

# 适用于 R290 聚醚酯型冷冻机油的合成及 性能研究

陈毓暑<sup>1,2</sup> 杨瑞杰<sup>1</sup> 刘 强<sup>1</sup> 杨忠学<sup>1</sup> 孙 蓉<sup>1</sup>

<sup>1</sup>(中国科学院深圳先进技术研究院 深圳 518055)

<sup>2</sup>(中国科学院大学 北京 100049)

**摘 要** 根据冷冻机运行实际工况,合成了一种油溶性聚醚酯,按照润滑油基础性能检测的国家标准对合成聚醚酯的基本理化性能进行检测。自制润滑油—冷媒在线粘度测试系统,并测定了季戊四醇酯、聚醚酯在不同丙烷(R290)蒸气压力下润滑油—冷媒混合体系的液相部分粘度。使用自制密封管对聚醚酯、季戊四醇酯及聚醚的热氧化安定性与金属腐蚀情况进行考察,结果表明聚醚酯综合性能优于参比油品。采用四球摩擦磨损试验机对该聚醚酯的摩擦学性能进行考察,结合压缩机台架实验结果表明聚醚酯的磨损量较矿物油、季戊四醇酯更低,使用聚醚酯作为丙烷制冷压缩机润滑油时能量转换率较矿物油提高 1.7%。

**关键词** 聚醚酯; 丙烷(R290); 相容性; 摩擦学

**中图分类号** TE 626.3 **文献标志码** A

## Polyether Ester as Refrigeration Lubricant for R290: Synthesis and Performance

CHEN Yushu<sup>1,2</sup> YANG Ruijie<sup>1</sup> LIU Qiang<sup>1</sup> YANG Zhongxue<sup>1</sup> SUN Rong<sup>1</sup>

<sup>1</sup>(Shenzhen Institutes of Advanced Technology, Chinese Academy of Sciences, Shenzhen 518055, China)

<sup>2</sup>(University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China)

**Abstract** An oil-soluble polyether ester was synthesized according to the actual working conditions of the refrigerator, and the basic physical and chemical properties of synthetic esters were detected by national standards. To obtain the viscosity of pentaerythritol esters and polyether esters under various pressure of propane (R290), a laboratory-made lubricants-refrigerant online viscosity measurement system has been employed to measure the viscosity of the liquid fraction. Stability under practical conditions was tested by a sealed tube. It shows that the overall performance of polyether ester is better than the reference oil. Properties of the tribology have been tested by the four-ball wear tester. The results show that the wear amount of the polyether ester is less than the mineral oil and polyol esters, and polyether esters have better viscosity characteristics. The cooling efficiency is increased by 1.7% compared to mineral oil in the propane refrigeration system.

**Keywords** polyether ester; propane(R290); miscibility; tribology

收稿日期: 2013-12-2

基金项目: 广东省中国科学院全面战略合作项目(2010A090100008), 广东省引进创新科研团队计划资助(2011D052)。

作者简介: 陈毓暑, 硕士研究生, 研究方向为合成润滑材料; 杨瑞杰, 硕士, 工程师, 研究方向为合成润滑材料; 刘强, 硕士, 工程师, 研究方向为合成润滑材料; 杨忠学, 博士, 高级工程师, 硕士研究生导师, 研究方向为合成润滑材料; 孙蓉(通讯作者), 博士, 研究员, 博士研究生导师, 研究方向为电子封装材料及合成润滑材料, E-mail: rong.sun@siat.ac.cn。

## 1 引言

随着全球环境问题的日益凸显, 对臭氧层无破坏性的自然冷媒逐渐成为研究热点<sup>[1,2]</sup>。碳氢类冷媒丙烷(R290)的臭氧破坏潜在值(ODP=0)为零, 且全球变暖潜在值(GWP<0.03)极低, 是氟氯类冷媒理想的替代制冷介质<sup>[3-5]</sup>。

冷冻机油作为制冷系统中的重要功能流体, 在运行过程中伴随着制冷剂在整个系统中循环, 因此冷冻机油的基础性能直接决定系统的工作效率及工作寿命。高性能的冷冻机油可以降低压缩机磨损, 同时提高制冷系统的制冷效率<sup>[6,7]</sup>。

目前应用于 R290 制冷系统的冷冻机油基础油主要有环烷基矿物油、多元醇酯类(POE)和聚酯类(PAG)三类<sup>[7]</sup>。其中, 环烷基矿物油应用于 R290 制冷系统时冷媒—润滑油相溶性过大, 在蒸发器中的残留量较大, 易对传热造成不利影响。合成酯类基础油作为冷冻机油具有比矿物油更加优秀的使用性能<sup>[8,9]</sup>, 在保证适当的润滑油与冷媒相溶性的同时获得更好的润滑性以及热氧化安定性, 但多元醇酯存在易水解形成游离酸的缺点<sup>[10]</sup>。而聚酯的缺点则是较强的吸水性导致电导率升高<sup>[7]</sup>。冷冻机油的摩擦学性能、热氧化安定性、导电性和冷媒—润滑油相溶性等基础性能直接影响整个制冷系统的工作效率及系统寿命<sup>[11-13]</sup>。

本研究通过对酯类与聚酯类分子结构特点的结合来改善其单独作为基础油使用时所带来的不利影响。为获得合适的冷媒—润滑油相溶性及电导率, 聚酯选用油溶性聚环氧丁烷, 为保证分子中酯基的稳定性, 选用癸二酸与聚环氧丁烷双酯化形成聚环氧丁烷癸二酸酯。实验测定了聚酯酯的基本理化性能, 并初步研究了该聚酯酯的摩擦学性能、冷媒—润滑油相溶性及实验条件下的在线粘度。在实验室检测的基础上对全配方的冷冻机油进行了压缩机台架实验, 通过各项检测结果

的分析对聚酯类作为冷冻机油基础油的使用性能进行评价。

## 2 实验方法

### 2.1 聚酯基础油的合成及理化性能检测

将 0.2 mol 平均分子量为 600 的聚环氧丁烷与 0.1 mol 癸二酸加入到 250 mL 三口烧瓶中, 在温度为 220℃、压力为 0.6 bar 条件下反应 240 min, 使用甲苯作为携水剂, 甲苯添加量为反应物料质量的 3.0%, 反应完成后在负压(<0.2 bar)条件下除去产物中的甲苯及残留水分。待温度降至 70℃, 加入质量分数为 2.0% 的椰壳活性炭, 在温度为 70℃、压力为 1.0 bar 条件下搅拌 120 min, 吸附去除催化剂残留。吸附完成后使用硅胶柱过滤除去活性炭, 最后减压除去溶剂残留及溶解空气, 所获得产物颜色清澈。通过调节聚酯不同分子量组分的比例, 最终获得粘度为 68 mm<sup>2</sup>/s(40℃)的基础油。按照国家标准方法对合成产物基本理化性能进行检测。

### 2.2 在线粘度测试

使用实验室自制的润滑油—冷媒在线粘度测量装置进行在线粘度测试。该系统分为冷媒存储罐、电子粘度计、相溶测试罐、真空泵以及恒温系统五个主要部分。

将 100.0 g 油样置于测试罐内, 待温度升至测试温度, 打开真空泵将测试罐及连接管路排空; 待罐内压力低于 0.99 bar 时关闭真空泵连接管路开关, 打开冷媒存储罐开关并将冷媒输出压力调节至测试压力; 待温度和压力稳定后读取并记录电子粘度计读数, 此数值即为测试条件下润滑油的在线粘度。分别测试了温度为 40℃ 和 60℃ 两种温度条件下, 压力为 0.5 MPa、0.7 MPa、0.9 MPa、1.1 MPa 和 1.3 MPa 五种不同压力条件下冷媒—润滑油混合体系液相部分粘度。并绘制冷媒蒸气压力—粘度曲线, 根据曲线间接

分析冷冻机油在压缩机循环过程中的粘度状态。

### 2.3 冷媒—润滑油两相分离温度测试

将 1.0 g 样品置于体积为 12.0 mL 的透明石英管内，用液氮冷却至  $-50^{\circ}\text{C}$  后，充入 3.0 g 冷媒并密封。将石英管置于室温水浴槽中，待温度慢慢上升至冷媒与润滑油完全相溶，将该点温度记为相溶上限温度。相溶下限温度测定过程中使用乙醇冷阱从室温开始冷却至相溶，并将该点温度记为相溶下限温度。该实验测定了合成聚醚酯与 R290 的不相溶区间，目的在于确定合成基础油在 R290 制冷系统中的冷媒—润滑油两相分离温度。

### 2.4 密封管实验

将 1.0 g 油样置于体积为 12.0 mL 的带有体积刻度透明石英管内，使用液氮冷却至  $-50^{\circ}\text{C}$  后，充入 3.0 g 丙烷及 4.0 mL 空气，同时加入已经称重的测试铁丝、铜丝及铝片，将石英管密封后至于油浴中，在  $175^{\circ}\text{C}$  条件下连续实验 120 小时。待实验完成，将石英管冷却至室温，称量金

属片重量并计算金属片质量变化值，观察并对比实验前后油品颜色。

### 2.5 润滑特性及台架实验

合成聚醚酯中添加 0.5% 的二叔丁基-4-甲基苯酚(T501)作为抗氧剂以及 0.8% 磷酸三甲酚酯(T306)作为抗磨剂调和成实验油样。

使用四球摩擦磨损试验机对聚醚酯的润滑性进行考察，实验使用钢球为合金轴承钢 GCr15A，直径 12.7 mm，硬度 HRC 64~66，石油醚沸程为  $60^{\circ}\text{C}\sim 90^{\circ}\text{C}$ 。首先用石油醚将油盒与钢球清洗干净并烘干，向油盒内装入钢球并上紧卡环，将 15.0 g 实验油样倒入油盒中进行实验。然后在温度为  $25^{\circ}\text{C}$  条件下，分别考察 200 N、220 N、240 N、260 N、280 N 和 300 N 六个不同载荷的磨斑直径，实验时间均为 10 min，电机旋转速度为 1450 r/min。最后在四球摩擦磨损试验机考察的基础上，使用排量为 15.0 mL 的旋转式压缩机对全配方的聚醚酯进行台架实验，实验时间为 500 小时，实验模式为连续实验模式。

表 1 聚醚酯基本理化性能

Table 1. The basic physical and chemical properties of PAGE

检测项目	数值	执行标准
粘度级别	68	GB/T 3141-94
色度	0.5	GB/T 6540-86
40 $^{\circ}\text{C}$ 粘度/(mm <sup>2</sup> /s)	67.1	GB/T265
100 $^{\circ}\text{C}$ 粘度/(mm <sup>2</sup> /s)	8.5	GB/T265
粘度指数	96	GB/T2541
酸值(mg KOH/g)	0.02	GB7304-87
水分(ppm)	212	SYD-2122
绝缘电阻(90 $^{\circ}\text{C}$ ) G $\Omega$ ·m	0.567	DL/T 421-91
气泡特性(24 $^{\circ}\text{C}$ , mL)	10/0	GB/T 12579
倾点( $^{\circ}\text{C}$ )	$< -40$	GB/T510-83

### 3 实验数据与数据分析

#### 3.1 基本理化性能

按照润滑油评价的通用检测指标, 对聚醚酯的粘度、粘度指数、色度、酸值、水分、绝缘电阻、气泡特性及倾点等基础性能进行检测。表 1 为合成聚醚酯的基本理化性能, 从表中可知合成聚醚酯具有低酸值、低倾点、低色度、粘度指数适中、高绝缘电导率和抗泡性优良等基本理化性能。

#### 3.2 在线粘度及冷媒—润滑油相溶性

在压缩机工作过程中, 冷媒压缩空腔内同时存在制冷剂与润滑油, 二者不可避免的接触使冷冻机油的开发必须将冷媒在润滑油中的溶解特性考虑在内。

环烷基油作为矿物型基础油中最适合冷冻机工况的原料广泛地应用在制冷系统中。由于自然冷媒 R290 分子结构与环烷基油相似, 因此丙烷在环烷基冷冻机油中具有较大的溶解度, 而冷媒在润滑油中的溶解度过大会降低润滑油的粘度, 同时增加蒸发器内润滑油含量, 从而降低传热效率<sup>[13]</sup>。

季戊四醇酯分子中的非极性碳氢末端与丙烷分子结构相近, 而聚醚酯末端分子链为具有极性的聚醚。如图 1 所示, 在相同基础油粘度和相同实验温度条件下, 当冷媒蒸气压力较低时, 季戊

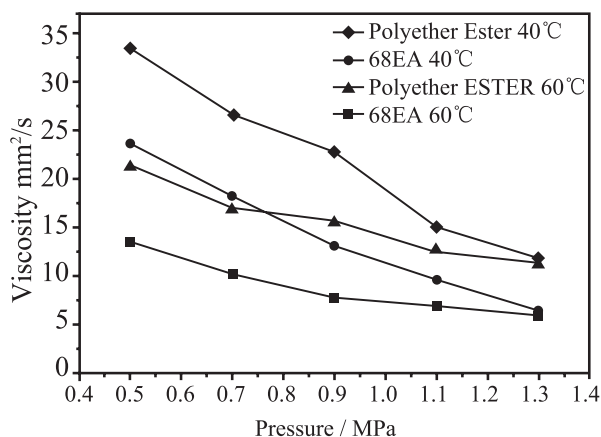


图 1 冷媒-润滑油混合物液相在线粘度

Fig. 1. Online-viscosity of refrigerant-oil mixture liquid phase

四醇酯—冷媒混合体系液相粘度较聚醚酯—冷媒混合体系液相粘度低, 但随着冷媒蒸气压力的升高, 各个温度条件下冷媒在润滑油中的溶解度趋于同一极限值。冷媒—润滑油在线粘度实验结果表明, 聚醚酯—丙烷液相部分具有比同等条件下季戊四醇酯—丙烷液相部分更大的粘度。

润滑油与冷媒的液液相溶特性对制冷系统的蒸发器工作效率有显著影响。在制冷剂由液态蒸发成气态的过程中, 伴有少量润滑油的液态冷媒蒸发效率与纯净液态冷媒会有所区别<sup>[10]</sup>。通过实验所测得的聚环氧丁烷癸二酸酯与丙烷的不相溶区间为 $-78^{\circ}\text{C}\sim 90^{\circ}\text{C}$ , 如表 2 所示, 该温度范围与压缩机实际工作温度范围相适应<sup>[7,9]</sup>。

表 2 聚醚酯与丙烷(R290)相溶性

Table 2. Miscibility of PAGE with R290

制冷剂	原子比 (氟/氢)	冷媒与聚醚酯的相溶温度	
		上限温度(°C)	下限温度(°C)
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_3$ (R290)	0.0	大于 90	低于 -78

#### 3.3 密封管实验

密封管实验同时选用混合酸季戊四醇酯(POE)与聚环氧丙烷(PAG)作为参比基础油, 实验结果如表 3 所示。在相同实验条件下, 聚环氧

表 3 R290 存在条件下的密封管实验

Table 3. Sealed-tube test of refrigeration lubricants in the presence of R290

实验样品	颜色变化	金属腐蚀级别 <sup>c</sup>		
		铁	铝	铜
聚醚酯	变成橙色	B	A	A
季戊四醇酯 <sup>a</sup>	变成橙色	D	A	A
聚环氧丙烷 <sup>b</sup>	变成深棕色	D	D	D

<sup>a</sup> 季戊四醇酯(混合酸); <sup>b</sup> 聚环氧丙烷平均分子量为 800; <sup>c</sup> A 无明显变化, B 轻度腐蚀, C 中度腐蚀, D 严重腐蚀。

丙烷颜色变化最明显, 聚醚酯和季戊四醇酯颜色变化较小, 聚环氧丁烷分子链中侧链比聚环氧丙烷侧链更长, 对分子中醚键起到更强的屏蔽作用, 使聚环氧丁烷癸二酸酯具有更好的抗氧化安定性。

合成聚醚酯对铁片的腐蚀程度较季戊四醇酯与具环氧丙烷的低。其中, 在实验过程中季戊四醇酯会因为微量水分而水解生成微量有机酸, 因此对铁片腐蚀严重, 而聚环氧丙烷由于抗氧化能力较弱, 在实验过程中分解断裂并进一步氧化生成微量有机酸对铁片造成腐蚀。聚醚酯与季戊四醇酯对铝片及铜片腐蚀程度均较低, 而聚环氧丙烷对实验金属腐蚀严重。实验结果表明聚醚酯的金属腐蚀性比季戊四醇酯及聚醚低。

### 3.4 润滑特性及台架实验

对合成聚醚酯润滑性的测试着重于边界润滑性的考察, 根据四球摩擦试验机的特点, 实验初始阶段的磨损情况更能表征润滑剂的极压性能及边界润滑性能, 因此实验时间为 10 min, 结合旋转式压缩机的实际工况实验载荷为 200 N~300 N<sup>[9]</sup>。润滑性测试参比基础油选用克拉玛依炼化公司生产的环烷基矿物油 NM 100 P。如表 4 所示, 聚环氧丁烷癸二酸酯抗磨性能明显优于环烷基油。这是因为合成聚醚酯分子中含有酯基, 与烷烃分

表 4 冷冻机油的润滑性实验

载荷 (N)	时间 (min)	磨斑直径 (mm)	磨斑直径 (mm)
		NM100P	聚醚酯 68
200	10	0.54	0.32
220	10	0.60	0.33
240	10	0.60	0.33
260	10	0.66	0.34
280	10	0.68	0.35
300	10	0.79	0.42

子链相比对摩擦表面的吸附力更强, 因此边界润滑性能优于环烷基油。

压缩机台架实验(连续 500 小时实验)分别测定了压缩机电机转速为 30 RPS、60 RPS 和 90 RPS 三种工况下的 COP。表 5 为台架实验结果, 与环烷基矿物油相比, 聚醚酯可以将 COP 提高 1.7%~5.8%, 且低转速下的能效提高比率较高转速的更大。由于在 R290 制冷系统中, 聚醚酯相对于环烷基矿物油具有更低的冷媒—润滑油相溶量, 所以在同等冷媒蒸气压力下聚醚酯—冷媒体系液相部分具有更大的在线粘度。因此低转速工况下聚醚酯比矿物油在摩擦副形成的油膜更厚, 从而使摩擦系数保持在较低数值, 提高了制冷系统的制冷量与输入功率的比率(COP)。

表 5 聚醚酯与矿物油的 COP

油样	时间(h)	30 RPS	60 RPS	90 RPS
		COP(%)	COP(%)	COP(%)
矿物油	500	603.4	384.1	242.5
聚醚酯	500	609.2	387.3	244.2

## 4 结 论

对合成的聚醚酯进行基础性能评价及压缩机台架实验表明: (1) 在以 R290 为冷媒的制冷系统中, 聚环氧丁烷癸二酸酯比季戊四醇酯具有更合适的冷媒—润滑油相溶特性, 在同等温度、基础油粘度以及冷媒蒸气压力条件下, 前者的液相体系粘度损失更小, 在压缩机划片部分形成的油膜更完整; (2) 聚环氧丁烷癸二酸酯作为冷冻机油基础油具有比环烷基矿物油更好的摩擦学性能, 四球摩擦磨损试验机的实验结果表明在同等实验条件下聚醚酯磨斑直径比环烷基矿物油低 35%~42%; (3) 旋转式压缩机台架实验表明聚环氧丁烷癸二酸酯作为 R290 制冷系统润滑油比使用环烷基矿物油润滑的丙烷制冷系统 COP 高

1.7%~5.8%。

### 参 考 文 献

- [1] Riffat SB, Afonso CF, Oliveira AC, et al. Natural refrigerants for refrigeration and air-conditioning systems [J]. *Applied Thermal Engineering*, 1997, 17(1): 33-42.
- [2] McMullan JT. Refrigeration and the environment — issues and strategies for the future [J]. *International Journal of Refrigeration*, 2002, 25(1): 89-99.
- [3] Dong XQ, Gong MQ, Shen J, et al. Experimental measurement of vapor-liquid equilibrium for (trans-1,3,3,3-tetrafluoropropene (R1234ze(E))+propane (R290)) [J]. *International Journal of Refrigeration*, 2011, 34(5): 1238-1243.
- [4] Tanaka K, Higashi Y. Measurements of the surface tension for R290, R600a and R290/R600a mixture [J]. *International Journal of Refrigeration*, 2007, 30(8): 1368-1373.
- [5] Park KJ, Jung D. Performance of heat pumps charged with R170/R290 mixture [J]. *Applied Energy*, 2009, 86(12): 2598-2603.
- [6] Sabareesh RK, Gobinath N, Sajith V, et al. Application of TiO<sub>2</sub> nanoparticles as a lubricant-additive for vapor compression refrigeration systems—An experimental investigation [J]. *International Journal of Refrigeration*, 2012, 35(7): 1989-1996.
- [7] Fukui H, Sanechika K, Ikeda M. Novel refrigeration lubricants for use with HFC refrigerants [J]. *Tribology International*, 2000, 33(10): 707-713.
- [8] Rostami SD, Thompson RID. Statistical thermodynamic modelling of environmentally friendly refrigerant-lubricant: mixture of R134a and an ISO 15 polyol ester [J]. *Chemical Engineering Research and Design*, 2000, 78(1): 87-90.
- [9] Rudnick LR. *Synthetics, Mineral Oils, and Bio-Based Lubricants: Chemistry and Technology* [M]. New York: Marcel Dekker, Inc, 1999: 5.
- [10] Razzouk A, Mokbel I, García J, et al. Vapor pressure measurements in the range 10–5 Pa to 1 Pa of four pentaerythritol esters: density and vapor-liquid equilibria modeling of ester lubricants [J]. *Fluid Phase Equilibria*, 2007, 260(2): 248-261.
- [11] Katafuchi T, Kaneko M, Lino M. Anti-wear performance of new synthetic lubricants for refrigeration systems with new HFC refrigerant [J]. *Tribology Series*, 1994, 27: 163-169.
- [12] Marsh KN, Kandil ME. Review of thermodynamic properties of refrigerants + lubricant oils [J]. *Fluid Phase Equilibria*, 2002, 199(1-2): 319-334.
- [13] Fandiño O, Lugo L, Comuñas MJP, et al. Temperature and pressure dependences of volumetric properties of two poly(propylene glycol) dimethyl ether lubricants [J]. *The Journal of Chemical Thermodynamics*, 2010, 42(1): 84-89.