

Schmierstoffe auf Basis synthetischer Ester, Teil 2

Neopentylpolyolester in der Anwendung als Kältemaschinenöle

Jörg Fahl, Hamburg

zum Autor

Dipl.-Ing.
Jörg Fahl,

Leiter Forschung
und Entwicklung
Kältemaschinen-
öle, FUCHS DEA
Schmierstoffe
GmbH & Co. KG,
Berieb Hamburg



Im ersten Teil dieses Beitrags in KK 4/00 wurde eine Übersicht über unterschiedliche Esteröle mit ihren spezifischen Eigenschaften gegeben. Im Folgenden wird nun näher auf die in der Kältetechnik verwendeten Neopentylpolyolesteröle eingegangen. Dabei werden die Zusammenhänge des Molekülaufbaus (Alkohol- und Säurestrukturen) auf die physikalischen und tribologischen Eigenschaften im Hinblick auf die Schmierstoffanwendung in Kältemittelverdichtern veranschaulicht.

Anforderungen an ein Kältemaschinenöl

Kältemaschinen stellen einen Sonderfall in der Schmierstoffanwendung dar. Das Schmieröl in einem Kältemittelverdichter dient zur Schmierung der Triebwerksteile (Kolben, Lager, Arbeitsventile) und gegebenenfalls einer Gleitringdichtung. Je nach Verdichterbauart soll der Schmierstoff auch die Abdichtung des Arbeitsraumes verbessern. Durch den Ölwurf des Kompressors gelangt unerwünscht eine gewisse Menge Öl in den Kältekreislauf. Dieses unterliegt nicht nur den tribologischen Beanspruchungen im Schmierpalt, sondern auch den physikalisch-chemischen Wechselwirkungen mit dem eingesetzten Kältemittel. Aufgrund der ständig wechselnden Druck- und Temperaturbedingungen, werden abhängig von der Verdichterbauart, sehr hohe Qualitätsansprüche an das Schmieröl gestellt.

Die Anforderungen an moderne Kältemaschinenöle werden sich aufgrund der steigenden Belastungen künftig noch weiter erhöhen. Die folgenden Eigenschaften

werden dabei als wesentliche Auswahlkriterien zu Grunde gelegt:

- Schmierungseigenschaften
- Viskositäts-Temperaturverhalten
- Mischbarkeit und Löslichkeitsverhalten mit dem Arbeitsmedium
- Chemische Verträglichkeit mit dem einzusetzenden Kältemittel und den Werkstoffen
- Kältefließverhalten
- Thermische Stabilität
- Biologische Abbaubarkeit

Schmiermittel für Kältemaschinen basierten bis zum letzten Jahrzehnt überwiegend aus hochausraffinierten Mineralölen, die zur Verbesserung der Kältefließeigenschaften über das für Schmieröle übliche Maß hinaus entparaffiniert wurden. In beträchtlichen Mengen wurden und werden auch weiterhin synthetische oder teilsynthetische Kältemaschinenöle auf Basis von Alkylbenzolen (vorwiegend mit R 22), als auch in begrenztem Umfang Poly- α -Olefine (z. B. für Ammoniak-Anlagen), eingesetzt. Silikone und Silikate wurden einzeln in Tieftemperaturkaskaden verwendet. Seit der Einführung der chlorfreien

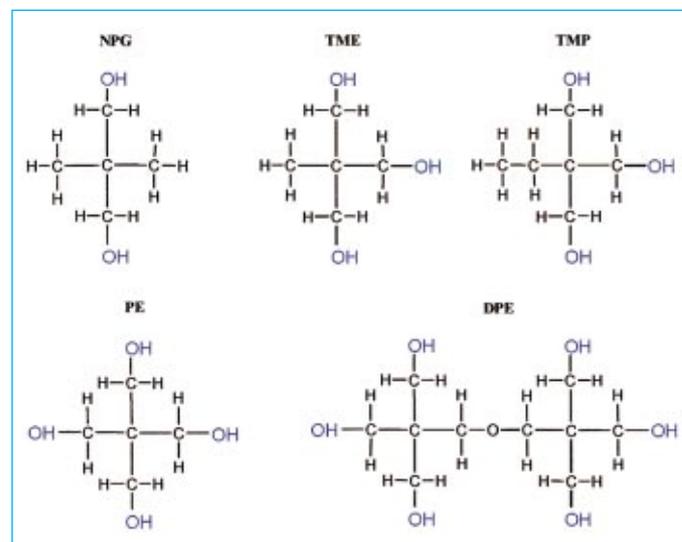


Bild 1
Neopentylpolyole
(Grundkomponenten
zur Herstellung von
Neopentylpoly-
olestern)

Einfluß von Feuchtigkeit

Ein Nachteil von Esterölen ist das hygroskopische Verhalten und die damit verbundene Hydrolysegefahr. Bedingt durch die im Vergleich zu FCKW höhere Polarität chlorfreier FKW und das resultierende Löslichkeitsverhalten, sind ausschließlich polare Schmierstoffe für diese Anwendungen geeignet. Aufgrund der Molekülstruktur sind diese Öle jedoch stets hygroskopisch. Dieses gilt in einem noch stärkeren Maße für Polyetheröle, wie z. B. Polyalkylenglykole (PAG) und Polyvinylether (PVE).

Hydrolyse

Allgemein können Ester hydrolysieren, d. h. unter Zugabe von Wasser und unter bestimmten Reaktionsbedingungen werden die Ausgangskomponenten Säure und Alkohol zurückgebildet*. Die durch die hydrolytische Spaltung freigesetzten Carboxylsäuren reagieren mit Metallen aus Abriebelementen, wie z. B. Kupfer, Eisen und Aluminium zu Seifenverbindungen, die im Ester gelöst werden. Bei nicht vollständiger Hydrolyse von Estern mit mehreren Carboxylgruppen kommt es zur Bildung von sog. Teil- bzw. Partialestern als

Die beschriebenen Teilester können mit Metallen, besonders mit Aluminium und Magnesium, reagieren und bilden Verbindungen ähnlich denen von Alkoholen. Solche Metallalkoxide sind bei Umgebungstemperatur fest. Im Verdichter, z. B. am Pleul- und Hauptlager, können sich diese Verbindungen absetzen und zu Korrosionsverschleiß führen. Zusätzlich reagieren die freien Carboxylsäuren mit Kupfer und Eisen zu Seifenverbindungen. Auf diese Weise kann es zu Schäden im Verdichter kommen [5].

Aufgrund der sterischen Hinderung sind Neopentylpolyester hydrolytisch stabil. Durch die Verwendung verzweigter Säuren kann die hydrolytische Stabilität zwar noch weiter verbessert werden, es verschlechtern sich jedoch die Schmirungseigenschaften deutlich. Durch Verschleißschutzzusätze wie z. B. Phosphate und Schwefelverbindungen erhöht sich die Hydrolysegefahr des Esteröls drastisch. So können beispielsweise unerwünschte Nebenreaktionen katalytisch begünstigt werden. Aus diesen Gründen sollten EP-Additive in Esterölen nach Möglichkeit vermieden werden. In der Regel werden deshalb Carbonsäuregemische überwiegend linearer Strukturen umgesetzt.

trockner sind zu verwenden. Mehrjährige Erfahrungen aus der Praxis zeigen, daß die Handhabung von Polyolesterölen für den geschulten Kälteanlagenbauer kein Problem darstellt. Eine Ausnahme bildeten Busklimaanlagen:

Hier wurden lange biegsame Elastomerschläuche als Kältemittelleitungen verwendet. Trotz des Überdrucks diffundierte Luftfeuchtigkeit ins System und führte zu einer stetigen Zunahme von Feuchtigkeit im Esteröl. Durch Verwendung spezieller Ölsumpftrockner konnte dieses Problem eingegrenzt werden. In letzter Zeit wurden zunehmend Metallschläuche oder neu entwickelte Elastomerschläuche mit Diffusionspermeation verwendet. Seitdem sind die beschriebenen Schwierigkeiten nicht mehr beobachtet worden.

Es sind bisher nur wenige Fälle aufgetreten, bei denen durch unsachgemäßen Umgang mit POE-Ölen durch zu hohe Feuchtigkeit Verdichter ausgefallen sind. Aus allen Anwendungsbereichen der Kältetechnik werden seit Jahren Laboruntersuchungen von Gebrauchttölen (z. B. DEA LAS) als standardisierter Kundenservice durchgeführt. Durchschnittliche Wassergehalte von 30–70 ppm im Esteröl bestätigen die ordnungsgemäße Handhabung der hygroskopischen Produkte in der Praxis.

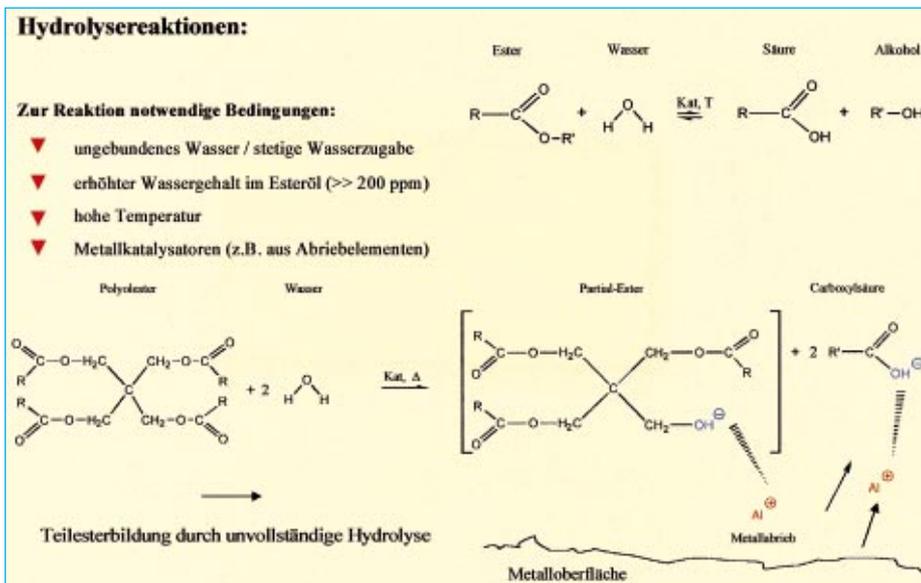


Bild 5 Unvollständige Hydrolyse mit Bildung von Teilestern

Zwischenprodukte. In Bild 5 ist eine solche Reaktion am Beispiel eines Polyolesters gezeigt.

* Erst ab Werten von deutlich über 200 ppm H₂O im Esteröl muß mit Problemen gerechnet werden.

Praktische Erfahrungen in der Handhabung

Beim Einsatz von Esterölen muß stets auf Feuchtigkeit geachtet werden. Ein geöffnetes Gebinde ist an einem Arbeitstag zu verbrauchen und entsprechende Filter-

Löslichkeitsverhalten mit FKW-Kältemitteln

Abhängig vom Verzweigungsgrad der zur Synthese verwendeten Säuren besitzen Polyolester unterschiedliche Mischungseigenschaften mit polaren FKW-Kältemitteln. Bild 7 zeigt den Einfluß am Beispiel von drei unterschiedlich verzweigten Estern auf Basis von DPE gleicher Viskositätslage. Die Mischungslücken wurden nach DIN 51 514 mit R 134a und R 407C vermessen.

Wie an den Verläufen der Löslichkeitsgrenzkurven zu erkennen ist, wirkt sich ein hoher Säureverzweigungsgrad vorteilhaft auf die Mischbarkeit sowohl mit R 134a und insbesondere auch mit R 407C aus. Der lineare Ester zeigt mit R 407C einen kleineren einphasigen Bereich als mit R 134a. Der teilweise verzweigte POE (grün) verhält sich jedoch mit R 407C ungünstiger als mit R 134a. Das Esteröl mit einem hohen Säureverzweigungsgrad (blau) zeigt dagegen kaum einen Unter-

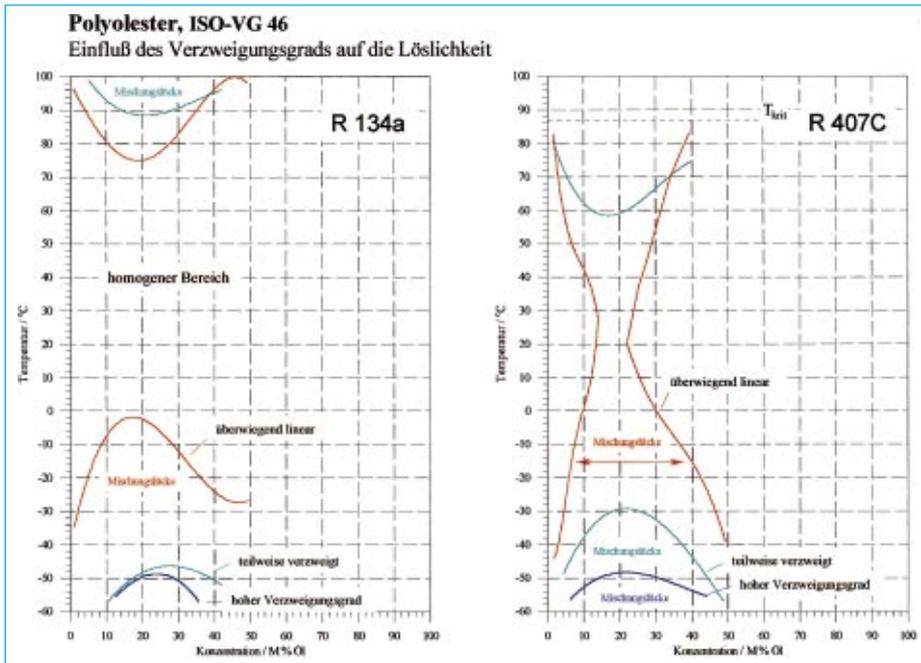


Bild 6 Löslichkeitsgrenzkurven von Polyolestern mit unterschiedlichem Verzweigungsgrad

schied im Mischungsverhalten zwischen R 134a und R 407A. Hier tritt nur eine schmale Mischungslücke bei sehr tiefen Temperaturen auf.

Innerhalb einer Kälteanlage treten die statisch ermittelten Entmischungen zwischen Esteröl und polarem Kältemittel nicht immer auf. Durch strömungsmechanische Einflüsse (Kältemittelströmung) können sich Mischungslücken hin zu tieferen Temperaturen verschieben. Untersuchungen des dynamischen Verhaltens von Mineralöl-Esteröl-Mischungen

mit R 134a, als auch Erfahrungen aus der Praxis, zeigen einen hohen Einfluß der Strömungsgeschwindigkeit auf das Mischungsverhalten [6]. Der Darstellung in Bild 7 ist zu entnehmen, daß sich durch Zugabe von kleinen Mengen Mineralöl in Esteröl der einphasige Bereich stark einschränkt. Demnach würde z. B. bei einer Retrofit-Umstellung mit einem für die Praxis üblichen Restmineralölgehalt von 8 % im Esteröl eine Entmischung auftreten (z. B. beim 1. Spülauf nach dem Ölwechsel). Es müßte sich also Öl im Verdamp-

fer ansammeln (Bereich einer Mischungslücke). Derartige Erscheinungen sind in der Praxis jedoch nur sehr selten aufgetreten [7].

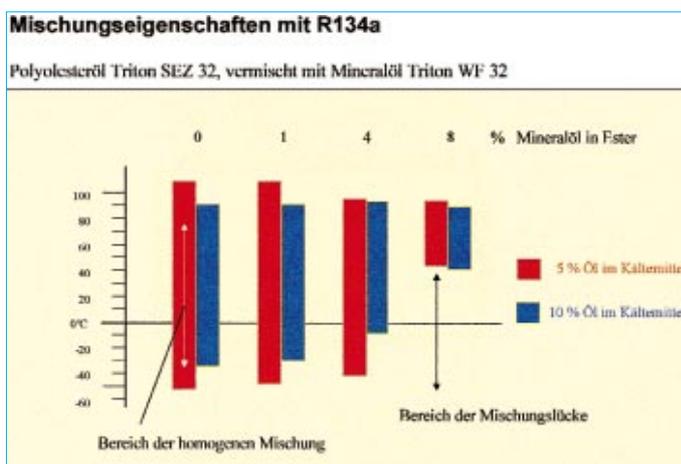
Tribologische Eigenschaften

Schmierungseigenschaften lassen sich erfahrungsgemäß nur durch sehr zeit- und kostenintensive Maschinenprüfläufe (z. B. Kompressorontests) hinreichend gut ermitteln. In der Mineralölindustrie wurden eine Reihe tribologischer Prüfverfahren für unterschiedlichste Anwendungen entwickelt. Mit mehr oder weniger aufwendigen Prüfeinrichtungen und Test-Apparaturen wird versucht, die Schmierverhältnisse an den kritischen Reibstellen zu simulieren. Als einfaches und schnelles Verfahren zur Differenzierung des Verschleißverhaltens von Kältemaschinenölen hat sich die Falex-Prüfmethode bewährt [8]. Ein weicher Stahlzapfen rotiert unter Last in einem Ölbad zwischen zwei gehärteten Stahlkörpern (vier-Linien-Kontakt). Bei konstanter Drehzahl wird die Last stufenweise erhöht. Ermittelt wird die Bruchlast, in pound-force (1 lbf = 4,45 N), beim Bruch der Welle an der Sollbruchstelle [9].

Im Rahmen von Entwicklungsarbeiten sind mit der Falexmaschine zahlreiche Schmierstoffe hinsichtlich ihres Verschleißverhaltens untersucht worden. Jeder Schmierstoff wurde mindestens drei Prüfungen unterzogen. Es wurden jedoch zunächst nur unadditivierte Basisöle verglichen.

Erwartungsgemäß besitzen stark verzweigte Alkylbenzolöle nur mäßige Verschleißseigenschaften. Bei diesen kam es schon während des fünfminütigen Einlaufvorgangs bei 250 lbf zum Bruch. Geradkettige Alkylaromaten liegen etwas günstiger, es wurden dennoch nur Bruchlasten von 260 lbf erreicht. Auch Poly- α -Olefine besitzen nur mäßige EP-Eigenschaften, was sich auch in relativ niedrigen Lasten von etwa 300 lbf widerspiegelte. Naphthenische Mineralöle weisen mit bis zu 500 lbf akzeptable Werte auf. Hohe Bruchlasten von über 1000 lbf wurden mit Polyglykolen (PAG) und Esterölen erzielt. Bei Polyolestern war der Einfluß des Säureverzweigungsgrades deutlich zu erkennen. Neopentylpolyolester mit linearen Säuren besitzen außerordentlich gute Verschleißseigenschaften. Mit einem Esteröl auf Basis von Dipentaerythrit und Valeriansäure wurden Bruchlasten von über 1200 lbf ermittelt. Bei derartig formulierten Esterölen kann auf die Zugabe von EP-Additiven verzichtet werden. Stark verzweigte POE erreichten dagegen nur Werte von 500–600 lbf. Die Verwendung von ver-

Bild 7 Einfluß von Mineralöl in Esteröl auf die Mischbarkeit mit R 134a



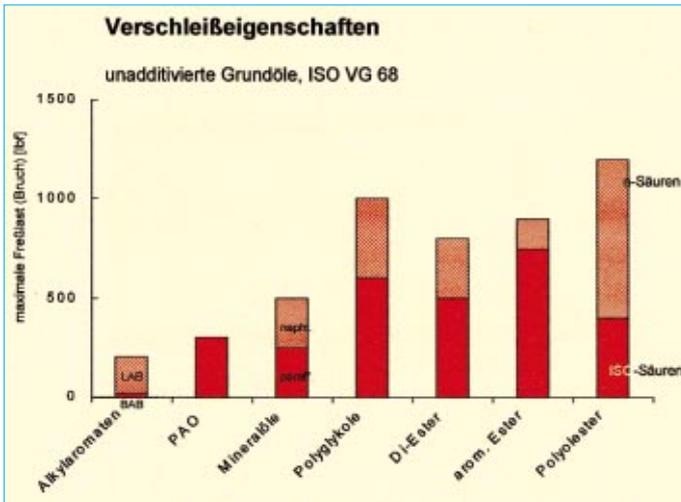


Bild 8 Verschleißigenschaften unadditivierter Basisöle

zweigten Säuren führt also zu einer erheblichen Verschlechterung des Schmiervermögens, was bereits 1957 durch tribologische Untersuchungen festgestellt worden ist [10]. Bild 8 zeigt die Gegenüberstellung der ermittelten Bruchlasten.

Ergebnisse

Durch geeignete Auswahl der zur Veresterung verwendeten Säuren und Alkohole lassen sich die physikalischen Eigenschaften der Esteröle beeinflussen.

Die Löslichkeitseigenschaften hängen vom jeweiligen Kältemittel ab. Ein hoher Säureverzweigungsgrad wirkt sich bei R 134a, insbesondere bei R 407C, positiv aus. Auch die hydrolytische Stabilität verbessert sich. Polyolester mit hohem Verzweigungsgrad besitzen günstige Fließeigenschaften bei tiefen Temperaturen.

Ein weiterer Vorteil ist die gute biologische Abbaubarkeit. Nach 21 Tagen (CEC-L-33-T82) sind Polyolester zwischen 70–100 % biologisch abgebaut. Ester mit hohem Säureverzweigungsgrad schneiden bei diesem Test deutlich schlechter ab [11].

Esteröle, insbesondere Neopentylpolyolester mit niedrigem Säureverzweigungsgrad, besitzen sehr gute Schmiereigenschaften und sind thermisch außerordentlich stabil. In Bild 9 sind die ermittelten Einflußfaktoren nochmals zusammengefaßt.

Zusammenfassung

Es liegen nun mehrjährige Einsatzerfahrungen mit Neopentylpolyolesterölen in der Anwendung als Kältemaschinenöl vor. Diese sind durchweg positiv, auch was den Umgang mit Feuchtigkeit angeht. Aufgrund der bisherigen Erfahrungen ist davon auszugehen, daß die beschriebenen Esteröle in Zukunft auch weiterhin verwendet werden [12].

Literatur

- [1] Weissmerl, K.; Arpe, H.-J.: Industrielle Organische Chemie Weinheim, 1988
- [2] Bohner, G. et al.: Properties of Polyester Fluids with Desirable Synthetic Lubricant Characteristics University of Denver, 1962
- [3] Kohnz, H.: Neopolyolester als Kältemaschinenschmiermittel Interner Entwicklungsbericht (unveröffentlicht) RWE-DEA AG für Mineralöl und Chemie Laboratorium Meerbeck, 1990
- [4] DEA Mineralöl AG: Patent EP 049 9994 A1
- [5] Fahl, J.; Synek, V.: Synthetic Refrigeration Oils – Humidity Related Difficulties and Solutions Int. Compressor Eng. Conference at Purdue University West Lafayette, 1996 (KK 11/ 1996, S. 832–838)
- [6] Fahl, J.: Untersuchungen zum Verhalten von Mineralöl-Esteröl-Mischungen in einer Kältemaschine; Diplomarbeit, DEA Mineralöl AG/TU Clausthal, 1993
- [7] Fahl, J.: Retrofit e l'influenza dell'aqua con olii esteri; V European Seminar on the Future of Refrigeration and Air Conditioning, Milano, 1995
- [8] Falx Corporation: Bulletin No. QG 18, Pin & Vee Block Test Machine Illinois, U.S.A.
- [9] ASTM D 3233 Standart Test Methods for Measurement of Extreme Pressure Properties of Fluid Lubricants: Falx Pin and Vee Block
- [10] Barnes, R.S.; Fainman, M.Z.: Synthetic Ester Lubricants Lubrication Eng. 13, p.454 1957
- [11] Randles, S. J.; Wright, M.: Environmentally Friendly Ester Lubricants for the Automotive and Engineering Industries, Int. Conference 'Lubricants for the Future and Environment' Brüssel, 1991
- [12] Fahl, J.: Neopentylpolyolester in der Anwendung als Kältemaschinenöle, Vortrag Technische Tagung Prochimac SA, Zürich-Winterthur, 1999

Hohe Wertigkeit des Polyols	➔	+ Viskosität + Stabilität
Hohe Linearität der Säuren	➔	++ Schmierungseigenschaften ++ biologische Abbaubarkeit ++ thermische Stabilität - Kälteeigenschaften
Hoher Verzweigungsgrad der Säuren	➔	++ Kälteeigenschaften + Hydrolysestabilität - biologische Abbaubarkeit - Schmierungseigenschaften

Bei der Herstellung von Polyolestern werden in der Regel Säuregemische verwendet !

Bild 9 Einfluß der Molekülstruktur auf die Eigenschaften von Polyolestern

- ▼ Neopolyolester haben sich hervorragend für den Einsatz mit FKW-Kältemitteln bewährt.
- ▼ Bei Verwendung mit üblichen H-FCKW-Kältemitteln ist die durch die hohe Löslichkeit bedingte Viskositätsabnahme zu beachten.
- ▼ POE eignen sich auch für natürliche Kältemittel, wie R 290, R 600a, R744
- ➔ **Vorteilhaft:** Gute Schmierungseigenschaften
günstiges Löslichkeitsverhalten
biologische Abbaubarkeit
- ▼ Esteröle sind **nicht für NH₃** geeignet!
- ▼ Aufgrund der hygroskopischen Eigenschaften ist immer auf Feuchtigkeit zu achten. Der Wassergehalt im Esteröl sollte unter 100 ppm liegen.
- ▼ In der Praxis sind unter normalen Bedingungen Wassergehalte von 10-60 ppm problemlos einzuhalten.

Bild 10 Zusammenfassung