



Studien zur Vorhersage von Schmierfetteigenschaften mittels quantitativer Struktur-Wirkungs-Beziehung

Von der Fakultät für Mathematik und Naturwissenschaften der

Carl von Ossietzky Universität Oldenburg

zur Erlangung des akademischen Grades und Titels

Doktor der Naturwissenschaften

– Dr. rer. nat. –

angenommene Dissertation

von Herrn Markus Graminsky

geboren am 09. Juni 1993 in Herford

Die Forschungsarbeiten im Rahmen der vorliegenden Dissertation wurden an der Carl von Ossietzky Universität Oldenburg im Zeitraum vom 01. Februar 2018 bis zum 30. September 2021 durchgeführt. Die durchgeführten Untersuchungen erfolgten unter Aufsicht von Herrn Prof. Dr. Michael Wark in der Arbeitsgruppe der Technischen Chemie I – Photokatalyse und nachhaltige Rohstoffherzeugung. Diese gehört zum Institut für Chemie (IfC) und ist Teil der Fakultät V für Mathematik und Naturwissenschaften.

Erstgutachter: Prof. Dr. Michael Wark

Zweitgutachter: Prof. h.c. Dr. Jürgen Rarey

Weiterer Prüfer: Prof. Dr. Axel Brehm

Tag der Disputation: 18.02.2022

„Some people feel the music, others just listen...“

Danksagung

Diese Arbeit wurde am Institut für Chemie der Carl von Ossietzky Universität Oldenburg in der Arbeitsgruppe der Technischen Chemie 1 angefertigt. Ich danke besonders Prof. Dr. Michael Wark, Prof. h.c. Dr. Jürgen Rarey und Dr. Andreas Willecke für die Bereitstellung und Betreuung des interessanten Themas und die ständige Gesprächsbereitschaft, sowie für die Übernahme der Gutachten und der Möglichkeit diese Arbeit durchführen zu können. Weiterhin bedanke ich mich bei Prof. Dr. Axel Brehm für die Übernahme des Drittgutachtens.

Ein großer Dank gilt auch dem Projektpartner und Sponsor FUCHS SCHMIERSTOFFE GmbH. Insbesondere danke ich Dr. Andreas Willecke. die regelmäßigen Treffen und der Wissensaustausch haben im großen Maß zum Erfolg dieser Arbeit beigetragen.

Ich bedanke mich ebenfalls bei der gesamten Arbeitsgruppe der Technischen Chemie, insbesondere bei Dr. Jürgen Rarey und Dr. Pascal Böwer, für die Zusammenarbeit, Hilfsbereitschaft und das angenehme Arbeitsklima.

Auch meinen geliebten Eltern widme ich an dieser Stelle meinen größten Dank.

Abkürzungsverzeichnis

| Abkürzung: | Beschreibung: |
|-------------------|--|
| 3D | Dreidimensional |
| AI | <i>Artificial intelligence</i> |
| AZ | Atomzahl |
| B3LYP | Becke-3 Parameter-Lee-Yang-Parr |
| BP | Minimaler Siedepunkt |
| CAS | <i>Chemical Abstracts Service</i> |
| CDK | <i>Chemistry Development Kit</i> |
| COSMO | <i>Conductor-like screening model</i> |
| COSMO-RS | <i>Conductor-like screening model for real solvents</i> |
| COSMO-SAC | <i>Conductor-like screening model segment activity coefficient</i> |
| CP | Kreuzungspunkt |
| C-PCM | <i>Conductor-like polarizable continuum model</i> |
| CRM | <i>Customer-Relationship-Management</i> |
| DDB | Dortmunder Datenbank |
| DFT | Dichtefunktionaltheorie |
| DIN | Deutsches Institut für Normung |
| DOS | Diocylsebacate |
| DP | Tropfpunkt |
| DU | Diharnstoff (<i>engl. Diurea</i>) |
| E_VAP | Verdampfungswärme |
| FP | Fließgrenze |
| FP | Flammpunkt |
| FT | Reibmoment Mittelwert |
| FTM | Reibmoment Maximalwert |
| G_FORM | Gibbs-Bildungsenthalpie |
| H_FORM | Standardbildungsenthalpie |
| H_Fusion | Schmelzenthalpie |
| HF | Hatree-Fock |
| HN | Hydroxylzahl |
| HOMO | <i>Highest occupied molecular orbital</i> |
| HSA | Hydroxystearat |
| IodV | Iodzahl |
| KNIME | <i>Konstanz Information Miner</i> |
| LAMMPS | <i>Large-scale atomic/molecular massively parallel simulator</i> |
| LM | Verlustmodul |
| LUB | <i>Lubricants</i> |
| LUMO | <i>Lowest unoccupied molecular orbital</i> |
| M | Molare Masse |
| MM | Molekularen Mechanik |
| mSP | <i>Mixed Sigma-Profile</i> |
| n.g. | nicht gemessen |
| NLGI | <i>National lubricating grease institute</i> |
| NN | Neutralisationszahl |
| OS | Ölabscheidung |
| PAO | Polyalphaolefin |
| PE | Pentaerythrit Tetraisoostearate |

| | |
|--------|---|
| PP | Pourpoint |
| PU | Ruhpenetration |
| PW | Walkpenetration |
| QSAR | <i>Quantitative structure activity relationship</i> |
| QSPR | <i>Quantitative structure property relationship</i> |
| QSTR | <i>Quantitative structure toxicity relationship</i> |
| S_VAP | Verdampfungsentropie |
| SE | Societas Europaea |
| SM | Speichermodul |
| SN | Verseifungszahl |
| SOM | <i>Self-organizing map</i> |
| SP | Sigma-Profil |
| TM | Trimellitat-Ester |
| TPSA | <i>Topological polar surface area</i> |
| UV | Ultraviolett |
| v.Chr. | Vor Christus |
| V40 | Viskosität bei 40 °C |
| vAdjMa | <i>Vertex adjacency information magnitude</i> |
| VBA | <i>Visual basic for applications</i> |
| VInd | Viskositätsindex |
| Gew. % | Gewichtsprozent |
| WW | Wechselwirkung |
| YP | Nachgebrenze |
| ZDDP | Zinkdithiophosphat |

Zusammenfassung

Die vorliegende Arbeit ist im Rahmen einer Industriekooperation der Carl von Ossietzky Universität Oldenburg mit der FUCHS SCHMIERSTOFFE GmbH entstanden und besteht aus QSPR Studien (*quantitative structure property relationship*) zur Vorhersage von Schmierfetteigenschaften. Zielsetzung war es Korrelationen zwischen Struktureigenschaften der Schmierfette und deren verschiedensten physikalischen Eigenschaften zu finden und auf dessen Basis ein Modell zur Vorhersage zu entwickeln. Das so entstandene COSMO-LUB (*conductor-like screening model-lubricants*) Modell kann Verwendung für qualitative und quantitative Aussagen zum Verhalten der Schmierfettsysteme finden und es ermöglichen experimentelle Daten zu inter- und extrapolieren.

Im ersten Teil der Arbeit wird der Verlauf der Methodenentwicklung anhand einer Grundmatrix an experimentellen Daten dargestellt. Dabei wird der Erhalt bzw. die Berechnung relevanter molekularer Deskriptoren über chemoinformatische Softwares erläutert und die Bedeutung dieser im Hinblick auf Korrelationsergebnisse zu den experimentellen Daten überprüft und diskutiert. Die so ausgearbeitete COSMO-LUB Methode basiert auf den elektronischen Strukturen der Moleküle, in Form von Sigma-Profilen, und deren binären Wechselwirkungen. Es konnte gezeigt werden, dass vor allem die Wasserstoffbrückendonorfähigkeit und die berechneten Verdicker-Wechselwirkungen stark mit einigen Schmierstoffeigenschaften wie der Penetration korrelieren.

Im zweiten Teil der Arbeit wurde die Methodik an verschiedenen Anwendungen getestet und validiert. Darunter eine Datenerweiterung der Grundmatrix, in der neue Verdickersysteme betrachtet wurden. Während innerhalb der Grundmatrix ein Verdicker in verschiedenen Basisölen vorlag, konnte fortan auch die Möglichkeit der Betrachtung verschiedener Verdicker in einem Basisöl als Datenbasis herangezogen werden. Es folgten Untersuchungen zu verschiedenen Lithiumhydroxystearat-Systemen. Grundsätzlich wurden im zweiten Teil der Arbeit schwächere Korrelationsergebnisse erhalten, dennoch konnte sie zur Interpretation einiger experimenteller Beobachtungen herangezogen werden. Abschließend konnten im letzten Teil der Arbeit in einer QSPR-Studie zu Reinstoffeigenschaften von Ester Grundölen weitere Zusammenhänge zwischen rheologischen bzw. physikalischen Eigenschaften, wie z.B. der Viskosität oder der Verseifungszahl und der molekularen und elektronischen Struktur gefunden werden.

Abstract

This dissertation is part of an industrial cooperation between the Carl von Ossietzky University of Oldenburg and FUCHS SCHMIERSTOFFE GmbH and consists of QSPR studies (quantitative structure property relationship) for the prediction of lubricating grease properties. The aim was to find correlations between the structural properties of the lubricating greases and their various physical properties and to develop a model for predictions based on them. The resulting COSMO-LUB (Conductor-like screening model-lubricants) model can be used for qualitative and quantitative statements on the behavior of the lubricating grease systems and it allows experimental data to be inter- and extrapolated.

In the first part of the thesis, the method development process is presented using a basic matrix of experimental data. The Calculation of relevant molecular descriptors using chemoinformati-cal software is explained and the significance of these with regard to correlation results to the experimental data is checked and discussed. The COSMO-LUB method developed in this way is based on the electronic structures of the molecules, as sigma profiles, and their binary inter-actions. It could be shown that especially the hydrogen bond donor ability and the calculated thickener interactions strongly correlate with some lubricant properties such as penetration.

In the second part of the thesis, the methodology was tested and validated on various applica-tions. Including a data expansion of the basic matrix in which new thickener systems were considered. While there was one thickener in different base oils within the basic matrix, from now on the possibility of considering different thickeners in one base oil could be used as a database. Investigations of various lithium hydroxystearate systems followed. Basically weaker correlation results were achieved in the second part of the work, but it could still be used to interpret some experimental observations. Finally, in the last part of the thesis in a QSPR study on the pure component properties of ester basic oils, further relationships between rheological or physical properties, such as viscosity or saponification number and the molecular and electro-nic structure could be found.

Inhaltsverzeichnis

Danksagung

Abkürzungsverzeichnis

Zusammenfassung

Abstract

| | |
|--|----|
| 1. Einleitung und Motivation..... | 1 |
| 2. Grundlagen | 3 |
| 2.1 Schmierfette und Klassifikation | 3 |
| 2.2 QSAR/QSPR | 5 |
| 2.3 Kraftfeldmethoden..... | 7 |
| 2.4 Hartree-Fock Methode | 8 |
| 2.5 Dichtefunktionaltheorie..... | 10 |
| 2.6 COSMO Modell | 11 |
| 2.7 COSMO-RS Methodik..... | 12 |
| 3. Methodenentwicklung | 15 |
| 3.1 Verwendete Softwares..... | 15 |
| 3.2 Verwendete experimentelle Daten | 17 |
| 3.3 COSMO-LUB Methodik | 22 |
| 4. Ergebnisse und Diskussion..... | 27 |
| 4.1 Erste Korrelationsansätze | 27 |
| 4.2 Die Grundmatrix..... | 39 |
| 4.3 Anwendungen auf drei neue Verdickersysteme | 47 |
| 4.4 Verschiedene Verdicker in einem Basisöl..... | 49 |
| 4.5 Untersuchung von Lithiumhydroxystearat-Systemen | 53 |
| 4.6 QSPR Studien zu Reinstoffeigenschaften von Ester Grundölen | 64 |
| 5. Zusammenfassung und Ausblick..... | 69 |
| 6. Anhang | 72 |
| Literaturverzeichnis..... | 86 |
| Erklärung..... | 90 |

Abbildungsverzeichnis

| | |
|---|----|
| Abbildung 1: Schematische Darstellung einer QSAR/QSPR Modellierung. Darstellung angelehnt an Literatur ^[17] | 6 |
| Abbildung 2: Das Sigma-Profil von Wasser. ^[34] | 13 |
| Abbildung 3: Reaktionsgleichung - Synthese des Diharnstoffs DU aus Amin und Diisocyanat..... | 17 |
| Abbildung 4: Softwareausschnitt aus COSMORSAverage: Sigma-Profil des DU-Verdickers..... | 24 |
| Abbildung 5: KNIME Ausschnitt – Berechnung der Wechselwirkungen nach COSMO-LUB. | 25 |
| Abbildung 6: KNIME Ausschnitt – Berücksichtigung der Konzentrationsabhängigkeit des Verdickers. | 26 |
| Abbildung 7: KNIME Ausschnitt – Berechnung der konzentrationsabhängigen Energiewechselwirkungswerte..... | 26 |
| Abbildung 8: Trendverläufe der Ruhpenetration in verschiedenen Grundölen. | 28 |
| Abbildung 9: Typischer Datenfluss zur Datenkorrelation in KNIME. | 29 |
| Abbildung 10: Korrelationsmatrix für lineare Trends und KNIME Deskriptoren..... | 30 |
| Abbildung 11: Korrelationsmatrix für lineare Trends mit relevanten KNIME Deskriptoren..... | 31 |
| Abbildung 12: Lineare Korrelationsmatrix für die Grundmatrix..... | 39 |
| Abbildung 13: Lineare Regressionsanalyse: Ruhpenetration | 41 |
| Abbildung 14: Lineare Regressionsanalyse: Walkpenetration | 42 |
| Abbildung 15: Lineare Regressionsanalyse: Tropfpunkt..... | 43 |
| Abbildung 16: Lineare Regressionsanalyse: Ölabscheidung nach 18 Stunden | 44 |
| Abbildung 17: Lineare Regressionsanalyse: Ölabscheidung nach sieben Tagen | 44 |
| Abbildung 18: Lineare Regressionsanalyse: Verlustmodul..... | 45 |
| Abbildung 19: Lineare Regressionsanalyse: Speichermodul..... | 46 |
| Abbildung 20: Lineare Regressionsanalyse: Kreuzungspunkt..... | 46 |
| Abbildung 21: Korrelationsmatrix für verschiedene Verdicker in einem Basisöl. | 50 |
| Abbildung 22: Lineare Regressionsanalyse für den neuen Korrelationsansatz: Verlustmodul. | 51 |
| Abbildung 23: Lineare Regressionsanalyse für den neuen Korrelationsansatz: Kreuzungspunkt..... | 52 |
| Abbildung 24: Korrelationsmatrix für verschiedene Verdicker in einem Basisöl mit KNIME Deskriptoren. | 57 |
| Abbildung 25: Dimer des „(R)-Li-12-HSA“ nach DFT-Rechnung. | 59 |
| Abbildung 26: Dimer des „(R)-Li-10-HSA“ nach DFT-Rechnung. | 59 |
| Abbildung 27: Dimer des „9(R),10(S)-Li-HSA“ nach DFT-Rechnung..... | 60 |
| Abbildung 28: Dimer des „(R)-Li-12-HSA“ nach DFT-Rechnung, Ansicht Helixstruktur. | 61 |
| Abbildung 29: Dimer des „(R)-Li-10-HSA“ nach DFT-Rechnung, Ansicht stabförmige Struktur..... | 62 |
| Abbildung 30: Dimer aus „(R)-Li-12-HSA“ und „(S)-Li-12-HSA“ nach DFT-Rechnung. | 62 |
| Abbildung 31: Korrelationsmatrix: Reinstoffeigenschaften von Ester Grundölen. | 64 |
| Abbildung 32: Lineare Regressionsanalyse: Viskosität bei 100 °C..... | 67 |
| Abbildung 33: Lineare Regressionsanalyse: Verseifungszahl | 68 |
| Abbildung 34: Trendverläufe der Walkpenetration in verschiedenen Grundölen. | 72 |
| Abbildung 35: Trendverläufe des Tropfpunkts in verschiedenen Grundölen. | 72 |
| Abbildung 36: Trendverläufe der Ölabscheidung nach 18 Stunden in verschiedenen Grundölen. | 73 |
| Abbildung 37: Trendverläufe der Ölabscheidung nach sieben Tagen in verschiedenen Grundölen. .. | 73 |
| Abbildung 38: Trendverläufe des Speichermoduls in verschiedenen Grundölen. | 74 |
| Abbildung 39: Trendverläufe des Verlustmoduls in verschiedenen Grundölen. | 74 |
| Abbildung 40: Trendverläufe der Nachgebgränze in verschiedenen Grundölen. | 75 |
| Abbildung 41: Trendverläufe der Fließgränze in verschiedenen Grundölen. | 75 |
| Abbildung 42: Trendverläufe des Kreuzungspunkts in verschiedenen Grundölen..... | 76 |
| Abbildung 43: Trendverläufe des Reibmoment Mittelwerts in verschiedenen Grundölen..... | 76 |
| Abbildung 44: Trendverläufe der Reibmoment Maximalwerts in verschiedenen Grundölen. | 77 |

| | |
|---|----|
| Abbildung 45: Lineare Regressionsanalyse: Nachgebgrze | 77 |
| Abbildung 46: Lineare Regressionsanalyse: Fließgrze | 78 |
| Abbildung 47: Lineare Regressionsanalyse: Reibmoment Mittelwert | 78 |
| Abbildung 48: Strukturformel von PAO8..... | 79 |
| Abbildung 49: Strukturformel von PAO40..... | 79 |
| Abbildung 50: Strukturformel von PE | 80 |
| Abbildung 51: Strukturformel von TM..... | 80 |
| Abbildung 52: Strukturformel von DOS..... | 80 |
| Abbildung 53: VBA-Code zur Berechnung der Energiewechselwirkungswerte nach COSMO-LUB | 81 |
| Abbildung 54: Strukturformel von DU_18_7aryl..... | 82 |
| Abbildung 55: Strukturformel von DU_8_18yl..... | 82 |
| Abbildung 56: Strukturformel von (R)-Li-12-HSA..... | 82 |
| Abbildung 57: Strukturformel von Di-2-ethylhexyladipat (CAS: 103-23-1) | 82 |
| Abbildung 58: Strukturformel von Propylene glycol dioleate (CAS: 105-62-4)..... | 83 |
| Abbildung 59: Strukturformel von Methyl laurate (CAS: 111-82-0) | 83 |
| Abbildung 60: Strukturformel von Isopropyl oleate (CAS: 112-11-8)..... | 83 |
| Abbildung 61: Strukturformel von Butylstearate (CAS: 123-95-5)..... | 83 |
| Abbildung 62: Strukturformel von Isopropylpalmitate CAS: 142-91-6 | 83 |
| Abbildung 63: Strukturformel von PE-tetra-ethylhexanoat (CAS: 7299-99-2)..... | 83 |
| Abbildung 64: Strukturformel von PE ditallowate (CAS: 25151-96-6) | 84 |
| Abbildung 65: Strukturformel von 2-Ethylhexyl oleate (CAS: 26399-02-0) | 84 |
| Abbildung 66: Strukturformel von Diisotridecyl adipate (CAS: 26401-35-4) | 84 |
| Abbildung 67: Strukturformel von Bis(8-methylnonyl) phthalate (CAS: 26761-40-0)..... | 84 |
| Abbildung 68: Strukturformel von Diisodecyl adipate (CAS: 27178-16-1)..... | 84 |
| Abbildung 69: Strukturformel von 2-Ethylhexyl palmitat (CAS: 29806-73-3)..... | 85 |
| Abbildung 70: Strukturformel von Isotridecyl Stearate (CAS: 31565-37-4)..... | 85 |
| Abbildung 71: Strukturformel von 2-Octyldodecyl isostearate (CAS: 93803-87-3) | 85 |

Tabellenverzeichnis

| | |
|---|----|
| Tabelle 1: NLGI-Konsistenzklassen nach DIN 51818. ^[1] | 4 |
| Tabelle 2: Formulierungsmatrix für den Verdicker DU als Datengrundlage Teil 1..... | 18 |
| Tabelle 3: Formulierungsmatrix für den Verdicker DU als Datengrundlage Teil 2..... | 18 |
| Tabelle 4: Experimentellen Walkpenetrationen für die drei neuen Verdickersysteme | 19 |
| Tabelle 5: Verdickerverhalten von (R)-Li-12-HSA und (R)-Li-10-HSA..... | 21 |
| Tabelle 6: Experimentellen Reinstoffeigenschaften der 16 Ester Basisöle Teil 1..... | 21 |
| Tabelle 7: Experimentellen Reinstoffeigenschaften der 16 Ester Basisöle Teil 2..... | 22 |
| Tabelle 8: Steigungen der linearen Trendkurven für ausgewählte Eigenschaften..... | 29 |
| Tabelle 9: Abschirmungsladung und Atomladung für zehn Kohlenstoffatome des Grundöls PAO8.. | 32 |
| Tabelle 10: Energiewechselwirkungswerte für die Inputvarianten Atomladung und Abschirmungsladung. | 33 |
| Tabelle 11: Normierungsmöglichkeiten für die Energiewechselwirkungswerte..... | 34 |
| Tabelle 12: Energiewechselwirkungswerte für alle Input Varianten..... | 35 |
| Tabelle 13: Konzentrationsabhängige Energiewechselwirkungswerte für die Grundmatrix. | 36 |
| Tabelle 14: Geclusterte gemischte Sigma-Profile der Grundmatrix..... | 37 |
| Tabelle 15: Geclustertes Sigma-Profil des Verdickers und der Grundöle der Grundmatrix. | 38 |
| Tabelle 16: Korrelationskoeffizienten der linearen Korrelationsmatrix für die Grundmatrix..... | 40 |
| Tabelle 17: Modellvorhersage der Eigenschaft Walkpenetration für die neuen Verdickersysteme und experimentelle Daten im Vergleich. | 48 |
| Tabelle 18: Korrelationskoeffizienten für die Korrelationsmatrix Verschiedene Verdicker in einem Basisöl..... | 50 |
| Tabelle 19: Geclusterte Sigma-Profile der verschiedenen Lithiumhydroxystearate. | 53 |
| Tabelle 20: Energiewechselwirkungswerte im System „9(R),10(S)-Li-HSA“ mit den Grundölen. | 53 |
| Tabelle 21: Energiewechselwirkungswerte im System (R)-Li-10-HSA mit den Grundölen. | 54 |
| Tabelle 22: Energiewechselwirkungswerte im System (R)-Li-12-HSA mit den Grundölen. | 54 |
| Tabelle 23: Vorhersagen für die Walkpenetrationen der Lithiumstearate..... | 56 |
| Tabelle 24: Vorhersagen zur Walkpenetration unter Verwendung mehrerer Deskriptoren. | 56 |
| Tabelle 25: Vorhersage der Walkpenetrationen mit KNIME Deskriptoren. | 58 |
| Tabelle 26: Energiewechselwirkungswerte und Bindungsenergien der Dimere im Vergleich. | 63 |
| Tabelle 27: Korrelationskoeffizienten zur Korrelationsmatrix Reinstoffeigenschaften der Ester Öle, Teil 1..... | 65 |
| Tabelle 28: Korrelationskoeffizienten zur Korrelationsmatrix Reinstoffeigenschaften der Ester Öle, Teil 2..... | 66 |

1. Einleitung und Motivation

Die Geschichte und erste Anwendungen der Schmierstoffe sind nur schwer zu datieren. Bereits um etwa 2400 v.Chr. wurden Schmierstoffe zur Reibungsminderung beim Transport großer Steinblöcke verwendet. Zum Beginn der Zeitrechnung wurden Schmierfette bereits bei der Radlagerung römischer und griechischer Wagen genutzt. Es handelte sich dabei um Öle oder Fette tierischen oder pflanzlichen Ursprungs. Die Entwicklung der Schmierstoffe ging nur langsam voran, im 17. Jahrhundert wurde zur Wagenschmierung hauptsächlich Holzteer mit geringen Mengen Leinöl, Bienenwachs oder verdorbenem tierischen Fett eingesetzt. Der Beginn des Industriezeitalters beschleunigte die Entwicklung schließlich von Natriumfetten (1872) über Kalk- und Aluminiumfetten (1882), bis hin zu Calciumkomplexseifenfetten (1940) und Lithiumfetten (1942). Im Jahr 1952 wurden die ersten Aluminium-, Barium- und Lithiumkomplexseifenfette patentiert. Heute gibt es einen jährlichen Bedarf von 5 Millionen Tonnen und eine unzählige Bandbreite an Schmierstoffen deren Klassifikation z.B. nach Konsistenz (DIN 51818) oder Zusammensetzung erfolgen kann. Grundsätzlich kann ein Schmierfett aus Grundölen, Verdickern und Additiven bestehen.^[1-5] Je nach Anwendungsbereich ergeben sich die Namen der Schmierfette. Die größte Gruppe stellen die Motorenöle dar, weiterhin gibt es viele Unterteilungen für Spezialanwendungen, die entsprechende spezielle Eigenschaften fordern z.B. Turbinenöle, Kühlschmierstoffe, Maschinenöle, Textilmaschinenöle, Getriebeöle etc.^[6,7] Für die physikalischen, chemischen und technologischen Eigenschaften gibt es genormte Prüfverfahren. Die Synthese neuer Schmierfette basiert auf den Erfahrungen der Chemiker und empirischen Methoden. Neuste Veröffentlichungen zeigen, dass gezielte Synthesen durch das Verständnis von Struktur-Wirkungs-Beziehung (QSPR) möglich sein können.^[8,9] In Abhängigkeit von der molekularen Geometrie konnte der Einfluss dieser für eine Vorhersage des Viskositätsindex und des Stockpunktes für 41 Esterschmierstoffe genutzt werden. Mit der Vorhersage oder einer Tendenz bzgl. der Schmierstoffeigenschaften könnten enorme Summen an Synthesekosten eingespart werden.

Ziel dieser Arbeit ist es, mittels QSPR relevante molekulare Struktureigenschaften für die Schmierfett Eigenschaften „*penetration unworked*“ (Ruhpenetration), „*penetration worked 60 strokes*“ (Walkpenetration 60 Hübe), „*dropping point*“ (Tropfpunkt), „*oil separation after 18 hours*“ (Ölabscheidung nach 18 Stunden), „*oil separation after seven days*“ (Ölabscheidung nach sieben Tagen), „*loss modulus*“ (Verlustmodul), „*storage modulus*“ (Speichermodul), „*yield point*“ (Nachgebgränze), „*flow point*“ (Fließgränze), „*crossover point*“

(Kreuzungspunkt) und „*friction torque*“ (Reibmoment) zu finden. Für die vorhandenen Korrelationen soll ein Modell bzw. Methode ausgearbeitet werden, mit dessen Hilfe experimentelle Daten vorhergesagt oder fehlende Datenpunkte interpoliert oder extrapoliert werden können. Eine Herausforderung stellt die Komplexität des Systems dar, sodass zunächst binäre Systeme aus Verdicker und Basisöl betrachtet werden können, bevor Vielkomponentensysteme untersucht werden. Im Fokus stehen dabei die elektronischen Strukturen der Komponenten. Gängige chemoinformatische Software wie *KNIME* und *ChemDraw3D*, sowie Gruppenbeitragsmethoden liefern möglicherweise relevante Struktureigenschaften als molekulare Deskriptoren für Korrelationen. Eine weitere Quelle stellen quantenchemische Methoden wie Hartree-Fock (HF), Dichtefunktionaltheorie (DFT), Solvationsmodelle wie COSMO bzw. COSMO-RS (*COSMO for real solvents*) dar. Mit den möglichen Korrelationen zwischen Schmierstoffeigenschaften und den molekularen Struktureigenschaften und einer erfolgreichen Modellentwicklung kann letztlich die Entwicklung neuer Schmierstoffe erheblich beschleunigt und gleichzeitig verbessert werden. Damit verbunden ist auch die Schonung von Ressourcen und Umwelt, da etwa 45% der oben genannten jährlich gebrauchten Schmierstoffe durch Leckagen und technisch gewollter Verlustschmierung sowie auf anderen Wegen in die Umwelt gelangen.^[6] Seit den 1980er Jahren wird daher auch vermehrt auf die Entwicklung von Bioschmierstoffen gesetzt, die theoretisch für 90% der Anwendungen tauglich wären. Allerdings ist der Einsatz durch die höheren Produktionskosten bisher limitiert, was eine zusätzliche Motivation für diese Arbeit darstellt.^[10]

2. Grundlagen

2.1 Schmierfette und Klassifikation

Schmierfette sind salbenartig und plastisch verformbare Stoffe. Sie bestehen aus einem dreidimensionalen Netzwerk, als Verdicker, und darin enthaltenen Grundölen, die die Schmierung bewirken. Es können weitere Bestandteile in Form von Additiven enthalten sein, die besondere Eigenschaften, wie z.B. die Oxidationsbeständigkeit, bewirken oder verbessern. Je nach Verdickertyp ergeben sich verschiedene Schmierfettarten. So sind neben den Nichtseifenfetten vor allem die einfachen Metallseifen, die komplexe Metallseifen oder Mischseifen von großer Bedeutung für die praktische Anwendung. Oft werden die Schmierfette auch nach der jeweiligen Anwendung, z.B. Getriebefett sowie Wälzlagerfett, oder nach den Eigenschaften, z.B. Fließfett und Hochtemperaturfett, unterteilt. Die Metallseifen, als Salze der Fettsäuren mit den Oxiden oder Hydroxiden können die Metalle Li, Na, Ca, Al, etc. enthalten. Die Fettsäurereste sind dabei metallfrei und stellen als organischen Teil das Kohlenwasserstoffgerüst des Verdickers dar. Eine besonders wichtige Fettsäure ist die 12-Hydroxystearinsäure, die durch Hydrierung von Ricinusöl gewonnen wird und als Li-, Na- oder Ca-Seifen besonders stabile Mehrzweckfette hervorbringt und einer der häufigsten Anwendungen darstellt. Durch eine besondere Leistungsfähigkeit ist die Gruppe der Komplexseifen gekennzeichnet. Sie bestehen aus einer Base, einer Fettsäure und einer Nichtfettsäure z.B. Essigsäure oder Borsäure. Es ergibt sich ein komplexes Gemisch aus verschiedenen Verdickermolekülen.^[1,5,11-13]

Der größte Teil des Schmierfetts besteht aus den Grundölen, die einen großen Einfluss auf das Viskositäts-Temperatur-Verhalten haben. Es werden Mineralöle aus der Erdöl-Vakuumdestillation, Syntheseöle und native Öle verwendet. Die Mineralöle werden wiederum in Destillate, Säureaffinate und Brightstocks unterteilt, weitere Unterscheidungen können mit aromatisch, naphthenisch oder paraffinisch erfolgen. Bei den Syntheseölen hat sich der Einsatz von Polyalphaolefinen, Estern und Alkylbenzolen bewährt, während als natives Öl vor allem Rapsöl Verwendung findet. Die geringe UV-Stabilität bzw. das Alterungsverhalten und die schlechte Additivierbarkeit schränken den Anwendungsbereich letzterer allerdings ein.

Eine weitere grobe Einteilung, die für die Praxis durch die einfache Beschreibung über die Verformbarkeit sehr beliebt ist, ist die DIN 51818. Es werden NLGI-Konsistenzklassen (nach dem *National Lubricating Grease Institute*) definiert (vgl. Tabelle 1), die die Eindringtiefe eines genormten Kegels in einem Penetrationstest beschreibt:

Tabelle 1: NLGI-Konsistenzklassen nach DIN 51818. ^[1]

| NLGI-Konsistenz- klasse | Walkpenetration [0.1 mm] | Verformbarkeit: | Verwendung: |
|----------------------------|-----------------------------|-----------------------------|-------------------------------|
| 000 | 445-475 | sehr weich | Getriebe |
| 00 | 400-430 | analog hochvis- koses Öl | |
| 0 | 355-385 | weich | Getriebe |
| 1 | 310-340 | | Wälzlager |
| 2 | 265-295 | salbenartig | Wälzlager |
| 3 | 220-250 | Übergang zu | Wasserpumpenfett |
| 4 | 175-205 | fest | |
| 5 | 130-160 | sehr fest | Block-und Wasserpumpenfett |
| 6 | 85-115 | | |

Es existieren weitere genormte Prüfmethoden ^[14], um die Beurteilung des Verhaltens bei definierten Bedingungen exakt zu charakterisieren. Mit dem Penetrationsversuch nach DIN 2137 wird die Konsistenz eines Schmierfetts gemessen. Dabei wird die Eindringtiefe (in 0.1 mm) eines standardisierten Kegels, der 5 Sekunden unter Belastung durch seine Gewichtskraft in die Probe eindringt, gemessen. Um die Beanspruchung zu testen, kann auch die Walkpenetration gemessen werden. Dazu wird die Probe in einem Fettknetter bei einer bestimmten Anzahl an Doppelhüben (60, 5000, etc.) beansprucht und anschließend dem Penetrationsversuch unterzogen. Der Tropfpunkt nach DIN ISO 2176 beschreibt die Temperatur, bei der das Schmierfett ein bestimmtes Fließvermögen hat und aus einem manuellen Prüfgerät heraustropft. Auch hier gelten bestimmte Prüfbedingungen. Das Schmierfett-Verhalten kann in der Praxis allerdings abweichen, sodass dem Tropfpunkt nur eine begrenzte Aussagekraft zukommt. Die Ölabscheidung von Schmierfetten wird nach DIN 51817 gemessen, indem ein 100 g Gewichtsstück auf ein Prüfgefäß, das das Schmierfett enthält, gesetzt wird. Die abgeschiedene Ölmenge in % wird nach 18 Stunden bzw. 7 Tagen gemessen, wobei eine konstante Temperatur von 40 °C herrscht. Allgemein gültige direkte Rückschlüsse auf die Schmierwirkung können aus den Ergebnissen zur Ölabscheidung aber nicht gefolgert werden. ^[15]

2.2 QSAR/QSPR

Die QSAR-Modellierung (*Quantitative Structure-Activity Relationship*) einer Reihe strukturell ähnlicher Verbindungen beinhaltet die Entwicklung einer mathematischen Korrelation zwischen einer physikochemischen und den quantitativen chemischen Struktureigenschaften. Je nachdem um welche Eigenschaft es sich handelt werden QSAR, QSPR und QSTR (*Quantitative Structure-toxicity Relationship*) unterschieden. Ist ein mathematischer Zusammenhang gefunden, so können Vorhersagen über neue Moleküle getroffen werden. Im Fall von z.B. Schmelzpunkten, Siedepunkten oder Oberflächenspannungen wurden solche Zusammenhänge mit der chemischen Struktur in QSPR-Studien bereits beobachtet. Ein Beispiel zu QSTR-Studien stellt die Untersuchung der Aconitin Kardiotoxizität dar.^[16] Die QSAR-Modellierung wird auch als Oberbegriff aller Studien zu QSPR und QSTR verwendet und fasst verschiedenste Eigenschaften als eine biologische Aktivität zusammen. Im Folgenden stellt Y die abhängige Variable als betrachtete Eigenschaft in einer QSAR-Modellierung dar:

$$Y = a_0 + a_1X_1 + a_2X_2 + a_3X_3 + \dots + a_nX_n \quad (2.2.1)$$

Die verschiedenen strukturellen Merkmale $X_1, X_2, \text{etc.}$ als numerische Größen oder Deskriptoren sind unabhängige Variablen, während $a_1, a_2, \text{etc.}$ die Beiträge einzelner Deskriptoren zur Gesamteigenschaft darstellen. Unter Umständen kann auch eine Konstante a_0 relevant sein. Um das Resultat zu validieren und Qualität bzw. Stabilität des Modells zu beurteilen sind zusätzliche statistische Untersuchungen notwendig. In der folgenden Abbildung 1 ist zur Veranschaulichung ein Modellierungskreislauf dargestellt:

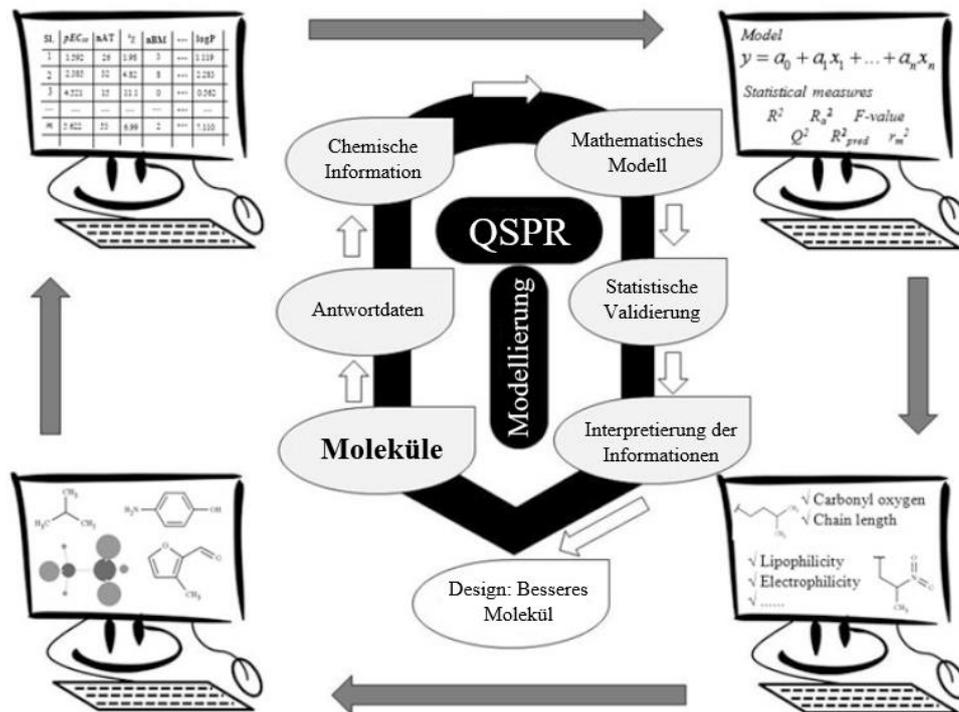


Abbildung 1: Schematische Darstellung einer QSAR/QSPR Modellierung. Darstellung angelehnt an Literatur^[17]

Im Zusammenhang mit Schmierfettssystemen wurden bereits QSPR Modelle entwickelt, die z.B. die Vorhersage des Reibungskoeffizienten oder die maximale Festfress-Belastung ermöglichen.^[18] Typischerweise werden hier Deskriptoren wie Wasserstoffbrückendonator, Dipole, Polarisierbarkeit und die molekulare Flexibilität verwendet. Auch das Design von Additiven als Anti-Verschleißmittel ist ein Anwendungsbeispiel im Rahmen der Schmierfette. In einer QSPR-Studie^[19] wurden so drei alternative Anti-Verschleiß Additive zum kommerziellen umweltschädlichen ZDDP (Zinkdithiophosphat) gefunden.

2.3 Kraftfeldmethoden

Die Grundlage dieser Methode bildet die Vorstellung eines mechanischen Modells eines Moleküls. Ein Molekül wird als eine Ansammlung von Massepunkten beschrieben, die durch Federn verbunden sind. Das Kraftfeld, als mathematischer Ausdruck, gibt die Abhängigkeit der Energie des Systems U von den Koordinaten seiner Teilchen an:

$$\begin{aligned}
 U = & \sum_{\text{Bindungen}} \frac{1}{2} k_b (r - r_0)^2 + \sum_{\text{Winkel}} \frac{1}{2} k_a (\theta - \theta_0)^2 + \sum_{\text{Torsionen}} \frac{V_n}{2} [1 + \cos(n\phi - \delta)] \\
 & + \sum_{\text{uneigentliche Torsion}} V_{\text{uneig}} + \sum_{\text{LJ}} 4\varepsilon_{ij} \left(\frac{\sigma_{ij}^{12}}{r_{ij}^{12}} - \frac{\sigma_{ij}^6}{r_{ij}^6} \right)^2 + \sum_{\text{elec}} \frac{q_i q_j}{r_{ij}} \quad (2.3.1)
 \end{aligned}$$

Die ersten vier Terme beinhalten intramolekulare oder lokale Beiträge, wie die Bindungsdehnung, Winkelbiegung, und Torsionspotentiale, während die letzten beiden Terme das Lennard-Jones Potential und die Coulomb-Wechselwirkung einbringen. Es können z.B. anstelle des Lennard-Jones-Potentials auch andere Terme verwendet werden, sodass sich die verschiedensten Kraftfelder aufbauen lassen. Die Bindungsdehnung wird über ein harmonisches Potential beschrieben, das eine Konstante k_b enthält, die die Steifigkeit der Feder beschreibt und über Infrarot- oder Raman-Spektren abgeschätzt werden kann. Die atomaren Abstände r können schließlich über Röntgenbeugungsexperimente erhalten werden. Die Winkelbiegung wird ebenfalls über ein harmonisches Potential beschrieben, das eine Konstante k_a enthält, die die Steifigkeit der Winkelfeder beschreibt, während θ den Gleichgewichtswinkel zwischen den beiden Bindungen darstellt. Die Torsionsenergie enthält meist eine Kosinus-Funktion mit dem Torsionswinkel ϕ , der Phase δ , der Anzahl an Minima oder Maxima n zwischen 0 und 2π und der Höhe der Potentialbarriere V_n . Ein weiterer Ausdruck für die uneigentliche Torsion berücksichtigt planare Gruppen, wie Carbonyl-Kohlenstoffe oder aromatische Ringe. Das Lennard-Jones-Potential beschreibt schließlich die Bindungsenergie für größere und kleinere Abstände r zwischen den Teilchen mit verschiedenen komplexeren Konstanten σ und ε . Die Coulomb-Wechselwirkung enthält letztlich noch die Atomladung q .^[20-22]

Mit der Entwicklung der Molekularen Mechanik (MM) entstand in der Arbeitsgruppe um Allinger z.B. die MM2^[23], MM3^[24] und die MM4^[25] Kraftfeldmethode. Die Methoden verbesserten sich zunehmend mit der Verwendung anderer Van-der-Waals-Parameter, Berücksichtigung von Rotationsentropien oder Torsions-Dehnungs- und Torsions-Biege-Effekten.^[26] Mit den Kraftfeldmethoden können selbst große Moleküle in kurzer Zeit modelliert werden, was

einen großen Vorteil darstellt. Wird eine genauere Beschreibung des Systems benötigt, können die Kraftfeldmethoden als Vorooptimierung der Struktur dienen und im Anschluss z.B. Ab-initio Geometrieoptimierungen durchgeführt werden, die die elektronische Struktur quantenchemisch mitberücksichtigen.

2.4 Hartree-Fock Methode

Zur Berechnung von Atomen und Molekülen müssen die Elektronen korrekt beschrieben werden. Im Rahmen der Born-Oppenheimer-Näherung werden die Zustände der Elektronen bei ruhenden Atomkernen berechnet. Diese Annahme basiert auf dem großen Massenunterschied zwischen Elektronen und Atomkernen. Somit bewegen sich die Elektronen als Elektronengas im gemeinsamen Potential der Atomkerne, das die Kernorte als Parameter enthält. Bei einem Eielektronenpotential $v(r,s)$ mit N Elektronen werden die Zustände des Elektronengases durch den Hamiltonoperator beschrieben:

$$H = \sum_{i=1}^N \left[-\frac{\hbar^2}{2m} \Delta_i + v(r_i, s_i) \right] + \frac{e^2}{8\pi\epsilon_0} \sum_{\substack{i,j \\ i \neq j}}^{1 \dots N} \frac{1}{|r_i - r_j|} \quad (2.4.1)$$

Darin enthalten sind die kinetische Energie, die potentielle Energie und die Elektron-Elektron-Energie. Die Zustände des Hamiltonoperators werden im N-Teilchen-Hilbert-Raum bestimmt:

$$H = H_1 \otimes H_2 \otimes \dots \otimes H_N \quad (2.4.2)$$

Für den Einteilchen-Hilbert-Raum gilt das Produkt aus dem Hilbert-Raum der Ortsfunktionen H_O und dem der Spinfunktionen H_S :

$$H_j = H_O(r_j) \otimes H_S(s_j) \quad (2.4.3)$$

Der Hilbert-Raum kann für ein Elektron aus den Basisfunktionen $|k\rangle = |\nu\sigma\rangle$ aufgespannt werden oder durch:

$$\psi_{kj}(j) = \varphi_\nu(r_j) \chi_{\sigma_j}(s_j) \quad \text{mit } \sigma_j = \pm \frac{1}{2} \quad (2.4.4)$$

Die Funktion $\varphi_\nu(r)$ bildet eine Basis in H_O und die beiden Funktionen $\chi_\sigma(s)$ in H_S . Mit ν wird ein geeigneter Satz an Quantenzahlen dargestellt. Es gilt die Orthonormalitätsbeziehung mit $|\nu\sigma\rangle = \varphi_\nu(r) \chi_\sigma(s)$.

$$\langle \nu\sigma | \mu\tau \rangle = \delta_{\sigma\tau} \int \varphi_\nu^*(r) \varphi_\mu(r) d^3r = \delta_{\sigma\tau} \delta_{\nu\mu} \quad (2.4.5)$$

Der Hilbertraum H wird von N -fachen Produkten aus Einteilchenfunktionen aufgespannt. Das Pauli-Prinzip besagt, dass nur antisymmetrische Zustände im Hilbertraum bezüglich der Vertauschung von Elektronen zugelassen sind. Dies wird durch die Konstruktion von Slater-Determinanten aus den Einteilchenfunktionen sichergestellt:

$$\Psi_{k_1 k_2 \dots k_N}^{SD}(1, 2, \dots, N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \det \begin{vmatrix} \psi_{k_1}(1) & \psi_{k_1}(2) & \dots & \psi_{k_1}(N) \\ \psi_{k_2}(1) & \psi_{k_2}(2) & \dots & \psi_{k_2}(N) \\ \vdots & \dots & \ddots & \vdots \\ \psi_{k_N}(1) & \psi_{k_N}(2) & \dots & \psi_{k_N}(N) \end{vmatrix} \quad (2.4.6)$$

Die Slater-Determinanten bilden dann ein Orthonormalsystem im Hilbertraum H , es ergibt sich die Orthonormalitätsrelation der Slater-Determinanten unter der Voraussetzung der Orthonormalitätsbeziehung der Einteilchenfunktionen:

$$\langle \Psi_{k_1 k_2 \dots k_N}^{SD}, \Psi_{k'_1 k'_2 \dots k'_N}^{SD} \rangle = \delta_{k_1 k'_1} \delta_{k_2 k'_2} \dots \delta_{k_N k'_N} \quad (2.4.7)$$

Schließlich lassen sich die Zustände $\Psi(1, 2, \dots, N)$ des Elektronengases bzw. die der antisymmetrischen Eigenfunktionen des Hamilton-Operators (erste Gl.) dann nach den Slater-Determinanten entwickeln:

$$\Psi(1, 2, \dots, N) = \sum_{k_1, k_2, \dots, k_N} \Psi_{k_1 k_2 \dots k_N}^{SD} \langle \Psi_{k_1 k_2 \dots k_N}^{SD} | \Psi \rangle \quad (2.4.8)$$

Diese Entwicklung wird zum Erhalt von Näherungslösungen verwendet.^[27-30]

2.5 Dichtefunktionaltheorie

Chemisch gebundene Atome lassen sich im Rahmen der Born-Oppenheimer-Näherung durch den großen Massenunterschied zwischen Elektronen und den Atomkernen beschreiben (vgl. Kapitel 2.4). Der Atomkern ruht im Ursprung des Koordinatensystems und in seinem Potential bewegt sich ein System aus N Elektronen, es ergibt sich in Näherung ein isoliertes Atom. Die elektronischen Eigenschaften von Atomen und Molekülen werden mit der Theorie des inhomogenen Elektronengases bestimmt. Bei der Betrachtung eines inhomogenen Elektronengases lautet der Hamilton-Operator der N Elektronen im äußeren Potential $v(r)$ ohne Berücksichtigung des Spins:

$$H = \sum_{i=1}^N \left[-\frac{\hbar^2}{2m_e} \Delta_i + v(r_i) \right] + \frac{e^2}{8\pi\epsilon_0} \sum_{\substack{i,j \\ i \neq j}}^{1 \dots N} \frac{1}{|r_i - r_j|} \quad (2.5.1)$$

Die Elektronendichte ist gegeben durch:

$$n(r) = \sum_{j=1}^N \delta(r_i - r_j) \quad \text{mit} \quad \int n(r) d^3r = N \quad (2.5.2)$$

Es resultieren große numerische Schwierigkeiten die N -Elektronenzustände korrekt zu berechnen, stattdessen besteht die Möglichkeit, die Energie des inhomogenen Elektronengases als Funktional der Elektronendichte darzustellen. Es ergibt sich ein sogenanntes statistisches Atommodell, das auf der Hartree-Fock-Näherung basiert und es ermöglicht aus dem Minimum des Energiefunktionals bei Variation der Elektronendichte eine einfache Berechnung des elektronischen Grundzustands durchzuführen. Durch das Hohenberg-Kohn-Theorem und die Kohn-Sham-Gleichungen wurden dann entscheidende Verbesserungen zur Beschreibung des inhomogenen Elektronengases mit Dichtefunktionalen erreicht. Fortan wurde damit die Korrelationsenergie berücksichtigt und die Grundzustandsenergie wurde ohne zusätzliche Näherungsannahmen für die kinetische Energie berechenbar. Somit sind mit der Dichtefunktionaltheorie, unter Umgehung der vollständigen Lösung der N -Elektronen-Schrödinger-Gleichung und damit erheblich weniger Rechenaufwand, folgende Größen erreichbar: Die elektronische Grundzustandsenergie, die Elektronendichte im Grundzustand, die Zustandsdichte im Grundzustand, sowie genähert auch das chemische Potential. Da es sich um ein Variationsverfahren handelt, lässt sich allerdings nur der Grundzustand bestimmen.^[27-29,31]

2.6 COSMO Modell

Mit Hilfe von COSMO (*Conductor-Like-Screening-Model*) als Kontinuumsolvatationsmodell kann die elektrostatische Wechselwirkung eines Moleküls mit einem Lösungsmittel berechnet werden. Das Lösungsmittel stellt dabei ein Kontinuum dar und wird durch die Dielektrizitätszahl ϵ charakterisiert. Zunächst wird dann eine Startgeometrie für das Molekül definiert. Um das Molekül vom umgebenden Kontinuum zu trennen, wird um das Molekül eine Kavität, bestehend aus Oberflächensegmenten definierter Anzahl, Ort und Fläche, konstruiert. Das Molekül besitzt eine bestimmte Anfangselektronendichte, die durch eine quantenchemische Methode erhalten wird. Das Kontinuum erfährt eine Polarisierung, die durch die Polarisationsladungen der Oberflächensegmente berücksichtigt wird. Diese bewirken wiederum eine Änderung der Elektronendichte, sodass der Prozess wiederholt wird, bis sich eine selbstkonsistente Lösung ergibt. Abschließend wird ein Optimierungsschritt für die Molekülgeometrie durchgeführt, da die Polarisierungen zu Geometrieänderungen und somit zu einer Energieveränderung geführt haben. Letztlich werden alle Schritte wiederholt, bis sich ein Energieminimum einstellt.

Durch die Verwendung einer Dielektrizitätszahl von $\epsilon = \infty$ befindet sich das Molekül in einem idealen Leiter und ist letztlich vollständig abgeschirmt. Dies spiegelt sich im Begriff Abschirmungsladung wider. In diesem COSMO-Zustand ergibt sich für jedes Molekül das COSMO-Volumen und die COSMO-Fläche. Jedes Oberflächensegment besitzt dann eine bestimmte Abschirmungsladung. Die komplette COSMO-Charakterisierung des Moleküls wird dann in der COSMO-Datei festgehalten. Damit können dann über weitere Methoden Stoffdaten, wie z.B. Aktivitätskoeffizienten berechnet werden.^[32-34]

2.7 COSMO-RS Methodik

Im Rahmen der COSMO-RS-Methodik^[33-37] (COSMO *for real solvents*) werden Wechselwirkungen zwischen den Flächensegmenten berücksichtigt, wie es schließlich in der Flüssigphase der Fall ist. Die beiden Abschirmungsladungsdichten, gemittelt über die Kontaktfläche A_{eff} , der beiden Flächensegmente σ_k und σ_l führen durch eine Wechselwirkung zu einer Energieänderung, der sog. Misfit-Energie, sofern sie nicht gleichgroß und von umgekehrtem Vorzeichen sind:

$$E_{mf}(\sigma_k, \sigma_l) = \frac{1}{2} A_{eff} \alpha_{mf} (\sigma_k + \sigma_l)^2 \quad (2.7.1)$$

Der Proportionalitätsfaktor α_{mf} hängt von der Oberfläche A_{eff} und der molekularen Umgebung ab. Ein zusätzlicher Energiebeitrag, kann durch die Ausbildung von Wasserstoffbrückenbindungen notwendig sein, dieser wird berücksichtigt durch:

$$E_{hb}(\sigma_k, \sigma_l) = A_{eff} c_{hb}(T) \min(0, \sigma_k \sigma_l - \sigma_{hb}^2) \quad (2.7.2)$$

Die Energieänderung wird allerdings erst ab einer Überschreitung des Schwellenwerts $\sigma_{hb} = 0.8$ bzw. $0.9 \text{ e} \cdot \text{nm}^{-2}$ bzw. bei ausreichend unterschiedlicher Polaritätsdifferenz der Flächensegmente erfasst. Der Schwellenwert als COSMO-RS Parameter wurde durch fitten an experimentelle Daten erhalten. Somit kann der Schwellenwert je nach System einen bestimmten Bereich einnehmen oder auch elementspezifisch eingesetzt werden. Schließlich wird auch die Temperaturabhängigkeit im Koeffizienten c_{hb} mitberücksichtigt. Die gesamte Energieänderung E_{int} durch die Wechselwirkung der Flächensegmente ergibt sich aus der Summe der Anteile:

$$E_{int}(\sigma_k, \sigma_l) = E_{mf}(\sigma_k, \sigma_l) + E_{hb}(\sigma_k, \sigma_l) \quad (2.7.3)$$

Somit ist die dreidimensionale Anordnung der Flächensegmente bzw. die Orientierung des Moleküls irrelevant, solange die Koeffizienten bzw. Konstanten von COSMO-RS vorhanden sind und die Abschirmungsladungsdichten bekannt sind. Um einen statistischen Mittelwert der Wechselwirkungen aller Flächensegmente in der Flüssigphase zu erhalten, werden letztlich Methoden der statistischen Thermodynamik angewandt. Ein weiteres wichtiges Konzept im Rahmen des Modells ist das Sigma-Profil als „Polaritätsfingerabdruck“ eines Moleküls. Dafür notwendig ist die unter 2.6 beschriebene COSMO-Datei, mit enthaltener Oberfläche und Volumen des Moleküls, sowie die genaue Lage der Segmente, ihrer Ladungsdichte (σ_n^*) und Fläche

($A_n(\sigma)$). Klamt *et al.* führten folgende Gleichung zum sog. „Averaging“ der Ladungsdichten ein, um schließlich das Sigma-Profil ($p(\sigma)$) zu erhalten:

$$\sigma_m = \frac{\sum_n \sigma_n \cdot \frac{r_{av}^2 r_n^2}{r_{av}^2 + r_n^2} \exp\left(-\frac{d_{mn}^2}{r_{av}^2 + r_n^2}\right)}{\sum_n \frac{r_{av}^2 r_n^2}{r_{av}^2 + r_n^2} \exp\left(-\frac{d_{mn}^2}{r_{av}^2 + r_n^2}\right)} \quad (2.7.4)$$

$$\text{mit } r_n = \left(\frac{A_n}{\pi}\right)^{0.5}$$

$$p(\sigma_m) = \frac{n(\sigma_m)}{\sum_m n(\sigma_m)} = \frac{A(\sigma_m)}{\sum_m A(\sigma_m)} \quad (2.7.5)$$

Zusätzlich berücksichtigt werden muss dafür lediglich der Abstand d_{mn} der Segmente m und n , sowie der Segmentradius r_n und ein einstellbarer Parameter r_{av} . Für die meisten Moleküle ergibt sich eine Bandbreite der Ladungsdichte in 80 Intervallen von -0.040 e/nm^2 bis 0.040 e/nm^2 , nach COSMO-RS, oder in 50 Intervallen von -0.025 e/nm^2 bis 0.025 e/nm^2 , nach COSMO-SAC (COSMO *segment activity coefficient*).^[38] Als Histogramm in Bezug auf die COSMO-Oberfläche ergibt sich das Sigma-Profil eines Moleküls:

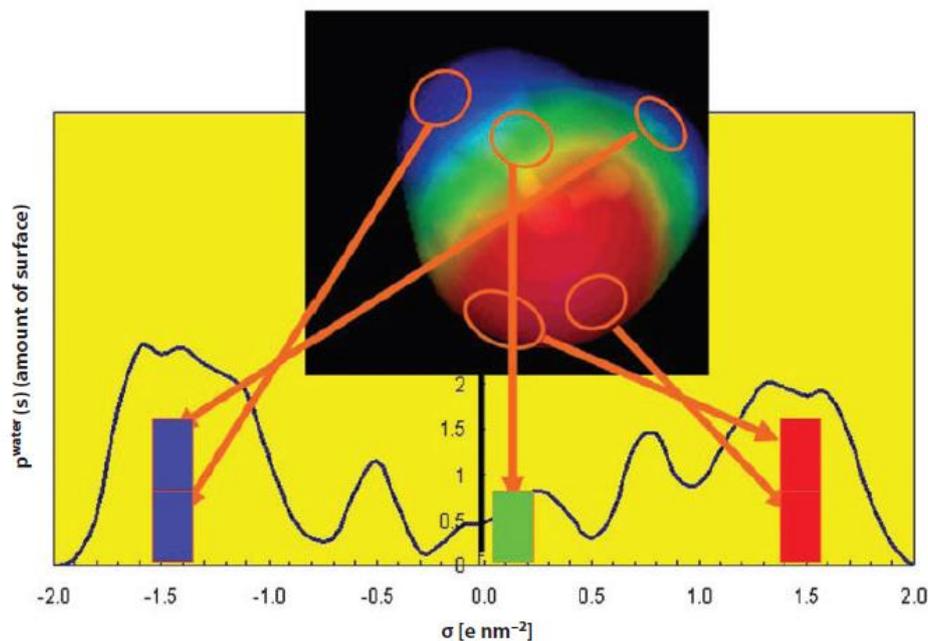


Abbildung 2: Das Sigma-Profil von Wasser.^[34]

Das Sigma-Profil von Wasser zeigt z.B. geringe Anteile unpolarer Oberflächen (grün), während große Teile der Oberfläche negative (blau) bzw. positive (rot) Abschirmungsladungen ergeben.

Das Sigma-Profil eines ganzen Systems $P_s(\sigma)$ ist die Summe der molgewichteten Sigma-Profile aller Komponenten:

$$P_s(\sigma) = \sum x_i P'_i(\sigma) \quad (2.7.6)$$

Das auf eine effektive Kontaktfläche bezogene pseudochemisches Potential $\mu_s(\sigma)$ im Ensemble S lässt sich iterativ erhalten und ist definiert als:

$$\mu_s(\sigma) = -\frac{RT}{A_{eff}} \left[\int P_s(\sigma') \exp\left(\frac{A_{eff}}{RT} (\mu_s(\sigma') - E_{mf}(\sigma, \sigma') - E_{hb}(\sigma, \sigma'))\right) d\sigma' \right] \quad (2.7.7)$$

Das residuale pseudochemische Potential $\mu_{ii}^R(\sigma)$ ergibt sich aus:

$$\mu_{ii}^R = \int P_s(\sigma') \mu_s(\sigma') d\sigma' \quad (2.7.8)$$

Das kombinatorische pseudochemische Potential $\mu_{ii}^K(\sigma)$ ergibt sich mit den COSMO-RS Konstanten λ aus:

$$\mu_{ii}^K = RT \left(\lambda_0 \ln r_i + \lambda_1 \left(1 - \frac{r_i}{r} + \ln \frac{r_i}{r} \right) + \lambda_2 \left(1 - \frac{q_i}{q} + \ln \frac{q_i}{q} \right) \right) \quad (2.7.9)$$

Das Referenzvolumen r und die Referenzfläche q ergeben sich mit dem COSMO-Volumen V_i^{COSMO} und der COSMO-Fläche A_i^{COSMO} :

$$r = \sum_{i=1}^I x_i r_i = \sum_{i=1}^I x_i \frac{V_i^{COSMO}}{1\text{\AA}^3} \quad (2.7.10)$$

$$q = \sum_{i=1}^I x_i q_i = \sum_{i=1}^I x_i \frac{A_i^{COSMO}}{1\text{\AA}^2} \quad (2.7.11)$$

Das pseudochemische Potential der Komponente i berechnet sich dann in Summe aus dem residualen und dem kombinatorischen pseudochemischen Potential:

$$\mu_{ii} = \mu_{ii}^R + \mu_{ii}^K \quad (2.7.12)$$

Über das chemische Potential μ_i ist schließlich der Aktivitätskoeffizient γ_i berechenbar:

$$kT \ln \gamma_i = \mu_S^X - \mu_{ii} \quad (2.7.13)$$

3. Methodenentwicklung

Im Zentrum der Methodenentwicklung stehen die mathematischen Korrelationen zwischen molekularen Deskriptoren und den experimentellen Schmierstoffeigenschaften. Die Deskriptoren können mit Hilfe von chemoinformatischen Softwares, Gruppenbeitragsmethoden oder quantenchemischen Methoden erhalten werden. Zunächst werden die unterschiedlichen Möglichkeiten und Softwares, sowie die experimentelle Datengrundlage dargestellt, um anschließend die erarbeitete Methodik vorzustellen.

3.1 Verwendete Softwares

Im Folgenden sind die verwendeten Softwares dieser Arbeit dargestellt.

KNIME 4.2.2

Die freie Software KNIME (*Konstanz Information Miner*)^[39,40] dient zur interaktiven Analyse großer Datenmengen über eine grafische Benutzeroberfläche. In einem Workflow können Datenanalyseaufgaben übersichtlich in einzelnen auszuführenden Schritten zusammengesetzt und analysiert werden. Es werden laufend Erweiterungen für verschiedene Anwendungen entwickelt, die manuell hinzugefügt werden können. Somit sind Datenvorverarbeitung, Modellierung, Analyse der Daten und Visualisierung der Ergebnisse möglich. Die Einsatzgebiete reichen von Big-Data-Analysen in der pharmazeutischen Forschung über Customer-Relationship-Management (CRM) im Finanzwesen hin zu „*Artificial Intelligence*“ (AI). In dieser Arbeit wurde die CDK-Erweiterung^[41] (*Chemistry Development Kit*) zur Generierung von molekularen Deskriptoren verwendet, sowie die Analysetools zur Datenkorrelation, Regression und Visualisierung.

ChemDraw3D 17.1

ChemDraw3D^[42] ^[43] ist ein Zeichenprogramm für chemische Strukturen. Analytische Werkzeuge bieten außerdem die Möglichkeit das Molekulargewicht, chemische Verschiebungen von Protonen und Kohlenstoff und viele weitere Eigenschaften zu berechnen. Neben der dreidimensionalen Visualisierung wurde ChemDraw3D in dieser Arbeit auch verwendet um Kraftfeldmethoden, wie MM2, anzuwenden.

Gaussian 16

Basierend auf den grundlegenden Gesetzen der Quantenmechanik, ermöglicht Gaussian 16 die Berechnung von Energien, molekularen Strukturen, Schwingungsfrequenzen und molekularen Eigenschaften von Verbindungen und Reaktionen in einer Vielzahl chemischer Umgebungen. Es können Geometrieoptimierungen durchgeführt werden, sowie Übergangszustände, Reaktionsenergien und Barrieren untersucht werden. In dieser Arbeit wurden mit Gaussian 16 verschiedene quantenchemische Rechnungen auf Hartree-Fock-, DFT- oder COSMO-Basis (C-PCM Modell) und Geometrieoptimierungen durchgeführt. Die reine Verwendung von ab-initio Methoden, die am genauesten sind, ist mit einem sehr hohen Rechenaufwand verbunden und empfiehlt sich bei den betrachteten Molekülgrößen nicht.^[44]

Weitere genutzte Softwares und Tools

Weiterhin diente Excel 2016 als Arbeitsoberfläche, wobei der Programmcode in VBA (*Visual Basic for Applications*) implementiert wurde. Mit der Dortmunder Datenbank (DDB)^[45], die die weltweit größte Datenbank für thermophysikalische Eigenschaften von Reinkomponenten und deren Mischungen darstellt, wurden die Sigma-Profile von Verbindungen über deren COSMO-Datei aus der quantenchemischen Rechnung erhalten. Dazu wurde auch das DDB-Tool „COSMORSAverage“, das unter Kapitel 2.7 beschriebene „Averaging“ durchführt, genutzt.^[46] Zum Erhalt von Reinstoffeigenschaften über Gruppenbeitragsmethoden unter Kapitel 4.7 wurde auch das DDB-Tool „Artist2017“ verwendet.^[47] Es wurde außerdem die Software Avogadro 1.2.0^[48] zur Visualisierung von Molekülen, sowie zum Erstellen von Inputdateien für quantenchemische Rechnungen genutzt.

3.2 Verwendete experimentelle Daten

Die Stoffdaten wurden vom Kooperationspartner FUCHS SCHMIERSTOFFE GmbH geliefert. Die erarbeitete COSMO-LUB Methodik basiert auf Korrelationsergebnissen zur Grundmatrix, deren Daten in diesem Kapitel vorgestellt werden. Weiterhin werden alle experimentellen Daten, auf die die COSMO-LUB Methodik in Kapitel 4 angewandt wird, im Folgenden dargestellt.

Experimentelle Daten der Grundmatrix

Die in dieser Arbeit sog. Grundmatrix ist eine Formulierungsmatrix, in der Messergebnisse zu unterschiedlichen Grundölen mit verschiedenen Verdickergehalten (5, 10 und 15 Gew.%) enthalten sind. Es wurden folgende Grundöle betrachtet (Strukturformeln befinden sich im Anhang unter Kapitel 6):

- PAO8: Polyalphaolefin 8 cSt (CAS: 68037-01-4, M = 600 g/mol)
- PAO40: Polyalphaolefin 40 cSt (CAS: 68037-01-4, M = 1400 g/mol)
- PE: Pentaerythrit Tetraistearate (CAS: 62125-22-8)
- TM: Trimellitate Ester (CAS: 67989-23-5)
- DOS: Dioctyl Sebacate (CAS: 122-62-3)

Der Verdicker DU (*Diurea*) ist ein Diharnstoff, der unter der Annahme einer vollständigen Umsetzung aus folgendem Amin und Diisocyanat erhalten wird:^[49]

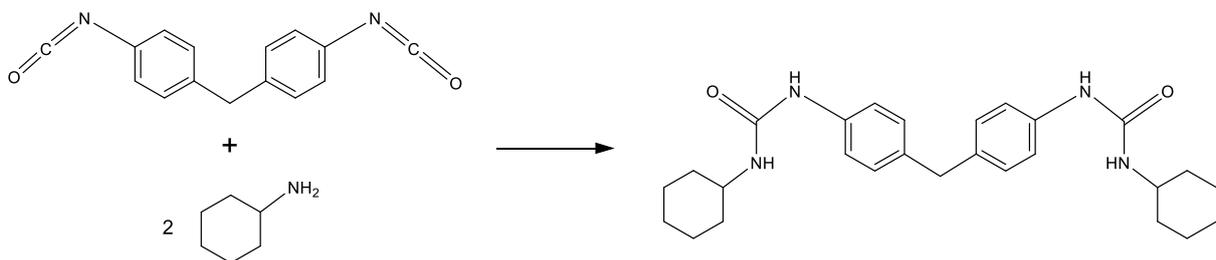


Abbildung 3: Reaktionsgleichung - Synthese des Diharnstoffs DU aus Amin und Diisocyanat

Die betrachteten Schmierstoffeigenschaften mit Einheiten waren: Ruhpenetration (PU) in 0.1 mm, Walkpenetration (PW) in 0.1 mm, Tropfpunkt (DP) in °C, Ölabscheidung nach 18 Stunden (OS18h) in %, Ölabscheidung nach sieben Tagen (OS7d) in %, Verlustmodul (LM) in Pa,

Speichermodul (SM) in Pa, Nachgebrenze (YP) in Pa, Fließgrenze (FP) in Pa, Kreuzungspunkt (CP) in Pa, Reibmoment Mittelwert (FT) in Nm und Reibmoment Maximalwert (FTM) in Nm. Die Prozessparameter für alle gemessenen Daten waren 170 °C als maximale Temperatur über 20 Minuten und ein langsames Auskühlen der Schmierfette. Die Penetrationen wurden mit der Testmethode DIN ISO 2137 und der Tropfpunkt mit DIN ISO 2176 erhalten. Die Ölab-scheidungen unterlagen der Testmethode DIN 51817 und alle weiteren Eigenschaften bis auf den Reibmoment der DIN 51810-2.

Die vollständige Formulierungsmatrix für den Verdicker DU ist in Tabelle 2 und Tabelle 3 dargestellt.

Tabelle 2: Formulierungsmatrix für den Verdicker DU als Datengrundlage Teil 1.

| Probe: | „PU“ | „PW“ | „DP“ | „OS18h“ | „OS7d“ | „LM“ |
|-------------|------|------|------|---------|--------|-------|
| DU-PAO40-15 | 272 | 294 | 265 | 0 | 0.7 | 5240 |
| DU-PAO40-10 | 347 | 332 | 265 | 1.74 | 6.53 | 1670 |
| DU-PAO40-5 | 369 | 392 | 246 | 1.32 | 5.48 | 478 |
| DU-PAO8-15 | 358 | 369 | 265 | 1.66 | 3.61 | 1770 |
| DU-PAO8-10 | 368 | 380 | 265 | 1.6 | 3.76 | 1490 |
| DU-PAO8-5 | 440 | 440 | 265 | 6.5 | 18.6 | 196 |
| DU-PE-15 | 215 | 227 | 260 | 0 | 0 | 8640 |
| DU-PE-10 | 294 | 317 | 265 | 0.38 | 2.21 | 3530 |
| DU-PE-5 | 437 | 440 | 265 | 1.04 | 4.93 | 153 |
| DU-DOS-15 | 324 | 332 | 255 | 1.37 | 3.85 | 5460 |
| DU-DOS-10 | 365 | 395 | 251 | 5.56 | 11.31 | 1410 |
| DU-DOS-5 | 440 | 440 | 248 | 9.02 | 20.21 | 117 |
| DU-TM-15 | 290 | 290 | 260 | 0.53 | 1.88 | 11800 |
| DU-TM-10 | 328 | 339 | 255 | 1.92 | 6.64 | 3220 |
| DU-TM-5 | 407 | 392 | 245 | 3.09 | 9.95 | 377 |

Tabelle 3: Formulierungsmatrix für den Verdicker DU als Datengrundlage Teil 2.

| Probe: | „SM“ | „YP“ | „FP“ | „CP“ | „FT“ | „FTM“ |
|-------------|-------|------|-------|------|-------|-------|
| DU-PAO40-15 | 35700 | 18 | 366.4 | 3196 | 0.960 | 1.194 |

| | | | | | | |
|-------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| DU-PAO40-10 | 7940 | 4.06 | 91.81 | 1065 | 0.802 | 1.270 |
| DU-PAO40-5 | 1710 | 1.78 | 55.7 | 272.2 | 0.996 | 1.290 |
| DU-PAO8-15 | 13500 | 6.8 | 101.7 | 1500 | 0.462 | 0.614 |
| DU-PAO8-10 | 11300 | 1.13 | 153.8 | 583.6 | 0.397 | 0.547 |
| DU-PAO8-5 | 900 | 0.921 | 27.35 | 77.16 | 0.433 | 0.584 |
| DU-PE-15 | 39800 | 20.4 | 547 | 1834 | 0.735 | 0.998 |
| DU-PE-10 | 16100 | 8.23 | 459.7 | 938.4 | 0.722 | 0.994 |
| DU-PE-5 | 438 | 0.464 | 18.86 | 98.17 | 0.832 | 1.155 |
| DU-DOS-15 | 31300 | 11.7 | 207.4 | 2111 | 0.241 | 0.365 |
| DU-DOS-10 | 11600 | 3.18 | 118.7 | 773.4 | 0.243 | 0.394 |
| DU-DOS-5 | 1310 | 0.671 | 19.6 | 51.8 | 0.208 | 0.376 |
| DU-TM-15 | 71800 | 7.27 | 237.7 | 8788 | 0.440 | 0.683 |
| DU-TM-10 | 16700 | 8.52 | 286.6 | 845.3 | 0.423 | 0.660 |
| DU-TM-5 | 2080 | 2.12 | 82.59 | 155.9 | 0.452 | 0.708 |

Experimentelle Daten zu drei weiteren Verdickersystemen

Durch eine Erweiterung der experimentellen Daten um die drei Verdicker „DU_18_7aryl“, „DU_8_18yl“ und „Li-12-HSA“ (Strukturformeln befinden sich im Anhang unter Kapitel 6), sollte die Anwendbarkeit der COSMO-LUB Methodik getestet werden. Die dafür relevanten experimentellen Daten zur Walkpenetration sind in der folgenden Tabelle 4 dargestellt. Die fehlenden Werte bei einem Verdickergehalt von 5 Gew.% sind auf eine bereits ausschließlich flüssige Probe zurückzuführen. Die Prozessparameter waren mit maximal 210 °C über einen Zeitraum von 10 Minuten und einem langsamen Auskühlen beim „Li-12-HSA“-System etwas anders als bei den Harnstoffverdicker-Systemen. Hier galten dieselben Versuchsbedingungen wie für die Grundmatrix, bis auf ein schnelles Auskühlen der Schmierfette.

Tabelle 4: Experimentellen Walkpenetrationen für die drei neuen Verdickersysteme

| | Walkpenetration (0.1 mm) |
|---------------------|--------------------------|
| DU_18_7aryl-PAO8-15 | 323 |
| DU_18_7aryl-PAO8-10 | 431 |

| | |
|--------------------|-----|
| DU_18_7aryl-PAO8-5 | |
| DU_18_7aryl-TM-15 | 313 |
| DU_18_7aryl-TM-10 | 413 |
| DU_18_7aryl-TM-5 | |
| Li-12-HSA-PAO40-15 | 253 |
| Li-12-HSA-PAO40-10 | 339 |
| Li-12-HSA-PAO40-5 | 440 |
| Li-12-HSA-PAO8-15 | 223 |
| Li-12-HSA-PAO8-10 | 332 |
| Li-12-HSA-PAO8-5 | 422 |
| Li-12-HSA-PE-15 | 227 |
| Li-12-HSA-PE-10 | 264 |
| Li-12-HSA-PE-5 | 354 |
| Li-12-HSA-DOS-15 | 253 |
| Li-12-HSA-DOS-10 | 440 |
| Li-12-HSA-DOS-5 | 440 |
| Li-12-HSA-TM-15 | 324 |
| Li-12-HSA-TM-10 | 440 |
| Li-12-HSA-TM-5 | 440 |
| DU_8_18yl-PAO8-15 | 176 |
| DU_8_18yl-PAO8-10 | 332 |
| DU_8_18yl-PAO8-5 | |
| DU_8_18yl-TM-15 | 214 |
| DU_8_18yl-TM-10 | 317 |
| DU_8_18yl-TM-5 | |

Experimentelle Daten zu Lithiumhydroxystearat-Systemen

In einer Versuchsreihe zum Verdickerverhalten von „(R)-Li-12-HSA“ und „(R)-Li-10-HSA“ wurde festgestellt, dass im Basisöl „PAO8“ signifikant weniger „(R)-Li-10-HSA“ verwendet werden muss, um die gleiche Verdickerleistung zu erreichen, was sich in etwa gleichgroßen gemessenen Penetrationen widerspiegelt. Zusätzlich ist bekannt, dass das Li-9(R),10(S)-

Dihydroxystearat keine nennenswerte Verdickerleistung erbringt. In der folgenden Tabelle 5 sind die Versuchsergebnisse zu den beiden Verdickern im Basisöl „PAO8“ dargestellt:

Tabelle 5: Verdickerverhalten von (R)-Li-12-HSA und (R)-Li-10-HSA.

| | (R)-Li-12-HSA | (R)-Li-10-HSA |
|---------------------------|---------------|---------------|
| Verdickergehalt (Gew.%): | 7.55 | 4.84 |
| Ruhpenetration (0.1 mm): | 313 | 335 |
| Walkpenetration (0.1 mm): | 320 | 335 |

Experimentelle Daten zu 16 Ester Basisölen

In einem weiteren Ansatz wurden die Reinstoffeigenschaften Viskosität bei 40 und 100 °C („V40“ und „V100“), Viskositätsindex („VInd“), Iodzahl („IodV“), Neutralisationszahl („NN“), Verseifungszahl („SN“), Hydroxylzahl („HN“), Pourpoint („PP“), Flammpunkt („FP“) und der minimale Siedepunkt („BP“) von 16 Ester Grundölen (Molekülstrukturen im Anhang unter Kapitel 6.) in einer QSPR Studie untersucht. Die verschiedenen Kennzahlen werden zur Charakterisierung der Schmierfette verwendet. Die Iodzahl beschreibt z.B. den Gehalt an ungesättigten Verbindungen und die Neutralisationszahl den Gehalt an Säuren oder Basen. Mit der Verseifungszahl wird der Gehalt an freien Fettsäuren gekennzeichnet. Die Hydroxylzahl ist ein Maß für den Gehalt an Hydroxygruppen. Weiterhin beschreibt der Pourpoint die Temperatur bei einem Kühlungsprozess, bei der das Schmierfett gerade noch fließt. Die in dieser Studie verwendeten experimentellen Daten sind in der folgenden Tabelle 6 und Tabelle 7 dargestellt:

Tabelle 6: Experimentellen Reinstoffeigenschaften der 16 Ester Basisöle Teil 1

| CAS-Nr.: | „V40“ | „V100“ | „VInd“ | „IodV“ | „NN“ |
|------------|-------|--------|--------|--------|------|
| 111-82-0 | 2.5 | n.g. | n.g. | 0.5 | 0.1 |
| 112-11-8 | 5.9 | 2.2 | n.g. | 78 | 0.25 |
| 25151-96-6 | 68 | n.g. | n.g. | 45 | 1 |
| 31565-37-4 | 16.5 | 4.2 | 168 | 0.5 | 0.3 |
| 142-91-6 | 5.2 | 1.9 | 181 | 0.5 | 0.1 |
| 93803-87-3 | 25.5 | 5.5 | 161 | 1 | 0.1 |
| 105-62-4 | 22 | 5 | 163 | 78 | 1 |
| 29806-73-3 | 8.3 | 2.9 | 240 | 1 | 0.1 |
| 123-95-5 | 6.8 | 2.3 | 175 | 1 | 1 |
| 103-23-1 | 7.7 | 2.4 | 135 | 1 | 0.05 |

| | | | | | |
|------------|------|------|-----|-----|------|
| 26761-40-0 | 39.6 | 5.6 | 69 | 0 | 0.05 |
| 26401-35-4 | 27 | 5.3 | 148 | 1 | 0.1 |
| 27178-16-1 | 14 | 3.6 | 146 | 0.6 | 0.05 |
| 71975-56-9 | 89 | 10 | 90 | 1 | 0.1 |
| 62125-22-8 | 138 | 18.2 | 140 | 3.5 | 0.1 |
| 7299-99-2 | 44 | 6.2 | 82 | 1 | n.g. |
| 26399-02-0 | 8.5 | 2.7 | 159 | 68 | 0.3 |

Tabelle 7: Experimentellen Reinstoffeigenschaften der 16 Ester Basisöle Teil 2

| CAS-Nr.: | „SN“ | „HN“ | „PP“ | „FP“ | „BP“ |
|------------|------|------|------|------|------|
| 111-82-0 | 260 | 1 | 12 | 130 | n.g. |
| 112-11-8 | 100 | n.g. | -15 | 170 | 150 |
| 25151-96-6 | 175 | 154 | n.g. | 300 | n.g. |
| 31565-37-4 | 121 | 5 | 3 | 220 | 260 |
| 142-91-6 | 185 | n.g. | 12 | 180 | n.g. |
| 93803-87-3 | n.g. | 3 | -39 | 240 | n.g. |
| 105-62-4 | 188 | 180 | -6 | 270 | n.g. |
| 29806-73-3 | 160 | 2 | -3 | 210 | 300 |
| 123-95-5 | 180 | 1 | 19 | 175 | n.g. |
| 103-23-1 | 290 | 1 | -60 | 207 | 417 |
| 26761-40-0 | 264 | 1 | -42 | 242 | n.g. |
| 26401-35-4 | 225 | 1 | -60 | 240 | n.g. |
| 27178-16-1 | 266 | 1 | -72 | 220 | 236 |
| 71975-56-9 | 295 | n.g. | -30 | 275 | n.g. |
| 62125-22-8 | 200 | 8 | -33 | 320 | n.g. |
| 7299-99-2 | 453 | 5 | n.g. | n.g. | n.g. |
| 26399-02-0 | 143 | 2 | -27 | 220 | n.g. |

3.3 COSMO-LUB Methodik

Im Folgenden wird zunächst die finale Methodik vorgestellt, die auf Korrelationsergebnissen zur Grundmatrix basiert und später im Ergebnisteil der Arbeit unter Kapitel 4 ausführlich diskutiert und auf die verschiedenen Systeme angewandt wird.

Die entwickelte Methodik basiert auf den elektronischen Strukturen der Moleküle und deren binären Wechselwirkungen. Zunächst wird eine Geometrieoptimierung auf molekularmechanischer Basis (MM2) in ChemDraw3D und auf einem niedrigen HF-Niveau (HF/STO-3G) in einer quantenchemischen Rechnung durchgeführt. Auf COSMO-RS-Basis wird mit dem C-PCM Modell in einer DFT-Rechnung (B3LYP/6-311G(d,p)) die COSMO-Datei erhalten. Mit dem DDB-Tool „COSMORSAverage“ kann daraus das Sigma-Profil einer Verbindung

generiert werden. Es folgt eine Clusterung des Sigma-Profiles nach Wechselwirkungen (vgl. Abschnitt 4) und die Konzentrationsabhängigkeit des Verdickers wird implementiert (vgl. Abschnitt 4) um die ersten relevanten Deskriptoren „H-Donor (mSP)“, „Polar(+) (mSP)“, „Unpolar (mSP)“, „Polar(-) (mSP)“ und „H-Acc (mSP)“ zu erhalten. Weitere Deskriptoren, die die Wechselwirkungsstärke zwischen zwei Molekülen repräsentieren, werden vereinfacht über den Coulomb-Term der Kraftfeldmethoden nachfolgender Formel berechnet:

$$E = \sum \frac{q_i q_j}{r_{ij}} \quad (3.3.1)$$

Anstelle von Atomladungen werden allerdings die Segmentflächen nach COSMO-RS mit deren Ladung multipliziert und durch das COSMO-Volumen dividiert, um die Größe des Moleküls zu berücksichtigen. Wie zwei Moleküle miteinander in Kontakt treten, ist nicht bekannt, da die Ladungen aus DFT-Rechnungen zu Monomeren in der Gasphase erhalten werden. Mit der Annahme eines konstanten Radius, sind keine 3D-Informationen mehr vorhanden. Somit kann in einem schnellen Verfahren die Coulomb-Wechselwirkung zwischen zwei Molekülen vereinfacht abgeschätzt werden. Es ergibt sich die stärkste Wechselwirkung zwischen den Atomen mit der größten Ladungsdifferenz, sterische Effekte und intramolekulare Wechselwirkungen können nicht berücksichtigt werden. Ohne Berücksichtigung von 3D-Informationen heben sich repulsive und attraktive Wechselwirkungen zwischen zwei gleichen elektrisch neutralen Molekülen exakt auf. Um Wechselwirkungen zwischen gleichnamigen und unterschiedlichen Molekülen vergleichen zu können, werden somit nur die attraktiven Wechselwirkungen aufsummiert und damit berücksichtigt. Als Input für die Berechnung der binären Energiewechselwirkungswerte, die somit einheitenlos sind und nur zu Korrelationszwecken verwendet wurden, ergibt sich für beide Moleküle eine Liste mit geladenen Flächensegmenten, die angibt, wie häufig eine aufs Gesamtvolumen normierte Molekülfläche mit einer bestimmten Ladung im Bereich des Sigma-Profiles von -0.04 bis +0.04 e/Å² im Molekül vorkommt. Die Berechnung wurde in einer VBA-Schleife (vgl. Anhang, Kapitel 6) bzw. in KNIME (vgl. folgender Abschnitt) umgesetzt und als Output wurden, erneut unter Berücksichtigung der Konzentrationsabhängigkeit des Verdickers, die Deskriptoren „Gesamtwechselwirkung“, „Verdicker-Verdicker-Wechselwirkung“, „Verdicker-Öl-Wechselwirkung“ und die „Öl-Öl-Wechselwirkung“ erhalten.

Anwendungsschritte der COSMO-LUB Methodik

Im Folgenden sollen Verfahrensschritte der Methode erläutert werden, um eine Anwendung zu erleichtern. Zunächst muss die chemische Struktur jedes Moleküls abgebildet und gespeichert werden. Dies erfolgt mit Programmen wie ChemDraw3D, mit denen auch verschiedene Dateiformate gewählt werden können. Mit der Software Avogadro können dann Molekülstrukturen importiert werden, molekülmechanisch voroptimiert und Input-Dateien für quantenchemische Rechnungen generiert werden. In dieser Arbeit wurde mit Gaussian 16 gearbeitet, die im Folgenden dargestellten drei Rechenaufträge aus der Input-Datei liefern nacheinander ausgeführt die COSMO-Datei für ein Molekül.

1. #P HF/STO-3G opt=(MAXCYCLE=999) geom=cartesian
2. #P B3LYP/6-311G(d,p) geom=checkpoint scf=(tight,novaracc) SCRF=(CPCM,Read)
3. #P B3LYP/6-311G(d,p) scf=(tight,novaracc) SCRF=COSMORS guess=read geom=checkpoint

Mit dem DDB-Tool „COSMORSAverage“ kann mit der COSMO-Datei das Sigma-Profil einer Verbindung erhalten werden (vgl. Abbildung 4).

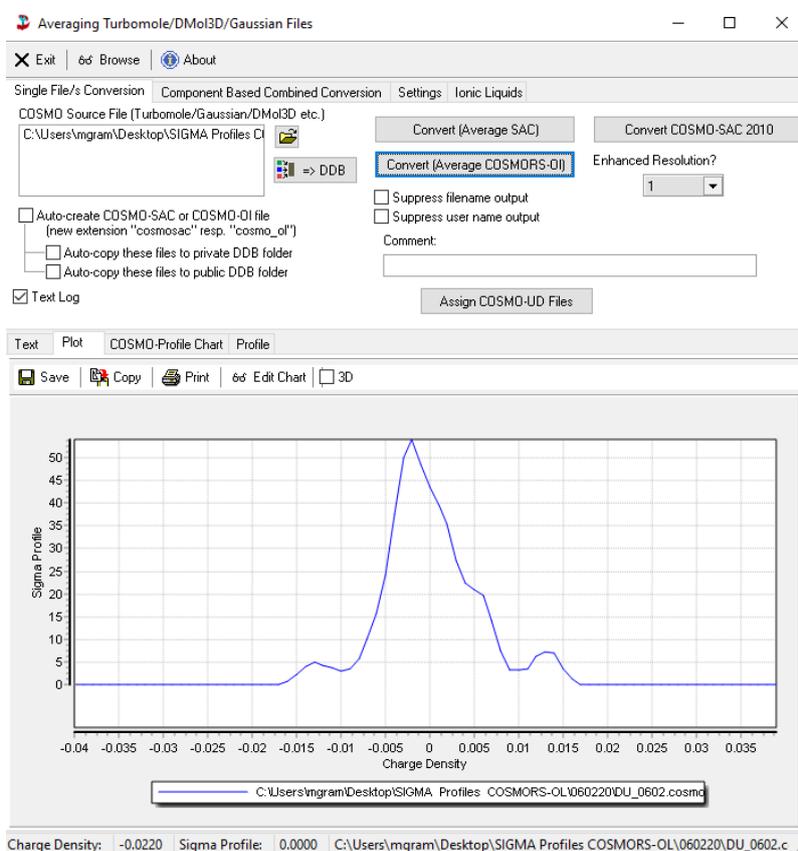


Abbildung 4: Softwareausschnitt aus COSMORSAverage: Sigma-Profil des DU-Verdickers.

Die Clustering des Sigma-Profiles erfolgt in einer Excel-Datei in den unter Kapitel 4 aufgeführten Grenzen. In gleicher Datei wird auch das Produkt aus Segmentflächen und Ladung gebildet und durch das COSMO-Volumen geteilt. Die so erhaltenen Ergebnisse dienen als Input für die Berechnungen der Wechselwirkungen (vgl. Kapitel 4) und können in KNIME (vgl. Abbildung 5) importiert werden.

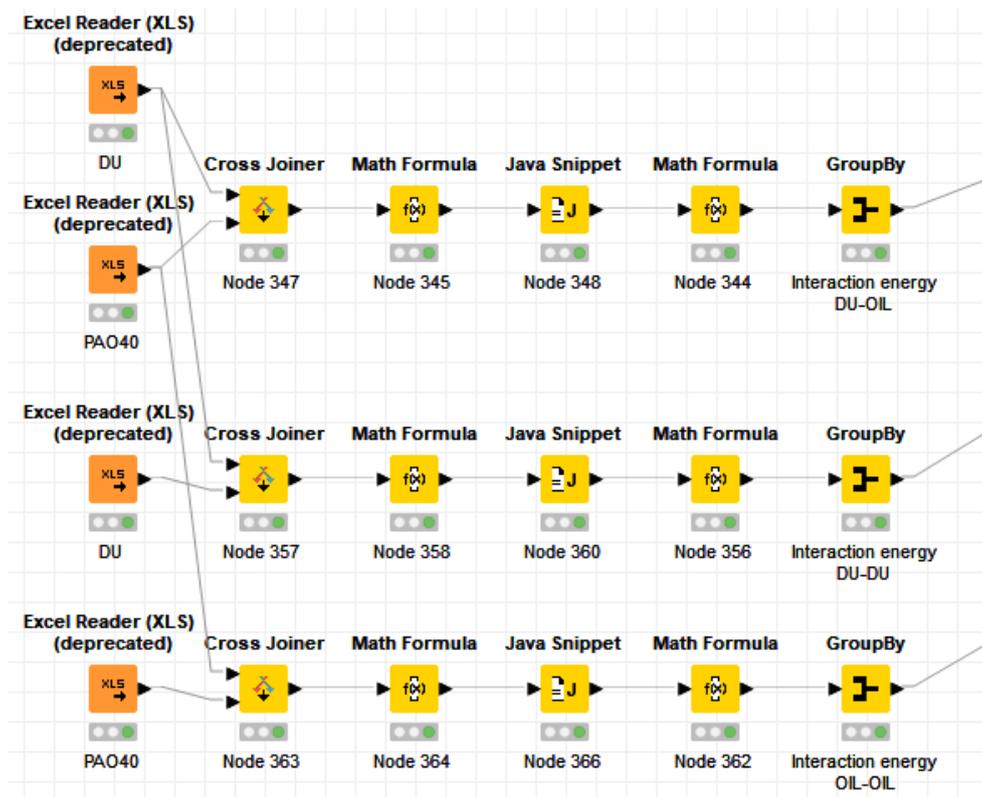


Abbildung 5: KNIME Ausschnitt – Berechnung der Wechselwirkungen nach COSMO-LUB.

Um die Konzentrationsabhängigkeit des Verdickers zu berücksichtigen, wird die molare Masse des Verdickers und des Öls benötigt und die Anteile in Gewichtsprozent werden in Molprozent umgerechnet. Diese können manuell über den „Table Creator“ eingegeben werden (vgl. Abbildung 6).

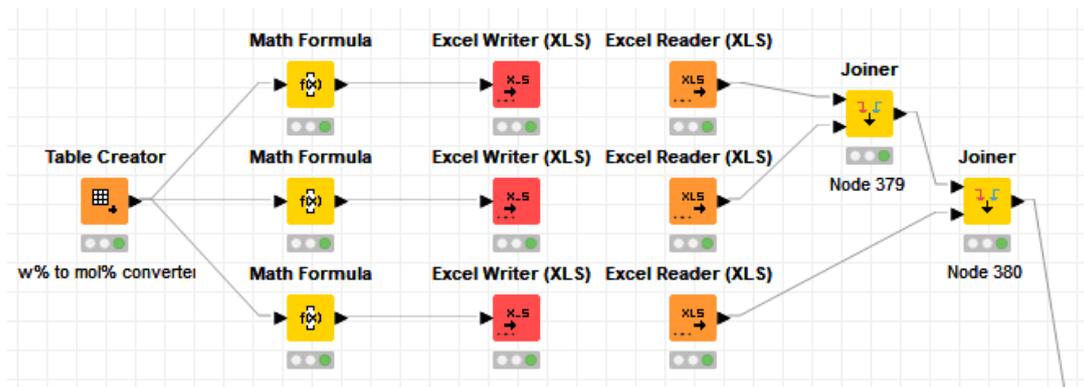


Abbildung 6: KNIME Ausschnitt – Berücksichtigung der Konzentrationsabhängigkeit des Verdickers.

Über eine weitere „Joiner“-Einheit verknüpft werden schließlich die konzentrationsabhängigen Energiewechselwirkungswerte erhalten und stehen somit für weitere Ansätze wie Korrelationen zur Verfügung (vgl. Abbildung 7).

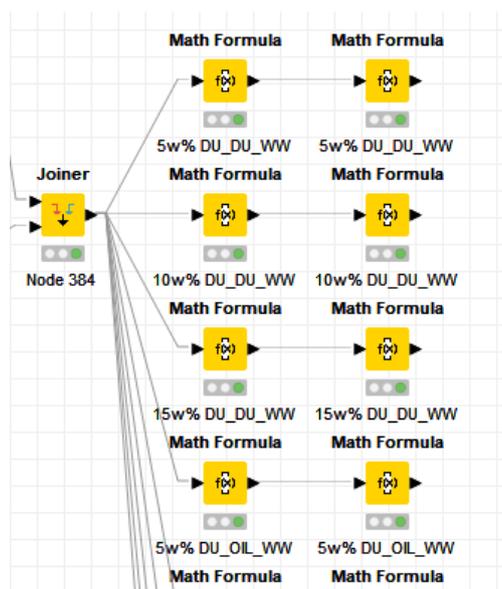


Abbildung 7: KNIME Ausschnitt – Berechnung der konzentrationsabhängigen Energiewechselwirkungswerte.

4. Ergebnisse und Diskussion

In diesem Kapitel wird die Entwicklung der COSMO-LUB Methode ausführlich dargestellt und diskutiert. Dabei wird auch dargestellt, wie die unterschiedlichen Deskriptoren erhalten wurden und welche verschiedenen Korrelationsansätze damit möglich sind. Schließlich wurde die im Rahmen der Grundmatrix so erarbeitete Methode an verschiedenen Anwendungen in den jeweiligen Unterkapiteln angewandt und diskutiert.

4.1 Erste Korrelationsansätze

Einige für eine Korrelation nötigen molekularen Deskriptoren, z.B. „Verteilungskoeffizienten“ und „*Topological polar surface area*“, können mit der Software KNIME erhalten werden. Diese werden allerdings nur auf Grundlage einer chemischen Struktur der jeweiligen Reinkomponente berechnet, somit kann die vorliegende Konzentrationsabhängigkeit des Verdickers nicht berücksichtigt werden. Es wurde ein erster Versuch unternommen die Stoffeigenschaften, die einen linearen Verlauf zeigten, über eine lineare Regression als Trend zu berücksichtigen und so eine Korrelation zu den Stoffdaten zu ermöglichen und zu untersuchen. Der folgende lineare Trend in Abbildung 8 zeigt die Gleichung und das Bestimmungsmaß für die Eigenschaft Ruhepenetration im Rahmen der Grundmatrix. Die Auftragungen der verbleibenden Eigenschaften mit Trendlinien und Bestimmtheitsmaß befinden sich im Anhang unter Kapitel 6.

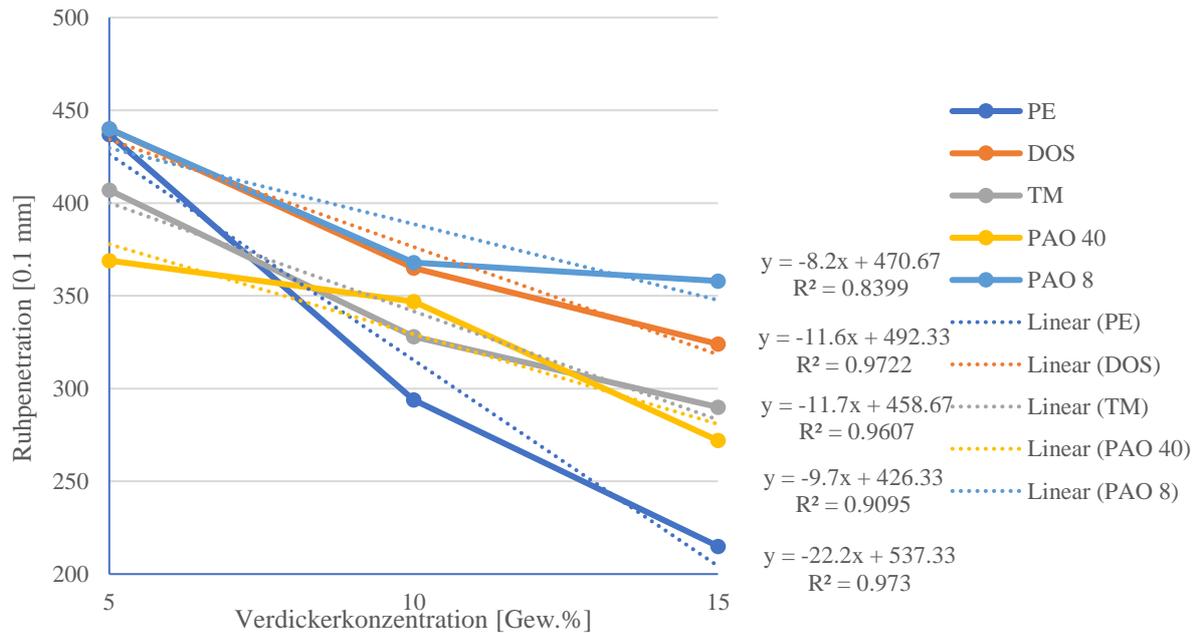


Abbildung 8: Trendverläufe der Ruhpenetration in verschiedenen Grundölen.

Für die Ruhpenetration zeigt sich in allen Grundölen ein linearer Trend. Grundsätzlich sind auch nichtlineare Trends denkbar, dies kann bei drei Datenpunkten nicht ausgeschlossen werden. In diesem Fall trifft allerdings ein linearer Trend am besten auf die Kurvenverläufe zu. Das Bestimmtheitsmaß liegt für die Ester-Grundöle DOS, TM und PE über 0.96. Die unpolaren PAO's zeigen ein leicht schwächeres Bestimmtheitsmaß. Die Steigungen der Trends liegen bis auf das PE Grundöl in ähnlichen Bereichen, wobei eine leichte Tendenz dazu besteht, dass die Stärke der Steigung mit der Polarität des Grundöls zunimmt. Für das PE Grundöl zeigt sich eine etwa doppelt so starke Steigung mit steigender Verdickerkonzentration. Bei den übrigen aufgeführten Eigenschaften ist ebenfalls ein grober linearer Trend erkennbar, lediglich die Nachgebrenze, die Fließgrenze und der Reibmoment folgten diesem Trend nicht und wurden daher zunächst in diesem Ansatz nicht weiter berücksichtigt. Grundsätzlich sollte beachtet werden, dass bei nur drei Verdickerkonzentrationen das Bestimmtheitsmaß fehlerbehaftet sein kann. In Tabelle 8 sind die Steigungen der linearen Trendkurven für alle Grundöle dargestellt.

Tabelle 8: Steigungen der linearen Trendkurven für ausgewählte Eigenschaften.

| Eigenschaft: | PE | DOS | TM | PAO40 | PAO8 |
|-------------------|--------|--------|--------|--------|--------|
| Ruhpenetration | -22.2 | -11.6 | -11.7 | -9.7 | -8.2 |
| Walkpenetration | -21.3 | -10.8 | -10.2 | -9.8 | -7.1 |
| Tropfpunkt | -0.5 | 0.7 | 1.5 | 1.9 | 0 |
| Ölabscheidung 18h | -0.104 | -0.765 | -0.256 | -0.132 | -0.484 |
| Speichermodul | 3936 | 2999 | 6972 | 3399 | 1260 |
| Verlustmodul | 849 | 534 | 1142 | 476 | 157 |
| Kreuzungspunkt | 174 | 205 | 863 | 292 | 142 |

Es wurde dann geprüft, ob ein Zusammenhang zwischen der Steigung der Trendkurve und den molekularen Deskriptoren besteht. In der folgenden Abbildung 9 ist exemplarisch der Datenfluss in KNIME dargestellt.

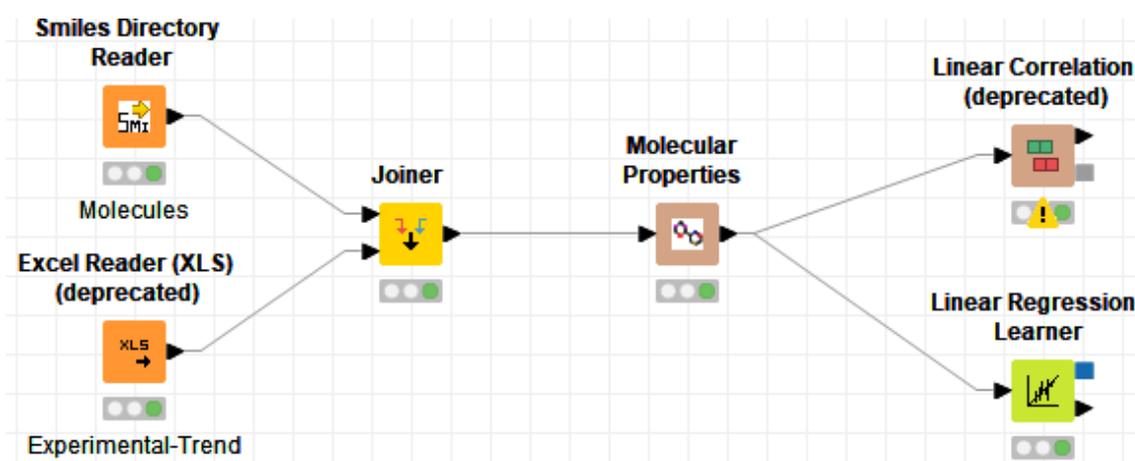


Abbildung 9: Typischer Datenfluss zur Datenkorrelation in KNIME.

Die im *Smiles*-Format eingelesenen Moleküle werden über eine *Joiner*-Einheit mit den experimentellen Trends vereint bzw. ihnen zugeordnet. Anschließend kommt es zur Berechnung der molekularen Deskriptoren über die CDK-Erweiterung und zur linearen Datenkorrelation bzw. Regression. Die Korrelationsmatrix (vgl. Abbildung 10) ist eine anschauliche Möglichkeit, um

Korrelationen zu erkennen, dabei signalisieren starke Blautöne eine positive- und starke Rotöne eine negative Korrelation.

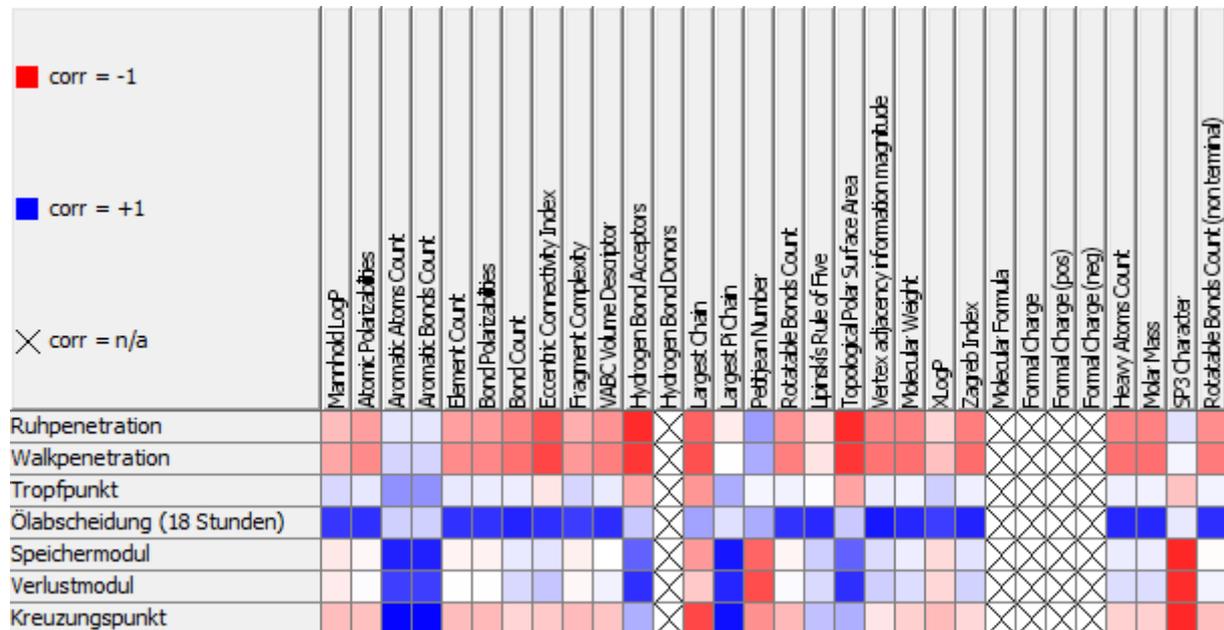


Abbildung 10: Korrelationsmatrix für lineare Trends und KNIME Deskriptoren.

Auf den ersten Blick lassen sich viele Korrelationen finden, allerdings sollte dabei die Datenmenge und Qualität beachtet werden. Denn einige Deskriptoren können nicht berechnet werden, sind gleich null oder es ergibt sich für alle Moleküle der gleiche Wert. Für den Deskriptor „Largest Pi Chain“ z.B. ergibt sich für die PAO's der Wert null, während die Grundöle PE und DOS beide den Wert drei bekommen. Somit können die Systeme mit diesem Deskriptor nicht unterschieden werden und es sind keine Rückschlüsse auf Korrelationen sinnvoll. Schließlich lässt sich mit den relevanten Deskriptoren (vgl. Abbildung 11), außer für den Tropfpunkt, mindestens eine stärkere Korrelation zu den Schmierfetteigenschaften finden.

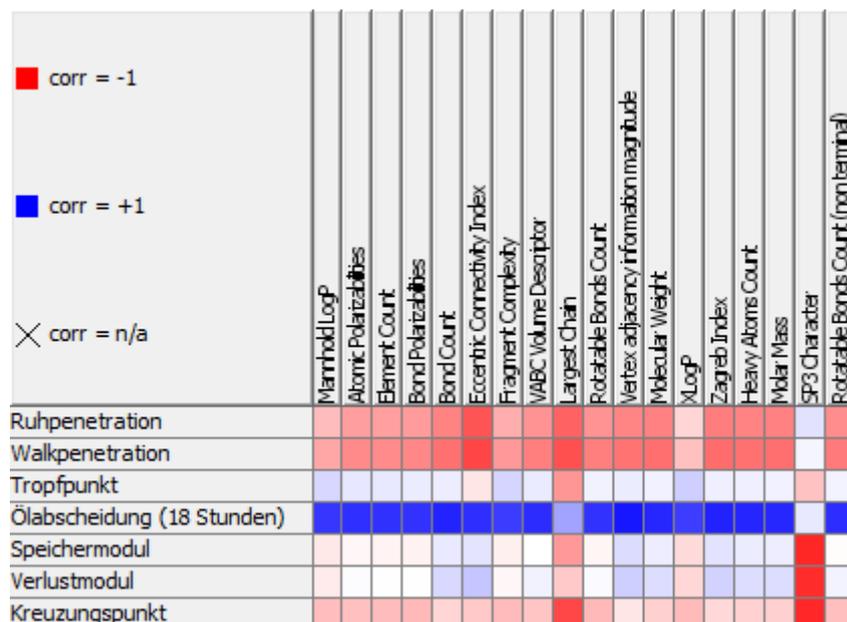


Abbildung 11: Korrelationsmatrix für lineare Trends mit relevanten KNIME Deskriptoren.

Die stärkste Korrelation ergibt sich für die Ölabscheidung nach 18 Stunden und dem „Vertex adjacency information magnitude“ mit einem Korrelationskoeffizienten von 0.91. Der topologische Deskriptor „*vAdjMa*“ berechnet sich nach:

$$vAdjMa = 1 + \log_2 \cdot m \quad (4.1.1)$$

Mit m wird die Anzahl der Bindungen, an denen kein Wasserstoff beteiligt ist, berücksichtigt. Somit muss auch das Molekulargewicht entscheidend sein, dies ist ebenfalls in der Korrelationsmatrix (vgl. Abbildung 11) erkennbar. Eine weitere Erkenntnis, die aus Abbildung 11 hervorgeht, ist, dass z.B. ein geringer sp^3 -Hybridisierungs-Charakter eher zu hohen Verlustmodul-Trends führt, dies scheint im Hinblick auf das Verhalten der PAO's plausibel (vgl. Tabelle 2).

Entwicklung der COSMO-LUB Deskriptoren

Ein weiterer Ansatz war, Wechselwirkungsenergien, z.B. zwischen Verdicker und Grundöl, als Deskriptoren zu verwenden. Im Schmierstoffsystem treten zwischen allen beteiligten Komponenten intramolekulare Wechselwirkungen auf. Weiterhin interagieren Verdickermoleküle mit anderen Verdickermolekülen, dies stellt die stärkste Wechselwirkung dar und ist für das Verdickernetzwerk verantwortlich. Das darin enthaltene Grundöl wechselwirkt wiederum mit den Verdickermolekülen und sich selbst. Um Deskriptoren zu erhalten, müssen die

Wechselwirkungen quantifiziert werden. Mit quantenchemischen Methoden könnten die elektronischen Strukturen der Moleküle berechnet werden und schließlich über Dimerbildungen zu Wechselwirkungsenergien führen. Die Energien wären allerdings stark von den Startstrukturen abhängig und der Berechnungs- bzw. Bearbeitungsprozess sehr zeitaufwendig. Wird angenommen, dass vor allem die elektronischen Wechselwirkungen der Moleküle für die Schmierstoffeigenschaften verantwortlich sind, können die Wechselwirkungsenergien vereinfacht über den Coulomb-Term der Kraftfeldmethoden berechnet werden.

Als Ladungen q können Atomladungen und Abschirmladungen getestet werden. Als Input für die Berechnung der Wechselwirkungen ergibt sich eine Liste mit Atomladungen aus einer DFT-Rechnung auf B3LYP/6-311G(d,p)-Basis oder eine Liste mit Abschirmungsladungen auf COSMO-Basis (C-PCM Modell). Zuvor erfolgt in jedem Fall eine grobe, aber schnelle Geometrieoptimierung auf molekularmechanischer Basis (MM2) und auf einem niedrigen HF-Niveau (HF/STO-3G) in einer quantenchemischen Rechnung. Die so erhaltenen voroptimierten elektronischen Strukturen sind grob zuverlässig, wobei der mitzuberechnende Berechnungs- und Bearbeitungsprozess geringgehalten wurde.

Zunächst werden die verschiedenen Input Varianten bewertet. Es zeigt sich z.B. für die ersten 10 Atome des PAO8's (vgl. Tabelle 9), dass teilweise starke negative Atomladungen für die Kohlenstoffatome auftreten (vgl. C1). Die in der Realität von den Wasserstoffen abgeschirmten Kohlenstoffe würden nach dem jetzigen Modell ohne 3D-Informationen eine starke Wechselwirkung suggerieren. Mit der Abschirmladung oder der Summierung der Wasserstoffatomladung in die schwereren Atome, die ebenfalls mit dem DFT-Output vorhanden sind, würde neben den Abschirmungsladungen ein sinnvollerer Input für dieses Modell zur Verfügung stehen als mit den klassischen Atomladungen.

Tabelle 9: Abschirmungsladung und Atomladung für zehn Kohlenstoffatome des Grundöls PAO8.

| PAO8: | | | |
|-------|---------------------|-------------|----------------------|
| Atom: | Abschirmungsladung: | Atomladung: | Atomladung (ohne H): |
| C1 | 0.05 | -0.31 | 0.01 |
| C2 | 0.02 | -0.23 | -0.01 |
| C3 | 0.02 | -0.21 | 0.00 |
| C4 | 0.02 | -0.21 | 0.00 |
| C5 | 0.02 | -0.21 | 0.00 |

| | | | |
|-----|------|-------|-------|
| C6 | 0.02 | -0.21 | 0.00 |
| C7 | 0.02 | -0.21 | 0.01 |
| C8 | 0.02 | -0.19 | 0.02 |
| C9 | 0.00 | -0.20 | -0.07 |
| C10 | 0.05 | -0.29 | 0.03 |

Mit den beiden Input-Varianten können dann über das oben beschriebene Modell binäre Energiewechselwirkungswerte berechnet werden (vgl. Tabelle 10). Um diese anschaulicher vergleichen zu können wurden sie mit dem Faktor 10^6 multipliziert. Außerdem dienen sie nur zu Korrelationszwecken und werden als einheitenlos betrachtet. Es gilt je negativer der Wert, desto stärker die Wechselwirkung.

Tabelle 10: Energiewechselwirkungswerte für die Inputvarianten Atomladung und Abschirmungsladung.

| System: | Energiewechselwirkungswerte: | |
|--------------|------------------------------|---------------------------|
| | Input Atomladungen (ohne H): | Input Abschirmungsladung: |
| DU_DU: | -3.261 | -1.252 |
| DU_PAO40: | -1.277 | -2.578 |
| DU_PAO8: | -0.507 | -0.995 |
| DU_PE: | -6.751 | -2.701 |
| DU_DOS: | -3.153 | -1.085 |
| DU_TM: | -4.592 | -1.333 |
| PAO40_PAO40: | -0.500 | -5.281 |
| PAO8_PAO8: | -0.079 | -0.792 |
| PE_PE: | -13.976 | -5.792 |
| DOS_DOS: | -3.048 | -0.939 |
| TM_TM: | -6.466 | -1.418 |

Im Falle von Atomladungen (ohne H) als Input, ist die Wechselwirkung zwischen dem Grundöl PE und seines Gleichen am stärksten. Auch die Wechselwirkung des Grundöls PE mit dem Verdicker, ist auffällig stark. Die Wechselwirkungen der PAO-Grundöle sind untereinander und mit dem Verdicker jeweils am schwächsten. Besonders die Verdicker-Verdicker-

Wechselwirkung ist relativ gering, obwohl hier die stärkste Bindung zu erwarten wäre, da sich Wasserstoffbrückenbindungen zwischen zwei Verdickern ausbilden können, die schließlich Grundlage für das Verdickernetzwerk sind. Ähnliche Ergebnisse zeigten sich mit den Abschirmungsladungen als Input. Hier ist die PAO40-PAO40-Wechselwirkung besonders stark, im Zusammenhang mit den Ergebnissen zu den PE-Wechselwirkungen lässt sich vermuten, dass die Molekülgröße bzw. Atomanzahl starken positiven Einfluss auf die Stärke der Wechselwirkung hat. Da keine 3D-Informationen mehr vorhanden sind und ein konstanter Radius angenommen wird, werden sich bei großen Molekülen auch verhältnismäßig viele Wechselwirkungen ergeben. Um für den Energiewechselwirkungswert zwischen zwei PAO40-Molekülen einen realistischeren Wert zu erhalten, kann somit eine Normalisierung auf die Summe oder das Produkt der Atomanzahlen (AZ) sinnvoll sein. Der Energiewechselwirkungswert wird dafür durch die Summe bzw. das Produkt geteilt (vgl. Tabelle 11).

Tabelle 11: Normierungsmöglichkeiten für die Energiewechselwirkungswerte.

| System: | Input Atomladungen (ohne H): | | Input Abschirmungsladungen: | |
|--------------|------------------------------|----------|-----------------------------|----------|
| | AZ+AZ: | AZ*AZ: | AZ+AZ: | AZ*AZ: |
| DU_DU: | -0.0236 | -0.00068 | -0.0091 | -0.00026 |
| DU_PAO40: | -0.0037 | -0.00007 | -0.0076 | -0.00014 |
| DU_PAO8: | -0.0027 | -0.00006 | -0.0052 | -0.00012 |
| DU_PE: | -0.0224 | -0.00042 | -0.0089 | -0.00017 |
| DU_DOS: | -0.0212 | -0.00057 | -0.0073 | -0.00020 |
| DU_TM: | -0.0283 | -0.00072 | -0.0082 | -0.00021 |
| PAO40_PAO40: | -0.0009 | -0.00001 | -0.0097 | -0.00007 |
| PAO8_PAO8: | -0.0003 | -0.00001 | -0.0032 | -0.00005 |
| PE_PE: | -0.0300 | -0.00026 | -0.0124 | -0.00011 |
| DOS_DOS: | -0.0191 | -0.00048 | -0.0059 | -0.00015 |
| TM_TM: | -0.0348 | -0.00075 | -0.0076 | -0.00016 |

Mit den Atomladungen (ohne H) als Input zeigen sich nun deutlich geringere und somit realistischere Werte für die Wechselwirkungen der PAO's. Die Verdicker-Verdicker-Wechselwirkung ist allerdings mit beiden Normalisierungsmöglichkeiten nach wie vor nicht die stärkste Wechselwirkung. Bei den Abschirmungsladungen als Input ergibt sich mit der Normierung auf

das Produkt der Atomanzahl erstmals die Verdicker-Verdicker-Wechselwirkung als knapp stärkste Wechselwirkung im System. Auch die PAO-Wechselwirkungen sind hier im Vergleich zu den polaren Verbindungen gering. Im Verhältnis zu den Verdicker-Öl-Wechselwirkungen sind die Öl-Öl-Wechselwirkungen aber auch hier noch etwas zu stark, so ergibt sich für die TM-TM-Wechselwirkung fast die gleiche Wechselwirkungsstärke wie für das Verdicker-PE-System.

Somit stellt sich der Input für die Methode als nicht optimal dar. Eine weitere Möglichkeit des Inputs ergibt sich durch die Nutzung von Sigma-Profilen. Anstelle der Abschirmungsladungen werden die Segmentflächen nach COSMO-RS mit der Ladung multipliziert und durch das COSMO-Volumen geteilt (vgl. Kapitel 3). In Tabelle 12 sind die Ergebnisse mit den verschiedenen Input Varianten dargestellt. Das beste Resultat liefert der Sigma-Profil basierte Ansatz. Die Verdicker-Verdicker-Wechselwirkung ist mit Abstand die stärkste Wechselwirkung. Die Verdicker-Öl-Wechselwirkungen sind stärker als die Öl-Öl-Wechselwirkungen und auch die unpolaren PAO's zeigen die schwächsten Wechselwirkungen. Somit bilden die Wechselwirkungsstärken schließlich korrekt ab, was in Bezug auf die Molekülstrukturen chemisch zu erwarten wäre.

Tabelle 12: Energiewechselwirkungswerte für alle Input Varianten.

| System: | Energiewechselwirkungswerte: | | |
|--------------|------------------------------|---------------------------|-----------------------------|
| | Input Atomladungen (ohne H): | Input Abschirmungsladung: | Input Sigma-Profil basiert: |
| DU_DU: | -3.261 | -1.252 | -4.156 |
| DU_PAO40: | -1.277 | -2.578 | -1.808 |
| DU_PAO8: | -0.507 | -0.995 | -1.857 |
| DU_PE: | -6.751 | -2.701 | -2.538 |
| DU_DOS: | -3.153 | -1.085 | -2.920 |
| DU_TM: | -4.592 | -1.333 | -2.833 |
| PAO40_PAO40: | -0.500 | -5.281 | -0.786 |
| PAO8_PAO8: | -0.079 | -0.792 | -0.830 |
| PE_PE: | -13.976 | -5.792 | -1.547 |
| DOS_DOS: | -3.048 | -0.939 | -2.043 |
| TM_TM: | -6.466 | -1.418 | -1.924 |

Um die erhaltenen Energiewechselwirkungswerte für Korrelationen nutzen zu können, muss weiterhin die Konzentrationsabhängigkeit des Verdickers berücksichtigt werden. Welche der Wechselwirkungen kommen im System vor und wie werden sie bei einem bestimmten Gehalt an Verdicker gewichtet? Die intramolekularen Wechselwirkungen können durch den Verlust der 3D-Informationen im Laufe des Erhalts der Sigma-Profile nicht berücksichtigt werden. Es ergibt sich eine Art Gesamtwechselwirkung $E(Gesamt)$, die sich aus der Summe von Verdicker-Verdicker-Wechselwirkung $DU-DU-WW$, Verdicker-Öl-Wechselwirkung $DU-OIL-WW$ und Öl-Öl-Wechselwirkung $OIL-OIL-WW$ erhalten lässt und jeweils mit dem Stoffmengenanteil n gewichtet wird:

$$E(Gesamt) = (n_{DU} \cdot n_{DU} \cdot DU-DU-WW) + (n_{DU} \cdot n_{OIL} \cdot DU-OIL-WW) + (n_{OIL} \cdot n_{OIL} \cdot OIL-OIL-WW) \quad (4.1.2)$$

Es ergeben sich die konzentrationsabhängigen Energiewechselwirkungswerte in folgender Tabelle 13:

Tabelle 13: Konzentrationsabhängige Energiewechselwirkungswerte für die Grundmatrix.

| System: | Gesamt-WW: | DU-DU-WW: | DU-OIL-WW: | OIL-OIL-WW: |
|-------------|------------|-----------|------------|-------------|
| DU-PAO40-15 | -1.210 | -0.458 | -0.401 | -0.351 |
| DU-PAO40-10 | -1.021 | -0.236 | -0.328 | -0.456 |
| DU-PAO40-5 | -0.869 | -0.069 | -0.203 | -0.596 |
| DU-PAO8-15 | -0.968 | -0.137 | -0.276 | -0.556 |
| DU-PAO8-10 | -0.901 | -0.062 | -0.199 | -0.639 |
| DU-PAO8-5 | -0.854 | -0.016 | -0.108 | -0.730 |
| DU-PE-15 | -1.695 | -0.428 | -0.553 | -0.713 |
| DU-PE-10 | -1.586 | -0.219 | -0.449 | -0.919 |
| DU-PE-5 | -1.527 | -0.063 | -0.275 | -1.188 |
| DU-DOS-15 | -1.943 | -0.086 | -0.359 | -1.498 |
| DU-DOS-10 | -1.961 | -0.038 | -0.252 | -1.671 |
| DU-DOS-5 | -1.995 | -0.009 | -0.133 | -1.853 |
| DU-TM-15 | -1.846 | -0.130 | -0.413 | -1.303 |

| | | | | |
|----------|--------|--------|--------|--------|
| DU-TM-10 | -1.849 | -0.059 | -0.298 | -1.492 |
| DU-TM-5 | -1.874 | -0.015 | -0.161 | -1.699 |

Die stärkste Verdicker-Öl-Wechselwirkung ergibt sich für das System „DU-PE-15“ und die schwächste für das System „DU-PAO8-5“. Erstaunlich stark im Vergleich zu den Estersystemen ist die Verdicker-Öl-Wechselwirkung im PAO40-System, dies kann an der Berücksichtigung der Molmengen liegen. Erwartungsgemäß nehmen die Verdicker-Öl-Wechselwirkungen und Verdicker-Verdicker-Wechselwirkungen in jedem System mit steigendem Verdickergehalt zu, während die Öl-Öl-Wechselwirkung abnimmt. Die Gesamt-Wechselwirkung allerdings wird nur in den Systemen mit den Grundölen DOS und TM mit steigendem Verdickergehalt geringer. Hier zeigt sich die stärkste Gesamt-Wechselwirkung somit für das System DU-DOS-5. Ursache dafür ist vermutlich die relativ geringe molare Masse und die relativ hohe Öl-Öl-Wechselwirkung, die für die Gesamt-Wechselwirkung aller Systeme, bis auf das System DU-PAO40-15, klar dominant ist.

Um weitere Deskriptoren für Korrelationsansätze zu erhalten, wurden die Sigma-Profile der Verbindungen nach Wechselwirkungen geclustert. Es wurden dazu Bereiche des Sigma-Profils nach Polarität definiert. Die Flächenanteile des Sigma-Profils werden relativ zur Gesamtfläche berechnet, so ergibt sich mit einer Ladung von -0.040 bis $-0.011 \text{ e}/\text{Å}^2$ der H-Donor-Anteil und von -0.010 bis $-0.004 \text{ e}/\text{Å}^2$ der Polar-Positiv-Anteil. Es folgt der Unpolar-Anteil (bis $+0.004 \text{ e}/\text{Å}^2$), der Polar-Negativ-Anteil (bis $+0.010 \text{ e}/\text{Å}^2$) und schließlich der H-Akzeptor-Anteil (bis $+0.040 \text{ e}/\text{Å}^2$). Um die Konzentrationsabhängigkeit bzw. ein Gemisch zu beschreiben, werden die Flächen mit der molaren Masse gewichtet und bei einer bestimmten Ladung summiert und es ergeben sich die Deskriptoren der Form „H-Donor (from mixed SP)“. Die Deskriptoren ergeben für die Grundmatrix die in folgender Tabelle 14 dargestellten Werte.

Tabelle 14: Geclusterte gemischte Sigma-Profile der Grundmatrix.

| System: | H-Donor (mSP): | Polar(+) (mSP): | Unpolar (mSP): | Polar(-) (mSP): | H-Acc (mSP): |
|-------------|----------------|-----------------|----------------|-----------------|--------------|
| DU-PAO40-15 | 0.0055 | 0.0966 | 0.8681 | 0.0229 | 0.0069 |
| DU-PAO40-10 | 0.0037 | 0.0895 | 0.8840 | 0.0182 | 0.0045 |
| DU-PAO40-5 | 0.0020 | 0.0825 | 0.8998 | 0.0135 | 0.0023 |
| DU-PAO8-15 | 0.0048 | 0.0947 | 0.8733 | 0.0212 | 0.0061 |

| | | | | | |
|------------|--------|--------|--------|--------|--------|
| DU-PAO8-10 | 0.0031 | 0.0883 | 0.8876 | 0.0169 | 0.0040 |
| DU-PAO8-5 | 0.0016 | 0.0821 | 0.9016 | 0.0128 | 0.0020 |
| DU-PE-15 | 0.0057 | 0.1605 | 0.7700 | 0.0363 | 0.0275 |
| DU-PE-10 | 0.0040 | 0.1570 | 0.7802 | 0.0324 | 0.0264 |
| DU-PE-5 | 0.0023 | 0.1536 | 0.7903 | 0.0287 | 0.0252 |
| DU-DOS-15 | 0.0052 | 0.2108 | 0.7028 | 0.0432 | 0.0380 |
| DU-DOS-10 | 0.0034 | 0.2099 | 0.7097 | 0.0397 | 0.0373 |
| DU-DOS-5 | 0.0017 | 0.2089 | 0.7165 | 0.0362 | 0.0367 |
| DU-TM-15 | 0.0062 | 0.2041 | 0.7050 | 0.0504 | 0.0342 |
| DU-TM-10 | 0.0044 | 0.2027 | 0.7125 | 0.0470 | 0.0334 |
| DU-TM-5 | 0.0026 | 0.2013 | 0.7200 | 0.0437 | 0.0325 |

Es ist erkennbar, dass mit sinkendem Verdickergehalt der Unpolar-Anteil wächst, da der Verdicker vor allem polar ist. Der größte H-Donor-Anteil ist für das System DU-TM-15 gegeben, was durch die kleine Molekülgröße des Esters erklärt werden kann. Im Bereich von „Polar(+)“ und „Polar(-)“ sind sinnvollerweise die DU-PAO-Systeme mit geringen bzw. die DU-Ester-Systeme mit höheren Anteilen vertreten.

Es wurden ebenfalls alle Sigma-Profile der reinen Verbindungen der Grundmatrix geclustert (vgl. Tabelle 15).

Tabelle 15: Geclustertes Sigma-Profil des Verdickers und der Grundöle der Grundmatrix.

| Verbindung: | H-Donor: | Polar(+): | Unpolar: | Polar(-): | H-Acc: |
|-------------|----------|-----------|----------|-----------|--------|
| DU | 0.0364 | 0.1858 | 0.5966 | 0.1277 | 0.0535 |
| PAO40 | 0.0002 | 0.0331 | 0.9501 | 0.0166 | 0.0000 |
| PAO8 | 0.0000 | 0.0332 | 0.9501 | 0.0167 | 0.0000 |
| PE | 0.0003 | 0.1012 | 0.8426 | 0.0284 | 0.0274 |
| DOS | 0.0000 | 0.1478 | 0.7787 | 0.0330 | 0.0405 |
| TM | 0.0000 | 0.1467 | 0.7768 | 0.0385 | 0.0380 |

Der Verdicker hat als einzige Verbindung signifikante H-Donor- und H-Akzeptor-Flächen, die zur Ausbildung von Wasserstoffbrückenbindungen führen. Die PAO's sind großflächig

unpolar, während die drei Ester geringe Flächen Polar-Negativ-Anteile, sowie etwa 15% Polar-Positiv-Anteile besitzen, was durch die Carbonylgruppen erklärt werden kann. Die geringen H-Donor-Anteile für PAO40 und PE müssten auf die scharfen Grenzen der Clusterung zurückzuführen sein, denn hier sollten höchstens im Fall von PE geringe Aciditäten auftreten, die jedoch nicht für die Ausbildung von Wasserstoffbrückenbindungen reichen dürften.

Somit ergeben sich insgesamt acht Deskriptoren (vgl. Tabelle 13 und Tabelle 14), die eine Konzentrationsabhängigkeit des Verdickers enthalten und für Korrelationen mit den experimentellen Daten genutzt werden können.

4.2 Die Grundmatrix

Die in Kapitel 3.3 dargestellte COSMO-LUB Methode liefert verschiedene Deskriptoren für eine Korrelation zu den experimentellen Daten. Das Ergebnis einer linearen Korrelation für die Daten der Grundmatrix ist in folgender Abbildung 12 dargestellt.

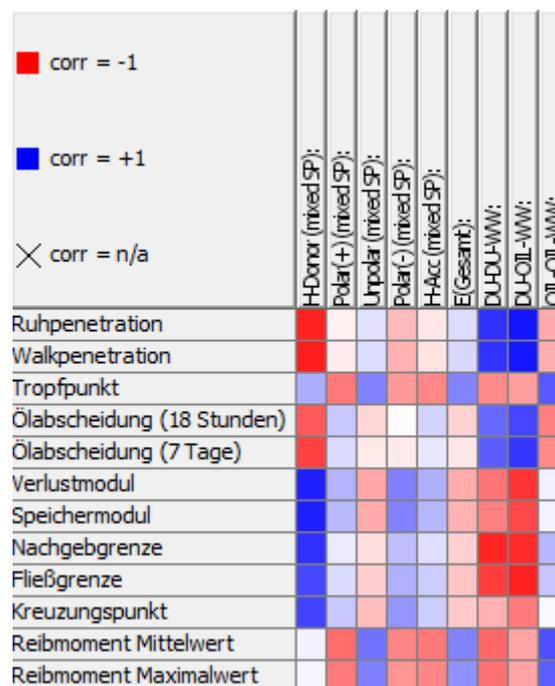


Abbildung 12: Lineare Korrelationsmatrix für die Grundmatrix.

In der folgenden Tabelle 16 sind alle Korrelationskoeffizienten dargestellt. Für die Eigenschaft Walkpenetration ergeben sich die stärksten Korrelationen mit den Deskriptoren „H-Donor

mixed SP“ (-0.89), „DU-DU-WW“ (0.81) und „DU-OIL-WW“ (0.91). Eine besonders starke Verdickung tritt also in Systemen auf, in denen sowohl Verdicker als auch Grundöl eine große H-Donor-Fähigkeit besitzen. Zusätzlich wirkt sich eine starke Wechselwirkung nach COSMO-LUB zwischen den Verdickermolekülen und zwischen Verdicker- und Basisöl-Molekülen positiv auf die Verdickung aus. Bis auf die Eigenschaften Tropfpunkt und die beiden Reibmomente, die sonst nur mäßig starke Korrelationen zu fast allen Deskriptoren zeigen, scheinen die drei oben genannten Deskriptoren auch für alle anderen Eigenschaften sehr relevant zu sein.

Tabelle 16: Korrelationskoeffizienten der linearen Korrelationsmatrix für die Grundmatrix.

| | H-Donor (mixed SP): | Polar(+) (mixed SP): | Unpolar (mixed SP): | Polar(-) (mixed SP): | H-Acc (mixed SP): | E(Gesamt): | DU-DU- WW: | DU-OIL- WW: | OIL-OIL- WW: |
|-------------|------------------------|-------------------------|------------------------|-------------------------|----------------------|------------|---------------|----------------|-----------------|
| „PU“ | -0.876 | -0.059 | 0.116 | -0.271 | -0.099 | 0.138 | 0.807 | 0.918 | -0.331 |
| „PW“ | -0.887 | -0.078 | 0.136 | -0.306 | -0.111 | 0.155 | 0.805 | 0.914 | -0.314 |
| „DP“ | 0.322 | -0.525 | 0.492 | -0.403 | -0.471 | 0.487 | -0.453 | -0.379 | 0.652 |
| „OS18h “ | -0.652 | 0.216 | -0.161 | -0.017 | 0.176 | -0.179 | 0.593 | 0.728 | -0.504 |
| „OS7d“ | -0.745 | 0.141 | -0.084 | -0.083 | 0.094 | -0.095 | 0.636 | 0.790 | -0.457 |
| „LM“ | 0.873 | 0.294 | -0.347 | 0.503 | 0.312 | -0.327 | -0.545 | -0.793 | 0.059 |
| „SM“ | 0.878 | 0.278 | -0.329 | 0.490 | 0.284 | -0.303 | -0.497 | -0.719 | 0.049 |
| „YP“ | 0.817 | 0.079 | -0.130 | 0.253 | 0.124 | -0.186 | -0.853 | -0.837 | 0.281 |
| „FP“ | 0.721 | 0.140 | -0.191 | 0.308 | 0.199 | -0.232 | -0.760 | -0.872 | 0.223 |
| „CP“ | 0.736 | 0.216 | -0.259 | 0.420 | 0.199 | -0.211 | -0.311 | -0.517 | 0.027 |
| „FT“ | 0.054 | -0.578 | 0.555 | -0.480 | -0.530 | 0.492 | -0.596 | -0.361 | 0.692 |
| „FTM“ | 0.041 | -0.519 | 0.496 | -0.421 | -0.475 | 0.436 | -0.562 | -0.362 | 0.633 |

Mit den KNIME-Einheiten „*Linear Regression Learner*“ und dem „*Regression Predictor*“ können dann nach einer (multiplen) linearen Regression experimentelle Daten auf Basis ausgewählter signifikanter Deskriptoren vorhergesagt werden. Der experimentelle Wert stellt dabei die abhängige y-Variable dar, die mittels der Deskriptoren als unabhängige x-Variablen erklärt wird. Das Konfidenzniveau betrug 95%. Zur Darstellung der Ergebnisse und Analyse der Regressionen wurden die experimentellen Daten der Grundmatrix gegen die jeweiligen Vorhersagen aufgetragen. Je dicker ein Datenpunkt dabei dargestellt ist, desto höher ist die Verdickerkonzentration. Eine erneute lineare Regression lieferte das Bestimmtheitsmaß als Maß für die Qualität der Vorhersage.

Mit den Deskriptoren „H-Donor mixed SP“ und „DU-OIL-WW“ können z.B. beide Penetrationen gut vorhergesagt werden (vgl. Abbildung 13 und Abbildung 14), das Bestimmtheitsmaß liegt in beiden Fällen bei fast 0.9 und es ist eindeutig ein steigender linearer Trend erkennbar. Bei einer mittleren und höheren Verdickerkonzentration haben die Datenpunkte kaum eine Abweichung von der Geraden, somit ist in diesem Bereich die Vorhersage besonders zutreffend. Für eine gute Vorhersagequalität sind in allen Beispielen vor allem zwei Kriterien entscheidend. Zum einen sollte ein möglichst guter linearer Trendverlauf, der unter Kapitel 4.1 diskutiert wurde, gegeben sein. Zum anderen müssen die verwendeten Deskriptoren eine starke Korrelation zur Eigenschaft aufweisen. Die genannten Punkte treffen auf beide Penetrationen zu.

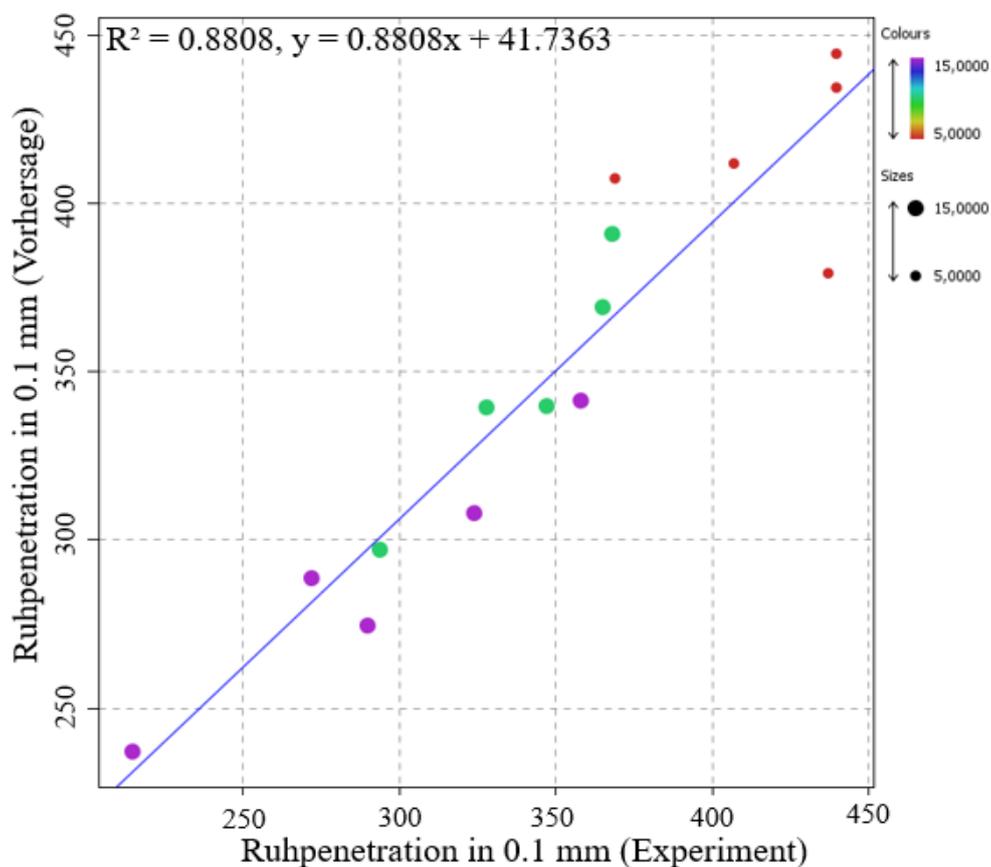


Abbildung 13: Lineare Regressionsanalyse: Ruhpenetration

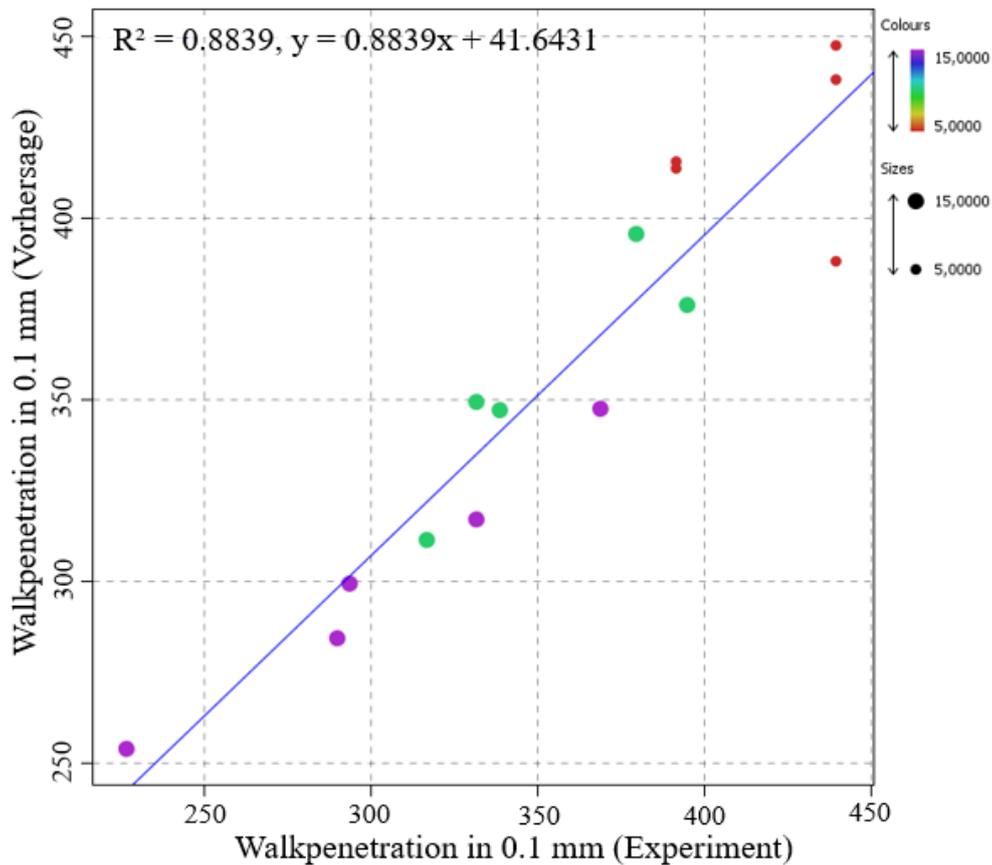


Abbildung 14: Lineare Regressionsanalyse: Walkpenetration

Für die Vorhersage des Tropfpunkts wurde nur der Deskriptor „OIL-OIL-WW“ verwendet. Ein lineares Modell scheint hier allerdings nicht zielführend, das Bestimmtheitsmaß ist mit 0.34 sehr gering (vgl. Abbildung 15). Während die experimentellen Daten einem groben linearen Trend folgten (vgl. Abbildung 35), konnte kein relevanter Deskriptor im Rahmen der linearen Korrelationsmatrix (vgl. Abbildung 12) gefunden werden. Um die Vorhersagequalität für den Tropfpunkt verbessern zu können, müssten weitere Deskriptoren verwendet werden, die stärkere Korrelationen zu den experimentellen Daten aufweisen.

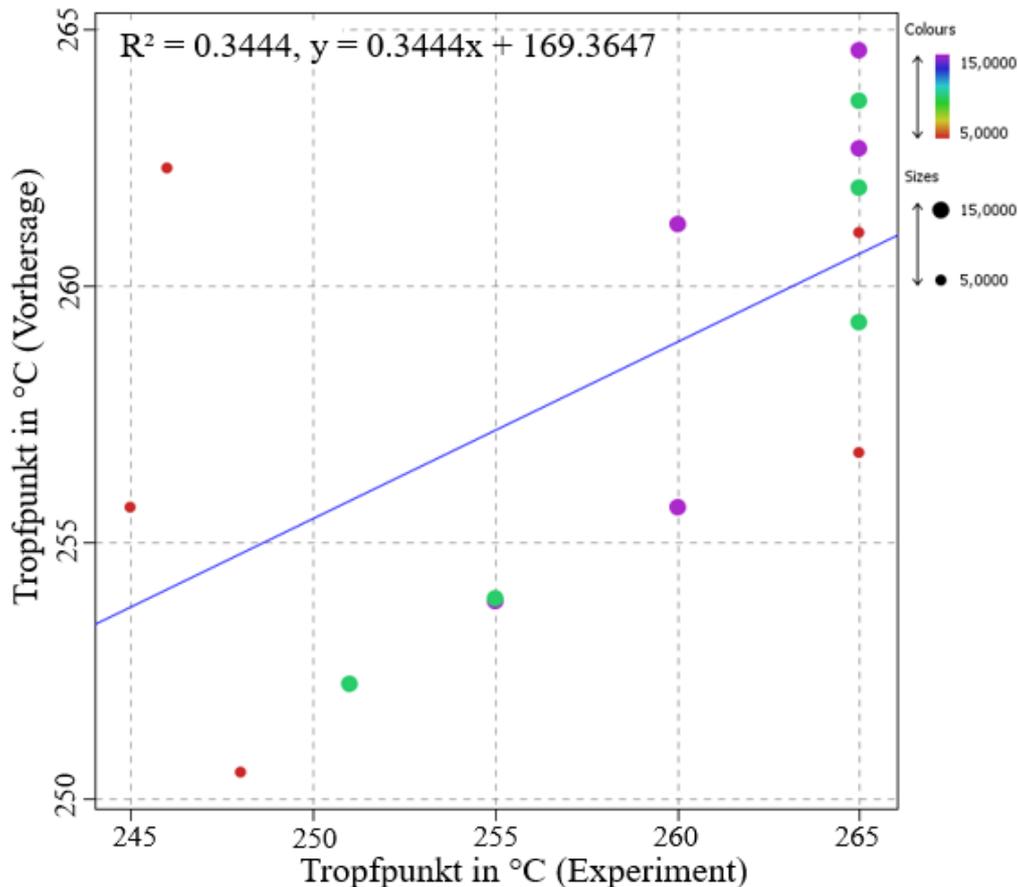


Abbildung 15: Lineare Regressionsanalyse: Tropfpunkt

Für die Vorhersage der Ölabscheidungen waren erneut die Deskriptoren „H-Donor mixed SP“ und „DU-OIL-WW“ relevant, allerdings zeigten sich auch hier keine richtigen linearen Trends bei der Auftragung der experimentellen Daten gegen die vorhergesagten Werte (vgl. Abbildung 16 und Abbildung 17). Ein linearer Trendverlauf der experimentellen Daten (vgl. Abbildung 36 und Abbildung 37), sowie stärkere Korrelationen (vgl. Abbildung 12) waren hier zwar gegeben, dennoch sorgte eine erzwungene Regression durch den Nullpunkt vermutlich für eine schlechte Vorhersagequalität. Es ergab sich laut einiger Vorhersagen zuvor eine negative Ölabscheidung, sodass der Nullpunkt zwingend in der Regression berücksichtigt werden musste. Alternativ kann definiert werden, dass eine negative Ölabscheidung vereinfacht als 0 Gew.% Ölabscheidung interpretiert werden muss. Grundsätzlich zeigte sich, dass eine starke Wechselwirkung nach COSMO-LUB zwischen Verdickermolekülen und Basisölmolekülen tendenziell zu einer geringen Ölabscheidung führt. Dieser Zusammenhang erscheint sinnvoll, da das Basisöl durch die besagte starke Wechselwirkung länger im Verdickernetzwerk gehalten werden kann.

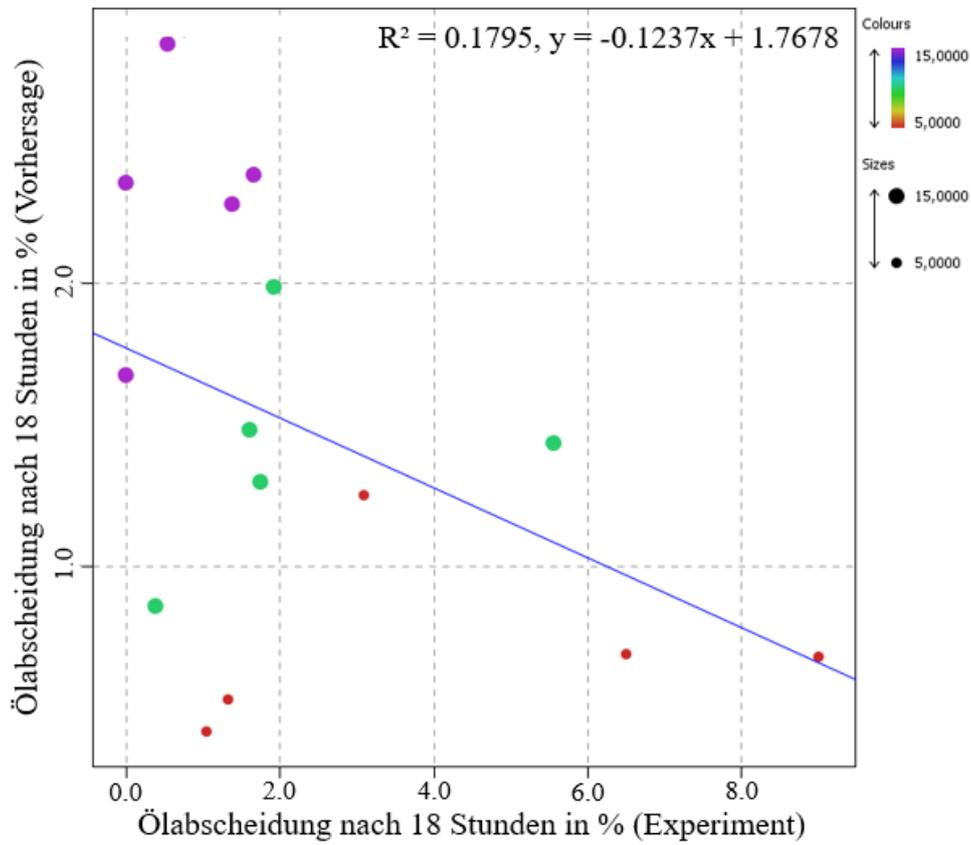


Abbildung 16: Lineare Regressionsanalyse: Ölabscheidung nach 18 Stunden

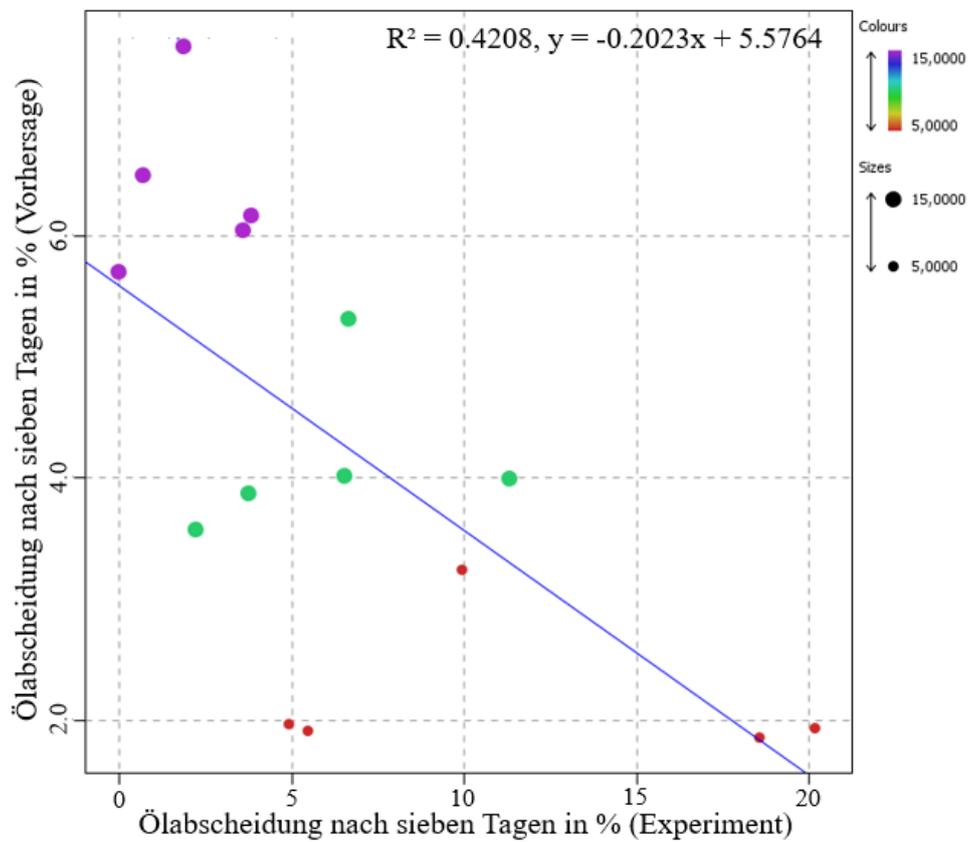


Abbildung 17: Lineare Regressionsanalyse: Ölabscheidung nach sieben Tagen

Das Verlust- und Speichermodul, sowie der Kreuzungspunkt wurden nur auf Grundlage des Deskriptors „H-Donor mixed SP“ vorhergesagt. Ein grober steigender Trend wird richtig vorhergesagt, allerdings scheint hier kein linearer Zusammenhang zu bestehen (vgl. Abbildung 18 bis Abbildung 20). Die mittleren Verdickerkonzentrationen werden am besten durch die Vorhersage wiedergegeben. Da ein exponentieller Zusammenhang besteht, der auch schon in den Trendverläufen der genannten Eigenschaften erkennbar ist (vgl. Abbildung 38, Abbildung 39 und Abbildung 42), kann durch die lineare Regression nur ein grober Trend der Eigenschaften vorhergesagt werden. Die Vorhersagequalität könnte durch eine nichtlineare Regression wahrscheinlich gesteigert werden.

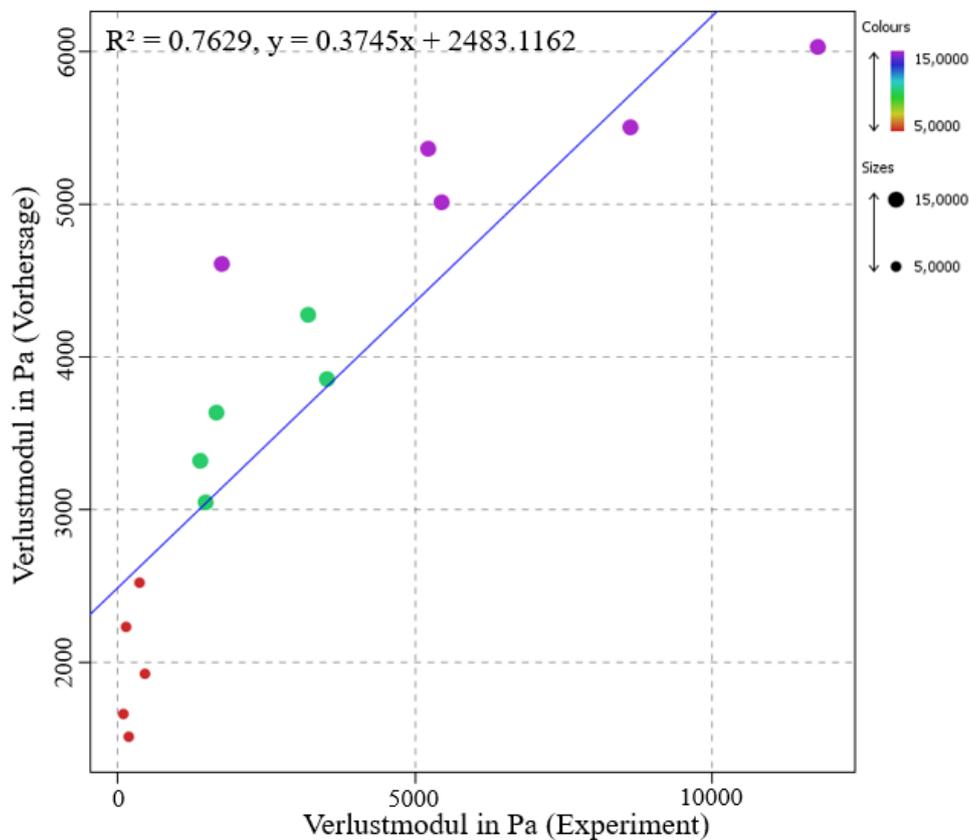


Abbildung 18: Lineare Regressionsanalyse: Verlustmodul

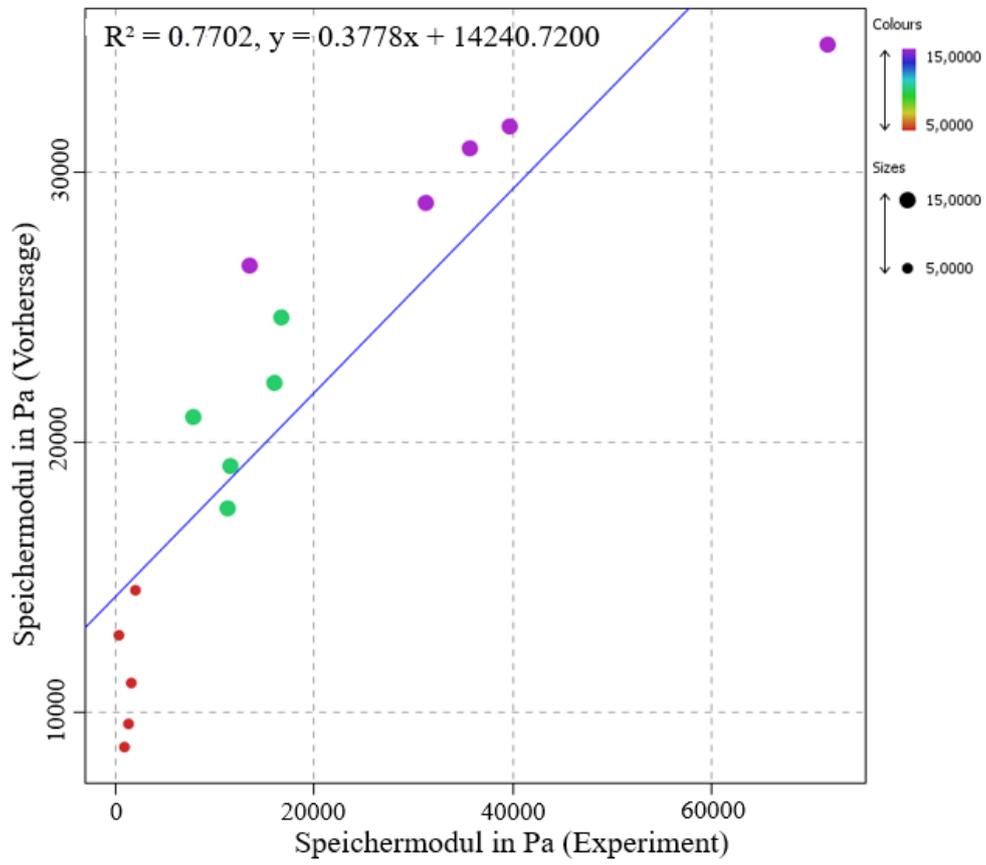


Abbildung 19: Lineare Regressionsanalyse: Speichermodul

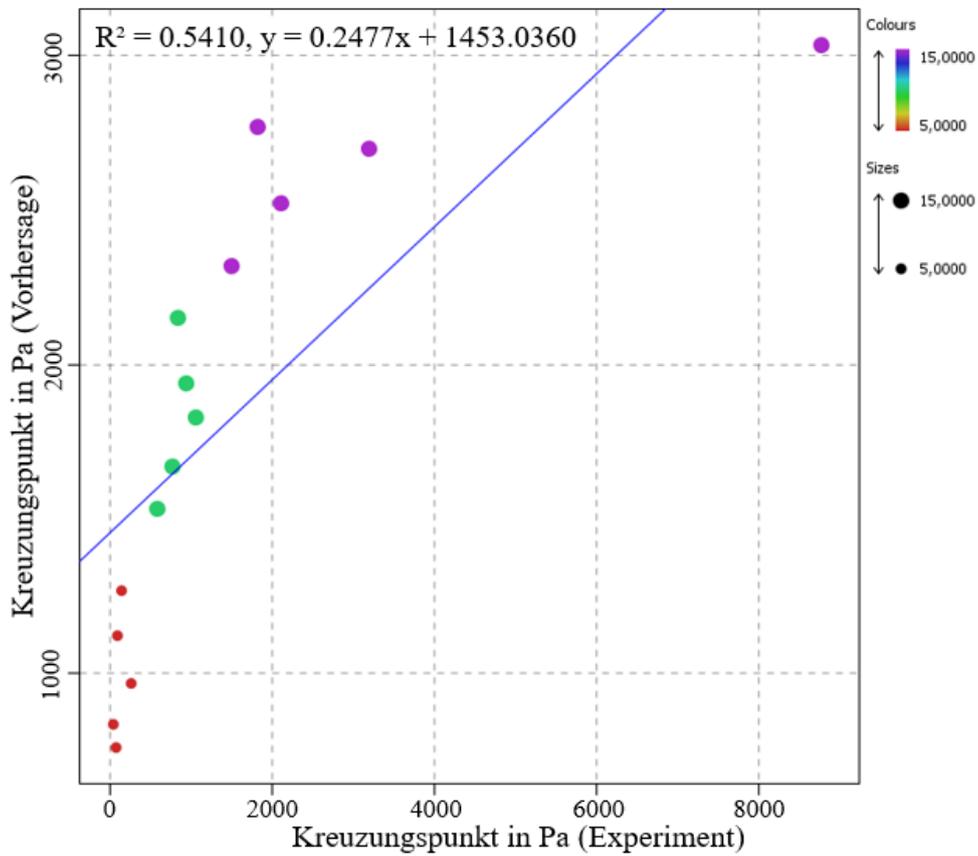


Abbildung 20: Lineare Regressionsanalyse: Kreuzungspunkt

Für die Vorhersage der Nachgebrenze wurden die Deskriptoren „DU-OIL-WW“ und „H-Donor mixed SP“ verwendet, während die Fließgrenze und der Reibmoment Mittelwert nur mit dem Deskriptor „DU-OIL-WW“ vorhergesagt wurden. Ein grober linearer Trend wird in allen drei Fällen korrekt beschrieben, das Bestimmtheitsmaß liegt in den ersten beiden Fällen bei etwa 0.75 und bei dem Reibmoment Mittelwert knapp unter 0.5 (vgl. Abbildung 45 bis Abbildung 47). Ein linearer Trendverlauf der experimentellen Daten war in allen Fällen kaum gegeben (vgl. Abbildung 41 und Abbildung 43), dennoch war eine moderate Vorhersagequalität durch die stärkeren negativen Korrelationskoeffizienten des Deskriptors „DU-OIL-WW“ mit der Nachgebrenze (-0.84) und der Fließgrenze (-0.87) gegeben. Es lässt sich eine Analogie zur Ölabscheidung feststellen, denn je schwächer die Wechselwirkung zwischen Verdicker und Grundöl ist, desto eher kann ein Fließverhalten erwartet werden. Ebenfalls günstig dafür wirkt sich auch eine niedrige Verdickerkonzentration aus. Der Reibmoment Mittelwert zeigt hingegen keine Abhängigkeit von der Verdickerkonzentration. Die Korrelationskoeffizienten waren hier nicht stark genug, sodass die Vorhersagequalität schlechter ausfällt.

Die stärksten Korrelationen und die besten Vorhersagequalitäten, konnten somit für die Ruhepenetration und die Walkpenetration erzielt werden. Die häufigsten verwendeten Deskriptoren waren „H-Donor mixed SP“ und „DU-OIL-WW“. Somit scheint die H-Donor-Fähigkeit und die berechneten Verdicker-Wechselwirkungen nach dem COSMO-LUB Modell eine zentrale Rolle für einige Schmierstoffeigenschaften wie der Penetration zu spielen. Weiterhin konnte die Verdicker-Öl-Wechselwirkung sinnvoll im Rahmen der Eigenschaften Ölabscheidung, Nachgeb- und Fließgrenze interpretiert werden. Eine nichtlineare Regression empfiehlt sich vor allem für die Eigenschaften Verlustmodul, Speichermodul und den Kreuzungspunkt. Die anderen Deskriptoren aus der Clusterung der Sigma-Profile zeigten nur sehr schwache Korrelationen und wurden somit nicht verwendet. Auch die Gesamt-Wechselwirkung $E(\text{Gesamt})$ als Summe der einzelnen Wechselwirkungen nach COSMO-LUB war nicht relevant.

4.3 Anwendungen auf drei neue Verdickersysteme

Anhand experimenteller Daten zu drei neuen Verdickern (vgl. Abbildung 54 bis Abbildung 56), soll getestet werden, inwiefern die Ergebnisse auf neue Systeme übertragbar sind.

Wird die entwickelte COSMO-LUB Methodik analog zu Kapitel 4.2 angewandt, ergeben sich für die genannten Deskriptoren bei einem Bestimmtheitsmaß von 0.88 folgende Vorhersagen

(vgl. Tabelle 17) als Extrapolation für die Walkpenetration. Die fehlenden Werte bei einem Verdickergehalt von 5 Gew.% sind auf eine bereits ausschließlich flüssige Probe zurückzuführen.

Tabelle 17: Modellvorhersage der Eigenschaft Walkpenetration für die neuen Verdickersysteme und experimentelle Daten im Vergleich.

| System: | Walkpenetration in 0.1 mm: | | Abweichung: |
|---------------------|----------------------------|-------------|-------------|
| | Vorhersage Modell: | Experiment: | |
| DU_18_7aryl-PAO8-15 | 383 | 323 | 15.7% |
| DU_18_7aryl-PAO8-10 | 421 | 431 | -2.4% |
| DU_18_7aryl-PAO8-5 | 461 | | |
| DU_18_7aryl-TM-15 | 332 | 313 | 5.7% |
| DU_18_7aryl-TM-10 | 382 | 413 | -8.1% |
| DU_18_7aryl-TM-5 | 435 | | |
| Li-12-HSA-PAO40-15 | 290 | 253 | 12.8% |
| Li-12-HSA-PAO40-10 | 325 | 339 | -4.3% |
| Li-12-HSA-PAO40-5 | 387 | 440 | -13.7% |
| Li-12-HSA-PAO8-15 | 330 | 223 | 32.4% |
| Li-12-HSA-PAO8-10 | 376 | 332 | 11.7% |
| Li-12-HSA-PAO8-5 | 416 | 422 | -1.4% |
| Li-12-HSA-PE-15 | 220 | 227 | -3.2% |
| Li-12-HSA-PE-10 | 264 | 264 | 0.0% |
| Li-12-HSA-PE-5 | 345 | 354 | -2.6% |
| Li-12-HSA-DOS-15 | 283 | 253 | 10.6% |
| Li-12-HSA-DOS-10 | 345 | 440 | -27.5% |
| Li-12-HSA-DOS-5 | 418 | 440 | -5.3% |
| Li-12-HSA-TM-15 | 249 | 324 | -30.1% |
| Li-12-HSA-TM-10 | 312 | 440 | -41.0% |
| Li-12-HSA-TM-5 | 392 | 440 | -12.2% |
| DU_8_18yl-PAO8-15 | 380 | 176 | 53.7% |
| DU_8_18yl-PAO8-10 | 419 | 332 | 20.8% |
| DU_8_18yl-PAO8-5 | 460 | | |
| DU_8_18yl-TM-15 | 330 | 214 | 35.2% |

| | | | |
|-----------------|-----|-----|-------|
| DU_8_18yl-TM-10 | 381 | 317 | 16.8% |
| DU_8_18yl-TM-5 | 434 | | 15.7% |

Experimentelle Daten standen für die Verdicker „DU_18_7aryl“ und „DU_8_18yl“ nur in den Basisölen PAO8 und TM zur Verfügung, sodass nur diese herangezogen werden konnten. Zunächst fällt auf, dass sich die Vorhersagen für die DU-Verdicker nur sehr gering unterscheiden. Im Hinblick auf die experimentellen Werte, zeigen die Ergebnisse zum Verdicker „DU_18_7aryl“ nur geringe Abweichungen bis maximal 16%. Die Verdickerleistung des „DU_8_18yl“ hingegen wird deutlich unterschätzt, besonders mit steigendem Verdickergehalt weicht die Vorhersage um bis zu 54% von den experimentellen Daten ab. Die Verdickung des „Li-12-HSA“ wird teilweise bei 15 Gew.% ebenfalls unterschätzt, zeigt bei geringem Verdickergehalt allerdings übereinstimmende Resultate, im Basisöl PE sind die Vorhersagen besonders zutreffend. Für alle Systeme trifft tendenziell zu, dass sich die Vorhersage mit sinkendem Verdickergehalt verbessert. Die Aussagen müssen allerdings unter Vorbehalt getroffen werden, da nur eine geringe Datengrundlage gegeben war und sich in der Grundmatrix nur ein harnstoffbasierter Verdicker befand. Weiterhin ist die Konzentrationsabhängigkeit des Verdickers für alle Verdicker nur für drei bzw. teilweise sogar nur für zwei verschiedene Konzentrationen gegeben, wenn die Probe bei 5 Gew.% bereits flüssig war. Die hier abgeleiteten Trends können sich bei einer größeren Datengrundlage somit sowohl verbessern als auch verschlechtern. Auch für weitere unterschiedliche Verdicker sind andere Trends denkbar.

4.4 Verschiedene Verdicker in einem Basisöl

Eine weitere Möglichkeit zur Datenkorrelation liefert die Betrachtung mehrerer Verdicker im gleichen Basisöl. Die meisten experimentellen Daten standen für das Basisöl PAO8 zur Verfügung, das somit gewählt wurde. Mit den vier Verdickern „DU“, „DU_18_7aryl“, „DU_8_18yl“ und „Li-12-HSA“ ergibt sich mit der linearen Korrelation die folgende Korrelationsmatrix (vgl. Abbildung 21) mit Korrelationskoeffizienten (vgl. Tabelle 18):

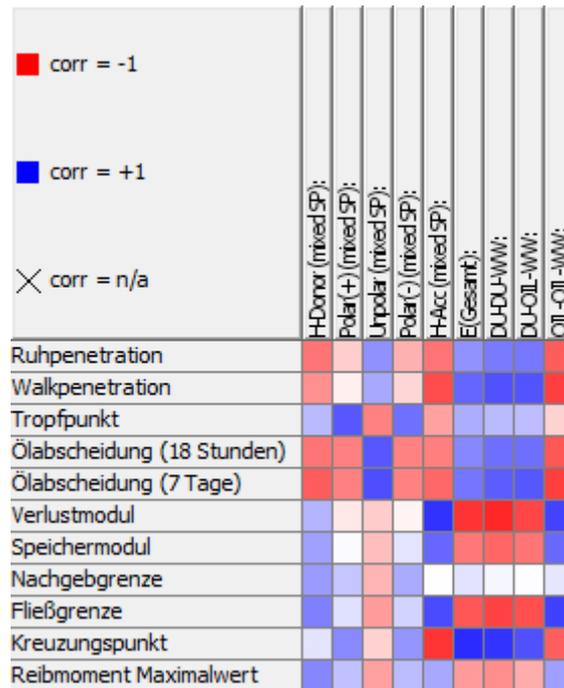


Abbildung 21: Korrelationsmatrix für verschiedene Verdicker in einem Basisöl.

Tabelle 18: Korrelationskoeffizienten für die Korrelationsmatrix Verschiedene Verdicker in einem Basisöl.

| | H-Donor (mixed SP): | Polar(+) (mixed SP): | Unpolar (mixed SP): | Polar(-) (mixed SP): | H-Acc (mixed SP): | E(Gesamt): | DU-DU- WW: | DU-OIL- WW: | OIL-OIL- WW: |
|---------|------------------------|-------------------------|------------------------|-------------------------|----------------------|------------|---------------|----------------|-----------------|
| „PU“ | -0.541 | -0.197 | 0.435 | -0.306 | -0.543 | 0.427 | 0.522 | 0.533 | -0.641 |
| „PW“ | -0.436 | -0.062 | 0.341 | -0.160 | -0.703 | 0.604 | 0.684 | 0.675 | -0.752 |
| „DP“ | 0.271 | 0.658 | -0.495 | 0.562 | -0.367 | 0.321 | 0.271 | 0.258 | -0.178 |
| „OS18h“ | -0.545 | -0.499 | 0.659 | -0.489 | -0.505 | 0.471 | 0.565 | 0.563 | -0.664 |
| „OS7d“ | -0.634 | -0.499 | 0.694 | -0.493 | -0.590 | 0.543 | 0.635 | 0.658 | -0.757 |
| „LM“ | 0.293 | -0.089 | -0.199 | -0.042 | 0.805 | -0.799 | -0.848 | -0.728 | 0.741 |
| „SM“ | 0.371 | 0.016 | -0.257 | 0.106 | 0.596 | -0.533 | -0.598 | -0.540 | 0.590 |
| „YP“ | 0.395 | 0.227 | -0.290 | 0.334 | -0.003 | 0.108 | 0.034 | 0.007 | 0.098 |
| „FP“ | 0.499 | 0.123 | -0.387 | 0.172 | 0.710 | -0.663 | -0.736 | -0.690 | 0.751 |
| „CP“ | 0.105 | 0.463 | -0.176 | 0.416 | -0.797 | 0.830 | 0.801 | 0.685 | -0.631 |
| „FT“ | 0.475 | 0.242 | -0.368 | 0.266 | 0.343 | -0.391 | -0.444 | -0.325 | 0.375 |

Insgesamt muss beachtet werden, dass die Datengrundlage geringer war als beim Korrelationsansatz unter Kapitel 4.2. Im Vergleich dazu sind auch die Stärken der Korrelationen in der

Gesamtheit schwächer und weniger häufig. So liegen die Korrelationskoeffizienten für die Penetration nur noch im Bereich von höchstens 0.64 für jede Art von Deskriptor. Die stärksten Korrelationskoeffizienten ergeben sich mit 0.85 für den Zusammenhang zwischen dem Verlustmodul und der Verdicker-Verdicker-Wechselwirkung und mit 0.83 für den Kreuzungspunkt mit der Gesamtwechselwirkungsenergie. Im letzteren Fall ist die Korrelation sogar ausnahmsweise stärker als beim Korrelationsansatz unter 4.2 und auch die Gesamt-Wechselwirkungsenergie wurde hier erstmals relevant. Das Ergebnis einer Interpolation für die Eigenschaft Verlustmodul ist im Folgenden (vgl. Abbildung 22) dargestellt. Grundlage für die Vorhersage war lediglich der Deskriptor „DU-DU-WW“. Auch für hohe Verdickerkonzentrationen geht der Trend schließlich in die richtige Richtung, die Streuung um die Gerade spiegelt sich allerdings im bescheidenen Bestimmtheitsmaß von 0.72 wider.

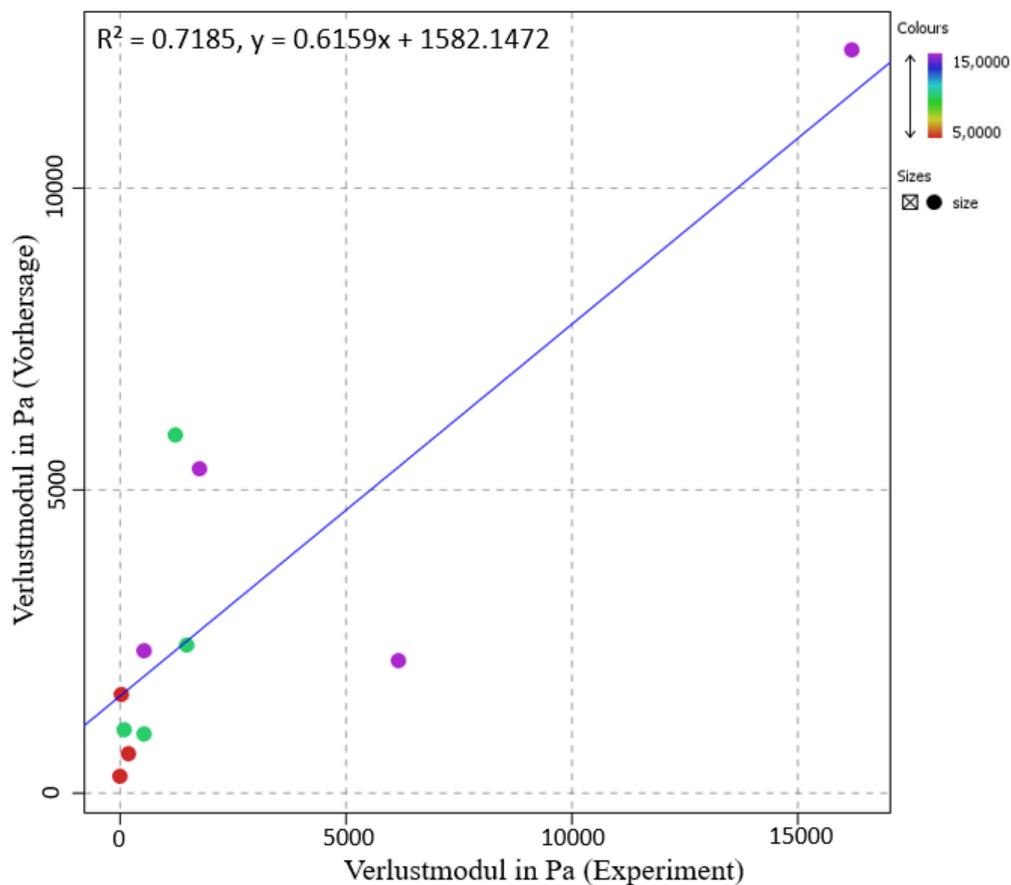


Abbildung 22: Lineare Regressionsanalyse für den neuen Korrelationsansatz: Verlustmodul.

Mit einem ähnlich geringen Bestimmtheitsmaß von 0.69, ergibt sich die Vorhersage für die Eigenschaft Kreuzungspunkt unter der Verwendung des Deskriptors „Gesamtwechselwirkungsenergie“ (vgl. Abbildung 23):

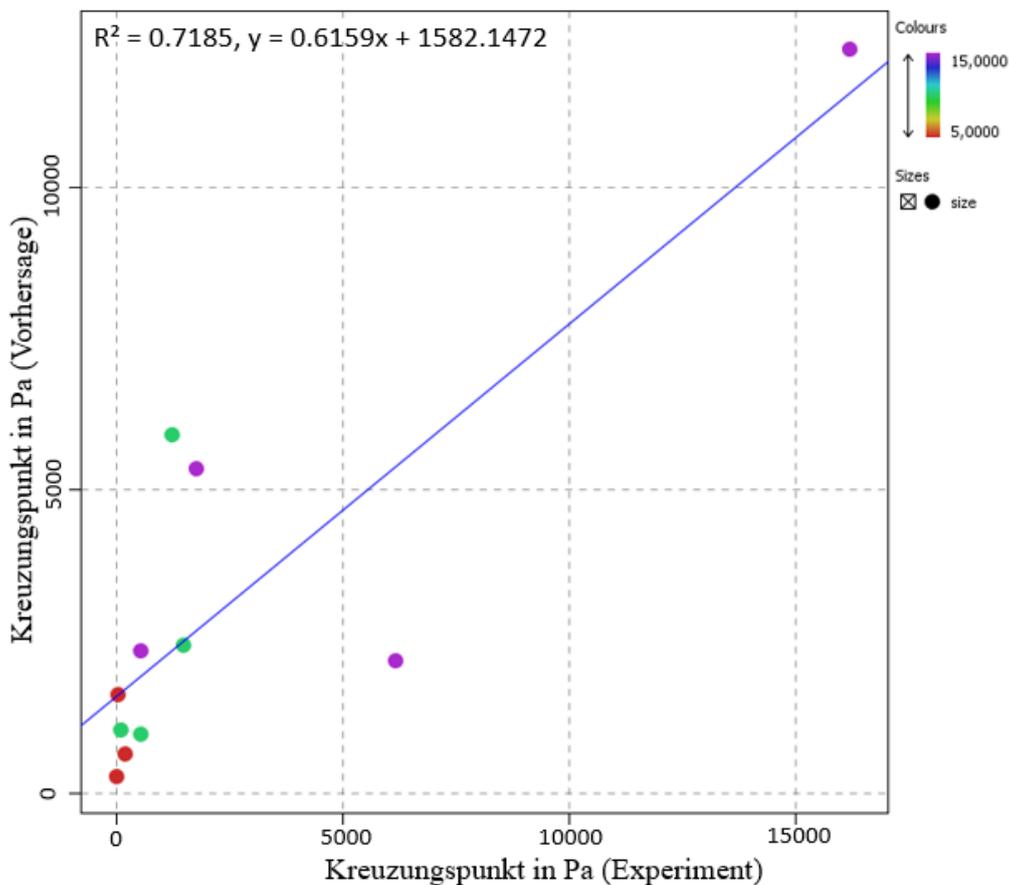


Abbildung 23: Lineare Regressionsanalyse für den neuen Korrelationsansatz: Kreuzungspunkt.

Hierbei standen nur sechs experimentelle Datenpunkte zur Verfügung, sodass das Ergebnis mit Vorsicht zu interpretieren ist. Bei einer größeren Datenmenge kann der Korrelationskoeffizient sowohl deutlich größer als auch deutlich geringer ausfallen. Somit zeigen sich insgesamt schwächere Korrelationen und auch schlechtere Vorhersagen für die Eigenschaften als unter Kapitel 4.2. Die Vorzeichen der Korrelationskoeffizienten blieben jedoch gleich und auch die Interpretierbarkeit der Deskriptoren ist weiterhin gegeben. Somit steht ein weiterer Korrelationsansatz zur Verfügung, der zur Interpolation oder Extrapolation genutzt werden kann. Mit einer steigenden Datengrundlage können so relevante Daten zu verschiedenen Verdickern oder Basisölen zusammengestellt werden, auf dessen Basis Korrelationen abgeleitet werden können. Die Datenbasis sollte dazu je nach Verbindung oder Eigenschaft gewählt werden.

4.5 Untersuchung von Lithiumhydroxystearat-Systemen

Um das unterschiedliche experimentelle Verhalten der Lithiumhydroxystearat-Systeme erklären zu können, wurde die ausgearbeitete COSMO-LUB Methode angewandt. Um mögliche Unterschiede in den Wechselwirkungen zu untersuchen, wurden zunächst die Sigma-Profile der Verbindungen berechnet und entsprechend geclustert:

Tabelle 19: Geclusterte Sigma-Profile der verschiedenen Lithiumhydroxystearate.

| Verbindung: | H-Donor: | Polar(+): | Unpolar: | Polar(-): | H-Acc: |
|-------------------|----------|-----------|----------|-----------|--------|
| (R)-Li-12-HSA | 0.0437 | 0.0634 | 0.7696 | 0.0391 | 0.0841 |
| (R)-Li-10-HSA | 0.0459 | 0.0625 | 0.7675 | 0.0412 | 0.0829 |
| 9(R),10(S)-Li-HSA | 0.0511 | 0.0841 | 0.7190 | 0.0514 | 0.0943 |

Zwischen den Sigma-Profilen von „(R)-Li-12-HSA“ (Lithium-(R)-12-hydroxystearat) und „(R)-Li-10-HSA“ (Lithium-(R)-10-hydroxystearat) gibt es keine auffälligen Unterschiede, während das „9(R),10(S)-Li-HSA“ (Lithium-(9R,10S)-9,10-dihydroxystearat) im Vergleich dazu durch die weitere Hydroxygruppe einen größeren H-Donor- bzw. H-Akzeptor-Anteil besitzt. Werden die Erkenntnisse aus Kapitel 4.2 angewandt, ließe sich aufgrund des leicht höheren H-Donor-Anteils von „(R)-Li-10-HSA“ eine stärkere Verdickung gegenüber dem „(R)-Li-12-HSA“ erwarten. Nach dieser Interpretation würde sich dann nach dem Modell aber auch die stärkste Verdickung für das „9(R),10(S)-Li-HSA“ ergeben, was gegen die experimentelle Beobachtung spricht. Weiterhin können die Wechselwirkungsenergien zwischen den Verdickern und den Basisölen der Grundmatrix nach der Methode berechnet werden (vgl. Tabelle 20 bis Tabelle 22).

Tabelle 20: Energiewechselwirkungswerte im System „9(R),10(S)-Li-HSA“ mit den Grundölen.

| Binäres System: | Energiewechselwirkungswerte: |
|--------------------------------------|------------------------------|
| 9(R),10(S)-Li-HSA_9(R),10(S)-Li-HSA: | -5.995 |
| 9(R),10(S)-Li-HSA_PAO40: | -2.171 |
| 9(R),10(S)-Li-HSA_PAO8: | -2.230 |
| 9(R),10(S)-Li-HSA_PE: | -3.048 |
| 9(R),10(S)-Li-HSA_DOS: | -3.507 |

| | |
|-----------------------|--------|
| 9(R),10(S)-Li-HSA_TM: | -3.403 |
|-----------------------|--------|

Tabelle 21: Energiewechselwirkungswerte im System (R)-Li-10-HSA mit den Grundölen.

| Binäres System: | Energiewechselwirkungswerte: |
|------------------------------|------------------------------|
| (R)-Li-10-HSA_(R)-Li-10-HSA: | -5.126 |
| (R)-Li-10-HSA_PAO40: | -2.008 |
| (R)-Li-10-HSA_PAO8: | -2.062 |
| (R)-Li-10-HSA_PE: | -2.819 |
| (R)-Li-10-HSA_DOS: | -3.243 |
| (R)-Li-10-HSA_TM: | -3.147 |

Tabelle 22: Energiewechselwirkungswerte im System (R)-Li-12-HSA mit den Grundölen.

| Binäres System: | Energiewechselwirkungswerte: |
|------------------------------|------------------------------|
| (R)-Li-12-HSA_(R)-Li-12-HSA: | -5.252 |
| (R)-Li-12-HSA_PAO40: | -2.032 |
| (R)-Li-12-HSA_PAO8: | -2.087 |
| (R)-Li-12-HSA_PE: | -2.853 |
| (R)-Li-12-HSA_DOS: | -3.282 |
| (R)-Li-12-HSA_TM: | -3.185 |

Die stärkste Verdicker-Verdicker-Wechselwirkung ergibt sich hiernach für das „9(R),10(S)-Li-HSA“, dies kann durch die höheren H-Donor- bzw. H-Akzeptor-Anteile des Sigma-Profiles erklärt werden. Es liegt eine starke Neigung zur Bildung von Wasserstoffbrückenbindungen vor. Auch die Wechselwirkung zu allen Basisölen scheinen hier stärker zu sein als in den Systemen „(R)-Li-12-HSA“ und „(R)-Li-10-HSA“. Qualitativ ließe sich aus den berechneten Werten anhand der gewonnenen Erkenntnisse aus Kapitel 4.2 auch hier die Vorhersage machen, dass „9(R),10(S)-Li-HSA“ die beste Verdickerleistung aufweist. Das experimentelle Verhalten im unpolaren Basisöl PAO8 zeigt allerdings das Gegenteil (vgl. Kapitel 3.2). Eine Erklärung könnte sein, dass durch die stärkere Wechselwirkung der „9(R),10(S)-Li-HSA“ Moleküle

untereinander weniger Zwischenraum für ein Basisöl vorhanden ist. Untersuchungen von S. Cheng *et al.*^[50] hingegen, stützen die Resultate der Methodik. So zeigte sich im Basisöl DOS bei einem Verdickergehalt von 6-12 Gew.% stets eine niedrigere Walkpenetration bzw. die bessere Verdickungsleistung im System „9,10-Li-HSA“ gegenüber dem kommerziellen System „(R)-Li-12-HSA“. Dieser Zusammenhang wird korrekt durch die dargestellten Energiewechselwirkungswerte wiedergegeben. Somit kann nur geschlussfolgert werden, dass die Polarität des Basisöls entscheidend für die Verdickungsleistung im System „9(R),10(S)-Li-HSA“ sein muss. Während eine starke Wechselwirkung zu den Ester-Grundölen durch viele Wasserstoffbrückenbindungen eine sehr gute Verdickung erzielt, sind die Polaritätsunterschiede zu den PAO-Grundölen zu groß. Das System „(R)-Li-12-HSA“ hingegen ist noch unpolar genug, um eine gute Verdickung mit den PAO-Grundölen zu erzielen. Mit den Energiewechselwirkungswerten werden somit alle Verhältnisse richtig dargestellt, lediglich die Wechselwirkung im System „9(R),10(S)-Li-HSA“ mit den unpolaren PAO's wird überschätzt.

Insgesamt sind in der COSMO-LUB Methode viele Vereinfachungen bzw. Annahmen gemacht worden, die für so geringe Polaritätsunterschiede evtl. entscheidend sind. Vor allem werden lediglich binäre Systeme betrachtet und somit das gesamte Verdickernetzwerk auf eine binäre Wechselwirkung reduziert. Im realen System hingegen ist das Basisöl vom gesamten Verdickernetzwerk und anderen Basisölmolekülen umgeben. Auch die vernachlässigten intramolekularen Wechselwirkungen können hier entscheidend sein. Auch die Normierung auf das COSMO-Volumen bei der Berechnung der Wechselwirkungsenergien könnte eine Ursache für die Überschätzung der Wechselwirkung im System „9(R),10(S)-Li-HSA_PA08“ sein. Es könnten weitere Parameter wie die COSMO-Oberfläche oder empirische Konstanten zur Normierung eingesetzt werden. Es ergeben sich dennoch verschiedene Möglichkeiten, um auch quantitativ eine Vorhersage zur Verdickerleistung der Lithiumstearate im Rahmen der Methodik zu erhalten. Mit der Datengrundlage unter Kapitel 4.3 zu verschiedenen Verdickern in einem Basisöl, sind bereits experimentelle Daten zum „Li-12-HSA“ vorhanden. Für die Penetration, als Maß für die Verdickerleistung, ergab sich der Deskriptor „H-Acc (mixed SP)“ im Rahmen der linearen Korrelationsmatrix (vgl. Abbildung 21) mit einem Korrelationskoeffizienten von -0.70 als am stärksten relevant. Unter Verwendung dieses Deskriptors ergeben sich folgende Vorhersagen für die Walkpenetration der drei Lithiumstearate (vgl. Tabelle 23).

Tabelle 23: Vorhersagen für die Walkpenetrationen der Lithiumstearate.

| System: | Walkpenetration in 0.1 mm: | | Abweichung: |
|---------------------|----------------------------|--------------------|-------------|
| | Experiment: | Vorhersage Modell: | |
| Li-12-HSA_PAO8-15 | 212 | 223 | -5.2% |
| Li-12-HSA_PAO8-10 | 317 | 296 | 6.6% |
| Li-12-HSA_PAO8-5 | 429 | 369 | 14.0% |
| Li-10-HSA_PAO8-15 | n.g. | 230 | n.g. |
| Li-10-HSA_PAO8-10 | n.g. | 301 | n.g. |
| Li-10-HSA_PAO8-5 | n.g. | 371 | n.g. |
| 9,10-Li-HSA_PAO8-15 | n.g. | 209 | n.g. |
| 9,10-Li-HSA_PAO8-10 | n.g. | 287 | n.g. |
| 9,10-Li-HSA_PAO8-5 | n.g. | 364 | n.g. |

Die experimentell nicht gemessenen Walkpenetrationen sind in der Tabelle mit „n.g.“ gekennzeichnet. Entsprechend der in diesem Kapitel qualitativ diskutierten Sigma-Profile ergibt sich mit der Vorhersage somit auch quantitativ die stärkste Verdickung für das System „9,10-Li-HSA_PAO8-15“. Dies spricht mit den geringen Unterschieden zwischen der vorhergesagten Verdickerleistungen des „Li-12-HSA“ und „Li-10-HSA“ gegen die experimentellen Beobachtungen. Neben den bereits genannten Gründen, könnte auch die Verwendung anderer Deskriptoren (z.B. KNIME Deskriptoren) eine Verbesserung erzielen. Zusätzlich können mehrere Deskriptoren für eine Vorhersage verwendet werden. Wird neben dem Deskriptor H-Akzeptor des gemischten Sigma-Profils auch die Öl-Öl-Wechselwirkung und die Verdicker-Verdicker-Wechselwirkung verwendet, ergibt sich folgende Vorhersage bei einem Bestimmtheitsmaß von 0.58:

Tabelle 24: Vorhersagen zur Walkpenetration unter Verwendung mehrerer Deskriptoren.

| System: | Walkpenetration in 0.1 mm: | | Abweichung: |
|-------------------|----------------------------|--------------------|-------------|
| | Experiment: | Vorhersage Modell: | |
| Li-12-HSA_PAO8-15 | 212 | 245 | -15.6% |
| Li-12-HSA_PAO8-10 | 317 | 293 | 7.6% |

| | | | |
|---------------------|------|-----|------|
| Li-12-HSA_PAO8-5 | 429 | 389 | 9.3% |
| Li-10-HSA_PAO8-15 | n.g. | 246 | n.g. |
| Li-10-HSA_PAO8-10 | n.g. | 295 | n.g. |
| Li-10-HSA_PAO8-5 | n.g. | 391 | n.g. |
| 9,10-Li-HSA_PAO8-15 | n.g. | 259 | n.g. |
| 9,10-Li-HSA_PAO8-10 | n.g. | 298 | n.g. |
| 9,10-Li-HSA_PAO8-5 | n.g. | 389 | n.g. |

Es ist auffällig, dass auch die Verwendung mehrerer Deskriptoren nicht zu einer Unterscheidung der Systeme „Li-12-HSA“ und „Li-10-HSA“ führt, da die Vorhersagen nah beieinander liegen. Erstmals kann allerdings die schwächere Verdickung des 9,10-Li-HSA bei großem Verdickergehalt vorhergesagt werden. Bei einem kleinen Verdickergehalt ist dieses Verhalten allerdings nicht mehr zu erkennen.

Um die KNIME Deskriptoren verwenden zu können muss die Konzentrationsabhängigkeit des Verdickers vernachlässigt werden. Es wurde nur die mittlere Konzentration bei 10 Gew.% Verdicker für die Datengrundlage aus Kapitel 4.3 zu verschiedenen Verdickern in einem Basisöl verwendet. Es ergab sich die folgende lineare Korrelationsmatrix (vgl. Abbildung 24):

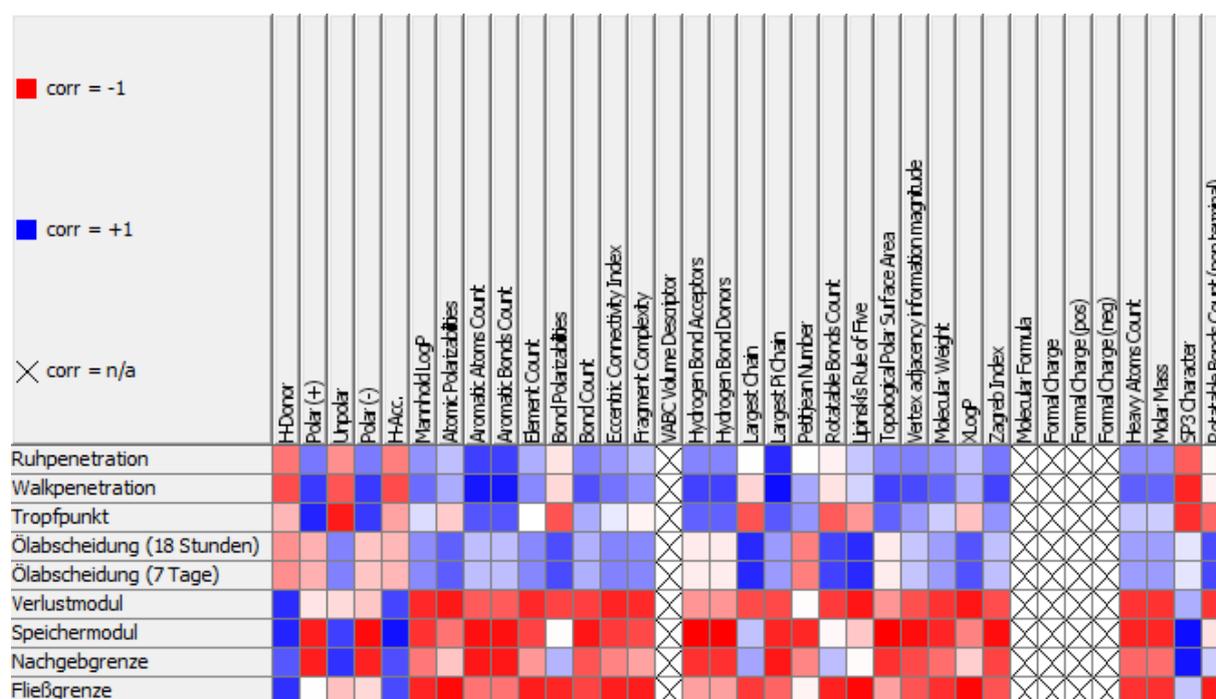


Abbildung 24: Korrelationsmatrix für verschiedene Verdicker in einem Basisöl mit KNIME Deskriptoren.

Hierbei schien der Deskriptor „SP3-Charakter“ hinsichtlich der Walkpenetration mit einem Korrelationskoeffizienten von -0.86 und einem Bestimmtheitsmaß von 0.74 relevant zu sein. Unter den strukturell fast identischen Lithiumstearaten lieferte dieser Deskriptor aber nahezu identische Werte, sodass eine Vorhersage auf dessen Basis auch sehr ähnliche Walkpenetrationen ergaben (vgl. Tabelle 25).

Tabelle 25: Vorhersage der Walkpenetrationen mit KNIME Deskriptoren.

| System: | Walkpenetration in 0.1 mm | |
|---------------------|---------------------------|--------------------|
| | Experiment: | Vorhersage Modell: |
| Li-12-HSA_PAO8-10 | 332 | 312 |
| Li-10-HSA_PAO8-10 | n.g. | 312 |
| 9,10-Li-HSA_PAO8-10 | n.g. | 316 |

Eine Anwendung der KNIME Deskriptoren scheint somit zu ungenau zu sein, um sie für Vorhersagen der Verdickerleistung der betrachteten Systeme zu verwenden. Im Folgenden wurde der Versuch unternommen die Systeme durch eine genauere Beschreibung der Molekülwechselwirkungen, in Form von Bindungsenergien, zu unterscheiden.

Um die experimentellen Ergebnisse erklären zu können, könnten zunächst, wie unter Kapitel 4.1 beschrieben, die elektronischen Strukturen mit quantenchemischen Methoden berechnet werden. Über die Energiedifferenz eines Dimers und zwei getrennten Monomeren kann eine Aussage zur Bindungsstärke zwischen zwei Molekülen gemacht werden. Auf Basis von Studien von R. Gordon *et al.*^[51] wurde das Funktional „m062x“, sowie die Basis „6-311+G(2d,p)“ für die Rechnungen verwendet. Die jeweiligen Startstrukturen wurden so gewählt, dass sich die beiden Carbonyl-Kohlenstoffe, als „Kopf“ des Moleküls räumlich möglichst nah standen und gleichzeitig die Möglichkeit einer Wasserstoffbrückenbindung durch die Nähe der Hydroxygruppen gegeben war. Eine molekülmechanische Optimierung wurde weiterhin wie unter Kapitel 3.3 durchgeführt. Abbildung 25 zeigt das Ergebnis der quantenchemischen Rechnung für ein Dimer des „(R)-Li-12-HSA“.

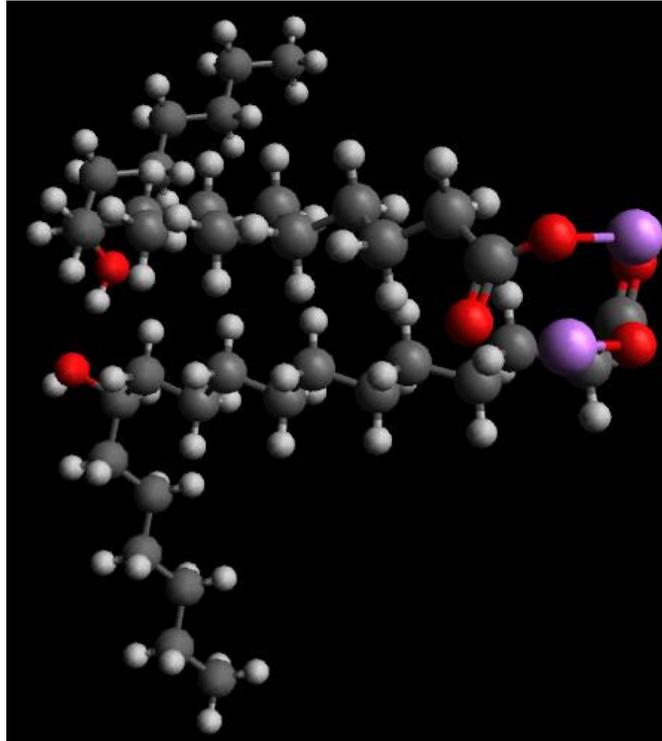


Abbildung 25: Dimer des „(R)-Li-12-HSA“ nach DFT-Rechnung.

Die Bindungsenergie ergibt sich mit -222 kJ/mol und es zeigt sich, dass es sterisch möglich ist, eine Wasserstoffbrückenbindung aufzubauen. Eine ähnliche Bindungsenergie ergab sich mit -215 kJ/mol für das Dimer des „(R)-Li-10-HSA“, mit der gleichen Möglichkeit zur Bildung einer Wasserstoffbrückenbindung (vgl. Abbildung 26):

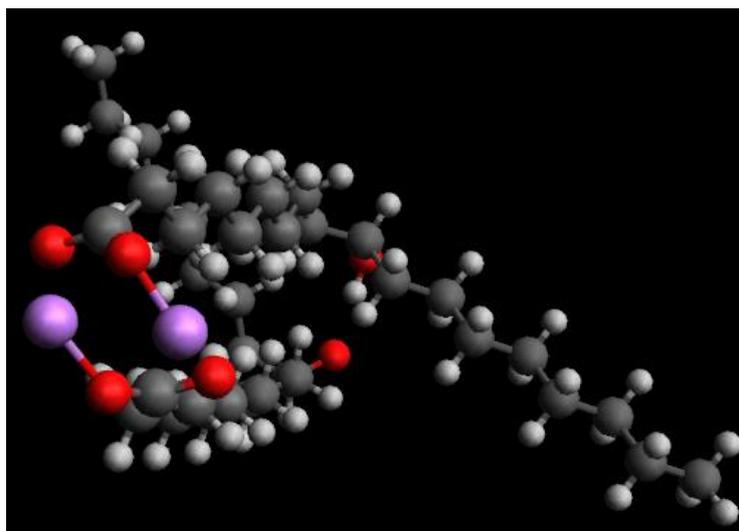


Abbildung 26: Dimer des „(R)-Li-10-HSA“ nach DFT-Rechnung.

Am „Kopf“ des Dimers bildet sich in allen Fällen eine ringförmige Struktur. Die Bindungsenergien konnten mit einer Genauigkeit von ± 10 kJ/mol reproduziert werden. Eine Verknüpfung von „Kopf“ und Hydroxygruppe ist ebenfalls möglich, allerdings waren die Bindungsenergien hier stets weit unter 100 kJ/mol, somit sind die gezeigten Strukturen (vgl. Abbildung 25 und Abbildung 26) am wahrscheinlichsten für ein binäres System. Der Aufbau einer Polymerstruktur ist mit beiden Verknüpfungsmöglichkeiten gegeben.

Die Dimerbildung für das „9(R),10(S)-Li-HSA“ (vgl. Abbildung 27) ergab sich in ähnlicher Größenordnung wie die Mono-Lithiumhydroxystearate mit einer Bindungsenergie von -213 kJ/mol.

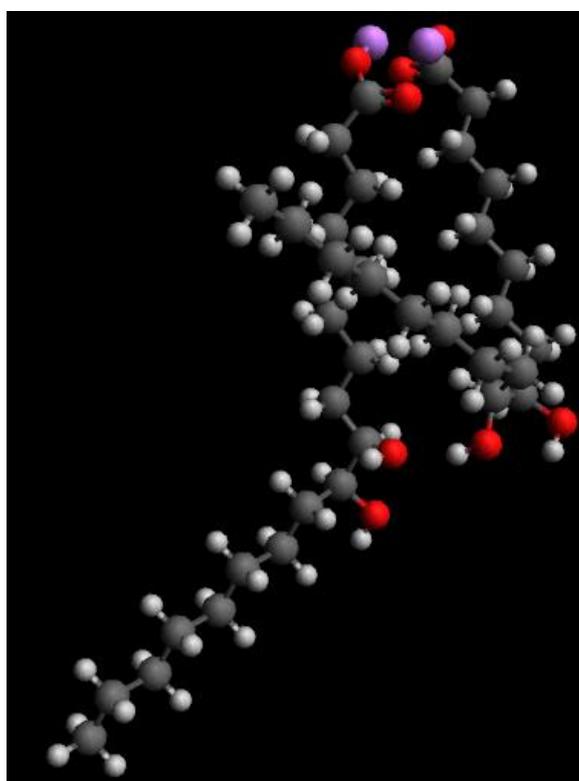


Abbildung 27: Dimer des „9(R),10(S)-Li-HSA“ nach DFT-Rechnung.

Auch hier besteht die Möglichkeit zur Bildung einer Wasserstoffbrückenbindung, die Kohlenwasserstoffketten nach den Hydroxygruppen sind allerdings nicht in entgegengesetzte Richtungen angeordnet, wie es bei den Mono-Lithiumhydroxystearaten der Fall ist (vgl. Abbildung 25 und Abbildung 26). Vermutlich werden die Dispersionskräfte zwischen den Kohlenwasserstoffketten mit dem DFT-Ansatz vernachlässigt bzw. unterschätzt.^[52] Durch die Nähe der Stränge ist im System „9(R),10(S)-Li-HSA“ eine zweite Wasserstoffbrückenbindung möglich, die die Bindungsenergie verstärken würde. Somit wäre auch die Analogie zur starken Verdicker-Verdicker-Wechselwirkung nach COSMO-LUB gegeben (vgl. Tabelle 20).

Ein direkter Rückschluss auf das experimentelle Verhalten der Systeme „Li-12-HSA“ und „Li-10-HSA“ ließ sich durch die Ähnlichkeit der Bindungsenergien allerdings nicht schlussfolgern. In der Literatur ^[53] finden sich Hinweise über unterschiedliche Faserstrukturen in den Systemen „Li-12-HSA“ und „Li-10-HSA“. Das System „Li-12-HSA“ ist demnach gekennzeichnet durch eine verdrehte symmetrische Faserstruktur mit einer guten mechanischen Stabilität. Es formt sich keine allzu feste Masse, aber eine gitterartige Struktur mit vielen Zwischenräumen und großer Oberfläche, sodass die Ölabscheidung gering ist. Im System „Li-10-HSA“ hingegen bildet sich eine stabförmige Struktur als Bündel und eine festere Masse mit geringerer Oberfläche, die zu höheren Ölabscheidungen führt. Die unterschiedliche Verdickung der Systeme kann somit mit der Polymerstruktur erklärt werden, der Aufbau dieser konnte über monomere bzw. dimere elektronische Strukturen im Rahmen dieser Arbeit nicht abschließend erklärt werden. Einen Hinweis auf die erwähnte „verdrehte symmetrische Faserstruktur“ im „Li-12-HSA“ ist allerdings auch im Dimer bereits zu erkennen (vgl. Abbildung 28).

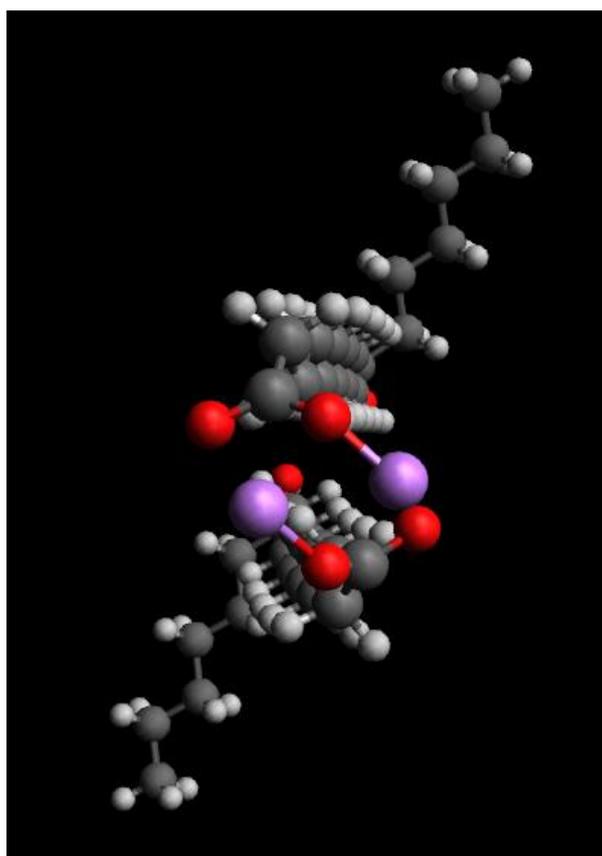


Abbildung 28: Dimer des „(R)-Li-12-HSA“ nach DFT-Rechnung, Ansicht Helixstruktur.

Eine Andeutung auf eine helixförmige Struktur ist im Dimer „Li-10-HSA“ nicht wiederzufinden, somit wäre hier die erwähnte „stabförmige Struktur als Bündel“ im Polymer vorstellbar (vgl. Abbildung 29).

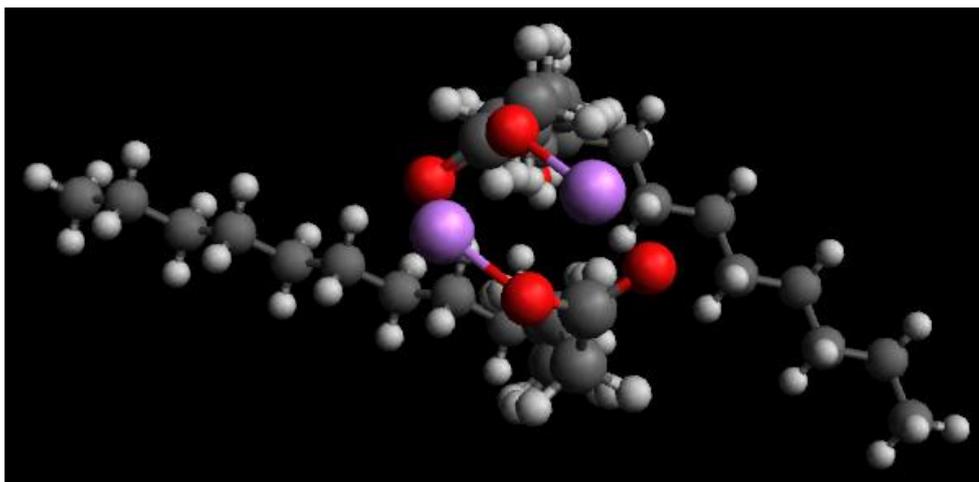


Abbildung 29: Dimer des „(R)-Li-10-HSA“ nach DFT-Rechnung, Ansicht stabförmige Struktur.

In einer weiteren Untersuchung wurde die Struktur eines racemischen Dimers untersucht. Nach Douglas A. S. *et al.*^[54] ergibt sich für ein Racemat der 12-Hydroxystearinsäure ein anderes Wachstum der Polymerstruktur als für das stabilere reine (R)-12-Hydroxystearat. Für ein Dimer aus „(R)-Li-12-HSA“ und „(S)-Li-12-HSA“ ergibt sich nach derselben oben beschriebenen Methodik folgende Struktur (vgl. Abbildung 30) mit einer Bindungsenergie von -231 kJ/mol:

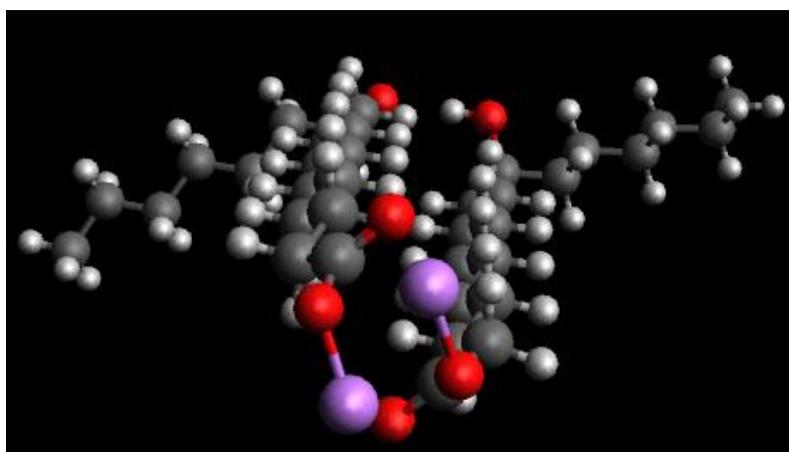


Abbildung 30: Dimer aus „(R)-Li-12-HSA“ und „(S)-Li-12-HSA“ nach DFT-Rechnung.

Der Abstand der Hauptstränge ist mit etwa 4.0 Å geringer als in der reinen Verbindung „(R)-Li-12-HSA“ mit etwa 4.5 Å. Auch der Abstand zwischen den Hydroxygruppen ist mit 1.9 Å geringer als in der reinen Verbindung „(R)-Li-12-HSA“ mit 2.1 Å, was die stärkere Bindungsenergie des (R)-(S)-konfigurierten Dimers erklären könnte. Allerdings ist die helixförmige Struktur hier nicht gegeben. Es ist denkbar, dass sich die helixförmige Struktur im reinen „(R)-Li-12-HSA“ in einem großen Verbund von Molekülen zusätzlich positiv auf die Stabilität auswirkt.

Die Bindungsenergien der Dimere liegen insgesamt in ähnlichen Größenordnungen und lassen Spielraum für Interpretationen bezüglich einer Polymerstruktur. Um die COSMO-LUB Methode zu validieren, wurden zusätzlich alle Bindungsenergien und die jeweiligen Verdicker-Verdicker-Wechselwirkungen verglichen (vgl. Tabelle 26). Zusätzlich wurde dazu das „(R)-Li-6-HSA“ (Lithium-(R)-6-hydroxystearat) hinzugezogen:

Tabelle 26: Energiewechselwirkungswerte und Bindungsenergien der Dimere im Vergleich.

| Binäres System: | Energiewechselwirkungswerte: | Bindungsenergien Dimere: |
|--------------------------------------|------------------------------|--------------------------|
| (R)-Li-6-HSA_(R)-Li-6-HSA: | -5.181 | -197 kJ/mol |
| (R)-Li-10-HSA_(R)-Li-10-HSA: | -5.126 | -215 kJ/mol |
| (R)-Li-12-HSA_(R)-Li-12-HSA: | -5.252 | -222 kJ/mol |
| 9(R),10(S)-Li-HSA_9(R),10(S)-Li-HSA: | -5.995 | -213 kJ/mol |

Bis auf die starke Wechselwirkung nach COSMO-LUB im System „9(R),10(S)-Li-HSA“ liegen die Ergebnisse analog in ähnlichen Größenordnungen. Durch die Nähe der Hydroxygruppe zum „Kopf“ des Dimers, wird die Bindungsenergie scheinbar leicht abgeschwächt, wie das System „(R)-6-Li-HSA“ zeigt. Dieser wahrscheinlich sterische Effekt kann nicht mit den Energiewechselwirkungswerten abgebildet werden. Außerdem wird die Bindungsenergie des Dimers „9(R),10(S)-Li-HSA“ aus den genannten Gründen der vernachlässigten Dispersion unterschätzt. Die Verdicker-Verdicker-Wechselwirkungen nach COSMO-LUB zeigen bei Beachtung der genannten Aspekte insgesamt eine gute Korrelation zu den DFT-Bindungsenergien. Bei den Vorhersagen muss die geringe Datenmenge allerdings bei Interpretationen berücksichtigt werden. Zusätzlich befand sich in der Datenmatrix aus Kapitel 4.3, die als Grundlage diente, mit dem „(R)-Li-12-HSA“ nur ein Lithiumstearat als Verdicker. Die übrigen drei Verdicker waren harnstoffbasiert. Eine Vergrößerung der Datenmenge und eine breitere Vielfalt an Lithiumstearaten würden die Vorhersagen hier deutlich verbessern.

4.6 QSPR Studien zu Reinstoffeigenschaften von Ester Grundölen

In einem weiteren Ansatz wurden die Reinstoffeigenschaften Viskosität bei 40 und 100 °C („V40“ und „V100“), Viskositätsindex („VInd“), Iodzahl („IodV“), Neutralisationszahl („NN“), Verseifungszahl („SN“), Hydroxylzahl („HN“), Pourpoint („PP“), Flammpunkt („FP“) und der minimale Siedepunkt („BP“) von 16 Ester Grundölen (Molekülstrukturen im Anhang unter Kapitel 6) in einer QSPR Studie untersucht. Dadurch dass die Grundöle in reiner Form vorliegen, muss keine Konzentrationsabhängigkeit durch den Verdicker berücksichtigt werden und es können viele weitere Deskriptoren auf Basis der Molekülstruktur mit einbezogen werden. Dazu zählt z.B. die Anzahl an bestimmten Strukturgruppen oder Elementen und das Molekulargewicht. Neben der CDK-Erweiterung in KNIME und den Deskriptoren der COSMO-LUB Methode wurden zusätzlich Gruppenbeitragsmethoden zum Erhalt von Verdampfungswärme („E-VAP“) [55], Verdampfungsentropie („S-VAP“) [56], Schmelzenthalpie („H-Fusion“) [57], Gibbs-Bildungsenthalpie („G-FORM“) [57] und der Standardbildungsenthalpie („H_FORM“) [57] verwendet. Die Gruppenbeitragsmethoden wurden über das DDB-Tool „Artist2017“ angewandt. Das Ergebnis der linearen Korrelationsmatrix und der Korrelationskoeffizienten ist in Abbildung 31, Tabelle 27 und Tabelle 28 dargestellt.

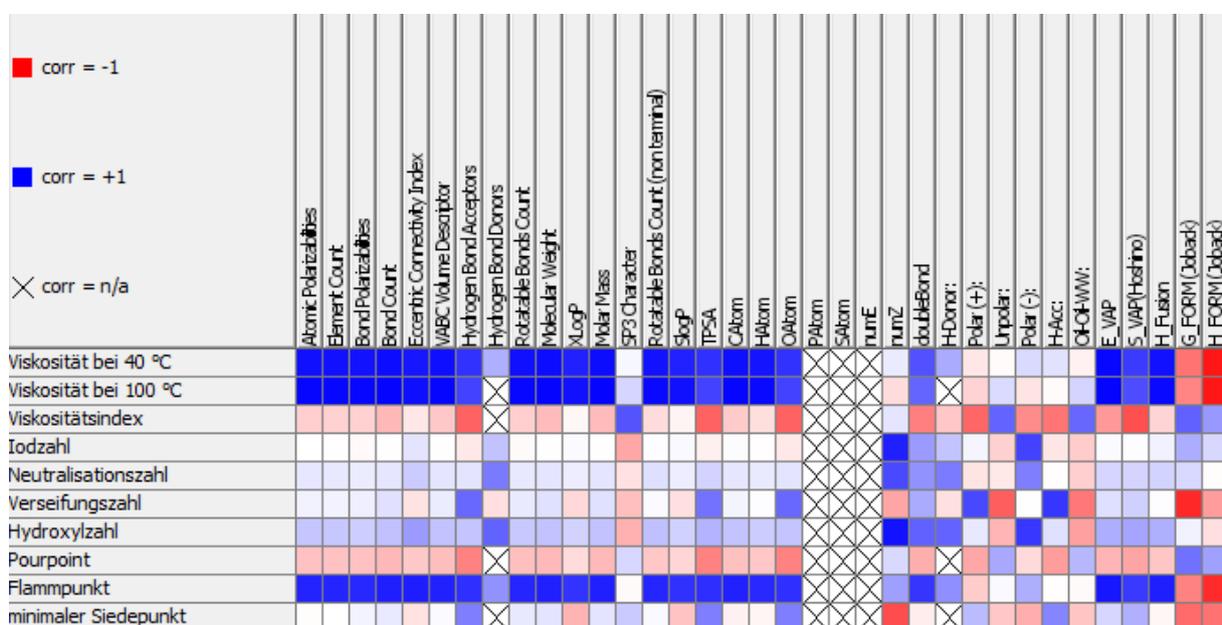


Abbildung 31: Korrelationsmatrix: Reinstoffeigenschaften von Ester Grundölen.

Tabelle 27: Korrelationskoeffizienten zur Korrelationsmatrix Reinstoffeigenschaften der Ester Öle, Teil 1.

| | „V40“ | „V100“ | „VInd“ | „IodV“ |
|---|--------|--------|--------|--------|
| <i>Atomic Polarizabilities</i> | 0.938 | 0.976 | -0.194 | 0.000 |
| <i>Element Count</i> | 0.935 | 0.974 | -0.181 | -0.006 |
| <i>Bond Polarizabilities</i> | 0.931 | 0.972 | -0.179 | -0.023 |
| <i>Bond Count</i> | 0.953 | 0.981 | -0.279 | -0.003 |
| <i>Eccentric Connectivity Index</i> | 0.912 | 0.941 | -0.095 | 0.107 |
| <i>VABC Volume Descriptor</i> | 0.942 | 0.976 | -0.217 | 0.006 |
| <i>Hydrogen Bond Acceptors</i> | 0.806 | 0.742 | -0.616 | -0.092 |
| <i>Hydrogen Bond Donors</i> | 0.314 | n.g. | n.g. | 0.240 |
| <i>Rotatable Bonds Count</i> | 0.936 | 0.971 | -0.191 | -0.018 |
| Molekulargewicht | 0.951 | 0.979 | -0.267 | -0.005 |
| XLogP | 0.872 | 0.935 | -0.035 | 0.016 |
| Molekülmasse | 0.951 | 0.979 | -0.267 | -0.005 |
| <i>SP3 Character</i> | 0.030 | 0.163 | 0.670 | -0.350 |
| <i>Rotatable Bonds Count (non terminal)</i> | 0.928 | 0.964 | -0.138 | 0.007 |
| SlogP | 0.871 | 0.938 | -0.042 | 0.023 |
| TPSA | 0.809 | 0.742 | -0.616 | -0.058 |
| C-Atome | 0.940 | 0.978 | -0.208 | 0.013 |
| H-Atome | 0.921 | 0.965 | -0.130 | -0.009 |
| O-Atome | 0.806 | 0.742 | -0.616 | -0.092 |
| NumZ | 0.080 | -0.139 | 0.101 | 0.873 |
| <i>Double Bond</i> | 0.683 | 0.609 | -0.503 | 0.392 |
| H-Donor | 0.333 | n.g. | -0.221 | 0.235 |
| Polar (+) | -0.092 | -0.173 | -0.602 | 0.038 |
| Unpolar | -0.016 | 0.142 | 0.612 | -0.183 |
| Polar (-) | 0.145 | -0.106 | -0.454 | 0.741 |
| H-Acc: | 0.113 | -0.016 | -0.542 | -0.099 |
| Öl-Öl-Wechselwirkung | -0.056 | 0.168 | 0.597 | -0.203 |
| E-VAP | 0.971 | 0.984 | -0.401 | 0.016 |
| S-VAP (Hoshino) | 0.770 | 0.697 | -0.691 | 0.008 |
| H-Fusion | 0.935 | 0.966 | -0.167 | 0.055 |
| G-FORM (Joback) | -0.547 | -0.482 | 0.622 | 0.323 |
| H-FORM (Joback) | -0.913 | -0.911 | 0.403 | 0.151 |

Tabelle 28: Korrelationskoeffizienten zur Korrelationsmatrix Reinstoffeigenschaften der Ester Öle, Teil 2.

| | „SN“ | „HV“ | „PP“ | „FP“ | „BP“ |
|---|--------|--------|--------|--------|--------|
| <i>Atomic Polarizabilities</i> | 0.050 | 0.225 | -0.243 | 0.863 | -0.013 |
| <i>Element Count</i> | 0.047 | 0.218 | -0.240 | 0.858 | 0.000 |
| <i>Bond Polarizabilities</i> | 0.064 | 0.197 | -0.242 | 0.847 | 0.045 |
| <i>Bond Count</i> | 0.118 | 0.241 | -0.277 | 0.882 | 0.087 |
| <i>Eccentric Connectivity Index</i> | -0.108 | 0.391 | -0.214 | 0.888 | -0.114 |
| <i>VABC Volume Descriptor</i> | 0.074 | 0.237 | -0.253 | 0.870 | 0.019 |
| <i>Hydrogen Bond Acceptors</i> | 0.593 | 0.230 | -0.490 | 0.814 | 0.504 |
| <i>Hydrogen Bond Donors</i> | -0.125 | 0.614 | n.g. | 0.429 | n.g. |
| <i>Rotatable Bonds Count</i> | 0.083 | 0.215 | -0.249 | 0.854 | 0.091 |
| Molekulargewicht | 0.120 | 0.240 | -0.275 | 0.879 | 0.107 |
| XLogP | -0.147 | 0.176 | -0.140 | 0.800 | -0.294 |
| Molekülmasse | 0.120 | 0.240 | -0.275 | 0.879 | 0.107 |
| <i>SP3 Character</i> | -0.249 | -0.308 | 0.158 | -0.018 | 0.210 |
| <i>Rotatable Bonds Count (non terminal)</i> | 0.019 | 0.248 | -0.220 | 0.854 | 0.024 |
| SlogP | -0.127 | 0.179 | -0.165 | 0.809 | -0.236 |
| TPSA | 0.551 | 0.299 | -0.490 | 0.821 | 0.504 |
| C-Atome | 0.045 | 0.236 | -0.245 | 0.870 | -0.053 |
| H-Atome | 0.007 | 0.202 | -0.220 | 0.842 | -0.040 |
| O-Atome | 0.593 | 0.230 | -0.490 | 0.814 | 0.504 |
| NumZ | -0.354 | 0.929 | 0.147 | 0.375 | -0.702 |
| <i>Double Bond</i> | 0.332 | 0.619 | -0.318 | 0.793 | -0.069 |
| H-Donor | -0.122 | 0.611 | n.g. | 0.441 | n.g. |
| Polar (+) | 0.718 | 0.089 | -0.344 | -0.201 | 0.265 |
| Unpolar | -0.632 | -0.291 | 0.342 | 0.025 | -0.218 |
| Polar (-) | -0.002 | 0.785 | -0.144 | 0.317 | -0.316 |
| H-Acc: | 0.790 | 0.120 | -0.389 | -0.008 | 0.480 |
| Öl-Öl-Wechselwirkung | -0.531 | -0.372 | 0.281 | -0.021 | -0.227 |
| E-VAP | 0.124 | 0.316 | -0.290 | 0.915 | 0.161 |
| S-VAP (Hoshino) | 0.185 | 0.355 | -0.356 | 0.775 | 0.311 |
| H-Fusion | 0.008 | 0.312 | -0.224 | 0.881 | -0.037 |
| G-FORM (Joback) | -0.841 | 0.050 | 0.557 | -0.490 | -0.584 |
| H-FORM (Joback) | -0.390 | -0.126 | 0.373 | -0.831 | -0.552 |

Aufgrund einer zu geringer Datenbasis sind einige Korrelationskoeffizienten nicht berechenbar, dies wurde mit „n.g.“ gekennzeichnet. Mit dem „*Linear Regression Learner*“ können erneut experimentelle Daten auf Basis ausgewählter signifikanter Deskriptoren vorhergesagt werden. Im Folgenden wird eine Auswahl der besten Korrelationsergebnisse dargestellt, indem Vorhersagen über die experimentellen Daten gemacht werden. Mit Hilfe der Verdampfungswärme „E-VAP“ lässt sich die Viskosität bei 100 °C gut vorhersagen, das Bestimmtheitsmaß liegt bei 0.97 (vgl. Abbildung 32).

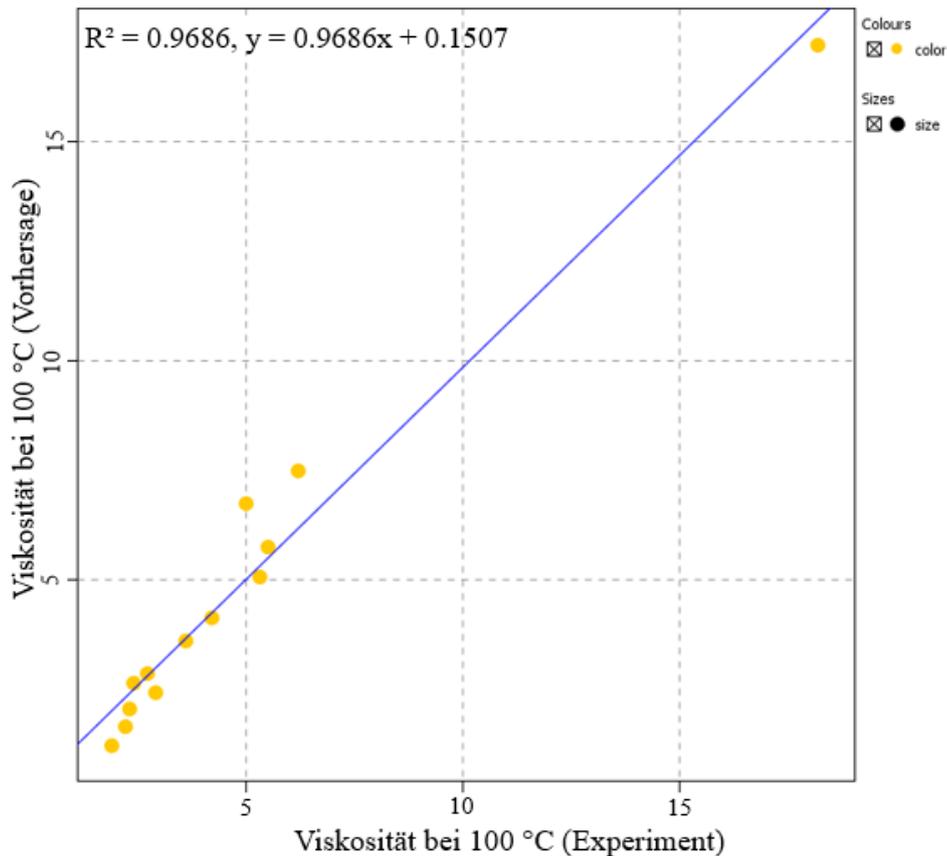


Abbildung 32: Lineare Regressionsanalyse: Viskosität bei 100 °C.

Auf Basis der Standardbildungsenthalpie („H-Fusion“) oder der Anzahl der Bindungen („Bond count“), ließen sich ähnlich gute Vorhersagen mit einem Korrelationskoeffizienten um 0.95 für die Viskosität bei 40 und bei 100 °C machen. Für die Verseifungszahl ergibt sich eine positive Korrelation zum H-Akzeptor-Anteil aus dem Sigma-Profil (0.79), sowie zum H-Bond-Akzeptor aus der CDK-Erweiterung (0.59). Dies scheint plausibel, da es sich um ein Maß für den Fettsäuregehalt handelt. Es zeigt sich im direkten Vergleich der Deskriptoren, dass der H-Akzeptor-Anteil aus dem Sigma-Profil dabei genauer ist, dies ergibt Sinn im Hinblick auf die Genauigkeit der Deskriptoren. Im Falle des CDK-Tools, werden nur Carbonylgruppen gezählt,

somit ergibt sich ein weniger detailliertes Bild als mit den Abschirmungsladungen und Sigma-Profilen. Dies unterstreicht die Vorgehensweise der letzten Kapitel. Eine noch bessere Korrelation zur Verseifungszahl wurde mit dem Deskriptor Gibbs-Bildungsenthalpie erzielt (-0.84). Bei der Vorhersage der Verseifungszahl auf Basis dieser, ergibt sich ein mäßiges Bestimmtheitsmaß von 0.71 (vgl. Abbildung 33).

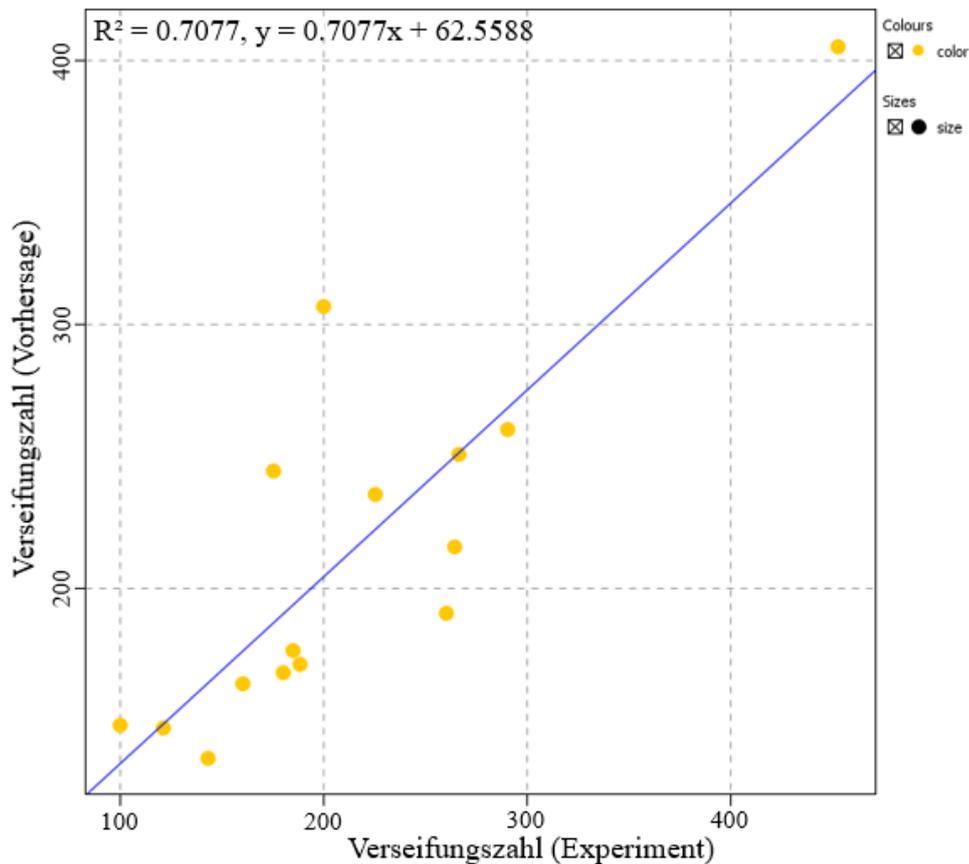


Abbildung 33: Lineare Regressionsanalyse: Verseifungszahl

Weiterhin korrelieren Iodzahl und Hydroxylzahl positiv mit dem „Polar(-)“-Flächenanteil der Sigma-Profilen. Der Flammpunkt zeigt zahlreiche starke Korrelationen zur Verdampfungswärme und der Schmelzenthalpie, sowie Deskriptoren, die mit der Größe der Moleküle einhergehen. Mit den so gewonnenen Erkenntnissen über die Relevanz der verschiedenen Deskriptoren besteht eine gute Basis für weitere Vorhersagen der experimentellen Eigenschaften. Lediglich für den Pourpoint, die Neutralisationszahl und den minimalen Siedepunkt ergaben sich keine signifikanten Korrelationen (vgl. Abbildung 31).

5. Zusammenfassung und Ausblick

Mit der vorliegenden Arbeit wurde eine Methode basierend auf QSPR-Studien ausgearbeitet, um Schmierfetteigenschaften vorherzusagen. Die entwickelte COSMO-LUB Methode basiert auf molekularen Deskriptoren, die aus der elektronischen Struktur der Moleküle abgeleitet werden können. Für das System Schmierstoff wurden binäre Wechselwirkungen zwischen Verdicker und Grundöl oder deren selbst auf Basis einer Coulomb-Wechselwirkung berechnet. Die so erhaltenen Energiewechselwirkungswerte erwiesen sich in einer linearen Korrelation, im Rahmen einer Grundmatrix an experimentellen Daten, besonders hinsichtlich der Eigenschaft „Penetration“ als relevant. Demnach ist die Penetration in einem Schmierfett umso geringer je stärker die berechnete binäre Wechselwirkung zwischen Verdicker und Grundöl ist. Dies ermöglicht eine schnelle Aussage über die Verdickung in einem System, von dem nur die Zusammensetzung und die molekularen Strukturen bekannt sein müssen. Die Verdicker-Öl-Wechselwirkung zeigte auch starke Korrelationen zu den Eigenschaften Ölabscheidung, Speichermodul, Nachgebgränze und der Fließgränze. Weiterhin wurden relevante Deskriptoren aus der elektronischen Oberfläche in Form eines nach Wechselwirkungen geclusterten Sigma-Profiles der Verbindungen erhalten. Besonders der „H-Donor“-Anteil an der Oberfläche zeigte dabei starke Korrelationen zu den Eigenschaften Ruh- und Walkpenetration, Verlustmodul, Speichermodul und der Nachgebgränze. Vor allem die Eigenschaften Ruh- und Walkpenetration, Nachgeb- und Fließgränze konnten mit den Deskriptoren somit schließlich gut vorhergesagt werden, was ein gutes Interpolieren innerhalb der Grundmatrix ermöglicht hat. Insgesamt ergaben sich nur für die Eigenschaft Tropfpunkt sehr schwache bis keine Korrelationen. Dies kann den experimentellen Daten geschuldet sein, die in jedem Fall fehlerbehaftet sein können. Ausblickend muss berücksichtigt werden, dass nur lineare Korrelationen berücksichtigt wurden. Auch die Auswahl an Deskriptoren kann ausgebaut werden, wobei nicht zwingend ein Zusammenhang zu den experimentellen Daten gefunden werden kann oder muss. Der gesamte Berechnungsprozess der Deskriptoren unterlag der Bedingung ein schnelles aber möglichst präzises Ergebnis zu liefern. Somit sind die quantenchemischen Rechnungen an Genauigkeit ausbaufähig. Sowohl die Verwendung verschiedener Funktionale für DFT-Rechnungen als auch größere Basissätze sind hier denkbar. Diese können zu detaillierteren elektronischen Strukturen führen, die letztlich genauere Sigma-Profile und präzisere Berechnungen der Wechselwirkungen ermöglichen. Mögliche Korrelationen werden unter Umständen so erst erkennbar. Zusätzlich stellt die Betrachtung binärer Wechselwirkungen eine starke Vereinfachung dar. Um das

reale System Schmierstoff exakter abzubilden, müssten zusätzlich Lösungsmittelleffekte und Vielkomponentensysteme betrachtet werden. Mehrere Komponenten können grundsätzlich mit ihrem jeweiligen Anteil über die gemischten Sigma-Profile berücksichtigt werden (vgl. Kapitel 4.1). Ebenfalls denkbar ist ein neuer Ansatz der Konzentrationsabhängigkeit des Verdickers und der Mischungsregel für Vielkomponentensysteme (vgl. Formel 4.1.2). Um bestimmte Wechselwirkungen nicht mehrfach zu berücksichtigen, müssten dazu auch Kombinationsregeln definiert werden. Bleibt der Ansatz von binären Wechselwirkungen bestehen, so können auch weitere Parameter zur Justierung als binäre Wechselwirkungsparameter eingesetzt werden.

Bei der Extrapolation auf neue Verdickersysteme konnten für den Verdicker „DU_18_7aryl“ gute Ergebnisse hinsichtlich der Vorhersagen zur Eigenschaft Ruhpenetration erhalten werden, während das Verhalten des Verdickers „DU_8_18yl“ nicht gut vorhergesagt werden konnte. Die oben genannten Aspekte könnten auch hier zu einer Verbesserung führen, insgesamt wäre auch eine größere Grundmatrix bzw. weitere experimentelle Daten zu neuen Verdickern hilfreich, um die Methodik besser bewerten zu können. Tendenziell ergaben sich bei dieser Anwendung bessere Vorhersagen bei geringen Verdickergehalten.

Mit der Betrachtung verschiedener Verdicker in einem Basisöl fielen die Stärke der Korrelationen insgesamt geringer aus als im Rahmen der Grundmatrix und somit auch die Vorhersagen schlechter aus. Auch hier bestand das Problem einer geringen Datenmenge, dennoch zeigte sich die Relevanz der Verdicker-Verdicker-Wechselwirkung und auch der Gesamtwechselwirkungsenergie als Deskriptoren. Auch die Deskriptoren aus den geclusterten Sigma-Profilen zeigten einige stärkere Korrelationen.

Das Kapitel 4.5 zu verschiedenen Lithiumhydroxystearat-Systemen zeigte eine weitere Grenze der Methodik auf. Die Sigma-Profile und auch die Wechselwirkungsstärken der verschiedenen Stearate mit den Grundölen waren insgesamt zu ähnlich, um daraus ein unterschiedliches experimentelles Verhalten von „Li-12-HSA“ und „Li-10-HSA“ deuten zu können. Unterschiede zum Verdickerverhalten von „9,10-Li-HSA“ konnten aber qualitativ und quantitativ gezeigt werden. Die überschätzte Wechselwirkung des Systems „9,10-Li-HSA_PAO8“ deutete außerdem darauf hin, dass die Normierung auf das COSMO-Volumen fehlerbehaftet sein kann. Es empfehlen sich grundsätzlich Moleküle unterschiedlicherer elektronischer Strukturen für Anwendung der COSMO-LUB Methodik. Die präziseren DFT-Rechnungen zu den Bindungsenergien wiesen ebenfalls darauf hin, dass eine Betrachtung von Dimeren bzw. binären Wechselwirkungen zu ungenau war. Mit einer ausreichend hohen Rechenleistung könnte hier ein Verbund aus vier oder acht Stearaten untersucht werden, sodass die unterschiedlichen

Verdickerleistungen auf makroskopische Unterschiede in den Strukturen zurückzuführen wären. Um dennoch zeitnah Ergebnisse zu erhalten könnten mit entsprechender Software wie LAMMPS ^[58] auch molekülmechanische Optimierungen bereits zielführend sein. Ein Rückschluss von der Struktur der Dimere auf eine mögliche Polymerstruktur konnte in Kapitel 4.5 somit nur unter Vorbehalt gezogen werden. Es deutete sich an, dass die helixförmige Struktur des „Li-12-HSA“ zu einer Polymerstruktur führt, die eine weniger feste Masse hervorbringt als die stabförmigen Bündel des „Li-10-HSA“. Diese Polymerstruktur könnte schließlich die unterschiedlichen Verdickungen der Systeme erklären.

Mit den QSPR-Studien zu Reinstoffeigenschaften von Ester Grundölen konnten viele weitere Korrelationen gefunden werden, die auf Zusammenhänge zwischen rheologischen Eigenschaften und molekularer Strukturen hinweisen. So kann die Viskosität mit der Verdampfungswärme, der Standardbildungsenthalpie, der Anzahl an Bindungen und dem Molekulargewicht gut vorhergesagt werden. Auch für Deskriptoren der Methode wie z.B. dem „H-Akzeptor“-Anteil aus dem Sigma-Profil zeigten sich positive Korrelationen zur Verseifungszahl. Ebenso besteht ein Zusammenhang zwischen Iodzahl oder Hydroxylzahl und dem „Polar(-)“-Anteil des Sigma-Profils. Besonders in dieser Anwendung zu Reinstoffeigenschaften wurden viele Korrelationen entdeckt, da deutlich mehr Deskriptoren genutzt werden konnten als in den übrigen Anwendungen und auch die Datenmatrix deutlich größer war. Dennoch können auch hier weitere experimentelle Daten hinzugezogen werden und die Anzahl an Deskriptoren erhöht werden. So können weitere Deskriptoren aus quantenchemischen Rechnungen verwendet werden, wie die gemittelte Polarisierbarkeit α , das Dipolmoment μ oder Molekülorbitalenergien zu HOMO (*highest occupied molecular orbital*) und LUMO (*lowest unoccupied molecular orbital*). Mit einer steigenden Datenmenge können schließlich auch Methoden des „*Machine Learning*“ angewandt werden, die auf einer künstlichen Intelligenz basieren. Die SOM 4D-QSAR-Methode (*self-organizing map*) als künstliches neuronales Netzwerk wird z.B. vermehrt für QSAR Studien verwendet und verspricht eine hohe Präzision bei einfacher Interpretierbarkeit der Ergebnisse. Somit könnten Regressionsprobleme verschiedener Arten gelöst und weitere detailliertere Einblicke in das System Schmierstoff ermöglicht werden.^[59,60]

6. Anhang

In Abbildung 34 bis Abbildung 44 sind die Trendverläufe für alle Eigenschaften innerhalb der Grundmatrix dargestellt:

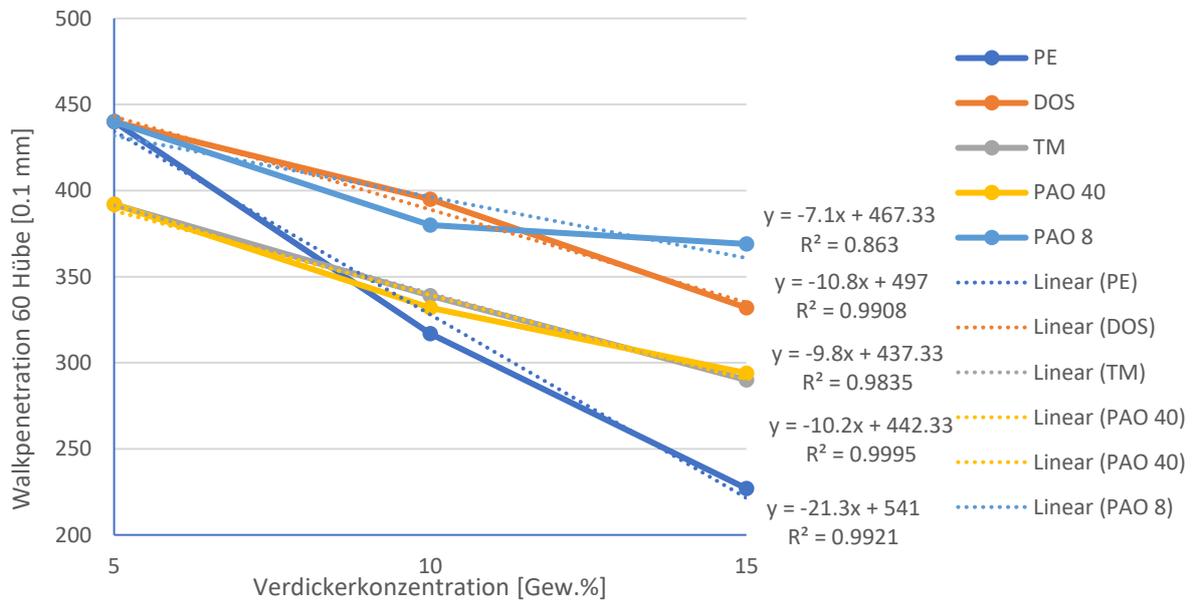


Abbildung 34: Trendverläufe der Walkpenetration in verschiedenen Grundölen.

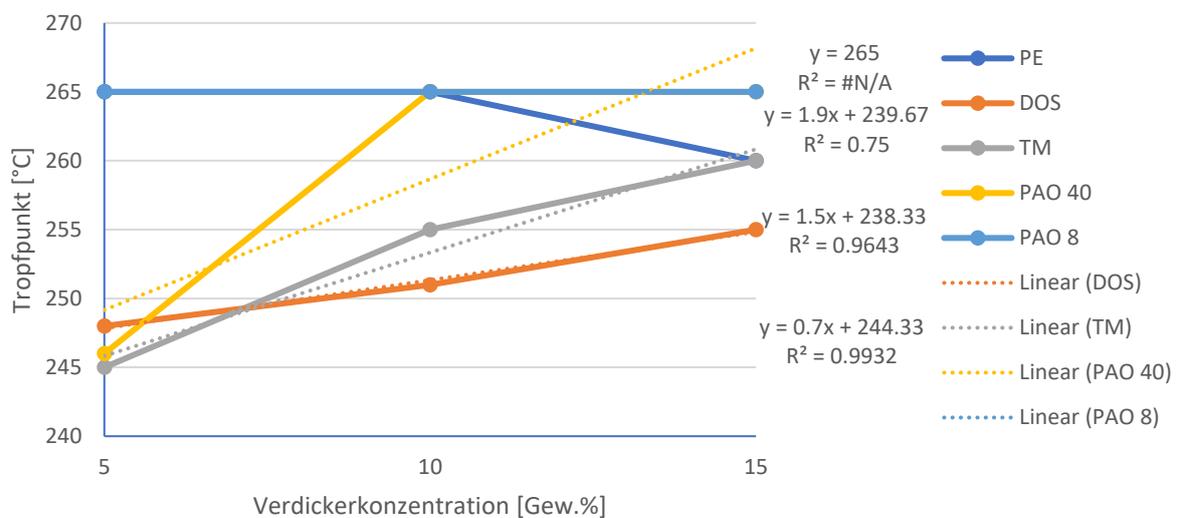


Abbildung 35: Trendverläufe des Tropfpunkts in verschiedenen Grundölen.

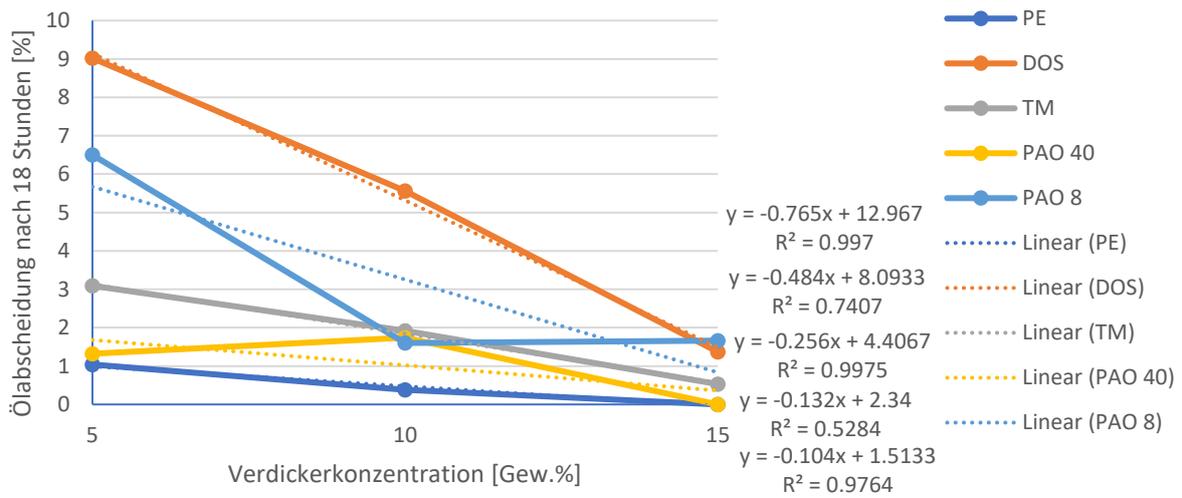


Abbildung 36: Trendverläufe der Ölabscheidung nach 18 Stunden in verschiedenen Grundölen.

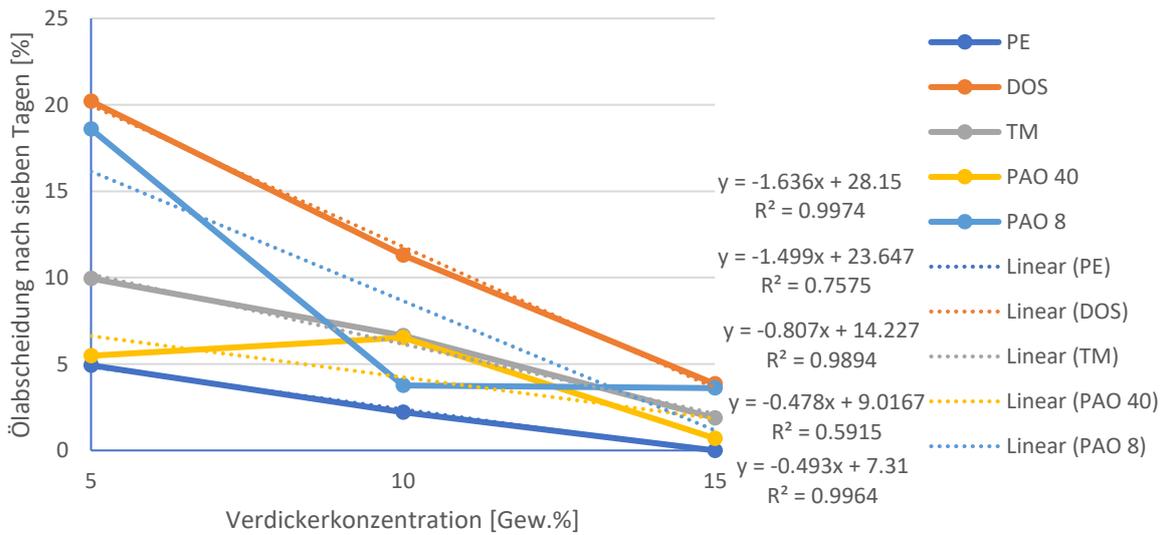


Abbildung 37: Trendverläufe der Ölabscheidung nach sieben Tagen in verschiedenen Grundölen.

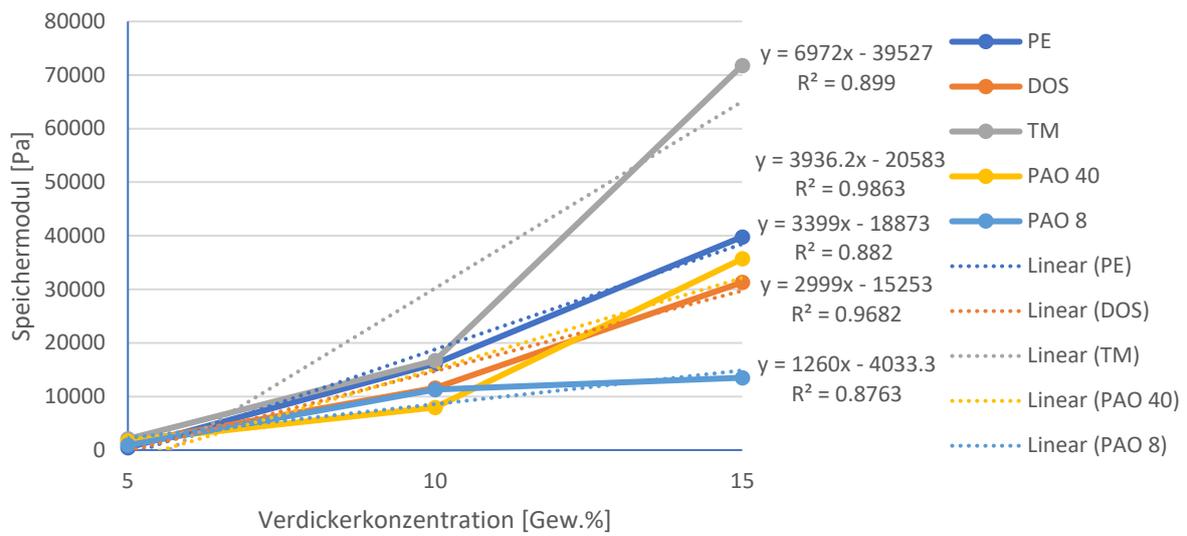


Abbildung 38: Trendverläufe des Speichermoduls in verschiedenen Grundölen.

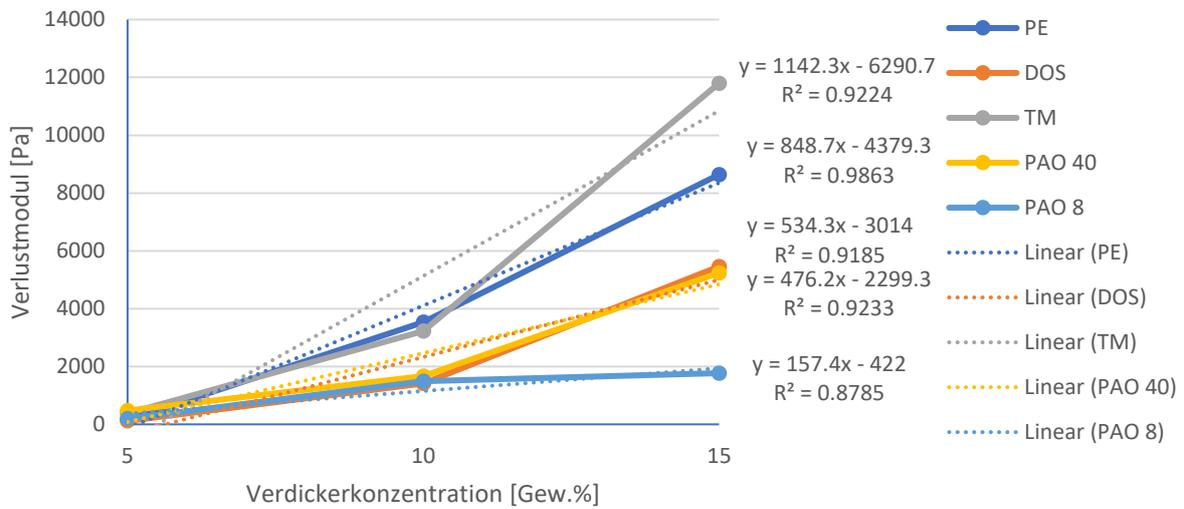


Abbildung 39: Trendverläufe des Verlustmoduls in verschiedenen Grundölen.

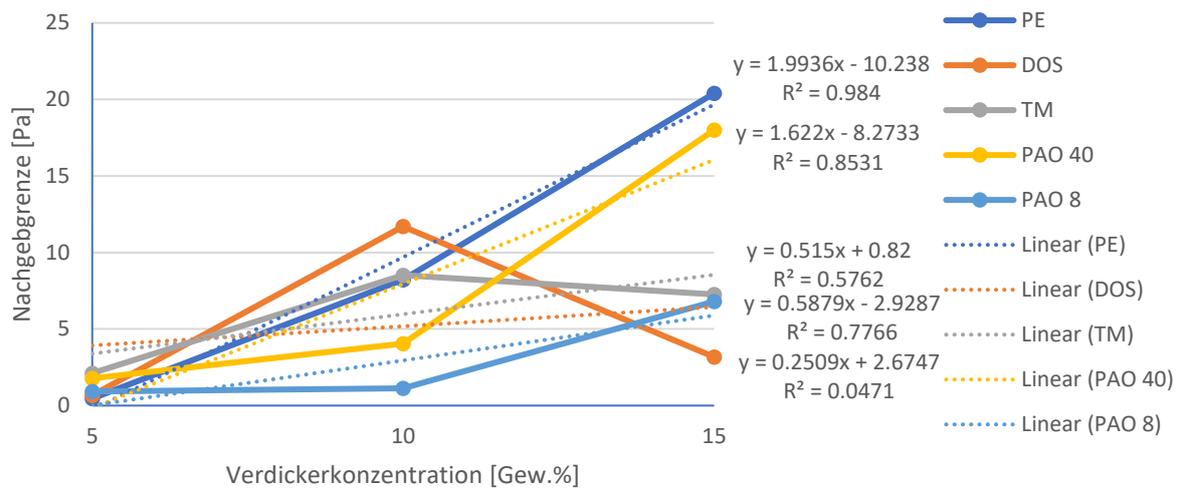


Abbildung 40: Trendverläufe der Nachgebrenze in verschiedenen Grundölen.

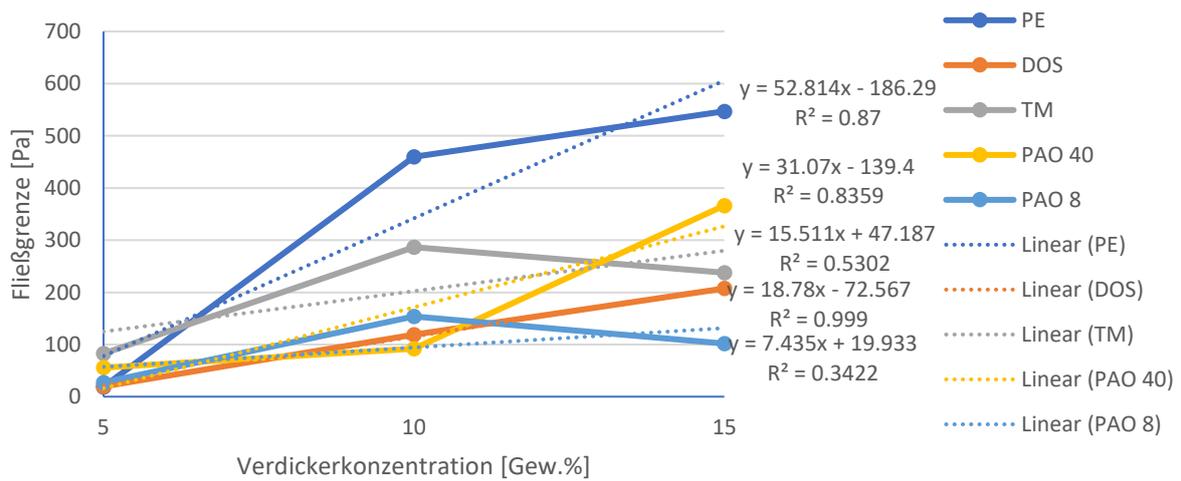


Abbildung 41: Trendverläufe der Fließgrenze in verschiedenen Grundölen.

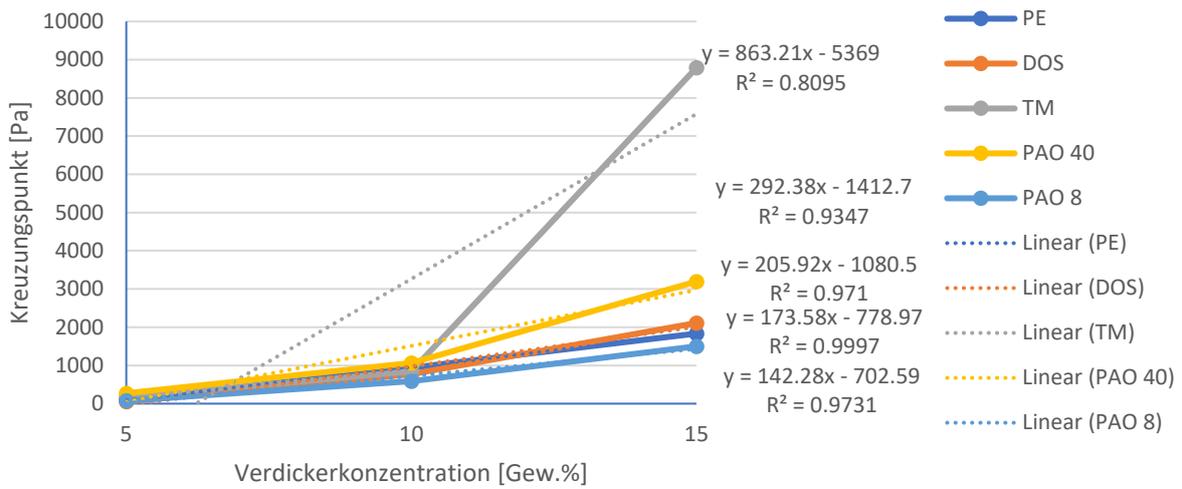


Abbildung 42: Trendverläufe des Kreuzungspunkts in verschiedenen Grundölen.

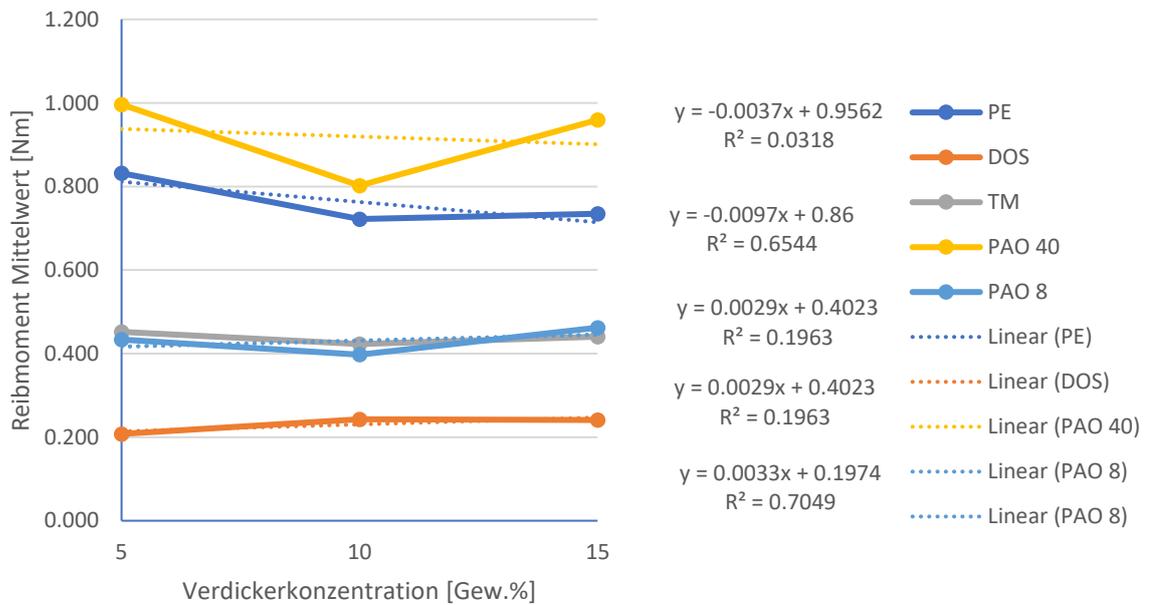


Abbildung 43: Trendverläufe des Reibmoment Mittelwerts in verschiedenen Grundölen.

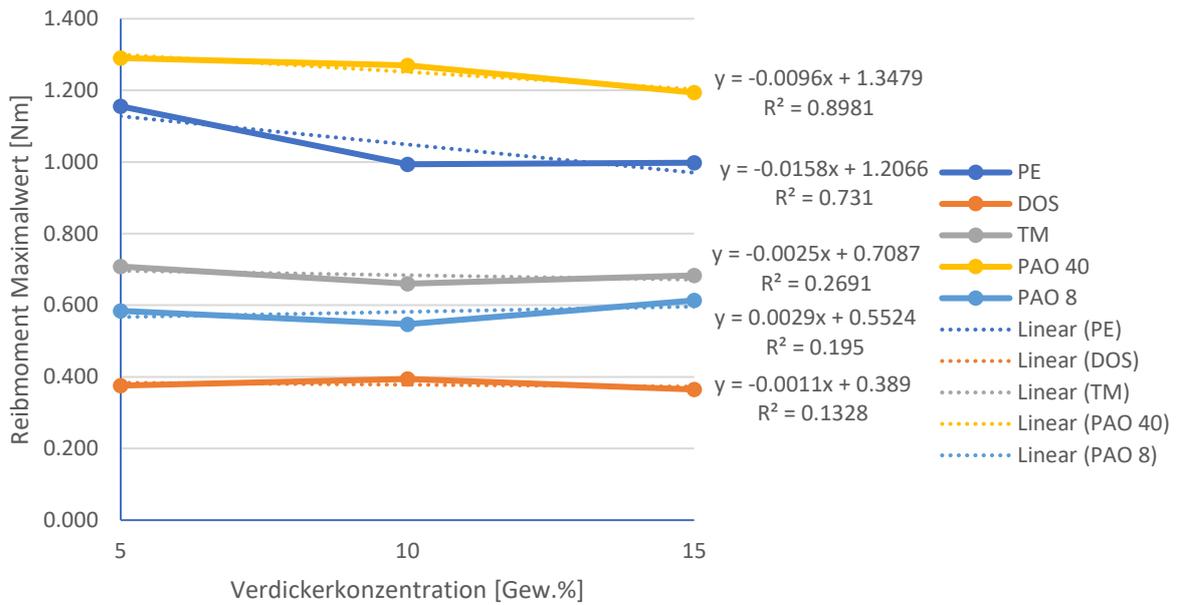


Abbildung 44: Trendverläufe der Reibmoment Maximalwerts in verschiedenen Grundölen.

In Abbildung 45 bis Abbildung 47 sind die Regressionsanalysen aus Kapitel 4.2 zur Nachgebrenze, Fließgrenze und dem Reibmoment Mittelwert dargestellt.

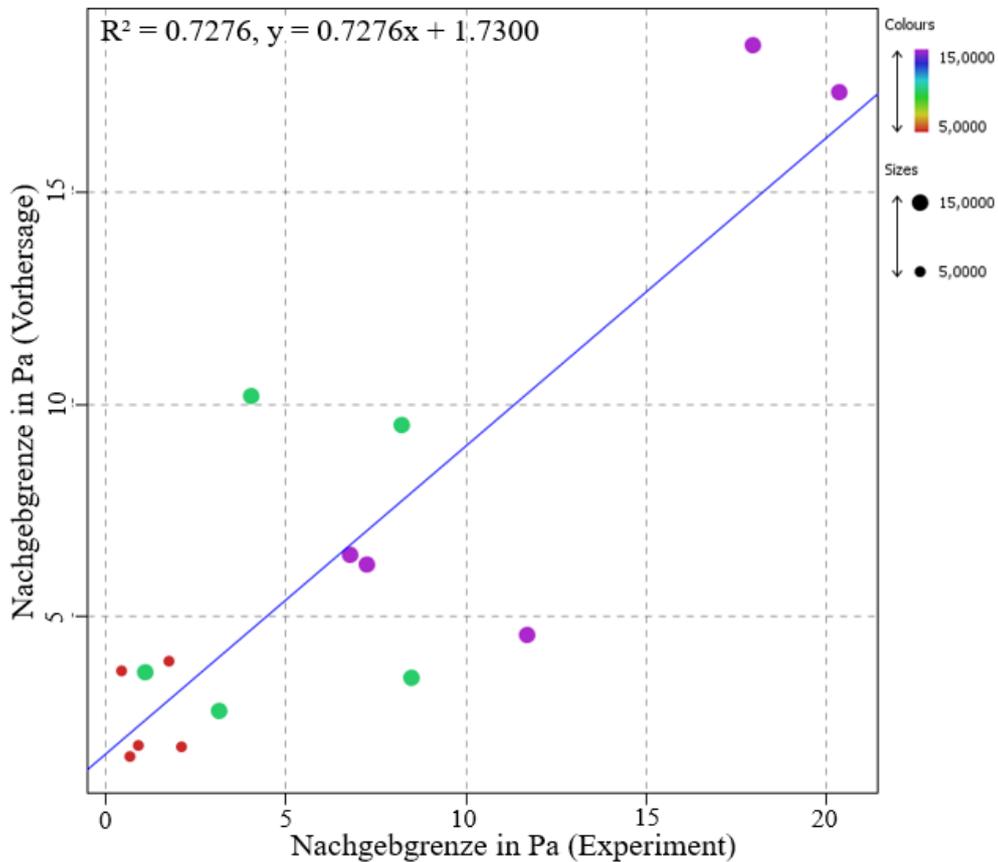


Abbildung 45: Lineare Regressionsanalyse: Nachgebrenze

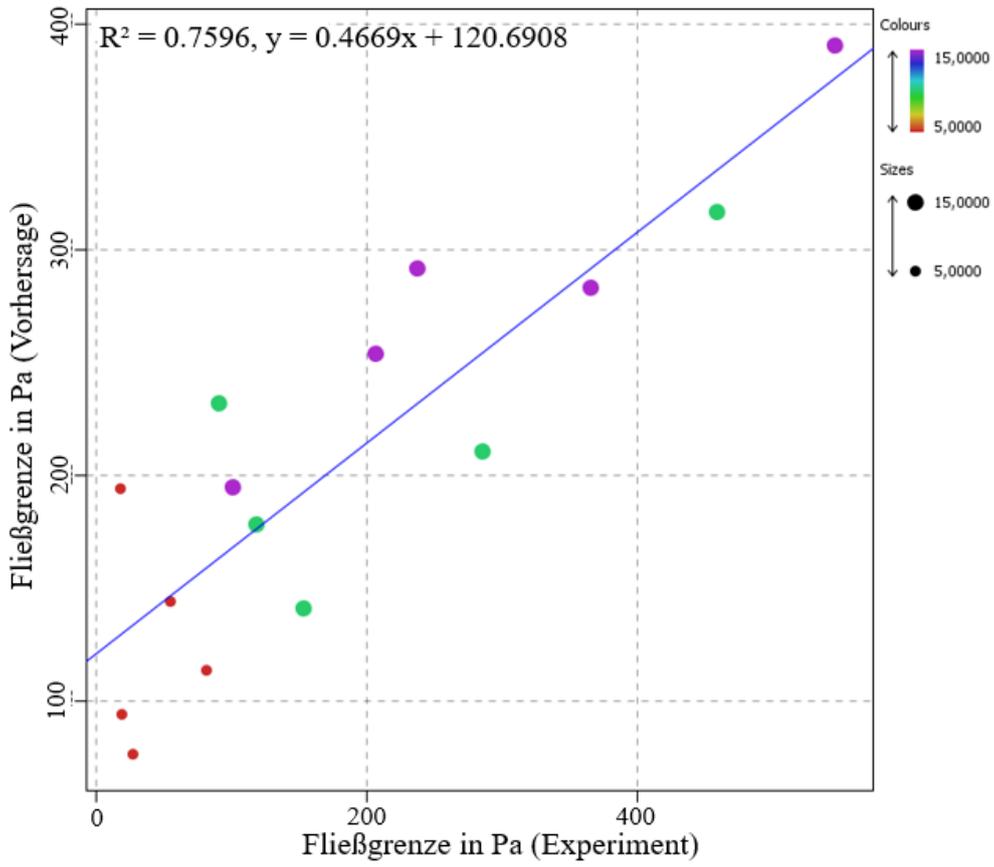


Abbildung 46: Lineare Regressionsanalyse: Fließgrenze

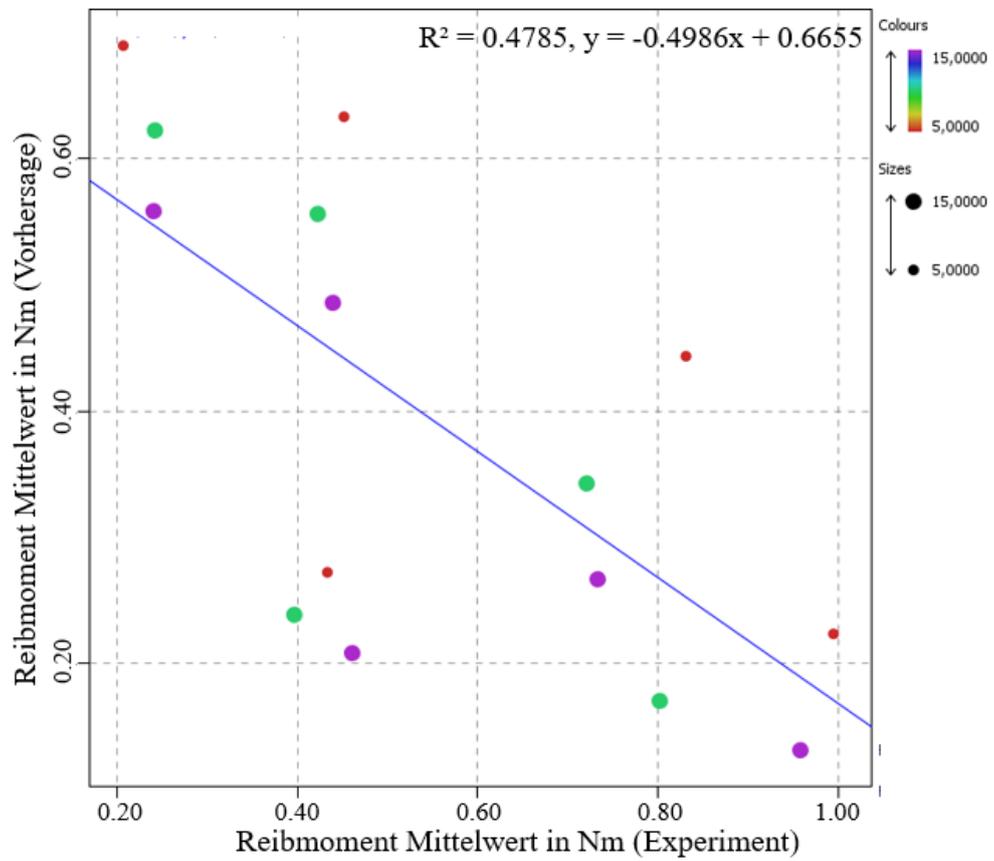


Abbildung 47: Lineare Regressionsanalyse: Reibmoment Mittelwert

Im Folgenden sind in Abbildung 48 bis Abbildung 52 die Strukturformeln der fünf Basisöle der Grundmatrix dargestellt:

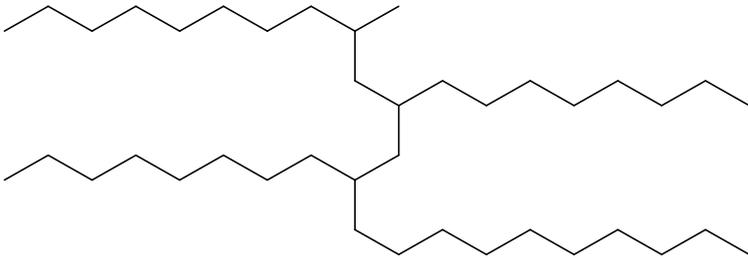


Abbildung 48: Strukturformel von PAO8

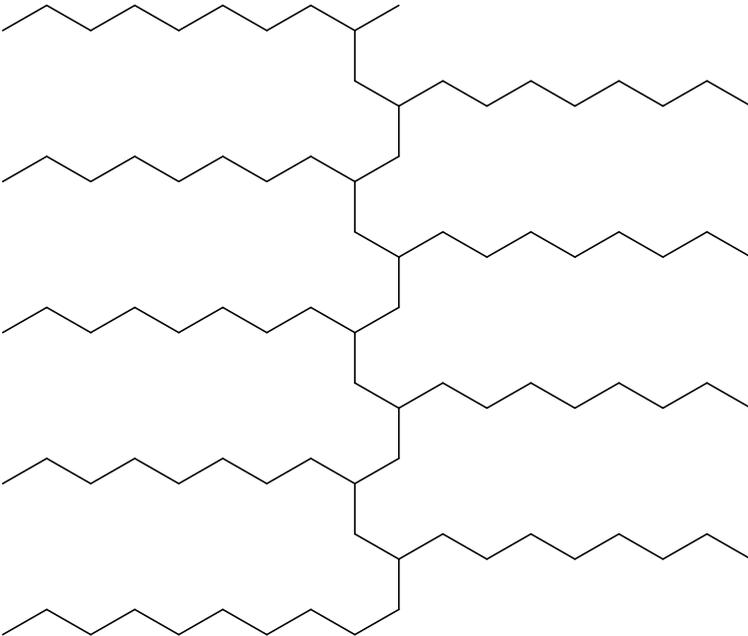


Abbildung 49: Strukturformel von PAO40

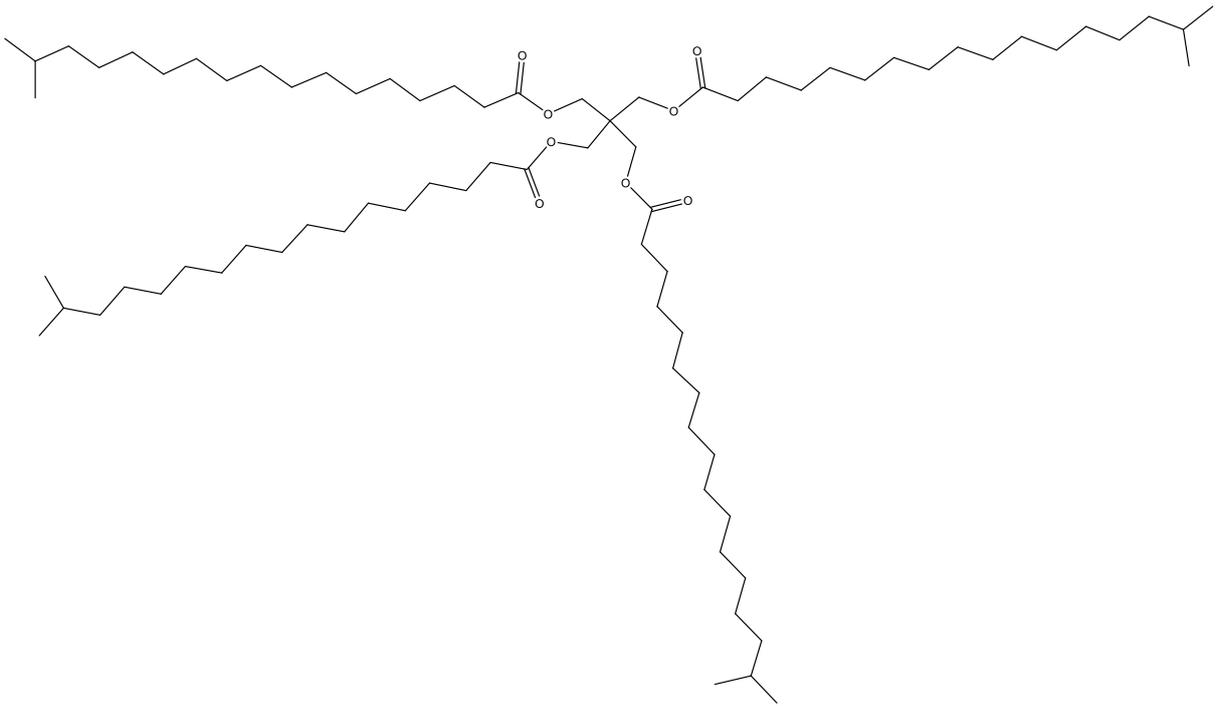


Abbildung 50: Strukturformel von PE

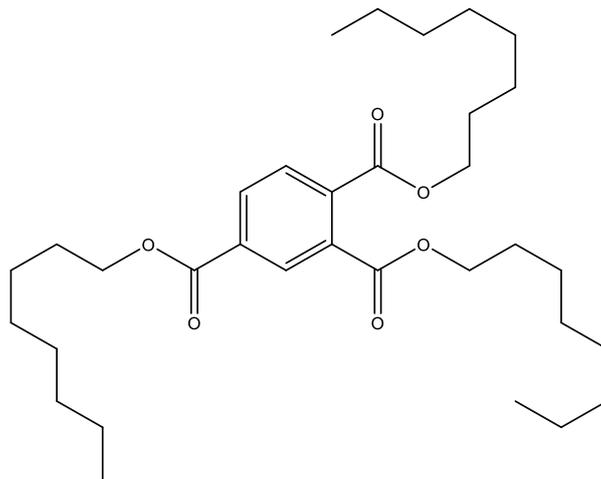


Abbildung 51: Strukturformel von TM

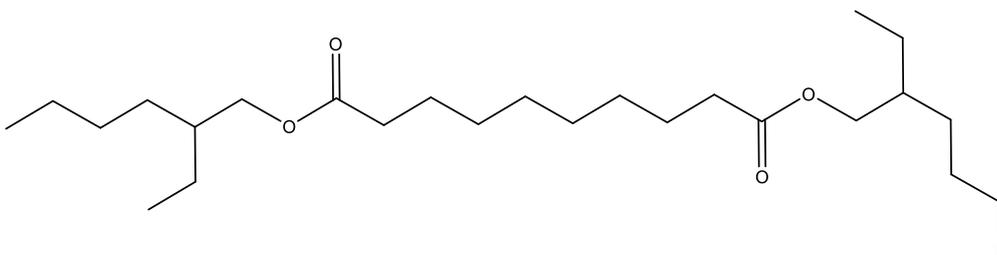


Abbildung 52: Strukturformel von DOS

In Abbildung 53 ist der VBA-Code zur Berechnung der Energiewechselwirkungswerte nach COSMO-LUB dargestellt.

```
Sub read_mc()  
  Dim mcharge(2, 1000), SIGMA(), vcosmo(), cenergy, sumenergy As Double  
  Dim ncomp, counter1, counter2 As Integer  
  
  Path = ActiveWorkbook.Path  
  
  For j = 1 To 1000  
    mcharge(1, j) = 0  
    mcharge(2, j) = 0  
  Next j  
  
  counter1 = 0  
  o = 0  
  filename = Path & "/" & 10  
  Open filename For Input As #65  
  Do While (o < 9999)  
    counter1 = counter1 + 1  
    Input #65, o  
    mcharge(1, counter1) = o  
  Loop  
  counter1 = counter1 - 1  
  Close #65  
  
  counter2 = 0  
  o = 0  
  filename = Path & "/" & 11  
  Open filename For Input As #64  
  Do While (o < 9999)  
    counter2 = counter2 + 1  
    Input #64, o  
    mcharge(2, counter2) = o  
  Loop  
  counter2 = counter2 - 1  
  Close #64  
  
  Dim ws As Worksheet  
  Set ws = ActiveSheet  
  For j = 1 To counter1  
    For k = 1 To counter2  
      cenergy = (mcharge(1, j) * mcharge(2, k)) / 2  
      If (cenergy < 0) Then  
        sumenergy = sumenergy + cenergy  
      End If  
    Next k  
  Next j  
  
  ws.Cells(2, 3) = sumenergy  
  
End Sub
```

Abbildung 53: VBA-Code zur Berechnung der Energiewechselwirkungswerte nach COSMO-LUB

Die Abbildung 54, Abbildung 55 und Abbildung 56 enthalten die Strukturformeln der drei Verdickersysteme aus Kapitel 4.3.

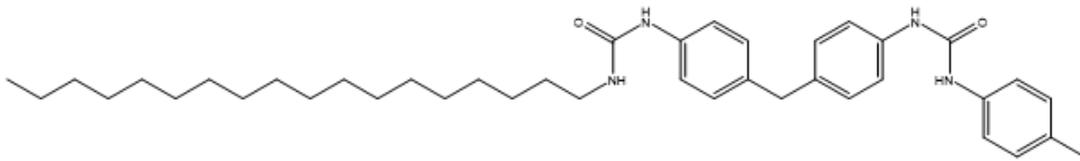


Abbildung 54: Strukturformel von DU_18_7aryl.

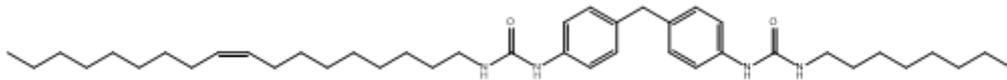


Abbildung 55: Strukturformel von DU_8_18yl.

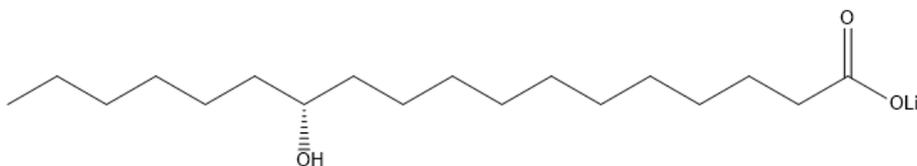


Abbildung 56: Strukturformel von (R)-Li-12-HSA.

Im Folgenden sind in Abbildung 57 bis Abbildung 71 die Strukturformeln der 15 Ester Grundöle aus Kapitel 4.6 abgebildet. Der 16. Ester entspricht dem Grundöl PE und ist in Abbildung 50 dargestellt.

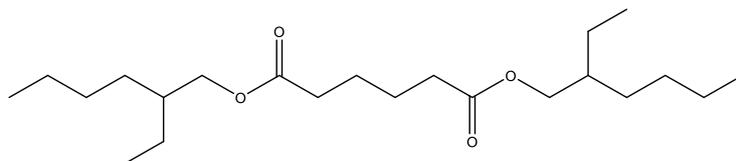


Abbildung 57: Strukturformel von Di-2-ethylhexyladipat (CAS: 103-23-1)

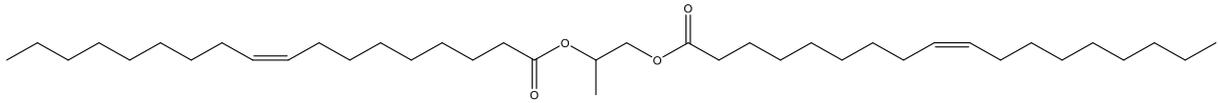


Abbildung 58: Strukturformel von Propylene glycol dioleate (CAS: 105-62-4)

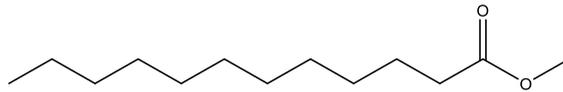


Abbildung 59: Strukturformel von Methyl laurate (CAS: 111-82-0)

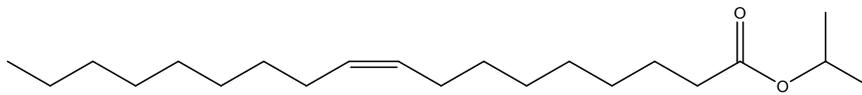


Abbildung 60: Strukturformel von Isopropyl oleate (CAS: 112-11-8)

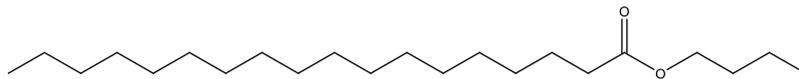


Abbildung 61: Strukturformel von Butylstearate (CAS: 123-95-5)

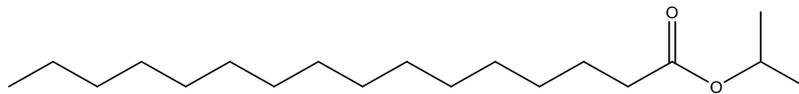


Abbildung 62: Strukturformel von Isopropylpalmitate CAS: 142-91-6

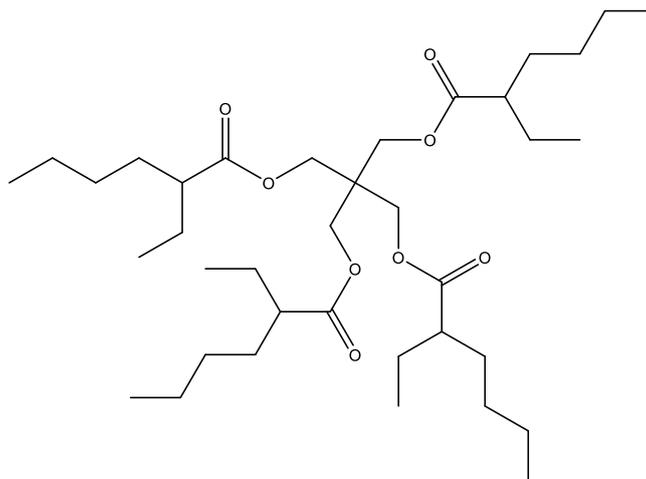


Abbildung 63: Strukturformel von PE-tetra-ethylhexanoat (CAS: 7299-99-2)

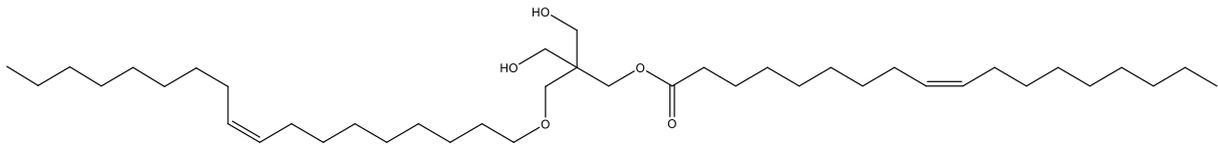


Abbildung 64: Strukturformel von PE ditallowate (CAS: 25151-96-6)

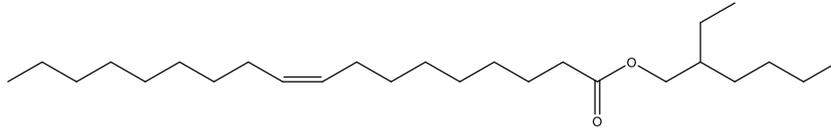


Abbildung 65: Strukturformel von 2-Ethylhexyl oleate (CAS: 26399-02-0)

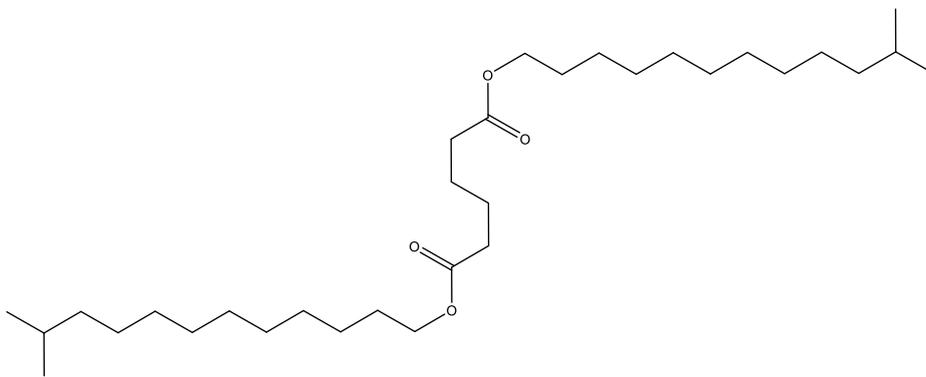


Abbildung 66: Strukturformel von Diisotridecyl adipate (CAS: 26401-35-4)

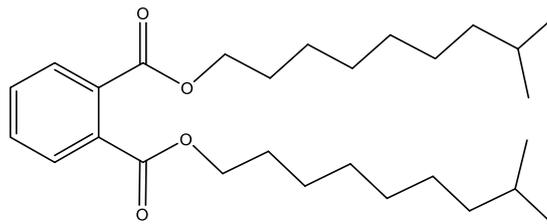


Abbildung 67: Strukturformel von Bis(8-methylnonyl) phthalate (CAS: 26761-40-0)

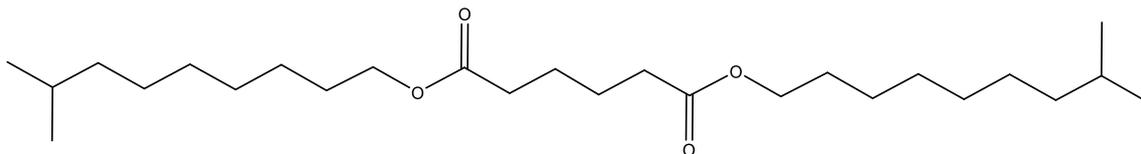


Abbildung 68: Strukturformel von Diisodecyl adipate (CAS: 27178-16-1)

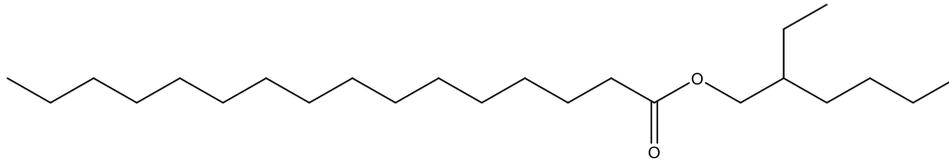


Abbildung 69: Strukturformel von 2-Ethylhexyl palmitat (CAS: 29806-73-3)

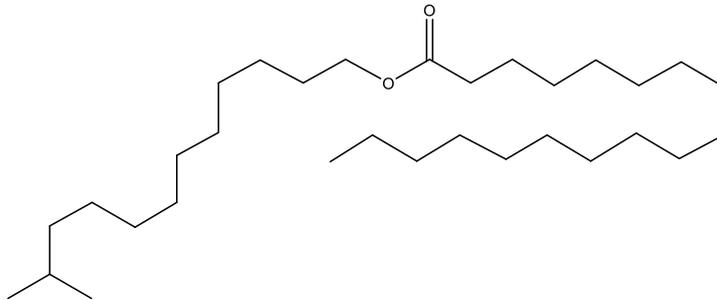


Abbildung 70: Strukturformel von Isotridecyl Stearate (CAS: 31565-37-4)

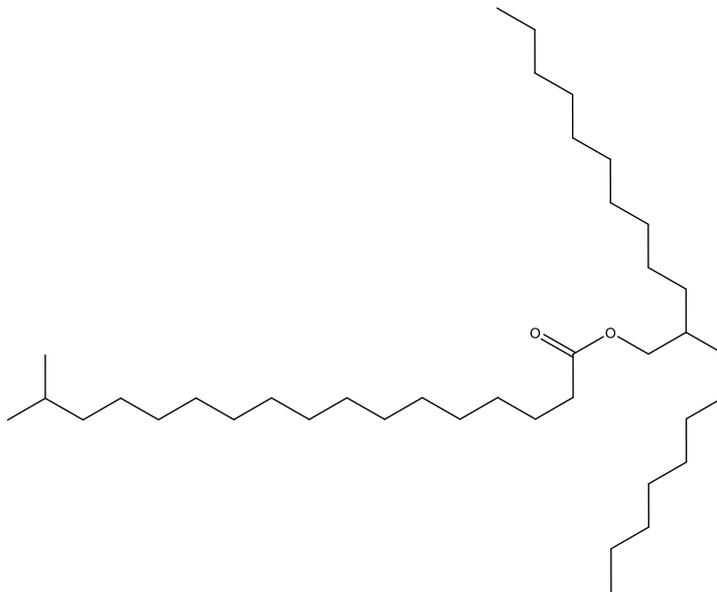


Abbildung 71: Strukturformel von 2-Octyldodecyl isostearate (CAS: 93803-87-3)

Literaturverzeichnis

- [1] E. Kuhn, Zur Tribologie der Schmierfette : Eine energetische Betrachtungsweise des Reibungs- und Verschleißprozesses, Stuttgart: UTB GmbH, 2017, S. 14-34.
- [2] T. T. Nadasdi, NLGI Spokesman, 2001, vol. 65, no. 8, pp. 8-14.
- [3] A. S. Lyadov, Y. M. Maksimova, A. S. Shakhmatova, V. V. Krillov und O. P. Parenago, „Urea (Polyurea) Greases,“ Russian J. of applied Chem., 2018, vol. 91, no. 6, pp. 885-894.
- [4] M. Nosonovsky, „Oil as a Lubricant in the Ancient Middle East,“ Tribology Online, vol. 2, no. 2, 2007, 44-49.
- [5] D. Klamann, Schmierstoffe und verwandte Produkte: Herstellung, Eigenschaften, Anwendung, Wiley-VCH, 1982, S. 177-189.
- [6] H. Czichos und K.-H. Habig, Tribologie-Handbuch, Tribometrie, Tribomaterialien, Tribotechnik, Wiesbaden: Springer Vieweg, 2015, S. 424 ff..
- [7] G. Jäger, Schmierstoffe und ihre Prüfung im Labor, Leipzig: VEB Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, 1984, S. 60-74.
- [8] S. G. Nasab, A. Semnani, F. Marini und A. Biancolillo, „Prediction of viscosity index and pour point in ester lubricants using quantitative structure-property relationship (QSPR),“ Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems 183, 2018, 59-78.
- [9] U. Abdulfatai, A. Uzairu, G. A. Shallangwa und S. Uba, „Designing and estimating antioxidant properties of some lubricant additives via QSPR and MD methodologies,“ Scientific African, 2020, vol. 8.
- [10] R. Sanchez, M. Fiedler, E. Kuhn und J. M. Franco, „Tribological characterization of green lubricating greases,“ Industrial Lubrication and Tribology, 2011, vol. 63, no. 6, 446-452.
- [11] H. Alwaseem, C. J. Donahue und S. Marincean, „Catalytic Transfer Hydrogenation of Castor Oil,“ J. Chem. Educ., 2014, 91, 575-578.
- [12] E. S. Carmichael, „Lubricating Greases,“ J. of the American Oil Chem. Soc., 1954, vol. 31, 593-597.
- [13] J. Drabik und M. Trzos, „Improvement of the resistance to oxidation of the ecological greases by the additives,“ J. Therm. Anal. Calorim., 2013, 113, 357-363.
- [14] „<https://www.beuth.de/de/norm/din-iso-2137/263721438>,“ [Online]. [Zugriff am 17 08 2021].
- [15] „<https://www.doetsch-schmierstoffe.de/service/schmierstoff-abc/abc-schmierfette/>,“ [Online]. [Zugriff am 17 08 2021].
- [16] M. Wang, J. Liang, K. Olounfeh, Q. Sun, N. Zhao und F. Meng, „A Comprehensive In Silico Method to Study the QSTR of the Aconitine Alkaloids for Designing Novel Drugs,“ Molecules, 2018, 23, 2385.

- [17] K. Roy, A Primer on QSAR/QSPR Modeling, Springer Verlag, 2015, S. 3-7.
- [18] S. Xiong, J. Sun, Y. Xu und X. Yan, „QSPR Models for the Prediction of Friction Coefficient and Maximum Non-Seizure Load of Lubricants,“ Tribol Lett 60:13, pp 1-8, 2015.
- [19] U. Abdulfatai, A. Uzairu, S. Uba und G. A. Shallangwa, „Quantitative structure-properties relationship and molecular design of some anti-wear lubricant additives,“ South African Journal of Chem. Eng. 34, 127-134, 2020.
- [20] M. A. González, „Force fields and molecular dynamics simulations,“ 2011, S. 169-200.
- [21] V. S. Allured, C. M. Kelly und C. R. Landis, „SHAPES Empirical Force Field: New Treatment of Angular Potentials and Its Application to Square-Planar Transition-Metal Complexes,“ J. Am. Chem. Soc., 113:1, 1991.
- [22] N. L. Allinger, „Calculation of Molecular Structure and Energy by Force-Field Methods,“ Advances in Physical Organic Chemistry Volume 13, 1976, 1-82.
- [23] N. L. Allinger, „MM2 - A hydrocarbon force field utilizing V1 and V2 torsional terms,“ J. Am. Chem. Soc., 1977, 8127-8134.
- [24] N. L. Allinger, Y. H. Young und J. H. Lii, „Molecular mechanics - The MM3 force field for hydrocarbons,“ J. Am. Chem. Soc., vol. 111, no. 23, 1989, 8551-8565.
- [25] N. L. Allinger, C. Kuohsiang und J. H. Lii, „Improved force field (MM4) for saturated hydrocarbons,“ J. Comput. Chem., vol. 17, 1996, 642-668.
- [26] N. Allinger, K. Chen, J. Lii und K. Durkin, „Alcohols, ethers, carbohydrates, and related compounds. I. The MM4 force field for simple compounds,“ J. of comput. chemistry, 2003, vol. 24, 1447-1472.
- [27] U. Scherz, Quantenmechanik - Eine Einführung mit Anwendungen auf Atome, Moleküle und Festkörper, Leipzig: Teubner, 1999, S. 235 ff., S. 283 ff..
- [28] D. Püschner, Quantitative Rechenverfahren der Theoretischen Chemie, Springer Spektrum, 2017, S. 1 ff, S. 43 ff.
- [29] F. Jensen, Introduction to Computational Chemistry, Chichester: Wiley, 2007, S. 80 ff, S. 232 ff.
- [30] V. Fock, „Näherungsmethode zur Lösung des quantenmechanischen Mehrkörperproblems,“ Zeitschrift für Physik, 1930, 61, 126-148.
- [31] P. Hohenberg und W. Kohn, „Inhomogeneous Electron Gas,“ Phys. Rev., 1964, vol. 136, 864-871.
- [32] A. Klamt und G. Schüürmann, „A New Approach to Dielectric Screening in Solvents with Explicit Expressions for the Screening Energy and its Gradient,“ J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2, 1993, 799-805.
- [33] T. Sachsenhauser, „Dissertation: Einsatz von COSMO-RS zur Berechnung thermodynamischer Größen in der Prozesstechnik“.

- [34] A. Klamt, F. Eckert und W. Arlt, „COSMO-RS: An Alternative to Simulation for Calculating Thermodynamic Properties of Liquid Mixtures,“ *Annu. Rev. Chem. Biomol. Eng.*, 2010, 1:101-122.
- [35] A. Klamt, „COSMO-RS - From Quantum Chemistry to Fluid Phase Thermodynamics and Drug Design,“ Elsevier, 2005.
- [36] A. Klamt, V. Jonas, T. Bürger und J. C. W. Lohrenz, „Refinement and Parametrization of COSMO-RS,“ *J. Phys. Chem. A*, 1998, 102, 5074-5085.
- [37] A. Klamt, „Comments on “A Priori Phase Equilibrium Prediction from a Segment Contribution Solvation Model”,“ *Ind. Eng. Chem. Res.*, 2002, 41, 2330-2331.
- [38] T. Mu, J. Rarey und J. Gmehling, „Performance of COSMO-RS with Sigma Profiles from Different Model,“ *Ind. Eng. Chem. Res.*, 2007, 6612-6629.
- [39] „<https://www.bigdata-insider.de/was-ist-knime-a-933183/>,“ [Online]. [Zugriff am 17 08 2021].
- [40] „<https://www.knime.com/>,“ [Online]. [Zugriff am 17 08 2021].
- [41] C. Steinbeck, H. Yongquan, S. Kuhn, O. Horlacher, E. Luttmann und E. Willighagen, „The Chemistry Development Kit (CDK): An Open-Source Java Library for Chemo- and Bioinformatics,“ *J. Chem. Inf. Comput. Sci.*, 2003, 43, 493-500.
- [42] N. Mills, „ChemDraw Ultra 10.0,“ *J. Am. Chem. Soc.*, 2006, 128, 41, 13649-13650.
- [43] „<https://perkinelmerinformatics.com/products/research/chemdraw/>,“ [Online]. [Zugriff am 17 08 2021].
- [44] „<https://gaussian.com/g16main/>,“ [Online]. [Zugriff am 18 08 2021].
- [45] „<http://www.ddbst.com/>,“ [Online]. [Zugriff am 18 08 2021].
- [46] „<http://www.ddbst.com/files/files/ddbsp/2021/Documentation/COSMORSAverage.pdf>,“ [Online]. [Zugriff am 18 08 2021].
- [47] „<http://www.ddbst.com/files/files/ddbsp/2018/Documentation/Artist.pdf>,“ [Online]. [Zugriff am 26 08 2021].
- [48] „<https://avogadro.cc/>,“ [Online]. [Zugriff am 20 08 2021].
- [49] O. Colombani und L. Bouteiller, „Selective synthesis of non-symmetrical bis-ureas and their self-assembly,“ *New J. Chem.*, 2004, vol. 28, pp. 1373-1382.
- [50] S. Cheng, X. Guo, J. Wang, Y. He und W. Liu, „Preparation and Characterization of Lithium Grease Using 9,10-dioxysearic Acid,“ 2018, vol. 65, 577-582.
- [51] R. Gordon, S. T. Stober und C. F. Abrams, „Counterion Effects on Aggregate Structure of 12-Hydroxystearate Salts in Hexane: A Quantum Mechanical and Molecular Dynamics Simulation Study,“ *J. Phys. Chem. B.*, 2019, 123, 534-541.

- [52] S. Grimme, J. Antony, S. Ehrlich und H. Krieg, „A consistent and accurate ab initio parametrization of density functional dispersion correction (DFT-D) for the 94 elements H-Pu,“ J. Chem. Phys., 2010, 132, 154104.
- [53] H. C. Markle und H. Schwenker, „An Investigation of Lithium 9/10 Hydroxy-Stearate Greases,“ Wright Air Development Center, 1954, Report No. TR 54-46.
- [54] A. S. Douglas, C. Olauson, S. H. R. Lam, T. Pedersen, F. Borondics, S. Abraham, R. G. Weiss und M. A. Rogers, „Influence of chirality on the modes of self-assembly of 12-hydroxystearic acid in molecular gels of mineral oil,“ The Royal Society of Chemistry, 2011.
- [55] A. L. Horvath, „Molecular Design: Chemical Structure Generation from the Properties of Pure Organic Compounds,“ Elsevier, 1992, 1-1489.
- [56] D. Hoshino, K. Nagahama und M. Hirata, „Prediction of the Entropy of Vaporization at the Normal Boiling Point by the Group Contribution Method,“ Ind.Eng.Chem. Fundam., 1983, 22(4), 430-433.
- [57] K. G. Joback und R. C. Reid, „Estimation of pure-component properties from group-contributions,“ Chem. Eng. Commun., 1987, 57, 233-243.
- [58] „<https://www.lammps.org/>,“ [Online]. [Zugriff am 30 08 2021].
- [59] T. Puzyn, N. Suzuki, M. Haranczyk und J. Rak, „Calculation of Quantum-Mechanical Descriptors for QSPR at the DFT Level: Calculation of Quantum-Mechanical Descriptors for QSPR at the DFT Level: Is It Necessary?,“ J. Chem. Inf. Model., 2008, 48, 1174-1180.
- [60] K. Roy, A Primer on QSAR/QSPR Modeling - Fundamental Concepts, Springer, 2015, S. 39.

Erklärung

Hiermit versichere ich, dass ich die vorliegende Arbeit mit dem Titel "Studien zur Vorhersage von Schmierfetteigenschaften mittels quantitativer Struktur-Wirkungs-Beziehung" selbstständig verfasst und keine anderen als die angegebenen Quellen und Hilfsmittel benutzt habe. Des Weiteren erkläre ich, dass die Dissertation weder in ihrer Gesamtheit noch in Teilen einer anderen wissenschaftlichen Hochschule zur Begutachtung in einem Promotionsverfahren vorliegt oder vorgelegen hat.

Datum, Unterschrift