

新冷媒に対する 各種ゴム材料の耐性について

1. はじめに

フロン¹⁾は1928年に冷媒用として開発され、化学的に安定で取り扱いが容易であり、人体への毒性も少ないことから、現在まで様々な用途で用いられている。例えば、冷媒として、エアコン、冷蔵庫などに使用され、また、精密部品の洗浄剤として活用されるなど、使用方法は多岐にわたっている。このようにフロンは我々の生活に深くかかわっており、無くてはならない物質と理解されているが、御存じの通り、非常に重大な問題を内包している。それは、「特定フロン：CFC、HCFC」によるオゾン層の破壊リスクである。「特定フロン」が大気放散されることにより、オゾン層が破壊され、紫外線による健康被害が生じるリスクが懸念されている。特定フロンは、1987年のモントリオール議定書²⁾によりオゾン層破壊リスクの少ない「代替フロン：HFC」への切り替えが推奨された。特定フロンであるCFCは2009年に全廃、HCFCは先進国では2020年に原則全廃として規制された。この規制により、代替フロンであるHFCへの切り替えが進むことで、オゾン層の破壊リスクは低減出来たが、皮肉にも、代替フロンが高い温室効果を有することにより地球温暖化のリスクが高まるという問題が生じた。これは当初、フロンのメリットとして考えられてきた化学的安定性により、長期間安定した状態で大気中に存在することから生じる問題であった。このことから1997年に採択された京都議定書により、代替フロンは温室効果ガスとして排出抑制対策がなされることとなり、2016年のキガリ改正を日本は2018年に受諾し、2019年から段階的に生産、及び消費を削減する流れとなった。このように、特定フロンの全廃、代替フロンの削減が進められていくが、将来厳しくなる削減義務に対応するため、低GWP（地球温暖化係数：CO₂を1とした時の温暖化の影響を表した値）のグリーン冷媒への切り替えが必須となる。グリーン冷媒とは、ノンフロン、自然冷媒、低GWPのHFOやそれに類するものを示す。ノンフロンでは、プロパンやイソブタンが対象となり、自然冷媒では、CO₂やNH₃が対象となる。HFOはGWPが代替フロンであるHFCなどに

比べ非常に小さく、グリーン冷媒として期待されている。

GWPが低いグリーン冷媒を各メーカーが開発を進めており、上述したHFCと異なる構造も多く検討がなされている。当然構造が変われば、従来使用出来ていたシール材も使用出来なくなる可能性があり、実際にHFCからHFOへ変更しただけで、トラブルが生じる事例も確認されている。そのため各HFO冷媒に対し、当社シール材を用い、様々な検証によりシール材の健全性を確認し続けている。

今回当社シール材との相性を検証したのは、AGC株式会社製のAMOLEA[®]1224yd（以下「HFO-1224yd（Z）」）というである。HFO-1224yd（Z）はHFC-245faに類する物性を有し、ODP（オゾン破壊係数）やGWPの低い優れた冷媒である。

HFC-245faの物性に近いことから、同様に高温下で圧力が上がらない（HFC-245faよりも沸点の低い冷媒は、高温環境下では飽和蒸気圧が大きく増加することで、使用可能温度に上限が生じてしまう場合があるが、HFC-245fa、HFO-1224yd（Z）共に100℃を超えても大きな昇圧が生じない）ことで高温での継続使用が可能であり、また、精密部品の洗浄にも使用出来る。

今後、HFC-245faの切り替えが進む可能性も考慮し、当社フロン用材料による検証を実施したので、以下に報告する。

各種フロン基本特性比較をTable1へ示す。

Table1 各種フロン基本特性比較³⁾

	HFO-1224yd (Z)	HFC-245fa
組成(化学式)	(Z-CHCl=CF ₃)	(CHF ₂ CH ₂ CF ₃)
分子量	148.5	134.0
沸点(℃)	15.0	15.3
大気中推定寿命(年)	0.055	7.9
オゾン層破壊係数(ODP)	≒0	0
地球温暖化係数(GWP)	0.88	858

2. 評価内容

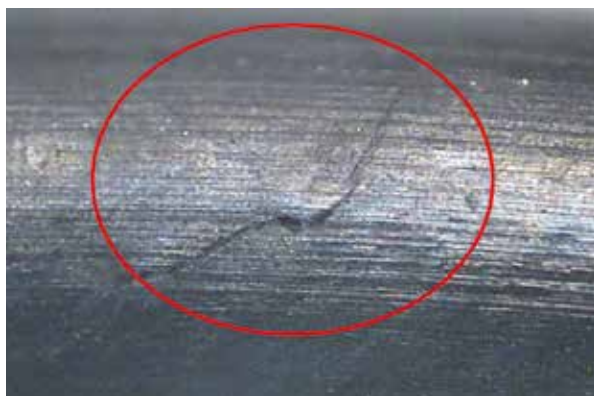


Figure1 ブリスター現象を起こしたOリング

2-1) 評価試料

評価試料に関しては、冷媒用シール材として実績の高い二材料を設定する。冷媒用材料としては、プリスター性⁴⁾を備えている必要がある。プリスター (Figure1 参照) とは、高圧ガス雰囲気下でゴム材料を曝露した後に、減圧するとゴムの表面に発生する中空の膨れやクラックのことを言うが、汎用のシール材ではこのプリスターを防ぐことが難しく、冷媒用には専用材料として設計されたものを使うことが一般的である。冷媒市場として認知されている材質はHNBRである。過去から、冷媒が用いられる環境においては圧縮機内部の摩耗低減のため潤滑性を確保する必要があり、冷凍機油と合わせて使用されることが多い。過去の特定フロンから代替フロン移行期前までに關しては、炭化水素系の冷凍機油が主に用いられており、耐熱、耐圧、耐油性を兼ね備える必要があった。従って、多少フロンに対し膨潤傾向であり、低温性も不足気味であったものの、その他の合成ゴムでは適当な材料が存在しなかったことから、プリスター対策がなされたHNBRが使用されるのが一般的であった。そのため、当社としてもフロン専用材料として実績の高い配合番号 B5680 を設定しており、今回の評価でも用いることとした。

二点目の材料としてはEPDMを用いた評価を行う。EPDMはフロンとの相溶性が悪く、むしろHNBRより膨潤が小さくなる傾向があるが、冷凍機油に鉱油が用いられていた時期では、大きな膨潤が懸念され、使用出来ないと判断されていた。しかしながら、本来相溶しなければならない冷凍機油とフロンの関係が、代替フロンへの切り替えが進むにつれ、代替フロンの極性が強くなり、鉱油と代替フロンの相溶性が悪いことが確認され、そのまま鉱油を冷凍機油として継続使用することが難しくなった。HFCへの移行に伴う問題を解決するた

め、従来の鉱油ベースの冷凍機油から、ポリアルキレングリコール(略称PAG)やポリオールエステル(略称POE)⁵⁾などに切り替わるようになったが、それらの冷凍機油に対してEPDMは十分な耐性を有しているため、EPDMを使用出来る環境が整ったと考えられた。EPDMを使用するメリットとしては、①フロンに対する耐性がHNBRより優れているため体積膨潤が小さくなる、②-50℃近傍まで使用出来るためHNBRより低温でのシール健全性を向上出来る、③HNBRより純粋な耐熱性が優れていることから長期間での使用が可能になる、などが挙げられる。従って、当社として代替フロン以降のHFO含めて、冷凍機油に鉱油以外が使用されていることが確認された段階で、EPDMを積極的に展開し、各種ユーザーにて採用されている。高機能のフロン用材料として配合番号 H0880 を設定しており、今回の評価でも用いることとした。

2-2) 評価方法

シール材の健全性確認を行うためには、短期のデータ取得だけでは不十分であり、複数の時間条件でのデータ取得により傾向を把握することが必須である。また、広い温度範囲で使用される可能性が高いため、複数の温度帯による傾向も確認することが必要である。長期劣化挙動を把握するため以下の試験を実施することとした。

2-2-1) 浸漬試験(硬度、体積変化率)

試料の健全性を確認するために、HFO-1224yd (Z) への浸漬試験(JISK6258に準用)を実施し、H0880及びB5680との相溶性を確認することとした。従来の代替フロンにおいては、EPDMは相溶性が悪く、体積膨潤や膨潤起因の硬度低下が非常に少なく、シール材としては良好な状態であった。対してHNBRの場合、相溶性がよく一定の体積膨潤と硬度低下が確認されていた。HFO-1224yd (Z) への浸漬試験結果が、代替フロン浸漬時の結果と近似していれば、HFO-1224yd (Z) へ移行時のシール材への影響は少ないと判断出来る。

2-2-2) 圧縮永久ひずみ試験

シール健全性の指標である各種環境における圧縮永久ひずみ試験を実施した。実機での使用を想定し、フロン中のシール材の傾向を判断するため、HFO-1224yd (Z) 中での圧縮永久ひずみ試験とした。圧縮永久ひずみの考え方をFigure2に示す。

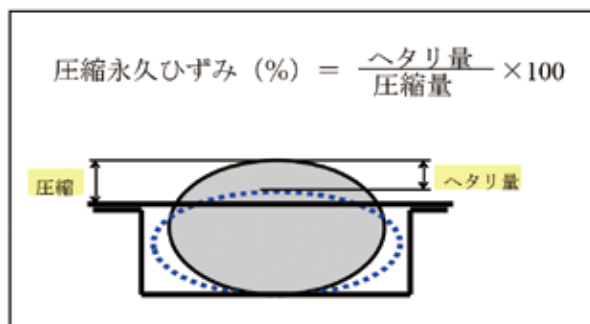


Figure2 圧縮永久ひずみの考え方

測定方法はJISK6262:2013「加硫ゴム及び熱可塑性ゴム—常温、高温及び低温における圧縮永久ひずみの求め方」に準用する。試料形状も実使用時ではOリング形状を使用する機会が多いため、AS568規格のAS568-214 Oリング(内径φ24.99mm、線径3.53mm)を使用し、圧縮率は25%と設定する。

2-2-3) 試験条件

HFO-1224yd (Z)への曝露条件は以下のTable2に示す。

浸漬試験、圧縮永久ひずみ試験共にTable2の通り、常温から高温までの評価を実施した。冷媒の揮発を防ぐために、圧力容器内に試料と冷媒を投入して浸漬試験を実施した。

念のためHFO-1224yd (Z)の状態による影響を把握するため、曝露時には液体と気体の2つの状態での比較を行うこととした。

これらの評価結果に関し、次項にて報告する。

Table2 各種試験条件

試験温度	50℃、100℃、150℃
試験時間	72h、168h、336h、504h、1008h

3. 評価結果

3-1) 機械的特性

機械的特性の結果をTable3に示す。H0880は、B5680とほぼ同等の強度、伸びを示しており、機械的特性に関して、差異はないと考えられる。

Table3 各種材料基本特性

評価項目	単位	H0880	B5680
硬さTypeA	ShoreA	78	78
引張強さ	MPa	21.0	19.8
引張伸び	%	190	180
100%引張応力	MPa	8.8	11.0

3-2) 浸漬試験(硬度、体積変化率)

各種材料の浸漬試験前後Oリング表面写真をFigure3に示す。

各種温度条件での硬度変化、及び体積変化率の経時変化グラフをFigure4～7に示す。

外観に関して、H0880、B5680共に全温度、全時間条件で、傷、凹凸などの異常は確認されておらず、HFO-1224yd (Z)による大きな抽出、及び溶解は生じていない。

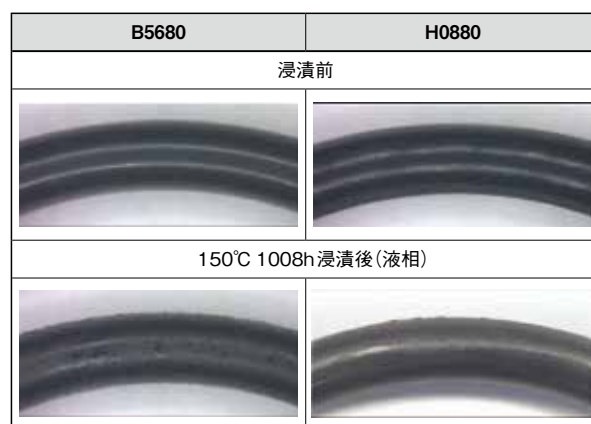


Figure3 各種材料の浸漬試験前後Oリング表面写真

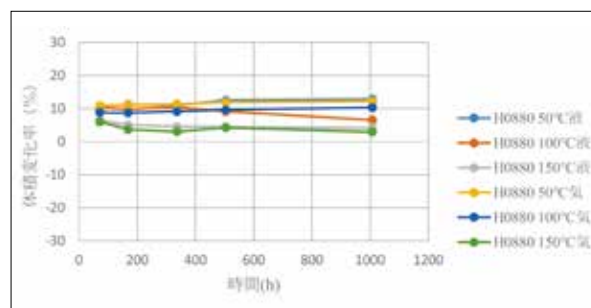


Figure4 H0880体積変化率グラフ

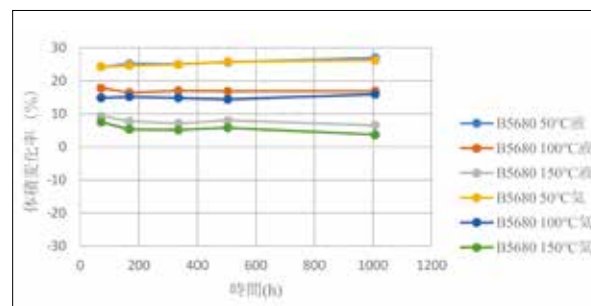


Figure5 B5680体積変化率グラフ

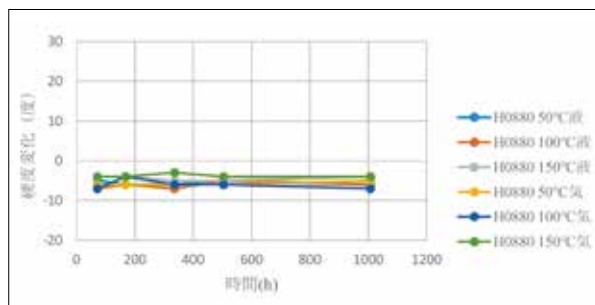


Figure6 H0880硬度変化グラフ

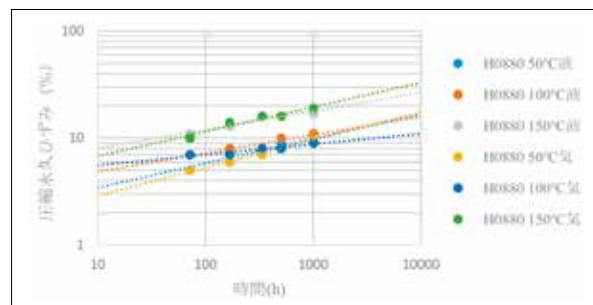


Figure8 H0880圧縮永久ひずみグラフ

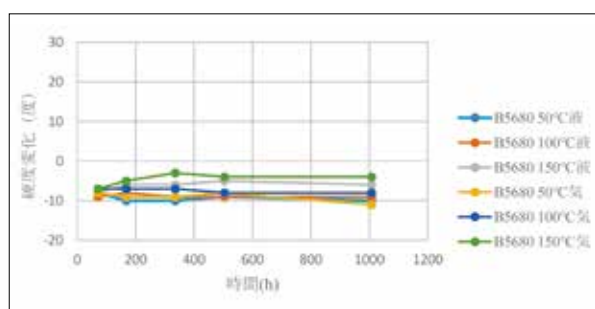


Figure7 B5680硬度変化グラフ

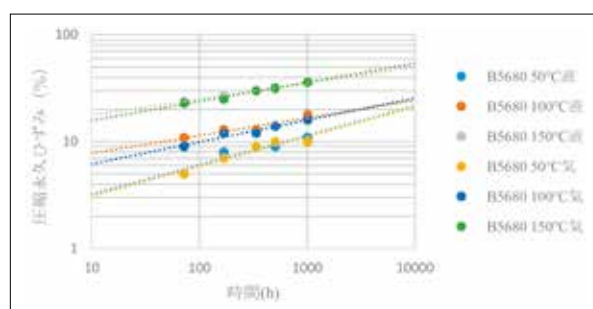


Figure9 B5680圧縮永久ひずみグラフ

体積変化率に関しては、H0880の方が全温度、全時間条件でB5680より小さくなっている。両材料共に明確な経時変化は確認されない。50°C条件での体積変化率が、高温環境より大きくなっているが、高温環境の取出し時に100°C未満まで冷却して取り出しているが、十分な冷却になっていないため、軽微に揮発したことで差異が出たと考えられる。少なくとも50°Cデータから判断すると、H0880は動的用途でも使用出来るレベルの体積変化率ではあるが、B5680は20%を超えた体積変化率であり、固定用途に限定して使用される必要がある。なお、液体と気体による差異に関しては、H0880、B5680共に大きな差異はなく、冷媒の状態によるシール材への影響はないと考えられる。

硬度変化に関しては、体積変化率同様にH0880の方が全温度、全時間条件でB5680より小さくなっている。その他の傾向も同様であり、体積変化率の傾向(体積変化が大きくなれば、硬度低下が大きくなるというもの)と連動していると考えられる。

3-3) 圧縮永久ひずみ試験

各種温度条件での圧縮永久ひずみ率の経時変化をFigure8～9に示す。

圧縮永久ひずみ試験に関しては、B5680の体積変化率が大きいことから、見かけ上の変形が小さくなるため、膨潤している状態での比較は好ましくないと判断し、真空電気炉にて

試料から冷媒を除去した上で、比較を行った。

50°C環境では、EPDM、HNBR共に熱劣化が生じない温度帯であるため、両材料に差異はほとんど確認されなかった。しかしながら温度が上昇するに従い、H0880とB5680との差は大きくなり、H0880の優位性が確認された。また、H0880の経時変化は非常に小さく、HFO-1224yd (Z)中での圧縮永久ひずみ試験においても優れた耐熱性を示すことが確認された。なお、液体と気体による差異に関しては、H0880、B5680共に大きな差異はなく、冷媒の状態によるシール材への影響はないと考えられる。

4. まとめ

上記結果から、H0880、B5680共に、代替フロン使用時同様に、HFO-1224yd (Z)中において十分使用できる材料であることが確認出来た。ただし、B5680は体積膨潤の傾向から固定用途が好ましいが、H0880は体積変化率、硬度変化が小さく、また、優れた圧縮永久ひずみ性を示すことから、全条件で動用的用途での使用可能性が十分考えられる。また、低温性の指標であるTR10値も-45°Cであるため、低温から高温までの広い範囲での使用が可能であることから、冷凍機油の分子構造を確認の上で、EPDM材であるH0880の使用が推奨される。

5. おわりに

代替フロンから、HFO冷媒への切り替えが進む中で、従来のシール材が使用出来る見通しが立ったことは、安堵されるものである。しかしながら、まだHFO冷媒の一端を確認しただけであり、各冷媒メーカーが、環境への負荷が低減された冷媒を開発し続ける状態が続いており、当社としても、その流れから遅れずに、継続した評価、及び新材料の開発を続ける所存である。

本報掲載にあたり、御協力いただきましたAGC株式会社の関係者各位に心より感謝申し上げます。

6. 参考文献

- 1) 経済産業省 オゾン層保護など推進室, 環境省 地球環境局 フロン対策室: フロン排出抑制法の概要. 平成28年度
- 2) 経済産業省 化学物質管理課 オゾン層保護推進室: フロン政策における最近の動向と今後の展開について. 令和6年12月13日
- 3) 日本フルオロカーボン協会: 特定フロン(CFC/HCFC)およびフルオロカーボン類の環境・安全データ一覧表 (1), 2023/11/21
- 4) 圖師 浩文: バルカー技術誌. No.24, 11-14 (2013)
- 5) 公益社団法人 日本冷凍空調学会: 用語集. 冷凍機油

※ AMOLEAはAGC株式会社の商標または登録商標です。



鈴木 憲

H&S事業本部
商品企画開発部
エラストマーチーム