

전기 자동차용 폴리올 에스테르계 냉동기유의 R-1234yf 냉매와의 적합성 연구

홍지수¹ · 정근우² · 김남균³ · 신지훈² · 김영운^{2*} · 이은호⁴ · 고봉성⁵ · 황승용⁶

¹한국화학연구원 화학공정연구본부 연구원
²한국화학연구원 화학공정연구본부 책임연구원
³한국화학연구원 화학공정연구본부 선임연구원
⁴엔에이치케미칼(주) 연구소장
⁵엔에이치케미칼(주) 차장
⁶한온시스템 부장

Study on Chemical Stabilities with R-1234yf Refrigerant of Polyol Ester Refrigerant Oil for Electric Vehicles

J. S. Hong¹, K. W. Chung², N. K. Kim³, J. H. Shin², Y. W. Kim^{2*}, E. H. Lee⁴, B. S. Go⁵ and S. Y. Hwang⁶

¹Researcher, Korea Research Institute of Chemical Technology (KRICT)
²Principal Researcher, Korea Research Institute of Chemical Technology (KRICT)
³Senior Researcher, Korea Research Institute of Chemical Technology (KRICT)
⁴Research Director, NH chemicals
⁵Deputy Director, NH chemicals
⁶General Manager, Hanon Systems
(Received January 28, 2020 ; Revised June 15, 2020 ; Accepted June 16, 2020)

Abstract – Global warming has led to an increase in demand of eco-friendly vehicles, such as electric cars, for reducing greenhouse gas emissions, and especially, regulating carbon dioxide generation. In addition, electric vehicles are equipped with an electric drive-type hermetic scroll compressor and a refrigerant, which exhibit current and future trends of using environmentally friendly refrigerants, including R-1234yf. In this study, polyol ester-based refrigeration oils are prepared via condensation esterification of polyol and fatty acids. The oils can be combined with R-1234yf refrigerant for applications in air conditioning and cooling systems of electric vehicles. The structure of synthetic polyol esters is confirmed via ¹H-NMR and FT-IR spectrum analysis, and the composition of the polyol ester is analyzed via gas chromatogram analysis. Furthermore, kinematic viscosity, viscosity index, total acid value, pour point, and color are analyzed as fundamental physical properties of the synthetic polyol esters. The compatibility and chemical stability of the synthetic polyol ester combined with the R-1234yf refrigerant are obtained via high temperature and high pressure oil-resistant refrigerant tests. The changes in the oil color and catalyst activity are observed before and after the experiment to determine whether it is suitable as a refrigerant oil.



© Korean Tribology Society 2020. This is an open access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution License(CC BY, <https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>), which permits unrestricted use, distribution, and reproduction of the work in any medium, provided the original authors and source are properly cited.

Keywords – polyol esters(폴리올에스테르), refrigerant oil(냉동기유), R-1234yf refrigerant(R-1234yf 냉매), electric vehicle(전기차)

*Corresponding author: Young Woon Kim
Tel: +82-042-860 7605, Fax: +82-42-860-7049
E-mail: ywkim@kRICT.re.kr
<https://orcid.org/0000-0003-4074-4015>
<https://orcid.org/0000-0003-1739-8599> (J. S. Hong¹)

1. 서 론

이산화탄소 배출량이 규제되면서 많은 기업들이 내연기관의 자동차의 생산을 줄이고 하이브리드 또는 전기, 수

소 등의 친환경 자동차의 개발과 생산을 늘리고 있다. 자동차에는 실내 에어컨 장착으로 인해 냉동공조시스템이 설치되는데 기존의 내연기관 자동차에 사용했던 기계식 왕복동 압축기에는 주로 R-134a 냉매와 PAG(polyalkene glycol)계 냉동기유가 사용되었다. 하지만 전기 자동차를 포함한 친환경 자동차는 모두 전기 구동방식의 밀폐형 스크롤 압축기가 장착되고 있고, 냉매로는 최근 개발된 친환경 냉매인 HFO (hydrofluorolefin)계의 R-1234yf 냉매를 사용하고 있는 추세이다[1-4]. 이 냉매는 이미 선진국에서 적용하고 있는 Low GWP(low global warming point)에 걸맞은 냉매이며 우리나라에서도 사용이 점차 늘어날 전망이다[5-8]. R-1234yf 냉매는 현재 사용하고 있는 R-134a의 시스템에 그대로 적용할 수 있는 냉매이기도 하다[9,10]. R-1234yf 냉매에는 PAG와 POE(Polyolester) 냉동기유가 사용가능하지만 이중 R-1234yf 냉매에 더 효과적인 냉동기유가 어떤 것인지는 아직 평가가 이루어지지 않았고 현재 연구 중에 있다. 많은 연구에서 PAG는 POE에 비해 수분 흡수성이 높아 전기 자동차에 적용 시 수분으로 인해 누전 될 위험성이 있다. 또한 POE계 냉동기유는 비교적 흡수성이 낮고 열 안정성과 전기 절연성이 높다[11]. 이러한 이유로 많은 산업에서 윤활유로서 사용되고 있으며[12-15], 그 중 전기 자동차용 냉동공조시스템에는 PAG계 대신 항 흡수성 POE계 냉동기유를 사용하려 하는 추세이다. 하지만 POE계 오일은 알코올 및 지방산의 축합반응으로 합성되는데, 자동차 엔진에서 일반적으로 존재하는 높은 수준의 수분과 열에 노출되면 POE계 오일이 가수분해될 가능성이 있다. 가수분해가 일어날 경우에는 POE가 역 반응을 일으켜 본래의 알코올 및 지방산으로 되돌아 가게 된다. 이렇게 지방산의 올바른 선택으로 POE계 오일의 가수분해를 저해할 수 있는데 지방산의 측쇄 구조의 알파 위치에 가지 형태로 달린 지방산이 가수분해에 저항이 크다. 한편 POE계 오일을 합성할 때 사용하는 알코올의 경우에는 전형적으로 Neopentyl glycol (NPG), Pentaerythritol(PE), Dipentaerythritol (DiPE), 그리고 Tripentaerythritol(TriPE)과 같이 다양하게 사용된다. 이때 POE의 에스터 그룹의 수에 따라 점도가 증가하며, Dipentaerythritol(DiPE)과 Tripentaerythritol(TriPE)로 POE를 합성했을 때, 보다 높은 점도의 POE를 얻을 수 있다[16-19]. 향후, 전기 자동차 생산량이 증가한다면 POE계 냉동기유의 사용량도 함께 증가할 것으로 예상되며 그렇기 때문에 물리적이거나 화학적으로 성능이 더 우수한 POE를 얻기 위해 지속적으로 연구가 필요할 것이다. 특히 냉동기유는 고온, 저온에서 모든 화

학적 반응에 강해야 한다. 그 중 산화 안정성이나 가수분해 안정성도 포함하고 있는데 냉동기유의 산화안정성에 대한 연구는 폭넓게 진행되고 있지만 R-1234yf냉매와의 고온 및 고압 sealed tube 시험은 많이 연구되지 않고 있는 실정이다.

본 연구에서는 전기자동차용 냉동공조시스템에 사용되는 R-1234yf 냉매와 친화력이 우수한 POE계 냉동기유를 무용매 및 무촉매하에서 폴리올과 지방산의 축합에스테르화 반응을 통하여 합성하였다. 또한, 합성한 POE 냉동기유와 R-1234yf 냉매의 화학적 안정성 및 촉매 적합성을 Sealed Tube Autoclave Test를 행하여 평가하였다.

2. 실험

2-1. 시약 및 기기분석

폴리올은 Pentaerythritol (PE)(Aldrich, 98%)과 Dipentaerythritol (DiPE)(Aldrich, technical grade)을 정제없이 사용하였고 지방산은 acid-A (α -branched) (TCI, 99%)와 acid-B (α -branched free)(TCI, 98%)를 정제 없이 사용하였다. GC분석에서 사용한 시약은 Hexamethyldisilazane, (HMDS) (Aldrich, 99.0%)와 Trimethylchlorosilane (TMCS) (Aldrich, 99.0%) 그리고 Pyridine (Aldrich, 99.8%)을 마찬가지로 정제없이 사용하였다. 폴리올에스테르(POE)의 반응정도 및 조성분석은 GC (Agilent, G3440A, DB-1HT column, 60~350°C, 12°C/min)분석을 통해 확인하였다. 합성 직후의 POE는 과량의 미반응 지방산을 함유하고 있다. 지방산으로 인한 Active hydrogen을 trimethylsilyl group으로 전환시키기 위해 silylation을 실시하여 GC분석하였다. silylation 방법은 Hexamethyldisilazane(HMDS)와 Trimethylchlorosilane (TMCS) 그리고 Pyridine을 3 : 1 : 9의 부피 비로 혼합하여 측정하고자 하는 POE를 소량 용해시킨 후 몇 초간 흔들어주면 반응이 완료된다[20,21] 이는 ASTM D5974-15를 참고하여 실시하였다[22]. 정제과정을 통해 합성한 POE의 구조는 FT-IR (Agilent, Bio-RAD FTS165) 및 NMR(Bruker, DPX-400) 스펙트럼 분석을 통해 확인하였다. 전산가(TAN)와 수산화기(OHV) (Metrohm, 888 Titrand)는 각각ASTM D664-04와 ASTM E1899-08의 방법에 따라 측정하였고[23], 동점도 (Herzog, HVM 472)의 경우 ASTM D445 방법에 따라 40°C 및 100°C의 동점도와 점도지수(VI)를 측정하였다[24]. 또한 유동점 (PP)(ILS, MPP5Gs, cooling per -2.5°C)은 ASTM D97에 따라[25], POE의 색상은 ASTM D1500에 따라

관찰하였다[26]. 마지막으로 POE의 열적 안정성을 TGA (TA, Q-500, N₂, 25~600°C, 12°C/min)으로 관찰하였다.

2-2. 폴리올에스터(POE)의 합성

폴리올에스터(POE)의 합성은 폴리올과 지방산의 축합반응을 통하여 Fig. 1에서 보는 바와 같이 합성하였다. 본 연구에서는 냉동기유로 적합한 다양한 동점도를 갖는 POE를 합성하기 위하여 폴리올은 PE 단독 혹은 PE와 DiPE의 혼합물과 지방산으로는 acid-A (α -branced)와 acid-B (α -branced free)의 혼합물(3:7, 5:5, 6:4, 7:3)을 사용하여 합성하였다. 합성한 POE의 명명은 POEdix-AB로 명명하였으며 DiPE는 di로 표기하였으며 PE 1몰을 기준으로 x는 DiPE의 몰수, A는 acid-A의 몰수, B는 acid-B의 몰수를 각각 나타낸다. 즉, POEdi40-64 POE의 경우는 폴리올의 사용량은 PE 1몰을 기준으로 DiPE 40 몰% 사용하여 합성하였다는 의미이고 Acid-A와 B의 사용량은 6:4의 몰비를 사용하여 합성한 POE를 의미한다. 대표적으로 POEdi40-64의 합성과정은 다음과 같다. Dean-Stark, 콘덴서, 온도조절기 및 질소 주입기를 장착한 500 ml 등근 플라스크에 Acid-A 222 g (1.54 mol)과 Acid-B 161.4 g (1.02 mol)을 각각 넣고 교반하면서 PE 27.2 g (0.2 mol) 및 DiPE 20.3 g (0.08 mol)을 가하여 반응물의 온도를 220°C로 천천히 승온하여 약 1시간 반응하였다. 이후 반응물을 240°C로 승온하여 축합반응을 진행하였으며 생성되는 물의 양을 체크하며 반응을 종결하였다. 반응 후, 반응물을 상온으로 냉각하여 박막증류 (증류조건: 진공압력 80~120 mTorr, 외부 자켓 온도 150°C, 교반속도 160 rpm, POE 주입속도 200 ml/h)를 행하여 과량으로 사용된 지방산을 제거한 후, 옅은 노란색의 폴리올 에스테르(POEdi40-64) 216 g을 얻었

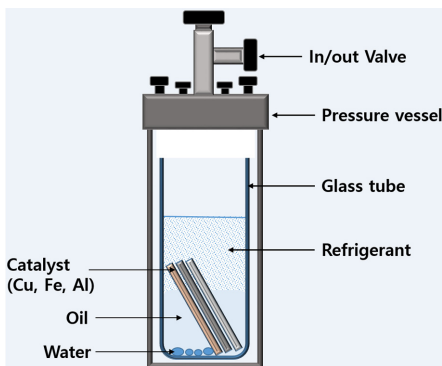


Fig. 1. Schematic diagram of sealed glass tube autoclave test equipment.

다(전환율 99%).

2-3. R-1234yf 냉매와의 적합성 평가

합성한 POE를 냉동공조기에 적용하기 위해서 ASHRAE Standard 97-2007 방법을 사용하여 HFO계 R-1234yf 냉매에 대한 합성 POE의 상용성 및 화학적 안정성 평가를 Fig. 1에서와 같이 Sealed Glass Tube Autoclave Test로 평가하였다[27]. 평가방법을 설명하면 다음과 같다. Glass tube에 합성 POE 0.7 g을 주입하고 금속 촉매로 철, 구리 및 알루미늄을 넣고 진공상태에서 R-1234yf 냉매 0.7 g을 주입하였다. 이 상태에서 Glass tube의 입구를 열을 가해 봉합한 후 Autoclave에 넣고 175°C, 14일 동안 저장하였다. 시험이 종료된 후 Glass tube를 꺼내어 촉매의 변화, 오일의 색상 및 슬러지 검출 여부를 확인하여 평가하였다.

3. 결 과

3-1. POE의 합성

POE계 냉동기유는 다음 Fig. 2에서 보는 바와 같이, 폴리올과 지방산의 축합에스테르화 반응을 행하여 합성하였다.

폴리올에스테르 합성에서 중요한 점은 폴리올에 함유되어 있는 수산화 그룹(-OH)을 얼마나 최소화할 수 있는냐 하는 점이다. 본 연구에서는 수산화 그룹의 함유 정도를 나타내는 지표인 OHV값을 1 mgKOH/g 이하로 유지하여 부분적으로 치환된 폴리올에스테르의 함량을 최소화하기 위하여 폴리올 대비 지방산의 몰비를 2배로 하여 축합 에스테르화 반응을 진행하였다. GC 크로마토그램 분석을 행하여 합성된 POE의 전환율과 조성을 분석하였다. 합성된 POEs는 두 종류의 지방산을 사용하여 합성하였기 때문에 폴리올로 PE 단독으로 합성한 POEs (POE-37, POE-55, POE-64, 및 POE-73)의 경우, 분석시간 19~21 min에서 총 5개의 피크가 나타남을 확인하였다. 폴리올로 PE와 DiPE를 혼합하여 합성한 POEs (POEdi10-64 및 POEdi30-64)의 경우는 19~21 min에서 총 5개의 피크가 나타나고 24.4~26.5 min에서 7개의 피크가 나타남을 확인하였다. Fig. 3의 POE30-64의 GC 크로마토그램으로 자세히 설명하면 다음과 같다. PE는 총 4개의 -OH기 그룹을 갖는 구조이고 DiPE는 총 6개의 -OH기 그룹을 함유하고 있다. 따라서, 2종의 지방산 Acid-A와 Acid-B를 혼합하여 반응하게 되면 불규칙적으로 에스테르화 반응이 진행되기 때문에 PE의 경우 -OH기가 4개이므로 총 5개의 PE-esters로 이루어

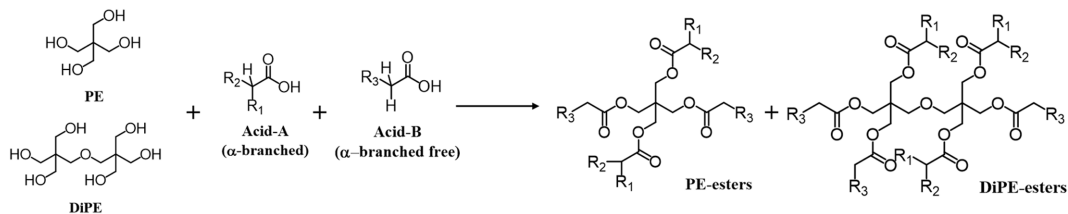


Fig. 2. Synthetic scheme of polyolester refrigerant oil.

져 합성이 된다. 즉, PE가 함유하고 있는 4개의 -OH에 모두 Acid-A가 합성된 경우 PE-ester (4:0)이고, Acid-A가 3개, Acid-B가 1개 합성된 경우는 PE-ester (3:1), 2개씩 합성된 경우에는 PE-ester(2:2), 마지막으로 Acid-B로만 이루어지면 PE-ester (0:4)로 합성이 된다. Fig. 3에서 보는 바와 같이, 분석시간 20 min 전후에 있는 5개의 피크들이 PE-esters에 해당하고 Acid-A가 더 많이 합성된 것부터 먼저 검출되며 Acid-B의 비율이 높을수록 뒤쪽에 피크가 나타난다. 한편, DiPE의 경우 7개의 DiPE-esters가 합성되는데 PE와 마찬가지로 Acid-A와 Acid-B가 DiPE의 6개의 -OH기에 7개의 비율로 합성이 된다. 분석시간 26 min 전 후에 있는 7개의 피크는 DiPE와 2종의 지방산이 반응된 DiPE-esters이다. 마찬가지로 Acid-A가 DiPE의 6개 -OH기에 모두 합성이 된 DiPE-ester (6:0)은 GC 영역 안에서 맨 앞에 피크 (24.8 min)로 검출된다. 한편, Fig. 3에서 18 min 대와 24 min 대에 나타난 작은 피크는 지방산이 충분하게 반응하지 않아 PE나 DiPE에 소량의 -OH기가 남아있는 미반응 POEs의 피크들이다. GC 크로마토그램으로 분석한 결과를 바탕으로 미반응의 피크와 합성된 PE-ester 및 DiPE-ester의 피크로 전환율을 구하였으며 결과를

Table 1에 나타내었다. Table 1에서 보는 바와 같이, POE 전환율은 94.7~99.4%이었으며 지방산의 몰수를 동일하게 사용하여 합성한 POE-55 폴리올리에스테르의 경우, PE-esters 중에 PE-ester (2:2)의 area%가 가장 높은 것으로 확인 되었지만 Acid-A 단위체만 포함하는 PE-ester (4:0)과 acid-B 단위체만 포함하는 PE-ester (0:4)를 비교해보면 Acid-A가 Acid-B보다 더 많은 비율로 합성에 참여했음에도 불구하고 합성 후 Acid-B가 결합된 PE-ester (0:4)조성의 area%가 3배 가까이 더 큰 것을 알 수 있었다. 마찬가지로 PE-ester (3:1)과 PE-ester (1:3)을 비교해도 비슷한 경향을 나타내었다. 이러한 이유는 Acid-B가 Acid-A보다 반응 속도가 빠르거나 Acid-A가 α -위치에 치환기가 존재하여 구조적으로 접근성이 떨어지면서 반응이 상대적으로 느린 것으로 판단되었다.

GC 크로마토그램 분석을 통하여 미반응 폴리올 및 부분적으로 반응된 POEs의 조성을 최소화하여 반응된 POEs의 미반응 지방산을 박막증류로 제거한 후, 최종 다양한 구조를 갖는 POEs를 합성하였다. POE의 구조 분석은 $^1\text{H-NMR}$ (Fig. 3) 및 FT-IR 스펙트럼 (Fig. 4) 분석을 통하여 확인하였다. 폴리올인 PE (A) 및 DiPE

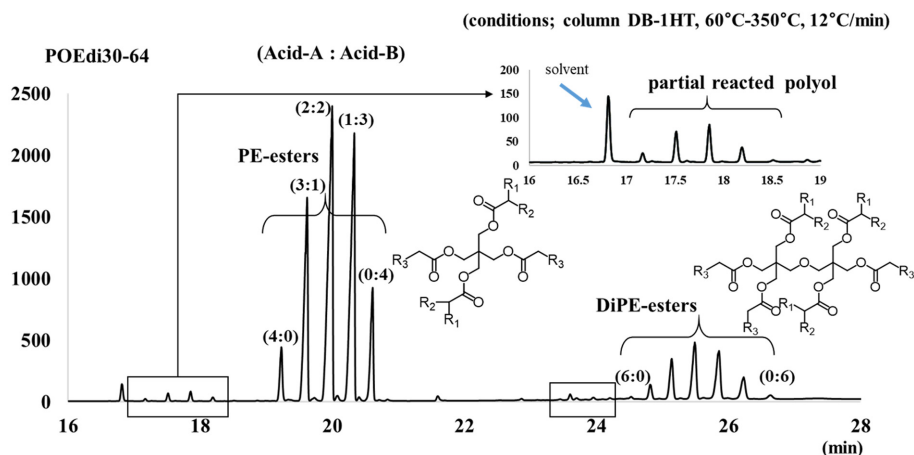


Fig. 3. GC chromatogram of POEdi30-64 refrigerant oil.

Table 1. Composition of synthetic polyolesters

Synthetic POEs	Reactants, mol				Yield, %	Composition, GC Area %		GC Area % of POE (Acid-A:Acid-B)				
	PE	DiPE	Acid-A	Acid-B		PE-esters	DiPE-esters	4:0	3:1	2:2	1:3	0:4
POE-37	0.2	-	0.48	1.12	97.5	97.5	-	-	0.76	9.5	39.7	50.0
POE-55	0.2	-	0.80	0.80	96.4	96.4	-	1.5	14.3	46.0	33.2	5.0
POE-64	0.2	-	0.96	0.64	94.7	94.7	-	3.3	21.0	41.0	28.6	6.1
POE-73	0.2	-	1.12	0.48	96.0	96.0	-	7.6	36.2	39.7	14.7	1.8
POEdi10-64	0.2	0.02	1.10	0.74	98.9	92.0	6.9	2.9	15.7	32.6	30.2	10.6
POEdi30-64	0.2	0.06	1.39	0.93	99.4	81.5	18.3	2.9	15.0	29.5	25.6	8.5

(B)의 경우에는 CDCl₃에 용해되지 않아 D₂O에 용해시켜 분석하였고 지방산 Acid-A (C), Acid-B (D) 및 PODdi30-64 (E)는 CDCl₃에 용해시켜 분석하였다. PE (A)는 하이드록시기 옆의 proton(a)가 δ = 3.5 ppm에 단 1개의 싱글 peak가 나타나고 DiPE (B)에는 PE에서 나타난 proton(a)의 δ = 3.5 ppm와 함께 [-O-] 바로 옆의 proton(b)가 δ = 3.26 ppm에 추가로 나타난다. 한편 지방산의 경우에는 Acid-B (C)는 카르복실기 바로 옆의 3번 [-C-COOH] protons 2개가 δ = 2.1 ppm과 δ = 2.35 ppm에 각각 나타나며 2번 proton은 δ = 2 ppm에 나타난다. 반면에 Acid-A (D)는 카르복실기 옆의 7번 proton이 δ = 2.35 ppm에서 나타나고 나머지 4~6, 8번 peaks는 δ = 1.2~1.6 ppm부근에 나타났다. 이렇게 (A)~(D)까지 4종의 반응물이 합성되어 최종적으로 POEdi30-40 (E)이 되어 PE-esters의 9번 protons이 δ = 3.5 ppm에서

δ = 4.3 ppm으로 peak가 이동되어 나타났고 (DiPE의 a 피크도 함께 이동되어 검출), DiPE의 [-O-]의 양쪽 4개의 protons역시 합성 전 peak (δ = 3.26 ppm)에서 δ = 3.42 ppm으로 이동하여 기존 합성 전의 peak보다 넓게 확인되었다. 이렇게 peak가 이동되어 나타난 폴리올에 대조되어 에스테르기로 합성된 지방산의 특정 peaks은 대부분 합성 전, 후 그대로 나타났다. Acid-B (C)의 peaks 3, 2번의 peaks와 Acid-A (D)의 7번 peak가 POEdi30-64 (E)에서 그대로 검출된 것이다. 이상의 결과로부터 원하는 구조의 POEdi30-64가 합성되었다고 판단하였다.

Fig. 4의 FT-IR 스펙트럼에서 부는 바와 같이, 폴리올인 PE (A) 및 DiPE (B)의 경우 하이드록시기에 기인한 넓고 큰 peak가 3400 - 3500 cm⁻¹대에 각각 나타나

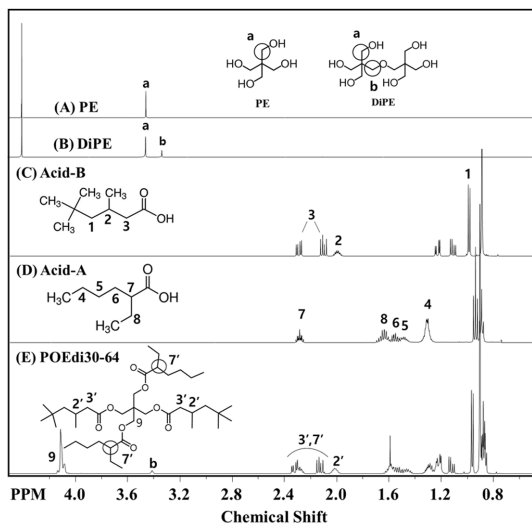


Fig. 4. 1H-NMR spectra of PE, DiPE, Acid-B, Acid-A and POEdi30-64.

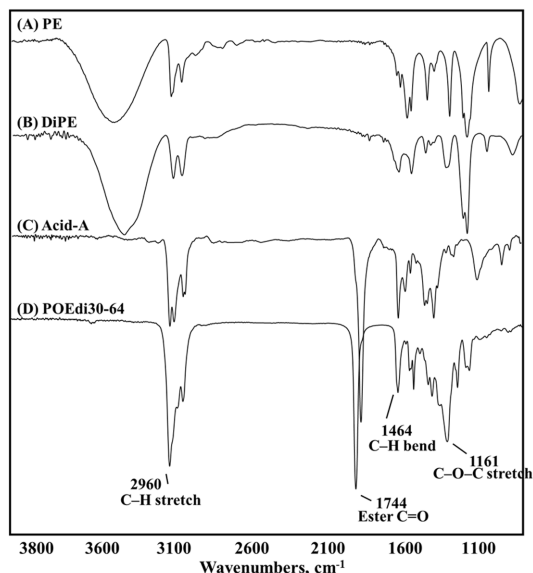


Fig. 5. FT-IR spectra of PE, DiPE, Acid-A and POEdi30-64.

있고 Acid-A (C)에서는 지방산의 카르복실기에 기인한 peak가 1700 cm^{-1} 대에 나타났는데 합성 후 POEdi30-64 (D)를 보면 폴리올에서 나타난 하이드록시기와 지방산에서 카르복실기의 peak가 모두 사라지고 기존에 약하게 나타났던 2960 cm^{-1} 의 C-H의 peak가 합성 후 강하게 나타나면서 동시에 에스테르에 기인한 1744 cm^{-1} 의 peak가 강하게 나타남을 확인하여 원하는 구조의 POEdi30-64가 합성되었음을 확인하였다.

3-2. 합성 POE의 물성

다양한 구조로 합성된 POEs의 물성을 평가하여 Table 2에 나타내었다. 폴리올에스테르 냉동기유의 경우 수산화 그룹을 많이 함유하고 있는 폴리올과 지방산을 반응하여 합성되기 때문에 반응하지 않고 남아있는 수산화 그룹이 어느 정도인지 체크하는 것이 중요하다. Table 2의 OHV는 미반응의 알코올기가 어느 정도 남아 있는지 확인할 수 있는 지표로서, 본 연구에서는 지방산을 2당량으로 과량 사용하여 합성하였기 때문에 POEs의 OHV 값은 0.31~0.69 mgKOH/g 의 값을 나타내었다. TAN의 경우 미반응의 지방산을 박막 증류를 실시하여 제거한 후의 측정된 값으로, 최소 0.076 mgKOH/g 에서 최대 1.041 mgKOH/g 의 값을 나타내었다. 지방산을 최대한 제거하여 TAN값을 최소로 얻어야 점도 및 열 안정성이 더 높은 POE를 얻을 수 있다. 그 중 동점도는 오일의 등급을 나타내는 중요한 척도로 냉동공조 시스템에서 유통유가 작동하는 조건에 따라 그 등급을 나눌 수 있다. POE의 경우 자동차 및 산업용 유압유체에 적용하기 유리한 점도 조건을 가지고 있다. 본 연구에서 합성한 POE의 동점도를 측정된 결과, POE(-xy) 오일의 40°C 동점도는 55.56~88.48 cSt 값을 나타내었으며 acid-A의 비율이 증가할수록 점도가 낮아지고 acid-B가 증가할수록 점도가 증가하였으며 점도지수는 Acid-A의 비율이 증가할수록 증가하였다. 한편, DiPE가 포함된 POEdi(n-xy) 오일의 40°C 동점도는 72.63~

84.17 cSt의 값을 나타내어 DiPE의 함량이 증가할수록 점도가 높아졌고 동시에 점도지수까지 높아짐을 확인하였다. 점도지수는 온도에 따른 오일의 점도변화의 정도를 나타내는 지수인데 온도변화에 민감한 오일의 경우 점도지수가 낮고 그렇지 않는 오일의 경우 점도지수가 높다. 냉동공조시스템에서 사용되는 냉동기유는 고온과 저온의 시스템에서 지속적으로 순환을 한다. 냉동기유가 고온과 저온에서 점도 변화가 크다면 저온에서 점도가 감소하기 때문에 마찰에 의한 윤활성능을 제대로 수행하지 못할 것이다. 이러한 이유로 냉동기유는 온도에 따른 점도변화가 적을수록 유리하다. 또한, 냉동기유는 고온에서만뿐만 아니라 저온에서도 기능을 하야 하기 때문에 오일의 유동점도 아주 중요한 물성이다. Table 2에 나타낸 유동점 결과를 보면 대체적으로 -37.5°C에서 -45°C 사이의 결과를 확인하였는데 POE(-xy)에서 Acid-A의 비율이 증가할수록 저온 유동성이 강화되는 것이 확연하게 관찰되었다. 이러한 현상은 Acid-A가 브랜치화 된 구조를 가지고 있어 저온 응고 현상을 지연시킬 수 있는 것으로 판단되는데 다른 연구에서도 선형 사슬 에스테르에 비해 브랜치 구조를 가지고 있는 에스테르가 유동점이 낮다고 보고했다[28-30]. 이는 에스테르의 탄소 사슬에 브랜치가 존재하면 분자 주위에 입체 장벽을 만들고 결정화를 억제하여 낮은 유동점을 갖게 된다는 것이다. 열 안정성의 경우 TGA를 이용하여 $T_{d5\%}$ (샘플 중량이 5% 감소하였을 때의 온도)를 확인하였는데 PE-esters로만 이루어진 POE(-xy)는 261~266°C 범위로 Acid-A와 Acid-B의 함량에 따라 열 안정성은 큰 차이가 나지 않는 것으로 판단된다. 한편, PE와 DiPE를 혼합하여 합성한 POEdi(n-xy)에서는 DiPE의 함량이 높을수록 열 안정성이 높아짐을 알 수 있었다. 이 결과는 분자량이 높을수록 열 안정성이 높아 지는 전형적인 결과를 보여주었다[31]. 이외에도 합성된 POE의 색상은 ASTM color로 L1.0~L2.5까지 다양하게 나타나는데 PE 단독으로 사용하거나 Acid-B의 함량이 높을 때 POE-

Table 2. Physical properties of synthetic polyolesters

Synthetic POEs	Kinematic Viscosity, cSt		VI	OHV, mgKOH/g	TAN, mgKOH/g	PP, °C	$T_{d5\%}$, °C	ASTM color
	@40°C	@100°C						
POE-37	88.48	9.816	87	0.31	0.138	-37.5	264	L2.5
POE-55	73.56	8.728	89	0.38	1.041	-40.0	266	L2.5
POE-64	66.61	8.185	89	0.54	0.534	-42.5	266	L1.0
POE-73	55.56	7.662	90	0.69	0.076	-45.0	261	L1.5
POEdi10-64	72.63	8.703	90	0.40	0.210	-42.5	289	L1.5
POEdi30-64	84.17	9.692	92	0.37	0.254	-40.0	295	L1.0

Table 3. Chemical stabilities after autoclave sealed tube test

POEs	POE-37	POE-55	POE-64	POE-73	POEdi10-64	POEdi30-64
Before						
After						
Al	○	○	○	○	○	○
Cu	○	○	○	○	○	○
Fe	△	△	△	△	△	△
Oil State	Clear	Clear	Clear	Clear	Clear	Clear

37과 POE-55에서 ASTM color가 L2.5로 가장 높게 나왔다. 하지만 DiPE를 혼용하니 POEdi10-64에서 L1.5로, POEdi30-64에서 L1.0으로 낮아짐을 확인하였다.

3-3. R-1234yf 냉매와의 적합성 평가

합성한 POEs 오일을 냉동기유로 사용하기 위해서는 사용되는 냉매와 상호 용해성이 있어야 하고 이동하는 경로의 소재와 반응하지 않고 안정하여야 한다. 즉, 합성한 오일이 사용되는 냉매와 적합성 및 화학안정성 평가가 이루어져야 하는데, 그 중 기본적으로 평가되어야 할 사항은 냉동기유와 냉매의 화학 안정성이다. 냉동기유와 냉매가 서로 혼합되어 열이 가해졌을 때 화학적으로 안정해야 냉동공조시스템에서 원활하게 각자의 역할을 할 수 있기 때문에 가장 먼저 충족시켜야 할 요건이다. 합성한 총 6종의 POEs를 사용하여 Sealed tube에 R-1234yf 냉매와의 적합성 시험을 실시하여 그 결과를 Table 3에 나타내었다. 시험 후, 6종 POEs 오일 모두 열화로 인해 오일의 색상이 옅은 노랑색으로 변하였지만, 침전되는 다른 슬러지가 생기지 않았고 투명한 상태를 나타내어 R-1234yf 냉매와 적합함을 확인하였다. 금속 촉매 안정성 평가의 경우, Al 및 Cu 금속 촉매는 시험 전과 후 색상변화는 물론 부식되지 않았으나 Fe 금속의 경우 시험 후에 색상의 변화가 관찰되었으나 부식이 되지는 않았다.

4. 결 론

R-1234yf 친환경 냉매가 적용되는 전기자동차용 컴프레서에 친화력이 우수한 폴리올에스테르계 냉동기유

를 폴리올과 지방산의 무용매 및 무촉매 하에서 축합에스테르화 공정을 행하여 합성하였다. 폴리올로 PE와 DiPE를 적절히 혼용함으로써 다양한 동점도를 갖는 POEs 냉동기유를 합성하였고 측쇄에 치환기를 갖는 2종의 지방산을 혼용하여 합성함으로써 점도지수 및 유동점을 향상한 폴리올에스테르를 합성할 수 있었다. 합성 결과, 전환수율 95% 이상, 폴리올에스테르 오일의 OHV 0.31~0.69 mgKOH/g, TAN 0.076~1.041 mgKOH/g, 40°C KV 55.56~88.48 cSt (VI 90), 유동점 -37.5~-45°C를 나타내었다. 합성한 POEs와 R-1234yf 냉매와의 Sealed tube autoclave test 결과, 합성한 POEs 오일 모두 시험 후 열화로 인해 오일의 색상이 옅은 노랑색으로 변하였지만, 침전되는 다른 슬러지가 생기지 않았고 투명한 상태를 나타내어 R-1234yf 냉매와 적합함을 확인하였다. 금속 촉매의 안정성은 Al 및 Cu 금속 촉매는 시험 전과 후 색상변화는 물론 부식되지 않았으나, Fe 금속의 경우 시험 후에 색상의 변화가 관찰되었으나 부식이 되지는 않았다.

이상의 연구결과로 전기자동차에 사용되는 R-1234yf 냉매와 친화력이 우수한 폴리올에스테르계 냉동기유를 국내 기술로 개발함으로써 전량 수입에 의존하고 있는 POEs 냉동기유의 기술 자립화를 이룰 수 있는 토대를 마련하였다.

Acknowledgements

본 연구는 KRICT 디딤돌사업(글로벌 히든챔피언) (KK1963-502)으로 진행되었으며, 이에 감사드립니다.

References

- [1] Spatz, M., Minor, B., "HFO-1234yf: low refrigeration update", in: Proceedings of International Refrigeration and Air-conditioning Conference, Purdue, Indiana, July 2008.
- [2] Benouali, J., Iijima, K., "HFO-1234yf refrigerant development", in: Proceedings of the International Symposium on New Refrigerants and Environmental Technology, pp.225-233, 2008.
- [3] Akasaka, R., Tanaka, K., Higashi, Y., "Thermodynamic property modeling for 2,3,3,3-tetrafluoropropene (HFO-1234yf)", *International Journal of Refrigeration*, Vol.33, pp.52-60, 2010.
- [4] Lee, D., Hwang, S., "Development Trends of Refrigerant and Refrigerant Oil for Automotive Air-conditioner", *Tribol. Lubr.*, Vol.35, No.4, pp.206-214, 2019, <https://doi.org/10.9725/kts.2019.35.4.206>

- [5] Spatz, M., Minor, B., "HFO-1234yf, A Low GWP Refrigeration for MAC", SAE World Congress, Detroit, Michigan, April 2008.
- [6] Koban, M., "Automotive Material Investigation with Low GWP Refrigerant HFO-1234yf", Vehicle Thermal Management System, 2010.
- [7] Thomas, J. L., "Evaluation of HFO-1234yf as a Potential Replacement for R-134a in Refrigeration Applications", 3rd IIR Conference on Thermophysical Properties and Transfer Processes of Refrigerants, Boulder, CO, 2009
- [8] Akram, M. W., Polychronopoulou, K., Seeton, C., Polycarpou, A.A., "Tribological performance of environmentally friendly refrigerant HFO-1234yf under starved lubricated conditions". *Wear*, Vol.304, No.1-2, pp.191-201, 2013.
- [9] Papasavva, S., Anderson, O., "Green-MAC-LCCP: life-cycle climate performance metric for mobile air conditioning technology choice", *Environmental Progress and Sustainable Energy*, Vol.51, No.2, pp.234-247, 2011.
- [10] Morrison, G., Ward, D. K., "Thermodynamic properties of two alternative refrigerants: 1,1-dichloro-2, 2,2-trifluoroethane (R123) and 1,1,1,2-tetrafluoroethane (R134a)", *Fluid Phase Equilibria*, Vol.62, pp.65-86, 1991.
- [11] Nunez, E. E., Demas, N., Polychronopoulou, K., Polycarpou, A. A., "Tribological study comparing PAG and POE lubricants used in air-conditioning compressors under the presence of CO₂", *Tribology Transactions*, Vol.51, No.6, pp.790-797, 2008.
- [12] Mckeeon, T. A., Sharma, B. K., Lin, J. T., Erhan, S. Z., Alander, J., Gunstone, F. D., "Non food uses of oils and fats", *The Lipid Hand Book*, pp.615-620, 2007.
- [13] Rudnick, L. R. (Ed.), "Poly alpha olefins. In synthetics, mineral oils and bio-based lubricants", CRC Press, Taylor & Francis Group, Boca Raton, FL, USA, pp.1-33, 2006.
- [14] Chang, T. S., Masood, H., Yunus, R., Rashid, U., Choong, T. S. Y., Biak, D. R. A., "Activity of calcium methoxide catalyst for synthesis of high oleic palm oil based trimethylolpropane triesters as lubricant base stock", *Ind. Eng. Chem. Res.* Vol.51, No.15, pp.5438-5442, 2012.
- [15] Padmaja, K. V., Rao, B. V. S. K., Reddy, R. K., Bhaskar, P. S., Singh, A. K., Prasad, R. B. N., "10-Undecenoic acid-based polyol esters as potential lubricant base stocks", *Ind. Crops Prod.* Vol.35, No.1, pp.237-240, 2012.
- [16] Sathyam, R. Y., Saravanan, K., Raj, K. S., Vifayal-akshmi, P., "Synthesis and Characterization of Iso-Undecenoic Acids Based Polyol Esters", *I&EC research*, Vol.56(26), pp.7423-7433, 2017.
- [17] Beimesch, B. J., Schnur, N. E., Hughes, C. J. Jr., "Di- and trientaery thritol esters of isostearic acid", U.S. Patent, No.4477383, 1984.
- [18] Kamalakar, K., Sai Manoj, G. N. V. T., Prasad, R. B. N., Karuna, M. S. L., Thumba, C. L., "Seed oil: a potential biolubricant base-stock", *Grasas Aceites*, Vol.66, No.1, pp.1-10, 2015.
- [19] Gryglewicz, S., Piechocki, W., Gryglewicz, G., "Preparation of polyol esters based on vegetable and animal fats", *Bioresour. Technol.*, Vol.87, No.1, pp.35-39, 2003.
- [20] Englmaier, P., "Identification and quantitative estimation of plant cyclitols and polyols by gas chromatography", *Fresenius' Z. Anal. Chem.*, Vol.324, No.3-4, pp.338-339, 1986.
- [21] Varieties, J., *Chromatogr. A*, Vol.676(2), pp.461-468, 1994.
- [22] D5974, "Standard Test Method for Fatty and Rosin Acids in Tall Oil Fractionation Products by Capillary Gas Chromatography" ASTM international, West Conshohocken, PA, 2015.
- [23] D664, "Standard Test Method for Acid Number of Petroleum Products by Potentiometric Titration", ASTM international, West Conshohocken, PA, 2012.
- [24] D445, "Standard Test Method for Kinematic Viscosity of Transparent and Opaque Liquids", ASTM international, West Conshohocken, PA, 2010.
- [25] D97, "Standard Test Method for Pour Point of Petroleum Products", ASTM international, West Conshohocken, PA, 2012.
- [26] D1500, "Standard Test Method for ASTM Color of Petroleum Products" ASTM international, West Conshohocken, PA, 2010.
- [27] 97-2007, "Sealed Glass Tube Method to Test the Chemical Stability of Materials for Use within Refrigerant Systems" ASHRAE Standard Committee on June 23, 2007.
- [28] Raghuna, L., Narine, S. S., "Branched biobased diesters with exceptional low temperature and flow properties for use in lubricant formulations", *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, Vol.4(5), pp.2542-2549, 2016.
- [29] Sharma, B. K., Doll, K. M., Erhan, S. Z., "Ester hydroxy derivatives of methyl oleate Tribological, oxidation and low temperature properties", *Biores. Technol.*, Vol.99(15), pp.7333-7340, 2008.
- [30] Ngo, H., Latona, R., Wagner, K. M., Nunez, A., Ashby, R., Dunn, R. O., "Synthesis and low temperature characterization of iso-oleic ester derivatives", *Eur. J. Lipid Sci. Technol.*, Vol.118, pp.1915-1925, 2016.
- [31] Wang, D., Mousavi, P., Hauser, P. J., Oxenham, W., Grant, C. S., "Novel testing system for evaluating the thermal stability of polyol ester lubricants", *Ind. Eng. Chem. Res.*, Vol.43, pp.6638-6646, 2004.