

Äquidensiten als Hilfsmittel bei der Auswertung von optischen Untersuchungen an Vernetzungsvorgängen bei einem Epoxidharz-Amin-System

P. EYERER, H. BADER, und U. PFÄHLER, *Institut für Kunststoffprüfung und Kunststoffkunde, Universität Stuttgart, Deutschland*

Zusammenfassung

Bei genügend asymmetrischen Reaktionsverhältnissen war es möglich, die Schwärzungsgrade eines Phasenfrontphotos mit Mikrohärtemessungen zu vergleichen. Mit Hilfe der Äquidensitendarstellung konnte die Auswertung polarisationsoptischer Aufnahmen von Vernetzungsfrenten verbessert werden.

EINFÜHRUNG

Äquidensiten sind Linien oder Flächen der gleichen photographischen Schwärzung (Dichte). Um dies zu erreichen, könnte man beispielsweise die Schwärzung einer Vorlage punktweise ausphotometrieren. Die Punkte gleicher Dichte ergäben, miteinander verbunden, eine Äquidensite. Die so entstehenden Darstellungen sind etwa Höhenlinien in der Kartographie vergleichbar. Eine photographische Methode zur Herstellung von Äquidensiten unter Ausnutzung des Sabbattier-Effektes geben Lau und Krug an.¹ Dieses Verfahren ist gegenüber der punktweisen Photometrie zwar ein grosser Fortschritt; der experimentelle Aufwand und die Anforderungen an den Ausführenden sind jedoch relativ hoch.

Ein vereinfachtes Verfahren hat die Agfa-Gevaert AG entwickelt. Ein Schwarzweiss-Zwischenkopierfilm, Agfacontour, liefert in einem Spezialentwickler ohne Zwischenbelichtung sofort die Äquidensiten. Seit dem Bekanntwerden dieses neuen Films erscheinen in zunehmendem Masse Veröffentlichungen, in denen das Verfahren näher beschrieben und in denen über neue Anwendungsgebiete der Äquidensitometrie berichtet wird.^{2,10} Zur Vertiefung in Theorie und Praxis wird auf sie verwiesen.

Als wissenschaftliche Anwendungsgebiete sind bekannt¹⁰: Interferogramme (z.B. Profil- oder Oberflächenprüfungen, Prüfung von optischen Systemen); Prüfung der Helligkeitsverteilung bei Beleuchtungsanlagen; Spektrogramme; Photometrie; Astronomie; Geologie, Mineralogie, Archäologie, Paläontologie; Sensitometrie; Röntgentechnik; Interpretation von Luftaufnahmen; Herstellung von Photokarten; Messtechnik zur Erhöhung der Messgenauigkeit; Elektronenmikroskopie; Textiltiefdruck.

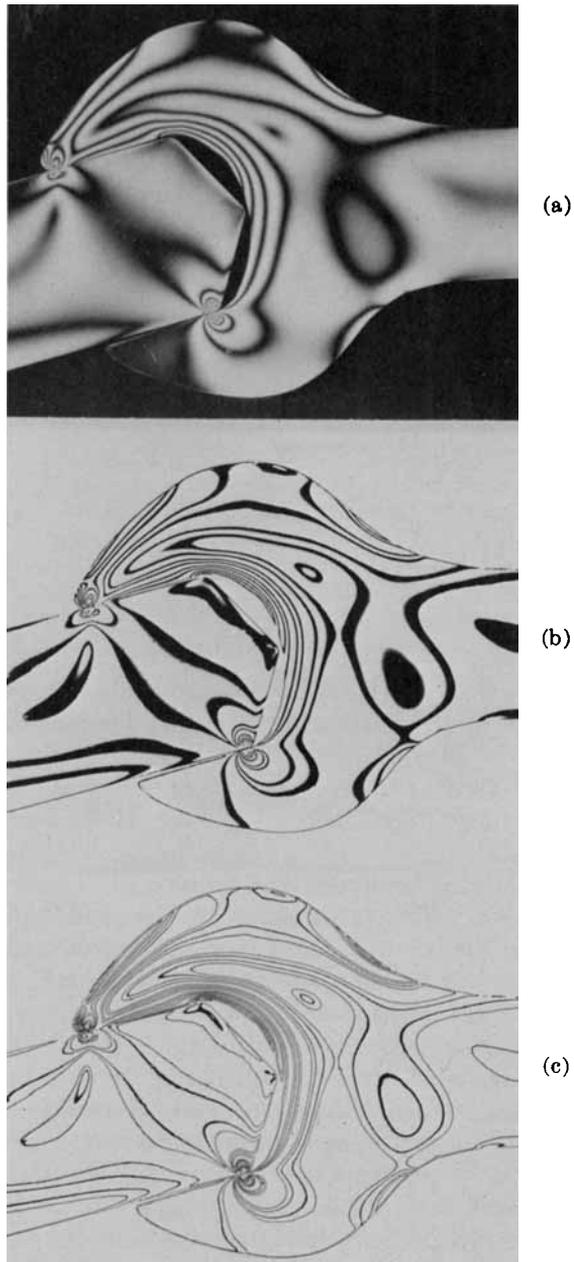


Bild 1. (1a) Spannungsoptische Aufnahme eines Schraubenschlüssels. (1b) Äquidensite 1. Ordnung. (1c) Äquidensite 2. Ordnung. Aufnahme: Friedrich und Schröder, Institut C für Mechanik und Spannungsoptik, TU München.

Auf dem Gebiet der Werkstofftechnik ist die Äquidensitometrie besonders zur Steigerung der Präzision bei der Spannungsoptik bekannt. Bild 1 zeigt am Beispiel der spannungsoptischen Aufnahme eines Schraubenschlüssels die Möglichkeiten der Äquidensitometrie. Bild 1b entstand beim ersten Umkopieren des Originals (Bild 1a) auf den Agfacontour-Film. Es ergeben sich Äquidensiten erster Ordnung. Wird eine Äquidensite erster Ordnung erneut auf den Agfacontour-Film umkopiert, so erhält man von jeder der beiden Flanken der Äquidensite eine Äquidensite zweiter Ordnung (Bild 1c). Liegt eine Vorlage mit mehr oder weniger kontinuierlicher Schwärzungsverteilung vor, so können durch Anfertigung mehrerer Kopien in bestimmten Schwärzungsabständen sogenannte Äquidensitenscharen hergestellt werden. Eine Darstellung in verschiedenen Farben erhöht häufig den Aussagewert und erleichtert die Auswertung.

Die vorliegende Arbeit befasst sich mit dem Verlauf von Vernetzungsfronten während der asymmetrischen Aushärtung eines Epoxidharz-Amin-Systems. Das Problem der Sichtbarmachung einer Phasenfront festflüssig ergab sich aus der Arbeit eines der Verfasser.¹¹ Um eine elektrische Spannung, die während einer Grenzflächenwanderung in einem äusseren Stromkreis gemessen werden kann, mit der Wanderungsgeschwindigkeit dieser Phasenfront zu vergleichen, war es wichtig, die Front optisch sichtbar zu machen. Nachdem dies in einem Polarisoskop gelungen war (genauere Beschreibung siehe weiter unten), ergaben sich Aufnahmen (Bild 3), die zwar das Wandern einer Vernetzungsfront erkennen lassen, für den gewünschten Vergleich von elektrischer Spannung und Fortschrittgeschwindigkeit jedoch zu ungenau waren. Wie gezeigt wird, war es durch das eingangs beschriebene Verfahren möglich, die Auswertgenauigkeit zu erhöhen.

Das Ziel dieser Arbeit ist es, Anwendungsmöglichkeiten von Äquidensiten auf einem Teilgebiet der Kunststoffprüfung aufzuzeigen. Über vergleichende Untersuchungen von elektrischer Spannung bei Phasenwanderung und der Phasenfortschrittgeschwindigkeit wird an anderer Stelle berichtet.¹²

VERSUCHSMATERIAL UND VERSUCHSDURCHFÜHRUNG

Das Epoxidharz-Amin-System ist ein Diglycidäther von Bisphenol A mit 10 Gew-% Dibutylphthalat weichgemacht (Araldit, AY 103, eingetragenes Warenzeichen der Ciba AG). Der Härter ist Dimethylamino-propylamin (HY 930, Hersteller Ciba AG). Beide wurden im Gewichtsverhältnis 10:1 manuell vermischt. Das Reaktionsharz ist ein kalt- und warmhärtendes Giessharz, das als Klebstoff verwendet wird. Das Epoxidäquivalent der Mischung beträgt 270.

Die Versuchsanordnung ist schematisch in Bild 2 dargestellt. Das Reaktionsgefäss (1) bestand aus zwei Glasplatten (1 mm Dicke), die im Abstand von 3 mm mit einem Klebeband an drei Seiten gehalten und abgedichtet wurden. Das Reaktionsharz konnte von oben eingefüllt werden. Eine Spannvorrichtung (2), die mit einer Lötkolbenheizpatrone

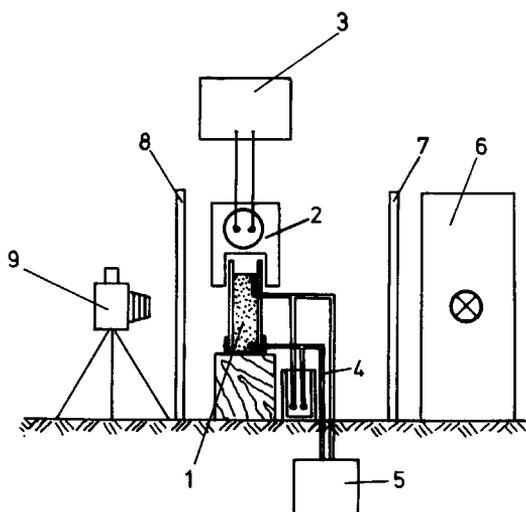


Bild 2. Schematische Darstellung der Versuchsanordnung zur Beobachtung von Vernetzungsfrenten: (1) Reaktionsgefäß; (2) Spannvorrichtung mit Heizung; (3) Ringkerntrafo; (4) Thermoelement; (5) Registriergerät; (6) Lichtquelle (weisses Licht); (7) Analysator; (8) Polarisator; (9) Fotoapparat.

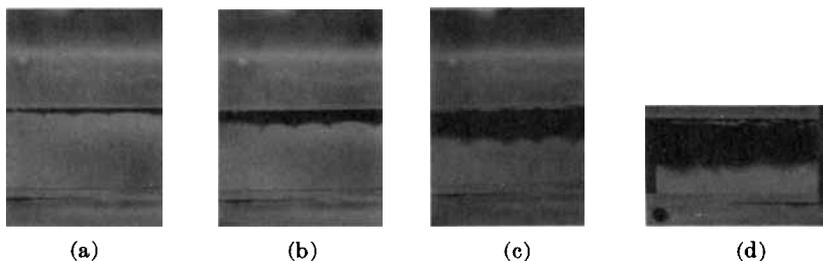


Bild 3. Schwarz-Weiss-Aufnahmen der Vernetzungsfrent zu verschiedenen Reaktionszeiten. Temperatur im Reaktionsgefäß oben, 70°C; Temperatur im Reaktionsgefäß unten, 30°C; (3a) 32 min; (3b) 42 min; (3c) 76 min; (3d) 140 min.

und einem Ringkerntrafo (3) stufenlos beheizt werden konnte, hielt das Reaktionsgefäß fest. Durch die einseitige Wärmezufuhr erfolgte die Aushärtung im Reaktionsgefäß asymmetrisch. Die Temperaturmessungen erfolgten mit zwei Thermoelementen (4). Diese Vorrichtung wurde in ein Polarisoskop mit Viertelwellenscheiben gestellt, so dass die Betrachtung in zirkular polarisiertem Licht möglich war. Photographisch konnte das Wandern der Vernetzungsfrent festgehalten werden (Bild 3).

Um das sichtbare Wandern der Vernetzungsfrent mit einer anderen Methode experimentell abzusichern, wurde nach jedem Versuch die Vickers-Mikrohärte über der gesamten Einfüllhöhe am Epoxidharz gemessen. Durch Bekleben mit einer Teflonfolie konnte das Glas nach Versuchsende an der betreffenden Stelle mühelos entfernt werden und die Mikrohärtemessung am Epoxidharz durchgeführt werden. Einzelheiten zur Versuchsmethodik über Mikrohärtemessungen an Kunststoffen findet man

in Eyerer und Wintergerst¹³ und Eyerer und Lang,¹⁴ so dass hier nicht näher darauf eingegangen werden muss. Erwähnt sei nur, dass die Vickersmikrohärte-Messung eine ortsabhängige Messung und somit hervorragend geeignet ist, Härteunterschiede in kleinsten Bereichen festzustellen.

Die Ursache für das Auftreten einer sichtbaren Phasenfront ist eine unterschiedliche Doppelbrechung der vernetzten und unvernetzten Phase. Um die mögliche Überlagerung der Ergebnisse durch Spannungen im Glas, die u.U. durch ein Schwinden des anklebenden Epoxidharzes verursacht wurden, zu erfassen, wurden Versuche mit zwei 10 mm dicken, eigenspannungsfreien Glasplatten ausgeführt. Die Ergebnisse unterschieden sich nicht von denen, die mit dünnen Glasplatten erzielt wurden.

ERGEBNISSE UND DISKUSSION

Die Aufnahmen der Bilder 3 und 4 zeigen die Vernetzungsfront, wie sie der Beobachter im Polariscope sieht. Bild 3 zeigt für verschiedene Reak-



Bild 4. Schwarz-Weiss-Aufnahme für eine Temperatur von 45°C oben und 30°C unten, nach 24 h.

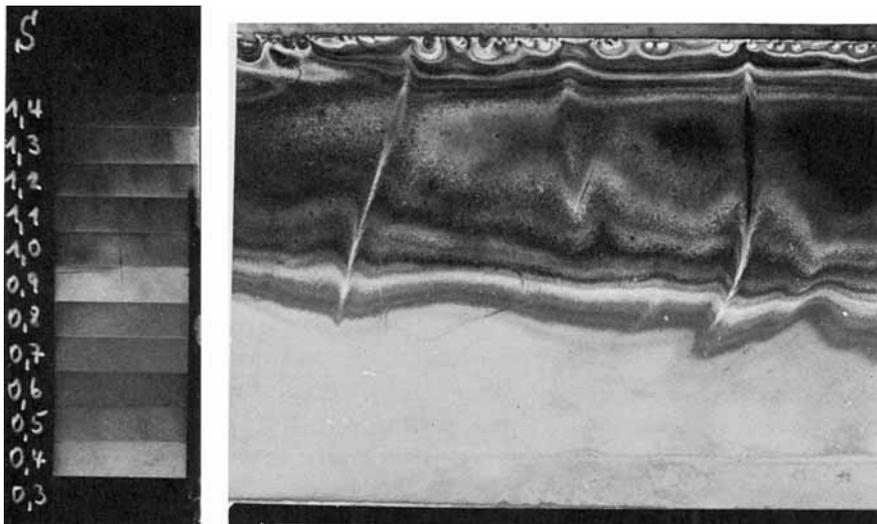


Bild 5. Äuidensiten in farbiger Darstellung von Bild 3d. Temperatur während der Aushärtung oben, 70°C; unten, 30°C. Aushärtedauer 140 min. Zur Auswertung lag das Bild farbig vor; es war deshalb wesentlich aussagekräftiger.

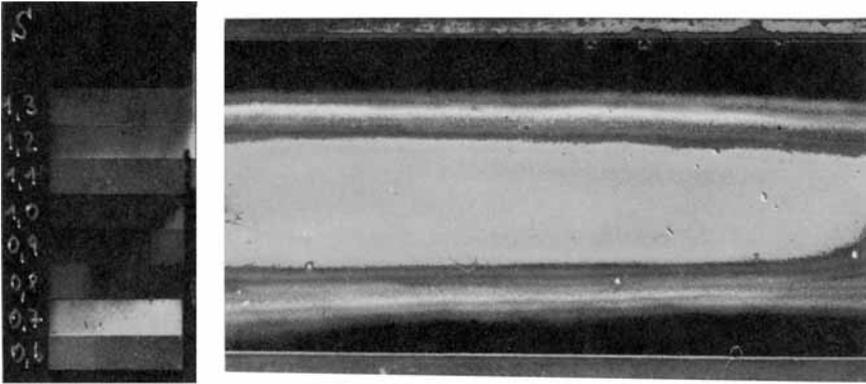


Bild 6. Äquidensiten in farbiger Darstellung. Temperatur während der Aushärtung bei gegeneinanderlaufenden Vernetzungsfronten, 45°C. Zur Auswertung lag das Bild farbig vor; es war deshalb wesentlich aussagekräftiger.



Bild 7. Äquidensiten in Schwarz-Weiss-Darstellung zu Bild 8b gehörend. Temperatur während der Aushärtung oben, 45°C; unten, 30°C; Aushärtedauer 24 h.

tionszeiten den Verlauf der Vernetzungsfront. Dieser erstreckt sich trotz gleichmässiger Wärmezufuhr über die gesamte Länge des Reaktionsgefässes nicht geradlinig, sondern bildet mehrere Bögen. Mit zunehmender Reaktionszeit verstärkt sich dieser Effekt. Seine Ursache liegt in Entmischungsvorgängen zwischen Reaktionscharz und Härter, besonders an der Glaswand. Mikrohärtemessungen, parallel zur Harzoberfläche durchgeführt, bestätigen dies. Die Härte an den Bogenspitzen und entlang den davon ausgehenden dunklen Linien ist grösser als im Nebengebiet. Dies muss eine grössere Härterkonzentration zur Folge haben. Sie lässt sich durch die stark unterschiedlichen spezifischen Gewichte von Reaktionsharz (1.15 p/cm^3) und Härter (0.81 p/cm^3) erklären. Von der 76. Minute an setzt an der Harzoberfläche eine zweite Front ein. Sie entsteht durch Ablösen des Harzes von der Glaswand und folgt aus starken Schwindungen

in dieser Schicht. Zur eigentlichen Vernetzungsfront hat dies jedoch keinen Bezug. Mit fortschreitender Reaktionszeit (Bild 3d) nimmt die Schärfe der Phasenfront ab, der Übergang zum schwächer vernetzten unteren Harzbereich erscheint wegen des geringeren Temperaturgradienten optisch als kontinuierlicher Graukeil. Damit ist die Auswertgenauigkeit sehr beeinträchtigt. Noch deutlicher zeigt dies Bild 4, bei dem der Temperaturunterschied zwischen oberer und unterer Harzschicht nur 15°C beträgt.

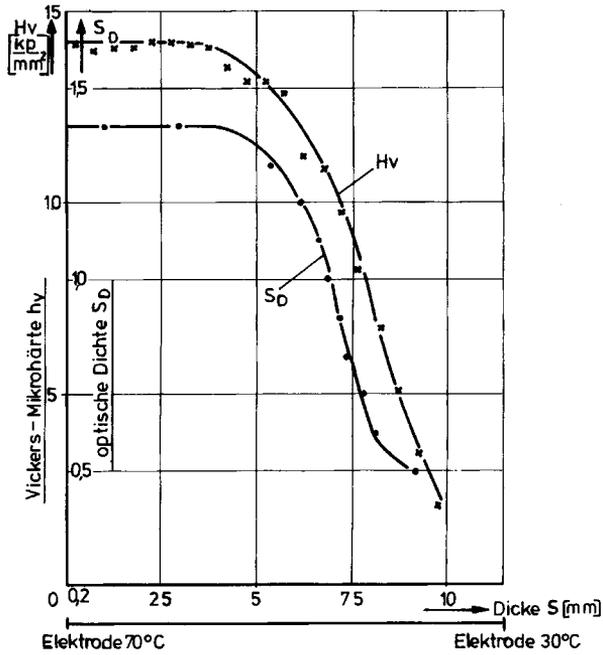
Eine wesentliche Verbesserung der Auswertgenauigkeit bringt die Darstellung in Äquidensiten. Dies zeigen die Bilder 5, 6 und 7. Durch Einbeziehen eines Stufengraukeiles in den Negativrand ist eine spätere quantitative Auswertung gesichert. Die Schrittweite bei der Herstellung der Kopien betrug in allen Fällen jeweils 0.1 Dichteeinheiten. Die experimentellen Bedingungen bei Bild 6 waren so gewählt, dass zwei Vernetzungsfronten gegeneinander wanderten.

Das Ausmessen der Bilder 5 und 7 führt zu den Darstellungen in den Bildern 8a und 8b. Die Schwärzung nimmt, wie das auch schon Bild 5 und Bild 7 zeigen, mit grösser werdender Entfernung von der oberen Harzschicht ab. Wie der zusätzlich eingezeichnete Verlauf der Mikrohärtة jeweils zeigt, besteht zwischen der Härte und der Schwärzung gute Übereinstimmung. Es ist somit möglich, einer bestimmten Schwärzung quantitativ eine entsprechende Härte zuzuordnen. Damit kann eine Vernetzungsfront auf optischem Wege kontinuierlich und zerstörungsfrei verfolgt werden.

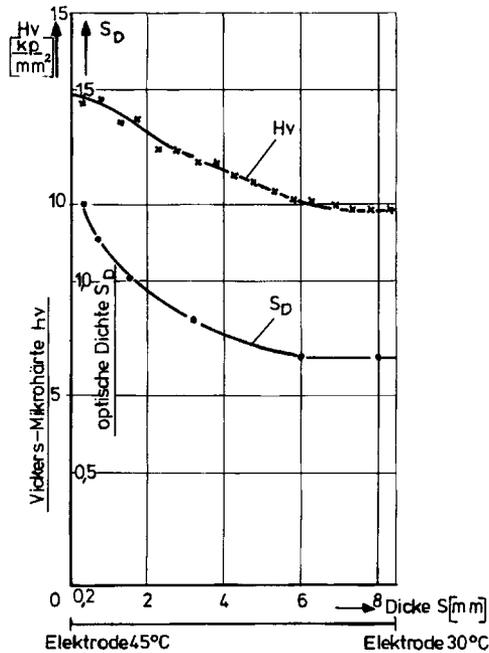
SCHLUSSFOLGERUNGEN

Die Vernetzung eines Epoxidharzes kann polarisationsoptisch verfolgt werden. Herrschen genügend grosse Asymmetrien, so dass eindeutige Vernetzungsfronten wandern, kann bei Anwendung einer Äquidensitendarstellung ein Zusammenhang zwischen anderen Messgrössen (z.B. Mikrohärtة) und dem Schwärzungsgrad der photographischen Aufnahme hergestellt werden. Aus Gründen, die eingangs beschrieben wurden, war für andere Arbeiten das Problem der zerstörungsfreien Erfassung von Phasenfronten wesentlich. Für vergleichende Versuche zum Vernetzungsgrad wäre dies natürlich nicht von Bedeutung. Bei symmetrisch verlaufender Reaktion würde es genügen, in verschiedenen Zeitabständen unter konstanten photographischen Bedingungen die Schwärzung zu bestimmen, damit dann auf den Reaktionsgrad geschlossen werden kann. Eine andere Möglichkeit wäre, auf Grund von vorliegenden Photos auf unbekannte Asymmetrien im Reaktionsverlauf zu schliessen.

Die vorliegende Arbeit gibt auf solche Fragen keine Antwort. Ihr Sinn ist es, auf die oft wertvollen Dienste von Äquidensitendarstellungen auch im Bereich der Vernetzung von Giessharzen hinzuweisen. Eine Vertiefung in der angezeigten Richtung, die sich auch auf fertige Bauteile erstrecken muss, bleibt nachfolgenden Arbeiten vorbehalten.



(a)



(b)

Bild 8. Vergleich der Messungen aus optischer Beobachtung, ausgewertet mit Äquidichten und aus Mikrohartepfungen: (8a) Temperatur während der Aushärtung oben, 70°C; unten, 30°C; Aushärtedauer 140 min. (8b) Temperatur während der Aushärtung oben, 45°C; unten, 30°C; Aushärtedauer 24 h.

Herrn Dr. E. Ranz danken wir für die Durchsicht des Manuskriptes. Ihm und seinen beiden Mitarbeitern, H.-J. Neidhardt und H. Schütz danken wir für die ausserordentlich umfangreiche und bereitwillige Hilfe bei der Einführung in die Theorie und Praxis der Äquidensitendarstellung. Der Firma Agfa-Gevaert danken wir für die Überlassung von photographischem Versuchsmaterial.

Literatur

1. E. Lau und W. Krug, *Die Äquidensitometrie*, Akademie Verlag, Berlin, 1957.
2. Photographische Dichtemessung mit Äquidensiten, *Umschau*, **71**, 398 (1971).
3. H. Kaminski und A. H. Helal, *Umschau*, **71**, 739 (1971).
4. Neue Perspektiven der Medizin-Röntgen-Diagnose in Agfacontour, *Bild der Zeit*, **No. 6**, 65 (1971).
5. E. Ranz und S. Schneider, *Bildmessung und Luftbildwesen Bull.*, **38**, 123 (1970).
6. E. Ranz, *Visual*, **8**, 49 (1970).
7. R. Pflug und K. Schacherl, *N. Jahrbuch f. Mineralogie*, **Monatsh.** **3**, 112 (1970).
8. H. Konermann, *Naturwissenschaften*, **57**, 255 (1970).
9. R. Burkhardt, *Z. Vermessungswesen*, **95**, 344 (1970).
10. *Agfacontour Professional in technisch-wissenschaftlicher Anwendung*, Leverkusen, Agfa-Gevaert, 1970.
11. P. Eyerer, Eine zerstörungsfreie elektrische Prüfmethode zur Überwachung von Aushärtvorgängen an Duromeren, Dissertation, Stuttgart, 1972.
12. P. Eyerer, *J. Appl. Polym. Sci.*, **16**, 2461 (1972).
13. P. Eyerer und S. Wintergerst, *Adhäsion*, **4**, 106 (1971).
14. P. Eyerer und G. Lang, *Kunststoffe*, **62**, 322 (1972).

Received July 21, 1972