

## 基油の極性が冷凍機油用リン系摩耗防止剤の吸着特性に及ぼす影響

### Effects of polarity of base oils on adsorption of phosphorus-type anti-wear agents for refrigeration oils

東理大理工（学）\*湯浅 大海 ENEOS（正）高木 智宏 ENEOS（正）設楽 裕治 ENEOS（正）大沼田 靖之  
鳥取大工（非）赤松 允顕 東理大理工（正）酒井 健一 東理大理工（非）酒井 秀樹

Hiromi Yuasa\*, Tomohiro Takaki\*\*, Yuji Shitara\*\*, Yasushi Onumata\*\*,  
Masaaki Akamatsu\*\*\*, Kenichi Sakai\*, Hideki Sakai\*

\*Tokyo University of Science, \*\*ENEOS Corporation, \*\*\*Tottori University

#### 1. 緒言

冷凍空調機器の圧縮機には摩耗を防ぐため、基油と添加剤から構成される冷凍機油が使用される。冷凍機油は耐摩耗性に加えて、冷媒との相溶性や安定性が要求される。冷凍空調機器には地球温暖化係数の低い冷媒が封入・使用されている。フッ素系冷媒 (Hydrofluorocarbon, HFC) は極性を有するため、冷媒との相溶性の観点から、合成油であるポリオールエステル (POE) が基油として使用されることが多い。摩耗防止剤は金属表面に潤滑膜を形成することで摩耗を抑制する。リン酸エステルは酸化物層との反応性が高いことから摩耗防止剤として用いられており、摩擦・摩耗特性や吸着・反応性については多くの研究例がある<sup>1)</sup>。しかし基油の極性に着目し、潤滑膜形成の初期過程に重要な吸着特性については研究例が少ない。このような背景から、本研究では基油の極性が冷凍機油に用いられるリン系摩耗防止剤の吸着特性に与える影響、および耐摩耗性との関連性について検討した。

#### 2. 方法

リン系摩耗防止剤には Tricresyl Phosphate (TCP) を用いた。さらに TCP の側鎖・骨格の異なる Triphenyl Phosphate (TPP)、Tributyl Phosphate (TBP)、Triphenyl Phosphorothionate (TPPT)、Diphenyl Phosphite (DPPhi)、ならびに Diphenyl Phosphate (DPPha) を用いた。これらの化学構造を Fig. 1 に示す。吸着評価の基油（溶媒）には無極性のヘキサンと有極性の Diethyl Sebacate (DES) を用いた。摩耗防止剤の添加濃度はヘキサン中で 0.01 mol/kg、DES 中で 0.1 mol/kg とした。酸化鉄 ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) 基板に対する吸脱着挙動を、エネルギー散逸 (Dissipation) 測定機能を付与した水晶振動子マイクロバランス (QCM-D) 法により 25 °C 恒温下で評価した。耐摩耗性評価にはポリ- $\alpha$ -オレフィン (PAO, VG46) と POE (VG46)

を基油として用い、摩耗防止剤の添加濃度はリン分として 500 ppm とした。そして JPI-5S-32-93 に準拠し、高速四球試験を行い摩耗痕径により評価した。なお室温条件下で、荷重 392 N、回転数 1200 rpm、測定時間 1 時間で評価した。

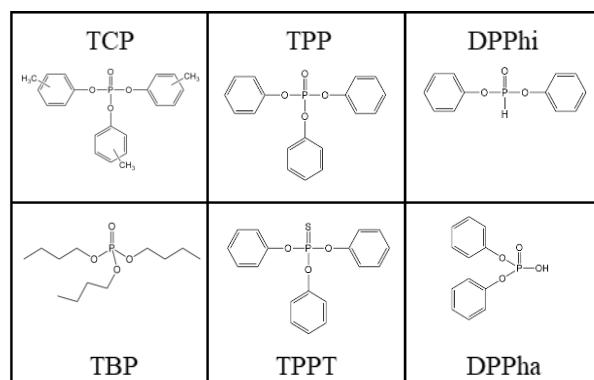


Fig. 1 Chemical structures of the phosphorus-type anti-wear agents used in this study.

#### 3. 結果と考察

##### 3. 1 吸着特性

QCM-D 測定によりリン系摩耗防止剤の吸脱着挙動を評価した。初めに基油を流してベースラインとした後、摩耗防止剤溶液に置換することで吸着挙動を評価した。また、再び純粋な基油に置換することで脱着挙動を評価した。ヘキサン系における振動数変化を Fig. 2 に、DES 系における振動数変化を Fig. 3 に示す。なお、ヘキサン中で DPPhi は基板と反応したため測定できなかった。また、DES 中で DPPha は溶解せず、相分離したため参考データである。

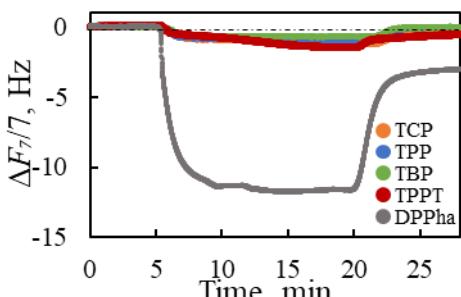


Fig. 2 Frequency change in hexane with 0.01 mol/kg phosphorus-type anti-wear agents.

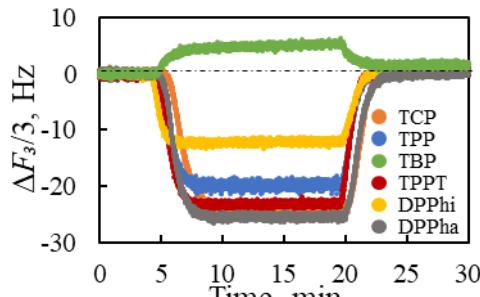


Fig. 3 Frequency change in DES with 0.1 mol/kg phosphorus-type anti-wear agents.

ヘキサン系で摩耗防止剤溶液をフローすると、すべての物質で振動数 ( $\Delta F_7/7$ ) が低下したことから基板表面への摩耗防止剤の吸着が示唆された。DES 系でも同様な傾向となつたが、TBP のみ振動数変化が正の値になつた。TBP は基油である DES よりも低粘度であることから、TBP が溶解することで系の粘度が低下し、振動数を高めたと考えられる。脱着挙動に着目すると、ヘキサン系の TCP、TPPT ならびに DPPHa は  $\Delta F_7/7$  値がベースラインレベルに戻らず負の値を維持し、基板表面への残存が示唆された。TCP と DPPHa は高濃度条件下 (0.1 mol/kg) で溶解しなかつたことから、バルク溶液中よりも極性環境の酸化鉄表面と親和性が高く、残存したと考えられる。また、TPPT は TBP よりもトライボケミカル反応が低い温度でも起こりやすいとの報告<sup>2)</sup>があり、酸化鉄と反応して残存した可能性もある。DES 系ではすべての物質がベースラインレベルに戻り、摩耗防止剤が基板表面から完全に脱着されたことが示唆された。基油である DES も極性物質であるため、DES も酸化鉄の表面に吸着していると考えられる。

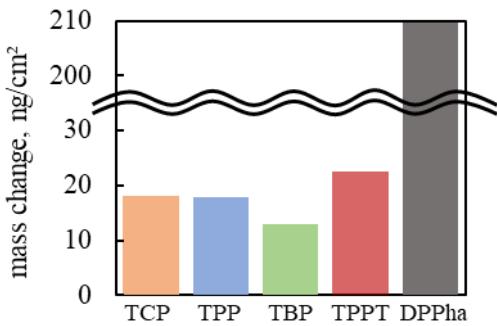


Fig. 4 Mass change in hexane with 0.01 mol/kg phosphorus-type anti-wear agents.

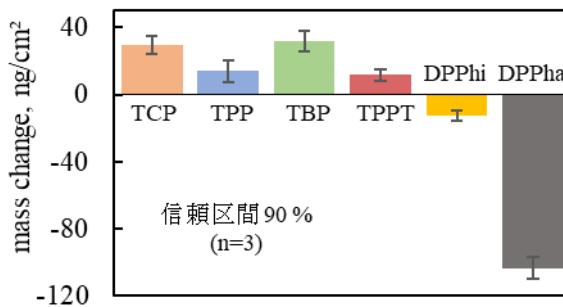


Fig. 5 Mass change in DES with 0.1 mol/kg phosphorus-type anti-wear agents.

基油中と摩耗防止剤溶液中の振動数の差から質量変化を算出できる<sup>3)</sup>。また、Kanazawa-Gordon の式<sup>4)</sup>によりバルク溶液の密度と粘度の変化に基づく振動数変化を差し引くことで、真の質量変化を算出できる。摩耗防止剤溶液をフローした際のヘキサン系における質量変化を Fig. 4 に、DES 系における質量変化を Fig. 5 に示す。

ヘキサン系ではヒドロキシ基を持ち高極性な DPPHa の質量変化（吸着質量）が最も大きくなつた。これは DPPHa の親和性がバルク溶液よりも極性環境である酸化鉄表面の方が高いためと考えられる。また、リン酸エステル (TCP、TPP、TBP) を比較すると、ベンゼン環を有する物質の方が質量変化は大きくなつた。一方、DES 系では DPPHi と DPPHa (いずれも高極性物質) の質量変化が負となつた。基油である DES も極性物質であるため、基油のみをフローしている時点で DES が酸化鉄の表面に吸着していると考えられる。そこに摩耗防止剤溶液がフローされると、摩耗防止剤が DES に置き代わって吸着したと考えられる。すなわち、摩耗防止剤の吸着だけでなく DES の脱着も起こり、質量の変化が負になったと考えられる。以上より、リン系摩耗防止剤はその極性や立体構造が吸着特性に影響を与えることが示唆された。また、基油の極性も摩耗防止剤の吸着特性に影響を与えることが示唆された。

### 3.2 耐摩耗性

高速四球試験により耐摩耗性を評価した。摩耗防止剤添加時の摩耗痕径を Fig. 6 (PAO 系) と Fig. 7 (POE 系) に示す。なお、DPPHa は PAO に溶解せず測定できなかつた。PAO 系と POE 系ともに、DPPHi と DPPHa が優れた耐摩耗性を示した。これらの結果を踏まえ、耐摩耗性と吸着特性を比較する。無極性油中では高極性な DPPHa の吸着質量が最も多くなり、耐摩耗性も高極性な DPPHi が優れた。したがつて、摩耗防止剤の吸着質量が多いほど摩耗防止効果も高くなることが示された。極性油中では表面に POE と摩耗防止剤が共吸着しているものの、吸着質量の多い DPPHi と DPPHa は耐摩耗性にも優れていたことから、POE 中でも摩耗防止剤の吸着質量が多くなるほど摩耗防止効果が高くなることがわかつた。

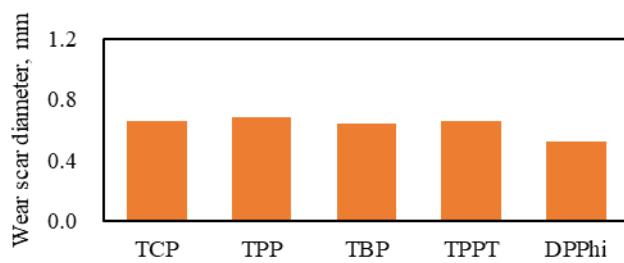


Fig. 6 Wear scar diameter in PAO with phosphorus-type anti-wear agents.

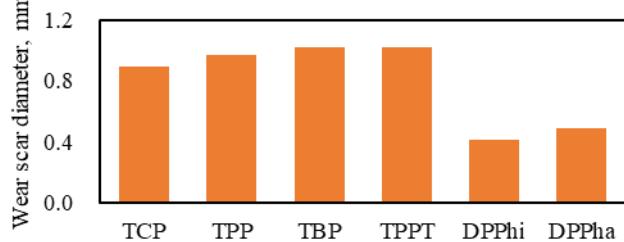


Fig. 7 Wear scar diameter in POE with phosphorus-type anti-wear agents.

### 参考文献

- 1) 大森ら, トライボロジスト, **35**, 188-194 (1990).
- 2) F. Mangolini, et al., *J. Phys. Chem. C*, **115**, 1339-1354 (2011).
- 3) G. Sauerbrey, *Z. Phys.*, **155**, 206-222 (1959).
- 4) S. Kelesoglu, et al., *Energy Fuels*, **26**, 5060-5068 (2012)