

DIE UNTERSCHIEDLICHE THERMISCHE BEANSPRUCHUNG VON SCHMIERÖLEN BEI DER BEURTEILUNG IHRER THERMISCHEN STABILITÄT MIT HILFE DER THERMOGRAVIMETRIE UND DER DAMPFDRUCKMETHODE

D. K.-W. SCHULZE, Z. ADONYI*, D. CHRISTAKUDIS, und I. SZEBÉNYI*

Hochschule für Verkehrswesen »Friedrich List« Dresden
Sektion Mathematik, Rechentchnik und Naturwissenschaften,
Wissenschaftsbereich Chemie

Eingegangen am 15 April 1986

Abstrakt

Die thermische Stabilität — als Begriff derjenigen Eigenschaft einer Substanz, wonach diese chemischen Veränderungen ihrer Makrostruktur durch alleinige Einwirkung thermischer Energie widersteht — wird anhand von zwei Labormethoden (Thermogravimetrie und Dampfdruckmethode) hinsichtlich der Beurteilungsabhängigkeit von den Prüfmethode diskutiert. Beide Methoden erlauben differenzierte Aussagen, wobei die Wirkung des Schonenden und langdauernden thermischen Beanspruchung im Isoteniskop der Dampfdruckmethode in einem relativ engen Temperaturintervall an einem Beispiel demonstriert wird.

Die Thematik des Beitrages erfordert einleitend Begriffsklärungen. In der Fachliteratur ist die Stoffeigenschaft »thermische Stabilität« nicht eindeutig bestimmt. Abweichend vom eigentlichen Wortsinn bezeichnet man bei Kraft- und Schmierstoffen sowie verwandten Produkten unkorrekterweise [1], [2] auch die Beständigkeit gegen Sauerstoff bei höheren Temperaturen als thermische oder thermooxidative Stabilität.

Die daraus erwachsende Beurteilungsunsicherheit der thermischen Stabilität bei der Laborprüfung und in der Praxis führte zu intensiven Bemühungen [3 bis 6] um eine klare Begriffsbildung. Als Fazit daraus wird vorgeschlagen, den zweideutigen Begriff »thermooxidative Stabilität« konsequent zu vermeiden. Der Begriff »thermische Stabilität« ist zu verwenden, wenn die Resistenz gegen thermische Zersetzung (Thermolyse, Pyrolyse) ausgedrückt werden soll. Übereinstimmend mit Klaus und Perez [7] definieren wir hier als thermische Stabilität die Eigenschaft einer Substanz, chemischen Veränderungen ihrer Molekülstruktur durch alleinige Einwirkung thermischer Energie zu widerstehen.

Termische Stabilität und thermische Beanspruchung

Bei der thermischen Zersetzung entstehen im einfachsten Fall aus der Verbindung *A* die Bruchstücke *B* und *C* mit neuen Eigenschaften und verändern

* Technische Universität Budapest, Lehrstuhl für Chemische Technologie.

z. B. Farbe, Geruch, Dichte, Masse, Dampfdruck oder Reaktivität des thermostabilen Ausgangszustandes.

An den Eigenschaftsänderungen ist zu erkennen, bei welcher Temperatur (Zersetzungstemperatur t_2) die thermische Stabilität des Stoffes A verloren geht. Da diese Eigenschaftsänderungen nicht mit gleicher Empfindlichkeit reproduzierbar zu erkennen und zu messen sind, ist die Zersetzungstemperatur keine Stoffkonstante für die Beurteilung der thermischen Stabilität der betreffenden Verbindung. Die Stabilitätskennzahl »Zersetzungstemperatur« ist abhängig von der Eigenschaft, deren Veränderung man mißt, und von der Meßmethode, mit der die Veränderungen erfaßt wird.

Von diesem meßtechnischen Aspekt abgesehen ist die Beurteilung der thermischen Stabilität grundsätzlich von den Prüfbedingungen abhängig. Ob eine Substanz bei einer vorgegebenen Temperatur thermisch zerfällt, hängt nicht nur von ihrer strukturbedingten thermischen Stabilität (Stoffeigenschaft) ab, sondern auch von den Bedingungen der thermischen Beanspruchung (Umgebungseigenschaften), die der Substanz von außen aufgezwungen werden. Bei gleicher Prüftemperatur spielen z. B. die Prüfdauer und die Geschwindigkeiten der Aufheizung und Abkühlung eine Rolle.

Die Bedingungen der thermischen Beanspruchung wechseln von Methode zu Methode und werden im vorliegenden Beitrag für zwei Laborprüfmethoden untersucht (Thermogravimetrie, Dampfdruckmethode). Beide Prüfmethoden sind zur Beurteilung der thermischen Stabilität von Schmierölen geeignet. Die Dampfdruckmethode erfaßt den Beginn der thermischen Zersetzung, während die Thermogravimetrie chemische, aber auch physikalische Veränderungen von Schmierölen und zersetzungsbedingten Folgeprodukten über einen größeren Temperaturbereich der thermischen Beanspruchung anzeigt. Diese Aussagen ergänzen sich sinnvoll, wenn man die unterschiedliche thermische Beanspruchung berücksichtigt.

Wir wollen uns in diesem Methodenvergleich auf die Beschreibung der Meßprinzipien und die apparativen Bedingungen der thermischen Beanspruchung jeder Methode konzentrieren. Eine Gesamtdarstellung der Meßmethoden und Meßapparaturen wird hier nicht gegeben, sondern wir verweisen dazu auf die Literatur [8] bis [12], [16].

Dampfdruckmethode

Definierte Substanzen haben bei einer vorgegebenen Temperatur einen bestimmten, konstanten Dampfdruck, der sich beliebig oft reproduzieren läßt. Mit steigender Temperatur nimmt der Dampfdruck zu, beschreibbar mit der Gleichung von Clausius-Clapeyron. Diese Aussagen gelten nur, wenn die Substanz bei der Untersuchungstemperatur thermisch stabil ist und sich strukturell

nicht verändert. Zersetzt sich eine Substanz thermisch, so ist der Dampfdruck keine eindeutige Funktion der Temperatur, sondern steigt auch bei isothermen Bedingungen an. Aus der ursprünglichen Verbindung entstehen durch Thermolyse Bruchstücke mit kleinerer Molmasse und höheren Dampfdruck.

Dieser Effekt zeigt thermische Instabilität sehr empfindlich an und wird bei der Dampfdruckmethode zur Bestimmung der Zersetzungstemperatur von Schmierölen genutzt. Um die thermische Stabilität durch eine einzige Temperaturangabe charakterisieren zu können, wird eine bestimmte Geschwindigkeit der isothermen Dampfdruckänderung als Grenze zwischen dem therm stabilen und thermoinstabilen Temperaturbereich einer Substanz festgelegt. Der Grenzwert des isothermen Dampfdruckanstieges beträgt 2 Pa/s [8]. Die Definition der Zersetzungstemperatur lautet dann:

Die Zersetzungstemperatur t_z kennzeichnet die thermische Stabilität von Substanzen und ist diejenige Temperatur, bei der verschiedene Substanzen die gleiche Geschwindigkeit des zersetzungsbedingten, isothermen Dampfdruckanstieges von 2 Pa/s aufweisen.

Zur Bestimmung der Zersetzungstemperatur mißt man bei mindestens drei verschiedenen Temperaturen und bei Sauerstoffausschluß die Geschwindigkeit des isothermen Dampfdruckanstiegs und trägt die Werte logarithmisch über der reziproken absoluten Temperatur auf. Durch die Meßpunkte legt man eine Gerade. Der Schnittpunkt dieser Geraden mit der Geraden der Grenzgeschwindigkeit (2 Pa/s) ergibt als Lot auf der $1/T$ -Achse die Zersetzungstemperatur (graphische Auswertung siehe [8], [9]).

Thermogravimetrie

Diese Methode der thermischen Analyse untersucht die Massenänderung einer Substanzprobe beim Aufheizen nach einem vorgegebenen Temperaturprogramm. Im allgemeinen wird mit steigender Temperatur ein Massenverlust durch physikalische (z. B. Verdampfung) oder chemische Prozesse (z. B. entweichende Zersetzungsprodukte) beobachtet. Kann die Substanzprobe z. B. mit Sauerstoff reagieren, dann ist auch eine Massenzunahme in bestimmten Temperaturbereichen möglich.

Das Meßresultat ist die thermogravimetrische oder TG-Kurve, die durch die DTG-Kurve — die erste Ableitung der Massenänderung nach der Zeit, dm/dt (Geschwindigkeit der Massenänderung) — vervollständigt wird. Abb. 1 zeigt ein typisches Beispiel für den Verlauf der TG- und der DTG-Kurve. Die Substanzprobe wird in einen Tiegel eingewogen. Substanzeinwaage, Tiegelmaterial (z. B. Al_2O_3 oder Pt) und Tiegelkonstruktion sowie die Aufheizgeschwindigkeit des Tiegels beeinflussen das Meßresultat [10], [11] wesent-

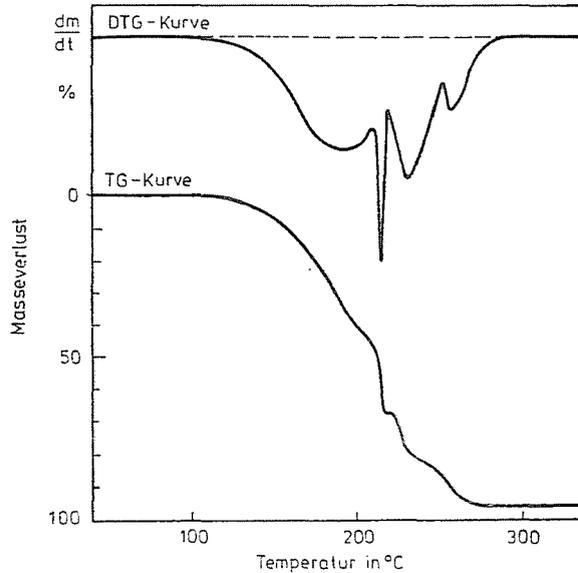


Abb. 1 TG- und DTG-Kurve einer thermogravimetrischen Untersuchung

lich. Werden die Prüfbedingungen sorgfältig analysiert und konstant gehalten, dann sind die Meßresultate gut reproduzierbar und charakterisieren die untersuchte Substanzprobe gleichsam als »Fingerabdruck« der Substanz [12]. Aus den primären Meßdaten (T-, TG- und DTG-Werte) sind formalkinetische Date zu errechnen, z. B. die Aktivierungsenergie E^* , die nach einem neuen Auswertungsverfahren [13] vertiefte Aussagen über die Alterung von Motorenölen ermöglicht.

Vergleichende Untersuchung der thermischen Beanspruchung

Das apparative Kernstück der Dampfdruckmethode ist ein Isoteniskop besonderer Bauart [14]. Das Substanzgefäß des Isoteniskops (Abb. 2, Schnittzeichnung, ohne Abgang zum Hilfsmanometer) ist der Reaktor für die thermische Zersetzung der Substanzprobe. Dem entsprechen bei der Thermogravimetrie Tiegel unterschiedlicher Ausführung, Abb. 3. Die verschiedenen Tiegelkonstruktionen verändern den Wärmeübergang vom Ofen auf die Substanzprobe. Sie schränken weiterhin den Kontakt des Tiegelinhalts mit der umgebenden Atmosphäre und den Substanztransport aus dem Tiegel in die Umgebung mehr oder weniger ein. Daraus resultieren unterschiedliche thermische Beanspruchungen (Verweilzeiten) und unterschiedliche Konzentrationen der verdampfenden Substanzprobe und der Zersetzungsprodukte im heißen Tiegel. Zersetzungsreaktionen und Folgereaktionen der Zersetzungsprodukte unter-

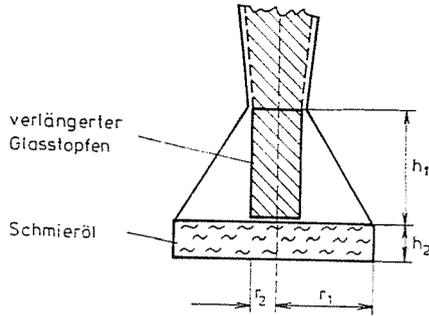


Abb. 2. Substanzgefäß des Isoteniskops

einander oder mit der Substanzprobe werden von der gewählten Tiegelform abhängig.

Im Isoteniskop ist die Substanzprobe während der gesamten Meßdauer von der Umgebung getrennt. Aus der Flüssigphase in die Gasphase über tretende Zersetzungsprodukte können nicht aus dem Substanzgefäß entweichen und unterliegen den Meßtemperaturen in einem relativ engen Temperaturintervall (15–30 K) für längere Zeit (90–200 min). Durch diesen kleinen Temperaturbereich, der am Beginn des thermoinstabilen Temperaturgebietes liegt, und einen großen Anteil konstanter Temperaturen während der Meßzeit unterscheidet sich die thermische Beanspruchung der Substanzprobe und der Zersetzungsprodukte im Isoteniskop wesentlich von der im Tiegel.

Als Folge dieser unterschiedlichen thermischen Beanspruchung sind im Isoteniskop abweichend von der Thermogravimetrie in keinem Fall feste, koksartige Rückstände zu beobachten. Harz- oder Schlamm bildung treten nur selten auf. Die thermische Beanspruchung im Isoteniskop führt bei Mineralölen phänomenologisch meist nur bis zu einer Farbvertiefung und

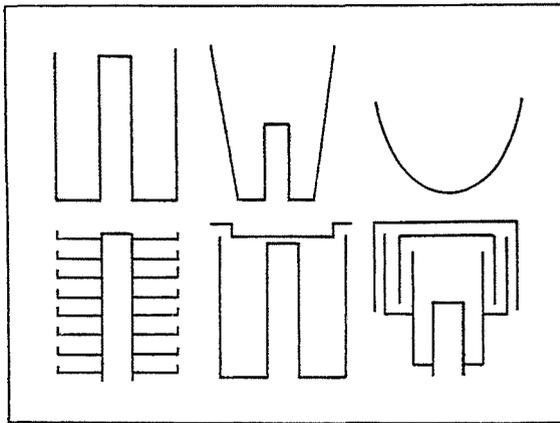


Abb. 3. Schematische Darstellung unterschiedlicher Tiegelkonstruktion

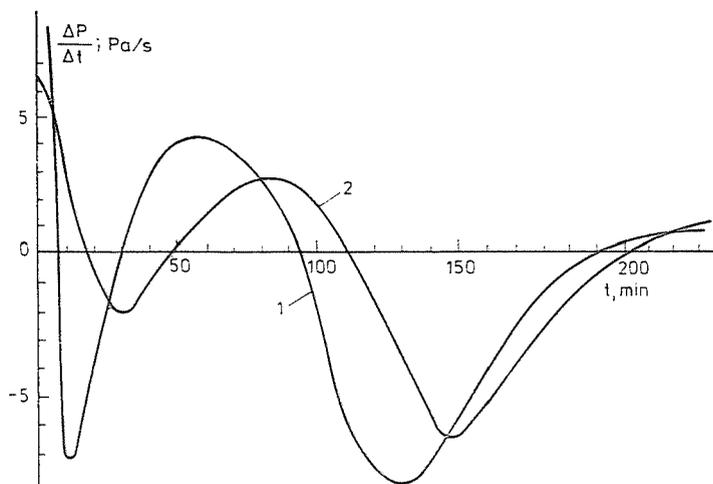


Abb. 4. Beispiel für alternierende Druckänderung im Isoteniskop 1 = ZDDP + Paraffinöl
2 = ZDDP + Paraffinöl + Eisenpulver

Geruchsintensivierung, die sich bei Sauerstoffzutritt nach der Messung auffällig verstärken. Die wesentlich härteren Bedingungen der thermischen Beanspruchung bei thermogravimetrischen Untersuchungen ergeben dagegen eine gute Korrelation [10] des bestimmten Temperaturen der DTG-Kurve zuzuordnenden Tiegelrückstandes zur Verkoksungsneigung von Schmierölen nach Conradson.

Die schonenden Bedingungen der thermischen Beanspruchung im Isoteniskop brachten bei der Untersuchung der thermischen Stabilität von Zinkdialkyldithiophosphaten (ZDDP) ein erstmals beobachtetes Ergebnis [15] (Abb. 4). Unter isothermen Bedingungen folgten dem zersetzungsbedingten Dampfdruckanstieg zunehmender Geschwindigkeit (autokatalytische Zersetzungsreaktion) weitere chemische Umsetzungen mit starkem Druckabfall. Bei weiter konstant gehaltener Temperatur trat nach einiger Zeit erneut Druckanstieg auf, der wiederum von einem Druckabfall abgelöst wurde. Die Substanz im Isoteniskop wurde dabei deutlich viskoser; H_2S wurde nicht gebildet. Die alternierenden Druckänderungen traten auch im Gemisch der Additives mit Paraffinöl und Eisenpulver auf.

Bei der thermogravimetrischen Untersuchung der Zinkdialkyldithiophosphate sind die Einzelphasen dieses Reaktionsablaufs nicht zu erkennen. Die primären Zersetzungsprodukte können aus dem Tiegel entweichen, während sie im Isoteniskop für Folgereaktionen (Polymerisationen) bei konstanten Temperaturen ohne Verluste verfügbar sind. Dafür liefert die Thermogravimetrie wertvolle Informationen über die Zersetzung der Zinkdialkyldithiophosphate bei höheren Temperaturen, z. B. quantitative Angaben der Rückstandsbildung, die mit der Dampfdruckmethode nicht erfaßbar sind.

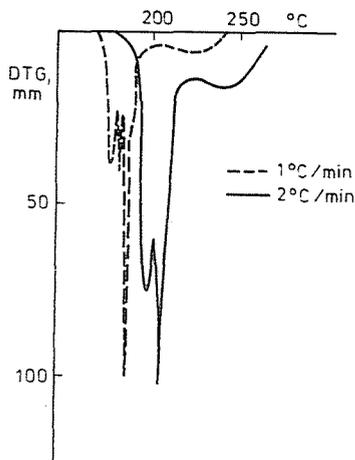


Abb. 5. Beispiel für DTG-Kurven von ZDDP bei verschiedenen Aufheizgeschwindigkeiten

Die beschriebenen Druckänderungen traten im Isoteniskop vorwiegend bei Temperaturen von 140–160 °C auf, während für die gleichen Substanzen thermogravimetrisch (DTG-Kurve, Aufheizgeschwindigkeit 2 K/min) erst ab etwa 200 °C signifikante Peaks zu beobachten sind (Abb. 5). Bei kleineren Aufheizgeschwindigkeiten, z. B. 1 K/min, d. h. veränderten Bedingungen der thermischen Beanspruchung, verschieben sich diese Peaks zu niedrigeren Temperaturen [15]. Sie nähern sich den isothermen Isoteniskoptemperaturen und werden mit diesen in dem Maß vergleichbarer, wie sich die Bedingungen der thermischen Beanspruchung annähern.

Zusammenfassung

Ausgehend von einer Definition der thermischen Stabilität, die diesen Begriff als die Eigenschaft einer Substanz charakterisiert, chemischen Veränderungen ihrer Molekülstruktur durch alleinige Einwirkung thermischer Energie zu widerstehen, wird die Rolle der thermischen Beanspruchung bei ihrer Beurteilung diskutiert. Um die Abhängigkeit der Beurteilung der thermischen Stabilität von den Prüfbedingungen darzustellen, werden zwei Laborprüfmethoden (Thermogravimetrie und Dampfdruckmethode) gegenübergestellt. Nach einer Beschreibung der Meßprinzipien konzentriert sich der Methodenvergleich auf die apparativen Beanspruchungen jeder Methode. Es wird gezeigt, daß die unterschiedliche thermische Belastung der Proben der Grund für differenzierte Aussagen beider Methoden ist. Die schonende und langdauernde thermische Beanspruchung im Isoteniskop der Dampfdruckmethode in einem relativ engen Temperaturintervall ermöglicht die genauere Verfolgung von Zersetzungsreaktionen, was am Beispiel der Untersuchung von Schmieröladditiven (Zn-Dialkyldithiophosphate) abschließend demonstriert wird.

Literatur

1. BUTLIN, D. C.: J. Inst. Petroleum 36, 43 (1950).
2. GOST 9144, GOST 11802, ASTM-D 1660, JP 197, ASTM-D 3241, JP 321.
3. CHRISTAKUDIS, D.: Dissertation B, Bergakademie Freiberg, 1978.
4. CHRISTAKUDIS, D.: Berger, Ch.: Chem. Techn. 32, 83 (1980).

5. BERGER, Ch.: Dissertation A, Bergakademie Freiberg, 1983.
6. HÜBNER, P.—ÜLLMANN, R.: Dissertation A, Bergakademie Freiberg, 1983.
7. KLAUS, E. E.—PEREZ, J. M.: ASLE-Transactions 10, 38 (1967).
8. SCHULZE, D. K.-W.: Wissenschaftliche Beiträge der Friedrich-Schiller-Universität Jena 1983, »Thermische Analysenverfahren in Industrie und Forschung«, 2, S. 176.
9. SCHULZE, D. K.-W.: Schmierungstechnik 7, 276 (1976).
10. ADONYI, Z.: Periodica Polytechnica Chem. Eng. 16, 285 (1972).
11. ADONYI, Z.—KÖRÖSI, G.: Thermochemica Acta 60, 23—45 (1983).
12. ADONYI, Z.: Thermochemica Acta 55, 269 (1982).
13. ADONYI, Z.—KÖRÖSI, G.—ABBAS, K. F.: Thermochemica Acta, 92, 117 (1985).
14. SCHULZE, K. K.-W.: Chem. Techn. 21, 232 (1969).
15. ADONYI, Z.—SCHULZE, D. K.-W.—ABBAS, K. F.—GOSZTONYI-KLIMES, A.: Thermal Decomposition of Zn-dialkyl-dithiophosphates, Proceedings of the Conference on Additives of Lubricating Oils and Metal Working Fluids, Siófok 21—23. Sept. 1983. Ed.: Hungarian Hydrocarbon Institute, Százhalombatta, Hungary p. 1/1—18.
16. Analytiker-Taschenbuch, Band 4, 85; Akademie-Verlag Berlin 1984.

Dr. rer. nat. Dieter Karl-Wilhelm SCHULZE	}	DDR-8010 Dresden Friedrich-List-Platz 1.
Hochschuldozent Dr. sc. nat.		
Dimitrios CHRISTAKUDIS		

Doz. Dr. Zoltán ADONYI	}	H-1521 Budapest
Prof. Dr. Imre SZEBÉNYI		