

ZEA - Bericht Nr. 72/43

Laboratorium ZEA-Wgr

Autor: Dr. Fritz Lehmann

Titel: Die Struktur von Gel-
fetten und deren
Aenderung

Datum: 5.6.1943



Rhenania-Ossag Mineralölwerke Akt.-Ges.
Hamburg

3996 - 30/301 et al.

Dr. F. Le/Sd.

48

ZEA - Bericht Nr. 72/43

Laboratorium ZEA-Wgr

Autor: Dr. Fritz Lehmann

Titel: Die Struktur von Gel-
fetten und deren
Aenderung

Datum: 5.6.1943

I. Bisherige Möglichkeiten und Grenzen.

Zur Erprobung bei Verbrauchern war bisher hauptsächlich ein Gelfett V 42713 aus schwerem Maschinenoelraffinat (23719, rd. 17°E/50) eingesetzt worden. - Dabei hatte der Gedanke den Ausschlag gegeben, dass zur Einführung eines von den bisherigen Starrschmieren grundverschiedenen Erzeugnisses gerade das beste Fett gut genug sei. Eine Reihe von Destillaten - aber auch verschiedene Raffinate - hatten als Gelfetterscheinungen gezeigt, die eine Erprobung nicht ratsam erscheinen liessen.

Insbesondere zeigten diese Fette eine mehr oder weniger starke Oelabscheidung (Ausschwitzen) beim Stehen (was übrigens auch bei einigen Chargen von V 42713 auftrat), auch schwankten die Ergebnisse des Wassertestes zwischen "beständig" und "völlig zerfallend". Manche Fette wurden bei mechanischer Behandlung (worked) flüssig, ohne sich so schnell, wie es wünschenswert war, wieder zu versteifen. Aus anderen Oelen, z.B. aus vielen Extrakten, Teeröel, oder M-Rückstand bzw. Achsenöelen, waren Gelfette überhaupt nicht herzustellen. Hier blieb das System Oel-Kieselgel eine flüssige Suspension des Gels im Oel.

II. Zukünftige Oelbasis.

Für den inzwischen einsetzenden grösseren Bedarf kann bei der gegenwärtigen Oellage auf Raffinate, insbesondere in höherer Viskositätslage, nicht mehr zurückgegriffen werden. Destillate bzw. Achsenöele wären die gegebene Grundlage für Gelfette zum Schmieren. Daneben ist die Aufgabe akut geworden, minderwertigste brennbare Flüssigkeiten durch Kieselgel anstelle von Kautschuk zu verdicken bzw. zu gelieren. Nach dem bisherigen Stande der Erkenntnisse waren diese Aufgaben kaum oder nur durch Inkaufnahme schwerer Mängel zu lösen. Erst durch eine neuerdings erfolgte Entdeckung ist das Problem, Gelfette aus minderen Oelen herzustellen, dem Ziel nähergekommen.

III. Geimpfte Gelfette.

Wir hatten beobachtet, dass die Kieselgelteilchen sich in der Luft elektrostatisch aufladen und zu langen Ketten vereinigen können. Aufgrund dieser Beobachtung neigen wir zu der Anschauung, dass auch in dem als Isolator wirkenden Oel solche

Kettenbildung stattfindet und damit überhaupt erst ein Gelfett entsteht.

Wenn nun durch irgendwelche Umstände den Gelteilchen im Gel die elektrische Ladung überhaupt fehlt und das System dadurch flüssig bleibt, konnte erwartet werden, dass durch Zusatz ionischer Stoffe das Entstehen der Ladung angeregt würde und infolge der dann einsetzenden Kettenbildung das System Fettcharakter bekäme.

In Verfolgung dieses Gedankens wurden verschiedene flüssig bleibende Anreibungen von Kieselgel in Achsenölen, Destillaten, M-Rückstand, Extrakten und Teerölen mit geringen Mengen von Wasser, Alkoholen, Aminen oder Säuren "geimpft". In allen Fällen führte solche Impfung zu einem deutlichen Erfolg, wenn auch, z.B. bei den vielleicht allzu stark ionisierenden Säuren - hier und da gewisse störende Nebenerscheinungen auftraten. - Versuchsreihen, die wir mit Alkoholen verschiedener Kohlenstoffzahl durchführten, zeigten, dass bei etwa C 8 bis C 10 die Impfwirkung deutlich nachlässt.

IV. Thermisch erzeugte Gelfette.

Ähnlich wie durch Impfen kann die Strukturbildung bei an sich flüssig bleibenden Kieselgel-Suspensionen in Öl oft auch durch Erhitzen auf 80°C oder mehr hervorgerufen werden.

Jedoch unterscheiden sich solche Gelfette von den mit geeigneten Mitteln geimpften Fetten dadurch, dass sie bei mechanischer Behandlung wieder flüssig werden und dann flüssig bleiben. (Die Impfung mit ungeeigneten Mitteln, z.B. Säuren, erzeugt ähnliche mechanisch empfindliche Fette.) Im Gegensatz zu den salbigen geimpften Fetten ist die Struktur der thermisch erzeugten mehr elastisch federnd.

V. Typisierung der Gelfette.

Nach ihrer Entstehungsart wollen wir folgende Typen von Gelfetten unterscheiden.:

- a) Fette, deren Struktur sich beim Anreiben oder kurz danach von selbst einstellt (Autogeale).
- b) Fette, deren Struktur erst durch Zusatz von Impfstoffen erzeugt wurde (Chemogeale)
- c) Fette, deren Struktur durch Wärmebehandlung erzeugt wird (Thermogeale)

IV. Eigenschaften.

1.) Stabilität

Ihrem Verhalten gegen mechanische Beanspruchung kann man die Gelfette in zwei grosse Klassen unterteilen: die mechanisch stabilen und instabilen. Ein Wiedererstarren mechanisch verflüssigter Fette (sogen. Thixotropie) konnte in einigen Fällen beobachtet werden; Messungen der Wiedererstarrungszeit (im folgenden mit R-Rückstandszeit bezeichnet) und Anhaltspunkte über die Ursachen für diese Erscheinung liegen schlüssig noch nicht vor.

Nach dem Gesagten kann also im Idealfall ein stabiles Fett als ein solches bezeichnet werden, dessen R-Zeit unendlich klein ist. Ein instabiles Fett dagegen hat eine messbare, unter Umständen unendlich grosse R-Zeit.

Wie verhalten sich nun die drei Fettypen in dieser Beziehung?

Autogele sind praktisch stabil, haben also eine R-Zeit, die kleiner ist als eine Minute.

Chemogele, die durch Impfen mit milden Mitteln (Wasser, Alkoholen) erzeugt sind, sind praktisch stabil.

Chemogele, die mit krass wirkenden Mitteln (Säuren bzw. starken Basen) geimpft sind, sind ziemlich instabil mit R-Zeiten über einer Stunde.

Thermogele sind durchweg sehr instabil, ihre R-Zeit ist länger als 100 Stunden (Beobachtung abgebrochen). Zu beachten ist dabei, dass die Instabilität sich auf Zimmertemperatur bezieht. Ein durch Rühren verflüssigtes Thermogel kann durch höhere Temperaturen wieder zurückgebildet werden. Dieser Vorgang ist beliebig oft wiederholbar.

2.) Verhalten bei höheren Temperaturen (70-110°) innerhalb 24 Std.

Autogele behalten ihre mechanische Stabilität, werden aber etwas härter und verlieren die unangenehme Eigenschaft, bei Raumtemperatur Öl auszuschwitzen, sofern diese vorhanden war. Hier mögen auch die Gründe für die sich widersprechenden Messergebnisse bei der Ölabscheidung nach O.K.H. zu suchen sein. Chemogele werden zu Thermogelen, das heisst, sie werden, wieder abgekühlt, mechanisch instabil mit hohen R-Zeiten und ändern ihre Struktur von salbig zu elastisch-federnd.

Thermogele, die ja bei diesen Temperaturen erst entstanden sind, ändern sich nicht mehr.

3.) Gelabscheidung

Bei Zimmertemperatur schwitzen viele Autogele Gel in erheblichen Mengen aus, während die Chemogele schon bedeutend besser und die Thermogele noch besser sind.

4.) Wasserbeständigkeit

Der Wassertest (Lagerung über 24 Std. in Wasser von 20°C) ist bei Autogelen manchmal gut, manchmal schlecht (das Fett zerfällt dann in Gel und Kiesegel).

Mikroskopische Beobachtungen lassen darauf schliessen, dass er bei diesem Gelfett-Typ grundsätzlich schlecht ist und dass die guten Ergebnisse auf einem genügend langsamen Eindringen von Wasserspuren beruhen, durch die eine Impfung und Umwandlung zu Chemogel erfolgt.

Mild geimpfte Chemogele haben einen guten Wassertest, hin und wieder wurde ein Ablösen von der Glasplatte - niemals aber ein Zerfall des Fettes - beobachtet. Bei krass geimpften Chemogelen ist der Wassertest nicht immer gut. Bei Thermogelen ist der Wassertest im allgemeinen gut.

VII. Geimpfte Autogele.

Nach Impfen mit milden Mitteln können die Autogele auf äussere Einflüsse (Wärme, Wasser) erheblich anders reagieren, während die Struktur kaum geändert wird. So geht z.B. oft das Ausschwitzen von Gel zurück, der Wassertest wird besser, aber auch die Umwandlung in Thermogel mit dadurch erzeugter mechanischer Instabilität tritt ein.

VIII. Anomalien.

Alle angegebenen Eigenschaften der Gelfette können, soweit nicht ausdrücklich angegeben, nur als Regel gelten, von der Ausnahmen durchaus möglich sind.

So z.B. gibt es Oele (Paraffin-basis), aus denen sich weder ein Autogel noch mit Wasser ein Chemogel herstellen lässt.

Dagegen genügt ein geringer Zusatz von Isobutylalkohol, um ein gutes Chemogel zu erzeugen. - In ähnlicher Weise reagieren manche Chemogele auf Temperatureinflüsse mehr, andere weniger.

Es scheint bei der Herstellung von Chemogelee wichtig zu sein, für die betreffende Oelbasis das richtige Impfmittel anzuwenden. Bisher fanden wir, dass die Alkohole mittlerer Kohlenstoffzahl (C_4-C_6) die breiteste Anwendungsmöglichkeit haben.

II. Folgerungen für die Praxis.

Beim Vergleich mit den bisherigen Seifenfetten muss man sich hüten, das Urteil auf die für Seifenfette festgelegten Analysendaten zu gründen.

Alle diese Werte (NZ, Lagertemperatur), aus denen gemäß langjähriger Erfahrung auf die praktische Brauchbarkeit eines Fettes geschlossen werden konnte, haben für Gelfette nicht ohne weiteres Bedeutung. -- Bei einem Seifenfett, das einen Tropfpunkt von 150° hat, dürfte die Temperaturkurve des Prüflagers nach bestimmter Laufzeit den Wert von 100° nicht überschreiten, weil sonst in praxi das Fett aus dem Lager lief. Die Anwendung dieser Vorschrift auf ein Gelfett, das praktisch überhaupt keinen Tropfpunkt hat, könnte ein Fett ausschalten, dessen Eignung durchaus gegeben ist.

Die bisher mit hochwertigen Raffinaten hergestellten Gelfette haben sich in der Praxis bewährt, sofern nicht unvernünftige Forderungen gestellt wurden oder (wie im Falle einer Ver-mischung mit Seifenfett) eine schwere Störung ihrer Struktur erfolgte.

Über die Chemogelee liegen umfangreiche praktische Erfahrungen noch nicht vor. Immerhin berechtigen die Untersuchungen, die sich über Öle verschiedener Herkunft in den Viskositätslagen von 2 bis 20 E/50 und viele Impfmittel erstreckten, zu der Hoffnung, dass sich die mit den mittleren Alkoholen erzeugten Spitzenprodukte in der Praxis durchaus bewähren werden.

Zusammenfassung

Bei dem kolloiden System: Kieselsäure in Mineralöl stellte sich eine Fettstruktur nur bei einem Teil der benutzten Öle von selbst ein. Mit manchen Ölen blieb das System flüssig.

Es wurde gefunden, dass diese flüssig bleibenden Anreihungen durch "Impfen" mit geeigneten Chemikalien (Flüssigkeiten) oder durch höhere Temperatur in den Galfett- bzw. Gallert-)zustand überführt werden können.

Je nach dem Wege ihrer Bildung (von selbst, durch Chemikalien oder durch Wärme) werden die Gele unterschieden als Auto-Gele, Chemo-Gele oder Thermo-Gele. Diese drei Gel-Typen unterscheiden sich in ihren Eigenschaften stark voneinander.

Es wurde weiterhin beobachtet, dass durch Wärmebehandlung die Chemo-gele in Thermogele übergehen und deren Eigenschaften annehmen.

Autogele behalten nach Impfung ihren Grundcharakter, gleichen sich in gewissen Eigenschaften den Chemogelen an. Eine Methode zur Messung des Oelausschwitzens wird angegeben.

Von praktischer Bedeutung ist, dass durch das Impfen gerade die bei Mangellagen und für Spezialzwecke wichtigen Destillate und Extrakte zur Gelfettherstellung herangezogen werden können, wenn auch weiterhin das Ideal im Autogel zu suchen ist.

A n h a n g

Methode zur Messung des Oel-Ausschwitzens.

Grundsätzlich:

Die Methode beruht auf der Messung des Oelflecks, den ein Gelfett-Zylinder nach bestimmter Zeit auf Filterpapier erzeugt.

Ausführung:

Ein plangeschliffener Glasstab, der saugend in ein Glasrohr von 6 mm \varnothing passt, wird soweit in dieses Rohr geschoben, dass am anderen Ende ein zylindrischer Raum von etwa 6 mm Höhe bleibt.

Dieser wird mit Gelfett vollgestrichen und der entstandene Zylinder dann herausgedrückt.

Noch am Glasstab haftend wird die Probe dann leicht auf ein Blatt Filterpapier (S u.S 597/9 cm) gedrückt und durch eine kurze Drehung vom Glasstab abgelöst. Es ist darauf zu achten, dass die Stirnfläche der Probe auf dem Papier satt aufliegt. - Nach 2 Std. (bei 20° oder 50°) wird die Probe mit einem Spatel entfernt, der Oelfleck gegen das Licht mit einem Bleistift umrandet und von der entstandenen Fläche der mittlere Durchmesser in mm zum Quadrat angegeben.