

(19) BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND

# PATENTCHRIFT



(12) Ausschließungspatent

(11) **DD 288 228 A5**

Erteilt gemäß § 17 Absatz 1  
Patentgesetz der DDR  
vom 27. 10. 1983  
in Übereinstimmung mit den entsprechenden  
Festlegungen im Einigungsvertrag

5(51) G 01 N 21/75

**DEUTSCHES PATENTAMT**

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

---

(21) DD G 01 N / 333 185 5 (22) 02.10.89 (44) 21.03.91

---

(71) siehe (73)

(72) Arndt, Karl-Friedrich, Dr. sc. nat. Dipl.-Phys.; Schwanz, Andreas, Dipl.-Chem., DE

(73) Technische Hochschule „Carl Schorlemmer“ Leuna – Merseburg, Otto-Nuschke-Straße, O - 4200 Merseburg, DE

(74) siehe (73)

---

(54) **Verfahren und Vorrichtung zur Messung der Volumenschwindigkeit von Kunststoffen**

---

(55) Volumenschwindigkeit; Polymerisation; Vernetzung; Kunststoffmassen; Dichteänderung; Auftrieb; optische Methode; Schwindungskurve

(57) Die Erfindung betrifft ein Verfahren und Vorrichtung zur Messung der Volumenschwindigkeit von Kunststoffen. In der Erfindung wird eine Vorrichtung und ein Verfahren zur Bestimmung der Volumenschwindigkeit von polymeren Materialien während einer ablaufenden Polymerisation oder Vernetzung beschrieben. Sie kann angewandt werden bei der Untersuchung von Kunststoffmassen, die zur Erreichung ihres Endzustandes Vernetzungs- und/oder Polymerisationsreaktionen durchlaufen. Mit ihr können auch Veränderungen in Kunststoffmassen durch Einwirkung eines vorgegebenen Temperatur-Zeit-Regimes untersucht werden. Die Proben können flüssig, pastenförmig oder fest sein und eine beliebige Geometrie aufweisen. Zur Bestimmung der Volumenschwindigkeit wird die sich ändernde Dichte des reagierenden Materials durch eine Auftriebsmessung mit einer optischen Methode gemessen. Die Schwindungskurve wird durch kontinuierliches Messen der Volumenschwindigkeit von der Reaktionszeit erhalten.

ISSN 0433-6461

4 Seiten

### Erfindungsanspruch:

1. Verfahren zur Messung der Volumenschwindung von Kunststoffen, **gekennzeichnet dadurch**, daß kontinuierlich der Auftrieb eines mit der Probe gefüllten Gefäßes in einer inerten Flüssigkeit über die Auslenkung eines starren Drahtarms, der das Probegefäß mit einem Torsionsdraht verbindet, gemessen wird.
2. Verfahren zur Messung der Volumenschwindung von Kunststoffen nach Anspruch 1, **gekennzeichnet dadurch**, daß der direkte Kontakt der Probe mit der inerten Flüssigkeit verhindert wird, indem sich die Probe in einer Umhüllung aus flexiblem Material befindet.
3. Verfahren zur Messung der Volumenschwindung von Kunststoffen nach Anspruch 1, **gekennzeichnet dadurch**, daß es für die Verfolgung von Reaktionen und damit verbundene Dimensionsänderungen eingesetzt wird, die bei Lagerung in der inerten Flüssigkeit bei definiertem Temperatur-Zeit-Regime eintreten.
4. Vorrichtung zur Messung der Volumenschwindung von Kunststoffen, **gekennzeichnet dadurch**, daß die Auslenkung des Drahtarms direkt durch ein optisches Verfahren bestimmt und die Wegänderung mit einer auf die Volumenänderung bezogenen Skala gemessen wird.

Hierzu 1 Seite Zeichnung

### Anwendungsgebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren und eine Vorrichtung zur Messung der Volumenschwindung von polymeren Materialien während ablaufender Polymerisations- und Vernetzungsreaktionen.

Mit ihr können der Wert der Volumenschwindung und die Schwindungs-Zeit-Kurve bestimmt werden.

Das Verfahren kann deshalb Anwendung finden in allen Gebieten der Wissenschaft und Technik, in denen organische Werkstoffe untersucht bzw. eingesetzt werden, die zur Erreichung ihres Endzustandes Vernetzungs- und/oder Polymerisationsreaktionen durchlaufen müssen.

### Charakteristik des bekannten Standes der Technik

Verfahren zur Messung der Schwindung basieren auf Messungen der linearen Dimensionsänderung oder der Volumenkontraktion. Eine Methode zur Messung der linearen Dimensionsänderung verwendet ein am unteren Ende durch eine Glasplatte verschlossenes Glasrohr, in das eine noch fließfähige Probe eingefüllt wird. Ein Stöpsel aus gleichem, bereits gehärtetem Material wird auf die Probe gesetzt und mit einer Meßuhr die Veränderung seiner Lage mit der Reaktionszeit vermessen. (Lee, H. L.; Schwarz, M. L.; Smith, F. F.: Journal Dent. Res. Chicago 48 [1969], 526) Verfälschungen der Ergebnisse sind möglich durch Reibung des Stöpsels am Glasrohr.

Bei einer ähnlichen Lösung wird die Schwindung über die mit einem opto-elektronischem Meßsystem bestimmte Wegänderung eines mechanischen Wegaufnehmers, der auf der in einem Teflonzylinder befindlichen Probe aufgesetzt ist, kontinuierlich erfaßt. (Matschinske, U.: Dissertation Humboldt Univ. Berlin, Med. Fak. Berlin 1988, DD 265701 [1989])

Auch die Bestimmung einer ausgewählten Abmessung von Prüfkörpern vor und nach Ablauf einer Reaktion ist möglich, wenn die Proben eine ausreichende Formstabilität aufweisen. (Schmitt, B.: Kunststoffe 59 [1969], 309; Welker, D.: Diss. B. Jena [1980])

Die Bewegung von in einem härtenden Harz befindlichen Sonden wurde von v. Schieszl benutzt, um die Schwindung nach Durchlaufen des Gelpunktes zu ermitteln. (v. Schieszl, Th.: DD 56378 [1967]) Eine weitere Vorrichtung benutzt die durch Dimensionsänderung hervorgerufene Bewegung von Platten zur Schwindungsmessung. (Sippel et al. DD 206587 [1984])

Aus der linearen Dimensionsänderung kann bei Annahme einer isotropen Schwindung die Volumenschwindung berechnet werden. Die Annahme der Isotropie ist aber nicht bei allen Materialien, z. B. bei mit Füllstoffen versehenen Produkten, erfüllt. Eine Untersuchung von zu Beginn der Reaktion flüssigen Systemen ist mit den genannten Methoden nicht möglich, da die Meßfühler mit endlichem Druck auf Probe gesetzt werden und durch die Haftung der Probe an den Rändern der Probehälter die Messungen verfälscht werden. Literaturbekannte Verfahren zur Ermittlung der Volumenschwindung basieren auf dem Prinzip der Volumenmessung durch Verdrängung einer inerten Flüssigkeit. Diese sind auch geeignet zur Untersuchung dünnflüssiger Systeme bis zur vollständigen Aushärtung. Beschrieben sind Quecksilberdilatometer (z. B. Smith, D. L.; Schoonover, I. C.: J. Amer. Dent. Assoc. 46 [1953], 540) oder mit anderen Übertragungsflüssigkeiten arbeitende Dilatometer, z. B. dest. Wasser (Güntzner, B. H.: Diss. Erlangen, Nürnberg [1968]) und Silikonöl (Soltesz, U., et al.: Biological and Biomechanical Performance of Biomaterials, Elsevier Sci. Publ. Amsterdam [1986], 123).

Die über die Volumenverdrängung arbeitenden Verfahren haben den Nachteil, daß durch Temperaturschwankungen der oft großen Volumina der Überträgerflüssigkeiten und Behälter die Meßgenauigkeit eingeschränkt ist. Die Meßvorrichtungen müssen absolut dicht sein, damit keine Verluste an Überträgerflüssigkeit auftreten und zu hohe Schwindungswerte vortäuschen. Mit dem Volumen korreliert die Dichte, so daß auch über eine Dichtemessung die Volumenschwindung bestimmt werden kann. Mit einem Pyknometer kann die Dichte der reaktiven Harzmischung vor der Härtingsreaktion und nach erfolgter Härtung über die Quecksilberverdrängung bestimmt werden. Ein Erfassen der Schwindungs-Zeit-Kurven ist so nicht möglich. (Klaus, I. S.; Knowles, W. S.: J. Appl. Polymer Sci. 10 [1966], 887)

### Ziel der Erfindung

Ziel der Erfindung ist es, ein Verfahren zur kontinuierlichen Messung der Volumenschwindung während des Ablaufs einer chemischen Reaktion zu entwickeln, das mit hoher Genauigkeit, geringem Materialeinsatz, bei verschiedenen Meßtemperaturen arbeitet, keine Bedingungen an Geometrie und Konsistenz der Probe stellt und auch für Langzeituntersuchungen geeignet ist.

### Darlegung des Wesens der Erfindung

Die Aufgabe der Erfindung ist es, ein Verfahren und eine Vorrichtung zu entwickeln, mit der die Volumenschwindung in Abhängigkeit von der Reaktionszeit als Wegänderung über ein optisches Meßsystem erfaßt wird.

Die Aufgabe wird erfindungsgemäß dadurch gelöst, daß die Volumenänderung der Probe über die Änderung ihres Auftriebs in einer inerten Flüssigkeit gemessen wird (Abb. 1).

Die Probe wird dazu in ein Probegefäß gegeben. In einem temperierbaren Gefäß befindet sich die inerte Flüssigkeit, in die dann das Probegefäß vollständig eintaucht. Zur Bestimmung des Auftriebs wird ein Torsionsdraht (dünner Stahldraht) benutzt, der an seinen Enden an Torsionsköpfen befestigt ist, die durch Schneckenrad und Schnecke gedreht werden können. In der Mitte des Torsionsdrahts ist ein leichter Drahtarm so angeklemt, daß er frei beweglich ist. Sein freies Ende ist hakenförmig gebogen. An diesem Haken wird das Probegefäß mit einem dünnen, steifen Draht befestigt. Zu Beginn der Messung wird der Drahtarm, an dem das mit Probe gefüllte Probegefäß, das vollständig in die inerte Flüssigkeit eintauchen muß, gehängt ist, durch Verdrehen des Torsionsdrahts in eine definierte Lage (Nullage) gebracht werden. Die Änderung des Probenvolumens bewirkt eine Änderung des Auftriebs und damit wird der Drahtarm aus der Nullage ausgelenkt. Für die Auslenkung kann eine Kalibrierung durch definierte Gewichte erfolgen, so daß der Auftrieb gemessen und bei bekannter Dichte des Probekörpers nach Ablauf der Messung die Volumenschwindung zu jedem Zeitpunkt berechnet werden kann.

Die Auslenkung des Drahtarms wird mit einem Kathetometer oder opto-elektronischem System bestimmt, bei dem das durch eine Lichtquelle erzeugte Schattenbild des Drahtarms auf einer positionsempfindlichen Fotodiodenchip geworfen und seine Wanderung als Spannungssignal registriert wird.

Geeignet sind auch Meßverfahren, bei denen durch die Bewegung des Drahtarms eine Kapazität oder Induktivität geändert wird, und so ein der Wegänderung proportionales elektrisches Signal erzeugt wird.

Bei bekannter Probenmasse kann eine Kalibrierung der Wegänderung auch so erfolgen, daß direkt die Volumenänderung angezeigt wird. Mit dem dargestellten Verfahren können bei einem Probenvolumen von  $1 \text{ cm}^3$  und einer Temperaturkonstanz der inerten Flüssigkeit von  $\pm 0,1 \text{ K}$  Schwindungswerte bis  $0,05\%$  registriert werden.

### Ausführungsbeispiel

Ein Doppelmantelgefäß, in dem sich Silikonöl als inerte Flüssigkeit befindet, wird temperiert. Zirka  $1 \text{ cm}^3$  der zu untersuchenden Probe, hier ein mit Härter versetztes Epoxidharz, werden in das Probegefäß gefüllt und vorsichtig mit Silikonöl überschichtet. Dann wird das Probegefäß an den Haken des Drahtarms gehängt und in die inerte Flüssigkeit eingetaucht. Mit der Schnecke und dem Schneckenrad wird der Torsionsdraht so lange verdreht, bis sich der Drahtarm frei bewegen kann. Ausgehend von dieser Nullage wird mit einem Kathetometer die Auslenkung des Drahtarms in bestimmten Zeitabständen gemessen. Nach Ablauf der Härtingsreaktion wird der gehärtete Probekörper vom Silikonöl gereinigt, gewogen und seine Dichte bei der Meßtemperatur mit bekannten Verfahren bestimmt. Durch Auflegen von Gewichtsreitern und Bestimmen der Auslenkung des Drahtarms kann ein Zusammenhang zwischen Gewichtsänderung und Positionsänderung hergestellt werden. Zu beachten ist, daß durch das zunehmende Eintauchen des Probegefäßes auch der Befestigungsdraht stärker in das Silikonöl eintaucht und damit der Auftrieb der Gesamtanordnung gering geändert wird. Dies muß bei der Aufstellung des Kraft-Weg-Zusammenhangs berücksichtigt werden. Die Schwindung läßt sich nach Gl. 1 berechnen:

$$S = \frac{\rho_{p,s} \Delta m}{\rho_{FI} m_p} - \left( \frac{\rho_{p,s} \Delta m}{\rho_{FI} m_p} \right)^2 \quad (1)$$

$$\Delta m = K \Delta l$$

- $\rho_{p,s}$  = Dichte des gehärteten Probekörpers
- $\rho_{FI}$  = Dichte der inerten Flüssigkeit
- $m_p$  = Masse des gehärteten Probekörpers
- $\Delta l$  = Auslenkung des Drahtarms
- $K$  = Kalibrierungsfaktor

#### Bezeichnungsliste

- |                             |                             |
|-----------------------------|-----------------------------|
| 1 Probegefäß                | 6 Drahtarm                  |
| 2 Doppelmantelgefäß         | 7 steifer Draht             |
| 3 Torsionsdraht             | 8 Befestigungshaken         |
| 4 Torsionsköpfe             | 9 Schnecke mit Schneckenrad |
| 5 Befestigung des Drahtarms |                             |

