz aufgeknetet, um etwaige Verklumpungen zu lösen (s. Abbildung 139 links). Anschließend wurde das Lösungsmittel-Gemisch zugegeben (s. Tabelle 24). Für die Untersuchung des Gelatinierungsgrades wurden bei der Verarbeitung unterschiedliche Lösungsmittelverhältnisse und Knetzeiten angewendet. Mit zunehmender Gelatinierung wurde der Knetteig durchsichtiger und plastischer, wie anhand der Proben in Abbildung 139 rechts zu erkennen ist. Aufgrund des geringen Maßstabs konnte nach Beendigung des Prozesses der Knetteig nicht weiterverarbeitet werden.

9.3.2 Mehrbasige PmL-Prozess

Die mehrbasigen PmL-Versuche wurden in einem größeren Maßstab durchgeführt.

Tabelle 25: Zusammensetzung mehrbasiger PmL-Versuche.

Ansatz	NC [kg]	Centralit [kg]	PVK [kg]	RDX [kg]	Aceton [kg]	Ethanol [kg]	Knetzeit [h]
Zweibasig 1 (PmL)	14,7	0,15	9,5	x	2,0	5,0	3
Zweibasig 2 (PmL)	14,7	0,15	9,5	x	3,0	5,5	4
Dreibasig (PmL)	9,1	0,11	6,0	3,7	3,0	5,0	4

Die Komponenten wurden in einer Knete vermischt und mit den entsprechen angegebenen Lösungsmittelgemisch geknetet. Der Versuch Zweibasig 1 war aufgrund zu geringem Lösungsmittelanteil untergelatiniert und konnte nicht fertig gepresst werden. Die Prozessansätze Zweibasig 2 und Dreibasig wurden zu Streifen gepresst. Die getrockneten Streifen sind in Abbildung 140 dargestellt.

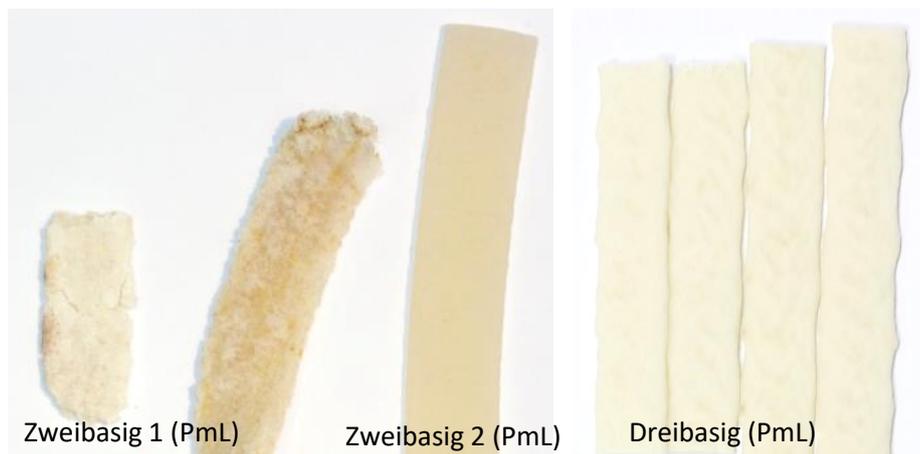


Abbildung 140: Streifenpulver der zweibasigen Versuche mit Pressversuch Zweibasig 1 (PmL) (links), getrocknetes Streifen-TLP Zweibasig 2 (PmL) (Mitte) und getrocknetes Streifen-TLP des dreibasigen Ansatzes (rechts).

Anhand der Streifen ist der Unterschied zwischen zwei und dreibasigen Rezepturen gut zu erkennen. Auch hier sind die zweibasigen Streifen glasartig durchsichtig und die dreibasigen opak. Im Vergleich zu den PoL Streifen sind die PmL-Streifen jedoch deutlich spröder.

9.4 Zusammenfassung verwendeter Analysegeräte

Zur Analyse der Laborfilme und Prozessproben wurden die in Tabelle 26 angegebenen Analysegeräte verwendet. Die Messmethoden und Probenpräparation sind in Kapitel 3 zusammengefasst.

Tabelle 26: Verwendete Analysengeräte.

NMR-Analytik	Bruker Avance, Messung bei Raumtemperatur in d_6 Aceton, Verschiebungen in ppm relativ zu Referenz $\text{Si}(\text{Me})_4$
DSC	Mettler Toledo DSC 821e
DTA	DTA 551-EX, OZM
Pulverdiffraktometrie	Bruker D8 Advance mit Göbelspiegel und Si-Szintillator
Raman-Spektroskopie	Bruker MultiRAM FT-Raman mit Germaniumdetektor (Flüssigstickstoffkühlung) und Nd:YAG-Laser (1065 nm)
IR-Spektroskopie	Perkin Elmer Spectrum One, FT-IR
Raman-Mikroskopie	WITec alpha300 R FT-Raman
Rheometer	Bohlin Instruments Gemini Advanced Rheometer
Druckbombe	Time-Pressure Test Apparatus Series 2, OZM
Zug-Dehnung	Universalprüfmaschinen Zwick/Roell 1464
REM	FEI Helios NanoLab G3 UC
GPC	Variant PL-GPC 50 mit PLgel MIXED-C Säule

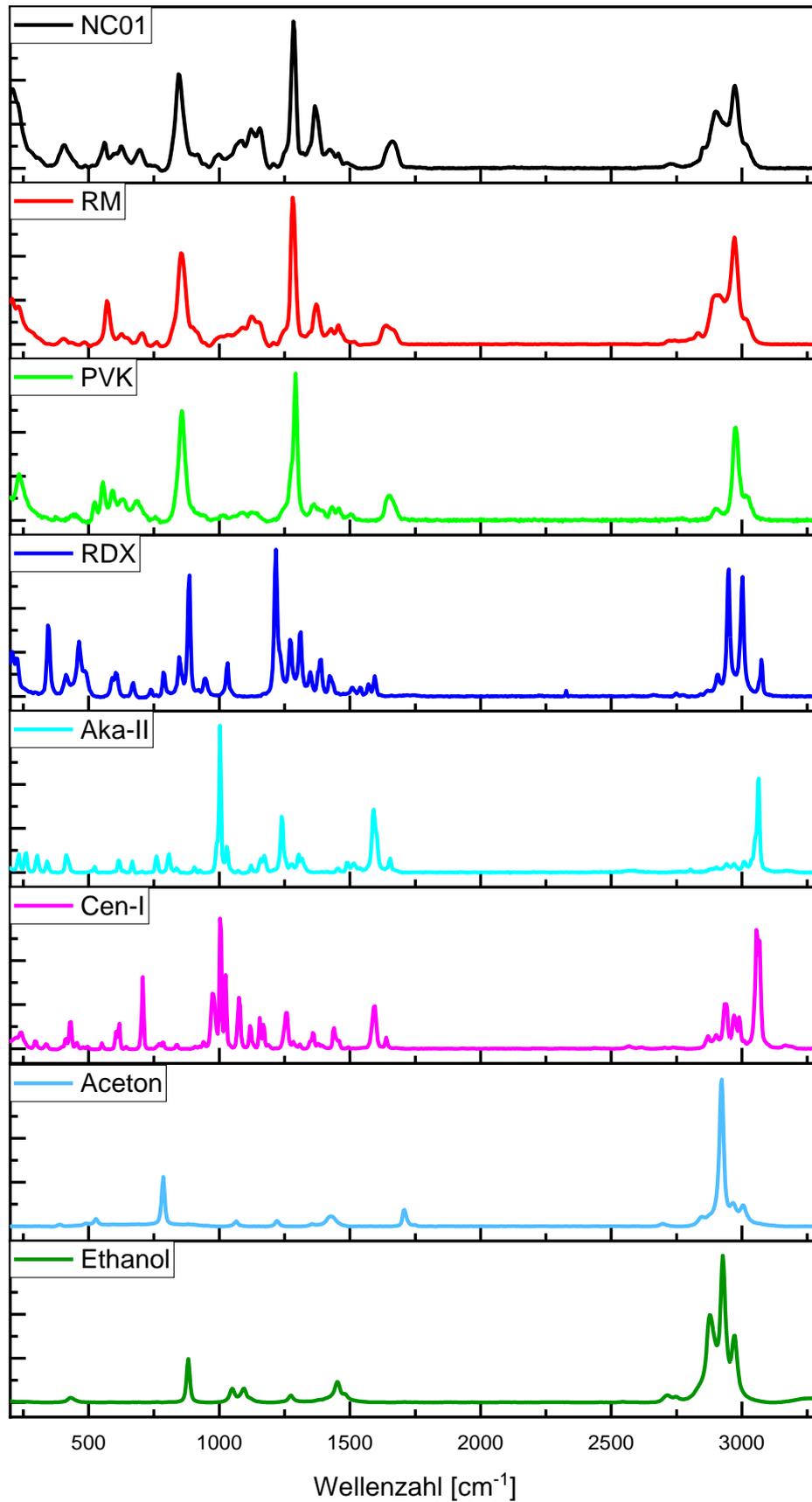
10 Anhang

10.1 Abkürzungsverzeichnis

Akall	3-Methyl-1,1-diphenylurea (Akadit II)
ALS	<i>asymmetric least square</i> Methode
AMMO	(Azidomethyl)methyloxetan
BAMO	Bis(azidomethyl)oxetan
BuNena	<i>N</i> -Butylnitratoethylnitramin
CCD	Charge-coupled Device
CenI	1,3-Diethyl-1,3-diphenylurea (Centralit I)
CL-20	Hexanitrohexaazaisowurtzitan
cts	<i>counts</i>
d	Scherschwingung
DEGN	Diethylenglykoldinitrat
Dibu	Dibutylphthalat
DNT	Dinitrotoluen
DOA	Diocyladipat
DOS	Bis(2-ethylhexyl)sebacat
DPA	Diphenylamin
DR	Depolarisationsverhältnis (<i>depolarisation ratio</i>)
DS	<i>degress of substitution</i> , Substitutionsgrad von Nitrocellulose
DSC	Dynamische Differenzkalorimetrie
DTA	Differenz-Thermoanalyse
EVA	Ethylenvinylacetat
FWHM	Halbwertsbreite
GP	Gelpunkt (Rheologie)
GPC	Gel-Permeations-Chromatographie
g_r	Schaukelschwingung
g_w	Wippschwingung
HMX	Cyclotetramethylentranitramin
HPLC	Hochleistungsflüssigkeitschromatographie
HQI	<i>hit quality index</i>
LOVA	<i>low vulnerability propellants</i>
LVE	linear-viskoelastischer Bereich

M_n	zahlenmittler Molmasse
M_w	gewichtsmittlere Molmasse
n_a	antisymmetrische Streckschwingung
NC	Nitrocellulose
NGL	Nitroglycerin
NMR	<i>Nuclear magnetic resonance</i>
n_s	symmetrische Streckschwingung
PDI	Polydispersität
PmL	Pulver mit Lösungsmittel
PoL	Pulver ohne Lösungsmittel
PVK	Pulvervorkonzentrat
RDX	Hexogen
REACH	<i>Registration, Evaluation, Authorisation and Restriction of Chemicals</i>
rel. V.	relative Lebhaftigkeit
REM	Rasterelektronenmikroskop
RM	Rohmasse
t	Torsionsschwingung
TEGN	Triethylglycoldinitrat
TLP	Treibladungspulver
XRD	Pulverdiffraktometrie

10.2 Raman-Spektren der eingesetzten Komponenten



11 Literatur

- [1] M. A. F. d. I. Ossa, M. Torre, C. García-Ruiz, *Nitrocellulose in Propellants: Characteristics and Thermal Properties*, **2012**.
- [2] J. B. Bernadou, *Smokeless Powder, Nitro-Cellulose, and Theory of the Cellulose Molecule*, John Wiley & Sons London : Chapman & Hall, Limited, **1901**.
- [3] N. Gesellschaft, *Bericht über die Verhandlungen der Naturforschenden Gesellschaft in Basel*, Haas, **1844**.
- [4] C. E. Munroe, *J. Am. Chem. Soc.* **1896**, *18*, 819-846.
- [5] B. P. Kneubuehl, *Ballistik: Theorie und Praxis*, Springer Berlin Heidelberg, **2018**.
- [6] B. J. Buchanan, *Gunpowder, Explosives and the State: A Technological History*, Taylor & Francis, **2006**.
- [7] C. W. Saunders, L. T. Raylor, *J. Energ. Mater.* **1990**, *8*, 149-203.
- [8] R. E. Liesegang, *Kolloidchemische Technologie: Ein Handbuch kolloidchemischer Betrachtungsweise in der chemischen Industrie und Technik*, Springer Berlin Heidelberg, **2013**.
- [9] D. M. Bryce, *Plastic Injection Molding: Mold Design and Construction Fundamentals*, Society of Manufacturing Engineers, **1998**.
- [10] R. v. Freedden, *Vol. US 429516 A*, United States, **1890**.
- [11] D. L. Davis, *Chemistry of Powders and Explosives, Vol. 1*, John Wiley and Sons, Inc., New York City, **1941**.
- [12] J. Köhler, R. Meyer, A. Homburg, *Explosivstoffe, Vol. 10*, Wiley-VCH Verlag GmbH, **2008**.
- [13] F. D. Miles, *Cellulose Nitrate: The Physical Chemistry of Nitrocellulose, its Formation and Use*, Oliver and Boyd, **1955**.
- [14] J. S. Rowlinson, *Sir James Dewar, 1842-1923: A Ruthless Chemist*, Taylor & Francis, **2016**.
- [15] F. H. Barfield, *Cordit*,
https://en.wikipedia.org/wiki/Cordite#/media/File:Cordite_Filled_Cartridge.JPG,
Newspaper, **2014**, Zugegriffen: 2020.
- [16] S. Mauskopf, in *Frontline and Factory: Comperative Perspectives on the Chemical Industry at War, 1914-1924, Vol. 24* (Eds.: R. MacLeod, J. A. Johnson), Springer Science & Business Media, **2007**, pp. 1-15.
- [17] A. Beveridge, *Forensic Investigation of Explosions*, Second ed., CRC Press, **2011**.
- [18] S. Rose, *The Naval Miscellany*, Ashgate, **2008**.
- [19] J. Ress, *History Ireland* **2006**, *14*.
- [20] W. C. M. Nicholson, V. H. G. Bernard, *Report of the Court of Enquiry into the Circumstances Attending the Loss of H. M. S. Vanguard*, **1917**.
- [21] T. DiGiulian, *Naval Propellant - A Brief Overview*,
http://www.navweaps.com/index_tech/tech-100.php#German_Propellants, Newspaper,
2020, Zugegriffen: 2020.
- [22] D. Trache, A. F. Tarchoun, *J. Mater. Sci.* **2018**, *53*, 100-123.
- [23] C. Selwitz, *Cellulose Nitrate in Conservation*, The Getty Conservation Institute, **1988**.
- [24] F. P. Stockbridge, *Popular Science* **1929**.
- [25] E. Ott, H. M. Spurlin, *Cellulose and Cellulose Derivatives, Vol. V*, Interscience Publishers, Inc., **1954**.
- [26] W. Dave, N. Okun, *Propellant in WWI and WWII*,
http://www.navweaps.com/index_tech/tech-007.php, Newspaper, **1998**, Zugegriffen: 2020.
- [27] T. M. Mallon, P. G. Matos, W. S. Monks, R. A. Mirza, D. T. Bodeau, in *Occupational Health for Service Member*, Borden Institute, **2019**, pp. 562-592.

- [28] C. J. Broderick, *Propellant Industry: Past, Present, Future*, The Industrial College of the Armed Forces, **1992**.
- [29] Rheinmetall, Defence, *Antriebe für Großkalibergeometrie*, https://www.rheinmetall-defence.com/de/rheinmetall_defence/systems_and_products/weapons_and_ammunition/propulsion_systems/index.php, Newspaper, **2020**, Zugegriffen: 2020.
- [30] N. Wimmis, *Die Nitrochemie-Gruppe*, https://www.reload-swiss.com/de/reload_swiss/ueber_uns/die_nitrochemie_gruppe/index.php, Newspaper, **2020**, Zugegriffen: 2020.
- [31] K. Moran, J. i. Wedwick, H. Shimm, U. Schaedeli, D. Antenen, K. Ryf, *ECL Propellant Demonstration for Extended Range in 120mm Mortar combined with Ballistic and Chemical Stability Equals Win for Warfighter*, NDIA Conference, 44th Annual Gun & Missile System Conference, **2009**.
- [32] U. Teipel, *Energetic Materials: Particle Processing and Characterization*, Wiley, **2006**.
- [33] M. S. Kirshenbaum, L. Avrami, B. Strauss, *Sensitivity characterization of low vulnerability (LOVA) propellants*, US Army Armament Research and Development Command, **1983**.
- [34] R. Sanghavi, S. Asthana, J. Karir, H. Singh, *J. Energ. Mater.* **2002**, *20*, 97-134.
- [35] B. Vogelsanger, U. Schädeli, M. Ramin, *Is REACH a suitable way towards less toxic propellant formulations?*, IMEMTS 2015 Rome, Italy, **2015**.
- [36] L. G. Mendonca-Filho, R. L. B. Rodrigues, R. Rosato, E. B. F. Galante, J. Nichele, *J. Energ. Mater.* **2019**, *37*, 293-308.
- [37] M. E. Springate, *Northeast Hist. Archaeology* **1997**, *26*, 63-72.
- [38] I. Baker, in *Fifty Materials That Make the World*, Springer, Cham, **2018**.
- [39] DowWolff, C. GmbH, *Nitrocellulose für die Veredelung von Oberflächen*, **2020**.
- [40] T. M. Klapötke, *Chemistry of High-Energy Materials*, De Gruyter, **2019**.
- [41] G. Schwedt, *Chemische Grundlage der Pyrotechnik*, Springer-Verlag, **2019**.
- [42] A. Beckley, *Vol. US 2020/0078781 A1*, **2018**.
- [43] R. Shukla, K. Shukla, S. Gurram, m. Singh, *Vol. WO 2019138430* **2019**.
- [44] Sartorius, *Sartorius Membrane filters, membrane for nearly every need*, <https://www.sartorius.com/en/products/lab-filtration-purification/membranes>, Newspaper, **2020**, Zugegriffen: 2020.
- [45] B. Vogelsanger, A. Huber, H. Jaskolka, *Insensitive Propulsion Systems for Large Caliber Ammunition*, NDIA Conference, 42th Annual Gun & Missile System Conference, **2007**.
- [46] D. C. Mann, M. A. Patrick, *Scanning Electron Microscope Examination of Cotton Linters and Wood Pulp Fibers before and after Nitration and Gun Propellant Manufacture*, PN, **1983**.
- [47] T. Urbanski, *Chemistry and Technology of Explosives, Vol. 2*, Pergamon Press, **1965**.
- [48] D. Trache, K. Khimeche, A. Mezroua, M. Benziane, *J. Therm. Anal. Calorim.* **2016**, *124*, 1485-1496.
- [49] H. Yousefi, M. Faezipour, S. Hedjazi, M. M. Mousavi, Y. Azusa, A. H. Heidari, *Ind. Crops. Prod.* **2012**, *43*, 732-737.
- [50] W. Schimansky, *The origin and type of cellulose utilized in the manufacture of Nitrocellulose over the last thirty years*, 5th Nitrocellulose Symposium, **2012**.
- [51] K. Leppänen, S. Andersson, M. Torkkeli, M. Knapila, N. Kotelnikova, R. Serimaa, *Cellulose* **2009**, *16*, 999-1015.
- [52] V. A. Rafeev, Y. I. Rubstov, T. V. Sorokina, *Russ. Chem. Bull.* **1996**, *45*, 328-334.
- [53] B. Vogelsanger, M. Müller, in *Bruker Anwendertreffen*, **2016**.
- [54] D. T. Clark, A. H. K. Fowler, P.I., Stephenson, *J. Macromol. Sci. C* **1983**, *23*, 217-246.
- [55] T. Lindblom, *Reactions in the System Nitro-cellulose/Diphenylamine with Special Reference to the Formation of Stabilizing Product Bonded to Nitro-cellulose*, Uppsala University **2004**.
- [56] F. Sullivan, L. Simon, N. Ioannidis, S. Patel, Z. Ophir, C. Gogos, M. Jaffe, S. Tirmizi, P. Bonnett, P. Abbate, *Ind. Eng. Chem. Res.* **2018**, *57*, 1883-1893.

- [57] F. A. Pollozec, G. Royer, R. Favrot, M. Maures, J. Bernard, A. J. Mengelle, *Vol. DE 2813730 A1* (Ed.: P. Societe Nationale des Poudrs et Explosifs), **1978**.
- [58] R. A. Furlong, *Vol. US2822362A*, **1954**.
- [59] D. F. Fair, *Vol. US 4401809A*, **1982**.
- [60] R. Meyer, *explosives*, 2nd, revised and extended edition ed., Verlag Chemie, **1981**.
- [61] U. Nations, *Transport of Dangerous Goods: Recommendations*, *Vol. 10/1*, **1976**.
- [62] N. Kubota, *Propellants and Explosives: Thermochemical Aspects of Combustion*, Wiley, **2015**.
- [63] D. P. Misra, *Fundamentals of Rocket Propulsion*, CRC Press, **2017**.
- [64] R. Germershausen, *Waffentechnisches Taschenbuch*, 3. ed., Rheinmetall, **1977**.
- [65] R. Fuchs, M. Niehues, *Propellants Explos. Pyrotech.* **2015**, *41*, 688-699.
- [66] W. Heinzelmann, K. Flach, A. Voss, H. Kroschel, *Vol. US3682727A*, **1969**.
- [67] C. N. Divekar, R. R. Sanghavi, U. R. Nair, T. K. Chakraborty, A. K. Sikder, A. Singh, *J. Propul. Power* **2010**, *26*, 120-124.
- [68] H. H. Raines, S. K. Canova, J. J. Williamson, R. T. Manning, *Vol. US5565643*, **1996**.
- [69] R. R. Sanghavi, A. G. S. Pillai, S. P. Velapure, A. Singh, *J. Energ. Mater.* **2003**, *21*, 87-95.
- [70] R. R. Sanghavi, V. H. Khire, T. K. Chalraborty, A. Singh, *Propellants Explos. Pyrotech.* **2006**, *31*, 318-321.
- [71] M. S. Miller, *Thermophysical Properties of Six Solid Gun Propellants*, Army Research Laboratory, **1997**.
- [72] J. Boisseau, J. Paulin, C. Reynaud, *Vol. US5251549A*, **1991**.
- [73] G. Jaiswal, M. A. R. Shaikh, S. D. Shelar, V. Ramavath, S. Roy, *Propellants Explos. Pyrotech* **2019**, *44*, 1-9.
- [74] E. Lühmann, L. Hoppe, *Vol. EP 0 172 482 A2* (Ed.: W. W. Aktiengesellschaft), **1985**.
- [75] D. e.V., *Tätigkeiten mit Explosivstoffen*, **2012**.
- [76] M. Helfrich, *Vol. DE102005037017B4* (Ed.: Fraunhofer-Gesellschaft), **2005**.
- [77] R. E. Carter, R. C. Warren, *J. Rheol.* **1987**, *31*, 151-173.
- [78] O. Fredrich, G. C. Tibbitts, E. B. W. Kerone, *Vol. US2027114A*, **1932**.
- [79] D. Müller, J. Kremp, *Vol. 4713127* (Ed.: Fraunhofer-Gesellschaft), **1987**.
- [80] K. Redecker, R. Hagel, *Vol. 5043031* (Ed.: D. N. Aktiengesellschaft), **1991**.
- [81] OVB, *Schießpulver aus der Nähe betrachtet*, <https://www.ovb-online.de/muehldorf/waldkraiburg/schiesspulver-naehe-betrachtet-947220.html>, **2010**.
- [82] J. Köhler, R. Meyer, *Explosivstoffe*, Wiley, **2009**.
- [83] G. Niedermeier, H. Pausch, W. Miebling, J. Knobloch, W. Helmich, *Vol. US4963296* (Ed.: W.-N. GmbH), **1987**.
- [84] H. Austruy, in *Solid Rocket Propulsion Technology* (Ed.: A. Davenas), Newnes, **1993**.
- [85] J. M. Swotinsky, M. Plains, O. A. Colitti, J. J. Confides, *Vol. US3855373A*, **1973**.
- [86] P. A. Longwell, A. D. Ayers, B. H. Sage, *Vol. US2495216*, **1950**.
- [87] T. E. Martin, J. C. Horvath, *Vol. US3860678A*, **1973**.
- [88] T. J. Lewis, *The effect of processing variations on the ballistics of fast-burning, extruded, double-base propellants*, 14th Joint Propulsion Conference, **1978**.
- [89] T. Kato, M. Yokoyama, A. Takahashi, *Colloid Polym. Sci.* **1978**, *256*, 15-21.
- [90] J. Carlstedt, J. Wojtasz, P. Fyhr, V. Kocherbitov, *Carbohydr. Polym.* **2015**, *129*, 62-69.
- [91] K. Hanabusa, M. Suzuki, *Polym. J.* **2014**, *46*, 776-782.
- [92] M. Moniruzzaman, J. M. Bellerby, M. A. Bohn, *Polym. Degrad. Stabil.* **2014**, *102*, 49-58.
- [93] T. K. Wu, *Macromolecules* **1980**, *13*, 74-79.
- [94] G. Lunge, E. Berl, *Chemisch-technische Untersuchungsmethoden*, *Vol. 5*, Springer-Verlag, **2019**.
- [95] U. Nations, *Standardization Agreement (STANAG) 4178 Edition2*, Military Agency for Standardization (NATO), **2007**.
- [96] D. L. Freedman, B. M. Caenepeel, B. J. Kim, *Wat. Sci. Tech.* **1996**, *34*, 327-334.

- [97] C. F. H. Liao, *Soil. Sci. Soc. Am. J.* **1981**, *45*, 852-855.
- [98] C.-P. Lin, C.-M. Shu, *J. Therm. Anal. Cal.* **2009**, *95*, 547-552.
- [99] S. M. Pourmortazavi, S. G. Hosseini, M. Rahimi-Nasrabadi, S. S. Hajimirsadeghi, H. Momenian, *J. Hazard. Mater.* **2009**, *162*, 1141-1144.
- [100] H. Chai, Q. Duan, L. Jiang, L. Gong, H. Chen, J. Sun, *Cellulose* **2019**, *26*, 763-776.
- [101] M. Ludwig, D. Fengel, *Wood Sci. Technol.* **1992**, *26*, 393-401.
- [102] R. Muthuraj, C. Jimenez-Saelices, Y. Grohens, B. Seantier, in *Biobased Aerogels: Polysaccharide and Protein-based Materials*, The Royal Society of Chemistry, **2018**, pp. 261-294.
- [103] C. Zhou, Q. Wu, in *Novel Fabrication Strategies, Nanocrystals-Synthesis, Characterization and Applications*, Sudheer Neralla, IntechOpen, **2012**.
- [104] D. Trache, M. H. Hussin, M. K. M. Haafiz, V. K. Thakur, *Nanoscale* **2017**, *9*, 1763-1786.
- [105] I. M. Ward, *Structure and Properties of Oriented Polymers, Vol. 2*, Springer Netherlands, **1997**.
- [106] J. F. Revol, A. Dietrich, D. A. Goring, *Can. J. Chem.* **1987**, *65*, 1724-1725.
- [107] B. Lindner, L. Petridis, P. Langan, J. C. Smith, *Biopolymers* **2014**, *103*, 67-73.
- [108] M. Mathieu, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* **1933**, *29*, 122-132.
- [109] J. A. Kohlbeck, W. T. Bolleter, *J. Appl. Polym. Sci.* **1976**, *20*, 153-156.
- [110] C. Ash, T. J. Lewis, *Polymer* **1984**, *26*, 643-649.
- [111] T. J. Lewis, *J. Appl. Polym. Sci.* **1979**, *23*, 2661-2671.
- [112] T. J. Lewis, *Polymer* **1981**, *23*, 710-713.
- [113] M. Herrmann, U. Förter-Barth, J. Böhnlein-Mauß, M. Bohn, *Microstructure of Nitrocellulose and NC-Based Gun Propellants investigated by means of Xray Diffraction*, Nitrocellulose Workshop 2014, **2014**.
- [114] G. Champetier, *Les dérivés cellulosiques*, Dunod, Paris, **1954**.
- [115] J. Liu, in *Nitrate Esters Chemistry and Technology*, Springer Singapore, Singapore, **2019**, pp. 469-580.
- [116] A. Highfield, *Trans. Faraday. Soc.* **1926**, *22*, 57-75.
- [117] C. H. Lindsley, M. B. Frank, *Ind. Eng. Chem.* **1953**, *45*, 2491-2497.
- [118] H. M. Spurlin, *Ind. Eng. Chem.* **1938**, *30*, 538-542.
- [119] G. V. Schulz, *Z. physikal. Chem.* **1939**, *184*, 1-41.
- [120] S. Slomkowski, J. V. Alemán, R. G. Gilbert, M. Hess, K. Horie, R. G. Jones, P. Kubisa, I. Meisel, W. Mormann, S. Penczek, R. F. T. Stepto, *Pure Appl. Chem.* **2011**, *83*, 2229-2259.
- [121] P. Baglioni, D. Chelazzi, *Nanoscience for Conservation of Works of Art*, Royal Society of Chemistry, **2013**.
- [122] W. Weißbach, M. Dahms, *Werkstoffkunde: Strukturen, Eigenschaften, Prüfung*, Vieweg+Teubner Verlag, **2012**.
- [123] E. Kokufuta, in *Encyclopedia of Biocolloid and Biointerface Science, Vol. 1*, first ed. (Ed.: H. Ohshima), John Wiley & Sons, Ltd, **2016**.
- [124] F. Ilmain, T. Tanaka, E. Kokufuta, *Nature* **1991**, *349*, 400-401.
- [125] M. Shibayama, T. Tanaka, *Adv. Polym. Sci.* **1993**, *109*, 1-62.
- [126] E. Smith, G. Dent, *Modern Raman Spectroscopy - A Practical Approach*, John Wiley & Sons Ltd, **2005**.
- [127] U. Uhlemann, *Untersuchung von Metallkomplexen und metallaktivierten Reaktionen durch Schwingungsspektroskopische Methoden*, Friedrich-Schiller-Universität Jena **2006**.
- [128] H. Haken, H. C. Wolf, in *Molekülphysik und Quantenchemie*, Springer-Lehrbuch, **2006**.
- [129] M. Hesse, H. Meier, B. Zeeh, S. Bienz, *Spektroskopische Methoden in der organischen Chemie: 114 Tabellen*, Thieme, **2012**.
- [130] J. Brandmüller, C. V. S. Raman, H. Kriegsmann, H. Moser, G. Matz, *Einführung in die Ramanspektroskopie*, Steinkopff, **1962**.
- [131] R. L. McCreery, *Raman Spectroscopy for Chemical Analysis*, Wiley, **2005**.

- [132] A. Lau, W. Werncke, P. Reich, in *Analytiker-Taschenbuch, Vol. 12*, Springer, Berlin, Heidelberg, **1994**.
- [133] M. Schmitt, J. Popp, *Chem. Unserer Zeit* **2011**, *45*, 14-23.
- [134] W. Otting, *Der Raman-Effekt und seine analytische Anwendung, Vol. 5*, Springer-Verlag Berlin Heidelberg, **1952**.
- [135] M. J. Pelletier, *Appl. Spectrosc. A* **2003**, *57*.
- [136] M. V. Pellow-Jarman, P. J. Hendra, R. J. Lehnert, *Vib. Spectrosc.* **1996**, *12*, 257-261.
- [137] G. E. Walrafen, M. R. Fisher, M. S. Hokmabadi, W. H. Yang, *J. Chem. Phys.* **1986**, *85*, 6970-6982.
- [138] D. V. Petrov, I. I. Matrosov, *J. Raman Spectrosc.* **2017**, *48*, 474-478.
- [139] M. S. Bradley, *Spectroscopy* **2015**, *30*, 42-46.
- [140] R. M. Lynden-Bell, *Mol. Phys.* **1977**, *33*, 907-921.
- [141] J. C. Bellowsa, P. N. Prasad, *J. Chem. Phys.* **1979**, *70*, 1864-1871.
- [142] M. J. Pelletier, *Fokal Point* **2003**, *57*, 20A-43A.
- [143] A. M. Miranda, E. W. Castilho-Almeida, E. H. M. Ferreira, G. F. Moreira, C. A. Achete, R. A. S. Z. Armond, H. F. Dos Santos, A. AJorio, *Fuel* **2013**, *115*, 118-125.
- [144] L. J. Muller, D. Vanden Bout, M. Berg, *J. Chem. Phys.* **1993**, *99*, 810-819.
- [145] D. Tuschel, *Spectroscopy* **2017**, *32*, 26-33.
- [146] W. Kiefer, in *Spektroskopie amorpher und kristalliner Festkörper*, Steinkopff, Heidelberg, **1995**.
- [147] L. Bokobza, *Polymers* **2019**, *11*, 1159-1172.
- [148] B. T. Bowie, D. B. Chase, P. R. Griffiths, *Appl. Spectrosc. A* **2000**, *54*, 200-207.
- [149] S. Schlücker, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, *53*, 4756-4795.
- [150] V. Joseph, C. Engelbrekt, J. Zhang, U. Gernert, J. Ulstrup, J. Kneipp, *Angew. Chem.* **2012**, *124*, 7712-7716.
- [151] J. C. Irwin, C. X. K., H. J. Trodahl, T. Kimura, K. Kishio, *J. Supercond. Nov. Magn.* **1995**, *8*, 495-498.
- [152] J. L. Koenig, *Infrared and Raman Spectroscopy of Polymers*, iSmithers Rapra Publishing, **2001**.
- [153] K. Hamada, K. Fujita, N. I. Smith, M. Kobayashi, Y. Inouye, S. Kawata, *J. Biomed. Opt.* **2008**, *13*, 1-4.
- [154] C. N. Banwell, E. M. McCash, *Fundamentals of Molecular Spectroscopy*, McGraw-Hill, **1994**.
- [155] D. Wieboldt, R. Heintz, M. Wall, *Fundamentals of Raman Polarization Microscopy*, Thermo Fisher Scientific, **2016**.
- [156] P. W. Atkins, J. De Paula, *Physikalische Chemie*, Wiley-VCH, **2013**.
- [157] J. Kiefer, *Anal. Chem.* **2017**, *89*, 5725-5728.
- [158] S. Frisk, R. M. Ikeda, D. B. Chase, J. F. Rabolt, *Appl. Spectrosc.* **2004**, *58*, 279-286.
- [159] J. Toporski, T. Dieing, O. Hollricher, *Confocal Raman Microscopy*, Springer International Publishing, **2018**.
- [160] P. Rostron, S. Gaber, D. Gaber, *Int. J. Eng. Res.* **2016**, *6*, 50-64.
- [161] S. Sasic, Y. Ozaki, *Raman, Infrared, and Near-Infrared Chemical Imaging*, Wiley, **2010**.
- [162] W. Demtröder, *Laserspektroskopie 2: Experimentelle Techniken*, Springer Berlin Heidelberg, **2013**.
- [163] C. J. R. Sheppard, D. M. Shotton, *Confocal Laser Scanning Microscopy*, Bios Scientific Publishers, **1997**.
- [164] C. Zeiss, *Objektive von Carl Zeiss*, [https://applications.zeiss.com/C125792900358A3F/0/68D438BE3425CF1AC125790600480751/\\$FILE/46-0108_d.pdf](https://applications.zeiss.com/C125792900358A3F/0/68D438BE3425CF1AC125790600480751/$FILE/46-0108_d.pdf), Newspaper, **2020**, Zugegriffen: 2020.
- [165] B. Prats-Mateu, P. Bock, M. Schroffenegger, J. L. Toca-Herrera, N. Gierlinger, *Sci. Rep.* **2018**, *8*, 1804-1816.
- [166] L. Markwort, B. Kip, E. D. Silva, B. Roussel, *Appl. Spectrosc.* **1995**, *49*, 1411-1430.

- [167] E. Macherauch, H. W. Zoch, *Praktikum in Werkstoffkunde: 100 ausführliche Versuche aus wichtigen Gebieten der Werkstofftechnik*, Springer Fachmedien Wiesbaden, **2019**.
- [168] A. Bozena, *Werkstofftechnik für Wirtschaftsingenieure*, Springer Vieweg, Berlin, Heidelberg, **2013**.
- [169] E. Roos, K. Maile, *Werkstoffkunde für Ingenieure, Vol. 5. Auflage*, Springer Vieweg, Berlin, Heidelberg, **2015**.
- [170] W. Michaeli, A. Schobel, *KGK Rubberpoint* **2010**, 25-29.
- [171] T. Mezger, *Das Rheologie-Handbuch: für Anwender von Rotations- und Oszillations-Rheometern*, Vincentz, **2000**.
- [172] R. Brummer, *Rheology Essentials of Cosmetic and Food Emulsions*, Springer Berlin Heidelberg, **2006**.
- [173] M. Kontopoulou, *Applied Polymer Rheology: Polymeric Fluids with Industrial Applications*, Wiley, **2011**.
- [174] A. P. Deshpande, J. M. Krishnan, S. Kumar, *Rheology of Complex Fluids*, Springer New York, **2010**.
- [175] S. B. Ross-Murphy, *J. Texture Stud.* **1995**, *26*, 391-400.
- [176] U. Nations, *Standardization Agreement (STANAG) 4115 Edition 2*, Military Agency for Standardization (NATO), **2007**.
- [177] B. D. Dinovetskij, A. V. Kostochko, V. N. Aleksandrov, A. A. Kostochko, *Vol. 7G01N33/22A*, **2004**.
- [178] R. OZM, *Closed Vessel RB series*, <http://www.ozm.cz/en/burning-rate-tests/closed-vessel-rb-series/>, Newspaper, **2020**, Zugegriffen: 2020.
- [179] M. G. Dürschner, *Propellants Explos. Pyrotech* **1976**, *1*, 81-85.
- [180] I. A. Johnston, *The Noble-Abel Equation of State: Thermodynamic Derivations for Ballistics Modelling*, Defence Science and Technology Organisation (DSTO) Australien, **2005**.
- [181] B. Baschung, D. Grune, in *European Forum on Ballistics of Projectiles*, Saint-Louis, France, **2000**.
- [182] G. N. Leonov, *Combust. Explo. Schock.* **2008**, *44*, 547-551.
- [183] D. Meuken, G. Scholtes, C. van Driel, *Quantification of thermal and mechanical damage in PBX's*, IMEMTS, Bristol, **2006**.
- [184] C. Hocke, M. S. Recktenwald, *Treibladungspulver Reload Swiss RS 76: Magnum Force, Visier, Vol. 3*, VS Medien GmbH, **2019**.
- [185] U. Schädeli, D. Antenen, A. Vamos, *Vol. US20140352566A1*, **2011**.
- [186] H. Brachert, D. Girke, G. Kellner, *Vol. US4627352A*, **1975**.
- [187] P. Folly, P. Mäder, *Chimia* **2004**, *58*, 374-382.
- [188] Witec, *alpha300 R – Erstklassiges konfokales Raman-Imaging* <https://www.witec.de/de/produkte/raman-mikroskope/alpha300-r/>, Newspaper, **2020**, Zugegriffen: 2020.
- [189] H. G. Schulze, R. F. B. Turner, *Appl. Spectrosc.* **2014**, *68*, 185-191.
- [190] R. Gautam, S. Vanga, F. Ariese, S. Umapathy, *EPJ Tech. Instrum.* **2015**, *2*, 1-38.
- [191] G. Litfin, *Technische Optik in der Praxis*, Springer Berlin Heidelberg, **2005**.
- [192] OriginLab, *Origin(Pro) Version 2019*, OriginLab Corporation, Northampton, MA, USA, **2019**.
- [193] O. Mandel, *Erstellung und Validierung einer kombinierten NIR/Raman-Bibliothek zur Identitätskontrolle*, Gerhard-Mercator-Universität **1999**.
- [194] J. R. Beattie, J. V. Glenn, M. E. Boulton, A. W. Stitt, J. J. McGarvey, *J. Raman Spectrosc.* **2009**, *40*, 429-435.
- [195] M. Herrmann, U. Förter-Barth, J. Böhnlein-Mauß, M. Bohn, in *ICT Conference 2011*, **2011**.
- [196] J. Maj, *AECTP 300-Climatic Environmental Tests*, North Atlantic Treaty Organization (NATO), **2006**.

- [197] WTD91, *Arbeitsvorschrift für die chemische und physikalische Untersuchung von Treibladungspulver 5.11 Ballistische Untersuchung von TLP in der Druckbombe*, Bundesamt f. Wehrtechnik und Beschaffung, **2016**.
- [198] D. S. Moore, *J. Mol. Struct.* **2003**, *661*, 561-566.
- [199] R. Dennington, T. Keith, J. Millam, *GaussView, Version 6.0.16*, Semichem Inc., Shawnee Mission, **2019**.
- [200] K. Bakeev, R. Chimenti, *Am. Pharm. Rev.* **2013**, 1-5.
- [201] V. Pecharsky, P. Y. Zavlij, *Fundamentals of Powder Diffraction and Structural Characterization of Materials*, Springer Science + Business Media, Inc., **2005**.
- [202] P. Ahvenainen, I. Kontro, K. Svedström, *Cellulose* **2016**, *23*, 1073-1086.
- [203] A. F. Sviridov, R. M. Myasnikova, E. F. Titova, D. Y. Tsvankin, A. I. Pertsin, *Sov. Phys. Crystallogr.* **1984**, *29*, 146-148.
- [204] R. E. Dinnebier, S. J. L. Billinge, R. S. o. Chemistry, A. L. Bail, L. M. D. Cranswick, I. Madsen, *Powder Diffraction: Theory and Practice*, Royal Society of Chemistry, **2008**.
- [205] J. Velásquez-Cock, P. Gañán, P. P., C. Castro, A. Serpa, C. Gómez H., J.-L. Putaux, R. Zuluaga, *Ind. Crops Prod.* **2016**, *85*, 1-10.
- [206] N. Kaneniwa, A. Ikekawa, M. Sumi, *Chem. Pharm. Bull.* **1978**, *26*, 2734-2743.
- [207] E. J. Siochi, T. C. Ward, *Macromol. Chem. Phys. C* **1989**, *29*, 561-657.
- [208] M. D. Lechner, K. Gehrke, E. H. Nordmeier, *Makromolekulare Chemie: Ein Lehrbuch für Chemiker, Physiker, Materialwissenschaftler und Verfahrenstechniker, Vol. 5*, Springer Spectrum, **2014**.
- [209] S. Kavda, A. Micheluz, C. Elsässer, M. Pamplona, *J. Sep. Sci.* **2021**, 1-10.
- [210] C. Mutunji, L. Passauer, C. Onyango, D. Jaros, H. Rohm, *Carbohydr. Polym.* **2012**, *87*, 598-606.
- [211] I.-H. Kim, A.-I. Yeh, B. L. Zhao, S. S. Wang, *Biotechnol. Prog.* **1989**, *5*, 172-174.
- [212] H. Günzler, H.-U. Gremlich, *IR-Spektroskopie: Eine Einführung*, John Wiley & Sons, **2012**.
- [213] Y. Dumoulin, S. Alex, P. Szabo, L. Cartilier, M. A. Mateescu, *Carbohydr. Polym.* **1998**, *37*, 361-370.
- [214] M. H. Straathof, C. A. v. Driel, *Vol. EP3222961* (Ed.: TNO), **2017**.
- [215] L. Shi, M. Chew, *J. Fire Sci.* **2011**, *30*, 158-169.
- [216] E. Tirak, M. Moniruzzaman, E. Degirmenci, A. Hameed, *Thermochim. Acta* **2019**, *680*, 1-21.
- [217] *Minitab®*, Minitab, LLC (2020), **2020**.
- [218] W. Kessler, *Multivariate Datenanalyse für Pharma -, Bio- und Prozessanalytik*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, **2007**.
- [219] L. Sachs, J. Hedderich, *Angewandte Statistik Methodensammlung mit R, Vol. Zwölfte, vollständig neu bearbeitet Auflage* Springer-Verlag Berlin Heidelberg, **2006**.
- [220] J. B. d. Prel, G. Hommel, B. Röhring, M. Blettner, *Dtsch. Arztebl. Int.* **2009**, *106*, 335-339.
- [221] Minitab, *Erste Schritte mit Minitab, Kapitel Interpretieren aller Statistiken und Grafiken für Korrelation*, Minitab, LLC (2020), **2020**.
- [222] V. Magnasco, *Models for Bonding in Chemistry*, John Wiley & Sons, Ltd, **2010**.