

000416

Geheim
G 3-2

Deutsche Luftfahrtforschung

Untersuchungen und Mitteilungen Nr. 757

Verfahren zur Herstellung von Flüssigkeiten
mit von der Temperatur
weitgehend unabhängigen physikalischen Eigenschaften

Harms

Verfaßt bei

Institut für Treib- und Schmierstoffe, Straßburg

Zentrale für wissenschaftliches Berichtswesen
der Luftfahrtforschung des Generalluftzeugmeisters (ZWB)
Berlin-Adlershof

060417

Dies ist ein Staatsgeheimnis im Sinne des § 88 des Reichsstrafgesetzbuchs (Fassung vom 24. April 1934). Mißbrauch wird nach den Bestimmungen dieses Gesetzes bestraft, sofern nicht andere Strafbestimmungen in Frage kommen.

Weitergabe nur verschlossen, bei Postbeförderung als Einschreiben

Aufbewahrung unter Verantwortung des Empfängers unter gesichertem Verschuß.

Verfahren zur Herstellung von Flüssigkeiten
mit von der Temperatur weitgehend unabhängigen
physikalischen Eigenschaften.

Übersicht:

Es wird ein Verfahren zur Herstellung von Flüssigkeiten von der Temperatur weitgehend unabhängigen physikalischen Eigenschaften beschrieben. Das Verfahren geht auf die Erscheinungen zurück, die bei begrenzt mischbaren Flüssigkeiten (Mehrphasensystemen) auftreten. Es wird nicht, wie mit einer Flüssigkeit konstanter (temperatur-unabhängiger) Zusammensetzung gearbeitet, sondern mit einer flüssigen Phase eines Mehrphasensystems. Zweck und Prinzip des Verfahrens sowie die mit dem Verfahren zu lösenden technischen Aufgaben werden im einzelnen am Beispiel der technischen Schmierung erläutert.

Gliederung:

- I. Einleitende Bemerkungen.
- II. Die Grundzüge des Verfahrens.
- III. Ein Beispiel.

Der Bericht umfasst 9 Seiten mit 2 Abbildungen
und 4 Tabellen

Institut für Treib- und Schmierstoffe

Der Bearbeiter:

H. Horst

STRASSBURG/ElS., den 21. Febr. 1944.

Verfahren zur Herstellung von Flüssigkeiten
mit von der Temperatur weitgehend unabhängigen-physikalischen Eigenschaften.

Übersicht:

Es wird ein Verfahren zur Herstellung von Flüssigkeiten mit von der Temperatur weitgehend unabhängigen physikalischen Eigenschaften beschrieben. Das Verfahren geht auf die Erscheinungen zurück, die bei begrenzt mischbaren Flüssigkeiten (Mehrphasensystemen) auftreten. Es wird nicht, wie üblich mit einer Flüssigkeit konstanter (temperatur-unabhängiger) Zusammensetzung gearbeitet, sondern mit einer flüssigen in ihrer Zusammensetzung von der Temperatur selbsttätig regulierten Phase eines Mehrphasensystems. Zweck und Prinzip des Verfahrens sowie die mit dem Verfahren zu lösenden technischen Aufgaben werden im einzelnen am Beispiel der technischen Schmierung erläutert.

Gliederung:

- I. Einleitende Bemerkungen.
- II. Die Grundzüge des Verfahrens.
- III. Ein Beispiel.

Der Bericht umfasst 9 Seiten mit 2 Abbildungen
und 4 Tabellen

Institut für Treib- und Schmierstoffe.

Der Bearbeiter:

H. Harms

STRASBURG/Els., den 21. Febr. 1944.

Verfahren zur Herstellung von Flüssigkeiten
mit von der Temperatur weitgehend unabhängigen
physikalischen Eigenschaften.

I. Einleitende Bemerkungen.

Die meisten physikalischen Eigenschaften von Flüssigkeiten wie Dichte, Viskosität, Oberflächenspannung, Wärme- und elektrische Leitfähigkeit, Brechungsindex usw. sind mit der Temperatur veränderlich. Bei zahlreichen technischen Vorgängen macht sich die Temperaturabhängigkeit der physikalischen Eigenschaften der Flüssigkeiten nachteilig bemerkbar. Ein allgemeines Verfahren zur Herstellung von Flüssigkeiten mit von der Temperatur weitgehend unabhängigen physikalischen Eigenschaften, dem über eine spezielle oder begrenzte Bedeutung hinaus eine umfassende Anwendung zukommt, ist bisher nicht bekannt. Zweck und Prinzip des von uns angegebenen Verfahrens, sowie die mit dem Verfahren zu lösenden technischen Aufgaben werden am Beispiel der "technischen Schmierung" näher erläutert:

Es ist bekannt, dass der Viskositätskoeffizient von Flüssigkeiten (Schmiermitteln) mit zunehmender Temperatur abnimmt. Es ist weiter bekannt, dass im Bereich der Vollschmierung der Viskositätskoeffizient als einzige stoffspezifische Konstante des Schmiermittels die Größe der Übertragung der Reibungskräfte an Schmierstellen bestimmt. Gelingt es also, Schmiermittel mit von der Temperatur weitgehend unabhängigem Viskositätskoeffizienten herzustellen, so ist damit erreicht, dass die Übertragung der Reibungskräfte an Schmierstellen unabhängig von der Temperatur immer die gleiche ist.

Die bisherigen Versuche, die Temperaturabhängigkeit des Viskositätskoeffizienten von Flüssigkeiten und Schmiermitteln durch Verwendung von Chemischeinheit-

lichen Flüssigkeiten (etwa durch Auswahl besonderer Stoffklassen), von homogenen Flüssigkeitsgemischen (durch Auswahl besonderer Stoffmischungen, von Zusätzen und dergl.: Beeinflussung der zwischenmolekularen und intermolekularen Assoziation und Solvataion),¹⁾ von kolloidalen Lösungen (durch Auswahl geeigneter Emulsionen und dergl.) zu verkleinern, führten bestenfalls in bestimmten Temperaturbereichen zu begrenzten Erfolgen. Auf Grund der bisher bekannten Prinzipien und Verfahren gelang es nicht, Flüssigkeiten (Schmiermittel) herzustellen, die über einen großen Temperaturbereich (von 100° C und mehr) einen weitgehend von der Temperatur unabhängigen Viskositätskoeffizienten besitzen.

II. Die Grundzüge des Verfahrens.

Im Gegensatz zu den bisherigen Versuchen, temperaturunempfindliche Schmiermittel (Flüssigkeiten mit temperaturunempfindlichem Viskositätskoeffizienten) herzustellen, deren Zusammensetzung konstant (temperaturunabhängig) ist, beruht das von uns angegebene Verfahren darauf, die Zusammensetzung des Schmiermittels (der Flüssigkeit) in geeigneter Weise mit der Temperatur zu verändern, wobei die Änderung der Zusammensetzung selbsttätig durch die Temperatur reguliert wird. Dadurch wird es mit einer bisher nicht erreichten Vollkommenheit möglich, Schmiermittel (Flüssigkeiten) mit temperaturunempfindlichen Viskositätskoeffizienten herzustellen.

1) Siehe hierzu die zahlreichen Arbeiten über den Zusammenhang zwischen chemischer Konstitution der die Flüssigkeiten aufbauenden Moleküle bzw. den durch zwischenmolekulare Kräfteinwirkungen und Gestalteinflüsse bedingten in Flüssigkeiten vorliegenden Ordnungszuständen der Moleküle und der Temperaturabhängigkeit der Viskosität von Flüssigkeiten. In neuerer Zeit u.a. H. Zorn, Chem. Ztg. 61 (1937) 615, Ang. Chem. 50 (1937) 791, H. Harms, H. Rössler u. K.L. Wolf, Z.f.Phys. Chem. (B) 41 (1938) 321, H. Harms, ebenda 44 (1939) 14; K. Boedeker, Kolloid. ZS. 94 (1941) 161.

Das Verfahren geht auf die Erscheinung zurück, die bei begrenzt mischbaren Flüssigkeiten (Mehrphasensystemen) auftreten, und wertet diese für die Lösung technischer Aufgaben aus. Das Verfahren sei in allgemein gültiger Form der Einfachheit halber an einem Zweiphasensystem erläutert, bei dem die eine Phase eine *k o n s t a n t e* von der Temperatur unabhängige Eigenschaft *E* erhalten soll.

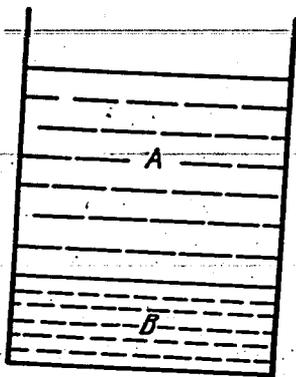


Abb. 1.

Bei einer (beliebig wählbaren Anfangs-) Temperatur t_0 befinden sich zwei begrenzt mischbare Flüssigkeiten im Temperaturgleichgewicht. Sie bilden zwei getrennte Phasen, Phase A und Phase B (siehe Abb. 1). Die Phase A zeige von der Phase B abgetrennt eine normale Temperaturabhängigkeit ihrer physikalischen Eigenschaft *E*. Die Phase B habe gegenüber der Phase A (über den beiden Flüssigkeiten gemeinsamen Existenzbereich) in ihrer Eigenschaft *E* größere oder sehr viel größere, bzw. kleinere oder sehr viel kleinere absolute Werte, je nachdem ob die physikalische Eigenschaft *E* der Phase A mit der Temperatur a - oder z u nimmt. Befinden sich nun beide Phasen in Berührung, und nimmt - was bei zahlreichen Systemen (AB) wirklich ist - die Mischbarkeit der das System AB aufbauenden Komponenten mit zunehmender Temperatur z u, so werden mit wachsender Temperatur (t) zunehmend Teile der Phase B in

die Phase A eintreten.²⁾ Erfolgt der Eintritt bzw. die Nachlieferung von Teilen der Phase B in die Phase A mit zunehmender Temperatur in einem solchen Maße, dass die dadurch verursachten Änderungen der Eigenschaft E der in Berührung mit B befindlichen Phase A den Änderungen der Eigenschaft E der abgetrennt gedachten Phase A entgegengesetzt gleich sind, so bleibt unabhängig von der Temperatur die physikalische Eigenschaft der in Berührung mit der Phase B befindlichen Phase A konstant. Durch geeignete Wahl des Verhältnisses der physikalischen Eigenschaften der Phasen A und B (E_A/E_B), der Form der Mischungslücke usw., kann die gerade erforderliche Nachlieferung von Teilen der Phase B in die Phase A erreicht werden.³⁾ Die Lage der Gleichgewichte ist eine eindeutige Funktion der Temperatur. Die in Kontakt mit der Phase B befindliche Phase A kann bei jeder Temperatur mit ihrer von der Temperatur weitgehend unabhängigen physikalischen Eigenschaft E zum Verwendungsort abgeleitet werden. Die Heranziehung von Systemen mit oberer und unterer kritischer Lösungstemperatur erweitern den Anwendungsbereich. Erfolgt die Nachlieferung der Phase B in einem Maße, dass die Änderungen der Eigenschaft E der abgetrennten Phase A überkompensiert werden, so werden Flüssigkeiten mit von der Temperatur anomal abhängigen physikalischen Eigenschaften erhalten.

2) Dabei ist es nicht notwendig, dass die Phase B aus einem einheitlichen Stoff b besteht. Mitunter wird es zweckmäßig sein, hier eine Vielstoffmischung einzusetzen. Im einfachsten Fall wird die Phase B eine Mischung der Komponente a mit b darstellen, in der die Komponente b im Überschuss vorhanden ist, dann wird mit zunehmender Temperatur die Komponente b in die Phase A eintreten.

3) Gilt für die betreffende Eigenschaft E eine Additivitätsregel, so sollte die quantitative theoretische Behandlung der Nachlieferung von Teilen der Phase B in die Phase A möglich sein.

III. Ein Beispiel.

Von den angeführten physikalischen Eigenschaften der Flüssigkeiten zeigt die Viskosität die weitaus größte Temperaturabhängigkeit. Es sei deshalb an einem einfachen Beispiel gezeigt, wie durch Verwendung einer Phase eines Mehrphasensystems gerade die sonst stark temperaturabhängige Viskosität einer Flüssigkeit über einen größeren Temperaturbereich weitgehend konstant gehalten werden kann. Die Kurve 1 der Abbildung 2 gibt die Temperaturabhängigkeit des Viskositätskoeffizienten der (dioxanreichen) Phase A des Systems Dioxan-Glycerin (Ausgangszusammensetzung: Dioxan 75 %, Glycerin 25 %) wieder.⁴⁾ Das System erfüllt die im allgemeinen Teil genannten Bedingungen. Es bildet insbesondere bis zu Temperaturen von etwa +60° C zwei getrennte Phasen (Phase A und B.) Die glycerinreiche Phase B hat gegenüber der dioxanreichen Phase A einen sehr viel größeren Viskositätskoeffizienten. Mit steigender Temperatur treten zunehmend Teile der Phase B in die Phase A ein; sie bedingen in dem zur Untersuchung herangezogenen Beispiel in dem Temperaturbereich von etwa 20° C bis 35° C zunächst eine Herabsetzung des normalen Abfalles der Viskosität; dann in einem Temperaturbereich von etwa 35° C bis 45° C eine konstante Viskosität und in einem Temperaturbereich von etwa 45° bis 60° C eine leichte Zunahme des Viskositätskoeffizienten der Phase A mit zunehmender Temperatur.⁵⁾ Oberhalb der Temperatur von 60° C tritt völlige gegenseitige Lösung ein, und es liegt nur noch eine einheitliche Phase vor, die wir weiterhin mit A bezeichnen.

Über einen Temperaturbereich von +20° C bis +90° C weicht der Viskositätskoeffizient der Phase A von einem Mittelwert von 1,5 cSt nur maximal um ± 10 % ab!

- 4) Die Messungen wurden mit technischen Substanzen durchgeführt; Dioxan: Lieferfirma I.G. Farbenindustrie A.G., Ludwigshafen, Glycerin reinst: Lieferfirma E. Merck, Darmstadt.
- 5) Das hierdurch verursachte "Durchhängen" der Viskositätskurve kann durch geeignete Lösungsvermittler günstig beeinflusst bzw. ganz beseitigt werden.

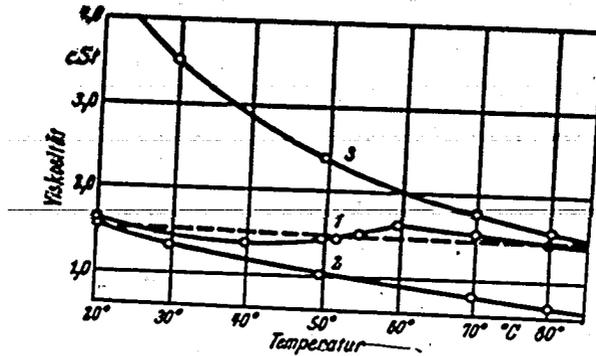


Abb. 2.

Zur Beurteilung der durch Verwendung einer Phase eines Mehrphasensystems erzielten Verbesserung in der Temperaturabhängigkeit des Viskositätskoeffizienten gegenüber derjenigen von einphasigen Flüssigkeiten kann man z.B. die Temperaturabhängigkeit des Viskositätskoeffizienten der Phase A des Systems Dioxan-Glycerin mit der Temperaturabhängigkeit des Viskositätskoeffizienten der reinen Komponenten vergleichen. Man erhält für Dioxan und Glycerin die in den Tabellen 1 und 2 angegebenen Viskositätswerte:

Tabelle 1.

Temperaturabhängigkeit der Viskosität von Dioxan.

t. °C	Viskosität in cSt
20	1,289
40	0,9627
60	0,7504
80	0,56
90	0,47

Tabelle 2.

Temperaturabhängigkeit der Viskosität von Glycerin.

t. °C	Viskosität in cSt
20	955,41
30	480,00
40	265,27
50	141,13
60	81,04
70	46,42
80	26,98
90	14,0

Wie aus den Tabellen 1 und 2 zu ersehen ist, verhält sich der größte zum kleinsten Viskositätswert in dem zum Vergleich heranzuziehenden Temperaturbereich von 20° bis 90° C

für Dioxan wie 2,7 : 1

für Glycerin wie 68 : 1,

das bedeutet, dass in dem angegebenen Temperaturbereich die Viskositäten des Dioxans auf das 1/2,7 fache, die des Glycerins auf das 1/68 fache ihrer Werte bei 20° abfallen.

Es ist jedoch physikalisch sinnvoller, da im allgemeinen die Temperaturabhängigkeit der Viskosität einer Flüssigkeit in hohem Maße von dem Absolutwert der Viskosität abhängt, 6) nur solche Flüssigkeiten zum Vergleich heranzuziehen, die im Absolutwert ihres Viskositätskoeffizienten mit den Viskositätskoeffizienten der Phase A des untersuchten Zweiphasensystems vergleichbar sind. Im Hinblick auf den speziellen Anwendungszweck ist es angebracht, da Mineralöle Gemische von Kohlenwasserstoffen darstellen, zum Vergleich einfache Vertreter der Kohlenwasserstoffe heranzuziehen. Als solche wurden Undecan ($C_{11}H_{24}$) und Hexadecan ($C_{16}H_{34}$) gewählt, da diese Stoffe innerhalb des untersuchten Temperaturbereiches die Absolutwerte des Viskositätskoeffizienten der Phase A des Systems Dioxan-Glycerin nach unten und oben eingrenzen. In der Abbildung 2 gibt die Kurve 2 die Temperaturabhängigkeit des Viskositätskoeffizienten des Undecans, (das bei etwa Zimmertemperatur (20° C) die gleiche Viskosität hat wie die Phase A des Systems Dioxan-Glycerin), die Kurve 3 die Temperaturabhängigkeit des Viskositätskoeffizienten des Hexadecans, (das bei hohen Temperaturen - etwa +90° C - die gleiche Viskosität hat wie die Phase A des Systems Dioxan-Glycerin), wieder aus den Tabellen 3 und 4, in denen die Viskositätswerte zahlenmäßig angegeben sind,

6) Im allgemeinen nimmt mit zunehmendem Absolutwert des Viskositätskoeffizienten die Temperaturabhängigkeit zu. Diese Regel gilt streng nur für chemisch einheitliche Substanzen innerhalb homologer Reihen. Werden Substanzen verschiedener chemischer Konstitution miteinander verglichen, so zeigen sich wohl Ausnahmen; bei größeren Unterschieden in dem Absolutwert der Viskosität ist die Regel jedoch allgemein gültig.

Tabelle 3-

Temperaturabhängigkeit der Viskosität von Undecan (C₁₁H₂₄)

t. °C	Viskosität in cSt
20	1,55
30	1,34
50	1,04
70	0,83
80	0,72
90	0,62

Tabelle 4.

Temperaturabhängigkeit der Viskosität von Hexadecan (C₁₆H₃₄)

t. °C	Viskosität in cSt
20	4,50
30	3,53
50	2,41
70	1,80
80	1,61
90	1,43

folgt, dass der größte zum kleinsten Viskositätswert wieder in dem Temperaturbereich von 20° bis 90° C sich verhält

für Undecan wie 2,5 : 1

für Hexadecan wie 3,1 : 1.

Demgegenüber bleibt die Viskosität der Phase A des Systems Dioxan-Glycerin wie bereits gezeigt (siehe noch einmal die Abb. 2) über den ganzen Temperaturbereich weitgehend konstant.

Wird die Ausgangszusammensetzung des Zweiphasensystems Dioxan-Glycerin zu Gunsten des Glycerins verändert, so erhält man durch Verwendung der Phase A eine Flüssigkeit mit einer von der Temperatur anomal abhängigen physikalischen Eigenschaft, in unserem Beispiel in einem Temperaturbereich von 45° C bis etwa 60° C eine Flüssigkeit mit starker Zunahme des Viskositätskoeffizienten mit steigender Temperatur. Die Viskosität der Phase A hat z.B. bei einer Ausgangszusammensetzung von 50 % Dioxan und 50 % Glycerin bei etwa 45° C einen Wert von 1,4 cSt und erreicht bei etwa 60° C einen Wert von 4,0 cSt.