ETH zürich

ETH Library

Ueber die Verdunstung von Lösungsmitteln aus Lackschichten

Doctoral Thesis

Author(s):
Jülke, Elias Kristoffer

Publication date:
1962

Permanent link:
https://doi.org/https://doi.org/10.3929/ethz-a-000088709

Rights / license:
In Copyright - Non-Commercial Use Permitted

This page was generated automatically upon download from the ETH Zurich Research Collection.
For more information, please consult the Terms of use.

Prom. Nr. 3242

Über die Verdunstung von Lösungsmitteln aus Lackschichten

VON DER

EIDGENÖSSISCHEN TECHNISCHEN HOCHSCHULE IN ZÜRICH

ZUR ERLANGUNG

DER WÜRDE EINES DOKTORS DER TECHNISCHEN WISSENSCHAFTEN

GENEHMIGTE

PROMOTIONSARBEIT

VORGELEGT VON

Elias Kristoffer Jülke
dipl. Ingenieur-Chemiker
norwegischer Staatsangehöriger

Referent: Herr Prof. Dr. A. Guyer
Korreferent: Herr Prof. Dr. E. Brandenberger

Zürich 1962
Offsetdruck: Schmidberger & Müller

Meinem guten Vater

Meiner lieben Gattin

Meinem sehr verehrten Lehrer,

Herrn Prof. Dr. August Guyer,

sei an dieser Stelle für die gute fachliche und feine menschliche Führung herzlichst gedankt. Seinem Sohne, meinem direkten Vorgesetzten,

Herrn Dr. August Guyer

danke ich für seine vielen Anregungen, vom 1. Versuch bis zur Korrektur des Manuskriptes.

INHALTSVERZEICHNIS

Einleitung 1

Theoretischer Teil 3

A. Definitionen 3
1. Der Lack 3
2. Die Lackkörper 3
3. Die Lösungsmittel 3
4. Die Trocknung 3

B. Die Verdunstung aus der flüssigen Phase 6
1. Kurze Theorie des Wärme- und Stofftransportes 6
2. Die Verdunstung eines reinen Lösungsmittels 7
3. Die Verdunstung von Lösungsmittelgemischen 11
4. Die Verdunstung aus Lacklösungen 14

C. Die Resttrocknung der festen Lackschicht 19
1. Die Blom'schen Trocknungsgleichungen 20
2. Die Beziehung zwischen Trocknungszeit und partiellem Restlösungsmittelgehalt 21
3. Einflüsse der Kunstharze 22
4. Einflüsse des Lösungsmittels bei der Inklusion 26
a) Der Wirkungsdurchmesser des Lösungsmittelmoleküls 30
b) Der Diffusionskoeffizient von Lösungsmitteldämpfen in Luft 32

Experimenteller Teil 35
1. Die Lacktrocknungsapparatur 35
2. Die Lacksysteme 40
3. Die gaschromatographische Analyse 44

D. Die Verdunstung aus der flüssigen Phase 45
1. Die Verdunstung aus der flüssigen Lackschicht 45
2. Die Verdunstung von Lösungsmittelgemischen 50
a) Verdunstung aus flachen "Tellern" 50
b) Verdunstung aus Filtrierpapier 50
c) Verdunstung aus einer tieferen "Wanne" 52
3. Auswertung der Versuche und Besprechung der Resultate 53

a) Der prozentuale Lösungsmittelverlust in Funktion der Zeit (totaler Verdunstungsverlauf) 53

b) Die Destillatzusammensetzung in Molprozent als Funktion der Zeit (Destillatverlauf) 55

Die Destillatzusammensetzung bei verschiedenen:

c) Lösungsmittelgemischen 56

d) Lackharzen und Weichmachungsmitteln 62

e) Temperaturen und Luftgeschwindigkeiten 65

f) Der partielle Massenstrom in Funktion der Gewichtsprozente Verdunstung 68

g) Die Temperaturabhängigkeit des partiellen Massenstromes 74

h) Der totale Massenstrom in Funktion der Zeit und der Temperatur 78

i) Der totale Massenstrom in Funktion der Zeit und der Luftströmung 79

E. Die Restlösungsmittelverdunstung 82

1. Die Trocknung und Einbrennung der Lacke 83

2. Die Einbrennapparatur 84

3. Vorversuche. Der totale Restlösungsmittelgehalt in Funktion der Zeit, Temperatur, Luftströmung und Lackharze 85

4. Die lineare Darstellung des partiellen Restlösungsmittelgehaltes in Funktion der Zeit 90

a) Beweis der Gleichung 25) mit Hilfe der Regressionsgeraden 91

b) Die Temperaturabhängigkeit der Restlösungsmittelverdunstung 98

c) Die Luftströmungsabhängigkeit der Restlösungsmittelverdunstung 103

d) Die Restlösungsmittelverdunstung bei verschiedenen Lackharzen 109

e) Die Restlösungsmittelverdunstung bei verschiedenen Lösungsmittelgemischen 112

f) Die Abhängigkeit der Inklusionsexponenten in Funktion der Kettenlänge bei n-Alkoholen 124

5. Die Parallelität zwischen den Steigungen der logarithmischen Geraden und den Abmessungen der Lösungsmittelmoleküle 126

Zusammenfassung und Schlussfolgerungen 136

Literaturverzeichnis 139

Symbole 143

"The technology of lacquer formulation
is slowly emerging from the trial-and-error
stage wherein the necessary information can
be gained only by recourse to empirical methods,
to a level which approaches the dignity of a science."

A.K. Doolittle (1935).

EINLEITUNG

Schon vor vielen Jahrhunderten wurden Anstrichbindemittel aus Naturprodukten wie Harzen, Oelen und Eiweisstoffen hergestellt. Vor einigen Jahrzehnten kamen Naturderivate und einige synthetische Harze zur Anwendung, wie zum Beispiel modifizierte Naturharze, Cellulose- und Kautschuk-Verbindungen, Phenol- und Harnstoff-Harze usw. Parallel mit der stürmischen Entwicklung der vollsynthetischen Kunststoffe folgte erwartungsgemäss eine solche der Anstrichbindemittel.

Die wissenschaftliche Erschliessung des Lackgebietes geht infolge der Komplexheit der Materie nur langsam vonstatten und bleibt oft in der Empirie stecken. Mit den heutigen Untersuchungsmethoden, Ultrazentrifuge, Infrarotspektrographie, Röntgenspektroskopie, Elektronenmikroskopie und Gaschromatographie, um nur einige zu nennen, ist zu erwarten, dass die wissenschaftliche Forschung auf diesem Gebiet schneller vor sich gehen wird. Dies umso mehr, da täglich grössere Qualitätsansprüche an die Lacke gestellt werden.

Die grosse Zahl der Versuchsvariabeln macht es schwierig, die Resultate mathematisch zu entwirren und die Versuche auszuwerten. Da viele überlagerten Effekte zeitlich variabel sind, ist zu erwarten, dass die entsprechenden überlagerten Differentialgleichungen nur mit Hilfe von elektronischen Rechenmaschinen gelöst werden können. Unter den Einflüssen, die ungenügend oder überhaupt nicht untersucht worden sind, können die Wechselwirkungen zwischen Lösungsmitteln einerseits und Lösungsmitteln und Lackharzen andererseits erwähnt werden, darunter die Bildung von azeotrop verdunstenden Gemischen; ferner die auf Oberflächenabkühlung beruhenden Strömungszellen in der flüssigen Lackschicht, die zeitliche Aenderung der Diffusionskoeffizienten im festen Film usw.
Von Dätwyler war im hiesigen Institut eine Lacktrocknungsanlage entwickelt und für

M.Dätwyler, "Entwicklung und Anwendung einer neuen Methode zur Untersuchung der physikalischen Trocknung von Lacken."
Diss. ETH, Nr. 2892 (1960).

die Ausführung seiner Untersuchungen verwendet worden. Diese Anlage erlaubt es, beliebig grosse Lackflächen mit wählbarer Schichtdicke bei konstanter Temperatur und Luftströmung zu trocknen. Grundsätzlich neu an der Methode ist, dass die Lackfilme mit konstanten Zeitintervallen durch eine Reihe von Verdunstungskammern geführt werden. Dadurch wird eine zeitliche Fraktionierung des Verdunstungsstromes erreicht. Die Lösungsmitteldämpfe einer jeden Verdunstungskammer werden ausgefroren, gewogen und in einem Gaschromatographen analysiert.

Durch Ermittlung des Trocknungsverlaufes ergibt sich die Möglichkeit die Wechselwirkungen zwischen Lackharzen und Lösungsmitteln zu untersuchen. Besonders die Zurückhaltung (Retention) von Lösungsmitteln im trocknenden Lackfilm besitzt erhebliches praktisches Interesse, wurde sie doch bisher nie einer systematischen Untersuchung unterworfen. Mit Hilfe der eben erwähnten Apparatur sollen in der vorliegenden Arbeit die physikalischen Verdunstungs- und Trocknungsvorgänge von Lacken näher untersucht werden. Dabei kommen den Wechselwirkungen selektiver Art zwischen Lackharzen und Lösungsmitteln besonderes Gewicht zu. Es sind dabei auch die Einflüsse der äusseren Versuchsbedingungen wie Luftgeschwindigkeit und Trocknungstemperatur zu berücksichtigen. Wenn möglich sollte eine Gesetzmässigkeit gefunden werden, die erlaubt, bei einem gegebenen Lack und bei gegebenen Versuchsbedingungen vorauszusagen, wie der Verdunstungsprozess verläuft und welche der Lösungsmittelkomponenten in der Lackschicht fester zurückgehalten werden.

THEORETISCHER TEIL

A. DEFINITIONEN

1. Der Lack

Ein Lack ist eine Flüssigkeit, die nach der Auftragung durch physikalische oder chemische Aenderungen die Eigenschaft besitzt festhaftende, geschlossene Ueberzüge auf der Unterlage zu bilden.

2. Die Lackkörper

Die Lackkörper bestehen aus Makromolekülen. Um eine gute Löslichkeit zu haben, sollten sie möglichst linear gebaut sein. Für eine chemische Vernetzung durch Einbrennen oder Luftoxydation müssen sie reaktive Gruppen besitzen.

3. Die Lösungsmittel

Es können generell drei Gruppen von Lösungsmitteln unterschieden werden:

1. Aktive Löser mit dispergierenden Gruppen.
2. Latente Löser oder Regler mit quellungsfördernden Gruppen.
3. Nichtlöser, daher als Ballast wirkende Verdünner.

Die Wirkung der aktiven und der latenten Lösergruppen muss diejenige der Verdünnergruppen übertreffen, sonst tritt höchstens eine Quellung, jedoch keine Auflösung ein. Es ist selten, dass alle Gruppen im gleichen Lösungsmittelmolekül vorhanden sind, und demzufolge wird auch meist mit Lösungsmittelgemischen gearbeitet.

4. Die Trocknung

Die Trocknung erfolgt physikalisch durch Verdunstung der Lösungsmittel oder chemisch durch Vernetzung der Lackkörper. Bei den meisten Anstrichen hat man eine Kombination der beiden Trocknungsarten: Zuerst eine mehr oder weniger schnelle Verdunstung der Lösungsmittel, dann eine langsame chemische Härtung des Films, wodurch die mechanischen und physikalisch-chemischen Eigenschaften erheblich verbessert werden.

I. Die chemische Trocknung erfolgt durch dreidimensionale Vernetzung der linearen Lackharzmoleküle. Es können hierbei zwei Arten der chemischen Reaktion unterschieden werden, nämlich:

A) Polymerisation, Kondensation oder Addition aktiver Gruppen, beschleunigt durch Wärme und Katalysatoren.

B) Vernetzung ("Vulkanisation") von Doppelbindungen durch Luftsauerstoffoxydation, katalysiert durch Kobalt-, Blei- und Mangansalzen von Naphthen- und höheren Oelsäuren.

II. Die physikalische Trocknung kann bestehen in:

A) Die Verdunstung flüchtiger Lösungsmittel aus echten oder kolloiden Lösungen nieder-, mittel- oder hoch-molekularer Filmbildner.

B) Die Verdunstung von Wasser aus einer Emulsion oder Dispersion und anschliessendes Zusammenfliessen der organischen Phase.

C) Die Erstarrung geschmolzener Thermoplaste, zum Beispiel das Wirbelsinterverfahren und das Flammenspritzverfahren.

D) Die Wärmegelierung von bei Zimmertemperatur unlöslichen Kunststoffen, die in Weichmachern suspendiert sind. (Plastisole). Enthalten diese Mischungen noch flüchtige Nichtlöser, so spricht man von Organosolen.

E) Die Adsorption der flüssigen Phase am Untergrund. (Druckfarben, einige Betonstriche).

Es wird in dieser Arbeit unter physikalischer Lacktrocknung nur die unter Punkt II.A) definierte Art der Filmbildung verstanden. Bei der Verdunstung des Lösungsmittelgemisches geht der flüssige Film (Organosol) über eine halbweiche Gelphase (Organogel) in den festen Lackfilm (Xerogel) über.

Es können 4 Kurvenabschnitte unterschieden werden.

Der Teil A-B wird als die Anlaufperiode bezeichnet. Die Temperatur des frisch aufgetragenen, flüssigen Lackes passt sich der Umgebung (Untergrund und Gasphase) an. Meistens ist diese Anlaufperiode vernachlässigbar klein.

Der Kurventeil B-C umfasst die eigentliche Verdunstung aus der flüssigen Phase. Je nach Dicke des Lackfilmes und der Flüchigkeit des Lösungsmittelgemisches (temperatur- und luftströmungsabhängig) verläuft die Kurve mehr oder weniger steil. Bestehen grosse Unterschiede in den Flüchtigkeiten der Lösungsmittelkomponenten im Lackgemisch, so ist die Krümmung des Kurventeils B-C stärker, als wenn alle Lösungsmittelkomponenten ungefähr gleich schnell verdunsten.

Als Gelierungsperiode wird das Kurvenstück C-D bezeichnet. Auf der Oberfläche bildet sich zunächst eine feste Haut, die langsam dicker wird, bis der Lackfilm von aussen nach innen fest geworden ist. Beim Punkt D ist der Lackfilm fest, enthält aber noch merkliche Mengen Restlösungsmittel. Die Verdunstung dieser Restlösungsmittel geht asymptotisch gegen 100%, die jedoch bei Temperaturen unterhalb des Erweichungsbereiches des Lackharzes nie erreicht werden.

Das Auftragen der total verdunsteten Menge Lösungsmittel gegenüber der Zeit gibt uns dabei das folgende Bild:

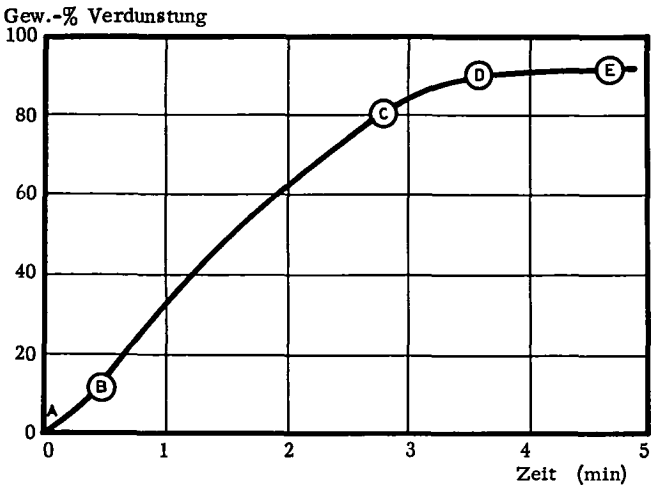


Fig. 1: Totaler Verdunstungsverlauf. Der prozentuale Lösungsmittelverlust in Funktion der Zeit.

Es wird kaum jemals gelingen, den ganzen Trocknungsvorgang A-E in einer allgemeingültigen, mathematischen Formulierung zu erfassen. Es schien uns daher vorteilhafter von allem Anfang an die vorliegende Arbeit in zwei Abschnitte aufzuteilen, nämlich die

- Verdunstung aus der flüssigen Phase, Abschnitt (B - C) und die
- Resttrocknung der festen Phase, Abschnitt (D - E).

Dabei wurden die Einflüsse des Lackharzes, des Lösungsmittels, der Luftströmung und der Temperatur untersucht. In einer Literaturbesprechung sollen zunächst Theorie und Versuche über Lösungsmittelverdunstung und Lacktrocknung behandelt werden.

B. DIE VERDUNSTUNG AUS DER FLUESSIGEN PHASE

1. Kurze Theorie des Wärme- und Stoff-transportes

Es soll hier kurz die Theorie des Wärme- und Stofftransportes durch einen laminaren, gasförmigen Grenzfilm betrachtet werden. Bei der Lösungsmittelverdunstung besteht dieser Grenzfilm aus Luft gesättigt mit Lösungsmitteldämpfe. Sowohl der Wärmeübergang, als auch der Stoffübergang geschieht durch Diffusion, nämlich "Wärmediffusion" und "Stoffdiffusion". Die Dicke dieser Grenzschicht ist von der Luftgeschwindigkeit stark abhängig, welche ihrerseits in der Reynolds-Zahl inbegriffen ist.

I. Wärmeübergang

Bei der Lösungsmittelverdunstung wird ein Teil der Verdunstungswärme der Unterlage entnommen, ein anderer Teil wird durch Wärmediffusion aus der Gasphase zugeführt. Für diesen letzteren Wärmezufuhr gilt die folgende Exponentialgleichung der drei dimensionslosen Kennzahlen: Nusselt-Zahl des Wärmeüberganges (Nu_W), Reynolds-Zahl (Re) und Prandtl-Zahl (Pr) (40,41):
(Nomenklatur, siehe Anhang).

$$Nu_W = K \cdot Re^m \cdot Pr^n \qquad (1)$$

wobei:

$Nu_W = \frac{\alpha \cdot L}{\lambda}$, Nusselt-Zahl (Wärmeübergang).

$Re = \frac{w \cdot L}{\nu}$, Reynolds-Zahl (Luftströmung).

$Pr = \frac{\eta \cdot c_p}{\lambda}$, Prandtl-Zahl (Gasphase). Pr_{Luft} = ca. 0,72

Die Konstante (K) und die Exponenten (m) und (n) nehmen dabei folgende Werte ein:

$0,1 < Re < 50$	$K = 0,91$	$m = 0,385$	$n = 0,31$
$50 < Re < 10.000$	$K = 0,60$	$m = 0,50$	$n = 0,31$

II. Stoffübergang

Da sowohl der Stoff- als auch der Wärmeübergang durch den gleichen, von der Luftgeschwindigkeit abhängigen Gasfilm stattfindet, ist es nicht erstaunlich, dass die Formeln für diese Vorgänge einander sehr ähnlich sind. Auch hier wird mit drei dimensionslosen Kenngrössen gearbeitet: Nusselt-Zahl des Stoffüberganges ($Nu_{St.}$), Reynolds-Zahl (Re) und Schmidt-Zahl (Sc) (40,41):

$$Nu_{St.} = K \cdot Re^{m} \cdot Sc^{n} \qquad (2)$$

wobei:

$Nu_{St.} = \frac{\beta \cdot L}{D}$, Nusselt-Zahl (Stoffübergang) oder Sherwood-Zahl.

$Re = \frac{w \cdot L}{\nu}$, Reynolds-Zahl (Luftströmung.

$Sc = \frac{\nu}{D}$, Schmidt-Zahl (Gasphase).

Aehnlich wie bei der Prandtl-Zahl liegt auch die Schmidt-Zahl bei idealen Gasen in der Grössenordnung von 1.

Für die Konstante (K) und die Exponenten (m) und (n) werden die gleichen Werte wie für den Wärmeübergang angegeben (40).

Bei kleinen Luftgeschwindigkeiten ($Re < 50$) beträgt der Luftgeschwindigkeitsexponent (m) somit 0,385, und bei grossen Reynolds-Zahlen ($50 < Re < 10.000$) ist der Exponent (m) gleich 0,50. In dieser Arbeit wurde bei Luftgeschwindigkeiten von 0,2 - 1,0 cm/sec ein Exponent gleich 0,4 gefunden, was mit der Theorie sehr gut übereinstimmt.

2. Die Verdunstung eines reinen Lösungsmittels

Ueber die Bestimmung der Verdunstungsgeschwindigkeiten der reinen Lösungsmittel und der Lösungsmittelgemische sind sehr viele Arbeiten veröffentlicht worden, die sich allerdings im apparativen Aufwand unterscheiden (besonders: 33, 34, 73, 91, 92, 93, 115, aber auch: 5, 7, 22, 36, 47, 48, 60, 63, 64, 65, 66, 72, 76, 80, 83, 106, 108, 109).

Die Resultate sind nicht immer vergleichbar, da einige Autoren mit freier, andere mit bezwungener Luftkonvektion gearbeitet haben. Die Lösungsmittel werden aus Schalen oder aus Filtrierpapier verdunstet, wodurch je nach dem Verhältnis der Verdunstungsfläche/Schichtdicke/Konvektion verschieden starke Oberflächenabkühlung auftritt, und somit die Verdunstungsgeschwindigkeit wiederum beeinträchtigt wird.

Dabisch (24) hat mit Hilfe eines Psychrometers die Verdunstungstemperaturen von einigen Lösungsmitteln bei 27°C gemessen und findet Werte zwischen -10°C für Diäthyläther und 29°C für das hygroskopische Methylglycol.

Kienzle (52), O'Brien (74) und Skljarenko (94) haben sich mit der Berechnung der relativen Verdunstungsgeschwindigkeiten verschiedener Flüssigkeiten in bewegter Luft und anderen Gasen befasst, wobei die Dampfdrucke und die Diffusionskoeffizienten eine sehr wichtige Rolle spielen.

Bei der Zusammenstellung der Verdunstungsgeschwindigkeiten bestätigten Doolittle (28,30), Bent (7) und Marwedel (63-66), dass der DAMPFDRUCK von Wichtigkeit ist, jedoch nur innerhalb homologen Reihen vergleichbare Schlüsse erlaubt. Bei stark schwankender Assoziation treten Abweichungen auf. Nach Hofman (47), Oschatz (75) und Wilson (108) nimmt die relative Verdunstungsgeschwindigkeit für Lösungsmittel mit dem gleichen Siedepunkt bei der Anwesenheit einer polaren Gruppe (Hydroxylbrücken, Dipolassoziation) wegen der Assoziation stark ab. Zum Beispiel haben iso-Propanol und Benzol fast den gleichen Siedepunkt, jedoch verhalten sich die relativen Verdunstungsgeschwindigkeiten wie 1 : 7 (87).

Nach Langmuir (56) ist die pro cm^2 und Sekunde in das Vakuum verdampfende Zahl von Molekeln (Z_o) bei Erreichung des Sättigungsgrades direkt proportional dem Dampfdruck (P) und umgekehrt proportional der 2. Wurzel des Molekulargewichtes (M) und der absoluten Temperatur (T).

$$Z_o = \frac{N_L \cdot P}{(2.\pi . R \cdot M \cdot T)^{1/2}} \qquad (3)$$

Leitner (58) multiplizierte die obige Zahl (Z_o) mit dem Molekulargewicht und erhielt somit die absolute Verdunstungsgeschwindigkeit in g pro cm^2 und sec. Für 2 verschiedene Flüssigkeiten stellte er die folgende Beziehung der relativen Verdunstungsgeschwindigkeiten auf:

$$\frac{W_1}{W_2} = \frac{P_1}{P_2} \cdot (M_1T_2/ M_2T_1)^{1/2} \qquad (4)$$

Da meistens die Verdunstungsgeschwindigkeiten zweier Flüssigkeiten bei der gleichen Temperatur verglichen werden, veröffentlichte Sunier (99) die gleiche Formel- (4), jedoch ohne die absoluten Temperaturen.

Dem DIFFUSIONSKOEFFIZIENTEN Lösungsmitteldampf / Luft kommt einige Bedeutung zu, die nach dem Diffusionsweg, der wiederum von der Luftströmung abhängt, verschieden stark sein kann. Skljarenko und Baranajew (94) wiesen darauf hin, dass die Formeln (3) und (4) für die Lösungsmittelverdunstung in Luft überhaupt nicht anwendbar sind, da der Einfluss des Diffusionskoeffizienten in ruhiger Luft ca. 1000 mal, und in bewegter Luft ca. 100 mal grösser ist als im Vakuum. Sie leiteten dann die folgende Formel ab:

$$\frac{W_1}{W_2} = \frac{P_1}{P_2} \cdot (D_1b_2 / D_2b_1)^{1/2} \qquad (5.a)$$

wobei: b = Barometerdruck - 0,5. (Sättigungsdruck der Flüssigkeit).

Da der Einfluss der Luftgeschwindigkeit auf der Diffusion sehr gross ist, und wahrscheinlich nur in ganz bestimmten Fällen als 1/2-Exponent auftritt (Formel 5.a), entwickelte Mornik (68) eine etwas allgemeinere Gleichung:

$$\frac{W_1}{W_2} = \frac{P_1}{P_2} \cdot (D_1/D_2)^i \qquad (5.b)$$

Dabei stellte er fest, dass (i) eine Funktion der Reynolds-Zahl darstellt.

Gardner (38) bildete das Produkt aus dem Diffusionskoeffizienten, dem Molekulargewicht und dem Dampfdruck eines Lösungsmittels, nannte es den Verdunstungsindex und stellte direkte Proportionalität zwischen dem Verdunstungsindex und der Verdunstungsgeschwindigkeit fest.

$$W_1 = K(D_1 \cdot M_1 \cdot P_1) \qquad (6)$$

Gardner (38) hat seine Diffusionskoeffizienten nach der empirischen Formel von Gilliland (39) berechnet:

$$D = \frac{0{,}0043 \cdot T^{3/2} \cdot (1/M_A + 1/M_B)^{1/2}}{\left[V_A^{1/3} + V_B^{1/3}\right]^2 \cdot P} \qquad (7)$$

Wilke und Lee (107) fanden Abweichungen zwischen nach dieser Formel berechneten und praktisch gemessenen Diffusionskoeffizienten von 20 bis 46%. Andere Autoren (4, 10, 23, 45, 46, 49), insbesonders Hirschfelder et al. (46) haben durch Korrekturfaktoren diese Abweichungen auf 8,4 bis maximal 20,5% reduziert. Da die Diffusion von Lacklösungsmitteldämpfen in Luft noch sehr mangelhaft bekannt ist, wird nochmals unter einem späteren Abschnitt (Seite 33) auf die Berechnung der Diffusionskoeffizienten nach Hirschfelder (46) mit Hilfe der Lennard-Jones Parameter zurückgekommen.

Besonders Marwedel (63-66) hat bei der Messung und Berechnung der relativen und absoluten Verdunstungsgeschwindigkeiten reiner Flüssigkeiten grosse Arbeit geleistet, und mehrere Formeln angegeben, in welchen auch die Temperatur und die Luftfeuchtigkeit berücksichtigt werden. Marwedel stellte zuerst eine logarithmische Beziehung zwischen der Siedetemperatur (St) und der absoluten Verdunstungszeit (t_{abs}, in sec/g) fest.

$$St = K_s \cdot \log t_{abs}. \qquad (8)$$

Indem er diese Gleichung mit der bekannten, umgekehrten Proportionalität zwischen dem Dampfdruck und der absoluten Verdunstungszeit kombinierte, (Gleichungen 3- 6: $P = K_p/t_{abs}$.), erhielt er die folgende neue Formulierung:

$$\log P = \frac{K_s \cdot \log K_p - St}{K_s} \qquad (9)$$

Je nach der Assoziationsfreudigkeit der Moleküle fand Marwedel verschiedene Proportionalitätsfaktoren (K_s und K_p), die auch von der Luftfeuchtigkeit und vor allem von der Verdunstungstemperatur abhängig waren. Bei verschiedenen homologen Reihen wurden verschiedene K_s-Werte gefunden. Die folgenden Formeln wurden aus einer grossen Reihe von Versuchsdaten erhalten, wobei die Temperatur 25°C und die Luftfeuchtigkeit 11,5 g/m^3 (= 50% rel. F.) betrugen (66):

Alkohole: $\log P = \frac{173 - St}{51,4}$, $K_s = 51,4$ (9.a)

Ester: $\log P = \frac{203 - St}{61,9}$, $K_s = 61,9$ (9.b)

Ketone: $\log P = \frac{208 - St}{63,7}$, $K_s = 63,7$ (9.c)

Aromate: $\log P = \frac{214 - St}{65,5}$, $K_s = 65,5$ (9.d)

Es ist direkt ersichtlich, dass eine grössere Polarität einen kleineren K_s-Faktor ergibt.

Der Einfluss der LUFTFEUCHTIGKEIT wurde ebenfalls Marwedel (66) untersucht. Bei einer Verdunstungstemperatur von 25°C stellte er eine Exponentialfunktion fest:

$$\frac{t_{abs.1}}{t_{abs.2}} = (11,5 / L_R)^n \qquad (10)$$

Dabei bedeutet (L_R) die absolute Luftfeuchtigkeit in (g/m^3). Es zeigte sich, dass der Exponent (n) je nach der Fähigkeit des Lösungsmittels Hydroxylbrücken zu bilden, beziehungsweise je nach der Wasserlöslichkeit des zu verdunstenden Lösungsmittels, drei verschiedene Werte annehmen kann:

a. Bei aliphatischen, hydroaromatischen, aromatischen und chlorierten aliphatischen Kohlenwasserstoffen ist der Einfluss der Luftfeuchtigkeit auf die Verdunstungegeschwindigkeit sehr gering. Der Exponent (n) ist praktisch gleich O.

b. Bei Estern, Aethern und Ketonen ändert sich die absolute Verdunstungszeit proportional mit der absoluten Luftfeuchtigkeit. Der Exponent (n) ist gleich 1.

c. Bei Alkoholen, Aetheralkoholen, Oxyketonen und Oxycarbonsäureestern ändert sich die absolute Verdunstungszeit mit dem Quadrat der absoluten Luftfeuchtigkeit. Der Exponent (n) ist gleich 2.

3. Die Verdunstung von Lösungsmittelgemischen

Die absolute Verdunstungsgeschwindigkeit eines reinen Lösungsmittels erlaubt allgemeine Voraussagen betreffend der Verdunstung aus einem Gemisch, sie ist aber nach Marwedel (63 - 66), Bent und Wik (7), Kraus (54), Doolittle (28,30) und Salvi (84) nicht gleich der Verdunstungsgeschwindigkeit der gleichen Komponente aus einem Lösungsmittelgemisch zu setzen. Bei einem Lösungsmittelgemisch spielen die Wechselwirkungen zwischen den verschiedenen Lösungsmittelmolekülen eine nicht vernachlässigbare Rolle. Lösungsmittelgemische sind dementsprechend auch schwieriger theoretisch zu behandeln als die entsprechenden reinen Lösungsmittelkomponenten. Systematische Untersuchungen über die Verdunstung von Lösungsmittelgemischen liegen nur spärlich vor.

Ueber einem idealen Gemisch, ohne Wechselwirkungen zwischen den einzelnen Lösungsmittelkomponenten, ist der Partialdampfdruck (p_a) einer Komponente gleich dem Produkt aus Sättigungsdruck (P_A) und molarer Konzentration (N_A). Der totale Dampfdruck, der für die totale Verdunstungsgeschwindigkeit des Lösungsmittelgemisches massgebend ist, ergibt sich aus der Summe der Partialdampfdrucke.

$$P_{total} = N_A \cdot P_A + N_B \cdot P_B + \dots N_M \cdot P_M \qquad (11)$$
$$= p_a + p_b + \dots p_m$$

Praktische Lösungsmittelgemische weichen jedoch mehr oder weniger von diesem Idealfall ab. Im Gegensatz zu einem idealen Gasgemisch ist eine Flüssigkeit dadurch gekennzeichnet, dass sich die einzelnen Moleküle durch verschiedene Kräfte gegenseitig beeinflussen. Man spricht sogar von "kristallinen Bezirken", die sich dauernd bilden und wieder auflösen. Eine "Mischkristallbildung" zwischen verschiedenartigen Molekülen ist somit wahrscheinlich, wobei Dipolträger oder Hydroxylgruppen eine Brückenbildung ermöglichen.

Wolf (110) untersuchte die dielektrische Polarisation in Funktion der Konzentration von verschiedenen Alkoholen in Hexan. Er fand eine Abnahme bis zu einem Minimum bei kleinen Konzentrationen des Alkohols, ein Maximum bei mittleren Konzentrationen und wieder eine Abnahme bei höheren Konzentrationen. Er erklärte diese Effekte durch das Vorhandensein von monomerem Alkohol, dimeren, trimeren und höheren Assoziaten, und die Existenz eines konzentrationsabhängigen Gleichgewichtszustandes. "Doppelmoleküle" müssen ein kleineres Dipolmoment als Einzelmoleküle haben, Dreierkomplexe haben höhere Dipolmomente. Höhere Assoziate haben wegen der gegenseitigen Abschirmung wiederum kleinere Momente.

Der Dampfdruck ist abhängig von der "freien" Grösse des Moleküls, und somit stark abhängig vom Assoziationsgrad. Wenn ein Alkohol mit einem unpolaren Kohlenwasserstoff verdünnt wird, so ist zu erwarten, dass das Gleichgewicht auf die Seite des monomeren Alkohols verschoben wird. Der Assoziationsgrad nimmt also ab, und der praktische Partialdruck des Alkohols ist somit höher als der aus dem Molenbruch theoretisch berechnete.

$$p_a > N_A \cdot P_A \qquad (12)$$

wenn die Komponente A polarer als der Rest des Lösungsmittelgemisches ist. Dementsprechend wird der praktische Partialdruck eines schwachpolaren Lösungsmittels durch die Zugabe einer stark polaren Komponente kleiner sein als der theoretisch berechnete Wert.

$$p_b < N_B \cdot P_B \qquad (13)$$

wenn die Komponente B schwächer polar als der Rest des Lösungsmittelgemisches ist.

Harline und Scheibli (42) und Stewart, Dorsch und Hopper (98) haben durch Versuche gezeigt, dass die Verdunstungsgeschwindigkeit einer Komponente durch Zugabe von anderen Lösungsmitteln erhöht oder vermindert werden kann. Wright (112) hat die Verdunstung von binären und ternären Gemischen aus: Aethylacetat, Aethylmethylketon, iso-Propylacetat, Aethanol, iso-Propanol, Toluol, iso-Butylacetat, Methylisobutylketon, n-Butanol und n-Butylacetat untersucht, und gefunden, dass bei der Verdunstung aus einem Gemisch mit Toluol, die obige Reihenfolge die Abnahme der Verdunstungsgeschwindigkeiten darstellt. Doolittle (28) gibt folgende Daten für die entsprechenden reinen Lösungsmittel an:

Tabelle 1: Prozente Verdunstung nach 1 Stunde bei Zimmerbedingungen

Aethylacetat	83 %	Toluol	31 %
Aethylmethylketon	72	iso-Butylacetat	23
iso-Propylacetat	69	Methylisobutylketon	23
Aethanol	48	n-Butylacetat	14
iso-Propanol	40	n-Butanol	5

Durch die Verdünnung des n-Butanols mit anderen, weniger polaren Lösungsmittel (Toluol, usw.) findet somit Wright (112) für n-Butanol eine "Verdunstungsgeschwindigkeit" zwischen 14 und 23%. Zeidler und Meyer (114) haben beobachtet, dass Methylenchlorid die Verdunstungsgeschwindigkeit von Testbenzinen erhöht, während Chloroform und Tetrachlorkohlenstoff sie herabsetzt.

Marchal (62) hat mit Hilfe von Dreieck-Diagrammen versucht die totale Verdunstungsgeschwindigkeit von 3-Stoffgemischen aus: Butylacetat - Butanol - Toluol, Aethylacetat - Butanol - Toluol und Aethyllactat - Aethanol - Benzol, zu berechnen und brauchbare Uebereinstimmung mit praktischen Versuchen festgestellt.

Bennett und Wright (6, 81) behaupteten, dass ein azeotrop siedendes Gemisch in der Regel eine konstante Verdunstungsgeschwindigkeit aufweise. Hofman (47), Lewis, Squires und Sanders (59), Dorsch und Stewart (31) und Kraus (54,55) fanden dagegen, dass die Zusammensetzung eines azeotrop siedenden und eines mit konstanter Geschwindigkeit verdunstenden Gemisches nicht die gleiche ist. Sie haben aus der Stefan'schen Diffusionsgleichung die folgende Beziehung abgeleitet:

$$\frac{d \ln n_1}{d \ln n_2} = \alpha \quad (D_1 / D_2) \tag{15}$$

Diese Gleichung unterscheidet sich von der bekannten Rayleigh-Gleichung für die Blasendestillation durch den Quotienten der Diffusionskoeffizienten.

$$\text{Rayleigh:} \qquad \frac{d \ln n_1}{d \ln n_2} = \alpha \tag{16}$$

Die Aehnlichkeit dieser Formulierungen mit den früher besprochenen Resultaten von Skljarenko (94), Formel 5.a, 5.b und 6, ist auffallend. Konstant verdunstende Gemische wurden von Roscoe und Dittmar (82) vor genau 100 Jahren entdeckt. In jüngster Zeit haben Chadwick und Simpson (20) die Bedingungen der azeotropen Verdunstung folgendermassen formuliert:

1. Die totale Verdunstungsgeschwindigkeit muss grösser sein als diejenige der reinen Komponenten, und grösser sein als jene aller andern Gemische der beiden Komponenten.

2. Das Gemisch muss einen maximalen totalen Dampfdruck haben.

Weiter muss verlangt werden, dass die Zusammensetzung des Dampfes und diejenige des Lösungsmittelgemisches nicht zu stark voneinander abweichen. Ein bestimmtes, azeotrop verdunstendes Gemisch wird nur bei ganz bestimmten Versuchsbedingungen (Temperatur, Luftfeuchtigkeit und Luftströmung) in der Tat azeotrop verdunsten, da je nach Temperatur und Luftströmung der Verdunstungswiderstand mehr durch den Dampfdruck, beziehungsweise mehr durch den Diffusionskoeffizienten bestimmt wird (59). Die Konstanthaltung der Verdunstungstemperatur ist besonders bei Alkoholen wichtig, da dessen Assoziation sehr stark temperatur-, aber auch konzentrations-abhängig ist. Es wurde versucht, den

günstigen Effekt von n-Butanol auf das Anlaufen (Wasserkondensation) bei der Trocknung von Lacken, über die Bildung azeotroper Gemische n-Butanol/Wasser zu erklären (20). Diese Erklärung ist aber fraglich. Die relativ kleine Verdunstungsgeschwindigkeit und die gute Wasserlöslichkeit von n-Butanol sind wichtigere Eigenschaften. Butanol hat wegen der starken Polarität eine geringere Verdunstungsgeschwindigkeit aus der flüssigen Lackschicht als die gewöhnlich verwendeten Aliphate, Aromate, Ester und Ketone. Der Alkohol reichert sich somit in der obersten Lackschicht prozentual an. Aus der festen Lackschicht dagegen verdunstet n-Butanol schneller wegen der kleinen (4 C-Atome), geradekettigen Struktur. Es wurde in dieser Arbeit gefunden, dass n-Butanol schneller als Toluol, Xylol, Cyclohexan, n-Hexan und höheren Kohlenwasserstoffe den festen Lackfilm verlässt.

4. Die Verdunstung aus Lacklösungen

Die Verdunstung von Lösungs- und Verschnitt-mitteln aus Lacken verläuft komplizierter als die der reinen Lösungsmitteln oder deren Gemische. Allgemein wird die absolute Verdunstungsgeschwindigkeit des Lösungsmittels verlangsamt. Die Verlangsamung oder "Retention" hängt von den folgenden Einflüssen ab (90, 115):

--- Wechselwirkungen: Lösungsmittel / Lackharz.
--- Wechselwirkungen: Lösungsmittel / Lösungsmittel.
--- Konzentration und Viskosität.
--- Temperatur und andere äussere Einflüsse.

Die Verdunstungsgeschwindigkeit wird vom Molekulargewicht, von der Struktur, der Verdunstungswärme, vom Siedebereich und von einer ganzen Reihe anderer Faktoren (67, 80, 92, 93) sowie von der Anwesenheit von Festkörpern beeinflusst. Die einzig realen Verdunstungsgeschwindigkeiten sind somit diejenigen, welche bei praktischen Lacktrocknungsversuchen beobachtet werden können (78).

Während ein reines Lösungsmittel mit konstanter Geschwindigkeit verdunstet, nimmt die Verdunstungegschwindigkeit bei einem Gemisch im allgemeinen langsam ab, weil zuerst mehr leichtflüchtige, nachher mehr schwerflüchtige Komponenten verdunsten. Bei der Anwesenheit eines festen oder flüssigen Lackkörpers ist die Abnahme der Verdunstungsgeschwindigkeit noch stärker. Nicht nur die Zunahme der Konzentrationen, sondern auch die Zunahme der Viskosität bringt eine Abnahme der Verdunstungsgeschwindigkeit mit sich (8, 13, 80, 86, 111).

Verdunsten in jedem Augenblick so viele Moleküle in den umgebenden Raum als aus der flüssigen Schicht in die sie umgebende, laminare Gashülle nachgeliefert werden, so geht

die Verdunstungsgeschwindigkeit nach dem Fick'schen Diffusionsgesetz.

Fick'sche Diffusion: $$W = - D \cdot F \cdot \frac{dc}{dx} \cdot dt \qquad (16)$$

Wenn die Dampfdrucke als Mass der Konzentrationen eingeführt werden, so erhält man nach Blom (11, 12, 13) bei konstanten Versuchsbedingungen die folgende Formulierung:

$$W_A = K (P_A - p_a) \qquad (17)$$

Dabei ist (W_A) gleich der Verdunstungegeschwindigkeit der Lösungsmittelkomponente (A), (P_A) gleich dem Sättigungsdruck und (p_a) gleich dem Dampfdruck der gleichen Komponente in jedem Augenblick. Für die Kinetik der Verdunstung gilt in diesem Falle eine Exponentialfunktion:

$$C_A = a \cdot t^n \qquad (18)$$

wobei:

C_A = Menge verdunstete Lösungsmittel.
t = Trocknungszeit.

Bei einem Lack mit total C_o-Gewichtsprozente Lösungsmittel erhalten wir nach (α) aufgelöst:

$$\alpha = \frac{100 \cdot C_A}{C_o \cdot t^n} \qquad (19)$$

Blom (11, 12, 13) fand, dass der Exponent (n) für die meisten organischen Lösungsmittel in der Nähe von 1 liegt, d.h. die Verdunstungsgeschwindigkeit ist praktisch zeitlich konstant. Bei einem reinen Lösungsmittel ist (α) eine Konstante. Bei einem Lack dagegen gibt uns die Aenderung von (α) einen Einblick in den Mechanismus der Trocknung. (α) stellt die reelle Verdunstungsgeschwindigkeit dar und nimmt bei einem Lack mit zunehmender Trocknungszeit immer ab. Aehnliche Gleichungen wie (17), (18) und (19) werden von Shur (92, 93) und Elven, Rudd und Tysall (32) gebracht.

Scheiber (89) hat schon vor dem Jahre 1926 beobachtet, dass die Verdunstungsgeschwindigkeit bei der "nassen" Trocknung eines Lackes sehr stark vom Dampfdruck des Lösungsmittels abhängt. Der Dampfdruck kann aber durch Assoziation herabgesetzt werden. Die Assoziation gehört zu den Wechselwirkungen zwischen Lackharzen und Lösungsmitteln. Um diese Wechselwirkungen näher zu kommen, ist es nötig, zunächst die Löslichkeit der Kunst- und Natur-harze zu betrachten.

Hofman (47) hat sowohl die zu seiner Zeit (1932) bekannten Lackharze als auch die Lösungsmittel in polare (= alkohollösliche) und unpolare (= kohlenwasserstofflösliche) Substanzen eingeteilt. Doolittle (29) hat 15 Jahre später die thermodynamische Theorie

des Lösevorganges behandelt und eine ähnliche Reihenfolge der Polaritäten (a-k) wie Hildebrand und Scott (43) aufgestellt.

Blom (13) formuliert die Polarität der Moleküle wie folgt: "Die spezifische induktive Kapazität in jeder Gruppe von Lösern wächst mit der Zahl ihrer polaren Gruppen im Molekül bezogen auf den apolaren Rest. Mit steigendem Molekulargewicht sinkt die Polarität innerhalb einer Gruppe, sofern nicht die Zahl polarer Gruppen je Molekül auch proportional vermehrt wird." Obwohl es nicht ausdrücklich betont wird, gilt dies sowohl für Lösungsmittel als auch für Lackharze.

Dintenfass (27) hat die Löslichkeit von Polymeren mit einer ganzen Reihe Lösungsmitteldaten betrachtet, und kommt zu dem Ergebnis, dass die Wechselwirkungen zwischen Lösungsmittel und Polymeren in erster Linie dem Dipolmoment des Lösungsmittels, und in zweiter der selektiven Absorption von Lösungsmitteln an den Polymeren zugesprochen werden müssen.

Mit der raschen Entwicklung der Kunststoffe war eine genauere Voraussage der Löslichkeit oder Nichtlöslichkeit eine dringende Notwendigkeit. Die alte Faustregel: Aehnliches löst sich in Aehnlichem, reichte nicht mehr aus. Die Löslichkeit eines Lackharzes lässt sich am besten in Löslichkeitsparameterwerten (18, 19, 21, 43, 44, 113) wiedergeben.

Der LOESLICHKEITSPARAMETER stellt die Kohäsionsenergiedichte der Lösungsmittelmoleküle dar, und wurde von Hildebrand und Scott (43) sowie von Burrell (18,19) erörtert. Die Lösungsmittel werden nach der Polarität in 3 Gruppen eingeteilt:

1. Gruppe: Starke Wasserstoffbrücke

a. Wasser
b. Organische Säuren
c. Amine
d. Alkohole

2. Gruppe: Mässige Wasserstoffbrücke

e. Ester
f. Ketone

3. Gruppe: Schwache Wasserstoffbrücke

g. Nitrile und Nitroparaffine
h. Chlorierte Kohlenwasserstoffe
i. Aether und Acetale
j. Aromatische Kohlenwasserstoffe
k. Aliphatische Kohlenwasserstoffe

Der Löslichkeitsparameter eines Lösungsmittels stellt eine Zahl zwischen 6,5 und 14,7 dar, und wird aus einem der folgenden Alternativen bestimmt:

1) Siedepunkt
2) Verdampfungsenthalpie
3) Oberflächenspannung und Molvolumen
4) Kauri-Butanol -Wert (bei Aliphaten).

Durch Titrationen von Lackharzlösungen werden die Löslichkeitsparametergrenzen der Lackharze in den obengenannten drei Gruppen bestimmt (18,19).

Tabelle 2: Löslichkeitsparametergrenzen einiger Lackharze

	1. Gruppe	2. Gruppe	3. Gruppe
Nitrocellulose	meist unlöslich	7,8 - 14,5	11,1-12,7
Harnstoff-Formaldehydharz	8,9 - 11,3	unlöslich	unlöslich
Polyvinylacetat	unlöslich	8,5 - 14,5	8,9-12,7
Chlorkautschuk	unlöslich	7,8 - 10,8	8,5-10,5
45% Soya-Glyzerinalkyd	9,5 - 11,9	7,4 - 12,4	7,0-11,2

Sehr oft werden heute in den Herstellerbroschüren für Lacke die Löslichkeitsparameterwerte der Harze angegeben, und man kann dadurch einer Tabelle entnehmen, welche Flüssigkeiten als Lösungsmittel geeignet sind. Allgemein gilt, dass die Löslichkeitsparametermittelwerte von verschiedenen Harzen (Tab.2), die miteinander verträglich sein sollen, höchstens eine Einheit auseinander liegen dürfen. Hier kann man allerdings mit Lösungsmittelgemischen etwas nachhelfen, aber man erhält dann unter Umständen eine kritische Zusammensetzung, die bei der Verdunstung zu Ausfällungen führen kann.

Es liegen verschiedene Beobachtungen vor, die zeigen, dass die selektive Retention in der flüssigen Lackschicht eng mit der Assoziation oder Wasserstoffbrückenbildung verknüpft ist. Eine selektive Zurückhaltung einer Lösungsmittelkomponente wurde wohl zuerst von Dorsch und Stewart (31) beobachtet. Nitrocellulose mit einem Harzester zusammen hielten n-Butanol stärker als einige Kohlenwasserstoffen zurück. Es ist aber fraglich, ob nicht hier die allgemein langsame Verdunstungegeschwindigkeit des n-Butanols ausschlaggebend war. Vier Jahre später stellten Rieger und Grove (80) ebenfalls bei den damals "modernen" Nitrocelluloselösungen fest, dass die Verdunstungsgeschwindigkeiten der einzelnen Komponenten (= Partialverdunstungsgeschwindigkeiten) von der Art des gelösten Festkörpers abhängig sind.

Fordyce und Simonsen (36) beobachteten, dass in der Anwesenheit von Celluloseester Aceton fester als Aethylenchlorid zurückgehalten wurde, verglichen mit der Verdunstung des entsprechenden Lösungsmittelgemisches. Waren Methanol oder Butanol zu-

gegen, so war die Retention des Acetons in der flüssigen Phase noch ausgeprägter. Cyclohexan, 2,2-Dimethylbutan, Benzol und Toluol wurden erst gegen Ende des Trocknungsprozesses zurückgehalten. (Siehe nächstes Kapitel: Die Resttrocknung der festen Lackschicht).

Wright (112) untersuchte die Trocknung von maleinatharz- und kautschukester-modifizierten Nitrolacken mit einem Lösungsmittelgemisch aus Aethanol, Toluol, Butylacetat oder Methylisobutylketon und konnte bis 80 prozentige Verdunstung keine selektive Retention gegenüber dem Lösungsmittelgemisch feststellen. Erst in der festen Trocknungsphase konnte eine selektive Zurückhaltung beobachtet werden.

Zusätze können schon in kleinsten Mengen einen grossen Einfluss auf die Verdunstungsgeschwindigkeit haben. So genügen zum Beispiel 0,1 Prozent Kobaltnaphtenat (auch Blei, Mangan, Zink, Kupfer, Kadmium, usw.) (auf Feststoff bezogen) um die Verdunstung bedeutend zu verlangsamen (15). Grössere Mengen erhöhen diese Wirkung nur unbedeutend. Die Ursache liegt in der Ausbildung einer Oberflächenschicht.

Es ist weiter bekannt, dass auch Silikonöle und schuppenförmige Pigmente, wie Aluminiumbronze und Graphit, die Verdunstungsgeschwindigkeit stark herabsetzen.

Es gibt somit zwei Arten der Lösungsmittelzurückhaltung bei der Trocknung einer flüssigen Lackschicht:

A. Mechanische Retention:	Konzentration der nichtflüchtigen Filmbildner, Oberflächenschichten und Schuppenpigmente.
B. Physikalisch-chemische Retention:	Polare Wechselwirkungen (Wasserstoffbrücken, Dipolassoziation) zwischen gelösten Harzen, Weichmachungsmitteln und Lösungsmitteln.

Die mechanische Retention verlangsamt den gesamten Verdunstungsvorgang, während die physikalisch-chemische Retention sich selektiv auf die einzelnen Lösungsmittelkomponenten auswirkt.

C. DIE RESTTROCKNUNG DER FESTEN LACKSCHICHT

Während die Verdunstung aus der flüssigen Lackschicht vom Uebergang flüssig - gasförmig, also vom Dampfdruck und von der Diffusion in der laminaren Luftschicht, bestimmt wird, ist die Resttrocknung der festen Lackschicht von ganz anderer Art. Im Laufe einer Gelierungsperiode wird die Lackschicht von aussen nach innen fest. Die Schicht enthält noch 15 - 40 Gewichtsprozente Lösungsmittel bezogen auf trockenes Harz, die den Film immer langsamer verlassen. Der Restlösungsmittelgehalt in Funktion der Zeit geht asymptotisch gegen O.

Einzelbestimmungen des Restlösungsmittelgehaltes bei verschiedenen Lackharzen, Lösungsmitteln, Trocknungstemperaturen und Trocknungszeiten sind von vielen Autoren beschrieben worden (11, 12, 13, 14, 28, 66, 70, 85, 95, 96, 101, 104, 105). Eine Gesetzmässigkeit, die auf einen Mechanismus der Restlösungsmittelverdunstung hinweisen konnte, war jedoch bis jetzt unbekannt. Niemand hat bisher offenbar gewagt, das Entweichen von Lösungsmitteldämpfen aus einer festen Lackschicht mit der Gasdurchlässigkeit von Kunststoff-folien zu vergleichen, da man Wechselwirkungen anderer Art zwischen Lackharzen und Lösungsmittelmolekülen vermutete (28, 30, 70, 95, 96, 101, 112).

Es wurde in der vorliegenden Arbeit eine analoge Verdunstungserscheinung der verschiedenen Lösungsmittelmolekeln aus der festen Lackschicht beobachtet, die in der Literatur unter innerer Durchdringlichkeit oder Permeabilität von Gasen in Kautschuk- und Kunststoff-membranen beschrieben worden ist (1, 4, 9, 17, 35, 61):

- Das Durchdringungsvermögen eines Gases durch eine Membran nimmt mit steigender Grösse der Gasmoleküle ab.
- Die Lösungsmittelzurückhaltung in der festen Lackschicht (Retention, Inklusion) nimmt mit der Grösse der Lösungsmittelmoleküle zu.

Die Grösse eines Lösungsmittelmoleküls ist nicht direkt proportional dem Molekulargewicht, sondern setzt sich aus Länge und Querschnitt zusammen. Ein Mass dafür ist zum Beispiel der sogenannte Wirkungsdurchmesser (= "collision diamter") nach Lennard-Jones (46).

Es sollen zuerst die Restlösungsmittelverdunstung aus der festen Lackschicht und deren Gleichungen betrachtet, dann die Einflüsse der Kunstharze und des Lösungsmittels erörtert, und zuletzt die Berechnung des Wirkungsdurchmessers und des Diffusionskoeffizienten nach Hirschfelder et al. (46) angegeben werden.

1. Die Blom'schen Trocknungsgleichungen

Die Austrocknung des immer härter werdenden Lackfilmes stellt die letzte Phase der physikalischen Lacktrocknung dar. Da die Trocknungsgeschwindigkeit bei Zimmertemperaturen asymptotisch gegen O geht, ist diese Phase an vielen Alterungserscheinungen der Lackschicht beteiligt, wie Schrumpfen, Sprödewerden, Rissbildung usw. Blom (11, 12, 13) fand aus einer grossen Zahl experimenteller Daten, dass die

Filmbildungsgeschwindigkeit in jedem Augenblick proportional der noch vorhandenen Menge flüchtiger Anteile verläuft.

Wenn die verdunstete Lösungsmittelmenge mit (C_A) und die ursprünglich im flüssigen Lack vorhandenen Lösungsmittelmenge mit (C_o) bezeichnet werden, so heisst dies mathematisch ausgedrückt:

$$\frac{d\,C_A}{dt} = \gamma\,(C_o - C_A) \tag{20}$$

Durch Integration von Null bis Unendlich und Auflösung nach (γ) wird die folgende Formel erhalten:

$$\gamma = \frac{0{,}4343}{t} \cdot \log \frac{C_o}{C_o - C_A} \tag{21}$$

(C_o-C_A) ist der Restlösungsmittelgehalt, und ist somit eine e-Funktion mit $-\gamma \cdot t$ als Exponent.

$$(C_o - C_A) = C_o \cdot e^{-\gamma \cdot t} \tag{22}$$

Blom (11,12,13) schreibt weiter, dass die Gerade: log (C_o-C_A) = F (t) im Gelierungsgebiet einen starken Knick aufweist. Diese Gleichung sollte somit sowohl für die Verdunstung aus der flüssigen Phase, als auch für die Resttrocknung der festen Lackschicht gelten. Wenn man bedenkt, dass die "flüssige" Verdunstung Minuten, ja höchstens Stunden dauert, und die "feste" Resttrocknung nach Wochen und Jahren noch immer nicht beendet ist (14, 28,30,66,95,96), so wäre es höchst erstaunlich, wenn man diese beiden Vorgänge in einer einzigen Gleichung zusammenfassen könnte.

Praktische Versuche der vorliegenden Arbeit zeigten, dass die Funktion: log (C_o-C_A) = F (t) für die feste Trocknungsphase nicht linear ist, sondern vielmehr die Funktion: log (C_o-C_A) = F (log t). Dies trifft für reine Lösungsmittel und für die einzelnen Lösungsmittelkomponenten im Gemisch zu. Für den totalen Restlösungsmittelgehalt ist die Steigung dieser Kurve immer schwach abnehmend (Fig.3).

2. Die Beziehung zwischen Trocknungszeit und partiellem Restlösungsmittelgehalt

Eigene Untersuchungen der festen Trocknungsphase bestätigten den Blom'schen Ansatz: "Die Filmbildungsgeschwindigkeit ist in jedem Augenblick proportional der noch vorhandenen Menge flüchtiger Anteile." Die Resultate zeigten aber, dass die Gleichungen 20-22) keine lineare graphische Wiedergabe gestatten.

Wenn man das trocknende Lackharz als ein mikroporöses, gequollenes Gel auffasst, das gezwungen wird, sein Quellungslösungsmittel abzugeben, so wird die nachstehende, einfache Formulierung erhalten:

Bezeichnet man die momentane Konzentration des Restlösungsmittels in der Lackschicht mit (C_x) und die Trocknungsgeschwindigkeit mit (dc/dt), so erhält man die Proportionalitäten:

A. Die Verdunstungsgeschwindigkeit ist jederzeit proportional der freien Verdunstungsfläche:

$$\frac{dc}{dt} = K_1 \cdot (VF)$$

B. Die freie Verdunstungsfläche (VF) ist wiederum jederzeit proportional einer Exponentialfunktion des Porenvolumens:

$$VF = K_2 \cdot (PV)^{2/3.m}$$

(Exponent 2/3 wegen der Umrechnung eines Volumens in einer Fläche). Der Exponent (m) enthält sterische Einflüsse der Pore und des Lösungsmittels. Diese Proportionalität gilt für eine und dieselbe Lackschicht.

C. Das Porenvolumen, mit Lösungsmittel gefüllt, ist jederzeit proportional der Restlösungsmittelkonzentration:

$$PV = K_3 \cdot (C_x)$$

Die Ueberlegungen A,B und C zusammengefasst geben die einfache Formel:

$$\frac{dc}{dt} = - A \cdot (C_x)^B \qquad (23)$$

Diese Gleichung unterscheidet sich von der Blom'schen Formel 20) durch den Exponenten B. Integration der Gleichung 23) und Auflösung nach (C_x) liefert:

$$C_x = A' \cdot t^{-B'} + C' \qquad (24)$$

wobei:

C_x = Gewichtsprozente partielles Restlösungsmittel bezogen auf trockenes Harz.

A = Lösungsmittelkonzentration im Moment der Gelierung.

t = Trocknungszeit von der Gelierung an.

B' = Inklusionsexponent.

Praktische Versuche haben gezeigt, dass die Integrationskonstante (C') vernachlässigbar klein ist, denn:

$$\log (C_x) = -B' \cdot \log t + \log A' \qquad (25)$$

Die Gleichung 25) wurde empirisch gefunden, und mit Hilfe der Formeln von Brownlee (16) wurden die Steigung der Regressionsgeraden, der Korrelationskoeffizient und die Wahrscheinlichkeit für die Gerade berechnet (siehe Seite 91). Die bei insgesamt 17 Geraden aus nur 3, beziehungsweise 4 Messwerten berechnete hohe Wahrscheinlichkeit von über 99, ja zum Teil über 99,9 Prozent bestätigte die obenstehende theoretische Ableitung der log C / log t -Formel. Es soll in diesem Zusammenhang darauf hingewiesen werden, dass Brownlee (16) definitionsgemäss die Grenzwahrscheinlichkeit einer Geraden mit 95 Prozent festgesetzt hat.

Werden die Partialgehalte Restlösungsmittel als Funktion der Zeit in einem doppeltlogarithmischen Koordinatensystem aufgetragen, so werden für die einzelnen Lösungsmittelkomponenten Geraden erhalten. Diese Geraden wurden in der vorliegenden Arbeit bei demselben Lackrezept und den gleichen Trocknungsbedingungen (Schichtdicke, Temperatur und Luftströmung) verglichen, und eine Reihenfolge der Steigungen (B') konnte aufgestellt werden. Durch eine systematische Untersuchung dieser Reihenfolge gelang es, die bis jetzt nur beschriebene, aber nicht gedeutete Erscheinung der Lösungsmittelretention in der festen Lackschicht weitgehend zu erklären (Siehe Kapitel: E.5).

Grosse Lösungsmittelmoleküle haben kleinere B'-Exponenten und verdunsten somit langsamer aus der festen Lackschicht.

Kleine Lösungsmittelmoleküle haben grössere B'-Exponenten und verdunsten schneller aus der festen Lackschicht.

Da diese Erscheinung mit der physikalischen "Einklemmung" oder Inkusion der Lösungsmittelmoleküle in das makromolekulare Gerüst identisch ist, wird die Reihenfolge der Steigungen (B') als Inklusionsreihenfolge definiert.

3. Einflüsse der Kunstharze

Es sei zuerst die Literatur über die Lack- und Kunststoff-trocknung betrachtet, die insbesondere die Lösungsmittelretention in der festen Trocknungsphase umfasst. Schäfer (85) hat die physikalische Chemie der Lacke und einiger Kunststoffe ausführlich behandelt. Er hebt die kolloiden Erscheinungen besonders hervor. Eine rein physikalische Trocknung wird nur bei niedermolekularen Stoffen zu erwarten sein. Bei den in Frage kommenden hochmolekularen Lackharzen, die als Molekülkolloide gelöst erscheinen, werden die physikalischen Vorgänge immer von kolloiden Erscheinungen begleitet oder überlagert sein, welche bei kettenförmigen Molekülen stärker hervortreten werden als bei kugelförmigen. "Eine Trennung der kolloidalen Vorgänge von der eigentlichen Verdunstung kann wohl nicht

durchgeführt werden, umso mehr, als zu den kolloiden Erscheinungen auch die Volumenkontraktion, durch das Verschwinden des Lösungsmittels verursacht, gerechnet werden muss" (88).

Die Lösungsmittelinklusion in makromolekularen Stoffen wurde von Staudinger (95,96) bei der C.H-Analyse von Celluloseniederschlägen beobachtet. Diese Niederschläge wurden unter anderem mit Cyclohexan gewaschen und sie hatten einen zu hohen Kohlenstoffgehalt. Dies war darauf zurückzuführen, dass Cyclohexan zwischen den Fadenmolekeln der Cellulosen inkludiert, also rein physikalisch eingeschlossen war, ohne dass die Cyclohexanmolekeln durch irgendwelche Nebenvalenzen mit den Glucoseresten in Wechselwirkung standen.

Diese Inklusion wurde hernach bei anderen Kunstharzen untersucht und dabei gefunden, dass verschiedene Kunstharze verschiedene Mengen des gleichen Lösungsmittels inkludieren, wie dies aus der Tabelle 3 (95,96) ersichtlich ist.

Tabelle 3: Gewichtsprozente Lösungsmittel (Benzol oder Tetrachlorkohlenstoff) inkludiert nach 20 Tagen bei 20°C und 0,1 mm Hg.

Kunstharz	Molekulargewicht	Benzol	Tetrachlorkohlenstoff
Polyäthylen	35.000	0,5 Gew.-%	0,3 Gew.-%
Polyäthylenoxyd	200.000	0,0	0,0
Polyoxydecansäure	40.000	0,1	0,0
Kautschuk	200.000	--	0,6
Oppanol B-100	100.000	3,2	2,0
Polystyrol	130.000	13,0	11,0
Chlorkautschuk	300.000	11	16
PCU	60.000	15	20
PC	60.000	23	30
Plexiglas	180.000	28	32
Mowilith H (Polyvinylacetat)	120.000	42	30

Nach Tabelle 3 ist der Bau der Makromoleküle, und nicht etwa polare Gruppen für die Inklusion verantwortlich. Aus linearmolekularen Stoffen ohne oder mit nur kleinen Seitenketten lassen sich die inkludierten Lösungsmittelmoleküle leichter entfernen als bei solchen, bei denen die Fadenmoleküle grössere Seitenketten tragen. Die letzten Spuren Lösungsmittel werden umso fester zurückgehalten, je länger die Molekülketten sind (88).

Lackstoffe, die mit dem Lösungsmittel Nebenvalenzverbindungen (Assoziate) bilden, sollen nach Schaefer (85-88) die Lösungsmittel ebenfalls energisch zurückhalten. Ein

gutes Lösungsmittel soll nach Talen (101) und Doolittle (28,30) fester zurückgehalten werden als ein schlechtes Lösungs- oder Verdünnungsmittel. Zum Beispiel wird in einem Polyvinylchlorid-acetat-Film Methylisobutylketon (gutes Lösungsmittel) fester als Toluol (Verdünnungsmittel) zurückgehalten. Aus der Inklusionstabelle (Tab.44) der vorliegenden Arbeit ist ersichtlich, dass Methylisobutylketon ein grösseres Molekül als Toluol haben muss, weil schon iso-Butanol ein grösseres Molekül als Toluol hat. Die Resultate von Talen und Doolittle lassen sich somit auch durch die Theorie des Wirkungsdurchmessers der Lösungsmittelmoleküle erklären.

In neuester Zeit verwendeten Murdock und Carney (70) einen Gaschromatographen zur direkten Bestimmung der quantitativen Mengen Lösungsmittel und deren Zusammensetzung. Sie untersuchten pigmentierte und plastifizierte Lacke auf der Basis von Methacrylatharz, Vinylharz und Nitrocellulose mit nichttrocknendem Alkydharz. Als Lösungsmittel dienten Gemische aus n-Butanol, Aethylalkohol, Aethylamylketon, Aceton, Xylol und Toluol. In allen drei Lacken wurde das Aethylamylketon am stärksten zurückgehalten. Obwohl die Konzentration an Aethylamylketon im Lösungsmittelgemisch nur 10,5 Gewichtsprozent betrug, stieg sie in der getrockneten Lackschicht nach 4 Wochen (bei Zimmerbedingungen) auf 90, ja zum Teil auf über 99,9 Prozent bezogen auf die totale Menge Restlösungsmittel.

Ueber den Einfluss der Weichmachungsmittel gehen die Beobachtungen auseinander. Lösungen von Nitrocellulose und Cellulose-ester halten in der letzten Trocknungsphase beträchtliche Mengen Kohlenwasserstoffe zurück. Nach Dorsch (32) erhöht der Zusatz von einem Weichmachungsmittel diese Retention um ca. 20 Prozent. Nach Talen (101) aber, wird von einem Gemisch flüchtiger und nichtflüchtiger Lösungsmittel das flüchtige Lösungsmittel durch das nichtflüchtige ersetzt. Nach konstanten Trocknungsbedingungen (Schichtdicke, Belüftung, Temperatur) hatte ein Polyvinylchlorid-acetat-Film einen Restgehalt von 6 Gewichtsprozente Methylisobutylketon. Mit 10% Weichmachungsmittel (Methylacetylrizinoleat) verblieben 2,5 Gewichtsprozente, und mit 20% Weichmachungsmittel verblieben nur 0,5 Gewichtsprozente Methylisobutylketon nach konstanten Trocknungsbedingungen (101). Nach den eigenen Erfahrungen kann dieser Effekt ebenso gut auf die verzögernde Wirkung des Weichmachungsmittels auf die Gelierung und besonders auf die auflockernde Wirkung auf die Porenstruktur zurückgeführt werden. Weichere Lackschichten = "flexiblere Poren" = grössere Verdunstungsgeschwindigkeiten aus der festen Schicht = kleinerer Restlösungsmittelgehalt nach konstanten Trocknungsbedingungen.

Die Theorie der Gasdurchlässigkeit von Kunststoff-folien wurde in jüngster Zeit von Buchner (17) in einer Literaturarbeit eingehend besprochen (Poiseulle-strömung, Fick'sche Diffusion, Knudsen-diffusion, Oberflächen-diffusion und Lösungsdiffusion).

Die Durchdringungsfähigkeit einer Reihe von Gasen gegenüber Natur- und Kunstgummi wurde von Van Amerongen (1,61) und Erichsen und Rudolphi (35) untersucht. Sie fanden, dass die inneren Durchdringungskoeffizienten in der folgenden Reihenfolge abnehmen:

He, H_2, O_2, N_2, CO_2, C_2H_2 und Cyclopropan.

Je kleiner der innere Durchdringungskoeffizient, umso grösser ist die für die Durchdringung benötigte Aktivierungsenergie. Die von der Temperatur stark abhängige Aktivierungsenergie steigt mit der Grösse des Moleküls an (4,61).

-- Je grösser das Molekül ist, umso kleiner ist also der innere Durchdringungskoeffizient.

Ein ganz analoges Verhalten der Lösungsmittelmoleküle wurde in den vorliegenden Untersuchungen über die Resttrocknung des schon festen Lackfilmes beobachtet:

-- Grosse Lösungsmittelmoleküle werden stärker als kleine Lösungsmittelmoleküle zurückgehalten.

Der Mechanismus der aktivierten Diffusion beruht bei den kautschukähnlichen Stoffen auf der Mikrobewegung der Kettenmoleküle, bei denen sich statistisch verteilte Hohlräume ("Poren") öffnen und schliessen, die weit genug sind, um einem passenden Kleinmolekül den Ein- und Austritt in Richtung des abnehmenden Konzentrationsgefälles zu gestatten, beziehungsweise zu verhindern. Wird die Mikrobewegung der Kettenmoleküle (Kunstharz, Lackharz) durch wachsende Vernetzung (Schrumpfung, Verhärtung) verringert, so verengen sich die Hohlräume, der "Porendurchmesser" nimmt ab, und damit auch die Zahl der durchtrittsfähigen Molekülsorten (61). Diese Mikrobewegung ist unabhängig von der Kettenlänge (= Polymerisationsgrad) des Lackharzes, da nur einzelne Kettensegmente vibrieren, nie die Ketten als Ganzes. Die Mikrobewegung ist ebenfalls sehr stark temperaturabhängig, und es ist somit erklärbar, weshalb a) die Trocknungstemperatur einen grossen Einfluss auf den Restgehalt an Lösungsmittel hat, und b) warum in den graphischen Darstellungen der "Gewichtsprozente Restlösungsmittel" in Funktion der Trocknungstemperatur die Abzisse bei der Erweichungstemperatur des betreffenden Lackharzes geschnitten wird (Fig. 43, 48).

Mit zunehmender Trocknung nahmen die scheinbaren "Porendurchmesser" in der Lackschicht wegen der Schrumpfung und der steigenden Härte ab, und wenn diese Porendurchmesser "kritisch" wurden, konnten grosse Lösungsmittelmoleküle nicht mehr herausdiffundieren, sondern wurden als "unechte" Weichmachungsmittel vollständig im Film eingeschlossen (Siehe Versuche No: 20, 21 und 22, Seite 122). Diese Wirkung erklärt die Tabelle 3. Einige Kunststoffe haben von "Natur aus" grössere Porendurchmesser als Benzol (5,270 Å) und Tetrachlorkohlenstoff (5,881 Å) und halten diese Lösungsmittel überhaupt

nicht zurück. Andere Kunststoffe haben kleinere Porendurchmesser oder ein starreres Gefüge und inkludieren daher eine gewisse Menge Benzol, Tetrachlorkohlenstoff oder andere Lösungsmittel.

Dass tatsächlich die "Porendurchmesser" im getrockneten Film in der Grössenordnung der Durchmesser der Lösungsmittelmoleküle liegen können (3,6 - 8 und mehr Å), zeigen wohl die Untersuchungen von Murray und Warren (71), Katzoff (50) und Pierce (77). Sie haben durch Röntgenuntersuchungen festgestellt, dass die mittleren Kettenabstände bei flüssigen Paraffinen 4,6 Å betragen. Bei aliphatischen Alkoholen konnte der gleiche Kettenabstand nachgewiesen werden (15, 69). Auch bei Kunstharzen sind Debye-Scherrer-Röntgenaufnahmen gemacht worden. Asahina und Okuda (2) haben bei Polyvinylchlorid einen Meridianreflex bei 5,15 Å und einen Schichtlinienreflex bei 4,69 Å gemessen. Kern et al. (51) fanden bei einem Polyurethan aus 1,4-Butandiol und Hexamethylendiisocyanant einen Netzebenenabstand von 4,02 Å. Werden diese Abstände als "Porendurchmesser" des Polymeren angenommen, so wäre verständlich, warum Methanol (mit einem Wirkungsdurchmesser von 3,585 Å) nicht und Aethanol (4,455 Å) wenig bei der Trocknung einer Kunstharzfällung inkludiert werden. Fuchs (37) hat diese Erfahrung mit Methanol/Aethanol gemacht und praktisch verwendet, aber keine Erklärung dafür gefunden. Alle anderen Lösungsmittel haben grössere Wirkungsdurchmesser (4,6 - 8 und mehr Å). Das getrocknete Polymere enthält somit je nach seiner Engporigkeit einen gewissen Gehalt an eingeschlossenen Lösungsmitteln.

4. Einflüsse des Lösungsmittels bei der Inklusion

Verschiedene Lösungsmittel werden in einem Polymeren verschieden stark zurückgehalten, wie dies sehr gut aus der Versuchstabelle 4, ebenfalls von Staudinger (95, 96), ersichtlich ist. Seine Schlussfolgerung war, dass die Lösungsmittel physikalisch zwischen den fadenförmigen Makromolekülen eingeschlossen werden.

Tabelle 4: Gewichtsprozente Lösungsmittel inkludiert in Cellulosenitrat nach X Tagen bei 80°C und 0,1 mm Hg.

Tage	Aethanol	Aceton	Benzol	Cyclohexan	Tetrachlorkohlenstoff
2	4,2 %	4,2 %	6,6 %	16,8 %	22,8 %
8	2,0	2,6	3,5	12,9	18,2
24	1,1	1,5	1,9	10,2	12,4

Als unsererseits die Gewichtsprozente Restlösungsmittel als Funktion der Zeit in einem doppeltlogarithmischen Koordinatensystem aufgetragen wurden, konnten gerade Linien erhalten werden (Gleichung 25), deren Steigungskoeffizienten in der Tabelle 5 mit einigen Lösungsmitteldaten verglichen wurden.

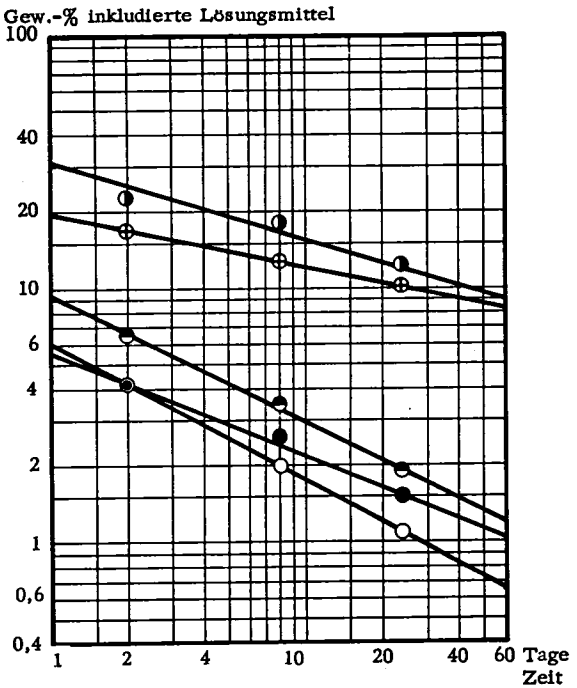


Fig. 2: Aenderung des Flüssigkeitsgehaltes in Funktion der Zeit (Tabelle 4). (Trocknung aus der festen Phase).

◑ = Tetrachlorkohlenstoff
⊕ = Cyclohexan
◓ = Benzol
● = Aceton
○ = Aethanol

Tabelle 5: Steigungskoeffizienten (B') der log C/log t-Geraden, Figur 2.

Lösungsmittel	B'	Wirkungsdurchmesser in Å	D_o	b_o
Aethanol	0,542	4,455	0,1016	67,02
Aceton	0,422	4,823	0,081	99,4
Benzol	0,503	5,270	0,075	115,4
Tetrachlorkohlenstoff	0,301	5,881	0,063	138,3
Cyclohexan	0,202	6,093	0,065	142,4

Dabei bedeuten (D_o) Diffusionskoeffizienten (cm^2/sec) des Lösungsmitteldampfes in Luft bei 0^oC, und (b_o) die 2.Virialkoeffizienten (cm^3/Mol) der Van der Waals'schen Gasgleichung. Aus dem Vergleich zwischen der Inklusionsreihenfolge (= B'-Reihenfolge) und der Reihenfolge der Wirkungsdurchmesser ist ersichtlich, dass ein grosser Wirkungsdurchmesser (= "collision diamter" nach Lennard-Jones (46) eine kleinere Steigung der Gerade ergibt. Von Benzol, Tetrachlorkohlenstoff und Cyclohexan, wird Cyclohexan am stärksten, Tetrachlorkohlenstoff weniger stark und Benzol am schwächsten zurückgehalten. Dass die quantitativen Mengen nach zweitägiger Trocknung zwischen 4,2 und 22,8 Gewichtsprozente (Tab.4) schwanken, hängt auch mit der Löslichkeit der Nitrocellulose zusammen. In schlechten Lösungsmitteln geliert die Lackschicht früher, und enthält somit mehr Restlösungsmittel.

Wird der Wirkungsdurchmesser als ein Mass für die Länge und den Querschnitt der Lösungsmittelmolekülle aufgefasst, so scheint die Lösungsmittelinklusion mit der Permeabilität in Kunststoffmembranen zusammenzuhängen. Binning und Mitarbeiter (9) untersuchten in allerneuester Zeit die Trennung von Flüssigkeitskomponenten mittels Permeation durch Kunststoffmembranen. Auf der einen Seite der nur 0,025 mm dicken Membran befand sich das Flüssigkeitsgemisch, auf der anderen Trockenluft oder Vakuum. Sie fanden, dass Form und Grösse sowie Löslichkeit der Komponenten die Permeabilität beeinflussen. Bei der homologen Reihe n-Hexan, n-Heptan, n-Oktan und n-Nonan nahm die Permeabilität mit steigendem Molekulargewicht ab. Mit steigender Kettenverzweigung (n-Hexan, Methylpentan, Dimethylbutan) nahm die Permeabilität ebenfalls ab. Die grösste Durchdringungsgeschwindigkeit wurde bei der Anordnung: Flüssigkeit - Membran- Gas gefunden, was mit der Quellung der Membran auf der Flüssigkeitsseite zusammenhängen dürfte. Die Durchdringungsgeschwindigkeit verlief umgekehrt proportional der Membrandicke, dagegen war die Selektivität von der Membrandicke unabhängig.

Bei der Lacktrocknung enthält die Lackschicht verschiedene Lösungsmittelkomponenten. Zu jedem Zeitpunkt ist der Quellungszustand in derselben, festen Lackschicht für alle Lösungsmittelmolekülle gleich, in Gegensatz zu den Versuchen von Staudinger (Tabelle 4 und 5, Figur 2). Wie bereits erwähnt (Gleichung 25) wurde in der vorliegenden Arbeit gefunden, dass die Gehalte der einzelnen Lösungsmittelkomponenten in Funktion der Zeit Geraden ergeben, wenn sie in einem doppellogarithmischen Koordinatensystem aufgetragen werden. Für die Totaltrocknung (= Summe) nimmt die Steigung der Kurve mit grösserer Trocknungszeit immer ab. Die Trocknungskurve (total) passt sich der Partialgeraden des langsamst verdunstenden Lösungsmittels (A) an, wie dies aus der Figur 3 am besten ersichtlich ist.

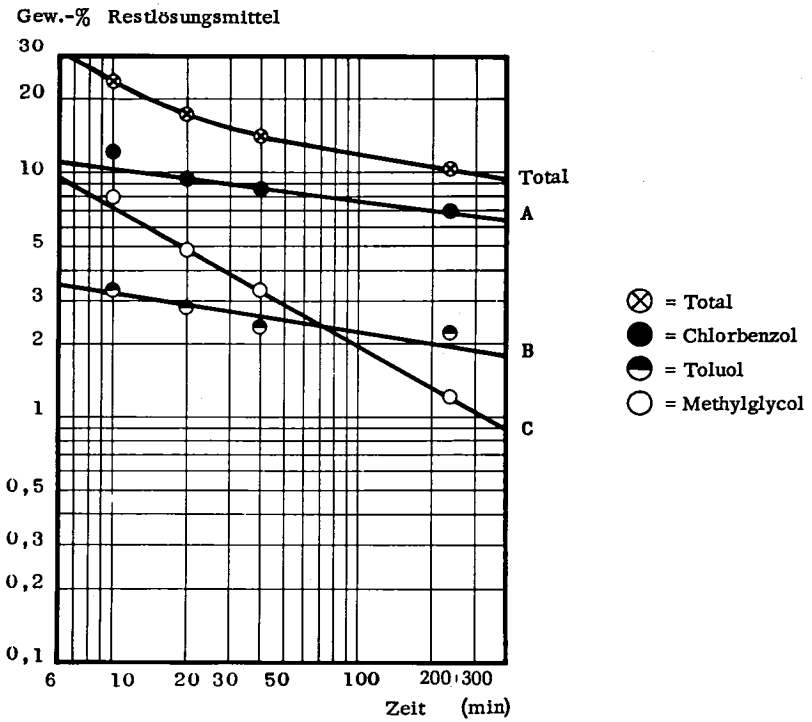


Fig. 3: Partieller Restlösungsmittelgehalt in Funktion der Zeit

In eigenen Versuchen wurde bei Lösungsmitteln, die unterhalb 80°C sieden, eine ausgezeichnete Parallelität zwischen der Steigungsreihenfolge der Partialgeraden (Fig. 3: A,B,C) und der Reihenfolge der Wirkungsdurchmesser festgestellt. Bei höhersiedenden Lösungsmitteln sind die Wirkungsdurchmesser unbekannt. Hier entsprach die Steigungsreihenfolge den sterischen Abmessungen der Lösungsmittelmoleküle, wobei der Querschnitt wesentlicher zu sein scheint als die Länge des Moleküls. Die Steigungsreihenfolge beim gleichen Lack und den gleichen Trocknungsbedingungen konnte deshalb als Inklusionsreihenfolge definiert werden. Es sollte möglich sein, alle Lösungsmittel in einer allgemeinen Inklusionsreihenfolge einzuordnen, die bei leichtflüchtigen Lösungsmitteln parallel mit der Reihenfolge der Wirkungsdurchmesser oder weitgehend parallel mit der Reihenfolge der 2.Virialkoeffizienten (nach Van der Waals) gehen würde. In der Tabelle 46 ist versucht worden, den Anfang einer solchen allgemeinen Inklusionsreihenfolge aufzustellen.

a) Der Wirkungsdurchmesser des Lösungsmittelmoleküls

Der Wirkungsdurchmesser kann als ein Mass für die Länge und den Querschnitt eines Moleküls aufgefasst werden. Er wird als der Molekülzentrums-abstand definiert, bei dem die Moleküle eine gewisse Kräftewirkung aufeinander ausüben (45,46).

Bei der Austrocknung der festen Lackschicht ist es durchaus möglich, dass zwischen dem "porösen, makromolekularen Filz" und den verschiedenen Lösungsmittelmolekülen die gleichen Kräfte auftreten. Eine Bestätigung dieser Hypothese wird in der in dieser Arbeit gefundenen Parallelität zwischen der bereits definierten Inklusionsreihenfolge und der Reihenfolge der Wirkungsdurchmesser gesehen.

Der Wirkungsdurchmesser (σ) kann entweder aus den kritischen Daten oder aus der Gasviskositäts-Temperaturabhängigkeit berechnet werden (46):

$$\sigma = (b_o/1{,}2615)^{1/3} \tag{26}$$

wobei:

σ = Wirkungsdurchmesser des Moleküls, (Å).

b_o = 2.Virialkoeffizient ..... (cm^3/Mol).

Die zweite Berechnungsart ist etwas umständlicher, sie liefert aber die genaueren Resultate. Zuerst berechnet man aus wenigstens zwei empirischen Daten einen Gasviskositäts-Temperaturabhängigkeitsfaktor ($K\eta$):

$$K\eta = \eta_1/\eta_2 \cdot (T_1/T_2)^{1/2} \tag{27}$$

Dann wird der Lennard-Jones Parameter (ε/k) durch versuchsweise ("trial und error") Lösung der Gleichung (28) berechnet:

$$K\eta = \frac{\Omega^{(2,2)*}(T_1^*)}{\Omega^{(2,2)*}(T_2^*)} \cdot \frac{f_\eta^{(3)}(T_2^*)}{f_\eta^{(3)}(T_1^*)} \tag{28}$$

Dabei ist: $T_1^* = \frac{T_1}{\varepsilon/k}$, und die davon abhängigen Funktionen $\Omega^{(2,2)}$ und $f_\eta^{(3)}$ sind im Buch von Hirschfelder et al. (46) tabellarisch aufgeführt. Eine erste Annäherung (für Edelgasen) ist die Beziehung von ε/k:

$$\varepsilon/k = \text{ca. } T_c / 1{,}3 \tag{29}$$

T_c = kritische Gastemperatur.

Wenn ein ε/k - Wert gefunden worden ist, der nach den Gleichungen 27) und 28) den gleichen K-Wert gibt, so lässt sich der Wirkungsdurchmesser mit Hilfe der folgenden Gleichung berechnen:

$$\sigma^2 = \frac{266{,}93 \cdot (M.T_i)^{1/2} \cdot (f_\eta^{(3)}(T_i^*)}{10^7 \cdot \eta_{T,i} \cdot (\Omega^{(2,2)*}(T_f^*)} \qquad (30)$$

Für einige Substanzen geben Hirschfelder et al. (45,46) die Lennard-Jones Parameter (σ, ε/k) an.

Tabelle 7: Lennard-Jones Parameter einiger Gase und organischer Flüssigkeiten, samt die 2.Virialkoeffizienten

	ε/k,	σ	b_o
	°K	Å	cm^3/Mol.
Helium	10,22	2,576	23,7
Wasserstoff	33,3	2,968	26,61
Sauerstoff	113	3,433	31,83
Methanol ⁚	507	3,585	67,02
Luft	97,0	3,617	-
Stickstoff	91,5	3,681	39,13
Methan	137	3,882	42,78
Kohlensäure	190	3,996	42,7
Acetylen	185	4,221	51,36
Aethylen	205	4,232	57,14
Aethan	230	4,418	63,80
Aethanol ⁚ ⁚	391	4,455	84,07
Methylenchlorid	406	4,759	-
n-Butan	410	4,997	122,6
Propan ?	254	5,061 ?	84,45
Benzol	440	5,270	115,4
Chloroform	327	5,430	102,2
n-Pentan	345	5,769	146,0
Tetrachlorkohlenstoff	327	5,881	138,3
n-Hexan	413	5,909	173,5
Cyclohexan	324	6,093	142,4
n-Oktan	320	7,451	236,8
n-Nonan	240	8,448	-

Für einige weiteren Substanzen wurden die Lennard-Jones Parameter (ε/k und σ) mit Hilfe der Formeln (27) bis (30) und den Gasviskositätsdaten aus Landolt-Börnstein berechnet.

Tabelle 8: Berechnete Wirkungsdurchmesser einiger Lösungsmittelmoleküle

Substanz	T_1	$10^7 \cdot \eta_1$	T_2	$10^7 \cdot \eta_2$	ε/k	σ	b_o
n-Propanol	482,9	1267	546,2	1434	540	4,621	101,9
Aceton	520,9	1334	579,7	1481	462	4,823	99,4
iso-Propanol	393,5	1031	566,3	1488	502	4,703*)	-
iso-Propanol	471,6	1248	566,3	1488	402	4,952*)	-
Aethylacetat	431,8	1098	466,1	1195	466	5,34-5,36*)	141,2
Diäthyläther	373	955	551,8	1358	272	5,834	134,4
Toluol	425	1012	523,8	1232	345	6,033	146,3

Dabei bedeuten:

T = absolute Temperatur, (^oK).

η = Gasviskosität, (g/cm.sec).

ε/k = Lennard-Jones Parameter, (^oK).

σ = Wirkungsdurchmesser, (Å).

b_o = 2.Virialkoeffizient, (cm^3/Mol).

*) Bei polaren Substanzen, die auch in der Gasphase Assoziate bilden, ist die Berechnung von (σ) mit Fehlern behaftet. Für Wasser oder Ammoniak lassen sich mit Hilfe der Gasviskositäten zum Beispiel keine Wirkungsdurchmesser berechnen.

Man sieht, dass der Wirkungsdurchmesser weitgehend parallel mit dem 2.Virialkoeffizienten geht (Formel 26). Nur bei der Gegenüberstellung von langkettigen und kugelförmigen Molekülen ist einige Divergenz zu beobachten, zum Beispiel bei n-Hexan / Cyclohexan.

b) Der Diffusionskoeffizient von Lösungsmitteldämpfen in Luft

Dem Diffusionskoeffizienten Lösungsmitteldampf/Luft kommt bei der Lösungsmittelverdunstung aus der flüssigen Lackschicht nach den Formeln (2), (5.a und b), (6) einige Bedeutung zu. Es wurde deshalb auch die Formel (7) zur Berechnung der Diffusionskoeffizienten nach Gilliland (37) angegeben. Diese Formel führte aber zu Abweichungen von 20 bis 46 Prozent von den direkt gemessenen Diffusionskoeffizienten (107).

Es wurde bei unseren Untersuchungen beobachtet, dass die Inklusionsreihenfolge (= Steigungsreihenfolge der log C/log t - Geraden) bei der Resttrocknung der festen Lackschicht auch zu einem gewissen Grade parallel mit der Reihenfolge der Diffusionskoeffizienten der Lösungsmitteldämpfe in Luft bei konstanter Temperatur verläuft. Dabei ist nach Gleichung (31) der Diffusionskoeffizient (D) engstens mit den Wirkungsdurchmesser (σ) des Moleküls verbunden:

$$D_{1,2} = \frac{1}{\sigma_{1,2}} \cdot \frac{0{,}002628 \cdot T^{2/3} \cdot (M_1 + M_2)^{1/2}}{(2 \cdot M_1 \cdot M_2)^{1/2} \cdot P_a \cdot (\Omega_{1,2}^{(1,1)*} (T_{1,2}^{*})} \qquad (31)$$

Für die Zwischenparameter ($\sigma_{1,2}$ und $\varepsilon_{1,2}$) gelten folgende Annäherungsformeln:

$$\sigma_{1,2} = 0{,}5\,(\sigma_1 + \sigma_2) \qquad (32)$$

$$\varepsilon_{1,2} = (\varepsilon_1 \cdot \varepsilon_2)^{1/2} \qquad (33)$$

Der T*-Funktion: $\Omega_{1,2}^{(1,1)}$, ist bei Hirschfelder et al. (46) tabelliert.

Für die meisten in dieser Arbeit untersuchten Lösungsmittel wurden die Diffusionskoeffizienten der Lösungsmitteldämpfe in Luft der Literatur entnommen:

Tabelle 9: Diffusionskoeffizienten Lösungsmitteldampf / Luft

	D, in cm^2 / sec.				
Literaturquelle:	(24)	(24)		(26)	(36)
Temperatur:	0^oC		(X^oC)	25^oC	50^oC
Methanol	0,1325	0,1809	(49,6)	0,130	-
Aethanol	0,1016	0,1475	(66,9)	0,108	0,121
n-Propanol	0,0803	0,1379	(83,5)	-	-
Aether	0,0775	0,0893	(19,9)	-	-
Benzol	0,0751	0,1011	(45)	-	-
Aethylacetat	0,0709	0,0970	(46,1)	0,084	-
n-Butanol	0,0681	0,1265	(99,05)	0,080	0,090
n-Hexanol	0,0499	0,0927	(99,0)	-	-

Weiter wurden einige Literaturdaten mit Hilfe der Formel (34) für 0^oC umgerechnet:

$$D_1 = D_2 \cdot (T_1 / T_2)^{3/2} \qquad (34)$$

Tabelle 10: Für 0^oC umgerechnete Diffusionskoeffizienten in Luft

	D, in cm^2/sec.		
Literaturquelle:		(26)	(36)
Temperatur:	0^oC	25^oC	50^oC
Aceton	0,081	0,093	-
iso-Propanol	0,080	0,091	0,102
Aethylacetat	0,073	0,084	-
iso-Butanol	0,070	0,080	-
Cyclohexan	0,065	0,074	-
Toluol	0,065	0,074	0,083
Chlorbenzol	0,063	0,072	-
n-Xylol	0,059	-	0,076
Diacetonalkohol	0,058	0,066	0,074
n-Butylacetat	0,057	0,065	0,073

Mit Hilfe der Formeln (31-33) und der Lennard-Jones Parameterwerten der Tabellen 7 und 8 wurden einige weitere Diffusionskoeffizienten berechnet:

Tabelle 11: Aus Lennard-Jones Parameterwerten berechneten Diffusionskoeffizienten in Luft bei 0°C

	$D_{ber.}$	$D_{Lit.}$ in $cm^2/sec.$
iso-Propanol	0,0834	0,080
Methylenchlorid	0,0828	-
Aether	0,0739	0,0775
Benzol	0,0731	0,0751
Chloroform	0,0714	-
n-Pentan	0,0698	-
Cyclohexan	0,0647	0,065
n-Hexan	0,0638	-
Tetrachlorkohlenstoff	0,0634	-

Man sieht, dass die Differenz mit den Literaturwerten 4-6 Prozent beträgt. Es wurden von verschiedenen Autoren (3,9,22,42,43,46) Abweichungen von 8-20 Prozent zwischen berechneten und gemessenen Diffusionskoeffizienten festgestellt.

Praktische Versuche zeigten, dass die Inklusionsreihenfolge in der festen Lackschicht eindeutig dem Wirkungsdurchmesser, weniger gut dem zweiten Virialkoeffizienten und sehr schlecht dem Diffusionskoeffizienten folgt. Es besteht kein Zusammenhang zwischen Siedepunkt, Dampfdruck, Gasviskosität, Flüssigkeitsviskosität und der Inklusionsreihenfolge der Lösungsmittel, weshalb diese Daten hier nicht diskutiert werden sollen.

EXPERIMENTELLER TEIL

1. Die Lacktrocknungsapparatur

Die für die vorliegende Arbeit verwendete Lacktrocknungsanlage wurde, wie bereits erwähnt, von Dätwyler (25) gebaut und bei seinen Untersuchungen angewendet. Die Anlage ermöglicht es, beliebig grosse Lackflächen mit wählbarer Schichtdicke bei konstanter Temperatur und Luftströmung zu trocknen. Indem die Gasphase das Untersuchungsmedium darstellt, ist somit ein völlig neues Prinzip der Untersuchung der Trocknungsvorgänge bei Lacken geschaffen worden. Grundsätzlich neu an der Methode ist weiter, dass die Lackflächenelemente mit konstanten Zeitintervallen durch eine Reihe von Verdunstungskammern geführt werden. Dadurch wird eine automatische Fraktionierung des Verdunstungsstromes erreicht. Die Lösungsmitteldämpfe können so für jede Verdunstungskammer ausgefroren, gewogen und in einem Gaschromatohraphen analysiert werden.

Das Verfahren eignet sich besonders für die Untersuchung der Verdunstung aus der flüssigen Lackphase. Bei der Trocknung der festen Lackschicht sind die Lösungsmittelkonzentrationen in der Gasphase dagegen so klein, dass deren Analyse mit grösseren Fehlern behaftet ist.

Die Apparatur wird im Folgenden in Seitenansicht und Querschnitt (mit je folgender Legende) schematisch dargestellt; ihr Prinzip geht aus der Figur 4 hervor:

Die Apparatur besteht aus drei Hauptelementen: Lackauftragvorrichtung, Verdunstungsofen und Transportvorrichtung mit Programmsteuerung. Durch die ganze Apparatur läuft eine 0,02 mm dicke und 150 mm breite Aluminiumfolie, die von einem Friktionsantrieb schubweise unter dem Lackbehälter durchgezogen wird. Durch Herabsenken und Oeffnen des Bodens des Lackbehälters werden periodisch Lackflächenelemente von ca. 9 x 10 cm gegossen. Die Schichtdicke dieser Elemente kann durch Mikroschrauben auf der Giesswanne eingestellt werden. Es können Nassschichtdicken von 0,1 - 1,0 mm gegossen werden. Wegen der Aenderung in Viskosität und Dichte müssen beim Uebergang von einem Lacksystem zu einem anderen die Giessöffnung und die Giesshöhe neu eingestellt werden. Ueber eine Vor- oder Ruhe-Kammer, wo die Lackflächenelemente durch die Glasdecke beobachtet werden können, gelangen die Flächenelemente in den eigentlichen, 9 Elemente fassenden Trocknungsofen. Durch Abdichtungsschieber getrennt, befindet sich jedes Flächenelement in einer von den anderen Flächenelementen abgeschlossenen Verdunstungskammer. Nur während den 3,5 Sekunden Vorschub werden die Abdichtungsschieber gehoben, so dass die Aluminiumfolie mit den Lackflächenelementen darunter rutschen kann. Quer zur Laufrichtung der Aluminiumfolie fliesst ein durch Silicagel vorgetrockne-

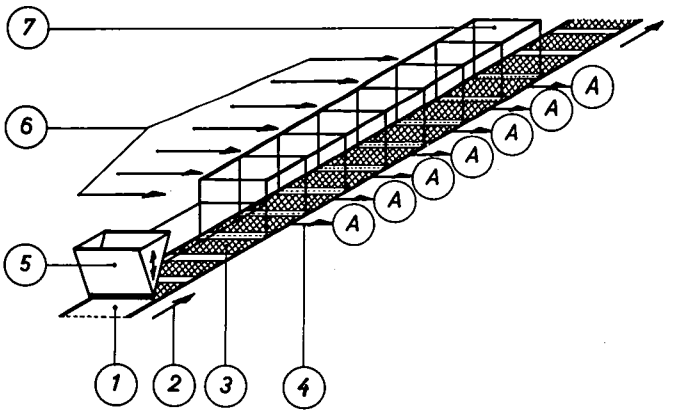


Fig. 4: Schematische Darstellung der Versuchsapparatur

(1) Aluminiumfolie
(2) Bewegungsrichtung der Folie
(3) Lackflächenelement
(4) Austritt der Lösungsmittelhaltigen Luft
(5) Lackauftragvorrichtung (Giesswanne)
(6) Lufteintritt
(7) Reihe von gegeneinander abgeschlossenen Verdunstungskammern

(A) Analysensystem. Ausfrierung in einer Reihe von Kühlfallen, nachträgliche Wägung und gaschromatographische Analyse der Kondensate

ter Luftstrom, dessen Geschwindigkeit durch einen Reduktionsventil und für jede Kammer auswechselbare Düsen (Blenden) eingestellt werden kann. Die verdunstenden Lösungsmittel gelangen mit dem Luftstrom in mit Trockeneis/iso-Propanol (- 78°C) gekühlte Kühlfallen, wo die Lösungsmittel ausgefroren werden.

Die Unterlagefläche für die Aluminiumfolie wird durch einen Wasserumlaufthermostaten auf konstanter Temperatur gehalten. Die Bodenfläche rechts und links sowie die Kammerdecke werden durch elektrische Wärmekabel geheizt. Die Temperatur wird durch Thermoelemente und Fallbügelregler konstant gehalten. In den Kammern No: 1,3,5,7 und 9 befinden sich unter der Folie weitere fünf Thermoelemente zur Kontrolle der Verdunstungstemperatur.

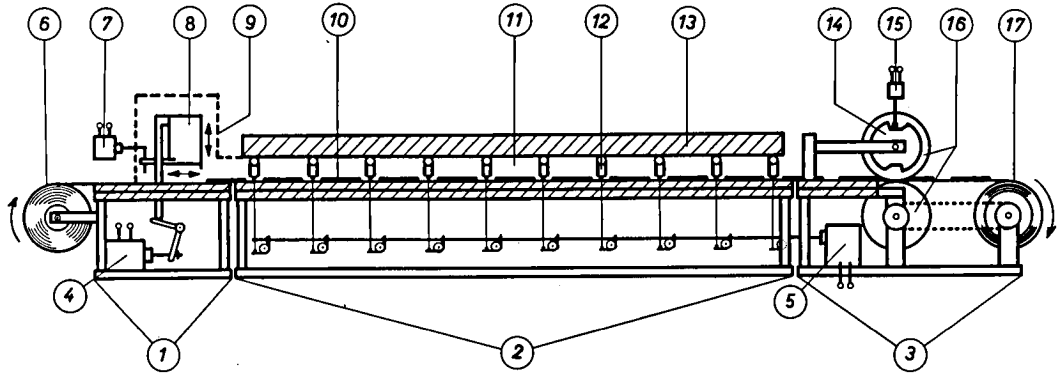


Fig. 5: Seitenansicht der Versuchsapparatur

(1) Lackauftragvorrichtung. (2) Verdunstungsofen. (3) Transportvorrichtung. (4) Magnet zur Hebung des Lackbehälters. (5) Magnet zur Betätigung der Ofen-Dichtungsschieber. (6) Abziehspule mit Aluminiumfolie. (7) Magnet zur Betätigung des Lackbehälter-Schiebers. (8) Lackbehälter. (9) Haube zur Vermeidung von Verdunstungsverlusten. (10) Lackschicht-Flächenelement. (11) Von Luft durchspülte Verdunstungskammer. (12) Ofen-Dichtungsschieber. (13) Elektrisch geheizte Decke. (14) Kurvenscheibe zur Betätigung der Endschalter. (15) Endschalter zur Steuerung der Magnete. (16) Friktionsantrieb. (17) Aufwickeltrommel.

Die Pfeile geben die Bewegungsrichtung der Aluminiumfolie sowie diejenige des Lackbehälters und des Behälterschiebers wieder.

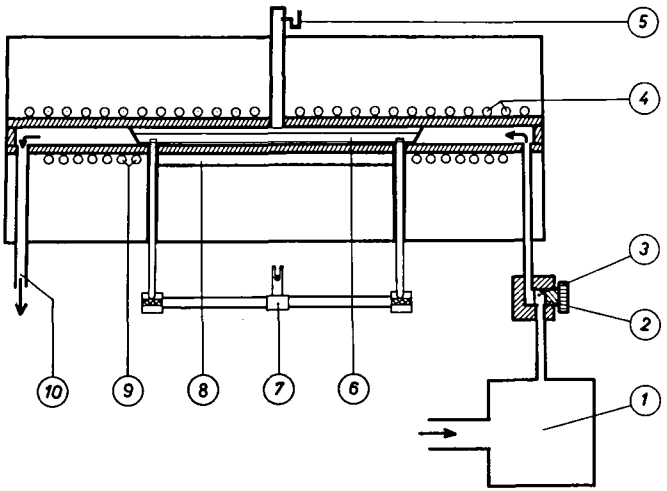


Fig. 6: Verdunstungsofen im Querschnitt

(1) Luftverteiler-Kasten. (2) Blendenhalter. (3) Luftblende. (4) Elektrische Deckenheizung der Verdunstungskammer. (5) Flüssigkeitsmanometer zur Prüfung der Dichtigkeit. (6) Dichtungsschieber mit aufvulkanisierter Silikonkautschuk-Schicht und Dichtungsschlauch. (7) Wippe zur Betätigung der Ofen-Dichtungsschieber. (8) Wasserthermostatierwanne. (9) Elektrische Bodenheizung rechts und links der Laufrichtung der Aluminiumfolie. (10) Austritt der Lösungsmitteldämpfe.

Beim Austritt aus dem Trocknungsofen gelangt die Folie über den Friktionsantrieb auf eine Spule. Der Friktionsantrieb steuert über Nockenräder mit elektrischen Schaltern den Abstand der Lackflächenelemente, das Heben der Abdichtungsschieber, die Bremsung des elektrischen Motors und die ganze Lackauftragvorrichtung. Die Betätigung der Abdichtungsschieber, die Senkung und Hebung des Lackbehälters, das Oeffnen und Schliessen der Giesswanne und die Abbremsung des Antriebsmotors erfolgt über vier starke Elektromagnete.

Mit Hilfe einer Zeitimpulsuhr kann die Periode, zwischen der die einzelnen Flächenelemente gegossen werden, beziehungsweise in den einzelnen Verdunstungskammern verweilen, beliebig eingestellt werden. Die Vorschubzeit der Folie ist konstant und beträgt

3,5 Sekunden/10 cm. Wählt man zum Beispiel eine Periode von 90 Sekunden, so wird alle 90 Sekunden ein neues Lackflächenelement gegossen, und die Folie bewegt sich gleichzeitig um ein Flächenelement in der Richtung des fertig getrockneten Lackes. Die Zahl der total getrockneten Flächenelemente wird von einem Zähler registriert. Unabhängig von dieser Zahl werden somit in der Kühlfalle der ersten Kammer die Lösungsmittel, die zwischen 0-90 Sekunden verdunsten, aufgefangen. Bei der zweiten Kammer werden die Lösungsmittel, die zwischen 90-180 Sekunden verdunsten, aufgefangen; in der dritten Kammer 180-270 Sekunden; vierten Kammer 270-360 Sekunden, usw.

Die Anlage ist weitgehendst automatisiert; die Bedienung der Apparatur beschränkt sich daher auf das Nachfüllen des Lackes in der Giesswanne bis zu einem konstanten Niveau mit Hilfe einer grossen Injektionsspritze und auf das Ueberwachen des reibungslosen Funktionierens. Durch Wägung des Lackbehälters samt Injektionsspritze erhält man die total aufgetragene Lackmenge. Nach Wägung der Kühlfallen kann man die totale Verdunstungsgeschwindigkeit in Gewichtsprozente verdunstete Lösungsmittel oder als Massenstrom ($g / cm^2.sec$) in Funktion der Trocknungszeit (beispielsweise 90, 180, 270, 360 ... Sekunden) bestimmen. Das Destillat wird nachträglich mit Hilfe eines Gaschromatographen analysiert. Durch Vergleiche mit Korrekturchromatogrammen wird die quantitative Zusammensetzung des Destillates berechnet. Multipliziert man die Destillatzusammensetzung mit der totalen Verdunstungsgeschwindigkeit, oder mit dem totalen Massenstrom, so erhält man die Partialfunktionen.

In einem zweiten Teil dieser Arbeit wurden diejenigen Lösungsmittel untersucht, die in der festen Lackschicht verbleiben. Zur Vorbereitung der Lackschichten eignete sich die soeben beschriebene Lacktrocknungsanlage besonders gut. Es wurden dabei hintereinander alle neun Kammern mit lackierter Aluminiumfolie beschickt und bei konstanter Temperatur und Luftströmung eine gewisse Zeit getrocknet. Die so vorgetrockneten Lackschichten enthielten, obwohl sie bei Temperaturen bis 80°C getrocknet worden waren, immer noch bis 50 Gewichtsprozente Lösungsmittel (bezogen auf dem Feststoffgehalt). Um diese Lösungsmittel quantitativ und qualitativ zu untersuchen wurde eine einfache Apparatur gebaut, die es ermöglicht bei Temperaturen bis 230°C in einem getrockneten Luftstrom die Restlösungsmittel auszutreiben und durch Ausfrierung in einer Kühlfalle zu isolieren. Nach Wägung und gaschromatographischer Analyse ist die Bestimmung beendet.

2. Die Lacksysteme

Bei der Aufstellung der Lackrezepte musste auf die Löslichkeit der Lackharze und auf die gaschromatographische Trennung der Lösungsmittelkomponenten Rücksicht genommen werden. Technische Lösungsmittelgemische von Aromaten ("Solvent Naphtha") und Aliphaten ("Petrol Naphtha") konnten nicht untersucht werden, da sie im Gaschromatographen ganze Spektra von ganz, teilweise oder nicht getrennten 10-25 und mehr Substanzen lieferten, deren Identifizierung sehr zeitraubend gewesen wäre. Einzig Xylol wurde als technisches Lösungsmittelgemisch gebraucht, obwohl die gaschromatographische Trennung von m- und p-Xylol mit den vorhandenen Gaschromatographiekolonnen nicht möglich war. O-Xylol dagegen konnte von diesen beiden Isomeren getrennt werden.

Lacke mit Viskositäten von 300 bis 1000 cp. bei 25°C liessen sich am besten in der Lacktrocknungsanlage auftragen und trocknen. Es gelangten jedoch Lacke mit Viskositäten zwischen 75 und 3000 cp. zur Untersuchung, wobei besonders die dünnflüssigen Lacke grosse Streuungen in der Schichtdicke lieferten.

Bei der Untersuchung der Verdunstung aus der flüssigen Phase waren niedrige Feststoffkonzentrationen günstig, die bei hochmolekularen Filmbildnern wie Formvar (Polyvinylformal) und Alloprene-E (Chlorkautschuk) erreicht werden konnten.

Bei der Bestimmung der Restlösungsmittel in der festen Lackschicht waren möglichst dicke Filme (mit anderen Worten: Von möglichst hohen Feststoffkonzentrationen) erwünscht, die mit Phenodur-373-U (Phenol-Formaldehyd-kondensat), Desmodur-AP-stabil (Polyisocyanat) und Bedesol-72 (maleinsäuremodifiziertes Esterharz) erhalten wurden.

Als ein gutes Universallösungsmittel erwies sich die Mischung aus gleichen Gewichtsteilen Methylglycol, Toluol und Chlorbenzol, die auch von Dätwyler (25) in seinen Untersuchungen verwendet worden war. Das Gemisch löste sowohl unpolare *) Lackharze wie Chlorkautschuk und Chlorparaffin, als auch polare *) Lackharze wie Desmophen,

---

*) Unter Polarität bei Lackharzen wird in diesem Zusammenhang ihre Fähigkeit, Wasserstoffbrücken zu bilden, verstanden. Diese Eigenschaft liegt im chemischen Aufbau des Lackharzes und hängt engstens mit der Löslichkeit zusammen. (Siehe Seite 16). Folgende Verbindungen zeigen besonders starke Wasserstoffbrücken: Amine, Alkohole, Oxycarbonsäure-ester und Oxyketone. Als ein etwas einfaches Mass der Polarität kann der Hydroxyläquivalent genommen werden, wobei dieses angibt wie viele Gramm von einer Mischung werden müssen bis 1 Mol Hydroxylgruppen vorliegt. Blom (10,11,12) betont, dass die polaren Gruppen immer in Relation zum unpolaren Rest betrachtet werden müssen. Je grösser der Hydroxyläquivalent, umso kleiner ist somit die Polarität.

Desmodur und Phenodur. Einzig die Lösung von 50% Phenodur war bei Zimmertemperatur nicht ganz stabil und trennte sich beim längeren Stehen in zwei Phasen.

Beim obengenannten Gemisch aus gleichen Gewichtsteilen Methylglycol, Toluol und Chlorbenzol, enthält nur Methylglycol eine Hydroxylgruppe pro Molekül. Der Hydroxyläquivalent für dieses Gemisch berechnet sich somit wie folgt:

$$\frac{\text{Molgewicht Methylglycol . 100}}{\text{Gewichtsprozente Methylglycol im Gemisch}} = \frac{76{,}09 \cdot 100}{33{,}34} = \underline{\underline{228{,}3 \text{ g.}}}$$

Ganz analog ergibt sich für Formvar-1595, einen Polyvinylalkohol mit 95% der Hydroxylgruppen durch Formaldehyd acetalisiert, ein aus der chemischen Formel berechneter Hydroxyläquivalent von 967 g. Formvar-1595 zeigte sich auch dementsprechend in den später ausgeführten Verdunstungsversuchen, trotz den vorhandenen Hydroxylgruppen, als schwach unpolar gegenüber dem obengenannten Lösungsmittelgemisch.

Die untersuchten Lackharze und Weichmachungsmittel können somit nach der Polarität (und Löslichkeit, siehe Fussnote Seite 40) in zwei Gruppen eingeteilt werden:

A. Polare Lackharze und Weichmachungsmittel.

Phenodur-373-U	(Phenol-Formaldehyd-kondensat).
Formvar-1595	(Polyvinylformal, Hydroxyläquivalent: 967 g.)
Desmodur-AP-stabil	(Mit Phenol stabilisiertes Polyisocyanat.)
Desmophen-600	(Polyesteralkohol mit freien Hydroxylgruppen.)

B. Unpolare Lackharze und Weichmachungsmittel.

Bedesol-72	(Maleinsäuremodifiziertes Esterharz.)
Alloprene-low-X, BX, E	(Chlorkautschuk mit steigendem Molgewicht.)
Cerechlor-48, 54, 70	(Chlorierte Paraffine mit steigendem Chlorgehalt, 48-70 Gew.-% Chlor.)

Die Herstellung der Modellacke geschah möglichst einfach. In einer Vorprobe wurde die Löslichkeit des zu untersuchenden Lackharzes in dem zu untersuchenden Lösungsmittelgemisch geprüft. Gleichzeitig wurde die zur Erzielung einer geeigneten Lackviskosität nötige Harzkonzentration ermittelt. Dabei waren die Weichmachungsmittel Desmophen-600 und Cerechlor so niedermolekular, dass keine höherviskose Lösung davon erhalten werden konnte. Die Verdunstung und Trocknung dieser "Lacke" bereiteten dadurch, besonders bei der Lackauftragvorrichtung einige Schwierigkeiten. Die pulverisierten Lackharze wurden mit den Lösungsmitteln in einer Flasche zusammengewogen und bei gelinder Erwärmung (50-70°C) bis zur vollständigen Auflösung geschüttelt. Nach

einigen Tagen Stehenlassen waren ungelöste Teilchen und Verunreinigungen sedimentiert und der Lack hatte eine stabile Viskosität erhalten.

Es gelangten insgesamt die folgenden 33 Lacke zur Untersuchung:

Tabelle 12: Lackrezepte

Lacksystem No:	36.A	36.B	36.C	36.D	
Phenodur-373-U	8	8	50	-	
Formvar-1595	8	8	-	10	
Methylglycol	28	35,4	16,7	30	
Toluol	28	23,2	16,6	30	
Chlorbenzol	28	25,4	16,7	30	
	100	100	100	100	Gewichtsprozente
Viskosität	532	529,3	-	-	cp. (25°C)
Dichte	1,0074	1,0073	-	-	g/cm^3 (20°C)

Lacksystem No:	1.A	2.A	3.A	4.A	5.A	6.A
Phenodur-373-U	8	8	8	8	8	8
Formvar-1595	8	8	8	8	8	8
Toluol	28	28	28	28	28	28
Chlorbenzol	28	28	28	28	28	28
n-Butanol	28	-	-	-	-	-
Diacetonalkohol	-	28	-	-	-	-
iso-Propanol	-	-	28	-	-	-
Aethanol	-	-	-	28	-	-
sec-Butanol	-	-	-	-	28	-
tert-Butanol	-	-	-	-	-	28
	100	100	100	100	100	100 Gew.-%
Viskosität	745	676,6	616,2	420,1	-	- cp. (25°C)
Dichte	0,952	0,9955	0,945	0,952	-	- g/cm^3 (20°C)

Lacksystem No:	DD.10.a	DD.10.b	DD.10.c	DD.20.a	DD.20.b	DD.20.c
Desmodur-AP-stabil	40	50	-	40	50	-
Desmophen-600	20	-	56	20	-	57,2
Aethylacetat	6	7,5	6,6	-	-	-
n-Butanol	8	10,0	8,8	-	-	-
n-Butylacetat	10,0	12,5	11,0	-	-	-
Xylol	10,0	12,5	11,0	-	-	-
Cyclohexanon	6	7,5	6,6	-	-	-
Methylglycol	-	-	-	13,34	16,67	14,27
Toluol	-	-	-	13,33	16,67	14,27
Chlorbenzol	-	-	-	13,33	16,66	14,26
	100	100	100	100	100	100 Gew.-%
Viskosität	850	528	74,8	833	424	108,4 cp.(25°C)
Dichte	1,080	1,050	1,061	1,130	1,105	1,123 g/cm^3 (20°C)

Tabelle 12: Forts. Lackrezepte

Lacksystem No:	CC.1	CC.2	CC.3	CP.1	CP.2	CP.3	
Alloprene-E	30	-	-	-	-	-	Gew.-%
Alloprene-BX	-	30	-	-	-	-	
Alloprene-low-X	-	-	30	-	-	-	
Cerechlor-70	-	-	-	60	-	-	
Cerechlor-54	-	-	-	-	60	-	
Cerechlor-48	-	-	-	-	-	60	
Toluol	23,4	23,4	23,4	13,4	13,4	13,4	
Chlorbenzol	23,3	23,3	23,3	13,3	13,3	13,3	
Methylglycol	23,3	23,3	23,3	13,3	13,3	13,3	
	100	100	100	100	100	100	Gew.-%
Viskosität	3390	335,1	56,5	91,0	33,4	25,2	cp. (20°C)
Dichte	1,104	1,108	1,111	1,287	1,156	1,121	g/cm^3 (20°C)

Lacksystem No:	0.A	7.A	8.A	9.A	10.A	
Phenodur-373-U	58,04	51,07	62,5	61,52	58,0	Gew.-%
iso-Propanol	13,24	-	-	-	-	
Aceton	11,96	-	-	-	-	
Aether	8,88	-	-	-	-	
n-Pentan	7,88	-	1,56	-	-	
n-Butanol	-	13,47	-	-	-	
iso-Butanol	-	2,84	-	-	-	
sec-Butanol	-	16,31	-	-	-	
tert-Butanol	-	16,31	-	-	-	
Methanol	-	-	23,44	23,08	2,90	
Aethanol	-	-	6,25	1,54	26,10	
n-Hexan	-	-	1,56	-	-	
Cyclohexan	-	-	1,56	-	-	
Methylenchlorid	-	-	1,56	4,62	4,33	
Chloroform	-	-	-	4,62	4,33	
Tetrachlorkohlenstoff	-	-	1,56	4,62	-	
Benzol	-	-	-	-	4,34	
	100	100	100	100	100	Gew.-%

Lacksystem No:	11.A	12.A	13.A	14.A	Be.72/I	Be.72/II	
Phenodur-373-U	50,0	50,0	50,0	50,0	-	-	Gew.-%
Bedesol-72	-	-	-	-	57,21	50,0	
tert-Butanol	25	25	-	-	-	-	
2-Pentanol	5	-	-	-	-	-	
3-Pentanol	-	5	-	-	-	-	
iso-Amyläkohol	5	5	-	-	-	-	
n-Butylacetat	5	5	-	-	-	-	
o-Xylol	5	5	-	-	-	-	
n-Hexanol	5	5	-	16,7	-	-	
n-Pentanol	-	-	-	16,7	-	-	
n-Butanol	-	-	-	16,6	-	-	
n-Propanol	-	-	16,7	-	-	-	
Aethanol	-	-	16,7	-	-	-	
Methanol	-	-	16,6	-	-	-	
n-Hexan	-	-	-	-	14,27	-	
Aethylacetat	-	-	-	-	14,26	-	
sec-Butanol	-	-	-	-	14,26	-	
Benzol	-	-	-	-	-	16,7	
Tetrachlorkohlenstoff	-	-	-	-	-	16,6	
Cyclohexan	-	-	-	-	-	16,6	
	100	100	100	100	100	100	Gew.-%

3. Die gaschromatographische Analyse

Die einfachste quantitative Analyse eines Lösungsmittelgemisches geschieht heutzutage mit Hilfe der Gaschromatographie. Letztere ist so allgemein bekannt, dass auf eine detaillierte Beschreibung der Apparatur hier verzichtet werden kann (53,79). Anfänglich wurde mit einem "Perkin-Elmer: Vapor Fraktometer 154, später mit einem "Carlo-Erba: Fraktovap - B, "gearbeitet. Beide Apparaturen haben Füllkörperkolonnen und Wärmeleitfähigkeitsdetektoren. Zur Analyse der in der vorliegenden Arbeit untersuchten Lösungsmittelgemische wurden jeweils eine der drei folgenden Füllkörperkolonnen verwendet (79):

Kolonne A: Didecylphthalat auf Kieselgur, schwach polar
C: Dow Siliconöl auf Kieselgur, unpolar
K: Polyäthylenglycol auf Kieselgur, stark polar

Die Kolonnenlänge betrug 2-4m, die lichte Weite 4-6mm. Die Analysentemperatur war meistens 20-30°C unterhalb des Siedepunktes des höchstsiedenden Lösungsmittels. Als Trägergas gelang ausschliesslich Helium zur Verwendung. Es wurde pro Analyse 0,01 cm^3 Lösungsmittelgemisch mit Hilfe einer Injektionsspritze eingegeben, im Falle einer Verdünnung mit Aether oder Methanol bis zu 0,03 cm^3. Nach 15-45 Minuten war die Aufnahme des Gaschromatogramms beendet, und dessen Spitzen ("Peaks") konnten mit einem Planimeter ausgemessen werden. Die Spitzenflächen (in mm^2) multiplizierte man mit den entsprechenden Faktoren der Gaschromatographempfindlichkeiten und berechnete sie dann als Flächenprozente der gesamten Analysenfläche. Auf einer Analysenwaage wurde ein Testgemisch der gleichen Substanzen in ungefähr analysengleichen Konzentrationen zusammengewogen. Dieses Testgemisch musste unmittelbar nach den Analysen in den Gaschromatograph bei den genau gleichen Bedingungen (Temperatur, Heliumstrom) eingespritzt werden. Die sogenannten Testfaktoren, Molprozente/Flächenprozente, wurden dann für jede Substanz berechnet. Mit Hilfe dieser Faktoren rechnete man die Analysenflächenprozente in Molprozente um.

Die Vergleichsmethode mit einem Testchromatogramm eignet sich am besten bei Lösungsmittelgemischen mit mehreren Komponenten. Die Methode ist umso genauer, je ähnlicher Testgemisch und Analysensubstanz sind. Die beste Reproduzierbarkeit von $\pm$ 1 Prozent des Sollwertes setzt sich zusammen aus der manuellen Ungenauigkeit beim Planimetrieren, bei der Herstellung des Testgemisches (Verdunstungsverluste), sowie aus Streuungen in der Einspritzmenge und Schwankungen der Temperatur und der Gasströmung im Gaschromatographen. Die untere Nachweisgrenze lag je nach Substanz bei 0,001 - 0,05 Prozent. Diese Empfindlichkeit reichte für unsere Zwecke vollkommen aus.

D. DIE VERDUNSTUNG AUS DER FLUESSIGEN PHASE

1. Die Verdunstung aus der flüssigen Lackschicht

Beispiel: Versuch No: A.1.

Die schon beschriebene Lacktrocknungsapparatur musste zur Erreichung einer konstanten Temperatur von 80°C während drei Stunden vorgewärmt werden. Einen Trockenluftstrom von 36 Liter pro Stunde und Kammer stellte man mit Hilfe des Reduzierventils ein. Dies entsprach einer 4-fachen Luftumwälzung pro Minute, oder einer Lineargeschwindigkeit des Luftstromes von 0,535 cm/sec. Danach wurde die Lackauftragvorrichtung so eingestellt, dass eine möglichst gleichmässige, schöne Lackfläche der gewünschten Schichtdicke entstand. Dabei konnten eingestellt werden:

- Zeitpunkt für die Herabsenkung und die Erhebung der Giesswanne.
- Zeitpunkt für die Oeffnung und die Schliessung des Wannenbodens (Schieber).
- Die Höhe der Giesswanne über die Aluminiumfolie beim Giessen.
- Die Bodenspaltöffnung der Giesswanne.
- Das Lackniveau in der Giesswanne.

Die Lackschicht sollte möglichst in den Kammern No: 6-8 gelieren, weshalb die Zeitimpulsuhr je nach Schichtdicke, Temperatur, Luftströmung und Lackrezept eingestellt werden konnte. Dann wurden bei leerer Apparatur die 10 gewogenen Kühlfallen an den Luftaustrittsöffnungen angebracht (9 Kammeröffnungen und 1 Kontrolle der Trockenluft). Die gefüllte Lackspritze und die mit Lack bis zur Niveaustelle gefüllte Giesswanne wurden gewogen und wieder montiert. Beim ersten Impuls ergab sich nun eine Lackfläche von ca. 9 x 10 cm, wobei die Vorschubsgeschwindigkeit der Aluminiumfolie 10 cm in 3,5 Sekunden betrug. Während der ersten Periode (Impulsuhr) verweilte das Lackflächenelement in einer abgeschlossenen, kalten Vor- oder Ruhekammer, wo es durch eine Glasdecke betrachtet werden konnte. Beim nächsten Impuls gelang das Element in die erste Trocknungskammer, wo es während einer Periode trocknete. Während des Giessens einer neuen Lackfläche wanderten die anderen Flächenelemente um je 1 Kammer in Richtung des trockenen Lackes. Dank der luftdichten Abdichtungen zwischen den Kammern kondensierten in der ersten Kühlfalle nur dasjenige Lösungsmittel, das während der ersten Periode verdunstete usw. Zwecks einfachster Feststellung des "Dry to touch"-Punktes konnten 0,45 mm-Ø Glasperlen jeweils in Kammer No: 9, dann 8, 7, 6 usw. bis Kammer No: 1, aus 10 cm Höhe auf die Lackschicht fallengelassen werden. Wenn die Lackflächenelemente aus der Apparatur herauskamen, wurde untersucht, ob die Glasperlen im Lack untertauchten, an der Oberfläche haften blieben oder gar nicht hafteten.

Bei Trocknungstemperaturen unterhalb des Erweichungsbereiches des Lackharzes war der Uebergang flüssig/fest somit sehr gut sichtbar. Bei der nachherigen Betrachtung des totalen Verdunstungsverlaufes (Fig. 10) fand man, dass die Glasperlen dort nicht mehr haften blieben wo der Knickpunkt der Verdunstungskurve war (Gelierungspunkt).

Nachdem die gewünschte Anzahl Auftragungen (50, 75 oder 100 etc.) gemacht worden waren, konnte die Auftragsvorrichtung ausgeschaltet werden, und die im Ofen befindlichen 9 Lackflächenelemente wurden mit der gleichen Periode auslaufen gelassen. Nachdem das letzte Lackflächenelement die neunte Kammer verlassen hatte, musste die Apparatur noch ca. 10 Minuten mit trockener Luft nachgespült werden. Die Bestimmung der verbrauchten Lackmenge erfolgte durch Zurückwägung der Giesswanne und der Lackspritze. Aus der Totalfläche und der Lackdichte liess sich dann die mittlere Nassfilmdicke berechnen. Ist das spezifische Gewicht des trockenen Lackes bekannt, so kann man auch die Trockenschichtdicke berechnen. Die berechnete Schichtdicke war genauer als die mit der Mikrometerschraube an 10 bis 20 Prüfstellen gemessene Werte. Die Abweichung betrug manchmal bis $\pm$ 10 Prozent.

Die Kühlfallen mit den Kondensaten wurden mit den dafür vorgesehenen Polyäthylenstopfen verschlossen, aus den Dewargefässen herausgenommen, mit Methylalkohol und Aether aussen abgespült und dann gewogen. Nach Umfüllung der Kondensate in Probegläser, ebenfalls mit Polyäthylenstopfen, blieben diese zur Vermeidung von Substanzverlusten im Kälteraum bei - 30°C bis zur gaschromatographischen Analyse. Wo nur 100-150 mg Kondensat vorhanden waren, mussten sie mit analysenreinem Methylalkohol oder Aether auf ca. 500 mg verdünnt werden, welches die nachfolgende Analyse nicht störte.

Die folgenden zwei Tabellen 13 und 14, zeigen die Ausführung und die Analysen eines einzigen Lacktrocknungsversuches.

Tabelle 13: Beispiel eines Messblattes

Versuch No: A.1. Datum 24.2.1959

A. Lackrezept: 36.A Viskosität: 532 cp. (25°C)
Trockenstoff: 15,7 Gew.-%
Dichte: 1,0074 g/cm^3 (20°C)

B. Spritze + Giesswanne, vorher: 1404,0g
nachher: 1269,0 g

Aufgetragene Lackmenge: 135,0 g , oder 134,0083 cm^3

Anzahl Auftragungen: 75. Einzelfläche: 83,2 cm^2
Verdunstungsfläche: 6240 cm^2

Berechnete Schichtdicke des Nassfilmes: 0,2148 mm

Berechnete Schichtdicke des Trockenfilmes: 0,0337 mm (= 15,7 %)

Gemessene Schichtdicke des Trockenfilmes: 0,03825 mm *)

*) Mittelwert aus 10 Messungen

C. Einstellung: Temperatur: 80°C Luftumwälzung: 4-fach/Min.
Impuls: 28 sec. Wannenhöhe, links : 10 Einheiten
rechts : 10 Einheiten

Stirnwand: 46,5 Einheiten
Schieber: 50,0 Einheiten
Niveau: 30,0 mm
Giesswanne, senken: + 17 Einheiten. Auf: + 17 Einheiten
heben: - 18,5 Einheiten Zu: - 16 Einheiten

D.Kammer No.	Zeit sec	Temperatur °C	Luftgeschwindigkeit sec/200 cm^3	Destillat g	% Verdunstung vom Total-lösungsmittel
1.	28	74-76	22,6	13,8036	12,12
2.	56		21,2	18,4525	28,34
3.	84	79-80	22,0	17,9047	44,08
4.	112		21,2	16,5435	58,62
5.	140	80	22,6	14,0803	70,28
6.	168		22,2	11,0548	80,70
7.	196	80	21,4	7,3931	87,20
8.	224		22,2	3,4184	90,20
9.	252	79,5	21,0	1,2849	91,33
			Total:	103,9358	

Berechnete Menge Destillat: (100 - 15,7) . 135/100 = 113,8 g

Der Lack war beim Austritt aus der Kammer No: 9 noch nicht "nagelhart." Glasperlen hafteten bei Kammer No: 7 - 8 nicht mehr.

Tabelle 14: Beispiel eines Analysenprotokolls

Analysen zum Versuch No: A.1. Datum: 26.2.1959.

Substanzen: a: Methylglycol 7,6 Minuten Retentionszeit

b: Toluol 12,3 Minuten Retentionszeit

c: Chlorbenzol 25,2 Minuten Retentionszeit

Gaschromatohraph: Perkin-Elmer; Vapor Fraktometer-154

Kolonne: A-060 Länge: 2 m. Temperatur: 100°C

Gas: Helium Ueberdruck 15 Psi. Gasgeschwindigkeit: 24 cm^3/Min.

Substanzmenge: 0,01 cm^3

Analyse, No:	Kammer, No:	% in Aether, verdünnt	Empfindlichkeit, a : b : c	Totale Fläche in mm^2 a - b - c
1	1	50	8 : 8 : 4	1559-3166-2898
2	2	50	8 : 8 : 4	1601-2540-2657
3	3	50	8 : 8 : 4	2026-2754-3664
4	4	50	8 : 8 : 4	2120-2422-3980
5	5	50	16 : 8 : 8	879(16)+23(8)-1587-1727
6	6	50	8 : 8 : 8	2071-1240-1985
7	7	50	8 : 4 : 4	1951(8)+41(4)-1316-3397
8	8	25	8 : 2 : 2	1348(8)+132(2)-879-3576
9	9	25	16 : 1 : 2	758(16)+198(1)-1315-3512

Testgemisch

Test.	Volumenteile, a - b - c	Molprozente, a - b - c	% in Aether, verdünnt
A	1 - 1 - 1	39,77-29,44-30,79	50
B	1 - 1 - 10	10,54- 7,81,81,64	100
C	1 - 10- 1	10,90-80,67- 8,43	100
D	1 - 10- 10	6,20-45,85-47,95	100
E	10- 1 - 1	86,84- 6,43- 6,73	100
F	10- 10- 1	55,01-40,73- 4,26	50
G	10- 1 - 10	54,10- 4,01-41,89	50

	Flächenprozente a - b - c	Faktor: Mol.-% / Flächen-% a - b - c
A	33,71-32,01-34,28	1,180-0,920-0,903
B	8,30- 8,12-83,58	1,270-0,962-0,977
C	9,02-81,41- 9,57	1,208-0,962-0,881
D	4,97-45,48-49,54	1,247-1,008-0,968
E	84,42- 8,57- 8,01	1,024-0,750-0,840
F	48,06-46,94- 5,00	1,145-0,867-0,852
G	47,13- 5,04-47,83	1,148-0,796-0,876

Tabelle 14, Fortsetzung: Auswertung und Berechnungen

Analyse No: A.1, Fortsetzung

No:	Flächen bei (1) a - b - c	Flächenprozente a - b - c	Molprozente beim a - b - c	Testfaktor
1	12472-25328-11592	25,25-51,28-23,47	30,36-48,06-21,58	A
2	12808-20320-10628	29,27-46,44-24,29	34,82-43,07-22,11	A
3	16208-22032-14656	30,64-41,65-27,71	36,34-38,51-25,15	A
4	16960-19376-15920	32,46-37,08-30,46	38,33-34,14-27,53	A
5	14248-12696-13816	34,96-31,15-33,89	41,04-28,51-30,45	A
6	16568- 9920-15880	39,11-23,41-37,48	45,45-21,22-33,33	A
7	15772- 5264-13588	45,55-15,20-39,25	52,10-13,55-34,25	A
8	11048- 1794- 7152	55,26- 8,79-35,77	62,25- 7,01-30,74	G
9	12326- 1315- 7024	59,65- 6,36-33,99	66,28- 4,90-28,82	G

No:	Gewichtsprozente a - b - c	Totaler Massenstrom 10^5 . g/cm^2.sec (a + b + c)	Partieller Massenstrom 10^5 . g/cm^2.sec a - b - c
1	25,20-48,30-26,50	7,90	1,99-3,82-2,09
2	29,09-43,58-27,33	10,56	3,07-4,60-2,89
3	30,24-38,80-30,96	10,25	3,10-3,98-3,17
4	31,84-34,33-33,83	9,47	3,02-3,25-3,20
5	34,03-28,63-37,34	8,06	2,74-2,31-3,01
6	37,80-21,37-40,83	6,33	2,39-1,35-2,58
7	43,66-13,75-42,59	4,23	1,85-0,58-1,80
8	53,57- 7,31-39,12	1,96	1,05-0,14-0,77
9	57,72- 5,16-37,12	0,74	0,43-0,04-0,27
		Total:	19,64-19,07-19,78

Rezeptverhältnis: 1 - 1 - 1

2. Die Verdunstung von Lösungsmittelgemischen

Die Trocknung der Lacke wurde mit der Verdunstung des Lösungsmittelgemisches allein verglichen. Insbesondere ein Vergleich der Verdunstungsfaktoren (Tabelle 16-25) brachte neue, interessante Kenntnisse der Wechselwirkungen zwischen Lackharzen und Lösungsmitteln zu Tage. Dabei wurden die Lösungsmittelgemische auf drei verschiedene Arten verdunstet:

a) Verdunstung aus flachen Tellern, Schichtdicke ca. 0,5 mm.
b) Verdunstung aus Filtrierpapier, (Schleicher und Schuell, LS.14).
c) Verdunstung aus einer Wanne, Schichtdicke bis 8 mm.

a) Die Verdunstung aus flachen "Tellern"

Flache, viereckige Messigteller der folgenden Masse wurden auf die Aluminiumfolie gelegt und wanderten mit Lösungsmittelgemisch gefüllt durch die vorherbeschriebene Lacktrocknungsapparatur (Fig. 4-6).

Randquerschnitt :	8 x 1 mm
Bodendicke :	0,5 mm
Verdunstungsfläche :	78,5 x 93,5 = 7340 mm^2
Maximales Volumen:	7,34 cm^3

Der Boden wurde auf dem viereckigen Rahmen aufgelötet, und die totale Höhe des Tellers betrug somit nur 1,5 mm.

Die Teller wurden auf die Verdunstungstemperatur (zum Beispiel 80°C) vorgewärmt und in der Kammer No: 1, die ausser Betrieb war, ebenfalls temperaturstabilisiert. In der Kammer No: 2 wurde gleich nach jedem Vorschub (Impulsuhr) eine konstante Menge (1,5 - 5 cm^3) vorgewärmtes Lösungsmittelgemisch in den Teller eingefüllt. Als die Teller aus der Kammer No: 9 kamen, waren sie völlig trocken und wurden darum gleich wieder vorne bei der 1.Kammer eingesetzt. Die Auswertung der Analysen wurde ganz analog wie bei der Lacktrocknung ausgeführt (Tab. 13 und 14). Die Figur 8 zeigt die graphische Darstellung der Molprozente Destillatzusammensetzung in Funktion der Gewichtsprozente Verdunstung. In den Figuren 30 und 32 sind die partiellen Verdunstungsgeschwindigkeiten zweier Lösungsmittelgemische wiedergegeben.

b) Die Verdunstung aus Filtrierpapier

Es wurde auf jedem der obigen Tellern ein rundes Filtrierpapier, Ø = 74 mm (Schleicher und Schuell, LS. 14) aufgelegt, und wie unter Punkt a) analog gearbeitet. Pro Filtrier-

papier wurden nur 2 cm^3 Lösungsmittelgemisch eingefüllt, weil das Papier dann mit Lösungsmittel gesättigt war. Die graphische Darstellung der Molprozente Destillatzusammensetzung in Funktion der Gewichtsprozente Verdunstung (Fig. 7) zeigt, dass der Verdunstungsvorgang anders als bei einem Lack (Fig. 12) und anders als beim freien Lösungsmittelgemisch (Fig. 8) verläuft. Durch die faserige Struktur des Filtrierpapiers wird die freie Strömung im Flüssigkeitsgemisch unterbrochen. Durch das vergrösserte Verhältnis: Verdunstungsfläche / Flüssigkeitsvolumen, und die verschlechterte Wärmezufuhr zur Oberfläche, ist sodann zu erwarten, dass auch die Verdunstungskälte grösser sein wird. Die in der Literatur oft beschriebene Untersuchung der Verdunstung von Lösungsmitteln und Lösungsmittelgemischen mit Hilfe von Filtrierpapier gibt somit nur eine ganz grobe Annäherung an die Verdunstung aus Lacken.

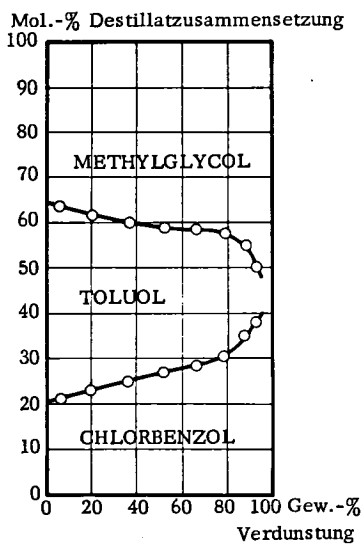


Fig.7: Lösungsmittelgemisch 36.A verdunstet aus Filtrierpapier

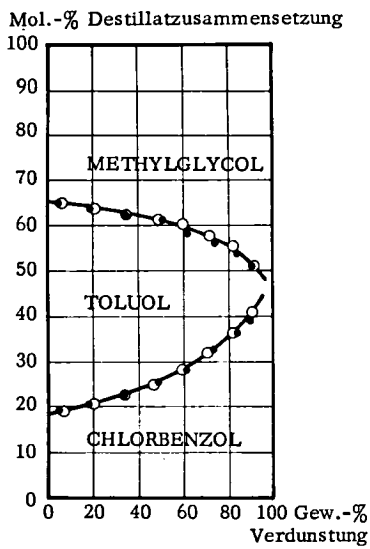


Fig.8: Lösungsmittelgemisch 36.A verdunstet aus:
"Teller" = O
"Wanne" = ●

c) Verdunstung aus einer tieferen "Wanne"

Aus Anticorodal wurde eine einzige, der grossen Apparatur analoge Verdunstungskammer gebaut (Fig. 12). Die Innenmasse waren: 105 x 16 x 480 mm. Der Boden und die Decke wurden durch Wasserbäder thermostatiert. Im Boden war eine Verdunstungswanne:

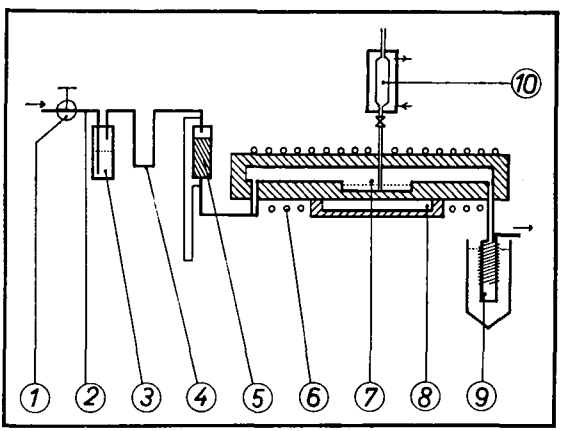


Fig. 9: Lösungsmittelverdunstung aus einer "Wanne"

Legende:

(1) De Vilbis-Ventil zur Luftgeschwindigkeitsregulierung
(2) Kapillare
(3) Gaswaschflasche mit konzentrierter Schwefelsäure
(4) U-Rohr mit Glaswatte zur Abscheidung von Schwefelsäurenebel
(5) Kugelbett-Strömungsmesser
(6) Warmwasser-Heizrohren
(7) Verdunstungskammer
(8) Thermostatierwanne
(9) Kühlfalle zur Ausfrierung der Lösungsmitteldämpfe
(10) Thermostatiertes Vorratsgefäss für Lösungsmittelgemisch

100 x 100 x 8 mm eingefräst. Die Trockenluftgeschwindigkeit wurde durch ein Reduzierventil und einen Strömungsmesser eingestellt. Zur Zeit t = O wurden 50 cm^3 auf die Verdunstungstemperatur vorgewärmtes Lösungsmittelgemisch während 5 Sekunden in die Wanne einfliessen gelassen. Von der Verdunstungskammer gingen die Lösungsmittelschwaden in die Kühlfalle (mit Trockeneis/iso-Propanol gekühlt). Alle 5-15 Minuten

wurde die Kühlfalle gewechselt, wobei jedesmal während 5-10 Sekunden Verluste auftraten. Verglichen mit dem "Tellerverfahren" in der grossen Apparatur konnten die totalen Verluste bei der Lösungsmittelverdunstung von 6-10% auf ca. 1% reduziert werden. Nach Wägung wurden die Proben mit Hilfe des Gaschromatographen, wie früher beschrieben, analysiert.

Interessanterweise ergaben sich bei der "Tellerverdunstung" (mit Schichtdicken bis 0,5 mm) und bei der "Wannenverdunstung" (mit Schichtdicken bis 5 mm) ausgezeichnet übereinstimmende graphische Darstellungen (Fig. 8).

3. Auswertung der Versuche und Besprechung der Resultate

a) Der prozentuale Lösungsmittelverlust in Funktion der Zeit (totaler Verdunstungsverlauf)

Die Gewichtsprozente verdunsteter Lösungsmittel werden vorteilhaft auf die Gesamtlösungsmittelmenge bezogen. Aus der graphischen Darstellung des prozentualen Lösungsmittelverlustes in Funktion der Zeit (Fig. 10) sind die drei verschiedenen Verdunstungsphasen besonders gut ersichtlich:

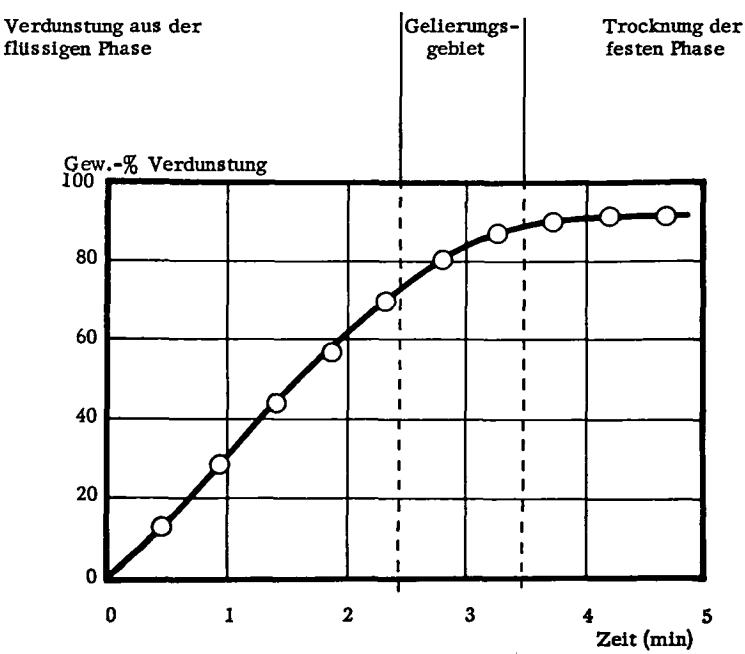


Fig. 10: Totaler Verdunstungsverlauf. Der prozentuale Lösungsmittelverlust in Funktion der Zeit

Die graphische Darstellung des totalen Verdunstungsverlaufes beantwortet die Fragen, wie schnell der Lack bei der gegebenen Schichtdicke, Temperatur und Luftströmung effektiv trocknet, wann er fest wird und wie viel Lösungsmittel im festen Film "verbleiben". Dagegen sagt sie über die Art der Verdunstung, die Wechselwirkungen zwischen Lösungsmitteln und Lackharzen, und das Verhalten der einzelnen Lösungsmittelkomponenten nichts aus.

Die Steigung des ersten Kurventeils (flüssige Verdunstung) ist:

--- Umgekehrt proportional der Schichtdicke

--- Direkt proportional der Flüchtigkeit des Lösungsmittelgemisches. (Abhängig von Dampfdrucke, Diffusionskoeffizienten, Konzentrationen, Wechselwirkungen etc.)

--- Zunehmend mit grösserer Luftströmung. Die Dicke der laminaren Gasschicht und somit der Diffusionsweg, nimmt ab. Der Dampfdruckunterschied zwischen Grenzschicht und Gasphase nimmt infolge des schnelleren Luftwechsels zu

--- Zunehmend mit steigender Temperatur. Der Dampfdruck und der Diffusionskoeffizient des Lösungsmittels nehmen zu. Die Viskosität des Lackes nimmt ab.

Der Krümmungsradius des ersten Kurventeils (flüssige Verdunstung) ist hauptsächlich durch das Verhältnis der Konzentrationen der leichtflüchtigen zu den schwerflüchtigen Lösungsmitteln gegeben. Weiter ist er von der Konzentrations- und Viskositäts-zunahme abhängig. Die Dampfdruckerniedrigung eines Lösungsmittels, bedingt durch die Auflösung eines niedrigmolekularen Kunstharzes oder Weichmachungsmittels ist direkt proportional der molaren Konzentration, also umgekehrt proportional dem Molekulargewicht. Die Viskositätszunahme ist dagegen direkt proportional dem Molekulargewicht des Harzes. Wenn die Molekulargewichtsverteilung eines technischen Lackharzes (und Weichmachungsmittels) betrachtet wird, so haben somit die niedrigmolekularen Bestandteile die grössten Einflüsse auf die Dampfdruckerniedrigung, und die höhermolekularen Komponenten sind für die Viskositätszunahme verantwortlich. Dies sind nur einige der Versuchsvariabeln. Assoziation, Immobilisierung usw. beeinflusst ebenfalls die Verdunstungsgeschwindigkeit. Wenn man bedenkt, dass sich alle diese Faktoren mit fortschreitender Trocknungszeit ändern, und dass der Stofftransport für Strömungen, für Temperaturänderungen und für ein Konzentrationsgefälle innerhalb der immer dünner werdenden Lackschicht verantwortlich ist, so ist nicht zu erwarten, dass diese komplizierten und ineinanderverwickelten Vorgänge in nächster Zeit exakt berechnet werden können.

b) Die Destillatzusammensetzung in Molprozent als Funktion der Zeit (Destillatverlauf)

Die graphische Darstellung der Molprozente Destillatzusammensetzung in Funktion der Zeit zeigt, dass die selektive Zurückhaltung beim Uebergang flüssig/fest ihren Charakter ändert. Betrachten wir zum Beispiel die Verdunstung eines Lösungsmittelgemisches aus gleichen Gewichtsteilen Methylglycol - Toluol - Chlorbenzol in einem Polyvinylformal - Phenolharz-Lack (Versuch: A.1, Figur 11):

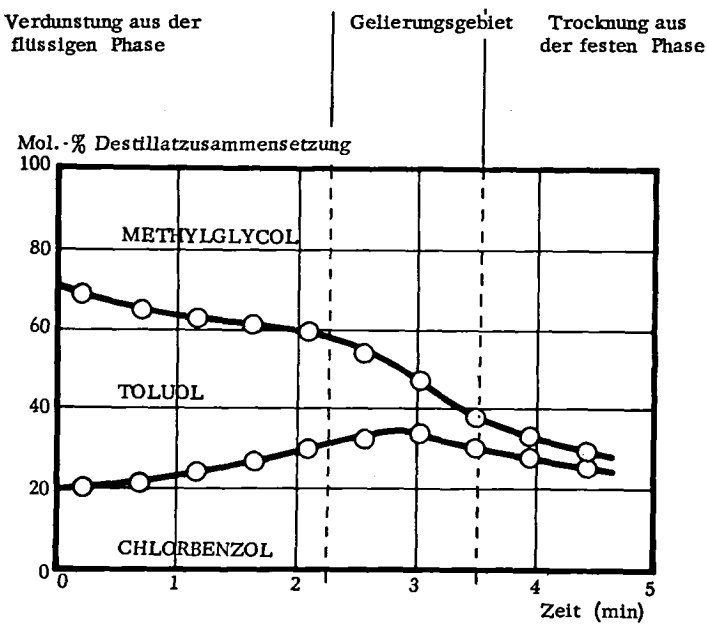


Fig. 11: Destillatverlauf, Molprozente Destillatzusammensetzung in Funktion der Zeit

Die Verdunstungsgeschwindigkeiten der reinen Substanzen nehmen in der Reihenfolge Toluol - Chlorbenzol - Methylglycol ab. Bei der Verdunstung aus der flüssigen Phase verdunstet Toluol ebenfalls am schnellsten, seine relative Konzentration in der Gasphase nimmt aber fortlaufend ab. Die relative Chlorbenzolkonzentration steigt zuerst, durchläuft ein Maximum bei der Gelierung und fällt nachher wieder. Die relative Konzentration an Methylglycol in der Gasphase ist dagegen immer zunehmend. Besonders stark ist diese Zunahme während der Gelierung. Wurde Methylglycol gegen andere Al-

kohole ausgetauscht; Aethanol, iso-Propanol, n-Butanol und Diacetonalkohol, so verdunsteten die zwei ersteren schneller als Toluol und die zwei letzteren langsamer als Chlorbenzol. Aus der festen Lackschicht dagegen verdunstete einzig Diacetonalkohol langsamer als Chlorbenzol. Die Resttrocknung aus der festen Phase scheint somit nach einem anderen Mechanismus zu verlaufen und soll deshalb in einem zweiten Teil dieser Arbeit untersucht werden.

Nachteilig bei der soeben gezeigten graphischen Darstellung (Fig. 11) ist, dass die Schichtdicke und die Luftströmung die Zeitachse stark verlängern oder verkürzen können. Man kann somit keinen direkten Vergleich mit der Verdunstung eines lackharzfreien Lösungsmittelgemisches bei der gleichen Temperatur anstellen.

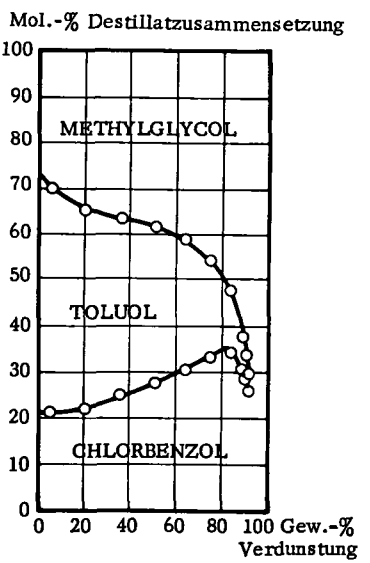
c) Die Destillatzusammensetzung bei verschiedenen Lösungsmittelgemischen

Die graphische Darstellung der Destillatzusammensetzung in Funktion der Gewichtsprozente Verdunstung ist eine Kombination der beiden soeben besprochenen Funktionen (Abschnitt a) und b) unter Eliminierung der Trocknungszeit. Da es sich zeigte, dass der Verlauf der Kurven weitgehendst unabhängig von der Schichtdicke und der Luftströmung war, eignete diese Darstellung sich ausgezeichnet, die Trocknung des Lackes mit der Verdunstung des entsprechenden Lösungsmittelgemisches bei derselben Temperatur zu vergleichen.

Fig. 12: Destillatverlauf

Molprozente Destillatzusammensetzung in Funktion der Gewichtsprozente Verdunstung

(Versuch No: A.1.
36.A - 80°C - 0,535 cm/sec).



Bei der graphischen Darstellung der Molprozente Destillatzusammensetzung in Funktion der Gewichtsprozente Verdunstung (Fig. 12) müssen die ausplanimetrierten Flächen der einzelnen Komponenten über 0 bis 100 Gewichtsprozent die gleichen Flächenprozente aufweisen, wie die ursprüngliche Lösungsmittelzusammensetzung (in Molprozenten) im Lack war:

Tabelle 15: Bilanz des Destillatverlaufes der Figur 12

	Methylglycol-Toluol-Chlorbenzol		
Molprozente Zusammensetzung des Lösungsmittelgemisches	39,97	33,01	27,02
Planimetrierte Fläche in mm^2	8853	6105	5042
Flächenprozente	44,27	30,52	25,21

Die Bilanz zeigt, dass die Extrapolation auf 100 Gewichtsprozente nicht ganz zulässig ist. Tatsächlich enthält die fertig getrocknete Lackschicht ziemlich viel Chlorbenzol, etwas Toluol und ganz wenig Methylglycol (siehe Kapitel: Die Restlösungsmittelverdunstung).

Das bekannte Gesetz von Raoult besagt: "Im Gleichgewichtszustand ist der Dampfdruck einer Lösungsmittelkomponente über der Lösung direkt proportional der molaren Konzentration der gleichen Komponente in der Lösung".

Bei der Bestimmung der Destillatzusammensetzung wurden nur die relativen Dampfdrucke erfasst, der Luftanteil wurde nicht bestimmt. Das Raoult'sche Gesetz etwas modifiziert gibt somit die Annahme, dass der Gehalt an zum Beispiel Substanz A im Destillat gleich dem Produkt aus Molkonzentrationen von A im flüssigen Lösungsmittelgemisch und dem Verdunstungsfaktor (E_A) ist:

$$\frac{\text{Molprozente A im Destillat}}{\text{Molprozente A im flüssigen Gemische}} = E_A \qquad (= \text{Verdunstungsfaktor}_A)$$

Der E_A-Wert ist von Substanz, Temperatur, Partialdruck, Diffusionskoeffizient usw. abhängig. Meistens ändern sich die E_A-Werte etwas, während der Verdunstung, was auf die zunehmende Lackharzkonzentration und auf die prozentuale Anreicherung schwererflüchtigen Lösungsmittelkomponenten zurückzuführen ist.

Durch Ausmessen der graphischen Darstellung in Figur 12, liessen sich die in der Tabelle 16 wiedergegebene Verdunstungsfaktoren berechnen.

Die Verdunstungsfaktoren für Methylglycol und Chlorbenzol nehmen zwischen 0 und 70 Gewichtsprozent Verdunstung zu, und für Toluol nehmen sie im gleichen Intervall ab.

Tabelle 16: Verdunstungsfaktoren (E_A) bei der Trocknung des Lackes No: 36.A bei 80°C und 5,35 mm/sec Luftströmung. (Destillatverlauf, Figur 12)

Gew.-%	Verdunstung,	Methylglycol	Toluol	Chlorbenzol
0	Mol.-%$_{Dampf}$	28,5	50,5	21,0
	Mol.-%$_{Flüssig}$	39,97	33,01	27,02
	E-Wert $_0$	0,713	1,530	0,777
10	Mol.-%$_{Dampf}$	32,0	46,5	21,5
	Mol.-%$_{Flüssig}$	41,1	31,3	27,6
	E-Wert$_{10}$	0,779	1,485	0,779
20	E-Wert$_{20}$, analog	0,824	1,454	0,783
30		0,833	1,472	0,788
40		0,839	1,464	0,837
50		0,843	1,455	0,880
60		0,865	1,394	0,930
70		0,889	1,262	0,993
	Mittelwerte, E_{0-40}:	0,798	1,481	0,793

Dieser Effekt beruht wahrscheinlich auf der Zunahme der Viskosität, der Polarität und vor allem auf der Konzentrationserhöhung der schwererflüchtigen Substanzen (Methylglycol und Chlorbenzol); denn, wenn eine Lösungsmittelkomponente rein vorliegt, muss deren Verdunstungsfaktor gleich 1,00 sein.

Während der Verdunstung von 70 Gewichtsprozenten des Lösungsmittelgemisches ist die Lackharzkonzentration von 16 auf 39 Gewichtsprozent angestiegen (Lackrezept No: 36.A). Ab jetzt steigt die Konzentration des Nichtflüchtigen immer steiler an, wobei sich andere Einflüsse wie eine inhomogene Lackschicht, die Ausbildung einer Oberflächenhaut, keine Gleichgewichtsbedingungen mehr im laminaren Grenzfilm usw. bemerkbar machen. Bei einer Lackharzkonzentration von 50-75 Gew.-% (Lackrezept No: 36.A bei 80°C) erstarrt die Lackschicht von aussen nach innen vollständig, und der Verdunstungsvorgang ändert seinen Charakter völlig, wie dies in einem späteren Kapitel: "Die Restlösungsmittelverdunstung", gezeigt wird. Analog wie bei der Verdunstung aus Lackschichten wurden die Bilanz und die Verdunstungsfaktoren (E_A) bei der Verdunstung des reinen Flüssigkeitsgemisches aus freier Flüssigkeitsoberfläche ("Teller oder Wanne") berechnet (Tabelle 17 und 18).

Tabelle 17: Bilanz des Destillatverlaufes der Figur 8

Lösungsmittelgemisch: 36.A
Temperatur: 80°C
Luftströmung: 0,535 cm/sec

	Methylglycol	Toluol	Chlorbenzol
Molprozente Zusammensetzung des Lösungsmittelgemisches	39,97	33,01	27,02
Planimetrierte Fläche in mm^2	8045	6390	5565
Flächenprozente	40,23	31,95	27,82

Dass die Bilanz, Tabelle 17, viel besser als bei Tabelle 15 stimmt, beruht darauf, dass keine Lösungsmittel in der Lackschicht zurückbleiben. Dies deutet ebenfalls darauf hin, dass bei der Lacktrocknung die Verdunstung aus der flüssigen Phase nicht mit der Trocknung der festen Lackschicht verglichen werden darf.

Tabelle 18: Verdunstungsfaktoren (E_A) bei der Verdunstung des Lösungsmittelgemisches No: 36.A bei 80°C und 0,535 cm/sec Luftströmung (Fig. 8)

Gew.-% \ Verdunstung,		Methylglycol	Toluol	Chlorbenzol
0	Mol.-$\%_{Dampf}$	34,5	47,0	18,5
	Mol.-$\%_{Flüssig}$	39,97	33,01	27,02
	E-Wert $_0$	0,862	1,423	0,685
10	E-Wert$_{10}$, analog	0,869	1,444	0,689
20		0,882	1,453	0,703
30		0,880	1,479	0,718
40		0,885	1,500	0,739
50		0,890	1,515	0,774
60		0,899	1,509	0,817
70		0,910	1,456	0,879
	Mittelwerte, E_{0-40}:	0,875	1,460	0,707

Beim Vergleich der E_{0-40}-Mittelwerte bei der Lacktrocknung (Tabelle 16) und bei der reinen Lösungsmittelverdunstung (Tabelle 18) ist ersichtlich, dass $E_{Methylglycol}$ beim Lack viel kleiner, E_{Toluol} etwas grösser und $E_{Chlorbenzol}$ viel grösser sind, als bei der Verdunstung des reinen Lösungsmittelgemisches. Dabei wurden Lack und entsprechendes Lösungsmittelgemisch bei der gleichen Temperatur und Luftströmung getrocknet, beziehungsweise verdunstet.

Da die Verdunstungsfaktoren von der verdunsteten Menge etwas abhängen, wurden die Unterschiede zwischen den Werten für Lacktrocknung und Lösungsmittelverdunstung in Prozent für jede 10 Gewichtsprozent Verdunstung berechnet, wie dies aus der Tabelle 19 ersichtlich ist.

Tabelle 19: Abweichung $E_{Lack}/E_{Lösungsmittelgemisch}$ in %.
Kombination der Tabellen 16 und 18. (Lack No: 36.A bei 80°C)

	Abweichung in Prozent		
Gew.-% Verdunstung	Methylglycol	Toluol	Chlorbenzol
0	- 17,2 %	+ 7,4 %	+ 13,3 %
10	- 10,4	+ 2,8	+ 13,0
20	- 6,6	+ 0,0	+ 11,5
30	- 5,3	- 0,4	+ 9,7
40	- 5,2	- 2,4	+ 13,1
50	- 5,2	- 3,9	+ 13,6
60	- 3,9	- 7,6	+ 13,7
70	- 2,2	-13,3	+ 12,8
Mittelwerte, Abweichung 0-40	- 8,94	+ 1,48	+ 12,12

Eine negative Abweichung bedeutet eine selektive Retention der entsprechenden Komponente in der flüssigen Lackphase. Diese selektive Retention wird durch das Auflösen eines Lackharzes in einem Lösungsmittelgemisch verursacht. Im obigen Fall (Tabelle 19) wird Methylglycol stärker als die anderen Lösungsmittelkomponenten zurückgehalten. Bei den gleichen Lackharzen, aber mit anderen Lösungsmittelgemischen konnte ein analoges Zurückhalten der Alkoholkomponente festgestellt werden (Tabelle 20, Figur 13-16).

Um abzuklären, welche Substanzeigenschaften die Ursache für die selektive Retention sind, wurden noch ca. 30 Versuche bei verschiedenen Lösungsmittelgemischen und Lackharzen (Abschnitt d) ausgeführt. Eine representative Auswahl ist untenstehend in den Tabellen 20 und 21 zusammengefasst und mit einigen Literaturdaten verglichen. Weiter wurden auch die Temperatur und die Luftströmung (Abschnitt e) geändert.

Bei den folgenden Figuren 13-16, wo die Resultate der Lacktrocknung und der Lösungsmittelverdunstung in der gleichen Darstellung eingetragen wurden, bedeuten:

Schwarze Punkte: Lacktrocknung
Weisse Punkte : Lösungsmittelverdunstung
Weitere Angaben: (Lackrezept-Trocknungstemperatur-Luftströmung)

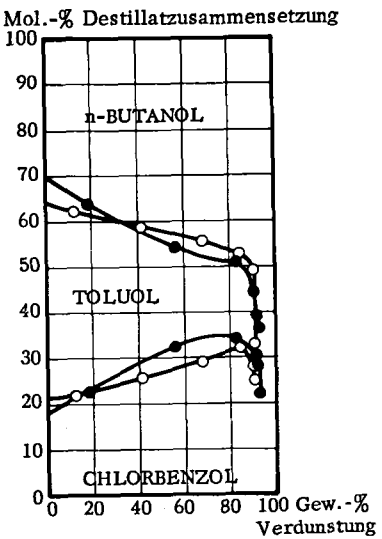


Fig.13: (1.A-80°C -0,535 cm/sec)

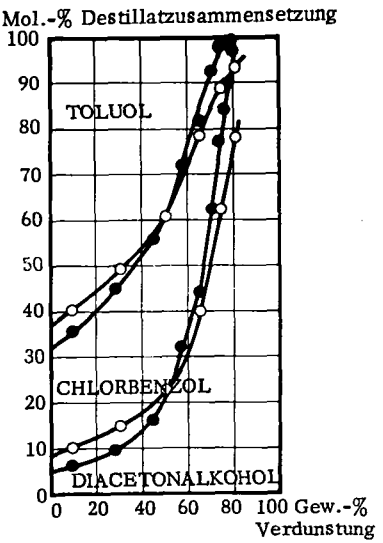


Fig.14: (2.A-80°C -0,535 cm/sec)

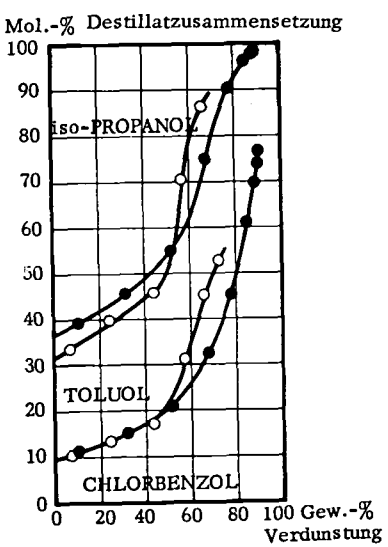


Fig.15: (3.A-50°C -0,535 cm/sec)

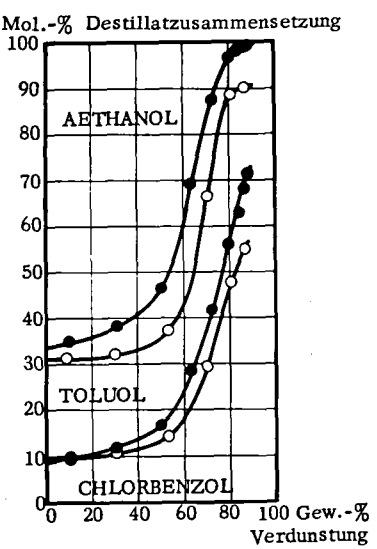


Fig.16: (4.A-50°C -0,535 cm/sec)

Tabelle 20: Destillatverlauf bei verschiedenen Lösungsmittelgemischen. Eine Zusammenstellung der Verdunstungsfaktoren (E_0), der mittleren Abweichungen: E_{Lack} / $E_{Lösungsmittelgemisch}$ ($Abw._{0-40}$), der Dipolmomente (Debye) und der relativen Verdunstungsgeschwindigkeiten ($V_{rel.}$ nach Lit. 28).

Lack-rezept. (Figur)	Lösungsmittel	$E_{O,Lsm.}$	$E_{O,Lack}$	%-Abw. 0-40	Dipol-moment (Debye)	$V_{rel.}$
36.A	Methylglycol	0,862	0,713	- 8,94	ca. 1,7-2	63
(polar)	Toluol	1,423	1,530	+ 1,48	0,34	320
(Fig.8,12)	Chlorbenzol	0,685	0,777	+ 12,12	1,55	150
1.A	n-Butanol	0,879	0,755	- 7,2	1,66	55
(polar)	Toluol	1,317	1,559	+ 6,42	0,34	320
(Fig.13)	Chlorbenzol	0,797	0,692	+ 0,08	1,55	150
2.A	Diacetonalkohol	0,273	0,171	- 36,12	ca. 1,7-2	18
(polar)	Toluol	1,643	1,789	+ 13,54	0,34	320
(Fig.14)	Chlorbenzol	0,915	0,839	- 1,96	1,55	150
3.A	iso-Propanol	1,500	1,395	- 9,86	1,72	400
(polar)	Toluol	0,741	0,878	+ 18,26	0,34	320
(Fig.15)	Chlorbenzol	0,377	0,409	+ 3,80	1,55	150
4.A	Aethanol	1,317	1,267	- 9,48	1,70	470
(polar)	Toluol	0,813	0,959	+ 25,60	0,34	320
(Fig.16)	Chlorbenzol	0,452	0,397	+ 3,24	1,55	150

Eine umfassende Besprechung der Lösungsmittel-einflüsse auf den Destillatverlauf (Tabelle 20) befindet sich nach dem Abschnitt e), wo vollständigkeitshalber auch die Einflüsse des Lackharzes und des Weichmachungsmittels, der Temperatur und der Luftströmung besprochen werden (Seite 67).

d) Die Destillatzusammensetzung bei verschiedenen Lackharzen und Weichmachungsmitteln

Nicht nur die Lösungsmittel, sondern auch die Lackharze und Weichmachungsmittel haben ihre Einflüsse auf den Destillatverlauf, wie es aus den folgenden Figuren 17 bis 24 ersichtlich ist. Als unverändertes Lösungsmittelgemisch wurde die Mischung aus gleichen Gewichtsteilen Methylglycol-Toluol-Chlorbenzol gewählt, da dieses "Universalgemisch" sowohl polare als auch unpolare Lackharze löst ("polar", siehe Fussnote Seite 40).

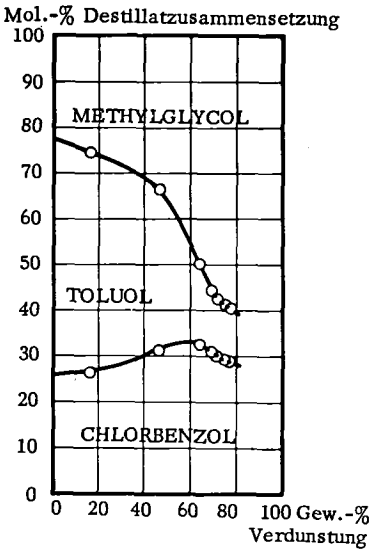


Fig. 17: (DD.20b - 80°C-0,535 cm/sec)

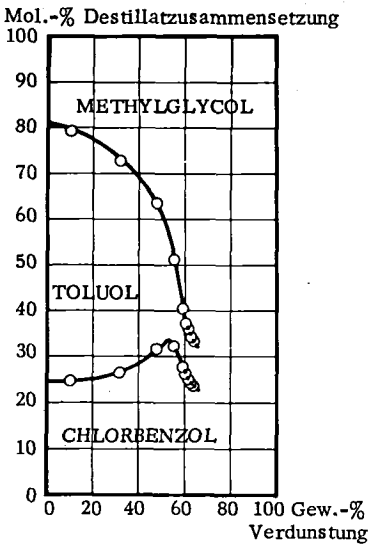


Fig.18: (DD.20.c - 80°C-0,535 cm/sec)

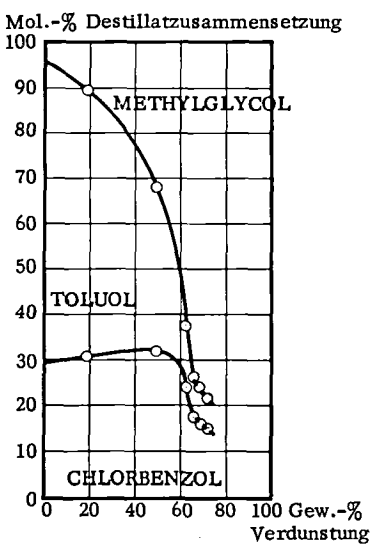


Fig.19: (36.C - 80°C - 0,535 cm/sec)

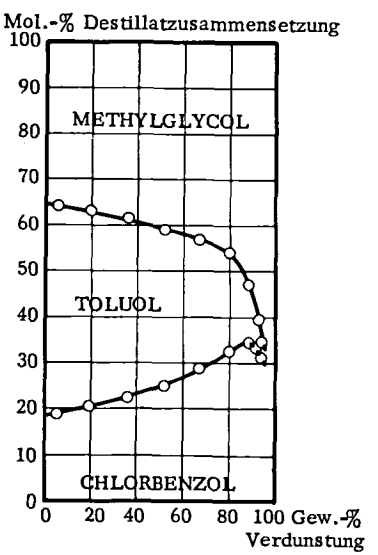


Fig.20: (36.D - 80°C - 0,535 cm/sec)

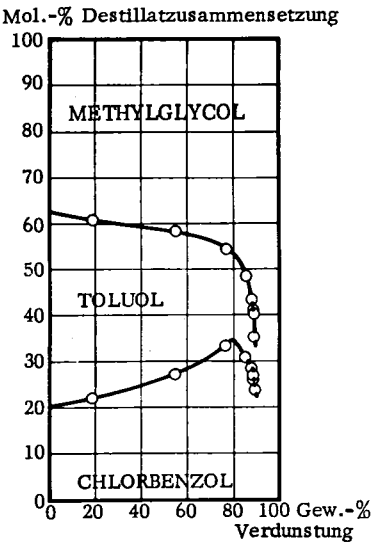


Fig.21: (CC.1 - 80°C - 0,535 cm/sec)

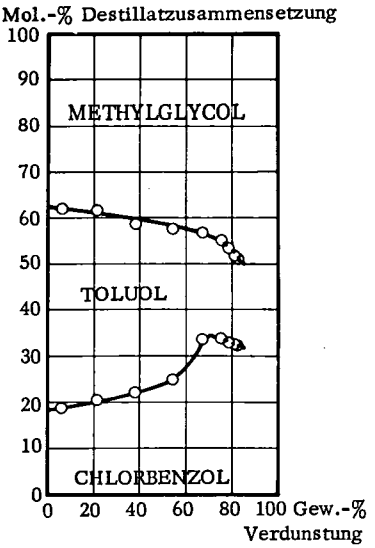


Fig.22: (CC.2 - 80°C - 0,535 cm/sec)

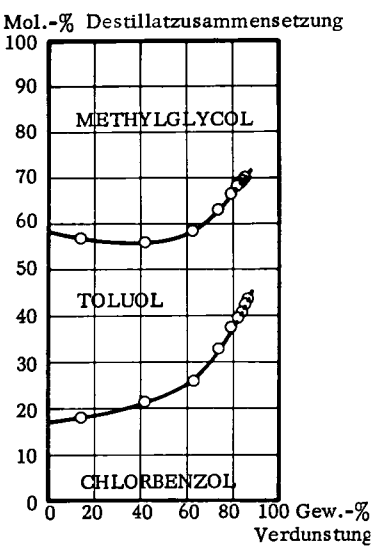


Fig.23: (CP.2 - 80°C - 0,535 cm/sec)

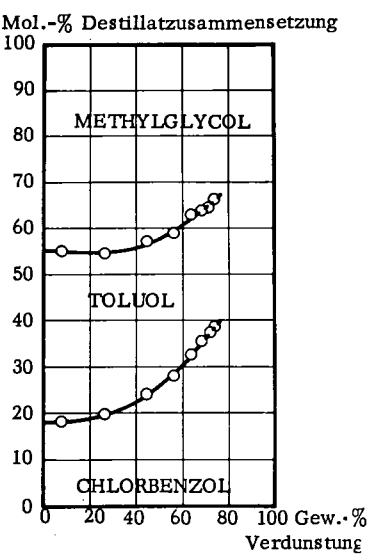


Fig.24: (CP.3 - 80°C - 0,535 cm/sec)

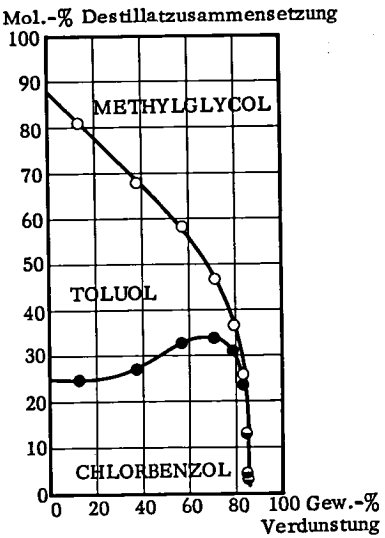


Fig.25: (36.A - 25°C - 0,535 cm/sec)

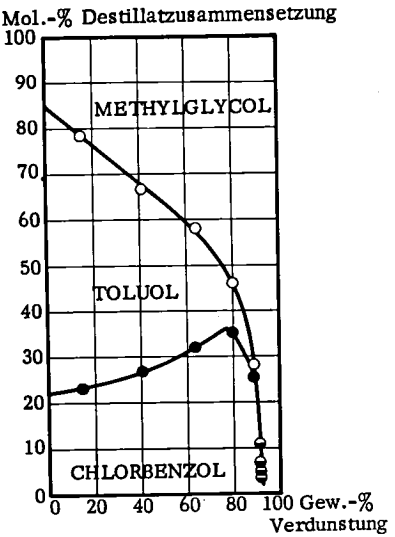


Fig.26: (36.A - 40°C - 0,535 cm/sec)

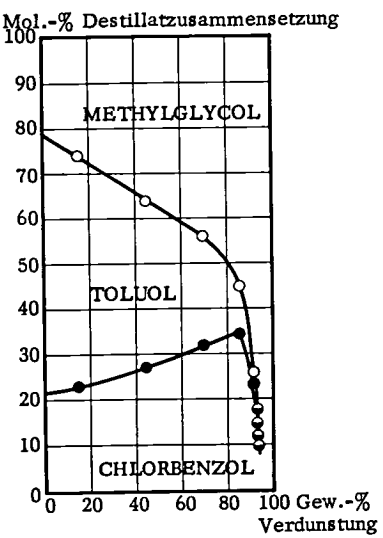


Fig.27: (36.A - 60°C - 0,535 cm/sec)

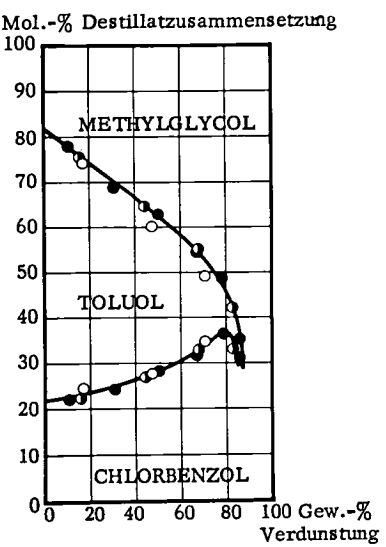


Fig.28: (36.A - 40°C), ○ = 0,206 cm/sec, ◑ = 0,505 cm/sec, ● = 0,990 cm/sec

Tabelle 21: Auswertung des Destillatverlaufes bei verschiedenen Lackharzen und Weichmachungsmitteln

	Methylglycol	Toluol	Chlorbenzol
Rel. Verdunstungsgeschw.	63	320	150
Dipolmoment (Debye)	ca. 1,7-2	0,34	1,55
$E_{O,Lösungsmittelgemisch}$	0,862	1,423	0,685
Lackrezept No:	$E_{O,Lack}$ (% Abw.$_{0-40}$)		
DD.20.b - polar - Fig.17	0,563 (-32,2 %)	1,570 (+10,3 %)	0,952 (+ 42,2 %)
DD.20.c - polar - Fig.18	0,475 (-40,5 %)	1,710 (+27,4 %)	0,907 (+32,2 %)
36.C - polar - Fig.19	0,105 (-73,5 %)	2,010 (+59,0 %)	1,080 (+67,8 %)
36.D - "unpolar" - Fig.20	0,887 (+ 3,8 %)	1,394 (- 3,8 %)	0,685 (+ 0,3 %)
CC.1 - unpolar - Fig.21	0,940 (+10,7 %)	1,271 (-15,4 %)	0,755 (+10,2 %)
CC.2 - unpolar - Fig.22	0,940 (+ 9,5 %)	1,342 (- 7,5 %)	0,671 (- 2,6 %)
CP.2 - unpolar - Fig.23	1,048 (+28,6 %)	1,236 (-17,3 %)	0,640 (- 9,8 %)
CP.3 - unpolar - Fig.24	1,113 (+33,1 %)	1,135 (-22,8 %)	0,667 (- 5,0 %)

Der Verdunstungsverlauf des entsprechenden Lösungsmittelgemisches aus gleichen Gewichtsteilen Methylglycol-Toluol-Chlorbenzol bei 80°C und einer Luftgeschwindigkeit von 0,535 cm/sec ist in Figur 8 gezeigt. Die mit Hilfe dieser Figur berechneten Verdunstungsfaktoren sind in der Tabelle 18 wiedergegeben.

Die verschiedenen Lacke wurden ebenfalls alle bei 80°C und 0,535 cm/sec Luftgeschwindigkeit getrocknet. Die folgende Tabelle 21 zeigt die Verdunstungsfaktoren ($E_{0,Lack}$) samt die mittleren Unterschiede zwischen $E_{0-40,Lack}$ und $E_{0-40,Lösungsmittelgemisch}$ in Prozent (+ oder -).

Eine umfassende Besprechung der Lackharz-einflüsse auf den Destillatverlauf (Tabelle 21) befindet sich nach dem Abschnitt e), Seite 67.

e) Die Destillatzusammensetzung bei verschiedenen Temperaturen und Luftgeschwindigkeiten

Es ist anzunehmen, dass die Verdunstungstemperatur eine bedeutende Rolle bei der Verdunstung von Lösungsmitteln aus Lacken spielt. Der Lack No: 36.A wurde in der Verdunstungsanlage bei 25, 40, 60 und 80°C und 0,535 cm/sec Luftströmung getrocknet (Fig. 25, 26, 27 und 12). Auch die Luftströmung wurde im Bereich 0,2 - 1 cm/sec geändert (Fig. 28).

Aus den graphischen Darstellungen der Molprozente Destillatzusammensetzung in Funktion der Gewichtsprozente Verdunstung (Fig. 25, 26, 27 und 12) wurden die Verdunstungsfaktoren (E_{0-40}) für jede 10 Gewichtsprozente Verdunstung berechnet:

Tabelle 22: Verdunstungsfaktoren (E_A) bei der Trocknung des Lackes No: 36.A bei verschiedenen Temperaturen

Temperatur °C	E_O - E_{40}, (arith,. Mittelwert)		
	Methylglycol	Toluol	Chlorbenzol
25	0,308-0,622 (0,474)	1,908-1,961 (1,953)	0,914-1,007 (0,936)
40	0,375-0,627 (0,504)	1,894-2,040 (1,967)	0,833-0,934 (0,869)
60	0,522-0,712 (0,624)	1,741-1,738 (1,741)	0,800-0,904 (0,844)
80	0,713-0,839 (0,798)	1,530-1,464 (1,481)	0,777-0,837 (0,793)

Zusammenfassende Besprechung des Destillatverlaufes bei verschiedenen Lösungsmittelgemischen, Lackharzen, Temperaturen und Luftströmungen

1. Aus den graphischen Darstellungen des Destillatverlaufes (Fig. 7-8, 12-28) lassen sich die Verdunstungsfaktoren nach der folgenden Gleichung berechnen:

$$E_{O,A} = \frac{\text{Molprozente A in der Dampfphase}}{\text{Molprozente A in der flüssigen Phase}}$$

Ein Index, zum Beispiel O, heisst extrapoliert auf O Gewichtsprozent Verdunstung. Der Verdunstungsfaktor ändert sich während der Trocknung, da die Lösungsmittel verschieden schnell verdunsten.

2. Es ist aus den Tabellen 20 und 21 ersichtlich, dass die absoluten Werte der Verdunstungsfaktoren von den relativen Verdunstungsgeschwindigkeiten der reinen Lösungsmittelkomponenten direkt abhängig sind. Eine grosse relative Verdunstungsgeschwindigkeit gibt einen grösseren Verdunstungsfaktor. Die aufgeführten relativen Verdunstungsgeschwindigkeiten wurden der Literatur (28) entnommen und sind bei Zimmerbedingungen gemessen worden.

3. Ein Zusatz von einem festen Lackharz oder einem flüssigen Weichmachungsmittel (CP.2 - CP.3 - DD.20.c) zum Lösungsmittelgemisch verschiebt nach Tabelle 20 und 21 die Verdunstungsfaktoren der einzelnen Lösungsmittelkomponenten in positiver (keine selektive Retention) oder in negativer Richtung (selektive Retention). Diese Verschiebung der Verdunstungsfaktoren nach grösseren, beziehungsweise kleineren Werten, ist umso grösser, je grösser die Lackharz- oder Weichmachungsmittel-Konzentration ist.

4. Polare Lackharze und Weichmachungsmittel (Fussnote Seite 40) gaben für polare Lösungsmittel negative Abweichungen der Verdunstungsfaktoren, verglichen mit der Verdunstung des reinen Lösungsmittelgemisches. Die Ursache liegt in der Begünstigung der Assoziation.

Eine Aenderung des Gesamt-Hydroxyläquivalentes gibt somit auch eine Aenderung des Assoziationsgrades und dadurch eine Aenderung der Verdunstungsgeschwindigkeit der polaren Lösungsmittelkomponenten. Es ist auch einleuchtend, dass die einzelnen Lösungsmittelkomponenten untereinander, je nach dem, ob sie polarer (hydroxylgruppenhaltiger) oder unpolarer als das restliche Lösungsmittelgemisch sind, die Assoziation begünstigen oder vermindern können.

Lackharze und Weichmachungsmittel halten somit bei der Verdunstung aus der flüssigen Lackschicht diejenigen Lösungsmittelkomponenten etwas mehr zurück, in denen sie sich am besten lösen (siehe theoretischer Teil, Seite 16).

5. Der Temperatureinfluss macht sich insofern bemerkbar, als die polaren Lösungsmittelkomponenten (Methylglycol) umso mehr zurückgehalten werden, je tiefer die Verdunstungstemperatur liegt (Tabelle 22). Dies ergibt sich aus den niedrigeren Mittelwerten der Verdunstungsfaktoren. Durch die erhöhte selektive Retention nach der Polarität bei tieferen Temperaturen liegen auch die E_0 und E_{40}-Werte für Methylglycol weiter auseinander (Tabelle 22, graphische Darstellungen 12, 25 - 27).

   Die Ursache der vergrösserten selektiven Retention der polaren Substanzen liegt in dem höheren Assoziationsgrad bei tieferen Temperaturen. Je tiefer die Temperatur umso stabiler sind die Dipolbindungen, insbesonders Wasserstoff-brücken (Van der Waals'sche Kräfte).

6. Durch Luftgeschwindigkeitserhöhung von 0,2 auf 0,99 cm/sec wurde angenähert eine zweifache Verdunstungsgeschwindigkeit des Lösungsmittelgemisches erreicht (Fig. 39-40, Tabelle 25). Eine Aenderung der Destillatzusammensetzung konnte jedoch nicht festgestellt werden (Fig. 28).

f) Der partielle Massenstrom in Funktion der Gewichtsprozente Verdunstung

Unter partiellem Massenstrom ($g/cm^2.sec$) wird die wahre Verdunstungsgeschwindigkeit einer einzelnen Lösungsmittelkomponenten aus dem Gemisch verstanden.

Berechnung:

Partieller Massenstrom der Komponente A, Kammer No: 1:

$$(g/cm^2.sec) = \frac{(g\ \text{Destillat aus der Kammer 1}) \cdot (\text{Gew.-\% A im Destillat})}{(\text{Gesamtverdunstungsfläche, cm}^2) \cdot (\text{Periode*, sec}) \cdot 100}$$

*) Die Vorschubsperiode, zum Beispiel 28 Sekunden (Versuch No: A.1, Seite 47).

Aus den graphischen Darstellungen der Molprozente Destillatzusammensetzung in Funktion der Gewichtsprozente Verdunstung, Fig. 7, 8 und 12-28, wurde die Faustregel abgeleitet:

-- Polare Lackharze geben Verdunstungsverzögerung bei polaren und "Verdunstungsbeschleunigung" bei unpolaren Lösungsmitteln.

-- Unpolare Lackharze geben "Verdunstungsbeschleunigung" bei polaren und Verdunstungsverzögerung bei unpolaren Lösungsmitteln.

-- Unpolare Lackharze geben "Verdunstungsbeschleunigung" bei polaren und Verdunstungsverzögerung bei unpolaren Lösungsmitteln.

Dass dies nicht ganz zutrifft, zeigt der Vergleich der partiellen Massenströme ($g/cm^2.sec$) bei der Lacktrocknung und bei der Lösungsmittelverdunstung. Da die Luft-Ueberströmlänge, -Geschwindigkeit und -Strömungsverhältnisse, Temperatur, Filmschichtdicke und Oberfläche bei der Lösungsmittelverdunstung ("Tellerverfahren") und bei der Lacktrocknung in der Lacktrocknungsanlage weitgehend übereinstimmten, ist ein solcher Vergleich durchaus gerechtfertigt.

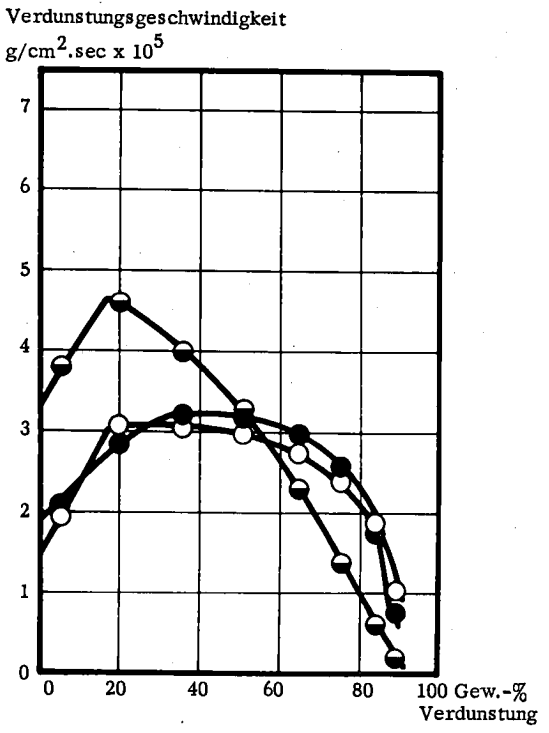
Alle Lösungsmittelkomponenten verdunsten aus einem Lack langsamer als aus dem entsprechenden Lösungsmittelgemisch, nur wird die Verlangsamung durch polare Wechselwirkungen (Wasserstoffbrücken) verstärkt oder geschwächt.

Aus den ca. 40 graphischen Darstellungen der Verdunstungsgeschwindigkeit in Funktion der Gewichtsprozente Verdunstung, die alle die gleichen Erscheinungen zeigten wurden 5 representative Figuren, 29-33, ausgewählt.

Besprechung der Resultate des Partiellen Massenstromes

1. Die graphischen Darstellungen des Massenstromes ($g/cm^2.sec$) der verschiedenen Lösungsmittelkomponenten (Fig. 29-33) zeigen, dass die Verdunstung bei einem Lack und dem entsprechenden Lösungsmittelgemisch sehr ähnlich verläuft, nur ist die Verdunstungsgeschwindigkeit beim Lack etwas kleiner als beim Lösungsmittelgemisch. Es wurden bei den gleichen Trocknungsbedingungen (Schichtdicke, Temperatur und Luftströmung) Werte zwischen 60 und 80 Prozent der Verdunstungsgeschwindigkeit des harz-freien Lösungsmittelgemisches gefunden.

2. Die maximale Verdunstungsgeschwindigkeit der leichtflüchtigsten Komponente (Toluol) wird nach einer kurzen Aufheizzeit von gut 30 Sekunden (Fig. 29-32) erreicht. Nachher nimmt die Verdunstungsgeschwindigkeit des Toluols fast linear ab. Bei der Figur 33, wo der Lack bei 25°C getrocknet wurde, fällt diese Aufheizzeit weg. Die



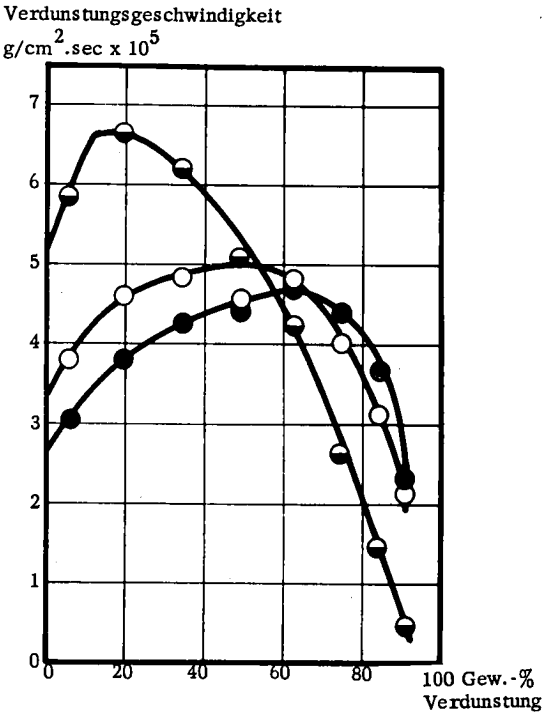


Fig.29: Lacktrocknung

Fig.30: Lösungsmittelverdunstung

(Partieller Massenstrom in Funktion der Gewichtsprozente Verdunstung
(36.A - 80°C - 0,535 cm/sec Luftströmung)
○ = Methylglycol ◒ = Toluol ● = Chlorbenzol

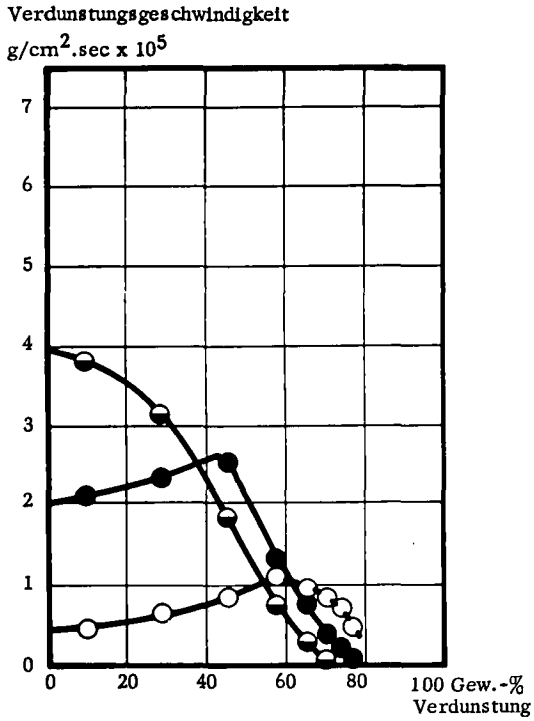


Fig.31: Lacktrocknung

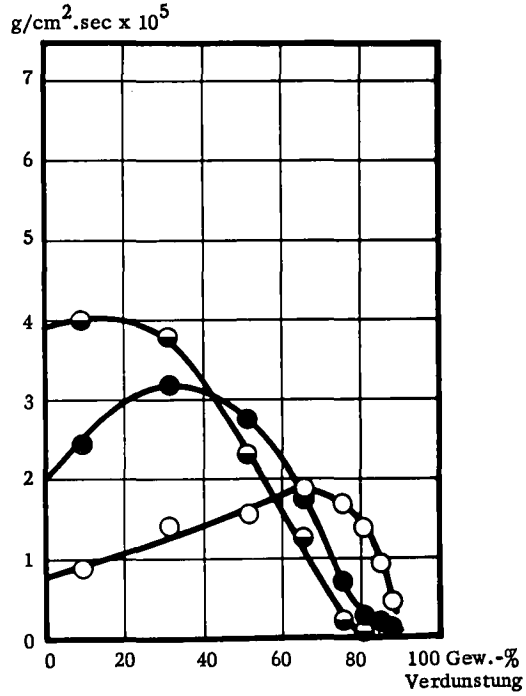


Fig.32: Lösungsmittelverdunstung

Partieller Massenstrom in Funktion der Gewichtsprozente Verdunstung
(2.A - 80°C - 0,535 cm/sec Luftströmung)
○ = Diacetonalkohol, ◒ = Toluol, ● = Chlorbenzol

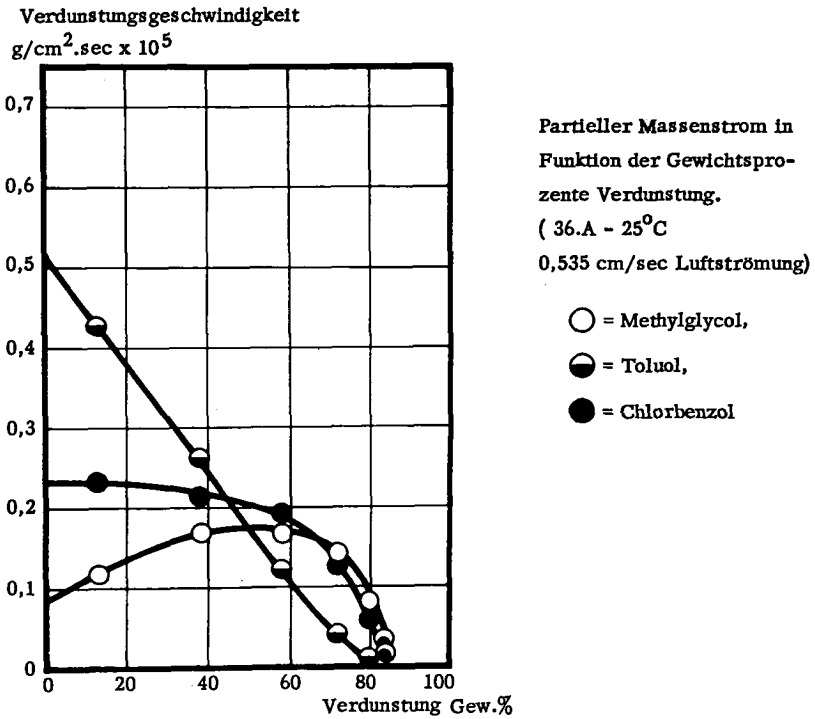


Fig.33: Lacktrocknung

schwererflüchtigen Komponenten, Chlorbenzol und Methylglycol (oder Diacetonalkohol), erreichen durch:

- die Verdunstungskälte, verursacht durch die schnelle Verdunstung des Toluols, und
- die prozentuale Anreicherung der schwererflüchtigen Komponenten,

ihre maximalen Verdunstungsgeschwindigkeiten erst bei 30 bis 60 Gewichtsprozente Verdunstung. Ein Vergleich mit den Verdunstungsfaktoren, E_{0-40} (Tabelle 16-22), zeigt, dass die prozentuale Anreicherung den grössten Einfluss auf das Verdunstungsgeschwindigkeitsmaximum haben dürfte:

Tabelle 23: Ein Vergleich zwischen maximaler Verdunstungsgeschwindigkeit und Verdunstungsfaktor

Versuch	Substanz	Verdunstungsfaktor	Maximaler Verdunstungsstrom	
		$E_0 - E_{40}$	$g/cm^2.sec$ bei	Gew.-% Verdunstung
36.A	Methylglycol	0,713-0,839	$3,1 . 10^{-5}$	ca. 25
80°C	Toluol	1,530-1,464	$4,65 . 10^{-5}$	18
Fig.29	Chlorbenzol	0,777-0,837	$3,26 . 10^{-5}$	43
2.A	Diacetonalkohol	0,171-0,299	$1,1 . 10^{-5}$	58
80°C	Toluol	1,789-2,005	$3,9 . 10^{-5}$	0 - 5
Fig.31	Chlorbenzol	0,839-1,244	$2,65 . 10^{-5}$	44
36.A	Methylglycol	0,308-0,622	$0,185.10^{-5}$	53
25°C	Toluol	1,908-1,961	$0,520.10^{-5}$	0
Fig.33	Chlorbenzol	0,914-1,007	$0,230.10^{-5}$	10

Kleinere Verdunstungsgeschwindigkeit, d.h. kleinerer Verdunstungsfaktor gibt somit ein später auftretendes Massenstrom-maximum.

3. Beim Zusatz von einem Lackharz (oder Weichmachungsmittel) verschieben sich Maximalwerte des Massenstromes in positiver oder negativer Richtung, nur ist diese Verschiebung viel weniger deutlich als bei den Verdunstungsfaktoren (Tabelle 20 und 21).

   Temperaturänderungen verschieben die Verdunstungsfaktoren viel stärker, und hier ist eine eindeutige Verschiebung des Massenstrommaximums feststellbar (Tabelle 22 und 23).

4. Zwischen 70 und 90 Gewichtsprozenten Verdunstung wird die Lackschicht langsam von aussen nach innen fest, wobei der Massenstrom asymptotisch gegen 0 geht. Der feste Film enthält noch 20 - 50 Gewichtsprozente Lösungsmittel bezogen auf trockenes Lackharz. Die Menge Restlösungsmittel ist abhängig von Molekulargewicht und Molekularstruktur des Lackharzes, vom Lösungsmittelgemisch und von der Trocknungstemperatur sowie von der Luftströmung. Die Verdunstung dieser Restlösungsmittel aus der festen Lackschicht ist in dem zweiten Teil (Kapitel E) der vorliegenden Arbeit untersucht worden.

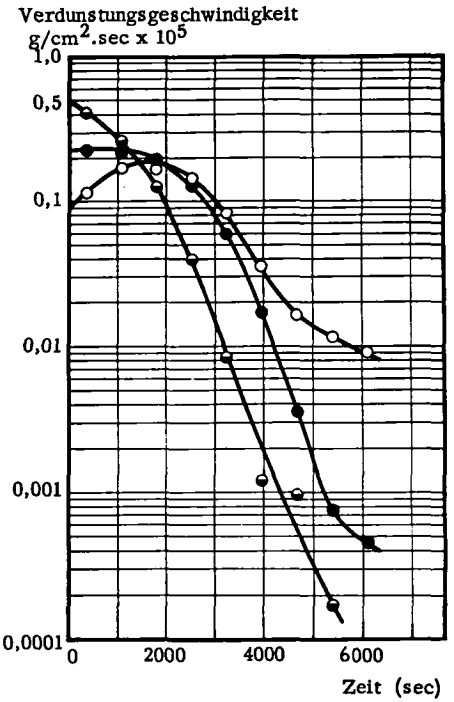
Fig.34: Partieller Massenstrom in Funktion der Zeit bei 25°C

(36.A - 0,535 cm/sec)

○ = Methylglycol

◒ = Toluol

● = Chlorbenzol



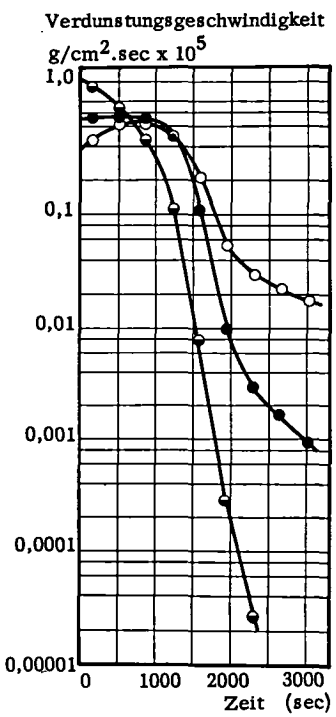


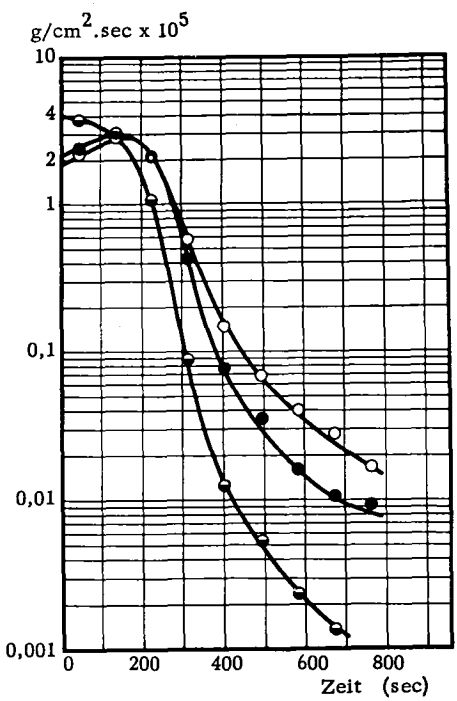
Fig.35: Partieller Massenstrom in Funktion der Zeit bei 40°C

(36.A - 0,535 cm/sec

Fig.36: Partieller Massenstrom in Funktion der Zeit bei 60°C

(36.A - 0,535 cm/sec)

○ = Methylglycol
◒ = Toluol
● = Chlorbenzol



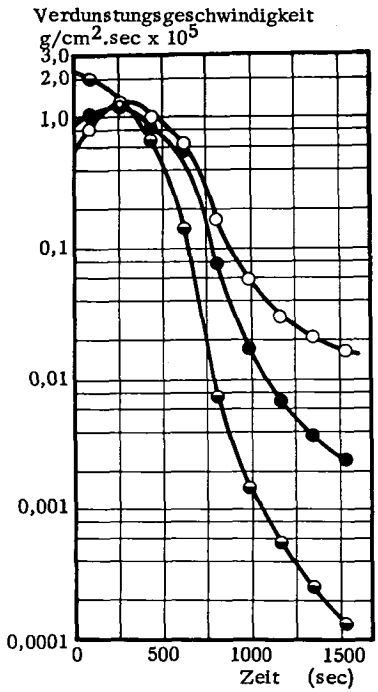


Fig.37: Partieller Massenstrom in Funktion der Zeit bei 80°C

(36.A - 0,535 cm/sec)

Tabelle 24: Verhältnis zwischen Massenstrom-maximum und Dampfdruck

Temperatur Figur (Schichtdicke, mm)		Methylglycol	Toluol	Chlorbenzol
25°C Fig.34 (0,250)	A: Massenstrom $_{max}$*) B: Dampfdruck der reinen Substanz	0,185 7	0,52 29	$0{,}23 \cdot 10^{-5}$ g/cm^2.sec 12 mm Hg.
	A/B	0,026	0,018	$0{,}019 \cdot x \cdot sec^{-1}$
40°C Fig.35 (0,254)	A: B: A/B:	0,65 26 0,025	1,6 59 0,027	0,73 26 0,028
60°C Fig.36 (0,273)	A: B: A/B:	1,25 62 0,020	2,32 143 0,016	1,17 64 0,018
80°C Fig.37 (0,274)	A: B: A/B:	2,85 126 0,023	4,00 275 0,015	3,04 165 0,018
Mittelwerte A/B		0,0235	0,019	0,0208

*) Da die Massenströme während der flüssigen Verdunstung sehr stark schwankten, wurden die Maximalwerte genommen. Der Absolutwert des Verhältnisses A/B hat darum keine reelle Bedeutung.

Diskussion

Aus der Literatur sind die Dampfdruckkurven der reinen Lösungsmittel bekannt. Im Vergleich zum partiellen Massenstrom bei verschiedenen Temperaturen wurde gefunden, dass sich die Massenstrommaxima der Lösungsmittelkomponenten wie deren Dampfdrucke bei derselben Temperatur verhalten. Die Temperaturabhängigkeit des Dampfdruckes des reinen Lösungsmittels gibt direkt die Temperaturabhängigkeit der Verdunstungsgeschwindigkeit wieder (Tabelle 24).

Der Einfluss des Diffusionskoeffizienten Lösungsmitteldampf/Luft ist somit vernachlässigbar, da sonst ein Temperaturfaktor von $(T_1/T_2)^{3/2}$ auftreten würde (Diffusionsformeln 5-7, Seite 9).

b) Der totale Massenstrom in Funktion der Zeit und der Temperatur

Der totale Massenstrom stellt als Summe der partiellen Massenströme die eigentliche Verdunstungsgeschwindigkeit des gesamten Lösungsmittelgemisches dar. Aus der doppeltlogarithmischen Darstellung (Fig. 38) ersieht man eine gewisse Parallelverschiebung. Die Lösungsmittel verdunsten bei niedrigeren Temperaturen langsamer (entsprechend dem niedrigeren Dampfdruck) und dadurch wird die Trocknungszeit von Lackfilmen gleicher Schichtdicke entsprechend verlängert. Die Gesamtfläche unter der Kurve (lineare Darstellung) des totalen Massenstromes ($g/cm^2.sec$) in Funktion der Zeit muss ja direkt proportional dem Lösungsmittelgehalt des Lackes sein.

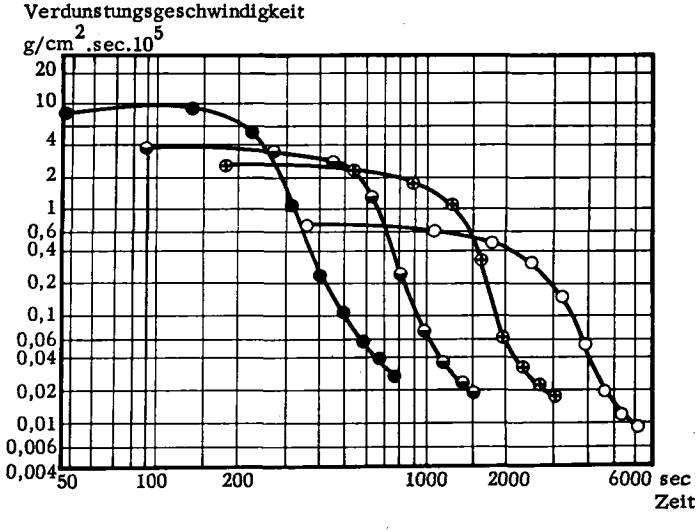


Fig.38: Totaler Massenstrom in Funktion der Zeit und Temperatur.
(36.A - 5,35 mm/sec Luftströmung)

● : 80°C ⊕ : 40°C
◒ : 60°C ○ : 25°C

Interessant bei dieser doppeltlogarithmischen Darstellung (Fig. 38) ist, dass die Wendetangenten die gleiche Steigung haben. Dies dürfte mit einer doppeltlogarithmischen Funktion zwischen Gelierungsgeschwindigkeit und absolute Trocknungszeit zusammenhängen, wobei die absolute Trocknungszeit von der Lackfilmdicke und von der Flüchtigkeit (temperatur- und luftströmungsabhängig) des Lösungsmittelgemisches wiederum abhängt.

g) Die Temperaturabhängigkeit des partiellen Massenstromes

Bei der Zusammenstellung der in der Literatur beschriebenen Untersuchungen über die Verdunstung wurde wiederholt gefunden, dass die Verdunstungsgeschwindigkeit eines reinen Lösungsmittels direkt proportional dessen Dampfdruck verläuft (Gleichung 3-6, 17). Die Dampfdruck-Temperatur-Abhängigkeit ist in der Dampfdruckkurve des einzelnen Lösungsmittels festgelegt.

Die Temperaturabhängigkeit der Verdunstungsgeschwindigkeit der einzelnen Lösungsmittelkomponenten aus der Lackschicht wurde beim Lackrezept No: 36.A bei 25, 40, 60 und 80°C untersucht. Die Luftströmung war konstant gleich 0,535 cm/sec. Es wurde hier, im Gegensatz zu den Figuren 29-33, der Logarithmus des partiellen Massenstromes ($g/cm^2 . sec$) in Funktion der Zeit aufgetragen. Dadurch konnten sowohl die Daten der Verdunstung aus der flüssigen Lackschicht als auch diejenigen der Trocknung der festen Phase in die gleiche graphische Darstellung eingetragen werden. Um hier überhaupt Vergleiche ziehen zu können, wurde darauf geachtet, dass die Lackschichtdicke bei den verschiedenen Versuchen möglichst konstant blieb, weil eben die Trocknungszeit als Abszisse gewählt wurde. Bei den folgenden Figuren 34-37 ist eine "gewisse Parallelverschiebung" auffallend.

Aus den graphischen Darstellungen des partiellen Massenstromes in Funktion der Zeit und der Temperatur (Fig. 34-37) ist ersichtlich, dass eine Temperaturerhöhung von ca. 20°C ungefähr die doppelte Verdunstungsgeschwindigkeit bewirkt. Es wurde vermutet, dass eine direkte Parallelität zwischen der Dampfdruck-Temperaturkurve und der Verdunstungsgeschwindigkeits-Temperaturkurve besteht. Dass dies tatsächlich so ist, zeigt die folgende Tabelle 24.

Auf eine nähere Untersuchung dieser Funktion wird in dieser Arbeit verzichtet.

Im nächsten Kapitel wird gezeigt, warum der Wendepunkt der doppeltlogarithmischen Darstellung des totalen Massenstromes in Funktion der Zeit, vorteilhaft als Gelierungspunkt definiert werden kann (Figur 39 und 40, Tabelle 25).

i) Der totale Massenstrom in Funktion der Zeit und der Luftströmung

Der Lack No: 36.A wurde bei 40°C und ca. 2,4,6 und 8-facher Luftumwälzung/Minute getrocknet. Die Resultate sind in der graphischen Darstellung (Fig. 39) des totalen Massenstromes in Funktion der Zeit und der Luftströmung wiedergegeben. Es zeigt sind, dass die Verdunstungsgeschwindigkeit mit abnehmender Luftgeschwindigkeit ebenfalls abnimmt, und dass dadurch die Trocknungszeiten für Lackfilme gleicher Schichtdicken verlängert werden. Wie im vorhergehenden Kapitel kann auch hier von einer gewissen Parallelverschiebung der Kurven gesprochen werden, wobei die Steigungen der Wendetangenten konstant blieben.

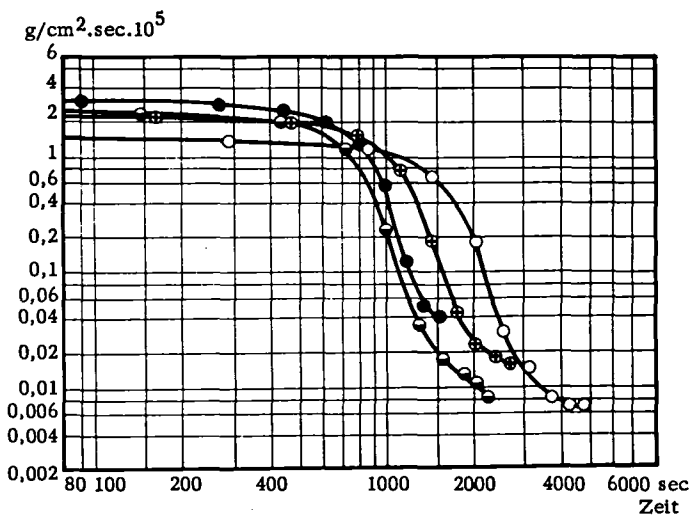


Fig.39: Totaler Massenstrom in Funktion der Zeit und Luftströmung. (36.A - 40°C)

● : 9,90 mm/sec Luftgeschwindigkeit
◒ : 7,42 mm/sec Luftgeschwindigkeit
⊕ : 5,05 mm/sec Luftgeschwindigkeit
○ : 2,06 mm/sec Luftgeschwindigkeit

Aus der graphischen Darstellung, Figur 39, wurden die Maximalwerte der Verdunstungsgeschwindigkeiten samt die Gelierungspunkte (= Wendepunkte der Kurven, Fig. 39) und einige Versuchsdaten in einer Tabelle zusammengestellt:

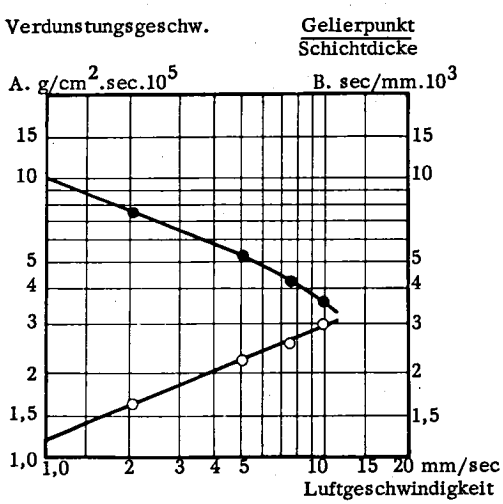
Tabelle 25: Gelierpunkte und Massenstrom-maxima bei verschiedenen Luftgeschwindigkeiten (Fig. 39)

Luftumwälzung/Minute, ca...-fach	2	4	6	8
Genaue Luftgeschwindigkeit, Sekunden/100 cm^3 *)	26	10,6	7,2	5,4
C. oder linear, mm/sec	2,06	5,05	7,42	9,90
A. $Massenstrom_{max.}$ in $g/cm^2.sec10^5$	1,55	2,42	2,54	3,00
Gelierpunkte (= Wendepunkte), sec.	2015	1440	958 **)	1005
Schichtdicke, nass mm	0,266	0,276	0,224	0,291
B. Gelierpunkt/Schichtdicke, sec/mm	7480	5220	4270	3610

*) Bei 25°C, 720 mm Hg

**) Nicht gut vergleichbar wegen der kleineren Schichtdicke

Wurden die Maximalwerte des Massenstromes (A) und die Werte der Gelierpunkt/Schichtdicke (B) in Funktion der Luftgeschwindigkeit (C) auf log-log Papier aufgezeichnet, so wurde eine Gerade (A) und eine schwach gekrümmte Kurve (B) erhalten (Figur 40).



Figur 40:
A. O , Massenstrommaximum in Funktion der Luftgeschwindigkeit
B. ● , Gelierpunkt / Schichtdicke in Funktion der Luftgeschwindigkeit

Besprechung der Einflüsse der Luftgeschwindigkeit

Kurve A. Die Maximalwerte des Massenstromes ($g/cm^2.sec$) in Funktion der Luftgeschwindigkeit gehorchen nach der Figur 40 somit der folgenden Gleichung:

$$\text{Verdunstungsgeschwindigkeit} = K_1 \cdot (\text{Luftgeschwindigkeit})^{0,408}$$

Mit Hilfe der Formeln von Brownlee (16) wurde die Regressionsgerade berechnet mit Steigung = 0,408 (= Exponent), Korrelationskoeffizient = 0,987 und Wahrscheinlichkeit der Gerade = 99,8%.

Der Exponent, 0,408, der Luftgeschwindigkeit stimmt erstaunlich gut mit den Literaturwerten: 0,385 bei Reynoldzahlen unterhalb 50, und 0,500 bei Reynoldzahlen zwischen 50 und 10.000 überein (Gleichung 1,2).

Kurve B. Da die Schichtdicken der Lackfilme etwas schwankten, wurden die Quotienten: Gelierungspunkt/Schichtdicke in der doppeltlogarithmischen Darstellung (Fig. 40) in Funktion der Luftgeschwindigkeit aufgetragen. Dabei wurde eine schwach gekrümmte Kurve erhalten, deren Steigung wiederum von der Luftgeschwindigkeit abhängt:

Tabelle 26: Vergleich der Exponenten A und B bei verschiedenen Luftgeschwindigkeiten

Luftgeschwindigkeit, mm/sec:	1,0	2,0	4,0	5,0	7,0	10,0
Exponent-B	0,40	0,40	0,40	0,45	0,55	0,75
Exponent-A	0,408	→	→	→	→	0,408

In der Aehnlichkeit der beiden Exponenten A und B (0,408/0,40 und höher) liegt der Beweis der Richtigkeit der Definition: "Gelierungspunkt gleich Wendepunkt" (Fig. 38,39). Man sieht zugleich, dass die Kurve B nur bei kleinen Luftgeschwindigkeiten (bei diesem Lackrezept und dieser Temperatur) unterhalb ca. 5 mm/sec tatsächlich eine Gerade ist. Bei höheren Luftgeschwindigkeiten nimmt die Krümmung der Kurve immer mehr zu, was auf die frühere Ausbildung einer Oberflächenhaut zurückzuführen sei. Bei zunehmender Luftgeschwindigkeit hat man bei der Gelierung der Lackschicht eine grössere Inhomogenität, die in dem zunehmenden Unterschied der Exponenten für die flüssige Verdunstung (Exponent-A) und für den Gelierungspunkt (Exponent-B) zum Ausdruck kommt.

E. DIE RESTLOESUNGSMITTELVERDUNSTUNG

Bei der physikalischen Lacktrocknung können, wie bereits erwähnt, drei aufeinanderfolgende Vorgänge unterschieden werden, nämlich:

- die Verdunstung aus der flüssigen Phase
- die Gelierungsperiode
- die Resttrocknung der festen Lackschicht

Die vorhergehenden Untersuchungen umfassten die Wechselwirkungen zwischen Lackharzen und Lösungsmitteln, einschliesslich die Trocknungsgeschwindigkeiten aus der flüssigen Lackschicht bei verschiedenen Temperaturen und Luftströmungen. Es wurden Anzeichen dafür gefunden, dass diese Resultate keine Aussagen über die Austrocknung der festen Lackschicht ermöglichen.

In diesem letzten Teil der vorliegenden Arbeit sollen die Erscheinungen bei der Restlösungsmittelverdunstung betrachtet werden. Unter Restlösungsmittelverdunstung wird das Entweichen von eingeschlossenen Lösungsmitteln aus dem durchgelierten Lackfilm verstanden. Dieser Vorgang unterscheidet sich grundsätzlich von der Verdunstung aus der flüssigen Lackschicht, ist doch der Lackfilm jetzt fest geworden. Die senkrechten Strömungen bedingt durch die Verdunstungskälte etc. haben aufgehört. Die Verdunstungsgeschwindigkeit beträgt zwischen 0 und 1 Prozent der Geschwindigkeit aus der flüssigen Phase, weil der Verdunstungswiderstand nicht mehr im laminaren, gasförmigen Grenzfilm liegt, sondern auf Diffusionsvorgängen durch die ganze Lackschicht beruht.

Bei der Verdunstung aus der flüssigen Lackschicht waren die Lösungsmittelkonzentrationen in der Gasphase so gross, dass wir die Verdunstungsvorgänge durch kontinuierliche Untersuchung der Gasphase erfassen konnten, ohne die trocknenden Lackschichten zu zerstören. Bei der festen Resttrocknung, wo die Lösungsmittelkonzentrationen in der Gasphase äusserst klein sind und die Trocknungszeit viele Stunden, ja Tage und Wochen beansprucht, ist diese Untersuchungsmethode nicht mehr anwendbar.

Die in der trockenen Lackschicht verbleibenden Restlösungsmittel wurden nach einer bestimmten Vortrocknung in der beschriebenen Lacktrocknungsanlage durch Temperaturerhöhung in einer einfachen Apparatur aus der Lackschicht ausgetrieben und mit Hilfe eines Gaschromatographen analysiert. Die davon abhängigen Versuchsvariabeln stellen Gewichtsprozente Restlösungsmittel bezogen auf das lösungsmittelfreie Lackharz dar:

- total als Menge flüchtiger Anteile
- partiell in die einzelnen Lösungsmittelkomponenten aufgeteilt

Als Parameter dienten Luftströmung, Temperatur, Lackharz und Lösungsmittelgemisch.

1. Die Trocknung und Einbrennung der Lacke

In der bereits beschriebenen Lacktrocknungsapparatur gelangten Lacke mit verschiedenen Lackharzen und verschiedenen Lösungsmittelgemischen zur Trocknung. Es wurden dabei hintereinander alle neun Kammern mit lackierter Folie beschickt (Füllungsdauer: 35 Sekunden) und bei konstanter Temperatur und Luftströmung eine bestimmte Zeit vorgetrocknet. Die festen Lackfilme enthielten, obwohl die Trocknung bei Temperaturen bis 80°C erfolgte, immer noch 5-30 Gewichtsprozente Lösungsmittel bezogen auf den Feststoffgehalt. Um diese Lösungsmittel näher zu untersuchen, musste eine Apparatur (Fig. 41) gebaut werden, die es ermöglichte bei Temperaturen bis 230°C in einem Trockenluftstrom die Restlösungsmittel auszutreiben und durch Ausfrierung in einer Kühlfalle zu isolieren. Nach Wägung und gaschromatographischer Analyse war die Bestimmung beendet.

Durch hohe Temperaturen werden die meisten Lacke eingebrannt, oder es beginnt gar ihre Zersetzung. Sie reagieren dabei chemisch weiter, vernetzen und werden fest, unschmelzbar und unlöslich. Es findet eine Abspaltung von Kondensations- und Zersetzungsprodukten statt; vor allem von Wasser, aber auch von Chlorwasserstoff, Ammoniak und höhersiedenden Produkten wie Phenol, Kresole, Glyzerin, Phthalsäureanhydrid, Anilin, Isocyanate usw. Durch fraktionierte Destillation und Ueberleiten der Lösungsmitteldämpfe durch ein Rohr mit Calciumcarbid (zuerst) und Calciumhydrid (nachher) konnten die Lösungsmitteldämpfe vom Wasser und der grössten Menge dieser Nebenprodukte gereinigt werden. Die nachfolgende gaschromatographische Analyse bestätigte die quantitative Entfernung des Wassers, jedoch zeigte sie die Anwesenheit von kleinen Mengen höhersiedender Produkte.

Vorversuche ergaben, dass Chlorbenzol, Toluol, Methylglycol und verschiedene Ester bei 100°C in der Dampfphase während der relativ kurzen Berührungszeit mit Calciumcarbid und Calciumhydrid oder mit daraus gebildetem Calciumhydroxyd und Calciumoxyd nicht nachweisbar angegriffen oder absorbiert werden. Einzig bei Diacetonalkohol stellte man eine Umsetzung katalysiert durch Calciumhydroxyd zu ca. 95 Prozent in Aceton fest, was jedoch die nachfolgende Analyse im Gaschromatographen nicht störte, denn aus 1 Mol Diacetonalkohol entstehen ohne Substanzverlust 2 Mole Aceton.

2. Die Einbrennapparatur

Durch Erhöhung der Temperatur über den Erweichungspunkt des Lackharzes wurden die Restlösungsmittel ausgetrieben und mit einem trockenen Luftstrom entfernt.

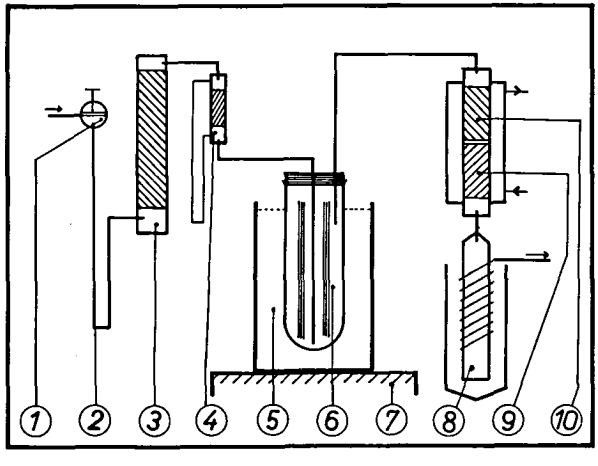


Fig.41: Schematische Darstellung der zur Isolierung der Restlösungsmittel verwendeten Apparatur

Die Apparatur ist in der Figur 41 schematisch gezeigt. Sie bestand aus einem 300 cm^3 Kochglas (6), das in ein thermostatiertes Oelbad (5) eintauchte. In dieses Kochglas wurde die locker aufgerollte Aluminiumfolie mit 9 Lackflächenelementen à je ca. 9 x 10 cm eingelegt. Die Trockenluft wurde durch ein Reduzierventil (1) mit nachgeschalteter Kapillare (2) eingestellt, ging dann durch einen Trocknungsturm mit Silicagel (3), weiter durch einen Kugelbettströmungsmesser (4) in das Kochglas (6) hinein, und zwar zentral in die Aluminiumfolienrolle. Radial gingen die Lösungsmittelschwaden wieder hinaus, durch einen Kugelkühler mit Calciumcarbid (10) oben und Calciumhydrid (9) unten, und gelangten so in die Kühlfalle (8), wo die Lösungsmittel ausgefroren wurden. Der Calciumcarbid-Calciumhydrid-Trockner wurde mit Dampf auf 100°C erhitzt, damit hier keine der Lösungsmittel auskondensierten und verloren gingen. Da der Trockner durch das gebildete Calciumhydroxyd verstopfte, musste er für jeden Versuch neu gefüllt werden. Bei einer Oelbadtemperatur von 200-250°C und einer Luftgeschwindigkeit

von 15 Litern pro Stunde, wurden schon nach 1/2 Stunde fast keine Lösungsmittel mehr ausgetrieben. Zur vollständigen Einbrennung musste jedoch stets 3 Stunden Luft durchgeleitet werden. Die Kühlfalle wurde mit Methanol und Aether aussen abgespritzt und dann gewogen. Die Ermittlung der Zusammensetzung des Kondensates erfolgte mit Hilfe eines Gaschromatographen.

3. Vorversuche. Der totale Restlösungsmittelgehalt in Funktion der Zeit, Temperatur, Luftströmung und Lackharze

In einigen Vorversuchen sollten die Einflüsse der Trocknungstemperatur, der Luftströmung und der Art der Lackharze auf den totalen Restlösungsmittelgehalt im festen Lackfilm abgetastet werden. Es wurde auf eine qualitative Untersuchung der Restlösungsmittel verzichtet und nur der Gewichtsverlust bestimmt.

Hiezu musste die Lacktrocknungsanlage etwas modifiziert werden. Durch Austausch der Luftdüsen (Blenden) erhielt man in jeder Kammer verschiedene Luftgeschwindigkeiten, wie dies aus den Tabellen 27 und 30 hervorgeht.

Tabelle 27: Luftströmung bei einem Verteilerdruck von 0,23 Atü

Kammer	Düse No:	Sekunden/100 cm^3 = L/h		= cm/sec (linear)
1.	0,26	9,6	37,5	0,557
2.	0,26	9,5	37,8	0,562
3.	0,26	9,7	37,2	0,553
4.	3,0	7,6	47,4	0,705
5.	3,0	7,6	47,4	0,705
6.	3,0	7,2	50,0	0,743
7.	4,0	4,1	87,8	1,305
8.	4,0	4,0	90,0	1,336
9.	4,0	4,0	90,0	1,336

Nach 3-stündiger Vorwärmung der Lacktrocknungsapparatur wurden bei abgestelltem Luftstrom laufend hintereinander die 9 Prüfflächen (à je ca. 9 x 10 cm) gegossen, was etwa 35 Sekunden Zeit beanspruchte. Erst jetzt öffnete man das Luftventil. Jede Lackfläche blieb zum Beispiel 24 Stunden in seiner Kammer, bei seinem individuellen Luftstrom und bei der Versuchstemperatur. Nach Nummerierung der Flächenelemente von 1 - 9 konnten diese aus der Aluminiumfolie ausgeschnitten werden. Die Wägung auf der Analysenwaage erfolgte sofort, da einige Lacke stark hygroskopisch waren. Die Lackflächenelemente wurden nun 3 Stunden bei 100°C (nicht höher, weil der Lack sonst eingebrannt wird und Reaktionsprodukte verlieren kann) getrocknet und wieder gewogen.

Dieser Gewichtsverlust konnte bei den hier verwendeten Lacken mit guter Annäherung als totale Restlösungsmittelmenge angenommen werden. Da die Lackflächenelemente aus der Aluminiumfolie herausgeschnitten werden mussten, und Stellen mit ungleichmässiger Schichtdicke (Randeffekte, Bläschen, usw.) einfach weggeschnitten wurden, war eine genaue Bestimmung des Trockenfilmgewichtes unumgänglich. Deshalb erfolgte eine Auflösung der Aluminiumfolie in 10-prozentiger Salzsäure + 0,1 Prozent Sublimat ($HgCl_2$). Darauf wurden die Lackflächen in destilliertem Wasser chlorfrei gewaschen und nach nochmaliger 3-stündiger Trocknung bei 100°C gewogen.

Tabelle 28: Bestimmung des totalen Restlösungsmittelgehaltes

Lack No: 36.A
Nass-schichtdicke: ca. 0,260 mm
Trocknungszeit: 24 Stunden
Temperatur: 20°C

Kammer No:	Filmgewicht, mg	Restlösungsmittel mg	%	Mittelwert.	Luftgeschwindigkeit Mittelwert. (Tab. 29)
1.	405,2	77,7	19,2		
2.	387,8	85,1	21,9		
3.	457,5	97,2	21,2	20,8 %	37,5 L/h = 0,557 cm/sec.
4.	431,8	95,3	22,1		
5.	434,0	95,9	22,1		
6.	406,3	83,7	20,6	21,6 %	48,3 L/h = 0,718 cm/sec.
7.	437,0	97,4	22,3		
8.	409,9	92,0	22,2		
9.	393,4	82,3	23,0	22,5 %	89,3 L/h = 1,325 cm/sec.

Ganz analog der Tabelle 28 wurden Versuche bei 40, 60 und 80°C ausgeführt. Die Resultate sind in der Figur 42 als Gewichtsprozente Totalrestlösungsmittel in Funktion der Luftströmung und der Temperatur aufgetragen worden. Der zunehmende Restlösungsmittelgehalt mit steigender Luftströmung ist bemerkenswert. Eine Erklärung dafür wurde später bei der Untersuchung der Partial-lösungsmittelverdunstung aus der festen Lackschicht gefunden, indem grosse Lösungsmittelmoleküle durch die Lackhaut stärker "gebremst" werden als kleine Lösungsmittelmoleküle. Eine frühe Hautbildung gibt einen grösseren Restgehalt an grossen Lösungsmittelmolekülen und dadurch eine langsamere Austrocknung der festen Lackschicht.

Dass die Zunahme des Restlösungsmittelgehaltes nur auf die Luftgeschwindigkeitserhöhung zurückzuführen sei, und nicht etwa auf eine ungleichmässige Temperaturverteilung in den Kammern 1 - 9 beruht, beweist ein Versuch, bei welchem die Luftdüsen zu Kontrollzwecken absichtlich in umgekehrter Reihenfolge angebracht wurden. Auch hier konnte man eine Zunahme des Restlösungsmittelgehaltes mit grösserer Luftströmung feststellen,

wie dies aus der Tabelle 29 ersichtlich ist.

Tabelle 29: Bestimmung des totalen Restlösungsmittelgehaltes

Lack No: 36.A
Nass-schichtdicke: ca. 0,280 mm
Trocknungszeit: 22 Stunden
Temperatur: 20°C

Kammer No:	Düse No:	Luftstr. L/h	Restlösungsmittel %	Mittelwert.	Luftgeschwindigkeit, L/h, Mittelwert
1.	4,0	90,0	20,3		
2.	4,0	90,0	21,6		
3.	4,0	87,8	20,9	20,93 %	89,3 L/h = 1,325 cm/sec.
4.	3,0	50,0	20,7		
5.	3,0	47,4	20,0		
6.	3,0	47,4	20,2	20,3 %	48,3 L/h = 0,718 cm/sec.
7.	0,26	37,2	19,8		
8.	0,26	37,8	19,8		
9.	0,26	37,5	20,0	19,87 %	37,5 L/h = 0,557 cm/sec.

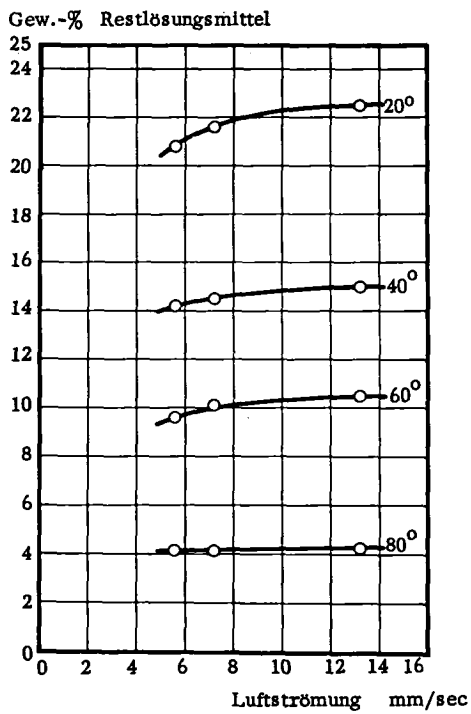


Fig.42: Gewichtsprozente Restlösungsmittel in Funktion der Luftströmung und der Trocknungstemperatur

(36.A - 24 Stunden)

Auch grössere Luftgeschwindigkeiten brachten keine grösseren Zunahmen des Restlösungsmittelgehaltes, wie Tabelle 30 zeigt (als Repräsentat für ca. 20 Versuche, siehe Fig. 43).

Tabelle 30: Totaler Restlösungsmittelgehalt bei grösseren Luftgeschwindigkeiten

Lack No: 36.A
Nass-schichtdicke: ca. 0,260 mm
Trocknungszeit: 48 Stunden
Temperatur: 20°C

Kammer	Düse	Luftströmung		Restlösungsmittel	
No:	No:	L/h	cm/sec	%	Mittelwert
1.	20,0	1068	15,59	Siehe nach 9.	
2.	0,26	37,5	0,56	18,5	
3.	3,0	46,2	0,67	20,1	
4.	3,0	46,2	0,67	18,1	18,90 %
5.	4,0	85,8	1,25	18,4	
6.	5,0	120,0	1,75	20,6	
7.	7,0	237,2	3,46	18,6	19,20 %
8.	9,0	412,2	6,02	19,3	
9.	10,0	480,0	7,01	18,6	
1.	20,0	1068	15,6	21,7	19,87 %

Figur 42 belegt, wie sehr der Restlösungsmittelgehalt temperaturabhängig ist. Die Auftragung von Prozent Restlösungsmittel nach 24 Stunden gegen die Trocknungstemperatur ergibt nahezu eine Gerade mit Schnittpunkt der Temperaturachse bei 95 - 110°C (= Erweichungsbereich des Lackharzes Phenodur-373-U), Figur 43).

Insgesamt wurden vier verschiedene Lacke untersucht (verschiedene Lackharze, gleiches Lösungsmittelgemisch). Aus der Figur 43 ist ersichtlich, dass die Lackharze: Formvar (Polyvinylformal, Rezept No: 36.D) und Alloprene-E (Chlorkautschuk, Rezept No: CC.1), infolge des höheren Molekulargewichtes und ihrer linearen Struktur relativ "weitporig" sind und somit weniger Restlösungsmittel zurückhalten. Ein Einfluss der Luftgeschwindigkeit war bei diesen Lackharzen praktisch nicht mehr nachweisbar.

Die Lackharze: Desmophen-Desmodur (Rezept No: DD.20.a) und Phenodur-373-U (Rezept No: 36.A) sind niedermolekular und polar. Sie halten in der flüssigen Verdunstungsphase Methylglycol zurück. Bei diesen Harzen ist erstens die grosse Restlösungsmittelkonzentration, zweitens der eindeutige Effekt der Luftströmung bemerkenswert. Wie später bei der Untersuchung der einzelnen Lösungsmittelkomponenten gefunden wurde, hängt dieser Effekt der Luftströmung mit der Bildung einer festen Lackhaut auf der Oberfläche zusammen. Die kleineren Lösungsmittelmolekülle schlüpfen durch die Poren hindurch, während die grösseren Lösungsmittelmolekülle "gebremst" werden. Je grösser die Luftströmung ist, desto früher bildet sich diese Haut, und umso grösser ist der Anteil an grossen Lös-

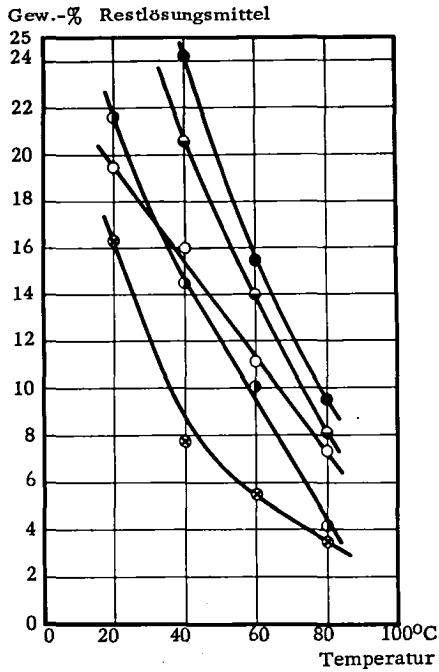
Fig. 43:
Gewichtsprozente Restlösungsmittel in Funktion der Trocknungstemperatur

Nach 1,5 Stunden:

● = Desmophen-Desmodur (DD.20.a)
◒ = Phenolharz (36.A)
○ = Formvar (36.D)
⊗ = Alloprene-E (CC.1)

Nach 24 Stunden:

◑ = Phenolharz (36.A)



ungsmittelmolekülen in der getrockneten Lackschicht. Schliesslich ist dann auch der gesamte Restlösungsmittelkonzentration nach einer bestimmten Trocknungszeit grösser, den grosse Lösungsmittelmoleküle verlassen den festen Film langsamer (siehe Seite129usw.).

Es sei in diesem Zusammenhang auf die Tabelle No: 3 verwiesen. Bei der Restlösungsmittelbestimmung von Benzol und Tetrachlorkohlenstoff (Wirkungsdurchmesser: 5,270 bzw. 5,881 Å) konnten verschiedene Kunststoffe in zwei Gruppen eingeteilt werden:

1. "Weitporige": Halten weniger als 5% Lösungsmittel zurück
2. "Engporige": Halten zwischen 10 und 50% Lösungsmittel zurück

Staudinger (95,96) hat diese Versuchstabelle aufgestellt, jedoch die Begriffe "weit"- und "engporig" nicht ausdrücklich erwähnt. Er sagt, dass die Lösungsmittelinklusion vom sterischen Aufbau der Kunststoffe und vom Lösungsmittel abhängig sei. Es ist somit einleuchtend, dass bei "engporigen" Lackharzen (zum Beispiel: Desmodur-AP-stabil

und Phenodur-373-U) ein Luftströmungseffekt zu erwarten ist, da nur hier die Oberflächenhaut eine "Siebwirkung" auf grosse und kleine Lösungsmittelmoleküle ausüben kann. Liegen die Wirkungsdurchmesser (= "collision diameter") der Moleküle im Lösungsmittelgemisch weit auseinander, so dürfte auch ein grösserer Luftströmungseffekt bestehen.

4. Die lineare Darstellung des partiellen Restlösungsmittelgehaltes in Funktion der Zeit

Es soll in diesem Abschnitt die Partialverdunstung, d.h. die Verdunstung der einzelnen Lösungsmittelkomponenten aus der festen Lackschicht untersucht werden. Die Ausführung der Versuche ist unter den Abschnitten E.1 und E.2, und die Analysenmethode unter Abschnitt 3, Seite 44, beschrieben worden. Bei der Auftragung von Gewichtsprozenten der einzelnen Lösungsmittelkomponenten (bezogen auf trockenes Harz) in Funktion der Zeit, zeigte sich, dass in einem doppellogarithmischen Koordinatensystem gerade Linien erhalten werden. Zwischen partiellen Restlösungsmittelgehalt und der Zeit besteht somit die folgende Beziehung (theoretische Ableitung, siehe Seite 21):

$$\log (\%\text{-}P') = -B' \cdot \log t + \log A'$$

wobei:

- $\%\text{-}P'$ = Gewichtsprozente einer Lösungsmittelkomponente bezogen auf trockenes Lackharz.
- B' = Zu untersuchender "Retentionsexponent" der gleichen Komponente.
- A' = Konzentration der gleichen Lösungsmittelkomponente im Moment wenn der Film fest wird.
- t = Totale Trocknungszeit.

Eigentlich sollte mit der Zeitmessung erst nach der vollständigen Gelierung der Lackschicht begonnen werden. Es wurde einfachheitshalber jedoch die totale Trocknungszeit bestimmt, was ab und zu eine anfängliche Krümmung der Kurve gab (zum Beispiel: Fig. 49). Die Zeit der flüssigen Verdunstung kann vernachlässigt werden, da sie nach wenigen Minuten beendet ist, während die feste Resttrocknung sich über Stunden und Tage ausdehnt, ja sogar nach Monaten und Jahren noch nicht zu einem Stillstand gekommen ist.

a) Beweis der Gleichung 25) mit Hilfe der Regressionsgeraden

Der beste Beweis und die genaueste Berechnung einer geradlinigen, graphischen Darstellung aus einer Reihe von Messresultaten geschieht durch die Berechnung der Regressionsgeraden (mit Steigung = $B'_{ber.}$), des Korrelationskoeffizienten (r) und der Wahrscheinlichkeit der Geraden (W, in Prozent) (Lit. 16).

In den folgenden Tabellen 31 bis 41 der Versuchsdaten und -Resultate gelangen die nachstehenden Symbole zur Anwendung:

T = Temperatur, ^{o}C

w = Luftströmung. Zum Beispiel: 1-fache Luftumwälzung/Minute = 9 Liter/Stunde und Kammer, oder = 1,336 mm/sec Lineargeschwindigkeit

G = Aufgetragene Lackmenge, g

F = Gesamte Lackfläche, cm^2

$d_{n,t}$ = Filmdicke, n = nass, t = trocken

t = Trocknungsteit, Minuten

g = Menge Restlösungsmittel, g

%-R = Gewichtsprozente totale Restlösungsmittel bezogen auf trockenes Harz

%-P = ... partielle .....

= (%-R). (%-Z).0,01

%-Z = Gewichtsprozente Zusammensetzung des Restlösungsmittelgemisches bezogen auf die Gesamtmenge Restlösungsmittel

σ = Wirkungsdurchmesser des Lösungsmittelmoleküls, Å

D_{0^oC} = Diffusionskoeffizient des Lösungsmitteldampfes in Luft bei 0^oC, cm^2/sec

b_o = 2.Virialkoeffizient nach Van der Waals, cm^3/Mol

Tabelle 31: Beispiel eines Messblattes

Restlösungsmittelverdunstung, Versuch No: 22

Lackrezept No: 10.A
T = 30^oC
w = 0,535 cm/sec

t	G	F	g	%-R	%-R (korr.*).
100'	36,0	720	4,1306	19,783	-
250'	31,0	720	2,7523	15,308	-
1050'	30,0	720	2,0415	11,733	11,5147 *,b)
4320'	24,0	640	1,2303	8,838	8,4914 *,b)

*) Die Korrekturen wurden folgendermassen ausgeführt:

*,a) log (%-R) = F (log t) wurde als eine Gerade gezogen (Fig. 49). Die Trocknungszeit war dabei meistens zu kurz (10-60 Minuten), die Lackschicht enthielt zu viel Lösungs-

mittel und war somit weich. Der Trocknungsvorgang befand sich noch im Gelierungsstadium.

*,b) Der Prozentgehalt (%-P) der schwerflüchtigsten Lösungsmittelkomponente wurde als ganz schwach abnehmend betrachtet, an Stelle von konstant (= nichtflüchtiges Weichmachungsmittel) oder gar zunehmend (unmöglich). Diese Korrektur wurde bei grossen Trocknungszeiten, 1000-6000 Minuten, ausgeführt, indem hier der totale Restlösungsmittelgehalt meistens unterhalb 10 Gewichtsprozenten lag und die Einbrennungszersetzungs-produkte sehr stark ins Gewicht fielen.

Tabelle 32: Fortsetzung des Messblattes

Analysen % - Z

t:	100'	250'	1050'	4320'
Methanol	2,566	1,104	0,209	nicht bestimmbar
Aethanol	77,797	77,573	72,089	63,280
Methylenchlorid	0,983	0,873	0,701	0,464
Chloroform	8,238	9,100	11,981	15,935
Benzol	10,416	11,350	15,020	20,321

Partialgehalt % - P = (%-R).(%-Z).0,01

t:	100'	250'	1050'	4320'
Methanol	0,508	0,169	0,024	0,00 ?
Aethanol	15,393	11,875	8,30	5,375
Methylenchlorid	0,194	0,128	0,0807	0,0394
Chloroform	1,630	1,399	1,380	1,352
Benzol	2,058	1,737	1,730*,b)	1,725*,b)
$\%-R_{korr.}$ =	19,783	15,308	11,5147	8,4914

Graphisch dargestellt wurden Gewichtsprozente Partial-restlösungsmittel in Funktion der Zeit in einem doppeltlogarithmischen Koordinatensystem (Fig. 44). Die Steigungen dieser Geraden ($B'_{graph.}$) wurden mit den Steigungen der berechneten Regressionsgeraden ($B'_{ber.}$) und mit einigen Lösungsmitteldaten verglichen:

Tabelle 33: Beweis der Geraden, B'-Reihenfolge und Lösungsmittel-Eigenschaften

	B'_{graph}	$B'_{ber.}$*	r*	W* %	σ Å	$D^{o}_{O_2C}$ cm^2/sec	b_o cm^3/Mol
Methanol	1,320	1,294	0,9994	99,9	3,585	0,1325	67,02
Aethanol	0,275	0,264	0,997	99,7	4,455	0,1016	84,07
Methylenchlorid	0,426	0,413	0,992	99,2	4,759	0,0828	-
Chloroform	0,010	0,012	0,988	98,9	5,430	0,0714	102,2
Benzol	0,004	0,003	0,840	-	5,270	0,0731	115,4

*) Da die Lackschicht nach 100 Minuten noch etwas weich war, wurden die Berechnungen der Regressionsgeraden und der Wahrscheinlichkeiten ausser für Methanol aus den

Messwerten bei 250, 1050 und 4320 Minuten ausgeführt.

Zwischen den folgenden Lösungsmitteldaten und der B'-Reihenfolge wurde eine gewisse Parallelität beobachtet:

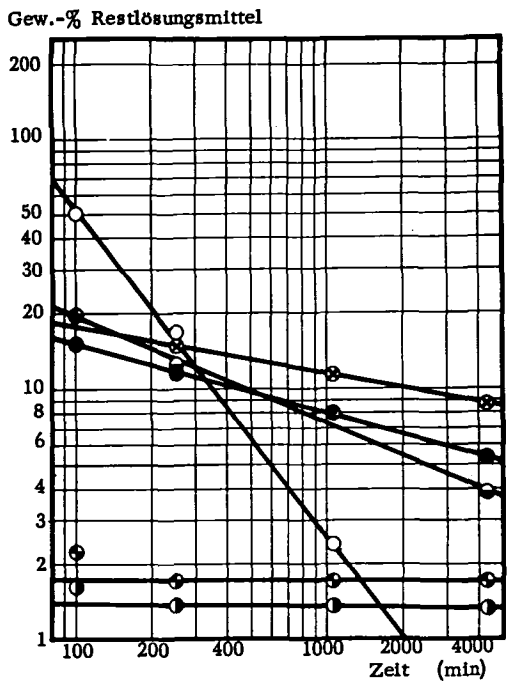
σ = Wirkungsdurchmesser (= "collision diameter"), in Å. (Siehe Seite 31).

D_{0^oC} = Diffusionskoeffizient des Lösungsmitteldampfes in Luft bei 0^oC, in cm^2/sec. Seite 33).

b_0 = 2.Virialkoeffizient nach Van der Waals, in cm^3/Mol. (Seite 31).

Fig. 44:
Partieller Restlösungsmittelgehalt in Funktion der Zeit

○ = 100 x Methanol
● = Aethanol
◒ = 100 x Methylenchlorid
◑ = Chloroform
⊕ = Benzol
⊗ = Total



Die hohe Signifikanz der Geraden mit 98,9, ja bis über 99,9 Prozent "bestätigt" die log (%-P) / log t -Gleichung, denn die Grenzwahrscheinlichkeit einer Geraden ist, wie bereits erwähnt wurde, mit 95 Prozent definiert (Lit. 16). Um die Gleichung 25) noch besser zu untermauern, wurden die Regressionsgeraden und die Wahrscheinlichkeiten bei zwei weiteren Lacktrocknungsversuchen berechnet, wobei die Lacke andere Lösungsmittel enthielten und bei anderen Temperaturen und in stark schwankenden Schichtdicken getrocknet wurden.

Tabelle 34: Restlösungsmittelverdunstung, Versuch No: 23

Lack No: 11.A

T = 80°C

w = 0,535 cm/sec

F = 720 cm^2

t	G	g	%-R	%-R (korr.)
60'	20,0	1,6677	16,677	11,50 *,a)
120'	20,8	1,0335	9,9375	-
300'	14,8	0,6207	8,388	-
960'	17,0	0,5633	6,6271	

Analysen %-Z

t:	60'	120'	300'	960'
n-Butylacetat	10,18	9,02	6,92	6,59
DL, 2-Pentanol	12,45	11,25	9,25	9,46
n-Hexanol	22,58	21,69	21,00	21,42
iso-Amylalkohol	16,39	17,17	15,74	16,65
tert-Butanol	28,52	30,35	35,55	33,77
o-Xylol	9,88	10,51	11,54	11,95

Partialgehalt $\% - P = (\%-Z) \cdot (\%-R) \cdot 0{,}01$

t:	60'	120'	300'	960'
n-Butylacetat	1,171	0,896	0,580	0,437
DL, 2-Pentanol	1,432	1,118	0,776	0,627
n-Hexanol	2,597	2,155	1,759	1,430
iso-Amylalkohol	1,885	1,706	1,321	1,104
tert-Butanol	3,280	3,016	2,984	2,238
o-Xylol	1,136	1,044	0,969	0,792

Berechnungen	$B'_{graph.}$	$B'_{ber.}$	r	W	σ	$D_{0°C}$	b_o
n-Butylacetat	0,350	0,363	0,990	99,9	-	0,057	
DL, 2-Pentanol	0,291	0,310	0,984	99,6	-	-	-
n-Hexanol	0,202	0,211	0,994	99,9+	-	-	-
iso-Amylalkohol	0,195	0,201	0,992	99,9	-	-	-
tert-Butanol	0,135	0,129	0,931	98,0	-	-	-
o-Xylol	0,118	0,128	0,988	99,8	-	0,059	175,5

Siehe Figur 45.

Tabelle 35: Restlösungsmittelverdunstung, Versuch No: 24

Lack No: 12.A

T = 80°C

w = 0,535 cm/sec

F = 720 cm^2

t	G	g	%-R	%-R (korr.)
60'	15,6	1,0908	13,985	9,30 *,a)
120'	19,0	0,8286	8,722	-
340'	20,3	0,7733	7,619	-
960'	20,7	0,7033	6,795	-

Analysen % - Z

t:	60'	120'	340'	960'
n-Butylacetat	9,44	8,82	7,52	7,28
3-Pentanol	11,38	10,89	10,07	10,37
n-Hexanol	18,43	17,52	18,70	17,29
iso-Amylalkohol	17,42	18,04	18,05	19,02
tert-Butanol	33,40	33,78	34,09	33,52
o-Xylol	9,93	10,95	11,57	12,52

Partialgehalt % - P = (%-Z) . (%-R) . 0,01

t:	60'	120'	340'	960'
n-Butylacetat	0,878	0,769	0,573	0,495
3-Pentanol	1,058	0,950	0,767	0,705
n-Hexanol	1,714	1,528	1,425	1,175
iso-Amylalkohol	1,620	1,573	1,375	1,292
tert-Butanol	3,106	2,946	2,597	2,278
o-Xylol	0,923	0,955	0,882	0,851

Berechnungen	$B'_{graph.}$	$B'_{ber.}$	r	W	σ	$D_{0°C}$	b_o
n-Butylacetat	0,199	0,215	0,9911	99,9	-	0,057	-
3-Pentanol	0,142	0,152	0,985	99,7	-	-	-
n-Hexanol	0,1325	0,1284	0,983	99,6	-	-	-
iso-Amylalkohol	0,082	0,0875	0,985	99,7	-	-	-
tert-Butanol	0,1235	0,1136	0,9964	99,9+	-	-	-
o-Xylol	0,0525	0,0362	0,869	ca. 94,3	-	0,059	175,5

Siehe Figur 46.

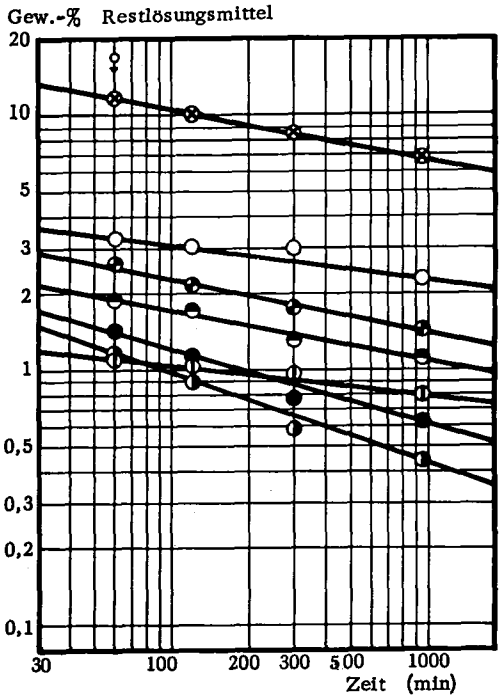


Fig. 45:
Partieller Restlösungsmittelgehalt in Funktion der Zeit

○ = tert-Butanol
● = D,L-2-Pentanol
◓ = iso-Amylalkohol
◑ = n-Butylacetat
◕ = n-Hexanol
⦶ = o-Xylol
⊗ = Total

(11.A - 80°C - 0,535 cm/sec)

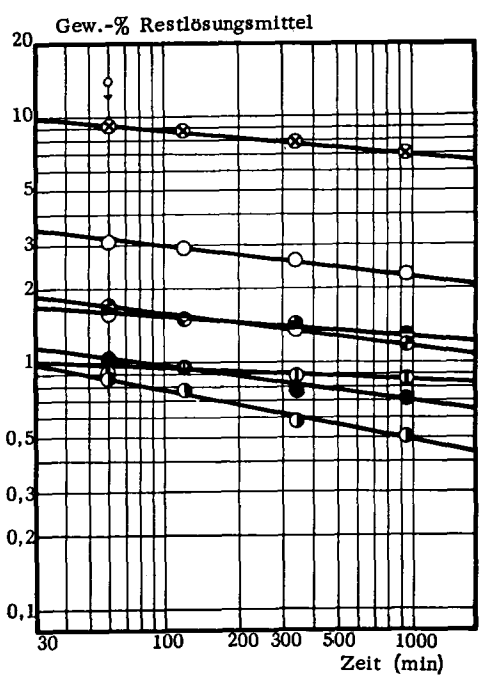


Fig. 46:
Partieller Restlösungsmittelgehalt in Funktion der Zeit

○ = tert-Butanol
● = 3-Pentanol
◓ = iso-Amylalkohol
◑ = n-Butylacetat
◕ = n-Hexanol
⦶ = o-Xylol
⊗ = Total

(12.A - 80°C - 0,535 cm/sec)

Besprechung der Resultate, Resttrocknungsversuche No: 22, 23 und 24

1. Die recht hohe Signifikanz (W) der 17 Regressionsgeraden von 99, ja über 99,9% bestätigt die folgende Formulierung des partiellen Restlösungsmittelgehaltes (%-P) in Funktion der Trocknungszeit (t):

$$\log (\%-P') = - B' \cdot \log t + \log A'$$

wobei A' und B' lösungsmittelabhängige Faktoren darstellen.

Die verschiedenen Lösungsmittel verdunsten verschieden schnell aus der festen Lackschicht. Die praktische Verdunstungsgeschwindigkeit ist nicht nur vom Inklusionsexponenten (= B'), sondern auch von der Konzentration abhängig. Für die spezifische Zurückhaltung einzelner Komponenten in der festen Lackschicht sind aber die Inklusionsexponenten massgebend. Abgesehen von der Konzentration kann gesagt werden:

- Wenn der Inklusionsexponent (B') gross ist, verdunstet das betreffende Lösungsmittel schnell aus der festen Lackschicht.
- Wenn der Inklusionsexponent gleich 0 ist, handelt es sich um ein nichtflüchtiges Weichmachungsmittel.

2. Wie später gezeigt werden soll, kann man die noch nicht völlig ausgetrocknete Lackschicht als einen "porösen" Filz auffassen, dessen Poren mit Lösungsmittelmolekülen gefüllt sind. Die Porendurchmesser liegen in der Grössenordnung der Wirkungsdurchmesser der Lösungsmittelmoleküle (4 - 8 Å und höher). Mit Hilfe dieser Hypothese konnte auf Seite 21 dieser Arbeit die obige log-% -Gleichung theoretisch abgeleitet werden.

Im Versuch No: 22 sind die Inklusionsexponenten für Chloroform und Benzol bemerkenswert. Obwohl diese beiden Substanzen 8-15, beziehungsweise 10-20 Gewichtsprozente des Restlösungsmittelgemisches ausmachten, blieben sie praktisch in der festen Lackschicht eingeschlossen, analog einem nichtflüchtigen Weichmachungsmittel. Diese Erscheinung scheint auf der Molekülgrösse zu beruhen. Chloroform und Benzol haben Wirkungsdurchmesser von 5,430 beziehungsweise 5,270 Å, während die drei anderen Lösungsmittelkomponenten: Methanol, Aethanol und Methylenchlorid Wirkungsdurchmesser zwischen 3,5 und 4,8 Å besitzen. Durch die Schrumpfung bei der Trocknung, mit einem Härterwerden der Lackschicht verbunden, werden die "Porendurchmesser" so klein, dass die grösseren Chloroform- und Benzol-moleküle "eingeklemmt" werden (= Inklusion).

3. Die Unterschiede zwischen gemessenen und berechneten Inklusionsexponenten betragen nur ca. ± 5%, weshalb in den folgenden Versuchen nur die graphisch ermittelten

Werten wiedergeben werden sollen.

b) Die Temperaturabhängigkeit der Restlösungsmittelverdunstung

Bei der Verdunstung aus der flüssigen Lackschicht wurde gefunden, dass die Temperatur eine eminente Rolle spielt. Die Verdunstungsgeschwindigkeit war direkt proportional dem Dampfdruck, oder als "Faustregel" formuliert:

- Eine Temperaturerhöhung von 20°C verdoppelt die Verdunstungsgeschwindigkeit aus der flüssigen Lackschicht.

Auch bei der Resttrocknung aus der festen Lackschicht konnte eine starke Temperaturabhängigkeit festgestellt werden, wie die folgende Versuchsserie zeigt.

Restlösungsmittelverdunstung, Versuche No: 1, 2 und 3

Lack No: 36.A
T = 30, 50 und 80°C
w = 0,535 cm/sec
$d_{tr.}$ = 0,072 - 0,075 mm
t = 20 - 2840 Minuten

Die Versuche wurden analog wie die Nummern 22, 23 und 24 ausgeführt (Ausführung und Nomenklatur Seite 91), auf eine detaillierte Wiedergabe aller Versuchsdaten wird verzichtet. Graphisch dargestellt wurden:

Fig. 47: Gewichtsprozente Totalrestlösungsmittel in Funktion der Zeit und Trocknungstemperatur.

Fig. 48: (die aus Fig. 47 konstruiert wurde): Gewichtsprozente Totalrestlösungsmittel in Funktion der Trocknungstemperatur nach 100, 1000 und 10.000 Minuten Trocknungszeit.

Dann wurden die "doppeltlogarithmischen Geraden" der Partialgehalte in Funktion der Zeit auf log-log Papier aufgezeichnet:

Fig. 49: Partieller Restlösungsmittelgehalt in Funktion der Zeit bei 30°C

Fig. 50: Analog bei 50°C

Fig. 51: Analog bei 80°C

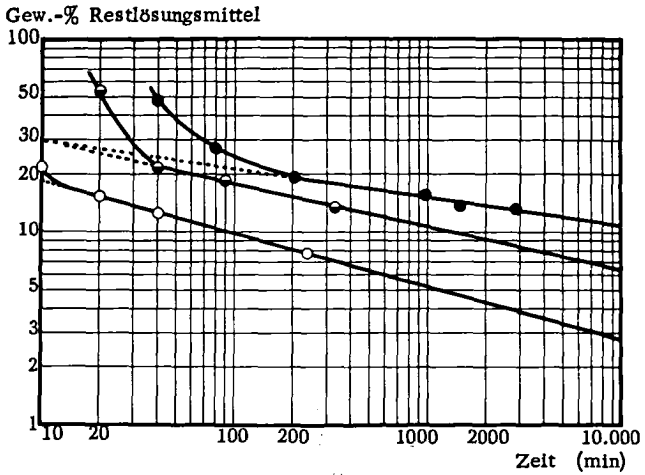
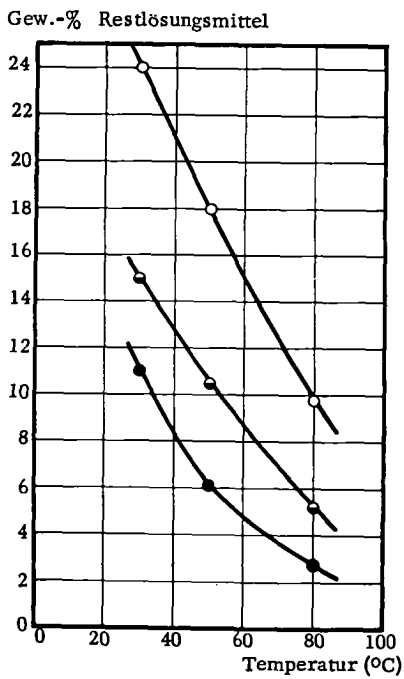


Fig.47: Gewichtsprozente Totalrestlösungsmittel in Funktion der Zeit und der Trocknungstemperatur

● = 30°C, ◒ = 50°C, ○ = 80°C

Fig.48:
Gewichtsprozente Totalrestlösungsmittel in Funktion der Temperatur und der Zeit

○ = nach 100 Min.
◒ = nach 1000 Min.
● = nach 10000 Min.



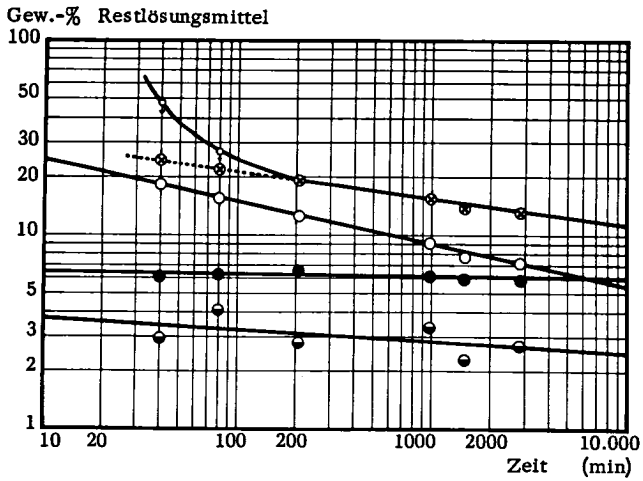


Fig.49: Partieller Restlösungsmittelgehalt in Funktion der Zeit bei 30°C

○ = Methylglycol, ● = Chlorbenzol, ◒ = Toluol x 10, ⊗ = Total

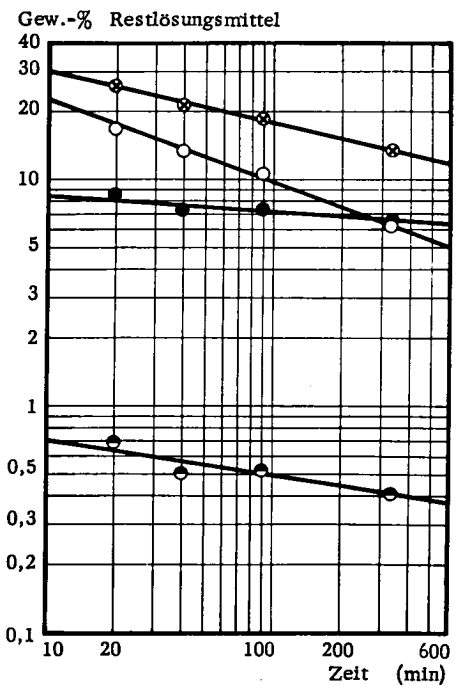


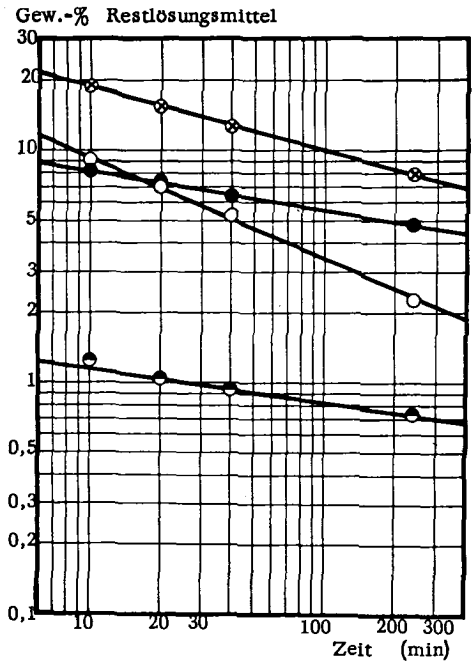
Fig. 50:
Partieller Restlösungsmittelgehalt in Funktion der Zeit bei 50°C

○ = Methylglycol
● = Chlorbenzol
◓ = Toluol
⊗ = Total

Fig. 51:
Partieller Restlösungsmittelgehalt in Funktion der Zeit bei 80°C

○ = Methylglycol
● = Chlorbenzol
◓ = Toluol
⊗ = Total

(36.A - 0,535 cm/sec)



Besprechung der Temperaturabhängigkeit des partiellen Restlösungsmittelgehaltes

1. Aus der graphischen Darstellung, Figur 47, ist ersichtlich, dass die Verdunstungsgeschwindigkeiten aus der festen Lackschicht mit steigender Temperatur zunehmen. Die Figur 48 zeigt eine fast lineare Proportionalität zwischen totalem Restlösungsmittelgehalt und der Trocknungstemperatur. Es sei in diesem Zusammenhang auch auf Figur 43 hingewiesen, die bei verschiedenen Lacken einen ähnlichen Kurvenverlauf zeigt. Die Kurven schneiden die Abszisse zwischen 110 und 120°C, also im Erweichungsgebiet des Lackharzes (Phenodur-373-U). Oberhalb dieser Temperatur schmilzt das Harz, die "poröse Filzstruktur" fällt zusammen und man kann nicht mehr von einer Trocknung aus der festen Phase sprechen.

2. Aus den Figuren 49,50 und 51 wurden die Steigungen (B') der Partialgeraden gemessen und in einer Tabelle zusammengestellt (Tab. 36).

Tabelle 36: Steigungen (B') der Geraden bei verschiedenen Temperaturen

Temperatur	B'_{total}	$B'_{partiell}$		
		Methylglycol	Toluol	Chlorbenzol
30°C	0,148	0,211	0,058	0,011
50°C	0,255	0,370	0,155	0,072
80°C	0,278	0,437	0,143	0,166

Die Reihenfolge der Steigungen bleibt bei Temperaturen unterhalb ca. 75°C unverändert Methylglycol-Toluol-Chlorbenzol, wobei Methylglycol am schnellsten aus der festen Lackschicht verdunstet. Die Temperaturabhängigkeit der Steigungen ist bei den verschiedenen Substanzen verschieden. Obwohl es nicht bewiesen werden kann, dürfte dies mit der Bewegungsenergie der Lösungsmittelmoleküle, mit der Art irgendwelcher Festhaltung (mechanische Einklemmung, Wasserstoffbrücken, Dipolmomente) und mit der Mikrobewegung oder Brown'schen Bewegung der Lackharzsegmente im "Filz" zusammenhängen.

Allgemein kann gesagt werden, dass die Steigungen mit zunehmender Temperatur auch zunehmen, und dass die selektive Zurückhaltung (relativer Steigungs-Unterschied) bei höheren Temperaturen schlechter wird, weil die "Poren" bei steigender Temperatur flexibler werden. Mechanisch ist die Lackschicht bei höheren Temperaturen auch weicher als bei tieferen.

3. Die folgenden Daten aus den graphischen Darstellungen, Fig. 49-51, zeigen, dass noch andere Variabeln die Steigungs-Temperaturabhängigkeit beeinflussen:

Tabelle 37: Partielle Restlösungsmittelgehalte (%-P) nach 240 Minuten Trocknungszeit

Temperatur	$\%\text{-}P_{240}$			%-R (= Summe %-P)
	Methylglycol	Toluol	Chlorbenzol	
30°C	12,3	0,31	6,20	18,81 Gew.-%
50°C	7,0	0,43	6,80	14,23
80°C	2,27	0,73	4,80	6,30
Dipolmoment (Lit.):	ca. 1,7-2	0,34	1,55 Debye.	

Bei tieferen Temperaturen wird Methylglycol wegen der Wasserstoffbrückenbildung (Assoziation) stärker zurückgehalten. Der Assoziationsgrad einer polaren Substanz nimmt ab mit steigender Temperatur. Der partielle Restlösungsmittelgehalt an Toluol nimmt mit zunehmender Temperatur stetig zu. Eine analoge Assoziationstemperatur-abhängig-

keit wurde bei der Verdunstung aus der flüssigen Lackschicht beobachtet (Tabelle 22).

4. Die gleiche Assoziations-temperaturabhängigkeit ist aus der folgenden Tabelle 38 ersichtlich, wo nicht die Trocknungszeit (t) sondern der Restlösungsmittelgehalt (%-R) konstant gehalten wurde:

Tabelle 38: Partielle Restlösungsmittelgehalte bei konstantem Trocknungsgrad

%-R	T	t	% - P		
	°C	Minuten	Methylglycol	- Toluol -	Chlorbenzol
20 Gew.-%	30	150	13,5	0,32	6,18
	50	57	12,0	0,54	7,46
	80	8,5	10,0	1,30	8,70
15 Gew.-%	30	1000	8,9	0,28	5,82
	50	210	7,4	0,44	7,16
	80	23	6,6	1,10	7,30
10 Gew.-%	30	15000	3,98	0,22	5,80 *)
	50	1300	3,88	0,32	5,80 *)
	80	100	3,48	0,82	5,70

*) Wenn zwei Lackschichten gleicher Schichtdicken des Lackes No: 36.A bei einer Luftströmung von 0,535 cm/sec und bei 30 und 50°C getrocknet werden, so erreicht die Lackschicht bei 50°C schon nach gut 21 Stunden denselben Zustand, der von der Lackschicht bei 30°C erst nach 10 Tagen erreicht wird. Eine Temperaturerhöhung von 20°C verkürzt die Trocknungszeit bei der Trocknung der festen Phase um das 5-10-fache (beim Lack No: 36.A). In Vergleich dazu brachte eine Temperaturerhöhung von 20°C bei der Verdunstung aus der flüssigen Lackschicht "nur" die doppelte Verdunstungsgeschwindigkeit (Tabelle 24).

c) Die Luftströmungsabhängigkeit der Restlösungsmittelverdunstung

Bei der Verdunstung aus der flüssigen Lackschicht war die Verdunstungsgeschwindigkeit proportional der 0,408.Potenz der Luftgeschwindigkeit. Die bis zum Gelierungspunkt benötigte Trocknungszeit war bei Luftgeschwindigkeiten unterhalb ca. 0,5 cm/sec umgekehrt proportional der 0,40.Potenz der Luftgeschwindigkeit. Bei höheren Luftgeschwindigkeiten nahm die letztgenannte Potenz zu. (Lack No: 36.A bei 40°C, Figur 40). Es wurde daraus geschlossen, dass höhere Luftgeschwindigkeiten zu einer beschleunigten Hautbildung führen. Bei den Versuchen No: 3, 7 und 8, die die Abhängigkeit der Resttrocknung

von der Luftgeschwindigkeit zeigen sollten, waren die Erscheinungen aber etwas komplizierter.

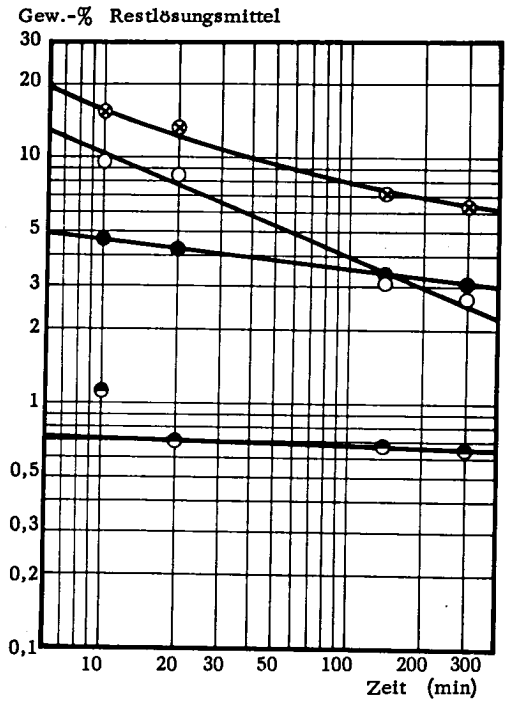


Fig. 52:
Partieller Restlösungsmittelgehalt in Funktion der Zeit

○ = Methylglycol
◓ = Toluol
● = Chlorbenzol
⊗ = Total

(36.A - 80°C - 0,1336 cm/sec)

Restlösungsmittelverdunstung, Versuche No: 7, 3 und 8

Lack No: 36.A
T = 80°C
w = 0,1336 - 0,535 - 4,06 cm/sec
$d_{tr.}$ = 0,072 - 0,075 mm
t = 10 - 300 Minuten

Die Versuche wurden analog wie die Nummern 22, 23 und 24 ausgeführt (Ausführung und Nomenklatur, Seite 91), auf eine detaillierte Wiedergabe aller Versuchsdaten wird verzichtet. Graphisch dargestellt wurden:

Fig. 53:
Partieller Restlösungsmittelgehalt in Funktion der Zeit

= Methylglycol
= Toluol
= Chlorbenzol
= Total

(36.A - 80°C - 4,06 cm/sec

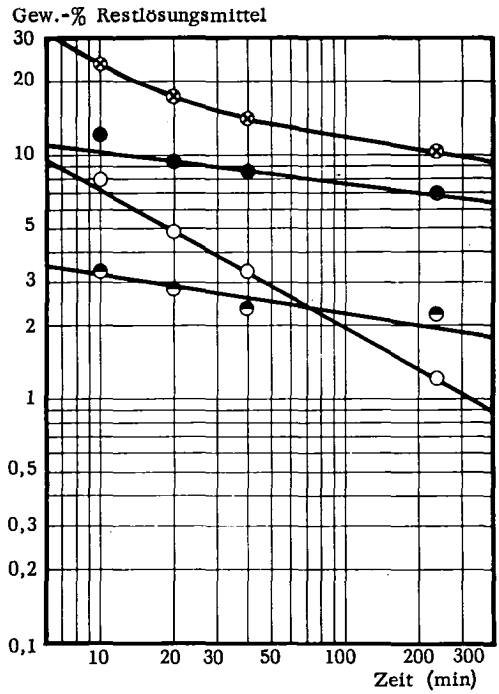


Fig. 52: Partieller Restlösungsmittelgehalt in Funktion der Zeit bei 0,1336 cm/sec Luftströmung

Fig. 51: Analog bei 0,535 cm/sec Luftströmung

Fig. 53: Analog bei 4,06 cm/sec Luftströmung

Besprechung der Luftströmungsabhängigkeit der Restlösungsmittelverdunstung

1. Aus den graphischen Darstellungen des partiellen Restlösungsmittelgehaltes in Funktion der Zeit, Fig. 51-53, wurden die folgenden Tabellen 39 und 40 erhalten:

Tabelle 39: Partielle Restlösungsmittelgehalte (%-P) nach 240 Minuten Trocknungszeit

Luftströmung	% - P_{240}			% - R_{Total}
cm/sec	Methylglycol -	Toluol -	Chlorbenzol	
0,1336	2,77	0,66	3,19	6,62
0,535	2,27	0,73	4,80	7,80
4,06	1,21	1,93	6,93	10,07

Tabelle 40: Partielle Restlösungsmittelgehalte bei konstantem Trocknungsgrad

%-R	Luftströmung	t	% - P		
	cm/sec	Min.	Methylglycol -	Toluol -	Chlorbenzol
15 Gew.-%	0,1336	11,4	9,73	0,72	4,55
	0,535	23,0	6,60	1,10	7,30
	4,06	31,0	3,70	2,60	8,70
10 Gew.-%	0,1336	44	5,50	0,69	3,81
	0,535	100	3,48	0,82	5,70
	4,06	275	1,20	1,95	6,85

Die Konzentrationszunahme der Lösungsmittelkomponenten Toluol und Chlorbenzol mit zunehmender Luftströmung ist auffallend. Aus der Tabelle 41 sieht man, dass Chlorbenzol und Toluol immer kleinere Steigungen (B') als Methylglycol haben. Dadurch trocknet eine Lackschicht, bei der die flüssige Verdunstung bei grösserer Luftgeschwindigkeit ausgeführt wurde, langsamer aus der festen Phase. Die Lackschicht enthält eben mehr Lösungsmittel mit kleineren B'-Steigungen (siehe auch Vorversuche, Fig. 42).

Die Erklärung dieses Effektes ist folgende:

Die höhere Luftgeschwindigkeit führt zu einer beschleunigten Hautbildung. Der Anteil an flüchtigen Bestandteilen ist im Moment der Hautbildung insofern grösser, als die Lackschicht inhomogener ist (aussen fest, innen flüssig). In der zusammenfassenden Besprechung der Versuche über die Restlösungsmittelverdunstung (Seite 126 usw.) wird gezeigt, dass der B'-Wert weitgehend von den sterischen Abmessungen der Lösungsmittelmoleküle abhängt (von Molekül-Länge und -Durchmesser), weshalb die B'-Reihenfolge "Inklusionsreihenfolge" benannt wurde:

- Grosse Lösungsmittelmoleküle haben kleineren Inklusionsexponenten (B').
- Kleine Lösungsmittelmoleküle haben grösseren Inklusionsexponenten.

Bei gleichen Konzentrationen verdunstet ein kleineres Lösungsmittelmolekül schneller aus der festen Lackschicht als ein grösseres Lösungsmittelmolekül.

Die obengenannte Lackhaut wirkt gleichsam als "Molekülfilter". Grosse Lösungsmittelmoleküle werden stärker gebremst als kleinere Lösungsmittelmoleküle. Eine grössere

Luftgeschwindigkeit verursacht eine frühere Hautbildung, eine stärkere Anreicherung der grösseren Lösungsmittelmoleküle und somit eine langsamere Austrocknung der festen Lackschicht.

2. Wenn der Film fest geworden ist, spielt die Luftgeschwindigkeit eine untergeordnete Rolle, so lange sie für eine genügende Abfuhr der Lösungsmitteldämpfe sorgt. Bei den Steigungen der log-% / log t - Geraden (Fig. 51-53) konnte keine direkte Luftströmungsabhängigkeit, dafür indirekt eine Konzentrationsabhängigkeit festgestellt werden:

Tabelle 41: Die Steigungen der geraden Linien: log (%-P) = F (log t) bei verschiedenen Luftgeschwindigkeiten

	B'_{part}		
Luftgeschwindigkeit	Methylglycol	Toluol	Chlorbenzol
0,1336 cm/sec	0,420	0,027	0,117
0,535 cm/sec	0,437	0,143	0,166
4,06 cm/sec	0,560	0,158	0,129

Betrachten wir zuerst den Verlauf der B'-Werte für Methylglycol. Bei zunehmender Luftströmung und abnehmender Konzentration (Tab. 40-41) nimmt der B'Wert zu. Es gibt für diese Erscheinung zwei Erklärungen.

A. Da der Assoziationsgrad eines Alkohols mit abnehmender Konzentration ebenfalls abnimmt, erhält der Alkohol ein scheinbar kleineres Molekül, und kleinere Moleküle geben grössere Inklusionsexponenten (B').

B. Eine zweite Erklärung für die Steigungszunahme des Methylglycols bei grösserer Luftgeschwindigkeit ist jedoch ebenso wahrscheinlich: Spätere Versuche zeigten nämlich, dass der "mittlere Porendurchmesser" in der festen Lackschicht sich nach den Lösungsmittelmolekülen richtet. Enthält die Lackschicht relativ viel kleinmolekulares Lösungsmittel, so entsteht eine grosse Zahl kleiner Poren. Dadurch wird die Empfindlichkeit bezüglich der Molekülgrösse erhöht. Die Steigungsunterschiede können als ein Mass für die Selektivität der Zurückhaltung betrachtet werden. Da Methylglycol das kleinste Molekül in diesem Lösungsmittelgemisch darstellt, so werden somit die kleinsten Poren bei der 0,1336 cm/sec Luftströmung erhalten (Tabelle 39-41). Durch kleine Poren verdunsten alle Lösungsmittel langsamer, oder mit anderen Worten: Alle Inklusionsexponenten (B') werden kleiner.

Enthält die feste Lackschicht mehr grossmolekulare Lösungsmittel, so ist zwar die Porenzahl kleiner, dafür sind die Porendurchmesser grösser. Grössere Porendurchmesser geben grössere Steigungen der Kurven, dafür eine schlechtere Selektivität bezüglich der Molekülgrösse. Diese Erscheinung wurde bei den Versuchen mit 0,535 und 4,06 cm/sec

Luftströmung beobachtet (Tabelle 39-41). In der Literatur berichtet Talen (101), dass ein höherer Gehalt an Weichmachungsmittel (= "riesengrosse Lösungsmittelmolekülle") bei konstanten Trocknungsbedingungen den Restlösungsmittelgehalt herabsetzt. Nach den obenstehenden Ueberlegungen ist dies sehr verständlich, bedeutet doch mehr Weichmachungsmittel weichere Lackschichten, flexiblere Poren und schliesslich grössere Inklusionsexponenten für alle Lösungsmittel.

3. Interessant ist das Lösungsmittelpaar Toluol - Chlorbenzol. Das Toluolmolekül muss ganz wenig grösser als das Chlorbenzolmolekül sein, da der Methylsubstituent ein wenig grösser als der Chlorsubstituent ist. Chlorbenzol hat dagegen ein viel grösseres Dipolmoment von 1,55 Debye, gegenüber 0,34 Debye für Toluol. Bei niedrigeren Temperaturen oder bei höheren Konzentrationen ist also Chlorbenzol im Gegensatz zu Toluol assoziationsfähig. Es bilden sich hier Dipolbindungen an Stelle von Wasserstoffbrücken wie bei den Alkoholen. Es sind somit die folgenden Erklärungen für die eigenartige Erscheinung möglich, weshalb einmal Toluol, ein anderes mal Chlorbenzol langsamer, beziehungsweise schneller aus der festen Lackschicht verdunsten:

--- Film feinporig, niedrige Temperatur (Figur 49, Tabelle 36, 37): Chlorbenzol verdunstet langsamer wegen seines grösseren Dipolmoments. Die Assoziation wird von der niedrigeren Temperatur begünstigt.

--- Film feinporig, hohe Temperatur (Tabelle 39-41, 80°C, 0,1336 cm/sec Luftströmung): Toluol verdunstet langsamer, weil es ein grösseres Molekül hat. Die Kleinporigkeit der Lackschicht erhöht die Selektivität (= Steigungs-unterschied) wenn es die Molekülgrösse betrifft.

--- Film grobporig, hohe Temperatur (Tabelle 39-41, 80°C, 4,06 cm/sec Luftströmung): Chlorbenzol verdunstet langsamer, weil seine hohe Konzentration (bis über 60% des Lösungsmittelgemisches) seine Assoziation begünstigt. Wegen der Grobporigkeit ist die Selektivität als relativ schlecht zu betrachten.

Je nach Konzentration, Temperatur und Filmstruktur (fein- oder grob-porig) wird somit entweder Toluol oder Chlorbenzol schneller aus der festen Lackschicht entweichen.

d) Die Restlösungsmittelverdunstung bei verschiedenen Lackharzen

Bei den beiden vorhergehenden Versuchsreihen haben wir gesehen, dass beim Lack No: 36.A mit dem Lösungsmittelgemisch : *Methylglycol - Toluol - Chlorbenzol*, das Methylglycol immer den festen Lackfilm am schnellsten verlässt (Tabelle 36, 41). Erstaunlicherweise wurde bei der Verdunstung aus der flüssigen Lackschicht festgestellt, dass gerade diese Lösungsmittelkomponente von den Lackharzen im Lack No: 36.A festgehalten wird. Dies ist ein ausgezeichnetes Beispiel dafür, dass die Verdunstung aus der flüssigen Phase und die Resttrocknung der festen Lackschicht nicht miteinander verglichen werden dürfen.

In den folgenden Versuchen soll untersucht werden welche Rolle die Polarität (siehe Fussnote Seite 40) des Lackharzes bei der Trocknung aus der festen Lackschicht spielt.

Restlösungsmittelverdunstung, Versuche No: 4, 5 und 6

Ausführung: Analog No: 22, 23 und 24 (Seite 91)

Lack No: 36.C (stark polar)
36.D (sehr schwach polar)
CC.1 (stark unpolar)

Temperatur: 80°C

Luftströmung: 0,535 cm/sec

Die Figuren 54-56 stellen die partiellen Restlösungsmittelgehalte in Funktion der Zeit dar.

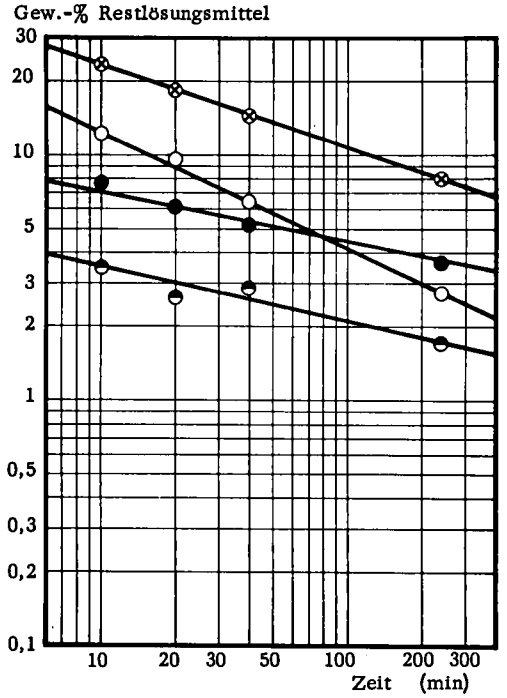


Fig. 54:

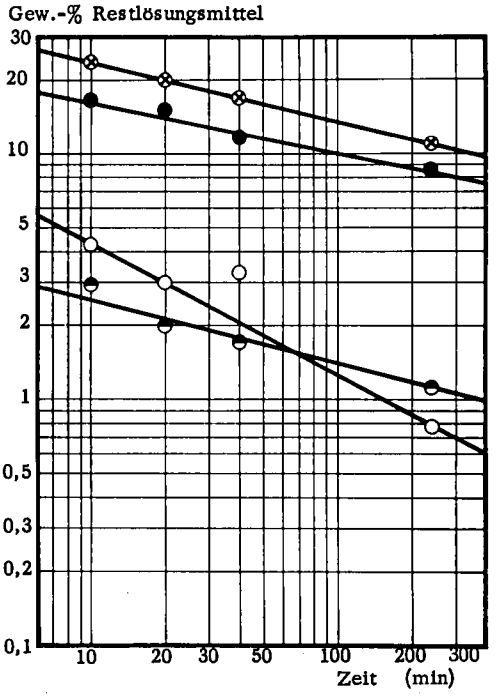


Fig. 55:

Partieller Restlösungsmittelgehalt in Funktion der Zeit

(36.C - 80°C - 0,535 cm/sec)

⊗ = Total, ○ = Methylglycol,

(36.D - 80°C - 0,535 cm/sec)

◒ = Toluol, ● = Chlorbenzol

Fig. 56:
Partieller Restlösungsmittelgehalt in Funktion der Zeit
(CC.1 - 80°C - 0,535 cm/sec)

○ = Methylglycol
◓ = Toluol
● = Chlorbenzol

⊗ = Total

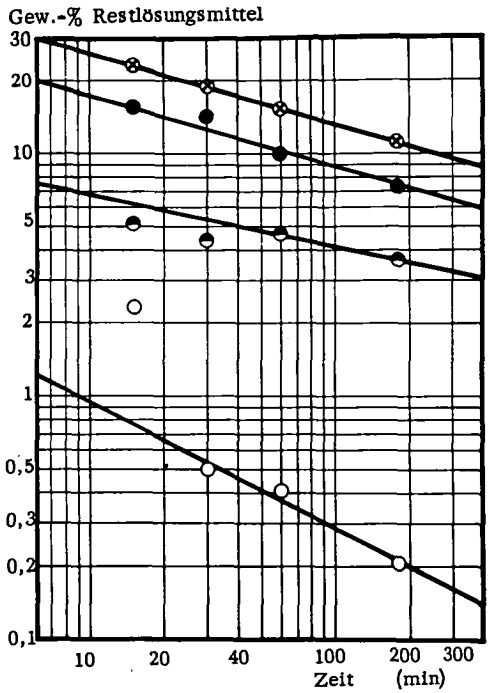


Tabelle 42: Versuchsresultate, verschiedene Lackharze

Versuch No:	4	5	6
Lack No:	36.C	36.D	CC.1
Lacktypus:	Stark polar	Schwach polar	Stark unpolar
$d_{tr.}$, mm:	0,14-0,15	0,03-0,035	0,04-0,06
t, Min:	10-240	10-240	15-180
Graphische Darstellung, Figur:	54	55	56
1. Partialgehalte nach 240 Minuten:		% - P_{240}	
Methylglycol (Hydroxylgruppe)	2,75	0,776	0,180
Toluol (sehr kleines Dipol)	1,70	1,11	3,40
Chlorbenzol (grösseres Dipol)	3,59	8,52	6,95
2.a. Partialgehalte bei 15% Restlösungsmittelgehalt:			
Methylglycol	6,85	1,80	0,37
Toluol	2,65	1,70	4,50
Chlorbenzol	5,50	11,50	10,13
2.b. Partialgehalte bei 10% Restlösungsmittelgehalt:			
Methylglycol	3,80	0,70	0,16
Toluol	2,00	1,12	3,35
Chlorbenzol	4,20	8,18	6,49

3. Steigungen der log-% - log t -Geraden,		B'part	
Methylglycol	0,470	0,535	0,523
Toluol	0,223	0,258	0,214
Chlorbenzol	0,194	0,205	0,284

Diskussion über den Einfluss des Lackharzes

Die Partialgehalte, Tabelle 42/1, 2.a, 2.b, zeigen, dass polare Lackharze mehr polare Lösungsmittel zurückhalten. Unter polar ist hier hydroxylgruppen-haltig zu verstehen, siehe Fussnote Seite 40. Diese Retention der polaren Lösungsmittelkomponenten findet aber während der Verdunstung aus der flüssigen Phase statt. Die Polarität des Lackharzes beeinflusst weder die Inklusionsreihenfolge noch wesentlich die Werte der Inklusionsexponenten (B') (Tabelle 42/3).

e) Die Restlösungsmittelverdunstung bei verschiedenen Lösungsmittelgemischen

Um abzuklären, welche Lösungsmittel- und Lackharz-Eigenschaften die B'-Reihenfolge bedingen, wurde eine Reihe von Versuchen, No: 9-26, ausgeführt. Bei der Zusammenstellung des Lösungsmittelgemisches musste auf die Löslichkeit der Lackharze und auf die quantitative Trennung der Lösungsmittelkomponenten im Gaschromatographen Rücksicht genommen werden.

Die, aus den doppeltlogarithmischen graphischen Darstellungen der Gewichtsprozente Partialrestlösungsmittel in Funktion der Zeit, erhaltene B'-Reihenfolge (= Inklusionsreihenfolge) wurde dann mit den folgenden Substanzdaten verglichen:

B' = Steigung der log-% - log t -Geraden
%-P = Prozent partielles Lösungsmittel bezogen auf lösungsmittelfreies Harz
MG = Molekulargewicht
Kp = Siedepunkt bei 760 mm Hg
σ = Wirkungsdurchmesser (= "collision diameter") des Moleküls, Å
D_0 = Diffusionskoeffizient gegen Luft bei 0^oC, in cm^2/sec
b_0 = 2.Virialkoeffizient (Van der Waals), in cm^3/Mol

Die Versuche wurden analog No: 22, 23, und 24 ausgeführt (Seite 91), die vollständigkeitshalber auch hier referiert werden.

Versuch No: 3. Lackrezept: 36.A (polar). Temperatur: 80^oC
Luftströmung: 5,35 mm/sec. Trockenfilmdicke: 0,07-0,08 mm
Trocknungszeit: 10-240 Minuten

Figur 51

Lösungsmittel	B'	%-P_{240}	MG	Kp	σ	D_o	b_o
Methylglycol	0,437	2,27	76,09	124,3	-	-	-
Chlorbenzol	0,166	4,80	112,56	132	-	0,063	145,3
Toluol	0,143	0,73	92,13	110,6	6,033	0,065	146,3

Versuch No: 9 Lackrezept No: DD.10.b (polar). Temperatur: 80°C
Luftströmung: 5,35 mm/sec. Trockenfilmdicke: 0,15-0,16 mm
Trocknungszeit: 10-240 Minuten

Figur: 57

Lösungsmittel	B'	%-P_{240}	MG	Kp	σ	D_o	b_o
Aethylacetat	1,490	0,0098	88,10	77,15	5,35	0,073	141,2
n-Butanol	0,850	0,395	74,12	117,7	-	0,068	-
n-Butylacetat	0,460	2,530	116,16	126,5	-	0,057	-
m-Xylol	0,460	2,53	106,16	139,1	-	0,059	177,2
p-Xylol	0,460	2,53	106,16	138,35	-	0,059	180,9
o-Xylol	0,274	1,240	106,16	144,4	-	0,059	175,5
Cyclohexanon	0,136	5,390	98,14	156,7	-	-	-

Versuch No: 10 Lackrezept No: DD.10.c (weich, stark polar)
Temperatur: 80°C. Luftströmung: 5,35 mm/sec
Trockenfilmdicke: 0,25-0,27 mm
Trocknungszeit: 10-240 Minuten

Figur: 58

Lösungsmittel	B'	%-P_{240}	MG	Kp	σ	D_o	b_o
Aethylacetat	1,133	0,0073	88,10	77,15	5,35	0,073	141,2
n-Butanol	0,669	0,648	74,12	117,7	-	0,068	-
n-Butylacetat	0,802	0,484	116,16	126,5	-	0,057	-
m-Xylol	0,654	0,642	106,16	139,1	-	0,059	177,2
p-Xylol	0,654	0,642	106,16	138,35	-	0,059	180,9
o-Xylol	0,532	0,304	106,16	144,4	-	0,059	175,5
Cyclohexanon	0,198	1,588	98,14	156,7	-	-	-

Versuch No: 11 Lackrezept No: Be. 72/I (unpolar). Temperatur: 50°C
Luftströmung: 5,35 mm/sec. Trockenfilmdicke: 0,14-0,16 mm
Trocknungszeit: 10-240 Minuten

Figur: 59

Lösungsmittel	B'	%-P_{240}	MG	Kp	σ	D_o	b_o
Aethylacetat	0,895	0,31	88,10	77,15	5,35	0,073	141,2
n-Hexan	0,398	1,38	86,17	69,0	5,909	0,064	173,5
sec-Butanol	0,340	5,61	74,12	99,5	-	-	-

Versuch No: 12 Lackrezept No: Be. 72/II (unpolar). Temperatur: 50°C
Luftströmung: 5,35 mm/sec. Trockenfilmdicke: 0,14-0,17 mm
Trocknungszeit: 15-120 Minuten (Fortsetzung Seite 116)

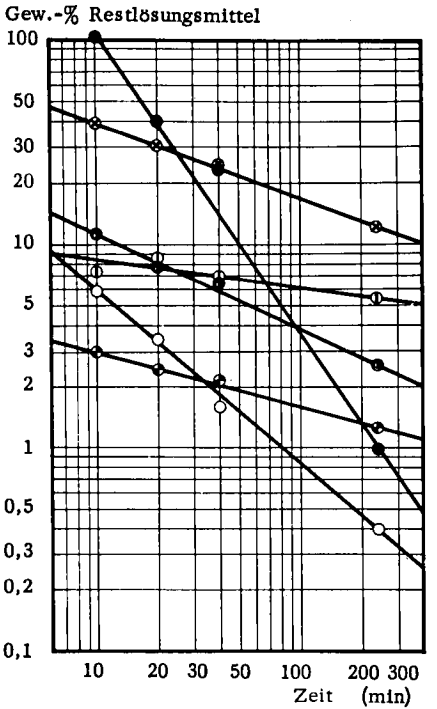


Fig. 57:

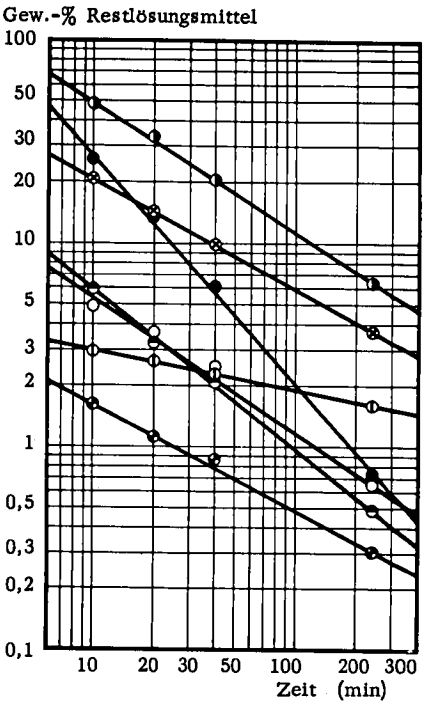


Fig. 58:

Partieller Restlösungsmittelgehalt in Funktion der Zeit

● = 100 x Aethylacetat, ○ = n-Butanol, ◓ = n-Butylacetat

◑ = m,p-Xylol, ◕ = o-Xylol, ◐ = Cyclohexanon, ⊗ = Total

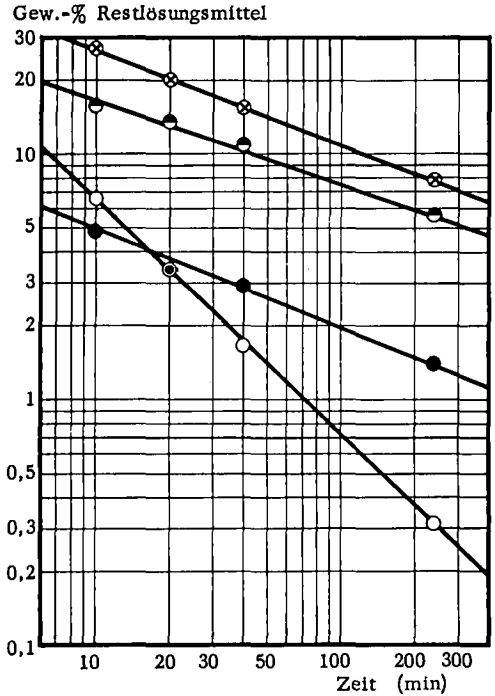


Fig. 59:

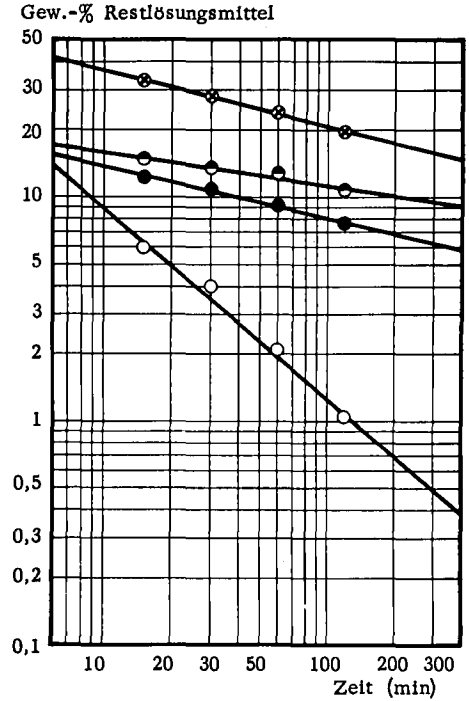


Fig. 60:

Partieller Restlösungsmittelgehalt in Funktion der Zeit

○ = Aethylacetat, ● = n-Hexan,
◓ = sec-Butanol, ⊗ = Total

○ = Benzol, ● = Tetrachlorkohlenstoff,
◓ = Cyclohexan, ⊗ = Total

Figur: 60

Lösungsmittel	B'	%-P_{240}	MG	Kp	σ	D_o	b_o
Benzol	0,850	0,60	78,11	80,1	5,270	0,075	115,4
Tetrachlor-kohlenstoff	0,226	6,50	153,84	76,8	5,881	0,063	138,3
Cyclohexan	0,150	9,80	84,16	81,4	6,093	0,065	142,4

Versuch No: 13 Lackrezept No: 0.A (stark polar). Temperatur: 30°C
Luftströmung: 5,35 mm/sec. Trockenfilmdicke: 0,017-0,20 mm
Trocknungszeit: 10-255 Minuten

Figur: 61

Lösungsmittel	B'	%-P_{240}	MG	Kp	σ	D_o	b_o
Aceton	0,367	2,75	58,08	56,5	4,823	0,081	99,4
n-Pentan	0,304	2,30	72,15	36,2	5,769	0,070	146,0
Diäthyläther	0,238	4,00	74,12	34,6	5,834	0,077	134,4
iso-Propanol	0,075	12,20	60,09	82,3	4,95	0,080	-

Versuch No: 14 Lackrezept No: 1.A (polar). Temperatur: 80°C
Luftströmung: 5,35 mm/sec. Trockenfilmdicke: 0,046-0,048 mm
Trocknungszeit: 10-90 Minuten

Figur:62

Lösungsmittel	B'	%-P_{240}	MG	Kp	σ	D_o	b_o
n-Butanol	0,250	3,20	74,12	117,7	-	0,068	-
Chlorbenzol	0,169	4,15	112,56	132	-	0,063	145,3
Toluol	0,121	1,07	92,13	110,6	6,033	0,065	146,3

Versuch No: 15 Lackrezept No: 5.A (polar). Temperatur: 80°C
Luftströmung: 5,35 mm/sec. Trockenfilmdicke: 0,046-0,050 mm
Trocknungszeit: 10-1060 Minuten

Figur: 63

Lösungsmittel	B'	%-P_{240}	MG	Kp	σ	D_o	b_o
sec-Butanol	0,168	1,70	74,12	99,5	-	-	-
Chlorbenzol	0,139	6,20	112,56	132	-	0,063	145,3
Toluol	0,139	1,92	92,13	110,6	6,033	0,065	146,3

Versuch No: 16 Lackrezept No: 6.A (polar). Temperatur: 80°C
Luftströmung: 5,35 mm/sec. Trockenfilmdicke: 0,031-0,038 mm
Trocknungszeit: 10-1060 Minuten

Figur: 64

Lösungsmittel	B'	%-P_{240}	MG	Kp	σ	D_o	b_o
Toluol	0,223	1,61	92,13	110,6	6,033	0,065	146,3
Chlorbenzol	0,202	4,60	112,56	132	-	0,063	145,3
tert-Butanol	0,033	3,40	74,12	82,8	-	-	-

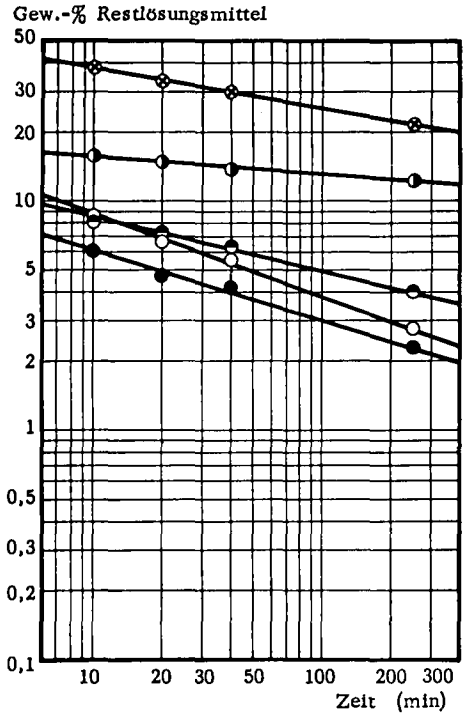


Fig. 61:

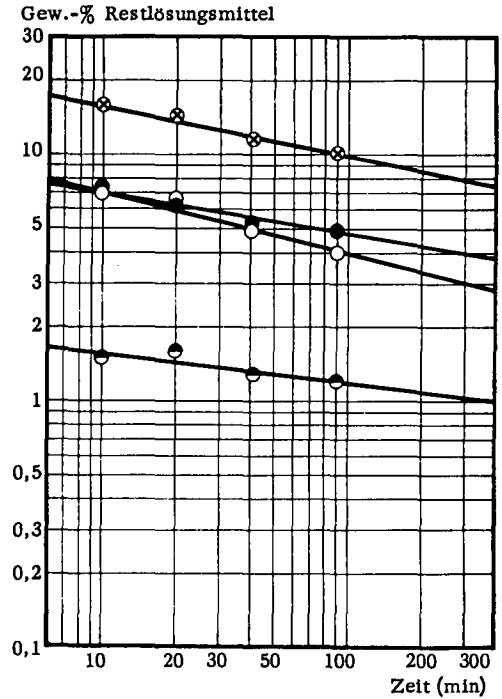


Fig. 62:

Partieller Restlösungsmittelgehalt in Funktion der Zeit

○ = Aceton, ● = n-Pentan, ◑ = iso-Propanol, ○ = n-Butanol, ◓ = Toluol

◓ = Diäthyläther, ⊗ = Total ● = Chlorbenzol, ⊗ = Total

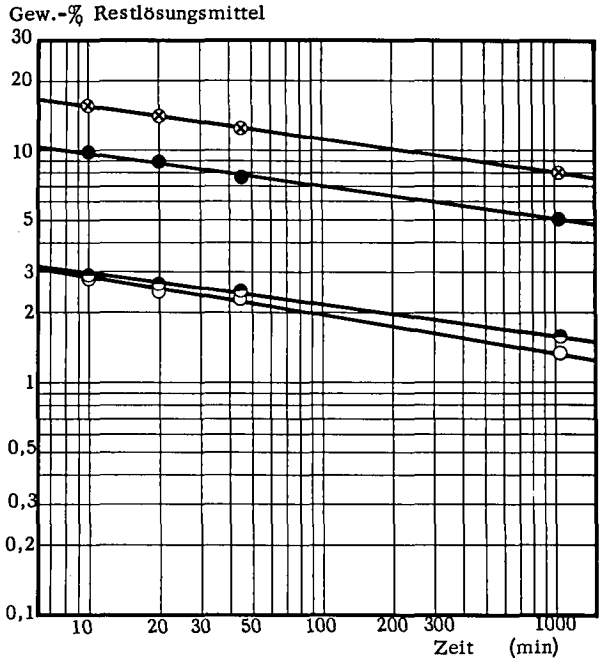


Fig. 63:

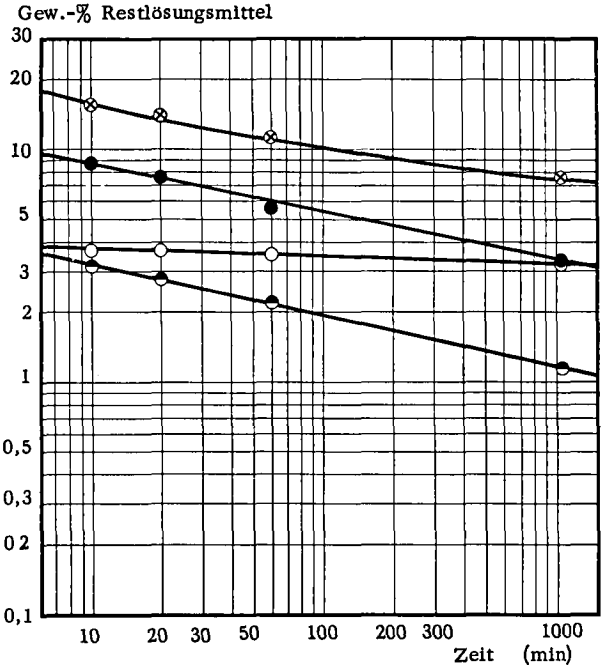


Fig. 64:

Partieller Restlösungsmittelgehalt in Funktion der Zeit

○ = sec-Butanol, ◓ = Toluol, ⊗ = Total, ● = Chlorbenzol,

○ = tert-Butanol, ◓ = Toluol, ⊗ = Total, ● = Chlorbenzol,

Versuch No: 17 Lackrezept No: 7.A (stark polar). Temperatur: 80°C
Luftströmung: 5,35 mm/sec. Trockenfilmdicke: 0,19-0,24 mm
Trocknungszeit: 10-515 Minuten

Figur: 65

Lösungsmittel	B'	%-P_{240}	MG	Kp		D_o	b_o
n-Butanol	0,358	3,00	74,12	117,7	-	0,068	-
sec-Butanol	0,274	2,63	74,12	99,5	-	-	-
iso-Butanol	0,196	0,75	74,12	108,4	-	0,070	114,3
tert-Butanol	0,153	2,38	74,12	82,8	-	-	-

Versuch No: 18 Lackrezept No: 2.A (polar). Temperatur: 80°C
Luftströmung: 5,35 mm/sec. Trockenfilmdicke: 0,064-0,066 mm
Trocknungszeit: 10-1075 Minuten

Figur: 66

Lösungsmittel	B'	%-P_{240}	MG	Kp		D_o	b_o
Chlorbenzol	0,422	0,61	112,56	132	-	0,063	145,3
Toluol	0,320	0,145	92,13	110,6	6,033	0,065	146,3
Diacetonalkohol	0,235	11,60	116,16	164,6	-	0,058	-

Versuch No: 19 Lackrezept No: 3.A (polar). Temperatur: 80°C
Luftströmung: 5,35 mm/sec. Trockenfilmdicke: 0,036-0,043
Trocknungszeit: 10-900 Minuten

Figur: 67

Lösungsmittel	B'	%-P_{240}	MG	Kp		D_o	b_o
iso-Propanol	0,374	0,175	60,09	82,3	4,95	0,080	-
Chlorbenzol	0,175	6,70	112,56	132	-	0,063	145,3
Toluol	0,139	3,50	92,13	110,6	6,033	0,065	146,3

Versuch No: 20 Lackrezept No: 8.A (polar). Temperatur: 50°C
Luftströmung: 5,35 mm/sec. Trockenfilmdicke: 0,19-0,26 mm
Trocknungszeit: 320-7140 Minuten

Figur: 68

Lösungsmittel	B'	%-P_{240}	MG	Kp		D_o	b_o
Methanol	0,875	5,20	32,64	64,65	3,585	0,1325	67,02
Aethanol	0,196	8,00	46,07	78,5	4,455	0,1016	84,07
Methylenchlorid	0,188	0,390	84,94	40,1	4,759	0,0828	-
n-Pentan	0,044	0,036	72,15	36,2	5,769	0,070	146,0
Tetrachlor-kohlenstoff	0,116	0,700	153,84	76,8	5,881	0,063	138,3
n-Hexan	0,001	0,125	86,17	69,0	5,909	0,064	173,5
Cyclohexan	0,004	0,395	84,16	81,4	6,093	0,065	142,4

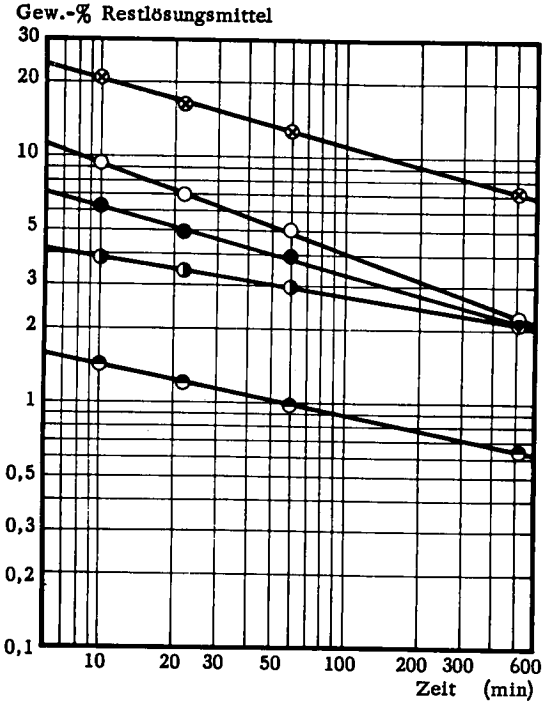


Fig. 65:

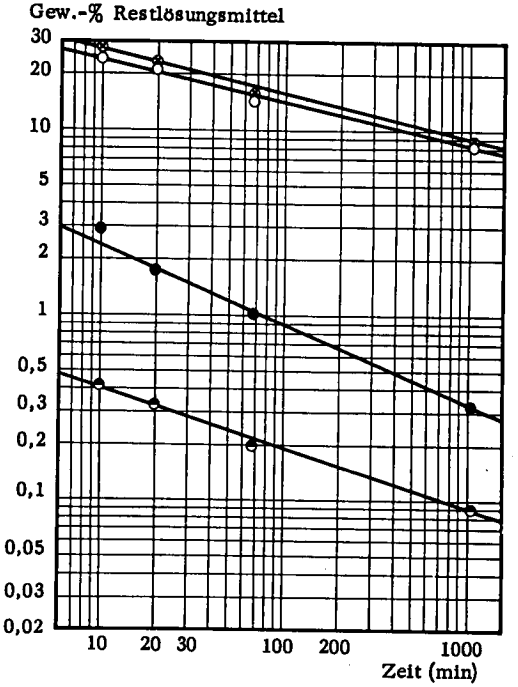


Fig. 66:

Partieller Restlösungsmittelgehalt in Funktion der Zeit

○ = n-Butanol, ● = sec-Butanol,
◓ = iso-Butanol, ◑ = tert-Butanol, ⊗ = Total

○ = Diacetonalkohol, ◓ = Toluol
● = Chlorbenzol, ⊗ = Total

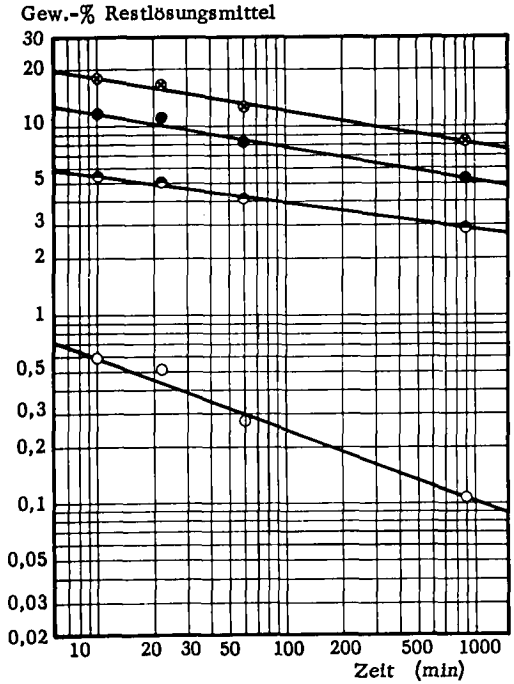


Fig. 67:

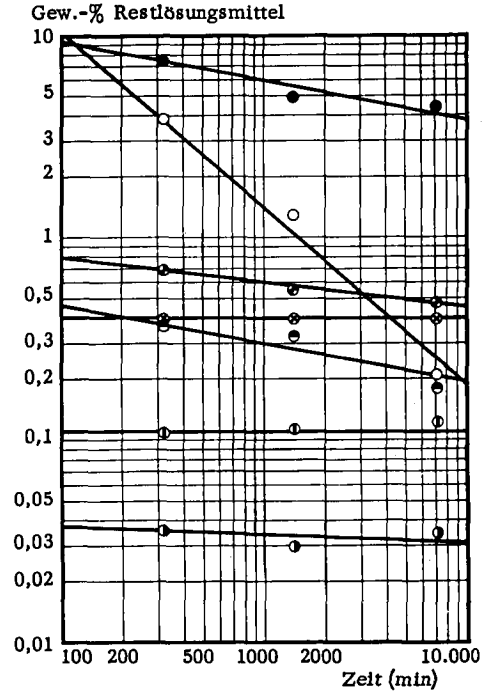


Fig. 68:

Partieller Restlösungsmittelgehalt in Funktion der Zeit

○ = iso-Propanol ◓ = Toluol ○ = Methanol, ● = Aethanol, ◓ = Methylenchlorid

● = Chlorbenzol, ⊗ = Total ◑ = n-Pentan, ◕ = Tetrachlorkohlenstoff,

◐ = n-Hexan, ⊗ = Cyclohexan

Versuch No: 21 Lackrezept No: 9.A (stark polar). Temperatur: 30°C
Luftströmung: 5,35 mm/sec. Trockenfilmdicke: 0,25-0,28 mm
Trocknungszeit: 60-5880 Minuten

Figur: 69

Lösungsmittel	B'	$\%-P_{240}$	MG	Kp	σ	D_o	b_o
Methanol	0,613	7,998	32,04	64,65	3,585	0,1325	67,02
Aethanol	0,0925	2,526	46,07	78,5	4,455	0,1016	84,07
Methylenchlorid	0,0904	1,48	84,94	40,1	4,759	0,0828	-
Chloroform	0,016	3,681	119,39	61,26	5,430	0,0714	102,2
Tetrachlor-kohlenstoff	0,004	3,249	153,84	76,8	5,881	0,063	138,3

Versuch No: 22 Lackrezept No: 10.A (stark polar). Temperatur: 30°C
Luftströmung: 5,35 mm/sec. Trockenfilmdicke: 0,22-0,29 mm
Trocknungszeit: 100-4320 Minuten

Figur: 44 (seite 93)

Lösungsmittel	B'	$\%-P_{240}$	MG	Kp	σ	D_o	b_o
Methanol	1,320	0,170	32,04	64,65	3,585	0,1325	67,02
Aethanol	0,275	12,0	46,07	78,5	4,455	0,1016	84,07
Methylenchlorid	0,426	0,135	84,94	40,1	4,759	0,0828	-
Chloroform	0,010	1,400	119,39	61,26	5,430	0,0714	102,2
Benzol	0,004	1,740	78,11	80,1	5,270	0,075	115,4

Versuch No: 23 Lackrezept No: 11.A (stark polar). Temperatur: 80°C
Luftströmung: 5,35 mm/sec. Trockenfilmdicke: 0,10-0,14 mm
Trocknungszeit: 60-960 Minuten

Figur: 45 (Seite 96)

Lösungsmittel	B'	$\%-P_{240}$	MG	Kp	σ	D_o	b_o
n-Butylacetat	0,350	0,73	116,16	126,5	-	0,057	-
DL-2-Pentanol	0,291	0,95	88,15	119,28	-	-	-
n-Hexanol	0,202	1,90	102,17	157,2	-	0,0499	-
iso-Amylalkohol	0,195	1,45	88,15	130,5	-	-	-
tert-Butanol	0,135	2,73	74,12	82,8	-	-	-
o-Xylol	0,118	0,95	106,16	144,4	-	0,059	175,5

Versuch No: 24 Lackrezept No: 12.A (stark polar). Temperatur: 80°C
Luftströmung: 5,35 mm/sec. Trockenfilmdicke: 0,11-0,14 mm
Trocknungszeit: 60-960 Minuten

Figur: 46 (Seite 96)

Lösungsmittel	B'	$\%-P_{240}$	MG	Kp	σ	D_o	b_o
n-Butylacetat	0,199	0,66	116,16	126,5	-	0,057	-
3-Pentanol	0,142	0,86	88,15	115,6	-	-	-
n-Hexanol	0,1325	1,42	102,17	157,2	-	0,0499	-
tert-Butanol	0,1235	2,70	74,12	82,8	-	-	-
iso-Amylalkohol	0,082	1,45	88,15	130,5	-	-	-
o-Xylol	0,0525	0,92	106,16	144,4	-	0,059	175,5

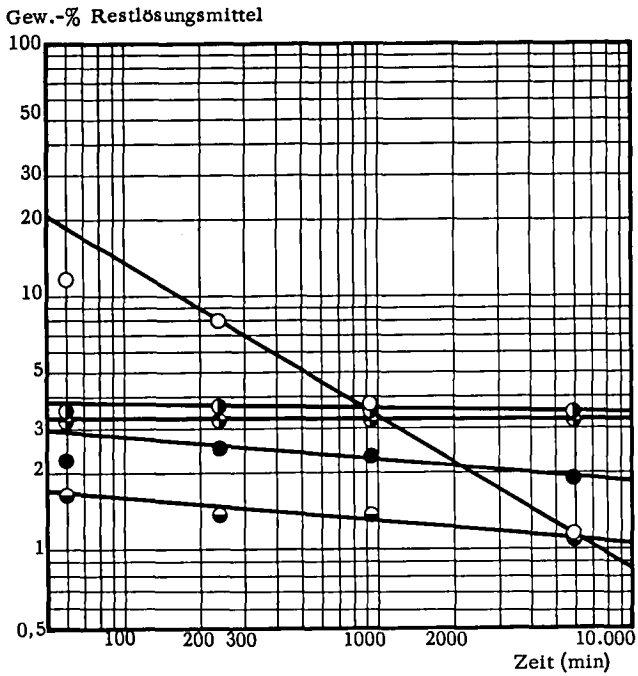


Fig. 69:

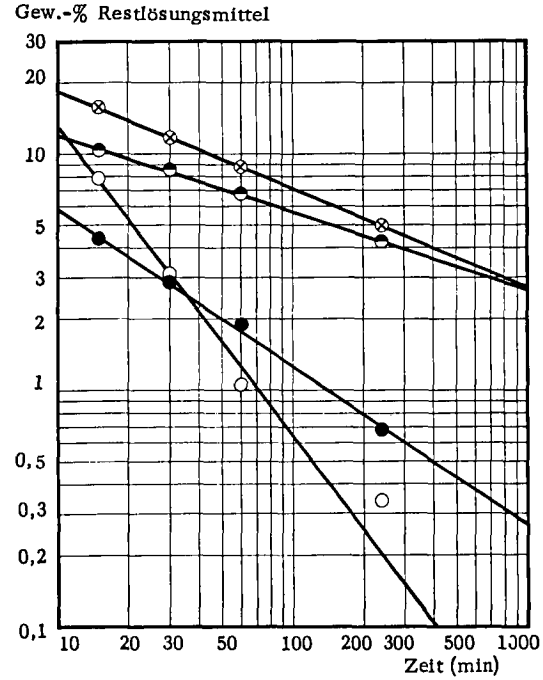


Fig. 70:

Partieller Restlösungsmittelgehalt in Funktion der Zeit

○ = Methanol, ● = Aethanol, ◒ = Methylenchlorid,
◑ = Chloroform, ◔ = Tetrachlorkohlenstoff

○ = 10 x Methanol, ● = Aethanol,
◓ = n-Propanol, ⊗ = Total

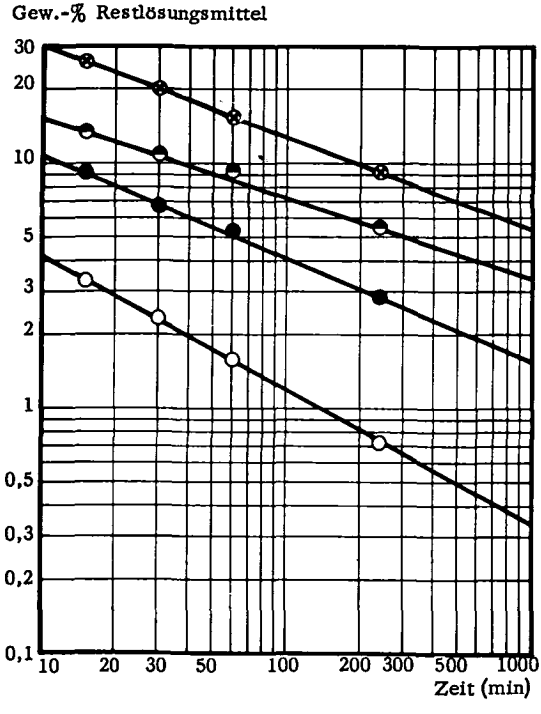


Fig. 71:
Partieller Restlösungsmittelgehalt in Funktion der Zeit (Versuch No:26)

○ = n-Butanol
● = n-Pentanol
◓ = n-Hexanol

⊗ = Total

---

f) Die Abhängigkeit des Inklusionsexponenten in Funktion der Kettenlänge bei n-Alkoholen

Es wurden schliesslich zwei Resttrocknungsversuche mit sechs n-Alkoholen ausgeführt, um einer Gesetzmässigkeit der B'-Reihenfolge auf die Spur zu kommen. Leider liessen sich alle sechs n-Alkohole, Methanol bis n-Hexanol, nicht auf einmal im Gaschromatographen quantitativ trennen, da die Siedepunkte der Lösungsmittel zu weit auseinander liegen. Es mussten deshalb zwei verschiedene Lacke, No: 13.A und 14.A, hergestellt werden.

Versuch No: 25 Lackrezept No: 13.A (stark polar). Temperatur: 80°C
Luftströmung: 5,35 mm/sec. Trockenfilmdicke: 0,19-0,22 mm
Trocknungszeit: 15-240 Minuten

Figur: 70

Lösungsmittel	B'	%-P_{240}	MG	Kp		D_o	b_o
Methanol	1,336	0,20	32,04	64,65	3,585	0,1325	67,02
Aethanol	0,663	0,70	46,07	78,5	4,455	0,1016	84,07
n-Propanol	0,333	4,21	60,09	97,19	4,621	0,0830	101,9

Versuch No: 26 Lackrezept No: 14.A (stark polar). Temperatur: 80°C
Luftströmung: 5,35 mm/sec. Trockenfilmdicke: 0,16-0,20 mm
Trocknungszeit: 15-240 Minuten

Figur: 71

Lösungsmittel	B'	%-P_{240}	MG	Kp		D_o	b_o
n-Butanol	0,550	0,73	74,12	117,71	-	0,0681	-
n-Pentanol	0,419	2,86	88,15	138	-	-	-
n-Hexanol	0,323	5,49	102,17	157,2	-	0,0499	-

Als der Logarithmus der Inklusionsexponenten (B') in Funktion der C-Atomzahl einer homologen Reihe (n-Alkohole, C_1-C_6) aufgetragen wurde, konnten für die zwei Versuche No: 25 und 26, zwei Geraden erhalten werden (Figur 72). Interessanterweise schneiden sich die beiden Geraden in den Koordinaten für Methanol (1 C-Atom):

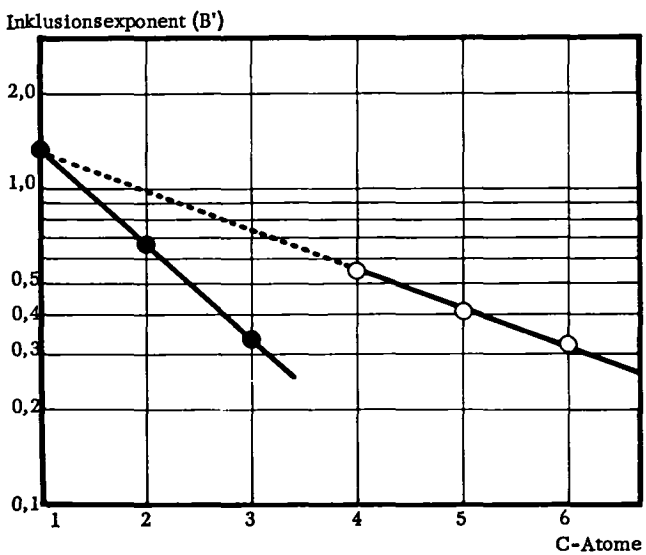


Fig.72: Der Inklusionsexponent (B') in Funktion der Molekülkettenlänge bei n-Alkoholen

● = Versuch No: 25, ○ = Versuch No: 26

5. Die Parallelität zwischen den Steigungen der logarithmischen Geraden und den Abmessungen der Lösungsmittelmoleküle

1. Wenn die äusseren Eigenschaften der Lösungsmittelmoleküle ähnlich (Form, Anwesenheit einer Hydroxylgruppe, etc) und einer Gesetzmässigkeit unterworfen sind (homologe Reihe), so gilt auch bei der B'-Reihenfolge eine strenge Gesetzmässigkeit. Die Versuche No: 25 und 26 zeigen, dass der B'-Wert (= Steigung der log (%-P)/log t - Geraden) mit steigender Kettenlänge einer homologen Reihe a-Alkohole, C_1-C_6, abnimmt, und zwar nach der Gleichung (siehe Fig. 72):

$$\log (B') = - K_1 \cdot (\text{Molekulargewicht}) + K_2$$

Dabei sind die Konstanten K_1 und K_2 vom Lackrezept und von den Trocknungsbedingungen abhängig.

Figur 72 belegt, dass je kleiner das Lösungsmittelmolekül, umso grösser der B'-Wert anfällt, d.h. umso schneller verlässt das Lösungsmittel den festen Lackfilm. Umso grösser sind aber bei kleinen Molekülen einer homologen Reihe auch die B'-Unterschiede, denn ein zusätzliches CH_2-Glied in der Molekülkette bewirkt eine grössere prozentuale Aenderung der Molekülgrösse (Figur 72, Versuch 25 gegenüber Versuch 26). Das kleinste unter allen existierenden Lösungsmittelmoleküle ist Methanol, und es ist nur seiner starken Assoziationsfreudigkeit zu verdanken, dass es als Flüssigkeit vorliegt.

2. Es lässt sich jetzt fragen, durch welche Substanzeigenschaften der Lösungsmittel verschiedenster Art die Reihenfolge der B'-Werte (im folgenden kurz Steigungsreihenfolge genannt) der "doppeltlogarithmischen Geraden" gegeben wird. Nach den Restlösungsmittelverdunstungs-Versuchen No: 25 und 26 kann es ebensogut sein:

%-P = Partialgehalt des Lösungsmittels bezogen auf trockenes Harz
MG = Molekulargewicht des Lösungsmittels
Kp = Siedepunkt des Lösungsmittels bei 760 mm Hg (oder Dampfdruck)
σ = Wirkungsdurchmesser (= "collision diameter") in Å
D_o = Diffusionskoeffizient gegen Luft bei 0^oC, in cm^2/sec
b_o = 2.Virialkoeffizient (Van der Waals), cm^3/Mol

Die Steigungsreihenfolge der Lösungsmittelkomponenten bei den einzelnen Lacktrocknungsversuchen wurde parallel mit der Reihenfolge (zu- oder abnehmend) obiger Lösungsmittelcharakteristika betrachtet. Dabei ergaben sich für die ausgeführten Versuche No: 1-26 die unter den folgenden Punkten, a-f, aufgeführten Beobachtungen.

a. Der Partialgehalt hat praktisch keinen Einfluss auf die Steigungsreihenfolge. Dies ergibt sich aus den Versuchen No: 1-8 und 14-24. Einige kleine Verschiebungen der Steig-

ungswerte werden unter Punkt 3.f besprochen. Der Partialgehalt wird durch die Konzentration im Moment der Gelierung bestimmt. Bei den zuvor beschriebenen Untersuchungen der Verdunstung aus der flüssigen Lackschicht wurde festgestellt, dass diese "Gelierungskonzentration" von der Anfangskonzentration und der Verdunstungsgeschwindigkeit der betreffenden Lösungsmittelkomponente abhängig ist, weiter durch die auf Polarität beruhenden Wechselwirkungen zwischen Lackharzen und Lösungsmitteln beeinflusst wird, und ferner temperatur- und luftströmungs-abhängig ist.

b. Die Molekulargewichte verschiedenartiger Lösungsmittel erlauben keine Aussagen über die Steigungsreihenfolge, was aus den Versuchen No: 1-10 und 12-24 ersichtlich ist.

c. Die Steigungsreihenfolge geht auch nicht parallel der Reihenfolge der Siedepunkte oder Dampfdrucke (Versuch No: 1-8 und 11-24).

d. Zwischen der Reihenfolge der Wirkungsdurchmesser und der Steigungsreihenfolge wurde dagegen eine gute Parallelität festgestellt (Versuch No: 11-13, 19-22, 25 und 26). Direkt widersprechende Resultate wurden keine erhalten. Einige kleinere Verschiebungen der Steigungswerte bei polaren Lösungsmittelkomponenten werden unter Punkt 3.f diskutiert.

e. Die Steigungsreihenfolge verhält sich einigermassen wie die Diffusionskoeffizienten der Lösungsmitteldämpfe in Luft bei konstanter Temperatur (Versuch No: 9-12, 14, 18-22, 25 und 26). Die Resultate der Versuche No: 13 und 23-24 widersprechen jedoch dieser Beobachtung. Dabei ist noch zu bemerken, dass der Diffusionskoeffizient mit Hilfe des Wirkungsdurchmessers und anderer Substanzfaktoren berechnet werden kann (Gleichung 31).

f. Die Steigungsreihenfolge steht in ziemlich guter Parallelität mit der Reihenfolge der 2.Virialkoeffizienten (Versuch No: 9-12, 20-22, 25 und 26). Der 2.Virialkoeffizient stellt ein Molekularvolumen dar (cm^3/Mol) und ist angenähert proportional der 3.Potenz des Wirkungsdurchmessers (Gleichung 26).

Auch die Molekülparachore (nach Sugden) zeigen eine ähnliche Reihenfolge (siehe Tabelle 43). Der Parachor lässt sich weitgehend aus Atom- und Bindungs-parachoren berechnen, und seine physikalische Bestimmung bedeutet einen Vergleich der Molekularvolumina bei Temperaturen, bei denen zwei Flüssigkeiten gleiche Oberflächenspannungen haben. Verglichen mit dem Wirkungsdurchmesser (= "collision diameter" nach Lennard-Jones) wird aber bei den Molekülparachoren und den 2.Virialkoeffizienten die Kettenlänge zu stark und der Molekülquerschnitt zu wenig berücksichtigt. Bei den isomeren Butanolen zum Beispiel, bewirken sekundäre und tertiäre C-Atome einen grösseren Molekülquerschnitt als n-C-

Atome. Die Verdunstungsgeschwindigkeit aus der festen Lackschicht nimmt bei der Anwesenheit solcher Gruppen stark ab (Versuch No: 17). Auffallend ist auch die sterische Hinderung der benachbarten Methylsubstituenten in o-Xylol, in Gegensatz zu m- und p-Xylol (Versuch No: 9 und 10). Weiter ist eine Volumenverkleinerung des β-Substituenten gegenüber dem γ-Substituenten, wie sie zum Beispiel bei 2- und 3-Pentanol beobachtet werden konnte (Versuch No: 23 und 24), aus den Parachorwerten oder aus den 2.Virialkoeffizienten nicht ersichtlich.

Tabelle 43:

Substanz	Parachor	2.Virialkoeff. cm^3/Mol	Wirkungs-Ø Å
Methan	73,2	42,78	3,882
Methanol	87,4	67,02	3,585
Acetylen	90,4	51,36	4,221
Aethanol	126,4	84,07	4,455
Methylenchlorid	147,6	-	4,759
Propan	151,2	84,45	5,061 ?
n-Propanol	165,4	101,9	ca. 4,621
Aceton	160,2	99,4	ca. 4,823
iso-Propanol	165,4	-	ca. 4,952
n-Butan	190,2	122,6	4,997 ?
Benzol	207,1	115,4	5,270
Aethylacetat	216,0	141,2	ca. 5,35
Chloroform	184,8	102,2	5,430
n-Butanol	204,4	-	-
n-Pentan	229,2	146,0	5,769
Diäthyläther	210,2	134,4	ca. 5,834
sec-Butanol	204,4	-	-
Tetrachlorkohlenstoff	222,0	138,3	5,881
n-Hexan	268,4	173,5	5,909
Chlorbenzol	244,3	145,3	-
Toluol	246,1	146,3	ca. 6,033
Cyclohexan	242,5	142,4	6,093
iso-Butanol	204,4	114,3	-
n-Butylacetat	294,0	-	-
m-Xylol	285,1	177,2	-
p-Xylol	285,1	180,9	-
2-Pentanol	243,4	-	-
3-Pentanol	243,4	-	-
n-Hexanol	282,4	-	-
tert-Butanol	204,4	-	-
iso-Amylalkohol	243,3	-	-
Diacetonalkohol	291,4	-	-
o-Xylol	285,1	175,5	-
Cyclohexanon	249,1	-	-
n-Oktan	346,2	236,8	7,451
n-Nonan	385,2	-	8,448

3. Kolloidchemisch gesehen, stellt ein physikalisch trocknender Lackfilm einen "Filz" aus Makromolekülen dar. Dieser Filz ist mit Lösungsmittel vollgesogen. Während der Resttrocknung werden die "Poren" immer enger.

Für diese Hypothese sprechen folgende Beobachtungen:

a. Spezifische Wechselwirkungen (Wasserstoffbrücken, Dipolbindungen) konnten in der festen Trocknungsphase, im Gegensatz zu der Verdunstung aus der flüssigen Lackschicht, keine festgestellt werden. Sie haben allem Anschein nach einen kleineren Einfluss auf den B'-Wert als etwa die Molekülllänge. Längere Lösungsmittelmoleküle verdunsten langsamer (der B'-Wert ist kleiner) aus dem festen Film, d.h. sie werden durch die "Filterporen stärker gebremst" (Versuch No: 25 und 26).

b. Bei grösseren Luftgeschwindigkeiten bildet sich auf der Lackfilmoberfläche früher eine Haut, die als Membran die Lösungsmittelmoleküle "filtriert". Bei grossen Luftgeschwindigkeiten war der Anteil an "grossen" Lösungsmittelmolekülen (mit grossem Wirkungsdurchmesser) im fertig getrockneten Film grösser. Dadurch trocknete der feste Film bei grösseren Luftgeschwindigkeiten paradoxerweise langsamer aus und erhielt einen grösseren "unechten" Weichmachergehalt (Fig. 42 und Versuche No: 3, 7 und 8).

c. Bei leichtflüchtigen Lösungsmitteln, deren Wirkungsdurchmesser bekannt sind, wurde gefunden, dass die B'-Reihenfolge parallel mit der Reihenfolge der Wirkungsdurchmesser (σ) geht.

Bei schwererflüchtigen Lösungsmitteln ging die B'-Reihenfolge umgekehrt proportional der Länge und des Querschnittes der Lösungsmittelmoleküle.

Der Molekülquerschnitt ist von grösserem Einfluss auf den B'-Wert als die Molekülllänge:

17. Versuch:

		σ, (Å)	B'
n-Butanol	$CH_3-CH_2-CH_2-CH_2-OH$	?	0,358
sec-Butanol	$CH_3-CH_2-CH(OH)-CH_3$	-	0,274
iso-Butanol	$CH_3-CH(CH_3)-CH_2-OH$	-	0,196
tert-Butanol	$CH_3-C(CH_3)_2-OH$	-	0,153

d. Die Aetherbrücke (-0-) beansprucht mehr Raum als die Methylenbrücke ($-CH_2-$), 13.Versuch:

n-Pentan	$CH_3-CH_2-CH_2-CH_2-CH_3$	5,769	0,304
Diäthyläther	$CH_3-CH_2-O-CH_2-CH_3$	5,834	0,238

e. Die Ketobrücke (-C-) ist kleiner als die

Carbinolbrücke (-CH-), 13.Versuch:

		σ, (Å)	B'
Aceton	$CH_3-C(=O)-CH_3$	4,823	0,367
iso-Propanol	$CH_3-CH(OH)-CH_3$	ca.4,95	0,075
11.Versuch:			
Aethylacetat	$CH_3-CH_2-O-C(=O)-CH_3$	ca. 5,35	0,895
sec-Butanol	$CH_3-CH_2-CH(OH)-CH_3$	-	0,340

f. Der Chlorsubstituent (-Cl) ist kleiner als die Methylgruppe ($-CH_3$):

Methylenchlorid	$Cl-CH_2-Cl$	4,759	-
Propan	$CH_3-CH_2-CH_3$	5,061	Kein Versuch

Der Chlorsubstituent ist aber schwach polar. Bei Toluol und Chlorbenzol hatte Toluol öfters eine kleinere Steigung als Chlorbenzol. Es gab auch Lösungsmittelsysteme (und Trocknungsbedingungen), wo Chlorbenzol eine kleinere Steigung als Toluol hatte (Versuche No: 1-8, 14-16 und 18-19).

Es soll in diesem Zusammenhang erwähnt werden, dass auch die Hydroxylgruppe stärker polar als die Chlorgruppe ist. Aethylalkohol hatte bei grossen Konzentrationen eine kleinere Steigung als Methylenchlorid, während kleine Alkoholkonzentrationen gerade die umgekehrte Erscheinung gab. Die Ursache liegt in der Bildung von Wasserstoffbrücken, beziehungsweise Dipolbindungen. Durch Assoziation bekommt das Molekül scheinbar grössere Dimensionen. Die Wirkungsdurchmesser von Aethylalkohol und Methylenchlorid liegen nur 0,304 Å auseinander.

g. Die Hydroxylgruppe (-OH) ist kleiner als die Chlorgruppe (-Cl).

		σ, (Å)	B'
20.Versuch:			
Aethanol (wenig)	CH_3-CH_2-OH	4,455	0,196
Methylenchlorid	$Cl-CH_2-Cl$	4,759	0,188

g. Die Hydroxylgruppe (-OH) ist kleiner als die Methylgruppe ($-CH_3$).

		σ,(Å).	B'
17.Versuch:			
sec-Butanol	$CH_3-CH_2-CH(OH)-CH_3$	-	0,274
iso-Butanol	$CH_3-CH(CH_3)-CH_2-OH$	-	0,196
Methanol	CH_3-OH	3,585	Kein Versuch
Aethan	CH_3-CH_3	4,418	-
Aethanol	CH_3-CH_2-OH	4,455	Kein Versuch
Propan	$CH_3-CH_2-CH_3$	5,061	-

i. Das flache Benzolmolekül ist kleiner als das sesselförmige Cyclohexanmolekül. Ausserdem hat Cyclohexan sechs C-Atome mehr.

12.Versuch:			
Benzol	C_6H_6, planer 6-Ring	5,270	0,850
Cyclohexan	C_6H_{12}, gewinkelter 6-Ring, "Sessel oder Wanne"	6,093	0,150

j. o-Xylol ist "sperriger" als m- und p-Xylol

In o-Xylol liegen die benachbarten Methylgruppen wegen sterischer Hinderung eine oberhalb und eine unterhalb der Benzolring-ebene.

9.Versuch:	m- und p-Xylol	-	0,460
	o-Xylol	-	0,274
10.Versuch:	m- und p-Xylol	-	0,654
	o-Xylol	-	0,532

k. Ein mittelständiger Substituent ist "sperriger" als ein endständiger Substituent.

23. und 24.Versuch:		B' (23)	B'(24)
n-Butylacetat		0,363	0,215
2-Pentanol	$CH_3-CH(OH)-CH_2-CH_2-CH_3$	0,291	-
3-Pentanol	$CH_3-CH_2-CH(OH)-CH_2-CH_3$	--	0,152
n-Hexanol		0,202	0,1284

2-Pentanol hat einen B'-Wert näher n-Butylacetat, während der B'-Wert für 3-Pentanol näher n-Hexanol liegt. Gaschromatographisch liessen sich 2- und 3-Pentanol nicht trennen, und ihre gleichzeitige Verdunstung konnte somit nicht untersucht werden.

1. Die 3-fache Bindung ist "kleiner" als die 2-fache Bindung, diese ist wiederum "kleiner" als die einfache C-C-Bindung ist. (Abnehmende Zahl der Wasserstoffatome).

		σ,(Å).	B'
Acetylen	$CH \equiv CH$	4,221	Kein Versuch
Aethylen	$CH_2=CH_2$	4,232	--
Aethan	CH_3-CH_3	4,418	--

m. Ein Ester ist "sperriger" als der entsprechende Alkohol

9. Versuch:

n-Butanol	$CH_3-CH_2-CH_2-CH_2-OH$	-	0,850
n-Butylacetat	$CH_3-CH_2-CH_2-CH_2-O-\underset{\underset{O}{\parallel}}{C}-CH_3$	-	0,460
Aethanol	CH_3-CH_2-OH	4,455	Kein Versuch
Aethylacetat	$CH_3-CH_2-O-\underset{\underset{O}{\parallel}}{C}-CH_3$	ca. 5,35	---

4. Alle Lösungsmittel lassen sich somit in eine Inklusionsreihenfolge (= Reihenfolge der B'-Werte oder -Exponenten) ordnen. Die folgende Tabelle 44 zeigt den Anfang einer solchen allgemeinen Inklusionsreihenfolge, wobei noch unsichere Werte in Klammern geschrieben wurden.

5. Die Grösse der "Poren" im Film richtet sich nach dem Wirkungsdurchmesser der grössten Lösungsmittelfraktion. Bei kleineren Poren sind die B'-Werte kleiner, dafür die Selektivität betreffend der Molekülgrösse (= B'-Unterschied) grösser. Dieser Effekt ist besonders bei den Versuchen No: 18 und 19 deutlich sichtbar: (Tabelle 45).

Tabelle 44: Inklusionsreihenfolge einiger Gase und Lösungsmittel

$Z_{C, Cl, O.}$	Aliphate	Aromate	Alkohole	Ester, Aether und Ketone	Wirkungs-Ø σ, (Å)
1-2	(Luft) Methan		Methanol		3,585 3,617 3,882
2	Acetylen Aethylen Aethan				4,221 4,232 4,418
3	Methylenchlorid Propan		Aethanol		4,455 4,759 5,061 ?
4	n-Butan		n-Propanol iso-Propanol	Aceton	ca.4,621 ca.4,823 ca.4,95 4,997
4-6	Chloroform n-Pentan Tetrachlorkohlenstoff	Benzol	n-Butanol	Aethylacetat Diäthyläther	5,270 ca.5,35 5,430 - 5,769 ca.5,934 5,881
5-8	n-Hexan Cyclohexan	Chlorbenzol Toluol (m,p-Xylol)	sec-Butanol iso-Butanol 2-Pentanol 3-Pentanol n-Hexanol tert-Butanol iso-Amylalkohol	(n-Butylacetat)	5,909 - - ca.6,033 6,093 - - - - - - - -
7-9	(n-Oktan) (n-Nonan)	o-Xylol	Diacetonalkohol	Cyclohexanon	- - - 7,451 8,448

Z = Zahl der C-, Cl- und O-Atome pro Molekül.

Tabelle 45:	Versuch No: 19		Versuch No: 18	
	%-P_{240}	B'	%-P_{240}	B'
iso-Propanol	0,175	0,374	--	-- kleines Molekül
Chlorbenzol	6,70	0,175	0,61	0,422 ↓
Toluol	3,50	0,139	0,145	0,320 ↓
Diacetonalkohol	--	--	11,60	0,235 grosses Molekül

Beim Versuch No: 19 bestimmen Chlorbenzol - Toluol die Porendurchmesser, beim Versuch No: 18 dagegen Diacetonalkohol. Diacetonalkohol ist ein grösseres Molekül (B'-Wert ist kleiner) als Chlorbenzol, beziehungsweise Toluol. Die beiden Lösungsmittelkomponenten Chlorbenzol und Toluol verdunsten darum schneller (B'-Werte grösser) aus dem festen Film beim Versuch No: 18.

Ebenfalls deutlich ist dieser Konzentrations-Porendurchmesser-Effekt bei den Versuchen No: 20, 21 und 22:

Tabelle 46:	Versuch No: 20		Versuch No: 21		Versuch No: 22		
Temperatur	50°C		30°C		30°C		
Substanz	%-P_{240}	B'	%-P_{240}	B'	%-P_{240}	B'	σ,(Å)
Methanol	5.20	0,875	7,998	0,613	0,170	1,320	3,585
Aethanol	8,00	0,196	2,526	0,0925	12,0	0,275	4,455
Methylenchlorid	0,390	0,188	1,48	0,0904	0,135	0,426	4,759
Benzol	-	-	-	-	1,74	0,004	5,270
Chloroform	-	-	3,681	0,016	1,40	0,010	5,430
n-Pentan	0,036	0,044	-	-	-	-	5,769
Tetrachlor-kohlenstoff	0,700	0,116	3,294	0,004	-	-	5,881
n-Hexan	0,125	0,001	-	-	-	-	5,909
Cyclohexan	0,395	0,004	-	-	-	-	6,093

Im Versuch No: 21 bestimmt Methanol den Porendurchmesser, im Versuch No: 20 Methanol und Aethanol zusammen, und im Versuch No: 22 wird der Porendurchmesser praktisch nur vom Aethanol bestimmt. Da Aethanol ein grösseres Molekül hat, nimmt somit der mittlere Porendurchmesser in der Reihenfolge No: 21-20-22, zu. Der B'-Wert für Methanol steigt von 0,613 (30°) und 0,875 (50°C) auf ganze 1,320 (30°C) ! Auch bei den anderen Lösungsmitteln ist ein Anstieg der B'-Werte festzustellen. Wenn neben grossen Mengen Methanol (3,585 Å) oder Aethanol (4,455 Å) auch kleine Mengen Lösungsmittel mit Wirkungsdurchmessern über 5,2 Å vorhanden waren, wie zum Beispiel: Benzol, Chloroform, n-Pentan, Tetrachlorkohlenstoff, n-Hexan oder Cyclohexan, so richteten sich die

Porendurchmesser nach dem Methanol/Aethanol-Gemisch, und die grösseren Lösungsmittelmoleküle blieben fast quantitativ im Film als "unechte" Weichmachungsmittel eingeschlossen. Es dürfte somit bewiesen sein, dass beim Lackharz Phenodur-373-U (Phenolformaldehyd-kondensat, Versuch No: 18-22) die Mikroporendurchmesser in der Grössenordnung von 5 Å liegen.

Durch die stärkere Zurückhaltung grösserer Lösungsmittel im festen Film verleihen sie dem Film einen weicheren Charakter, gleich "flexiblere" Poren. Dadurch verdunsten die kleineren Lösungsmittel leichter aus den Poren heraus. Die echten Weichmachungsmittel sollen möglichst überhaupt nicht verdunsten, und sie stellen ausnahmslos gute, höhermolekulare Lösungsmittel (Paraffinderivate, Phthalsäure-diester, Polyesteralkohole usw.) für das entsprechende Harz dar. Es ist in der Literatur beschrieben worden, dass ein höherer Weichmachungsmittelgehalt einen kleineren Restlösungsmittelgehalt bedingt (Talen 101).

6. Eine praktische Anwendung ist, wie es oft zutrifft, auch dieser Theorie vorausgegangen. Fuchs (37) beschreibt die Aufhebung der Inklusion in makromolekularen Fällungen (Bestimmung der Molekulargewichtsverteilung) durch Aufschlämmung der Niederschläge in Methanol oder Aethanol und Eindampfen der Aufschlämmung. Nachher wird der makromolekulare Rückstand bei erhöhter Temperatur in Hochvakuum getrocknet. Fuchs versucht diese Methode nicht zu begründen, er hat nur festgestellt, dass die Kunstharze nach der Behandlung keine Lösungsmittel mehr enthalten. Methanol und Aethanol verdunsten aus freier Lösung relativ langsam (grosse Assoziation wegen den Hydroxylgruppen), aus einem festen Harz dagegen am schnellsten, da sie weitaus die kleinsten Wirkungsdurchmesser haben:

Methanol: 3,585 Å und Aethanol: 4,455 Å.

ZUSAMMENFASSUNG UND SCHLUSSFOLGERUNGEN

Die physikalische Lacktrocknung lässt sich in drei Teilvorgänge gliedern, nämlich die Verdunstung aus der flüssigen Phase, die Gelierung und die Resttrocknung der festen Lackschicht.

Es wurden die Einflüsse der Temperatur und der Luftströmung auf die Trocknung von Lacken verschiedener Zusammensetzung untersucht. Besondere Beachtung wurde dabei den Wechselwirkungen zwischen Lösungsmitteln und Feststoffkomponenten geschenkt. Weiter waren die physikalische Struktur von Lackschichten wie von Kunststoffen im allgemeinen, sodann der stereochemische Aufbau und die Abmessungen der Lösungsmittelmoleküle zu beachten.

Hieraus ergab sich eine Reihe neuer Erkenntnisse über die komplexen Vorgänge bei der Verdunstung von Lösungsmitteln wie bei der Trocknung von Lackschichten.

A. Die Verdunstung aus der flüssigen Lackschicht

1. Die Verdunstungsgeschwindigkeiten von Lösungsmitteln aus einem Lack betragen ca. 60-80% der Geschwindigkeiten des entsprechenden, lackfreien Lösungsmittelgemisches. Die auf Bildung von Wasserstoff-Brücken beruhenden Wechselwirkungen zwischen Lackharzen und Lösungsmittelmolekülen machen sich dadurch bemerkbar, dass die Lackharze die Verdunstungsgeschwindigkeiten derjenigen Lösungsmittelkomponenten am stärksten herabsetzen, in denen sie sich am besten lösen.

2. Die Verdunstungsgeschwindigkeit einer Lösungsmittelkomponente aus der Lackschicht in Funktion der Temperatur unterscheidet sich vom entsprechenden Dampfdruck des reinen Lösungsmittels lediglich um einen konstanten Faktor. Mit sinkender Temperatur ist die Abnahme der Verdunstungsgeschwindigkeiten polarer Lösungsmittelkomponenten grösser als für unpolare Komponenten. Diese Erscheinung beruht auf der stärkeren Assoziation polarer Substanzen bei tieferen Temperaturen. Im Temperaturgebiet von 20 bis ca. 100°C bewirkt eine Temperaturerhöhung um 20°C ungefähr eine Verdoppelung der Verdunstungsgeschwindigkeit.

3. Es zeigt sich, dass die Verdunstungsgeschwindigkeiten der leichtflüchtigen Lösungsmittelkomponenten während der Verdunstung dauernd abnehmen. Demgegenüber kann bei den schwererflüchtigen Komponenten zufolge der relativen Konzentrationszunahme ein deutlich ausgeprägtes Geschwindigkeitsmaximum beobachtet werden.

4. Mit zunehmender Luftgeschwindigkeit im Bereich von 0,2-1,0 cm/sec steigt die maximale Verdunstungsgeschwindigkeit mit dem Exponent 0,41 der Luftströmung an.

Die graphische Darstellung der Verdunstungsgeschwindigkeit in Funktion der Zeit auf log-log Papier gibt Kurven mit einem Wendepunkt, der als Gelierungspunkt definiert wird. Die Zeit bis zum Gelierungspunkt ist bei Luftgeschwindigkeiten unter ca. 0,5 cm/sec umgekehrt proportional der Luftgeschwindigkeit in der 0,4.Potenz. Bei höheren Luftgeschwindigkeiten steigt dieser Exponent etwas an, was mit der Inhomogenität der Lackschicht bei der Gelierung erklärt werden kann.

B. Die Resttrocknung der festen Lackschicht

1. Der zeitliche Verlauf der Resttrocknung, welche auf einem Verdunsten der Lösungsmittelkomponenten aus der festen Phase besteht, kann mit folgender Gleichung umschrieben werden:

$$(C_x) = A' \cdot t^{-B'}$$

Dabei bedeutet (C_x) den Partialgehalt einer flüchtigen Komponente, (t) die Trocknungszeit, (A') den Partialgehalt der Lösungsmittelkomponente, wenn die Lackschicht durchgeliert ist, und (B') einen von den sterischen Abmessungen, Länge und Querschnitt des Lösungsmittelmoleküls abhängigen Inklusionsexponenten.

2. Es konnte gezeigt werden, dass alle Lösungsmittel in eine Inklusionsreihenfolge geordnet werden können, welche unabhängig vom Lackharz, vom Lösungsmittelgemisch wie auch von Temperatur und Luftströmung ist. Diese Reihenfolge geht bei leichtflüchtigen Lösungsmitteln parallel mit der Reihenfolge der Wirkungsdurchmesser. Kleine Moleküle mit kleinen Wirkungsdurchmessern haben grosse Verdunstungsgeschwindigkeiten aus der festen Lackschicht und demzufolge auch grosse Inklusionsexponenten. Mit steigender Länge oder steigendem Querschnitt nimmt die Verdunstungsgeschwindigkeit aus der festen Lackschicht ab. Bei den n-Alkoholen, C_1-C_6, ist log (B') in Funktion des Molekulargewichtes eine Gerade.

3. Die durchgelierte Lackschicht kann als einen mit Lösungsmittel gefüllten Filz aufgefasst werden, dessen Mikroporen Durchmesser besitzen, welche in der Grössenordnung des Durchmessers der Lösungsmittelmoleküle liegen. Der Wirkungsdurchmesser der in grösster Menge vorhandenen Lösungsmittelmoleküle beeinflusst den mittleren Mikroporendurchmesser in der Lackschicht. Befindet sich zum Beispiel in einem engporigen Lackharz viel kleinmolekulares Lösungsmittel und wenig grössere Moleküle, so bleiben die grossen Moleküle quantitativ, analog einem nichtflüchtigen Weichmachungsmittel in der Lackschicht eingeschlossen.

4. Mit zunehmender Luftgeschwindigkeit nimmt infolge der schnelleren Bildung einer filzartigen, filtrierenden Haut an der Oberfläche der prozentuale Anteil an grösseren

Lösungsmittelmolekülen in der Lackschicht zu; die Trocknung wird demzufolge verlangsamt.

5. Mit steigender Temperatur nimmt der Inklusionsexponent zu, und zwar bei grossen Lösungsmittelmolekülen mehr als bei kleinen. Dieser Temperatureffekt wird mit der Brown'schen Temperaturbewegung der Segmente fadenförmiger Makromoleküle der Lackharze und der kinetischen Energie der diffundierenden Lösungsmittelmoleküle in Beziehung gesetzt.

LITERATURVERZEICHNIS

1. Van AMERONGEN, G.J., J.polym.sci. 5, 307 (1950)
2. ASAHINA,M., OKUDA,K., Chem.High.Polymers Japan 17, (186) 607 (1960)
   cf. Makromol.Chem. 42 (2) 173 (1960)
3. BARRER,R.M., Diffusion in and through Solids (1941)
4. BARRER, R.M., Kolloid-Z. 120, 177 (1951)
5. BEDDOW, S.B., et al. Am. Paint J. 40, (3.A)24-37 (1955)
6. BENNETT, G.W., WRIGHT, W.A., Ind.Eng.Chem. 28, 646 (1936)
7. BENT, F.A., WIK, S.N., Ind.Eng.Chem. 28, 312 (1936)
8. BILLMEIER, R.A., RITTERSHAUSEN,E.P., Off.Dig.Fed. Paint and Varnish Prod. Clubs 26, 283 (1954)
9. BINNING, R.C., et al. Ind.Eng.Chem. 53, 45 (1961)
10. BIRD, R.B., STEWART,W.E., LIGHTFOOT, E.N., Transport Phenomena (1960)
11. BLOM, A.V., Farben-Ztg. 36, 873 (1931)
12. BLOM, A.V., Kolloid-Z. 54, 210 (1931)
13. BLOM, A.V., Grundlagen der Anstrichwissenschaft (1954)
14. BOGIN,C., WAMPNER, H.L., Ind.Eng.Chem. 29, 1012 (1937)
15. BOWLES,R.F., J.Oil Colour Chemists' Assoc. 33, 97 (1950)
16. BROWNLEE,K.A., Industrial Experimentation (1957)
17. BUCHNER, N., Kunststoffe 49, 401 (1959)
18. BURRELL,H., Off.Dig.Fed. Paint and Varnish Prod. Clubs 27, 726 (1955)
19. BURRELL, H., Off.Dig.Fed. Paint and Varnish Prod. Clubs 29, 1159 (1957)
20. CHADWICK,E., SIMPSON,A.J., J.Oil Colour Chemists' Assoc. 42, 369 (1959)
21. COLOMB, P., Chem.Rdsch. 11, 103 (1958)
22. COULERU, A., Rev.prod.chim. 40, 611 (1937)
23. CRANK, J., Mathematics of Diffusion (1956)
24. DABISCH, H., Farben-Ztg. 36, 1300 (1931)
25. DAETWYLER, M.A., Diss. ETH. Nr. 2892 (1960)
26. D'ANS, J., LAX, E., Taschenbuch f. Chemiker und Physiker 1120 (1949)
27. DINTENFASS,L., J. Oil Colour Chemists' Assoc. 42, 849 (1959)
28. DOOLITTLE, A.K., Ind.Eng.Chem. 27, 1169 (1935)
29. DOOLITTLE, A.K., J.polym.sci. 2, 121 (1947)
30. DOOLITTLE, A.K., The Technology of Solvents and Plasticizers (1954)
31. DORSCH, J.B., STEWART, J.K., Ind.Eng.Chem. 30, 325 (1938)
32. DORSCH, J.B., Ind.Eng.Chem. 32, 279 (1940)
33. DRINBERG, A. Ya., et al. Technology of Non-Metallic Coatings (1960)
34. ELVEN,E.V., RUDD,H.W., TYSALL,L.A., J.Oil Colour Chemists'Assoc. 33, 520 (1950)

35. v.ERICHSEN,L., RUDOLPHI,N., J.chim.physique 55, 247 (1958)
36. FORDYCE,C.R., SIMONSEN,D.R., Ind.Eng.Chem. 41, 104 (1949)
37. FUCHS, O., Z.Elektrochem. 60, 234 (1956)
38. GARDNER, G.S., Ind.Eng.Chem. 32, 226 (1940)
39. GILLILAND, E.R., Ind.Eng.Chem. 26, 681 (1934)
40. GRASSMANN, P., Physikalische Grundlagen der Chemie-Ingenieur-Technik 613, 639 (1961)
41. GRASSMANN, P., Schriftenreihe Forschungsgemeinsch. schweiz. Lackfabrikanten 1, (4) 29-58 (1960)
42. HARLINE,R.D., SCHEIBLI,J.R., Off.Dig.Fed.Paint and Varnish Prod. Clubs 28, 685 (1956)
43. HILDEBRAND, J.H., SCOTT,R.L., The Solubility of Nonelectrolytes (1950)
44. HILLIARD,D.A., Farbe und Lack 66, 273 (1960)
45. HIRSCHFELDER, J.O., BIRD, R.B., SPOTZ, E.L., Chem.Rev. 44, 205 (1949)
J. Chem.Phys. 16, 968 (1948)
Trans.Am.Soc.Mech.Engrs. 71, 921 (1949)
46. HIRSCHFELDER,J.O., CURTISS,C.F., BIRD,R.B., Molecular Theory of Gases and Liquids (1954)
47. HOFMAN,H.E., Ind.Eng.Chem. 24, 135 (1932)
48. IVANOVSZKY, L., Farbe und Lack 38,231, 244 (1932)
49. JOST,W., Diffusion in Solids, Liquids, Gases (1952)
50. KATZOFF,S., J.chem.Physics 2, 84 (1934)
51. KERN,W., DAVIDOVITZ,J., RAUTERKUS,K.J., SCHMIDT,G.F., Makromol.Chem. 43 (1/2) 106 (1961)
52. KIENZLE,K., Chem.Ing.Tech. 25, 575 (1953)
53. KNAPMAN,C.E.H., Gas Chromatographic Abstracts (1958 - 1960)
54. KRAUS,A., Farbe und Lack 61, 417 (1955)
55. KRAUS,A., Handbuch der Nitrocelluloselacke, I.Lösungsmittel 10 (1955)
56. LANGMUIR,J., Physic.Rev. 8, 149 (1916)
57. Le BLANC,M., WUPPERMANN,G., Z.physik.Chem. 91, 143 (1916)
58. LEITNER, Militärwiss.techn.Mitt. 662 (Nov. 1926)
59. LEWIS, W.K., SQUIRES,L., SANDERS,C.E., Ind.Eng.Chem. 27, 1395 (1935)
60. LOWELL,J.H., Ind.Eng.Chem.Anal. 7, 278, (1935)
61. MANEGOLD,E., Kapillarsysteme, Bd.I, 290 (1955)
62. MARCHAL,M., Peintures,pigments, vernis 27, 413 (1951)
63. MARWEDEL,G., HAUSER,O., Farbe und Lack 54,115, 175 (1948)
64. MARWEDEL, G., Farbe und Lack 56, 485 (1950)
65. MARWEDEL, G., Farbe und Lack 59,276, 317 (1953)

66. MARWEDEL,G., Farbe und Lack 63, 481, 542 (1957)
67. MELLAN,I. Industrial Solvents (1939)
68. MORNIK,G.B., Ind.Eng.Chem. 41, 2202 (1949)
69. MORROW,R.M., Physic.Rev. 31, 10 (1928)
70. MURDOCK,R.E., CARNEY Jr.J.A., Off.Dig.Fed.Soc.Paint Technology 33, 181 (1961)
71. MURRAY,G.E., WARREN,B.E., J.chem.Physics 7, 141 (1939)
72. NICOLINI,E., Ann.chim. 6, 582-629 (1951)
73. NIETSCHMANN,G., WALDE,J., Plaste u. Kautschuk 6, 92 (1959)
74. O'BRIEN,L.J., STUTZMAN,L.F., Ind.Eng.Chem. 42, 1181 (1950)
75. OSCHATZ,F., Farbe und Lack 57, 481 (1951)
76. POLCHICH,G., FRITZ,H., Brennstoffch. 5, 371 (1924)
77. PIERCE,W.C., J.chem.Physics 3, 352 (1935)
78. RASMUSSEN,D.J., Off.Dig.Fed.Paint and Varnish Prod.Clubs 27, 529 (1955)
79. RAUPP,G., Z.anal.Chem. 164, (1),135 (1958)
80. RIEGER,G., GROVE,C.S., Ind.Eng.Chem.Anal. 14, 326 (1942)
81. ROBINSON,E., WRIGHT,W.A.,BENNETT,G.W., J.Phys.Chem. 36, 658 (1932)
82. ROSCOE, DITTMAR J.Chem.Soc. 12, 128 (1860)
13, 146 (1861)
15, 270 (1862)
16, 82 (1863)
83. RUDD,H.W., TYSALL,L.A., J.Oil Colour Chemists' Assoc. 32, 546 (1949)
84. SALVI, C., Pitture e vernici 4, 345 (1948)
85. SCHAEFER,R.R., Fette u. Seifen, I. Mitt. 49, 481 (1942)
86. SCHAEFER,R.R., Fette u. Seifen 50,227,279 (1943)
87. SCHAEFER,R.R., Fette u.Seifen 50, 282 (1943)
88. SCHAEFER,R.R., Fette u.Seifen, 19.Mitt. 51, 19, 22 (1944)
89. SCHEIBER,J., Lacke und ihre Rohstoffe 203 (1926)
90. SCHEIBER,J., Fette u. Seifen 54, 137 (1952)
91. SHUR,E.G., Off.Dig.Fed.Paint Varnish Prod.Clubs 28, 1060 (1956)
92. SHUR,E.G., Off.Dig.Fed.Paint Varnish Prod.Clubs 30, 1203 (1958)
93. SHUR,E.G., Off.Dig.Fed.Paint Varnish Prod.Clubs 31, 1418 (1959)
94. SKIJARENKO,S.I., BARANAJEW,M.K., Z.Physik.Chem. A.175, 194 (1935)
95. STAUDINGER,H., J.prakt.Chem. 161, 219 (1942)
96. STAUDINGER,H., Angew.Chem. 64, 152 (1952)
97. STEWART,G.W., Physic.Rev. 30, 232 (1927)
98. STEWART,J.K., DORSCH,J.B., HOPPER,C.B., Ind.Eng.Chem. 29, 899 (1937)
99. SUNIER,A.A., J.Chem.Educ. 5, 879 (1928)
100. SUNIER,A.A., ROSENBLUM,C., Ind.Eng.Chem.Anal. 2, 109 (1930)

101. TALEN,H.W., Verfkroniek 32, 56 (1960)

102. ULLMANN, Encyklopädie der technischen Chemie 12, 1 (1960)

103. WEINMANN,K., Dtsch.Farben-Zts. 12, 97,136 (1958)

104. WEINMANN,K., Farbe u. Lack 65, 450 (1959)

105. WEINMANN,K., Farbe u. Lack 66, 571 (1960)

106. WETLAUFER,L.A., GREGOR,J.B., Ind.Eng.Chem.Anal. 7, 290 (1935)

107. WILKE,C.R., LEE,C.Y., Ind.Eng.Chem. 47, 1235 (1955)

108. WILSON,M.M., WORSTER,F.J., Ind.Eng.Chem. 21, 592 (1929)

109. WILSON,L.D., Paint, Oil und Che.Rev. 118 (24), 6 (1955)

110. WOLF,K.L., Z.physik.Chem. (B) 2, 59,66 (1928)

111. WOLFF,H., ZEIDLER,G., Farben-Chemiker 7, 285 (1936)

112. WRIGHT.P.D., J.Oil Colour Chemists'Assoc. 39, 129 (1956)

113. ZAMBRINI,A., Pitture e vernici 14,557,641 (1958)

114. ZEIDLER,G., MEYER,P., Farben-Ztg. 47, 17 (1942)

115. ZUMSTEIN,H., Am Paint J.Convent.daily 43 (4.A),8 (1958)

SYMBOLE

b_o = 2.Virialkoeffizient (cm^3/Mol)

B' = Inklusionsexponent = Steigung der Gerade: log (%-P) in Funktion der log t.

dc = Konzentrations- beziehungsweise Dampfdruckdifferenz

C_A = verdunstete Menge Lösungsmittel

C_o = Anfangskonzentration an Lösungsmittel

C_x = Lösungsmittelkonzentration in der Lackschicht zur Zeit t_x

c_p = spez. Wärme bei konstantem Druck pro Masseneinheit (cal/g.^oC)

$d_{n,tr}$ = Schichtdicke, n = nass, tr = trocken

D = Diffusionskoeffizient (cm^2/sec)

D_o = Diffusionskoeffizient in Luft bei 0^oC (cm^2/sec)

E = Verdunstungsfaktor, = Mol.-$\%_{Dampf}$/Mol.-$\%_{Flüssig}$

E_o = Verdunstungsfaktor bei 0 Gewichtsprozente Verdunstung

F = Fläche (cm^2)

K_{1-n} = Proportionalitätskonstanten

L = charakteristische Länge (cm)

m,n = Exponenten

n_1 und n_2 = verdunstende Zahl Molekeln

M,MG = Molekulargewicht

$Nu_{St.}$ = 2.Nusselt-Zahl = Sherwood-Zahl des Stoffüberganges (dimensionslos)

Nu_W = 1.Nusselt-Zahl des Wärmeüberganges (dimensionslos)

N_L = Loschmidt'sche Zahl = $6{,}06.10^{23}$ (Moleküle/Mol)

p = Partialdruck

P = Dampfdruck

P_a = Barometerdruck

Pr = Prandtl-Zahl (dimensionslos)

%-P = Gewichtsprozente partielle Restlösungsmittel bezogen auf trockenes Harz. Index 240 : Nach 240 Minuten

R = universelle Gaskonstante

Re = Reynolds-Zahl (dimensionslos)

%-R = Gewichtsprozente totale Restlösungsmittel bezogen auf trockenes Harz

St = Siedepunkt der Marwedel-gleichung (^oC)

t = Zeit (sec)

$t_{abs.}$ = absolute Verdunstungszeit (sec.cm^2/g)

T = Temperatur (^oC oder ^oK)

V_{A-B} = Molvolumen

$V_{rel.}$ = relative Verdunstungsgeschwindigkeit = W_1/W_2

w = Luftgeschwindigkeit (cm/sec)

W = Verdunstungsgeschwindigkeit ($g/cm^2.sec$)

dx = Raumkoordinate senkrecht zur Oberfläche der Lackschicht

%-Z = Gewichtsprozente Zusammensetzung des Restlösungsmittelgemisches bezogen auf die Restlösungsmittelmenge

Z_o = Molekülzahl nach Langmuir

α = Verdunstungsgeschwindigkeit nach Blom ($g/cm^2.sec$)

α = Wärmeübergangskoeffizient ($cal/cm^2.sec.^oC$)

β = Stoffübergangskoeffizient (cm/sec)

γ = Proportionalitätsfaktor nach Blom

ε/k = Lennard-Jones Parameter (^oK)

η = Viskosität (g/cm.sec)

ν = kinematische Viskosität (cm^2/sec)

λ = Wärmeleitfähigkeitszahl ($cal/cm.sec.^oC$)

ρ = Dichte (g/cm^3)

σ = Wirkungsdurchmesser oder "collision diameter" nach Lennard-Jones (Å)

Index: 1 oder 2 : Verschiedene Substanzen
a b
A B

Lebenslauf

Am 10.September 1934 wurde ich in Fana bei Bergen, Norwegen, geboren. Nach 7 Jahren Volksschule trat ich in das Gymnasium über, wo ich nach 5 Jahren das Examen Artium der mathematisch - naturwissenschaftlichen Richtung bestand. Nach 9 monatiger Praxis in einer Lack- und Farben-Fabrik in Bergen immatrikulierte ich mich 1954 an der Abteilung für Chemie an der Eidgenössischen Technischen Hochschule und erwarb im Winter 1958 das Diplom eines Ingenieur-Chemikers. Anschliessend führte ich unter Leitung von Herrn Prof.Dr. A.Guyer die vorliegende Arbeit aus.

Zürich, im Dezember 1961.