

Synthese von oligomeren und polymeren Verdickersystemen für Schmierfettanwendungen auf Basis von Aminosäuren und deren Derivaten

Dissertation

zur Erlangung des akademischen Grades des
Doktors der Naturwissenschaften (Dr. rer. nat.)

Technische Universität Dortmund
Fakultät für Chemie und Chemische Biologie
Polymere Hybridsysteme

vorgelegt von

Lara Alexandra Frentrup

aus Arnsberg

Dortmund, 2025

Die vorliegende Arbeit wurde im Zeitraum von Januar 2022 bis Dezember 2024 unter der Leitung von Prof. Dr. Ralf Weberskirch an der Fakultät für Chemie und Chemische Biologie der Technischen Universität Dortmund angefertigt.

1. Gutachter: Prof. Dr. Ralf Weberskirch

2. Gutachter: Prof. Dr. Claus Czeslik

Eingereicht am: 18.11.2025

„A goal is a dream with a deadline.“ [1]

Napoleon Hill

Abstract

The “Sustainable Development Goals”^[2] influence social, environmental, and economic decisions. Numerous industries are called upon to adapt their processes to current and future challenges. This includes reducing the energy consumption and wear of machines and other moving parts. For this purpose, lubricating greases are used, which are disperse systems consisting of a base oil and a thickener. Almost exclusively petrochemical products have been used for such products so far. The use of bio-lubricants, made from renewable raw materials, being biodegradable and harmless, is intended to create a new state of the art. This research aimed to synthesize nearly 100% bio-based lubricating greases from plant-based castor oil using polymeric thickeners, which offer the possibility of modification via degree of polymerization and monomer selection. Using amino acids, well known for their structural diversity and different functional groups, the influence of side-chain modifications should be supplemented. Contrasting melt polymerization, thickeners made by in-situ polymerization in base oil were not exposed to thermal stress by mechanochemical ball milling synthesis. The effect of subsequent annealing was found to be completely reversible. A side reaction due to the polymerization of castor oil was considered minor. The industrially widely used (poly)urea thickeners could be expanded to include lysine derivatives. However, the polymerization of the unmodified amino acid L-lysine was associated with a high synthetic effort. Their use, as well as for short-chain L-lysine esters, led to a strong softening of the greases. Compared with derivatives of L-cystine and L-serine, although trends could be identified depending on polymer structure, degree of polymerization, and thickener content, their influence on the rheological properties depended on the respective grease system. Intermolecular interactions dominate the gel-forming ability and performance of lubricating greases. Due to their viscoelastic appearance, structural differences were suspected to be caused by the structure and concentration of the thickener but could not be verified by the analytical methods used. This provides a framework for further investigations.

Kurzfassung

Die „Ziele für eine nachhaltige Entwicklung“^[2] beeinflussen soziale, umwelttechnische und wirtschaftliche Entscheidungen. Zahlreiche Industrien sind gefragt, ihre Prozesse den gegebenen und zukünftigen Herausforderungen anzupassen. Dazu gehört es, den Energieverbrauch und Verschleiß von Maschinen sowie anderen beweglichen Teilen zu reduzieren. Zu diesem Zweck werden Schmierfette eingesetzt; disperse Systeme bestehend aus einem Basisöl und Verdicker. Doch bislang werden für solche nahezu ausschließlich petrochemische Produkte verwendet. Durch den Einsatz von Bioschmierstoffen, hergestellt aus nachwachsenden Rohstoffen, biologisch abbaubar und unschädlich, soll ein neuer Stand der Technik geschaffen werden. Ziel dieser Forschungsarbeit war die Synthese nahezu 100% biobasierter Schmierfette aus pflanzlichem Ricinusöl mit polymeren Verdickern, welche die Möglichkeit zur Modifikation über Polymerisationsgrad und Monomerauswahl bieten. Durch die Verwendung von Aminosäuren, bekannt für ihre strukturelle Vielfalt und verschiedenen funktionellen Gruppen, sollte der Einfluss von Seitenkettenmodifikationen ergänzt werden. Anders als durch Schmelzpolymerisation, waren die *in-situ* im Basisöl polymerisierten Verdicker mittels mechanochemischer Kugelmühlensynthese keiner thermischen Beanspruchung ausgesetzt. Der Effekt des nachträglichen Temperns wurde als vollständig reversibel befunden. Eine Nebenreaktion durch Polymerisation von Ricinusöl galt als geringfügig. Die industriell weit verbreiteten (Poly)harnstoffverdicker konnten durch Lysin-derivate erweitert werden. Die Polymerisation der unmodifizierten Aminosäure L-Lysin war jedoch mit hohem synthetischen Aufwand verbunden. Ihre Verwendung, ebenso für kurzkettige L-Lysinester, führte zu einer starken Erweichung der Fette. Im Vergleich mit Derivaten des L-Cystins und L-Serins stellte sich heraus, dass zwar Trends in Abhängigkeit von Polymerstruktur, Polymerisationsgrad und Verdickeranteil identifizierbar, ihr Einfluss auf die rheologischen Eigenschaften jedoch vom jeweiligen Fettsystem abhängig war. Der gelbildende Effekt und die Wirkweise von Schmierfetten wird von intermolekularen Wechselwirkungen dominiert. Strukturelle Unterschiede wurden aufgrund der Verdickerstruktur und -konzentration hinsichtlich des viskoelastischen Erscheinungsbildes vermutet, konnten aber auf Basis der verwendeten Analytik nicht belegt werden. Dies bildet einen Ansatz für weiterführende Untersuchungen.

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
1.1	Schmierstoffe	1
1.1.1	Einteilung von Schmierstoffen	2
1.1.2	Geschichte und Stand der Technik	5
1.1.3	Substitution herkömmlicher Schmierstoffe	8
1.1.4	Nachhaltigere Basisölalternativen	9
1.2	Verdicker	11
1.2.1	Aminosäuren und ihre Derivate	14
1.2.2	Aminosäurebasierte Verdicker	15
1.2.3	Biobasierte Diisocyanate	16
2	Zielsetzung	19
3	Grundlegende Zusammenhänge	21
3.1	Nomenklatur und Definitionen	21
3.2	Synthesemethode	24
3.3	Verhältnis der Reagenzien	27
3.3.1	Terminationseffektivität	29
3.3.2	Polymerisation von Ricinusöl	32
3.4	Synthesetemperatur	35
3.5	Tempern	39
4	Lysinfette	45
4.1	Erzeugung von Lysinpolymeren und ihren Fetten	45
4.2	Ergebnisvergleich der verschiedenen Lysinderivate	50
4.2.1	Rheologie	50
4.2.2	Tribologie	59
4.2.3	Thermoanalytik	65
5	Vergleich mit anderen Systemen	71

5.1	Cystinfette	71
5.1.1	Rheologie der Cystinfette	72
5.1.2	Vergleich verschiedener Polyharnstofffette	75
5.1.3	Thermoanalytik der Cystinfette	77
5.2	Serinderivate	80
5.2.1	Rheologie der Serinfette	81
5.2.2	Thermoanalytik der Serinfette	86
6	Zusammenfassung	89
7	Ausblick	93
8	Danksagung	95
9	Experimentalteil	97
9.1	Fettsynthese in der Kugelmühle	97
9.1.1	<i>in-situ</i> Synthese des Verdickers	97
9.1.2	<i>ex-situ</i> Synthese des Verdickers	98
9.2	Reagenzien zur Fettsynthese	98
9.3	Temperaturbehandlung von Fetten	121
9.3.1	Kleinproben	121
9.3.2	Standardisiertes Verfahren	121
9.4	Edukteerzeugung	122
9.4.1	Entsalzung von L-Lysinmethylester-Dihydrochlorid	122
9.4.2	Entsalzung von L-Lysinethylester-Dihydrochlorid	123
9.4.3	Entsalzung von L-Serinmethylester-Hydrochlorid	124
9.4.4	Entsalzung von L-Serinethylester-Hydrochlorid	125
9.4.5	Entsalzung von Cystamin-Dihydrochlorid	126
9.4.6	Entsalzung von L-Cystinmethylester-Dihydrochlorid	127
9.5	<i>ex-situ</i> Polymerisation der Verdicker	128
9.5.1	Vorversuche	128
9.5.2	<i>Instant Verdicker</i> LP4	131
9.6	Methoden und Analytik	133
9.6.1	Verdickerextraktion	133
9.6.2	Kernspinresonanzspektroskopie	133
9.6.3	Elementaranalyse	134
9.6.4	Infrarotspektroskopie	134

9.6.5 Rheologie	134
9.6.6 Thermoanalytik	136
9.6.7 Tribologie	137
10 Quellenverzeichnis	139
11 Anhang	151
11.1 Abbildungsverzeichnis	151
11.2 Tabellenverzeichnis	170
11.3 Abkürzungsverzeichnis	173
11.4 Chemikalienverzeichnis	177
11.5 Weitere Tabellen, Diagramme und Spektren	178
11.5.1 Anhang zu Kapitel 3	178
11.5.2 Anhang zu Kapitel 4	195
11.5.3 Anhang zu Kapitel 5.1	252
11.5.4 Anhang zu Kapitel 5.2	277
11.6 Informationen zu Ionentauscher Amberlyst® A26	309
Eidesstattliche Versicherung	311

1 Einleitung

Ob im Wasserhahn, Innenraum des Autos oder an der Fahrradkette – Schmierstoffe sind nicht nur Bestandteil großtechnischer Anlagen, sondern auch in vielfältiger Art und Weise des Alltags eines jeden Menschen.

1.1 Schmierstoffe

Schmierstoffe sind entscheidende Komponenten für die Auslegung von gegeneinander beweglichen Oberflächen, wie sie in Maschinen zu finden sind. Durch die Reduktion von Reibung wird einerseits ein Verschleiß der Bauteile verhindert und somit die Lebenszeit von Maschinen erhöht, andererseits der Energieverbrauch zum Betreiben von Maschinen erheblich reduziert. Laut Kalkulationen von HOLMBERG *et al.*^[3] fallen 20% des weltweiten Energieverbrauchs auf Reibung zurück, lediglich 3% auf die Substitution durch Reibung und Verschleiß beschädigter Teile. Gemäß des Energieerhaltungssatzes geht Energie zwar nicht verloren, durch Umwandlung in potentielle und andere Energieformen wie Wärme, findet aber eine so genannte Energieentwertung statt.

Darüber hinaus zeigen Schmierstoffe weitere positive Nebeneffekte: So führt die Verringerung von Reibung zwischen Gleisen und Fahrwerk bei Schienenverkehr zu einer Reduktion der Geräuschemissionen.^[4] Bei Metallbearbeitungsprozessen anfallende Abriebpartikel können abtransportiert werden, was zu einem präziseren Ergebnis führt, ebenso wie spezielle Kühlschmierstoffe entstehende Hitze in der Bearbeitungszone abführen und so Werkzeugversagen verhindern.^[5] Zudem tragen Schmierstoffe als abdichtendes Material zum Korrosionsschutz von Technik unter extremen Bedingungen wie in *Offshore*-Anlagen bei.^[6]

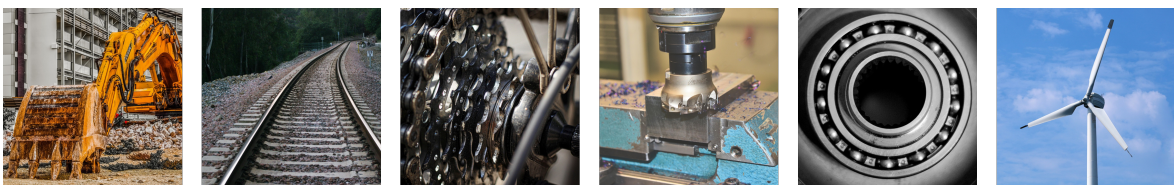


Abbildung 1.1: Exemplarische Anwendungen von Schmierstoffen.^[7–12]

Die Vielzahl verschiedener Schmiermittel für unterschiedlichste Anwendungen können in diverse Kategorien eingeteilt werden. Im Folgenden findet sich eine Differenzierung aufgrund ihres Aggregatzustandes als gasförmige Schmierstoffe, Feststoffschmierstoffe, Schmieröle und Schmierfette.

1.1.1 Einteilung von Schmierstoffen

Gasförmige Schmierstoffe werden seit den 1960er Jahren als Spezialanwendung in Lagern von Hochgeschwindigkeitsrotoren wie Turbinen eingesetzt. Gase zeichnen sich besonders durch ihre Fähigkeit zum Ableiten von Wärme und geringe Reibungsverluste aus, die durch ihre niedrige Viskosität bedingt ist.^[13] Die Abdichtung von Schmierstellen erfordert in diesem Fall jedoch hohe technische Genauigkeit.

Ebenso können Gase in Form von Blasen an Oberflächen angebracht werden, um den Luftwiderstand zu verringern.^[14] Die komplexen thermodynamischen Effekte werden für gasförmige Schmierstoffe oft mit mathematischen Modellen und Simulationen betrachtet.^[15, 16]

Feststoffschmierstoffe werden in trockenen Kontakten unter extremen Bedingungen mit hohen Temperatur- und Druckschwankungen, aggressiven Umweltbedingungen oder variierenden Belastungen eingesetzt. Weit verbreitete Feststoffschmierstoffe sind PTFE, Materialien mit Schichtstruktur, wie Graphit oder Molybdänsulfid, oder weiche Metalle.^[13] In Abhängigkeit des eingesetzten Stoffes zeigen sich verschiedene Wirkmechanismen, zum Beispiel wird die Ausbildung eines so genannten Transferfilms vom weicheren auf das härtere Material des tribologischen Kontaktes beschrieben.^[17] Die Tribologie bezeichnet die Wissenschaft um Schmierung, Reibung und Verschleiß (altgriech. *tribein* – reiben, abnutzen) gegeneinander beweglicher Oberflächen.^[18] Diese wird hier in Bezug auf Wechselwirkungen mit einem Schmierstoff betrachtet. Feststoffschmierstoffe können in Form von Gleitlacken auf Oberflächen aufgebracht werden, deren Komponenten zunächst in einem Lösungsmittel gelöst sind und sich bei anschließender Trocknung verfestigen. Dies ermöglicht auch den Einsatz von wirkstoff- oder ölgefüllten Mikrokapseln in Oberflächenmaterialien zur dosierten Ausschüttung unter Belastung.^[19] Die Oberflächengeometrie beeinflusst maßgeblich die Möglichkeit zum Einsatz von Feststoffschmierstoffen.^[20]

Schmieröle sind Flüssigschmierstoffe bestehend aus 80–90% Basisöl und 10–20% verschiedenen Additiven.^[21] 85% des deutschen Schmierstoffabsatzes entfielen auf Schmieröle (2022).^[22] Diese zeigen NEWTONsches Fließverhalten, ihre Viskosität ist somit belastungsunabhängig, Scherspannung und Scherrate verhalten sich proportional zueinander.^[23] Die

Wirkweise von Schmierölen beruht auf der Ausbildung eines Flüssigkeitsfilms zwischen den beteiligten Oberflächen, sodass es bei ausreichender Menge Schmiermittel zu einer so genannten Vollfilmschmierung kommt, bei der die Oberflächen vollständig voneinander getrennt sind. Die Reibung wird dann lediglich durch die innere Reibung des Schmiermittels bedingt. Kritisch ist die Ausbildung einer ausreichenden Schmierfilmhöhe, weshalb das Ein- und Nachfüllen von Schmierölen von großer Bedeutung ist.^[24]

Die Anwendungen sind vielfältig und reichen von Motoren-, über Prozess- und Kompressoröle. Sie werden besonders dann eingesetzt, wenn erhöhte Geschwindigkeiten und Temperaturen vorliegen. Eine mögliche Klassifizierung kann auf Basis der verwendeten Öle, welche teils zum Erreichen gewünschter Eigenschaften miteinander gemischt werden, erfolgen:

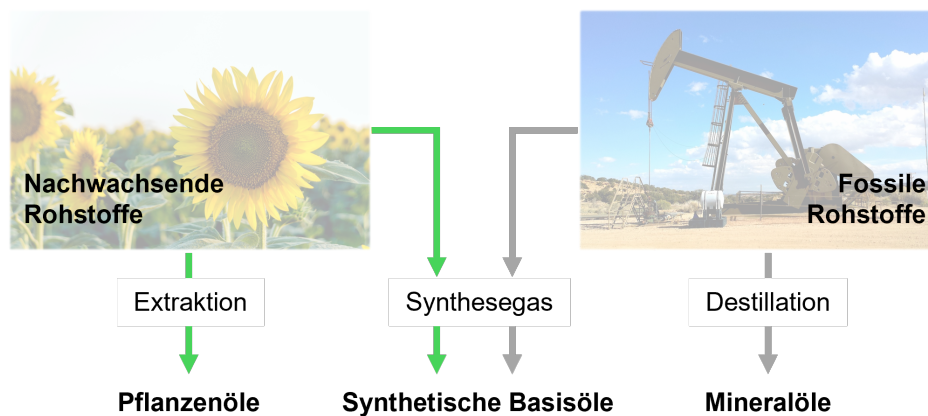


Abbildung 1.2: Schematische Darstellung der Gewinnung von Basisölen.^[25, 26]

Mineralöle entstehen durch die fraktionierende Destillation von Erdöl. Es handelt sich um langkettige Kohlenwasserstoffe, hauptsächlich paraffinisches und naphthenhaltiges Öl. Diese sind kostengünstig verfügbar und zeigen eine gute Materialkompatibilität, weshalb sie verbreitet eingesetzt werden.^[24] **Synthetische Öle** werden mittels FISCHER-TROPSCH-Synthese aus Synthesegas hergestellt und anschließend weiter aufgereinigt oder modifiziert; auch das Einbringen von Heteroatomgruppen ist möglich. Verbreitet sind so genannte Polyalphaolefin- oder Esteröle. Durch die aufwändige Herstellung gelten synthetische Öle als kostenintensiv. Verglichen mit Mineralölen zeichnen sie sich jedoch durch einen hohen Gebrauchstemperaturbereich aus.^[24]

Pflanzenöle oder **biobasierte synthetische Öle** werden zunehmend zur Synthese nachhaltigerer Schmiermittel eingesetzt.^[27, 28] Durch Zugabe von Additiven, wie Antioxidantien, Korrosionsinhibitoren oder Viskositätsverbesserern, erfolgt die anwendungsbezogene Anpassung der Eigenschaften von Schmierölen.^[29, 30] Ihre Verwendung wird in Kapitel 1.1.4 näher beschrieben.

Der Fokus dieser Arbeit sollte auf der Synthese und Charakterisierung von **Schmierfetten** liegen. Gemäß DIN 51825^[31] sind Schmierfette disperse Systeme aus Basisöl und Verdicker, deren Eigenschaften durch Additive – darunter auch die Zugabe von Feststoffschmierstoffen – erweitert werden können.^[31, 32] Den größten Anteil eines Schmierfettes nehmen mit 65–95 Gew.-% Basisöle ein, 5–30 Gew.-% sind Verdicker. Die Kombination dieser beiden Komponenten wird als Grundfett bezeichnet. Additive können bis zu 10 Gew.-% hinzugegeben werden.^[24] Im Gegensatz zu Schmierölen handelt es sich um so genannte Nicht-NEWTONsche Flüssigkeiten mit einem scherverdünnenden, viskoelastischen Verhalten. Von der Bezeichnung ableitend zeigen diese Materialien Eigenschaften einer viskosen Flüssigkeit und eines elastischen Festkörpers (Kapitel 3.1).^[23]

Untersucht werden diese Eigenschaften mittels Rheologie, die das Deformations- und Fließverhalten (griech. *rheo* – das Fließen) von Materialien, hier von Fetten, beschreibt. Diese beruht darauf, dass viskoelastische Festkörper bei ausreichender, durch Scherkräfte erzeugter Deformation ins Fließen übergehen, im Folgenden als Fließgrenze bezeichnet. Die Messung erfolgt mit einem Rheometer.^[33] In dieser Arbeit wurden Oszillationsversuche unter Variation von Deformation (Amplitudentest) und Kreisfrequenz (Frequenztest) durchgeführt.

Entscheidend für die Wirksamkeit von Schmierfetten und die Ausbildung ihres viskoelastischen Zustandes sind die intermolekularen Wechselwirkungen zwischen Verdickermolekülen sowie zwischen Verdicker und Basisöl. Es gilt, ein Gleichgewicht zwischen hydrophilen und hydrophoben Wechselwirkungen zu treffen (siehe Kapitel 1.2.2).^[34] Schmierfette zeigen je nach Belastung, dem Anfahrverhalten von Maschinen und den spezifischen Eigenschaften des eingesetzten Schmierfettes unter Scherung so genannte Mischreibung, eine situationsabhängige Zwischenform von Flüssigkeitsreibung (Vollfilmschmierung, s.o.) und Grenzflächenreibung (Aufeinandertreffen der Kontaktflächen, beispielsweise bei geringer Schmierfilmdicke).^[35] Maßgeblich ist die Stabilität des gebildeten dispersen Systems unter mechanischer und thermischer Belastung sowie Zeit. Die Wirkweise eines Fettes und die Wechselwirkungen zwischen Öl und Verdicker unter Beanspruchung sind allerdings weiterhin Gegenstand wissenschaftlicher Diskussionen.^[24] Die Abscheidung von Öl aus dem Schmierfett wird als Ausbluten bezeichnet.

Nur 3% des Schmiermittelabsatzes werden durch Schmierfette erzielt.^[22] Es handelt sich dabei um ein breites Spektrum an Spezialanwendungen, überall dort, wo ein Schmiermittel nicht wegfließen soll bzw. eine dauerhafte Benetzung der Oberfläche durch ein Schmieröl nicht gewährleistet wäre.^[36] Die Einteilung von Schmierstoffen kann neben der Art des Basisöls (s.o.), des Verdickers (siehe Kapitel 1.2) und der Anwendung (Wälzlagerfette, Mehr-

zweckfette, Fließfette für Zentralschmieranlagen) in Abhängigkeit der Konsistenz gemäß der so genannten NLGI-Klassen durch die Messung der Eindringtiefe eines Kegels (Konuspenetration) erfolgen.^[22] Der derzeitige Stand der Technik von Schmierfetten, eine historische Einordnung sowie aktuelle Forschungsansätze werden in den folgenden Abschnitten beschrieben.

1.1.2 Geschichte und Stand der Technik

Für die historische Verwendung und Entwicklung von Schmierfetten spielte die Verfügbarkeit von Rohstoffen eine entscheidende Rolle. **Nachwachsende Rohstoffe**, auch biotische Rohstoffe genannt, werden mittels Photosynthese von Pflanzen erzeugt. Sie gelten als erneuerbar, da sie in verhältnismäßig kurzer Zeit (weniger als 100 Jahre) wieder zur Verfügung stehen.^[37, 38] Aus ihnen werden so genannte biobasierte Produkte erzeugt, von denen nur ein geringer Anteil von 5% der stofflichen Nutzung zugeführt wird.^[39] Pflanzliche Fette und Öle machen zwar nur einen geringen Prozentsatz der nachwachsenden Rohstoffe aus, der mengenmäßige Anteil an der stofflichen Nutzung beträgt in Deutschland jedoch 20%.^[40] Die Verwendung als Nahrungs- oder Futtermittel ist explizit von dieser Definition ausgeschlossen. Der Einsatz von nachwachsenden Rohstoffen beispielsweise als Energieträger gilt als klimafreundlich, weil bei deren Umsetzung nur in die Umwelt gerät, was zuvor in den Aufbau des nachwachsenden Rohstoffs geflossen ist.^[41]

Fossile Rohstoffe, auch abiotische Rohstoffe genannt, bezeichnen die über Millionen Jahre andauernde Umwandlung von Biomasse unter Luftausschluss, Druck und Hitze erzeugten Rohstoffe, wie Erdöl. Aus ihnen können petrochemische Produkte erzeugt werden. Das Vorkommen ist endlich, die Verwendung fossiler Rohstoffe gilt unter anderem aufgrund der Freisetzung von gebundenem Kohlenstoffdioxid als umweltschädlich.^[37, 42]

Ursprünglich standen jedoch lediglich nachwachsende Rohstoffe für die Verwendung als Schmiermittel zur Verfügung, wobei es sich vorwiegend um pflanzliche und tierische Fette, Wachse und Öle handelte. Es ist naheliegend, dass diese Stoffe zur Reduktion von Reibung bei Werkzeugen und Transportgeräten, wie Schlitten oder Rädern, bereits 3000 v. Chr. von hochentwickelten Zivilisationen wie den alten Ägyptern, Sumerern oder im Mittleren Osten genutzt wurden. Der Nachweis ist aber aufgrund fehlender Aufzeichnungen schwierig.

Folgende Abbildung 1.3 einer Grabstätte um 1900 v. Chr. zeigt, dass eine Flüssigkeit vor einen Transportschlitten geschüttet wird. Eine Inschrift legt nahe, dass es sich hierbei um Wasser handelte. Die ursprünglich als zeremonieller Akt bezeichnete Aktion, wurde 2014 von FALL *et al.*^[43] als wissenschaftlich plausibel zur Reduktion der Reibungskräfte erklärt.^[44]

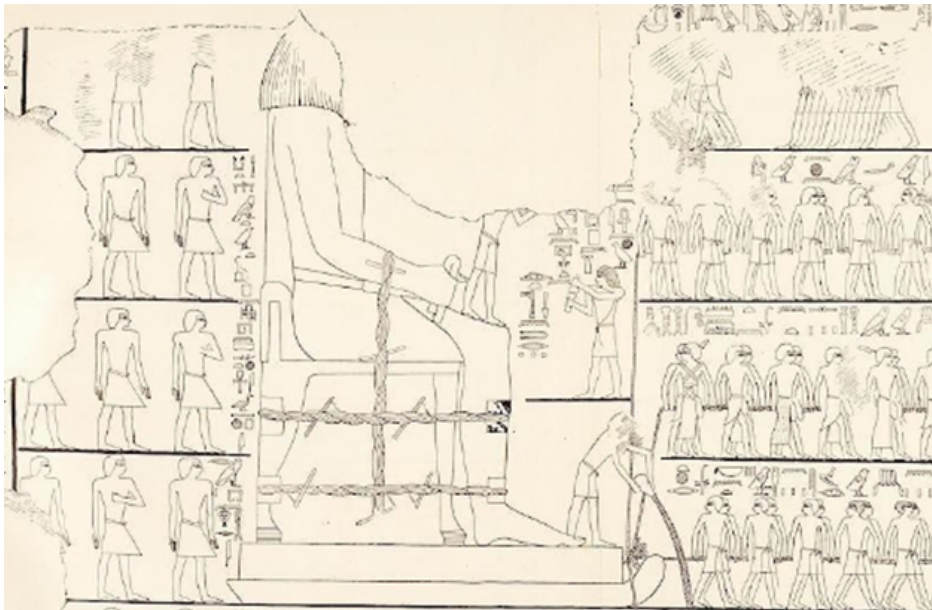


Abbildung 1.3: Ausschnitt einer Zeichnung der Darstellung in der inneren Kammer der Grabstätte von DJEHUTHOTEP um 1900 v. Chr.^[44]

Es gibt zwar Ansatzpunkte, dass bereits die alten Ägypter erste Schmierfettformulierungen, d.h. die bewusste Kombination verschiedener Stoffe, nutzten, dies ist jedoch nicht hinreichend bewiesen.^[45] Erst der römische Gelehrte PLINUS DER ÄLTERE beschrieb in seiner Enzyklopädie um 50 n. Chr. die römische und griechische Verwendung von Schweineschmalz als Achsenfett für Wagen sowie die Gewinnung „künstlicher“ Öle.^[46, 47] Die Kombination aus Öl oder Talg mit Kalkmehl (Calciumcarbonat) wird als erste bekannte Schmierfettformulierung angesehen. Wenngleich vermutlich schon deutlich länger verwendet, wurden solche Produkte erst ab 1835 patentiert.^[48]

Mit Beginn der Industrialisierung im 19. Jahrhundert stieg jedoch der Bedarf nach leistungsfähigeren Schmierstoffen für die zahlreichen neuen Maschinen. Dabei wurden biobasierte Öle zunächst mit Metallseifen – vorwiegend (12-Hydroxy)stearate als Calcium- oder Natriumsalze – verdickt, bevor vermehrt Mineralöl hinzugegeben wurde.^[49] Durch die fortschrittliche Technik war ab 1859 zudem weltweit die industrielle Förderung von Mineralölen in großen Mengen möglich.^[50] Aufgrund einer konsistenteren Zusammensetzung, daraus resultierend gleichbleibenden Eigenschaften sowie einer besseren Stabilität, wurden biobasierte Öle zunehmend aus den Formulierungen verdrängt.

Die FISCHER-TROPSCH-Synthese ermöglichte schließlich synthetische Öle als Alternative zu Mineralölen, die aufgrund verknappter Ressourcen besonders im zweiten Weltkrieg gefragt waren.^[24, 50, 51]

1942 patentierte EARLE^[52] Fette mit Lithiumseifenverdickern. Sie gelten noch immer als Allzweckfette mit hoher Temperaturbeständigkeit, guter tribologischer *Performance* und Langlebigkeit. Dahingegen ist die Temperaturbeständigkeit von anderen Seifenfetten mit 120 °C begrenzt. In den folgenden Jahrzehnten wurden einfache Seifenfette zu so genannten Komplexseifenverdickern weiterentwickelt, was zu einer höheren Einsatztemperatur und geringerer Ölabscheidung führte.^[49] Dabei wird für die Herstellung des Verdickers neben einem Alkalihydroxid und einer Stearylsäure oft auch eine weitere kurzkettigere Carbonsäure oder anorganische Säure zugesetzt.^[53]

Den Seifenverdickern stehen Nicht-Seifenverdicker gegenüber, mehrheitlich Polyharnstoffe. Die Bezeichnung täuscht, denn es handelt sich um Verbindungen mit zwei (Diurea) oder vier (Tetraurea) Harnstoffgruppen, nicht jedoch um herkömmliche Polymere.^[54] Polyharnstoffverdicker wurden 1954 von SWAKON *et al.*^[55] vorgestellt. Diese Fette zeichnen sich durch hervorragende Eigenschaften aus, darunter hohe Scherstabilität, thermische Stabilität, lange Lebensdauer, Wasserresistenz und Oxidationsstabilität.^[56, 57] Sie machen dennoch Schätzungen zufolge lediglich 4–5% des weltweiten Marktes aus, welcher von Lithium- und Lithiumkomplexseifen dominiert wird.^[58] Die Verdicker können dabei vergleichbar der Synthese von Seifenverdickern *ex-situ* erzeugt und anschließend als Pulver in das Basisöl eingearbeitet werden.^[56] Alternativ erfolgt die Synthese unter hohen Temperaturen *in-situ* direkt im Basisöl (siehe Kapitel 3.2).^[54]

Die Verdicker haben sich seit den 50er Jahren nur wenig verändert, gleiches gilt für die verwendeten Basisöle: So handelt es sich nach wie vor um Mineralöle oder synthetische Polyalphaolefinöle (PAO-Öle). Seltener sind natürliche oder synthetische Esteröle (siehe Kapitel 1.1.4).^[36] Lediglich weitere, heute weniger bedeutsame Verdicker, so zum Beispiel Polypropylen als Verdicker mit kristallinen Anteilen, welcher 1996 von MEIJER^[59] patentiert wurde, folgten. Stattdessen konzentrierte sich die Forschung auf Additive, darunter der Einsatz von Carbonverbindungen oder Nanoadditiven zur Verbesserung der tribologischen Eigenschaften, weniger jedoch auf das eigentliche Grundfett.^[60] Der Fokus dieser Arbeit liegt daher auf der Formulierung neuer Grundfette für innovative, nachhaltigere Lösungen.

1.1.3 Substitution herkömmlicher Schmierstoffe

Die Substitution petrochemischer Rohstoffe im Sinne der Nachhaltigkeit und Ressourcenschonung wird sowohl politisch als auch gesellschaftlich forciert.^[61, 62] Industriell verbreitete Schmierfette werden jedoch fast ausschließlich aus petrochemischen Produkten hergestellt. Laut einer Studie aus dem Jahr 2011 machten so genannte **Bio-Schmierfette** nur etwa 5% des Gesamtmarktes der Schmierfette aus.^[63] Aufgrund einer konkretisierten Definition aus dem Jahr 2016 ist jedoch davon auszugehen, dass der reale Anteil geringer ausfällt. Die DIN EN 16807:2016-12^[64] legt fest, dass ein so genannter **Bio-Schmierstoff** folgende in Abbildung 1.4 dargestellten Kriterien erfüllen muss:

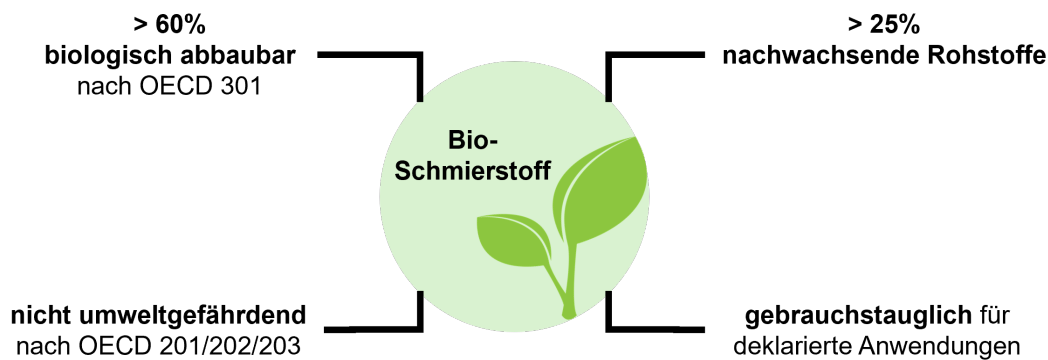


Abbildung 1.4: Definition eines Bio-Schmierstoffs.^[64, 65]

Der hier getroffenen Definition für Bio-Schmierfette ist hinzuzufügen, dass der Einsatz nachwachsender Rohstoffe nur dann sinnvoll ist, wenn gemäß der „Prinzipien der Grünen Chemie“ nach ANASTAS und WARNER die Gewinnung und Weiterverarbeitung der biobasierten Reagenzien hinsichtlich Toxizität und Menge der verwendeten Lösungsmittel sowie Hilfsstoffe, der Energie- und Atomeffizienz und dabei entstehenden Abfällen berücksichtigt wird.^[66]

Es ist darauf zu achten, dass die Vorsilbe „bio“ grundsätzlich nicht mit nachwachsenden Rohstoffen verknüpft ist. Die damit verbundenen Begrifflichkeiten werden oft fälschlicherweise synonym oder missverständlich verwendet. In dieser Dissertation verwendete Begriffe folgen den Empfehlungen zur Terminologie von VERT *et al.*^[67] und werden wie folgt definiert: Substanzen sind biobasiert, wenn diese ganz oder teilweise aus nachwachsenden Rohstoffen bestehen oder hergestellt werden. Lebende Organismen nutzen diese zur natürlichen Synthese von Makromolekülen, so genannten Biopolymeren, welche somit ebenfalls biobasiert sind. Es ist mitunter möglich, petrochemische Chemikalien schrittweise durch strukturell identische, biobasierte Chemikalien zu ersetzen (engl. *Drop-In*).^[68]

Die biologische Abbaubarkeit ist dagegen nicht mit dem Ursprung der verwendeten Rohstoffe verknüpft. Sie gibt an, inwiefern Substanzen durch Enzyme oder sonstige biologische Aktivitäten zersetzt werden können. Diese können, müssen aber nicht biobasiert sein.^[69] Die Zertifizierung (industrieller) biologischer Abbaubarkeit erfolgt beispielsweise mit dem so genannten „Keimling“ gemäß DIN EN 13432.^[70] Auch die Biokompatibilität von Materialien wird oft genannt. Diese beschreibt die Eigenschaft, bei Kontakt mit lebenden Organismen keinen schädlichen Effekt auszulösen. Anwendung findet dies unter anderen für Medizinprodukte.^[71]

1.1.4 Nachhaltigere Basisölalternativen

Schmierfette bestehen mit 65–95% zum größten Teil aus Öl.^[24] Die bislang weitgehend eingesetzten Mineralöle gelten jedoch als gesundheits- und umweltgefährdend mit langfristiger Wirkung. Neben ihrer fehlenden biologischen Abbaubarkeit und Unlöslichkeit in Wasser, enthalten Sie potenziell verschiedene (poly)aromatische Kohlenwasserstoffe, die in Verdacht stehen krebserregend und entwicklungstoxisch zu sein. Diese Stoffe können auch in synthetischen Ölen enthalten sein. Über den direkten Kontakt hinaus, gelangen diese Stoffe durch mineralölbasierte Schmierfette, welche in der Landwirtschaft oder verarbeitenden Industrie eingesetzt werden, auch in Lebensmittel.^[72–74] Aufgrund dessen, dass Mineralöle und synthetische Öle eine Mischung verschiedener, teils unbekannter, Verbindungen darstellen, ist ein biobasierter **Drop-In** nicht ohne Weiteres möglich.

Durch den Einsatz von **Pflanzenölen** kann einerseits ein weniger schädlicher Stoff eingesetzt werden, andererseits die oben genannte Norm für Bio-Schmierstoffe erfüllt werden: Es handelt sich um natürliche Triglyceride, deren biologische Abbaubarkeit von der Estergruppe herrührt. Dadurch können sie die oben genannte Norm OECD 301B^[75], die vorschreibt, dass Bio-Schmierstoffe innerhalb von 28 Tagen um 60% abgebaut haben müssen, erfüllen.^[64]

In Fortsetzung der Dissertation von MAX JOPEN^[76], wurde für diese Forschungsarbeit ebenfalls Ricinusöl verwendet. Dieses Pflanzenöl wird aus den Samen des Wunderbaums *Ricinus communis* gewonnen, welcher in tropischen und subtropischen Regionen wächst. Aufgrund seiner Unverträglichkeit steht es in keinerlei Konkurrenz zum Nahrungsmittelmarkt.^[77] Es zeichnet sich vor allem durch seine für ein Pflanzenöl verhältnismäßig hohe Viskosität von 220 mm²/s (40 °C) aus sowie durch Hydroxidgruppen als Folge des großen Anteils des Triglycerids der Ricinolsäure (89–92%).^[78, 79] Bereits Anfang des 20. Jahrhunderts setzte das Unternehmen CC Wakefield & Company Ricinusöl einem Motorenöl als Viskositätsverbesserer zu, was zum heutigen Unternehmensnamen Castrol führte.^[80]

Als Produkt aus nachwachsenden Rohstoffen mit drei interessanten funktionellen Gruppen (Ester, Doppelbindung, Hydroxidgruppe), wird Ricinusöl für weitere Anwendungen vielfältig weiterverarbeitet und chemisch modifiziert.^[77, 79]

Pflanzenöle sind Naturprodukte, die in ihrer natürlichen Zusammensetzung aus verschiedenen Triglyceriden der Fettsäuren schwanken.^[81] Ein Grund, warum in der Vergangenheit Mineralöle gegenüber biobasierten Ölen bevorzugt wurden. Durch ungesättigte Bindungen neigen sie zur Oxidation, die durch die Einwirkung von UV-Strahlung und Wärme verstärkt wird. Hierdurch kommt es zu einer weiteren Beeinflussung von Eigenschaften bei Herstellung und in Anwendung resultierender Produkte. Ebenso zeigen sie schlechtes Niedrigtemperaturverhalten.^[72, 81, 82] Mehrere *Reviews* kommen daher zu dem Schluss, dass chemische Modifikationen in Form von Umesterung, Hydrierung oder Epoxidierung von Pflanzenölen notwendig sind, um diese nachteiligen Eigenschaften auszugleichen.^[28, 81, 83] Ebenso ist darauf zu achten, dass beliebte Öle wie Raps- oder Sonnenblumenöl ein Produkt von Pflanzen sind, die bereits für den Nahrungs- und Energiemarkt eingesetzt werden. Die Verwendung widerspricht damit den oben genannten Kriterien als nachwachsender Rohstoff.^[28]

Eine Alternative zu Pflanzenölen bilden biobasierte, **synthetische Esteröle**. Die Synthese der Ester erfolgt dabei säure- oder metallkatalysiert aus Alkoholen und Carbonsäuren, für die bereits vielfältige biobasierte Möglichkeiten bestehen.^[84] Ebenso ist hier ein *Drop-In* möglich. Durch die gezielte Auswahl der Reaktionskomponenten, können die Eigenschaften des Esteröls eingestellt werden. Auch für solche Esteröle besteht durch die Esterfunktionalität eine Möglichkeit zum biologischen Abbau.^[85, 86]

Ein geringer Anteil regenerierter Basisöle aus der Aufarbeitung von Altöl steht ebenfalls zur Verfügung. Einer Studie der EU zufolge, werden jedoch trotz entsprechender Vorschriften nur 40% des Altöls aus Schmiermittelanwendungen gesammelt – zum Teil aufgrund von anwendungsbedingtem Verlusten, zum Teil aufgrund falscher Entsorgung. Von diesen können anschließend 60–75% zum Basisöl aufgereinigt werden.^[87] Aufgrund des Entfernens einer Vielzahl verschiedener Kontaminationen sowie Additiven, ist dieser Prozess sehr energieaufwändig, lösungsmittelintensiv und benötigt viele Hilfsstoffe.^[88–90]

1.2 Verdicker

Bis zu 100% biobasierte Schmierfette können nur hergestellt werden, wenn auch biobasierte Verdicker verfügbar sind. Der größte Anteil kommerzieller Schmierfette mit Lithium(komplex)-seifenverdickern erfüllt diese Eigenschaft nicht: Lithium (und seine Salze) sind eine begrenzte Ressource, deren Nachfrage besonders durch den Elektromobilitätsmarkt in den letzten Jahren teils um mehr als 20% pro Jahr zugenommen hat. Die Prognose umfasst einen weiter ansteigenden Trend unter Vervielfachung des Rohstoffpreises, welcher auch den Schmierfettmarkt mit einem Marktanteil von geschätzt 14% (2022) betrifft.^[91] Die Gewinnung von Lithium(salzen) ist aufwändig, teuer sowie ressourcenintensiv und erfolgt zur Deckung des Bedarfes überwiegend aus natürlichen Ressourcen, nicht aus Recyclingströmen.^[92] Zudem gelten Lithium und dessen Salze und Oxide, die für die Synthese der Verdicker benötigt werden, als (reproduktions)toxisch, wenngleich dies nicht auf Lithiumstearat zutrifft.^[93, 94]

Schmierfette als disperse Systeme basierend auf intermolekularen Wechselwirkungen müssen stets als Schmierfettssystem bestehend aus Verdicker und Basisöl betrachtet werden. Werden nun neue, nachhaltigere Basisöle mit einer anderen Zusammensetzung, abweichenden funktionellen Gruppen oder Heteroatomen eingesetzt, so müssen die Verdicker auf diese abgestimmt werden. In den letzten Jahren gab es daher Bestrebungen, nachhaltigere Schmierfettssysteme auf Basis von nachwachsenden Rohstoffen, sowohl biobasiert als auch biologisch abbaubar, zu entwickeln. Auffällig ist, dass es sich bei den Forschungsprojekten vermehrt um polymere Verdicker handelte. Diese Bezeichnung wird in Abgrenzung zu den so genannten *Polyurea*-Verdickern verwendet, bei denen es sich in der Regel um Di- oder Tetraurea handelt, also Verbindungen mit lediglich zwei oder vier Harnstoffeinheiten, exemplarisch dargestellt in Abbildung 1.5.

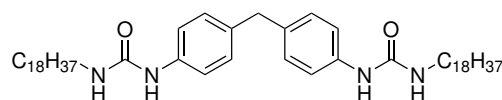


Abbildung 1.5: Struktur eines Diurea-Verdickers.

Schmierfettssysteme unter Verwendung von polymeren Verdickern bieten den Vorteil, dass ihre Eigenschaften nicht nur durch den Verdickeranteil und mögliche Additive angepasst werden können, sondern auch durch Veränderung der Kettenlänge des polymeren Verdickers, Austausch verwendeter Monomere, Seitenkettenmodifikationen oder Endgruppen. Darüber hinaus ist die Registrierung neuartiger Systeme unter REACH für Polymere vereinfacht, da angenommen wird, dass diese aufgrund ihres hohen Molekulargewichts oberhalb

von 1000 g/mol eine geringere Toxizität und Bioverfügbarkeit aufweisen und somit eine insgesamt geringere Gefährdung verglichen mit niedermolekularen Verbindungen darstellen.^[95] Ein Ansatz verfolgt die Modifikation, oft Alkylierung, von Biopolymeren („Nachbehandelte Naturpolymere“^[96]), für die ebenfalls die gesonderte Registrierung unter REACH entfällt. Die Strukturelemente der Biopolymere Cellulose, Polyhydroxyalkanoat, Lignin und Chitin sind schematisch in Abbildung 1.6 dargestellt.



Abbildung 1.6: Strukturelemente von Biopolymeren.^[97–100]

Cellulose-basierte Verdickersysteme werden als umweltfreundliche Alternative – biobasiert und potentiell biologisch abbaubar – zu Lithiumseifenfetten für Raumtemperatur- und Niedrigtemperaturanwendungen beschrieben.^[101, 102] Dabei handelt es sich oft um eine Mischung verschiedener Cellulose-Derivate für den Einsatz in Ricinusöl. Cellulose-basierte Verdicker sind bereits in der Kosmetik-, Lebensmittel- oder Farbindustrie für wasserbasierte Systeme verbreitet.^[103] Sie werden auch in Kombination mit anderen biobasierten, polymeren Verdickern, wie **Polyhydroxyalkanoaten**, erforscht.^[104] Für deren Einsatz besteht unter dem Namen PHATICUS derzeit ein vom Bundesministerium für Bildung und Forschung geförderteres Projekt zur Entwicklung marktfähiger Schmierstoffe.^[105] Hinsichtlich des Einsatzes von modifiziertem **Lignin** in Pflanzenölen zeigte sich die Ausbildung einer schützenden Schicht auf Metalloberflächen, hervorgerufen durch den Verdicker.^[106] Zudem verbesserte sich die Oxidationsinduktionszeit des Oleogels unter Verwendung von Ricinusöl.^[107]

Besonders hervorzuheben ist die Erzeugung von Nanostrukturen durch Elektrospinning in Kombination mit weiteren Biopolymeren, denen ein niedriger Reibungskoeffizient durch einfache und stetige Ölfreisetzung aus der porösen Verdickerstruktur zugeschrieben wird.^[108, 109]

Chitin sowie entsprechende Modifikationen und Derivate wie **Chitosan** sind grundsätzlich als Verdicker geeignet, zeigen aber eine starke Abhängigkeit der Eigenschaften von der Funktionalisierung, der Polarität und dem Verdickeranteil.^[110, 111] Beispielhaft zeigte 1,6-Hexamethylendiisocyanat-modifiziertes Chitin unter Belastung einen vernachlässigbaren Verschleiß.^[112] Im Vergleich mit einem Lithiumseifenfett wies alkyliertes Chitosan nur geringfügig schlechtere mechanische Stabilität und Verschleißverhalten auf.^[113]

Während die genaue Zusammensetzung, Kettenlänge und Verzweigung von Biopolymeren in der Regel weder bekannt noch beeinflussbar ist, ist das Gegenteil für **synthetische Polymere** der Fall. In seiner Dissertation thematisierte JOPEN^[76] den Einsatz von Polyamiden, Polyestern und Polyharnstoffen als polymere Verdicker unter Verwendung biobasierter Reagenzien (Dicarbonsäuren, Diisocyanate, Dialkohole und Diamine) in Ricinusöl. Synthetisierte **Polyamide** führten jedoch meistens zu keiner ausreichenden Gelbildung. Sie zeigten zwar eine gute Temperaturbeständigkeit, durch ihr hohes Kristallisationspotenzial erschienen sie aber ungeeignet.^[76] **Polyester** gelten als potentiell biologisch abbaubare Systeme. Es zeigte sich, dass sich in Abhängigkeit des Verdickeranteils verschiedene Überstrukturen ausbilden.^[114] Untersuchungen mittels Kugel/Scheibe-Tribometer ergaben, dass diese Polyesterfette geringere Reibungskoeffizienten verglichen mit petrochemischen Harnstofffetten aufwiesen, jedoch nur für niedrigere Geschwindigkeiten geeignet waren.^[115]

Hergestellte biobasierte **Polyharnstoff**-Systeme demonstrierten dagegen vergleichbar hohe Filmdicken und geringe Reibungskoeffizienten zu petrochemischen Systemen.^[116] Zudem zeigte sich, dass rheologische und tribologische Eigenschaften nicht nur durch chemische Struktur, sondern auch durch den Polymerisationsgrad der Verdicker beeinflusst werden.^[117] Der in Abbildung 1.7 dargestellte Verdicker wurde als „ideales Substitutionssystem“^[76] bezeichnet.

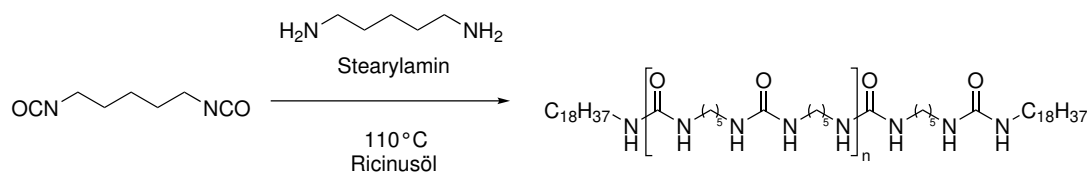


Abbildung 1.7: Reaktionsgleichung für einen geeigneten biobasierten Polyharnstoffverdicker für Ricinusöl nach JOPEN^[76], *in-situ* hergestellt aus 1,5-Pentamethylen-diisocyanat, 1,5-Diaminopentan und Stearylamin mittels Schmelzpolymerisation.

Polymere Verdicker aus Polyharnstoffen nutzen in der Regel verschiedene Amine als Reaktionskomponenten für die Polymerisation: Bifunktionelle Amine für die Erzeugung des Polymeren und monofunktionelle Amine als Terminationsreagenz des entstehenden polymeren Verdickers. Es erscheint daher naheliegend, die Aminkomponente durch Aminosäuren als biobasierte Amine zu substituieren.

1.2.1 Aminosäuren und ihre Derivate

Aminosäuren gelten als bedeutende nachwachsende Rohstoffe. Der globale Aminosäuremarkt mit einer Größe von 29,7 Milliarden Euro (2024) unterliegt einem erwarteten Wachstum von 8,3% innerhalb von 10 Jahren. Der Anteil biobasierter Produkte nahm einen Umsatzanteil von 87% (2023) ein.^[118] Die industrielle Produktion von Aminosäuren erfolgt in der Regel durch Fermentation mit Formen von *Corynebacterium glutamicum* und *Escherichia coli* unter milden Bedingungen, weniger verbreitet sind enzymatische Synthesen. Die industrielle Produktion unterliegt weiterhin intensiver Forschung zur Reduktion des Einsatzes schädlicher Chemikalien sowie des Energieaufwandes.^[119]

Natürliche Aminosäuren gelten als vergleichsweise unbedenklich und kostengünstig. Sie weisen eine insgesamt schlechte Löslichkeit sowie extrem hohe Schmelzpunkte auf, wodurch Ihre Verarbeitung in der Regel an harsche Bedingungen oder toxische Lösungsmittel geknüpft ist. Aufgrund der teils eingeschränkten Stabilität des freien Amins und der besseren Handhabung, werden Aminosäuren industriell als ihr Hydrochloridsalz gehandhabt. Die hohe Nachfrage nach beispielsweise L-Lysin für den Futter-, Arznei- oder Nahrungsergänzungsmittelmarkt spiegelt sich im hohen prognostizierten Marktwachstum von jährlich rund 6,8% wider.^[120] Die industrielle Verfügbarkeit der entsprechenden Aminosäure für neue Anwendungsfelder ist somit limitiert.

Aminosäuren zeichnen sich formal durch das Vorhandensein einer Amino- sowie einer Carboxylgruppe am selben Molekül aus. Die Gruppierung von Aminosäuren erfolgt anschließend nach der relativen Position dieser funktionellen Gruppen ausgehend vom Carbonylkohlenstoff, beispielsweise als α -Aminosäuren mit einer Aminogruppe am benachbarten Kohlenstoffatom.

Proteinogene Aminosäuren sind spezielle α -Aminosäuren, die bei der Biosynthese von Proteinen aller Lebewesen, auch Pflanzen, eingebaut werden. In den meisten Fällen handelt es sich dabei um die jeweilige L-Aminosäure. Sie fallen durch ihre strukturelle Vielfalt und die hohe Anzahl an funktionellen Gruppen auf. Dadurch eignen sie sich gut für die Modifizierung in Form von Amidierung oder Veresterung sowie Polymerisation.

Nachfolgende Abbildung 1.8 zeigt die 20 proteinogenen Aminosäuren. Gruppieren sind diese nach (a) trifunktionellen Molekülen, bei denen zwei funktionelle Gruppen – eine Aminogruppe und eine weitere funktionelle Gruppe – als Analogon für ein bifunktionelles Amin auch nach weiterer Modifizierung der Carboxylgruppe für eine Polymerisationsreaktion zur Verfügung stehen, sowie (b) weitere multifunktionelle Aminosäuren und (c) bifunktionelle Aminosäuren, die hier für eine Polymerisation nicht weiter betrachtet werden.

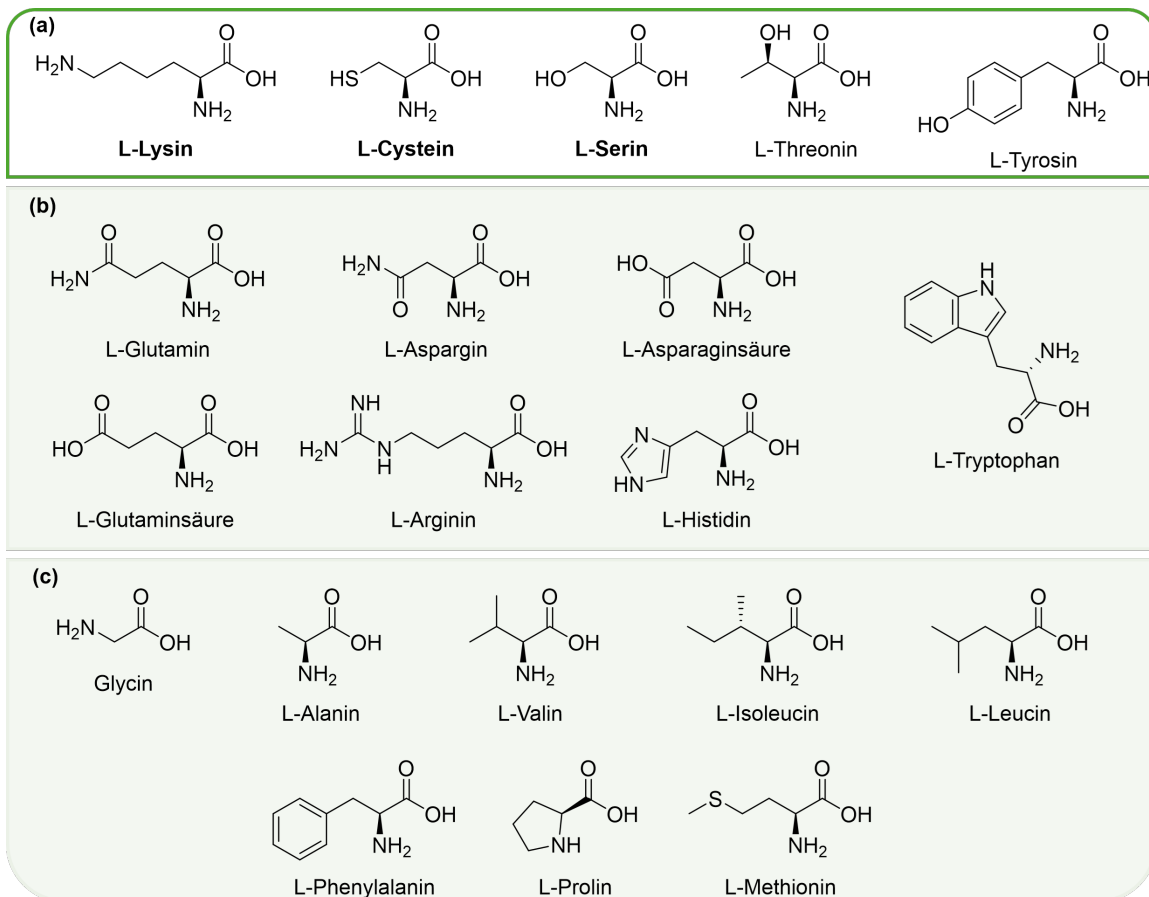
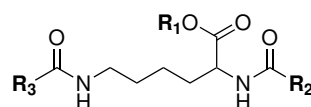


Abbildung 1.8: Gruppierung der proteinogenen Aminosäuren nach (a) trifunktionellen, (b) weiteren multifunktionellen und (c) bifunktionellen Aminosäuren.

1.2.2 Aminosäurebasierte Verdicker

Aminosäurebasierte Verdicker sind Forschungsgegenstand seit vielen Jahren. Diese beschreiben in der Regel einzelne Aminosäureeinheiten, die einfach oder mehrfach durch Alkyl- und Arylgruppen modifiziert worden sind. Aufgrund ihres geringen Molekulargewichts, werden sie den so genannten *low molecular weight gelators* (LMWG) zugeordnet. Sie dienen damit der Gelation von organischen Lösungsmitteln (Organogele) oder Ölen (Oleogele), wobei es sich bevorzugt um die modifizierte Aminosäure L-Lysin handelt.^[34, 121, 122] Folgende Abbildung 1.9 zeigt exemplarisch die Struktur eines solchen LMWG auf Basis der Aminosäure L-Lysin nach SUZUKI *et al.*^[34] unter Ausbildung von Harnstoff- bzw. Amidgruppen.



Urea-Urea Typ $R_1 = -CH_3$ $R_2 = R_3 = -NHC_6H_{13}$
 Amid-Urea Typ $R_1 = -C_2H_5$ $R_2 = -C_{11}H_{23}$ $R_3 = -NHC_{18}H_{37}$
 Amid-Amid Typ $R_1 = -C_2H_5$ $R_2 = R_3 = -C_{11}H_{23}$

Abbildung 1.9: Hydrophobe Modifizierung von L-Lysin durch SUZUKI *et al.*^[34]

Diese Strukturen zeichnen sich durch ihre Fähigkeit zur Selbstassemblierung aus, die auf Wasserstoffbrückenbindungen durch Amid- oder Harnstoffgruppen der Aminosäure sowie auf VAN DER WAALS-Wechselwirkungen der hydrophoben Modifizierung mittels Alkylketten beruht. Entscheidend für die Bildung eines Gels und die Eigenschaften dessen ist die Kombination beider – hydrophiler und hydrophober – Strukturelemente für amphiphile Eigenschaften.^[34] Bereits eine geringe Menge des Verdickers kann damit ausreichend für einen gelbildenden Effekt sein.^[121] Es bleibt jedoch schwierig vorherzusagen, ob ein entsprechendes Gel überhaupt entsteht. In Anlehnung an DANILOV und SERGEEVA^[123] sowie WILLET^[124] ist dafür eine optimale Löslichkeit des Verdickers sowie ein optimaler Verdickeranteil erforderlich, exemplarisch dargestellt in Abbildung 1.10.

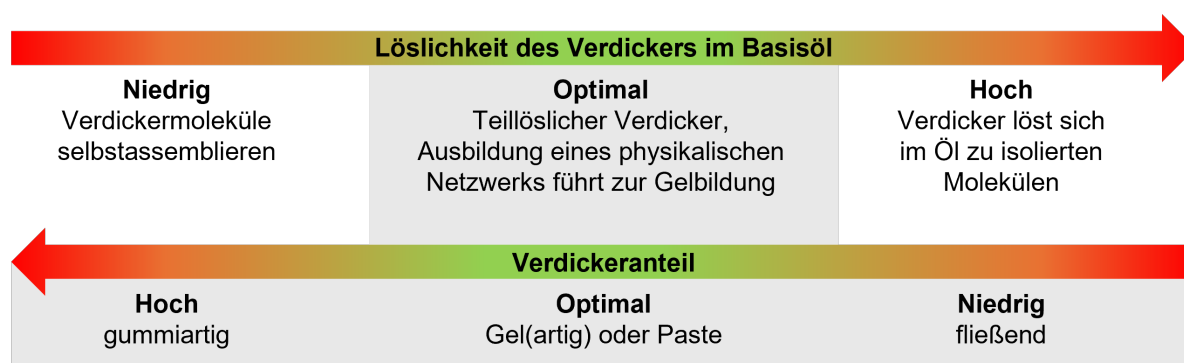


Abbildung 1.10: Theorie zum Verhalten des Verdickers im Basisöl in Abhängigkeit von Löslichkeit und Verdickeranteil.^[123, 124]

Bei den genannten Beispielen handelt es sich um keine polymeren Verdicker. Für die Synthese von Polyharnstoffen werden neben Diaminen, in diesem Fall Aminosäuren, auch Diisocyanate benötigt.

1.2.3 Biobasierte Diisocyanate

Polyharnstoffe können durch eine Polyadditionsreaktion unter milden Bedingungen formal ohne Neben- oder Koppelprodukte erzeugt werden und eignet sich somit prinzipiell für eine *in-situ* Polymerisation. Das resultierende Produkt kann als Verdicker für Schmierfette eingesetzt werden (siehe Kapitel 1.1.1). Bekannt ist der Einsatz von Diisocyanaten aber vor allem für die Herstellung von Polyurethan-Schäumen und als Härter für Polyurethan-Lacke.

Isocyanate werden in der Regel durch den umstrittenen Prozess der Phosgenierung aus Aminen erzeugt. Durch die Verwendung nachwachsender Rohstoffe für die Aminsynthese, können auch biobasierte Diisocyanate erzeugt werden. Abbildung 1.11 zeigt beispielhaft die biobasierte Synthese zweier Isocyanate: Die Synthese des aliphatischen 1,5-Pentamethylen-diisocyanats (PDI), für welches das aus der Aminosäure L-Lysin erzeugte 1,5-Diaminopentan als Rohstoff dient. Das entstehende Produkt wird als Trimer unter anderem unter dem Na-

men DESMODUR® ECON 7300 von der COVESTRO AG vertrieben. Es stellt eine mögliche Alternative zum etablierten 1,6-Hexamethyldiisocyanat dar, ist jedoch bezüglich des Kohlenstoffanteils zu 70% biobasiert.^[125] Selbiger Hersteller zeigte die biobasierte Synthese von Anilin aus der Aminosäure 4-Aminobenzoesäure zur Erzeugung des bedeutenden aromatischen Diisocyanats 4,4'-Diphenylmethandiisocyanat (MDI) als *Drop-In* für petrochemisches MDI. Der *Proof of Concept* wurde bereits 2019 erbracht.^[126]

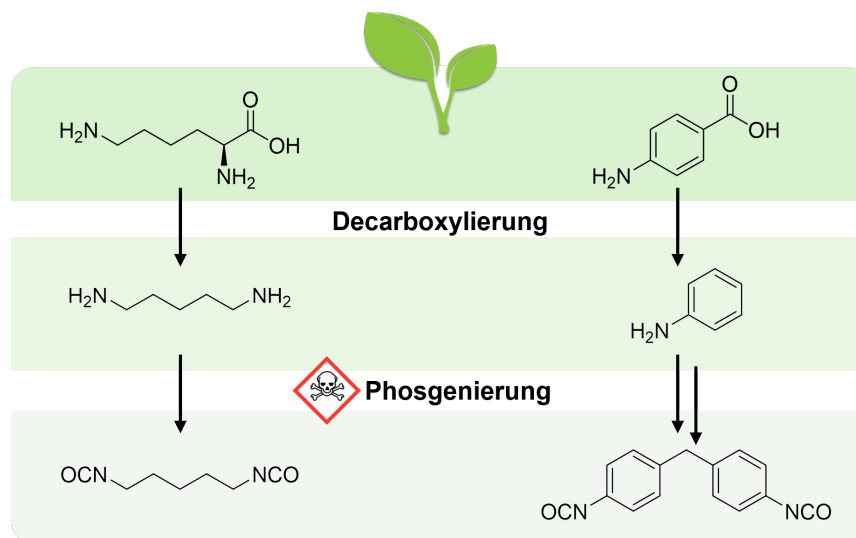


Abbildung 1.11: Schematische Darstellung der biobasierten Erzeugung der Diisocyanate PDI und MDI.^[65]

NIESIOBEZKA und DATTA^[127] zeigten in ihrem *Review*, dass zwar verschiedene kommerzielle biobasierte Alternativen für Isocyanate verfügbar sind, der biobasierte Anteil jedoch in Abhängigkeit des Herstellers variiert. Es wird deutlich, dass sich Forschung und industrielle Entwicklung primär auf die Herstellung von Isocyanaten aus nachwachsenden Rohstoffen, weniger auf eine Alternative für die Erzeugung der Isocyanatfunktionalität konzentrieren. Somit bleibt die Erzeugung von Isocyanaten mit dem Einsatz von Phosgen oder Thionylchlorid in Kombination mit Natriumazid, der Verwendung toxischer Stoffe sowie hoher Lösungsmittelmengen und Energieaufwand verbunden.

Diisocyanate neigen zur stabilisierenden Oligomerisierung. Dabei bilden sie als Dimer sogenannte Uretidionen und als Trimer sogenannte Isocyanurate aus.^[128] Der Einsatz des PDI-Trimers in einem Verdicker ist in Kapitel 4.2.1 beschrieben. Aufgrund ihrer haut- und inhalationsallergenen Eigenschaften gelten für Isocyanate seit 2020 verschärfte Konzentrationsgrenzwerte und die Verpflichtung zur Sachkundes Schulung. Als Bestandteil eines Produktes darf der Anteil an reaktiven Isocyanatfunktionalitäten lediglich 0,1 Gew.-% betragen, ein kritisches Kriterium für die Synthese mit Diisocyanaten, wie sie für Verdicker in Schmierfetten Anwendung findet.^[129] Großtechnisch wird dies durch die Zugabe von Monoamin erreicht.

Die Recherche zum Patentantrag EP4389857A1^[130] unter Bezugnahme auf die Inhalte der vorangegangenen Masterarbeit^[131] hinsichtlich dem Einsatz biobasierter, polymerer Verdicker hergestellt aus Diisocyanaten und Aminosäure(derivaten), ergab keine gegenteiligen Ergebnisse. Dies stellt eine gute Voraussetzung zur Durchführung dieser Dissertation hinsichtlich der Untersuchung innovativer Fettsysteme dar.

2 Zielsetzung

Die Entwicklung nachhaltiger Lösungen zur Erhaltung des Lebensraums Erde sowie die Endlichkeit fossiler Ressourcen und ihre zusätzliche Verknappung durch weltweite Krisen fordern die Schmierstoffindustrie heraus. Industriell eingesetzte Schmierfette beruhen zu 99% auf Erdölprodukten, wettbewerbsfähige Alternativtechnologien hinsichtlich Leistungs- und Kosteneffizienz sind rar. Da ein Austausch petrochemischer Rohstoffe durch biobasierte Rohstoffe mit identischer chemischer Struktur (engl. *Drop-In*) nur eingeschränkt möglich ist, gilt es neuartige Systeme zu entwickeln.

Ziel dieser Arbeit ist die Synthese und Charakterisierung bis zu 100% biobasierter Schmierfette mit polymeren Verdickern, hergestellt aus Aminosäuren und ihren Derivaten in Ricinusöl. Im Vordergrund steht die Erlangung eines Verständnisses verschiedener Einflussfaktoren auf die Fetteigenschaften mit Perspektive der Entwicklung eines Baukastensystems für polymere Verdicker. Die Analyse beruht dabei auf einer relativen Betrachtung der Ergebnisse unabhängig von einem Anwendungsszenario und schließt keine Fette aus.

Im Kapitel **Grundlegende Zusammenhänge** (Kapitel 3) soll die alternative Kugelmühlensynthese als *in-situ* Polymerisation des Verdickers im Öl unter Einbezug des Verhältnisses der Reagenzien vorgestellt, mögliche Nebenreaktionen untersucht und der Einfluss von Temperatur während und nach der Synthese der Schmierfette erläutert werden.

Als Aminosäuren werden L-Lysin, L-Cystin und L-Serin sowie ihre kommerziell verfügbaren decarboxylierten und veresterten (Methylester, Ethylester) Derivate betrachtet. Der Fokus soll sich auf die Veränderung der Eigenschaften durch Seitenkettenmodifikation, Verdickeranteil und Polymerisationsgrad beziehen. Polyharnstofffette sind bereits etabliert und grundlegend erforscht, weshalb **Lysin-fette** (Kapitel 4) das Kernelement dieser Arbeit darstellen. Entwickelt werden soll insbesondere eine Strategie zur Polymerisation der reinen Aminosäure L-Lysin unter Verzicht auf harsche Reaktionsbedingungen oder toxische Lösungsmittel. Der **Vergleich** (Kapitel 5) mit Cystinfetten – ebenfalls Polyharnstoffsysteme – soll den Einfluss durch Heteroatomgruppen im Polymerrückgrat des Verdickers betrachten. Serinfette als Poly(harnstoff-co-urethan) stellen sowohl hinsichtlich funktioneller Gruppen

als auch durch Einsatz von Monomeren geringeren Molekulargewichts einen Kontrast zu den übrigen Systemen dar. Das Vorhaben ist in Abbildung 2.1 schematisch gezeigt.

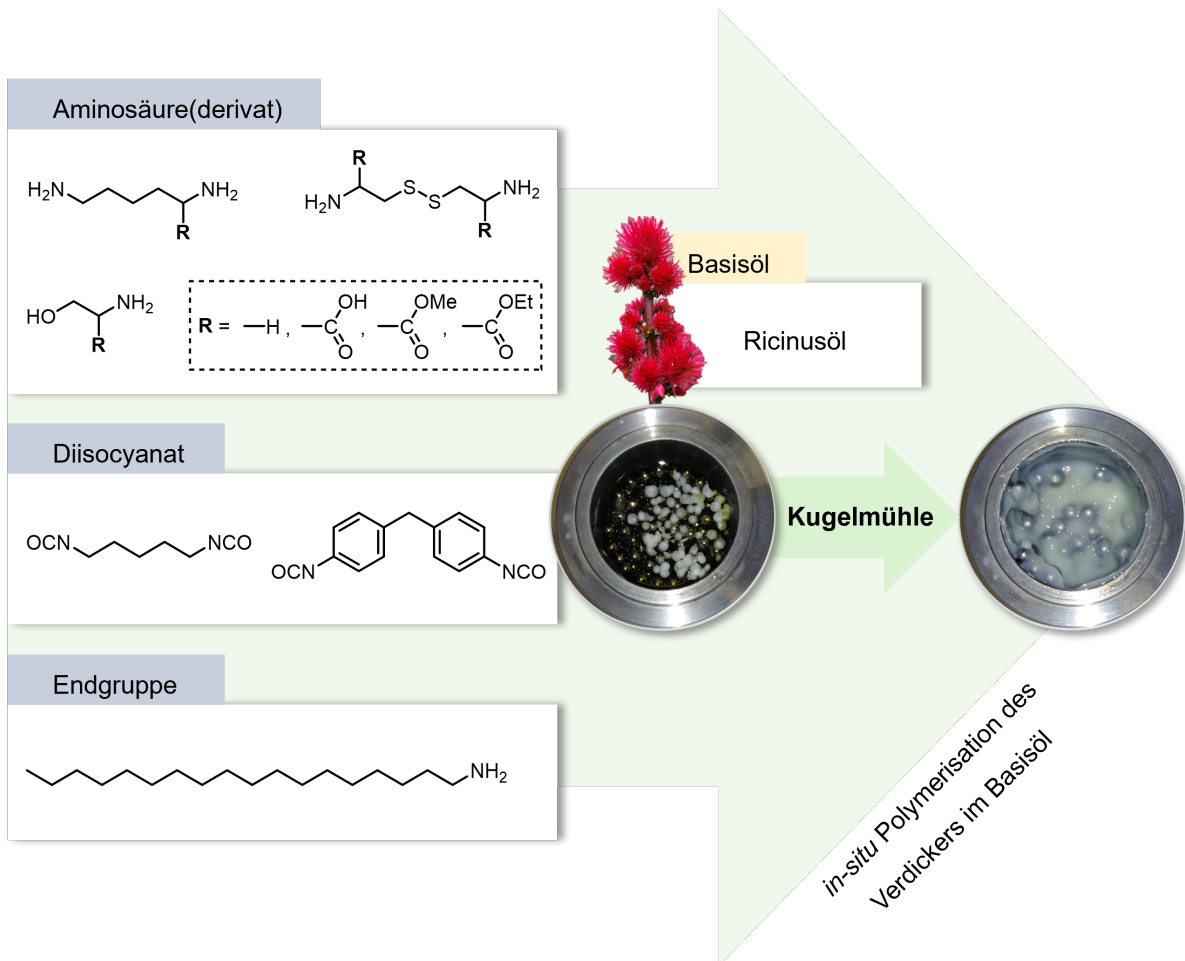


Abbildung 2.1: Schematische Darstellung der Synthese aminosäurebasierter Verdicker für Schmierfette in Ricinusöl.^[132]

Die verschiedenen Fettsysteme sollen hinsichtlich ihres viskoelastischen Verhaltens – Steifigkeit und Deformationsstabilität – mittels Platte-Platte-Rheometer unter Variation von Temperatur, Amplitude und Frequenz oszillatorisch untersucht werden. Tribologische Analytik soll eine anwendungsbezogene Eignung der Grundfette (Lysinfette) hinsichtlich ihrer Reib- und Verschleißigenschaften zeigen. Mittels thermischer Analytik sollen mögliche strukturelle Einflüsse aufgezeigt und kritische Temperaturbereiche identifiziert werden. Auf Basis dieser Analytik sollen (nicht) vorhandene Trends hinsichtlich des Einflusses verschiedener Seitenkettenmodifikationen und sonstiger Strukturelemente auf die Fetteigenschaften festgestellt werden.

Die Inhalte dieser Dissertation bauen auf der vorangegangenen Masterarbeit^[131] sowie der Dissertation von MAX JOPEN^[76] auf. Zudem werden Ergebnisse der im Rahmen dieser Promotion betreuten Masterarbeiten von TIMO MÜLLER^[133] und TIM STUCK^[134] einbezogen.

Das hier genannte Beispiel **L1a-1.1T** bezeichnet somit eine Fettprobe unter Verwendung eines Verdickers aus decarboxyliertem L-Lysin (1,5-Diaminopentan) „**L1**“ polymerisiert mit PDI (1,5-Pentamethylendiisocyanat) „**a**“. Der Verdickeranteil des hergestellten Fettes beträgt 10 Gew.-% („1.“). Die Probe wurde zudem getempert („T“), siehe Kapitel 3.5. Die Verdicker wurden grundsätzlich in Ricinusöl hergestellt und mit Stearylamin terminiert, weshalb diese Reaktionskomponenten in der Nomenklatur nicht gesondert ausgewiesen sind.

Die zuvor genannten Bezeichnungen werden durch solche mit abweichender Nomenklatur ergänzt, welche in den betreffenden Kapiteln erneut aufgegriffen werden und in Abbildung 3.2 zusammengefasst dargestellt sind. Dabei handelt es sich zunächst um Fette, deren Zusammensetzung den Verdickern aus Abbildung 3.1 entspricht und deren abweichende Bezeichnung an ergänzende Syntheseparameter geknüpft ist, sowie um Fette unter Verwendung des dargestellten Diurea-Verdickers.

Verdickersysteme nach Abbildung 3.1
abweichende Syntheseparameter, beispielhaft

L1a	<i>Variation des Basisöls</i>	
	-RZ (Ricinusöl) / -BS150 / -PAO6 / -PAO40	
	<i>Ausgangspuren für die Nachbehandlung von Fetten</i>	
	-H	Getempert bei Temperaturen von 50–150°C
-T	Mehrfach bei 100°C getempert	
-W	Einfluss des Walzens nach Tempern bei 100°C	

Abweichendes Verdickersystem
in PAO8-Öl

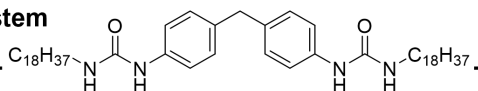
		
STK	-RT	Hergestellt mittels Kugelmühle bei Raumtemperatur
STR	-100	Hergestellt mittels Reaktion in Schmelze in einem Reaktor von 100–180°C

Abbildung 3.2: Abweichende Nomenklatur von Schmierfetten für ergänzende Versuchsreihen.

Den oben genannten Reagenzien wurde zudem vergleichend 1,5-Diaminohexan („HDA“) hinzugefügt. Gänzlich abweichend erfolgte die Synthese verschiedener Lysinpolymere („**LP**“) mitunter durch Zusatz einer Base („**B**“) oder weiterer Aufreinigung („**R**“) unter Betrachtung von verschiedenen Nebenprodukten („**NP**“) in Kapitel 4.1.

Die resultierenden Schmierfette repräsentieren disperse Systeme, deren intermolekulare Wechselwirkungen zu physikalischen Vernetzungen führen können. Ihre viskoelastischen Eigenschaften werden rheologisch untersucht und das Erscheinungsbild in Anlehnung an MEZGER^[33] folgendermaßen verglichen:

Schmierfette befinden sich im **Gel**-Zustand, sofern der elastische Anteil, repräsentiert durch das Speichermodul G' , über den viskosen Anteil, das so genannte Verlustmodul G'' , dominiert ($G' > G''$). Sie erscheinen somit fest. Die mechanische Widerstandsfähigkeit eines Fettes wird mit dem Begriff der Steifigkeit beschrieben. Erst durch Strukturzerstörung bei Überschreiten der so genannten **Fließgrenze** mit zunehmender Scherung, beginnen diese zu fließen. Die Widerstandsfähigkeit gegen irreversible Strukturänderungen wird als Festigkeit bezeichnet. Um Verwechslungen mit der Konsistenz eines Fettes – fest oder weich, ausgedrückt über den Verlustfaktor $\tan(\delta)$ als Verhältnis von G' zu G'' – zu vermeiden, wird in dieser Dissertation stattdessen angelehnt an die Untersuchungsmethode der Begriff Deformationsstabilität verwendet.

Laut Definition in Kapitel 1.1.1 sollen Fette bei ausbleibender Belastung kein makroskopisches Fließen zeigen.^[36] Dem würde eine Charakterisierung des viskoelastischen Zustandes als **Sol** widersprechen: Hier dominiert der viskose über den elastischen Anteil ($G'' > G'$) und das entsprechende Schmierfett fließt bereits bei geringer mechanischer Belastung.

Das Erreichen der verschiedenen viskoelastischen Zustände kann neben der Struktur des Verdickers und Öls auch von einer kritischen Verdickerkonzentration abhängig sein (siehe Kapitel 1.2.2) und wird von den Messbedingungen, wie der Temperatur, beeinflusst.^[121, 122] Mitunter tritt eine Frequenzabhängigkeit des viskoelastischen Erscheinungsbildes auf.^[135] So befindet sich ein Schmierfett im **gel-artigen** Zustand, wenn der Frequenztest (Kapitel 9.6.5) abweichend zu den zuvor getroffenen Definitionen für Gel und Sol im betrachteten Bereich einen Schnittpunkt aus Speicher- und Verlustmodul aufweist ($G' = G''$), einen so genannten frequenzabhängigen Sol-Gel-Übergang.^[33]

3.2 Synthesemethode

JOPEN^[76] beschrieb die *in-situ* Polymerisation von Polyharnstoffverdickern als **Schmelzpolymerisation** im Basisöl bei Temperaturen von 110–160 °C.^[76] In Vorversuchen wurde jedoch festgestellt, dass diese Methode für die Polymerisation von Aminosäuren nicht geeignet scheint: Diese weisen hohe Schmelzpunkte im Bereich von 200–300 °C auf und gehen direkt in die Zersetzung über.^[131, 136, 137] Das verwendete Ricinusöl erreicht bei 200 °C bereits seinen Rauchpunkt, neigt zu verstärkter Oxidation und zeigt ab 300 °C beginnende Zersetzung.^[138] Zudem ist zu berücksichtigen, dass sich für das als Endgruppe eingesetzte und gemäß Schmelzpolymerisation im heißen Öl vorgelegte Stearylamin bereits ab 80 °C ein zersetzungsbedingter Masseverlust zeigte (siehe Abbildung 3.3).

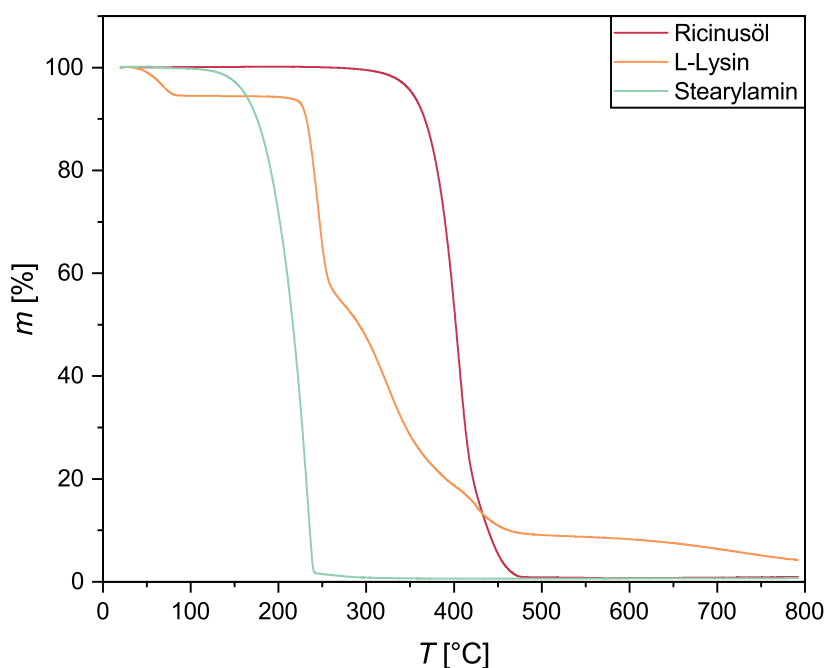


Abbildung 3.3: Auftragung der prozentualen Masse in Abhängigkeit der Temperatur als Ergebnis der TGA-Messungen von Ricinusöl, L-Lysin und Stearylamin bei einer Heizrate von 20 °C/min.

Eine Synthese in Schmelze bei Temperaturen oberhalb von 200 °C würde somit Zersetzungsprodukte mit teils hoher Toxizität hervorrufen, was sich sowohl negativ auf die Reproduzierbarkeit und Stabilität von Fetteigenschaften als auch auf den Einsatz als nachhaltigere Alternative zu herkömmlichen Fetten auswirken würde. Eine Reaktion in Schmelze erschien für das Vorhaben dieser Arbeit somit ungeeignet.

Auch eine **Lösungspolymerisation**, vergleichbar der Synthese von Polyesterfetten durch JOPEN^[76], wurde zunächst aufgrund der geringen Löslichkeit der Aminosäure(derivate) – ausgenommen der flüssigen decarboxylierten Aminosäuren 1,5-Diaminopentan, Ethanol-

min und Cystamin – ausgeschlossen. Aminosäuren sind in apolaren organischen Lösungsmitteln nur unter Einsatz von starken Basen oder Säuren löslich.^[139, 140] Als polare Lösungsmittel eignen sich in Abhängigkeit der Aminosäure reines Wasser oder Gemische mit einem hohen Anteil an Wasser.^[141, 142]

Aus dieser Motivation heraus entwickelte sich die so genannte **Kugelmühlensynthese**: Für die *in-situ* Polymerisation in der Kugelmühle werden hierbei lediglich Basisöl, Monomere für die Polymersynthese und Stahlkugeln als Mahlmittel vorgelegt und die gewünschte Reaktion anschließend mittels Planetenkugelmühle hervorgerufen (siehe Kapitel 9.1). Es handelt sich dabei um eine mechanochemische Reaktion - eine chemische Reaktion, die durch die direkte Absorption von mechanischer Energie induziert wird.^[143]

Mechanochemische Verfahren wurden 2019 von der IUPAC^[144] als besonders zukunfts-trächtig betitelt. Die Anwendungen umfassen die reine Zerkleinerung von Materialien zur weiteren Verarbeitung bis hin zur metallkatalysierten oder organischen Reaktion, wozu auch die Peptidsynthese zählt.^[145] Hinsichtlich *Green Chemistry* sind besonders lösungsmittel-freie Synthesemethoden interessant, die mit der Kugelmühle realisiert werden können.^[146] Dies begünstigt das Vorhaben dieser Arbeit mit unlöslichen Reagenzien, die ein weitestge-hend unlösliches Polymer bilden.^[147]

Angenommen wird, dass unter Idealbedingungen die Kugeln in der Kugelmühle bei Kollision voll-elastische Stöße miteinander vollführen. Dabei kommt es zur Ausbildung einer flachen Berührungsfläche mit charakteristischer Kraftverteilung und einem maximalen Druck, der HERTZschen Pressung p .^[148] Diese wird vereinfacht für den Kontakt zwischen zwei Kugeln durch Gleichung 3.1 beschrieben und berücksichtigt Kraft F und Energie E der kollidieren-den Körper sowie das Verformungsverhalten des Materials in Form der POISSONZahl ν .

$$p = \frac{1}{\pi} \times \sqrt[3]{\frac{1,5F}{r^2} \times \left(\frac{E}{1-\nu^2}\right)^2} \quad (3.1)$$

Innerhalb der HERTZschen Pressung kann es zudem in Form des PETRUSEVICH Peaks zur Ausbildung einer weiteren Druckspitze kommen.^[149] Der Radius der Berührungsfläche r berechnet sich aus den Radien der beiden am Stoß beteiligten Körper nach Gleichung 3.2.

$$r = \frac{r_1 \times r_2}{r_1 + r_2} \quad (3.2)$$

Im Fall der Kugelmühlensynthese kommt es zu einer Kollision zwischen Feststoffpartikel und energiereicher, beschleunigter Stahlkugel. Aufgrund des großen Unterschiedes der Stoß-partner in Masse, Energie und Radius kann jedoch kein voll-elastischer Stoß stattfinden.

Stattdessen erfolgt eine Umwandlung in andere Energieformen. Dies kann einerseits zur Zerkleinerung und gleichmäßigen Verteilung der Reagenzien im Reaktionsmedium führen, andererseits zur lokalen Schmelze des Feststoffpartikels, in dessen Folge es zur gewünschten Reaktion mit anderen Reagenzien kommen kann. Ein *Proof of Concept* dieser Methode wurde im Rahmen der vorangegangenen Masterarbeit^[131] erbracht. Abbildung 3.4 zeigt ein mittels Kugelmühle hergestelltes Schmierfett im Mahlbecher.

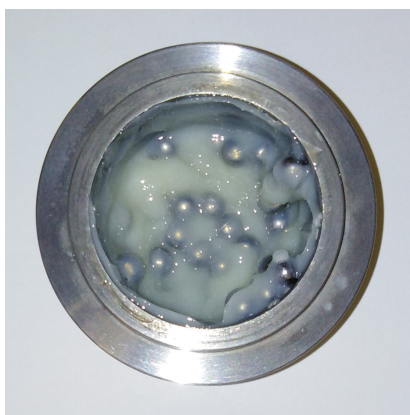


Abbildung 3.4: Abbildung eines Fettes im Mahlbecher nach Kugelmühlensynthese.

Neben dem Verzicht auf zusätzliche Lösungsmittel, Hilfsstoffe oder Energieeintrag durch Erhitzen und Kühlen des Reaktionsgemisches, sind die verwendeten Materialien in Form von Kugeln oder Mahlbecher bis zum Erreichen der Verschleißgrenze wiederverwendbar. Jedoch kann während der Prozessierung in der Kugelmühle keine Reaktionskontrolle oder Nachdosierung von Reagenzien stattfinden. Die Zusammenhänge zwischen Kugelgröße und -material, Befüllung und Geschwindigkeit sind sehr komplex und erfordern weiterführende Studien.^[150] Für industrielle Anwendungen wären sowohl diskontinuierliche als auch kontinuierliche Kugelmühlen denkbar.

Generell birgt eine *in-situ* Polymerisation von polymeren Verdickern im Basisöl Vor- und Nachteile: Sie hat weniger Parameter und Verfahrensschritte, die den Reaktionsverlauf beeinflussen können. Auch eine weiterführende Aufarbeitung der Fette ist nicht notwendig. Gleichzeitig dürfen keine toxischen Hilfsstoffe eingesetzt werden, da diese im Fett verbleiben und nicht entfernt werden können. Die Analytik des hergestellten Verdickers erfordert eine aufwändige Extraktion aus dem Fett. Ein Risiko stellen zudem mögliche Nebenreaktionen durch die verstärkte Oxidation in Gegenwart von Metallen sowie die Reaktion von Reagenzien mit Ricinusöl (Kapitel 3.3.2) dar. Auch könnte es durch den Einsatz der Kugelmühle zur Depolymerisation kommen.^[151]

3.3 Verhältnis der Reagenzien

Formal kann das benötigte Reagenzienverhältnis zum Erreichen eines definierten mittleren Polymerisationsgrades \bar{P}_n (im Folgenden als Polymerisationsgrad bezeichnet) für eine Polyadditionsreaktion als lineare Stufenwachstumsreaktion durch die **CAROTHERS-Gleichung** von FLORY^[152] beschrieben werden. Unter der Annahme eines vollständigen Umsatzes der Unterschusskomponente, kann dabei der Polymerisationsgrad vereinfacht mit Gleichung 3.3 beschrieben werden:

$$\bar{P}_n = \frac{1+r}{1-r} \quad (3.3)$$

r gibt das Verhältnis der Anzahl funktioneller Gruppen an. Der gewünschte Polymerisationsgrad kann einerseits durch das Einsetzen eines Überschusses einer bifunktionellen Reaktionskomponente AA (hier ein Diisocyanat), andererseits durch das Hinzufügen einer monofunktionellen Komponente B erreicht werden, durch welche die Polymerkette terminiert und das erreichbare Molekulargewicht verringert wird (Gleichung 3.4).^[153] BB bezeichnet eine weiteres bifunktionelles Reagenz, beispielsweise ein Diamin.

$$r = \frac{N_{AA}}{N_{BB} + 2N_B} \quad (3.4)$$

Auch JOPEN^[76] wählte diesen Ansatz, wenngleich sein resultierendes Reaktionsverhältnis (Gleichung 3.5) immer einen Überschuss an Isocyanatfunktionalitäten gegenüber Aminofunktionalitäten vorsah.

$$N_{AA} : N_{BB} : N_B = 1 : 2 - \frac{\bar{P}_n + 1}{\bar{P}_n - 1} : \frac{1}{2} \cdot \left(\frac{\bar{P}_n + 1}{\bar{P}_n - 1} - 1 \right) \quad (3.5)$$

Ursächlich für dieses abweichende Verhältnis war vermutlich ein Rechenfehler, der zur Nichtbeachtung des Faktors 2 der monofunktionellen Komponente (siehe Gleichung 3.4) führte. Zwar konnte er mit seinem Ergebnis stets den theoretischen Polymerisationsgrad anstreben, dieses Vorgehen barg jedoch das Risiko eines Überschusses an Isocyanatfunktionalitäten bei Reaktionsende, welches durch Zugabe einer monofunktionellen Komponente nachgestellt werden musste. Eine Herangehensweise, die in Schmelze leicht zu bewerkstelligen, bei Kugelmühlensynthese jedoch nur durch Unterbrechung der Prozessierung möglich ist. Das Verhältnis der funktionellen Gruppen als äquimolarer Ansatz bezogen auf deren Anzahl, berechnet sich somit als:

$$N_{AA} : N_{BB} : N_B = 1 : 2 - \frac{\bar{P}_n + 1}{\bar{P}_n - 1} : \frac{\bar{P}_n + 1}{\bar{P}_n - 1} - 1 \quad (3.6)$$

In Vorversuchen dieser Arbeit führte der beschriebene Ansatz nach Gleichung 3.6 jedoch zu keiner erfolgreichen Polymerisation mit Polymerisationsgraden größer als 2–3. Eine mögliche Ursache für das Versagen der CAROTHERS-Gleichung ist die fehlende Berücksichtigung intermolekularer Wechselwirkungen durch das Modell.^[154] Durch die *in-situ* Polymerisation des Verdickers im Öl erhöht sich die Viskosität des Reaktionsmediums erheblich. Außerdem tritt mitunter ein hier gewünschter, verdickender Effekt zum physikalischen Gel, dem Schmierfett, auf, welcher als limitierender Faktor für eine Polymerisationsreaktion gilt. Attraktive Wechselwirkungen mit Ricinusöl aufgrund der hohen Anzahl an Hydroxylgruppen verstärken vermutlich diesen Effekt.

Bislang wurde die *in-situ* Polymerisation der polymeren Verdicker im Öl als Schmelzpolymerisation durchgeführt. Beim Abkühlen aus der Schmelze wurde beobachtet, dass das entstandene Fett sich mit sinkender Temperatur verfestigt.^[76] Dieses Phänomen kann durch einen temperaturabhängigen Sol-Gel-Übergang beschrieben werden. In dieser Arbeit wurden nun jedoch alle Fette in einer Kugelmühle hergestellt. Bei dieser Methode wird angenommen, dass hohe Temperaturen lediglich unmittelbar und punktuell bei Kugelkontakt auftreten. Die Temperatur des Gesamtmediums bleibt jedoch niedrig. Es kann somit angenommen werden, dass bei dieser Methode der gel-artige oder Gel-Zustand unmittelbar ausgebildet wird.

Als alternativer Ansatz wurde der so bezeichnete **Äquivalent-Ansatz** verwendet, welcher ebenfalls von REN *et al.*^[54] beschrieben wurde. Dieser Ansatz stellt das Verhältnis der Reagenzien als stöchiometrisches Verhältnis der Monomere im Polymer des angestrebten mittleren Polymerisationsgrades dar. Das Verhältnis funktioneller Gruppen sowie der Stoffmengen n der Komponenten beträgt demnach:

$$N_{AA} : N_{BB} : N_B = 1 : \frac{\bar{P}_n}{\bar{P}_n + 1} : \frac{1}{\bar{P}_n + 1} \quad (3.7)$$

$$n_{AA} : n_{BB} : n_B = 1 : \frac{\bar{P}_n}{\bar{P}_n + 1} : \frac{2}{\bar{P}_n + 1} \quad (3.8)$$

In der folgenden Tabelle 3.1 sind die Stoffmengenverhältnisse resultierend aus den Berechnungsmethoden der beiden Ansätze gegenübergestellt. Es fällt auf, dass diese stark voneinander abweichen. Besonders auffällig ist, dass die CAROTHERS-Gleichung bei einem angestrebten Polymerisationsgrad von 9 dasselbe Verhältnis vorgibt, wie der Äquivalent-Ansatz bei einem angestrebten Polymerisationsgrad von 3.

Dies entspricht den zuvor beschriebenen Beobachtungen, daher wurde für diese Arbeit unter Verwendung der Kugelmühlensynthese der Äquivalent-Ansatz ausgewählt.

Tabelle 3.1: Vergleich der Stoffmengenverhältnisse resultierend aus CAROTHERS-Gleichung (Gleichung 3.6) und Äquivalent-Ansatz (Gleichung 3.7) für angestrebte Polymerisationsgrade von 3 bis 20.

\bar{P}_n	Äquivalent-Ansatz			Carothers-Gleichung		
	n_{AA}	n_{BB}	n_B	n_{AA}	n_{BB}	n_B
3	1,00	0,75	0,50			
5	1,00	0,83	0,33	1,00	0,50	1,00
9	1,00	0,90	0,20	1,00	0,75	0,50
10	1,00	0,91	0,18	1,00	0,78	0,44
15	1,00	0,94	0,13	1,00	0,86	0,29
20	1,00	0,95	0,10	1,00	0,89	0,21

Bei Verwendung von Reagenzien mit mehr als zwei Funktionalitäten gelten abweichende Regeln, da es zur Bildung von verzweigten Strukturen kommt. Zur Vereinfachung wurde für PDI-Trimere der reguläre Äquivalent-Ansatz nach Gleichung 3.7 verwendet, für reine Aminosäuren wurde ein bifunktionelles Molekül angenommen (siehe Kapitel 9.2).

3.3.1 Terminationseffektivität

Die CAROTHERS-Gleichung liefert dennoch eine wichtige Information für das Verständnis von Stufenwachstumsreaktionen: Der Polymerisationsgrad ist maßgeblich abhängig vom Verhältnis der Reagenzien und deren Umsatz. Durch geringfügige Abweichungen des Verhältnisses, der Reinheit von Reagenzien oder der Reaktionsbedingungen, verringert sich der erreichbare Polymerisationsgrad. Im Rahmen dieser Arbeit ist zu berücksichtigen, dass die Reinheit der verwendeten Reagenzien nicht in die Berechnung der Verhältnisse einbezogen wurde, da die Art der Verunreinigung nur unzureichend charakterisiert werden konnte und es wahrscheinlich war, dass die vorhandene Verunreinigung ebenfalls reaktionsfähig ist. In Anbetracht einer industriellen Anwendung mit Reagenzien technischer Reinheit, erscheint eine weitere Aufarbeitung der kommerziell verfügbaren Reagenzien für diesen *Proof of Concept* nicht sinnvoll. Die schlechte Löslichkeit der Reagenzien würde dieses Verfahren zudem erschweren.

Die Folge einer unvollständigen Polyadditionsreaktion ist das Entstehen experimentell kürzerer Polymerketten (geringerer Polymerisationsgrade) als theoretisch angestrebt. Bei Annahme eines vollständigen Umsatzes der Reagenzien, charakterisiert durch das Ausbleiben eines Isocyanatpeaks im IR-Spektrum, müssten die gebildeten Polymere jedoch durch einen Mangel der monofunktionellen Komponente unzureichend terminiert sein.

Dieser Grad der Termination wird im Folgenden als **Terminationseffektivität** bezeichnet. Abbildung 3.5 zeigt exemplarisch das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum des extrahierten Verdickers aus Fett **L1a-T**. Dargestellt sind die Verhältnisse der einzelnen Integrale in Abhängigkeit des mittleren Polymerisationsgrades.

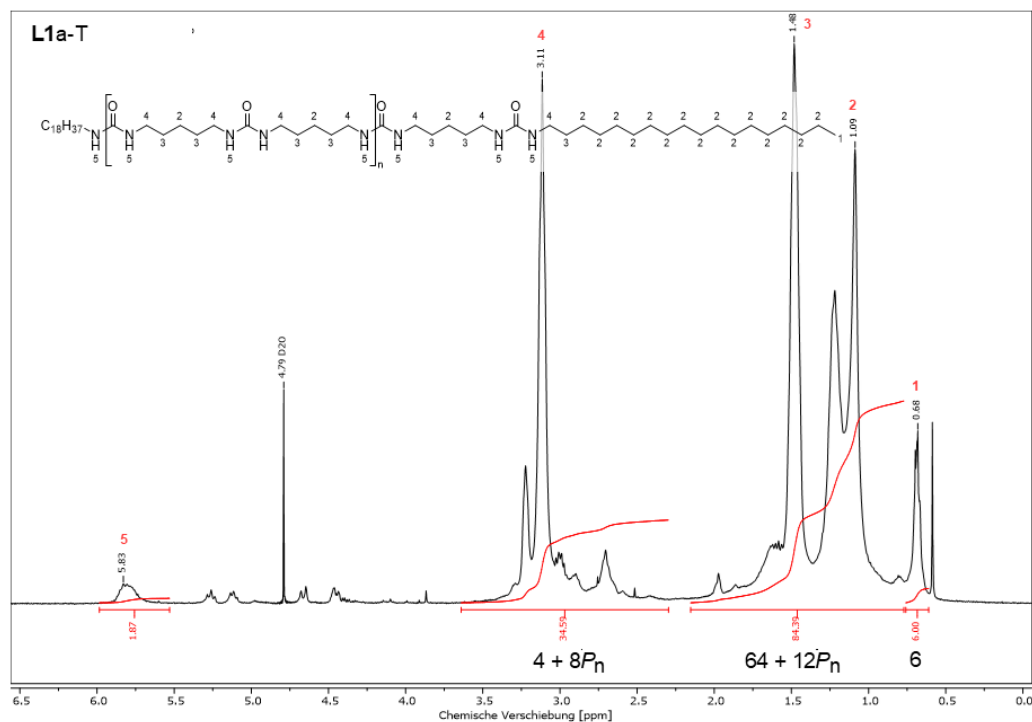


Abbildung 3.5: $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum des extrahierten Verdickers aus Fett **L1a-T**, hergestellt mit 10 Gew.-% *in-situ* polymerisiertem Verdicker aus 1,5-Diaminopentan, PDI und Stearylamin ($\bar{P}_n = 3,8$) in Ricinusöl, in H_2SO_4 mit Referenz D_2O unter Berücksichtigung des theoretischen Integralverhältnisses.

Das analysierte Spektrum spiegelt das angestrebte Integralverhältnis jedoch nicht wider: Der experimentelle Polymerisationsgrad dieser Verbindung kann nach Gleichung 3.9 aus Integral 4 ($Int_{4,\text{exp}}$) berechnet werden und ergibt einen Polymerisationsgrad von 3,8.^[76]

$$Int_{4,\text{exp}} = 4 + 8\bar{P}_n \Rightarrow \bar{P}_n = \frac{34,59 - 4}{8} \approx 3,8 \quad (3.9)$$

$$Int_{2+3,\text{theo}} = 64 + 12\bar{P}_n = 64 + 12 \cdot 3,8 = 109,6 \quad (3.10)$$

Theoretisch müsste das endgruppenspezifische Integral 2+3 ($Int_{2+3,\text{theo}}$) für diesen Polymerisationsgrad jedoch 109,6 betragen (Gleichung 3.10). Zur Berechnung der Terminationseffektivität (TE) wurde abschließend das Verhältnis aus theoretischem und experimentellen Integral 2+3 gebildet, wonach es sich bei diesem Beispiel um eine Terminationseffektivität von 77% handelte (Gleichung 3.11).

$$TE = \frac{Int_{2+3,exp}}{Int_{2+3,theo}} = \frac{84,39}{109,6} \approx 77\% \quad (3.11)$$

Der abweichenden Terminierung zufolge, müsste auch das Referenzintegral 1 von 6 auf 4,62 Wasserstoffatome der Methylengruppen korrigiert werden, woraufhin auch der experimentelle Polymerisationsgrad vom oben genannten Wert abweichen würde. Um eine bessere Vergleichbarkeit mit vorangegangenen Arbeiten zu schaffen, wurde im Folgenden jedoch auf eine Berücksichtigung der Terminationseffektivität zur Berechnung eines realen Polymerisationsgrades verzichtet.^[76, 133, 134]

Es wird angenommen, dass Proben einer Versuchsreihe hinsichtlich der Angabe ihres Polymerisationsgrades dann vergleichbar sind, wenn dies auch für ihre Terminationseffektivität gilt. Tabelle 3.2 zeigt, dass in dieser Arbeit der direkte Vergleich zwischen Fetten auf Basis verschiedener Aminosäure(derivate) daher unpräzise ist. Stattdessen erfolgt der Vergleich lediglich auf Basis von **Trends** in Abhängigkeit des Polymerisationsgrades.

Tabelle 3.2: Terminationseffektivitäten^[a] für verschiedene Aminosäureverdicker^[b].

	1a	2a	3a (3d)	4a (4d)	1b	2b	3b	4b
L	99%	83%	78% (71%)	70% (62%)	69%	-	90%	81%
C	97%	-	84%	-	102%	-	87%	-
S	74%	-	62%	73%	73%	-	85%	70%

[a] Mittelwerte berechnet aus den Terminationseffektivitäten der ¹H-NMR-Spektren der einzelnen Verdicker einer Versuchsreihe. [b] Hergestellt aus Derivaten von Lysin „L“, Cystin „C“ und Serin „S“ (decarboxyliert „1“, Methylester „3“, Ethylester „4“) mit PDI „a“, PDI-Trimer „d“ oder MDI „b“ und Stearylamin in Ricinusöl.

Die unpolare Endgruppe des Verdickermoleküls – hier ein C18-Kohlenwasserstoff – beeinflusst die Eigenschaften des Schmierfettes stark. Wie in Kapitel 1.2.2 beschrieben, gilt es ein Gleichgewicht zwischen hydrophilen und hydrophoben Strukturelementen des Verdickers in Relation zum verwendeten Basisöl zu treffen. So beschrieben REN *et al.*^[54], dass allein eine Zunahme der Distanz zwischen den unpolaren Endgruppen zu einer starken Erweichung der Fette führen kann.

Bei der Betrachtung von vergleichsweise kurzkettigen polymeren Verdickern, wie in dieser Arbeit mit einem Polymerisationsgrad unterhalb von 10, nimmt die Endgruppe des Verdickers einen großen Anteil des Molekulargewichts ein. Fällt die Endgruppe aufgrund einer verringerten Terminationseffektivität bei Betrachtung eines Verdickermoleküls anteilig weg, so verändert sich das Verhältnis hydrophober und hydrophiler Strukturelemente und damit auch die Möglichkeit, einen verdickenden Effekt zu erzielen.

Das in Kapitel 3.2 beschriebene Nachstellen zum Erhalt vollständig terminierter Polymere, müsste an dieser Stelle jedoch sowohl mit Diisocyanat als auch mit einer monofunktionellen Komponente (alternativ einem Stearylisocyanat) erfolgen. Die erforderliche Konzentration würde sich jedoch nur wie oben beschrieben aus einem $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum ergeben und mit einem erneuten Prozessieren in der Kugelmühle unter erheblichem Verlust des erzeugten Schmierfettes einhergehen. Zudem birgt dies das Risiko zur Ausbildung von Quervernetzungen der Verdickermoleküle mit der folglich Ausbildung chemischer Gele, die durch Bindungsbruch unter Belastung keine reversiblen viskoelastischen Eigenschaften zeigen würden – eine unerwünschte Eigenschaft für stabile Schmierfette. Daher wurde auf diesen Schritt verzichtet.

3.3.2 Polymerisation von Ricinusöl

Bei einer *in-situ* Polymerisation des Verdickers in Ricinusöl sind Nebenreaktionen zwischen Hydroxidgruppe der Ricinolsäure und Diisocyanat sowie entsprechende weiterführende Reaktionen möglich. Durch diesen Schritt ändert sich das Reaktandenverhältnis der eigentlichen Reaktion, was einen abweichenden Polymerisationsgrad, eine unvollständige Termination und damit veränderte Eigenschaften des Fettes bedingen könnte. Abbildung 3.6 zeigt schematisch verschiedene Nebenreaktionen an Ricinusöl durch Reaktion mit PDI.

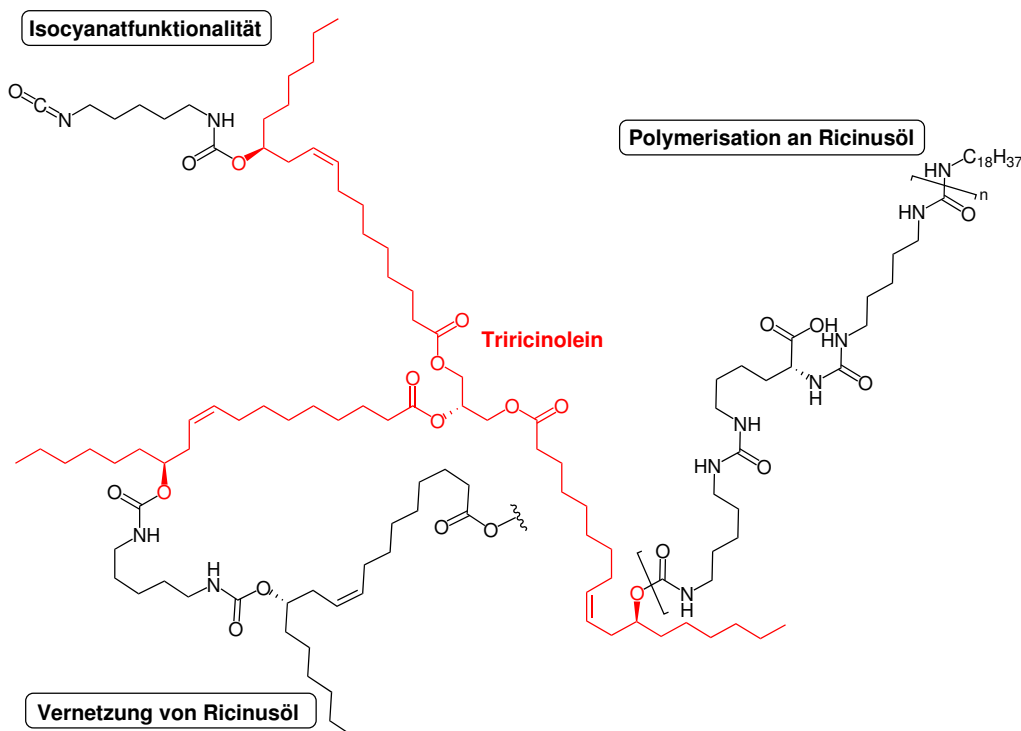


Abbildung 3.6: Schematische Darstellung der Reaktionen an Ricinusöl.

Abbildung 3.7 zeigt die überlagerten ^1H -NMR-Spektren des extrahierten Verdickers **L1a**, welcher *in-situ* aus 1,5-Diaminopentan, PDI und Stearylamin in Mineralöl BS150, den synthetischen Ölen PAO6 und PAO40 sowie Ricinusöl (RZ) hergestellt wurde. Zu erwarten wären identische Peaks in allen Spektren, tatsächlich zeigten sich für Ricinusöl jedoch ergänzende Peaks (grau hinterlegt). Es wird angenommen, dass es sich hierbei um Reaktionsprodukte mit Ricinolsäure handelt. Der Anteil dieser erscheint jedoch sehr gering.

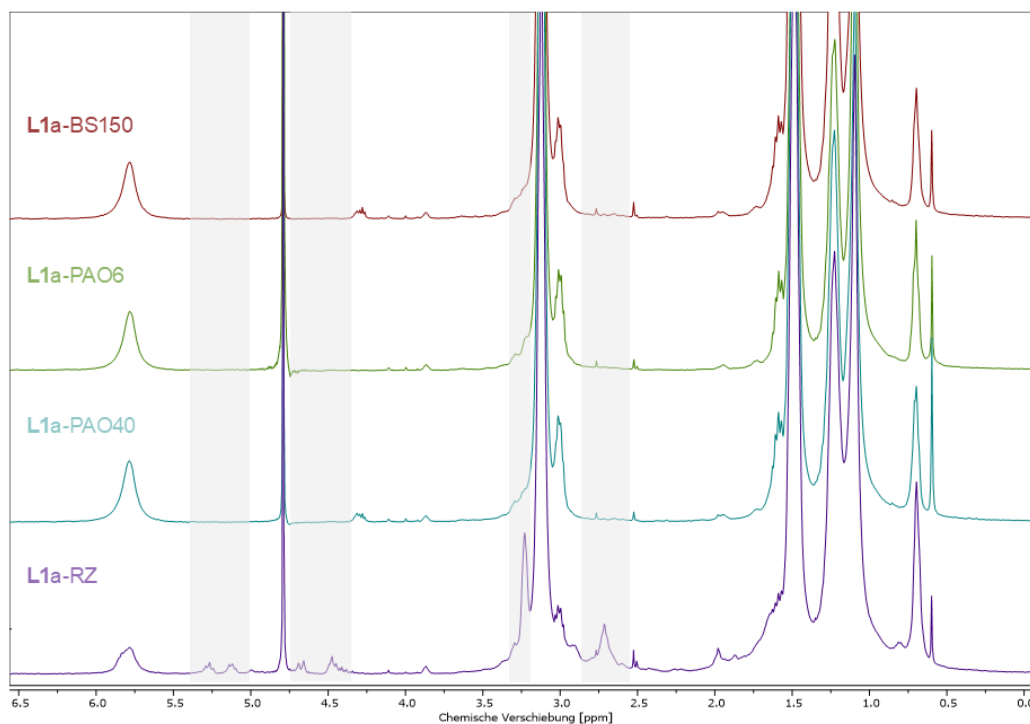


Abbildung 3.7: Überlagerte ^1H -NMR-Spektren der extrahierten Verdicker aus den Fetten **L1a-BS150**, **L1a-PAO6**, **L1a-PAO40** und **L1a-RZ**, hergestellt aus 20 Gew.-% *in-situ* polymerisiertem Verdicker mit 1,5-Diaminopentan, PDI und Stearylamin im jeweils genannten Öl (Ricinusöl „RZ“), in H_2SO_4 mit Referenz D_2O .

Bei Betrachtung dieser NMR-Spektren gilt es jedoch zu berücksichtigen, dass der extrahierte Verdicker nicht zu 100% den real entstandenen Verdicker widerspiegelt. So zeigen die fortfolgenden Kapitel, dass der experimentelle Verdickeranteil stets den theoretischen unterschreitet. Da dies in Abhängigkeit des Verdickersystems auftritt, kann davon ausgegangen werden, dass der Verdicker teils im Extraktionsmittel (i.d.R. Ethylacetat) löslich ist. Weisen Verdicker und Ricinusöl eine ähnliche Struktur auf, beispielsweise durch eine hohe Polarität oder Nebenreaktionen mit Ricinusöl, so ist anzunehmen, dass diese durch starke intermolekulare Wechselwirkungen schlecht abzutrennen sind. So könnte es sich im gezeigten ^1H -NMR-Spektrum auch lediglich um verbliebenes Ricinusöl handeln. Ein Vergleich der Fetteigenschaften erfolgt in dieser Dissertation daher stets auf Basis des theoretischen Verdickeranteils.

Für einen Validierungsversuch der anfänglichen Behauptung zur Nebenreaktion zwischen Ricinusöl und Diisocyanat, wurden lediglich diese Komponenten zusammengegeben. Nachfolgendes IR-Spektrum (Abbildung 3.8) zeigt ausschnittsweise die Valenzschwingung der Isocyanatfunktionalität dieses Versuchs im Verlauf einer Stunde, dessen Intensität einen relativen Vergleich der Isocyanatkonzentration zulässt. Während dieser Zeit gilt die eigentliche Reaktion zur Synthese des polymeren Verdickers als abgeschlossen. Abbildung 3.8 zeigt keine signifikante Abnahme der Intensität, weshalb davon auszugehen ist, dass die Nebenreaktion mit Ricinusöl zu vernachlässigen ist.

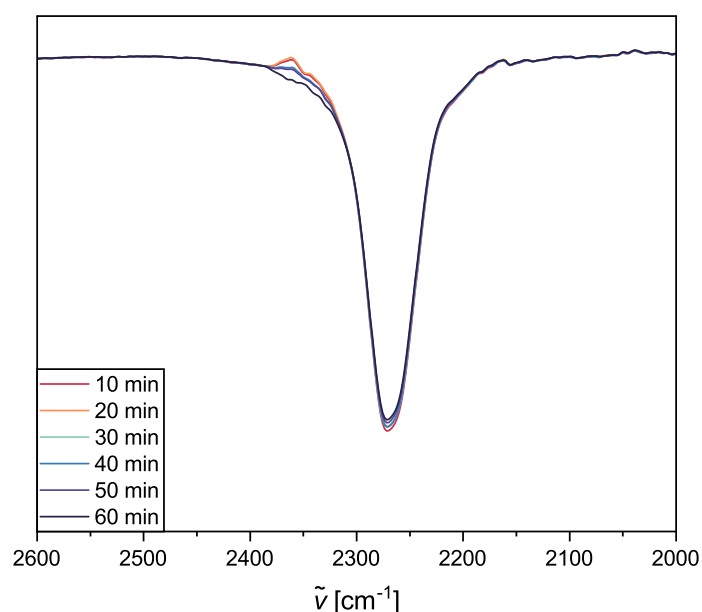


Abbildung 3.8: Ausschnitt eines zeitabhängigen IR-Spektrums von PDI in Ricinusöl unter relativer Betrachtung der Transmission in Abhängigkeit der Wellenzahl.

Studien zur Kinetik der Reaktivität von Isocyanaten kamen zu dem Schluss, dass die Reaktion von Isocyanaten mit Aminen sehr schnell, mit Alkoholen um mehrere Größenordnungen langsamer verläuft. Diese Beobachtung wird der Basizität des Reaktionspartners zugeschrieben.^[155] Die Reaktion zwischen Isocyanaten und Alkoholen kann jedoch beispielsweise durch die Verwendung von Dibutylzinn-dilaurat katalysiert werden.^[156] Weitere Effekte, wie das verwendete Lösungsmittel, Aromatizität oder die sterische Hinderung der Reagenzien, sind zu beachten. Dies gilt es bei entsprechenden Konkurrenzreaktionen zwischen Aminen und Alkoholen mit Diisocyanaten zu berücksichtigen, wie in Kapitel 4.1 und 5.2 beschrieben.

3.4 Synthesetemperatur

Neben der grundlegenden Synthesemethode, dem Verhältnis der Reagenzien sowie ihrer funktionellen Gruppen, kann auch die **Synthesetemperatur** beeinflusst werden. Dazu wurden Fette eines einfachen Diureas, hergestellt aus einem Äquivalent 4,4'-Diphenylmethandiisocyanat (MDI) und zwei Äquivalenten Stearylamin, mit 16 Gew.-% Verdicker in PAO8-Öl von PATRICK DEGEN (Carl Bechem GmbH) erhalten. Diese Proben **STR** wurden gemäß Kapitel 9.2.20 bei verschiedenen Temperaturen von 100–180 °C durch Reaktion in Schmelze in einem Reaktor hergestellt und unter Rühren abgekühlt.

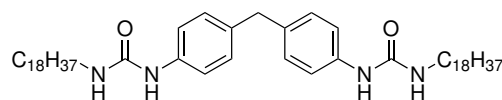


Abbildung 3.9: Struktur des Verdickers aus MDI und Stearylamin.

Die rheologischen sowie thermoanalytischen Ergebnisse der beschriebenen Proben wurden denen einer vergleichbaren, in der Kugelmühle hergestellten Probe **STK** gegenübergestellt, für die eine Steuerung der Temperatur durch die gewählte Bauart der diskontinuierlichen Planetenkugelmühle nicht möglich war. Untersuchungen von DAI *et al.*^[56] und KRANZ *et al.*^[157] zufolge, wirkt sich der Temperaturverlauf bei der Synthese von Polyharnstoffetten erheblich auf deren Eigenschaften aus. Dazu zählen abweichende tribologische Eigenschaften, die Stabilität der Fette unter Belastung sowie unterschiedliche Strukturbildung. Zudem beschreiben sie eine Verfärbung der Harnstoffette bei Synthese mit hohen Temperaturen, die auch bei Vorversuchen dieser Arbeit sowie von JOPEN^[76] beobachtet werden konnten. Die Untersuchung dieser Einflüsse kann einerseits Unterschiede zwischen den Methoden aufzeigen, andererseits zur Optimierung von Reaktionsparametern der verbreiteten Schmelzpolymerisation beitragen. So auch zur Schonung von Ressourcen durch Reduktion der Reaktionstemperatur.

Folgende Tabelle 3.3 zeigt die Ergebnisse aus Frequenz- und Amplitudentests. Die Steifigkeit der Proben, repräsentiert durch das Speichermodul G' im LVE-Bereich, variiert mit 21 417–36 736 Pa lediglich im Rahmen der Messunsicherheit. Auffällig ist die Abweichung der Fließgrenze γ_F in Abhängigkeit von Synthesemethode und -temperatur: Das Fett **STK-RT** zeigte mit 23,4% die höchste Fließgrenze und damit eine hohe Deformationsstabilität, wenngleich sich die Nachgebegrenze γ_Y nicht von den anderen Fetten unterschied. Die Fette **STR** hergestellt bei 100 °C (14,0%) und 120 °C (12,4%) heben sich dagegen deutlich von denen bei 140, 160 und 180 °C (4,4–8,0%) ab.

Tabelle 3.3: Gegenüberstellung der rheologischen Eigenschaften von Diurea-Fetten in PAO8-Öl hergestellt bei Synthesetemperaturen von 100–180 °C im Reaktor (STR) und mittels Kugelmühle bei Raumtemperatur (STK).

Fett	ω_V [Gew.-%]	G'_{LVE} [a] [10 ³ Pa]	γ_F [b] [%]	ω_{co} [c] [rad/s]
STK-RT	16	21,9±11,5	23,4±5,3	Gel
STR-100	16	36,7±2,7	14,0±3,2	Gel
STR-120	16	27,7±0,8	12,4±0,2	Gel
STR-140	16	28,9±2,3	4,9±0,0	Gel
STR-160	16	26,1±0,2	8,0±0,8	Gel
STR-180	16	21,4±1,0	4,4±0,2	Gel

[a] Linearer Fit des LVE-Bereichs mit $G' \pm 10\%$ (Amplitudentest). [b] Schnittpunkt von G' und G'' (Amplitudentest). [c] Schnittpunkt von G' und G'' (Frequenztest). Ergebnisse aus rheologischen Messungen als Mittelwert mit Standardabweichung aus Doppelbestimmung.

Diese Beobachtung wurde durch die DSC-Ergebnisse bestätigt, welche von Synthesemethode und -temperatur abhängige thermische Übergänge aufwiesen. Folgende Abbildung 3.10 zeigt den gemessenen Wärmefluss in Abhängigkeit der Temperatur für das 1. Aufheizen der Fettprobe. Für gewöhnlich wird dieser Messabschnitt der DSC-Messungen verworfen, da Artefakte aus der mechanischen Beanspruchung der Probenpräparation, Feuchtigkeit oder volatile Bestandteile der Probe die Ergebnisse verzerren könnten. In diesem Fall liefern die Daten jedoch Einblicke in die strukturellen Unterschiede der betrachteten Fette.

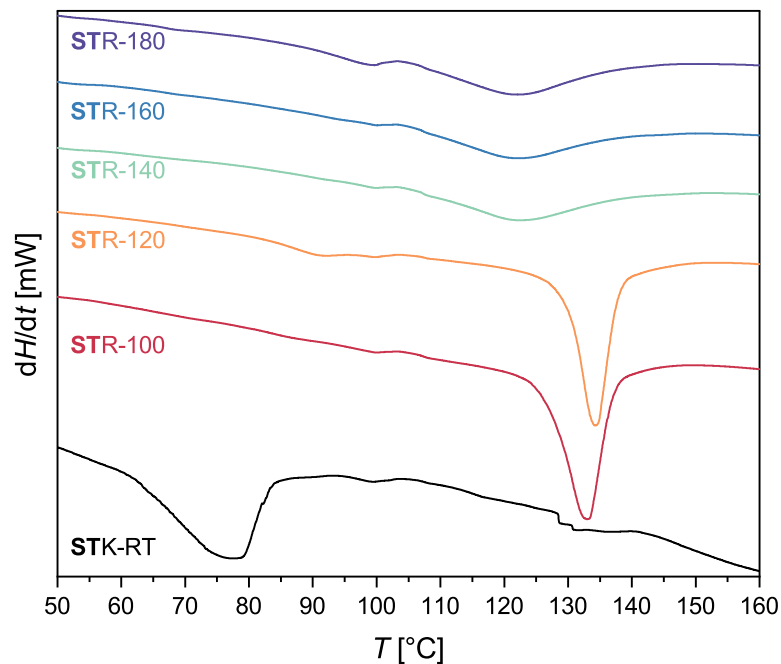


Abbildung 3.10: Auftragung des Wärmeflusses in Abhängigkeit der Temperatur ausschnittsweise von 80–160 °C als Ergebnis der DSC-Messungen beim 1. Aufheizen für Diurea-Fette hergestellt mittels Kugelmühle **STK** und von 100–180 °C im Reaktor **STR**.

Zu sehen sind endotherme Übergänge vergleichbar einer Schmelze, wenngleich die beobachteten einstelligen Übergangsenthalpien [J/g] hierfür zu klein erscheinen, vergleiche JO-PEN^[76]. Es ist wahrscheinlicher, dass es sich dabei um die Auflösung von strukturbildenden intermolekularen Wechselwirkungen, beispielsweise Öl-Verdicker- oder Verdicker-Verdicker-Interaktionen, handelt. Die Proben **STR**-100 und -120 fallen insbesondere durch thermische Übergänge um 130 °C auf, zudem weist die Probe **STK**-RT einen thermischen Übergang bei 80 °C auf. Abweichungen der Basislinie um 100 °C sind ein gerätespezifischer Basislinienfehler und werden nicht der Fettprobe zugeordnet.

Die DSC-Ergebnisse aus dem 1. Aufheizen, 1. Abkühlen und 2. Aufheizen sind in folgender Tabelle 3.4 dargestellt. Hierbei fällt auf, dass ein Unterschied zwischen dem 1. und 2. Aufheizen besteht und die thermischen Übergänge somit teils nicht reversibel sind.

Tabelle 3.4: Temperaturen thermischer Übergänge (DSC) unter Zuordnung der Enthalpien sowie Zersetzungstemperaturen (TGA) für Diurea-Fetten in PAO8-Öl hergestellt bei Synthesetemperaturen von 100–180 °C im Reaktor (**STR**) und mittels Kugelmühle bei Raumtemperatur (**STK**).

Fett	$T_{Z,98\%}$ [a] [°C]	$T_{1.Auf}$ [b] [°C]	$H_{1.Auf}$ [b] [J/g]	$T_{1.Ab}$ [c] [°C]	$H_{1.Ab}$ [c] [J/g]	$T_{2.Auf}$ [d] [°C]	$H_{2.Auf}$ [d] [J/g]
STK -RT	225,2	79,75 130,95	8,95 0,53	56,05 107,27	3,49 1,03	69,21 121,51	5,25 0,65
STR -100	247,6	133,01	6,97	106,38	6,06	120,77	1,94
STR -120	256,8	134,25	7,63	106,59	5,72	120,69	2,95
STR -140	255,8	122,14	4,60	110,38	6,01	122,00	3,83
STR -160	248,3	122,06	2,97	110,05	5,30	122,22	2,32
STR -180	256,4	122,05	3,68	111,36	5,30	121,71	3,57

[a] Zersetzungstemperatur des Fettes bei 2% Masseverlust (TGA). [b] Thermische Übergänge beim 1. Aufheizen (DSC). [c] Thermische Übergänge beim 1. Abkühlen (DSC). [d] Thermische Übergänge beim 2. Aufheizen (DSC).

Deutlich wird, dass sich die thermischen Übergänge für Proben des Typs **STR** beim 2. Aufheizen weder in der Temperatur des Übergangs (rund 120 °C) noch in der ermittelten Enthalpie signifikant voneinander unterscheiden.

Bei den Proben **STR**-100 und -120 kommt es somit zu einer Verschiebung der thermischen Übergänge zu niedrigeren Temperaturen sowie zu einer Reduktion der ermittelten Übergangsenthalpie. Dies lässt vermuten, dass es in Abhängigkeit der Synthesetemperatur zur Ausbildung abweichender intermolekularer Strukturen kam. Diese Strukturen treten dementsprechend nur bei Synthesetemperaturen unterhalb der Temperatur des unerwarteten thermischen Übergangs im 1. Aufheizen von rund 130 °C auf (100 und 120 °C), während sie bei überschreitenden Temperaturen von 140–180 °C nicht entstehen.

Aufgrund der ermittelten Zersetzungstemperatur bei 2% Masseverlust ab 225 °C unter Berücksichtigung einer durch die Heizrate von 20 °C/min hervorgerufene Verschiebung zu höheren Temperaturen, ist eine Synthese bei höheren Temperaturen nicht zu empfehlen.

Auch das Fett **STK-RT** zeigt die oben beschriebene Verschiebung eines thermischen Übergangs von 130,95 °C (1. Aufheizen) zu 121,51 °C (2. Aufheizen), gleiches gilt für den dominierenden thermischen Übergang bei 79,75 °C (1. Aufheizen) verschoben auf 69,21 °C (2. Aufheizen). Den folgenden Kapiteln vorweggreifend, scheint ein solcher reversibler thermischer Übergang unterhalb von 100 °C, der sich endotherm beim Aufheizen und exotherm beim Abkühlen zeigt, charakteristisch für mittels Kugelmühle erzeugte Fettproben zu sein. Eine mögliche Ursache dafür kann die mechanochemische Reaktion an sich sein: Einerseits wirken enorme Kräfte, die die Ausbildung abweichender intermolekularer Wechselwirkungen verglichen mit der Schmelzpolymerisation plausibilisieren. Andererseits ist der Temperaturverlauf der Reaktion sowie das Abkühlen gänzlich unterschiedlich.

Hohe Temperaturen werden in der Kugelmühle nur punktuell erzeugt, das gesamte Reaktionsgemisch erwärmte sich während der Reaktionszeit von 75 Minuten nur auf maximal 40 °C. Eine Temperaturkontrolle während der Reaktion war aber aufgrund des Ansatzes im verschlossenen Mahlbecher der Kugelmühle (*Batch*) nicht möglich. Darüber hinaus konnte mit dieser Synthesemethode kein kontrolliertes, bevorzugt langsames Abkühlen unter Rühren zur Ausbildung günstiger intermolekularer Strukturen erfolgen.^[56] Es folgte lediglich eine abschließende Homogenisierung des Fettes mittels Dreiwalzwerk, analog für die verschiedenen Synthesemethoden.

Überraschend ist, dass sich die thermischen Übergänge trotz des kontrollierten Temperaturprogramms der DSC nicht denen der Schmelzpolymerisation **STR** angleichen. Die Abweichung der Ergebnisse hinsichtlich rheologischer und thermischer Eigenschaften von mittels Kugelmühle hergestellten Fettproben gilt es in den nachfolgenden Kapiteln insbesondere hinsichtlich des Vergleichs mit Literaturergebnissen zu berücksichtigen.

3.5 Tempern

Wenngleich die Synthesetemperatur von Fetten in der Kugelmühle lediglich durch die initiale Temperatur der Reagenzien beeinflussbar ist, kann eine thermische Behandlung im Anschluss an die Synthese erfolgen. Das so genannte **Tempern** beschreibt ein gezieltes Temperaturprogramm bestehend aus kontrolliertem Erhitzen und Abkühlen. Dieser Prozess ist industriell für verschiedene Materialien, wie Metalle und Gläser, etabliert. Er dient der Beseitigung von Strukturdefekten, der Vereinheitlichung intermolekularer Wechselwirkungen und der Lösung von spannungsbehafteten Strukturen im Material, welche zu einem vorzeitigen Versagen von Werkstoffen führen könnten.^[158, 159] Bei der Herstellung von Kunststoffen dient das Tempern bevorzugt der kontrollierten Bildung von Polymerkristallen zur Erhöhung der Stabilität und strukturellen Einheitlichkeit.^[160, 161] Mitunter trägt eine erhöhte Temperatur gegenüber der Synthesetemperatur auch zur temperaturinduzierten Gelierung von Oleogelen bei.^[162] Tempern bietet somit die Möglichkeit, die Fetteigenschaften nach beendeter Synthese weiter zu beeinflussen. Erforderlich dafür ist eine strukturelle Änderung des Fettes im betrachteten Temperaturbereich, die keinen Zersetzungsprozess widerspiegelt. Bereits in Kapitel 3.4 wurde auf thermische Übergänge unterhalb von 100 °C für Fette, die mittels Kugelmühle hergestellt wurden, verwiesen. Eine Zuordnung dieser thermischen Übergänge zu einem physikalischen Prozess war aber bislang nicht möglich.

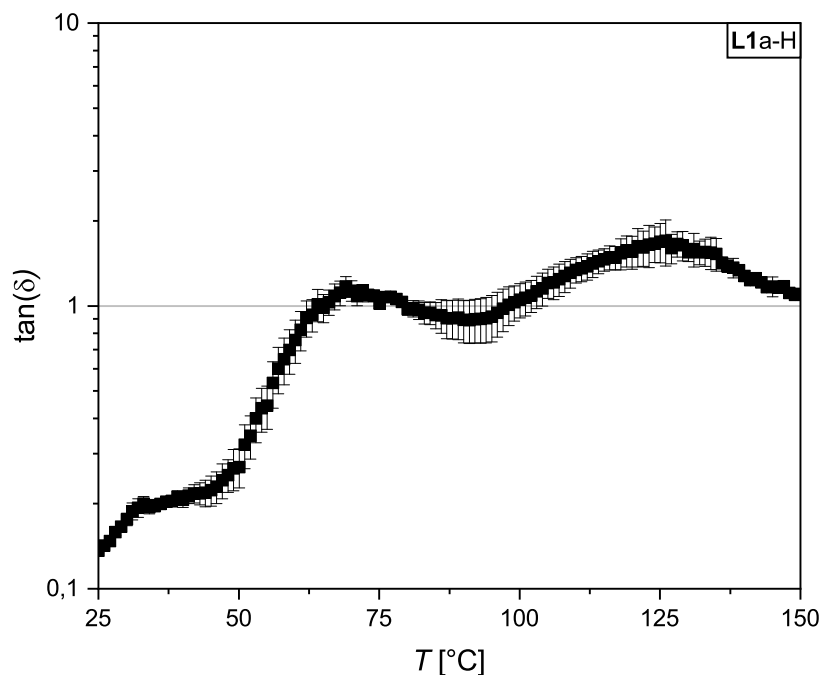


Abbildung 3.11: Verlustfaktor in Abhängigkeit der Temperatur von 25–150 °C resultierend aus Oszillationsversuch ($\gamma = 0,1\%$, $\omega = 10 \text{ rad}\cdot\text{s}^{-1}$) an Fett **L1a-H**, bestehend aus 20 Gew.-% *in-situ* polymerisiertem Verdicker aus 1,5-Diaminopentan, PDI und Stearylamin ($\bar{P}_n = 3,6$) in Ricinusöl.

Abbildung 3.11 zeigt als Ergebnis rheologischer Oszillationsversuche das Verhältnis aus Speicher- und Verlustmodul in Form des Verlustfaktors $\tan(\delta)$ in Abhängigkeit der Temperatur von 25–150 °C exemplarisch für das Fett L1a-H. Charakterisiert durch die Überschreitung von $\tan(\delta) = 1$ bei 70 °C zeigt sich ein Übergang vom Gel- in den Sol-Zustand. Diesen temperaturabhängigen Effekt beobachteten auch Li *et al.*^[122] Eine strukturelle Umorganisation ist im Gel-Zustand eingeschränkt, im Sol-Zustand jedoch frei möglich. Bei einer Schmelzpolymerisation würde durch kontrolliertes, langsames Abkühlen unter Rühren die Ausbildung günstiger intermolekularer Strukturen bevorzugt. Die langsame Verfestigung des gebildeten Fettes konnte hier durch JOPEN^[76] visuell verfolgt werden. Die Kugelmühlensynthese beruht hingegen auf niedrigen Temperaturen unterhalb des identifizierten Sol-Gel-Übergangs und könnte so zu abweichenden, ungünstigen Strukturen führen.

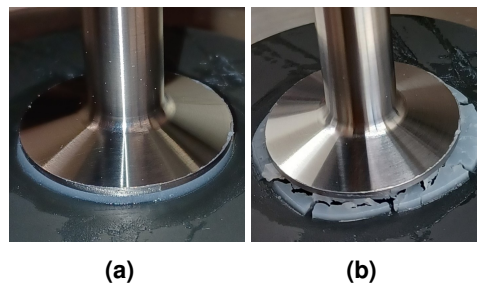


Abbildung 3.12: Foto eines Fettes im Schmierspalt des Rheometers vor (a) und nach (b) thermischer Belastung bis 150 °C.

Bei thermischer Belastung oberhalb von 100 °C kam es jedoch zu Ölabscheidung und Ausquellen der Probe aus dem Schmierspalt des Rheometers (siehe Abbildung 3.12), weshalb die Daten ab dieser Temperatur nicht mehr sinnvoll zu interpretieren sind. Auch für Fette, die unter statischen Bedingungen getempert wurden, konnte dies bestätigt werden. Die zunehmende Verfärbung und Trennung der Proben in Abbildung 3.13 weist auf eine abnehmende chemische und physikalische Stabilität hin und legt eine Degradation unter Raumbedingungen nahe, welche nicht mittels TGA (Tabelle 11.2) nachweisbar war.



Abbildung 3.13: L1a-H, bestehend aus 20 Gew.-% *in-situ* polymerisiertem Verdicker aus 1,5-Diaminopentan, PDI und Stearylamin ($\bar{P}_n = 3,6$) in Ricinusöl, vor und nach Tempern bei 50, 75, 100, 125 und 150 °C (v. l. n. r.).

Der Einfluss der Temperatur auf die Eigenschaften eines Fettes ist abhängig vom jeweils betrachteten Fettsystem. Zu diesem Zweck wurden die Systeme **L1a/b**, **C1a/b** und **S1a/b** unter Verwendung der decarboxylierten Aminosäureanaloge untersucht. Die Auswirkung der Temperaturrampen sowie die visuelle Veränderung ist dem Anhang (Kapitel 11.5.1) zu entnehmen. Nachfolgende Tabelle 3.5 zeigt die rheologischen Eigenschaften in Abhängigkeit der Temperiertemperatur. Dazu wurden die Fette in Schraubdeckelgläser mit perforiertem Deckel gefüllt und anschließend für zwei Stunden bei gewünschter Temperatur im Ölbad getempert (Kapitel 9.3). Aufgrund der festgestellten thermischen Instabilität und fehlender nachfolgender Homogenisierung der Proben, wurden lediglich die Werte bis 100°C verglichen. Fette unter Verwendung des Diisocyanats PDI (a) zeigten dabei eine deutliche Zunahme der Steifigkeit in Form von G'_{LVE} und damit einhergehend auch der Fließgrenze τ_F . Mit Ausnahme von **S1a-H**, bei welchem es sich um ein Poly(harnstoff-co-urethan) handelte, zeigten diese Fette eine tendenziell zunehmende Fließgrenze γ_F mit steigender Temperiertemperatur. Ein Vergleich der absoluten Rheologieergebnisse war aufgrund der abweichenden Polymerisationsgrade zwischen den Proben nicht möglich.

Grundsätzlich ist anzunehmen, dass mit erhöhter Temperatur die energetische Hürde zur Neuorientierung der Verdickermoleküle im Fett gesenkt wird und so stabilere Strukturen mit verstärkten intermolekularen Wechselwirkungen erzeugt werden, die zu einer festeren Konsistenz sowie erhöhter Deformationsstabilität führen. Der stärkste (absolute) Effekt zeigte sich für **L1a-H**, bei welchem sich das Speichermodul um rund 65 000 Pa sowie die Fließgrenze um 15 Prozentpunkte erhöhte. Es handelte sich hierbei generell um das Fett mit der höchsten Steifigkeit. Möglicherweise ergibt sich diese durch eine besonders gleichmäßige Struktur aufgrund des identischen Aussehens der Monomereinheiten von decarboxyliertem Lysin und PDI.

Fette unter Verwendung des Diisocyanats MDI (b) verhielten sich jedoch anders: Sie zeigen im Temperaturbereich bis 100°C Temperierung tendenziell eine Verringerung der Steifigkeit. Während **S1a-H** lediglich einen geringfügigen Einfluss durch Tempern zeigte, verringert sich G'_{LVE} bei **S1b-H** auffällig stark um rund 370 000 Pa. Generell handelte es sich hierbei um das Fett mit der höchsten Steifigkeit unter Verwendung des benannten aromatischen Diisocyanats. Eine signifikante Auswirkung auf die Fließgrenze war nicht feststellbar. Zu beachten ist, dass die Beweglichkeit aromatischer Systeme eingeschränkt ist, da aromatische Wechselwirkungen zur Strukturbildung beitragen. Unter Berücksichtigung der Auffälligkeit von **S1b-H**, könnte die Länge der aliphatischen Comonomere auch eine Rolle spielen. Dieser Effekt wurde im Rahmen dieser Arbeit jedoch nicht weiter untersucht. Zu beachten sind zudem abweichende Terminationseffektivitäten (Kapitel 3.3.1) zwischen den einzelnen Systemen.

Tabelle 3.5: Vergleich der rheologischen Ergebnisse verschiedener Fette des Typs **L1a/b**, **S1a/b** und **C1a/b** unter Berücksichtigung der Temperiertemperatur von 50–150 °C („H“), des mehrfachen Temperns („T“) und der Homogenisierung nach Tempern („W“).

Fett [a]	\bar{P}_n [b]	ω_V [c] [Gew.-%]	G'_{LVE} [d] [10 ³ Pa]	γ_F [e] [%]
C1a-H [e] ~ 50 °C ~ 75 °C ~ 100 °C ~ 125 °C ~ 150 °C	7,0 (10)	19,1 (20)	0,3±0,0 0,6±0,1 1,2±0,1 2,8±0,1 17,2±0,1 17,5±1,7	5,0±0,9 8,7±0,4 10,5±0,4 7,8±0,3 11,2±0,7 9,9±0,1
C1b-H [e] ~ 50 °C ~ 75 °C ~ 100 °C ~ 125 °C ~ 150 °C	6,5 (10)	21,3 (20)	12,0±0,8 11,2±0,3 8,7±0,2 9,1±0,1 25,0±4,0 29,4±0,8	3,0±0,1 2,6±0,1 3,1±0,6 6,3±0,4 13,2±0,8 11,9±0,2
L1a-H [e] ~ 50 °C ~ 75 °C ~ 100 °C ~ 125 °C ~ 150 °C	3,6 (10)	24,7 (20)	155,4±1,5 137,0±31,0 221,7±1,0 210,2±15,4 314,6±9,2 255,6±5,8	19,4±2,9 25,5±0,0 28,9±1,3 34,6±0,2 30,1±0,9 35,6±0,5
L1b-H [e] ~ 50 °C ~ 75 °C ~ 100 °C ~ 125 °C ~ 150 °C	4,0 (10)	23,5 (20)	32,5±0,4 27,2±0,8 316,1±0,5 23,0±1,5 23,4±4,3 46,3±3,4	5,8±0,4 6,0±0,2 6,9±0,2 9,0±1,0 6,1±0,5 12,0±0,5
S1a-H [e] ~ 50 °C ~ 75 °C ~ 100 °C ~ 125 °C ~ 150 °C	6,6 (10)	16,3 (20)	1,8±0,0 2,7±0,1 3,3±0,5 3,8±0,2 14,4±3,8 3,0±0,3	21,4±0,2 19,2±1,1 21,0±0,3 18,1±0,9 8,7±0,2 14,9±1,4
S1b-H [e] ~ 50 °C ~ 75 °C ~ 100 °C ~ 125 °C ~ 150 °C	4,1 (10)	17,6 (20)	749,2±20,8 521,8±123,5 412,4±58,7 372,5±3,5 623,2±118,6 435,2±44,8	9,1±0,5 11,2±1,4 13,7±0,0 11,7±1,2 5,9±0,5 4,7±0,5
L1a-W [f] ~ getempert ~ erneut gewalzt	5,0 (10)	28,0 (25)	317,3±11,0 515,0±30,4 325,0±0,7	21,6±2,2 27,8±6,6 21,8±1,8
L1a-T [g] ~ 1x getempert ~ 2x getempert ~ 3x getempert	3,8 (10)	14,6 (10)	38,3±0,8 50,7±1,5 51,1±0,1 54,1±5,6	16,0±1,2 25,1±0,3 24,2±0,6 23,3±0,3

[a] Hergestellt durch *in-situ* Polymerisation in Kugelmühle mit decarboxyliertem Lysin „L1“, Serin „S1“ oder Cystin „C1“, PDI „a“ oder MDI „b“ und Stearylamin in Ricinusöl. [b] Bestimmt mittels ¹H-NMR Endgruppenanalyse. [c] Nach Extraktion des Verdickers mit Ethylacetat. [d] Linearer Fit des LVE-Bereichs mit $G' \pm 10\%$ (Amplitudentest). [e] Schnittpunkt von G' und G'' (Amplitudentest). Ergebnisse aus rheologischen Messungen als Mittelwert mit Standardabweichung aus Doppelbestimmung. [f] 2h Tempern im Ölbad bei angegebener Temperatur. [g] 2h Tempern im Trockenschrank bei 100 °C.

Das Tempern bewirkte lediglich eine einmalige Änderung der Eigenschaften. Wiederholtes Tempern anhand der Probe **L1a-T** führte gemäß Tabelle 3.5 zu keiner weiteren Veränderung rheologischer Eigenschaften und zeigte keinen Einfluss auf die thermischen Eigenschaften (Tabelle 11.2).

Inwiefern dieser Schritt die Struktur des Fettes bzw. des Verdickers im Fett beeinflusst, könnte weiterführend mittels SAXS, WAXS oder Elektronenmikroskopie untersucht werden.^[163] Folgendes vergleichendes IR-Spektrum in Abbildung 3.14 vor und nach dem Tempern lässt vermuten, dass es zu einer Zunahme an Wasserstoffbrückenbindungen kommt, da sich eine Verstärkung der Amid-Banden (farbig hinterlegt) aufgrund des Temperns zeigte.

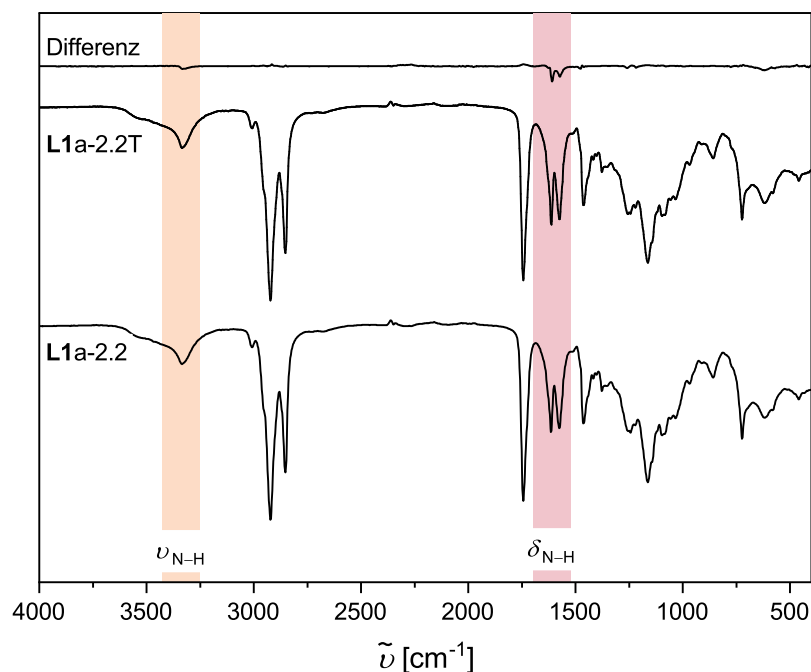


Abbildung 3.14: Vergleichendes IR-Spektrum unter Auftragung der Transmission in Abhängigkeit der Wellenzahl vor und nach dem Tempern sowie als Differenz der Signalintensitäten des Fettes **L1a-2.2**, hergestellt aus 20 Gew.-% *in-situ* polymerisiertem Verdicker aus 1,5-Diaminopentan, PDI und Stearylamin ($\bar{P}_n = 4,1$) in Ricinusöl.

Die beobachtete Phasentrennung von Fettproben in Abbildung 3.13 legte nahe, dass Proben im Anschluss an das Tempern erneut homogenisiert werden sollten. Versuche anhand Probe **L1a-W** in Abbildung 3.15 veranschaulichten jedoch, dass durch ebendiesen Prozess die ursprünglichen Fetteigenschaften – vor dem Tempern – wiederhergestellt wurden. Die durch das Tempern erzeugte strukturelle Änderung ist somit ein vollständig reversibler Prozess. Es ist davon auszugehen, dass sich der Effekt des Temperns nicht auf eine Anwendung unter Belastung übertragen lassen würde. Der Einfluss von Rühren während des Temperns und Abkühlens wurde mit dem gewählten Versuchsaufbau (Kapitel 9.3) nicht untersucht.

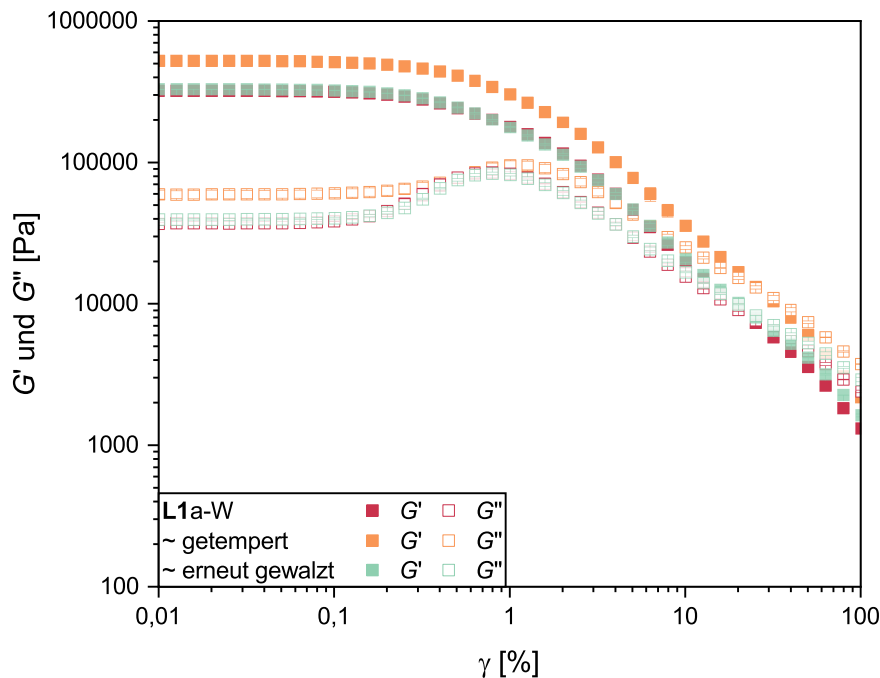


Abbildung 3.15: Doppeltlogarithmische Auftragung der Speicher- und Verlustmoduli in Abhängigkeit der Scherdeformation als Ergebnis des Amplitudentests (25°C , $\omega = 10 \text{ rad}\cdot\text{s}^{-1}$) von Fett **L1a-W**, bestehend aus 25 Gew.-% *in-situ* polymerisiertem Verdicker aus 1,5-Diaminopentan, PDI und Stearylamin ($\bar{P}_n = 5,0$) in Ricinusöl, im Vergleich zu diesem nach Tempern bei 100°C sowie erneuter Homogenisierung.

Zwar wurden im Rahmen dieser Arbeit verschiedenste Fette bei 100°C getempert, aufgrund dieses unerwarteten Ergebnisses sind die analytischen Resultate sowie ein Vergleich mit ungetemperten Proben jedoch lediglich im Anhang aufgeführt.

Das Wissen über die Auswirkung von geringfügigen Temperatureinwirkungen ist allerdings im Rahmen der Qualitätssicherung besonders wichtig: Werden Fette bei Lagerung oder Transport Wärme ausgesetzt, beispielsweise durch Sonneneinstrahlung, ist eine Homogenisierung der Probe vor der Analytik erforderlich – ungeachtet einer Homogenisierung aufgrund von Ölabscheidung und Inhomogenität durch die Standzeit des Fettes.^[164]

4 Lysin-fette

Ausgangspunkt der systematischen Untersuchungen zum Einfluss verschiedener Aminosäuren und ihrer Derivate als Teil von polymeren Verdickern auf die Eigenschaften von Schmierfetten, bildete die Aminosäure L-Lysin. Hierbei werden Polyharnstoffe gebildet, die in Form von Di- und Tetraurea bei Schmierfetten bereits etabliert sind (Kapitel 1.1.2).

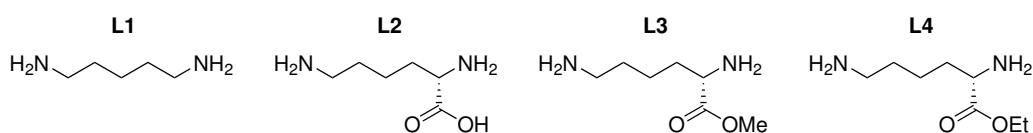


Abbildung 4.1: Strukturformeln der verwendeten Lysinderivate.

Die Anwendung der Kugelmühlensynthese zur *in-situ* Polymerisation des Verdickers in Ricinusöl war mit einer Ausnahme erfolgreich möglich: Der reinen Aminosäure L-Lysin, für die diese Synthesemethode ursprünglich eingeführt wurde.

4.1 Erzeugung von Lysinpolymeren und ihren Fetten

Bei der Synthese des Verdickers **L2a** aus L-Lysin, PDI und Stearylamin kam es zu unerwarteten Ergebnissen: Zunächst bildete sich bei geringen Verdickeranteilen lediglich ein Sol aus. Dieser Effekt könnte zunächst der polaren Carboxylseitenkette zugewiesen werden, die zu einer höheren Löslichkeit des Verdickers im Öl führen und dadurch keinen gelbildenden Effekt hervorrufen könnte. Bei Erhöhung des Verdickeranteils bis 40 Gew.-% zeigte sich jedoch eine irreversible chemische Vernetzung, die ein solches Fett unbrauchbar und nicht weiter analysierbar macht. Damit konnten die Beobachtungen der vorangegangenen Masterarbeit bestätigt werden.^[131]

Alle erhaltenen Produkte wiesen jedoch einen hohen Anteil verbliebenen Isocyanats auf, ein Gesundheitsrisiko sowie ein Hinweis darauf, dass die gewünschte Polymerisationsreaktion nicht oder nur unzureichend stattgefunden hat. Eine mögliche Ursache für den fehlenden Erfolg der Synthese stellt das zwitterionische Verhalten und das Vorliegen der einzelnen funktionellen Gruppen der Aminosäure bei verschiedenen pH-Werten dar.

Folgende Abbildung 4.2 zeigt entsprechend die verschiedenen pK_S -Werte für L-Lysin.^[165]

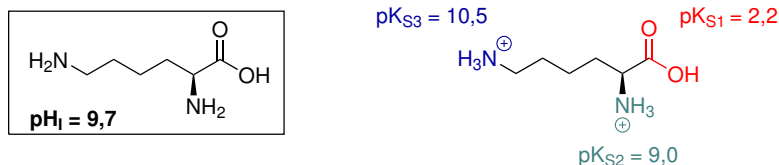


Abbildung 4.2: pK_S -Werte von L-Lysin.

Für eine erfolgreiche Polyadditionsreaktion zwischen Aminen und Isocyanaten zu Polyharnstoffen müssten die Aminogruppen als freie Amine zur Verfügung stehen, nicht jedoch als Ammonium-Ionen. Für die gewünschte Reaktion müsste demzufolge eine weitere Base zugesetzt werden. Zwar wurde auch bei der Kugelmühlensynthese gemäß des Äquivalent-Ansatzes (Kapitel 3.3) Stearylamin als Terminationsreagenz hinzugegeben, dieses wird jedoch bei der Reaktion verbraucht, weshalb mit zunehmendem Umsatz die Wahrscheinlichkeit zur Polymerisation der Aminosäure sinkt. Die Ausbildung kurzkettiger, nicht-polymerer Strukturen unter Verbleib von Isocyanat und nicht-reaktiver Aminosäure wäre bevorzugt.

Da bei einer *in-situ* Polymerisation direkt im Basisöl keine Aufarbeitung oder Aufreinigung des Reaktionsgemisches abseits volatiler Komponenten stattfinden kann, ist die Zugabe einer weiteren, niedermolekularen und in der Regel toxischen Base nicht möglich. Stattdessen wurde eine *ex-situ* Synthese des Verdickers in Form einer Lösungspolymerisation betrachtet. Wie in Kapitel 3.2 beschrieben, besteht für die meisten Aminosäuren dahingehend eine Löslichkeitsproblematik: Während sich Aminosäuren bevorzugt in wässrigen Lösungsmitteln lösen lassen, reagieren Isocyanate für gewöhnlich mit Wasser und anderen protischen organischen Lösungsmitteln zum entsprechenden Amin. Stearylamin hingegen bevorzugt aufgrund seiner langen Kohlenwasserstoffkette unpolare Lösungsmittel. Für eine erfolgreiche Polymerisation muss zudem das entstehende Produkt möglichst lange in Lösung gehalten werden.

Zur Identifikation geeigneter Syntheseparameter sollten in Abbildung 4.3 dargestellte Verbindungen in Lösung erzeugt werden. Das Produkt **LP1**, erzeugt durch Reaktion von einem Äquivalent L-Lysin mit zwei Äquivalenten n-Butylisocyanat, sollte die grundsätzliche Möglichkeit zur Reaktion von L-Lysin mit einem Isocyanat beleuchten. Hier zeigte sich, dass eine Reaktion in Wasser als Lösungsmittel (**LP1.1**) zwar möglich war, jedoch lediglich 3% des einseitig reagierten Nebenproduktes **NP1** isoliert werden konnten. Erst durch Zugabe der Base Triethylamin (**LP1.1B**) wurde das gewünschte Produkt mit 31% Ausbeute gewonnen. Durch die Verwendung des Diisocyanats PDI für die Synthese von **LP2** bestand die Mög-

lichkeit der Polymerisation. Das Verhältnis der Reagenzien wurde gemäß Äquivalent-Ansatz berechnet und flüssiges Octylamin als Terminationsreagenz eingesetzt. Angestrebt wurden die Polymerisationsgrade 1 und 5, wobei sowohl mit als auch ohne Zugabe von Triethylamin im Lösungsmittel Wasser lediglich das Nebenprodukt **NP2** als Reaktionsprodukt aus PDI mit zwei Äquivalenten Octylamin gebildet wurde (27–59%).

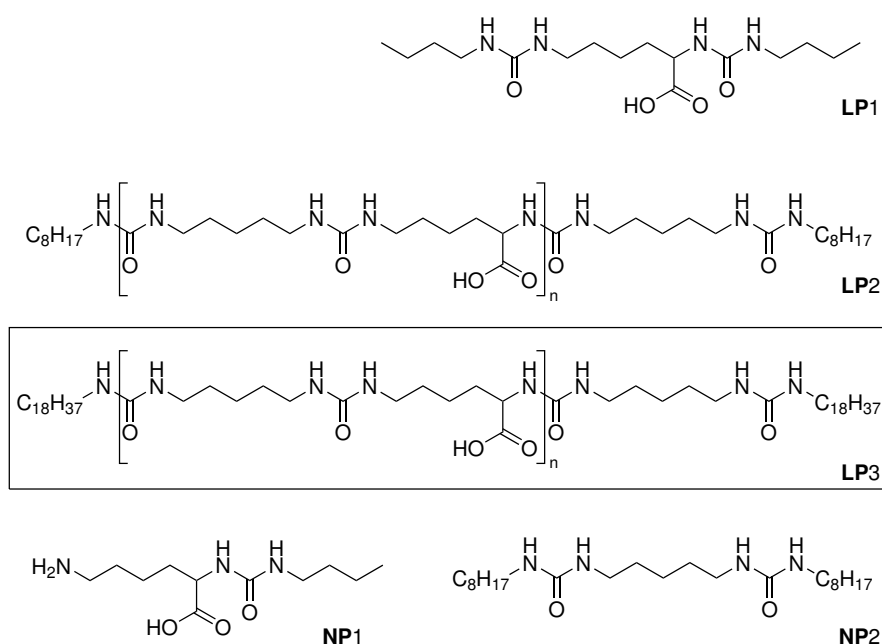


Abbildung 4.3: Strukturformeln verschiedener angestrebter Verbindungen zur Untersuchung der Polymerisation von Lysin (**LP1-3**) sowie Nebenprodukte der Reaktionen (**NP1-2**).

Als geeignetes Lösungsmittel wurde in Anlehnung an PAL *et al.*^[121] ein Ethanol-Wasser-Gemisch identifiziert, zudem sollte durch initiales Abkühlen des Reaktionsgemisches die Reaktion verzögert werden. Unter diesen Bedingungen wurde **LP2.3B** mit 21% Ausbeute, einem experimentellen Polymerisationsgrad von 7,0 und einer Terminationseffektivität von 94% erfolgreich gebildet. Durch die Zugabe von Ethanol konnte sowohl die Löslichkeit der Reagenzien als auch die des Produktes erhöht werden. Dies zeigte sich, da das Produkt nach Abschluss der Reaktion ausgefällt werden musste.

Folgende Abbildung 4.4 zeigt die zeitabhängige Reaktion von PDI mit dem gewählten Lösungsmittelgemisch in Form eines Vergleichs der relativen Signalintensität des Isocyanatpeaks bei 2270 cm^{-1} . Es wird deutlich, dass eine signifikante Reduktion der Isocyanatkonzentration erst nach 20 Minuten eintritt. Da die Reaktivität von Isocyanaten mit Aminen gegenüber der mit Hydroxiden um ein Vielfaches erhöht ist, kann davon ausgegangen werden, dass die Reaktionszeit für die gewünschte Polymerisationsreaktion zwischen L-Lysin, PDI und Stearylamin ausreichend ist.^[155]

Das Entstehen von 1,5-Diaminopentan als weiteres, reaktives Diamin und eine Verschiebung des Verhältnisses funktioneller Gruppen in Folge von Nebenreaktionen mit dem Lösungsmittelgemisch sollten jedoch bei Betrachtung der Ergebnisse berücksichtigt werden.

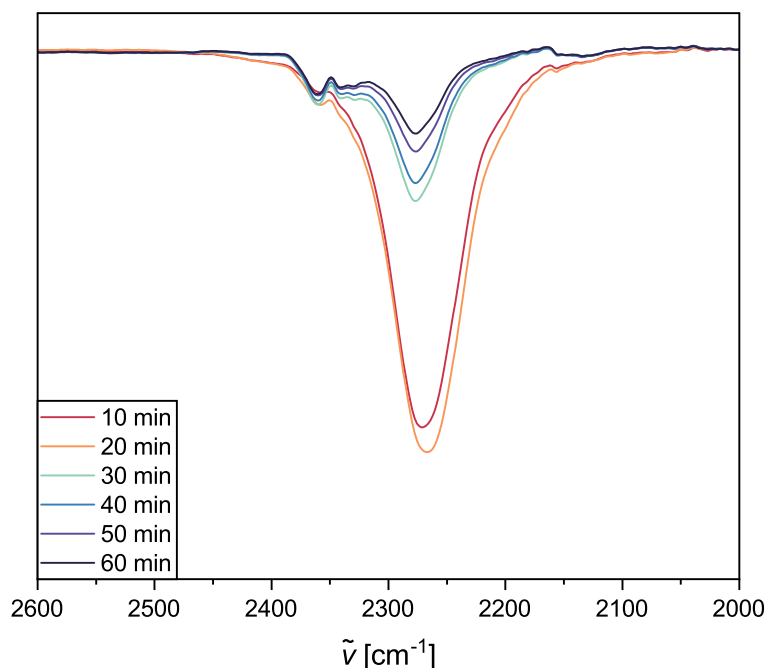


Abbildung 4.4: Ausschnitt des IR-Spektrums hinsichtlich des Isocyanatpeaks der Reaktion von PDI mit Ethanol-Wasser-Gemisch (5:1) in Abhängigkeit der Zeit.

Ziel der Versuche war die Synthese von **LP3** unter Verwendung von Stearylamin. Dabei wurden das Lösungsmittelverhältnis von Ethanol und Wasser (4:1, 3:1, 5:1) und die Reaktionstemperatur variiert, da auffiel, dass einige Komponenten schon vor der Zugabe von PDI im Eisbad ausfielen. Zwar verliefen alle Kombinationen erfolgreich, die Ergebnisse hinsichtlich Ausbeute, Polymerisationsgrad und Terminationseffektivität variierten jedoch stark. Insbesondere fiel im $^1\text{H-NMR}$ auf, dass die Verbindungen **LP3.1B–3.5B** Monomerreste enthielten, wodurch es zu einer Verzerrung der Polymerisationsgrade sowie Terminationseffektivitäten kommen musste. Auffällig war auch eine Ausbeute von über 100% bei **LP3.5B**.

Gemäß PAL *et al.*^[121] wurde der entstandene Feststoff aus **LP3.6BR** im Anschluss heiß mit einem 1:1 Ethanol-Wasser-Gemisch gewaschen, wodurch sich bei einem angestrebten Polymerisationsgrad von 5 ein Ergebnis von 3,8, eine Ausbeute von 56% sowie eine Terminationseffektivität von 79% ergab. Diese Ergebnisse waren vergleichbar mit den bereits in Kapitel 3.3.1 genannten Beobachtungen hinsichtlich der realen Terminationseffektivität.

Tabelle 4.1 zeigt eine Zusammenfassung der Parameter durch Zugabe der Base Triethylamin (TEA), dem verwendeten Lösungsmittel, den Reaktionsablauf sowie die erhaltenen Ergebnisse. Das zuletzt vorgestellte Verfahren gemäß **LP3.6BR** wurde für einen *Scale-up* der Verdickersynthese verwendet. Zwar diente diese Versuchsreihe vor allem dem *Proof of Concept*, rückblickend wäre jedoch auch eine weitere Untersuchung der Synthese bei 20,5 h für 60 °C sinnvoll gewesen.

Tabelle 4.1: Übersicht der Ergebnisse und Reaktionsparameter zur Reaktion und Lösungspolymerisation von L-Lysin **LP** unter Verwendung verschiedener Lösungsmittel(gemische), Reaktionstemperaturen und dem Zusatz der Base Triethylamin (TEA).

Probe ^[a]	$\bar{P}_{n,theo}$	TEA	Lösungsmittel	Reaktionstemperatur	$\bar{P}_{n,exp}(TE)$ ^[b]	Ausbeute ^[c]
LP1.1			H ₂ O	30 min RT		3% NP1
LP1.1B		✓	H ₂ O	30 min RT		31% LP1
LP2.1	1		H ₂ O	30 min RT		46% NP2
LP2.1B	1	✓	H ₂ O	30 min RT		59% NP2
LP2.2B	5	✓	H ₂ O	30 min RT		27% NP2
LP2.3B	5	✓	EtOH:H ₂ O (4:1)	30 min Eis + 20 h RT	7,0 (94%)	21% LP2
LP3.1B	5	✓	EtOH:H ₂ O (4:1)	30 min Eis + 20 h RT	4,8 (64%)	63% LP3*
LP3.2B	5	✓	EtOH:H ₂ O (4:1)	20,5 h 60 °C	3,2 (100%)	97% LP3*
LP3.3B	5	✓	EtOH:H ₂ O (4:1)	30 min 60 °C + 20 h RT	5,8 (73%)	84% LP3*
LP3.4B	5	✓	EtOH:H ₂ O (3:1)	30 min 60 °C + 20 h RT	5,3 (74%)	59% LP3*
LP3.5B	5	✓	EtOH:H ₂ O (5:1)	30 min 60 °C + 20 h RT	7,7 (65%)	103% LP3*
LP3.6BR	5	✓	EtOH:H ₂ O (5:1)	30 min 60 °C + 20 h RT	3,8 (79%)	56% LP3

[a] Synthese unter Verwendung der Base (B) Triethylamin und weiterer Aufreinigung (R) mittels Waschen mit heißem Ethanol-Wasser-Gemisch (1:1). [b] Bestimmt mittels ¹H-NMR Endgruppenanalyse. *TE* (für polymere Verbindungen) als Verhältnis aus dem gemäß $\bar{P}_{n,exp}$ resultierenden NMR-Signal bei 1 ppm und dem experimentellen Wert. [c] Kennzeichnung des erhaltenen Produkte als gewünschtes Produkt **LP** oder Nebenprodukt **NP** gemäß Abbildung 4.3. Produkte mit * enthielten Monomerreste.

Der erhaltene Verdicker konnte anschließend als so genannter *Instant Verdicker* als Pulver mithilfe der Kugelmühle nach bekannten Parametern (Kapitel 9.1.2) ins Basisöl eingearbeitet werden.

4.2 Ergebnisvergleich der verschiedenen Lysinderivate

Auf diese Art ist in folgendem Kapitel ein Vergleich verschiedener Lysin-fette einschließlich Systeme basierend auf reinem L-Lysin möglich. Proben des Typs **L3b**, **L3d**, **L4b** und **L4d** wurden aus der Masterarbeit von TIMO MÜLLER^[133], entstanden in Kooperation mit Carl Bechem GmbH, übernommen und neu ausgewertet.

4.2.1 Rheologie

Der Vergleich der rheologischen Ergebnisse hinsichtlich der Steifigkeit (G'_{LVE}), Deformationsstabilität (γ_F) sowie der Frequenzabhängigkeit des viskoelastischen Zustandes (ω_{co}), ermöglichten die Analyse der Auswirkung unterschiedlicher Verdickerstrukturen durch Modifikation der Aminosäureseitenkette.

Fette des Typs **L1a** bildeten den Ausgangspunkt dieser Arbeit. Sie wurden bereits von JOPEN^[76] als biobasierte Polyharnstoffalternative zu herkömmlichen Schmierfetten untersucht. In der hier dargestellten Versuchsreihe wurde eine durchschnittliche Terminationseffektivität von 99% ermittelt. Es zeigt sich somit eine Reaktion, die vollständig abläuft und ein gutes, reproduzierbares Ergebnis liefert. Erwartet wurde, dass sich für die folgenden Systeme die Steifigkeit und Deformationsstabilität mit Zunahme des Polymerisationsgrades erhöhen. Zudem sollte die Steifigkeit mit Zunahme des Verdickeranteils ansteigen, die prozentuale Fließgrenze jedoch unverändert bleiben.

Grundsätzlich bestätigt das System die erwarteten Zusammenhänge mit einer Ausnahme bei 10 Gew.-% Verdicker: Hier nehmen sowohl G'_{LVE} als auch γ_F zunächst zu und anschließend ab. Möglicherweise unterschreitet die Verwendung von 10 Gew.-% Verdicker einen kritischen Wert für die Strukturbildung. So erklärte JOPEN^[76], dass es ab 18 Gew.-%-Verdicker zu veränderten Wechselwirkungen komme und beruft sich auf Untersuchungen an Suspensionen durch REYNOLDS^[166]. Diese Annahme könnte durch die Unterschiede zwischen **L1a-1** und **-2** bestätigt werden. Ein solcher nicht-linearer Zusammenhang zwischen Polymerisationsgrad und rheologischen Eigenschaften wurde auch von REN *et al.*^[54] bei aromatischen Polyharnstofffetten beobachtet und ebenfalls strukturellen Unterschieden zugeschrieben. Die Werte für die Fließgrenze liegen mit 7,2–23,3% jedoch im erwarteten Bereich. Insgesamt zeigte das Fettsystem **L1a** mit bis zu 325 755 Pa (**L1a-3.3**) die höchste Steifigkeit verglichen mit der Verwendung anderer Lysinderivate. Dies fiel bereits in Kapitel 3.5 auf und wurde der regelmäßigen Struktur durch den Einsatz strukturell identischer Monomereinheiten zugeschrieben, welche zur Ausbildung geordneter intermolekularer Strukturen – so auch

Polymerkristallen – führen kann. Auch weist die Verdickerstruktur keine Seitenketten auf. Die Stoffklasse der flüssigkristallinen Polymere bezeichnet mesomorphe Strukturen, die makroskopisch flüssigkeitsähnliche Fließigenschaften zeigen, jedoch teilweise kristallähnliche, geordnete Strukturen aufweisen. Es handelt sich oft um aromatische Strukturelemente, die sich als Mesomere in der Hauptkette oder in der Seitenkette befinden, und durch flexible Polymerketten (*Spacer*) voneinander getrennt sind. In Analogie zu solchen flüssigkristallinen Polymeren wäre zu erwarten, dass der Einbau von Seitenketten in die Verdickerstruktur eines Schmierfettes zu flexibleren und damit weicheren Systemen führt.^[167]

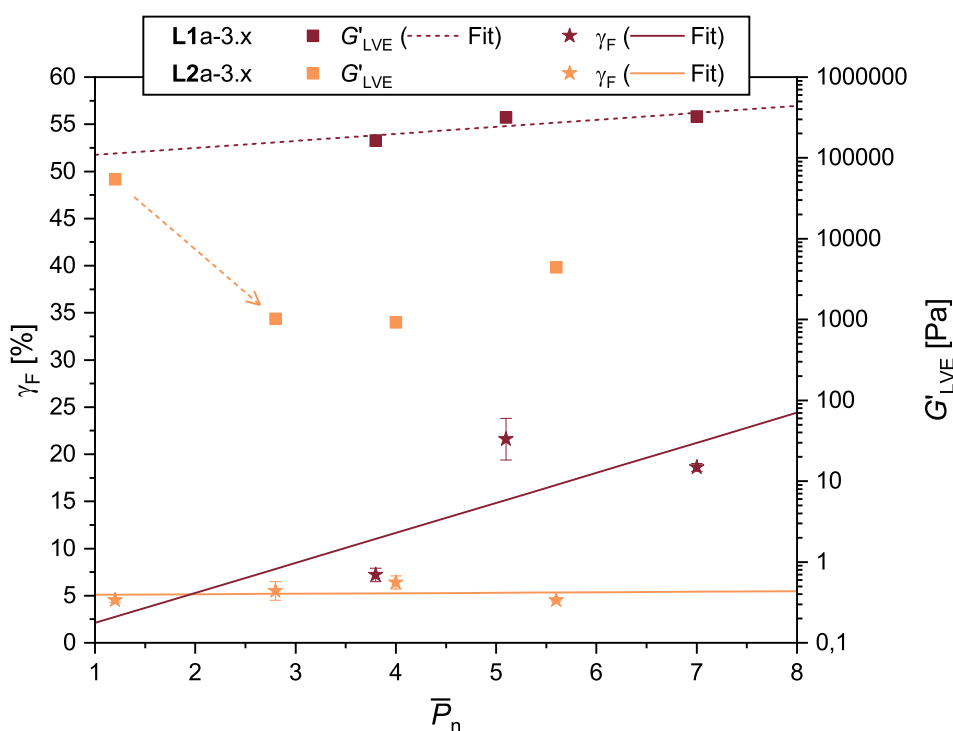


Abbildung 4.5: Auftragung der Fließgrenze (linke y-Achse) und des Speichermoduls im LVE-Bereich (rechte y-Achse) unter Angabe eines linearen Fits der Datenpunkte in Abhängigkeit des Polymerisationsgrades für Lysinfette mit 25 Gew.-% Verdickeranteil, welche *in-situ* aus 1,5-Diaminopentan „L1“, PDI „a“ und Stearylamin bzw. durch *Instant Verdicker* mit L-Lysin „L2“ in Ricinusöl erzeugt wurden.

Mit **L2a** erhöht sich durch die Carboxylseitenkette der polare Anteil im Verdickermolekül und damit einhergehend auch die Möglichkeit zur Ausbildung intermolekularer Wechselwirkungen sowie insbesondere strukturbildende Effekte durch Wasserstoffbrückenbindungen. Durch eine verringerte Terminationseffektivität von durchschnittlich 83% erhöhte sich der polare Anteil des Moleküls zusätzlich und der bedeutende strukturbildende Effekt der Endgruppe wurde eingeschränkt. Resultierend daraus erschienen die betreffenden Fette um ein bis zwei Größenordnungen weicher als Fette des Typs **L1a** mit gleichem Verdickeranteil, dargestellt in Abbildung 4.5.

Untersuchungen anhand des Moleküls Lignin als polymerer Verdicker mit zahlreichen Carboxylgruppen für Schmierfette haben gezeigt, dass diese trotz eines Verdickeranteils von 35 Gew.-% nur zu weichen Fetten mit einem G'_{LVE} von rund 400 Pa führten.^[106]

Die Steifigkeit der Probe **L2a-3.1** ($\bar{P}_n = 1,2$) mit 54 360 Pa hebt sich in Abbildung 4.5 verglichen mit 923–4 432 Pa bei höheren Polymerisationsgraden hervor. Bei kurzkettigen Systemen überwiegt der Einfluss der langkettigen, unpolaren Endgruppen, mit deren räumlicher Distanz die Steifigkeit korreliert.^[54] Aufgrund des geringen Molekulargewichts der Verbindung, konnte eine Analogie zu LMWGs hergestellt werden. Es ist bekannt, dass diese zur Ausbildung von selbstassemblierenden Strukturen durch die VAN DER WAALS-Wechselwirkungen der Kohlenwasserstoffketten (hier Endgruppe) neigen.^[121]

Auch die Ausbildung geordneter Strukturen, wie Polymerkristalle, ist für kurzkettige Systeme bevorzugt. Der Eindruck eines strukturellen Unterschiedes wird durch ein vergleichendes IR-Spektrum in Abbildung 4.6 bestätigt. Neben einer sprunghaften Abnahme der N-H-Deformationsschwingung mit steigendem Polymerisationsgrad, zeigt sich insbesondere die verstärkte Ausbildung der N-H-Valenzschwingung für **L2a-3.1**, die nach DING *et al.*^[168] dem Vorliegen stärker geordneter Polyharnstoffverdicker zugeschrieben werden kann.

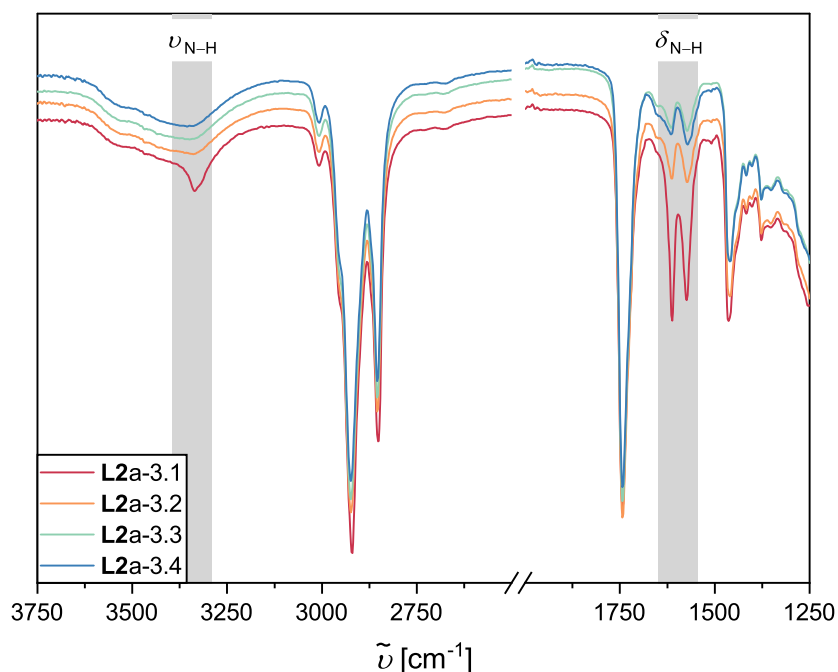


Abbildung 4.6: Vergleichendes IR-Spektrum unter Auftragung der Transmission in Abhängigkeit der Wellenzahl der Fette aufsteigenden Polymerisationsgrades **L2a-3.1–4**, hergestellt mit 25 Gew.-% *Instant Verdicker* aus L-Lysin, PDI und Stearylamin in Ricinusöl.

Interessant ist, dass sich für diese Verbindungen kein signifikanter Einfluss des Polymerisationsgrades auf die Fließgrenze im Bereich zwischen 4,5–6,4% feststellen ließ. Die Ergebnisse unter Verwendung des Diisocyanats PDI (a) sind in folgender Tabelle 4.2 zusammenfassend dargestellt.

Tabelle 4.2: Übersicht über rheologische Ergebnisse der Lysin-fette mit PDI unter Berücksichtigung von Polymerisationsgrad, Verdickeranteil, Speichermodul im LVE-Bereich, Fließgrenze und Frequenzabhängigkeit.

Fett [a]	\bar{P}_n [b]	ω_v [c] [Gew.-%]	G'_{LVE} [d] [10 ³ Pa]	γ_F [e] [%]	ω_{co} [f] [rad/s]
L1a-1.1	2,5 (5)	12,3 (10)	10,8±0,5	11,2±0,6	Gel
L1a-1.2	4,3 (15)	11,8 (10)	13,1±0,0	16,2±0,7	Gel
L1a-1.3	6,5 (10)	9,6 (10)	7,9±0,4	13,4±0,6	Gel
L1a-2.1	3,5 (5)	19,8 (20)	39,9±0,7	13,5±1,1	Gel
L1a-2.2	4,1 (10)	22,6 (20)	109,7±4,1	22,8±2,4	Gel
L1a-2.3	4,3 (15)	23,7 (20)	115,6±1,7	23,3±3,3	Gel
L1a-3.1	3,8 (5)	25,4 (25)	164,1±2,6	7,2±0,7	Gel
L1a-3.2	5,1 (10)	28,0 (25)	317,3±10,9	21,6±2,2	Gel
L1a-3.3	7,0 (15)	24,9 (25)	325,8±5,3	18,6±0,4	Gel
L2a-3.1	1,2 (1)	22,2 (25)	54,4±0,3	4,5±0,2	Gel
L2a-3.2	2,8 (5)	22,5 (25)	1,0±0,0	5,5±1,0	Gel
L2a-3.3	4,0 (10)	24,0 (25)	0,9±0,0	6,4±0,7	Gel
L2a-3.4	5,6 (15)	22,0 (25)	4,4±0,5	4,5±0,1	Gel
L3a-3.1	3,7 (5)	16,6 (25)	0,7±0,0	Sol	4,3±0,4
L3a-3.2	6,2 (8)	16,7 (25)	0,9±0,0	Sol	3,0±0,0
L3a-3.3	8,5 (10)	15,6 (25)	1,2±0,0	Sol	3,5±0,2
L3d-2.1	3,1 (5)	19,6 (20)	4,5±1,4	21,7±3,6	Gel
L3d-2.2	5,0 (10)	19,3 (20)	12,0±0,1	17,0±0,7	Gel
L3d-3.1	4,1 (5)	25,2 (25)	2,6±0,3	11,0±0,3	Gel
L3d-3.2	5,8 (10)	22,7 (25)	2,7±0,1	24,4±1,9	Gel
L4a-3.1	3,5 (5)	17,0 (25)	0,5±0,0	Sol	3,4±0,5
L4a-3.2	5,8 (10)	16,2 (25)	0,2±0,0	Sol	Sol
L4d-2.1	3,3 (5)	21,1 (20)	9,5±0,1	5,7±0,9	Gel
L4d-2.2	6,3 (10)	17,2 (20)	5,1±0,8	20,2±3,7	Gel
L4d-3.1	5,4 (5)	24,9 (25)	24,6±1,2	2,2±0,0	Gel
L4d-3.2	5,8 (10)	24,2 (25)	25,7±0,5	17,8±0,9	Gel

[a] Hergestellt durch *in-situ* Polymerisation in Kugelmühle mit Lysinderivaten „L“ (decarboxyliert „1“, Methylester „3“, Ethylester „4“), PDI „a“ oder PDI-Trimer „d“ und Stearylamin in Ricinusöl. *Instant Verdicker* mit Lysin „L2a“ abweichend mit Kugelmühle in Ricinusöl eingearbeitet. [b] Bestimmt mittels ¹H-NMR Endgruppenanalyse. [c] Nach Extraktion des Verdickers mit Ethylacetat. [d] Linearer Fit des LVE-Bereichs mit $G' \pm 10\%$ (Amplitudentest). [e] Schnittpunkt von G' und G'' (Amplitudentest). [f] Schnittpunkt von G' und G'' (Frequenztest). Ergebnisse aus rheologischen Messungen als Mittelwert mit Standardabweichung aus Doppelbestimmung.

Auffällig erscheinen die rheologischen Ergebnisse unter Verwendung der Lysinester L3a, L3d, L4a und L4d. Eine mögliche Ursache für Abweichungen von erwarteten Trends ergibt sich aus der geringen Reinheit der eingesetzten Lysinester mit 85–89%. L-Lysinmethylester und -ethylester sind kommerziell lediglich als Hydrochloridsalze verfügbar, sodass diese vor einer Polymerisationsreaktion zunächst mittels Ionentauscher zum freien Amin umge-

wandelt werden müssen (Kapitel 9.4). Die genannte Reinheit bezieht sich dabei auf einen Ansatz, der hinsichtlich eines Kompromisses aus Ausbeute und Reinheit optimiert wurde. Verbliebenes Hydrochloridsalz und Abspaltung der Esterfunktionalität des Aminosäurederivats unter entsprechend harschen Bedingungen konnten nicht ausgeschlossen werden. Aufgrund fehlender Kenntnisse über Art und Menge der Verunreinigung, speziell ob es sich um ein hinsichtlich der Polymerisationsreaktion weiterhin reaktives mono- oder bifunktionelles Molekül handelte, wurde keine Anpassung des Reagenzienverhältnisses gemäß Äquivalent-Ansatzes (Kapitel 3.3) vorgenommen. Dieser Schritt begünstigte die Ausbildung von kurzen Ketten und eine schlechte Terminationseffektivität.

Die Fettsysteme **L3a** (Terminationseffektivität 78%) und **L4a** (Terminationseffektivität 70%) zeigten gegensätzliche Trends bezüglich der Steifigkeit in Abhängigkeit vom Polymerisationsgrad: Während **L3a** dem oben vorgegebenen Trend folgte, zeigte **L4a** eine Abnahme der Steifigkeit mit steigendem Polymerisationsgrad, welcher sich möglicherweise über die längere Seitenkette erklären lässt. Beide Systeme wiesen jedoch das Verhalten einer viskoelastischen Flüssigkeit auf, im Falle von **L3a** und **L4a-3.1** mit frequenzabhängigem Gel-Sol-Übergang am Rand des Messbereichs. Damit erfüllen sie nicht die Erwartungen hinsichtlich des Vorliegens eines Gel- oder gel-artigen Zustandes des Schmierfettes (Kapitel 1.1.1).

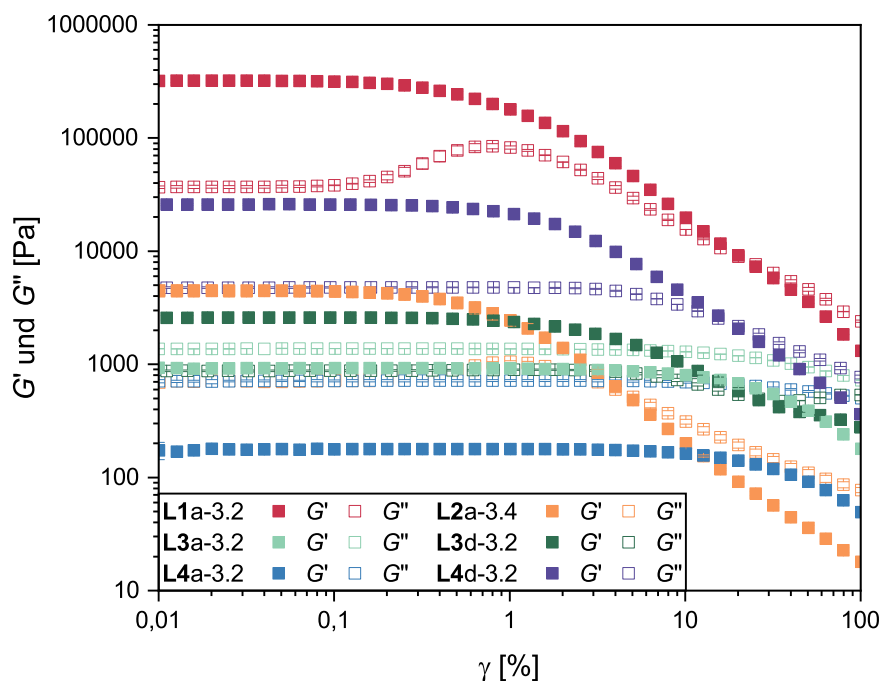


Abbildung 4.7: Speicher- und Verlustmodul in Abhängigkeit der Scherdeformation als Ergebnis des Amplitudentests (25°C , $\omega = 10 \text{ rad}\cdot\text{s}^{-1}$) verschiedener Lysin-fette bei vergleichbaren Polymerisationsgraden von 5,1–6,2 und 25 Gew.-% Verdicker, welche *in-situ* aus Lysinderivaten „L“ (decarboxyliert „1“, Methylester „3“, Ethylester „4“), PDI „a“ oder PDI-Trimer „d“ und Stearylamin bzw. durch *Instant Verdicker* mit L-Lysin „L2“ in Ricinusöl erzeugt wurden.

Dieser Effekt kann für **L1b** grundsätzlich bestätigt werden, wengleich sich die Ergebnisse durch den geringen Unterschied der Polymerisationsgrade zwischen 2–5 im Bereich der Messunsicherheit bewegen.

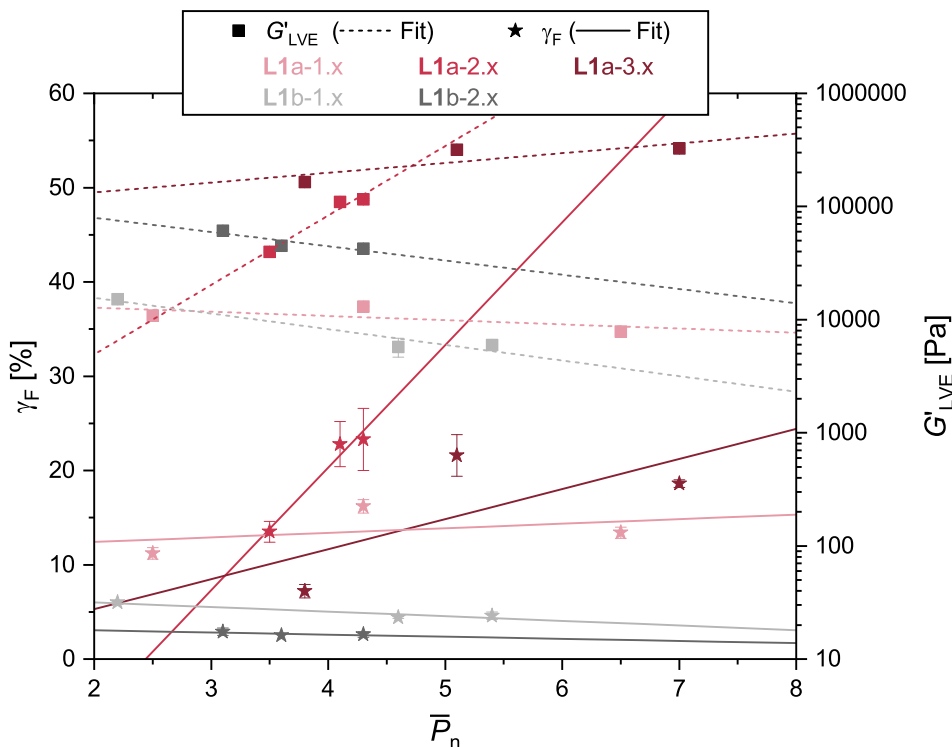


Abbildung 4.9: Auftragung der Fließgrenze (linke y-Achse) und des Speichermoduls im LVE-Bereich (rechte y-Achse) mit linearem Fit der Datenpunkte in Abhängigkeit des Polymerisationsgrades für Lysinifette mit 10 („1.“), 20 („2.“) und 25 („3.“) Gew.-% Verdicker, *in-situ* erzeugt aus 1,5-Diaminopentan „L1“, PDI „a“ oder MDI „b“ und Stearylamin in Ricinusöl.

Nachfolgende Tabelle 4.3 zeigt die rheologischen Ergebnisse der Lysinifette unter Verwendung von MDI. Die Seitenkettenmodifizierung durch die Esterfunktionalität führte zur grundsätzlichen Erweichung des Systems verglichen mit dem unsubstituierten System **L1b**, wobei kein wesentlicher Unterschied zwischen dem Einsatz des Methylesters **L3b** und Ethylesters **L4b** ersichtlich war. Zudem handelte es sich bei diesen Systemen lediglich um viskoelastische Flüssigkeiten, die erst bei 25 Gew.-% einen Sol-Gel-Übergang an der Grenze des Messbereichs zeigten. Vermutlich erreichten diese Systeme nicht ihre kritische Verdickerkonzentration, wengleich bei höheren Werten eine Agglomeration des Verdickers zu befürchten wäre.^[106]

Tabelle 4.3: Übersicht über rheologische Ergebnisse der Lysin-fette mit MDI unter Berücksichtigung von Polymerisationsgrad, Verdickeranteil, Speichermodul im LVE-Bereich, Fließgrenze und Frequenzabhängigkeit.

Fett [a]	\bar{P}_n [b]	ω_V [c] [Gew.-%]	G^{LVE} [d] [10 ³ Pa]	γ_F [e] [%]	ω_{co} [f] [rad/s]
L1b-1.1	2,2 (5)	14,0 (10)	15,1±0,4	6,0±0,2	Gel
L1b-1.2	4,6 (10)	10,6 (10)	5,8±1,1	4,4±0,1	Gel
L1b-1.3	5,4 (15)	10,5 (10)	6,0±0,1	4,6±0,4	Gel
L1b-2.1	3,1 (5)	21,1 (20)	61,3±0,5	2,9±0,4	Gel
L1b-2.2	3,6 (15)	23,2 (20)	45,0±3,2	2,5±0,0	Gel
L1b-2.3	4,3 (10)	21,8 (20)	42,5±1,0	2,6±0,3	Gel
L3b-2.1	5,6 (5)	10,6 (20)	0,2±0,0	Sol	Sol
L3b-2.2	10,2 (10)	9,1 (20)	0,1±0,0	Sol	Sol
L3b-3.1	6,8 (5)	13,8 (25)	0,5±0,1	Sol	0,4±0,0
L3b-3.2	10,8 (10)	12,5 (25)	0,2±0,0	Sol	0,1±0,2
L3b-4.1	3,4 (5)	21,9 (30)	0,9±0,0	Sol	0,0±0,0
L3b-4.2	13,9 (10)	13,0 (30)	0,8±0,0	Sol	0,0±0,0
L4b-2.1	5,0 (5)	11,6 (20)	0,1±0,0	Sol	Sol
L4b-2.2	11,5 (10)	9,4 (20)	0,1±0,0	Sol	Sol
L4b-3.1	6,5 (5)	12,9 (25)	0,4±0,1	Sol	0,4±0,0
L4b-3.2	9,5 (10)	12,8 (25)	0,2±0,0	Sol	0,1±0,1

[a] Hergestellt durch *in-situ* Polymerisation in Kugelmühle mit Lysinderivaten „L“ (decarboxyliert „1“, Methyl-ester „3“, Ethylester „4“), MDI „b“ und Stearylamin in Ricinusöl. [b] Bestimmt mittels ¹H-NMR Endgruppenanalyse. [c] Nach Extraktion des Verdickers mit Ethylacetat. [d] Linearer Fit des LVE-Bereichs mit $G \pm 10\%$ (Amplitudentest). [e] Schnittpunkt von G' und G'' (Amplitudentest). [f] Schnittpunkt von G' und G'' (Frequenztest). Ergebnisse aus rheologischen Messungen als Mittelwert mit Standardabweichung aus Doppelbestimmung.

Abweichende Trends zwischen PDI- und MDI-Systemen legen nahe, dass diese von unterschiedlichen Wechselwirkungen sowohl zwischen den Verdickermolekülen selbst als auch zwischen Verdicker und Ricinusöl dominiert werden. Aromaten sind dazu in der Lage, untereinander verschiedenste Wechselwirkungen, beispielsweise π - π -Stacking, auszubilden. Da diese in der Regel aufgrund der räumlichen Anordnung zueinander bezeichnet werden, wird an dieser Stelle wegen fehlender Analytik und der Kenntnis über Konzentrations- und Kettenlängen-abhängige Strukturen auf eine nähere Spezifikation verzichtet.^[170]

Der übergeordnete Trend über das Erweichen der Systeme unter Verwendung von **L3** und **L4** sowie die Erniedrigung des experimentell ermittelten Verdickeranteils um teils 50% legen eine hohe Löslichkeit des Verdickers in Ethylacetat und Ricinusöl nahe. Da davon auszugehen ist, dass die Löslichkeit mit steigendem Anteil polarer Bestandteile – steigendem Polymerisationsgrad – zunächst zunimmt, würde hier eine Verzerrung der erhaltenen absoluten Ergebnisse für den Polymerisationsgrad vorliegen, weil diese so hauptsächlich die Bestandteile geringerer Löslichkeit zeigen würden, bestehend aus sehr kurzen und sehr langen Polymerisationsprodukten.

Die $^1\text{H-NMR}$ -Spektren spiegeln dementsprechend nicht das erwartete Verhältnis aus aromatischen zu aliphatischen Signalen wider, hier beispielhaft in Abbildung 4.10 anhand von **L3b-2.1** gezeigt.

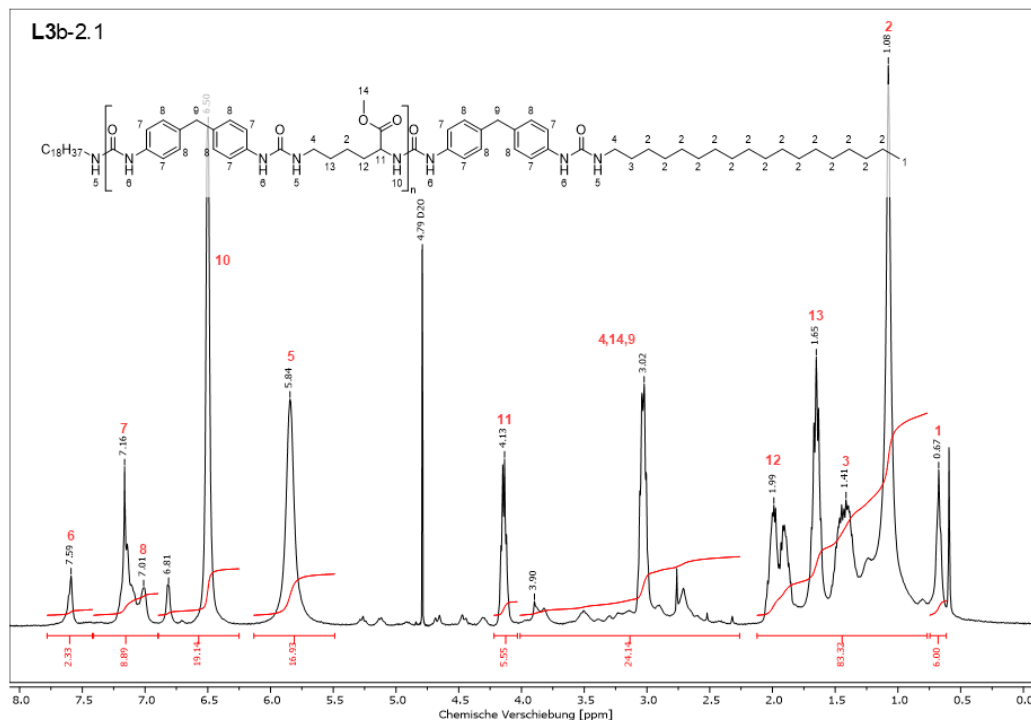


Abbildung 4.10: $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum des extrahierten Verdickers aus **L3b-2.1**, hergestellt mit 20 Gew.-% *in-situ* polymerisiertem Verdicker aus Lysinmethylester, MDI und Stearylamin ($\bar{P}_n = 5,6$) in Ricinusöl, in H_2SO_4 mit Referenz D_2O .

Aufgrund der fehlenden Löslichkeit von MDI in dem verwendeten Ethanol-Wasser-Gemisch und unmittelbar auftretender Polymerisationsreaktion bei Kontakt von geschmolzenem MDI mit dem Lösungsmittel, konnte die Herstellung des *Instant Verdickers* **L2b** nicht gemäß Kapitel 4.1 erfolgen und dementsprechend keine Fette auf Basis dieses Verdickers erzeugt werden.

Zu berücksichtigen ist auch, dass MDI als Feststoff in Form von Pellets erhalten wird. Durch gekühlte Lagerung des Reagenz kann bei Entnahme Luftfeuchtigkeit an der Feststoffoberfläche kondensieren und zur oberflächlichen Reaktion resultierend in 4,4'-Diaminodiphenylmethan führen. In Reaktion mit MDI bildet dies eine polymerisierte Oberfläche der Pellets, die einerseits zu einem veränderten Verhältnis der Reagenzien, andererseits zur Einarbeitung dieser Verbindung in das disperse System führen und somit auch die rheologischen Eigenschaften beeinflussen kann. Ein Vergleich dieser Schmierfette auf Basis der Polymerisationsgrade ist daher nur als Trend, nicht hinsichtlich absoluter Werte vorzunehmen. An dieser Stelle wird somit auf die Angabe von Terminationseffektivitäten verzichtet.

4.2.2 Tribologie

Rheologische Ergebnisse bilden zwar eine gute Möglichkeit, die Auswirkung veränderter Syntheseparameter auf die Eigenschaften von Schmierfetten abzuschätzen, sie ermöglichen aber keine Aussage bezüglich der anwendungsbezogenen Reib- und Verschleißeigenschaften eines Materials, dem Fachgebiet der Tribologie. In einem so genannten Schwing-Reib-Verschleiß-Tribometer sollte die Schmierwirkung des Fettes im Kontakt zwischen einem querliegenden Metallzylinder (Wälzlagerstahl) und einer Kunststoffscheibe (Polyoxymethylen) untersucht werden (Kapitel 9.6.7). Die Messung beruht hier auf einer oszillatorischen Auslenkung des Zylinders gegen die Kunststoffscheibe, exemplarisch dargestellt in Abbildung 4.11.

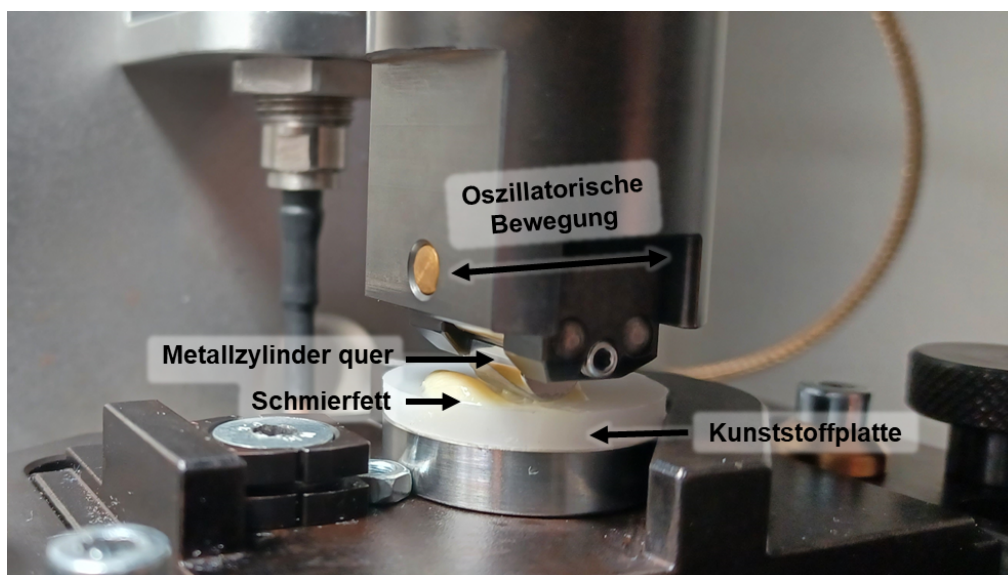


Abbildung 4.11: Exemplarische Darstellung des Aufbaus im *Easy Tribology Screener*, einem Schwing-Reib-Verschleiß-Tribometer. Zu sehen ist die Verdrängung des Schmierfettes aus dem Schmierspalt unter Belastung.

Anhand des Reibungskoeffizienten (engl. *coefficient of friction*, COF), welcher die Reibungskraft zwischen zwei aneinandergesetzten Körpern beschreibt, wurde anschließend die Wirksamkeit des Schmierfettes bewertet. Kommt es zu einem Versagen des Schmierfettes im Schmierspalt, so steigt der COF an und es kommt zu einer Temperaturerhöhung des Probekörpers. Mit fortschreitender Belastung bildet sich auf der Kontaktfläche eine Verschleißspur aus und es kann zum Abrieb von Partikeln kommen. Zudem ist eine Änderung der Eigenschaften zu erwarten, sobald die Spritzhaut, die durch die Herstellung an der Oberfläche eines Kunststoffes entsteht, verschlissen ist.

Im Rahmen eines Kooperationsprojektes mit Optimol Instruments Prüftechnik GmbH und Carl Bechem GmbH sollten die Lysinfette **L1a-3.1T** ($\bar{P}_n = 3,8$), **L3a-3.1T** ($\bar{P}_n = 3,7$) und **L4a-3.1T** ($\bar{P}_n = 3,5$) vergleichend untersucht werden. Fette des Typs **L2a** standen zum Zeit-

punkt der Kooperation noch nicht zur Verfügung. Ergänzt wurden tribologische Untersuchungen mit dem unverdickten Basisöl Ricinusöl und einem Kontakt ohne Schmiermittel („Trocken“) als Referenz für maximale Reibung und Verschleiß. Darüber hinaus wurden Versuche an „PK 1 Soft“, einem kommerziellen Schmierfett bestehend aus PAO-Öl mit einem Tetraurea-Verdicker (BECHEM Ceritol PK 1 Soft, Carl Bechem GmbH), sowie einem unadditivierten Schmierfett „Diurea“ aus PAO8-Öl mit 20 Gew.-% des verbreiteten Direa-Verdickers C18Amin-MDI-C18Amin (siehe Kapitel 3.4), durchgeführt.

Bei den verwendeten Fetten handelte es sich um sehr weiche Fette (vergleichbar NLGI-Klasse 0–1, PK 1 Soft) verdickt mit Ureaverdickern.^[171] Die Lysin-fette wurden in getemperter Form (T) eingesetzt, um eine bessere Vergleichbarkeit der Konsistenz für den Versuch zu schaffen, da diese die Verdrängung des Fettes aus dem Schmierpalt bestimmt. Folgende Abbildung 4.12 zeigt den Verlauf des COF in Abhängigkeit der Messzeit.

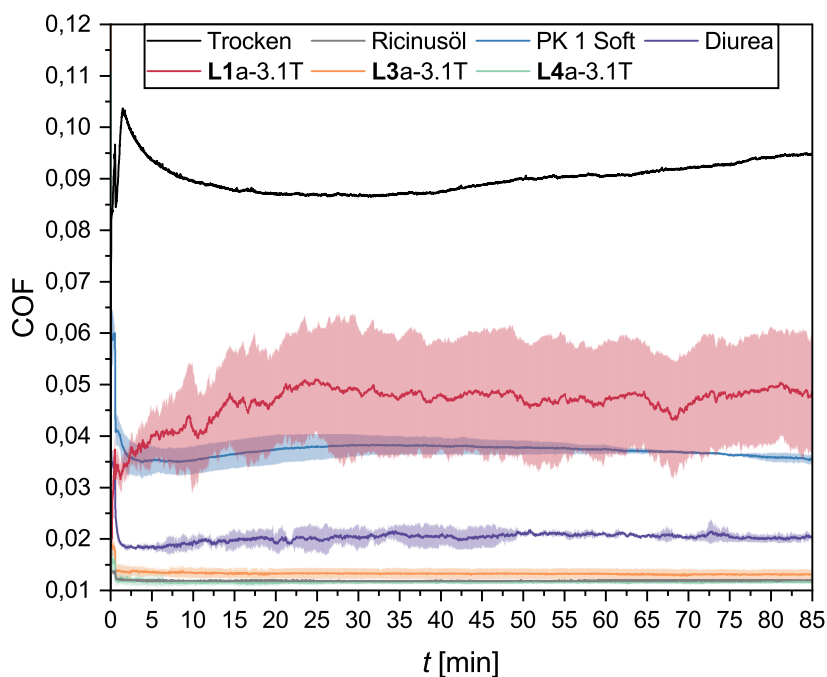


Abbildung 4.12: COF in Abhängigkeit der Messzeit unter Belastung im *Easy Tribology Screener* (10 Hz, 100 N) für einen Kontakt zwischen Stahlzylinder und POM-Schiebe ohne Schmiermittel „Trocken“, mit Ricinusöl, einem unadditivierten Fett mit 20 Gew.-% Diurea-Verdicker in PAO8-Öl sowie dem kommerziellen Fett „PK 1 Soft“ im Vergleich zu Fetten mit 25 Gew.-% *in-situ* polymerisierten Verdickern aus Lysinderivaten „L“ (decarboxyliert „1“, Methylester „3“, Ethylester „4“), PDI „a“ und Stearylamin in Ricinusöl nach Tempern bei 100 °C „T“.

Insgesamt zeigte sich, dass die Messungen für alle Proben über den Zeitraum des tribologischen Tests von 85 Minuten stabil waren. Anfängliche Abweichungen entstehen durch das Anfahren der Messung bei einem geringeren *Load* sowie der Verteilung des Schmierfettes im Schmierpalt. Lediglich die Messung unter trockenen Bedingungen zeigte einen Anstieg des COF ab 40 Minuten – ein erwartbares Ergebnis hinsichtlich zunehmender Verschleißer-

scheinungen, wobei dieser Zeitabschnitt möglicherweise die Abnutzung der Spritzhaut markiert. Ein *Stroke*, sichtbarer Ausschlag des COF, welcher das Versagen eines Schmierfettes kennzeichnen würde, war nicht zu erkennen. Der Temperaturanstieg, gemessen am unteren Block, erhöhte sich im Rahmen des Versuchs um lediglich 2,5–3,5 °C, wobei die Standardabweichung der Mittelwerte teils diesen Werten entsprach (Abbildung 11.122). Dieser Wert könnte zudem durch elektrische Abwärme im Innenraum des *Easy Tribology Screeners* aufgrund fehlender Lüftung bzw. Kühlung entstehen. Der Temperaturanstieg für den trockenen Versuchsaufbau überschritt diese Werte mit 4 °C nur geringfügig.

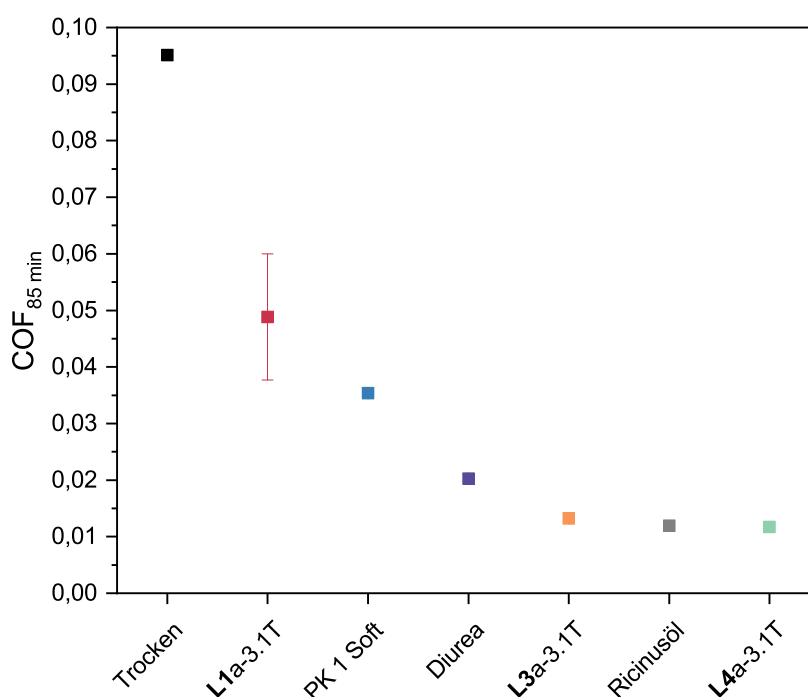


Abbildung 4.13: COF nach 85 Minuten unter Belastung im *Easy Tribology Screener* (10 Hz, 100 N) für einen Kontakt zwischen Stahlzylinder und POM-Schiebe ohne Schmiermittel „Trocken“, mit Ricinusöl, einem unadditivierten Fett mit 20 Gew.-% Diurea-Verdicker in PAO8-Öl sowie dem kommerziellen Fett „PK 1 Soft“ im Vergleich zu Fetten mit 25 Gew.-% *in-situ* polymerisierten Verdickern aus Lysinderivaten „L“ (decarboxyliert „1“, Methylester „3“, Ethylester „4“), PDI „a“ und Stearylamin in Ricinusöl nach Tempern bei 100 °C „T“.

Der COF nach 85 Minuten ist vergleichend in Abbildung 4.13 dargestellt. Zwar zeigte sich, dass der COF für den trockenen Lauf relativ betrachtet am höchsten ist, der absolute Wert in Höhe von 0,95 jedoch die guten Reib- und Verschleißigenschaften von Polyoxymethylen widerspiegelt.^[172] Es folgt das Fett L1a-3.1T mit einer auffällig hohen Standardabweichung. Hierbei handelte es sich um ein vergleichbar festes Fett ($G'_{LVE} = 353\,270$ Pa) mit einer hohen Fließgrenze ($\gamma_F = 17,2\%$), was zu einer Verdrängung des Schmierfettes aus dem Schmierpalt (siehe Abbildung 4.11), einem verringerten Nachfließen sowie einer insgesamt ungleichmäßigen Verteilung führen könnte. Die Messungen der kommerziell verfügbaren Pro-

dukte „PK 1 Soft“ und „Diurea“ schlossen sich dem an. Besonders auffällig war, dass kein signifikanter Unterschied zwischen den Reibwerten von **L3a-3.1T**, **L4a-3.1T** und Ricinusöl bestand. Eine mögliche Ursache liegt im viskoelastischen Zustand dieser Schmierfettproben (Tabelle 11.3). Als viskoelastische Flüssigkeiten zeigten diese Proben bei erhöhter Frequenz das Verhalten einer Flüssigkeit und näherten sich rheologisch dem NEWTONschen Verhalten des Basisöl an. Dadurch zeigten sie geringen Widerstand gegenüber mechanischer Belastung und erleichterten das Nachfließen in den Schmier spalt. Darüber hinaus beschrieben DING *et al.*^[168], dass die Ölabscheidung bei statisch getemperten Fetten aufgrund der Struktur des Verdickernetzwerks größer sei, als bei unter Rühren temperaturbehandelten Fetten, was zu verringerter Reibung insbesondere bei hohen Geschwindigkeiten führte. Die Beobachtung des analogen Reibwertes zu Ricinusöl ist dennoch überraschend, da die Suspension 25 Gew.-% Verdicker enthielt, der die Schmierwirkung gegenüber Ricinusöl weder positiv noch negativ beeinflusste. Die tribologischen Eigenschaften des Schmierfettes scheinen dementsprechend vom Basisöl dominiert zu werden, nicht durch ihren Verdicker. Es bleibt abschließend festzuhalten, dass der Vergleich zwischen unadditivierten und additivierten Systemen lediglich eine Aussage über die grundsätzliche Eignung unter den gewählten Messbedingungen, nicht jedoch über das vollständige tribologische Verhalten unter realen, langfristigen Belastungen liefert. Eine Belastungsgrenze konnte nicht ermittelt werden, da keine der Proben während des Versuchs versagte.

Der *Easy Tribology Screener* (Optimol Instruments Prüftechnik GmbH) befand sich zum Zeitpunkt des Kooperationsprojektes noch in Entwicklung. Die hier beschriebenen Versuche sind aufgrund der Versuchsdurchführung fehlerbehaftet: Der querliegende Zylinder besaß einen variablen Winkel, wodurch insbesondere bei Befestigung der Kunststoffplatte mit Fettprobe die parallele Einstellung verschoben und Fett verdrängt werden konnte, was zu einer ungleichmäßigen Fettverteilung und veränderten Auflagefläche führte. Da das Gerät, wie oben beschrieben, keine Klimatisierung besaß, konnte dieses weder auf eine Temperatur unterhalb der Raumtemperatur, noch zwischen den einzelnen Messdurchläufen abgekühlt werden. Rheologische und tribologische Eigenschaften von Fetten werden jedoch maßgeblich durch die Umgebungstemperatur beeinflusst. Durch die unterschiedliche Wärmeleitfähigkeit von Kunststoff und Metall, wurde die Temperaturnahme vom unteren Block zusätzlich verzerrt. Messergebnisse könnten zudem durch einen unzureichenden Auftrag der Probe sowie Lufteinschlüsse, die Einarbeitung verbliebener Staub- und Schmutzpartikel von den einzelnen Bauteilen oder eine Beschädigung der beteiligten Oberflächen, wodurch sich eine Angriffsfläche für Verschleiß bildet, verfälscht werden. Mikroskopische Ergebnisse der ma-

kroskopisch kaum sichtbaren Verschleißspuren auf Zylinder und Kunststoffscheiben, welche einen genaueren Aufschluss über Art und Topografie des Verschleißes liefern könnten, lagen zum Zeitpunkt der Fertigstellung dieser Arbeit noch nicht vor. Weiterhin liefert das ETS bislang keine Vergleiche zu etablierten Verfahren, wie dem so genannten Laststufentest (Kapitel 9.6.7), welcher bevorzugt im *Automotive* Bereich angewandt wird und der Bewertung des Hochdruck- und Antiverschleißverhaltens dient.

Für diese Arbeit standen lediglich einzelne Validierungsversuche unter verschiedenen Versuchsbedingungen, durchgeführt von Mitarbeitern der Carl Bechem GmbH, zur Verfügung. Folgende Abbildung 4.14 zeigt exemplarisch einen Laststufentest anhand von **L2a-3.2T**.

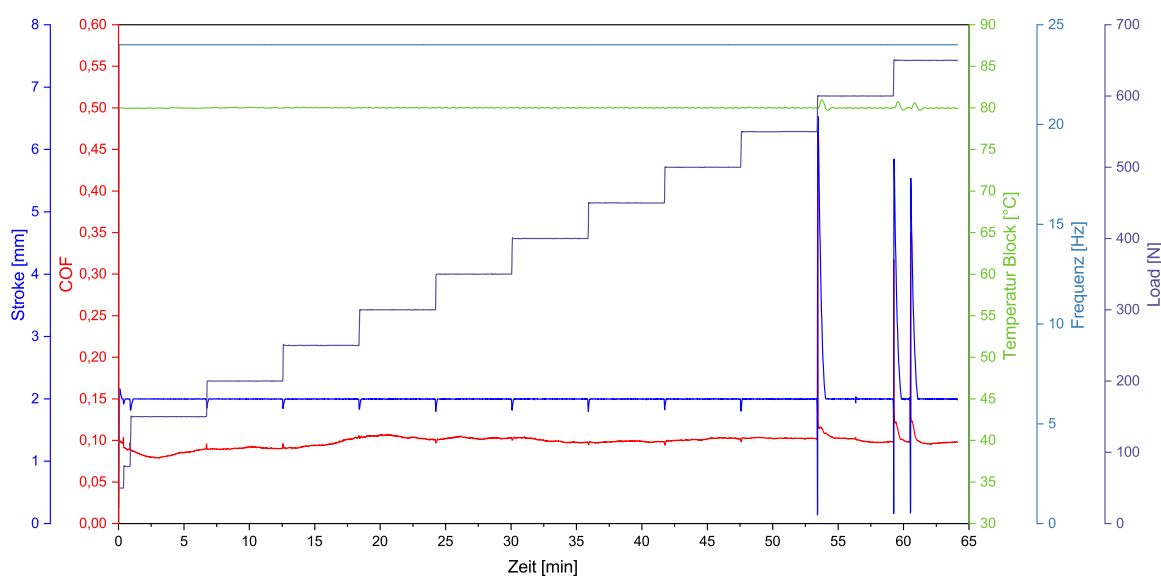


Abbildung 4.14: Laststufentest an **L2a-3.2T** unter Angabe von Zeit, COF, *Stroke*, Temperatur, Frequenz und *Load*, jeweils farblich gekennzeichnet. Fett hergestellt mit 25 Gew.-% *Instant Verdicker* aus Lysin, PDI und Stearylamin ($\bar{P}_n = 2,8$) in Ricinusöl.

Lediglich eine Laststufe von 550 N konnte ohne *Stroke* erreicht werden. Im Anschluss trat keine Erholung des Schmierfilms auf und der Test brach oberhalb von 900 N ab. Eine Erhöhung des Polymerisationsgrades von 2,8 auf 5,6 (**L2a-3.4T**) führte mit 400 N sogar zu einer Erniedrigung der erreichten Laststufe. Diese Versuche erfolgten unter Verwendung eines Kugel-Platte-Systems analog zu JOPEN^[76]. Dieser beobachtete für (aromatische) Polyurea-Systeme in PAO6-Öl, dass ein *Stroke* für kurzkettinge Systeme bereits bei geringeren Laststufen auftrat, die Systeme sich aber anschließend erholten und die maximale Laststufe von 1200 N erreichten.

Dieser Effekt scheint für das betrachtete System umgekehrt zu sein. Zu berücksichtigen ist jedoch die Herstellung dieser Fette als nachträgliche Einarbeitung des *Instant Verdickers* in das Öl. Trotz anschließender Homogenisierung mittels Dreiwalzwerk könnten hier verhältnismäßig große Partikel des Verdickers erhalten bleiben und als Störung in der Schmierstel-

le auftreten, in dessen Folge es zu ebendiesen *Strokes* und einem frühzeitigen Versagen kommen könnte – unabhängig von den eigentlichen Eigenschaften des Fettes. Tabelle 4.4 zeigt zudem Ergebnisse eines Laststufentests von Fetten mit Lysinestern aus der Masterarbeit von MÜLLER^[133], die hierfür neu ausgewertet wurden. Für dieses Messprogramm wurde ein Zylinder-Platte-System und ein abweichendes Messprogramm (siehe Kapitel 9.6.7) verwendet. Dabei zeigt sich zunächst eine erheblich bessere *Performance* verglichen mit Proben des Typs **L2a**. Proben unter Verwendung des PDI-Trimers (d) zeigten ein geringfügig stabileres Verhalten als unter Verwendung von MDI (b), was unter Bezug auf die eingeschränkte Beweglichkeit des Aromaten und damit des Verdickers sowie abweichenden intermolekularen Wechselwirkungen erklärt werden kann. Ein signifikanter Unterschied unter Verwendung eines Methyl- oder Ethylesters ergab sich bei dieser Stichprobe nicht. Die Einordnung unadditiver Systeme (Basisfette) ist jedoch grundsätzlich schwierig.

Tabelle 4.4: Erreichte Laststufe in Folge eines Laststufentests in Doppel- bzw. Einfachbestimmung für verschiedene Lysinfette.

Fett ^[a]	\bar{P}_n ^[b]	ω_V ^[c] [Gew.-%]	Messsystem	1. Lauf [N]	2. Lauf [N]
L2a-3.2T	2,8 (5)	22,5 (25)	Kugel-Platte	550	
L2a-3.4T	5,6 (15)	22,0 (25)	Kugel-Platte	400	
L4b-3.1T ^[d]	6,5 (5)	12,9 (25)	Zylinder-Platte	1110	936
L3b-3.1T ^[d]	6,8 (5)	13,8 (25)	Zylinder-Platte	934	933
L4d-2.2T ^[d]	6,3 (10)	17,2 (20)	Zylinder-Platte	1107	1362
L3d-2.2T ^[d]	5,0 (10)	19,3 (20)	Zylinder-Platte	1360	1363

[a] Hergestellt durch *in-situ* Polymerisation in Kugelmühle mit Lysinderivaten „L“ (Methylester „3“, Ethylester „4“), MDI „b“ oder PDI-Trimer „d“ und Stearylamin in Ricinusöl. *Instant Verdicker* mit Lysin „L2a“ abweichend mit Kugelmühle in Ricinusöl eingearbeitet. [b] Bestimmt mittels ¹H-NMR Endgruppenanalyse. [c] Nach Extraktion des Verdickers mit Ethylacetat. [d] Neu ausgewertete Ergebnisse von MÜLLER^[133].

Die gezeigten Methoden liefern keine Aussage über die Art der Schmierung (Kapitel 1.1.1), die Schmierfilmdicke oder einen resultierenden Schmierstoffmangel. Zwar konnte das von JOPEL^[76] entwickelte und von VAFAEI^[116] anhand eines EHD-Tribometers geprüfte Fett des Typs **L1a** ein sehr gutes Verhalten für ein potentiell breites Anwendungsspektrum verglichen mit additiven Referenzfetten und alternativen biobasierten Systemen, beispielsweise unter Einsatz von Aromaten, zeigen. Diese Ergebnisse lassen sich jedoch nicht auf die hier seitenkettenmodifizierten Systeme übertragen, da keine Analyse der Verdickerstruktur (Mikroskopie, Röntgenstreuung) stattgefunden hat. Abweichende intermolekulare Wechselwirkungen sowie polymerisationsgradabhängige Effekte sind zu erwarten.

4.2.3 Thermoanalytik

Thermoanalytische Untersuchungen der Fette mittels TGA und DSC geben ebenfalls Einblicke in verschiedene Verdickerstrukturen und resultierende intermolekularer Wechselwirkungen, vor allem Wasserstoffbrückenbindungen. Wenngleich die erzeugten Lysin-fette als Suspensionen vorlagen, spiegelte sich dies bei der thermischen Zersetzung unter Stickstoff nicht wider: Wie in Abbildung 4.15 dargestellt, verlief die Zersetzung zweistufig. Im Vergleich zur Zersetzungskurve von Ricinusöl wird deutlich, dass sich zuerst der Verdicker, anschließend das Öl zersetzt. Dies bestätigt die Beobachtungen von ROSEN-KLIGVASSER und DAVIDOVICH-PINHAS.^[173] Liegen die Zersetzungstemperaturen der einzelnen Bestandteile bei ähnlichen Temperaturen, könnte daher fälschlicherweise von einem Zersetzungsschritt ausgegangen werden.

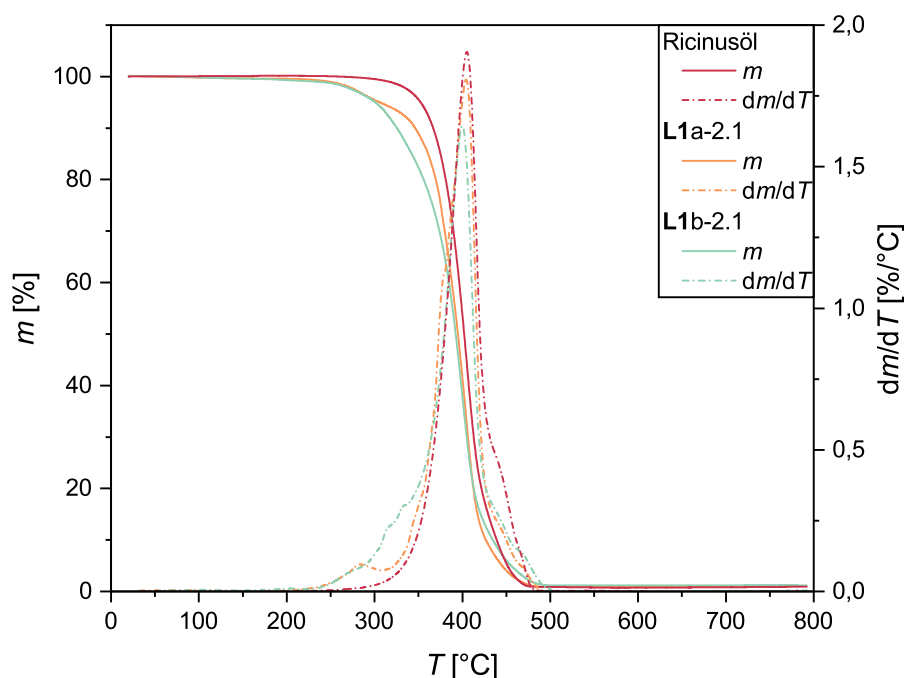


Abbildung 4.15: Auftragung der prozentualen Masse in Abhängigkeit der Temperatur sowie die 1. Ableitung der Massenabnahme als Ergebnis der TGA-Messungen (Heizrate 20°C/min) vergleichend für Ricinusöl sowie **L1a-2.1** ($\bar{P}_n=3,5$) und **L1b-2.1** ($\bar{P}_n=3,1$), *in-situ* erzeugt aus 1,5-Diaminopentan „L1“, PDI „a“ oder MDI „b“ und Stearylamin in Ricinusöl.

Fette des Typs **L1a** (\varnothing 278°C) und **L1b** (\varnothing 279°C) wiesen die höchste Zersetzungstemperatur auf. Mit rund 220°C folgten die Systeme **L2a**, **L3d**, **L4b**, **L3b** und **L4d**. **L3a** und **L4a** zeigten mit rund 200°C die niedrigsten Zersetzungstemperaturen. Die Struktur des verwendeten Diisocyanats wirkte sich somit bei seitenkettenmodifizierten Systemen erheblich auf den Temperaturbereich der Zersetzung aus, nicht jedoch für die Systeme **L1a** und **L1b**. Zudem zeigte sich für diese beiden Systeme mit steigendem Verdickeranteil eine Abnahme der Zersetzungstemperatur (siehe Tabelle 4.5).

Tabelle 4.5: Thermoanalytische Ergebnisse der Lysin-fette mit PDI in Abhängigkeit von Polymerisationsgrad und Verdickeranteil resultierend aus TGA- und DSC-Messungen.

Fett [a]	\bar{P}_n [b]	ω_V [c] [Gew.-%]	VE-Zustand [d]	$T_{Z,98\%}$ [e] [°C]	$T_{1.Ab}$ [f] [°C]	$H_{1.Ab}$ [f] [J/g]
L1a-1.1	2,5 (5)	12,3 (10)	Gel	271,9	76,21	2,13
L1a-1.2	4,3 (15)	11,8 (10)	Gel	299,8	59,53	0,97
L1a-1.3	6,5 (10)	9,6 (10)	Gel	289,7	65,85	1,53
L1a-2.1	3,5 (5)	19,8 (20)	Gel	270,7	80,48	3,77
L1a-2.2	4,1 (10)	22,6 (20)	Gel	272,2	72,96	1,91
L1a-2.3	4,3 (15)	23,7 (20)	Gel	277,6	67,75	1,43
L1a-3.1	3,8 (5)	25,4 (25)	Gel	267,1	78,96	2,75
L1a-3.2	5,1 (10)	28,0 (25)	Gel	276,0	69,40	1,21
L1a-3.3	7,0 (10)	24,9 (25)	Gel	275,0	69,20	1,14
L2a-3.1	1,2 (1)	22,2 (25)	Gel	237,8	77,03 98,56	
L2a-3.2	2,8 (5)	22,5 (25)	Gel	222,9	84,00 101,66	
L2a-3.3	4,0 (10)	24,0 (25)	Gel	224,1	79,66 95,72	
L2a-3.4	5,6 (15)	22,0 (25)	Gel	217,9	48,70 100,64	0,59 0,26
L3a-3.1	3,7 (5)	16,6 (25)	Sol-artig	214,8	54,61 98,18	0,77 2,70
L3a-3.2	6,2 (8)	16,7 (25)	Sol-artig	208,0	37,59 77,94	0,29 1,90
L3a-3.3	8,5 (10)	15,6 (25)	Sol-artig	193,2	29,94 59,32	0,05 0,21
L4a-3.1	3,5 (5)	17,0 (25)	Sol-artig	212,7	48,72 90,20 156,04	0,52 1,26 2,05
L4a-3.2	5,8 (10)	16,2 (25)	Sol	180,4	34,68 75,47 139,62	0,02 0,45 0,20
L4d-2.1	3,3 (5)	21,1 (20)	Gel	220,2	50,42	1,02
L4d-2.2	6,3 (10)	17,2 (20)	Gel	213,0	41,65	0,43
L4d-3.1	5,4 (5)	24,9 (25)	Gel	219,5	36,68	3,17
L4d-3.2	5,8 (10)	24,2 (25)	Gel	222,3	37,13	0,39
L3d-2.1	3,1 (5)	19,6 (20)	Gel	220,0	53,63	1,27
L3d-2.2	5,0 (10)	19,3 (20)	Gel	222,2	42,33	0,49
L3d-3.1	4,1 (5)	25,2 (25)	Gel	213,3	37,68	1,54
L3d-3.2	5,8 (10)	22,7 (25)	Gel	221,7	37,78	0,33

[a] Hergestellt durch *in-situ* Polymerisation in Kugelmühle mit Lysinderivaten „L“ (decarboxyliert „1“, Methyl-ester „3“, Ethylester „4“), PDI „a“ oder PDI-Trimer „d“ und Stearylamin in Ricinusöl. *Instant Verdicker L2a* mit Lysin abweichend mit Kugelmühle in Ricinusöl eingearbeitet. [b] Bestimmt mittels $^1\text{H-NMR}$ Endgruppenanalyse. [c] Nach Extraktion des Verdickers mit Ethylacetat. [d] Viskoelastischer Zustand des Fettes im LVE-Bereich (Amplitudentest) unter Berücksichtigung der Frequenzabhängigkeit (Frequenztest). [e] Zersetzungstemperatur des Fettes bei 2% Masseverlust (TGA). [f] Thermische Übergänge beim 1. Abkühlen (DSC).

Die Betrachtung signifikanter Unterschiede aufgrund des Verdickeranteils könnte jedoch verzerrt sein: Die Ermittlung des Wertes $T_{Z,98\%}$ erfolgte auf Basis des prozentualen Masseverlustes. Da die Zersetzung des Verdickers der Zersetzung des Basisöls vorausgeht, steht dieser mit dem Verdickeranteil in einem direktem Zusammenhang. Die Zersetzungstempe-

raturen würden sich so bei steigendem Verdickeranteil automatisch zu niedrigeren Werten verschieben. Gegenteilige Effekte sind daher nur schwer feststellbar. ROSEN-KLIGVASSER und DAVIDOVICH-PINHAS nahmen an, dass ein höherer Verdickeranteil mit stärkeren Wasserstoffbrücken korreliert und somit zu einer höheren Zersetzungstemperatur führt.^[173] Dieser Effekt konnte hier nicht bestätigt werden und liefert einen Hinweis darauf, dass die Wechselwirkungen zwischen Verdicker und Öl von weiteren strukturbildenden Effekten beeinflusst werden. Zudem stieg mit zunehmendem Verdickeranteil die Wahrscheinlichkeit für die Agglomeration des Verdickers im Öl, was zu einer Abnahme der Zersetzungstemperatur aufgrund von abnehmenden, gleichmäßig verteilten Wechselwirkungen zwischen Verdicker und Öl führen könnte.^[106] Mit steigendem Polymerisationsgrad zeigte L1a zudem eine ansteigende Zersetzungstemperatur, während die anderen Systeme unter Verwendung des Diisocyanats PDI einen absteigenden Trend aufwiesen. Für reine Polyharnstoffe, unabhängig einer Ölmatrix, wäre erstgenannter Effekt zu erwarten gewesen.^[174] MDI-basierte Systeme präsentierten dagegen keinen signifikanten Einfluss des Polymerisationsgrades des Verdickers, dargestellt in Tabelle 4.6.

Tabelle 4.6: Thermoanalytische Ergebnisse der Lysin-fette mit MDI in Abhängigkeit von Polymerisationsgrad und Verdickeranteil resultierend aus TGA- und DSC-Messungen.

Fett [a]	\bar{P}_n [b]	ω_V [c] [Gew.-%]	VE-Zustand [d]	$T_{Z,98\%}$ [e] [°C]	$T_{1,Ab}$ [f] [°C]	$H_{1,Ab}$ [f] [J/g]
L1b-1.1	2,2 (5)	14,0 (10)	Gel	287,4	63,27	1,48
L1b-1.2	4,6 (10)	10,6 (10)	Gel	293,3	57,47	0,30
L1b-1.3	5,4 (15)	10,5 (10)	Gel	289,9	46,01	0,26
L1b-2.1	3,1 (5)	21,1 (20)	Gel	267,0	70,85	2,10
L1b-2.2	3,6 (15)	23,2 (20)	Gel	260,3	52,73	0,48
L1b-2.3	4,3 (10)	21,8 (20)	Gel	276,7	57,84	0,81
L3b-2.1	5,6 (5)	10,6 (20)	Sol	223,1	47,61	0,33
L3b-2.2	10,2 (10)	9,1 (20)	Sol	223,0	29,50	0,09
L3b-3.1	6,8 (5)	13,8 (25)	Sol-artig	233,3	62,78	2,80
L3b-3.2	10,8 (10)	12,5 (25)	Sol-artig	218,3	41,67	0,56
L3b-4.1	3,4 (5)	21,9 (30)	Sol-artig	217,8	63,01	3,34
					110,91	0,24
L3b-4.2	13,9 (10)	13,0 (30)	Sol-artig	216,4	38,06	0,44
L4b-2.1	5,0 (5)	11,6 (20)	Sol	224,2	72,55	8,39
					140,99	0,90
L4b-2.2	11,5 (10)	9,4 (20)	Sol	218,3	38,72	0,06
					97,53	0,03
L4b-3.1	6,5 (5)	12,9 (25)	Sol-artig	229,5	63,95	2,72
					118,92	0,24
L4b-3.2	9,5 (10)	12,8 (25)	Sol-artig	220,0	34,91	0,30

[a] Hergestellt durch *in-situ* Polymerisation in Kugelmühle mit Lysinderivaten „L“ (decarboxyliert „1“, Methyl-ester „3“, Ethylester „4“), MDI „b“ und Stearylamin in Ricinusöl. [b] Bestimmt mittels ¹H-NMR Endgruppenanalyse. [c] Nach Extraktion des Verdickers mit Ethylacetat. [d] Viskoelastischer Zustand des Fettes im LVE-Bereich (Amplitudentest) unter Berücksichtigung der Frequenzabhängigkeit (Frequenztest). [e] Zersetzungstemperatur des Fettes bei 2% Masseverlust (TGA). [f] Thermische Übergänge beim 1. Abkühlen (DSC).

Ebenso wie die Zersetzungstemperatur werden thermische Übergänge von intermolekularen Wechselwirkungen dominiert. Ordnen sich die Verdickermoleküle gleichmäßig im Fett an, so besteht auch die Möglichkeit der Ausbildung von Systemen vergleichbar zu flüssigkristallinen Polymeren (Kapitel 4.2.1) oder Polymerkristallen generell. Diese erfordern jedoch eine gleichmäßige Verdickerstruktur, eine geringe Anzahl an Verzweigungen und die Abwesenheit von Strukturdefekten. Die erhaltenen Verdicker mit der erwartbaren breiten Molekulargewichtsverteilung einer unvollständigen Polyadditionsreaktion, abweichenden Strukturen der einzelnen Monomereinheiten und Seitenketten erfüllen diese Kriterien nicht. Es war somit nicht zu erwarten, dass sich im Rahmen der DSC-Messungen charakteristische Signale für Schmelze und Kristallisation von übergeordneten Strukturen des Schmierfettes zeigen. Schmelze und Kristallisation des Verdickers wurden erst für Temperaturen oberhalb von 200 °C erwartet.^[174]

Treten jedoch strukturelle Veränderungen in Abhängigkeit des Polymerisationsgrades auf, so spiegeln sich diese für gewöhnlich durch geringe Abweichungen des Wärmeflusses wider. Bereits in Kapitel 3.5 konnte für das System **L1a** ein exothermer thermischer Übergang bei 70 °C einem Gel-Sol-Übergang zugeschrieben werden. Auch HWANG^[175], TRUJILLO-RAMÍREZ *et al.*^[162] und PAL *et al.*^[121] ordneten einen thermischen Übergang in diesem Temperaturbereich dem Schmelzen eines Oleogels zu.

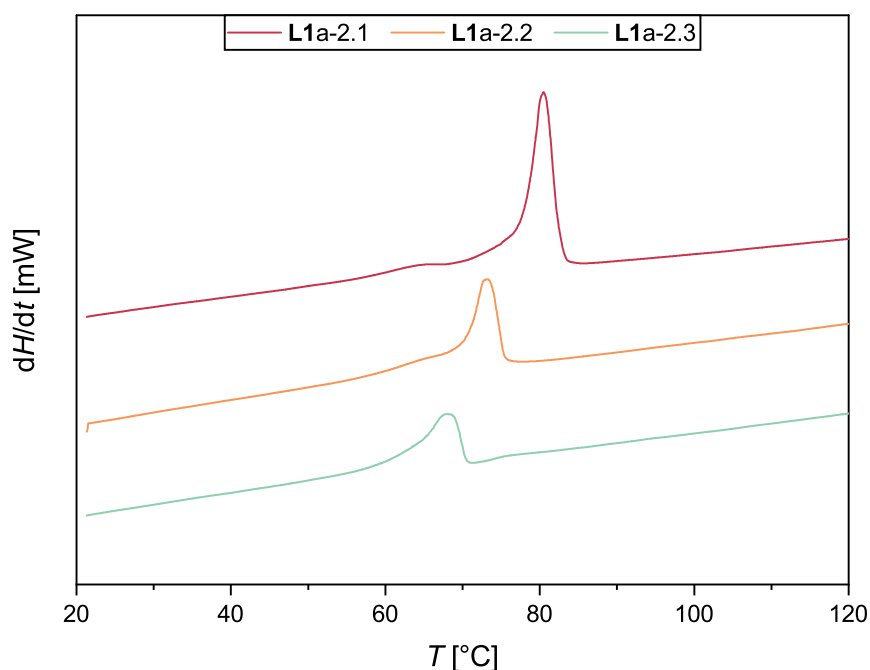


Abbildung 4.16: Auftragung des Wärmeflusses in Abhängigkeit der Temperatur als Ergebnis der DSC-Messungen beim 1. Abkühlen (Kühlrate 10 °C/min) ausschnittsweise übereinandergelegt für **L1a-2.1** ($\bar{P}_n = 3,5$), **L1a-2.2** ($\bar{P}_n = 4,1$) und **L1a-2.3** ($\bar{P}_n = 4,3$), *in-situ* erzeugt mit 20 Gew.% Verdicker aus 1,5-Diaminopentan „L1“, PDI „a“ und Stearylamin in Ricinusöl.

Abbildung 4.16 zeigt die beobachtete Tendenz, dass mit steigendem Polymerisationsgrad die Übergangsenthalpie abnimmt sowie die Übergangstemperatur zu niedrigeren Temperaturen verschoben wird. Dies korreliert mit der Beobachtung, dass Lysinfette mit steigendem Polymerisationsgrad des Verdickers weicher werden (Kapitel 4.2.1). Anzumerken ist, dass die thermischen Übergänge teilweise zwar feststellbar, ihre geringe Enthalpie aufgrund der nicht eindeutigen *Onset*-Temperaturen ausgehend von der Basislinie jedoch nicht quantifizierbar war oder mit dem Ende des Messbereichs überlagerte. Die ermittelten Übergangsenthalpien im Bereich weniger Millijoule pro Gramm Verdicker unterschreiten die Enthalpieauflösung des Messgerätes und liefern somit keine verlässlichen Ergebnisse.

Die Verdickersysteme **L2a**, **L3a**, **L4a**, **L3b** sowie **L4b** wiesen ergänzende thermische Übergänge bei höheren Temperaturen auf. Dies deutet darauf hin, dass durch polare Seitenketten abweichende intermolekulare Strukturen gebildet werden. Die abweichenden Ergebnisse für **L3d** und **L4d** unter Verwendung des PDI-Trimers bestätigten dagegen die These, dass sich das Isocyanurat während der Reaktion nicht öffnete und somit vermutlich zu einer verzweigten Verdickerstruktur führte.

Die ursprüngliche Hypothese, dass Fette, die bei rheologischen Messungen das Verhalten einer viskoelastischen Flüssigkeit im Sol-Zustand aufweisen, keine thermischen Übergänge im Bereich unterhalb von 100 °C repräsentativ für Gel-Sol-Übergänge zeigen, konnte nicht bestätigt werden. Für eine eindeutige Aussage hinsichtlich der Ruhestuktur des Fettes könnten Frequenztests bei geringeren Amplituden und Frequenzen durchgeführt werden. Offen bleibt zudem die Fragestellung aus Kapitel 3.2, warum sich ein solcher reversibler thermischer Übergang im niedrigen Temperaturbereich nur für Fette hergestellt mittels Kugelmühlensynthese zeigt. Es wird an dieser Stelle angenommen, dass die beobachteten thermischen Übergänge der intermolekularen Verdickerstruktur im Schmierfett keinen Einfluss auf die Verwendung der Schmierfette bei erhöhten Temperaturen haben, sofern es zu keinen Zersetzungsprozessen oder Trennung des dispersen Systems aus Öl und Verdicker kommt. Bei Schmelzen des Verdickers könnte vermutlich das disperse System nicht mehr aufrecht erhalten werden.

5 Vergleich mit anderen Systemen

Biobasierte Produkte weisen gegenüber petrochemischen Produkten oft mehrere verschiedene Heteroatomgruppen auf. Es ist daher notwendig neben dem Seitenketteneinfluss, auch den Einfluss anderer Atome im Kettenrückgrat zu untersuchen. Zu diesem Zweck wurden sowohl Derivate der Aminosäure L-Cystin (Kapitel 5.1) als auch L-Serin (Kapitel 5.2) für die *in-situ* Polymerisation eines Verdickers in Ricinusöl eingesetzt. Der Vergleich mit reinen Aminosäuren war aufgrund ihrer äußerst schlechten Wasserlöslichkeit jedoch nicht über die Erzeugung von *ex-situ* polymerisierten *Instant Verdickern* **C2a** oder **S2a** möglich.

5.1 Cystinfette

L-Cystein ist eine proteinogene α -Aminosäure mit Thiol- und Aminofunktionalität, die theoretisch für eine mögliche Polymerisationsreaktion, wie in dieser Arbeit dargestellt, zur Verfügung stehen. Durch den Einsatz dieser Verbindung und ihrer Derivate wäre der Vergleich des Einflusses eines Poly(urea-co-thiourethan)- gegenüber eines Polyurea-Verdickers möglich gewesen. Allerdings neigt L-Cystein zur Oxidation zu L-Cystin, einer ebenfalls natürlich vorkommenden Aminosäure (siehe Abbildung 5.1).

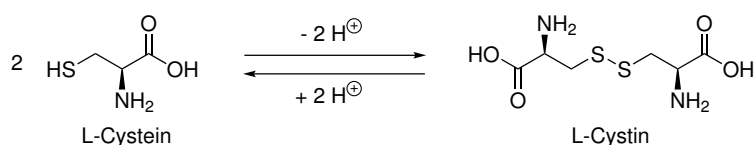


Abbildung 5.1: Oxidationsreaktion von L-Cystein zu L-Cystin.

Diese Reaktion war auch für modifizierte Aminosäuren zu erwarten und konnte in Form der Änderung des Aggregatzustandes bei der Umwandlung von Cysteamin (fest) zu Cystamin (flüssig) beobachtet werden. Wie von PATTANAYAK *et al.*^[146] beschrieben, wäre auch eine beschleunigte Oxidation durch die Kugelmühle zu berücksichtigen. Um mögliche Nebenreaktionen zu vermeiden, das Verhältnis der Reagenzien gleich zu halten und die Interpretation der Ergebnisse auf eine konkrete Verdickerstruktur beziehen zu können, wurde auf Derivate von L-Cystin zurückgegriffen. Die Verdicker wurden auf Basis des verfügbaren

Cystamins und L-Cystinmethylesters synthetisiert. Vorteilhaft war, dass die erfolgreiche Entsalzungsreaktion mittels Ionentauscher bzw. Flüssig-Flüssig-Extraktion der kommerziellen Hydrochlorid-Salze in Form einer Änderung des Aggregatzustandes von festen Salzen zu klaren, öligen Flüssigkeiten erkennbar war.

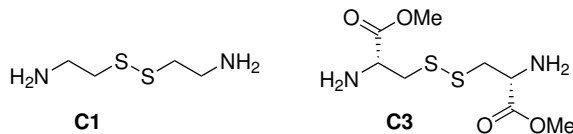


Abbildung 5.2: Strukturformeln der verwendeten Cystinderivate.

Bei dem Einsatz dieser Verbindungen bildeten sich somit ebenfalls Polyharnstoff-Verdicker aus. Wesentliche Unterschiede gegenüber Derivaten von L-Lysin waren die Verlängerung des Kettenrückgrates sowie die strukturelle Besonderheit einer Disulfidbindung. Diese Einflussfaktoren sind gesondert in Kapitel 5.1.2 hervorgehoben.

5.1.1 Rheologie der Cystinfette

MEZGER^[33] beschreibt, dass die Größe von Speicher- und Verlustmodul im linear-viskoelastischen Bereich für gewöhnlich im Verhältnis 10:1 bis 100:1 steht. Folgende Abbildung 5.3 der Amplitudentests von Fetten des Typs **C1a-1.x** zeigt exemplarisch, dass Cystinfette sich aufgrund des geringen Abstands von Speicher- und Verlustmodul bei den gewählten Messbedingungen nahe am Gel-Sol-Übergang befinden.

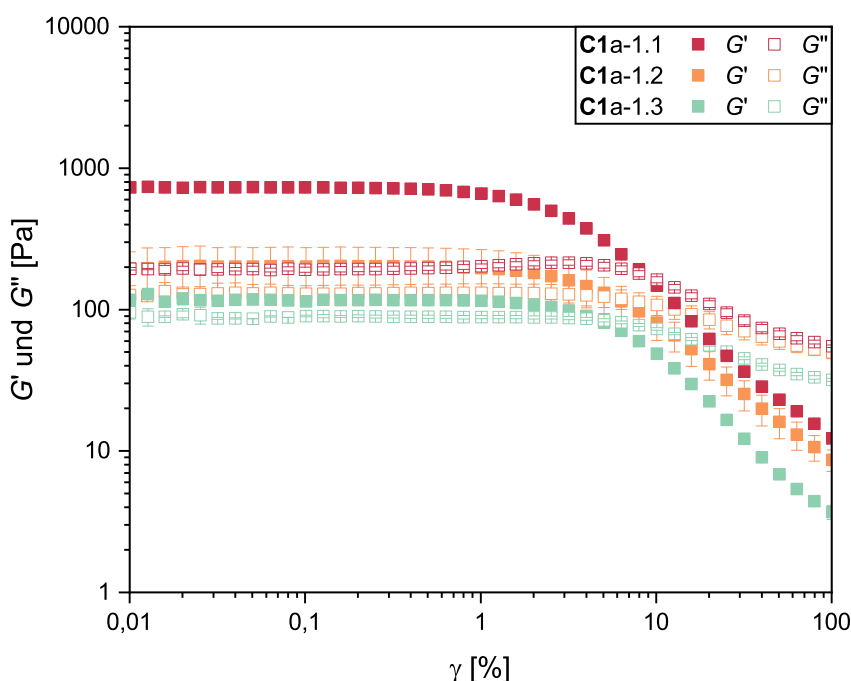


Abbildung 5.3: Doppeltlogarithmische Auftragung der Speicher- und Verlustmoduli in Abhängigkeit der Scherdeformation als Ergebnis der Amplitudentests von **C1a-1.1** ($\bar{P}_n=3,8$), **C1a-1.2** ($\bar{P}_n=5,7$) und **C1a-1.3** ($\bar{P}_n=10,4$), *in-situ* erzeugt mit 10 Gew.-% Verdicker aus Cystamin „**C1**“, PDI „a“ und Stearylamin in Ricinusöl.

Gleichermaßen handelte es sich um weiche Gele, deren viskoelastische Eigenschaften eine starke Frequenzabhängigkeit zeigten.^[135] Diese verringerte sich mit Erhöhung des Verdickeranteils auf 20 Gew.-% (Kapitel 11.5.3). Nachfolgende Tabelle 5.1 stellt die rheologischen Ergebnisse der Versuchsreihe dar. Auffällig ist, dass theoretischer und experimenteller Verdickeranteil im Rahmen der Genauigkeit der Methode übereinstimmen. Damit kann – anders als für Derivate des Lysins unter Verwendung des Diisocyanats MDI – festgestellt werden, dass die eingesetzten Reagenzien nahezu vollständig zum gewünschten Verdicker reagiert haben. Ein Effekt, der durch die Verwendung von flüssigen Aminosäurederivaten beeinflusst sein könnte. Der Verdicker lässt sich bei Extraktion mit Ethylacetat gut von Ricinusöl separieren, die damit einhergehende geringere Wechselwirkungsstärke zwischen Verdicker und Öl könnte die Eigenschaft als weiche Fette bedingen.

Tabelle 5.1: Übersicht über rheologische Ergebnisse der Cystinfette unter Berücksichtigung von Polymerisationsgrad, Verdickeranteil, Speichermodul im LVE-Bereich, Fließgrenze und Frequenzabhängigkeit.

Fett [a]	\bar{P}_n [b]	ω_V [c] [Gew.-%]	G^{LVE} [d] [10 ³ Pa]	γ_F [e] [%]	ω_{co} [f] [rad/s]
C1a-1.1	3,8 (5)	9,5 (10)	0,7±0,0	8,8±0,6	Gel
C1a-1.2	5,7 (10)	8,6 (10)	0,2±0,1	5,6±1,6	23,3±9,0
C1a-1.3	10,4 (15)	9,4 (10)	0,1±0,0	4,6±0,0	22,9±3,7
C1a-2.1	3,6 (5)	17,5 (20)	15,3±3,7	6,9±2,1	Gel
C1a-2.2	9,3 (20)	17,7 (20)	2,3±0,0	6,2±0,4	Gel
C1a-2.3	10,1 (15)	13,5 (20)	2,3±0,0	5,3±0,7	Gel
C1b-1.1	5,2 (5)	9,1 (10)	1,5±0,0	5,7±0,2	Gel
C1b-1.2	6,0 (10)	9,3 (10)	1,6±0,1	4,6±0,4	Gel
C1b-1.3	7,8 (15)	9,0 (10)	1,3±0,1	4,3±0,3	Gel
C1b-1.4	8,9 (20)	10,0 (10)	1,6±0,0	3,0±0,2	Gel
C1b-2.1	4,3 (5)	21,0 (20)	70,8±6,6	3,4±0,7	Gel
C1b-2.2	5,7 (10)	21,7 (20)	16,1±0,5	2,1±0,3	Gel
C1b-2.3	8,9 (15)	20,6 (20)	8,2±0,7	3,3±0,8	Gel
C1b-2.4	9,5 (20)	20,6 (20)	8,4±0,2	2,0±0,2	Gel
C3a-1.1	2,7 (5)	9,8 (10)	2,1±0,0	9,9±1,1	Gel
C3a-1.2	4,8 (15)	9,0 (10)	0,9±0,1	9,3±0,1	Gel
C3a-1.3	6,9 (10)	4,9 (10)	2,4±0,5	4,9±0,5	Gel
C3a-2.1	3,0 (5)	18,5 (20)	16,7±0,3	9,0±2,6	Gel
C3a-2.2	5,7 (10)	17,0 (20)	7,0±0,6	6,4±0,9	Gel
C3a-2.3	6,9 (15)	16,8 (20)	6,9±2,2	7,3±0,1	Gel
C3b-1.1	1,7 (5)	10,2 (10)	2,4±0,2	4,4±0,3	Gel
C3b-1.2	3,9 (15)	7,4 (10)	0,6±0,0	6,2±0,2	Gel
C3b-1.3	4,5 (10)	6,9 (10)	2,5±0,3	4,3±0,1	Gel
C3b-2.1	2,3 (5)	18,9 (20)	8,1±0,8	3,9±0,2	Gel
C3b-2.2	4,4 (10)	14,4 (20)	4,5±0,5	3,3±0,4	Gel
C3b-2.3	6,0 (15)	14,6 (20)	3,8±0,7	4,4±0,5	Gel

[a] Hergestellt durch *in-situ* Polymerisation in Kugelmühle mit Cystinderivaten „C“ (decarboxyliert „1“, Methyl-ester „3“), PDI „a“ oder MDI „b“ und Stearylamin in Ricinusöl. [b] Bestimmt mittels ¹H-NMR Endgruppenanalyse. [c] Nach Extraktion des Verdickers mit Ethylacetat. [d] Linearer Fit des LVE-Bereichs mit $G' \pm 10\%$ (Amplitudentest). [e] Schnittpunkt von G' und G'' (Amplitudentest). [f] Schnittpunkt von G' und G'' (Frequenztest). Ergebnisse aus rheologischen Messungen als Mittelwert mit Standardabweichung aus Doppelbestimmung.

Die in Kapitel 3.3.1 dargestellten hohen Terminationseffektivität zwischen 80 und 100% sowie das Ergebnis, dass für die Systeme **C1b** und **C3b** auch die aromatischen Signale im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum den jeweiligen Polymerisationsgrad widerspiegeln, ermöglichten an dieser Stelle auch einen direkten Vergleich aller Systeme untereinander.

Bei der Betrachtung der Speichermoduli im LVE-Bereich zeigten sich zunächst die erwarteten Trends: Mit steigendem Verdickeranteil erhöhte sich die Steifigkeit, mit steigendem Polymerisationsgrad nahm diese ab. Dieses Resultat ergab sich möglicherweise aufgrund der Ausbildung intermolekularer Langkettenvernetzungen gegenüber Kurzkettenvernetzungen. Es fällt auf, dass insbesondere für kleinere Polymerisationsgrade ein sprunghafter Anstieg der Steifigkeit mit Erhöhung des Verdickeranteils über die Größenordnung hinaus stattfand, beispielhaft anhand von **C1a-1.1** mit $G'_{\text{LVE}} = 728 \text{ Pa}$ zu **C1a-2.1** mit $G'_{\text{LVE}} = 15\,282 \text{ Pa}$. Dieser Unterschied wurde mit steigendem Polymerisationsgrad abgeschwächt, der strukturbestimmende Einfluss des Verdickeranteils daher bei langkettigeren Systemen vermutlich von anderen Effekten überlagert. Eine solche Tendenz konnte ebenfalls bei anderen Fettsystemen dieser Arbeit festgestellt werden. Ein weiterer Hinweis auf abweichende strukturelle Eigenschaften in Abhängigkeit des Verdickeranteils war durch unterschiedliche Steigungen der Schubspannung in Abhängigkeit der Scherdeformation gegeben, siehe Abbildung 5.4.

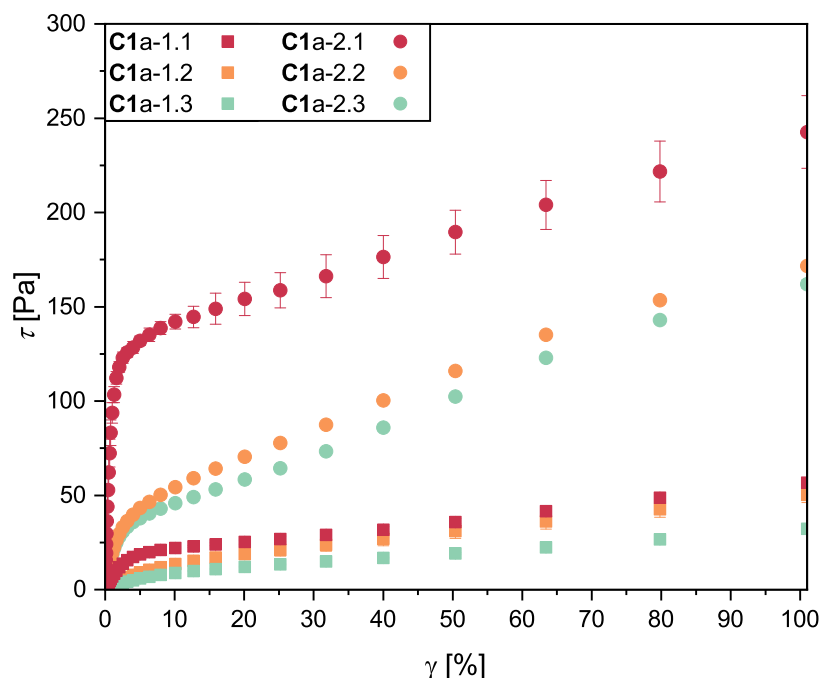


Abbildung 5.4: Auftragung der Schubspannung in Abhängigkeit der Scherdeformation als Ergebnis der Amplitudentests (25°C , $\omega = 10 \text{ rad}\cdot\text{s}^{-1}$) von Cystinfetten mit aufsteigendem Polymerisationsgrad, *in-situ* erzeugt mit 10 Gew.-% (**C1a-1.x**) oder 20 Gew.-% (**C1a-2.x**) Verdicker aus Cystamin „C1“, PDI „a“ und Stearylamin in Ricinusöl.

Zudem geht das viskoelastische Verhalten in Abhängigkeit von Verdickeranteil und Polymerisationsgrad von einem frequenzunabhängigen Gel-Zustand (**C1a-1.x**) in einen frequenz-

abhängigen gel-artigen Zustand über. Alle anderen Proben der Versuchsreihen sowie **C1a-2.x** weisen einen Gel-Zustand aus. Kritische Konzentrationen zur Ausbildung intermolekularer Strukturen finden sich beispielsweise in Form der minimalen Gelbildungskonzentration (MGC) für netzförmige Aggregate oder kritischen Mizellbildungskonzentration (CMC) für Tenside.^[176]

Ausnahmen von diesen identifizierten Trends konnten jedoch erneut Proben zugeschrieben werden, deren experimenteller Polymerisationsgrad nicht dem Trend der theoretischen Polymerisationsgrade folgte (**C3a-1.2**, **C3b-1.2**). Es konnte weder ausgeschlossen werden, dass es sich um Messfehler handelte, noch dass es eine kritische Polymerisationsgrad-abhängigen Anomalie, vergleichbar zu den Ergebnissen bei Lysinfetten, betraf. Strukturanalytik mittels Elektronenmikroskopie oder Röntgenstrukturanalyse könnte hier weitere Einblicke liefern. Abweichende Struktureffekte zeigten sich auch zwischen Fetten, die mit Diisocyanat PDI (a) gegenüber Diisocyanat MDI (b) hergestellt wurden. Während Fette des Typs **C1b** rund die doppelte Steifigkeit von **C1a** aufweisen, zeigte sich für Fette des Typs **C3** kein signifikanter Effekt. Die Seitenketten am Verdickermolekül könnten an dieser Stelle zur Abschwächung der auf kurzer Distanz wirkenden, orientierungsabhängigen aromatischen Wechselwirkungen führen.^[170]

Besonders auffällig war, dass die Steifigkeit der Fette – trotz dem Vorliegen reiner Polyharnstoffverdicker – für **C1a** nicht die von **L1a** erreichte. Darüber hinaus zeigte die Fließgrenze der Scherdeformation lediglich einen geringfügigen Trend mit niedrigen Fließgrenzen bis 10%. Der Vergleich verschiedener Strukturen im folgenden Kapitel 5.1.2 sollte diese Beobachtungen stützen.

5.1.2 Vergleich verschiedener Polyharnstofffette

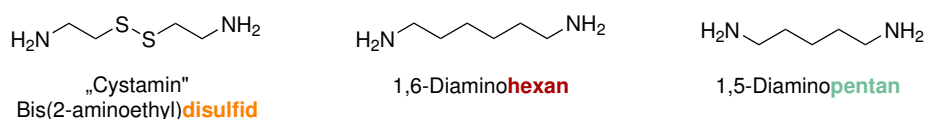


Abbildung 5.5: Struktureller Vergleich verschiedener Diamine.

1,6-Diaminohexan (HDA) wird großtechnisch für die Synthese von Polyamid 6 eingesetzt. Es stellt den strukturellen Zwischenschritt zwischen der Verwendung von 1,5-Diaminopentan und Cystamin dar und wurde an dieser Stelle exemplarisch für einen Vergleich des Einflusses des Kettenrückgrates des Verdickers auf die Fetteigenschaften bei 10 Gew.-% Verdickeranteil herangezogen. Abbildung 5.6 stellt vergleichend den Amplitudentest von **L1a-1.3** ($\bar{P}_n = 6,5$), **HDAa-1.1** ($\bar{P}_n = 6,4$) und **C1a-1.2** ($\bar{P}_n = 5,7$) dar.

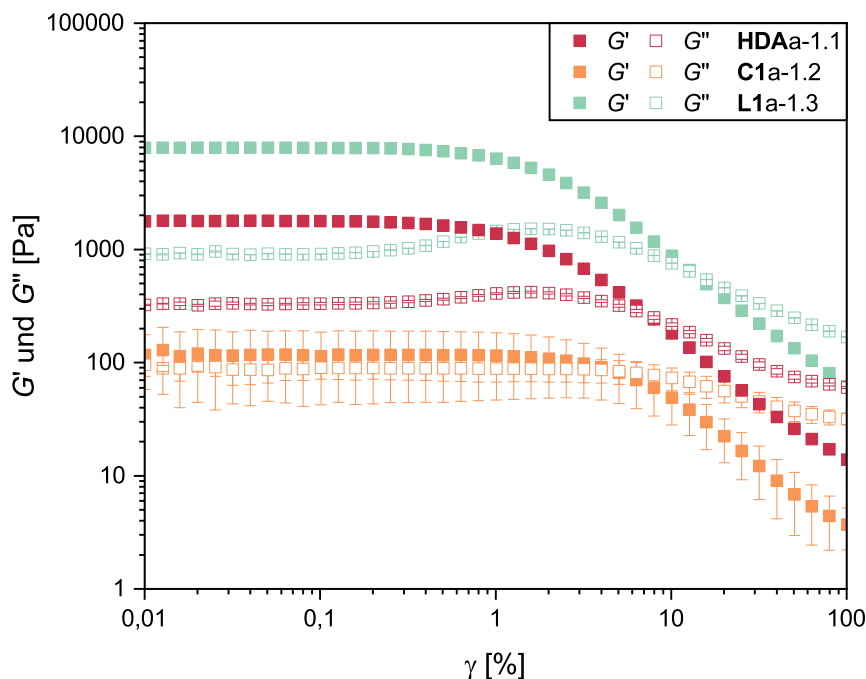


Abbildung 5.6: Doppeltlogarithmische Auftragung der Speicher- und Verlustmoduli in Abhängigkeit der Scherdeformation als Ergebnis des Amplitudentests (25°C , $\omega = 10 \text{ rad}\cdot\text{s}^{-1}$) vergleichend für die Fette **L1a-1.3** ($\bar{P}_n = 6,5$), **HDAa-1.1** ($\bar{P}_n = 6,4$) und **C1a-1.2** ($\bar{P}_n = 5,7$), *in-situ* erzeugt mit 10 Gew.-% Verdicker aus 1,5-Diaminopentan „**L1**“, Cystamin „**C1**“ oder 1,6-Diaminohexan „**HDA**“ mit PDI „a“ und Stearylamin in Ricinusöl.

Mögliche Unterschiede durch die Unterschreitung einer kritischen Verdickerkonzentration zur Strukturbildung, abweichende Polymerisationsgrade und unterschiedliche Terminations-effektivitäten sind zu berücksichtigen. Hinsichtlich der Steifigkeit zeigte sich zunächst, dass die Verlängerung des Kettenrückgrates von **L1a** zu **HDAa** um eine Methylengruppe eine Erweichung des Fettes zur Folge hatte, die mit dem Trend bei Erhöhung des Polymerisationsgrades einhergeht. Soweit Wasserstoffbrückenbindungen über die Harnstoffeinheiten einen dominierenden strukturbildenden Effekt darstellen, wird dieser über die Distanzierung der einzelnen Gruppen möglicherweise geschwächt.

Die weitere Erweichung des Fettes für **C1a**, wie bereits zuvor hinsichtlich des Einflusses von Polymerisationsgrad und Verdickeranteil beschrieben, konnte somit der Disulfidbindung zugeschrieben werden. Allgemein ist bekannt, dass die Stärke kovalenter Disulfidbindungen die von Wasserstoffbrückenbindungen bei strukturbildenden Faltungen übertrifft. Dies bezieht sich aber lediglich auf dreidimensionale Vernetzungen, nicht auf Strukturelemente linearer Verdicker wie in diesem Fall. Eine mögliche Erklärung bietet eine reversible homo- oder heterolytische Spaltung der Disulfidbindung unter Belastung, so genannte dynamische Disulfide, die zu guten tribologischen Eigenschaften und selbstheilenden Effekten der Verbindung beitragen könnten.^[177, 178] Gleichzeitig könnte dieser Effekt jedoch zu einer geringeren Deformationsstabilität des Fettes führen, zu erkennen an der schnellen Abnahme der prozentualen Fließgrenze mit ansteigendem Polymerisationsgrad (siehe Abbildung 5.7).

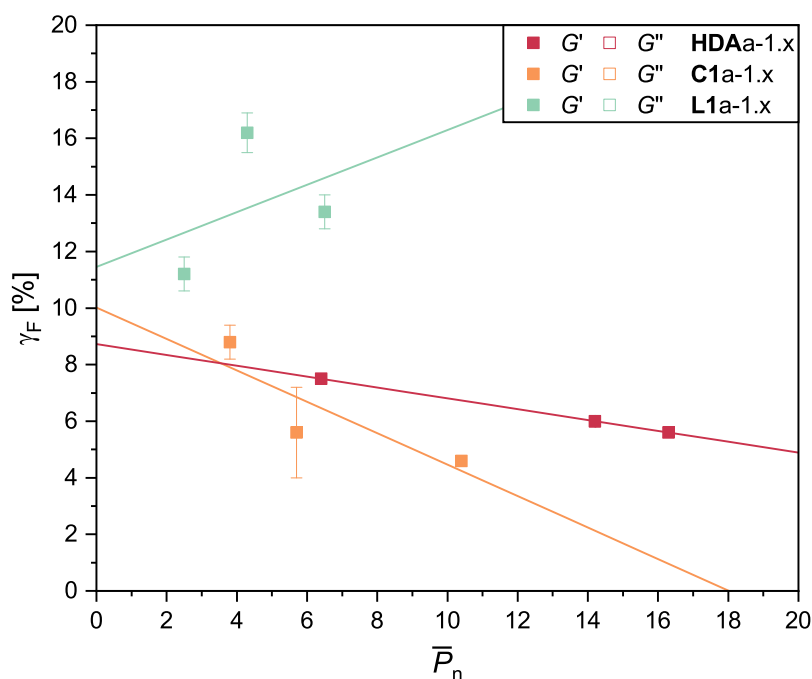


Abbildung 5.7: Auftragung der Fließgrenze der Scherdeformation in Abhängigkeit des Polymerisationsgrades als Ergebnis des Amplitudentests (25°C , $\omega = 10 \text{ rad}\cdot\text{s}^{-1}$) vergleichend für die Fette **HDAa-1.x**, **C1a-1.x** und **L1a-1.x**, *in-situ* erzeugt mit 10 Gew.-% Verdicker aus 1,5-Diaminopentan „**L1**“, Cystamin „**C1**“ oder 1,6-Diaminohexan „**HDA**“ mit PDI „a“ und Stearylamin in Ricinusöl.

Die Fette **HDAa** zeigten zwar den gleichen Trend, allerdings nur ein geringes Gefälle. Dem entgegen steht ein steigender Trends für Fette des Typs **L1a** (siehe Kapitel 4.2.1). Ein solches gegensätzliches Verhalten beobachtete auch JOPEN^[76] und schrieb es dem so genannten *Odd-Even*-Effekt zu. Dieser führt in Abhängigkeit einer geraden oder ungeraden Anzahl an Kettenelementen zu einer Vielzahl unterschiedlicher physikalischer Eigenschaften. Dazu gehört auch die abweichende Strukturbildung flüssigkristalliner Polymere und der gelbildende Effekt von Wachsen.^[179, 180] Die Stärke intermolekularer Wechselwirkungen kann zudem mit diesem Effekt korrelieren.^[181]

5.1.3 Thermoanalytik der Cystinfette

Die thermoanalytischen Ergebnisse der Cystinfette, dargestellt in Tabelle 5.2, folgten grundsätzlich den Ergebnissen der Lysinfette. Fette des Typs **C1b** ($\varnothing 283^\circ\text{C}$) zeigten die höchste Zersetzungstemperatur ohne feststellbare Abhängigkeit von Polymerisationsgrad und Verdickeranteil. Es folgten Fette des Typs **C1a** mit rund 256°C . Unter Verwendung des Monomers L-Cystinmethylester reduzierte sich die jeweilige Zersetzungstemperatur um weitere $40\text{--}50^\circ\text{C}$. Die große Anzahl polarer Seitenketten erhöht den Abstand zwischen den Verdickermolekülen und verringert somit die Stärke der dominierenden Wasserstoffbrückenbindungen zwischen den Harnstoffeinheiten der Verdickermoleküle.

Die Zersetzungstemperatur nahm mit steigendem Polymerisationsgrad ab – ein erwarteter Effekt auf Basis erhöhter Kettenbeweglichkeit. Dem könnten aromatische Wechselwirkungen bei **C1b** entgegenstehen.

Tabelle 5.2: Thermoanalytische Ergebnisse der Cystinfette in Abhängigkeit von Polymerisationsgrad und Verdickeranteil resultierend aus TGA- und DSC-Messungen.

Fett [a]	\bar{P}_n [b]	ω_v [c] [Gew.-%]	VE-Zustand [d]	$T_{Z,98\%}$ [e] [°C]	$T_{1.Ab}$ [f] [°C]	$H_{1.Ab}$ [f] [J/g]
C1a-1.1	3,8 (5)	9,5 (10)	Gel	262,2	54,18	0,71
C1a-1.2	5,7 (10)	8,6 (10)	Gel-artig	266,3	89,89	0,18
C1a-1.3	10,4 (15)	9,4 (10)	Gel-artig	258,5	37,78	0,40
C1a-2.1	3,6 (5)	17,5 (20)	Gel	234,5	31,63	0,11
C1a-2.2	9,3 (20)	17,7 (20)	Gel	247,2	64,77	1,15
C1a-2.3	10,1 (15)	13,5 (20)	Gel	254,2	247,2	0,41
C3a-1.1	2,7 (5)	9,8 (10)	Gel	218,9	37,63	0,26
C3a-1.2	4,8 (15)	9,0 (10)	Gel	212,5	44,98	0,15
C3a-1.3	6,9 (10)	4,9 (10)	Gel	204,7	97,96	0,18
C3a-2.1	3,0 (5)	18,5 (20)	Gel	211,4	39,56	0,22
C3a-2.2	5,7 (10)	17,0 (20)	Gel	205,0	136,04	
C3a-2.3	6,9 (15)	16,8 (20)	Gel	205,4	118,58	
C1b-1.1	5,2 (5)	9,1 (10)	Gel	279,6	103,54	1,74
C1b-1.2	6,0 (10)	9,3 (10)	Gel	285,8	89,29	0,14
C1b-1.3	7,8 (15)	9,0 (10)	Gel	278,0	49,49	0,14
C1b-1.4	8,9 (20)	10,0 (10)	Gel	284,4	107,54	
C1b-2.1	4,3 (5)	21,0 (20)	Gel	278,3	46,99	0,38
C1b-2.2	5,7 (10)	21,7 (20)	Gel	282,6	141,84	0,03
C1b-2.3	8,9 (15)	20,6 (20)	Gel	281,4	34,30	0,18
C1b-2.4	9,5 (20)	20,6 (20)	Gel	286,5	142,15	0,00
C3b-1.1	1,7 (5)	10,2 (10)	Gel	245,1	38,88	0,37
C3b-1.2	3,9 (15)	7,4 (10)	Gel	240,2	31,85	0,20
C3b-1.3	4,5 (10)	6,9 (10)	Gel	239,1	281,4	
C3b-2.1	2,3 (5)	18,9 (20)	Gel	233,5	286,5	
C3b-2.2	4,4 (10)	14,4 (20)	Gel	219,6	142,71	
C3b-2.3	6,0 (15)	14,6 (20)	Gel	212,1	143,15	0,23
					120,67	
					148,07	

[a] Hergestellt durch *in-situ* Polymerisation in Kugelmühle mit Cystinderivaten „C“ (decarboxyliert „1“, Methyl-ester „3“), PDI „a“ oder MDI „b“ und Stearylamin in Ricinusöl. [b] Bestimmt mittels $^1\text{H-NMR}$ Endgruppenanalyse. [c] Nach Extraktion des Verdickers mit Ethylacetat. [d] Viskoelastischer Zustand des Fettes im LVE-Bereich (Amplitudentest) unter Berücksichtigung der Frequenzabhängigkeit (Frequenztest). [e] Zersetzungstemperatur des Fettes bei 2% Masseverlust (TGA). [f] Thermische Übergänge beim 1. Abkühlen (DSC).

Nahezu alle Fette dieser Versuchsreihe wiesen thermische Übergänge im niedrigen Temperaturbereich von 25 °C bis 50 °C auf. Diese zeigten eine mit steigendem Polymerisationsgrad und Verdickeranteil abnehmende Temperatur und Enthalpie bis zum Erreichen der unteren

ren Messbereichsgrenze. Temperaturrampen (Abbildung 11.10) zeigten zwar, dass dieser thermische Übergang für **C1b** dem oben beschriebenen Gel-Sol-Übergang der Fettstruktur zugeschrieben werden kann, für **C1a** kam es jedoch zu einer Verfestigung der Struktur. Vergleichend können Proteine betrachtet werden, deren Struktur ebenfalls von Wasserstoffbrückenbindungen dominiert wird: Hier tritt im zweistelligen Temperaturbereich eine Denaturierung auf, die mit der temperaturbedingt erhöhten Distanz von Wasserstoffbrückenbindungen und deren Versagen verknüpft ist.^[182, 183] Das Versagen intermolekularer Wechselwirkungen der Verdickermoleküle muss jedoch die Gel-Struktur des dispersen Systems aus intermolekularen Wechselwirkungen zwischen Verdicker und Basisöl nicht zwangsläufig verhindern.

Darüber hinaus zeigten sich kein eindeutigen Trends für thermische Übergänge. Möglicherweise überlagern für diese Fettsysteme unterschiedliche Wechselwirkungen aufgrund der Disulfidbindungen und der hohen Anzahl polarer Seitenketten der Fette **C3**. Die Übergangsenthalpien sind geringfügig kleiner als die der Lysinfette und stellen einen möglichen Zusammenhang zur geringeren Steifigkeit der Fette dar.

Für Fette unter Verwendung des Diisocyanats MDI (b) konnten zusätzliche thermische Übergänge bei 140 °C identifiziert, jedoch aufgrund ihrer geringen Größe nicht quantifiziert werden. Unerwartet war, dass diese für **C1b** bereits bei 10 Gew.% auftraten, für **C3b** aber erst bei 20 Gew.-%. Auch für **C3a** ergaben sich zusätzliche thermische Übergänge, hier konnte kein eindeutiger Zusammenhang hergestellt werden. Zu beachten ist, dass durch geringe Übergangsenthalpien nicht alle thermischen Übergänge identifiziert werden könnten und dadurch eine Verzerrung der Ergebnisse auftreten könnte.

5.2 Serinderivate

Dieses Unterkapitel umfasst Serinfette, hergestellt mit Derivaten der α -Aminosäure L-Serin: Ethanolamin (**S1**), L-Serinmethylester (**S3**) sowie L-Serinethylester (**S4**). Die Planung dieser Forschungsarbeit sah vor, L-Serin(derivate) als Vergleich zu L-Cystein(derivaten) einzusetzen, um einen direkten Vergleich zwischen strukturell identischen Verdickermolekülen unter Austausch der Heteroatome Schwefel und Sauerstoff zu ermöglichen. Dies war aus den in Kapitel 5.1 beschriebenen Gründen jedoch nicht möglich.

Die verwendeten Serinderivate bewirken somit ein deutlich verkürztes Polymerrückgrat verglichen mit Lysin- und Cystinfetten. Bei dem gebildeten Verdicker handelte es sich um ein Poly(harnstoff-co-urethan).

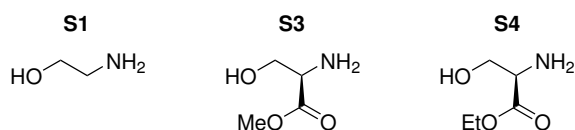


Abbildung 5.8: Strukturformeln der verwendeten Serinderivate.

Bereits in Kapitel 3.3.2 wurde darauf verwiesen, dass die Reaktion zwischen Hydroxyl- und Isocyanatgruppe im Verhältnis zur Reaktion mit einer Aminogruppe deutlich verlangsamt ist.^[155] Dies ist vorteilhaft, sofern es um das Verhindern von Nebenreaktion mit einem wässrigen Lösungsmittel geht. In diesem Kapitel sollten beide funktionellen Gruppen jedoch in Anbetracht der Polymerisation von Serinderivaten gleichermaßen mit den Diisocyanaten PDI und MDI reagieren. Es handelt sich um eine Stufenwachstumsreaktion, für welche angenommen wurde, dass in der initialen bimolekularen Reaktion zwischen Diisocyanat und Serinderivat aufgrund vorteilhafterer Kinetik zunächst die Aminogruppe reagiert und das Harnstoffprodukt als Hauptprodukt bildet (siehe Abbildung 5.9). Unter Reaktionsfortführung würden ebendiese Dimere miteinander reagieren und das alternierende Urea-Urethan-Produkt bilden.

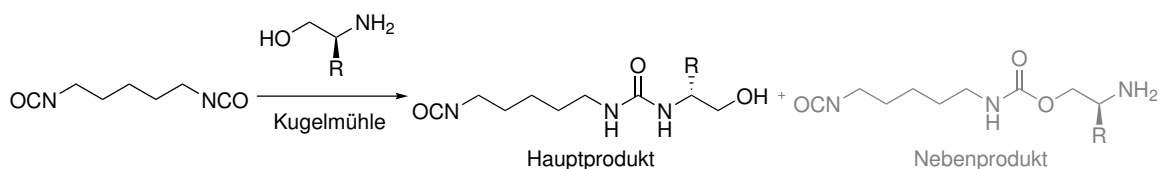


Abbildung 5.9: Initialer Schritt der Polyadditionsreaktion zwischen Serinderivaten und PDI.

Proben des Typs **S1a-2.x**, **S1a-3.x**, **S1b-2.x**, **S3** und **S4** wurden aus der Masterarbeit von TIM STUCK^[134] übernommen und neu ausgewertet.

5.2.1 Rheologie der Serinfette

Aufgrund des veränderten Polymerrückgrats und der Urethaneinheiten waren abweichende intermolekulare Wechselwirkungen und damit einhergehend rheologische Eigenschaften der erhaltenen Serinfette zu erwarten. Während für Lysin- und Cystinfette grundlegende Zusammenhänge zwischen den verschiedenen Systemen hergestellt werden konnten, zeigte sich für Serinfette kein solches Muster. Die Zusammenfassung der rheologischen Ergebnisse ist Tabelle 5.3 zu entnehmen.

Abbildung 5.10 zeigt ausschnittsweise die Speichermoduli im linear-viskoelastischen Bereich sowie die prozentuale Fließgrenze der Scherdeformation für Serinfette mit 20 Gew.-% Verdickeranteil.

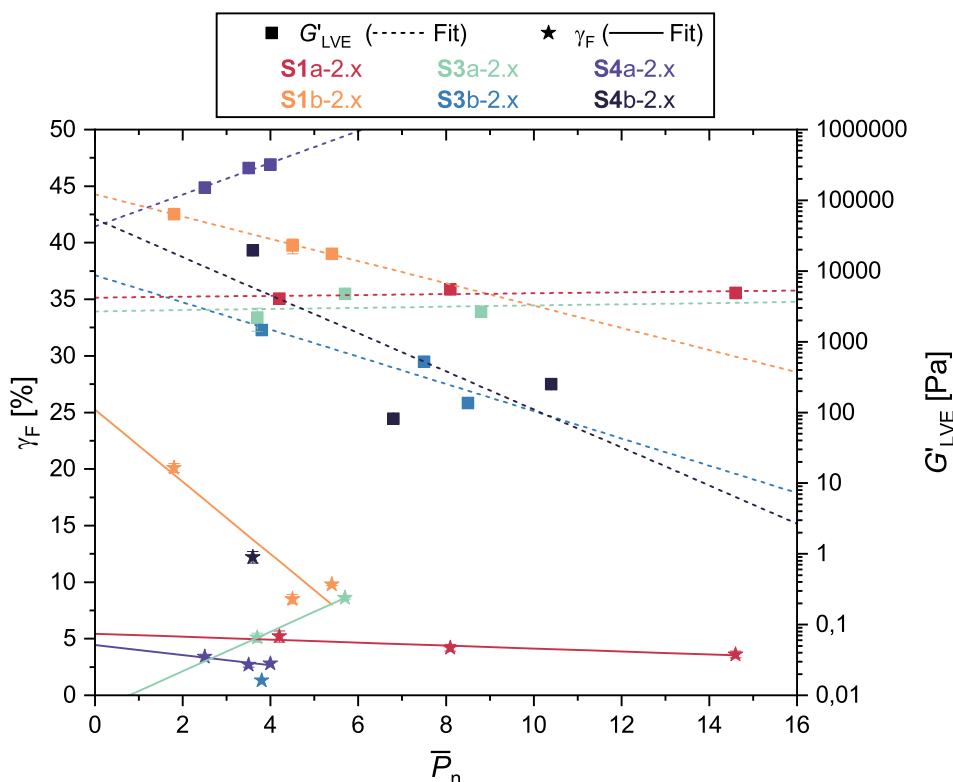


Abbildung 5.10: Auftragung der Fließgrenze (linke y-Achse) und des Speichermoduls im LVE-Bereich (rechte y-Achse) mit linearem Fit der Datenpunkte in Abhängigkeit des Polymerisationsgrades für Serinfette mit 20 Gew.-% Verdickeranteil, welche *in-situ* aus Serinderivaten „S“ (decarboxyliert „1“, Methylester „3“, Ethylester „4“), PDI „a“ oder MDI „b“ und Stearylamin in Ricinusöl erzeugt wurden.

Ein linearer Fit der Datenpunkte über den gesamten Datenbereich wurde hierbei lediglich für die Speichermoduli gewählt. Mit steigendem Polymerisationsgrad präsentierten die Fette **S3a-2.3**, **S3b-2.2/3** und **S4b-2.2/3** keinen Gel- oder gel-artigen Zustand und somit keine Fließgrenze. Da eine Abschätzung des Vorliegens einer Fließgrenze über den Messbereich hinaus nicht möglich war, wurde an dieser Stelle auf eine lineare Extrapolation verzichtet.

S1a-2.x und **S3a-2.x** zeigten hinsichtlich der Steifigkeit lediglich eine geringfügig steigende Tendenz über den betrachteten Polymerisationsgradbereich, während **S4a-2.x** deutlich zunahm. Es ist jedoch diesbezüglich zu berücksichtigen, dass es sich hier lediglich um Proben im Bereich von $\bar{P}_n = 2,5\text{--}4,0$ handelt. Die Fette beruhend auf dem L-Serinethylester wiesen mit über 100 000 Pa eine um mehrere Größenordnungen höhere Steifigkeit als die Fette der anderen Derivate unter Verwendung des Diisocyanats PDI auf.

Es handelte sich um eine zunächst unerwartete Beobachtung hinsichtlich dessen, dass Lysin-fette durch Seitenkettenmodifikation erheblich weicher wurden. Eine mögliche Erklärung liefert erneut das Verhältnis unpolarer zu polaren Strukturelementen: Der verhältnismäßig sehr polare Verdicker, gekennzeichnet durch lediglich zwei Methylengruppen zwischen Urea- und Urethaneinheit, wird mittels Ethylgruppe um einen unpolaren Abschnitt ergänzt. Bereits in der vorangegangenen Masterarbeit konnte gezeigt werden, dass die unpolare Seitenkettenmodifizierung den gleichen Effekt hervorrufen kann wie die Veränderung des Verdickeranteils.^[131] Eine höhere Steifigkeit könnte zudem durch eine Terminationseffektivität von 85% gestützt werden.

Dem gegenüber steht die Abhängigkeit der Fließgrenze vom Polymerisationsgrad: Während **S1a-2.x** lediglich eine geringfügige Abnahme zeigte, präsentierten **S3a-2.x** (ansteigend mit Übergang zum Sol-Zustand) und **S4a-2.x** (abfallender Trend im Gel-Zustand) gegensätzliche Trends. Es entstand der Eindruck, dass die Seitenkette die Deformationsstabilität und das viskoelastische Erscheinungsbild von Fetten unter Verwendung des aliphatischen Diisocyanats PDI stark beeinflussen würde.

Bei der Auswertung von Fetten unter Verwendung entsalzter Serinester ist zu berücksichtigen, dass deren Eigenschaften aufgrund verringerter Reinheit der Produkte verglichen mit Lysin- und Cystinderivaten, unterschiedlicher Chargen sowie Instabilität der Lagerung als freies Amin verzerrt sein könnten. Aufgrund von identifizierbaren Trends ist dieser Effekt bei 20 Gew.-% jedoch zu vernachlässigen.

Bereits in vorangegangenen Kapiteln wurde auf einen „Knick“ der Eigenschaften hinsichtlich Festigkeit und Steifigkeit hingewiesen – die sprunghafte Veränderung eines Wertes in positiver oder negativer Richtung in Abhängigkeit des Polymerisationsgrades abweichend vom generellen Trend, welcher bislang als Unregelmäßigkeit gewertet wurde. In geringem Maße befinden sich diese sicherlich im Rahmen der Messungengenauigkeit der Methode, trotz Doppelbestimmung entsprechen sie aber gleichzeitig nicht dem ermittelten Fehlerbereich.

Tabelle 5.3: Übersicht über rheologische Ergebnisse der Serinfette unter Berücksichtigung von Polymerisationsgrad, Verdickeranteil, Speichermodul im LVE-Bereich, Fließgrenze und Frequenzabhängigkeit.

Fett [a]	\bar{P}_n [b]	ω_V [c] [Gew.-%]	G^{*LVE} [d] [10 ³ Pa]	γ_F [e] [%]	ω_{co} [f] [rad/s]
S1a-1.1	4,1 (5)	7,4 (10)	1,6±0,1	8,3±0,4	Gel
S1a-1.2	5,6 (10)	8,4 (10)	1,9±0,5	10,1±0,8	Gel
S1a-1.3	10,1 (15)	6,4 (10)	0,7±0,2	4,3±0,1	78,1
S1a-2.1	4,2 (5)	14,5 (20)	4,1±0,3	5,2±0,5	Gel
S1a-2.2	8,1 (10)	13,7 (20)	5,5±0,2	4,2±0,3	Gel
S1a-2.3	14,6 (15)	13,0 (20)	4,9±0,8	3,6±0,3	Gel
S1a-3.1	3,4 (5)	21,3 (25)	48,4±2,1	6,1±0,1	Gel
S1a-3.2	6,6 (10)	20,8 (25)	25,7±0,5	5,9±0,1	Gel
S1a-3.3	6,8 (15)	20,6 (25)	47,8±5,1	4,9±0,4	Gel
S1b-1.1	3,3 (5)	7,5 (10)	35,6±0,8	11,3±0,3	Gel
S1b-1.2	6,0 (10)	7,2 (10)	44,9±1,0	8,1±1,7	Gel
S1b-1.3	7,9 (15)	6,5 (10)	70,3±7,1	5,5±1,0	Gel
S1b-2.1	1,8 (5)	17,7 (20)	63,7±8,6	20,1±0,4	Gel
S1b-2.2	4,5 (10)	16,0 (20)	22,9±5,4	8,5±0,4	Gel
S1b-2.3	5,4 (15)	16,6 (20)	17,6±0,4	9,8±0,1	Gel
S3a-2.1	3,7 (5)	11,8 (20)	2,2±0,8	5,1±0,4	68,3±3,0
S3a-2.2	5,7 (10)	11,9 (20)	4,7±0,2	8,6±0,1	68,8±7,1
S3a-2.3	8,8 (15)	11,5 (20)	2,7±0,3	Sol	8,5±1,2
S3a-3.1	4,1 (5)	15,8 (25)	8,5±0,2	6,5±0,3	Gel
S3a-3.2	7,1 (10)	12,8 (25)	4,8±0,6	Sol	5,5±0,1
S3a-3.3	9,6 (15)	11,3 (25)	4,9±0,5	Sol	2,2±0,3
S3b-2.1	3,8 (5)	7,9 (20)	1,5±0,0	1,3	11,0±0,1
S3b-2.2	7,5 (10)	8,9 (20)	0,5±0,1	Sol	0,4±0,1
S3b-2.3	8,5 (15)	6,9 (20)	0,1±0,0	Sol	Sol
S3b-3.1	2,5 (5)	15,3 (25)	5,3±0,1	8,6±0,2	20,2±1,4
S4a-2.1	2,5 (5)	13,5 (20)	151,2±5,1	3,4±0,1	Gel
S4a-2.2	3,5 (10)	15,2 (20)	284,8±43,6	2,7±0,2	Gel
S4a-2.3	4,0 (15)	14,4 (20)	319,6±38,4	2,8±0,0	Gel
S4a-3.1	2,6 (5)	18,7 (25)	159,2±28,9	2,2±0,7	Gel
S4a-3.2	3,7 (10)	18,2 (25)	196,1±35,1	3,2±0,3	Gel
S4a-3.3	4,1 (15)	18,8 (25)	230,0±32,1	3,4±0,2	Gel
S4b-2.1	3,6 (5)	13,1 (20)	19,6±1,5	12,2±0,5	Gel
S4b-2.2	6,8 (10)	6,7 (20)	0,1±0,0	Sol	Sol
S4b-2.3	10,4 (15)	7,2 (20)	0,3±0,0	Sol	0,3

[a] Hergestellt durch *in-situ* Polymerisation in Kugelmühle mit Serinderivaten „S“ (decarboxyliert „1“, Methyl-ester „3“, Ethylester „4“), PDI „a“ oder MDI „b“ und Stearylamin in Ricinusöl. [b] Bestimmt mittels ¹H-NMR Endgruppenanalyse. [c] Nach Extraktion des Verdickers mit Ethylacetat. [d] Linearer Fit des LVE-Bereichs mit $G' \pm 10\%$ (Amplitudentest). [e] Schnittpunkt von G' und G'' (Amplitudentest). [f] Schnittpunkt von G' und G'' (Frequenztest). Ergebnisse aus rheologischen Messungen als Mittelwert mit Standardabweichung aus Doppelbestimmung.

Für Serinfette trat dieser Effekt jedoch gehäuft für verschiedene Derivate und Verdickeranteile auf. Hinsichtlich **S1a** zeigte sich ein verdickeranteilabhängiger Effekt: Bei 10 und 20 Gew.-% Verdickeranteil nahm die Steifigkeit zunächst zu und anschließend wieder ab, für 25 Gew.-% verhielt sich dies gegenteilig. Auch PAL *et al.*^[121] beobachteten solche umkehrenden Effekte hinsichtlich der mechanischen Stabilität in Abhängigkeit der Packungsdich-

te der Verdickermoleküle und intermolekularen Wechselwirkungen, die sie der Länge von Kohlenwasserstoffketten beziehungsweise dem Verhältnis polarer zu unpolaren Strukturelementen zuschrieben. Die Fließgrenze schien für diese Fette jedoch lediglich im Rahmen der Messunsicherheit betroffen zu sein. Grundsätzlich könnten eine Änderungen der Netzwerkstruktur der Abhängigkeit vom Verdickeranteil zugeschrieben werden, beispielsweise durch eine Ausbildung von Verdickeragglomeraten.^[106]

Zudem könnte für **S1b** eine kritische Verdickerkonzentration angenommen werden, da hinsichtlich **S1b-1.x** die Steifigkeit mit steigendem Polymerisationsgrad zu-, für **S1b-2.x** jedoch abnahm, ohne jedoch die Deformationsstabilität weiter zu beeinflussen. Für Fette des Typs **S3a** könnte anhand des viskoelastischen Erscheinungsbildes als Sol angenommen werden, dass hier die Erhöhung des Verdickeranteils auf 25 Gew.-% entweder nicht ausreichend oder ein optimaler Verdickeranteil bereits überschritten war. Ein Effekt der geringen Terminationseffektivität von 62% resultierend in einer Erweichung des Fettsystems konnte zudem nicht ausgeschlossen werden.

Die insgesamt deutlich verringerten Verdickeranteile gegenüber den theoretischen Anteilen weisen darauf hin, dass die Löslichkeit des Verdickers in Ethylacetat und in Ricinusöl aufgrund des großen polaren Anteils erhöht ist. Dieser Effekt ist hinsichtlich der Auswertung der Ergebnisse zu beachten.

Analog zu Lysin fetten unter Verwendung des aromatischen Diisocyanats MDI (b) ermöglichte auch die Auswertung der ¹H-NMR-Spektren der extrahierten Verdicker aus Serin fetten keine Zuordnung eines Polymerisationsgrades auf Basis der Aromatensignale. Es handelt sich um eine auffällig Beobachtung hinsichtlich dessen, dass die Auswertung für Cystin fette gleichwertig über aromatische und andere Integrale möglich war. Die Ursache dieses Effektes und seines Einflusses auf die Ergebnisse bleibt somit ungeklärt.

Es zeigte sich für **S1b**, **S3b** und **S4b** eine gleichmäßige Abnahme der Steifigkeit mit steigendem Polymerisationsgrad. Dies legt nahe, dass die Steifigkeit dieser Fette über den Abstand der hydrophoben Endgruppen der Verdicker dominiert wurde. Auch die Deformationsstabilität reduzierte sich für **S1b-2.x** deutlich mit steigendem Polymerisationsgrad von 20,1% ($\bar{P}_n = 1,8$) auf 9,8% ($\bar{P}_n = 5,4$). Sonstige Trends hinsichtlich der Deformationsstabilität konnten nicht identifiziert werden, da sowohl **S3b**, als auch **S4b** bei steigendem Polymerisationsgrad lediglich als Sol vorlagen.

Abbildung 5.11 zeigt beispielhaft an Fetten des Typs **L4b** mit 20 Gew.-% Verdicker, wie sich das IR-Spektrum mit steigendem Polymerisationsgrad von Gel zu Sol verändert. Der Fokus liegt dabei auf der N-H-Valenzschwingung, bei welcher sich das Maximum von 3322 cm⁻¹

beim Gel-Zustand (**L4b-2.1**) zu 3347 cm^{-1} beim Sol-Zustand (**L4b-2.2** und **L4b-2.3**) verschiebt. JOPEN^[117] konnte dies ebenso als Effekt einer kritischen Verdickerkonzentration beobachten. DING *et al.*^[168] schrieben ebendiesen Effekt der strukturellen Verschiebung von geordneten zu ungeordneten Verdickerwechselwirkungen zu, speziell der Harnstoffgruppe. Diese zeigt sich auch über die N-H-Deformationsschwingungen, bei welchen sich beim Vorliegen eines Sols die N-H-Valenzschwingung bei 1631 cm^{-1} stark verringert.

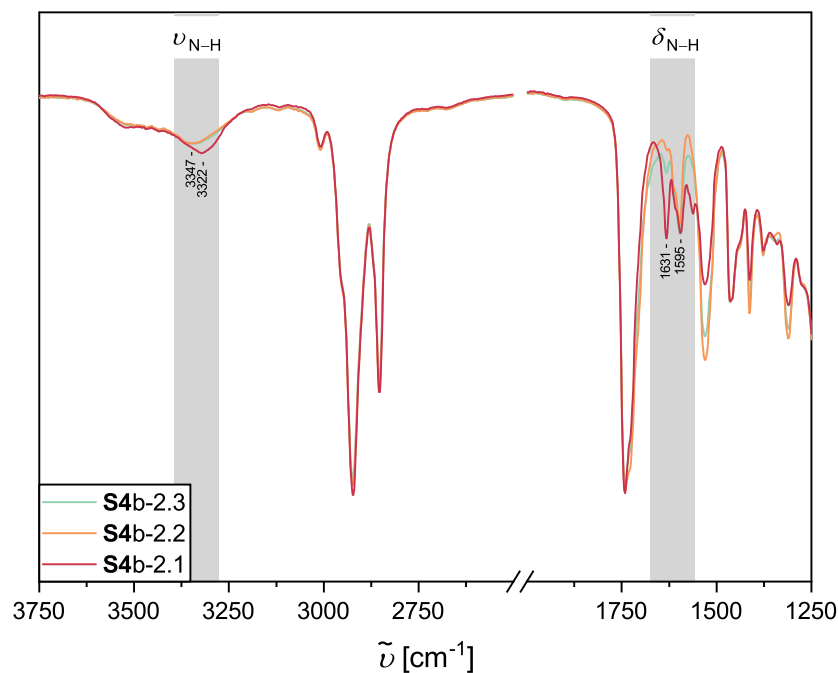


Abbildung 5.11: Vergleichendes IR-Spektrum unter Auftragung der Transmission in Abhängigkeit der Wellenzahl der Fette aufsteigenden Polymerisationsgrades **L4b-2.1–3**, hergestellt mit 20 Gew.-% *in-situ* polymerisiertem Verdicker aus Serinethylester, MDI und Stearylamin in Ricinusöl.

Starre aromatische Strukturelemente, beispielsweise durch MDI, die lediglich durch kurze Moleküle verknüpft sind (Serinderivate), ermöglichen vermutlich bevorzugt für geringe Polymerisationsgrade günstige, intermolekulare Wechselwirkungen. Mit reduzierter Ordnung aufgrund steigender Verdickerlänge und distanzierenden Seitenketten, verringern sich diese Wechselwirkungen jedoch.

5.2.2 Thermoanalytik der Serinfette

Die Thermoanalytik der Serinfette folgte den bisherigen Ergebnissen der Aminosäurefette. Dabei glichen die Zersetzungstemperaturen von **S1** und **S3** einander, während **S4** um 20 °C reduzierte Werte zeigte – ein weiteres Ergebnis, welches eine strukturelle Änderung der Fette durch die gegenüber dem L-Serinmethylester leicht veränderte Seitenkette zum L-Serinethylester stützt. Die folgenden Tabellen 5.4 und 5.5 stellen diese Ergebnisse dar.

Tabelle 5.4: Thermoanalytische Ergebnisse der Serinfette mit PDI in Abhängigkeit von Polymerisationsgrad und Verdickeranteil resultierend aus TGA- und DSC-Messungen.

Fett [a]	\bar{P}_n [b]	ω_V [c] [Gew.-%]	VE-Zustand [d]	$T_{Z,98\%}$ [e] [°C]	$T_{1.Ab}$ [f] [°C]	$H_{1.Ab}$ [f] [J/g]
S1a-1.1	4,1 (5)	7,4 (10)	Gel	230,2	108,61 + 114,43	2,34
S1a-1.2	5,6 (10)	8,4 (10)	Gel	218,3	30,42 98,80 + 111,49	0,10 3,82
S1a-1.3	10,1 (15)	6,4 (10)	Gel-artig	218,7	77,63 126,16	0,34 4,31
S1a-2.1	4,2 (5)	14,5 (20)	Gel	221,4	30,96 125,28	0,21 9,23
S1a-2.2	8,1 (10)	13,7 (20)	Gel	220,1	23,05 111,64 + 123,18	0,17 8,48
S1a-2.3	14,6 (15)	13,0 (20)	Gel	218,2	105,20 + 123,80	10,22
S1a-3.1	3,4 (5)	21,3 (25)	Gel	214,8	42,70 115,85 + 132,09	0,88 11,62
S1a-3.2	6,6 (10)	20,8 (25)	Gel	213,2	26,85 121,21	0,17 13,46
S1a-3.3	6,8 (15)	20,6 (25)	Gel	210,1	105,59	12,42
S3a-2.1	3,7 (5)	11,8 (20)	Gel-artig	229,8	28,67 110,49 + 119,49	0,12 2,67
S3a-2.2	5,7 (10)	11,9 (20)	Gel-artig	211,0	106,34	1,44
S3a-2.3	8,8 (15)	11,5 (20)	Sol-artig	220,4	95,62 135,39	1,02 1,09
S3a-3.1	4,1 (5)	15,8 (25)	Gel	215,6	29,23 119,06	0,14 5,04
S3a-3.2	7,1 (10)	12,8 (25)	Sol-artig	209,0	113,20 141,05	3,41 0,12
S3a-3.3	9,6 (15)	11,3 (25)	Sol-artig	209,3	98,63 136,09	1,41 0,77
S4a-2.1	2,5 (5)	13,5 (20)	Gel	205,7	33,59 110,01	0,21 2,45
S4a-2.2	3,5 (10)	15,2 (20)	Gel	198,3	94,69	1,12
S4a-2.3	4,0 (15)	14,4 (20)	Gel	198,3	84,31	0,94
S4a-3.1	2,6 (5)	18,7 (25)	Gel	203,4	33,56 108,29	0,27 3,42
S4a-3.2	3,7 (10)	18,2 (25)	Gel	197,4	103,10	2,24
S4a-3.3	4,1 (15)	18,8 (25)	Gel	196,6	95,02	1,33

[a] Hergestellt durch *in-situ* Polymerisation in Kugelmühle mit Serinderivaten „S“ (decarboxyliert „1“, Methylester „3“, Ethylester „4“), PDI „a“ und Stearylamin in Ricinusöl. [b] Bestimmt mittels ¹H-NMR Endgruppenanalyse. [c] Nach Extraktion des Verdickers mit Ethylacetat. [d] Viskoelastischer Zustand des Fettes im LVE-Bereich (Amplitudentest) unter Berücksichtigung der Frequenzabhängigkeit (Frequenztest). [e] Zersetzungstemperatur des Fettes bei 2% Masseverlust (TGA). [f] Thermische Übergänge beim 1. Abkühlen (DSC).

Unter Verwendung des Diisocyanats PDI (a) wurden den bisherigen Ergebnissen folgend Zersetzungstemperaturen von 196,6–230,2 °C erreicht, für MDI (b) höhere Werte von 216,1–263,2 °C. Es lag der erwartete Einfluss des Verdickeranteils aufgrund der Auswertung als prozentualer Masseverlust vor (vergleiche Kapitel 4.2.3). Generell zeigte sich jedoch nur ein geringer Einfluss des Polymerisationsgrades auf die ermittelte Zersetzungstemperatur.

Die DSC-Ergebnisse der Serinfette im 1. Abkühlen wiesen zwei exotherme (strukturbildende) thermische Übergänge auf. Ein thermischer Übergang befand sich am Rand des Messbereichs bei rund 30 °C und kann gemäß bisheriger Ergebnisse temperaturabhängigen Änderungen der intermolekularen Wechselwirkungen und dahingehend Struktur des Fettes zugeschrieben werden, wobei es sich um keinen Sol-Gel-Übergang handeln muss.^[121, 162, 175] Ein weiterer thermischer Übergang trat oberhalb von 100 °C mitunter als doppelter Peak – diskret oder nicht basisliniengetrennt – auf. Folgende Abbildung 5.12 zeigt exemplarisch eine Gegenüberstellung des Wärmeflusses des Fettes **S1a-1.3** und eines daraus extrahierten Verdickers. Es wird deutlich, dass thermische Übergänge in diesem hohen Temperaturbereich Schmelze und Rekristallisation des erzeugten Polymers zugeordnet werden können.

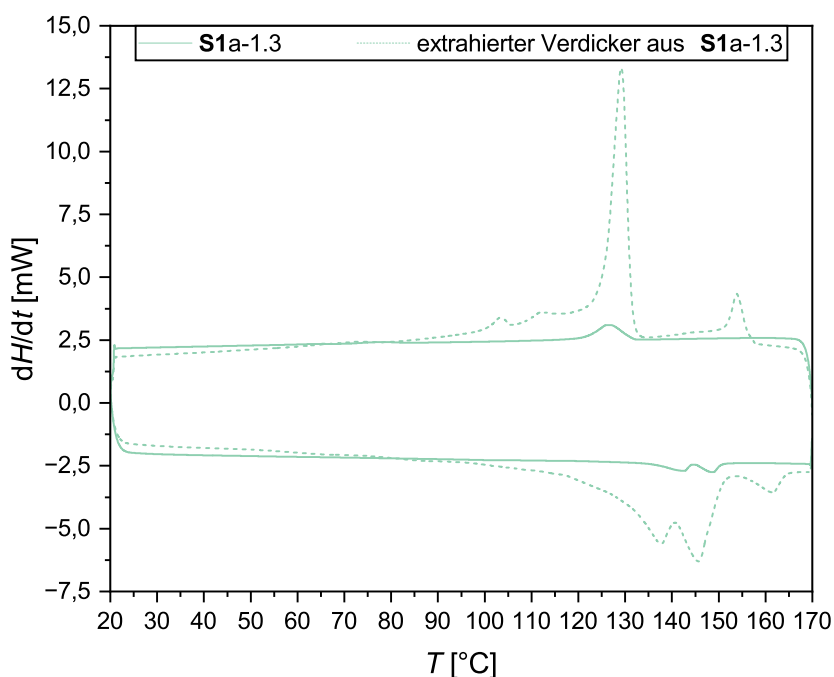


Abbildung 5.12: Auftragung des Wärmeflusses in Abhängigkeit der Temperatur als Ergebnis der DSC-Messungen beim 1. Abkühlen und 2. Aufheizen (Heiz- und Kühlrate 10 °C/min) für **S1a-1.3**, *in-situ* erzeugt mit 10 Gew.-% Verdicker aus Ethanolamin „**S1**“, PDI „a“ und Stearylamin in Ricinusöl, und den daraus extrahierten Verdicker ($\bar{P}_n = 10,1$).

Die Vielzahl an Maxima der thermischen Übergänge lässt darauf schließen, dass der *in-situ* polymerisierte Verdicker eine breite Molmassenverteilung aufweist sowie abweichende Kris-

tallstrukturen ausbildet. Insbesondere im 2. Aufheizen des Verdickers zeigte sich ein doppelter Schmelzpeak, welcher auch im DSC-Diagramm des zugehörigen Fettes auftrat. Yu *et al.*^[184] beobachten dies vermehrt für höhere Verdickeranteile unter Ausbildung verschiedener kristalliner Strukturen. Für gewöhnlich festgestellte thermische Übergänge der Fette konnten als einstelliger Enthalpiewert [J/g] quantifiziert werden. Insbesondere **S1a** zeigte jedoch mit steigendem Verdickeranteil und Polymerisationsgrad Werte oberhalb von 10 J/g für die Rekristallisation des Verdickers, was starke Verdicker-Verdicker-Wechselwirkungen auch innerhalb von Ricinusöl nahelegt.

Tabelle 5.5: Thermoanalytische Ergebnisse der Serinfette mit MDI in Abhängigkeit von Polymerisationsgrad und Verdickeranteil resultierend aus TGA- und DSC-Messungen.

Fett [a]	\bar{P}_n [b]	ω_V [c] [Gew.-%]	VE-Zustand [d]	$T_{Z,98\%}$ [e] [°C]	$T_{1.Ab}$ [f] [°C]	$H_{1.Ab}$ [f] [J/g]
S1b-1.1	3,3 (5)	7,5 (10)	Gel	263,2	52,26	0,85
S1b-1.2	6,0 (10)	7,2 (10)	Gel	252,1	29,77 160,76	0,11 0,24
S1b-1.3	7,9 (15)	6,5 (10)	Gel	261,2	160,90	0,38
S1b-2.1	1,8 (5)	17,7 (20)	Gel	248,8	58,36 91,29 158,99	1,84 0,15 0,14
S1b-2.2	4,5 (10)	16,0 (20)	Gel	245,6	44,27 161,22	0,39 0,22
S1b-2.3	5,4 (15)	16,6 (20)	Gel	244,1	28,24 160,30	0,08 0,64
S3b-2.1	3,8 (5)	7,9 (20)	Gel-artig	239,7	35,51	0,21
S3b-2.2	7,5 (10)	8,9 (20)	Sol-artig	225,2	58,18 149,21	0,15 0,55
S3b-2.3	8,5 (15)	6,9 (20)	Sol	237,3	96,76	
S3b-3.1	2,5 (5)	15,3 (25)	Gel-artig	228,3		
S4b-2.1	3,6 (5)	13,1 (20)	Gel	221,8	32,40	0,20
S4b-2.2	6,8 (10)	6,7 (20)	Sol	216,1	56,49 150,15	0,18 0,87
S4b-2.3	10,4 (15)	7,2 (20)	Sol-artig	226,0		

[a] Hergestellt durch *in-situ* Polymerisation in Kugelmühle mit Stearylamin, MDI „b“ und Serinderivaten „S“ (decarboxyliert „1“, Methylester „3“, Ethylester „4“) in Ricinusöl. [b] Bestimmt mittels ¹H-NMR Endgruppenanalyse. [c] Nach Extraktion des Verdickers mit Ethylacetat. [d] Viskoelastischer Zustand des Fettes im LVE-Bereich (Amplitudentest) unter Berücksichtigung der Frequenzabhängigkeit (Frequenztest). [e] Zersetzungstemperatur des Fettes bei 2% Masseverlust (TGA). [f] Thermische Übergänge beim 1. Abkühlen (DSC).

Verdicker unter Verwendung des Diisocyanats MDI (b) wiesen eine erhöhte Schmelztemperatur von 150–160 °C auf. Innerhalb der Fette dominierten diese thermischen Übergänge jedoch nicht und spiegelten lediglich einstellige Übergangsenthalpien wider.

Inwiefern die entsprechenden Wechselwirkungen zwischen den Verdickermolekülen in Suspension mit dem Öl erhalten bleiben oder verändert werden, war nicht Gegenstand dieser Forschungsarbeit.

6 Zusammenfassung

Das Ziel dieser Dissertation war die Synthese biobasierter Schmierfette mit polymeren Verdickern unter Verwendung von Aminosäuren und ihren Derivaten. Dieses Forschungsthema sollte dazu beitragen, ein weitergehendes Verständnis dafür zu gewinnen, wie sich verschiedene Einflussfaktoren einhergehend mit der Entwicklung nachhaltigerer Produkte auf Fetteigenschaften auswirken.

Die hier vorgestellte mechanochemische Methode der **Kugelmühlensynthese** als alternative Möglichkeit zur *in-situ* Polymerisation der polymeren Verdicker im Basisöl, stellte einen solchen Faktor dar. Diese Herangehensweise ermöglichte die Schmierfettsynthese ohne Lösungsmittel oder Auxilarien, unabhängig vom Aggregatzustand der Reagenzien. Die Durchführung ausgehend von der Raumtemperatur führte zu einer geringeren thermischen Belastung während der Reaktion, was zur Reduktion (toxischer) Zersetzungsprodukte als Bestandteil des Fettes, beispielsweise entstehend durch Degradation von Stearylamin, führen könnte. Diese Synthesemethode zeigte jedoch gegenüber der Schmelzpolymerisation in Abhängigkeit der Synthesetemperatur abweichende strukturelle Eigenschaften, sichtbar in der DSC durch reversible thermische Übergänge zwischen Raumtemperatur und 100 °C. Es lag nahe, dass es sich hierbei um temperaturabhängige viskoelastische Zustände in Form eines Gel-Sol-Übergangs handelte. Ein langsames Abkühlen aus der Schmelze führte zu insgesamt stabileren Fetten, wobei dieser Effekt ebenso durch eine gezielte Temperaturbehandlung, das so genannte Tempern, hervorgerufen werden konnte und mit einer Erhöhung von Festigkeit und Steifigkeit mit Zunahme der Fließgrenze um bis zu 15 Prozentpunkte einherging. Dieser Effekt war jedoch vollständig reversibel durch Homogenisierung.

Die Feststellung des erforderlichen Reagenzienverhältnisses über die bekannte CAROTHERS-GLEICHUNG war für diese Synthesemethode nicht zielführend. Stattdessen verhinderte der gewählte Äquivalent-Ansatz, basierend auf dem theoretischen molaren Verhältnis der Reagenzien im angestrebten Polymerisationsprodukt, einen Überschuss an Isocyanat zum Ende der Reaktion und führte zur erfolgreichen Polymerisation. Als maßgeblicher Faktor für die Wechselwirkungen zwischen Fett und Verdicker gilt das Verhältnis polarer zu unpolaren Atomgruppen des polymeren Verdickers. In Abhängigkeit der verwendeten Reagenzien,

besonders der Aminosäurederivate und Diisocyanate, stellte sich heraus, dass diese die so genannte Terminationseffektivität und somit die Vollständigkeit der Polymerisationsreaktion beeinflussen. Eine annähernd vollständige Reaktion konnte lediglich für aliphatische Verbindungen ohne Seitenketten erzeugt werden. Eine Nebenreaktion durch Reaktion von Ricinusöl mit PDI wurde jedoch als Einflussfaktor weitestgehend ausgeschlossen.

Lysin-fette dienten aufgrund der Vorarbeit durch JOPEN^[76] als Ausgangspunkt dieser Arbeit. Im Interesse stand insbesondere die Realisierung der Polymerisation der reinen Aminosäure L-Lysin, für welche aufgrund ihres ionischen Zustandes keine *in-situ* Polymerisation möglich war. Unter Verzicht auf harsche Reaktionsbedingungen und toxische Lösungsmittel gelang die Polymerisation in einem Ethanol-Wasser-Gemisch unter Zugabe der Base Triethylamin und anschließender Aufreinigung. Die Fettsynthese erfolgte anschließend als *Instant Verdicker* durch Einarbeitung mit der Kugelmühle.

Insgesamt führte der Einsatz von Seitenketten der Verdicker zur Erweichung der Fettsysteme gegenüber ihren seitenkettenfreien Systemen durch decarboxylierte Analoga. Hervorgehoben wurde das Verhältnis polarer zu unpolaren Strukturelementen und den damit einhergehenden veränderten Wechselwirkungen, ähnlich dem Einfluss durch die Veränderung der Terminationseffektivität. Diesen wurde ebenso eine geringere thermische Beständigkeit der Fettsysteme zugeschrieben. Dabei wiesen Fette unter Verwendung des decarboxylierten L-Lysins (1,5-Diaminopentan) die vergleichsweise höchste Steifigkeit mit bis zu 325 000 Pa mit zeitgleich höchster Festigkeit mit Fließgrenzen bis 23% dieser Arbeit auf, welche der gleichmäßigen Struktur des Verdickermoleküls durch gleiche Struktur der beiden Comonomere zugeordnet wurden. Interessanterweise zeigte sich, dass hinsichtlich tribologischer Untersuchungen mittels Schwing-Reib-Verschleiß-Tribometer des Kontaktes von Polyoxymethylen gegen Stahl selbst bei 25 Gew.-% Verdicker kein signifikanter Unterschied zum Ricinusöl auftrat und die Eigenschaften der Fette daher vom Ricinusöl dominiert werden sowie von dem Effekt der Frequenzabhängigkeit viskoelastischer Eigenschaften, insbesondere seitenkettenmodifizierter Systeme.

Als Vergleich zu diesem Verdickersystem wurden **Cystin-fette** betrachtet, bei denen es sich ebenfalls um Polyharnstoffsysteme handelte. Diese Systeme wiesen hohe Terminationseffektivitäten von 80–100% ähnlich denen der Lysin-fette auf, mit dem Unterschied, dass ebenso für aromatische Systeme gute Ergebnisse erzielt werden konnten, was mitunter dem Einsatz flüssiger Reagenzien zuzuschreiben ist. Hier sollte insbesondere der Einfluss der vorhandenen Disulfidbrücke im Cystinderivat auf die rheologischen Eigenschaften des Fet-

tes untersucht werden. Dieser zeigte sich bei vergleichbarem Verdickeranteil und Polymerisationsgrad über sehr weiche Fette nahe dem Sol-Gel-Übergang mit frequenzabhängigem Verhalten. Bezüglich der Verwendung des decarboxylierten Analogons Cystamin in Kombination mit PDI zeigte sich grundsätzlich ein entgegengesetzter Trend bezüglich der Festigkeit in Abhängigkeit des Polymerisationsgrades (\searrow) gegenüber dem vergleichbaren Lysin-derivat. Diese Wirkung wurde jedoch dem Einfluss des so genannten *Odd-Even*-Effektes zugeschrieben. Hervorgehoben werden konnte ein sprunghafter Anstieg der Steifigkeit kurz-kettiger Verdickersysteme unabhängig von verwendetem Diisocyanat und Cystinanalogen in Form des Speichermoduls im linear-viskoelastischen Bereich von 10 auf 20 Gew.-%, wobei die Festigkeit sowie länger-kettige Systeme von diesem Effekt unberührt blieben. Dies unterstreicht das Vorliegen einer kritischen Verdickerkonzentration für konsistente Eigenschaften von Schmierfetten, die gegebenenfalls zu Scheinkorrelationen führen könnten. Hinsichtlich thermischer Übergänge konnten keine solchen Trends beobachtet werden.

Serinfette stellten Poly(harnstoff-co-urethan)-Systeme dar. Der Einfluss einer geringeren Reaktivität der Hydroxylgruppe gegenüber der Aminogruppe anderer Aminosäurederivate zeigte sich über insgesamt schlechte Terminationseffektivitäten von rund 70% und somit einen geringen Anteil unpolarer Strukturelemente des Verdickers. Das geringere Molekulargewicht der Serinderivate als Comonomere führte zu einem verstärkten Effekt der Seitenkettenmodifizierung auf rheologische Eigenschaften. Dies zeigte sich insbesondere über die unerwartet hohe Steifigkeit bis 320 000 Pa der Fettsysteme unter Verwendung von Serinethylester mit PDI und war vermutlich einer erheblichen Veränderung des Verhältnisses aus polaren zu unpolaren Strukturelementen zuzuschreiben.

Hinsichtlich der Steifigkeit zeigten sich gegensätzliche Trends für aliphatische (\nearrow) und aromatische (\searrow) Systeme in Abhängigkeit des Polymerisationsgrades, bezüglich der Festigkeit waren solche Effekte aufgrund des Vorliegens seitenkettenmodifizierter Systeme unter Verwendung von MDI im Sol-Zustand nicht nachvollziehbar. Thermoanalytische Untersuchungen mittels DSC deuteten darauf hin, dass innerhalb des Fettes oberhalb von 100 °C Schmelze und Rekristallisation des polymeren Verdickers auftraten, was auf starke Verdicker-Verdicker-Wechselwirkungen hindeutet.

Die Ergebnisse dieser Dissertation zeigen, dass die strukturelle Diversität von Aminosäuren und ihren Derivaten geeignet ist, um als Comonomer verschiedene Einflüsse der Verdickerstruktur auf die Schmierfetteigenschaften zu untersuchen und zum Verständnis dieser Wechselwirkungen beizutragen.

7 Ausblick

Für die Entwicklung von **nachhaltigeren Alternativen** zu herkömmlichen Produkten ist eine kritische Perspektive gefragt: Ist das entwickelte Produkt bei Betrachtung des gesamten Prozesses im Sinne des *Life Cycle Assessments* wirklich nachhaltiger?

Der industrielle Einsatz neuartiger, biobasierter Schmierfette ist nur dann sinnvoll, wenn diese Systeme in Anwendung gleiche oder bessere *Performance* als verbreitete fossile Systeme liefern. Entstehen bereits durch geringfügig schlechtere Eigenschaften ein höherer Energieverbrauch und Verschleiß, handelt es sich um keine nachhaltigere Alternative mehr und der Ressourcenverbrauch liegt insgesamt höher. Auch der Ersatz von Schmierfetten für die Lebensdauerschmierung einer Maschine und die Inkompatibilität verschiedener Schmierfettarten erschweren die Entwicklung geeigneter Lösungen. Ebenso gilt es, die Herstellung in Bezug auf die Verwendung toxischer Chemikalien und Lösungsmittel zu hinterfragen: Formal wurden die Aminosäurefette dieser Dissertation aus nahezu 100% biobasierten Reagenzien hergestellt. Insbesondere dem Erhalt der Diisocyanate sowie seitenkettenmodifizierten Aminosäuren ging jedoch eine lösungsmittel- und hilfsstoffintensive Synthese voraus. Das **Recycling der Abfallströme** kann für diesen Fall nicht gewährleistet werden.

Die Definition von Bio-Schmierstoffen liefert noch weitere Kriterien hinsichtlich der biologischen Abbaubarkeit, Umwelttoxizität und der Einsatzfähigkeit in spezifischen Anwendungsszenarien.^[64] Zwar ist davon auszugehen, dass die in dieser Dissertation genannten Fette aufgrund ihres hohen Anteils an Ricinusöl und dem Einsatz polymerer Verdicker erstere Kriterien erfüllen, weiterführende Untersuchungen haben diesbezüglich jedoch nicht stattgefunden.

Die in dieser Dissertation gesammelten Daten bieten einen Ausgangspunkt für weiterführende Untersuchungen mit Ziel des Verständnisses über die strukturellen und synthetischen Einflüsse auf die Eigenschaften eines Schmierfettes, welches mittelfristig zur Entwicklung eines Baukastensystems für die Zusammensetzung und Herstellung dieser beitragen kann. Der Vergleich verschiedener Fettsysteme hinsichtlich der **Struktur-Eigenschafts-Beziehungen** zeigte, dass sich identifizierte Trends zunächst nicht über verschiedene Ver-

dickersysteme hinweg pauschalisieren lassen. So beeinflussen sich Verdickeranteil, Polymerisationsgrad, Seitenkettenmodifikation und die Struktur des Rückgrats eines polymeren Verdickers teils gegenseitig. Auch ein Zusammenhang des viskolastischen Erscheinungsbildes mit thermischen Übergängen und Änderungen der intermolekularen Struktur war nicht ersichtlich. Fortführende, temperaturabhängige Strukturanalytik mittels Röntgenstrukturanalyse oder Rasterelektronenmikroskopie könnte zur Klärung verschiedenster Beobachtungen und Struktureffekte beitragen.

Auch die Löslichkeit des Verdickers im Öl ist aufgrund der schlechten Datenlage für unwirksame Verdickersystem ein bislang weitgehend unbeachteter konzeptioneller Faktor der Schmierfettentwicklung. Die gesammelten Daten könnten für die Entwicklung eines Modells über Löslichkeitsparameter der Verdickermoleküle im Vergleich zum Basisöl genutzt werden.^[123]

Ebenso bleibt die Wahl einer geeigneten Synthesemethode Forschungsgegenstand. Die industrielle Verwendung einer Form der hier eingesetzten Kugelmühle ist prinzipiell keine Neuerung. Es ist jedoch in Frage zu stellen, ob es sich hierbei um die synthetisch sinnvollste **Methode für die Fettsynthese** handelt oder andere mechanochemische Methoden, wie die Extrusion, unter Temperatureinwirkung und in kontinuierlichem Betrieb vorteilhafter wären. Hinzu kommt der Prozess der Nachbehandlung zur *in-situ* Polymerisation des Verdickers im Basisöl, welcher Struktur und Eigenschaften prägen kann.^[168]

Inwiefern diese Methoden aufgrund ihres Energieverbrauchs einen Vorteil gegenüber verbreiteten Schmelz- oder Lösungsmittelpolymerisationen aufweisen, bleibt offen. Sie bieten lediglich eine bessere Chance für die Reaktion von Reagenzien mit schlechter Löslichkeit, Reaktivität oder hohen Schmelzpunkten.

Die gesammelten Ergebnisse dieser Dissertation bieten einen Ansatzpunkt für weitere Untersuchungen der komplexen Zusammenhänge von Schmierfetten – losgelöst vom Ansatzpunkt der Nachhaltigkeit. Durch den gezielten Einsatz von Seitenketten können die Eigenschaften eines Fettes angepasst und auf die spezifische Anwendung zugeschnitten werden. Eine Abschätzung in Bezug auf mögliche Einsatzgebiete sollte jedoch lediglich nach Zugabe anwendungsspezifischer Additive und darauffolgender Analytik erfolgen. Zahlreiche weitere Aminosäuren bilden mögliche Ausgangsstoffe für die Synthese biobasierter, polymerer Verdicker für Schmierfette.

8 Danksagung

An dieser Stelle möchte ich mich bei allen bedanken, die mich bei meiner Forschung persönlich, fachlich und finanziell unterstützt haben.

Meinem Doktorvater Prof. Dr. Ralf Weberskirch danke ich für die Möglichkeit, mein Wunschthema in einer Promotion fortzuführen. Herrn Prof. Dr. Claus Czeslik danke ich für die Übernahme des Zweitgutachtens.

Ein besonderer Dank gilt Janick Weßelmann und Dr. Wiebke Schnettger für die zahlreichen fachlichen wie privaten Diskussionen im gemeinsamen Büro, sowie Shenja Over, Wibke Langenkamp, Dieu Frosien, David Mroß, Dr. Marvin Dieter, Dr. Nils Stamm, Dr. Yannik Olszowy und Dr. Florian Pätzold für die gemeinsame Zeit im Arbeitskreis.

Ich freue mich, dass ich meine Auszubildenden Bianca Beck, Ann-Sophie Adolph und Leandro Straeter auf Ihrem Weg zum Berufsabschluss begleiten durfte, und bedanke mich für die stets helfenden Hände. Stellvertretend für alle Studierenden, die ich während meiner Promotion betreuen durfte, möchte ich Tim Stuck und Timo Müller für den Beitrag im Rahmen ihrer Masterarbeiten danken.

Besonders hervorheben möchte ich Dr. Patrick Degen (Carl Bechem GmbH) für die umfangreiche fachliche Unterstützung und die gute Zusammenarbeit, sowie Dr. Max Jopen (Carl Bechem GmbH), der mich für das Thema der Schmierfette begeistert und über die gesamte Zeit begleitet hat.

Den Mitarbeitenden des Fachbereichs Organische Chemie Katja Weber, Silvia Lessing, Andrea Bokelmann, Christopher Hamelmann und Kim Vogt danke ich für die Bereitstellung des organisatorischen Rahmens, zudem Dr. Alexandra Behler für das immer offene Ohr.

Unterstützt haben mich an der Technischen Universität Dortmund mit zahlreichen Analyseergebnissen darüber hinaus das NMR-Labor unter der Leitung von Dr. Bastian Grabe, das Zentrum für Massenspektrometrie unter der Leitung von Dr. Sebastian Zühlke, sowie Markus Hüffner mit der Elementaranalyse. Ein großer Dank gilt dem Präparationslabor der Fakultät Physik für die Bereitstellung der Kugelmühle.

Patrick Beau (Optimol Instruments Prüftechnik GmbH) und Stephan Henzler (Carl Bechem GmbH) danke ich für die Kooperation zu tribologischen Untersuchungen meiner Schmierfette. Ebenso danke ich Elina Timofeeva (Carl Bechem GmbH) für die Bestätigung meiner Forschungsergebnisse zur Lysinpolymerisation.

Für Reisestipendien zum Besuch von Fachkonferenzen danke ich der Gesellschaft Deutscher Chemiker e. V. und der Frauenförderung der Technischen Universität Dortmund.

Ein besonderer Dank gilt meiner Familien und meinen Freunden für ihr Verständnis und die Motivation, herausfordernde Situationen zu überwinden.

All die Erfahrungen, die ich mit den genannten Personen gemeinsam sammeln durfte, geben mir die Möglichkeit, meinen beruflichen Weg nun nach meinen Wünschen weiter zu gestalten.

Vielen Dank!

9 Experimententeil

Der folgende Experimententeil beschreibt die Fettsynthese mittels Kugelmühle (Kapitel 9.1), die dafür benötigten Reagenzienverhältnisse (Kapitel 9.2) sowie die Entsalzung der Edukte (Kapitel 9.4) und Herstellung der *Instant Verdicker* mit L-Lysin (Kapitel 9.5). Zudem wird die Temperaturbehandlung von Fetten erläutert (Kapitel 9.3). Kapitel 9.6 thematisiert abschließend die verschiedenen analytischen Methoden.

9.1 Fettsynthese in der Kugelmühle

Für die Herstellung der Fette wurde eine Planetenkugelmühle des Typs *PM 100 CM* (Retsch GmbH) verwendet. Die Mahlbecher wiesen die Spezifikation *comfort* aus rostfreiem Stahl (Werkstoff 1.4034, X46Cr13) auf. Es wurden Stahlkugeln mit einem Durchmesser von 6 mm eingesetzt (Werkstoff 1.3505, 100Cr6, DIN 5401, Sturm Präzision GmbH). Ein 50 mL Mahlbecher wurde für die Synthese von 20 g Fett mit 95 g Stahlkugeln verwendet, ein 125 mL Mahlbecher diente für die Herstellung von 50 g Fett mit 238 g Stahlkugeln. RETSCH^[185] nennt als Richtwert für die Befüllung des Mahlbeckers eine gleichmäßige Volumenverteilung von Probe zu Kugeln zu Luftraum. In der Masterarbeit von MÜLLER^[133] wurde abweichend eine Planetenkugelmühle des Typs *PM 100* (Retsch GmbH) verwendet. Ebenso wurde für die Proben **L3b-2.1**, **L3b-2.2**, **L3d-2.1**, **L4d-2.1**, **L4b-2.1** und **L4b-2.2** ein 250 mL Mahlbecher mit Wolframcarbid-Innenbeschichtung eingesetzt. Die Probenbefüllung wurde zum 125 mL Mahlbecher gleich gehalten, die Kugelbefüllung jedoch auf 275 g erhöht.

Im Rahmen dieser Arbeit wurden zwei verschiedene Ansätze verfolgt: Die *in-situ* Verdickersynthese im Basisöl sowie die nachträgliche Einarbeitung des Verdickers ins Öl.

9.1.1 *in-situ* Synthese des Verdickers

Für die Fettsynthese wurden zunächst die Stahlkugeln in den Mahlbecher gefüllt. Anschließend wurden die monofunktionelle und bifunktionelle Komponente darüber geschüttet sowie die Reagenzien mit dem Basisöl überschichtet. Zuletzt wurde das Diisocyanat hinzugegeben. Die Probe wurde für 1 h bei 400 rpm in der Kugelmühle prozessiert und das Rohfett

erhalten. Die Präparation ist exemplarisch in Abbildung 9.1 dargestellt. Es ist zu beachten, dass Stearylamin und weitere grobkörnige Komponenten vor der Zugabe mittels Mörser zerkleinert werden mussten, da eine gleichmäßige Prozessierung sonst nicht möglich war.

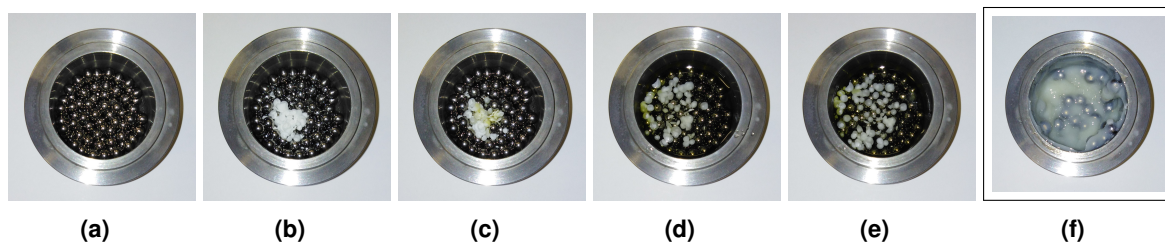


Abbildung 9.1: Exemplarische Präparation eines Fettes in der Kugelmühle anhand eines Fettes des Typs **L1a**: (a) Vorlage der Stahlkugeln, (b) Zugabe Stearylamin, (c) Zugabe 1,5-Diaminopentan, (d) Überschichtung mit Ricinusöl, (e) Zugabe von PDI, (f) erhaltenes Rohfett nach Kugelmühlensynthese.

Durch anschließendes Walzen der Probe mit einem Dreiwalzwerk *EXAKT 35* (EXAKT Advanced Technologies GmbH) wurden zunächst die Stahlkugeln abgetrennt, welche im Einfüllspalt verblieben, und anschließend die Probe durch mehrfaches Walzen homogenisiert. Die Probe wurde in eine Petrischale überführt und anschließend im Fett eingeschlossene Luft durch Vakuum entfernt. Vor der weiteren Verarbeitung wurde die Probe für mindestens 24 h bei Raumbedingungen ruhen gelassen.

9.1.2 *ex-situ* Synthese des Verdickers

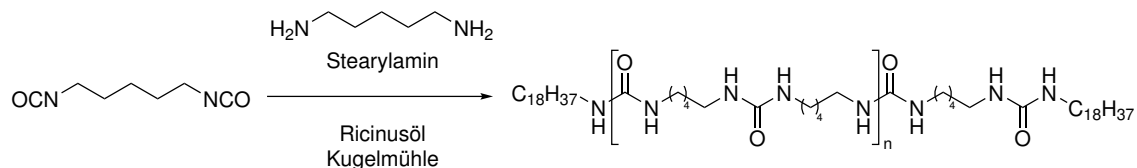
Für die Fettsynthese wurden zunächst die Stahlkugeln in den Mahlbecher gefüllt. Anschließend wurde der zerkleinerte Verdicker (siehe Kapitel 9.5), auch als *Instant Verdicker* bezeichnet, hinzugegeben und mit dem Basisöl überschichtet. Die weitere Synthese erfolgte analog zu Kapitel 9.1.1.

9.2 Reagenzien zur Fettsynthese

Die nachfolgenden Abschnitte liefern die Verhältnisse der Reagenzien, die für die Fettsynthese gemäß Äquivalent-Ansatz benötigt wurden:

L1a Seite 99	L4d Seite 105	S3a Seite 110	C1a Seite 115
L2a Seite 101	L1b Seite 106	S4a Seite 111	C3a Seite 116
L3a Seite 102	L3b Seite 107	S1b Seite 112	C1b Seite 117
L3d Seite 103	L4b Seite 108	S3b Seite 113	C3b Seite 118
L4a Seite 104	S1a Seite 109	S4b Seite 114	ST Seite 119
			HDAa ... Seite 120

9.2.1 Fette des Typs L1a



Für die Kugelmühlensynthese der Fette **L1a** wurden 1,5-Pentamethylen-diisocyanat (PDI), 1,5-Diaminopentan (LysD) und Stearylamin (C18Amin) in Ricinusöl nach Äquivalent-Ansatz gemäß Tabelle 9.1 eingesetzt.

Tabelle 9.1: Reagenzienmengen für die Synthese der Fette **L1a** (Teil 1).

Fett	\bar{P}_n [a]	ω_V [b] [Gew.-%]	Reagenz	M [g·mol ⁻¹]	n [mmol]	m [mg]
L1a-1.1	2,5 (5)	12,3 (10)	PDI	154,17	6,08	936,75
			LysD	102,18	5,06	517,38
			C18Amin	269,52	2,03	545,87
			Ricinussöl			18000,00
L1a-1.2	4,3 (15)	11,8 (10)	PDI	154,17	7,05	1087,02
			LysD	102,18	6,61	675,43
			C18Amin	269,52	0,88	237,54
			Ricinussöl			18000,00
L1a-1.3	6,5 (10)	9,6 (10)	PDI	154,17	6,76	1041,46
			LysD	102,18	6,14	627,51
			C18Amin	269,52	1,23	331,03
			Ricinussöl			18000,00
L1a-2.1	3,5 (5)	19,8 (20)	PDI	154,17	12,15	1873,49
			LysD	102,18	10,13	1034,77
			C18Amin	269,52	4,05	1091,74
			Ricinussöl			16000,00
L1a-2.2	4,1 (10)	22,6 (20)	PDI	154,17	13,51	2082,92
			LysD	102,18	12,28	1255,02
			C18Amin	269,52	2,46	662,06
			Ricinussöl			16000,00
L1a-2.3	4,3 (15)	23,7 (20)	PDI	154,17	14,10	2174,05
			LysD	102,18	13,22	1350,87
			C18Amin	269,52	1,76	475,08
			Ricinussöl			16000,00
L1a-3.1	3,8 (5)	25,4 (25)	PDI	154,17	37,98	5854,66
			LysD	102,18	31,65	3233,65
			C18Amin	269,52	12,66	3411,69
			Ricinussöl			37500,00
L1a-3.2	5,1 (10)	28,0 (25)	PDI	154,17	42,22	6509,11
			LysD	102,18	38,38	3921,95
			C18Amin	269,52	7,68	2068,94
			Ricinussöl			37500,00
L1a-3.3	7,0 (10)	24,9 (25)	PDI	154,17	42,22	6509,11
			LysD	102,18	38,38	3921,95
			C18Amin	269,52	7,68	2068,94
			Ricinussöl			37500,00

[a] Bestimmt mittels ¹H-NMR Endgruppenanalyse. [b] Nach Extraktion des Verdickers mit Ethylacetat.

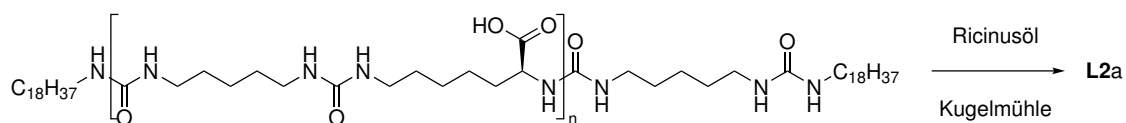
Diese Verdicker wurden zudem *in-situ* für abweichende Versuchsreihen hergestellt:

Tabelle 9.2: Reagenzienmengen für die Synthese der Fette **L1a** (Teil 2).

Fett	\bar{P}_n [a]	ω_v [b] [Gew.-%]	Reagenz	M [g·mol ⁻¹]	n [mmol]	m [mg]
L1a-H	3,6 (10)	24,7 (20)	PDI	154,17	13,51	2082,92
			LysD	102,18	12,28	1255,02
			C18Amin	269,52	2,46	662,06
			Ricinusöl			16000,00
L1a-T	3,8 (10)	14,6 (10)	PDI	154,17	6,76	1041,46
			LysD	102,18	6,14	627,51
			C18Amin	269,52	1,23	331,03
			Ricinusöl			18000,00
L1a-W	5,0 (10)	28,0 (25)	PDI	154,17	42,22	6509,11
			LysD	102,18	38,38	3921,95
			C18Amin	269,52	7,68	2068,94
			Ricinusöl			37500,00
L1a-PAO6	5,4 (10)	19,4 (20)	PDI	154,17	13,51	2082,92
			LysD	102,18	12,28	1255,02
			C18Amin	269,52	2,46	662,06
			PAO6-Öl			16000,00
L1a-PAO40	5,3 (10)	17,8 (20)	PDI	154,17	13,51	2082,92
			LysD	102,18	12,28	1255,02
			C18Amin	269,52	2,46	662,06
			PAO40-Öl			16000,00
L1a-BS150	6,4 (10)	17,7 (20)	PDI	154,17	13,51	2082,92
			LysD	102,18	12,28	1255,02
			C18Amin	269,52	2,46	662,06
			BS150-Öl			16000,00
L1a-RZ L1a-STK-RT	4,2 (10)	23,5 (20)	PDI	154,17	13,51	2082,92
			LysD	102,18	12,28	1255,02
			C18Amin	269,52	2,46	662,06
			Ricinusöl			16000,00
L1a-STK-50 [c]	6,1 (10)	20,5 (20)	PDI	154,17	13,51	2082,92
			LysD	102,18	12,28	1255,02
			C18Amin	269,52	2,46	662,06
			Ricinusöl			16000,00
L1a-STK-100 [d]	4,6 (10)	20,6 (20)	PDI	154,17	13,51	2082,92
			LysD	102,18	12,28	1255,02
			C18Amin	269,52	2,46	662,06
			Ricinusöl			16000,00

[a] Bestimmt mittels ¹H-NMR Endgruppenanalyse. [b] Nach Extraktion des Verdickers mit Ethylacetat. [c] Öl vor Reaktion temperiert auf 50 °C. [d] Öl vor Reaktion temperiert auf 100 °C.

9.2.2 Fette des Typs L2a



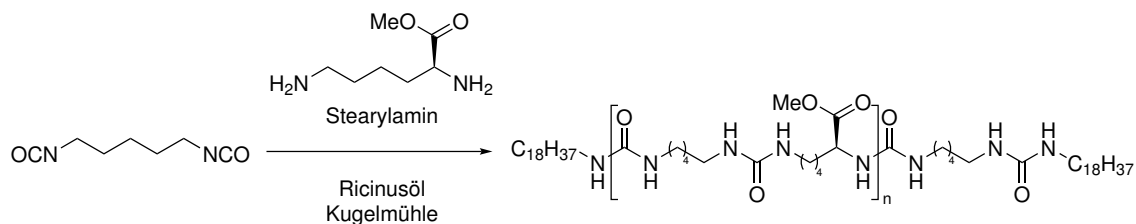
Die Fette **L2a** wurden in der Kugelmühle aus dem jeweiligen *Instant Verdicker* **LP4** in Ricinusöl erzeugt. Die entsprechende Menge der Reagenzien ist in Tabelle 9.3 festgehalten. Die Synthese des Verdickers ist in Kapitel 9.5 sowie Tabelle 9.25 beschrieben.

Tabelle 9.3: Reagenzienmengen für die Synthese der Fette **L2a** mit *Instant Verdicker* **LP4**.

Fett	\bar{P}_n [a]	ω_V [b] [Gew.-%]	Reagenz	<i>m</i> [mg]
L2a-3.1	1,2	22,2 (25)	LP4.1BR Ricinusöl	5000,00 15000,00
L2a-3.2	2,8	22,5 (25)	LP4.2BR Ricinusöl	5000,00 15000,00
L2a-3.3	4,0	24,0 (25)	LP4.3BR LP4.4BR Ricinusöl	4306,00 697,40 15000,00
L2a-3.4	5,6	22,0 (25)	LP4.5BR LP4.6BR Ricinusöl	1099,10 3901,60 15000,00

[a] Bestimmt mittels $^1\text{H-NMR}$ Endgruppenanalyse. [b] Nach Extraktion des Verdickers mit Ethylacetat.

9.2.3 Fette des Typs L3a



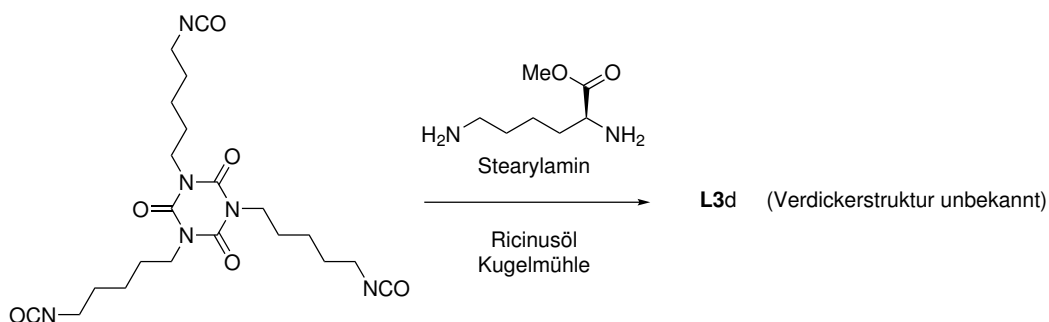
Für die Kugelmühlensynthese der Fette **L3a** wurden 1,5-Pentamethyldiisocyanat (PDI), L-Lysinmethylester (LysOMe) und Stearylamin (C18Amin) in Ricinusöl nach Äquivalent-Ansatz gemäß Tabelle 9.4 eingesetzt.

Tabelle 9.4: Reagenzienmengen für die Synthese der Fette **L3a**.

Fett	\bar{P}_n [a]	ω_v [b] [Gew.-%]	Reagenz	M [g·mol ⁻¹]	n [mmol]	m [mg]
L3a-3.1	3,7 (5)	16,6 (25)	PDI	154,17	33,11	5104,63
			LysOMe	160,22	27,59	4420,74
			C18Amin	269,52	11,04	2974,63
			Ricinusöl			37500,00
L3a-3.2	6,2 (8)	16,7 (25)	PDI	154,17	35,07	5406,00
			LysOMe	160,22	31,17	4993,84
			C18Amin	269,52	7,79	2100,16
			Ricinusöl			37500,00
L3a-3.3	8,5 (10)	15,6 (25)	PDI	154,17	35,83	5524,60
			LysOMe	160,22	32,58	5219,39
			C18Amin	269,52	6,52	1756,01
			Ricinusöl			37500,00

[a] Bestimmt mittels ¹H-NMR Endgruppenanalyse. [b] Nach Extraktion des Verdickers mit Ethylacetat.

9.2.4 Fette des Typs L3d



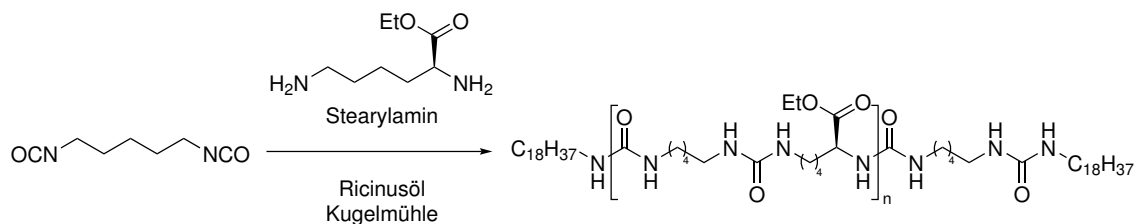
Für die Kugelmühlensynthese der Fette **L3d** wurden 1,5-Pentamethyldiisocyanat-Trimer (TPDI), L-Lysinmethylester (LysOMe) und Stearylamin (C18Amin) in Ricinusöl nach Äquivalent-Ansatz (bezogen auf funktionelle Gruppen nach Spaltung des Isocyanurats) gemäß Tabelle 9.5 eingesetzt.

Tabelle 9.5: Reagenzienmengen für die Synthese der Fette **L3d**.

Fett	\bar{P}_n [a]	ω_V [b] [Gew.-%]	Reagenz	M [g·mol ⁻¹]	n [mmol]	m [mg]
L3d-2.1	3,1 (5)	19,6 (20)	TPDI	462,51	8,83	4083,71
			LysOMe	160,22	22,07	3536,59
			C18Amin	269,52	8,83	2379,70
			Ricinusöl			40000,00
L3d-2.2	5,0 (10)	19,3 (20)	TPDI	462,51	9,56	4419,68
			LysOMe	160,22	26,06	4175,51
			C18Amin	269,52	5,21	1404,81
			Ricinusöl			40000,00
L3d-3.1	4,1 (5)	25,2 (25)	TPDI	462,51	11,04	5104,63
			LysOMe	160,22	27,59	4420,74
			C18Amin	269,52	11,04	2974,63
			Ricinusöl			37500,00
L3d-3.2	5,8 (10)	22,7 (25)	TPDI	462,51	11,94	5524,60
			LysOMe	160,22	32,58	5219,39
			C18Amin	269,52	6,52	1756,01
			Ricinusöl			37500,00

[a] Bestimmt mittels ¹H-NMR Endgruppenanalyse. [b] Nach Extraktion des Verdickers mit Ethylacetat.

9.2.5 Fette des Typs L4a



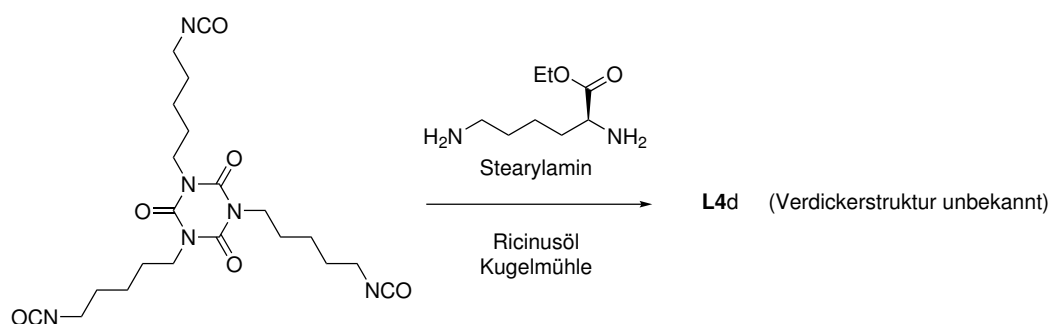
Für die Kugelmühlensynthese der Fette **L4a** wurden 1,5-Pentamethyldiisocyanat (PDI), L-Lysinethylester (LysOEt) und Stearylamin (C18Amin) in Ricinusöl nach Äquivalent-Ansatz gemäß Tabelle 9.6 eingesetzt.

Tabelle 9.6: Reagenzienmengen für die Synthese der Fette **L4a**.

Fett	\bar{P}_n [a]	ω_V [b] [Gew.-%]	Reagenz	M [g·mol ⁻¹]	n [mmol]	m [mg]
L4a-3.1	3,5 (5)	17,0 (25)	PDI	154,17	32,12	4951,33
			LysOEt	174,24	26,76	4663,38
			C18Amin	269,52	10,71	2885,29
			Ricinusöl			37500,00
L4a-3.2	5,8 (10)	16,2 (25)	PDI	154,17	34,57	5329,76
			LysOEt	174,24	31,43	5476,16
			C18Amin	269,52	6,29	1694,08
			Ricinusöl			37500,00

[a] Bestimmt mittels ¹H-NMR Endgruppenanalyse. [b] Nach Extraktion des Verdickers mit Ethylacetat.

9.2.6 Fette des Typs L4d



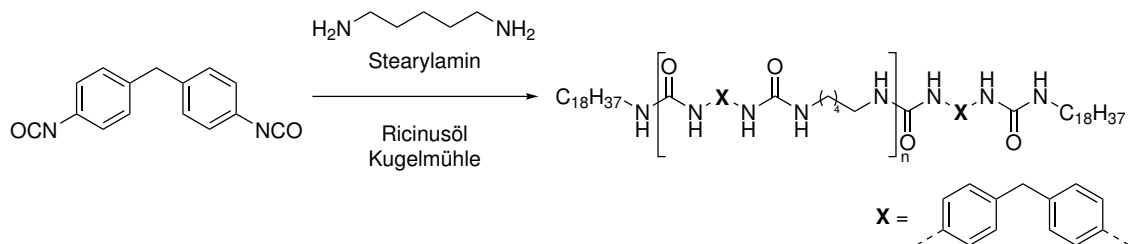
Für die Kugelmühlensynthese der Fette **L4d** wurden 1,5-Pentamethyldiisocyanat-Trimer (TPDI), L-Lysinethylester (LysOEt) und Stearylamin (C18Amin) in Ricinusöl nach Äquivalent-Ansatz (bezogen auf funktionelle Gruppen nach Spaltung des Isocyanurats) gemäß Tabelle 9.7 eingesetzt.

Tabelle 9.7: Reagenzienmengen für die Synthese der Fette **L4d**.

Fett	\bar{P}_n [a]	ω_V [b] [Gew.-%]	Reagenz	M [g·mol ⁻¹]	n [mmol]	m [mg]
L4d-2.1	3,3 (5)	21,1 (20)	TPDI	462,51	8,56	3961,06
			LysOEt	174,24	21,41	3730,71
			C18Amin	269,52	8,56	2308,23
			Ricinusöl			40000,00
L4d-2.2	6,3 (10)	17,2 (20)	TPDI	462,51	9,22	4263,81
			LysOEt	174,24	25,14	4380,93
			C18Amin	269,52	5,03	1355,26
			Ricinusöl			40000,00
L4d-3.1	5,4 (5)	24,9 (25)	TPDI	462,51	10,71	4951,33
			LysOEt	174,24	26,76	4663,38
			C18Amin	269,52	10,71	2885,29
			Ricinusöl			37500,00
L4d-3.2	5,8 (10)	24,2 (25)	TPDI	462,51	11,52	5329,76
			LysOEt	174,24	31,43	5476,16
			C18Amin	269,52	6,29	1694,08
			Ricinusöl			37500,00

[a] Bestimmt mittels ¹H-NMR Endgruppenanalyse. [b] Nach Extraktion des Verdickers mit Ethylacetat.

9.2.7 Fette des Typs L1b



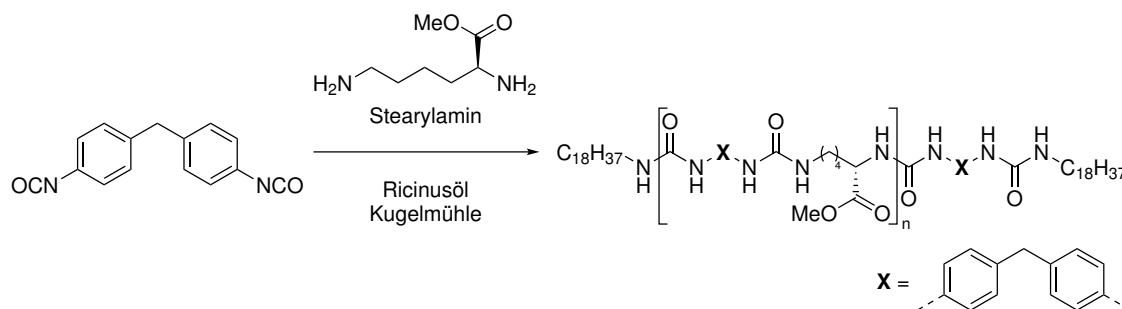
Für die Kugelmühlensynthese der Fette **L1b** wurden 4,4'-Diphenylmethandiisocyanat (MDI), 1,5-Diaminopentan (LysD) und Stearylamin (C18Amin) in Ricinusöl nach Äquivalent-Ansatz gemäß Tabelle 9.8 eingesetzt.

Tabelle 9.8: Reagenzienmengen für die Synthese der Fette **L1b**.

Fett	\bar{P}_n [a]	ω_v [b] [Gew.-%]	Reagenz	M [g·mol ⁻¹]	n [mmol]	m [mg]
L1b-1.1	2,2 (5)	14,0 (10)	MDI	250,26	4,70	1177,00
			LysD	102,18	3,92	400,48
			C18Amin	269,52	1,57	422,53
			Ricinusöl			18000,00
L1b-1.2	4,6 (10)	10,6 (10)	MDI	250,26	5,10	1276,33
			LysD	102,18	4,64	473,75
			C18Amin	269,52	0,93	249,92
			Ricinusöl			18000,00
L1b-1.3	5,4 (15)	10,5 (10)	MDI	250,26	5,27	1318,04
			LysD	102,18	4,94	504,53
			C18Amin	269,52	0,66	177,43
			Ricinusöl			18000,00
L1b-2.1	3,1 (5)	21,1 (20)	MDI	250,26	9,41	2353,99
			LysD	102,18	7,94	800,95
			C18Amin	269,52	3,14	845,05
			Ricinusöl			16000,00
L1b-2.2	3,6 (15)	23,2 (20)	MDI	250,26	10,53	2636,08
			LysD	102,18	9,88	1009,05
			C18Amin	269,52	1,32	354,87
			Ricinusöl			16000,00
L1b-2.3	4,3 (10)	21,8 (20)	MDI	250,26	10,20	2552,65
			LysD	102,18	9,27	947,51
			C18Amin	269,52	1,85	499,84
			Ricinusöl			16000,00
L1b-H	4,0 (10)	23,5 (20)	MDI	250,26	10,20	2552,65
			LysD	102,18	9,27	947,51
			C18Amin	269,52	1,85	499,84
			Ricinusöl			16000,00

[a] Bestimmt mittels ¹H-NMR Endgruppenanalyse. [b] Nach Extraktion des Verdickers mit Ethylacetat.

9.2.8 Fette des Typs L3b



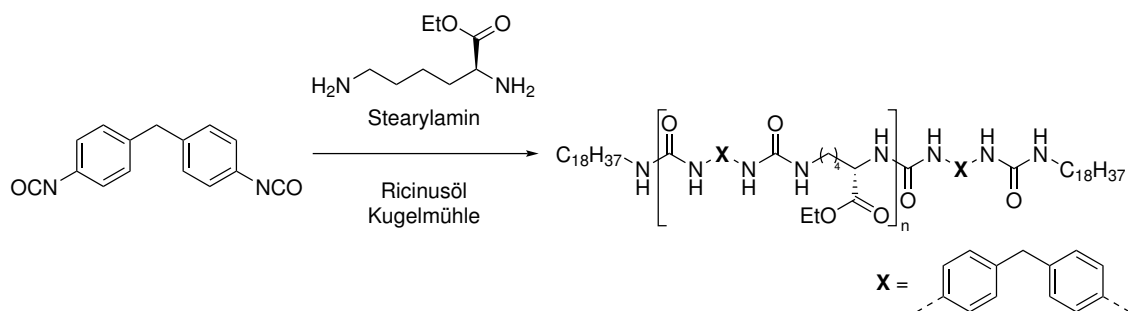
Für die Kugelmühlensynthese der Fette **L3b** wurden 4,4'-Diphenylmethandiisocyanat (MDI), L-Lysinmethylester (LysOMe) und Stearylamin (C18Amin) in Ricinusöl nach Äquivalent-Ansatz gemäß Tabelle 9.9 eingesetzt.

Tabelle 9.9: Reagenzienmengen für die Synthese der Fette **L3b**.

Fett	\bar{P}_n [a]	ω_V [b] [Gew.-%]	Reagenz	M [g·mol ⁻¹]	n [mmol]	m [mg]
L3b-2.1	5,6 (5)	10,6 (20)	MDI	250,26	21,11	5284,03
			LysOMe	160,22	17,60	2819,07
			C18Amin	269,52	7,04	1896,90
			Ricinusöl			40000,00
L3b-2.2	10,2 (10)	9,1 (20)	MDI	250,26	22,48	5624,87
			LysOMe	160,22	20,43	3273,72
			C18Amin	269,52	4,09	1101,41
			Ricinusöl			40000,00
L3b-3.1	6,8 (5)	13,8 (25)	MDI	250,26	26,39	6605,04
			LysOMe	160,22	21,99	3523,84
			C18Amin	269,52	8,80	2371,12
			Ricinusöl			37500,00
L3b-3.2	10,8 (10)	12,5 (25)	MDI	250,26	28,10	7031,08
			LysOMe	160,22	25,54	4092,15
			C18Amin	269,52	5,11	1376,76
			Ricinusöl			37500,00
L3b-4.1	3,4 (5)	21,9 (30)	MDI	250,26	31,67	7926,04
			LysOMe	160,22	26,39	4228,61
			C18Amin	269,52	10,56	2845,35
			Ricinusöl			35000,00
L3b-4.2	13,9 (10)	13,0 (30)	MDI	250,26	33,71	8437,30
			LysOMe	160,22	30,65	4910,58
			C18Amin	269,52	6,13	1652,12
			Ricinusöl			35000,00

[a] Bestimmt mittels ¹H-NMR Endgruppenanalyse. [b] Nach Extraktion des Verdickers mit Ethylacetat.

9.2.9 Fette des Typs L4b



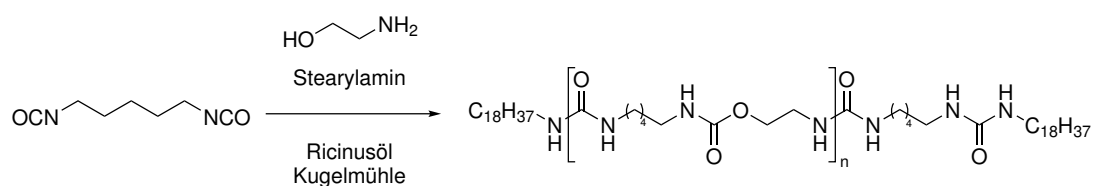
Für die Kugelmühlensynthese der Fette **L4b** wurden 4,4'-Diphenylmethandiisocyanat (MDI), L-Lysinethylester (LysOEt) und Stearylamin (C18Amin) in Ricinusöl nach Äquivalent-Ansatz gemäß Tabelle 9.10 eingesetzt.

Tabelle 9.10: Reagenzienmengen für die Synthese der Fette **L4b**.

Fett	\bar{P}_n [a]	ω_v [b] [Gew.-%]	Reagenz	M [g·mol ⁻¹]	n [mmol]	m [mg]
L4b-2.1	5,0 (5)	11,6 (20)	MDI	250,26	20,61	5156,76
			LysOEt	174,24	17,17	2992,04
			C18Amin	269,52	6,87	1851,21
			Ricinusöl			40000,00
L4b-2.2	11,5 (10)	9,4 (20)	MDI	250,26	21,85	5468,14
			LysOEt	174,24	19,86	3461,14
			C18Amin	269,52	3,97	1070,72
			Ricinusöl			40000,00
L4b-3.1	6,5 (5)	12,9 (25)	MDI	250,26	25,76	6445,94
			LysOEt	174,24	21,46	3740,05
			C18Amin	269,52	8,59	2314,01
			Ricinusöl			37500,00
L4b-3.2	9,5 (10)	12,8 (25)	MDI	250,26	27,31	6835,18
			LysOEt	174,24	24,83	4326,42
			C18Amin	269,52	4,97	1338,40
			Ricinusöl			37500,00

[a] Bestimmt mittels ¹H-NMR Endgruppenanalyse. [b] Nach Extraktion des Verdickers mit Ethylacetat.

9.2.10 Fette des Typs S1a



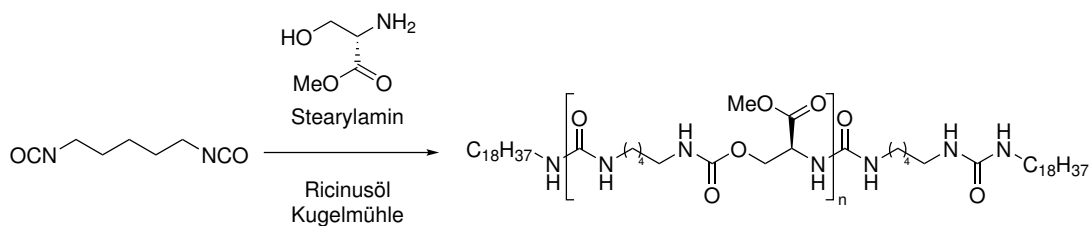
Für die Kugelmühlensynthese der Fette **S1a** wurden 1,5-Pentamethyldiisocyanat (PDI), Ethanolamin (SerD) und Stearylamin (C18Amin) in Ricinusöl nach Äquivalent-Ansatz gemäß Tabelle 9.11 eingesetzt.

Tabelle 9.11: Reagenzienmengen für die Synthese der Fette **S1a**.

Fett	\bar{P}_n [a]	ω_V [b] [Gew.-%]	Reagenz	M [g·mol ⁻¹]	n [mmol]	m [mg]
S1a-1.1	4,1 (5)	7,4 (10)	PDI	154,17	6,78	1045,53
			SerD	61,08	5,65	341,12
			C18Amin	269,52	2,26	609,26
			Ricinusöl			18000,00
S1a-1.2	5,6 (10)	8,4 (10)	PDI	154,17	7,73	1191,86
			SerD	61,08	7,03	429,30
			C18Amin	269,52	1,41	378,84
			Ricinusöl			18000,00
S1a-1.3	10,1 (15)	6,4 (10)	PDI	154,17	8,16	1257,88
			SerD	61,08	7,65	467,24
			C18Amin	269,52	1,02	274,88
			Ricinusöl			18000,00
S1a-2.1	4,2 (5)	14,5 (20)	PDI	154,17	13,56	2091,06
			SerD	61,08	11,30	690,42
			C18Amin	269,52	4,52	1218,52
			Ricinusöl			16000,00
S1a-2.2	8,1 (10)	13,7 (20)	PDI	154,17	15,46	2383,72
			SerD	61,08	14,06	858,60
			C18Amin	269,52	2,81	757,67
			Ricinusöl			16000,00
S1a-2.3	14,6 (15)	13,0 (20)	PDI	154,17	16,32	2515,76
			SerD	61,08	15,30	934,48
			C18Amin	269,52	2,04	549,75
			Ricinusöl			16000,00
S1a-3.1	3,4 (5)	21,3 (25)	PDI	154,17	16,95	2613,82
			SerD	61,08	14,13	863,03
			C18Amin	269,52	5,65	1523,15
			Ricinusöl			15000,00
S1a-3.2	6,6 (10)	20,8 (25)	PDI	154,17	19,33	2979,65
			SerD	61,08	17,57	1073,26
			C18Amin	269,52	3,51	947,09
			Ricinusöl			15000,00
S1a-3.3	6,8 (15)	20,6 (25)	PDI	154,17	20,40	3144,70
			SerD	61,08	19,12	1168,10
			C18Amin	269,52	2,55	687,19
			Ricinusöl			15000,00
S1a-H	6,6 (10)	16,3 (20)	PDI	154,17	15,46	2383,72
			SerD	61,08	14,06	858,60
			C18Amin	269,52	2,81	757,67
			Ricinusöl			16000,00

[a] Bestimmt mittels ¹H-NMR Endgruppenanalyse. [b] Nach Extraktion des Verdickers mit Ethylacetat.

9.2.11 Fette des Typs S3a



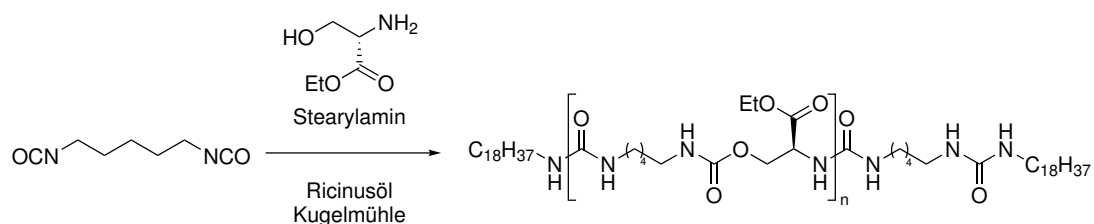
Für die Kugelmühlensynthese der Fette **S3a** wurden 1,5-Pentamethyldiisocyanat (PDI), L-Serinmethylester (SerOMe) und Stearylamin (C18Amin) in Ricinusöl nach Äquivalent-Ansatz gemäß Tabelle 9.12 eingesetzt.

Tabelle 9.12: Reagenzienmengen für die Synthese der Fette **S3a**.

Fett	\bar{P}_n [a]	ω_v [b] [Gew.-%]	Reagenz	M [g·mol ⁻¹]	n [mmol]	m [mg]
S3a-2.1	3,7 (5)	11,8 (20)	PDI	154,17	11,65	1796,45
			SerOMe	119,12	9,71	1156,70
			C18Amin	269,52	3,88	1046,85
			Ricinusöl			16000,00
S3a-2.2	5,7 (10)	11,9 (20)	PDI	154,17	12,84	1979,93
			SerOMe	119,12	11,68	1390,74
			C18Amin	269,52	2,34	629,33
			Ricinusöl			16000,00
S3a-2.3	8,8 (15)	11,5 (20)	PDI	154,17	13,35	2058,79
			SerOMe	119,12	12,52	1491,32
			C18Amin	269,52	1,67	449,89
			Ricinusöl			16000,00
S3a-3.1	4,1 (5)	15,8 (25)	PDI	154,17	14,57	2245,56
			SerOMe	119,12	12,14	1445,88
			C18Amin	269,52	4,86	1308,56
			Ricinusöl			15000,00
S3a-3.2	7,1 (10)	12,8 (25)	PDI	154,17	16,05	2474,92
			SerOMe	119,12	14,59	1738,42
			C18Amin	269,52	2,92	786,66
			Ricinusöl			15000,00
S3a-3.3	9,6 (15)	11,3 (25)	PDI	154,17	16,69	2573,48
			SerOMe	119,12	15,65	1864,15
			C18Amin	269,52	2,09	562,37
			Ricinusöl			15000,00

[a] Bestimmt mittels ¹H-NMR Endgruppenanalyse. [b] Nach Extraktion des Verdickers mit Ethylacetat.

9.2.12 Fette des Typs S4a



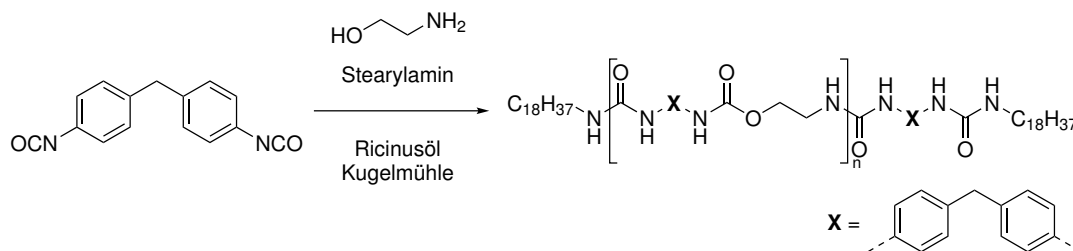
Für die Kugelmühlensynthese der Fette **S4a** wurden 1,5-Pentamethyldiisocyanat (PDI), L-Serinethylester (SerOEt) und Stearylamin (C18Amin) in Ricinusöl nach Äquivalent-Ansatz gemäß Tabelle 9.13 eingesetzt.

Tabelle 9.13: Reagenzienmengen für die Synthese der Fette **S4a**.

Fett	\bar{P}_n [a]	ω_V [b] [Gew.-%]	Reagenz	M [g·mol ⁻¹]	n [mmol]	m [mg]
S4a-2.1	2,5 (5)	13,5 (20)	PDI	154,17	11,27	1737,29
			SerOEt	133,15	9,39	1250,33
			C18Amin	269,52	3,76	1012,37
			Ricinusöl			16000,00
S4a-2.2	3,5 (10)	15,2 (20)	PDI	154,17	12,34	1902,06
			SerOEt	133,15	11,22	1493,36
			C18Amin	269,52	2,24	604,58
			Ricinusöl			16000,00
S4a-2.3	4,0 (15)	14,4 (20)	PDI	154,17	12,79	1972,20
			SerOEt	133,15	11,99	1596,82
			C18Amin	269,52	1,60	430,97
			Ricinusöl			16000,00
S4a-3.1	2,6 (5)	18,7 (25)	PDI	154,17	14,09	2171,62
			SerOEt	133,15	11,74	1562,92
			C18Amin	269,52	4,70	1265,47
			Ricinusöl			15000,00
S4a-3.2	3,7 (10)	18,2 (25)	PDI	154,17	15,42	2377,57
			SerOEt	133,15	14,02	1866,71
			C18Amin	269,52	2,80	755,72
			Ricinusöl			15000,00
S4a-3.3	4,1 (15)	18,8 (25)	PDI	154,17	15,99	2465,25
			SerOEt	133,15	14,99	1996,03
			C18Amin	269,52	2,00	538,72
			Ricinusöl			15000,00

[a] Bestimmt mittels ¹H-NMR Endgruppenanalyse. [b] Nach Extraktion des Verdickers mit Ethylacetat.

9.2.13 Fette des Typs S1b



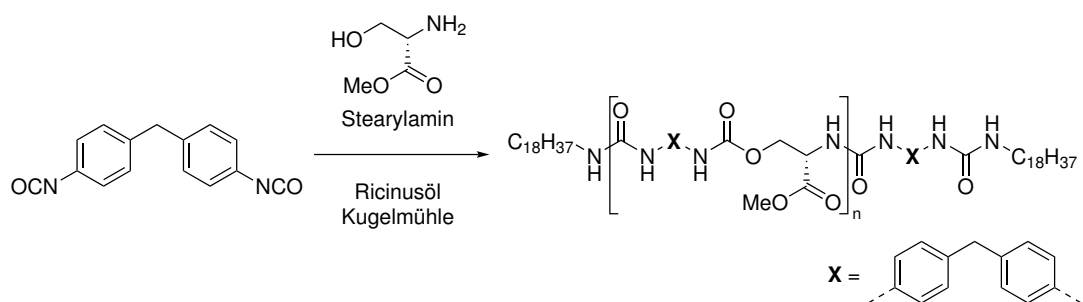
Für die Kugelmühlensynthese der Fette **S1b** wurden 4,4'-Diphenylmethandiisocyanat (MDI), Ethanolamin (SerD) und Stearylamin (C18Amin) in Ricinusöl nach Äquivalent-Ansatz gemäß Tabelle 9.14 eingesetzt.

Tabelle 9.14: Reagenzienmengen für die Synthese der Fette **S1b**.

Fett	\bar{P}_n [a]	ω_v [b] [Gew.-%]	Reagenz	M [g·mol ⁻¹]	n [mmol]	m [mg]
S1b-1.1	3,3 (5)	7,5 (10)	MDI	250,26	5,12	1280,09
			SerD	61,08	4,26	260,38
			C18Amin	269,52	1,71	459,54
			Ricinusöl			18000,00
S1b-1.2	6,0 (10)	7,2 (10)	MDI	250,26	5,64	1410,73
			SerD	61,08	5,12	313,03
			C18Amin	269,52	1,02	276,24
			Ricinusöl			18000,00
S1b-1.3	7,9 (15)	6,5 (10)	MDI	250,26	5,86	1466,87
			SerD	61,08	5,50	335,66
			C18Amin	269,52	0,73	197,47
			Ricinusöl			18000,00
S1b-2.1	1,8 (5)	17,7 (20)	MDI	250,26	10,23	2560,18
			SerD	61,08	8,53	520,75
			C18Amin	269,52	3,41	919,07
			Ricinusöl			16000,00
S1b-2.2	4,5 (10)	16,0 (20)	MDI	250,26	11,27	2821,46
			SerD	61,08	10,25	626,07
			C18Amin	269,52	2,05	552,47
			Ricinusöl			16000,00
S1b-2.3	5,4 (15)	16,6 (20)	MDI	250,26	11,72	2933,73
			SerD	61,08	10,99	671,33
			C18Amin	269,52	1,47	394,94
			Ricinusöl			16000,00
S1b-H	4,1 (10)	17,6 (20)	MDI	250,26	11,27	2821,46
			SerD	61,08	10,25	626,07
			C18Amin	269,52	2,05	552,47
			Ricinusöl			16000,00

[a] Bestimmt mittels ¹H-NMR Endgruppenanalyse. [b] Nach Extraktion des Verdickers mit Ethylacetat.

9.2.14 Fette des Typs S3b



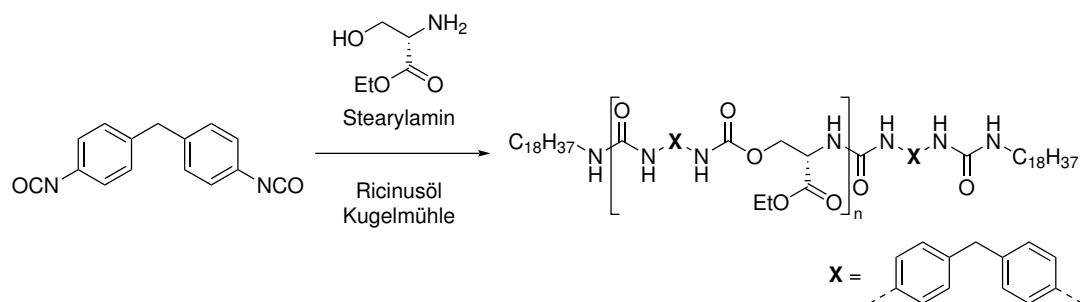
Für die Kugelmühlensynthese der Fette **S3b** wurden 4,4'-Diphenylmethandiisocyanat (MDI), L-Serinmethylester (SerOMe) und Stearylamin (C18Amin) in Ricinusöl nach Äquivalent-Ansatz gemäß Tabelle 9.15 eingesetzt.

Tabelle 9.15: Reagenzienmengen für die Synthese der Fette **S3b**.

Fett	\bar{P}_n [a]	ω_V [b] [Gew.-%]	Reagenz	M [g·mol ⁻¹]	n [mmol]	m [mg]
S3b-2.1	3,8 (5)	7,9 (20)	MDI	250,26	9,10	2278,36
			SerOMe	119,12	7,59	903,73
			C18Amin	269,52	3,03	817,90
			Ricinusöl			16000,00
S3b-2.2	7,5 (10)	8,9 (20)	MDI	250,26	9,81	2456,20
			SerOMe	119,12	8,92	1062,85
			C18Amin	269,52	1,78	480,95
			Ricinusöl			16000,00
S3b-2.3	8,5 (15)	6,9 (20)	MDI	250,26	10,11	2530,27
			SerOMe	119,12	9,48	1129,11
			C18Amin	269,52	1,26	340,62
			Ricinusöl			16000,00
S3b-3.1	2,5 (5)	15,3 (25)	MDI	250,26	11,38	2847,95
			SerOMe	119,12	9,48	1129,67
			C18Amin	269,52	3,79	1022,38
			Ricinusöl			15000,00

[a] Bestimmt mittels ¹H-NMR Endgruppenanalyse. [b] Nach Extraktion des Verdickers mit Ethylacetat.

9.2.15 Fette des Typs S4b



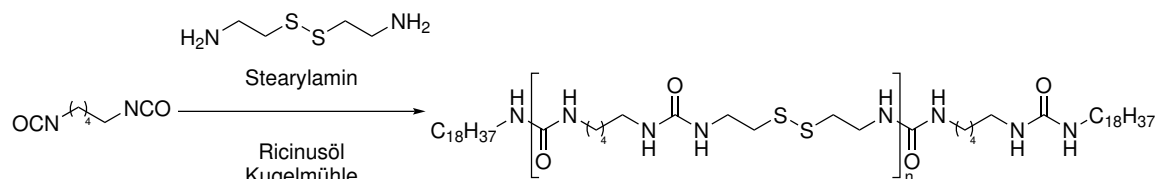
Für die Kugelmühlensynthese der Fette **S4b** wurden 4,4'-Diphenylmethandiisocyanat (MDI), L-Serinethylester (SerOEt) und Stearylamin (C18Amin) in Ricinusöl nach Äquivalent-Ansatz gemäß Tabelle 9.16 eingesetzt.

Tabelle 9.16: Reagenzienmengen für die Synthese der Fette **S4b**.

Fett	\bar{P}_n [a]	ω_V [b] [Gew.-%]	Reagenz	M [g·mol ⁻¹]	n [mmol]	m [mg]
S4b-2.1	3,6 (5)	13,1 (20)	MDI	250,26	8,87	2219,32
			SerOEt	133,15	7,39	983,97
			C18Amin	269,52	2,96	796,71
			Ricinusöl			16000,00
S4b-2.2	6,8 (10)	6,7 (20)	MDI	250,26	9,52	2381,68
			SerOEt	133,15	8,65	1151,96
			C18Amin	269,52	1,73	466,36
			Ricinusöl			16000,00
S4b-2.3	10,4 (15)	7,2 (20)	MDI	250,26	9,79	2448,87
			SerOEt	133,15	9,17	1221,47
			C18Amin	269,52	1,22	329,67
			Ricinusöl			16000,00

[a] Bestimmt mittels ¹H-NMR Endgruppenanalyse. [b] Nach Extraktion des Verdickers mit Ethylacetat.

9.2.16 Fette des Typs C1a



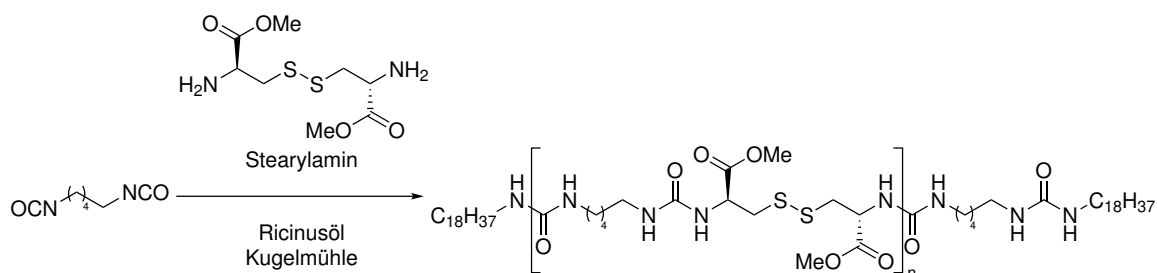
Für die Kugelmühlensynthese der Fette **C1a** wurden 1,5-Pentamethyldiisocyanat (PDI), Cystamin (2CysD) und Stearylamin (C18Amin) in Ricinusöl nach Äquivalent-Ansatz gemäß Tabelle 9.17 eingesetzt.

Tabelle 9.17: Reagenzienmengen für die Synthese der Fette **C1a**.

Fett	\bar{P}_n [a]	ω_V [b] [Gew.-%]	Reagenz	M [g·mol ⁻¹]	n [mmol]	m [mg]
C1a-1.1	3,8 (5)	9,5 (10)	PDI	154,17	5,39	831,32
			2CysD	152,27	4,49	684,25
			C18Amin	269,52	1,80	484,43
			Ricinusöl			18000,00
C1a-1.2	5,7 (10)	8,6 (10)	PDI	154,17	5,85	902,62
			2CysD	152,27	5,32	810,48
			C18Amin	269,52	1,06	286,90
			Ricinusöl			18000,00
C1a-1.3	10,4 (15)	9,4 (10)	PDI	154,17	6,05	932,62
			2CysD	152,27	5,67	863,58
			C18Amin	269,52	0,76	203,80
			Ricinusöl			18000,00
C1a-2.1	3,6 (5)	17,5 (20)	PDI	154,17	10,78	1662,63
			2CysD	152,27	8,99	1368,50
			C18Amin	269,52	3,59	968,87
			Ricinusöl			16000,00
C1a-2.2	9,3 (20)	17,7 (20)	PDI	154,17	12,31	1868,28
			2CysD	152,27	11,73	1785,67
			C18Amin	269,52	1,17	316,05
			Ricinusöl			16000,00
C1a-2.3	10,1 (15)	13,5 (20)	PDI	154,17	12,10	1865,24
			2CysD	152,27	11,34	1727,16
			C18Amin	269,52	1,51	407,60
			Ricinusöl			16000,00
C1a-H	7,0 (10)	19,1 (20)	PDI	154,17	11,71	1805,24
			2CysD	152,27	10,64	1620,96
			C18Amin	269,52	2,13	573,80
			Ricinusöl			16000,00

[a] Bestimmt mittels ¹H-NMR Endgruppenanalyse. [b] Nach Extraktion des Verdickers mit Ethylacetat.

9.2.17 Fette des Typs C3a



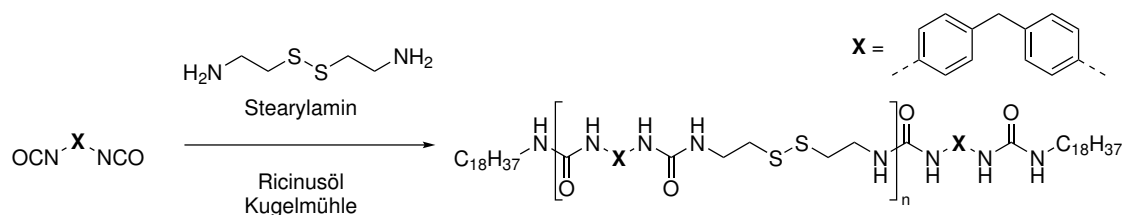
Für die Kugelmühlensynthese der Fette **C3a** wurden 1,5-Pentamethyldiisocyanat (PDI), L-Cystinmethylester (2CysOMe) und Stearylamin (C18Amin) in Ricinusöl nach Äquivalent-Ansatz gemäß Tabelle 9.18 eingesetzt.

Tabelle 9.18: Reagenzienmengen für die Synthese der Fette **C3a**.

Fett	\bar{P}_n [a]	ω_v [b] [Gew.-%]	Reagenz	M [g·mol ⁻¹]	n [mmol]	m [mg]
C3a-1.1	2,7 (5)	9,8 (10)	PDI	154,17	4,28	659,36
			2CysOMe	268,35	3,56	956,40
			C18Amin	269,52	1,43	384,23
			Ricinusöl			18000,00
C3a-1.2	4,8 (15)	9,0 (10)	PDI	154,17	4,55	701,67
			2CysOMe	268,35	4,27	1145,00
			C18Amin	269,52	0,57	153,33
			Ricinusöl			18000,00
C3a-1.3	6,9 (10)	4,9 (10)	PDI	154,17	4,47	689,60
			2CysOMe	268,35	4,07	1091,20
			C18Amin	269,52	0,81	219,19
			Ricinusöl			18000,00
C3a-2.1	3,0 (5)	18,5 (20)	PDI	154,17	8,55	1318,73
			2CysOMe	268,35	7,13	1912,81
			C18Amin	269,52	2,95	768,46
			Ricinusöl			16000,00
C3a-2.2	5,7 (10)	17,0 (20)	PDI	154,17	8,95	1379,21
			2CysOMe	268,35	8,13	2182,41
			C18Amin	269,52	1,63	438,39
			Ricinusöl			16000,00
C3a-2.3	6,9 (15)	16,8 (20)	PDI	154,17	9,10	1403,34
			2CysOMe	268,35	8,53	2289,99
			C18Amin	269,52	1,14	306,66
			Ricinusöl			16000,00

[a] Bestimmt mittels ¹H-NMR Endgruppenanalyse. [b] Nach Extraktion des Verdickers mit Ethylacetat.

9.2.18 Fette des Typs C1b



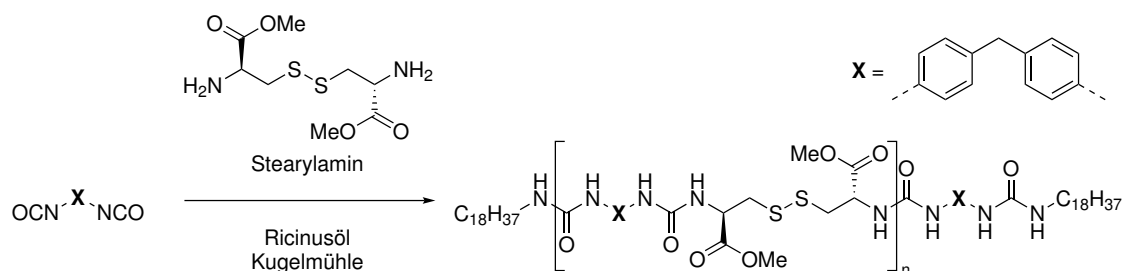
Für die Kugelmühlensynthese der Fette **C1b** wurden 4,4'-Diphenylmethandiisocyanat (MDI), Cystamin (2CysD) und Stearylamin (C18Amin) in Ricinusöl nach Äquivalent-Ansatz gemäß Tabelle 9.19 eingesetzt.

Tabelle 9.19: Reagenzienmengen für die Synthese der Fette **C1b**.

Fett	\bar{P}_n [a]	ω_V [b] [Gew.-%]	Reagenz	M [g·mol ⁻¹]	n [mmol]	m [mg]
C1b-1.1	5,2 (5)	9,1 (10)	MDI	250,26	4,28	1071,79
			2CysD	152,27	3,57	543,46
			C18Amin	269,52	1,43	384,76
			Ricinusöl			18000,00
C1b-1.2	6,0 (10)	9,3 (10)	MDI	250,26	4,57	1143,53
			2CysD	152,27	4,15	632,55
			C18Amin	269,52	0,83	223,92
			Ricinusöl			18000,00
C1b-1.3	7,8 (15)	9,0 (10)	MDI	250,26	4,69	1172,98
			2CysD	152,27	4,39	669,12
			C18Amin	269,52	0,59	157,91
			Ricinusöl			18000,00
C1b-1.4	8,9 (20)	10,0 (10)	MDI	250,26	4,75	1189,02
			2CysD	152,27	4,52	689,03
			C18Amin	269,52	0,45	121,95
			Ricinusöl			18000,00
C1b-2.1	4,3 (5)	21,0 (20)	MDI	250,26	8,57	2143,57
			2CysD	152,27	7,14	1086,92
			C18Amin	269,52	2,86	769,51
			Ricinusöl			16000,00
C1b-2.2	5,7 (10)	21,7 (20)	MDI	250,26	9,14	2287,07
			2CysD	152,27	8,31	1265,10
			C18Amin	269,52	1,66	447,83
			Ricinusöl			16000,00
C1b-2.3	8,9 (15)	20,6 (20)	MDI	250,26	9,37	2345,96
			2CysD	152,27	8,79	1338,23
			C18Amin	269,52	1,17	315,81
			Ricinusöl			16000,00
C1b-2.4	9,5 (20)	20,6 (20)	MDI	250,26	9,50	2378,03
			2CysD	152,27	9,05	1378,06
			C18Amin	269,52	0,90	243,91
			Ricinusöl			16000,00
C1b-H	6,5 (10)	21,3 (20)	MDI	250,26	9,14	2287,07
			2CysD	152,27	8,31	1265,10
			C18Amin	269,52	1,66	447,83
			Ricinusöl			16000,00

[a] Bestimmt mittels ¹H-NMR Endgruppenanalyse. [b] Nach Extraktion des Verdickers mit Ethylacetat.

9.2.19 Fette des Typs C3b



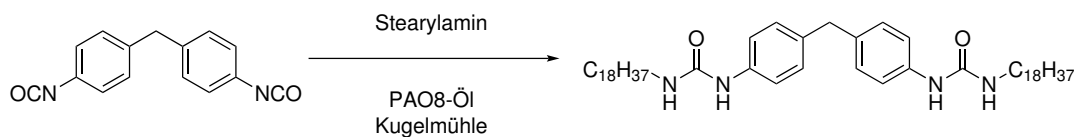
Für die Kugelmühlensynthese der Fette **C3b** wurden 4,4'-Diphenylmethandiisocyanat (MDI), L-Cystinmethylester (2CysOMe) und Stearylamin (C18Amin) in Ricinusöl nach Äquivalent-Ansatz gemäß Tabelle 9.20 eingesetzt.

Tabelle 9.20: Reagenzienmengen für die Synthese der Fette **C3b**.

Fett	\bar{P}_n [a]	ω_v [b] [Gew.-%]	Reagenz	M [g·mol ⁻¹]	n [mmol]	m [mg]
C3b-1.1	1,7 (5)	10,2 (10)	MDI	250,26	3,55	887,88
			2CysOMe	268,35	2,96	793,38
			C18Amin	269,52	1,18	318,74
			Ricinusöl			18000,00
C3b-1.2	3,9 (15)	7,4 (10)	MDI	250,26	3,73	934,63
			2CysOMe	268,35	3,50	939,55
			C18Amin	269,52	0,47	125,82
			Ricinusöl			18000,00
C3b-1.3	4,5 (10)	6,9 (10)	MDI	250,26	3,68	921,40
			2CysOMe	268,35	3,35	898,18
			C18Amin	269,52	0,67	180,42
			Ricinusöl			18000,00
C3b-2.1	2,3 (5)	18,9 (20)	MDI	250,26	7,10	1775,76
			2CysOMe	268,35	5,91	1586,76
			C18Amin	269,52	2,37	637,48
			Ricinusöl			16000,00
C3b-2.2	4,4 (10)	14,4 (20)	MDI	250,26	7,36	1842,80
			2CysOMe	268,35	6,69	1796,36
			C18Amin	269,52	1,34	360,84
			Ricinusöl			16000,00
C3b-2.3	6,0 (15)	14,6 (20)	MDI	250,26	7,47	1869,26
			2CysOMe	268,35	7,00	1879,10
			C18Amin	269,52	0,93	251,64
			Ricinusöl			16000,00

[a] Bestimmt mittels ¹H-NMR Endgruppenanalyse. [b] Nach Extraktion des Verdickers mit Ethylacetat.

9.2.20 Fette des Typs ST



Für die Kugelmühlensynthese des Fettes **STK-RT** wurden 4,4'-Diphenylmethandiisocyanat (MDI) und Stearylamin (C18Amin) in PAO8-Öl gemäß Tabelle 9.21 eingesetzt.

Tabelle 9.21: Reagenzienmengen für die Synthese des Fettes **STK-RT**.

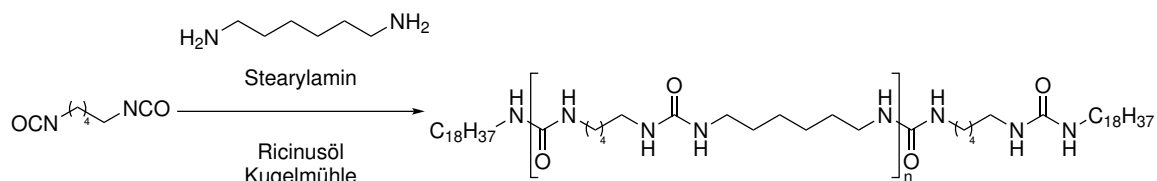
Fett	ω_V [Gew.-%]	Reagenz	M [g·mol ⁻¹]	n [mmol]	m [mg]
STK-RT	16	MDI	250,26	4,05	1014,61
		C18Amin	269,52	8,11	2185,39
		PAO8-Öl			16000,00

Abweichend wurden folgende Proben **STR** (Tabelle 9.22), hergestellt im Laborreaktor bei verschiedenen Temperaturen von 100–180°C, von PATRICK DEGEN (Carl Bechem GmbH) bereitgestellt. Dazu wurden 4,4'-Diphenylmethandiisocyanat (MDI) und Stearylamin (C18Amin) in PAO8-Öl vorgelegt und bei der jeweiligen Temperatur für 30 Minuten gerührt.

Tabelle 9.22: Reagenzienmengen für die Synthese der Fette **STR**.

Fett	ω_V [Gew.-%]	Reagenz	M [g·mol ⁻¹]	n [mmol]	m [g]
STR-100\120\140\160\180	16	MDI	250,26	101,36	25,37
		C18Amin	269,52	202,71	54,63
		PAO8-Öl			420,00

9.2.21 Fette des Typs HDAa



Für die Kugelmühlensynthese der Fette **HDAa** wurden 1,5-Pentamethylen-diisocyanat (PDI), 1,6-Diaminohexan (HDA) und Stearylamin (C18Amin) in Ricinusöl nach Äquivalent-Ansatz gemäß Tabelle 9.23 eingesetzt.

Tabelle 9.23: Reagenzienmengen für die Synthese der Fette **HDAa**.

Fett	\bar{P}_n [a]	ω_V [b] [Gew.-%]	Reagenz	M [g·mol ⁻¹]	n [mmol]	m [mg]
HDAa-1.1	6,4 (5)	8,3 (10)	PDI	154,17	5,87	904,62
			HDA	116,22	4,89	568,24
			C18Amin	269,52	1,96	527,15
			Ricinusöl			18000,00
HDAa-1.2	14,2 (15)	8,7 (10)	PDI	154,17	6,74	1038,86
			HDA	116,22	6,32	734,13
			C18Amin	269,52	0,84	227,01
			Ricinusöl			18000,00
HDAa-1.3	16,3 (10)	8,5 (10)	PDI	154,17	6,48	998,45
			HDA	116,22	5,89	684,19
			C18Amin	269,52	1,18	317,36
			Ricinusöl			18000,00

[a] Bestimmt mittels ¹H-NMR Endgruppenanalyse. [b] Nach Extraktion des Verdickers mit Ethylacetat.

9.3 Temperaturbehandlung von Fetten

Die rheologischen Eigenschaften von Fetten konnten durch gezielte Temperaturbehandlung beeinflusst werden. Hierbei fanden zum einen Kleinversuche bei verschiedenen Temperaturen, wie beschrieben in Kapitel 3.5, zum anderen das systematische Tempern aller Fettproben (siehe Anhang) bei 100 °C statt.

9.3.1 Kleinproben

3 g eines Fettes wurden in ein 10 mL Schraubdeckelglas mit perforiertem Deckel gefüllt. Ein Ölbad mit Metallblock, aus welchem Hohlräume für die Halterung von Schraubdeckelgläsern ausgefräst waren, wurde auf die gewünschte Temperatur (50, 75, 100, 125, 150 °C) erhitzt. Anschließend wurden die gefüllten Schraubdeckelgläser darin platziert, sodass die Fettproben vollständig im Öl versanken. Die Proben verblieben zwei Stunden bei der jeweiligen Temperatur, wurden anschließend aus dem Ölbad entnommen und bei Raumtemperatur über Nacht abgekühlt.

9.3.2 Standardisiertes Verfahren

Ein Trockenschrank (Memmert GmbH + Co.KG) wurde auf 100 °C geheizt. Die in Petrischalen gefüllten Fette (10 g, dünn verstrichen) wurden ohne Deckel im Trockenschrank platziert. Nach zwei Stunden wurde die Temperatur am Regler auf 60 °C gestellt. Nach einer weiteren Stunde wurde der Trockenschrank ausgeschaltet und die Proben über Nacht bei geschlossener Tür abgekühlt. Dieser schrittweise Prozess sollte die langsame und gleichmäßige Abkühlung auf Raumtemperatur – weitestgehend entkoppelt von der umgebenden Raumtemperatur – ermöglichen, da der verwendete Trockenschrank über keine aktive Klimatisierung verfügte.



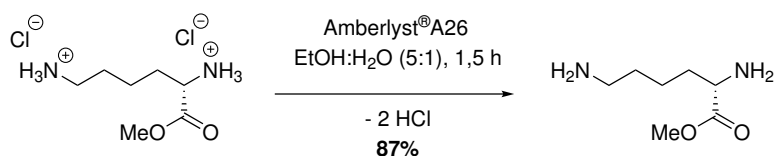
Abbildung 9.2: Foto des Fettes S1a-1.1 (a) vor und (b) nach dem Tempern nach standardisiertem Verfahren. Der Pfeil kennzeichnet die Ölabscheidung des Fettes durch die Temperaturbehandlung.

9.4 Edukterzeugung

Die verwendeten Aminosäureester sind kommerziell nur als Hydrochlorid-Salze verfügbar, weshalb diese vor der Verwendung in Polymerisationsreaktionen entsalzt werden müssen. Dafür eignen sich in der Forschung verschiedene Methoden: Die Flüssig-Flüssig-Extraktion unter Einsatz einer starken Base benötigt jedoch große Mengen (nicht biobasierter) organischer Lösungsmittel. Auch das beschriebene Ausfällen mittels Silbersalzen entspricht nicht den Ansprüchen einer möglichst nachhaltigen, ungiftigen und günstigen Methode.^[186] In Anlehnung an LEE *et al.*^[187] wurde die einfache Entsalzung von L-Lysinmethylester mittels Ionentauscher eingebracht. Diese wurde ebenfalls in den Masterarbeiten von MÜLLER^[133] zur Entsalzung von L-Lysinestern und STUCK^[134] zu L-Serinestern präsentiert.

Folgende Synthesemethoden wurden für die erforderlichen Mengen der Fettsynthese im Rahmen dieser Arbeit als erfolgreich identifiziert und stellen einen Kompromiss aus Ausbeute, Reinheit, Reproduzierbarkeit und Aufwand dar. Weiterführende Informationen zur Handhabung des Ionentauschers Amberlyst® A26 sind in Kapitel 11.6 aufgeführt.

9.4.1 Entsalzung von L-Lysinmethylester-Dihydrochlorid

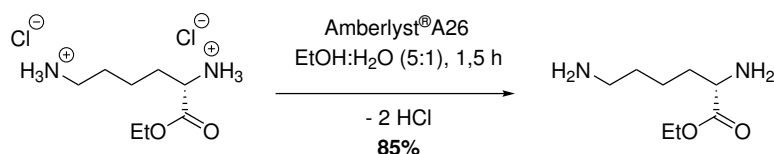


Vorbereitend wurde der Ionentauscher Amberlyst® A26 nacheinander je zwei Mal 1 h in der 10-fachen Menge H₂O und ein Mal 1 h in der 10-fachen Menge Ethanol gerührt sowie nach jedem Schritt mittels Nutsche abfiltriert.

L-Lysinmethylester-Dihydrochlorid (10,0 g, 42,9 mmol, 1 Äq.) wurde in 300 mL Ethanol-Wasser-Gemisch (5:1 v:v) gelöst und mit 60 g des vorgetrockneten Ionentauschers versetzt. Das Reaktionsgemisch wurde für 1,5 h gerührt. Anschließend wurde der Ionentauscher mittels Faltenfilter abgetrennt, in einem Kolben erneut dem Lösungsmittelgemisch überschichtet und 15 min gerührt. Der Ionentauscher wurde dann mittels Faltenfilter abfiltriert und mit Wasser und Ethanol nachgewaschen. Die vereinigten Filtrate wurden zunächst am Rotationsverdampfer eingedunstet und abschließend lyophilisiert. Das Produkt wurde als weißer Feststoff (5,98 g, 37,3 mmol, 87%) mit einer Reinheit von 90% erhalten.

Die beschriebenen Ergebnisse der Entsalzungsreaktion wurden von MÜLLER^[133] übernommen. $T_m = 188,8\text{--}189,3\text{ }^\circ\text{C}$. $^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, D_2O): $\delta = 1,33\text{--}1,50$ (m, 2H, CH_2), $1,56\text{--}1,63$ [m, 4H, CH_2 , NH_2], $1,80\text{--}1,90$ (m, 2H, CH_2), $2,97\text{--}3,00$ (m, 2H, CH_2), $3,18\text{--}3,28$ (m, 1H, CHNH_2), $3,60\text{--}3,66$ (m, 3H, OCH_3) ppm.

9.4.2 Entsalzung von L-Lysinethylester-Dihydrochlorid

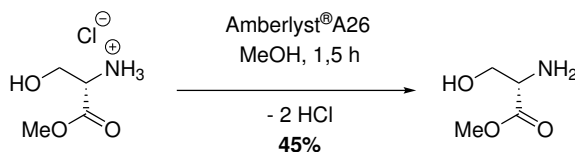


Vorbereitend wurde der Ionentauscher Amberlyst® A26 nacheinander je zwei Mal 1 h in der 10-fachen Menge H_2O und ein Mal 1 h in der 10-fachen Menge Ethanol gerührt sowie nach jedem Schritt mittels Nutsche abfiltriert.

L-Lysinethylester-Dihydrochlorid (10,0 g, 40,5 mmol, 1 Äq.) wurde in 300 mL Ethanol-Wasser-Gemisch (5:1 v:v) gelöst und mit 60 g des vorgetrockneten Ionentauschers versetzt. Das Reaktionsgemisch wurde für 1,5 h gerührt. Anschließend wurde der Ionentauscher mittels Faltenfilter abgetrennt, in einem Kolben erneut dem Lösungsmittelgemisch überschichtet und 15 min gerührt. Der Ionentauscher wurde dann mittels Faltenfilter abfiltriert und mit Wasser und Ethanol nachgewaschen. Die vereinigten Filtrate wurden zunächst am Rotationsverdampfer eingengt und abschließend lyophilisiert. Das Produkt wurde als weißer Feststoff (5,99 g, 34,4 mmol, 85%) mit einer Reinheit von 96% erhalten.

Die beschriebenen Ergebnisse der Entsalzungsreaktion wurden von MÜLLER^[133] übernommen. $T_m = 191,2\text{--}192,0\text{ }^\circ\text{C}$. $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, D_2O): $\delta = 1,00$ (t, 3H, CH_3), $1,10$ (t, 2H, CH_2), $1,21\text{--}1,30$ [m, 4H, CH_2 , NH_2], $1,48\text{--}1,64$ (m, 2H, CH_2), $2,82$ (t, 2H, CH_2), $3,33$ (t, 1H, CHNH_2), $3,66$ (s, 3H, CH_3), $4,00\text{--}4,06$ (m, 3H, OCH_2CH_3) ppm.

9.4.3 Entsalzung von L-Serinmethylester-Hydrochlorid

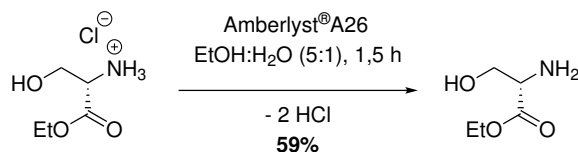


Vorbereitend wurde der Ionentauscher Amberlyst[®] A26 zunächst für 1 h in der 10-fachen Menge H₂O gerührt. Anschließend wurde der Ionentauscher mittels Nutsche abfiltriert und solange mit H₂O gewaschen, bis das Filtrat klar (nicht schäumend, gefärbt oder trüb) war. Der Ionentauscher wurde 5 min auf der Nutsche entwässert. Anschließend wurde der Ionentauscher für 1 h mit der 10-fachen Menge Ethanol gerührt. Der Ionentauscher wurde erneut mittels Nutsche abgetrennt und 5 min entwässert. Abschließend wurde der Ionentauscher am Hochvakuum vollständig getrocknet. Die Trockenmasse betrug 30% der Ausgangsmasse. Mittels Titration wurde eine Anionenaustauschkapazität von 2,25 Äq./kg Trockenmasse Ionentauscher ermittelt.

In einem 250 mL Kolben wurde der vorbereitete Ionentauscher (16,07 g, 1,125 Äq.) mit Methanol überschichtet und für 30 min gerührt. Anschließend wurde der Flüssigkeitsüberstand entfernt. L-Serinmethylester-Hydrochlorid (5 g, 32,1 mmol, 1 Äq.) wurde in 109 mL H₂O gelöst und zum Ionentauscher gegeben. Das Reaktionsgemisch wurde für 1,5 h gerührt. Anschließend wurde der Ionentauscher mittels Faltenfilter abgetrennt, in einem Kolben erneut mit H₂O überschichtet und 30 min gerührt. Der Ionentauscher wurde dann mittels Nutsche abfiltriert. Die vereinigten Filtrate wurden zunächst am Rotationsverdampfer eingeeengt und abschließend lyophilisiert. Das Produkt wurde als weißer Feststoff (1,72 g, 14,46 mmol, 45%) mit einer Reinheit von 88% gewonnen.

Die beschriebenen Ergebnisse der Entsalzungsreaktion wurden von STUCK^[134] übernommen. ¹H-NMR (600 MHz, D₂O): δ = 3,70 (t, 1H, CH), 3,75 (s, 3H, CH₃), 3,84–3,96 (m, 2H, CH₂), 4,17 (m, 1H, OH) ppm.

9.4.4 Entsalzung von L-Serinethylester-Hydrochlorid

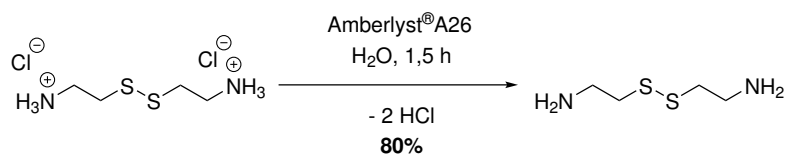


Vorbereitend wurde der Ionentauscher Amberlyst® A26 zunächst für 1 h in der 10-fachen Menge H₂O gerührt. Anschließend wurde der Ionentauscher mittels Nutsche abfiltriert und solange mit H₂O gewaschen, bis das Filtrat klar (nicht schäumend, gefärbt oder trüb) war. Der Ionentauscher wurde 5 min auf der Nutsche entwässert. Anschließend wurde der Ionentauscher für 1 h mit der 10-fachen Menge Ethanol gerührt. Der Ionentauscher wurde erneut mittels Nutsche abgetrennt und 5 min entwässert. Abschließend wurde der Ionentauscher am Hochvakuum vollständig getrocknet. Die Trockenmasse betrug 30% der Ausgangsmasse. Mittels Titration wurde eine Anionenaustauschkapazität von 2,25 Äq./kg Trockenmasse Ionentauscher ermittelt.

In einem 250 mL Kolben wurde der vorbereitete Ionentauscher (14,74 g, 1,125 Äq.) mit Ethanol-Wasser-Gemisch (5:1) überschichtet und für 30 min gerührt. Anschließend wurde der Flüssigkeitsüberstand entfernt. L-Serinethylester-Hydrochlorid (5 g, 32,1 mmol, 1 Äq.) wurde in 100 mL Ethanol-Wasser-Gemisch (5:1) gelöst und zum Ionentauscher gegeben. Das Reaktionsgemisch wurde für 1,5 h gerührt. Anschließend wurde der Ionentauscher mittels Nutsche abgetrennt, in einem Kolben erneut mit Ethanol-Wasser-Gemisch (5:1) überschichtet und 30 min gerührt. Der Ionentauscher wurde dann mittels Nutsche abfiltriert. Die vereinigten Filtrate wurden zunächst am Rotationsverdampfer eingeengt und abschließend lyophilisiert. Das Produkt wurde als weißer Feststoff (2,32 g, 17,43 mmol, 93%) mit einer Reinheit von 42% erhalten.

Die beschriebenen Ergebnisse der Entsalzungsreaktion wurden von STUCK^[134] übernommen. ¹H-NMR (600 MHz, D₂O): δ = 1,25 (t, 3H, CH₃), 3,61 (t, 1H, CH), 3,71–3,96 (dd, 2H, CH₂), 4,17 (m, 2H, CH₂) ppm.

9.4.5 Entsalzung von Cystamin-Dihydrochlorid



Vorbereitend wurde der Ionentauscher Amberlyst[®] A26 zunächst für 1 h in der 10-fachen Menge H₂O gerührt. Anschließend wurde der Ionentauscher mittels Nutsche abfiltriert und solange mit H₂O gewaschen, bis das Filtrat klar (nicht schäumend, gefärbt oder trüb) war. Der Ionentauscher wurde 5 min auf der Nutsche entwässert. Anschließend wurde der Ionentauscher für 1 h mit der 10-fachen Menge Ethanol gerührt. Der Ionentauscher wurde erneut mittels Nutsche abgetrennt und 5 min entwässert. Abschließend wurde der Ionentauscher am Hochvakuum vollständig getrocknet.

In einem 250 mL Kolben wurde der vorbereitete Ionentauscher (24,65 g, 2,5 Äq.) mit H₂O überschichtet und für 30 min gerührt. Anschließend wurde der Flüssigkeitsüberstand entfernt. Cystamin-Dihydrochlorid (5 g, 22,20 mmol, 1 Äq.) wurde in 30 mL H₂O gelöst und zum Ionentauscher gegeben. Weitere 120 mL H₂O wurden zum Aufschwemmen des Ionentauschers hinzugefügt. Das Reaktionsgemisch wurde für 1,5 h gerührt. Anschließend wurde der Ionentauscher mittels Faltenfilter abgetrennt, in einem Kolben erneut mit H₂O überschichtet und 30 min gerührt. Der Ionentauscher wurde dann mittels Faltenfilter abfiltriert. Die vereinigten Filtrate wurden zunächst am Rotationsverdampfer eingedunstet und abschließend lyophilisiert. Das Produkt wurde als hellgelbe, ölige Flüssigkeit (2,87 g, 18,8 mmol, 80%) gewonnen. Bis zur Verwendung wurde Cystamin unter Argon bei -18 °C aufbewahrt.

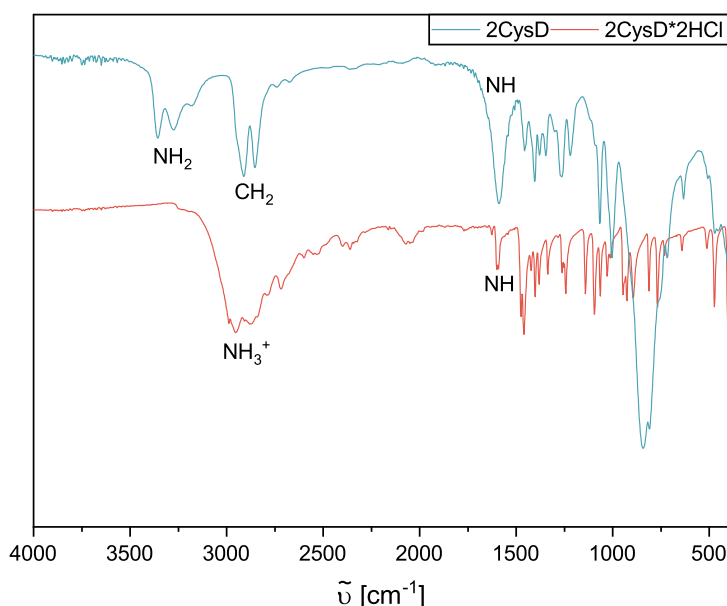
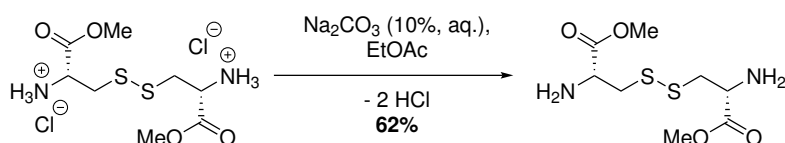


Abbildung 9.3: IR-Spektren von Cystamin-Dihydrochlorid und Cystamin.

9.4.6 Entsalzung von L-Cystinmethylester-Dihydrochlorid



In einem 1 L Scheidetrichter wurde L-Cystinmethylester-Dihydrochlorid (10 g, 29,30 mmol, 1 Äq.) vorgelegt. Anschließend wurden 400 mL Ethylacetat hinzugegeben und der Scheidetrichter geschüttelt, sodass eine milchige Suspension entstand. Diese wurde mit 200 mL 10%iger aq. Na_2CO_3 -Lösung (20 g, 188,70 mmol, 6,4 Äq.) extrahiert. Es bildeten sich zwei klare Phasen. Die wässrige Phase wurde verworfen, die organische Phase über MgSO_4 getrocknet. Nach Abfiltrieren des Trocknungsmittels wurde die Produktlösung mittels Rotationsverdampfer eingengt und anschließend vollständig am Hochvakuum getrocknet. Das Produkt wurde als hellgelbe, ölige Flüssigkeit (4,89 g, 18,22 mmol, 62%) mit einer Reinheit von 92% erhalten. Bis zur Verwendung wurde L-Cystinmethylester unter Argon im Kühlschrank aufbewahrt.

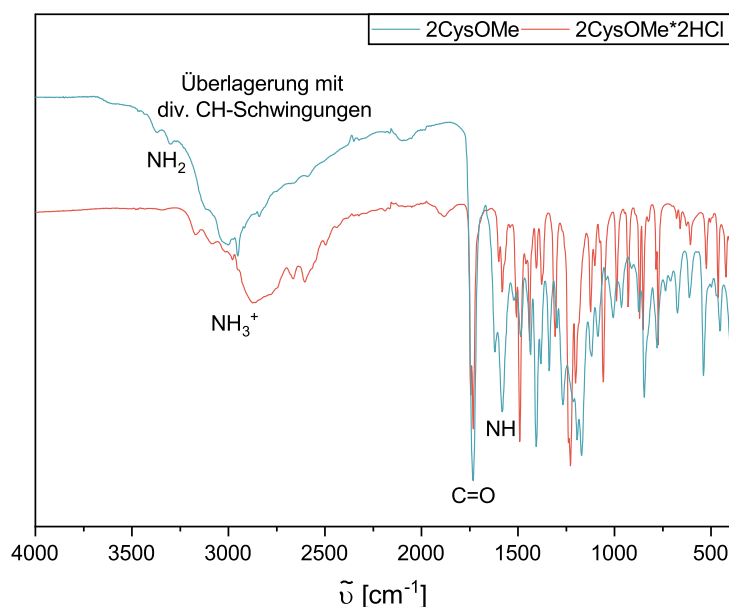


Abbildung 9.4: IR-Spektren von L-Cystinmethylester und L-Cystinmethylester-Dihydrochlorid.

Anmerkungen: Die oben beschriebene Entsalzung erfolgte angelehnt an KUMAR *et al.*^[188] Die Verwendung des halben Volumens Ethylacetat führte zu einer Reduktion der Ausbeute. Die Verwendung des Ionentauschers Amberlyst® A26 anstatt der oben beschriebenen Extraktion führte nur zum teilentsalzten Produkt als ein gelb-orangener, ölgiger Feststoff.

9.5 *ex-situ* Polymerisation der Verdicker

Die *in-situ* Polymerisation eines Verdickers unter Verwendung der reinen Aminosäure L-Lysin war, wie in Kapitel 4.1 beschrieben, nicht möglich. Im Folgenden werden zunächst die Vorversuche, anschließend die Synthese der *Instant Verdicker* beschrieben.

9.5.1 Vorversuche

Im Folgenden werden die einzelnen Syntheseschritte angelehnt an PAL *et al.*^[121] beschrieben:

LP1.1: In einem IKA *ST-20* Mischgefäß wurde L-Lysin (Lys) in 5 mL Wasser gelöst. Anschließend wurde unter starkem Rühren mit dem IKA *ULTRA-TURRAX*[®] *Tube Drive* n-Butylisocyanat (BI) hinzugegeben und für 30 min weitergerührt. Es bildete sich ein weißer Niederschlag. Dieser wurde durch Zentrifugation isoliert, mit Wasser gewaschen und erneut zentrifugiert. Der erhaltene Feststoff wurde vollständig getrocknet (17 mg, 3%, **NP1**). Aus dem Zentrifugat konnte auch durch Zugabe von Aceton kein weiteres Edukt oder Produkt ausgefällt werden.

Das gewünschte Produkt **LP1** wurde nicht erhalten.

LP1.1B: In einem IKA *ST-20* Mischgefäß wurde L-Lysin (Lys) in 5 mL Wasser gelöst. Anschließend wurde durch Zugabe von Triethylamin (TEA) pH = 10 eingestellt. Unter starkem Rühren mit dem IKA *ULTRA-TURRAX*[®] *Tube Drive* wurde n-Butylisocyanat (BI) hinzugegeben und für 30 min weitergerührt. Das Reaktionsgemisch wurde in ein Zentrifugenröhrchen überführt. Durch Zutropfen von 1M HCl wurde pH = 2 eingestellt. Dabei bildete sich am Rand des Röhrchens ein unlösliches, durchsichtiges Gel. Dieses wurde durch Zentrifugation isoliert, mit Wasser gewaschen und erneut zentrifugiert.

Das Gel wurde vollständig getrocknet und ein weißer, fluffiger Feststoff erhalten (152,8 mg, 31%, **LP1**), bei dem es sich um das gewünschte Produkt handelte.

LP2.1: In einem IKA *ST-20* Mischgefäß wurde L-Lysin (Lys) in 5 mL Wasser gelöst. Octylamin (C8Amin) wurde hinzugefügt. Anschließend wurde unter starkem Rühren mit dem IKA *ULTRA-TURRAX*[®] *Tube Drive* PDI hinzugegeben und für 30 min weitergerührt. Es bildete sich ein weißer Niederschlag. Dieser wurde durch Zentrifugation isoliert, mit Wasser gewaschen und erneut zentrifugiert. Der erhaltene Feststoff wurde vollständig getrocknet (278 mg, 46%, **NP2**).

Das gewünschte Produkt **LP2** wurde nicht erhalten.

LP2.1B: In einem IKA *ST-20* Mischgefäß wurde L-Lysin (Lys) in 5 mL Wasser gelöst. Anschließend wurde durch Zugabe von Triethylamin (TEA) pH = 10 eingestellt. Octylamin (C8-Amin) wurde hinzugefügt. Anschließend wurde unter starkem Rühren mit dem IKA *ULTRA-TURRAX® Tube Drive* PDI hinzugegeben und für 30 min weitergerührt. Das Reaktionsgemisch wurde in ein Zentrifugenröhrchen überführt. Durch Zutropfen von 1M HCl wurde pH = 2 eingestellt. Dabei bildete sich ein weißer Niederschlag. Dieser wurde durch Zentrifugation isoliert, mit Wasser gewaschen und erneut zentrifugiert. Das Reaktionsprodukt wurde vollständig getrocknet und als weißer Feststoff erhalten (297,2 mg, 59%, **NP2**).

Das gewünschte Produkt **LP2.1B** wurde nicht erhalten.

LP2.2B: wie **LP2.1B** (137,2 mg, 27%, **NP2**)

Das gewünschte Produkt **LP2.2B** wurde nicht erhalten.

LP2.3B: In einem 25 mL Rundkolben wurde L-Lysin (Lys) in 5 mL Ethanol-Wasser-Gemisch (v/v 4:1) gelöst. Anschließend wurde durch Zugabe von Triethylamin (TEA) pH = 10 eingestellt. Octylamin (C8Amin) wurde hinzugefügt. Die Lösung wurde im Eisbad heruntergekühlt. Anschließend wurde unter starkem Rühren PDI hinzugegeben. Nach 30 min wurde das Eisbad entfernt und das Reaktionsgemisch weiter bei RT gerührt. Das Reaktionsgemisch wurde in ein Zentrifugenröhrchen überführt. Durch Zutropfen von 1M HCl wurde pH = 2 eingestellt. Dabei bildete sich eine geringe Menge weißer Niederschlag. Dieser wurde durch Zentrifugation isoliert, mit dem verwendeten Lösungsmittelgemisch gewaschen und erneut zentrifugiert. Der weiße Feststoff wurde vollständig getrocknet und als Nebenprodukt **NP2** identifiziert (23,3 mg, 5%).

Das Produkt **LP2.3B** wurde aus dem Zentrifugat in kaltem Wasser ausgefällt. Es wurde durch Zentrifugation isoliert, mit Wasser gewaschen und erneut zentrifugiert. Anschließend wurde der weiße Feststoff vollständig getrocknet (105,6 mg, 21%).

LP3: In einem 25 mL Rundkolben wurde unter Rühren L-Lysin (Lys) in 5 mL des entsprechenden Lösungsmittels gelöst.

LP3.1B, LP3.2B, LP3.3B: Ethanol-Wasser-Gemisch (v/v 4:1)

LP3.4B: Ethanol-Wasser-Gemisch (v/v 3:1)

LP3.5B, LP3.6BR : Ethanol-Wasser-Gemisch (v/v 5:1)

Anschließend wurde durch tropfenweise Zugabe von Triethylamin (TEA) ein pH = 10 eingestellt. Gemörsertes Stearylamin (C18Amin) wurde hinzugegeben und (soweit möglich) gelöst.

LP3.1B: Das Reaktionsgemisch wurde im Eisbad heruntergekühlt und anschließend unter Rühren PDI hinzugegeben. Nach 30 min wurde das Eisbad entfernt und das Reaktionsgemisch für weitere 20 h gerührt.

LP3.2B: Das Reaktionsgemisch wurde auf 60 °C erhitzt und anschließend unter Rühren PDI hinzugegeben. Es wurde für 20,5 h gerührt.

LP3.3B, LP3.4B, LP3.5B, LP3.6BR: Das Reaktionsgemisch wurde auf 60 °C erhitzt und anschließend unter Rühren PDI hinzugegeben. Nach 30 min bei 60 °C wurde das Gemisch bei RT für weitere 20 h gerührt.

Das Produktgemisch wurde in ein Zentrifugenröhrchen überführt und durch Zutropfen von 1M HCl pH=2 eingestellt. Das gewünschte Produkt fiel dabei – sofern noch nicht während der Reaktion geschehen – als weißer Feststoff aus. Dieser wurde durch Zentrifugation abgetrennt, erneut mit dem verwendeten Lösungsmittel gewaschen und anschließend vollständig getrocknet. Er wurde als weißer, fluffiger Feststoff erhalten.

LP3.1B: 315,4 mg, 63%

LP3.2B: 484,6 mg, 97%

LP3.3B: 420,5 mg, 84%

LP3.4B: 395,6 mg, 59%

LP3.5B: 519,9 mg, 103%

Aufgrund der nach dieser Synthese festgestellten monomeren Verunreinigungen wurde exemplarisch **LP3.6BR** nach der Isolation des Rohproduktes aufgereinigt. Dazu wurde der erhaltene, noch feuchte Feststoff in einen 50 mL Rundkolben überführt und mit 30 mL Ethanol-Wasser-Gemisch (v/v 1:1) versehen. Unter Rühren und Rückfluss wurde das Gemisch für 30 min auf 100 °C erhitzt. Anschließend wurde es vollständig auf Raumtemperatur abgekühlt. Der Feststoff wurde durch Zentrifugation isoliert, mit dem verwendeten Lösungsmittel gewaschen und erneut durch Zentrifugation abgetrennt sowie vollständig getrocknet.

Das Produkt **LP3.6BR** konnte so isoliert werden (281,8 mg, 56%).

Tabelle 9.24 fasst die Ergebnisse der Vorversuche unter Verwendung verschiedener Reagenzienverhältnisse zusammen. Die Nebenprodukte **NP1** und **NP2** sowie die Struktur der einzelnen Produkte **LP1–3** sind in Abbildung 4.3 gezeigt.

In einem 250 mL Einhalskolben wurde L-Lysin (Lys) in 100 mL Ethanol-Wasser-Gemisch (v/v 5:1) vorgelegt und durch Rühren gelöst. Anschließend wurde Triethylamin (TEA) hinzugegeben und pH = 10 eingestellt (ca. 0,8 mL). Stearylamin (mittels Mörser zerkleinert) wurde hinzugegeben und das Reaktionsgemisch unter Rühren auf 60°C erhitzt. Nach vollständigem Lösen der Komponenten wurde unter starkem Rühren PDI zugegeben, wobei sich eine weiße Suspension bildete. Die Reaktionslösung wurde zunächst bei 60°C für 30 min gerührt, anschließend für 20 h bei Raumtemperatur. Nach beendeter Reaktion wurde durch Zutropfen von 1M HCl-Lösung pH = 2 eingestellt (ca. 20 mL). Dabei fiel das Rohprodukt als weißer Feststoff aus. Dieses wurde durch Zentrifugation (4500 rpm, 10°C) abgetrennt und ein Mal mit Ethanol-Wasser-Gemisch (v/v 5:1) gewaschen. In einem 500 mL Einhalskolben wurde das Rohprodukt in 200 mL Ethanol-Wasser-Gemisch (v/v 1:1) suspendiert und unter Rühren für 30 min unter Rückfluss auf 100°C erhitzt. Nach Abkühlen wurde das Produkt durch Zentrifugation (4500 rpm, 10°C) abgetrennt und ein Mal mit Ethanol-Wasser-Gemisch (v/v 1:1) gewaschen. Das Lysinpolymer wurde nach Trocknen am Hochvakuum als weißer, pulveriger Feststoff erhalten.

Folgende Mengen der Reagenzien wurden für eine theoretische Ausbeute des *Instant Verdickers* LP4 von 10 g eingesetzt:

Tabelle 9.25: Reagenzien für die Polymerisation von L-Lysin mit PDI und Stearylamin in Ethanol-Wasser-Gemisch unter Zugabe von Triethylamin.

Verdicker	\bar{P}_n [a]	Ausbeute [%]	Reagenz	M [g·mol ⁻¹]	n [mmol]	m [mg]
LP4.1BR	0,8 (1)	85	PDI	154,17	20,13	3103,36
			Lys	146,19	10,06	1471,37
			C18Amin	269,52	20,13	5425,27
LP4.2BR	3,0 (5)	53	PDI	154,17	27,33	4214,19
			Lys	146,19	22,78	3330,07
			C18Amin	269,52	9,11	2455,74
LP4.3BR	4,2 (10)	45	PDI	154,17	29,76	4587,38
			Lys	146,19	56,95	8325,18
			C18Amin	269,52	22,78	6139,35
LP4.4BR	6,3 (10)	47	PDI	154,17	29,76	4587,38
			Lys	146,19	56,95	8325,18
			C18Amin	269,52	22,78	6139,35
LP4.5BR	6,6 (15)	34	PDI	154,17	30,78	4744,95
			Lys	146,19	28,85	4218,16
			C18Amin	269,52	3,85	1036,89
LP4.6BR	7,4 (15)	42	PDI	154,17	30,78	4744,95
			Lys	146,19	28,85	4218,16
			C18Amin	269,52	3,85	1036,89

[a] Bestimmt mittels ¹H-NMR Endgruppenanalyse.

9.6 Methoden und Analytik

Die folgenden Abschnitte beschreiben die Durchführung in dieser Arbeit angewandter analytischer Messungen. Für die Ergebnisaufbereitung wurden die hier aufgeführten Programme verwendet:

Die Darstellung von Datentabellen erfolgte mit *Excel* (Version 2411, Microsoft Corporation). Messdaten wurden grafisch mit *OriginPro 2023* (Version 10.0, OriginLab Corporation) aufbereitet. Kombinierte Darstellungen und Zeichnungen wurden in *PowerPoint* (Version 2411, Microsoft Corporation) erstellt. Die Darstellung von Strukturformeln erfolgte in *ChemDraw Professional* (Version 20.1, PerkinElmer Informatics Inc.). Diese Arbeit wurde in *Textmaker* (Version 5.1.2, Pascal Brachet) verfasst.

9.6.1 Verdickerextraktion

Für die Abtrennung des Verdickers wurde eine definierte Menge eines Schmierfetts mit Ethylacetat durch eine Spritzenhülle aus Polypropylen mit einer Polyethylenfritte mit einer Porengröße von 25 μm (Multisyntech GmbH) extrahiert. Abweichend wurden **L1a-BS150** und **L1a-PAO40** mit 1-Hexanol extrahiert. Der als Rückstand erhaltene Verdicker wurde anschließend am Hochvakuum getrocknet. Die resultierende Verdickermenge wurde bestimmt und daraus der Verdickeranteil am Schmierfett ω_V [Gew.-%] berechnet.

9.6.2 Kernspinresonanzspektroskopie

Für die Kernresonanzspektroskopie (NMR), hier speziell ^1H -NMR, wurde ein NMR-Röhrchen mit einer verschlossenen Kapillare gefüllt mit D_2O versehen. 10 mg extrahierter Verdicker wurden in 0,5 mL konz. H_2SO_4 gelöst und in das NMR-Röhrchen gegeben. Für andere Proben wurden gegebenenfalls lediglich deuterierte Lösungsmittel ohne Zugabe einer Kapillare verwendet. Zur Messung diente ein *Bruker Avance III HD NanoBay* NMR-Spektrometer mit einer Frequenz von 400 MHz unter Verwendung eines *RT 5 mm BBFO Smart Probenkopfes* (31P–109Ag). Die Messungen erfolgten durch das Team von apl. Prof. Dr. WOLF HILLER bzw. Dr. BASTIAN GRABE (TU Dortmund). Die Auswertung wurde mit *MestReNova* (Version 12.0.4, 2018, Mestrelab Research S.L.) durchgeführt. Die NMR-Spektren dienten unter anderem der Ermittlung der experimentellen Polymerisationsgrade $\bar{P}_{n,\text{exp}}$ der *in-situ* hergestellten polymeren Verdicker.

9.6.3 Elementaranalyse

Die Elementaranalyse (EA) wurde mit einem Elementaranalysator *vario MICRO cube* (Elementar Analysensysteme GmbH) für die Elemente C, H und N unter Verwendung des Sauerstoffanalysators *rapid OXY cube* (Elementar Analysensysteme GmbH) und der Mikrowaage *Cubis MSE3.6P* (Sartorius AG) durchgeführt. Die Einwaage erfolgte in Zinnkapseln. Die Messungen erfolgten durch MARKUS HÜFFNER (TU Dortmund).

9.6.4 Infrarotspektroskopie

Für die Infrarotspektroskopie (IR) wurde ein *Tensor 27* FTIR-Spektrometer (Bruker Optics GmbH) mit einer Platin Diamant ATR-Einheit *A225/Q* verwendet. Die Auswertung erfolgte mit dem dazugehörigen Programm *OPUS* (Version 7.0). Gemessen wurde die Transmission in einem Wellenzahlbereich von $\tilde{\nu} = 4000\text{--}400\text{ cm}^{-1}$ mit einer Auflösung von 4 cm^{-1} und 96 Scans pro Probe.

9.6.5 Rheologie

Für die Rheometrie wurde ein *Modular Compact Rheometer MCR102* (Anton Paar GmbH) mit der dazugehörigen Software *RheoCompass* (Version 1.3, 2021, Anton Paar GmbH) verwendet. TIMO MÜLLER^[133] nutzte abweichend ein *Physica MCR301* (Anton Paar GmbH) mit der dazugehörigen Software *RheoCompass* (Version 1.20.493, Anton Paar GmbH). Eingesetzt wurde ein Platte-Platte-System (PP) mit einem oberen Plattendurchmesser von 25 mm. Nach Auftragen der Probe wurde ein Trimmabstand von 1,025 mm eingestellt und der Überstand der Probe mit einem Spatel entfernt. Anschließend wurde ein Messabstand von 1,000 mm eingestellt. Mit diesem Aufbau wurden so genannte Amplitudentests, Frequenztests und Temperaturrampen durchgeführt.

Für **Amplitudentests**, auch Amplitudensweeps genannt, wurde bei einer Temperatur von $T = 25^\circ\text{C}$ die Probe bei einer Scherdeformation von $\gamma = 0,01\%$ sowie Kreisfrequenz von $\omega = 10\text{ rad}\cdot\text{s}^{-1}$ für 30 min vorgeschert. Anschließend wurde die Scherdeformation bei gleichbleibender Kreisfrequenz von $\gamma = 0,01\text{--}100\%$ erhöht. In diesem Abschnitt wurden 10 Messpunkte pro Dekade (41 Messpunkte) aufgenommen. Abschließend wurde die Regeneration der Probe bei einer Scherdeformation von $\gamma = 0,01\%$ sowie Kreisfrequenz von $\omega = 10\text{ rad}\cdot\text{s}^{-1}$ für 30 min beobachtet. Abweichend führte TIMO MÜLLER^[133] Amplitudentests ohne Vorscherung bei einer Scherdeformation von $\gamma = 0,001\text{--}500\%$ mit abschließender Regeneration bei den genannten Parametern durch. Es wurden 50 Messpunkte aufgenommen.

Die Auswertung der Messung erfolgte einheitlich mithilfe eines selbstverfassten *Python*-Codes. Bestimmt wurden das Speichermodul im so genannten linear-viskoelastischen Bereich G'_{LVE} , die Nachgebegrenze γ_Y sowie die Fließgrenze als Angabe der Scherdeformation γ_F bzw. der Schubspannung τ_F . Der linear-viskoelastische Bereich definiert sich über eine vollständig reversible Änderung der Eigenschaften und dementsprechend konstant verlaufende Werte von Speichermodul G' und Verlustmodul G'' . Dieser Bereich wird durch die Nachgebegrenze γ_Y terminiert. Für die Bestimmung von γ_Y wurde ein linearer Fit im doppeltlogarithmischen Maßstab aus den Daten von G' gebildet. Dabei wurde iterativ ein Messpunkt zum Fit ergänzt, sollte dieser Wert um weniger als 10% vom bestehenden Fit der Daten abweichen. Wicht der nächste Messwert um mehr als 10% vom gebildeten Fit ab, so handelt es sich hierbei um γ_Y [%] als Angabe der Scherdeformation an der Nachgebegrenze. Die Fließgrenze entspricht dem Schnittpunkt aus G' und G'' , sofern es sich zu Beginn der Messung bei dem Fett um ein Gel oder einen gel-artigen Zustand handelt. Dabei wurden zunächst die dem Schnittpunkt angrenzenden Messpunkte aus Speicher- bzw. Verlustmodul bestimmt. Zwischen diesen zwei Punkten wurde jeweils eine Geradengleichung im doppeltlogarithmischen Maßstab gebildet. Im Anschluss wurde der Schnittpunkt der Geradengleichungen bestimmt. Das Ergebnis kann als Fließgrenze der Scherdeformation γ_F [%] oder Schubspannung τ_F [Pa] angegeben werden.

Für **Frequenztests**, auch Frequenzsweeps genannt, wurde die Probe bei einer Temperatur von $T = 25^\circ\text{C}$ zunächst einer Wartezeit von 30 min ausgesetzt. Anschließend wurde die Kreisfrequenz bei gleichbleibender Scherdeformation von $\gamma = 0,1\%$ von $\omega = 0,1\text{--}100\text{ rad}\cdot\text{s}^{-1}$ erhöht. In diesem Abschnitt wurden 10 Messpunkte pro Dekade (31 Messpunkte) aufgenommen. Abweichend nahm TIMO MÜLLER^[133] 100 Messpunkte auf.

Die Auswertung der Messung erfolgte einheitlich mithilfe eines selbstverfassten *Python*-Codes. Bestimmt wurde der Schnittpunkt zwischen G' und G'' , sofern vorhanden. Die Bestimmung erfolgte analog zur Fließgrenze. Es resultiert der Schnittpunkt in Abhängigkeit der Kreisfrequenz als ω_{co} [$\text{rad}\cdot\text{s}^{-1}$].

Für **Temperaturrampen**, auch Temperatursweeps genannt, wurde die Probe bei einer Temperatur von $T = 25^\circ\text{C}$ zunächst einer Wartezeit von 30 min ausgesetzt. Anschließend wurde bei gleichbleibender Scherdeformation von $\gamma = 0,1\%$ und gleichbleibender Kreisfrequenz von $\omega = 10\text{ rad}\cdot\text{s}^{-1}$ die Temperatur mit einer Heizrate von $2^\circ\text{C}/\text{min}$ auf 150°C erhöht. Messpunkte wurden im Abstand von 0,5 min genommen.

9.6.6 Thermoanalytik

Es wurden zwei thermoanalytische Methoden angewandt: Mittels Thermogravimetrischer Analyse wurde die Zersetzungstemperatur der Fette bestimmt, während mittels Dynamischer Differenzkalorimetrie thermische Übergänge der Proben ausgelöst durch intermolekulare Strukturänderungen identifiziert werden konnten.

Die **Thermogravimetrische Analyse** (TGA) wurde mit einer *TGA Q50* (TA Instruments | Waters GmbH) durchgeführt. Dazu wurden 5–8 mg eines Fettes oder extrahierten Verdickers in einen 100 μ L Platintiegel mit einem Durchmesser von 10 mm (THEPRO GbR, vergleichbar TA 952018.906) gegeben. Das Gerät wurde auf 20 °C equalibriert und anschließend mit 20 °C/min von 20–800 °C geheizt. Als Spülgas diente Stickstoff.

Die Auswertung erfolgte mit dem dazugehörigen Programm *TA Instruments Universal Analysis 2000* (Version 4.5A). Dabei wurde die *Onset*-Temperatur der Gewichtsabnahme als beginnende Zersetzung gewertet. Die Zersetzungstemperatur $T_{Z,98\%}$ wurde an dem Messpunkt festgelegt, an dem die Masse 98% zur Ausgangsmasse unterschreitet.

Die **Dynamische Differenzkalorimetrie** (DSC) wurde mit einer *DSC Q200* (TA Instruments | Waters GmbH) durchgeführt. Dazu wurden 4–6 mg eines Fettes oder extrahierten Verdickers verwendet. Diese wurden in Standard Aluminium Tiegel (nicht-hermetisch) mit Deckel (THEPRO GbR, vergleichbar TA 900786.901 und 900779.901) eingewogen. Das Gerät wurde bei 20 °C equalibriert und anschließend mit 10 °C/min geheizt bzw. gekühlt. Die maximale Temperatur der DSC-Messung ermittelt sich aus der *Onset*-Temperatur (TGA) abzüglich einer Toleranz von 20–40 °C aufgrund der Verschiebung zu höheren Temperaturen, die sich durch eine Heizrate von 20 °C ergibt, sodass keine Zersetzung in der DSC hervorgerufen wird. Es wurden zwei Heizzyklen durchgeführt. Als Spülgas wurde Stickstoff verwendet.

Die Auswertung erfolgte mit dem dazugehörigen Programm *TA Instruments Universal Analysis 2000* (Version 4.5A). Thermische Übergänge wurden aus dem 1. Abkühlen und 2. Aufheizen entnommen, um Messartefakte der Probenpräparation auszuschließen. Ausnahmen wurden entsprechend markiert.

9.6.7 Tribologie

Projektbasiert wurden tribologische Messungen durchgeführt. Dazu diente der *Easy Tribology Screener* für vergleichende Versuche der Lysin-fette und ein Schwing-Reib-Verschleiß-Tribometer für Standardtests.

Ein **Schwing-Reib-Verschleiß-Tribometer SRV-5** (Optimol Instruments Prüftechnik GmbH) wurde für Laststufentests verwendet. TIMO MÜLLER^[133] verwendete eine geläppte Stahlplatte (Material 100Cr6) sowie einen Zylinder ($\varnothing = 6 \text{ mm}$, $l = 8 \text{ mm}$). Die Messung wurde bei einer Frequenz von 50 Hz, einem Stroke von 4 mm und einer Temperatur ausgehend von 50 °C durchgeführt. Dabei wurde alle 5 min der Load ausgehend von 50 N um je 50 N bis 2225 N (oder bis zum Abbruch der Messung) erhöht. Abweichend wurde in dieser Arbeit eine geläppte Stahlplatte (Material 100Cr6) sowie eine Kugel ($\varnothing = 17,4 \text{ mm}$) verwendet und die Messung bei 80 °C durchgeführt. Es wurde eine Frequenz von 24 Hz und ein Stroke von 2 mm vorgegeben. Der Load wurde nach Anfahren stufenweise von 150 N um 50 N alle 5 min auf 650 N bis zum Abbruch der Messung erhöht.

Die Messungen wurden durch Mitarbeiter der Carl Bechem GmbH durchgeführt.

Für die Messungen am **Easy Tribology Screener** (ETS, Optimol Instruments Prüftechnik GmbH) wurde zunächst die Prüfscheibe aus Polyoxymethylen (POM, Celanese HOSTA-FORM® C 9021, $\varnothing = 24,1 \text{ mm}$, $h = 2,9 \text{ mm}$) mit Pattex® Sekundenkleber Ultra Gel auf eine Metallscheibe ($\varnothing = 24 \text{ mm}$, $h = 5,4 \text{ mm}$, Material X15CrNiSi25-21) aufgeklebt. Die Klebeflächen beider Scheiben wurden zuvor mit Schleifpapier angeraut. Nach Auftragung des Sekundenklebers wurden die Scheiben mit einer Schraubzwinde über 15 min unter Schutz der Oberflächen durch ein fusselfreies Tuch verpresst.

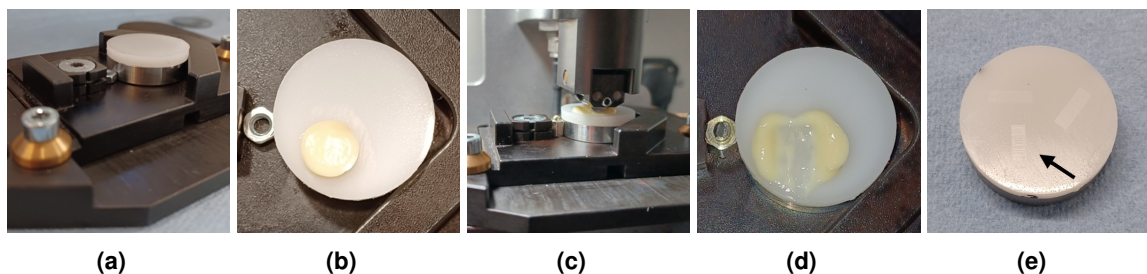


Abbildung 9.5: Fotografien verschiedener Aspekte der Probenauftragung auf der POM-Scheibe. (a) Darstellung der POM-Scheibe auf Metallscheibe und Befestigung auf Block. (b) Auftragung der Fettprobe mittels Fettlehre seitlich versetzt. (c) Einbau inkl. Fett im ETS. (d) Verteilung Fett auf POM-Scheibe nach Belastung. (e) Verschleißspuren auf gereinigter POM-Scheibe nach Messung.

Die Scheibe wurde in die Probenhalterung eingespannt und die Probe mithilfe einer Fettlehre ($\varnothing = 9 \text{ mm}$, $h = 1,5 \text{ mm}$) versetzt zur Mitte der Scheibe aufgetragen. Als Gegenkörper wurde ein Zylinder des Typs ZRO 6,0 x 8,0 ZB (ballig, Material 1.3503, DIN5402-1, Grade N) verwendet und in einen Zylinderhalter 90° quer (ohne Fixierung des Winkels) eingespannt. Die Messung fand bei Raumtemperatur oberhalb von 25°C statt, wobei diese über den Messverlauf zunahm, da das Gerät keine Kühlung besaß. Bei einem Stroke von 2 mm und einer Frequenz von 10 Hz wurde die Messung zunächst für 0,5 min bei einem Load von 50 N angefahren und anschließend für 85 min bei 100 N fortgeführt. Messpunkte wurden alle $100 \mu\text{s}$ aufgenommen.

Für eine neue Messung wurde der Zylinder getauscht und die Prüfscheibe um 120° gedreht (max. 3 Proben pro Scheibe) sowie mit einem fusselreien Tuch, jedoch ohne Lösungsmittel, gereinigt.

Die Steuerung des Gerätes erfolgte direkt an der Bedienoberfläche. Die Auswertung erfolgte mit dem zugehörigen Programm *OCR AnalysisDesktop*. Prüfkörper und Messzeit am ETS wurden durch PATRICK BEAU (Optimol Instruments Prüftechnik GmbH) zur Verfügung gestellt. Referenzproben und Kunststoffscheiben wurden durch STEPHAN HENZLER (Carl Bechem GmbH) bereitgestellt.

10 Quellenverzeichnis

- [1] B. Farber, *Diamond Power: Gems of Wisdom from America's Greatest Marketer*, Career Press, Franklin Lakes, **2003**.
- [2] United Nations, „The 17 Goals“, zu finden unter sdgs.un.org/goals, **2024**, Zugegriffen: 30.05.2025.
- [3] K. Holmberg, A. Erdemir, *Friction* **2017**, 263–284.
- [4] R. Żuchowski, A. Nowoświat, I. Kucharski, *Appl. Acoust.* **2023**, *210*, 109429.
- [5] M. Mia, M. Rahman, M. Gupta, N. Sharma, M. Danish, C. Prakash in *Machining and Tribology*, (Hrsg.: A. Pramanik), Elsevier Series on Tribology and Surface Engineering, Elsevier, **2022**, S. 67–92.
- [6] G. Ren, P. Zhang, X. Ye, W. Li, X. Fan, M. Zhu, *Friction* **2021**, *9*, 75–91.
- [7] D. Vetsikas, „Bild eines Baggers“, zu finden unter pixabay.com/de/photos/schwere-maschine-bagger-konstruktion-3088700, **2018**, Zugegriffen: 25.05.2025.
- [8] A. Esteo, „Bild von Bahnschienen“, zu finden unter pixabay.com/de/photos/eisenbahnschiene-gleis-5584277, **2020**, Zugegriffen: 25.05.2025.
- [9] un-perfekt, „Bild einer Fahrradkassette“, zu finden unter pixabay.com/de/photos/fahrrad-fahrradkette-zahnrad-4325270, **2019**, Zugegriffen: 25.05.2025.
- [10] Ralphs_Fotos, „Bild einer Metallfräse“, zu finden unter pixabay.com/de/photos/fr%C3%A4ser-metallsp%C3%A4ne-werkzeug-mahlen-3738903, **2018**, Zugegriffen: 25.05.2025.
- [11] E. Hopper, „Bild eines Kugellagers“, zu finden unter pixabay.com/de/photos/lager-metall-mechaniker-technologie-2211323, **2017**, Zugegriffen: 25.05.2025.
- [12] katerinavulcova, „Bild eines Windrades“, zu finden unter pixabay.com/de/photos/windkraftanlage-turbine-technologie-3616691, **2018**, Zugegriffen: 25.05.2025.
- [13] K. Czolczynski, *Rotordynamics of Gas-Lubricated Journal Bearing Systems*, Springer Science & Business Media, New York, **2012**.
- [14] H. Wang, K. Wang, G. Liu, *Ocean Eng.* **2022**, *258*, 111833.

- [15] C. Ma, S. Bai, *Tribol. Int.* **2025**, *203*, 110408.
- [16] C. Kumar, S. Sarangi, *Mech. Res. Commun.* **2022**, *124*, 103950.
- [17] R. Kumar, I. Hussainova, R. Rahmani, M. Antonov, *Materials* **2022**, *15*, 1695.
- [18] Gesellschaft für Tribologie e.V., „Was ist Tribologie?“, zu finden unter www.gft-ev.de/de/was-ist-tribologie, Zugegriffen: 06.06.2025.
- [19] Carl Bechem GmbH, „Gamechanger Mikrokapseltechnologie“, zu finden unter www.bechem.de/de_de/schmierstoffe/gleitlacke/gamechanger-mikrokapseltechnologie.html, Zugegriffen: 02.03.2025.
- [20] Q. Huang, X. Shi, Y. Xue, K. Zhang, C. Wu, *Mater. Today Commun.* **2023**, *35*, 105854.
- [21] I. Mangas, M. Sogorb, E. Vilanova in *Encyclopedia of Toxicology*, (Hrsg.: P. Wexler), Elsevier, **2014**, S. 670–676.
- [22] Fachagentur Nachwachsende Rohstoffe e. V., „Gesamtmarkt Schmierstoffe in Deutschland“, zu finden unter bioschmierstoffe.fnr.de/bioschmierstoffe-info/marktsituation, **2023**, Zugegriffen: 08.03.2025.
- [23] A. Shenoy, *Heat Transfer to Non-Newtonian Fluids: Fundamentals and Analytical Expressions*, Wiley-VCH, Weinheim, **2017**.
- [24] D. Berman, A. Rosenkranz, M. Marian, *Fundamental and Practical Aspects of Tribology*, CRC Press, Boca Raton, **2024**.
- [25] I. Bócs, „Bild von Sonnenblumen“, zu finden unter pixabay.com/de/photos/sonnenblumen-blumen-kraut-ernte-8865704, **2024**, Zugegriffen: 25.05.2025.
- [26] J. Perry, „Bild einer Ölpumpe“, zu finden unter pixabay.com/de/photos/raffineriepumpe-%C3%B6lpumpe-industrie-514010, **2014**, Zugegriffen: 25.05.2025.
- [27] D. Berman, *Lubricants* **2024**, *12*, 300.
- [28] J. Pichler, R. Maria Eder, C. Besser, L. Pisarova, N. Dörr, M. Marchetti-Deschmann, M. Frauscher, *Green Chem. Lett. Rev.* **2023**, *16*, 2185547.
- [29] L. Duan, J. Li, H. Duan, *Friction* **2023**, *11*, 647–684.
- [30] P. Prasannakumar, S. Sankarannair, G. e. a. Prasad, *Biomass Conv. Bioref.* **2025**.
- [31] Deutsches Institut für Normung e. V., *DIN 51825:2004-06*, Beuth Verlag GmbH, Berlin, **2004**.
- [32] Deutsches Institut für Normung e. V., *DIN 51826:2015-04*, Beuth Verlag GmbH, Berlin, **2015**.
- [33] T. Mezger, *Das Rheologie Handbuch*, Vincetz Network, Hannover, **2016**.

- [34] M. Suzuki, Y. Nakajima, M. Yumoto, M. Kimura, H. Shirai, K. Hanabusa, *Langmuir* **2003**, *19*, 8622–8624.
- [35] D. Bartel, *Lubricants* **2024**, *12*.
- [36] P. Lugt, *Tribol. Int.* **2016**, *97*, 467–477.
- [37] Statistisches Bundesamt, „Was sind Rohstoffe?“, zu finden unter www.destatis.de/DE/Themen/Gesellschaft-Umwelt/Umwelt/UGR/rohstoffe-materialfluesse-wasser/Glossar/was-sind-rohstoffe.html, Zugegriffen: 06.03.2025.
- [38] C. Zörb, I. Lewandowski, R. Kindervater, U. Göttert, D. Patzelt in *Bioeconomy*, (Hrsg.: I. Lewandowski), Springer International Publishing Cham, **2017**.
- [39] A. Behr, T. Seidensticker, *Einführung in die Chemie der nachwachsenden Rohstoffe*, Springer, Berlin Heidelberg, **2018**.
- [40] Fachagentur Nachwachsende Rohstoffe e. V., „Anbau und Verwendung nachwachsender Rohstoffe in Deutschland“, zu finden unter www.fnr.de/fileadmin/Statistik/Statistikbericht_der_FNR_2024_web.pdf, **2024**, Zugegriffen: 06.03.2025.
- [41] Fachagentur Nachwachsende Rohstoffe e. V., „Nachwachsende Rohstoffe“, zu finden unter www.fnr.de/nachwachsende-rohstoffe, Zugegriffen: 06.03.2025.
- [42] Spektrum Akademischer Verlag, „Fossile Brennstoffe“, zu finden unter www.spektrum.de/lexikon/biologie/fossile-brennstoffe/25103, **1999**, Zugegriffen: 06.03.2025.
- [43] A. Fall, B. Weber, M. Pakpour, N. Lenoir, N. Shahidzadeh, J. Fiscina, C. Wagner, D. Bonn, *PRL* **2014**, *112*, 175502.
- [44] P. Newberry, *The tomb of Tehuti-Hetep*, Egypt Exploration Society, London, **1895**.
- [45] M. Nosonovsky, *Tribol. Online* **2007**, *2*, 44–49.
- [46] Pliny the Elder in *The Natural History*, (Hrsg.: J. Bostock, H. T. Riley), Elsevier Series on Tribology and Surface Engineering, Taylor und Francis London, **1855**.
- [47] H. A. Harris, *Greece & Rome* **1974**, *21*, 32–36.
- [48] H. Booth, *British Patent 6914*, **1835**.
- [49] W. Dresel, R. Heckler in *Lubricants and Lubrication*, (Hrsg.: W. Dresel, T. Mang), Wiley-VCH, **2017**, S. 781–842.
- [50] R. Karlsch, R. Stokes, *Faktor Öl die Mineralölwirtschaft in Deutschland 1859– 1974*, C. H. Beck, München, **2003**.
- [51] D. Eichholtz, *Geschichte der deutschen Kriegswirtschaft 1939–1945. Band I: 1939– 1941*, De Gruyter Sauer, München, **2015**.

- [52] C. Earle, *US Patent 2274676A*, **1942**.
- [53] X. Fan, W. Li, H. Li, M. Zhu, Y. Xia, J. Wang, *Tribol. Int.* **2018**, *118*, 128–139.
- [54] G. Ren, C. Zhou, X. Fan, M. Zheng, S. Wang, *Tribol. Inter.* **2022**, *173*, 107643.
- [55] E. Swakon, C. Brannon, L. Brunstrum, *NLGI spokesman*. **1954**, 8–13.
- [56] X. Dai, P. Guo, D. Hong, J. Hui, Z. Hui, F. Geng, *Mater. Res. Innov.* **2015**, *19*, S5–588–S5–591.
- [57] J. Kaperick in *Encyclopedia of Tribology*, (Hrsg.: Q. Wang, Y. Chung), Springer, **2013**, S. 1562–1567.
- [58] A. Lyadov, Y. Maksimova, A. Shakhmatova, V. Kirillov, O. Parenago, *Russ. J. Appl. Chem.* **2018**, *91*, 885–894.
- [59] D. Meijer, B. Jacobson, H. Lankamp, *EU Patent EP0700986A3*, **1996**.
- [60] Z. Jiang, J. Wu, L. Yu, J. Bi, Y. Wang, X. Hu, Y. Zhang, W. Li, *J. Mater. Chem. C.* **2025**, *13*, 4327–4373.
- [61] European Commission, „The European Green Deal“, zu finden unter eur-lex.europa.eu/legal-content/EN/TXT/?uri=celex:52019DC0640, **2019**, Zugegriffen: 06.03.2025.
- [62] Bundesministerien für Bildung und Forschung sowie für Ernährung und Landwirtschaft, „Nationale Bioökonomiestrategie“, zu finden unter www.bmbf.de/SharedDocs/Publikationen/DE/7/31576_Nationale_Biooekonomiestrategie_Langfassung.pdf?__blob=publicationFile&v=6, **2020**, Zugegriffen: 06.03.2025.
- [63] Fachagentur Nachwachsende Rohstoffe e. V., „Marktanalyse Nachwachsende Rohstoffe“, zu finden unter www.fnr.de/marktanalyse/marktanalyse.pdf, **2014**, Zugegriffen: 06.03.2025.
- [64] Deutsches Institut für Normung e. V., *DIN EN 16807:2016*, Beuth Verlag GmbH, Berlin, **2016**.
- [65] OpenClipart-Vectors, „Abbildung eines Blattes“, zu finden unter pixabay.com/de/vectors/gr%C3%BCn-blatt-bl%C3%A4tter-1299703/, **2016**, Zugegriffen: 25.05.2025.
- [66] P. Anastas, J. Warner, *Green Chemistry: Theory and Practice*, Oxford University Press, Oxford, **2000**.
- [67] M. Vert, Y. Doi, K. Hellwich, M. Hess, P. Hodge, P. Kubisa, M. Rinaudo, F. Schué, *Pure Appl. Chem.* **2012**, *84*, 377–410.
- [68] E. de Jong, I. Goumans, R. Visser, Á. Puente, G. Gruter, *Polymers* **2025**, *17*, 2217.

- [69] V. Krauter, U. Gürlich, V. Nieuwenhuizen, *Nachrichten aus der Wissenschaft* **2019**, *3*, 1–21.
- [70] Deutsches Institut für Normung e. V., *DIN EN 13432:2000-12*, Beuth Verlag GmbH, Berlin, **2000**.
- [71] Deutsches Institut für Normung e. V., *DIN EN ISO 10993-1:2021-05*, Beuth Verlag GmbH, Berlin, **2021**.
- [72] A. Adhvaryu, S. Erhan, *Ind. Crops Prod.* **2002**, *15*, 247–254.
- [73] A. Hochegger, S. Moret, L. Geurts, T. Gude, E. Leitner, B. Mertens, S. O' Hagan, F. Poças, T. Simat, G. Purcaro, *Trends Food Sci Technol* **2021**, *113*, 151–166.
- [74] J. Carrillo, L. Kamelia, J. Romanuka, O. Kral, A. Isola, H. Niemelä, A. Steneholm, *Regul. Toxicol. Pharmacol.* **2022**, *132*, 105193.
- [75] OECD, *Test No. 301: Ready Biodegradability*, OECD Publishing, Paris, **1992**.
- [76] M. Jopen, *Dissertation*, Technische Universität Dortmund, **2022**.
- [77] N. Chauke, H. Mukaya, D. Nkazi, *Sci. Prog.* **2019**, *102*, 199–217.
- [78] P. Joseph, D. Saxena, D. Sharma, *J. Synth. Lubr.* **2007**, *24*, 181–197.
- [79] H. Mutlu, M. Meier, *Eur. J. Lipid Sci. Technol.* **2010**, *112*, 10–30.
- [80] Castrol Germany GmbH, „Die Geschichte des Gründers von Castrol“, zu finden unter www.castrol.com/de_de/germany/home/about-castrol/our-heritage.html, Zugegriffen: 25.02.2025.
- [81] R. Uppar, P. Dinesha, S. Kumar, *Environ. Dev. Sustain.* **2022**, *25*, 9011–9046.
- [82] I. Malik, M. Kalam, M. Mujtaba, F. Almomani, *Environ. Technol. Innov.* **2023**, *32*, 103366.
- [83] A. Syahir, N. Zulkifli, H. Masjuki, M. Kalam, A. Alabdulkarem, M. Gulzar, L. Khuong, M. Harith, *J. Clean. Prod.* **2017**, *168*, 997–1016.
- [84] C. Reeves, A. Siddaiah, P. Menezes, *JBTC* **2017**, *3*.
- [85] R. Shazly, H. El-Sheshtawy, N. Ahmed, A. Nassar, *Sci. Rep.* **2024**, *14*, 3416.
- [86] C. Hu, J. Ai, L. Ma, P. Wen, M. Fan, F. Zhou, W. Liu, *ACS Omega* **2021**, *6*, 16343–16355.
- [87] European Commission: Directorate-General for Environment, H. Stahl, C. Merz, *Study to support the Commission in gathering structured information and defining of reporting obligations on waste oils and other hazardous waste – Final report*, Publications Office, **2020**.

- [88] K. Moses, A. Aliyu, A. Hamza, I. Mohammed-Dabo, *J. Environ. Chem. Eng.* **2023**, *11*, 111273.
- [89] C. Pinheiro, M. Quina, L. Gando-Ferreira, *Crit. Rev. Environ. Sci. Technol.* **2021**, *51*, 2015–2050.
- [90] S. Sarkar, D. Datta, K. Deepak, B. Mondal, B. Das, *J. Mater. Cycles Waste Manag.* **2023**, *25*, 1935–1965.
- [91] B. Jaskula in *Mineral commodity summaries 2022*, (Hrsg.: U. G. Survey), U.S. Geological Survey, Reston, **2022**, S. 100–101.
- [92] Y. Liu, B. Ma, Y. Lü, C. Wang, Y. Chen, *Int. J. Miner. Metall. Mater.* **2023**, *30*, 209–224.
- [93] Committee for Risk Assessment, „Opinion on the harmonised classification and labelling at EU level of lithium carbonate, lithium chloride, lithium hydroxide“, zu finden unter echa.europa.eu/documents/10162/17090/art_77_3_c_opinion_lithiumsalts_en.pdf, **2024**, Zugegriffen: 20.03.2025.
- [94] ECHA, „Fatty acids, C16-18, lithium salts“, zu finden unter echa.europa.eu/de/substance-information/-/substanceinfo/100.065.612, **2023**, Zugegriffen: 20.03.2025.
- [95] European Commission and Wood and PFA-Brussels, „Scientific and technical support for the development of criteria to identify and group polymers for registration/evaluation under REACH and their impact assessment: final report.“, zu finden unter op.europa.eu/s/z4AB, **2020**, Zugegriffen: 22.03.2025.
- [96] Bundesanstalt für Arbeitsschutz und Arbeitsmedizin, „REACH: Info Besonderheiten bei Polymeren und Monomeren“, zu finden unter baua.de/dok/8649254, **2023**, Zugegriffen: 22.03.2025.
- [97] JACLOU-DL, „Bild von Strohballen“, zu finden unter pixabay.com/de/photos/roumbaler-roumbaler-stroh-stroh-4384768, **2019**, Zugegriffen: 25.05.2025.
- [98] B. Kasman, „Bild von Holzstämmen“, zu finden unter pixabay.com/de/photos/baumst%C3%A4mme-holzhaufen-baumringe-5104801, **2020**, Zugegriffen: 25.05.2025.
- [99] awebu, „Bild von Algen“, zu finden unter pixabay.com/de/photos/algen-steine-meerstrand-3814576, **2018**, Zugegriffen: 25.05.2025.
- [100] PDPhotos, „Bild eines Krebses“, zu finden unter pixabay.com/de/photos/hummer-krebs-panzertier-schale-3238, **2010**, Zugegriffen: 25.05.2025.
- [101] M. Martín-Alfonso, J. Rubio-Valle, J. Hinestroza, J. Martín-Alfonso, J. Franco, *Nano Mater Sci.* **2024**.

- [102] S. Gorbacheva, A. Yadykova, S. Ilyin, *Cellulose* **2021**, *28*, 10203–10219.
- [103] N. Núñez, J. Martín-Alfonso, C. Valencia, M. Sánchez, J. Franco, *Ind. Crops Prod.* **2012**, *37*, 500–507.
- [104] S. Yang, B. Lai, Z. Liu, W. Lou, *Sustainability* **2024**, *16*, 4149.
- [105] Industrielle Biotechnologie Bayern Netzwerk GmbH, „PHAtiCuS“, zu finden unter www.phat-projekt.de, Zugegriffen: 22.03.2025.
- [106] Z. Wu, B. Prakash, Y. Shi, *Int. J. Biol. Macromol.* **2025**, *305*, 141074.
- [107] Z. Wu, P. Thorensen, L. Matsakas, U. Rova, P. Christakopoulos, Y. Shi, *ACS Sustain. Chem. Eng.* **2023**, *11*, 12552–12561.
- [108] M. Borrego, E. Kuhn, J. Martín-Alfonso, J. Franco, *Nanomaterials* **2023**, *13*, 2852.
- [109] J. Rubio-Valle, M. Sánchez, C. Valencia, J. Martín-Alfonso, J. Franco, *Ind. Crops Prod.* **2022**, *188*, 115579.
- [110] R. Gallego, M. González, J. Arteaga, C. Valencia, J. Franco, *Polymers* **2014**, *6*, 1929–1947.
- [111] R. Sánchez, G. Stringari, J. Franco, C. Valencia, C. Gallegos, *Carbohydr. Polym.* **2011**, *85*, 705–714.
- [112] R. Gallego, T. Cidade, R. Sánchez, C. Valencia, J. Franco, *Tribol. Int.* **2016**, *94*, 652–660.
- [113] R. Sánchez, C. Valencia, J. Franco, *Tribol. Trans.* **2014**, *57*, 445–454.
- [114] M. Jopen, M. Paulus, C. Sternemann, P. Degen, R. Weberskirch, *Gels* **2023**, *9*, 696.
- [115] S. Vafaei, M. Jopen, G. Jacobs, F. König, R. Weberskirch, *J. Clean. Prod.* **2022**, *364*, 132659.
- [116] S. Vafaei, D. Fischer, M. Jopen, G. Jacobs, F. König, R. Weberskirch, *Lubricants* **2021**, *9*, 80–94.
- [117] M. Jopen, P. Degen, S. Henzler, B. Grabe, W. Hiller, R. Weberskirch, *Polymers* **2022**, *14*, 795.
- [118] S. Bidwai, „Amino Acids Market Size, Share, and Trends 2024 to 2034“, zu finden unter www.precedenceresearch.com/amino-acids-market, **2024**, Zugegriffen: 21.02.2025.
- [119] M. Ding, S. Song, X. Li, *Green Chem.* **2024**, *26*, 4468–4476.

- [120] 360iResearch™, „Lysine Market by Application, End User, Form, Grade, Distribution Channel – Global Forecast to 2030“, zu finden unter www.researchandmarkets.com/report/lysine, **2025**, Zugegriffen: 06.06.2025.
- [121] A. Pal, J. Dey, *Langmuir* **2013**, *29*, 2120–2127.
- [122] Q. Li, J. Zhang, G. Zhang, B. Xu, *Molecules* **2022**, *27*, 1369.
- [123] A. Danilov, A. Sergeeva, *Chem. Technol. Fuels Oils* **1985**, *21*, 353–355.
- [124] E. Willett, *NLGI spokesman*. **2022**, *85*, 8–27.
- [125] Covestro Deutschland AG, „Brochüre Desmodur® eco N 7300“, zu finden unter solutions.covestro.com/-/media/covestro/solution-center/brochures/packaging/desmodur-eco-n-7300.pdf, **2019**, Zugegriffen: 06.06.2025.
- [126] Covestro Deutschland AG, „Schlussbericht Bio4PUR“, zu finden unter www.fnr.de/fileadmin/projektdatenbank/22010215.pdf, **2019**, Zugegriffen: 21.02.2025.
- [127] J. Niesiobędzka, J. Datta, *Green Chem.* **2023**, *25*, 2482–2504.
- [128] F. Schmitt, A. Wenning, J.-V. Weiss, *Prog. Org. Coat.* **1998**, *34*, 227–235.
- [129] Official Journal of the European Union, „Commission Regulation (EU) 2020/1149“, zu finden unter eur-lex.europa.eu/eli/reg/2020/1149, **2020**, Zugegriffen: 21.02.2025.
- [130] A. Figge, P. Degen, R. Weberskirch, M. Jopen, L. Stahl, *EP4389857A1*, **2024**.
- [131] L. Stahl, *Masterarbeit*, Technische Universität Dortmund, **2021**.
- [132] DEZALB, „Abbildung der Ricinus-Pflanze“, zu finden unter pixabay.com/de/photos/rizinus%C3%B6l-ricinus-communis-4535698, **2019**, Zugegriffen: 06.06.2025.
- [133] T. Müller, *Masterarbeit*, Technische Universität Dortmund, **2023**.
- [134] T. Stuck, *Masterarbeit*, Technische Universität Dortmund, **2023**.
- [135] F. Horkay, J. Douglas in *Gels and Other Soft Amorphous Solids*, American Chemical Society, **2018**, S. 1–13.
- [136] F. Cataldo, P. Ragni, S. Iglesias-Groth, A. Manchado, *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry* **2011**, *287*, 903–911.
- [137] I. Weiss, C. Muth, R. Drumm, H. Kirchner, *BMC Biophys.* **2018**, *11*.
- [138] Carl Roth GmbH + Co. KG, „Sicherheitsdatenblatt Ricinusöl“, zu finden unter www.carlroth.com/de/de/oele/ricinusoeel/p/4702.4, **2024**, Zugegriffen: 20.04.2025.
- [139] Y. Mitin, *Int. J. Pept. Protein Res.* **1996**, *48*, 374–376.
- [140] T. Needham, A. Paruta, R. Gerraughty, *J. Pharm. Sci.* **1971**, *60*, 565–567.

- [141] N. Bowden, J. Sanders, M. Bruins, *J. Chem. Eng. Data* **2018**, *63*, 488–497.
- [142] J. Han, H. Liu, S. Hu, J. Qiu, D. Yi, M. An, Y. Guo, H. Huang, H. He, P. Wang, *J. Chem. Eng. Data* **2020**, *65*, 2649–2658.
- [143] International Union of Pure and Applied Chemistry (IUPAC) in *The IUPAC Compendium of Chemical Terminology*, **2025**.
- [144] F. Gomollón-Bel, *Chem. Int.* **2019**, *41*, 12–17.
- [145] A. Stolle, T. Szuppa, S. Leonhardt, B. Ondruschka, *Chem. Soc. Rev.* **2011**, *40*, 2317.
- [146] P. Pattanayak, S. Saha, T. Chatterjee, B. Ranu, *Chem. Commun.* **2025**, *61*, 247–265.
- [147] S. Grätz, L. Borchardt, *RSC Adv.* **2016**, *6*, 64799–64802.
- [148] H. Hertz, *J. Reine Angew. Math.* **1882**, 156–171.
- [149] C. Spura, B. Fleischer, H. Wittel, D. Jannasch, *Roloff/Matek Maschinenelemente: Normung, Berechnung, Gestaltung*, Springer Fachmedien Wiesbaden, **2023**.
- [150] C. Burmeister, A. Kwade, *Chem. Soc. Rev.* **2013**, *42*, 7660.
- [151] E. Jung, M. Cho, G. Peterson, T. Choi, *Macromolecules* **2024**, *57*, 3131–3137.
- [152] P. Flory, *J. Am. Chem. Soc.* **1936**, *58*, 1877–1885.
- [153] E. Meaurio, *Sci. Rep.* **2024**, *14*.
- [154] L. De Keer, P. Van Steenberge, M. Reyniers, D. D’hooge, *Polymers* **2021**, *13*, 2410.
- [155] A. Caraculacu, S. Coseri, *Prog. Polym. Sci.* **2001**, *26*, 799–851.
- [156] T. Gurunathan, S. Mohanty, S. Nayak, *Prog. Org. Coat.* **2015**, *80*, 39–48.
- [157] K. Kranz, W. Scott, *NLGI spokesman.* **1993**, *57*, 19–25.
- [158] L. Adams, E. Williamson, *J. Frank. Inst.* **1920**, *190*, 835–870.
- [159] H. Guo, A. Zhao, R. Ding, C. Zhi, J. He, *J. Mater. Sci. Technol.* **2016**, *32*, 1605–1612.
- [160] Ç. Kahya, O. Tunçel, O. Ç, K. Tüfekci, *Polym. Test.* **2025**, *144*, 108735.
- [161] J. Xie, X. Liu, H. Zhu, R. Xu, L. Yang, T. Zhang, C. Lei, *Polymer* **2025**, *322*, 128166.
- [162] D. Trujillo-Ramírez, I. Reyes, C. Lobato-Calleros, E. Vernon-Carter, J. Alvarez-Ramirez, *LWT* **2022**, *153*, 112433.
- [163] G. Yeh, R. Hosemann, J. Loboda-Čačković, H. Čačković, *Polymer* **1976**, *17*, 309–318.
- [164] D. Gonçalves, B. Graça, A. Campos, J. Seabra, J. Leckner, R. Westbroek, *Tribol. Int.* **2015**, *87*, 160–170.

- [165] D. Lide, *Handbook of Chemistry and Physics*, CRC Press, Boca Raton, **1991**.
- [166] O. Reynolds, *Lond. Edinb. Dubl. Phil. Mag.* **1885**, *20*, 469–481.
- [167] Y. Ji, Y. Bai, X. Liu, K. Jia, *Advanced Industrial and Engineering Polymer Research* **2020**, *3*, 160–174.
- [168] P. Ding, W. Cao, Q. Ding, C. Liu, W. Yu, L. Hu, *Tribol. Int.* **2025**, *208*, 110655.
- [169] Covestro Deutschland AG, *Produkt Datenblatt Desmodur® CQ ultra N 7300*, **2024**.
- [170] C. Martinez, B. Iverson, *Chem. Sci.* **2012**, *3*, 2191.
- [171] Carl Bechem GmbH, „BECHEM Ceritol PK 1 Soft“, zu finden unter www.bechem.de/de_de/produkte/schmierfette/bechem-ceritol-pk-1-soft.html, Zugegriffen: 04.05.2025.
- [172] Celanese Corporation, „Acetal Copolymer Hostaform® POM“, zu finden unter www.celanese.com/products/hostaform-celcon-pom-acetal-copolymer, Zugegriffen: 05.05.2025.
- [173] J. Rosen-Kligvasser, M. Davidovich-Pinhas, *Food Chem.* **2021**, 127585.
- [174] S. Jiang, R. Shi, H. Cheng, C. Zhang, F. Zhao, *Green Energy Environ.* **2017**, 370–376.
- [175] H. Hwang, *Biocatal. Agric. Biotechnol.* **2020**, *26*, 101657.
- [176] B. Jakob, „Lipidmodifizierte Hydroxycarbonsäureanhydride — neuartige Bausteine für Tenside, Kosmetika und Polymere“, zu finden unter www.fnr.de/fileadmin/projekt-datenbank/22025605.pdf, **2011**, Zugegriffen: 22.05.2025.
- [177] J. Luo, T. Wang, C. Sim, Y. Li, *Polymers* **2022**, *14*, 2808.
- [178] T. Wang, S. Xue, B. He, S. Liu, Q. Ye, F. Zhou, W. Liu, *Chem. Mater.* **2024**, *36*, 5110–5119.
- [179] A. Roviello, A. Sirigu, *Die Makromolekulare Chemie* **1982**, *183*, 895–904.
- [180] D. Thakur, A. Singh, R. Suhag, A. Dhiman, D. Chauhan, *J. Food Sci. Technol.* **2023**, *60*, 2927–2944.
- [181] R. Pérez-Camargo, J. Torres, A. Müller, *Polymer* **2025**, *324*, 128233.
- [182] F. Cordier, S. Grzesiek, *J. Mol. Biol.* **2002**, *317*, 739–752.
- [183] Y. Matsuura, M. Takehira, Y. Joti, K. Ogasahara, T. Tanaka, N. Ono, N. Kunishima, K. Yutani, *Sci. Rep.* **2015**, *5*.
- [184] Q. Yu, D. Li, M. Cai, F. Zhou, W. Liu, *Tribol. Lett.* **2016**, *61*.

- [185] RETSCH GmbH, „Die Kunst des Zerkleinerns“, zu finden unter www.retsch.de/files/5738/expert-guide-zerkleinern.pdf, **2017**, Zugegriffen: 09.08.2024.
- [186] F. Houtun, H. Chuncheng, Z. Limin, C. Fang, *J. Sep. Sci.* **2007**, *30*, 693–698.
- [187] Y. Lee, B. Kang, J. Seo, *Molecules* **2018**, *23*, 2741.
- [188] P. Praveen Kumar, L. Kathuria, V. Haridas, *New J. Chem.* **2016**, *40*, 8382–8389.
- [189] Pixabay, „Nutzungsbedingungen von Pixabay“, zu finden unter pixabay.com/de/service/terms/, **2024**, Zugegriffen: 25.05.2025.
- [190] Fisher Scientific GmbH, „Amberlyst® A26 Certificate of Analysis“, zu finden unter www.fishersci.de/shop/products/amberlyst-a26-oh-form-ion-exchange-resin-thermo-scientific/10656412, **2024**, Zugegriffen: 18.05.2025.
- [191] DuPont de Nemours Inc, „AmberLyst™A26 Product Data Sheet“, zu finden unter www.dupont.com/products/amberlyst-a26-oh.html, **2023**, Zugegriffen: 18.05.2025.

Die Verwendung der Abbildungen von *Pixabay* zu illustratorischen Zwecken erfolgte gemäß *Creative Commons Zero* Lizenz oder Inhaltslizenz zum Zeitpunkt der Verfassung dieser Arbeit.^[189]

11 Anhang

11.1 Abbildungsverzeichnis

1.1	Exemplarische Anwendungen von Schmierstoffen. ^[7–12]	1
1.2	Schematische Darstellung der Gewinnung von Basisölen. ^[25, 26]	3
1.3	Ausschnitt einer Zeichnung der Darstellung in der inneren Kammer der Grabstätte von DJEHUTIHOTEP um 1900 v. Chr. ^[44]	6
1.4	Definition eines Bio-Schmierstoffs. ^[64, 65]	8
1.5	Struktur eines Diurea-Verdickers.	11
1.6	Strukturelemente von Biopolymeren. ^[97–100]	12
1.7	Reaktionsgleichung für einen geeigneten biobasierten Polyharnstoffverdicker für Ricinusöl nach JOPEN ^[76] , <i>in-situ</i> hergestellt aus 1,5-Pentamethylendiisocyanat, 1,5-Diaminopentan und Stearylamin mittels Schmelzpolymerisation.	13
1.8	Gruppierung der proteinogenen Aminosäuren nach (a) trifunktionellen, (b) weiteren multifunktionellen und (c) bifunktionellen Aminosäuren.	15
1.9	Hydrophobe Modifizierung von L-Lysin durch SUZUKI <i>et al.</i> ^[34]	15
1.10	Theorie zum Verhalten des Verdickers im Basisöl in Abhängigkeit von Löslichkeit und Verdickeranteil. ^[123, 124]	16
1.11	Schematische Darstellung der biobasierten Erzeugung der Diisocyanate PDI und MDI. ^[65]	17
2.1	Schematische Darstellung der Synthese aminosäurebasierter Verdicker für Schmierfette in Ricinusöl. ^[132]	20
3.1	Schematische Darstellung der Fettnomenklatur anhand des Beispiels L1a-1.1T und des zugehörigen Verdickers L1a	21
3.2	Abweichende Nomenklatur von Schmierfetten für ergänzende Versuchsreihen.	22
3.3	Auftragung der prozentualen Masse in Abhängigkeit der Temperatur als Ergebnis der TGA-Messungen von Ricinusöl, L-Lysin und Stearylamin bei einer Heizrate von 20 °C/min.	24
3.4	Abbildung eines Fettes im Mahlbecher nach Kugelmühlensynthese.	26

3.5	¹ H-NMR-Spektrum des extrahierten Verdickers aus Fett L1a-T , hergestellt mit 10 Gew.-% <i>in-situ</i> polymerisiertem Verdicker aus 1,5-Diaminopentan, PDI und Stearylamin ($\bar{P}_n = 3,8$) in Ricinusöl, in H ₂ SO ₄ mit Referenz D ₂ O unter Berücksichtigung des theoretischen Integralverhältnisses.	30
3.6	Schematische Darstellung der Reaktionen an Ricinusöl.	32
3.7	Überlagerte ¹ H-NMR-Spektren der extrahierten Verdicker aus den Fetten L1a-BS150 , L1a-PAO6 , L1a-PAO40 und L1a-RZ , hergestellt aus 20 Gew.-% <i>in-situ</i> polymerisiertem Verdicker mit 1,5-Diaminopentan, PDI und Stearylamin im jeweils genannten Öl (Ricinusöl „RZ“), in H ₂ SO ₄ mit Referenz D ₂ O.	33
3.8	Ausschnitt eines zeitabhängigen IR-Spektrums von PDI in Ricinusöl unter relativer Betrachtung der Transmission in Abhängigkeit der Wellenzahl.	34
3.9	Struktur des Verdickers aus MDI und Stearylamin.	35
3.10	Auftragung des Wärmeflusses in Abhängigkeit der Temperatur ausschnittsweise von 80–160 °C als Ergebnis der DSC-Messungen beim 1. Aufheizen für Diurea-Fette hergestellt mittels Kugelmühle STK und von 100–180 °C im Reaktor STR	36
3.11	Verlustfaktor in Abhängigkeit der Temperatur von 25–150 °C resultierend aus Oszillationsversuch ($\gamma = 0,1\%$, $\omega = 10 \text{ rad}\cdot\text{s}^{-1}$) an Fett L1a-H , bestehend aus 20 Gew.-% <i>in-situ</i> polymerisiertem Verdicker aus 1,5-Diaminopentan, PDI und Stearylamin ($\bar{P}_n = 3,6$) in Ricinusöl.	39
3.12	Foto eines Fettes im Schmierspalt des Rheometers vor (a) und nach (b) thermischer Belastung bis 150 °C.	40
3.13	L1a-H , bestehend aus 20 Gew.-% <i>in-situ</i> polymerisiertem Verdicker aus 1,5-Diaminopentan, PDI und Stearylamin ($\bar{P}_n = 3,6$) in Ricinusöl, vor und nach Tempern bei 50, 75, 100, 125 und 150 °C (v. l. n. r.).	40
3.14	Vergleichendes IR-Spektrum unter Auftragung der Transmission in Abhängigkeit der Wellenzahl vor und nach dem Tempern sowie als Differenz der Signalintensitäten des Fettes L1a-2.2 , hergestellt aus 20 Gew.-% <i>in-situ</i> polymerisiertem Verdicker aus 1,5-Diaminopentan, PDI und Stearylamin ($\bar{P}_n = 4,1$) in Ricinusöl.	43

3.15	Doppeltlogarithmische Auftragung der Speicher- und Verlustmoduli in Abhängigkeit der Scherdeformation als Ergebnis des Amplitudentests (25°C, $\omega = 10 \text{ rad}\cdot\text{s}^{-1}$) von Fett L1a-W , bestehend aus 25 Gew.-% <i>in-situ</i> polymerisiertem Verdicker aus 1,5-Diaminopentan, PDI und Stearylamin ($\bar{P}_n = 5,0$) in Ricinusöl, im Vergleich zu diesem nach Tempern bei 100°C sowie erneuter Homogenisierung.	44
4.1	Strukturformeln der verwendeten Lysinderivate.	45
4.2	pK _s -Werte von L-Lysin.	46
4.3	Strukturformeln verschiedener angestrebter Verbindungen zur Untersuchung der Polymerisation von Lysin (LP1-3) sowie Nebenprodukte der Reaktionen (NP1-2).	47
4.4	Ausschnitt des IR-Spektrums hinsichtlich des Isocyanatpeaks der Reaktion von PDI mit Ethanol-Wasser-Gemisch (5:1) in Abhängigkeit der Zeit.	48
4.5	Auftragung der Fließgrenze (linke y-Achse) und des Speichermoduls im LVE-Bereich (rechte y-Achse) unter Angabe eines linearen Fits der Datenpunkte in Abhängigkeit des Polymerisationsgrades für Lysinfette mit 25 Gew.-% Verdickeranteil, welche <i>in-situ</i> aus 1,5-Diaminopentan „ L1 “, PDI „a“ und Stearylamin bzw. durch <i>Instant Verdicker</i> mit L-Lysin „ L2 “ in Ricinusöl erzeugt wurden.	51
4.6	Vergleichendes IR-Spektrum unter Auftragung der Transmission in Abhängigkeit der Wellenzahl der Fette aufsteigenden Polymerisationsgrades L2a-3.1-4 , hergestellt mit 25 Gew.-% <i>Instant Verdicker</i> aus L-Lysin, PDI und Stearylamin in Ricinusöl.	52
4.7	Speicher- und Verlustmodul in Abhängigkeit der Scherdeformation als Ergebnis des Amplitudentests (25°C, $\omega = 10 \text{ rad}\cdot\text{s}^{-1}$) verschiedener Lysinfette bei vergleichbaren Polymerisationsgraden von 5,1–6,2 und 25 Gew.-% Verdicker, welche <i>in-situ</i> aus Lysinderivaten „ L “ (decarboxyliert „ 1 “, Methylester „ 3 “, Ethylester „ 4 “), PDI „a“ oder PDI-Trimer „d“ und Stearylamin bzw. durch <i>Instant Verdicker</i> mit L-Lysin „ L2 “ in Ricinusöl erzeugt wurden.	54
4.8	Struktur von PDI (a) im Vergleich zum PDI-Trimer (d).	55
4.9	Auftragung der Fließgrenze (linke y-Achse) und des Speichermoduls im LVE-Bereich (rechte y-Achse) mit linearem Fit der Datenpunkte in Abhängigkeit des Polymerisationsgrades für Lysinfette mit 10 („1.“), 20 („2.“) und 25 („3.“) Gew.-% Verdicker, <i>in-situ</i> erzeugt aus 1,5-Diaminopentan „ L1 “, PDI „a“ oder MDI „b“ und Stearylamin in Ricinusöl.	56

4.10	¹ H-NMR-Spektrum des extrahierten Verdickers aus L3b-2.1 , hergestellt mit 20 Gew.-% <i>in-situ</i> polymerisiertem Verdicker aus Lysinmethylester, MDI und Stearylamin ($\bar{P}_n = 5,6$) in Ricinusöl, in H ₂ SO ₄ mit Referenz D ₂ O.	58
4.11	Exemplarische Darstellung des Aufbaus im <i>Easy Tribology Screener</i> , einem Schwing-Reib-Verschleiß-Tribometer. Zu sehen ist die Verdrängung des Schmierfettes aus dem Schmierpalt unter Belastung.	59
4.12	COF in Abhängigkeit der Messzeit unter Belastung im <i>Easy Tribology Screener</i> (10 Hz, 100 N) für einen Kontakt zwischen Stahlzylinder und POM-Schiebe ohne Schmiermittel „Trocken“, mit Ricinusöl, einem unadditivierten Fett mit 20 Gew.-% Diurea-Verdicker in PAO8-Öl sowie dem kommerziellen Fett „PK 1 Soft“ im Vergleich zu Fetten mit 25 Gew.-% <i>in-situ</i> polymerisierten Verdickern aus Lysinderivaten „L“ (decarboxyliert „1“, Methylester „3“, Ethylester „4“), PDI „a“ und Stearylamin in Ricinusöl nach Tempern bei 100 °C „T“.	60
4.13	COF nach 85 Minuten unter Belastung im <i>Easy Tribology Screener</i> (10 Hz, 100 N) für einen Kontakt zwischen Stahlzylinder und POM-Schiebe ohne Schmiermittel „Trocken“, mit Ricinusöl, einem unadditivierten Fett mit 20 Gew.-% Diurea-Verdicker in PAO8-Öl sowie dem kommerziellen Fett „PK 1 Soft“ im Vergleich zu Fetten mit 25 Gew.-% <i>in-situ</i> polymerisierten Verdickern aus Lysinderivaten „L“ (decarboxyliert „1“, Methylester „3“, Ethylester „4“), PDI „a“ und Stearylamin in Ricinusöl nach Tempern bei 100 °C „T“.	61
4.14	Laststufentest an L2a-3.2T unter Angabe von Zeit, COF, <i>Stroke</i> , Temperatur, Frequenz und <i>Load</i> , jeweils farblich gekennzeichnet. Fett hergestellt mit 25 Gew.-% <i>Instant Verdicker</i> aus Lysin, PDI und Stearylamin ($\bar{P}_n = 2,8$) in Ricinusöl.	63
4.15	Auftragung der prozentualen Masse in Abhängigkeit der Temperatur sowie die 1. Ableitung der Massenabnahme als Ergebnis der TGA-Messungen (Heizraten 20 °C/min) vergleichend für Ricinusöl sowie L1a-2.1 ($\bar{P}_n = 3,5$) und L1b-2.1 ($\bar{P}_n = 3,1$), <i>in-situ</i> erzeugt aus 1,5-Diaminopentan „L1“, PDI „a“ oder MDI „b“ und Stearylamin in Ricinusöl.	65
4.16	Auftragung des Wärmeflusses in Abhängigkeit der Temperatur als Ergebnis der DSC-Messungen beim 1. Abkühlen (Kühlrate 10 °C/min) ausschnittsweise übereinandergelegt für L1a-2.1 ($\bar{P}_n = 3,5$), L1a-2.2 ($\bar{P}_n = 4,1$) und L1a-2.3 ($\bar{P}_n = 4,3$), <i>in-situ</i> erzeugt mit 20 Gew.% Verdicker aus 1,5-Diaminopentan „L1“, PDI „a“ und Stearylamin in Ricinusöl.	68
5.1	Oxidationsreaktion von L-Cystein zu L-Cystin.	71

5.2	Strukturformeln der verwendeten Cystinderivate.	72
5.3	Doppeltlogarithmische Auftragung der Speicher- und Verlustmoduli in Abhängigkeit der Scherdeformation als Ergebnis der Amplitudentests von C1a-1.1 ($\bar{P}_n = 3,8$), C1a-1.2 ($\bar{P}_n = 5,7$) und C1a-1.3 ($\bar{P}_n = 10,4$), <i>in-situ</i> erzeugt mit 10 Gew.-% Verdicker aus Cystamin „ C1 “, PDI „a“ und Stearylamin in Ricinusöl.	72
5.4	Auftragung der Schubspannung in Abhängigkeit der Scherdeformation als Ergebnis der Amplitudentests ($25\text{ }^\circ\text{C}$, $\omega = 10\text{ rad}\cdot\text{s}^{-1}$) von Cystinfetten mit aufsteigendem Polymerisationsgrad, <i>in-situ</i> erzeugt mit 10 Gew.-% (C1a-1.x) oder 20 Gew.-% (C1a-2.x) Verdicker aus Cystamin „ C1 “, PDI „a“ und Stearylamin in Ricinusöl.	74
5.5	Struktureller Vergleich verschiedener Diamine.	75
5.6	Doppeltlogarithmische Auftragung der Speicher- und Verlustmoduli in Abhängigkeit der Scherdeformation als Ergebnis des Amplitudentests ($25\text{ }^\circ\text{C}$, $\omega = 10\text{ rad}\cdot\text{s}^{-1}$) vergleichend für die Fette L1a-1.3 ($\bar{P}_n = 6,5$), HDAa-1.1 ($\bar{P}_n = 6,4$) und C1a-1.2 ($\bar{P}_n = 5,7$), <i>in-situ</i> erzeugt mit 10 Gew.-% Verdicker aus 1,5-Diaminopentan „ L1 “, Cystamin „ C1 “ oder 1,6-Diaminohexan „ HDA “ mit PDI „a“ und Stearylamin in Ricinusöl.	76
5.7	Auftragung der Fließgrenze der Scherdeformation in Abhängigkeit des Polymerisationsgrades als Ergebnis des Amplitudentests ($25\text{ }^\circ\text{C}$, $\omega = 10\text{ rad}\cdot\text{s}^{-1}$) vergleichend für die Fette HDAa-1.x , C1a-1.x und L1a-1.x , <i>in-situ</i> erzeugt mit 10 Gew.-% Verdicker aus 1,5-Diaminopentan „ L1 “, Cystamin „ C1 “ oder 1,6-Diaminohexan „ HDA “ mit PDI „a“ und Stearylamin in Ricinusöl.	77
5.8	Strukturformeln der verwendeten Serinderivate.	80
5.9	Initialer Schritt der Polyadditionsreaktion zwischen Serinderivaten und PDI.	80
5.10	Auftragung der Fließgrenze (linke y-Achse) und des Speichermoduls im LVE-Bereich (rechte y-Achse) mit linearem Fit der Datenpunkte in Abhängigkeit des Polymerisationsgrades für Serinfette mit 20 Gew.-% Verdickeranteil, welche <i>in-situ</i> aus Serinderivaten „ S “ (decarboxyliert „ 1 “, Methylester „ 3 “, Ethylester „ 4 “), PDI „a“ oder MDI „b“ und Stearylamin in Ricinusöl erzeugt wurden.	81
5.11	Vergleichendes IR-Spektrum unter Auftragung der Transmission in Abhängigkeit der Wellenzahl der Fette aufsteigenden Polymerisationsgrades L4b-2.1–3 , hergestellt mit 20 Gew.-% <i>in-situ</i> polymerisiertem Verdicker aus Serinethylester, MDI und Stearylamin in Ricinusöl.	85

5.12	Auftragung des Wärmeflusses in Abhängigkeit der Temperatur als Ergebnis der DSC-Messungen beim 1. Abkühlen und 2. Aufheizen (Heiz- und Kühlrate 10 °C/min) für S1a-1.3 , <i>in-situ</i> erzeugt mit 10 Gew.-% Verdicker aus Ethanolamin „ S1 “, PDI „a“ und Stearylamin in Ricinusöl, und den daraus extrahierten Verdicker ($\bar{P}_n = 10,1$).	87
9.1	Exemplarische Präparation eines Fettes in der Kugelmühle anhand eines Fettes des Typs L1a : (a) Vorlage der Stahlkugeln, (b) Zugabe Stearylamin, (c) Zugabe 1,5-Diaminopentan, (d) Überschichtung mit Ricinusöl, (e) Zugabe von PDI, (f) erhaltenes Rohfett nach Kugelmühlensynthese.	98
9.2	Foto des Fettes S1a-1.1 (a) vor und (b) nach dem Tempern nach standardisiertem Verfahren. Der Pfeil kennzeichnet die Ölabscheidung des Fettes durch die Temperaturbehandlung.	121
9.3	IR-Spektren von Cystamin-Dihydrochlorid und Cystamin.	126
9.4	IR-Spektren von L-Cystinmethylester und L-Cystinmethylester-Dihydrochlorid.	127
9.5	Fotografien verschiedener Aspekte der Probenauftragung auf der POM-Scheibe. (a) Darstellung der POM-Scheibe auf Metallscheibe und Befestigung auf Block. (b) Auftragung der Fettprobe mittels Fettlehre seitlich versetzt. (c) Einbau inkl. Fett im ETS. (d) Verteilung Fett auf POM-Scheibe nach Belastung. (e) Verschleißspuren auf gereinigter POM-Scheibe nach Messung.	137
11.1	Sammlung analytischer Ergebnisse der Fette STK-RT sowie STR-100 bis -180 : (a) Doppeltlogarithmische Auftragung der Speicher- und Verlustmoduli in Abhängigkeit der Scherdeformation als Ergebnis des Amplitudentests. (b) Doppeltlogarithmische Auftragung der Speicher- und Verlustmoduli in Abhängigkeit der Kreisfrequenz als Ergebnis des Frequenztests. (c) Auftragung der Schubspannung in Abhängigkeit der Scherdeformation als Ergebnis des Amplitudentests. (d) Auftragung der prozentualen Masse in Abhängigkeit der Temperatur als Ergebnis der TGA-Messungen.	178
11.2	Auftragung des Wärmeflusses in Abhängigkeit der Temperatur als Ergebnis der DSC-Messungen beim 1. Heizzyklus (blau) und 2. Heizzyklus (rot) für Fette STK-RT sowie STR-100 bis -180	179
11.3	¹ H-NMR des extrahierten Verdickers aus Fett L1a-BS150 in H ₂ SO ₄ mit Referenz D ₂ O.	180
11.4	¹ H-NMR des extrahierten Verdickers aus Fett L1a-PAO6 in H ₂ SO ₄ mit Referenz D ₂ O.	180

11.5	¹ H-NMR des extrahierten Verdickers aus Fett L1a -PAO40 in H ₂ SO ₄ mit Referenz D ₂ O.	181
11.6	¹ H-NMR des extrahierten Verdickers aus Fett L1a -RZ in H ₂ SO ₄ mit Referenz D ₂ O.	181
11.7	¹ H-NMR des extrahierten Verdickers aus Fett L1a - STK -50 in H ₂ SO ₄ mit Referenz D ₂ O.	182
11.8	¹ H-NMR des extrahierten Verdickers aus Fett L1a - STK -100 in H ₂ SO ₄ mit Referenz D ₂ O.	182
11.9	¹ H-NMR des extrahierten Verdickers aus Fett L1a - STK -RT in H ₂ SO ₄ mit Referenz D ₂ O.	183
11.10	Verlustfaktor in Abhängigkeit der Temperatur als Ergebnis einer Temperaturrampe bei konstanten rheologischen Bedingungen für verschiedene Fette auf Basis decarboxylierter Aminosäuren. Markiert ist der Gel-Sol-Übergang bei $\tan(\delta) = 1$	184
11.11	Doppeltlogarithmische Auftragung der Speicher- und Verlustmoduli in Abhängigkeit der Scherdeformation als Ergebnis des Amplitudentests für unterschiedliche Fette getempert bei Temperaturen von 50–150 °C (a–f), mehrfach getempert bei 100 °C (g) , sowie nach erneuter Homogenisierung (h).	185
11.12	Auftragung der Schubspannung in Abhängigkeit der Scherdeformation als Ergebnis des Amplitudentests für unterschiedliche Fette getempert bei Temperaturen von 50–150 °C (a–f), mehrfach getempert bei 100 °C (g) , sowie nach erneuter Homogenisierung (h).	186
11.13	Doppeltlogarithmische Auftragung der Speicher- und Verlustmoduli in Abhängigkeit der Kreisfrequenz als Ergebnis des Frequenztests für Fette des Typs L1a nach mehrfachen Tempnern (a) und erneuter Homogenisierung (b).	187
11.14	Fett C1a -H ungetempert sowie nach Tempnern bei 50, 75, 100, 125 und 150 °C (von links nach rechts).	188
11.15	Fett C1b -H ungetempert sowie nach Tempnern bei 50, 75, 100, 125 und 150 °C (von links nach rechts).	188
11.16	Fett L1a -H ungetempert sowie nach Tempnern bei 50, 75, 100, 125 und 150 °C (von links nach rechts).	188
11.17	Fett L1b -H ungetempert sowie nach Tempnern bei 50, 75, 100, 125 und 150 °C (von links nach rechts).	189
11.18	Fett S1a -H ungetempert sowie nach Tempnern bei 50, 75, 100, 125 und 150 °C (von links nach rechts).	189

11.19	Fett S1b -H ungetempert sowie nach Tempern bei 50, 75, 100, 125 und 150 °C (von links nach rechts).	189
11.20	Auftragung des Wärmeflusses in Abhängigkeit der Temperatur als Ergebnis der DSC-Messungen beim 1. Abkühlen und 2. Aufheizen für unterschiedliche Fette des Typs L1a/b (a, e) , S1a/b (b) und C1a/b (c) und mehrfach getempert (d). Auftragung der prozentualen Masse in Abhängigkeit der Temperatur als Ergebnis der TGA-Messungen (e) dieser Fette.	190
11.21	¹ H-NMR des extrahierten Verdickers aus Fett C1a -H in H ₂ SO ₄ mit Referenz D ₂ O.	191
11.22	¹ H-NMR des extrahierten Verdickers aus Fett C1b -H in H ₂ SO ₄ mit Referenz D ₂ O.	191
11.23	¹ H-NMR des extrahierten Verdickers aus Fett L1a -H in H ₂ SO ₄ mit Referenz D ₂ O.	192
11.24	¹ H-NMR des extrahierten Verdickers aus Fett L1b -H in H ₂ SO ₄ mit Referenz D ₂ O.	192
11.25	¹ H-NMR des extrahierten Verdickers aus Fett S1a -H in H ₂ SO ₄ mit Referenz D ₂ O.	193
11.26	¹ H-NMR des extrahierten Verdickers aus Fett S1a -H in H ₂ SO ₄ mit Referenz D ₂ O.	193
11.27	¹ H-NMR des extrahierten Verdickers aus Fett L1a -T in H ₂ SO ₄ mit Referenz D ₂ O.	194
11.28	¹ H-NMR des extrahierten Verdickers aus Fett L1a -W in H ₂ SO ₄ mit Referenz D ₂ O.	194
11.29	Doppeltlogarithmische Auftragung der Speicher- und Verlustmoduli in Abhängigkeit der Scherdeformation als Ergebnis des Amplitudentests für Lysinfette (Teil 1).	197
11.30	Doppeltlogarithmische Auftragung der Speicher- und Verlustmoduli in Abhängigkeit der Scherdeformation als Ergebnis des Amplitudentests für Lysinfette (Teil 2).	198
11.31	Doppeltlogarithmische Auftragung der Speicher- und Verlustmoduli in Abhängigkeit der Scherdeformation als Ergebnis des Amplitudentests für Lysinfette (Teil 3).	199
11.32	Doppeltlogarithmische Auftragung der Speicher- und Verlustmoduli in Abhängigkeit der Scherdeformation als Ergebnis des Amplitudentests für Lysinfette (Teil 4).	200

11.33	Doppeltlogarithmische Auftragung der Speicher- und Verlustmoduli in Abhängigkeit der Scherdeformation als Ergebnis des Amplitudentests für Lysin-fette (Teil 5).	201
11.34	Doppeltlogarithmische Auftragung der Speicher- und Verlustmoduli in Abhängigkeit der Kreisfrequenz als Ergebnis des Frequenztests für Lysin-fette (Teil 1).	201
11.35	Doppeltlogarithmische Auftragung der Speicher- und Verlustmoduli in Abhängigkeit der Kreisfrequenz als Ergebnis des Frequenztests für Lysin-fette (Teil 2).	202
11.36	Doppeltlogarithmische Auftragung der Speicher- und Verlustmoduli in Abhängigkeit der Kreisfrequenz als Ergebnis des Frequenztests für Lysin-fette (Teil 3).	203
11.37	Doppeltlogarithmische Auftragung der Speicher- und Verlustmoduli in Abhängigkeit der Kreisfrequenz als Ergebnis des Frequenztests für Lysin-fette (Teil 4).	204
11.38	Doppeltlogarithmische Auftragung der Speicher- und Verlustmoduli in Abhängigkeit der Kreisfrequenz als Ergebnis des Frequenztests für Lysin-fette (Teil 5).	205
11.39	Auftragung der Schubspannung in Abhängigkeit der Scherdeformation als Ergebnis des Amplitudentests für Lysin-fette (Teil 1).	206
11.40	Auftragung der Schubspannung in Abhängigkeit der Scherdeformation als Ergebnis des Amplitudentests für Lysin-fette (Teil 2).	207
11.41	Auftragung der Schubspannung in Abhängigkeit der Scherdeformation als Ergebnis des Amplitudentests für Lysin-fette (Teil 3).	208
11.42	Auftragung der Schubspannung in Abhängigkeit der Scherdeformation als Ergebnis des Amplitudentests für Lysin-fette (Teil 4).	209
11.43	Auftragung der Schubspannung in Abhängigkeit der Scherdeformation als Ergebnis des Amplitudentests für Lysin-fette (Teil 5).	210
11.44	Auftragung des Wärmeflusses in Abhängigkeit der Temperatur als Ergebnis der DSC-Messungen beim 1. Abkühlen und 2. Aufheizen für Lysin-fette (Teil 1).	210
11.45	Auftragung des Wärmeflusses in Abhängigkeit der Temperatur als Ergebnis der DSC-Messungen beim 1. Abkühlen und 2. Aufheizen für Lysin-fette (Teil 2).	211
11.46	Auftragung des Wärmeflusses in Abhängigkeit der Temperatur als Ergebnis der DSC-Messungen beim 1. Abkühlen und 2. Aufheizen für Lysin-fette (Teil 3).	212

11.47	Auftragung der prozentualen Masse in Abhängigkeit der Temperatur als Ergebnis der TGA-Messungen für Lysin-fette (Teil 1).	213
11.48	Auftragung der prozentualen Masse in Abhängigkeit der Temperatur als Ergebnis der TGA-Messungen für Lysin-fette (Teil 2).	214
11.49	Auftragung der prozentualen Masse in Abhängigkeit der Temperatur als Ergebnis der TGA-Messungen für Lysin-fette (Teil 3).	215
11.50	¹ H-NMR des extrahierten Verdickers aus Fett L1a-1.1 in H ₂ SO ₄ mit Referenz D ₂ O.	215
11.51	¹ H-NMR des extrahierten Verdickers aus Fett L1a-1.2 in H ₂ SO ₄ mit Referenz D ₂ O.	216
11.52	¹ H-NMR des extrahierten Verdickers aus Fett L1a-1.3 in H ₂ SO ₄ mit Referenz D ₂ O.	216
11.53	¹ H-NMR des extrahierten Verdickers aus Fett L1a-2.1 in H ₂ SO ₄ mit Referenz D ₂ O.	217
11.54	¹ H-NMR des extrahierten Verdickers aus Fett L1a-2.2 in H ₂ SO ₄ mit Referenz D ₂ O.	217
11.55	¹ H-NMR des extrahierten Verdickers aus Fett L1a-2.3 in H ₂ SO ₄ mit Referenz D ₂ O.	218
11.56	¹ H-NMR des extrahierten Verdickers aus Fett L1a-3.1 in H ₂ SO ₄ mit Referenz D ₂ O.	218
11.57	¹ H-NMR des extrahierten Verdickers aus Fett L1a-3.2 in H ₂ SO ₄ mit Referenz D ₂ O.	219
11.58	¹ H-NMR des extrahierten Verdickers aus Fett L1a-3.3 in H ₂ SO ₄ mit Referenz D ₂ O.	219
11.59	¹ H-NMR des extrahierten Verdickers aus Fett L1b-1.1 in H ₂ SO ₄ mit Referenz D ₂ O.	220
11.60	¹ H-NMR des extrahierten Verdickers aus Fett L1b-1.2 in H ₂ SO ₄ mit Referenz D ₂ O.	220
11.61	¹ H-NMR des extrahierten Verdickers aus Fett L1b-1.3 in H ₂ SO ₄ mit Referenz D ₂ O.	221
11.62	¹ H-NMR des extrahierten Verdickers aus Fett L1b-2.1 in H ₂ SO ₄ mit Referenz D ₂ O.	221
11.63	¹ H-NMR des extrahierten Verdickers aus Fett L1b-2.2 in H ₂ SO ₄ mit Referenz D ₂ O.	222

11.64	¹ H-NMR des extrahierten Verdickers aus Fett L1b-2.3 in H ₂ SO ₄ mit Referenz D ₂ O.	222
11.65	¹ H-NMR des extrahierten Verdickers aus Fett L2a-3.1 in H ₂ SO ₄ mit Referenz D ₂ O.	223
11.66	¹ H-NMR des extrahierten Verdickers aus Fett L2a-3.2 in H ₂ SO ₄ mit Referenz D ₂ O.	223
11.67	¹ H-NMR des extrahierten Verdickers aus Fett L2a-3.3 in H ₂ SO ₄ mit Referenz D ₂ O.	224
11.68	¹ H-NMR des extrahierten Verdickers aus Fett L2a-3.4 in H ₂ SO ₄ mit Referenz D ₂ O.	224
11.69	¹ H-NMR des extrahierten Verdickers aus Fett L3a-3.1 in H ₂ SO ₄ mit Referenz D ₂ O.	225
11.70	¹ H-NMR des extrahierten Verdickers aus Fett L3a-3.2 in H ₂ SO ₄ mit Referenz D ₂ O.	225
11.71	¹ H-NMR des extrahierten Verdickers aus Fett L3a-3.3 in H ₂ SO ₄ mit Referenz D ₂ O.	226
11.72	¹ H-NMR des extrahierten Verdickers aus Fett L3b-2.1 in H ₂ SO ₄ mit Referenz D ₂ O.	226
11.73	¹ H-NMR des extrahierten Verdickers aus Fett L3b-2.2 in H ₂ SO ₄ mit Referenz D ₂ O.	227
11.74	¹ H-NMR des extrahierten Verdickers aus Fett L3b-3.1 in H ₂ SO ₄ mit Referenz D ₂ O.	227
11.75	¹ H-NMR des extrahierten Verdickers aus Fett L3b-3.2 in H ₂ SO ₄ mit Referenz D ₂ O.	228
11.76	¹ H-NMR des extrahierten Verdickers aus Fett L3b-4.1 in H ₂ SO ₄ mit Referenz D ₂ O.	228
11.77	¹ H-NMR des extrahierten Verdickers aus Fett L3b-4.2 in H ₂ SO ₄ mit Referenz D ₂ O.	229
11.78	¹ H-NMR des extrahierten Verdickers aus Fett L3d-2.1 in H ₂ SO ₄ mit Referenz D ₂ O.	229
11.79	¹ H-NMR des extrahierten Verdickers aus Fett L3d-2.2 in H ₂ SO ₄ mit Referenz D ₂ O.	230
11.80	¹ H-NMR des extrahierten Verdickers aus Fett L3d-3.1 in H ₂ SO ₄ mit Referenz D ₂ O.	230

11.81	¹ H-NMR des extrahierten Verdickers aus Fett L3d-3.2 in H ₂ SO ₄ mit Referenz D ₂ O.	231
11.82	¹ H-NMR des extrahierten Verdickers aus Fett L4a-3.1 in H ₂ SO ₄ mit Referenz D ₂ O.	231
11.83	¹ H-NMR des extrahierten Verdickers aus Fett L4a-3.2 in H ₂ SO ₄ mit Referenz D ₂ O.	232
11.84	¹ H-NMR des extrahierten Verdickers aus Fett L4b-2.1 in H ₂ SO ₄ mit Referenz D ₂ O.	232
11.85	¹ H-NMR des extrahierten Verdickers aus Fett L4b-2.2 in H ₂ SO ₄ mit Referenz D ₂ O.	233
11.86	¹ H-NMR des extrahierten Verdickers aus Fett L4b-3.1 in H ₂ SO ₄ mit Referenz D ₂ O.	233
11.87	¹ H-NMR des extrahierten Verdickers aus Fett L4b-3.2 in H ₂ SO ₄ mit Referenz D ₂ O.	234
11.88	¹ H-NMR des extrahierten Verdickers aus Fett L4d-2.1 in H ₂ SO ₄ mit Referenz D ₂ O.	234
11.89	¹ H-NMR des extrahierten Verdickers aus Fett L4d-2.2 in H ₂ SO ₄ mit Referenz D ₂ O.	235
11.90	¹ H-NMR des extrahierten Verdickers aus Fett L4d-3.1 in H ₂ SO ₄ mit Referenz D ₂ O.	235
11.91	¹ H-NMR des extrahierten Verdickers aus Fett L4d-3.2 in H ₂ SO ₄ mit Referenz D ₂ O.	236
11.92	¹ H-NMR des extrahierten Verdickers aus Fett LP1.1 in H ₂ SO ₄ mit Referenz D ₂ O.	236
11.93	¹ H-NMR des extrahierten Verdickers aus Fett LP1.1B in H ₂ SO ₄ mit Referenz D ₂ O.	237
11.94	¹ H-NMR des extrahierten Verdickers aus Fett LP2.1 in H ₂ SO ₄ mit Referenz D ₂ O.	237
11.95	¹ H-NMR des extrahierten Verdickers aus Fett LP2.1B in H ₂ SO ₄ mit Referenz D ₂ O.	238
11.96	¹ H-NMR des extrahierten Verdickers aus Fett LP2.2B in H ₂ SO ₄ mit Referenz D ₂ O.	238
11.97	¹ H-NMR des extrahierten Verdickers aus Fett LP2.3B (NP2) in H ₂ SO ₄ mit Referenz D ₂ O.	239

11.98	¹ H-NMR des extrahierten Verdickers aus Fett LP2.3B in H ₂ SO ₄ mit Referenz D ₂ O.	239
11.99	¹ H-NMR des extrahierten Verdickers aus Fett LP3.1B in H ₂ SO ₄ mit Referenz D ₂ O.	240
11.100	¹ H-NMR des extrahierten Verdickers aus Fett LP3.3B in H ₂ SO ₄ mit Referenz D ₂ O.	240
11.101	¹ H-NMR des extrahierten Verdickers aus Fett LP3.3B in H ₂ SO ₄ mit Referenz D ₂ O.	241
11.102	¹ H-NMR des extrahierten Verdickers aus Fett LP3.4B in H ₂ SO ₄ mit Referenz D ₂ O.	241
11.103	¹ H-NMR des extrahierten Verdickers aus Fett LP3.5B in H ₂ SO ₄ mit Referenz D ₂ O.	242
11.104	¹ H-NMR des extrahierten Verdickers aus Fett LP3.5BR in H ₂ SO ₄ mit Referenz D ₂ O.	242
11.105	¹ H-NMR des extrahierten Verdickers aus Fett LP3.6BR in H ₂ SO ₄ mit Referenz D ₂ O.	243
11.106	¹ H-NMR des extrahierten Verdickers aus Fett LP4.1BR in H ₂ SO ₄ mit Referenz D ₂ O.	243
11.107	¹ H-NMR des extrahierten Verdickers aus Fett LP4.2BR in H ₂ SO ₄ mit Referenz D ₂ O.	244
11.108	¹ H-NMR des extrahierten Verdickers aus Fett LP4.3BR in H ₂ SO ₄ mit Referenz D ₂ O.	244
11.109	¹ H-NMR des extrahierten Verdickers aus Fett LP4.4BR in H ₂ SO ₄ mit Referenz D ₂ O.	245
11.110	¹ H-NMR des extrahierten Verdickers aus Fett LP4.5BR in H ₂ SO ₄ mit Referenz D ₂ O.	245
11.111	¹ H-NMR des extrahierten Verdickers aus Fett LP4.6BR in H ₂ SO ₄ mit Referenz D ₂ O.	246
11.112	Laststufentest an L2a-3.2T unter Angabe von Zeit, COF, <i>Stroke</i> , Temperatur, Frequenz und <i>Load</i> , jeweils farblich gekennzeichnet.	246
11.113	Laststufentest an L2a-3.4T unter Angabe von Zeit, COF, <i>Stroke</i> , Temperatur, Frequenz und <i>Load</i> , jeweils farblich gekennzeichnet.	247
11.114	1. Laststufentest an L4b-3.1T unter Angabe von Zeit, COF, <i>Stroke</i> , Temperatur, Frequenz und <i>Load</i> , jeweils farblich gekennzeichnet.	247

11.115	2. Laststufentest an L4b-3.1T unter Angabe von Zeit, COF, <i>Stroke</i> , Temperatur, Frequenz und <i>Load</i> , jeweils farblich gekennzeichnet.	248
11.116	1. Laststufentest an L3b-3.1T unter Angabe von Zeit, COF, <i>Stroke</i> , Temperatur, Frequenz und <i>Load</i> , jeweils farblich gekennzeichnet.	248
11.117	2. Laststufentest an L3b-3.1T unter Angabe von Zeit, COF, <i>Stroke</i> , Temperatur, Frequenz und <i>Load</i> , jeweils farblich gekennzeichnet.	249
11.118	1. Laststufentest an L3d-2.2T unter Angabe von Zeit, COF, <i>Stroke</i> , Temperatur, Frequenz und <i>Load</i> , jeweils farblich gekennzeichnet.	249
11.119	2. Laststufentest an L3d-2.2T unter Angabe von Zeit, COF, <i>Stroke</i> , Temperatur, Frequenz und <i>Load</i> , jeweils farblich gekennzeichnet.	250
11.120	1. Laststufentest an L4d-2.2T unter Angabe von Zeit, COF, <i>Stroke</i> , Temperatur, Frequenz und <i>Load</i> , jeweils farblich gekennzeichnet.	250
11.121	1. Laststufentest an L4d-2.2T unter Angabe von Zeit, COF, <i>Stroke</i> , Temperatur, Frequenz und <i>Load</i> , jeweils farblich gekennzeichnet.	251
11.122	Temperaturdifferenz nach 85 Minuten unter Belastung im <i>Easy Tribology Screener</i> als Mittelwert mit Standardabweichung aus Mehrfachbestimmung oder Einfachbestimmung (Trocken, Ricinusöl).	251
11.123	Doppeltlogarithmische Auftragung der Speicher- und Verlustmoduli in Abhängigkeit der Scherdeformation als Ergebnis des Amplitudentests für Cystinfette (Teil 1).	253
11.124	Doppeltlogarithmische Auftragung der Speicher- und Verlustmoduli in Abhängigkeit der Scherdeformation als Ergebnis des Amplitudentests für Cystinfette (Teil 2).	254
11.125	Doppeltlogarithmische Auftragung der Speicher- und Verlustmoduli in Abhängigkeit der Kreisfrequenz als Ergebnis des Frequenztests für Cystinfette (Teil 1).	255
11.126	Doppeltlogarithmische Auftragung der Speicher- und Verlustmoduli in Abhängigkeit der Kreisfrequenz als Ergebnis des Frequenztests für Cystinfette (Teil 2).	256
11.127	Auftragung der Schubspannung in Abhängigkeit der Scherdeformation als Ergebnis des Amplitudentests für Cystinfette (Teil 1).	257
11.128	Auftragung der Schubspannung in Abhängigkeit der Scherdeformation als Ergebnis des Amplitudentests für Cystinfette (Teil 2).	258
11.129	Auftragung des Wärmeflusses in Abhängigkeit der Temperatur als Ergebnis der DSC-Messungen beim 1. Abkühlen und 2. Aufheizen für Cystinfette. . . .	259

11.130	Auftragung der prozentualen Masse in Abhängigkeit der Temperatur als Ergebnis der TGA-Messungen für Cystinfette.	260
11.131	¹ H-NMR des extrahierten Verdickers aus Fett C1a-1.1 in H ₂ SO ₄ mit Referenz D ₂ O.	261
11.132	¹ H-NMR des extrahierten Verdickers aus Fett C1a-1.2 in H ₂ SO ₄ mit Referenz D ₂ O.	261
11.133	¹ H-NMR des extrahierten Verdickers aus Fett C1a-1.3 in H ₂ SO ₄ mit Referenz D ₂ O.	262
11.134	¹ H-NMR des extrahierten Verdickers aus Fett C1a-2.1 in H ₂ SO ₄ mit Referenz D ₂ O.	262
11.135	¹ H-NMR des extrahierten Verdickers aus Fett C1a-2.2 in H ₂ SO ₄ mit Referenz D ₂ O.	263
11.136	¹ H-NMR des extrahierten Verdickers aus Fett C1a-2.3 in H ₂ SO ₄ mit Referenz D ₂ O.	263
11.137	¹ H-NMR des extrahierten Verdickers aus Fett C1b-1.1 in H ₂ SO ₄ mit Referenz D ₂ O.	264
11.138	¹ H-NMR des extrahierten Verdickers aus Fett C1b-1.2 in H ₂ SO ₄ mit Referenz D ₂ O.	264
11.139	¹ H-NMR des extrahierten Verdickers aus Fett C1b-1.3 in H ₂ SO ₄ mit Referenz D ₂ O.	265
11.140	¹ H-NMR des extrahierten Verdickers aus Fett C1b-1.4 in H ₂ SO ₄ mit Referenz D ₂ O.	265
11.141	¹ H-NMR des extrahierten Verdickers aus Fett C1b-2.1 in H ₂ SO ₄ mit Referenz D ₂ O.	266
11.142	¹ H-NMR des extrahierten Verdickers aus Fett C1b-2.2 in H ₂ SO ₄ mit Referenz D ₂ O.	266
11.143	¹ H-NMR des extrahierten Verdickers aus Fett C1b-2.3 in H ₂ SO ₄ mit Referenz D ₂ O.	267
11.144	¹ H-NMR des extrahierten Verdickers aus Fett C1b-2.4 in H ₂ SO ₄ mit Referenz D ₂ O.	267
11.145	¹ H-NMR des extrahierten Verdickers aus Fett C3a-1.1 in H ₂ SO ₄ mit Referenz D ₂ O.	268
11.146	¹ H-NMR des extrahierten Verdickers aus Fett C3a-1.2 in H ₂ SO ₄ mit Referenz D ₂ O.	268

11.147	¹ H-NMR des extrahierten Verdickers aus Fett C3a-1.3 in H ₂ SO ₄ mit Referenz D ₂ O.	269
11.148	¹ H-NMR des extrahierten Verdickers aus Fett C3a-2.1 in H ₂ SO ₄ mit Referenz D ₂ O.	269
11.149	¹ H-NMR des extrahierten Verdickers aus Fett C3a-2.2 in H ₂ SO ₄ mit Referenz D ₂ O.	270
11.150	¹ H-NMR des extrahierten Verdickers aus Fett C3a-2.3 in H ₂ SO ₄ mit Referenz D ₂ O.	270
11.151	¹ H-NMR des extrahierten Verdickers aus Fett C3b-1.1 in H ₂ SO ₄ mit Referenz D ₂ O.	271
11.152	¹ H-NMR des extrahierten Verdickers aus Fett C3b-1.2 in H ₂ SO ₄ mit Referenz D ₂ O.	271
11.153	¹ H-NMR des extrahierten Verdickers aus Fett C3b-1.3 in H ₂ SO ₄ mit Referenz D ₂ O.	272
11.154	¹ H-NMR des extrahierten Verdickers aus Fett C3b-2.1 in H ₂ SO ₄ mit Referenz D ₂ O.	272
11.155	¹ H-NMR des extrahierten Verdickers aus Fett C3b-2.2 in H ₂ SO ₄ mit Referenz D ₂ O.	273
11.156	¹ H-NMR des extrahierten Verdickers aus Fett C3b-2.3 in H ₂ SO ₄ mit Referenz D ₂ O.	273
11.157	Sammlung rheologischer Ergebnisse der Fette HDAa-1.x : (a) Doppeltlogarithmische Auftragung der Speicher- und Verlustmoduli in Abhängigkeit der Scherdeformation als Ergebnis des Amplitudentests. (b) Doppeltlogarithmische Auftragung der Speicher- und Verlustmoduli in Abhängigkeit der Kreisfrequenz als Ergebnis des Frequenztests. (c) Auftragung der Schubspannung in Abhängigkeit der Scherdeformation als Ergebnis des Amplitudentests. . .	274
11.158	¹ H-NMR des extrahierten Verdickers aus Fett HDAa-1.1 in H ₂ SO ₄ mit Referenz D ₂ O.	275
11.159	¹ H-NMR des extrahierten Verdickers aus Fett HDAa-1.2 in H ₂ SO ₄ mit Referenz D ₂ O.	275
11.160	¹ H-NMR des extrahierten Verdickers aus Fett HDAa-1.3 in H ₂ SO ₄ mit Referenz D ₂ O.	276
11.161	Doppeltlogarithmische Auftragung der Speicher- und Verlustmoduli in Abhängigkeit der Scherdeformation als Ergebnis des Amplitudentests für Serinfette (Teil 1).	279

11.162	Doppeltlogarithmische Auftragung der Speicher- und Verlustmoduli in Abhängigkeit der Scherdeformation als Ergebnis des Amplitudentests für Serinfette (Teil 2).	280
11.163	Doppeltlogarithmische Auftragung der Speicher- und Verlustmoduli in Abhängigkeit der Scherdeformation als Ergebnis des Amplitudentests für Serinfette (Teil 3).	281
11.164	Doppeltlogarithmische Auftragung der Speicher- und Verlustmoduli in Abhängigkeit der Kreisfrequenz als Ergebnis des Frequenztests für Serinfette (Teil 1).	282
11.165	Doppeltlogarithmische Auftragung der Speicher- und Verlustmoduli in Abhängigkeit der Kreisfrequenz als Ergebnis des Frequenztests für Serinfette (Teil 2).	283
11.166	Doppeltlogarithmische Auftragung der Speicher- und Verlustmoduli in Abhängigkeit der Kreisfrequenz als Ergebnis des Frequenztests für Serinfette (Teil 3).	284
11.167	Auftragung der Schubspannung in Abhängigkeit der Scherdeformation als Ergebnis des Amplitudentests für Serinfette (Teil 1).	285
11.168	Auftragung der Schubspannung in Abhängigkeit der Scherdeformation als Ergebnis des Amplitudentests für Serinfette (Teil 2).	286
11.169	Auftragung der Schubspannung in Abhängigkeit der Scherdeformation als Ergebnis des Amplitudentests für Serinfette (Teil 3).	287
11.170	Auftragung des Wärmeflusses in Abhängigkeit der Temperatur als Ergebnis der DSC-Messungen beim 1. Abkühlen und 2. Aufheizen für Serinfette (Teil 1).	288
11.171	Auftragung des Wärmeflusses in Abhängigkeit der Temperatur als Ergebnis der DSC-Messungen beim 1. Abkühlen und 2. Aufheizen für Serinfette (Teil 2).	289
11.172	Auftragung der prozentualen Masse in Abhängigkeit der Temperatur als Ergebnis der TGA-Messungen für Serinfette (Teil 1).	290
11.173	Auftragung der prozentualen Masse in Abhängigkeit der Temperatur als Ergebnis der TGA-Messungen für Serinfette (Teil 2).	291
11.174	$^1\text{H-NMR}$ des extrahierten Verdickers aus Fett S1a-1.1 in H_2SO_4 mit Referenz D_2O .	292
11.175	$^1\text{H-NMR}$ des extrahierten Verdickers aus Fett S1a-1.2 in H_2SO_4 mit Referenz D_2O .	292
11.176	$^1\text{H-NMR}$ des extrahierten Verdickers aus Fett S1a-1.3 in H_2SO_4 mit Referenz D_2O .	293

11.177	¹ H-NMR des extrahierten Verdickers aus Fett S1a-2.1 in H ₂ SO ₄ mit Referenz D ₂ O.	293
11.178	¹ H-NMR des extrahierten Verdickers aus Fett S1a-2.2 in H ₂ SO ₄ mit Referenz D ₂ O.	294
11.179	¹ H-NMR des extrahierten Verdickers aus Fett S1a-2.3 in H ₂ SO ₄ mit Referenz D ₂ O.	294
11.180	¹ H-NMR des extrahierten Verdickers aus Fett S1a-3.1 in H ₂ SO ₄ mit Referenz D ₂ O.	295
11.181	¹ H-NMR des extrahierten Verdickers aus Fett S1a-3.2 in H ₂ SO ₄ mit Referenz D ₂ O.	295
11.182	¹ H-NMR des extrahierten Verdickers aus Fett S1a-3.3 in H ₂ SO ₄ mit Referenz D ₂ O.	296
11.183	¹ H-NMR des extrahierten Verdickers aus Fett S1b-1.1 in H ₂ SO ₄ mit Referenz D ₂ O.	296
11.184	¹ H-NMR des extrahierten Verdickers aus Fett S1b-1.2 in H ₂ SO ₄ mit Referenz D ₂ O.	297
11.185	¹ H-NMR des extrahierten Verdickers aus Fett S1b-1.3 in H ₂ SO ₄ mit Referenz D ₂ O.	297
11.186	¹ H-NMR des extrahierten Verdickers aus Fett S1b-2.1 in H ₂ SO ₄ mit Referenz D ₂ O.	298
11.187	¹ H-NMR des extrahierten Verdickers aus Fett S1b-2.2 in H ₂ SO ₄ mit Referenz D ₂ O.	298
11.188	¹ H-NMR des extrahierten Verdickers aus Fett S1b-2.3 in H ₂ SO ₄ mit Referenz D ₂ O.	299
11.189	¹ H-NMR des extrahierten Verdickers aus Fett S3a-2.1 in H ₂ SO ₄ mit Referenz D ₂ O.	299
11.190	¹ H-NMR des extrahierten Verdickers aus Fett S3a-2.2 in H ₂ SO ₄ mit Referenz D ₂ O.	300
11.191	¹ H-NMR des extrahierten Verdickers aus Fett S3a-2.3 in H ₂ SO ₄ mit Referenz D ₂ O.	300
11.192	¹ H-NMR des extrahierten Verdickers aus Fett S3a-3.1 in H ₂ SO ₄ mit Referenz D ₂ O.	301
11.193	¹ H-NMR des extrahierten Verdickers aus Fett S3a-3.2 in H ₂ SO ₄ mit Referenz D ₂ O.	301

11.194	¹ H-NMR des extrahierten Verdickers aus Fett S3a-3.3 in H ₂ SO ₄ mit Referenz D ₂ O.	302
11.195	¹ H-NMR des extrahierten Verdickers aus Fett S3b-2.1 in H ₂ SO ₄ mit Referenz D ₂ O.	302
11.196	¹ H-NMR des extrahierten Verdickers aus Fett S3b-2.2 in H ₂ SO ₄ mit Referenz D ₂ O.	303
11.197	¹ H-NMR des extrahierten Verdickers aus Fett S3b-2.3 in H ₂ SO ₄ mit Referenz D ₂ O.	303
11.198	¹ H-NMR des extrahierten Verdickers aus Fett S3b-3.1 in H ₂ SO ₄ mit Referenz D ₂ O.	304
11.199	¹ H-NMR des extrahierten Verdickers aus Fett S4a-2.1 in H ₂ SO ₄ mit Referenz D ₂ O.	304
11.200	¹ H-NMR des extrahierten Verdickers aus Fett S4a-2.2 in H ₂ SO ₄ mit Referenz D ₂ O.	305
11.201	¹ H-NMR des extrahierten Verdickers aus Fett S4a-2.3 in H ₂ SO ₄ mit Referenz D ₂ O.	305
11.202	¹ H-NMR des extrahierten Verdickers aus Fett S4a-3.1 in H ₂ SO ₄ mit Referenz D ₂ O.	306
11.203	¹ H-NMR des extrahierten Verdickers aus Fett S4a-3.2 in H ₂ SO ₄ mit Referenz D ₂ O.	306
11.204	¹ H-NMR des extrahierten Verdickers aus Fett S4a-3.3 in H ₂ SO ₄ mit Referenz D ₂ O.	307
11.205	¹ H-NMR des extrahierten Verdickers aus Fett S4b-2.1 in H ₂ SO ₄ mit Referenz D ₂ O.	307
11.206	¹ H-NMR des extrahierten Verdickers aus Fett S4b-2.2 in H ₂ SO ₄ mit Referenz D ₂ O.	308
11.207	¹ H-NMR des extrahierten Verdickers aus Fett S4b-2.3 in H ₂ SO ₄ mit Referenz D ₂ O.	308
11.208	IR-Spektrum des getrockneten Ionentauschers Amberlyst® A26 wie gekauft (rot) im Vergleich zum vorbehandelten Ionentauscher (blau).	310

11.2 Tabellenverzeichnis

3.1	Vergleich der Stoffmengenverhältnisse resultierend aus CAROTHERS-Gleichung (Gleichung 3.6) und Äquivalent-Ansatz (Gleichung 3.7) für angestrebte Polymerisationsgrade von 3 bis 20.	29
3.2	Terminationseffektivitäten ^[a] für verschiedene Aminosäureverdicker ^[b]	31
3.3	Gegenüberstellung der rheologischen Eigenschaften von Diurea-Fetten in PAO8-Öl hergestellt bei Synthesetemperaturen von 100–180 °C im Reaktor (STR) und mittels Kugelmühle bei Raumtemperatur (STK).	36
3.4	Temperaturen thermischer Übergänge (DSC) unter Zuordnung der Enthalpien sowie Zersetzungstemperaturen (TGA) für Diurea-Fetten in PAO8-Öl hergestellt bei Synthesetemperaturen von 100–180 °C im Reaktor (STR) und mittels Kugelmühle bei Raumtemperatur (STK).	37
3.5	Vergleich der rheologischen Ergebnisse verschiedener Fette des Typs L1a/b, S1a/b und C1a/b unter Berücksichtigung der Temperiertemperatur von 50–150 °C („H“), des mehrfachen Temperns („T“) und der Homogenisierung nach Tempern („W“).	42
4.1	Übersicht der Ergebnisse und Reaktionsparameter zur Reaktion und Lösungspolymerisation von L-Lysin LP unter Verwendung verschiedener Lösungsmittel(gemische), Reaktionstemperaturen und dem Zusatz der Base Triethylamin (TEA).	49
4.2	Übersicht über rheologische Ergebnisse der Lysinfette mit PDI unter Berücksichtigung von Polymerisationsgrad, Verdickeranteil, Speichermodul im LVE-Bereich, Fließgrenze und Frequenzabhängigkeit.	53
4.3	Übersicht über rheologische Ergebnisse der Lysinfette mit MDI unter Berücksichtigung von Polymerisationsgrad, Verdickeranteil, Speichermodul im LVE-Bereich, Fließgrenze und Frequenzabhängigkeit.	57
4.4	Erreichte Laststufe in Folge eines Laststufentests in Doppel- bzw. Einfachbestimmung für verschiedene Lysinfette.	64
4.5	Thermoanalytische Ergebnisse der Lysinfette mit PDI in Abhängigkeit von Polymerisationsgrad und Verdickeranteil resultierend aus TGA- und DSC-Messungen.	66
4.6	Thermoanalytische Ergebnisse der Lysinfette mit MDI in Abhängigkeit von Polymerisationsgrad und Verdickeranteil resultierend aus TGA- und DSC-Messungen.	67

5.1	Übersicht über rheologische Ergebnisse der Cystinfette unter Berücksichtigung von Polymerisationsgrad, Verdickeranteil, Speichermodul im LVE-Bereich, Fließgrenze und Frequenzabhängigkeit.	73
5.2	Thermoanalytische Ergebnisse der Cystinfette in Abhängigkeit von Polymerisationsgrad und Verdickeranteil resultierend aus TGA- und DSC-Messungen.	78
5.3	Übersicht über rheologische Ergebnisse der Serinfette unter Berücksichtigung von Polymerisationsgrad, Verdickeranteil, Speichermodul im LVE-Bereich, Fließgrenze und Frequenzabhängigkeit.	83
5.4	Thermoanalytische Ergebnisse der Serinfette mit PDI in Abhängigkeit von Polymerisationsgrad und Verdickeranteil resultierend aus TGA- und DSC-Messungen.	86
5.5	Thermoanalytische Ergebnisse der Serinfette mit MDI in Abhängigkeit von Polymerisationsgrad und Verdickeranteil resultierend aus TGA- und DSC-Messungen.	88
9.1	Reagenzienmengen für die Synthese der Fette L1a (Teil 1).	99
9.2	Reagenzienmengen für die Synthese der Fette L1a (Teil 2).	100
9.3	Reagenzienmengen für die Synthese der Fette L2a mit <i>Instant Verdicker LP4</i>	101
9.4	Reagenzienmengen für die Synthese der Fette L3a	102
9.5	Reagenzienmengen für die Synthese der Fette L3d	103
9.6	Reagenzienmengen für die Synthese der Fette L4a	104
9.7	Reagenzienmengen für die Synthese der Fette L4d	105
9.8	Reagenzienmengen für die Synthese der Fette L1b	106
9.9	Reagenzienmengen für die Synthese der Fette L3b	107
9.10	Reagenzienmengen für die Synthese der Fette L4b	108
9.11	Reagenzienmengen für die Synthese der Fette S1a	109
9.12	Reagenzienmengen für die Synthese der Fette S3a	110
9.13	Reagenzienmengen für die Synthese der Fette S4a	111
9.14	Reagenzienmengen für die Synthese der Fette S1b	112
9.15	Reagenzienmengen für die Synthese der Fette S3b	113
9.16	Reagenzienmengen für die Synthese der Fette S4b	114
9.17	Reagenzienmengen für die Synthese der Fette C1a	115
9.18	Reagenzienmengen für die Synthese der Fette C3a	116
9.19	Reagenzienmengen für die Synthese der Fette C1b	117
9.20	Reagenzienmengen für die Synthese der Fette C3b	118
9.21	Reagenzienmengen für die Synthese des Fettes STK-RT	119

9.22	Reagenzienmengen für die Synthese der Fette STR	119
9.23	Reagenzienmengen für die Synthese der Fette HDAa	120
9.24	Reagenzien für die Polymerisation von L-Lysin mit PDI und Stearylamin in Ethanol-Wasser-Gemisch unter Zugabe von Triethylamin.	131
9.25	Reagenzien für die Polymerisation von L-Lysin mit PDI und Stearylamin in Ethanol-Wasser-Gemisch unter Zugabe von Triethylamin.	132
11.1	Auflistung der verwendeten Chemikalien mit Hersteller und Reinheit.	177
11.2	Vergleich der thermoanalytischen Ergebnisse verschiedener Fette des Typs L1a/b , S1a/b und C1a/b unter Berücksichtigung der Temperiertemperatur von 50–150 °C sowie des mehrfachen Temperns und der Homogenisierung nach Tempern.	187
11.3	Gesamtübersicht über rheologische Ergebnisse der Lysinfette (Teil 1).	195
11.4	Gesamtübersicht über rheologische Ergebnisse der Lysinfette (Teil 2).	196
11.5	Gesamtübersicht über rheologische Ergebnisse der Cystinfette.	252
11.6	Gesamtübersicht der rheologischen Ergebnisse der Fette HDAa-1.x.	274
11.7	Gesamtübersicht über rheologische Ergebnisse der Serinfette (Teil 1).	277
11.8	Gesamtübersicht über rheologische Ergebnisse der Serinfette (Teil 2).	278
11.9	Eigenschaften des Ionentauschers Amberlyst® A26. ^[190, 191]	309

11.3 Abkürzungsverzeichnis

Die **systematische Nomenklatur der Fette** folgt Kapitel 3.1, Ausnahmen wurden entsprechend kenntlich gemacht.

Variablen

δ	Chemische Verschiebung
E	Energie
F	Kraft
G'	Speichermodul
G''	Verlustmodul
γ	Scherdeformation
γ_F	Fließgrenze (der Scherdeformation)
γ_Y	Nachgebegrenze (der Scherdeformation)
h	Höhe
M	Molare Masse
m	Masse
\bar{M}_n	Zahlenmittel der mittleren molaren Masse
\bar{M}_w	Gewichtsmittel der mittleren molaren Masse
N	Anzahl
n	Stoffmenge
ω	Kreisfrequenz
ω_{co}	Kreisfrequenz des Schnittpunkts von G' und G'' im Frequenztest (<i>cross-over</i>)
ω_V	Verdickeranteil
p	Hertzsche Pressung
\bar{P}_n	Mittlerer Polymerisationsgrad
r	Radius
T	Temperatur
$\tan(\delta)$	Verlustfaktor (Verhältnis aus G' und G'')
τ	Schubspannung
τ_F	Fließgrenze (der Schubspannung)
T_m	Schmelztemperatur
$T_{Z,98\%}$	Zersetzungstemperatur bei 2% Masseverlust
ν	POISSONZahl
$\tilde{\nu}$	Wellenzahl
v/v	Volumenanteil

Präfixe

μ	Mikro
m	Milli
c	Centi
k	Kilo
M	Mega

Chemikalien

BS150	Brightstock 150 (Basisöl)
C18Amin	Stearylamin
C8Amin	Octylamin
2CysD	Cystamin
2CysOMe	L-Cystinmethylester
D ₂ O	Deuterium Oxid
EtOAc	Ethylacetat
EtOH	Ethanol
H ₂ O	Wasser
H ₂ SO ₄	Schwefelsäure
HCl	Salzsäure
*HCl	Hydrochloridsalz
HDA	1,6-Diaminohexan
Lys	L-Lysin
LysD	1,5-Diaminopentan
LysOEt	L-Lysinethylester
LysOMe	L-Lysinmethylester
MDA	4,4'-Diaminodiphenylmethan
MilliQ-H ₂ O	Hochreines Wasser
MDI	4,4'-Diphenylmethandiisocyanat
MeOH	Methanol
Na ₂ CO ₃	Natriumcarbonat
NaOH	Natriumhydroxid (Natronlauge in wässriger Lösung)
PAO40	Polyalphaolefin 40 (Basisöl)
PAO6	Polyalphaolefin 6 (Basisöl)
PAO8	Polyalphaolefin 8 (Basisöl)
PDA	1,5-Diaminopentan (entspricht LysD)
PDI	1,5-Pentamethylendiisocyanat (a)
POM	Polyoxymethylen
PTFE	Polytetrafluorethylen
RZ	Rizinusöl
SerD	Ethanolamin
SerOEt	L-Serinethylester
SerOMe	L-Serinmethylester
TEA	Triethylamin
TPDI	1,5-Pentamethylendiisocyanat-Trimer (PDI-Trimer, d)

Diverse Abkürzungen

Ab	Abkühlen
altgriech.	altgriechisch
aq.	in wässriger Lösung
Auf	Aufheizen
bzgl.	bezüglich
bzw.	beziehungsweise
COF	Reibwert (<i>Coefficient of Friction</i>)
DIN	Deutsche Industrie Norm
DSC	Dynamische Differenzkalorimetrie (<i>Differential Scanning Calorimetry</i>)
∅	Durchschnitt
ECHA	Europäische Chemikalienagentur

EN	Europäische Norm
engl.	englisch
EP	Europäisches Patent
<i>et al.</i>	und andere (<i>et alii</i>)
ETS	<i>Easy Tribology Screener</i> (Tribometer)
EU	Europäische Union
exp	experimentell
griech.	griechisch
i.d.R.	in der Regel
IEC	Ionenaustauschkapazität (<i>Ion Exchange Capacity</i>)
Int	Integral
IR	Infrarot Spektroskopie
IUPAC	<i>International Union of Pure and Applied Chemistry</i>
konz.	konzentriert
LCP	Flüssigkristalline Polymere (<i>liquid crystal polymer</i>)
LMWG	<i>low-molecular weight gelator</i>
LVE	Linear-viskelastrischer Bereich
CMC	kritischen Mizellbildungskonzentration (<i>Critical Micelle Concentration</i>)
MGC	minimalen Gelbildungskonzentration (<i>Minimal Gelator Concentration</i>)
n. Chr.	nach Christus
NLGI	<i>National Lubricating Grease Institute</i>
NMR	Kernresonanzspektroskopie (<i>Nuclear Magnetic Resonance</i>)
OECD	<i>Organisation for Economic Co-operation and Development</i>
pH	Potential des Wasserstoffs (<i>potentia hydrogenii</i>)
REACH	EU-Verordnung für Registrierung, Bewertung, Zulassung und Beschränkung von Chemikalien (<i>Registration, Evaluation, Authorisation and Restriction of Chemicals</i>)
RT	Raumtemperatur
s.o.	siehe oben
SAXS	Kleinwinkel-Röntgenstreuung (<i>Small-Angle X-ray Scattering</i>)
REACH	<i>Registration, Evaluation, Authorisation and Restriction of Chemicals</i> (nach EU-Chemikalienverordnung)
SRV	Schwing-Reib-Verschleiß (bzgl. Tribologie)
TE	Terminationseffektivität
TGA	Thermogravimetrischer Analyse
theo	theoretisch
TM	Schutzmarke (<i>Trademark</i>)
UN	Vereinte Nationen <i>United Nations</i>
UV	Ultraviolett (bezüglich Strahlung)
v. Chr.	vor Christus
VE-Zustand	Viskoelastischer Zustand
v.l.n.R.	von links nach rechts
WAXS	Weitwinkel-Röntgenstreuung (<i>Wide-Angle X-ray Scattering</i>)
z. B.	zum Beispiel

Einheiten

Äq.	Äquivalente (bzgl. der molaren Masse)
°C	Grad Celsius
g	Gramm
Gew.-%	Gewichtsprozent
h	Stunden
Hz	Hertz
L	Liter
m	Meter
min	Minuten
M	Molar (entspricht 1 Mol pro Liter)
N	Newton
mol	Mol
Pa	Pascal
ppm	<i>Parts per Million</i>
rad	Radiant
rpm	Umdrehungen pro Minute (<i>Revolutions per Minute</i>)
s	Sekunden
%	Prozent

11.4 Chemikalienverzeichnis

Lösungsmittel (Ethanol, Methanol, Ethylacetat) wurden in technischer Reinheit erhalten und vor der Verwendung durch einfache Destillation mittels Rotationsverdampfer aufgereinigt. Es wurde Reinstwasser Typ 1, gekennzeichnet als MilliQ-Wasser, genutzt. Die verwendeten Chemikalien wurden von folgenden Herstellern bezogen:

Tabelle 11.1: Auflistung der verwendeten Chemikalien mit Hersteller und Reinheit.

Chemikalie	Hersteller	Reinheit mind. [%]
1-Hexanol	Acros	99
1,5-Diaminopentan	TCI	98
1,5-Pentamethylendiisocyanat	Covestro	
PDI-Trimer ^[133]	Covestro AG	21,9
(Desmodur [®] CQ ultra N 7300)		(NCO-Gehalt)
1,6-Diaminohexan	Alfa Aesar	98
4,4'-Diphenylmethandiisocyanat	Alfa Aesar	98
4,4'-Diphenylmethandiisocyanat ^[133]	Covestro	98
(Desmodur [®] 44 MC Flakes)		
Amberlyst [®] A26	Thermo Fisher	70,2
		(OH-Gehalt)
Cystamin-Dihydrochlorid	BLDPharm	98
Deuterium Oxid	Deutero	100
Ethanolamin	TCI	99
L-Cystinmethylester-Dihydrochlorid	BLDPharm	97
L-Lysin	Sigma Aldrich	97
L-Lysinethylester-Dihydrochlorid	abcr	99
L-Lysinmethylester-Dihydrochlorid	abcr	99
L-Serinethylester-Hydrochlorid	BLDPharm	97
L-Serinmethylester-Hydrochlorid	BLDPharm	97
Natriumcarbonat	Grüssing	99
Natriumhydroxid	VWR	100
Octylamin	Alfa Aesar	99
Polyalphaolefin 40 (Basisöl)	ExxonMobil	
(SpectraSyn TM 40)		
Polyalphaolefin 6 (Basisöl)	ExxonMobil	
(SpectraSyn TM 6)		
Polyalphaolefin 8 (Basisöl)	ExxonMobil	
(SpectraSyn TM 8)		
Ricinusöl	Carl Roth	reinst., nativ
Ricinusöl ^[133]	DRO	
(kaltgepresste Rizinusöl IF)		
Salzsäure (35%-ige Lösung)	VWR	<i>technical</i>
Schwefelsäure	VWR	95
Stearylamin	Deutsche	98
(Rofamin [®] STD Flakes)	Hydrierwerke	
Triethylamin	Grüssing	99

11.5 Weitere Tabellen, Diagramme und Spektren

Die folgenden, ergänzenden Inhalte dieser Forschungsarbeit wurden den jeweiligen Kapiteln zugeordnet.

11.5.1 Anhang zu Kapitel 3

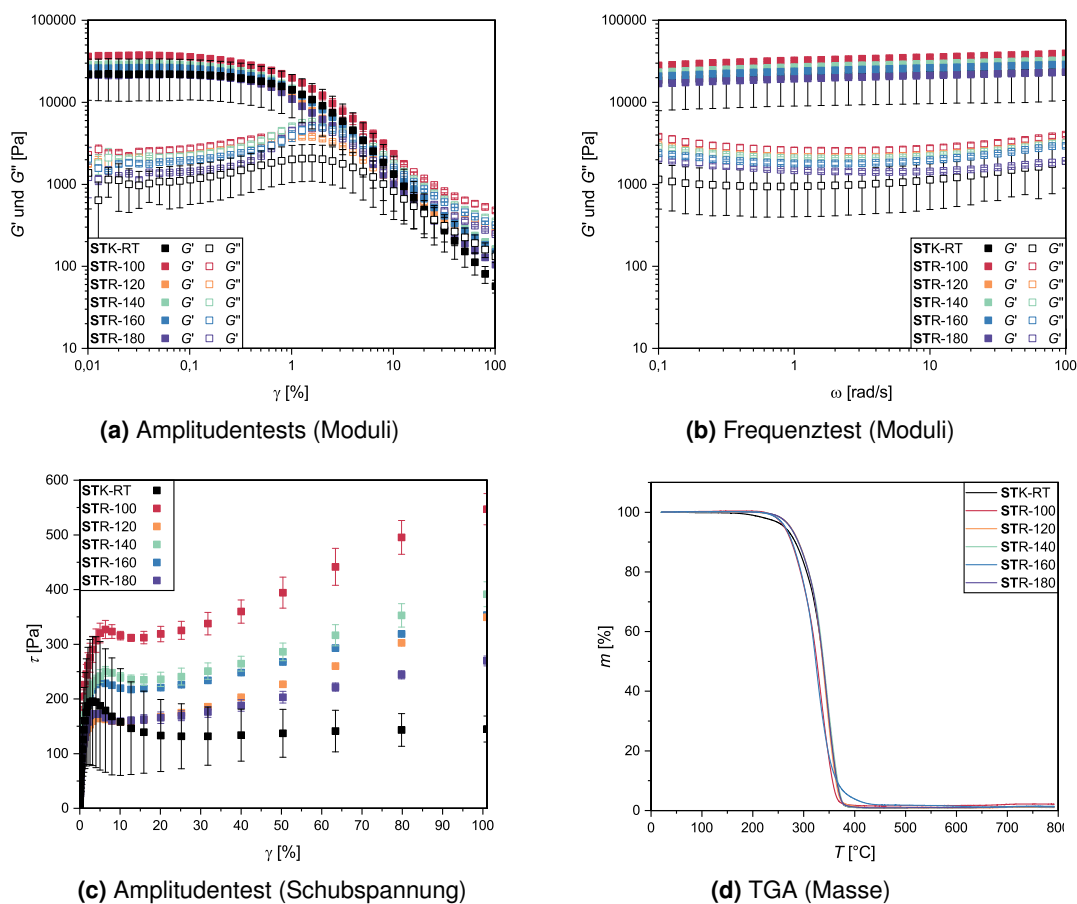
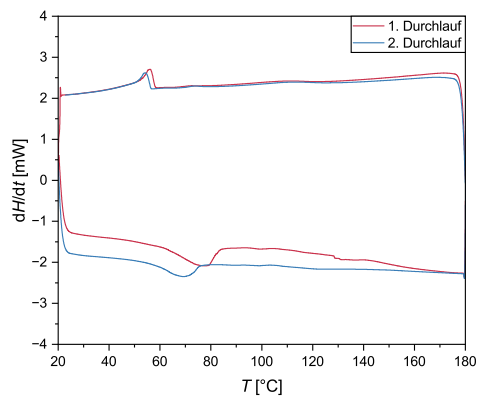
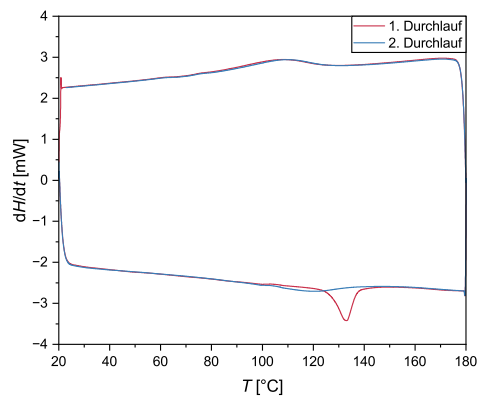


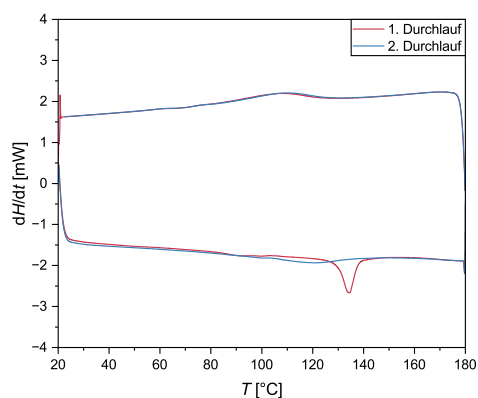
Abbildung 11.1: Sammlung analytischer Ergebnisse der Fette **STK-RT** sowie **STR-100** bis **-180**: **(a)** Doppeltlogarithmische Auftragung der Speicher- und Verlustmoduli in Abhängigkeit der Scherdeformation als Ergebnis des Amplitudentests. **(b)** Doppeltlogarithmische Auftragung der Speicher- und Verlustmoduli in Abhängigkeit der Kreisfrequenz als Ergebnis des Frequenztests. **(c)** Auftragung der Schubspannung in Abhängigkeit der Scherdeformation als Ergebnis des Amplitudentests. **(d)** Auftragung der prozentualen Masse in Abhängigkeit der Temperatur als Ergebnis der TGA-Messungen.



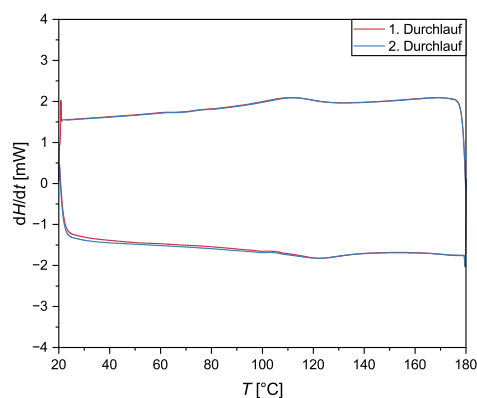
(a) STK-RT



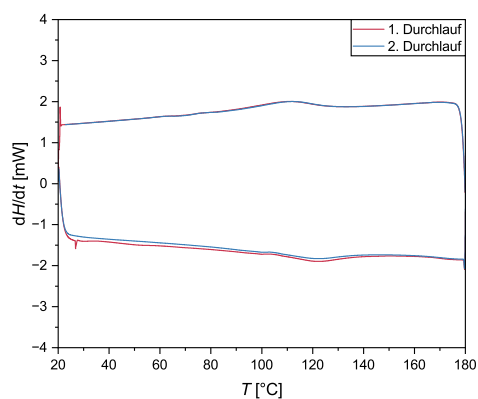
(b) STR-100



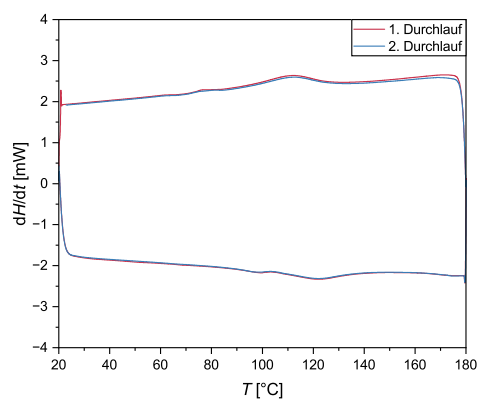
(c) STR-120



(d) STR-140



(e) STR-160



(f) STR-180

Abbildung 11.2: Auftragung des Wärmeflusses in Abhängigkeit der Temperatur als Ergebnis der DSC-Messungen beim 1. Heizzyklus (blau) und 2. Heizzyklus (rot) für Fette STK-RT sowie STR-100 bis -180.

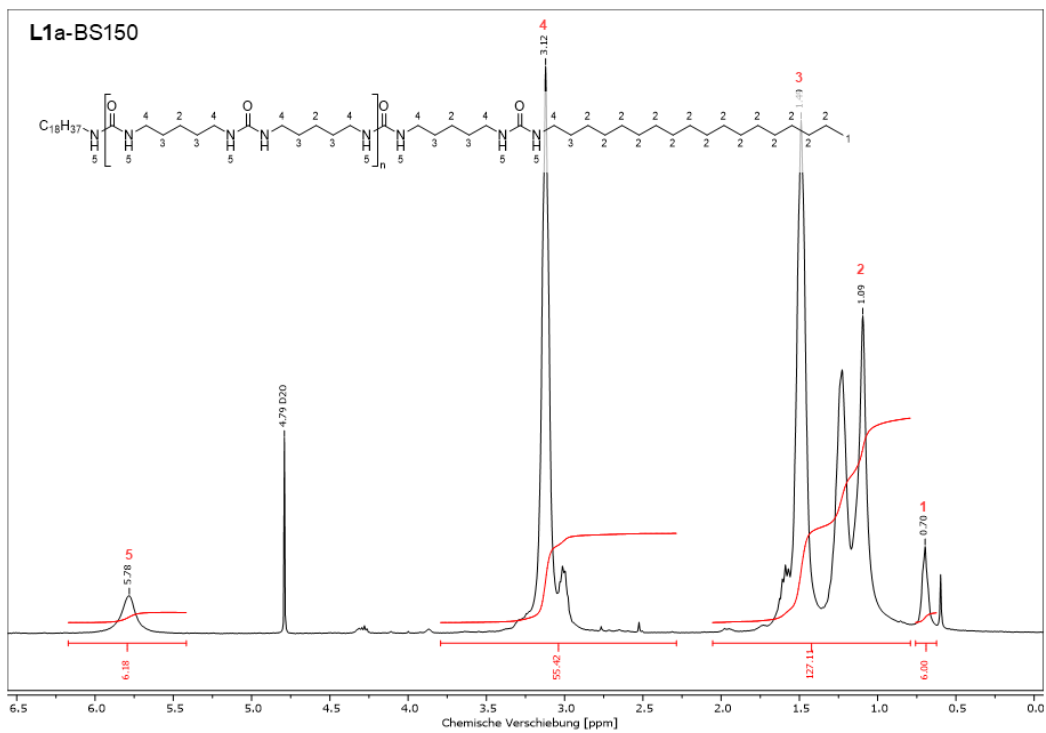


Abbildung 11.3: ^1H -NMR des extrahierten Verdickers aus Fett L1a-BS150 in H_2SO_4 mit Referenz D_2O .

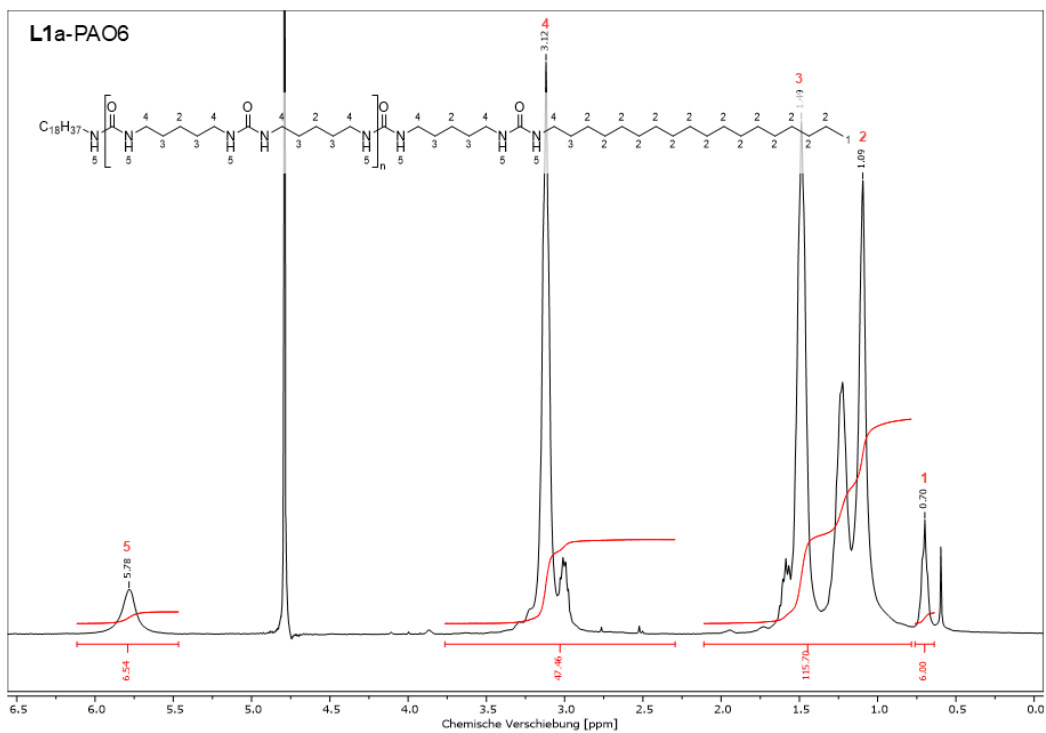


Abbildung 11.4: ^1H -NMR des extrahierten Verdickers aus Fett L1a-PAO6 in H_2SO_4 mit Referenz D_2O .

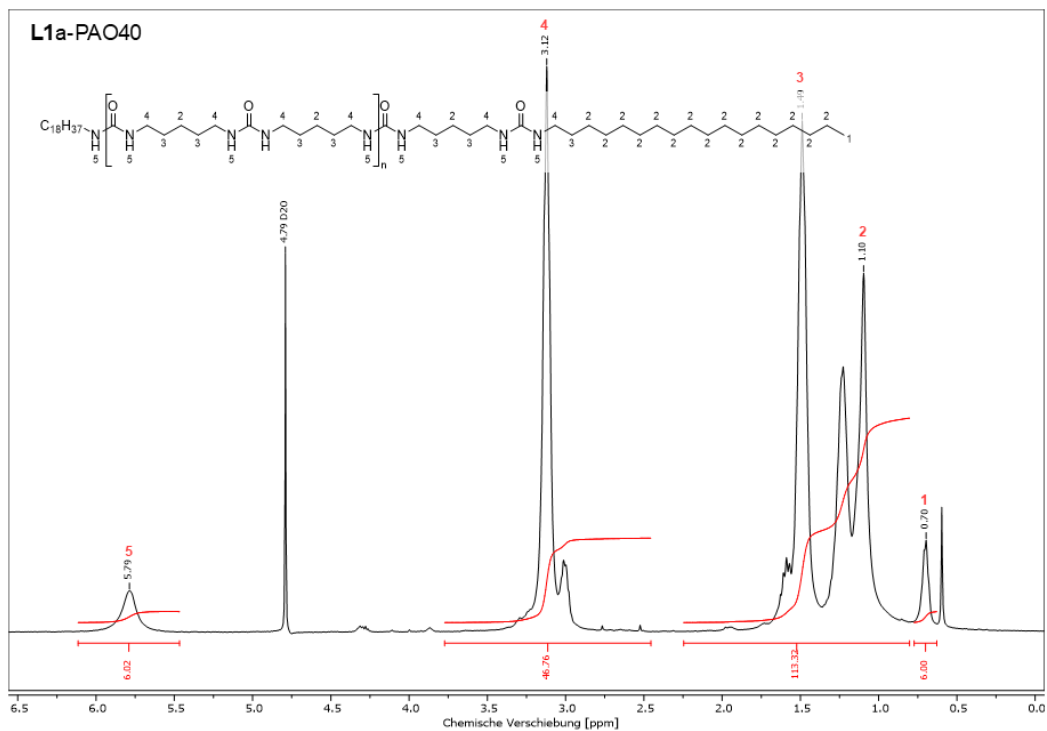


Abbildung 11.5: $^1\text{H-NMR}$ des extrahierten Verdickers aus Fett L1a-PAO40 in H_2SO_4 mit Referenz D_2O .

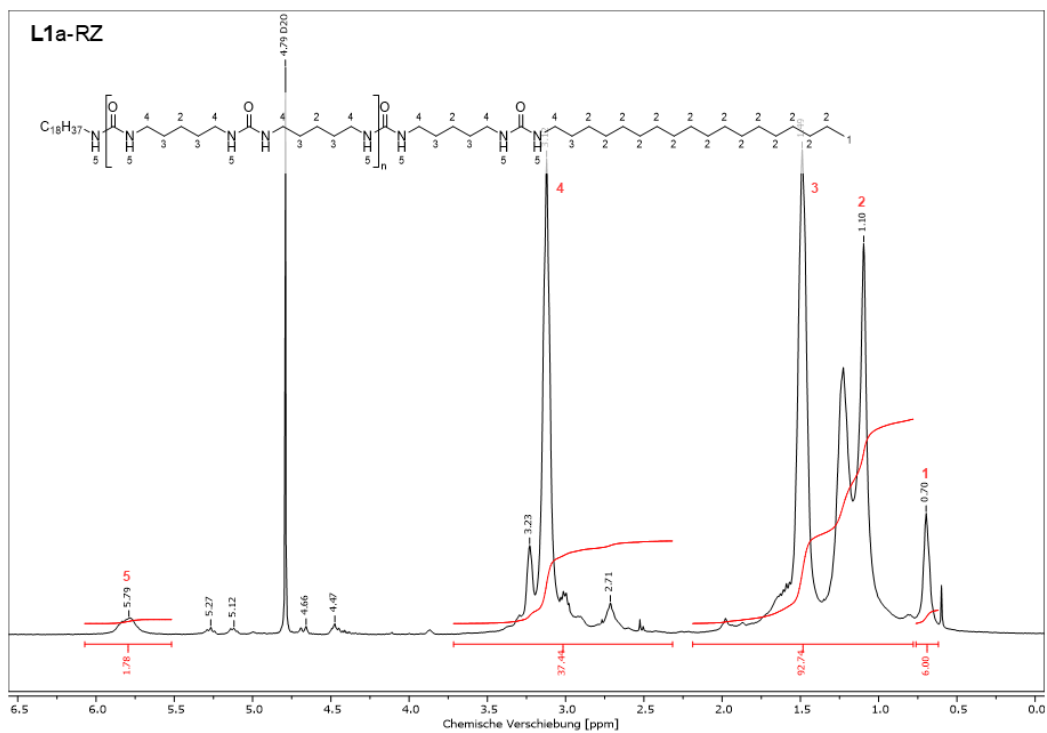


Abbildung 11.6: $^1\text{H-NMR}$ des extrahierten Verdickers aus Fett L1a-RZ in H_2SO_4 mit Referenz D_2O .

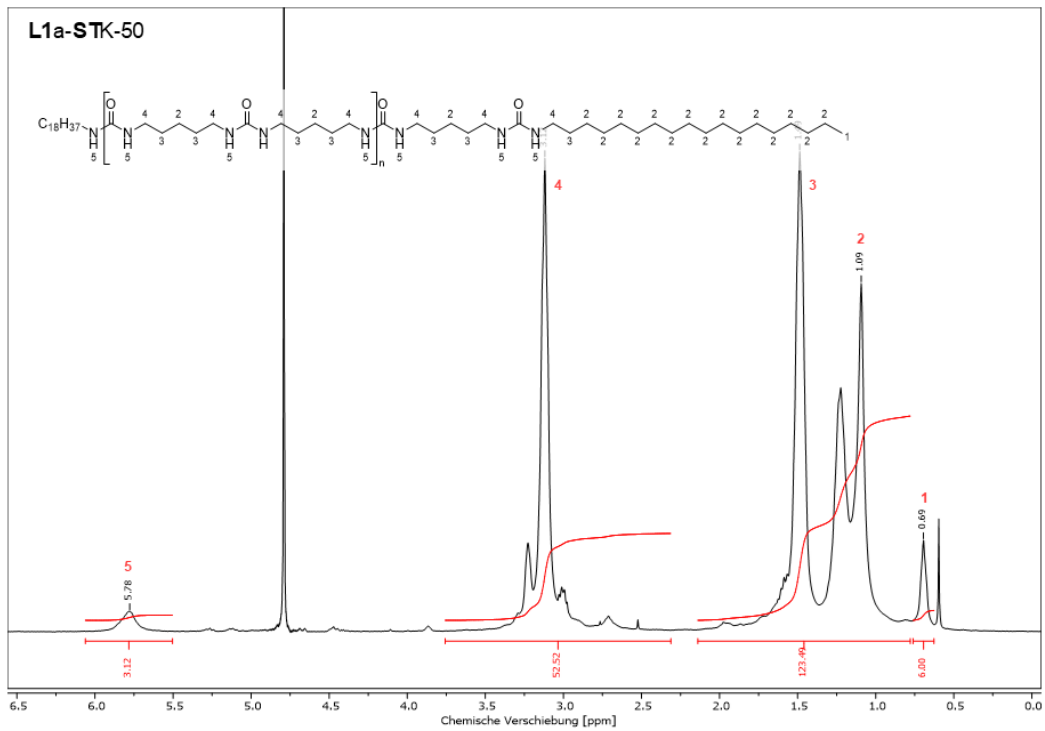


Abbildung 11.7: ^1H -NMR des extrahierten Verdickers aus Fett **L1a-STK-50** in H_2SO_4 mit Referenz D_2O .

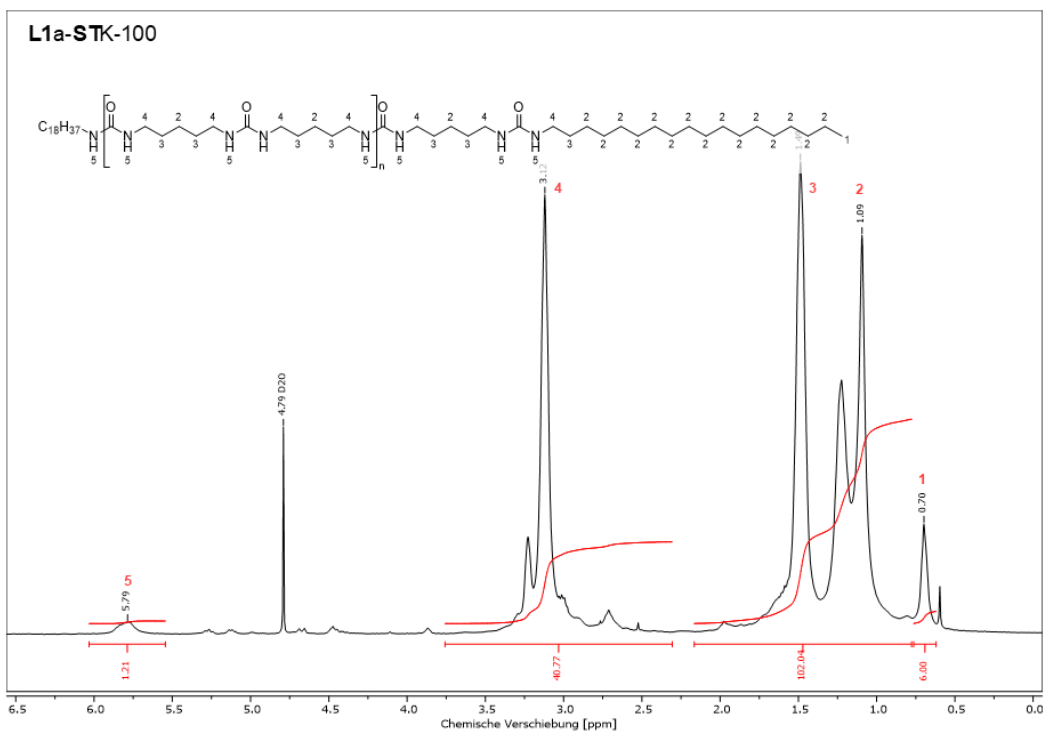


Abbildung 11.8: ^1H -NMR des extrahierten Verdickers aus Fett **L1a-STK-100** in H_2SO_4 mit Referenz D_2O .

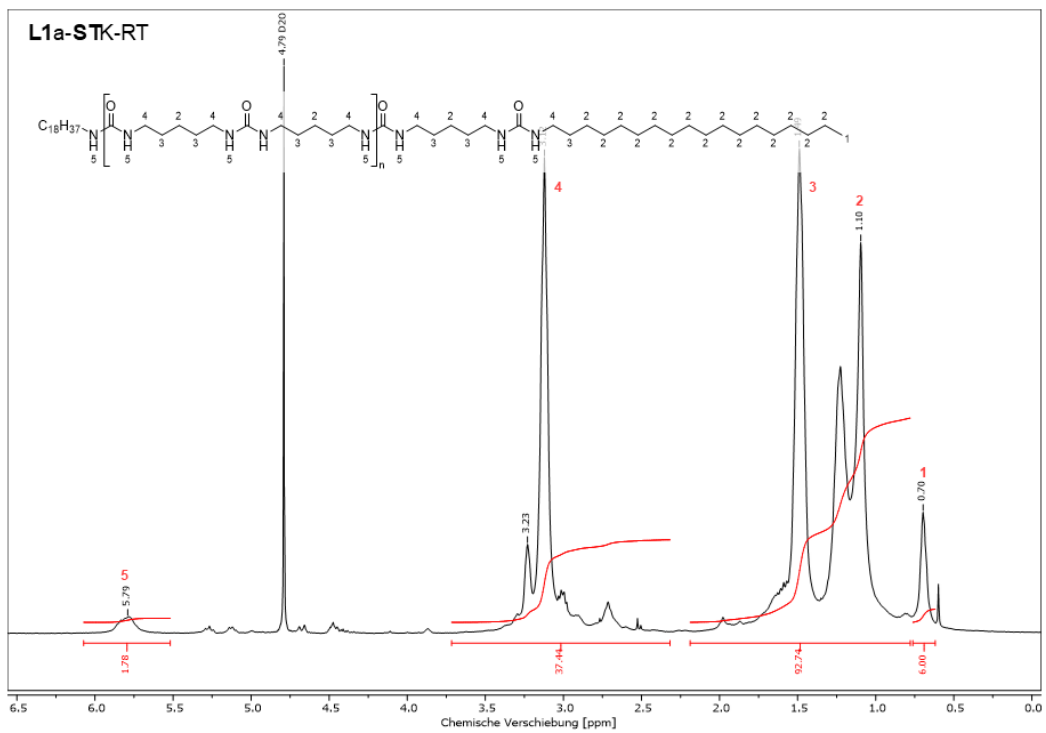


Abbildung 11.9: $^1\text{H-NMR}$ des extrahierten Verdickers aus Fett **L1a-STK-RT** in H_2SO_4 mit Referenz D_2O .

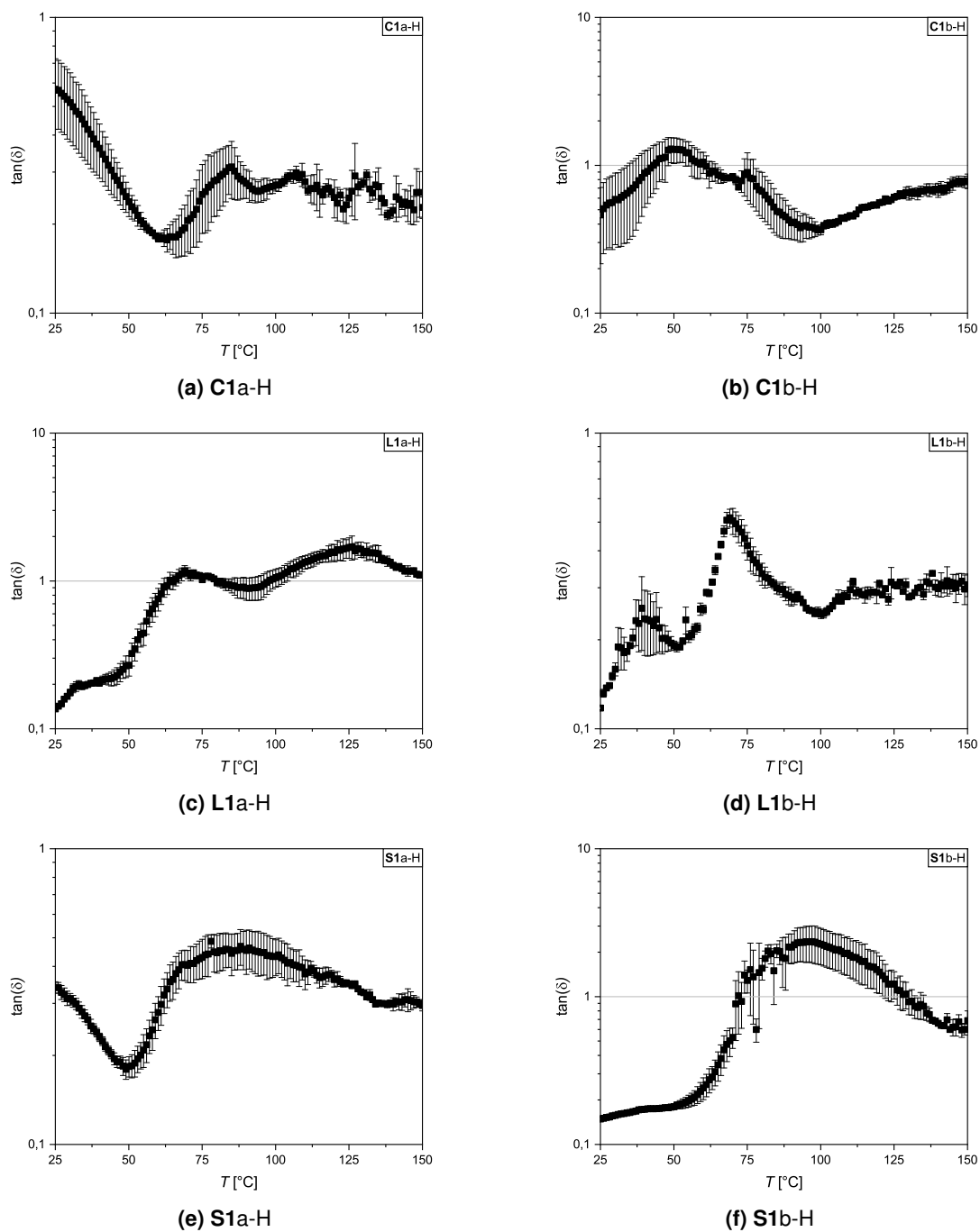


Abbildung 11.10: Verlustfaktor in Abhängigkeit der Temperatur als Ergebnis einer Temperaturrampe bei konstanten rheologischen Bedingungen für verschiedene Fette auf Basis decarboxylierter Aminosäuren. Markiert ist der Gel-Sol-Übergang bei $\tan(\delta) = 1$.

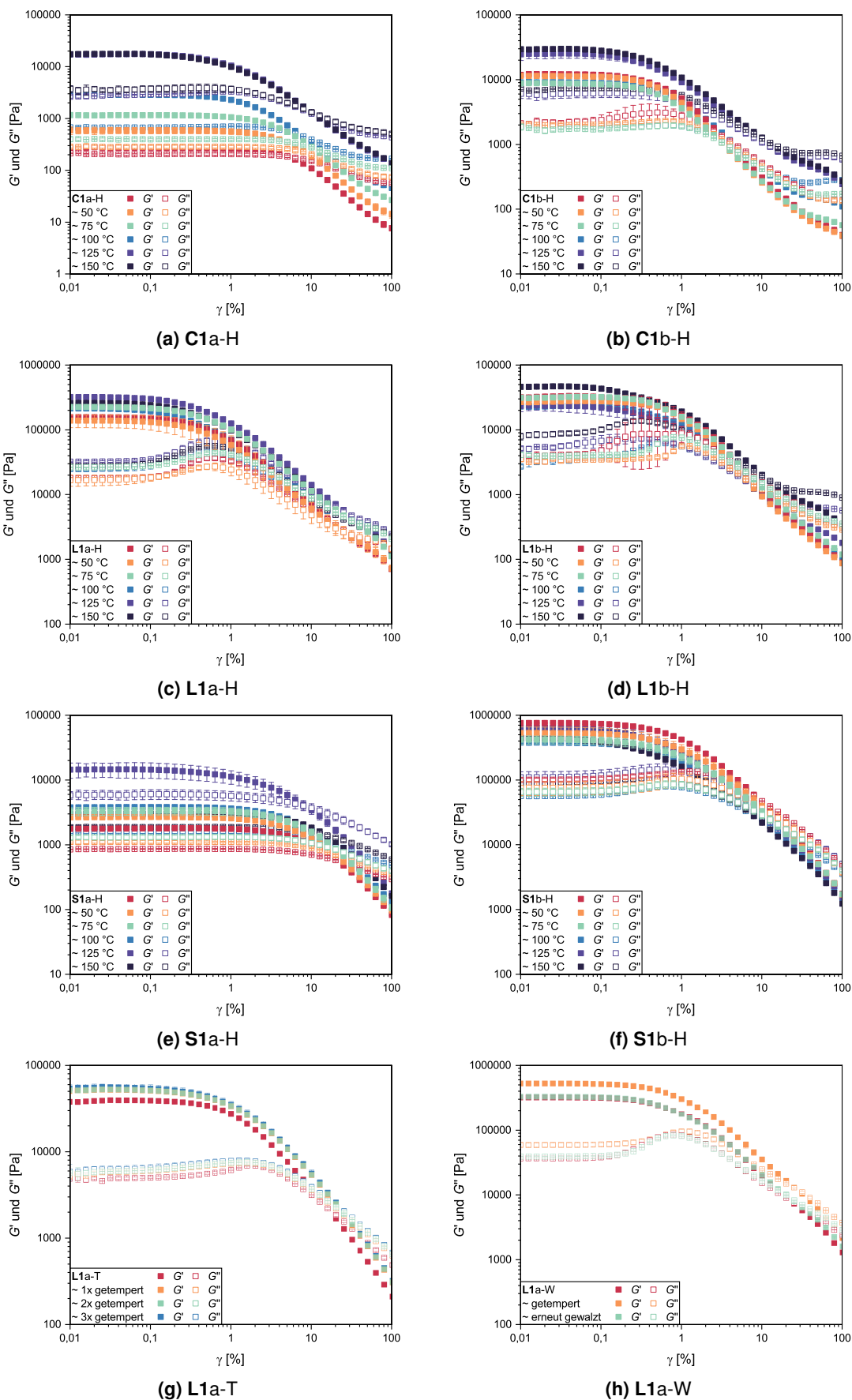


Abbildung 11.11: Doppellogarithmische Auftragung der Speicher- und Verlustmoduli in Abhängigkeit der Scherdeformation als Ergebnis des Amplitudentests für unterschiedliche Fette getempert bei Temperaturen von 50–150 °C (a–f), mehrfach getempert bei 100 °C (g), sowie nach erneuter Homogenisierung (h).

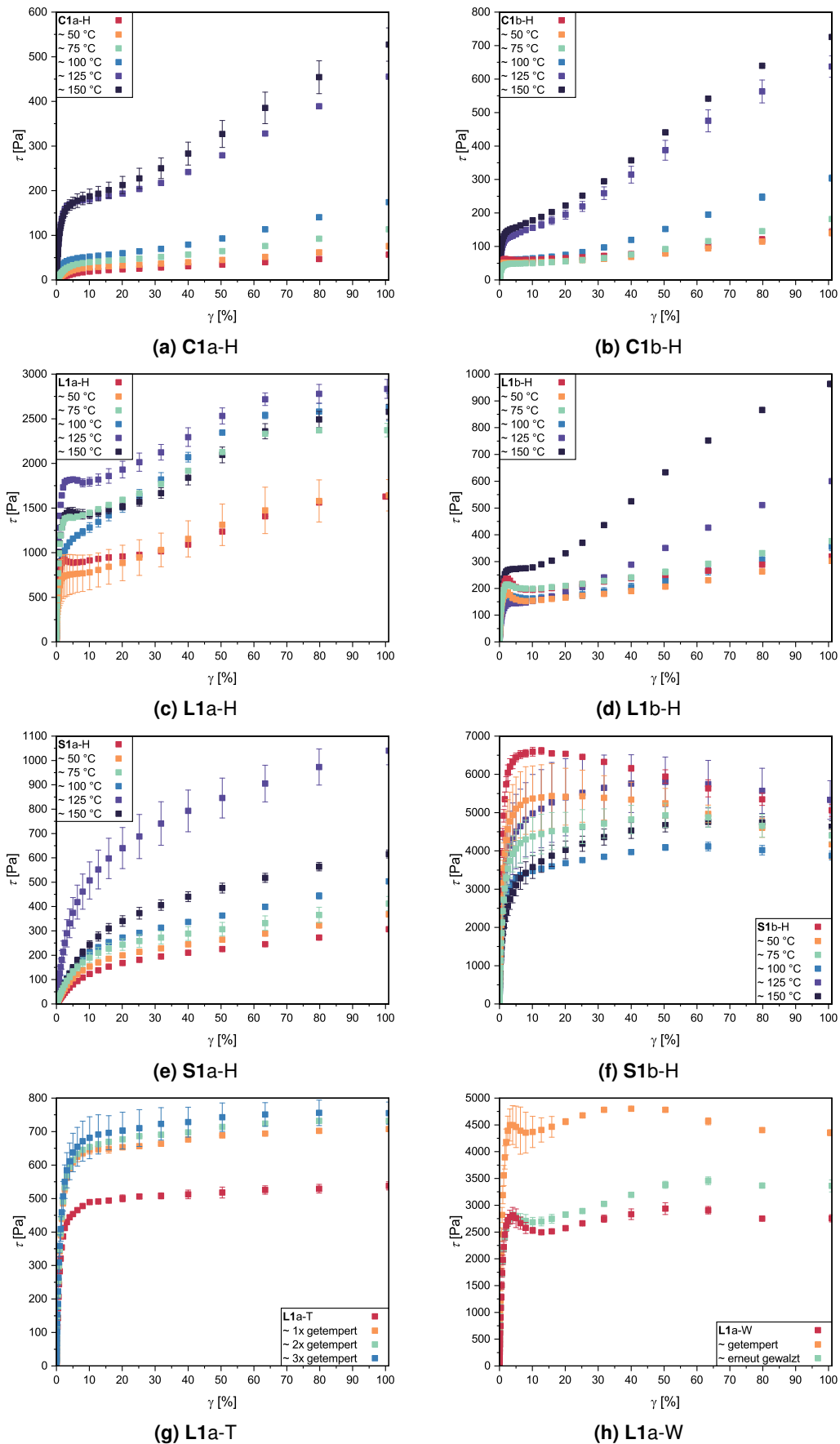


Abbildung 11.12: Auftragung der Schubspannung in Abhängigkeit der Scherdeformation als Ergebnis des Amplitudentests für unterschiedliche Fette getempert bei Temperaturen von 50–150 °C (a–f), mehrfach getempert bei 100 °C (g), sowie nach erneuter Homogenisierung (h).

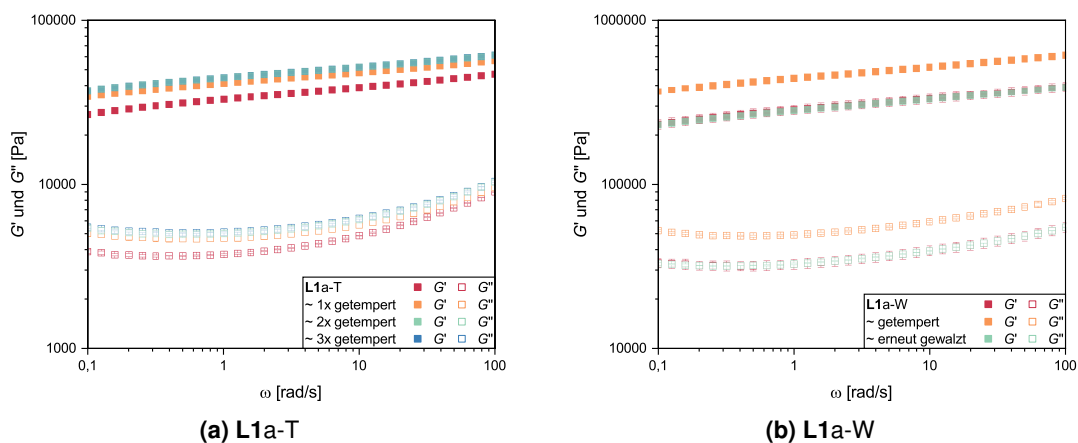


Abbildung 11.13: Doppeltlogarithmische Auftragung der Speicher- und Verlustmoduli in Abhängigkeit der Kreisfrequenz als Ergebnis des Frequenztests für Fette des Typs L1a nach mehrfachen Tempnern (a) und erneuter Homogenisierung (b).

Tabelle 11.2: Vergleich der thermoanalytischen Ergebnisse verschiedener Fette des Typs L1a/b, S1a/b und C1a/b unter Berücksichtigung der Temperiertemperatur von 50–150 °C sowie des mehrfachen Temperns und der Homogenisierung nach Tempern.

Fett	\bar{P}_n [a]	ω_v [b] [Gew.-%]	$T_{Z,98\%}$ [c] [°C]	$T_{1,Ab}$ [d] [°C]	$H_{1,Ab}$ [e] [J/g]
C1a-H	7,0 (10)	19,1 (20)	262,0	47,96 92,13	0,41 0,22
C1b-H	6,5 (10)	21,3 (20)	280,2	33,25	0,22
L1a-H	3,6 (10)	24,7 (20)	279,7	74,42	1,79
L1b-H	4,0 (10)	23,5 (20)	274,5	58,85	0,74
S1a-H	6,6 (10)	16,3 (20)	206,2	106,46 + 119,77	8,89
S1b-H	4,1 (10)	17,6 (20)	242,8	41,28 160,60	0,56 0,87
L1a-W	5,0 (10)	28,0 (25)	276,0	69,40	1,12
L1a-T	3,8 (10)	14,6 (10)		65,76	1,22
~ 1x getempert				65,83	0,85
~ 2x getempert				65,34	1,16
~ 3x getempert				65,96	1,26

[a] Bestimmt mittels ¹H-NMR Endgruppenanalyse. [b] Nach Extraktion des Verdickers mit Ethylacetat. [c] Viskoelastischer Zustand des Fettes im LVE-Bereich (Amplitudentest) unter Berücksichtigung der Frequenzabhängigkeit (Frequenztest). [d] Zersetzungstemperatur des Fettes bei 2% Masseverlust (TGA). [e] Thermische Übergänge beim 1. Abkühlen (DSC).



Abbildung 11.14: Fett C1a-H ungetempert sowie nach Tempern bei 50, 75, 100, 125 und 150°C (von links nach rechts).



Abbildung 11.15: Fett C1b-H ungetempert sowie nach Tempern bei 50, 75, 100, 125 und 150°C (von links nach rechts).



Abbildung 11.16: Fett L1a-H ungetempert sowie nach Tempern bei 50, 75, 100, 125 und 150°C (von links nach rechts).



Abbildung 11.17: Fett L1b-H ungetempert sowie nach Tempern bei 50, 75, 100, 125 und 150 °C (von links nach rechts).



Abbildung 11.18: Fett S1a-H ungetempert sowie nach Tempern bei 50, 75, 100, 125 und 150 °C (von links nach rechts).



Abbildung 11.19: Fett S1b-H ungetempert sowie nach Tempern bei 50, 75, 100, 125 und 150 °C (von links nach rechts).

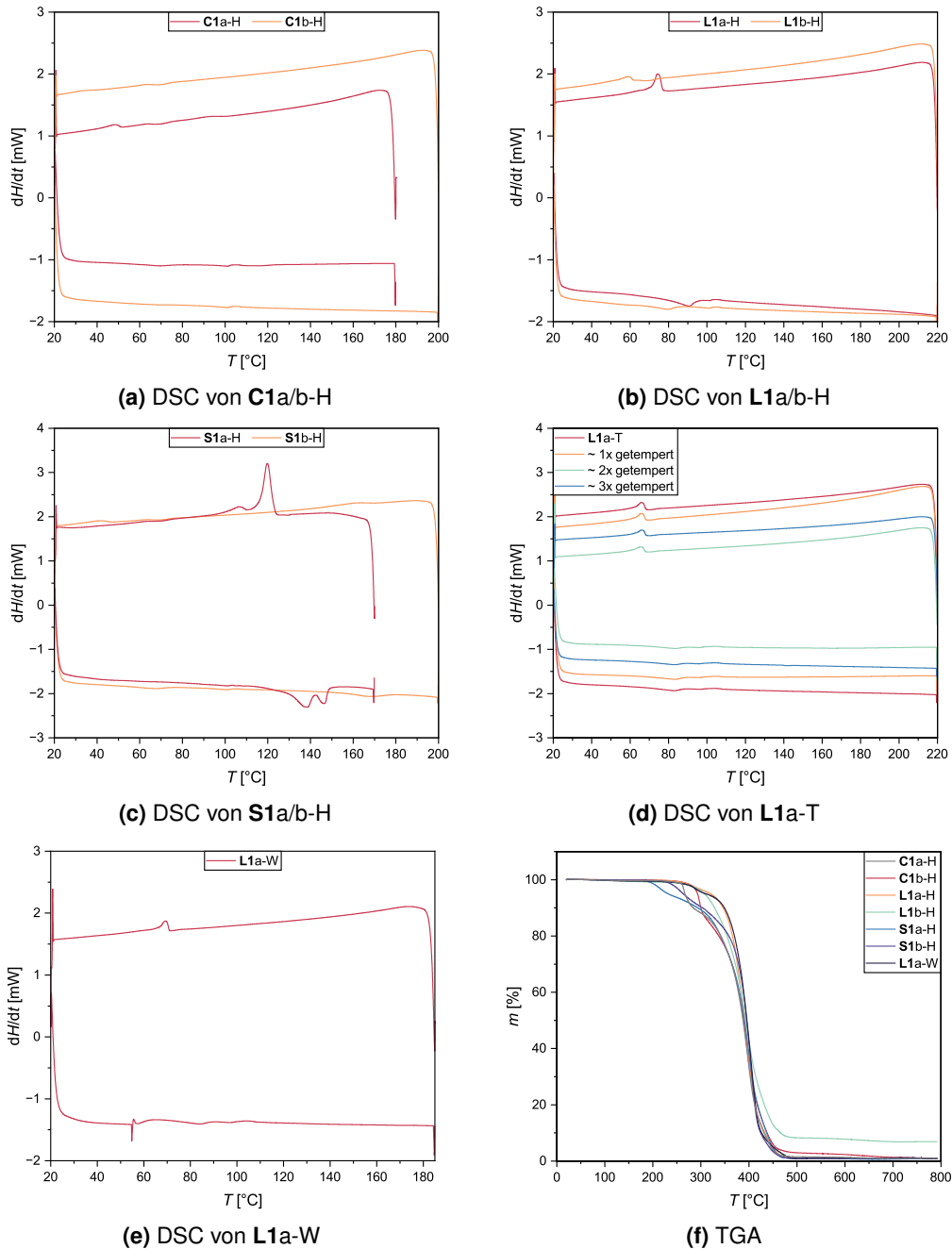


Abbildung 11.20: Auftragung des Wärmeflusses in Abhängigkeit der Temperatur als Ergebnis der DSC-Messungen beim 1. Abkühlen und 2. Aufheizen für unterschiedliche Fette des Typs L1a/b (a, e), S1a/b (b) und C1a/b (c) und mehrfach getempert (d). Auftragung der prozentualen Masse in Abhängigkeit der Temperatur als Ergebnis der TGA-Messungen (e) dieser Fette.

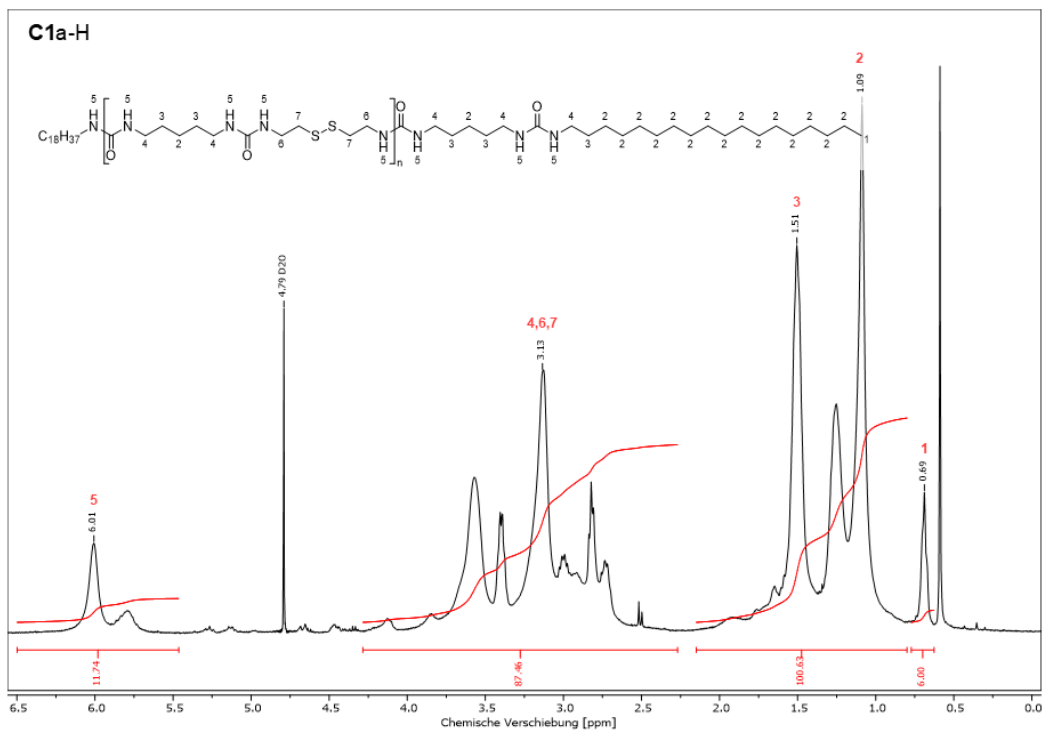


Abbildung 11.21: $^1\text{H-NMR}$ des extrahierten Verdickers aus Fett **C1a-H** in H_2SO_4 mit Referenz D_2O .

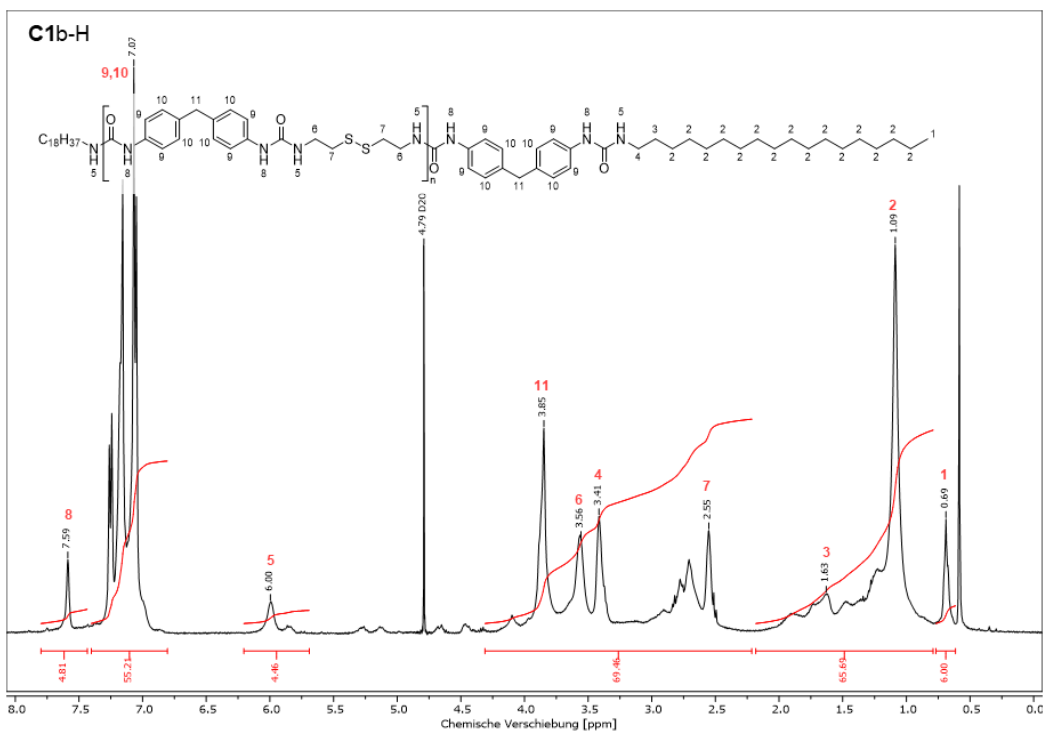


Abbildung 11.22: $^1\text{H-NMR}$ des extrahierten Verdickers aus Fett **C1b-H** in H_2SO_4 mit Referenz D_2O .

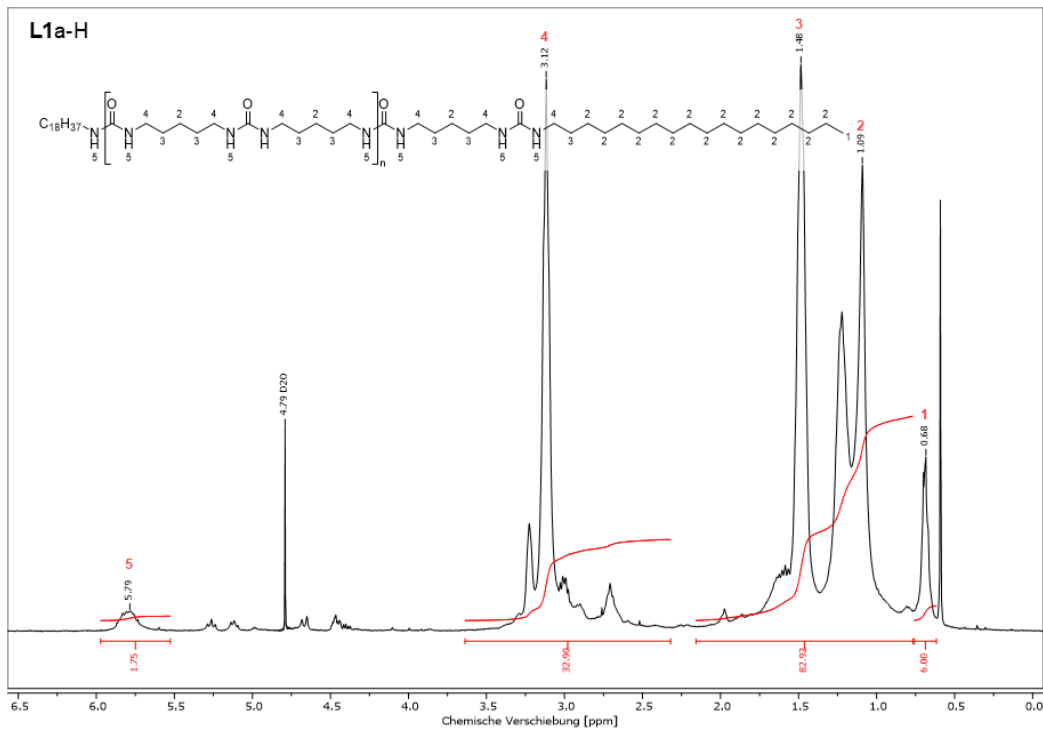


Abbildung 11.23: $^1\text{H-NMR}$ des extrahierten Verdickers aus Fett **L1a-H** in H_2SO_4 mit Referenz D_2O .

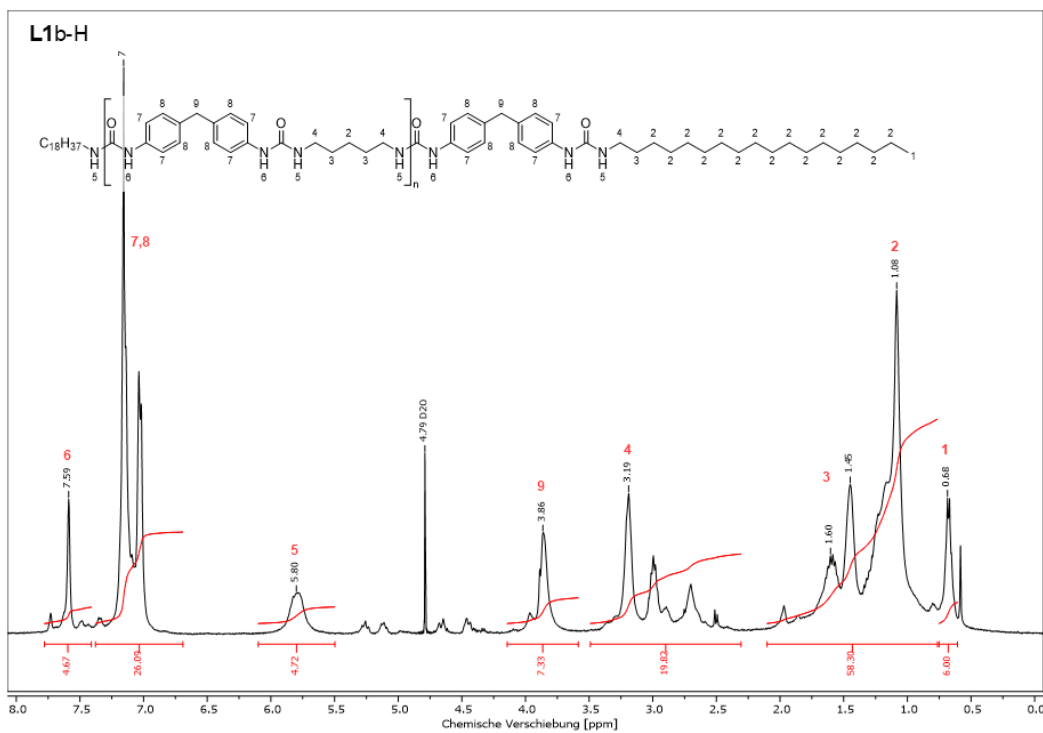


Abbildung 11.24: $^1\text{H-NMR}$ des extrahierten Verdickers aus Fett **L1b-H** in H_2SO_4 mit Referenz D_2O .

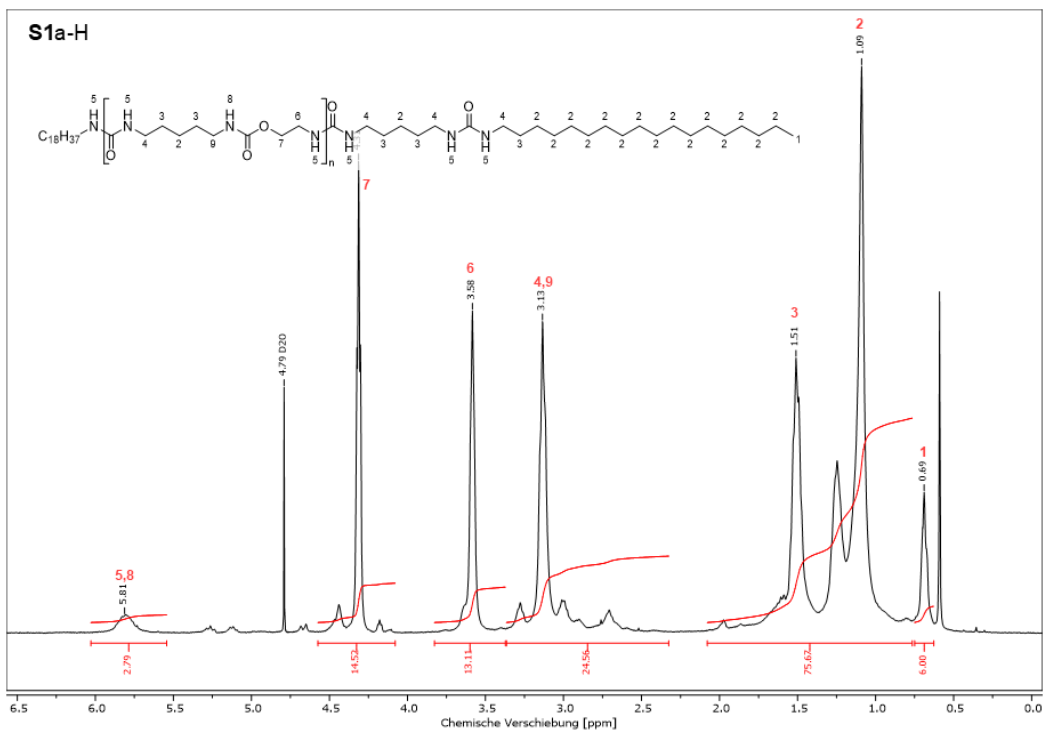


Abbildung 11.25: ^1H -NMR des extrahierten Verdickers aus Fett **S1a-H** in H_2SO_4 mit Referenz D_2O .

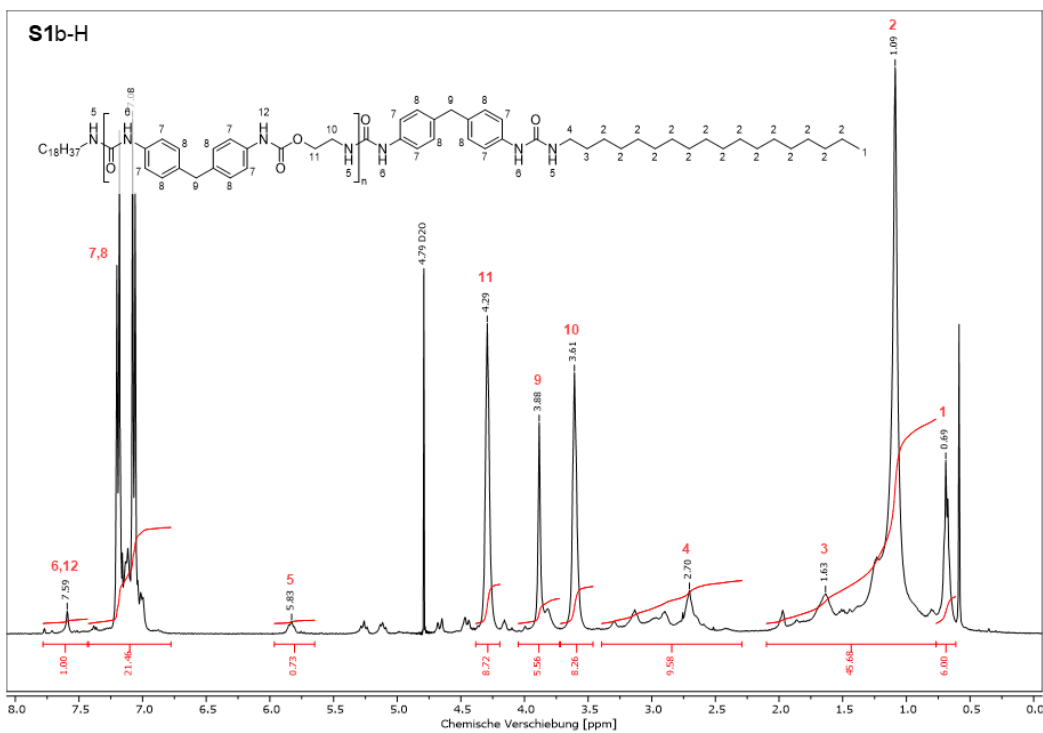


Abbildung 11.26: ^1H -NMR des extrahierten Verdickers aus Fett **S1a-H** in H_2SO_4 mit Referenz D_2O .

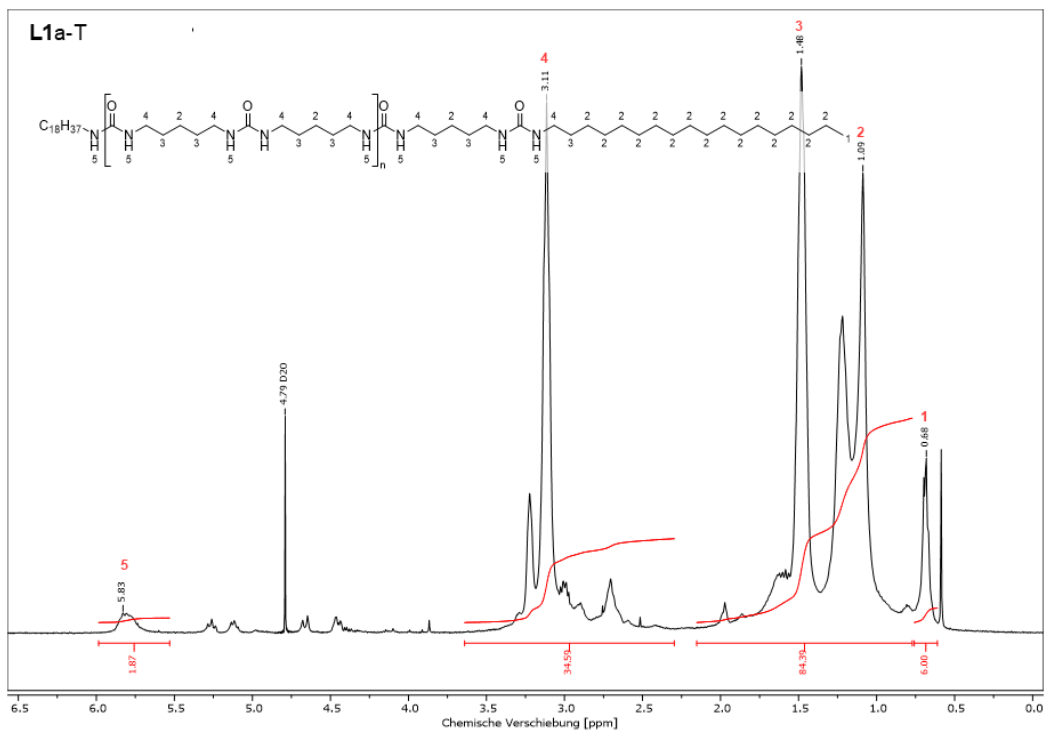


Abbildung 11.27: $^1\text{H-NMR}$ des extrahierten Verdickers aus Fett **L1a-T** in H_2SO_4 mit Referenz D_2O .

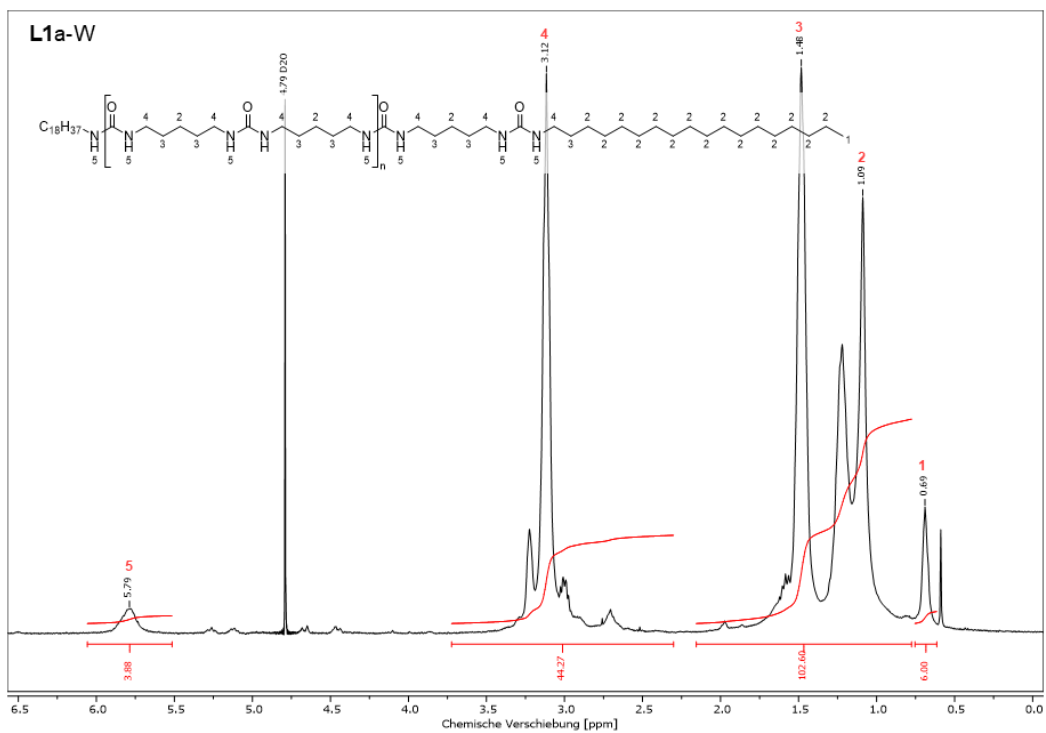


Abbildung 11.28: $^1\text{H-NMR}$ des extrahierten Verdickers aus Fett **L1a-W** in H_2SO_4 mit Referenz D_2O .

11.5.2 Anhang zu Kapitel 4

Tabelle 11.3: Gesamtübersicht über rheologische Ergebnisse der Lysin-fette (Teil 1).

Fett	\bar{P}_n [a]	ω_V [b] [Gew.-%]	G'_{LVE} [c] [Pa]	γ_V [d] [%]	γ_F [e] [%]	τ_F [e] [Pa]	ω_{co} [f] [rad/s]
L1a-1.1	2,5 (5)	12,3 (10)	10840±508	0,5±0,0	11,2±0,6	132,5±2,7	Gel
L1a-1.1T	2,5 (5)	12,3 (10)	31281±908	0,4±0,0	27,0±2,1	491,6±15,7	Gel
L1a-1.2	4,3 (15)	11,8 (10)	13069±22	0,5±0,0	16,2±0,7	202,7±0,1	Gel
L1a-1.2T	4,3 (15)	11,8 (10)	21829±925	0,4±0,0	36,0±1,7	371,4±11,2	Gel
L1a-1.3	6,5 (10)	9,6 (10)	7872±368	0,6±0,1	13,4±0,6	116,1±4,6	Gel
L1a-1.3T	6,5 (10)	9,6 (10)	25058±121	0,4±0,0	29,2±1,4	432,7±7,7	Gel
L1a-2.1	3,5 (5)	19,8 (20)	39850±727	0,3±0,0	13,5±1,1	387,3±2,3	Gel
L1a-2.1T	3,5 (5)	19,8 (20)	114496±4961	0,2±0,0	19,5±0,1	1157,5±44,1	Gel
L1a-2.2	4,1 (10)	22,6 (20)	109627±4091	0,3±0,0	22,8±2,4	885,8±37,7	Gel
L1a-2.2T	4,1 (10)	22,6 (20)	217452±38298	0,2±0,0	21,9±2,8	1840,9±275,5	Gel
L1a-2.3	4,3 (15)	23,7 (20)	115569±1742	0,2±0,0	23,3±3,3	963,0±3,4	Gel
L1a-2.3T	4,3 (15)	23,7 (20)	240790±1438	0,2±0,0	34,1±0,3	2039,0±2,4	Gel
L1a-3.1	3,8 (5)	25,4 (25)	164081±2586	0,3±0,0	7,2±0,7	1226,8±7,1	Gel
L1a-3.1T	3,8 (5)	25,4 (25)	397232±16871	0,3±0,0	14,4±1,3	3587,0±147,0	Gel
L1a-3.2	5,1 (10)	28,0 (25)	317252±10963	0,3±0,0	21,6±2,2	2604,0±40,3	Gel
L1a-3.2T	5,1 (10)	28,0 (25)	514964±30438	0,3±0,0	27,8±6,6	4690,3±129,0	Gel
L1a-3.3	7,0 (10)	24,9 (25)	325755±5260	0,3±0,0	18,6±0,4	2260,1±74,9	Gel
L1a-3.3T	7,0 (10)	24,9 (25)	603709±16112	0,3±0,0	24,5±2,9	5029,2±268,0	Gel
L1b-1.1	2,2 (5)	14,0 (10)	15181±363	0,4±0,0	6,0±0,2	125,5±1,0	Gel
L1b-1.1T	2,2 (5)	14,0 (10)	95388±933	0,3±0,0	8,8±1,2	702,4±14,3	Gel
L1b-1.2	4,6 (10)	10,6 (10)	5757±1092	0,4±0,0	4,4±0,1	53,6±5,9	Gel
L1b-1.2T	4,6 (10)	10,6 (10)	47045±2991	0,3±0,0	8,8±0,6	408,5±24,7	Gel
L1b-1.3	5,4 (15)	10,5 (10)	5952±71	0,4±0,0	4,6±0,4	54,2±2,7	Gel
L1b-1.3T	5,4 (15)	10,5 (10)	39126±1421	0,3±0,0	12,2±0,6	344,6±5,1	Gel
L1b-2.1	3,1 (5)	21,1 (20)	61283±494	0,2±0,0	2,9±0,4	349,0±13,2	Gel
L1b-2.1T	3,1 (5)	21,1 (20)	262335±5851	0,3±0,0	5,3±0,9	1405,3±90,9	Gel
L1b-2.2	3,6 (15)	23,2 (20)	45044±3217	0,2±0,1	2,5±0,0	251,9±22,1	Gel
L1b-2.2T	3,6 (15)	23,2 (20)	113178±6939	0,3±0,0	4,7±0,5	533,8±41,5	Gel
L1b-2.3	4,3 (10)	21,8 (20)	42545±954	0,2±0,1	2,6±0,3	254,7±4,6	Gel
L1b-2.3T	4,3 (10)	21,8 (20)	94919±3741	0,2±0,0	5,2±0,6	500,2±19,5	Gel
L2a-3.1	1,2 (1)	22,2 (25)	54360±314	0,3±0,0	4,5±0,2	355,5±7,0	Gel
L2a-3.1T	1,2 (1)	22,2 (25)	247342±1495	0,1±0,0	8,1±0,7	757,1±17,2	Gel
L2a-3.2	2,8 (5)	22,5 (25)	1021±4	0,6±0,0	5,5±1,0	15,7±0,9	Gel
L2a-3.2T	2,8 (5)	22,5 (25)	13256±1600	0,1±0,0	1,0±0,1	26,3±3,8	Gel
L2a-3.3	4,0 (10)	24,0 (25)	923±38	0,6±0,0	6,4±0,7	16,0±0,5	Gel
L2a-3.3T	4,0 (10)	24,0 (25)	13173±284	0,1±0,0	1,0±0,0	19,5±0,2	Gel
L2a-3.4	5,6 (15)	22,0 (25)	4432±532	0,3±0,0	4,5±0,1	35,3±1,7	Gel
L2a-3.4T	5,6 (15)	22,0 (25)	52678±9734	0,1±0,0	6,6±3,0	58,4±15,8	Gel
L3a-3.1	3,7 (5)	16,6 (25)	666±36	5,4±0,1	Sol	Sol	4,3±0,4
L3a-3.1T	3,7 (5)	16,6 (25)	20369±675	0,7±0,0	4,8±0,2	376,5±10,4	Gel
L3a-3.2	6,2 (8)	16,7 (25)	918±15	8,4±0,2	Sol	Sol	3,0±0,0
L3a-3.2T	6,2 (8)	16,7 (25)	4820±535	2,4±0,2	12,2±0,2	424,5±32,3	56,3±0,6
L3a-3.3	8,5 (10)	15,6 (25)	1179±36	6,0±0,1	Sol	Sol	3,5±0,2
L3a-3.3T	8,5 (10)	15,6 (25)	4399±247	1,8±0,1	5,7±0,2	215,5±12,2	34,8±2,0
L4a-3.1	3,5 (5)	17,0 (25)	495±5	7,4±0,1	Sol	Sol	3,4±0,5
L4a-3.1T	3,5 (5)	17,0 (25)	6798±83	1,0±0,0	6,8±0,2	212,3±0,1	Gel
L4a-3.2	5,8 (10)	16,2 (25)	178±11	11,2±0,1	Sol	Sol	Sol
L4a-3.2T	5,8 (10)	16,2 (25)	1799±114	1,6±0,1	Sol	Sol	8,2±1,5

[a] Bestimmt mittels $^1\text{H-NMR}$ Endgruppenanalyse. [b] Nach Extraktion des Verdickers mit Ethylacetat. [c] Linearer Fit des LVE-Bereichs mit $G' \pm 10\%$ (Amplitudentest). [d] Abweichung von G' um $>10\%$ vom LVE-Bereich (Amplitudentest). [e] Schnittpunkt von G' und G'' (Amplitudentest). [f] Schnittpunkt von G' und G'' (Frequenztest). Ergebnisse aus rheologischen Messungen als Mittelwert mit Standardabweichung aus Doppelbestimmung.

Tabelle 11.4: Gesamtübersicht über rheologische Ergebnisse der Lysinfette (Teil 2).

Fett	\bar{P}_n [a]	ω_V [b] [Gew.-%]	G'_{LVE} [c] [Pa]	γ_V [d] [%]	γ_F [e] [%]	τ_F [e] [Pa]	ω_{co} [f] [rad/s]
L3b-2.1	5,6 (5)	10,6 (20)	225±17	11,9±1,1	Sol	Sol	Sol
L3b-2.1T	5,6 (5)	10,6 (20)	1359±455	2,0±0,6	2	40,9	Gel
L3b-2.2	10,2 (10)	9,1 (20)	88±1	6,8±9,6	Sol	Sol	Sol
L3b-2.2T	10,2 (10)	9,1 (20)	150±38	4,0±0,8	Sol	Sol	Sol
L3b-3.1	6,8 (5)	13,8 (25)	520±51	10,8±0,9	Sol	Sol	0,4±0,0
L3b-3.1T	6,8 (5)	13,8 (25)	13513±638	1,0±0,0	6,5±0,5	540,5±41,7	Gel
L3b-3.2	10,8 (10)	12,5 (25)	166±38	20,7±2,7	Sol	Sol	0,1±0,2
L3b-3.2T	10,8 (10)	12,5 (25)	1317±18	1,4±0,0	Sol	Sol	0,7±1,0
L3b-4.1	3,4 (5)	21,9 (30)	935±13	14,1±0,2	Sol	Sol	0,0±0,0
L3b-4.1T	3,4 (5)	21,9 (30)	4088±100	2,4±0,0	Sol	Sol	0,5±0,2
L3b-4.2	13,9 (10)	13,0 (30)	762±3	17,1±0,6	Sol	Sol	0,0±0,0
L3b-4.2T	13,9 (10)	13,0 (30)	3471±493	2,0±0,1	Sol	Sol	0,0±0,0
L3d-2.1	3,1 (5)	19,6 (20)	4475±1372	1,4±0,2	21,7±3,6	183,8±26,2	Gel
L3d-2.1T	3,1 (5)	19,6 (20)	211940±7256	0,9±0,0	6,5±1,2	4408,1±216,0	Gel
L3d-2.2	5,0 (10)	19,3 (20)	12008±53	0,9±0,0	17,0±0,7	314,7±2,6	Gel
L3d-2.2T	5,0 (10)	19,3 (20)	134103±26229	0,5±0,0	9,8±1,0	2059,4±444,2	Gel
L3d-3.1	4,1 (5)	25,2 (25)	2564±285	0,9±0,0	11,0±0,3	64,0±1,0	Gel
L3d-3.1T	4,1 (5)	25,2 (25)	533463±84868	0,5±0,0	3,9±3,0	4851,2±1542,0	Gel
L3d-3.2	5,8 (10)	22,7 (25)	2569±118	1,2±0,1	24,4±1,9	175,0±13,8	Gel
L3d-3.2T	5,8 (10)	22,7 (25)	93817±10926	0,8±0,1	14,3±2,7	1924,6±195,4	Gel
L4b-2.1	5,0 (5)	11,6 (20)	115±10	17,9±0,9	Sol	Sol	Sol
L4b-2.1T	5,0 (5)	11,6 (20)	247±24	4,3±0,3	Sol	Sol	Sol
L4b-2.2	11,5 (10)	9,4 (20)	57±5	0,0±0,0	Sol	Sol	Sol
L4b-2.2T	11,5 (10)	9,4 (20)	123±10	1,7±0,0	Sol	Sol	Sol
L4b-3.1	6,5 (5)	12,9 (25)	379±74	11,4±1,2	Sol	Sol	0,4±0,0
L4b-3.1T	6,5 (5)	12,9 (25)	7402±681	0,3±0,0	1,0±0,0	67,8±2,7	Gel
L4b-3.2	9,5 (10)	12,8 (25)	186±21	9,2±13,0	Sol	Sol	0,1±0,1
L4b-3.2T	9,5 (10)	12,8 (25)	873±363	0,9±0,2	Sol	Sol	0,1±0,0
L4d-2.1	3,3 (5)	21,1 (20)	9457±114	0,4±0,0	5,7±0,9	110,5±2,7	Gel
L4d-2.1T	3,3 (5)	21,1 (20)	281629±17962	0,5±0,0	1,4±0,1	1989,0±345,1	Gel
L4d-2.2	6,3 (10)	17,2 (20)	5055±780	1,2±0,1	20,2±3,7	276,5±23,8	Gel
L4d-2.2T	6,3 (10)	17,2 (20)	149871±18434	0,5±0,0	8,2±0,4	2234,5±368,4	Gel
L4d-3.1	5,4 (5)	24,9 (25)	24579±1186	0,2±0,1	2,2±0,0	102,2±1,7	Gel
L4d-3.1T	5,4 (5)	24,9 (25)	461493±46140	0,3±0,0	1,2±0,2	1992,2±625,7	Gel
L4d-3.2	5,8 (10)	24,2 (25)	25688±498	0,7±0,0	17,8±0,9	586,4±1,2	Gel
L4d-3.2T	5,8 (10)	24,2 (25)	137821±7704	0,4±0,6	7,5±3,1	2296,7±392,3	Gel

[a] Bestimmt mittels $^1\text{H-NMR}$ Endgruppenanalyse. [b] Nach Extraktion des Verdickers mit Ethylacetat. [c] Linearer Fit des LVE-Bereichs mit $G' \pm 10\%$ (Amplitudentest). [d] Abweichung von G' um $>10\%$ vom LVE-Bereich (Amplitudentest). [e] Schnittpunkt von G' und G'' (Amplitudentest). [f] Schnittpunkt von G' und G'' (Frequenztest). Ergebnisse aus rheologischen Messungen als Mittelwert mit Standardabweichung aus Doppelbestimmung.

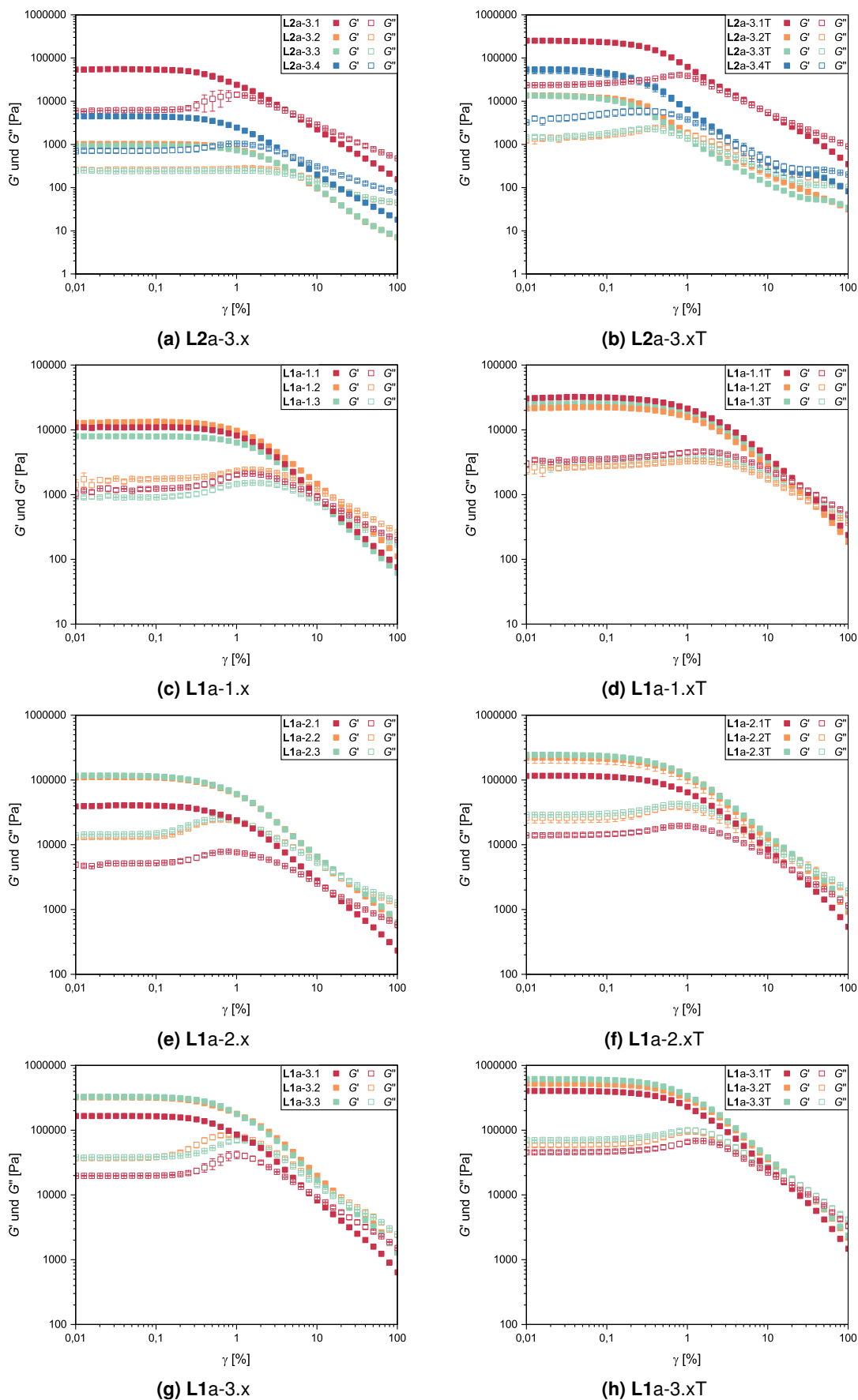


Abbildung 11.29: Doppellogarithmische Auftragung der Speicher- und Verlustmoduli in Abhängigkeit der Scherdeformation als Ergebnis des Amplitudentests für Lysin-fette (Teil 1).

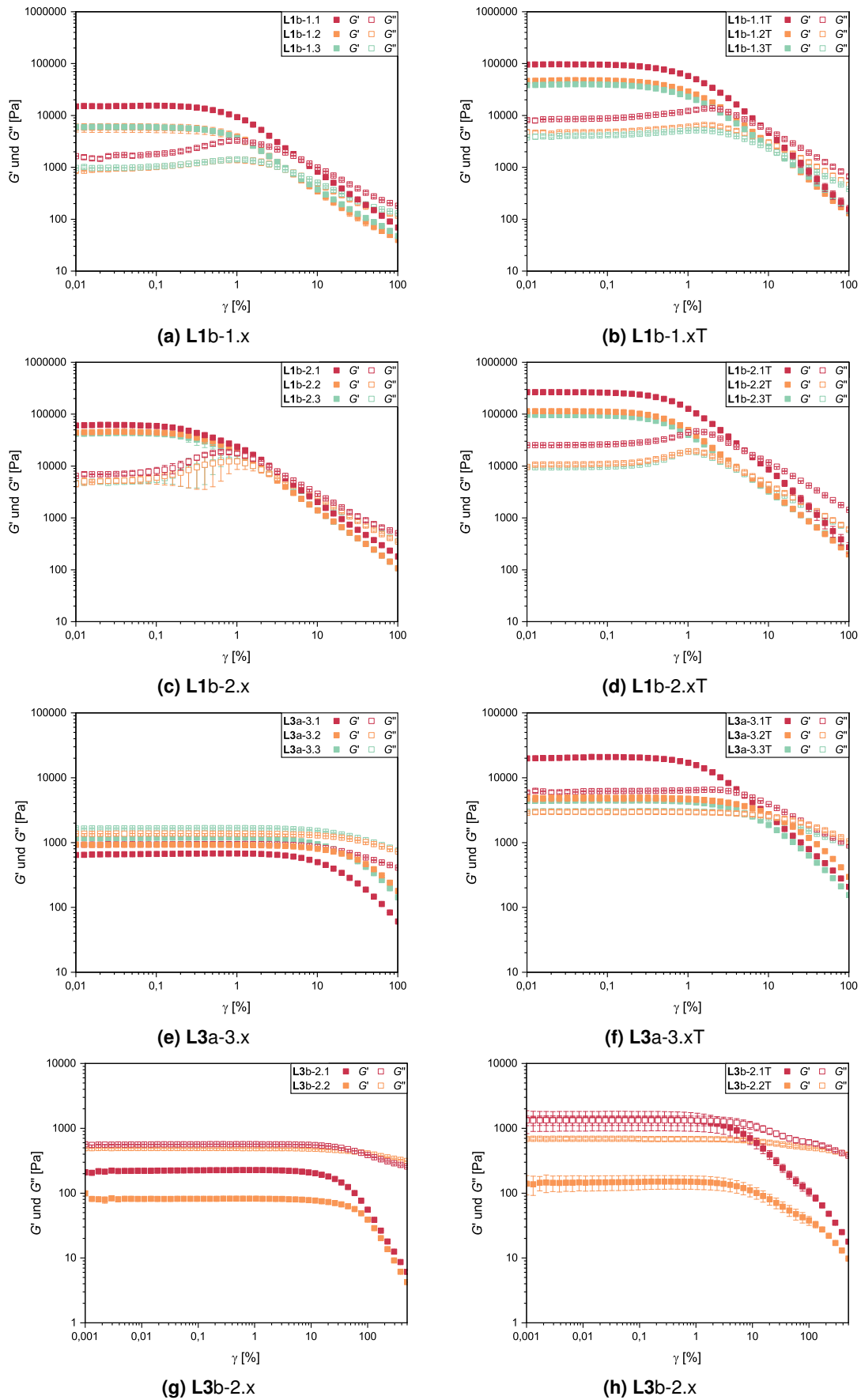


Abbildung 11.30: Doppeltlogarithmische Auftragung der Speicher- und Verlustmoduli in Abhängigkeit der Scherdeformation als Ergebnis des Amplitudentests für Lysinöl (Teil 2).

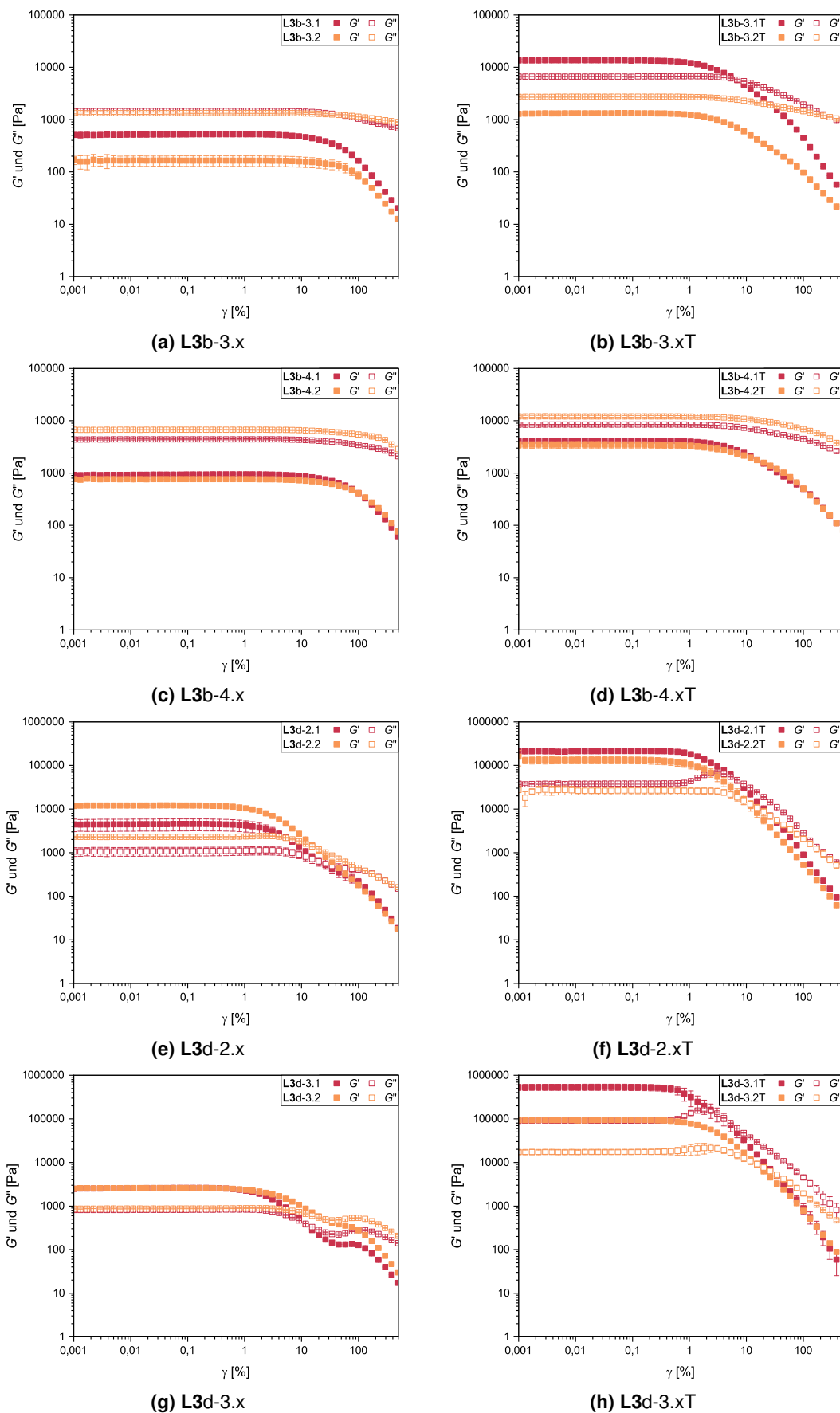


Abbildung 11.31: Doppeltlogarithmische Auftragung der Speicher- und Verlustmoduli in Abhängigkeit der Scherdeformation als Ergebnis des Amplitudentests für Lysinöl (Teil 3).

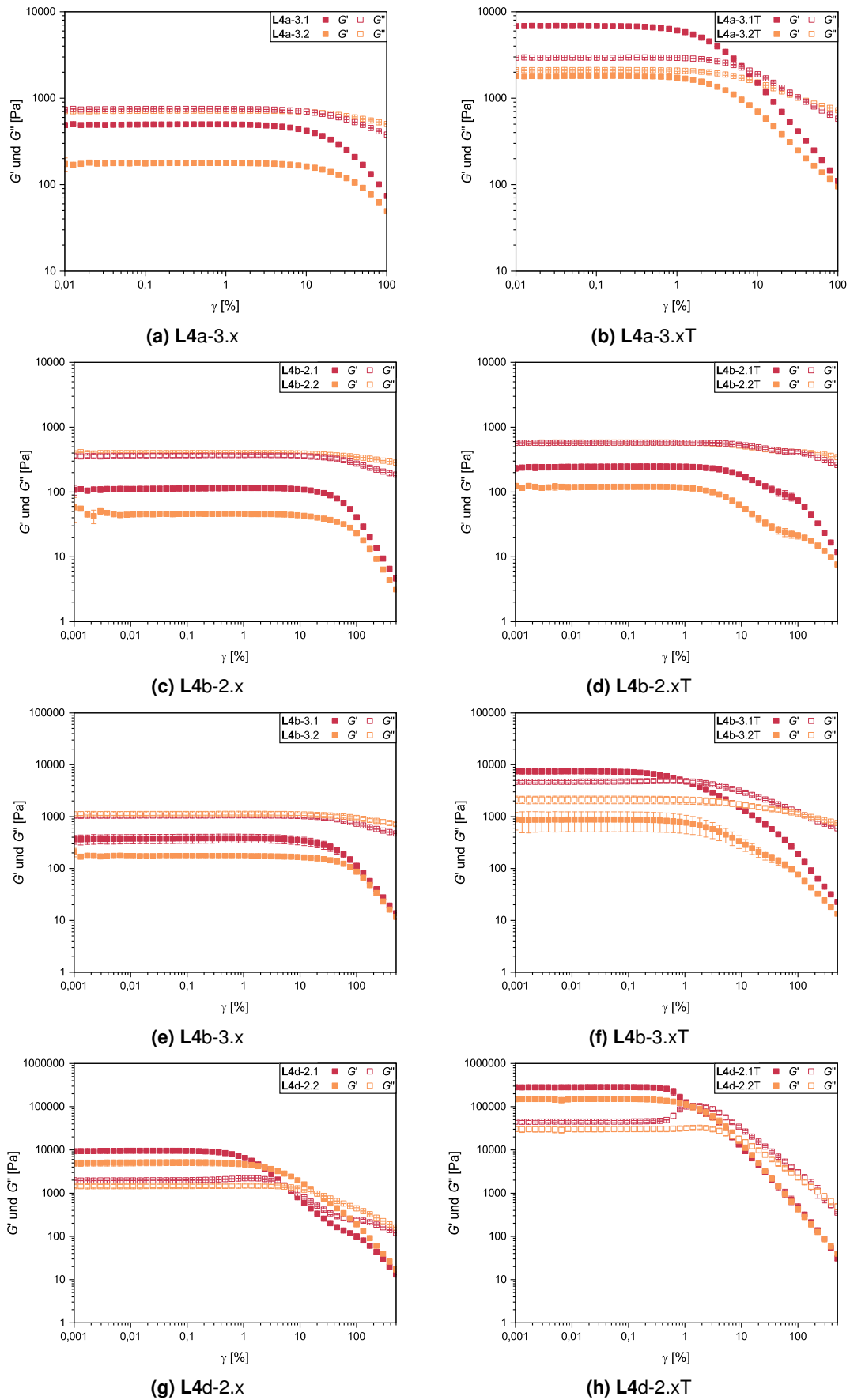


Abbildung 11.32: Doppeltlogarithmische Auftragung der Speicher- und Verlustmoduli in Abhängigkeit der Scherdeformation als Ergebnis des Amplitudentests für Lysin-fette (Teil 4).

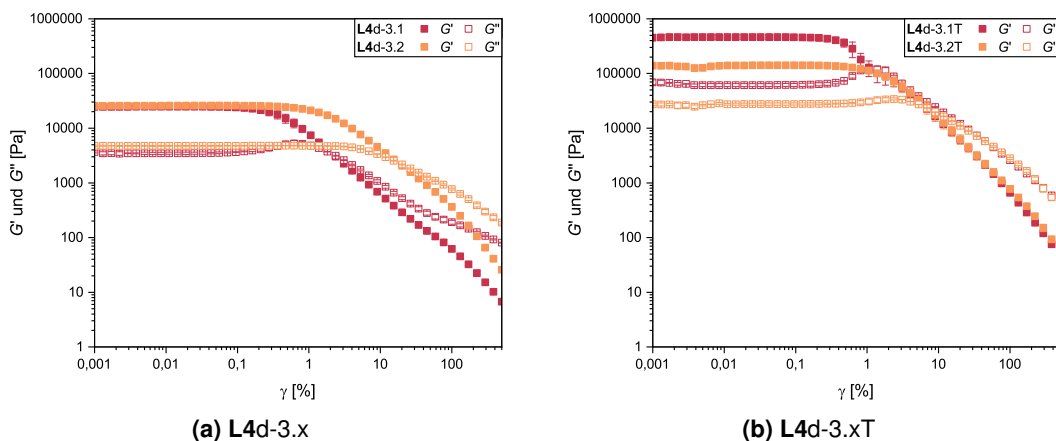


Abbildung 11.33: Doppellogarithmische Auftragung der Speicher- und Verlustmoduli in Abhängigkeit der Scherdeformation als Ergebnis des Amplitudentests für Lysinfette (Teil 5).

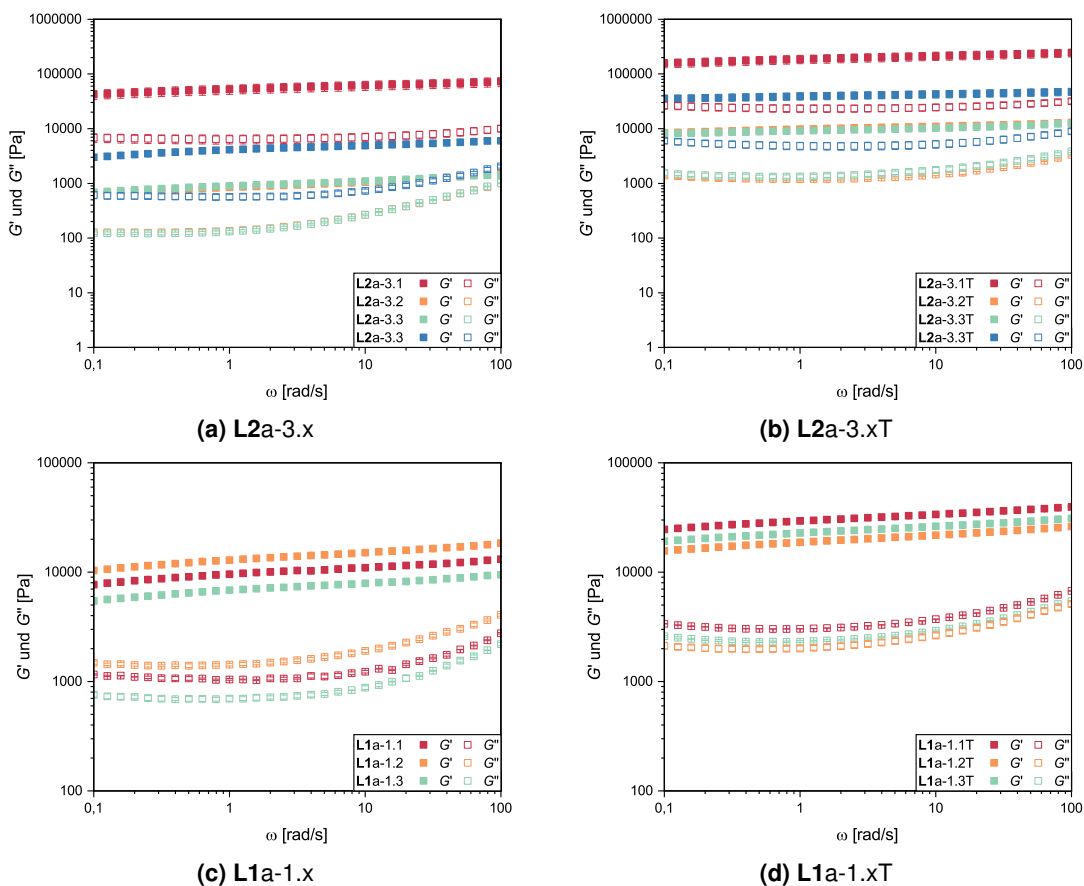


Abbildung 11.34: Doppellogarithmische Auftragung der Speicher- und Verlustmoduli in Abhängigkeit der Kreisfrequenz als Ergebnis des Frequenztests für Lysinfette (Teil 1).

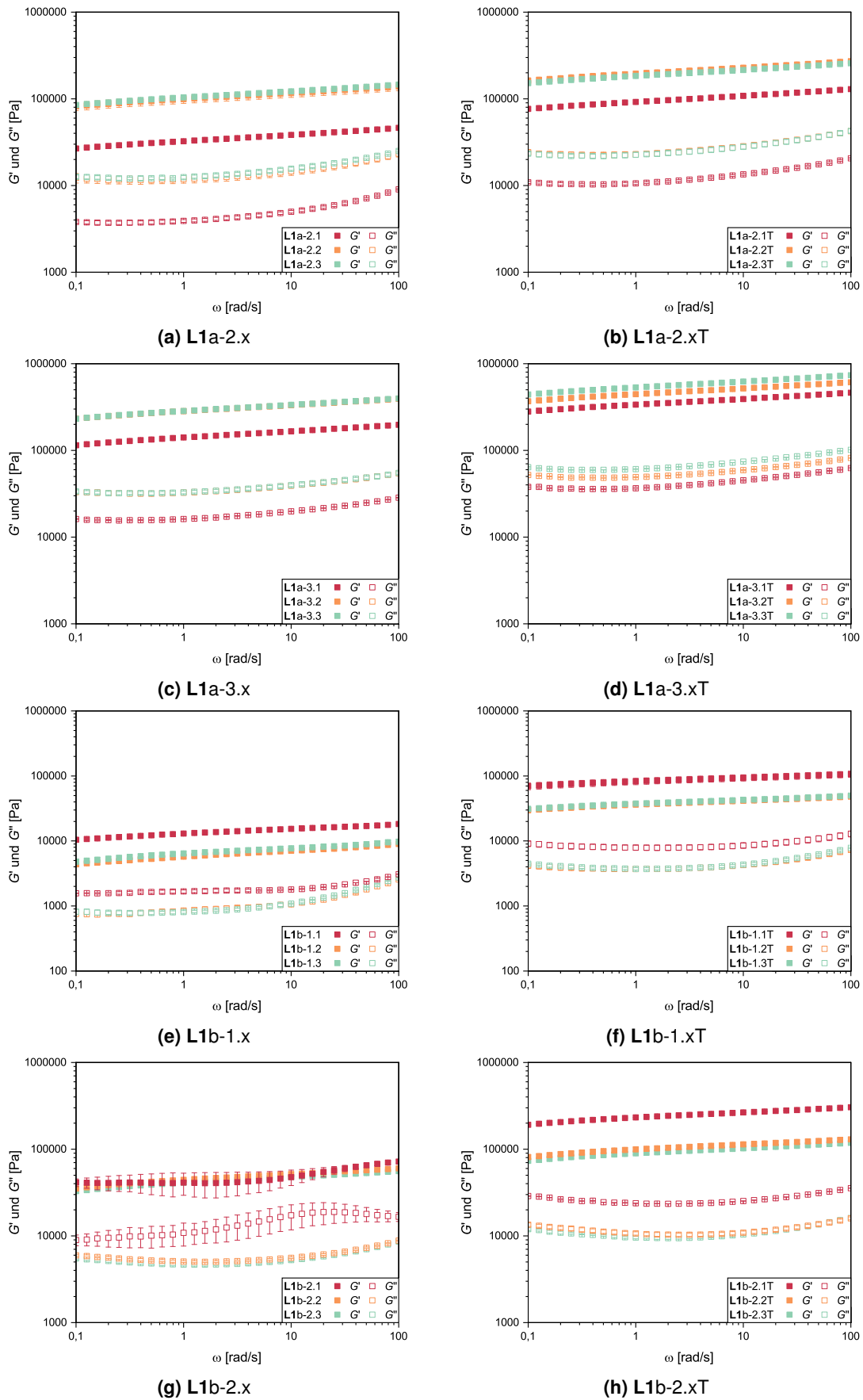


Abbildung 11.35: Doppeltlogarithmische Auftragung der Speicher- und Verlustmoduli in Abhängigkeit der Kreisfrequenz als Ergebnis des Frequenztests für Lysinfette (Teil 2).

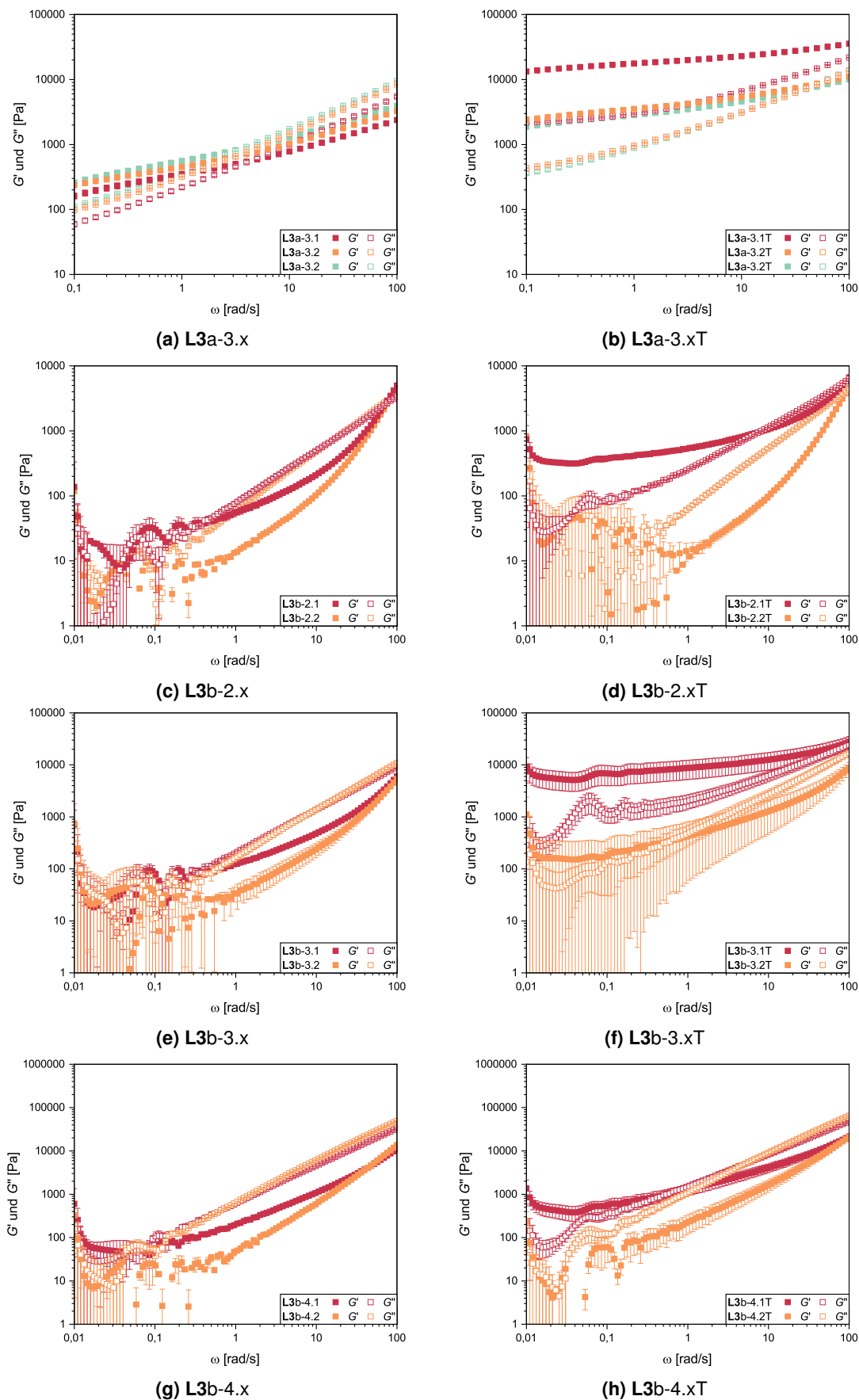


Abbildung 11.36: Doppeltlogarithmische Auftragung der Speicher- und Verlustmoduli in Abhängigkeit der Kreisfrequenz als Ergebnis des Frequenztests für Lysinöl (Teil 3).

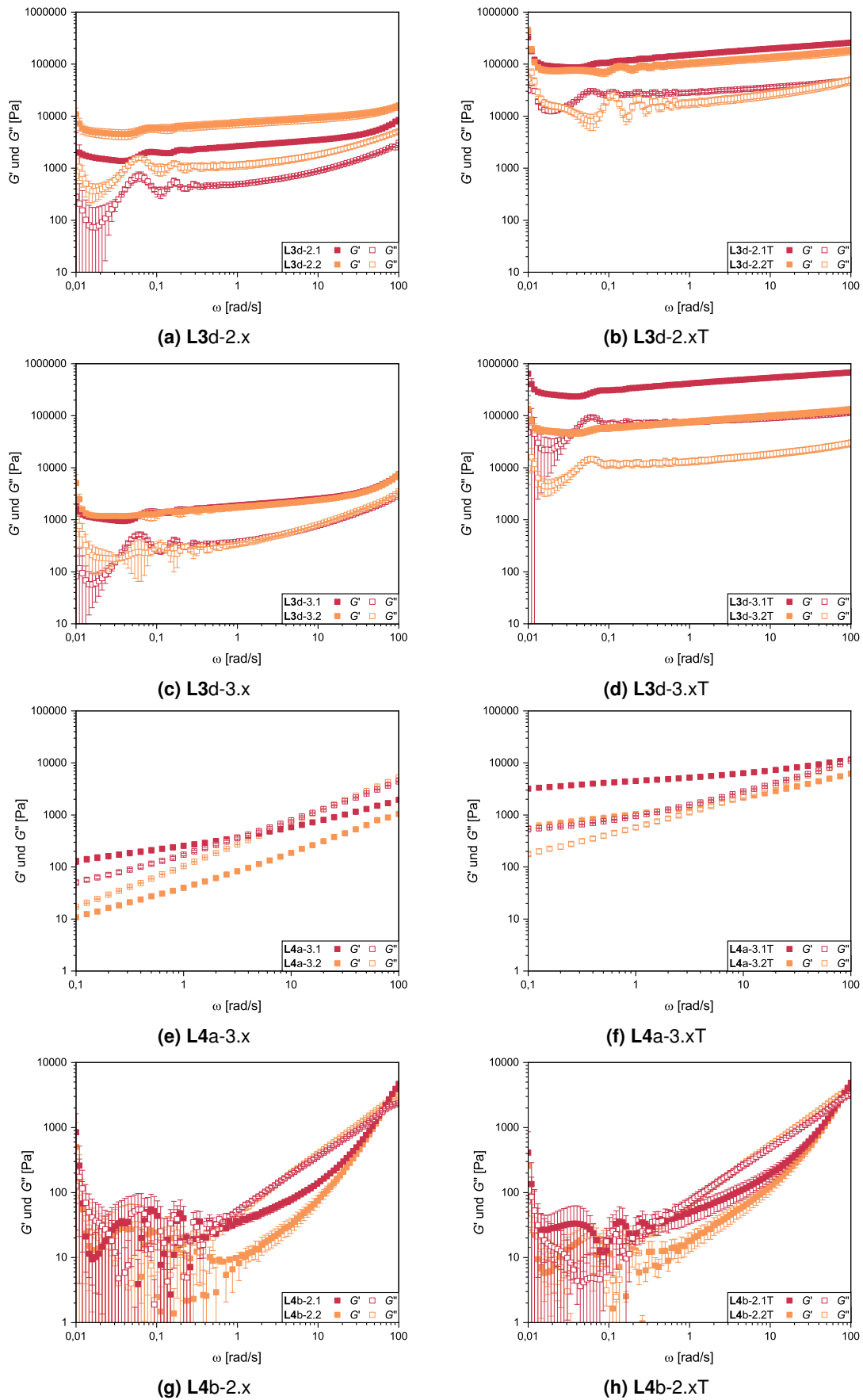


Abbildung 11.37: Doppeltlogarithmische Auftragung der Speicher- und Verlustmoduli in Abhängigkeit der Kreisfrequenz als Ergebnis des Frequenztests für Lysinfette (Teil 4).

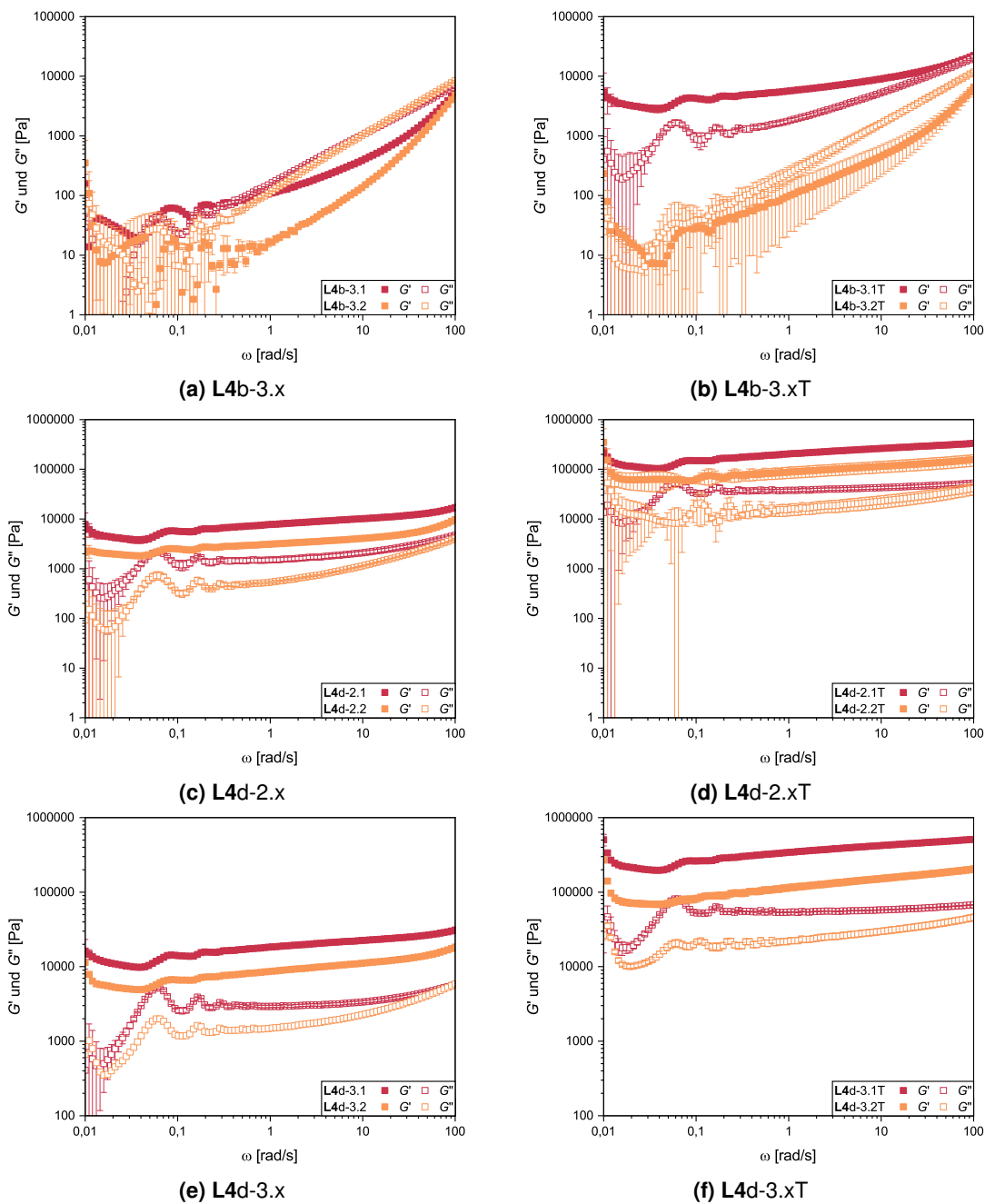


Abbildung 11.38: Doppeltlogarithmische Auftragung der Speicher- und Verlustmoduli in Abhängigkeit der Kreisfrequenz als Ergebnis des Frequenztests für Lysinöl (Teil 5).

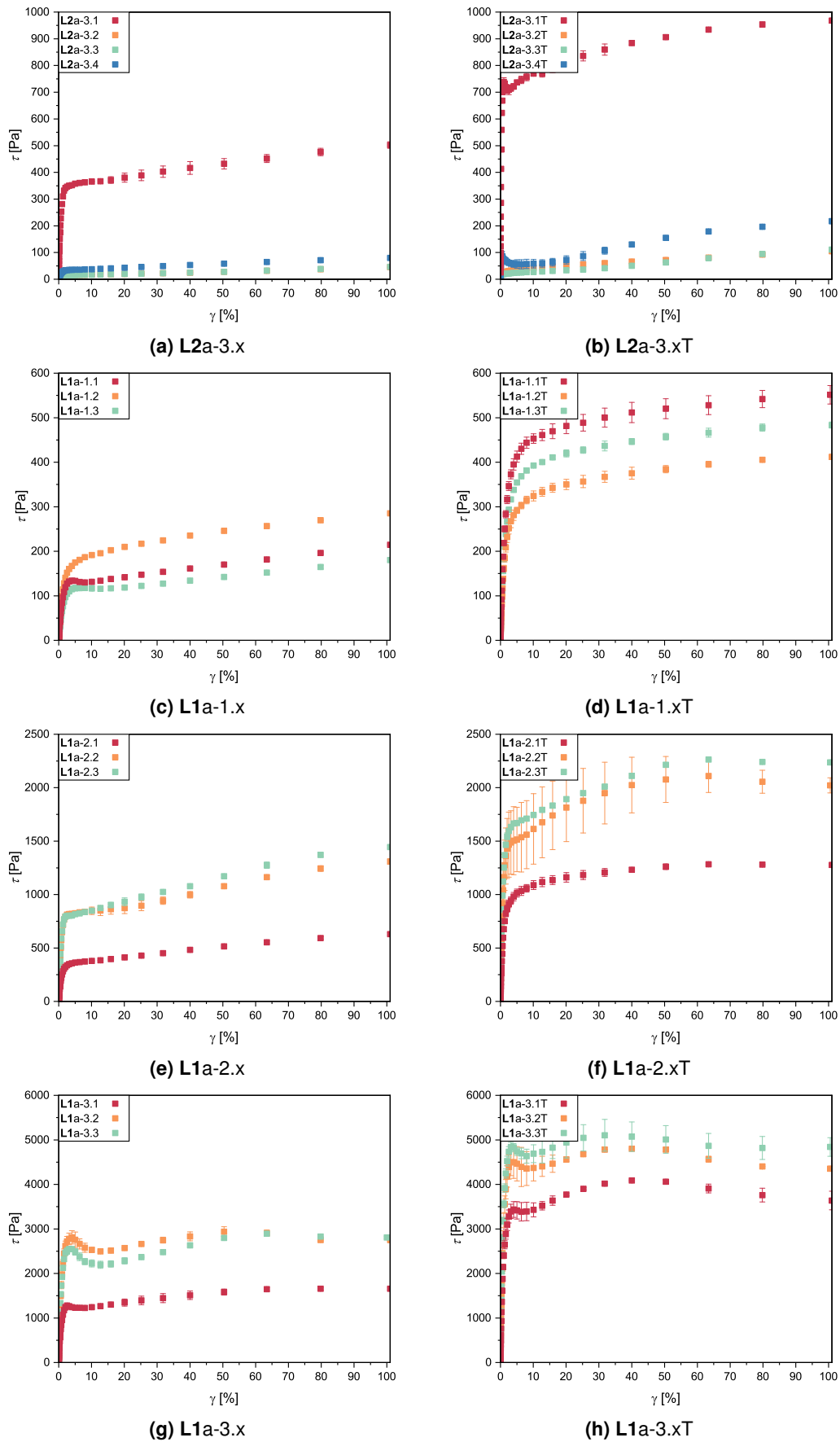


Abbildung 11.39: Auftragung der Schubspannung in Abhängigkeit der Scherdeformation als Ergebnis des Amplitudentests für Lysinöl (Teil 1).

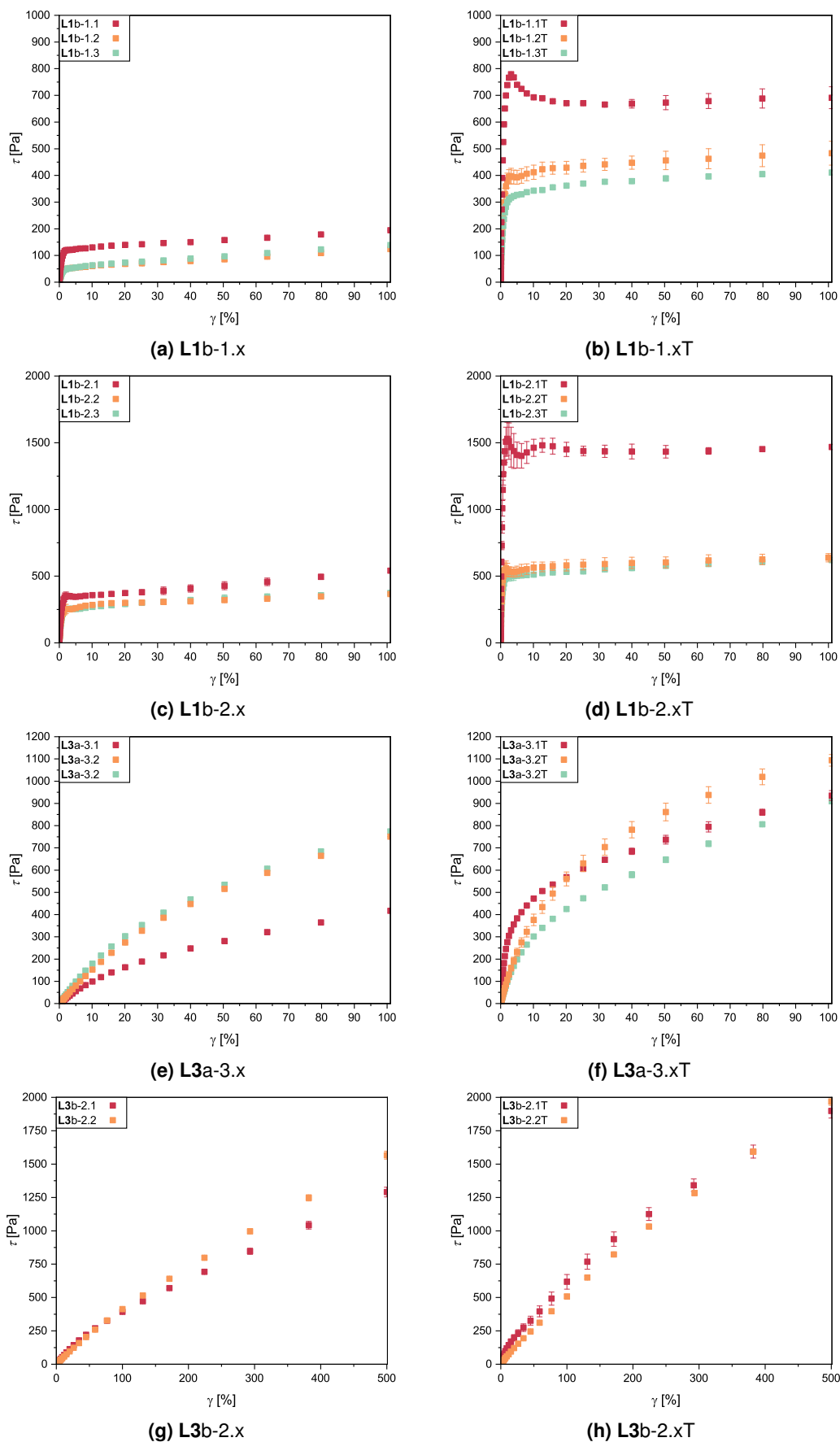


Abbildung 11.40: Auftragung der Schubspannung in Abhängigkeit der Scherdeformation als Ergebnis des Amplitudentests für Lysinöl (Teil 2).

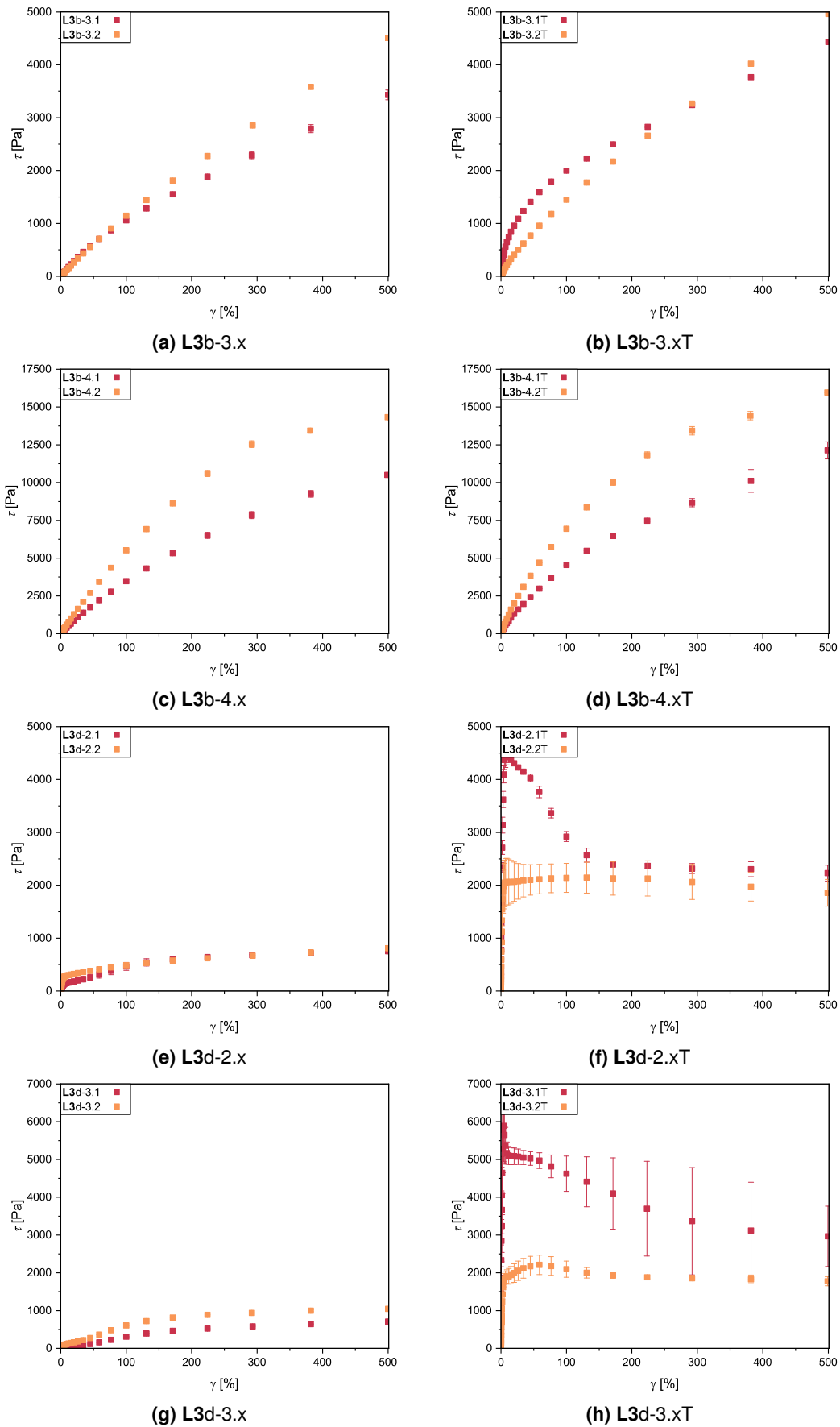


Abbildung 11.41: Auftragung der Schubspannung in Abhängigkeit der Scherdeformation als Ergebnis des Amplitudentests für Lysinöl (Teil 3).

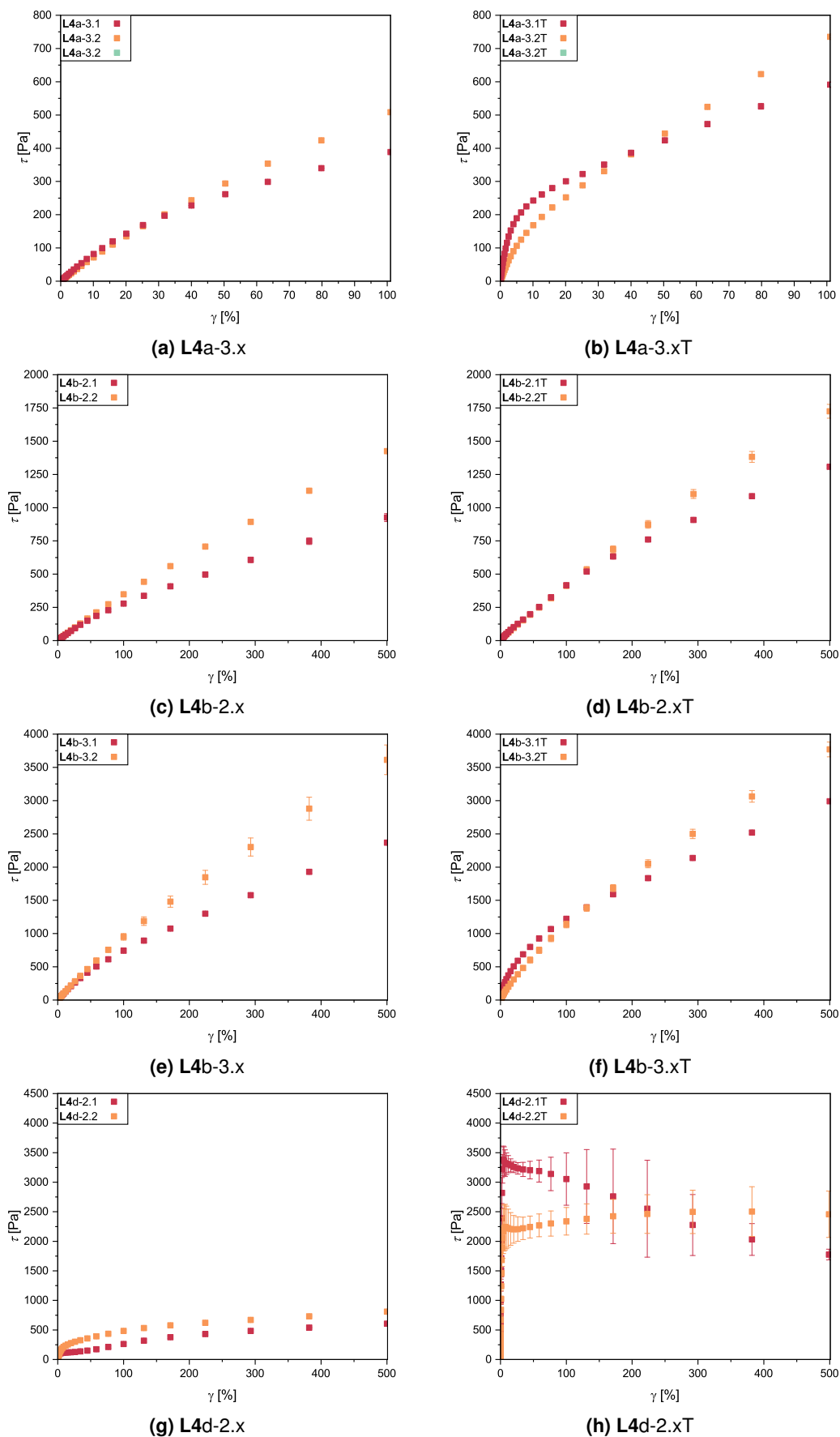


Abbildung 11.42: Auftragung der Schubspannung in Abhängigkeit der Scherdeformation als Ergebnis des Amplitudentests für Lysinöl (Teil 4).

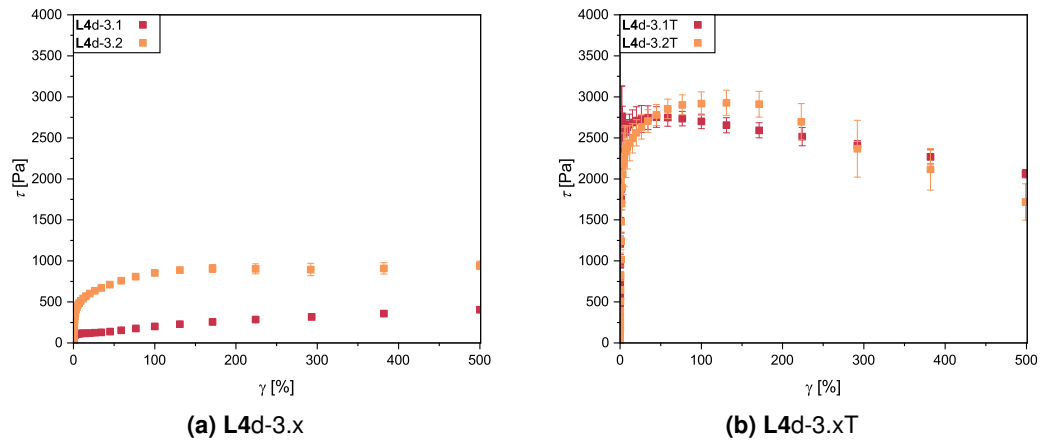


Abbildung 11.43: Auftragung der Schubspannung in Abhängigkeit der Scherdeformation als Ergebnis des Amplitudentests für Lysin-fette (Teil 5).

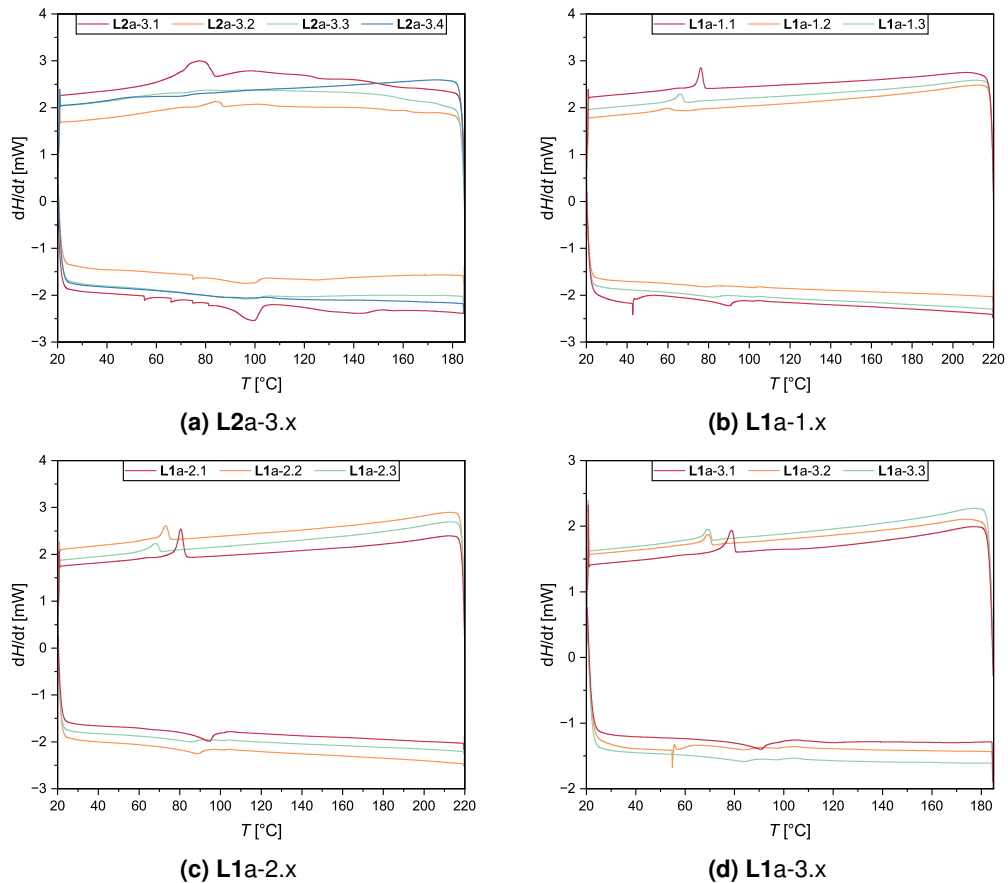


Abbildung 11.44: Auftragung des Wärmeflusses in Abhängigkeit der Temperatur als Ergebnis der DSC-Messungen beim 1. Abkühlen und 2. Aufheizen für Lysin-fette (Teil 1).

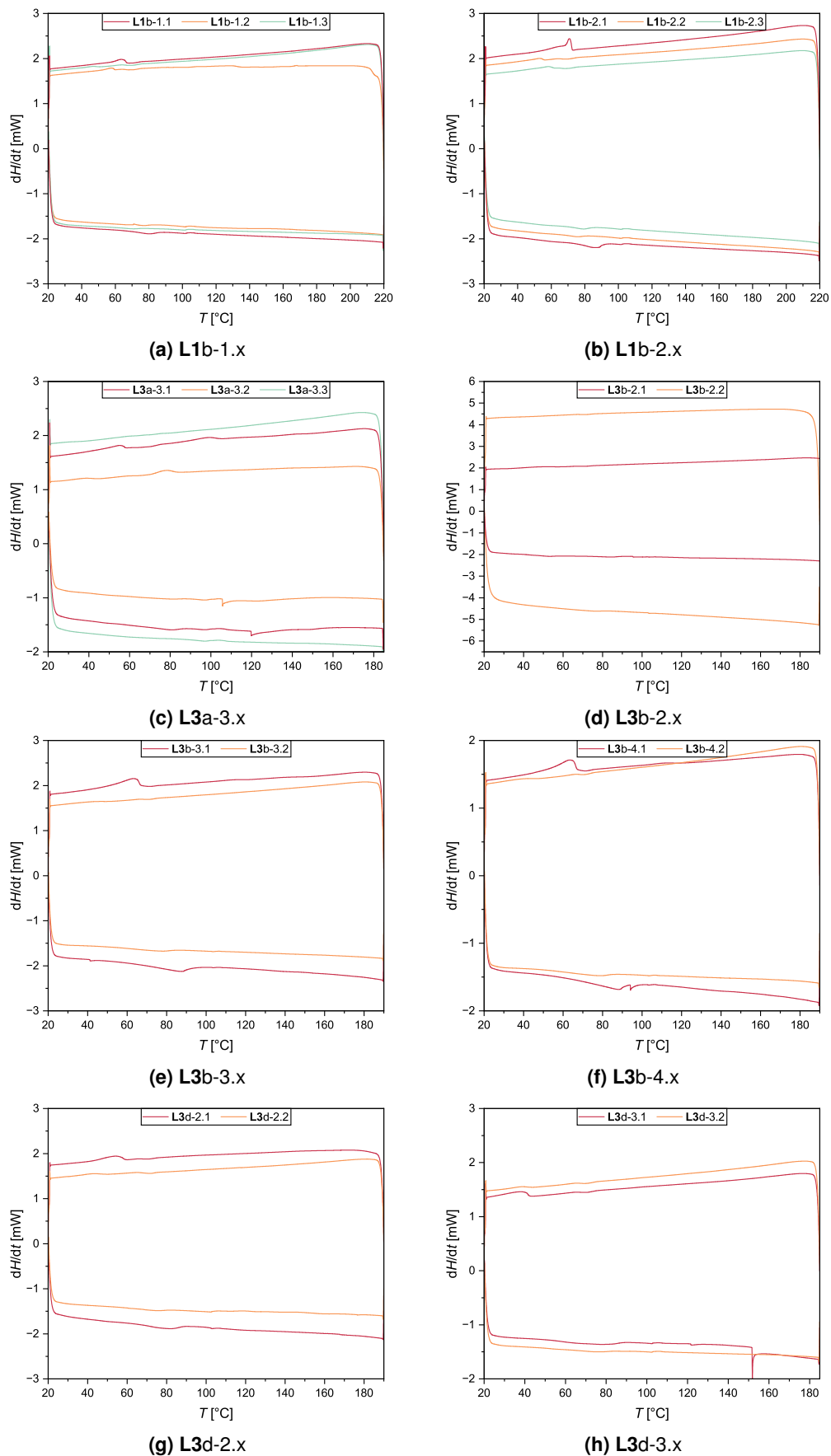


Abbildung 11.45: Auftragung des Wärmeflusses in Abhängigkeit der Temperatur als Ergebnis der DSC-Messungen beim 1. Abkühlen und 2. Aufheizen für Lysinöl (Teil 2).

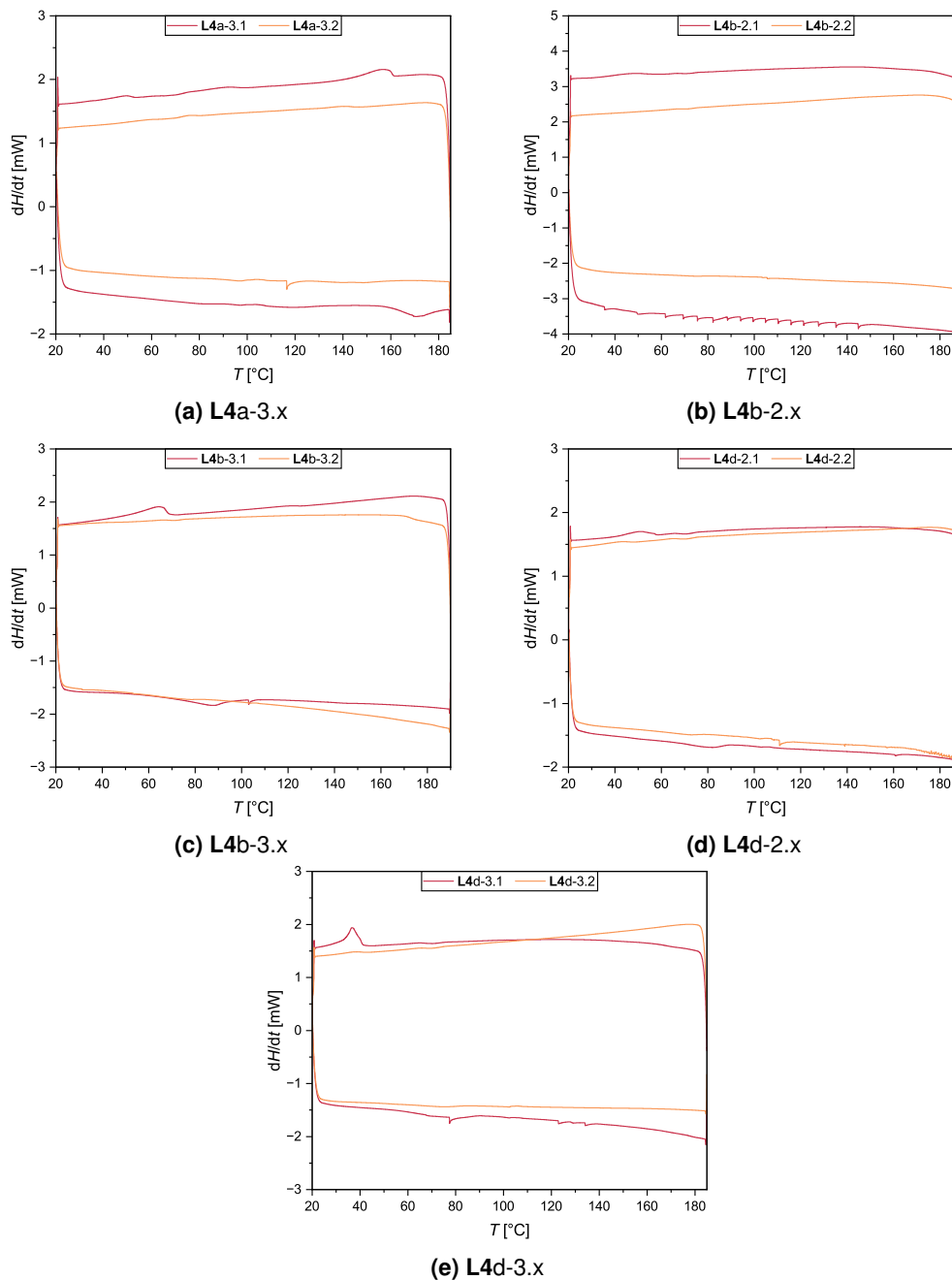


Abbildung 11.46: Auftragung des Wärmeflusses in Abhängigkeit der Temperatur als Ergebnis der DSC-Messungen beim 1. Abkühlen und 2. Aufheizen für Lysinfette (Teil 3).

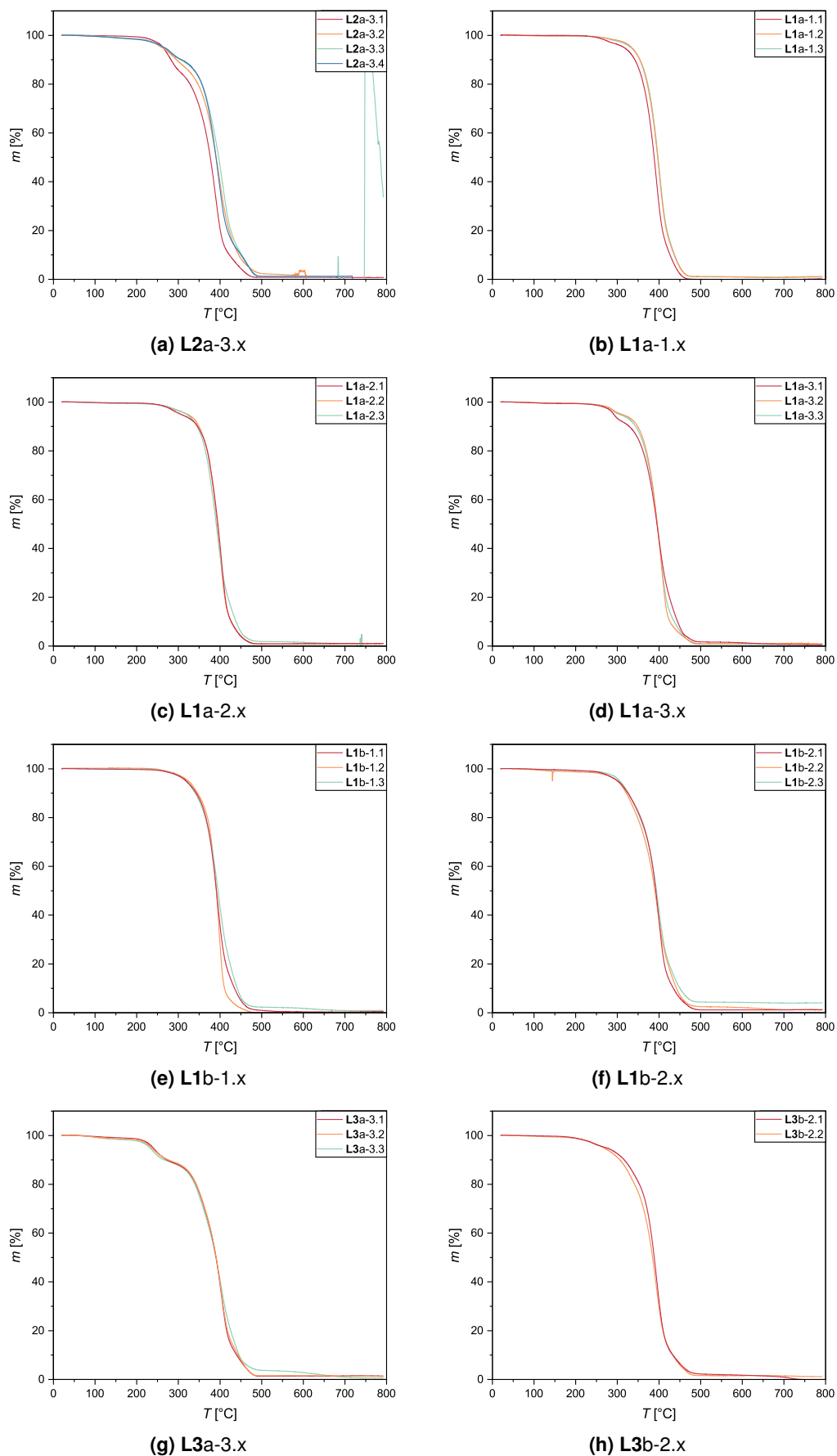


Abbildung 11.47: Auftragung der prozentualen Masse in Abhängigkeit der Temperatur als Ergebnis der TGA-Messungen für Lysinfette (Teil 1).

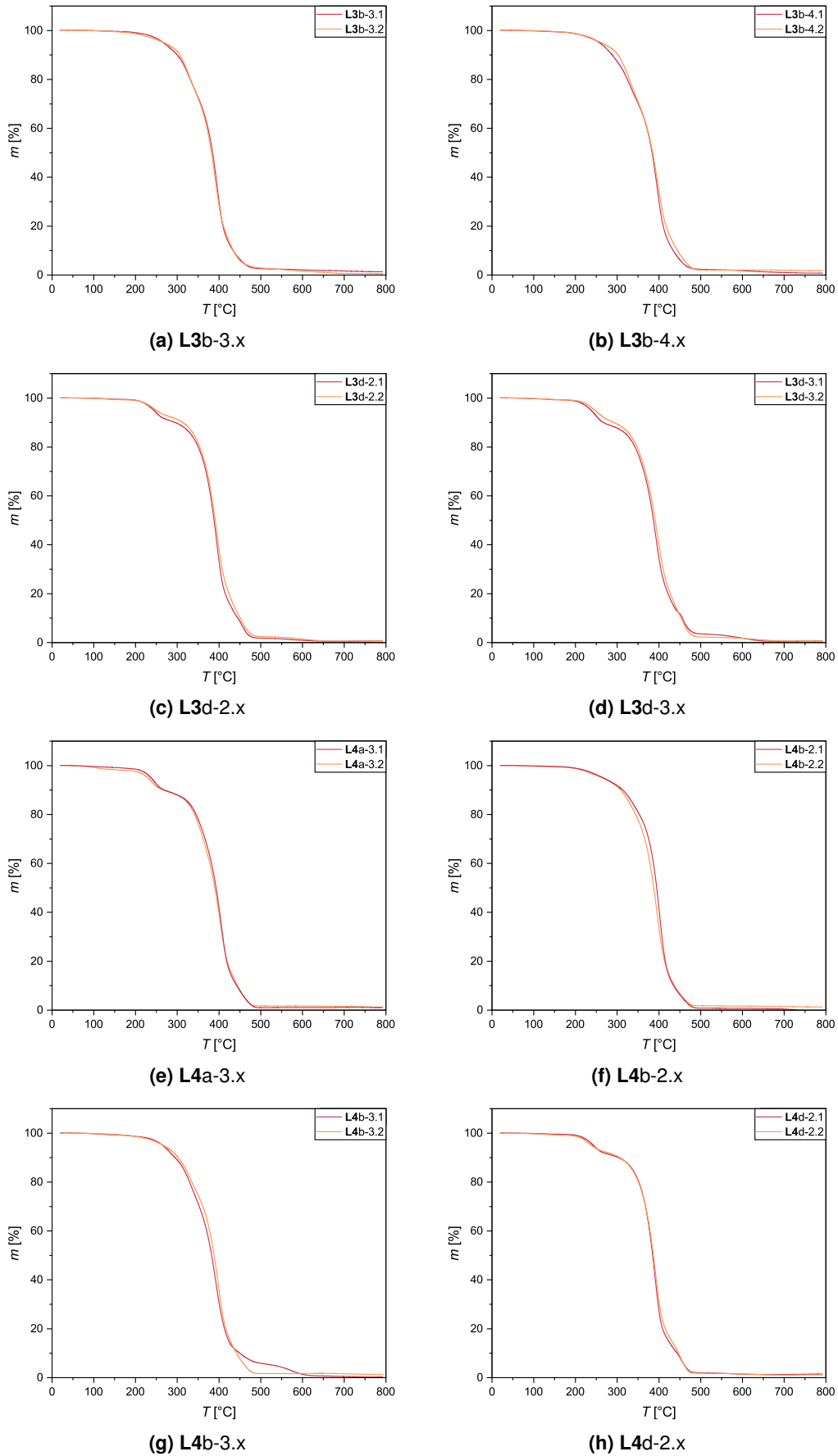
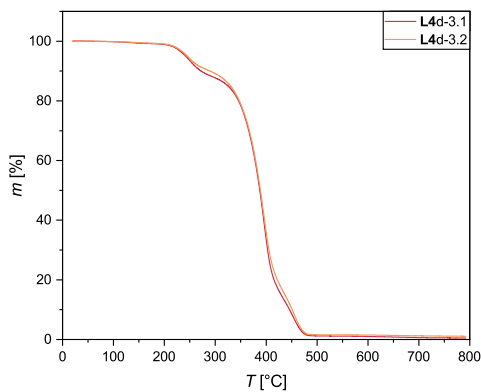


Abbildung 11.48: Auftragung der prozentualen Masse in Abhängigkeit der Temperatur als Ergebnis der TGA-Messungen für Lysinfette (Teil 2).



(a) L4d-3.x

Abbildung 11.49: Auftragung der prozentualen Masse in Abhängigkeit der Temperatur als Ergebnis der TGA-Messungen für Lysin-fette (Teil 3).

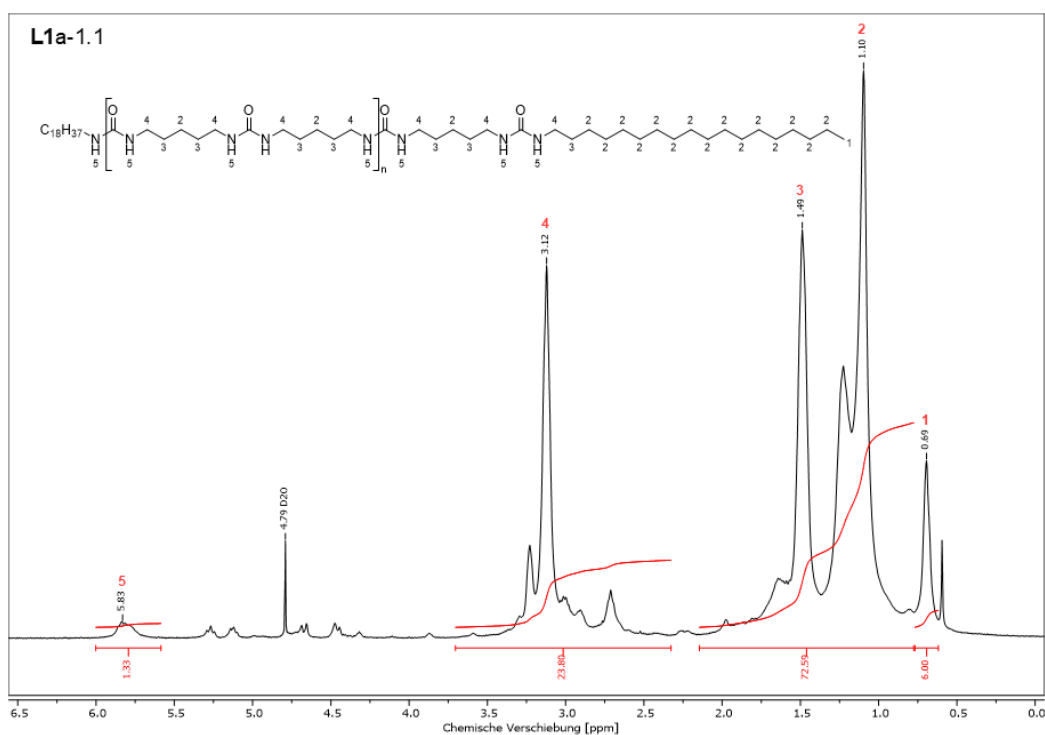


Abbildung 11.50: ^1H -NMR des extrahierten Verdickers aus Fett L1a-1.1 in H_2SO_4 mit Referenz D_2O .

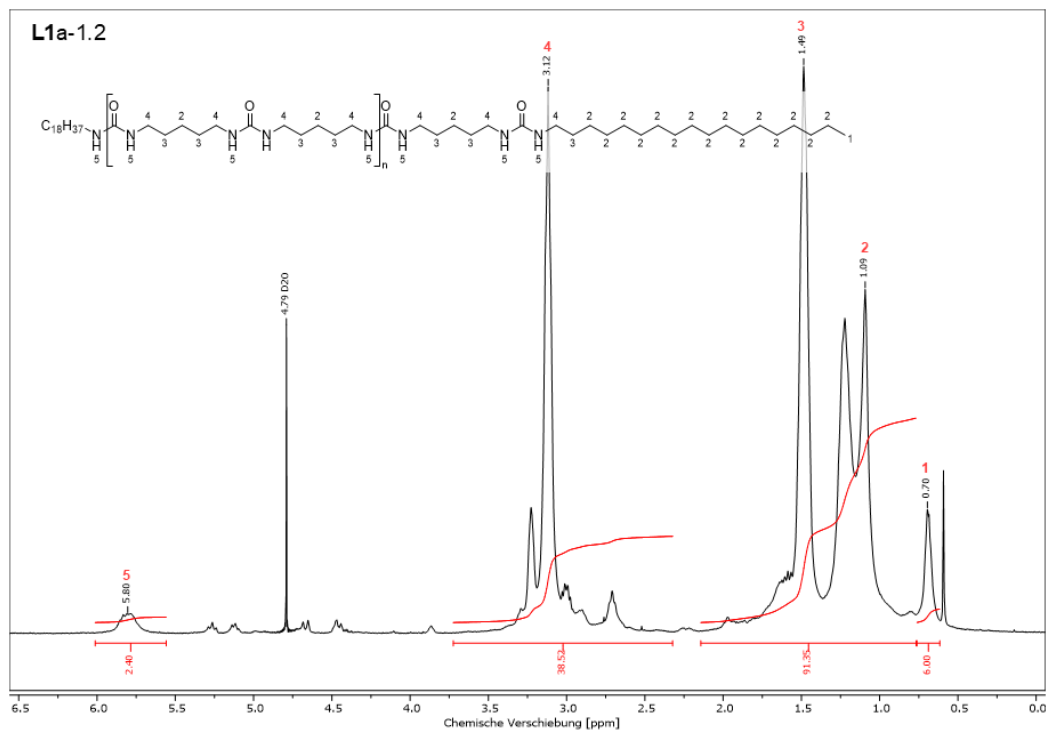


Abbildung 11.51: $^1\text{H-NMR}$ des extrahierten Verdickers aus Fett **L1a-1.2** in H_2SO_4 mit Referenz D_2O .

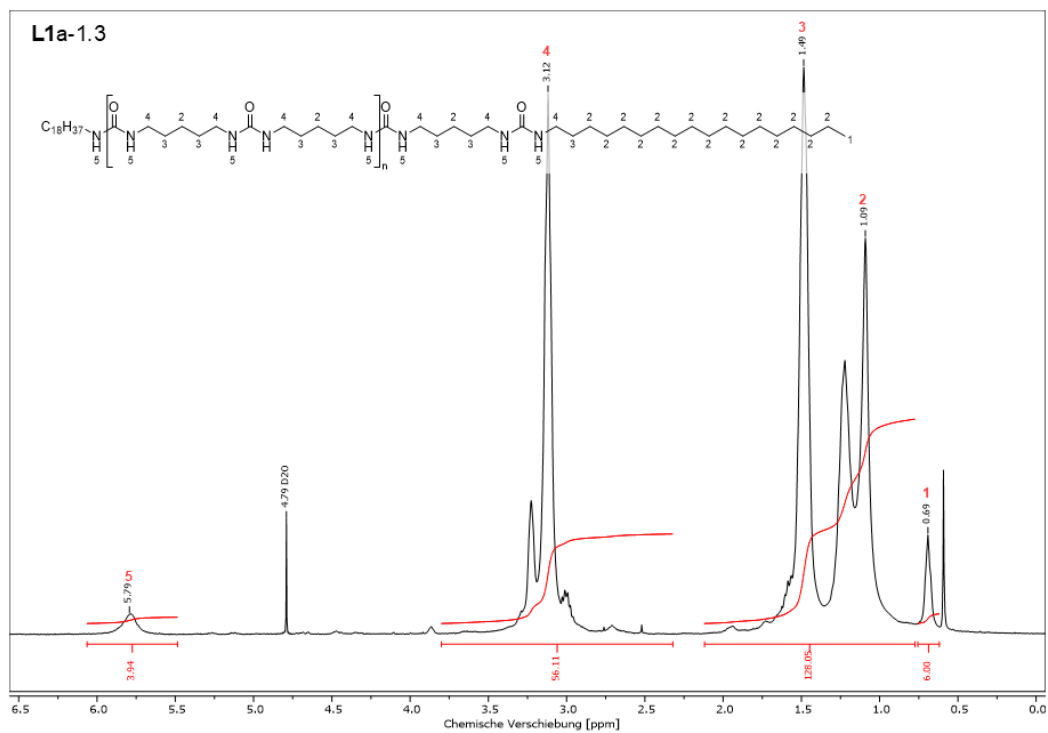


Abbildung 11.52: $^1\text{H-NMR}$ des extrahierten Verdickers aus Fett **L1a-1.3** in H_2SO_4 mit Referenz D_2O .

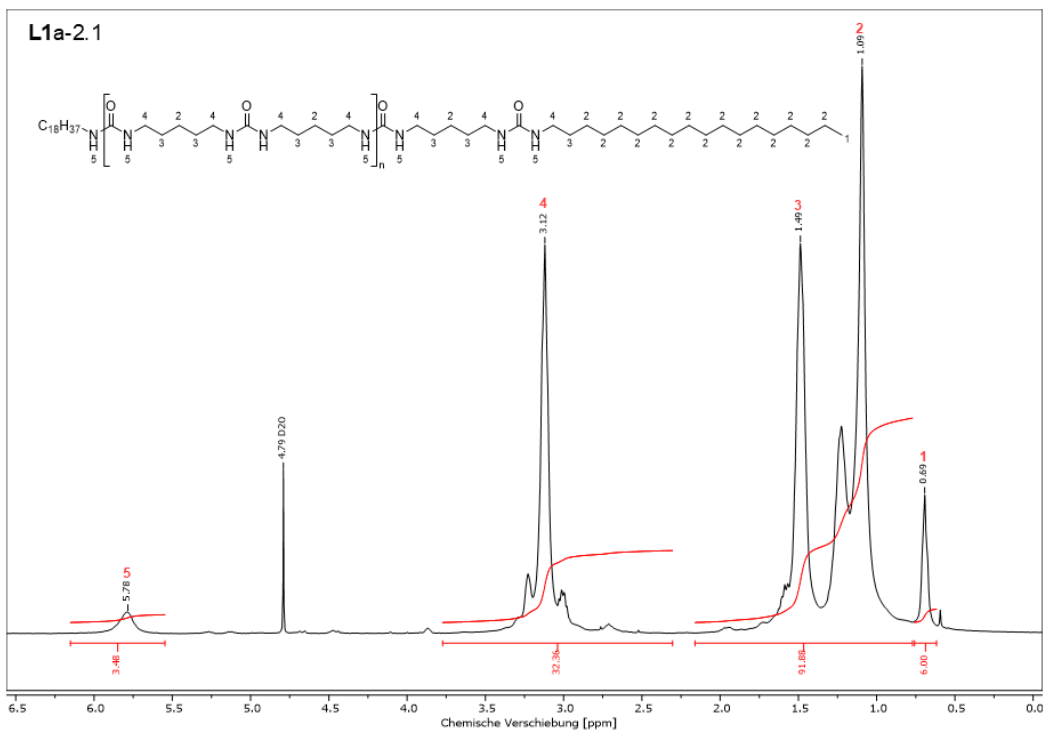


Abbildung 11.53: $^1\text{H-NMR}$ des extrahierten Verdickers aus Fett **L1a-2.1** in H_2SO_4 mit Referenz D_2O .

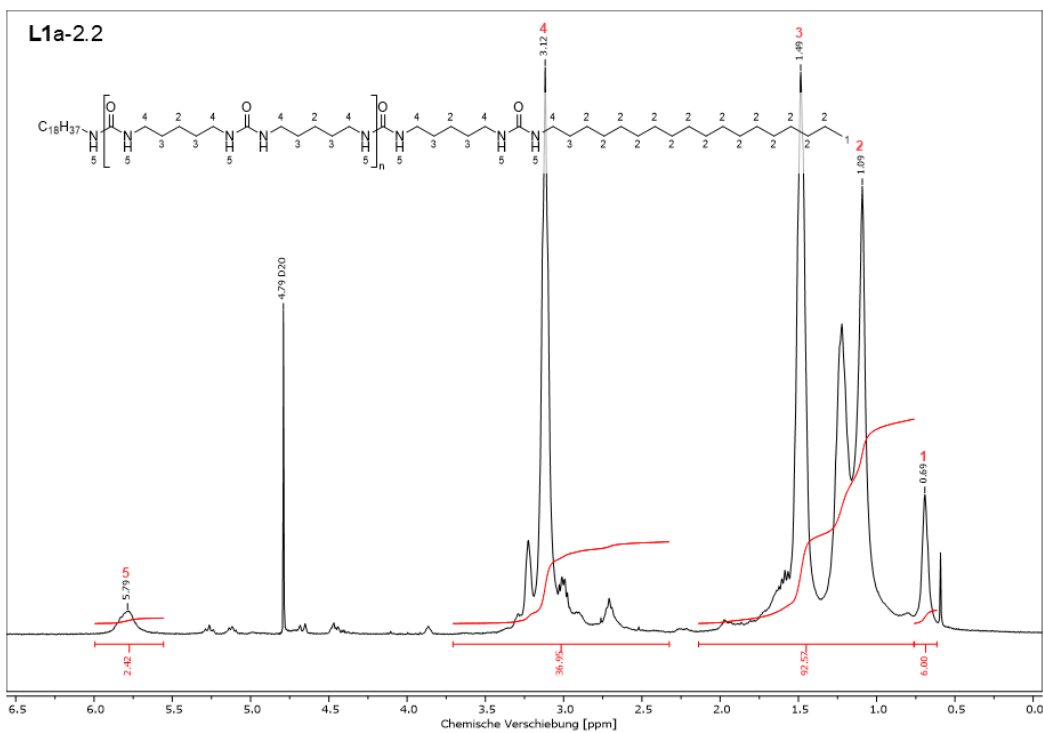


Abbildung 11.54: $^1\text{H-NMR}$ des extrahierten Verdickers aus Fett **L1a-2.2** in H_2SO_4 mit Referenz D_2O .

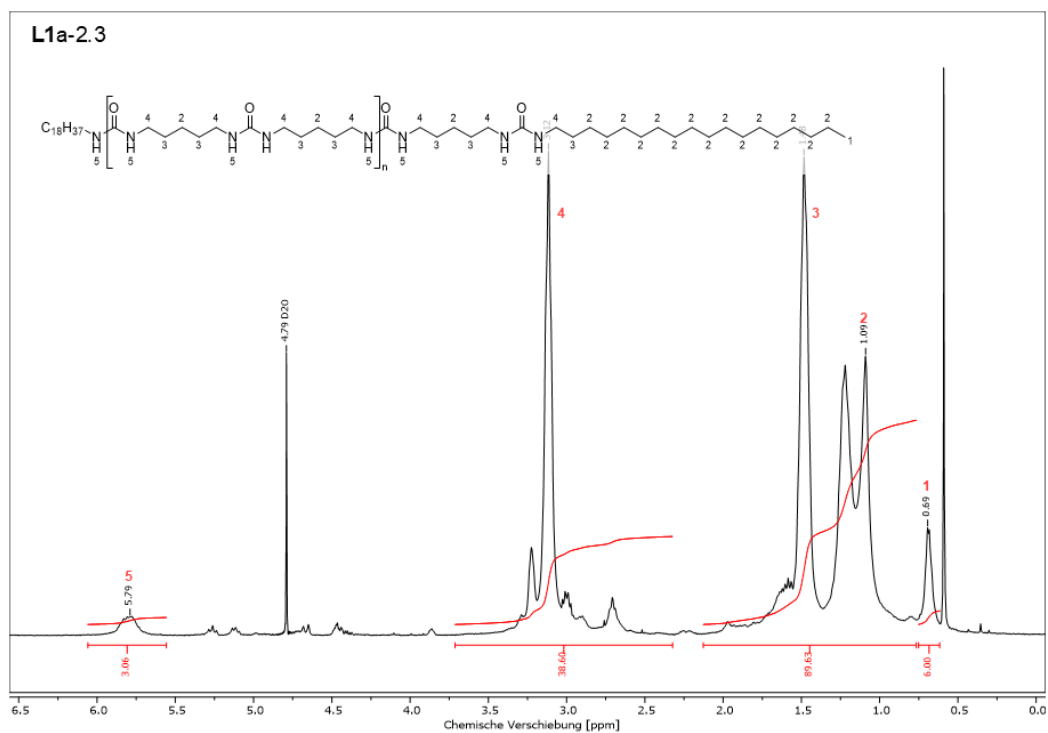


Abbildung 11.55: $^1\text{H-NMR}$ des extrahierten Verdickers aus Fett **L1a-2.3** in H_2SO_4 mit Referenz D_2O .

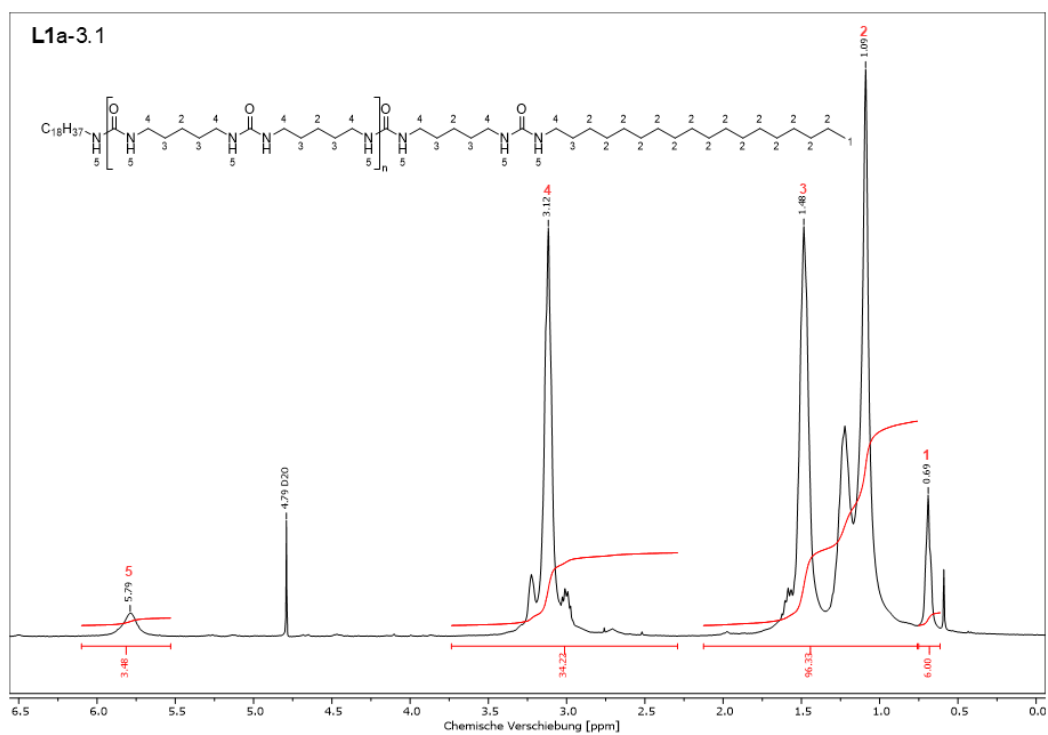


Abbildung 11.56: $^1\text{H-NMR}$ des extrahierten Verdickers aus Fett **L1a-3.1** in H_2SO_4 mit Referenz D_2O .

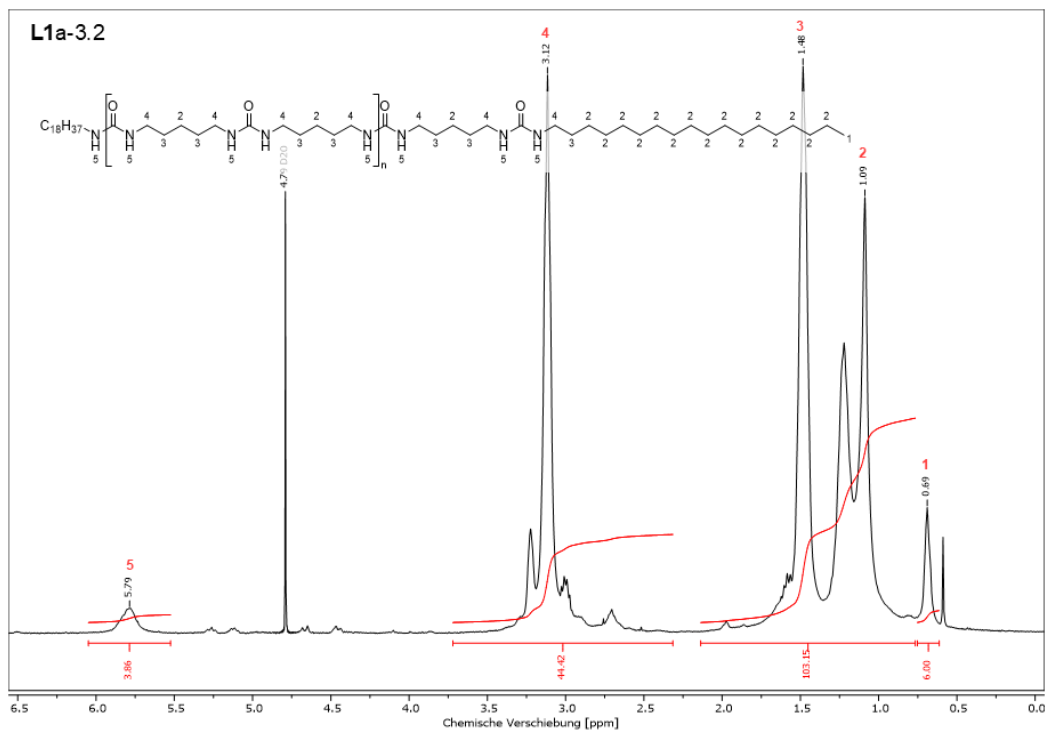


Abbildung 11.57: ^1H -NMR des extrahierten Verdickers aus Fett L1a-3.2 in H_2SO_4 mit Referenz D_2O .

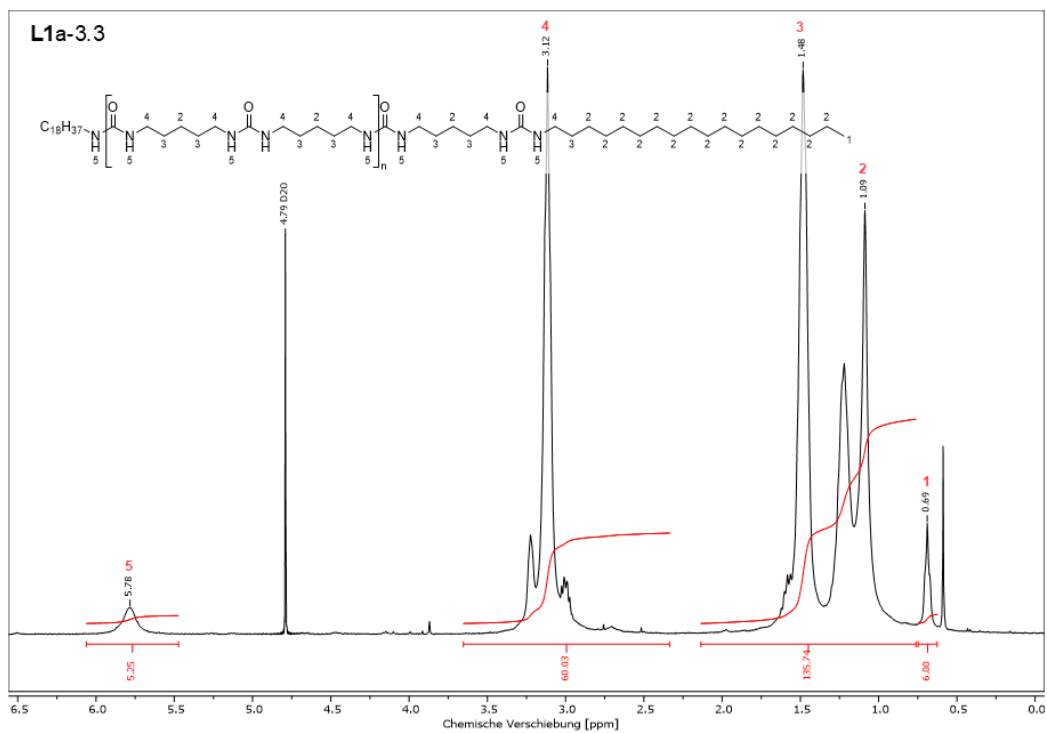


Abbildung 11.58: ^1H -NMR des extrahierten Verdickers aus Fett L1a-3.3 in H_2SO_4 mit Referenz D_2O .

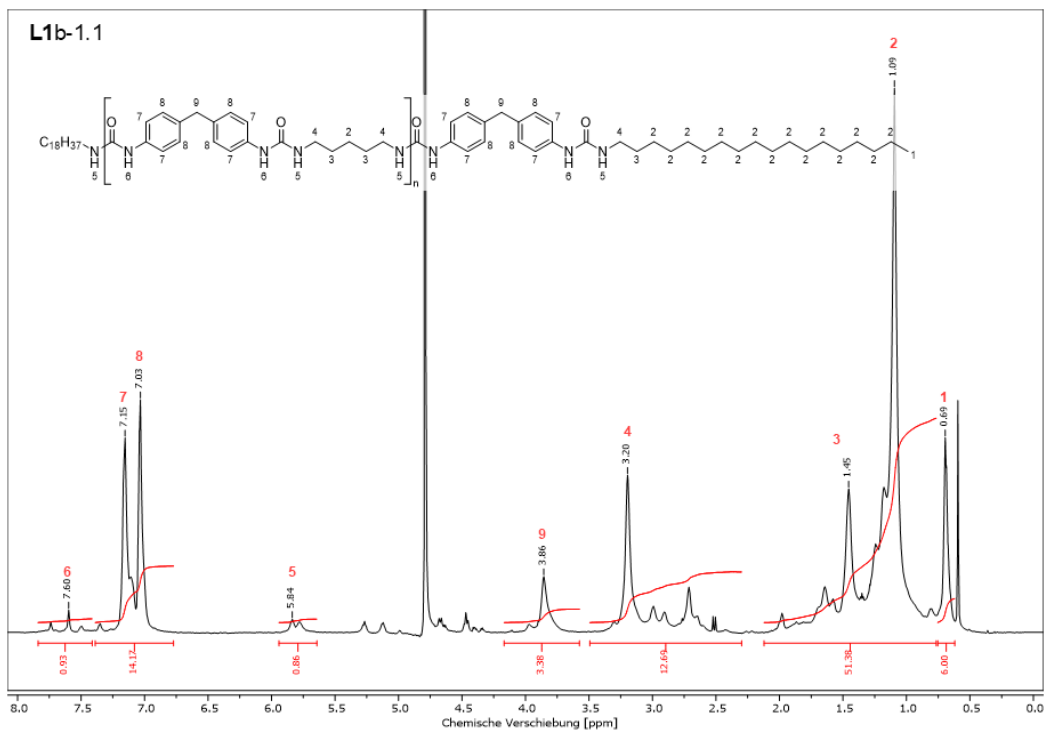


Abbildung 11.59: $^1\text{H-NMR}$ des extrahierten Verdickers aus Fett L1b-1.1 in H_2SO_4 mit Referenz D_2O .

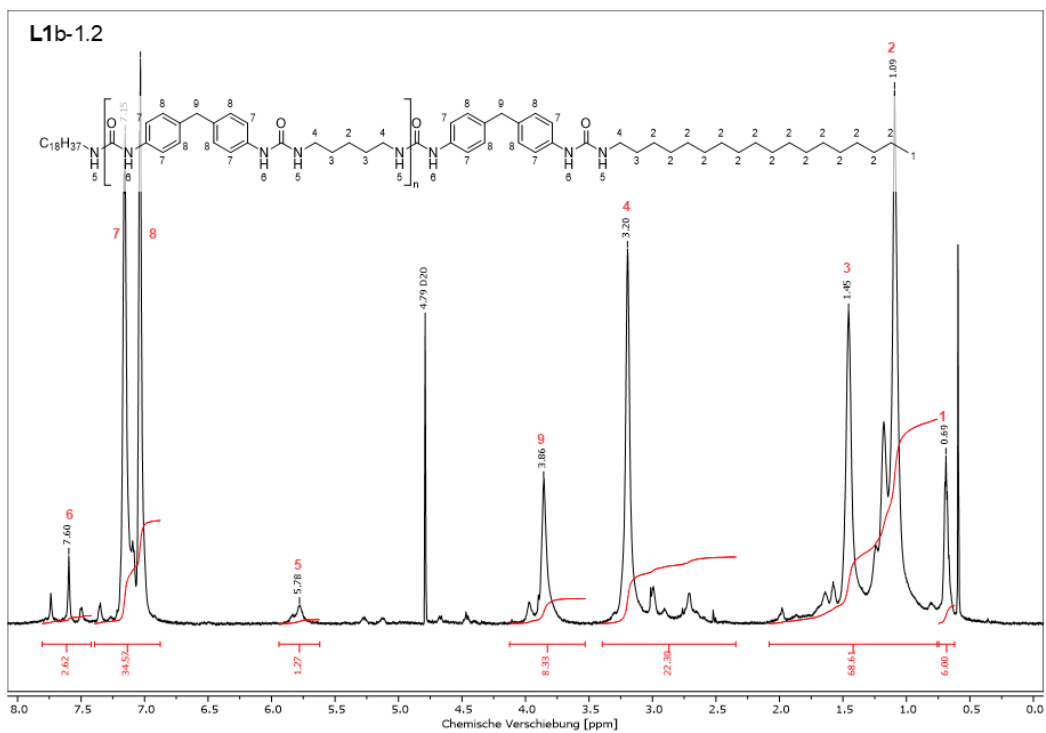


Abbildung 11.60: $^1\text{H-NMR}$ des extrahierten Verdickers aus Fett L1b-1.2 in H_2SO_4 mit Referenz D_2O .

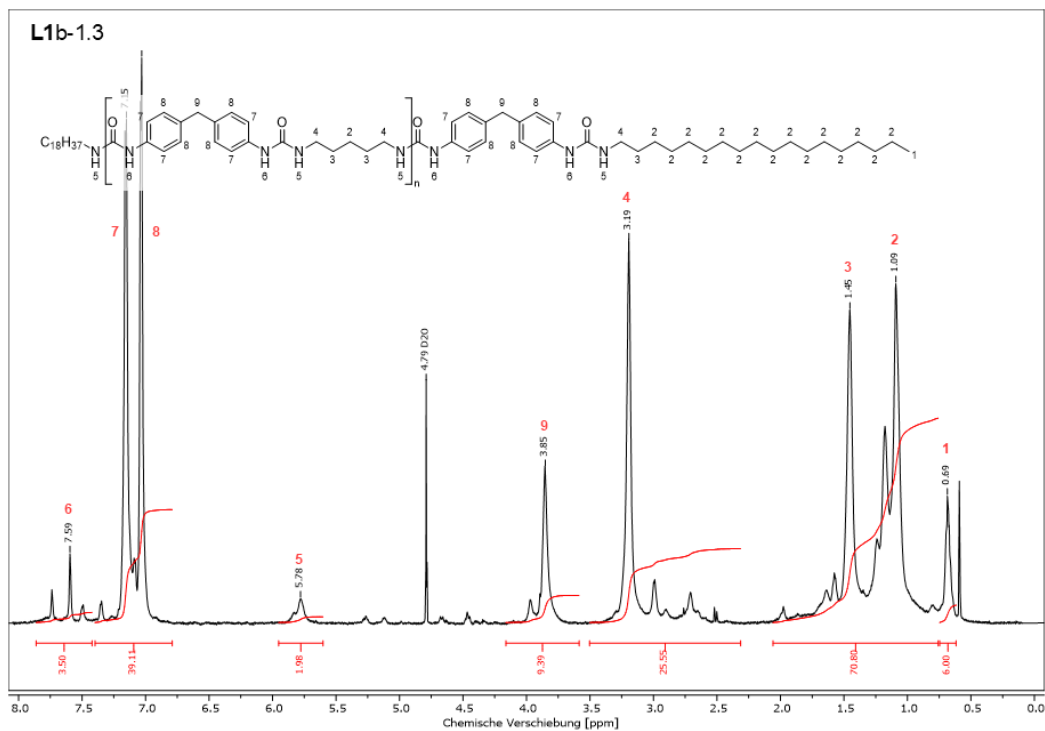


Abbildung 11.61: ^1H -NMR des extrahierten Verdickers aus Fett L1b-1.3 in H_2SO_4 mit Referenz D_2O .

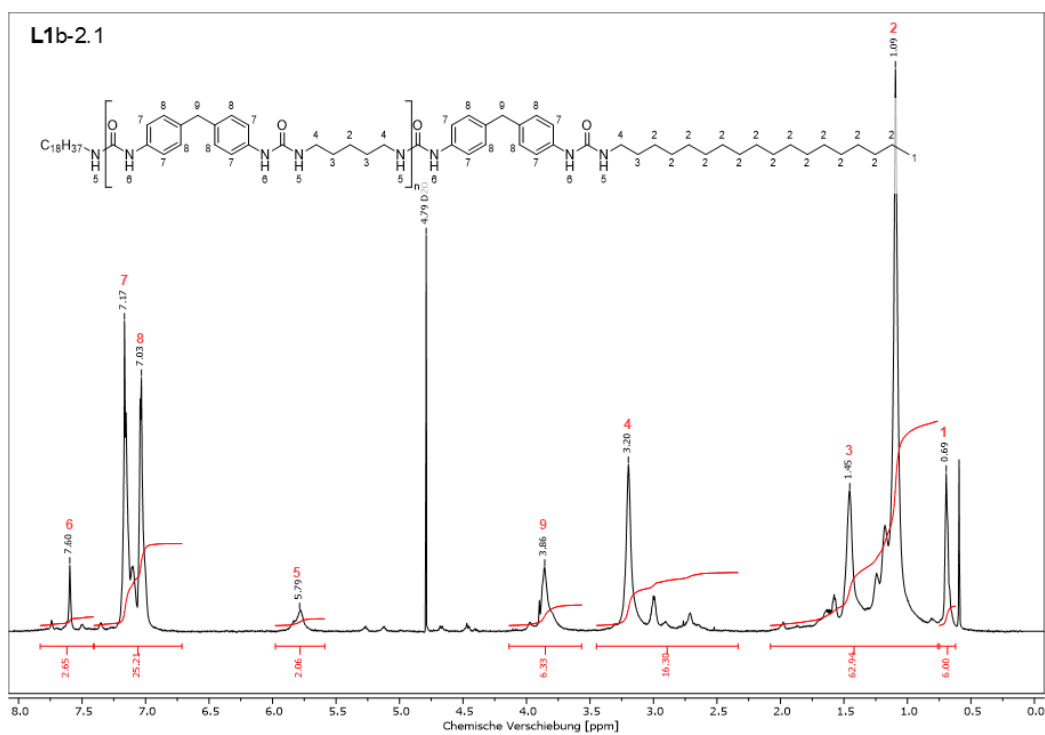


Abbildung 11.62: ^1H -NMR des extrahierten Verdickers aus Fett L1b-2.1 in H_2SO_4 mit Referenz D_2O .

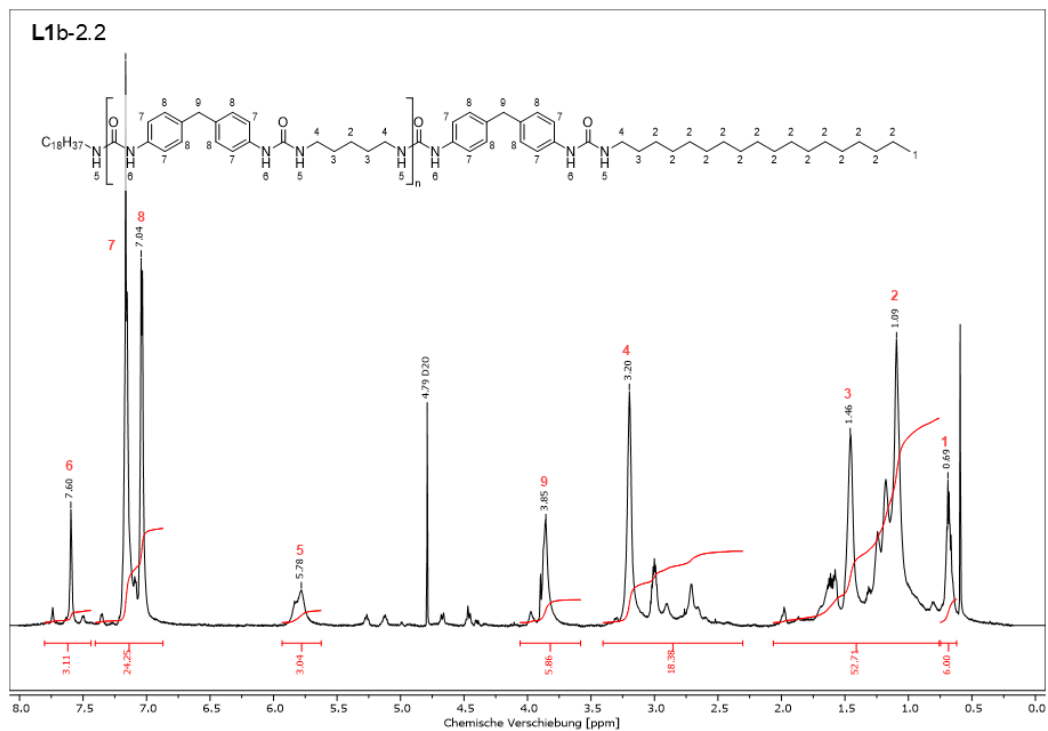


Abbildung 11.63: ^1H -NMR des extrahierten Verdickers aus Fett L1b-2.2 in H_2SO_4 mit Referenz D_2O .

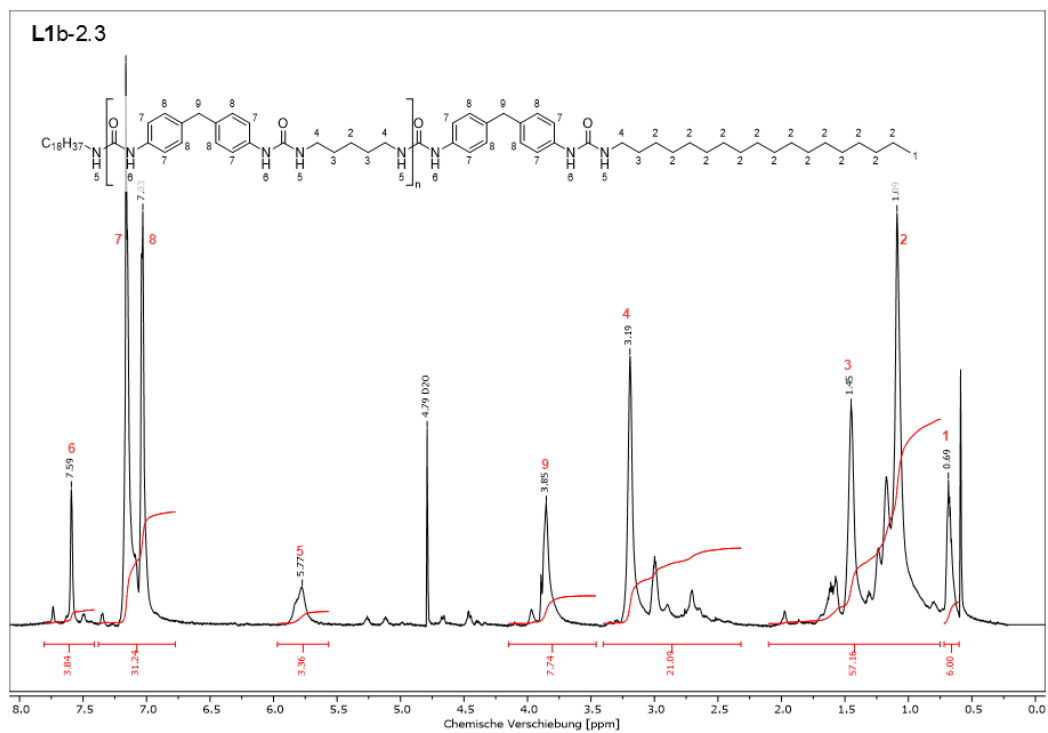


Abbildung 11.64: ^1H -NMR des extrahierten Verdickers aus Fett L1b-2.3 in H_2SO_4 mit Referenz D_2O .

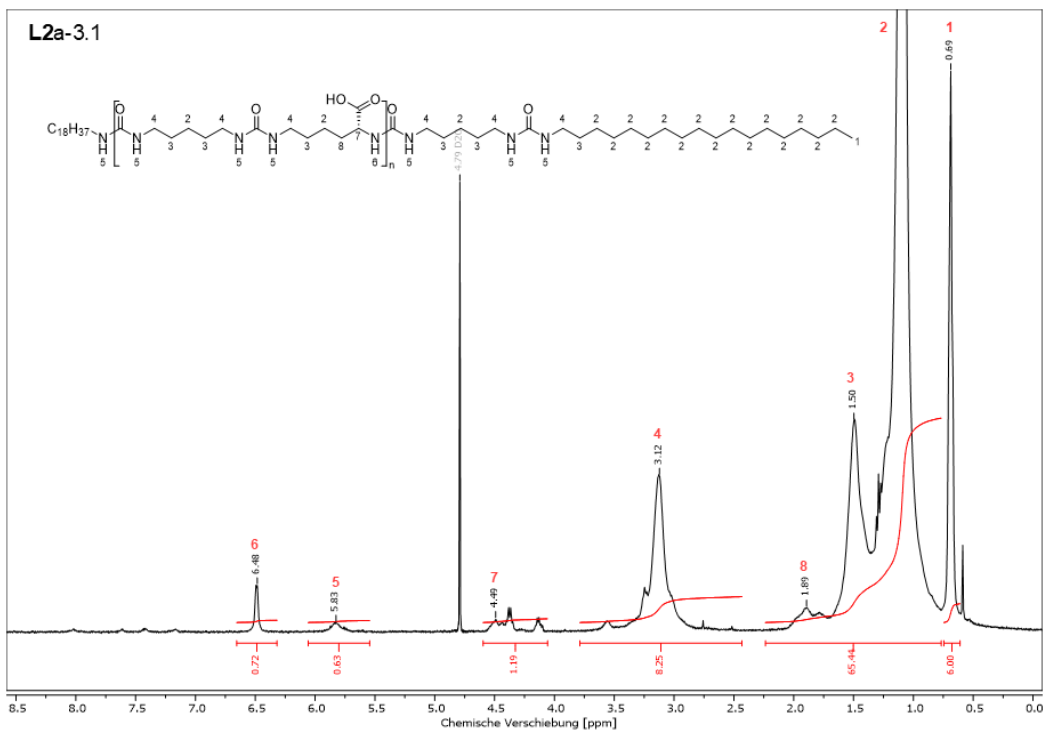


Abbildung 11.65: ^1H -NMR des extrahierten Verdickers aus Fett **L2a-3.1** in H_2SO_4 mit Referenz D_2O .

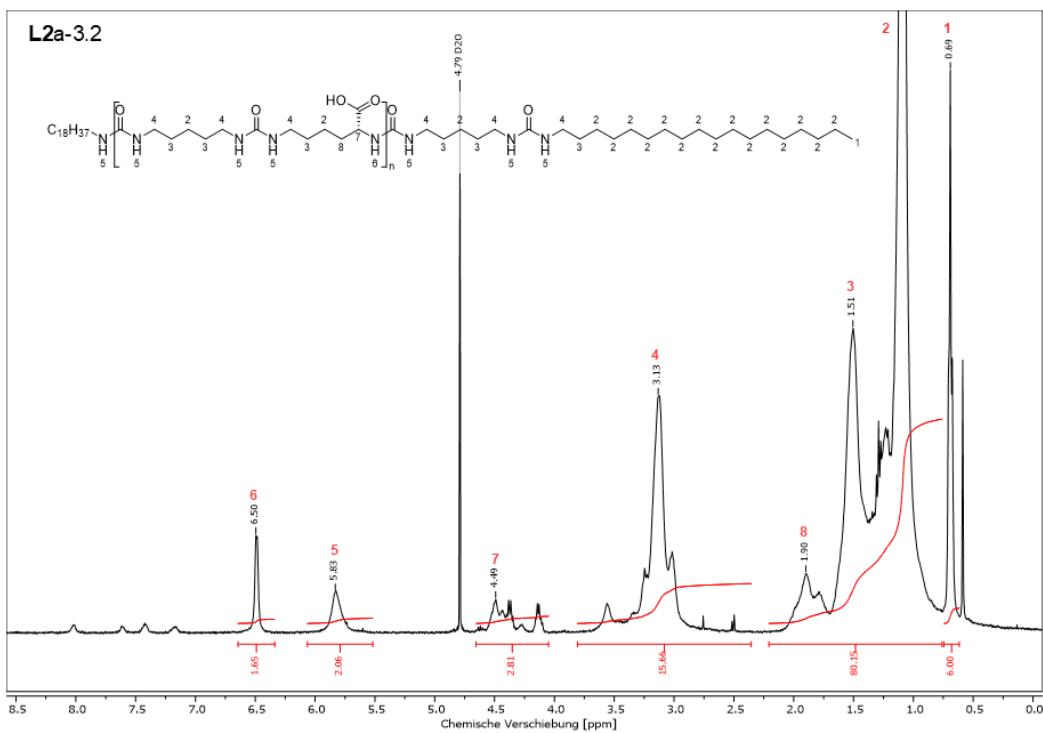


Abbildung 11.66: ^1H -NMR des extrahierten Verdickers aus Fett **L2a-3.2** in H_2SO_4 mit Referenz D_2O .

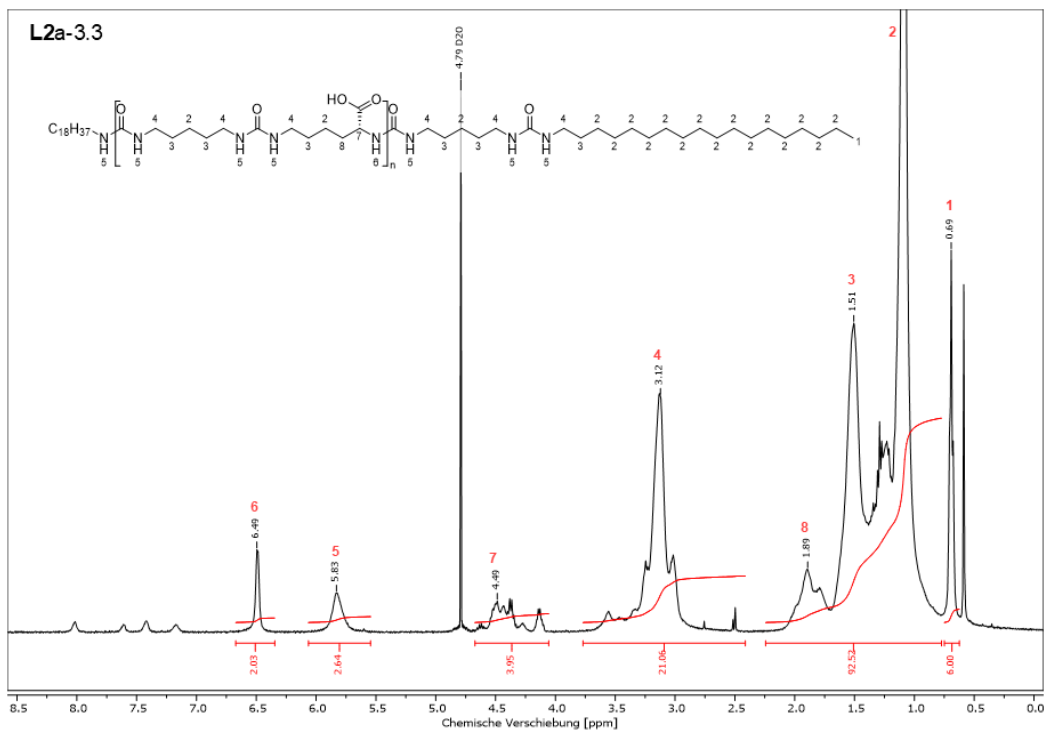


Abbildung 11.67: ¹H-NMR des extrahierten Verdickers aus Fett L2a-3.3 in H₂SO₄ mit Referenz D₂O.

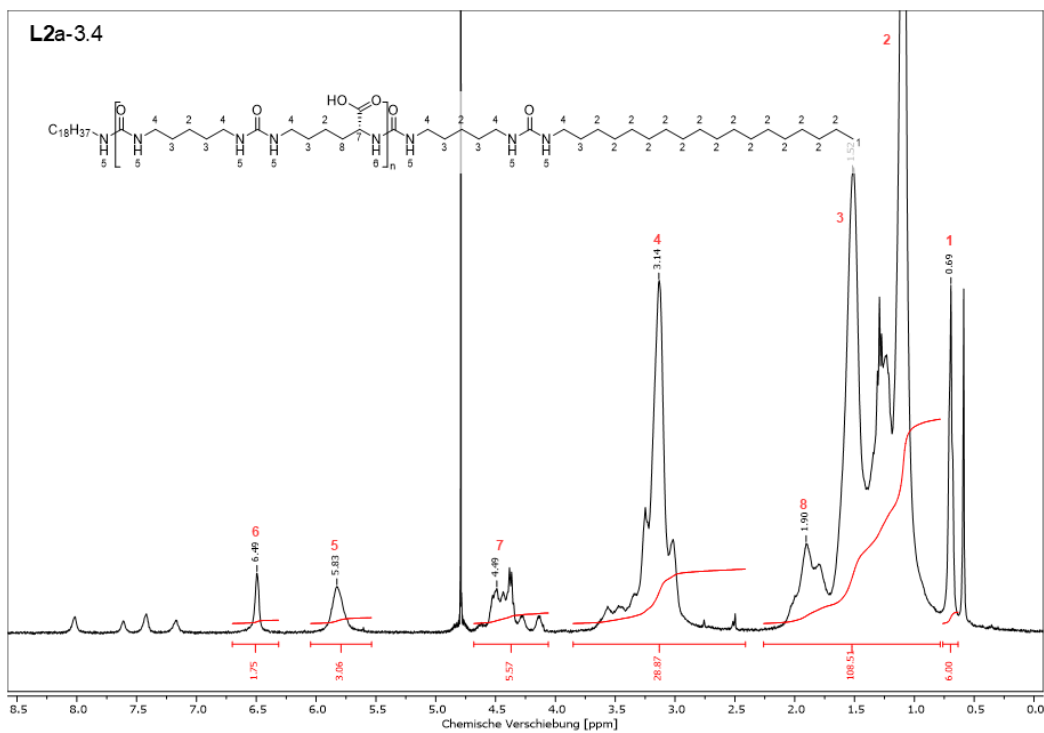


Abbildung 11.68: ¹H-NMR des extrahierten Verdickers aus Fett L2a-3.4 in H₂SO₄ mit Referenz D₂O.

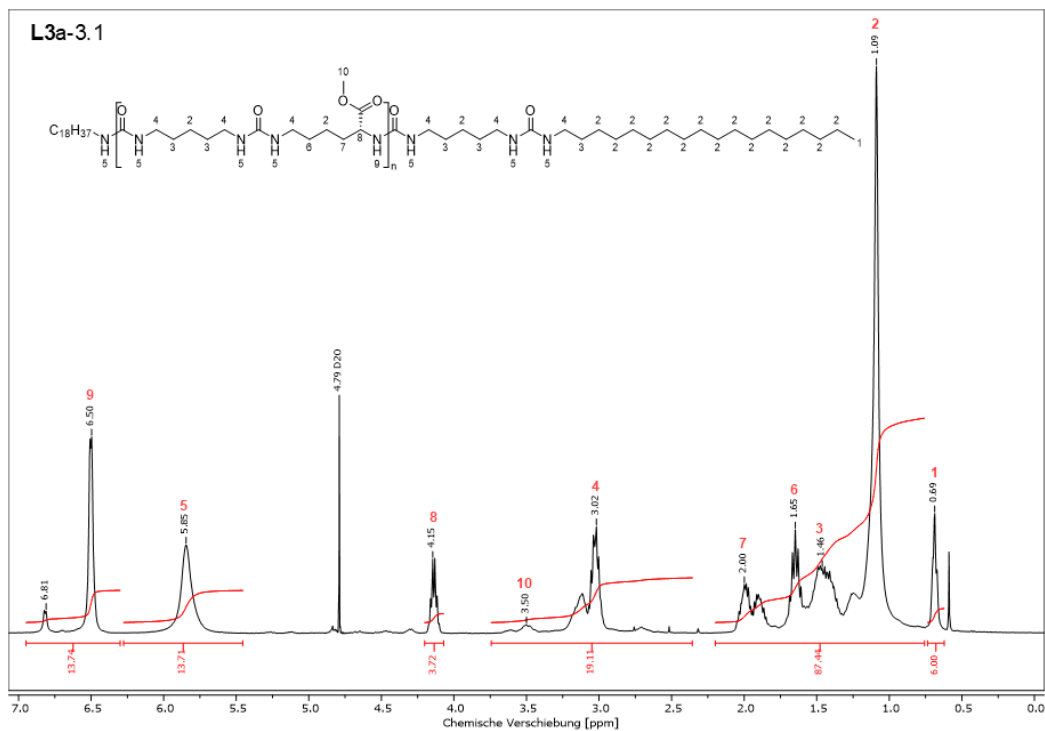


Abbildung 11.69: $^1\text{H-NMR}$ des extrahierten Verdickers aus Fett **L3a-3.1** in H_2SO_4 mit Referenz D_2O .

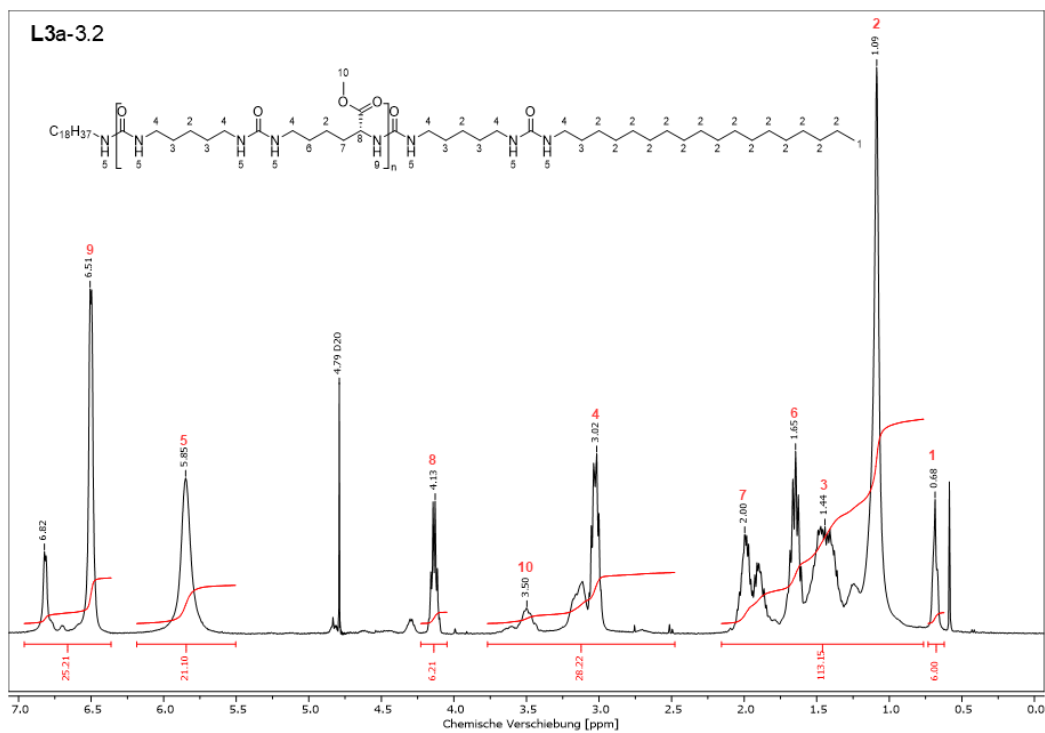


Abbildung 11.70: $^1\text{H-NMR}$ des extrahierten Verdickers aus Fett **L3a-3.2** in H_2SO_4 mit Referenz D_2O .

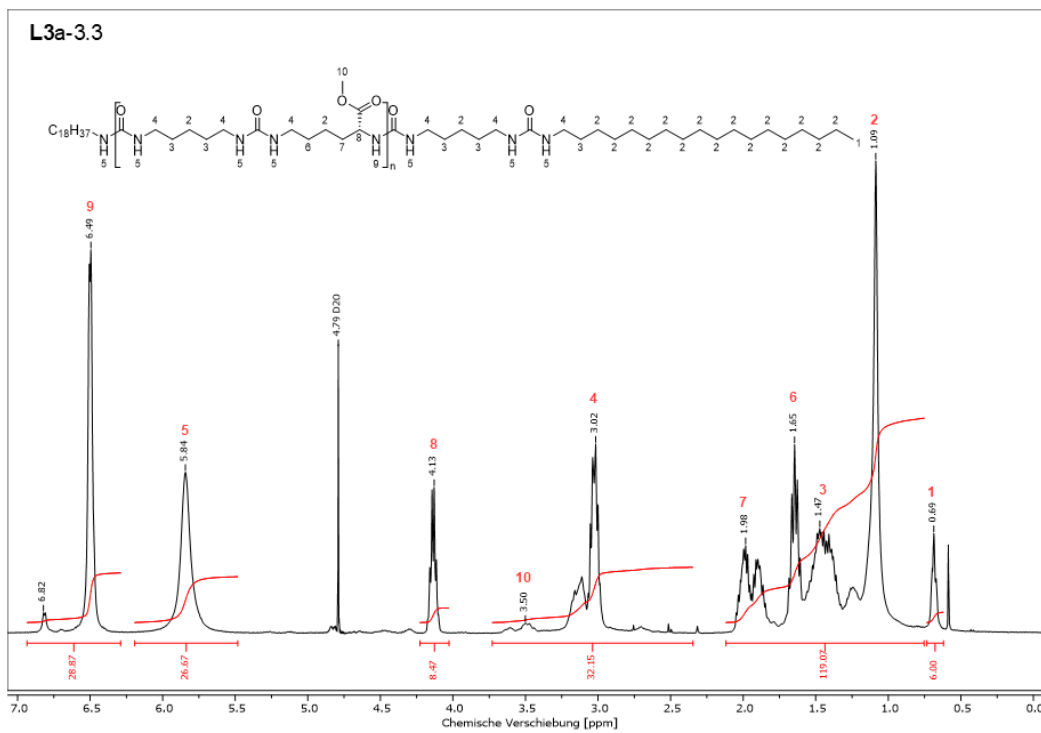


Abbildung 11.71: $^1\text{H-NMR}$ des extrahierten Verdickers aus Fett **L3a-3.3** in H_2SO_4 mit Referenz D_2O .

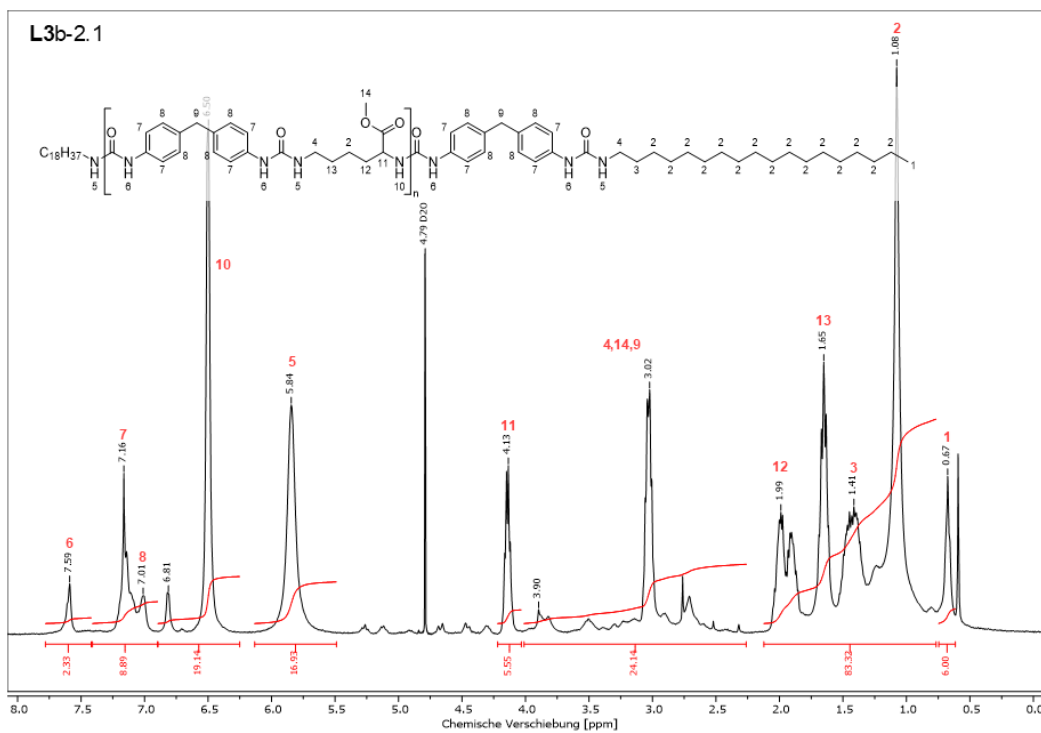


Abbildung 11.72: $^1\text{H-NMR}$ des extrahierten Verdickers aus Fett **L3b-2.1** in H_2SO_4 mit Referenz D_2O .

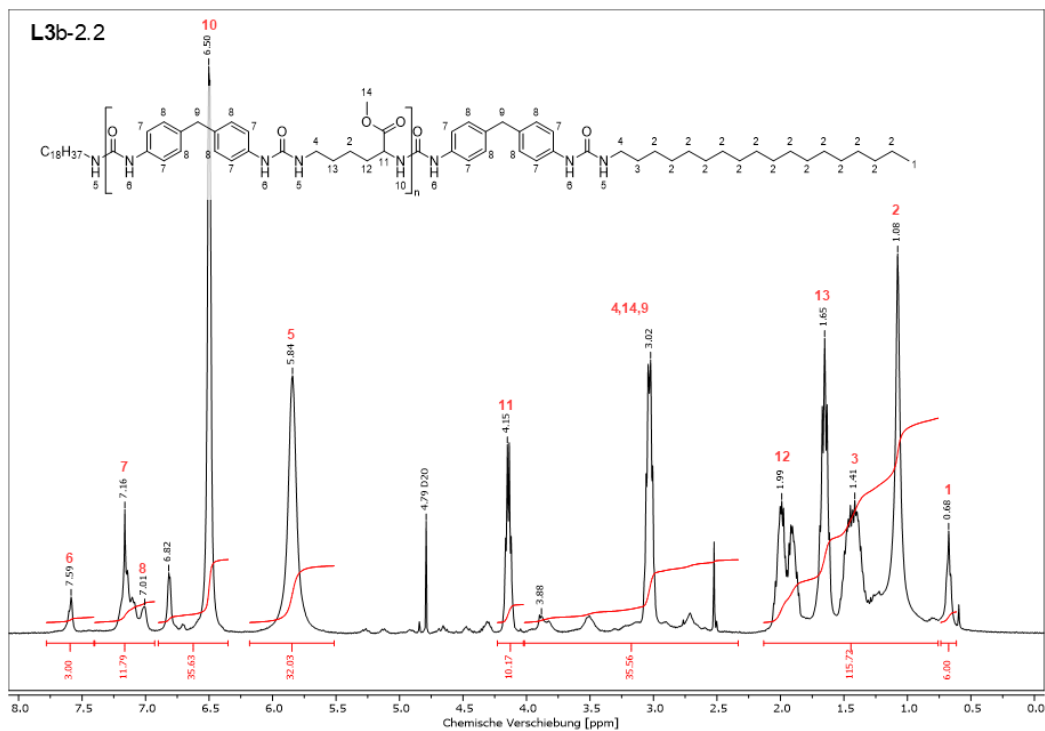


Abbildung 11.73: $^1\text{H-NMR}$ des extrahierten Verdickers aus Fett **L3b-2.2** in H_2SO_4 mit Referenz D_2O .

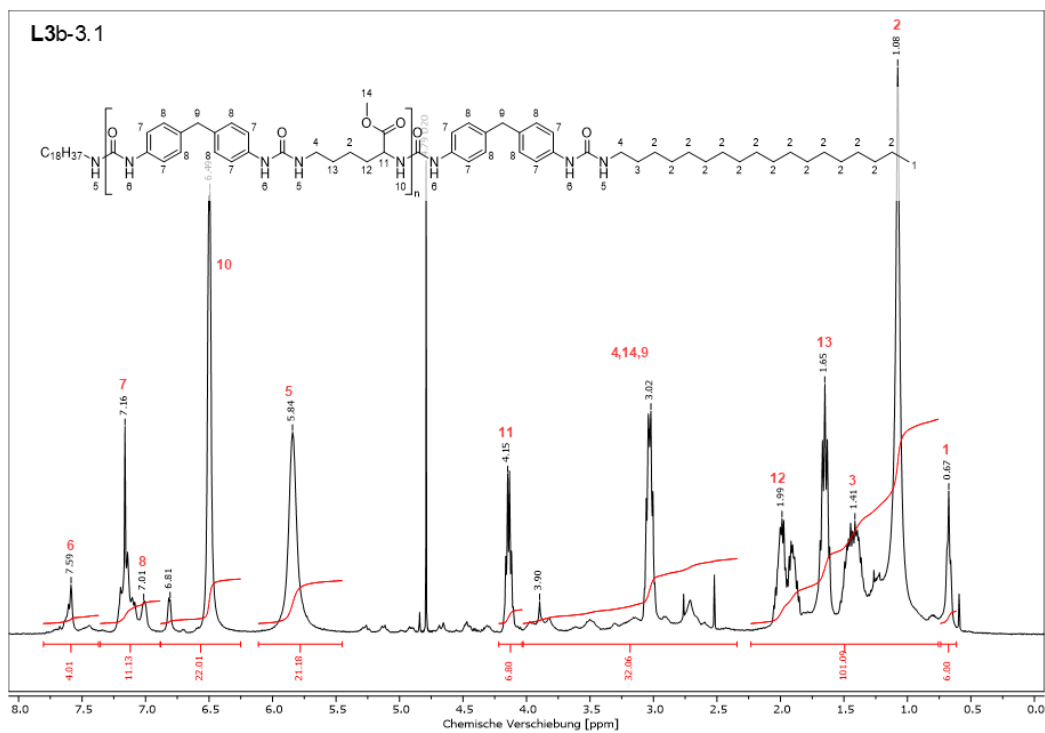


Abbildung 11.74: $^1\text{H-NMR}$ des extrahierten Verdickers aus Fett **L3b-3.1** in H_2SO_4 mit Referenz D_2O .

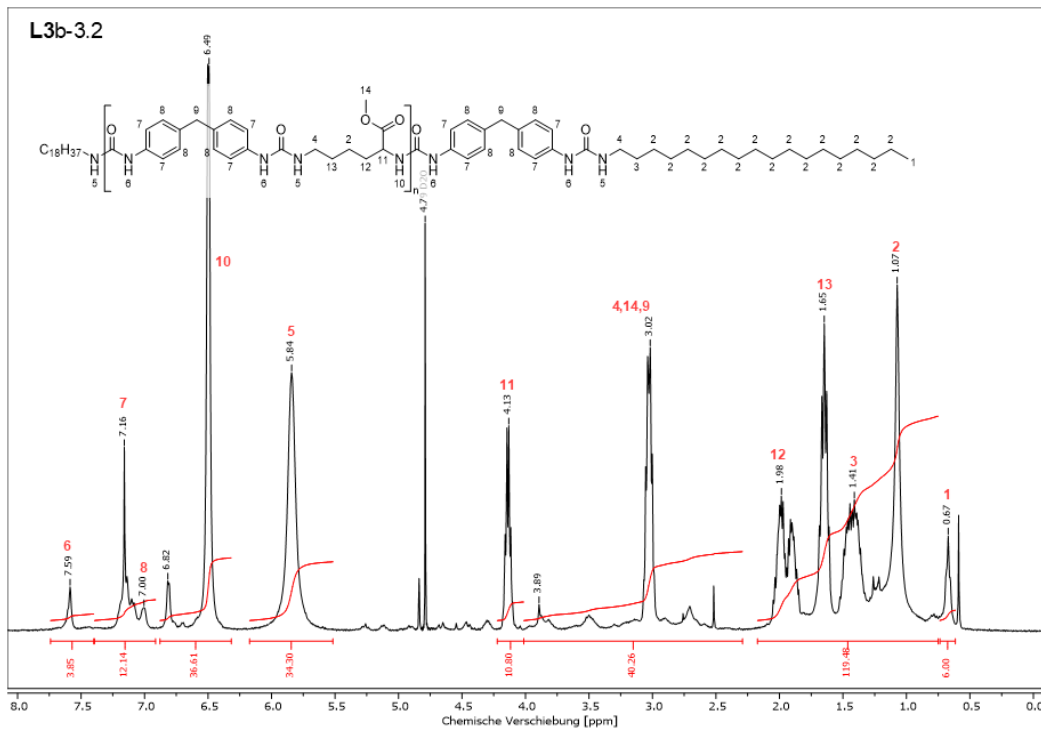


Abbildung 11.75: $^1\text{H-NMR}$ des extrahierten Verdickers aus Fett **L3b-3.2** in H_2SO_4 mit Referenz D_2O .

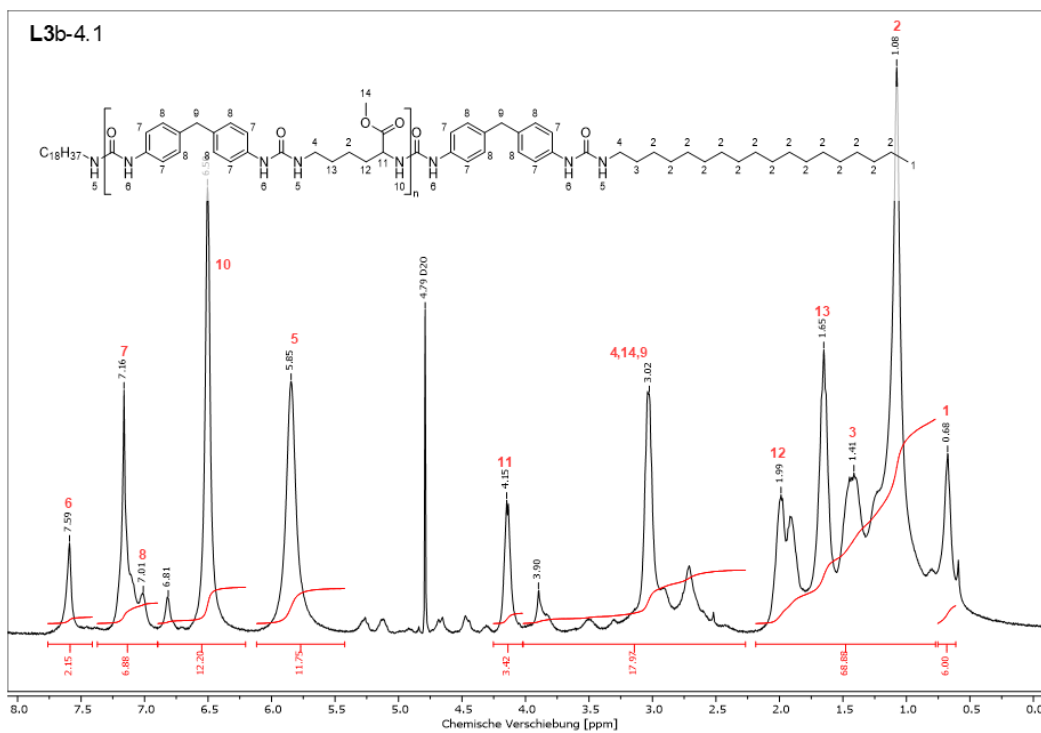


Abbildung 11.76: $^1\text{H-NMR}$ des extrahierten Verdickers aus Fett **L3b-4.1** in H_2SO_4 mit Referenz D_2O .

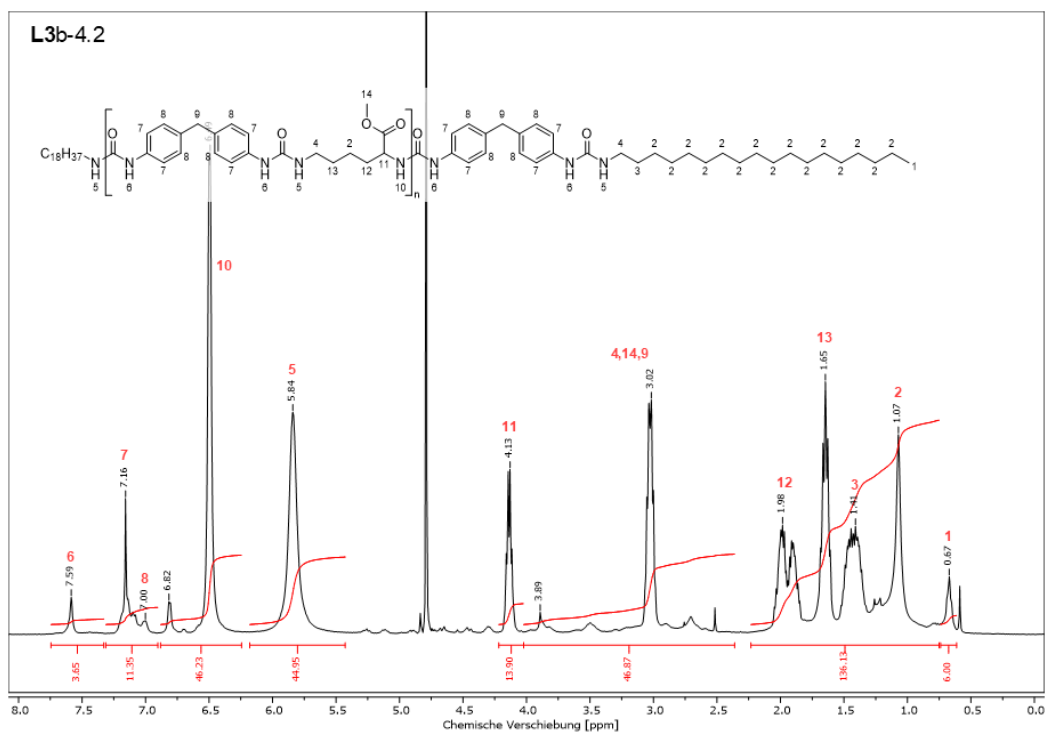


Abbildung 11.77: ^1H -NMR des extrahierten Verdickers aus Fett **L3b-4.2** in H_2SO_4 mit Referenz D_2O .

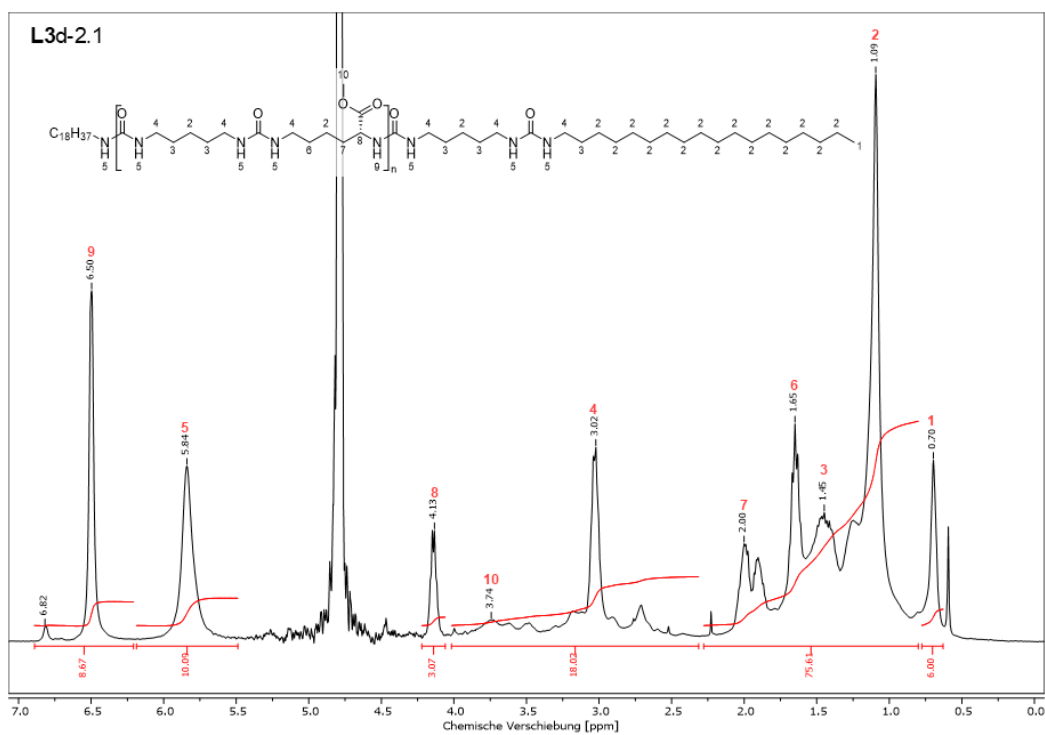


Abbildung 11.78: ^1H -NMR des extrahierten Verdickers aus Fett **L3d-2.1** in H_2SO_4 mit Referenz D_2O .

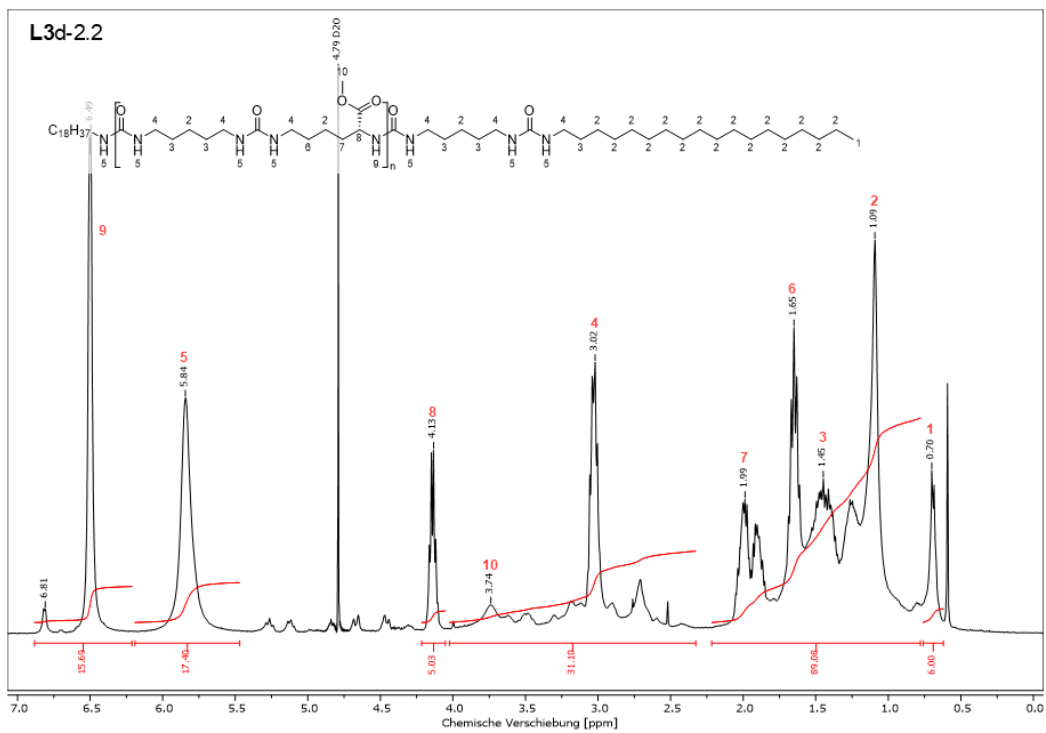


Abbildung 11.79: $^1\text{H-NMR}$ des extrahierten Verdickers aus Fett L3d-2.2 in H_2SO_4 mit Referenz D_2O .

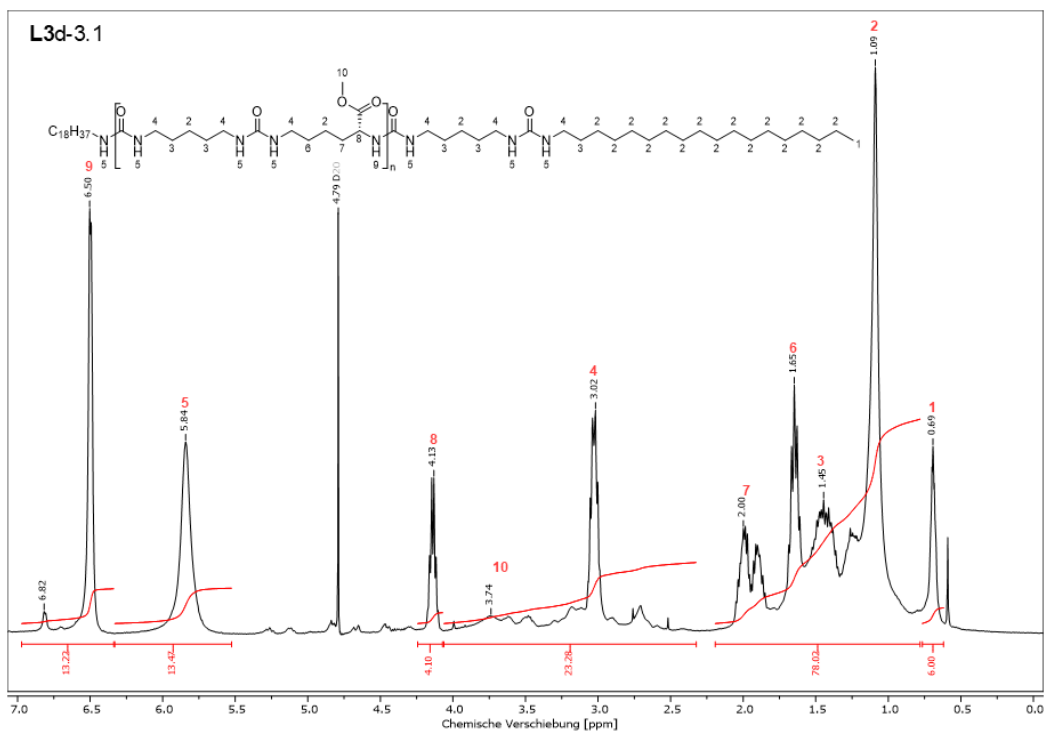


Abbildung 11.80: $^1\text{H-NMR}$ des extrahierten Verdickers aus Fett L3d-3.1 in H_2SO_4 mit Referenz D_2O .

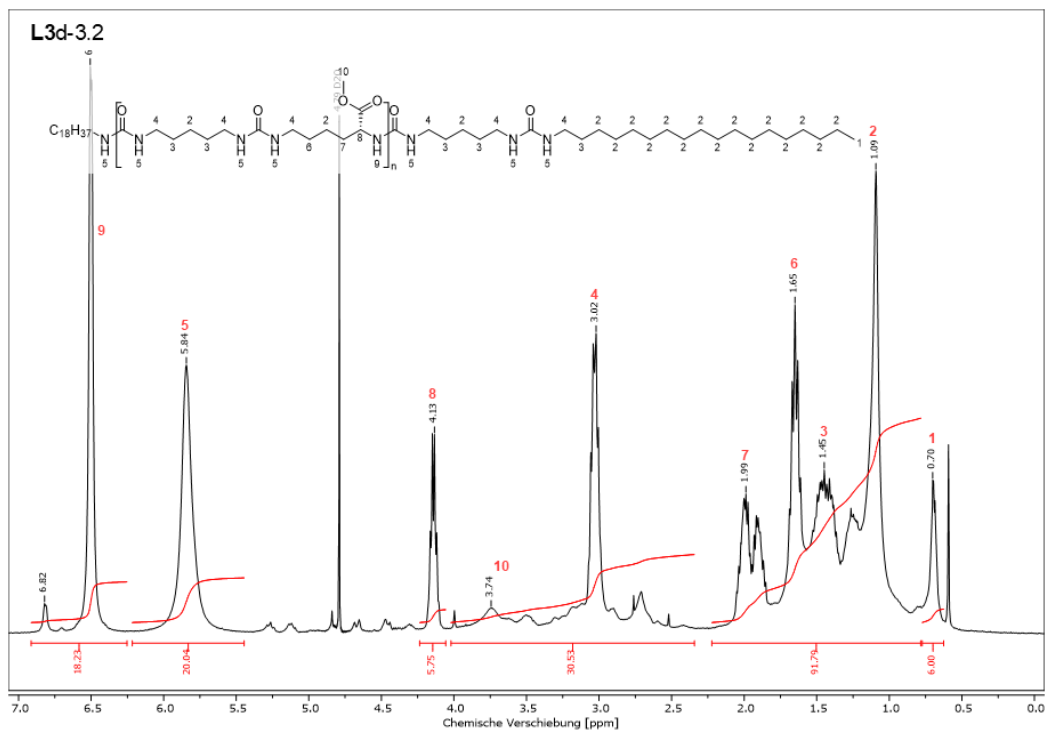


Abbildung 11.81: $^1\text{H-NMR}$ des extrahierten Verdickers aus Fett **L3d-3.2** in H_2SO_4 mit Referenz D_2O .

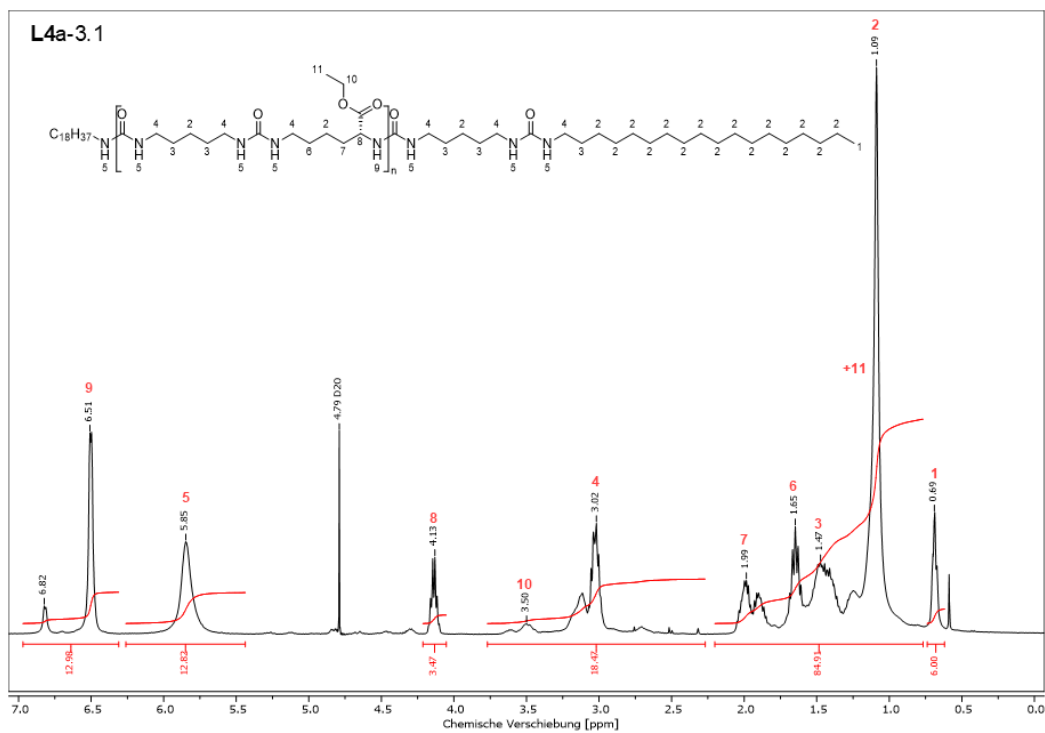


Abbildung 11.82: $^1\text{H-NMR}$ des extrahierten Verdickers aus Fett **L4a-3.1** in H_2SO_4 mit Referenz D_2O .

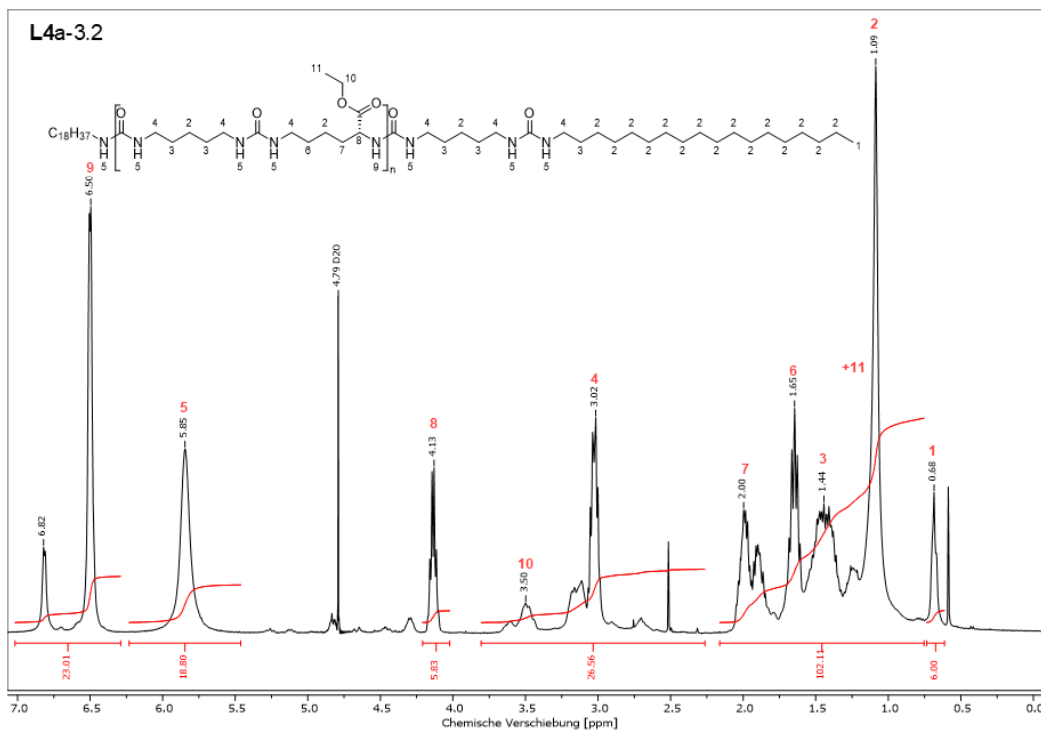


Abbildung 11.83: $^1\text{H-NMR}$ des extrahierten Verdickers aus Fett **L4a-3.2** in H_2SO_4 mit Referenz D_2O .

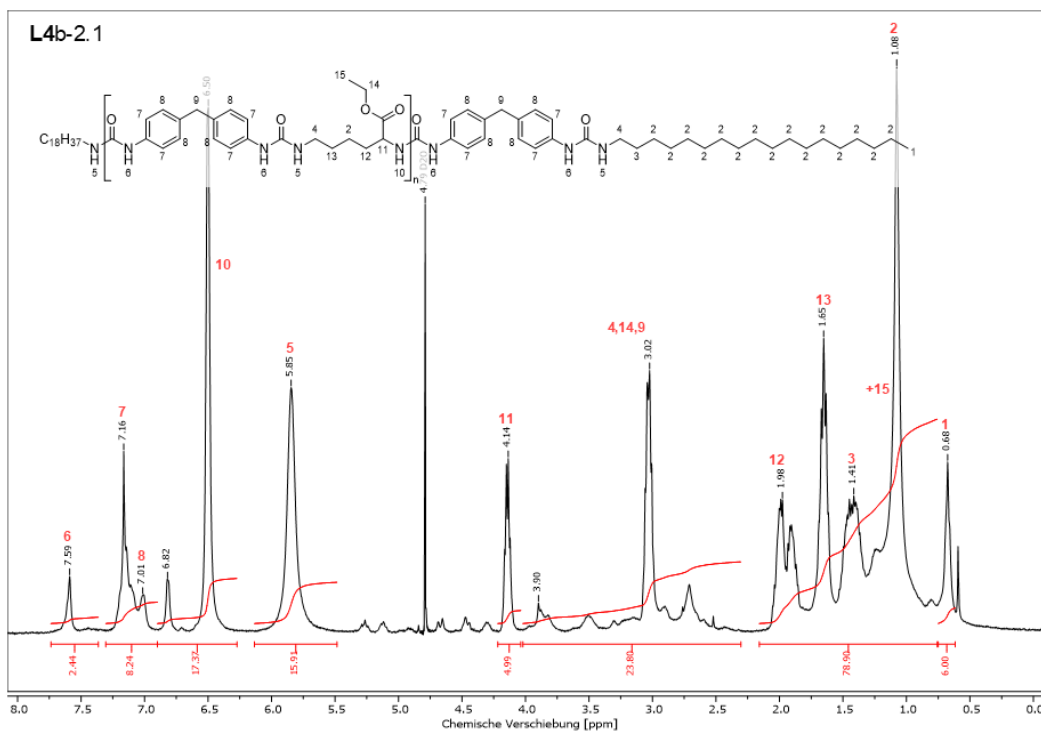


Abbildung 11.84: $^1\text{H-NMR}$ des extrahierten Verdickers aus Fett **L4b-2.1** in H_2SO_4 mit Referenz D_2O .

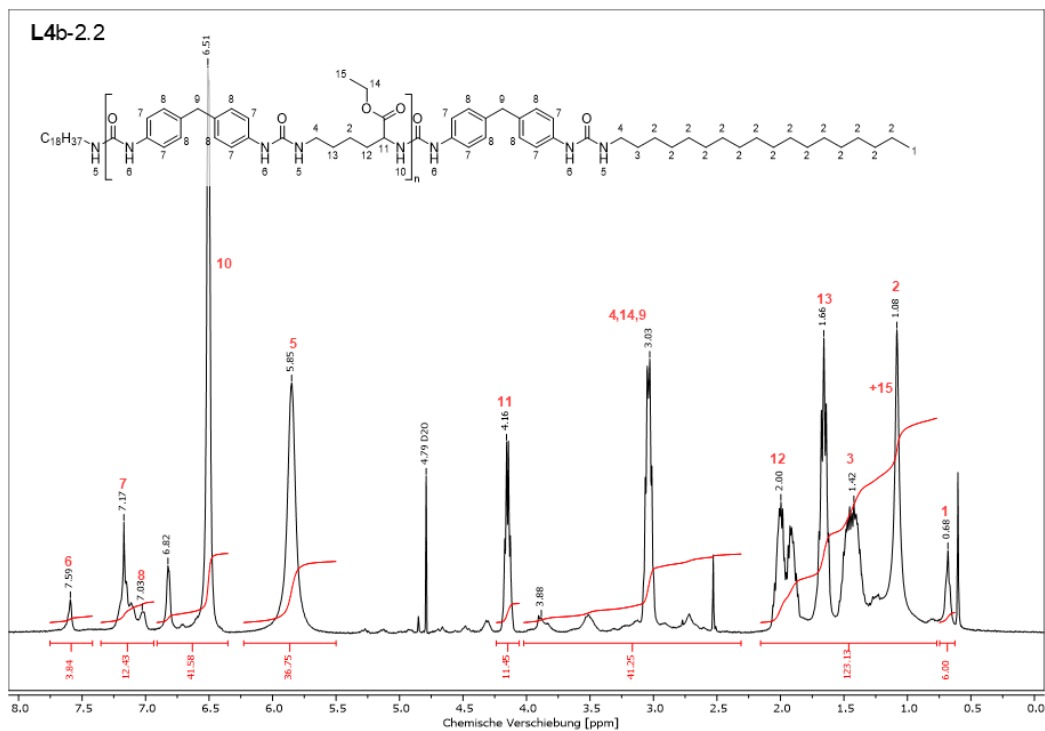


Abbildung 11.85: $^1\text{H-NMR}$ des extrahierten Verdickers aus Fett L4b-2.2 in H_2SO_4 mit Referenz D_2O .

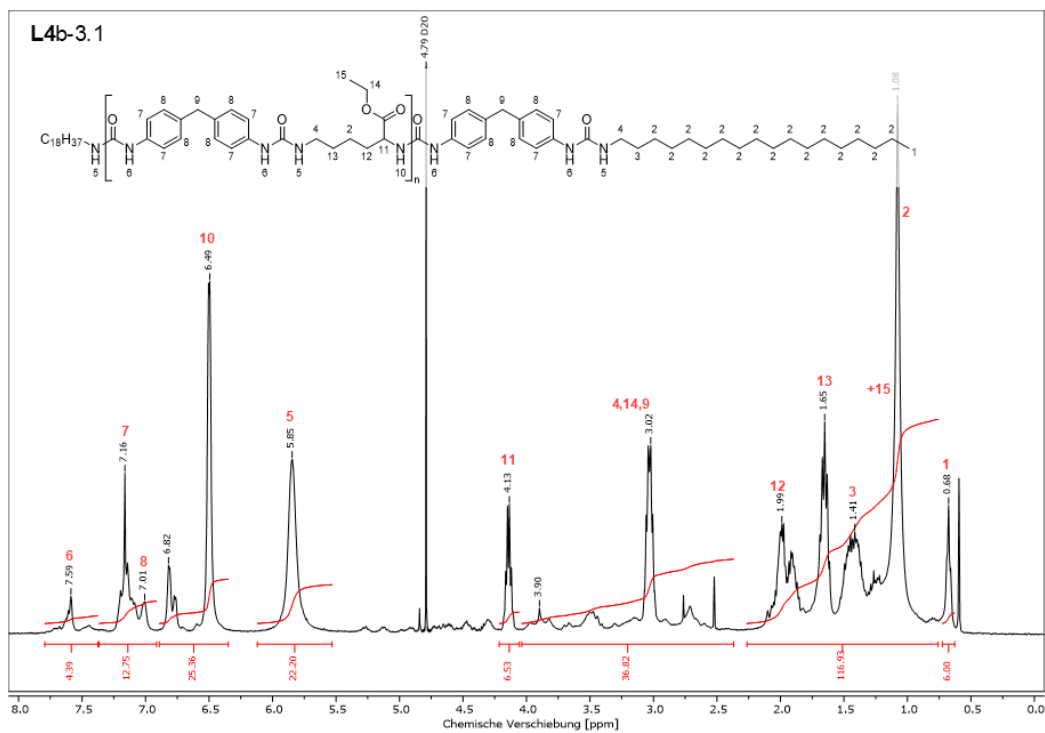


Abbildung 11.86: $^1\text{H-NMR}$ des extrahierten Verdickers aus Fett L4b-3.1 in H_2SO_4 mit Referenz D_2O .

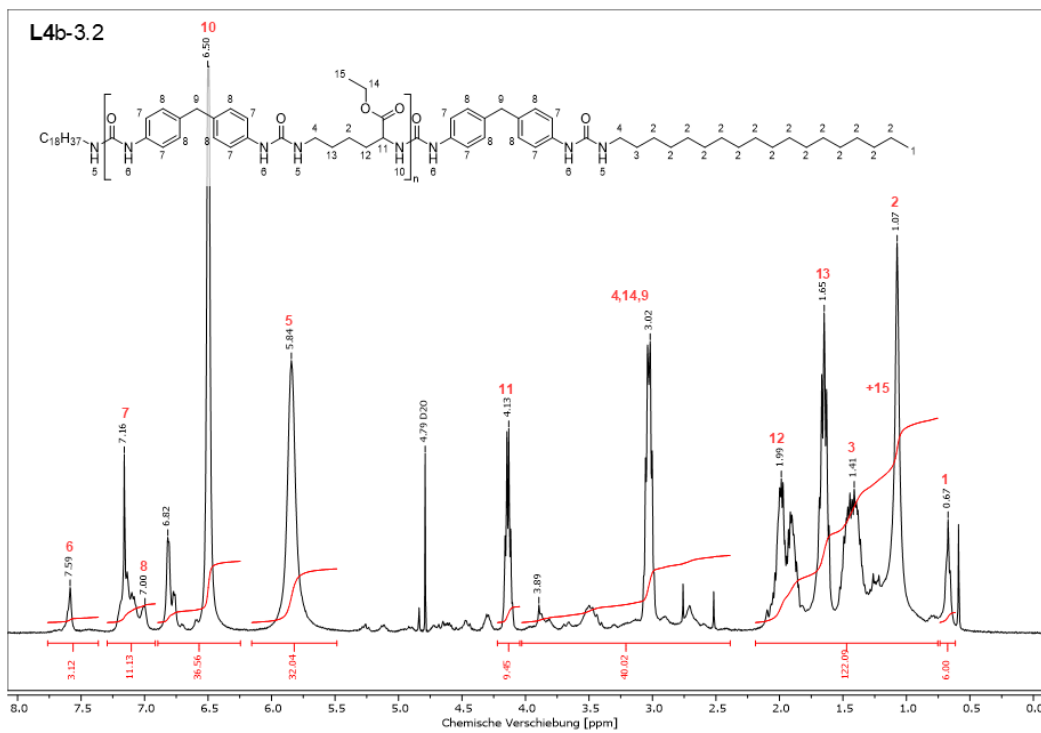


Abbildung 11.87: $^1\text{H-NMR}$ des extrahierten Verdickers aus Fett **L4b-3.2** in H_2SO_4 mit Referenz D_2O .

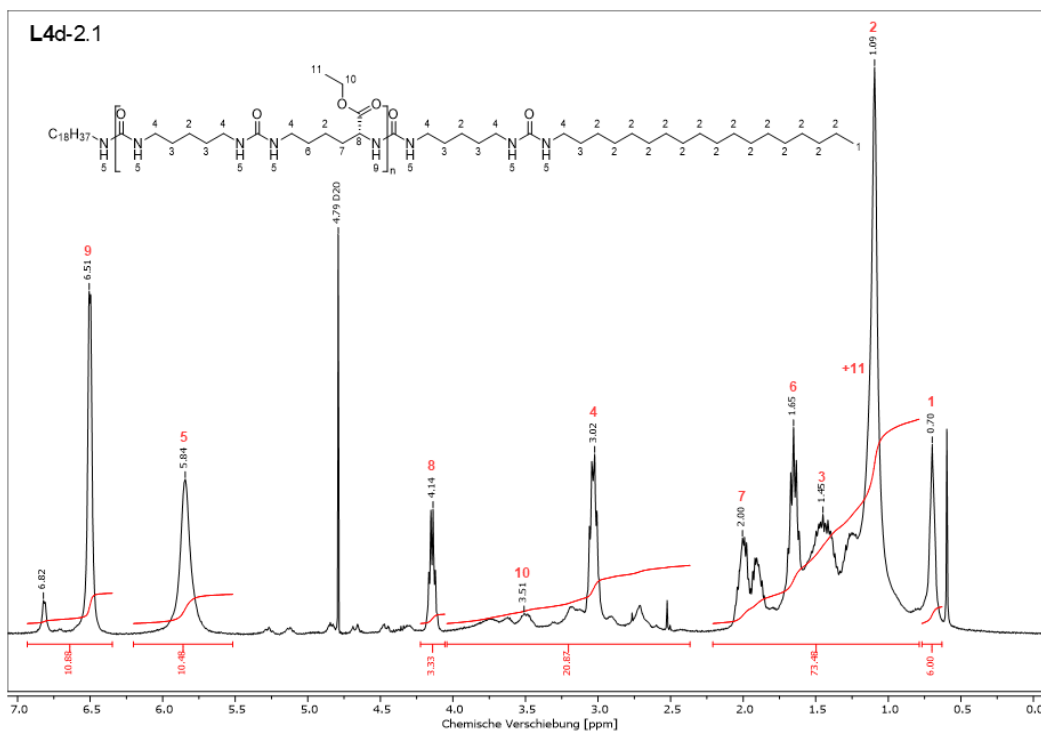


Abbildung 11.88: $^1\text{H-NMR}$ des extrahierten Verdickers aus Fett **L4d-2.1** in H_2SO_4 mit Referenz D_2O .

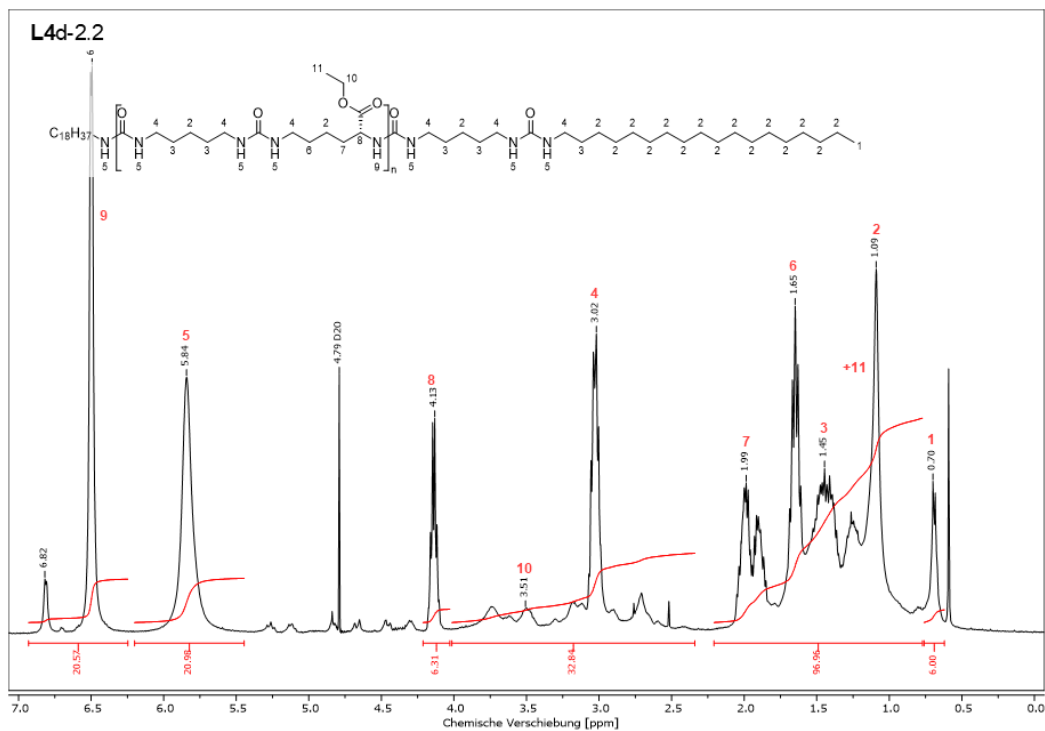


Abbildung 11.89: $^1\text{H-NMR}$ des extrahierten Verdickers aus Fett **L4d-2.2** in H_2SO_4 mit Referenz D_2O .

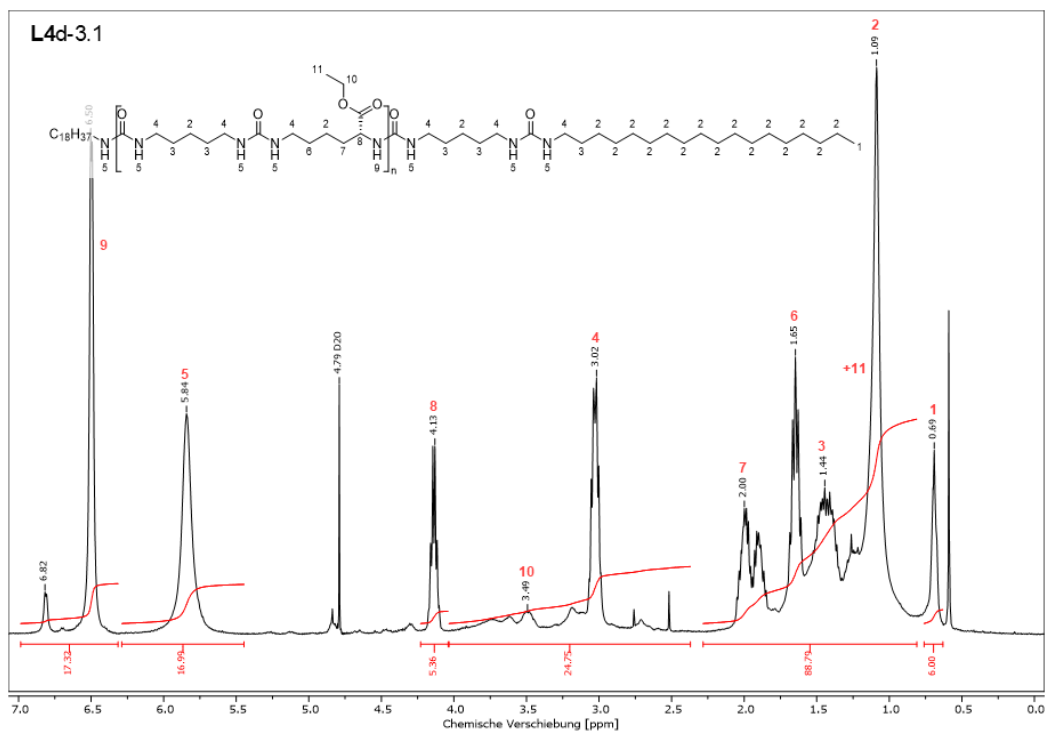


Abbildung 11.90: $^1\text{H-NMR}$ des extrahierten Verdickers aus Fett **L4d-3.1** in H_2SO_4 mit Referenz D_2O .

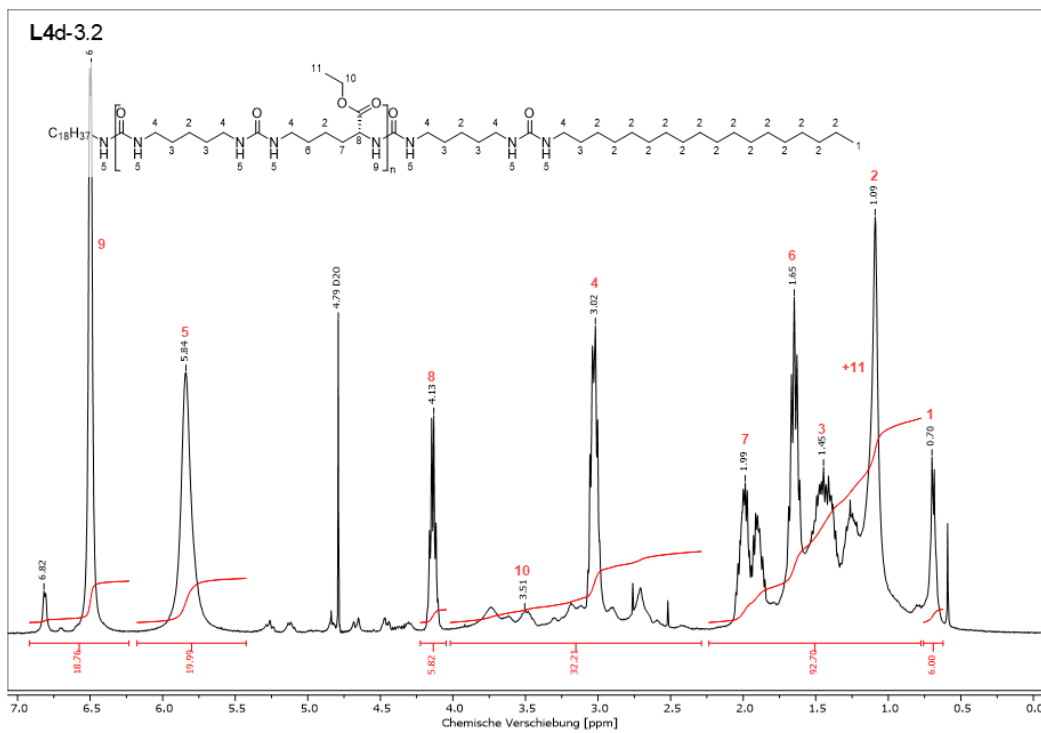


Abbildung 11.91: ^1H -NMR des extrahierten Verdickers aus Fett **L4d-3.2** in H_2SO_4 mit Referenz D_2O .

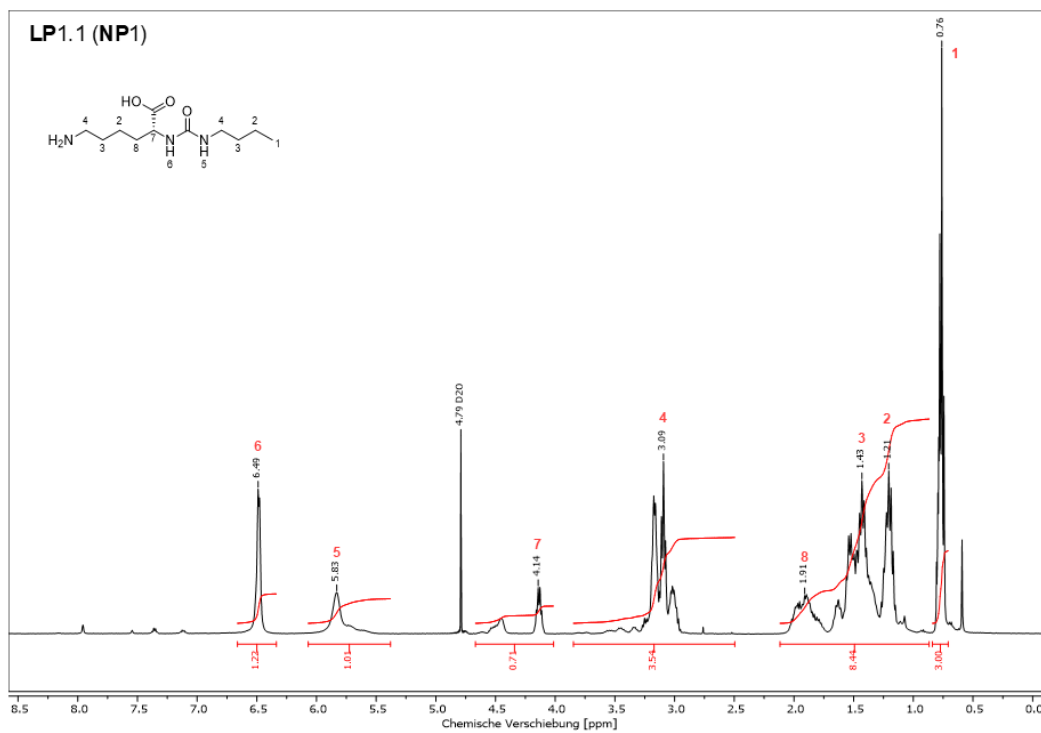


Abbildung 11.92: ^1H -NMR des extrahierten Verdickers aus Fett **LP1.1** in H_2SO_4 mit Referenz D_2O .

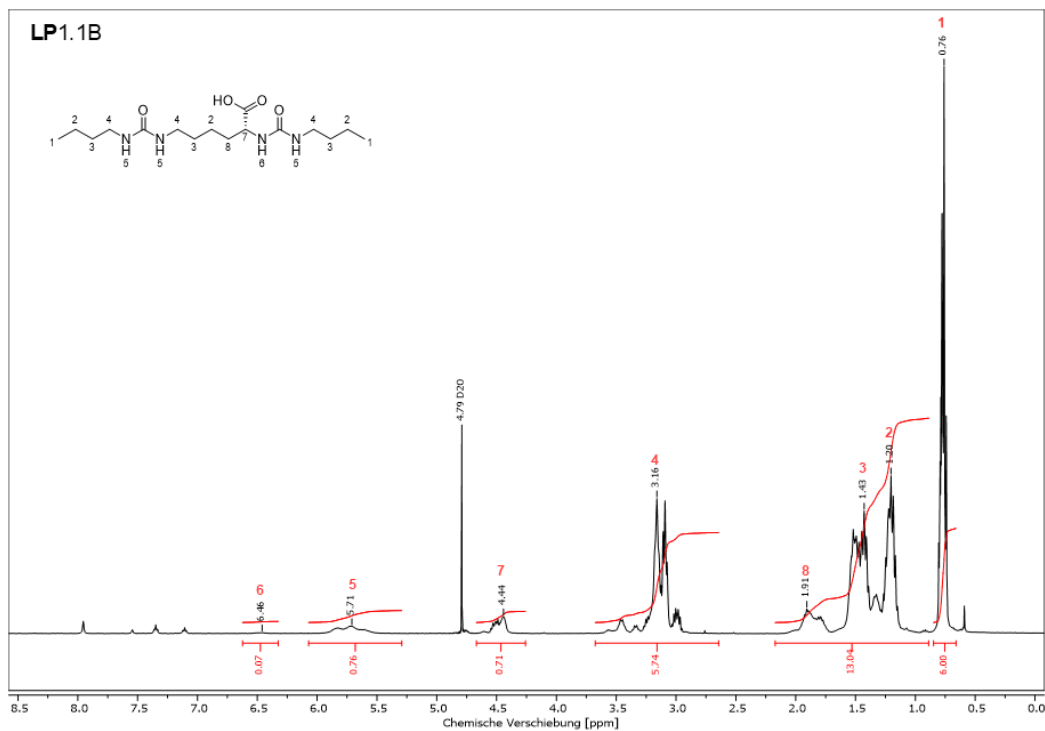


Abbildung 11.93: $^1\text{H-NMR}$ des extrahierten Verdickers aus Fett LP1.1B in H_2SO_4 mit Referenz D_2O .

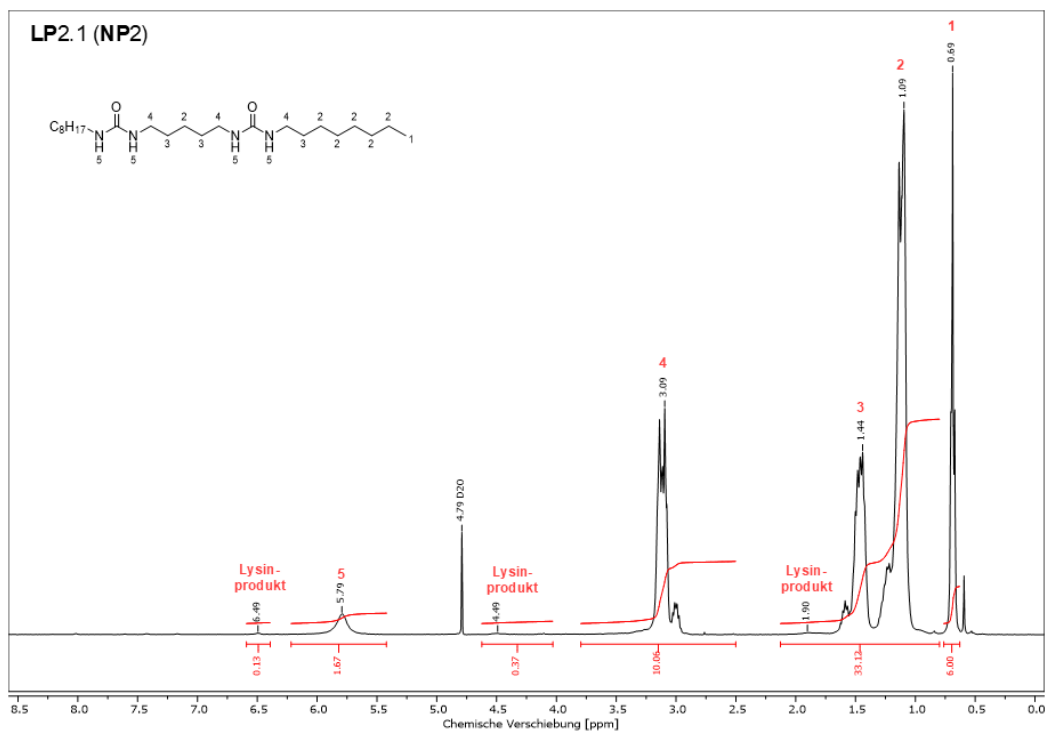


Abbildung 11.94: $^1\text{H-NMR}$ des extrahierten Verdickers aus Fett LP2.1 in H_2SO_4 mit Referenz D_2O .

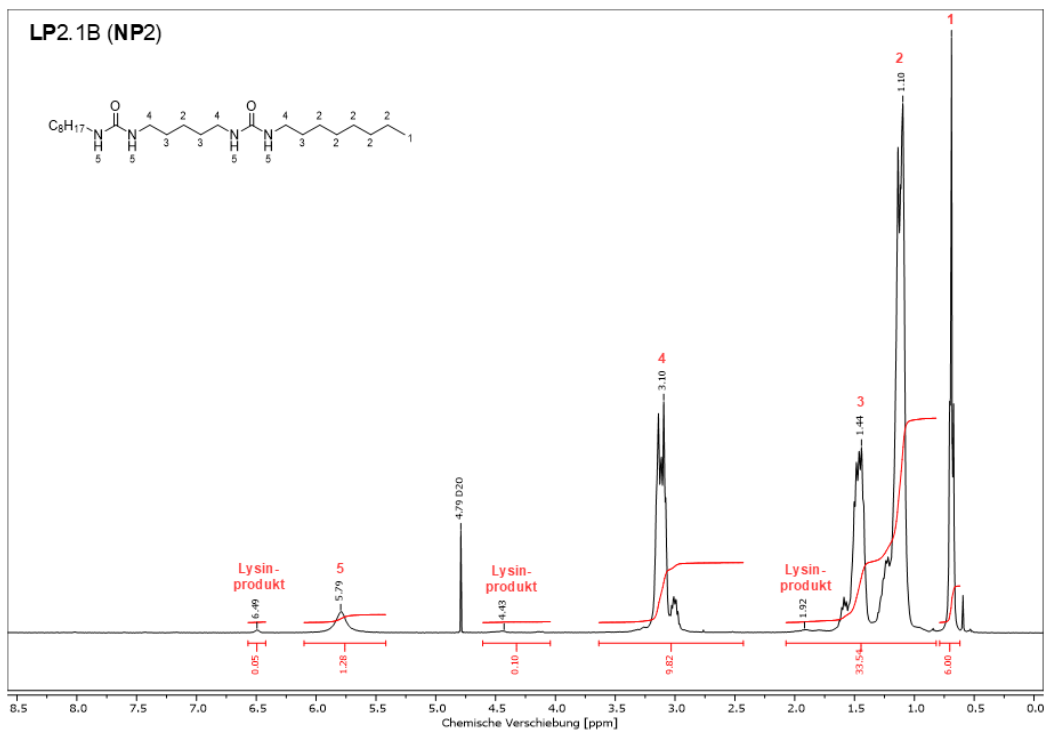


Abbildung 11.95: $^1\text{H-NMR}$ des extrahierten Verdickers aus Fett LP2.1B in H_2SO_4 mit Referenz D_2O .

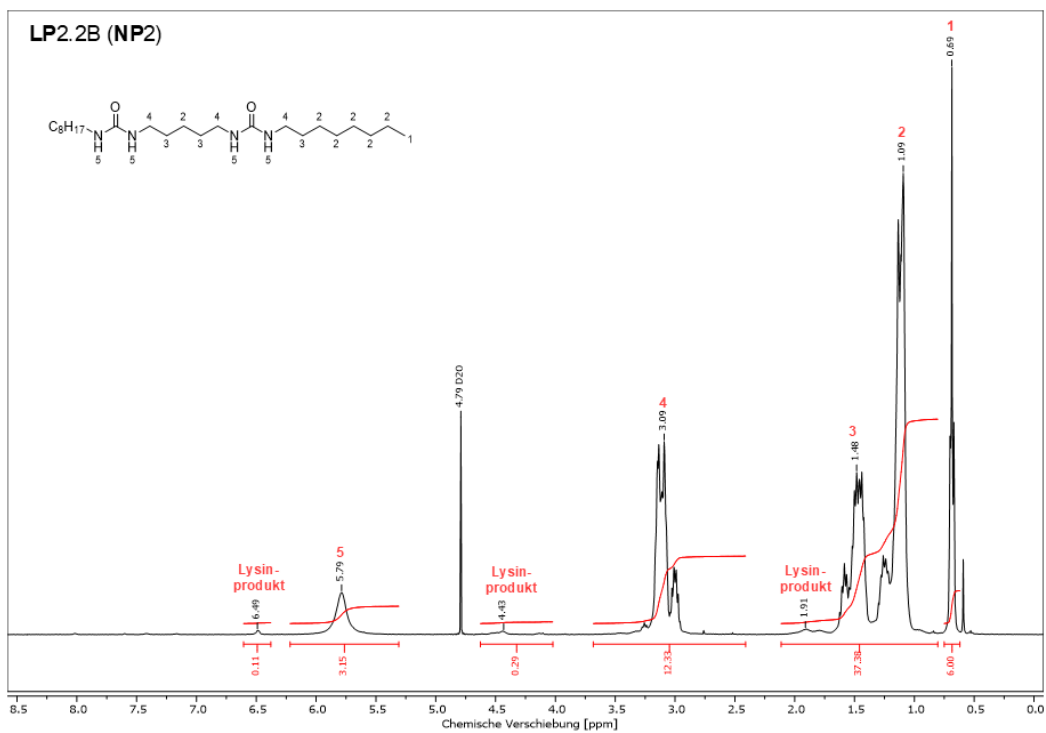


Abbildung 11.96: $^1\text{H-NMR}$ des extrahierten Verdickers aus Fett LP2.2B in H_2SO_4 mit Referenz D_2O .

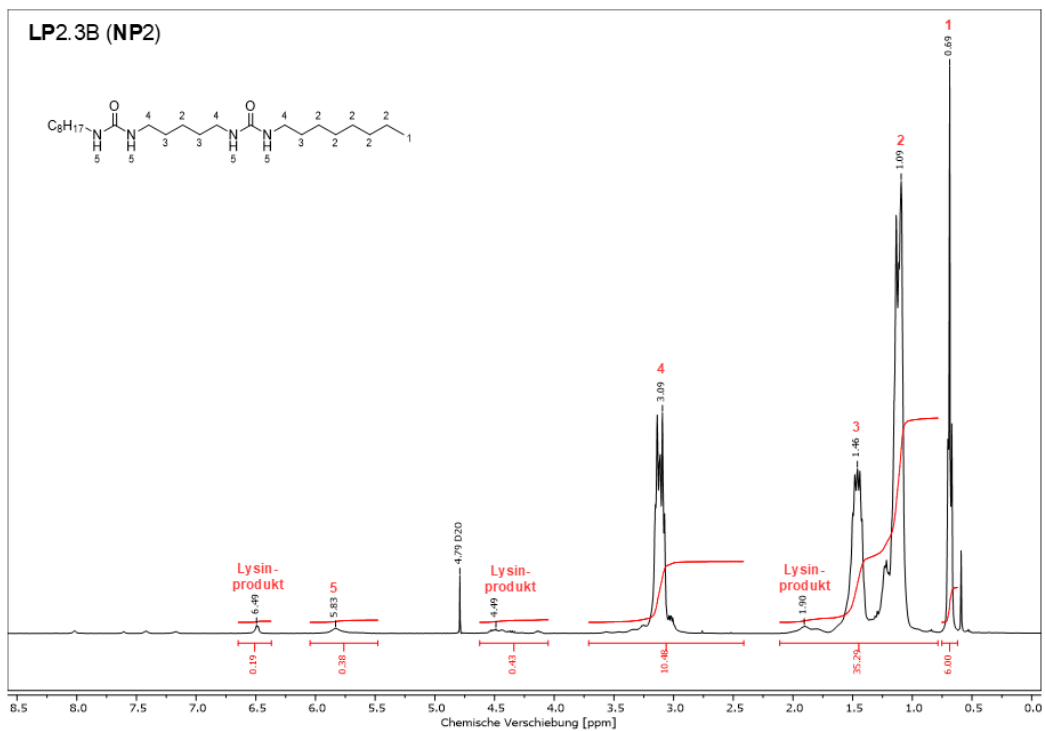


Abbildung 11.97: $^1\text{H-NMR}$ des extrahierten Verdickers aus Fett LP2.3B (NP2) in H_2SO_4 mit Referenz D_2O .

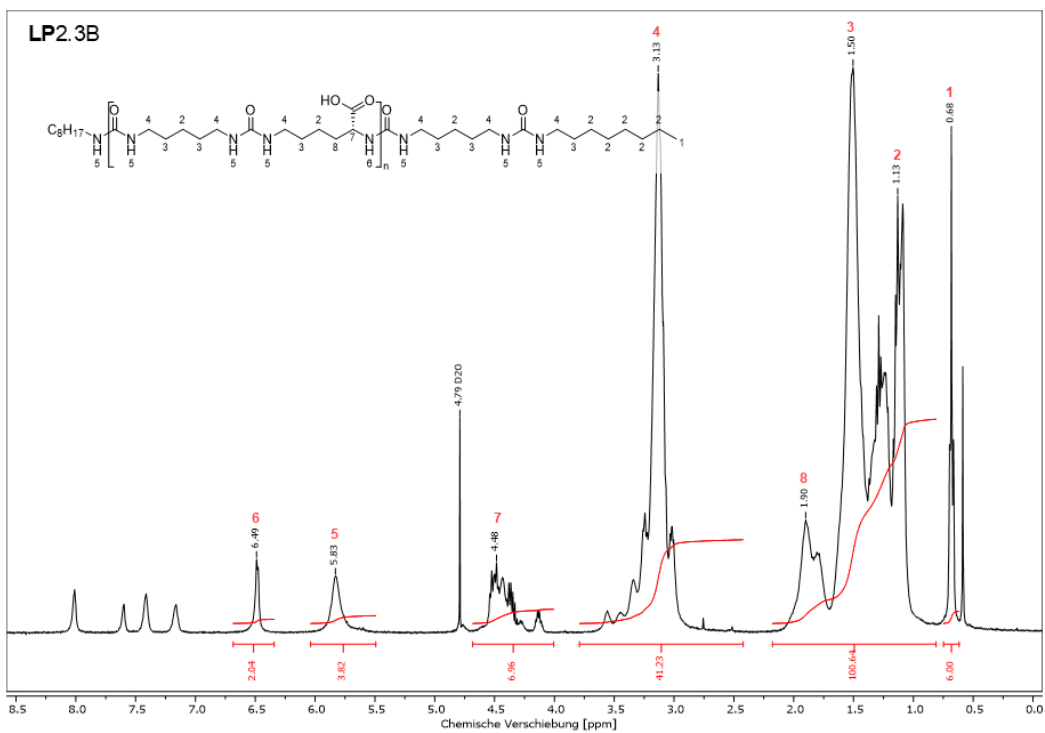


Abbildung 11.98: $^1\text{H-NMR}$ des extrahierten Verdickers aus Fett LP2.3B in H_2SO_4 mit Referenz D_2O .

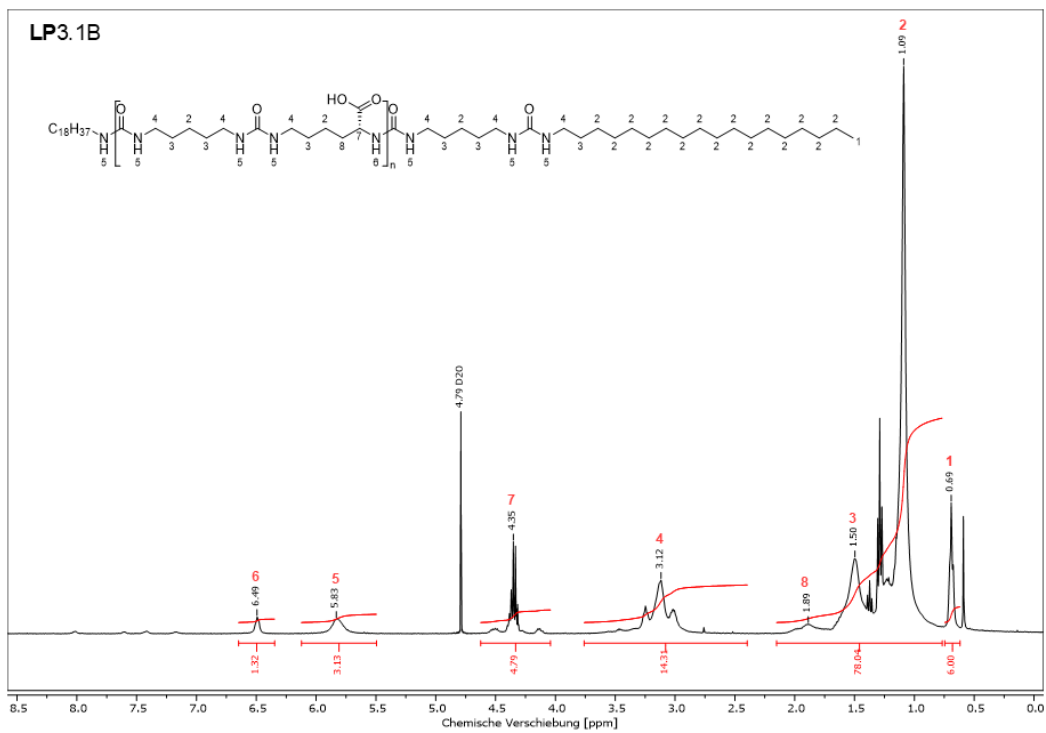


Abbildung 11.99: $^1\text{H-NMR}$ des extrahierten Verdickers aus Fett LP3.1B in H_2SO_4 mit Referenz D_2O .

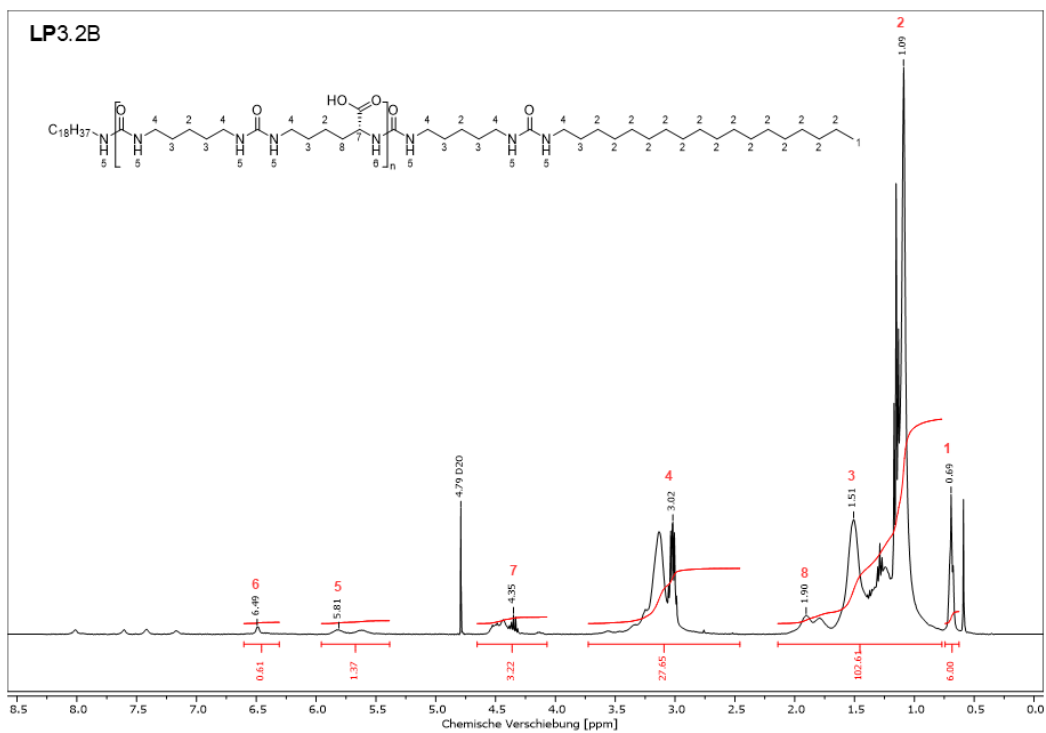


Abbildung 11.100: $^1\text{H-NMR}$ des extrahierten Verdickers aus Fett LP3.3B in H_2SO_4 mit Referenz D_2O .

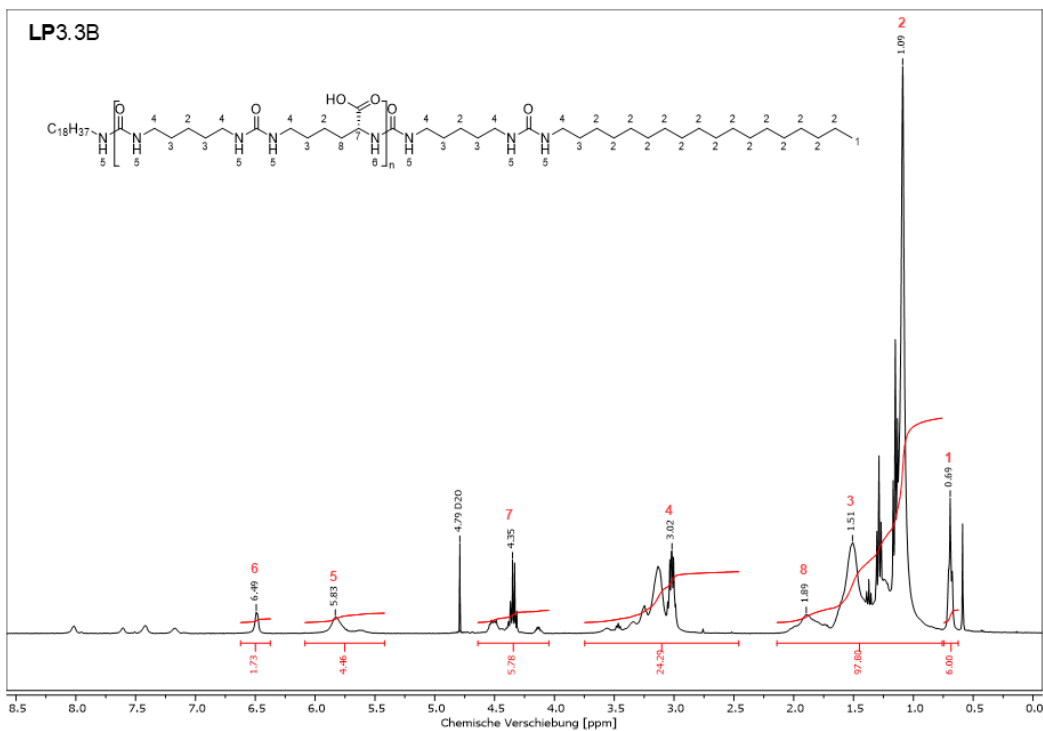


Abbildung 11.101: $^1\text{H-NMR}$ des extrahierten Verdickers aus Fett LP3.3B in H_2SO_4 mit Referenz D_2O .

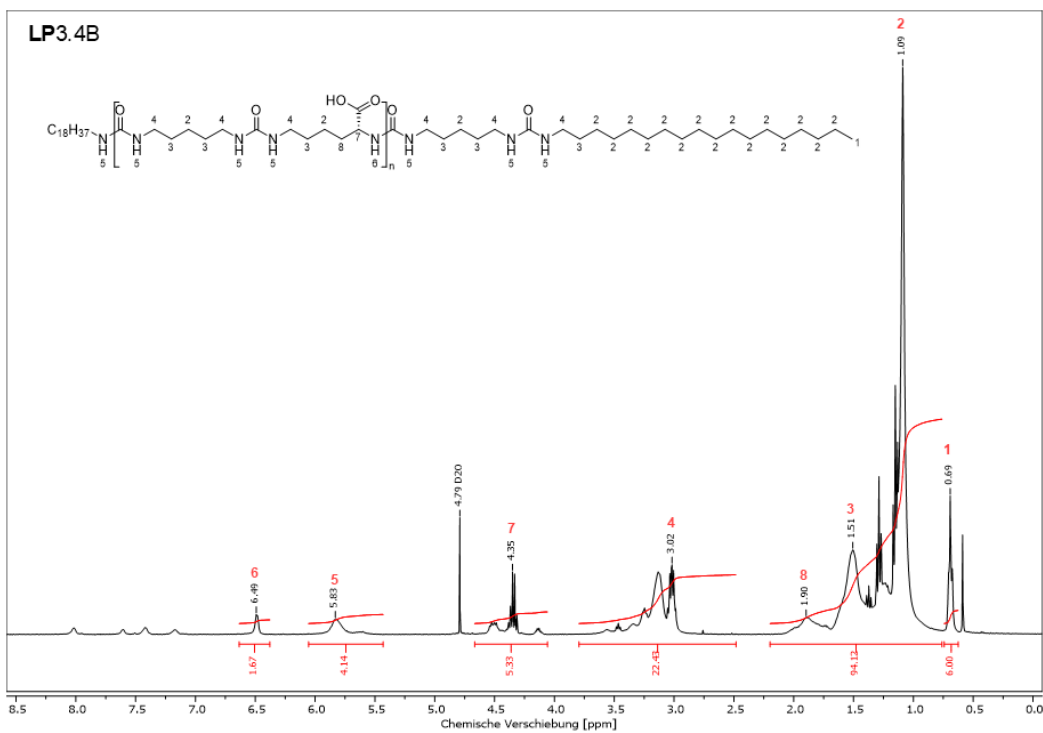


Abbildung 11.102: $^1\text{H-NMR}$ des extrahierten Verdickers aus Fett LP3.4B in H_2SO_4 mit Referenz D_2O .

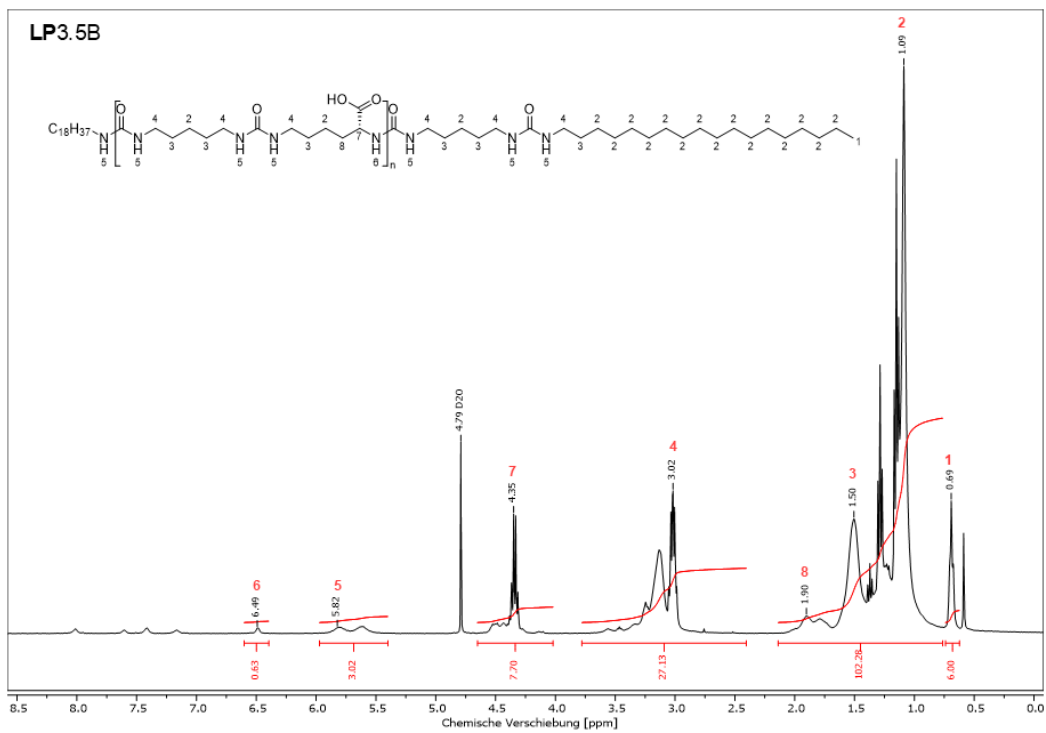


Abbildung 11.103: $^1\text{H-NMR}$ des extrahierten Verdickers aus Fett LP3.5B in H_2SO_4 mit Referenz D_2O .

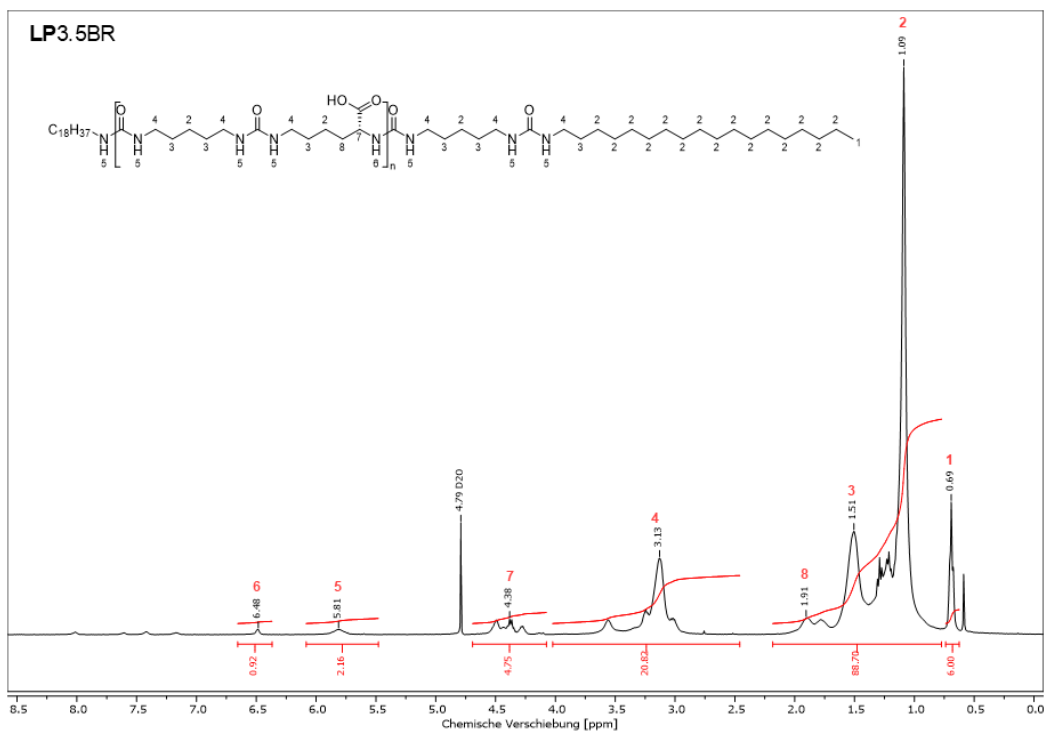


Abbildung 11.104: $^1\text{H-NMR}$ des extrahierten Verdickers aus Fett LP3.5BR in H_2SO_4 mit Referenz D_2O .

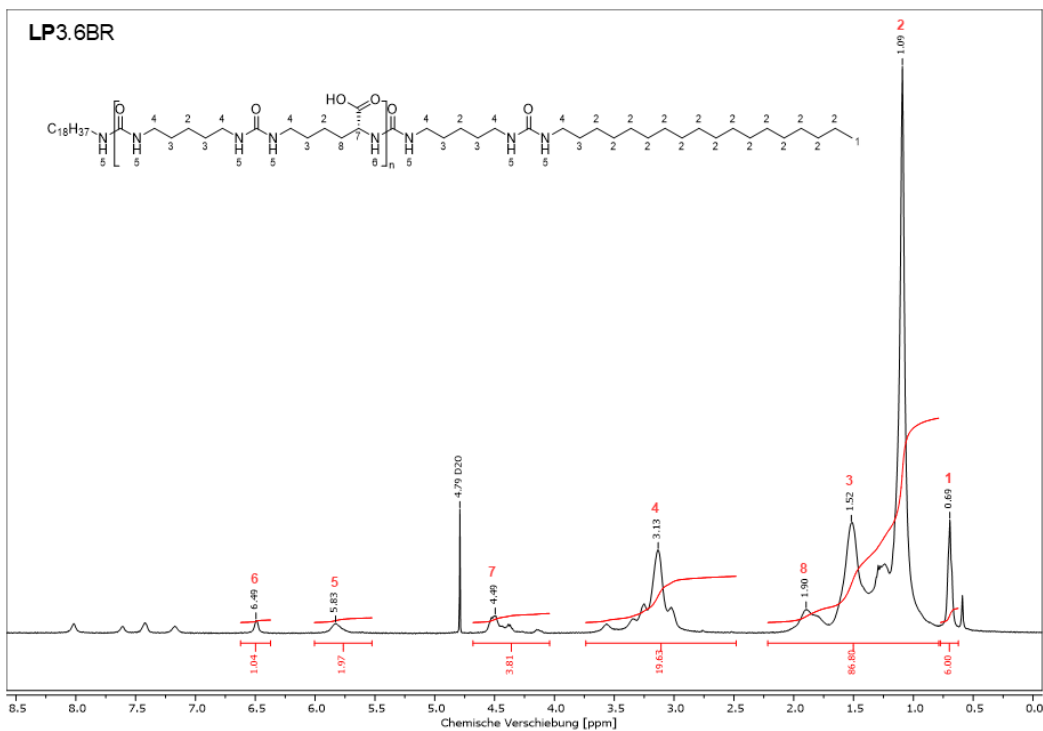


Abbildung 11.105: $^1\text{H-NMR}$ des extrahierten Verdickers aus Fett LP3.6BR in H_2SO_4 mit Referenz D_2O .

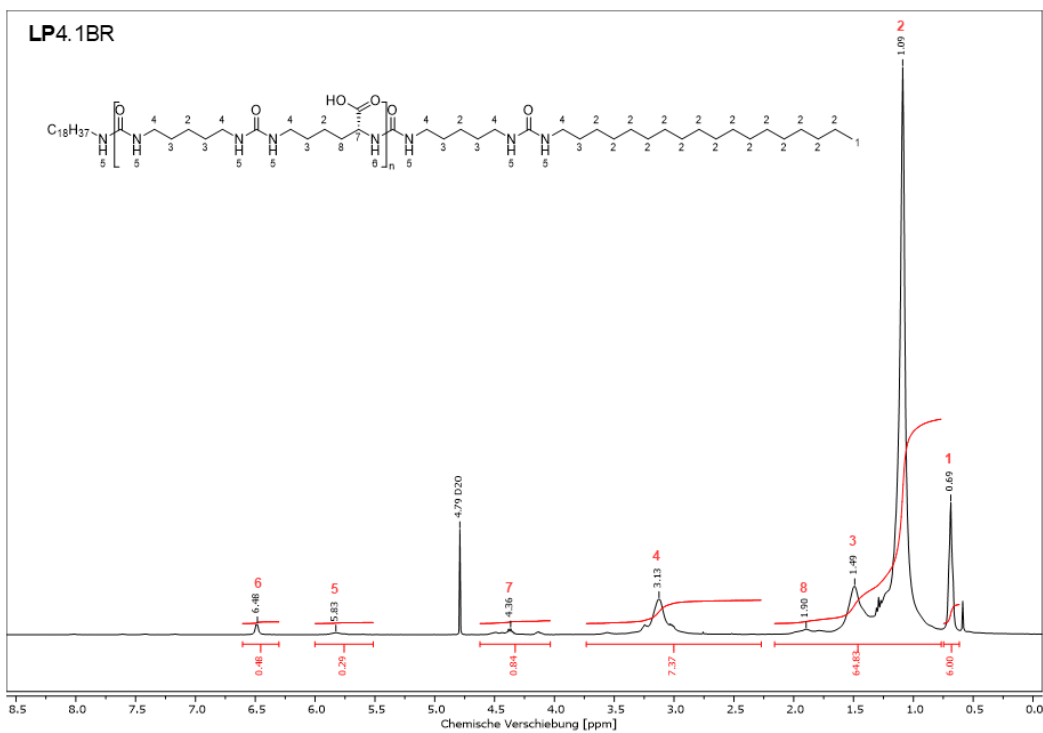


Abbildung 11.106: $^1\text{H-NMR}$ des extrahierten Verdickers aus Fett LP4.1BR in H_2SO_4 mit Referenz D_2O .

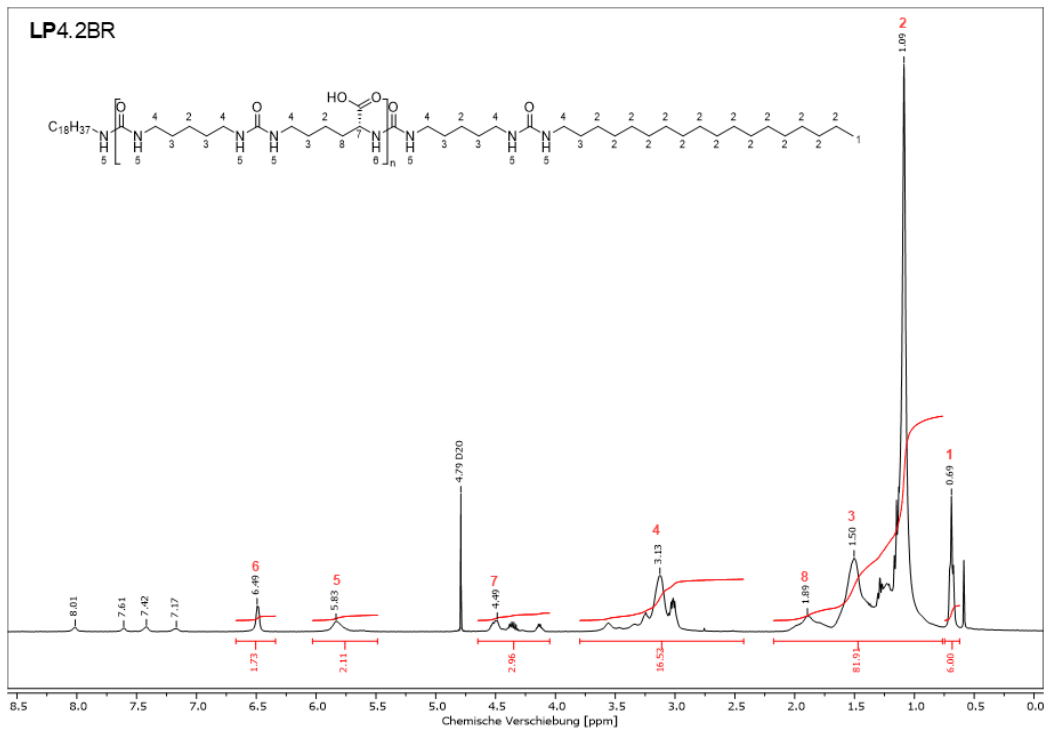


Abbildung 11.107: ^1H -NMR des extrahierten Verdickers aus Fett LP4.2BR in H_2SO_4 mit Referenz D_2O .

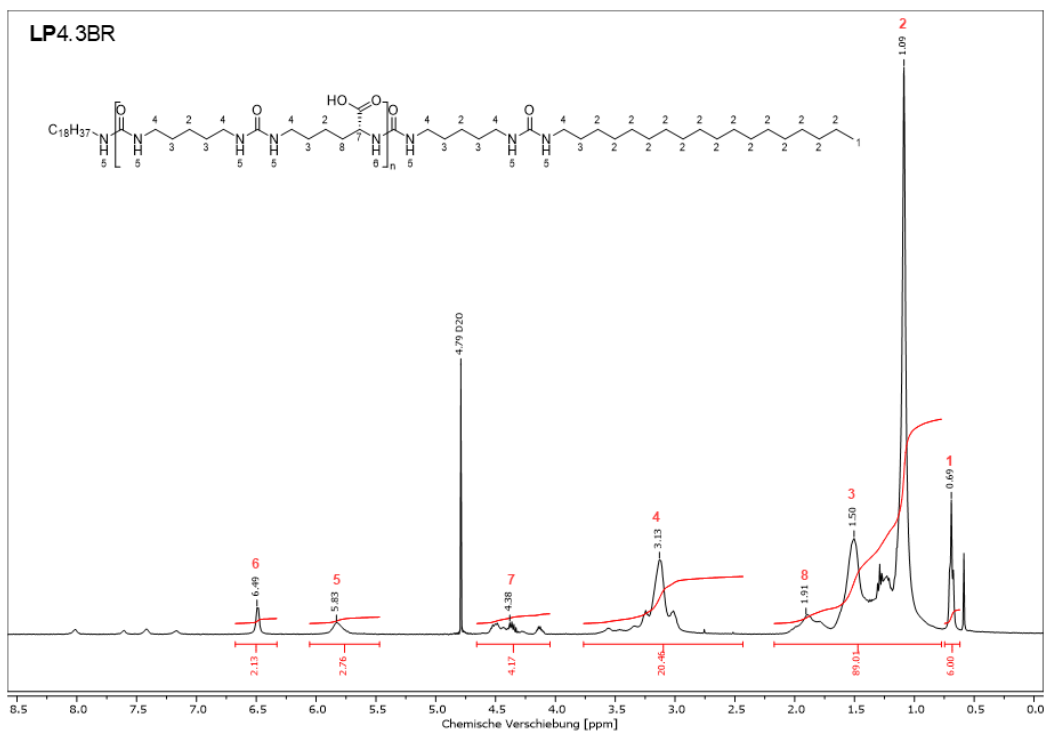


Abbildung 11.108: ^1H -NMR des extrahierten Verdickers aus Fett LP4.3BR in H_2SO_4 mit Referenz D_2O .

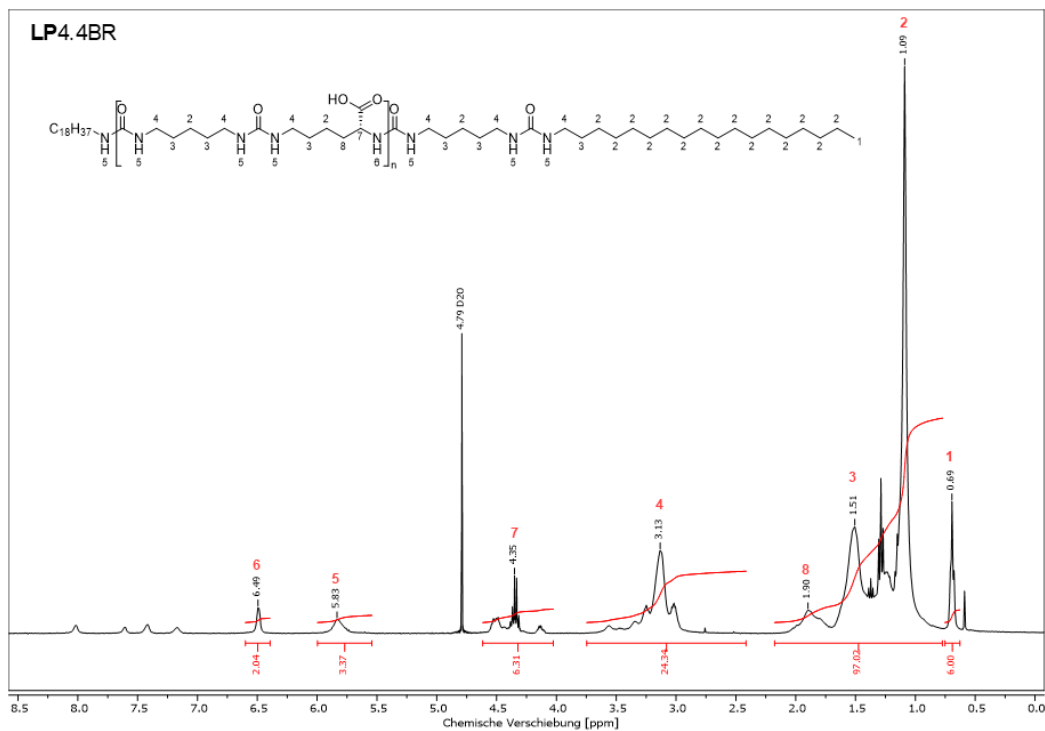


Abbildung 11.109: ^1H -NMR des extrahierten Verdickers aus Fett LP4.4BR in H_2SO_4 mit Referenz D_2O .

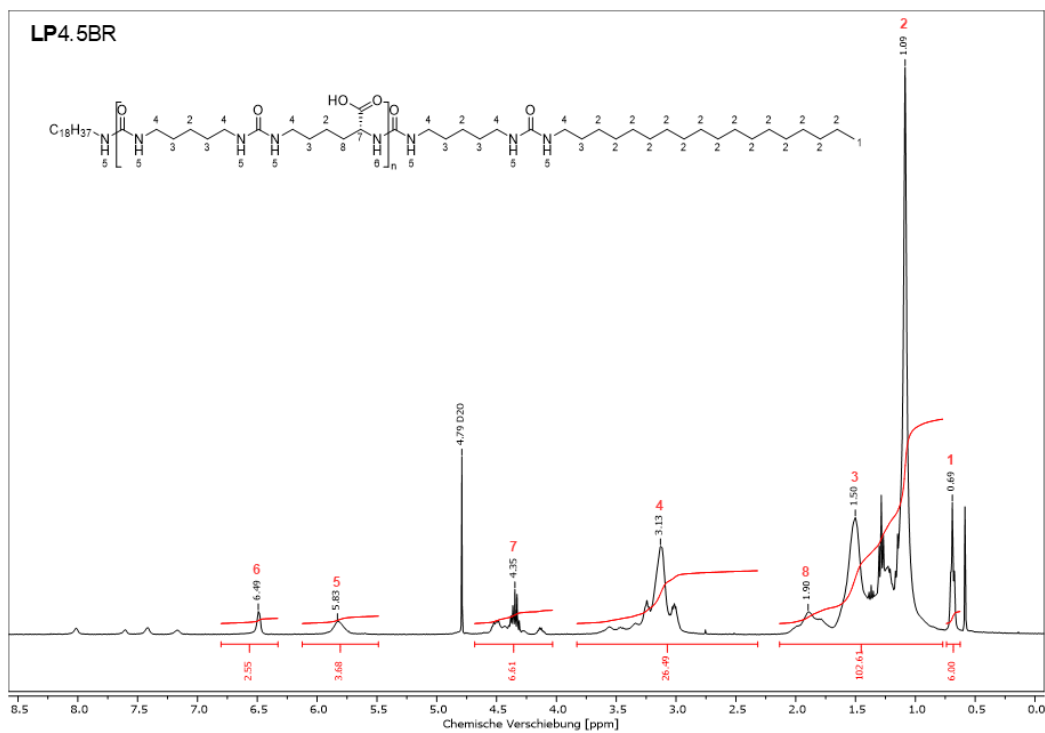


Abbildung 11.110: ^1H -NMR des extrahierten Verdickers aus Fett LP4.5BR in H_2SO_4 mit Referenz D_2O .

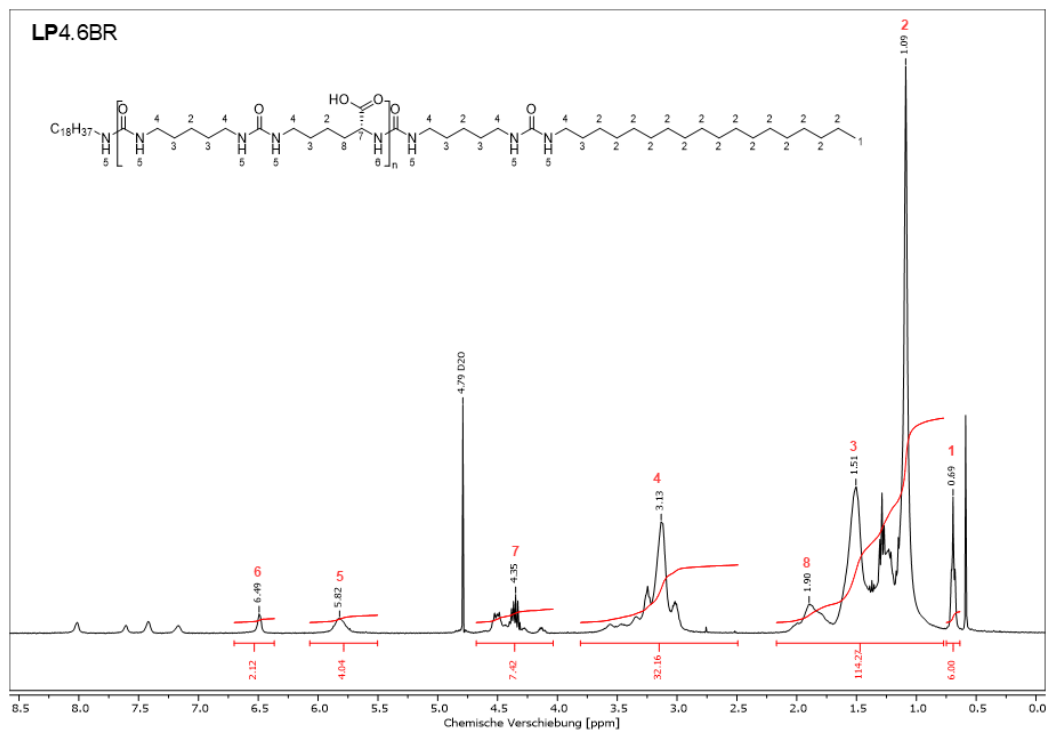


Abbildung 11.111: ^1H -NMR des extrahierten Verdickers aus Fett LP4.6BR in H_2SO_4 mit Referenz D_2O .

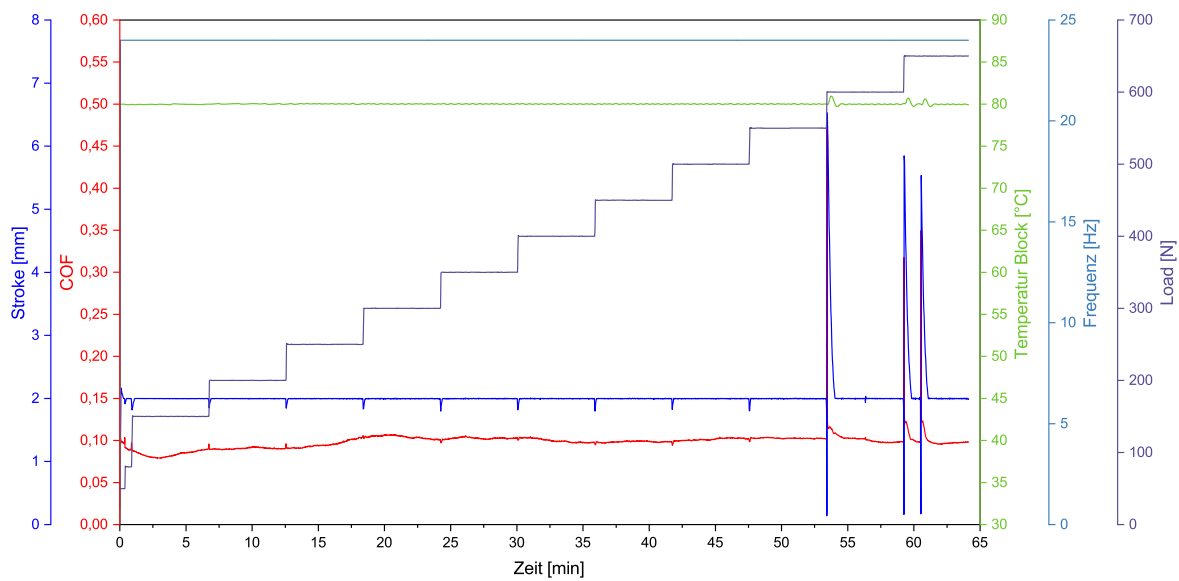


Abbildung 11.112: Laststufentest an L2a-3.2T unter Angabe von Zeit, COF, *Stroke*, Temperatur, Frequenz und *Load*, jeweils farblich gekennzeichnet.

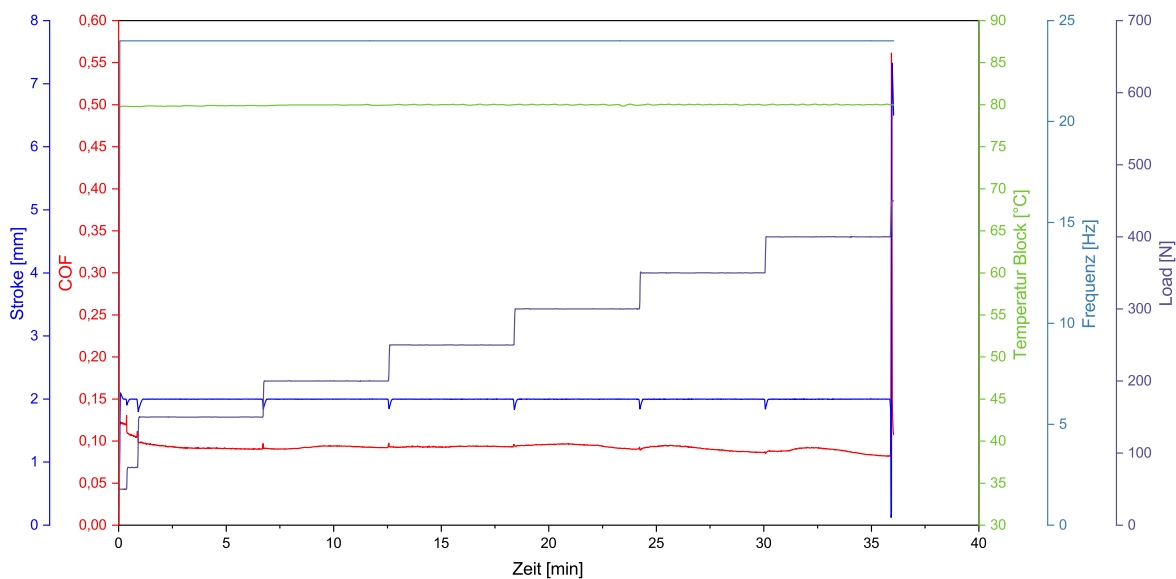


Abbildung 11.113: Laststufentest an L2a-3.4T unter Angabe von Zeit, COF, *Stroke*, Temperatur, Frequenz und *Load*, jeweils farblich gekennzeichnet.

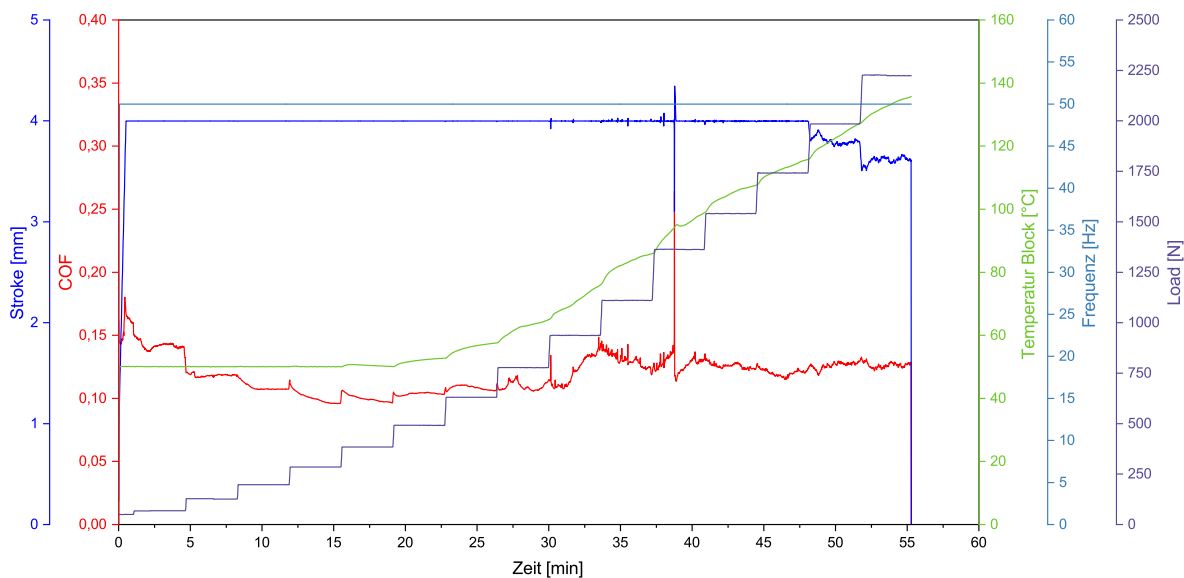


Abbildung 11.114: 1. Laststufentest an L4b-3.1T unter Angabe von Zeit, COF, *Stroke*, Temperatur, Frequenz und *Load*, jeweils farblich gekennzeichnet.

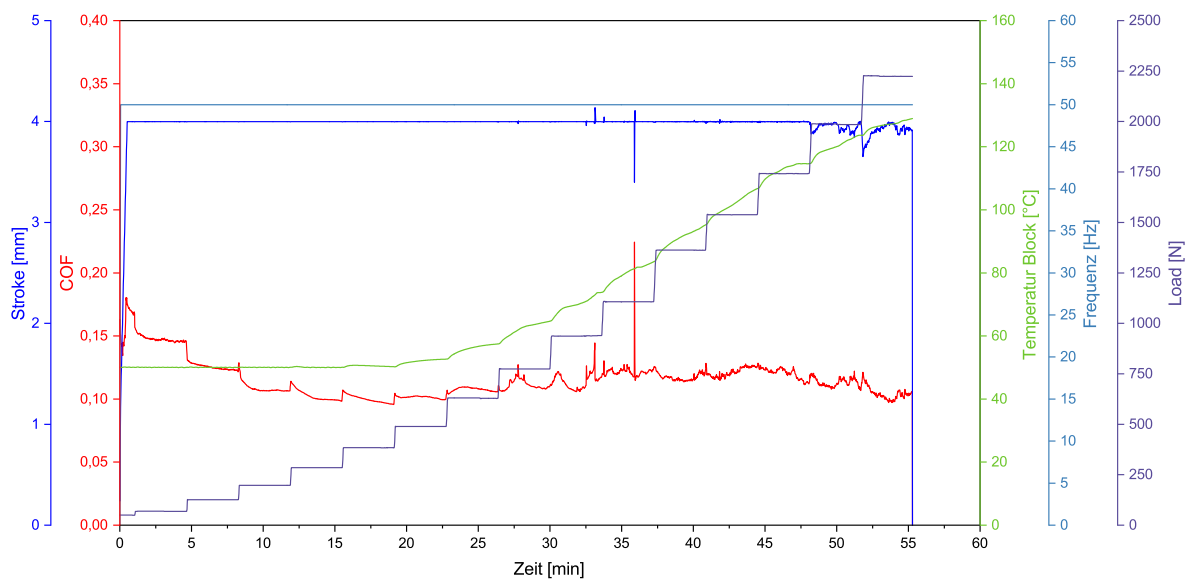


Abbildung 11.115: 2. Laststufentest an L4b-3.1T unter Angabe von Zeit, COF, *Stroke*, Temperatur, Frequenz und *Load*, jeweils farblich gekennzeichnet.

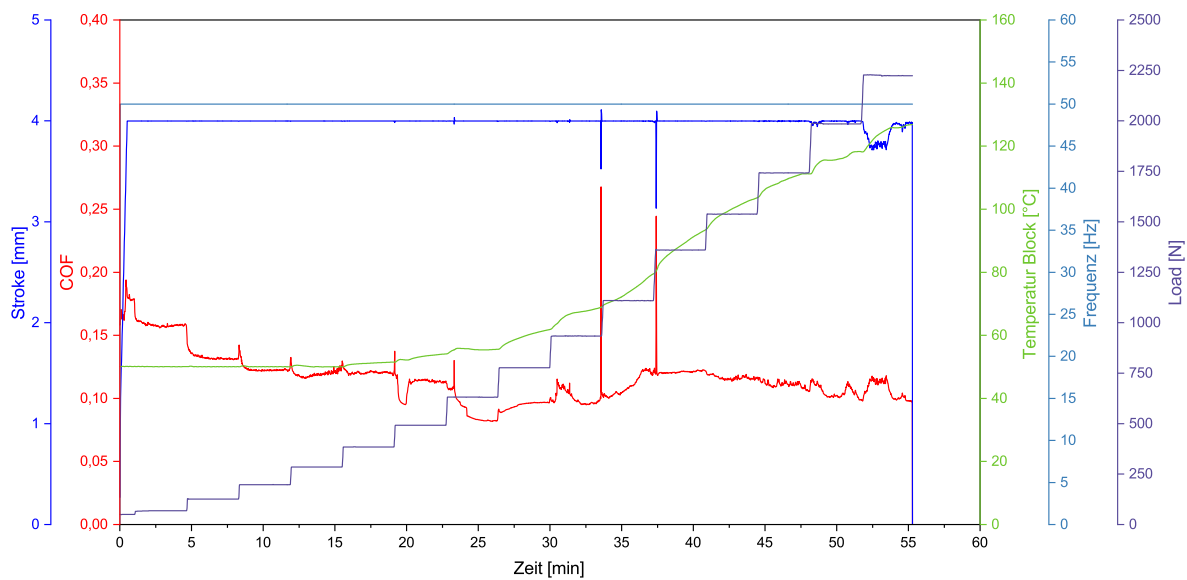


Abbildung 11.116: 1. Laststufentest an L3b-3.1T unter Angabe von Zeit, COF, *Stroke*, Temperatur, Frequenz und *Load*, jeweils farblich gekennzeichnet.

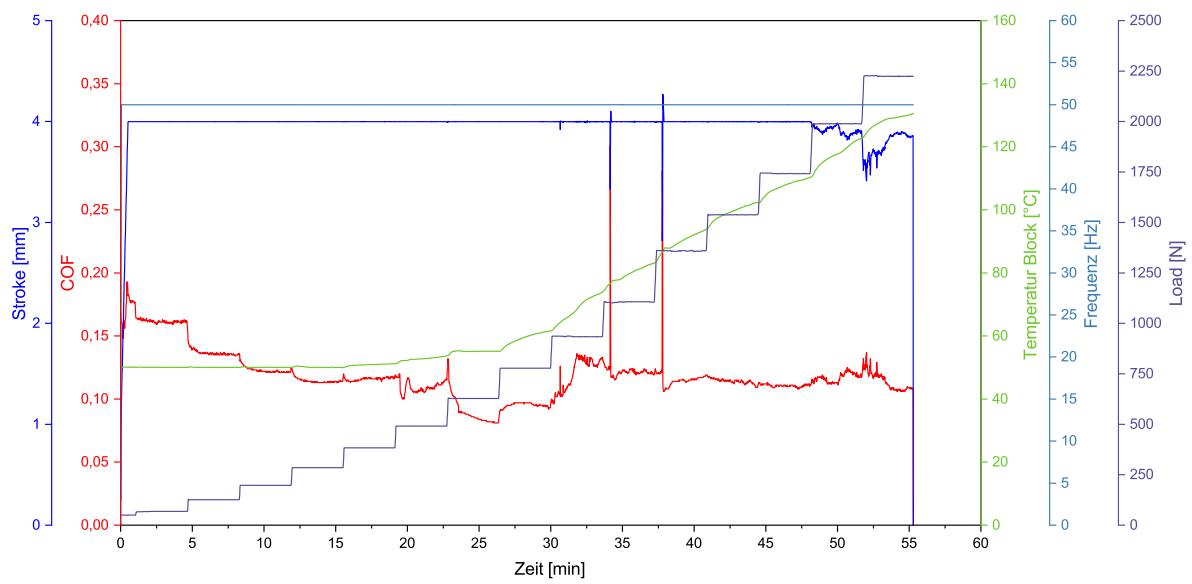


Abbildung 11.117: 2. Laststufentest an L3b-3.1T unter Angabe von Zeit, COF, *Stroke*, Temperatur, Frequenz und *Load*, jeweils farblich gekennzeichnet.

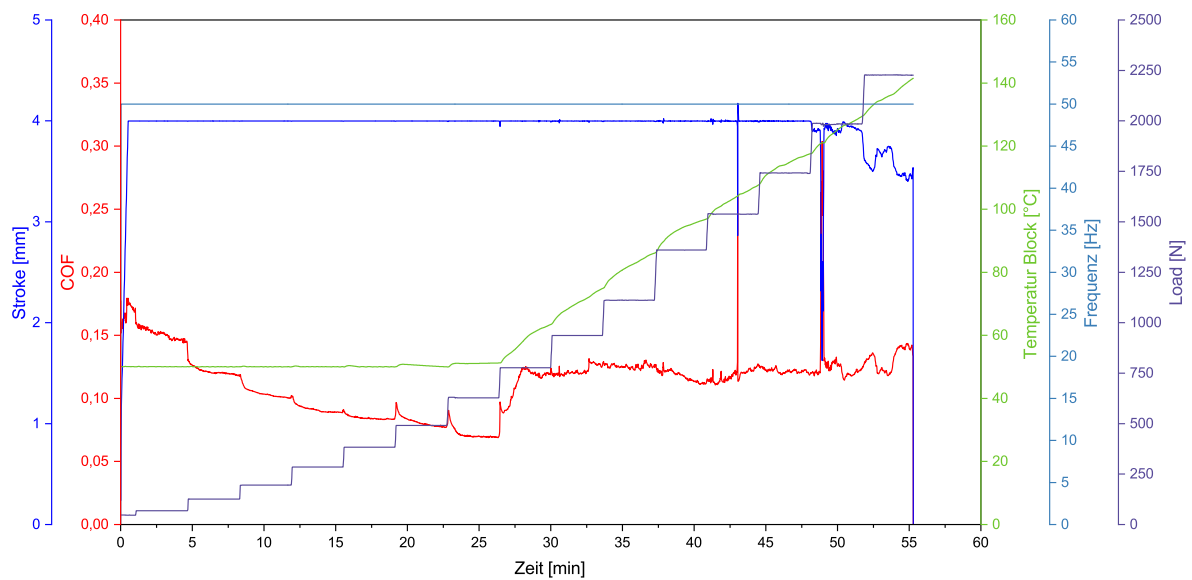


Abbildung 11.118: 1. Laststufentest an L3d-2.2T unter Angabe von Zeit, COF, *Stroke*, Temperatur, Frequenz und *Load*, jeweils farblich gekennzeichnet.

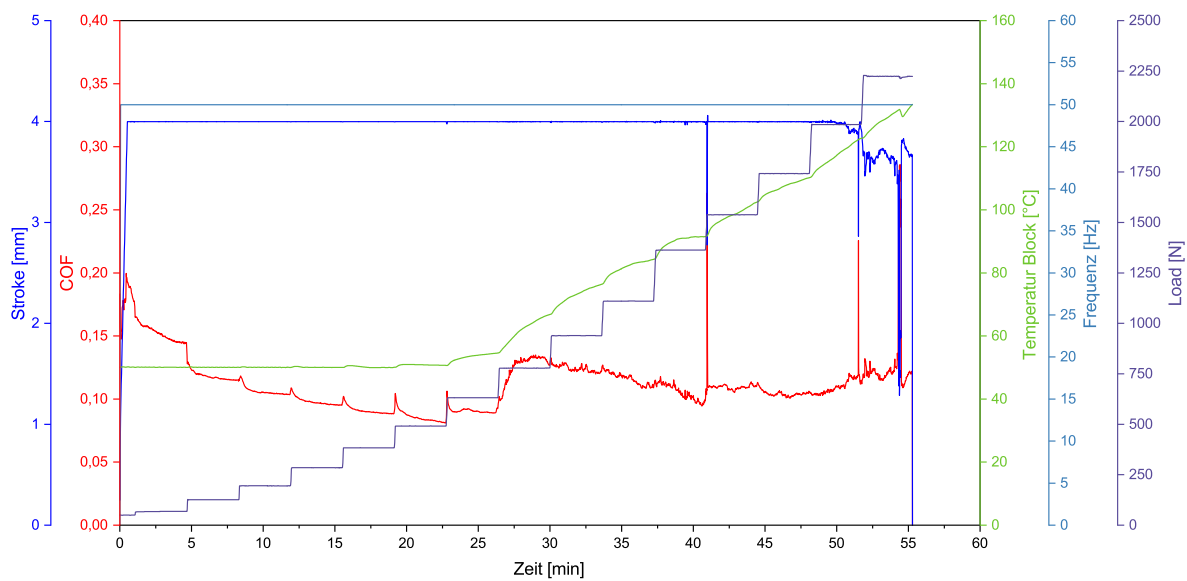


Abbildung 11.119: 2. Laststufentest an L3d-2.2T unter Angabe von Zeit, COF, *Stroke*, Temperatur, Frequenz und *Load*, jeweils farblich gekennzeichnet.

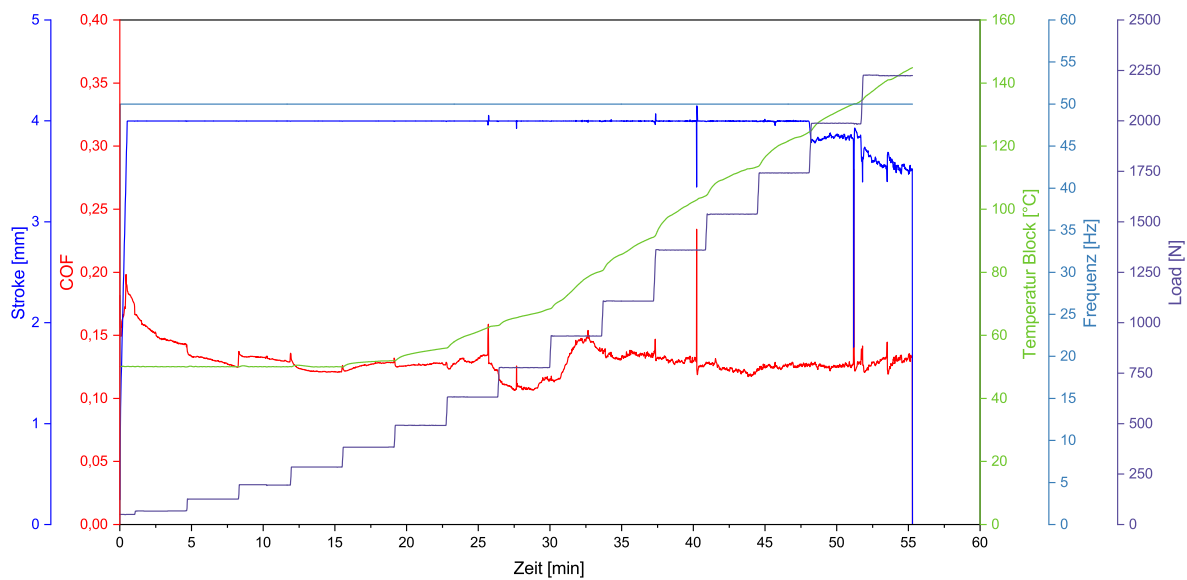


Abbildung 11.120: 1. Laststufentest an L4d-2.2T unter Angabe von Zeit, COF, *Stroke*, Temperatur, Frequenz und *Load*, jeweils farblich gekennzeichnet.

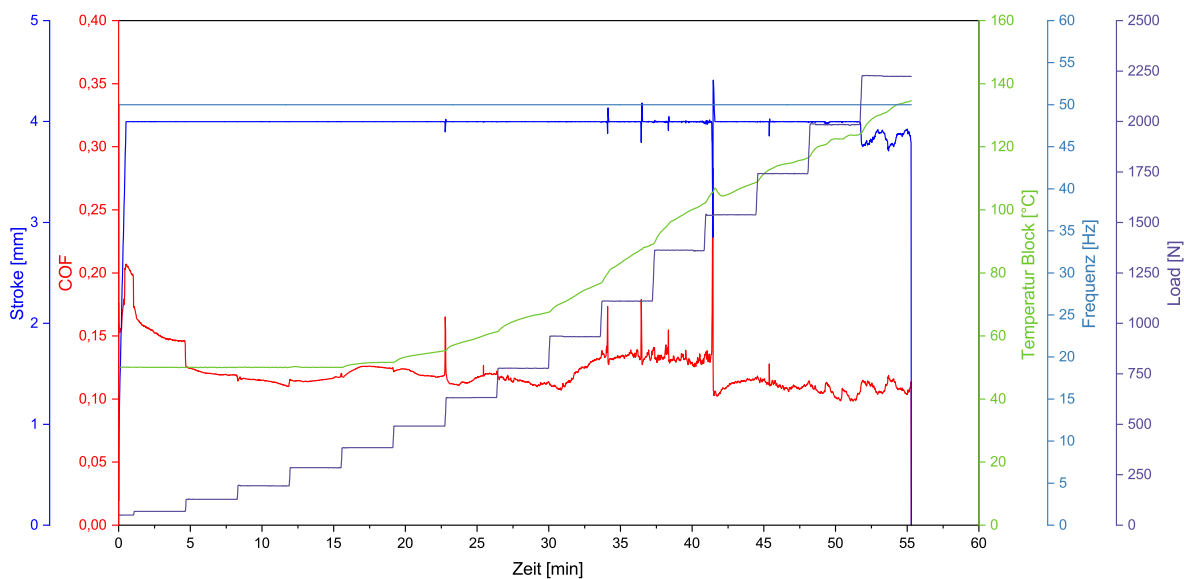


Abbildung 11.121: 1. Laststufentest an L4d-2.2T unter Angabe von Zeit, COF, Stroke, Temperatur, Frequenz und Load, jeweils farblich gekennzeichnet.

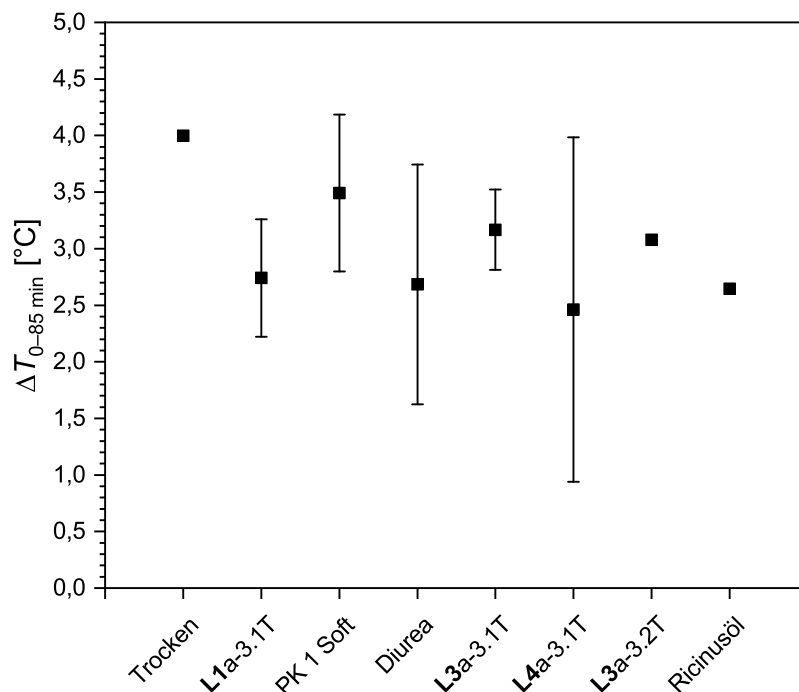


Abbildung 11.122: Temperaturdifferenz nach 85 Minuten unter Belastung im *Easy Tribology Screener* als Mittelwert mit Standardabweichung aus Mehrfachbestimmung oder Einfachbestimmung (Trocken, Ricinusöl).

11.5.3 Anhang zu Kapitel 5.1

Tabelle 11.5: Gesamtübersicht über rheologische Ergebnisse der Cystinfette.

Fett	\bar{P}_n [a]	ω_V [b]	G'_{LVE} [c]	γ_Y [d]	γ_F [e]	τ_F [e]	ω_{co} [f]
C1a-1.1	3,8 (5)	9,5 (10)	728±32	1,1±0,1	8,8±0,6	21,4±0,2	Gel
C1a-1.1T	3,8 (5)	9,5 (10)	1425±94	0,9±0,1	13,8±0,1	41,9±1,4	Gel
C1a-1.2	5,7 (10)	8,6 (10)	203±72	2,0±0,3	5,6±1,6	9,7±3,9	23,3±9,0
C1a-1.2T	5,7 (10)	8,6 (10)	2491±80	0,9±0,0	16,4±0,7	97,8±1,0	Gel
C1a-1.3	10,4 (15)	9,4 (10)	119±5	2,2±0,1	4,6±0,0	5,5±0,2	22,9±3,7
C1a-1.3T	10,4 (15)	9,4 (10)	671±41	1,0±0,0	13,9±0,4	27,4±1,1	Gel
C1a-2.1	3,6 (5)	17,5 (20)	15282±3672	0,3±0,1	6,9±2,1	136,0±1,4	Gel
C1a-2.1T	3,6 (5)	17,5 (20)	22446±1616	0,4±0,0	12,2±1,9	266,7±0,6	Gel
C1a-2.2	9,3 (20)	17,7 (20)	2292±45	0,5±0,0	6,2±0,4	46,2±2,9	Gel
C1a-2.2T	9,3 (20)	17,7 (20)	22645±1799	0,4±0,0	8,4±0,7	388,9±16,3	Gel
C1a-2.3	10,1 (15)	13,5 (20)	2270±44	0,5±0,0	5,3±0,7	38,3±1,8	Gel
C1a-2.3T	10,1 (15)	13,5 (20)	8070±159	0,5±0,0	12,9±0,4	193,1±0,9	Gel
C1b-1.1	5,2 (5)	9,1 (10)	1480±12	0,8±0,0	5,7±0,2	27,1±0,5	Gel
C1b-1.1T	5,2 (5)	9,1 (10)	1574±144	0,7±0,0	7,1±0,3	27,7±2,3	Gel
C1b-1.2	6,0 (10)	9,3 (10)	1644±92	0,7±0,0	4,6±0,4	27,7±1,8	Gel
C1b-1.2T	6,0 (10)	9,3 (10)	1181±57	0,7±0,0	4,5±0,0	17,7±0,3	Gel
C1b-1.3	7,8 (15)	9,0 (10)	1330±83	0,7±0,0	4,3±0,3	22,8±1,4	Gel
C1b-1.3T	7,8 (15)	9,0 (10)	1004±86	0,7±0,0	4,2±0,3	15,6±1,0	Gel
C1b-1.4	8,9 (20)	10,0 (10)	1554±19	0,5±0,0	3,0±0,2	16,5±0,2	Gel
C1b-1.4T	8,9 (20)	10 (10)	1068±41	0,4±0,0	2,7±0,1	10,8±0,1	Gel
C1b-2.1	4,3 (5)	21,0 (20)	70805±6609	0,3±0,0	3,4±0,7	392,4±39,4	Gel
C1b-2.1T	4,3 (5)	21,0 (20)	109637±9074	0,2±0,0	11,7±2,2	766,8±83,3	Gel
C1b-2.2	5,7 (10)	21,7 (20)	16071±483	0,2±0,0	2,1±0,3	68,4±3,4	Gel
C1b-2.2T	5,7 (10)	21,7 (20)	15622±1234	0,3±0,0	3,1±0,4	67,4±7,2	Gel
C1b-2.3	8,9 (15)	20,6 (20)	8233±731	0,3±0,0	3,3±0,8	52,7±3,3	Gel
C1b-2.3T	8,9 (15)	20,6 (20)	6475±447	0,2±0,0	2,0±0,2	31,6±0,2	Gel
C1b-2.4	9,5 (20)	20,6 (20)	8364±208	0,2±0,0	2,0±0,2	41,6±0,5	Gel
C1b-2.4T	9,5 (20)	20,6 (20)	6042±655	0,2±0,0	2,7±0,2	31,9±0,2	Gel
C3a-1.1	2,7 (5)	9,8 (10)	2126±23	0,8±0,0	9,9±1,1	44,0±0,4	Gel
C3a-1.1T	2,7 (5)	9,8 (10)	89526±10672	0,2±0,0	8,8±1,4	668,3±68,8	Gel
C3a-1.2	4,8 (15)	9,0 (10)	876±83	0,9±0,0	9,3±0,1	24,8±1,8	Gel
C3a-1.2T	4,8 (15)	9,0 (10)	17261±1180	0,6±0,0	9,2±0,9	294,1±1,6	Gel
C3a-1.3	6,9 (10)	4,9 (10)	2363±454	0,3±0,0	4,9±0,5	26,7±5,4	Gel
C3a-1.3T	6,9 (10)	4,9 (10)	5625±176	0,3±0,0	7,5±0,1	58,8±2,0	Gel
C3a-2.1	3,0 (5)	18,5 (20)	16669±251	0,4±0,0	9,0±2,6	169,1±1,5	Gel
C3a-2.1T	3,0 (5)	18,5 (20)	354018±3127	0,2±0,0	5,7±0,9	2438,1±81,2	Gel
C3a-2.2	5,7 (10)	17,0 (20)	6957±634	0,4±0,0	6,4±0,9	76,0±0,8	Gel
C3a-2.2T	5,7 (10)	17,0 (20)	160000±1965	0,2±0,0	7,4±1,2	1185,4±81,9	Gel
C3a-2.3	6,9 (15)	16,8 (20)	6936±2170	0,4±0,1	7,3±0,1	80,5±11,3	Gel
C3a-2.3T	6,9 (15)	16,8 (20)	92566±8318	0,3±0,0	5,8±0,3	783,7±9,9	Gel
C3b-1.1	1,7 (5)	10,2 (10)	2431±171	0,6±0,0	4,4±0,3	30,0±1,4	Gel
C3b-1.1T	1,7 (5)	10,2 (10)	17360±1891	0,4±0,0	5,2±0,4	127,7±6,4	Gel
C3b-1.2	3,9 (15)	7,4 (10)	564±37	0,7±0,0	6,2±0,2	12,9±0,1	Gel
C3b-1.2T	3,9 (15)	7,4 (10)	3382±190	0,5±0,0	9,0±0,7	54,2±4,9	Gel
C3b-1.3	4,5 (10)	6,9 (10)	2454±274	0,4±0,0	4,3±0,1	27,1±1,8	Gel
C3b-1.3T	4,5 (10)	6,9 (10)	6975±985	0,4±0,0	6,7±1,1	72,8±3,6	Gel
C3b-2.1	2,3 (5)	18,9 (20)	8125±804	0,3±0,0	3,9±0,2	60,9±5,6	Gel
C3a-2.1T	2,3 (5)	18,5 (20)	354018±3127	0,2±0,0	5,7±0,9	2438,1±81,2	Gel
C3b-2.2	4,4 (10)	14,4 (20)	4458±484	0,4±0,0	3,3±0,4	39,7±0,1	Gel
C3b-2.2T	4,4 (10)	14,4 (20)	105056±2604	0,3±0,0	3,5±0,5	526,1±16,0	Gel
C3b-2.3	6,0 (15)	14,6 (20)	3816±720	0,5±0,1	4,4±0,5	45,9±2,5	Gel
C3b-2.3T	6,0 (15)	14,6 (20)	59713±2953	0,3±0,0	3,6±1,0	386,1±42,8	Gel

[a] Bestimmt mittels $^1\text{H-NMR}$ Endgruppenanalyse. [b] Nach Extraktion des Verdickers mit Ethylacetat. [c] Linearer Fit des LVE-Bereichs mit $G' \pm 10\%$ (Amplitudentest). [d] Abweichung von G' um $>10\%$ vom LVE-Bereich (Amplitudentest). [e] Schnittpunkt von G' und G'' (Amplitudentest). [f] Schnittpunkt von G' und G'' (Frequenztest). Ergebnisse aus rheologischen Messungen als Mittelwert mit Standardabweichung aus Doppelbestimmung.

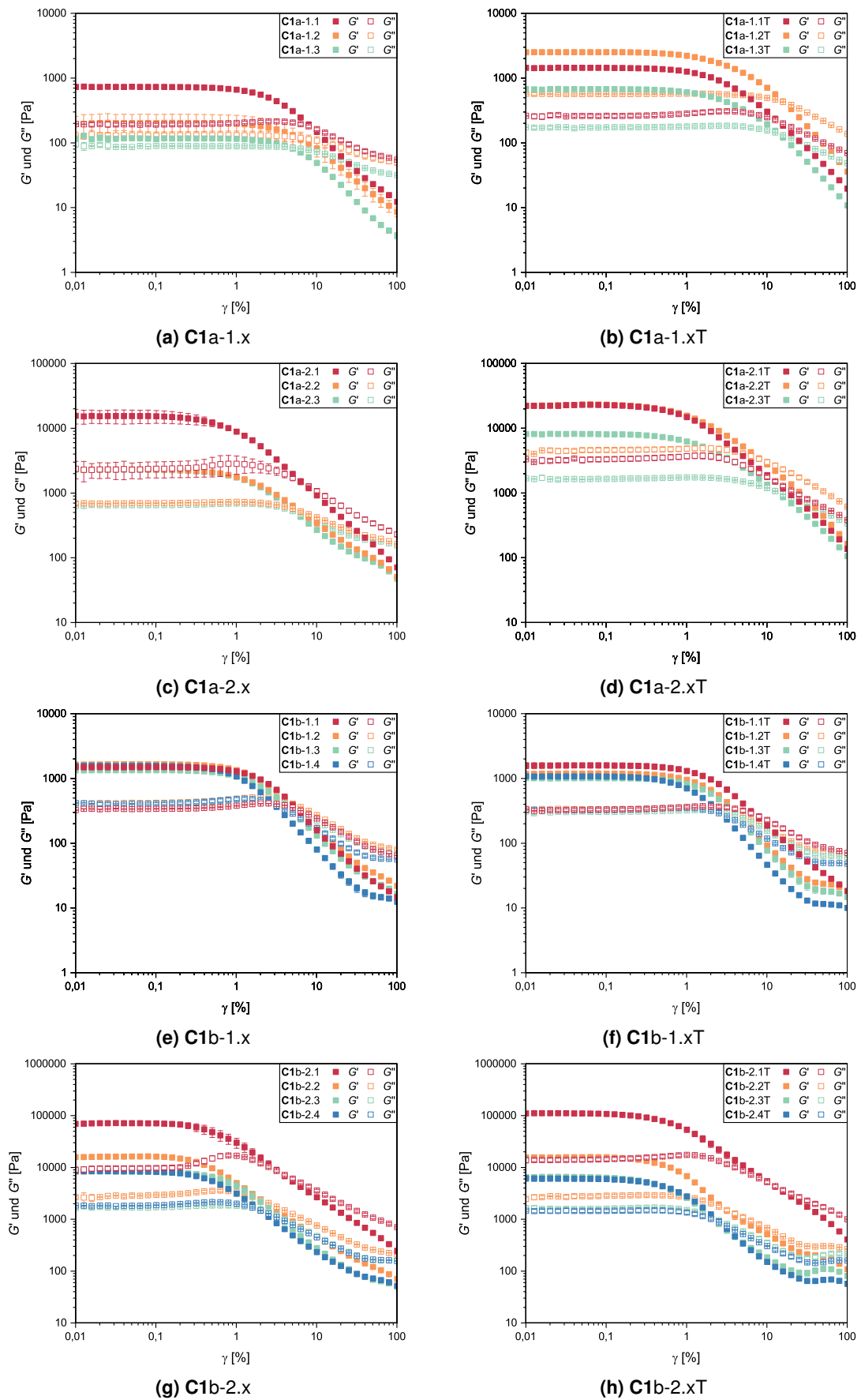


Abbildung 11.123: Doppellogarithmische Auftragung der Speicher- und Verlustmoduli in Abhängigkeit der Scherdeformation als Ergebnis des Amplitudentests für Cystinfette (Teil 1).

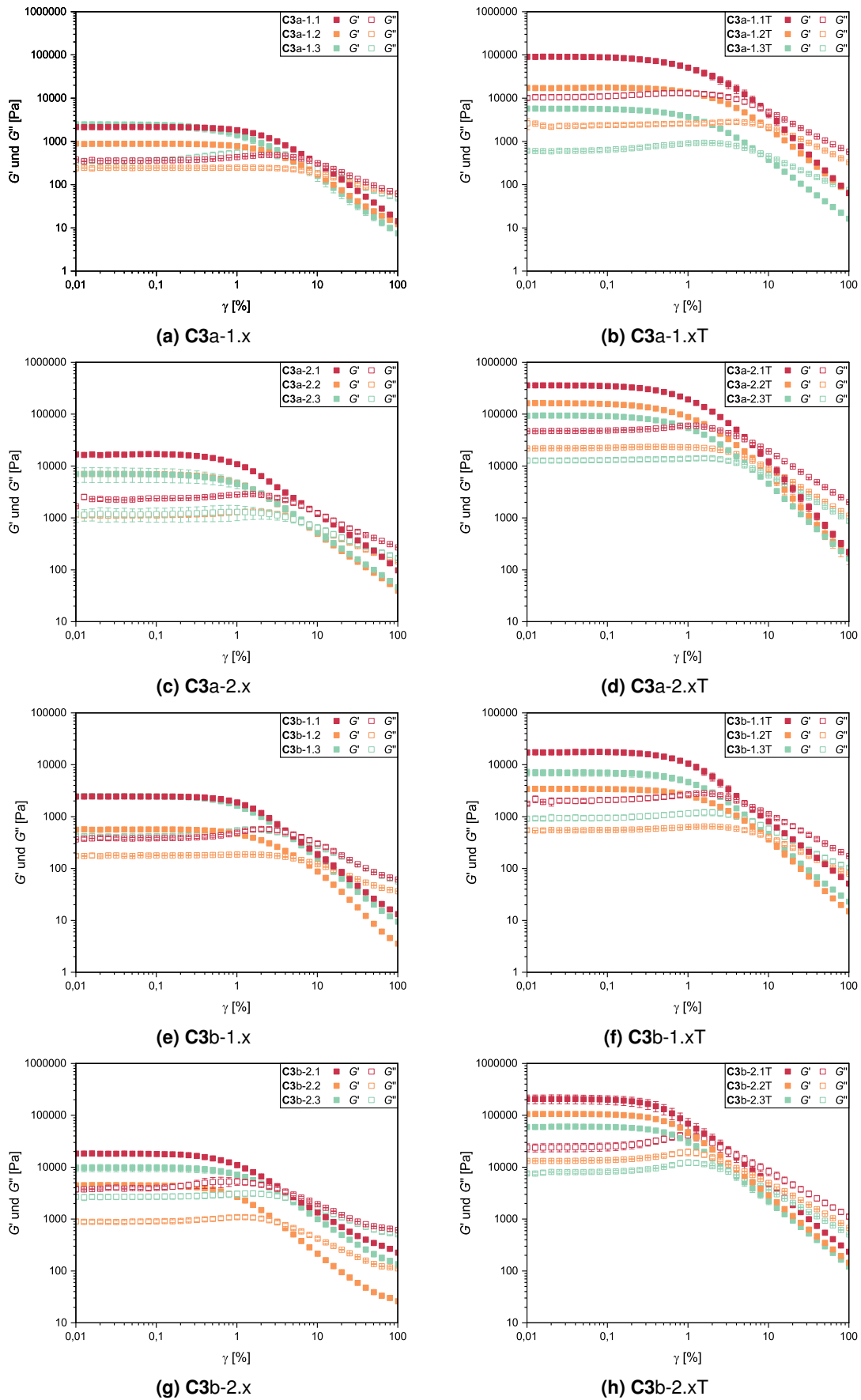


Abbildung 11.124: Doppellogarithmische Auftragung der Speicher- und Verlustmoduli in Abhängigkeit der Scherdeformation als Ergebnis des Amplitudentests für Cystinfette (Teil 2).

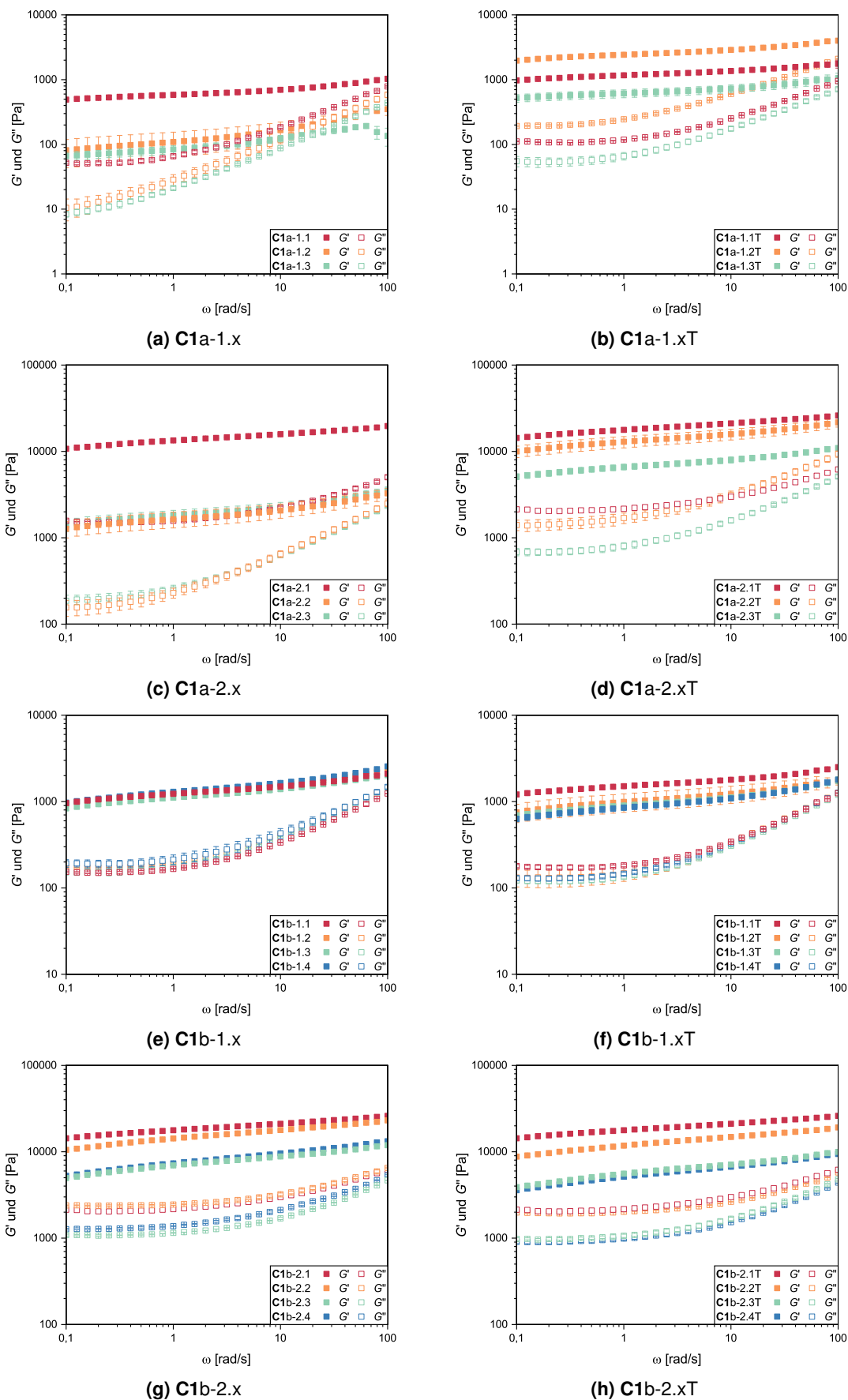


Abbildung 11.125: Doppellogarithmische Auftragung der Speicher- und Verlustmoduli in Abhängigkeit der Kreisfrequenz als Ergebnis des Frequenztests für Cystinfette (Teil 1).

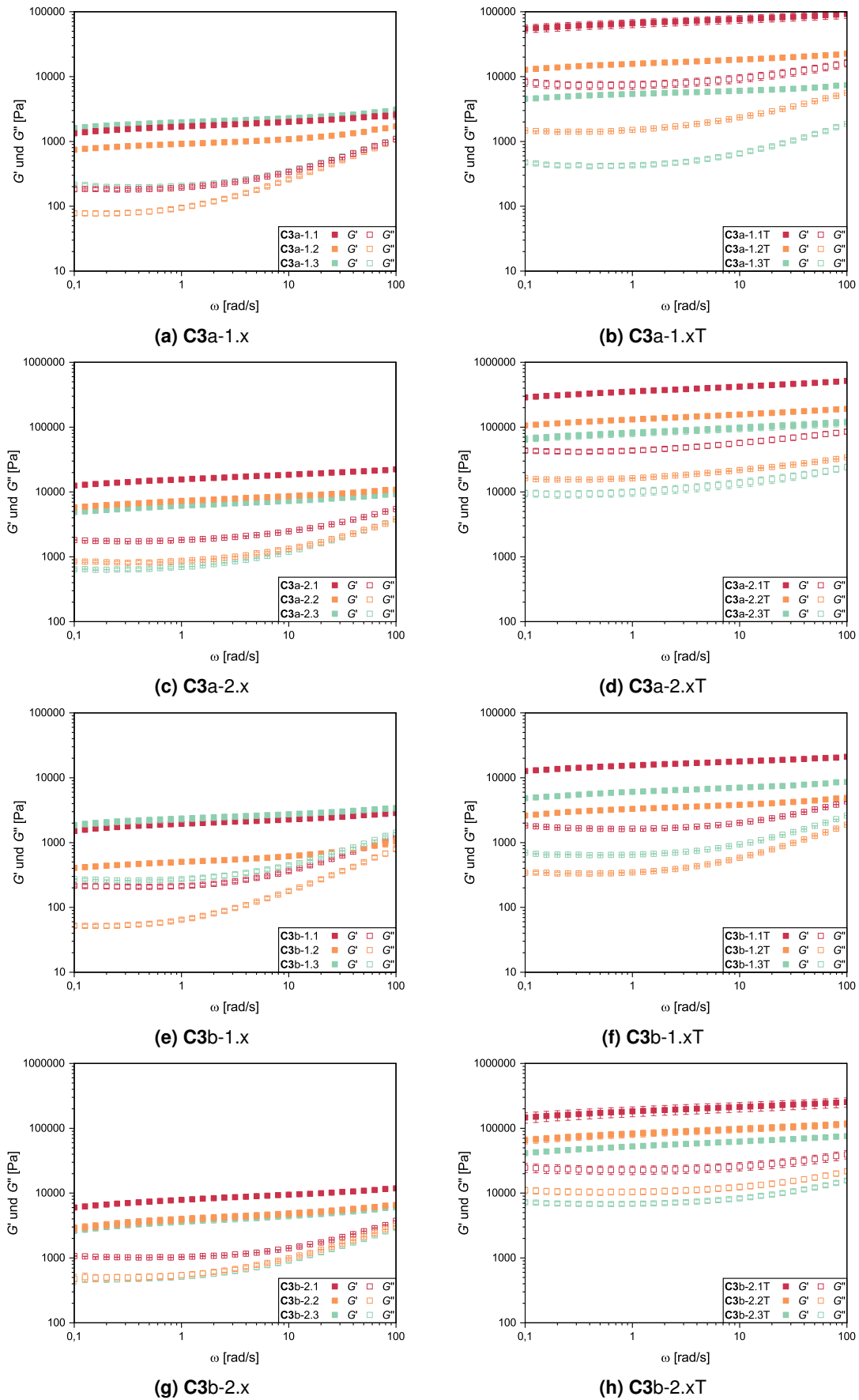


Abbildung 11.126: Doppellogarithmische Auftragung der Speicher- und Verlustmoduli in Abhängigkeit der Kreisfrequenz als Ergebnis des Frequenztests für Cystinfette (Teil 2).

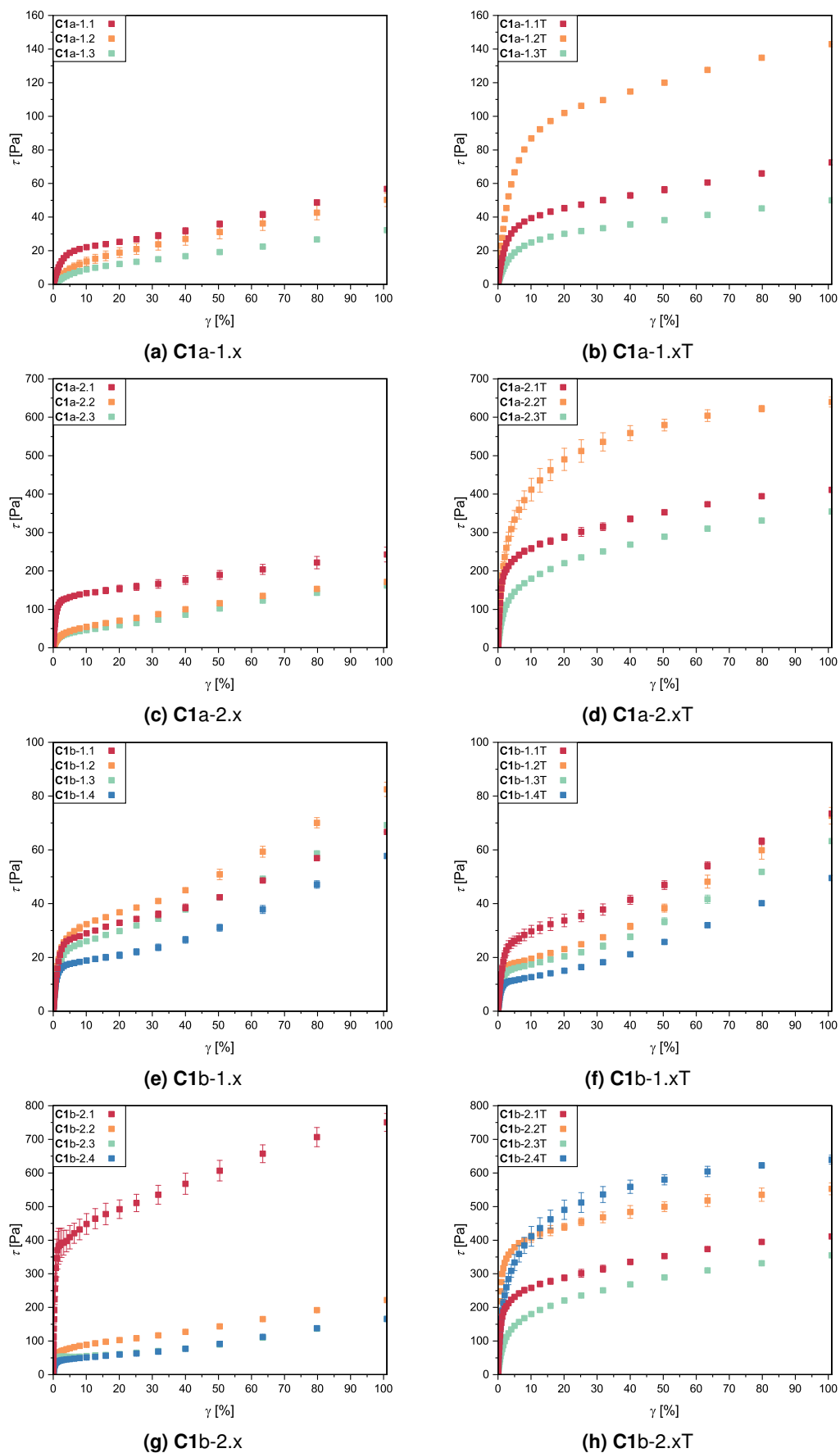


Abbildung 11.127: Auftragung der Schubspannung in Abhängigkeit der Scherdeformation als Ergebnis des Amplitudentests für Cystinfette (Teil 1).

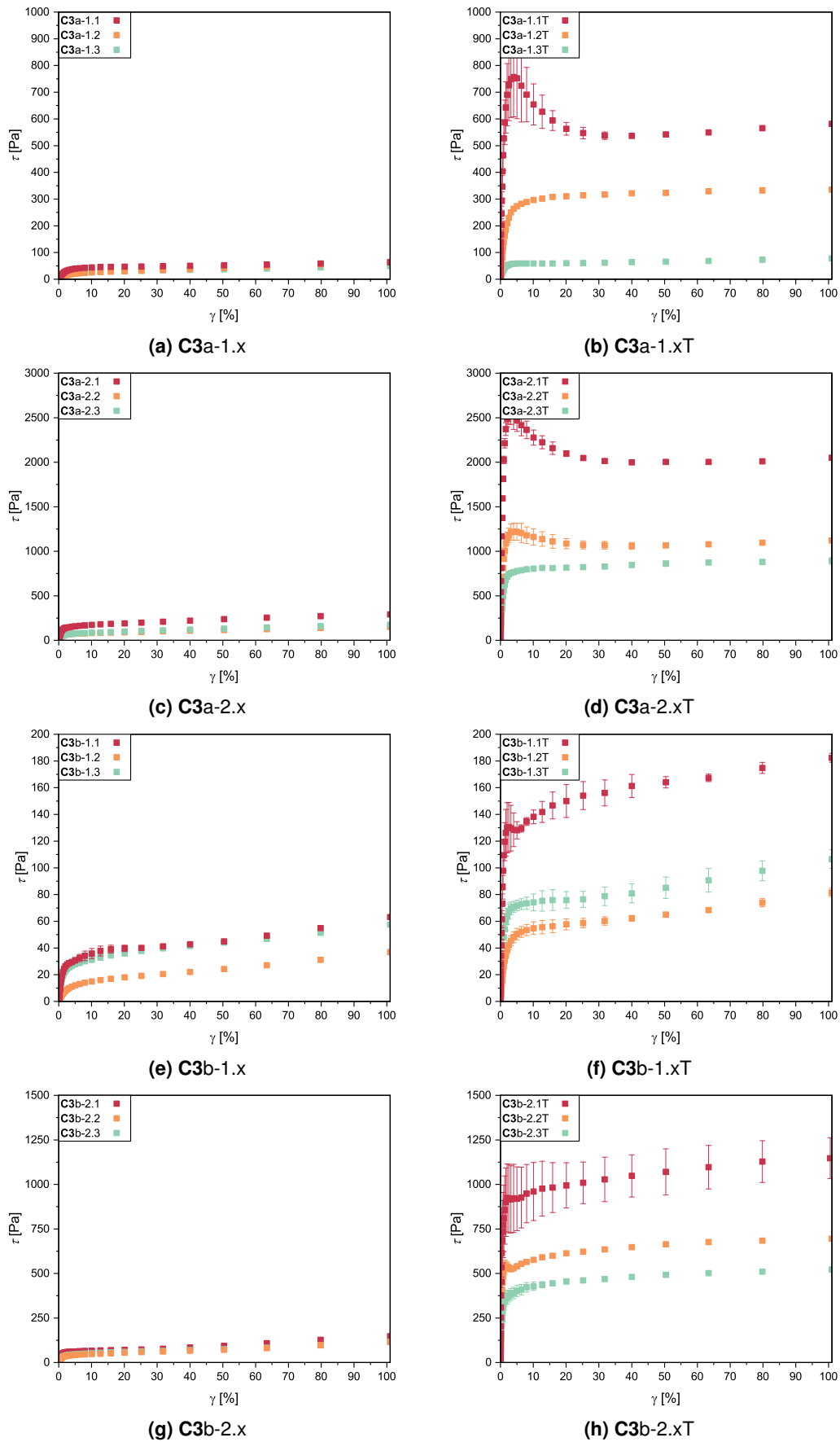


Abbildung 11.128: Auftragung der Schubspannung in Abhängigkeit der Scherdeformation als Ergebnis des Amplitudentests für Cystinfette (Teil 2).

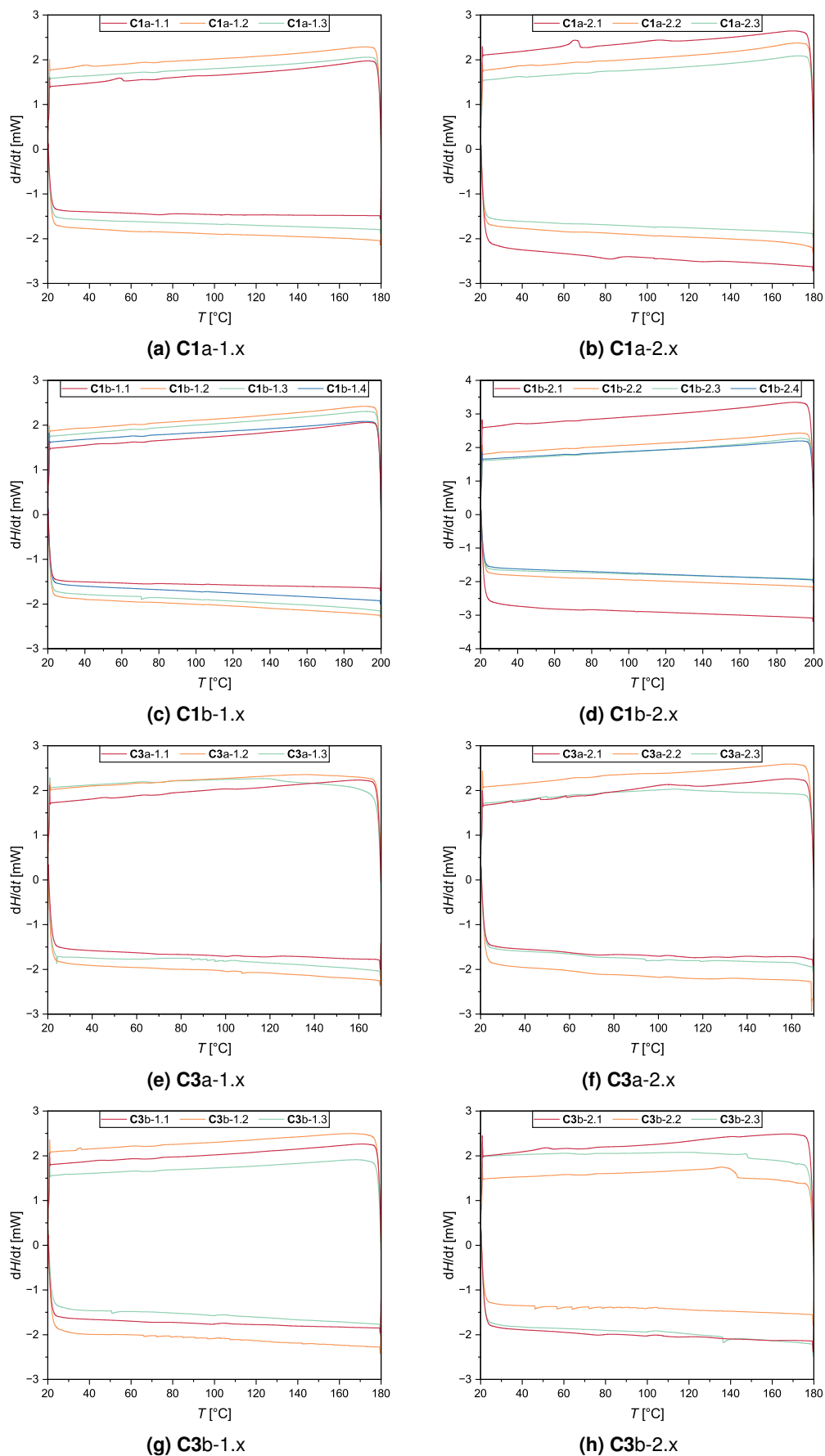


Abbildung 11.129: Auftragung des Wärmeflusses in Abhängigkeit der Temperatur als Ergebnis der DSC-Messungen beim 1. Abkühlen und 2. Aufheizen für Cystinfette.

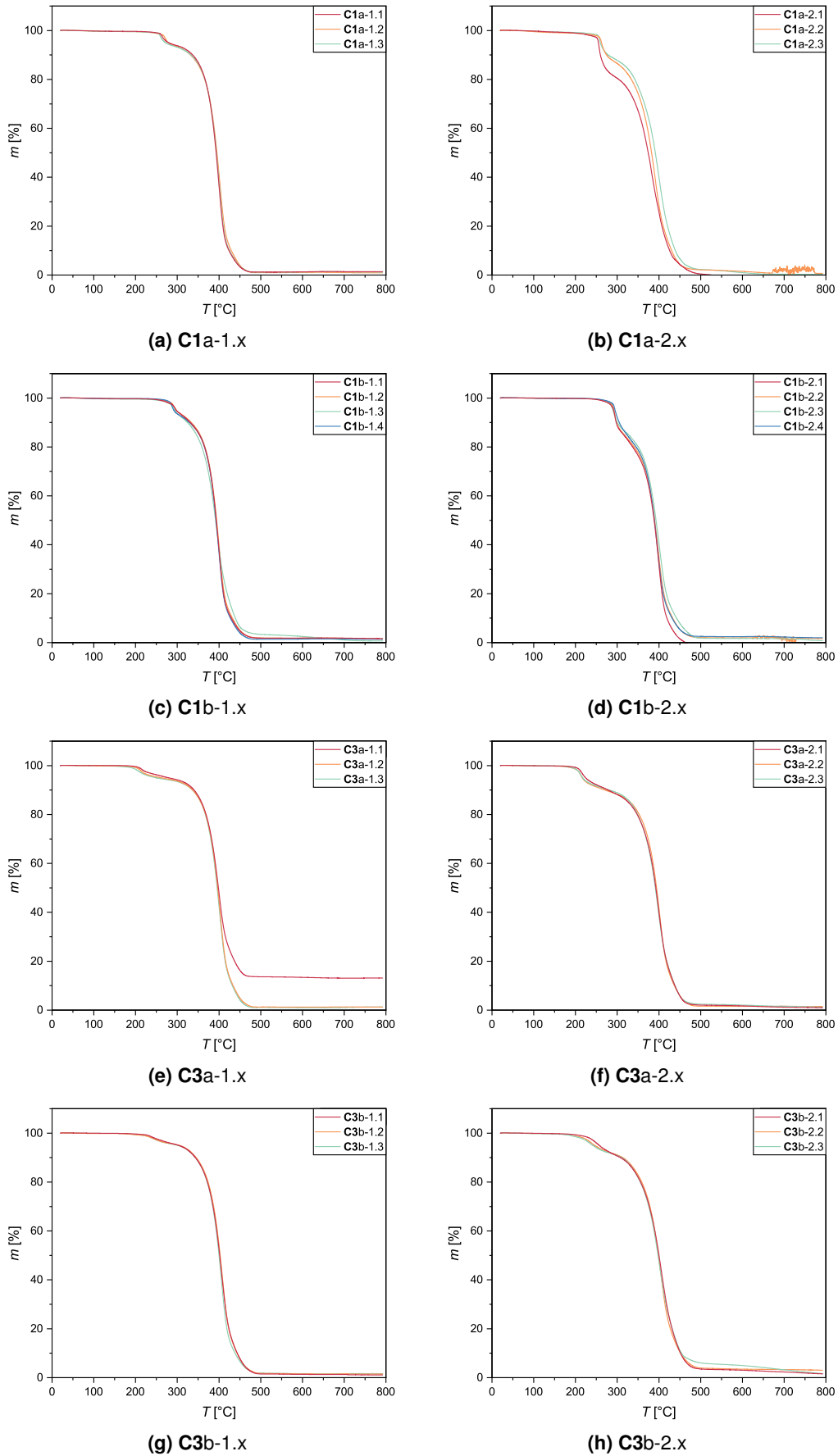


Abbildung 11.130: Auftragung der prozentualen Masse in Abhängigkeit der Temperatur als Ergebnis der TGA-Messungen für Cystinfette.

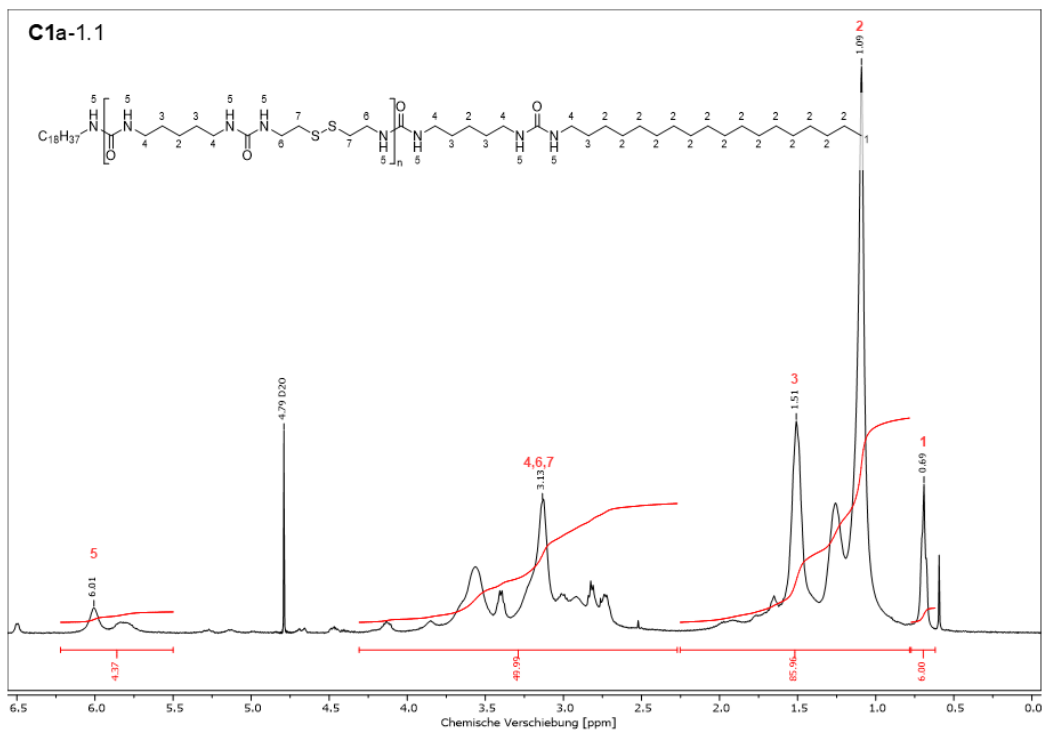


Abbildung 11.131: ^1H -NMR des extrahierten Verdickers aus Fett **C1a-1.1** in H_2SO_4 mit Referenz D_2O .

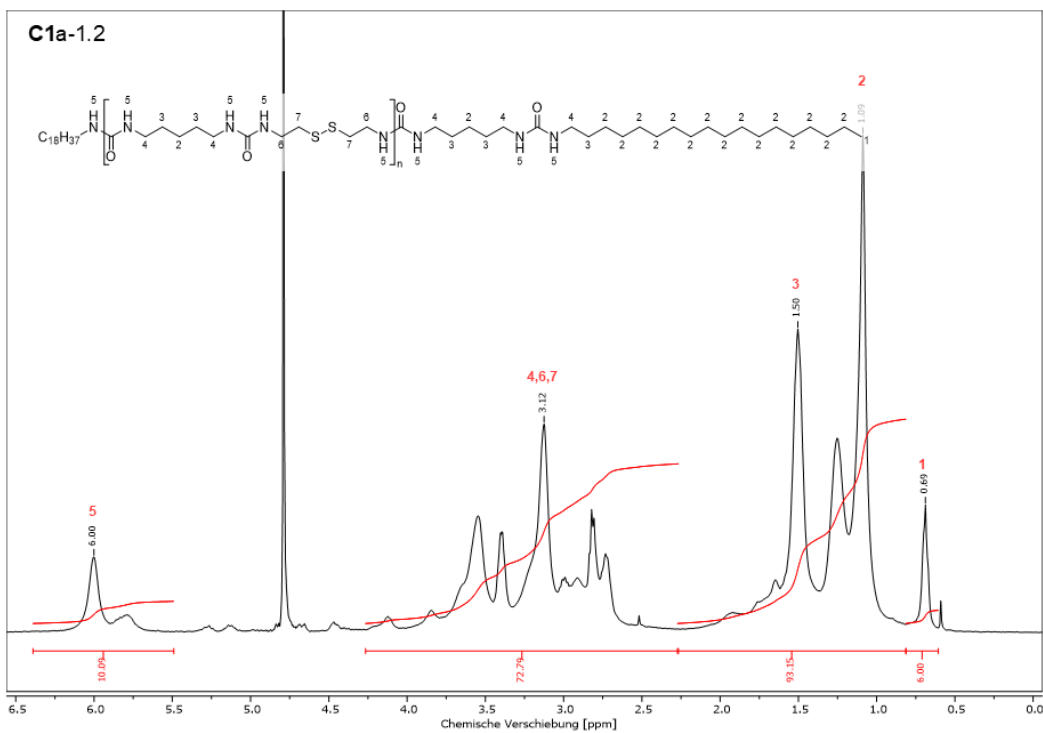


Abbildung 11.132: ^1H -NMR des extrahierten Verdickers aus Fett **C1a-1.2** in H_2SO_4 mit Referenz D_2O .

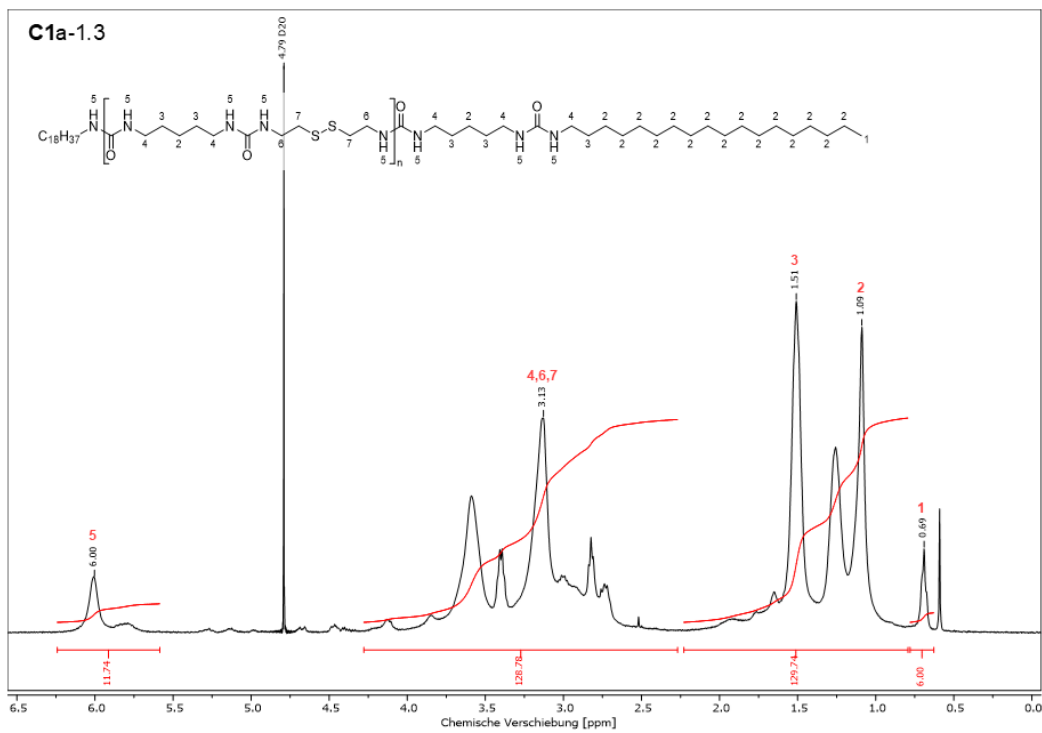


Abbildung 11.133: ^1H -NMR des extrahierten Verdickers aus Fett **C1a-1.3** in H_2SO_4 mit Referenz D_2O .

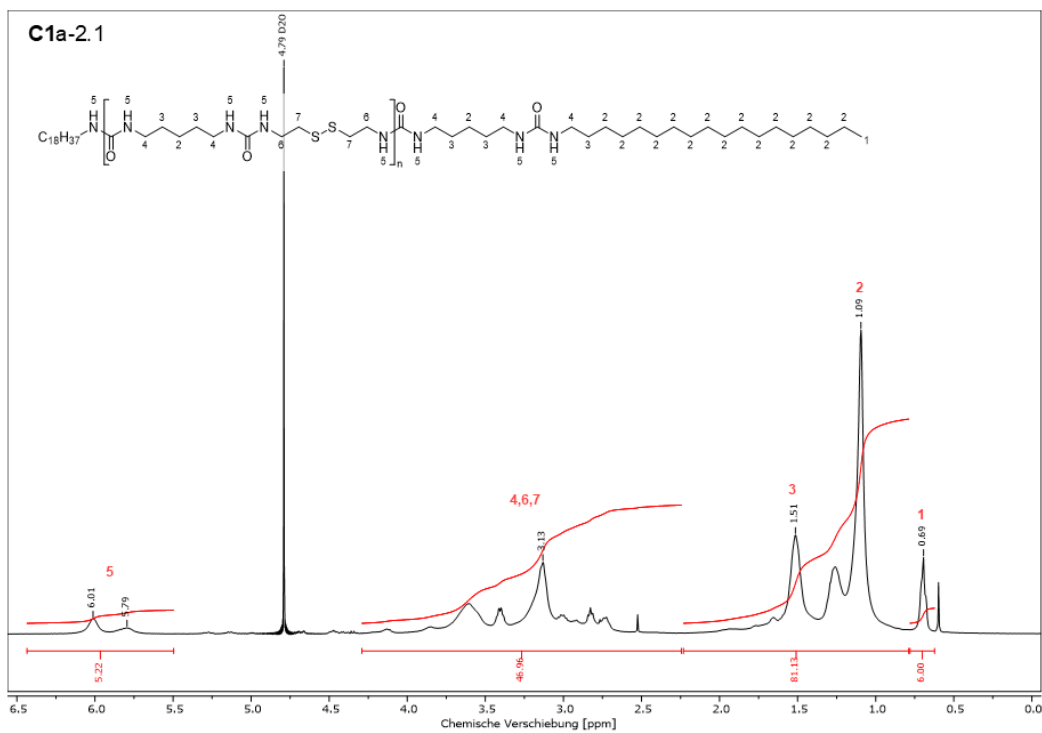


Abbildung 11.134: ^1H -NMR des extrahierten Verdickers aus Fett **C1a-2.1** in H_2SO_4 mit Referenz D_2O .

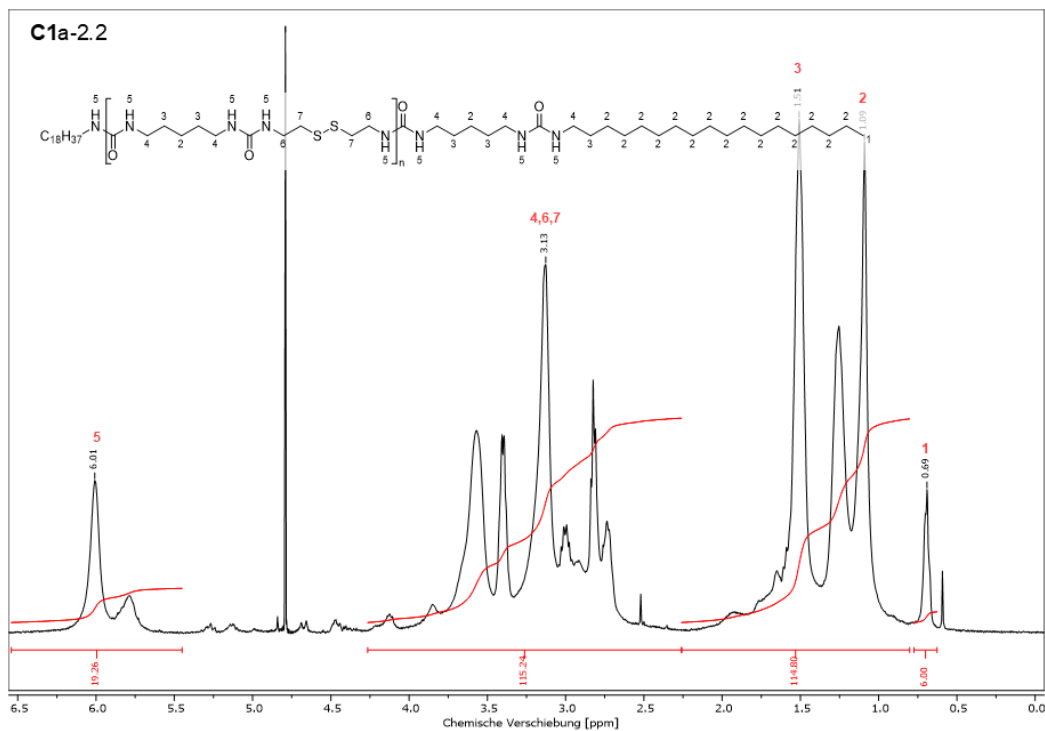


Abbildung 11.135: ^1H -NMR des extrahierten Verdickers aus Fett **C1a-2.2** in H_2SO_4 mit Referenz D_2O .

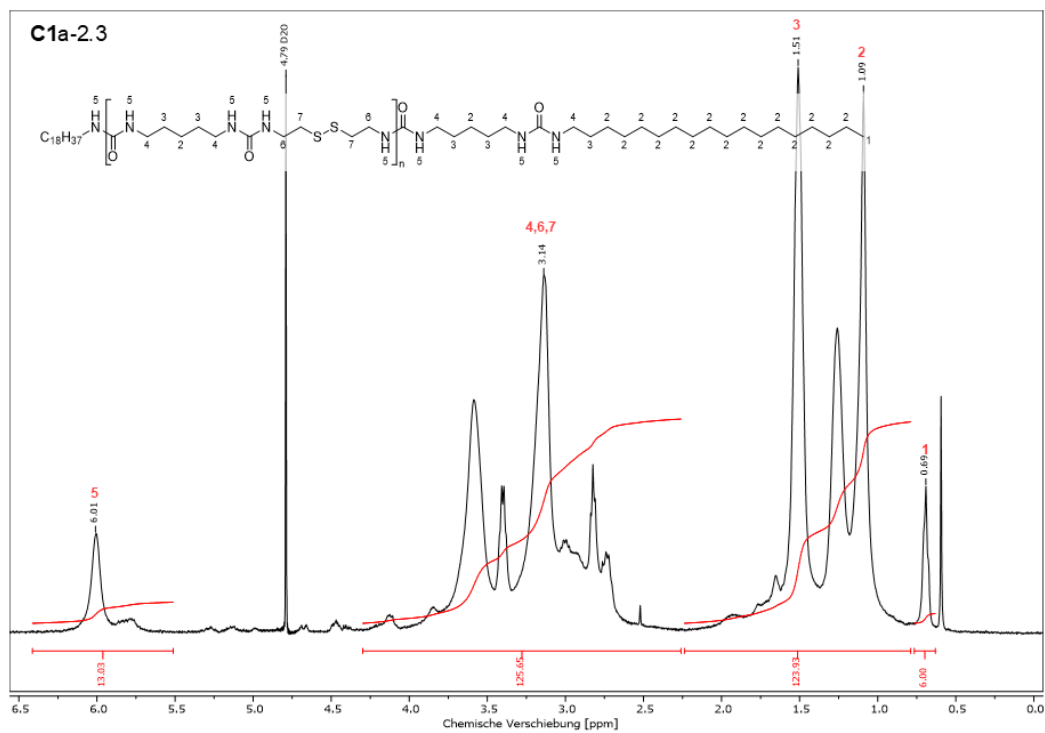


Abbildung 11.136: ^1H -NMR des extrahierten Verdickers aus Fett **C1a-2.3** in H_2SO_4 mit Referenz D_2O .

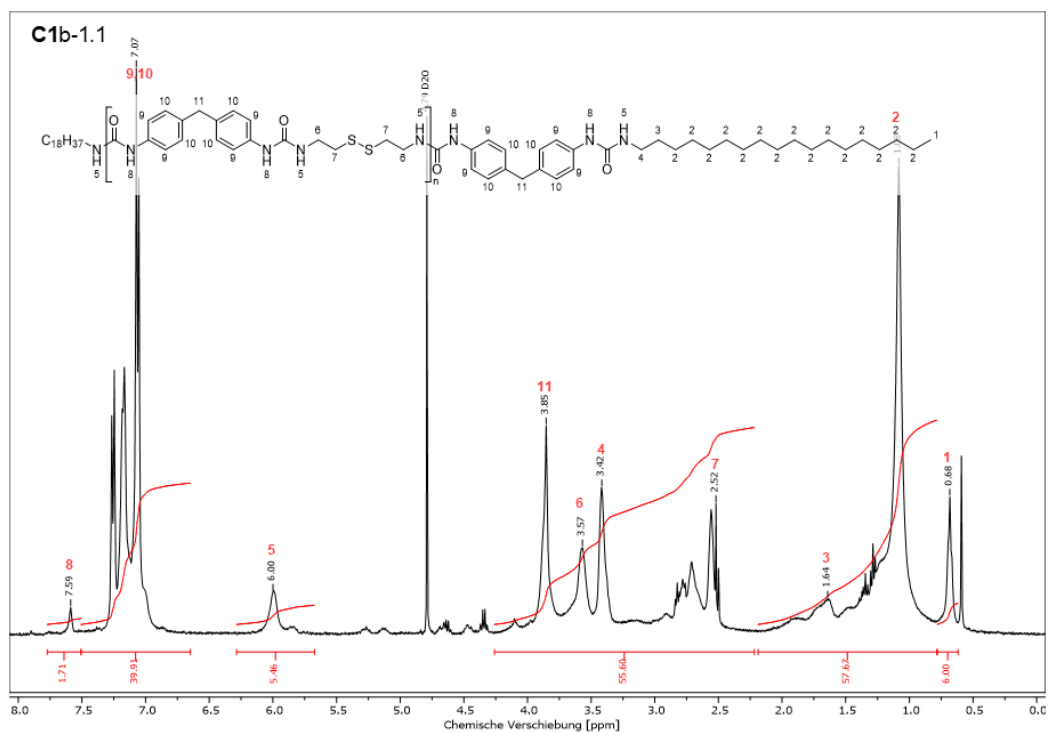


Abbildung 11.137: $^1\text{H-NMR}$ des extrahierten Verdickers aus Fett **C1b-1.1** in H_2SO_4 mit Referenz D_2O .

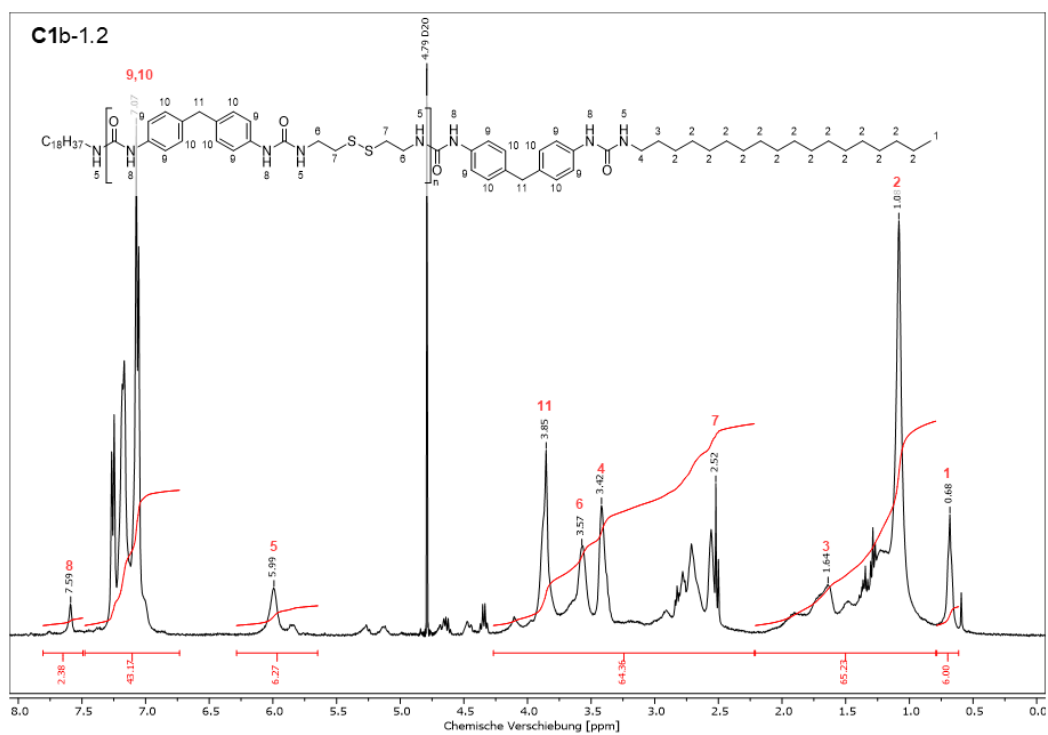


Abbildung 11.138: $^1\text{H-NMR}$ des extrahierten Verdickers aus Fett **C1b-1.2** in H_2SO_4 mit Referenz D_2O .

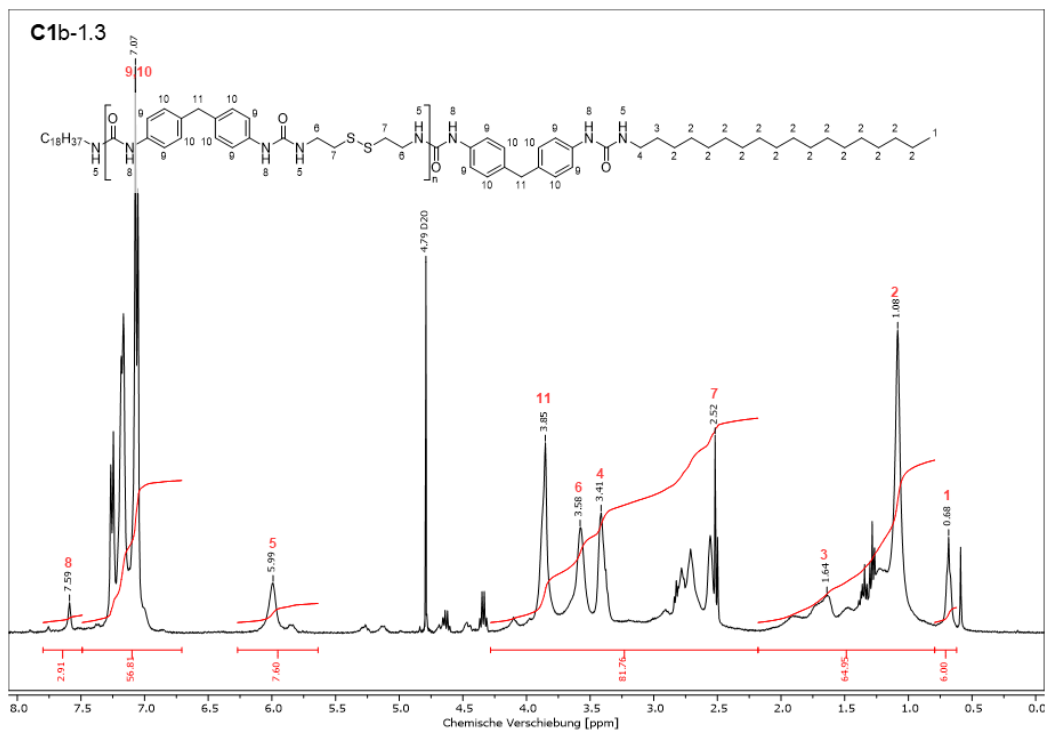


Abbildung 11.139: $^1\text{H-NMR}$ des extrahierten Verdickers aus Fett **C1b-1.3** in H_2SO_4 mit Referenz D_2O .

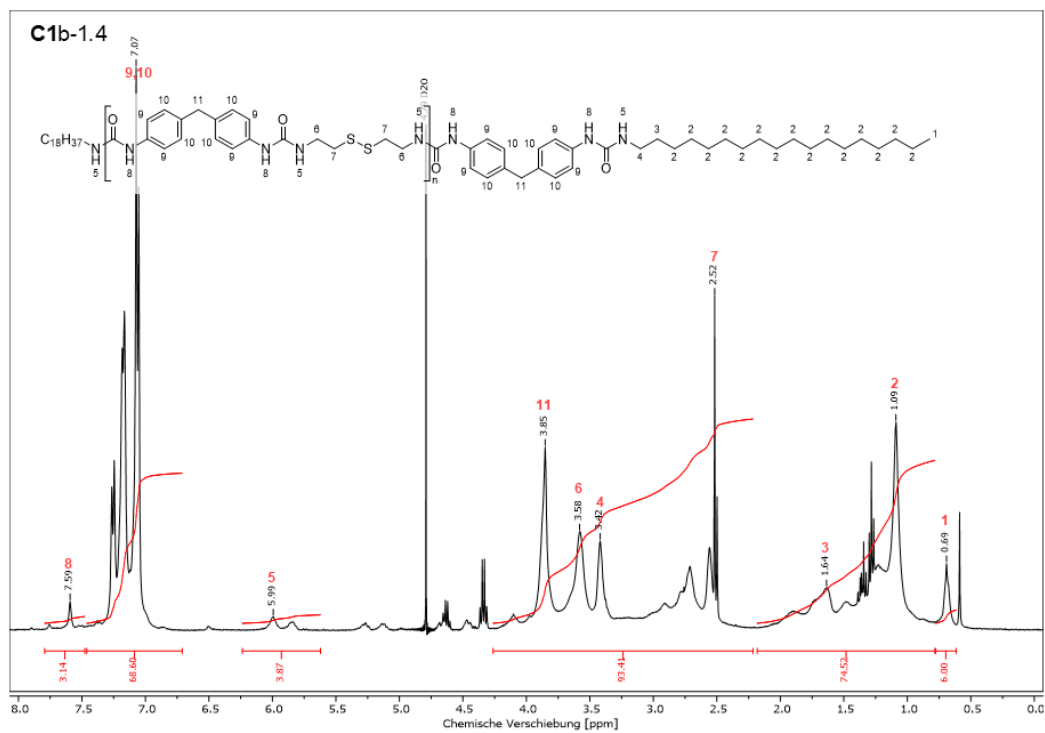


Abbildung 11.140: $^1\text{H-NMR}$ des extrahierten Verdickers aus Fett **C1b-1.4** in H_2SO_4 mit Referenz D_2O .

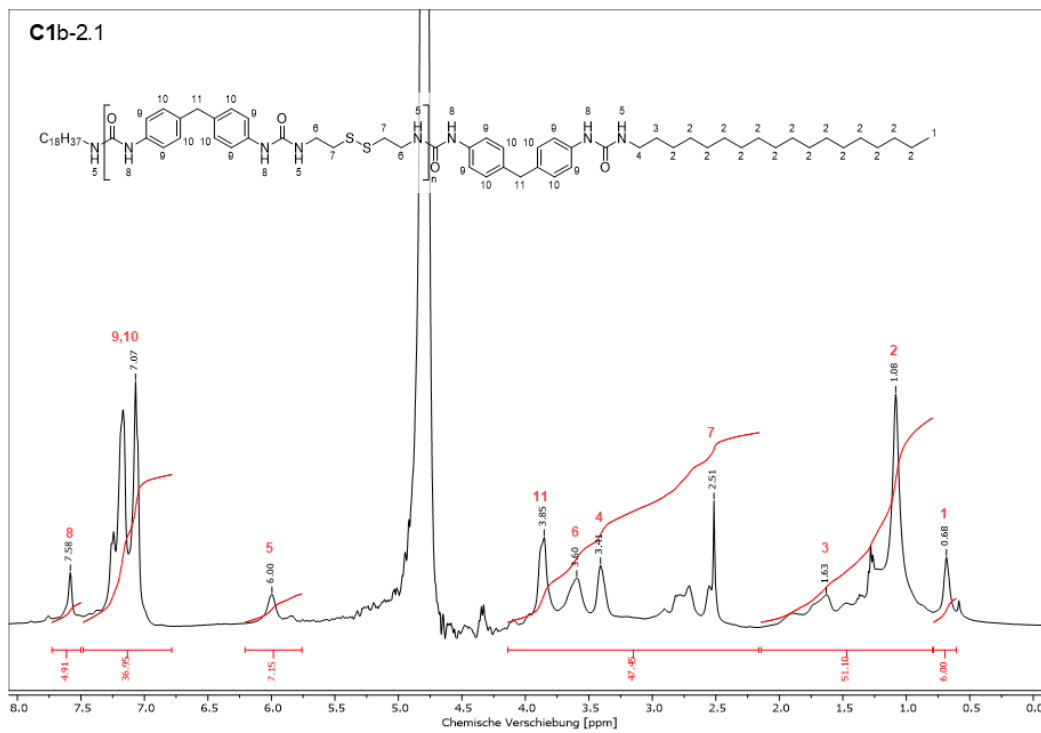


Abbildung 11.141: $^1\text{H-NMR}$ des extrahierten Verdickers aus Fett **C1b-2.1** in H_2SO_4 mit Referenz D_2O .

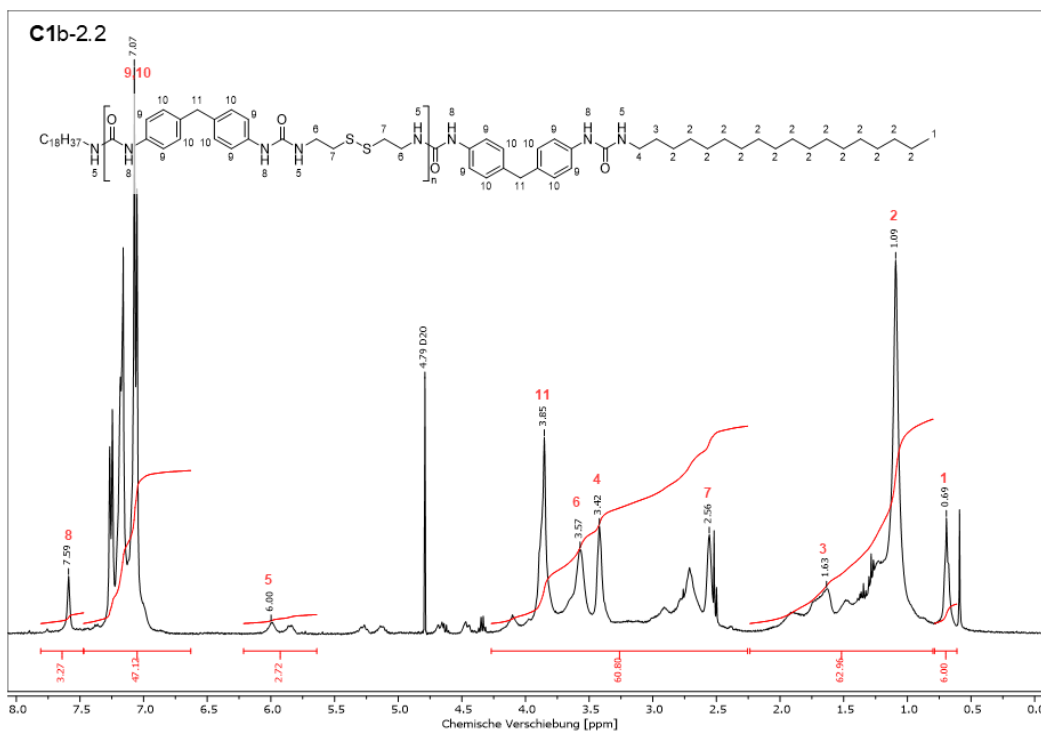


Abbildung 11.142: $^1\text{H-NMR}$ des extrahierten Verdickers aus Fett **C1b-2.2** in H_2SO_4 mit Referenz D_2O .

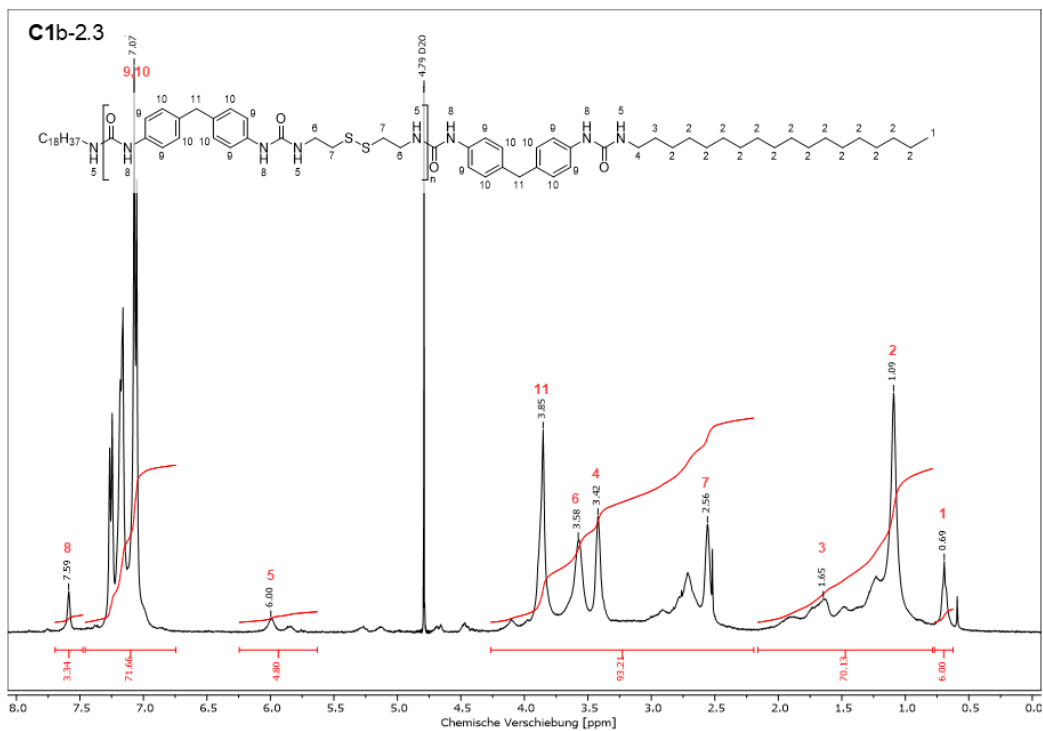


Abbildung 11.143: $^1\text{H-NMR}$ des extrahierten Verdickers aus Fett **C1b-2.3** in H_2SO_4 mit Referenz D_2O .

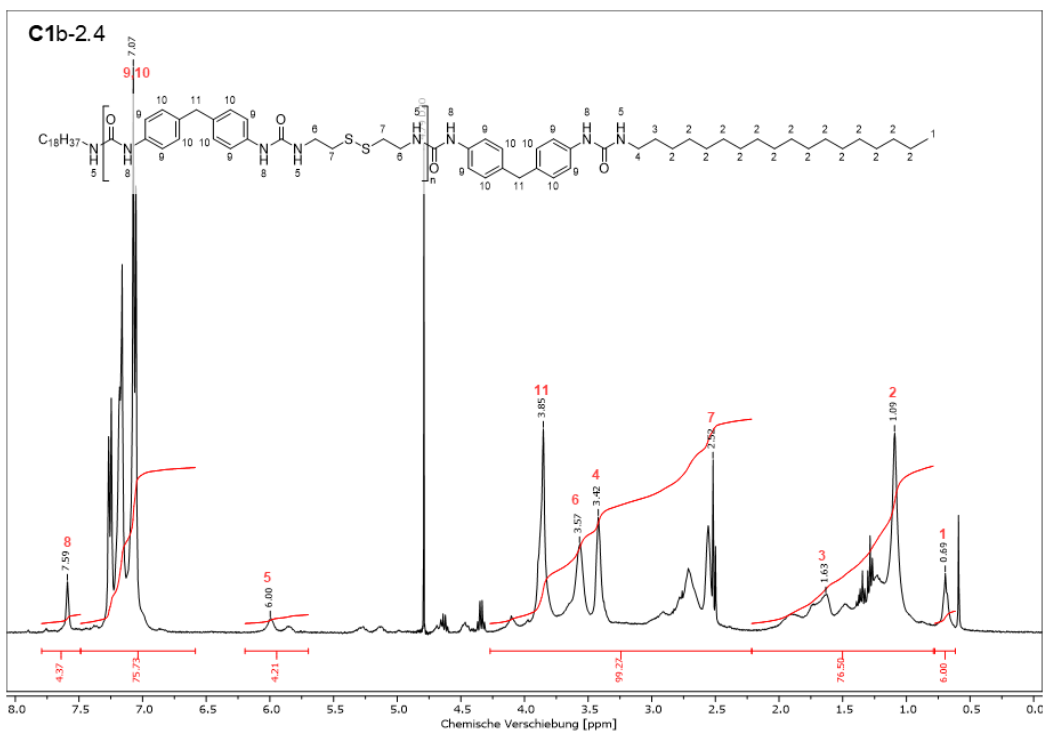


Abbildung 11.144: $^1\text{H-NMR}$ des extrahierten Verdickers aus Fett **C1b-2.4** in H_2SO_4 mit Referenz D_2O .

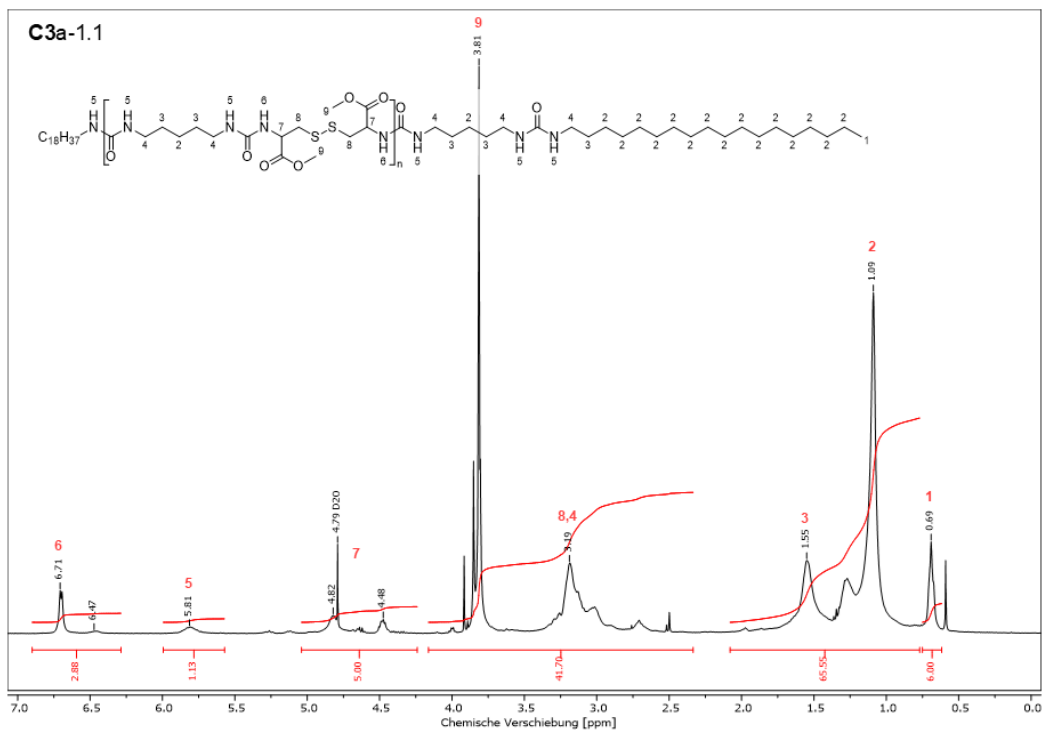


Abbildung 11.145: $^1\text{H-NMR}$ des extrahierten Verdickers aus Fett **C3a-1.1** in H_2SO_4 mit Referenz D_2O .

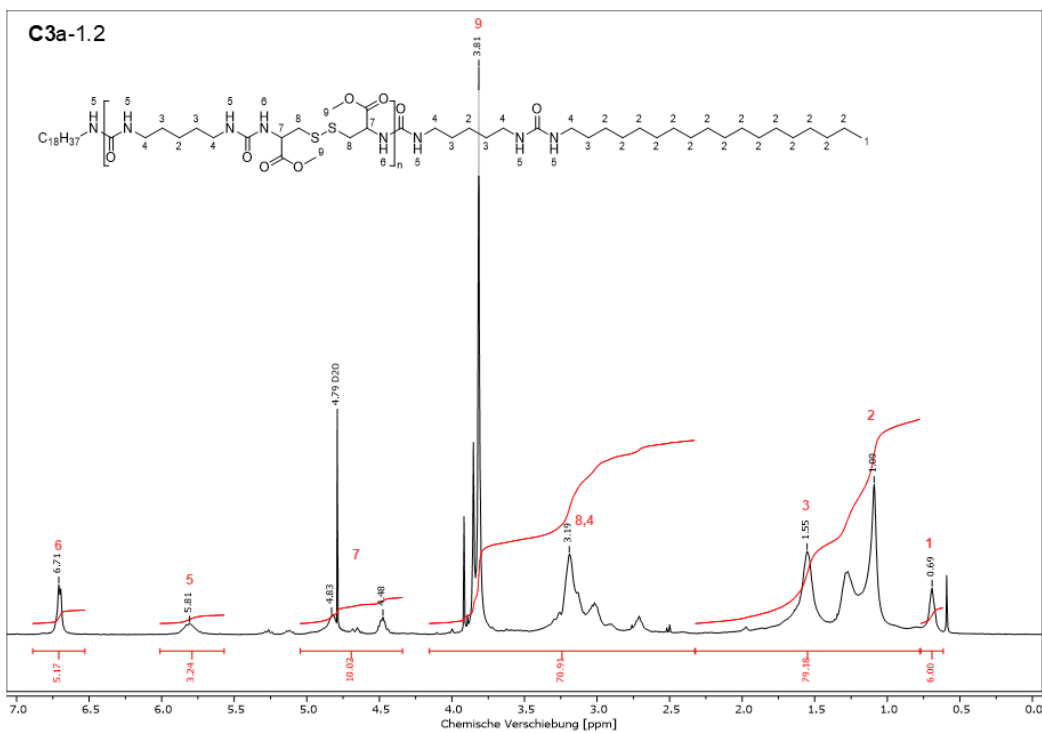


Abbildung 11.146: $^1\text{H-NMR}$ des extrahierten Verdickers aus Fett **C3a-1.2** in H_2SO_4 mit Referenz D_2O .

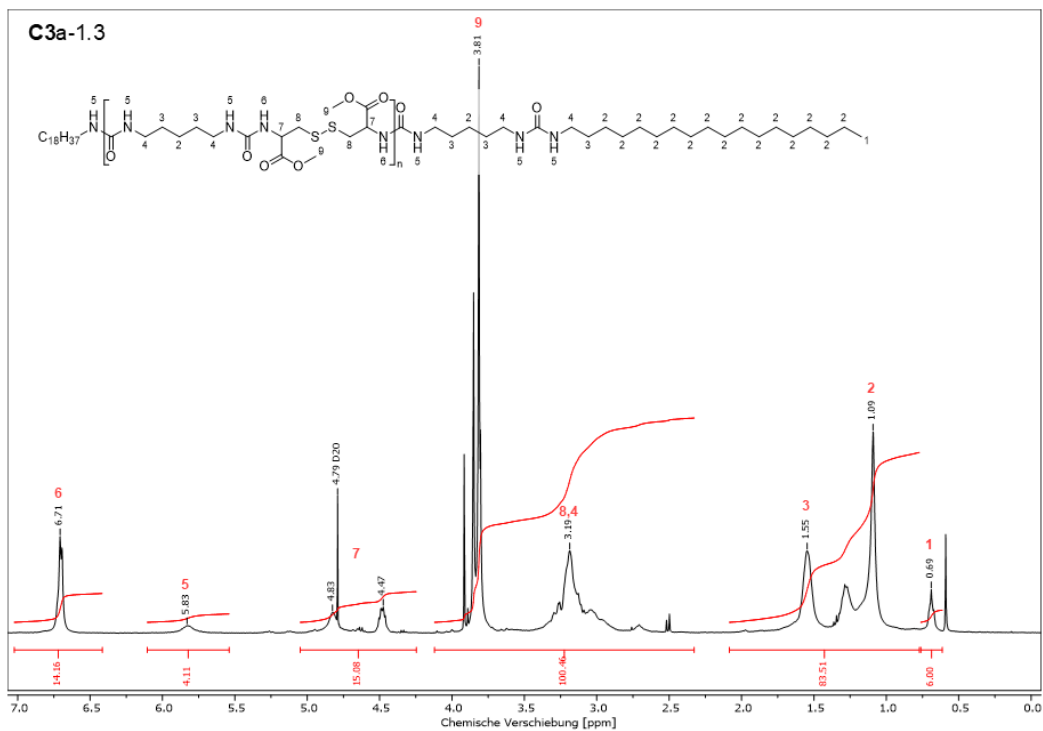


Abbildung 11.147: $^1\text{H-NMR}$ des extrahierten Verdickers aus Fett **C3a-1.3** in H_2SO_4 mit Referenz D_2O .

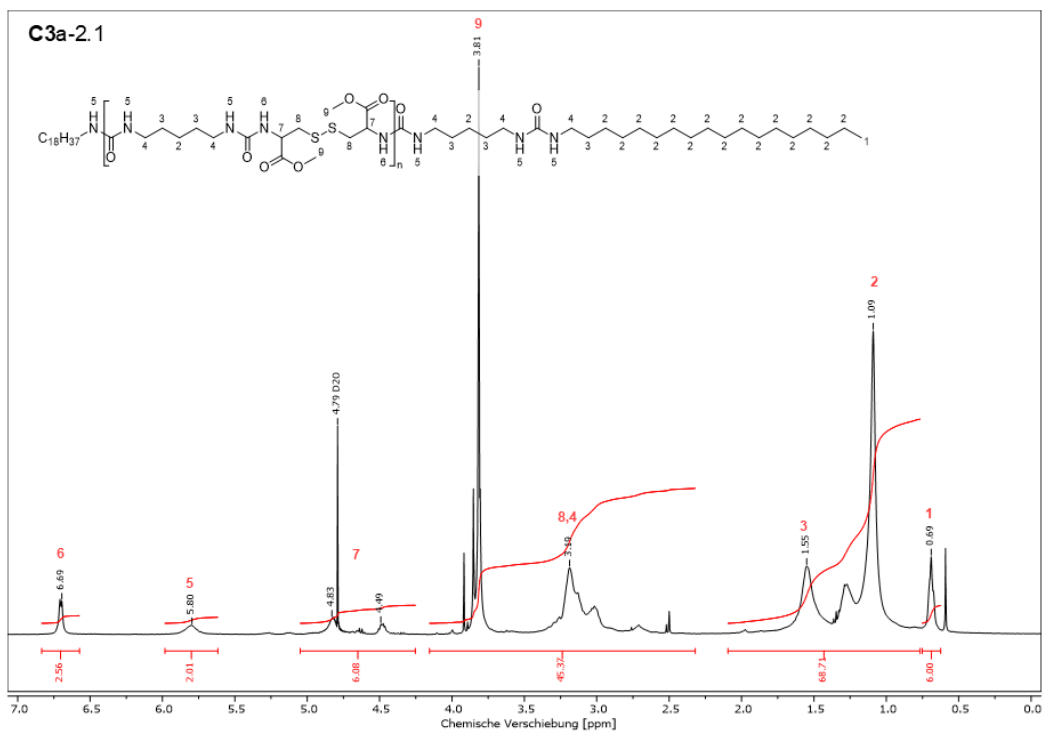


Abbildung 11.148: $^1\text{H-NMR}$ des extrahierten Verdickers aus Fett **C3a-2.1** in H_2SO_4 mit Referenz D_2O .

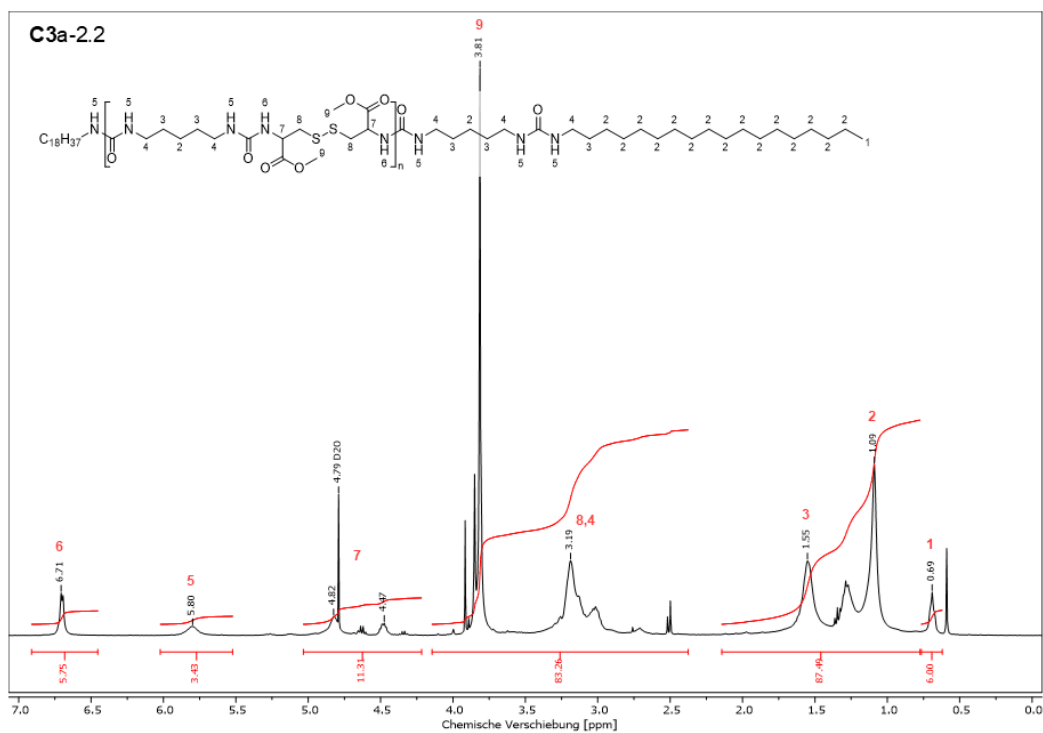


Abbildung 11.149: $^1\text{H-NMR}$ des extrahierten Verdickers aus Fett **C3a-2.2** in H_2SO_4 mit Referenz D_2O .

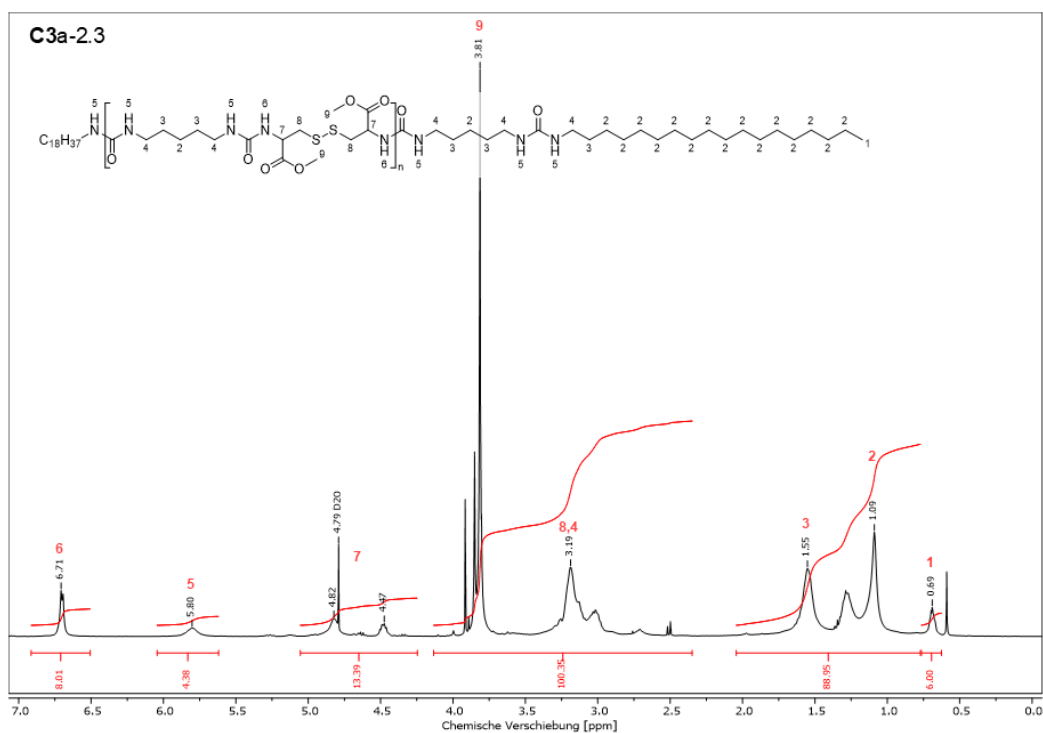


Abbildung 11.150: $^1\text{H-NMR}$ des extrahierten Verdickers aus Fett **C3a-2.3** in H_2SO_4 mit Referenz D_2O .

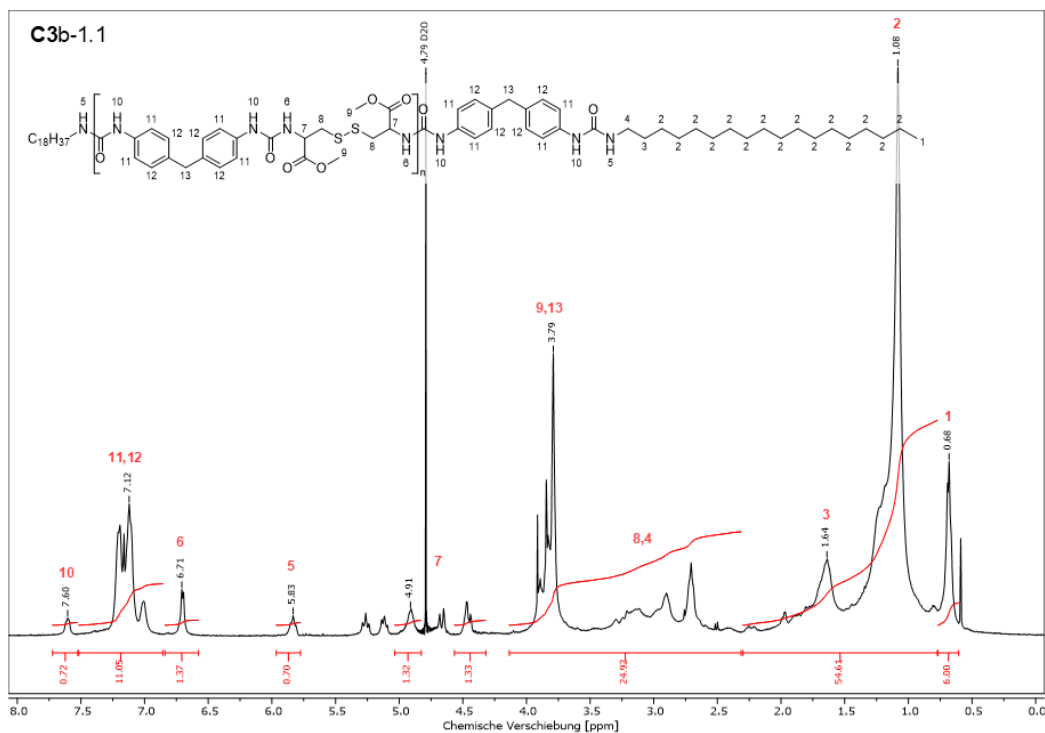


Abbildung 11.151: $^1\text{H-NMR}$ des extrahierten Verdickers aus Fett **C3b-1.1** in H_2SO_4 mit Referenz D_2O .

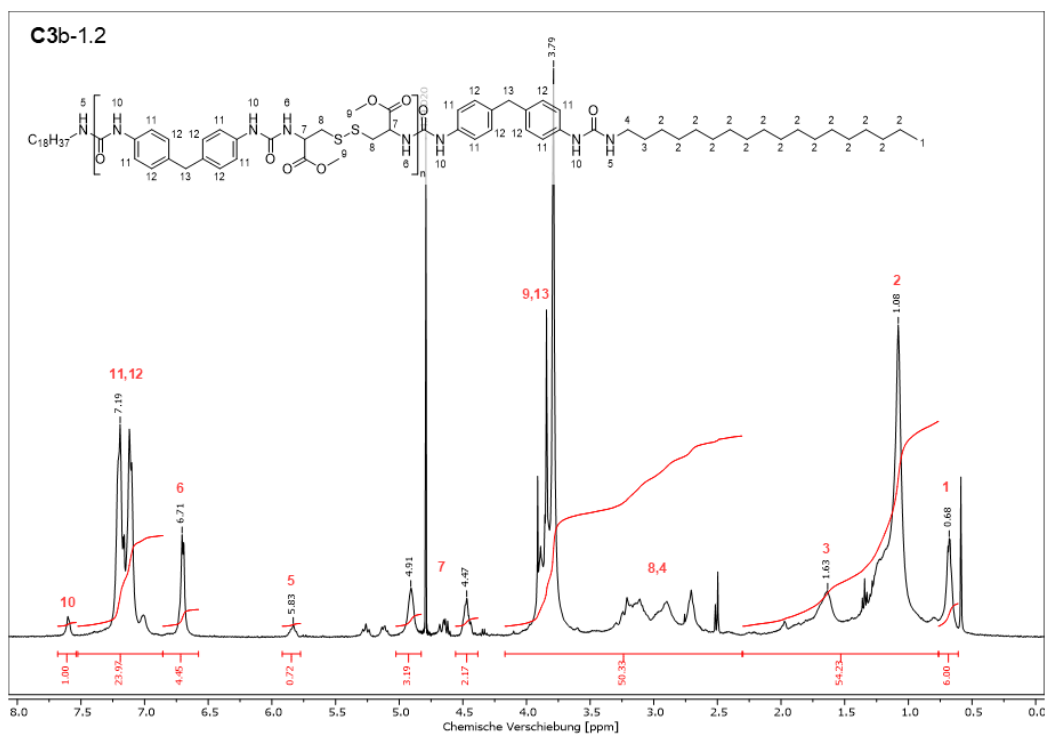


Abbildung 11.152: $^1\text{H-NMR}$ des extrahierten Verdickers aus Fett **C3b-1.2** in H_2SO_4 mit Referenz D_2O .

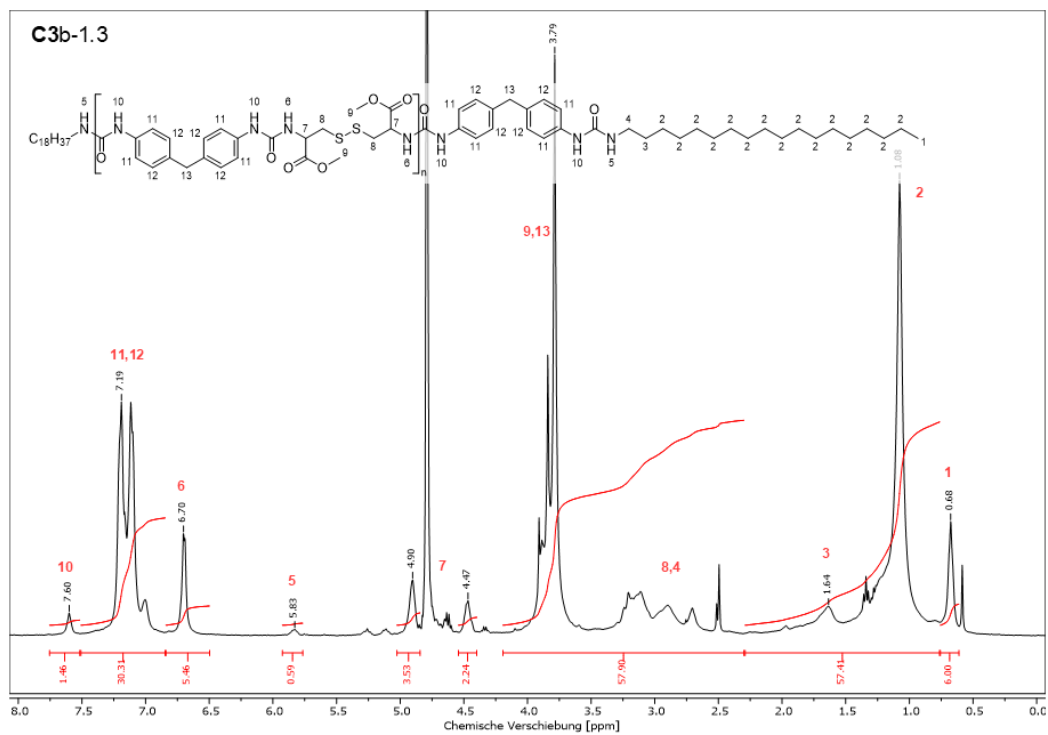


Abbildung 11.153: $^1\text{H-NMR}$ des extrahierten Verdickers aus Fett **C3b-1.3** in H_2SO_4 mit Referenz D_2O .

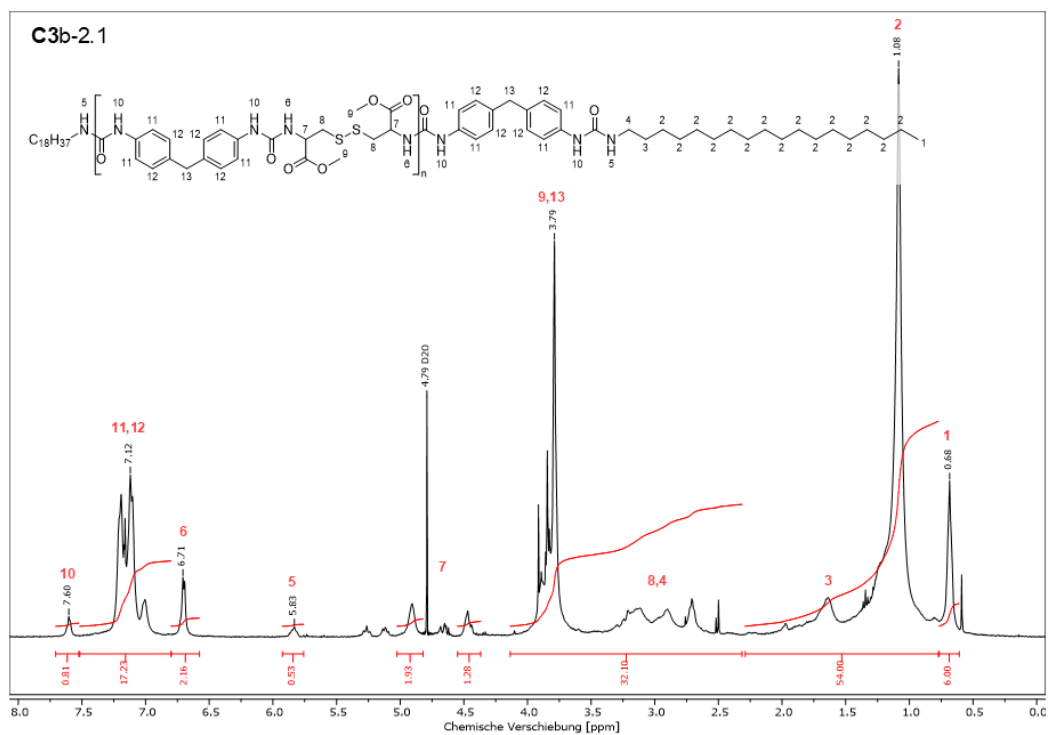


Abbildung 11.154: $^1\text{H-NMR}$ des extrahierten Verdickers aus Fett **C3b-2.1** in H_2SO_4 mit Referenz D_2O .

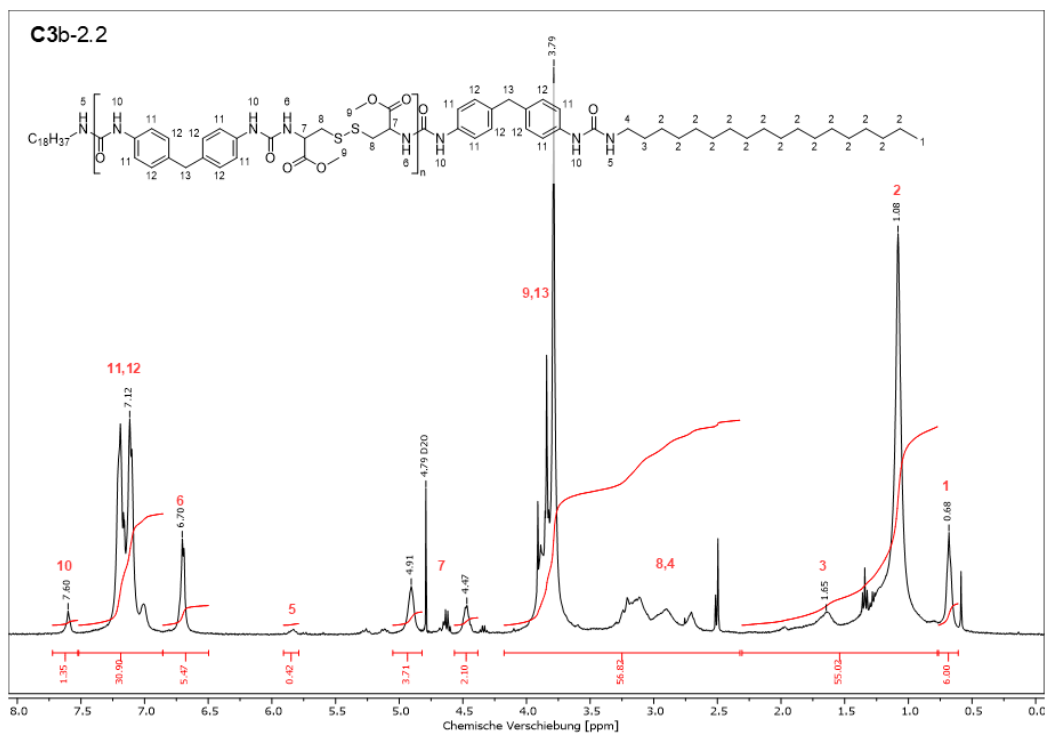


Abbildung 11.155: $^1\text{H-NMR}$ des extrahierten Verdickers aus Fett **C3b-2.2** in H_2SO_4 mit Referenz D_2O .

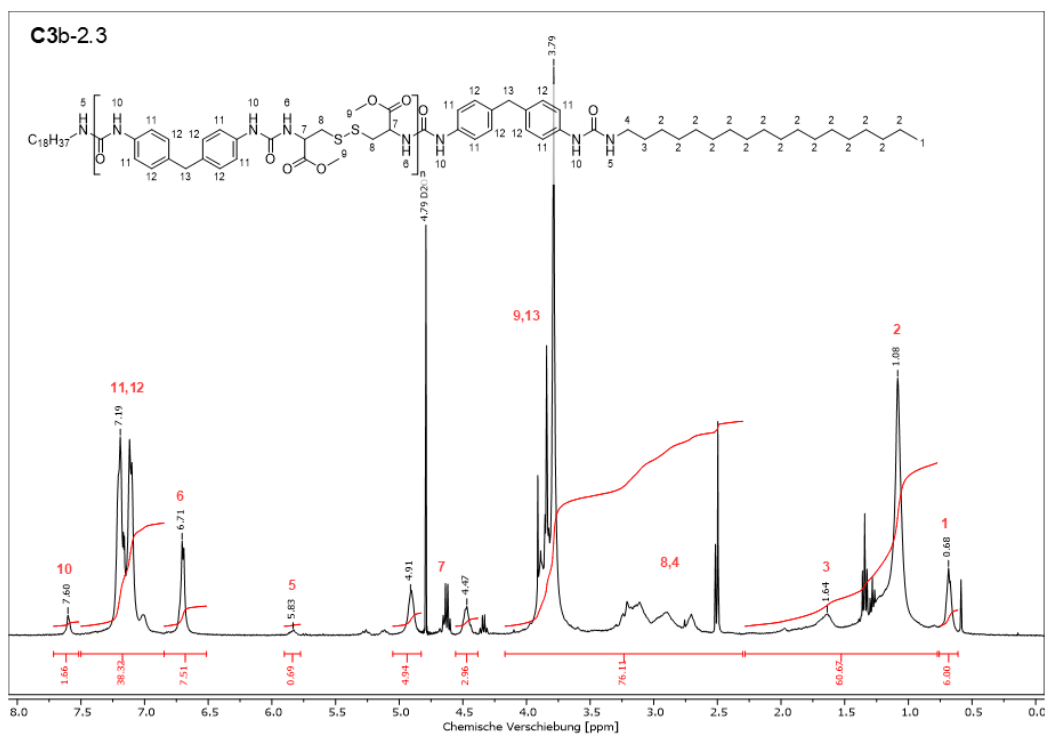


Abbildung 11.156: $^1\text{H-NMR}$ des extrahierten Verdickers aus Fett **C3b-2.3** in H_2SO_4 mit Referenz D_2O .

Tabelle 11.6: Gesamtübersicht der rheologischen Ergebnisse der Fette HDAa-1.x.

Fett	\bar{P}_n [a]	ω_V [b]	G'_{LVE} [c]	γ_Y [d]	γ_F [e]	τ_F [e]	ω_{co} [f]
HDAa-1.1	6,4 (5)	8,3 (10)	1774±39	0,6±0,0	7,5±0,2	27,6±0,9	Gel
HDAa-1.2	14,2 (15)	8,7 (10)	1761±36	0,6±0,0	6,0±0,2	25,3±0,2	Gel
HDAa-1.3	16,3 (10)	8,5 (10)	2660±54	0,5±0,0	5,6±0,0	30,4±0,3	Gel

[a] Bestimmt mittels $^1\text{H-NMR}$ Endgruppenanalyse. [b] Nach Extraktion des Verdickers mit Ethylacetat. [c] Linearer Fit des LVE-Bereichs mit $G' \pm 10\%$ (Amplitudentest). [d] Abweichung von G' um $>10\%$ vom LVE-Bereich (Amplitudentest). [e] Schnittpunkt von G' und G'' (Amplitudentest). [f] Schnittpunkt von G' und G'' (Frequenztest). Ergebnisse aus rheologischen Messungen als Mittelwert mit Standardabweichung aus Doppelbestimmung.

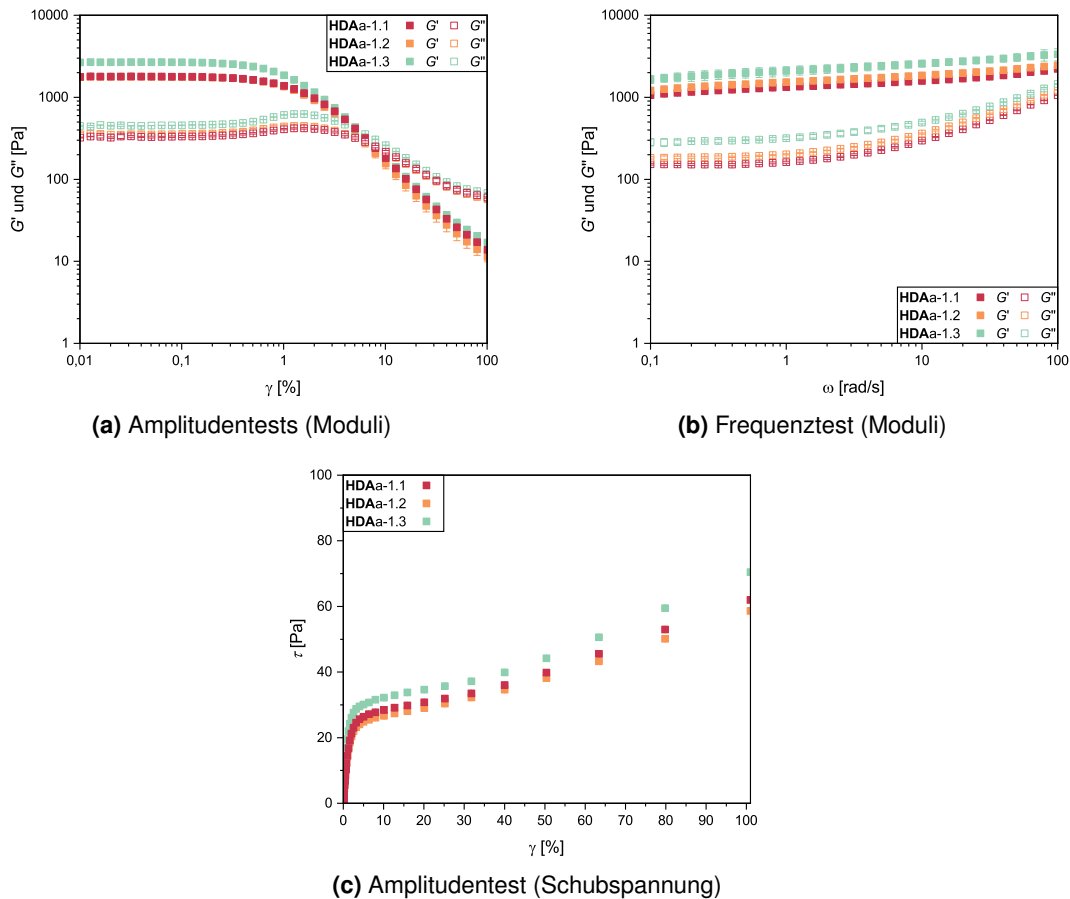


Abbildung 11.157: Sammlung rheologischer Ergebnisse der Fette HDAa-1.x: (a) Doppeltlogarithmische Auftragung der Speicher- und Verlustmoduli in Abhängigkeit der Scherdeformation als Ergebnis des Amplitudentests. (b) Doppeltlogarithmische Auftragung der Speicher- und Verlustmoduli in Abhängigkeit der Kreisfrequenz als Ergebnis des Frequenztests. (c) Auftragung der Schubspannung in Abhängigkeit der Scherdeformation als Ergebnis des Amplitudentests.

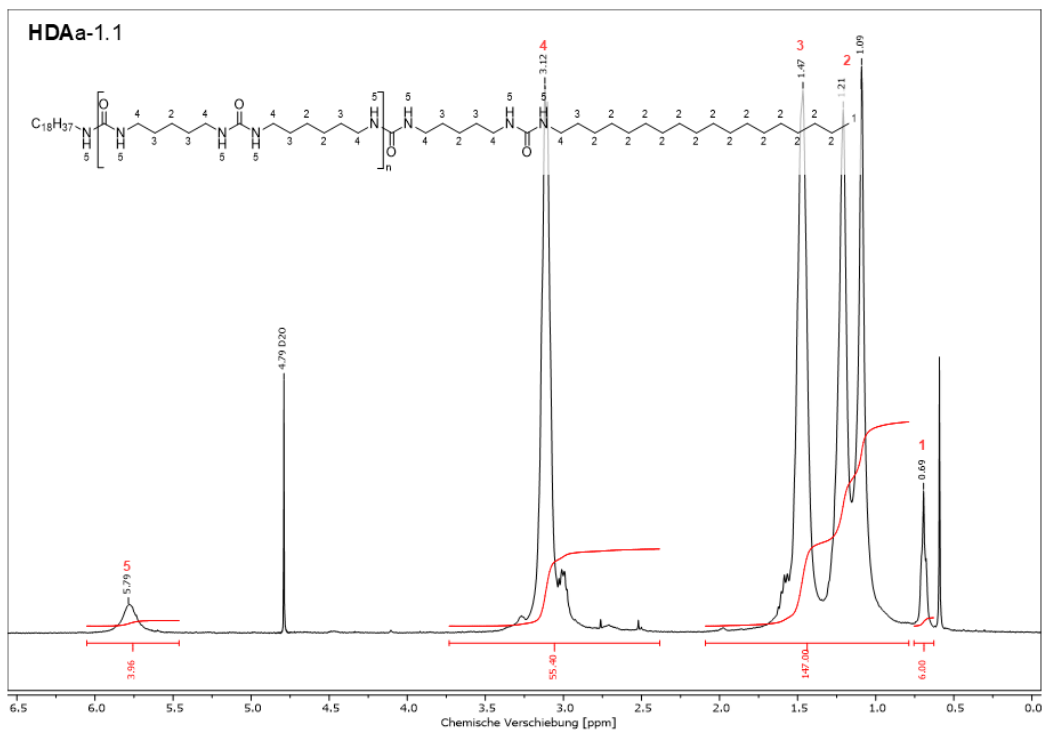


Abbildung 11.158: $^1\text{H-NMR}$ des extrahierten Verdickers aus Fett **HDAa-1.1** in H_2SO_4 mit Referenz D_2O .

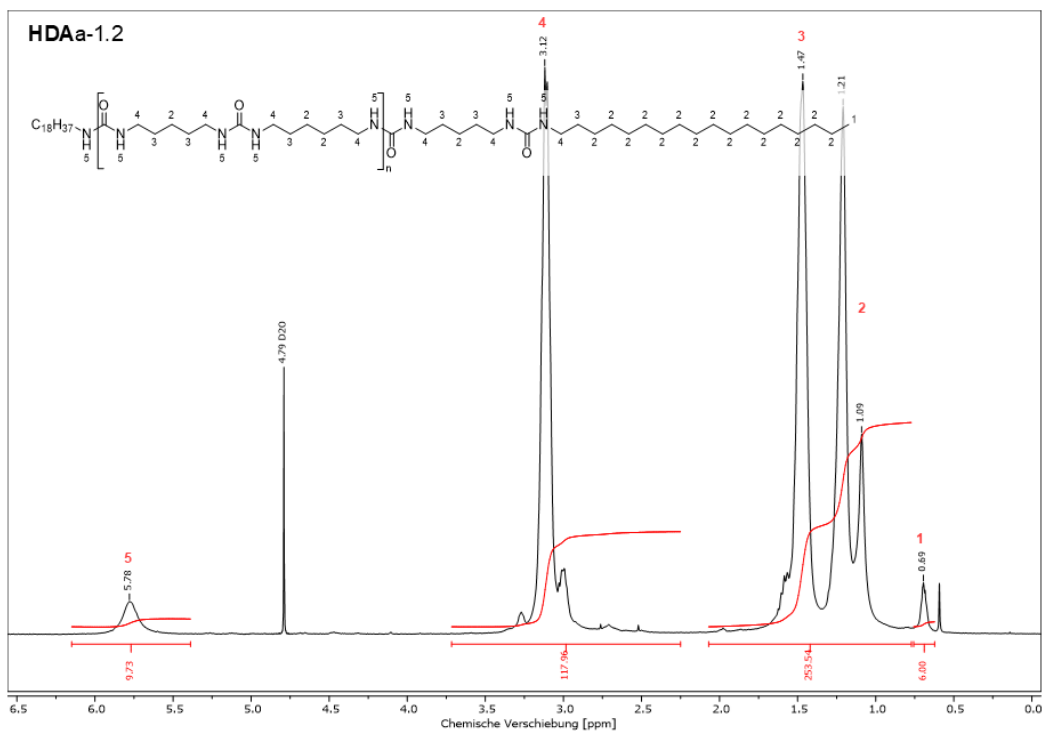


Abbildung 11.159: $^1\text{H-NMR}$ des extrahierten Verdickers aus Fett **HDAa-1.2** in H_2SO_4 mit Referenz D_2O .

11.5.4 Anhang zu Kapitel 5.2

Tabelle 11.7: Gesamtübersicht über rheologische Ergebnisse der Serinfette (Teil 1).

Fett	\bar{P}_n [a]	ω_V [b]	G'_{LVE} [c]	γ_Y [d]	γ_F [e]	τ_F [e]	ω_{co} [f]
S1a-1.1	4,1 (5)	7,4 (10)	1555±115	0,6±0,1	8,3±0,4	36,3±1,7	Gel
S1a-1.1T	4,1 (5)	7,4 (10)	2434±336	1,2±0,1	12,8±1,1	158,1±6,9	Gel
S1a-1.2	5,6 (10)	8,4 (10)	1882±497	0,6±0,1	10,1±0,8	47,7±4,3	Gel
S1a-1.2T	5,6 (10)	8,4 (10)	2124±139	1,0±0,1	14,8±0,1	109,3±6,0	Gel
S1a-1.3	10,1 (15)	6,4 (10)	720±175	0,4±0,1	4,3±0,1	13,0±0,8	78,1
S1a-1.3T	10,1 (15)	6,4 (10)	330±59	1,2±0,1	3,7±0,6	11,4±2,8	31,4±2,4
S1a-2.1	4,2 (5)	14,5 (20)	4062±334	0,5±0,0	5,2±0,5	73,7±0,3	Gel
S1a-2.1T	4,2 (5)	14,5 (20)	26604±635	0,4±0,0	8,0±0,5	451,1±6,6	Gel
S1a-2.2	8,1 (10)	13,7 (20)	5488±164	0,3±0,0	4,2±0,3	50,6±0,8	Gel
S1a-2.2T	8,1 (10)	13,7 (20)	4404±489	0,8±0,0	7,5±0,3	177,2±11,4	Gel
S1a-2.3	14,6 (15)	13,0 (20)	4890±815	0,3±0,0	3,6±0,3	59,1±5,1	Gel
S1a-2.3T	14,6 (15)	13,0 (20)	3072±484	0,8±0,1	6,2±0,3	107,0±6,5	Gel
S1a-3.1	3,4 (5)	21,3 (25)	48356±2141	0,3±0,0	6,1±0,1	452,0±4,0	Gel
S1a-3.1T	3,4 (5)	21,3 (25)	206406±52658	0,4±0,0	3,6±0,5	2239,2±397,0	Gel
S1a-3.2	6,6 (10)	20,8 (25)	25709±448	0,4±0,0	5,9±0,1	439,8±2,7	Gel
S1a-3.2T	6,6 (10)	20,8 (25)	27130±4471	0,7±0,1	8,7±0,5	764,4±66,3	Gel
S1a-3.3	6,8 (15)	20,6 (25)	47761±5101	0,3±0,0	4,9±0,4	730,6±18,4	Gel
S1a-3.3T	6,8 (15)	20,6 (25)	26206±6340	0,7±0,2	9,1±2,0	838,9±54,2	Gel
S1b-1.1	3,3 (5)	7,5 (10)	35636±844	0,9±0,1	11,3±0,3	776,9±31,8	Gel
S1b-1.1T	3,3 (5)	7,5 (10)	155116±22781	0,4±0,0	4,1±0,4	1878,2±415,1	Gel
S1b-1.2	6,0 (10)	7,2 (10)	44858±1004	0,8±0,0	8,1±1,7	783,7±43,0	Gel
S1b-1.2T	6,0 (10)	7,2 (10)	114059±42	0,4±0,0	6,4±0,8	1769,5±134,1	Gel
S1b-1.3	7,9 (15)	6,5 (10)	70325±7074	0,6±0,0	5,5±1,0	971,1±15,4	Gel
S1b-1.3T	7,9 (15)	6,5 (10)	105131±14603	0,4±0,0	5,8±0,3	1487,3±158,5	Gel
S1b-2.1	1,8 (5)	17,7 (20)	63709±8566	1,1±0,1	20,1±0,4	2156,7±44,5	Gel
S1b-2.1T	1,8 (5)	17,7 (20)	259302±19895	0,6±0,0	8,0±0,2	4829,3±326,8	Gel
S1b-2.2	4,5 (10)	16,0 (20)	22946±5414	1,0±0,1	8,5±0,4	556,1±86,6	Gel
S1b-2.2T	4,5 (10)	16,0 (20)	134978±4667	0,4±0,0	6,9±0,5	2125,1±2,4	Gel
S1b-2.3	5,4 (15)	16,6 (20)	17601±408	1,0±0,1	9,8±0,1	501,2±10,4	Gel
S1b-2.3T	5,4 (15)	16,6 (20)	91799±3333	0,5±0,0	7,4±0,8	1542,8±60,1	Gel
S3a-2.1	3,7 (5)	11,8 (20)	2191±791	0,4±0,5	5,1±0,4	57,6±0,6	68,3±3,0
S3a-2.1T	3,7 (5)	11,8 (20)	30784±915	0,4±0,1	4,5±0,5	842,1±69,3	Gel
S3a-2.2	5,7 (10)	11,9 (20)	4737±153	1,3±0,1	8,6±0,1	262,7±1,7	68,8±7,1
S3a-2.2T	5,7 (10)	11,9 (20)	26434±5666	1,0±0,2	5,4±0,6	944,6±70,5	Gel
S3a-2.3	8,8 (15)	11,5 (20)	2664±324	1,2±0,0	Sol	Sol	8,5±1,2
S3a-2.3T	8,8 (15)	11,5 (20)	9302±1367	0,9±0,0	2,9±0,3	263,7±51,8	49,1±1,2
S3a-3.1	4,1 (5)	15,8 (25)	8543±198	0,7±0,0	6,5±0,3	283,4±4,9	Gel
S3a-3.1T	4,1 (5)	15,8 (25)	71720±3778	0,7±0,1	5,0±0,3	1709,6±3,6	Gel
S3a-3.2	7,1 (10)	12,8 (25)	4782±628	1,4±0,1	Sol	Sol	5,5±0,1
S3a-3.2T	7,1 (10)	12,8 (25)	35042±3033	0,7±0,0	3,5±0,2	1027,1±90,7	61,0±6,4
S3a-3.3	9,6 (15)	11,3 (25)	4873±499	1,4±0,1	Sol	Sol	2,2±0,3
S3a-3.3T	9,6 (15)	11,3 (25)	26228±7715	0,9±0,2	2,6±0,1	687,6±166,2	55,3±24,0

[a] Bestimmt mittels $^1\text{H-NMR}$ Endgruppenanalyse. [b] Nach Extraktion des Verdickers mit Ethylacetat. [c] Linearer Fit des LVE-Bereichs mit $G' \pm 10\%$ (Amplitudentest). [d] Abweichung von G' um $>10\%$ vom LVE-Bereich (Amplitudentest). [e] Schnittpunkt von G' und G'' (Amplitudentest). [f] Schnittpunkt von G' und G'' (Frequenztest). Ergebnisse aus rheologischen Messungen als Mittelwert mit Standardabweichung aus Doppelbestimmung.

Tabelle 11.8: Gesamtübersicht über rheologische Ergebnisse der Serinfette (Teil 2).

Fett	\bar{P}_n [a]	ω_V [b]	G'_{LVE} [c]	γ_Y [d]	γ_F [e]	τ_F [e]	ω_{co} [f]
S3b-2.1	3,8 (5)	7,9 (20)	1458±22	5,6±0,1	1,3	26,4	11,0±0,1
S3b-2.1T	3,8 (5)	7,9 (20)	2533±25	1,1±0,0	0,4±0,1	13,4±4,4	Gel
S3b-2.2	7,5 (10)	8,9 (20)	522±63	7,5±0,6	Sol	Sol	0,4±0,1
S3b-2.2T	7,5 (10)	8,9 (20)	1099±12	1,7±0,0	Sol	Sol	2,2±0,0
S3b-2.3	8,5 (15)	6,9 (20)	136±22	15,7±1,4	Sol	Sol	Sol
S3b-2.3T	8,5 (15)	6,9 (20)	640±28	3,4±0,0	Sol	Sol	0,3±0,1
S3b-3.1	2,5 (5)	15,3 (25)	5250±85	5,1±0,0	8,6±0,2	513,5±20,1	20,2±1,4
S3b-3.1T	2,5 (5)	15,3 (25)	11680±735	3,0±0,3	12,9±1,0	1150,1±95,0	51,4±2,2
S4a-2.1	2,5 (5)	13,5 (20)	151206±5085	0,3±0,0	3,4±0,1	1014,8±39,8	Gel
S4a-2.1T	2,5 (5)	13,5 (20)	597320±78224	0,3±0,0	1,8±0,0	2883,9±350,9	Gel
S4a-2.2	3,5 (10)	15,2 (20)	284781±43631	0,2±0,0	2,7±0,2	1533,7±157,3	Gel
S4a-2.2T	3,5 (10)	15,2 (20)	963933±112061	0,2±0,0	1,6±0,2	3952,8±98,8	Gel
S4a-2.3	4,0 (15)	14,4 (20)	319573±38368	0,2±0,0	2,8±0,0	1795,2±210,4	Gel
S4a-2.3T	4,0 (15)	14,4 (20)	654794±52680	0,2±0,0	2,1±0,0	3438,9±133,0	Gel
S4a-3.1	2,6 (5)	18,7 (25)	159208±28938	0,2±0,0	2,2±0,7	677,7±245,3	Gel
S4a-3.1T	2,6 (5)	18,7 (25)	870687±134000	0,2±0,0	1,5±0,0	4325,5±487,6	Gel
S4a-3.2	3,7 (10)	18,2 (25)	196111±35102	0,3±0,0	3,2±0,3	1328,0±329,8	Gel
S4a-3.2T	3,7 (10)	18,2 (25)	777789±153002	0,2±0,0	1,5±0,3	3860,1±195,6	Gel
S4a-3.3	4,1 (15)	18,8 (25)	230010±32123	0,3±0,0	3,4±0,2	1916,4±222,4	Gel
S4a-3.3T	4,1 (15)	18,8 (25)	1144468±98125	0,3±0,0	1,8±0,1	6876,4±188,0	Gel
S4b-2.1	3,6 (5)	13,1 (20)	19556±1496	1,1±0,1	12,2±0,5	517,6±21,1	Gel
S4b-2.1T	3,6 (5)	13,1 (20)	87758±961	0,5±0,0	8,1±0,1	1239,1±70,2	Gel
S4b-2.2	6,8 (10)	6,7 (20)	82±2	6,0±8,5	Sol	Sol	Sol
S4b-2.2T	6,8 (10)	6,7 (20)	209±20	0,5±0,0	Sol	Sol	Sol
S4b-2.3	10,4 (15)	7,2 (20)	252±13	8,4±0,2	Sol	Sol	0,3
S4b-2.3T	10,4 (15)	7,2 (20)	2684±123	2,6±0,1	5,9±0,2	158,7±8,9	30,2±1,6

[a] Bestimmt mittels $^1\text{H-NMR}$ Endgruppenanalyse. [b] Nach Extraktion des Verdickers mit Ethylacetat. [c] Linearer Fit des LVE-Bereichs mit $G' \pm 10\%$ (Amplitudentest). [d] Abweichung von G' um $>10\%$ vom LVE-Bereich (Amplitudentest). [e] Schnittpunkt von G' und G'' (Amplitudentest). [f] Schnittpunkt von G' und G'' (Frequenztest). Ergebnisse aus rheologischen Messungen als Mittelwert mit Standardabweichung aus Doppelbestimmung.

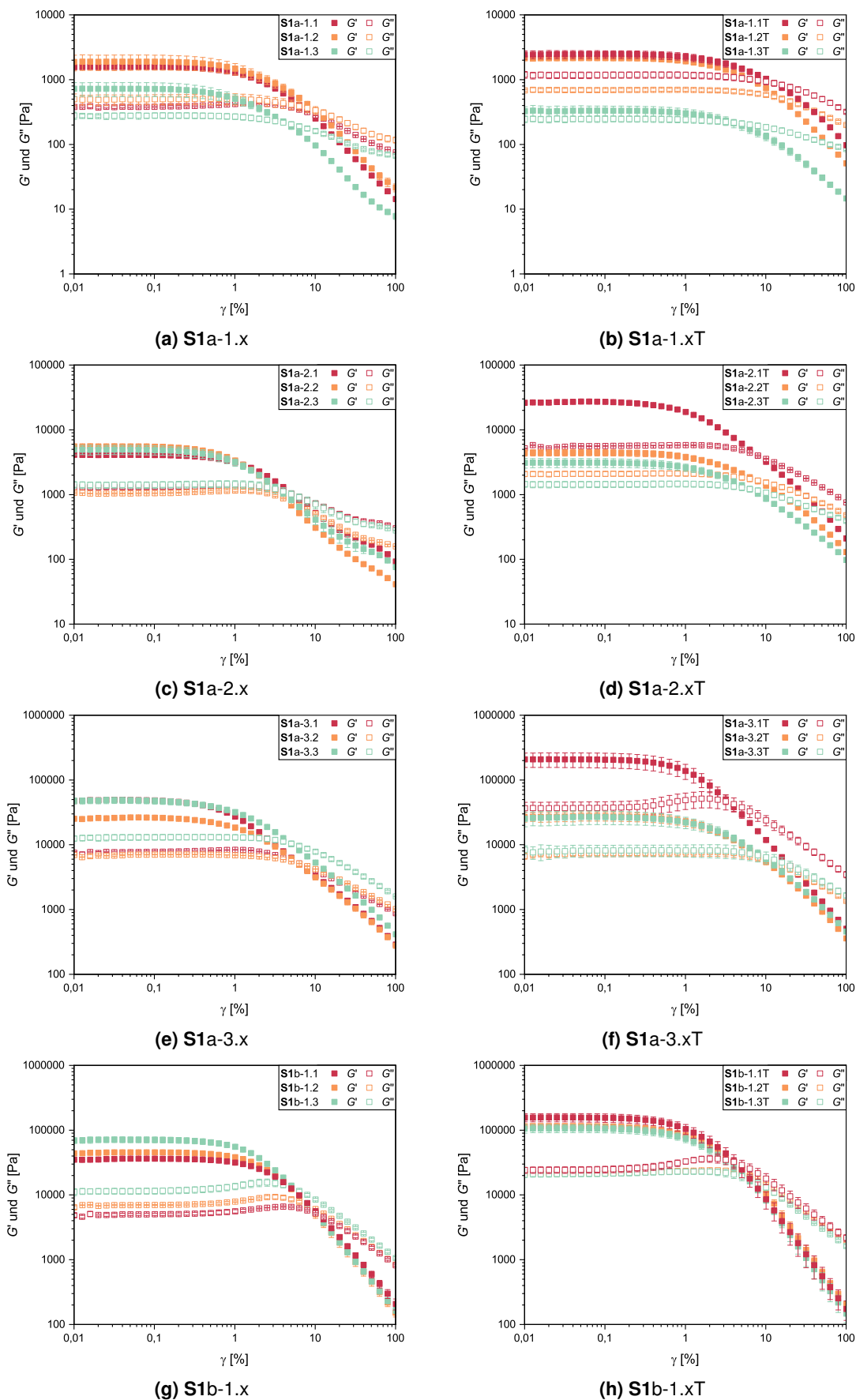


Abbildung 11.161: Doppellogarithmische Auftragung der Speicher- und Verlustmoduli in Abhängigkeit der Scherdeformation als Ergebnis des Amplitudentests für Serifette (Teil 1).

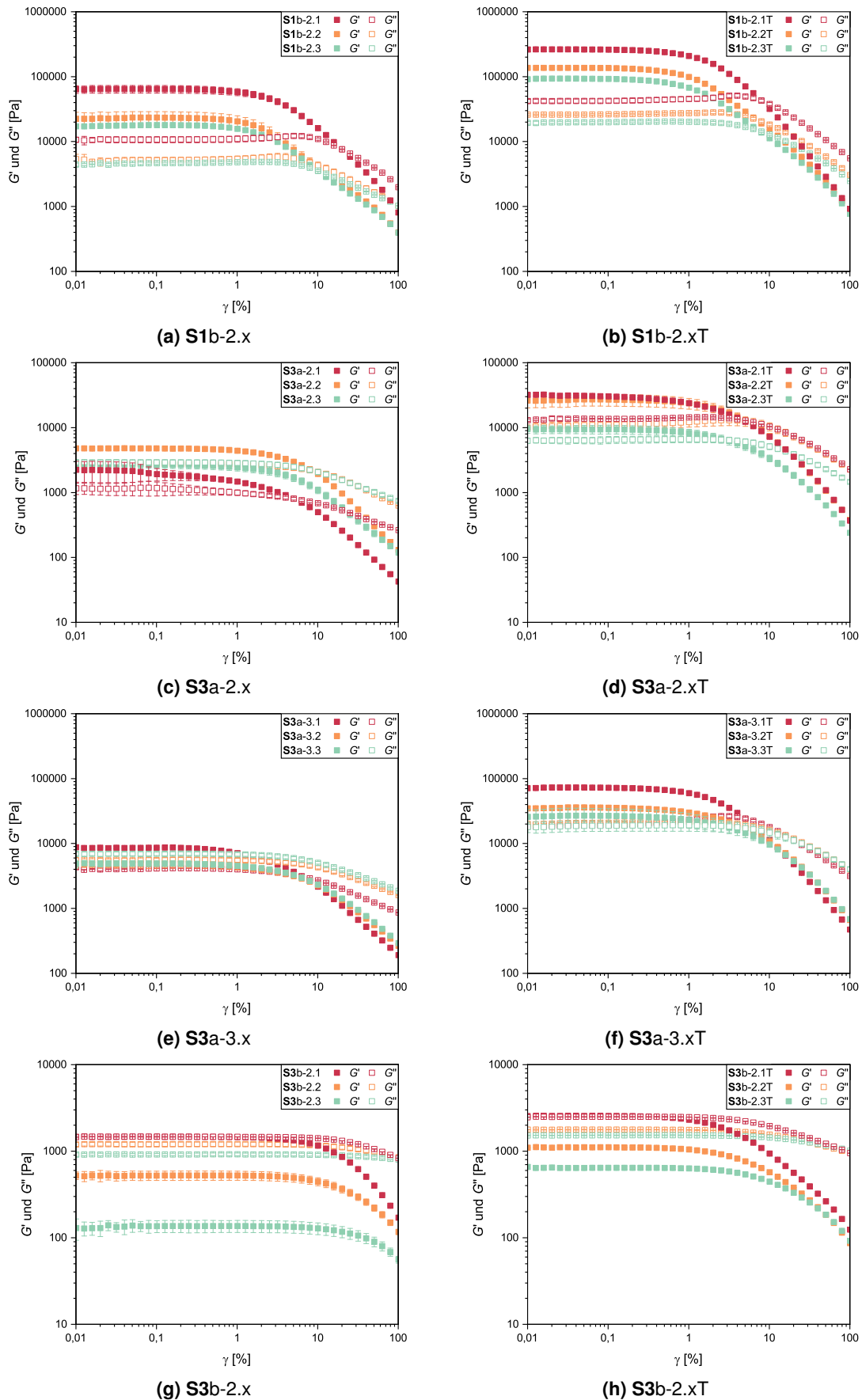


Abbildung 11.162: Doppellogarithmische Auftragung der Speicher- und Verlustmoduli in Abhängigkeit der Scherdeformation als Ergebnis des Amplitudentests für Serifette (Teil 2).

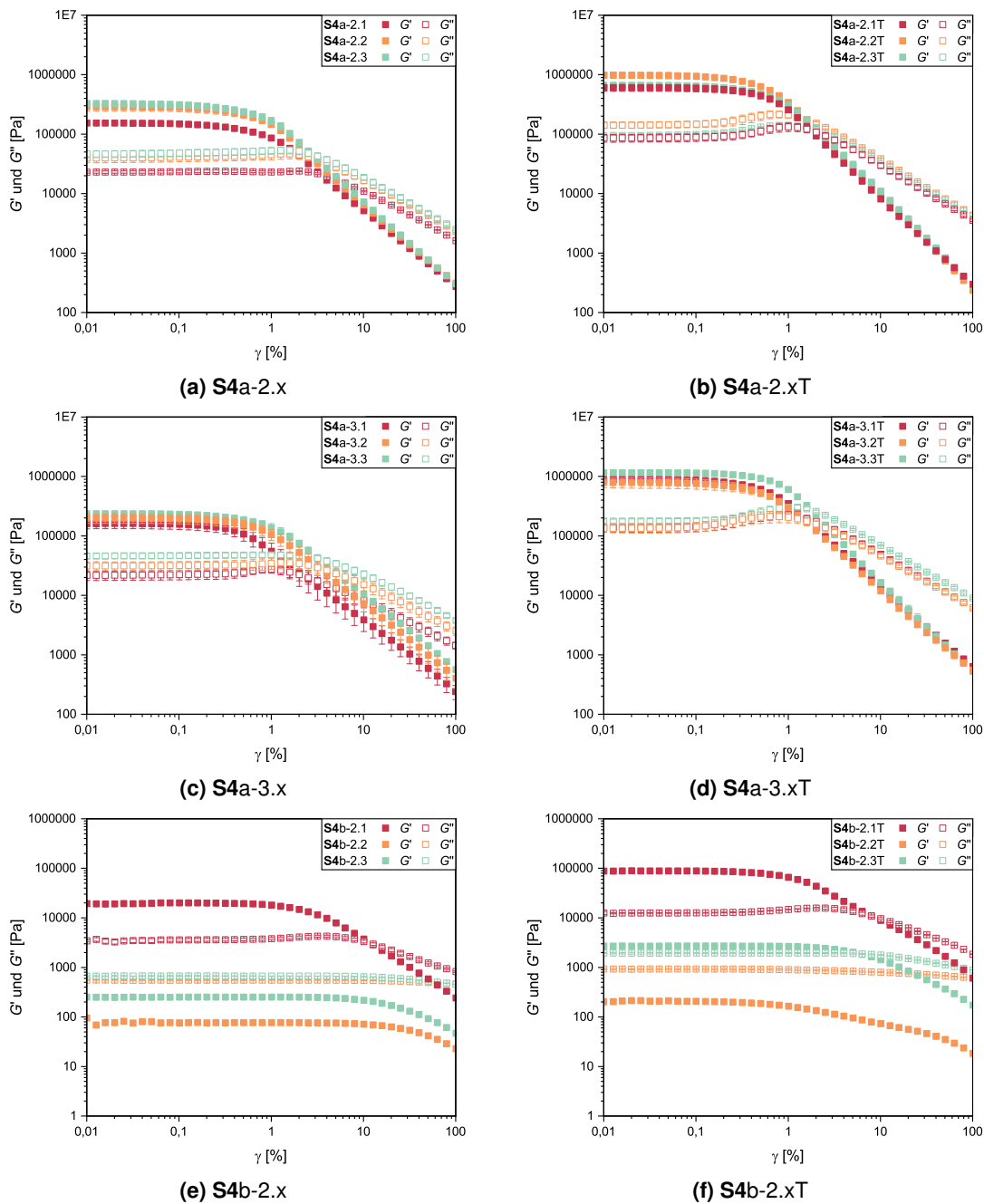


Abbildung 11.163: Doppellogarithmische Auftragung der Speicher- und Verlustmoduli in Abhängigkeit der Scherdeformation als Ergebnis des Amplitudentests für Serinfette (Teil 3).

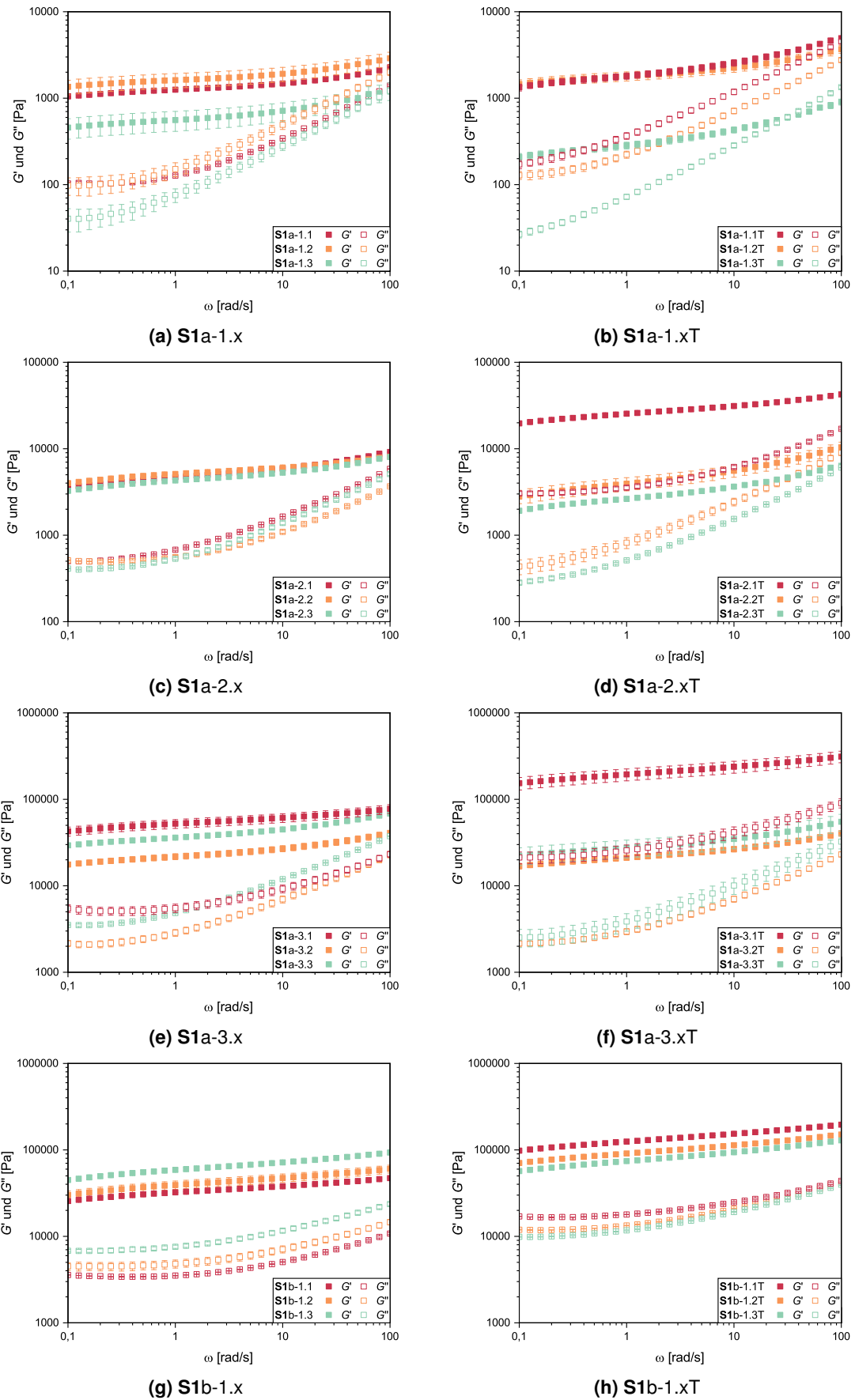


Abbildung 11.164: Doppellogarithmische Auftragung der Speicher- und Verlustmoduli in Abhängigkeit der Kreisfrequenz als Ergebnis des Frequenztests für Serifette (Teil 1).

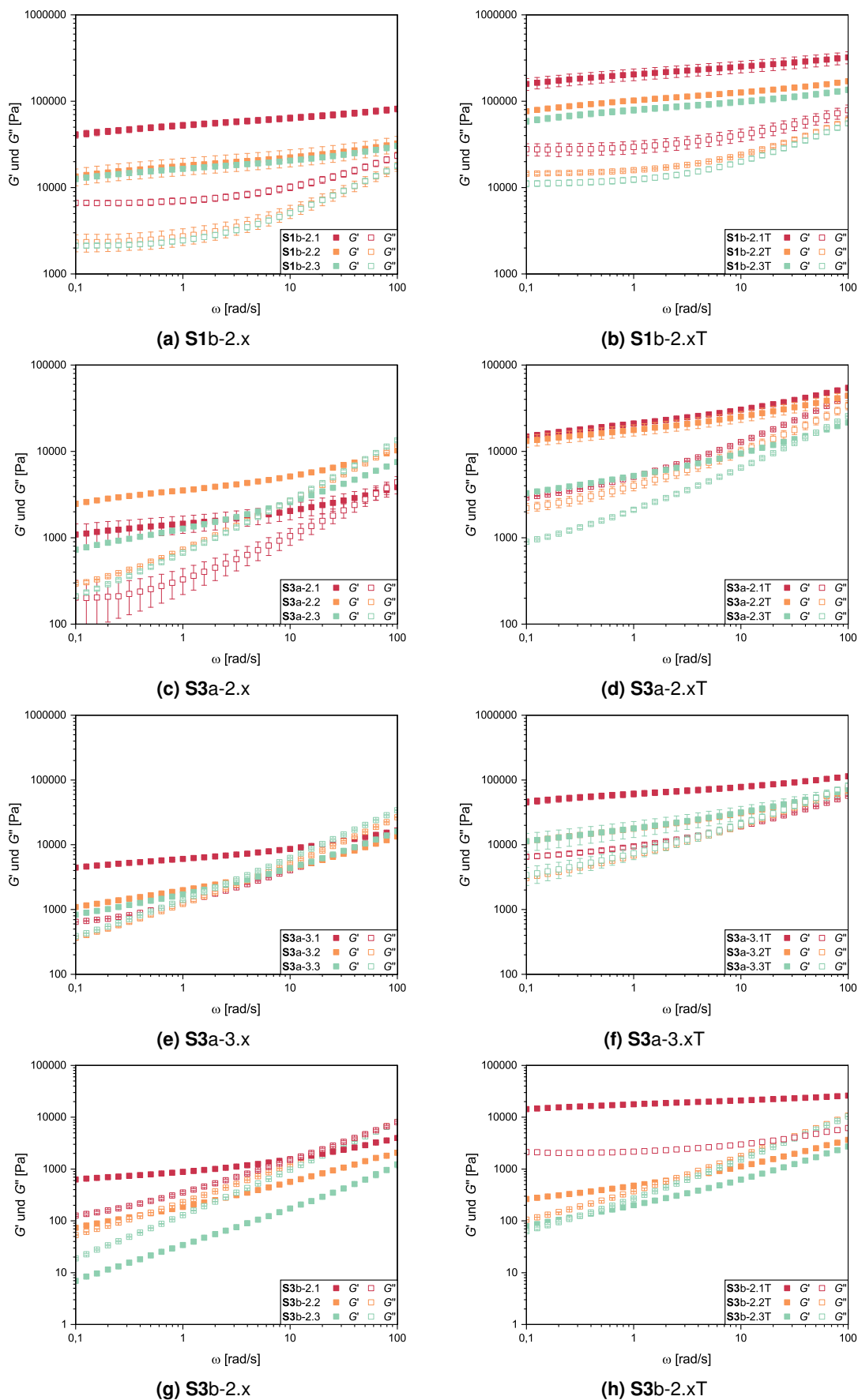


Abbildung 11.165: Doppeltlogarithmische Auftragung der Speicher- und Verlustmoduli in Abhängigkeit der Kreisfrequenz als Ergebnis des Frequenztests für Serifette (Teil 2).

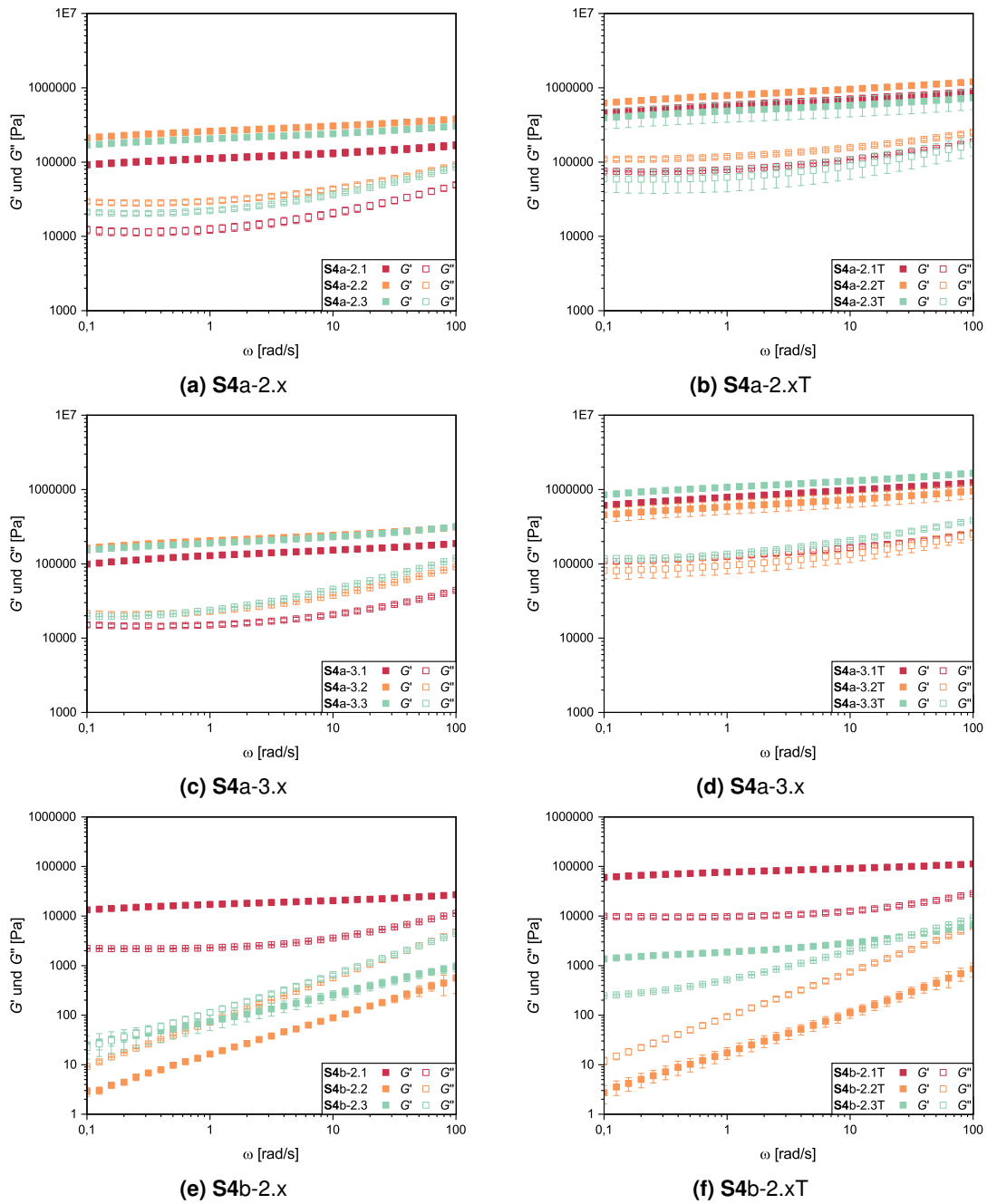


Abbildung 11.166: Doppellogarithmische Auftragung der Speicher- und Verlustmoduli in Abhängigkeit der Kreisfrequenz als Ergebnis des Frequenztests für Serifette (Teil 3).

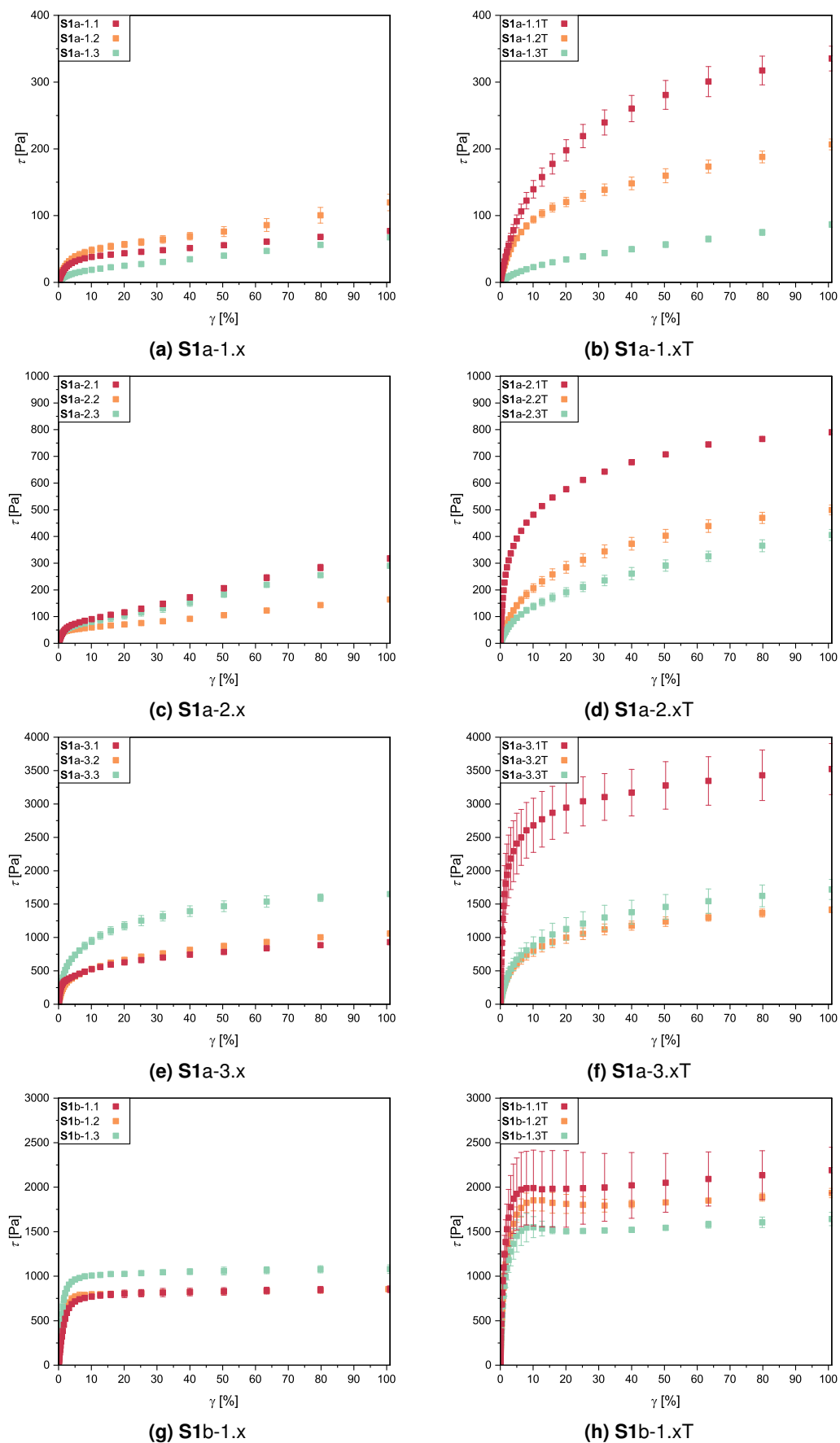


Abbildung 11.167: Auftragung der Schubspannung in Abhängigkeit der Scherdeformation als Ergebnis des Amplitudentests für Serinfette (Teil 1).

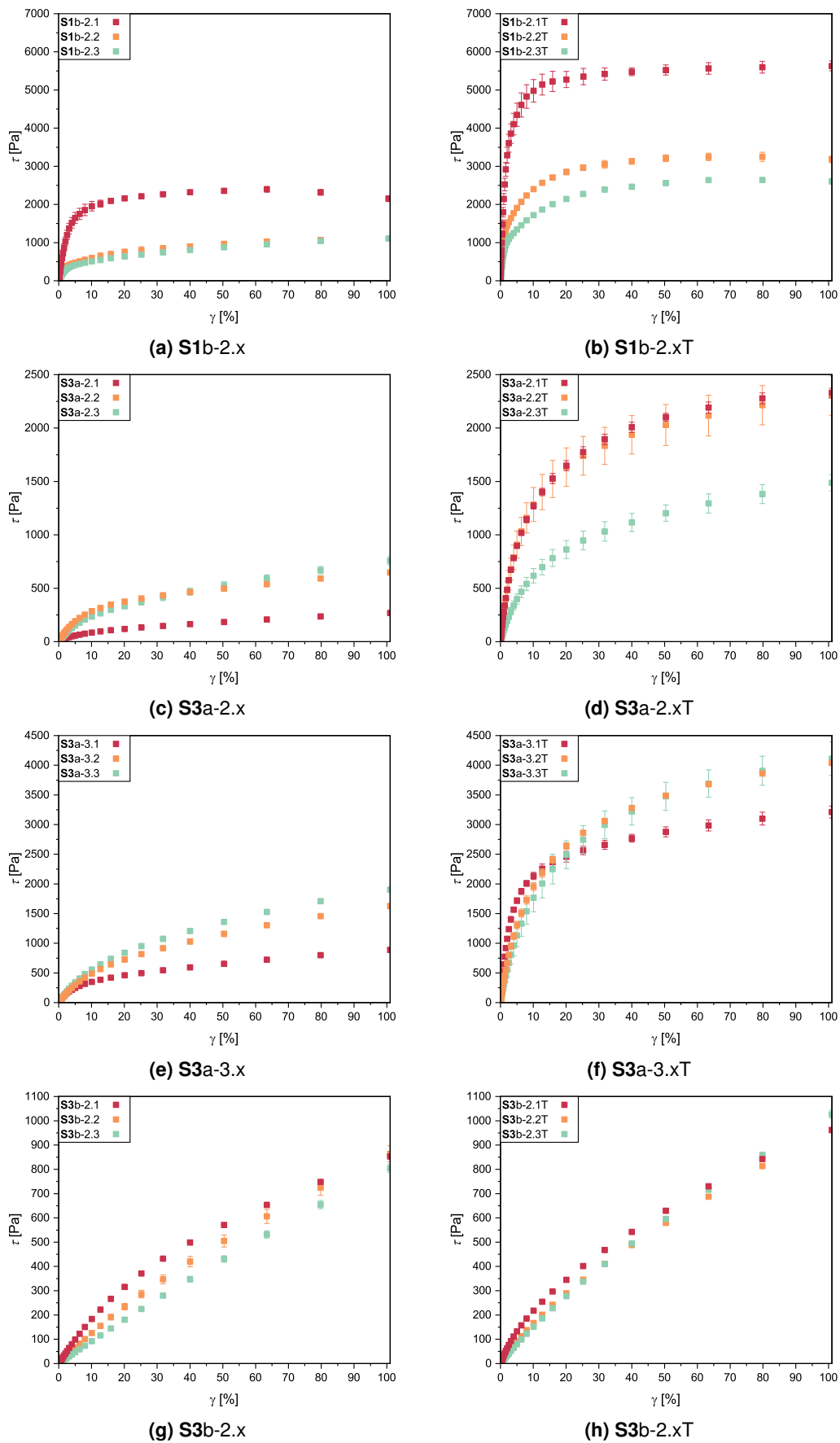


Abbildung 11.168: Auftragung der Schubspannung in Abhängigkeit der Scherdeformation als Ergebnis des Amplitudentests für Serifette (Teil 2).

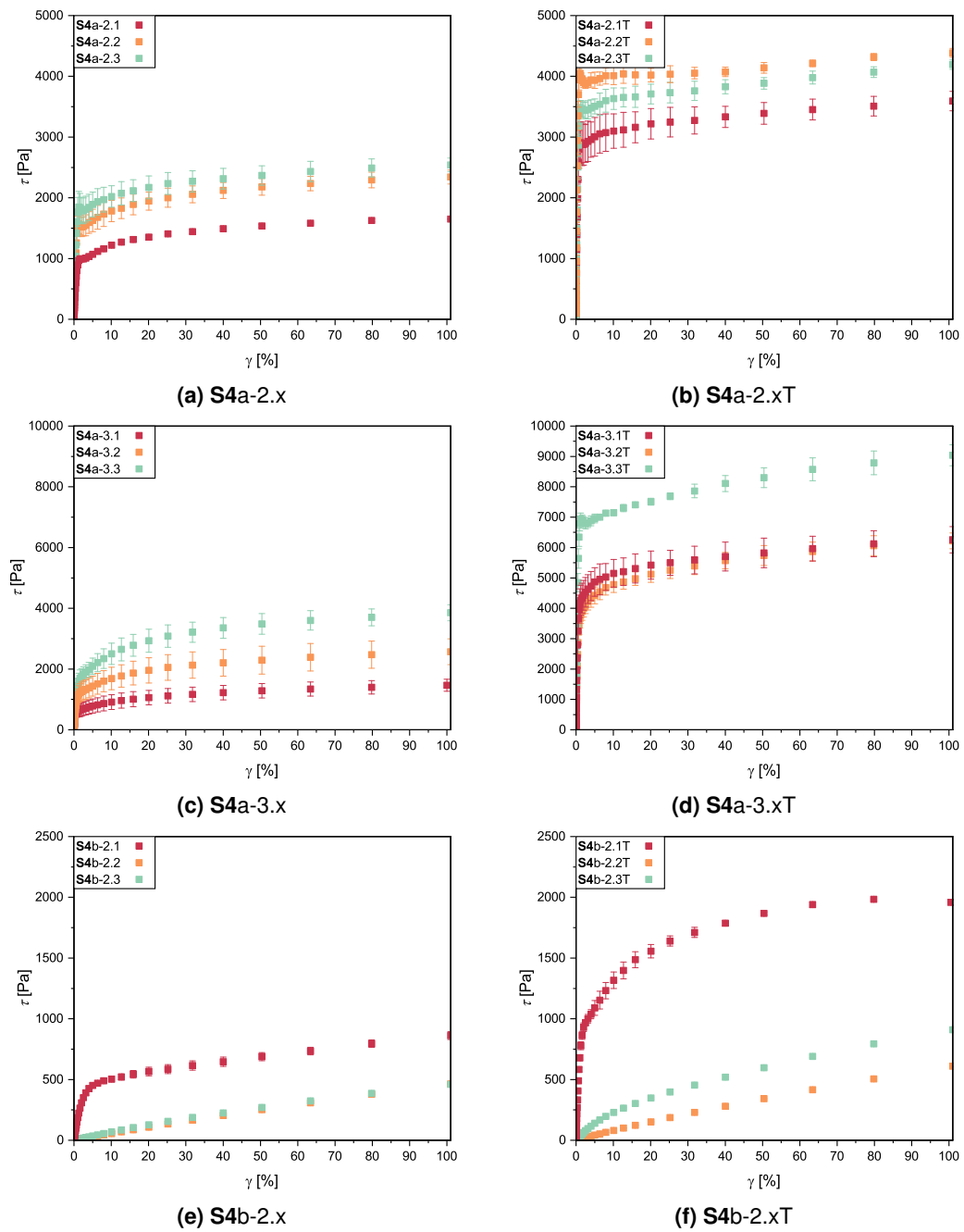


Abbildung 11.169: Auftragung der Schubspannung in Abhängigkeit der Scherdeformation als Ergebnis des Amplitudentests für Serinfette (Teil 3).

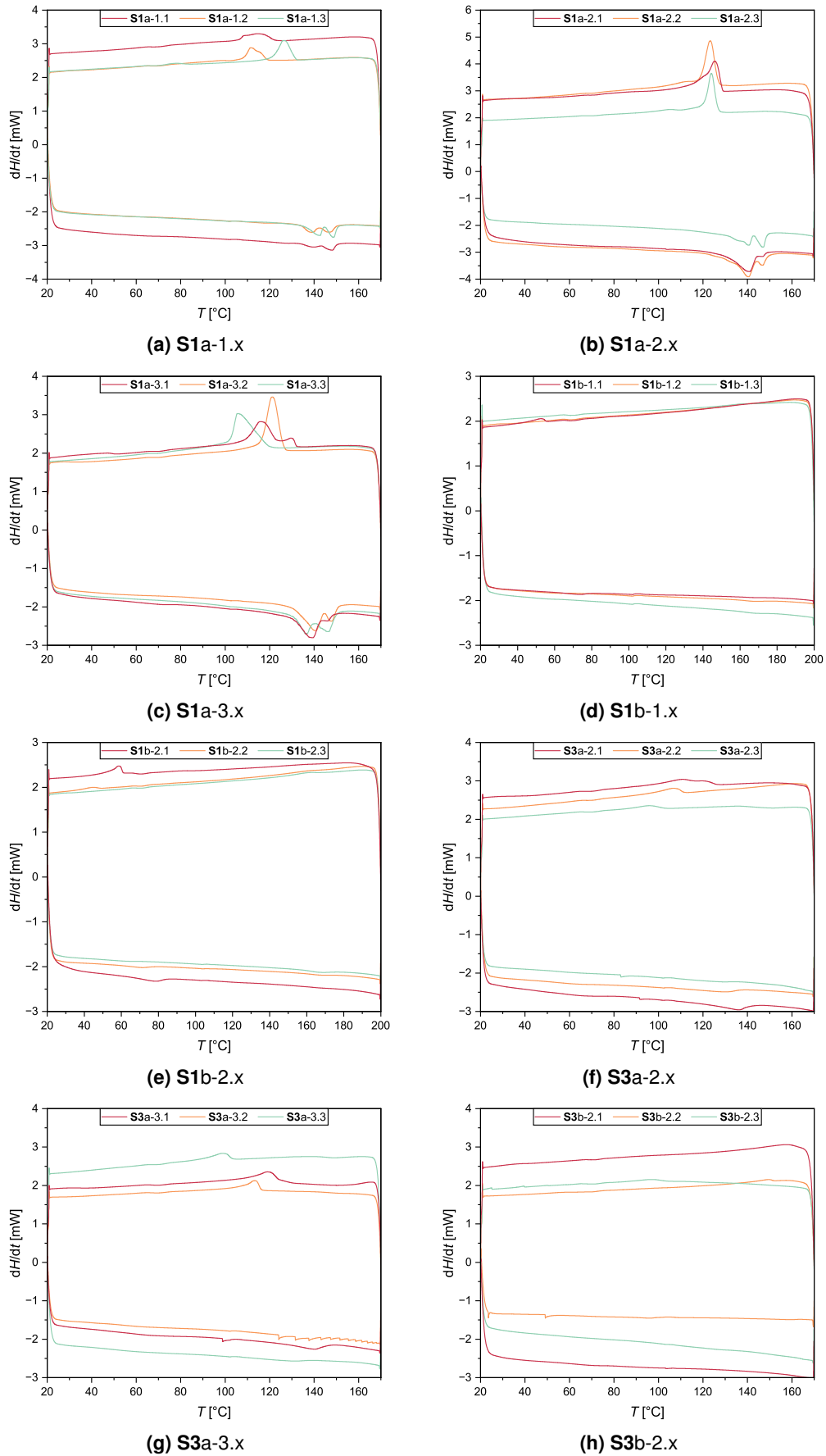


Abbildung 11.170: Auftragung des Wärmeflusses in Abhängigkeit der Temperatur als Ergebnis der DSC-Messungen beim 1. Abkühlen und 2. Aufheizen für Serifette (Teil 1).

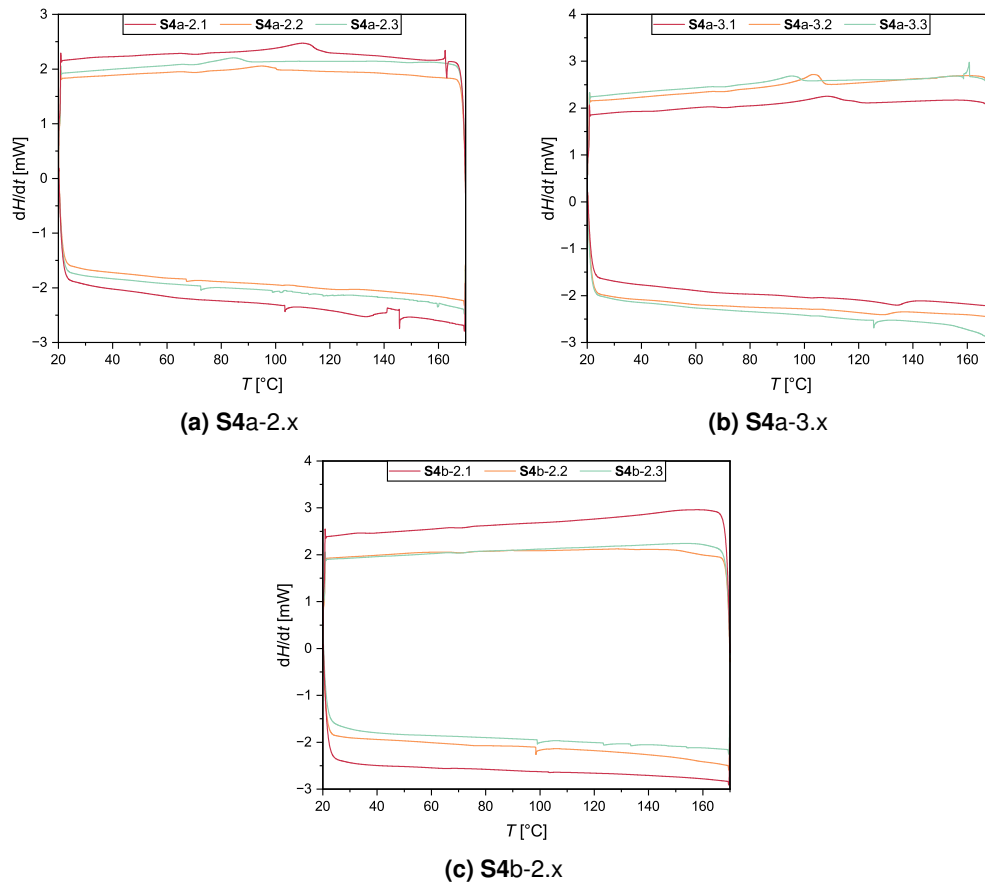


Abbildung 11.171: Auftragung des Wärmeflusses in Abhängigkeit der Temperatur als Ergebnis der DSC-Messungen beim 1. Abkühlen und 2. Aufheizen für Serinfette (Teil 2).

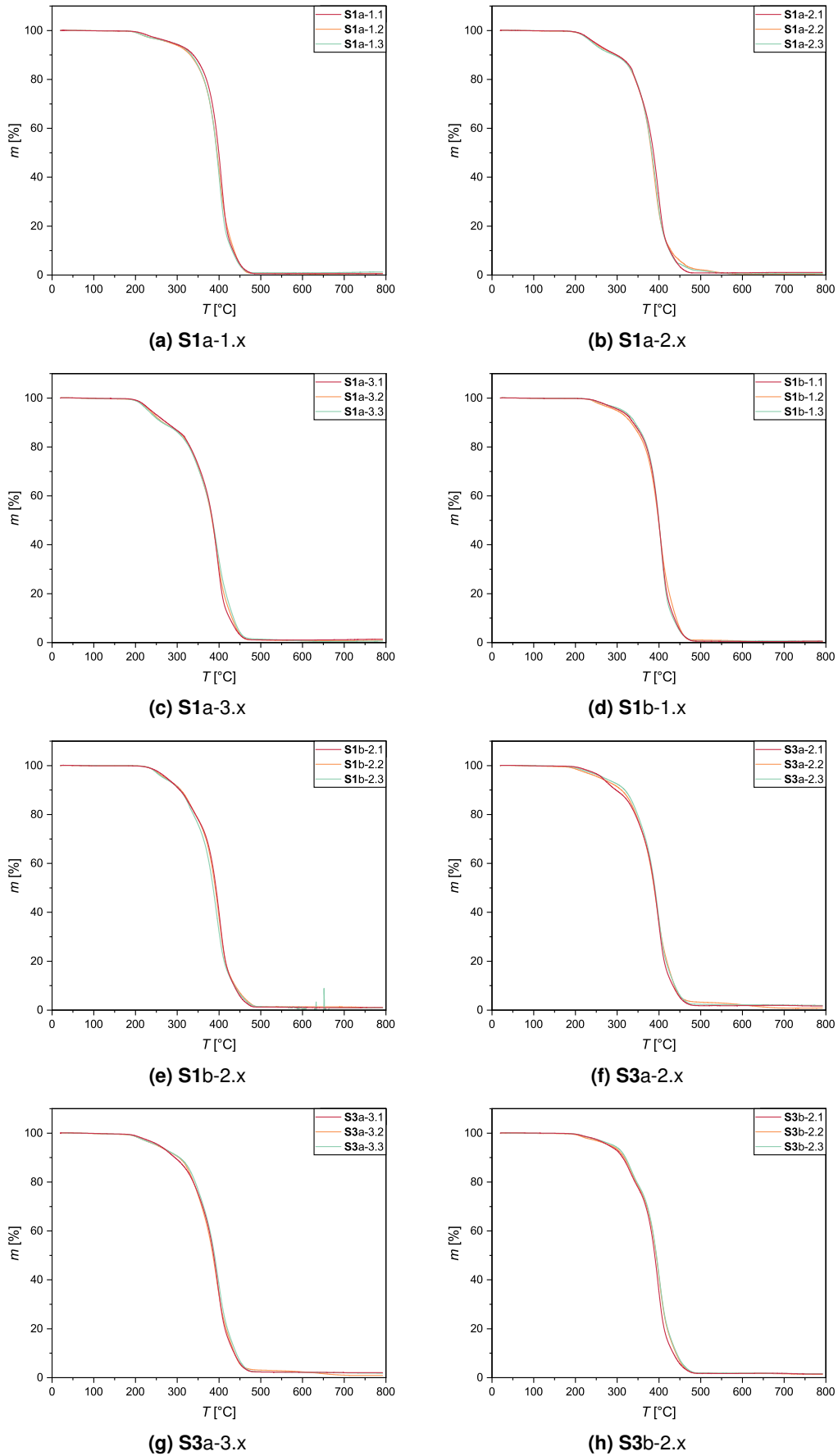


Abbildung 11.172: Auftragung der prozentualen Masse in Abhängigkeit der Temperatur als Ergebnis der TGA-Messungen für Serinfette (Teil 1).

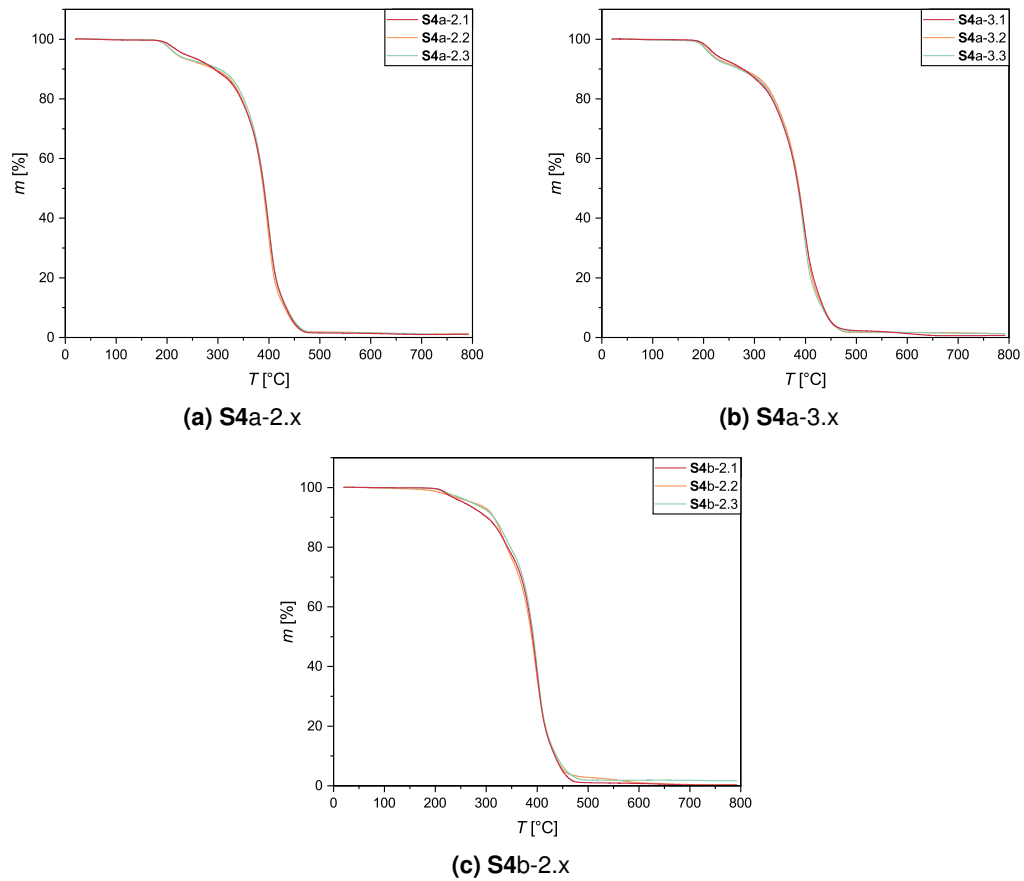


Abbildung 11.173: Auftragung der prozentualen Masse in Abhängigkeit der Temperatur als Ergebnis der TGA-Messungen für Serinfette (Teil 2).

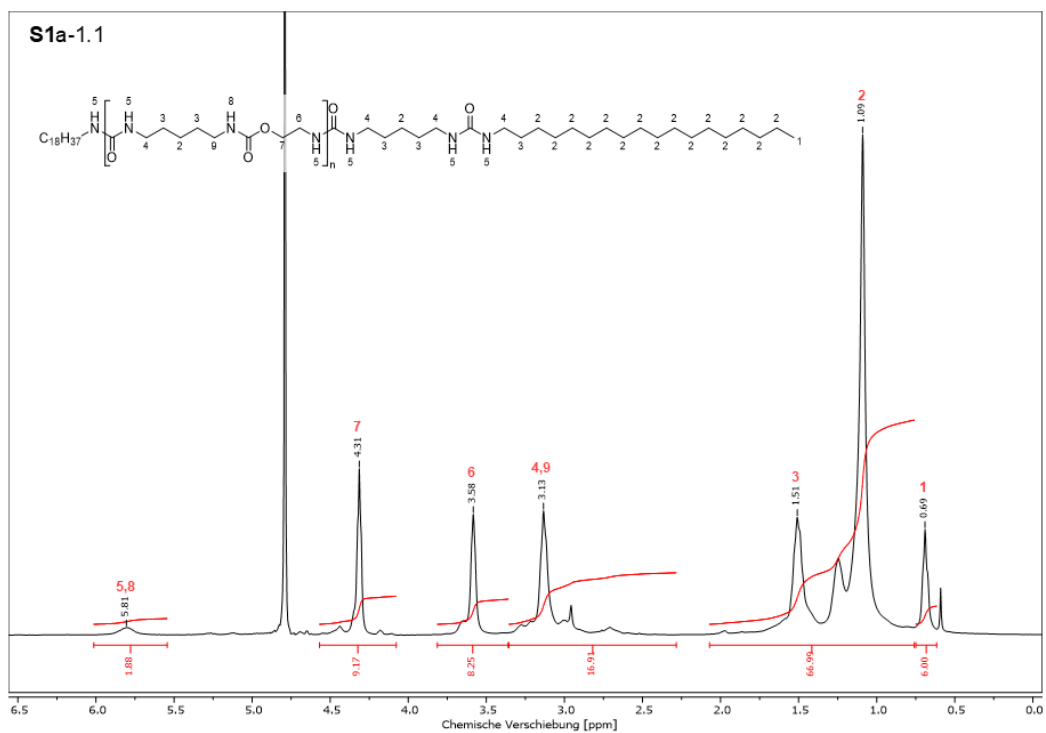


Abbildung 11.174: $^1\text{H-NMR}$ des extrahierten Verdickers aus Fett **S1a-1.1** in H_2SO_4 mit Referenz D_2O .

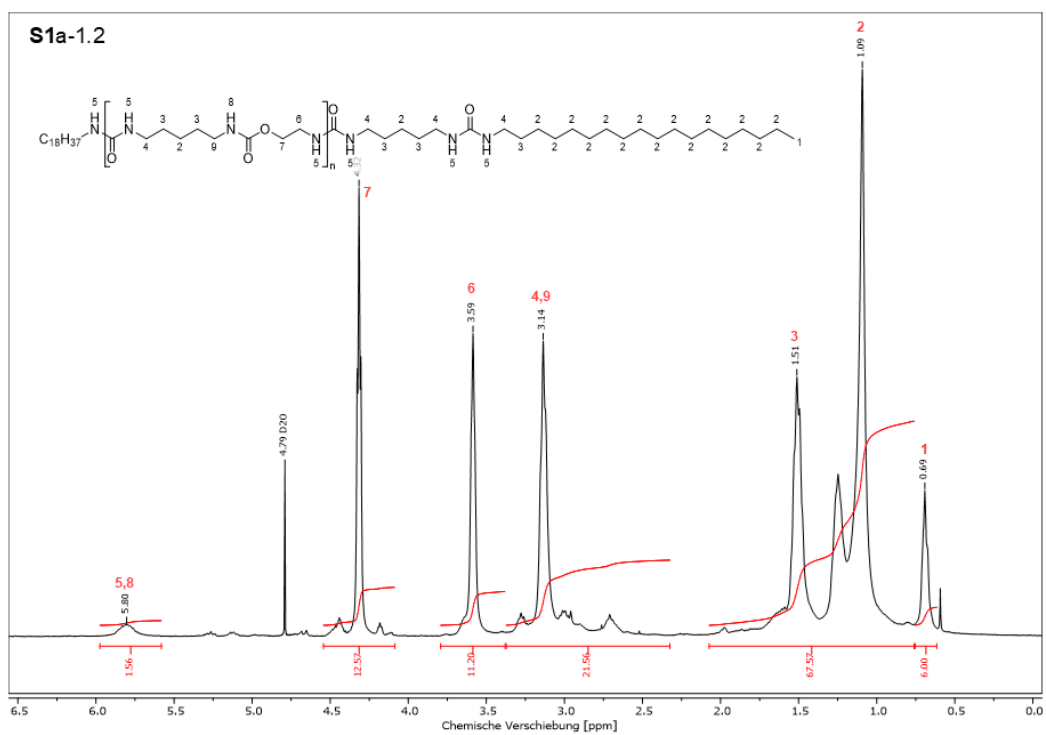


Abbildung 11.175: $^1\text{H-NMR}$ des extrahierten Verdickers aus Fett **S1a-1.2** in H_2SO_4 mit Referenz D_2O .

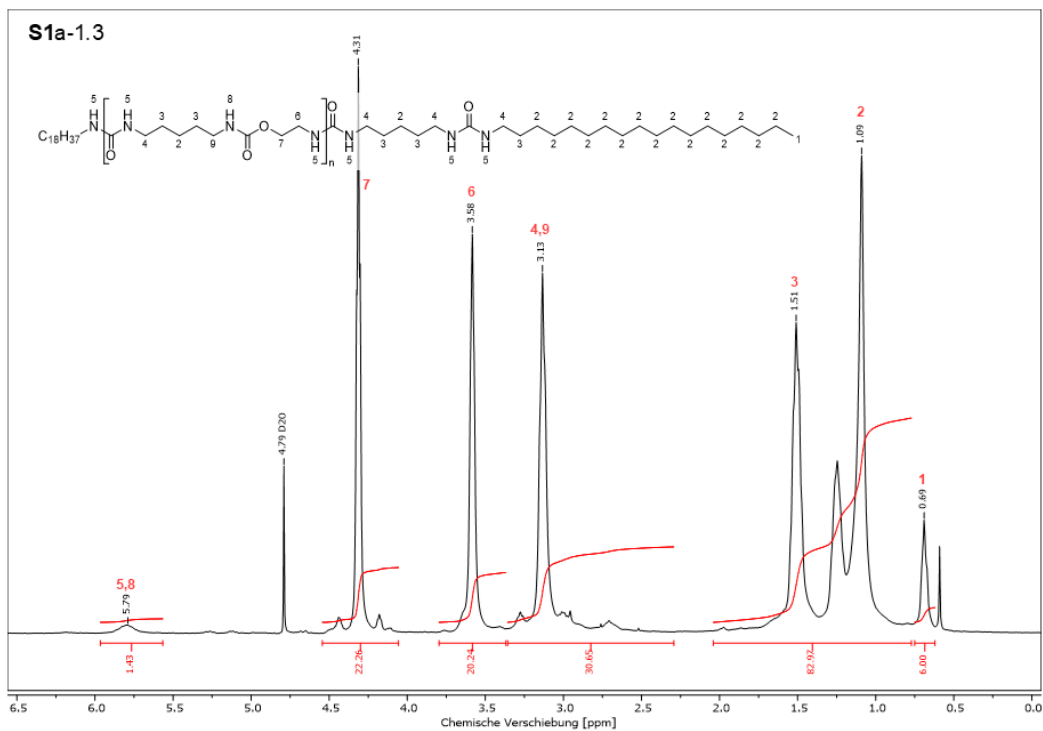


Abbildung 11.176: ^1H -NMR des extrahierten Verdickers aus Fett **S1a-1.3** in H_2SO_4 mit Referenz D_2O .

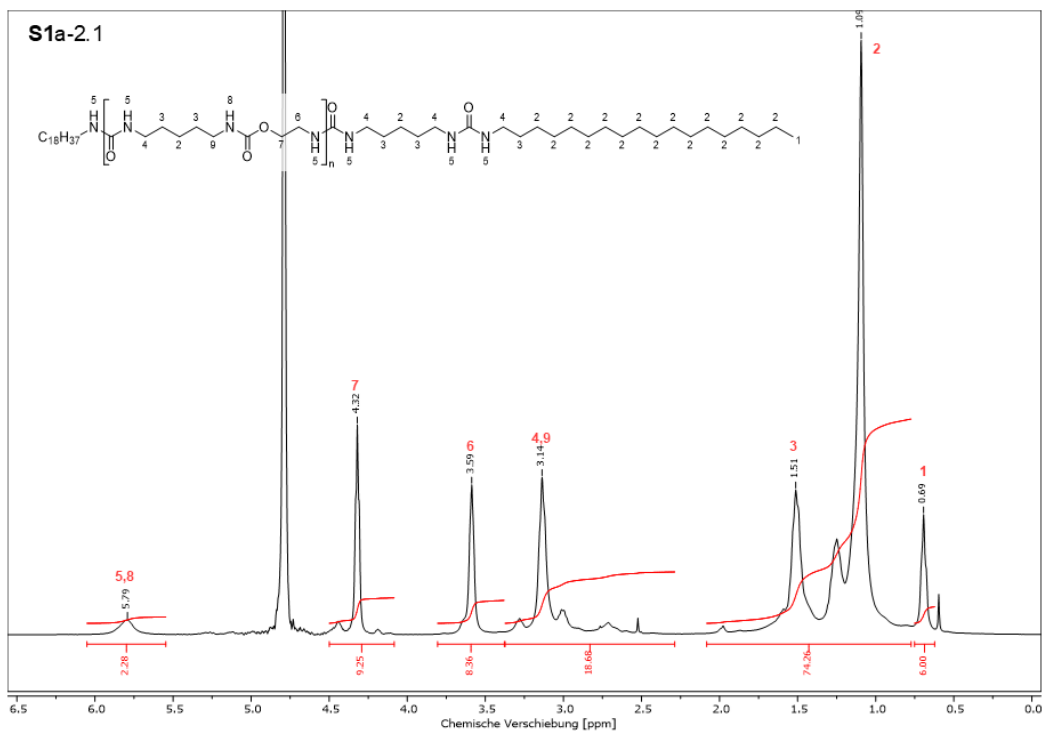


Abbildung 11.177: ^1H -NMR des extrahierten Verdickers aus Fett **S1a-2.1** in H_2SO_4 mit Referenz D_2O .

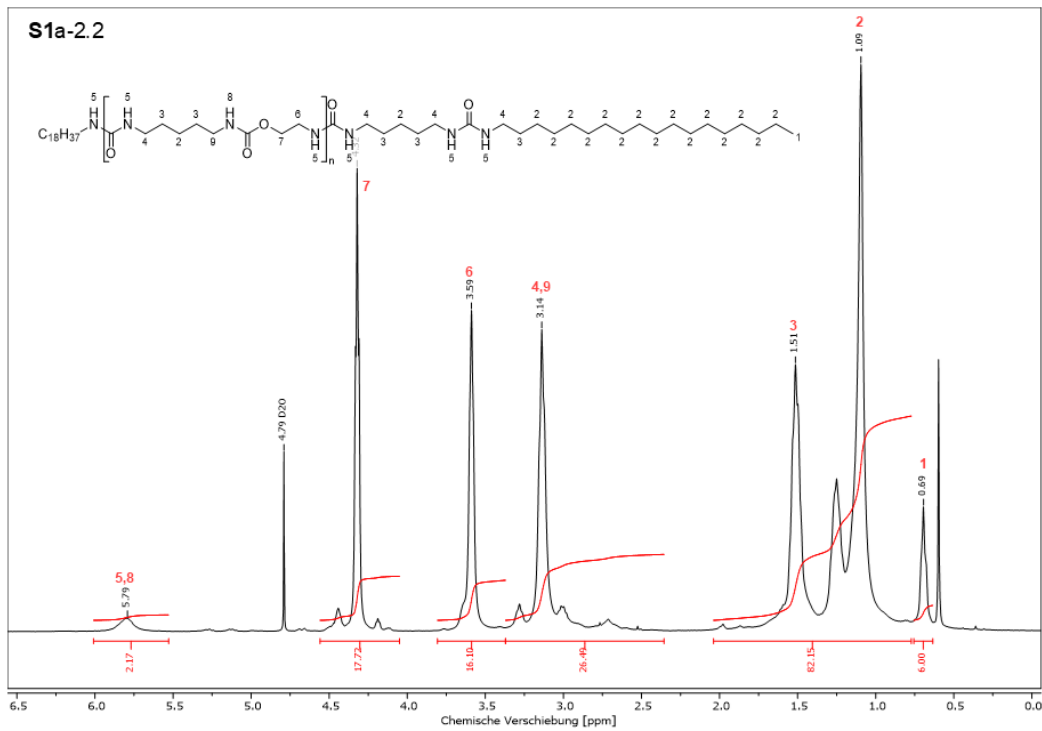


Abbildung 11.178: ^1H -NMR des extrahierten Verdickers aus Fett **S1a-2.2** in H_2SO_4 mit Referenz D_2O .

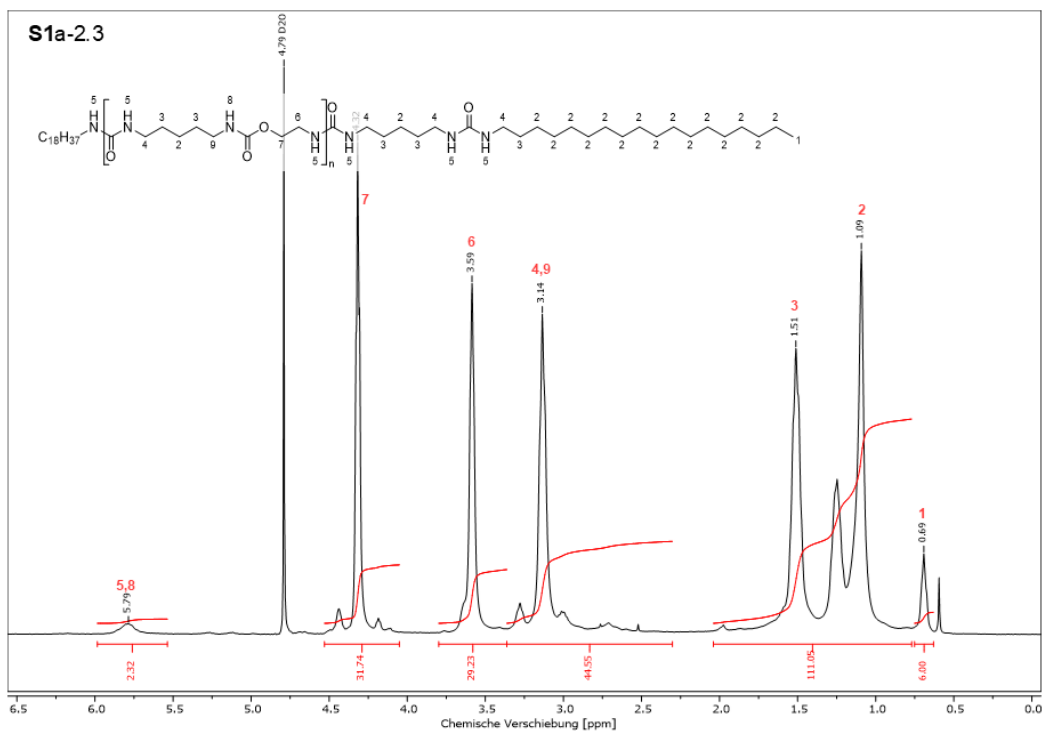


Abbildung 11.179: ^1H -NMR des extrahierten Verdickers aus Fett **S1a-2.3** in H_2SO_4 mit Referenz D_2O .

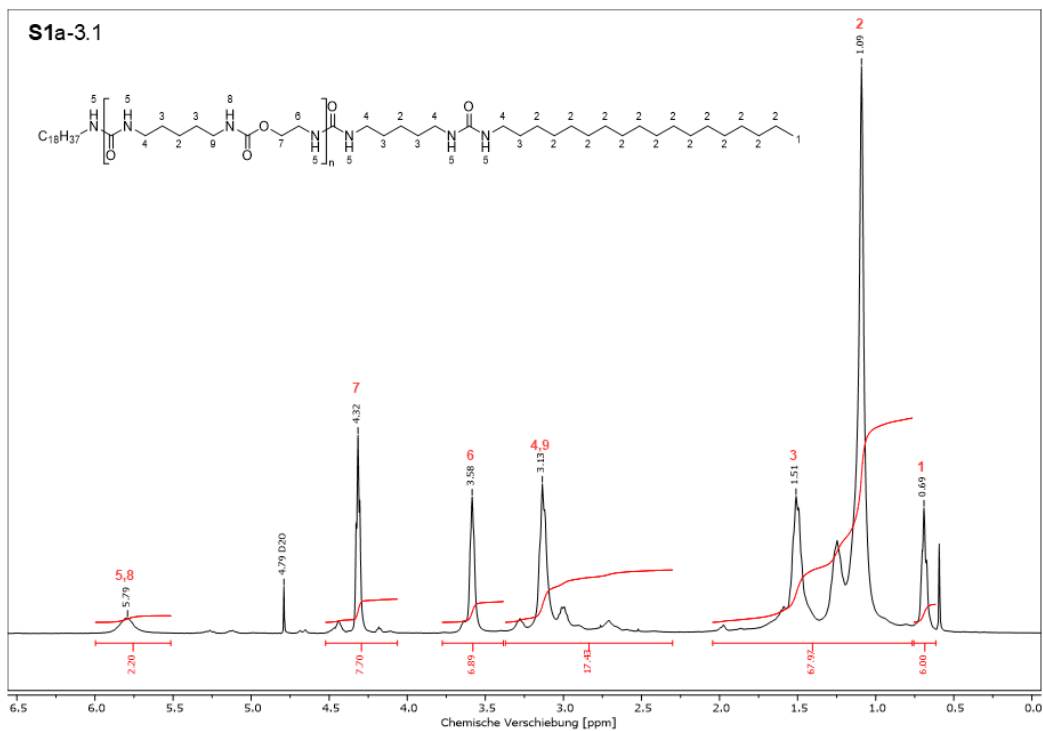


Abbildung 11.180: $^1\text{H-NMR}$ des extrahierten Verdickers aus Fett **S1a-3.1** in H_2SO_4 mit Referenz D_2O .

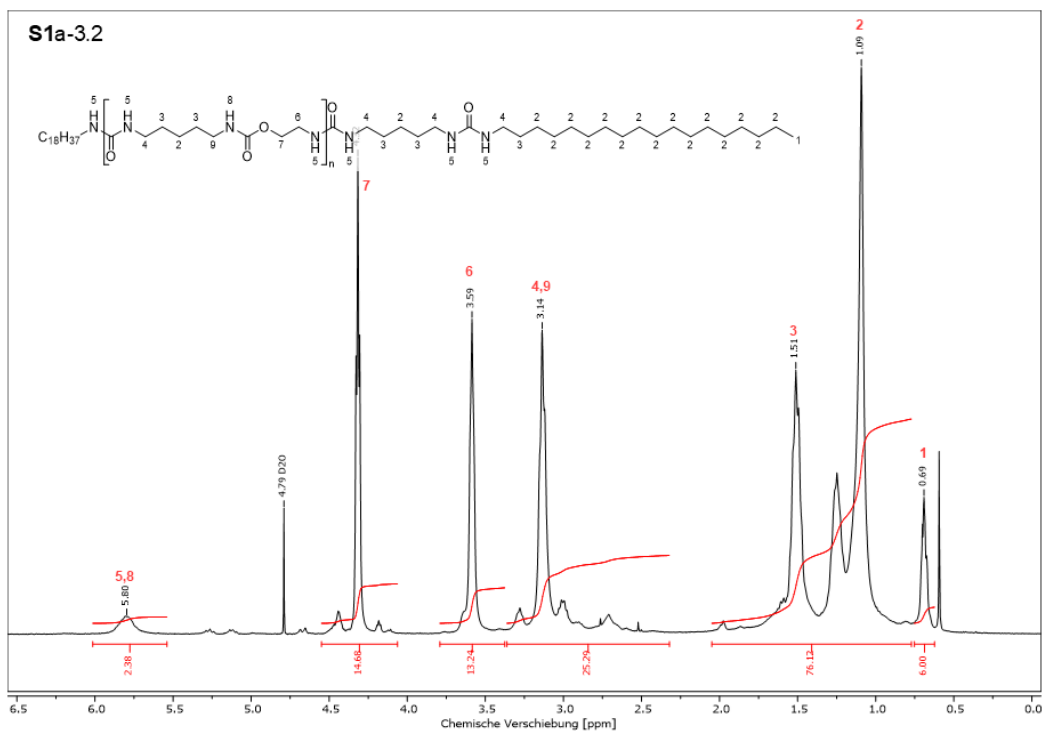


Abbildung 11.181: $^1\text{H-NMR}$ des extrahierten Verdickers aus Fett **S1a-3.2** in H_2SO_4 mit Referenz D_2O .

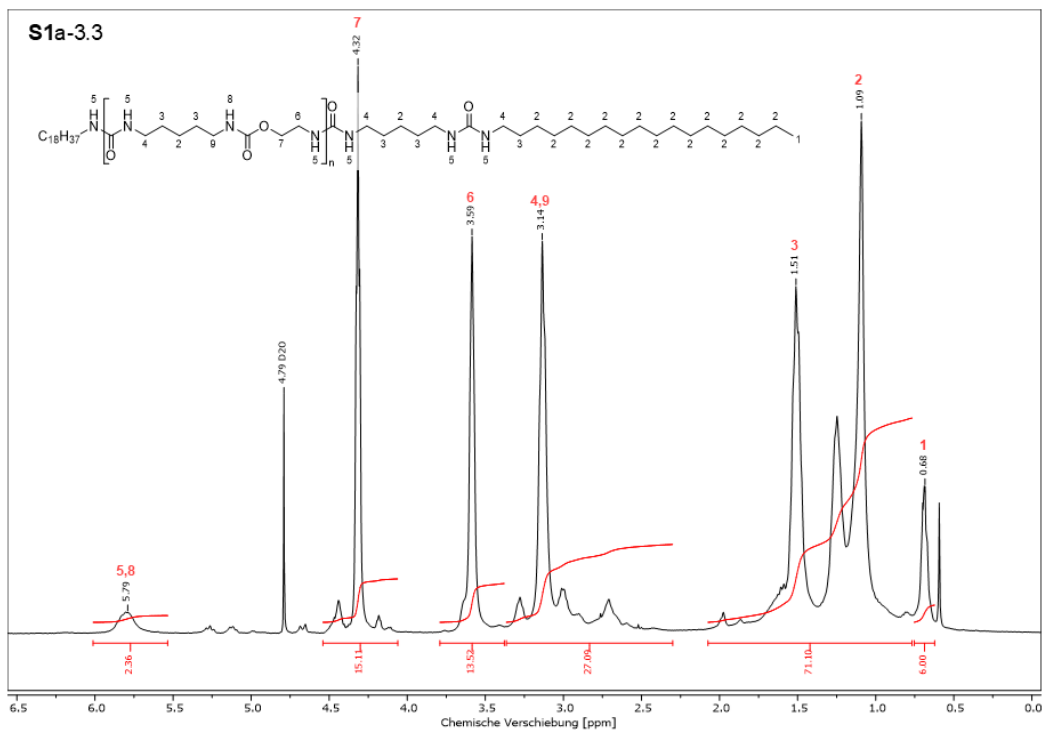


Abbildung 11.182: ^1H -NMR des extrahierten Verdickers aus Fett **S1a-3.3** in H_2SO_4 mit Referenz D_2O .

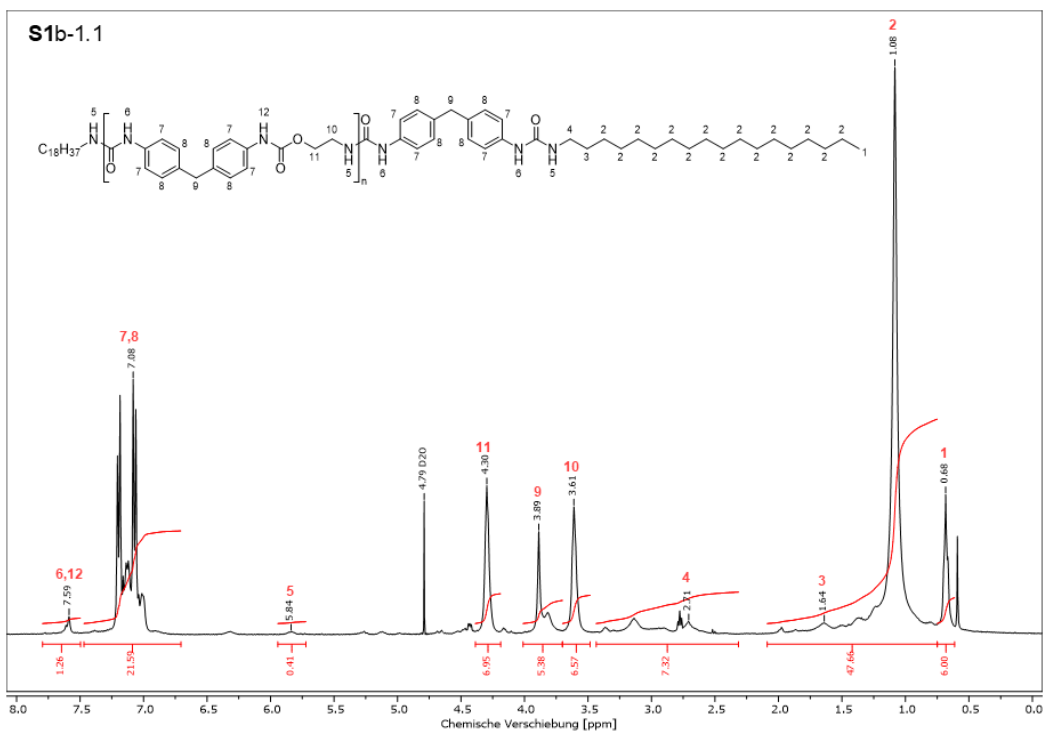


Abbildung 11.183: ^1H -NMR des extrahierten Verdickers aus Fett **S1b-1.1** in H_2SO_4 mit Referenz D_2O .

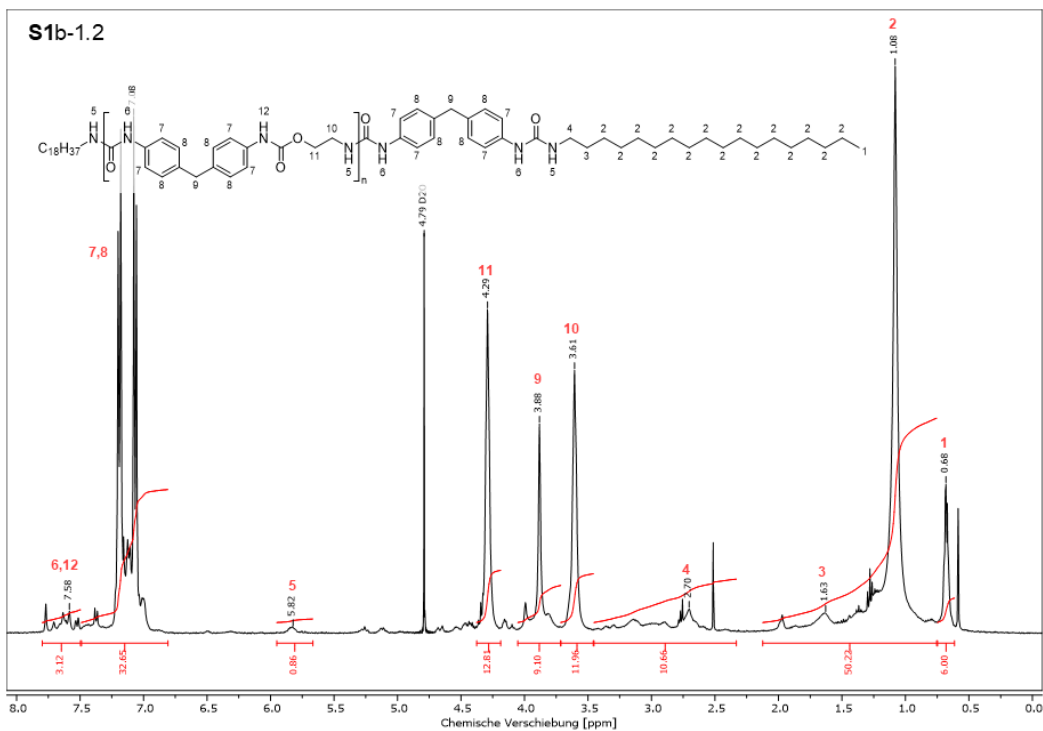


Abbildung 11.184: $^1\text{H-NMR}$ des extrahierten Verdickers aus Fett **S1b-1.2** in H_2SO_4 mit Referenz D_2O .

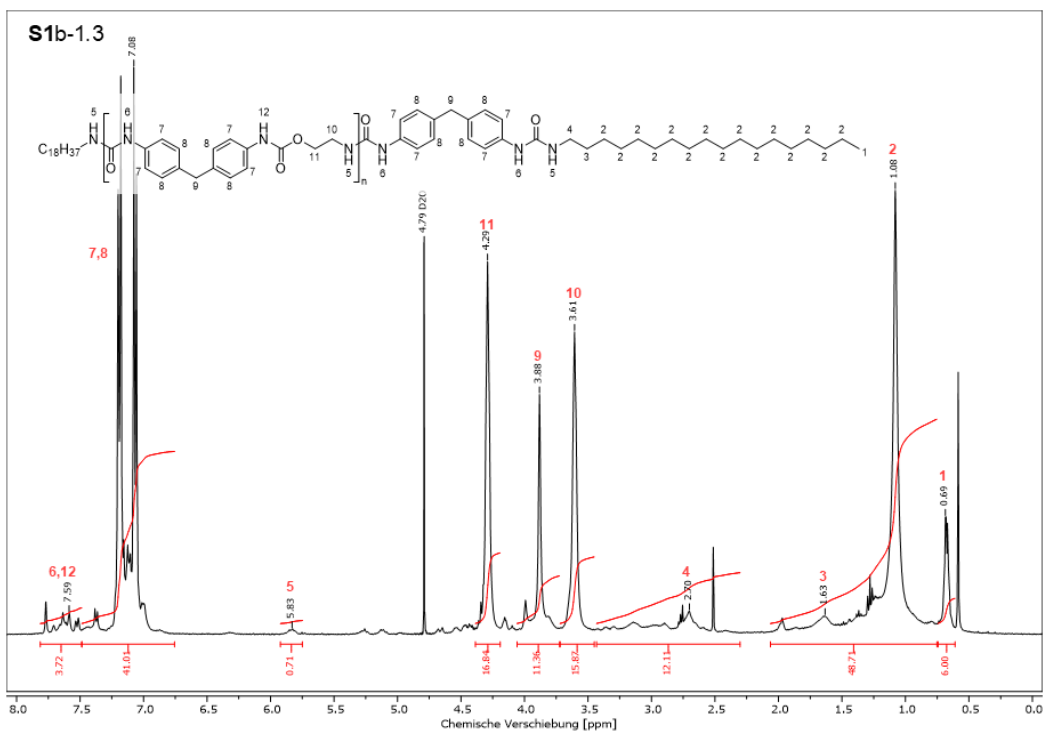


Abbildung 11.185: $^1\text{H-NMR}$ des extrahierten Verdickers aus Fett **S1b-1.3** in H_2SO_4 mit Referenz D_2O .

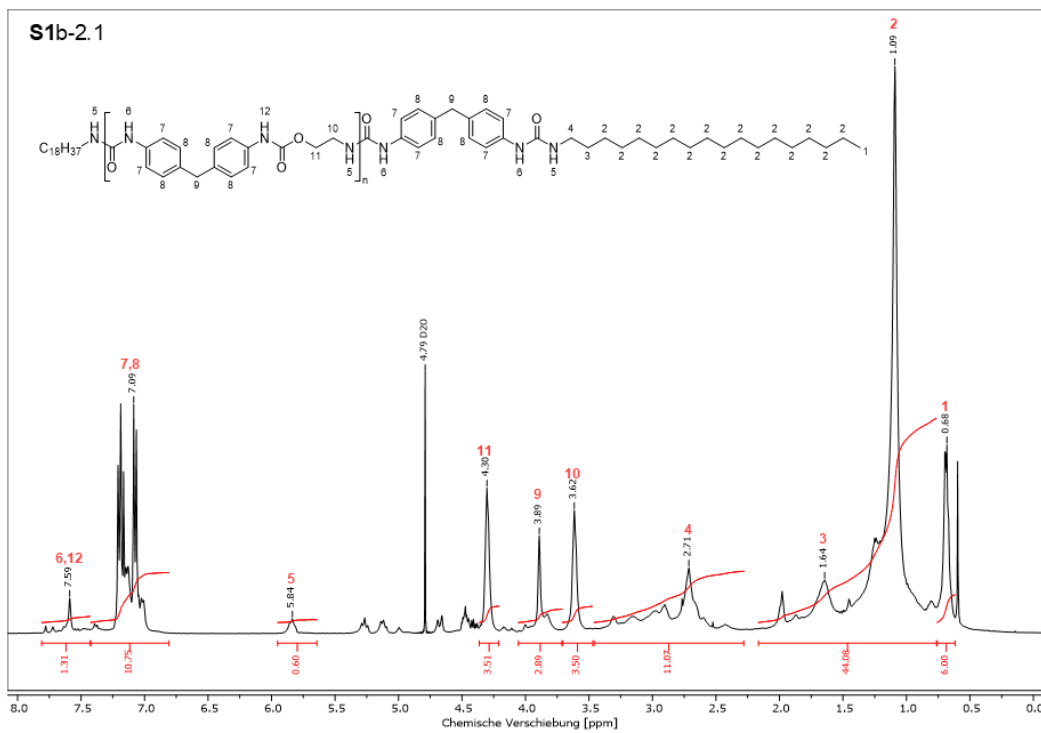


Abbildung 11.186: $^1\text{H-NMR}$ des extrahierten Verdickers aus Fett **S1b-2.1** in H_2SO_4 mit Referenz D_2O .

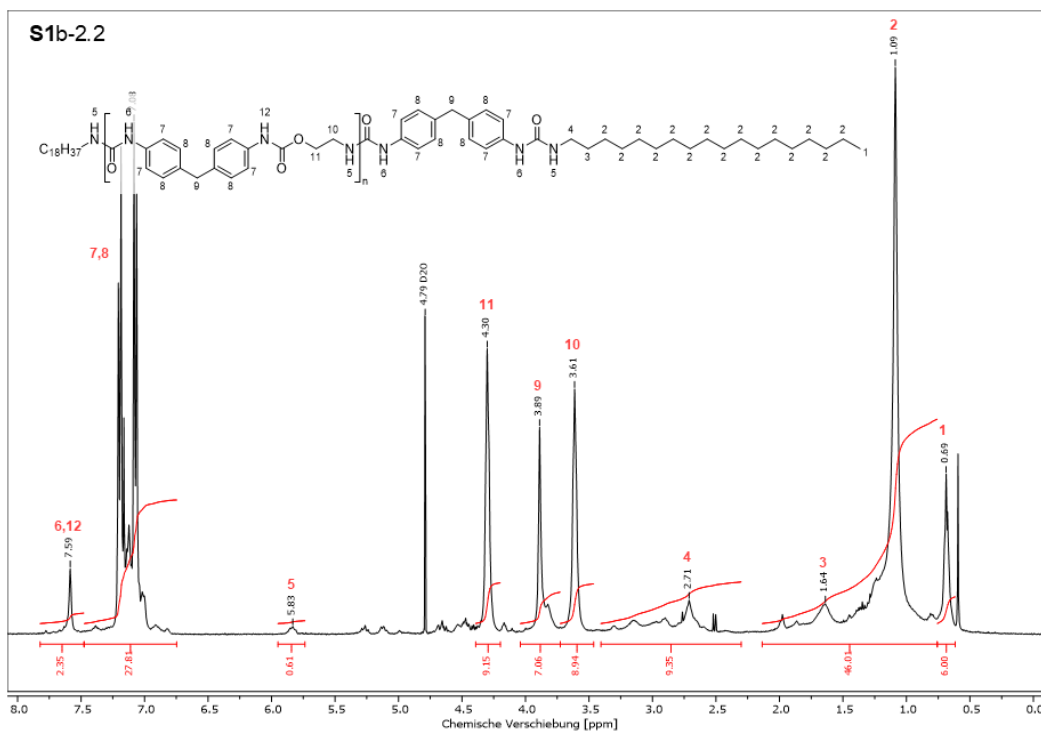


Abbildung 11.187: $^1\text{H-NMR}$ des extrahierten Verdickers aus Fett **S1b-2.2** in H_2SO_4 mit Referenz D_2O .

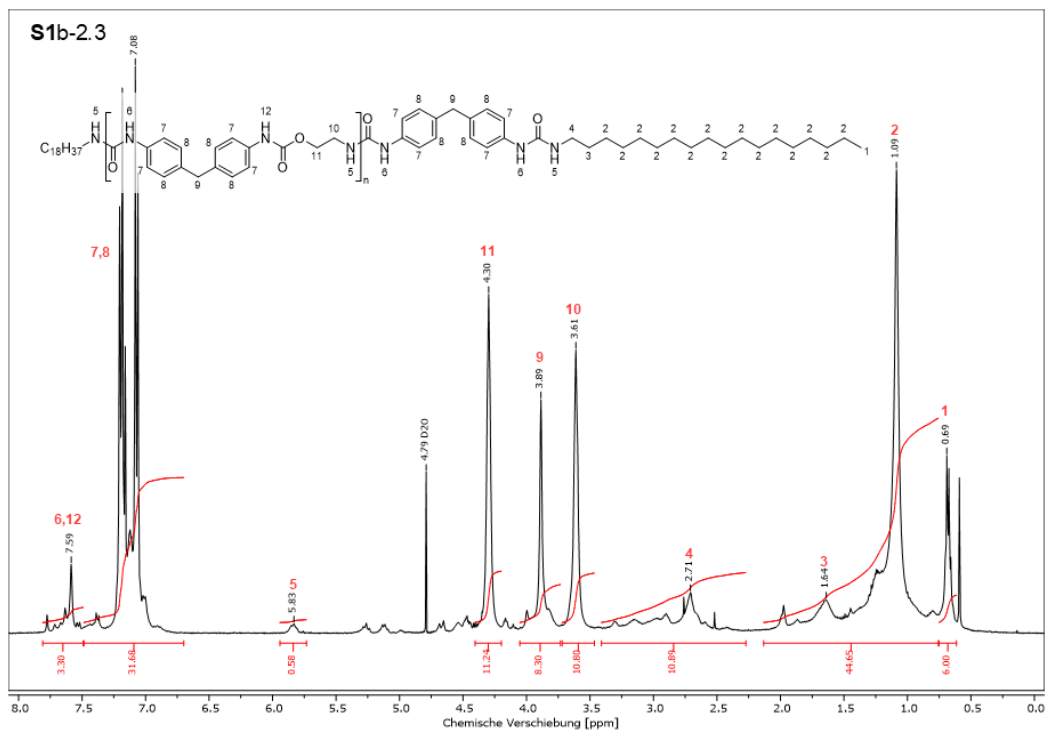


Abbildung 11.188: $^1\text{H-NMR}$ des extrahierten Verdickers aus Fett **S1b-2.3** in H_2SO_4 mit Referenz D_2O .

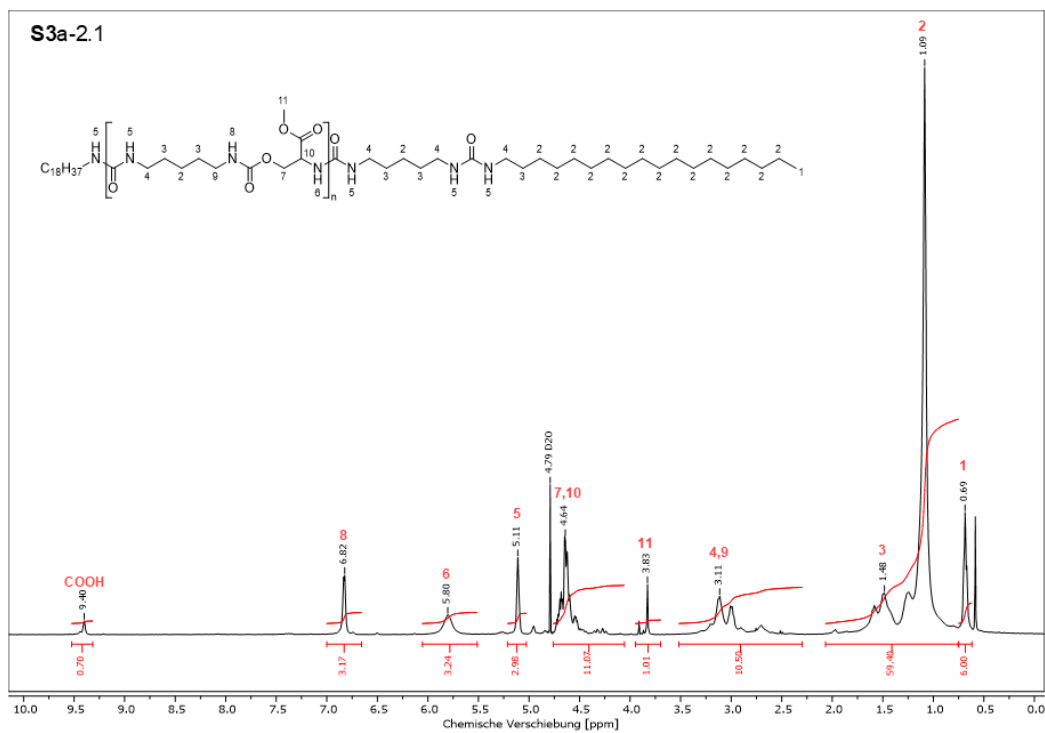


Abbildung 11.189: $^1\text{H-NMR}$ des extrahierten Verdickers aus Fett **S3a-2.1** in H_2SO_4 mit Referenz D_2O .

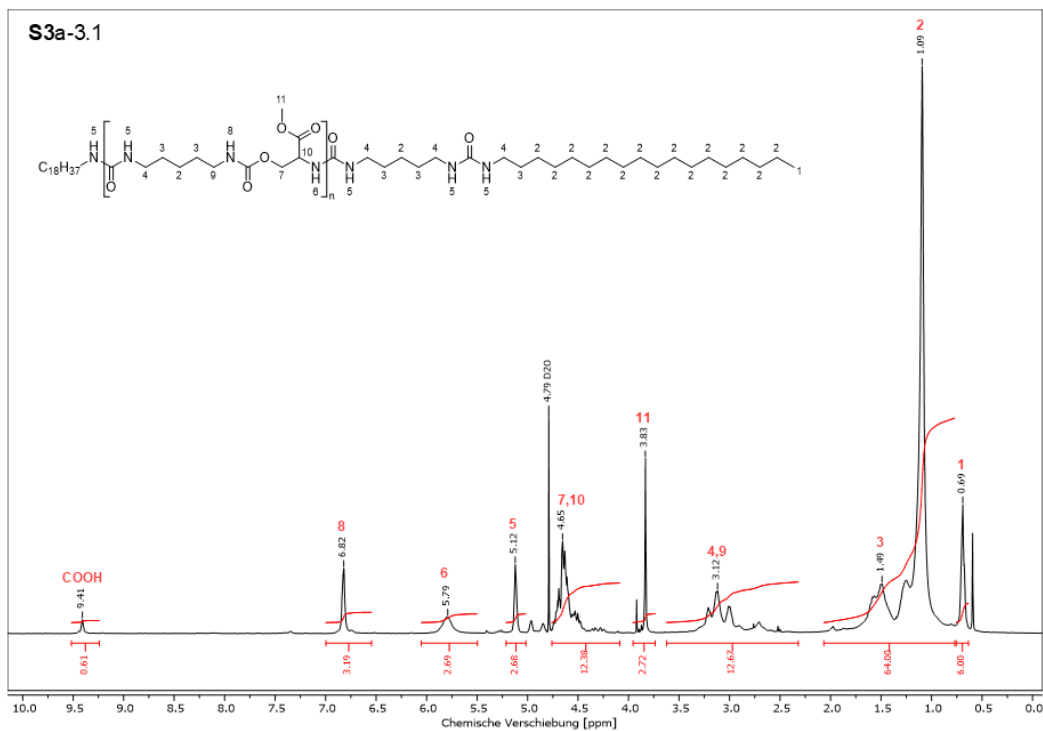


Abbildung 11.192: $^1\text{H-NMR}$ des extrahierten Verdickers aus Fett **S3a-3.1** in H_2SO_4 mit Referenz D_2O .

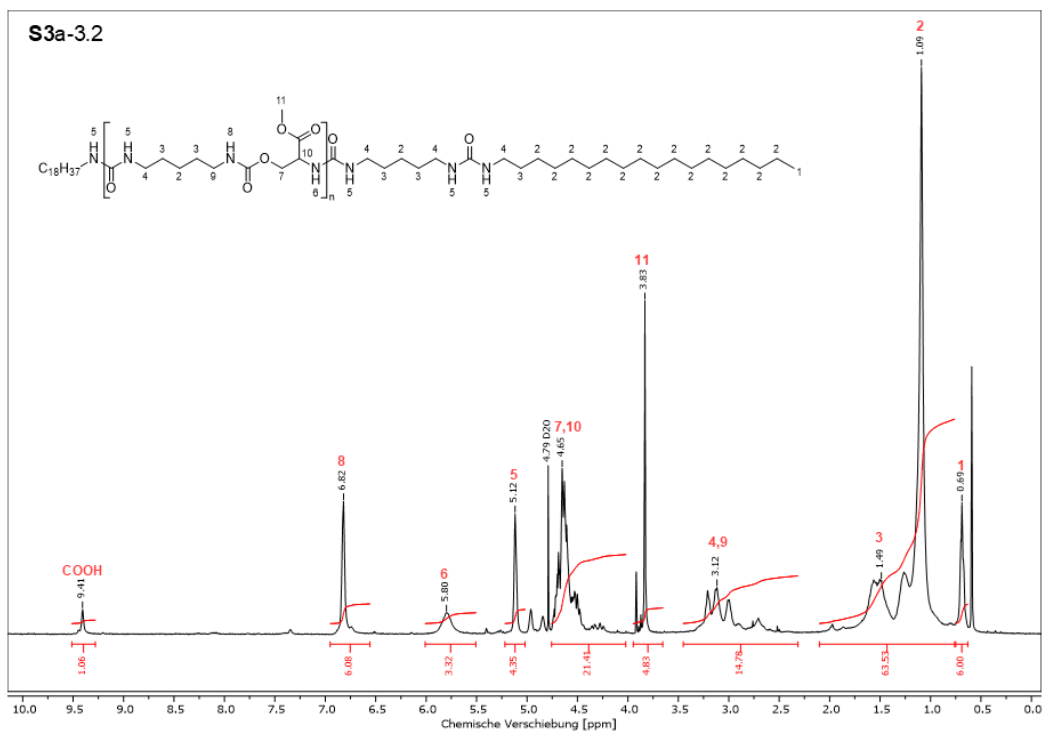


Abbildung 11.193: $^1\text{H-NMR}$ des extrahierten Verdickers aus Fett **S3a-3.2** in H_2SO_4 mit Referenz D_2O .

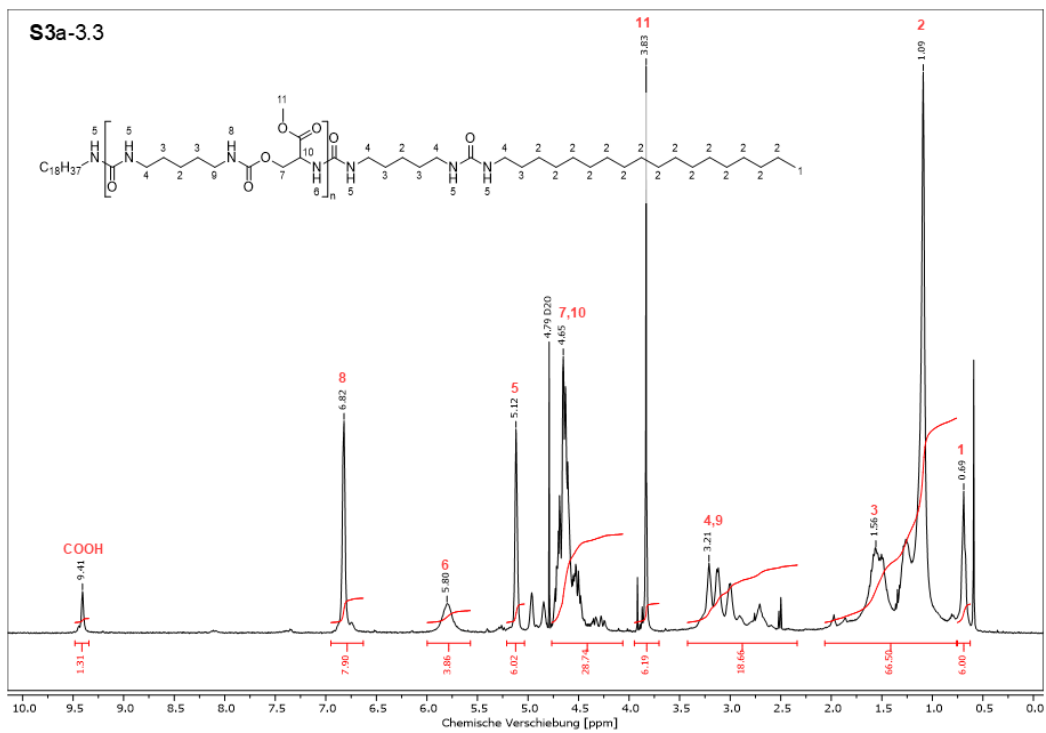


Abbildung 11.194: $^1\text{H-NMR}$ des extrahierten Verdickers aus Fett **S3a-3.3** in H_2SO_4 mit Referenz D_2O .

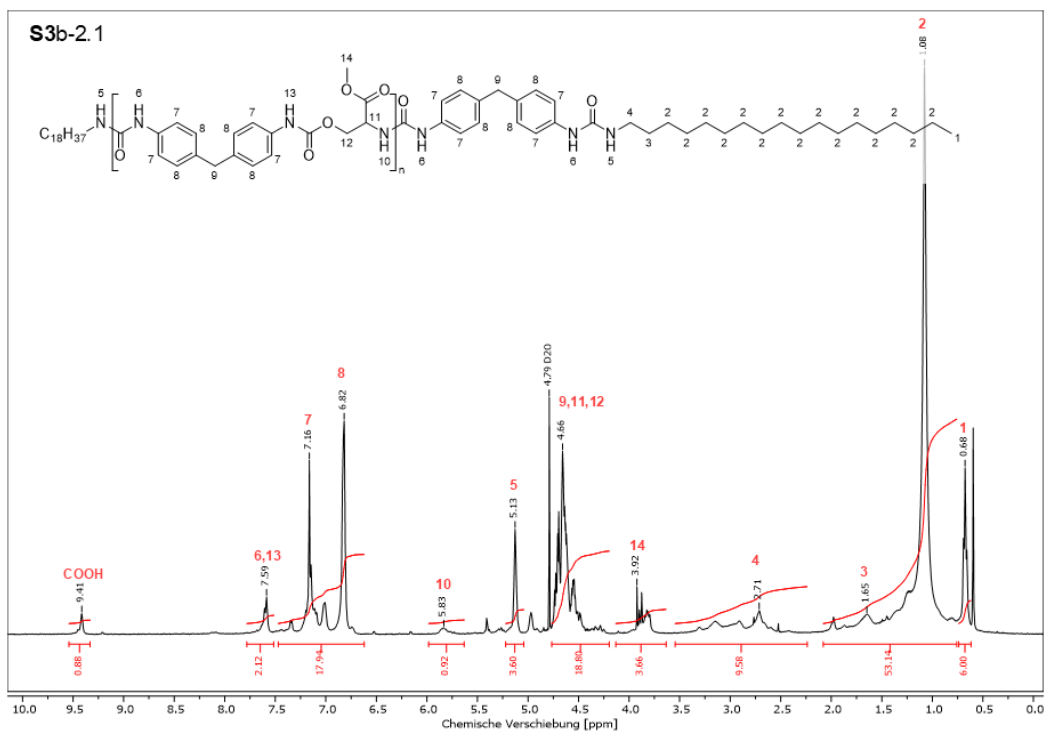


Abbildung 11.195: $^1\text{H-NMR}$ des extrahierten Verdickers aus Fett **S3b-2.1** in H_2SO_4 mit Referenz D_2O .

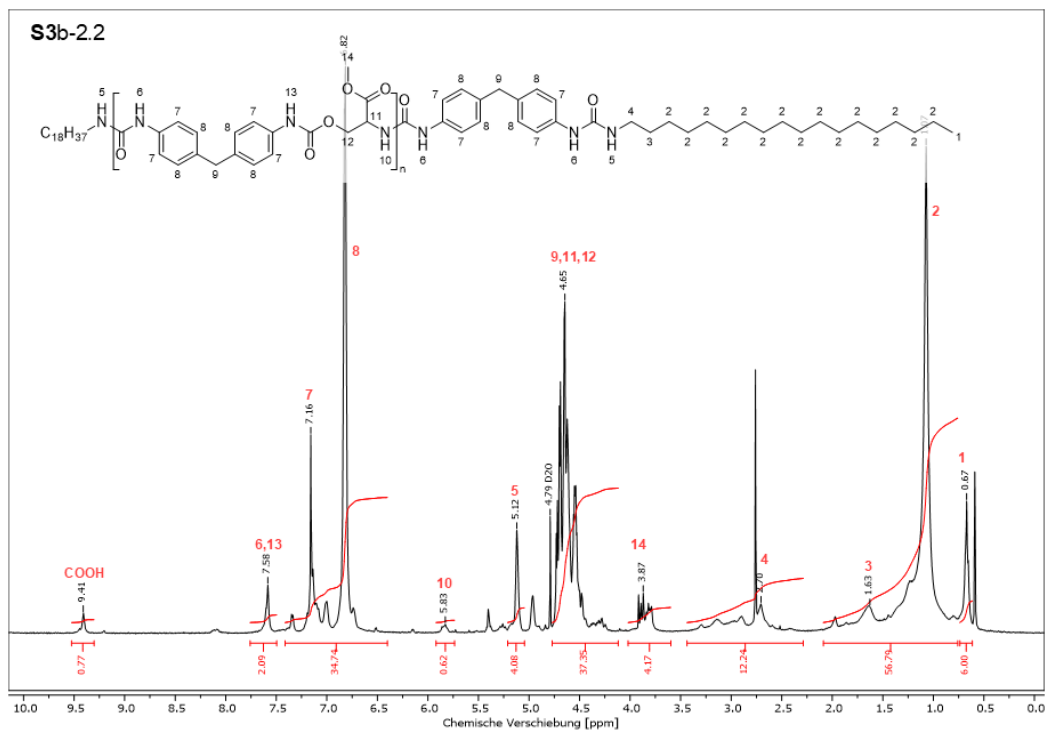


Abbildung 11.196: ¹H-NMR des extrahierten Verdickers aus Fett **S3b-2.2** in H₂SO₄ mit Referenz D₂O.

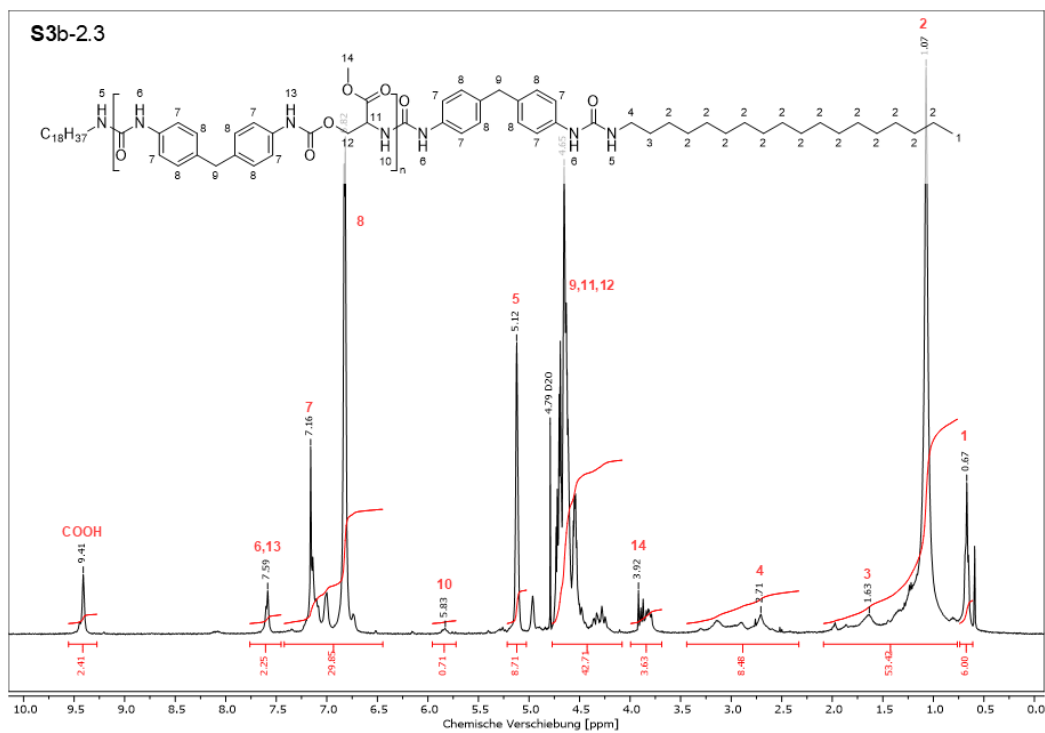


Abbildung 11.197: ¹H-NMR des extrahierten Verdickers aus Fett **S3b-2.3** in H₂SO₄ mit Referenz D₂O.

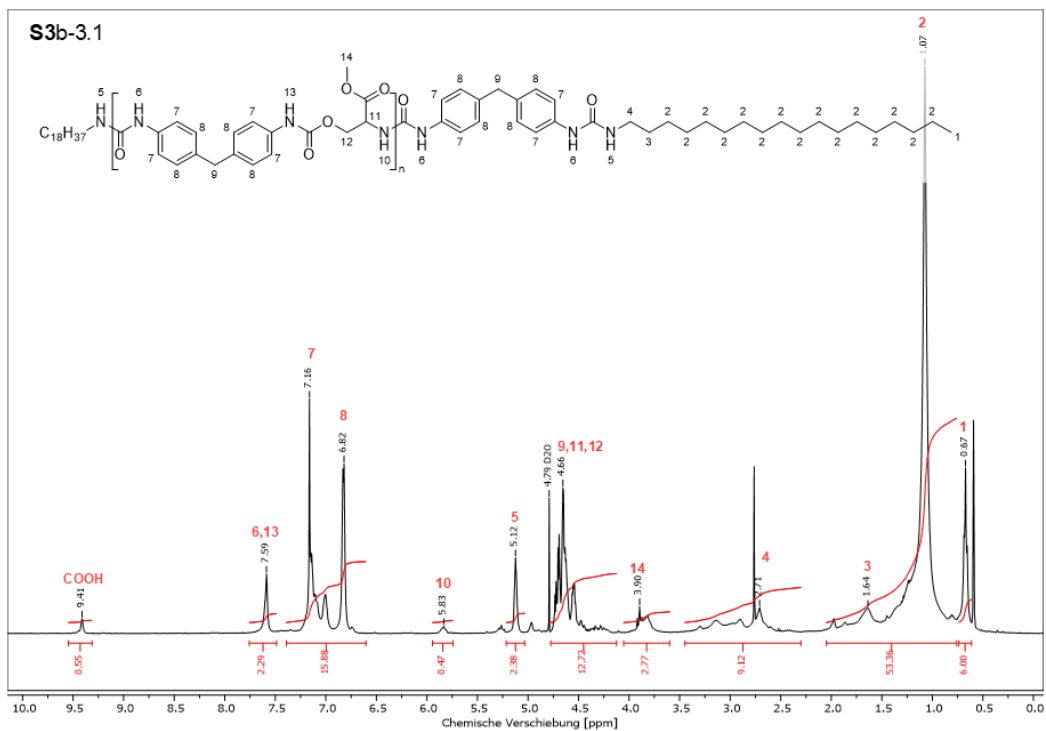


Abbildung 11.198: ^1H -NMR des extrahierten Verdickers aus Fett **S3b-3.1** in H_2SO_4 mit Referenz D_2O .

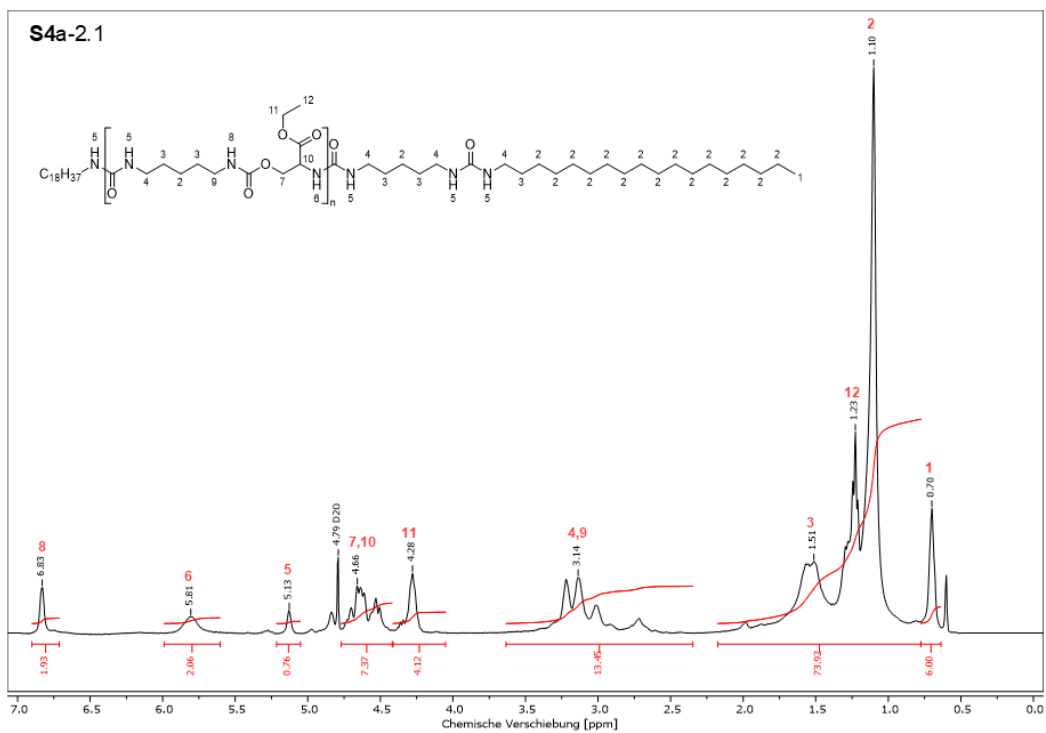


Abbildung 11.199: ^1H -NMR des extrahierten Verdickers aus Fett **S4a-2.1** in H_2SO_4 mit Referenz D_2O .

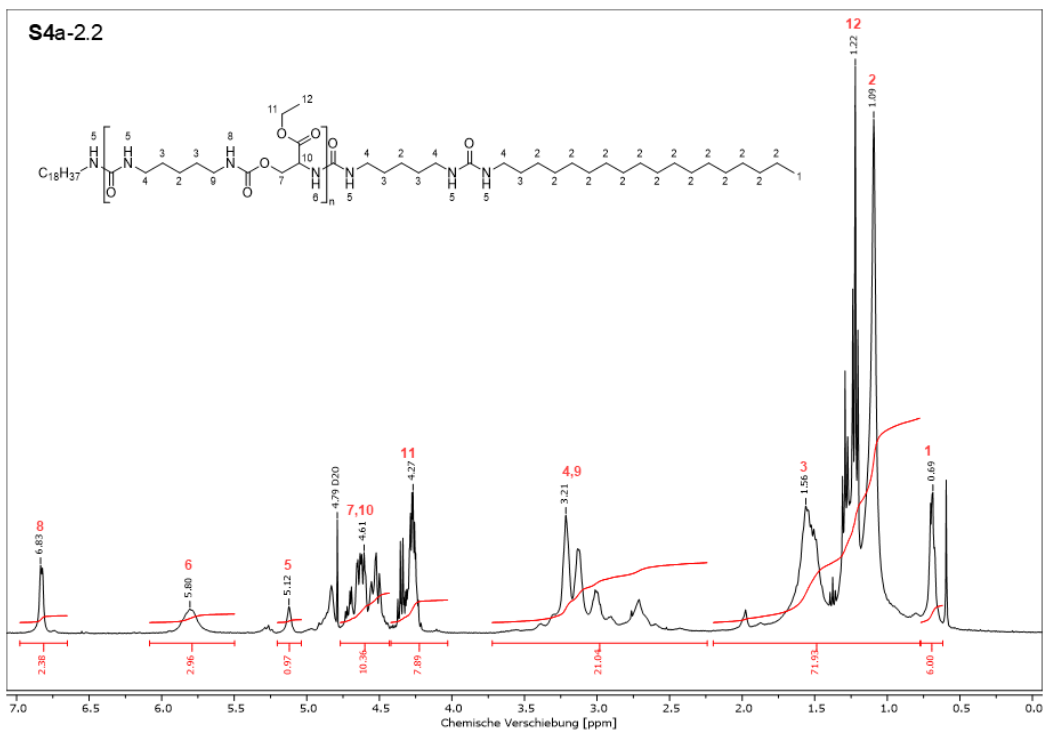


Abbildung 11.200: $^1\text{H-NMR}$ des extrahierten Verdickers aus Fett **S4a-2.2** in H_2SO_4 mit Referenz D_2O .

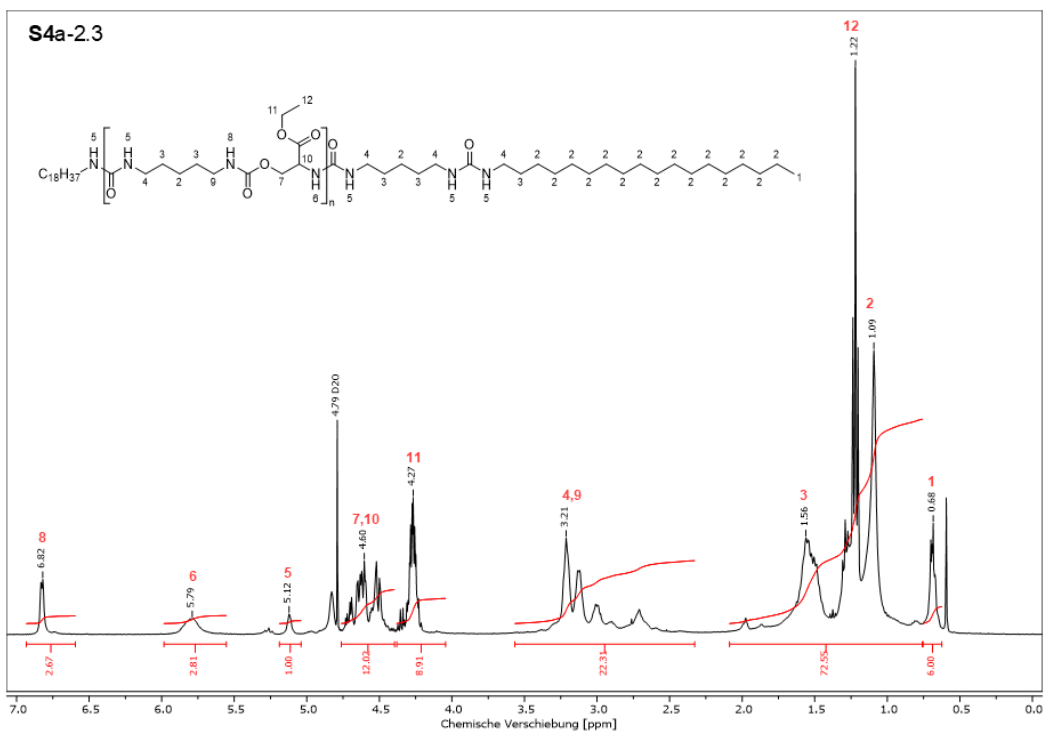


Abbildung 11.201: $^1\text{H-NMR}$ des extrahierten Verdickers aus Fett **S4a-2.3** in H_2SO_4 mit Referenz D_2O .

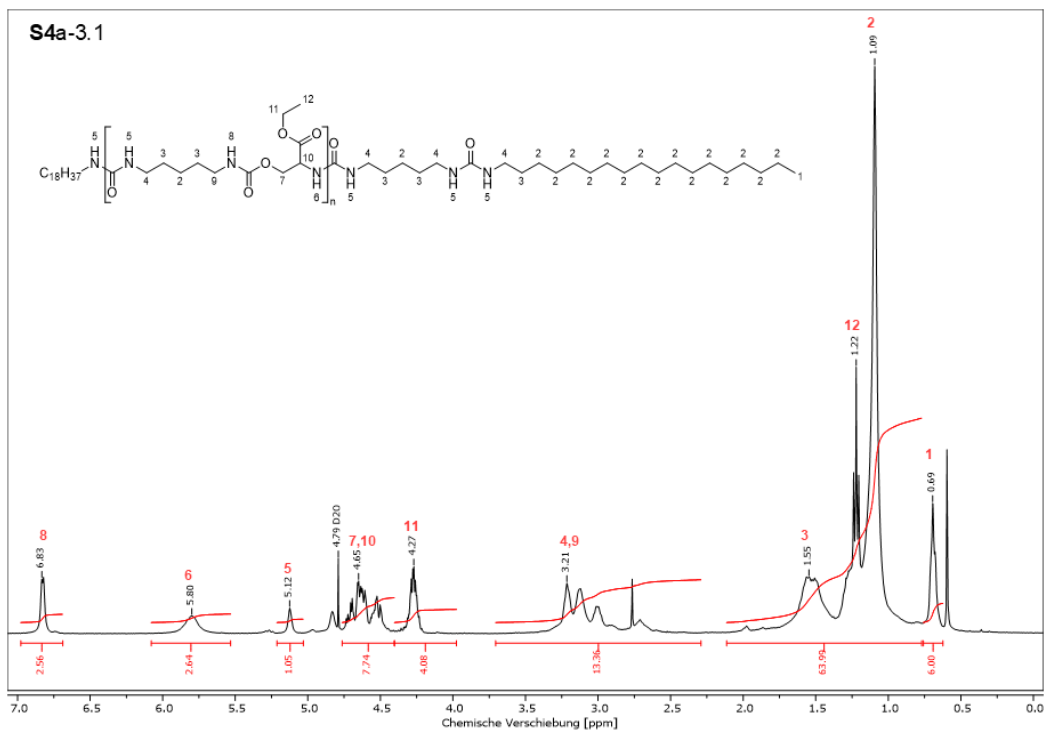


Abbildung 11.202: $^1\text{H-NMR}$ des extrahierten Verdickers aus Fett **S4a-3.1** in H_2SO_4 mit Referenz D_2O .

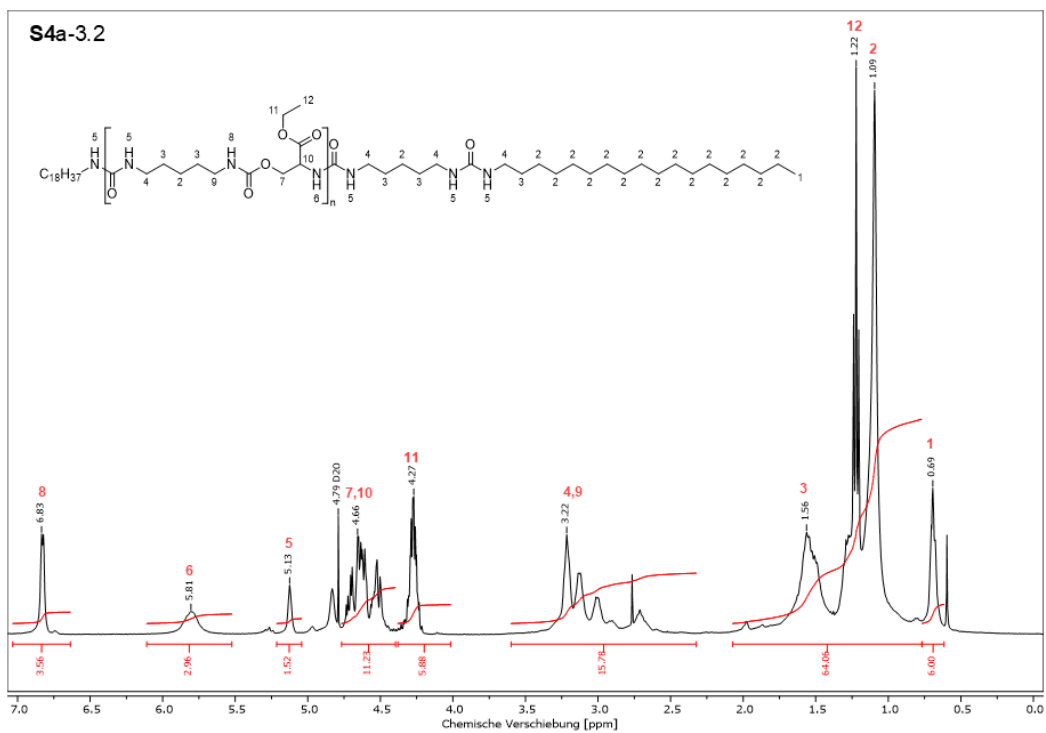


Abbildung 11.203: $^1\text{H-NMR}$ des extrahierten Verdickers aus Fett **S4a-3.2** in H_2SO_4 mit Referenz D_2O .

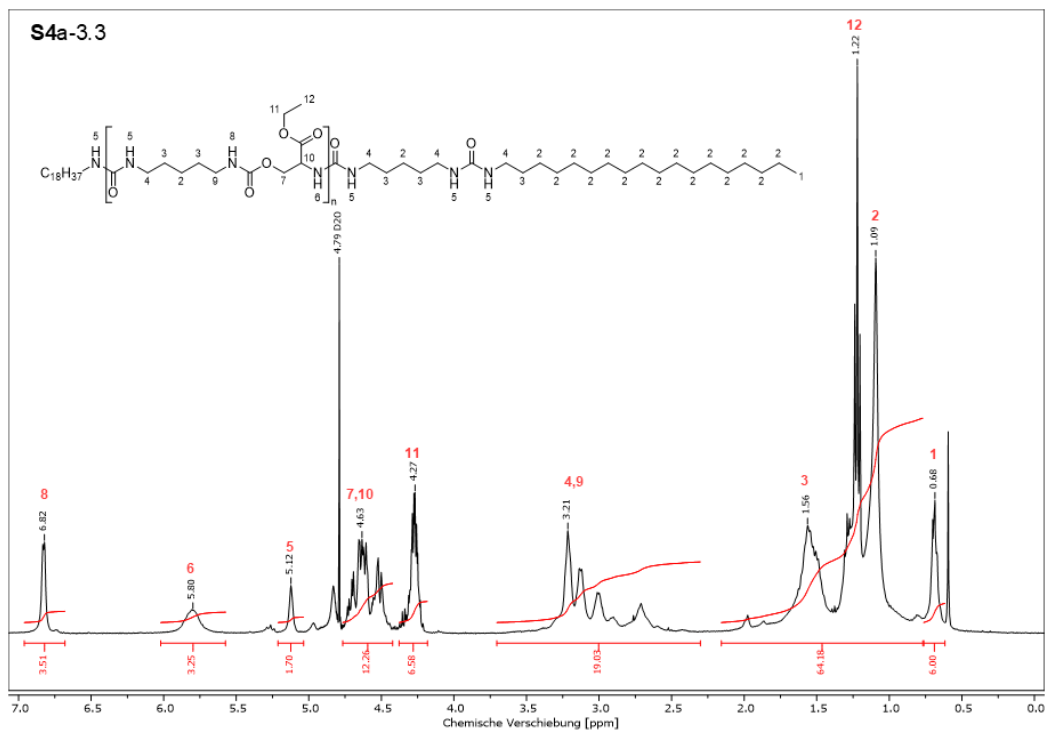


Abbildung 11.204: $^1\text{H-NMR}$ des extrahierten Verdickers aus Fett **S4a-3.3** in H_2SO_4 mit Referenz D_2O .

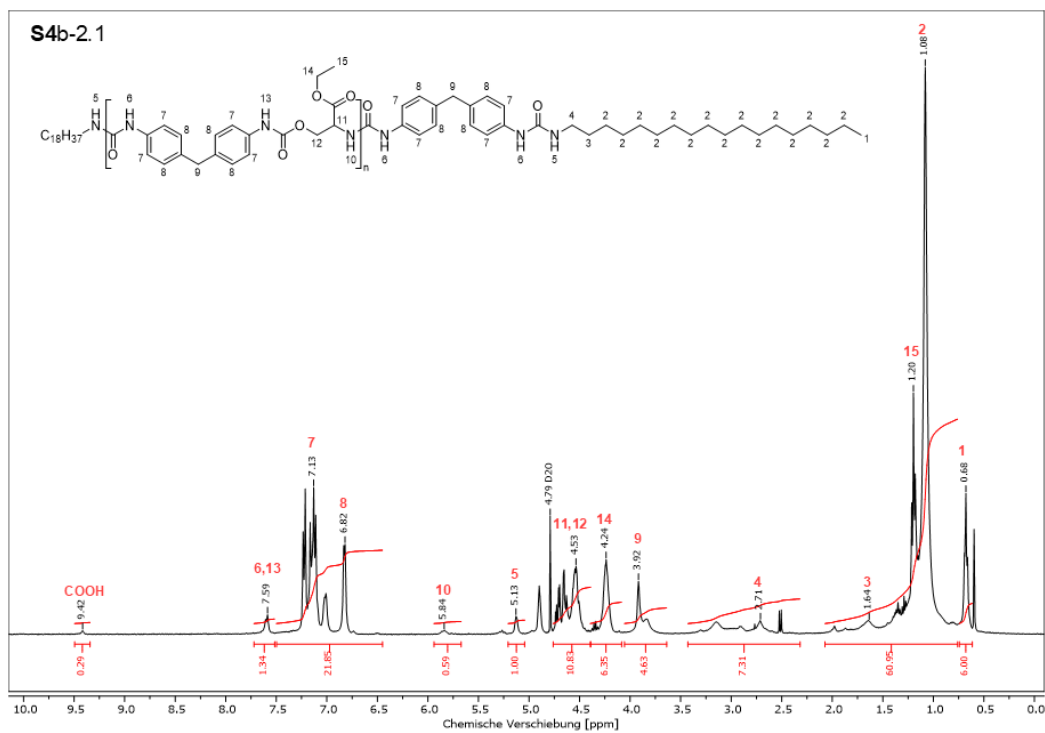


Abbildung 11.205: $^1\text{H-NMR}$ des extrahierten Verdickers aus Fett **S4b-2.1** in H_2SO_4 mit Referenz D_2O .

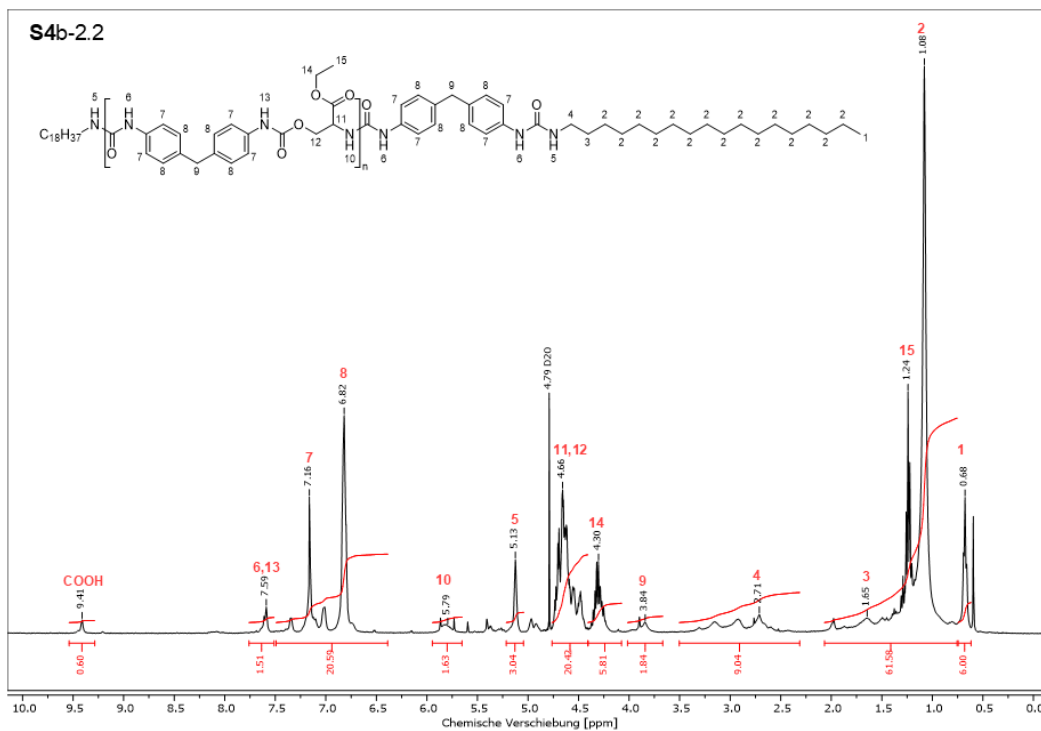


Abbildung 11.206: $^1\text{H-NMR}$ des extrahierten Verdickers aus Fett **S4b-2.2** in H_2SO_4 mit Referenz D_2O .

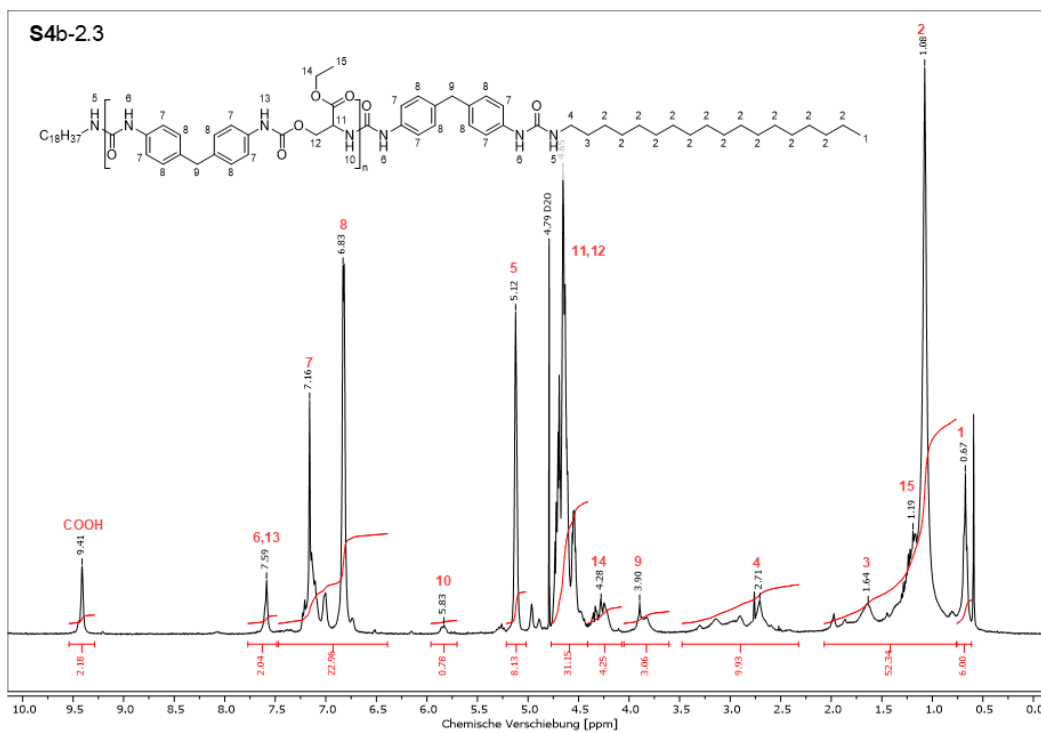
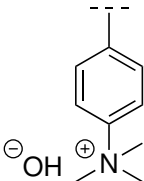


Abbildung 11.207: $^1\text{H-NMR}$ des extrahierten Verdickers aus Fett **S4b-2.3** in H_2SO_4 mit Referenz D_2O .

11.6 Informationen zu Ionentauscher Amberlyst® A26

Der Ionentauscher Amberlyst® A26 wurde für das Entsalzen der als Hydrochlorid vorliegenden Edukte für die *in-situ* Polymerisation der Verdicker für Schmierfette verwendet. Folgende Tabelle 11.9 stellt die Eigenschaften des Ionentauschers dar:

Tabelle 11.9: Eigenschaften des Ionentauschers Amberlyst® A26.^[190, 191]

Eigenschaften	Amberlyst® A26
Typ	Stark basischer Anionentauscher
Matrix	Makroporös
Material	Vernetztes Styrol-Divinylbenzol-Copolymer
Funktionelle Gruppe	Quartäres Ammonium
Struktur	
Ionische Form	Hydroxid-Form
Form	Kugeln, 560–700 µm
Trockengewichtskapazität (theoretisch)	4,2 Äq./kg
Trockengewichtskapazität (experimentell)	~ 2–2,5 Äq./kg
Regeneriermittel	NaOH (1M)

Mittels Titration gegen HCl wurde eine reale Ionenaustauschkapazität von ~ 2–2,5 Äq./kg in Trockenmasse ermittelt, welche deutlich unterhalb der Herstellerangaben lag. Ein IR-Spektrum des getrockneten Ionentauschers in Abbildung 11.208 zeigt, dass das gekaufte Produkt Reaktionsrückstände, vermutlich unvernetztes Polymer und freie Amine, enthält. Diese konnten durch mehrfaches Waschen mit Wasser und Alkohol (Ethanol, Methanol) entfernt werden. Sollte die exakte Masse des Ionentauschers für die Durchführung des Versuches notwendig sein, muss dieser im Anschluss getrocknet werden. Da der Ionentauscher empfindlich auf erhöhte Temperaturen reagiert, sollte dies lediglich bei Raumtemperatur am Hochvakuum erfolgen. Die Trockenmasse des Ionentauschers nach entsprechender Vorbehandlung beträgt 30% des gekauften Produktes.

Vor Verwendung sollte der getrocknete Ionentauscher mit dem entsprechenden Lösungsmittel versetzt werden, damit sich die Poren mit diesem füllen können und der Ionenaustausch gewährleistet ist. Während des Versuches darf der Ionentauscher nicht trocken fallen. Es sollte stets ein Überschuss des Ionentauschers eingesetzt werden, um zu verhindern, dass ein Teil des Produktes nicht entsalzt wird, was gleichzeitig zu einer Verringerung der Ausbeu-

te führen kann. Die notwendige Menge kann über die angegebene Ionenaustauschkapazität (siehe Tabelle 11.9) bestimmt werden. Die Äquivalente berechnen sich über *Stoffmenge* * *Ladung der zu tauschenden Ionen*.

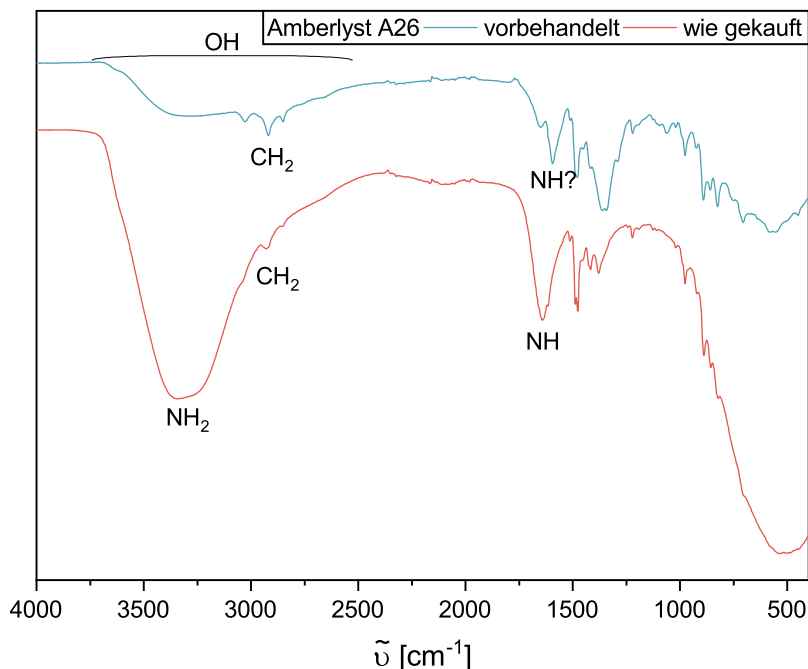


Abbildung 11.208: IR-Spektrum des getrockneten Ionenauschers Amberlyst® A26 wie gekauft (rot) im Vergleich zum vorbehandelten Ionenauscher (blau).

Im Anschluss kann der Ionenauscher mit 1M NaOH-Lösung regeneriert werden. Die erfolgreiche Regeneration zeigt sich auch durch eine Farbänderung von gelb-braun zu rosa. Die Regenerationsfähigkeit blieb beim Regenerationsversuch über 8 Zyklen stabil und nahm erst danach langsam ab. Die Versuchsdurchführung sowie Regeneration kann diskontinuierlich unter Rühren in einem Kolben oder kontinuierlich über eine Säule erfolgen. Da nicht ausgeschlossen werden kann, dass trotz Waschen und Regeneration Produktreste auf dem Ionenauscher verbleiben, sollte dieser immer nur für ein Produkt verwendet werden.

Eidesstattliche Versicherung (Affidavit)

Frentrup, Lara Alexandra

Name, Vorname
(Surname, first name)

194628

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):

Synthese von oligomeren und polymeren Verdickersystemen für Schmierfett-
anwendungen auf Basis von Aminosäuren und deren Derivaten

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)