

R32用冷凍機油の開発

中央技術研究所 潤滑油研究所 グリース・冷凍機油グループ おおきど たけし
大城戸 武



1. はじめに

冷凍システムに使用される冷媒の大気への漏洩が地球温暖化に及ぼす影響は年々無視できないものになっており、各国において様々な低 GWP (Global Warming Potential) 冷媒への代替検討が実施されている。カーエアコン分野では欧州で F-GAS 規制が採択され、GWP150 以上の R134a が規制対象となることにより、GWP が 4 と極めて低い HFO-1234yf の適用検討が進んでいる。エアコン分野でも GWP が 2088 と高い R410A から HFO-1234yf への代替検討が NEDO (New Energy and Industrial Technology Development Organization) を中心に実施されたが、システムの性能低下が著しく、現行システムと同等の性能を発揮するには室内機および室外機の大幅な設計変更が必要であることが報告されている^{1) 2)}。一方 R32 は、GWP は 675 (現行 R410A の約 1/3) と高いものの、現在のシステム設計を変更せずに使用できる可能性があり、エアコンメーカーにとって適用メリットが大きい。しかし R32 にも課題があり、現行 R410A 用として販売されているポリオールエステル (POE) 油およびポリビニルエーテル (PVE) 油との相溶性が乏しいことが報告されている³⁾。冷媒と冷凍機油の相溶性が劣る場合、低温となる蒸発器内に冷凍機油が滞留することにより、システムの性能低下やコンプレッサに冷凍機油が戻らないことによる摺動部の潤滑不良が懸念される。当社はこの課題を克服した新規 POE 油の開発に成功した。本報では R32 用新規 POE 油の特性について報告する。

2. 現行 R410A 用 POE 油の課題

表 1 に示す 2 種類の現行 R410A 用 POE 油を評価に用い、R32 雰囲気下における二層分離温度を測定した結果を図 1 に示す。分岐脂肪酸を使用した POE A は R32 と部分的にしか相溶せず、直鎖脂肪酸を使用した POE B も R410A 雰囲気下と比べて 30℃ 以上も二層分離温度が上昇し、両油とも R32 との相溶性が劣ることが確認された。現行のシステムに R32 を適用するためには R32 雰囲気下においても現行油 / R410A と同等以上まで冷凍機油の相溶性を改善する必要があると考えられる。

また昨今のコンプレッサの大型化や使用条件の過酷化に伴い、使用する冷凍機油には更なる耐摩耗性向上と安定性向上が求められている。特に、現行 R410A から R32 へ冷媒が転換された場合、コンプレッサの吐出温度が上昇することが報告されており⁴⁾、R32 用新規 POE 油には現行 POE 油と同様に高い加水分解安定性を維持しつつ、相溶性と耐摩耗性を向上させることが要求される。さらに全世界的な R22 機種から R410A 機種への切り替え促進を背景に、R410A ルームエアコン用 POE 油の需要は急拡大中であり、次世代 R32 用新規 POE 基油も全世界での入手性に優れた基油を選定していくことがもう一つの課題と言える。

表 1 現行 POE 油の特性

	POE A(分岐型)	POE B(直鎖型)
動粘度 (40℃) mm ² /s	66.5	30.9
(100℃) mm ² /s	8.2	5.4
酸価 mgKOH/g	0.01	0.01
流動点 ℃	-40	< -40
極圧添加剤	使用	使用
主用途	高压ロータリー	低压スクロール

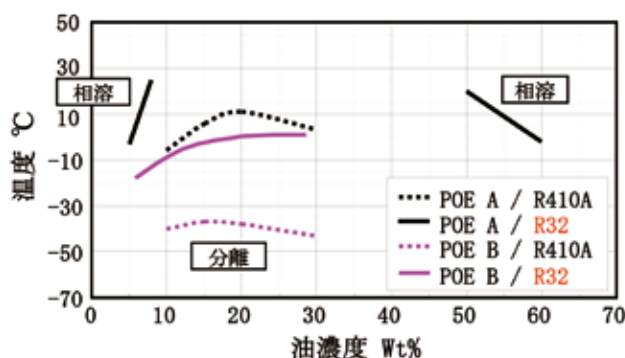


図 1 現行 POE 油の二層分離温度

3. R32 用新規 POE 油の開発

3.1 R32 用 POE 油の相溶性向上検討

POE 油はペンタエリスリトール (PET) やネオペンチルグリコール (NPG) などの多価アルコールと脂肪酸より構成さ

れる。このアルコールと脂肪酸を変更することにより POE 油の性能は変化する。表 2 に脂肪酸の炭素数を変更した各種 POE 油の R32 との相溶性評価結果を示す。炭素数 6 以下の脂肪酸を用いた POE 油は R32 との相溶性に優れることが確認された。次に分岐の数が異なる 2 種類の分岐 C8 酸を用いた POE 油を合成し、R32 との相溶性を評価した。結果を表 3 に示す。1 分岐の C8 酸を用いた POE 油に比べて 2 分岐の C8 酸を用いた POE 油の方が R32 との相溶性に優れ、使用する脂肪酸の分岐鎖を増やすことにより R32 との相溶性が向上することが確認された。

また分岐脂肪酸を用いた POE 油は直鎖脂肪酸を用いた POE 油よりも加水分解安定性が優れることが知られている⁵⁾。分岐脂肪酸を用いた POE 油の更なる安定性向上を目指し、分岐の位置を変更した場合の POE 油の加水分解安定性に及ぼす影響を調べた。分岐の位置が異なる 2 種類の分岐 C9 酸を用いた POE 油を合成し、R32 雰囲気下における安定性を評価した。結果を表 4 に示す。 α 位に分岐を持つ脂肪酸を用いた POE 油は他の位置に分岐を持つ脂肪酸と比べて優れた加水分解安定性を示すことが確認された。

以上の結果より R32 との相溶性および安定性に優れた新規 POE 油を確立するには、 α 位に分岐があり、かつ分岐が多い脂肪酸の中で炭素数 6 以下の脂肪酸を用いるのが好ましいことが判明した。また、高圧ロータリーや高圧スクロール用途で使用する粘度グレード VG68 以上を確保するためには、炭素数 8 以上の脂肪酸を使用する必要がある。各種脂肪酸の最適配合条件を探索した結果、前述の条件を満たし、R32 との相溶性、安定性、供給性に優れた新規 POE 油の開発に成功した。

新たに開発した 2 種類の POE 油「RM68」、「RmM68」の代表性状を表 5 に、R32 雰囲気下における二層分離温度を図 2 に示す。両油とも、R32 雰囲気下において現行 POE A/R410A 同等以上の相溶性を示し、また R410A との相溶性も POE A と比べて格段に改善されることから、次世代候補冷媒 R32 と現行冷媒 R410A に共通使用できる可能性のある基材として期待される。

表 2 各種 POE 油の二層分離温度 (炭素鎖の影響)

試料油	アルコール	脂肪酸					40℃動粘度 mm ² /s	二層分離温度 (R32 雰囲気下、油濃度 20%) ℃
		C5	C6	C7	C8	C9		
		L	B	L	B	B		
H5L	PET	○					15.8	-48
H6B	PET		○				21.4	-36
H7L	PET			○			21.9	分離
H8B	PET				○		45.3	分離
H9B	PET					○	115.3	分離
H8B9B(現行 POE)	PET				○	○	66.5	分離

L: 直鎖型、B: 分岐型

表 3 各種 POE 油の二層分離温度 (分岐数の影響)

試料油	アルコール	脂肪酸	40℃動粘度 mm ² /s	二層分離温度 (R32 雰囲気下、油濃度 20%) ℃
H8B Type A	PET	分岐 C8 酸 (1 分岐)	45.3	分離
H8B Type B	PET	分岐 C8 酸 (2 分岐)	74.7	5

表 4 各種 POE 油の安定性試験結果 (分岐の位置の影響)

試料油	アルコール	脂肪酸	40℃動粘度 mm ² /s	安定性試験後の酸価 mgKOH/g
H9B Type C	PET	分岐 C9 酸 (α 分岐)	99.7	0.01
H9B Type D	PET	分岐 C9 酸 (β 分岐)	115.3	0.23
H5L	PET	直鎖 C5 酸	15.8	1.34
H7L	PET	直鎖 C7 酸	21.9	1.12

容器: 200ml オートクレーブ、油量 / 冷媒: 30g/30g、油中水分量: 1000ppm
触媒: Fe,Cu,Al. 温度: 175℃, 試験時間: 168 時間

表 5 新規 POE 油の代表性状

試料油		RM68 (新規)	RmM68 (新規)	POE A (現行)
動粘度	(40℃) mm ² /s	65.4	65.4	66.5
	(100℃) mm ² /s	7.9	8.1	8.2
酸価	mgKOH/g	0.01	0.01	0.01
二層分離温度 (R32)	℃	-15	9	分離
二層分離温度 (R410A)	℃	< -50	-31	11
供給性		○	○	◎

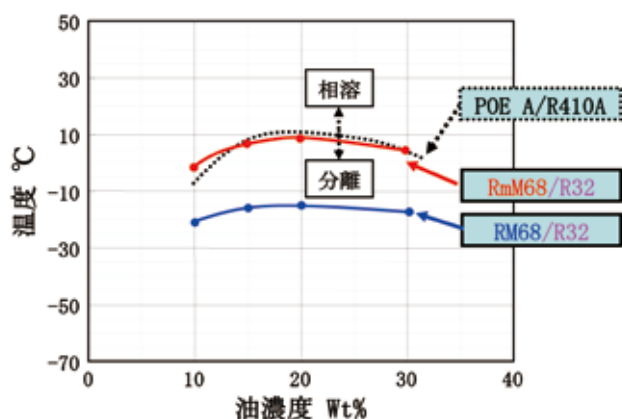
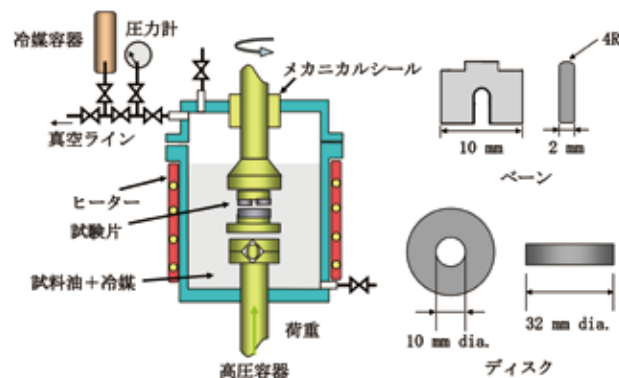


図 2 新規 POE 油の二層分離温度

3.2 R32 用 POE 油の耐摩耗性向上検討

耐摩耗性評価には図 3 に示す高圧雰囲気摩擦摩耗試験機と試験片を用い、試験後のペーン試験片の摩耗深さを計測し、試料油の耐摩耗性を評価した。耐摩耗性向上には極圧剤の適用が効果的だが、POE 油中では極圧剤が摺動部に吸着しにくく、性能改善効果が小さくなることが知られている⁶⁾。極圧剤の添加量を増やせば、POE 油中でも優れた耐摩耗性が得られるが、極圧剤の増量により安定性が低下してしまい、耐摩耗性と安定性を両立することは困難であった。POE 油中でリン系極圧剤の働きを向上させる方法として、ベンゾトリアゾールのような金属表面に吸着しやすい添加剤と組み合わせることにより、リン系極圧剤の摺動表面への吸着能を向上させる方法が知られている⁶⁾。そこで更なる耐摩耗性向上を目指し、ベンゾトリアゾールよりもリン系極圧剤の吸着能を向上させる新規吸着剤を探索した。表 6 に各種吸着剤とリン系極圧剤を組み合わせた試料油の R32 雰囲気下における耐摩耗性評価結果を示す。新規吸着剤 A を用いた場合に最もリン系極圧剤の吸着能が向上し、耐摩耗性が優れることが確認された。



温度：110℃、試験時間：60 分、
試験片：ペーン (SKH51)、ディスク (FC250)

図 3 高圧雰囲気摩擦摩耗試験機および試験片の外観図

表 6 R32 雰囲気下での摩耗試験結果

試料油	基油	リン系極圧剤	吸着剤	ペーン摩耗深さ, μm
①	RM68	無し	無し	13.5
②	RM68	使用	無し	8.5
③	RM68	無し	ベンゾトリアゾール	10.3
④	RM68	使用	ベンゾトリアゾール	6.8
⑤	RM68	使用	ベンゾトリアゾール誘導体	7.5
⑥	RM68	使用	新規吸着剤 A	4.0
⑦	RM68	使用	新規吸着剤 B	6.5
⑧	RM68	使用	新規吸着剤 C	5.9

R32 用新規 POE 油にこの新規吸着剤を配合し、「RM68EA」および「RmM68EA」を開発した。「RM68EA」および「RmM68EA」の高圧雰囲気摩擦摩耗試験結果を図 4 に示す。「RM68EA」、「RmM68EA」ともに極圧剤を使用した現行 R410A 用の POE A と比較して格段に耐摩耗性が向上していることが確認された。高圧雰囲気摩擦摩耗試験後の試験片の表面分析結果を図 5 に示す。「RM68EA」は POE A と比較して摺動表面に強固なリン酸被膜を形成し、優れた耐摩耗性を発揮していることが確認された。

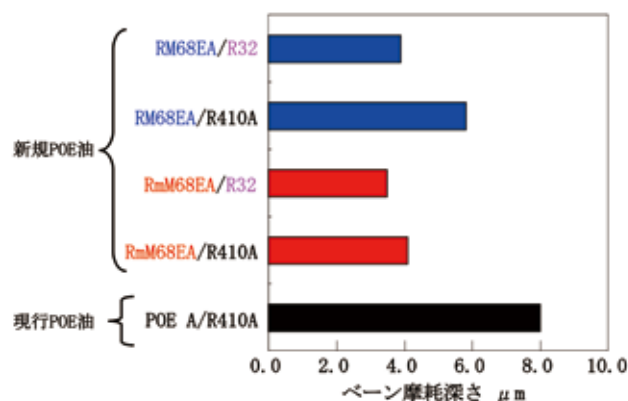


図 4 新規 POE 油の摩耗試験結果

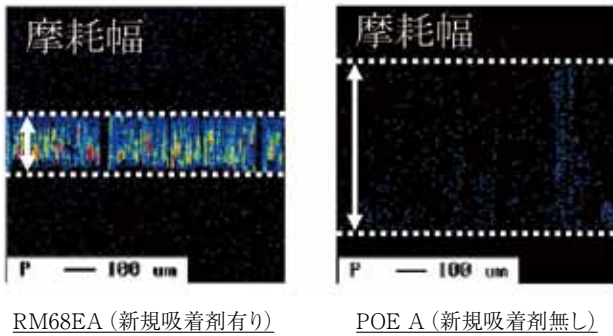
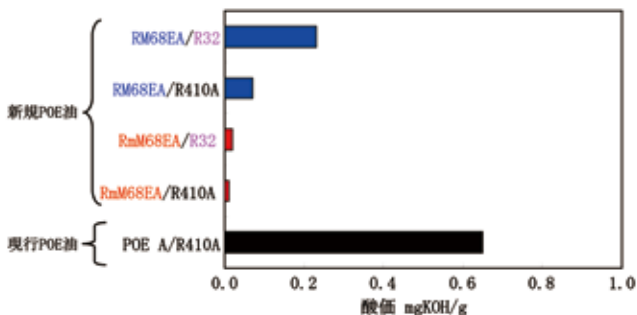


図5 摩耗試験後ベン試験片のEPMA分析結果

3.3 R32 用新規 POE 油の安定性

安定性試験は 175℃、168 時間の条件で実施し、R410A 用 POE 油の試験結果と相対比較することにより、新規 POE 油の安定性を判定した。「RM68EA」および「RmM68EA」の安定性評価結果を図 6 に示す。「RM68EA」および「RmM68EA」は R32 と R410A の何れの冷媒雰囲気下においても現行の POE A よりも優れた安定性を示し、次世代冷媒 R32 および現行冷媒 R410A に兼用できる優れた冷凍機油であることが確認された。



容器：200ml オートクレーブ、油量 / 冷媒：30g/30g、
油中水分量：1000ppm
触媒：Fe,Cu,Al、温度：175℃、試験時間：168時間

図6 新規 POE 油の安定性試験結果

4. R32 用新規 POE 油のラインアップ

新規 POE 油を用いた「RM シリーズ」の代表性状を表 7 に示す。VG32～VG68 までのラインアップが完成しており、低圧スクロール、高圧スクロール、高圧ロータリーなど幅広い機種に適用出来る様、更なる高粘度油の開発にも着手している。現在各国の需要家にて実機試験を実施しており、良好な耐摩耗性が確認されている。

5. まとめ

エアコンの次世代候補冷媒である R32 には現行の R410A 用冷凍機油との相溶性が不十分という課題がある。この課題を克服すべく、現行 R410A 用 POE 油の化学構造を変更した新規 POE 油の開発に着手し、R32 との相溶性に優れかつ供給性も優れる新規 POE 油の開発に成功した。また POE 油中で極圧剤が働きにくいという課題に対して、極圧添加剤の効果を飛躍的に向上させる新規添加剤を開発し、耐摩耗性を格段に向上させることに成功した。これらの技術を組み合わせた「RM シリーズ」は R32、R410A 何れの冷媒にも兼用可能な優れた冷凍機油である。

－ 参考文献 －

- 1) Fujitaka, A., Shimizu, T., Sato, S., Kawabe, Y; Application of Low Global Warming Potential Refrigerants for Room Air Conditioner, 2010 International Symposium on Next-generation Air Conditioning and Refrigeration Technology, (2010) NS25
- 2) Hara, H., Oono, M., Iwata, I; Experimental Study of Low GWP Refrigerants for Room Air-Conditioners, 2010 International Symposium on Next-generation Air Conditioning and Refrigeration Technology, (2010) NS26

表 7 RM シリーズの代表性状

名称	新規 POE 油					現行 POE 油		
	RM32	RM46	RM56	RM68	RmM68	POE B	POE A	
粘度グレード	VG32	VG46	VG56	VG68		VG32	VG68	
動粘度	(40℃) mm ² /s	32.7	45.7	55.0	65.4	65.4	30.9	66.5
	(100℃) mm ² /s	5.2	6.3	7.1	7.9	8.1	5.4	8.2
酸価	mgKOH/g	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01
二層分離温度 (R32)	℃	-42	-48	-34	-15	9	1	分離
二層分離温度 (R410A)	℃	< -50	< -50	< -50	< -50	-31	-37	11
用度	低圧スクロール レシプロ			高圧ロータリー 高圧スクロール		低圧スクロール レシプロ	高圧ロータリー 高圧スクロール	

- 3) Ota, R., Araki, K; Properties of refrigerant/oil mixtures for low GWP refrigerants, The International Symposium on New Refrigerants and Environmental Technology 2010 , (2010) 51-55
- 4) Taira, S., Nakai, A., Yajima, R; Evaluation and Practical Use of Equipment Using New Refrigerant as an Urgent Countermeasure against Global Warming, The International Symposium on New Refrigerants and Environmental Technology 2010, (2010) 228-231
- 5) Sunami, M., Takigawa, K., Suda, S; Optimization of POE Type Refrigeration Lubricants, 1994 International Refrigeration Conference at Purdue, (2010) 153-158
- 6) 梅本昇, 野村健司, 中西博, 栗林利明: トリクレジルホスフェートとベンゾトリアゾールの耐摩耗性の相乗効果の研究, 日本トライボロジー学会トライボロジー会議予稿集, (1995) 259-262