

Schmierstoffe auf Basis synthetischer Ester, Teil 1

Esteröle und ihre Eigenschaften

Jörg Fahl, Hamburg

zum Autor

**Dipl.-Ing.
Jörg Fahl,**Leiter Forschung
und Entwicklung
Kältemaschinen-
öle, FUCHS DEA
Schmierstoffe
GmbH & Co. KG,
Betrieb
Hamburg

Seit der Einführung der chlorfreien FKW-Kältemittel werden synthetische Esteröle in der Kältetechnik verwendet. Diese polaren Hochleistungsschmierstoffe basieren auf speziellen sterisch gehinderten Carbonsäureestern, sog. Neopentylpolyolestern. Im ersten Teil dieses Beitrags wird eine Übersicht unterschiedlicher Ester-typen mit ihren spezifischen Eigenschaften gegeben. Im zweiten Teil werden die Zusammenhänge des Molekülaufbaus von Polyolestern (Alkohol- und Säurestrukturen) und deren physikalische Eigenschaften im Hinblick auf die Schmierstoffanwendung in Kältemittelverdichtern veranschaulicht.

Die Verwendung natürlicher Ester als Schmieröle, wie sie in tierischen und pflanzlichen Fetten vorkommen, geht bis in die Antike zurück. Um die Jahrhundertwende sind natürliche Ester, wie Lardöl oder Rapsöl, durch Mineralöle verdrängt worden. Heute finden beispielsweise Rüböl und Erdnußöl Anwendung als Schmierfähigkeitsverbesserer in Metallbearbeitungsölen. Während des Zweiten Weltkrieges wurden die ersten synthetisch hergestellten Ester (Methyladipate) als Waffen- und Zweitakt-Motorenöle eingesetzt. Einige Jahre später ist die erste Generation synthetischer Flugturbinenöle auf Basis von Diestern hergestellt worden [1]. In den 60er Jahren war die US Navy auf der Suche nach thermisch extrem stabilen Turbinenölen für Kampffjets. Am besten eigneten sich für solche Anwendungen sterisch gehinderte Ester [2]. Heute basieren die meisten Turbinenschmierstoffe in der militärischen und zivilen Luftfahrt auf Neopentylpolyolestern. Bei der Suche nach geeigneten Kältemaschinenölen für polare FKW-Kältemittel zeigten Neopentylglykolester ein günstiges Löslichkeitsverhalten [3]. Untersuchungen von Polyolestern hinsichtlich der Stabilitätseigenschaften in Verbindung mit Kältemitteln zeigten gute Resultate [4]. So wurden für diese Anwendungen spezielle Esteröle auf Basis von Neopentylpolyolen entwickelt und mit Erfolg eingesetzt [5].

Chemischer Aufbau

Ester sind charakterisiert durch die polare $-C(O)OC-$ Gruppierung, die in Bild 1 dargestellt ist. Die Esterbindung ist thermisch äußerst stabil. Die Bindungskräfte sind im Vergleich zur C-C-Bindung deutlich höher [6].

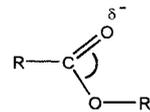


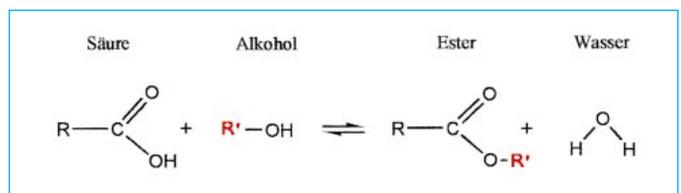
Bild 1 Ester

Durch die Polarität resultiert eine Affinität zu Metalloberflächen. Deshalb besitzen Esteröle ein hohes natürliches Lasttragvermögen bzw. außerordentlich gute Schmierungs- und Verschleißschutzeigenschaften.

Herstellung

Organische Ester sind Verbindungen, die in einer Gleichgewichtsreaktion aus Alkohol und Carbonsäure, unter Abspaltung von Wasser entstehen. Die Gleichgewichtskonstante ergibt sich nach dem Massenwirkungsgesetz. In Bild 2 wird eine solche Synthesereaktion vereinfacht dargestellt.

Die Herstellung synthetischer Ester ist ein verfahrenstechnisch aufwendiger Prozeß. Die Veresterung von Carbonsäuren

Bild 2
Estersynthese

mit Alkoholen erfolgt entweder säurekatalytisch (Schwefelsäure, PTS) oder in Gegenwart von Metall-Katalysatoren (z. B. Titanverbindungen). Die Temperaturen liegen dabei zwischen 100 und 220 °C. Nach dem Abdestillieren der Überschusskomponenten erfolgt die Neutralisation mit basischen Hilfsstoffen und es schließen sich diverse Reinigungsprozeduren an, um das Neutralisationsmittel und den Katalysator wieder herauszufiltern. Es ist dabei sehr wichtig, ein weitgehend neutrales Produkt zu erhalten. Nach der Vakuumtrocknung mit anschließender Filtration entsteht der fertige Ester.

Monoester

Diese einfachen Ester entstehen durch Umsetzung eines einwertigen Alkoholes, wie z. B. einem Fettalkohol mit einer Monocarbonsäure. In Bild 3 ist die Herstellung solcher Monocarbonsäureester skizziert. Die für Schmierstoffe benötigten Viskositäten können nur bedingt (ISO VG 5-15) hergestellt werden. Die Kältefließeigenschaften sind relativ schlecht.

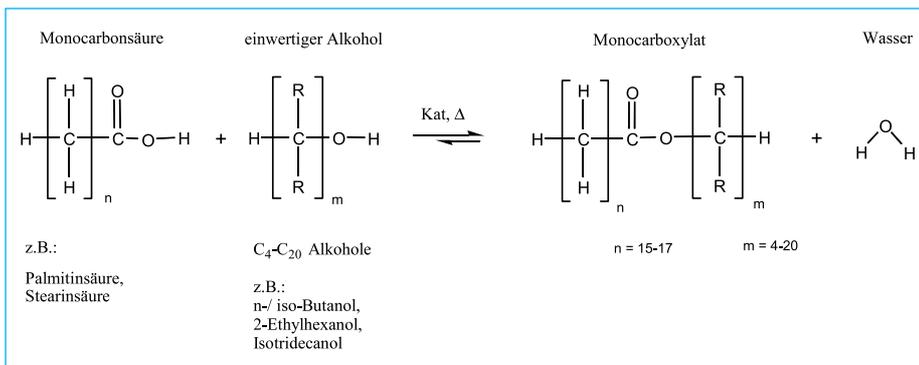


Bild 3 Synthese von Monoestern

Bei höheren Temperaturen von über 300 °C setzt bei Estern die Pyrolyse ein. In dem Moment, in dem der Carbonyl-Sauerstoff mit der Abspaltung eines β-Wasserstoffs beginnt, bricht die C-O-Bindung der

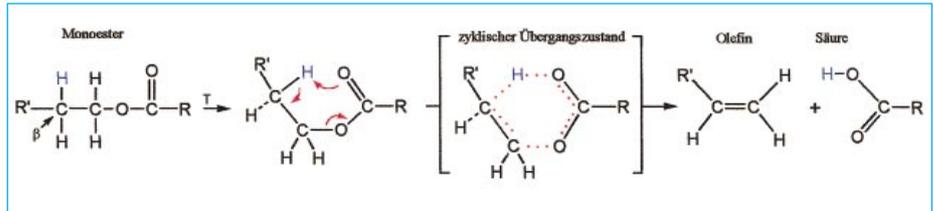


Bild 4 Thermische Spaltung eines Monoesters

Alkoxygruppe auf. Der eintretende Zerfall in Olefin und Säure läuft über einen zyklischen Übergangszustand, wie Bild 4 zeigt.

Butylstearate und 2-Ethylhexylpalmitate werden wegen ihres guten Verschleißschutzvermögens als Grundstoffe für Metallbearbeitungsöle verwendet. Aufgrund ihrer niedrigen Viskosität und der ungünstigen Kälte- und Löslichkeitseigenschaften mit FKW-Kältemitteln, eignen sich Monoester nicht als Basisflüssigkeiten für Kältemaschinenöle.

Aliphatische Dicarbonsäureester

Durch Umsetzung einwertiger Alkohole mit zweiwertigen Carbonsäuren können

Di-Ester hergestellt werden. Als aliphatische Alkohole finden beispielsweise 2-Ethylhexanol oder Isotridecanol zur Veresterung mit Adipinsäure oder Dodekandisäure Anwendung [7]. Die Herstellung verläuft nach dem in Bild 5 skizzierten Schema.

Im Vergleich zu Monoestern liegen Dicarbonsäureester in ihrer Viskositätslage deutlich höher. Je nach Struktur können ein günstiges VT-Verhalten (VI >100) und gute Kälteeigenschaften erreicht werden [8].

Für militärische Zwecke wurden Anfang der 60er Jahre spezielle Flugzeughydrauliköle auf Basis von Di-Estern entwickelt. Die ersten synthetischen Flugturbinenöle waren Sebacate und Adipate [9, 10]. Auch Motorenöle auf Basis von Di-(isodecyl)adipat und Di-(octyl)sebacat haben sich in der Praxis bewährt. Im Temperaturbereich, der für Kälteanlagen relevant ist, sind Dicarbonsäureester nicht mit FKW mischbar und eignen sich deshalb nicht als Kältemaschinenöle.

Polyolester

Als Veresterungsprodukte mehrwertiger Alkohole mit Monocarbonsäuren entstehen Polyolester (POE). Unter Neopentylpolyolestern versteht man Ester mit der folgenden Struktur.

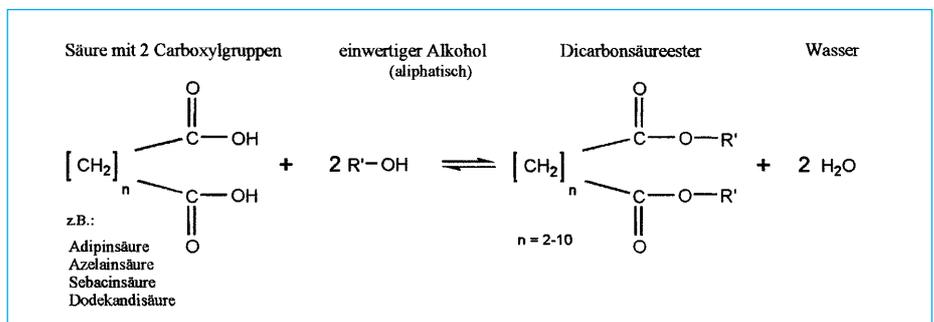


Bild 5 Synthese von Dicarbonsäureestern

An einem zentralen C-Atom sind vier weitere Kohlenstoffatome sternförmig angeordnet. Bild 6 zeigt einen mit Trimethylolpropan und einer Fettsäure umgesetzten Ester.

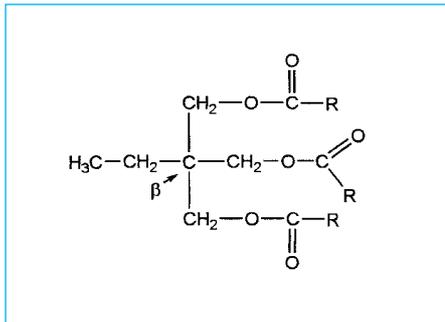


Bild 6 Sterisch gehinderter TMP-Ester

Durch diese quartäre Kohlenstoff-Struktur wird eine sterische Hinderung erreicht. Da das β -C-Atom des Alkohols keinen Wasserstoff trägt, verläuft die thermische Zersetzung radikalisch, wie Bild 7 zeigt. Der hierzu notwendige Energieaufwand ist deutlich höher, als für einen Zerfallsmechanismus mit zyklischem Übergangszustand. Dadurch erklärt sich die außerordentlich hohe thermische Stabilität. Aufgrund der sterischen Hinderung sind Neopentylpolyester auch hydrolytisch stabil [11].

Neopentylpolyester zeigen neben der vorteilhaften thermischen Stabilität ein gutes Tieftemperaturfließvermögen und durch die Polarität bedingt gute Schmierungseigenschaften. Bei entsprechender Auswahl der Alkohol- und Säurekomponenten können hydrolytisch stabile Produkte über einen weiten Viskositätsbereich hergestellt werden. Neopentylpolyester werden neben ihrer Anwendung als Kältemaschinenöle vorwiegend in der Luftfahrt für hochbelastete Turbinen [12] und Hydrauliken, sowie als biologisch abbaubare Hydrauliköle, z. B. für Baumaschinen, verwendet.

Komplexester

Komplexester entstehen durch anteilige Veresterung von mehrwertigen Alkoholen mit Monocarbonsäuren unter Zugabe einer aliphatischen Dicarbonsäure. Auf diese Weise können unterschiedliche Dimere und Oligomere hergestellt werden. Bild 8 zeigt als Beispiel einen Komplexester auf der Basis von Pentaerythrit, verknüpft durch Dicarbonsäure.

Komplexester erlauben eine breite Varianz der Viskosität, die über die Art und Menge der Dicarbonsäure gesteuert werden kann. Es können vergleichsweise hohe Viskositäten (ISO VG 460) hergestellt

werden. Nachteilig wirkt sich die im Vergleich zu Neopentylpolyolmonocarbonsäureestern niedrigere Stabilität aus, was zur Einschränkung des Einsatzbereichs von Komplexestern führt.

Carbonatester

Mit Carbonaten lassen sich aus ein- oder mehrwertigen aliphatischen oder zyklischen Alkoholen unterschiedliche Esterderivate herstellen. Die in Bild 9 dargestellte Synthese von Alkylcarbonaten aus Fettalkoholen und Dimethylcarbonat ist eine relativ aufwendige Umesterungsreaktion.

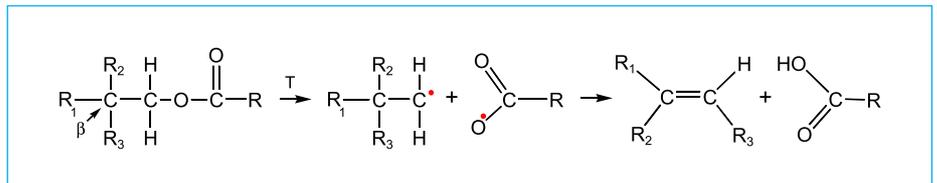


Bild 7 Radikalischer Zerfallsmechanismus bei thermischer Spaltung eines Neopentylpolyolesters

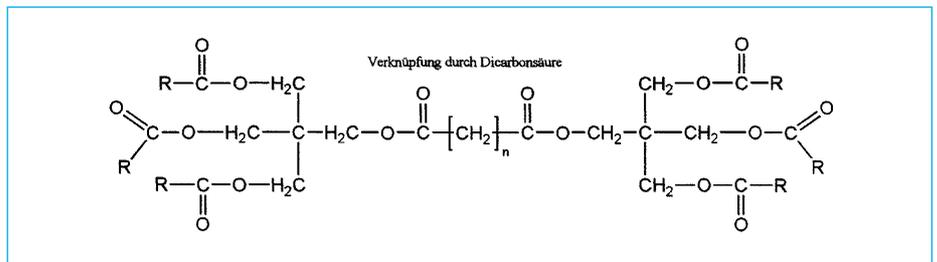


Bild 8 Komplexester

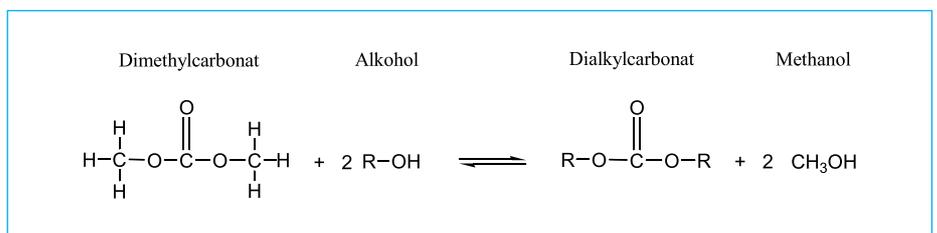


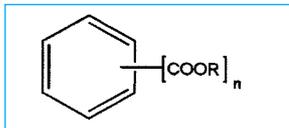
Bild 9 Synthese von Dialkylcarbonat durch Umesterung von Dimethylcarbonat mit Alkoholen

Durch die Molekülstruktur bedingt, besitzen Dialkylcarbonate eine hohe Stabilität [13]. Als Reaktionsprodukte eines hydrolytischen Zerfalls entstehen Alkohol und Kohlendioxid [14]. Carbonatester werden vorwiegend in der Kosmetikindustrie verwendet. Für Schmierstoffanwendungen werden entsprechend viskose Produkte benötigt. Durch Verwendung synthetischer C_{12} - C_{18} Alkohole können die gewünschten Viskositäten zwar erreicht werden, jedoch zeigte es sich, daß solche viskosen Produkte mit günstigen Kälteeigenschaften nicht ohne weiteres herzustellen sind.

Aromatische Ester

Aromatische Esterverbindungen sind ebenfalls durch hohe thermische Stabilität charakterisiert (Bild 10).

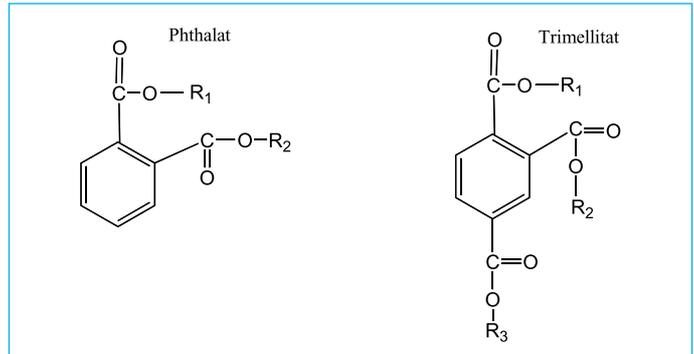
Bild 10
Benzolpoly-
carbonsäure-
ester



Zur Herstellung geeigneter Schmierstoffe auf Basis aromatischer Ester werden in der Regel primäre lineare oder verzweigte C_8 bis C_{10} Alkohole als Isomergemische verwendet. Als Säuren werden aromatische Polycarbonsäuren mit 3 oder 4 Carboxylgruppen eingesetzt. So können katalytisch z. B. Phthalate und Trimellitate (Bild 11) hergestellt werden.

Ester aromatischer Polycarbonsäuren zeichnen sich durch ihre außerordentlich hohe hydrolytische und thermische Stabilität aus. Solche Ester werden hauptsächlich als Weichmacher für die Herstellung von Elastomeren verwendet. Je nach Struktur können Ester mit günstigen Schmierungs- und Kälteeigenschaften hergestellt werden [15]. Beim Einsatz als Schmierstoff muß besonders auf Dichtungsverträglichkeiten geachtet werden. Benzolpolycarbonsäureester werden beispielsweise als Luftverdichteröle eingesetzt. Als Nach-

Bild 11 Schmier-
stoffe auf Basis
von Benzolpoly-
carbonsäureestern



teil kann die im Vergleich zu POE schlechtere biologische Abbaubarkeit gesehen werden. Eine Verwendung in Kälteanlagen ist aufgrund des ungünstigen Löslichkeitsverhaltens mit FKW-Kältemitteln nicht ohne weiteres möglich.

Silikatester

Silikatester unterscheiden sich von Silikonölen dadurch, daß diese Kieselsäure-Gruppen aufweisen.

Somit sind Silikatesteröle im Vergleich zu Silikonölen polarer und besitzen vergleichsweise gute Schmierungseigenschaften. Silikatester sind thermisch stabil und zeigen gute VT-Eigenschaften. Der gravierende Nachteil von Silikatestern ist die sehr leichte Hydrolysierbarkeit. Wegen der ausgezeichneten Kälteeigenschaften wurden Polykieselsäurebutylester dennoch in R 13-Tiefemperatur-Anlagen ein-

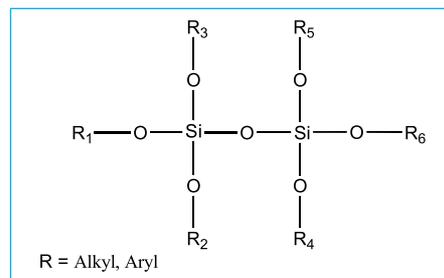


Bild 12 Silikatester

gesetzt. Aufgrund der Hydrolysegefahr fanden diese Silikatester fast ausschließlich in hermetischen Verdichtern Verwendung. Heute werden für derartige Tieftemperaturanwendungen vorwiegend Neopentylpolyolester eingesetzt.

(wird fortgesetzt) □

Literatur

- [1] Barnes, R. S.; Fainman, M. Z.: Synthetic Ester Lubricants. Lubrication Eng. 13, 1957
- [2] Wright Air Develop. Center: Tech. Memo. WCRT 56-164, Wright Patterson Air Force Base Ohio, 1956
- [3] Sanvordenker, K. S.: Materials Compatibility of R 134a in Refrigerant Systems. ASHRAE Winter Meeting 1989, Vancouver Chicago, 1989
- [4] Kruse, H.; Meier A.: Untersuchung der thermischen Stabilität von Kältemaschinenölen und Entwicklung eines geeigneten Prüfverfahrens. DGMK-Forschungsbericht 411, 1990
- [5] Ströver, W.; Synek, V.: Kältemaschinenöle für moderne Kältemittel. Mineralöltechnik, Jahrgang 36, 1991, Heft 10
- [6] Chao, T. et. al.: Ind. Eng. Chem. 22, S 357, 1983
- [7] Cohen, G.; Murphy, C. et al.: Ind. Eng. Chem. 45, S 1766, 1953
- [8] Bohner, G. et al.: Properties of Polyester Fluids with Desirable Synthetic Lubricant Characteristics. University of Denver 1962
- [9] Blake, E.; Edwards, J.; Hammann, W.: Tech. Rept. 54-532.76. Wright Air Develop. Center Ohio, 1955
- [10] Military Specification MIL-L-7808 (lubricants for jet engine aircraft use)
- [11] Berlow, E.; Barth, R.; Snow, J.: The Pentaerythritols. Rheinhold, New York 1958
- [12] Military Specification MIL-L-23699 (lubricants for jet engine aircraft use)
- [13] Fisticaro, G.; Gerbaz, G.: Dialkylcarbonates. Synthetic Lubricants and High-Performance Functional Fluids, edited by Shubkin, R., New York, 1992
- [14] Fahl, J.: Schmierstoffe für den Einsatz mit Kohlendioxid als Kältemittel. DKV-Tagungsband II.1, Hamburg, 1997
- [15] Herrmann, A.; Fahl, J.: Ester aromatischer Polycarbonsäuren Patent RWE-DEA DE 197 37 793 CI