

**EUR 594.d**

EUROPÄISCHE ATOMGEMEINSCHAFT - EURATOM

BESTIMMUNG DER ZÄHIGKEIT VON  
POLYPHENYLEN MIT HILFE EINER METHODE  
FÜR KLEINE SUBSTANZMENGEN

von

G. FRIZ

1964



ORGEL - Programm

Gemeinsame Kernforschungsstelle  
Forschungsanstalt Ispra - Italien

Hauptabteilung Engineering  
Wärmeübertragung

## HINWEIS

Das vorliegende Dokument ist im Rahmen des Forschungsprogramms der Kommission der Europäischen Atomgemeinschaft (EURATOM) ausgearbeitet worden.

Es wird darauf hingewiesen, dass die Euratomkommission, ihre Vertragspartner und alle in deren Namen handelnden Personen :

- 1° — keine Gewähr dafür übernehmen, dass die in diesem Dokument enthaltenen Informationen richtig und vollständig sind oder dass die Verwendung der in diesem Dokument enthaltenen Informationen oder der in diesem Dokument beschriebenen technischen Anordnungen, Methoden und Verfahren nicht gegen gewerbliche Schutzrechte verstösst ;
- 2° — keine Haftung für die Schäden übernehmen, die infolge der Verwendung der in diesem Dokument enthaltenen Informationen oder der in diesem Dokument beschriebenen technischen Anordnungen, Methoden oder Verfahren entstehen könnten.

Dieser Bericht wird zum Preise von 60,— bfrs. verkauft. Bestellungen sind zu richten an : PRESSES ACADEMIQUES EUROPEENNES — 98, chaussée de Charleroi, Brüssel 6.

Die Zahlung ist zu leisten durch Überweisung

— an die BANQUE DE LA SOCIETE GENERALE (Agence Ma Campagne) — Brüssel — Konto Nr. 964.558 ;

— an die BELGIAN AMERICAN BANK AND TRUST COMPANY — New York — Konto Nr. 121.86 ;

— an die LLOYDS BANK (Foreign) Ltd. — 10 Moorgate, London E.C.2,

als Bezug ist anzugeben : « EUR 594. d — Bestimmung der Zähigkeit von Polyphenylen mit Hilfe einer Methode für kleine Substanzmengen ».

Das vorliegende Dokument wurde an Hand des besten Abdruckes vervielfältigt, der zur Verfügung stand.

## CORRIGENDUM

"Bestimmung der Zähigkeit von Polyphenylen  
mit Hilfe einer Methode für kleine Substanzmengen"

Auf Seite 29 ist anstatt :

$$Z = B \left( \cos \sqrt[3]{A} \xi \right) e^{\sqrt[3]{A} \xi} + 1$$

die Formel :

$$Z = B \cdot e^{\frac{\sqrt[3]{A}}{2} \xi} \cdot \cos\left(\frac{\sqrt{3}}{2} \sqrt[3]{A} \xi\right) + 1$$

einzusetzen.



## EUR 594.d

### MICRODETERMINATION OF THE VISCOSITY OF POLYPHENYLS by G. FRIZ

European Atomic Energy Community — EURATOM  
ORGEL Program  
Joint Nuclear Research Center — Ispra Establishment (Italy)  
Engineering Department - Heat Transfer  
Brussels, February 1964 — 44 pages — 9 figures

A micro-method for measuring the viscosity of liquids in the temperature range from 20 to 450 °C is described. Concerning diphenyle, o-, m-, p-terphenyle and two technical mixtures experimental results are communicated. In the theoretical part the exploitation formular is substantiated and the limits and errors of the method are discussed. The overall error is estimated to be 1.5 %. The viscosity range extends from 0.2 to 10 cp. The required volume of test substance is about 0.2 cm<sup>3</sup>.

## EUR 594.d

### MICRODETERMINATION OF THE VISCOSITY OF POLYPHENYLS by G. FRIZ

European Atomic Energy Community — EURATOM  
ORGEL Program  
Joint Nuclear Research Center — Ispra Establishment (Italy)  
Engineering Department - Heat Transfer  
Brussels, February 1964 — 44 pages — 9 figures

A micro-method for measuring the viscosity of liquids in the temperature range from 20 to 450 °C is described. Concerning diphenyle, o-, m-, p-terphenyle and two technical mixtures experimental results are communicated. In the theoretical part the exploitation formular is substantiated and the limits and errors of the method are discussed. The overall error is estimated to be 1.5 %. The viscosity range extends from 0.2 to 10 cp. The required volume of test substance is about 0.2 cm<sup>3</sup>.

## EUR 594.d

### MICRODETERMINATION OF THE VISCOSITY OF POLYPHENYLS by G. FRIZ

European Atomic Energy Community — EURATOM  
ORGEL Program  
Joint Nuclear Research Center — Ispra Establishment (Italy)  
Engineering Department - Heat Transfer  
Brussels, February 1964 — 44 pages — 9 figures

A micro-method for measuring the viscosity of liquids in the temperature range from 20 to 450 °C is described. Concerning diphenyle, o-, m-, p-terphenyle and two technical mixtures experimental results are communicated. In the theoretical part the exploitation formular is substantiated and the limits and errors of the method are discussed. The overall error is estimated to be 1.5 %. The viscosity range extends from 0.2 to 10 cp. The required volume of test substance is about 0.2 cm<sup>3</sup>.



# EUR 594.d

EUROPÄISCHE ATOMGEMEINSCHAFT - EURATOM

## BESTIMMUNG DER ZÄHIGKEIT VON POLYPHENYLEN MIT HILFE EINER METHODE FÜR KLEINE SUBSTANZMENGEN

von

G. FRIZ

1964



ORGEL - Programm

Gemeinsame Kernforschungsstelle  
Forschungsanstalt Ispra - Italien

Hauptabteilung Engineering  
Wärmeübertragung





## INHALTSVERZEICHNIS

EINLEITUNG .....	
1. EXPERIMENTELLER TEIL	
1.1. Meßprinzip und Apparatur .....	7
1.2. Arbeitsweise .....	7
1.3. Eichung .....	9
1.4. Fehlerabschätzung .....	12
1.5. Meßergebnisse .....	13
2. THEORIE	
2.1. Apparatekonstante .....	15
2.2. Grenzen und Fehler des Meßverfahrens .....	16
2.3. Schlußbetrachtung .....	31
3. ANHANG	
3.1. Literatur .....	32
3.2. Nomenklatur .....	34
3.3. Abbildungen .....	

---



## EINLEITUNG

Im Rahmen des ORGEL-Programmes war die Zähigkeit der organischen Kühlmittel in Abhängigkeit von der Temperatur zu bestimmen. Es handelt sich bei den Flüssigkeiten überwiegend um Diphenyl, o-, m- und p-Terphenyl und Mischungen davon. Nach Erhitzung und Bestrahlung der Flüssigkeiten treten durch Pyrolyse und Radiolyse auch noch andere Substanzen auf, die unter den Sammelbezeichnungen high-boiler (höhere Phenyle und verwandte Höhersiedende) und low boiler (Benzol und verwandte Niedersiedende) zusammengefaßt werden.

Die Zähigkeit der Ausgangssubstanzen ist schon von verschiedenen Autoren gemessen worden. Auch der Einfluß von Temperatur und Bestrahlung wurde schon verschiedentlich untersucht [ R. 1 bis 8 ]. Die Ergebnisse bei den Ausgangssubstanzen weichen z. T. stark von einander ab. Dies kann z. T. von Verunreinigungen herrühren. Der Einfluß der radiolytischen und pyrolytischen Zersetzungsprodukte wurde nur summarisch untersucht. Es bestand daher der Wunsch, die Möglichkeit zur Vermessung von Reinstsubstanzen zu haben. Da diese meist nur in kleinen Mengen erhältlich sind, wurde eine  $\mu$ -Methode zur Zähigkeitsbestimmung entwickelt. Weitere Forderungen waren: Die Genauigkeit sollte bei ca. 1 % liegen, der technische Aufwand sollte nicht zu groß sein um möglichst schnell eine brauchbare Apparatur zu haben.

---



## 1. EXPERIMENTELLER TEIL

### 1.1. Meßprinzip und Apparatur.

Die Apparatur ist in Abb. (1) schematisch dargestellt. Die Flüssigkeit befindet sich in einem horizontal liegenden Rohr aus Pyrex-Glas von 2 mm Innendurchmesser. Das Rohr enthält 3 Verengungen. In der Mitte befindet sich die eigentliche Meßkapillare und vor und hinter dieser in einem Abstand von ca. 30 mm nochmals je eine Verengung. Die letzteren haben einen wesentlich größeren Innendurchmesser - ca. 0,8 mm - als die Meßkapillare, deren effektiver Durchmesser circa 0,15 mm beträgt. Der Sinn dieser beiden die "Vorratsräume" begrenzenden Verengungen ist, die Verdampfung der Flüssigkeit zu verringern.

Der horizontal liegende Flüssigkeitsfaden wird von der Oberflächenspannung zusammengehalten. Dieses zusammenhängende Fadestück wird nun durch einen Differenzdruck durch die Meßkapillare gedrückt.

Die Meßkapillare liegt horizontal in einem Glasofen mit einem geschlitztem Kupferzylinder für den Temperatenausgleich. Durch den Schlitz kann einer der Menisken des Fadens über einen 45°-Spiegel mit einem Kathetometer beobachtet werden. Ein als Stopuhr dienendes Zählgerät wird manuell gestartet, wenn das Meniskusbild durch die Strichmarke im Kathetometer läuft. Nach dem Start wird das Kathetometer um einen bestimmten Betrag nach unten verstellt und beim zweiten Durchlauf des Meniskus wird das Zählgerät gestopt.

Der Druck wird mit einem Feindruckmesser bestimmt. Dieses Gerät erlaubt eine Ablesung auf 0,02 mm H<sub>2</sub>O bis 200 mm H<sub>2</sub>O Maximaldruck. Mit drei Dreiweghähnen kann der Flüssigkeitsfaden auf Vor-, Rücklauf und Ruhelage eingestellt werden. Der Ofen wird mit kompensierter Thermospannung (Ni-NiCr) und nachgeschaltetem Gleichspannungsverstärker, der einen Wechsellspannungstransduktor steuert, geregelt. Die Temperaturmessung geschieht im Kupferblock mit separatem Thermoelement und Kompensator. In besonderen Versuchen wurde festgestellt, daß die Glaskapillare tatsächlich genügend genau die Wandtemperatur des Kupferblockes annimmt, d.h. die Wärmeableitung zu den Enden vernachlässigbar gegen die Zuleitung der Wärme von der Wand des Kupferblockes ist.

### 1.2. Arbeitsweise.

Die zu messenden Stoffe sind fast alle bei Raumtemperatur fest. Die Füllung der Kapillare mit der Meßsubstanz geschieht daher in

einem separaten Füllofen. Die Substanz befindet sich zunächst in einer Injektionskapillare aus Glas (siehe Abb. 3-4). Die Spitze dieser Injektionskapillare paßt durch die erste Verengung, die das Vorratsgefäß vom Außenraum trennt. Sodann werden Injektionskapillare und Meßkapillare in senkrechter Lage zusammen aufgeheizt und die Meßsubstanz fließt in das Vorratsgefäß der Meßkapillare. Um dieses zu füllen benötigt man ca.  $0,1 \text{ cm}^3$  Substanzvolumen für das an den Wänden der Injektionskapillare haftende Material etwa ebensoviel. Insgesamt kommt man also mit ca. 200 mg aus (bei den vorliegenden Dichten, die alle bei  $1 \text{ g/cm}^3$  liegen).

Die Reinigung der Wände von Tröpfchen geschieht mit feinen aus Kleenex gedrehten Kordeln. Dann wird der Füllofen so hochgeheizt, daß bei dem nachfolgenden Einführen in den Meßofen die Kapillare sich nicht unter den Schmelzpunkt abkühlt. Die Temperatur im Meßofen wird vorher auf den gleichen Wert eingestellt. Anschließend werden die Schläuche mit Schlauchklemmen befestigt. Nach endgültiger Einstellung der Temperatur ist die Apparatur meßbereit.

Die vorher (allerdings nur einmal) notwendige Justierung des Ofens auf horizontale und die des Spiegels auf  $45^\circ$ -Lage wurde mit Hilfe des Kathetometers durchgeführt. Beim Spiegel geschieht dies mit einem vor dem Spiegel aufgehängten Lot dessen Faden im Spiegelbild genau horizontal verlaufen muß, was an der optischen Überdeckung zweier im Faden befindlicher Knoten geprüft wurde. Die Kapillare liegt dann bei der Messung auf dem unteren Teil der Bohrung auf und liegt horizontal, soweit ihre eigene Form dies zuläßt.

Alle diese Maßnahmen können einen restlichen Inklinationsfehler nicht völlig ausschließen. Soweit es die optische Beobachtung betrifft, geht dieser jedoch quadratisch in das Endergebnis ein und wird deshalb vernachlässigt. Der zusätzliche hydrostatische Druck bei einer gewissen Neigung dagegen geht linear ein. Die horizontale Lage des Ofens wurde gewählt, damit diese Korrektur möglichst klein wird. Außerdem läßt sich ein horizontaler Ofen besser thermostatisieren.

Die Temperaturmessung geschieht mit einem Ni-NiCr-Thermoelement, das in den Kupferblock in einer Bohrung möglichst dicht an der Innenbohrung sitzt. Z. Z. wird noch die von der Herstellerfirma gelieferte Eichkurve verwendet. Bis  $250^\circ\text{C}$  wurden die Thermoelementen in einem Thermostaten mit Ölfüllung nachgeeicht. Die Messung der Thermospannung erfolgt mit 5-Dekaden-Kompensator und einem Leeds-Northrup Gleichspannungsverstärker als Nullpunktsanzeige. Die Kombination läßt bei Ni-NiCr einen Temperaturunterschied von  $2/1000^\circ\text{C}$  gerade noch erkennen.

Nach Einstellung des Temperaturgleichgewichtes läßt man den Faden einmal hin- und zurücklaufen um die Wände zu benetzen. (Über

Benetzungsfehler usw. siehe Theorie). Dann wird das Fadenende so eingestellt, daß vor Durchlaufen der Strichmarke bei der oberen Einstellung ein gewisser Vorlauf von einigen Sekunden vorhanden ist.

Bei der eigentlichen Messung wird auf das Miniskop bei geschlossenem Dreiweghahn I der gewünschte Vordruck gegeben (200, 150, 100 oder 50 mm H<sub>2</sub>O). Das Totvolumen des Gerätes ist so groß, daß der Start des Fadens eine Druckabsenkung von ca. 0,2 - 0,3 mm H<sub>2</sub>O ergibt.

Das Kathetometer befindet sich in der oberen Stellung. Nach Umstellen der Hähne I und II setzt sich der Faden in Bewegung. Wenn die gerundete Kuppe durch die Strichmarke läuft wird das Zählgerät gestartet, dann wird das Kathetometer um 22 mm nach unten verstellt, und beim zweiten Durchlauf wird das Zählgerät gestopt. Bei einiger Übung sind Start und Stop mit einem wahrscheinlichen Fehler von  $- 5/100$  sec behaftet. Nach Durchlauf der Stopmarke wird mit den Dreiweghähnen auf Rücklauf gestellt. Zu Beginn und zu Ende des Versuches wird je eine Druck- und Temperaturablesung vorgenommen, die bei der Auswertung gemittelt werden.

### 1.3. Eichung

Die Ermittlung der Apparatekonstante wurde mit Wasser durchgeführt, dessen Zähigkeitsdaten gut bekannt sind. Als Grundlage wurde die Tafel im Handbook of physico-chemical constants vom Jahr 1960/61 genommen mit dem vom National Bureau of Standard festgestellten Wert der Wasserzähigkeit bei 20°C von  $\eta_{20 W} = 1.002$  cp

Die Meßtemperaturen waren:

$$T_1 = 48.0 \text{ } ^\circ\text{C} \qquad T_2 = 59.7 \text{ } ^\circ\text{C} \qquad T_3 = 72.0 \text{ } ^\circ\text{C}$$

Als Drucke wurden jeweils bei allen Temperaturen verwendet:

$$50 \qquad 100 \qquad 150 \qquad 200 \text{ mm H}_2\text{O}$$

Die Apparatekonstante wurde unter der Voraussetzung berechnet, daß kein Re-Zahl Einfluß vorliegt und daß Inklination und Oberflächenspannung sich so auswirken, als ob ein konstanter Korrekturdruck zu dem gemessenen Druck hinzuaddiert (bzw. abgezogen) werden muß (Näheres siehe Abschnitt 2.1.).

Die weiteren Voraussetzungen waren:

1. Vernachlässigung der optischen Inklinationskorrektur (quadratischer Effekt).

2. Vernachlässigung des Benetzungsfehlers (siehe Theorie).
3. Die Reibung im Zulaufrohr wird als proportional zu  $\eta$  angenommen und addiert sich somit zur Apparatekonstanten. (Da das Verhältnis der Durchmesser bei ca. 1/12 liegt, wird das Verhältnis der Reibungen wegen des  $d^4$ -Gesetzes sehr klein).
4. Als Meßtemperatur wurde die Temperatur im Kupferblock genommen, und die Eichkurve des Herstellers des Thermoelmentenmaterials verwendet. Diese wurde bis 250°C in einem ölgefüllten Thermostaten nachkontrolliert.

Sind  $(p_1, t_1)_E$  und  $(p_2, t_2)_E$  die Druckdifferenz und die Laufzeit an zwei verschiedenen Eichmeßpunkten und ist  $\eta_E$  der Tabellenwert der Wasserzähigkeit (bei der eingestellten Temperatur) so ergibt sich für die Apparatekonstante B (siehe Abschnitt 2.1.):

$$B = \frac{\eta_E}{(p_1 \cdot t_1)_E} \left[ 1 + \frac{1 - \frac{(p_1 \cdot t_1)_E}{(p_2 \cdot t_2)_E}}{\left(\frac{p_1}{p_2}\right)_E - 1} \right]$$

Der Index E deutet darauf hin, daß es sich hier um Eichmessungen handelt.

Die Zähigkeit eines anderen Stoffes errechnet sich dann aus:

$$\eta = B \cdot p_1 \cdot t_1 \left[ 1 - \frac{1 - \frac{p_1 \cdot t_1}{p_2 \cdot t_2}}{\frac{p_1}{p_2} - 1} \right]$$

p ist dabei direkt in mm H<sub>2</sub>O, wie sie am Miniskop abgelesen werden, einzusetzen, die Konstante ist außerdem auf einen bestimmten Laufweg des Fadens, nämlich auf  $x = 2,2$  cm bezogen.



Zur Auswertung wurden die Werte von  $p = 200$  und  $100$  mm H<sub>2</sub>O einerseits und  $p = 150$  und  $50$  mm H<sub>2</sub>O andererseits zu einer  $p_1, t_1; p_2, t_2$ -Gruppe zusammengefaßt. Dies ergab folgende Werte:

T	$\eta_E$	$p_1$	$p_2$	$(p_1/p_2)_E$	$(p_1 \cdot t_1)_E$	$(p_2 \cdot t_2)_E$	$B \cdot 10^5$
°C	cp	mm H <sub>2</sub> O			mm H <sub>2</sub> O · sec		$\frac{cp}{\text{mm H}_2\text{O} \cdot \text{sec}}$
48.0	0.5683	200	100	2	13000	13113	4.409
		150	50	3	13066	13328	4.404
59.7	0.4709	200	100	2	10745	10852	4.426
		150	50	3	10808	10967	4.385
72.0	0.3952	200	100	2	9020	9068	4.394
		150	50	3	9045	9159	4.402

$$B_{\text{Mittel}} = 4.403 \cdot 10^{-5}$$

Man sieht, daß das Produkt  $p \cdot t$  mit wachsendem  $p$  kleiner wird und sich offenbar einer Asymptote nähert. Käme die Änderung von  $p \cdot t$  von einem Re-Zahl Einfluß her (Hagenbach-Korrektur) so müßte  $p \cdot t$  mit wachsendem  $p$  größer werden.

Unter Vernachlässigung der unsicheren 3 in der 4. Stelle wurde die Apparatekonstante  $B$  festgesetzt auf:

$$B = 4,40 \cdot 10^{-5} \frac{cp}{\text{mm H}_2\text{O} \cdot \text{sec}}$$

Die Zähigkeit eines mit dieser Kapillare gemessenen Stoffes (bei 22 mm Laufweg!) errechnet sich dann aus:

$$\eta \text{ [cP]} = 4,40 \cdot 10^{-5} p_1 \text{ [mm H}_2\text{O]} \cdot t_1 \text{ [sec]} \cdot$$

$$\cdot \left[ 1 - \frac{1 - \frac{p_1 \cdot t_1}{p_2 \cdot t_1}}{\frac{p_1}{p_2} - 1} \right]$$

Wählt man einen anderen Laufweg so tritt noch der Faktor  $\frac{22}{x \text{ [mm]}}$  hinzu.

#### 1.4. Fehlerabschätzung.

Als Fehlerquellen kommen in Betracht:

- 1) Unsicherheit der Zeitmessung;
- 2) Unsicherheit der Druckmessung;
- 3) Unsicherheit in der Temperaturmessung;
- 4) Unsicherheit in der optischen Beobachtung;
- 5) Störung des linearen Zusammenhanges zwischen  $p \cdot t$  und  $\eta$  ;
- 6) Fehler der Tafelwerte der Wasserzähigkeit.

Zu den einzelnen Fehlerquellen ist folgendes zu sagen:

1) Die Zeitmessung wird mit einem quarzgesteuerten Zählgerät mit einem relativen Fehler von weniger als  $10^{-4}$  durchgeführt. Der zu berücksichtigende Fehler liegt also in der Genauigkeit von Start und

Stop von je ca.  $5/100$  sec, zusammen max.  $1/10$  sec. Bei minimal 30 sec Meßzeit macht das einen Fehler von ca. 0,3 % aus.

2) Die Druckmessung geschieht auf  $5/100$  mm  $H_2O$  genau. Bei minimal 50 mm  $H_2O$  Druckdifferenz sind das ca. 0,1 % Fehler durch die Druckmessung.

3) Der Fehler in der Temperaturmessung über 250 °C wird auf ca. 0,5 °C geschätzt. Bei den vorliegenden Substanzen liegt der Fehler in der Zähigkeitsmessung dann ebenfalls bei ca. 0,5 %. Dieser relativ große Fehler wird sich bei Nacheichung der Thermolemente noch reduzieren lassen.

4) Die optische Beobachtung geschieht auf 0,02 mm genau was das Kathetometer betrifft, d.h. mit einem relativen Fehler von 0,1 %. Durch optische Verzerrung bei Beobachtung durch die Glaswände des Ofens kann der Fehler größer werden, er wird jedoch, da Start und Stop immer an der gleichen Stelle liegen, nicht schwerwiegend sein. Dem Effekt wird durch Verdopplung des Wertes von 0,1 % Rechnung getragen.

5) Über die hier auftretenden Störmöglichkeiten wird im Abschnitt Theorie ausführlich gesprochen werden. Der größte Fehler wird durch die Oberflächenspannung hervorgerufen. Summarisch wird diesen Wirkungen durch Einführung einer zusätzlichen Druckdifferenz Rechnung getragen, die dann durch zwei Messungen bei verschiedenen treibenden Drucken eliminiert wird. Einen Eindruck von den nach der Anwendung der Korrekturformel noch verbleibenden Schwankungen ergibt die Durchsicht der Einzelergebnisse der Eichmessungen mit Wasser: Die Ergebnisse schwanken ca.  $\pm 0,4$  % um den Mittelwert. Natürlich sind hierin alle obigen Fehler mitenthalten. Trotzdem soll auch diese Unsicherheit mit 0,4 % veranschlagt werden.

6) Die Tafelwerte werden als genau betrachtet, weil die Bestimmung der Wasserzähigkeit bei 20 °C vom National Bureau of Standards um eine Größenordnung genauer ist als das vorliegende Viskosimeter. Die relativen Fehler bei den verschiedenen Temperaturen  $T_1$ ,  $T_2$ ,  $T_3$  sind in den Ergebnissen der Eichmessungen mitenthalten.

Aus der Summe der Einzelfehler ergibt sich ein maximaler Fehler von 1,5 %.

### 1.5. Ergebnisse.

Das Meßprogramm umfaßte zunächst Diphenyl, die Terphenyl-Isomeren o, m und p-Terphenyl und die technischen Gemische  $OM_1$  und  $OM_2$  der Firma PROGIL. Die vier Erstgenannten waren Reinstsub-

stanzen, in denen gaschromatographisch keine Verunreinigungen nachgewiesen werden konnten. Die Analyse von OM<sub>1</sub> und OM<sub>2</sub> ergab:

Zusammensetzung	OM <sub>1</sub> %	OM <sub>2</sub> %
o-Terphenyl	62,8	23,9
m-Terphenyl	34,5	72,5
p-Terphenyl	1,6	3,6
Diphenyl	n. n.	n. n.
höher Siedende	1	n. n.

Die Ergebnisse sind in den Abb. 6, 7 und 8 dargestellt. Die Auftragung in diesem logarithmischen Diagramm zeigt nach höheren Temperaturen hin einen geraden Verlauf.

Die Meßergebnisse sind in Abb. 9 in einer Tabelle zusammengefaßt. Es handelt sich um ausgeglichene Werte aus einer Kurve in einem großen logarithmischen Diagramm. Die doppelt ausgezogene Linie bezeichnet die Grenze zwischen Interpolation und Extrapolation. Da bei höheren Temperaturen die Meßpunkte sehr genau auf einer Geraden im  $\log \eta$ ,  $-\frac{1}{T}$ -Diagramm liegen, sind die extrapolierten Werte immer noch als gut zu betrachten. Daß der geradlinige Verlauf auch bei höheren Temperaturen erhalten bleibt, wurde durch Messungen im Centre d'Etudes Nucléaires in Grenoble (Frankreich) bestätigt (unveröffentlichte Arbeit). Auch eigene Messungen an high-boilern zeigten, daß nach höheren Temperaturen hin das logarithmische Gesetz immer besser erfüllt wird. Abweichungen treten nur bei Annäherung an den Schmelzpunkt auf.

## 2. THEORIE

### 2.1. Apparatekonstante.

Die Grundlage der Ermittlung der Apparatekonstante ist die Annahme, daß kein Re-Zahl-Einfluß vorliegt. Da die Re-Zahlen niedrig sind, und außerdem die Kapillare einen stark abgerundeten Ein- und Auslauf hat, ist diese Annahme sicher gerechtfertigt. In einer Arbeit von W.A. CAW und R.G. WYLIE [R 9] wurde festgestellt, daß eine Abrundung den Einfluß der Re-Zahl stark herabmindert. Bei einer effektiven Länge der Meßkapillare von 5 cm errechnet sich ein effektiver Durchmesser von  $d_{\text{eff}} = 0,0158$  cm. Die höchste in der Kapillare auftretende Re-Zahl war

$$\text{Re}_{\text{max}} = \frac{d_{\text{eff}} \cdot v_{\text{max}} \cdot \rho_{\text{max}}}{\eta_{\text{min}}} \approx 50$$

Damit entfällt die Hagenbach-Korrektur und die Laufgeschwindigkeit wird proportional zum Druckunterschied an der eigentlichen Meßkapillare und umgekehrt proportional zur Zähigkeit. Am Druckunterschied, der am Meßinstrument abgelesen wird, muß jedoch eine gewisse Korrektur angebracht werden, denn:

- 1) liegt die Kapillare auch mit Anwendung größter Sorgfalt nicht völlig horizontal;
- 2) Die Oberflächenspannungskräfte setzen der Bewegung einen gewissen Widerstand entgegen, obwohl sie im ruhenden Zustande sich theoretisch aufheben sollten.

Die Wirkung der Oberflächenspannung ist nicht einfach zu erfassen, denn es handelt sich um eine Grenzschichtströmung, bei der Zähigkeitskräfte, Oberflächenspannungskräfte und evtl. Schwere- und kinetische Energie berücksichtigt werden müssen. Im Abschnitt 2.2. wird eine Näherungstheorie entwickelt. Selbst in der vereinfachten Form ist die Differentialgleichung nur näherungsweise lösbar. Bis diese Fragen geklärt sind, wird die Korrektur als konstanter Zusatzdruck eingesetzt. Der vermutete maximale Fehler der hierdurch entsteht liegt unter 1 %.

Es gilt also für die Laufgeschwindigkeit im Vorratsgefäß:

$$u = a \frac{p_{\text{eff}}}{\eta} = \frac{x}{t}$$

und

$$p_{\text{eff}} = p + p'$$

hierbei ist

$a$	$=$	Proportionalitätsfaktor
$x$	$=$	Lauf­länge (22 mm)
$t$	$=$	Meßzeit
$p$	$=$	gemessene Druckdifferenz
$p'$	$=$	Korrektur infolge Inklination und Kapillarwirkung.

$p_{\text{eff}}$  = effektiver an der Meßkapillare wirksamer Druck.

daraus:

$$\eta = \frac{a}{x} \cdot p \cdot t \left(1 + \frac{p'}{p}\right) ; \quad \frac{a}{x} \equiv B$$

Die Korrekturgröße  $\frac{p'}{p}$  wird durch zwei Messungen (Index 1 und

2) bei verschiedenen  $p$  eliminiert. Da  $p'$  als konstante Korrektur angesetzt wird, gilt:

$$\eta = B \cdot p_1 \cdot t_1 \left(1 + \frac{p'}{p_1}\right) = B \cdot p_2 \cdot t_2 \left(1 + \frac{p'}{p_2}\right)$$

daraus mit  $p_1 \cdot t_1 \approx p_2 \cdot t_2$  bis auf Größen 2. Ordnung:

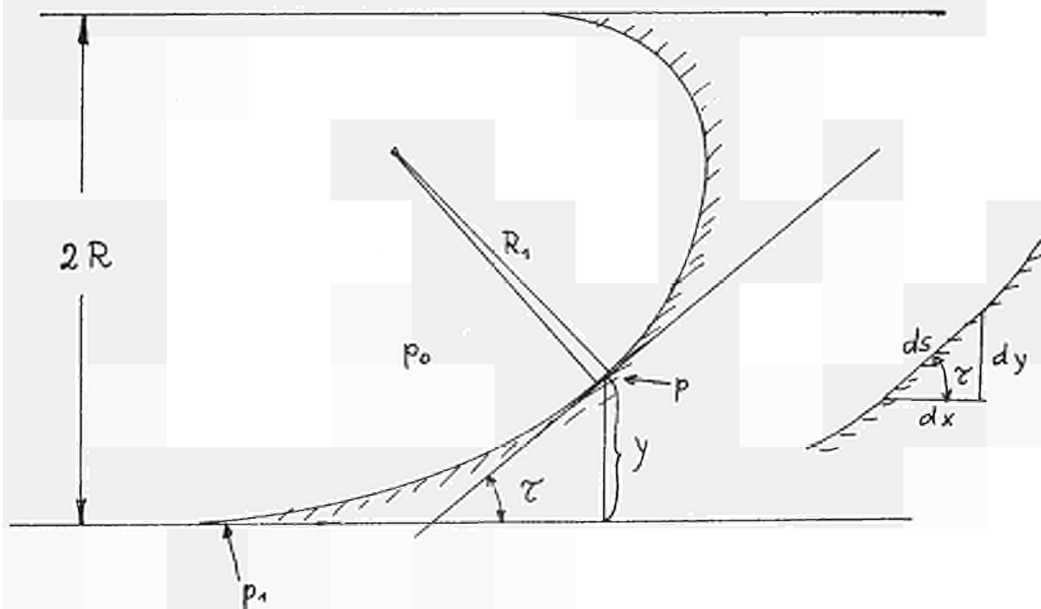
$$\frac{p'}{p_1} = - \frac{1 - \frac{p_1 \cdot t_1}{p_2 \cdot t_2}}{\frac{p_1}{p_2} - 1}$$

Hieraus ergeben sich die Formeln für die Bestimmung von  $B$  mit bekanntem  $\eta_E$  und für die Messung eines unbekanntem  $\eta$  wie sie in Abschnitt 1.3. angegeben sind.

## 2.2. Grenzen und Fehler des Meßverfahrens.

### 2.2.1. Obere Grenze des Rohrdurchmessers.

Der Durchmesser des Rohres (d.h. der Teil vor und hinter der eigentlichen Meßkapillare) ist nach oben und unten hin begrenzt. Er darf nicht zu klein sein, damit die auch hier vorhandene Reibung keinen Einfluß auf das Meßergebnis mehr hat; außerdem nehmen die störenden Kapillarkräfte zu. Er darf aber auch nicht zu groß sein, sonst hält die Oberflächenspannung den Faden nicht mehr im Rohr fest. Der größte noch zulässige Durchmesser des Rohres, bei dem der Faden auseinanderzufließen beginnt, soll nun abgeschätzt werden.



Die Skizze zeigt das Schnittbild des durch die Schwerkraft etwas deformierten Meniskus.

Die Gleichung der Oberfläche lautet:

$$\sigma \left( \frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2} \right) = p_0 - p$$

wobei  $R_1$  und  $R_2$  die sog. Hauptkrümmungsradien sind,  $p_0$  = Gasdruck,  $p$  = Flüssigkeitsdruck bei  $y$ .

Im Schnittbild ist nur  $\frac{1}{R_1}$  zu sehen.  $R_2$  kann praktisch gleich dem Rohrradius gesetzt werden.

$$R_2 = \frac{d}{2}$$

Diese Annahme ist auf jedem Fall richtig für  $y = 0$  und  $y = d$ , dazwischen wird die Abweichung sicher gegen die wesentlich größere Änderung von  $R_1$  vernachlässigbar sein wegen:

$$R_{1 \min} = \frac{d}{2}$$

$$\text{und } R_{1 \max} = \infty$$

außerdem gilt:  $p = p_1 - \gamma y$  ( $p_1 =$  Druck bei  $y = 0$ ;  $\gamma =$  spezifisches Gewicht)

Somit wird gesetzt

$$\sigma \frac{1}{R_1} = \gamma y - \underbrace{\frac{2\sigma}{d}}_{\sigma \cdot \frac{1}{R_2}} + (p_0 - p_1)$$

mit den bekannten Beziehungen

$$\frac{1}{R_1} = \frac{d\tau}{ds} ; \quad ds = \sqrt{dx^2 + dy^2} = dy \sqrt{1 + \left(\frac{dx}{dy}\right)^2}$$

ergibt sich:

$$\sigma (1 - \cos \tau) = \frac{\gamma y^2}{2} + y \left[ (p_0 - p_1) - \frac{2\sigma}{d} \right]$$

Wird der Krümmungsradius  $R_1$  bei  $y = 0$  gleich  $\infty$  so beginnt das Ausfließen.



Man erhält dann

$$d_{\max} = \sqrt{\frac{4\sigma}{\gamma}}$$

Das minimal erforderliche  $\sigma$  ist

$$\sigma_{\min} = \gamma \cdot \frac{d^2}{4}$$

setzt man  $\gamma = 1000 \frac{\text{dyn}}{\text{cm}^3}$  so ergibt sich mit  $d = 0,2 \text{ cm}$

$$\sigma_{\min} = 1000 \frac{0,04}{4} = 10 \frac{\text{dyn}}{\text{cm}}$$

Meist liegen jedoch die Dichten bei höheren Temperaturen wesentlich unter 1, so daß der Grenzwert von  $\sigma$  sich noch weiter verringert. Im Meßbereich, der nur bis zum Siedepunkt geht, wird diese Grenze bei keiner Substanz erreicht.

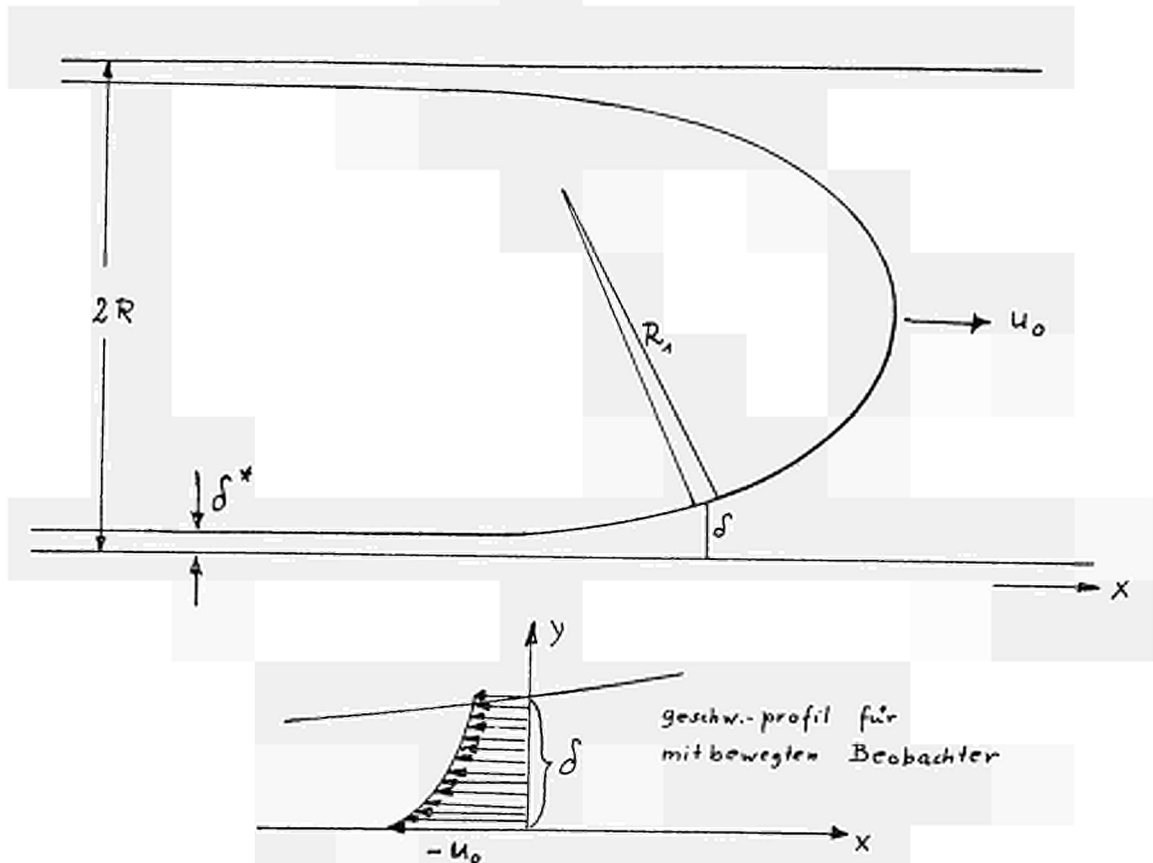
### 2.2.2. Benetzungsfehler

Eine weitere Fehlerquelle ist der sog. Benetzungsfehler, er wird von der an den Wänden haftenden Flüssigkeitsmenge hervorgerufen. Es zeigt sich hier, daß die Oberflächenspannung die Wände gewissermaßen "abfeigt", d. h. der negative Krümmungsdruck zieht die Materie mit, so daß nur ein dünner Film übrig bleibt. Die Berechnung dieses Vorganges ist mit normalem Aufwand nur näherungsweise möglich. Für den Fall, daß die Wirkung von Schwere- und Beschleunigungskräften gegen die Oberflächenspannung und Zähigkeitskräfte vernachlässigbar sind und bei Annahme eines ebenen Vorganges kann man eine Näherungslösung gewinnen.

Die Skizze <sup>\*)</sup> zeigt das zentrale Schnittbild des Meniskus eines Flüssigkeitsfadens, der zwischen zwei ebenen Platten eingeschlossen ist. Die Flüssigkeit bewege sich nach rechts mit der (kleinen) Geschwindigkeit  $u_0$  und hinterlasse an der Wand eine Schicht mit der Dicke  $\delta^*$ .

---

\*) Skizze siehe nächste Seite.



Wo sich der Meniskus merklich zu krümmen beginnt, setzt ein Kräfte-spiel zwischen Zähigkeit und Oberflächenspannung ein. Die Krümmung der Oberfläche hat auf der Flüssigkeitsseite einen Unterdruck zur Folge, der die Materie aus der weiteren links liegenden Schicht nach rechts zieht. Diese Zugkraft muß gegen die Zähigkeitskräfte arbeiten. Läuft der Meniskus nach rechts weg, so hört für die noch nicht erfaßten Teile der Wandschicht die Zugwirkung auf und es bleibt eine Restschichtdicke  $\delta^*$  übrig. Den Vorgang kann man stationär machen, indem der Beobachter mit dem Meniskus mitläuft. Die bisher ruhende Wand läuft dann mit der Geschwindigkeit  $-u_0$  nach links.

In der Grenzschicht wird nun ein Geschwindigkeitsprofil angesetzt. Die  $y$ -Komponente der Geschwindigkeit wird vernachlässigt.

$$u = -u_0 + a(x)y + b(x)y^2$$

Bei stationärer Strömung muß die in der Grenzschicht strömende Menge überall gleich sein, d. h. :

Kontinuität: 
$$\int_0^{\delta} u dy = -u_0 \delta + \frac{a}{2} \delta^2 + \frac{b}{3} \delta^3 = -u_0 \delta^*$$

Die letzte Zeile zeigt die Annahme an, daß weit links die Flüssigkeit relativ zur Wand ruht, d. h. in unserem Fall des bewegten Beobachters sich mit  $-u_0$  nach links bewegt. Bei eindimensionaler schleichender Bewegung (Wegfall der Beschleunigungsglieder) lautet die Navier-Stokes-Gleichung:

$$\frac{dp}{dx} = \eta \frac{\partial^2 u}{\partial y^2}$$

in unserem Fall  $\frac{\partial^2 u}{\partial y^2} = 2b$ ; damit  $\frac{dp}{dx} = \eta \cdot 2b$  (Man beachte, daß  $b$  von  $x$  und damit implizit von  $\delta$  abhängt wegen  $\delta = \delta(x)$ ).

Für  $p$  wird nun die Annahme getroffen, daß die Oberflächenkrümmung der darunter liegenden Schicht den Druck "aufprägt". In der Grenzschichttheorie macht man diese Annahme ebenfalls, nur daß hier die Potentialströmung der Grenzschicht den Druck "aufprägt".

Für den Druck gilt

$$p_0 - p = \sigma \cdot \frac{1}{R_1}$$
$$-\frac{dp}{dx} = \sigma \frac{d}{dx} \left( \frac{1}{R_1} \right)$$

für eine schwach geneigte Kurve gilt aber

$$\frac{1}{R_1} = \frac{d^2 \delta}{dx^2} \text{ bis auf Größen mit } \left( \frac{d\delta}{dx} \right)^2$$
$$\text{d. h. } -\frac{dp}{dx} = \sigma \frac{d^3 \delta}{dx^3} = -\eta \cdot 2b$$

Zu diesen Gleichungen tritt nun noch für das Geschwindigkeitsprofil die Randbedingung, daß auf der Oberfläche der Flüssigkeitsschicht die Reibungsschubspannung verschwinden muß.

$$(\tau_s)_s = \eta \cdot \left(\frac{\partial u}{\partial y}\right)_s$$

$$\text{d.h.} \left(\frac{\partial u}{\partial y}\right)_s = 0$$

aus dem Ansatz für das Geschwindigkeitsprofil folgt dann:

$$a + 2b \delta = 0$$

Die Kontinuitätsbedingung lautet:

$$-u_0 \delta + \frac{a}{2} \delta^2 + \frac{b}{3} \delta^3 = -u_0 \delta^*$$

aus beiden Gleichungen folgt:

$$2b = 3 \frac{u_0}{\delta^{*2}} \frac{1 - \frac{\delta}{\delta^*}}{\left(\frac{\delta}{\delta^*}\right)^3}$$

Hier ist nun b in  $\delta$  explizit ausgedrückt. Diesen Ausdruck kann man in

$$-\sigma \frac{d^3 \delta}{dx^3} = \frac{dp}{dx} = \eta \cdot 2b \text{ eintragen}$$

und erhält:

$$\frac{d^3 \delta}{dx^3} = 3 \frac{u_0 \cdot \eta}{\sigma \cdot \delta^{*2}} \frac{\frac{\delta}{\delta^*} - 1}{\left(\frac{\delta}{\delta^*}\right)^3}$$

Bezieht man alle Längen auf  $\delta^*$  so entsteht die dimensionlose Gleichung:

$$\frac{d^3 \left(\frac{\delta}{\delta^*}\right)}{d \left(\frac{x}{\delta^*}\right)^3} = 3 \frac{u_0 \cdot \eta}{\sigma} \frac{\frac{\delta}{\delta^*} - 1}{\left(\frac{\delta}{\delta^*}\right)^3}$$

mit den Bezeichnungen:  $\frac{\delta}{\delta^*} = z$

$$\frac{x}{\delta^*} = \xi$$

$$\frac{3 u_0 \eta}{\sigma} = A$$

erhält man  $\frac{d^3 z}{d \xi^3} = A \frac{z-1}{z^3}$

oder kurz:  $z''' = A \frac{z-1}{z^3}$

Die Gleichung ist nicht geschlossen lösbar, eine schnell konvergierende Näherungsmethode für den Fall des "ablaufenden" Fadens läßt sich jedoch leicht finden.

Das Ziel der Rechnung ist zunächst die Ermittlung der Grenzschichtdicke  $\delta^*$ , die an der Wand zurückbleibt. Als bestimmende geometrische Größe tritt der Rohrradius  $R$  (bzw. der halbe Plattenabstand in unserem ebenen Problem) auf.

Es gilt also das Verhältnis  $\frac{\delta^*}{R}$  zu bestimmen.  $R$  wird gleich dem halben Plattenabstand gesetzt.

Die Krümmung  $\frac{1}{R}$  des Meniskus geht vom Wert 0 bei  $\delta = \delta^*$  in einen Wert über, der  $\frac{1}{R}$  sehr nahe bei  $\frac{1}{R}$  liegt, wenn  $\delta^*$  klein gegen  $R$  ist (was hier der Fall ist). Ist außerdem der Übergang schon bei flachen Anstiegswinkeln praktisch vollzogen, so kann man setzen:

$$\frac{1}{R} = \lim_{\delta/\delta^* \rightarrow \infty} \left( \frac{d^2 \delta}{dx^2} \right)$$

d. h. man vernachlässigt, wie es auch in der Differentialgleichung geschehen ist, Glieder mit  $\frac{d\delta}{dx}$ .

Aus der Differentialgleichung

$$z''' = A \frac{z-1}{z^3}$$

kann man auf folgende Weise den gesuchten Grenzwert erhalten:

Zunächst ist wegen

$$z'' = \frac{d^2 \left( \frac{\delta}{\delta^*} \right)}{d \left( \frac{x}{\delta^*} \right)^2} = \delta^* \frac{d^2 \delta}{dx^2}$$

$$\lim_{z \rightarrow \infty} (z'') = \delta^* \lim_{\delta/\delta^* \rightarrow \infty} \left( \frac{d^2 \delta}{dx^2} \right) = \frac{\delta^*}{R}$$

aus  $z'''$  kann man  $z''$  berechnen mit

$$z'' = \int_{-\infty}^{\xi} z''' \cdot d\xi = \int_1^z z''' \frac{dz}{\frac{dz}{d\xi}} = \int_1^z \frac{z'''}{z'} \cdot dz$$

setzt man die Differentialgleichung ein so erhält man:

$$z'' = A \int_1^z \frac{z-1}{z^3} \frac{dz}{z'}$$

$z'$  ist aber noch unbekannt. Man setzt daher zunächst einmal die Lösung der linearisierten Differentialgleichung ein. Bei  $z \approx 1$  erhält man als linearisierte Differentialgleichung:

$$z''' = A(z - 1)$$

mit der Lösung

$$z = \text{Be}^{\sqrt[3]{A} \xi} + 1$$

(Zunächst kommt nur die reelle Wurzel in Frage)

folgt für  $z'$ :

$$z' = B \cdot \sqrt[3]{A} e^{\sqrt[3]{A} \xi} = (z - 1) \sqrt[3]{A}$$

Setzt man dies in das Integral ein, so erhält man:

1. Näherung:

$$(z'')_{z=\infty} = \frac{A}{\sqrt[3]{A}} \int_1^{\infty} \frac{dz}{z^3} = A^{2/3} \frac{-1}{2 z^2} \Big|_1^{\infty} = A^{2/3} \cdot \frac{1}{2}$$

Die weiteren Iterationsschritte werden nun mit dem jeweils verbesserten  $z'$  durchgeführt.

Schon nach zwei Schritten steht die Iteration praktisch und man erhält als gesuchten Wert:

$$\frac{\delta^*}{R} = \frac{2}{3} A^{2/3}$$

Dieser gilt zunächst für zwei ebene Platten. Für ein Rohr wird das Ergebnis nicht wesentlich verschieden sein, weil die zweite Hauptkrümmung am Kräftespiel des Meniskus nicht wesentlich beteiligt ist. Sie bleibt praktisch immer gleich  $\frac{1}{R}$  ( $R = \text{Rohrradius}$ ). Wir übertragen daher das Ergebnis auf das Rohr ohne Änderung.

Der Benetzungsfehler wird definiert als das Verhältnis von der an der Rohrwand haftenden Menge zur durchgelaufenen Menge.

Die haftende Menge ist beim Laufweg  $x$ .

$$m_h = \rho \delta^* \cdot 2 \pi R \cdot x$$

die durchgelaufene Menge

$$m_d = \rho \pi R^2 \cdot x$$

Damit Benetzungsfehler:

$$n = \frac{m_h}{m_d} = 2 \frac{\delta^*}{R} = \frac{4}{3} A^{2/3}$$

$$n = \frac{4}{3} \left( \frac{3\eta u_o}{\sigma} \right)^{2/3}$$

Bei den gegebenen experimentellen Verhältnissen haben wir im ungünstigsten Fall ca. folgende Größen:

$$\eta = 2,5 \cdot 10^{-2} \frac{\text{dyn} \cdot \text{sec}}{\text{cm}^2} = 2,5 \text{ cp}$$

$$u_o = 7 \cdot 10^{-2} \text{ cm/sec}$$

$$\sigma = 25 \text{ dyn/cm}$$

daraus errechnet sich ein maximaler Benetzungsfehler von

$$n = 1,7 \cdot 10^{-3}, \text{ d.h. rund } 2 \text{ ‰}.$$

Der Benetzungsfehler wird daher vernachlässigt. Es muß allerdings darauf hingewiesen werden, daß die Schwere das Ergebnis verfälschen kann, d.h., daß sich im unteren Teil des waagrecht liegenden Rohres etwas mehr Material ansammelt. Bei dem verwendeten Meßrohr war jedoch kaum eine Neigung des halbkugelförmigen Meniskus zu bemerken. Man ist, wie auch die Berechnung in Abschnitt 2.1. zeigt, noch sehr weit vom Punkt des Ausfließens entfernt. Es wird daher angenommen, daß die Schwere das Ergebnis nur unwesentlich ändert.

### 2.2.3. Zusätzliche Reibungskräfte an den Menisken.

Der normale Kapillarzug, der von der Wand auf den Faden ausgeübt wird, hat die Größe  $\sigma \cdot 2 \tilde{\pi} \cdot R$ . Er berechnet sich (für den ruhenden Zustand) aus der Vergrößerung der Flüssigkeitsoberfläche bei einer



virtuellen Verschiebung des Fadens. Bei einer realen Verschiebung wie in unserem Fall muß noch zusätzlich Arbeit gegen die Reibungsschubspannung an der Wand geleistet werden.

Diese Schubspannung muß sich als ein zusätzlicher Widerstand gegen den antreibenden Gasdruck bemerkbar machen. Aus der oben entwickelten Theorie kann auch für die Schubkraft ein einfacher Näherungswert errechnet werden, soweit es den bisher ausschließlich betrachteten "ablaufenden Faden" betrifft, d.h. den Fall, bei dem der Faden den Film zurückläßt und nicht (wie auf der anderen Seite der Meßkapillare) gegen einen schon vorhandenen Film anläuft. Über dieses wesentlich schwierigere Problem soll weiter unten gesprochen werden.

Die von der Schubspannung erzeugte zusätzliche Schubkraft soll  $K_s$  genannt werden. Eine ähnliche Rechnung wie im Abschnitt 2.2.2. ergibt für  $K_s$  den Wert

$$K_s = 2\pi \cdot R \cdot \frac{2 \cdot 3 \cdot \eta u_o}{\sqrt[3]{\frac{3\eta u_o}{\sigma}}}$$

Nun ist die Zugkraft durch die Oberflächenspannung im ruhenden Zustand:

$$K_o = 2\pi \cdot R \cdot \sigma$$

Dann wird das Verhältnis beider Größen:

$$\frac{K_s}{K_o} = 2 \frac{\frac{3\eta u_o}{\sigma}}{\sqrt[3]{\frac{3\eta u_o}{\sigma}}} = 2 A^{2/3}$$

Unter den gegebenen Umständen wird dieses Verhältnis sehr klein, d.h. nach Auskunft der Theorie müßte der Effekt sehr klein sein.

Zunächst kann also das Ergebnis der Versuche, die die Annahme einer zusätzlichen Schubkraft in der Größenordnung von 1 % des treibenden Druckes nahelegen, mit dieser Betrachtung nicht erklärt werden.

Bisher wurde aber auch nur der "ablaufende" Faden betrachtet, während die andere Seite, wo der Faden auf ein durch die vorherige Benetzung bereits bestehende Schicht aufläuft, noch nicht betrachtet wurde. Hier sind nun die Verhältnisse wesentlich komplizierter.

Es ist bekannt, daß man bei halbbenetzenden Flüssigkeiten zwischen "Rückzugswinkel" (ablaufender Faden) und "Vorrückwinkel" (auflaufender Faden) unterscheiden muß. Es gibt eine große Zahl Flüssigkeiten, die einen Rückzugswinkel nahe  $0^\circ$  haben, also hier als benetzend gelten könnten, aber einen endlichen Vorrückwinkel haben.

Messungen der Oberflächenspannung der Polyphenyle mit 3 verschiedenen Methoden deuteten auf sehr gute Benetzbarkeit dieser Flüssigkeiten hin [R. 10]. Aber es wurde auch hier nur in Rückzugstendenz gemessen, so daß es sehr wohl möglich sein kann, daß ein endlicher Vorrückwinkel auftritt. Dies hätte zur Folge, daß der Meniskus auf der Seite des Vorrückens weniger gekrümmt wäre (Krümmungsradius  $R_v$ ), der Druckunterschied zwischen Flüssigkeitsraum und Gasraum änderte sich, und der Bewegung des Fadens würde eine Widerstandskraft entgegenwirken, die —ausgedrückt in einem entsprechenden Druckunterschied— die Größe:

$$\Delta p = \sigma \left( \frac{1}{R} - \frac{1}{R_v} \right)$$

hätte, wenn der Rückzugswinkel = 0 angesetzt wird ( $R_v = R$ ).

Wäre dieser Druckunterschied geschwindigkeitsunabhängig, so könnte der Effekt durch das unter 2.1. beschriebene Verfahren der Messung bei 2 Drucken voll eliminiert werden. Daß dies wahrscheinlich nicht der Fall ist, zeigen schon die Schwankungen in den Angaben über Vorrück- und Rückzugswinkel in der Literatur [R. 11]. Es gibt sicher einen Einfluß der Vorrückgeschwindigkeit und auch anderer Größen, wie z. B. Wandrauhigkeit, Vorbehandlung des Wandmaterials, ect.

Es würde über den Rahmen dieser Arbeit weit hinausführen all diese Fragen im Einzelnen zu untersuchen. Es soll nur kurz noch gezeigt werden, daß auch im Fall der voll benetzenden Flüssigkeit, wenn die Wand schon mit einer Flüssigkeitshaut bedeckt ist, der Fall des vorrückenden (auflaufend) Fadenendes wesentlich von dem des sich zurückziehenden (ablaufend) verschieden ist.

Zunächst betrachten wir nochmals die Differentialgleichung:

$$z''' = \frac{3 \cdot \eta \cdot u_0}{\sigma} \frac{z - 1}{z^3}$$

$$\begin{aligned} \text{mit } z &= \frac{\delta}{\delta^*} \\ \frac{dz}{d\xi} &= z' \\ \xi &= \frac{x}{\delta^*} \end{aligned}$$

Um dem Fall des vorrückenden Fadens zu entsprechen muß  $u_0$  negativ werden, d.h. wir erhalten:

$$z''' = \frac{3 \cdot \eta (-u_0)}{\sigma} \frac{1-z}{z^3}$$

es gilt dann:

$$\frac{3 \cdot \eta (-u_0)}{\sigma} \equiv \bar{A} > 0$$

und die linearisierte Gleichung wird mit  $z \approx 1$ :

$$z''' = \bar{A} (1-z)$$

Eine reelle Lösung lautet:

$$z = B \left( \cos \sqrt[3]{\bar{A}} \xi \right) e^{\sqrt[3]{\bar{A}} \cdot \xi} + 1$$

Wir erhalten also eine (für den mitbewegten Beobachter) stationäre Wellenbewegung mit einer nach einer e-Funktion ansteigenden Amplitude.

Dieses Ergebnis konnte qualitativ an einer stark verdickten Grenzschicht experimentell nachgewiesen werden.

Die Abb. 5a bis d zeigen Aufnahmen eines in einem Rohr von 8 mm Innendurchmesser bewegten Flüssigkeitsfadens. Aufnahme 5a zeigt den Fall des ablaufenden Fadens, wobei eine gewisse Grenzschicht am Boden des Rohres zurückbleibt, die wegen der Schwere und wegen des größeren Rohrdurchmessers wesentlich dicker ist als im Fall des Viskosimeters.

Die nächsten Aufnahmen zeigen den gegen die vorher erzeugte

Grenzschicht auflaufenden Faden mit verschiedenen Geschwindigkeiten. Die Schwingung ist deutlich zu erkennen. Hier sind wegen größerer Grenzschichtdicke allerdings auch Massenkräfte beteiligt. Nach Auskunft der Theorie ändert sich jedoch qualitativ nichts, wenn schleichende Bewegung vorliegt.

Eine verbesserte Berechnung des Vorganges wie im Fall des ablaufenden Fadens durch Einsetzung der Lösung der linearisierten Gleichung in das Integral und nachfolgende Integration über  $dz$  ist hier nicht möglich, da  $z$  keine monotone Funktion von  $\xi$  ist.

Es soll daher nur kurz eine qualitative Betrachtung angestellt werden:

Das Glied  $z^3$  in der Differentialgleichung modifiziert den Vorgang in einer sehr charakteristischen Weise, wie aus den Aufnahmen (5b, c, d) zu erkennen ist. Die unteren Halbwellen der Schwingung werden kürzer, die oberen länger, schließlich kehrt eine der oberen Halbwellen nicht mehr zurück, d. h. die Flüssigkeitsoberfläche verläßt die Wand und geht in den Meniskus über. Das entscheidende ist dabei, daß dabei in einem Abstand von einigen  $\delta^*$  beträchtliche Winkel auftreten können. Bei sehr kleinen  $\delta^*$  kann man dann von einem endlichen Randwinkel sprechen.

Die Besonderheit im Fall des auflaufenden Fadenendes ist nun die, daß  $\delta^*$  durch Verdunstung fast beliebig klein werden kann. Mit der Größe  $\delta^*$  sind aber alle Längen dimensionlos gemacht, d. h. z. B. die Krümmung der Kurve  $\delta = \delta(x)$  hängt von  $\delta^*$  ab, und damit wirkt eine frisch benetzte Wand anders als eine, die lange nicht benetzt wurde. Quantitativ läßt sich nichts aussagen, aber sicher verringert die frische Benetzung den Widerstand.

#### 2.2.4. Zeitliche Veränderung der Oberflächenspannung.

In einer Arbeit von Signer und Bernais [R. 12] wird über einen Effekt berichtet, der sicher auch hier eine Rolle spielt. Es handelt sich um eine Verringerung der Oberflächenspannung, wenn man die Oberfläche "altern" läßt, d. h. sie längere Zeit bestehen läßt. Der Effekt wirkt in dem experimentell festgestellten Sinn, daß dem Lauf des Fadens ein gewisser Widerstand entgegengesetzt wird. Das zeitliche Absinken der Oberflächenspannung ist besonders stark für wässrige Netzmittel. E. Batholomé und K. Schäfer haben eine Theorie darüber entwickelt [R. 13, 14].

Sollte dieser Effekt der Grund für zusätzlichen Widerstand in den vorliegenden Experimenten sein, so würde das angewendete Auswerteverfahren diesen unter der Voraussetzung eliminieren, daß bei

den Messungen mit verschiedenen Drucken jeweils zwischen Messung und letzter Benetzung eine konstante Zeitspanne liegt und konstante Temperatur herrscht. In normalen Reihenversuchen ist diese Bedingung erfüllt.

### 2.3. Schlußbetrachtung.

Der ganze Abschnitt hat gezeigt, daß noch eine Reihe von Problemen nicht vollständig geklärt ist. Diese hängen jedoch alle mit Effekten zusammen, die bei dem vorliegenden Meßverfahren Einflüsse auf das Endergebnis in der Größenordnung von 1 % ausüben. Das bedeutet, daß die Methode für technische Genauigkeitsansprüche mit dem angewendeten Auswerteverfahren schon gute Ergebnisse liefert.

Will man die Genauigkeit des Verfahrens jedoch in die Größenordnung einiger Promille treiben, müßten die Störeffekte noch weiter - vor allem experimentell - untersucht werden.

### 3. ANHANG

#### 3.1. Literatur

- [1] Mc EWEN, M.  
R. & E. CR 964 (1956).
- [2] BOWRING, R.W. ; ROBERTS, H.A.  
AERE R/M 99 (1958).
- [3] BOWRING, R.W. ; GARTON, D.A.  
AERE R/M 183 (1958).
- [4] BOWRING, R.W. ; CHRISTIE, G.L. ; GARTON, D.A.  
AERE R 3309 (1960).
- [5] TRILLING, C.A. et al.  
Atom. Int. A/Conf 15/P1779 (1958).
- [6] TRILLING, C.A.  
Atom. Int. NAA-SR-2399 (1957).
- [7] DE HALAS, D.R.  
General Electric HW - 54994 (1958).
- [8] ELLARD, J. A. et al.  
Monsanto Res. Corp. IDO-11004 (1962).
- [9] CAW, W.A. ; WYLIE, R.G.  
British Journ. Appl. Phys. 12, 95 (1961).
- [10] FRIZ, G. ; NEHREN, R.  
EUR 209.d

[ 11 ]

LANDOLT-BÖRNSTEIN  
Ausg. 1956; Bd II, Teil 3 - S. 473 ff.

[ 12 ]

SIGNER, R.; BERNEIS, K.  
Zeitschr. f. Naturforschung 12 b, 261-262 (1957).

[ 13 ]

BARTHOLOME', E. ; SCHÄFER, K.  
Melliand Textilberichte 31, 487 (1950).

[ 14 ]

SCHÄFER, K.  
Z. Elektrochemie - 59, 273 (1955).

---

### 3.2. Nomenklatur

<u>Zeichen</u>	<u>Bedeutung</u>	<u>Einheit</u>
A	dimensionlose Größe $3 \frac{u_0 \eta}{\sigma}$	dimensionlos
$\bar{A}$	negativer Wert davon $3 \frac{(-u_0) \eta}{\sigma}$	dimensionlos
B	Apparatekonstante der Meßkapillare (Abschnitt 2.1)	$\frac{\text{cp}}{\text{mm H}_2\text{O} \cdot \text{sec}}$
B	Integrationskonstante (in Abschn. 2.2.2)	dimensionlos
E	Index für Eichung	dimensionlos
R	Rohrradius bzw. halber Plattenabstand im ebenen Problem	cm
R <sub>1</sub> ) ) R <sub>2</sub> )	Hauptkrümmungsradien	cm
T	Temperatur in Tabellen in log. Darstellung	°C °K
a	Proportionalitätsfaktor $\frac{B}{x}$ (in Abschn. 2.1)	$\frac{\text{cp}}{\text{mm H}_2\text{O} \cdot \text{sec} \cdot \text{mm}}$
a ) ) b	Koeffizienten in der analytischen Darstellung des Geschwindigkeitsprofils der Grenzschicht (Abschn. 2.2)	1/sec 1/sec · cm
d	Rohrdurchmesser	cm
d <sub>eff</sub>	effektiver Durchmesser der Meßkapillare	cm



$m_h$	an der Rohrwand haftende Flüssigkeitsmenge	g
$m_d$	durch die Meßkapillare gelaufene Flüssigkeitsmenge	g
$n$	Benetzungsfehler	dimensionlos
$p$	am Instrument abgelesener Druck (Abschn. 1 und 2. 1)	mm H <sub>2</sub> O
$p$	Druck in der Flüssigkeitsgrenzschicht (Abschn. 2. 2)	dyn/cm <sup>2</sup>
$p_o$	Gasdruck (Abschn. 2. 2. 1)	dyn/cm <sup>2</sup>
$p_l$	Druck bei $y = 0$ (Abschn. 2. 2. 1)	dyn/cm <sup>2</sup>
$p^t$	Korrektur zwischen abgelesenem Druck und effektivem Druckunterschied an der Meßkapillare	mm H <sub>2</sub> O
$p_{eff}$	effektiver treibender Druck an der eigentlichen Meßkapillare	mm H <sub>2</sub> O
$s$	Bogenlänge der Kurve $\delta = \delta(x)$	cm
$t$	Meßzeit	sec
$u$	Strömungsgeschwindigkeit in der Grenzschicht	cm/sec
$u_o$	Vorrückgeschwindigkeit des Fadens	cm/sec
$v$	mittl. Strömungsgeschwindigkeit in der eigentlichen Meßkapillare	cm/sec
$x$	Laufweg des Fadens (Abschn. 1 und 2. 1)	mm
$x$ )	Koordinate in Strömungsrichtung	cm
$y$ )	Koordinate senkrecht zur Strömungsrichtung	

$z$	dimensionlose Grenzschichtdicke $\delta/\delta^*$	dimensionlos
$\gamma$	spezifisches Gewicht	$\text{dyn/cm}^3$
$\delta$	Grenzschichtdicke	cm
$\delta^*$	Grenzschichtdicke bei $x = -\infty$	cm
$\eta$	Zähigkeit	$\text{cp} = 10^{-2} \frac{\text{dyn sec}}{\text{cm}^2}$
$\mu$	Bezeichnung für kleine Substanzmengen	dimensionlos
$\xi$	dimensionlose x-Koordinate $x/\delta^*$	dimensionlos
$\rho$	Dichte	$\text{g/cm}^3$
$\sigma$	Oberflächenspannung	$\text{dyn/cm}$
$\tau$	Anstiegswinkel der Kurve $\delta = \delta(x)$	dimensionlos
$\tau_s$	Schubspannung	$\text{dyn/cm}^2$

# MESSUNG DER ZÄHIGKEIT

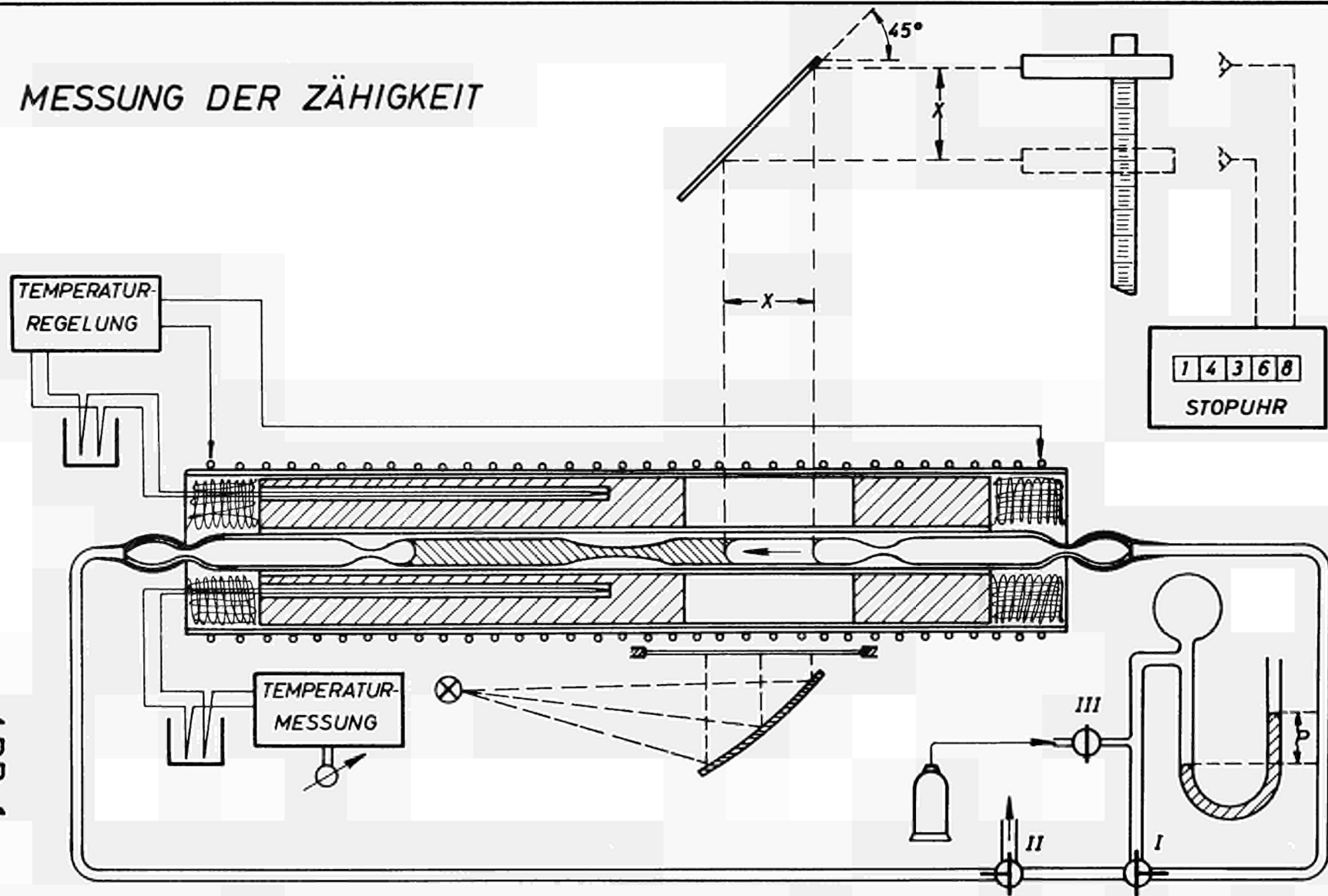


ABB. 1

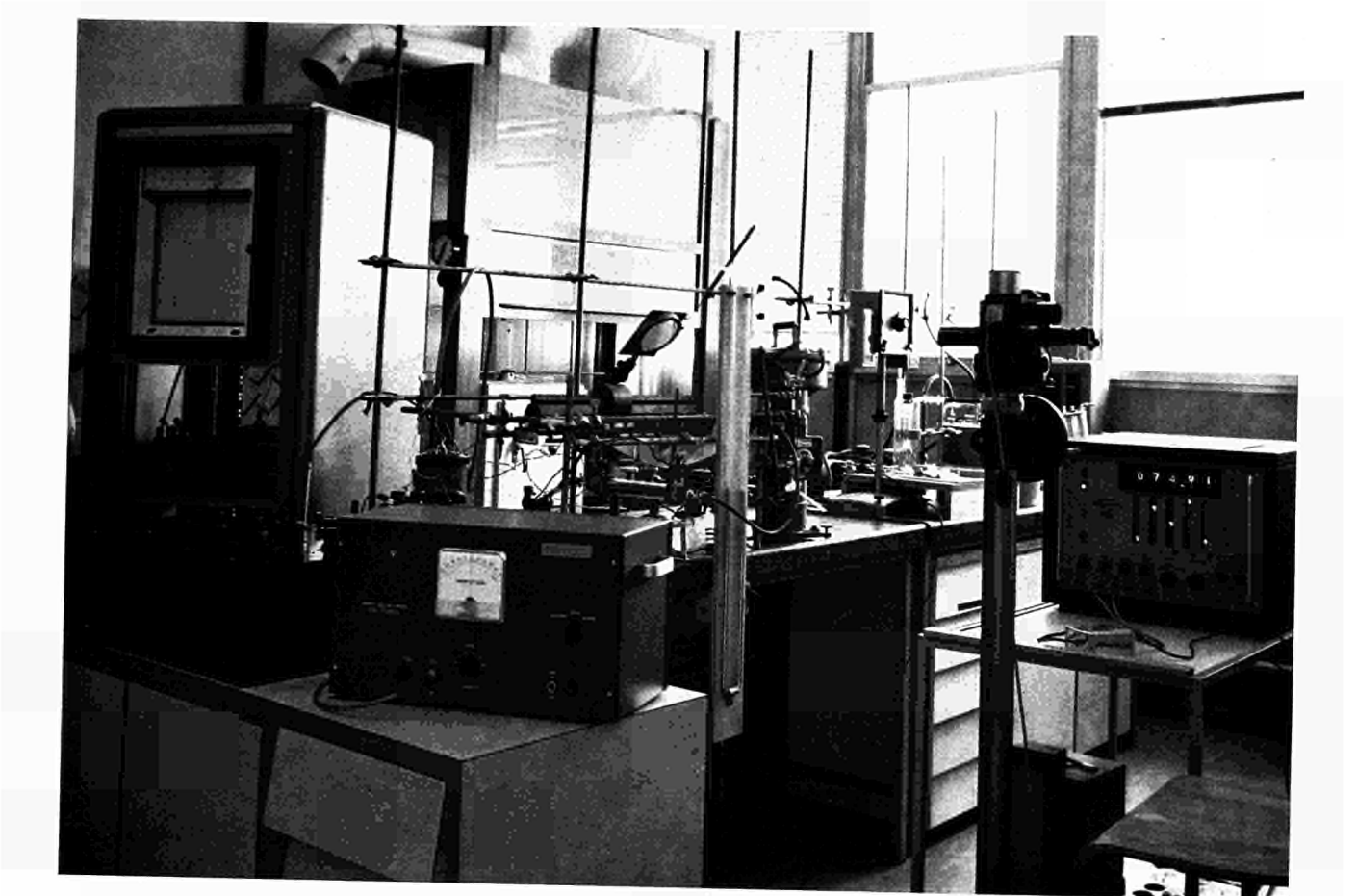


Abb. 2

Gesamtansicht der Versuchseinrichtung.

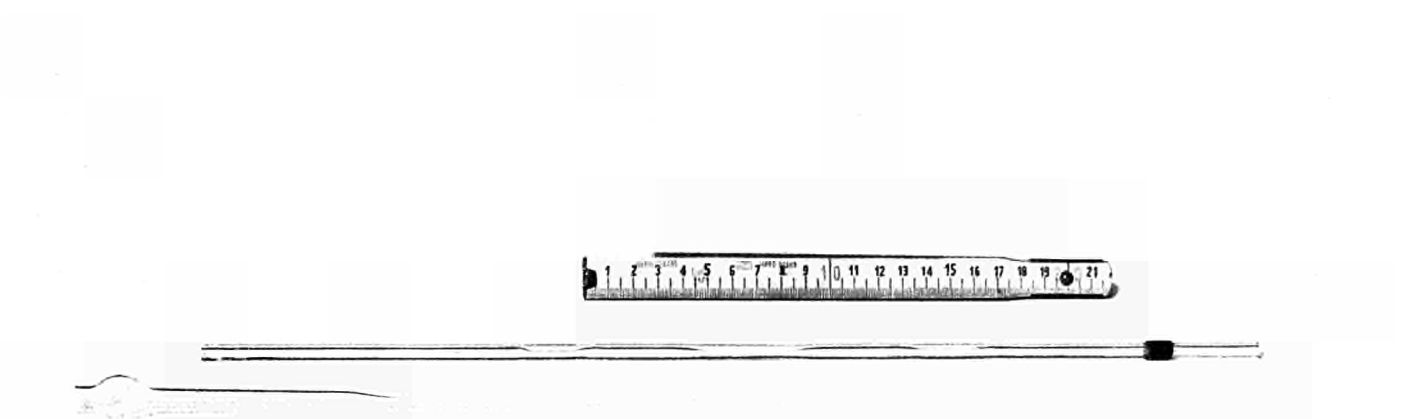


Abb. 3

Messkapillare und Injektionskapillare.

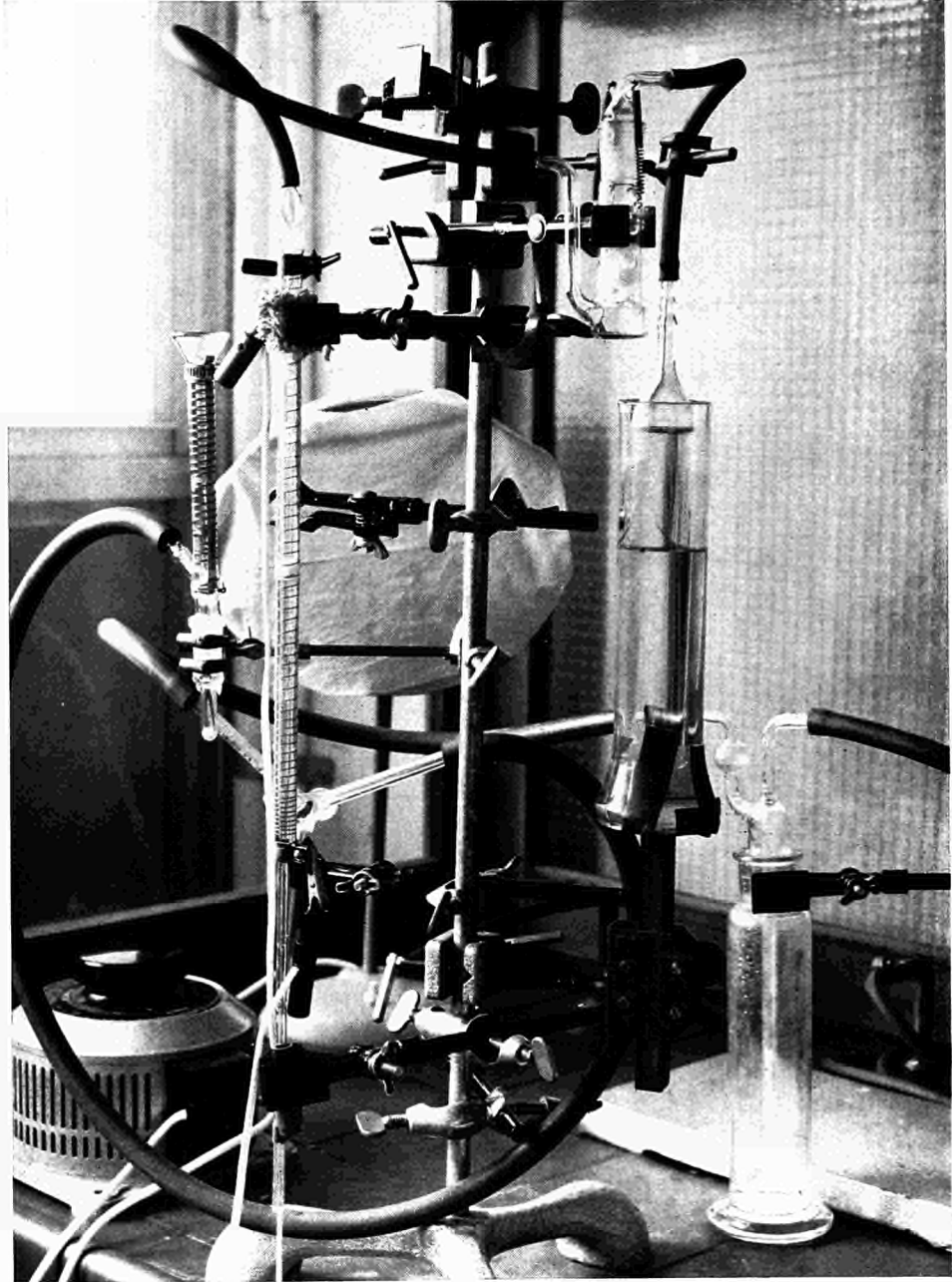


Abb. 4

Füllrichtung und heizbare Fritte.

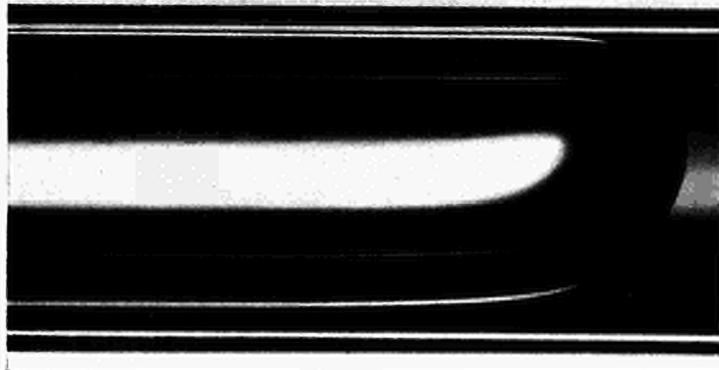


Abb. 5a  
Ablaufender Faden

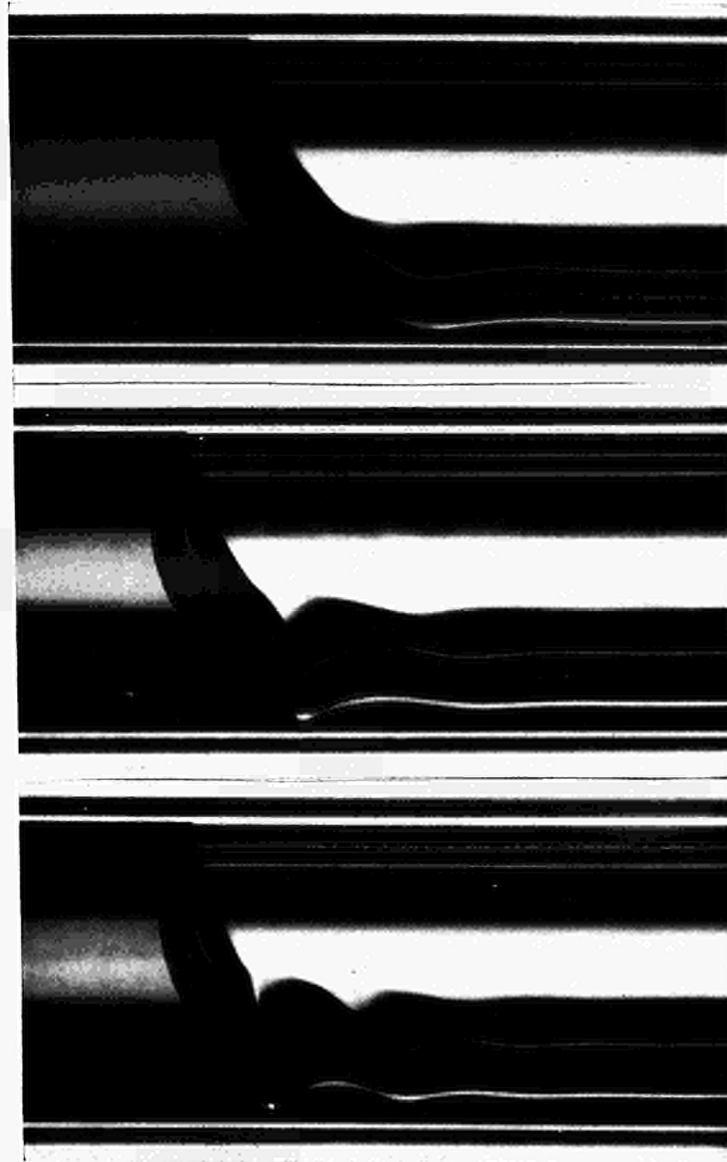
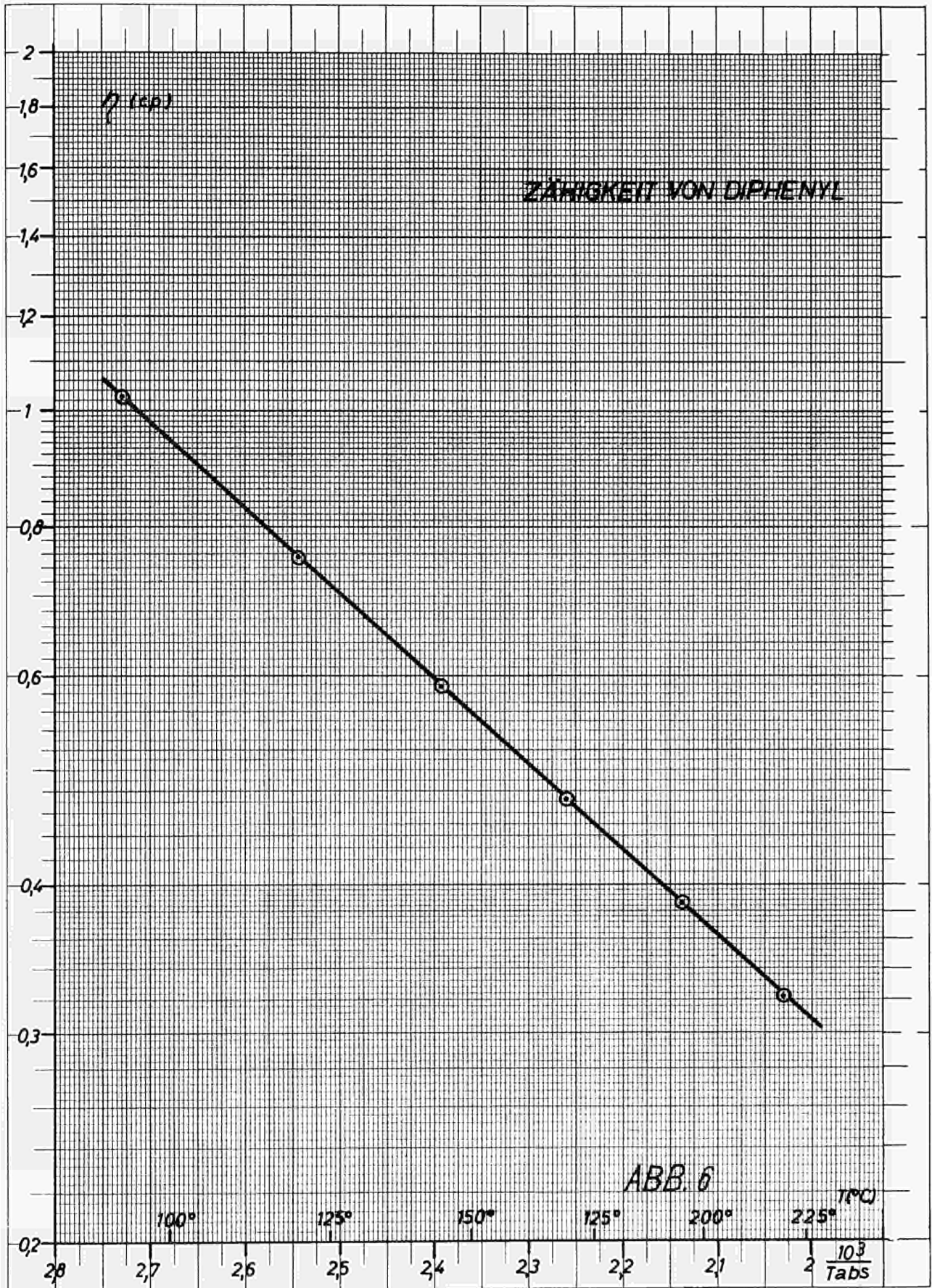


Abb. 5b, c, d  
Auflaufender Faden bei verschiedenen Geschwindigkeiten.



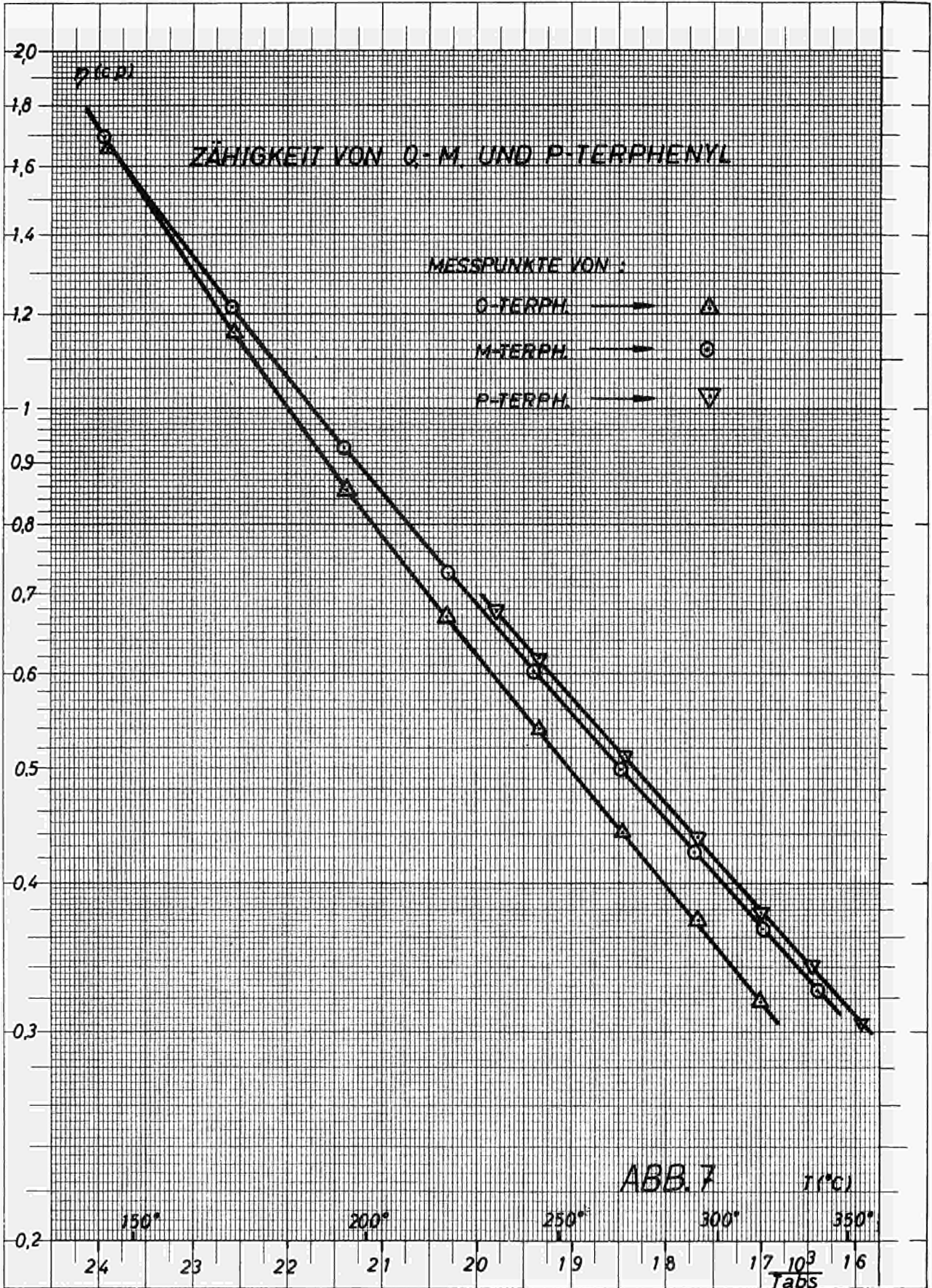


ABB. 7

T (°C)



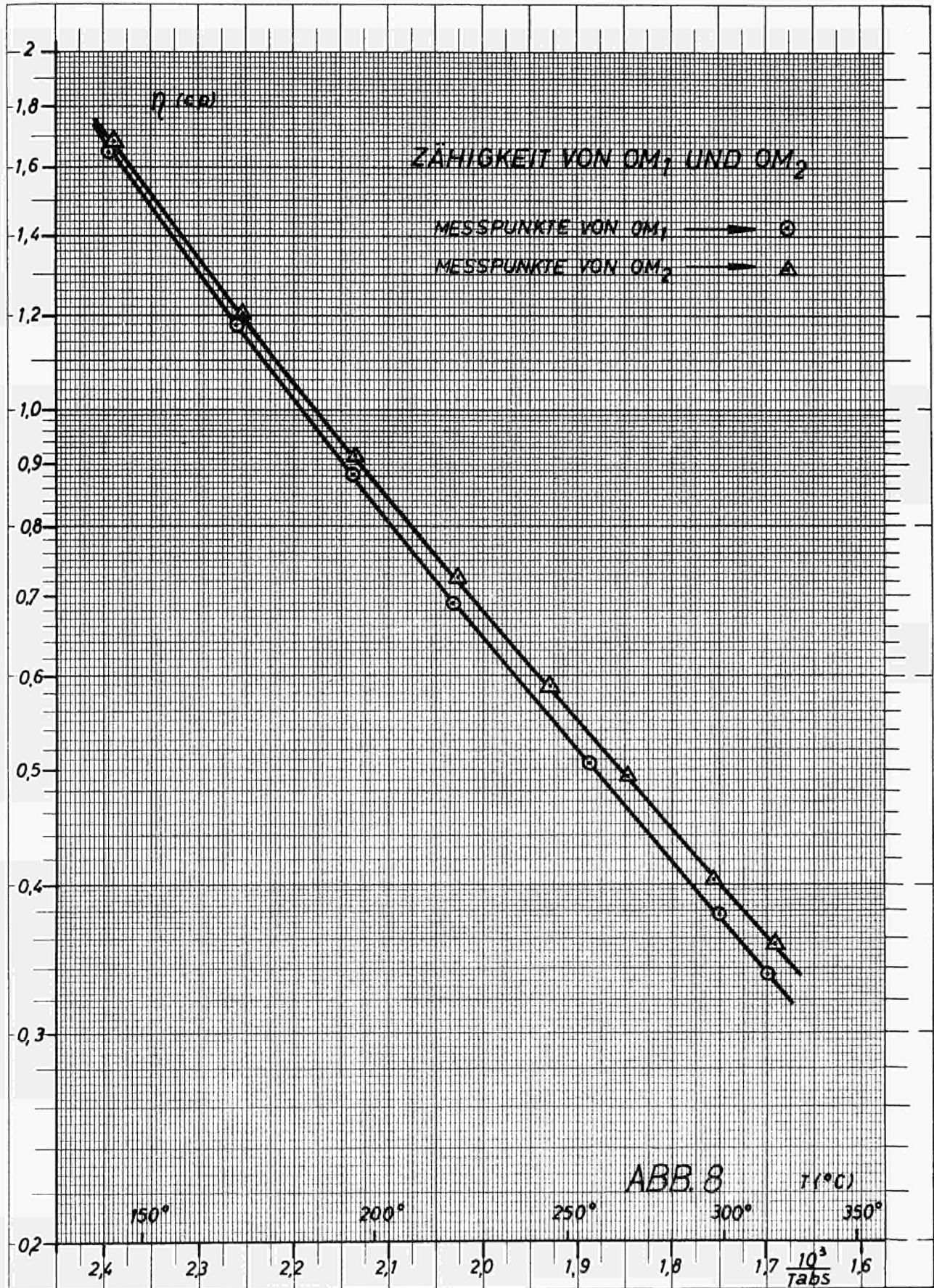


ABB. 8  $T$  (°C)

Abb. 9: Tabelle der ausgeglichenen Meßwerte

Dynamische Zähigkeit in centipoise [cp]

	100°	125°	150°	175°	200°	225°	250°	275°	300°	325°	350°	375°	400°	425°	450°	T in °C
Diphenyl	0,948	0,718	0,560	0,452	0,371	0,314	0,267	0,230	0,202	0,178	0,160	0,144				
o-Terphenyl			1,56	1,09	0,810	0,635	0,511	0,418	0,352	0,297	0,254	0,221	0,194	0,172	0,154	
m-Terphenyl			1,57	1,15	0,883	0,702	0,575	0,480	0,406	0,349	0,303	0,267	0,236	0,212	0,190	
p-Terphenyl						0,730	0,590	0,490	0,418	0,357	0,311	0,274	0,243	0,218	0,196	
OM <sub>1</sub>			1,56	1,11	0,838	0,662	0,538	0,443	0,371	0,317	0,274	0,239	0,210	0,187	0,168	
OM <sub>2</sub>			1,57	1,14	0,869	0,690	0,563	0,469	0,396	0,340	0,295	0,259	0,229	0,206	0,185	



CDNA00594DEC