

**Biobasierte, polymere Verdickersysteme zur
Herstellung von Schmierfetten für Hochtemperatur-
und *Fill-For-Life*-Anwendungen**

Dissertation

Zur Erlangung des Doktorgrades
der Naturwissenschaften
(Dr. rer. nat.)

Technische Universität Dortmund
Fakultät für Chemie und Chemische Biologie
Arbeitsgruppe Polymere Hybridsysteme

Vorgelegt von
Max Jopen
aus Mönchengladbach

Dortmund, 2022

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit vom Januar 2019 bis Dezember 2021 unter der Leitung von Herrn *Prof. Dr. Ralf Weberskirch* an der Fakultät Chemie und Chemische Biologie der Technischen Universität Dortmund erstellt.

1. Gutachter: Prof. Dr. Ralf Weberskirch

2. Gutachter: Prof. Dr. Claus Czeslik

Eingereicht am: 25.01.2022

Danksagungen

Ich bedanke mich herzlich bei meinem Doktorvater *Herrn Prof. Dr. Ralf Weberskirch* für das Ermöglichen dieser Promotion, das interessante Thema, seine Unterstützung und die Möglichkeit der freien Forschung und das mir damit entgegengebrachte Vertrauen.

Herrn Prof. Dr. Claus Czeslik möchte ich herzlich für die Übernahme des Koreferats danken.

Bei *Dr. Patrick Degen* möchte ich mich für die stets andauernde Hilfsbereitschaft, die gute Zusammenarbeit und den wissenschaftlichen Austausch bedanken.

Ich danke *Seyedmohammad Vafaei*, *Dennis Fischer*, *Dr. Andreas Stratmann* und *Dr. Florian König* vom Institut für Maschinenelemente und Systementwicklung (MSE) an der RWTH Aachen für die stets gute Zusammenarbeit, den interdisziplinären fachlichen Austausch und das Durchführen und Bewerten der tribologischen Messungen.

Der Firma *Carl Bechem GmbH* und hier besonders den Mitarbeitern *Dr. Patrick Degen*, *Stephan Henzler*, *Florian Paland*, *Tobias Asam*, *Dr. Axel Figge*, *Maximilian Steuer*, *Fabian Dreps* und *Andrea Gappa* danke ich für die stets gute Zusammenarbeit und die Unterstützung bei komplexen Fragestellungen.

Der *Fachagentur für Nachwachsende Rohstoffe e.V.* (FNR) danke ich für die Finanzierung des Forschungsvorhabens.

Ich danke *Dr. Michael Paulus* und *Dr. Christian Sternemann* vom Lehrstuhl für experimentelle Physik (E1) und DELTA der TU Dortmund für die Durchführung und Auswertung der Röntgenstreuexperimente, sowie den fachübergreifenden wissenschaftlichen Austausch und schönen Diskussionen.

Außerdem möchte ich den Mitarbeitern der NMR-Abteilung der TU Dortmund für die zuverlässige Durchführung einer Vielzahl von Messungen danken. Besonders hervorheben möchte ich hier Herrn *Prof. Dr. Wolf Hiller* und *Bastian Grabe* für die Hilfsbereitschaft bei schwerlöslichen Problemen.

Bei der Arbeitsgruppe von *Prof. Dr. Jörg Tiller*, im speziellen bei *Volker Brandt*, möchte ich mich für die Anfertigung der REM-Aufnahmen und der Hilfe bei Fragestellung zu verschiedenen Mikroskopie-Methoden bedanken.

Meinen ehemaligen Praktikanten und Studenten für Bachelor bzw. Masterarbeiten möchten ich an dieser Stelle für ihr Interesse und der Mithilfe in diesem Forschungsvorhaben danken.

Besonders hervorheben möchte ich hier *Tobias Benninghoff*, *Wibke Langenkamp*, *Tam Dieu Cao* und *Lara Stahl*.

Den Mitarbeiteren der Fakultät CCB und hier insbesondere *Dr. Lyuba Iovkova*, *Dr. Alexandra Behler*, *Andreas Hammer*, *Andrea Bokelmann*, *Katja Weber* und *Silvia Lessing* gilt mein Dank für die stete Hilfsbereitschaft und das Bewerkstelligen des Tagesgeschäfts.

Laura Kampmann danke ich für die Hilfestellung bei mathematischen Herausforderungen.

Mein Dank gilt außerdem den aktuellen und ehemaligen Mitgliedern der Arbeitsgruppe *Weberskirch*. Ich danke euch für die schöne Zeit, die gute Arbeitsatmosphäre und den wissenschaftlichen und allgemeinen Austausch. Ich danke *Nils Stamm*, *Florian Pätzold*, *Dr. David Pelzer* für unzählige Brettspielabende und andere private Zusammenkünfte. Außerdem danke ich euch, sowie *Dr. Hanne Peterson*, *Marvin Dieter*, *Yannik Olszowy*, *Dr. Christian Gramse*, *Wiebke Schnettger*, *Janick Wesselmann*, *Cemile Sirik* und *Gonca Sevingen* für entspannte sowie spannende Mittagspausen und Arbeitskreisaktivitäten. Weiterer Dank gilt *Dr. Patrick Bolduan*.

Mein besonderer Dank gilt meiner Partnerin *Sarah*, die mich immer unterstützt hat und meinen Eltern *Maria Jopen* und *Jürgen Quadt*. Ohne Euch wäre das hier nicht möglich gewesen.

Kurzfassung

Schmierfette sind ein essentieller Bestandteil beweglicher Maschinenteile, wie Wälzlager, in industriellen Anwendungen. Für Hochleistungs- und Hochtemperaturanwendungen werden nach aktuellem Stand der Technik hauptsächlich Harnstoffverdicker verwendet. Diese zeichnen sich durch ihre thermische, chemische und mechanische Stabilität aus. Das erschwert die Substitution der Systeme, da diese Eigenschaften auch deren Anwendbarkeit definieren. Nachteile dieser Systeme bestehen in der geringen Nachhaltigkeit durch petrochemische Gewinnung der benötigten Rohstoffe, der hohen Toxizität der Monomere und der fehlenden biologischen Abbaubarkeit. Zusätzlich weisen Harnstofffette zwar zumeist eine hohe Standzeit auf, diese ist dennoch häufig geringer als die Standzeit der Wälzlager, in denen sie eingesetzt werden. Ziel dieser Arbeit war es daher alternative Lösungsansätze für den *Status quo* zu entwickeln. Dies sollte durch drei mögliche Ansätze realisiert werden. Im ersten Ansatz sollten bestehende Harnstoffsysteme durch biobasierte Polyharnstoffsysteme substituiert werden, sogenannte *Drop-In-Systeme*. Hierdurch wird der Aspekt der Nachhaltigkeit erhöht. Durch den Einsatz von polymeren Verdickerstrukturen können außerdem die Systemeigenschaften der Schmierfette beeinflusst werden und so möglicherweise eine höhere Standzeit erreicht werden. Insgesamt erwies sich dieser Ansatz als erfolgreich und kann als Verbesserung des *Status quo* angesehen werden. Bei diesem Ansatz bleiben die anderen Problemstellungen jedoch bestehen. Im zweiten Ansatz sollten biobasierte Polyestersysteme als Verdicker eingesetzt werden. Hierdurch wird nicht nur der Aspekt der Nachhaltigkeit erhöht, sondern auch eine biologische Abbaubarkeit der Systeme ermöglicht. Diese kann indirekt über den kristallinen Anteil der Verdicker gesteuert werden. Über diesen Ansatz ließen sich insgesamt erfolgreiche Alternativen zu den Harnstoffen herstellen. Die Polyestersysteme weisen jedoch geringere Tropfpunkte auf und sind somit für Hochtemperaturanwendungen weniger geeignet. In tribologischen Untersuchungen konnte hingegen eine deutlich bessere Performance gegenüber den Polyharnstoffen festgestellt werden. Die Polyestersysteme weisen somit ebenfalls eine Verbesserung des *Status quo* auf. Im dritten Ansatz sollten biobasierte Polyamidsysteme als Verdicker eingesetzt werden. Diese weisen eine vergleichbare thermische Stabilität zu den Polyharnstoffen auf und werden nicht über toxische Diisocyanate hergestellt. Dieser Ansatz erwies sich jedoch als weniger vielversprechend, da diese Systeme im biobasierten Estergrundöl (Rizinusöl) ein hohes Kristallisationspotential aufwiesen. Sie können daher in dieser Zusammensetzung nicht als geeignete Alternative eingestuft werden.

Abstract

Lubricating greases are an essential component of moving machine parts, such as rolling bearings which are commonly used in industry. For high-performance and high-temperature applications, urea thickeners are considered state of the art and therefore predominantly used. They are characterized by their thermal, chemical and mechanical stability. The balance of these factors means that performing substitutions on these systems can be complex, since applicability should be maintained. However, disadvantages of these systems include low sustainability, due to petrochemical extraction of raw materials, high toxicity of monomers and a lack of biodegradability. In addition, although urea greases usually have a long service life, it is often shorter than the service life of the rolling bearings. The aim of this work was therefore to develop alternative solutions to the current urea greases. This could be realized through three possible approaches. In the first approach, existing urea systems should be substituted by bio-based polyurea systems, so-called ‘drop-in’ systems. As a result, the sustainability aspect would be met. The use of polymeric thickener structures can also influence the system properties of the lubricating greases and thus possibly achieve a longer service life. Overall, this approach proved successful and can be seen as an improvement on the current urea greases. However, with this approach, the other problems remain. In the second approach, bio-based polyester systems should be used as thickeners. This not only would increase sustainability, but also enable biodegradability of the systems. This can be controlled indirectly via the crystalline content of the thickeners. Using this approach, successful alternatives to urea could be produced. However, the polyester systems have lower drop points and are thus less suitable for high-temperature applications. In tribological tests, a significantly better performance was observed compared to the polyureas. The polyester systems thus also show an improvement on the *status quo*. In the third approach, bio-based polyamide systems were used as thickeners. These exhibit comparable thermal stability to the polyureas and do not originate from toxic diisocyanates. However, this approach proved less promising, as these systems exhibited a high crystallization potential in the biobased ester base oil (castor oil). Therefore, they cannot be classified as a suitable alternative in this composition.

Inhaltsverzeichnis

1. Einleitung	1
1.1 Nachwachsende Rohstoffe	2
1.2 Stufenreaktionen	7
1.2.1 Polyaddition.....	7
1.2.2 Polykondensation	8
1.2.3 Umsatz der Stufenreaktionen	9
1.2.4 Kinetik der Stufenreaktionen.....	10
1.2.5 Polymerisationsgrad der Stufenreaktionen.....	13
1.2.6 Molmassensteuerung bei Stufenreaktionen	15
1.3 Biobasierte Polymere.....	16
1.4 Schmierstoffe.....	19
1.4.1 Schmieröle.....	20
1.4.2 Schmierfette.....	24
1.4.3 Festschmierstoffe.....	28
1.4.4 Gasförmige Schmierstoffe.....	28
2. Zielsetzung	29
3. Polyharnstoffverdicker	31
3.1 Stand der Technik.....	31
3.2 Syntheseplanung.....	33
3.3 Untersuchung des Molmasseneinflusses	35
3.3.1 Rheologische Untersuchung.....	38
3.3.2 Tribologische Untersuchung	47
3.3.3 Thermoanalyse.....	52
3.3.4 Rasterelektronenmikroskopie	55
3.3.5 NLGI-Klassenbestimmung.....	56
3.3.6 Fazit: Untersuchung des Molmasseneinflusses	57
3.4 Biobasierte Polyharnstoffe	58
3.5 Syntheseplanung biobasierter Polyharnstoffe	59
3.6 Untersuchung biobasierter Polyharnstoffe	61
3.6.1 Rheologische Untersuchung biobasierter Polyharnstoffe.....	67
3.6.2 Tribologische Untersuchung biobasierter Polyharnstoffe	72
3.6.3 Infrarotspektroskopie von PDI-MDA.....	79
3.6.4 Röntgenstreuung an PDI-MDA.....	83
3.6.5 Thermoanalyse biobasierter Polyharnstoffe.....	85

3.6.6 Rasterelektronenmikroskopie biobasierter Polyharnstoffe	87
3.6.7 NLGI Klassenbestimmung biobasierter Polyharnstoffe	90
3.6.8 Fazit: biobasierte Polyharnstoffsysteme.....	91
4. Polyesterverdicker	95
4.1 Stand der Technik.....	95
4.2 Biobasierte Polyester.....	97
4.3 Syntheseplanung der Polyester.....	99
4.4 Untersuchung der Polyester	100
4.4.1 Rheologische Untersuchung der Polyester.....	104
4.4.2 Thermoanalyse der Polyester	110
4.4.3 NLGI Klassenbestimmung der Polyester.....	112
4.4.4 Probenauswahl der Polyester für weitergehende Untersuchungen	113
4.4.5 Tribologische Untersuchung der Polyester	114
4.4.6 Rasterelektronenmikroskopie der Polyester.....	117
4.4.7 Biologische Abbaubarkeit der Polyester	119
4.4.8 Fazit: Polyestersysteme	121
4.5 Strukturanalyse der Polyester.....	123
4.5.1 Röntgenstreuung an DDS-HD.....	124
4.5.2 Infrarotspektroskopie von DDS-HD	128
4.5.3 Rheologie von DDS-HD	131
4.5.4. Fazit: Strukturanalyse von DDS-HD.....	133
5. Polyamidverdicker	135
5.1 Stand der Technik.....	135
5.2 Biobasierte Polyamide.....	137
5.3 Syntheseplanung der Polyamide	138
5.4 Untersuchung der Polyamide	139
5.4.1 Rheologische Untersuchung der Polyamide	142
5.4.2 Tribologische Untersuchung der Polyamide.....	144
5.4.3 Thermoanalyse der Polyamide	147
5.4.4 NLGI Klassenbestimmung der Polyamide.....	149
5.4.5 Mikroskopie der Polyamide	150
5.4.6 Fazit: Polyamidverdicker	152
6. Zusammenfassung.....	155
7. Ausblick	159
8. Experimenteller Teil.....	161

8.1 Analysemethoden	161
NMR-Spektroskopie.....	161
FTIR-Spektroskopie	162
Gelpermeationschromatographie.....	162
Rheologie.....	163
Tribologie	164
Thermogravimetrische Analyse.....	165
Tropfpunkt.....	165
Dynamische Differenzkalorimetrie	166
Rasterelektronenmikroskopie	166
Penetration.....	167
Röntgenstreuexperimente	168
8.3 Polymersynthesen.....	169
Herstellung der Polyharnstofffette.....	169
Herstellung der Polyesterfette	176
Herstellung der Polyamidfette	192
9. Literaturverzeichnis	208
10. Anhang	219
10.1 Abkürzungsverzeichnis	219
10.2 Abbildungsverzeichnis	221
10.3 Tabellenverzeichnis	226
10.4 Spektren und Aufnahmen	227
10.5 Eidesstattliche Versicherung (Affidavit).....	255

1. Einleitung

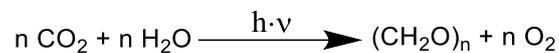
Im Rahmen dieser Arbeit wird die Thematik der Synthese biobasierter, polymerer Verdickersysteme zur Herstellung von Schmierfetten für Hochtemperatur- und *Fill-For-Life* Anwendungen behandelt. Im Folgenden werden die Thematiken nachwachsende Rohstoffe, biobasierte Polymere und deren Synthese, sowie die Begrifflichkeiten der Schmierstoffe erklärt. Außerdem wird der aktuelle Stand der Technik für die untersuchten Polymersysteme angegeben.

Als Motivation dieser Arbeit ist die zunehmende Verknappung fossiler Rohstoffe, sowie mögliche Klimafolgen durch den Einsatz fossiler Rohstoffe anzusehen.^[1] Durch die Verwendung von nachwachsenden Rohstoffen sollte ein alternativer Ansatz für die Herstellung von industriell relevanten Schmierfetten untersucht werden und die Schwerpunkte der Nachhaltigkeit, biologischen Abbaubarkeit und geringeren Toxizität in den Fokus gerückt werden. Dieser Ansatz folgt den 12 Prinzipien der grünen Chemie nach ANASTAS und WARNER.^[2]

Schmierfette stellen insgesamt in einer Vielzahl an beweglichen Maschinenteilen eine wichtige Komponente dar. Einer Verbesserung der zurzeit verwendeten Systeme durch Substitution oder den Einsatz sogenannter *Drop-in*-Systeme könnte auch industrielle Prozesse nachhaltiger machen und wäre daher erstrebenswert. Als *Drop-in*-Systeme sind dabei solche aufzufassen, die strukturell bekannten petrochemischen Systemen entsprechen, jedoch auf Basis nachwachsender Rohstoffe hergestellt wurden.

1.1 Nachwachsende Rohstoffe

Der Begriff der nachwachsenden Rohstoffe (NawaRo) umfasst alle Rohstoffe organischer Natur, welche aus Land-, Fischerei- oder Forstwirtschaft stammen. Idealerweise werden nur solche organischen Stoffe als nachwachsende Rohstoffe berücksichtigt, welche nicht als Nahrungs- oder Futtermittel benötigt werden.^[3,4] Nachwachsende Rohstoffe werden in der Literatur außerdem auch häufig vereinfacht als Biomasse bzw. industrielle Biomasse bezeichnet.^[4,5] Grundlage aller Biomasse ist die Sonne. Durch sie ist Photosynthese von Pflanzen möglich und somit die Grundlage allen Lebens gegeben.^[4] Bei der Photosynthese werden Kohlenstoffdioxid und Wasser unter der Freisetzung von Sauerstoff zu Kohlenhydraten umgesetzt (Schema 1).^[6]



Schema 1: Reaktionsgleichung der Photosynthese von Kohlenstoffdioxid und Wasser.

Die nachwachsenden Rohstoffe lassen sich übergeordnet in pflanzliche und tierische Rohstoffe unterteilen. Da jedoch bestimmte nachwachsende Rohstoffe sowohl in Pflanzen als auch in Tieren vorkommen, ergibt eine Gruppierung hinsichtlich ihrer Art mehr Sinn. Daher wird zwischen Fetten und Ölen, Zucker, Holz, Naturfasern, Stärke, Skelettstoffen, Meeresalgen sowie Proteinen unterschieden. Diese nachwachsenden Rohstoffe werden auch als primäre nachwachsende Rohstoffe bezeichnet, da sie in der Natur in großen Mengen vorkommen und hinreichend schnell nachgebildet werden. Neben den bereits genannten zählen nachwachsende Rohstoffquellen, die in der Natur in kleineren Mengen vorkommen, zu den sekundären NawaRos. Hierzu gehören Terpenoide, natürliche Farbstoffe, natürliche Pharmaka, Vitamine, Nutrazeutika, natürliche Riechstoffe, Wachse und Kork.^[4] Schätzungsweise werden jährlich weltweit etwa 170 Milliarden Tonnen Biomasse nachgebildet, aber nur 3,5% als nachwachsende Rohstoffe verwendet.^[4] Typische Nutzpflanzen bzw. Nutztiere für nachwachsende Rohstoffe sind hierbei Soja, Raps, Sonnenblumen, Kokospalmen, Öllein (Fette und Öle), Zuckerrübe, Zuckerrohr (Zucker), Eiche, Buche, Pappel, Birke (Holz), Hanf, Jute, Sisal, Baumwolle (Naturfasern), Kartoffeln, Mais, Erbsen, Weizen (Stärke), Krebse, Krabben, Pilze, Insekten (Skelettstoffe), Rotalgen und Braunalgen (Meeresalgen) (Abb. 1).^[4]

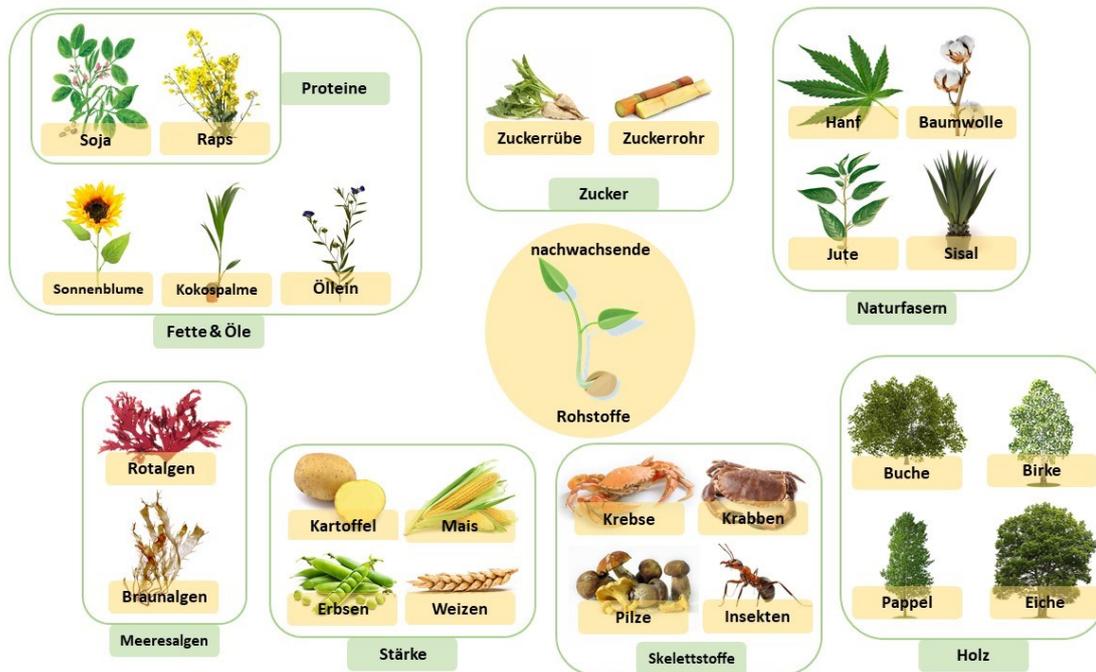


Abb. 1: Übersicht der typischen Nutzpflanzen und -tiere als nachwachsende Rohstoffe.

Heute werden Basischemikalien trotz der großen Masse an nachwachsenden Rohstoffen immer noch aus fossilen Rohstoffen gewonnen. Hierzu zählen Erdöl, Erdgas, Stein- und Braunkohle.^[4,7] Der Hauptgrund hierfür sind die hohen Kosten bei der Umsetzung von nachwachsenden Rohstoffen zu entsprechenden Basischemikalien.^[7,8] Dies liegt vor allem daran, dass die Kosten der Rohstoffe von der energetischen Verwertung abhängen. Die ist aktuell für fossile Rohstoffe immer noch höher als für nachwachsende Alternativen. Außerdem werden aus nachwachsenden Rohstoffen überwiegend andere Basischemikalien erhalten als aus der klassischen Petrochemie. Hierdurch werden neue Verfahren, Anlagen und Prozesse notwendig, um zu entsprechenden Basischemikalien zu gelangen. Dies bringt wiederum immense Kosten mit sich.^[7,8] Während in der Petrochemie in erster Linie reine Kohlenwasserstoffe als Basischemikalien gewonnen werden, wird aus nachwachsenden Rohstoffen ein breites Spektrum funktionalisierter Basischemikalien gewonnen.^[9] Alkohol- und Carbonsäure-Funktionalitäten spielen hier eine entscheidende Rolle.^[10] Ein Vergleich der Prozesse ist in Abb. 2 dargestellt.

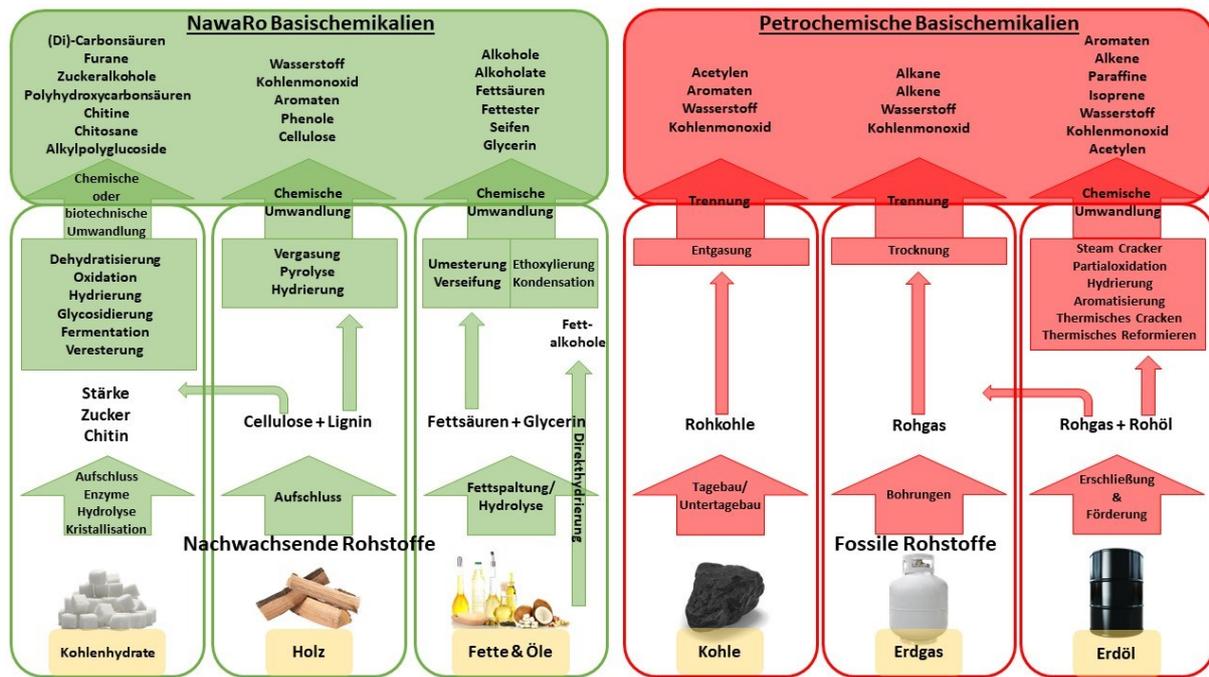
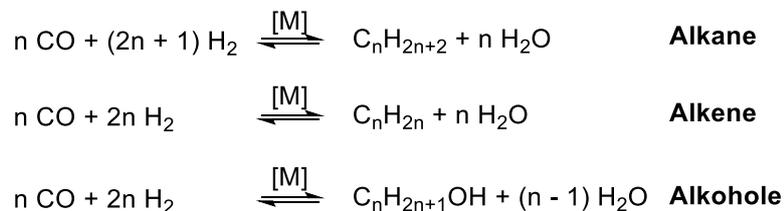


Abb. 2: Vergleich der Basischemikalien aus nachwachsenden und fossilen Rohstoffen.

Eine Gemeinsamkeit zwischen den Prozessen liegt in der Gewinnung von Kohlenmonoxid und Wasserstoff. Als Gasgemisch wird dies auch als Synthesegas bezeichnet. FISCHER und TROPSCH entwickelten bereits 1925 die FISCHER-TROPSCH-Synthese um aus Synthesegas, unter Einsatz von Temperatur zwischen 160 – 200 °C und Übergangsmetallkatalysatoren, Alkane, Alkene und Alkohole herzustellen (Schema 2).^[11]



Schema 2: Reaktionsschema der FISCHER-TROPSCH-Synthese.^[11]

Nachwachsende Rohstoffe werden bereits wirtschaftlich in der chemischen Industrie genutzt. 2011 wurden nach Angaben der Fachagentur für Nachwachsende Rohstoffe 316.500 ha für Industriepflanzen sowie 1.966.000 ha Land für Energiepflanzen in Deutschland genutzt.^[12] 2017 erreichte die Anbaufläche für Industriepflanzen ihren bisherigen Höchststand mit 327.000 ha. Seither hat die Anbaufläche für Industriepflanzen in Deutschland wieder leicht abgenommen. 2019 lag sie nur noch bei 299.000 ha. Die Gesamtanbaufläche für nachwachsende Rohstoffe hat insgesamt aber zugenommen. Die Anbauflächen für Energiepflanzen sind seit 2011 gestiegen. Sie lagen 2019 bei 2.371.000 ha Land.^[13] Die wichtigsten Rohstoffquellen für die deutsche Industrie sind aktuell Fette und

Öle mit einem Volumen von 1.170.000 t, sowie Kohlenhydrate mit 1.640.000 t.^[13] Die wirtschaftliche Nutzung in Deutschland liegt hauptsächlich im Bereich der Wasch-, Pflege- und Reinigungsmittelanwendung. Aber auch Schmierstoffe, Polymere sowie Lacke und Farben werden bereits direkt aus nachwachsenden Rohstoffen hergestellt. Insgesamt wurden 2018 etwa 3,5 Millionen Tonnen nachwachsender Rohstoffe in Deutschland verarbeitet. Hiervon 2,6 Millionen Tonnen in der chemischen Industrie (Abb. 3).^[13]

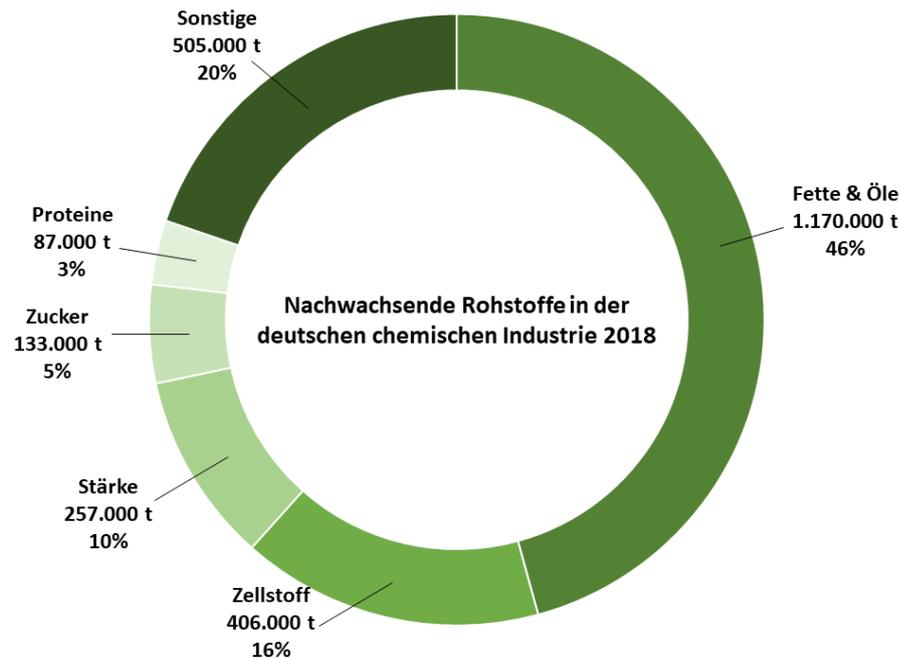


Abb. 3: Verwendete nachwachsende Rohstoffe in der deutschen chemischen Industrie in 2018.^[13]

Insgesamt weisen nachwachsende Rohstoffe eine Vielzahl an Vorteilen gegenüber den fossilen Rohstoffen auf und haben damit ein großes Potential, diese in Zukunft vom Markt zu verdrängen. Der Hauptvorteil liegt natürlich darin, dass nachwachsende Rohstoffe zeitnah neu gebildet werden, während fossile Rohstoffe nicht einfach nachgebildet werden.^[4,5] Ein weiterer Vorteil liegt in der Globalisierung. Da Lebensmittel weltweit gehandelt werden, liegt die Produktion auf europäischen Agrarflächen höher als der eigentliche Bedarf ist. Hierdurch kommt es zu brachliegenden und somit ungenutzten Ackerflächen. Diese Flächen stehen somit einer industriellen Nutzung zur Verfügung.^[4,14] Zu den Vorteilen zählen auch die Basischemikalien aus nachwachsenden Rohstoffen. Wenngleich es zunächst als ein ausschließlicher Nachteil für laufende Prozesse erscheinen mag, bieten die NawaRo Basischemikalien auch bereits hochfunktionalisierte Moleküle. Würden diese auf Basis petrochemischer Grundchemikalien hergestellt werden, würde eine Vielzahl an Syntheseschritten anfallen. Hierdurch können hohe Kosten und der Einsatz umweltschädlicher Chemikalien reduziert werden.^[4,15] Ein möglicher Vorteil liegt in der

CO₂-Bilanz bei der Gewinnung von NawaRo Basischemikalien. Diese hängt jedoch davon ab, aus welcher Quelle die Energie für die Umwandlungsprozesse gewonnen wird. Wird sie aus erneuerbaren Energiequellen gewonnen, kann von einer nahezu CO₂-neutralen Klimabilanz gesprochen werden.^[4,5]

Der Einsatz nachwachsender Rohstoffe bringt auch Nachteile mit sich. Neben den bereits erwähnten erhöhten Kosten gegenüber der Nutzung fossiler Rohstoffe liegen vor allem logistische Schwierigkeiten vor. Während Kohle, Erdöl und Erdgas aus entsprechenden Reservoirs gewonnen werden können, verteilen sich nachwachsende Rohstoffe über eine große Fläche an Agrar- und Forstwirtschaft. Diese gilt es zunächst einzusammeln, an einen zentralen Ort zu bringen und dann weiterzuverarbeiten. Hierzu ist ein hoher personeller sowie transportlogistischer Aufwand notwendig. Zusätzlich führt dies auch zu einer weiteren Erhöhung der Kosten gegenüber fossilen Rohstoffen.^[4,16] Wie bereits erwähnt müssen NawaRo Basischemikalien zunächst defunktionalisiert werden, um entsprechende Kohlenwasserstoffe zu erhalten. Hierzu sind wiederum zusätzliche Prozesse notwendig.^[4] Hinzu kommt, dass der gewonnene Anteil an Kohlenstoff in den NawaRo Basischemikalien prozentual niedriger ist, als in fossilen Rohstoffen. Dies hängt mit der Elementarzusammensetzung zusammen.^[4] Es wird somit eine größere Menge an Rohstoff benötigt, um dieselbe Menge an Kohlenstoff zu erhalten. Hieraus resultiert eine geringere Menge erzeugter Basischemikalien.

Neben den bereits genannten Vorteilen liegt ein großes Potential darin, die hochfunktionalisierten Basischemikalien oder daraus hergestellte Zwischenprodukte für die Synthese biobasierter Polymere verwenden zu können. Da maßgeblich Alkohole und Carbonsäuren gebildet werden, bietet sich die Umsetzung derartiger NawaRo Monomere in Stufenwachstumsreaktionen wie Polyadditionen oder -kondensationen an.

1.2 Stufenreaktionen

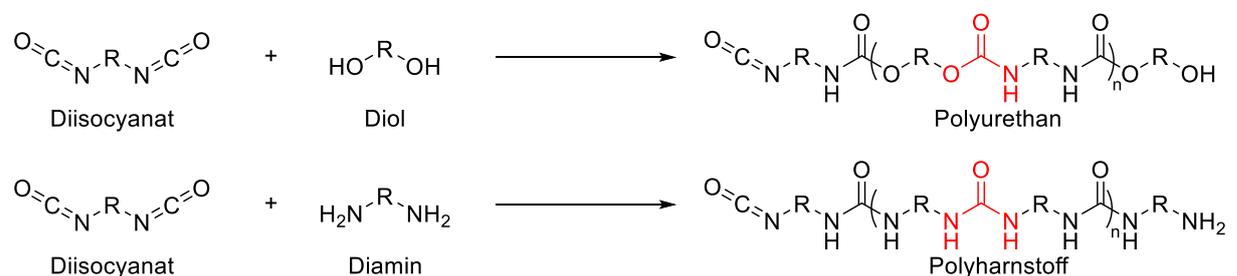
Unter Stufenreaktionen oder auch Polymerisationen mit Stufenwachstum werden Polymerisationsreaktionen verstanden, bei denen zunächst kürzere Oligomere ausgebildet werden, die wiederum miteinander zu längeren Ketten reagieren. Hierdurch kommt es bei Stufenreaktionen klassischerweise zu einer breiten Verteilung der Molmassen bzw. der Kettenlängen.^[17] Stufenreaktionen sind dahingehend von anderen Polymerisationsmethoden wie radikalischen und ionischen Polymerisationsreaktionen zu unterscheiden, da diese über ein Kettenwachstum ablaufen.^[18]

Die zwei klassischen Stufenwachstumspolymerisationen sind die Polyaddition und die Polykondensation.

1.2.1 Polyaddition

Unter Polyaddition wird eine Mehrstufenreaktion zweier Monomere durch Addition der funktionellen Gruppen ohne Abspaltungsprodukte verstanden, wobei die einzelnen Monomere jeweils mindestens zwei gleiche Funktionalitäten aufweisen müssen.^[18,19] Die Polyaddition ist eine klassische Polymerisation mit Stufenwachstum.

Das vermutlich bekannteste Beispiel für die Polyaddition sind die Polyurethane (PUR). Hierbei reagieren beispielsweise als Monomere ein Diol mit einem Diisocyanat zur entsprechenden Urethan-Funktionalität (Schema 3).^[20] Wird das Diol durch ein Diamin ersetzt, wird ein Polyharnstoff, auch Polyurea, genannt gebildet (Schema 3).^[21]



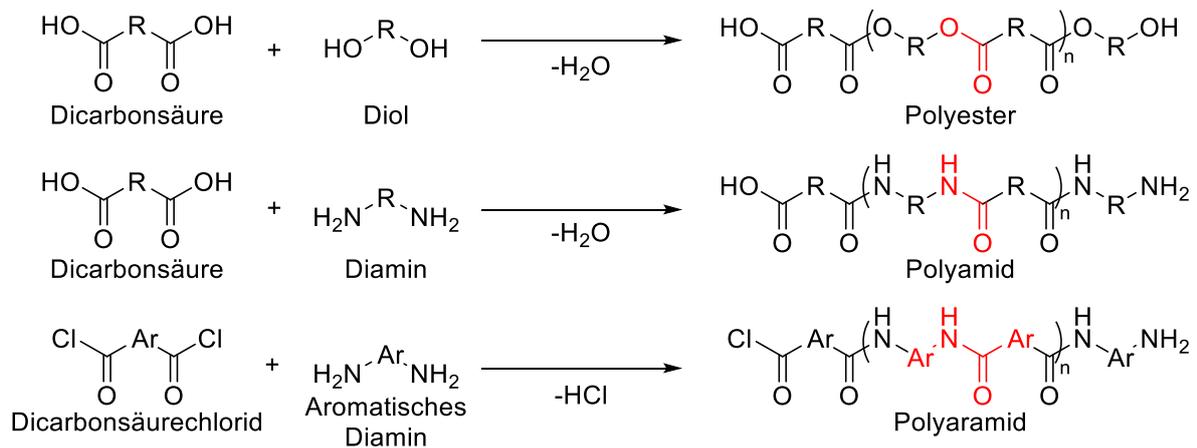
Schema 3: Beispiele für eine Polyaddition mit bifunktionellen Monomeren.

Durch den Einsatz von Monomeren mit höherer Funktionalität wie Triolen oder Polyolen kommt es zur Ausbildung chemisch vernetzter Überstrukturen. Hierdurch lassen sich Elastomere und Duromere herstellen.^[18,19]

1.2.2 Polykondensation

Unter Polykondensation wird eine Mehrstufenreaktion zweier Monomere durch Abspaltung eines Kondensationsprodukts verstanden, wobei die Monomere genau wie bei der Polyaddition mindestens jeweils zwei Funktionalitäten aufweisen müssen.^[18,19] Analog zur Polyaddition verläuft die Reaktion über ein Stufenwachstum der Ketten.^[17] Die Abspaltungsprodukte sind in der Regel niedermolekular wie Wasser oder Salzsäure.^[18,19]

Bei der Polykondensation reagiert klassischerweise eine Dicarbonsäure mit einem Diol oder einem Diamin zum entsprechenden Polyester bzw. Polyamid.^[18,19] Bei der Herstellung von Polyaramiden werden die aromatischen Dicarbonsäuren häufig zunächst in ihr entsprechendes Säurechlorid überführt, wodurch es bei der Polykondensation zur Abspaltung von Salzsäure kommt (Schema 4).^[22]



Schema 4: Beispiele für eine Polykondensation mit bifunktionellen Monomeren.

Analog zur Polyaddition kann durch den Einsatz von Monomeren mit höherer Funktionalität wie Triolen, Polyolen bzw. Triaminen oder Polyaminen die Ausbildung einer chemisch vernetzten Überstruktur erreicht werden.^[18,19]

1.2.3 Umsatz der Stufenreaktionen

Der Umsatz der Stufenreaktion lässt sich am besten über einen Umsatzgrad x der funktionellen Gruppen beschreiben, da pro Monomer mindestens zwei funktionelle Gruppen vorhanden sind. Je neu ausgebildeter Bindung verringert sich somit die Anzahl der Moleküle um eins, die Anzahl der funktionellen Gruppen hingegen um zwei. Der Umsatzgrad der Reaktion lässt sich über Gleichung 1 formulieren.^[23]

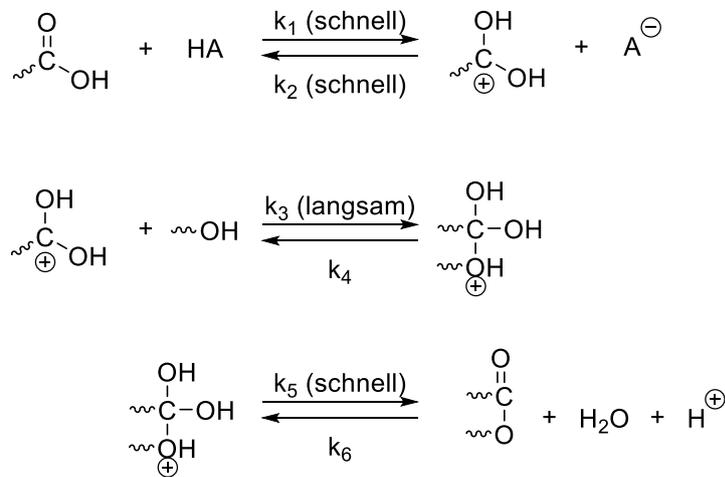
$$\text{(Gl. 1) } x = \frac{N_0 - N}{N_0} = \frac{(N_{A0} + N_{B0}) - (N_A + N_B)}{N_{A0} + N_{B0}}$$

Hierbei steht N_0 für Anzahl der Monomermoleküle zum Zeitpunkt $t = 0$ und N für die Anzahl der Moleküle zu einem Zeitpunkt $t > 0$. Der Umsatz der Polymerisation lässt sich experimentell über Titration der beiden funktionellen Gruppen bestimmen.^[23] In der Praxis ist der Umsatz der Reaktion jedoch durch verschiedene Faktoren begrenzt. Ein Umsatz von 100% ist technisch gesehen nicht möglich, da hierfür alle funktionellen Gruppen in der Reaktion miteinander reagieren müssten. Hierfür müssten die Monomere eine sehr hohe Reinheit aufweisen und exakt in äquimolaren Mengen, bezogen auf die funktionellen Gruppen, vorliegen. Bei Gleichgewichtsreaktionen, wie der Polykondensation von Polyestern, müsste außerdem das Gleichgewicht nahezu vollständig auf die Produktseite verschoben werden. Zusätzlich wird ein Aufeinandertreffen der endständigen funktionellen Gruppen bei länger werdenden Kettenlängen statistisch immer unwahrscheinlicher.^[24]

1.2.4 Kinetik der Stufenreaktionen

Stufenwachstumsreaktionen sind in der Regel katalysierte Reaktionen. Hierbei wird zwischen der Selbstkatalyse durch inhärente Funktionalitäten im Monomer und der Fremdkatalyse durch die Zugabe eines Katalysators unterschieden. Hieraus folgt, dass eine Vielzahl an Polyadditionen und Polykondensationen nicht thermodynamisch kontrolliert sind, sondern kinetisch. Als Katalysatoren finden häufig starke Säuren wie *p*-Toluolsulfonsäure Anwendung.^[24,25]

Am Beispiel der Polykondensation lassen sich die Teilschritte während der Reaktion gut darstellen (Schema 5).



Schema 5: Teilschritte der Polykondensation.

HA ist die katalytisch aktive Säure und kann im Beispiel eine hinzugegebene Säure oder die Carbonsäure selbst sein. Die Geschwindigkeitskonstanten k_4 und k_6 können vernachlässigt werden, da das entstehende Wasser (k_5) aus der Reaktion entfernt wird und somit eine Rückreaktion verhindert wird. Die Geschwindigkeitskonstanten k_1 , k_2 und k_5 sind größer als k_3 . Die Bildung des Oxoniumions ist somit der geschwindigkeitsbestimmende Schritt der Reaktion. Hieraus lässt sich für die Reaktionsgeschwindigkeit R der folgende Term formulieren (Gleichung 2).^[24,25]

$$\text{(Gl. 2) } R = -\frac{d[\text{COOH}]}{dt} = k_3[\sim\text{C}^+(\text{OH})_2][\sim\text{OH}]$$

Für die erste Teilreaktion kann folgende Gleichung 3 für die Gleichgewichtsreaktion formuliert werden.^[24,25]

$$(Gl. 3) K = \frac{k_1}{k_2} = \frac{[\sim C^+(OH)_2][A^-]}{[\sim COOH][HA]}$$

Durch umstellen von Gleichung 3 nach $[\sim C^+(OH)_2]$ ergibt sich Gleichung 4.^[24,25]

$$(Gl. 4) [\sim C^+(OH)_2] = \frac{k_1[\sim COOH][HA]}{k_2[A^-]}$$

Durch einsetzen von Gleichung 4 in Gleichung 2 ergibt sich für die Reaktionsgeschwindigkeit R Gleichung 5.^[24,25]

$$(Gl. 5) R = -\frac{d[COOH]}{dt} = \frac{k_1 k_3 [\sim COOH][HA][\sim OH]}{k_2 [A^-]}$$

Für die Dissoziationsreaktion der Säure HA lässt sich ebenfalls eine Gleichgewichtskonstante bzw. Dissoziationskonstante K_{HA} formulieren (Gleichung 6).^[24,25]

$$(Gl. 6) K_{HA} = \frac{[H^+][A^-]}{[HA]}$$

Durch umstellen von Gleichung 6 nach $[HA]$ kann der Term in Gleichung 5 eingesetzt werden.^[24,25]

$$(Gl. 7) R = -\frac{d[COOH]}{dt} = \frac{k_1 k_3 [\sim COOH][\sim OH][H^+]}{k_2 K_{HA}}$$

Gleichung 7 ist nun die Grundlage zur Formulierung der kinetischen Ausdrücke für Fremd- und Selbstkatalyse.^[24,25]

Bei Selbstkatalyse wird die Reaktion durch die Carboxylgruppe selbst katalysiert. Hierdurch gilt, dass die Konzentration $[HA]$ gleich der Konzentration der Carboxylgruppe $[COOH]$ ist. Die Geschwindigkeitskonstanten k_1 , k_2 und k_3 sowie die Konzentration der deprotonierten Säure $[A^-]$ lassen sich zur Konstanten k zusammenfassen (Gleichung 8).

$$(Gl. 8) k = \frac{k_1 k_3}{k_2 [A^-]}$$

Hierdurch ergibt sich für die Selbstkatalyse folgender Term (Gleichung 9):

$$(Gl. 9) R_{Selbstkatalyse} = -\frac{d[COOH]}{dt} = k[COOH]^2[OH]$$

Unter der vereinfachten Annahme, dass die Carbonsäuregruppen und die Alkoholgruppen in äquimolaren Mengen vorliegen, gilt:

$$[COOH] = [OH] = c$$

Hierdurch lässt sich Gleichung 9 weiter vereinfachen (Gleichung 10).

$$(Gl. 10) R_{Selbstkatalyse} = -\frac{dc}{dt} = kc^3$$

Nach Ableitung von dc nach dt gilt (Gleichung 11):

$$(Gl. 11) R_{Selbstkatalyse} = \frac{1}{c^2} - \frac{1}{c_0^2} = 2kt$$

Für die Fremdkatalyse gilt hingegen, dass die Konzentration der Säure $[HA]$ konstant ist, diese also nicht selbst an der Reaktion teilnimmt. Somit kann $[HA]$ in die Konstante k mit einbezogen werden, wodurch sich für die Fremdkatalyse die Konstante k' ergibt (Gleichung 12).

$$(Gl. 12) k' = \frac{k_1 k_3 [HA]}{k_2 [A^-]}$$

Für die Reaktionsgeschwindigkeit R gilt daher Gleichung 13.

$$(Gl. 13) R_{Fremdkatalyse} = -\frac{dc}{dt} = k'c^2$$

Nach Ableitung von dc nach dt gilt (Gleichung 14):

$$(Gl. 14) R_{Fremdkatalyse} = \frac{1}{c^2} - \frac{1}{c_0^2} = k't$$

1.2.5 Polymerisationsgrad der Stufenreaktionen

Der Polymerisationsgrad P_n (häufig auch *degree of polymerization* DP) einer Polymerisation gibt die mittlere Zahl an Wiederholungseinheiten der Polymerketten an und wird deshalb auch häufig als mittlerer Polymerisationsgrad bezeichnet. Der Polymerisationsgrad steht bei Stufenreaktionen in direkter Abhängigkeit zum Umsatz bzw. zum Umsatzgrad x , da unterschiedliche Zusammensetzungen des Reaktionsgemischs direkten Einfluss auf die Polymerisation nehmen.^[24]

Unter der Annahme, dass beide funktionellen Gruppen in äquimolaren Mengen vorliegen, formulierte CAROTHERS die einfache Form der CAROTHERS-Gleichung (Gleichung 15), wodurch sich der Polymerisationsgrad P_n in Abhängigkeit des Umsatzgrades x bestimmen lässt.^[24,26]

$$\text{(Gl. 15)} \quad P_n = \frac{N_0}{N} = \frac{1}{1-x}$$

Der Polymerisationsgrad P_n nimmt dabei mit steigendem Umsatzgrad x exponentiell zu (Abb. 4).

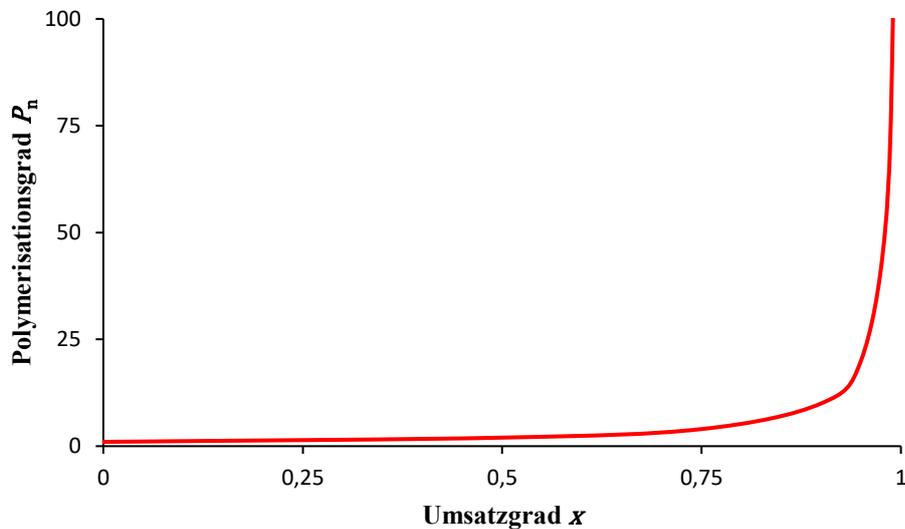


Abb. 4: Auftragung des Polymerisationsgrads P_n in Abhängigkeit vom Umsatzgrad x .^[24,26]

In technischen Prozessen sind exakt äquimolare Mengen der funktionellen Gruppen jedoch nahezu unmöglich zu erreichen, wodurch immer eine der beiden Komponenten einen Überschuss aufweist. Für diesen Fall formulierte CAROTHERS eine erweiterte Form seiner Gleichung (Gleichung 16).^[24,26]

$$(Gl. 16) P_n = \frac{1+r}{1+r-2rx}$$

Hierbei stellt r das stöchiometrische Verhältnis der funktionellen Gruppen A und B dar (Gleichung 17).^[24,26]

$$(Gl. 17) r = \frac{N_{A0}}{N_{B0}} \text{ mit } r \leq 1$$

1.2.6 Molmassensteuerung bei Stufenreaktionen

Die mittlere Molmasse M_n der Polymere ergibt sich aus dem Polymerisationsgrad und der Molmasse der eingesetzten Monomere (Gleichung 18). Bei Polykondensationen ist die molare Masse des Abspaltungsprodukts zu berücksichtigen.^[24]

$$(Gl. 18) M_n = (P_n \cdot M_{\text{Monomer A}} + P_n \cdot M_{\text{Monomer B}}) - (P_{n-1} \cdot M_{\text{Abspaltungsprodukt}})$$

Um eine bestimmte mittlere Molmasse M_n bzw. einen bestimmten Polymerisationsgrad P_n zu erhalten sind zwei Methoden der Reaktionsführung in der Literatur bekannt. Zum einen kann eines der beiden Monomere im Überschuss zur Reaktion hinzugegeben werden, alternativ kann ein drittes, monofunktionelles Monomer zu Reaktion gegeben werden.^[24,27]

Für den Fall, dass der Polymerisationsgrad P_n über einen Überschuss gesteuert werden soll, gelten Gleichung 16+17. P_n ist in diesem Fall vom Überschuss einer Komponente und dem Umsatz x abhängig (Abb. 5).

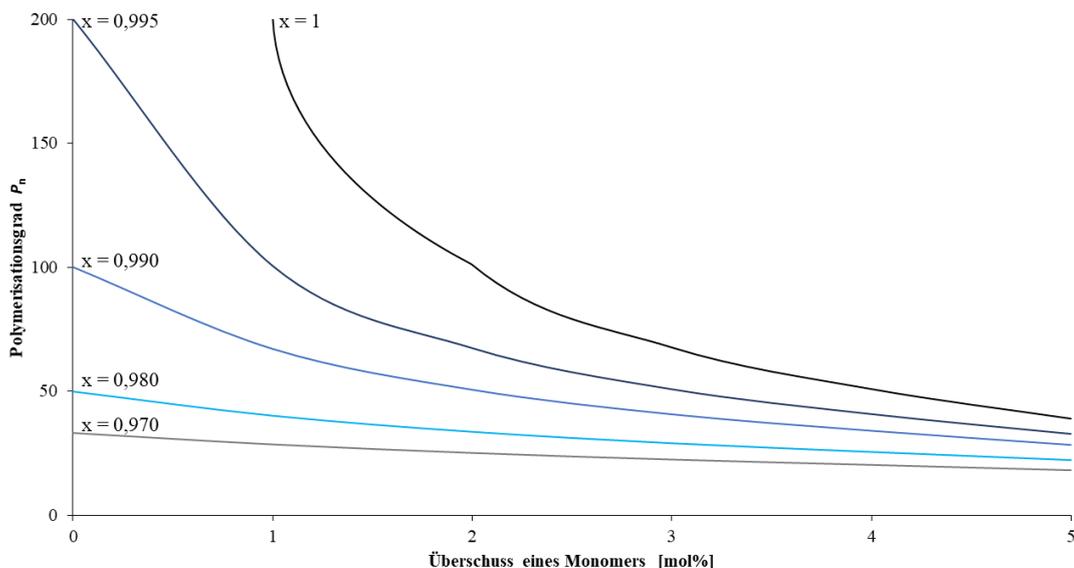


Abb. 5: Auftragung des Polymerisationsgrads P_n gegen den Überschuss eines Monomers in mol%.^[27]

Wird eine dritte, monofunktionelle Komponente hinzugefügt, lässt sich das stöchiometrische Verhältnis des Reaktionsgemisches über Gleichung 19 beschreiben.^[24,27]

$$(Gl. 19) r = \frac{N_{A0}}{N_{B0} + 2N_{B'0}}$$

$N_{B'0}$ ist hierbei die Anzahl an monofunktionellen Monomeren zum Zeitpunkt $t = 0$.

1.3 Biobasierte Polymere

Beim Begriff der biologischen Polymere sind eine Vielzahl an Ausdrücken zu beachten. So werden biobasierte Polymere fälschlicherweise häufig als Biopolymere bezeichnet. Biopolymere sind per Definition jedoch Polymere, welche innerhalb einer lebenden Zelle synthetisiert wurden. Hierzu zählen also polymere Strukturen wie Polysaccharide, Peptide, Proteine oder Nukleinsäuren wie DNA und RNA.^[28] In der Literatur wird auch der Begriff technische Biopolymere für biobasierte Kunststoffe verwendet, um den Unterschied zum Biopolymer zu verdeutlichen (Abb. 6).^[29] Eine genaue Definition für einen biobasierten Kunststoff oder ein technisches Biopolymer existiert jedoch nicht. Als biobasierte Polymere können Kunststoffe bezeichnet werden, die entweder auf Basis nachwachsender Rohstoffe gewonnen werden und dabei mindestens einen Anteil von 25% biogenen Kohlenstoff enthalten, biologisch abbaubar sind oder lediglich Biokompatibilität aufweisen.^[28] Biokompatibilität beschreibt hierbei die Eigenschaft eines Werkstoffs mit seiner biologischen Umgebung und im Metabolismus, ohne negativen Einfluss, Wechselwirkungen auszubilden.^[30]

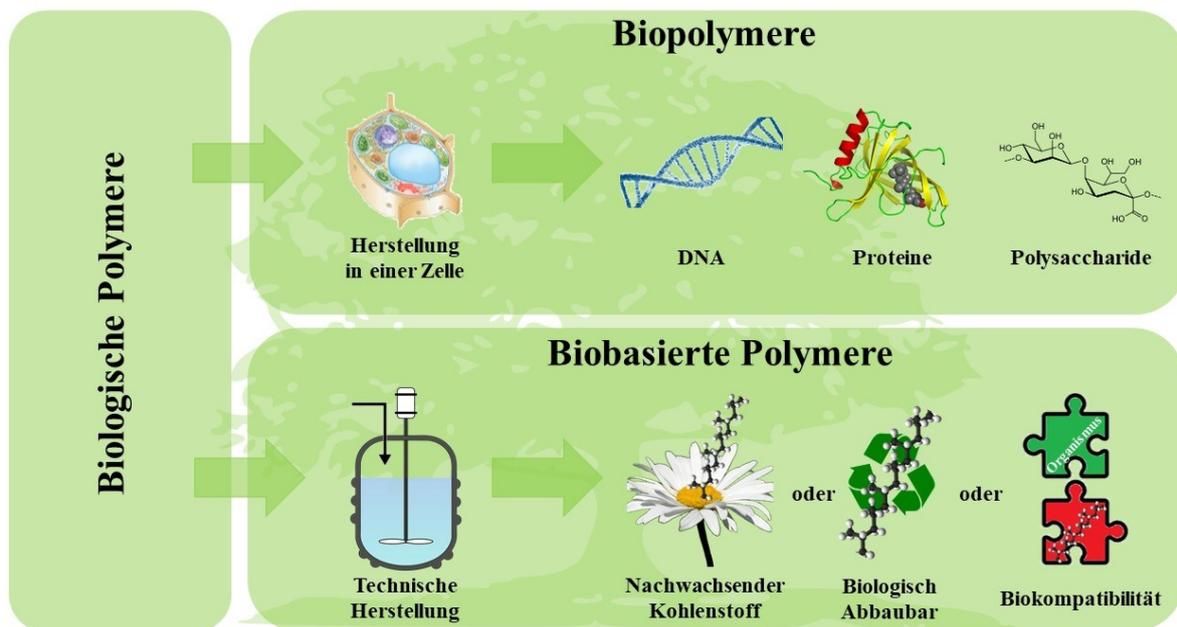


Abb. 6: Unterscheidung von Biopolymeren und biobasierten Polymeren.

Zur Herstellung biobasierter Polymere können somit zwei verschiedene Ansatzmöglichkeiten gefahren werden. Zum einem besteht die Möglichkeit native Polymere, wie beispielsweise Cellulose, chemisch zu modifizieren. Eine weitere Möglichkeit ist die Herstellung vollsynthetischer Polymere auf Basis nachwachsender

Monomere. Wie bereits unter **Kapitel 1.1** beschrieben, stellt dies die chemische Industrie jedoch vor eine neue Herausforderung. Da aus Biomaterie andere Grundchemikalien erhalten werden als aus der petrochemischen Raffinerie, fehlen häufig großtechnische Verfahren, um auf bisher verwendete Grundchemikalien in nachwachsender Form zurückgreifen zu können. PELCKMANS^[10] veröffentlichte 2017 eine Zusammenstellung von Grundchemikalien, die nach aktuellem Stand der Technik bereits industriell oder wenigstens in Miniplant-Anlagen hergestellt werden können (Abb. 7).

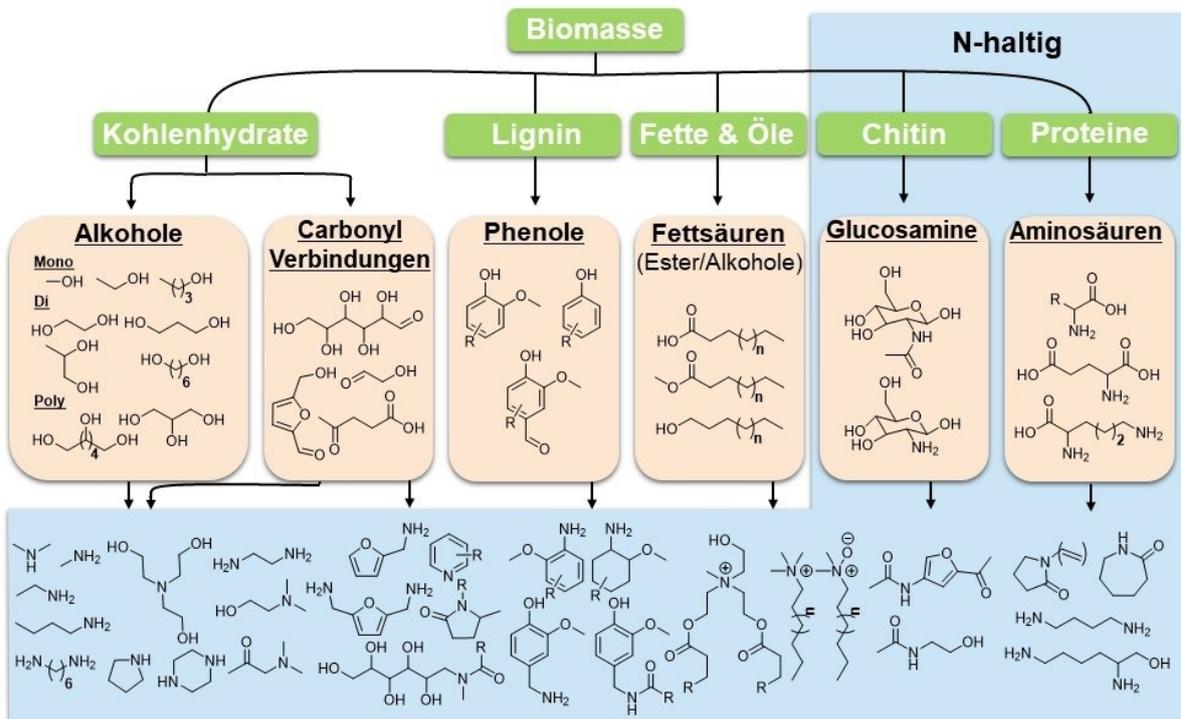


Abb. 7: Auflistung der nachwachsenden Basischemikalien nach PELCKMANS.^[10]

Auffällig ist hierbei, dass die meisten dieser Chemikalien Alkoholfunktionalitäten aufweisen. Ein Teil dieser Chemikalien entspricht jedoch auch bereits technisch verwendeten Monomeren.^[10] Mit diesen Monomeren ist es möglich, auf bereits bekannte Systeme und Herstellungsverfahren zurückzugreifen. Wird so ein biobasiertes Polymer auf Basis nachwachsender Rohstoffe hergestellt, wird das Polymersystem als *Drop-in-System* bezeichnet.^[31] *Drop-in-Systeme* entsprechen somit idealerweise ihren petrochemischen Analoga. Lediglich andere Verunreinigungen aufgrund des Herstellungsprozesses der Grundchemikalien können zu Problemen bei der Synthese oder den Materialeigenschaften führen. Dies zu überprüfen, gilt somit als die entscheidende Herausforderung für *Drop-in-Systeme*. Alternativ können vollsynthetische biobasierte Polymere auch aus neuen, bisher nicht relevanten Monomeren hergestellt werden. Derartige Systeme werden als *Non-Drop-*

in-Systeme bezeichnet.^[31] Die Herstellung der Basischemikalien aus nachwachsenden Rohstoffen bietet den Zugang zu komplett neuen Monomeren, welche in der Petrochemie nur schlecht oder gar nicht zugänglich waren.^[4]

Aufgrund der Zugänglichkeit von Alkoholen und Aminen auf Basis nachwachsender Rohstoffe, bietet sich vor allem die Synthese von Polyurethanen, Polyharnstoffen, Polyestern und Polyamiden an. Für die Herstellung von Polyurethanen und Polyestern können die direkt aus der Biomasse gewonnenen Diole verwendet werden. Für die Polyaddition benötigte Diisocyanate können mit Phosgen aus entsprechenden biobasierten Diaminen hergestellt werden.^[32] Die für Polykondensationen benötigten Dicarbonsäuren können durch die Oxidation entsprechender biobasierter Diole erhalten werden.^[32] Die Herstellung biobasierter Diamine aus Diolen gestaltet sich als komplizierter. PELCKMANS^[10] veröffentlichte hierzu eine Auflistung technischer Herstellungsmethoden von biobasierten Aminen (Abb. 8).

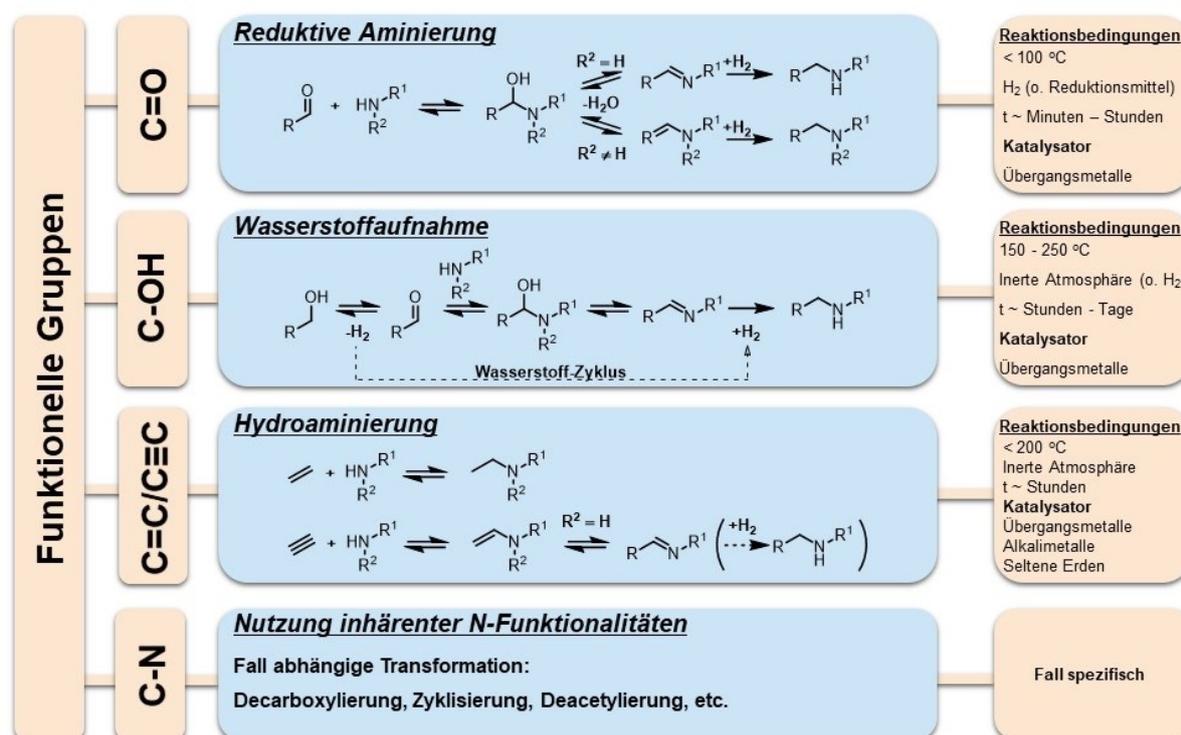


Abb. 8: Synthese von Aminen ausgehend von verschiedenen funktionellen Gruppen.^[10]

Die Synthese biobasierter Polyharnstoffe kann außerdem über eine Isocyanat-freie-Route durchgeführt werden. YING *et al.*^[33] veröffentlichten hierzu 2015 eine Syntheseroute, bei der die Bildung der Harnstofffunktionalität über das Amin mit Kohlenstoffdioxid erfolgte.

1.4 Schmierstoffe

Unter Schmierstoffen oder Schmiermitteln werden im Allgemeinen Stoffe verstanden, deren Aufgabe es ist Reibung und Verschleiß zweier aufeinandertreffender Maschinenteile zu vermindern. Außerdem können sie der Kühlung dienen oder eine Kontaktfläche zwischen Maschinenteilen abdichten, um so äußere Einflüsse der Umgebung zu vermindern und beispielsweise als Korrosionsschutz dienen.^[34–36] Die Einflüsse denen Schmierstoffe ausgesetzt sein können, sind mechanische Einflüsse wie Druck- und Scherspannung, chemische Wechselwirkungen mit Materialien, prozessbedingte Chemikalien, Umgebungsluft bzw. Luftfeuchtigkeit, Schmutz und Staub, thermische Einflüsse wie Wärmeab- oder zufuhr, sowie Schmierstoffalterung.^[35]

Da es eine Vielzahl an Möglichkeiten gibt, wie Maschinenteile in Kontakt zueinanderstehen können, werden verschiedene Schmierstoffe für die jeweiligen Anwendungen benötigt. Jede Kontaktstelle hat dabei eigene spezifische Anforderungen an das Schmiermittel. Daher kann ein Schmierstoff immer nur hinsichtlich der Anwendungen verglichen werden. Ein Schmierstoff kann die Anforderungen an eine spezifische Anwendung besser oder schlechter erfüllen, dies liefert jedoch keine Erkenntnisse darüber, ob das Schmiermittel im Allgemeinen gut oder schlecht ist. Entscheidend ist bei der Wahl eines Schmierstoffes die Abstimmung der energetischen, geometrischen und sonstigen Bedingungen zur Schmierstelle und zum Material der Maschinenteile.^[35]

Schmierstoffe können in vier Untergruppen unterteilt werden: Schmieröle, Schmierfette, Festschmierstoffe und gasförmige Schmierstoffe (Abb. 9).^[34,35]



Abb. 9: Übersicht der vier Untergruppen an Schmierstoffen.

1.4.1 Schmieröle

Schmieröle sind die volumenmäßig größten Schmierstoffe auf dem deutschen Markt (Abb. 10). Schmieröle lassen sich in viele verschiedene Kategorien unterteilen. Grund hierfür sind die spezifischen Anforderungen für verschiedene Anwendungen. Eine gängige Einteilung von Schmierölen ist daher die Gruppierung in die jeweiligen Anwendungsgebiete. Hierbei wird zwischen Motorölen, Kompressorenölen, Turbinenölen, Getriebeölen, Hydraulikölen, Elektroisolierölen, Maschinenölen, Prozessölen, Metallbearbeitungsölen und Basisölen unterschieden (Abb. 10).^[37,38]

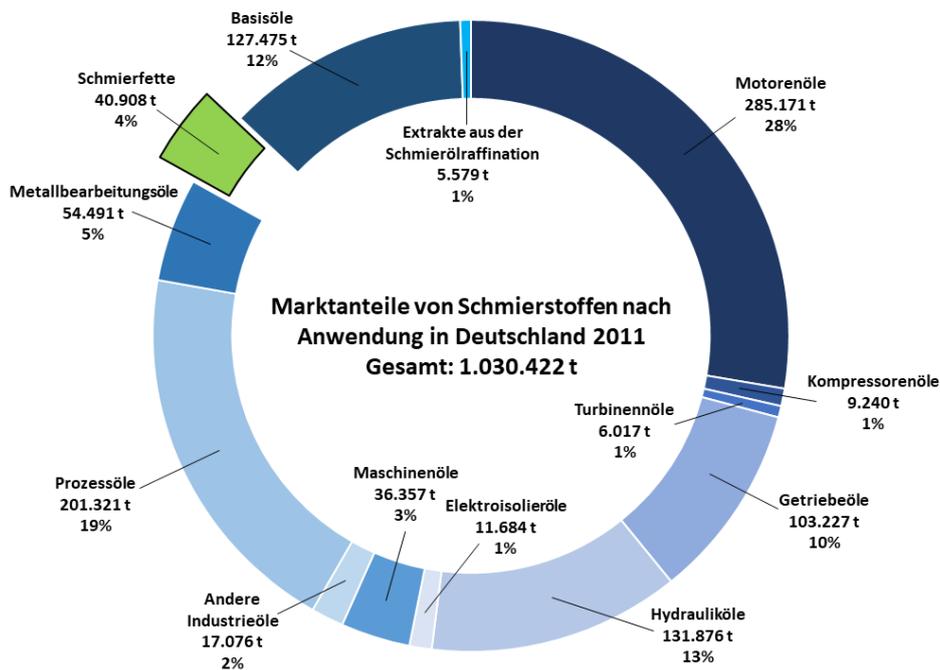


Abb. 10: Gesamtmarkt von Schmierölen und Schmierfetten in Tonnen bzw. in Prozent in Deutschland 2011.^[37,38]

Die Schmieröle hatten 2011 ein Gesamtvolumen von knapp einer Million Tonnen auf dem deutschen Markt. Die Motoröle waren dabei mit 28% der größte Anwendungsbereich, gefolgt von den Prozessölen mit 19% und den Hydraulikölen mit 13%.^[37,38]

Eine ebenfalls gängige Kategorisierung von Schmierölen ist die Einteilung nach ihrem Ursprung (Abb. 11). Hierbei wird zwischen Mineralölen, synthetischen Ölen und biogenen Ölen unterschieden. Mineralöle werden klassischerweise aus Erdöl gewonnen, können in seltenen Fällen aber auch aus Ölschiefer oder Kohle hergestellt sein. Mineralöle stellen ein Gemisch aus Kohlenwasserstoffen dar. Hierbei wird zwischen gesättigten Kohlenwasserstoffen, den Paraffinen, gesättigten cyclischen Kohlenwasserstoffen, den Naphtenen, und ungesättigten Kohlenwasserstoffen, den Aromaten, unterschieden.^[35]



Abb. 11: Aufteilung der Schmieröle hinsichtlich ihres Ursprungs.

Synthetische Öle sind durch ihren Herstellungsprozess bedingt in der Regel teurer als Mineralöle, bieten aber aufgrund der definierten Zusammensetzung häufig bessere Eigenschaften als Mineralöle. So können bei synthetischen Ölen die Viskositäten relativ genau eingestellt werden und so bessere Schmiereigenschaften für Spezialanwendungen gewährleistet werden. Außerdem sind synthetische Öle häufig länger beständig als Mineralöle und haben daher eine höhere Standzeit in Maschinen.^[34] Die synthetischen Öle lassen sich wiederum in drei Untergruppen einteilen: kohlenwasserstoffhaltige synthetische Öle, silikonanaloge kohlenwasserstoffhaltige synthetische Öle und organohalogenid-haltige synthetische Öle.^[34,39] Bis auf die silikonanalogen Öle bestehen synthetische Öle wie Mineralöle grundlegend aus einfachen Kohlenwasserstoffen. Als Basis für die Kohlenwasserstoffe dient Synthesegas, bestehend aus Kohlenstoffmonoxid und Wasserstoff. Das Gasgemisch wird im FISCHER-TROPSCH-Verfahren bei Atmosphärendruck und Temperaturen von 160 – 200 °C zu Paraffinen, Olefinen und Alkoholen umgesetzt. Die Synthese wird durch heterogene eisenhaltige Katalysatoren katalysiert. Wasserstoff und Kohlenstoffmonoxid liegen hierbei in einem Verhältnis von 2 : 2,2 vor.^[40] Neben den einfachen Kohlenwasserstoffen enthalten die synthetischen Öle Polyalphaolefine (PAO), Polyglykole, Ester und Polyester. Durch die genaue Zusammensetzung lassen sich die Eigenschaften des Ölgemischs einstellen.^[39] Silikonanaloge Öle zählen zu den Siloxanen, da die Siliziumatome über ein Sauerstoffatom miteinander verbunden sind und tragen unterschiedliche organische und anorganische Reste. Sie können auf verschiedenem Wege hergestellt werden.^[41]

Der Begriff der biogenen Schmieröle unterliegt verschiedenen Definitionen. Als biogen können Schmieröle bezeichnet werden, die entweder auf Basis nachwachsender Rohstoffe gewonnen werden oder biologisch abbaubar sind. Dabei muss jedoch nur eine der beiden Bedingungen erfüllt sein, um als biogenes Öl zu gelten. Im weitesten Sinne werden außerdem auch Öle, die lediglich biokompatibel sind, also der Umwelt oder Organismen nicht schaden, zu den biogenen Ölen gezählt. Dies können beispielsweise auch metallfreie Mineralöle sein.^[37,42] Schmieröle die auf Basis nachwachsender Rohstoffe gewonnen werden, müssen einen Mindestanteil von 25% biogenen Kohlenstoff enthalten. Quellen für biogene Schmieröle sind sowohl pflanzliche als auch tierische Öle und Fette. In Deutschland ist vor allem Rapsöl die am stärksten vertretende Quelle.^[43] Ein Beispiel für eine tierische Quelle ist Rindertalg.^[44] Außerdem finden sich eine Reihe weiterer pflanzlicher Öle, wie Palm-, Rizinus- und Sojaöl auf dem Markt.^[37,44] Eine prozentuale Verteilung der Öle findet sich in Abb. 12. Im Jahr 2011 waren etwa 22.500 Tonnen der eingesetzten Schmierstoffe auf dem deutschen Markt Pflanzenöle oder Fette. Dies entspricht einem Gesamtmarktanteil von 2,2%.^[37]

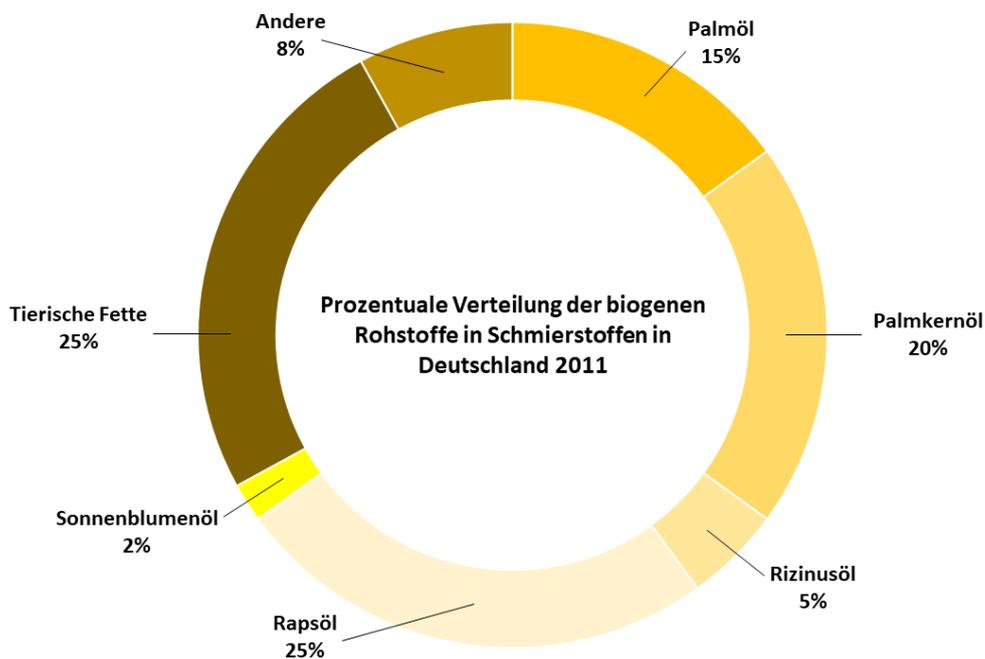


Abb. 12: Verteilung der Rohstoffe für biogene Schmierstoffe in Deutschland 2011.^[37]

Aus umwelttechnischer Sicht findet eine Einordnung in zwei Gruppen von Schmierölen statt: den Verlustschmierölen und den Umlaufschmierölen. Als Verlustschmieröle gelten dabei alle Schmieröle, die bei ihrer Anwendung verlorengehen und in die Umwelt gelangen und diese somit potenziell schädigen können. Umlaufschmieröle hingegen sind alle

Schmieröle, für die eine geregelte Abfallentsorgung besteht und eine Altölverwertung gewährleistet ist.^[34] Im Jahr 1996 lag der Anteil an Verlustschmierölen bei 45% und der Anteil an Umlaufschmierölen bei 55% (Abb. 13).^[45] Für Anwendungen, bei denen die Schmieröle verloren gehen, bietet sich vor allem der Einsatz von biogenen Schmierölen an.

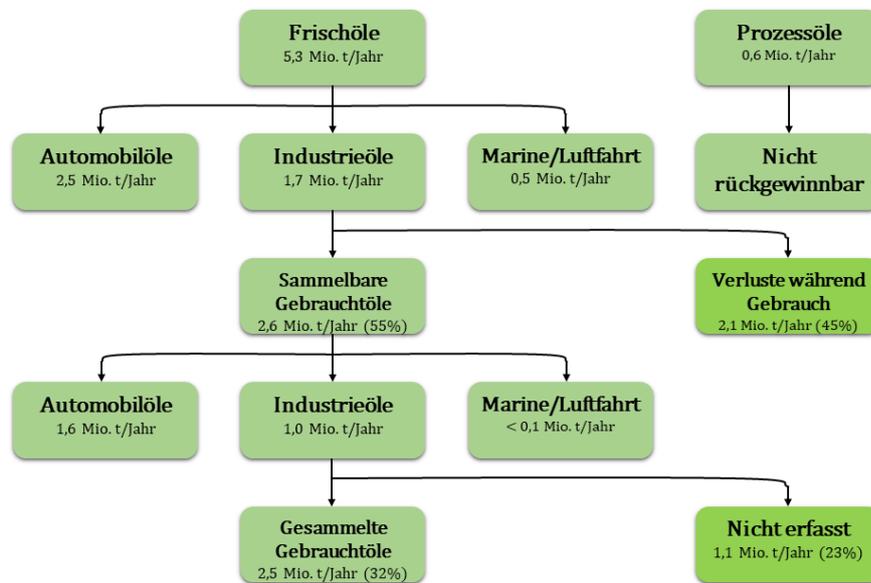


Abb. 13: Übersicht über Verlustschmierstoffe in Tonnen pro Jahr in Europa 1996.^[37,45]

1.4.2 Schmierfette

Schmierfette sind viskoelastische Festkörper, welche unter normalen Bedingungen fest sind. Unter Krafteinwirkung dominiert der viskose Anteil des Schmierfetts und es kommt zur Schmierung. Schmierfette werden daher häufig auch als halbflüssige Schmierstoffe bezeichnet.^[46] Schmierfette bestehen aus drei Komponenten: einem Basisöl, einem Verdicker und Additiven. Bei kommerziell erhältlichen Fetten liegt der Anteil des Basisöls bei 65 – 95%, der Verdickeranteil bei 3 – 30% und der Anteil an Additiven bei 0 – 10%.^[42] (Abb. 14)

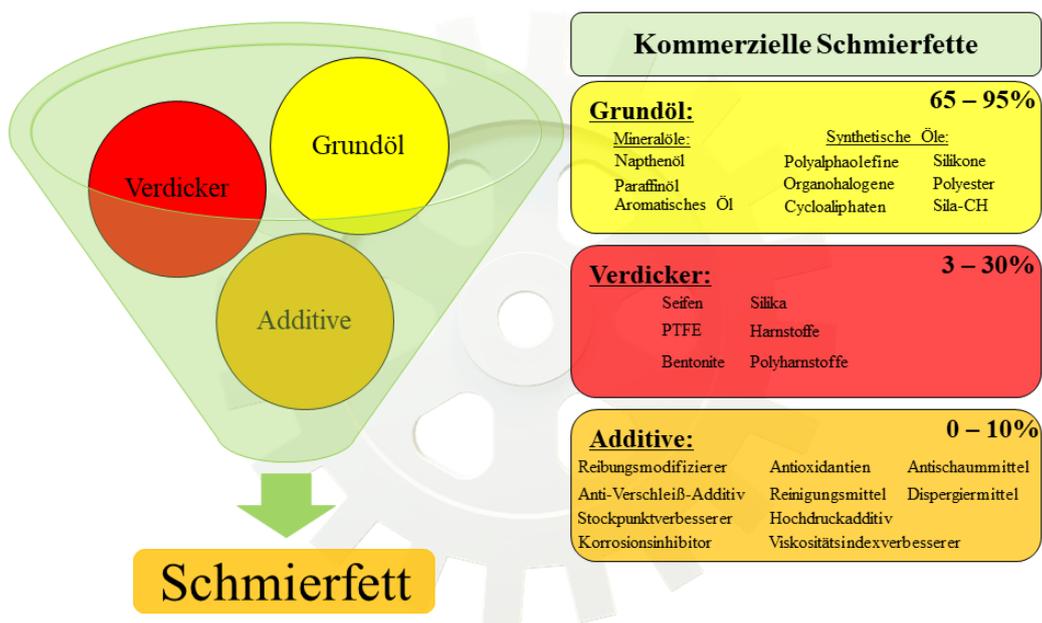


Abb. 14: Schematische Darstellung der Zusammensetzung kommerzieller Schmierfette.

Der Großteil der kommerziell erhältlichen Schmierfette sind Metallseifenfette. Als metallfreie Verdicker finden neben Graphit^[47], Polyethylen^[48] und PTFE^[49] vor allem Harnstoffe^[50,51] ihre Anwendung, wobei ihr weltweiter Marktanteil 4 – 5% nicht überschreitet. Die Wahl des Schmierfettes hängt dabei zumeist von den Anforderungen der Anwendung ab. Nach Einschätzung der Fachagentur für Nachwachsende Rohstoffe (FNR) hatten Schmierfette 2011 ein Marktvolumen von 40.908 t in Deutschland, mit in Zukunft steigender Tendenz.^[37]

Ähnlich wie bei Schmierölen lassen sich auch die Schmierfette ebenfalls in verschiedene Kategorien unterteilen. Gängige Unterteilungen sind die Gruppierung nach Anwendung bzw. NLGI-Klasse, nach Grundöl und nach Verdicker bzw. nach Seifen- und Nichtseifenfetten. Letztendlich hängen die Parameter bei der Einteilung aber häufig direkt voneinander ab. In

der Industrie findet daher eine einheitliche Gruppierung und Kennzeichnung nach DIN 51502 statt.^[52] Die DIN-Norm kombiniert die Einteilungen zu einer Gesamtkennzeichnung.

Bei der Unterteilung nach NLGI-Klasse wird die Konsistenz bzw. Festigkeit des Fettes bestimmt. Hierzu wird mittels eines Penetrometers die Eindringtiefe eines Konus in ein Fett bestimmt. Die Messung findet nach DIN 51818^[53] bzw. nach ASTM D4950^[54] statt. Der Name NLGI-Klasse leitet sich dabei vom *National Lubricating Grease Institute* ab, welches die Messweise eingeführt hat. Die NLGI-Klasse eines Fettes hat einen direkten Einfluss auf die Eignung des Fettes für bestimmte Anwendungen.^[55] Die Einteilung der Fette nach NLGI-Klasse findet sich in Tab. 1. Die NLGI-Klasse von Schmierfetten lässt sich maßgeblich über den Gewichtsanteil an Verdicker im Öl beeinflussen.^[56]

Tab. 1: Einteilung der Schmierfette nach NLGI-Klasse.^[55]

NLGI-Klasse	Konsistenz	Anwendung
000	fließend	Getriebe, Zentralschmierung
00	schwach fließend	Getriebe, Zentralschmierung
0	halbflüssig	Getriebe, Wälzlager, Zentralschmierung
1	sehr weich	Wälzlager
2	weich	Wälzlager, Gleitlager
3	mittelfest	Wälzlager, Gleitlager, Wasserpumpen
4	fest	Wälzlager, Wasserpumpen
5	sehr fest	Wasserpumpen, Blockfett
6	hart	Blockfett

Bei der Einteilung nach Grundöl wird analog zu den Schmierölen in Ursprung der Öle, also Mineral- und synthetische Öle sowie biogene Öle unterteilt. Die wichtigste Kenngröße der Öle ist hierbei die Viskosität, da sich hierüber die Schmierfilmdicke in Abhängigkeit der Anwendungstemperatur beeinflussen lässt.^[56] Zusätzlich kann es zur Inkompatibilität der Verdicker mit bestimmten Basisölen kommen.

Die Einteilung nach Verdicker bzw. in Seifen- und Nichtseifenfette hat vor allem umwelttechnische Gründe, da hierdurch weniger Metalle in die Umwelt gelangen. Bei Metallseifenfetten findet sich eine Vielzahl verschiedener Verdickersysteme. Diese unterscheiden sich vor allem durch ihre physikalischen Eigenschaften.^[42] Außerdem lassen sich Seifenfette aufgrund ihrer chemischen Zusammensetzung unterscheiden. Hier wird

zwischen Einfachseifenfetten, Komplexseifenfetten und Gemischtseifenfetten unterschieden. Einfachseifenfette bestehen aus einem Basisöl, einer Base- sowie einer Fettsäureart. Komplexseifenfette enthalten neben diesen Komponenten außerdem eine Nichtfettsäure wie beispielsweise Essigsäure. Gemischtseifenfette können aus mehreren Einfachseifen bestehen.^[42] Als Metallbasen finden zumeist Aluminium-, Barium-, Calcium-, Lithium- und Natriumverbindungen ihre Anwendung.^[42] Bei den Nichtseifenfetten finden vor allem Harnstoff- bzw. Polyharnstofffette Anwendung. Grund hierfür sind ihre hervorragenden physikalischen Eigenschaften.^[57-59] Hierzu zählen hohe antioxidative Stabilität, hohe Temperaturbeständigkeit, sowie hohe mechanische Stabilität.^[59,60] Harnstofffette finden daher vor allem Anwendung, wo Seifenfette weniger gut geeignet sind.^[50]

Besteht ein Schmierfett nur aus einem Verdicker und einem Öl, dann liegt nur ein Basisfett vor. Auch wenn ein Verdicker bereits geeignete physikalische Eigenschaften für eine Anwendung zeigt, lassen sich die Eigenschaften eines Schmierfettes noch weiter verbessern. Hierzu kommen in der Industrie Additive zum Einsatz. Der Anteil an Additiven in einem Schmierfett liegt normalerweise bei maximal 10%. Wie bereits die Verdicker und die Öle, lassen sich auch die Additive hinsichtlich ihrer Funktion gruppieren. Häufig eingesetzte Additivgruppen in kommerziell erhältlichen Produkten sind: Reibungsmodifizierer, Antioxidantien, Hochdruckadditive, Anti-Verschleiß-Additive, Reinigungsmittel, Dispergiermittel, Stockpunktverbesserer, Antischaummittel, Viskositätsindexverbesserer und Korrosionsinhibitoren. Je nach Anwendung finden auch viele weitere Additive ihren Einsatz.^[61,62]

Aufgrund der Vielzahl an Kombinationsmöglichkeiten lassen sich Schmierfette für viele verschiedene Anwendungen designen. Allerdings bringt das hohe Maß an Möglichkeiten auch einige spezifische Herausforderungen mit sich, die es zu beachten gilt. Zu den wichtigsten spezifischen Kenngrößen der Schmierfette zählen neben der NLGI-Klasse: der Tropfpunkt, die Lagerfähigkeit, die Ölabscheidung, die Kupferkorrosion, die Fließgrenze, der Wassergehalt und die Farbzahl. Je nach Anwendung spielen außerdem die Basenzahl und die Neutralisationszahl eine wichtige Rolle.

Der Tropfpunkt gibt die Temperatur an, bei der sich ein Fett verflüssigt. Aufgrund der erhöhten Temperatur löst sich das physikalische Netzwerk der Verdickerstruktur im Öl auf. Hierbei wird lediglich der erste gebildete Tropfen detektiert. Der Tropfpunkt stellt somit zumeist ein Maß für die Temperatureignung eines Fettes dar.^[35] Die Tropfpunktbestimmung erfolgt dabei nach DIN ISO 2176.^[63]

Die Lagerfähigkeit entspricht dem Zeitraum, den ein Schmierfett gelagert werden kann, ohne maßgeblich seine physikalischen Eigenschaften zu verändern. Grund für Veränderungen können häufig Ölabscheidung, Feuchtigkeit oder Dekonstruktion bzw. Oxidation des Verdickers sein. Die Lagerfähigkeit steht somit in direkter Beziehung zu anderen wichtigen Kenngrößen von Schmierfetten.^[35,64]

Die Ölabscheidung entspricht der prozentualen Menge an Öl, die bei einer konstanten Temperatur unter leichter Krafteinwirkung über einen längeren Zeitraum vom Schmierfett abgegeben wird. Sie kann somit als ein Maß der Phasenseparation von Öl und Verdicker angesehen werden. Die Untersuchung der Ölabscheidung findet nach DIN 51817^[65] statt.

Die Kupferkorrosion wird zur Ermittlung des Korrosionspotentials eines Schmierfettes gegenüber Kupfer durchgeführt. Informationen hierrüber sind relevant, da Kupferlegierungen häufig Anwendung in Gleit- und Wälzlagern finden. Diese Kenngröße ist daher anwendungsspezifisch. Die Prüfung findet nach DIN EN ISO 2160^[66] statt.

Die Fließgrenze gibt die Schubspannung an, die bei einer Oszillation benötigt wird, damit ein viskoelastischer Festkörper zu fließen beginnt. Die rheologischen Eigenschaften eines Schmierfettes werden nach DIN 51810-2^[67] geprüft.

Der Wassergehalt spielt vor allem für Seifenfette eine entscheidende Rolle. Durch einen zu hohen Wasseranteil kann es leicht zur Oxidation der Metalle kommen. Als Folge können Oxidation des Öls, Korrosion und Kavitation bei der Anwendung eintreten. Der Wassergehalt wird nach der KARL-FISCHER-Titration untersucht.^[68]

Die Farbzahl gibt die Farbänderung eines Schmierfettes gegenüber einer Standardreferenz an. Hierüber können Rückschlüsse auf Verunreinigungen, oxidative Prozesse oder Phasenseparation gezogen werden. Die Ermittlung der Farbzahl erfolgt nach DIN ISO 2049^[69].

Die Basenzahl gibt das Neutralisationspotential eines Schmierfettes an und wird entsprechend der Basizität des Schmierfettes in mg KOH/g Fett angegeben. Die Basenzahl ist anwendungsspezifisch und wird nur für Applikationen, bei denen aufgrund der Belastung oder Verbrennung Säuren freigesetzt werden, benötigt.^[70]

Die Neutralisationszahl gibt die Menge an Kaliumhydroxid (in mg KOH) an die benötigt wird, um die in 1 g Schmierfett enthaltenen Säurefunktionalitäten zu neutralisieren.^[70]

1.4.3 Festschmierstoffe

Unter Festschmierstoffen werden Festkörper als Werkstoffe verstanden, welche die Reibung durch Gleiten verringern. Ein Gleiten kommt durch physikalische Wechselwirkungen der Oberflächen der Festkörper zustande. Daher werden Festschmierstoffe häufig in Gleitlagern verwendet. Festschmierstoffe können auch in Kombination mit Schmierfetten eingesetzt werden und fungieren so als ein Trennmittel zwischen Werkstoff und Schmierfett. Die wohl wichtigsten Festschmierstoffe sind Molybdänsulfid und Graphit. Außerdem finden Keramik, PTFE und Weichmetalle wie Zinn, Kupfer, Indium, Aluminium und Blei ihre Anwendung. Bei Hochtemperaturanwendung können auch edlere Metalle wie Silber, Gold oder Platin eingesetzt werden. Festschmierstoffe werden vor allem in Hochbelastungsanwendungen verwendet. Ein Beispiel für die Anwendung von Festschmierstoffen sind Armaturen im Sanitärbereich.^[71]

1.4.4 Gasförmige Schmierstoffe

Gasförmige Schmierstoffe sind lediglich als eine Nischenanwendung anzusehen und finden vor allem bei Turbinen Anwendung. Die Schmierung mit Gasen wurde erstmals 1897 durch KINGSBURY^[72] entdeckt. Durch den Einsatz von Gas als Schmierstoff kommt es zur Ausbildung eines Luftspalts. Hierdurch wird die Reibung zwischen zwei Werkstoffoberflächen verhindert. Hierbei wird zwischen zwei Techniken unterschieden: Aerostatische und aerodynamische Luftlager. Bei aerostatischen Luftlagern wird das Gas extern mit einem Kompressor unter Druck gesetzt und in das zu schmierende Lager eingeleitet. Aerodynamische Luftlager benötigen keine externe Drucklast. Hier wird das Gas durch die Relativbewegung der statischen bzw. beweglichen Oberflächen intern unter Druck gesetzt. Der entscheidende Unterschied zwischen den beiden Techniken ist, dass es bei ruhenden aerodynamischen Luftlagern zu Oberflächenkontakt der Werkstoffe kommt und somit Reibung entstehen kann. Während es bei aerostatischen Luftlagern aufgrund des externen Drucks nicht zu einem Kontakt kommt. Zumeist wird normale Luft als Gas eingesetzt. Je nach Anwendung finden aber auch *wet air* und Helium Anwendung. Prinzipiell ist der Einsatz von vielen Gasen möglich.^[72,73]

Der große Nachteil der Gasschmierung liegt jedoch im maschinellen Aufwand sowie in den Kosten und der Größe der Lager. Außerdem sind die Systeme sehr anfällig für Umgebungseinflüsse wie Druckänderungen und Verschmutzungen wie beispielsweise Staubpartikel.^[74]

2. Zielsetzung

Im Rahmen dieser Arbeit sollte der Fokus auf nachhaltigere Alternativen für kommerziell verwendete Schmierfettssysteme gelegt werden. Die Nachhaltigkeit sollte unter anderem über den Einsatz von nachwachsenden Rohstoffen zur Herstellung der synthetischen Verdickersysteme und dem Einsatz von biobasierten Grundölen erreicht werden. Die Anwendungsziele der hergestellten Systeme waren der Einsatz in sogenannten *Fill-For-Life*- sowie in Hochtemperaturanwendungen. *Fill-For-Life* bedeutet in diesem Zusammenhang, dass die Lebensdauer des Schmierfettsystems der Lebensdauer des Wälzlagers entspricht, in dem dieses eingesetzt wird.

Es wurden insgesamt drei verschiedene Lösungsansätze zum Erreichen dieser Ziele verfolgt:

- Der Einsatz biobasierter Polyharnstoffsysteme als *Drop-in*-Systeme.
- Der Einsatz biobasierter und potentiell biologisch abbaubarer Polyestersysteme.
- Der Einsatz biobasierter und weniger toxischer Polyamidsysteme.

Den ersten und einfachsten Lösungsansatz stellt die Verwendung der bereits verwendeten Polyharnstoffe als Verdickersysteme dar. Hierbei sollte auf gleiche bzw. vergleichbare Basischemikalien zurückgegriffen werden, die jedoch statt aus petrochemischen Quellen, aus nachwachsenden Rohstoffen gewonnen wurden. So kann eine höhere Nachhaltigkeit durch einen insgesamt höheren Anteil an biogenen Kohlenstoff erreicht werden. Nachteile dieses Ansatzes stellen die andauernde Toxizität der Monomere, besonders der Diisocyanate^[75], sowie die mangelnde biologische Abbaubarkeit und schlechte Löslichkeit dieser Systeme dar. Diese Systeme qualifizieren sich sowohl für Hochtemperatur- als auch für *Fill-For-Life*-Anwendungen.

Der zweite Lösungsansatz stellt einen vollständig experimentellen Ansatz dar. Polyester als Verdickersysteme für Schmierfette waren zu Beginn dieser Arbeit in der Literatur unbekannt. Die Polyestersysteme sollten daher strukturell ähnlich den Polyharnstoffen aufgebaut werden, um eine potentiell verdickende Wirkung zu erzielen. Die Synthese der Polyester sollte ebenfalls auf Basis nachwachsender Rohstoffe erfolgen. Polyester weisen im Gegensatz zu den Polyharnstoffen eine potentielle biologische Abbaubarkeit auf. Dies ist zum einen vorteilhaft für *Fill-For-Life*-Anwendungen, zum anderen möglicherweise nachteilig.

Der dritte Lösungsansatz basiert auf dem Einsatz von Polyamidverdickern. für Schmierfettanwendungen sind in der Industrie bereits bekannt. Obwohl Polyamide schon bekannt sind in dieser Anwendung, ist der Einsatz nachwachsender Rohstoffe für derartige Polyamide bis jetzt nicht untersucht worden. Polyamide zeichnen sich zumeist durch ihre hohe thermische Stabilität aus, was sie für Hochtemperaturanwendungen interessant macht.^[76] Die Polyamidsysteme weisen analog zu den Polyharnstoffen keine biologische Abbaubarkeit auf, wodurch sie ebenfalls für *Fill-For-Life*-Anwendungen interessant sind. Da zur Herstellung der Polyamide keine Diisocyanate verwendet werden, stellen diese einen weniger toxischen und somit weniger gefährlichen Ansatz als die Polyharnstoffe dar.

Im Folgenden sollten daher Basisfette bestehend aus biobasiertem Grundöl und biobasierten polymeren Verdickern entwickelt und hergestellt werden. Als Basisfette werden in diesem Sinne Fette bezeichnet, die keine Additive enthalten. Hierdurch sollte der Einfluss verschiedener polymerspezifischer Parameter, sowie die grundsätzliche Eignung der hergestellten Systeme für Hochtemperatur- und *Fill-For-Life*-Anwendungen untersucht werden. Systeme die als grundsätzlich geeignet eingestuft wurden, sollten im Weiteren am Institut für Maschinenelemente und Systementwicklung (MSE) der RWTH Aachen University hinsichtlich der tribologischen Eigenschaften untersucht werden. Eine Auswahl der besten Systeme einer jeden Polymerklasse sollte außerdem von der Firma CARL BECHEM in einem skalierten industriellen Maßstab hergestellt und additiviert werden. Die so formulierten Schmierfette sollten abschließend in entsprechenden Prüfständen des MSE der RWTH Aachen University für *Fill-For-Life*- und Hochtemperaturanwendungen getestet werden.

3. Polyharnstoffverdicker

3.1 Stand der Technik

Harnstofffette wurden erstmals 1954 von SWAKEN^[57] erfunden und zeichnen sich vor allem durch ihre hervorragenden physikalischen Eigenschaften aus.^[57-59] Hierzu zählen hohe antioxidative Stabilität, hohe Temperaturbeständigkeit, sowie hohe mechanische Stabilität.^[59,60] Harnstofffette finden daher vor allem Anwendung, wo Seifenfette weniger gut geeignet sind.^[50] Seit der Entdeckung der Harnstofffette bis heute wurde hauptsächlich an der Entwicklung und Verbesserung von Diureafetten gearbeitet.^[59,77-79] 1965 berichtete TRAISE^[80] erstmals von der Herstellung eines Polyureafettes. Der polymere Verdicker der Harnstofffette ist hierbei immer aus drei Monomeren zusammengesetzt: Einem Diisocyanat, einem Diamin und einem Monoamin oder einem Monoisocyanat.^[81] Besonders häufig ist der Einsatz von 4,4'-Methyldiphenylisocyanat (MDI) -basierten Systemen.^[82,83]

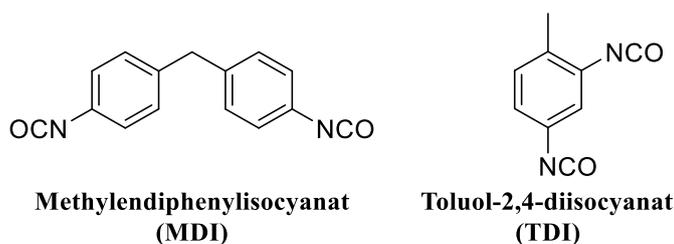


Abb. 15: Strukturformeln der Diisocyanate MDI und TDI.

DREHER^[84] untersuchte 1970 den Einfluss von Aryl- und Alkyl-Gruppen auf die physikalischen Eigenschaften von Polyureafetten. Doch sowohl die von TRAISE, als auch die von DREHER als Polyurea bezeichneten Schmierfette sind strukturell betrachtet lediglich tetraureabasierte Fette. 1986 untersuchte SERGEEVA^[85] erstmals Toluol-2,4-diisocyanat (TDI) -basierte Urefette. 1990 berichtete ENDO^[78] über die Strukturanalyse von Harnstofffetten mit Transmissionselektronenmikroskopie (TEM) und Infrarotspektroskopie, wobei eine nähere Strukturaufklärung mit diesen Methoden jedoch nicht möglich war. 1993 berichtete KRANZ^[86] über den Einfluss der Prozessbedingungen bei der Herstellung von Polyureafetten. Hierbei wurde herausgestellt, dass die Temperaturführung (Höhe und Dauer) bei der Herstellung des Schmierfettes einen großen Einfluss auf die Performance der Fette hat. 1995 präsentierte ROOT^[87] das erste fibröse Polyharnstofffett, welches aufgrund seiner fasrigen Struktur eine verbesserte Performance sowie eine hohe Wasserbeständigkeit zeigte. Die fibröse Struktur weist dabei Ähnlichkeit zu fibrösen Strukturen von Seifenfetten auf.

Seit 2010 wurde kontinuierlich an der Verbesserung und Weiterentwicklung von Harnstofffetten gearbeitet. Der Fokus der Arbeiten konzentriert sich auf die Verbesserung der Prozessbedingungen bei der Herstellung von Harnstofffetten^[88,89], Untersuchungen des Einflusses des Basisöls^[90–94], Variation der Reaktionskomponenten^[58] und Entwicklung von Additiven.^[95,96,105–112,97–104]

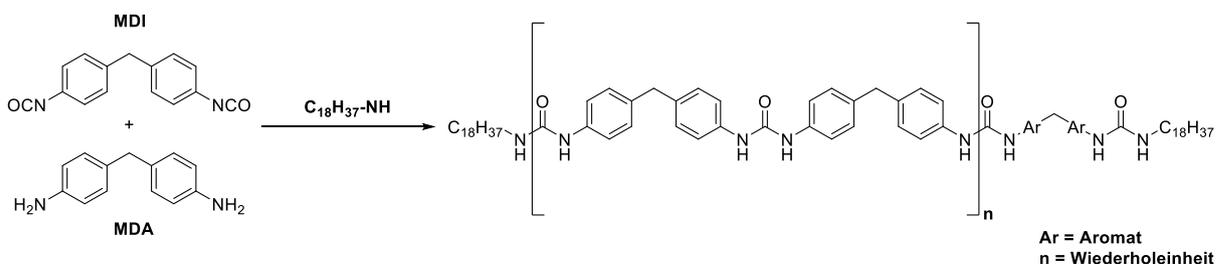
Während das Hauptaugenmerk aktueller Forschung vor allem auf der Entwicklung neuer Additive liegt, wird der Einfluss der Verdickerstruktur nur wenig betrachtet. MAKSIMOVA^[58] untersuchte hauptsächlich Toluol-2,4-diisocyanat (TDI) als Reaktionskomponente und dessen Einfluss auf die physikalischen Eigenschaften von Harnstofffetten. Eine Einflussgröße stellt die Kettenlänge des Verdickers selbst dar. 2010 berichtete LIU^[113] erstmals darüber, dass die Anzahl an Harnstoffeinheiten mit den Eigenschaften des Fettes korrelieren könnten. Da Oligo- und Polyharnstoffe jedoch nahezu unlöslich in organischen Lösungsmitteln sind, gestaltet sich ein Nachweis der realen Kettenlänge als schwieriges Hindernis.

3.2 Syntheseplanung

Bei der Betrachtung kommerziell erhältlicher Harnstofffette, häufig auch als Urefette bezeichnet, fällt auf, dass MDI-basierte Harnstofffette häufig ihre Anwendung finden.^[83,114] Hierbei stellt sich die Frage, warum sich gerade ein aromatisches System als Isocyanatkomponente durchgesetzt hat. Außerdem müssen zur Syntheseplanung neuer biobasierter polymerer Verdickersysteme zunächst die Einflüsse einiger weiterer Faktoren berücksichtigt werden:

- Welche physikalischen Wechselwirkungen haben einen Einfluss bzw. einen Anteil an der verdickenden Wirkung der Polymere?
- Welchen Einfluss haben die Kettenlänge bzw. die molare Masse der Polymere?
- Welchen Einfluss hat die Wahl des Basisöls?

Um zu verstehen, welche physikalischen Wechselwirkungen einen Anteil an der verdickenden Wirkung haben könnten, ergibt ein Blick auf bereits kommerziell verwendete Systeme Sinn. Ein Beispiel für ein häufig eingesetztes Harnstoffsystem wäre der Einsatz von MDI in Kombination mit 4,4'-Diaminodiphenylmethan (MDA) als Diamin und Stearylamin als Endgruppe. Die sich hieraus ergebende Oligo/Polyharnstoffstruktur ist in Schema 6 gezeigt.



Schema 6: Kommerziell verwendetes Harnstoffverdickersystem auf Basis von MDI und MDA.

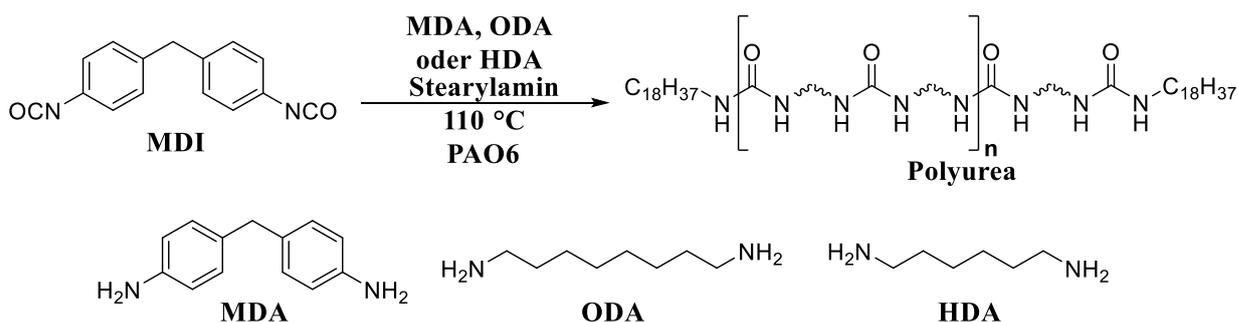
Ein Blick auf das System zeigt, dass verschiedene intermolekulare Wechselwirkungen möglich sind. Zum einen können Wasserstoffbrückenbindungen zwischen den Harnstoffeinheiten aufgebaut werden. Wasserstoffbrückenbindungen gelten im Allgemeinen mit 17 – 63 kJ/mol als starke physikalische Wechselwirkung.^[115] Eine weitere physikalische Wechselwirkung in diesem System stellen die π - π -Wechselwirkungen zwischen Aromaten dar. Durch diese kann es zu einer Stapelung von Polymerketten, koordiniert über die Aromaten, kommen. π - π -Wechselwirkungen wird eine Bindungsstärke bis 12 kJ/mol zugeordnet.^[116] Eine dritte physikalische Wechselwirkung in diesem System

stellen mögliche Van-der-Waals-Wechselwirkungen über die hydrophoben Alkylketten der Endgruppe dar. Van-der-Waals-Kräfte zählen zu den eher schwachen physikalischen Wechselwirkungen und weisen eine Energie zwischen 0,5-5 kJ/mol auf.^[117] Neben Wechselwirkungen zwischen den Verdickermolekülen sind auch Wechselwirkungen zwischen dem Verdicker und dem Grundöl zu berücksichtigen. Diese hängen von der Wahl des Öls ab. Bei der Wahl aliphatischer Öle kommt es hauptsächlich zur Ausbildung weiterer Van-der-Waals-Wechselwirkungen über die Endgruppen des Verdickers. Bei der Wahl eines esterbasierten Öls kann es zusätzlich zu Wasserstoffbrückenbindungen zwischen den Estergruppen des Öls und den Harnstoffeinheiten des Verdickers kommen. Ein weiterer Faktor ist die molare Masse bzw. die Kettenlänge der Polymere. Da nach ersten Erkenntnissen von LIU *et al.*^[113] die Anzahl der Harnstoffeinheiten einen entscheidenden Einfluss auf die physikalischen Eigenschaften des Verdickers haben könnten, sollte dieser Faktor nicht vernachlässigt und dessen Einfluss zunächst geklärt werden. Daher wurden im Folgenden zunächst verschiedene Polyharnstoffsysteme hinsichtlich verschiedener Kettenlängen untersucht.

3.3 Untersuchung des Molmasseneinflusses

Die Untersuchung des Einflusses der molaren Masse wurde als erstes mit MDI-basierten Polyharnstoffsystemen durchgeführt, da hier bereits Systeme etabliert sind und kommerzielle Vergleichssysteme zur Verfügung stehen. Wie bereits unter **Kapitel 3.1** gezeigt, wurden bisher eher kurze oligomere Harnstoffe untersucht. Es wurden im Rahmen dieser Arbeit erstmals Harnstoffe mit Polymerisationsgraden von 5-13 als polymere Verdicker hergestellt. Dies entspricht 10-26 Harnstoffeinheiten.

Die Hauptproblematik bei der Untersuchung der molaren Masse von Polyharnstoffen liegt in der schlechten Löslichkeit aufgrund von Kristallinität und starken intermolekularen Wasserstoffbrückenbindungen.^[118] Polyharnstoffe sind in organischen Lösungsmitteln unlöslich, wodurch eine Strukturaufklärung erschwert ist. Durch Protonierung mit einer starken Säure, wie beispielsweise konz. Schwefelsäure (98%), können die Polymere jedoch löslich gemacht und der Polymerisationsgrad mittels ¹H-NMR-Endgruppenanalyse untersucht werden.^[119,120] Dies erlaubt es erstmals eine Charakterisierung der Schmierfette als Funktion des Polymerisationsgrades der Harnstoffe durchzuführen. Dies soll am Beispiel von drei Methylendi(phenylisocyanat) (MDI) basierten Systemen gezeigt werden (Schema 7). Als Diamine wurden 4,4'-Diaminodiphenylmethan (MDA), 1,8-Octamethyldiamin (ODA) und 1,6-Hexamethyldiamin (HDA) eingesetzt. Als Monoamin (Endgruppe) wurde Stearylamin verwendet. Die Verdicker wurden in einer *in-situ* Polymerisation direkt im PAO6 Grundöl hergestellt.



Schema 7: Herstellung der MDI-basierten Polyharnstoffverdicker mit MDA, ODA bzw. HDA als Diaminkomponente.

Die so hergestellten Schmierfette wurden hinsichtlich ihrer rheologischen, tribologischen und thermischen Eigenschaften untersucht und die Ergebnisse für verschiedene Kettenlängen eines Systems miteinander verglichen. Außerdem wurden die Schmierfette mittels Rasterelektronenmikroskopie (REM) untersucht.

Die molare Masse der Verdicker wurde mittels $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie untersucht. Die Signale im Spektrum zeigen größtenteils eine gute Auflösung und sind zumeist basisliniengetrennt. Um eine vergleichbare Bestimmung der molaren Masse zu gewährleisten, wurde für die Ermittlung des Integral des Signals der Methylengruppe (7; 0,65 ppm) auf 6 Protonen referenziert und das Signal der Methylenbrücke (1; 3,83 ppm) durch die Anzahl der Protonen pro Wiederholungseinheit geteilt. Hieraus ergibt sich die Anzahl der Wiederholungseinheiten. Es ist zu beachten, dass pro Wiederholungseinheit zwei Harnstoffgruppen vorhanden sind. Die Bestimmung wird im Folgenden am Beispiel eines MDI-MDA-Verdickers mit einer bestimmten Kettenlänge von 10,5 gezeigt (Abb. 16).

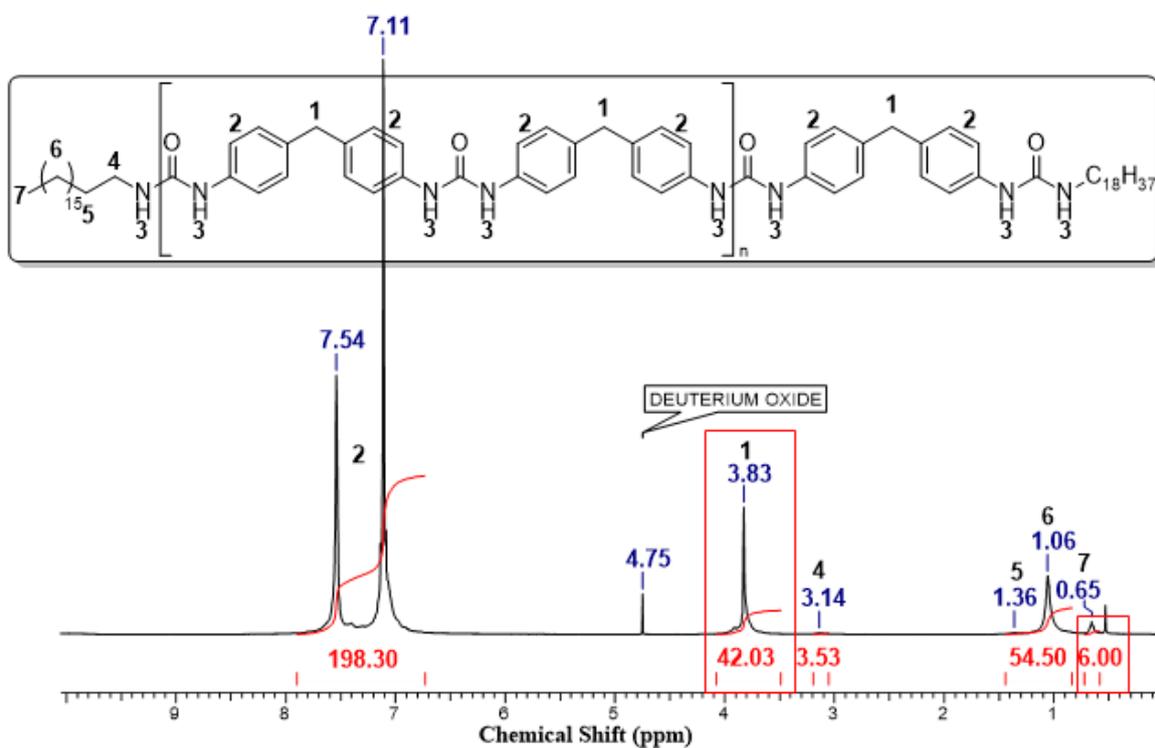


Abb. 16: Exemplarisches $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum eines MDI-MDA-Verdickers in H_2SO_4 mit D_2O als Referenz.

Die aus den $^1\text{H-NMR}$ -Spektren bestimmten Kettenlängen und die daraus resultierenden molaren Massen sind in Tab. 2 aufgelistet. Die ermittelten Werte weichen leicht von den theoretisch berechneten Molmassen ab und sind im Schnitt niedriger als die berechneten. Dies ist auf sehr kurze Reaktionszeit von ca. 12 Sekunden zurückzuführen, wodurch sich eine schlechte Handhabung in der Praxis ergibt. Die Integrale der Alkylkettensignale weisen bei allen NMR-Spektren niedrigere Werte auf, als sie zeigen müssten. Grund hierfür ist die Bildung eines Zufallsknäuels in Lösung oder Aggregate, welche zu einer Verringerung der Signalintensität führen. Letzteres wurde bereits 2015 von HILLER^[121] gezeigt.

Für die beiden anderen Verdickersysteme wurde die molare Masse nach dem gleichen Prinzip bestimmt (**Anhang** Abb. A1 – A18). Hierbei ist zu beachten, dass die Methylenbrücke (3,83 ppm) sowohl für die MDI-ODA- als auch für das MDI-HDA-Systeme nur einmal pro Wiederholungseinheit vorkommt. Die Kettenlängen und die resultierenden molaren Massen finden sich ebenfalls in Tab. 2.

Tab. 2: Theoretische und experimentell erhaltene Kettenlänge und molare Masse der Polyharnstoffsysteme.

MDI-MDA		MDI-ODA		MDI-HDA	
P_n^a	M_n^b [kDa]	P_n^a	M_n^b [kDa]	P_n^a	M_n^b [kDa]
10,5 (13,5)	5,2 (6,6)	10,0 (13,5)	4,5 (5,9)	10,4 (13,5)	4,4 (5,5)
8,0 (11,0)	4,1 (5,5)	9,5 (11,0)	4,3 (4,9)	8,8 (11,0)	3,8 (4,6)
7,0 (9,0)	3,7 (4,7)	7,2 (9,0)	3,4 (4,1)	8,0 (9,0)	3,5 (3,8)
5,5 (7,5)	3,0 (3,9)	6,0 (7,5)	2,9 (3,5)	7,3 (7,5)	3,2 (3,3)
4,0 (6,0)	2,3 (3,2)	5,5 (6,0)	2,7 (2,9)	6,0 (6,0)	2,7 (2,7)
3,0 (5,0)	1,9 (2,8)	5,0 (5,0)	2,5 (2,5)	5,2 (5,0)	2,4 (2,4)

^a Aus ¹H-NMR-Endgruppenanalyse bestimmte P_n Werte, zugehörige über die Carothers-Gleichung ermittelten theoretischen Werte in Klammern. ^b Aus P_n Werten bestimmte molare Masse, zugehörige aus den theoretischen P_n Werten ermittelte molare Massen in Klammern.

Der Verdickeranteil im Grundöl variiert herstellungsbedingt zwischen den einzelnen Systemen mit gleichem Verdicker. Die jeweiligen realen Anteile an polymerem Verdicker der Schmierfette sind in Tab. 4 – 6 angegeben.

3.3.1 Rheologische Untersuchung

Schmierfette stellen namentlich die Anwendung des Materials in den Vordergrund. Schmierfette als solche sind jedoch chemisch nicht genau definiert. Es ist bekannt, dass Harnstofffette chemisch zu den Organogelen gezählt werden.^[122,123] Das Grundöl ist hierbei als flüssiges organisches Medium zu betrachten. Die Vernetzung dieser Systeme erfolgt über physikalische Wechselwirkungen zwischen Verdickerketten und zwischen Verdicker und Grundöl. Die Nachgebegrenze bezeichnet hierbei das Ende des linear viskoelastischen Bereichs (LVE). Bei Oszillationsmessungen in diesem Bereich wird das Gel reversibel verformt. Da Schmierfette in der Anwendung jedoch meist nicht nur reversibel verformt werden, ist die Bestimmung eines zweiten Punktes für diese Werkstoffklasse relevant. Daher lag der Schwerpunkt der Messungen auf der Bestimmung der Fließgrenze. Als rheologische Untersuchung wurde daher die prozentuale Fließgrenze γ_F der synthetisierten Schmierfette bei 25 °C bestimmt. Die Fließgrenze wurde nach DIN 51810-2^[67] über den Schnittpunkt der logarithmisch aufgetragenen Kurven von Speicher- (G') und Verlustmodul (G'') bestimmt und mit den zuvor bestimmten Polymerisationsgraden P_n der Verdicker korreliert. Ein Beispiel für die graphische Auftragung von G' und G'' und dem daraus resultierenden Schnittpunkt findet sich in Abb. 17. Die Fließgrenze gibt den Grenzwert der Schubspannung τ_F oder der Verformung γ_F an, oberhalb dessen sich ein viskoelastischer Festkörper nicht mehr elastisch verhält, während auf der Mikro- und Nanoebene des Fettes andere Arten der Verformbarkeit auftreten. Die Fließgrenze kann daher als Elastizitätsgrenze bezeichnet werden.

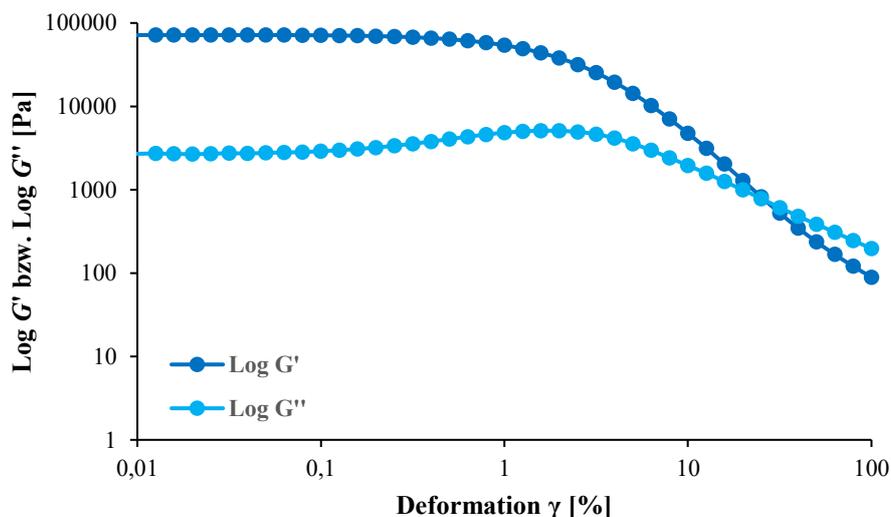


Abb. 17: Beispielgraph einer Fließgrenzenbestimmung nach DIN 51810-2.

Aufgrund der sich ändernden Kettenbeweglichkeit und somit der Möglichkeit sich besser in Richtung der mechanischen Belastung auszurichten, war ein eventueller Einfluss der Molmasse M_n auf die Fließgrenze zu erwarten. Die Fließgrenze wird nach Norm in Pascal, also als gemessene Schubspannung τ_F , angegeben. Außerdem ist eine Angabe der Fließgrenze bei einer prozentualen Deformation γ_F der Fettprobe möglich. Da die Schmierfette hinsichtlich ihres Verdickeranteils optimiert wurden, d. h. auf vergleichbare Härte bzw. NLGI-Klasse eingestellt, liegen bei der Messung der Fließgrenze zwei variierende Größen vor: Der Verdickeranteil und die molare Masse des Verdickers. Um Einflüsse des Verdickeranteils auszuschließen, wurden zunächst fünf Tetraureafette ($P_n = 2$) bei gleicher Molmasse mit MDI-MDA-Verdicker und verschiedenen Gewichtsanteilen in PAO6 hergestellt (MDI-MDA_(2, PAO6)) und hinsichtlich ihrer Fließgrenze untersucht (Abb. 18). Die Werte für die Deformation γ_F in Prozent sowie die Schubspannung τ_F in Pascal finden sich in Tab. 3.

Hierbei zeigt sich, dass die Deformation γ_F , bei der die Fließgrenze aufritt, trotz unterschiedlichem Gewichtsanteil an Verdicker konstant ist. Die Schubspannung τ_F hingegen zeigte schwankende Werte mit sich änderndem Verdickeranteil. Daher wurde für weitere Messungen die Deformation γ_F gewählt, da so Einflüsse des Verdickeranteils ausgeschlossen werden können.

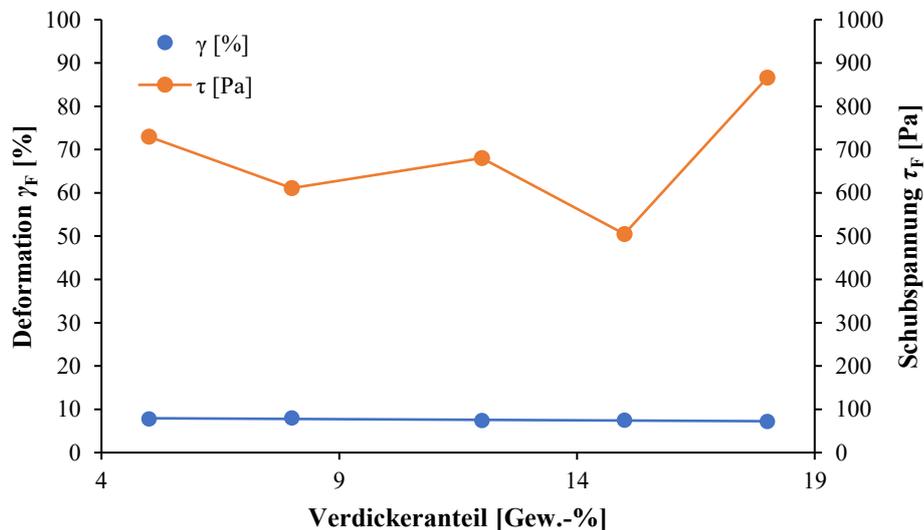


Abb. 18: Bestimmung der Fließgrenze γ_F in % (blau) bzw. τ_F in Pascal (orange) von MDI-MDA_(2, PAO6) bei unterschiedlichem Gewichtsanteil an Verdicker.

Da die Tatsache, dass die Deformation γ_F unabhängig vom Verdickeranteil ist, keineswegs offensichtlich erscheint, ist eine nähere Betrachtung der physikalischen Zusammenhänge zur Erklärung nötig. Durch Auftragen der gemessenen Schubspannung τ gegen die zugehörige Deformation γ (Abb. 19) zeigt sich, dass die Schmierfette mit unterschiedlichem Verdickeranteil vergleichbare Kurvenverläufe zeigen. Lediglich der Schubspannungsbereich auf der Y-Achse verschiebt sich. Ab 18 Gew.-% kommt es hier zu einer Veränderung der Kurvenform. REYNOLDS^[124] beschrieb dieses Phänomen für Feststoffsuspensionen bereits 1885. Als Erklärung nannte er die Dichte der Kugelpackung, die bei einem zu hohen Anteil an Verdicker zu einem größeren Scherwiderstand und damit zu einer größeren Scherbelastung führt.

Tab. 3: Einfluss des Verdickeranteils auf die Deformation in Prozent und die Schubspannung in Pascal.

P_n	Verdicker [Gew.-%] ^a	τ_F [Pa]	γ_F [%]
2	5	721	8
2	8	619	9
2	12	683	9
2	15	521	9
2	18	875	8

^a Bestimmt nach Soxhletextraktion mit *n*-Pentan.

Da aber die Auslenkung im Rheometer für jeden Messpunkt konstant ist, muss mehr Scherkraft aufgebracht werden, um die gleiche Verformung zu erreichen. Aus dieser Auftragung lässt sich auch die Fließgrenze γ_F bestimmen.^[125] Diese ist wiederum unabhängig von der Verdickerkonzentration. Mathematisch kann dies durch Anwendung des WINDHAB-Modells angenähert werden.^[125] Das WINDHAB-Modell stellt jedoch eine starke Vereinfachung für ein Fett mit oligomerem oder polymerem Verdicker dar, da dieses normalerweise für Suspensionen angewendet wird und von sphärischen Partikeln ausgeht. Es ist somit eine stark vereinfachte Annäherung für komplexere Schmierfettsysteme. Im WINDHAB-Modell markieren γ_y und γ_F bzw. τ_y und τ_F die Nachgebe- und die Fließgrenze einer Probe. MEZGER^[126] beschreibt in seinem Buch, dass die Bestimmung der Fließgrenze über eine Auftragung der Schubspannung τ gegen die Deformation γ möglich ist, aber wissenschaftlich zu ungenau ist. Daher wird eine Bestimmung der Fließgrenze über den Schnittpunkt der logarithmischen Auftragung von G' und G'' empfohlen. Das WINDHAB-

Modell beschreibt den Zusammenhang zwischen Fließgrenze, Scherspannung, Verformung und intrinsischer Viskosität für eine Suspension und damit den Übergang vom Ruhe- zum Fließzustand (Abb. 20). Eine mathematische Erklärung liefert das WINDHAB-Modell über die Gleichungen 20 und 21. Gleichung 20 zeigt, dass die absolute Fließgrenze τ_F von der intrinsischen Viskosität abhängt. Gleichung 21 zeigt, dass die Verformung γ^* an der Fließgrenze jedoch unabhängig von der intrinsischen Viskosität ist. γ^* entspricht somit γ_F .

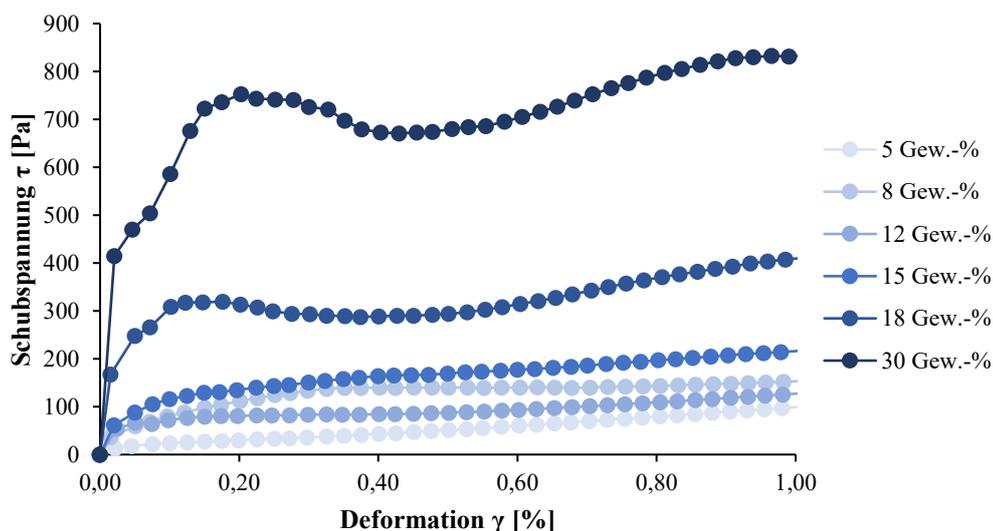


Abb. 19: Auftragung der Schubspannung gegen die zugehörige Deformation bei gleichem Polymerisationsgrad und steigendem Verdickeranteil an MDI-MDA₍₂₎.

$$\tau = \tau_y + (\tau_F - \tau_y) \cdot \left[1 - \exp\left(-\frac{\gamma}{\gamma^*}\right) \right] + \eta_\infty \cdot \gamma \quad (\text{Gl. 20})^{[125]}$$

τ = Schubspannung, τ_y = Nachgebegrenze, τ_F = Fließgrenze, γ = Deformation, η_∞ = Intrinsische Viskosität bei hoher Deformation, γ^* = Deformation an der Fließgrenze.

$$\gamma^* = \tau_y + (\tau_F - \tau_y) \left(1 - \left(\frac{1}{e} \right) \right) \quad (\text{Gl. 21})^{[125]}$$

Für Polymere ist die intrinsische Viskosität η_∞ über Gleichung 22 definiert.

$$\eta_\infty = K \cdot M^\alpha \quad (\text{Gl. 22})^{[127]}$$

K und α = MARK-HOUWINK-Parameter, M = Mittlere Molmasse des Polymers.

M^α ist abhängig vom Lösungsmittel bzw. der Löslichkeit des Polymers in einem Lösungsmittel. Da die Löslichkeit des Verdickers im Öl mit steigender Verdickerkonzentration abnimmt und das Schmierfett bei ansonsten konstanten Parametern fester wird, hängt die intrinsische Viskosität direkt von der Verdickerkonzentration ab.

Bei höherem Verdickeranteil ist eine sogenannte "Nase" zu beobachten (Abb. 19). Dieses Phänomen wurde bereits in der Literatur^[128] beschrieben und wird auf einen hohen

elastischen Anteil des viskoelastischen Festkörpers zurückgeführt. Eine Zunahme des elastischen Anteils wurde mit steigendem Verdickeranteil erwartet.

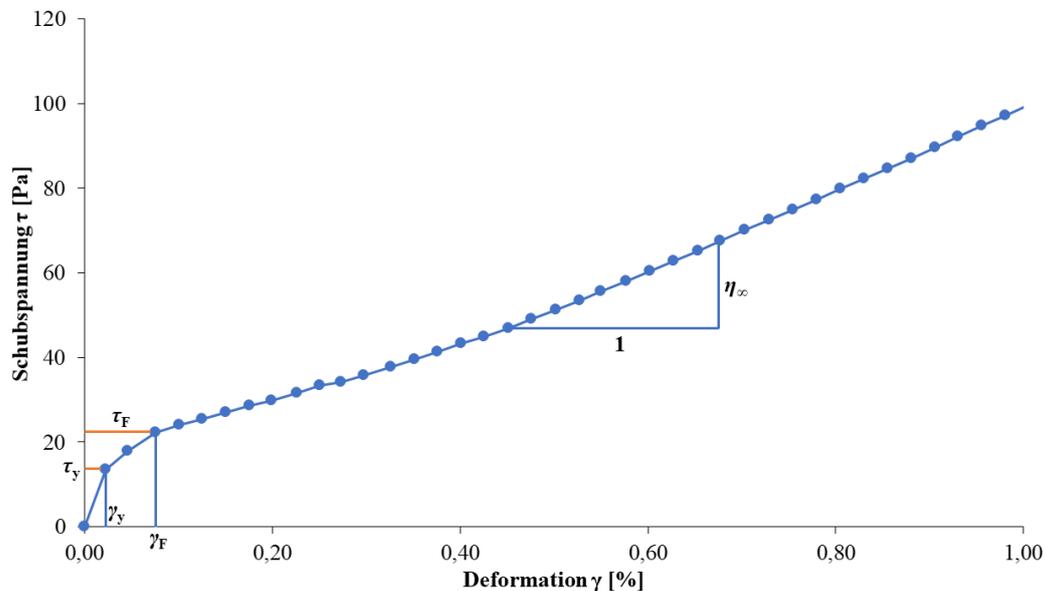


Abb. 20: Erklärung des WINDHAB-Modells am Beispiel von MDI-MDA_(2, PA06) mit 5 Gew.-% Verdicker.

Die gemessenen Fließgrenzen in Prozent wurden für alle drei Verdicker in Abb. 21 aufgetragen. Alle drei Systeme zeigen, dass mit zunehmender molarer Masse die prozentuale Fließgrenze linear ansteigt. Dieser Effekt ist vergleichbar mit anderen physikalisch vernetzten Gelen. Auch hier steigt die mechanische Belastbarkeit des Gels mit steigender molarer Masse.^[129] Eine mögliche Erklärung hierfür ist die zunehmende Kettenbeweglichkeit mit steigender molarer Masse der Polymere. Die Ergebnisse der Messungen finden sich in Tabelle 4-6. Für alle drei Systeme zeigt sich, dass mit steigender Molmasse eine höhere Deformation zum Erreichen der Fließgrenze benötigt wird. Schmierfette, deren Verdicker eine höhere Molmasse aufweisen, zeigen möglicherweise erst bei stärkerer mechanischer Beanspruchung ihre beste Performance. Alle drei Verdickersysteme weisen eine unterschiedliche Steigung auf. In der Anwendung sind die Schmierfette meist Bedingungen ausgesetzt, die oberhalb der Fließgrenze liegen. Der Anteil elastischer Verformung ist daher vernachlässigbar. Die Fließgrenze hat daher vermutlich keinen oder nur einen geringen Einfluss auf die direkte Leistung eines Systems in der Anwendung. In einem Fall kann jedoch eine teilweise elastische Verformung auftreten: Bei ruhenden Lagern, die Einflüssen wie Schwingungen von außen durch den Transport oder durch andere Maschinen ausgesetzt sind. Im letzteren Fall wäre eine höhere Elastizitätsgrenze wünschenswert, um mögliche Schäden durch laterale Belastung zu vermeiden. Längere Polymerketten wären hier also wünschenswert. Möglicherweise ließe

sich zusätzlich eine Vorhersage des Anfahrverhaltens in der Anwendung eines Verdickersystems über den Schnittpunkt der Geraden zweier Systeme treffen.

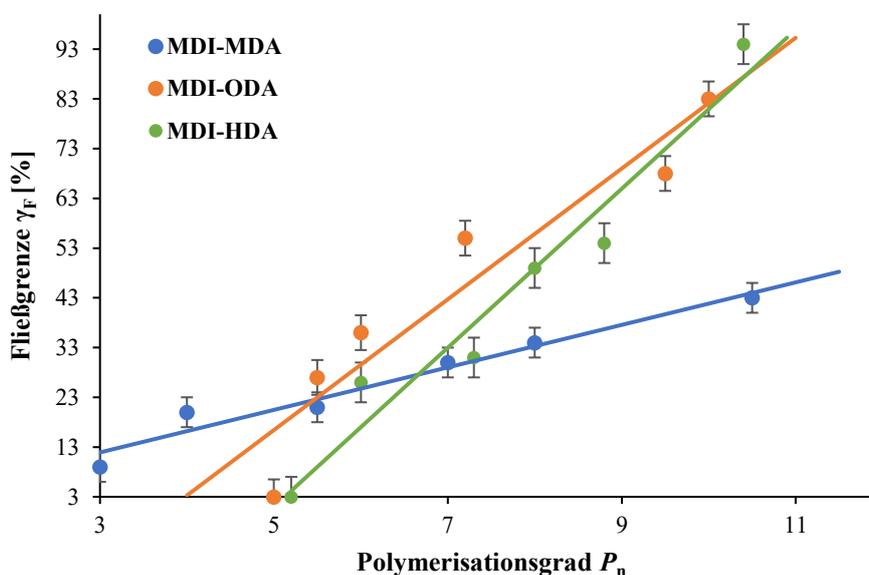


Abb. 21: Ergebnisse der Fließgrenzenbestimmung in Prozent für alle drei Verdickersysteme in PAO6 in Abhängigkeit des Polymerisationsgrades.

Für flüssigkristalline Polymere (LCP) ist außerdem bekannt, dass mehr Aromaten im Polymerrückgrat zu einer geringeren Kettenbeweglichkeit führen können.^[130] Daher haben sowohl die MDI-HDA_(PAO6)- als auch die MDI-ODA_(PAO6)-Systeme wahrscheinlich eine höhere, und zueinander ähnliche Kettenbeweglichkeit. Die höhere Kettenbeweglichkeit ermöglicht eine bessere Anpassung der Kettenausrichtung an die zunehmende Scherbeanspruchung. Mit zunehmendem Polymerisationsgrad nimmt die Kettenbeweglichkeit weiter zu. Dies führt zu einer höheren Steigung für diese beiden Systeme. Eine geringere Steigung für das MDI-MDA_(PAO6)-System lässt sich im direkten Vergleich somit über die doppelte Anzahl an Aromaten bei gleichem Polymerisationsgrad erklären.

Das MDI-MDA_(PAO6)-System weist hierbei die geringste Steigung auf. Da sich dieses System in der praktischen Anwendung durchgesetzt hat, ist das Vorhandensein einer geringeren Steigung in Abhängigkeit von der Molmasse möglicherweise von Vorteil. Unter anderem wird bei einer geringeren Steigung der Bereich kleiner, in dem die Fließgrenze durch leichte Abweichungen in der Produktion neuer Chargen schwanken kann.

Tab. 4: Einfluss der Molmasse auf die Fließgrenze in Prozent für das MDI-MDA_(PAO6)-System.

P_n	M_n [kDa]	τ_F [Pa] ^a	γ_y [%] ^a	Verdicker [Gew.-%] ^b	γ_F [%]
10,5	5,2	216	0,4	5	43
8,0	4,1	439	0,4	13	34
7,0	3,7	493	0,3	8	30
5,5	3,0	541	0,3	12	21
4,0	2,3	620	0,3	18	20
3,0	1,9	740	0,2	13	9

^a Mittelwert aus Doppelbestimmung. ^b Bestimmt nach Soxhletextraktion mit *n*-Pentan.

Tab. 5: Einfluss der Molmasse auf die Fließgrenze in Prozent für das MDI-ODA_(PAO6)-System.

P_n	M_n [kDa]	τ_F [Pa] ^a	γ_y [%] ^a	Verdicker [Gew.-%] ^b	γ_F [%]
10,0	4,5	227	0,5	12	83
9,5	4,3	124	0,4	18	68
7,2	3,4	119	0,3	7	55
6,0	2,9	114	0,2	15	36
5,5	2,7	114	0,2	20	27
5,0	2,5	104	0,2	5	3

^a Mittelwert aus Doppelbestimmung. ^b Bestimmt nach Soxhletextraktion mit *n*-Pentan.

Tab. 6: Einfluss der Molmasse auf die Fließgrenze in Prozent für das MDI-HDA_(PAO6)-System.

P_n	M_n [kDa]	τ_F [Pa] ^a	γ_y [%] ^a	Verdicker [Gew.-%] ^b	γ_F [%]
10,4	4,4	70	0,5	7	94
8,8	3,8	76	0,5	13	54
8,0	3,5	87	0,4	8	49
7,3	3,2	111	0,3	14	31
6,0	2,7	112	0,2	17	26
5,2	2,4	190	0,2	17	3

^a Mittelwert aus Doppelbestimmung. ^b Bestimmt nach Soxhletextraktion mit *n*-Pentan.

Die hergestellten Fette wurden außerdem hinsichtlich ihrer NLGI-Klasse untersucht (**Kapitel 3.3.5**) und zeigten, dass sie mit zunehmendem P_n weicher werden und somit möglicherweise eine niedrigere NLGI-Klasse aufweisen. Dies könnte als ein Verlust an Stabilität der Gelstruktur angesehen werden. Um einen solchen Stabilitätsverlust zu untersuchen, wurden im Folgenden für alle drei Polyharnstoffsysteme der konstante Elastizitätsmodul G'_{LVE} und der Verlustmodul G''_{LVE} in Pascal für den LVE gegen P_n aufgetragen (Abb. 22). Darüber hinaus wurde die ermittelte Eindringtiefe, aus der sich die NLGI-Klasse ergibt, mit den Modulen korreliert. Physikalisch gesehen kann davon ausgegangen werden, dass ein höheres G' im LVE-Bereich zu einem stabileren Netzwerk führt^[131]. Abb. 22 zeigt, dass für das MDI-ODA_(PAO6)- und das MDI-HDA_(PAO6)-System G'_{LVE} mit zunehmendem P_n abnimmt. Für diese Systeme korrelieren die Ergebnisse der Penetrationsmessungen mit einer Abnahme der Stabilität des Netzes. Dieses Verhalten ist bei dem MDI-MDA_(PAO6)-System nicht zu beobachten. In einigen Fällen zeigt das System sogar deutlich höhere G'_{LVE} -Werte bei höherem P_n und damit ein stabileres Netzwerk. Dieses System muss daher zum Teil auf anderen Mechanismen der physikalischen Vernetzung oder der Konformation der Überstruktur beruhen als die beiden anderen Systeme. Üblicherweise wird angenommen, dass die Vernetzungspunkte eines Harnstoffgels durch kristalline Bereiche gebildet werden.^[123] In diesem Zusammenhang sollte ein größerer P_n zu einem geringeren kristallinen Anteil und damit zu einer geringeren Stabilität führen. Bei MDI-MDA_(PAO6) tritt dieses Phänomen jedoch nicht auf. Dies könnte ein Hinweis darauf sein, dass auch amorphe Strukturen als Vernetzungspunkte von Harnstoffgelen fungieren können.

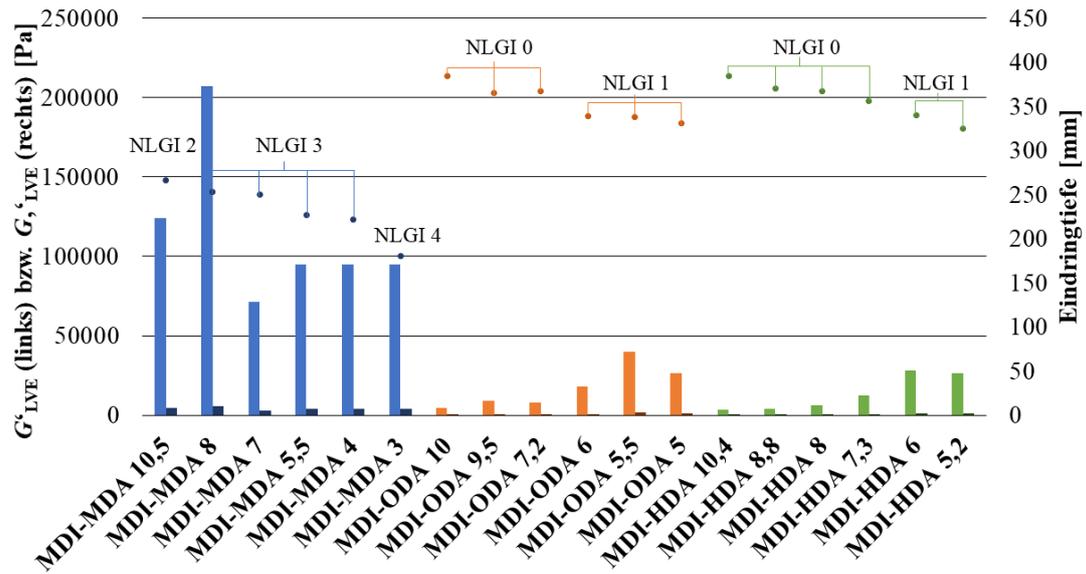


Abb. 22: Auftragung des G' und G'' gegen den Polymerisationsgrad P_n für alle drei Polyureasysteme in Korrelation zu den Eindringtiefen der Penetrationsmessung und daraus resultierender NLGI-Klassen in PAO6.

3.3.2 Tribologische Untersuchung

Neben der Rheologie ist auch das tribologische Verhalten eines Schmierstoffs von großer Bedeutung für die Anwendungsentwicklung. Schmierfette sind in ihrer Anwendung häufig hohen Kräften und Drücken sowie wechselnden Belastungen ausgesetzt. Zwei wichtige Eigenschaften, die daher für die Bewertung von Schmierfetten notwendig sind, sind das Extremdruckverhalten (EP) und das Verschleißschutzverhalten (AW).^[132] Eine Möglichkeit, sowohl die EP- als auch die AW-Eigenschaften in einem zu untersuchen, ist die Durchführung eines Laststufentests auf einem Schwing-Reib-Verschleiß-Tribometer (SRV).^[133] Ein solcher Test wurde daher im Folgenden für alle 18 hergestellten Systeme durchgeführt. Die Auswertung der Messergebnisse dieses Tests erfolgte nach vier verschiedenen Bewertungskriterien: Die Belastungshöhe, bei der ein Schmierstoffversagen auftritt, die Laufzeit der Messung bis zum Auftreten eines Schmierstoffversagens, die Gesamtlaufzeit bis zum Ausfall des Systems und die Fläche unter der Reibwertfunktion. Ein Beispielgraph für einen solchen Test ist in Abb. 23 gezeigt.

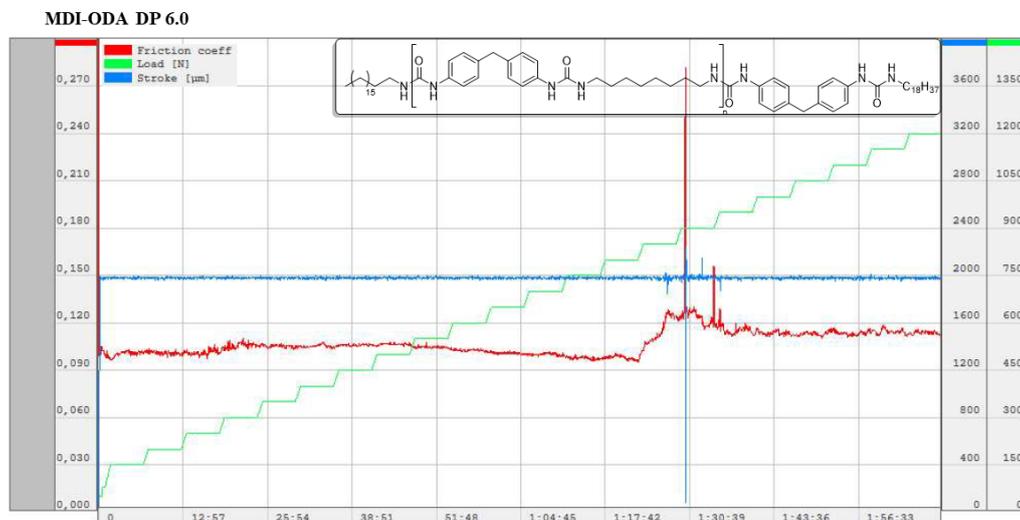


Abb. 23: Ergebnisgraph für einen Laststufentest am Beispiel des MDI-ODA_(6, PA06)-Systems.

Das Belastungsniveau, bei dem die Schmierung versagt, wurde durch das Auftreten eines Reibungsausschlags, eines sogenannten *Stroke*, bestimmt. Mit diesem Bewertungskriterium können die EP-Eigenschaften des Systems berücksichtigt werden. Je höher die erreichte Laststufe ist, desto höher sind die EP-Eigenschaften des Systems. Die nach diesem Bewertungsansatz für jedes System erreichten Laststufen sind in Abb. 24 dargestellt. Nach diesem Kriterium lässt sich für alle drei Verdickerreihen ein Einfluss des P_n auf die erreichte

Laststufe und damit auf die EP-Eigenschaften des Systems erkennen. Für die MDI-MDA_(PAO6)-Systeme tritt dieser Einfluss nur für kürzere Polymerketten auf. Bei längeren Ketten wird die maximale Laststufe des Tests von 1200 N immer erreicht. Bei diesem System führen also höhere P_n zu besseren EP-Eigenschaften in Bezug auf dieses Bewertungskriterium. Die MDI-ODA_(PAO6)- und MDI-HDA_(PAO6)-Systeme zeigten bei den rheologischen Tests ein ähnliches Verhalten. Im Laststufentest steigt das erreichte Belastungsniveau zunächst mit abnehmendem P_n an, bevor es sein Maximum erreicht. Anschließend fällt das erreichte Belastungsniveau mit weiter abnehmendem P_n wieder ab. Die kürzesten Polymerketten weisen bei einem P_n von 5 wieder ein höheres Belastungsniveau auf. Dieses abweichende Verhalten ist auf den unterschiedlichen chemischen Aufbau der Systeme zurückzuführen. Die Systemreihe MDI-MDA_(PAO6) weist eine geringere Kettenbeweglichkeit auf als die beiden anderen Systemreihen. Die beiden anderen Systemreihen weisen aufgrund ihrer chemischen Struktur eine ähnliche bzw. höhere Kettenbeweglichkeit auf. Je nach Kettenlänge können also unterschiedliche Faltungsmechanismen der Polymerketten auftreten. Dies kann zu einem Optimum bei einem bestimmten P_n führen.

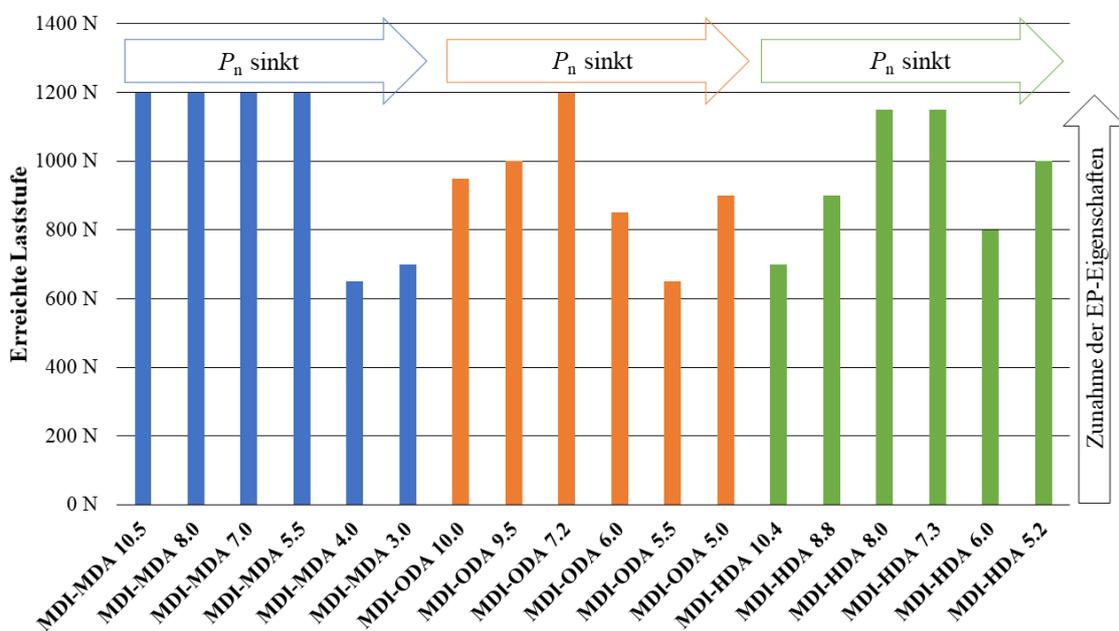


Abb. 24: Erreichte Laststufe in Newton für alle 18 Polyureasysteme in PAO6 mit variierendem P_n im Laststufentest.

Eine Auswertung nach der erreichten Laststufe deckt jedoch nicht alle Parameter eines solchen Tests ab. Experimentell wird eine Laststufe für 5 min konstant gehalten und dann um 50 N erhöht. Die erreichte Laststufe gibt also keine Auskunft darüber, ob das System beim Wechsel auf eine neue Laststufe, während einer Laststufe oder am Ende einer Laststufe

aufgegeben hat. Als zweites Bewertungskriterium wurde daher die Laufzeit der Messung gewählt, bei der ein Reibungsausschlag auftritt. Dieses Kriterium basiert dementsprechend auf der gleichen Datenbasis und sollte daher eine Korrelation zur erreichten Laststufe aufweisen. Da dieses Bewertungskriterium die untersuchten Systeme innerhalb ihrer erreichten Laststufe genauer klassifiziert, kann es als Korrekturkriterium der erreichten Laststufe angesehen werden und gibt somit auch Auskunft über die EP-Eigenschaften eines Systems. Die mit diesem Bewertungsansatz erzielten Laufzeiten für jedes System sind in Abb. 25 dargestellt.

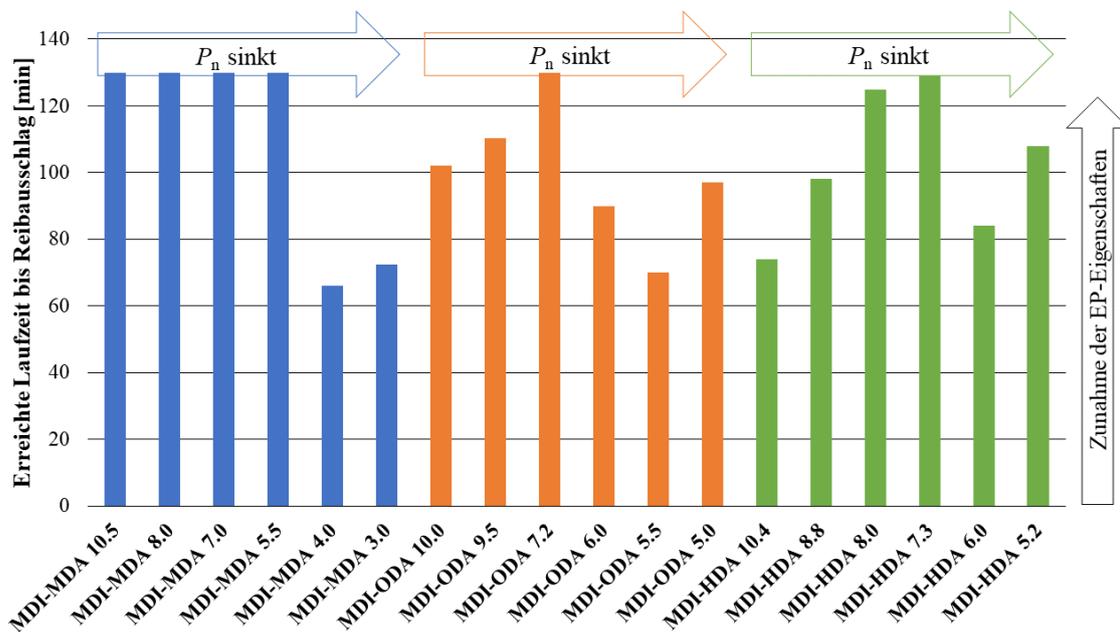


Abb. 25: Erreichte Laufzeit bis zum Auftreten eines Reibungsausschlags für alle 18 Polyureasysteme in PAO6 mit variierendem P_n im Laststufentest.

Die Ergebnisse korrelieren erwartungsgemäß direkt mit dem vorherigen Bewertungskriterium. Für die Systeme MDI-MDA_(PAO6) und MDI-ODA_(PAO6) ergeben sich aus dieser Auswertung keine neuen Erkenntnisse. Für die MDI-HDA_(PAO6)-Systeme konnte jedoch bisher kein eindeutiges Optimum in Bezug auf den P_n ermittelt werden. Das Korrekturkriterium zeigt jedoch, dass bei einem P_n von 8,0 und 7,3 in diesem System beide Proben die gleiche Laststufe erreichen, die kürzere Polymerkette jedoch eine längere Laufzeit erzielt. Dies korreliert mit den Beobachtungen für das vergleichbare MDI-ODA_(PAO6)-System. Ein Problem bei diesen beiden Bewertungskriterien ist, dass keine Informationen über die Art des Ereignisses gewonnen werden können. Warum kommt es zu einem Reibungsausschlag? Versagt das Fettsystem wirklich bei dieser Laststufe oder Laufzeit? Oder handelt es sich möglicherweise nur um eine kurzzeitige Erhöhung der Reibung durch die wechselnde Belastung oder einen sich lösenden Verschleißpartikel? Liegt

nur eine kurzzeitige Reibungserhöhung vor, kann man nicht von einem vollständigen Ausfall der Schmierwirkung sprechen. Das System erholt sich nach dem Ereignis wieder und die Messung wird fortgesetzt. Die Reibung und damit der Verschleiß hat also innerhalb dieses Ereignisses noch kein Niveau erreicht, bei dem irreparable Schäden an der polierten Messplatte auftreten. Die Gesamtlaufzeit der Messung bis zum Abschalten des Messsystems ist daher ein weiteres wichtiges Bewertungskriterium, das auch Auskunft über die AW-Eigenschaften des Fettsystems gibt. Die Ergebnisse nach diesem Bewertungskriterium sind in Abb. 26 dargestellt.

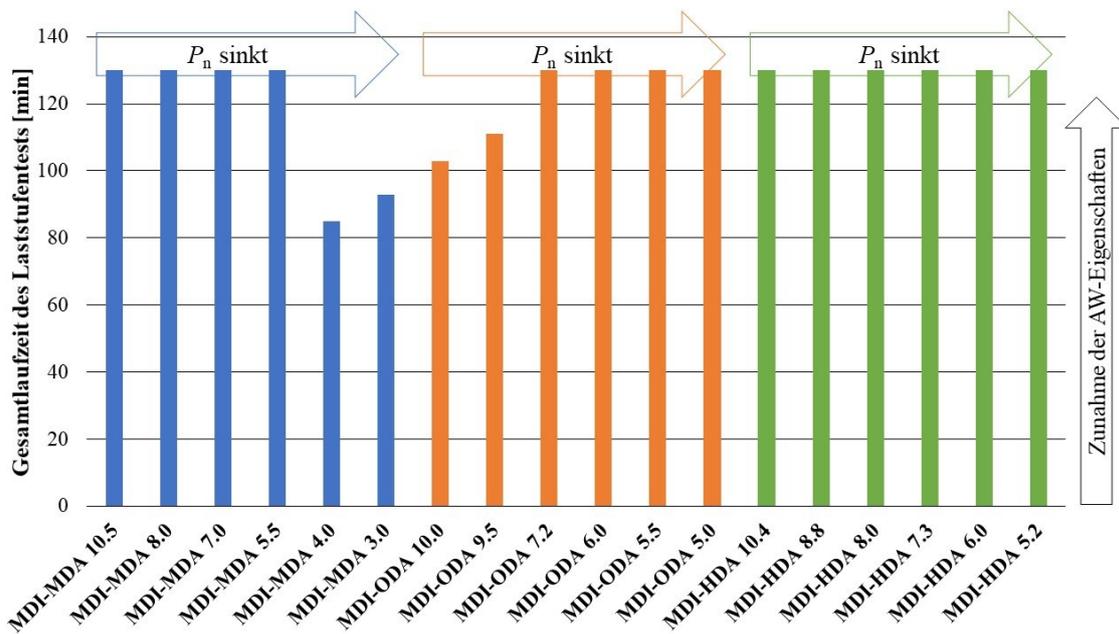


Abb. 26: Erreichte Gesamtlaufzeit des Laststufentests in Minuten für alle 18 Polyureasysteme in PAO6 mit variierendem P_n im Laststufentest.

Unter Berücksichtigung der konstanten 5 min pro Laststufe beträgt die maximale Laufzeit des Laststufentests 130 min. Für die MDI-MDA_(PAO6)-Systeme ist zu erkennen, dass nur die beiden Systeme mit einem P_n von 4,0 und 3,0 die maximale Laufzeit des Tests nicht erreichen. So treten irreparable Schäden bereits bei 85 bzw. 93 min auf. Hinsichtlich der AW-Eigenschaften scheinen hier größere P_n bevorzugt zu sein. Ein ähnliches Bild ergibt sich beim Vergleich der erreichten Laststufen. Es fällt jedoch auf, dass das erreichte Belastungsniveau durch einen Reibungsaussschlag bei 66 und 72,5 min bestimmt wurde. Das eigentliche Auftreten der irreparablen Schäden findet jedoch zu einem späteren Zeitpunkt statt. Es kann also von einer kurzfristigen Erholung des Schmierfilms ausgegangen werden. Ein gegenteiliger Effekt ist für die MDI-ODA_(PAO6)-Systeme zu beobachten. Nur die Proben mit einem P_n von 10 und 9,5 erreichen hier nicht die maximale Laufzeit. Somit scheinen kürzere Ketten für die AW-Eigenschaften bevorzugt zu sein. Der Systemausfall liegt im

gleichen Zeitfenster wie das Auftreten der Reibungsausschläge bei der Ermittlung der erreichten Laststufe. Eine Erholung des Schmierfilms findet hier nicht statt. Bei den MDI-HDA_(PAO6)-Systemen erreichten alle Proben die maximale Laufzeit. Dies ist besonders auffällig, da keine der Proben die maximale Laststufe von 1200 N erreicht hat. Dies deutet auf ein gutes Erholungsverhalten des Schmierfilms für dieses System hin. Dieser Effekt scheint P_n -unabhängig zu sein.

Ein weiteres Bewertungskriterium für AW-Eigenschaften liegt in der Betrachtung des Reibungskoeffizienten über die gesamte Messung. Eine Möglichkeit der Betrachtung ist der Mittelwert des Reibungskoeffizienten. Da dieser Wert jedoch durch unterschiedliche Auslenkungen während des Reibungsausschlags beeinflusst wird, würde dies zu einer Größe mit unterschiedlichem Fehler führen. Daher wurde im Folgenden die Fläche unter der Funktion des Reibungskoeffizienten verwendet. Um dies für Proben mit Reibungsausschlag gleich zu halten, wurden die Flächen ab Auftreten des Ausschlags auf den höchsten Punkt des Hubs bis zur maximalen Laufzeit normiert. Die Ergebnisse dieser Auswertung sind in Abb. 27 dargestellt.

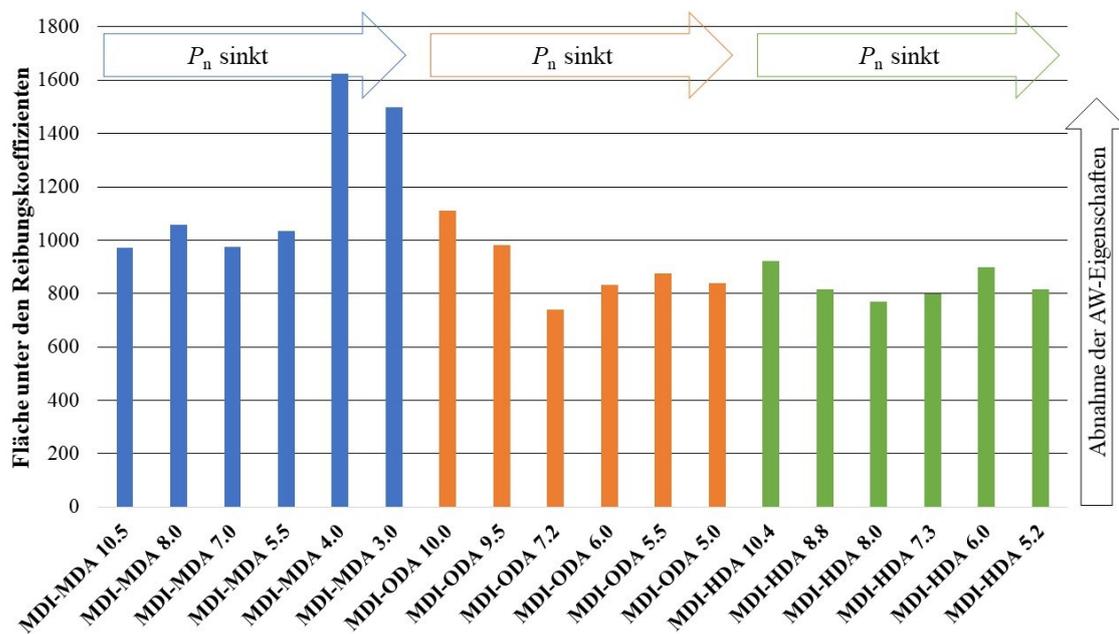


Abb. 27: Fläche unter dem Reibungskoeffizienten für alle 18 Polyureasysteme in PAO6 mit variierendem P_n im Laststufentest.

Diese Auswertung zeigt, dass alle Systeme mit Ausnahme von zwei Proben vergleichbare Reibungswerte erzeugen. Die Ergebnisse korrelieren mit der Auswertung in Bezug auf die Gesamtlaufzeit der Messung. Die AW-Eigenschaften dieser Systeme scheinen also viel weniger vom P_n abzuhängen als es die EP-Eigenschaften tun.

3.3.3 Thermoanalyse

Ein Einfluss des Polymerisationsgrades bzw. der molaren Masse wurde mittels drei verschiedenen Thermoanalysen untersucht. Hierfür wurden die Tropfpunkte aller synthetisierten Fette bestimmt, sowie die Schmierfette mittels *Differential Scanning Calorimetry* (DSC) und thermogravimetrischer Analyse (TGA) untersucht.

Die bestimmten Tropfpunkte (T_{TP}) nach DIN ISO 2176^[63] wurden mit den zuvor bestimmten Polymerisationsgraden der Verdicker korreliert. Die Ergebnisse der Messungen finden sich in Tab. 7. Alle Tropfpunkte der Schmierfette liegen über 240 °C und weisen somit Hochtemperatureignung auf. Im Mittel liegen die Werte bei 252,5 °C. Für die MDI-MDA_(PAO6)-Systeme schwanken die gemessenen Werte um bis zu 5,6 °C. Dieser Unterschied ist vernachlässigbar gering. Es ist kein direkter Einfluss der Molmasse auf den Tropfpunkt zu erkennen. Für die MDI-ODA_(PAO6)-Systeme schwanken die gemessenen Werte um bis zu 9,1 °C. Für dieses System könnte ein minimaler Einfluss der molaren Masse vorhanden sein. Hierbei ist jedoch kein regelmäßiger Einfluss zu erkennen. Im Mittel liegen die Werte bei 249,4 °C. Für die MDI-HDA_(PAO6)-Systeme schwanken die gemessenen Werte um 12,1 °C. Ähnlich wie bei den MDI-ODA_(PAO6)-Systemen könnte hier ein Einfluss der molaren Masse vorhanden sein. Auch hier ist jedoch keine Regelmäßigkeit zu erkennen. Im Gesamtmittel liegen die Werte bei 253,3 °C und schwanken um 3,9 °C zwischen den drei Schmierfettssystemen. Es liegt somit weder zwischen den Systemen noch im selben Schmierfett ein nennenswerter Einfluss der Molmasse auf den Tropfpunkt vor.

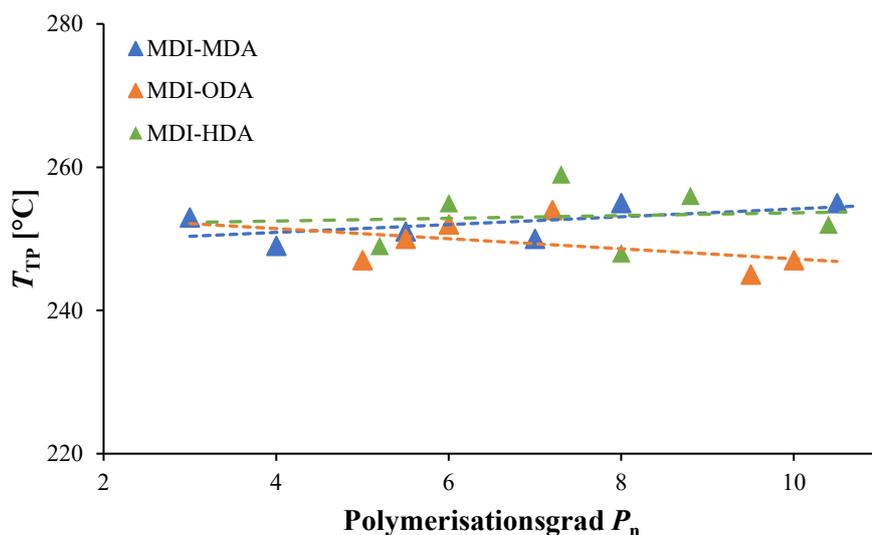


Abb. 28: Auftragung der bestimmten Tropfpunkte gegen den Polymerisationsgrad für die Systeme MDI-MDA_(PAO6) (blau), MDI-ODA_(PAO6) (orange), MDI-HDA_(PAO6) (grün).

Tab. 7: Ergebnisse der Tropfpunktmessungen der drei Schmierfettssysteme in PAO6.

MDI-MDA		MDI-ODA		MDI-HDA	
P_n (M_n [kDa])	T_{TP} [°C] ^a	P_n (M_n [kDa])	T_{TP} [°C] ^a	P_n (M_n [kDa])	T_{TP} [°C] ^a
10,5 (5,2)	255,1	10,0 (4,5)	246,9	10,4 (4,4)	251,5
8,0 (4,1)	255,4	9,5 (4,3)	245,1	8,8 (3,8)	256,7
7,0 (3,7)	250,0	7,2 (3,4)	254,2	8,0 (3,5)	247,8
5,5 (3,0)	251,3	6,0 (2,9)	252,8	7,3 (3,2)	259,9
4,0 (2,3)	249,8	5,5 (2,7)	250,2	6,0 (2,7)	255,3
3,0 (1,9)	253,3	5,0 (2,5)	247,1	5,2 (2,4)	248,6

^a Tropfpunkt durch optische Detektion des ersten Tropfens bei 5 °C/min

Die Ergebnisse der Tropfpunktbestimmung stehen im Widerspruch zu den Ergebnissen nach LIU^[113], welche ergaben, dass für Di-, Tetra-, Hexa- und Octaurea eine Zunahme des Tropfpunktes auf bis zu 280 – 315 °C für einen MDI-MDA-Verdicker beobachtet werden konnte. Die im Rahmen dieser Arbeit betrachteten MDI-MDA-Verdicker entsprechen für einen $P_n = 3$ bzw. 4 einem Hexa- bzw. Octaurea. Selbst zum untersten Messwert nach LIU^[113] entspricht die Differenz aller bestimmten Messwerte 25 – 30 °C. Die Mittelwerte der hier bestimmten Polyureaverdicker liegen mit ca. 250 °C auch eher im Rahmen der üblichen Tropfpunkte für kommerziell erhältliche Urea-Systeme, welche häufig auf einem MDI-MDA-Verdicker basieren.^[83,114] Üblicherweise variieren die Tropfpunkte hier je nach Additivierung zwischen 240 – 275 °C.^[134–136]

Die DSC-Messungen erfolgten mit einer Heizrate von 20 °C/min und einer Kühlrate von 10 °C/min direkt am Schmierfett. Die Untersuchungen der Proben mittels DSC zeigten im Messbereich von 20 – 280 °C lediglich thermische Übergänge ($T_{TÜ}$) für alle Proben, die keinem klassischen thermischen Übergang, wie der Schmelztemperatur (T_M) oder der Kristallisationstemperatur (T_K) zugeordnet werden können. Vergleichbare Beobachtungen finden sich in der Literatur nicht. Eine Integration der Signale ergab Enthalpien zwischen 2,5 – 5 J/g bezogen auf den Verdickeranteil für $T_{TÜ}$. Für ein T_M bzw. T_K wären deutlich höhere Enthalpien (>60 J/g) zu erwarten gewesen.^[137] Die bestimmten Temperaturen dieser Übergänge finden sich in Tab. 8. Falls ein geringer Einfluss der Molmasse auf diesen thermischen Übergang vorhanden ist, kann auch hier keine Regelmäßigkeit identifiziert

werden. Zwischen den drei Systemen kann jedoch ein Unterschied für $T_{TÜ}$ festgestellt werden. Die MDI-MDA_(PAO6)-Systeme liegen im Mittel bei 69,3 °C, die MDI-ODA_(PAO6)-Systeme bei 92,6 °C und die MDI-HDA_(PAO6)-Systeme bei 84,6 °C. Somit scheint die Alkylkette in der Wiederholungseinheit der Polymere einen Einfluss auf $T_{TÜ}$ zu haben. Von 6 auf 8 Kohlenstoffatomen in der Alkylkette pro Wiederholungseinheit scheint eine Erhöhung von $T_{TÜ}$ stattzufinden. Möglicherweise haben hier physikalische Wechselwirkungen zwischen Öl und Verdicker einen Einfluss auf $T_{TÜ}$.

Die Untersuchungen der Proben mittels TGA zeigten ebenfalls keinen Einfluss der Molmasse auf die Zersetzungstemperatur (T_z) bei 5% Masseverlust. Lediglich die MDI-MDA_(PAO6)-Systeme zeigten eine leicht höhere Zersetzungstemperatur als die anderen beiden Systemreihen. Dies ist auf die höhere Stabilität der vollaromatischen Rückgratstruktur des Polymers zurückzuführen. Die Zersetzungstemperaturen aller Verdicker sind ebenfalls in Tab. 8 aufgelistet.

Tab. 8: Ergebnisse der thermischen Analyse mit DSC und TGA der Polyureaverdicker in PAO6.

MDI-MDA			MDI-ODA			MDI-HDA		
P_n	$T_{TÜ}$ [°C] ^a	T_z [°C] ^b	P_n	$T_{TÜ}$ [°C] ^a	T_z [°C] ^b	P_n	$T_{TÜ}$ [°C] ^a	T_z [°C] ^b
10,5	66,3	300,4	10,0	95,5	277,4	10,4	90,1	287,4
8,0	62,8	301,5	9,5	96,8	281,2	8,8	75,8	285,2
7,0	67,2	299,1	7,2	100,0	284,2	8,0	83,6	286,1
5,5	69,0	298,5	6,0	87,2	282,5	7,3	86,4	284,7
4,0	72,5	302,1	5,5	92,3	283,8	6,0	85,7	285,5
3,0	77,9	300,1	5,0	83,6	280,0	5,2	86,0	283,9

^a Thermische Übergänge mittels Heizkurve bei 20 °C/min.. ^b Zersetzungstemperatur bei 5% Masseverlust.

Insgesamt konnte somit kein Einfluss des Polymerisationsgrades bzw. der molaren Masse auf das thermische Verhalten der Verdicker festgestellt werden. Für die Untersuchung und Entwicklung weiterer Systeme kann die molare Masse bzw. der Polymerisationsgrad in vergleichbaren P_n -Bereichen somit hinsichtlich der thermischen Eigenschaften vernachlässigt werden.

3.3.4 Rasterelektronenmikroskopie

Die Proben wurden zur optischen Analyse mittels Rasterelektronenmikroskopie (REM) untersucht. Zur Untersuchung des Einflusses der molaren Masse wurden Bilder der Schmierfettssysteme bei verschiedenen molaren Massen aufgenommen. Abb. 29 zeigt einen direkten Vergleich der Systeme für den jeweils höchsten und geringsten P_n (weitere Aufnahmen finden sich im **Anhang** Abb. A51 - 53). Die Bilder desselben Verdickers zeigen nahezu dieselbe Morphologie. Für keins der Verdickersysteme ist ein Einfluss der molaren Masse zu erkennen. Alle Aufnahmen der extrahierten Verdicker ähneln einer porösen, schwammartigen Struktur. Im Vergleich untereinander, sind die Strukturen des MDI-ODA-Systems und des MDI-HDA-Systems nahezu identisch. Die Struktur vom MDI-MDA-System wirkt gröber als die der anderen beiden Systeme. Dies ist vermutlich auf eine höhere Kristallinität durch zusätzliche Wechselwirkungen der Aromaten der MDA-Einheit zurückzuführen.^[138] Unter der Berücksichtigung der NLGI-Klasse (**Kapitel 3.3.5**) ist es auffällig, dass die Schmierfette des MDI-MDA_(PAO6)-Systems im Bereich der NLGI-Klassen zwischen 2-4 liegen. Die beiden anderen Schmierfettssysteme liegen bei den NLGI-Klassen zwischen 0-1 und sind somit deutlich weicher als die MDI-MDA_(PAO6)-Fette. Die gröbere Morphologie des Systems kann als möglicher Grund hierfür angesehen werden, da in die feinere Schwammstruktur der anderen beiden Systeme mehr Öl gelangen kann.^[139,140] Hierdurch könnten die viskoelastischen Eigenschaften des Fettes weniger durch den Verdicker dominiert werden, woraus ein weicherer Fett resultieren könnte.

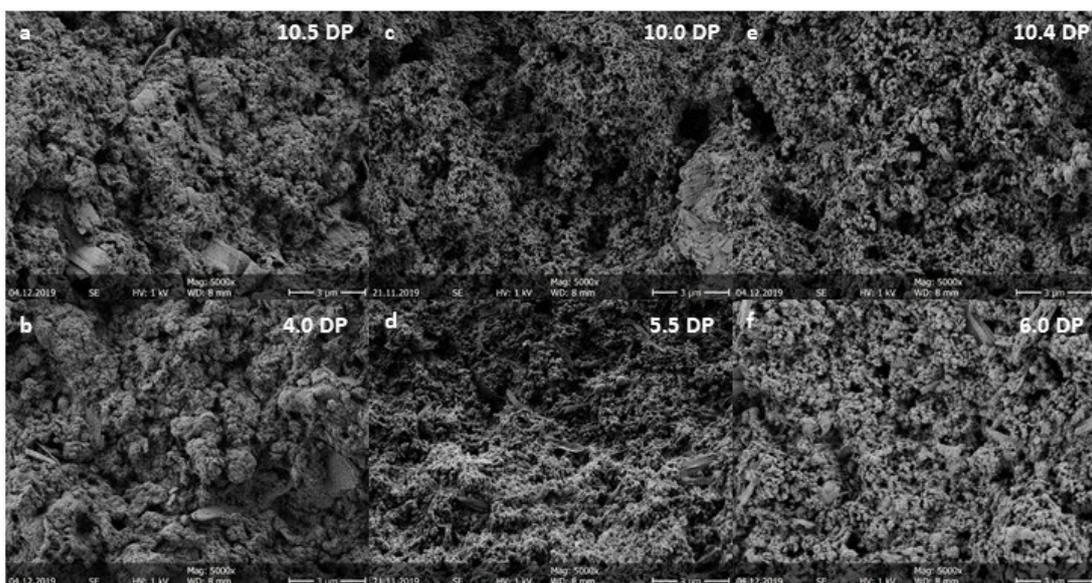


Abb. 29: REM Aufnahmen des MDI-MDA- (a,b), MDI-ODA- (c,d) und MDI-HDA-Systems (e,f) nach Extraktion aus PAO6 mit Cyclohexan für eine Woche.

3.3.5 NLGI-Klassenbestimmung

Die drei Fettsysteme wurden auch in Abhängigkeit der molaren Masse hinsichtlich ihrer NLGI-Klassen mit statischer Penetration untersucht. Die Bestimmung der NLGI-Klassen erfolgte angelehnt an die DIN-51818^[141]. Der Unterschied hierzu ist, dass nach Norm die NLGI-Klasse in Walkpenetration bestimmt wird. Es ist zu berücksichtigen, dass neben der Molmasse auch der Verdickeranteil zwischen den Systemen variiert. Dieser wurde durch Zentrifugation für jedes System optimiert und stellt daher den optimierten Verdickeranteil für den jeweiligen P_n dar. Eine Zu- bzw. Abnahme dieses Anteils ist dabei nicht regelmäßig zur Zunahme von P_n . Wie aus Tab. 9 ersichtlich ist, wurden zwei Beobachtungen gemacht. Alle Fette zeigten eine größere Penetration mit zunehmendem Polymerisationsgrad, was darauf hindeutet, dass die Fette weicher werden, wenn die Molmasse des polymeren Verdickers zunimmt. Die Fette der MDI-MDA_(PAO6)-Reihe zeigten NLGI-Klassen zwischen 2 – 4, während die beiden anderen Schmierfettssystemreihen MDI-HDA_(PAO6) und MDI-ODA_(PAO6) NLGI-Klassen zwischen 0 – 1 aufwiesen und deutlich weicher als die MDI-MDA_(PAO6)-Fette sind. Somit hat der Einfluss der chemischen Struktur des polymeren Verdickers einen wesentlich stärkeren Einfluss auf das statische Penetrationsverhalten und damit auf die endgültige NLGI-Klasse als der Polymerisationsgrad innerhalb einer Polyharnstoffreihe.

Tab. 9: Ergebnisse der NLGI-Klassenbestimmung der Polyureasysteme in PAO6.

MDI-MDA			MDI-ODA			MDI-HDA		
P_n	Penetration [mm] ^a	NLGI- Klasse ^b	P_n	Penetration [mm] ^a	NLGI- Klasse ^b	P_n	Penetration [mm] ^a	NLGI- Klasse ^b
10,5	266	2	10,0	385	0	10,4	385	0
8,0	253	3	9,5	365	0	8,8	370	0
7,0	250	3	7,2	357	0	8,0	367	0
5,5	227	3	6,0	339	1	7,3	356	0
4,0	222	3	5,5	338	1	6,0	340	1
3,0	180	4	5,0	331	1	5,2	325	1

^a Eindringtiefe des Konus in das ungewalkte Fett. ^b NLGI-Klasse in Abhängigkeit der Penetration nach DIN-51818.

3.3.6 Fazit: Untersuchung des Molmasseneinflusses

Es wurde der Einfluss der Molmasse M_n bzw. des Polymerisationsgrades P_n und der chemischen Struktur von drei verschiedenen Polyharnstoffreihen auf unterschiedliche Eigenschaften der resultierenden Fette untersucht. Hierbei ist zu berücksichtigen das neben dem P_n auch immer der Verdickeranteil variiert. Es wurden drei verschiedene Reihen von Polyharnstoffverdickern durch Polyadditionsreaktion von Methylendiphenylisocyanat (MDI) und drei Diaminen, d.h. 4,4'-Diaminodiphenylmethan (MDA), 1,6-Hexamethyldiamin (HDA) und 1,8-Octamethyldiamin (ODA), hergestellt. Die fertigen Fette enthielten zwischen 5 und 20 Gew.-% des Polyharnstoffverdickers mit einem Polymerisationsgrad zwischen 3 und 10,5. Die rheologische und tribologische Analyse der verschiedenen Fette zeigte, dass die EP- und AW-Eigenschaften, die Fließgrenzen und die NLGI-Klassenbestimmung eine Abhängigkeit vom P_n des Polyharnstoffverdickers sowie von der molekularen Struktur des verwendeten Verdickers aufweisen. Eine direkte kausale Korrelation der rheologisch ermittelten Fließgrenze und den Ergebnissen der tribologischen Untersuchung ist jedoch nicht möglich, da in der Anwendung zumeist Belastungen weit oberhalb der Fließgrenze vorliegen. Die Fließgrenze könnte jedoch als Elastizitätsgrenze einen Einfluss auf Reibung und den Verschleiß bei ruhenden Lagern haben, die beispielsweise durch Schwingungen von außen einer lateralen Belastung ausgesetzt sind. Tribologisch kann der P_n als eine Art internes Additiv zur Beeinflussung der EP- und AW-Eigenschaften angesehen werden. Hierdurch ließe sich der Einsatz von externen Additiven in Schmierfetten verringern. Da diese häufig nicht biobasiert oder nachhaltig hergestellt werden können, kann dies als klarer Vorteil angesehen werden. Hierbei ist jedoch auch zu beachten, dass der P_n des Verdickers auch die NLGI-Klasse des Schmierfettes beeinflusst. Da die Schmierfette mit steigendem P_n weicher werden, könnte eine Erhöhung des P_n zu einer zu geringen NLGI-Klasse führen, und die Eignung des Systems somit einschränken.

Tab. 10: Feststellung eines Einflusses der Molmasse in den jeweiligen analytischen Untersuchungen.

Verdickersystem	Rheologie	Tribologie	DSC	TGA	Tropfpunkt	REM	NLGI
MDI-MDA	✓	✓	✗	✗	✗	✗	✓
MDI-ODA	✓	✓	✗	✗	✗	✗	✓
MDI-HDA	✓	✓	✗	✗	✗	✗	✓

✓ = Einfluss der Molmasse, ✗ = kein Einfluss der Molmasse

3.4 Biobasierte Polyharnstoffe

Ein weiteres Ziel dieser Arbeit war die Synthese biobasierter Verdickersysteme. MDI-basierte Systeme waren zum Zeitpunkt dieser Arbeit noch nicht biobasiert herstellbar. Allerdings wird MDI über Anilin als Grundchemikalie hergestellt. 2017 kündigte die Firma COVESTRO erstmals an, dass die industrielle Herstellung von biobasiertem Anilin gelang.^[142] Anfang 2021 gingen erstmals 2000 t nachhaltig produziertes Benzol von TOTAL an COVESTRO zur Anilin-Herstellung.^[143] Die Verfügbarkeit von biobasiertem MDI ist somit für die Zukunft absehbar. MDI-basierte Systeme können somit als *Drop-in* Systeme betrachtet werden. Im Rahmen dieser Arbeit wurde der Fokus für die Polyharnstoffverdicker-Synthese auf ein bereits nachhaltig verfügbares Diisocyanat gelegt: 1,5-Pentamethyldiisocyanat (PDI) (Abb. 30).

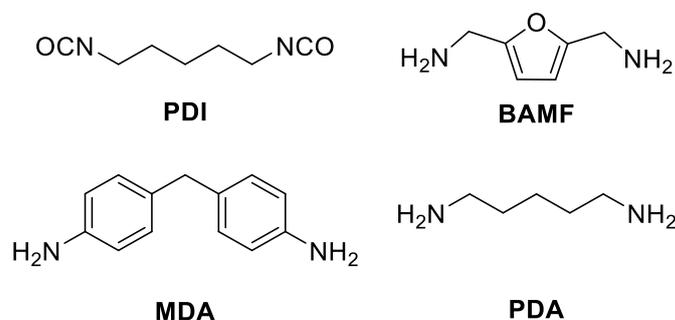
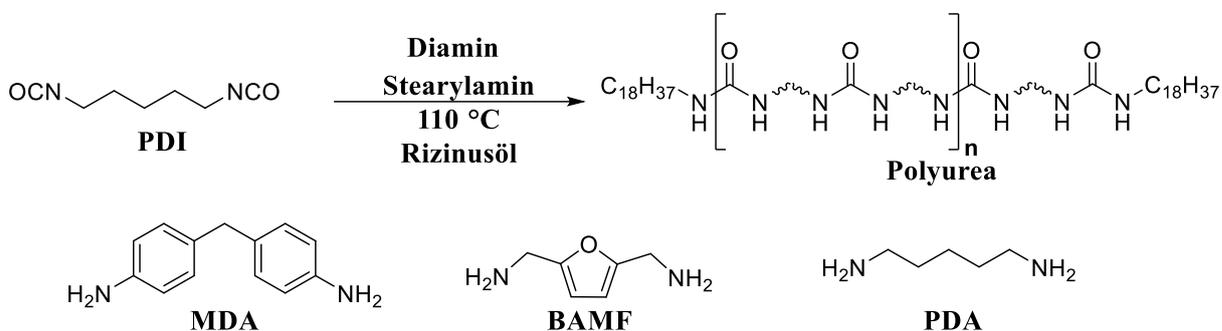


Abb. 30: Strukturformeln des Diisocyanats PDI und der Diamine BAMF, MDA, PDA.

PDI wird als Chemikalie unter dem Markennamen Desmodur® eco N von COVESTRO vertrieben.^[144] PDI besteht zu 55% aus Kohlenstoffatomen, wobei 70% dieser aus nachwachsenden Rohstoffen stammen.^[145] Als biobasierte Diamine wurden 1,5-Pentamethyldiamin (PDA), 2,5-Bisaminomethylfuran (BAMF) und 4,4'-Diaminodiphenylmethan (MDA) gewählt (Abb. 30). Da MDA als Vorstufe von MDI ebenfalls aus Anilin gewonnen wird, stand dies im Rahmen dieser Arbeit noch nicht biobasiert zur Verfügung. Das PDI-MDA System stellt somit ein vielversprechendes, halb biobasiertes System dar. PDA wird als Vorstufe von PDI auf Basis von Futtermaisstärke gewonnen. Der nicht biogene Kohlenstoff des PDI stammt hierbei aus der Phosgenierung.^[146] Die Herstellung von biobasiertem BAMF erfolgt auf Zuckerbasis.^[10] Die drei genannten biobasierenden Diamine sind kommerziell verfügbar.

3.5 Syntheseplanung biobasierter Polyharnstoffe

Anhand der gewonnenen Daten aus der Untersuchung des Molmasseneinflusses und dem Vorbild kommerziell erhältlicher Polyharnstoffverdicker, sollte im Folgenden eine Polyadditionsreaktion mit PDI und jeweils einem der drei Diamine durchgeführt werden (Schema 8). Die Interpretation der Ergebnisse zeigte, dass die EP-Eigenschaften eines Schmierfetts mit steigender Kettenlänge der Verdicker bis zu einem Maximum zunehmen. Eine höhere Kettenlänge ist somit wünschenswert. Da der Polymerisationsgrad P_n jedoch auch die NLGI-Klasse, AW-Eigenschaften und die Fließgrenze beeinflusst, sollte die Kettenlänge auch nicht zu hoch gewählt werden. Für die folgenden Versuche wurde daher zunächst ein P_n von 9, nach der CAROTHERS-Gleichung (Gl. 16), gewählt. Eine Untersuchung des Molmasseneinflusses sollte nur für Systeme erfolgen, die als geeignet für die Anwendung im Wälzlager eingestuft werden. Hier sollte die Untersuchung bei drei verschiedenen P_n durchgeführt werden. Die Steuerung des P_n erfolgte wie zuvor über den Einsatz von Monoamin. Analog zu kommerziell erhältlichen Systemen wurde für die Synthese Stearylamin verwendet. Stearylamin ist ebenfalls biobasiert kommerziell verfügbar.



Schema 8: Herstellung der PDI basierten Polyharnstoffverdicker mit MDA, BAMF bzw. PDA als Diamin.

Die Auswahl des Basisöls ist eine weitaus komplexere Aufgabe. Da die angestrebten Systeme möglichst vollständig biobasiert sein sollten, muss auch das Basisöl nachwachsend gewonnen werden. Hierzu steht eine Reihe an biogenen Ölen zur Verfügung. Dabei sind mehrere Faktoren zu berücksichtigen: Die Grundölviskosität, die kommerzielle Verfügbarkeit, das Vermeiden einer Konkurrenz zur Nahrungsmittelindustrie, die Oxidationsstabilität und die Kompatibilität mit den jeweiligen Verdickersystemen. Während sich die Kompatibilität in erster Linie experimentell ermitteln lässt, können die anderen Faktoren zur Auswahl des Basisöls herangezogen werden. Mögliche Kandidaten wären sogenannte pflanzliche Öle. Hierzu zählen u.a. Rapsöl, Sonnenblumenöl, Olivenöl,

Sojabohnenöl und Rizinusöl. FISCHER *et al.*^[147] zeigten 2018 bereits, dass die Grundölviskosität einen starken Einfluss auf die Schmierfilmdicke hat. Eine höhere Grundölviskosität könnte dabei bevorzugt sein. Ein Vergleich der Viskositäten (Tab. 11) zeigt, dass Rizinusöl hier mit bis zu 1000 mm²/s bei 20 °C den mit Abstand größten Wert aufweist.^[148] Die anderen vier Öle liegen mit 65 – 84 mm²/s bei 20 °C untereinander in einem ähnlichen Bereich.^[149–151] Diese Zahlen können je nach Charge und Herstellungsprozess abweichen, da es sich um Naturprodukte handelt. Bis auf das Rizinusöl werden die genannten Öle auch als Speiseöle verwendet und stehen somit potenziell in Konkurrenz zum Nahrungsmittelsektor. Wobei die Konkurrenz hier beim Olivenöl als am größten einzuschätzen ist. Auch bei der Oxidationsstabilität weist das Rizinusöl den höchsten Wert mit 35,5 h auf.^[152] Da die im Rahmen dieses Projektes hergestellten Schmierfette für Hochtemperaturanwendungen eingesetzt werden sollen, ist eine hohe Oxidationsstabilität wünschenswert. Die anderen vier Öle haben eine maximale Oxidationsstabilität von 10 h.^[152] Die Wahl des Rizinusöls als Basisöl ist daher als am vielversprechendsten zu bewerten. ASADAUSKAS *et al.*^[153] berichteten bereits 1997 über die Eignung von Rizinusöl als Basisöl für Schmierfettanwendungen. 2011 testeten SÁNCHEZ *et al.*^[154] Bioschmierfette mit Chitin und Chitosanen als Verdicker. Als biogene Basisöle wurden sowohl Rizinusöl als auch Sojabohnenöl verwendet. Die Verdicker in Rizinusöl zeigten hierbei eine deutlich bessere Performance. Insgesamt scheint Rizinusöl eine geeignete Wahl zu sein. Die Herstellung aller biobasierten Polyharnstoffverdicker sollte daher *in-situ* in Rizinusöl erfolgen.

Tab. 11: Auswahl biobasierter Basisöle und ihre Eigenschaften.^[149–152]

Grundöl	Viskosität [mm ² /s] ^a	Dichte [kg/L] ^b	Oxidationsstabilität [h] ^c	Speiseöl
Rapsöl	72	0,910 - 0,917	3 – 10	✓
Sonnenblumenöl	69	0,920	1,5 – 2,5	✓
Sojabohnenöl	65	0,917 - 0,921	2,2 – 5,3	✓
Olivenöl	84	0,911	7 – 8,5	✓
Rizinusöl	1000	0,955 - 0,968	35,5	✗

^a Kinematische Viskosität bei 20 °C. ^b Dichte bei 20 °C. ^c nach DIN ISO 6886^[155].

3.6 Untersuchung biobasierter Polyharnstoffe

Die physikalische Untersuchung der biobasierten Polyharnstoffe erfolgte analog zu den in **Kapitel 3.3** beschriebenen Methoden. Da für das Temperaturverhalten und REM keine Abhängigkeit der molaren Masse festgestellt werden konnte, wurden hier nur Polymere mit einem P_n von 9 untersucht. Die rheologisch ermittelte Fließgrenze wurde für geeignete Systeme auch in Abhängigkeit der molaren Masse untersucht. Im Weiteren erfolgte eine tribologische Untersuchung der biobasierten Schmierfette durch SEYEDMOHAMMAD VAFAEI und DENNIS FISCHER am Institut für Maschinenelemente und Systementwicklung (MSE) der RWTH Aachen University. Da ein Laststufentest an einem SRV-Tribometer nur bedingt Aussagen zu Basisfetten zulässt, wurde für alle folgenden Systeme stattdessen eine Bestimmung der Schmierfilmdicke sowie Reibwertmessungen im Kugel-Scheibe-Tribometer (EHD) durchgeführt.

Die *in-situ*-Polymerisation der Verdicker in Rizinusöl (RZÖ) erfolgte ebenfalls analog zu den zuvor hergestellten Systemen. Im Folgenden wird die Überprüfung des realen P_n über $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie (Abb. 31) am Beispiel des PDI-BAMF_(9, RZÖ)-Systems gezeigt.

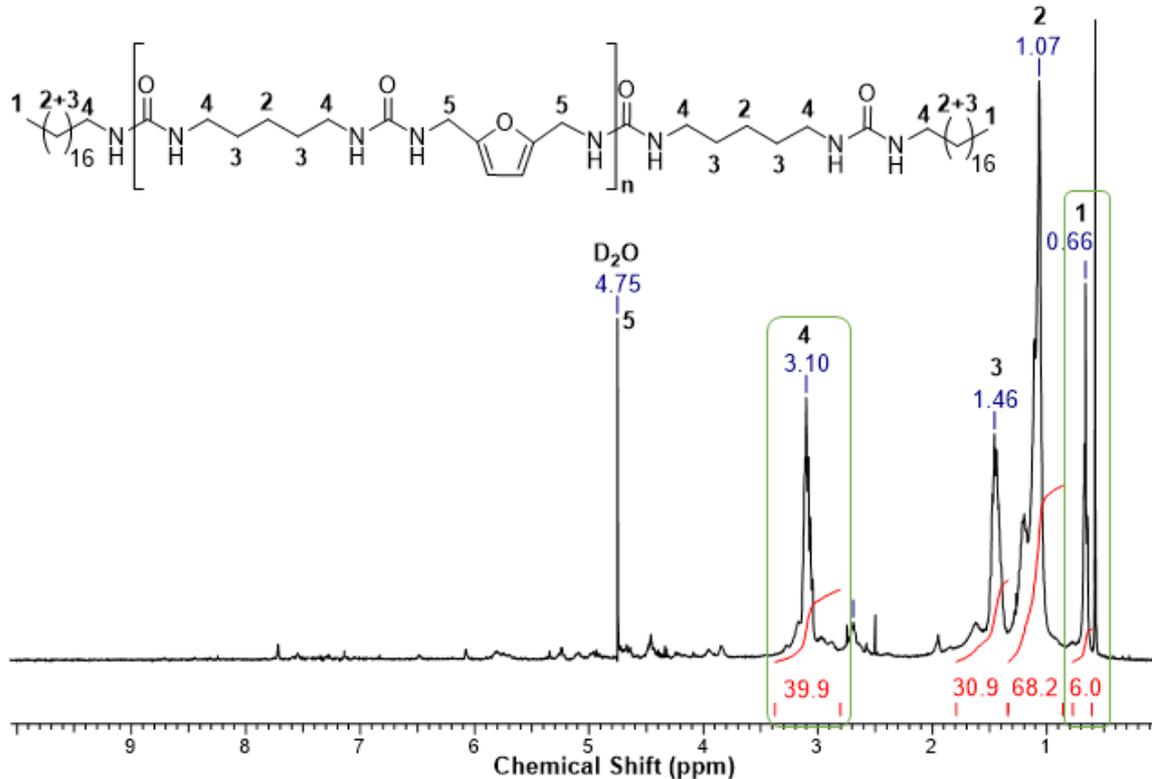


Abb. 31: $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum des PDI-BAMF₍₉₎-Verdickers in H_2SO_4 mit D_2O als Referenz.

Die Referenzierung erfolgte wie zuvor über das Signal der Methylendgruppe (0,66 ppm) auf sechs Protonen. Sowohl bei den PDI-BAMF₍₉₎- und PDI-PDA₍₉₎-Systemen liegen keine basisliniengetrennten Signale vor, welche nur zur Wiederholeinheit n gehören, wie zuvor bei den MDI-basierten Systemen. Daher erfolgte die Auswertung hier über Signal 4 bei 3,10 ppm, welches zu den beiden äußeren CH₂-Gruppen der PDI-Einheit gehört. Hierbei ist zu beachten, dass jeweils über die Endgruppen eine chemisch äquivalente CH₂-Gruppe vorliegt und diese somit auch zu Signal 4 gehören. Daher sind diese bei der Ermittlung des realen P_n zu berücksichtigen und die zugehörigen vier Protonen vom Integral des Signals zu subtrahieren. Für die Berechnung ist somit ein Integralwert von 35,9 anzunehmen. Durch Division durch die Anzahl der Protonen in Signal 4 pro Wiederholeinheit, wird P_n erhalten. Es liegen vier Protonen vor, daher resultiert ein realer P_n von 9. Der reale P_n entspricht somit dem zuvor berechneten theoretischen P_n nach der CAROTHERS-Gleichung (Gl. 16). Die Ermittlung für das PDI-PDA₍₉₎-System erfolgte analog. Hierbei ist jedoch zu berücksichtigen, dass durch das PDA insgesamt acht Protonen pro Wiederholeinheit für Signal 4 vorliegen. Für das PDI-MDA₍₉₎-System erfolgte die Berechnung von P_n analog zu MDI-HDA bzw. MDI-ODA über die Methylenbrücke (3.83 ppm). Die ¹H-NMR-Spektren für PDI-PDA und PDI-MDA finden sich im **Anhang** (Abb. A19+A21). Die Ergebnisse für P_n sind in Tab. 12 aufgelistet.

Tab. 12: Theoretische und bestimmte Kettenlängen und molare Massen der biobasierten Polyharnstoffsysteme.

Verdicker	P_n^a	M_n^b [kDa]	Verdickeranteil ^c [Gew.-%]
PDI-BAMF	9,0 (9,0)	3,1 (3,1)	15 (15)
PDI-MDA	9,0 (9,0)	3,7 (3,7)	15 (15)
PDI-PDA	9,0 (9,0)	2,9 (2,9)	15 (15)

^a Aus ¹H-NMR-Endgruppenanalyse bestimmte P_n Werte, zugehörige über die CAROTHERS-Gleichung ermittelten theoretischen Werte in Klammern. ^b Aus P_n Werten bestimmte molare Masse, zugehörige aus den theoretischen P_n Werten ermittelte molare Massen in Klammern. ^c Bestimmt nach Soxhletextraktion mit Ethylacetat, zugehörige theoretischen Werte in Klammern.

Mit der Kenntnis des realen Polymerisationsgrades bzw. der molaren Masse ist nun eine Berechnung des Anteils an biogenem Kohlenstoff der Verdicker möglich. Für die hergestellten Schmierfette wurde ein theoretischer Verdickeranteil von 15 Gew.-% eingesetzt. Dieser wurde mittels Soxhlet-Extraktion und Gravimetrie für die Systeme experimentell bestätigt. Zentrifugation der Fette führte zu keiner Veränderung dieses

Wertes. Da keine Additive verwendet wurden, lagen für die Fette also 85 Gew.-% Rizinusöl vor. Eine Auflistung der Kohlenstoffverteilung von biogenem- und petrochemischem Anteil ist in Tab. 13 gezeigt.

Tab. 13: Anteil biogener Kohlenstoffatome in den verwendeten Monomeren.

	PDI	BAMF	PDA	MDA	Stearylamin
C_{Bio}^a	5	6	5	0	18
C_{Petro}^b	2	0	0	13	0
C_{Total}^c	7	6	5	13	18

^a Berechnete Anzahl biogener Kohlenstoffe. ^b Anteil Kohlenstoffatome aus petrochemischen Quellen. ^c Summe von C_{Bio} und C_{Petro}.

Unter Berücksichtigung des Polymerisationsgrades von neun, sowie den zwei Endgruppen, resultieren für den PDI-BAMF₍₉₎-Verdicker 135 biogene Kohlenstoffatome und 18 petrochemische Kohlenstoffatome. In Summe entspricht das einem Anteil von 88% biogenen Kohlenstoff am Verdicker. Für das gesamte Schmierfettssystem bedeutet dies, 98 Gew.-% des PDI-BAMF_(9, RZÖ)-Systems basieren auf einer nachwachsenden Kohlenstoffquelle. Analog ergeben sich für den PDI-PDA₍₉₎-Verdicker 126 biogene Kohlenstoffatome und 18 petrochemische Kohlenstoffatome. In Summe resultiert ein 87% biobasierter Verdicker und somit ebenfalls 98 Gew.-% biogener Kohlenstoff für das gesamte Schmierfettssystem. Selbst der PDI-MDA₍₉₎-Verdicker erreicht mit 81 biogenen Kohlenstoffatomen und 135 petrochemischen Kohlenstoffatomen einen 37%igen Anteil an Biobasiertheit. Für das gesamte Schmierfett entspricht dies 91 Gew.-% an nachhaltigem Kohlenstoff. Eine detaillierte Rechnung ist unter Beispielrechnung 1 für das PDI-BAMF_(9, RZÖ)-System gezeigt.

Da zum Zeitpunkt dieses Projektes keine biobasierten Polyharnstoffverdicker kommerziell verfügbar waren, beläuft sich der bis dato maximale Anteil an nachhaltigem Kohlenstoff auf 85 Gew.-%, welcher ausschließlich über das Grundöl erreicht wird.^[37] Für das PDI-BAMF_(9, RZÖ)- und das PDI-PDA_(9, RZÖ)-System würde dies somit eine Steigerung um 13 Gew.-% bedeuten, für das PDI-MDA_(9, RZÖ)-System um 6 Gew.-%. Hier ist zu berücksichtigen, dass es sich bei den hergestellten Systemen um Basisfette handelt und für die kommerzielle Anwendung noch eine Additivierung notwendig ist. Da Additive aktuell zumeist nicht aus nachwachsenden Rohstoffen gewonnen werden, würde somit der Anteil

an biogenem Kohlenstoff in diesen Systemen noch leicht sinken. Für das PDI-MDA_(9, RZÖ)-System kann der Anteil an biobasiertem Kohlenstoff in Zukunft noch weiter erhöht werden und somit können vergleichbare Werte zu den anderen beiden Systemen erreicht werden. Insgesamt ist eine Steigerung von mindestens 10 Gew.-% nachhaltigem Kohlenstoff als großer Erfolg zu bewerten.

Beispielrechnung 1: Zur Bestimmung des Anteils an biogenem Kohlenstoff für das PDI-BAMF_(9, RZÖ)-System:

$$C_{Bio}^{PDI-BAMF} = P_n \cdot (C_{Bio}^{PDI} + C_{Bio}^{BAMF}) + (2 \cdot C_{Bio}^{Stearylamin})$$

$$C_{Bio}^{PDI-BAMF} = 9 \cdot (5 + 6) + (2 \cdot 18) = \mathbf{135}$$

$$C_{Petro}^{PDI-BAMF} = P_n \cdot (C_{Petro}^{PDI} + C_{Petro}^{BAMF}) + (2 \cdot C_{Petro}^{Stearylamin})$$

$$C_{Petro}^{PDI-BAMF} = 9 \cdot (2 + 0) + (2 \cdot 0) = \mathbf{18}$$

$$C_{Total}^{PDI-BAMF} = C_{Bio}^{PDI-BAMF} + C_{Petro}^{PDI-BAMF}$$

$$C_{Total}^{PDI-BAMF} = 135 + 18 = \mathbf{153}$$

$$C_{Bio}^{PDI-BAMF} \% = \frac{C_{Bio}^{PDI-BAMF}}{C_{Total}^{PDI-BAMF}} \cdot 100$$

$$C_{Bio}^{PDI-BAMF} \% = \frac{135}{153} \cdot 100 = \mathbf{88,24}$$

$$C_{Bio}^{Schmierfett} \text{ Gew. -\%} = \left(\text{Verdicker Gew. -\%} \cdot \frac{C_{Bio}^{PDI-BAMF} \%}{100} \right) + \text{Öl Gew. -\%}$$

$$C_{Bio}^{Schmierfett} \text{ Gew. -\%} = 15 \cdot \frac{88,24}{100} + 85 = \mathbf{98,24}$$

Die Berechnung für die anderen beiden Systeme erfolgte analog.

Die vermutlich wichtigste Eigenschaft eines Verdickers ist die Fähigkeit, ein flüssiges Medium zu binden und somit zu verdicken bzw. zu gelieren. Eine Erwähnung dessen scheint aufgrund des Namens Verdickers obsolet. Bei genauer Betrachtung fällt jedoch auf, dass die Fähigkeit zu verdicken nicht gleich bedeutet, dass ein System für bestimmte Anwendungen

geeignet ist. Im Rahmen dieses Projektes stand die Wälzlageranwendung im Fokus. Ein entsprechendes Anforderungsprofil an ein Schmierfettssystem für diese Anwendung sieht somit eine gewisse Festigkeit für eben jene Schmierfette vor. Die Verdicker müssen somit nicht nur einfach die Viskosität des Gesamtfettes erhöhen, sondern das Fett darf unter Normalbedingungen bei 25 °C nicht fließen. Auf die Viskosität bezogen bedeutet dies, dass diese gegen unendlich strebt. Dies trifft zumeist für Schmierfette der NLGI-Klasse 2 oder höher zu. Generell haben Schmierfette für Wälzlageranwendungen daher zumeist eine NLGI-Klasse zwischen 2 – 4.^[156] Ein einfacher Test, um die grundsätzliche Eignung eines neuen Fettes für eben jene Anwendung zu überprüfen, ist der *Tube-Inversion-Test*.^[157] Hierbei wird das Fett in ein Gefäß, z.B. ein 50 mL Falcon™ Tube, überführt und das Gefäß anschließend auf den Kopf gedreht. Eine Probe, dessen Viskosität gegen unendlich strebt, sollte hierbei unter Normalbedingungen und 25 °C nicht am Gefäß herunterfließen. Fließt die Probe dennoch, so ist die Formulierung dieses Fettes als nicht geeignet für eine Wälzlageranwendung einzustufen (Abb. 32). Grundsätzlich heißt dies allerdings nicht, dass der Verdicker nicht geeignet ist. So können beispielsweise eine höhere Konzentration des Verdickers, eine Veränderung des Polymerisationsgrades des Verdickers, die Zugabe von Additiven oder eine Änderung des Grundöls zum Bestehen des *Tube-Inversion-Tests* führen.



Abb. 32: Der *Tube-Inversion-Test* am Beispiel von zwei Proben (links bestanden, rechts nicht bestanden).

Um die Zahl der ausgewählten Schmierfette im Rahmen dieser Arbeit überschaubar zu halten, wurden nur Systeme gewählt, die den *Tube-Inversion-Test* in Rizinusöl ohne Additive bestehen.

Die drei biobasierten Polyharnstofffette konnten alle im *Tube-Inversion-Test* bestehen und wurden als grundlegend geeignet eingestuft. Für alle drei Systeme wurde daher ebenfalls

eine Untersuchung des Molmasseneinflusses anhand von drei verschiedenen Polymerisationsgraden bei 15 Gew.-% Verdickeranteil in der Rheologie durchgeführt. Der Verdickeranteil konnte auch für diese Systeme mittels Soxhlet-Extraktion experimentell bestätigt werden. Die Bestimmung der realen Polymerisationsgrade dieser Fette wurde analog über $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie durchgeführt. Die Ergebnisse hierzu finden sich in Tab. 14.

Tab. 14: Theoretische und bestimmte Kettenlänge und molare Masse der biobasierten Polyharnstoffsysteme.

PDI-PDA		PDI-BAMF		PDI-MDA	
P_n^a	M_n^b [kDa]	P_n^a	M_n^b [kDa]	P_n^a	M_n^b [kDa]
7,2 (13,5)	2,3 (4,0)	9,7 (13,5)	3,9 (4,3)	7,9 (13,5)	1,9 (5,3)
5,4 (9,0)	1,8 (2,9)	3,4 (9,0)	1,6 (3,1)	6,7 (9,0)	1,5 (3,7)
1,9 (5,0)	1,0 (1,8)	2,1 (5,0)	1,5 (1,9)	4,1 (5,0)	0,8 (2,3)

^a Aus $^1\text{H-NMR}$ -Endgruppenanalyse bestimmte P_n Werte, zugehörige über die CAROTHERS-Gleichung ermittelten theoretischen Werte in Klammern. ^b Aus P_n Werten bestimmte molare Masse, zugehörige aus den theoretischen P_n Werten ermittelte molare Massen in Klammern.

Im Vergleich mit den zuvor hergestellten biobasierten Polyharnstofffetten, zeigen alle drei Systeme eine deutlich größere Abweichung vom theoretisch berechneten P_n . Dies ist für diese Proben auf zwei Faktoren zurückzuführen: Zum einen wurden kleinere Ansatzgrößen gewählt, wodurch Verunreinigungen und Abweichungen in der Stöchiometrie zu größeren Fehlern führen, zum anderen neigen aliphatische Diisocyanate zu Trimerisierungsreaktionen. PDI ist daher kommerziell als Chemikalie auch nur als Trimer verfügbar.^[158] Das verwendete PDI in diesen Reaktionen war bereits länger geöffnet, wodurch eine Trimerisierung nicht unwahrscheinlich ist. Für nachfolgende Experimente ist somit zu empfehlen, nur frisches PDI oder rein trimeres PDI zu verwenden und dies entsprechend in der Stöchiometrie zu berücksichtigen. Da für die Molmassenabhängigkeit der Verdicker in der Rheologie nur die realen Werte relevant sind und diese mittels $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie bestimmt werden konnten, wurde die Synthese dieser Systeme nicht noch einmal wiederholt.

3.6.1 Rheologische Untersuchung biobasierter Polyharnstoffe

Für die biosbasierten Polyharnstoffe wurde analog eine rheologische Untersuchung der Fließgrenze γ_F der synthetisierten Schmierfette bei 25 °C durchgeführt. Die Fließgrenze wurde auch hier nach DIN 51810-2^[67] über den Schnittpunkt der logarithmisch aufgetragenen Kurven von Speicher- (G') und Verlustmodul (G'') bestimmt und mit den zuvor bestimmten Polymerisationsgraden P_n der Verdicker korreliert. Ein Beispiel für die graphische Auftragung von G' und G'' und dem daraus resultierenden Schnittpunkt findet sich in Abb. 17.

Da zuvor gezeigt werden konnte, dass die relative Fließgrenze γ_F unabhängig vom Verdickeranteil ist, wurde auch hier γ_F bestimmt. So ist außerdem ein Vergleich der Systeme untereinander möglich. Alle drei Verdickersysteme zeigten insgesamt eine flache Steigung in Abhängigkeit von P_n (Abb. 33). Das PDI-PDA_(RZÖ)-System wies dabei die jeweils höchsten Werte in der Fließgrenze γ_F auf, das PDI-BAMF_(RZÖ)-System die zweithöchsten und das PDI-MDA_(RZÖ)-System die niedrigsten. Im Vergleich zum kommerziell erhältlichen System (MDI-MDA), zeigten alle drei Systeme für höhere Polymerisationsgrade geringere Werte für die Fließgrenze γ_F . Zwischen zwei bis vier Wiederholeinheiten n kommt es zum Schnittpunkt der Geraden, mit der Gerade des MDI-MDA_(PAO6)-Referenzsystems. An diesem Punkt ist ein äquivalentes Verhalten der Schmierfettssysteme zu erwarten. Ein direkter wissenschaftlicher Vergleich mit der Referenz lässt sich jedoch nur indirekt durchführen, da für dieses System ein anderes Grundöl verwendet wurde und somit zwei Parameter variiert werden. Die Steigung würde bei einer Kompatibilität mit Rizinusöl für den MDI-MDA-Verdicker vermutlich anders aussehen. Da der MDI-MDA-Verdicker in Rizinusöl jedoch eine deutlich schlechtere verdickende Wirkung zeigt, ist ein Vergleich mit diesem System in Rizinusöl hinsichtlich der Anwendbarkeit nicht sinnvoll. Die flachere Steigung bei den biosbasierten Systemen zeigt, dass der Polymerisationsgrad in Rizinusöl möglicherweise einen geringeren Effekt auf die Fließgrenze γ_F hat, als es beispielsweise in PAO6 der Fall war.

Bei den zuvor hergestellten Verdickern konnte ein Trend hinsichtlich der chemischen Struktur der Verdicker beobachtet werden. So zeigten die drei Verdickersysteme MDI-MDA, MDI-ODA und MDI-HDA in PAO6 alle eine lineare Zunahme der Fließgrenze γ_F mit steigendem Polymerisationsgrad P_n , jedoch war die Steigung der Geraden für die beiden Systeme (MDI-ODA_(PAO6), MDI-HDA_(PAO6)) mit einer aliphatischen Kette im zweiten

Monomer deutlich größer. Ein ähnlicher Effekt lässt sich auch für die biobasierten Polyharnstoffsysteme beobachten.

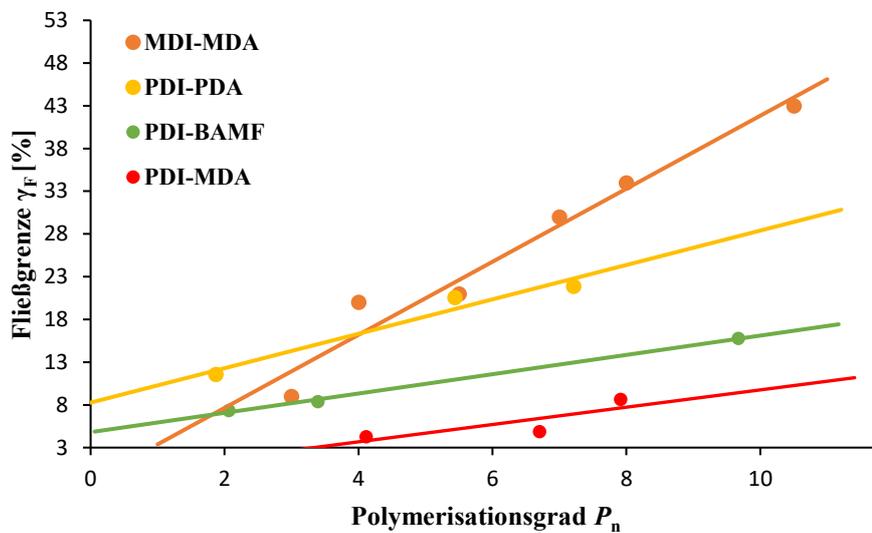


Abb. 33: Ergebnisse der Fließgrenzenbestimmung in Prozent für PDI-PDA (gelb), PDI-BAMF (grün) und PDI-MDA (rot) in Rizinusöl in Abhängigkeit des Polymerisationsgrades mit MDI-MDA_(PAO6) (orange) als Referenz.

So zeigte auch hier das PDI-PDA_(RZÖ)-System, welches keine aromatischen Strukturelemente aufweist, die größte Steigung der Geraden. Die halb aromatischen Systeme PDI-BAMF_(RZÖ) und PDI-MDA_(RZÖ) zeigten eine vergleichbare Steigung. Wie zuvor lässt sich auch an dieser Stelle der Vergleich zu den flüssig-kristallinen-Polymeren (LCP's) durchführen und dieses Verhalten auf eine höhere Kettensteifigkeit durch die Aromaten zurückführen.^[130] Bei einem Vergleich der drei biobasierten Polyureaverdicker mit den drei zuvor hergestellten Systemen wäre daher sowohl für das PDI-MDA_(RZÖ)- als auch das PDI-BAMF_(RZÖ)-System ein analoges Verhalten zu den Systemen MDI-ODA_(PAO6) und MDI-HDA_(PAO6) zu erwarten. Im direkten Vergleich wäre somit für das PDI-PDA_(RZÖ)-System eine noch stärkere Steigung zu erwarten. Ein Vergleich der Daten ist in Abb. 34 gezeigt. Bei Betrachtung der Daten fällt jedoch sofort auf, dass die Steigungen für die Verdicker MDI-HDA_(PAO6) und MDI-ODA_(PAO6) am größten ist. Da sich der strukturelle Effekt jedoch sowohl für die herkömmlichen als auch für biobasierte Systeme zeigt, ist dies auf das Grundöl (PAO6) zurückzuführen. Bei gleichem Grundöl wäre daher ein analoges Verhalten für ähnliche Verdickerstrukturen zu erwarten.

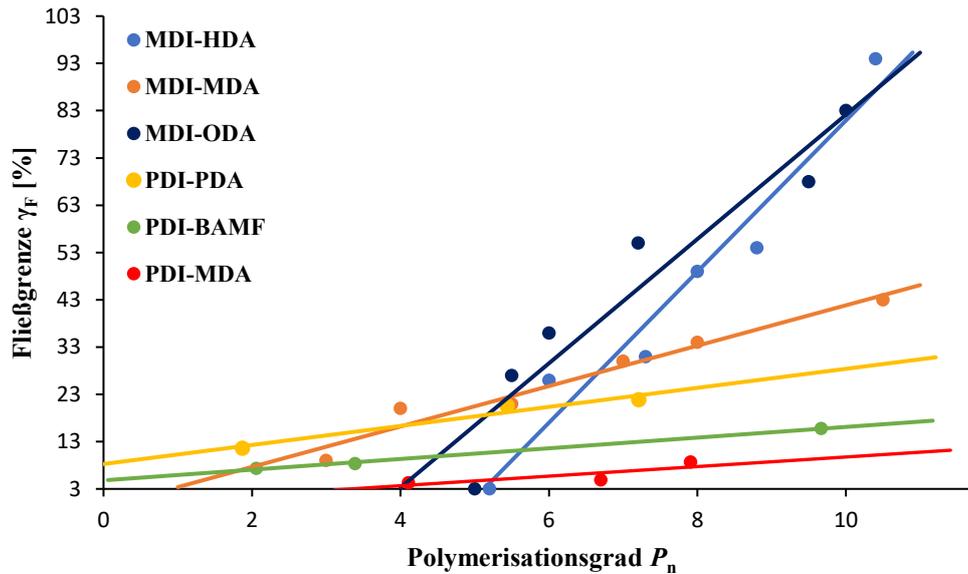


Abb. 34: Vergleich der Ergebnisse der Fließgrenzenbestimmung in Abhängigkeit des Polymerisationsgrades herkömmlicher Polyureaverdicker in PAO6 Öl (blau, orange) mit biobasierten Polyureaverdickern (in Rizinusöl).

Hinsichtlich der Anwendbarkeit lässt sich dennoch die Korrelation der Daten durchführen. So kann bei der Substitution eines beispielsweise MDI-MDA-basierten Schmierfetts in PAO6 Grundöl durch eines der biobasierten Schmierfette in Rizinusöl eine Vorhersage für die Fließgrenze über den Schnittpunkt der Geraden getroffen werden. Wird das substituierende System auf den entsprechenden Polymerisationsgrad am Schnittpunkt eingestellt, so ist eine analoge Fließgrenze γ_F zum substituierten Schmierfett zu erwarten. Allerdings sind bei der Anwendbarkeit zusätzlich eine Vielzahl anderer Parameter wie beispielsweise die Schmierfilmdicke, Reibwerte und das Temperaturverhalten zu beachten. So muss eine analoge Fließgrenze nicht bedeuten, dass ein substituierendes Schmierfett wirklich für die Anwendung geeignet ist.

Zum Vergleich wurde ein Grundöl experiment mit PDI-MDA als Verdickersystem durchgeführt. Hierfür wurde der Verdicker jeweils mit einem P_n von 9 und einem Verdickeranteil von 15 Gew.-% in Rizinusöl (RZÖ) als biobasiertes Grundöl, in Brightstock 150 (BS150) als Mineralöl, in Spectrasyn 40 (S40) als hochviskoses synthetisches PAO40-Öl und PAO6 als synthetisches Grundöl hergestellt. Von allen vier Fetten wurde analog zu den vorangegangenen Versuchen die relative Fließgrenze γ_F bestimmt. Eine Auftragung der Ergebnisse ist in Abb. 35 gezeigt. Anhand der Ergebnisse ist ersichtlich, dass das Grundöl einen entscheidenden Einfluss auf die Fließgrenze eines Schmierfettensystems, bei sonst konstanten Parametern, hat. Auffällig ist dabei, dass das PDI-MDA_(9, RZÖ)-System die geringste, das PDI-MDA_(9, BS150)-System die zweitniedrigste,

das PDI-MDA_(9, S40)-System die zweit höchste und das PDI-MDA_(9, PAO6)-System die höchste Fließgrenze aufweist. Dies entspricht der umgekehrten Reihenfolge der kinematischen Viskosität dieser Grundöle.

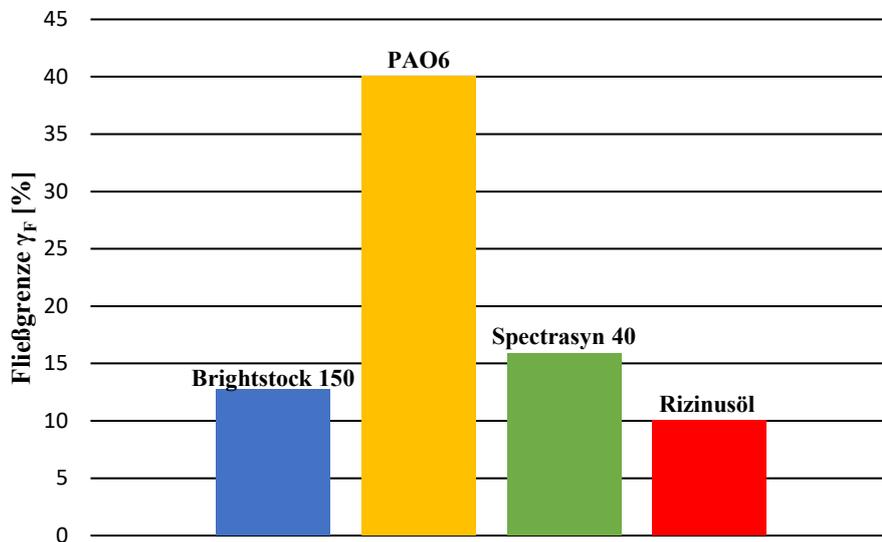


Abb. 35: Fließgrenze des PDI-MDA₍₉₎-Systems in verschiedenen Grundölen mit konstantem Verdickeranteil von 15 Gew.-% und konstantem Polymerisationsgrad von 9.

Insgesamt stellt sich dennoch die Frage, warum das Grundöl einen derart großen Effekt auf die Fließgrenze γ_F zu haben scheint. Eine mögliche Erklärung liegt in den intermolekularen Wechselwirkungen zwischen Verdickerstruktur und Grundöl. Neben intramolekularen Wechselwirkungen zwischen den Verdickermolekülen, kommt es in unpolaren Ölen wie Mineral- und synthetischen Ölen hauptsächlich zu Van-der-Waals-Wechselwirkungen. Polare Öle wie Rizinusöl enthalten Triester, wie z.B. Triricinolein^[159] (Abb. 36), wodurch es zur Ausbildung zusätzlicher Wasserstoffbrückenbindungen zwischen den Harnstoffeinheiten und den Estern kommen kann. Die Beweglichkeit der Ketten würde durch die zusätzliche Ausbildung weiterer Wechselwirkungen eingeschränkt werden. Hierdurch würde eine flachere Steigung der Systeme in Rizinusöl resultieren. Dieses Phänomen ist in der Literatur auch bereits für Urea-basierte Organogele bekannt. OUHIB *et al.*^[160] berichteten 2011, dass mit zunehmender Polarität eines Lösungsmittels in urea-basierten Organogelen der viskose Anteil des entsprechenden physikalischen Gels abnimmt.

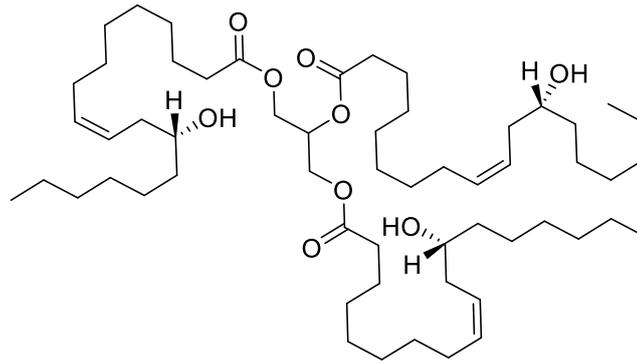


Abb. 36: Strukturformel von Triricinolein^[159].

Ein direkter Vergleich der gewonnenen Daten mit der Literatur kann nicht durchgeführt werden, da es den Literaturdaten an der Kenntnis des Polymerisationsgrades oder teils sogar an genauen Informationen zum Verdicker oder zum Öl mangelt. Daher kann hier nur ein indirekter Vergleich durchgeführt werden. COURONNE *et al.*^[161] zeigten bereits 2000 einen Vergleich verschiedener Lithium-Seifenverdicker mit Di- und Tetraureaverdickern. Die Urefatte zeigten hierbei Fließgrenzen zwischen 17 und 22,2%. Die Seifenfette zwischen 9 und 17,3%. Auch in den Daten von COURONNE *et al.* fehlen genauere Angaben, um einen wirklichen Vergleich durchführen zu können. So ist nur die Grundölviskosität, aber nicht das genau verwendete Basisöl angegeben. Die Viskosität des Grundöls für die Urefatte lag bei 200 cSt.^[161] Da es sich bei den Verdickern um Di- und Tetraurea handelte, kann ein Vergleich der über die Gerade ermittelten Werte durchgeführt werden. Hier zeigt sich, dass die Fließgrenzen der hergestellten Urefatte in PAO6 ebenfalls für einen geringeren Polymerisationsgrad in diesem Bereich liegen. Die Werte für die hergestellten Urefatte in Rizinusöl sind deutlich geringer. Dies ist auch hier auf den Einfluss des Grundöls zurückzuführen. Für Ureaverdicker in Rizinusöl finden sich bisher in der Literatur keine direkten Vergleichswerte für die Fließgrenze.

3.6.2 Tribologische Untersuchung biobasierter Polyharnstoffe

Die tribologische Untersuchung der biobasierten Schmierfette erfolgte durch SEYEDMOHAMMAD VAFAEI und DENNIS FISCHER am Institut für Maschinenelemente und Systementwicklung (MSE) der RWTH Aachen University. Diese Ergebnisse werden auch Teil der Dissertationsarbeit von SEYEDMOHAMMAD VAFAEI sein und sind bereits veröffentlicht^[162].

Am EHD-Tribometer wurde die Schmierfilmdicke am Kugel-Scheibe-Kontakt gemessen. Die Messungen erfolgten analog zur von FISCHER *et al.*^[147] publizierten Methode. Ziel der Messung war das Einsetzen eines Schmierstoffmangels am Schmierkontakt, das sogenannte *starvation*, zu ermitteln. Hierzu wurde die Rollgeschwindigkeit der Kugel über die gesamte Messung variiert. Als Referenz wurde die Messung am reinen Basisöl, sowie zur Vergleichbarkeit an einem kommerziell erhältlichen Schmierfett der Firma CARL BECHEM durchgeführt. Als Referenzfett wurde Berutox FH28 EPK2^[163] verwendet, ein volladditiviertes Urefett. Für alle Schmierfette weicht der Verlauf der Schmierfilmdicke bis 100 mm/s stark von einem linearen Verhalten ab. Grund hierfür sind Verdickereffekte^[164–167], welche unterhalb einer bestimmten Rollgeschwindigkeit aufgrund der erhöhten Viskosität zu abweichenden Schmierfilmdicken führen. Dieser Bereich entspricht dem Anfahrverhalten.

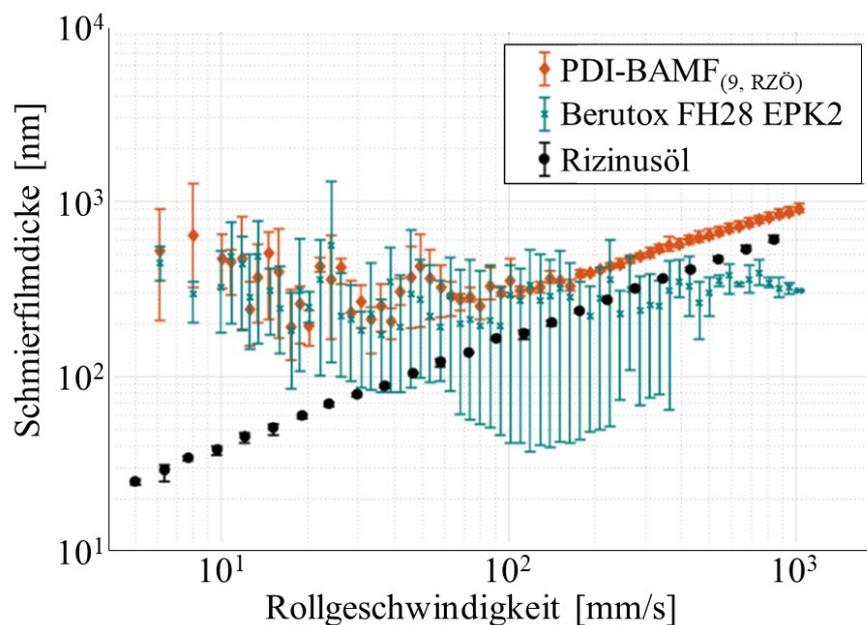


Abb. 37: Schmierfilmdickenmessung in Abhängigkeit der Rollgeschwindigkeit für das PDI-BAMF_(9, RZÖ)-System (orange) mit 15 Gew.-% Verdicker bei 40 °C.^[162]

Das PDI-BAMF_(9, RZÖ)-System zeigte in der Schmierfilmdickenmessung ab 100 mm/s ein lineares Verhalten mit zunehmender Rollgeschwindigkeit analog zum Grundöl (Abb. 37). Die Schmierfilmdicke des Fett-Systems liegt dabei oberhalb der Schmierfilmdicke des reinen Öls. Dies wird als hydrodynamische Filmbildung bezeichnet.^[168] Die hydrodynamische Filmbildung hängt dabei von der Rollgeschwindigkeit der Kugel und der Grundölviskosität ab. Dieses Verhalten kann zumeist bei Rollgeschwindigkeiten zwischen 100 mm/s und 1000 mm/s beobachtet werden, da hier das Grundöl einen maßgeblichen Anteil an der Schmierfilmbildung hat. Der Verdicker hat in diesem Bereich nur einen geringen Anteil an der Schmierfilmbildung.^[168] Unterhalb von 100 mm/s Rollgeschwindigkeit liegt die Schmierfilmdicke aufgrund der Verdickereffekte deutlich höher als die Schmierfilmdicke für das reine Grundöl. Im Vergleich zum Referenzfett zeigt das PDI-BAMF_(9, RZÖ)-System ein analoges Verhalten in der Schmierfilmdicke bis 100 mm/s. Die Schmierfilmdicken sind hier nahezu identisch. Bei Rollgeschwindigkeiten oberhalb von 100 mm/s zeigt das Referenzfett ein nahezu konstantes Verhalten der Schmierfilmdicke mit zunehmender Rollgeschwindigkeit. Ab 200 mm/s weisen die Fehlerbalken und die Messpunkte unterhalb der Schmierfilmdicke des reinen Grundöls auf einen Schmierstoffmangel hin. Das PDI-BAMF_(9, RZÖ)-System wiederum zeigt innerhalb des Messbereichs bis 1000 mm/s keinen Schmierstoffmangel. Grundsätzlich lässt sich hieraus eine bessere Performance und Eignung für höhere Rollgeschwindigkeiten im Vergleich zum Referenzfett ableiten. Hier ist jedoch zusätzlich eine Bewertung der Reibung notwendig.^[162]

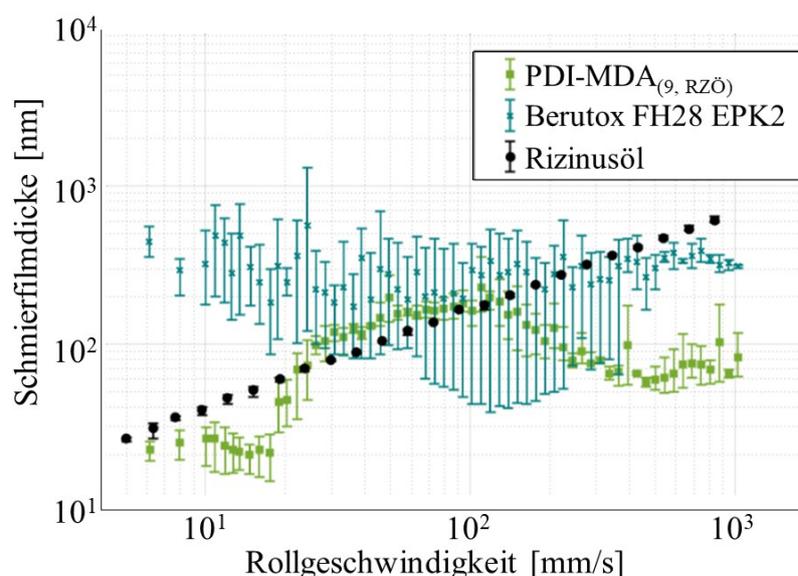


Abb. 38: Schmierfilmdickenmessung in Abhängigkeit der Rollgeschwindigkeit für das PDI-MDA_(9, RZÖ)-System (grün) mit 15 Gew.-% Verdicker bei 40 °C.^[162]

Das zweite biobasierte Polyharnstoffsystem PDI-MDA_(9, RZÖ) zeigt bis 20 mm/s sogar eine geringere Schmierfilmdicke als das reine Grundöl (Abb. 38). Von 20 – 150 mm/s Rollgeschwindigkeit kann die hydrodynamische Filmbildung beobachtet werden. Ab 150 mm/s fällt die Schmierfilmdicke des Systems wieder stark ab. Vermutlich wird der Schmierkontakt ab dieser Rollgeschwindigkeit nicht mehr ausreichend nachgeschmiert und es tritt ein Schmierstoffmangel auf.^[81] Im Vergleich zum Referenzfett zeigt das PDI-MDA_(9, RZÖ)-System zwischen 20 – 150 mm/s eine ähnlich gute Performance in der Schmierfilmdicke. Bei höheren Rollgeschwindigkeiten ist das System hinsichtlich der Schmierfilmdicke als schlechter zu bewerten.^[162]

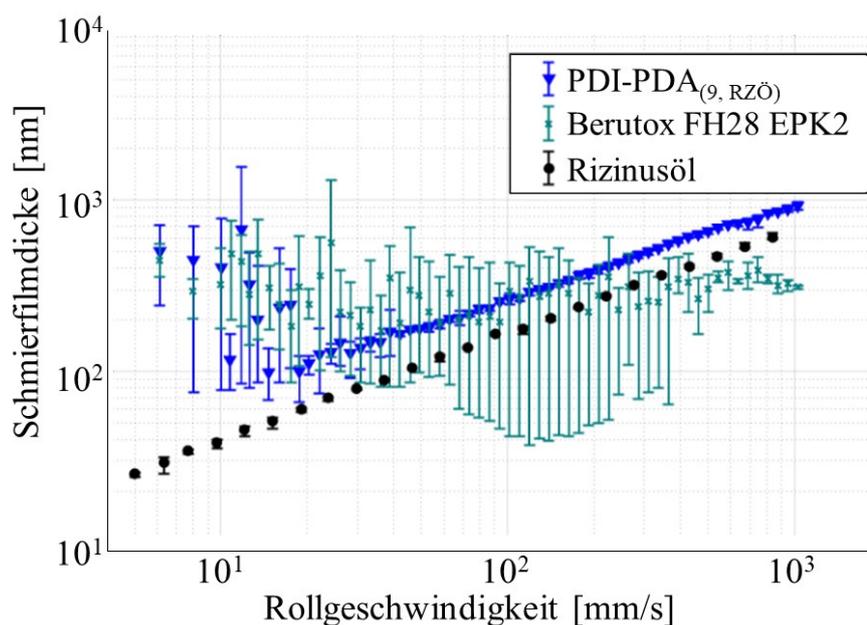


Abb. 39: Schmierfilmdickenmessung in Abhängigkeit der Rollgeschwindigkeit für das PDI-PDA_(9, RZÖ)-System (blau) mit 15 Gew.-% Verdicker bei 40 °C.^[162]

Das dritte biobasierte Polyharnstoffsystem PDI-PDA_(9, RZÖ) zeigt ebenfalls ab 20 mm/s Rollgeschwindigkeit die hydrodynamische Filmbildung (Abb. 39). Bis zum Ende des Messbereichs von 1000 mm/s tritt analog zum PDI-BAMF_(9, RZÖ)-System kein Abreißen der Schmierfilmdicke auf. Es kommt somit nicht zum Schmierstoffmangel. Das PDI-PDA_(9, RZÖ)-System ist somit hinsichtlich der Performance zunächst besser als das Referenzfett zu bewerten.

Im direkten Vergleich aller drei Systeme mit dem Referenzfett Berutox FH28 EPK2 und dem reinen Grundöl (Abb. 40), zeigt sich hinsichtlich der Schmierfilmdicke ab 100 mm/s Rollgeschwindigkeit ein nahezu identisches Verhalten der Systeme PDI-BAMF_(9, RZÖ) und PDI-PDA_(9, RZÖ). Das PDI-PDA_(9, RZÖ)-System erreicht jedoch bereits mit 20 mm/s deutlich

früher die hydrodynamische Filmbildung. Beide Systeme weisen im Messbereich stets eine höhere Schmierfilmdicke als das reine Grundöl auf. Da es im Gegensatz zum Referenzfett nicht zum Schmierstoffmangel kommt, sind beide Systeme hinsichtlich der Schmierfilmdicke als besser geeignet zu bewerten. Das PDI-MDA_(9, RZÖ)-System zeigt nur im Bereich zwischen 20 – 150 mm/s eine gute Schmierfilmdicke. Eine Anwendung sollte daher vermutlich nur in diesem Bereich stattfinden.^[162]

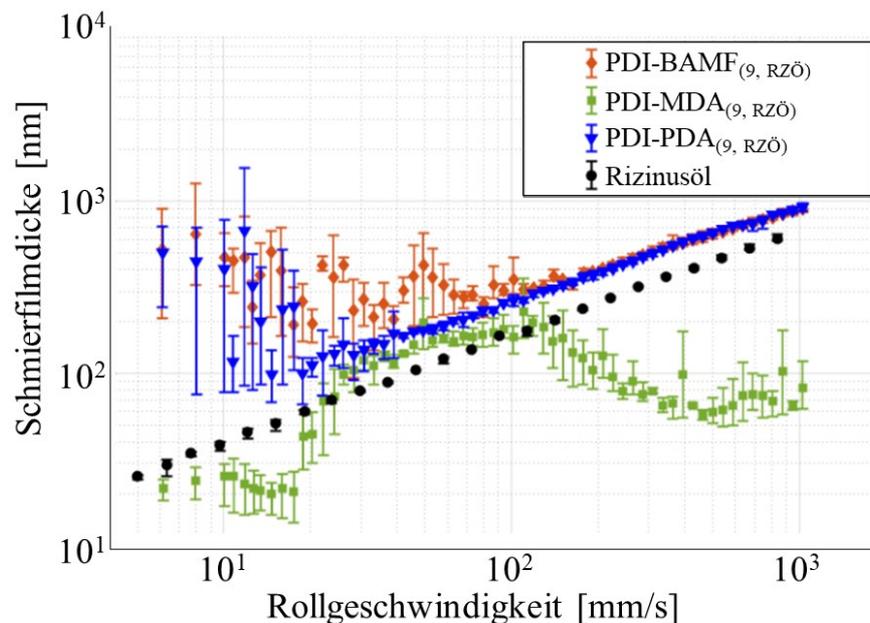


Abb. 40: Vergleich der Schmierfilmdickenmessung in Abhängigkeit der Rollgeschwindigkeit für die Systeme PDI-BAMF_(9, RZÖ) (orange), PDI-MDA_(9, RZÖ) (grün) und PDI-PDA_(9, RZÖ) (blau) mit 15 Gew.-% Verdicker bei 40 °C.^[162]

Neben der Schmierfilmdicke ist die erzeugte Reibung ein sehr wichtiger Parameter zur Beurteilung der Eignung und Performance eines Schmiermittels. Daher wurden die Schmierfette auch hinsichtlich der Reibung untersucht. Hierzu wurden Messungen am EHD2-Tribometer mit Kugel-Scheibe-Kontakt durchgeführt. Im Vergleich zur Schmierfilmdickenmessung wird hier die Kugel gegen eine polierte Metallscheibe gepresst. Hierdurch kommt es zu Reibung. Die auf die Kugel wirkende Traktionskraft wird durch einen Drehmomentmesser bestimmt. Aus dem Quotienten zwischen Traktionskraft und Normalkraft der Kugel kann der Reibungskoeffizient bestimmt werden. Die Rollgeschwindigkeit der Kugel wurde analog zur Schmierfilmdickenmessung bis 1000 mm/s variiert.

Das PDI-BAMF_(9, RZÖ)-System zeigt in der Reibungsmessung bis 800 mm/s Rollgeschwindigkeit ein analoges Verhalten zum Referenzfett (Abb. 41). Bei geringen Rollgeschwindigkeiten können leicht erhöhte Reibwerte beobachtet werden. Grund hierfür

sind Verdickerpartikel, welche den Schmierpalt durchwandern. Dieses Phänomen wurde bereits von CYRIAC *et al.*^[169] in der Literatur beschrieben. Oberhalb von 800 mm/s zeigt das PDI-BAMF_(9, RZÖ)-System geringere Reibwerte als das Referenzfett. Unter Einbeziehung der Schmierfilmdickenmessung ist dies vermutlich darauf zurückzuführen, dass beim PDI-BAMF_(9, RZÖ)-System kein Schmierstoffmangel beobachtet werden konnte. Im Vergleich zum Referenzfett ist das PDI-BAMF_(9, RZÖ)-System also bei Rollgeschwindigkeiten bis 800 mm/s gleich gut geeignet. Durch die höhere Schmierfilmdicke werden auch oberhalb von 800 mm/s geringe Reibungskoeffizienten erreicht. Das PDI-BAMF_(9, RZÖ)-System qualifiziert sich somit vor allem für Anwendung mit hohen Drehzahlen bzw. Rollgeschwindigkeiten.^[162]

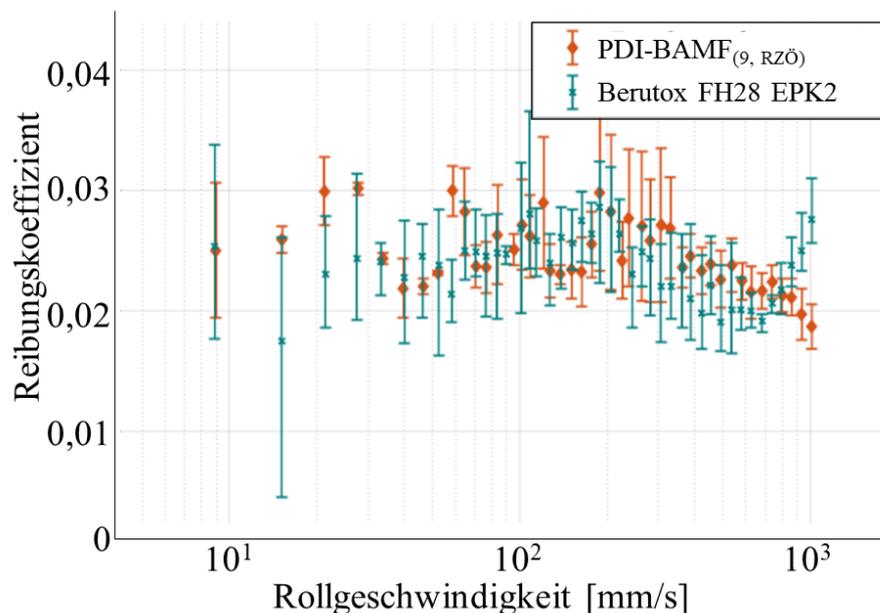


Abb. 41: Reibungsmessung in Abhängigkeit der Rollgeschwindigkeit für das PDI-BAMF_(9, RZÖ)-System (orange) mit 15 Gew.-% Verdicker bei 40 °C.^[162]

Das zweite biobasierte Polyharnstoffsystem PDI-MDA_(9, RZÖ) zeigt bis 30 mm/s analoges Verhalten zum Referenzfett (Abb. 42). Zwischen 30 – 400 mm/s ist der Reibungskoeffizient deutlich geringer als für das Referenzfett. Ab 400 mm/s Rollgeschwindigkeit kommt es zu einem deutlichen Anstieg des Reibungskoeffizienten. Ab 600 mm/s liegt der Reibwert für das PDI-MDA_(9, RZÖ)-System oberhalb des Referenzfettes. Unter Berücksichtigung der Schmierfilmdickenmessung war für das System bei höheren Rollgeschwindigkeiten eine Zunahme des Reibungskoeffizienten zu erwarten, da der Schmierkontakt bereits ab 150 mm/s keine hydrodynamische Filmbildung mehr zeigt. Bei der Reibungsmessung zeigt sich dies ab 400 mm/s durch die deutliche Zunahme des Reibungskoeffizienten. Im Vergleich mit dem Referenzfett ist das PDI-MDA_(9, RZÖ)-System also bei

Rollgeschwindigkeiten zwischen 30 – 400 mm/s sogar besser geeignet. Das PDI-MDA_(9, RZÖ)-System qualifiziert sich somit eher für Anwendung mit mittleren Drehzahlen bzw. Rollgeschwindigkeiten bis 600 mm/s.^[162]

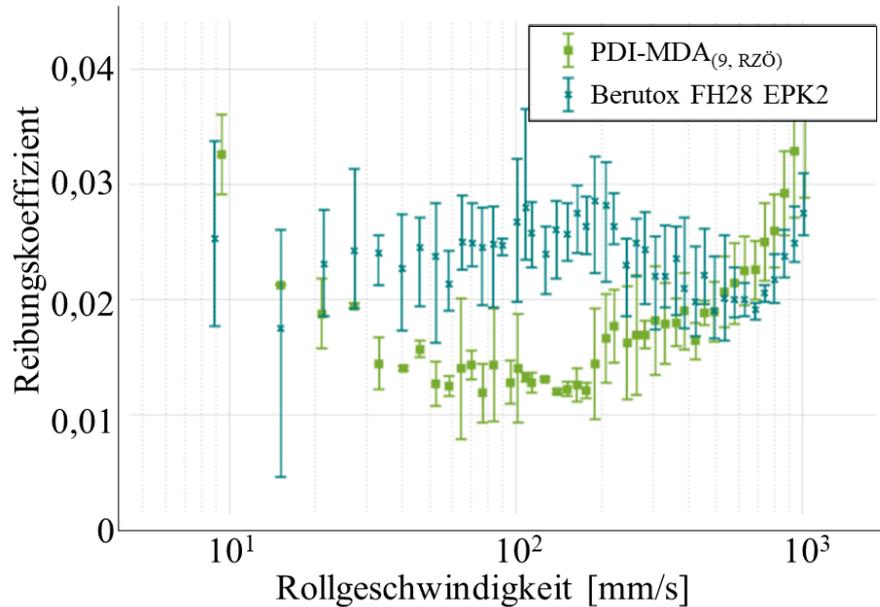


Abb. 42: Reibungsmessung in Abhängigkeit der Rollgeschwindigkeit für das PDI-MDA_(9, RZÖ)-System (grün) mit 15 Gew.-% Verdicker bei 40 °C.^[162]

Das dritte biobasierte Polyharnstoffsystem PDI-PDA_(9, RZÖ) zeigt über den gesamten Messbereich bis 1000 mm/s Rollgeschwindigkeit deutlich geringere Werte für den Reibungskoeffizienten als das Referenzfett (Abb. 43). Ab 100 mm/s kommt es sogar zu einer weiteren Abnahme des Reibwertes. Diese Daten korrelieren mit den Ergebnissen der Schmierfilmdickenmessung, da für das PDI-PDA_(9, RZÖ)-System bis 1000 mm/s kein Schmierstoffmangel und die hydrodynamische Filmbildung über einen breiten Rollgeschwindigkeitsbereich beobachtet werden konnte. Im Vergleich mit dem Referenzfett ist das PDI-PDA_(9, RZÖ)-System somit insgesamt besser geeignet und qualifiziert sich für einen breiten Anwendungsbereich von geringen bis zu hohen Drehzahlen bzw. Rollgeschwindigkeiten.^[162]

Im Vergleich der biobasierten Schmierfettssysteme untereinander zeigen das PDI-PDA_(9, RZÖ)-System und das PDI-MDA_(9, RZÖ)-System bis 200 mm/s Rollgeschwindigkeit vergleichbare Reibungs-koeffizienten (Abb. 44). Das PDI-BAMF_(9, RZÖ)-System weist hier höhere Werte auf. Zwischen 600 – 800 mm/s zeigt das PDI-MDA_(9, RZÖ)-System vergleichbare Werte zum PDI-BAMF_(9, RZÖ)-System.^[162]

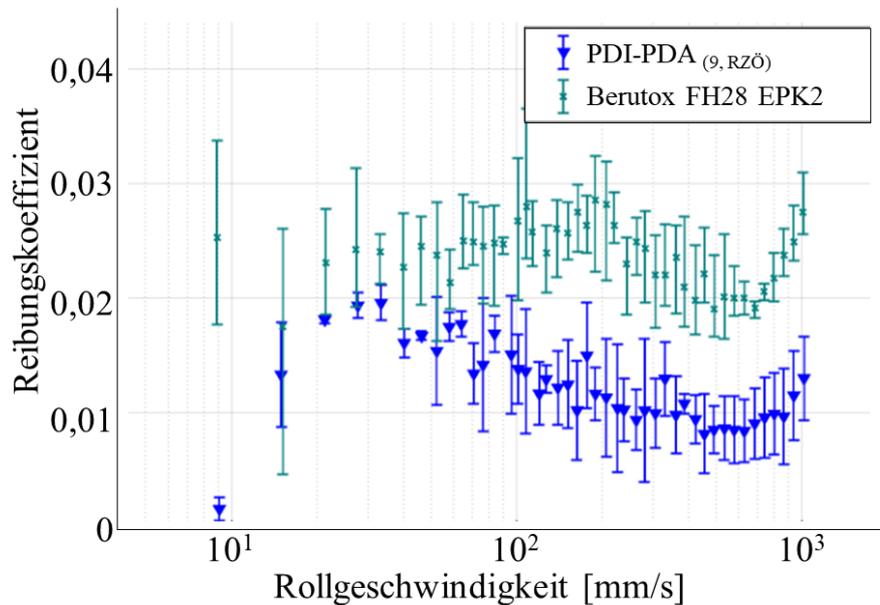


Abb. 43: Reibungsmessung in Abhängigkeit der Rollgeschwindigkeit für das PDI-PDA_(9, RZÖ)-System (blau) mit 15 Gew.-% Verdicker bei 40 °C.^[162]

Bei hohen Rollgeschwindigkeiten oberhalb von 800 mm/s hat das PDI-MDA_(9, RZÖ)-System den höchsten Reibungskoeffizienten, das PDI-BAMF_(9, RZÖ)-System den zweithöchsten und das PDI-PDA_(9, RZÖ)-System den geringsten. Insgesamt weist das PDI-PDA_(9, RZÖ)-System über alle Rollgeschwindigkeiten die geringsten Werte für den Reibungskoeffizienten auf.^[162]

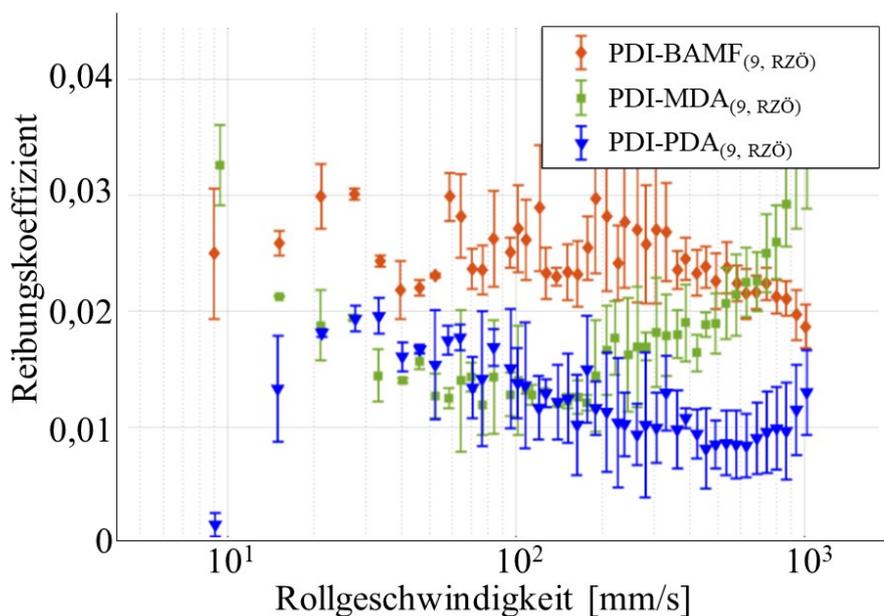


Abb. 44: Vergleich der Reibungsmessung in Abhängigkeit der Rollgeschwindigkeit für die Systeme PDI-BAMF_(9, RZÖ) (orange), PDI-MDA_(9, RZÖ) (grün) und PDI-PDA_(9, RZÖ) (blau) mit 15 Gew.-% Verdicker bei 40 °C.^[162]

3.6.3 Infrarotspektroskopie von PDI-MDA

Eine physikalische Wechselwirkung, die bei Schmierfetten mit Polyharnstoffverdickern immer wieder hervorgehoben wird, ist die Wasserstoffbrückenbindung.^[58,113,118] Demnach tragen Wasserstoffbrückenbindungen erheblich zur Bildung des Verdickernetzwerkes in der Fettstruktur bei. Die Arbeitsgruppe BOUTELLER zeigte über eine Reihe von Veröffentlichungen^[123,160,170–174] den Einfluss von Wasserstoffbrückenbindungen auf die supramolekularen Strukturen von Diurea in Organogelen in Abhängigkeit des Lösungsmittels und verschiedener Strukturparameter mithilfe der FTIR-Spektroskopie. Der Einfluss der Wasserstoffbrückenbindungen wird hierbei hauptsächlich über die Bandenverschiebung von 3450 cm^{-1} (freie N-H-Schwingung) zu 3360 cm^{-1} (N-H-Brücken-Schwingung) gezeigt.^[160,170]

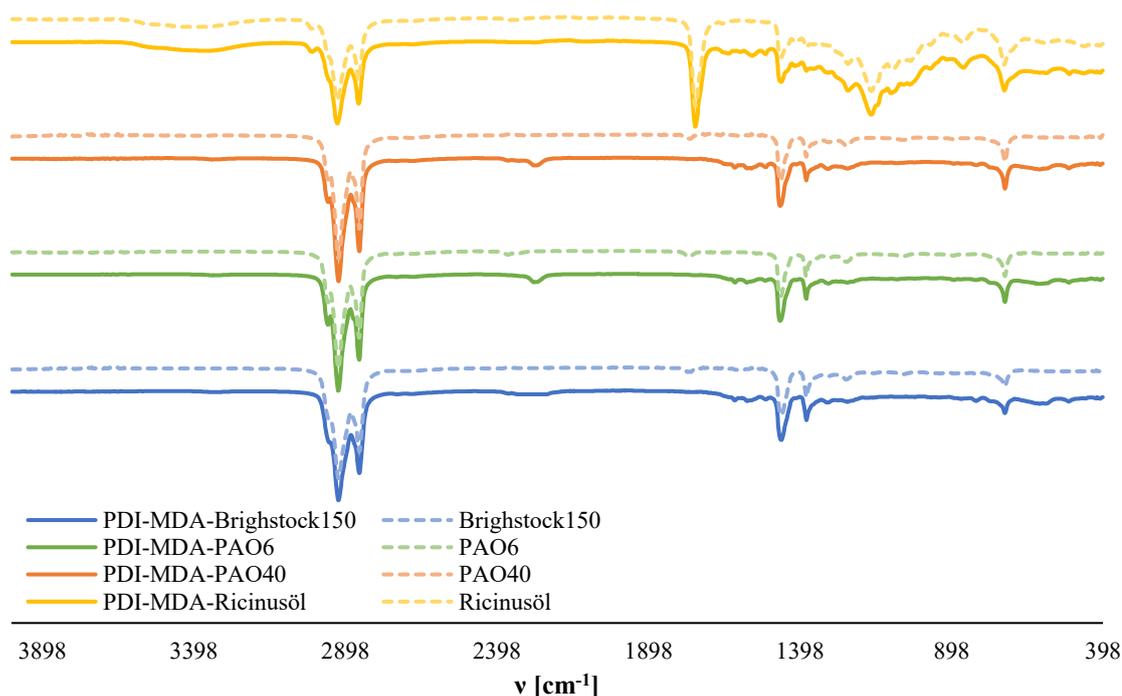


Abb. 45: IR-Spektren des PDI-MDA₍₉₎-Verdickers in verschiedenen Grundölen mit 20 Gew.-% Verdicker und des jeweiligen Grundöls als Referenz.

Im Rahmen dieser Arbeit wurde daher eine FTIR-Untersuchung des Einflusses des Grundöls am Beispiel des PDI-MDA₍₉₎-Verdickers durchgeführt. Es wurden vier verschiedene Grundöle mit PDI-MDA₍₉₎ verwendet. Hierfür wurden das Mineralöl Brightstock 150 (BS150) als hydrophobes Grundöl, PAO6 und PAO40 (S40) als synthetische hydrophobe Grundöle und Rizinusöl (RZÖ) als polares biobasiertes Grundöl eingesetzt. Gemessen

wurden die Schmierfette, die extrahierten Verdicker ohne Grundöl, sowie das reine Grundöl als Referenz. Die IR-Spektren der Schmierfette mit dem reinen Grundöl als Vergleichsreferenz sind in Abb. 45 gezeigt. Die Intensität einzelner Banden im FTIR ist konzentrationsabhängig.^[160] Da der Hauptanteil der Fette jedoch beim Grundöl liegt, ist ein starker Einfluss der Signale des Grundöls zu erwarten. Zur Vergleichbarkeit wurden alle vier Fette mit einem Verdickeranteil von 20 Gew.-% hergestellt. Wie in Abb. 45 zu erkennen, weisen die Schmierfette im Mineralöl sowie in den synthetischen Ölen sehr ähnliche Spektren auf. Im Fingerprintbereich unterhalb von 1500 cm^{-1} sind für die drei Spektren keine Unterschiede zu erkennen. Das vierte Schmierfett PDI-MDA_(9, RZÖ) zeigt eine deutliche Abweichung im Fingerprintbereich. Ein Blick auf das IR-Spektrum des reinen Rizinusöls zeigt jedoch, dass diese Abweichung in Gänze auf das Grundöl zurückzuführen ist. Bei 1743 cm^{-1} ist hier außerdem die Ester-typische C=O-Schwingung zu erkennen. Alle vier Fette weisen bei 2260 cm^{-1} eine Bande mit geringer Intensität auf. Diese Bande ist auf nicht vollständig reagierte Isocyanatgruppen zurückzuführen. Ein direkter Vergleich zeigt, dass bei den Fetten PDI-MDA_(9, RZÖ) und PDI-MDA_(9, BS150) nur ein Ansatz der Bande zu erkennen ist, während im PDI-MDA_(9, S40)-Fett die Isocyanatbande als scharfe Bande zu erkennen ist. Da die Fette unter gleichen Bedingungen und Verdickerkonzentrationen hergestellt wurden, ist dies vermutlich auf eine unterschiedliche Festigkeit in der Gelstruktur zurückzuführen. Eine festere Gelstruktur führt dabei zur Immobilisierung der Polymerketten, wodurch einige Isocyanatgruppen nicht mehr abreagieren können. Wie bereits durch OUHIB *et al.*^[160] gezeigt, nimmt der absolute viskose Anteil physikalischer Ureaorganogele mit zunehmender Polarität des Lösungsmittels ab. Da Rizinusöl hier bei den verwendeten Grundölen die höchste Polarität aufweist, bei sonst gleicher Grundölviskosität, lässt sich ein besserer Umsatz damit erklären. Lediglich PAO6 weist als einziges Grundöl eine stark abweichende Grundölviskosität auf. Dennoch kann auch hier eine eindeutige Isocyanatbande identifiziert werden. Dies ist ein eindeutiges Indiz dafür, dass neben der Grundölviskosität auch die Polarität des Grundöls eine entscheidende Rolle bei der Herstellung der Schmierfette hat. Bei 3320 cm^{-1} kann für die beiden Fette im synthetischem Grundöl eine Bande mit schwacher Intensität beobachtet werden. Diese Bande passt zu der von BOUTEILLER^[123] angegebenen Bande für N-H-Brücken bei 3360 cm^{-1} . Eine Verschiebung der Bande zu einer kleineren Wellenzahl ist hierbei auf das Grundöl als Lösungsmittel zurückzuführen. Im Spektrum des Grundöls zeigt sich hier keine Bande, wodurch eine eindeutige Zuordnung zum Verdicker erfolgen kann. Für das Fett auf Rizinusölbasis kann hier sogar eine stark verbreiterte Bande zwischen 3275 und 3500 cm^{-1} beobachtet werden. Möglicherweise

handelt es sich hierbei um zwei breite überlappende Banden für freies N-H und N-H-Brücken. Ein Ansatz für die verbreiterte Bande lässt sich jedoch bereits für das Grundöl selbst erkennen. Daher kann hier nicht klar unterschieden werden, ob diese Bande auf das Grundöl oder Verdickereffekte zurückzuführen ist. Für das Fett auf Mineralölbasis kann keine N-H-Bande detektiert werden.

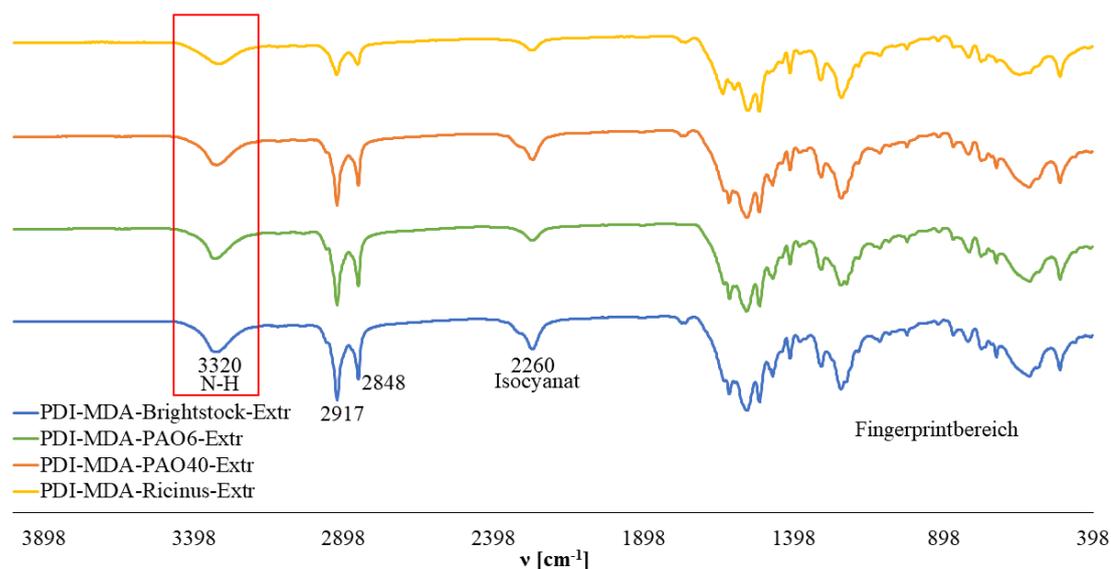


Abb. 46: IR-Spektren des extrahierten PDI-MDA₍₉₎-Verdickers aus verschiedenen Grundölen.

Neben den Schmierfetten wurden zusätzlich die Verdicker aus den jeweiligen Grundölen extrahiert und mittels FTIR-Spektroskopie zum Vergleich untersucht. Die Spektren der extrahierten Verdicker sind in Abb. 46 gezeigt. Die Spektren zeigen bei den Banden keine Abweichung in der Wellenzahl. Im Fingerprintbereich sind auch in der Bandenintensität und -form keine Unterschiede zu erkennen. Die Isocyanatbande bei 2260 cm^{-1} ist ohne den Einfluss des Grundöls für Verdicker zu erkennen. Hier variiert die Intensität der Bande. Die extrahierten Verdicker aus PAO40 und Brightstock 150 weisen hierbei identische Banden auf, die zugleich auch die höchste Intensität im direkten Vergleich der vier Proben haben. Außerdem zeigen beide Verdicker eine leichte Schulter hin zur höheren Wellenzahl. Beide Fette haben eine sehr ähnliche Grundölviskosität und Polarität, daher ist ein ähnliches Verhalten nicht verwunderlich. Die beiden Verdicker aus Rizinusöl und PAO6 weisen ebenfalls ähnliche Banden mit geringerer Intensität auf. Beim Rizinusöl ist dies auf die höhere Polarität und somit auf einen geringeren absoluten viskosen Anteil an der Gelstruktur und beim PAO6 auf die geringere Grundölviskosität zurückzuführen. Im Vergleich mit den IR-Spektren der Schmierfette zeigt sich hier insgesamt eine deutliche Abweichung der

Banden. Da die Intensität der Banden konzentrationsabhängig ist, können diese im Grundöl vermutlich nicht ausreichend aufgelöst werden. Bei 3320 cm^{-1} zeigt sich für alle vier extrahierten Verdicker eine Bande mit ähnlicher Intensität. Beim Verdicker aus Rizinusöl ist diese zusätzlich leicht verbreitert. Eine zusätzliche N-H-Bande kann nicht beobachtet werden. Eine Untersuchung mittels REM (**Kapitel 3.6.6**) zeigte, dass auch die extrahierten Verdicker noch eine verbundene Überstruktur aufweisen. Da die Bande bei 3320 cm^{-1} eher auf N-H-Schwingungen in Wasserstoffbrückenbindungen zurückzuführen ist, korrelieren diese Ergebnisse miteinander. Die Überstruktur des Verdickers bildet sich somit vermutlich bei Homogenisierung im Grundöl vollständig aus und bleibt auch nach Extraktion des Öls erhalten. Insgesamt bildet sich somit eine große zusammenhängende Überstruktur auf Basis von Wasserstoffbrückenbindungen aus oder kleine Überstrukturen, welche wiederum über Wasserstoffbrückenbindungen miteinander aggregieren. Da die N-H-Schwingung bei 3320 cm^{-1} für alle Verdicker beobachtet werden konnte, kann ein entscheidender Anteil von Wasserstoffbrückenbindungen für die biobasierten Polyureaverdicker bestätigt werden.

3.6.4 Röntgenstreuung an PDI-MDA

Für das PDI-MDA₍₉₎-System wurden zusätzlich Untersuchungen mittels Röntgenstreuung (SAXS, WAXS) durchgeführt. Das System wurde in verschiedenen Grundölen mit 15 Gew.-% Verdicker untersucht, um die in der Rheologie (**Kapitel 3.6.1**) gemachten Beobachtungen näher zu untersuchen. Zuvor konnte mit IR-Spektroskopie (**Kapitel 3.6.3**) die Bedeutung von Wasserstoffbrückenbindungen auch für dieses System gezeigt werden. In unpolaren Grundölen ist somit bekannt, dass die Selbstassemblierung über Wasserstoffbrückenbindungen zwischen den Verdickerketten bzw. Verdickermolekülen stattfindet.^[123] Für polare Öle wie das Rizinusöl sind zusätzlich jedoch auch Wasserstoffbrückenbindungen zum Öl möglich, da die Ester der Rizinolsäure eine OH-Gruppe am C12-Kohlenstoffatom aufweisen.^[159] Eine Unterscheidung derselben Wechselwirkung zwischen Verdicker und Verdicker bzw. Verdicker und Öl war jedoch mit den zuvor durchgeführten Untersuchungen nicht möglich. In der Röntgenstreuung war jedoch eine Verschiebung für die Längenskala bzw. die Bragg-Reflexion im Bereich der Überstruktur durch die Mischwechselwirkung zu erwarten.

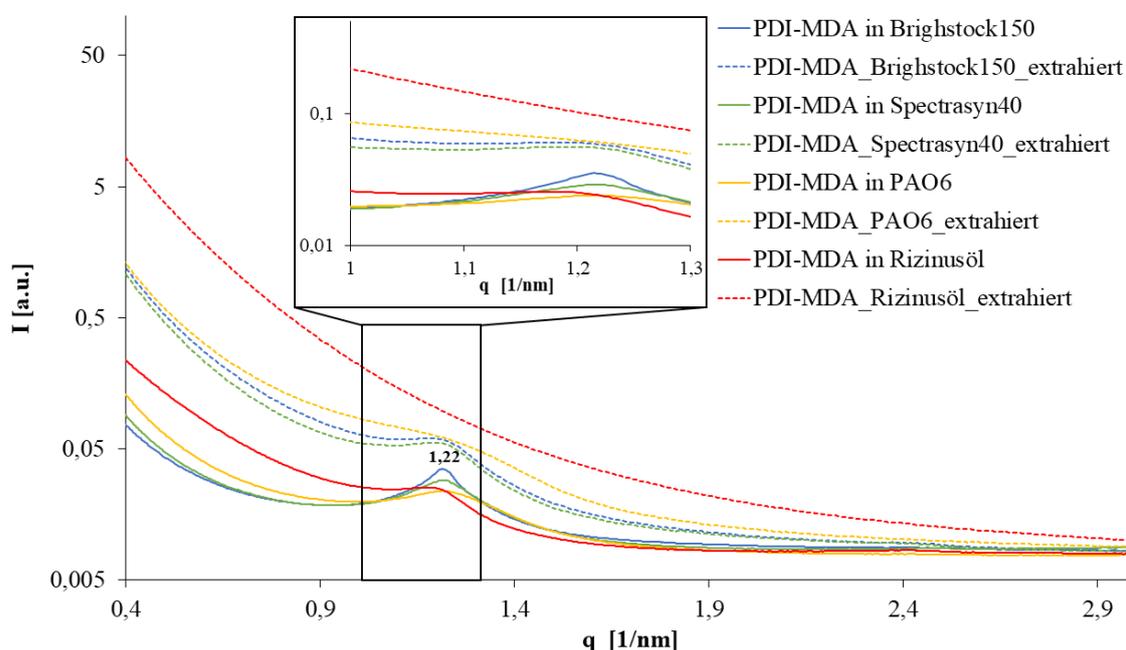


Abb. 47: Ergebnisse der SAXS-Messungen am PDI-MDA₍₉₎-System in verschiedenen Grundölen mit 15 Gew.-% Verdicker und am extrahierten Verdicker.

Die SAXS-Messungen (Abb. 47) am PDI-MDA₍₉₎-Verdicker zeigen, dass die Systeme mit den drei unpolaren Ölen eine Bragg-Reflexion bei $1,2 \text{ nm}^{-1}$ aufweisen. Für das polare PDI-MDA_(9, RZÖ)-System wird das Maximum der Bragg-Reflexion bereits bei einer größeren Längenskala erreicht und bildet zeitweilig einen Plateauwert aus. Bei der Untersuchung der

extrahierten Verdicker fällt zusätzlich auf, dass die Verdicker aus den unpolaren Ölen dieselbe Bragg-Reflexion bei einer höheren Intensität zeigen. Für den extrahierten Verdicker aus dem Rizinusöl kann keine Bragg-Reflexion mehr beobachtet werden. Dies ist darauf zurückzuführen, dass die Verdicker nach Extraktion aus dem unpolaren Grundöl ihre Struktur aufgrund der Selbstassemblierung beibehalten. Durch die Mischwechselwirkungen ist dies für das PDI-MDA_(9, RZÖ)-System nicht möglich, woraus eine Abnahme der Intensität der Bragg-Reflexion resultiert.

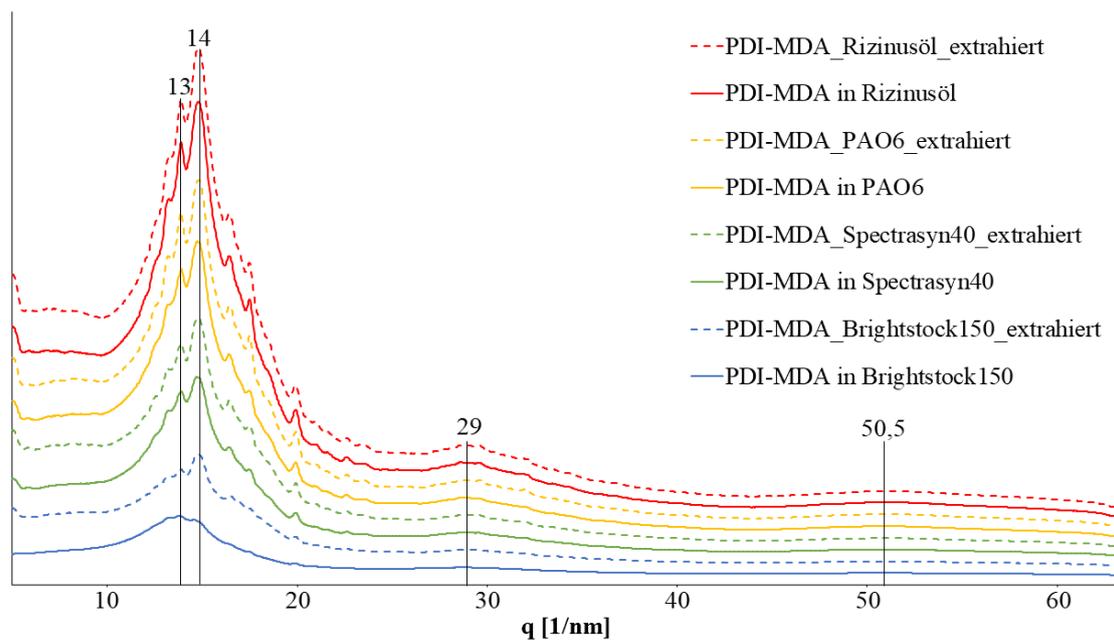


Abb. 48: Ergebnisse der WAXS-Messungen am PDI-MDA₍₉₎-System in verschiedenen Grundölen mit 15 Gew.-% Verdicker und am extrahierten Verdicker.

Die WAXS-Messungen (Abb. 48) zeigen den Bereich für kleinere Längenskalen. Hier kann die größte Abweichung für das Mineralöl (Brightstock 150) bei 13 bzw. 14 nm⁻¹ festgestellt werden. Da diese Veränderung für die extrahierten Verdicker nicht beobachtet werden kann, ist dies auf Bragg-Reflexionen der Grundöle zurückzuführen. Auf den Verdicker können in den WAXS-Messungen in den verschiedenen Grundölen keine signifikanten Verschiebungen zurückgeführt werden.

3.6.5 Thermoanalyse biobasierter Polyharnstoffe

Die drei biobasierten Systeme wurden ebenfalls mittels drei verschiedenen Thermoanalysen untersucht. Hierfür wurden die Tropfpunkte aller synthetisierten Fette bestimmt, sowie die extrahierten Verdicker mittels *Differential Scanning Calorimetry* (DSC) und thermogravimetrischer Analyse (TGA) untersucht.

Da zuvor für die Tropfpunkte keine relevante Abhängigkeit der molaren Masse festgestellt werden konnte, wurden diese nur für einen Polymerisationsgrad ($P_n = 9$) bestimmt. Für das PDI-BAMF_(9, RZÖ)-System konnte ein Tropfpunkt von 226 °C detektiert werden. Der Tropfpunkt liegt damit etwas unterhalb von 240 °C. Für Hochtemperaturanwendungen sollte der Tropfpunkt idealerweise oberhalb von 240 °C liegen.^[175,176] Da jedoch nur Basisfette ohne Additive hergestellt und untersucht wurden, liegt der Tropfpunkt noch im akzeptablen Bereich. Durch den Einsatz von geeigneten Additiven lässt sich dieser in einem kommerziellen Produkt auf über 240 °C erhöhen.^[177] Für das PDI-MDA_(9, RZÖ)-System wurde ein Tropfpunkt von 193 °C bestimmt und liegt damit deutlich unter den angestrebten 240 °C. Für einen Einsatz in Hochtemperaturanwendungen erscheint dieses System damit weniger geeignet. Für das PDI-PDA_(9, RZÖ)-System konnte ein Tropfpunkt von 252 °C ermittelt werden. Das System liegt somit oberhalb der angestrebten Grenze und weist damit bereits als Basisfett gute Eigenschaften für eine Hochtemperaturanwendung auf.

Analog zu den nicht biobasierten Polyharnstoffverdickern zeigten die Untersuchungen der hier extrahierten biobasierten Verdicker mittels DSC lediglich nicht-klassische, nicht zuordenbare thermische Übergänge ($T_{TÜ}$) für die Systeme PDI-BAMF₍₉₎ und PDI-MDA₍₉₎. Die bestimmte Enthalpie für $T_{TÜ}$ lag bei 3,5 bzw. 4 J/g. Für beispielsweise Schmelztemperaturen wären deutlich höhere Enthalpien (>60 J/g) zu erwarten gewesen.^[137] Für das PDI-PDA₍₉₎-System konnten im Messbereich zwischen 20 – 280 °C keine thermischen Übergänge beobachtet werden. Dies ist vermutlich auf die aliphatische Struktur des Kettenrückgrads zurückzuführen. Das aromatische System PDI-BAMF₍₉₎ zeigt ein $T_{TÜ}$ bei 71 °C, das aromatische PDI-MDA₍₉₎-System ein $T_{TÜ}$ bei 144 °C. Der PDI-BAMF₍₉₎-Verdicker liegt damit in einem ähnlichen Bereich wie die bereits zuvor untersuchten nicht biobasierten Systeme. Das PDI-MDA₍₉₎-System weist einen deutlich höheren Wert auf als erwartet. Hier wäre eine Analogie zu den Systemen MDI-HDA_(PAO6) bzw. MDI-ODA_(PAO6) zu erwarten gewesen, da diese sich strukturell nur wenig voneinander unterscheiden. Möglicherweise spielen sogenannte *Odd-Even-Effekte*^[178] hier eine entscheidende Rolle, da

beim PDI-MDA₍₉₎-Verdicker eine ungerade Anzahl an Kohlenstoffatomen in der Kette vorliegen. FURUYA *et al.*^[179] berichteten bereits 1986, dass eine ungerade Anzahl an Kohlenstoffatomen in der Kette zu unterschiedlichen Flexibilitätseigenschaften bzw. Kettenbeweglichkeiten einer Kette und somit zu unterschiedlichen thermischen Übergängen führen können, deren Einfluss sich in der DSC bestimmen lässt. In der Literatur finden sich verschiedene Ergebnisse für DSC-Messungen von Polyharnstoffen. Auch wenn die Struktur einiger Systeme ähnlich ist, variieren die Angaben für die thermischen Übergänge stark.^[180–182] Ein Vergleich der hergestellten Verdicker mit der Literatur kann nicht durchgeführt werden, da zu diesen Strukturen noch keine Daten in der Literatur vorliegen. Ein vergleichbares System zum PDI-PDA₍₉₎-System wurde 2017 von JIANG *et al.*^[180] untersucht. Hierbei wurde ein aliphatischer Polyharnstoff mit C₆-Ketten hergestellt. JIANG *et al.* konnten im Messbereich zwischen 0 und 300 °C ebenfalls kein T_g beobachten. Es zeigte sich jedoch eine Schmelztemperatur (T_M) bei 269 °C und eine Kristallisationstemperatur (T_K) bei 218 °C. Unterschiede können hier wohlmöglich auch auf *Odd-Even-Effekte* zurückgeführt werden. Das Fehlen von T_M bzw. T_K Werten kann zum einen auf strukturelle Unterschiede und zum anderen auf die kurzen Polymerkettenlängen zurückgeführt werden. So zeigten beispielsweise JIANG *et al.*^[180], dass die beobachteten thermischen Übergänge von Polyurea zu Oligourea in der Temperatur stark abnehmen. Die Polyurea wurden hierbei durch Polymerisation der Oligourea als Makromonomere hergestellt. Es konnte beispielsweise für die Schmelztemperatur eine Differenz von bis zu 20 °C für die gleiche Harnstoffstruktur beobachtet werden.

Die Untersuchung der Zersetzungstemperatur (T_Z) der Verdicker bei 5% Masseverlust zeigte für das PDI-BAMF_(9, RZÖ)-System ein T_Z von 295 °C, für PDI-MDA_(9, RZÖ) ein T_Z von 290 °C und für PDI-PDA_(9, RZÖ) ein T_Z von 292 °C. Im Vergleich zu den zuvor untersuchten nicht biobasierten Verdickern liegen alle drei Systeme im erwarteten Bereich. Die hohe Zersetzungstemperatur zeigt eine grundsätzliche Eignung für Hochtemperaturanwendungen. In der Literatur finden sich Zersetzungstemperaturen für verschiedene Polyurea. Diese liegen zwischen 260 und 330 °C.^[180,182,183] Die Zersetzungstemperatur variiert hierbei vor allem aufgrund struktureller Unterschiede, z.B. den Einsatz verschiedener Diisocyanate, sowie aufgrund unterschiedlicher Polymerkettenlängen. Die hergestellten biobasierten Polyharnstoffe lassen sich somit im mittleren Bereich der in der Literatur angegebenen Spanne einordnen.

3.6.6 Rasterelektronenmikroskopie biobasierter Polyharnstoffe

Die Proben wurden zur optischen Analyse mittels Rasterelektronenmikroskopie (REM) untersucht (Abb. 49). Die Oberflächenstrukturen der extrahierten Verdicker PDI-PDA₍₉₎ und PDI-BAMF₍₉₎ weisen dabei eine große Ähnlichkeit auf. Beide Verdicker zeigen eine glatte und fein verteilte Oberfläche. Der PDI-MDA₍₉₎-Verdicker zeigt eine gröbere, weniger glatte Oberfläche mit makroskopisch großen Poren bzw. Löchern (bis zu 0,9 µm). Im Vergleich mit den zuvor untersuchten nicht biobasierten Polyharnstoffverdickern weisen die Aufnahmen eine gewisse Analogie auf. PDI-PDA₍₉₎ und PDI-BAMF₍₉₎ zeigen insgesamt die feinste und glatteste Oberflächenstruktur. Die Oberflächenstruktur des PDI-MDA₍₉₎-Verdickers weist eine gröbere Oberflächenstruktur als die der Vergleichssysteme auf.

Die glatte Oberfläche von PDI-PDA₍₉₎ und PDI-BAMF₍₉₎ korreliert mit den Ergebnissen der Schmierfilmdickenmessung, bei der kein Schmierstoffmangel auftrat (**Kapitel 3.6.2**). Die grobe Struktur von PDI-MDA₍₉₎ korreliert ebenfalls mit den Ergebnissen der tribologischen Untersuchungen sowie den Ergebnissen der Tropfpunktanalyse (**Kapitel 3.6.5**). Durch die großen Poren bzw. Löcher in der Struktur tritt hier möglicherweise kein realer Tropfpunkt, sondern eine temperaturabhängige Separation von Verdicker und Öl auf.

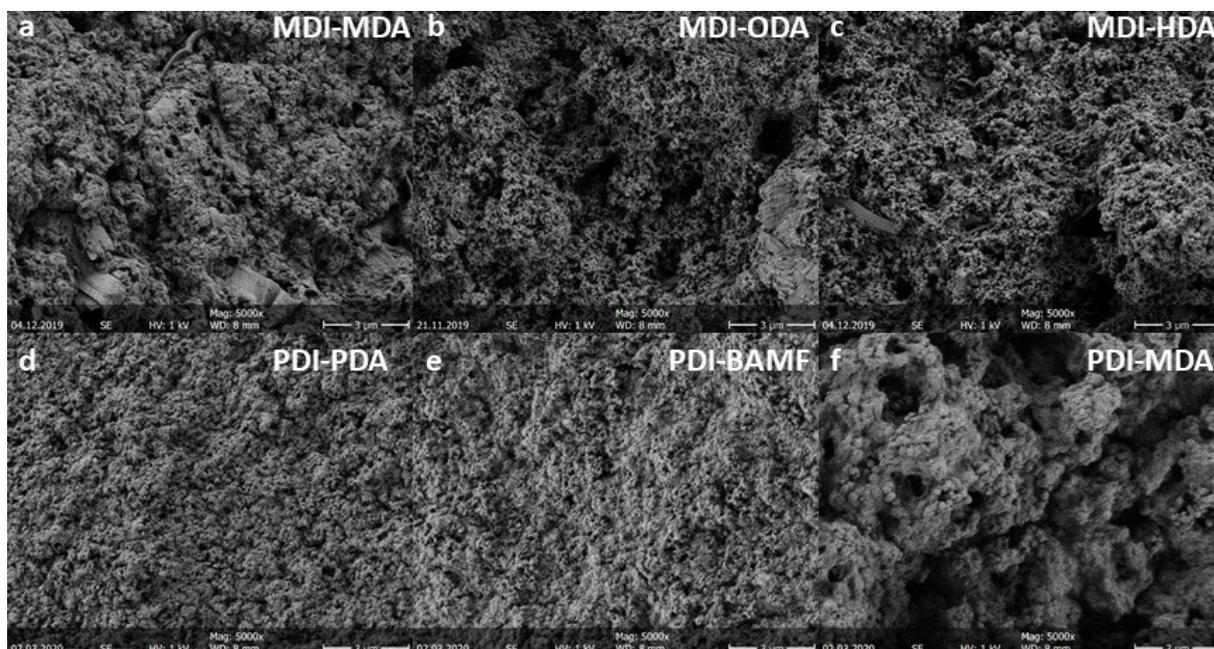


Abb. 49: REM-Aufnahmen der biobasierten Systeme PDI-PDA₍₉₎ (d), PDI-BAMF₍₉₎ (e), PDI-MDA₍₉₎ (f) im Vergleich zu den nicht biobasierten Systemen MDI-MDA_(10,5) (a), MDI-ODA₍₁₀₎ (b), MDI-HDA_(10,4) (c) nach Extraktion aus Rizinusöl mit Ethylacetat bzw. aus PAO6 mit Cyclohexan für eine Woche.

In der Literatur finden sich bereits einige REM-Aufnahmen von Ureafetten bzw. den extrahierten Verdickern zum Vergleich.^[46,140,169,184] Hierbei ist jedoch die unterschiedliche Auflösung der Aufnahmen zu berücksichtigen. Die Vergleichsbilder sind in Abb. 50 gezeigt.

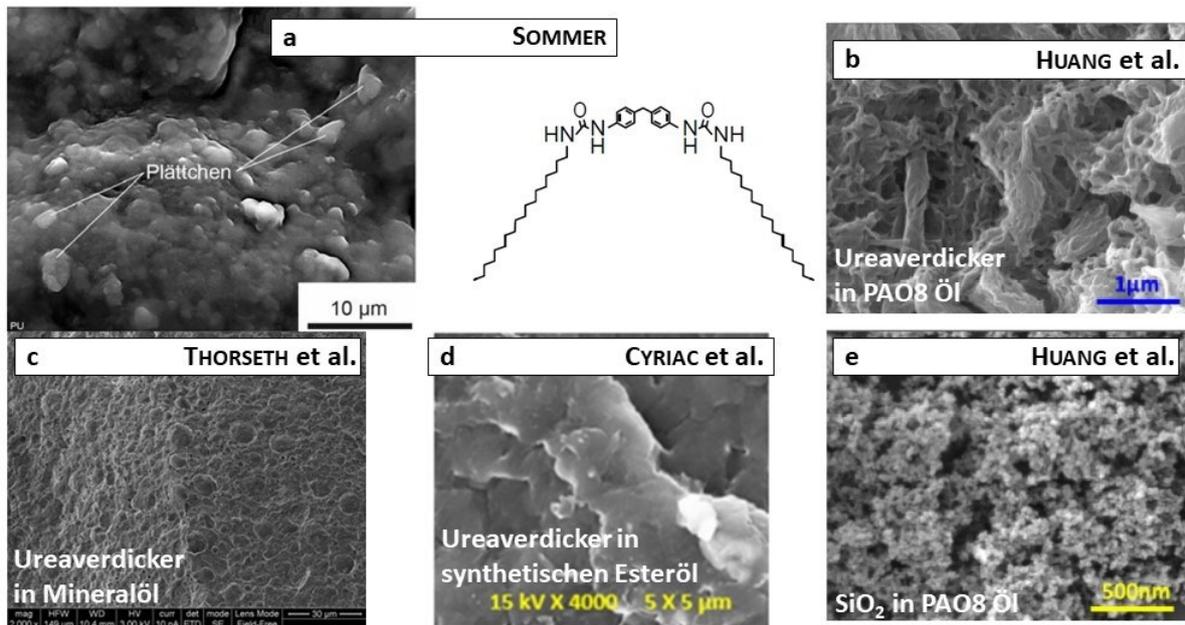


Abb. 50: Vergleichsbilder von Ureaverdickern aus der Literatur nach a) SOMMER^[46], b) HUANG *et al.*^[140], c) THORSETH *et al.*^[184], d) CYRIAC *et al.*^[169] und SiO₂ als Verdicker nach e) HUANG *et al.*^[140].

SOMMER^[46] zeigte 2015 in seiner Dissertation einen MDI-basierten Diureaverdicker extrahiert aus Mineralöl. Bei einer Auflösung von 10 µm ist hier eine glatte Oberfläche ohne Poren mit teils plättchenartigen Strukturen zu erkennen. Der von SOMMER verwendete Verdicker stellt das niedermolekulare Analogon zum MDI-MDA-Verdickersystem dar. Auch wenn die im Rahmen dieser Arbeit hergestellten Verdicker in den REM-Aufnahmen etwa dreimal höher aufgelöst sind, lassen sich hier doch starke Unterschiede erkennen. Grund hierfür könnte ein anderes Grundöl oder der niedermolekulare Verdicker sein. Da sich jedoch zwischen den extrahierten Verdickern aus Rizinusöl und synthetischem Öl kein großer Unterschied der Oberfläche ergibt, ist dies vermutlich eher auf eine andere Überstruktur des niedermolekularen Verdickers zurückzuführen. HUANG *et al.*^[140] zeigten einen Octaureaverdicker in PAO8-Öl mit einer Auflösung von 1 µm. Das Bild ist somit etwa dreimal höher aufgelöst als die eigenen Aufnahmen. Hier lassen sich eher faserartige bzw. verbundartige Überstrukturen erkennen, die mit den eigenen Aufnahmen vergleichbar sind. Mangels weiterer Informationen zum Verdicker können hier jedoch keine weiteren Aussagen getroffen werden. Sowohl THORSETH *et al.*^[184] als auch CYRIAC *et al.*^[169] zeigen in ihren Aufnahmen Ureaverdicker mit glatten Oberflächen. Die Verdicker wurden aus verschiedenen Grundölen extrahiert. Die von THORSETH *et al.* gezeigte Aufnahme hat eine

Auflösung von 30 μm . Die Struktur der Oberfläche ist daher möglicherweise auf die zehnmal geringere Auflösung zurückzuführen. CYRIAC *et al.* zeigten eine Aufnahme mit einer Auflösung von 5 μm . Die Auflösung ist daher vergleichbar mit den eigenen Aufnahmen. Da auch hier nähere Angaben zur Verdickerstruktur fehlen, ist eine weitergehende Diskussion der Unterschiede nicht möglich. HUANG *et al.*^[140] zeigten in ihrer Veröffentlichung ebenfalls einen SiO_2 -Verdicker in PAO8-Öl. Hier lässt sich bei einer Auflösung von 0,5 μm eine sehr ähnliche Oberflächenstruktur zu den biobasierten Polyureaverdickern erkennen. Die Struktur wird hierbei über die Bildung von mizellartigen Partikeln erklärt, welche wiederum zu einer größeren Überstruktur aggregieren. Die Untersuchung des PDI-MDA₍₉₎-Verdickers mittels IR-Spektroskopie (**Kapitel 3.6.3**) zeigte einen sehr hohen Anteil an Wasserstoffbrückenbindungen. Eine Aggregation von Verdickerpartikeln zu einer größeren Überstruktur über Wasserstoffbrückenbindungen erscheint daher als realistisch. Insgesamt zeigen sich auch in der Literatur stark unterschiedliche Oberflächenstrukturen.

3.6.7 NLGI Klassenbestimmung biobasierter Polyharnstoffe

Die drei biobasierten Systeme wurden entsprechend der DIN-51818^[141] hinsichtlich ihrer NLGI-Klassen untersucht. Da nur geringe Probenmengen zur Verfügung standen, wurden die Untersuchungen nur in statischer Penetration durchgeführt. Im Gegensatz zu den zuvor untersuchten Harnstoffsystemen (**Kapitel 3.3.5**) wiesen diese Systeme alle den gleichen Verdickeranteil von 15 Gew.-% auf. Einflüsse durch diesen können somit vernachlässigt werden.

Für das PDI-BAMF_(9, RZÖ)-System konnte eine Eindringtiefe von $281 \cdot 10^{-1}$ mm bestimmt werden. Dies entspricht NLGI-Klasse 2. Das PDI-MDA_(9, RZÖ)-System zeigte eine Eindringtiefe von $294 \cdot 10^{-1}$ mm und entspricht ebenfalls NLGI-Klasse 2. Das PDI-PDA_(9, RZÖ)-System wies eine Eindringtiefe von $270 \cdot 10^{-1}$ mm auf und liegt somit auch in NLGI-Klasse 2. Alle drei Systeme weisen somit dieselbe NLGI-Klasse auf. Die technischen Anforderungen an ein Wälzlagerfett sind für gewöhnlich NLGI-Klasse 2 – 4.^[156] Die biobasierten Systeme liegen somit im Anforderungsbereich. Eine Erhöhung der NLGI-Klasse könnte zusätzlich durch einen höheren Verdickeranteil erreicht werden. Außerdem würde, wie unter **Kapitel 3.3.5** ermittelt, ein geringerer Polymerisationsgrad zur Erhöhung der NLGI-Klasse führen.

3.6.8 Fazit: biobasierte Polyharnstoffsysteme

Es wurden insgesamt drei biobasierte Polyharnstoffsysteme in Rizinusöl mit einem Polymerisationsgrad von neun hergestellt (**Kapitel 3.6**). Die wichtigsten Ergebnisse sind in Tab. 15 zusammengefasst. Die hergestellten Schmierfette haben einen Anteil von 91 – 98% biogenen Kohlenstoff. Die Fließgrenze der drei Systeme wurde in Abhängigkeit der molaren Masse untersucht. Es konnte eine lineare Zunahme der Fließgrenze mit zunehmender molarer Masse festgestellt werden (**Kapitel 3.6.1**). Im Vergleich mit den in **Kapitel 3.3** hergestellten nicht-biobasierten Systemen zeigt sich, dass der Einfluss der molaren Massen bei den biobasierten Systemen deutlich geringer ist. Dies lässt sich jedoch in erster Linie auf den Einfluss des Grundöls zurückführen und konnte in Basisölexperimenten bestätigt werden. Die Systeme in Rizinusöl (RZÖ) zeigen in Abhängigkeit der molaren Masse eine flachere Steigung, wodurch die Fließgrenze weniger stark zunimmt. Im direkten Vergleich wies das PDI-MDA_(RZÖ)-System die geringste Fließgrenze auf, das PDI-BAMF_(RZÖ)-System die zweit größte Fließgrenze und das PDI-PDA_(RZÖ)-System die höchste Fließgrenze. Im realen positiven Bereich kommt es nicht zum Schnittpunkt zwischen den Geraden, an dem ein identisches Verhalten zu erwarten wäre. Die unterschiedlichen Fließgrenzen lassen sich unter anderem auf die unterschiedliche Kettenbeweglichkeit des Polymerrückgrads zurückführen. Der PDI-PDA-Verdicker weist hierbei als aliphatisches System die höchste Kettenbeweglichkeit auf. In tribologischen Untersuchungen konnte zusätzlich gezeigt werden, dass das PDI-PDA_(9, RZÖ)-System die beste Performance über den gesamten Messbereich lieferte. Sowohl das PDI-PDA_(9, RZÖ)- als auch das PDI-MDA_(9, RZÖ)-System zeigen bereits bei Rollgeschwindigkeiten ab 20 mm/s hydrodynamische Filmbildung, während diese beim PDI-BAMF_(9, RZÖ)-System erst ab etwa 100 mm/s auftritt (**Kapitel 3.6.2**). Beim PDI-PDA₍₉₎-Verdicker könnte dies auf die höhere Kettenbeweglichkeit des Polymerrückgrads zurückzuführen sein. Dies korreliert auch mit den Rheologiedaten. Für das PDI-MDA_(9, RZÖ)-System ist dies zunächst verwunderlich, lässt sich aber vermutlich auf geringere Wechselwirkungen mit dem Basisöl aufgrund einer potentiell höheren Kristallinität zurückführen. Durch die starrereren Polymerketten kann sich das System zusätzlich schlechter entsprechend den wirkenden Kräften ausrichten. In den rheologischen Messungen zeigt sich dies in geringeren Fließgrenzen. In den tribologischen Messungen kommt es durch die verminderte Kettenbeweglichkeit und verminderten Wechselwirkungen zum Öl vermutlich zu Hohlräumen in der Verdickerstruktur, welche unter Last zum Ausbluten des Grundöls führen können, wodurch eine Schmierung durch den

Ölfilm stattfindet. Das PDI-BAMF_(9, RZÖ)-System zeigte wiederum keinen Schmierstoffmangel. Die höhere Fließgrenze in der Rheologie spiegelt sich im Verhalten wider, dass in der Tribologie die hydrodynamische Filmbildung erst bei höheren Rollgeschwindigkeiten einsetzt. Diese Daten korrelieren somit. Sowohl die Fließgrenze in der Rheologie als auch die hydrodynamische Filmbildung können als eine Art Ansatzpunkt für das Anfahrverhalten bei der Schmierung durch ein Schmierfett betrachtet werden. Da beim Platte-Platte-System in der rheologischen Untersuchung allerdings Scherkräfte wirken, während in der tribologischen Untersuchung hertzische Pressung die vorherrschende Kraft ist, sind die Daten nicht direkt miteinander korrelierbar. Ein Vergleich kann daher nur über Trends durchgeführt werden. Anhand der REM-Aufnahmen kann durch eine optische Methode bestätigt werden, dass das PDI-MDA₍₉₎-System eine gröbere Struktur als die anderen Systeme aufweist (**Kapitel 3.6.6**). In den Aufnahmen zeigen sich große Poren bzw. Löcher in der Oberflächenstruktur. Dies korreliert mit den Daten der tribologischen Untersuchungen. Für PDI-BAMF₍₉₎ und PDI-PDA₍₉₎ zeigt sich eine feinere und glatter verteilte Oberflächenstruktur. Dies korreliert ebenfalls mit den Ergebnissen der tribologischen Untersuchungen, dass kein Schmierstoffmangel für die Systeme im Messbereich auftritt. Der Tropfpunkt vom PDI-BAMF_(9, RZÖ)-System liegt leicht unterhalb des Anforderungskriteriums, ist aber noch im akzeptablen Bereich (**Kapitel 3.6.5**). Der Tropfpunkt für das PDI-MDA_(9, RZÖ)-System ist auffällig niedrig. Anhand der Korrelation der rheologischen- und tribologischen Daten, sowie der REM-Aufnahmen scheint dieser ein weiteres Indiz zu sein, dass es zum Ausbluten des Schmierfettes kommt und hier nicht der reale Tropfpunkt, sondern eine Separation von Verdicker und Öl bestimmt wurde. Die Zersetzungstemperaturen liegen für alle drei Verdicker in einem für Hochtemperaturanwendungen akzeptablen Bereich. Die NLGI-Klasse ist für alle drei Systeme 2 und liegt somit innerhalb des nötigen Bereichs für Wälzlageranwendungen von NLGI-Klasse 2-4 (**Kapitel 3.6.7**). In IR-Experimenten konnten Wasserstoffbrückenbindungen und somit ein Einfluss dieser auf die Überstrukturbildung bestätigt werden (**Kapitel 3.6.3**). Dies korreliert ebenfalls mit den REM-Aufnahmen und lässt sich von der Oberflächenstruktur mit anderen Systemen in der Literatur mit ähnlichen Effekten vergleichen. In Röntgenstreuexperiment konnte außerdem gezeigt werden, dass der Einsatz eines polaren Öls, wie Rizinusöl, zu einer Veränderung der Verdickerüberstruktur führen kann (**Kapitel 3.6.4**). Dies ist vermutlich auf zusätzliche Wasserstoffbrückenbindungen zwischen Öl und Verdicker zurückzuführen.

Insgesamt kann das PDI-PDA_(9, RZÖ)-System als das beste Schmierfettsystem über alle Experimente angesehen werden, da sowohl mit 98% biogenen Kohlenstoff der aktuell höchstmögliche Wert erreicht wurde als auch die Performance in den Experimenten auf eine sehr gute Anwendbarkeit für Hochleistungs- und Hochtemperaturanwendungen schließen lässt. Das PDI-BAMF_(9, RZÖ)-System weist ebenfalls den bestmöglichen Wert von 98% biogenen Kohlenstoff auf. In der Performance zeigt sich, dass das System jedoch schlechter im Anfahrverhalten und insgesamt etwas schlechter als das PDI-PDA_(9, RZÖ)-System ist. Dennoch kann das System als ein sehr gut geeigneter Kandidat für Hochleistungs- und Hochtemperaturanwendungen angesehen werden. Das PDI-MDA_(9, RZÖ)-System weist mit 91% biogenen Kohlenstoff immer noch eine deutliche Steigerung gegenüber bereits kommerziell erhältlichen Systemen auf. In der Performance zeigen sich jedoch Schwierigkeiten, vor allem im Hochleistungsbereich. Das System kann daher grundsätzlich als geeignet betrachtet werden, ist aufgrund seiner Eigenschaften jedoch in seiner Anwendbarkeit limitiert.

Tab. 15: Zusammenfassung der Ergebnisse für die drei hergestellten biobasierten Schmierfettsysteme.

	PDI-BAMF	PDI-MDA	PDI-PDA
Basisöl	Rizinusöl	Rizinusöl	Rizinusöl
P_n	9,0	9,0	9,0
Verdickeranteil	15 Gew.-%	15 Gew.-%	15 Gew.-%
Anteil bio C	98%	91%	98%
Hydrodynamische Filmbildung	100 – 1000 mm/s	20 – 150 mm/s	20 – 1000 mm/s
NLGI-Klasse	2	2	2
Tropfpunkt	226 °C	193 °C	252 °C
$T_{TÜ}$	71 °C	144 °C	-
T_Z	295 °C	290 °C	292 °C

4. Polyesterverdicker

4.1 Stand der Technik

In einer vorangegangenen Veröffentlichung^[162] im Rahmen dieses Projektes und **Kapitel 3** wurde bereits gezeigt, dass es möglich ist, marktanaloge Schmierfette auf Basis nachwachsender Rohstoffe mit mindestens äquivalenten rheologischen, tribologischen und thermischen Eigenschaften herzustellen. Neben der Rohstoffproblematik haben diese Schmierfette als auch marktübliche Schmierfette jedoch ein inhärentes Problem: Sie sind nicht biologisch abbaubar. Da jedoch durch Leckagen oder Unfälle immer wieder Schmierstoffe in die Umwelt gelangen, besteht hier immer die Gefahr einer zusätzlichen Umweltbelastung.^[1] Der nächste Schritt in der Entwicklung neuer Schmierfette wäre daher neben der Nachhaltigkeit auch auf den Aspekt der biologischen Abbaubarkeit zu setzen.

Durch den Einsatz pflanzlicher Esteröle, wie z.B. Rizinusöl, können direkt biologisch abbaubare Öle eingesetzt werden.^[185] Der Einsatz von Esterölen in Schmierfetten ist bekannt und wird bereits für kommerziell erhältliche Produkte verwendet.^[186] Für den Verdicker gestaltet sich dies schwieriger. Die häufig verwendeten Harnstoffverdicker sind aufgrund ihrer chemischen Struktur nicht biologisch abbaubar. Harnstoff selbst ist bereits ein Abbauprodukt in biochemischen Prozessen.^[187] Aufgrund seiner hohen Wasserlöslichkeit kann der Harnstoff durch Organismen ausgeschieden und in weiteren biochemischen Prozessen wieder umgewandelt werden und stellt somit kein Problem für die Umwelt dar.^[187] Die verwendeten Verdicker sind jedoch modifizierte Harnstoffderivate, bei denen jeweils eins der beiden Wasserstoffatome pro Stickstoffatom durch einen hydrophoben Alkylsubstituenten ersetzt wird. Diese Harnstoffderivate verlieren hierdurch ihre Wasserlöslichkeit, wodurch sie einer weiteren Umsetzung in biochemischen Prozessen entzogen werden und somit persistente Stoffe entstehen. Um einen biologisch abbaubaren Verdicker zu erhalten, ist daher ein anderer Ansatz notwendig. Ein möglicher Ansatz ist der Einsatz von Polyestern als Verdicker. Analog zu den Esterölen sind diese potenziell biologisch abbaubar oder mindestens durch Hydrolyse spaltbar.^[185] Die biologische Abbaubarkeit bzw. der hydrolytische Abbau von Polyestern ist in der Literatur bereits bekannt und beschäftigt seit jeher die Forschung und Entwicklung in verschiedenen Anwendungsbereichen. Bereits 1975 berichteten DIAMOND *et al.*^[188] erstmals über biologisch abbaubare Polyesterfilme als Oberflächenbeschichtung. Zu den wohl populärsten Beispielen für biologisch abbaubare Polyester zählen Polymilchsäure (PLA) und Polyhydroxyalkanoate (PHA's).^[189–191] Der biologische Abbau von Polymeren findet durch

Mikroorganismen statt, während die Hydrolyse ein rein chemischer Prozess ist.^[192] Für den direkten biologischen Abbau über Mikroorganismen müssen die Polymerketten in Lösung sein.^[193] Da die Polyester selbst häufig eine geringe Löslichkeit in Wasser aufweisen, trifft dies nur für sehr kurze Ketten zu. Daher ist der Beginn des Abbaus der Polyester eher der Hydrolyse zuzuschreiben.^[189,192] 1977 zeigten TOKIWA und SUZUKI^[194,195], dass Mikroorganismen in der Lage sind Enzyme abzusondern, welche an der Phasengrenze zwischen Wasser und Polymer die Esterbindung spalten können. Auch hier findet der eigentliche Abbau der Polyester durch Hydrolyse über die Enzyme statt. Diese Enzyme werden daher auch als hydrolytische Enzyme bezeichnet.

Bei der biologischen Abbaubarkeit selbst ist zwischen drei Begriffen zu unterscheiden: der vollständigen biologischen Abbaubarkeit, der schnellen biologischen Abbaubarkeit und der inhärenten biologischen Abbaubarkeit. Die vollständige biologische Abbaubarkeit bezeichnet dabei eine Abbaurrate von über 90%.^[196] Die schnelle biologische Abbaubarkeit bezeichnet Substanzen, die innerhalb von 28 Tagen zu mehr als 70% abbauen.^[197] Wird dieses Kriterium nicht erfüllt, wird zumeist auf die inhärente, also grundsätzliche, biologische Abbaubarkeit getestet.^[198] Die Abbauraten können daher für die inhärente biologische Abbaubarkeit stark variieren und sind nur indirekt miteinander vergleichbar.

Der Einsatz von Polyestern als Verdicker in Schmierfetten ist in der Literatur bisher unbekannt. Es finden sich jedoch vereinzelt Beispiele für die verdickende Wirkung von Polyestern in ähnlichen Anwendungen. So berichteten BARABANOVA *et al.*^[199] bereits 1989 vom erfolgreichen Einsatz von Polyesterverdickern in Hydraulikflüssigkeiten. MÉHEUST *et al.*^[200] zeigten 2021, dass Polyester für den Einsatz als Viskositätsmodifizierer in Schmierölen geeignet sind. Eine grundsätzliche Eignung von Polyestern als Verdicker in Schmierfetten ist somit denkbar, deren Eignung hinsichtlich der chemischen und physikalischen Eigenschaften im Vergleich zu bekannten Systemen gilt es jedoch zu beweisen.

4.2 Biobasierte Polyester

Zur Herstellung von Polyestern im Allgemeinen durch Polykondensation werden Dicarbonsäuren und Diole benötigt. Das Hauptaugenmerk im Rahmen dieses Projektes lag darauf, biobasierte Verdickersysteme herzustellen. Daher ist zunächst ein Überblick über bereits biobasiert herstellbare bzw. kommerziell erhältliche Dicarbonsäuren und Diole notwendig. Wie bereits durch PELCKMANS^[10] gezeigt, stehen eine Reihe biobasierter Dicarbonsäuren zur Verfügung. Im Rahmen dieser Arbeit sollten Systeme auf Basis von Bernsteinsäure (BS), Sebazinsäure (SS), Adipinsäure (AS), 1,12-Dodecandisäure (DDS) und 2,5-Dicarbonsäurefuran (DCF) hergestellt werden (Abb. 51).

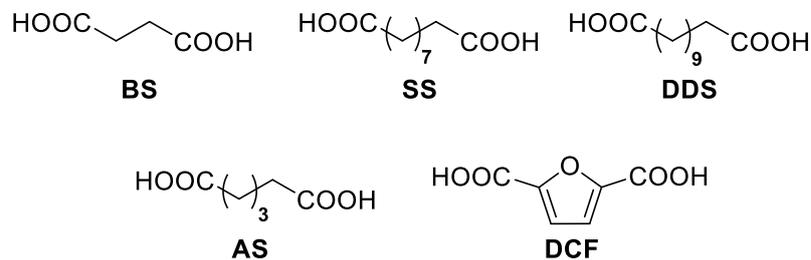


Abb. 51: Verwendete biobasierte Dicarbonsäuren.

Bernsteinsäure, Sebazinsäure sowie 1,12-Dodecandisäure stehen bereits kommerziell als biobasierte Rohstoffe zur Verfügung. An der kommerziellen Herstellung von biobasierter Adipinsäure wurde bereits durch die Firma RENNOVIA INC. gearbeitet.^[201] 2,5-Dicarbonsäurefuran auf Basis von NawaRo's wurde bisher nur im Labormaßstab hergestellt.^[10,202] Es kann durch die chemische Umwandlung von 5-Hydroxymethylfurfural gewonnen werden.

Als Diole stehen ebenfalls eine ganze Reihe verschiedener biobasierter Verbindungen zur Verfügung.^[10] Im Rahmen dieser Arbeit wurden 1,3-Propanediol (PrD), 2,5-Bishydroxymethylenfuran (BHMF), 1,4-Butandiol (BD), 1,6-Hexandiol (HD) und Isosorbid (ISO) als geeignete Diole ausgewählt (Abb. 52). Hierbei sind Isosorbid, 1,3-Propanediol und 1,4-Butandiol bereits kommerziell verfügbare biobasierte Produkte. An der Entwicklung von biobasiertem 1,6-Hexandiol wurde bereits ebenfalls durch RENNOVIA INC. gearbeitet.^[203] BHMF kann durch die Reduktion von 5-Hydroxymethylfurfural (5-HMF) gewonnen werden.^[10] Die Optimierung dieser Synthese ist Gegenstand aktueller Forschung^[204,205] und lässt auf eine baldige kommerzielle Verfügbarkeit hoffen.

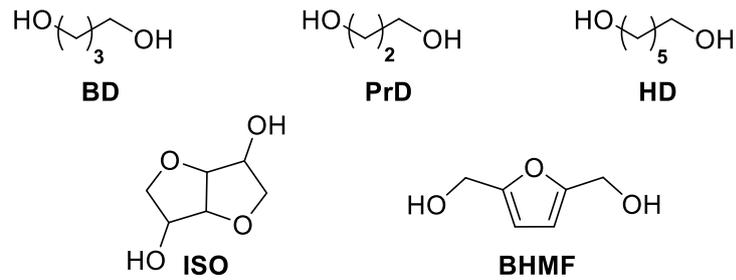
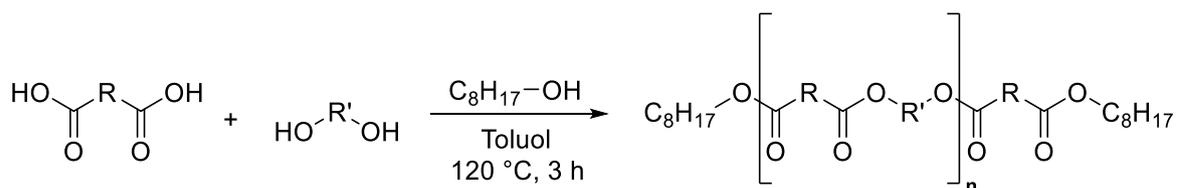


Abb. 52: Verwendete biobasierte Diole.

An biobasierten Alkoholen stehen in erster Linie sehr kurzkettige Alkohole sowie Phenole und sehr langkettige Alkohole zur Verfügung.^[10] Da die Verdickersysteme eine analoge Struktur zu den Polyharnstoffen aufweisen sollen, wäre der Einsatz von aromatischen Alkoholen, C8- oder C18-Alkoholen wünschenswert. Biobasierte Phenole können aus Lignin gewonnen werden.^[206] Langkettige Alkohole können aus Fetten und Ölen erhalten werden, wobei so gewonnene Fettsäuren zu den entsprechenden Alkoholen reduziert werden müssen.^[10]

4.3 Syntheseplanung der Polyester

Die Struktur der Polyester sollte analog zu den Polyharnstoffen aufgebaut sein, um einen optimal verdickenden Effekt der Polymere zu erzielen. Somit ist für die Synthese der Verdicker der Einsatz von Dicarbonsäuren, Diolen und Alkoholen notwendig (Schema 9). Das Polymerrückgrad sollte dabei durch die Polykondensation einer Dicarbonsäure mit einem Diol aufgebaut werden. Der monofunktionelle Alkohol agiert als Endgruppe und Terminationsreagenz. Analog zur Polyaddition kann durch den Alkohol der Polymerisationsgrad (P_n) gesteuert werden. Auch hier erfolgt die theoretische Berechnung des Polymerisationsgrades mittels CAROTHERS-Gleichung (Gl. 16). Im Rahmen dieser Arbeit wurde Octanol als Endgruppe zur Herstellung der biobasierten Polyester verwendet. Da die Struktur der Polyester analog zu den Polyharnstoffen aufgebaut sein sollte, wurde für das erste *Screening* nach geeigneten Monomeren ein P_n von 9 gewählt. Eine Untersuchung des Molmasseneinflusses sollte nur für Systeme erfolgen, die als geeignet für die Anwendung im Wälzlager eingestuft wurden. Hier sollte die Untersuchung bei vorzugsweise drei verschiedenen P_n durchgeführt werden.



R = C2, C4, C8, C10, Furan

R' = C3, C4, C6, Furan, Isosorbid

Schema 9: Herstellung der Polyesterverdicker durch Polykondensation in Toluol als Schlepplmittel.

Insgesamt sollten jeweils die fünf Dicarbonsäuren Bernsteinsäure (BS), Sebazinsäure (SS), Adipinsäure (AS), 1,12-Dodecandisäure (DDS) und 2,5-Dicarbonsäurefuran (DCF) mit jeweils den fünf Diolen 1,3-Propandiol (PrD), 2,5-Bishydroxymethylenfuran (BHMF), 1,4-Butandiol (BD), 1,6-Hexandiol (HD) und Isosorbid (ISO) polykondensiert und hinsichtlich ihrer grundsätzlichen Eignung als Verdicker getestet werden. Bei der Polykondensation wird Wasser als Abspaltungsprodukt gebildet. Dieses muss aus der Reaktion entfernt werden, da es sonst zu Rückreaktionen bzw. zur Spaltung einzelner Estergruppen kommen kann. Aus diesem Grund wurde für das erste *Screening* eine Lösungsmittelpolykondensation als Herstellungsmethode gewählt. Hierbei sollte Toluol als Lösungs- und Schlepplmittel eingesetzt werden. Das Toluol wurde in einer Umlaufapparatur zum Sieden erhitzt, das Reaktionswasser abgetrennt und das Toluol wieder dem Reaktionskolben zugeführt.

4.4 Untersuchung der Polyester

Insgesamt ergab sich beim *Screening* der biobasierten Polyester ein Probenvolumen von 25 neuen potentiellen Verdickersystemen. Die Polymerstrukturen wurden mittels $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie hinsichtlich ihrer Struktur und des realen Polymerisationsgrades untersucht. Zusätzlich erfolgte eine Überprüfung der mittleren Molmasse mittels Gelpermeationschromatographie (GPC). Da hier jedoch Polystyrol- und Polymethylmethacrylat-Standards zum Einsatz kamen, können die Ergebnisse der GPC nur als richtungsweisend betrachtet werden. In Tab. 16 ist eine Auflistung der jeweiligen Synthesen gezeigt.

Tab. 16: *Screening* und Synthese biobasierter Polyesterverdicker.

	Isosorbid	Butandiol	Propandiol	Hexandiol	BHMF
Bernsteinsäure	✓	✓	✓	✓	✓
Adipinsäure	✗	✗	✗	✗	✗
Sebazinsäure	✓	✓	✓	✓	✓
Dodecandisäure	✓	✓	✓	✓	✓
Dicarbonsäurefuran	✗	✗	✗	✗	✗

✓ = Erfolgreiche Synthese, ✗ = konnte nicht erfolgreich hergestellt werden.

Die Versuchsreihen mit Adipinsäure und Dicarbonsäurefuran führten zu keinem verwendbaren Ergebnis. Bei der Adipinsäure lässt sich dies auf die sehr schlechte Löslichkeit von Adipinsäure in Toluol zurückführen. Auch eine Erhöhung der Reaktionstemperatur führte zu keinem verwendbaren Ergebnis. Für dieses System ist eine Änderung der Herstellungsmethode denkbar. In einer Schmelzpolykondensation könnte beispielsweise eine erfolgreiche Synthese erreicht werden. Dies wurde für diese Systeme im Rahmen des Projektes jedoch nicht mehr durchgeführt. 2,5-Dicarbonsäurefuran weist eine bessere Löslichkeit in Toluol auf als Adipinsäure, aber eine schlechtere Löslichkeit als Bernsteinsäure, Sebazinsäure und 1,12-Dodecandisäure. Mittels $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie konnte keiner der fünf theoretisch gebildeten Polyester nachgewiesen werden. Ein Wechsel der Herstellungsmethode zur Schmelzpolykondensation ist aufgrund des hohen Schmelzpunkts von $>320\text{ °C}$ für das Dicarbonsäurefuran nicht praktikabel. Im weiteren Vorgehen wurden daher nur noch die Versuchsreihen mit Bernsteinsäure, Sebazinsäure und 1,12-Dodecandisäure berücksichtigt. Eine Auflistung der ermittelten Polymerisationsgrade mittels $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie und GPC findet sich für alle erfolgreich hergestellten Polyester in Tab. 17. Für das weitere *Screening* erfolgte außerdem ein *Tube-Inversion-Test*

zur grundsätzlichen Feststellung der Eignung der hergestellten Polyester als Verdicker (30 Gew.-%) in Rizinusöl (RZÖ). Dieser erfolgte wie zuvor in **Kapitel 3.6** beschrieben.

Tab. 17: Polymerisationsgrade und Ergebnisse des *Tube-Inversion-Tests* der hergestellten Polyesterverdicker in Rizinusöl als Basisöl mit 30 Gew.-% Verdickeranteil.

Verdicker	$P_n^{\text{NMR a}}$	$M_n^{\text{NMR [kDa] b}}$	$P_n^{\text{GPC c}}$	<i>Tube-Inversion-Test d</i>
BS-ISO	9,0	2,6	8,5	×
BS-BD	9,2	2,3	7,6	✓
BS-PrD	8,9	2,0	7,0	×
BS-HD	9,0	2,4	6,9	✓
BS-BHMF	8,3	2,3	6,3	×
SS-ISO	4,8	1,8	3,6	×
SS-BD	9,1	3,0	5,1	✓
SS-PrD	9,0	2,8	8,7	×
SS-HD	9,0	3,1	8,5	✓
SS-BHMF	8,4	3,0	8,0	×
DDS-ISO	5,5	2,3	1,2	✓
DDS-BD	8,9	3,2	1,0	✓
DDS-PrD	8,8	3,1	1,6	✓
DDS-HD	8,9	3,7	1,0	✓
DDS-BHMF	8,2	3,2	1,2	×

^aAus $^1\text{H-NMR}$ Endgruppenanalyse bestimmte P_n Werte. ^bAus P_n Werten bestimmte Molare Masse. ^cMittels PMMA-Standard ermittelte P_n Werte in DMF mit 5 g/L LiBr. ^d✓ = Erfolgreicher *Tube-Inversion-Test*, × = Nicht bestandener *Tube-Inversion-Test*.

Die mittels GPC ermittelten Polymerisationsgrade weichen teils stark von den über $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie ermittelten Werten ab. Dies ist neben den nur teilweise geeigneten Standards auch auf die kurzen Polymerketten zurückzuführen. Bei der GPC-Analyse eluieren zuerst die größeren Polymerketten. Je kürzer die Polymerkette, desto länger ist die Retentionszeit. Auf dem verwendeten Gerät kam es hierdurch teilweise zu Überschneidungen bis hin zu großen Überlappungen des Probensignals mit dem Abbruchsignal der Messung. Hieraus resultieren die teils sehr kleinen Werte, da die Integration der Signale im Chromatogramm nicht vollständig möglich war. Da die mittels $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie ermittelten Werte jedoch absolut sind und über die GPC Relativwerte ermittelt werden, können diese vernachlässigt werden.

Die Endgruppenanalyse über $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie erfolgte analog zu den Polyharnstoffen (**Kapitel 3.3**). Exemplarisch ist die Analyse am Beispiel von DDS-PrD_(8,8) gezeigt (Abb. 53). Die $^1\text{H-NMR}$ -Spektren der restlichen Polyesterverdicker sind im **Anhang** unter Abb. A22-A36 gezeigt.

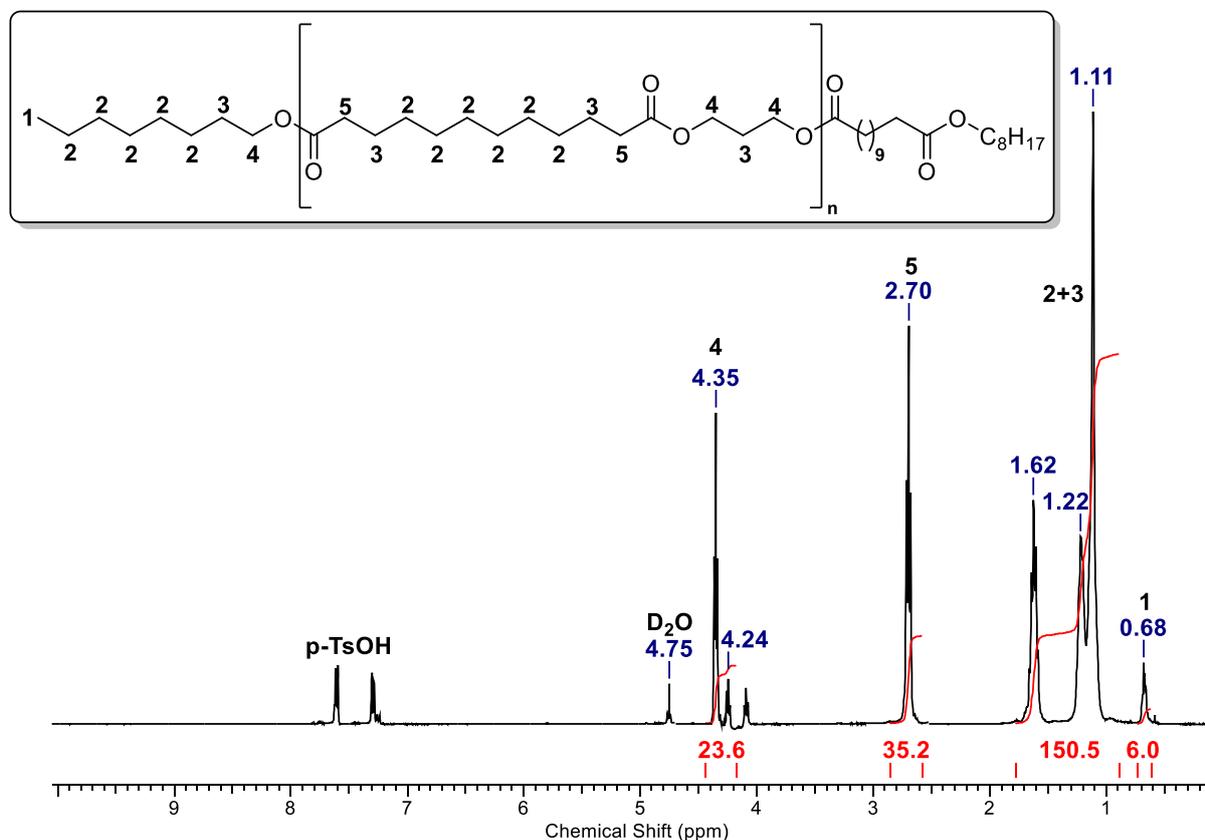


Abb. 53: $^1\text{H-NMR}$ des extrahierten DDS-PrD ($P_n = 8,8$) Verdickers in H_2SO_4 mit D_2O als Referenz.

Die interne Referenzierung der Protonen erfolgt auch bei den Polyestern über die Methylengruppe (0,68 ppm). Da in jeder Polymerkette zwei Endgruppen vorhanden sind, liegen zwei Methylengruppen mit jeweils drei Protonen vor und somit insgesamt sechs Protonen. Bei den Polyestern erfolgte die Auswertung des Polymerisationsgrades über das basisliniengetrennte Signal der CH_2 -Gruppe (2,70 ppm) in α -Position zum Carbonylkohlenstoffatom. Da diese Gruppe in jeder Wiederholeinheit zwei Mal vorkommt, entspricht die Anzahl an Protonen pro Wiederholeinheit vier. Nach Division des Integrals mit der Anzahl an Protonen ergibt sich der Polymerisationsgrad des Polyesters. Für das Beispiel entspricht P_n somit 8,8. Die Berechnung des P_n der anderen Polyester erfolgte analog.

Während insgesamt 15 von 25 Polyestern erfolgreich hergestellt werden konnten, ist die grundsätzliche Eignung dieser Polyester als Verdicker nachzuweisen. Eine Vorselektion erfolgte hierbei über den *Tube-Inversion-Test*. Acht der fünfzehn Systeme konnten den Test

erfolgreich bestehen (Abb. 54). Eine weitergehende Analyse erfolgte daher nur für diese acht Verdickersysteme. Da alle Polyesterverdicker aufgrund der Anforderungen an das Grundöl (**Kapitel 3.5**) nur in Rizinusöl getestet wurden, sind funktionierende Kombinationen mit anderen Grundölen nicht auszuschließen. Dies wurde im Rahmen dieses Projektes und dieser Arbeit jedoch nicht weiter untersucht.

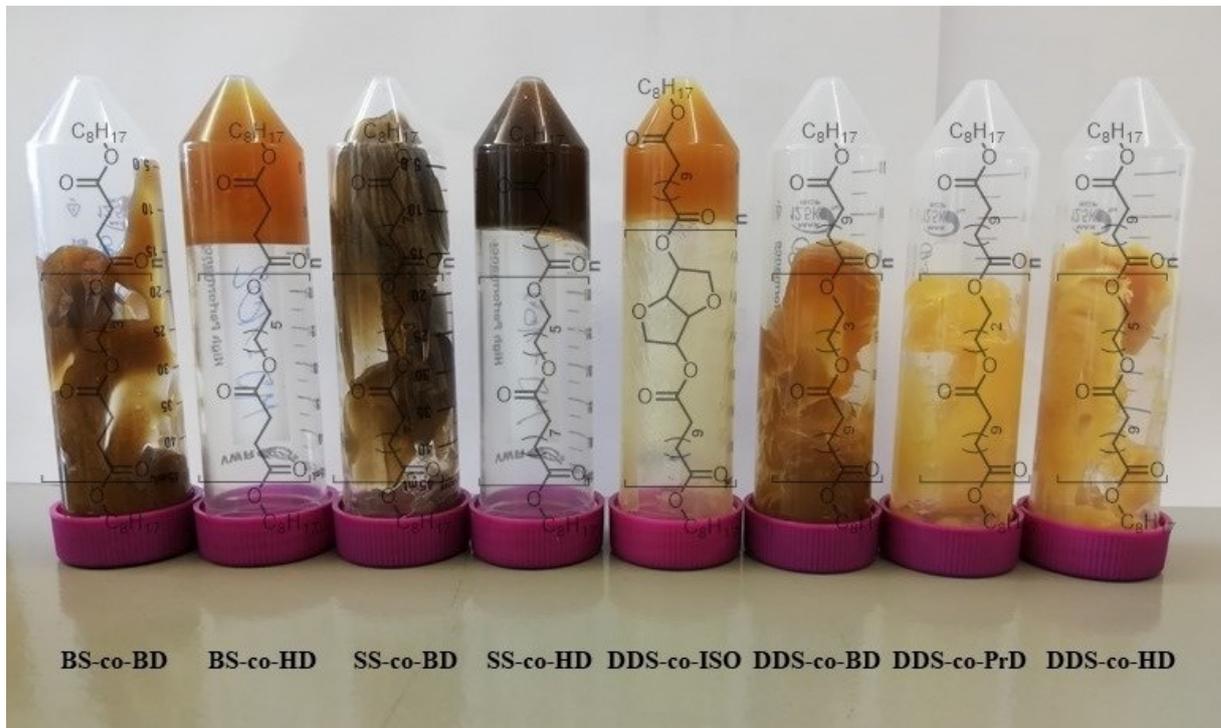


Abb. 54: Acht Polyestersysteme in Rizinusöl mit grundsätzlicher Eignung als Verdicker.

Für die acht Polyestersysteme erfolgte eine rheologische Untersuchung. Außerdem wurden die thermischen Eigenschaften (Tropfpunkt, DSC, TGA) und die NLGI-Klasse der Systeme bestimmt. Da die tribologischen Untersuchungen am Institut für Maschinenelemente und Systementwicklung (MSE) der RWTH Aachen University einen hohen Aufwand sowie hohe Kosten aufweisen, wurde anhand dieser Daten eine Vorselektion der Proben getroffen. Weitergehende Analysen wurden daher nur für eine Auswahl von drei Proben (**Kapitel 4.4.4**) durchgeführt.

Da alle Edukte bereits biobasiert hergestellt werden können, wären somit auch theoretisch erstmals 100% biobasierte synthetische Schmierfette möglich. Die Berechnung erfolgt hier auch analog zu Beispielrechnung 1 (**Kapitel 3.6**). Die hier eingesetzten Chemikalien wurden jedoch teilweise noch aus petrochemischen Quellen bezogen, weswegen hier zunächst praktisch noch keine vollständigen 100% an biobasierten Kohlenstoff aus nachwachsenden Quellen erreicht werden konnten.

Hinzu kommt, dass den polyesterverdickten Systemen andere dominierende Wechselwirkungen zu Grunde liegen. Während bei Polyharnstoffsystemen Wasserstoffbrückenbindungen zwischen den Polymerketten des Verdickers eine wichtige Rolle spielen^[123], mangelt es den Polyestern an freien NH- bzw. OH-Gruppen um diese Art der physikalischen Interaktion einzugehen. Daher sind physikalische Wechselwirkungen zwischen dem Grundöl und dem Verdicker wahrscheinlicher. Ein Hauptbestandteil von Rizinusöl ist Ricinolsäure bzw. dessen Ester (Abb. 36).^[159] Ricinolsäure weist am C12-Kohlenstoffatom eine freie OH-Gruppe auf^[159], wodurch Wasserstoffbrückenbindungen zwischen den Estern des Grundöls und den Verdickerketten möglich wären. Neben den direkten Wechselwirkungen zwischen den Verdickerketten bzw. zwischen Verdicker und Öl, ist auch die Löslichkeit des Verdickers bzw. die Löslichkeit bestimmter Teile des Verdickers für die Gelbildung entscheidend. Gelbildung findet unter anderem dadurch statt, dass der Verdicker teilweise in einem Lösungsmittel ausfällt und teilweise in Lösung ist. ZHOU *et al.*^[207] zeigten bereits, dass durch eine höhere Anzahl an CH₂-Gruppen in der Dicarbonsäureeinheit die Kristallinität der Polyester beeinflusst werden kann und somit Polymere mit einem höheren semikristallinen Anteil gebildet werden. Dies lässt auf eine geringe Löslichkeit schließen. Eine Erhöhung der Anzahl an CH₂-Gruppen im Polymerrückgrad zwischen den Estergruppen sollte somit zu einer stabileren bzw. steiferen Gelstruktur führen. Zugleich wird hierdurch die Kettenbeweglichkeit des Verdickers im Gesamtsystem eingeschränkt. Rheologisch wäre daher eine Abnahme der Fließgrenze mit zunehmender Zahl an CH₂-Gruppen im Polymerrückgrad zu erwarten.

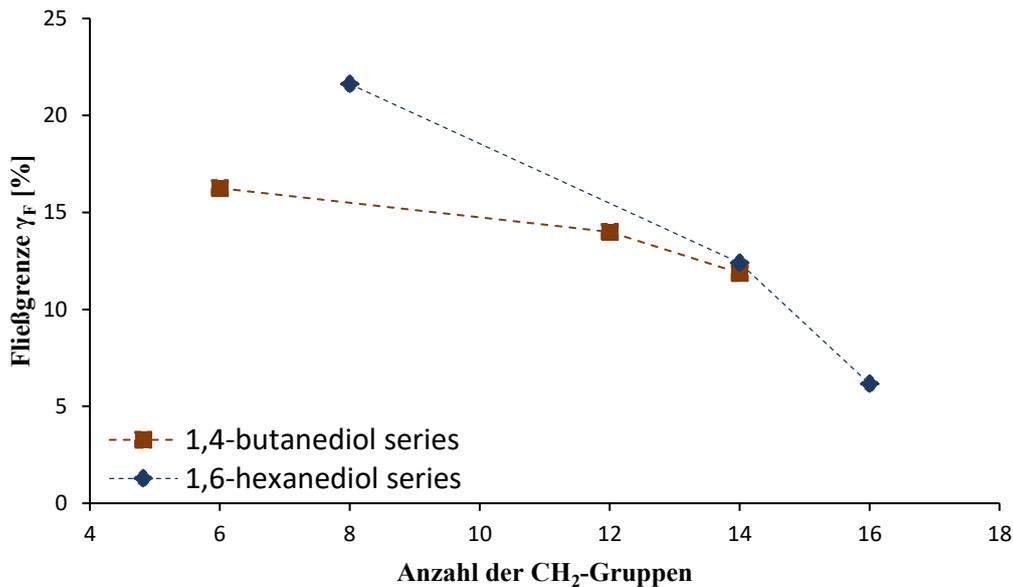


Abb. 56: Fließgrenze γ_F der Polyestersysteme in Rizinusöl in Abhängigkeit der CH_2 -Gruppen durch Variation der Dicarbonsäure mit gleichem Diol.

Für die Diole 1,4-Butandiol und 1,6-Hexandiol konnten jeweils drei Verdickersysteme mit unterschiedlicher Dicarbonsäure und vergleichbarem Polymerisationsgrad erhalten werden. Daher konnte für diese Systeme ein Effekt in Abhängigkeit der CH_2 -Gruppen des Polymerrückgrads untersucht werden. Für beide Reihen zeigte sich die erwartete Abnahme der Fließgrenze mit steigender Anzahl an CH_2 -Gruppen (Abb. 56). Für das 1,4-Butandiol beträgt die Differenz der Fließgrenze zwischen der längsten und der kürzesten CH_2 -Kette 4,4%. Für das 1,6-Hexandiol sind es 15,5%. Durch zwei weitere CH_2 -Gruppen über das Diol kann dieser Effekt somit noch deutlicher beobachtet werden. Im direkten Vergleich zwischen den 1,4-Butandiol und den 1,6-Hexandiol-basierten Systemen mit gleicher Dicarbonsäure fällt jedoch auf, dass für die Bernsteinsäure (BS) das BS-HD-System eine höhere Fließgrenze hat. Für die Sebazinsäure (SS) sowie die 1,12-Dodecandisäure (DDS) weist jeweils das 1,4-Butandiol-System mit der kürzeren CH_2 -Kette die höhere Fließgrenze auf. Für die Bernsteinsäure erscheint dies zunächst verwunderlich. Erwartungsgemäß sollte die längere CH_2 -Kette auch hier die geringere Kettenbeweglichkeit und somit eine geringe Fließgrenze haben. Die Bernsteinsäure weist jedoch insgesamt eine sehr kurze CH_2 -Kette auf. Die Herabsetzung der Löslichkeit der Polyester tritt nach ZHOU *et al.*^[207] erst bei längeren Dicarbonsäuren auf. Die beiden Verdickersysteme weisen somit eine höhere Löslichkeit im Öl auf als die länger-kettigen Systeme. In Lösung führt eine längere CH_2 -Kette zu mehr Bewegungsfreiheitsgraden und somit zu einer geringeren Kettensteifigkeit. Hierdurch lässt sich die höhere Fließgrenze für das 1,6-Hexandiol-basierte System erklären.

Für das 1,3-Propanediol konnte keine Abhängigkeit der CH₂-Gruppen mit variablen Dicarbonsäuren bestimmt werden, da alle kürzeren Dicarbonsäuren als 1,12-Dodecandisäure zu keiner verdickenden Wirkung führten. Dies ist darauf zurückzuführen, dass die Löslichkeit des Systems erst bei einer entsprechend langen CH₂-Kette ausreichend herabgesetzt wird, um eine verdickende Wirkung zu erzielen. Ein Vergleich lässt sich jedoch mit den Systemen DDS-PrD_(8,8, RZÖ), DDS-BD_(8,9, RZÖ) und DDS-HD_(8,9, RZÖ) durchführen. Hier weist das DDS-PrD_(8,8, RZÖ)-System insgesamt die geringste Fließgrenze mit 4,8% auf. Zugleich hat der DDS-PrD_(8,8)-Verdicker jedoch auch die geringste CH₂-Kettenlänge und sollte somit die höchste Fließgrenze haben. Eine Erklärung hierfür liegt in der ungeraden Anzahl an CH₂-Gruppen. ZHOU *et al.*^[207] zeigten bereits, dass es zwischen einer ungeraden- und einer geraden Anzahl an CH₂-Gruppen bei derartigen Polyestern zu sogenannten *Odd-Even-Effekten* kommen kann. Hierbei weichen die physikalischen Eigenschaften der Polymere mit ungerader Anzahl an CH₂-Gruppen von denen mit gerader Anzahl ab. Zumeist liegen die Werte für die Polyester mit ungerader Anzahl niedriger. Der Grund hierfür ist nicht abschließend geklärt.

Für die drei Systeme BS-BD_(RZÖ), DDS-PrD_(RZÖ) und DDS-BD_(RZÖ) wurde zusätzlich die Fließgrenze in Abhängigkeit des Polymerisationsgrades P_n untersucht. Die Auswahl dieser drei Systeme erfolgte auf Grundlage aller durchgeführten Untersuchungen und wird in **Kapitel 4.4.4** näher erläutert. Die Synthese mit unterschiedlichen P_n erfolgte analog zu den anderen Polyestern.

Da für die Polyestersysteme ein anderer Mechanismus bei der Bildung der Überstruktur zu erwarten ist, stellt sich die Frage inwieweit der Polymerisationsgrad bzw. die molare Masse einen Einfluss auf die Fließgrenze dieser Schmierfettssysteme hat? Zunächst wurde daher die Fließgrenze γ_F für ähnliche Polymerisationsgrade wie zuvor bei den Polyharnstoffen untersucht (Abb. 57). Die hergestellten Proben wiesen einen konstanten Verdickeranteil von 30 Gew.% Polyester auf. Dieser konnte mittels Soxhlet-Extraktion experimentell bestätigt werden.

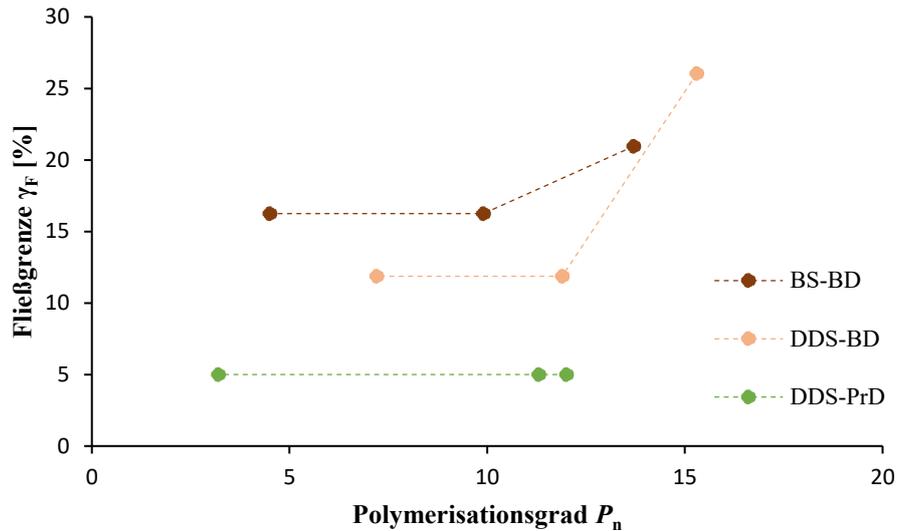


Abb. 57: Vergleich der Ergebnisse der Fließgrenzenbestimmung in Abhängigkeit des Polymerisationsgrades der Polyesterverdicker in Rizinusöl mit 30 Gew.-% Verdicker.

Für die Polyester zeigte sich, dass im Vergleichsbereich zu den Polyharnstoffen bis 13,5 Wiederholungseinheiten nahezu kein Effekt auf die Fließgrenze festgestellt werden konnte. Ab einem P_n von 14 ist eine Zunahme der Fließgrenze zu erkennen. Anhand der Ergebnisse lässt sich jedoch erahnen, dass hier kein linearer Trend vorliegt. Zur weiteren Untersuchung wurden daher Polyester mit höheren Polymerisationsgraden hergestellt. Die Synthese erfolgte analog zu den zuvor hergestellten Polyestern. Die Synthese längerer Polyester wies einige Probleme auf, da die Herstellung längerer Polykondensationsprodukte sehr anfällig für bereits geringe Mengen Wasser ist.^[208] Hierdurch kann es bei der Reaktion im chemischen Gleichgewicht zu Rückreaktionen kommen. Daher konnten sehr hohe Polymerisationsgrade ($P_n > 30$), mit der gewählten Herstellungsmethode, nicht für alle drei Systeme erreicht werden. Die Ergebnisse der Fließgrenzenbestimmung in Abhängigkeit höherer Polymerisationsgrade ist in Abb. 58 gezeigt. Diese Proben wiesen ebenfalls einen Verdickeranteil von 30 Gew.-% auf.

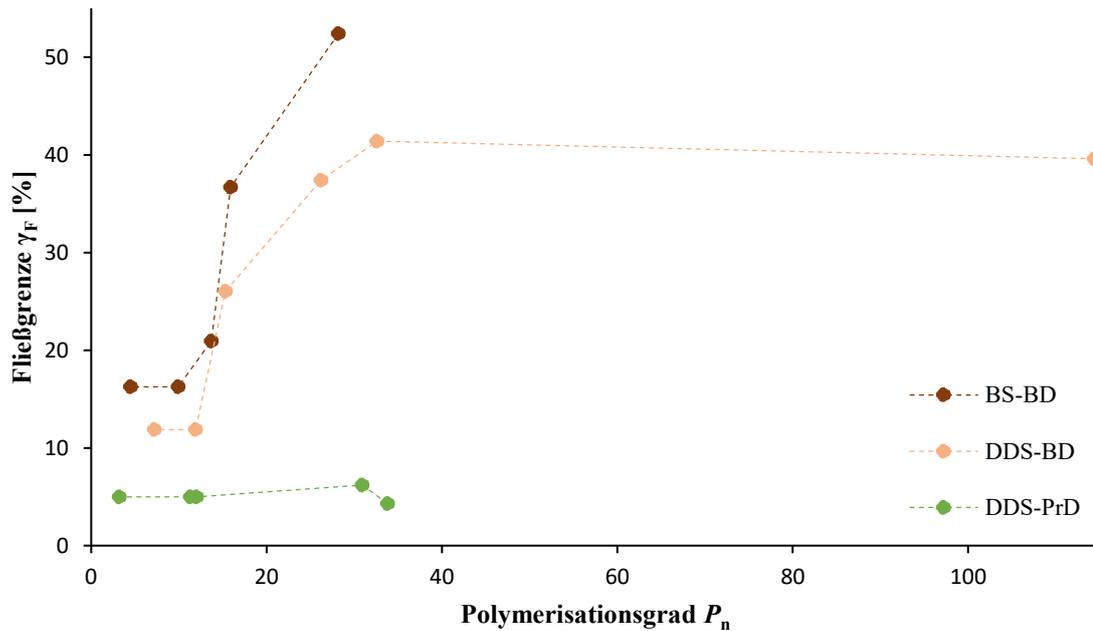


Abb. 58: Fließgrenzen der Polyestersysteme für höhere Polymerisationsgrade in Rizinusöl mit 30 Gew.-%Verdicker.

Hier zeigt sich, dass die Fließgrenzen für die Polyester mit zunehmendem Polymerisationsgrad eher sigmoidal statt linear steigen bzw. für das DDS-PrD_(RZÖ)-System sogar leicht abfällt. Strukturelle Einflüsse auf die Überstruktur des Verdickers treten somit scheinbar erst für höhere Polymerisationsgrade zwischen 14 und 40 auf. Bei noch höheren Polymerisationsgraden scheint es wieder zu einem konstanten Verhalten zu kommen. Dies kann als weiteres Indiz gewertet werden, dass die Bildung der dreidimensionalen Überstruktur bei den Polyesterverdickern anderen physikalischen Wechselwirkungen bzw. Mechanismen unterliegt. Möglicherweise werden aber auch erst bei diesen Polymerisationsgraden Netzwerke mit einer verdickenden Wirkung ausgebildet. Für das DDS-PrD_(RZÖ)-System ist das augenscheinliche Fallen der Fließgrenze auffällig. Vergleichbares konnte für Polyharnstoffsysteme bisher nicht festgestellt werden. Anhand der Messwerte kann hier jedoch nicht klar bestimmt werden, ob es sich um einen realen Effekt handelt, oder dies im Rahmen des Methodenfehlers liegt. Um weitere Messwerte für die höheren Polymerisationsgrade zu erhalten, wäre eine Änderung des Herstellungsverfahrens sinnvoll. Auch hier könnte eine Schmelzpolykondensation mit Vakuum zielführender sein. Dies wurde im Rahmen dieser Arbeit in diesem Zusammenhang jedoch nicht mehr durchgeführt.

4.4.2 Thermoanalyse der Polyester

Die sieben Polyestersysteme wurden ebenfalls mittels drei verschiedenen Thermoanalysen untersucht. Hierfür wurden die Tropfpunkte aller synthetisierten Fette bestimmt, sowie die extrahierten Verdicker mittels *Differential Scanning Calorimetry* (DSC) und thermogravimetrischer Analyse (TGA) untersucht. Die Ergebnisse der thermischen Analyse sind in Tab. 18 zusammengefasst.

Tab. 18: Ergebnisse der thermischen Analysen der Polyestersysteme.

Polyester	T_{TP} [°C] ^a	T_g [°C]	T_K [°C] ^b	T_M [°C] ^c	T_Z [°C] ^d
BS-BD _(9,2)	194	-	55	63	325
BS-HD ₍₉₎	160	-	56	65	330
SS-BD _(9,1)	164	-	60	67	328
SS-HD ₍₉₎	160	-	59	67	330
DDS-BD _(8,9)	211	-	65	72	327
DDS-HD _(8,9)	181	-	65	80	322
DDS-PrD _(8,8)	219	-	47	60	330

^a Tropfpunkt durch optische Detektion des ersten Tropfens bei 5 °C/min ^b Kristallisationstemperatur mittels Kühllkurve bei 10 °C/min. ^c Schmelztemperatur mittels Heizkurve bei 10 °C/min. ^d Zersetzungstemperatur bei 5% Masseverlust.

Für Hochtemperaturanwendungen sollte der Tropfpunkt idealerweise oberhalb von 240 °C liegen.^[175,176] Da die Polyestersysteme als mögliche Substitutionssysteme für die kommerziell verwendeten Polyharnstoffe anzusehen sind, wären analoge thermische Eigenschaften wünschenswert. Die Tropfpunkte der untersuchten Systeme liegen im Bereich von 160 – 219 °C (Tab. 18) und damit unterhalb des angestrebten Richtwertes von 240 °C für Hochtemperaturanwendungen. Auch hier kann durch den Einsatz von geeigneten Additiven der Tropfpunkt auf über 240 °C erhöht werden.^[177] Grundsätzlich ist die Erhöhung des Tropfpunktes durch Additive jedoch begrenzt. Daher sollten für Hochtemperaturanwendungen möglichst Systeme ausgewählt werden, die bereits einen möglichst hohen Tropfpunkt ohne Additive aufweisen. Die geeignetsten untersuchten Systeme wären daher die drei Systeme DDS-BD_(8,9, RZÖ), DDS-PrD_(8,8, RZÖ) und BS-BD_(8,9, RZÖ).

Die DSC-Untersuchungen der extrahierten Polyester erfolgten zunächst analog zu den Polyharnstoffen mit 20 °C/min für die Heizkurve und 10 °C/min für die Kühllkurve

(**Kapitel 3.3.3**). Die Heizkurve zeigte bei dieser Heizrate keine thermischen Übergänge. Daher wurde für die Polyester eine langsamere Heizrate von 10 °C/min gewählt. Die DSC-Messung mit dieser Heizrate zeigten Schmelz (T_M)- und Kristallisationsbereiche (T_K) als thermische Übergänge. Glasübergangstemperaturen (T_g) konnten für die Polyester im Messbereich von 20 – 280 °C nicht bestimmt werden. SHEN *et al.*^[209] berichteten vergleichbares für kurze oligomere aliphatische Polyester. Die Kristallisationstemperaturen lagen mit Ausnahme des DDS-PrD_(8,8)-Systems zwischen 55 – 65 °C. Die Schmelztemperatur zwischen 63 – 80 °C. Das DDS-PrD_(8,8)-System wies mit 47 °C für T_K und 60 °C für T_M leicht niedrigere Werte auf. Im Vergleich mit der Literatur sind die Werte zu vergleichbaren Polyestern äquivalent. ZHOU *et al.*^[207] postulierten für verschiedene Polyester der 1,12-Dodecandisäure Werte zwischen 55 – 62 °C für T_K und 74 – 84 °C für T_M bei geradzahigen Diolen und für ungeradzahige Diole Werte zwischen 38 – 59 °C für T_K und 62 – 76 °C für T_M . Die niedrigeren Werte für die ungeradzahigen Diole werden hierbei auch auf den *Odd-Even-Effekt* zurückgeführt.^[207] Ein Vergleich mit den Polyharnstoffen lässt sich nicht direkt durchführen, da für diese lediglich nicht zuordenbare thermische Übergänge beobachtet werden konnten (**Kapitel 3.6.5**).

Die Untersuchung der Zersetzungstemperatur (T_Z) der Verdicker bei 5% Masseverlust zeigte für alle sieben Polyesterverdicker Werte zwischen 322 – 330 °C. Für analoge Systeme mit 1,12-Dodecandisäure finden sich Vergleichswerte in der Literatur. ZHOU *et al.*^[207] ermittelten Werte zwischen 370 – 380 °C bei 5% Masseverlust. Dies entspricht einer Differenz von 50 °C. Die Systeme nach ZHOU *et al.* wurden am reinen Polymer durchgeführt, die Messungen im Rahmen dieser Arbeit am Schmierfett. Hierauf lassen sich vermutlich die niedrigeren Zersetzungstemperaturen zurückführen. Im Vergleich mit den Polyharnstoffen zeigen die hergestellten Polyester höhere Werte für die Zersetzungstemperaturen. Diese lagen für die biobasierten Polyharnstoffe zwischen 290 – 295 °C (**Kapitel 3.6.5**) und für kommerzielle Polyharnstoffsysteme bei 300 °C (**Kapitel 3.3.3**). Hinsichtlich der thermischen Stabilität sind alle sieben Polyester als geeignet einzustufen.

Auffällig ist, dass die Polyesterverdicker deutlich niedrigere Schmelzpunkte zwischen 60 – 80 °C zeigen, während die Tropfpunkte dieser Systeme in Rizinusöl deutlich höher liegen. Dies könnte auf starke Wechselwirkungen zwischen Öl und Verdicker hinweisen, wodurch die thermische Eigenschaft des Gesamtsystems beeinflusst wird.

4.4.3 NLGI Klassenbestimmung der Polyester

Die sieben Polyestersysteme wurden wie zuvor (**Kapitel 3.3.5**) angelehnt an DIN-51818^[141] hinsichtlich ihrer NLGI-Klassen untersucht. Aufgrund der geringen Probenmenge wurde auch hier eine statische Penetration statt einer Walkpenetration durchgeführt.

Die technischen Anforderungen an ein Wälzlagerfett sind Festigkeiten zwischen NLGI-Klasse 2 – 4.^[156] Die Polyestersysteme sollten daher ebenfalls in diesem Bereich liegen, um eine Substitution herkömmlicher Systeme gewährleisten zu können. Das DDS-BD_(8,9, RZÖ)-System wies eine Eindringtiefe von $200 \cdot 10^{-1}$ mm auf. Das DDS-PrD_(8,8, RZÖ)-System zeigte eine Eindringtiefe von $176 \cdot 10^{-1}$ mm. Beide Fette haben somit NLGI-Klasse 4. Das BS-BD_(9,2, RZÖ)-System hatte eine Eindringtiefe von $257 \cdot 10^{-1}$ mm und daher NLGI-Klasse 3. Für das SS-BD_(9,1, RZÖ)-System konnte eine Eindringtiefe von $292 \cdot 10^{-1}$ mm bestimmt werden und somit NLGI-Klasse 2. Diese Polyestersysteme liegen also im Anforderungsbereich. Für das DDS-HD_(8,9, RZÖ)-System wurde eine Eindringtiefe von $119 \cdot 10^{-1}$ mm bestimmt, somit NLGI-Klasse 5. Das BS-HD_(9, RZÖ)-System hatte eine Eindringtiefe von $314 \cdot 10^{-1}$ mm und daher NLGI-Klasse 1. Das SS-HD_(9, RZÖ)-System zeigte NLGI-Klasse 0 mit einer Eindringtiefe von $372 \cdot 10^{-1}$ mm. Diese drei Systeme liegen also außerhalb des Anforderungsbereichs. Für das DDS-HD_(8,9, RZÖ)-System könnte die NLGI-Klasse durch eine Verringerung des Verdickeranteils reduziert werden. Zusätzlich wäre für eine Walkpenetration ohnehin eine Reduzierung der NLGI-Klasse zu erwarten. Analog könnte für die Systeme BS-HD_(9, RZÖ) und SS-HD_(9, RZÖ) eine höhere NLGI-Klasse durch einen höheren Verdickeranteil erreicht werden.

Die Ergebnisse der NLGI-Klassenbestimmung korrelieren mit den zuvor gemachten Beobachtungen in den rheologischen Untersuchungen (**Kapitel 4.4.1**). Die Zunahme der Kettensteifigkeit resultiert in einer stabileren und festeren Überstruktur und somit auch in einer höheren NLGI-Klasse.

4.4.4 Probenauswahl der Polyester für weitergehende Untersuchungen

Mit dem *Tube-Inversion-Test* wurde bereits das wichtigste Kriterium für eine Vorauswahl der Polyestersysteme untersucht: die verdickende Wirkung im gewählten Grundöl. Aufgrund dieser Ergebnisse wurde eine Vorauswahl von acht Polyestersystemen getroffen (**Kapitel 4.4**).

Mit der rheologischen Untersuchung hinsichtlich der Fließgrenze γ_F dieser Systeme erfolgte eine Überprüfung, ob es sich bei den Systemen tatsächlich um Organogele und somit Fette handelt. Hierbei konnte bereits ein System aussortiert werden (**Kapitel 4.4.1**).

Die eigentliche Auswahl der drei Proben sollte anhand von anwendungsspezifischen Anforderungskriterien wie dem Tropfpunkt und der NLGI-Klasse erfolgen.

Die Tropfpunkte aller sieben Polyestersysteme lagen unterhalb des Anforderungskriteriums von 240 °C. Die Systeme DDS-PrD_(8,8, RZÖ) (219 °C), DDS-BD_(8,9, RZÖ) (211 °C) und BS-BD_(9,2, RZÖ) (194 °C) wiesen dabei die höchsten Tropfpunkte auf. Durch Additivierung kann eine Erhöhung des Tropfpunkts erreicht werden, wodurch diese drei Systeme hinsichtlich des Tropfpunktes am geeignetsten zu bewerten sind (**Kapitel 4.4.2**).

Die Anforderung an die NLGI-Klasse liegt zwischen 2 – 4. Die vier Systeme DDS-PrD_(8,8, RZÖ) (NLGI-Klasse 4), DDS-BD_(8,9, RZÖ) (NLGI-Klasse 4), BS-BD_(9,2, RZÖ) (NLGI-Klasse 3) und SS-BD_(9,1, RZÖ) (NLGI-Klasse 2) liegen innerhalb des Anforderungskriteriums. Die Systeme BS-HD_(9, RZÖ) (NLGI-Klasse 1) und SS-HD_(9, RZÖ) (NLGI-Klasse 0) sind als zu weich zu bewerten. Das DDS-HD_(8,9, RZÖ)-System (NLGI-Klasse 5) als zu hart (**Kapitel 4.4.3**).

Insgesamt fällt die Wahl für weitere anwendungsorientierte Untersuchungen somit eindeutig auf die Systeme DDS-BD_(8,9, RZÖ), DDS-PrD_(8,8, RZÖ) und BS-BD_(9,2, RZÖ).

Für die Strukturaufklärung der dreidimensionalen Überstruktur der Polyesterverdicker sollte die Probe einen möglichst hohen semikristallinen Anteil haben. Dieser ist für das DDS-HD_(RZÖ)-System am höchsten zu erwarten (**Kapitel 4.4.1**). Daher wurden entsprechende weitergehende Untersuchungen mit diesem System durchgeführt.

4.4.5 Tribologische Untersuchung der Polyester

Die tribologische Untersuchung der Polyester-verdickten Schmierfette erfolgte durch SEYEDMOHAMMAD VAFAEI am Institut für Maschinenelemente und Systementwicklung (MSE) der RWTH Aachen University. Diese Ergebnisse werden auch Teil der Dissertationsarbeit von SEYEDMOHAMMAD VAFAEI sein. Die Messungen erfolgten analog zu **Kapitel 3.6.2**.

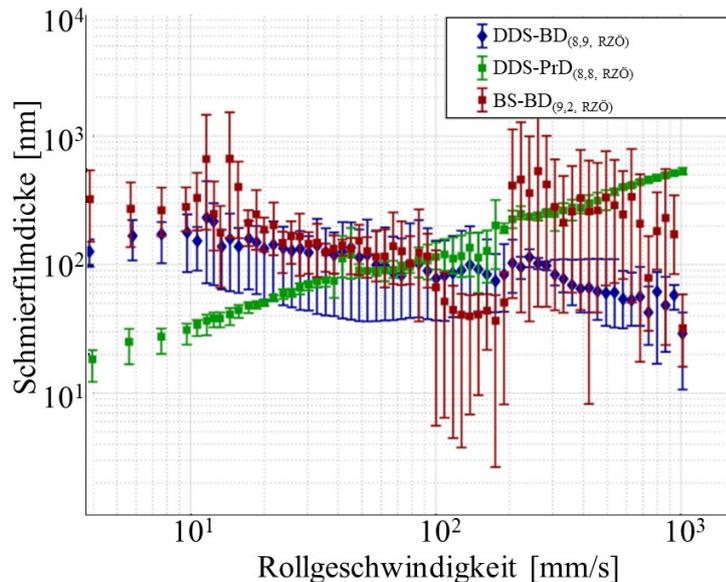


Abb. 59: Vergleich der Schmierfilmdickenmessung in Abhängigkeit der Rollgeschwindigkeit für DDS-BD_(8,9, RZÖ) (blau), DDS-PrD_(8,8, RZÖ) (grün) und BS-BD_(9,2, RZÖ) (rot) mit 30 Gew.-% Verdicker bei 40 °C.

Die am EHD-Tribometer gemessene Schmierfilmdicke zeigte für die drei Polyestersysteme sehr unterschiedliche Ergebnisse. Bis zu einer Rollgeschwindigkeit von 60 mm/s liegen die beiden Systeme DDS-BD_(8,9, RZÖ) und BS-BD_(9,2, RZÖ) im vergleichbaren Bereich wie die Polyharnstoffsysteme oder das Berutox FH28 EPK2 Referenzfett der Firma CARL BECHEM. Dieses Verhalten wurde bereits in **Kapitel 3.6.2** diskutiert und entspricht dem Anfahrverhalten der Fette und kann auf Verdickereffekte im Schmierpalt zurückgeführt werden.^[164–167] Ab 100 mm/s Rollgeschwindigkeit konnte für die Polyureasysteme jedoch eine hydrodynamische Filmbildung bis zum eventuellen Auftreten eines Schmierstoffmangels (engl.: *starvation*) beobachtet werden. Dies ist für die beiden Polyestersysteme nicht der Fall. Für das DDS-BD_(8,9, RZÖ)-System kann ab dieser Rollgeschwindigkeit eine leichte lineare Abnahme der Schmierfilmdicke beobachtet werden. Ein vollständiges Abreißen des Schmierfilms konnte im Messbereich bis 1000 mm/s jedoch nicht beobachtet werden. Eine Bewertung hinsichtlich der Schmierfilmdicke dieses Systems gestaltet sich somit als schwierig. Da ein

Schmierstoffmangel nicht beobachtet werden konnte, liegt die Messtemperatur von 40 °C möglicherweise noch zu niedrig. Das Verhalten über den kompletten Messbereich bei dieser Temperatur kann eventuell vollständig auf Verdickereffekte zurückzuführen sein. Bei höheren Temperaturen kann grundsätzlich noch eine hydrodynamische Filmbildung erreicht werden. Eine Eignung dieses Systems für angestrebte Hochtemperaturanwendungen ist somit nicht auszuschließen. Weiterführende Messungen bei höheren Temperaturen werden Teil der Arbeit von SEYEDMOHAMMAD VAFAEI sein und wurden daher im Rahmen dieser Arbeit nicht mehr durchgeführt. Für das BS-BD_(9,2, RZÖ)-System wiederum kann ab 100 – 200 mm/s ein Abreißen des Schmierfilms beobachtet werden. Von 200 – 600 mm/s zeigte das System annähernd hydrodynamische Filmbildung, bevor es dann erneut zum Abreißen des Schmierfilms kommt. Für den Bereich zwischen 200 – 600 mm/s zeigt das System somit bei 40 °C eine grundsätzliche Eignung hinsichtlich der Schmierfilmdicke. Eine Erhöhung der Temperatur könnte auch hier zu einem besseren Verhalten führen. Das dritte Polyestersystem DDS-PrD_(8,8, RZÖ) zeigt wie bereits zuvor ein abweichendes Verhalten, was auf mögliche *Odd-Even*-Effekten^[207] zurückzuführen ist. Über den gesamten Messbereich konnte für dieses System annähernd ideale hydrodynamische Filmbildung beobachtet werden. Das System zeigt somit von den drei ausgewählten Polyestersystem unter den Messbedingungen das beste Verhalten und weist im Gegensatz zu den Polyureafetten kein Anfahrverhalten auf. Das System ist somit als grundsätzlich geeignet zu bewerten.

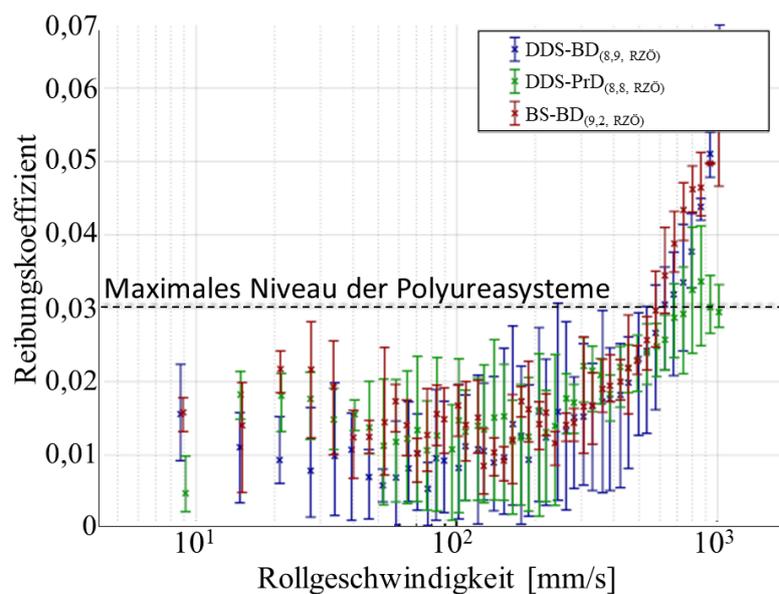


Abb. 60: Vergleich der Reibungsmessung in Abhängigkeit der Rollgeschwindigkeit für DDS-BD_(8,9, RZÖ) (blau), DDS-PrD_(8,8, RZÖ) (grün) und BS-BD_(9,2, RZÖ) (rot) mit 30 Gew.-% Verdicker bei 40 °C.

Neben der Schmierfilmdicke wurde auch für die Polyestersysteme die erzeugte Reibung als zweites Bewertungskriterium untersucht. Die am EHD2-Tribometer bestimmten Reibwerte zeigten für die drei Polyestersysteme ähnliches Verhalten. Bis zu einer Rollgeschwindigkeit von 300 mm/s weisen alle drei Systeme konstante Werte für den Reibkoeffizient zwischen 0,010 – 0,015 auf. Ab 300 mm/s konnte für alle drei Systeme ein unterschiedlich starker Anstieg des Reibkoeffizienten beobachtet werden. Dieser Anstieg ist für das BS-BD_(9,2, RZÖ)- und das DDS-BD_(8,9, RZÖ)-System am größten. Beide Systeme zeigen einen analogen Verlauf. Bei 1000 mm/s steigt der Reibkoeffizient auf bis zu 0,06. Für das DDS-PrD_(8,8, RZÖ)-System liegt das Maximum bei 0,035. Im Vergleich mit den Polyureafetten ist der Kurvenverlauf mit dem PDI-MDA_(9, RZÖ)-System vergleichbar. Hier lag der maximale Reibwert bei 1000 mm/s ebenfalls bei 0,035 (**Kapitel 3.6.2**). Grundsätzlich zeigen die Polyestersysteme somit hinsichtlich des Reibkriteriums eine Eignung unter Berücksichtigung der Rollgeschwindigkeit. Insgesamt liegt das maximal akzeptable Niveau des Reibwert bei 0,03, um von einem geeigneten Substitutionssystemen sprechen zu können. Bis zu Rollgeschwindigkeiten von 600 bzw. 700 mm/s erfüllen die Polyestersysteme dieses Kriterium.

4.4.6 Rasterelektronenmikroskopie der Polyester

Die Polyesterproben wurden analog zu den Polyharnstoffen (**Kapitel 3.3.4**) optisch mittels Rasterelektronenmikroskopie (REM) untersucht. Ein Unterschied ergab sich hierbei in der Probenpräparation. Die Polyharnstoffe wurden für eine Woche in Ethylacetat extrahiert. Für die Polyestersysteme wurde die Extraktionszeit auf eine Stunde in Ethylacetat verkürzt, da es ansonsten zum Ablösen des Verdickers vom Objektträger kam. In Abb. 61 sind die Ergebnisse der REM-Aufnahmen im Vergleich zu den biobasierten Polyharnstoffen (**Kapitel 3.6.6**) gezeigt. Die hier gezeigten Aufnahmen sind auch für die Polyharnstoffe für einen größeren Maßstab (10 μm) gezeigt als zuvor. Grund hierfür ist, dass die Polyesterverdicker deutlich weniger Struktur an der Oberfläche aufweisen. Aufnahmen bei kleineren Maßstäben wie zuvor (3 μm) sind daher wenig aussagekräftig.

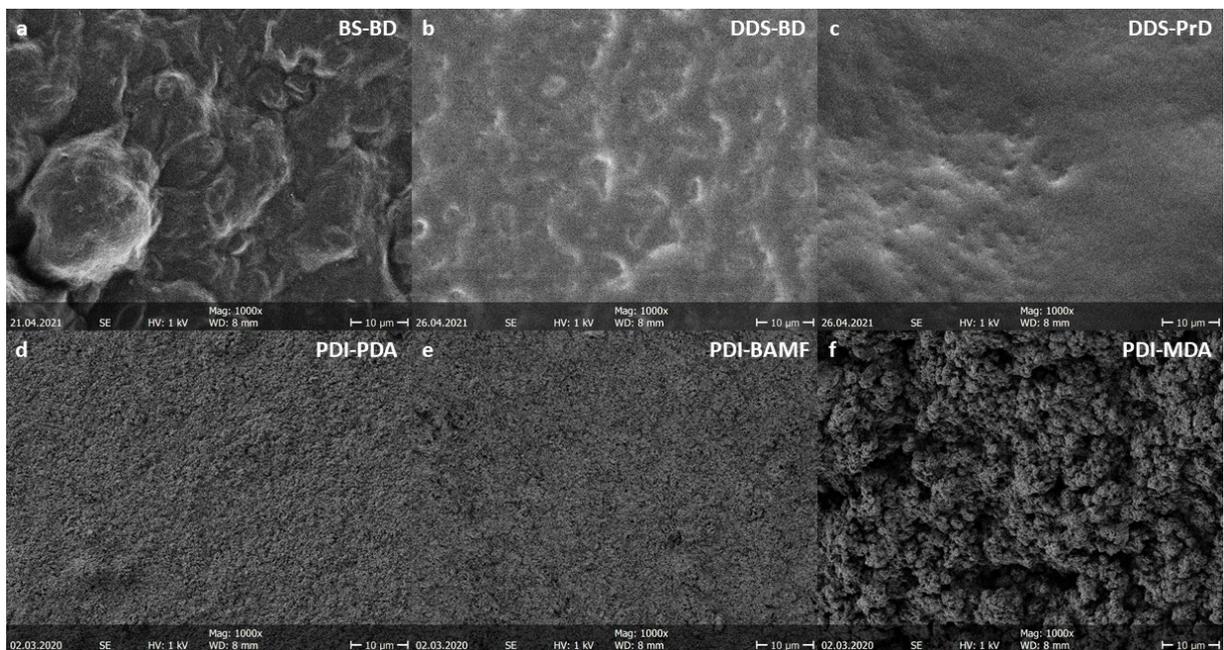


Abb. 61: REM-Aufnahmen der Polyharnstoffsysteme PDI-PDA₍₉₎ (d), PDI-BAMF₍₉₎ (e), PDI-MDA₍₉₎ (f) im Vergleich zu den Polyestersystemen BS-BD_(9,2) (a), DDS-BD_(8,9) (b), DDS-PrD_(8,8) (c) nach Extraktion mit Ethylacetat.

Im Vergleich der drei Polyester weist das BS-BD_(9,2)-System am meisten Oberflächenstruktur auf. Das DDS-BD_(8,9)-System zeigt eine glattere Oberfläche. Das DDS-PrD_(8,8)-System zeigt kaum noch Oberflächenstruktur. Dies lässt sich auch in der höheren Stabilisierung des Gelsystems mit zunehmender Anzahl an CH₂-Gruppen der verwendeten Dicarbonsäure in der Rheologie (**Kapitel 4.4.1**) beobachten und deckt sich zusätzlich mit den Beobachtungen in der Tropfpunktbestimmung (**Kapitel 4.4.2**), wo auch das DDS-PrD_(8,8)-System den höchsten und das DDS-BD_(8,9)-System den zweit höchsten

Tropfpunkt aufweist. Ob hier ein Zusammenhang vorliegt, kann jedoch anhand der vorliegenden Daten nicht eindeutig bestimmt werden.

Die Oberfläche der extrahierten Polyesterverdicker ist deutlich glatter als die der Polyharnstoffverdicker. Dies korreliert auch hier mit den Ergebnissen der tribologischen Untersuchungen (**Kapitel 4.4.5**). Eine glattere Oberfläche kann ebenfalls als Indiz gesehen werden, dass es bei den Polyestern vermehrt zu Wechselwirkungen zwischen Öl und Verdicker bei der Bildung der dreidimensionalen Überstruktur kommt. Es bildet sich somit weniger ein schwammartiges Gerüst wie bei den Polyharnstoffen aus.

Ein Vergleich mit der Literatur ist nicht direkt möglich, da keine vergleichbaren Polyesterverdickersysteme für Öle in der Literatur bekannt sind. In **Kapitel 3.6.6** wurden bereits Vergleichsaufnahmen in der Literatur für Polyharnstoffe diskutiert. CYRIAC *et al.*^[169] zeigten dabei ein Polyharnstoffsystem in synthetischem Esteröl bei einer Auflösung von 5 µm. Die REM-Aufnahmen zeigte eine sehr glatte Oberfläche für Polyharnstoffsysteme. Aus Mangel an genaueren Informationen zur Verdickerstruktur konnte hier zu den hergestellten Polyharnstoffen kein weiterer Vergleich durchgeführt werden. Unabhängig von der Verdickerstruktur sind für die Polyharnstoffe jedoch Wasserstoffbrückenbindungen maßgeblich für die Bildung der Überstruktur verantwortlich.^[123] Auch wenn diese hauptsächlich zwischen den Polymerketten auftreten, sind auch Wasserstoffbrückenbindungen mit polaren Grundölen zu erwarten. Wie bereits in **Kapitel 3.6.6** gezeigt werden konnte, wiesen die biobasierten Polyharnstoffe in Rizinusöl eine insgesamt glattere Oberfläche als die kommerziellen Systeme in unpolaren Grundölen auf. Vermutlich ist dies darauf zurückzuführen, dass es in polaren Grundölen neben den Wasserstoffbrückenbindungen zwischen den Polymerketten auch vermehrt zur Ausbildung der Wechselwirkungen zwischen Öl und Polymer kommt. Für die Polyester sind keine Wasserstoffbrückenbindungen zwischen den Polymerketten möglich sind, hieraus könnte eine noch glattere Oberfläche resultieren.

4.4.7 Biologische Abbaubarkeit der Polyester

Für Kombinationen aus 1,3-Propandiol (PrD) und 1,4-Butandiol (BD) mit Adipinsäure (AS), Sebazinsäure (SS) und Bernsteinsäure (BS) sind bereits Daten zur biologischen Abbaubarkeit in der Literatur bekannt.^[190,210] Der biologische Abbau bzw. die Hydrolyse hängt dabei direkt vom kristallinen Anteil der resultierenden Polyester ab. Hierbei gilt: mit zunehmender Semikristallinität nimmt die Abbaurrate der Polyester ab.^[190,210] Aliphatische Polyester sind somit mindestens als inhärent biologisch abbaubar zu bezeichnen. Die exakte Abbaurrate muss jedoch für jedes System einzeln ermittelt werden. Mit zunehmender Kettenlänge der Dicarbonsäure bzw. der Dirole war daher eine Abnahme der Abbaurrate aufgrund zunehmender Kristallinität zu erwarten. GENOVESE *et al.*^[211] zeigten 2014 Abbauxperimente eines Polyesters ($M_n = 47.900 \text{ g/mol}$) aus 1,12-Dodecandisäure (DDS) und 1,6-Hexandiol (HD) mit hohem kristallinen Anteil. Die Proben wurden kompostiert und die biologische Abbaubarkeit über den Masseverlust untersucht. Das langkettige Polyestersystem zeigte in der Zeitspanne von 112 Tagen lediglich einen biologischen Abbau zwischen 1-2% Masseverlust. Das System wäre der Definition nach als inhärent biologisch abbaubar einzustufen, auch wenn die Abbaurrate im Zeitintervall vernachlässigbar gering war. Die in dieser Arbeit hergestellten Polyester wiesen zusätzlich das Problem auf, eine unpolare aliphatische Endgruppe (C_8H_{17}) zu tragen. Vergleichssysteme in der Literatur wiesen keine spezifischen Endgruppen auf. Diese Polyesterketten endeten mit einer COOH- bzw. OH-Funktionalität.

In der Literatur findet sich eine Vielzahl an Methoden zur Untersuchung der biologischen Abbaubarkeit.^[190,211–217] Diese Methoden stellen teils sehr unterschiedliche Herangehensweisen dar. Bei der Auswahl einer Methode ist grundsätzlich die Eignung einer Methode für das jeweilige System in Frage zu stellen. Für industrielle Anwendungen wurden daher europäische Normen mit bestimmten Methoden zur Untersuchung der biologischen Abbaubarkeit geschaffen. Diese wurden unter den Reihen OECD 301, 302, 306 und 310 zusammengefasst.^[217] Die OECD 302 (*Zahn-Wellens-Test*) ist dabei nur zum Nachweis der inhärenten biologischen Abbaubarkeit zulässig.^[217] Für Schmierfettverdicker wird zumeist eine Untersuchung nach OECD 301 B oder F durchgeführt.^[217] Bei der OECD 301 F handelt es sich um einen manometrischen Respirationstest, in dem der Sauerstoffverbrauch durch den biologischen Abbau einer Substanz bestimmt wird.^[217] Im Rahmen dieser Arbeit wurde daher Versuchsweise eine Studie nach OECD 301 F und OECD 302 angesetzt. Aufgrund der geringen Wasserlöslichkeit konnten beide Methoden jedoch nicht normgerecht

durchgeführt werden, da hierzu der abbaubare Stoff vollständig gelöst vorliegen muss. Auch der Einsatz von Lösungsvermittlern führte hierbei nicht zu vollständigen Lösungen des Verdickers. Insgesamt konnten daher keine verwertbaren Abbauraten nach OECD-Norm ermittelt werden. BIKIARIS *et al.*^[210] zeigten jedoch bereits für aliphatische Polyester, dass ein Festkörperabbau möglich ist. Die untersuchten aliphatischen Polyestersysteme zeigten hierbei einen linearen Abbau unter enzymatischer Hydrolyse mit einem Masseverlust von 1 – 2% innerhalb der ersten 24 h. Die Abbauraten variieren hierbei mit der chemischen Struktur und der Kristallinität der Verbindungen. Grundsätzlich sind die im Rahmen dieses Projektes hergestellten Systeme somit auf Grundlage der Literaturdaten als mindestens inhärent biologisch abbaubar anzusehen, auch wenn in eigenen Experimenten keine genauen Abbauraten bestimmt werden konnten. Unter Berücksichtigung der Kristallinität ist daher eine erhöhte Abbauraten mit kürzerer CH₂-Kette der Dicarbonsäure bzw. kürzerer CH₂-Kette des Diamins zu erwarten.

4.4.8 Fazit: Polyestersysteme

Es wurden insgesamt 15 Polyestersysteme in einer *quasi-in-situ*-Polymerisation in Rizinusöl erfolgreich hergestellt (**Kapitel 4.4**). Acht dieser Systeme zeigten eine grundsätzliche Eignung im *Tube-Inversion-Test*. Für diese Systeme wäre erstmals ein Anteil von 100% biogenen Kohlenstoff möglich. Anhand rheologischer Untersuchungen konnte der Einfluss der Kettenlänge der Dicarbonsäuren gezeigt werden und ein hieraus resultierender Einfluss auf die physikalischen Eigenschaften der Systeme gezeigt und diskutiert werden (**Kapitel 4.4.1**). Die Fließgrenze als vergleichbarer Parameter in der Rheologie kann durch diesen Einfluss entsprechend beeinflusst und somit eingestellt werden. Allerdings kann dieser Einfluss auch in den thermischen Eigenschaften (**Kapitel 4.4.2**) sowie der Festigkeit der Schmierfettsysteme (**Kapitel 4.4.3**) beobachtet werden. Hieraus resultieren unterschiedliche Tropfpunkte aufgrund verschiedener kristalliner Anteile sowie verschiedene NLGI-Klassen in der Penetrationsbestimmung. Die Tropfpunkte lagen für alle Systeme unterhalb der angestrebten 240 °C. Da unadditivierte Basisfette hergestellt wurden, könnte für einige Systeme der Tropfpunkt durch den Einsatz geeigneter Additive noch erhöht werden. Die drei Polyestersysteme BS-BD_(9,2, RZÖ), DDS-BD_(8,9, RZÖ) und DDS-PrD_(8,8, RZÖ) wurden im Zusammenhang des Polymerisationsgrades mit der Fließgrenze untersucht. Eine lineare Zunahme der Fließgrenze mit steigendem Polymerisationsgrad konnte für die Polyester im Vergleich zu den Polyureasystemen nicht beobachtet werden. Die Ergebnisse deuten auf einen eher sigmoidalen Verlauf für diese Systeme hin. Auffällig ist hierbei, dass Systeme mit ungerader Anzahl an CH₂-Gruppen im Polymerrückgrad abweichendes Verhalten in den physikalischen Eigenschaften zeigen. Dies ist auf sogenannte *Odd-Even*-Effekte zurückzuführen. Aufgrund des hohen Messaufwands und hoher Kosten konnten nur drei Proben für weitergehende anwendungsorientierte Untersuchungen ausgesucht werden (**Kapitel 4.4.4**). Für die weitergehenden Untersuchungen wurden daher die Systeme BS-BD_(9,2, RZÖ), DDS-BD_(8,9, RZÖ) und DDS-PrD_(8,8, RZÖ) aufgrund ihrer physikalischen Eigenschaften ausgewählt. Die drei Systeme wurden analog zu den Polyureafetten an der RWTH Aachen University hinsichtlich ihrer grundsätzlichen tribologischen Performance untersucht (**Kapitel 4.4.5**). Hierbei zeigte sich für die Schmierfilmdickenmessungen bei 40 °C ungewöhnliches Verhalten für alle drei Systeme. Das Auftreten eines Schmierstoffmangels konnte jedoch nicht beobachtet werden. Auffällig war vor allem das DDS-PrD_(8,8, RZÖ)-System, welches über den gesamten Messbereich eine hydrodynamische Filmbildung E_{HD} zeigte. Die Reibwertmessungen zeigten für alle drei Polyestersysteme

ähnliches Verhalten, welches vergleichbar zum zuvor untersuchten PDI-MDA_(9, RZÖ)-System war (**Kapitel 3.6.2**). Anhand von REM-Messungen konnte gezeigt werden, dass die Polyesterfette in Rizinusöl eine insgesamt glattere Oberflächenstruktur aufweisen. Aufgrund der chemischen Struktur der Verdickerketten, ist davon auszugehen, dass ein abweichender Bildungsmechanismus hinsichtlich der Überstruktur für die Polyesternetzwerke stattfindet. Dieser ist vermutlich auf polare Wechselwirkungen, wie Wasserstoffbrückenbindungen, zwischen Öl und Verdicker zurückzuführen. Daher wurde im folgenden Kapitel eine Strukturanalyse der Polyester am Beispiel des DDS-HD_(RZÖ)-Systems durchgeführt.

Insgesamt kann das DDS-PrD_(8,8, RZÖ)-System als bestes polyesterverdickte Schmierfettssystem über alle Experimente angesehen werden. Das System zeigte in den tribologischen Untersuchungen die beste Performance und wies die besten Temperatureigenschaften auf. Im Vergleich mit dem PDI-PDA_(9, RZÖ)-System (**Kapitel 3.6.8**), welches als das beste hergestellte Polyharnstoffsystem angesehen werden kann, weist das DDS-PrD_(8,8, RZÖ)-System in der Tribologie hinsichtlich der Reibung lediglich leicht schlechtere Werte ab einer Rollgeschwindigkeit von 400 mm/s auf. Auch der Tropfpunkt des Basisfettes liegt unterhalb des Tropfpunktes des PDI-PDA_(9, RZÖ)-Systems. Ein entscheidender Vorteil ist jedoch die inhärente biologische Abbaubarkeit des DDS-PrD_(8,8, RZÖ)-Systems, sowie der noch höhere mögliche Anteil an biogenen Kohlenstoff.

Tab. 19: Zusammenfassung der Ergebnisse für die drei ausgewählten Polyestersysteme.

	BS-BD	DDS-BD	DDS-PrD
Basisöl	Rizinusöl	Rizinusöl	Rizinusöl
P_n	9,2	8,9	8,8
E_{HD}	200 – 600 mm/s	-	100 – 1000 mm/s
NLGI-Klasse	3	4	4
Tropfpunkt	194 °C	211 °C	219 °C
T_g	-	-	-
T_K	55 °C	65 °C	47 °C
T_M	63 °C	72 °C	60 °C
T_Z	325 °C	327 °C	330 °C

4.5 Strukturanalyse der Polyester

Die zuvor durchgeführten Untersuchungen zeigten bereits erste Indizien, dass den Polyestern ein anderer Mechanismus der Überstrukturbildung zu Grunde liegt. Eine nähere Analyse der dreidimensionalen Überstruktur des Verdickers war daher notwendig. Weitergehende Untersuchungen zur Aufklärung der dreidimensionalen Überstruktur der Polyesterverdicker wurden mit dem DDS-HD_(RZÖ)-System durchgeführt, da für dieses System der höchste Anteil an semikristallinen Polymerstrukturen zu erwarten war. Das System wurde in Hinsicht von zwei Experimenten untersucht: dem Einfluss des Grundöls, sowie dem Einfluss des Verdickeranteils. Die Strukturanalyse der Proben erfolgte jeweils mit Röntgenstreuung (SAXS und WAXS), Infrarotspektroskopie (IR) und rheologischen Untersuchungen. Die Röntgenstreuexperimente wurden am Lehrstuhl für experimentelle Physik und DELTA der TU Dortmund von MICHAEL PAULUS und CHRISTIAN STERNEMANN durchgeführt und ausgewertet.

Hierzu wurde das DDS-HD_(RZÖ)-System mit einem Verdickeranteil von 25 Gew.-% und einem P_n von 9 in drei verschiedenen Grundölen hergestellt. Der P_n konnte mittels ¹H-NMR-Spektroskopie bestätigt werden. Als Grundöle wurden Brightstock 150, Spectrasyn 40 und Rizinusöl (RZÖ) ausgewählt. Brightstock 150 (BS150) ist ein unpolares Mineralöl, Spectrasyn 40 (S40) ein unpolares synthetisches Polyalphaolefinöl. Die Herstellung erfolgte mittels Schmelzpolykondensation ohne Toluol für drei Stunden. Für das polare Rizinusöl wurden zusätzlich verschiedene Verdickerkonzentrationen hergestellt (5 – 40 Gew.-%). Alle Fette wurden mittels Walze homogenisiert.

Anhand der unterschiedlichen Grundöle mit unterschiedlichen Polaritäten sollten Unterschiede in der Ausbildung der dreidimensionalen Verdickerstruktur untersucht werden. Wie zuvor unter **Kapitel 4.4.1** beschrieben war für die Polyestersysteme eher eine Ausbildung der Überstruktur durch physikalische Wechselwirkungen mit dem Grundöl zu erwarten. Zwischen den beiden Proben in den unpolaren Grundölen und der Probe im Rizinusöl waren daher strukturelle Unterschiede zu erwarten.

Über die unterschiedlichen Verdickeranteile in Rizinusöl sollte die kritische Verdickerkonzentration (CTC), somit der Mindestanteil an polymerem Verdicker, bestimmt werden. Oberhalb der CTC sollte es erst zu einer entsprechenden Ausbildung einer dreidimensionalen Überstruktur und somit zur Gelbildung kommen. Unterhalb der CTC waren somit strukturelle Abweichung und Abweichungen in den physikalischen Eigenschaften des Systems zu erwarten.

4.5.1 Röntgenstreuung an DDS-HD

Die Untersuchungen des DDS-HD₍₉₎-Systems in verschiedenen Grundölen mittels SAXS zeigten, dass zwischen den Schmierfetten hauptsächlich Unterschiede in der Intensität der Bragg-Reflexion zu erkennen sind (Abb. 62). Die Streudaten weisen darauf hin, dass Teile der Probe in einer triklinen Kristallstruktur kristallisieren, deren Einheitszelle je nach Orientierung deutlich unterschiedliche Längen aufweist. Alle drei Systeme zeigten ein lokales Maximum bei $0,8 \text{ nm}^{-1}$. Diese Längenskala entspricht dem Bereich der Überstrukturbildung. Dies konnte in Abhängigkeit der Verdickerkonzentration in Rizinusöl gezeigt werden (Abb. 64). Die Maxima weisen insgesamt auf eine Ausdehnung in (001)-Richtung in der Größenordnung von $15,5 \text{ nm}$ hin.

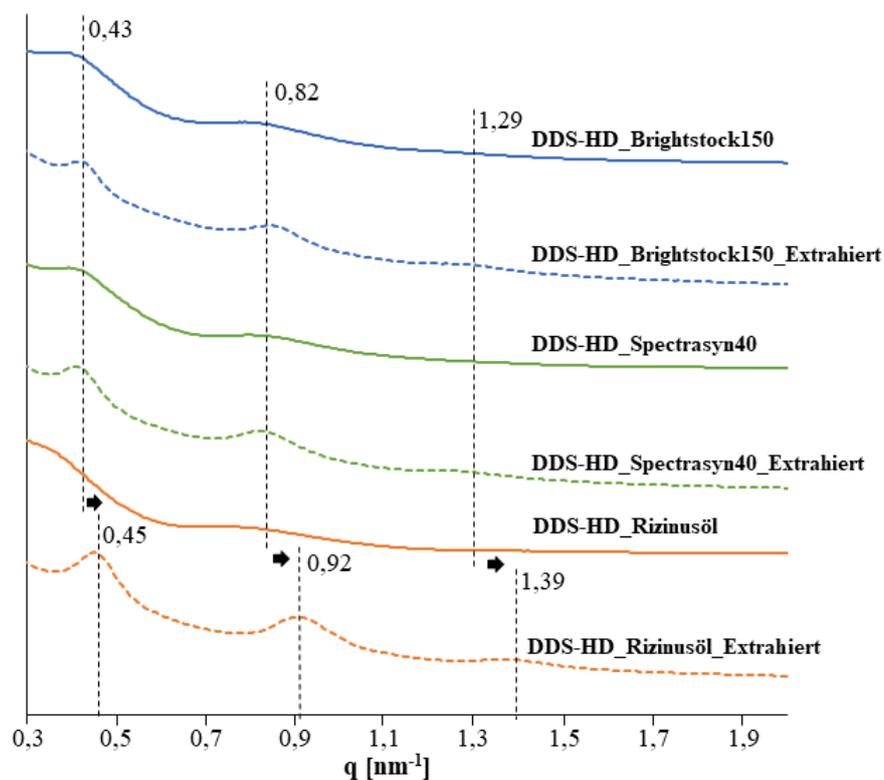


Abb. 62: Ergebnisse der SAXS-Messungen am DDS-HD₍₉₎-Verdicker (25 Gew.-%) in verschiedenen Grundölen und am extrahierten Verdicker.

Durch Extraktion der Verdicker fällt auf, dass nach Extraktion aus den unpolaren Ölen, das Maximum der Bragg-Reflexion eine identische Längenskala zum Schmierfettssystem aufweist. Es wurde außerdem der Verdicker nach Synthese ohne Einlagerung im Öl als Referenz untersucht. Auch hier liegt das Maximum der Bragg-Reflexion bei $0,8 \text{ nm}^{-1}$. Nach Extraktion des Verdickers aus Rizinusöl kann jedoch eine laterale Verschiebung zu $0,9 \text{ nm}^{-1}$ beobachtet werden. Dies kann als Indiz gewertet werden, dass im polaren Rizinusöl vermehrt

Wechselwirkungen zwischen Öl und Verdicker auftreten, welche im unpolaren Öl nicht möglich sind, und eine Verkürzung der Einheitszelle während des Extraktionsprozesses bewirken. Der DDS-HD₍₉₎-Verdicker zeigt trotz gleicher Verdickerkonzentration unterschiedliche Intensitäten für die Bragg-Reflexion bei $0,8 \text{ nm}^{-1}$ in den verschiedenen Grundölen. Grund hierfür ist der unterschiedliche kristalline Anteil aufgrund der schlechteren Löslichkeit sowie geringerer Wechselwirkungen zwischen Öl und Verdicker. Im Mineralöl (Brightstock 150) ist die Löslichkeit des Verdickers im Vergleich der drei Grundöle am geringsten. Wasserstoffbrückenbindungen sind nahezu nicht möglich. Dies spiegelt sich in der höchsten Intensität der (001)-Reflexe wider. Das Rizinusöl wiederum hat eine hohe Polarität, die Löslichkeit des Verdickers ist somit erhöht. Das System zeigt dementsprechend die geringste Intensität der Bragg-Reflexion. Die extrahierten Verdicker zeigen ähnliche Intensitäten und liegen aufgrund erhöhter Kristallinität erwartungsgemäß höher als die Schmierfettssysteme. Die Ergebnisse korrelieren mit den zuvor gemachten Beobachtungen für Polyharnstoffverdicker in der Röntgenstreuung (**Kapitel 3.6.4**).

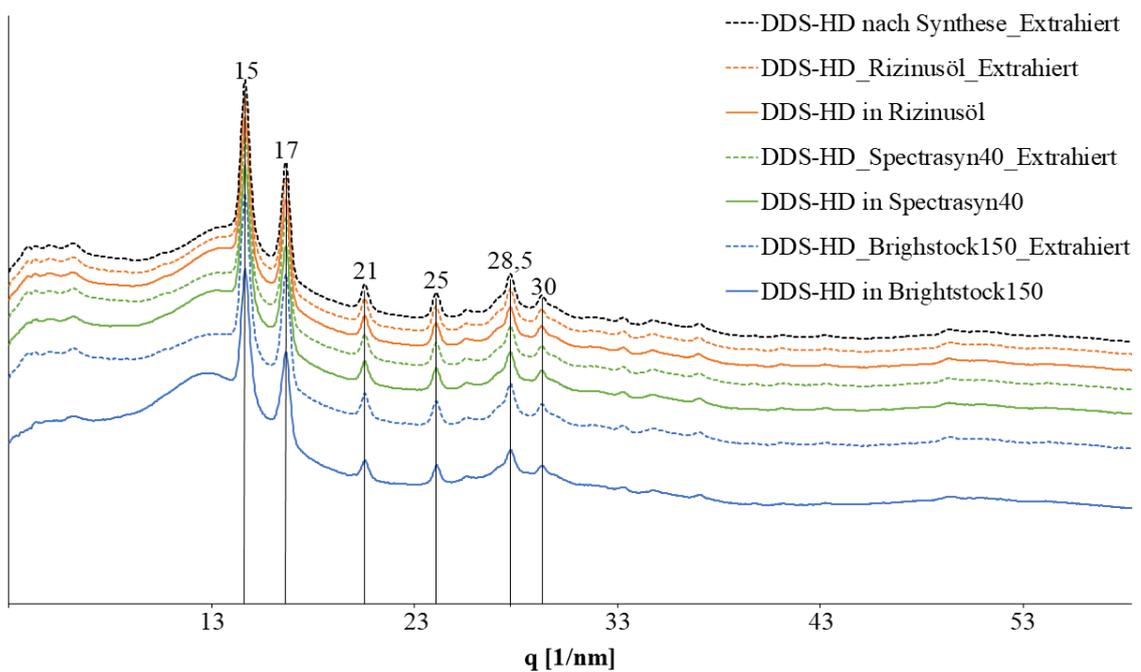


Abb. 63: Ergebnisse der WAXS-Messungen am DDS-HD₍₉₎-Verdicker (25 Gew.-%) in verschiedenen Grundölen und am extrahierten Verdicker.

Die WAXS-Messungen (Abb. 63) in verschiedenen Grundölen zeigen lediglich leichte Unterschiede im Bereich zwischen $3 - 14 \text{ nm}^{-1}$. Auch hier kann eine Verschiebung des Maximums der Bragg-Reflexion von 13 zu 14 nm^{-1} beobachtet werden. Diese Unterschiede sind den verschiedenen Grundölen zuzuschreiben. Dies konnte in Abhängigkeit der Verdickerkonzentration in Rizinusöl gezeigt werden (Abb. 65). Diese Verschiebung kann

somit nur für die Schmierfettsysteme, aber nicht für die extrahierten Verdicker beobachtet werden. Für noch kleinere Längenskalen konnte kein Unterschied zwischen den Grundölen bzw. zwischen den Fetten und den extrahierten Verdickern beobachtet werden.

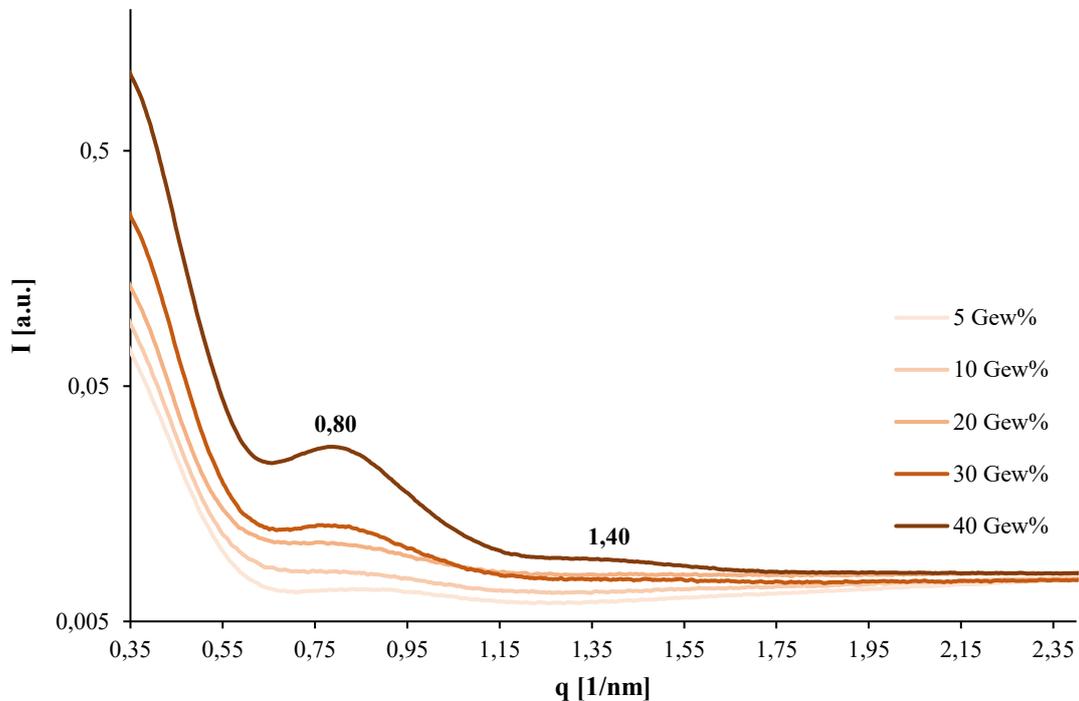


Abb. 64: Ergebnisse der SAXS-Messungen am DDS-HD₍₉₎-Verdicker in Abhängigkeit des Verdickeranteils in Rizinusöl.

Die SAXS-Messungen (Abb. 64) in Abhängigkeit des Anteils ans DDS-HD₍₉₎ zeigten eine Zunahme des Maximums der Bragg-Reflexion bei $0,8 \text{ nm}^{-1}$ mit zunehmenden Verdickeranteil. Je mehr Verdicker im System ist, desto stabiler bzw. steifer bzw. kristalliner wird das System. Dies ist darauf zurückzuführen, dass mit mehr Verdickerketten eine ausgeprägtere dreidimensionale Überstruktur ausgebildet werden kann. Die Bragg-Reflexion kann somit als Längenskala für die Überstruktur gewertet werden. Allerdings ist eine leichte Verschiebung der Maxima zu größeren Wellenvektorübergängen mit abnehmender Verdickerkonzentration zu beobachten, was eine leichte Abnahme der Einheitszelllänge in der (00I)-Richtung beschreibt.

Die WAXS-Messungen (Abb. 65) in Abhängigkeit der Verdickerkonzentration zeigen den gegenteiligen Effekt für das Maximum der Bragg-Reflexion bei 14 nm^{-1} . Dies korreliert mit den WAXS-Messungen für die verschiedenen Öle, da mit zunehmendem Anteil an Verdicker der Anteil des Grundöls abnimmt.

Eine kritische Verdickerkonzentration (CTC) kann aus den Ergebnissen der SAXS- und WAXS-Messungen nicht abgeleitet werden.

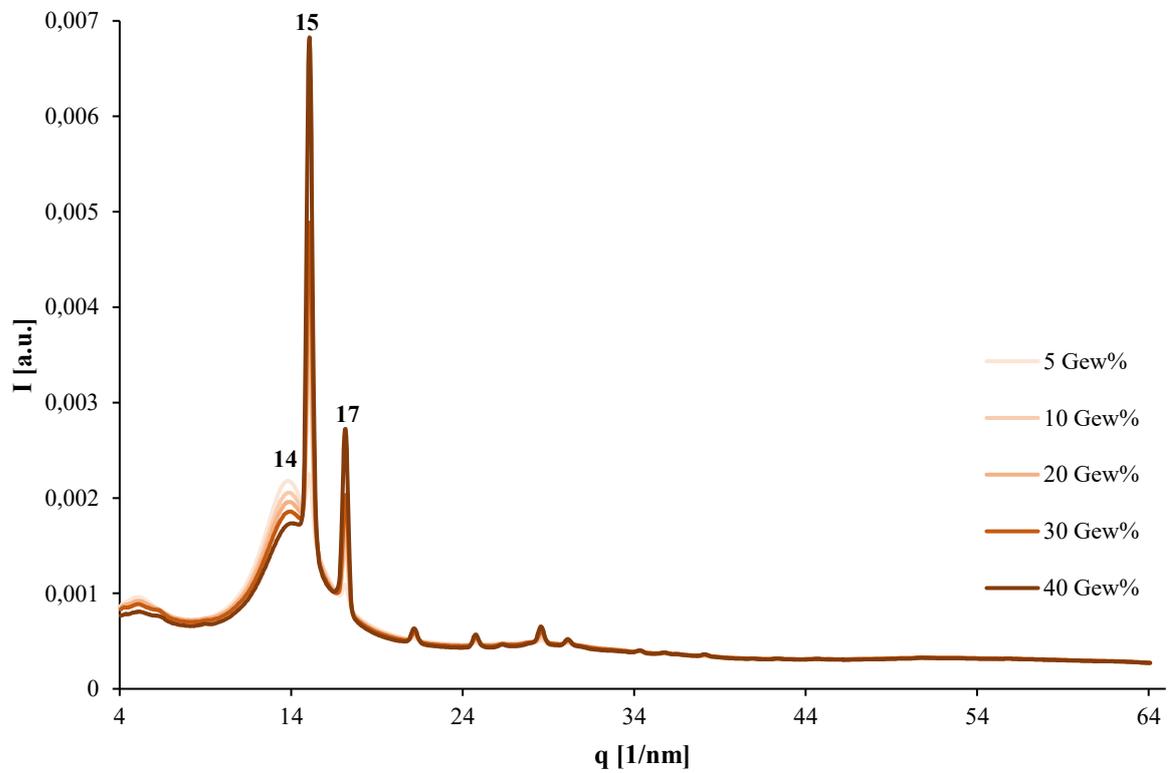


Abb. 65: Ergebnisse der WAXS-Messungen am DDS-HD₍₉₎-Verdicker in Abhängigkeit des Verdickeranteils in Rizinusöl.

4.5.2 Infrarotspektroskopie von DDS-HD

Die IR-Spektren des DDS-HD₍₉₎-Verdickers in verschiedenen Grundölen zeigten im Gegensatz zur Röntgenstreuung (**Kapitel 4.5.1**) keine besonderen Auffälligkeiten. Bei Untersuchungen des Verdickers im Grundöl wird deutlich, dass die IR-Banden des Öls dominieren (Abb. 66). Effekte des Verdickers in verschiedenen Grundölen konnten somit mit IR-Spektroskopie nicht beobachtet werden.

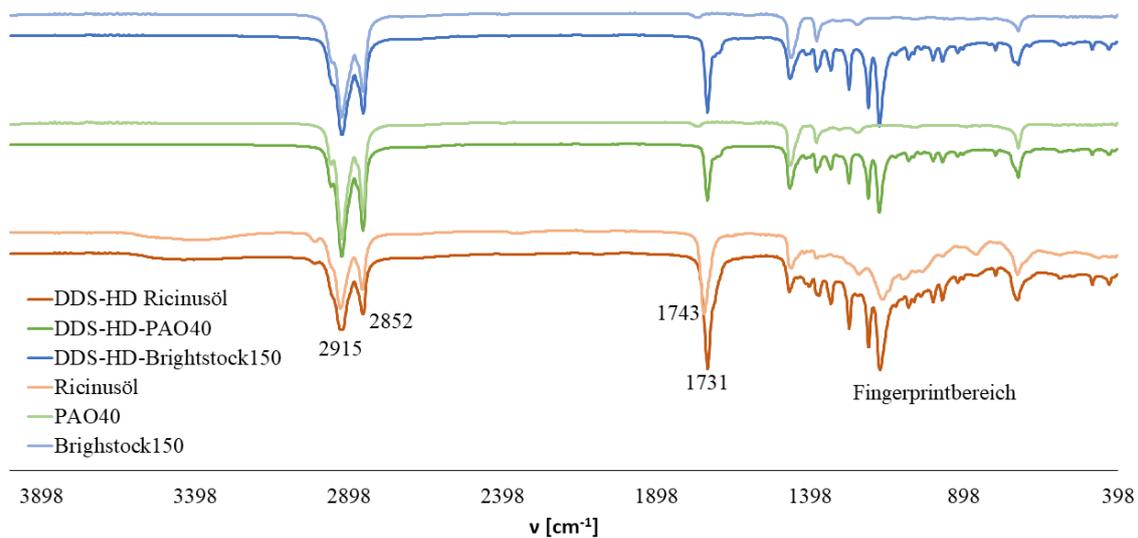


Abb. 66: IR-Spektren des DDS-HD₍₉₎-Verdickers (25 Gew.-%) in verschiedenen Grundölen und des jeweiligen Grundöls als Referenz.

Es wurde daher zusätzlich der Verdicker aus den jeweiligen Grundölen extrahiert und mittels IR-Spektroskopie untersucht. Die Spektren sind in Abb. 67 gezeigt. Auch hier sind keine signifikanten Unterschiede zwischen den Spektren zu erkennen. Auffällig ist lediglich, dass die Bandenintensitäten unterschiedlich stark ausgeprägt sind. Da die Verdicker extrahiert in reiner Form untersucht wurden, ist ein Konzentrationsabhängiger Effekt hier auszuschließen. Da jedoch keine Verschiebung der Maxima oder der Bandenform erkennbar ist, kann dies vernachlässigt werden.

Die Konzentrationsreihe des DDS-HD₍₉₎-Verdickers in Rizinusöl wurden ebenfalls mittels IR-Spektroskopie untersucht. Für die Ausbildung einer dreidimensionalen Überstruktur über physikalische Wechselwirkungen bei Überschreiten der CTC sollte eine Verschiebung von Bandenmaxima der beteiligten funktionellen Gruppen erkennbar sein. Für Polyharnstoffe kann dies für N-H-induzierte Wasserstoffbrückenbindungen zwischen den Verdickerketten

im Bereich $3275 - 3500 \text{ cm}^{-1}$ beobachtet werden (**Kapitel 3.6.3**). Für die Polyester war ein Effekt im Bereich der Esterbande ($1710 - 1745 \text{ cm}^{-1}$) zu erwarten.

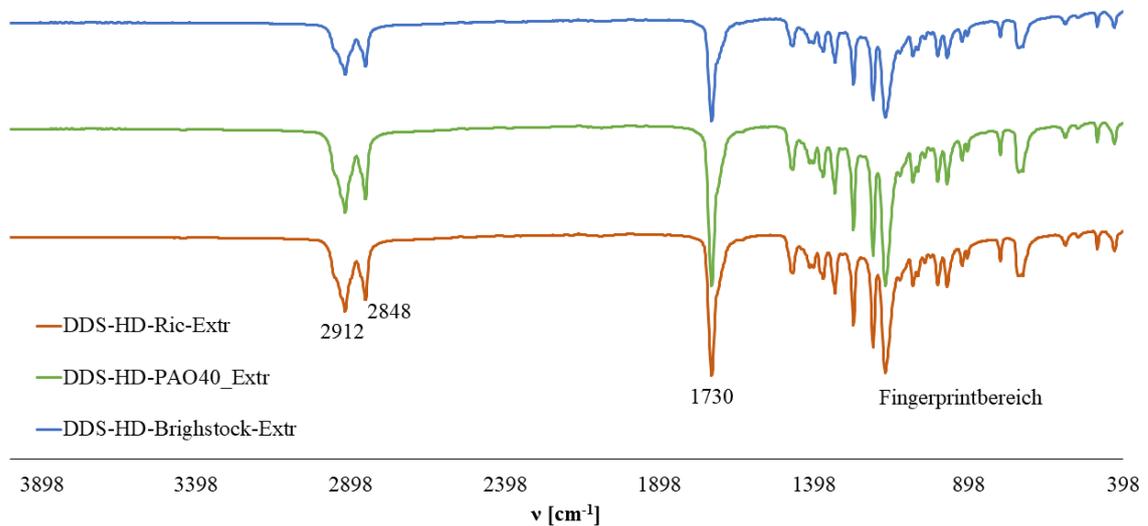


Abb. 67: IR-Spektren des extrahierten DDS-HD₍₉₎-Verdickers aus den jeweiligen Grundölen.

Die IR-Spektren in Abhängigkeit der Verdickerkonzentration sind in Abb. 68 gezeigt. Bei Betrachtung der Gesamtspektren sind keine Unterschiede zwischen den Spektren zu erkennen. Durch Vergrößerung des Bereichs der Esterbande (Abb. 69) wird jedoch erkennbar, dass mit zunehmender Verdickerkonzentration eine Verschiebung des Maximums von 1742 cm^{-1} zu 1730 cm^{-1} stattfindet. Für die Konzentrationen von 5 und 10 Gew.-% liegt das Maximum bei 1742 cm^{-1} , ab 20 Gew.-% ist die Verschiebung eindeutig erkennbar. Bei der Bewertung der Daten sind jedoch zwei Faktoren zu berücksichtigen: Zum einen überlagern die Esterbanden des Rizinusöls mit denen des Verdickers, zum anderen tritt bei der Gelierung durch die Ausbildung eines physikalischen Netzwerkes ein Mehrkörperproblem auf.^[218] Grund hierfür sind sowohl kristalline- als auch amorphe Bereiche in der Netzwerkstruktur. Hierdurch kommt es zu einer Überlagerung von Schwingungen im IR-Spektrum, durch unterschiedliche physikalische Wechselwirkungen. Eine Veränderung einer Bande kann somit ohne genaue Kenntnis der physikalischen Zusammenhänge nicht einer bestimmten physikalischen Wechselwirkung zugeschrieben werden. Nichtsdestotrotz kann eine Verschiebung einer bestimmten Bande als Beleg für die Ausbildung einer Überstruktur, also eines Mehrkörpers, gewertet werden.^[218] Für niedermolekulare aliphatische Ester sind in der Literatur Werte bei 1740 cm^{-1} beschrieben.^[219] Die Verschiebung zu 1730 cm^{-1} kann daher als Beleg für die Ausbildung

einer Überstruktur gewertet werden. Für die Untersuchungen mittels Röntgenstreuung (**Kapitel 4.5.1**) konnte keine Aussage zur CTC getroffen werden. Die IR-Spektren weisen darauf hin, dass ab 20 Gew.-% die kritische Konzentration für den DDS-HD₍₉₎-Verdicker in Rizinusöl erreicht ist. Neben der Esterbande konnten keine signifikanten Auffälligkeiten in den konzentrationsabhängigen IR-Spektren festgestellt werden.

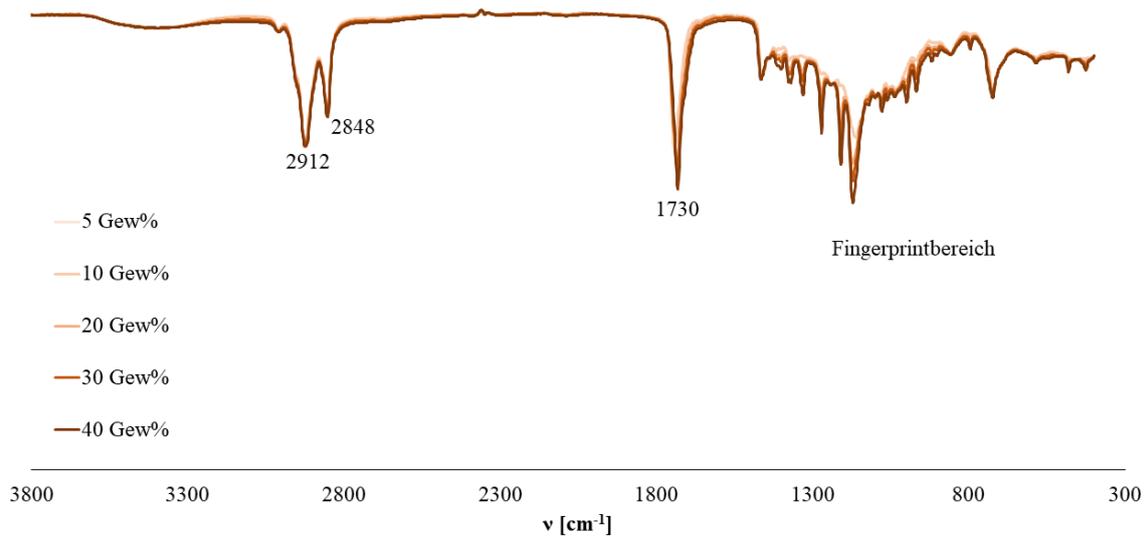


Abb. 68: IR-Spektren des DDS-HD₍₉₎-Verdickers in Rizinusöl in Abhängigkeit der Verdickerkonzentration.

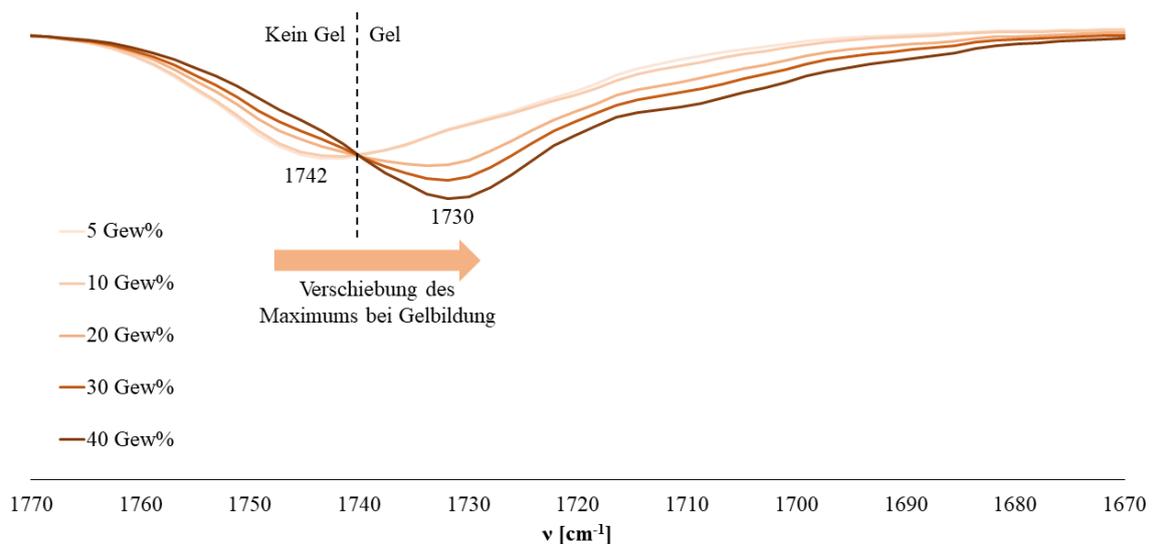


Abb. 69: Vergrößerter Bereich der IR-Spektren des DDS-HD₍₉₎-Verdickers in Rizinusöl zwischen 1670 – 1770 cm^{-1} in Abhängigkeit der Verdickerkonzentration.

4.5.3 Rheologie von DDS-HD

Die rheologischen Untersuchungen des DDS-HD₍₉₎-Verdickers erfolgten analog zu den zuvor durchgeführten Untersuchungen (**Kapitel 4.4.1**). Zur Bestimmung des Einflusses des Grundöls wurde die Fließgrenze γ_F des DDS-HD₍₉₎-Verdickers in Abhängigkeit des Grundöls untersucht (Abb. 70). Die Untersuchungen mittels Röntgenstreuung (**Kapitel 4.5.1**) zeigten für den Verdicker in den beiden unpolaren Grundölen größere Längenskalen für die Überstruktur des physikalischen Netzwerkes als für das Rizinusöl. Dies konnte auf einen höheren kristallinen Anteil des Verdickers aufgrund der schlechteren Löslichkeit zurückgeführt werden. Für die Systeme in Brightstock 150 und Spectrasyn 40 waren daher kleinere Werte für die Fließgrenze als in Rizinusöl zu erwarten.

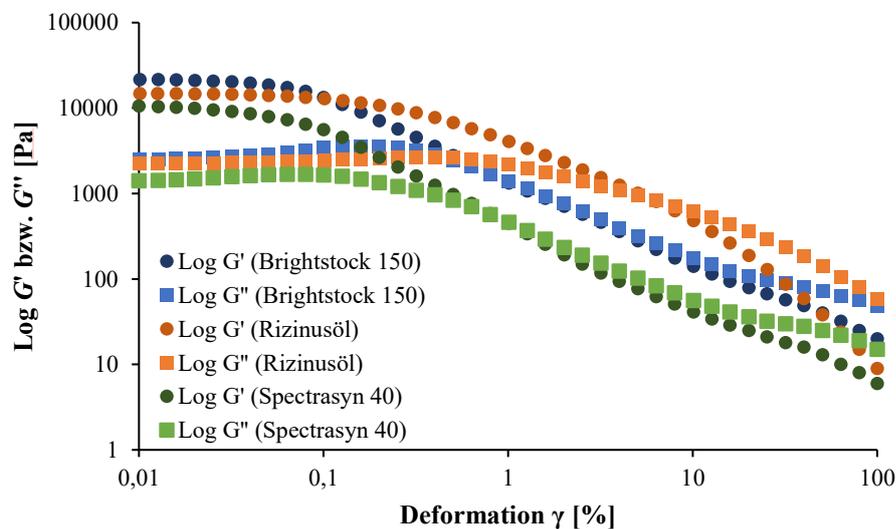


Abb. 70: Ergebnisse der Fließgrenzenbestimmung γ_F des DDS-HD₍₉₎-Verdickers in verschiedenen Grundölen. In Rizinusöl lag die Fließgrenze γ_F bei 5,9%. Dies ist vergleichbar mit den zuvor bestimmten Werten für dieses System in Rizinusöl (**Kapitel 4.4.1**). In Brightstock 150 und Spectrasyn 40 wurde die Fließgrenze bei 0,8% bzw. 1,0% bestimmt. Die Ergebnisse korrelieren mit den Beobachtungen in der Röntgenstreuung (**Kapitel 4.5.1**) und entsprechen den Erwartungen. Insgesamt liegt die Fließgrenze für die unpolaren Öle mit ca. 1% sehr niedrig. Die beiden Fette zeigen somit ein Fließverhalten bei nahezu keiner mechanischen Beanspruchung. Dies ist auf den Mangel an Wasserstoffbrückenbindungen zwischen Öl und Verdicker zurückzuführen. Die Stabilität dieser Systeme ohne mechanische Beanspruchung wäre somit über die Semikristallinität des Verdickers gegeben. Mit abnehmender Anzahl an CH₂-Gruppen und somit abnehmendem kristallinen Anteil (**Kapitel 4.4.1**) ist die Bildung gelartiger Strukturen nicht mehr zu erwarten.

In Rizinusöl wurde auch hier die Fließgrenze in Abhängigkeit der Verdickerkonzentration untersucht (Abb. 71). Wie bereits zuvor in **Kapitel 3.3.1** gezeigt werden konnte, ist die relative Fließgrenze γ_F unabhängig vom Verdickeranteil. Da dies eine physikalische Gesetzmäßigkeit ist, muss dies auch für die Polyestersysteme gelten. Diese Gesetzmäßigkeit kann jedoch nur für Gelstrukturen gelten. Unterhalb der kritischen Verdickerkonzentration (CTC) ist somit ein abweichendes Verhalten zu erwarten, da Proben unterhalb der CTC bereits ein eigenständiges Fließverhalten ohne mechanische Beanspruchung aufweisen. Die Ergebnisse der IR-Spektroskopie-Untersuchungen zeigten, dass die CTC unterhalb von 20 Gew.-% für den DDS-HD_(9, RZÖ)-System liegt (**Kapitel 4.5.2**). Für die Fließgrenze γ_F war somit eine Veränderung für 5 und 10 Gew.-% zu erwarten.

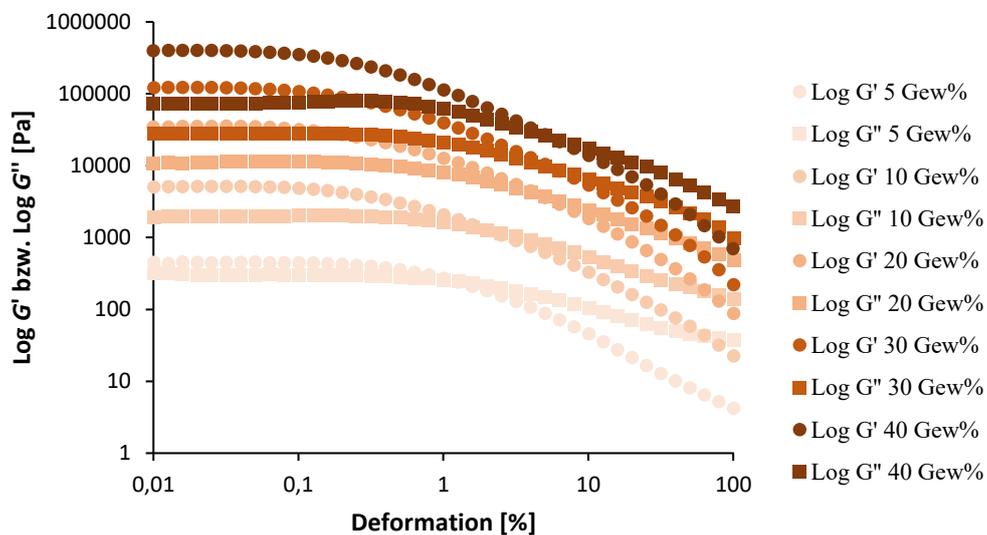


Abb. 71: Ergebnisse der Fließgrenzenbestimmung des DDS-HD_(9, RZÖ)-Systems in Abhängigkeit der Verdickerkonzentration.

Die bestimmte Fließgrenze γ_F lag zwischen 20 – 40 Gew.-% bei 5,0 – 6,0%. Die Abweichungen liegen im Fehlerbereich des Gerätes. Für 5 und 10 Gew.-% konnte ebenfalls eine Fließgrenze bestimmt werden. Diese lag bei 1,1% bzw. 2,5%. Das Unterschreiten der CTC unterhalb von 20 Gew.-% konnte somit auch in den rheologischen Untersuchungen gezeigt werden. Die Ergebnisse korrelieren mit den Ergebnissen der IR-Spektroskopie (**Kapitel 4.5.2**). Für newtonsche oder viskose Flüssigkeiten wäre keine sichtbare Fließgrenze zu erwarten gewesen.^[220] Unterhalb der CTC zeigt das DDS-HD_(9, RZÖ)-System somit das Verhalten einer viskoelastischen Flüssigkeit.^[220]

4.5.4. Fazit: Strukturanalyse von DDS-HD

Anhand der Strukturanalyse der DDS-HD₍₉₎-Systeme mittels Röntgenstreuung (SAXS, WAXS), IR-Spektroskopie und rheologischen Untersuchungen konnte der Bildungsmechanismus der dreidimensionalen Überstruktur der Polyester genauer betrachtet werden. Die Untersuchungen wurden für dieses System in drei verschiedenen Grundölen und in Abhängigkeit des Verdickeranteils in Rizinusöl durchgeführt.

In der Röntgenstreuung (**Kapitel 4.5.1**) konnte in verschiedenen Basisölen gezeigt werden, dass die Struktur des DDS-HD₍₉₎-Verdickers in den einzelnen Ölen ähnlich ist. Die Streudaten weisen darauf hin, dass Teile der Probe in einer triklinen Kristallstruktur kristallisieren, deren Einheitszelle je nach Orientierung deutlich unterschiedliche Längen aufweist. Durch Extraktion der Verdicker werden Unterschiede sichtbar. Für den aus Rizinusöl extrahierten Verdicker konnte eine Verschiebung der Bragg-Reflexion um $0,1 \text{ nm}^{-1}$ festgestellt werden. Dies deutet daraufhin, dass zwischen dem Rizinusöl und dem Polyesterverdicker andere Wechselwirkungen auftreten als zwischen dem Verdicker und den unpolaren Ölen. In Abhängigkeit der Verdickerkonzentration konnte für größere Längenskalen eine Zunahme des Maximums der Bragg-Reflexion bei $0,8 \text{ nm}^{-1}$ mit zunehmender Verdickerkonzentration beobachtet werden, sowie für kleine Längenskalen eine Abnahme des Maximums der Bragg-Reflexion bei 14 nm^{-1} mit zunehmender Verdickerkonzentration. Grund hierfür ist die Ausbildung der Überstruktur bzw. die Abnahme des Gewichtanteils des Grundöls.

In den Untersuchungen mittels IR-Spektroskopie (**Kapitel 4.5.2**) konnte zwischen den Systemen mit unterschiedlichen Grundölen kein Unterschied festgestellt werden. Auch die extrahierten Verdicker weisen nahezu identische IR-Spektren auf. In Abhängigkeit der Verdickerkonzentration konnte eine Verschiebung der Ester-Bande von 1742 nach 1730 cm^{-1} beobachtet werden. Unterhalb von 20 Gew.-% DDS-HD₍₉₎ in Rizinusöl lag das Maximum der Bande bei 1742 cm^{-1} . Dies ist ebenfalls auf die Bildung der dreidimensionalen Überstruktur des Systems über Wasserstoffbrückenbindungen zwischen Verdicker und Öl zurückzuführen. Da die Verschiebung oberhalb von 20 Gew.-% stattfindet, kann dieser Verdickeranteil als kritische Verdickerkonzentration (CTC) gewertet werden, ab der eine Gelstruktur ausgebildet wird.

In den rheologischen Untersuchungen (**Kapitel 4.5.3**) konnte für die verschiedenen Grundöle gezeigt werden, dass die Fließgrenze variiert. Für die beiden unpolaren Grundöle

war die Fließgrenze deutlich geringer als für das Rizinusöl. Dies ist auf die geringeren Wechselwirkungen mit dem Grundöl zurückzuführen. In Abhängigkeit des Verdickeranteils konnte gezeigt werden, dass die Fließgrenze oberhalb der CTC auch für die Polyester konstant ist. Unterhalb von 20 Gew.-% findet eine Abnahme der Fließgrenze statt. Dies korreliert mit den Ergebnissen der Polyharnstoffsysteme (**Kapitel 3.3.1**). Das System zeigt unterhalb der CTC das typische Verhalten einer viskoelastischen Flüssigkeit.

Insgesamt konnte somit die Ausbildung einer Überstruktur in Abhängigkeit der Ester-Funktionalität nachgewiesen werden. Diese steht im direkten Zusammenhang zur Polarität des Grundöls. In polarem Grundöl ist die Ausbildung von Wasserstoffbrückenbindungen zwischen Verdicker und Öl möglich, um ein stabiles physikalisches Netzwerk auszubilden. In unpolaren Grundölen können keine Wasserstoffbrückenbindungen aufgebaut werden, wodurch das System weniger stabilisiert wird und somit bereits unter geringer Belastung nachgibt, also fließt. Die Beobachtungen entsprechen somit den Erwartungen.

5. Polyamidverdicker

5.1 Stand der Technik

Neben Polyharnstoffen und Polyestern können auch andere polymere Systeme grundsätzlich als Verdicker in Schmierstoffen eingesetzt werden. Die Eigenschaften des Endprodukts sind jedoch immer noch entscheidend für die Anwendung. Aus diesem Grund ergibt sich die Schwierigkeit die Harnstoffe bzw. Polyharnstoffe (**Kapitel 3**) in kommerziell erhältlichen Systemen für Hochleistungsanwendungen zu substituieren. Auch wenn die zuvor gezeigten Polyester (**Kapitel 4**) ein großes Potential als Alternativen aufweisen, haben sie dennoch auch ihre Schwächen, die je nach Anwendung ein Ausschlusskriterium darstellen können. Beispielsweise kann biologische Abbaubarkeit in *Fill-for-Life* Anwendungen durchaus ein Nachteil sein. Daher ist es bei der Entwicklung von Alternativen notwendig, auch andere Systeme zu berücksichtigen. Eine Möglichkeit bieten hier die Polyamide, da diese strukturelle Ähnlichkeit zu den Polyharnstoffen bzw. Polyestern aufweisen und zumeist nicht biologisch abbaubar sind.^[221] Der Vorteil der Polyamide ist die geringere Toxizität der Monomere^[222] im Vergleich zu den Diisocyanaten^[75], welche für die Herstellung der Polyharnstoffverdicker benötigt werden. Außerdem zeichnen sich Polyamide zumeist durch hohe Schmelztemperaturen aus, was sie für Hochtemperaturanwendungen attraktiv macht.^[76]

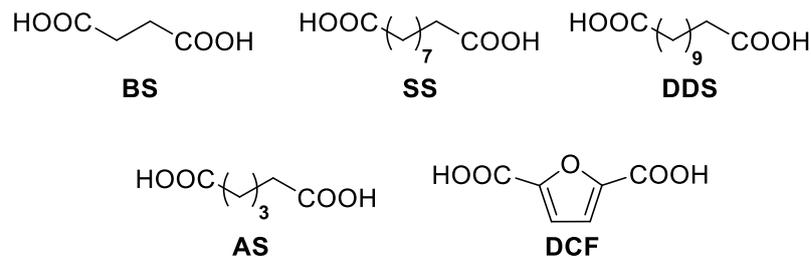
Polyamide als Verdicker sind neben den Polyharnstoffen als organische Verdicker nicht gänzlich unbekannt. In der akademischen Literatur finden sich jedoch keine signifikanten Einträge von Polyamiden als Verdickungsmittel für Schmierfette. Lediglich im Bereich der Additive berichteten ODIGURE *et al.*^[223] 2015 über den Einsatz von Polyamiden im Anwendungsbereich der Schmierfette. Ein Blick in die Industrie zeigt jedoch, dass Polyamide als Verdicker für Schmierfette bereits seit den 1950er Jahren Anwendung finden, wenngleich die Menge an Polyamidverdickern auf dem Markt deutlich geringer ist, als es beispielsweise bei den Polyharnstoffen der Fall ist. 1955 meldete DIXON^[224] erstmals ein Patent für Polyamide zur Verdickung von Ölen für Schmierfette an. DIXON verwendete aliphatische Diamine in Kombination mit verschiedenen aliphatischen Dicarbonsäuren. Die Kettenlänge der verwendeten Diamine sowie Dicarbonsäuren lag hierbei zwischen 2 und 22 Kohlenstoffatomen. Als Basisöle wurden naphthenische Öle (Cycloalkane), Paraffinöle sowie synthetische Öle verwendet. Die so hergestellten Schmierfette wiesen eine Temperaturstabilität im Bereich von 177 bis 260 °C auf. Der Verdickeranteil lag bei bis zu

50 Gewichtsprozent.^[224] 1974 entwickelte NIPE^[225] einen Polyamidverdicker basierend auf 4,4'-Diaminodiphenylsulfon und Phtaloylchlorid. Die so hergestellten Polymere hatten ein Molekulargewicht von 10000 g/mol und größer. Als Basisöle kamen Silikonöle sowie perfluorierte Polyetheröle zum Einsatz. Diese Schmierfette wiesen eine Temperaturstabilität von ca. 288 °C auf. Der Verdickeranteil lag auch hier bei bis zu 50 Gewichtsprozent.^[225] 2002 meldete GÖRLACH^[226] ein Patent für Polyamidverdicker für Fette an. Die Systeme nach GÖRLACH wurden auf Basis von polyfunktionellen Carbonsäuren oder den entsprechenden Anhydriden wie Trimellitanhydrid, Pyromellitanhydrid oder 4,4'-Oxydiphtalsäureanhydrid mit Diaminen hergestellt. Die so hergestellten Schmierfette wiesen eine Temperaturstabilität von bis zu 260 °C auf.^[226] Im Jahr 2011 meldete MEIJER^[227] ein Patent für Schmierstoffe basierend auf Licowax® der Firma CLARIANT an. In diesen Schmierstoffen wurde zumeist zusätzlich ein polymerer Verdicker aus hochmolekularem Polypropylen (Homo- oder Co-Polymere) eingesetzt. Der Einsatz des Amidwachses reicht jedoch bereits, um eine verdickende Wirkung zu erzielen. 2019 meldete GEBOES^[228] ein Patent für Polyamid-Verdickungsmittel (Luvotix®) zur Verbesserung der rheologischen Eigenschaften verschiedener Kompositionen an. Zum Einsatz kommen hier vor allem Polyamidwachse und silan-modifizierte-Polyamidwachse.^[228]

5.2 Biobasierte Polyamide

Wie bereits zuvor bei den Polyestern erfolgt die Herstellung von Polyamiden häufig über die Polykondensation. Hierfür wird der Einsatz einer Dicarbonsäure und eines Diamins benötigt. Wie bereits durch PELCKMANS *et al.*^[10] gezeigt, ist die Verfügbarkeit von Diaminen aus nachwachsenden Rohstoffen geringer als für die Diole (**Kapitel 1.3**). Als Diamine wurden daher analog zu den biobasierten Polyureasystemen (**Kapitel 3.4**) die drei Diamine 1,5-Pentamethyldiamin (PDA), 2,5-Bisaminomethylenfuran (BAMF) und 4,4'-Diaminodiphenylmethan (MDA) verwendet (Abb. 72). Die Dicarbonsäuren wurden analog zu den Polyestern (**Kapitel 4.2**) ausgewählt. Es sollten somit Bernsteinsäure (BS), Sebazinsäure (SS), Adipinsäure (AS), 1,12-Dodecandisäure (DDS) und 2,5-Dicarbonsäurefuran (DCF) verwendet werden (Abb. 72).

Dicarbonsäuren



Diamine

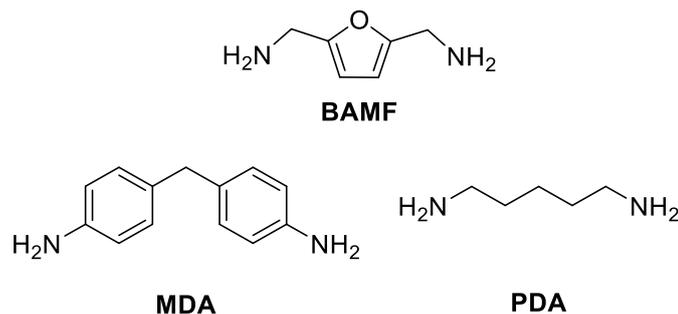
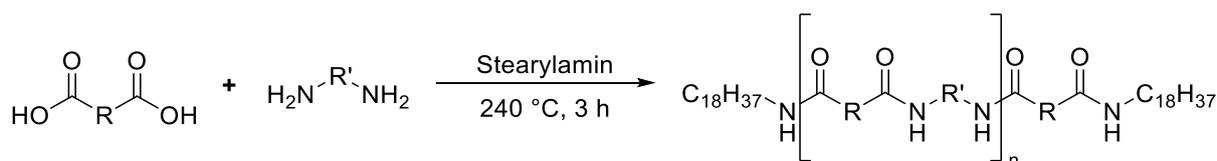


Abb. 72: Ausgewählte Dicarbonsäuren und Diamine für die Herstellung der Polyamidverdicker.

Da die Verdickersysteme eine analoge Struktur zu den Polyharnstoffen und Polyestern aufweisen sollen, ist der Einsatz von Stearylamin (C₁₈-Amin) als Endgruppe sinnvoll.

5.3 Syntheseplanung der Polyamide

Die Struktur der Polyamide sollte analog zu den Polyharnstoffen und Polyestern aufgebaut sein, um die Ergebnisse mit den beiden anderen Polymersystemen besser vergleichen zu können und im Idealfall einen optimal verdickenden Effekt der Polymere zu erzielen. Somit ist für die Synthese der Verdicker der Einsatz von Dicarbonsäuren, Diaminen und Aminen notwendig (Schema 11). Das Polymerrückgrad sollte dabei durch die Polykondensation einer Dicarbonsäure mit einem Diamin aufgebaut werden. Das monofunktionelle Amin agiert als Endgruppe und Terminationsreagenz. Auch bei den Polyamiden kann durch das Amin der Polymerisationsgrad (P_n) gesteuert werden. Auch hier erfolgte die theoretische Berechnung des Polymerisationsgrades mittels CAROTHERS-Gleichung (Gl. 16). Im Rahmen dieser Arbeit wurde Stearylamin als Endgruppe zur Herstellung der biobasierten Polyamide verwendet. Da die Struktur der Polyamide analog zu den Polyharnstoffen und Polyestern aufgebaut sein sollte, wurde für das erste *Screening* nach geeigneten Monomeren ein P_n von 9 gewählt. Als Grundöl sollte, wie zuvor, Rizinusöl verwendet werden.



R = C2, C4, C8, C10 (Aliphaten)
R' = Aromaten, Aliphaten, Furane

Schema 11: Herstellung der Polyamidverdicker durch Schmelzpolykondensation.

Im Gegensatz zu den Polyestern sollten die Polyamide in Schmelzpolykondensation hergestellt werden. Hierfür wurde zunächst das Dimersalz bei 160 °C gebildet und anschließend die Polymerisation bei 240 °C in der Schmelze durchgeführt. Das Rizinusöl wurde abschließend bei 160 °C zugegeben und der Verdicker in das Grundöl eingeschmolzen. Die Herstellung folgte also wie bei den Polyestern einem Ansatz der *quasi-in-situ*-Polymerisation. Es sollten die fünf Dicarbonsäuren Bernsteinsäure (BS), Sebazinsäure (SS), Adipinsäure (AS), 1,12-Dodecandisäure (DDS) und 2,5-Dicarbonsäurefuran (DCF) jeweils mit den drei Diaminen 1,5-Pentamethyldiamin (PDA), 2,5-Bisaminomethylenfuran (BAMF) und 4,4'-Diaminodiphenylmethan (MDA) kombiniert werden. Insgesamt sollten somit 15 verschiedene Polyamide als Verdicker getestet werden. Analog zu den Polyestern wurde ein Verdickeranteil von 30 Gew.-% gewählt.

5.4 Untersuchung der Polyamide

Insgesamt ergab sich beim *Screening* der Polyamide ein Probenvolumen von 15 neuen potentiellen Verdickersystemen. Die Polymerstrukturen wurden, wie zuvor bei den Polyestern, mittels $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie hinsichtlich ihrer Struktur und des realen Polymerisationsgrades P_n untersucht. Zusätzlich erfolgte auch hier eine Überprüfung der mittleren Molmasse M_n mittels Gelpermeationschromatographie (GPC). Da hier jedoch Polystyrol- und Polymethylmethacrylat-Standards zum Einsatz kamen, können die Ergebnisse der GPC von den Ergebnissen der NMR-Spektroskopie als Absolutmethode abweichen. In Tab. 20 ist eine Auflistung der jeweiligen Synthesen gezeigt. Der Verdickeranteil von 30 Gew.-% wurde mittels Soxhlet-Extraktion experimentell bestätigt. Zur Feststellung der grundsätzlichen Eignung der hergestellten Polyamidverdicker erfolgte außerdem ein *Tube-Inversion-Test* in Rizinusöl (RZÖ). Dieser erfolgte, wie zuvor in **Kapitel 3.6** beschrieben.

Tab. 20: Polymerisationsgrade und Ergebnisse des *Tube-Inversion-Tests* der hergestellten Polyamidverdicker (30 Gew.-%) in Rizinusöl.

Verdicker	P_n^{NMR} ^a	M_n^{NMR} [kDa] ^b	P_n^{GPC} ^c	<i>Tube-Inversion-Test</i> ^d
BS-PDA	8,0	2,3	7,1	×
BS-BAMF	9,4	2,8	8,5	×
BS-MDA	8,9	3,3	8,0	×
AS-PDA	8,1	2,6	7,2	×
AS-BAMF	8,5	2,9	7,5	×
AS-MDA	8,3	3,4	7,2	✓
SS-PDA	7,6	2,9	6,4	×
SS-BAMF	8,2	3,2	6,5	×
SS-MDA	8,0	3,7	6,9	×
DDS-PDA	7,9	3,2	3,2	×
DDS-BAMF	9,0	3,7	3,5	×
DDS-MDA	8,0	3,9	3,7	×
DCF-PDA	8,5	2,8	7,2	×
DCF-BAMF	8,9	3,7	7,7	✓
DCF-MDA	6,6	2,8	5,9	×

^aAus $^1\text{H-NMR}$ Endgruppenanalyse bestimmte P_n Werte. ^bAus P_n Werten bestimmte Molare Masse. ^cMittels PMMA-Standard ermittelte P_n Werte in DMF mit 5 g/L LiBr. ^d✓ = Erfolgreicher *Tube-Inversion-Test*, × = Nicht bestandener *Tube-Inversion-Test*.

Die mittels GPC ermittelten Polymerisationsgrade weichen teils stark von den über ^1H -NMR-Spektroskopie ermittelten Werten ab. Dies konnte bereits bei den Polyestern (**Kapitel 4.4**) beobachtet werden und ist neben den nur teilweise geeigneten Standards auch auf die kurzen Polymerketten zurückzuführen. Auf der verwendeten GPC kam es teilweise zu Überschneidungen bis hin zu großen Überlappungen des Probensignals mit dem Abbruchsignal der Messung. Hieraus resultieren die teils sehr kleinen Werte, da die Integration der Signale im Chromatogramm nicht vollständig möglich war. Da die mittels ^1H -NMR-Spektroskopie ermittelten Werte jedoch absolut sind und über GPC Relativwerte ermittelt werden, können diese auch hier vernachlässigt werden.

Die Endgruppenanalyse über ^1H -NMR-Spektroskopie erfolgte auch hier analog zu den Polyharnstoffen (**Kapitel 3.3**). Exemplarisch ist die Analyse am Beispiel von AS-MDA_(8,3) gezeigt (Abb. 73). Die ^1H -NMR-Spektren der restlichen Polyamidverdicker sind unter Abb. A37 - A50 im **Anhang** gezeigt.

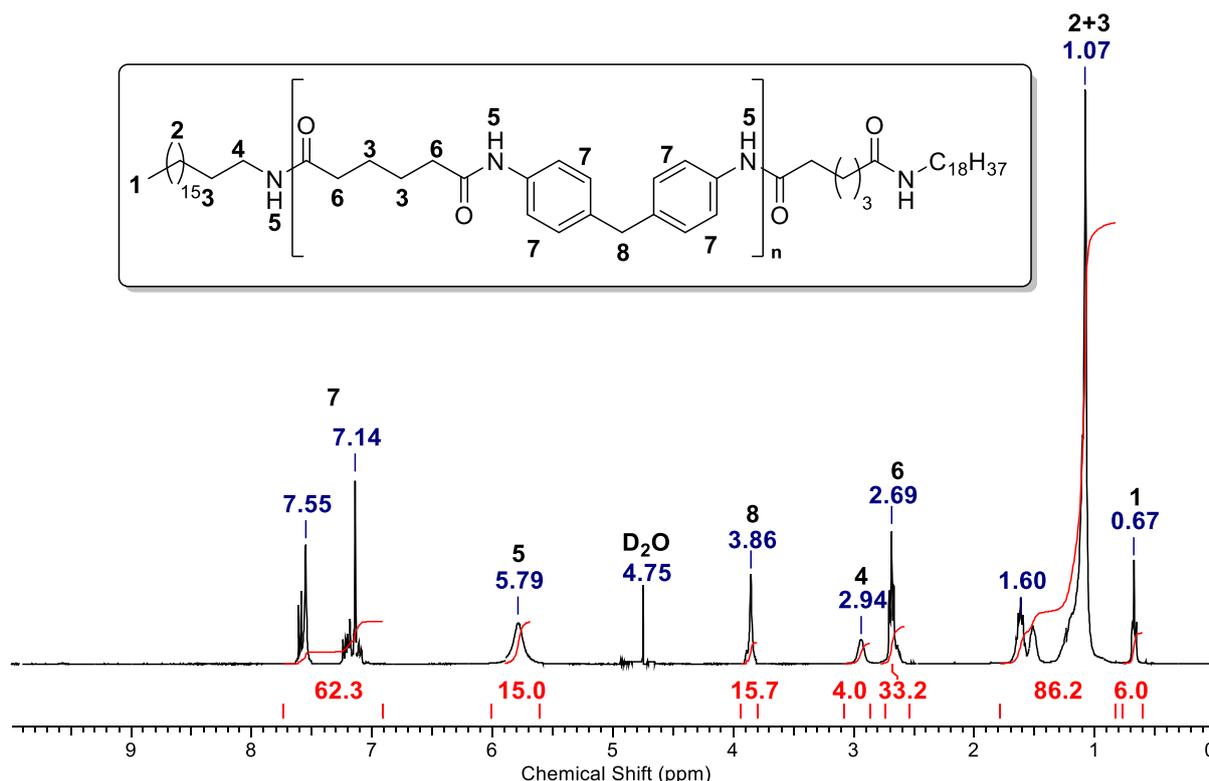


Abb. 73: ^1H -NMR-Spektrum des AS-MDA-Verdickers ($P_n = 8,3$) in H_2SO_4 mit D_2O als Referenz.

Analog zu den Polyharnstoffen und Polyestern erfolgte die interne Referenzierung der Protonen über die Methylengruppe (0,67 ppm). Da in jeder Polymerkette zwei Endgruppen vorhanden sind, liegen zwei Methylengruppen mit jeweils drei Protonen vor und somit insgesamt sechs Protonen. Bei den Polyamiden erfolgte die Auswertung des

Polymerisationsgrades über das basisliniengetrennte Signal der CH₂-Gruppe (2,69 ppm) in α -Position zum Carbonylkohlenstoffatom, analog zu den Polyestern. Da diese Gruppe in jeder Wiederholeinheit zwei Mal vorkommt, entspricht die Anzahl an Protonen pro Wiederholeinheit vier. Durch Division des Integrals mit der Anzahl an Protonen ergibt sich der Polymerisationsgrad des Polyamids. Für das Beispiel entspricht P_n somit 8,3. Die Berechnung des P_n der anderen Polyamide erfolgte analog.

Auch wenn die Synthese aller 15 Polyamide erfolgreich durchgeführt werden konnte, zeigten nur zwei Systeme im *Tube-Inversion-Test* eine grundsätzliche Eignung als Verdicker in Rizinusöl (Abb. 74). Weitergehende Untersuchungen wurden daher nur für diese beiden Systeme durchgeführt. Für die restlichen 13 Systeme ist eine Eignung in anderen Grundölen nicht auszuschließen, dies wurde aufgrund der Anforderungskriterien an das Grundöl (**Kapitel 3.5**) im Rahmen dieses Projektes nicht weiter untersucht.



Abb. 74: Bestandener *Tube-Inversion-Test* der Polyamidsysteme AS-MDA_(8,3, RZÖ) (links) und DCF-BAMF_(8,9, RZÖ) (rechts).

Für die beiden Polyamidsysteme erfolgte im Weiteren eine rheologische und tribologische Untersuchung. Außerdem wurden die thermischen Eigenschaften (Tropfpunkt, DSC, TGA) und die NLGI-Klasse der Systeme bestimmt, sowie der extrahierte Verdicker mittels REM untersucht.

Für die Edukte gelten hinsichtlich der Biobasiertheit die zuvor ermittelten Daten für die Dicarbonsäuren (**Kapitel 4.4**) bzw. für die Diamine (**Kapitel 3.6**).

5.4.1 Rheologische Untersuchung der Polyamide

Für die Polyamide wurde analog zu **Kapitel 3.3.1** eine rheologische Untersuchung der Fließgrenze γ_F der synthetisierten Schmierfette bei 25 °C durchgeführt. Die Fließgrenze wurde auch hier nach DIN 51810-2^[67] über den Schnittpunkt der logarithmisch aufgetragenen Kurven von Speicher- (G') und Verlustmodul (G'') bestimmt. Die Ergebnisse der Fließgrenzenbestimmung sind in Abb. 75 gezeigt.

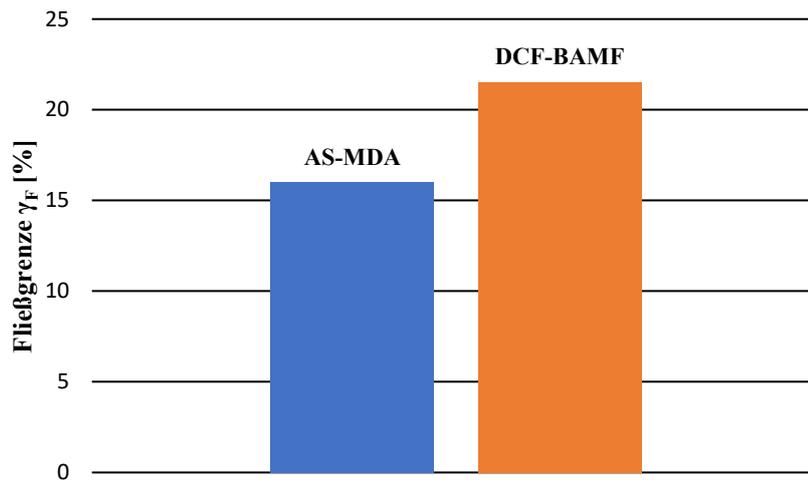


Abb. 75: Bestimmte Fließgrenzen γ_F der Polyamidsysteme AS-MDA_(8,3, RZÖ) (blau) und DCF-BAMF_(8,9, RZÖ) (orange) mit 30 Gew.-% Verdickeranteil.

Das DCF-BAMF_(8,9, RZÖ)-System zeigte mit 21,5% eine höhere Fließgrenze als das AS-MDA_(8,3, RZÖ)-System mit 16%. Polyamide sind aufgrund ihrer chemischen Struktur ebenfalls in der Lage Wasserstoffbrückenbindungen zwischen den Polymerketten auszubilden. Zusätzlich sind auch hier Wasserstoffbrückenbindungen zum Rizinusöl möglich. Bei der Bildung einer Überstruktur ist daher ein ähnlicher Mechanismus wie bei den biobasierten Polyharnstoffen (**Kapitel 3.6.1**) zu erwarten. Die hohe mechanische Belastbarkeit sowie hohe Temperatureigenschaften von Polyamiden werden häufig auf einen hohen Anteil an Wasserstoffbrückenbindungen zwischen den Polymerketten zurückgeführt.^[229] Hierdurch lässt sich zwar die hohe Fließgrenze bei einem P_n von 8,3 für das AS-MDA_(8,3, RZÖ)-System bzw. 8,9 für das DCF-BAMF_(8,9, RZÖ)-System erklären, jedoch nicht warum das DCF-BAMF_(8,9, RZÖ)-System mit einem höheren Anteil an Aromaten im Polymerrückgrad eine höhere Fließgrenze aufweist. Der AS-MDA_(8,3)-Verdicker weist strukturelle Ähnlichkeit zum PDI-MDA-Verdicker auf. Dennoch liegt die Fließgrenze in Rizinusöl für dieses System bei gleichem P_n bei 8%. Grund hierfür könnten auch *Odd-Even*-Effekte sein.^[178,179,229] Es ist aber auch möglich, dass die Polyamidsysteme mehr

Wasserstoffbrückenbindung zum Öl ausbilden und weniger selbstassemblierende Strukturen als die Polyharnstoffsysteme. Hierdurch würde der Anteil des Verdickers an den mechanischen Eigenschaften des Schmierfetts steigen. Dennoch sollte auch hier noch das Kriterium der Kettenbeweglichkeit einen Einfluss auf die Fließgrenze haben. Diese liegt effektiv für das DCF-BAMF_(8,9, RZÖ)-System niedriger und ist somit über diesen Ansatz nicht erklärbar. Ähnlich wie bei den Polyestern (**Kapitel 4.4.1**) könnte die Löslichkeit und somit die Kristallinität hier einen Einfluss auf die Fließgrenze haben. Da jedoch bei den Polyestersystemen keine Verdickerstrukturen mit aromatischen Polymerrückgrad erfolgreich hergestellt wurden, liegen hierzu keine direkt vergleichbaren Strukturen vor.

Insgesamt weisen die Polyamidfette Fließgrenzen auf, welche in der Literatur für Tetra- bzw. Octaureasysteme in verschiedenen unpolaren Grundölen bekannt sind.^[161]

Eine Abhängigkeit der Fließgrenze vom Polymerisationsgrad wurde für die Systeme im Rahmen dieses Projektes nicht untersucht, da beide Polyamidssysteme in weiteren Untersuchungen keine den Anforderungen entsprechenden Eigenschaften zeigten.

5.4.2 Tribologische Untersuchung der Polyamide

Die tribologische Untersuchung der polyamid-verdickten Schmierfette erfolgte durch SEYEDMOHAMMAD VAFAEI am Institut für Maschinenelemente und Systementwicklung (MSE) der RWTH Aachen University. Diese Ergebnisse werden auch Teil der Dissertationsarbeit von SEYEDMOHAMMAD VAFAEI sein. Die Messungen erfolgten analog zu **Kapitel 3.6.2.**

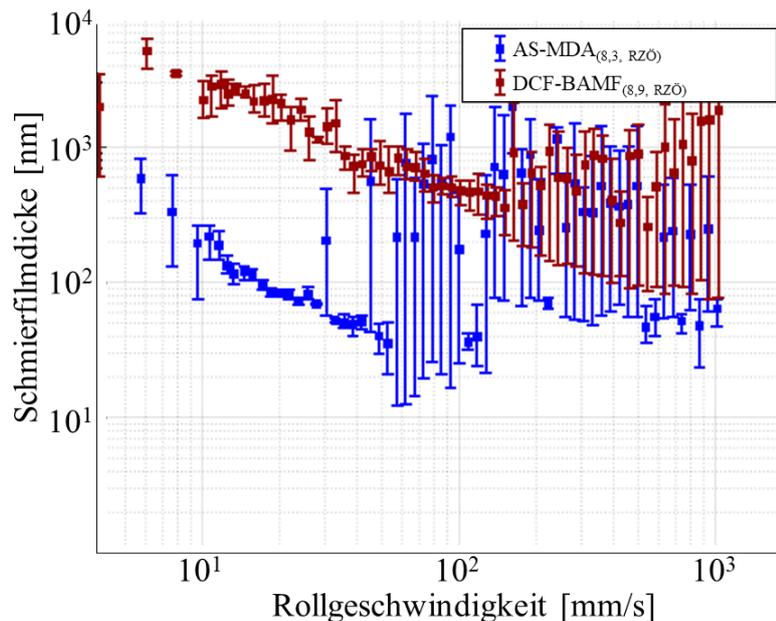


Abb. 76: Vergleich der Schmierfilmdickenmessung in Abhängigkeit der Rollgeschwindigkeit für die Systeme AS-MDA_(8,3, RZÖ) (blau) und DCF-BAMF_(8,9, RZÖ) (rot) mit 30 Gew.-% Verdicker bei 40 °C.

Die am EHD-Tribometer gemessene Schmierfilmdicke lag für das DCF-BAMF_(8,9, RZÖ)-System über den gesamten Messbereich höher als für das AS-MDA_(8,3, RZÖ)-System. Hydrodynamische Filmbildung ist für das AS-MDA_(8,3, RZÖ)-System über den gesamten Messbereich nicht erkennbar. Das DCF-BAMF_(8,9, RZÖ)-System weist bis zu einer Rollgeschwindigkeit von 100 mm/s ein fallendes Verhalten für die Schmierfilmdicke auf. Mit weiter zunehmender Rollgeschwindigkeit steigt die Schmierfilmdicke wieder auf ihr Ursprungsniveau an. Ab hier findet annähernd hydrodynamische Filmbildung statt. Ein Abreißen des Schmierfilms konnte für das System nicht beobachtet werden, jedoch ist für die Messwerte bei hohen Rollgeschwindigkeiten eine starke Streuung der Messwerte beobachtbar. Das Verhalten dieses System weist eine gewisse Ähnlichkeit zum BS-BD_(9,2, RZÖ)-System (**Kapitel 4.4.5**) auf. Für das AS-MDA_(8,3, RZÖ)-System wurde bis zu einer Rollgeschwindigkeit von 60 mm/s ebenfalls eine geringere Schmierfilmdicke beobachtet. Bei höheren Rollgeschwindigkeiten ist ebenfalls eine starke Streuung der

Messwerte beobachtbar. Gleichzeitig steigt der Durchschnittswert sprunghaft an. Dieses Verhalten ist auf Verdickerpartikel im Schmierpalt zurückzuführen. Der Schmierfilm selbst reißt ab und einzelne Verdickerpartikel dominieren den Schmierpalt. Hierdurch ergibt sich der sprunghafte Anstieg der Schmierfilmdicke, sowie die starke Streuung der Messwerte.

Insgesamt zeigte das DCF-BAMF_(8,9, RZÖ)-System mit teils über 1000 nm die größte Schmierfilmdicke über alle in dieser Arbeit untersuchten Systeme. Dies spricht dafür, dass der Verdicker hier einen höheren Anteil an der Schmierung aufweist als für die anderen Systeme. Das AS-MDA_(8,3, RZÖ)-System weist ab Rollgeschwindigkeit über 20 mm/s eine verhältnismäßig geringere Schmierfilmdicke auf.

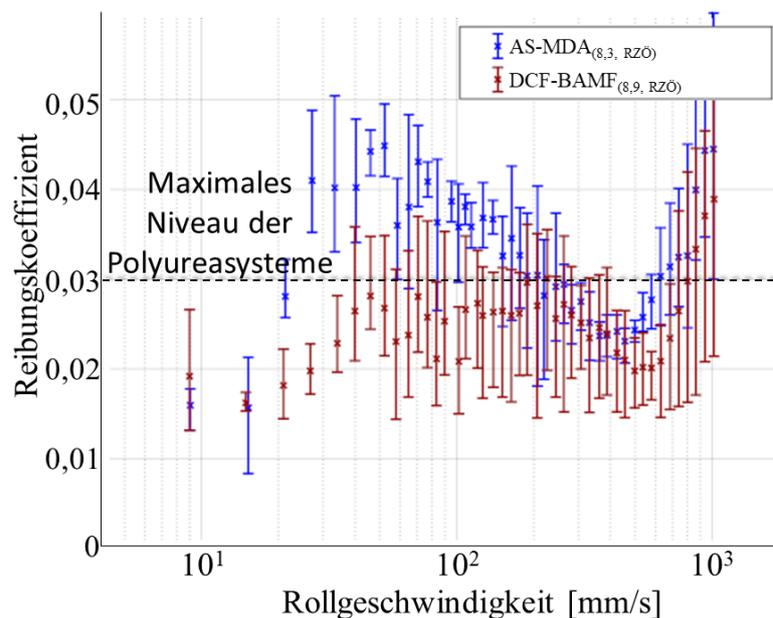


Abb. 77: Vergleich der Reibungsmessung in Abhängigkeit der Rollgeschwindigkeit für das AS-MDA_(8,3, RZÖ)- (blau) und das DCF-BAMF_(8,9, RZÖ)-System (rot) mit 30 Gew.-% Verdicker bei 40 °C.

Neben der Schmierfilmdicke wurde auch für die Polyamidsysteme die erzeugte Reibung als weiteres Bewertungskriterium untersucht. Die am EHD2-Tribometer bestimmten Reibwerte lagen für das AS-MDA_(8,3, RZÖ)-System über den ganzen Messbereich höher als für das DCF-BAMF_(8,9, RZÖ)-System. Beide Systeme zeigten vergleichbares Verhalten über den Kurvenverlauf. Der Reibwert stieg zunächst bis 40 mm/s Rollgeschwindigkeit für beide Systeme an. Bis 500 mm/s Rollgeschwindigkeit sinkt der Reibwert für das AS-MDA_(8,3, RZÖ)-System wieder. Dies korreliert mit der Schmierfilmdickenmessung und ist auf Verdickerpartikel im Schmierpalt zurückzuführen. Hierdurch nimmt die Reibung zunächst ab. Für das DCF-BAMF_(8,9, RZÖ)-System ist der Reibwert bis 600 mm/s nahezu konstant. Bei höheren Rollgeschwindigkeit bis 1000 mm/s ist ein steigender Reibwert für

beide Systeme beobachtbar. Ein ähnliches Verhalten konnte bereits für die Polyestersysteme (**Kapitel 4.4.5**) und das PDI-MDA_(9, RZÖ)-System (**Kapitel 3.6.2**) beobachtet werden.

Das DCF-BAMF_(8,9, RZÖ)-System zeigt bis zu Rollgeschwindigkeiten von 600 mm/s eine grundsätzliche Eignung hinsichtlich der Reibwerte und der Schmierfilmdicke. Bei höheren Rollgeschwindigkeiten steigt der Reibwert auf ein Niveau von bis zu 0,05 und liegt somit deutlich höher als die biobasierten Polyharnstoffsysteme. Das AS-MDA_(8,3, RZÖ)-System zeigt hinsichtlich der Reibwerte nur zwischen 300 – 500 mm/s Rollgeschwindigkeit geeignete Werte. Die Schmierfilmdickenmessung weist jedoch darauf hin, dass dieses Verhalten auf Verdickerpartikel zurückzuführen ist. Unter Berücksichtigung der geringen Schmierfilmdicke ist dieses System als unzureichend hinsichtlich der tribologischen Eigenschaften zu bewerten.

5.4.3 Thermoanalyse der Polyamide

Die beiden Polyamidsysteme wurden ebenfalls mittels drei verschiedenen Thermoanalysen untersucht. Hierfür wurden die Tropfpunkte der beiden synthetisierten Fette bestimmt, sowie die extrahierten Verdicker mittels *Differential Scanning Calorimetry* (DSC) und thermogravimetrischer Analyse (TGA) untersucht. Die Ergebnisse der thermischen Analyse sind in Tab. 21 zusammengefasst.

Tab. 21: Ergebnisse der thermischen Analysen der Polyamidsysteme.

Polyester	T_{TP} [°C] ^a	T_g [°C] ^b	T_K [°C] ^c	T_M [°C] ^d	T_Z [°C] ^e
AS-MDA _(8,3)	181	90	172	215	364
DCF-BAMF _(8,9)	31	120	180	235	400

^a Tropfpunkt durch optische Detektion des ersten Tropfens bei 5 °C/min. ^b Glasübergangstemperatur mittels Heizkurve bei 10 °C/min. ^c Kristallisationstemperatur mittels Kühlkurve bei 10 °C/min. ^d Schmelztemperatur mittels Heizkurve bei 10 °C/min. ^e Zersetzungstemperatur bei 5% Masseverlust.

Für Hochtemperaturanwendungen sollte der Tropfpunkt idealerweise oberhalb von 240 °C liegen.^[175,176] Da die Polyamidsysteme als mögliche Substitutionssysteme für die kommerziell verwendeten Polyharnstoffe anzusehen sind, wären analoge thermische Eigenschaften wünschenswert. Mit 31 °C liegt der Tropfpunkt des DCF-BAMF_(8,9, RZÖ)-Systems viel zu niedrig. Das System kann somit als ungeeignet für Hochtemperaturanwendungen angesehen werden. Dem AS-MDA_(8,3, RZÖ)-System liegt dieselbe Problematik wie bereits zuvor den Polyestern (**Kapitel 4.4.2**) zugrunde. Mit 181 °C liegt der Tropfpunkt grundsätzlich zu niedrig für eine Hochtemperaturanwendung. Mittels Additive ließe sich zwar auch hier der Tropfpunkt noch verbessern, eine Erhöhung auf über 240 °C ist jedoch eher unwahrscheinlich. Das System weist somit eine Limitierung hinsichtlich der Einsatztemperatur in einer entsprechenden Anwendung auf ist aber nicht vollständig ungeeignet.

Die DSC-Untersuchungen der extrahierten Polyamide erfolgten analog zu den Polyestern (**Kapitel 4.4.2**) mit einer Heiz- bzw. Kühlrate von 10 °C/min für beide Kurven. Für beide Systeme konnten sowohl Glasübergangsbereiche (T_g), sowie Schmelz- (T_M) und Kristallisationsbereiche (T_K) bestimmt werden. Die Glasübergangstemperatur lag für den AS-MDA_(8,3)-Verdicker bei 90 °C und für den DCF-BAMF_(8,9)-Verdicker bei 120 °C. Die niedrigere Glasübergangstemperatur für den AS-MDA_(8,3)-Verdicker ist dabei auf die aliphatische Dicarbonsäureinheit zurückzuführen, da eine Erhöhung der

Kettenbeweglichkeit zu einer Herabsetzung von T_g führt.^[230] Es ist ebenfalls bekannt, dass aromatische Polyamide erhöhte T_g -Werte im Vergleich zu aliphatischen Polyamiden wie beispielsweise Polyamid 6.6 aufweisen.^[231] Die ermittelten Werte decken sich somit mit der Literatur. Für die Schmelzpunkte verschiedener Polyamide finden sich in der Literatur Werte oberhalb von 200 °C.^[76,229] Die ermittelten Werte von 215 °C für den AS-MDA_(8,3)-Verdicker und 235 °C für den DCF-BAMF_(8,9)-Verdicker liegen also im erwarteten Temperaturbereich. Die höhere Schmelztemperatur für den DCF-BAMF_(8,9)-Verdicker ist auf den höheren aromatischen Anteil und daraus resultierendem Flexibilitätsverlust der Ketten zurückzuführen. Ein Vergleich mit den Polyharnstoffen kann nicht durchgeführt werden, da für diese nur nicht zuordenbare thermische Übergänge beobachtet werden konnten.

Die Zersetzungstemperatur (T_z) der Polyamidverdicker bei 5% Masseverlust konnte für das AS-MDA_(8,3, RZÖ)-System bei 364 °C und für das DCF-BAMF_(8,9, RZÖ)-System bei 400 °C bestimmt werden. Beide Systeme weisen somit eine hohe thermische Stabilität auf. Auch hier ist der höhere Wert für das DCF-BAMF_(8,9, RZÖ)-System auf den höheren aromatischen Anteil und somit höhere Kristallinität zurückzuführen. Vergleichswerte in der Literatur liegen für verschiedene Polyamidsysteme oberhalb von 350 °C.^[232] Die ermittelten Werte liegen somit im erwarteten Bereich. Im Vergleich mit den Polyharnstoffen ist die thermische Stabilität für die Polyamide deutlich erhöht.

Insgesamt lässt sich für die Polyamide zwar eine sehr hohe thermische Stabilität feststellen, das hohe Kristallisationspotential stellt hierbei jedoch ein gravierendes Problem für die Anwendungen in Schmierfetten dar. Durch die Wahl eines geeigneten Basisöls, zur Erhöhung der Löslichkeit des Polymerrückgrads, sowie durch den Einsatz entsprechender Additive, um die Kristallinität der Verdicker einzuschränken, könnten durchaus funktionsfähige Schmierfettssysteme für Hochtemperaturanwendungen möglich sein. Dies erfordert jedoch einen hohen Entwicklungsaufwand und schließt möglicherweise den Einsatz nachwachsender Rohstoffe bzw. nachwachsender Öle aus und war daher nicht Teil dieses Projektes.

5.4.4 NLGI Klassenbestimmung der Polyamide

Die beiden Polyamidsysteme wurden wie zuvor (**Kapitel 3.3.5**) angelehnt an DIN-51818^[141] hinsichtlich ihrer NLGI-Klassen untersucht. Die technischen Anforderungen an ein Wälzlagerfett sind Festigkeiten zwischen NLGI-Klasse 2 – 4.^[156] Die Polyamidsysteme sollten somit ebenfalls in diesem Bereich liegen, um eine Substitution herkömmlicher Systeme gewährleisten zu können.

Das AS-MDA_(8,3, RZÖ)-System wies eine Eindringtiefe von $156 \cdot 10^{-1}$ mm auf und entspricht somit NLGI-Klasse 5. Das Fett war somit fester als erwünscht. Durch eine Reduzierung des Verdickeranteils bzw. Erhöhung des Anteils an Öl ist grundsätzlich eine Verringerung der NLGI-Klasse möglich. Dies kann auch in einem Nachstellprozess nach der Produktion des Schmierfettes durchgeführt werden. Das AS-MDA_(8,3, RZÖ)-System weist somit eine grundsätzliche Eignung hinsichtlich der NLGI-Klasse auf. Das DCF-BAMF_(8,9, RZÖ)-System wies eine Eindringtiefe von $325 \cdot 10^{-1}$ mm auf. Dies entspricht NLGI-Klasse 1. Das System liegt somit unterhalb des Anforderungskriteriums. Durch eine Erhöhung des Verdickeranteils kann eine höhere NLGI-Klasse erreicht werden. Dies kann jedoch nicht nachträglich erfolgen. Das DCF-BAMF_(8,9, RZÖ)-System ist somit als zu weich zu bewerten.

Aufgrund der hohen Kristallinität war für das DCF-BAMF_(8,9, RZÖ)-System eine hohe NLGI-Klasse zu erwarten. Die Beobachtungen decken sich jedoch nicht mit den Erwartungen. Möglicherweise war die Probe trotz mehrfachem Walzen inhomogen. Hierüber ließe sich eine Verringerung bzw. Verfälschung dieses Messwertes erklären.

5.4.5 Mikroskopie der Polyamide

Die Polyesterproben wurden analog zu den Polyharnstoffen (**Kapitel 3.3.4**) optisch mittels Rasterelektronenmikroskopie (REM) untersucht. Die Extraktion des Grundöls erfolgte für eine Woche mit Ethylacetat. In Abb. 78 sind die Ergebnisse der REM-Aufnahmen im Vergleich zu den biobasierten Polyharnstoffen (**Kapitel 3.6.6**) gezeigt.

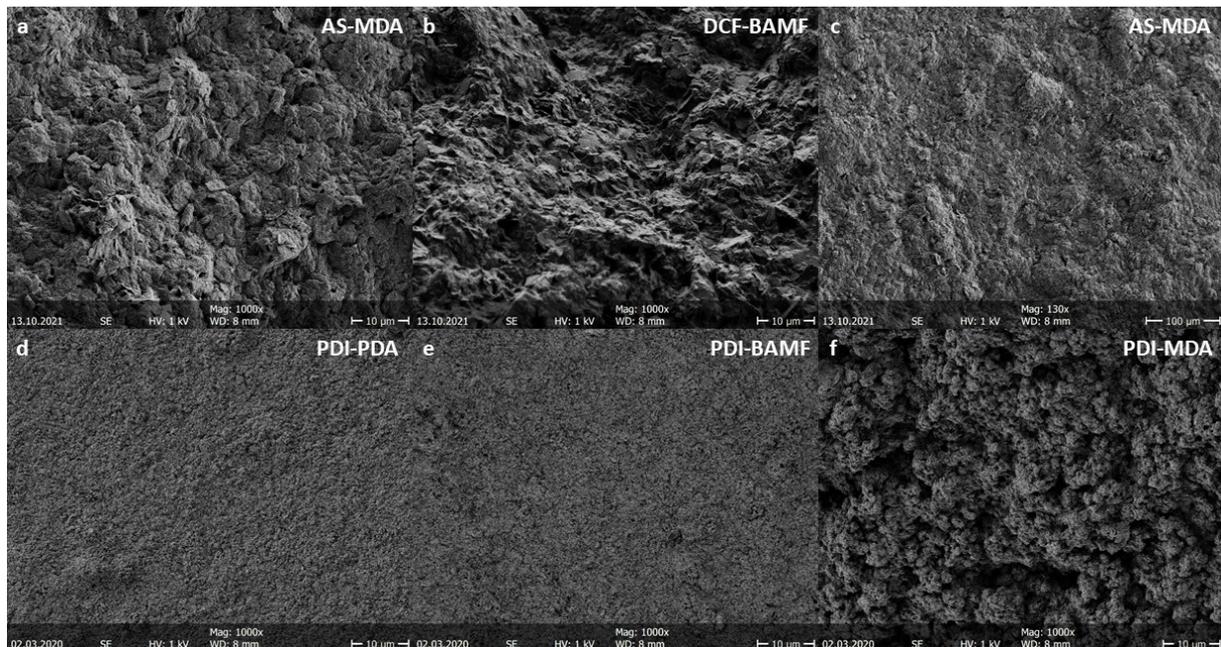


Abb. 78: REM-Aufnahmen der Polyamidsysteme AS-MDA_(8,3) (a) und DCF-BAMF_(8,9) (b) im Vergleich zu den Polyharnstoffsystemen PDI-PDA₍₉₎ (d), PDI-BAMF₍₉₎ (e) und PDI-MDA₍₉₎ (f), sowie das AS-MDA_(8,3)-System bei einer geringeren Auflösung (c) nach Extraktion.

Die beiden Polyamide weisen eine vergleichbar grobe Oberflächenstruktur bei einer Auflösung von 10 µm auf. Bei gleicher Auflösung zeigen die Polyharnstoffsysteme PDI-PDA₍₉₎ und PDI-BAMF₍₉₎ eine deutlich glattere Oberfläche. Auch im Vergleich mit dem PDI-MDA₍₉₎-System sind Unterschiede sichtbar. Das System weist zwar insgesamt eine gröbere Oberfläche als die anderen beiden Polyharnstoffe auf, grundsätzlich ist jedoch eine „schwammartige“ Feinstruktur des Verdickers zu erkennen. Die Polyamide hingegen zeigen keinerlei Feinstruktur. Porenartige Strukturen sind nicht erkennbar. Bei einer 10-fach geringeren Auflösung ist erkennbar, dass das AS-MDA_(8,3)-System eine vergleichbare Struktur zu dem PDI-PDA₍₉₎- und PDI-BAMF₍₉₎-System bei 10 µm aufweist. Die Überstruktur der Polyamidverdicker weist somit deutlich größere Längenskalen auf. Hieraus resultieren schlechtere Eigenschaften des Gesamtsystems in Öl im Vergleich zu den Polyharnstoffen oder den Polyestern.

Neben dem REM-Aufnahmen wurden für die Polyamidsysteme auch Lichtmikroskopieaufnahmen am Schmierfett gemacht (Abb. 79). Grund hierfür waren die deutlich größeren Oberflächenstrukturen. Die Aufnahmen erfolgten mit Auflicht.

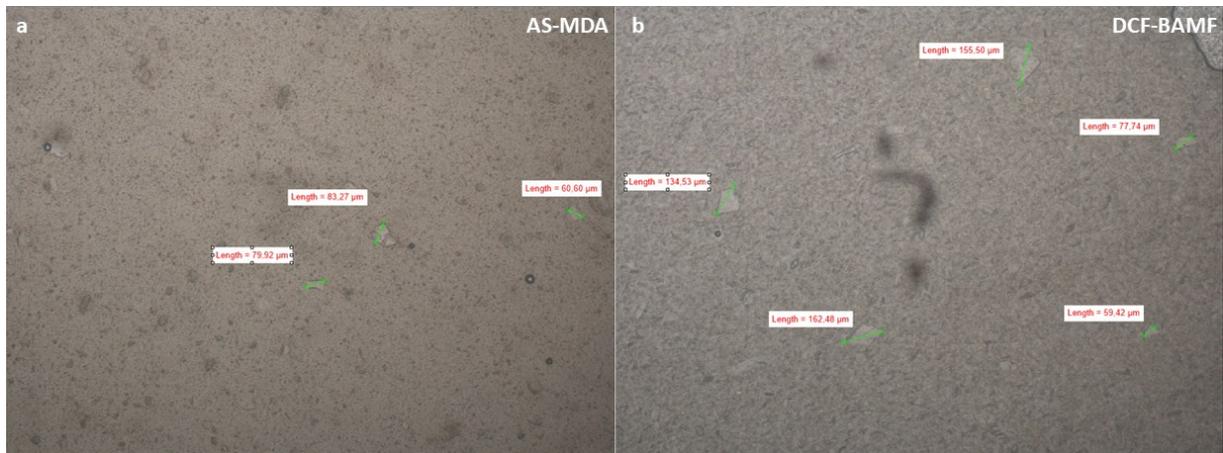


Abb. 79: Lichtmikroskopieaufnahmen der Polyamidfette am AS-MDA_(8,3, RZÖ)- (a) und DCF-BAMF_(8,9, RZÖ)- (b) System 6 Wochen nach der Synthese.

Hier ist zu erkennen, dass die Polyamidsysteme beide makroskopische Kristallite aufweisen. Für das AS-MDA_(8,3, RZÖ)-System lagen diese im Bereich zwischen 60 – 85 µm und für das DCF-BAMF_(8,9, RZÖ)-System zwischen 59 – 163 µm. Diese großen Kristallite können jedoch erst nach Temperaturbeanspruchung oder mehreren Wochen Standzeit nach der Synthese beobachtet werden. Die Polyamidverdicker kristallisieren somit bereits bei Raumtemperatur langsam im Rizinusöl aus. Durch mechanische Homogenisierung mittels Walze können die Kristallite wieder zerkleinert werden. Da durch Temperaturbeanspruchung die Kristallisation jedoch beschleunigt wird, sind diese Verdicker in Rizinusöl ungeeignet für Hochtemperaturanwendungen. Eine Ausbildung von makroskopischen Kristalliten im Wälzlager führt zu einer erhöhten Reibung und Abnutzung in der Anwendung. Dies entspricht dem Gegenteil des eigentlichen Ziels beim Einsatz von Schmierstoffen in Lagern.

5.4.6 Fazit: Polyamidverdicker

Es wurden insgesamt 15 Polyamidsysteme in einer *quasi-in-situ*-Polymerisation in Rizinusöl erfolgreich hergestellt (**Kapitel 5.4**). Hiervon zeigten in Rizinusöl lediglich zwei Systeme im *Tube-Inversion-Test* eine grundsätzliche Eignung. Anhand rheologischer Untersuchungen konnte gezeigt werden, dass die beiden Polyamidsysteme höhere Fließgrenzen als die Polyharnstoff- und Polyestersysteme in Rizinusöl bei gleichem Polymerisationsgrad aufwiesen. Möglicherweise ist dieses Verhalten auf einen hohen Anteil an Wasserstoffbrückenbindungen zwischen Öl und Verdicker, ähnlich zu den Polyestern, sowie zwischen Verdicker und Verdicker zurückzuführen (**Kapitel 5.4.1**). Die tribologischen Untersuchungen zeigten für das DCF-BAMF_(8,9, RZÖ)-System eine sehr hohe Schmierfilmdicke und für das AS-MDA_(8,3, RZÖ)-System eine geringe Schmierfilmdicke (**Kapitel 5.4.2**). Bis zu Rollgeschwindigkeiten von 600 mm/s zeigte das DCF-BAMF_(8,9, RZÖ)-System gute Reibwerte. Bei höheren Rollgeschwindigkeiten nahm der Reibwert stark zu. Das AS-MDA_(8,3, RZÖ)-System zeigte nur zwischen 300 – 500 mm/s geeignete Reibwerte. Die Polyamidverdicker zeigten erwartungsgemäß sehr gute thermische Eigenschaften hinsichtlich thermischer Stabilität und Schmelze. Der Tropfpunkt als Systemeigenschaft ist jedoch für das DCF-BAMF_(8,9, RZÖ)-System mit 31 °C unzureichend für Hochtemperaturanwendungen (**Kapitel 5.4.3**). Die NLGI-Klasse lag für dieses System mit Klasse 1 ebenfalls unterhalb des Anforderungskriteriums (**Kapitel 5.4.4**). Das AS-MDA-System wies eine deutlich höhere NLGI-Klasse von 5 auf. Mittels Lichtmikroskopie konnte gezeigt werden, dass die Polyamidverdicker ein hohes Kristallisationspotential in Rizinusöl aufweisen und die Verdicker über mehrere Wochen makroskopische Kristallite ausbilden (**Kapitel 5.4.5**). Anhand von REM-Messungen wurde zusätzlich die Oberflächenstruktur der extrahierten Verdicker untersucht. Hierbei zeigte sich eine grobe Struktur, welche keinerlei Feinstruktur oder Poren aufwies. Die Oberflächenstruktur der Polyamide weist Ähnlichkeit zu den biobasierten Polyharnstoffsystemen bei einer 10-fach höheren Auflösung auf. Dies korreliert mit den Ergebnissen der Schmierfilmdickenmessung. Insgesamt ist das AS-MDA_(8,3, RZÖ)-System als unzureichend für *Fill-For-Life* und Hochtemperaturanwendungen in Wälzlagern zu bewerten und zeigt keinerlei Substitutionspotential gegenüber den Polyharnstoffen. Das DCF-BAMF_(8,9, RZÖ)-System zeigt hinsichtlich seiner rheologischen und tribologischen Eigenschaften Substitutionspotential für die Polyharnstoffe. Die NLGI-Klasse könnte durch einen höheren Anteil an Verdicker entsprechend des Anforderungskriteriums erhöht werden. Trotz guter thermischer Stabilität

des Verdickers weist das Gesamtsystem jedoch einen viel zu geringen Tropfpunkt auf. Zusätzlich sind das hohe Kristallisationspotential und daraus entstehende makroskopische Kristallite als kritisch zu bewerten. Das System ist somit für Hochtemperaturanwendungen in Wälzlagern ungeeignet. Für geringere Temperaturbereiche besteht jedoch Anwendungspotential. Durch die Wahl eines anderen Grundöls ließen sich diese Probleme eventuell beheben.

Tab. 22: Zusammenfassung der Ergebnisse der beiden Polyamidsysteme.

	AS-MDA	DCF-BAMF
Basisöl	Rizinusöl	Rizinusöl
P_n	8,3	8,9
Verdickeranteil	30 Gew.-%	30 Gew.-%
Hydrodynamische Filmbildung	–	100 – 1000 mm/s
NLGI-Klasse	5	1
Tropfpunkt	181 °C	31 °C
T_g	90 °C	120 °C
T_K	172 °C	180 °C
T_M	215 °C	235 °C
T_Z	364 °C	400 °C

6. Zusammenfassung

Im Rahmen dieser Arbeit wurden drei verschiedene Arten von Polymeren als potentielle biobasierte Verdicker für Schmierfettanwendungen untersucht. Die Wahl fiel dabei auf die Polymerklassen der Polyharnstoffe (**Kapitel 3**), Polyester (**Kapitel 4**) und Polyamide (**Kapitel 5**). Alle drei Polymerklassen stellen unterschiedliche Lösungsansätze zur Verbesserung des *Status quo* bereits kommerziell verwendeter Systeme dar. Die Synthese und Entwicklung der polymeren Verdicker erfolgte auf Basis von Chemikalien aus nachwachsenden Rohstoffen bzw. aus solchen, die in absehbarer Zukunft auf Basis nachwachsender Rohstoffe im industriellen Maßstab gewonnen werden können. Alle biobasierten Schmierfettssysteme in dieser Arbeit wurden mit Rizinusöl (RZÖ) als Grundöl hergestellt, um einen möglichst hohen Anteil an biogenem Kohlenstoff zu erzielen. Das Rizinusöl wurde im Vergleich zu anderen verfügbaren Pflanzenölen aufgrund seiner kinematischen Viskosität und mangels Konkurrenz zum Nahrungsmittelsektor ausgewählt. Bei der Entwicklung der biobasierten Schmierfettssysteme im Labormaßstab wurden ausschließlich nicht additivierte Basisfette hergestellt.

Für die Polyharnstoffe konnten drei potentiell geeignete Systeme entwickelt und hergestellt werden. Die Polyester ergaben ein potentielles Probenvolumen von sieben Systemen. Für die Polyamide konnten zwei potentiell geeignete Systeme erhalten werden. Die potentielle Eignung dieser Systeme wurde aufgrund ihrer Fließeigenschaften über einen *Tube-Inversion-Test* festgestellt. Die so ausgewählten Systeme wurden hinsichtlich ihrer rheologischen und thermischen Eigenschaften sowie hinsichtlich ihrer NLGI-Klasse untersucht. Für die Polyester erfolgte aufgrund dieser Daten zusätzlich eine Vorauswahl von drei Proben, um das Gesamtvolumen für weitergehende Untersuchungen überschaubar und kostenorientiert zu halten. Die insgesamt acht biobasierten Schmierfettssysteme der drei Polymerklassen wurden außerdem am MSE der RWTH Aachen University hinsichtlich ihrer tribologischen Eigenschaften untersucht. Messgrößen waren hierbei die Schmierfilmdicke in Abhängigkeit der Rollgeschwindigkeit, sowie der Reibwert in Abhängigkeit der Rollgeschwindigkeit. Außerdem erfolgte eine Untersuchung der extrahierten Verdicker mittels Rasterelektronenmikroskopie, um Informationen über die Verdickerstruktur im Öl und die daraus resultierende Oberfläche zu erhalten. Für die Polyharnstoffe und die Polyester erfolgte zusätzlich eine Untersuchung der Struktur mittels Röntgenstreu- und IR-Experimenten. Damit konnten Informationen über die Ausbildung der dreidimensionalen Überstruktur des physikalischen Netzwerks der Systeme erhalten werden. Für die

Polyharnstoffe erfolgte diese Untersuchung am Beispiel des PDI-MDA₍₉₎-Verdickers, für die Polyester am Beispiel des DDS-HD₍₉₎-Verdickers. Die Polyamidsysteme zeigten beide eine langsame Ausbildung von Kristalliten im Rizinusöl, wodurch sie in dieser Formulierung für die Anwendung als ungeeignet einzustufen sind. Die wichtigsten bestimmten Eigenschaften aller acht Systeme sind in Tab. 23 zusammengefasst. Im Vergleich der Polyharnstoffsysteme zeigte das PDI-PDA_(9, RZÖ)-System die bestens Gesamteigenschaften. Für die Polyestersysteme konnte das DDS-PrD_(8,8, RZÖ)-System als bestes System ermittelt werden. Für die Polyamide zeigte das DCF-BAMF_(8,9, RZÖ)-System die besten Gesamteigenschaften, hier ist allerdings der sehr niedrige Tropfpunkt als negative Größe zu nennen. Im direkten Vergleich aller acht Systeme, zeigte das PDI-PDA_(9, RZÖ)-System insgesamt die besten Eigenschaften und ist daher als ideales Substitutionssystem anzusehen.

Außerdem wurde am Beispiel herkömmlicher Polyureasysteme der Einfluss der mittleren molaren Masse M_n der Polymere bzw. dem daraus resultierenden Polymerisationsgrad P_n auf die Anwendung der Schmierfette untersucht. Hierbei zeigte sich, dass vor allem die rheologischen und tribologischen Eigenschaften, sowie die NLGI-Klasse durch P_n beeinflusst werden. In der Rheologie kann die Fließgrenze über den P_n direkt beeinflusst werden. Anwendungstechnisch ergibt sich hier die Möglichkeit, eine höhere Toleranz gegenüber lateraler Belastung im Ruhezustand eines Wälzlagers aufzubauen. Tribologisch zeigte sich, dass die EP-Eigenschaften (Hochdruck) eines Schmierfettensystems maßgeblich durch P_n beeinflusst werden. Auch auf die AW-Eigenschaften (Anti-Verschleiß) eines Schmierfettensystems zeigte der P_n einen leichten Einfluss. Anwendungstechnisch könnte so der Einsatz von EP- und AW-Additiven reduziert werden. Da diese oft nicht nachhaltig hergestellt werden können, ergibt sich hier ein geeigneter Substitutionsansatz durch Veränderung und Anpassung des P_n als interne Additivgröße. Auf die Oberflächenstruktur in den REM-Untersuchungen konnte kein Einfluss des P_n festgestellt werden. Für die Polyharnstoffe konnte ebenfalls kein signifikanter Einfluss auf die thermischen Eigenschaften der Systeme festgestellt werden.

Tab. 23: Zusammenfassung der wichtigsten analytischen Daten der acht untersuchten Schmierfettsysteme.

Polyharnstoffe		Polyester			Polyamide			
PDI-BAMF	PDI-MDA	PDI-PDA	BS-BD	DDS-BD	DDS-PrD	AS-MDA	DCF-BAMF	
System Informationen								
Basisöl			Rizinusöl					
P_n	9,0	9,0	9,0	9,2	8,9	8,8	8,3	8,9
NLGI-Klasse	2	2	2	3	4	4	5	1
Rheologie und Tribologie								
γ_F [%]	16,0	5,0	25,0	16,3	11,9	4,8	16,0	21,5
E_{HD} [mm/s]	100 – 1000	20 – 150	20 – 1000	200 – 600	–	100 – 1000	–	100 – 1000
μ_R	0,02 – 0,04	0,01 – 0,03	0,01 – 0,02	0,01 – 0,06	0,01 – 0,07	0,01 – 0,04	0,02 – 0,06	0,02 – 0,05
Thermische Eigenschaften [°C]								
T_{TP}	226	193	252	194	211	219	181	31
T_g	–	–	–	–	–	–	90	120
T_K	–	–	–	55	65	47	172	180
T_M	–	–	–	63	72	60	215	235
T_Z	295	290	292	325	327	330	364	400

P_n = Polymerisationsgrad, γ_F = Fließgrenze, E_{HD} = Bereich der hydrodynamischen Filmbildung, μ_R = Bereich des Reibungskoeffizients für den gesamten Messbereich der Rollreibung, T_{TP} = Tropfpunkt, T_g = Glasübergangstemperatur, T_K = Kristallisationstemperatur, T_M = Schmelztemperatur, T_Z = Zersetzungstemperatur.

7. Ausblick

Die Ergebnisse dieser Arbeit stellen eine gute Basis für weitergehende Untersuchungen und Entwicklungen im Bereich der Schmierfette dar. Zum einen ist die Ausbildung der Überstrukturbildung der einzelnen Systeme noch nicht vollständig aufgeklärt, zum anderen wurden verschiedene Einflüsse wie weitere biobasierte Grundöle, Optimierung des P_n für die biobasierten Schmierfette, weitere Strukturparameter wie die Endgruppe oder Seitenketten nicht weitergehend untersucht. Insgesamt ergibt sich hier somit weiterhin ein großes Forschungspotential. Auch multifunktionelle Verdicker können als möglicher nächster Schritt angesehen werden, um beispielsweise eine Additivierung direkt über den Verdicker einzubringen. Dies könnte zu einer nochmaligen Verbesserung der Nachhaltigkeit solcher Schmierfette führen. Zusätzlich konnte in dieser Arbeit gezeigt werden, dass auch bisher nicht angewendete Polymerklassen Potential als Verdicker in Schmierfettanwendungen aufweisen.

Neben der Forschungs- und Entwicklung der in dieser Arbeit gezeigten Systeme, standen darüber hinaus im Rahmen dieses FNR-Projektes zwei Endanwendungsziele im Fokus: *Fill-for-Life*- und Hochtemperaturanwendungen. Eine endgültige Eignung der gezeigten Systeme gilt es noch zu beweisen. Der hierzu nächste notwendige Schritt ist eine Skalierung der herstellbaren Mengen vom Labormaßstab in den Industriemaßstab, ein sogenanntes *Scale-Up*, sowie eine Formulierung der Schmierfette mit entsprechenden Additiven für die Endanwendung. Eine solche Skalierung und Formulierung der gezeigten Systeme fand teilweise bereits während der Anfertigung dieser Arbeit erfolgreich bei der Firma CARL BECHEM GmbH statt. Da dies jedoch nicht direkter Teil dieser Arbeit war und die Skalierung und Formulierung auch zum Ende dieser Arbeit noch nicht vollständig abgeschlossen war, wurden diese Ergebnisse im Rahmen dieser Doktorarbeit nicht weiter berücksichtigt. Nach erfolgreicher Skalierung und Formulierung ist außerdem eine Überprüfung aller bereits ermittelten analytischen Daten notwendig, um Abweichungen vom Labormaßstab zum Industriemaßstab der Schmierfette auszuschließen. Als letzter Schritt der Entwicklung ist außerdem die Untersuchung in Anwendungsprüflagern für *Fill-for-Life*- und Hochtemperaturanwendungen notwendig. Eine solche Untersuchung erfolgt in einem geschmierten Wälzlager. Für *Fill-for-Life*-Anwendungen wird die Laufzeit durch erhöhte Belastung gegenüber der Realbelastung in der Anwendung überprüft und simuliert. Entsprechende Prüfstände für *Fill-for-Life*- und Hochtemperaturanwendungen wurden am Institut für Maschinenelemente und Systementwicklung (MSE) der RWTH Aachen

University entwickelt. Die Ergebnisse der skalierten- und formulierten Schmierfette für die Anwendungsuntersuchungen werden daher Teil der Dissertationsarbeit von SEYEDMOHAMMAD VAFAEI sein.

Eine vollständig erfolgreiche Entwicklung der gezeigten Systeme bis hin zum formulierten Industriemaßstab würde daher eine Substitution bisher kommerziell genutzter Hochleistungsschmierfette auf Basis von Ureaverdickern ermöglichen und den *Status quo* nach aktuellem Stand der Technik deutlich verbessern. Dies sollte jedoch nicht als Endergebnis, sondern als Anreiz für darüberhinausgehende Forschung und Entwicklung angesehen werden.

8. Experimenteller Teil

8.1 Analysemethoden

NMR-Spektroskopie

Kernspinresonanz-Spektroskopische (NMR) Messungen, engl. *nuclear magnetic resonance*, wurden an FT-NMR-Geräten der Firma BRUKER bei Raumtemperatur durchgeführt (Typ: DPX-400 (400 MHz) und DRX-600 (600 MHz)). Die Auswertung der Spektren erfolgte mit dem Programm ACD LABS 12.0 1D bzw. 2D NMR Prozessor.

Die chemische Verschiebung δ ist in *parts per million* (ppm) angegeben.^[233] Für die Signalmultiplizitäten wurden folgende Abkürzungen verwendet:

s = Singulett, d = Dublett, dd = Dublett vom Dublett, t = Triplett, q = Quartett, m = Multipllett

Zur Strukturaufklärung der Moleküle ist eine vollständig gelöste Probe notwendig. Die Polyharnstoffproben zeigten jedoch keine Löslichkeit in organischen Lösungsmitteln. Für die Messungen wurde daher konzentrierte Schwefelsäure (98%) verwendet. Zur Festlegung der chemischen Verschiebung wurde deuteriertes Wasser phasensepariert in einer Kapillare mit in das NMR-Röhrchen gegeben. Es wurden 15 mg Probe verwendet.

Die Messungen wurden analog zur Methode von BAX et al^[234] durchgeführt. Das Signal der Schwefelsäure bei 11,0 ppm wurde bei der Messung unterdrückt, um eine bessere Sichtbarkeit der anderen Signale zu erhalten.

Tab. 24: Gewählte Extraktionsmittel für die verschiedenen Grundöle.

Basisöl	Extraktionsmittel
PAO6	<i>n</i> -Pentan
PAO40	<i>n</i> -Pentan
Brightstock 150	<i>n</i> -Pentan
Rizinusöl	Ethylacetat

Bei der direkten Messung der Schmierfettproben würde das Öl im ¹H-NMR Spektrum stören, da die Signale des Öls mit den Signalen des Verdickers überlagern. Daher wurden die Proben vor der Messung mit einem geeigneten Lösungsmittel extrahiert und das Polymerpulver unter vermindertem Druck getrocknet. Die Polyester- und Polyamidverdicker wurden zur besseren Vergleichbarkeit analog untersucht.

FTIR-Spektroskopie

Infrarot-Spektroskopische (IR) Messungen wurden an einem FTIR-Gerät der Firma BRUKER bei Raumtemperatur durchgeführt (Typ: Tensor 27 Platinum Diamond ATR). Die Auswertung der Spektren erfolgte mit dem Programm OPUS 7.0.

Die FTIR-Messungen erfolgten in Einfachbestimmung direkt am Schmierfett (ohne Stempel) und am extrahierten Verdicker (mit Stempel). Die FTIR-Spektren wurden mit 32 Scans im Standard Wellenzahlbereich ν von 600 – 4000 cm^{-1} mit einer Auflösung von 4 cm^{-1} aufgenommen. Die Extraktion der Verdicker erfolgte analog zu Probenpräparation für die NMR-Spektroskopie.

Die FTIR-Messungen der Grundöle erfolgten analog (ohne Stempel) zu den Schmierfetten.

Gelpermeationschromatographie

Gelpermeationschromatographie (GPC bzw. SEC), engl. *size exclusion chromatography*, wurde an einem umgebauten Gerät der Firma HITACHI durchgeführt.

Für die im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Messungen wurden Proben aus den extrahierten Verdickern (Polyester und Polyamide) mit einer Konzentration von 3 mg/mL in *N,N*-Dimethylformamid (DMF) angesetzt. Die Proben wurden vor der Messung mit einem 0,2 μm PTFE-Spritzenvorsatzfilter filtriert. Als Eluent wurde DMF (HPLC-Grade) mit 5 g/L LiBr verwendet. Es wurde über zwei Säulen (PSS GRAM analytical 1000 Å und PSS GRAM analytical 30 Å) gemessen. Zur Kalibration wurde ein PMMA-Kalibrierkit der Firma PSS als Standard verwendet. Mittels Integration des Chromatogramms wurde die mittlere Molmasse und die Dispersität \bar{D} der Polymere erhalten.

Rheologie

Im Rahmen dieser Arbeit wurden Oszillationsmessungen an Rheometern der Firma ANTON PAAR durchgeführt (Typ: MCR 102 bzw. 302). Die Auswertung der Messungen erfolgte mit dem Programm RheoCompass. Hierfür wurde ein Platte-Platte-System mit einem Durchmesser von 25 mm verwendet. Hierbei wurden das Elastizitätsmodul G' und das Viskositätsmodul G'' in Abhängigkeit vom Scherstress bzw. der Schubspannung τ bei konstanter Frequenz gemessen. Hierbei ist die untere Platte unbeweglich, während die obere Platte um den Winkel γ oszilliert. Hierbei variiert γ zwischen 0 und 90°. γ entspricht somit der prozentualen Deformation der Probe. Die so ausgewirkte Kraft der oberen auf die untere Platte wird als Scherstress τ gemessen. Über eine gesamte Messung betrachtet verlaufen sowohl γ als auch τ in einer Sinusfunktion.

Um das Fließverhalten von Schmierfetten zu untersuchen, wurde die Fließgrenzenbestimmung nach DIN 51810-2^[67] durchgeführt. Dies erfolgte außer in **Kapitel 3.3.1** in Einfachbestimmung. Hierfür wurde die zuvor beschriebene Oszillationsmessung mit einer Kreisfrequenz von 1,59 Hz (10 Rad/s), einer konstanten Höhe von 1,000 mm und einer konstanten Temperatur von 25 °C durchgeführt. Die Probenpräparation erfolgte bei einer Höhe von 1,025 mm. Überstehendes Schmierfett wurde mit einem Spatel bei dieser Höhe getrimmt. Anschließend wurde das System auf die Messhöhe heruntergefahren. Schmierfette sind wie bereits unter **1.4.2** beschrieben viskoelastische Festkörper. Bei geringem Scherstress τ dominiert der elastische Anteil G' das Probenverhalten. Somit gilt für kleine τ , dass $G' > G''$ ist. Zu Beginn der Messung verlaufen G' und G'' zudem parallel. Wird der Scherstress weiter erhöht, kommt es zum Abfallen der beiden Kurven. Der Punkt, ab dem sich der Verlauf der Funktionen ändert, wird als Nachgebegrenze τ_y in Pascal bzw. γ_y in Prozent bezeichnet. Die Kurve des Elastizitätsmoduls G' fällt schneller als die Kurve des Viskositätsmoduls G'' , da das viskose Verhalten der Probe mit zunehmenden Scherstress τ dominanter wird. Ab einem bestimmten τ kommt es zum Schnittpunkt zwischen den beiden Funktionen. Der Schnittpunkt wird als absolute Fließgrenze τ_F in Pascal oder relative Fließgrenze γ_F in Prozent bezeichnet. An diesem Punkt gilt $G' = G''$.^[126] Die Fließgrenze kann somit auch als Elastizitätsgrenze einer Probe bezeichnet werden.

Tribologie

Die im Rahmen dieser Arbeit hergestellten Schmierfette wurden, in Kooperation am Institut für Maschinenelemente und Systementwicklung (MSE) der RWTH Aachen, von DENNIS FISCHER und SEYEDMOHAMMAD VAFAEI vermessen. Die Messungen erfolgten an einem EHD bzw. EHD2 Tribometer der Firma PCS INSTRUMENTS. Der Laststufentest wurde an einem SRV-III-Tribometer der Firma OPTIMOL INSTRUMENTS bei der Firma CARL BECHEM GmbH in Hagen durchgeführt.

Am Kugel-Scheibe-Tribometer (EHD) wurde die Schmierfilmdicke der Fette in Abhängigkeit der Rollgeschwindigkeit bestimmt. Außerdem wurde der Reibwert in Abhängigkeit der Rollgeschwindigkeit untersucht (EHD2). Die Schmierfilmdickenmessung erfolgte bei 40 °C, 700 MPa Pressung, einer Rollgeschwindigkeit zwischen 0 – 1000 mm/s und einem Stahlkugel-Glasscheibe-Kontakt. Die Reibwertmessung erfolgten unter denselben Messbedingungen. Das *Slide-Roll-Ratio* (SRR) betrug hier 15%.^[162] Die Messungen erfolgten in Doppelbestimmung.

Für die Untersuchung des Molmasseneinflusses erfolgte außerdem eine tribologische Untersuchung an einem Schwing-Reib-Verschleiß-Tribometer (SRV) bei und durch die Firma CARL BECHEM GmbH in Hagen. Die Messung erfolgte nach ASTM D5706^[133] und wurde aufgrund des Probenvolumens in Einfachbestimmung durchgeführt. Die Messungen entspricht einem Laststufentest. Hierbei wird über 2 h alle 5 min die Laststufe um 50 N bis 1200 N erhöht. Als Geometrie wurde ein Kugel-Platte-System mit 17,4 mm Durchmesser (Kugel) und einer geläpten Platte aus 100Cr6-Stahl verwendet. Ziel der Messung war die Bestimmung der Hochdruck- (EP) und Antiverschleißigenschaften (AW).

Thermogravimetrische Analyse

Die Thermogravimetrische Analyse (TGA) wurde an einem TGA-Gerät der Firma TA INSTRUMENTS durchgeführt (Typ: Q50). Die Auswertung der Messungen erfolgte mit dem Programm Universal Analysis. Die Messung erfolgte direkt am Schmierfett in Einfachbestimmung. Es wurde Änderung der Masse einer Probe in Abhängigkeit der Temperatur bestimmt. Im Rahmen dieser Arbeit wurden alle Messungen mit denselben Messparametern durchgeführt. Es wurden 100 mg Probe verwendet. Die Proben wurden zunächst bei 70 °C equilibriert und anschließend mit 20 °C pro Minute auf 800 °C erhitzt. Die Endtemperatur wurde für weitere 5 min isothermal gehalten, um eine vollständige Verbrennung der Probe zu gewährleisten. Die Zersetzungstemperatur T_Z wurde für einen Masseverlust von 5 Gewichtsprozent bestimmt. Als Gas zum Spülen des Probenraums wurde Stickstoff verwendet.^[235]

Tropfpunkt

Als Tropfpunkt T_{TP} wird im Allgemeinen die Temperatur bezeichnet, an der ein Festkörper zu fließen beginnt. Die Messung des Tropfpunktes erfolgt nach DIN ISO 2176^[63] in Einfachbestimmung. Tropfpunktmessungen wurden an einem Gerät der Firma METTLER TOLEDO durchgeführt (Typ: DP70). Die Auswertung erfolgte durch das Gerät selbst. Hierbei wird die Temperatur um 5 °C pro Minuten erhöht. Gemessen wird zwischen 160 – 240 °C bzw. zwischen 240 – 300 °C. Es wird hierbei der erste Tropfen detektiert, der ein optisches Viereck (Abb. 80) durchquert.^[63] Durch den Tropfpunkt wird eine Systemeigenschaft bestimmt, da dieser sowohl durch Verdicker und Grundöl, sowie Additive beeinflusst wird. Fehler können jedoch durch frühe Ölseparation vom Verdicker auftreten.

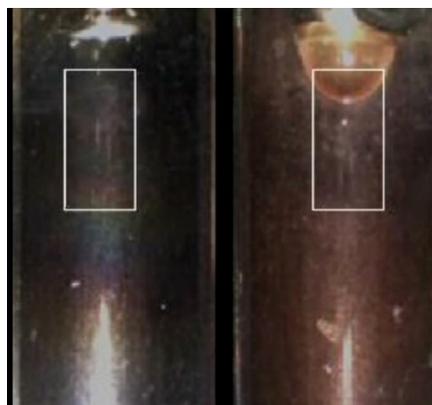


Abb. 80: Kameraaufnahme einer Tropfpunktmessung.

Dynamische Differenzkalorimetrie

Dynamische Differenzkalorimetrie (DSC), engl. *differential scanning calorimetry*, wurde an einem Heat-Flow-DSC-Gerät der Firma TA INSTRUMENTS durchgeführt (Typ: Q200). Die Auswertung der Messungen erfolgte mit dem Programm Universal Analysis. Hierbei werden zwei Aluminiumpfännchen in einer Messzelle erhitzt und der Wärmestrom bestimmt. Aus der Differenz des Wärmestroms zwischen der Probe und der Referenz ergibt sich die jeweilige Enthalpieänderung. Hierdurch können unter anderem Schmelz- T_M und Kristallisationspunkte T_K , Glasübergangstemperaturen T_g und Phasenübergänge detektiert werden.^[236] Die Untersuchung mittels DSC erfolgte mit Ausnahme der Systeme in PAO6 Grundöl (**Kapitel 3.3.3**) an den extrahierten Verdickern (4 mg) und stellt somit reine Verdickereigenschaften dar. Für die PAO6 basierten Systeme wurden 5-7 mg Schmierfett verwendet. Es wurde zwischen 20 – 280 °C mit einer Heizrate von 20 °C bzw. 10 °C/min und einer Kühlrate von 10 °C/min gemessen. Dieselben Proben wurden jeweils zweimal gemessen, um Messartefakte durch Feuchtigkeit oder ähnliches auszuschließen.

Die Extraktion der Verdicker erfolgte analog zur Probenvorbereitung der NMR-Spektren.

Rasterelektronenmikroskopie

Rasterelektronenmikroskopie (REM) wurde an einem Gerät der Firma HITACHI durchgeführt (Typ: H-S4500 FEG). Da das Grundöl des Schmierfetts bei der Messung verdampfen könnte, wurden alle gemessenen Schmierfettproben zunächst mit einem geeigneten Lösungsmittel extrahiert. Die Wahl des Lösungsmittels hängt hierbei von Grundöl ab und erfolgte analog zur Probenvorbereitung der NMR-Proben. Zur Vorbereitung der REM-Proben wurde Schmierfett auf ein Filterpapier aufgetragen und für eine Woche in ein Gefäß mit Extraktionsmittel gegeben. Das Lösungsmittel wurde täglich gewechselt. Die Filterpapiere mit den extrahierten Proben wurden für einen Tag an der Luft bei Raumtemperatur getrocknet. Da keiner der hergestellten Polyureaverdicker eine Leitfähigkeit aufwies, wurden diese Proben mit einer dünnen, 1 nm dicken Goldschicht beschichtet. Die Messungen an den Polyester- und Polyamidproben erfolgten ohne Beschichtung. Die Untersuchung mittels REM wurde an je drei verschiedenen Stellen einer extrahierten Probe durchgeführt, um eine Vergleichbarkeit zu gewährleisten.

Penetration

Penetration der Fette wurden mit einem Penetrometer der Firma PETROTEST durchgeführt (Typ: PNR 10). Die Auswertung erfolgte durch das Gerät selbst. Bei der Penetration von Schmierfetten wird die Konsistenz eines Fettes bestimmt. Hierbei wird ein Konus aus einer definierten Höhe fallen gelassen und dringt in eine glatt gestrichene Fettmasse für 5 Sekunden bei Raumtemperatur ein. Über die Eindringtiefe können die Fette in die sogenannten NLGI-Klassen (*National Lubricating Grease Institute*) eingeteilt werden. Der Konus hat hierbei ein definiertes Gewicht von 150 g. Die Messungen kann auch für kleinere Fettmengen mit leichteren und kleineren Konen durchgeführt werden. Hierbei muss jedoch die Eindringtiefe umgerechnet werden. Die NLGI-Konsistenz-Klassen sind wie folgt definiert.^[141]

Tab. 25: NLGI-Konsistenz-Klassen und ihre korrespondierende Eindringtiefe des 150 g Konus.

NLGI-Konsistenz-Klasse	Eindringtiefe in 0,1 mm	Optisch bei Zimmertemperatur
000	445 – 475	sehr flüssig
00	400 – 430	flüssig
0	355 – 385	halbflüssig
1	310 – 340	sehr weich
2	265 – 295	weich
3	220 – 250	halbsteif
4	175 – 205	steif
5	130 – 160	sehr steif
6	85 – 115	extrem steif

Die Konsistenzklasse 000 steht dabei für eher fließende Fette wogegen 6 für harte Fette steht. Die Penetration kann an einem vorher mechanisch beanspruchten Fett oder noch nicht beanspruchten Fett durchgeführt werden. Bei einem noch nicht beanspruchten Fett wird von einer Ruhepenetration gesprochen, bei einem bereits mechanisch beanspruchten Fett von einer Walkpenetration. Nach DIN 51818^[141] findet die Messung der NLGI-Konsistenz-Klasse an einem bereits mechanisch beanspruchten Fett statt. Die Messungen wurden in Einfachbestimmung durchgeführt.

Röntgenstreuexperimente

Die Röntgenstreuexperimente im Rahmen dieser Arbeit wurde, in Kooperation mit dem DELTA der TU Dortmund, von MICHAEL PAULUS und CHRISTIAN STERNEMANN durchgeführt. Die Auswertung der Daten erfolgte mit der Software fit2d.

Um Informationen über die strukturelle Zusammensetzung der Verdicker zu erhalten, wurden Röntgenkleinwinkelstreuung (SAXS) und Röntgenweitwinkelstreuung (WAXS) an der Synchrotronstrahlungsquelle DELTA durchgeführt. SAXS-Daten wurden an der Beamline BL2 mit einer Photonenenergie von 12 keV, einem Strahlquerschnitt von $0,5 \cdot 0,5 \text{ mm}^2$ und einem Abstand zwischen Probe und Detektor von 1400 mm aufgenommen. Zur Kalibrierung der Anlage wurde eine Silberbehenatprobe verwendet. Die WAXS-Messungen wurden bei der Strahlenlinie BL9 [bl9] mit einer Photonenenergie von 27 keV aufgezeichnet. Der Abstand zwischen der Probe und dem Detektor betrug 350 mm. Die Strahlgröße betrug $1,5 \cdot 1 \text{ mm}^2$ (horizontal · vertikal). Zur Kalibrierung der Anlage wurde eine Siliziumprobe verwendet. Alle Messungen wurden bei einer Temperatur von $25 \text{ }^\circ \text{C}$ durchgeführt. Die Proben wurden in einem 1,5 mm dicken Probenhalter platziert. Ein MAR345-Bildplattendetektor wurde für die Datenerfassung an beiden Beamlines verwendet.

8.2 Polymersynthesen

Herstellung der Polyharnstofffette

Alle Polyharnstofffette im Rahmen dieser Arbeit wurden durch eine *in situ* Polymerisation mittels Polyadditionsreaktion im Öl direkt hergestellt. Es erfolgte keine anschließende Einarbeitung von Verdicker in die Fett- oder Ölstruktur. Zur Herstellung von Musterproben wurde ein ULTRA TURRAX® Tube Drive mit ST-20 Mischgefäß verwendet. Die Monomere wurden bis zur Schmelze erhitzt und das Öl auf eine analoge Temperatur gebracht. Hierbei wurde das Diisocyanat separat mit einem Milliliter Öl temperiert und das Diamin zusammen mit dem Monoamin und einem Milliliter Öl temperiert. Das restliche Öl wurde separat erhitzt. Das temperierte Öl wurde im Mischgefäß vorgelegt und das Diisocyanat in flüssiger bzw. geschmolzener Form für 30 – 60 Sekunden in das Öl unter Rühren eingearbeitet. Anschließend wurde unter Rühren das Amingemisch zum Reaktionsgefäß hinzugegeben und für 2 min auf Stufe 9 gerührt. Das Reaktionsgemisch bildete bereits nach wenigen Sekunden eine gelähnliche Struktur aus. Vollständiger Umsatz wurde zumeist nach 2 min Reaktionszeit erreicht. Eine Kontrolle des Umsatzes erfolgte mittels FTIR-Spektroskopie. Bei unvollständigem Umsatz ist eine Isocyanat-Bande bei 2270 cm^{-1} zu erkennen. In diesem Fall wurde weiteres Monoamin zum Reaktionsgemisch hinzugegeben, bis keine Isocyanat-Band mehr vorhanden war.

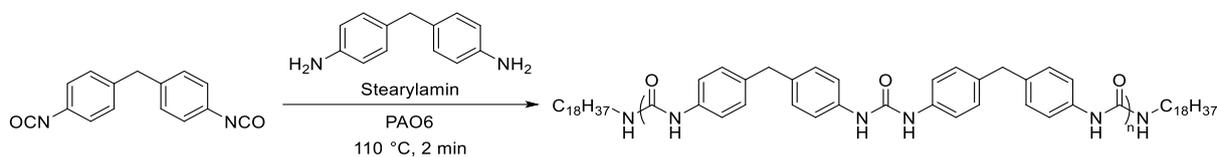
Nach der Herstellung des Fettes wurde der Verdickeranteil für jedes Fett optimiert. Hierzu wurden die Fette für zwei Minuten bei 5000 U/min zentrifugiert. Eventuell überschüssiges Öl wurde als Überstand entfernt. Anschließend wurden die Fette mittels Walze homogenisiert. Hierzu wurde eine Walze der Firma EXAKT (Typ 35) verwendet. Eventuell so eingeschlossene Luft wurde im Vakuum-Trockenschrank bei 40 °C und vermindertem Druck entfernt.



Abb. 81: Ultra TURRAX Tube Drive®.

Synthese des MDI-co-MDA Verdickers

Für das MDI-co-MDA Verdickersystem wurden Methyldiphenylisocyanat (MDI) und Diaminodiphenylmethan (MDA) als Monomere eingesetzt. Als Endgruppe wurde Stearylamin als Monoamin eingesetzt. Als Basisöl wurde PAO6 Öl (10 mL) verwendet.



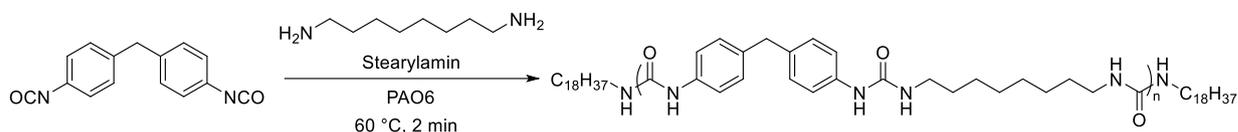
Theo. P_n	Monomere	m [mg]	n [mmol]	M [g/mol]
13,5	MDI	326,38	1,30	250,26
	MDA	217,21	1,09	198,27
	Stearylamin	56,24	0,21	269,52
11,0	MDI	393,25	1,57	250,26
	MDA	249,25	1,26	198,27
	Stearylamin	84,70	0,31	269,52
9,0	MDI	470,35	1,88	250,26
	MDA	279,48	1,41	198,27
	Stearylamin	126,64	0,47	269,52
7,5	MDI	551,43	2,20	250,26
	MDA	302,45	1,53	198,27
	Stearylamin	182,73	0,68	269,52
6,0	MDI	666,28	2,66	250,26
	MDA	316,72	1,60	198,27
	Stearylamin	287,02	1,07	269,52
5,0	MDI	773,71	3,10	250,26
	MDA	306,49	1,55	198,27
	Stearylamin	416,63	1,55	269,52

Für die $^1\text{H-NMR}$ Signale ist die Anzahl der Protonen für eine Wiederholungseinheit angegeben.

NMR: $^1\text{H-NMR}$: (400 MHz, D_2O) $\delta = 7,5 - 7,1$ ppm (m, 16 H), 3,9 – 3,8 (m, 4 H), 3,1 (s, 4 H), 1,3 (s, 4 H), 1,1 (s, 60 H), 0,7 (t, 6 H). **IR:** 2921 cm^{-1} , 2853, 1525, 1378, 812.

Synthese des MDI-co-ODA Verdickers

Für das MDI-co-ODA Verdickersystem wurden Methyldiphenylisocyanat (MDI) und 1,8-Diaminooctan (ODA) als Monomere eingesetzt. Als Endgruppe wurde Stearylamin als Monoamin eingesetzt. Als Basisöl wurde PAO6 Öl (10 mL) verwendet.



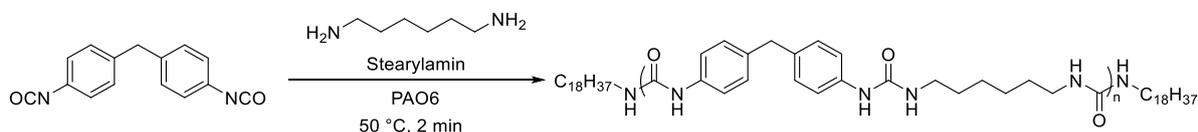
Theo. P_n	Monomere	m [mg]	n [mmol]	M [g/mol]
13,5	MDI	366,96	1,47	250,26
	ODA	177,69	1,23	144,26
	Stearylamin	63,23	0,24	269,52
11,0	MDI	441,14	1,76	250,26
	ODA	203,44	1,41	144,26
	Stearylamin	95,02	0,35	269,52
9,0	MDI	526,25	2,10	250,26
	ODA	227,52	1,58	144,26
	Stearylamin	141,69	0,53	269,52
7,5	MDI	618,66	2,47	250,26
	ODA	253,21	1,76	144,26
	Stearylamin	199,88	0,74	269,52
6,0	MDI	740,57	2,96	250,26
	ODA	256,14	1,78	144,26
	Stearylamin	319,03	1,18	269,52
5,0	MDI	856,90	3,42	250,26
	ODA	246,98	1,71	144,26
	Stearylamin	461,42	1,71	269,52

Für die $^1\text{H-NMR}$ Signale ist die Anzahl der Protonen für eine Wiederholungseinheit angegeben.

NMR: $^1\text{H-NMR}$: (400 MHz, D_2O) $\delta = 7,7 - 7,1$ ppm (m, 16 H), 3,9 – 3,8 (m, 4 H), 3,2 (m, 8 H), 1,4 (m, 8 H), 1,1 (m, 68 H), 0,6 (t, 6 H). **IR:** 2921 cm^{-1} , 2853, 1525, 1378, 812.

Synthese des MDI-co-HDA Verdickers

Für das MDI-co-HDA Verdickersystem wurden Methyldiphenylisocyanat (MDI) und 1,6-Diaminohexan (HDA) als Monomere eingesetzt. Als Endgruppe wurde Stearylamin als Monoamin eingesetzt. Als Basisöl wurde PAO6 Öl (10 mL) verwendet.



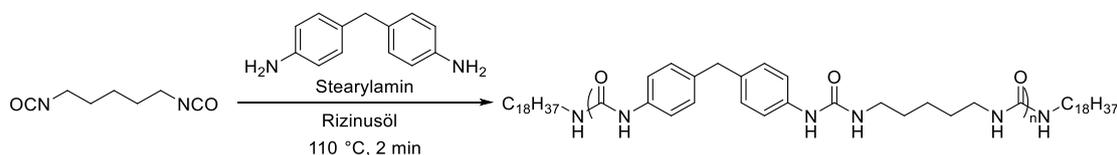
Theo. P_n	Monomere	m [mg]	n [mmol]	M [g/mol]
13,5	MDI	392,29	1,57	250,26
	HDA	153,01	1,32	116,21
	Stearylamin	67,60	0,25	269,52
11,0	MDI	470,93	1,88	250,26
	HDA	174,94	1,51	116,21
	Stearylamin	101,43	0,38	269,52
9,0	MDI	560,88	2,23	250,26
	HDA	195,33	1,68	116,21
	Stearylamin	151,01	0,56	269,52
7,5	MDI	658,21	2,63	250,26
	HDA	217,01	1,87	116,21
	Stearylamin	212,66	0,79	269,52
6,0	MDI	786,10	3,14	250,26
	HDA	219,02	1,89	116,21
	Stearylamin	338,64	1,27	269,52
5,0	MDI	907,59	3,63	250,26
	HDA	210,72	1,81	116,21
	Stearylamin	488,72	1,81	269,52

Für die $^1\text{H-NMR}$ Signale ist die Anzahl der Protonen für eine Wiederholungseinheit angegeben.

NMR: $^1\text{H-NMR}$: (400 MHz, D_2O) $\delta = 7,7 - 7,1$ ppm (m, 16 H), 3,9 – 3,8 (m, 2 H), 3,2 (m, 8 H), 1,4 (m, 8 H), 1,1 (m, 64 H), 0,6 (t, 6 H). **IR:** 2921 cm^{-1} , 2853, 1525, 1378, 812.

PDI-co-MDA

Für das PDI-co-MDA Verdickersystem wurden Pentamethyldiisocyanat (PDI) und Diaminodiphenylmethan (MDA) als Monomere eingesetzt. Als Endgruppe wurde Stearylamin als Monoamin eingesetzt. Als Basisöl wurde Rizinusöl (10 mL) verwendet.



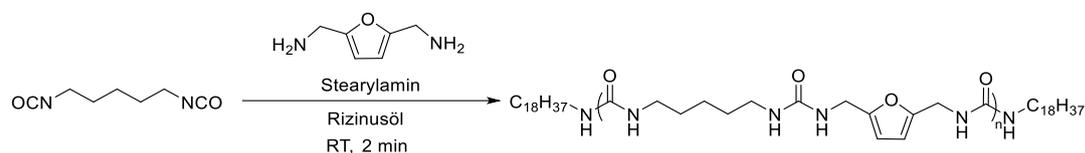
Theo. P_n	Monomere	m [mg]	n [mmol]	M [g/mol]
13,5	PDI	209,34	1,36	154,17
	MDA	226,15	1,14	198,27
	Stearylamin	58,55	0,22	269,52
9,0	PDI	298,81	1,94	154,17
	MDA	288,21	1,45	198,27
	Stearylamin	130,59	0,49	269,52
5,0	PDI	481,86	3,13	154,17
	MDA	309,85	1,56	198,27
	Stearylamin	421,19	1,56	269,52

Für die $^1\text{H-NMR}$ Signale ist die Anzahl der Protonen für eine Wiederholungseinheit angegeben.

NMR: $^1\text{H-NMR}$: (400 MHz, D_2O) $\delta = 0,66$ ppm (s, 6 H), 1,07 (m, 42 H), 1,44 (m, 19 H), 3,17 (m, 13 H), 3,85 (m, 6 H), 7,02-7,14 (m, 26 H). **IR:** 2923 cm^{-1} , 2854, 1613, 1258, 1150, 723, 623.

PDI-co-BAMF

Für das PDI-co-BAMF Verdickersystem wurden Pentamethyldiisocyanat (PDI) und 2,5-Bisaminomethylfuran (BAMF) als Monomere eingesetzt. Als Endgruppe wurde Stearylamin als Monoamin eingesetzt. Als Basisöl wurde Rizinusöl (10 mL) verwendet.



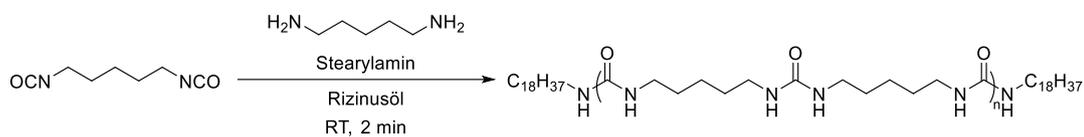
Theo. P_n	Monomere	m [mg]	n [mmol]	M [g/mol]
13,5	PDI	170,98	1,11	154,17
	BAMF	117,53	0,93	126,16
	Stearylamin	47,83	0,18	269,52
9,0	PDI	241,43	1,57	154,17
	BAMF	148,17	1,18	126,16
	Stearylamin	105,51	0,39	269,52
5,0	PDI	761,84	4,94	154,17
	BAMF	311,71	2,47	126,16
	Stearylamin	665,92	2,47	269,52

Für die $^1\text{H-NMR}$ Signale ist die Anzahl der Protonen für eine Wiederholungseinheit angegeben.

NMR: $^1\text{H-NMR}$: (400 MHz, D_2O) $\delta = 0,66$ ppm (s, 6 H), 1,05 (m, 67 H), 1,46 (m, 53 H), 3,10 (m, 43 H). **IR:** 2923 cm^{-1} , 2854, 1613, 1258, 1150, 723, 623.

PDI-co-PDA

Für das PDI-co-PDA Verdickersystem wurden Pentamethylendiisocyanat (PDI) und 1,5-Pentamethyldiamin (PDA) als Monomere eingesetzt. Als Endgruppe wurde Stearylamin als Monoamin eingesetzt. Als Basisöl wurde Rizinusöl (10 mL) verwendet.



Theo. P_n	Monomere	m [mg]	n [mmol]	M [g/mol]
13,5	PDI	184,82	1,20	154,17
	PDA	102,90	1,01	102,18
	Stearylamin	51,70	0,19	269,52
9,0	PDI	259,73	1,70	154,17
	PDA	129,11	1,26	102,18
	Stearylamin	113,51	0,42	269,52
5,0	PDI	406,00	2,63	154,17
	PDA	134,55	1,32	102,18
	Stearylamin	354,88	1,32	269,52

Für die $^1\text{H-NMR}$ Signale ist die Anzahl der Protonen für eine Wiederholungseinheit angegeben.

NMR: $^1\text{H-NMR}$: (400 MHz, D_2O) $\delta = 0,67$ ppm (s, 6 H), 1,07-1,46 (m, 110 H), 3,09 (m, 48 H). **IR:** 2923 cm^{-1} , 2854, 1613, 1575, 1460, 1258, 1150, 723, 623.

Herstellung der Polyesterfette

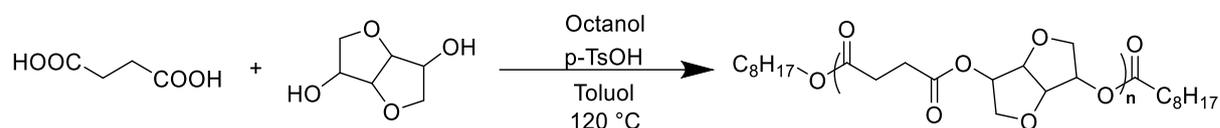
Alle Polyesterfette im Rahmen dieser Arbeit wurden durch eine *quasi-in-situ* Polymerisation hergestellt. Hierbei wurde zunächst eine Polykondensation der Monomere in einer Umlaufapparatur (Abb. 82) in Toluol durchgeführt. Hierfür wurden 500 mL Toluol in einem Dreihalsrundkolben vorgelegt und die jeweiligen Mengen einer Dicarbonsäure, eines Diols sowie Octanol als Endgruppe hinzugefügt. Nach der Zugabe von 200 mg *p*-Toluolsulfonsäure als Katalysator wurde das Reaktionsgemisch für 3 h auf 120 °C erhitzt. Hierbei wurde alle 15 min abgeschiedenes Wasser aus der Umlaufapparatur entfernt. Nach 3 h wurde eine definierte Menge Rizinusöl (Anteil Rizinusöl an Polyesterfett 80 Gew.-%) zum Reaktionsgemisch hinzugegeben und der Rücklauf des Toluols abgesperrt. Hierdurch kommt es zu einer *in-situ* ähnlichen Einlagerung des polymeren Verdickers in das Basisöl. Das Reaktionsgemisch wurde für eine weitere Stunde unter Destillation des Toluols weiter erhitzt. Nach Abkühlung des Gemischs wird eine hochviskose bis feste Masse erhalten. Eventuelle Rückstände an Toluol wurden durch Gefriertrocknung entfernt. Die Fettmasse wurden anschließend mittels Walze homogenisiert. Eventuell so eingeschlossene Luft wurde im Vakuum-Trockenschrank bei 40 °C und vermindertem Druck entfernt.



Abb. 82: Umlaufapparatur der Polykondensation der Polyesterverdicker.

BS-co-ISO

Für das BS-co-ISO Verdickersystem wurden Bernsteinsäure (BS) und Isosorbid (ISO) als Monomere eingesetzt. Als Endgruppe wurde Octanol als Alkohol eingesetzt. Als Basisöl wurde Rizinusöl (15 mL) verwendet.



Theo. P_n	Monomere	m [g]	n [mmol]	M [g/mol]
9	Bernsteinsäure	3,491	29,56	118,09
	Isosorbid	3,240	22,17	146,14
	Octanol	0,962	7,39	130,23

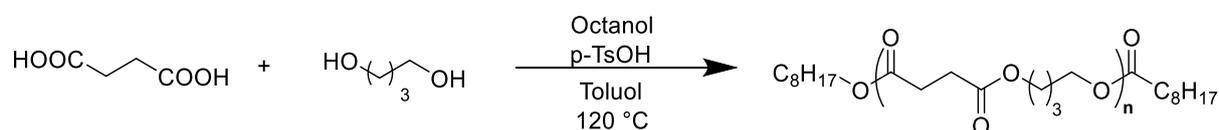
Der isolierte Verdicker wurde als dunkelroter Feststoff erhalten. Der Feststoff weist hygroskopisches Verhalten auf.

Für die $^1\text{H-NMR}$ Signale ist die Anzahl der Protonen für eine Wiederholungseinheit angegeben.

NMR: $^1\text{H-NMR}$: (400 MHz, D_2O) $\delta = 5,3$ ppm (m, 2 H), 5,2 (m, 2 H), 5,1 (m, 4 H), 3,1 (m, 4 H), 1,6 (m, 8 H), 1,1 (m, 16 H), 0,6 (t, 6 H). **GPC:** M_n : 2501 Da, D : 1,4. **IR:** 2921 cm^{-1} , 2855, 1714, 1338, 1243, 726.

BS-co-BD

Für das BS-co-BD Verdickersystem wurden Bernsteinsäure (BS) und 1,4-Butandiol (BD) als Monomere eingesetzt. Als Endgruppe wurde Octanol als Alkohol eingesetzt. Als Basisöl wurde Rizinusöl (15 mL) verwendet.



Theo. P_n	Monomere	m [g]	n [mmol]	M [g/mol]
9	Bernsteinsäure	4,315	36,55	118,09
	1,4-Butandiol	2,470	27,41	90,12
	Octanol	1,190	9,14	130,23
13,5	Bernsteinsäure	3,345	28,33	118,09
	1,4-Butandiol	2,144	23,80	90,12
	Octanol	0,590	4,53	130,23
5	Bernsteinsäure	7,893	66,85	118,09
	1,4-Butandiol	3,012	33,42	90,12
	Octanol	4,352	33,42	130,23

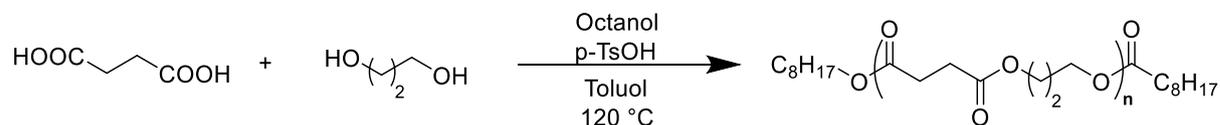
Der isolierte Verdicker wurde als brauner wachsartiger Feststoff erhalten.

Für die $^1\text{H-NMR}$ Signale ist die Anzahl der Protonen für eine Wiederholungseinheit angegeben.

NMR: $^1\text{H-NMR}$: (400 MHz, D_2O) $\delta = 4,8 - 4,4$ ppm (m, 8 H), 3,1 – 3,0 (d, 4 H), 1,8 (m, 12 H), 1,1 (m, 16 H), 0,7 (t, 6 H). **GPC:** M_n : 1807 Da, D : 1,4 **IR:** 2921 cm^{-1} , 2855, 1714, 1338, 1243, 726.

BS-co-PrD

Für das BS-co-PrD Verdickersystem wurden Bernsteinsäure (BS) und 1,3-Propandiol (PrD) als Monomere eingesetzt. Als Endgruppe wurde Octanol als Alkohol eingesetzt. Als Basisöl wurde Rizinusöl (15 mL) verwendet.



Theo. P_n	Monomere	m [g]	n [mmol]	M [g/mol]
9	Bernsteinsäure	4,587	38,84	118,09
	1,3-Propandiol	2,217	29,13	76,10
	Octanol	1,265	9,71	130,23

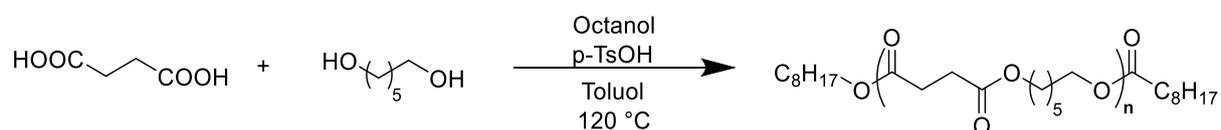
Der isolierte Verdicker wurde als farbloses Öl erhalten.

Für die $^1\text{H-NMR}$ Signale ist die Anzahl der Protonen für eine Wiederholungseinheit angegeben.

NMR: $^1\text{H-NMR}$: (400 MHz, D_2O) $\delta = 4,8 - 4,4$ ppm (m, 8 H), 3,1 – 3,0 (d, 4 H), 2,1 (m, 6 H) 1,6 (m, 4 H), 1,1 (m, 16 H), 0,7 (t, 6 H) **GPC:** M_n : 1564 Da, D : 1,4 **IR:** 2921 cm^{-1} , 2855, 1714, 1338, 1243, 726.

BS-co-HD

Für das BS-co-HD Verdickersystem wurden Bernsteinsäure (BS) und 1,6-Hexandiol (HD) als Monomere eingesetzt. Als Endgruppe wurde Octanol als Alkohol eingesetzt. Als Basisöl wurde Rizinusöl (15 mL) verwendet.



Theo. P_n	Monomere	m [g]	n [mmol]	M [g/mol]
	Bernsteinsäure	3,859	32,68	118,09
9	1,6-Hexandiol	2,897	24,51	118,18
	Octanol	1,064	8,17	130,23

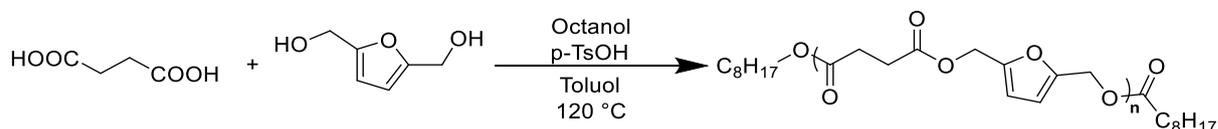
Der isolierte Verdicker wurde als gelber wachsartiger Feststoff erhalten.

Für die $^1\text{H-NMR}$ Signale ist die Anzahl der Protonen für eine Wiederholungseinheit angegeben.

NMR: $^1\text{H-NMR}$: (400 MHz, D_2O) δ = 4,8 – 4,4 ppm (m, 8 H), 3,1 – 3,0 (d, 4 H), 1,7 (m, 16 H), 1,3 – 1,1 (d, 16 H), 0,7 (t, 6 H). **GPC:** M_n : 1839 Da, D : 1,4 **IR:** 2921 cm^{-1} , 2855, 1714, 1338, 1243, 726.

BS-co-BHMF

Für das BS-co-BHMF Verdickersystem wurden Bernsteinsäure (BS) und 2,5-Bishydroxymethylfuran (BHMF) als Monomere eingesetzt. Als Endgruppe wurde Octanol als Alkohol eingesetzt. Als Basisöl wurde Rizinusöl (15 mL) verwendet.



Theo. P_n	Monomere	m [g]	n [mmol]	M [g/mol]
9	Bernsteinsäure	3,720	31,50	118,09
	BHMF	3,027	23,62	128,13
	Octanol	1,026	7,87	130,23

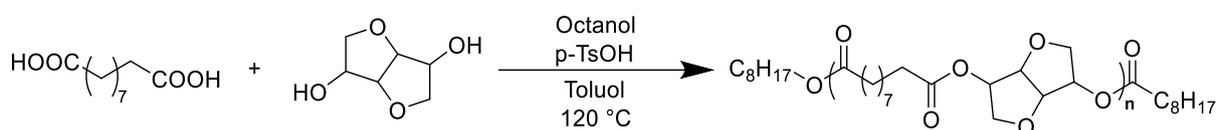
Der isolierte Verdicker wurde als schwarzes Pulver erhalten.

Für die $^1\text{H-NMR}$ Signale ist die Anzahl der Protonen für eine Wiederholungseinheit angegeben.

NMR: $^1\text{H-NMR}$: (400 MHz, D_2O) $\delta = 4,5$ ppm (m, 4 H), 3,1 (m, 4 H), 1,6 (m, 4 H), 1,1 (m, 20 H), 0,7 (t, 6 H). **GPC:** M_n : 1748 Da, D : 1,4 **IR:** 2921 cm^{-1} , 2855, 1714, 1338, 1243, 726.

SS-co-ISO

Für das SS-co-ISO Verdickersystem wurden Sebazinsäure (SS) und Isosorbid (ISO) als Monomere eingesetzt. Als Endgruppe wurde Octanol als Alkohol eingesetzt. Als Basisöl wurde Rizinusöl (15 mL) verwendet.



Theo. P_n	Monomere	m [g]	n [mmol]	M [g/mol]
9	Sebazinsäure	4,645	22,97	202,25
	Isosorbid	2,518	17,23	146,14
	Octanol	0,748	5,74	130,23

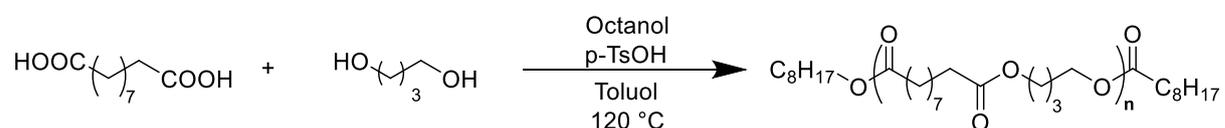
Der isolierte Verdicker wurde als beiger wachsartiger Feststoff erhalten.

Für die $^1\text{H-NMR}$ Signale ist die Anzahl der Protonen für eine Wiederholungseinheit angegeben.

NMR: $^1\text{H-NMR}$: (400 MHz, D_2O) δ = 5,3 ppm (m, 2 H), 5,2 (m, 2 H), 5,1 (m, 4 H), 2,7 (m, 4 H), 1,6 (m, 12 H), 1,1 (m, 24 H), 0,6 (t, 6 H). **GPC:** M_n : 1359 Da, D : 1,4 **IR:** 2921 cm^{-1} , 2855, 1714, 1338, 1243, 726.

SS-co-BD

Für das SS-co-BD Verdickersystem wurden Sebazinsäure (SS) und 1,4-Butandiol (BD) als Monomere eingesetzt. Als Endgruppe wurde Octanol als Alkohol eingesetzt. Als Basisöl wurde Rizinusöl (15 mL) verwendet.



Theo. P_n	Monomere	m [g]	n [mmol]	M [g/mol]
9	Sebazinsäure	5,455	26,97	202,25
	1,4-Butandiol	1,823	20,23	90,12
	Octanol	0,878	6,74	130,23

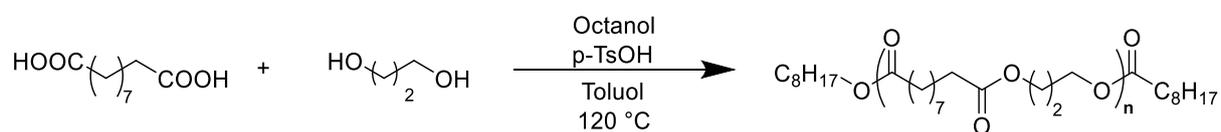
Der isolierte Verdicker wurde als brauner hartwachsartiger Feststoff erhalten.

Für die $^1\text{H-NMR}$ Signale ist die Anzahl der Protonen für eine Wiederholungseinheit angegeben.

NMR: $^1\text{H-NMR}$: (400 MHz, D_2O) $\delta = 4,8 - 4,3$ ppm (m, 8 H), 2,7 (m, 4 H), 1,6 (m, 16 H), 1,3 - 1,1 (m, 24 H), 0,7 (t, 6 H). **GPC:** M_n : 1757 Da, D : 1,4 **IR:** 2921 cm^{-1} , 2855, 1714, 1338, 1243, 726.

SS-co-PrD

Für das SS-co-PrD Verdickersystem wurden Sebazinsäure (SS) und 1,3-Propandiol (PrD) als Monomere eingesetzt. Als Endgruppe wurde Octanol als Alkohol eingesetzt. Als Basisöl wurde Rizinusöl (15 mL) verwendet.



Theo. P_n	Monomere	m [g]	n [mmol]	M [g/mol]
9	Sebazinsäure	5,704	28,20	202,25
	1,3-Propandiol	1,610	21,15	76,10
	Octanol	0,918	7,05	130,23

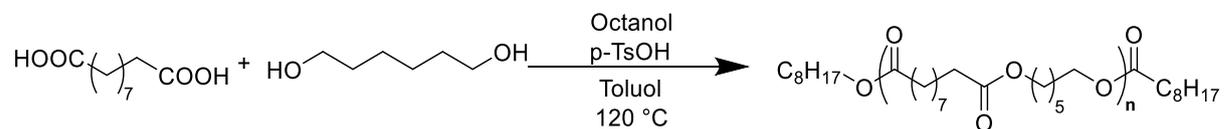
Der isolierte Verdicker wurde als farbloses Öl erhalten.

Für die $^1\text{H-NMR}$ Signale ist die Anzahl der Protonen für eine Wiederholungseinheit angegeben.

NMR: $^1\text{H-NMR}$: (400 MHz, D_2O) $^1\text{H-NMR}$: (400 MHz, D_2O) $\delta = 4,8 - 4,3$ ppm (m, 8 H), 2,7 (m, 4 H), 1,6 (m, 14 H), 1,3 – 1,1 (m, 24 H), 0,7 (t, 6 H). **GPC:** M_n : 2677 Da, D : 1,4 **IR:** 2921 cm^{-1} , 2855, 1714, 1338, 1243, 726.

SS-co-HD

Für das SS-co-HD Verdickersystem wurden Sebazinsäure (SS) und 1,6-Hexandiol (HD) als Monomere eingesetzt. Als Endgruppe wurde Octanol als Alkohol eingesetzt. Als Basisöl wurde Rizinusöl (15 mL) verwendet.



Theo. P_n	Monomere	m [g]	n [mmol]	M [g/mol]
9	Sebazinsäure	5,017	24,81	202,25
	1,6-Hexandiol	2,199	18,61	118,18
	Octanol	0,808	6,20	130,23

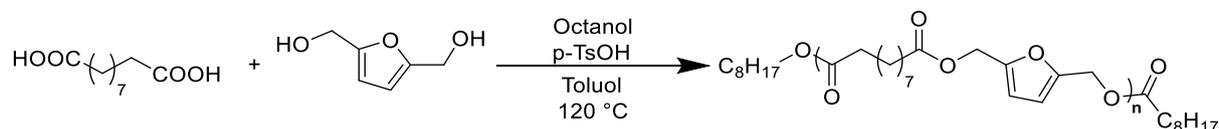
Der isolierte Verdicker wurde als weißer wachsartiger Feststoff erhalten.

Für die $^1\text{H-NMR}$ Signale ist die Anzahl der Protonen für eine Wiederholungseinheit angegeben.

NMR: $^1\text{H-NMR}$: (400 MHz, D_2O) $\delta = 4,8 - 4,3$ ppm (m, 8 H), 2,7 (m, 4 H), 1,6 (m, 20 H), 1,3 - 1,1 (m, 24 H), 0,7 (t, 6 H). **GPC:** M_n : 2515 Da, D : 1,4 **IR:** 2921 cm^{-1} , 2855, 1714, 1338, 1243, 726.

SS-co-BHMF

Für das SS-co-BHMF Verdickersystem wurden Sebazinsäure (SS) und 2,5-Bishydroxymethylfuran (BHMF) als Monomere eingesetzt. Als Endgruppe wurde Octanol als Alkohol eingesetzt. Als Basisöl wurde Rizinusöl (15 mL) verwendet.



Theo. P_n	Monomere	m [g]	n [mmol]	M [g/mol]
9	Sebazinsäure	4,878	24,12	202,25
	BHMF	2,318	18,10	128,13
	Octanol	0,785	6,03	130,23

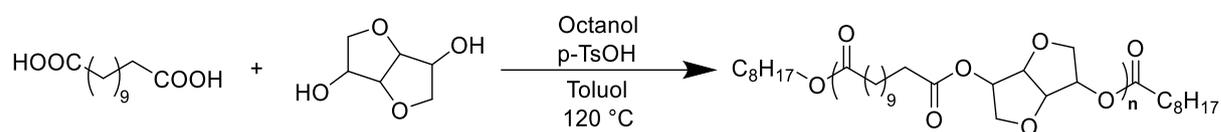
Der isolierte Verdicker wurde als schwarzes Pulver erhalten.

Für die $^1\text{H-NMR}$ Signale ist die Anzahl der Protonen für eine Wiederholungseinheit angegeben.

NMR: $^1\text{H-NMR}$: (400 MHz, D_2O) $\delta = 4,5$ ppm (m, 4 H), 2,7 (m, 4 H), 1,6 (m, 12 H), 1,1 (m, 24 H), 0,7 (t, 6 H). **GPC:** M_n : 2903 Da, D : 1,4 **IR:** 2921 cm^{-1} , 2855, 1714, 1338, 1243, 726.

DDS-co-ISO

Für das DDS-co-ISO Verdickersystem wurden 1,12-Dodecandisäure (DDS) und Isosorbid (ISO) als Monomere eingesetzt. Als Endgruppe wurde Octanol als Alkohol eingesetzt. Als Basisöl wurde Rizinusöl (15 mL) verwendet.



Theo. P_n	Monomere	m [g]	n [mmol]	M [g/mol]
9	Dodecandisäure	5,492	23,85	230,31
	Isosorbid	2,614	17,88	146,14
	Octanol	0,776	5,96	130,23

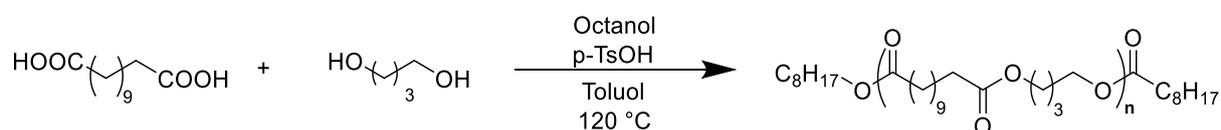
Der isolierte Verdicker wurde als gelber wachsartiger Feststoff erhalten.

Für die $^1\text{H-NMR}$ Signale ist die Anzahl der Protonen für eine Wiederholungseinheit angegeben.

NMR: $^1\text{H-NMR}$: (400 MHz, D_2O) $\delta = 5,3$ ppm (m, 2 H), 5,2 (m, 2 H), 5,1 (m, 4 H), 2,7 (m, 4 H), 1,6 (m, 12 H), 1,1 (m, 28 H), 0,6 (t, 6 H). **GPC:** M_n : 1865 Da, D : 1,4 **IR:** 2921 cm^{-1} , 2855, 1714, 1338, 1243, 726.

DDS-co-BD

Für das DDS-co-BD Verdickersystem wurden 1,12-Dodecandisäure (DDS) und 1,4-Butandiol (BD) als Monomere eingesetzt. Als Endgruppe wurde Octanol als Alkohol eingesetzt. Als Basisöl wurde Rizinusöl (15 mL) verwendet.



Theo. P_n	Monomere	m [g]	n [mmol]	M [g/mol]
9	Dodecandisäure	5,713	24,81	230,31
	1,4-Butandiol	1,677	18,61	90,12
	Octanol	0,808	6,20	130,23
13,5	Dodecandisäure	4,369	18,97	230,31
	1,4-Butandiol	1,436	15,94	90,12
	Octanol	0,395	3,04	130,23
5	Dodecandisäure	10,757	46,71	230,31
	1,4-Butandiol	2,104	23,35	90,12
	Octanol	3,041	23,35	130,23

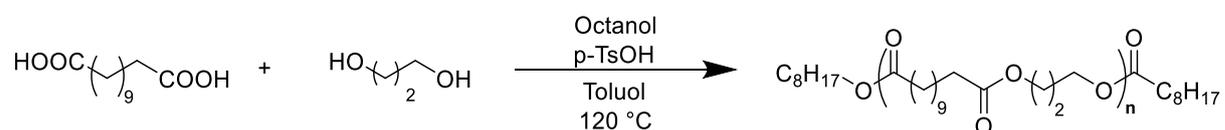
Der isolierte Verdicker wurde als brauner hartwachsartiger Feststoff erhalten.

Für die $^1\text{H-NMR}$ Signale ist die Anzahl der Protonen für eine Wiederholungseinheit angegeben.

NMR: $^1\text{H-NMR}$: (400 MHz, D_2O) $\delta = 4,8 - 4,3$ ppm (m, 8 H), 2,7 (m, 4 H), 1,6 (m, 16 H), 1,3 - 1,1 (m, 28 H), 0,7 (t, 6 H). **GPC:** M_n : 2249 Da, D : 1,4 **IR:** 2921 cm^{-1} , 2855, 1714, 1338, 1243, 726.

DDS-co-PrD

Für das DDS-co-PrD Verdickersystem wurden 1,12-Dodecandisäure (DDS) und 1,3-Propandiol (PrD) als Monomere eingesetzt. Als Endgruppe wurde Octanol als Alkohol eingesetzt. Als Basisöl wurde Rizinusöl (15 mL) verwendet.



Theo. P_n	Monomere	m [g]	n [mmol]	M [g/mol]
9	Dodecandisäure	5,952	25,84	230,31
	1,3-Propandiol	1,475	19,38	76,10
	Octanol	0,841	6,46	130,23
13,5	Dodecandisäure	4,557	19,79	230,31
	1,3-Propandiol	1,264	16,62	76,10
	Octanol	0,412	3,17	130,23
5	Dodecandisäure	11,178	48,54	230,31
	1,3-Propandiol	1,846	24,27	76,10
	Octanol	3,160	24,27	130,23

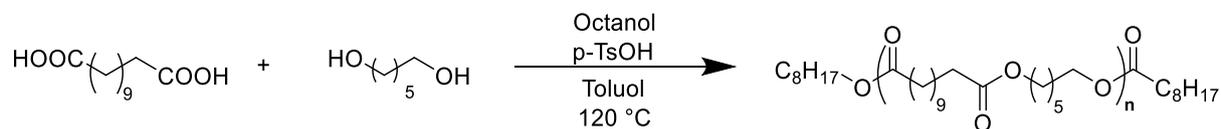
Der isolierte Verdicker wurde als weißer wachsartiger Feststoff erhalten.

Für die $^1\text{H-NMR}$ Signale ist die Anzahl der Protonen für eine Wiederholungseinheit angegeben.

NMR: $^1\text{H-NMR}$: (400 MHz, D_2O) $\delta = 4,8 - 4,3$ ppm (m, 8 H), 2,7 (m, 4 H), 1,6 (m, 14 H), 1,3 - 1,1 (m, 28 H), 0,7 (t, 6 H). **GPC:** M_n : 2422 Da, D : 1,4 **IR:** 2921 cm^{-1} , 2855, 1714, 1338, 1243, 726.

DDS-co-HD

Für das DDS-co-HD Verdickersystem wurden 1,12-Dodecandisäure (DDS) und 1,6-Hexandiol (HD) als Monomere eingesetzt. Als Endgruppe wurde Octanol als Alkohol eingesetzt. Als Basisöl wurde Rizinusöl (15 mL) verwendet.



Theo. P_n	Monomere	m [g]	n [mmol]	M [g/mol]
9	Dodecandisäure	5,899	25,61	230,31
	1,6-Hexandiol	2,270	19,21	118,18
	Octanol	0,834	6,4	130,23

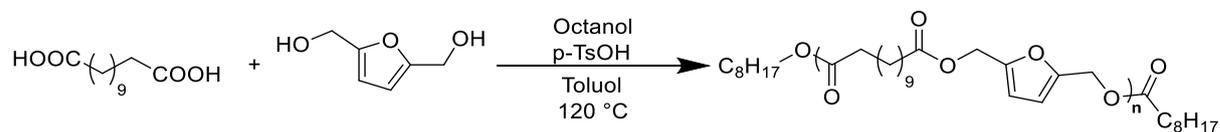
Der isolierte Verdicker wurde als weißer hartwachsartiger Feststoff erhalten.

Für die $^1\text{H-NMR}$ Signale ist die Anzahl der Protonen für eine Wiederholungseinheit angegeben.

NMR: $^1\text{H-NMR}$: (400 MHz, D_2O) $\delta = 4,8 - 4,3$ ppm (m, 8 H), 2,7 (m, 4 H), 1,6 (m, 20 H), 1,3 - 1,1 (m, 28 H), 0,7 (t, 6 H). **GPC:** M_n : 2786 Da, D : 1,4 **IR:** 2921 cm^{-1} , 2855, 1714, 1338, 1243, 726.

DDS-co-BHMF

Für das DDS-co-BHMF Verdickersystem wurden 1,12-Dodecandisäure (DDS) und 2,5-Bishydroxymethylfuran (BHMF) als Monomere eingesetzt. Als Endgruppe wurde Octanol als Alkohol eingesetzt. Als Basisöl wurde Rizinusöl (15 mL) verwendet.



Theo. P_n	Monomere	m [g]	n [mmol]	M [g/mol]
9	Dodecandisäure	5,153	22,37	230,31
	BHMF	2,150	16,78	128,13
	Octanol	0,728	5,59	130,23

Der isolierte Verdicker wurde als schwarzes Pulver erhalten.

Für die $^1\text{H-NMR}$ Signale ist die Anzahl der Protonen für eine Wiederholungseinheit angegeben.

NMR: $^1\text{H-NMR}$: (400 MHz, D_2O) $\delta = 4,5$ ppm (m, 4 H), 2,7 (m, 4 H), 1,6 (m, 12 H), 1,1 (m, 28 H), 0,7 (t, 6 H). **GPC:** M_n : 2387 Da, D : 1,4 **IR:** 2921 cm^{-1} , 2855, 1714, 1338, 1243, 726.

Herstellung der Polyamidfette

Alle Polyamidfette im Rahmen dieser Arbeit wurden durch eine *quasi-in-situ* Polymerisation hergestellt. Hierbei wurde zunächst eine Polykondensation der Monomere in Wasser durchgeführt. Hierfür wurden 100 mL Wasser in einem Dreihalsrundkolben vorgelegt und die jeweiligen Mengen einer Dicarbonsäure, eines Diamins sowie Stearylamin als Endgruppe hinzugefügt. Das Reaktionsgemisch wurde für 1 h unter Rühren (500 rpm) auf 160 °C erhitzt und dann für 3 h auf 240 °C erhitzt. Danach wurde das Wasser bei 200 °C unter vermindertem Druck (3,6 mbar) entfernt. Anschließend wurde eine definierte Menge Rizinusöl (Anteil Rizinusöl an Polyamidfett 70 Gew.-%) zum Reaktionsgemisch hinzugegeben und bei 160 °C für eine weitere Stunde gerührt. Hierdurch kommt es zu einer *in-situ* ähnlichen Einlagerung des polymeren Verdickers in das Basisöl. Nach Abkühlung des Gemischs wird eine hochviskose bis feste Masse erhalten. Die Fettmasse wurden anschließend mittels Walze homogenisiert. Eventuell so eingeschlossene Luft wurde im Vakuum-Trockenschrank bei 40 °C und vermindertem Druck entfernt.

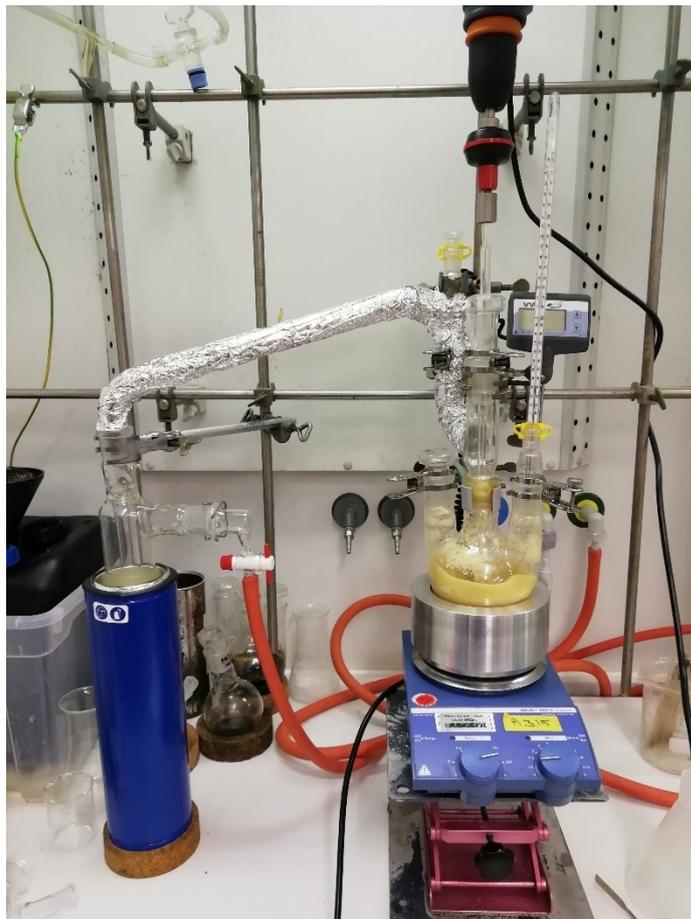
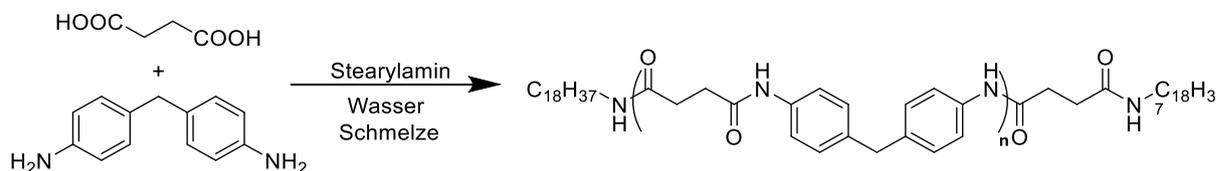


Abb. 83: Reaktionsapparatur der Polykondensation der Polyamidverdicker.

BS-co-MDA

Für das BS-co-MDA Verdickersystem wurden Bernsteinsäure (BS) und Diaminodiphenylmethan (MDA) als Monomere eingesetzt. Als Endgruppe wurde Stearylamin als Monoamin eingesetzt. Als Basisöl wurde Rizinusöl (25 mL) verwendet.



Theo. P_n	Monomere	m [g]	n [mmol]	M [g/mol]
9	Bernsteinsäure	2,906	24,61	118,09
	MDA	3,659	18,46	198,27
	Stearylamin	1,658	6,15	269,51

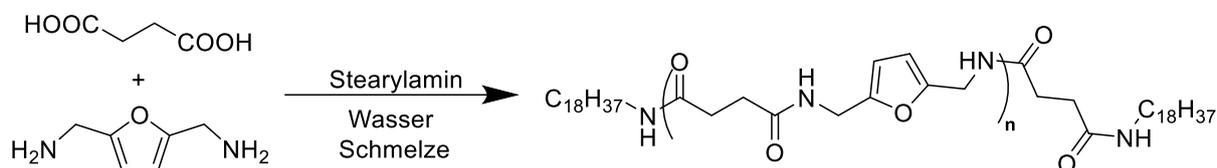
Der isolierte Verdicker wurde als beiges Pulver erhalten.

Für die $^1\text{H-NMR}$ Signale ist die Anzahl der Protonen für eine Wiederholungseinheit angegeben.

NMR: $^1\text{H-NMR}$: (400 MHz, D_2O) $\delta = 7,5-7,1$ ppm (d, 8 H), 5,8 (s, 4 H), 3,9 (s, 2 H), 3,1 (s, 4 H), 1,1 (m, 64 H), 0,7 (t, 6 H). **GPC:** M_n : 2966 Da, D : 1,4. **IR:** 2921 cm^{-1} , 2855, 1741, 1633 1457, 1164, 721.

BS-co-BAMF

Für das BS-co-BAMF Verdickersystem wurden Bernsteinsäure (BS) und 2,5-Bisaminomethylfuran (BAMF) als Monomere eingesetzt. Als Endgruppe wurde Stearylamin als Monoamin eingesetzt. Als Basisöl wurde Rizinusöl (25 mL) verwendet.



Theo. P_n	Monomere	m [g]	n [mmol]	M [g/mol]
9	Bernsteinsäure	2,896	24,52	118,09
	BAMF	2,320	18,39	126,16
	Stearylamin	1,652	6,13	269,51

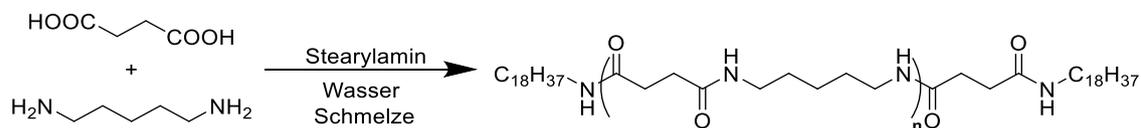
Der isolierte Verdicker wurde als beiges Pulver erhalten.

Für die $^1\text{H-NMR}$ Signale ist die Anzahl der Protonen für eine Wiederholungseinheit angegeben.

NMR: $^1\text{H-NMR}$: (400 MHz, D_2O) δ = 6,2 ppm (s, 2 H), 5,8 (s, 4 H), 4,2 (d, 4 H), 3,1 (s, 4 H), 1,5-1,1 (m, 64 H), 0,7 (t, 6 H). **GPC:** M_n : 2532 Da, D : 1,4. **IR:** 2921 cm^{-1} , 2855, 1741, 1633 1457, 1164, 721.

BS-co-PDA

Für das BS-co-PDA Verdickersystem wurden Bernsteinsäure (BS) und 1,5-Pentamethyldiamin (PDA) als Monomere eingesetzt. Als Endgruppe wurde Stearylamin als Monoamin eingesetzt. Als Basisöl wurde Rizinusöl (25 mL) verwendet.



Theo. P_n	Monomere	m [g]	n [mmol]	M [g/mol]
9	Bernsteinsäure	3,144	26,62	118,09
	PDA	2,040	19,97	102,18
	Stearylamin	1,794	6,66	269,51

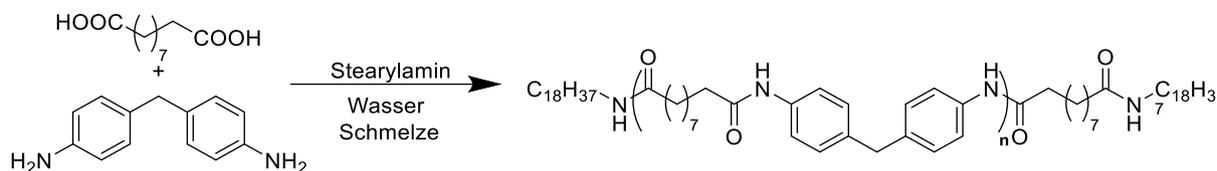
Der isolierte Verdicker wurde als weißes Pulver erhalten.

Für die $^1\text{H-NMR}$ Signale ist die Anzahl der Protonen für eine Wiederholungseinheit angegeben.

NMR: $^1\text{H-NMR}$: (400 MHz, D_2O) $\delta = 5,8$ ppm (s, 4 H), 3,1 (s, 4 H), 1,6-1,1 (m, 70 H), 0,7 (t, 6 H). **GPC:** M_n : 2041 Da, D : 1,4. **IR:** 2921 cm^{-1} , 2855, 1741, 1633 1457, 1164, 721.

SS-co-MDA

Für das SS-co-MDA Verdickersystem wurden Sebazinsäure (SS) und Diaminodiphenylmethan (MDA) als Monomere eingesetzt. Als Endgruppe wurde Stearylamin als Monoamin eingesetzt. Als Basisöl wurde Rizinusöl (25 mL) verwendet.



Theo. P_n	Monomere	m [g]	n [mmol]	M [g/mol]
9	Sebazinsäure	3,276	16,20	202,25
	MDA	2,409	12,15	198,27
	Stearylamin	1,091	4,05	269,51

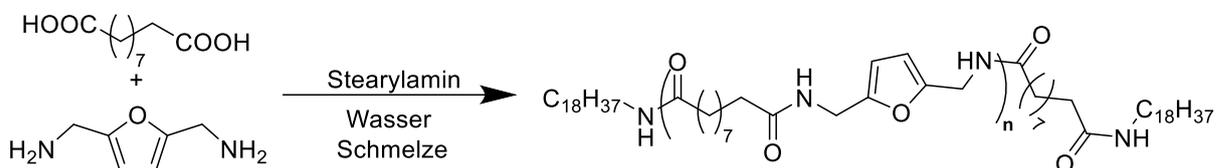
Der isolierte Verdicker wurde als beiges Pulver erhalten.

Für die $^1\text{H-NMR}$ Signale ist die Anzahl der Protonen für eine Wiederholungseinheit angegeben.

NMR: $^1\text{H-NMR}$: (400 MHz, D_2O) $\delta = 7,5-7,1$ ppm (d, 8 H), 5,8 (s, 4 H), 3,9 (s, 2 H), 2,7 (s, 4 H), 1,6-1,1 (m, 76 H), 0,7 (t, 6 H). **GPC:** M_n : 3191 Da, D : 1,4. **IR:** 2921 cm^{-1} , 2855, 1741, 1633 1457, 1164, 721.

SS-co-BAMF

Für das SS-co-BAMF Verdickersystem wurden Sebazinsäure (SS) und 2,5-Bisaminomethylfuran (BAMF) als Monomere eingesetzt. Als Endgruppe wurde Stearylamin als Monoamin eingesetzt. Als Basisöl wurde Rizinusöl (25 mL) verwendet.



Theo. P_n	Monomere	m [g]	n [mmol]	M [g/mol]
9	Sebazinsäure	3,885	19,21	202,25
	BAMF	1,817	14,41	126,16
	Stearylamin	1,294	4,80	269,51

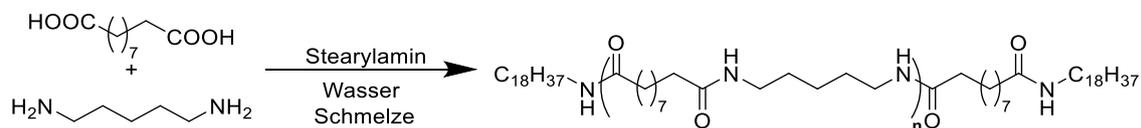
Der isolierte Verdicker wurde als beiges Pulver erhalten.

Für die $^1\text{H-NMR}$ Signale ist die Anzahl der Protonen für eine Wiederholungseinheit angegeben.

NMR: $^1\text{H-NMR}$: (400 MHz, D_2O) $\delta = 6,2$ ppm (s, 2 H), 5,8 (s, 4 H), 4,2 (d, 4 H), 2,7 (s, 4 H), 1,5-1,1 (m, 76 H), 0,7 (t, 6 H). **GPC:** M_n : 2537 Da, D : 1,4. **IR:** 2921 cm^{-1} , 2855, 1741, 1633 1457, 1164, 721.

SS-co-PDA

Für das SS-co-PDA Verdickersystem wurden Sebazinsäure (SS) und 1,5-Pentamethyldiamin (PDA) als Monomere eingesetzt. Als Endgruppe wurde Stearylamin als Monoamin eingesetzt. Als Basisöl wurde Rizinusöl (25 mL) verwendet.



Theo. P_n	Monomere	m [g]	n [mmol]	M [g/mol]
9	Sebazinsäure	4,141	20,47	202,25
	PDA	1,569	15,36	102,18
	Stearylamin	1,379	5,12	269,51

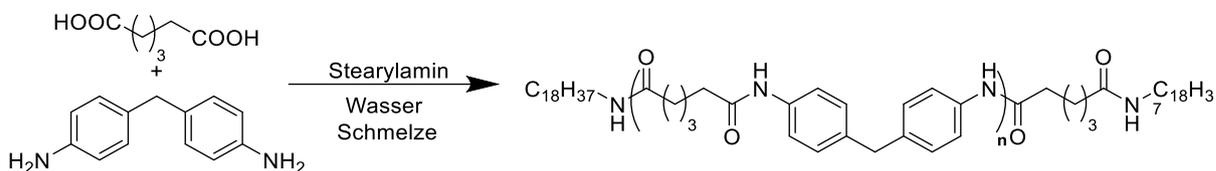
Der isolierte Verdicker wurde als beiges Pulver erhalten.

Für die $^1\text{H-NMR}$ Signale ist die Anzahl der Protonen für eine Wiederholungseinheit angegeben.

NMR: $^1\text{H-NMR}$: (400 MHz, D_2O) $\delta = 5,8$ ppm (s, 4 H), 3,0 (s, 8 H), 2,7 (s, 4 H), 1,6-1,1 (m, 82 H), 0,7 (t, 6 H). **GPC:** M_n : 2442 Da, D : 1,4. **IR:** 2921 cm^{-1} , 2855, 1741, 1633 1457, 1164, 721.

AS-co-MDA

Für das AS-co-MDA Verdickersystem wurden Adipinsäure (AS) und Diaminodiphenylmethan (MDA) als Monomere eingesetzt. Als Endgruppe wurde Stearylamin als Monoamin eingesetzt. Als Basisöl wurde Rizinusöl (25 mL) verwendet.



Theo. P _n	Monomere	m [g]	n [mmol]	M [g/mol]
9	Adipinsäure	2,696	18,45	146,14
	MDA	2,743	13,84	198,27
	Stearylamin	1,243	4,61	269,51

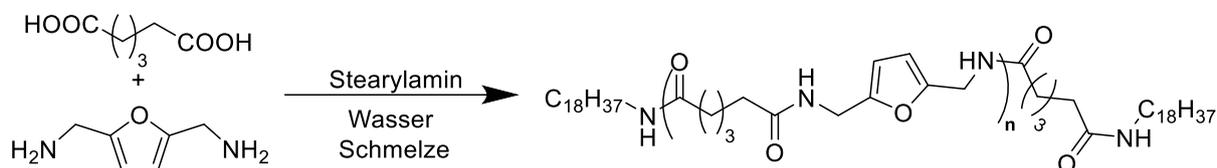
Der isolierte Verdicker wurde als beiges Pulver erhalten.

Für die ¹H-NMR Signale ist die Anzahl der Protonen für eine Wiederholungseinheit angegeben.

NMR: ¹H-NMR: (400 MHz, D₂O) δ = 7,5-7,1 ppm (d, 8 H), 5,8 (s, 4 H), 3,9 (s, 2 H), 2,7 (s, 4 H), 1,6-1,1 (m, 68 H), 0,7 (t, 6 H). **GPC:** M_n: 2949 Da, Đ: 1,4. **IR:** 2921 cm⁻¹, 2855, 1741, 1633 1457, 1164, 721.

AS-co-BAMF

Für das AS-co-BAMF Verdickersystem wurden Adipinsäure (AS) und 2,5-Bisaminomethylfuran (BAMF) als Monomere eingesetzt. Als Endgruppe wurde Stearylamin als Monoamin eingesetzt. Als Basisöl wurde Rizinusöl (25 mL) verwendet.



Theo. P_n	Monomere	m [g]	n [mmol]	M [g/mol]
9	Adipinsäure	3,281	22,45	146,14
	BAMF	2,125	16,84	126,16
	Stearylamin	1,513	5,61	269,51

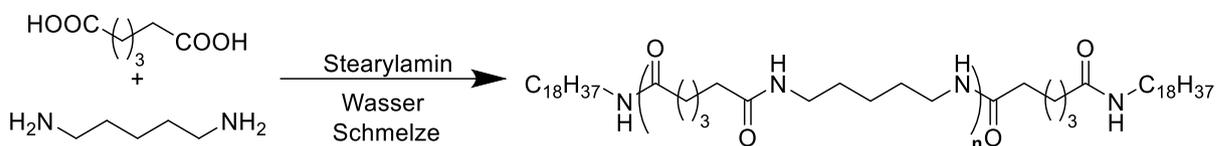
Der isolierte Verdicker wurde als beiges Pulver erhalten.

Für die ¹H-NMR Signale ist die Anzahl der Protonen für eine Wiederholungseinheit angegeben.

NMR: ¹H-NMR: (400 MHz, D₂O) δ = 6,2 ppm (s, 2 H), 5,8 (s, 4 H), 4,2 (d, 4 H), 2,7 (s, 4 H), 1,5-1,1 (m, 68 H), 0,7 (t, 6 H). **GPC:** M_n : 2559 Da, D : 1,4. **IR:** 2921 cm⁻¹, 2855, 1741, 1633 1457, 1164, 721.

AS-co-PDA

Für das AS-co-PDA Verdickersystem wurden Adipinsäure (AS) und 1,5-Pentamethyldiamin (PDA) als Monomere eingesetzt. Als Endgruppe wurde Stearylamin als Monoamin eingesetzt. Als Basisöl wurde Rizinusöl (25 mL) verwendet.



Theo. P_n	Monomere	m [g]	n [mmol]	M [g/mol]
9	Adipinsäure	3,537	24,20	146,14
	PDA	1,855	18,15	102,18
	Stearylamin	1,631	6,05	269,51

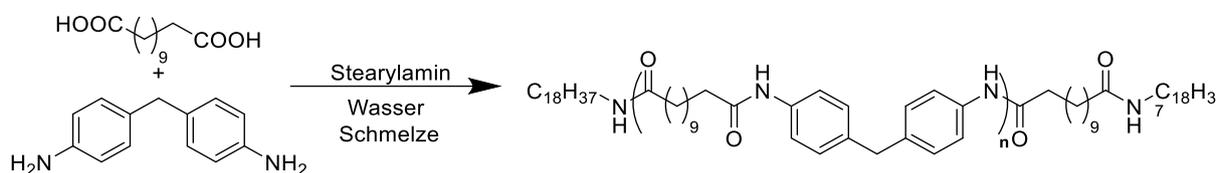
Der isolierte Verdicker wurde als beiges Pulver erhalten.

Für die $^1\text{H-NMR}$ Signale ist die Anzahl der Protonen für eine Wiederholungseinheit angegeben.

NMR: $^1\text{H-NMR}$: (400 MHz, D_2O) δ = 5,8 ppm (s, 4 H), 3,0 (s, 8 H), 2,7 (s, 4 H), 1,6-1,1 (m, 74 H), 0,7 (t, 6 H). **GPC:** M_n : 2311 Da, D : 1,4. **IR:** 2921 cm^{-1} , 2855, 1741, 1633 1457, 1164, 721.

DDS-co-MDA

Für das DDS-co-MDA Verdickersystem wurden Dodecandisäure (DDS) und Diaminodiphenylmethan (MDA) als Monomere eingesetzt. Als Endgruppe wurde Stearylamin als Monoamin eingesetzt. Als Basisöl wurde Rizinusöl (25 mL) verwendet.



Theo. P_n	Monomere	m [g]	n [mmol]	M [g/mol]
9	DDS	3,517	15,27	230,31
	MDA	2,271	11,45	198,27
	Stearylamin	1,029	3,82	269,51

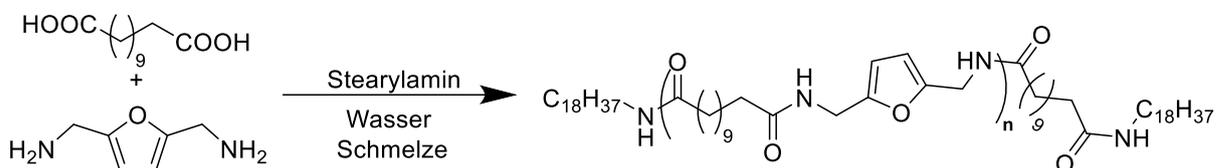
Der isolierte Verdicker wurde als beiges Pulver erhalten.

Für die $^1\text{H-NMR}$ Signale ist die Anzahl der Protonen für eine Wiederholungseinheit angegeben.

NMR: $^1\text{H-NMR}$: (400 MHz, D_2O) $\delta = 7,5-7,1$ ppm (d, 8 H), 5,8 (s, 4 H), 3,9 (s, 2 H), 2,7 (s, 4 H), 1,6-1,1 (m, 84 H), 0,7 (t, 6 H). **GPC:** M_n : 1804 Da, D : 1,4. **IR:** 2921 cm^{-1} , 2855, 1741, 1633 1457, 1164, 721.

DDS-co-BAMF

Für das DDS-co-BAMF Verdickersystem wurden Dodecandisäure (DDS) und 2,5-Bisaminomethylfuran (BAMF) als Monomere eingesetzt. Als Endgruppe wurde Stearylamin als Monoamin eingesetzt. Als Basisöl wurde Rizinusöl (25 mL) verwendet.



Theo. P_n	Monomere	m [g]	n [mmol]	M [g/mol]
9	DDS	4,126	17,92	230,31
	BAMF	1,695	13,44	126,16
	Stearylamin	1,207	4,48	269,51

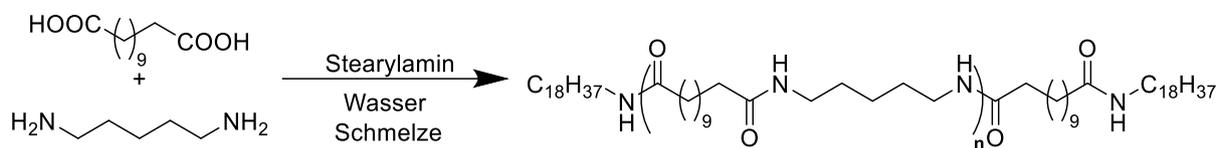
Der isolierte Verdicker wurde als beiges Pulver erhalten.

Für die ¹H-NMR Signale ist die Anzahl der Protonen für eine Wiederholungseinheit angegeben.

NMR: ¹H-NMR: (400 MHz, D₂O) δ = 6,2 ppm (s, 2 H), 5,8 (s, 4 H), 4,2 (d, 4 H), 2,7 (s, 4 H), 1,5-1,1 (m, 84 H), 0,7 (t, 6 H). **GPC:** M_n : 1439 Da, D : 1,4. **IR:** 2921 cm⁻¹, 2855, 1741, 1633 1457, 1164, 721.

DDS-co-PDA

Für das DDS-co-PDA Verdickersystem wurden Dodecandisäure (DDS) und 1,5-Pentamethyldiamin (PDA) als Monomere eingesetzt. Als Endgruppe wurde Stearylamin als Monoamin eingesetzt. Als Basisöl wurde Rizinusöl (25 mL) verwendet.



Theo. P_n	Monomere	m [g]	n [mmol]	M [g/mol]
9	DDS	4,378	19,01	230,31
	PDA	1,457	14,26	102,18
	Stearylamin	1,281	4,75	269,51

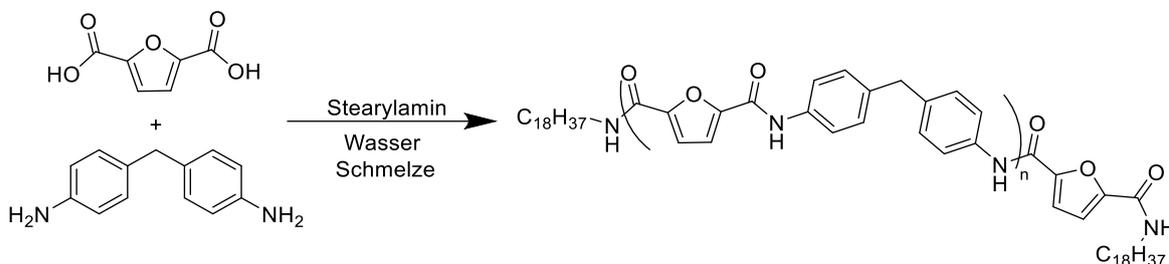
Der isolierte Verdicker wurde als beiges Pulver erhalten.

Für die $^1\text{H-NMR}$ Signale ist die Anzahl der Protonen für eine Wiederholungseinheit angegeben.

NMR: $^1\text{H-NMR}$: (400 MHz, D_2O) $\delta = 5,8$ ppm (s, 4 H), 3,0 (s, 8 H), 2,7 (s, 4 H), 1,6-1,1 (m, 90 H), 0,7 (t, 6 H). **GPC:** M_n : 1296 Da, D : 1,4. **IR:** 2921 cm^{-1} , 2855, 1741, 1633 1457, 1164, 721.

DCF-co-MDA

Für das DCF-co-MDA Verdickersystem wurden Dicarbonsäurefuran (DCF) und Diaminodiphenylmethan (MDA) als Monomere eingesetzt. Als Endgruppe wurde Stearylamin als Monoamin eingesetzt. Als Basisöl wurde Rizinusöl (25 mL) verwendet.



Theo. P_n	Monomere	m [g]	n [mmol]	M [g/mol]
9	DCF	2,811	18,01	159,09
	MDA	2,678	13,50	198,27
	Stearylamin	1,213	4,50	269,51

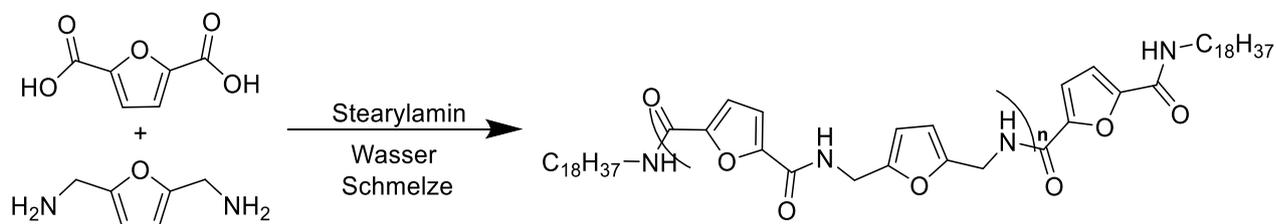
Der isolierte Verdicker wurde als beiges Pulver erhalten.

Für die $^1\text{H-NMR}$ Signale ist die Anzahl der Protonen für eine Wiederholungseinheit angegeben.

NMR: $^1\text{H-NMR}$: (400 MHz, D_2O) $\delta = 7,6 - 7,1$ ppm (d, 10 H), 5,6 (s, 4 H), 3,8 (s, 2 H), 2,9 (s 4 H), 1,5 – 1,1 (m, 68 H), 0,7 (t, 6 H). **GPC:** M_n : 2503 Da, D : 1,4. **IR:** 2921 cm^{-1} , 2855, 1741, 1633 1457, 1164, 721.

DCF-co-BAMF

Für das DCF-co-BAMF Verdickersystem wurden Dicarbonsäurefuran (DCF) und 2,5-Bisaminomethylfuran (BAMF) als Monomere eingesetzt. Als Endgruppe wurde Stearylamin als Monoamin eingesetzt. Als Basisöl wurde Rizinusöl (25 mL) verwendet.



Theo. P_n	Monomere	m [g]	n [mmol]	M [g/mol]
9	DCF	3,438	21,61	159,09
	BAMF	2,045	16,21	126,16
	Stearylamin	1,456	5,40	269,51

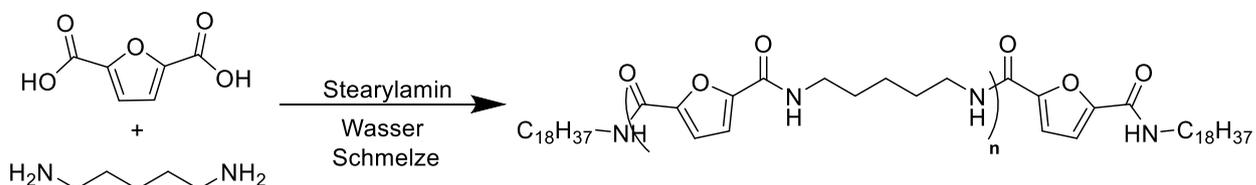
Der isolierte Verdicker wurde als beiges Pulver erhalten.

Für die $^1\text{H-NMR}$ Signale ist die Anzahl der Protonen für eine Wiederholungseinheit angegeben.

NMR: $^1\text{H-NMR}$: (400 MHz, D_2O) $\delta = 6,2$ ppm (s, 4 H), 5,8 (s 4 H), 4,2 (s, 4 H), 2,9 (s, 4 H), 1,5 – 1,1 (m, 64 H), 0,7 (t, 6 H). **GPC:** M_n : 3201 Da, D : 1,4. **IR:** 2921 cm^{-1} , 2855, 1741, 1633 1457, 1164, 721.

DCF-co-PDA

Für das DCF-co-PDA Verdickersystem wurden Dicarbonsäurefuran (DCF) und 1,5-Pentamethyldiamin (PDA) als Monomere eingesetzt. Als Endgruppe wurde Stearylamin als Monoamin eingesetzt. Als Basisöl wurde Rizinusöl (25 mL) verwendet.



Theo. P_n	Monomere	m [g]	n [mmol]	M [g/mol]
9	DCF	3,695	23,23	159,09
	PDA	1,780	17,42	102,18
	Stearylamin	1,565	5,81	269,51

Der isolierte Verdicker wurde als farbloses Öl erhalten.

Für die ¹H-NMR Signale ist die Anzahl der Protonen für eine Wiederholungseinheit angegeben.

NMR: ¹H-NMR: (400 MHz, D₂O) δ = 6,20 ppm (s, 2 H), 5,8 (s, 4 H), 2,7 (s, 8 H), 1,5 – 1,1 (m, 74 H), 0,7 (t, 6 H). **GPC:** M_n : 2372 Da, D : 1,4. **IR:** 2921 cm⁻¹, 2855, 1741, 1633 1457, 1164, 721.

9. Literaturverzeichnis

- [1] A. Z. Syahir, N. W. M. Zulkifli, H. H. Masjuki, M. A. Kalam, A. Alabdulkarem, M. Gulzar, L. S. Khuong, M. H. Harith, *J. Clean. Prod.* **2017**, *168*, 997–1016.
- [2] P. T. Anastas, J. Warner, *Green Chemistry: Theory and Practice*, Oxford University Press, Oxford, **1998**.
- [3] Fachagentur Nachwachsende Rohstoffe, “FNR: Überblick Nachwachsende Rohstoffe,” <https://www.fnr.de/nachwachsende-rohstoffe/nachwachsende-rohstoffe-im-ueberblick/>, **2020**.
- [4] A. Behr, T. Seidensticker, *Einführung in Die Chemie Nachwachsender Rohstoffe*, Springer Spektrum, Berlin, **2018**.
- [5] M. Graziani, P. Fornasiero, *Renewable Resources and Renewable Energy: A Global Challenge*, CRC Press, Boca Raton, **2006**.
- [6] Spektrum, “Photosynthese - Lexikon der Biologie,” <https://www.spektrum.de/lexikon/biologie/photosynthese/51369>, **2020**.
- [7] O. Türk, *Stoffliche Nutzung Nachwachsender Rohstoffe*, Springer Vieweg, Wiesbaden, **2014**.
- [8] S. Nordhoff, H. Höcker, H. Gebhardt, *Chemie Ing. Tech.* **2007**, *79*, 551–560.
- [9] A. Behr, D. W. Agar, J. Jörissen, A. J. Vorholt, *Einführung in Die Technische Chemie*, Springer, Berlin, Heidelberg, **2016**.
- [10] M. Pelckmans, T. Renders, S. Van De Vyver, B. F. Sels, *Green Chem.* **2017**, *19*, 5303–5331.
- [11] F. Fischer, H. Tropsch, *Brennstoff-Chem.* **1926**, *7*, 97–116.
- [12] Fachagentur Nachwachsende Rohstoffe, “Anbaufläche für nachwachsende Rohstoffe 2011,” https://www.fnr.de/presse/pressemitteilungen/archiv/archiv-nachricht/tx_news/anbauflaeche-fuer-nachwachsende-rohstoffe-2011/?tx_news_pi1%5Bcontroller%5D=News&tx_news_pi1%5Baction%5D=detail&cHash=ecbbb3d478126baee56bbb8bde6adbdc, **2020**.
- [13] FNR, *ANBAU UND VERWENDUNG NACHWACHSENDER ROHSTOFFE IN DEUTSCHLAND Stand: März 2020*, **2020**.
- [14] Bundesministerium für Ernährung und Landwirtschaft (BMEL), *Grünbuch Ernährung, Landwirtschaft, Ländliche Räume*, Berlin, **2016**.
- [15] V. Kumar Thakur, M. Kumari Thakur, M. R. Kessler, *Handbook of Composites from Renewable Materials, Structure and Chemistry*, WILEY, Beverly, **2017**.
- [16] M. S. Taskhiri, S. Appelhanz, J. Geldermann, M. Schumann, in *First Int. Conference Resour. Effic. Interorganizational Networks*, Universitätsverlag Göttingen, Göttingen, **2013**, pp. 374–385.
- [17] J. M. G. Cowie, H. Mauermann-Düll, *Chemie Und Physik Der Synthetischen Polymeren*, Springer, Bad Segeberg, **2000**.
- [18] B. Tieke, *Makromolekulare Chemie*, WILEY-VCH, Weinheim, **2005**.

- [19] P. Eyerer, *Polymers - Opportunities and Risks I*, Springer, Heidelberg, **2010**.
- [20] R. Leppkes, *Polyurethane: Werkstoff Mit Vielen Gesichtern*, Verlag Moderne Industrie, Landsberg Am Lech, **1993**.
- [21] E. Müller, O. Bayer, H. Meerwein, K. Ziegler, *Houben-Weyl: Methods of Organic Chemistry*, Thieme, Tübingen, **1963**.
- [22] C. Thibault, *Synthesis and Molecular Modelling of Bio-Based Amorphous Polyamides*, INSA de Lyon, **2013**.
- [23] M. D. Lechner, K. Gehrke, E. H. Nordmeier, *Makromolekulare Chemie*, Springer, Berlin, **2003**.
- [24] J. M. G. Cowie, *Polymers: Chemistry and Physics of Modern Materials*, Nelson Thornes, Cheltenham, **1991**.
- [25] O. Nuyken, H. Samarian, I. Wurdack, D. Kunzmann, "Stufenreaktionen - Grundlagen - Chemgapedia," <http://www.chemgapedia.de/vsengine/vlu/vsc/de/ch/9/mac/stufen/stufen.vlu/Page/vsc/de/ch/9/mac/stufen/grundlagen/kinetik.vscml.html>, **2019**.
- [26] W. H. Carothers, *Trans. Faraday Soc.* **1936**, 32, 39–49.
- [27] O. Nuyken, H. Samarian, I. Wurdack, D. Kunzmann, "Stufenreaktionen - Grundlagen - Chemgapedia," <http://www.chemgapedia.de/vsengine/vlu/vsc/de/ch/9/mac/stufen/stufen.vlu/Page/vsc/de/ch/9/mac/stufen/grundlagen/molmass.vscml.html>, **2019**.
- [28] M. A. Meyers, P.-Y. Chen, A. Y.-M. Lin, Y. Seki, *Prog. Mater. Sci.* **2008**, 53, 1–206.
- [29] H.-J. Endres, A. Siebert-Rath, *Technische Biopolymere*, Hanser-Verlag, München, **2009**.
- [30] A. Lendlein, *Chem. unserer Zeit* **1999**, 33, 279–295.
- [31] F. De Almeida Oroski, F. Chaves Alves, J. Vitor Bomtempo, *J. Bus. Chem.* **2014**, 11, 43–50.
- [32] J. Buddrus, B. Schmidt, *Grundlagen Der Organischen Chemie*, De Gruyter Verlag, Berlin, **2015**.
- [33] Z. Ying, L. Zhao, C. Zhang, Y. Yu, T. Liu, H. Cheng, F. Zhao, *RSC Adv.* **2015**, 5, 42095–42100.
- [34] J. Feßmann, H. Orth, *Angewandte Chemie Und Umwelttechnik Für Ingenieure*, Ecomed SICHERHEIT, Landsberg/Lech, **2002**.
- [35] H. Brendel, E. Hornung, D. Leistner, J. Neukirchner, H.-J. Schmidt, H. Winkler, L. Winkler, *Wissensspeicher Tribotechnik: Schmierstoffe - Gleitpaarungen - Schmiereinrichtungen*, Springer, Wien New York, **1978**.
- [36] U. J. Möller, J. Nassar, *Schmierstoffe Im Betrieb*, Springer, Berlin Heidelberg, **2002**.
- [37] M. Böttger, *Marktanalyse Nachwachsende Rohstoffe*, FNR, Siegsdorf, **2014**.
- [38] BAFA, *Mineralöldaten 2011*, **2012**.

- [39] G. W. Stachowiak, A. W. Batchelor, *Engineering Tribology*, Elsevier Inc., Amsterdam, **1993**.
- [40] F. Fischer, H. Tropsch, *Brennstoff-Chem.* **1923**, 4, 276–285.
- [41] W. Kaiser, R. Riedle, K. Winnacker, H. Harnisch, R. Steiner, *Chemische Technologie Band 6*, Carl Hanser Verlag, München Wien, **1983**.
- [42] W. J. Bartz, W. Dresel, A. Hubmann, P. Kotal, B. Lehmann, U. J. Möller, J. Müller, C. Nemack, E. Pelzer, G. Peschk, D. Ruppert, M. Schmoltzi, J. Steber, E. M. Stempfel, M. Völtz, R. G. Weyandt, M. Wildersohn, *Biologisch Schnell Abbaubare Schmierstoffe Und Arbeitsflüssigkeiten*, Expert Verlag, Böblingen, **1993**.
- [43] UFOP, *Marktinformation Ölsaaten Und Biokraftstoffe*, Berlin, **2013**.
- [44] H. Czichos, K.-H. Habig, *Tribologie-Handbuch: Tribometrie, Tribomaterialien, Tribotechnik*, Springer Vieweg, Wiesbaden, **2015**.
- [45] Concawe, *Concawe Report No. 5/96: Collection and Disposal of Used Lubricating Oil*, Brüssel, **1996**.
- [46] M. Sommer, Einfluss Des Schmierfetts Auf Das Tribologische System Radial-Wellendichtung-Betriebsverhalten Und Funktionsmodell, Universität Stuttgart, **2015**.
- [47] W. Bollmann, J. Spreadborough, *Nature* **1960**, 186, 29–30.
- [48] M. Asao, H. Mikami, *Solid Lubricant for Bearings Comprising a Mixture Containing a Lubricating Grease and Polyethylene Powder*, **1997**, US5804536A.
- [49] D. Scott, J. Blackwell, P. J. McCullagh, G. H. Mills, *Wear* **1970**, 15, 257–269.
- [50] A. S. Lyadov, Y. M. Maksimova, A. S. Shakhmatova, V. V. Kirillov, O. P. Parenago, *Russ. J. Appl. Chem.* **2018**, 91, 885–894.
- [51] R. Czarny, *Lubricating Greases*, Warsaw, **2004**.
- [52] D. I. für Normung, DIN 51502: Schmierstoffe Und Verwandte Stoffe; Kurzbezeichnung Der Schmierstoffe Und Kennzeichnung Der Schmierstoffbehälter, Schmiergeräte Und Schmierstellen, Berlin, **1990**.
- [53] D. I. für Normung, DIN 51818 : Schmierstoffe; Konsistenz-Einteilung Für Schmierfette; NLGI-Klassen, Berlin, **1981**.
- [54] ASTM International, ASTM D4950 - Standard Classification and Specification for Automotive Service Greases, **2019**.
- [55] H. Wittel, D. Jannasch, J. Voßiek, C. Spura, *Roloff/Matek Maschinenelemente*, Springer Verlag, Wiesbaden, **2017**.
- [56] E. Mobile, *Grundwissen Schmierfette*, **2017**.
- [57] E. A. Swaken, *NLGI Spokesm.* **1954**, 18, 8–13.
- [58] Y. M. Maksimova, A. S. Shakhmatova, S. O. Ilyin, O. A. Pakhmanova, A. S. Lyadov, S. V. Antonov, O. P. Parenago, *Pet. Chem.* **2018**, 58, 1064–1069.
- [59] L. Lei, S. Hongwei, *Ind. Lubr. Tribol.* **2011**, 63, 453–455.
- [60] C. Anthony, F. Achim, *Lubes Greases* **2004**, 10, 4–30.

-
- [61] M. S. Fulmer, "Introduction to Lubricants and Additives for Polymer Compounds," <https://www.plastico.com/documenta/contenido/3041760/5D-Lubricants.pdf>, **2020**.
- [62] G. W. Stachowiak, A. W. Batchelor, *Tribol. Ser.* **1993**, *24*, 59–119.
- [63] Deutsches Institut für Normung, DIN ISO 2176 - Mineralölerzeugnisse - Schmierfette - Bestimmung Des Tropfpunktes, Berlin, **1997**.
- [64] Exxon Mobil, *Die Richtigen Lagerzeiten Für Schmierstoffe Die Richtigen Lagerzeiten Für Schmierstoffe*, **2017**.
- [65] Deutsches Institut für Normung, DIN 51817 - Prüfung von Schmierstoffen - Bestimmung Der Ölabscheidung Aus Schmierfetten Unter Statischen Bedingungen, **2014**.
- [66] Deutsches Institut für Normung, DIN EN ISO 2160 - Mineralölerzeugnisse - Korrosionswirkung Auf Kupfer - Kupferstreifenprüfung, **1999**.
- [67] Deutsches Institut für Normung, DIN 51810-2 - Prüfung von Schmierstoffen - Prüfung Der Rheologischen Eigenschaften von Schmierfetten - Teil 2: Bestimmung Der Fließgrenze Mit Dem Oszillationsrheometer Und Dem Messsystem Platte/Platte, **2017**.
- [68] K. Schöffski, in *Chemie Unserer Zeit*, **2000**, pp. 170–175.
- [69] Deutsches Institut für Normung, DIN ISO 2049 - Mineralölerzeugnisse - Bestimmung Der Farbe (ASTM-Skala), **2001**.
- [70] G. Totten, S. Westbrook, R. Shah, *Fuels and Lubricants Handbook: Technology, Properties, Performance and Testing*, ASTM International, West Conshohocken, **2003**.
- [71] W. Weißbach, *Werkstoffkunde: Strukturen, Eigenschaften, Prüfung*, Vieweg, Wiesbaden, **2007**.
- [72] L. Lentini, M. Moradi, F. Colombo, *Tribol. Ind.* **2018**, *40*, 165–182.
- [73] M. J. Neale, *Tribology Handbook*, Elsevier, Oxford, **1996**.
- [74] B. Schulz, *Herstellung von Aerostatischen Lagern Mit Laserendbearbeitung*, VDI Verlag, Düsseldorf, **1999**.
- [75] S. A. Guelcher, K. M. Gallagher, J. E. Didier, D. B. Klinedinst, J. S. Doctor, A. S. Goldstein, G. L. Wilkes, E. J. Beckman, J. O. Hollinger, *Acta Biomater.* **2005**, *1*, 471–484.
- [76] G. Pompe, L. Häußler, P. Pötschke, D. Voigt, A. Janke, U. Geißler, B. Hupfer, G. Reinhardt, D. Lehmann, *J. Appl. Polym. Sci.* **2005**, *98*, 1308–1316.
- [77] H. Kinoshita, *J. Japanese Soc. Tribol.* **1997**, *42*, 930–935.
- [78] T. Endo, H. Kimura, T. Moriuchi, M. Okada, K. Yase, *J. Japanese Soc. Tribol.* **1990**, *35*, 343–348.
- [79] S. Akabe, K. Matsumoto, K. Yamaguchi, *Bearing Grease Composition for ABS Pump*, **1998**, US5846916.
- [80] T. P. Traise, *NLGI Spokesm.* **1965**, *29*, 5–180.
-

- [81] P. M. Lugt, *Grease Lubrication in Rolling Bearings*, John Wiley & Sons, Chichester, **2014**.
- [82] C. Rasp, R. Timmermann, H. Perrey, B. Lehmann, S. Kussi, *US5314982A - Process for the Preparation of Polyurea Greases*, **1991**.
- [83] T. Yoshinari, Y. Onuki, Y. Suzuki, H. Kimura, *US6136762A - Method for Preparing Urea Grease Having Low Noise Properties*, **1999**.
- [84] J. L. Dreher, C. F. Carter, *NLGI Spokesman* **1970**, *33*, 4–390.
- [85] A. V. Sergeeva, A. M. Danilov, A. P. Doroshuk, Y. G. Soborov, *Chem. Technol. Fuels Oils* **1986**, *22*, 575–577.
- [86] K. Kranz, W. P. Scott, *NLGI Spokesm.* **1993**, *57*, 199–205.
- [87] J. Root, *NLGI Spokesm.* **1995**, *58*, 439–441.
- [88] Z. Shen, F. Geng, X. Fan, Z. Shen, H. Wang, *Ind. Lubr. Tribol.* **2016**, *68*, 611–616.
- [89] X. Z. Dai, P. Guo, D. M. Hong, J. D. Hui, Z. M. Hui, F. Geng, *Mater. Res. Innov.* **2015**, *19*, 5588–5591.
- [90] R. A. El-Adly, A. Y. El-Naggar, M. F. Hussein, B. M. Raafat, *Pet. Sci. Technol.* **2019**, *37*, 1289–1297.
- [91] B. P. Tonkonogov, A. Y. Kilyakova, S. Z. Shumakaeva, V. A. Vinokurov, R. Z. Safieva, O. V. Popova, O. P. Parenago, *Izv. Vyss. Uchebnykh Zaved. Seriya Khimiya i Khimicheskaya Tekhnologiya* **2019**, *62*, 73–78.
- [92] A. S. Lyadov, Y. M. Maksimova, S. O. Ilyin, S. N. Gorbacheva, O. P. Parenago, S. V. Antonov, *Russ. J. Appl. Chem.* **2018**, *91*, 1735–1741.
- [93] M. V. Garshin, Y. V. Porfiryev, V. A. Zaychenko, S. A. Shuvalov, D. S. Kolybelsky, P. A. Gushchin, V. A. Vinokurov, *Pet. Chem.* **2017**, *57*, 1177–1181.
- [94] L. I. Borisenko, Y. L. Ishchuk, *Chem. Technol. Fuels Oils* **2004**, *40*, 415–417.
- [95] R. Ma, W. Li, Q. Zhao, D. Zheng, X. Wang, *Tribol. Lett.* **2019**, *67*, 1–9.
- [96] D. K. Verma, Kalyani, V. Jaiswal, R. B. Rastogi, *Tribol. Trans.* **2019**, *62*, 283–294.
- [97] Z. Cao, Y. Xia, C. Chen, *Tribol. Int.* **2018**, *120*, 446–454.
- [98] T. Bai, F. Geng, in *IOP Conf. Ser. Earth Environ. Sci.*, Institute Of Physics Publishing, **2018**.
- [99] Z. Wang, W. Wu, *Lubr. Sci.* **2018**, *30*, 16–22.
- [100] E. Z. Hu, Y. Xu, K. H. Hu, X. G. Hu, *Lubr. Sci.* **2017**, *29*, 541–555.
- [101] K. Gong, X. Wu, G. Zhao, X. Wang, *Tribol. Int.* **2017**, *116*, 172–179.
- [102] X. Wu, G. Zhao, X. Wang, W. Liu, *Tribol. Lett.* **2017**, *65*, 1–10.
- [103] J. Yan, H. Zeng, T. Liu, J. Mai, H. Ji, *Tribol. Trans.* **2017**, *60*, 621–628.
- [104] T. A. Zaimovskaya, E. G. Bordubanova, A. S. Lyadov, O. P. Parenago, *Chem. Technol. Fuels Oils* **2016**, *52*, 1–8.
- [105] L. Zhu, X. Wu, G. Zhao, X. Wang, *Appl. Surf. Sci.* **2016**, *363*, 145–153.
-

- [106] L. Zhu, X. Wu, G. Zhao, X. Wang, *Lubr. Sci.* **2016**, *28*, 433–448.
- [107] X. Wu, X. Wang, W. Liu, *RSC Adv.* **2014**, *4*, 6074–6082.
- [108] X. Wu, Q. Zhao, G. Zhao, J. Liu, X. Wang, *Ind. Eng. Chem. Res.* **2014**, *53*, 5660–5667.
- [109] Z. Song, M. Fan, Y. Liang, F. Zhou, W. Liu, *Tribol. Lett.* **2013**, *49*, 127–133.
- [110] M. Cai, Y. Liang, F. Zhou, W. Liu, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2011**, *3*, 4580–4592.
- [111] Z. Wang, Y. Xia, Z. Liu, T. Hu, *Proc. Inst. Mech. Eng. Part J J. Eng. Tribol.* **2011**, *225*, 139–150.
- [112] M. Cai, Z. Zhao, Y. Liang, F. Zhou, W. Liu, *Tribol. Lett.* **2010**, *40*, 215–224.
- [113] L. Liu, H. W. Sun, *Lubr. Sci.* **2010**, *22*, 405–413.
- [114] Carl Bechem GmbH, “Berutox FH 28 EPK 2,” <https://www.bechem.de/en/lubricants/berutox-fh-28-epk-2-4.html>, **2021**.
- [115] G. A. Jeffrey, *An Introduction to Hydrogen Bonding*, Oxford University Press, **1997**.
- [116] M. O. Sinnokrot, E. F. Valeev, C. D. Sherrill, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 10887–10893.
- [117] J. Than, “Van Der Waals Interactions - Chemistry LibreTexts,” [https://chem.libretexts.org/Bookshelves/Physical_and_Theoretical_Chemistry_Textbook_Maps/Supplemental_Modules_\(Physical_and_Theoretical_Chemistry\)/Physical_Properties_of_Matter/Atomic_and_Molecular_Properties/Intermolecular_Forces/Specific_Interactions/Van_Der_Waals_Interactions](https://chem.libretexts.org/Bookshelves/Physical_and_Theoretical_Chemistry_Textbook_Maps/Supplemental_Modules_(Physical_and_Theoretical_Chemistry)/Physical_Properties_of_Matter/Atomic_and_Molecular_Properties/Intermolecular_Forces/Specific_Interactions/Van_Der_Waals_Interactions), **2021**.
- [118] X. Jiang, X. Zhu, A. A. Arnold, X. Z. Kong, J. P. Claverie, *Ind. Eng. Chem. Res.* **2017**, *56*, 2993–2998.
- [119] D. J. Liaw, H. P. Huang, P. N. Hsu, W. H. Chen, *Polym. J.* **2002**, *34*, 307–312.
- [120] E. L. Papadopoulou, F. Pignatelli, S. Marras, L. Marini, A. Davis, A. Athanassiou, I. S. Bayer, *RSC Adv.* **2016**, *6*, 6823–6831.
- [121] W. Hiller, N. Engelhardt, A. L. Kampmann, P. Degen, R. Weberskirch, *Macromolecules* **2015**, *48*, 4032–4045.
- [122] J. L. Mansot, P. Terech, J. M. Martin, *Colloids and Surfaces* **1989**, *39*, 321–333.
- [123] V. Simic, L. Bouteiller, M. Jalabert, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 13148–13154.
- [124] O. Reynolds, *London, Edinburgh, Dublin Philos. Mag. J. Sci.* **1885**, *20*, 469–481.
- [125] F. Fleischmann, Ein Beitrag Zur Bestimmung Der Rheologischen Eigenschaften Selbstverdichtender Betone Mit Dem Kugel-Messsystem Dissertation Zur Erlangung Des Grades, Ruhr-Universität Bochum, **2014**.
- [126] T. G. Mezger, *Das Rheologie Handbuch: Für Anwender von Rotations- Und Oszillations-Rheometern.*, Vincentz, Hannover, **2006**.
- [127] P. Hiemenz, L. P. Timothy, *Polymer Chemistry*, CRC Press, Boca Raton, **2007**.

- [128] L. Gehm, *Rheologie - Praxisorientierte Grundlagen Und Glossar*, Vincentz Verlag, Hannover, **1998**.
- [129] S. Duthen, C. Rochat, D. Kleiber, F. Violleau, J. Daydé, C. Raynaud, C. Levasseur-Garcia, *PLoS One* **2018**, *10*, 1–14.
- [130] A. Romo-Uribe, *Source Proc. Math. Phys. Eng. Sci.* **2001**, *457*, 207–229.
- [131] J.-M. Piau, M. Dorget, J.-F. Paliarne, *J. Rheol.* **1999**, *43*, 305–314.
- [132] S. F. Calhoun, *ASLE Trans.* **1960**, *3*, 208–214.
- [133] ASTM International, *Des. D5706 – 16* **2012**, 1–9.
- [134] S. Okamura, *NLGI Spokesm.* **1992**, *56*, 94–100.
- [135] A. Kumar, S. Humphreys, B. Mallory, *12th Lubr. Grease NLGI-India Chapter* **2010**, 1–13.
- [136] G. Fish, *NLGI Spokesm.* **2020**, *84*, 28–41.
- [137] S. Jiang, H. Y. Cheng, R. H. Shi, P. X. Wu, W. W. Lin, C. Zhang, M. Arai, F. Y. Zhao, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2019**, *11*, 47413–47421.
- [138] S. Goyal, A. Chattopadhyay, K. Kasavajhala, U. D. Priyakumar, *J. Am. Chem. Soc.* **2017**, *139*, 14931–14946.
- [139] H. Han, S. Li, X. Zhu, X. Jiang, X. Z. Kong, *RSC Adv.* **2014**, *4*, 33520–33529.
- [140] L. Huang, D. Guo, S. Wen, *Tribol Lett* **2014**, *55*, 483–292.
- [141] Deutsches Institut für Normung, *DIN-51818 Schmierstoffe: Konsistenz-Einteilung Für Schmierfette*, **1981**.
- [142] W. Ernhofer, “Covestro produziert erstmals Anilin aus Biomasse,” <https://www.process.vogel.de/covestro-produziert-erstmal-anilin-aus-biomasse-a-612746/>, **2017**.
- [143] Covestro, “Covestro erhält erstmals nachhaltiges Benzol von Total,” <https://www.chemietechnik.de/energie-utilities/covestro-erhaelt-erstmal-nachhaltiges-benzol-von-total-267.html>, **2021**.
- [144] Covestro, “Covestro - Media Press: Erster biobasierter Lackhärter für lichtechte Polyurethanlacke,” <https://presse.covestro.de/news.nsf/id/erster-biobasierter-lackhaerter-fuer-lichteche-polyurethanlacke>, **2020**.
- [145] Covestro, “Projekt Sonnenwagen | Eine Desmodur® eco Fallstudie | Covestro AG,” <https://solutions.covestro.com/de/highlights/artikel/fallstudien/2019/desmodur-eco>, **2020**.
- [146] Covestro, “Nachwachsende Rohstoffbasis für Polyurethan-Beschichtungen: Bayer MaterialScience entwickelt ersten Lackhärter aus Biomasse, Covestro AG, Pressemitteilung - PresseBox,” <https://www.pressebox.de/inaktiv/bayer-materialscience-ag-leverkusen/Nachwachsende-Rohstoffbasis-fuer-Polyurethan-Beschichtungen-Bayer-MaterialScience-entwickelt-ersten-Lackhaerter-aus-Biomasse/boxid/735822>, **2015**.
- [147] D. Fischer, G. Jacobs, A. Stratmann, G. Burghardt, *Lubricants* **2018**, *6*, 1–13.

- [148] F. Ullmann, *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, Wiley-VCH, Michigan, **2003**.
- [149] H. Offenburg, *Kraftstoffeigenschaften Pflanzenöle Kraftstoffeigenschaften Verschiedener Pflanzenöle*, **2007**.
- [150] Carl Roth GmbH, *Sicherheitsdatenblatt Sojaöl*, **2021**.
- [151] Bürkle GmbH, *Viskositäten_DE*, **2011**.
- [152] R. D. O'Brien, *Fats and Oils*, CRC Press, **2009**.
- [153] S. Asadauskas, J. M. Perez, J. L. Duda, *Lubr. Eng.* **1997**, *53*, 35–41.
- [154] R. Sánchez, G. B. Stringari, J. M. Franco, C. Valencia, C. Gallegos, *Carbohydr. Polym.* **2011**, *85*, 705–714.
- [155] Beuth, "DIN EN ISO 6886 - 2016-07 - Beuth.de," <https://www.beuth.de/de/norm/din-en-iso-6886/252638575>, **2016**.
- [156] Schmierstoff-Zentrale.de, "[NLGI-Klassifizierung]," <https://www.schmierstoff-zentrale.de/glossar/nlgi-klassifizierung/>, **2019**.
- [157] R. Prabhu, C. V. Yelamaggad, G. Shanker, *Liq. Cryst.* **2014**, *41*, 1008–1016.
- [158] Covestro, "Desmodur® eco N 7300 | Covestro AG," https://solutions.covestro.com/de/products/desmodur/desmodur-eco-n-7300_84603813-18871289?SelectedCountry=DE, **2020**.
- [159] P. Ghosh, M. Hoque, • Gobinda Karmakar, *Polym. Bull* **2017**, *75*, 501–514.
- [160] F. Ouhib, M. Raynal, B. Jouvelet, B. Isare, L. Bouteiller, *Chem. Commun.* **2011**, *47*, 10683–10685.
- [161] I. Couronne, G. Blettner, P. Vergne, *Tribol. Trans.* **2000**, *43*, 619–626.
- [162] S. Vafaei, D. Fischer, M. Jopen, G. Jacobs, F. Koenig, R. Weberskirch, *Lubricants* **2021**, *9*, 80–94.
- [163] Carl Bechem GmbH, *Berutox FH28 EPK2 Sicherheitsdatenblatt*, **2010**.
- [164] A. R. Wilson, *Proc. Inst. Mech. Eng.* **1979**, *193*, 185–192.
- [165] P. Cann, H. Spikes, *NLGI Spokesm.* **1992**, *56*, 21–27.
- [166] P. Cann, *Proc. Inst. Mech. Eng. Part J J. Eng. Tribol.* **1999**, *213*, 405–416.
- [167] P. Cann, *Lubr. Sci.* **2007**, *19*, 183–196.
- [168] G. E. Morales-Espejel, P. M. Lugt, H. R. Pasaribu, H. Cen, *Tribol. Int.* **2014**, *74*, 7–19.
- [169] F. Cyriac, P. M. Lugt, R. Bosman, C. J. Padberg, C. H. Venner, *Tribol. Lett.* **2016**, *61*, 1–13.
- [170] S. Boileau, L. Bouteiller, F. Lauprêtre, F. Lortie, *New J. Chem.* **2000**, *24*, 845–848.
- [171] L. Bouteiller, O. Colombani, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 8893–8898.
- [172] T. Pinault, B. Isare, L. Bouteiller, *ChemPhysChem* **2006**, *7*, 816–819.

- [173] T. Shikata, T. Nishida, B. Isare, M. Linares, R. Lazzaroni, L. Bouteiller, *J. Phys. Chem. B* **2008**, *112*, 8459–8465.
- [174] P. Brocorens, M. Linares, C. Guyard-Duhayon, R. Guillot, B. Andrioletti, D. Suhr, B. Isare, R. Lazzaroni, L. Bouteiller, *J. Phys. Chem. B* **2013**, *117*, 5379–5386.
- [175] P. S. Venkataramani, R. G. Srivastava, S. K. Gupta, *J. Synth. Lubr.* **1987**, *4*, 229–244.
- [176] M. N. Razali, M. Aizudin, A. Aziz, N. Adilah, M. Salehan, R. M. Yunus, *Aust. J. Basic Appl. Sci.* **2017**, *11*, 154–159.
- [177] A. Mohamed, V. Tirth, B. M. Kamel, *J. Mater. Res. Technol.* **2020**, *9*, 6178–6185.
- [178] F. Tao, S. L. Bernasek, *Chem. Rev.* **2007**, *107*, 1408–1453.
- [179] H. Furuya, K. Asahi, A. Abe, *Polym. J.* **1986**, *18*, 779–782.
- [180] S. Jiang, R. Shi, H. Cheng, C. Zhang, F. Zhao, *Green Energy & Environment* **2017**, *2*, 370–376.
- [181] D. Fragiadakis, R. Gamache, R. B. Bogoslovov, C. M. Roland, *Polymer* **2010**, *51*, 178–184.
- [182] M. Esfahanizadeh, E. Sabbaghian, S. Mehdipour-Ataei, S. Jalilian, S. Babanzadeh, *Adv Polym Technol* **2015**, *34*, 1–9.
- [183] W. Awad, C. A. Wilkie, W. H. Awad, *DOI. Polym.* **2010**, *51*, 2277–2285.
- [184] M. A. Thorseth, J. D. Harris, J. Gu, J. Cuthbert, L. Huffman, K. Capaldo, Z. Jia, *Microsc. Microanal.* **2021**, *27*, 12–19.
- [185] K. R. Kunduru, A. Basu, M. H. Zada, A. J. Domb, *Biomacromolecules* **2015**, *16*, 2572–2587.
- [186] M. C. Dwivedi, S. Sapre, *J. Synth. Lubr.* **2002**, *19*, 229–241.
- [187] J. L. Tymoczko, L. Stryer, *Stryer Biochemie*, Spektrum, Heidelberg, **2012**.
- [188] M. J. Diamond, B. Freedman, J. A. Garibaldi, *Int. Biodeterior. Bull.* **1975**, *11*, 127–132.
- [189] L. Zhang, C. Xiong, X. Deng, *J. Appl. Polym. Sci.* **1995**, *56*, 103–112.
- [190] P. Bordes, E. Pollet, L. Avérous, *Prog. Polym. Sci.* **2009**, *34*, 125–155.
- [191] D. Briassoulis, P. Tserotas, I. G. Athanasoulia, *J. Clean. Prod.* **2021**, *318*, 128555.
- [192] S. M. Satti, A. A. Shah, *Lett. Appl. Microbiol.* **2020**, *70*, 413–430.
- [193] S. Kumar Ghosh, S. Pal, S. Ray, *Env. Sci Pollut Res* **2013**, *20*, 4339–4355.
- [194] Y. Tokiwa, T. Suzuki, *Agric. Biol. Chem.* **1977**, *41*, 265–274.
- [195] Y. Tokiwa, T. Suzuki, *Nature* **1977**, *270*, 76–78.
- [196] G. B. Ardisson, M. Tosin, M. Barbale, F. Degli-Innocenti, *Front. Microbiol.* **2014**, *5*, 1–7.
- [197] M. Tobajas, V. Verdugo, A. M. Polo, J. J. Rodriguez, A. F. Mohedano, *Environ. Technol. (United Kingdom)* **2016**, *37*, 713–721.

- [198] E. Beran, *Tribol. Int.* **2008**, *41*, 1212–1218.
- [199] G. V. Barabanova, N. P. Averina, S. A. Belkina, L. N. Rudavets, *Khimiya i Tekhnologiya Topl. i Masel* **1989**, *7*, 19–20.
- [200] H. Méheust, J.-F. Le Meins, E. Grau, H. Cramail, *ACS Appl. Polym. Mater.* **2021**, *3*, 811–818.
- [201] E. Skoog, J. H. Shin, V. Saez-Jimenez, V. Mapelli, L. Olsson, *Biotechnol. Adv.* **2018**, *36*, 2248–2263.
- [202] A. Fuessl, M. Yamamoto, A. Schneller, *Ref. Modul. Mater. Sci. Mater. Eng.* **2016**, 1–25.
- [203] B. NEWS, “Rennovia enters pilot stage of its bio-based 1.6- hexanediol (HDO) platform, accelerating the race to bio-nylon – Bioplastics News,” <https://bioplasticsnews.com/2017/03/28/rennovia-bio-based-hdo-bio-nylon/>, **2019**.
- [204] F. Aric, *Pure Appl. Chem.* **2021**, *93*, 551–560.
- [205] S. Chang, X. He, B. Li, X. Pan, *Front. Chem.* **2021**, *9*, 1–7.
- [206] X. Huang, J. M. Ludenhoff, M. Dirks, X. Ouyang, M. D. Boot, E. J. M. Hensen, *ACS Catal.* **2018**, *8*, 11184–11190.
- [207] C. Zhou, Z. Wei, Y. Yu, S. Shao, X. Leng, Y. Wang, Y. Li, *Mater. Today Commun.* **2019**, *19*, 450–458.
- [208] L. L. Jacobsen, W. H. Ray, *AIChE* **1992**, *38*, 911–925.
- [209] J. Shen, Y. Caydamli, A. Gurarslan, S. Li, A. E. Tonelli, *Polymer* **2017**, *124*, 235–245.
- [210] D. N. Bikiaris, G. Z. Papageorgiou, D. J. Giliopoulos, C. A. Stergiou, *Macromol. Biosci.* **2008**, *8*, 728–740.
- [211] L. Genovese, M. Gigli, N. Lotti, M. Gazzano, V. Siracusa, A. Munari, M. Dalla Rosa, *Ind. Eng. Chem. Res.* **2014**, *53*, 10965–10973.
- [212] I. Jakubowicz, *Polym. Degrad. Stab.* **2003**, *80*, 39–43.
- [213] R. Cossu, R. Raga, *Waste Manag.* **2008**, *28*, 381–388.
- [214] G. G. Stefanini, R. A. Byrne, P. W. Serruys, A. de Waha, B. Meier, S. Massberg, P. Jüni, A. Schömig, S. Windecker, A. Kastrati, *Eur. Heart J.* **2012**, *33*, 1214–1222.
- [215] J. Lévesque, H. Hermawan, D. Dubé, D. Mantovani, *Acta Biomater.* **2008**, *4*, 284–295.
- [216] N. Kasmi, M. Majdoub, G. Z. Papageorgiou, D. N. Bikiaris, *Polym. Degrad. Stab.* **2018**, *152*, 177–190.
- [217] Blauer Engel das Umweltzeichen, *Biologisch Abbaubare Schmierstoffe Und Hydraulikflüssigkeiten DE-UZ 178 Vergabekriterien Ausgabe Juli 2014*, Bonn, **2014**.
- [218] M. J. Elrod, R. J. Saykally, *Chem. Rev* **1994**, *94*, 1975–1997.
- [219] B. R. Wiesent, Lehrstuhl Für Messsystem- Und Sensortechnik Miniaturisiertes Infrarot-Spektrometer Zur Online-Ölzustandsüberwachung In, TU München, **2012**.

- [220] G. Böhme, *Strömungsmechanik Nichtnewtonscher Fluide*, Teubner, Leipzig, **2000**.
- [221] M. Kyulavska, N. Toncheva-Moncheva, J. Rydz, in *Handb. Ecomater.*, Springer, Cham, **2019**, pp. 2901–2934.
- [222] G. L. Kennedy Jr., *Drug Chem. Toxicol.* **2007**, *30*, 145–157.
- [223] J. O. Odigure, A. S. Abdulkareem, A. Jimoh, J. O. Okafor, A. A. Abiodun, *Energy Sources Part A - Recover. Util. Environ. Eff.* **2015**, *37*, 1846–1852.
- [224] J. A. Dixon, *Polyamides as Thickener*, **1955**, US2830954A.
- [225] R. N. Nipe, *Grease Composition*, **1974**, US3857797A.
- [226] B. Görlach, *Schmierstoff Oder Fett Mit Einem Verdicker*, **2002**, DE20220962U1.
- [227] D. Meijer, R. Pasaribu, *Polymer Thickened Grease Compositions with Improved Low Friction Properties*, **2010**, US20130331307A1.
- [228] P. Geboes, E. Bartolomeeusen, G.-J. Van Pelt, D. Van Den Plas, J. Versteegen, *Adhesive and/or Sealant Composition*, **2019**, EP3617249A1.
- [229] Y. Kinoshita, *Die Makromol. Chemie* **1959**, *33*, 1–20.
- [230] C. A. Angell, K. L. Ngai, G. B. McKenna, P. F. McMillan, S. W. Martin, *J. Appl. Phys.* **2000**, *88*, 3113–3157.
- [231] G. Yang, M. Jikei, M.-A. Kakimoto, *Macromolecules* **1999**, *32*, 2215–2220.
- [232] M. Herrera, G. Matuschek, A. Kettrup, *Chemosphere* **2001**, *42*, 601–607.
- [233] H. Friebolin, *Ein- Und Zweidimensionale NMR-Spektroskopie: Eine Einführung*, Wiley-VCH Verlag, Darmstadt, **2013**.
- [234] A. Bax, D. Donald G, *J. Magn. Reson.* **1985**, *6*, 355–360.
- [235] G. W. Ehrenstein, G. Riedel, P. Trawiel, *Praxis Der Thermischen Analyse von Kunststoffen*, Hanser-Verlag, München, **2003**.
- [236] G. W. H. Höhne, W. Hemminger, H. J. Flammersheim, *Differential Scanning Calorimetry*, Springer, Berlin, **1996**.

10. Anhang

10.1 Abkürzungsverzeichnis

Abkürzungen

AS	Adipinsäure
ASTM	<i>American Society for Testing and Materials</i>
AW	<i>anti-wear</i>
BAMF	2,5-Bisaminomethylenfuran
BD	1,4-Butandiol
BHMF	2,5-Bishydroxymethylenfuran
BS	Bernsteinsäure
CTC	Kritische Verdickerkonzentration
DCF	Dicarbonsäurefuran
DDS	1,12-Dodecandisäure
DIN	Deutsches Institut für Normung
DSC	<i>differential scanning calorimetry</i>
EHD	Elastohydrodynamik
EP	<i>extrem pressure</i>
FNR	Fachagentur Nachwachsende Rohstoffe e.V.
FTIR	Fourier-Transform-Infrarot
GPC	Gelpermeationschromatigraphie
HD	1,6-Hexandiol
HDA	1,6-Hexamethyldiamin
IR	Infrarot
ISO (DIN ISO)	<i>International Organization for Standardization</i>
ISO	Isosorbid
LCP	<i>liquid crystal polymers</i>
LVE	Linear viskoelastischer Bereich
MDA	4,4'-Diaminodiphenylmethan
MDI	4,4'-Methylendiphenylisocyanat
MSE	Institut für Maschinenelemente und Systementwicklung
NaWaRo	Nachwachsende Rohstoffe
NLGI	<i>National Lubricating Grease Institute</i>
NMR	<i>nuclear magnetic resonanz</i>
ODA	1,8-Octamethyldiamin
OECD	<i>Organisation for Economic Co-operation and Development</i>
PAO	Poly- α -Olefine
PDA	1,5-Pentamethyldiamin
PrD	1,3-Propandiol
PTFE	Polytetrafluorethylen

PUR	Polyurethane
REM	Rasterelektronenmikroskopie
SAXS	<i>small-angle X-ray scattering</i>
SRV	Schwing-Reib-Verschleiß
SS	Sebazinsäure
TDI	Toluol-2,4-diisocyanat
TEM	Transmissionselektronenmikroskopie
TGA	Thermogravimetrische Analyse
WAXS	<i>wide-angle X-ray scattering</i>

Symbole und spezielle Einheiten

μ_R	Bereich des Reibwerts
D	Dispersitätsindex
E_{HD}	Bereich der hydrodynamischen Filmbildung
G'	Speichermodulus
G''	Verlustmodulus
Gew.-%	Gewichtsprozent
Da	Dalton
M_n	mittlere Molmasse
P_n	Polymerisationsgrad
ppm	<i>parts per million</i>
rpm	<i>rounds per minute</i>
T_g	Glasübergangstemperatur
T_K	Kristallisationstemperatur
T_M	Schmelztemperatur
T_{TP}	Tropfpunkt
T_Z	Zersetzungstemperatur
γ	Deformation
γ^*	Deformation an Punkt τ^*
γ_F	Relative Fließgrenze [%]
γ_y	Relative Nachgebegrenze [%]
η_∞	Intrinsische Viskosität
ν	Frequenz
τ	Schubspannung
τ_F	Absolute Fließgrenze [Pa]
τ_y	Absolute Nachgebegrenze [Pa]

10.2 Abbildungsverzeichnis

Abbildungen

Abb. 1: Übersicht der typischen Nutzpflanzen und -tiere als nachwachsende Rohstoffe.....	3
Abb. 2: Vergleich der Basischemikalien aus nachwachsenden und fossilen Rohstoffen.	4
Abb. 3: Verwendete nachwachsende Rohstoffe in der deutschen chemischen Industrie in 2018. ^[13]	5
Abb. 4: Auftragung des Polymerisationsgrads P_n in Abhängigkeit vom Umsatzgrad x . ^[24,26]	13
Abb. 5: Auftragung des Polymerisationsgrads P_n gegen den Überschuss eines Monomers in mol%. ^[27]	15
Abb. 6: Unterscheidung von Biopolymeren und biobasierten Polymeren.....	16
Abb. 7: Auflistung der nachwachsenden Basischemikalien nach PELCKMANS. ^[10]	17
Abb. 8: Synthese von Aminen ausgehend von verschiedenen funktionellen Gruppen. ^[10]	18
Abb. 9: Übersicht der vier Untergruppen an Schmierstoffen.....	19
Abb. 10: Gesamtmarkt von Schmierölen und Schmierfetten in Tonnen bzw. in Prozent in Deutschland 2011. ^[37,38]	20
Abb. 11: Aufteilung der Schmieröle hinsichtlich ihres Ursprungs.	21
Abb. 12: Verteilung der Rohstoffe für biogene Schmierstoffe in Deutschland 2011. ^[37]	22
Abb. 13: Übersicht über Verlustschmierstoffe in Tonnen pro Jahr in Europa 1996. ^[37,45]	23
Abb. 14: Schematische Darstellung der Zusammensetzung kommerzieller Schmierfette.	24
Abb. 15: Strukturformeln der Diisocyanate MDI und TDI.....	31
Abb. 16: Exemplarisches ¹ H-NMR-Spektrum eines MDI-MDA-Verdickers in H ₂ SO ₄ mit D ₂ O als Referenz.	36
Abb. 17: Beispielgraph einer Fließgrenzenbestimmung nach DIN 51810-2.	38
Abb. 18: Bestimmung der Fließgrenze γ_F in % (blau) bzw. τ_F in Pascal (orange) von MDI-MDA _(2, PAO6) bei unterschiedlichem Gewichtsanteil an Verdicker.....	39
Abb. 19: Auftragung der Schubspannung gegen die zugehörige Deformation bei gleichem Polymerisationsgrad und steigendem Verdickeranteil an MDI-MDA.....	41
Abb. 20: Erklärung des WINDHAB-Modells am Beispiel von MDI-MDA _(2, PAO6) mit 5 Gew.-% Verdicker.....	42
Abb. 21: Ergebnisse der Fließgrenzenbestimmung in Prozent für alle drei Verdickersysteme in PAO6 in Abhängigkeit des Polymerisationsgrades.	43
Abb. 22: Auftragung des G'_{LVE} und G''_{LVE} gegen den Polymerisationsgrad P_n für alle drei Polyureasysteme in Korrelation zu den Eindringtiefen der Penetrationsmessung und daraus resultierender NLGI-Klassen in PAO6.	46
Abb. 23: Ergebnisgraph für einen Laststufentest am Beispiel des MDI-ODA _(6, PAO6) -Systems.	47
Abb. 24: Erreichte Laststufe in Newton für alle 18 Polyureasysteme in PAO6 mit variierendem P_n im Laststufentest.....	48
Abb. 25: Erreichte Laufzeit bis zum Auftreten eines Reibungsausschlags für alle 18 Polyureasysteme in PAO6 mit variierendem P_n im Laststufentest.	49
Abb. 26: Erreichte Gesamtlaufzeit des Laststufentests in Minuten für alle 18 Polyureasysteme in PAO6 mit variierendem P_n im Laststufentest.	50
Abb. 27: Fläche unter dem Reibungskoeffizienten für alle 18 Polyureasysteme in PAO6 mit variierendem P_n im Laststufentest.....	51

Abb. 28: Auftragung der bestimmten Tropfpunkte gegen den Polymerisationsgrad für die Systeme MDI-MDA _(PAO6) (blau), MDI-ODA _(PAO6) (orange), MDI-HDA _(PAO6) (grün).....	52
Abb. 29: REM Aufnahmen des MDI-MDA- (a,b), MDI-ODA- (c,d) und MDI-HDA-Systems (e,f) nach Extraktion aus PAO6 mit Cyclohexan für eine Woche.	55
Abb. 30: Strukturformeln des Diisocyanats PDI und der Diamine BAMF, MDA, PDA.	58
Abb. 31: ¹ H-NMR-Spektrum des PDI-BAMF ₍₉₎ -Verdickers in H ₂ SO ₄ mit D ₂ O als Referenz.	61
Abb. 32: Der <i>Tube-Inversion-Test</i> am Beispiel von zwei Proben (links bestanden, rechts nicht bestanden).....	65
Abb. 33: Ergebnisse der Fließgrenzenbestimmung in Prozent für PDI-PDA (gelb), PDI-BAMF (grün) und PDI-MDA (rot) in Rizinusöl in Abhängigkeit des Polymerisationsgrades mit MDI-MDA _(PAO6) (orange) als Referenz.	68
Abb. 34: Vergleich der Ergebnisse der Fließgrenzenbestimmung in Abhängigkeit des Polymerisationsgrades herkömmlicher Polyureaverdicker in PAO6 Öl (blau, orange) mit biobasierten Polyureaverdickern (in Rizinusöl).....	69
Abb. 35: Fließgrenze des PDI-MDA ₍₉₎ -Systems in verschiedenen Grundölen mit konstantem Verdickeranteil von 15 Gew.-% und konstantem Polymerisationsgrad von 9.	70
Abb. 36: Strukturformel von Triricinolein ^[159]	71
Abb. 37: Schmierfilmdickenmessung in Abhängigkeit der Rollgeschwindigkeit für das PDI-BAMF _(9, RZÖ) -System (orange) bei 40 °C. ^[162]	72
Abb. 38: Schmierfilmdickenmessung in Abhängigkeit der Rollgeschwindigkeit für das PDI-MDA _(9, RZÖ) -System (grün) bei 40 °C. ^[162]	73
Abb. 39: Schmierfilmdickenmessung in Abhängigkeit der Rollgeschwindigkeit für das PDI-PDA _(9, RZÖ) -System (blau) bei 40 °C. ^[162]	74
Abb. 40: Vergleich der Schmierfilmdickenmessung in Abhängigkeit der Rollgeschwindigkeit für die Systeme PDI-BAMF _(9, RZÖ) (orange), PDI-MDA _(9, RZÖ) (grün) und PDI-PDA _(9, RZÖ) (blau) bei 40 °C. ^[162]	75
Abb. 41: Reibungsmessung in Abhängigkeit der Rollgeschwindigkeit für das PDI-BAMF _(9, RZÖ) -System (orange) bei 40 °C. ^[162]	76
Abb. 42: Reibungsmessung in Abhängigkeit der Rollgeschwindigkeit für das PDI-MDA _(9, RZÖ) -System (grün) bei 40 °C. ^[162]	77
Abb. 43: Reibungsmessung in Abhängigkeit der Rollgeschwindigkeit für das PDI-PDA _(9, RZÖ) -System (blau) bei 40 °C. ^[162]	78
Abb. 44: Vergleich der Reibungsmessung in Abhängigkeit der Rollgeschwindigkeit für die Systeme PDI-BAMF _(9, RZÖ) (orange), PDI-MDA _(9, RZÖ) (grün) und PDI-PDA _(9, RZÖ) (blau) bei 40 °C. ^[162]	78
Abb. 45: IR-Spektren des PDI-MDA ₍₉₎ -Verdickers in verschiedenen Grundölen mit 20 Gew.-% Verdicker und des jeweiligen Grundöls als Referenz.	79
Abb. 46: IR-Spektren des extrahierten PDI-MDA ₍₉₎ -Verdickers aus verschiedenen Grundölen.....	81
Abb. 47: Ergebnisse der SAXS-Messungen am PDI-MDA ₍₉₎ -System in verschiedenen Grundölen mit 15 Gew.-% Verdicker und am extrahierten Verdicker.	83
Abb. 48: Ergebnisse der WAXS-Messungen am PDI-MDA ₍₉₎ -System in verschiedenen Grundölen mit 15 Gew.-% Verdicker und am extrahierten Verdicker.	84
Abb. 49: REM-Aufnahmen der biobasierten Systeme PDI-PDA ₍₉₎ (d), PDI-BAMF ₍₉₎ (e), PDI-MDA ₍₉₎ (f) im Vergleich zu den nicht biobasierten Systemen MDI-MDA _(10,5) (a), MDI-	

ODA ₍₁₀₎ (b), MDI-HDA _(10,4) (c) nach Extraktion aus Rizinusöl mit Ethylacetat bzw. aus PAO6 mit Cyclohexan für eine Woche.	87
Abb. 50: Vergleichsbilder von Ureaverdickern aus der Literatur nach a) SOMMER ^[46] , b) HUANG <i>et al.</i> ^[140] , c) THORSETH <i>et al.</i> ^[184] , d) CYRIAC <i>et al.</i> ^[169] und SiO ₂ als Verdicker nach e) HUANG <i>et al.</i> ^[140]	88
Abb. 51: Verwendete biobasierte Dicarbonsäuren.	97
Abb. 52: Verwendete biobasierte Diole.	98
Abb. 53: ¹ H-NMR des extrahierten DDS-PrD ($P_n = 8,8$) Verdickers in H ₂ SO ₄ mit D ₂ O als Referenz.	102
Abb. 54: Acht Polyestersysteme in Rizinusöl mit grundsätzlicher Eignung als Verdicker. .	103
Abb. 55: Bestimmte Fließgrenzen γ_F der Polyestersysteme in Rizinusöl mit 30 Gew.-% Verdicker.	104
Abb. 56: Fließgrenze γ_F der Polyestersysteme in Rizinusöl in Abhängigkeit der CH ₂ -Gruppen durch Variation der Dicarbonsäure mit gleichem Diol.	106
Abb. 57: Vergleich der Ergebnisse der Fließgrenzenbestimmung in Abhängigkeit des Polymerisationsgrades der Polyesterverdicker in Rizinusöl mit 30 Gew.-% Verdicker.	108
Abb. 58: Fließgrenzen der Polyestersysteme für höhere Polymerisationsgrade in Rizinusöl mit 30 Gew.-% Verdicker.	109
Abb. 59: Vergleich der Schmierfilmdickenmessung in Abhängigkeit der Rollgeschwindigkeit für DDS-BD _(8,9, RZÖ) (blau), DDS-PrD _(8,8, RZÖ) (grün) und BS-BD _(9,2, RZÖ) (rot) bei 40 °C.	114
Abb. 60: Vergleich der Reibungsmessung in Abhängigkeit der Rollgeschwindigkeit für DDS-BD _(8,9, RZÖ) (blau), DDS-PrD _(8,8, RZÖ) (grün) und BS-BD _(9,2, RZÖ) (rot) bei 40 °C.	115
Abb. 61: REM-Aufnahmen der Polyharnstoffsysteme PDI-PDA ₍₉₎ (d), PDI-BAMF ₍₉₎ (e), PDI-MDA ₍₉₎ (f) im Vergleich zu den Polyestersystemen BS-BD _(9,2) (a), DDS-BD _(8,9) (b), DDS-PrD _(8,8) (c) nach Extraktion mit Ethylacetat.	117
Abb. 62: Ergebnisse der SAXS-Messungen am DDS-HD ₍₉₎ -Verdicker (25 Gew.-%) in verschiedenen Grundölen und am extrahierten Verdicker.	124
Abb. 63: Ergebnisse der WAXS-Messungen am DDS-HD ₍₉₎ -Verdicker (25 Gew.-%) in verschiedenen Grundölen und am extrahierten Verdicker.	125
Abb. 64: Ergebnisse der SAXS-Messungen am DDS-HD ₍₉₎ -Verdicker in Abhängigkeit des Verdickeranteils in Rizinusöl.	126
Abb. 65: Ergebnisse der WAXS-Messungen am DDS-HD ₍₉₎ -Verdicker in Abhängigkeit des Verdickeranteils in Rizinusöl.	127
Abb. 66: IR-Spektren des DDS-HD ₍₉₎ -Verdickers (25 Gew.-%) in verschiedenen Grundölen und des jeweiligen Grundöls als Referenz.	128
Abb. 67: IR-Spektren des extrahierten DDS-HD ₍₉₎ -Verdickers aus den jeweiligen Grundölen.	129
Abb. 68: IR-Spektren des DDS-HD ₍₉₎ -Verdickers in Rizinusöl in Abhängigkeit der Verdickerkonzentration.	130
Abb. 69: Vergrößerter Bereich der IR-Spektren des DDS-HD ₍₉₎ -Verdickers in Rizinusöl zwischen 1670 – 1770 cm ⁻¹ in Abhängigkeit der Verdickerkonzentration.	130
Abb. 70: Ergebnisse der Fließgrenzenbestimmung γ_F des DDS-HD ₍₉₎ -Verdickers in verschiedenen Grundölen.	131
Abb. 71: Ergebnisse der Fließgrenzenbestimmung des DDS-HD _(9, RZÖ) -Systems in Abhängigkeit der Verdickerkonzentration.	132
Abb. 72: Ausgewählte Dicarbonsäuren und Diamine für die Herstellung der Polyamidverdicker.	137

Abb. 73: $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum des AS-MDA-Verdickers ($P_n = 8,3$) in H_2SO_4 mit D_2O als Referenz.	140
Abb. 74: Bestandener <i>Tube-Inversion-Test</i> der Polyamidsysteme AS-MDA _(8,3, RZÖ) (links) und DCF-BAMF _(8,9, RZÖ) (rechts).	141
Abb. 75: Bestimmte Fließgrenzen γ_F der Polyamidsysteme AS-MDA _(8,3, RZÖ) (blau) und DCF-BAMF _(8,9, RZÖ) (orange) mit 30 Gew.-% Verdickeranteil.	142
Abb. 76: Vergleich der Schmierfilmdickenmessung in Abhängigkeit der Rollgeschwindigkeit für die Systeme AS-MDA _(8,3, RZÖ) (blau) und DCF-BAMF _(8,9, RZÖ) (rot) bei 40 °C.	144
Abb. 77: Vergleich der Reibungsmessung in Abhängigkeit der Rollgeschwindigkeit für das AS-MDA _(8,3, RZÖ) - (blau) und das DCF-BAMF _(8,9, RZÖ) -System (rot) bei 40 °C.	145
Abb. 78: REM-Aufnahmen der Polyamidsysteme AS-MDA _(8,3) (a) und DCF-BAMF _(8,9) (b) im Vergleich zu den Polyharnstoffsystemen PDI-PDA ₍₉₎ (d), PDI-BAMF ₍₉₎ (e) und PDI-MDA ₍₉₎ (f), sowie das AS-MDA _(8,3) -System bei einer geringeren Auflösung (c) nach Extraktion.	150
Abb. 79: Lichtmikroskopieaufnahmen der Polyamidfette am AS-MDA _(8,3, RZÖ) - (a) und DCF-BAMF _(8,9, RZÖ) - (b) System 6 Wochen nach der Synthese.	151
Abb. 80: Kameraaufnahme einer Tropfpunktmessung.	165
Abb. 81: Ultra TURRAX Tube Drive®.	169
Abb. 82: Umlaufapparatur der Polykondensation der Polyesterverdicker.	176
Abb. 83: Reaktionsapparatur der Polykondensation der Polyamidverdicker.	192

Schema

Schema 1: Reaktionsgleichung der Photosynthese von Kohlenstoffdioxid und Wasser.	2
Schema 2: Reaktionsschema der FISCHER-TROPSCH-Synthese. ^[11]	4
Schema 3: Beispiele für eine Polyaddition mit bifunktionellen Monomeren.	7
Schema 4: Beispiele für eine Polykondensation mit bifunktionellen Monomeren.	8
Schema 5: Teilschritte der Polykondensation.	10
Schema 6: Kommerziell verwendetes Harnstoffverdickersystem auf Basis von MDI und MDA.	33
Schema 7: Herstellung der MDI-basierten Polyharnstoffverdicker mit MDA, ODA bzw. HDA als Diaminkomponente.	35
Schema 8: Herstellung der PDI (5) basierten Polyharnstoffverdicker mit MDA (2), BAMF (6) bzw. PDA (7) als Diamin.	59
Schema 9: Herstellung der Polyesterverdicker durch Polykondensation in Toluol als Schleppmittel.	99
Schema 10: Darstellung des variablen Strukturparameters der sieben Polyesterverdicker. .	104
Schema 11: Herstellung der Polyamidverdicker durch Schmelzpolykondensation.	138

Bildrechte

Teilbilder der Abbildung 9 bzw. Abbildung 11 enthalten urheberrechtlich geschützte Photographien. Die Originalquellen dieser Photographien sind unter folgenden URL angegeben. Die Nutzung der Bildrechte erfolgte nach dem Prinzip der fairen Verwendung zur Förderung und Vermittlung neuer wissenschaftlicher Erkenntnisse.

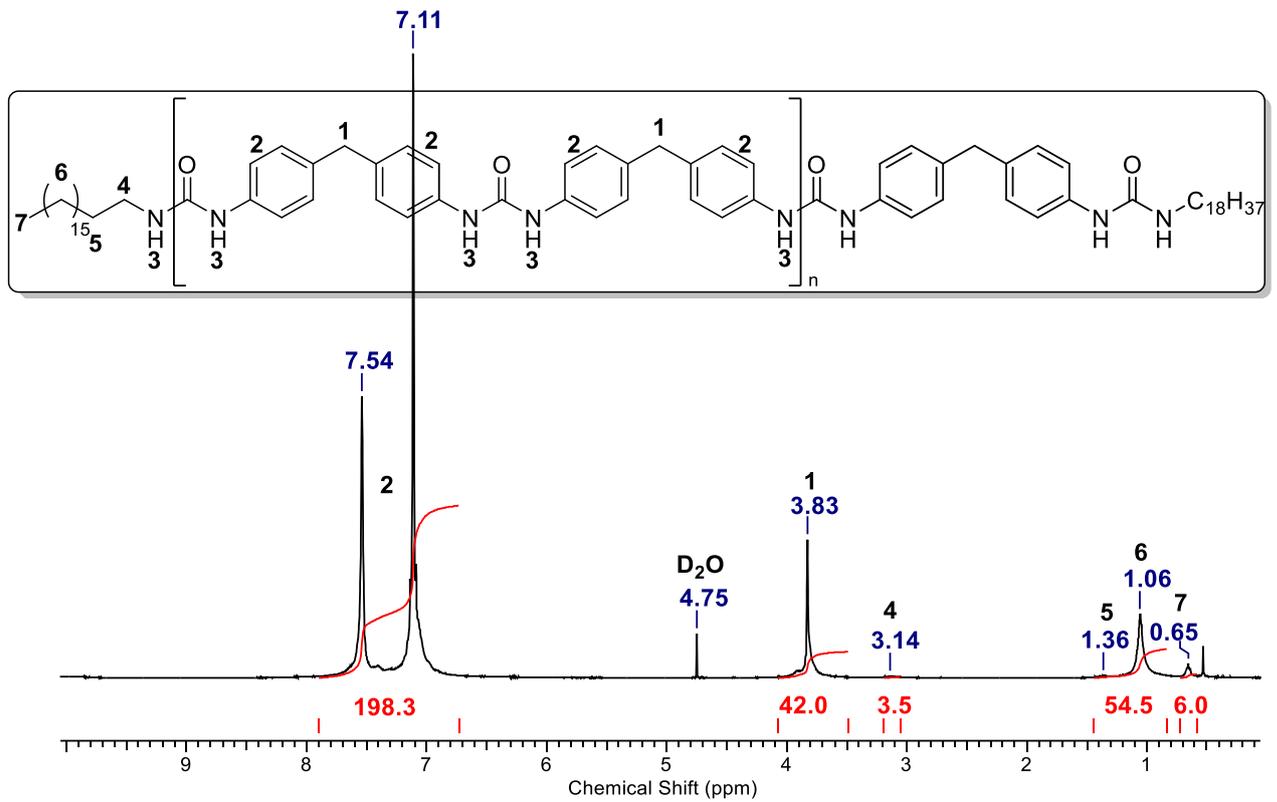
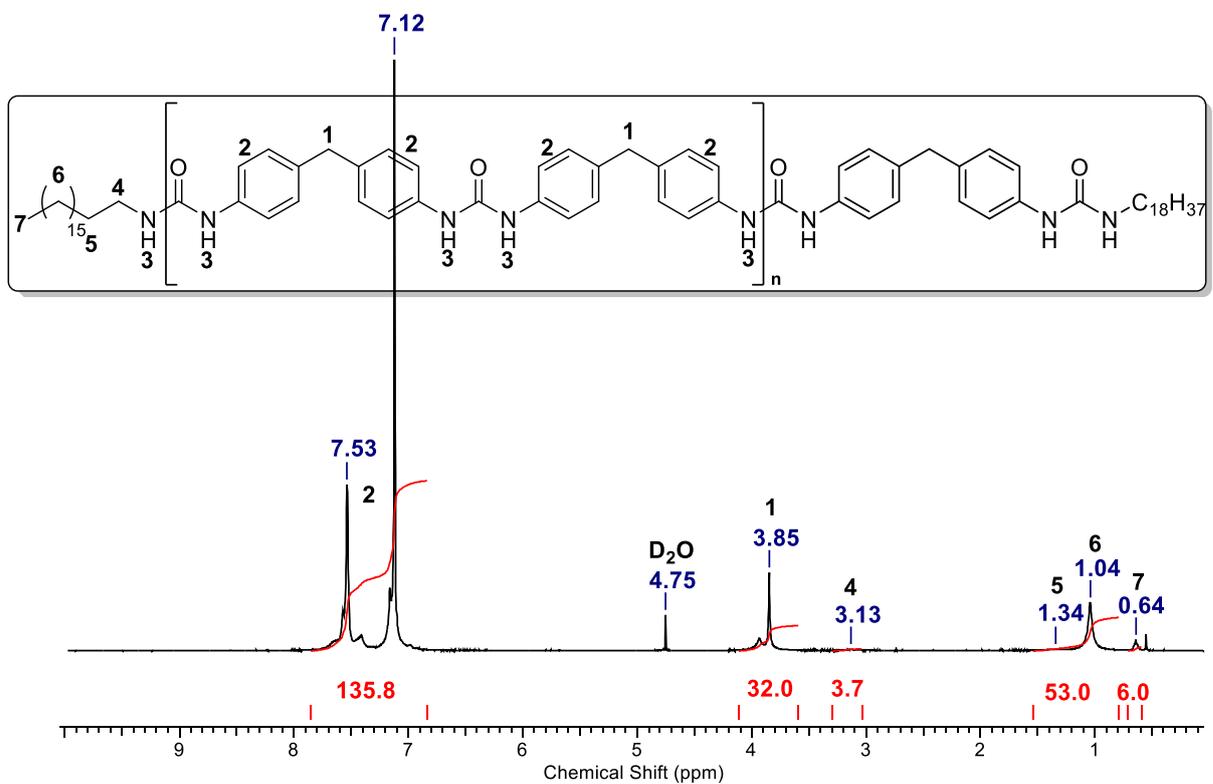
<http://lubeoil1.com.ua/oils-for-technick/item/mobilgrease-xhp-222-039kg>, zuletzt aufgerufen am 23.11.2021, 12:29 Uhr.

<https://www.istockphoto.com/de/foto/ein%C3%B6len-erh%C3%B6hen-gm519616442-90627321> zuletzt aufgerufen am 23.11.2021, 12:30 Uhr.

10.3 Tabellenverzeichnis

Tab. 1: Einteilung der Schmierfette nach NLGI-Klasse. ^[55]	25
Tab. 2: Theoretische und experimentell erhaltene Kettenlänge und molare Masse der Polyharnstoffsysteme.	37
Tab. 3: Einfluss des Verdickeranteils auf die Deformation in Prozent und die Schubspannung in Pascal.	40
Tab. 4: Einfluss der Molmasse auf die Fließgrenze in Prozent für das MDI-MDA _(PAO6) -System.	44
Tab. 5: Einfluss der Molmasse auf die Fließgrenze in Prozent für das MDI-ODA _(PAO6) -System.	44
Tab. 6: Einfluss der Molmasse auf die Fließgrenze in Prozent für das MDI-HDA _(PAO6) -System.	45
Tab. 7: Ergebnisse der Tropfpunktmessungen der drei Schmierfettssysteme in PAO6.	53
Tab. 8: Ergebnisse der thermischen Analyse mit DSC und TGA der Polyureaverdicker in PAO6.	54
Tab. 9: Ergebnisse der NLGI-Klassenbestimmung der Polyureasysteme in PAO6.	56
Tab. 10: Feststellung eines Einflusses der Molmasse in den jeweiligen analytischen Untersuchungen.	57
Tab. 11: Auswahl biobasierter Basisöle und ihre Eigenschaften. ^[149–152]	60
Tab. 12: Theoretische und bestimmte Kettenlängen und molare Massen der biobasierten Polyharnstoffsysteme.	62
Tab. 13: Anteil biogener Kohlenstoffatome in den verwendeten Monomeren.	63
Tab. 14: Theoretische und bestimmte Kettenlänge und molare Masse der biobasierten Polyharnstoffsysteme.	66
Tab. 15: Zusammenfassung der Ergebnisse für die drei hergestellten biobasierten Schmierfettssysteme.	93
Tab. 16: <i>Screening</i> und Synthese biobasierter Polyesterverdicker.	100
Tab. 17: Polymerisationsgrade und Ergebnisse des <i>Tube-Inversion-Tests</i> der hergestellten Polyesterverdicker in Rizinusöl als Basisöl mit 30 Gew.-% Verdickeranteil.	101
Tab. 18: Ergebnisse der thermischen Analysen der Polyestersysteme.	110
Tab. 19: Zusammenfassung der Ergebnisse für die drei ausgewählten Polyestersysteme.	122
Tab. 20: Polymerisationsgrade und Ergebnisse des <i>Tube-Inversion-Tests</i> der hergestellten Polyamidverdicker (30 Gew.-%) in Rizinusöl.	139
Tab. 21: Ergebnisse der thermischen Analysen der Polyamidsysteme.	147
Tab. 22: Zusammenfassung der Ergebnisse der beiden Polyamidsysteme.	153
Tab. 23: Zusammenfassung der wichtigsten analytischen Daten der acht untersuchten Schmierfettssysteme.	157
Tab. 24: Gewählte Extraktionsmittel für die verschiedenen Grundöle.	161
Tab. 25: NLGI-Konsistenz-Klassen und ihre korrespondierende Eindringtiefe des 150 g Konus.	167

10.4 Spektren und Aufnahmen

Abb. A1: ¹H-NMR des extrahierten MDI-MDA (P_n 10,5) Verdickers in H₂SO₄ mit D₂O als Referenz.Abb. A2: ¹H-NMR des extrahierten MDI-MDA (P_n 8,5) Verdickers in H₂SO₄ mit D₂O als Referenz.

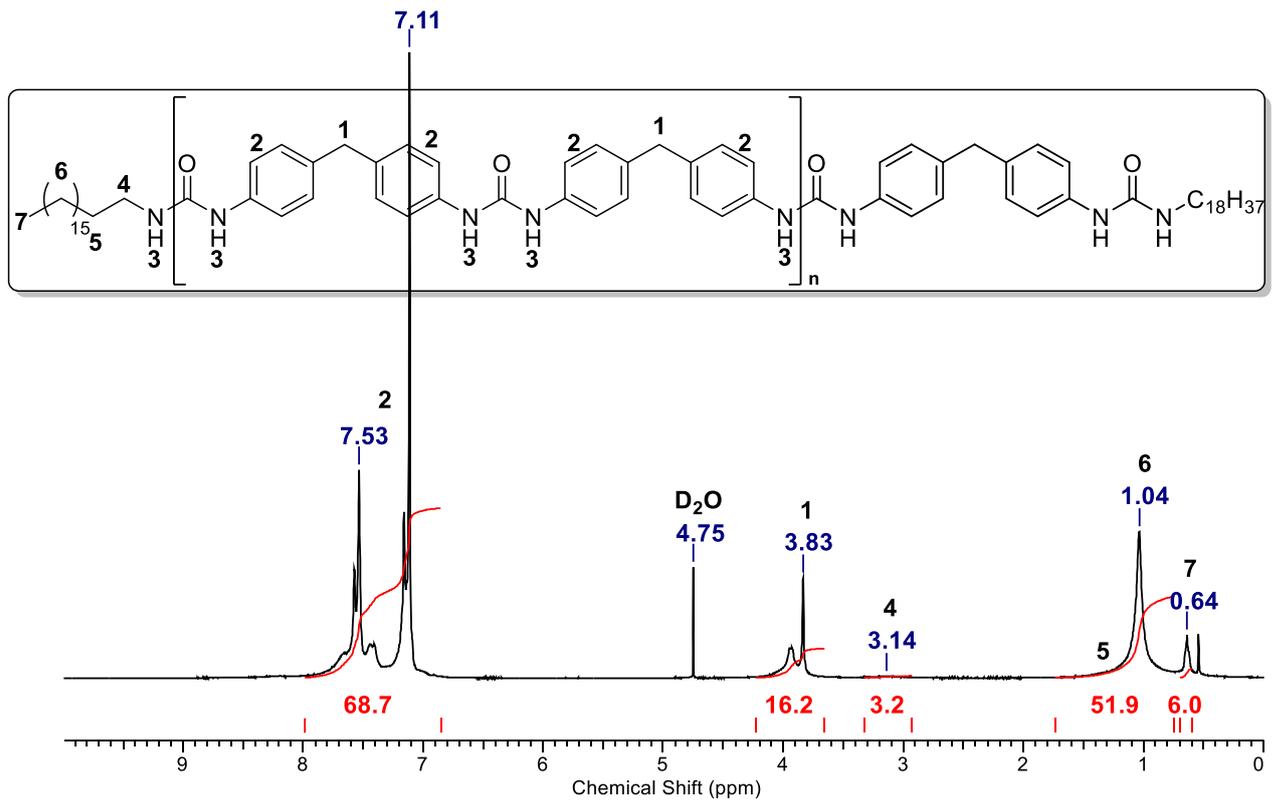


Abb. A5: 1H -NMR des extrahierten MDI-MDA (P_n 4,0) Verdickers in H_2SO_4 mit D_2O als Referenz.

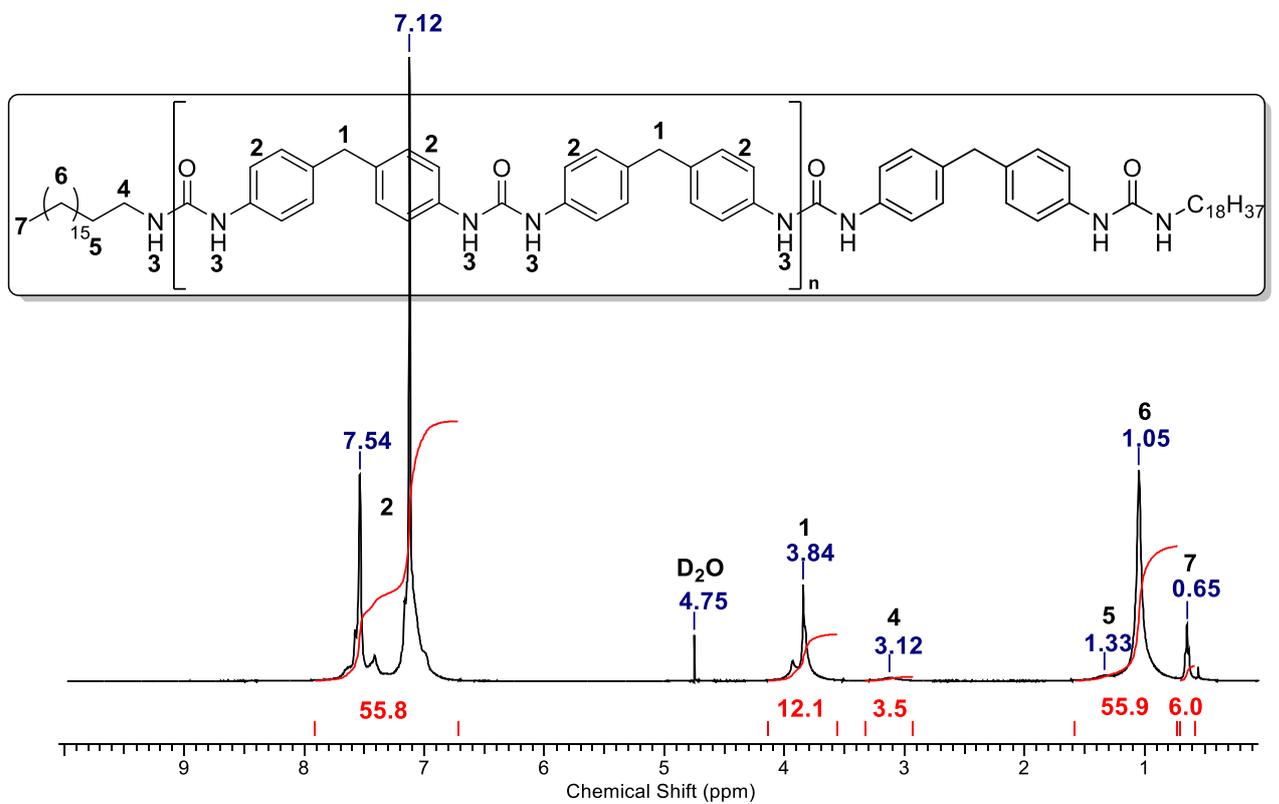


Abb. A6: 1H -NMR des extrahierten MDI-MDA (P_n 3,0) Verdickers in H_2SO_4 mit D_2O als Referenz.

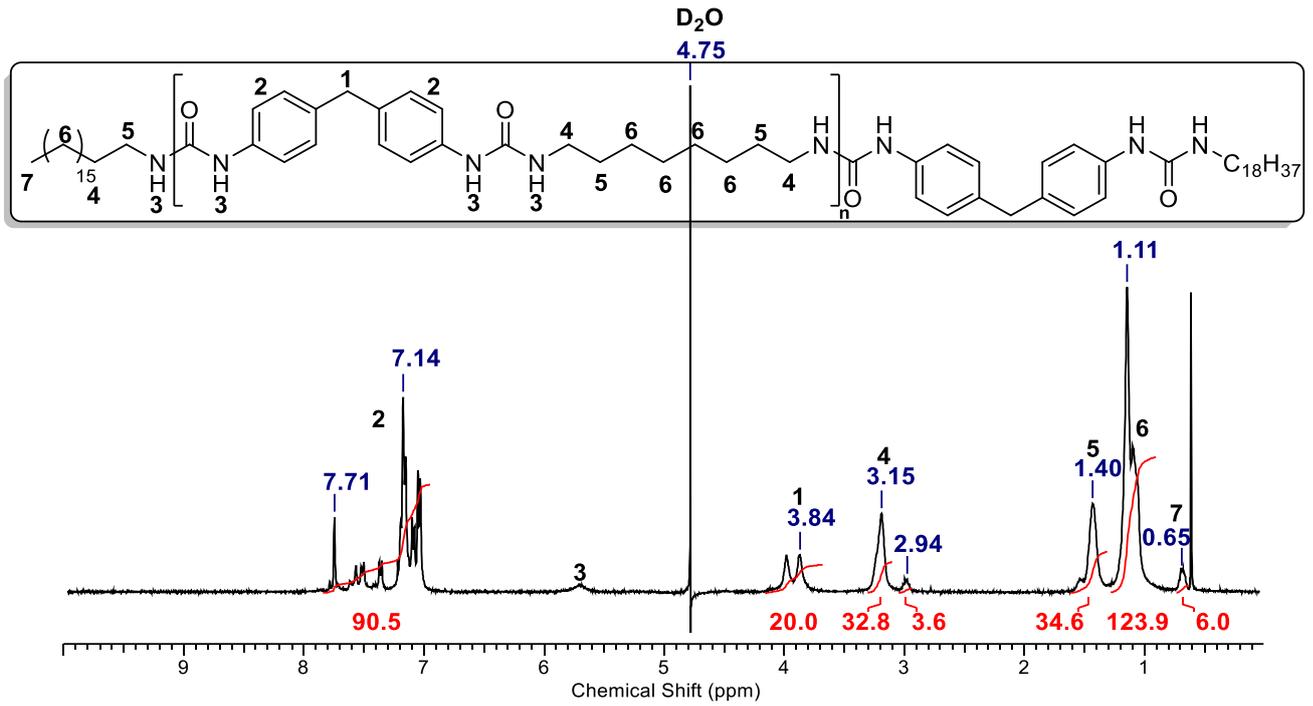


Abb. A7: ¹H-NMR des extrahierten MDI-ODA (P_n 10,0) Verdickers in H₂SO₄ mit D₂O als Referenz.

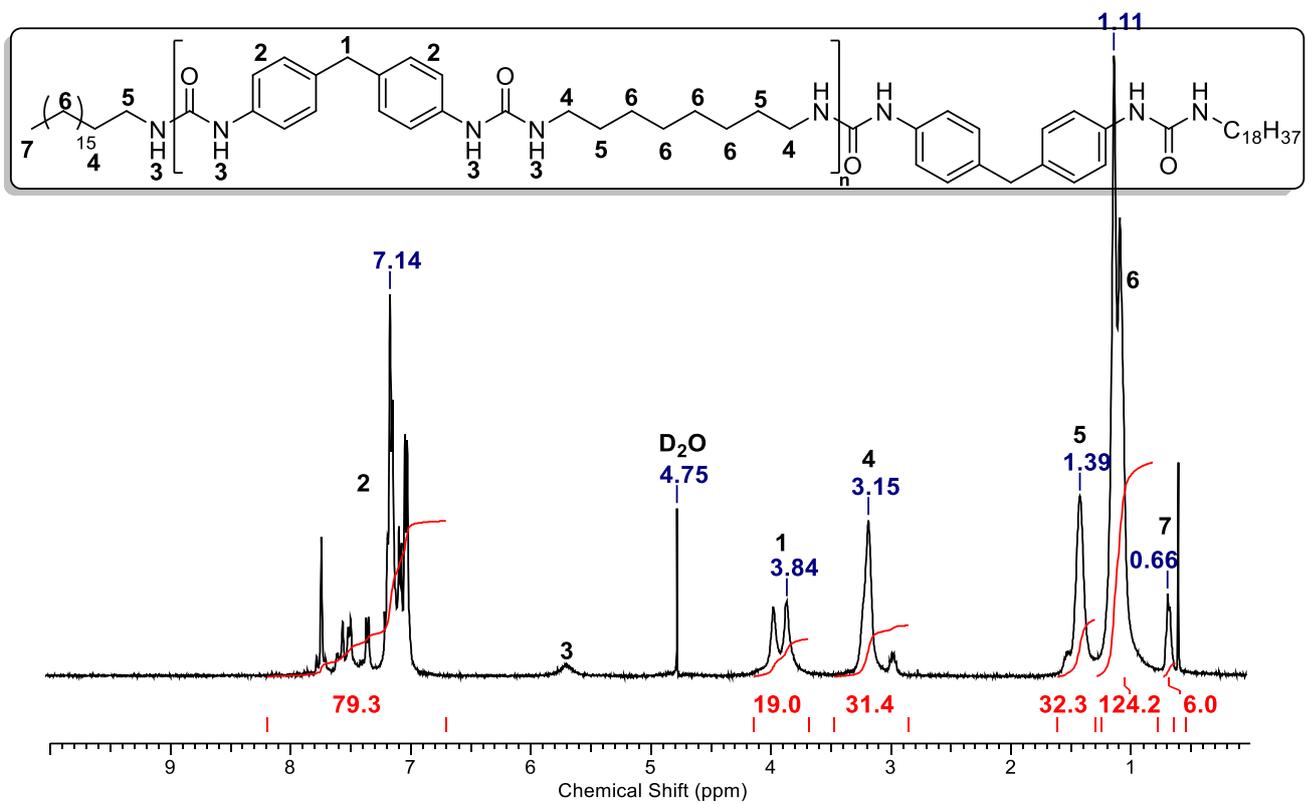


Abb. A8: ¹H-NMR des extrahierten MDI-ODA (P_n 9,5) Verdickers in H₂SO₄ mit D₂O als Referenz.

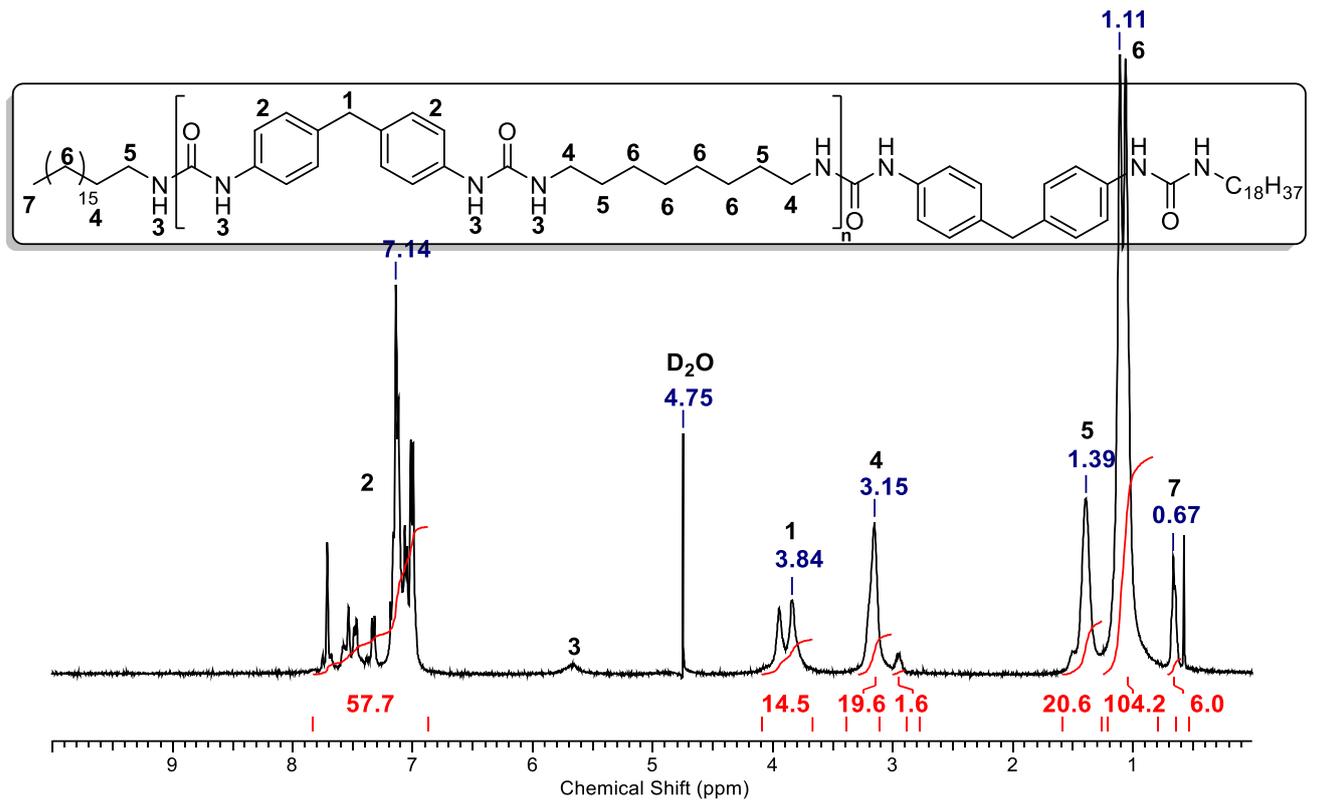


Abb. A9: $^1\text{H-NMR}$ des extrahierten MDI-ODA ($P_n 7,2$) Verdickers in H_2SO_4 mit D_2O als Referenz.

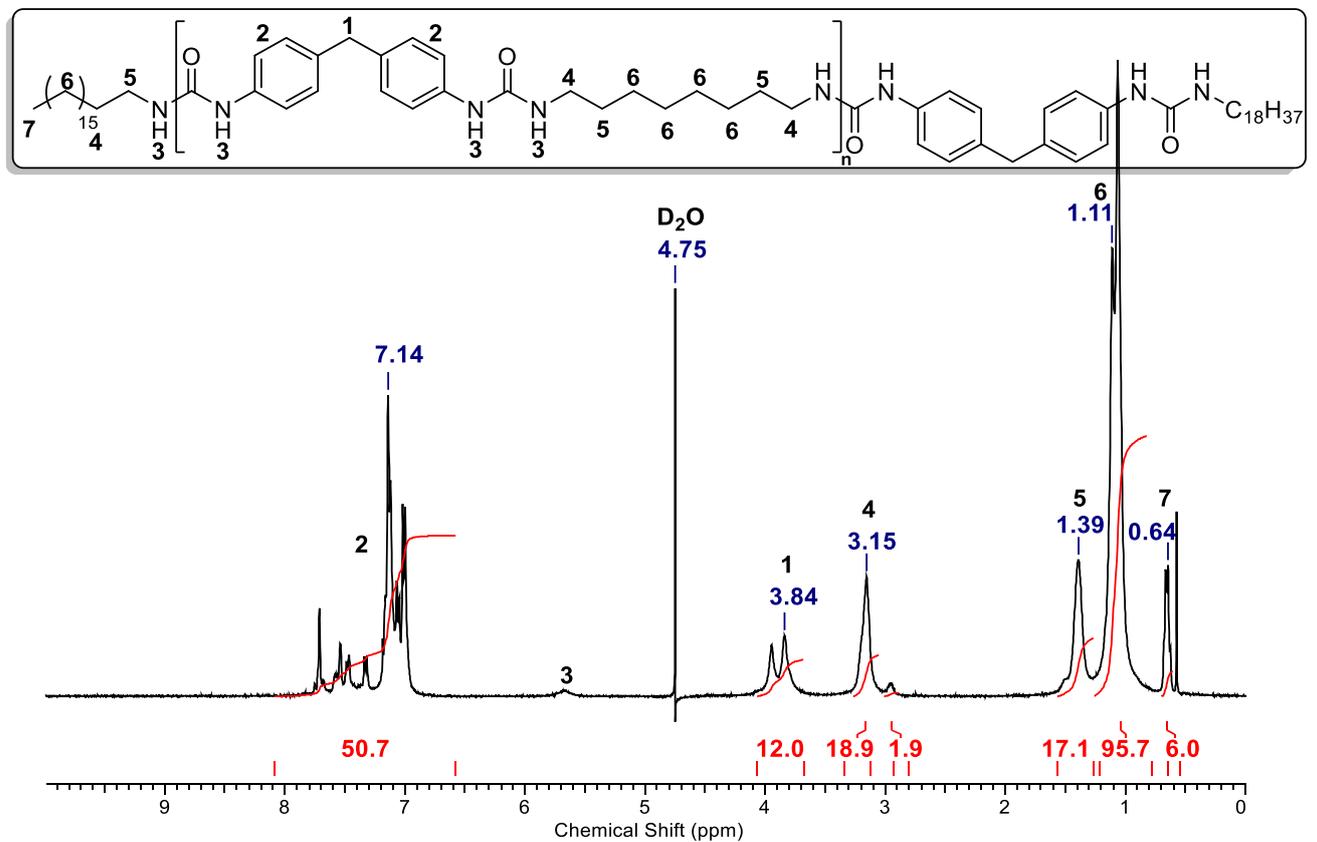


Abb. A10: $^1\text{H-NMR}$ des extrahierten MDI-ODA ($P_n 6,0$) Verdickers in H_2SO_4 mit D_2O als Referenz.

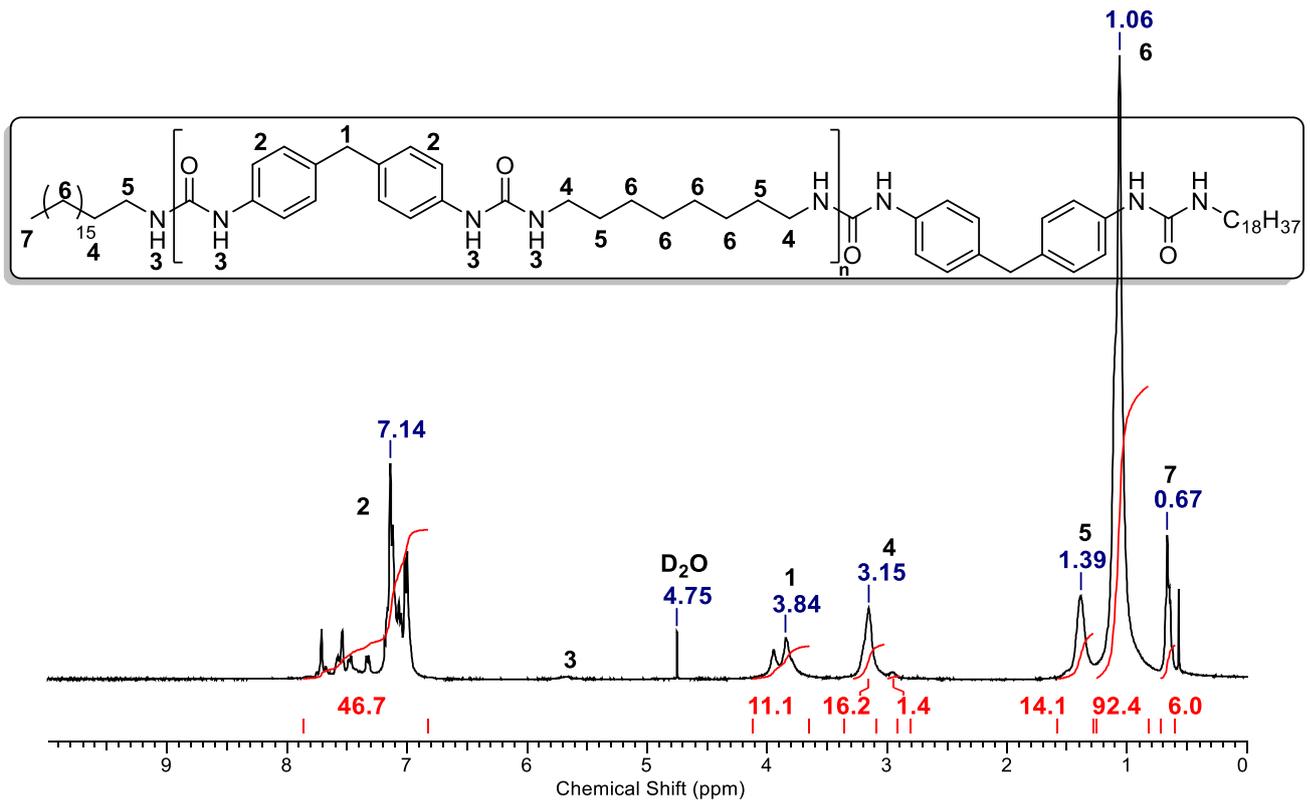


Abb. A11: ¹H-NMR des extrahierten MDI-ODA (P_n 5,5) Verdickers in H₂SO₄ mit D₂O als Referenz.

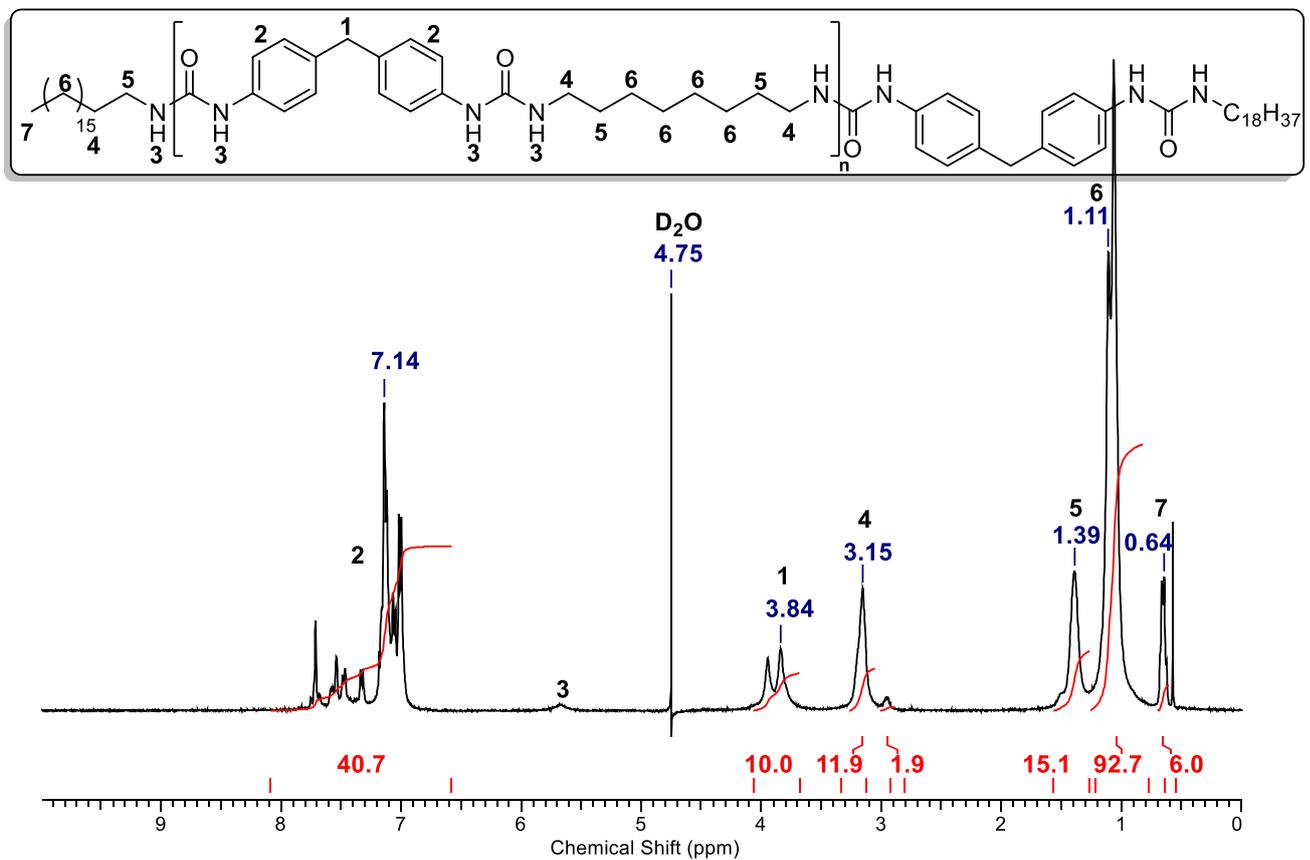


Abb. A12: ¹H-NMR des extrahierten MDI-ODA (P_n 5,0) Verdickers in H₂SO₄ mit D₂O als Referenz.

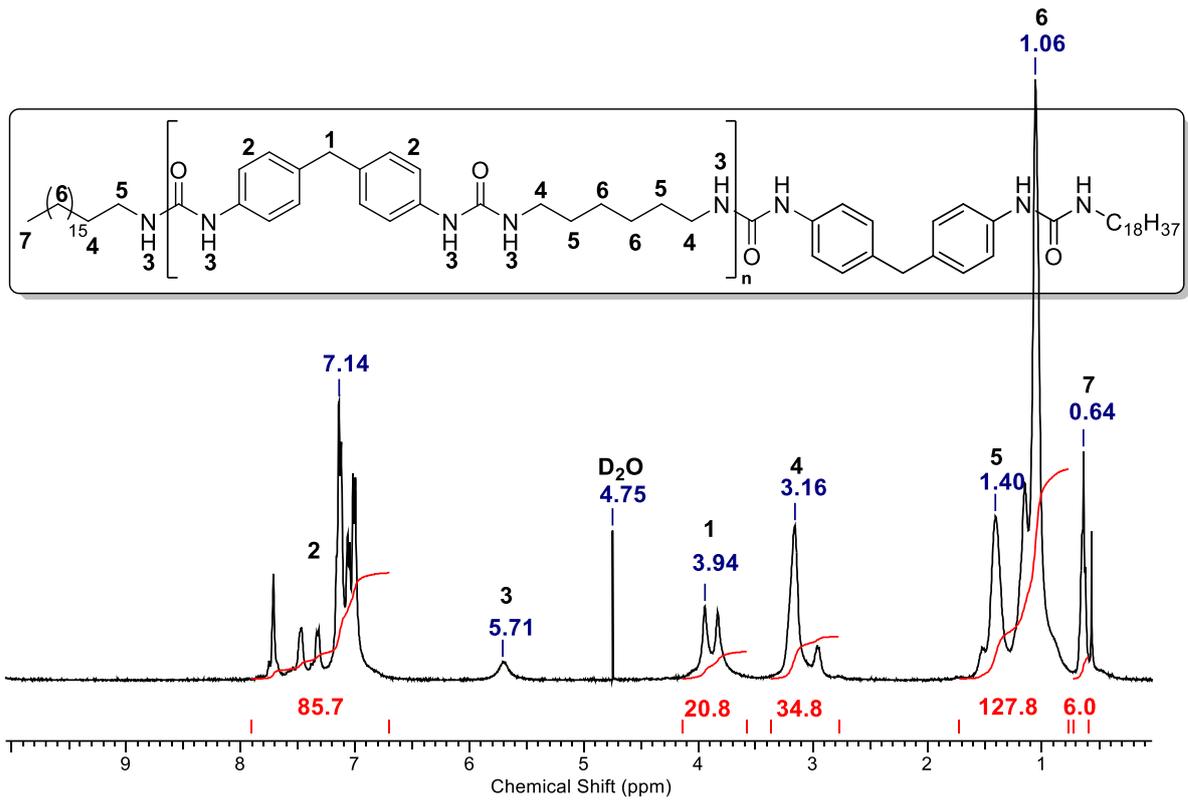


Abb. A13: $^1\text{H-NMR}$ des extrahierten MDI-HDA (P_n 10,4) Verdickers in H_2SO_4 mit D_2O als Referenz.

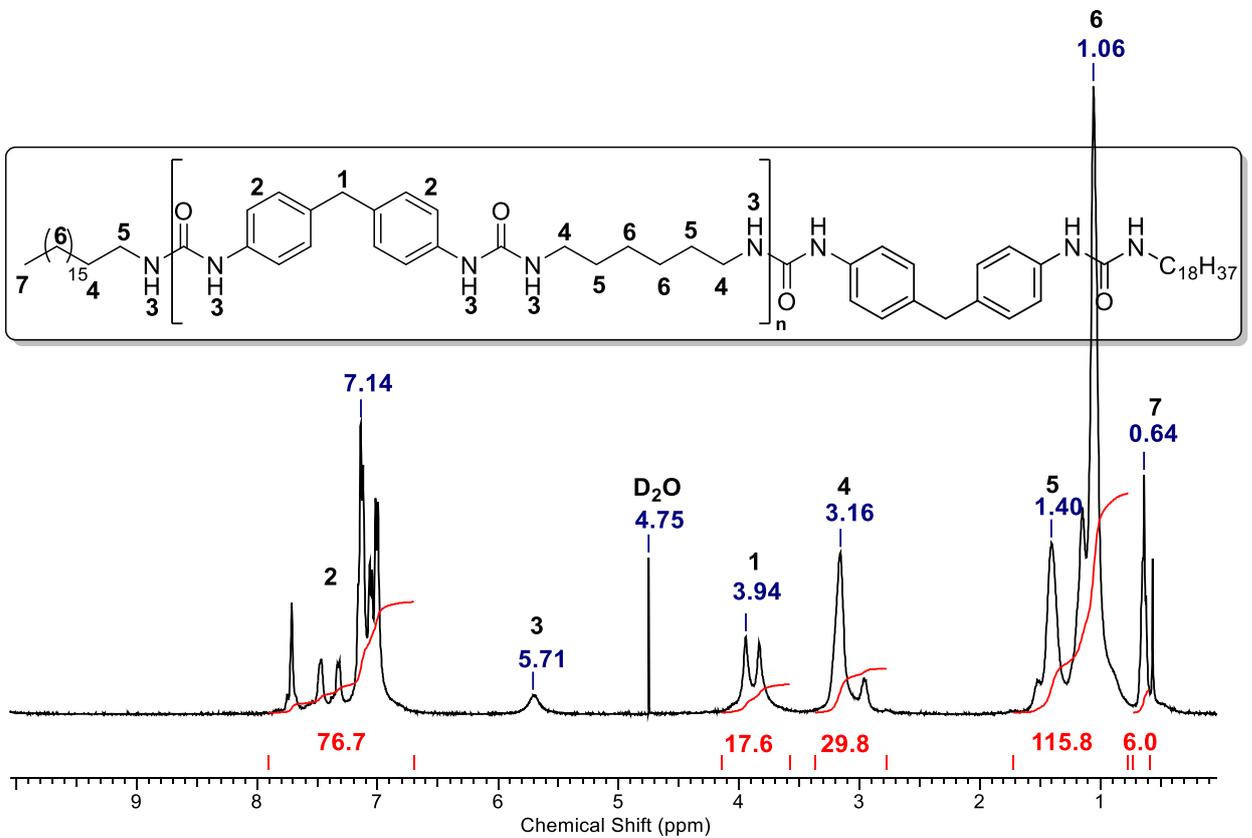


Abb. A14: $^1\text{H-NMR}$ des extrahierten MDI-HDA (P_n 8,8) Verdickers in H_2SO_4 mit D_2O als Referenz.

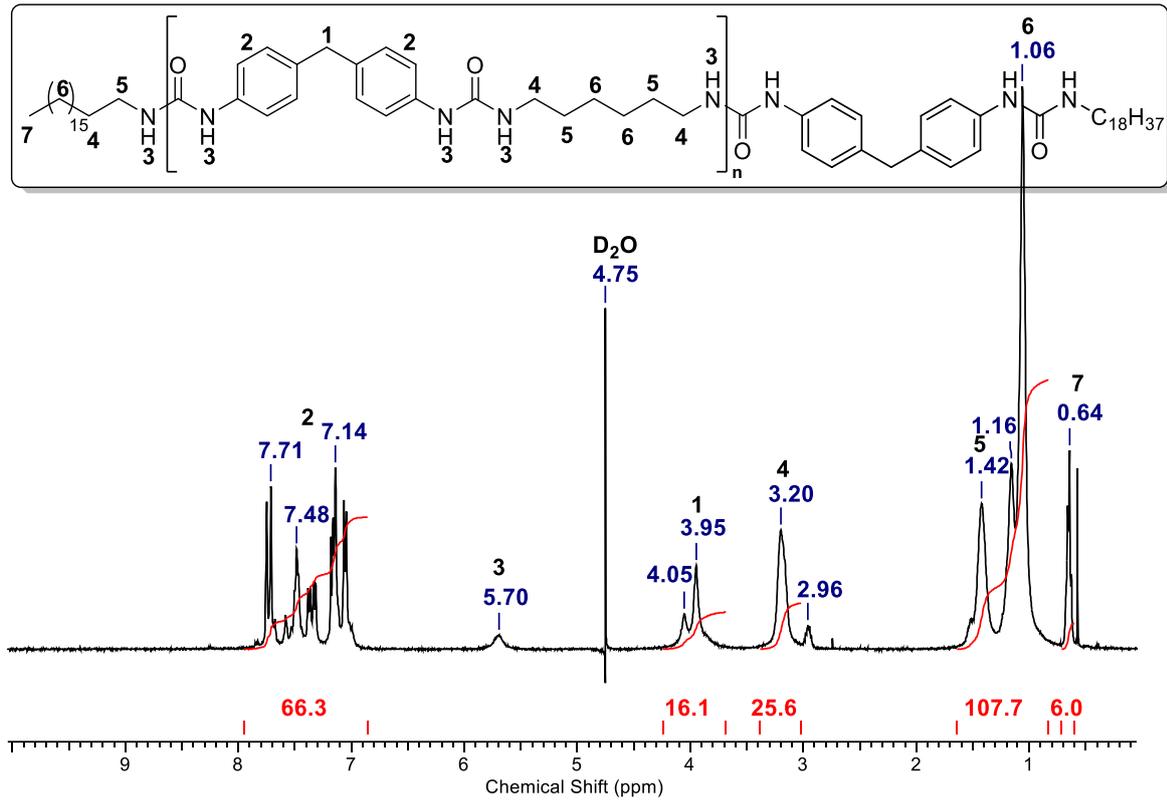


Abb. A15: ¹H-NMR des extrahierten MDI-HDA (P_n 8,0) Verdickers in H₂SO₄ mit D₂O als Referenz.

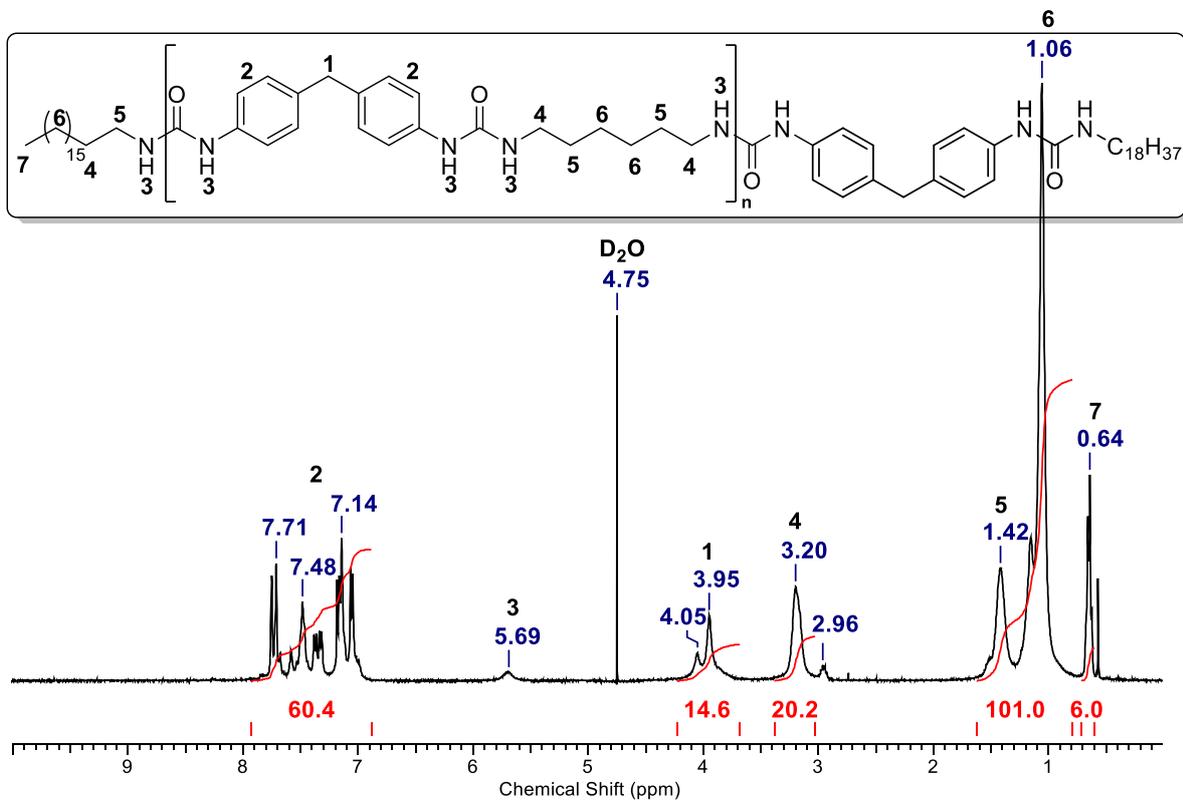


Abb. A16: ¹H-NMR des extrahierten MDI-HDA (P_n 7,3) Verdickers in H₂SO₄ mit D₂O als Referenz.

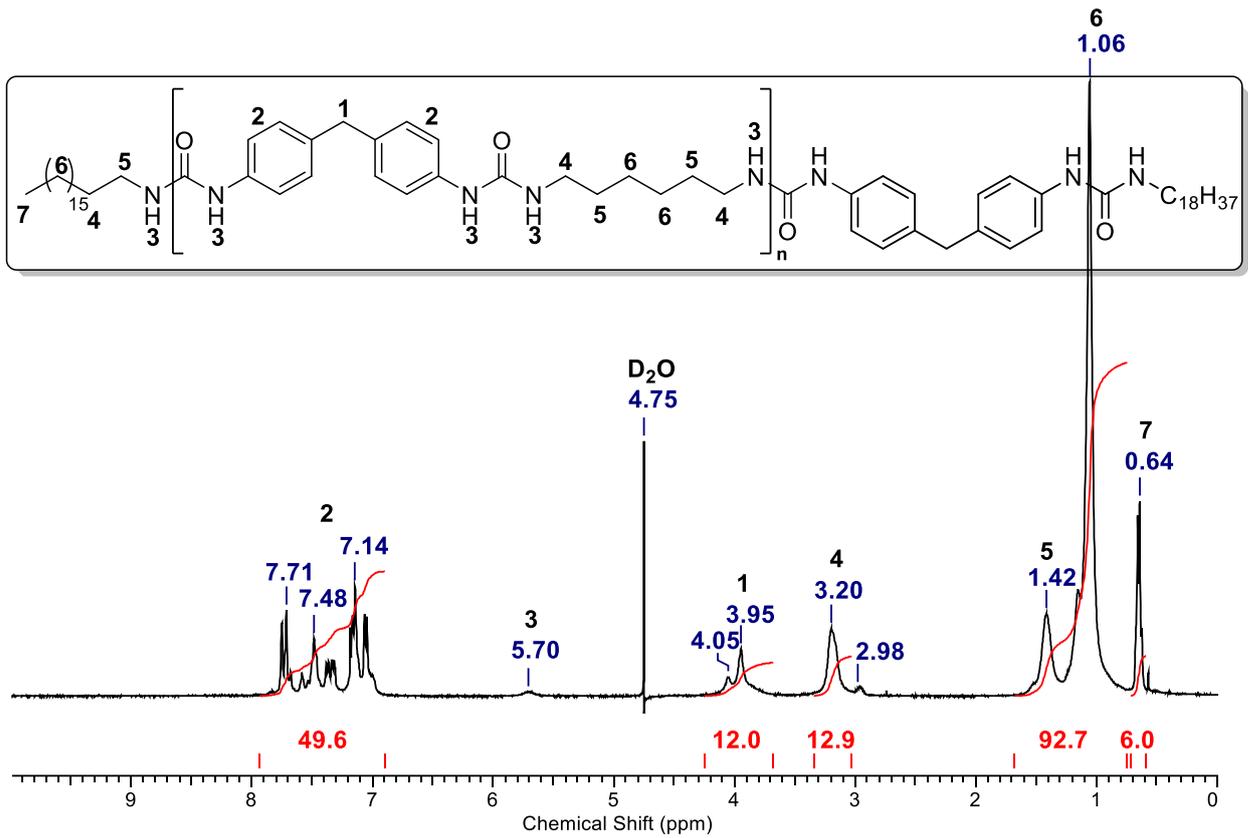


Abb. A17: $^1\text{H-NMR}$ des extrahierten MDI-HDA (P_n 6,0) Verdickers in H_2SO_4 mit D_2O als Referenz.

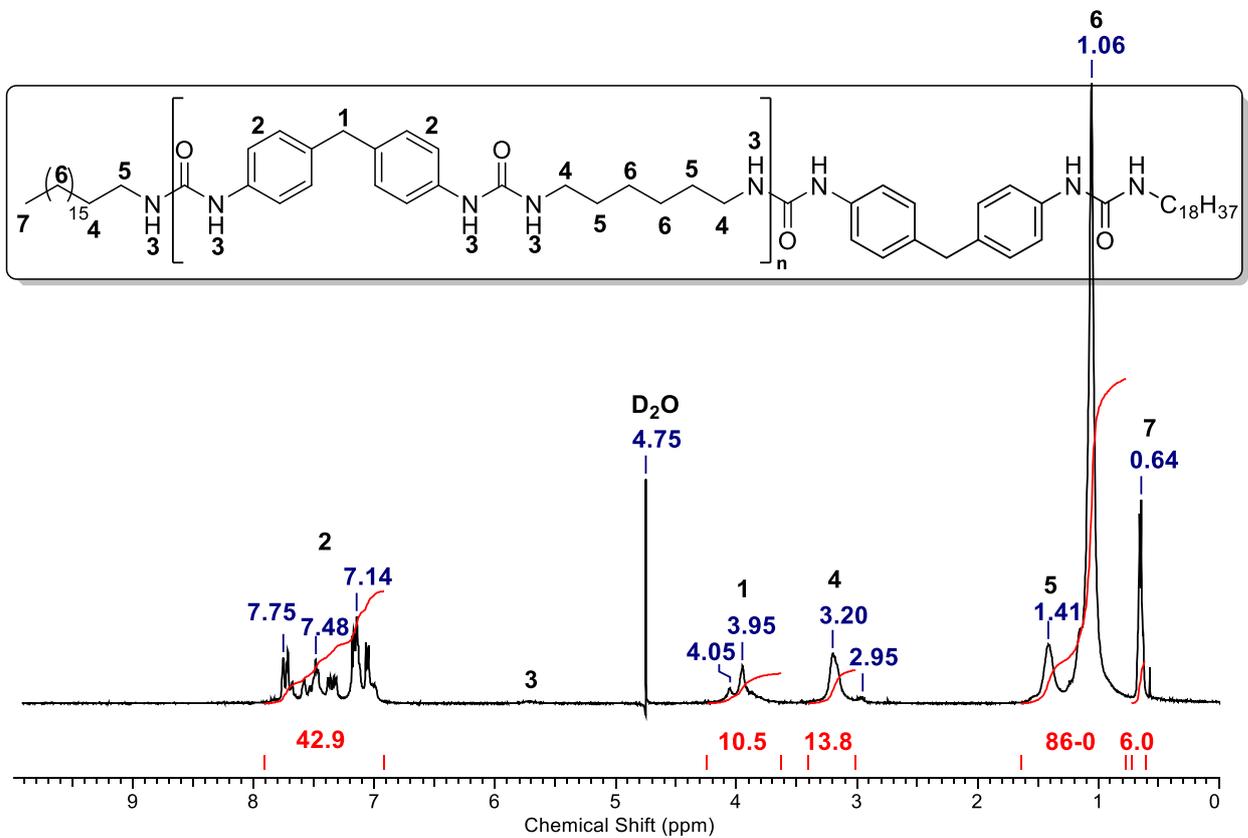


Abb. A18: $^1\text{H-NMR}$ des extrahierten MDI-HDA (P_n 5,2) Verdickers in H_2SO_4 mit D_2O als Referenz.

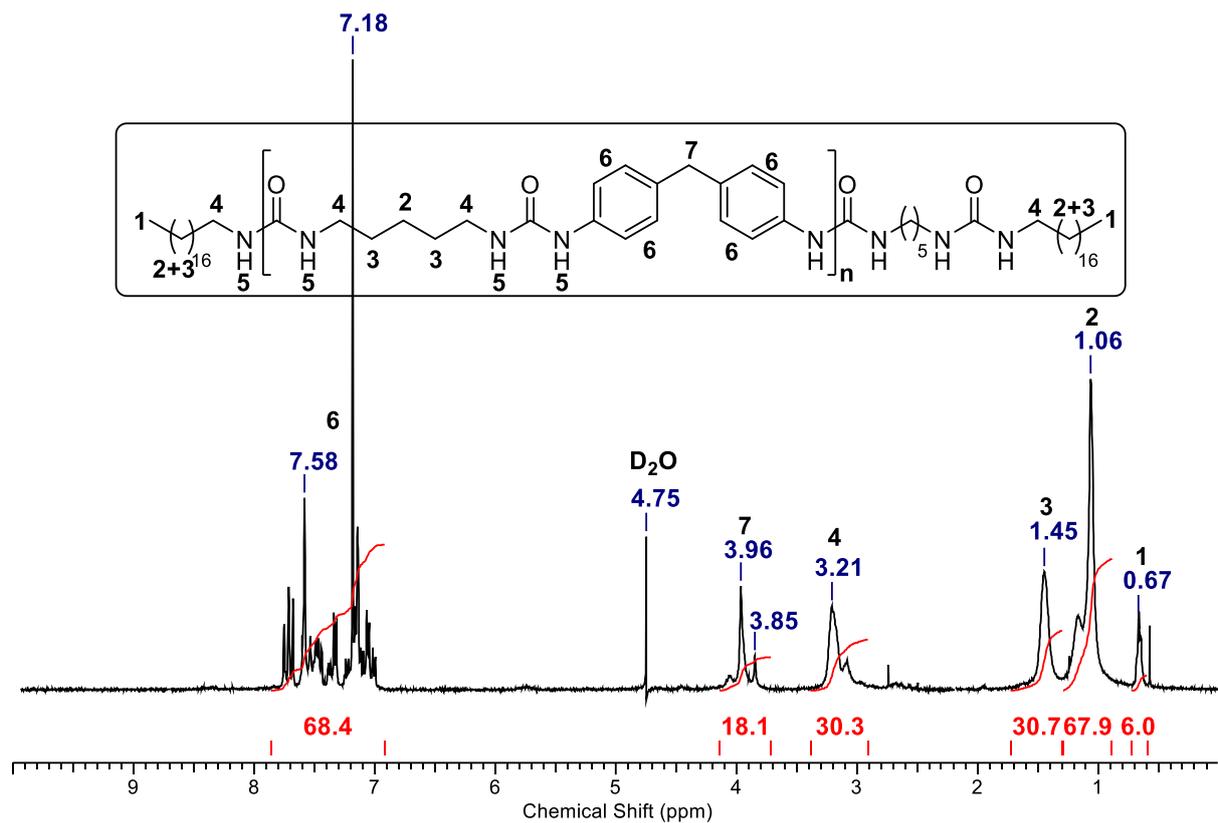


Abb. A19: ¹H-NMR des extrahierten PDI-MDA (P_n 9,0) Verdickers in H₂SO₄ mit D₂O als Referenz.

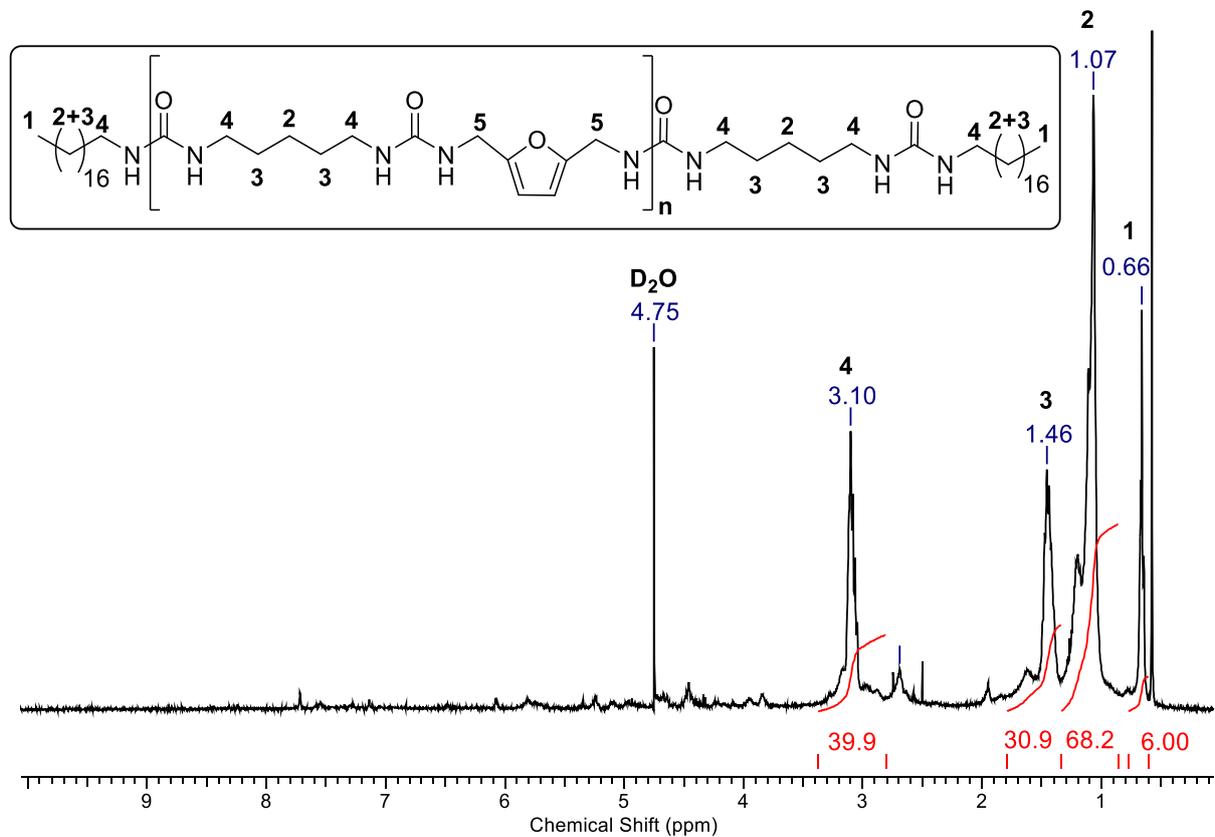


Abb. A20: ¹H-NMR des extrahierten PDI-BAMF (P_n 9,0) Verdickers in H₂SO₄ mit D₂O als Referenz.

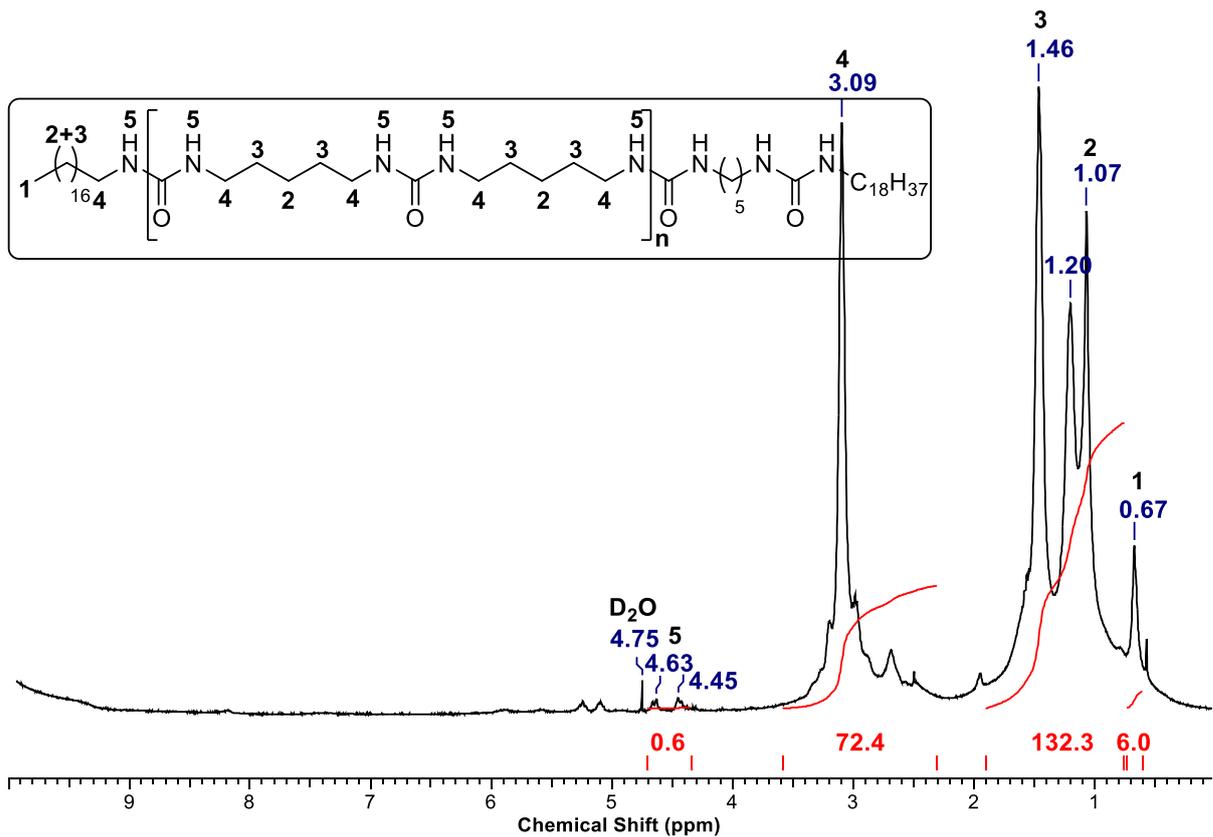


Abb. A21: ¹H-NMR des extrahierten PDI-PDA (P_n 9,0) Verdickers in H₂SO₄ mit D₂O als Referenz.

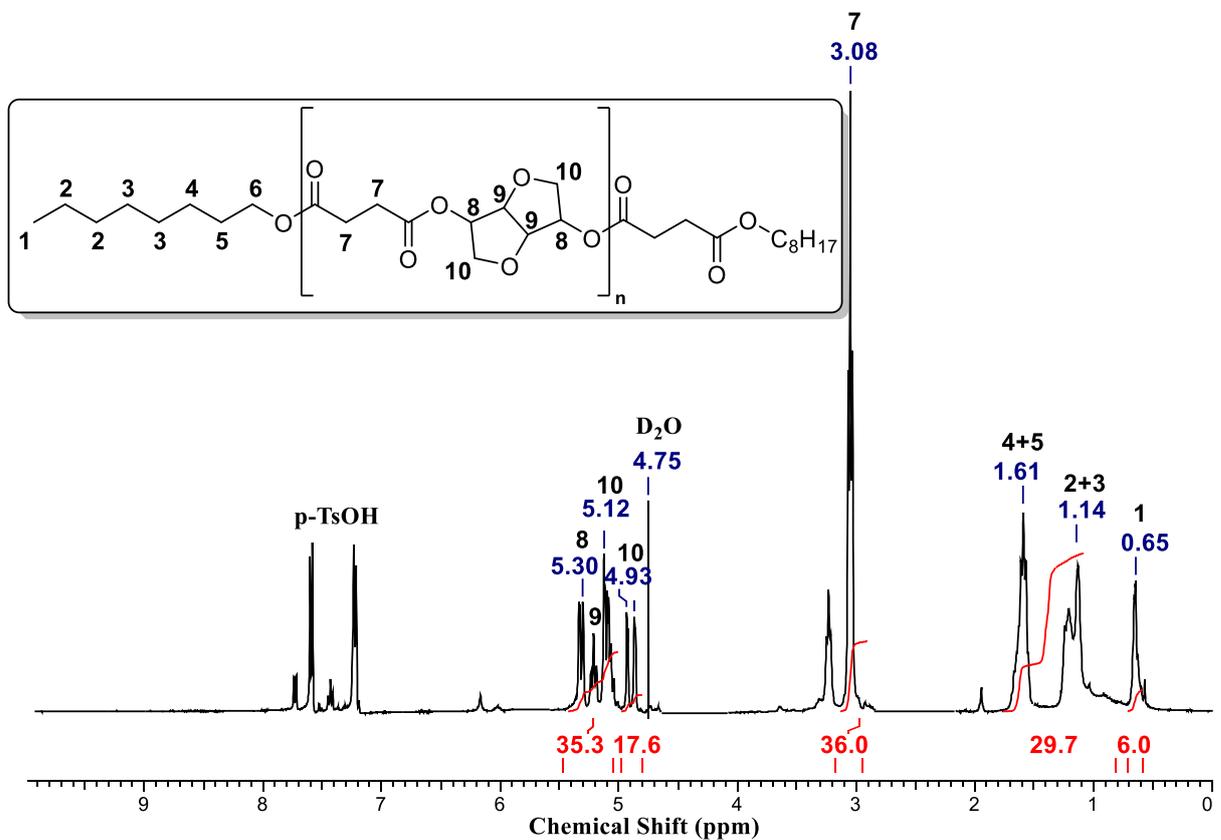


Abb. A22: ¹H-NMR des extrahierten BS-ISO (P_n 9,0) Verdickers in H₂SO₄ mit D₂O als Referenz.

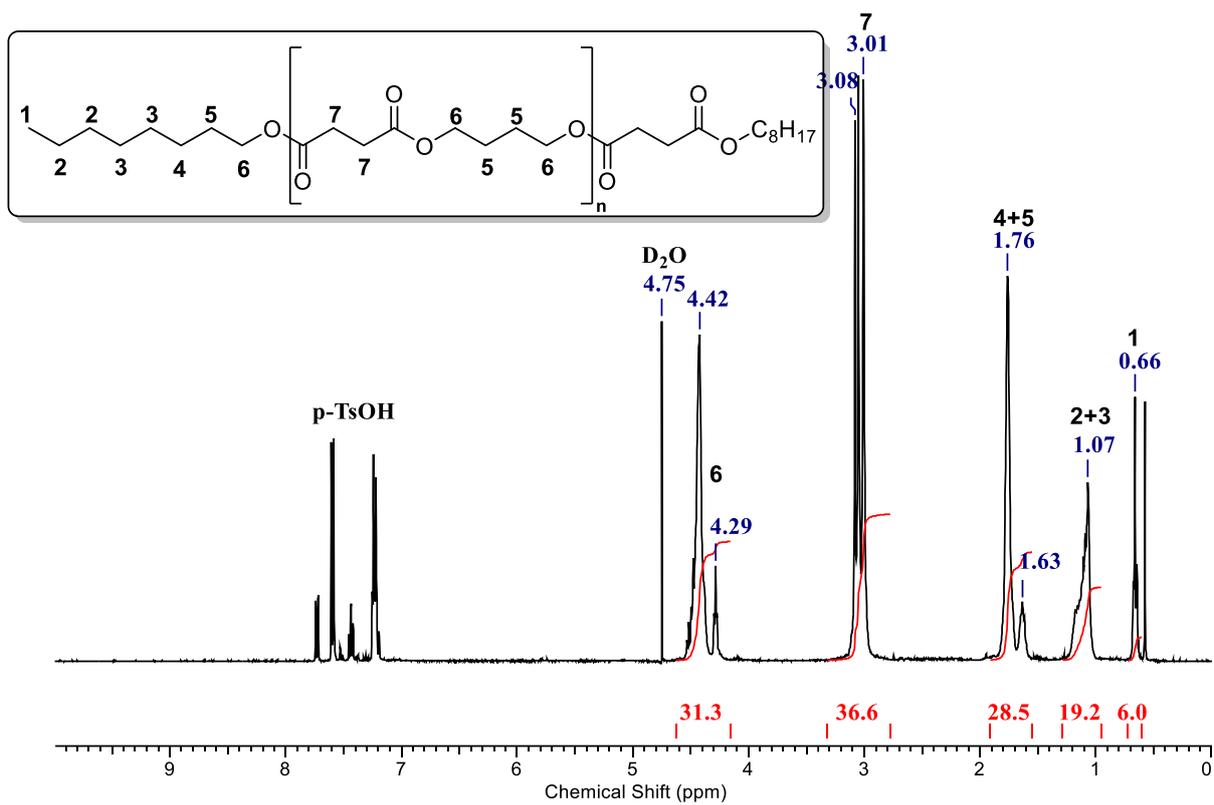


Abb. A23: ¹H-NMR des extrahierten BS-BD (P_n 9,2) Verdickers in H₂SO₄ mit D₂O als Referenz.

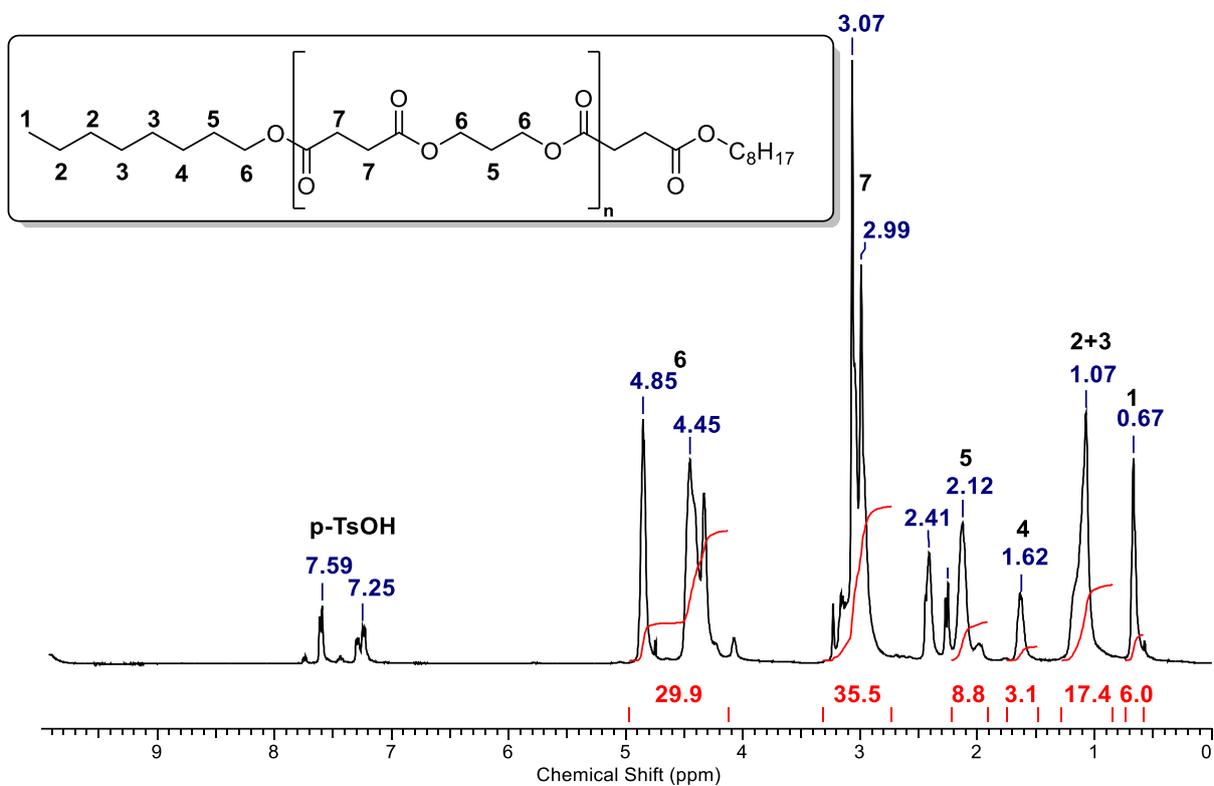


Abb. A24: ¹H-NMR des extrahierten BS-PrD (P_n 8,9) Verdickers in H₂SO₄ mit D₂O als Referenz.

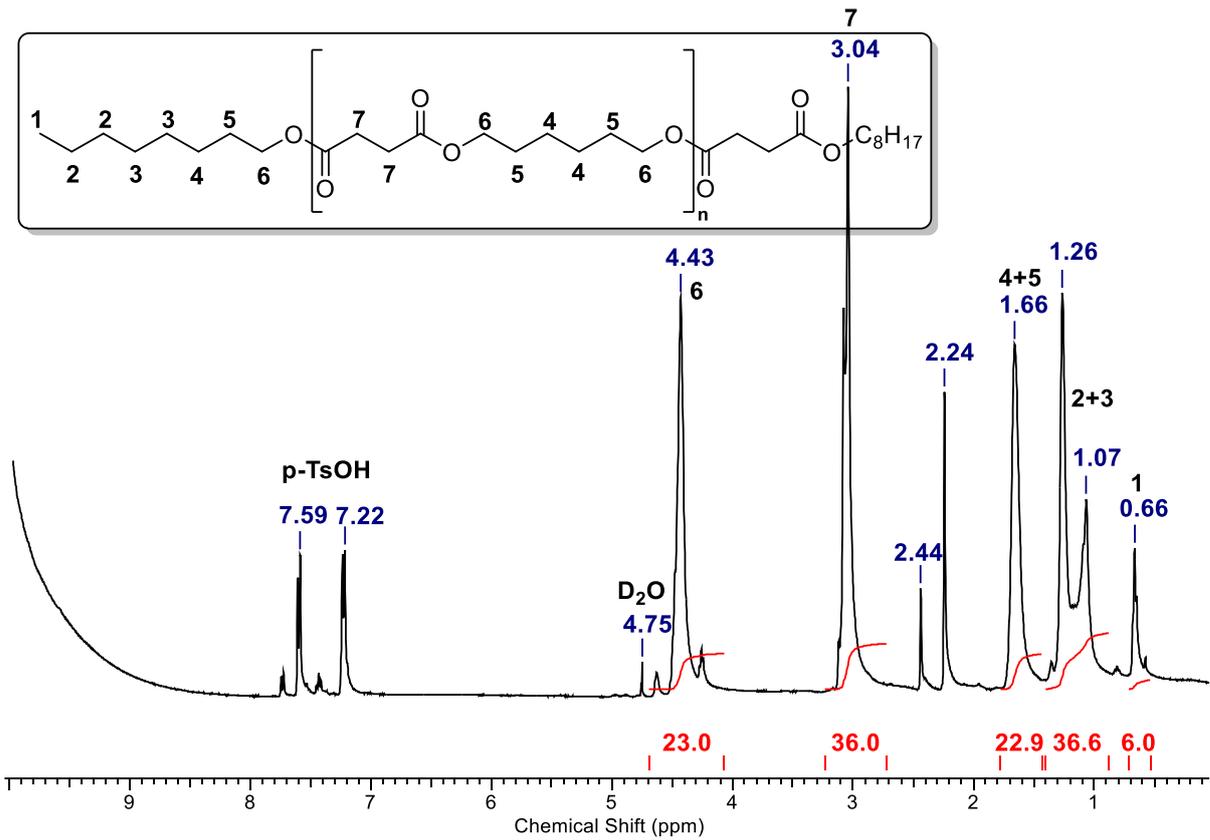


Abb. A25: ¹H-NMR des extrahierten BS-HD (P_n 9,0) Verdickers in H₂SO₄ mit D₂O als Referenz.

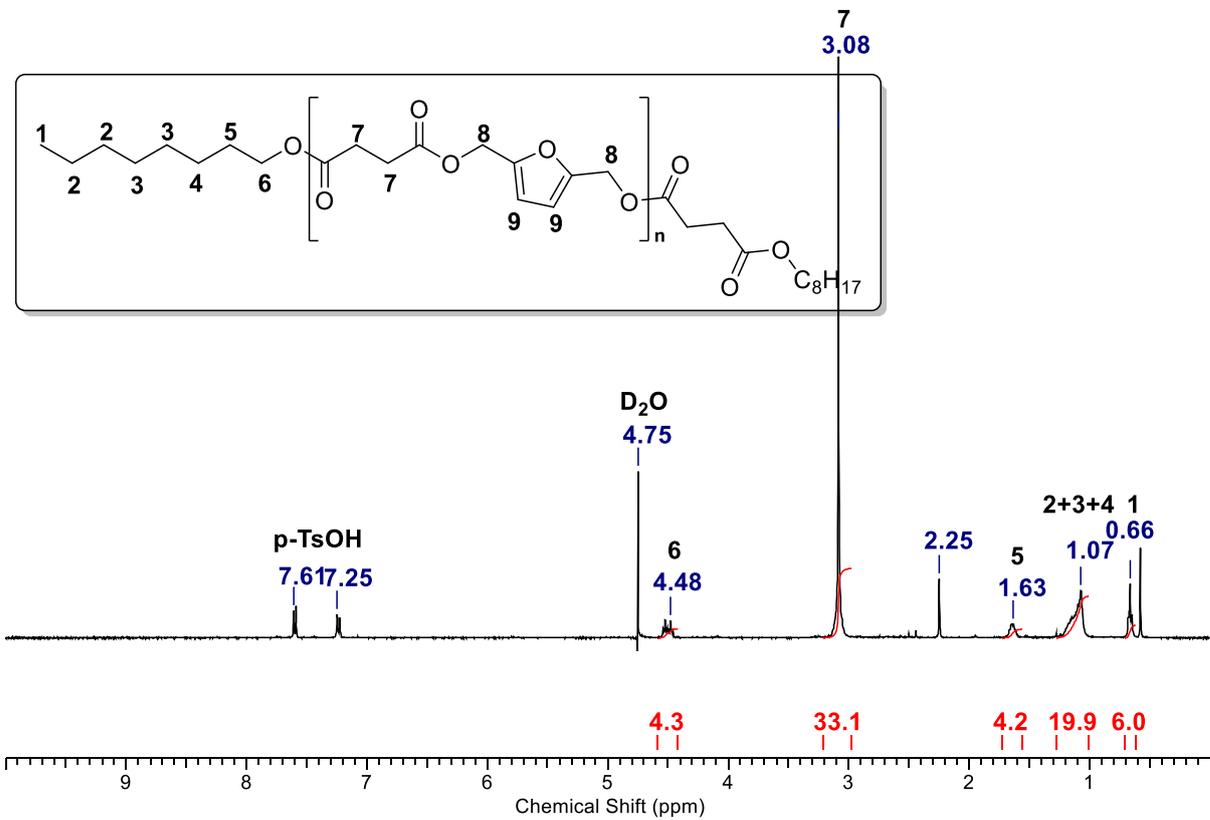


Abb. A26: ¹H-NMR des extrahierten BS-BHMF (P_n 8,3) Verdickers in H₂SO₄ mit D₂O als Referenz.

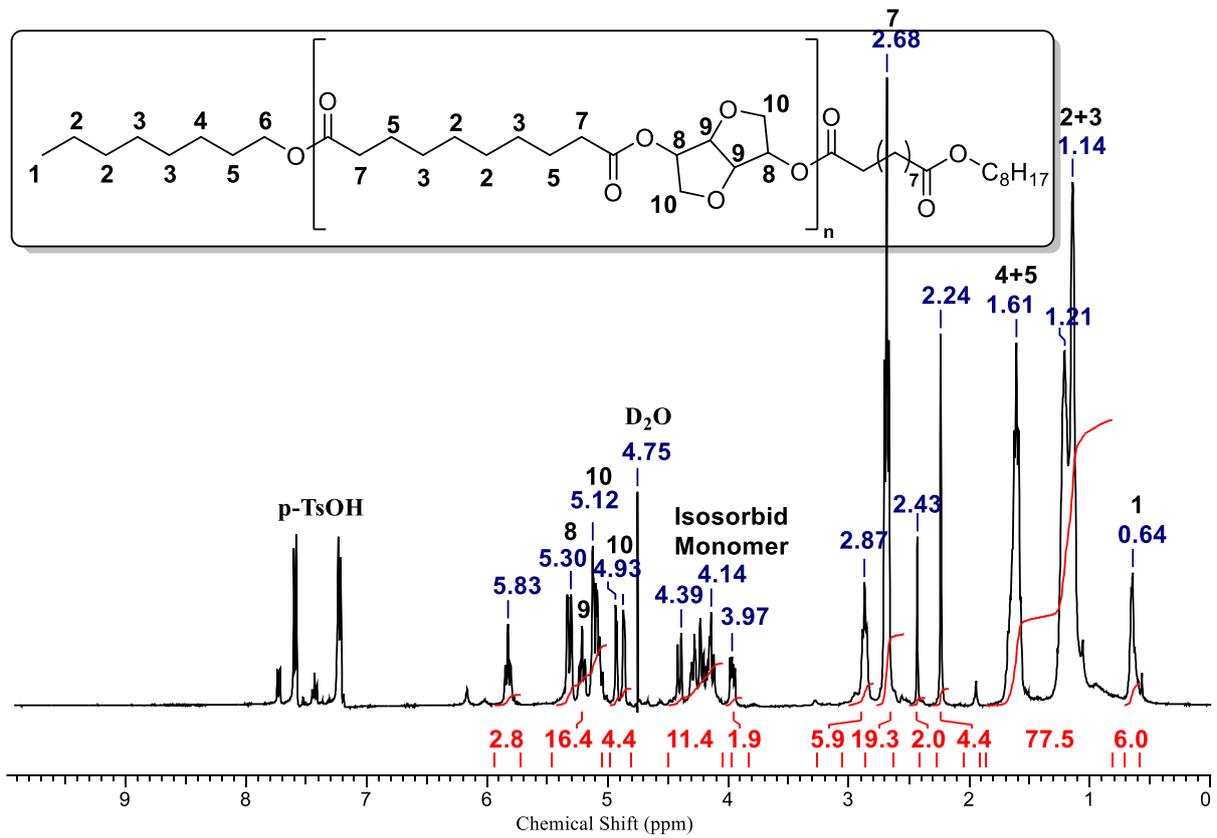


Abb. A27: ¹H-NMR des extrahierten SS-ISO (P_n 4,8) Verdickers in H₂SO₄ mit D₂O als Referenz.

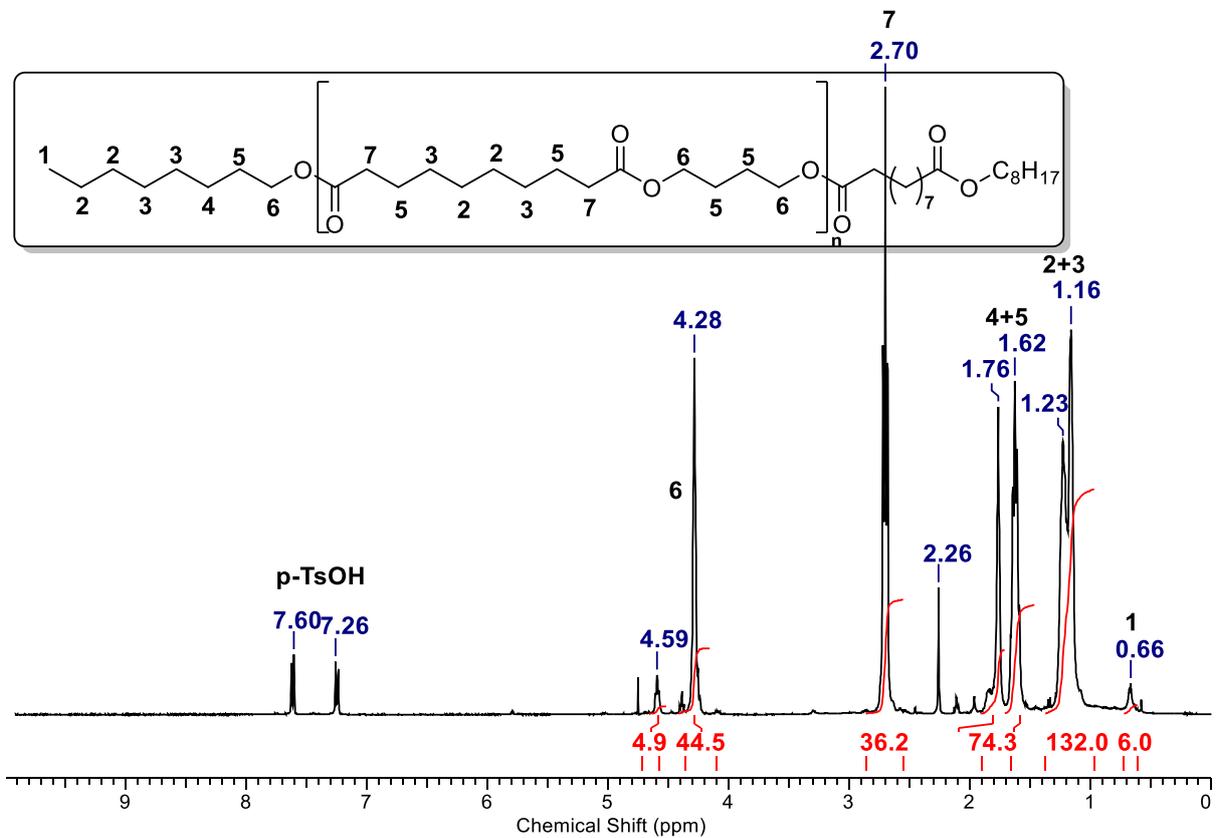


Abb. A28: ¹H-NMR des extrahierten SS-BD (P_n 9,1) Verdickers in H₂SO₄ mit D₂O als Referenz.

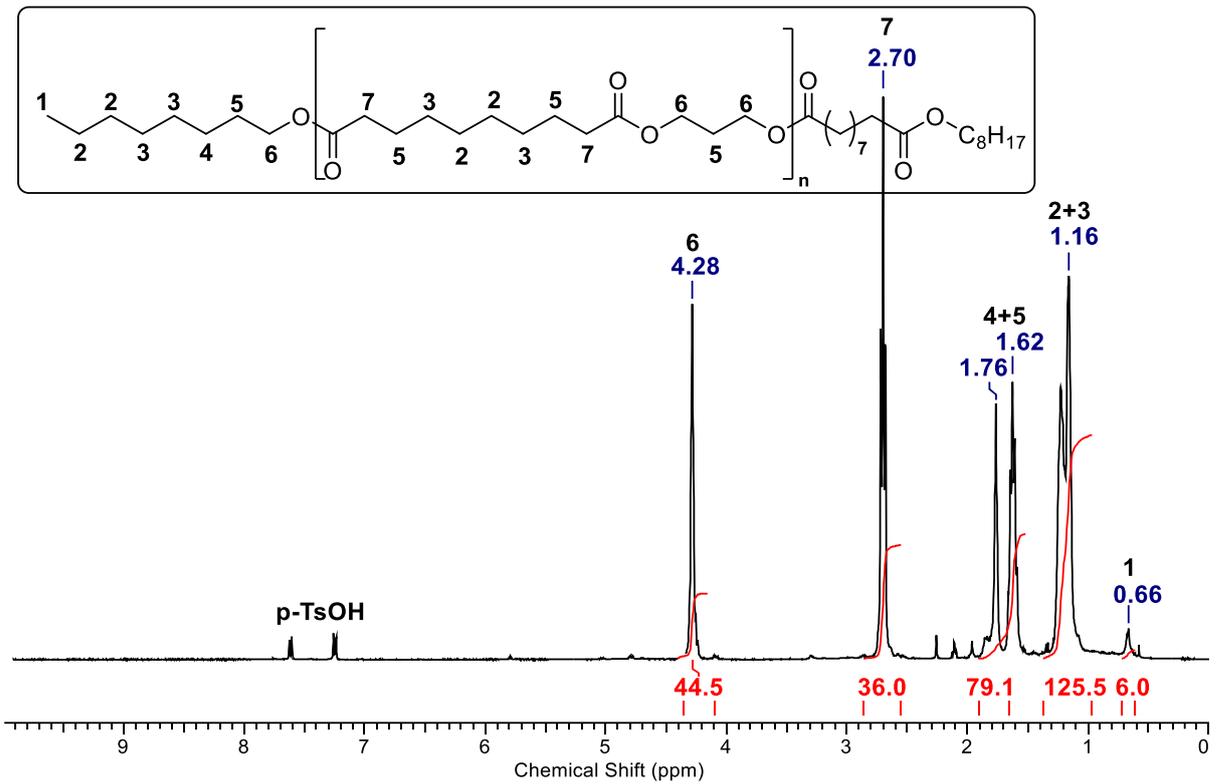


Abb. A29: ^1H -NMR des extrahierten SS-PrD (P_n 9,0) Verdickers in H_2SO_4 mit D_2O als Referenz.

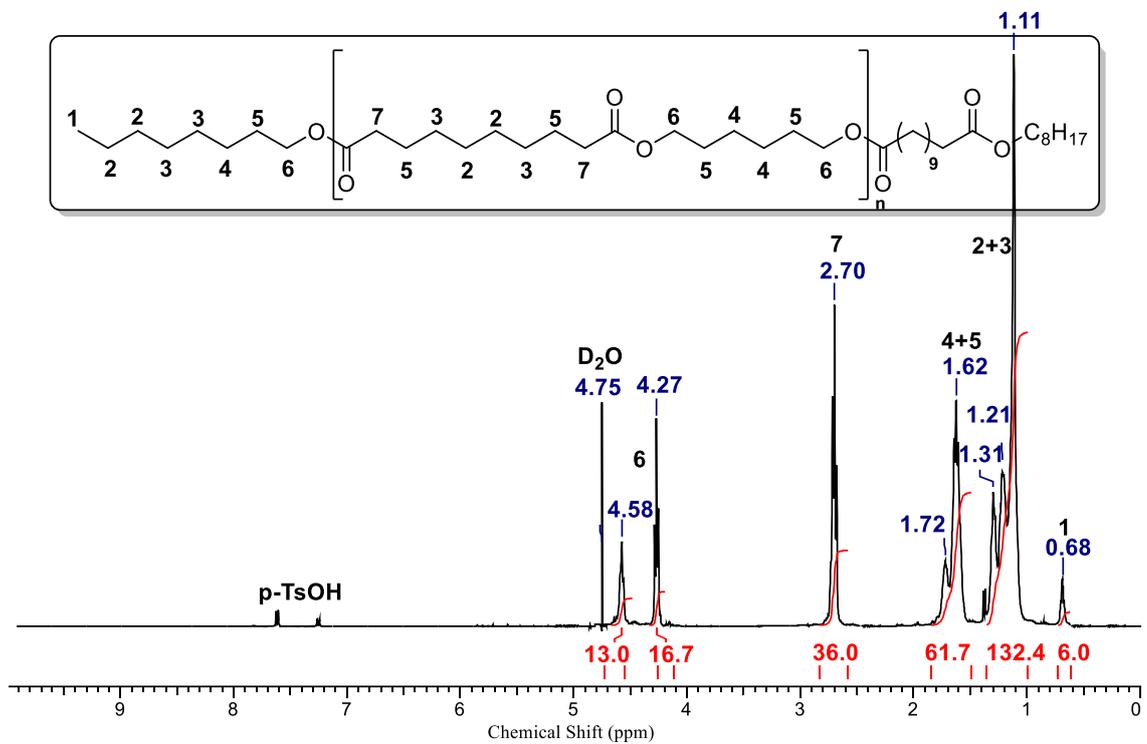


Abb. A30: ^1H -NMR des extrahierten SS-HD (P_n 9,0) Verdickers in H_2SO_4 mit D_2O als Referenz.

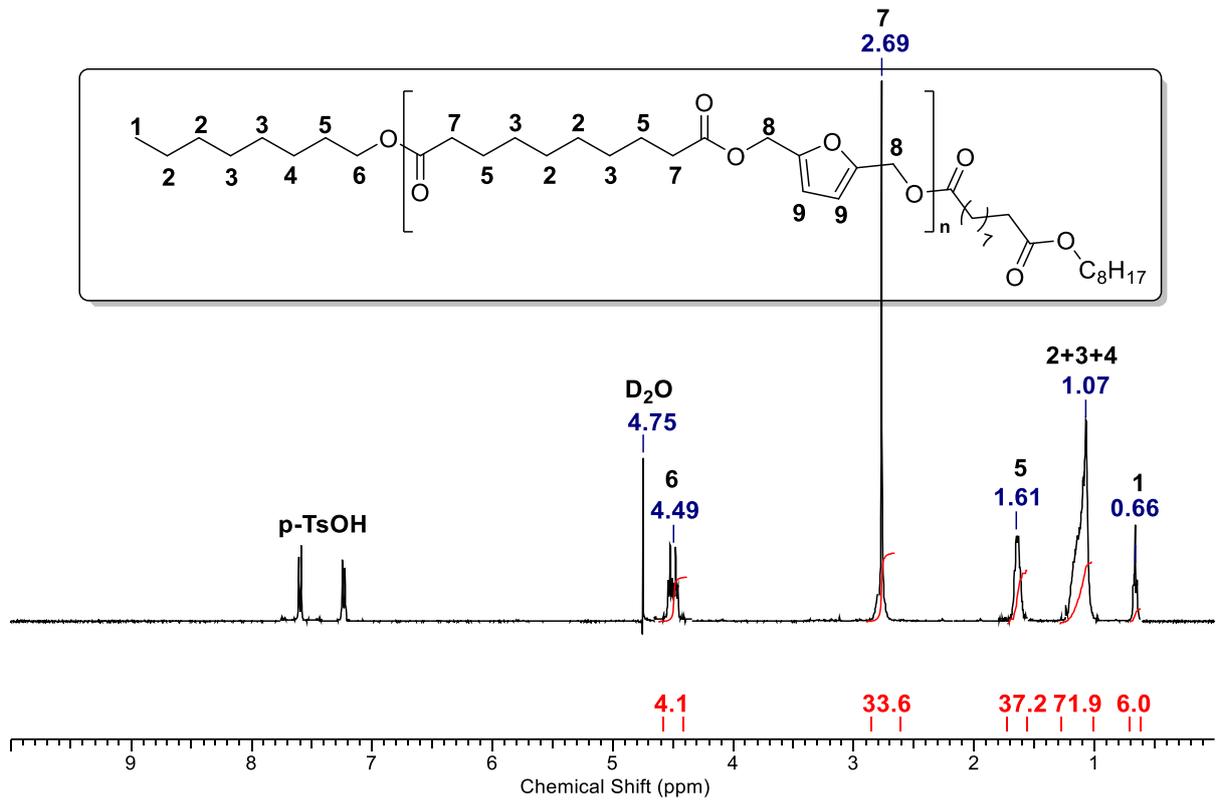


Abb. A31: $^1\text{H-NMR}$ des extrahierten SS-BHMF (P_n 8,4) Verdickers in H_2SO_4 mit D_2O als Referenz.

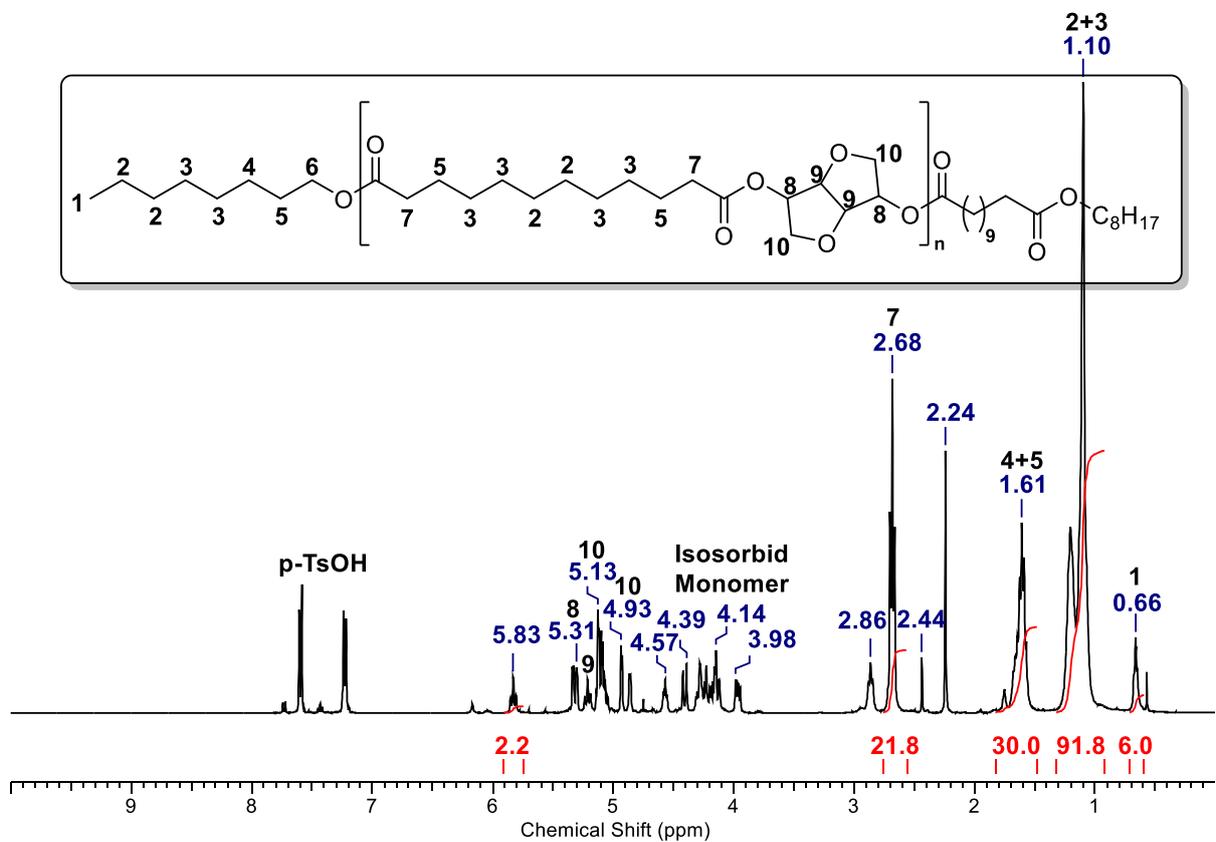


Abb. A32: $^1\text{H-NMR}$ des extrahierten DDS-ISO (P_n 5,5) Verdickers in H_2SO_4 mit D_2O als Referenz.

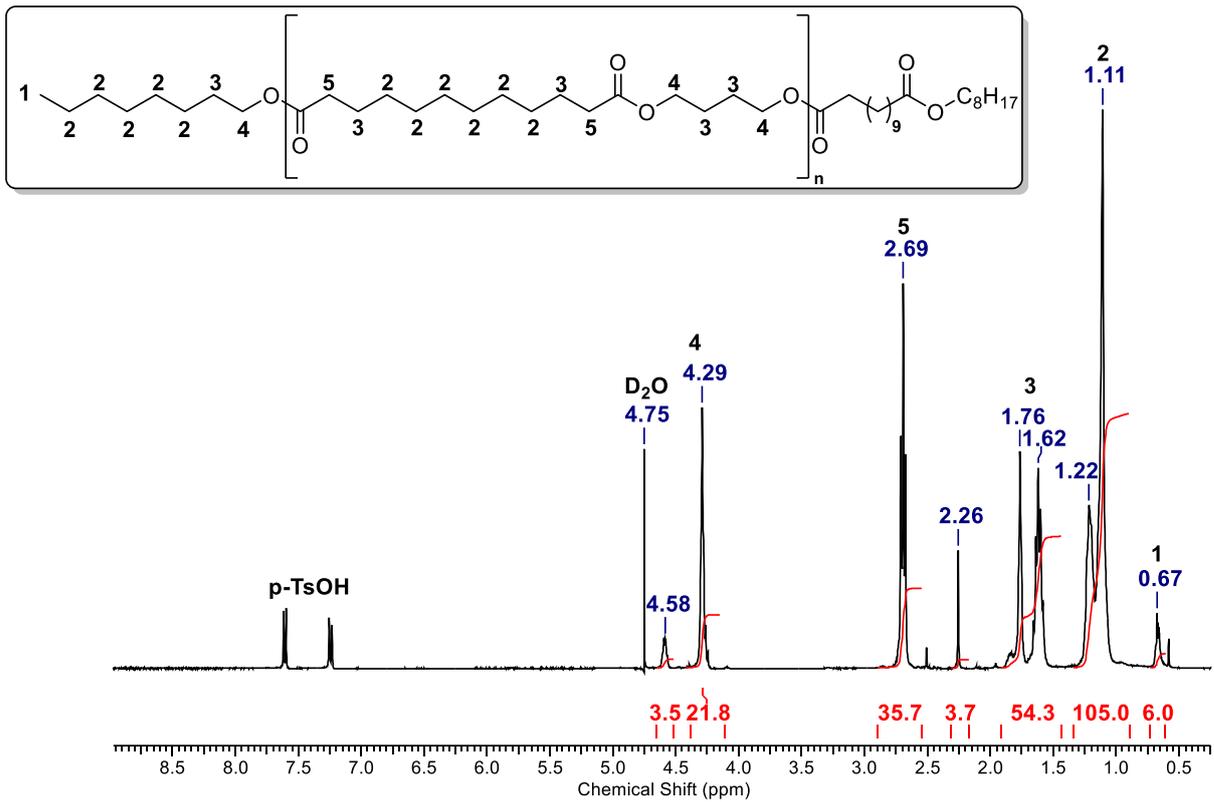


Abb. A33: ¹H-NMR des extrahierten DDS-BD (P_n 8,9) Verdickers in H₂SO₄ mit D₂O als Referenz.

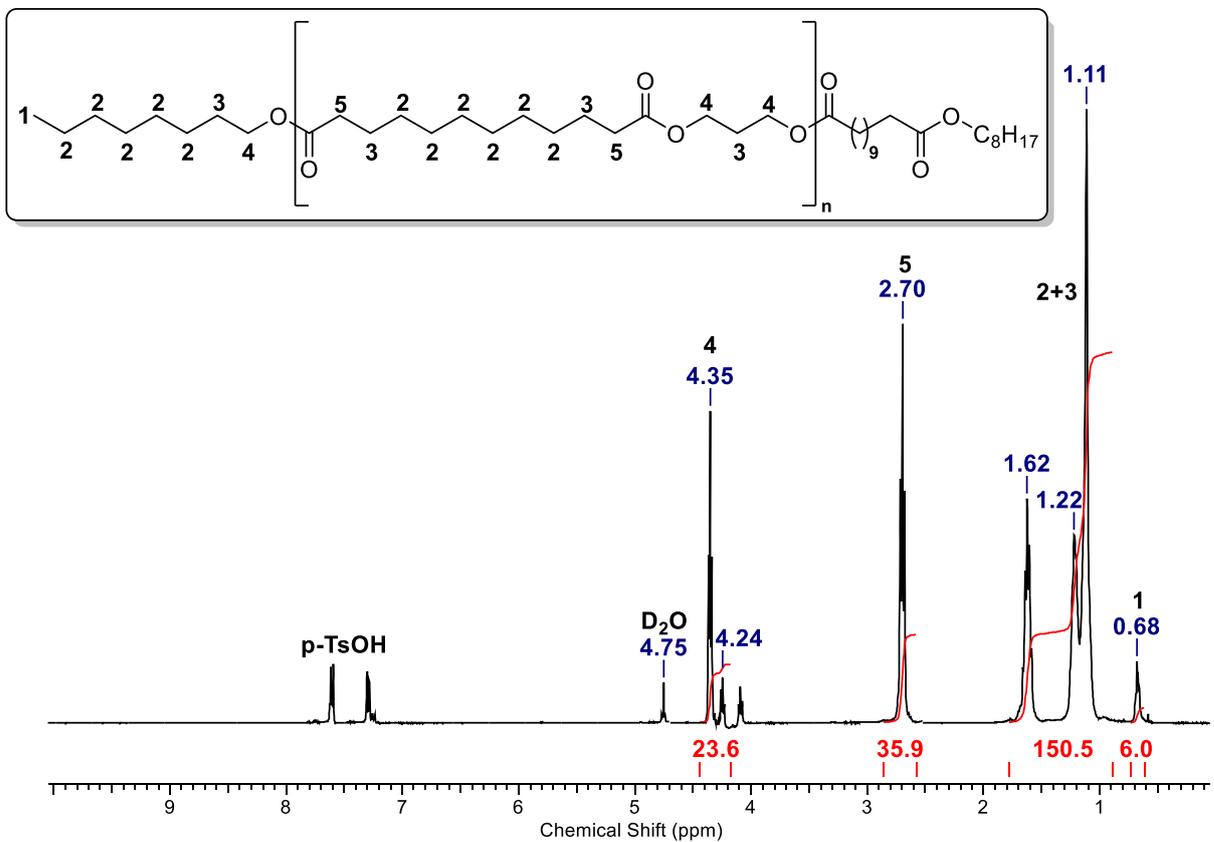


Abb. A34: ¹H-NMR des extrahierten DDS-PrD (P_n 9,0) Verdickers in H₂SO₄ mit D₂O als Referenz.

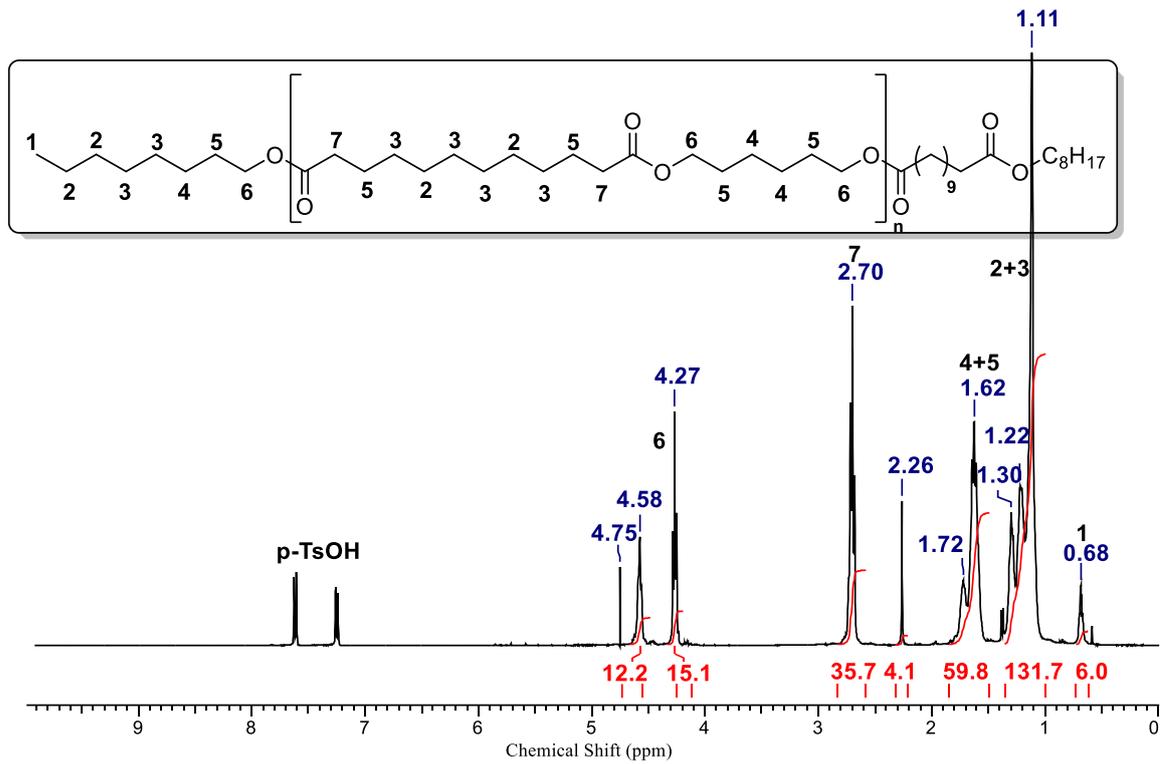


Abb. A35: $^1\text{H-NMR}$ des extrahierten DDS-HD (P_n 8,9) Verdickers in H_2SO_4 mit D_2O als Referenz.

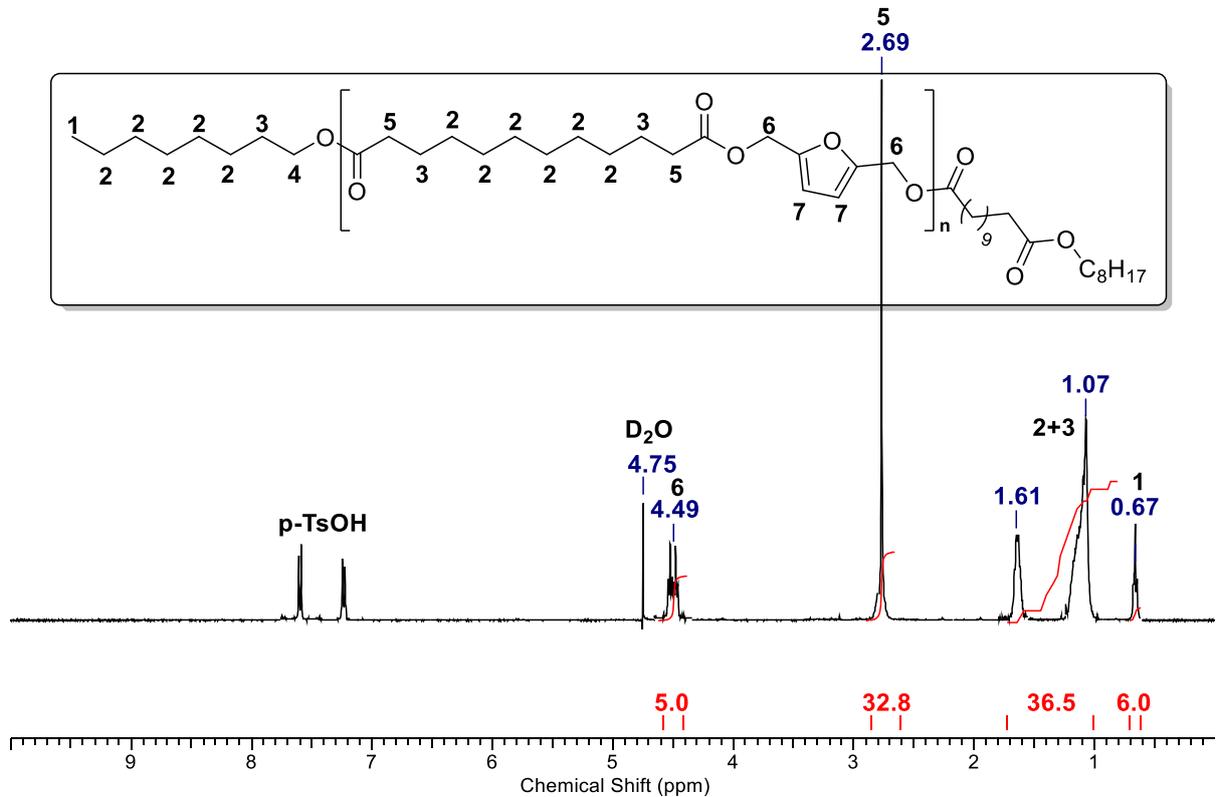


Abb. A36: $^1\text{H-NMR}$ des extrahierten DDS-BHMF (P_n 8,2) Verdickers in H_2SO_4 mit D_2O als Referenz.

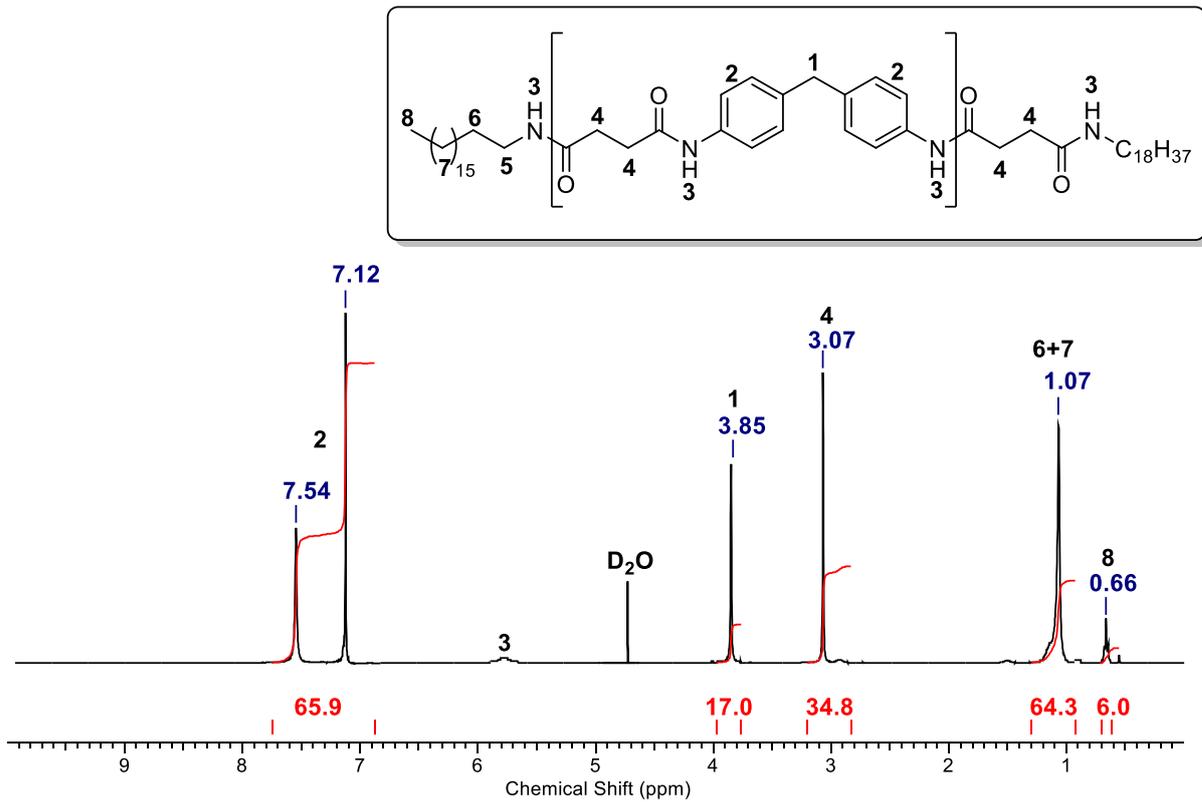


Abb. A37: ¹H-NMR des extrahierten BS-MDA (P_n 8,7) Verdickers in H₂SO₄ mit D₂O als Referenz.

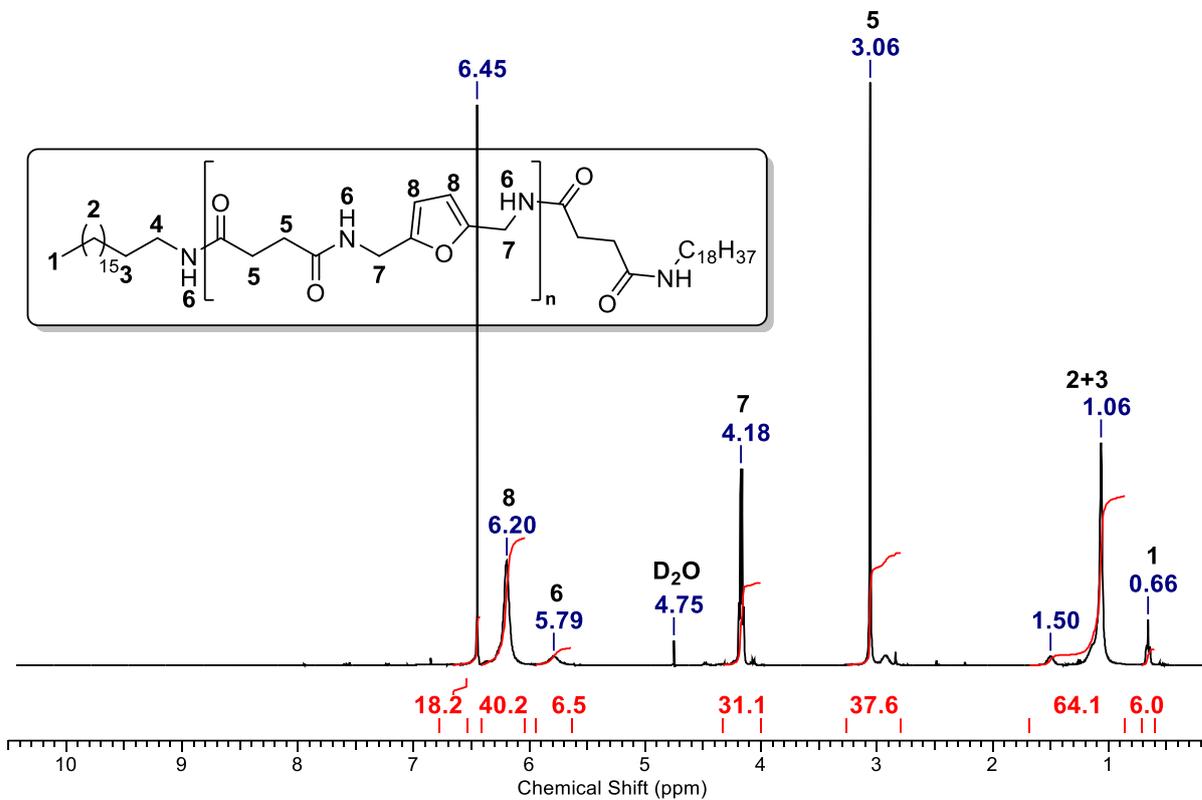


Abb. A38: ¹H-NMR des extrahierten BS-BAMF (P_n 9,4) Verdickers in H₂SO₄ mit D₂O als Referenz.

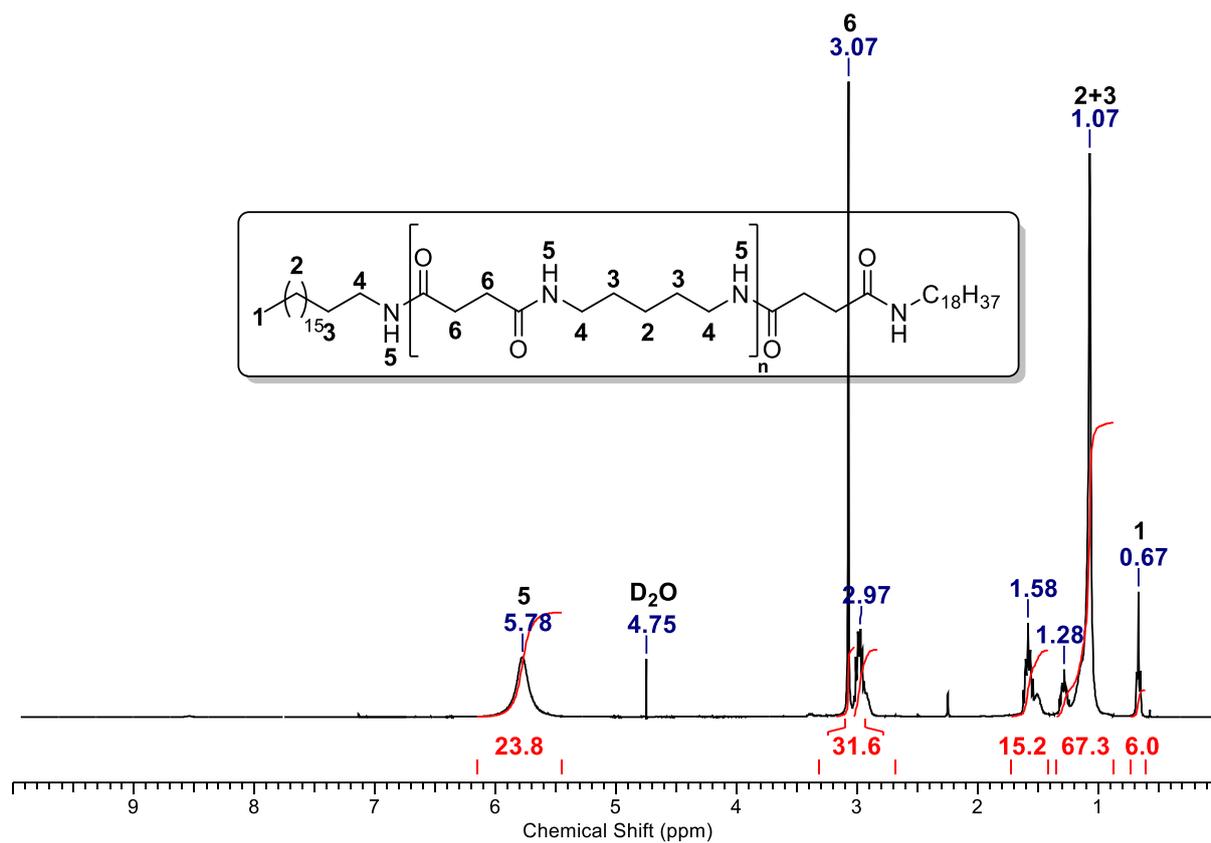


Abb. A39: ¹H-NMR des extrahierten BS-PDA (P_n 7,9) Verdickers in H_2SO_4 mit D_2O als Referenz.

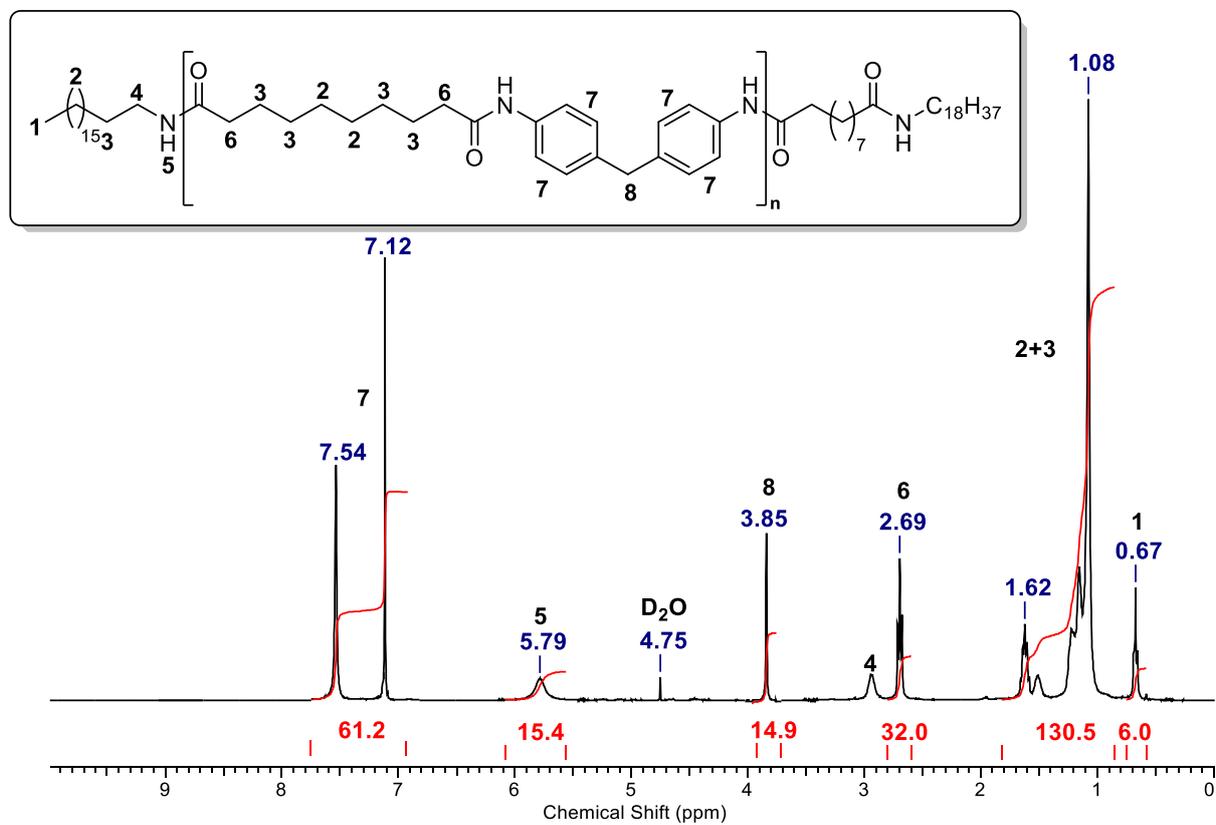


Abb. A40: ¹H-NMR des extrahierten SS-MDA (P_n 8,0) Verdickers in H_2SO_4 mit D_2O als Referenz.

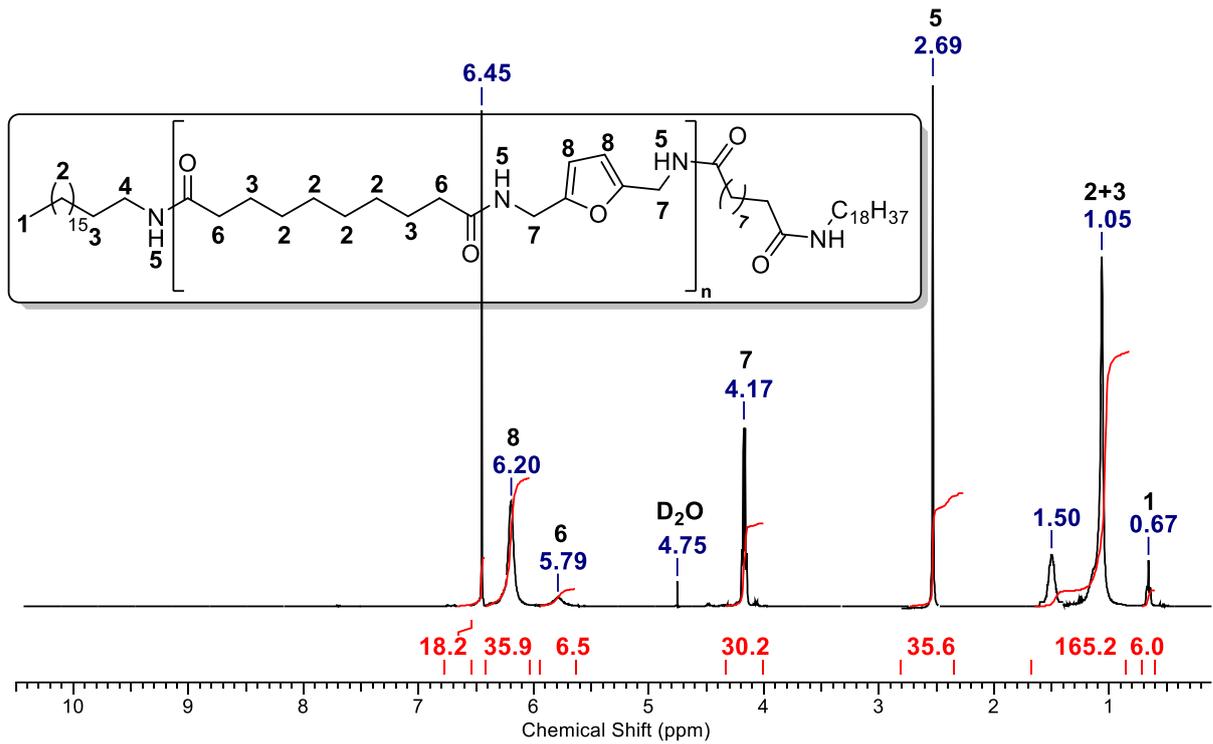


Abb. A41: ¹H-NMR des extrahierten SS-BAMF (P_n 8,9) Verdickers in H_2SO_4 mit D_2O als Referenz.

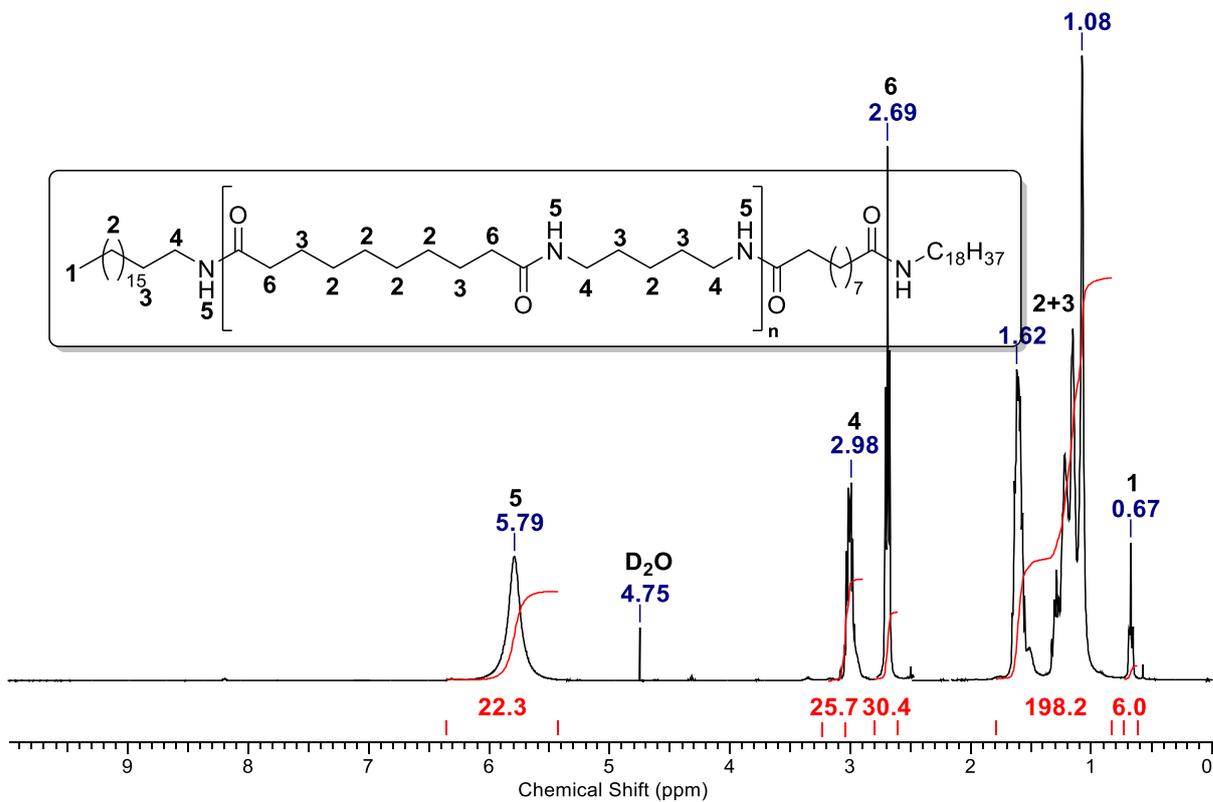


Abb. A42: ¹H-NMR des extrahierten SS-PDA (P_n 7,6) Verdickers in H_2SO_4 mit D_2O als Referenz.

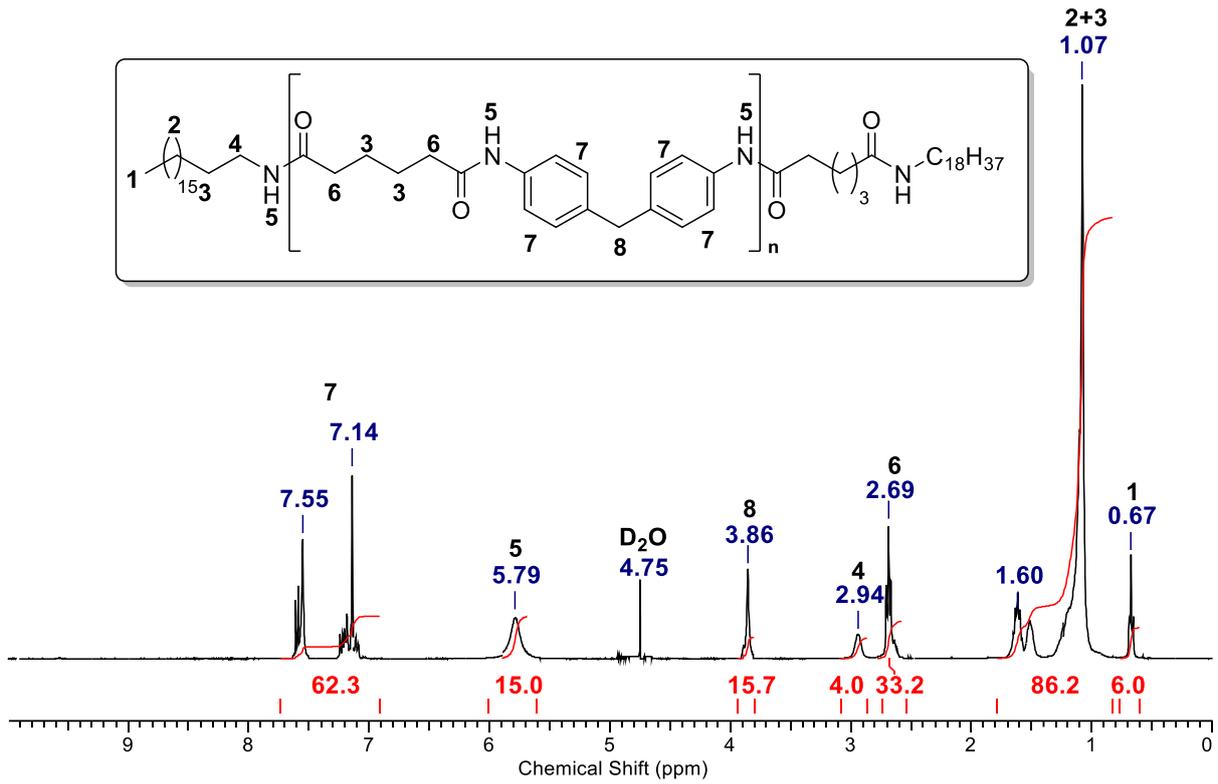


Abb. A43: ¹H-NMR des extrahierten AS-MDA (P_n 8,3) Verdickers in H₂SO₄ mit D₂O als Referenz.

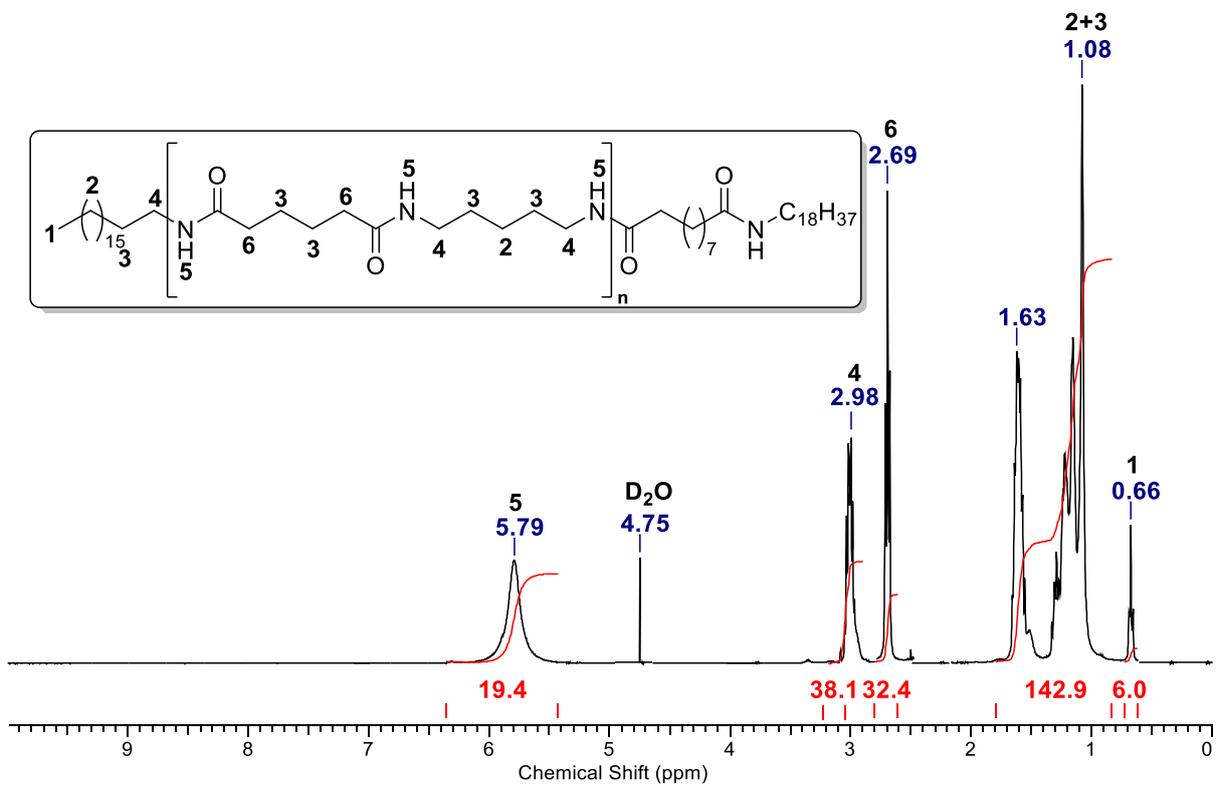


Abb. A44: ¹H-NMR des extrahierten AS-PDA (P_n 8,1) Verdickers in H₂SO₄ mit D₂O als Referenz.

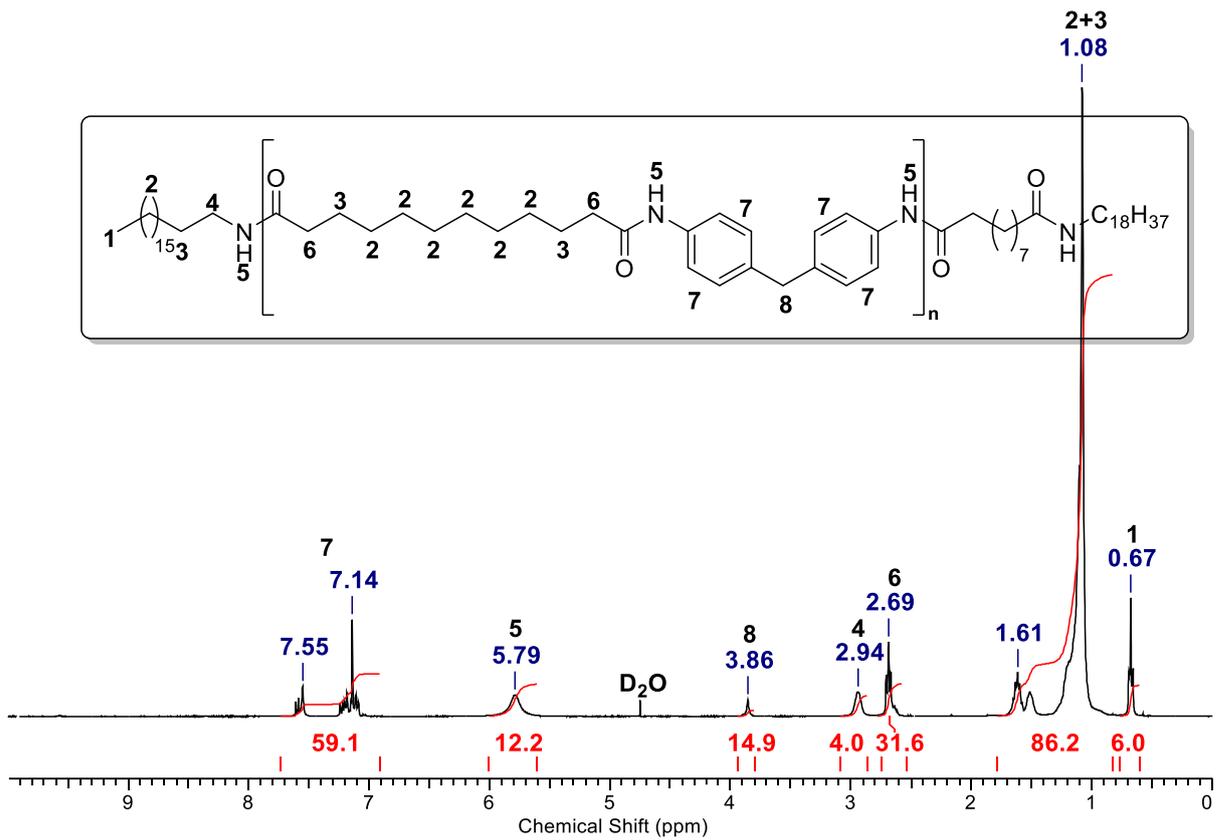


Abb. A45: ¹H-NMR des extrahierten DDS-MDA (P_n 7,9) Verdickers in H₂SO₄ mit D₂O als Referenz.

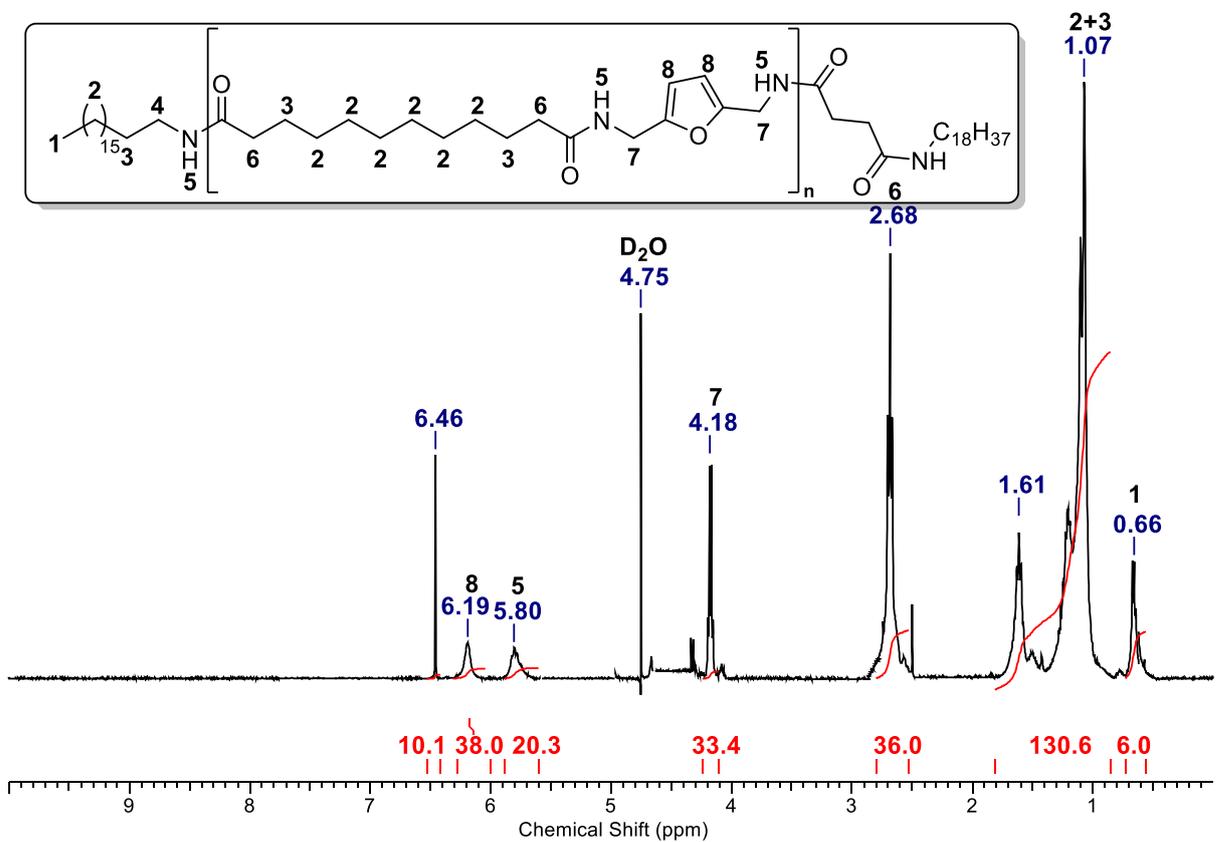


Abb. A46: ¹H-NMR des extrahierten DDS-BAMF (P_n 9,0) Verdickers in H₂SO₄ mit D₂O als Referenz.

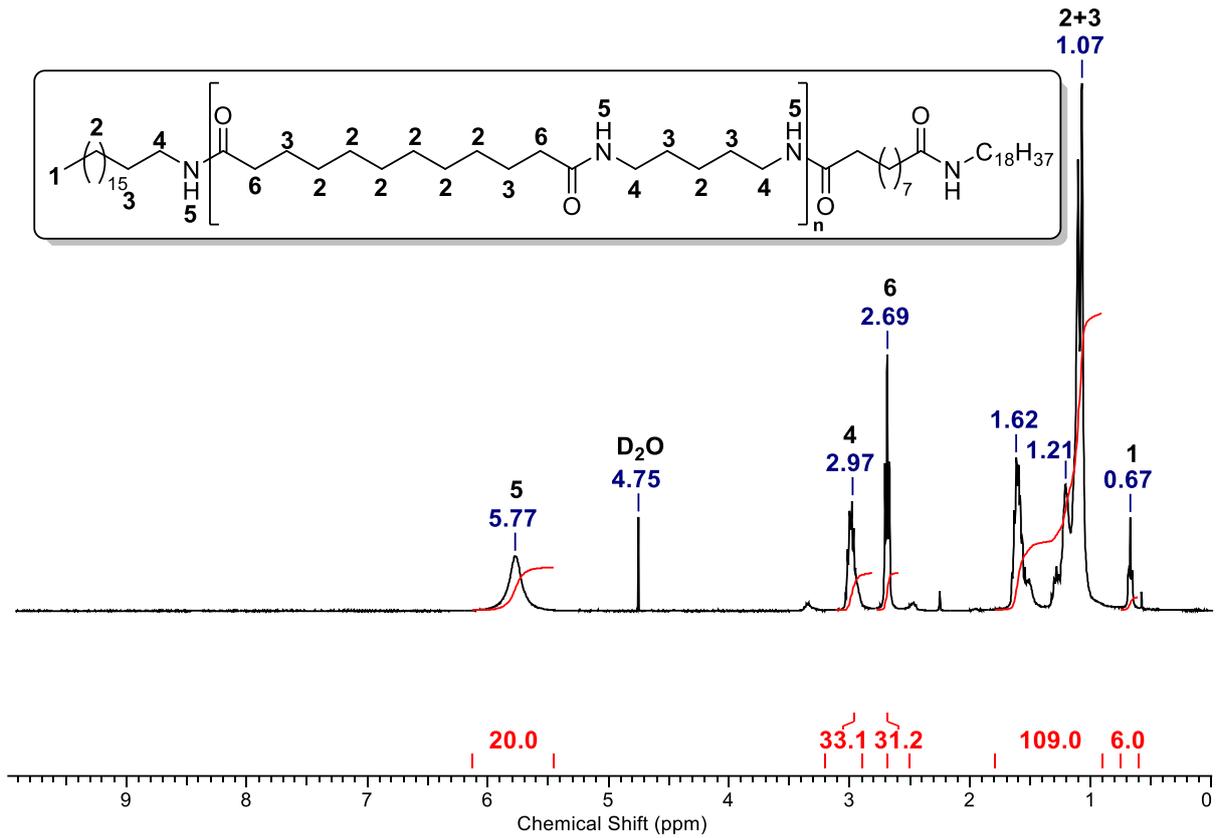


Abb. A47: ¹H-NMR des extrahierten DDS-PDA (P_n 7,8) Verdickers in H₂SO₄ mit D₂O als Referenz.

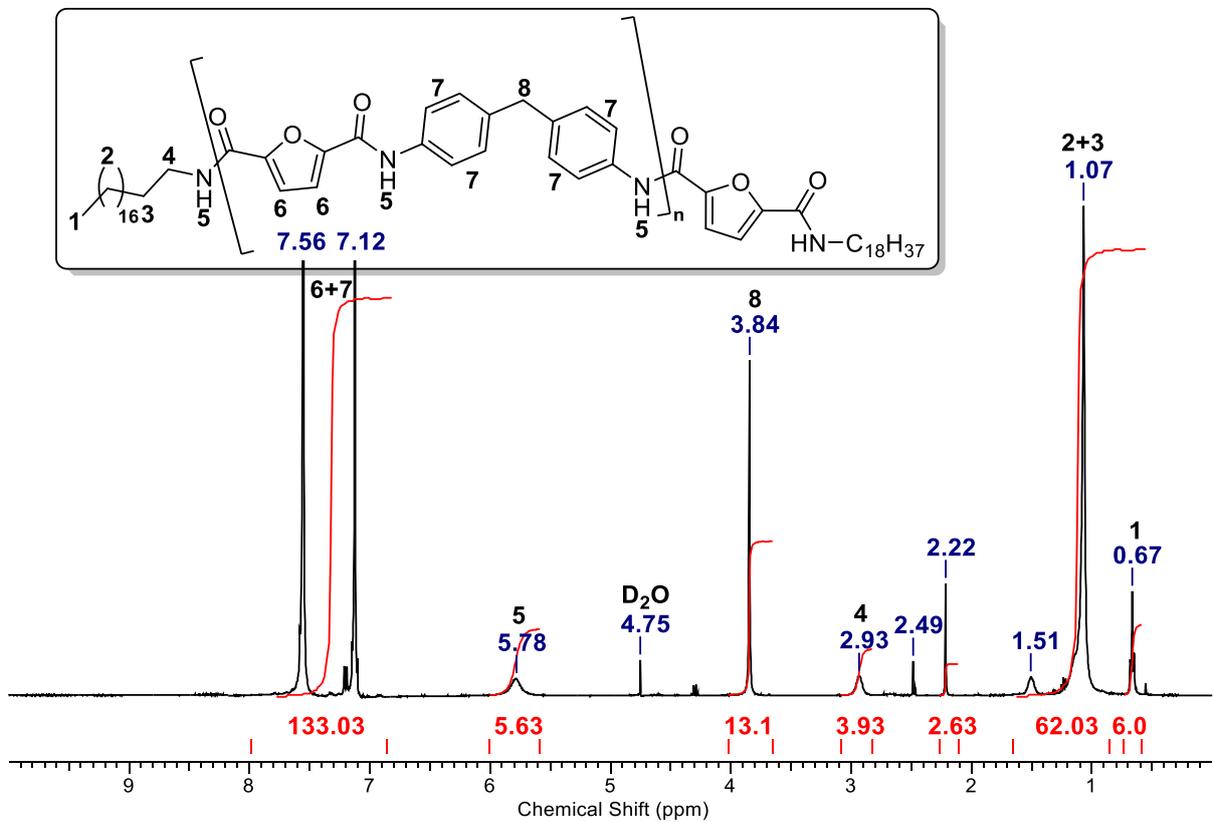


Abb. A48: ¹H-NMR des extrahierten DCF-MDA (P_n 6,6) Verdickers in H₂SO₄ mit D₂O als Referenz.

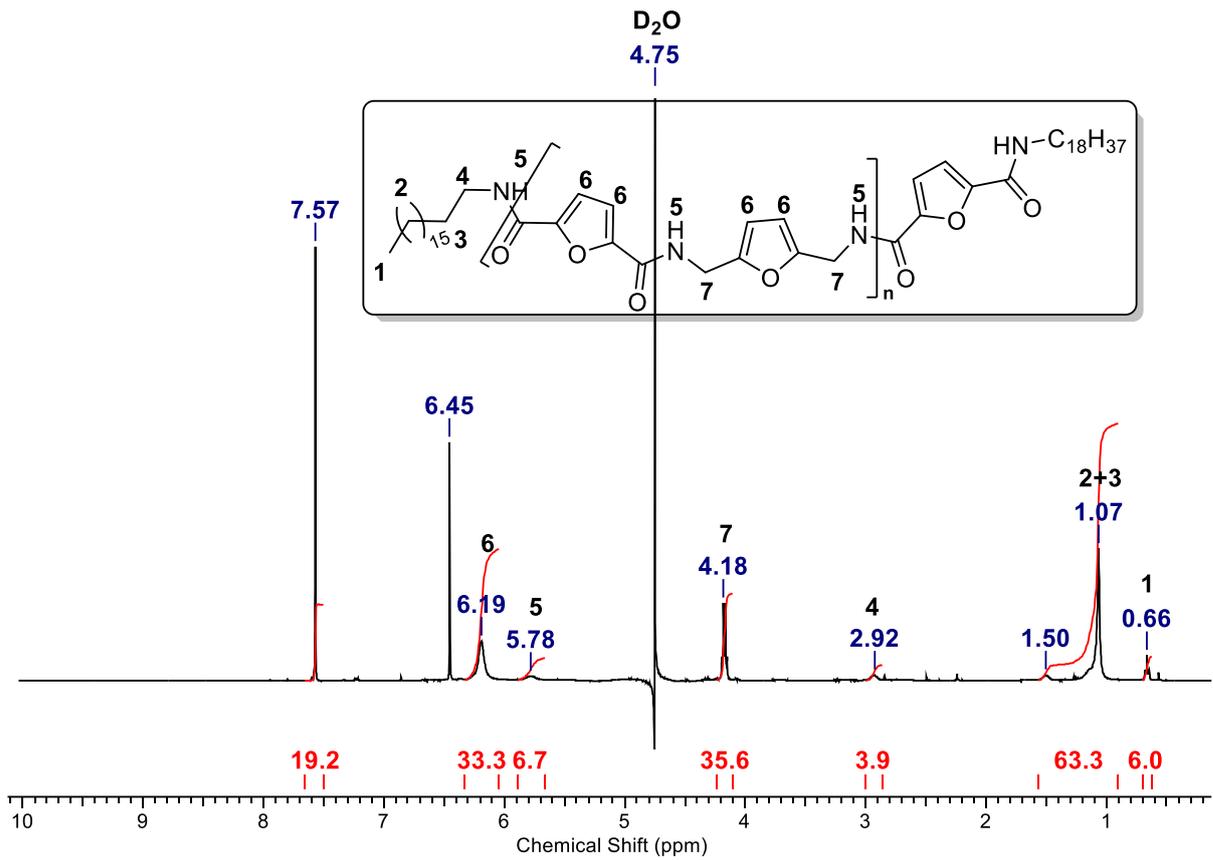


Abb. A49: 1H -NMR des extrahierten DCF-BAMF (P_n 8,9) Verdickers in H_2SO_4 mit D_2O als Referenz.

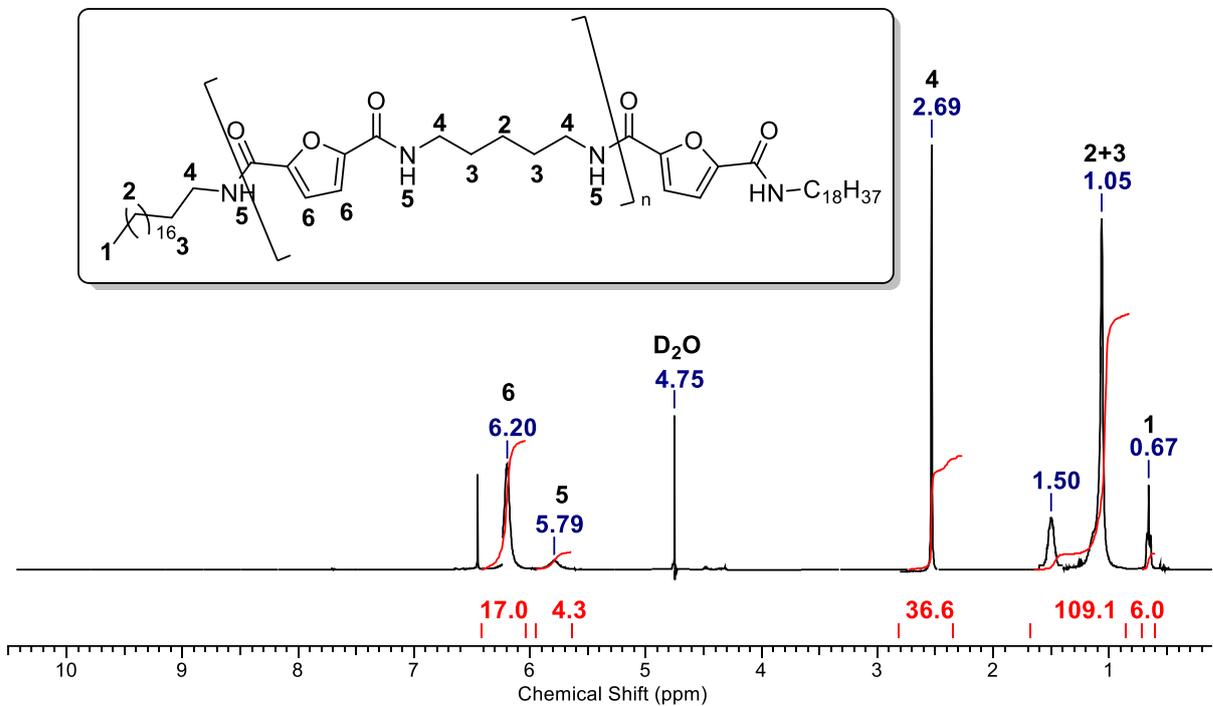


Abb. A50: 1H -NMR des extrahierten DCF-PDA (P_n 8,5) Verdickers in H_2SO_4 mit D_2O als Referenz.

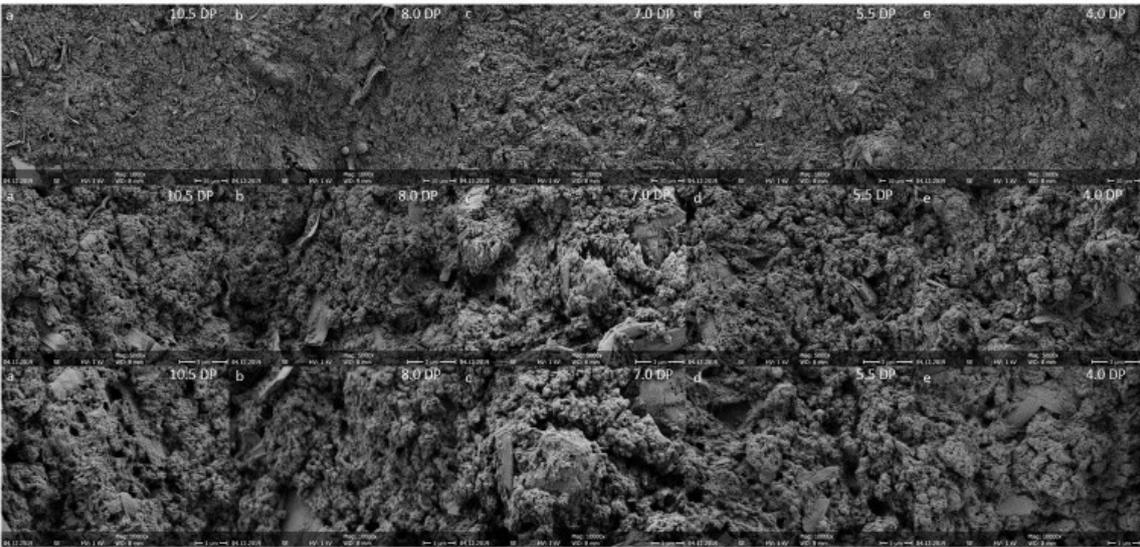


Abb. A51: REM-Aufnahmen des extrahierten MDI-MDA-Systems in verschiedenen Auflösungen.

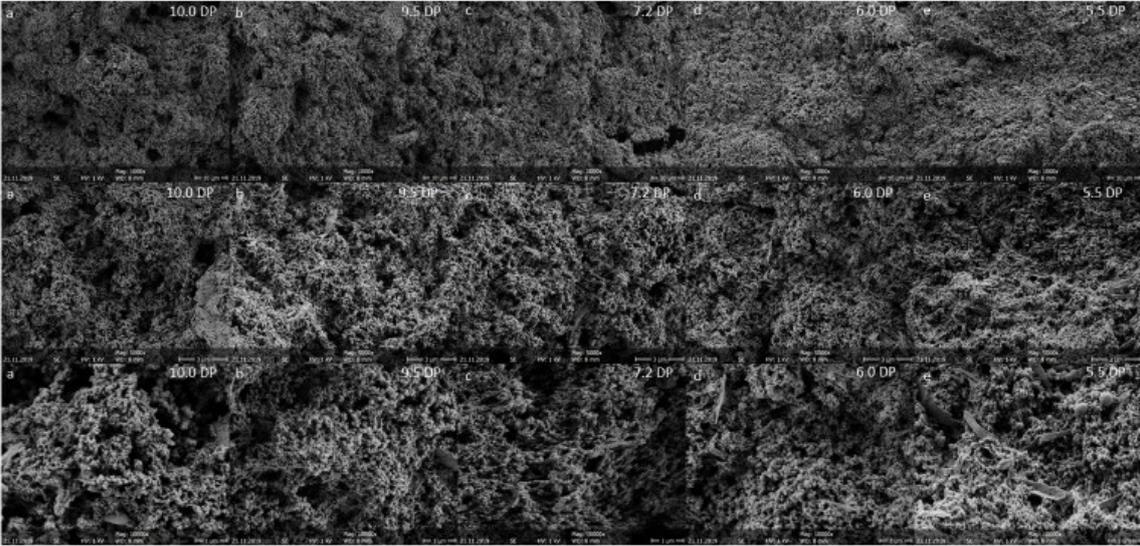


Abb. A52: REM-Aufnahmen des extrahierten MDI-ODA-Systems in verschiedenen Auflösungen.

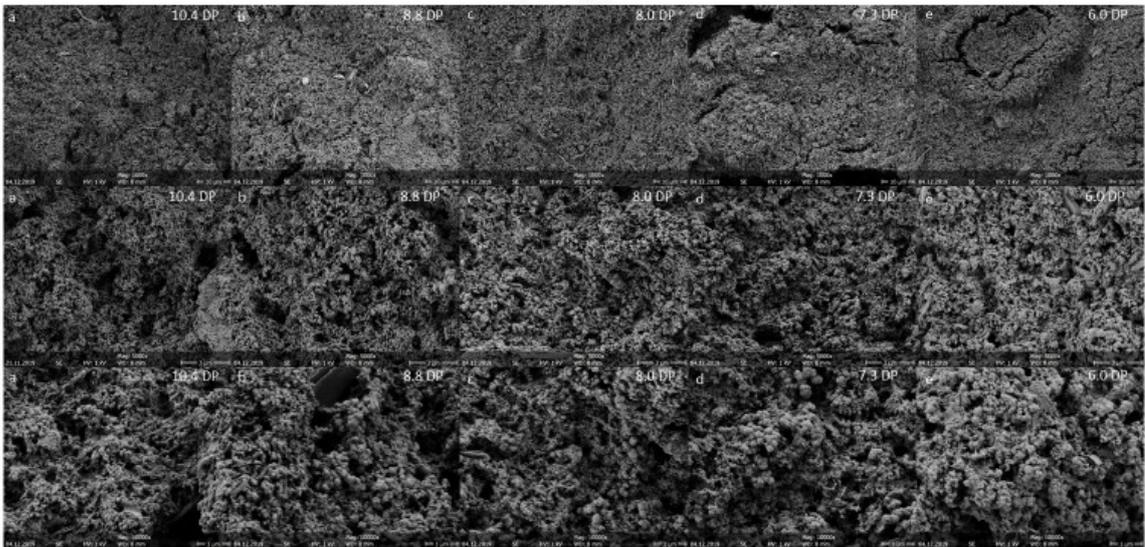


Abb. A53: REM-Aufnahmen des extrahierten MDI-HDA-Systems in verschiedenen Auflösungen.

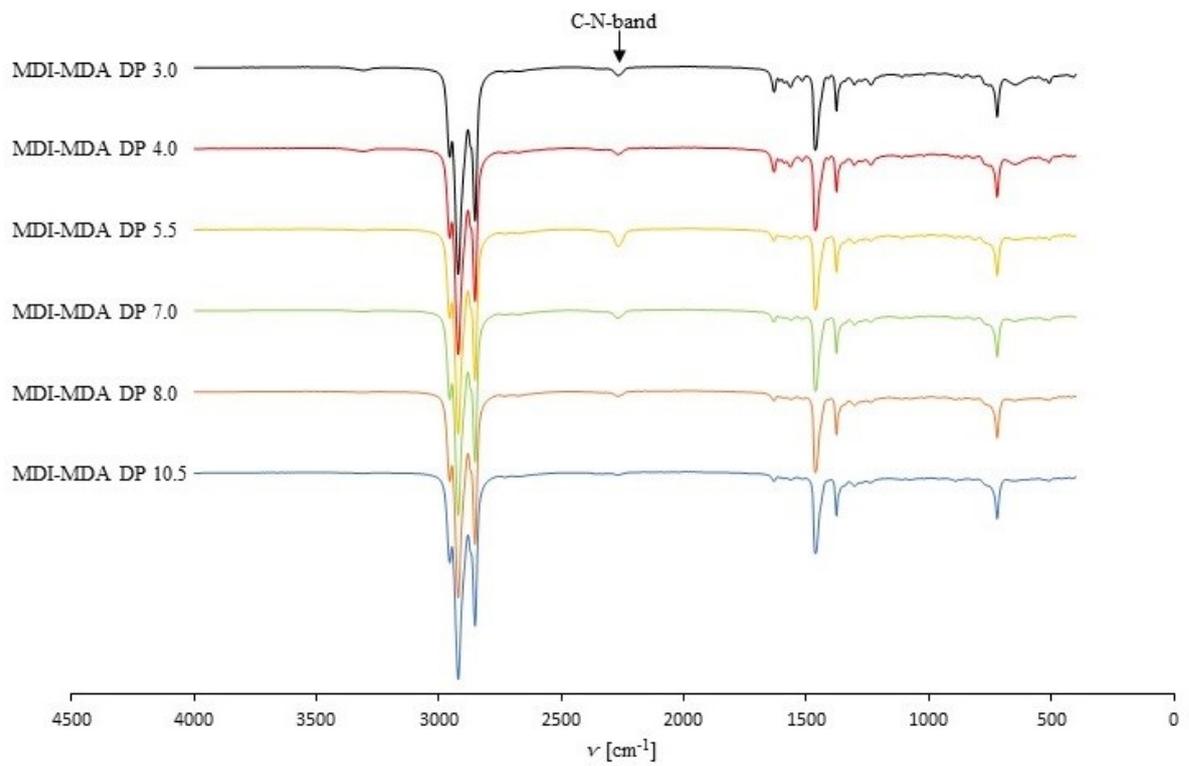


Abb. A54: FTIR-Spektren des MDI-MDA-Systems mit variablen Polymerisationsgraden.

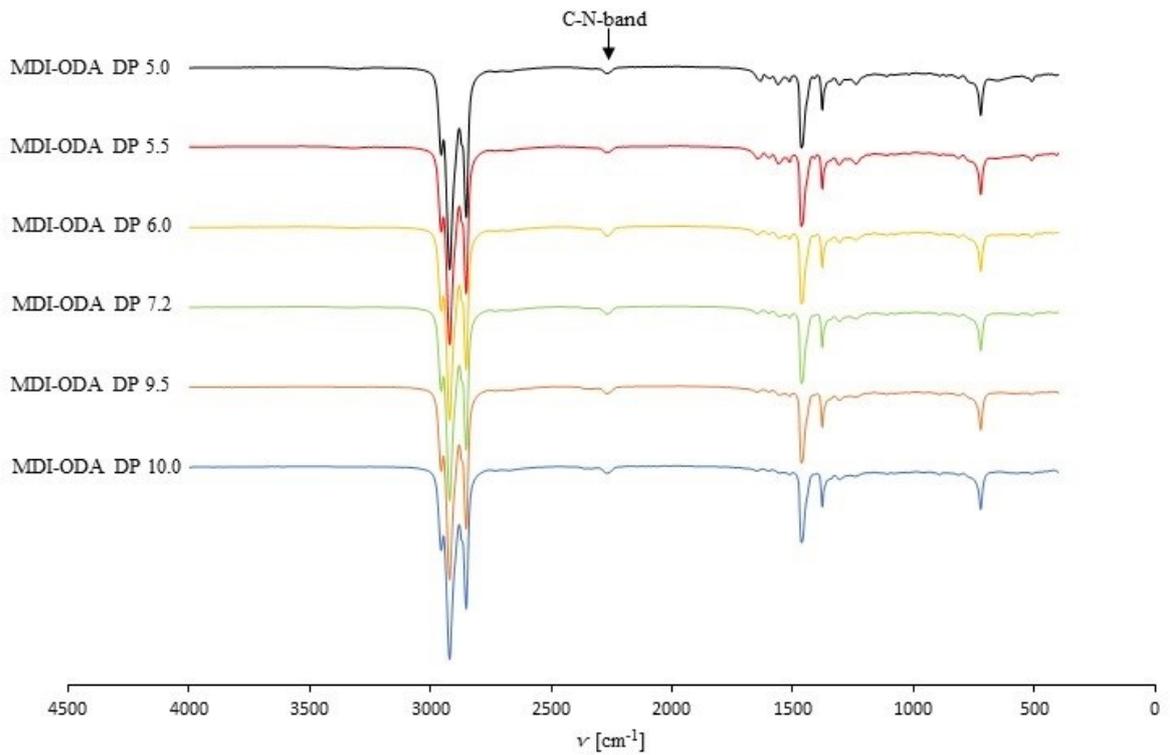


Abb. A55: FTIR-Spektren des MDI-ODA-Systems mit variablen Polymerisationsgraden.

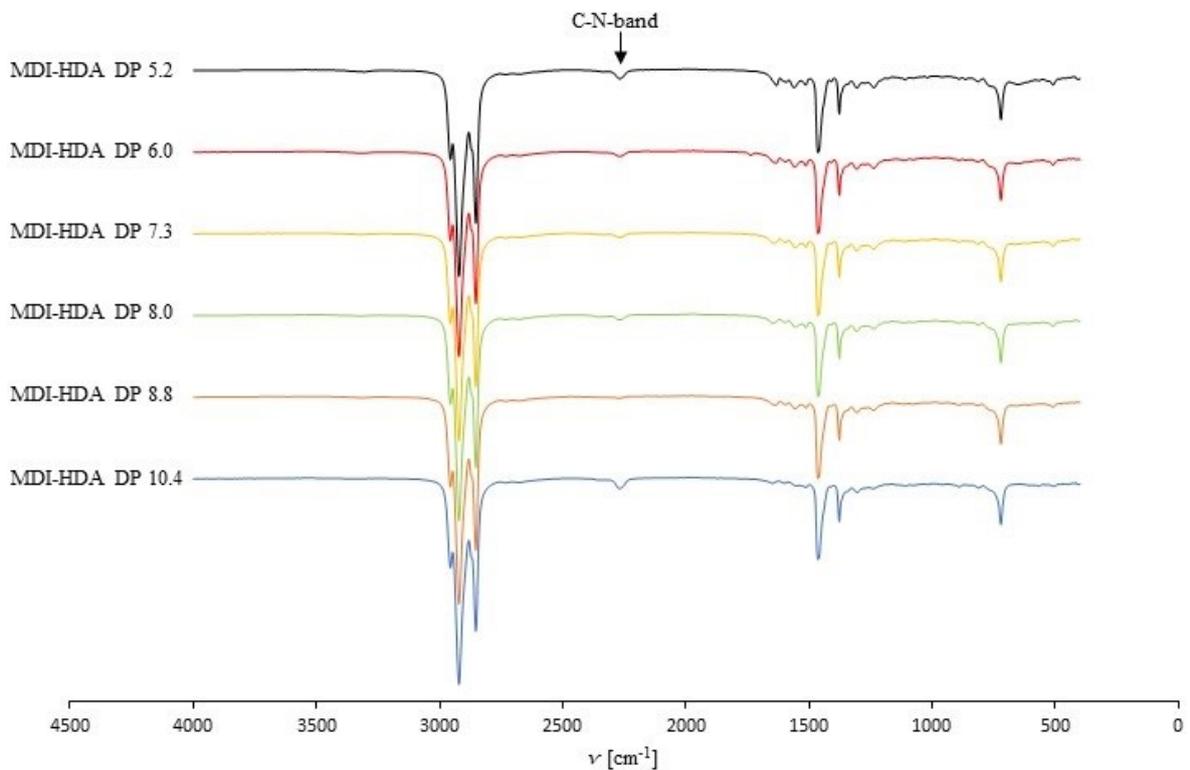


Abb. A56: FTIR-Spektren des MDI-HDA-Systems mit variablen Polymerisationsgraden

10.5 Eidesstattliche Versicherung (Affidavit)

Name, Vorname
(Surname, first name)

Matrikel-Nr.
(Enrolment number)

Belehrung:

Wer vorsätzlich gegen eine die Täuschung über Prüfungsleistungen betreffende Regelung einer Hochschulprüfungsordnung verstößt, handelt ordnungswidrig. Die Ordnungswidrigkeit kann mit einer Geldbuße von bis zu 50.000,00 € geahndet werden. Zuständige Verwaltungsbehörde für die Verfolgung und Ahndung von Ordnungswidrigkeiten ist der Kanzler/die Kanzlerin der Technischen Universität Dortmund. Im Falle eines mehrfachen oder sonstigen schwerwiegenden Täuschungsversuches kann der Prüfling zudem exmatrikuliert werden, § 63 Abs. 5 Hochschulgesetz NRW.

Die Abgabe einer falschen Versicherung an Eides statt ist strafbar.

Wer vorsätzlich eine falsche Versicherung an Eides statt abgibt, kann mit einer Freiheitsstrafe bis zu drei Jahren oder mit Geldstrafe bestraft werden, § 156 StGB. Die fahrlässige Abgabe einer falschen Versicherung an Eides statt kann mit einer Freiheitsstrafe bis zu einem Jahr oder Geldstrafe bestraft werden, § 161 StGB.

Die oben stehende Belehrung habe ich zur Kenntnis genommen:

Official notification:

Any person who intentionally breaches any regulation of university examination regulations relating to deception in examination performance is acting improperly. This offence can be punished with a fine of up to EUR 50,000.00. The competent administrative authority for the pursuit and prosecution of offences of this type is the chancellor of the TU Dortmund University. In the case of multiple or other serious attempts at deception, the candidate can also be unenrolled, Section 63, paragraph 5 of the Universities Act of North Rhine-Westphalia.

The submission of a false affidavit is punishable.

Any person who intentionally submits a false affidavit can be punished with a prison sentence of up to three years or a fine, Section 156 of the Criminal Code. The negligent submission of a false affidavit can be punished with a prison sentence of up to one year or a fine, Section 161 of the Criminal Code.

I have taken note of the above official notification.

Ort, Datum
(Place, date)

Unterschrift
(Signature)

Titel der Dissertation:
(Title of the thesis):

Ich versichere hiermit an Eides statt, dass ich die vorliegende Dissertation mit dem Titel selbstständig und ohne unzulässige fremde Hilfe angefertigt habe. Ich habe keine anderen als die angegebenen Quellen und Hilfsmittel benutzt sowie wörtliche und sinngemäße Zitate kenntlich gemacht.

Die Arbeit hat in gegenwärtiger oder in einer anderen Fassung weder der TU Dortmund noch einer anderen Hochschule im Zusammenhang mit einer staatlichen oder akademischen Prüfung vorgelegen.

I hereby swear that I have completed the present dissertation independently and without inadmissible external support. I have not used any sources or tools other than those indicated and have identified literal and analogous quotations.

The thesis in its current version or another version has not been presented to the TU Dortmund University or another university in connection with a state or academic examination.*

*Please be aware that solely the German version of the affidavit ("Eidesstattliche Versicherung") for the PhD thesis is the official and legally binding version.

Ort, Datum
(Place, date)

Unterschrift
(Signature)