

3 Material und Methode

3.1 Vorversuche

Die Grundidee war, einen Prüfkörper herzustellen, der in eine Lösung eingetaucht wird und nach bestimmten Zeitabständen auf seine Farbveränderungen untersucht werden soll.

Die einfachste Methode, den Prüfkörper in ein Flüssigkeitsbad zu geben und ihn dort bis zu seiner Farbbestimmung am Grund liegen zu lassen, erwies sich als wenig praktikabel, da er nur auf der freiliegenden Seite der Lösung exponiert gewesen wäre.

Des Weiteren konnten sich am Grund des Gefäßes befindliche Sedimente der verfärbenden Flüssigkeit, wie sie beispielsweise in Tee oder Kaffee vorkommen, auf die Farbveränderung auswirken.

Es wurde dann versucht, einen Magnetrührer in das Becherglas zu geben, der erstens die Flüssigkeit in Bewegung hält, zweitens verhindert, dass der Prüfkörper unbewegt am Grund des Gefäßes lag. Dabei war aber als nachteilig zu beurteilen, dass durch die Zusammenstöße des Kunststoffprüfkörpers mit dem Magneten der Prüfkörper in seiner Oberflächenbeschaffenheit so stark verändert wurde, dass die resultierenden Messungen nicht mehr repräsentativ gewesen wären. In so entstandene Kratzer und Rauigkeiten konnten sich unregelmäßig und deutlich mehr verfärbende Mittel einlagern als in eine homogene, glatte Oberfläche.

Der Prüfkörper sollte also möglichst von allen Seiten von Flüssigkeit umspült werden, ohne fester irgendwo anzustoßen. Man hat also ein Loch durch den Rand des Prüfkörpers, in diesem Fall einen kreisrunden Prüfkörper, gebohrt und diesen dann an einer Schnur, die an einem Querbalken, der über einem Becherglas liegt, befestigt.

Auch dieser Versuchsaufbau hatte diverse Nachteile. Einerseits sollte das Bad - mit zumeist wässrigen Lösungen darin - beheizt werden. Das Gefäß sollte also gegen Verdunstung der wässrigen Lösung verschließbar sein. Andererseits waren eine Anzahl von etwa 700 Messwerten geplant. Eine derartige Anzahl, selbst wenn man den Versuch in Etappen durchführen würde, wäre auf diese Art und Weise organisatorisch sehr umständlich.

Wie also konnte man mit wenigen Instrumenten viele Gefäße mit Flüssigkeiten darin in Bewegung halten? Eine wippende Ebene, auf der man in langsamen Wiederholungen eine gewisse Menge Bechergläser oder sonstiger Gefäße in Bewegung halten könnte, schien praktikabel. Dabei war die Temperierung allerdings wieder schwieriger.

Eine Lösung schien zu sein, die Proben auf verschiedene Bechergläser zu verteilen und diese dann in eine Wanne mit Wasser zu stellen, welche beheizt wurde.

Als passend schienen einfache Kunststoffbecher mit einem Schraubverschluss, der vor Verdunstung schützt.

Diese Gefäße wurden von einer auf eine bestimmte Temperatur eingestellten Flüssigkeit umspült. Somit musste man nicht jedes einzelne Gefäß temperieren, in dem sich ja die verfärbenden Lösungen mit den Prüfkörpern befinden sollten.

Als Problem stellte sich nun die Temperierung der Wanne dar. Im freien Handel gibt es für den Laborbedarf Wasserbäder in Form einer Pumpe, die das Wasser in dem Bad oder der Wanne in Bewegung bringt und mit einer Heizvorrichtung, die auf eine bestimmte Temperatur einstellbar ist. Dies schien die Lösung dieses Problems, auf den zweiten Blick aber auch wieder unpraktikabel: Solche Geräte benötigten eine gewisse Mindestdiefe der Wanne, in der man sie nutzt. Bei der vorhandenen Wanne konnte über eine bestimmte Wassertiefe mit unseren Bechern jedoch nicht hinaus gegangen werden, da der Auftrieb zu groß war und die Gefäße umhergeschwommen wären, was einerseits keinen geordneten Versuchsablauf zugelassen hätte und andererseits Wasser in die Gefäße hätte fließen lassen, auch wenn diese mit einem relativ dichten Schraubverschluss verschlossen wurden. Daher wurde die Idee entwickelt, die Wanne mit einem simplen Aquarienheizstab zu erwärmen. Dieser konnte jedoch nicht in vertikaler Position, wie im eigentlichen Aquariengebrauch normalerweise üblich, angewandt werden, da die Wanne dafür zu niedrig war. Ihn komplett unterzutauchen und ihn horizontal zu gebrauchen, wäre eine sicherheitstechnische Gefahr gewesen, da der Heizstab dafür konzipiert war, vertikal einzutauchen und an seinem oberen Ende in einer bestimmten Länge aus dem Wasser zu ragen. Deshalb wurde eine Öffnung in der Seitenwand der Wanne angebracht, durch die die Aquarienheizung in das Innere der Wanne ragte. Die Öffnung war entsprechend mit Silikon abgedichtet, so dass kein Wasser aus der Wanne auslaufen konnte. So ragte der eigentliche obere Teil des Gerätes aus dem Wasser heraus, während der dafür vorgesehene Teil das Wasser beheizen konnte; das Ganze nur in vertikaler Position. Nun musste der Heizstab auf eine bestimmte Heizleistung eingestellt werden, da er nicht auf Gradeinheiten einstellbar war, was in diversen Probeläufen geschah.

War nun die gewünschte Wassertemperatur eingestellt, ergab sich ein neues Problem: Der Versuch sollte über mehrere Wochen laufen. Bei einer Wassertemperatur von 35 °C wäre aber ein enormer Wasserverlust durch Verdunstung zu erwarten, was sich in einem einfachen Versuch - der Messung der Wassermasse nach einer gewissen Zeit - darstellen ließ.

Eine Flüssigkeit, die das Wasser ersetzen könnte und nur eine sehr geringe Flüchtigkeit aufwies, war Glycerin. Also wurde die Wanne mit Glycerin gefüllt, die Becher mit den Proben in deren Lösungen dorthinein gegeben und ein Probelauf gestartet. Schon gleich stellten sich einige Probleme dar: Das Glycerin war durch seine Viskosität kaum gleichmäßig zu erwärmen. Nahe des Heizstabes war eine weit höhere Temperatur messbar als am äußeren Rand des Gefäßes. Voraussetzung für die Vergleichbarkeit der erhaltenen Werte war aber eine

einheitliche Temperatur der Proben. Dazu kam die Tatsache, dass die Kunststoffbecher einen weit größeren Auftrieb erfuhren als im Wasser.

Trotz diverser Gewichte wie Glasscheiben, Gewichtsringe und Metallgitter, die auf den Bechern platziert wurden, schien der Versuch, die Verdunstung des Wassers mit Hilfe des Glycerins zu umgehen, gescheitert.

Es musste versucht werden, die Wanne mit Wasser zu füllen, jedoch eine größere Verdunstung zu verhindern, damit die Apparatur wenigstens die Dauer eines Wochenendes, also die Zeit, in der sie unbeaufsichtigt war, überstehen konnte, ohne soviel Wasser zu verlieren, dass die einheitliche Temperierung der Proben nicht mehr gegeben war. Es ist also eine Wanne mit konfektioniertem Metalldeckel genommen und damit der Verdunstungstest durchgeführt worden, der hierbei ausreichend ausfiel. Das Problem schien gelöst.

Wie sollte man aber nun die Prüfkörper in den Bechern in ihren jeweiligen Lösungen aufbewahren? Um einen organisatorisch praktikablen Aufwand zu erreichen, sollten 5 Prüfkörper pro Becher gelagert werden, ohne dabei aufeinander zu liegen oder aneinander zu stoßen. Es wurde also eine Vorrichtung benötigt, in der sie eingespannt oder fixiert werden konnten, ohne sie beim Herausnehmen zu zerstören und in die man sie wieder einsetzen konnte. Des weiteren durfte die freie Umspülbarkeit der Prüfkörper durch die Halterung nicht verhindert werden, und die Prüfkörper durften nur in einem begrenzten Bereich am Rand gefasst sein, damit der Bereich, den das Messgerät zur Farbbestimmung benötigt, ohne Verfälschung der jeweiligen Flüssigkeit ausgesetzt werden konnte. Es wurde versucht, einen gewöhnlichen Korken fünf mal anzuritzen und in diese Schlitze dann die beispielsweise 2 mm dicken Prüfkörper zu stecken, wie in Abb.3-1 dargestellt. Durch die Rückstellkraft des Korkens würden sie in Position gehalten. Die Inhomogenität und Brüchigkeit des Korkens führte dazu, diese Idee wieder zu verwerfen. Ähnlich funktionierte das Prinzip mit einem angeschlitzten Stück Schlauch, etwa mit dem Durchmesser eines Korkens wie zuvor.

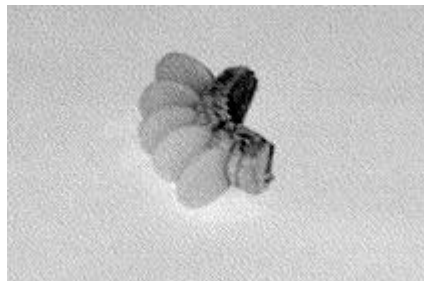


Abb.3-1: Ein halbiertes Korken, der die Prüfkörper in den dafür vorgesehenen Schlitzen hält.

Wichtig war dabei immer, dass die Haltevorrichtung nicht den Teil des Prüfkörper bedeckte, der von dem Messgerät als Messfläche benötigt wurde. Also lediglich die Randregion durfte zur Befestigung genutzt werden.

Eine weitere Methode war es, den Boden der Kunststoffbecher mit einer Silikonmasse zu bedecken, sie dann, nachdem sie polymerisiert war, anzuschlitzen und dorthinein dann die Prüfkörper zu stecken oder sogar die Prüfkörper in noch nicht ausgehärtetes Silikon zu stecken und diese dann mit Prüfkörpern darin polymerisieren zu lassen. Bei letzterem wäre die Rückstellkraft des Silikons nicht zur Befestigung zu nutzen gewesen. Letztendlich setzte sich die Methode durch, bei der die Prüfkörper mit einer Heißklebepistole auf dem Becherboden fixiert werden sollten. Man konnte die Prüfkörper abziehen und den möglichen Restkleber sehr leicht entfernen, ohne den Prüfkörper zu verkratzen oder zu beschädigen und ihn danach wieder am Becherboden fixieren. Bei den angewandten Temperaturen wurde der Kleber noch nicht derart weich, dass er seine Funktion verlieren konnte.

Um den Vorgang der Befestigung und des Ablösens der Prüfkörper etwas praktischer zu gestalten, wurden von der Größe her passende, gängige Kunststoffdeckel benutzt, an deren Deckelinnenseite die Prüfkörper geklebt wurden und der dann verkehrt herum im Becher versenkt wurde, um ihn dann zur Messung wieder mit einer Pinzette einfach zu entnehmen.

Bei Probedurchläufen, die unter anderem der Messung der Zeit einer Versuchsetappe dienten, wurden auch Methoden ausprobiert, wie man den Prüfkörper zwischen Entnahme aus dem Wasserbad und Messung behandeln sollte.

Die Prüfkörper unbehandelt unter die Messeinheit zu legen, führte zu großen Verunreinigungen und dadurch zu Ungenauigkeiten. Dies würde die Notwendigkeit einer kompletten Reinigung der Apparatur nach jedem einzelnen Messvorgang nach sich ziehen, was vor allem bei lipophilen Testsubstanzen eine größere Verzögerung hätte bedeuten können.

Den Prüfkörper komplett zu reinigen, könnte das Ergebnis verfälschen, außerdem müssten die hydrophilen mit Wasser und die lipophilen Substanzen mit Ethanol, also mit unterschiedlichen Mitteln, abgespült werden, was die Messergebnisse nicht vergleichbar machen würde.

Also wurden die Prüfkörper pro Seite mit wenig Druck einmal mit einem Zellstofftuch abgewischt und die Messeinheit nach dem erfolgten Messdurchgang dann entsprechend mit Wasser oder Alkohol von Rückständen gereinigt.

Als Prüfkörpergröße wurde ein Durchmesser von 20 mm bei einer Dicke von 2 mm festgelegt. Um einen reibungslosen Ablauf organisieren zu können, wurden probeweise 20 Prüfkörper aus Restkunststoff nach der vorgesehenen Methode hergestellt, auch in Flüssigkeit eingelegt und deren Farbe daraufhin gemessen. Aufgrund dieser Zeitmessungen war es nun möglich, den eigentlichen Versuchsablauf zeitlich zu planen.

3.2 Versuchsaufbau

3.2.1 Prüfkörperherstellung

Zur Herstellung der Prüfkörper waren Formen notwendig, die die Einheitlichkeit der Prüfkörper gewährleisten. Hierzu standen Stahlformen zur Verfügung, wie in Abb. 3.2 dargestellt, mit denen pro Form 4 Prüfkörper hergestellt werden konnten.

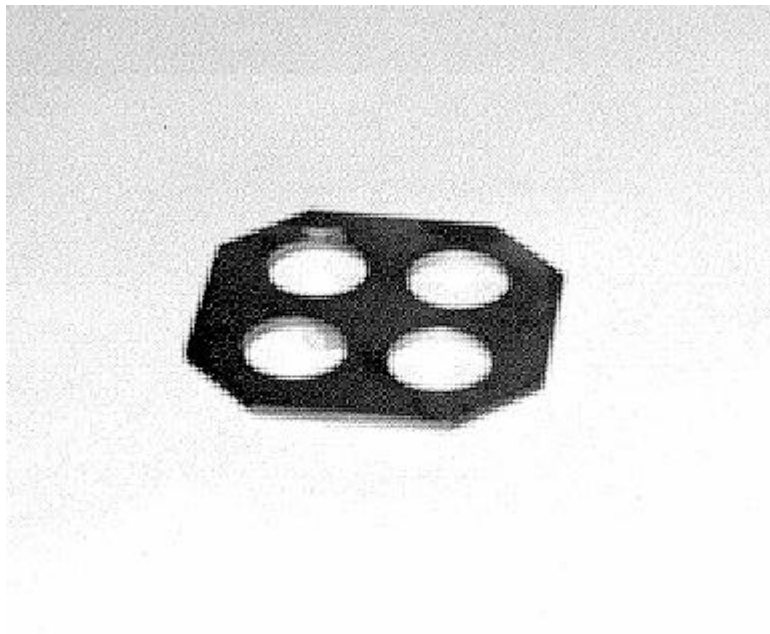


Abb. 3-2: Die Stahlform zur Herstellung der jeweils 4 Prüfkörper mit einem jeweiligen Durchmesser von 20 mm und einer Dicke von 2mm.

Das Herstellen der Prüfkörper lief so ab, dass die Metallform auf eine Kunststoffolie gelegt wurde, um ein Festkleben am Boden zu vermeiden. Dann wurde die Menge von etwa 1,5 g der plastischen Kunststoffmasse abgewogen. Diese Masse wurde dann mehrmals geknetet, um Lufteinschlüsse zu vermeiden, und dann in die Form gegeben. Dabei wurden Latexhandschuhe getragen, um Verunreinigungen durch die Haut zu vermeiden. In der Metallform

wurden die Kunststoffmassen mit einer weiteren Folie bedeckt und sowohl von oben als auch von unten mit einer Stahlplatte bedeckt.

So wurden die Proben dann in eine Presse gespannt, in der langsam Druck von etwa 0,2 MPa aufgebaut wurde. In dieser Stellung wurde dann, sobald keine Überschüsse mehr herausquollen, 2 min gewartet, bis die Formplatte mit dem noch unpolymersierten Kunststoff herausgenommen werden konnte.

Die Proben wurden dann, möglichst ohne die Folie von den Prüfkörper zu ziehen, in einen Lichtofen gelegt und 90 s polymerisiert, gewendet und weitere 90 s ausgehärtet.

Nun erst wurde die Folie, welche die Sauerstoffinhibitionsschicht verhindern und eine glatte Oberfläche gewährleisten soll, abgezogen. Die Prüfkörper wurden aus der Form gepresst und mit einer scharfen Klinge entgratet. In diesem Zustand wurden die Prüfkörper lichtgeschützt 24 h gelagert, bevor die erste Messung der Farbwerte mit dem Farbmessgerät erfolgte.

3.2.2 Versuchsdurchführung

Jeweils fünf Prüfkörper wurden mit einer Heißklebepistole derart auf Kunststoffdeckeln befestigt, dass nur ein kleiner Randbereich des runden Prüfkörpers mit Heißkleber bedeckt wurde. Dieser Deckel wurde dann, wie in Abb.3-3. dargestellt, in den jeweiligen Becher mit der verfärbenden Lösung gelegt.

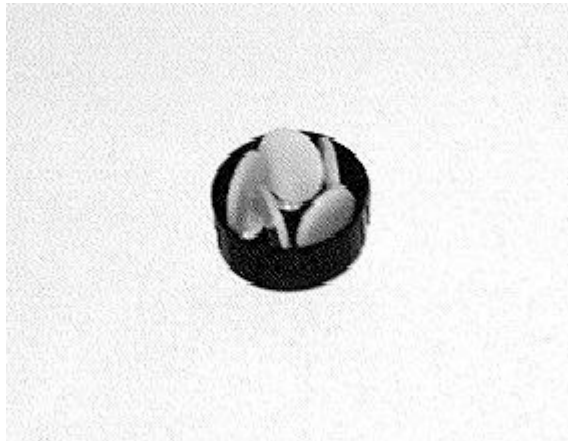


Abb.3-3: Die am Boden des Kunststoffdeckels befestigten, von Flüssigkeit umspülten Prüfkörper.

Während des Versuchs wurden die Prüfkörper in ihren Lösungen bei 35 °C gelagert, was folgendermaßen erreicht wurde:

Eine Stahlwanne 50 cm x 30 cm x 10 cm wurde so umgebaut, dass ein Aquarienheizstab in die Wanne ragte und das Wasser darin auf konstant 35 °C temperierte. Aus sicherheitstechnischen Gründen durfte der Heizstab nicht völlig untertauchen. Die Wanne wurde auf einen Rüttler, wie in Abb.3-4 abgebildet, gestellt. Die Apparatur und damit die Flüssigkeiten wurden ständig in Bewegung gehalten mit einer Frequenz von 1/s.

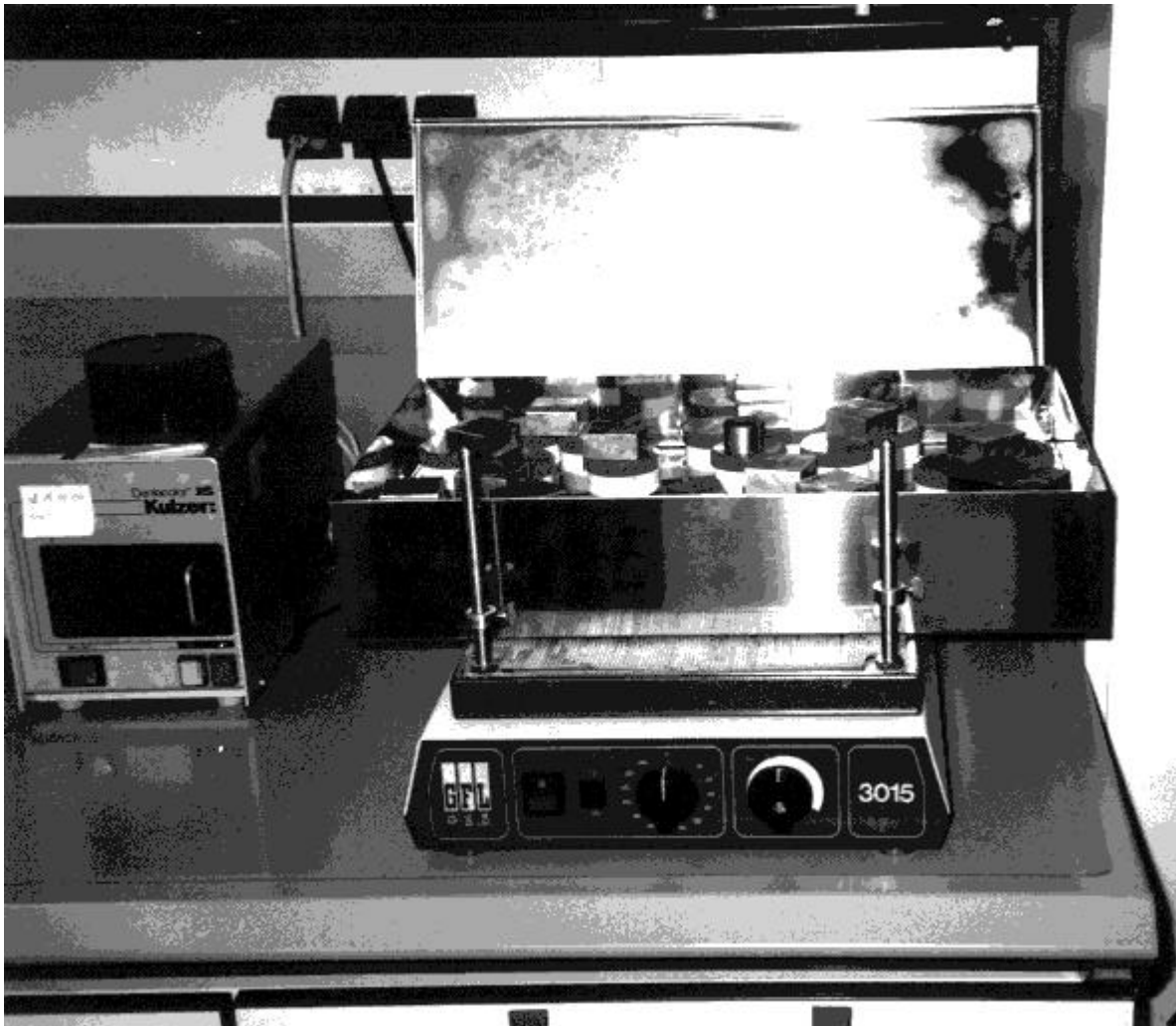


Abb.3-4: Die Metallwanne auf dem Rüttler mit den mit Schraubdeckeln verschlossenen Kunststoffbechern, die jeweils mit einem Gewicht beschwert sind. Links daneben befindet sich der zur Prüfkörperherstellung verwendete Lichtofen.

Nach der ersten Messung wurden dann jeweils 4 Prüfkörper in einen Kunststoffbecher gesetzt. Dies geschah so, dass die Prüfkörper mit einem Tropfen aus einer Heißklebepistole mit einer Kante auf einem Kunststoffdeckel befestigt wurden. Dieser Deckel wurde dann mit einer Pinzette in den Becher, der bereits mit der entsprechend temperierten Lösung gefüllt war, gesetzt. Bei jedem Messtermin wurden Füllstand und Temperatur der Wanne, in der die Probenbecher gelagert wurden, überprüft.

Zur Entnahme der Proben zum jeweils geplanten Messzeitpunkt wurde der versenkte Kunststoffdeckel mit Hilfe einer Pinzette aus der Lösung genommen, der zu messende Prüfkörper abgelöst und pro Seite einmal vorsichtig mit einem Zellstofftuch abgewischt. Dieser Prüfkörper wurde dann viermal an jeweils verschiedenen Stellen unter dem Farbmessgerät gemessen, jeweils zwei mal pro Seite. Die vier Messungen wurden von einem an das Farbmessgerät angeschlossenen Rechner direkt zu einem Ergebniswert verrechnet. Der gemessene Prüfkörper wurde nicht mehr zurück in die Lösung gegeben, sondern zur Dokumentation archiviert.

Eine statistische Auswertung wurde hierbei nicht erstellt aufgrund der zu geringen Zahl von einzelnen Messungen. Jeder einzelne Ergebniswert wurde aus vier Einzelmessungen errechnet.

Gemessen wurden die Prüfkörper mit dem Minolta Spektrophotometer CM-3610d. Dieses Gerät funktioniert nach der Methode, dass eine Lichtquelle (4 Xenon-Blitzlampen) Normlicht der Bezeichnung D65, also Tageslicht, liefert, welches vom zu prüfenden Prüfkörper reflektiert und vom Sensor gemessen wird. Der Sensor ist eine Silizium-Fotodiodenzelle. Eine Messung dauert ca. 1,5 s. Der Aufbau des Gerätes entspricht einer Kugel, die von innen weiß beschichtet ist. Diese Kugel besitzt Öffnungen für die Lichtquelle, eine Öffnung, um den zu prüfenden Prüfkörper anzulegen und eine für die Messvorrichtung. Die für den Prüfkörper vorgesehene Öffnung kann durch jeweils passende Blenden, die je nach Prüfkörpergröße oder nach Bereich des Prüfkörpers, der gemessen werden soll, variiert werden. Des Weiteren ist an der Kugel eine sogenannte Glanzfalle angebracht, die den Glanzeffekt der Oberfläche des zu prüfenden Gegenstandes vermindern soll.

Bevor man nun eine Messung mit dem Gerät, das mit einem Rechner, dessen Betriebssystem Windows 98 ist, durchführen konnte, musste es zunächst eingestellt und kalibriert werden. Dazu wurde ein Schwarzstandard, welcher eine schwarze Kegelfläche war, gegen die Messöffnung gehalten und durch eine Messung die Schwarzkalibrierung durchgeführt. Zur Weißkalibrierung wurde eine weiße Fläche benutzt, die ebenso zur Kalibrierung gegen die Messöffnung gehalten wurde.

Mit Hilfe des an das Messgerät angeschlossene Bearbeitungsprogramms konnten noch diverse Einstellungen bezüglich Blenden, Remission oder Transmission sowie die Verarbeitung von Glanzeffekten durchgeführt werden.

Die zu dieser Untersuchung eingestellten Parameter waren, was die Blende betrifft, die mittlere Einstellung; es wurde die Remission gemessen und bezüglich der Glanzeffekte wurde

diejenige des SCE-Wertes gewählt, was bedeutet, dass unter Glanzausschluss gemessen wurde.

Das Gerät gab nach kurzer Bearbeitungszeit dann die gewünschten L-, a- und b-Werte an und errechnete zu zuvor gemessenen Bezugswerten auch die Farbveränderungen ΔL , Δa , Δb und auch ΔE als maßgeblichen Farbunterschied des Prüfkörpers.

Die technischen Angaben zu diesem Gerät entstammen einer Informationsbroschüre, die vom Hersteller herausgegeben wurde.

Folgende weitere technische Daten weist das Minolta Spektrophotometer CM-3610d auf :

Messgeometrie: Reflexion d/8 (diffuse Beleuchtung, 8 Grad Betrachtung), ausgestattet mit simultaner Messung von SCI (Glanzeinschluss) und SCE (Glanzausschluss) entsprechend CIE No.15, ISO 7724/1, ASTM E 1164, DIN 5033 Teil7 und JIS Z8722/C.

Sensor: Silizium-Fotodiodenzelle (zweimal 40 Fotodioden)

Monochromator: Beugungsgitter

Wellenlängenbereich: 360 nm bis 740 nm

Wellenlängenintervall: 10nm

Kugeldurchmesser: 152 mm

Lichtquelle: 4 Xenon-Blitzlampen

Messzeit: ca.1,5 s

Minimaler Abstand zwischen 2 Messungen: 5 s

UV-Kalibrierung: automatischer numerischer Abgleich

Datenterminal: RS 232C, D-SUB 9-pin

Stromversorgung: Wechselstrom 120 V / 230 V, 50 / 60 Hz

Größe: 300 x 597 x 315 mm

Gewicht: 16,5 kg

(sämtliche technischen Angaben laut Hersteller Minolta)

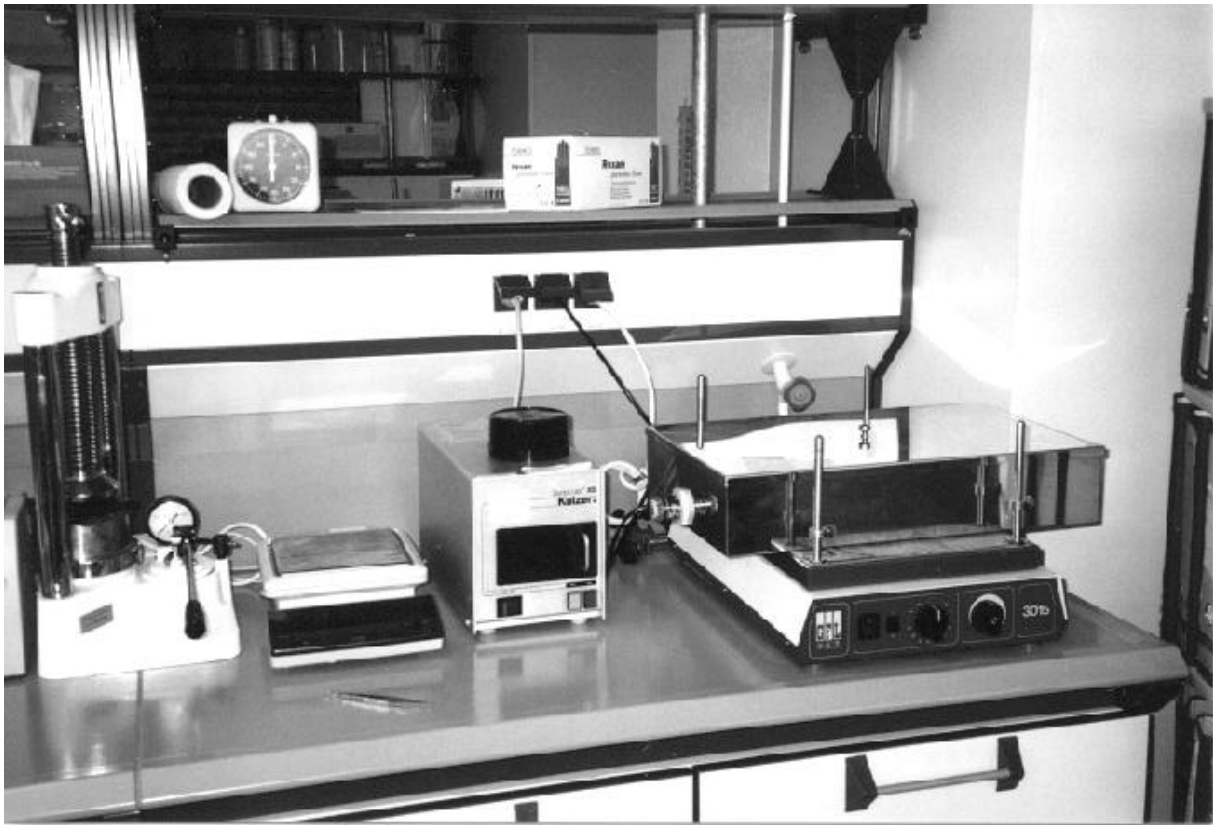


Abb.3-5: Die Metallwanne mit verschlossenem Deckel, daneben der zur Prüfkörperherstellung verwendete Lichtofen, die Waage und die Presse (von rechts nach links).