

架橋ポリウレタンの一次構造がガスシール特性に及ぼす影響

藤原 広匡¹⁾, 西村 伸¹⁾, 白坂 仁²⁾, 古川 睦久³⁾

¹九州大学 水素材料先端科学研究センター 〒819-0395 福岡県福岡市西区元岡 744 九州大学 HY10

²ながさきポリウレタン技術研究所代表 〒810-0035 福岡市中央区梅光園 3-5-1-903

³株式会社 エイコス 〒410-1104 静岡県裾野市今里471-1

(第一回 ポリウレタン国際技術振興財団研究助成)

Effects of primary structure on gas sealing property of crosslinked polyurethane

¹Hirokata Fujiwara, ¹Shin Nishimura.

²Shirasaka Hitoshi and ³Furukawa Mutsuhisa

¹HYDROGENIUS, Kyushu University, 744 Motooka, Nishi-ku, Fukuoka 819-0395, Japan

The polyurethane compounded from 4,4'-Diphenylmethane diisocyanate (MDI) with various types of diols was examined after high-pressure hydrogen exposure. The influence of primary structure on the hydrogen penetration properties and volume expansion in polymer was evaluated from the results. The influence of primary structure on the initiation of voids was also analyzed applying optical examination of transmittance in the initially transparent polyurethane sample.

KEYWORDS: Gas Permeability, Gas Diffusion, Blister Fracture and Hydrogen Gas,

1. はじめに

近年、エネルギー問題解決のため、エネルギー源の多様化が求められており、水素ガス、天然ガス、シェールガスなど多様なガスの利用が重要視されつつある。水素燃料電池システムの利用に際しては、体積当たりのエネルギー密度が低い水素を高圧で、安全にかつ安定的に貯蔵供給できる環境の整備が不可欠であり、信頼性や安全性の確立が急務である。高圧水素ガス容器シール用ゴム材料は高圧の水素に曝されるとゴム中に水素ガスが侵入しブリスタ破壊がおこる。さらに、溶解水素は体積膨張を誘発し機械特性値の低下やひみち・座屈破壊を引き起こす¹⁾。耐高圧シール用ゴム材料を設計するためには、分子構造とゴムへの水素含浸量、ガス拡散性、ガス曝露後の体積変化率、ブリスタ(ポイド)の発生状態、機械強度変化等の関係を明確化する必要が有る。

ポリウレタン(PU) はこれらガス特性を評価する材料として使用する際、以下4つの利点が考えられる。

- ① 重付加反応により、目的の官能基を導入した一次構造を残渣物がない綺麗な系で合成可能。
- ② 目的の架橋密度を有した化学架橋構造を、加硫促進剤などを使用せず導入可能。
- ③ ポイド発生状況を評価しやすい透明な材料を合成可能。
- ④ 目的に適した形状の試験片を作成するのが容易。

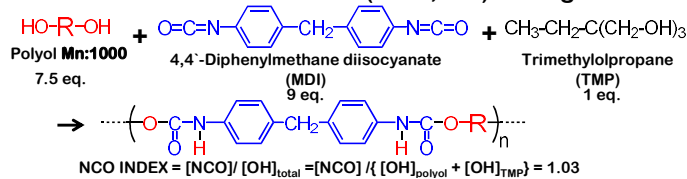
そこで、一次構造がガス特性に及ぼす影響を解明する事を目指し、異なるポリオールとMDIから合成した種々のPUについてその水素ガス特性を評価検証した。

2. 実験

2.1 PU 試験片

表1に示す6種のポリオールとMDI、TMPを用いて架橋点間分子量が6,300の架橋PUをワンショット法にて合成し、ドラム成型で2mm厚みの板状試験片を作製した。

Tab.1 Characteristics of synthesized PU with identical MW between crosslinks(Mn:6,300) having



Code	Polyol	Tg (°C)	E'30°C (MPa)	Hardness (IRHD)
105 PCL	$\text{R}\left[\text{O}\left(\text{C}_5\text{H}_{10}\text{O}\right)_n\text{H}\right]_2$ R: -C ₂ H ₄ -	-23	3.9	57
106 PTG	$\text{HO}\left(\text{C}_4\text{H}_8\text{O}\right)_n\text{H}$	-43	4.3	60
107 PHC	$\text{HO}\left(\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}-\text{C}\left(\text{O}\right)-\text{O}\right)_n\text{C}_6\text{H}_{12}\text{-OH}$	-2.2	4.3	60
108 MPD/AA	$\text{HO-R-O}\left(\text{C}\left(\text{O}\right)-\text{C}_4\text{H}_8-\text{C}\left(\text{O}\right)-\text{O-R-O}\right)_n\text{H}$ R: -C ₂ H ₄ -CH(CH ₃)C ₂ H ₄ -	-22	5.2	56
109 PPG	$\text{HO}\left(\text{CH}_2-\text{CH}\left(\text{O}\right)-\text{CH}_2\right)_n\text{H}$ CH ₃	-19	2.1	42
110 DEG/AA	$\text{HO-R-O}\left(\text{C}\left(\text{O}\right)-\text{C}_4\text{H}_8-\text{C}\left(\text{O}\right)-\text{O-R-O}\right)_n\text{H}$ R: -C ₂ H ₄ -O-C ₂ H ₄ -	-15	4.2	57

2.2 高圧水素曝露

試験片を九州大学・水素センター保有の高圧曝露容器 HPC-II を用いて、最大 90MPa の圧力で 24 時間・30 度に保持したのち、約 10 秒で大気圧まで脱圧後評価を行った。

2.3 水素含浸量・拡散係数測定

φ3mmx 厚み 2mm の円盤状試験片を水素曝露後、速やかに 30 度に保持した TDA:昇温脱離分析装置 JSH-201 [(株)J サイエンス社製]の電気炉に保持し、24 時間 5 分間隔で試験片からの脱離水素量を計測した後、175 度まで加熱する事で溶存ガスを完全に脱離させた。積分曲線から作製した残存水素量の時間変化を、時間がゼロにあたる初期水素量と拡散係数を未知数としてフィッティングすることで各曝露圧力における含浸水素量と拡散係数を求めた。

2.4 体積変化測定

円盤試験片を水素曝露後、速やかに 30 度に保持したデシケーター内で高速 2 次元寸法測定装置 TM-3000/TM-065[(株)キーエンス社製]を用いて、シャドーの経時変化測定を行った。得られた面積値を 3/2 乗することで見かけの体積を求め、未曝露時の値に対する変化率として評価した。

3.結果と考察

図 1 に 90MPa で水素曝露した後の外観変化を経時測定した結果を、未曝露材と合わせて示す。曝露後サンプルは円盤形状を担保し、除圧後 10 分経過した時点では無色透明なサンプルが全て白化している。サンプル中にポイドが形成され、光を散乱している事に起因する。白化現象は時間の経過と共に辺縁部から消失し、106 PTG がもっとも早く透明に戻ったが 109 PPG は 40 時間経過した時点でも白化状態であった。白化消失のメカニズムはガスの脱離に伴うポイドの消失と考えられる。ポスターの報告では、光定量によるダメージ定量結果を合わせて示す。図 2 に 30MPa、50MPa、90MPa で水素曝露した際の含浸水素量を単位重量あたりに含浸した水素重量として表記する。より高圧で曝露する事で含浸水素量は増加する。ポリオールの種類により含浸量が異なり、エーテル系>カーボネート系≧エステル系の順に含浸量が増え、最大で約 2.5 倍の違いが生じた。

水素曝露後の体積変化は 109 PPG が最も大きく、90MPa で曝露した際 2.6 倍に膨張した。他の試験片も 1.3~1.5 倍に体積が膨らみ、図 1 に示す通り時間の経過と共に収縮し、40 時間後ではほぼ初期の値へ戻った。図 3 に含浸水素量に対する体積変化の関係を示す。109 PPG 以外は水素量に対する体積膨張の相関が確認された。硬度が大きい試験片ほど体積膨張を抑制できることが分かった。

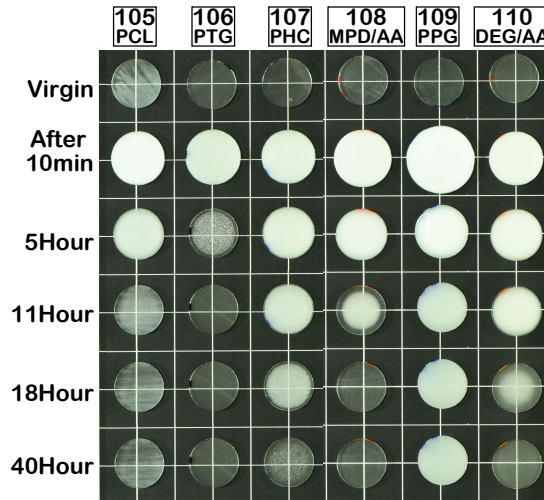


Fig. Photo after hydrogen exposure (with time passage/90MPa)

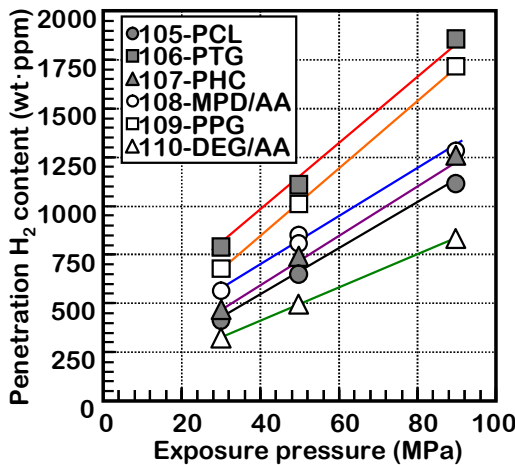


Fig.2 Exposure pressure dependency of hydrogen penetration ratio

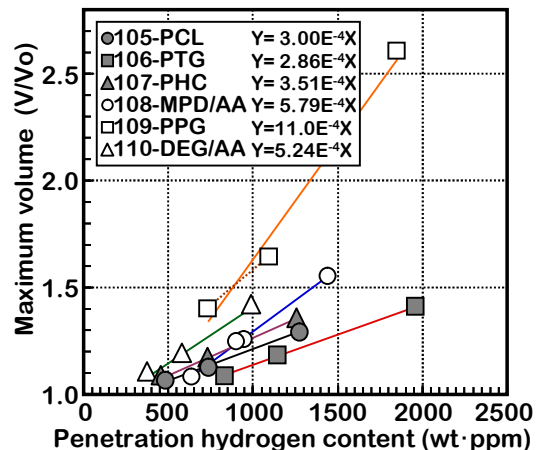


Fig.3 Relationship between penetrated hydrogen content and volume

4. まとめ

PU は種々の官能基を一次構造に容易に導入することが可能、かつ透明な試験体が作成可能な為、構造と水素特性やポイドの発生・成長・消滅までの関係を評価するに適していることが分かった。

また、常温高圧水素シール用材料に対しガス含浸量に大差は無いが、拡散係数が 1 オーダーほど低い結果となった。ハードセグメントの導入などにより拡散係数を下げることが可能になれば、シール性能を示す一指標である透過係数を実用材量と同等の性能を有する PU の開発も可能と考えられ、今後の研究進捗を期待していただきたい。

5. 参考文献

- 1) 藤原 広匡日本ゴム協会誌, 89, 295 (2016).西村伸, 日本ゴム協会誌, 86, 360 (2013).

＝謝辞＝この成果の一部は一般財団法人 ポリウレタン国際技術振興財団 第 1 回(平成 27 年度)研究助成を受けたものです。