

10

Kolloquium am 12. Juni 1943.

939

Referat Nr. 4: Die Abhängen von Viskosität über die Temperatur-Viskositäts-Kurve von Substanz.

In seiner Arbeit in Öl und Kohle, 1939, Seite 27, weist H. auf die Unterschiede zwischen chemischen Reaktionen und dem Fließen einer Flüssigkeit hin. Während bei chemischen Reaktionen die die Konstitution einer Substanz kennzeichnen, für energiereiche Stöße bemerkbar werden, muß man beim Fließen einer Flüssigkeit sämtliche Stöße in Rechnung setzen.

Es ist daher zu erwarten, daß manche chemische Eigenschaft, die für die Konstitution von Bedeutung ist, ohne Einfluß auf die Viskosität bleibt. Dies wird hier versucht an drei Beispielen folgender drei Flüssigkeiten:

- 1) Dihydrodibenzanthracen
- 2) Butandiol
- 3) n-Okтан.

Abb. 1 zeigt die Temperatur-Viskositäts-Verhalten dieser drei konstitutionell verschieden Substanzen.

Abb. 1

Das Dihydrodibenzanthracen hat das höchste Molekulargewicht, ist kompliziert gebaut und unregelmäßig angeordnet.

Das Butandiol hat zwei OH-Gruppen, das kleinste Molekulargewicht und ist stark assoziiert.

n-Okтан ist eine normale Flüssigkeit.

Auffällig in dieser Abbildung 1 ist der steile Abfall der Viskosität mit der Temperatur beim Dihydrodibenzanthracen. Trotzdem sind, mathematisch gesprochen, diese drei Viskositäts-Temperatur-Kurven identisch.

H. beweist dies mit der von Göttinger abgeleiteten Formel

$$\log \eta = a + \frac{b}{T - c}$$

In dieser Formel sind

$$\begin{aligned} \eta &= \text{Viskosität} \\ T &= \text{absolute Temperatur} \\ a, b, c &= \text{Konstanten.} \end{aligned}$$

H. schreibt diese Gleichung

$$(\log \eta) - a = (T - b) / c$$

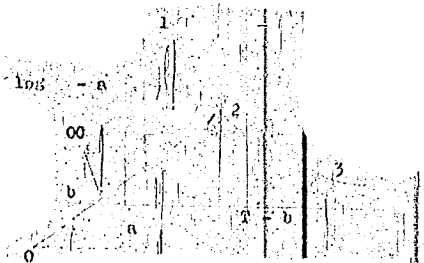


Abb. 2

Man hat damit die Gleichung einer Hyperbel mit rechtwinkligen Asymptoten, wenn man die Viskosität in Einheiten  $\log \eta - a$  und die Temperatur in Einheiten  $T - b$  aufträgt. In Abbildung 2 ist dies getan und man sieht, daß Normal-Oktan in der Verlängerung der Temperatur-Viskositäts-Kurve des Dihydrodipentylacetates nach hohen Temperaturen zu liegt.

Logarithmierung und Durch eine Koordinatenverschiebung gelingt es also auch H. zu be- weisen, daß das Temperatur-Viskositäts-Verhalten dieser drei außer- ordentlich verschiedenen Substanzen praktisch das gleiche ist.

Um festzustellen, ob dieses Verhalten für viele andere Flüssigkeiten auch gilt, trägt H. die Konstante  $a$  über der Konstanten  $a$  für ver- schiedene Stoffe auf.

Er findet, daß viele Stoffe auf einer Geraden liegen, z. B. Aliphaten, monocyklische Kohlenwasserstoffe, Alkohole bis  $C_6$ , niedercyclische Säuren, Ester und Halogenide. Diese Stoffe leitet er von vis- kosimetrischen Standpunkt aus vorwärts.

Nicht auf dieser Geraden liegen polycyclische Kohlenwasserstoffe, höhere Alkohole, Säuren und Ester, Poly-Alkohole und Poly-Ester.

In einem Vortrage vor der Faraday Society (Transactions Farad. Soc. Band XXIV, August 1939, Seite 1034 ff.) geschickter Vortrag über die Eigenschaften der Hyperbol an der Nulllinie zwischen den Koordinaten  $\log \eta$  und  $T - b$ , sondern in dem Koordinaten  $\log \eta$  und  $T$  aufgetragen ist, so enthält das einen neuen Nullpunkt 0 (vergl. Abb. 2).

Die Entfernung 00 ist nach H. o. Mittel, um Form und Lage der Temperatur-Viskositäts-Kurve zu definieren. Sie ist also etwas wie ein absoluter Viskositäts-Index.

Bei der Untersuchung von homologen Reihen beweglich der Punkt 0 auf einer geraden Linie, so daß die Entfernung 00 mit der Temperatur bis zu einem bestimmten Wert zunimmt, dann abfällt.

Da die Temperatur-Viskositäts-Kurve steiler ist, je größer  $b$  in der obigen Gleichung ist, und man in Substanzen suchen, bei denen  $b$  möglichst klein ist. Das sind die Aliphaten. Sie haben für die gleiche Viskosität den höchsten Siedepunkt, den höchsten Flammpunkt, den niedrigsten Dampfdruck und Kokostent. Sie sind über dem Bereich am wenigsten stabil. Dagegen sind polyzyklische Öle zwar thermisch sehr stabil, haben aber große Neigung zu Umwandlungen, steile Temperatur-Viskositäts-Kurve und hohen Dampfdruck.

Für Temperaturen unter 300° empfiehlt H. o. aliphatische Öle mit hohem Viskositätsindex, Siedepunkt und hohem Kokostent.

Wenn das Öl beim Gebrauch ohne Rührstab verdampfen soll, so ist ein Öl von gaslöslichem Charakter vorzuziehen.

Für hohe Temperaturen ungeeignet sind polyzyklische Öle ungleichbar.

H. o. ist in Tabelle die Werte für  $\log \eta$ ,  $T - b$ ,  $\log \eta$  (chemisch)  $- a$  und 0 für drei paraffinische und drei hydroaromatische Öl verschiedener Viskosität an. Die paraffinischen Öle sind durch Hydrolyse von Kautschuk mit  $H_2$  gewonnen worden.

Aus den Daten, die H. o. nicht näher kommuniziert, berechnen sich (mit einem Schmelzwärmeausdruck  $\log \eta$ ) folgende Werte:

	Paraff. Öl		Hydro-arom. Öl			
	1	2	1	2	3	
Visk. 0 bei 20°	70	630	15 200	22	62	630 000
0,0	193	197	193	300	365	212
V.-I. geschätzt	45	130			-50	

Demnach dürfte die Beurteilung 00 für die praktische Beurteilung von Ölen weniger brauchbar sein als der Viskositäts-Index.

Zunächst ist darauf hinzuweisen, dass die Ergebnisse der Untersuchungen über den Zusammenhang von Konzentration und Temperatur-Viskositäts-Verhalten von Polymeren in Abhängigkeit von der Vernetzungsdichte und der Art der Vernetzung (z. B. durch Bestrahlung oder durch chemische Vernetzung) nicht mit den Ergebnissen der Untersuchungen von Schuler *et al.* (1964) übereinstimmen. Dagegen dürften die Ergebnisse der Untersuchungen von Schuler *et al.* (1964) mit den Ergebnissen der Untersuchungen von Schuler *et al.* (1964) übereinstimmen. Die Ergebnisse der Untersuchungen von Schuler *et al.* (1964) dürften mit den Ergebnissen der Untersuchungen von Schuler *et al.* (1964) übereinstimmen.





*Waldner*

*V. I.*

Zurück an  
Vorzimmer Dir. Dr. Pfaff

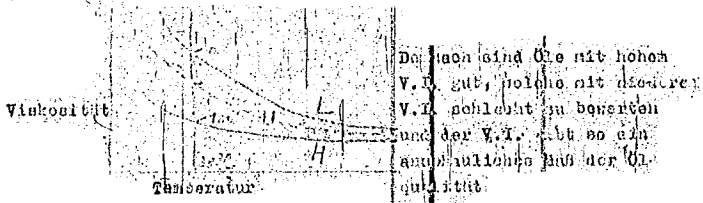
Beziehungen und Definitionen zur Theorie der Schmierstoffe.

Eine wichtige Eigenschaft der Schmierstoffe ist die Viskosität in ihrer Abhängigkeit von der Temperatur, zur Kennzeichnung dieser Beziehung sind derzeit 3 Kennziffern im Gebrauch der Viskositätsindex V.I., der Richtungsbeiwert  $n$  und die Polhöhe  $W$ .

Der V.I. wurde von Dean und Davis empirisch festgestellt. Wenn man in Viskositäts-Temperatur-Diagramm die beiden Kurven je eines Öls mit möglichst geringer bzw. möglichst großer Zähigkeitsänderung einträgt, bei 38°C (= 100° F) einen Schnitt parallel zur Ordinate (Viskosität) legt und den oberen Schnittpunkt mit O, den unteren mit 100 bezeichnet, so kann man ein zu untersuchendes Öl zwischen diese beiden Kurven einzeichnen und es durch die Ziffer des Schnittpunktes mit der Skala bei 38°C kennzeichnen. Rechnerisch ergibt sich der Viskositätsindex als

$$V.I. = 100 \cdot \frac{L - U}{L - H}$$

wo L die Viskosität des schlechteren (low grade), H die des besseren (high grade) und U die des zu untersuchenden Öls bezeichnet. In der Abbildung sei dies veranschaulicht:

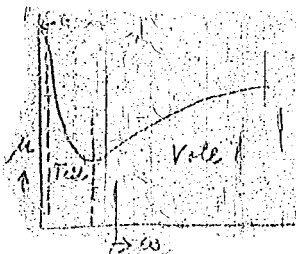


Walter fand, daß die Viskositäts-Temperatur-Abhängigkeit sich als gerade Linie darstellen läßt, wenn man den Doppellogarithmus der Zähigkeit gegen den Logarithmus der Temperatur aufträgt, die Steilheit dieser Geraden, gemessen durch den  $\tan$  des Winkels mit der Abszisse, nennt er den Richtungsbeiwert  $n$ . Gute Öle sind durch kleinen  $n$ , schlechte durch größeres  $n$  charakterisiert.

Ubbelohde zeigte, daß Öle gleicher Herkunft, jedoch verschiedener Zähigkeit, in Walter-Diagramm gerade Linien ergeben, die sich bei Extrapolation zu niedrigeren Temperaturen in einem Punkt schneiden, der von ihm Viskositätspol genannt wurde. Sein Abstand von der  $x$ -Achse heißt Polhöhe und dient zusammen mit  $n$  zur Kennzeichnung der Ölqualität.

Diese drei Größen (V.I.,  $n$ ,  $W_p$ ) geben jedoch keine Auskunft über das Verhältnis der kinematischen Zähigkeiten bei verschiedenen Temperaturen, auch wurde gezeigt, daß kein Zusammenhang nur Öle gleicher Herkunft ein Viskositätsindex existiert.

An Schmierrollen entsteht stets ein gewisser Energieverlust durch Reibung und Abrieb, der im entsprechenden Betrag an Arbeit ist gegeben durch  $A = P \cdot v$ , wo  $P$  die Rolllast,  $v$  die Geschwindigkeit und  $\mu$  einen Proportionalitätsfaktor, genannt Reibungskoeffizient, bedeutet. Trägt man in einem Diagramm gegen die Drehgeschwindigkeit  $\omega$  auf (genauer gegen  $v$ ), doch wird in der Praxis bei der Messung die Temperatur, also auch die Viskosität, und die Last  $P$  konstant gehalten), so erhält man die sogenannten Stribeck-Kurven:



Der rechte Teil der Kurve im Bereich hoher Drehzahlen wird das Gebiet der Vollschrägung genannt, in dem durch die hydrodynamische Theorie erfassbar und nur von der Zähigkeit abhängig ist. Links von Minimum tritt neben der reinen Flüssigkeitsabschmierung auch direkte Reibung bzw. Kraftwirkung molekularer Schichten auf; man nennt dieses Gebiet die Teil- oder Misch-Schrägung. Bei sehr kleinen Drehzahlen (hohe Schergeschwindigkeiten) endlich wird die Flüssigkeitsabschmierung ganz ausgeschaltet, wir sind im Bereich der Grenzreibung.

Messungen sind reproduzierbar nur hier möglich. Es wurde gezeigt, daß bei sehr kleinen  $\omega$  unabhängig von  $P$  und  $v$  wird, d.h. die Verluste zunehmen. In unmittelbarer Nähe von  $\omega = 0$  findet man einen kleinen Anstieg oder Abfall von  $\mu$ , ganz Oke (und fette Öle zeigen hierbei eine steigende, schlechte (und Mineralöle) eine fallende Charakteristik).

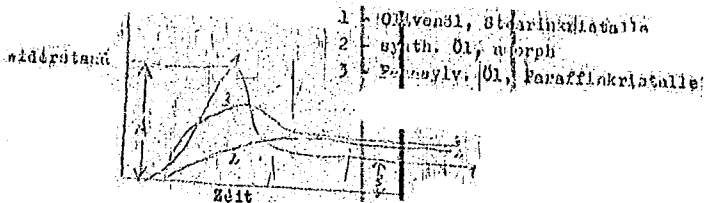
Man dient zur Kennzeichnung der "Schmierfähigkeit" (oiliness, onctuosité) man definiert hierzu das Verhältnis in folgender Weise: Von 2 Ölen gleicher Zähigkeit besitzt dasjenige die bessere Schmierfähigkeit, das bei steigender Belastung später den Übergang von Voll zu Teil- und von Teil- zu Grenzschmierung zeigt als das andere.

Zur Kälteverhalten der Schmieröle.

Nach Pennig (t. Pr. Op) muß man unterscheiden zwischen kristallinen und amorphen starrenden Ölen, jene haben feste, diese nur scheinbare Stockpunkte, d.h. daß bei jenen der Stockpunkt durch Zusatz von Kristallisationsverhinderern wie Paraffin erheblich gesenkt werden kann, bei diesen aber nicht.

In erstarrten Ölen bildet sich eine mehr oder weniger ausgeprägte Struktur aus, am wenigsten bei amorphen starrenden (synthetischen) Ölen. Daraus resultiert ein besonders hoher anfänglicher Starwiderstand, der als Losbrechwidderstand bezeichnet wird. Maßgebend ist also nicht die Zähigkeit des Öles, sondern die Struktur, die durch die Kraft  $K$ , wie die Abbildung zeigt:





Ferner ist der Startwiderstand abhängig von der Dauer der Kälte-  
einwirkung auf das Öl, besonders in Pflanzenölen, vollzieht sich  
die Struktur-Ausbildung langsam.

