

Zeitschrift: Bulletin des Schweizerischen Elektrotechnischen Vereins
Herausgeber: Schweizerischer Elektrotechnischer Verein ; Verband Schweizerischer Elektrizitätswerke
Band: 45 (1954)
Heft: 22

Artikel: Messung des Luftaustausches in Wärmeschränken im Zusammenhang mit der Alterung von Kunststoffen
Autor: Zürcher, M. / Lüder, J.
DOI: <https://doi.org/10.5169/seals-1061204>

Nutzungsbedingungen

Die ETH-Bibliothek ist die Anbieterin der digitalisierten Zeitschriften. Sie besitzt keine Urheberrechte an den Zeitschriften und ist nicht verantwortlich für deren Inhalte. Die Rechte liegen in der Regel bei den Herausgebern beziehungsweise den externen Rechteinhabern. [Siehe Rechtliche Hinweise.](#)

Conditions d'utilisation

L'ETH Library est le fournisseur des revues numérisées. Elle ne détient aucun droit d'auteur sur les revues et n'est pas responsable de leur contenu. En règle générale, les droits sont détenus par les éditeurs ou les détenteurs de droits externes. [Voir Informations légales.](#)

Terms of use

The ETH Library is the provider of the digitised journals. It does not own any copyrights to the journals and is not responsible for their content. The rights usually lie with the publishers or the external rights holders. [See Legal notice.](#)

Download PDF: 03.04.2025

ETH-Bibliothek Zürich, E-Periodica, <https://www.e-periodica.ch>

BULLETIN

DES SCHWEIZERISCHEN ELEKTROTECHNISCHEN VEREINS

GEMEINSAMES PUBLIKATIONSORGAN

DES SCHWEIZERISCHEN ELEKTROTECHNISCHEN VEREINS (SEV) UND
DES VERBANDES SCHWEIZERISCHER ELEKTRIZITÄTSWERKE (VSE)

Messung des Luftaustausches in Wärmeschränken im Zusammenhang mit der Alterung von Kunststoffen

Von M. Zürcher und J. Lüder, Zürich

542.47 : 620.193.918.2 : 679.5

Zur Messung des Luftaustausches in Wärmeschränken mit natürlicher oder künstlicher Ventilation wird eine Methode beschrieben, die darauf beruht, in einen Wärmeschrank ein analytisch leicht zu bestimmendes Fremdgas, z. B. Kohlendioxyd, einzuführen. Aus der Bestimmung des für einen Schrank charakteristischen Konzentrationsabfalles in Abhängigkeit von der Zeit ergibt sich eine Zeitkonstante, die als Halbwertzeit bezeichnet wird, und unter der diejenige Zeit verstanden wird, in welcher die Fremdgaskonzentration auf die Hälfte absinkt. Die Bedeutung dieser Halbwertzeit für Verdampfungsvorgänge, insbesondere bei der künstlichen Alterung von Kunststoffen, bei denen Weichmacherverlust eintritt, wird diskutiert.

Pour la mesure de l'échange d'air dans des étuves à circulation d'air naturelle ou à ventilation forcée, les auteurs indiquent une méthode basée sur l'introduction dans l'étuve d'un gaz dont l'analyse est facile, par exemple de l'anhydride carbonique. En déterminant la diminution de concentration en fonction du temps, diminution qui caractérise une étuve, on obtient une constante de temps, la durée de mi-concentration, c'est-à-dire le temps nécessaire pour que la concentration du gaz étranger diminue de moitié. Les auteurs montrent ensuite l'importance de cette durée de mi-concentration pour les phénomènes d'évaporation, notamment dans le cas du vieillissement artificiel de matières synthétiques, au cours duquel se produit une perte de plastifiant.

1. Einleitung

Werden Prüfobjekte, welche flüchtige Bestandteile abgeben können, in einem Wärmeschrank behandelt, so wird je nach der Temperatur und den Strömungsverhältnissen im Wärmeschrank eine Verdampfung des flüchtigen Bestandteiles, z. B. des Weichmachers, stattfinden. Setzt man konstante Temperatur voraus, so wird die Verdampfung im wesentlichen durch folgende Grössen, die von der Konstruktion des Wärmeschrankes abhängig sind, gesteuert:

1. Luftgeschwindigkeit auf der Oberfläche des Prüfkörpers;
2. Konzentration des verdampften Stoffes im Innenraum des Schrankes.

Der praktisch messbare Verdampfungseffekt beruht auf einer Kombination dieser beiden Grössen, die gleichzeitig zur Wirkung kommen. Dabei ist die erste, die Geschwindigkeit der Luft auf der Oberfläche des Prüfkörpers, durch seine geometrische Form und die Strömungsverhältnisse im Schrank bestimmt und lässt sich nicht direkt experimentell ermitteln. Die zweite, die Konzentration des verdampfenden Bestandteiles im Ofenraum, wirkt durch den Dampfdruck verzögernd auf eine weitere Verdampfung. Diese Konzentration stellt einen Gleichgewichtszustand dar, der gegeben ist durch die Verdampfungsgeschwindigkeit aus der Oberfläche des Prüfkörpers und die Intensität des Luftaustausches, der in jedem Ofen stattfindet, indem Frischluft durch natürliche oder künstliche Ventilation in den Ofen gelangt und gleichzeitig eine gleiche Menge Ofenluft entweicht. Die Intensität der Lufterneuerung, die durch Lüftungsöffnungen mit natür-

lichem Zug, Umwälzventilatoren mit geringen durch Öffnungen und Undichtheiten bedingter Frischluftzufuhr oder durch Ventilatoren mit absichtlicher Frischluftzufuhr erfolgen kann, ist eine für den Wärmeschrank charakteristische Grösse. Obwohl sie z. B. für den Verlauf von Alterungsvorgängen, die auf Weichmacherverdampfung beruhen, nicht allein massgebend ist, ist ihre exakte Bestimmung für die Charakterisierung eines Trockenschrankes erwünscht. Da die üblichen Methoden der mechanischen Strömungsmessung von Gasen hier nicht angewendet werden können, sei im folgenden ein Modellversuch beschrieben, der eine zahlenmässige Angabe über den Luftaustausch zwischen dem Ofeninnenraum und der Umgebung bzw. über den zeitlichen Verlauf der Lufterneuerung im Ofeninnern liefert.

2. Prinzip der Messung

Als Grundlage dient die Voraussetzung, dass in einem Wärmeschrank, der sich im thermischen Gleichgewicht befindet, ein konstanter Luftaustausch stattfindet, bedingt durch die immer vorhandenen Undichtheiten, durch absichtlich angebrachte Lüftungsöffnungen oder durch Umwälzventilatoren mit Frischluftzufuhr. Dies führt zur Annahme, dass durch die Lüftung pro Zeiteinheit ein bestimmter und konstanter Anteil des Gases aus dem Innern des Wärmeschrankes hinausdiffundiert und durch die gleiche Menge Frischluft ersetzt wird. Dabei muss vorausgesetzt werden, dass die Heizleistung so gross ist, dass die eintretende Frischluft ohne merkliche Störung des thermischen Gleichgewichtes auf die Schranktemperatur erwärmt wird, und dass die Zirkulation im Schrankinnern so inten-

siv ist, dass praktisch an jeder Stelle die gleiche Gaszusammensetzung vorliegt. Unter dieser Voraussetzung liegt ein Vorgang vor, bei welchem pro Zeiteinheit ein konstanter Anteil eines Stoffes, der in der Konzentration c vorhanden sei, verschwindet, was z. B. auch beim radioaktiven Zerfall vor sich geht. Für solche Vorgänge gilt allgemein folgender Ansatz:

$$c_t = c_0 e^{-kt} \quad (1)$$

wo

c_t Konzentration eines Bestandteiles in der Ofenatmosphäre zur Zeit t ;

c_0 Konzentration eines Bestandteiles in der Ofenatmosphäre zur Zeit null;

t Zeit;

k Konstante.

Anstelle der Konstanten k kann anschaulicher mit der Halbwertzeit gearbeitet werden, d. h. mit derjenigen Zeit t_H , in welcher die Konzentration auf die Hälfte abfällt. Zur Halbwertzeit ist $c_t = \frac{1}{2} c_0$, also

$$\begin{aligned} \frac{c_0}{2} &= c_0 e^{-kt_H} \\ \frac{1}{2} &= e^{-kt_H} \\ t_H &= \frac{\ln 2}{k} \end{aligned} \quad (2)$$

Die Bestimmung der Konstanten k oder der Halbwertzeit t_H , welche für den Lufthaushalt eines Ofens massgebend sind, kann nach folgendem Prinzip erfolgen: Eine beliebige Menge eines analytisch leicht zu bestimmenden Gases wird als Indikatorgas in den Wärmeschrank gebracht, und es wird sein Konzentrationsabfall in Abhängigkeit von der Zeit gemessen, woraus sich nach Gl. (1) oder (2) die Konstante oder die Halbwertzeit ergibt.

3. Ausführung der Messung

Als Beispiel sei die Messung eines Wärmeschrankes mit Kohlendioxyd als Indikatorgas beschrieben. Der betrachtete Schrank weist die Innenmasse $40 \times 50 \times 55$ cm auf, was einem Volumen von etwa 110 Liter entspricht, und sei auf 70°C eingestellt. Die Ventilation erfolgt durch natürlichen Zug mittels Lüftungsöffnungen. Durch eine kreisförmige Öffnung in der Wand wird mit Hilfe eines Korkstopfens eine Glaskapillare von rund 1 mm lichter Weite bis in die Mitte des Ofens geführt, welche zur Entnahme der Gasproben dient.

3.1. Füllen des Schrankes mit Indikatorgas. Ein direktes Einblasen des Kohlendioxyds in den Schrank ist nicht möglich, da durch den Eintritt des kalten Gases und durch die auftretenden Strömungen das Gleichgewicht des Schrankes gestört würde. Man verfährt daher zweckmässig wie folgt: Ein Gummiballon wird mit etwa 8 bis 10 l Kohlendioxyd aus der Bombe gefüllt und rasch in den Schrank gebracht. Nach etwa 10 Minuten, nachdem der Ballon mit dem Kohlendioxyd die Schranktemperatur angenommen hat und die durch das Öffnen verursachte Abkühlung ausgeglichen ist, wird durch einen

glühenden Eisendraht, der rasch anstelle der Kapillare in den Ofen gesteckt wird, der Ballon zum Platzen gebracht.

Das Entfernen des Stopfens mit der Kapillare, welches höchstens 2 s dauert, bedingt keine merkliche Störung des Gleichgewichts. Muss auch diese Fehlerquelle ausgeschaltet werden, so kann der Ballon durch einen in den Schrank eingebauten Glühdraht zerstört werden. Es resultiert nun eine Gasatmosphäre von etwa 7 Vol. % Kohlendioxyd im Schrank. Nach etwa 2 Minuten hat die Zirkulation im Ofen wieder den Gleichgewichtszustand erreicht, und es können nun nach beliebigen Zeiten Gasproben entnommen werden, deren Kohlendioxydgehalt durch Titration mit Bariumhydroxyd bestimmt wird.

3.2. Bestimmung des Kohlendioxyds. In ein evakuiertes Absorptionsgefäss von bekanntem Volumen wird eine Gasprobe angesaugt. Im Absorptionsgefäss befindet sich ein genau gemessenes Volumen Bariumhydroxyd, dessen Überschuss nach erfolgter Absorption mit Salzsäure und Phenolphthalein als Indikator zurücktitriert wird.

3.3. Herstellung der Bariumhydroxydlösung. Rund 30 bis 40 g $\text{Ba}(\text{OH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ und 30 bis 40 g $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ werden in etwa 500 cm³ Wasser gelöst. Die Lösung wird in eine Flasche gebracht, die mit einem doppelt durchbohrten Kautschukstopfen verschlossen ist. In die eine Bohrung wird ein Natronkalkrohr eingesetzt, die andere Bohrung ist mit einem Glasstab verschlossen. Bei ruhigem Stehen der Flasche setzt sich der Bariumkarbonatniederschlag ab, und es können durch rasches Entfernen des Glasstabes und Einführen einer passenden Normalpipette Portionen von je 5 cm³ der klaren Bariumhydroxydlösung entnommen werden, ohne eine merkliche Veränderung des Titors durch die Luftkohlenensäure befürchten zu müssen. 5 cm³ dieser Bariumhydroxydlösung sollen bei der Titration mit Phenolphthalein als Indikator etwa 20 cm³ 0,1 n HCl verbrauchen.

3.4. Gefäss für Probenahme, Absorption und Titration. Die Probenahme des Gases aus dem Ofen, die Absorption des Kohlendioxyds durch überschüssiges Bariumhydroxyd und die Rücktitration des nicht verbrauchten Bariumhydroxyds werden im gleichen Gefäss durchgeführt. Dieses besteht aus einem Rundkolben aus Pyrexglas von etwa 250 cm³ Inhalt und einem Halsdurchmesser von etwa 4 cm. Der Kolben wird mit einem zweifach durchbohrten Gummistopfen verschlossen. In der einen Bohrung befindet sich ein Kapillarglashahn, der bündig mit der Innenfläche des Stopfens endet, und zum Evakuieren des Kolbens dient. Die andere Öffnung wird mit einem Glasstab verschlossen und dient zum Einführen der gemessenen Bariumhydroxydlösung mit der Pipette. Im Kolben befindet sich ferner ein 1,5 cm langes, in Glas eingeschmolzenes Eisenstäbchen, welches in Verbindung mit einem magnetischen Rührer zum Rühren der Flüssigkeit während der Titration dient.

3.5. Probenahme und Titration des Kohlendioxyds. Es werden 4 Tropfen Phenolphthaleinlösung (0,1 g Phenolphthalein + 60 cm³ Alkohol + 40 cm³ Wasser) in den mit einem Rührstab versehenen trockenen Kolben gebracht. Hierauf wird mit dem

Gummistopfen verschlossen und durch die Öffnung des Gummistopfens mittels einer Normalpipette 5 cm³ Bariumhydroxyd eingebracht. Dann wird der Kolben über den Glashahn an die Wasserstrahlpumpe angeschlossen und auf ein Vakuum von ca. 13 mm Hg evakuiert. Das Einfüllen der Bariumhydroxydlösung hat rasch und unter sofortigem Verschliessen von Vorratsflasche und Kolben zu erfolgen, um Fehler durch die Luftkohlendioxid zu vermeiden. Der evakuierte Kolben wird nun an das in den Ofen führende Glasrohr angeschlossen. Durch kurzes Öffnen und Schliessen des Hahns werden etwa 250 cm³ Ofenluft in den Kolben gesaugt. Dabei ist der Hahn nur solange zu öffnen, als zum Druckausgleich notwendig ist, d. h. etwa 2 s, weil sonst Gefahr besteht, dass durch das überschüssige Bariumhydroxyd Kohlendioxid aus dem Ofen nachgesaugt wird. Das Kapillarrohr wird sofort nach der Probenahme durch einen Schlauch mit Glasstab wieder verschlossen. Nach kurzem Umschwenken ist die Absorption des Kohlendioxids beendet. Zur Titration des überschüssigen Bariumhydroxyds wird an Stelle des Glasstabes der Auslauf einer Bürette luftdicht in den Kolben eingeführt und das überschüssige Bariumhydroxyd durch Titration mit 0,1 n HCl unter Anwendung des magnetischen Rührers zurücktitriert.

Da für einen Versuch mehrere Bestimmungen erforderlich sind, werden gleichzeitig mehrere Kolben in genau derselben Weise vorbereitet. Die gefüllten Kolben können verschlossen einige Zeit aufbewahrt werden, so dass am Schluss des Versuches alle Titrationen unmittelbar hintereinander ausgeführt werden können. Bei jeder Versuchsreihe wird ein Kolben nicht an den Schrank angeschlossen und verwendet, um den jeweiligen Blindwert der Bariumhydroxydlösung zu bestimmen.

Werden Kolben aus der gleichen Lieferung mit ebensolchen Verschlüssen verwendet, so liegt der Unterschied für die verschiedenen Kolbenvolumen meistens innerhalb weniger cm³, so dass in der Regel auf eine Korrektur für die verschiedenen Kolbenvolumina verzichtet werden kann.

Sofern der Gehalt der Ofenatmosphäre in Vol. % Kohlendioxid berechnet werden soll, was für die Bestimmung der Halbwertzeit aber nicht unbedingt notwendig ist, muss berücksichtigt werden, dass 1 cm³ 0,1 n HCl 0,05 Millimol CO₂ von 0 °C und 760 mm Hg Barometerstand, also 1,12 cm³ CO₂ anzeigt. Aus dem durch Auswägen des Kolbens mit Wasser bestimmten Kolbeninhalt und unter Berücksichtigung der Korrekturen für Temperatur und Druck würde sich der Kohlendioxidgehalt in Vol. % ergeben.

3.6. *Auswertung des Versuches.* Grundsätzlich lassen sich aus zwei Konzentrationsbestimmungen nach Gl. (1) oder (2) die Konstante oder die Halbwertzeit berechnen. Da die experimentellen Fehler und Zirkulationsunregelmässigkeiten einen verhältnismässig grossen Fehler in der Halbwertzeit bedingen können, muss das Mittel aus mehreren Messungen bestimmt werden. Dies erfolgt am einfachsten graphisch. Aus Gl. (1) folgt:

$$\ln c_t = \ln c_0 - k t$$

oder

$$\log c_t = \log c_0 - k' t$$

worin c_0 , k und k' konstant sind. Wird also der Logarithmus der Konzentration gegen die Zeit aufgetragen, so muss sich eine Gerade ergeben, deren Neigung für die Konstante und für die Halbwertzeit massgebend ist. Ferner ist zu ersehen, dass es nicht unbedingt notwendig ist, die Volumenprozent vollständig und zahlenmässig durch Reduktion auf Normalbedingungen und genaue Ausmessung der Kolben zu berechnen, da diese Korrekturen bei konstanten Arbeitsbedingungen nur einen Proportionalitätsfaktor ergeben, der in der halblogarithmischen Darstellung der Geraden lediglich ihre Parallelverschiebung, nicht aber eine Richtungsänderung bedingt. Die Bestimmung der Halbwertzeit erfolgt daher am einfachsten, indem die Konzentration oder eine ihr direkt proportionale Grösse, z. B. die bei der Titration verbrauchten cm³ 0,1 n HCl, logarithmisch gegen die Zeit aufgetragen wird. Durch die Punkte wird eine mittlere Gerade gezogen, wobei offensichtliche Messfehler eliminiert werden können. Die zu einer Ordinatendifferenz entsprechend $\log 2$ gehörende Abszissendifferenz dieser Geraden ist die Halbwertzeit.

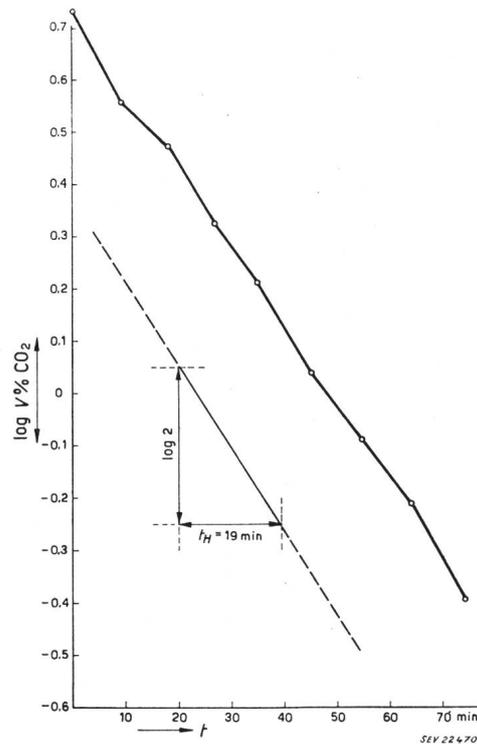


Fig. 1
Graphische Bestimmung der Halbwertzeit
t Zeit; t_H Halbwertzeit; V Volumen

3.7. *Beispiel.* (Fig. 1.) Kolbeninhalt 255 cm³, d. h. nach Abzug der 5 cm³ Bariumhydroxyd: 250 cm³. Unter der vereinfachenden Annahme, dass bei 20 °C und etwa 730 mm Hg Barometerstand 1 cm³ 0,1 n HCl 12,5 cm³ CO₂ entsprechen, ergibt sich, dass unter diesen Bedingungen ein Verbrauch von V cm³ 0,1 n HCl das Vorhandensein von $\frac{V}{2}$ Vol. % CO₂ anzeigen.

Aus der mittleren Neigung der Geraden wird eine Halbwertzeit von 19 min abgelesen.

Zahlenwerte einer Halbwertzeitbestimmung

Tabelle I

Zeit min	Verbrauch bei der Titration cm ³ 0,1 n HCl	Dem CO ₂ -Gehalt entsprechen:		CO ₂	CO ₂
		cm ³ 0,1 n HCl		Vol. %	log Vol. %
0	9,50	20,40	— 9,50 = 10,90	5,45	0,7364
9	13,10	20,40	— 13,10 = 7,30	3,65	0,5623
18	14,40	20,40	— 14,40 = 6,00	3,00	0,4771
27	16,10	20,40	— 16,10 = 4,30	2,15	0,3324
35	17,10	20,40	— 17,10 = 3,30	1,65	0,2175
45	18,20	20,40	— 18,20 = 2,20	1,10	0,0414
54	18,75	20,40	— 18,75 = 1,65	0,82	0,9138 — 0,0862
64	19,15	20,40	— 19,15 = 1,25	0,62	0,7924 — 0,2076
74	19,60	20,40	— 19,60 = 0,80	0,40	0,6021 — 0,3979

20,40: Titerstellung des Ba(OH)₂

Bei mehreren Parallelbestimmungen am gleichen Schrank mit einer Halbwertzeit von 5 min ergab sich diese mit einer Genauigkeit von ± 0,2 min.

Die titrimetrische Bestimmung der Kohlensäure wurde im Bereich von 5...7 Vol. % durch gasvolumetrische Absorption kontrolliert und ergab befriedigende Übereinstimmung.

4. Angaben über den Luftaustausch

In Beschreibungen und Vorschriften über Wärmeschränke finden sich oft Angaben, wonach ein einmaliger Luftaustausch in einem Schrank innerhalb einer bestimmten Zeit erfolgen soll. So empfiehlt z. B. auch die ISO/TC 45 (Kautschuk) für den in der Kautschukindustrie verwendeten Geer-Ofen, dass ein «vollständiger» Luftaustausch nicht weniger als eine Stunde und nicht mehr als drei Stunden dauern soll. Eine solche Angabe hat nur dann einen Sinn, wenn es sich um Öfen handelt, in denen rein laminare Strömung vorherrscht, z. B. Röhrenöfen, wobei aus der zugeführten Luftmenge unter der Voraussetzung einer in Richtung und Grösse homogen verteilten Luftgeschwindigkeit die Zeit für einen Luftwechsel berechnet werden kann. Liegt aber wie in den meisten Schränken eine turbulente Strömung vor, so bedarf der Begriff eines vollständigen Luftaustausches einer näheren Umschreibung, da nach Gleichung (1) ein vollständiger Luftaustausch erst nach unendlich langer Zeit erreicht würde. Es muss daher eine Vereinbarung getroffen werden, bei welchem prozentualen Luftaustausch ein Wechsel als vollständig bezeichnet wird. So tauscht z. B. ein Schrank von einer Halbwertzeit von 18,06 min innerhalb einer Stunde 90 % und innerhalb 3 Stunden 99,9 % seines Gasvolumens aus. Um die Beziehung einer solchen Annahme zur Halbwertzeit zu demonstrieren, seien in Tab. II einige einem bestimmten prozentualen Austausch entsprechende Halbwertzeiten ausgerechnet. Dabei wird die aus Gl. (1) und (2) sich ergebende Formel

$$t_H = \frac{\ln 2}{\ln \frac{c_0}{c_v}} t_v = \frac{0,6931 \cdot t_v}{2,3026 \cdot \log \frac{c_0}{c_v}} = 0,3010 \cdot \frac{t_v}{\log \frac{c_0}{c_v}}$$

verwendet, wobei *t_v* diejenige Zeit bedeutet, die zum Erreichen der angenommenen Verdünnung erforderlich sein soll.

Prozentualer Austausch und Halbwertzeit

Tabelle II

Wechsel	Austausch %	Halbwertzeit <i>t_H</i> min
1 Wechsel pro 1 Stunde (<i>t_v</i> = 60)	90	18,06
1 Wechsel pro 1 Stunde (<i>t_v</i> = 60)	99	9,03
1 Wechsel pro 1 Stunde (<i>t_v</i> = 60)	99,9	6,02
1 Wechsel pro 3 Stunden (<i>t_v</i> = 180)	90	54,18
1 Wechsel pro 3 Stunden (<i>t_v</i> = 180)	99	27,09
1 Wechsel pro 3 Stunden (<i>t_v</i> = 180)	99,9	18,06

5. Einzelvorgänge bei der künstlichen Alterung von Kunststoffen

Bei der künstlichen Alterung von Kunststoffen im Wärmeschrank werden Vorgänge beschleunigt, welche denjenigen der natürlichen Alterung möglichst entsprechen sollen. Meistens handelt es sich dabei um Verdampfung von Weichmacher, wie sie auch bei der natürlichen Alterung stattfindet, wobei die Eigenschaften des Kunststoffes verändert werden. Dabei ist zu beachten, dass es sich praktisch nicht nur um die Verdampfung eines einzelnen Stoffes, sondern um Weichmachersysteme handeln kann, und dass auch andere Stoffe, die nicht Weichmachereigenschaften erfüllen, z. B. Stabilisatoren, Gleitmittel usw., nach den gleichen Gesetzen verdampfen können.

5.1. Zur Vereinfachung soll im folgenden nur der Vorgang betrachtet werden, bei dem ein einzelner Stoff, der als Weichmacher bezeichnet werde, ohne Nebenreaktionen verdampft.

Weiter sei vorerst noch folgende Annahme gemacht: Die Konzentration des Weichmachers in der Oberflächenschicht des Prüfkörpers sei über die ganze Zeit konstant, d. h. die Diffusionsgeschwindigkeit des Weichmachers im Innern des Prüflings sei so gross, im Grenzfall unendlich gross, dass Weichmacherverluste sofort ersetzt werden. Diese Bedingung wird ideal erfüllt durch einen Prüfkörper, der nur aus dem verdampfenden Stoff besteht, z. B. durch einen Prüfkörper aus Naphthalin.

Die Menge des verdampften Weichmachers und damit der Verlauf der Alterung wird durch verschiedene Faktoren beeinflusst, welche im folgenden einzeln und in ihren Kombinationen diskutiert seien.

5.2.1. *Das Volumen* des Ofens im Verhältnis zum Volumen des Prüfkörpers wirkt sich namentlich dort aus, wo Prüflinge in verhältnismässig kleinen Einzelbehältern gealtert werden. Als Grenzfall sei der in einem Glasrohr eingeschlossene Prüfkörper erwähnt.

5.2.2. *Die Geschwindigkeit*, mit der die Ofenluft über den Prüfkörper streicht. Diese Geschwindigkeit ist massgebend für die Dicke der Diffusionsschicht auf der Oberfläche des Prüfkörpers und damit auch für den zeitlichen Verlauf der Alterung. Sie ist gegeben durch die Strömungsverhältnisse im Ofen, durch die Form der Prüfkörper und durch eventuell vorhandene Ventilatoren.

5.2.3. Die Geschwindigkeit der *Erneuerung* der Ofenluft wird gemessen durch die Halbwertzeit und ist bedingt durch die Undichtheiten, Ventilationsöffnungen und durch eine allfällige Frischluftzufuhr.

5.3. Die *Kombination* der verschiedenen Einflüsse lässt folgende Fälle unterscheiden, die in Tabelle III schematisch zusammengestellt sind:

Schema des Verlaufs der Weichmacherkonzentration im Ofenraum

Tabelle III

Fall	Volumen des Ofens	Gasgeschwindigkeit auf der Oberfläche des Prüfkörpers	Luftaustausch	Halbwertzeit	
1	2	3	4	5	6
1	klein	0	0	∞	
2	klein	gross	0	∞	
3a	klein	0	wenig	gross	
3b	klein	0	viel	klein	
4a	klein	gross	wenig	gross	
4b	klein	gross	viel	klein	
5	gross	0	0	∞	
6	gross	gross	0	∞	
7a	gross	0	wenig	gross	
7b	gross	0	viel	klein	
8a	gross	gross	wenig	gross	
8b	gross	gross	viel	klein	

Fall 1. Bei kleinem Ofenvolumen ohne Luftbewegung und ohne Luftaustausch wird zunächst entsprechend Temperatur, Dampfdruck und Verdampfungswärme des Weichmachers dieser verdampfen, wobei sich unmittelbar auf der Oberfläche eine Diffusionsschicht ausbildet, die ein Konzentrationsgefälle nach aussen aufweist. Die verdampfte Substanz in der Ofenatmosphäre bewirkt durch ihren Dampfdruck eine Verzögerung der Verdampfung, die mit zunehmender Konzentration c in der Ofenatmosphäre immer grösser wird, bis die Verdampfung zum Stillstand kommt, wenn der Dampfdruck im Gasraum gleich dem Dampfdruck des Prüfkörpers ist. In Abhängigkeit von der Zeit t dargestellt, ergibt sich für die Konzentration c im Ofen eine Exponentialkurve ähnlich derjenigen von Gl. (1), deren Asymptote die Gleichgewichts- bzw. Sättigungskonzentration darstellt. Die Grösse dieser Konzentration sei durch den Index 10 symbolisch festgehalten. Vom Moment an, wo der Gleichgewichtszustand erreicht ist, bedeutet die Konzentration c ein Mass für den Gewichtsverlust des Prüflings pro Zeiteinheit, wenn gleichzeitig ein Luftaustausch im Ofen statt-

findet (Fall 3, 4, 7, 8), was bei praktischen Alterungen am meisten interessiert.

Fall 2. Bei kleinem Ofenvolumen ohne Luftaustausch herrsche eine grosse Gasgeschwindigkeit auf der Oberfläche, wodurch die Diffusionsschicht auf der Oberfläche rasch abgebaut und dünner, sowie gleichzeitig die Verdampfung beschleunigt wird. Es wird der gleiche Vorgang wie im Fall 1 stattfinden, jedoch wird die Endkonzentration c_{10} schneller erreicht, die Kurve ist daher steiler.

Fall 3a. Bei kleinem Ofenvolumen und stehender Atmosphäre findet ein geringer Luftaustausch statt (entsprechend grosser Halbwertzeit). Die Verdampfung verläuft am Anfang gleich wie im Fall 1, jedoch ist die Endkonzentration, z. B. c_8 , etwas kleiner, da immer etwas Weichmacher aus dem Ofen austritt.

Fall 3b. Wird der Luftaustausch intensiviert, entsprechend verkleinerter Halbwertzeit, so verläuft der Vorgang analog, es wird aber nur eine sehr geringe Gleichgewichtskonzentration, z. B. c_1 , erreicht.

Fall 4a und b. Durch intensive Zirkulation auf der Oberfläche werden die Vorgänge von Fall 3 beschleunigt, die entsprechenden Kurven also steiler. Gleichzeitig bewirkt die grosse Menge des verdampften Weichmachers eine höhere Endkonzentration, z. B. c_9 und c_2 , gegenüber Fall 3.

Fall 5. Bei sehr grossem Schrankvolumen ohne Zirkulation und ohne Luftaustausch wird der gleiche Vorgang eintreten wie im Fall 1. Die Zeit, die verstreicht, bis Gleichgewichtszustand herrscht, ist grösser, da ein grösseres Volumen Weichmacher verdampfen muss. Dies bedingt, dass die Kurve flacher wird, aber schliesslich auch zur Gleichgewichtskonzentration c_{10} ansteigt.

Fall 6. Wird zusätzlich stark zirkuliert ohne Austausch nach aussen, so wird der Vorgang Fall 5 beschleunigt und die Kurve steiler, bei gleicher Endkonzentration c_{10} .

Fall 7a und b. Dieser Fall, bei dem ohne Luftzirkulation Austausch stattfindet, entspricht Fall 3a und b, jedoch mit flacherer Kurve und entsprechender Dehnung in der Zeitachse, bedingt durch das grosse Ofenvolumen.

Fall 8a und b. Bei vermehrter Luftgeschwindigkeit auf der Oberfläche findet ähnlich wie im Fall 4a und b vermehrte Verdampfung statt, wodurch die Endkonzentration gegenüber Fall 7 erhöht wird, bei gleichzeitiger Verkürzung der Zeit.

Die vorstehend beschriebenen Fälle stellen Grenzfälle dar, die im praktischen Betrieb nie allein auftreten, da eine Überlagerung der verschiedenen Möglichkeiten eintritt.

5.4. Dazu kommt als wichtigster Umstand, dass bei der praktischen Alterung von Kunststoffen die Voraussetzung 5.1 nur in den wenigsten Fällen erfüllt ist. Verdampft nämlich von der Oberfläche des Prüfkörpers Weichmacher, so wird dessen Konzentration und damit der Dampfdruck verringert, wodurch die Verdampfung verlangsamt wird. Im Innern des Prüfkörpers wird nun, bedingt durch das entstandene Konzentrationsgefälle gegen die Oberfläche hin, eine Diffusion des Weichmachers nach aussen einsetzen, wodurch der verdampfte Weichmacher zum Teil wieder ersetzt wird. Da aber in den meisten Fällen die Diffusionsgeschwindigkeit im Innern des Prüfkörpers gegenüber der Verdampfung verhältnismässig klein ist, wird die innere Diffusion nicht ausreichen, um die verdampfte Menge zu ersetzen, wodurch eine Verarmung der Oberfläche an Weichmacher eintritt. Der zeitliche Verlauf dieser Verarmung, die sich als Unterschied zwischen Verdampfung und Nachlieferung durch innere Diffusion ergibt, überlagert sich nun den in Tabelle III dargestellten Idealkurven, für welche konstante Konzentration an der Oberfläche die Voraussetzung war.

6. Die Alterung eines Kunststoffes im Wärmeschrank

ist, soweit es sich um Verdampfungsvorgänge handelt, das Resultat folgender Teilvorgänge:

6.1. Durch die Diffusion des Weichmachers im Innern des Prüfkörpers stellt sich ein Konzentrationsgefälle des Weichmachers gegen die Oberfläche hin ein. Sein Verlauf ist gegeben durch die Stoffkonstanten des Weichmachersystems, z. B. Löslichkeit, Viskosität, verbunden mit den entsprechenden Temperaturkoeffizienten und durch die Form des Prüflings, insbesondere durch seine Dicke. Diese Faktoren sind als gegeben zu betrachten und können nicht beeinflusst werden. Ihre Gesamtheit stellt im wesentlichen die Unbekannte dar, für welche der Alterungsversuch ein Mass geben soll.

6.2. Die Verdampfung des an der Oberfläche befindlichen Weichmachers ist gegeben durch Dampfdruck und Verdampfungswärme als Stoffkonstante und ferner durch Gehalt und Dicke der Diffusionsschicht, welche sich beim Verdampfen des Weichmachers auf der Oberfläche des Prüfkörpers einstellt. Die Struktur dieser Diffusionsschicht auf der Oberfläche wird durch die unter 5.3 einzeln behandelten Faktoren gesteuert: Ofengrösse, Oberflächen-geschwindigkeit und Luftaustausch.

6.3. Davon lässt sich der Austausch (Kolonne 3 und 4 der Tabelle III) nach der unter 3 bis 5 beschriebenen Kohlendioxydmethode quantitativ erfassen und in absoluten Zahlen angeben durch die Halbwertzeit. Diese stellt eine nur für den leeren Wärmeschrank charakteristische Grösse dar, durch die der Alterungsverlauf beeinflusst, jedoch nicht vollständig charakterisiert wird.

6.4. Die Luftgeschwindigkeit auf der Oberfläche des Prüfkörpers lässt sich nicht direkt messen und auch nicht in einer absoluten Zahl angeben, da sie durch die Form des Prüfkörpers beeinflusst wird. Ein Vergleichswert wird erhalten, wenn an einem konventionell gewählten Prüfkörper, der die Bedingung 5.1 erfüllt, der Verdampfungsverlust bestimmt wird. Dieses Vorgehen wurde am Beispiel eines Prüfkörpers aus Naphthalin bereits beschrieben¹⁾. Es resultiert daraus eine Naphthalinzahl, welche für einen konventionell gewählten Prüfkörper ein Mass für die Diffusionsschicht auf dessen Oberfläche und damit für die Verdampfungsgeschwindigkeit darstellt. Ihr Einfluss ist durch die Kolonne 3 in Tabelle III veranschaulicht.

7. Zahlenwerte

Zur Orientierung über die Grössenordnung verschiedener Werte seien im folgenden einige experimentell bestimmte und berechnete Zahlenwerte zusammengestellt.

7.1. *Halbwertzeit von Wärmeschränken.* Diese wurde bestimmt nach der Kohlendioxydmethode und ergab z. B.:

Wärmeschrank $40 \times 50 \times 55$ cm Innenraum mit ursprünglicher natürlicher Ventilationsöffnung (Beispiel Fig. 1 und Tabelle I) Halbwertzeit = 19 min.

Wird auf diesen Ofen ein Kamin aus einem Rohr von rund 4 cm lichter Weite und ca. 1 m Höhe auf-

gesetzt, so kann durch Einsetzen von Platten mit verschiedenen Öffnungen die Halbwertzeit variiert werden. So ergeben sich z. B. bei Öffnungen von 27 mm, 17 mm, 10 mm die entsprechenden Halbwertzeiten 3,5 min, 5 min, 14 min. Für die Halbwertzeit eines Geer-Ofens von den Innendimensionen $65 \times 45 \times 58$ cm wurde 4,8 min gefunden.

7.2. *Mittlere Dicke der Diffusionsschicht eines Probekörpers aus Naphthalin im Geer-Ofen.* Die Berechnung, deren Ausführung den Rahmen dieser Arbeit überschreiten würde, erfolgte auf Grund der gemessenen Verdampfungsverluste und des 1. Fickschen Diffusions-Gesetzes unter vereinfachenden Annahmen und ergab eine Grössenordnung von 1,2 mm.

7.3. Auf der gleichen Grundlage wurde der *stationäre Partialdruck* von Naphthalin im Geer-Ofen bei 70°C zu $7,47 \cdot 10^{-4}$ atm. gefunden, was 14% des Sättigungsdampfdruckes von Naphthalin entspricht.

7.4. *Weichmachergehalt, Diffusionskonstante und Partialdruck des Weichmachers.* Diese Werte wurden berechnet auf Grund des zeitlichen Verlaufes der Gewichtsabnahme bei der Alterung eines mit Polyvinylchlorid (PVC) isolierten Leiters unter Anwendung der Fickschen partiellen Differentialgleichung der Diffusion. Es wurde gefunden: Weichmachergehalt = 40%; Diffusionskonstante $D = 1,9 \cdot 10^{-6}$ cm²/d²⁾; Partialdruck: $1,3 \cdot 10^{-3}$ mm Hg bei 70°C . Die Diffusionskonstante entspricht einer Geschwindigkeit des Weichmachers im Prüfobjekt von rund 0,02 mm pro Tag.

Auf anderer Grundlage sind von *H. M. Quackenbos Jr.* Zahlen von der gleichen Grössenordnung gefunden worden³⁾.

8. Zusammenfassung

Alterungen von Kunststoffen im Wärmeschrank sind als Modellversuche zu bewerten, die bei konventionell gewählten Bedingungen ausgeführt werden. Bei gegebener Temperatur werden sie gleichzeitig gesteuert durch die innere Diffusion, durch die Geschwindigkeit der Luft auf der Oberfläche und durch den Luftaustausch des Wärmeschrankes. Die innere Diffusion muss als Stoffkonstante bewertet werden, die zum Teil abhängig von der Versuchstemperatur den Verlauf der Alterung am stärksten beeinflusst. Die äussere Diffusion ist gegeben durch die Oberflächengeschwindigkeit, die weitgehend bedingt ist durch die geometrische Form des Prüfkörpers in seiner Wechselwirkung mit dem Wärmeschrank. Sie kann als Vergleichszahl durch den Naphthalinversuch in ihrer wesentlichen Auswirkung charakterisiert werden. Der Luftaustausch ist eine spezifische Eigenschaft der Schrankkonstruktion und durch die Halbwertzeit definiert. Der Einfluss verschiedener Alterungstemperaturen kann nicht allgemein verglichen werden, da er von den Temperaturkoeffizienten der Stoffkonstanten, insbesondere der Diffusionsgeschwindigkeit, abhängt.

²⁾ 1 d = 1 Tag.

³⁾ Quackenbos, H. M. Jr.: Plasticisers in Vinylchlorid Resins. Ind. Engng. Chem. Bd. 46(1954), Nr. 6, S. 1335...1344.

Adressen der Autoren:

Dr. sc. techn. *Max Zürcher*, dipl. Ingenieur-Chemiker ETH, Materialprüfanstalt des SEV, Seefeldstrasse 301, Zürich 8.

Jean Lüder, dipl. Ingenieur-Chemiker ETH, Materialprüfanstalt des SEV, Seefeldstrasse 301, Zürich 8.

¹⁾ Zürcher, M., und J. Lüder: Messung der Luftzirkulation in Trockenschränken. Bull. SEV Bd. 42(1951), Nr. 14, S. 501...503.