



〔原著論文〕

高圧水素特性に優れたカーボンナノチューブ/ゴム複合材料の開発

武山 慶久*^{1,2}・上野 真寛*¹・上島 貢*¹
藤原 広匡*³・西村 伸*^{2,3}

(受付 2019 年 1 月 31 日・審査終了 2019 年 3 月 26 日)

(早期公開 2019 年 6 月 10 日・DOI:10.1295/koron.2019-0008)

要 旨 カーボンナノチューブ (CNT) は、ナノサイズの直径で長さが μm 以上と非常に高いアスペクト比の繊維状炭素材料であることから、他の材料との複合材料において少ない添加で高い電気伝導性、熱伝導性や強度特性を発現することができる。本研究では、CNT/ゴム複合材料の高圧水素特性を評価し、CNT、その中でも単層カーボンナノチューブ (SWCNT) をゴム中に均一に分散させることで、高圧水素に曝露後の水素侵入量が低く、かつ、体積変化も小さくすることができることを明らかにした。また、CNT の分散度と高圧水素特性の関係から、水素侵入量は組成が支配的で、体積変化は分散構造が支配的であることが示唆された。本報のカーボンナノチューブ/ゴム複合材料は、その高圧水素特性から高圧水素環境下での変化が小さく、高圧水素環境下における高耐久シール材として期待される。

1 諸 言

環境問題とエネルギー問題双方を解決する技術として、水素エネルギーによる燃料電池システムが注目されている。燃料電池車には水素ガス輸送・貯蔵機器、水素ステーションからの高圧水素ガス充填のための機器などさまざまな水素機器が使用されており、使用されるゴムシール部品は、高圧ガス環境下で使用され、さらに圧力が加減する環境下でもシール機能を維持することが求められる。急激な減圧に晒されると、ゴム材料の内部破壊 (ブリスタ破壊) が起こることが報告されている^{1)~3)}。燃料電池車が普及されると水素ステーション利用頻度が増すため、水素機器の加圧減圧回数が増加し、圧力サイクルに対する耐久性が高い材料が要求されてくると予想される。

この問題に対し、フィラーとしてカーボンブラックを

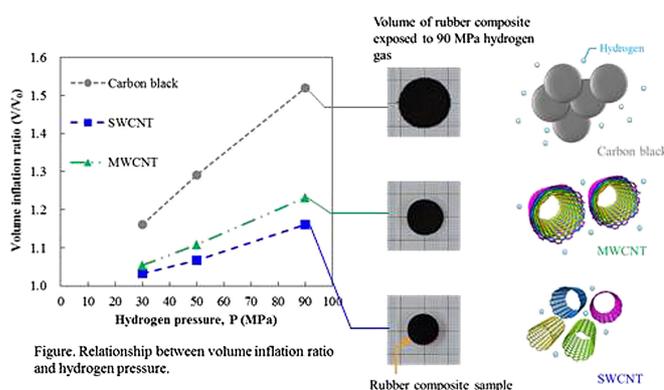


Figure. Relationship between volume inflation ratio and hydrogen pressure.

充填したゴム材料を用いた高圧水素曝露試験や高圧水素ガスによる Oリングの実証試験により、カーボンブラックの添加量に比例して引張強度が高く、ブリスタ発生限界内圧を向上できることがわかっている⁴⁾。反面、カーボンブラックの添加量に比例して水素侵入量が増加し、ブリスタ破壊を起こすことが問題となっている^{4),5)}。一方、充填剤としてシリカを用いると、高いブリスタ発生限界内圧を示し水素侵入量が小さいことがわかっている⁵⁾が、高圧水素曝露後の体積変化率の観点ではシリカ配合はカーボンブラック配合より体積変化が大きく、はみ出し破壊が起こりやすいことがわかっている⁶⁾。これら知見から、少量のカーボン量で補強性が高く、かつ、水素侵入量が少ないゴム材料が両立できれば、ブリスタ破壊とはみ出し破壊の抑制を両立できることが推測されるが、高補強性かつ低い水素侵入量を満たすフィラー構造の設計はわかっていない。

ゴムの強度を上げる方策としては、一般的にはカーボンブラックの補強剤を添加することによる改良が行われている^{7),8)}。また、他の補強剤としてさまざまなフィラーが検討されており、たとえば、シリカ⁹⁾、層状構造をもつクレイ¹⁰⁾、グラフェン^{11),12)}、繊維状構造である

*¹ 日本ゼオン(株) (〒210-9507 川崎市川崎区夜光 1-2-1)

*² 九州大学大学院工学府水素エネルギーシステム専攻 (〒819-0395 福岡市西区元岡 744)

*³ 九州大学水素材料先端科学研究センター (〒819-0395 福岡市西区元岡 744)

セルロースナノファイバー¹³⁾やCNTなどが補強剤として効果があることが報告されている。それらの中でも、CNTは高いアスペクト比を有することから、ゴム中にCNTを均一に分散させることで非常に高い補強効果を示し、少量の添加量で高い強度特性を出すことが報告されている^{14),15)}。

一方、CNTの水素に関連する代表的な研究は、水素吸蔵が挙げられ、SWCNTを用いることによって、 -196°C のような極低温においては1 mass%と高い水素吸蔵量を示すが、 25°C では0.01 mass%とほとんど水素を吸蔵しないことが報告されており¹⁶⁾、常温では水素吸蔵効果は低く、高圧水素曝露においてもCNTへの水素侵入量が少ないことが期待される。

このような観点から、本研究では、高い補強性を示すCNTとしてSWCNTおよび多層カーボンナノチューブ(MWCNT)を用い、カーボンブラックと硬度および強度特性を同程度に調整したゴム材料を調整し、高圧水素特性を評価することで、これまでに困難であった高補強性かつ低水素侵入量を両立したフィラー設計の改良方向を検討した結果について述べる。また、分散度の異なるそれぞれのゴム複合材料における補強効果への影響とともに、 30°C における高圧水素曝露による水素侵入量および体積変化への効果を明らかにしたので、結果を報告する。

2 実 験

2.1 原料

SWCNTは、炭素純度が高く、長尺であることを特徴とするスーパーグロース法CNT¹⁷⁾(略称:SGCNT,日本ゼオン(株)製, ZEONANO[®]SG101, 窒素吸着比表面積: $1347\text{m}^2/\text{g}$)を用い、MWCNT(Kumho Petrochemical社製, K-nanos 100P, 窒素吸着比表面積: $259\text{m}^2/\text{g}$)、カーボンブラックはカーボンブラックCB-1(略称:SAF, 東海カーボン(株)製, シースト9, 窒素吸着比表面積: $142\text{m}^2/\text{g}$)、CB-2(略称:ISAF, 東海カーボン(株)製, シースト6, 窒素吸着比表面積: $119\text{m}^2/\text{g}$)、CB-3(略称:HAF, 東海カーボン(株)製, シースト3, 窒素吸着比表面積: $79\text{m}^2/\text{g}$)を用いた。ゴムは、ニトリルゴム(Nitrile Rubber, NBR, 日本ゼオン(株)製, Nipol[®]1042, 結合アクリロニトリル量: 33.5%, ムーニー粘度: 77.5)、有機溶媒はメチルエチルケトン(Methyl ethyl ketone, MEK, 富士フィルム和光純薬(株)製)、イソプロピルアルコール(Isopropyl alcohol, IPA, 富士フィルム和光純薬(株)製)を用いた。

2.2 サンプル調整

各フィラーの添加量は、加硫NBRのデュロメータ硬度が $A82\pm 5$ となるよう調整した。

2.2.1 SWCNT/ゴム複合材料の調整

MEKにNBRを添加し24時間かくはんし、5 mass%の

NBR/MEK溶液を作製した。8gのSGCNTを800gのNBR/MEK溶液に加え、かくはん機(プライミクス(株)製, ラボ・リユーション[®])を用い、回転数2,000rpmで15分間かくはんを行った。さらに、湿式ジェットミル(吉田機械興業(株)製, L-ES007)を用い¹⁸⁾、90MPaで3パス処理を行うことで、SGCNTを均一に分散させた。その後、得られた分散液を4,000gのIPAへ滴下することで凝固させ、その液をろ別した。そして、得られた凝固物を 60°C に加温した真空定温乾燥器(東京理科器械(株)製, VOS-301SD)を用い、12時間減圧乾燥することで、SGCNTが20 phrのSGCNT/NBR複合材料(SGCNTマスターバッチ)を得た。

2.2.2 SGCNTの分散性の異なるSWCNT/加硫ゴム複合材料(SWCNT-1, SWCNT-2, SWCNT-3)の調整

6インチオープンロール(関西ロール(株)製)を用い、SGCNTマスターバッチ48gにNBR30gを添加し5分間混練りした後、さらにNBR30gを添加し5分間混練りし、SGCNT8 phrとした。その後、配合剤を添加し、未加硫組成物を得た。配合剤は、酸化亜鉛: 5 phr, ステアリン酸: 1 phr, 硫黄: 1.5 phr, 加硫促進剤ジ-2-ベンゾチアゾリルジスルフィド(MBTS): 1.5 phr, 加硫促進剤テトラメチルチウラムジスルフィド(TMTD): 0.5 phrであり、他の複合材料も同じ添加量で調整した。その後、未加硫組成物を 160°C で10分間プレス加硫し、厚さ2mmの加硫シート(SWCNT-1)を作製した。

SWCNT-2は、SGCNTマスターバッチ48gにNBR60gを添加し10分間混練りし、SGCNT8 phrとし、その後、SWCNT-1と同様に配合剤を添加し、未加硫組成物を得た。SWCNT-1と同様にプレス加硫し、厚さ2mmの加硫シート(SWCNT-2)を作製した。

SWCNT-3は、混練り時間を2分間とした以外はSWCNT-2と同様に加硫シート(SWCNT-3)を作製した。

2.2.3 MWCNT/ゴム複合材料(MWCNT-1)、カーボンブラック/ゴム複合材料(CB-1, CB-2, CB-3)の調整

ロール間隔を0.5mmに調整した6インチオープンロールを用い、NBR100g、それぞれの補強性充填剤MWCNT30g, CB-150g, CB-250g, CB-350gを混練りした後、配合剤を添加し、SWCNT-2同様、厚さ2mmの加硫シートを得た。

2.3 物性評価

2.3.1 ゴム複合材料中のCNTおよび配合剤の分散性評価

CNT凝集体の観察はデジタルマイクロスコープを用い、サブ μm 以下の微小領域におけるCNTの分散性の観察はFE-SEMを用いて評価した。具体的には、加硫シートを -100°C に冷却したクライオミクロトーム

(Leica 社製, Leica EM FC7) を用い, およそ 1 μm 厚みの薄膜切片を切り出し, スライドガラス上にのせる. 常温に戻った後に, デジタルマイクロスコープ ((株) キーエンス製, VHX-900) を用い, 倍率 1000 倍にて観察した. 得られた画像を画像解析ソフト (オリンパス (株) 製, AnalySIS) を用い二値化処理を行い, 凝集体の面積および平均体積粒子径を算出し, CNT の分散度を評価した. さらに, 電界放出形走査型電子顕微鏡 (FE-SEM, (株) 日立ハイテクノロジーズ製, S4700) を用い, クライオマイクロトームで出したゴム材料の断面の SEM 像を観察し CNT の分散性を評価した.

2.3.2 ゴム複合材料の物性評価

各ゴム材料の加硫シートをダンベル 3 号試験片に打ち抜き, ストログラフ (東洋精機 (株) 製, ストログラフ AR-T) を用いて, 23°C, 50 RH% 環境下で引張試験を行った. 硬度はタイプ A デュロメータ (高分子計器 (株) 製, アスカーゴム硬度計 A 型) を用いて評価した.

2.3.3 高圧水素曝露による侵入水素量の評価⁴⁾

高圧水素曝露時の侵入水素量の測定は 13 mmφ×2 mm の円柱試験片を使用し, 所定の圧力, 温度に制御された圧力水素容器中で 24 時間保持し, 減圧後, 試料中の侵入水素量を測定した. 水素量の測定は昇温脱離分析装置 ((株) ジェイ・サイエンス・ラボ製, TDA JSH-201) を用いた. 水素曝露後の試料を 30°C に制御した管状炉内, アルゴン気流中で保持し, アルゴン中の水素濃度をガスクロマトグラフィーにより測定し, 試験片中に残存する水素量経時変化を算出した. 得られた残存水素量の経時変化について, 式 (1) に示した拡散方程式の多項式近似解を用いて最少二乗法によりフィッティングすることで未知定数である飽和水素量と拡散係数 *D* を決定した.

$$C_{H,R}(t) = \frac{32}{\pi^2} \times C_{H,0} \times \left\{ \sum_{n=0}^{\infty} \frac{\exp[-(2n+1)^2 \pi^2 D t / l^2]}{(2n+1)^2} \right\} \times \left\{ \sum_{n=0}^{\infty} \frac{\exp[-D \beta_n^2 t / \rho^2]}{\beta_n^2} \right\} \quad (1)$$

ここで, *C_{H,R}*(*t*)(wt.ppm) は水素曝露後の減圧時点からの経過時間 *t*(s) における試験片中の水素量, *C_{H,0}*(wt.ppm) は水素曝露時の飽和水素量, *D*(m²/s) は拡散係数, β_{*n*} は 0 次ベッセル関数の根, *l*(m) および ρ(m) はそれぞれ試験片の厚さと半径を示す.

2.3.4 高圧水素曝露による体積変化の評価¹⁹⁾

高圧水素曝露時の体積変化の測定は 13 mmφ×2 mm の円柱試験片を使用し, 二次元寸法測定器 ((株) キーエンス製, TM-3000/TM-065) を用い, 30°C に保温された試験片の影の面積の平方根の三乗を見かけ体積として経時測定し, 初期体積に対する規格値で表記した.

3 結果と考察

3.1 ゴム材料中の CNT 分散性

CNT は固体状態では強い π-π 相互作用やファンデルワールス力により束 (バンドル) 構造体を形成し, 媒体への分散が困難である. そのため, CNT を補強剤として効果を発揮するには, ゴム中への分散性が非常に重要となってくる. Figure 1 は, 作製した SWCNT と MWCNT を分散させたゴム材料をデジタルマイクロスコープで観察した画像を示す. CNT 濃度が高い部分が存在する場合, 照射光の吸収率が高くなるため, 画像としては暗くなる. したがって, 光の濃淡で凝集体の存在を知ることができる. 画像から, MWCNT-1 は μm サイズの凝集体が存在せず, MWCNT が良好に分散していることが確認

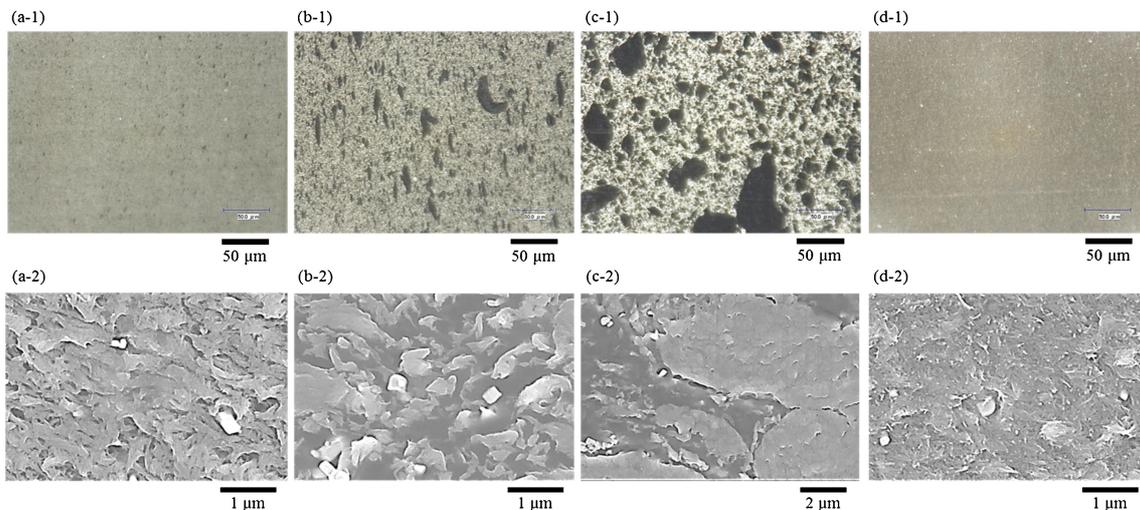


Figure 1. (Color online) Optical microscopy images of Filler/NBR composites (a-1) SWCNT-1, (b-1) SWCNT-2, (c-1) SWCNT-3, (d-1) MWCNT-1. SEM images of Filler/NBR composite, (a-2) SWCNT-1, ×25k, (b-2) SWCNT-2, ×25k, (c-2) SWCNT-3, ×10k, (d-2) MWCNT-1, ×25k.

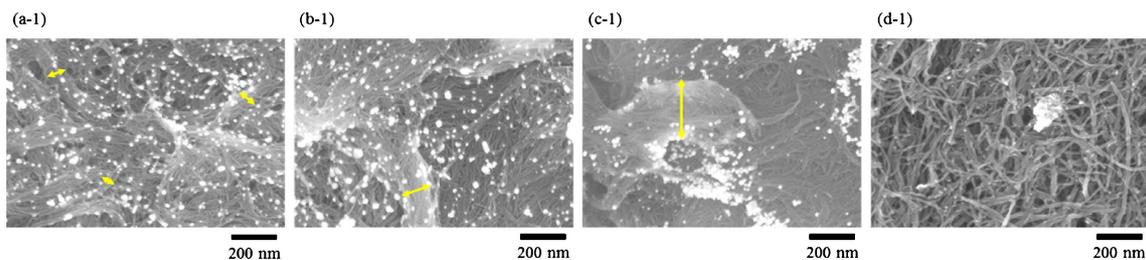


Figure 2. (Color online) SEM images of the residue after burning Filler/NBR composites at 700°C in nitrogen (a-1) SWCNT-1, (b-1) SWCNT-2, (c-1) SWCNT-3, (d-1) MWCNT-1, ×100k.

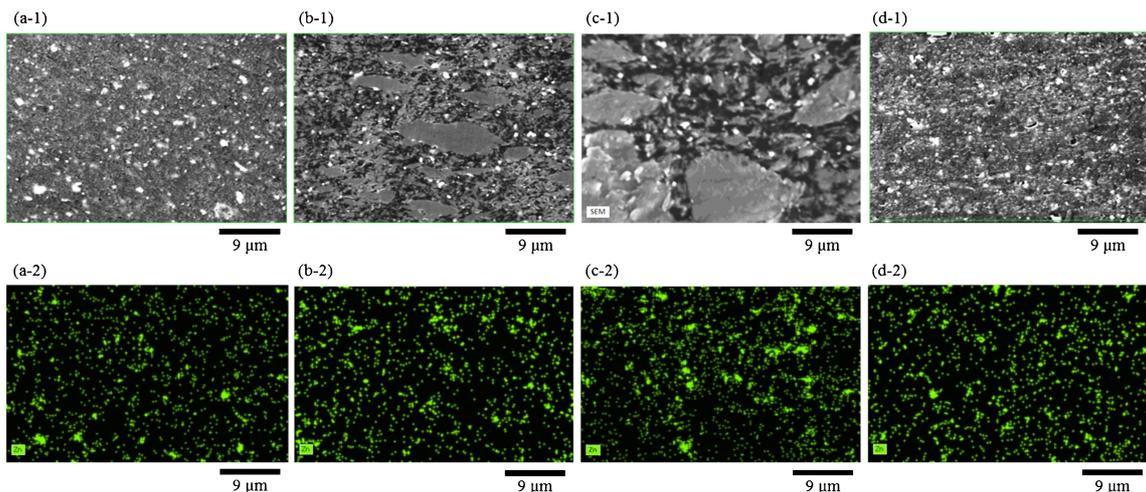


Figure 3. (Color online) SEM-EDX basic images of Filler/NBR composite. (a-1) SWCNT-1, (b-1) SWCNT-2, (c-1) SWCNT-3, (d-1) MWCNT-1. Elemental mapping for Zn of surface of Filler/NBR composite, (a-2) SWCNT-1, (b-2) SWCNT-2, (c-2) SWCNT-3, (d-2) MWCNT-1.

できた。一方、SWCNTはサンプル作製方法により凝集体の量、サイズが大きく異なっており、SWCNT-1は凝集体の面積率が1.48%、平均体積粒子径が1.2 μm と凝集体はほとんど存在しないのに対し、SWCNT-2の凝集体の面積率が10.9%、平均体積粒子径が4.0 μm 、SWCNT-3の凝集体の面積率が20.0%、平均体積粒子径が15.5 μm と、CNTの分散度の異なるサンプルを作製できた。Figure 2にそれぞれのゴム材料の切片出しを行った後、窒素下700°Cで加熱しNBRを熱分解させ残留したCNTの構造をSEM観察した画像を示す。図中に見られる小粒径の粒はNBRが熱分解した際にできた炭化物と推測される。SWCNTの画像の矢印はSWCNTが束となったバンドル径を表しており、Figure 1に示すSWCNTの凝集体の面積率が低い、つまり、SWCNT分散度が良好な程、SWCNTの束の直径(バンドルの直径)が小さく、CNTのバンドルを解繊できていることがわかる。一方、MWCNTはCNT1本が孤立分散し、ネットワーク構造を形成できている。また、SWCNTとMWCNTを比較すると、SWCNT-1は他のSWCNTおよびMWCNTより緻密なネットワーク構造を形成できている。

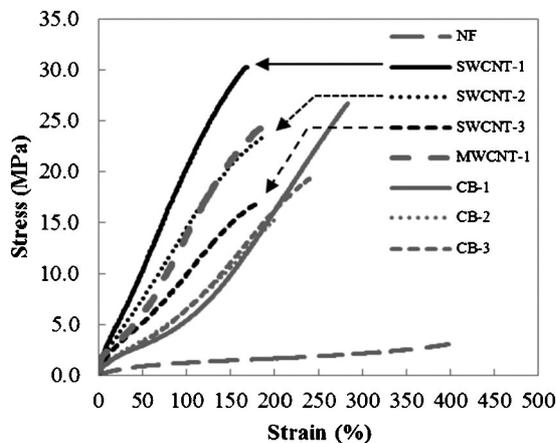
ゴム材料中の配合剤の分散性を評価するため、それぞれのゴム材料の断面のZnの元素マッピングをエネルギー分散型X線分光法(EDX)により解析した。Figure 3にSEM像ならびにZnマッピング像を示す。Znマッピング像は配合剤の酸化亜鉛の分散を示しており、それぞれのゴム材料において、酸化亜鉛がゴム中に同程度の分散状態であることがわかる。本研究では、CNTの分散状態のみ異なるゴム材料を用い、ゴム物性および高圧水素特性とCNT分散性との関係性を評価した。

3.2 ゴム材料の機械特性

Table 1にそれぞれの配合ならびに硬度、引張強さ、伸びの関係を示す。Figure 4にそれぞれのゴム材料の引張試験の応力-ひずみ曲線を示す。Oリングとしての使用を考え、耐圧性に優れた一般的なNBR規格材質(NBR-90)の引張強さ、伸びの規格値を満たすよう、フィラーの添加量および配合剤の分散状態を均一とすることで、機械特性は引張強さ14MPa以上、伸び100%以上となるよう制御した。また、これまで報告されたカーボンブラック配合と高圧水素特性を比較するため⁵⁾、それぞれのゴム材料で同等の硬度となるよう各フィラーの量を調

Table 1. Chemical composition (part by weight) and mechanical properties

Items	NBR							
	NF	CB-1	CB-2	CB-3	SWCNT-1	SWCNT-2	SWCNT-3	MWCNT-1
NBR	100	100	100	100	100	100	100	100
Carbon black (SAF)		50						
Carbon black (ISAF)			50					
Carbon black (HAF)				50				
SWCNT					8	8	8	
MWCNT								30
Stearic acid	1	1	1	1	1	1	1	1
Zinc oxide	5	5	5	5	5	5	5	5
Sulfur	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
MBTS	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
TMTD	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
Hardness	A54	A79	A79	A78	A87	A86	A83	A82
Tensile strength (MPa)	3.1	26.4	15.5	19.3	30.0	23.5	16.9	25.1
Elongation (%)	403	284	203	242	172	199	200	196

**Figure 4.** Stress-Strain curves of NBR/Filler composites at 23°C in air.

整し、硬度 A82±5 の範囲のゴム材料を得た。カーボンブラック配合ゴムである CB-1~3 は上記物性を満たすために 50 phr 充填したのに対し、MWCNT-1 は 30 phr で同性能のゴム材料を得ることができ、SWCNT-1 の場合、さらに少ない添加量となり、カーボンブラックの 1/6 程度と非常に少ない添加量で同程度の強度を示した。SWCNT は単層で高アスペクト比であることから、少量の添加量で高い引張破断強度および高いモジュラスを発現できたと考えられる。また、SWCNT1~3 を比較すると、CNT の凝集物が少ない程、高い引張強さを示しており、機械特性からも CNT のネットワーク構造を形成の違いがわかる。

3.3 高圧水素曝露による水素侵入量、体積変化と拡散係数

Table 2 にそれぞれのゴム材料の高圧水素曝露時の圧力と水素侵入量、体積変化の結果を示す。また、Figure 5 にそれぞれのゴム材料の高圧水素曝露時の圧

Table 2. Equilibrium hydrogen content and volume inflation ratio (V/V_0)

Sample name	Equilibrium hydrogen content (mass ppm)			Volume inflation ratio (V/V_0)		
	30 MPa	50 MPa	90 MPa	30 MPa	50 MPa	90 MPa
NF	677	1058	1658	1.26	1.48	2.04
CB-1	1408	1880	2906	1.16	1.29	1.52
CB-2	1465	1873	2910	1.15	1.28	1.57
CB-3	1548	2099	2599	1.15	1.27	1.50
SWCNT-1	648	969	1527	1.03	1.07	1.16
SWCNT-2	660	1005	1648	1.06	1.11	1.25
SWCNT-3	652	981	1601	1.09	1.15	1.34
MWCNT-1	992	1272	1873	1.05	1.11	1.23

力と水素侵入量の関係を示す。どのゴム材料も圧力が高くなる程、水素侵入量が増えており、水素の加減圧によりゴム材料の破壊が起きていないことが示唆される。フィラーの種類別にみると、カーボンブラック配合ゴム (CB-1~CB-3) はどの配合ゴムも 90 MPa の高圧水素曝露により 3000 mass ppm 弱の水素量が検出されるのに対し、MWCNT-1 は 1873 mass ppm、SWCNT は 1600 mass ppm 程度と CNT によりゴム材料中の水素侵入量を低減できることが明らかとなった。SWCNT は CNT の中でもより水素侵入量が低く、未充填ゴム (NF) と同程度であり、90 MPa と非常に高い圧力の水素環境下においてもほとんど水素が吸着していないことが示唆された。Table 3 にそれぞれのゴム材料の高圧水素曝露後のゴム材料中の水素拡散係数の結果を示す。粒子分散系複合材料における粒子がアスペクト比をもつ場合の相対拡散率について、Nielsen は次の式 (2) を提案している²⁰⁾。

$$D^* = \frac{1 - V_f}{1 + \frac{a}{2d} V_f} \quad (2)$$

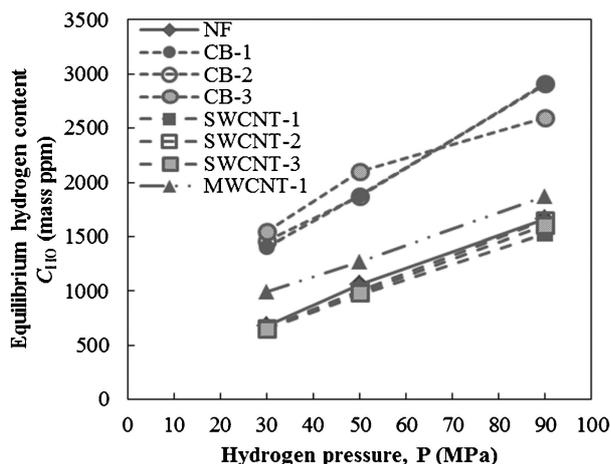


Figure 5. Relationship between equilibrium hydrogen content and hydrogen pressure.

Table 3. Relationship between filler volume fraction and hydrogen diffusion coefficient in NBR/Filler composites

Sample name	Filler volume fraction vol. %	Hydrogen diffusion coefficient (mm ² /s)		
		30 MPa	50 MPa	90 MPa
NF	0	7.7E-05	5.9E-05	5.1E-05
CB-1	20.8	3.9E-05	3.2E-05	3.2E-05
CB-2	20.8	4.1E-05	3.4E-05	2.9E-05
CB-3	20.8	4.2E-05	3.6E-05	2.9E-05
SWCNT-1	5.5	8.9E-05	5.8E-05	4.5E-05
SWCNT-2	5.5	7.9E-05	5.6E-05	4.2E-05
SWCNT-3	5.5	7.0E-05	5.2E-05	3.8E-05
MWCNT-1	14.3	7.1E-05	5.4E-05	3.9E-05

ここで、 V_f はフィラーの体積分率、 a はフィラーの幅、 d はフィラーの厚みを示す。つまり、 a/d はフィラーのアスペクト比を表しており、異方性をもつフィラーの場合はアスペクト比が大きい程、相対拡散率が小さくなる。Figure 6にそれぞれのゴム材料中のフィラーの体積分率と、90 MPa、24時間水素曝露後のゴム材料中の水素拡散係数の関係を示しており、それぞれのカーボンブラックおよびCNT配合ゴムのフィラー体積分率と水素拡散係数に高い比例関係が見られた。アスペクト比をもたないカーボンブラックと同じ近似式で説明ができるということは、CNTは長さとは高いアスペクト比を有するが、CNTを分散させるとCNT断面方向に水素が拡散しており、拡散率としては異方性のないフィラーと同じ拡散経路となり、拡散係数はCNTの充填剤で決まっていることがわかった。一方、SWCNTの分散度の異なるゴム材料の拡散係数は、CNTの分散度が悪い程、水素の拡散係数は低くなっており、Figure 1の画像からもわかるようにCNT凝集体が異方性をもつため、拡散係数が低くなったと考える。

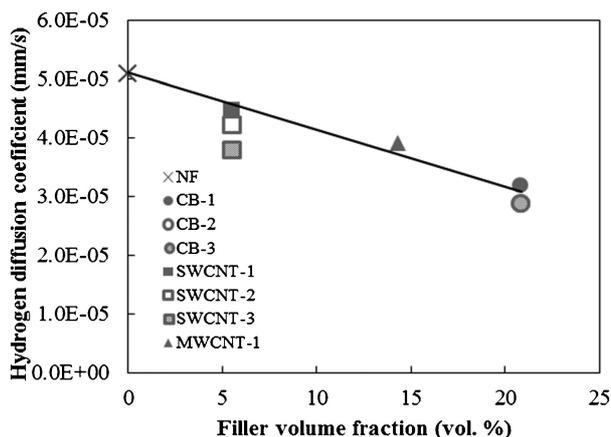


Figure 6. Relationship between hydrogen diffusion coefficient and filler volume fraction.

ゴムOリングのプリスタ破壊を考えた場合、水素の拡散係数が小さい程、ガス分子はゴムから脱離しにくく、プリスタ破壊を誘発することが報告されている²¹⁾。SWCNTは少量添加で機械強度など所要物性を得られるため、水素の拡散係数を高くすることが可能となり、既存フィラーより高いプリスタ破壊耐性のゴム材料になると期待できる。

また、Figure 5のSWCNT-1~3を比べる、SWCNTは分散度の違いによらず同程度の水素侵入量を示していることがわかる。この結果より、水素侵入量はゴム材料の組成(ゴム量およびフィラー量)に依存し、フィラーの分散状態は影響しないことが明らかとなった。一方、MWCNT-1の水素侵入量はカーボンブラック配合より少ないが、SWCNT配合と比べると多く、MWCNTは水素吸着している可能性が示唆された。

Figure 7に、それぞれのゴム材料の高圧水素曝露時の圧力と体積変化の関係を示す。体積変化は、水素侵入量の関係とは異なり、SWCNT-1~3の結果よりCNTの分散構造が大きく影響しており、CNTの分散性が良い程、体積変化が小さくなった。これはゴム中に形成されたCNTの緻密なネットワーク構造により体積変化が抑制できたと考えられる。

Figure 8にそれぞれの圧力の水素曝露後の水素侵入量と体積変化の関係を示す。24時間の水素曝露により飽和状態となり、体積変化と水素侵入量の関係は比例関係となったと考える。ただし、フィラーの補強性によりその傾きは変化するため、補強性が高い程、水素侵入量と体積変化の傾きが小さいことを示しており、CNTの分散性が悪い(凝集体として存在する)と、カーボンブラックと似た傾きであるが、CNTをより分散性させると傾きが小さくなり優れた体積変化を示した。この結果は、補強効果がフィラー形状に起因することを表してい

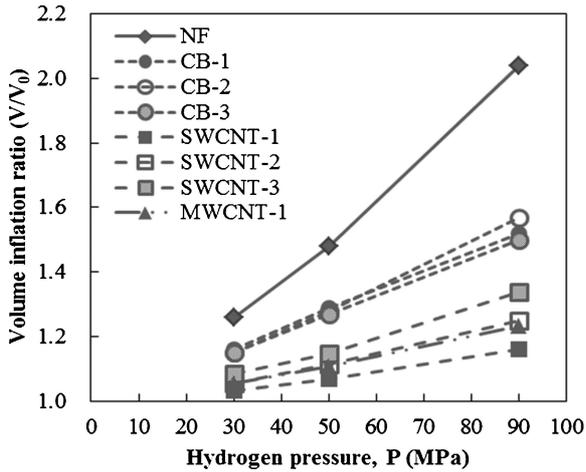


Figure 7. Relationship between volume inflation ratio and hydrogen pressure.

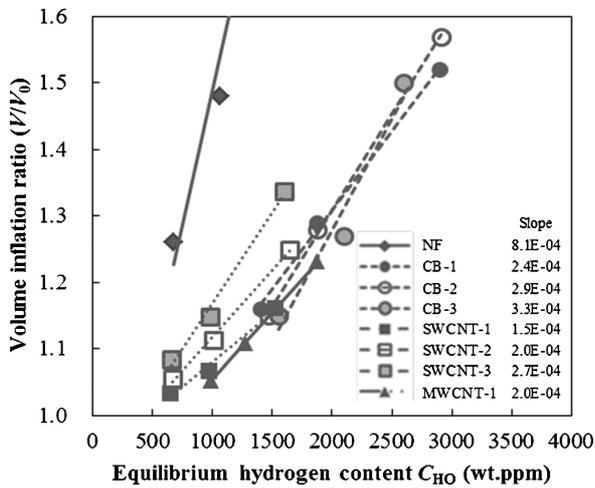


Figure 8. Relationship between equilibrium hydrogen content and volume inflation ratio.

る。また、CNTを比較すると、CNTの凝集物がほとんど存在しない分散性の良いMWCNT-1は、SWCNT-2と同じ傾きであり、SWCNTをより均一に分散させることでMWCNT-1よりさらに低い傾きを示した。

Table 4にFigure 1のSEM像の画像解析から算出したSWCNT凝集体の面積率および凝集体の平均体積粒子径(d)と、Figure 8に示す水素侵入量と体積変化との傾きを示す。また、Figure 9にはSWCNT凝集体の面積率と、水素侵入量と体積変化との傾きの関係を示す。SWCNT凝集体の面積率と、水素侵入量と体積変化の傾きに非常に強い相関が見られた。SWCNT凝集体を少なくすることで、高圧水素環境下において他のフィラーにはない高い補強性を得ることができた。

これらの結果から、高圧水素曝露下においてCNTは高い補強効果を発現できることが明らかとなった。その

Table 4. Effect of SWCNT aggregate state on volume inflation ratio by hydrogen

Sample name	Aggregate parameter		volume inflation ratio
	area ratio (%)	d (μm)	by hydrogen
			slope
SWCNT-1	1.5	1.2	1.5E-04
SWCNT-2	10.9	4.0	2.0E-04
SWCNT-3	20.0	15.5	2.7E-04

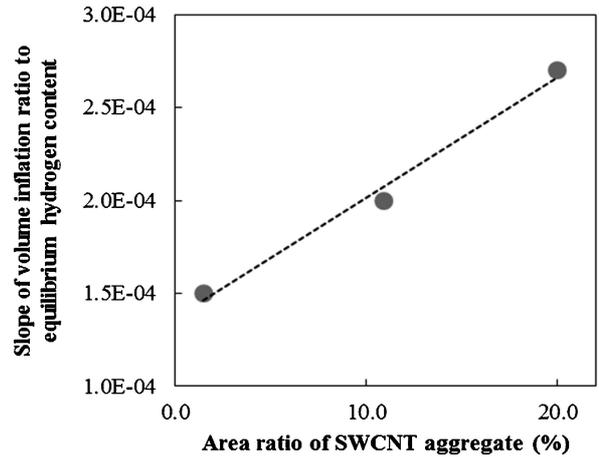


Figure 9. Relationship between area ratio of SWCNT aggregate and slope of volume inflation ratio to equilibrium hydrogen content.

中でも、SWCNTはより高い補強効果を発現でき、SWCNTは耐ブリスタ性向上および耐はみ出し破壊耐性向上に有効なゴム配合であることが明らかとなった。

3.4 フィラー由来の水素侵入量

単純なモデルとして、ゴム材料の水素侵入量の総量 $C_{H,0}$ は、ゴム部分の水素侵入量 $C_{HR,0}$ 、バウンドラバーの水素侵入量 $C_{HB,0}$ と、フィラー表面に吸着した水素吸着量 $C_{HF,0}$ の総和と考える。ここで、フィラー由来の水素侵入量を議論するため、ゴム材料のゴム部がフィラーを配合していないNBR加硫ゴムの高圧水素曝露後の水素侵入量と変わらないと仮定し、今回はバウンドラバーの水素侵入量を無視して、式(3)からフィラー由来の侵入水素量を算出した。

$$C_{HF,0} = C_{H,0} - \phi_R \times C_{HR,0} \quad (3)$$

ここで、 ϕ_R はゴム材料中のゴムの重量分率(mass%)を示す。

Table 2のそれぞれのゴム材料の水素侵入量の結果から、式(3)を計算したフィラー由来の水素侵入量と、ゴム中のフィラー表面積 S_F との関係をFigure 10に示す。ここで、ゴム中のフィラー表面積 SA_F は、ゴム材料のフィラー重量分率(mass%)とフィラーの窒素吸着比表面積の積から求めた。結果、SWCNT/NBR複合材料のフィラー由来の水素侵入量は100mass ppmと非常に少な

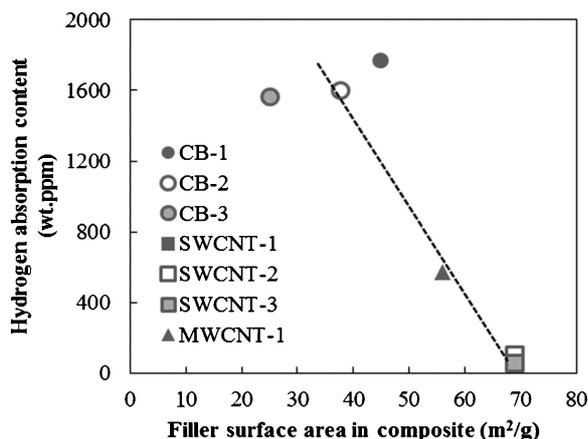


Figure 10. Relationship between hydrogen absorption content and filler surface area in composite at 90 MPa hydrogen pressure.

いことがわかる。一方、MWCNTはフィラー由来の水素侵入量が574 mass ppmとSWCNTより高い。この違いは、CNT表面の水素吸着量の違いやCNT界面に形成されるバウンドラバー構造の違いと考えられ、式(3)の計算ではバウンドラバーの影響を無視して考えたが、実際にはバウンドラバーの影響も大きいものとする。

4 結 言

本報では、CNTを用いたCNT/NBR複合材料の30~90 MPaの高圧水素曝露による水素侵入量と体積変化の関係を検討し、従来のフィラーではトレードオフの関係であった高圧水素曝露による水素侵入量と体積変化とのバランスを、CNTにより両者特性をともに改良することが可能であることを明らかにした。また、水素侵入量は組成で決定され、体積変化はフィラーの分散構造で決定されることも明らかにした。とくにSWCNTが高圧水素曝露による構造変化抑制に優れていることがわかった。さらに、SWCNTは少量添加で十分な補強性が得られるため、SWCNT配合ゴム材料中の水素の拡散係数を高い設計にすることができ、既存のフィラー配合ゴムよりブリストアおよびみ出し破壊に対する耐性優れたゴム材料である。

高圧水素曝露によるCNTへの水素吸着挙動をより詳細に明らかにするためには、今回報告したゴム中の

CNT分散構造と高圧水素曝露による水素量や体積変化との関係の他に、CNT単体やCNT界面に形成されるバウンドラバーの高圧水素環境下での水素吸着挙動も重要であり、別報で詳述する²²⁾。

文 献

- 1) J. Yamabe, A. Koga, and S. Nishimura, *Nippon Gomu Kyokaishi*, **83**, 159 (2010).
- 2) J. Yamabe, H. Fujiwara, and S. Nishimura, *J. Environ. Eng.*, **6**, 53 (2011).
- 3) Y. Murakami, S. Matsuoka, Y. Kondo, and S. Nishimura, "Mechanism of Hydrogen Embrittlement and Guide for Fatigue Design", Chapter 14, Youkendo Ltd. (2012).
- 4) J. Yamabe and S. Nishimura, *Int. J. Hydrogen Energy*, **34**, 1977 (2009).
- 5) S. Nishimura, *Nippon Gomu Kyokaishi*, **86**, 360 (2013).
- 6) J. Yamabe and S. Nishimura, *J. Solid Mech. Mater. Eng.*, **6**, 466 (2012).
- 7) Z. Rigbi, *Adv. Polym. Sci.*, **36**, 21 (1980).
- 8) G. Kraus, *Angew. Makromol. Chem.*, **60**, 215 (1977).
- 9) S. Wolff, *Rubber Chem. Technol.*, **69**, 325 (1996).
- 10) Y. Wang, L. Zhang, C. Tang, and D. Yu, *J. Appl. Polym. Sci.*, **78**, 1879 (2000).
- 11) D. Cai and M. Song, *J. Mater. Chem.*, **20**, 7906 (2010).
- 12) H. Kim, A. A. Abdala, and C. W. Macosko, *Macromolecules*, **43**, 6515 (2010).
- 13) A. Nagatani, S. H. Lee, T. Endo, and T. Tanaka, *Int. J. Mod. Phys., Conference Series*, **6**, 227 (2012).
- 14) Y. Gogotsi, *Science*, **330**, 1332 (2010).
- 15) F. Deng, M. Ito, T. Noguchi, L. Wang, H. Ueki, K. Niihara, Y. A. Kim, M. Endo, and Q. Zheng, *ACS Nano*, **5**, 3858 (2011).
- 16) A. Anson, M. A. Callejas, A. M. Benito, W. K. Maser, M. T. Izquierdo, B. Rubio, J. Jagiello, M. Thommes, J. B. Parra, and M. T. Martinez, *Carbon*, **42**, 1243 (2004).
- 17) K. Hata, D. N. Futaba, K. Mizuno, T. Namai, M. Yumura, and S. Iijima, *Science*, **19**, 1362 (2004).
- 18) H. Yoon, M. Yamashita, S. Ata, D. N. Futaba, T. Yamada, and K. Hata, *Sci. Rep.*, **4**, 3907 (2014).
- 19) H. Fujiwara, *Nippon Gomu Kyokaishi*, **89**, 295 (2016).
- 20) J. A. Manson and L. H. Sperling, "Polymer Blends and Composites", Plenum Press, New York, 410 (1976).
- 21) A. Koga, T. Yamabe, H. Sato, K. Uchida, J. Nakayama, J. Yamabe, and S. Nishimura, *Nippon Gomu Kyokaishi*, **85**, 162 (2012).
- 22) Y. Takeyama, M. Ueno, H. Fujiwara, and S. Nishimura, *Int. J. Hydrogen Energy*, 投稿中.

[Original Papers]

Development of Carbon Nanotube/Rubber Composite Materials with Excellent High Pressure Hydrogen Characteristics

Yoshihisa TAKEYAMA^{*1,*2}, Masahiro UENO^{*1}, Mitsugu UEJIMA^{*1}, Hirofada FUJIWARA^{*3}, and Shin NISHIMURA^{*2,*3}

^{*1}*Zeon Corporation (1-2-1 Yako, Kawasaki-ku, Kawasaki 210-9507, Japan)*

^{*2}*Department of Hydrogen Energy Systems, Faculty of Engineering, Kyushu University (744 Motoooka, Nishi-ku, Fukuoka 819-0395, Japan)*

^{*3}*Research Center for Hydrogen Industrial Use and Storage, Kyushu University (744 Motoooka, Nishi-ku, Fukuoka 819-0395, Japan)*

Carbon nanotubes (CNT) are a fibrous carbon material with very high aspect ratio due to having nano-size diameter and lengths of more than 1 μm . Therefore, CNT reinforced rubber shows high electrical conductivity, thermal conductivity and strength, even though the added CNT is a small fraction only. In this research, characteristics of CNT/rubber composites exposed to high-pressure hydrogen gas are assessed. As a result, it is confirmed that both, the equilibrium hydrogen content and the volume expansion, when exposed to high-pressure hydrogen gas, are excellent after uniformly dispersing SWCNT in the rubber, better than for other CNTs. Because of these pressure hydrogen characteristics, the CNT/rubber composites in this research are expected to be useful as highly durable seal materials in a high-pressure hydrogen environment.

KEY WORDS Carbon Nanotube / Acrylonitrile Butadiene Rubber (NBR) / Filler Dispersion / High-Pressure Hydrogen Gas / Penetration /
(Received January 31, 2019; Accepted March 26, 2019; Advance Publication June 10, 2019) [Kobunshi Ronbunshu, 76, 288—296 (2019)]
©2019, The Society of Polymer Science, Japan