

Schmierstoffe auf Basis synthetischer Ester, Teil 4

Aromatische Polycarbonsäureester als Kältemaschinenöle

Jörg Fahl, Hamburg

Der vorliegende Beitrag über aromatische Esteröle schließt an eine Reihe von Veröffentlichungen zum übergeordneten Themenkomplex „Schmierstoffe auf Basis synthetischer Ester“ an:

- Esteröle und ihre Eigenschaften, KK 4/00, Seite 40
- Neopentylpolyolester in der Anwendung als Kältemaschinenöle, KK 8/00, Seite 36
- Esteröle für CO₂-Kälte- und Klimasysteme, KK 11/00, Seite 38

Die Beiträge sind im Internetarchiv unter www.shk.de/kaelte abrufbar.

Aufgrund ihrer chemischen Struktur zeichnen sich aromatische Esteröle durch eine vergleichsweise hohe Stabilität aus. Im Zuge der Entwicklung spezieller Kältemaschinenöle für hohe Einsatztemperaturen werden verschiedene Benzolpolycarbonsäureester betrachtet. Dazu wurden Versuchsöle synthetisiert und hinsichtlich ihrer Eignung untersucht. Neu entwickelte Esteröle auf Basis spezieller alkylverzweigter Alkohole zeigen vorteilhafte Eigenschaften hinsichtlich Stabilität und Kältefließverhalten und weisen zudem hervorragende tribologische Eigenschaften, insbesondere im Lastaufnahmevermögen und der Schmierfilmtragfähigkeit unter dem Einfluß von CO₂, auf.

Aromatische Ester werden in großen Mengen als Weichmacher für die Herstellung von Elastomeren, wie auch als Zusatz in Kosmetika, verwendet. In der Schmierstechnik wird dieser Estertyp vergleichsweise selten und meist nur in Spezialanwendungen eingesetzt. Wegen ihrer hohen Stabilität sind z. B. Phthalate und Trimellitate als Hauptkomponenten für Hochtemperaturschmierstoffe gebräuchlich. Vereinzelt wurden auch Luftverdichteröle auf Basis solcher Ester formuliert [1]. Aufgrund ihrer Struktur besitzen aromatische Ester neben ihrer hohen Stabilität ein ausgeprägtes Quellverhalten mit Elastomeren. So werden Benzoldicarbonsäureester unter anderem als polare Mischkomponenten zur Verbesserung der Dichtungsverträglichkeit synthetischer Getriebe- und Stoßdämpferöle zugesetzt. Die Verwendung derartiger Ester als reine Grundflüssigkeiten kann hingegen durch Verträglichkeitsprobleme mit Dichtungswerkstoffen beeinträchtigt werden. Mit der Zielsetzung Ester bereitzustellen, die besonderen Anforderungen hinsichtlich Schmierung und Stabilität gerecht werden, sind umfangreiche Entwicklungsarbeiten angestrengt worden. Im folgenden wird die Eignung der aus der

zum Autor

Dipl.-Ing. Jörg Fahl,
Leiter Forschung
und Anwendungstechnik
Kältemaschinenöle,
FUCHS DEA
Schmierstoffe
GmbH & Co. KG,
Betrieb Hamburg



Gruppe der aromatischen Ester stammenden Benzolpolycarbonsäureester zur Formulierung von speziellen Kältemaschinenölen für hohe Einsatztemperaturen untersucht. Für die Anwendung als Schmierstoff für Kältemittelverdichter sind neben der Grundvoraussetzung einer guten Verträglichkeit mit dem jeweils eingesetzten Betriebsmedium weitere wichtige Kriterien zu erfüllen, wie z. B. ein günstiges Viskositäts- und Fließverhalten bei tiefen Temperaturen und eine hohe thermische Belastbarkeit unter dem Einfluß des jeweils verwendeten Kältemittels.

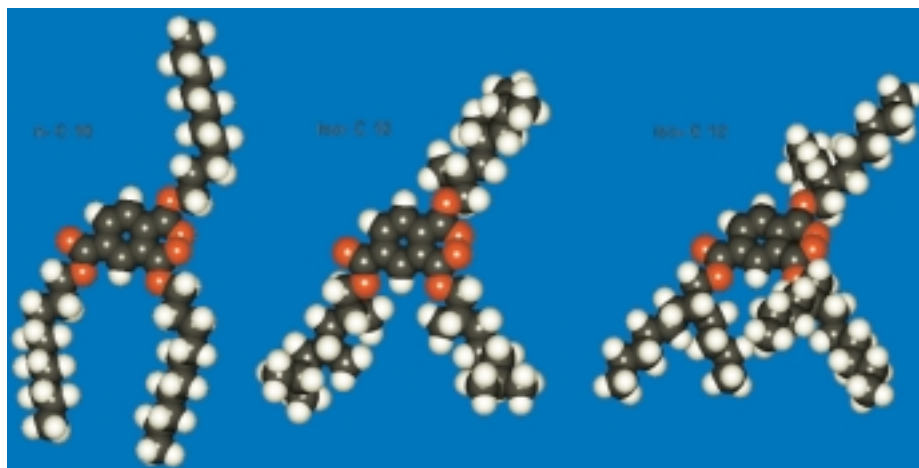


Bild 1 Geometrieoptimierte Strukturen von Tricarbonsäureestern mit unterschiedlichem Verzweigungsgrad, (links: geradkettiger Alkohol, Mitte: methylverzweigt, rechts: alkylverzweigt)

Chemischer Aufbau

Bild 1 zeigt die räumlichen Strukturen von drei Benzoltricarbonsäureestern auf Basis von unterschiedlich verzweigten Alkoholen.

Großtechnisch können die sehr stabilen Ester aus mehrwertigen Benzolpolycarbonsäuren und einwertigen aliphatischen Alkoholen hergestellt werden. Die Veresterung erfolgt üblicherweise unter Zusatz eines Katalysators unter Wasserentzug. Zur Umsetzung können mehrwertige aromatische Säuren beispielsweise der in Bild 2 gezeigten Strukturen verwendet werden. Diese werden im allgemeinen durch Oxidation in Gegenwart von Katalysatoren aus den entsprechend substituierten Polyalkylbenzolen gewonnen [2].

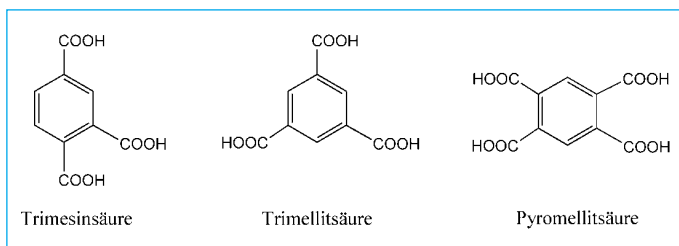


Bild 2
Benzolpolycarbonsäuren

Zur Veresterung können sowohl einwertige aliphatische Fettalkohole verwendet werden, wie sie bei der Hydrierung oder Aldol-Kondensation anfallen, als auch verzweigte Oxo-Alkohole. Letztere liegen in der Regel als Isomergemische vor. Nach [3] führt die ausschließliche Verwendung linearer Alkohole bei der Herstellung zu Estern mit ungünstigen Kälteeigenschaften. Verzweigt-kettige Alkohole führen demnach zu einem ungünstigen Viskositätsverhalten und niedriger Oxidationsstabilität. Mit der Zielsetzung, geeignete Benzolpolycarbonsäureester mit den erforderlichen günstigen Kälte- und Stabilitätseigenschaften darzustellen, wurden in Versuchsreihen Schmieröle in unterschiedlichen Viskositätslagen hergestellt. Unter Verwendung von C_{12-20} -Guerbet-Alkoholen der in Bild 3 gezeigten Struktur konnten Esteröle mit sehr tiefen Schmelzpunkten synthetisiert werden [4]. Diese Alkohole weisen eine 2-Alkylverzweigung auf und sind z. B. durch die Guerbet-Reaktion oder die Oxosynthese zugänglich [5].

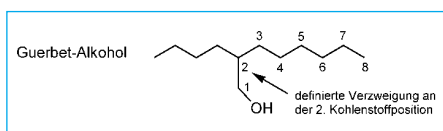


Bild 3 2-Butyloctanol-1

Physikalisch-chemische Eigenschaften

Die Untersuchung der Versuchsester zeigt, daß sich die unzureichenden Kälteeigenschaften vollkommen geradkettiger Benzolpolycarbonsäureester durch Verwendung verzweigter Alkohole deutlich verbessern. Dies gilt in besonderem Maße für die neu entwickelten Trimellitate auf Basis von Guerbet-Alkoholen. Das auf n-C_{8/10} Alkoholen basierende Trimellitat E 1 besitzt einen ungewünscht hohen Schmelzbereich von +2 bis +8 °C. Alle anderen untersuchten verzweigt-kettigen Ester liegen in ihrem Schmelzbereich deutlich tiefer und zeigen akzeptable Eigenschaften. Diejenigen Ester auf Basis 2-alkylverzweigter Alkohole der Kettenlänge bis C₂₀ (z. B. E 4 – E 6) weisen einen Schmelzbereich unterhalb von –45 °C auf. Sowohl hinsichtlich des Tieftemperaturfließvermögens, als auch im Hinblick auf das VT-Verhalten (VI zwischen 106 bis 140) zeigen diese deutliche Vorteile gegenüber den konventionellen Estern E 2 und E 3 (VI ca. 80). Alle untersuchten Benzolpolycarbonsäureester besitzen einen vergleichsweise hohen Flammpunkt von über 270 °C (DIN ISO 2592). Die physikalisch-chemischen Eigenschaften der untersuchten Öle sind in der Tabelle nochmals zusammengefaßt.

Bez.	Ausgangskomponenten	C-Zahl	molare Masse		Dichte			kinematische Viskosität			Visk.-index	Pour-Point [°C]	Flamm-punkt [°C]
			[g/mol]	[g/mol]	[kg/m ³]	[mm ² /s]	[mm ² /s]	[mm ² /s]	[15 °C]	[40 °C]			
	Alkohol		Säure										
	TM = Trimellitsäure		[] [g/mol]										
	PM = Pyromellitsäure		[kg/m ³] [mm ² /s]										
			[] [°C] [°C]										
			COC										
E 1	Octanol / Decanol (1:1)	TM	39	600	976	49,1	7,7	124	-	270			
E 2	2-Ethylhexanol	TM	33	546	939	91,5	9,7	80	-45	270			
E 3	Isodecanol	TM	39	630	971	138,5	12,8	82	-27	270			
E 4	2-Butyloctanol-1	TM	45	714	952	122,6	13,5	106	-39	270			
E 5	2-Hexyloctanol-1	TM	57	882	934	133,3	16,0	127	-51	275			
E 6	2-Octyldodecanol-1	TM	69	1050	918	148,3	18,4	139	-45	280			
E 7	2-Ethylhexanol	PM	42	658	995	164,8	15,3	93	-42	271			
E 8	2-Butyloctanol-1	PM	58	926	954	210,0	20,3	112	-39	265			

Thermische Stabilität

Mit Hilfe der Druck-DSC wurden die unterschiedlich aufgebauten aromatischen Ester hinsichtlich ihrer thermischen Stabilität untersucht. Die in Bild 4 dargestellten Onset-Temperaturen weisen auf das hohe Temperaturniveau des Beginns einer thermischen Zersetzung hin. Dabei weisen insbesondere die auf Guerbet-Alkoholen basierenden Versuchsester Reaktionstemperaturen von zum Teil über

320 °C auf. Im Vergleich dazu liegen die Onset-Werte der in [6] auf gleiche Weise untersuchten aliphatischen Esteröle mit hohem Verzweigungsgrad um 230 °C. Neopentylpolyolester auf Basis geradkettiger Säuren zeigen dagegen ebenfalls hohe Reaktionstemperaturen deutlich oberhalb von 300 °C. Den thermoanalytischen Untersuchungen zufolge liegt bei den aromatischen Estern möglicherweise ein gegenteiliger Einfluß des Verzweigungsgrades auf die thermische Stabilität vor als bei den aliphatischen Esterölen. Bei letzteren ist eine Abnahme der thermischen Stabilität mit Zunahme der Säurekettenverzweigungen bekannt.

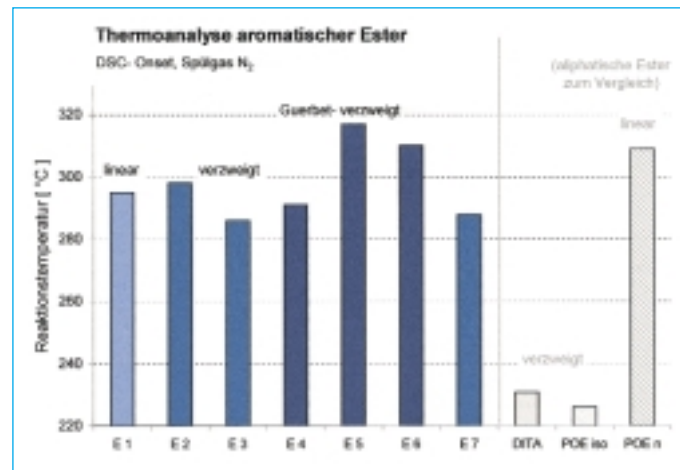


Bild 4 DSC-Onset-Temperaturen aromatischer Ester im Vergleich

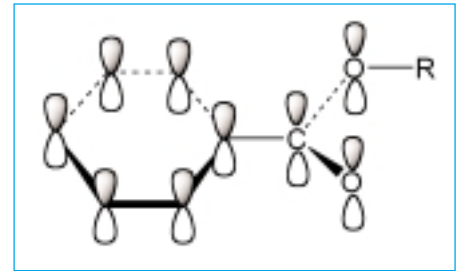


Bild 5 π-Systeme eines Benzoesäureesters

Die C=O-Doppelbindungen der Estergruppen liegen unmittelbar benachbart zu dem planaren π-System des Benzolrings. Das π-System der Doppelbindungen kann

Tabelle Physikalische Kenndaten der untersuchten aromatischen Ester

dabei mit dem des aromatischen Rings wechselwirken, wobei die Konjugation von der Stellung der Substituenten beeinflusst wird [7]. Diese Resonanzstabilisierung trägt zu der hohen Stabilität aromatischer Esterstrukturen bei.

Hydrolytische Stabilität

Ester werden unter Zugabe von Wasser und unter bestimmten Reaktionsbedingungen in die Ausgangskomponenten Säure und Alkohol zurückgebildet. Bei der alkalischen Esterhydrolyse handelt es sich dabei um eine basekatalysierte Reaktion, bei der die Acyl-Sauerstoffbindung gespalten wird (B_{AC}2-Mechanismus), während bei der säurekatalysierten Hydrolyse bevorzugt das Carbonylsauerstoffatom protoniert wird (A_{AC}2) [8]. Die durch die hydrolytische Spaltung freigesetzten Carboxylsäuren reagieren mit Metallen aus Abriebelementen, wie z. B. Kupfer, Eisen und Aluminium, zu Seifenverbindungen, die in der Regel im Ester gelöst werden.

Die vergleichsweise hohe hydrolytische und thermische Stabilität aromatischer Ester ist auf sich überlagernde mesomere, sterische und induktive Effekte zurückzuführen. Wie in Bild 6 veranschaulicht, ist bei der säurekatalysierten Hydrolyse eines Benzolpolycarbonsäureesters die C=O Bindung gegenüber den beiden C-O-Einfachbindungen, die in der tetrahedralen Übergangsstruktur auftreten, resonanzstabilisiert. Nach [9] liegt die für eine mögliche Hydrolyse notwendige Aktivierungsenergie für aromatische Ester deutlich höher als bei einfachen (sterisch ungehinderten) aliphatischen Estern.

die vor und nach dem Test bestimmt. Die Ergebnisse sind in Bild 7 gegenübergestellt. Auffallend ist die im Vergleich zu den untersuchten aliphatischen Estern deutlich niedrigere Neutralisationszahl. Insbesondere die Versuchsöle auf Basis alkylverzweigter Alkohole erweisen sich in diesem Test als außerordentlich stabil. Diese vorteilhafte Eigenschaft ist auf die sterisch gehinderte Molekülstruktur zurückzuführen (vermutlich wird durch die Raumerfüllung der verzweigten Alkoholkomponenten die Reaktionsfähigkeit am Carbonylsauerstoff des Moleküls herabgesetzt).

Schmierungseigenschaften

In den Lagern von Kältemittelverdichtern treten mitunter sehr hohe Flächenpressungen auf. Die Verschleißseigenschaften der zuvor beschriebenen unadditivierten Versuchsöle wurden sowohl mit Hilfe der Falex-Prüfmaschine (ASTM D 2670, pin and vee block) und des Vier-Kugel-Apparates (DIN 51 350) bestimmt. Erfahrungsgemäß erzielen unadditivierte aliphatische Esteröle vergleichsweise hohe Falex-Bruchlasten, wobei ein starker Einfluß des Säureverzweigungsgrades bekannt ist. So besitzen Polyolester auf Basis linearer Monocarbonsäuren wesentlich günstigere Verschleißseigenschaften als solche mit hohem Verzweigungsgrad. Wie Bild 8 zeigt, weisen alle untersuchten aromatischen Esteröle vergleichsweise hohe Bruchlasten zwischen 750 und 900 lbf. auf. Trotz ihres hohen Verzweigungsgrades erreichen sowohl die konventionellen Benzolpolycarbonsäureester (z. B. E 1 bis E 3) als auch die neu entwickelten Versuchsöle (z. B. E 5) auf Basis von alkylverzweigten Alkoholen beachtliche Werte. Demzufolge besitzen die untersuchten Esteröle alle ein hohes Lastragevermögen. Die gemessenen

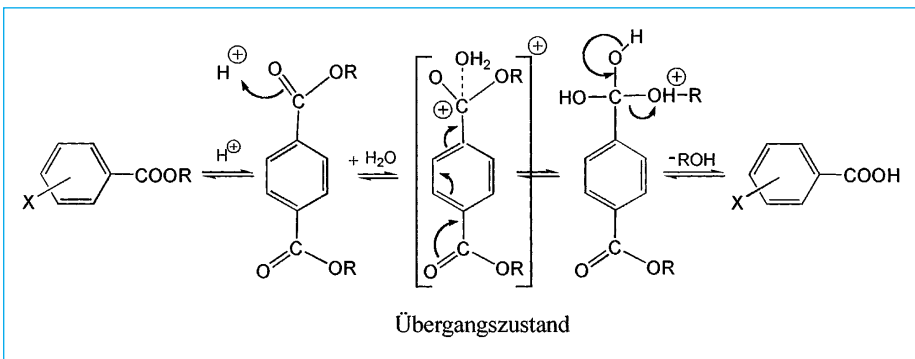


Bild 6 Resonanzstabilisierung bei Hydrolyse

Die thermischen Eigenschaften von Esterölen insbesondere die hydrolytische Stabilität, hängen allerdings nicht nur von der chemischen Grundstruktur, sondern auch in hohem Maße von der Reinheit des Esters ab [10]. Im Rahmen von Laboruntersuchungen wurde die hydrolytische Stabilität für unterschiedliche Esteröle experimentell bestimmt. Dazu wurde ein 1 : 1 Gemisch aus zu prüfendem Esteröl und Wasser in Glasampullen gefüllt und anschließend verschweißt. Die Öle wurden bei einer Temperatur von 150 °C über einen Zeitraum von 7 Tagen gealtert. Die Neutralisationszahl (NZ) des Esters wur-

Bild 8
Falex- und VKA-
Verschleißwerte

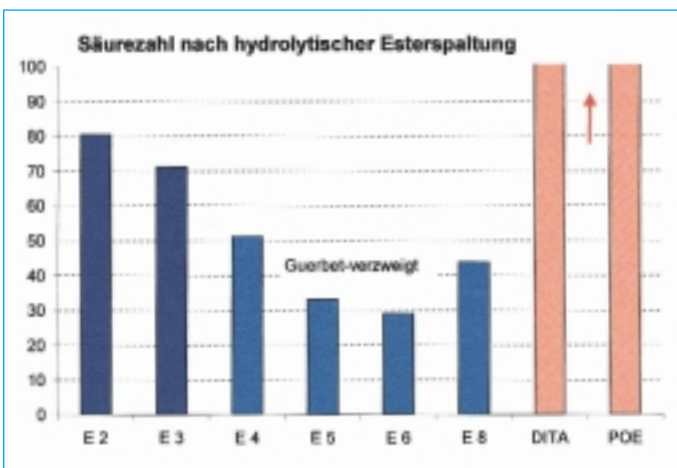
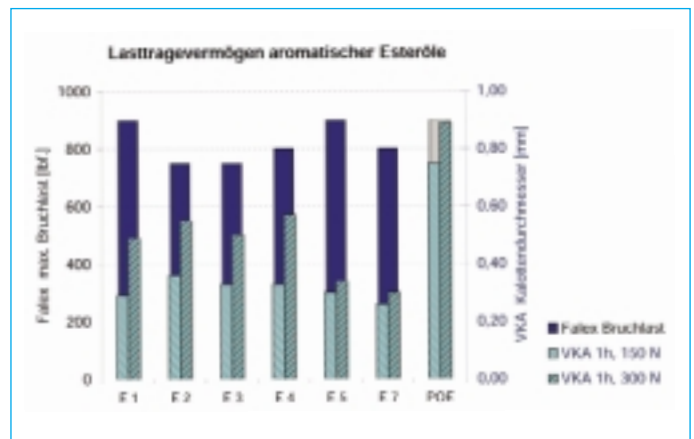


Bild 7
Neutralisationszahl
nach Hydrolysetest

nen VKA-Verschleißwerte liegen sogar im Vergleich zu einem Polyolesteröl deutlich niedriger. Die Untersuchungen führen zu dem Schluß, daß bei aromatischen Esterölen kein direkter Einfluß der Kettenverzweigungen auf die Verschleißseigenschaften und das Lastragevermögen vorliegt.

Verhalten mit CO₂

Sowohl für das Anlagenverhalten als auch für die Verdichterschmierung ist die gegenseitige Löslichkeit zwischen Öl und Kältemittel von sehr großer Bedeutung. Um Kenntnisse über das Verhalten der beschriebenen aromatischen Ester mit CO₂ zu erhalten, sind umfangreiche Untersuchungen durchzuführen. Dazu werden verschiedene Tri- und Tetracarbonsäureester ausgewählt. Im Vergleich zu den gut mit flüssigem CO₂ mischbaren Polyolesterölen zeigen die aus der Gruppe der aromatischen Ester stammenden Versuchsöle ein wesentlich anderes Löslichkeitsverhalten. Wie anhand des Mischungsdiagramms in Bild 9 zu erkennen, ist der Verlauf der Mischungslücken bei allen untersuchten aromatischen Ester recht ähnlich. Es treten über einen weiten Bereich Entmischungen bis zu Konzentrationen zwischen 60 und 80 M % Öl im CO₂ auf. Obwohl das Pyromellitat E 7 fast eine doppelt so hohe Viskosität wie das Trimellitat E 2 besitzt, verhalten sich beide Ester sehr ähnlich und zeigen eine Mischbarkeit bei geringen Konzentrationen bis etwa 4 M-% Öl im CO₂. Das alkylverzweigte Trimellitat E 5 ist dagegen nahezu unmischbar. Den Untersuchungen zufolge nimmt die CO₂-Mischbarkeit aromatischer Ester sowohl mit Abnahme an Estergruppen und zunehmender Kettenlänge, als auch mit höherem Verzweigungsgrad ab.

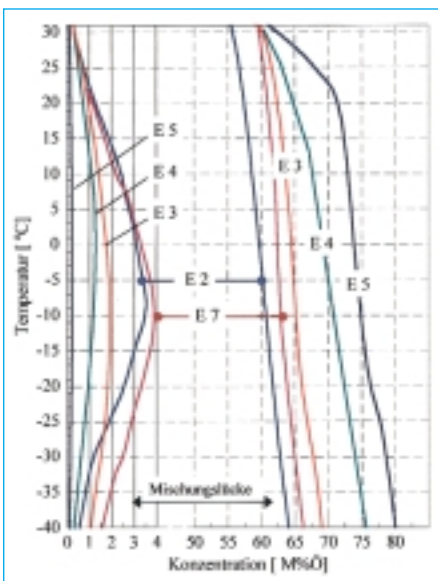


Bild 9 Mischbarkeit verschiedener Benzolpolycarbonsäureester mit CO₂

Insbesondere unter dem Einfluß von CO₂ erweisen sich die neu entwickelten aromatischen Esteröle als außerordentlich stabil und zeigen hervorragende Schmierungseigenschaften. Bild 10 zeigt repräsentative Untersuchungsergebnisse von Wälzlagern, die nur wenige Stunden bei hoher Belastung unter dem Einfluß von CO₂ standen. Im Vergleich zu einem herkömmlichen Polyolesteröl zeigen die Lager nach Versuchen mit einem auf dem Versuchsester E 6 basierenden Hochleistungsschmieröl ein hervorragendes Verschleißbild.

Axialscheiben (oben):



Rollen (unten):



Bild 10 Axialscheiben und Zylinderrollen von Wälzlagern nach wenigen Stunden mit CO₂ (links: neues Lager, Mitte: Versuchöl E 5, rechts: mit herkömmlichem POE-Kältemaschinenöl)

Zusammenfassung

Es wurden unterschiedliche aromatische Esteröle auf ihre Eignung als Hauptkomponente zur Formulierung spezieller Hochleistungs-Kältemaschinenöle untersucht. Im Rahmen von Entwicklungsarbeiten wurden thermisch und chemisch stabile Ester synthetisiert, die eine niedrige Löslichkeit mit Kohlendioxid besitzen. Die Versuchsöle basieren auf definiert alkylverzweigten Alkoholen. Aufgrund ihrer sterischen Hinderung weisen diese Ester eine ausgesprochen hohe hydrolytische Stabilität auf und zeichnen sich zudem durch ihre günstigen Kälteeigenschaften aus. Als weiterer Vorteil kann die im Vergleich zu konventionell verzweigten aromatischen Estern leichtere biologische Abbaubarkeit gesehen werden. Den tribologischen Grundlagenuntersuchungen zufolge ist bei den untersuchten aromatischen Estern der negative

Einfluß des Verzweigungsgrades auf die Verschleißseigenschaften weniger stark ausgeprägt als es bei aliphatischen Estern der Fall ist. Aufgrund der Löslichkeitscharakteristik besitzen insbesondere die beschriebenen alkylverzweigten Trimellitate ein hervorragendes Lasttragvermögen unter dem Einfluß von nahe-kritischem CO₂. Die vorgestellten Ester eignen sich somit als Basiskomponenten zur Formulierung spezieller Hochleistungsschmierstoffe z. B. für transkritisch betriebene CO₂-Klima- und Wärmepumpensysteme. □

Literatur

- [1] Mortier, R. M.; Orszulik, S. T.: Chemistry and Technology of Lubricants, Chapman & Hall London, 1997
- [2] Weissermel, K.; Arpe, H.-J.: Industrielle Organische Chemie, VCH Weinheim, 1988
- [3] Currie, A. C.: Oil Based Lubricant Compositions, BP Chemicals Ltd., Patent EP 0 157 583
- [4] Herrmann, A.; Fahl, J.: Esters of Aromatic Polycarboxylic Acids with 2-Alkylalkan-1-ols, RWE-DEA AG, Patent WO 99/11599
- [5] Sittig, M.: Oxo Process and Products, Noyes, Park Ridge 1966
- [6] Fahl, J.; Bruns, B.; Langenberg, E.; Pötke, W.: Thermoanalyse synthetischer Schmieröle mit DSC und TGA, KI Luft- und Kältetechnik 37 (2001) 7, S. 309-313
- [7] Zschunke, A.: Molekülstruktur-Form, Dynamik, Funktion, Spektrum, Heidelberg 1993
- [8] Sykes, P.: Reaktionsmechanismen der Organischen Chemie, VCH Weinheim, 1988
- [9] Patai, S.: The Chemistry of Carboxylic Acids and Esters, Interscience London, 1969
- [10] Bongardt, F.: Einfluß der chemischen Struktur auf das Luftabscheidevermögen und die hydrolytische Stabilität von Estern, Fat Sci. Technol. 92 (1990) 12, S. 473-478