九州大学学術情報リポジトリ
Kyushu University Institutional Repository

水素貯蔵容器用液晶性エポキシ樹脂の分子設計に関する研究

川本，秀士

https://doi.org/10.15017/1785410

出版情報：九州大学，2016，博士（工学），課程博士
バージョン：
権利関係：全文ファイル公表済

（様式２）

氏　　名　：川本　秀士

論 文 名　：水素貯蔵容器用液晶性エポキシ樹脂の分子設計に関する研究

区　　分　：甲

論　文　内　容　の　要　旨

2014 年に実用化された燃料電池自動車（FCV）は、水素を 70MPa の高圧ガスとして搭載している。その容器には Type IV と呼ばれる内層に樹脂ライナーを持つ炭素繊維強化樹脂複合容器が用いられている。FCV に燃料を充填する水素ステーションにおいては、ガソリン車の給油時間に相当する充填時間 3 分が求められている。水素ステーションでは水素を急速に圧縮することによる高圧水素容器の温度上昇を避けるため、充填の際、水素を事前に-40℃まで冷却するプレクールが行われている。一般的に、Type IV 高圧水素容器を構成するエポキシ樹脂、ポリアミド、ポリエチレンなどの樹脂材料の熱伝導率は、金属材料に比して低い。これらの高圧水素容器を構成する樹脂材料の熱伝導性の向上により、水素充填時の温度上昇が抑制されることが期待できる。これによりプレクール温度を高く設定することが期待でき、水素ステーションの運営コストの低減につながると考えられる。

高圧水素容器を構成する材料の一つであるエポキシ樹脂は、その高い強度特性や化学的安定性から、電気・電子機器の絶縁材料など、様々な用途に汎用的に使用されている。電気絶縁材料においても放熱性の向上が求められており、様々な研究グループにより液晶性を示すメソゲン基を持つエポキシ化合物を用い、エポキシ樹脂に液晶構造を導入することによる熱伝導率向上に関する検討が進められている。

本研究は、高圧水素容器用材料として適用し得る液晶性エポキシ樹脂材料の創出を目標として、その分子設計指針に関する検討を行ったものである。高圧水素容器の信頼性の観点で課題となる高圧水素環境下における材料中への水素侵入特性と、高い熱伝導性を両立する材料開発のための分子設計指針確立を目的として、研究を進めた。

以下に、本論文の内容を要約して示す。

第一章では、本研究の背景と目的を示した。水素充填時における高圧水素容器の課題について述べ、液晶性エポキシ樹脂の意義について記した。

第二章では、高圧水素容器に適用し得る汎用エポキシ樹脂の代替材料として、モノメソゲン型液晶性エポキシ化合物である4,4'-ジグリシジルオキシビフェニル（DGOBP）を選定し、4,4-ジアミノジフェニルメタン（DDM)を硬化剤として用いた樹脂の秩序構造と水素侵入量の関係を検討した。その結果、DGOBP/DDM硬化物の秩序構造は硬化温度によって制御することが可能であり、130℃以下では結晶構造が確認され、それ以上の温度で硬化した場合、ネマチック液晶構造を示すことが判明した。また、結晶化度は硬化温度が低くなる程高くなった。

この結果に基づき、100℃から180℃の範囲の硬化温度により異なる秩序構造を有するDGOBP/DDM硬化物試験片を作製した。これらの試験片について秩序構造を決定した上で、熱伝導

率、水素侵入特性を評価し、試験片の結晶構造、液晶構造との相関を検討した。DGOBP/DDM硬化物の熱伝導率は汎用エポキシ樹脂よりも高かった。また、結晶化度による差は確認されなかった。これに対し、90MPa水素曝露後の水素侵入量や水素拡散係数は、いずれの試験片も秩序構造を有することで、秩序構造を持たない汎用エポキシ樹脂より小さくなった。ネマチック液晶構造を持つ試験片より稠密な秩序構造である結晶構造を持つ試験片の方が水素侵入量、水素拡散係数は小さく、結晶構造を持つ試験片では結晶化度が高くなるほど小さくなった。

第三章では、ネマチック液晶よりも構造秩序性の高いスメクチック液晶を用いて構造と水素侵入量、熱伝導率の関係を検討した。スルファニルアミド（SAA）を硬化剤として用いてDGOBPを硬化し、スメクチック液晶構造を有する硬化物を得た。140℃から210℃の範囲で作製したDGOBP/SAA硬化物試験片の高次構造は、150℃から190℃の範囲で硬化した場合、スメクチック液晶構造を示し、140℃では結晶構造、210℃ではネマチック液晶構造を示した。これらの試験片の熱伝導率は汎用エポキシ樹脂より高い値を示した。また、秩序構造による差は認められなかった。また、スメクチック液晶構造を持つ試験片の水素侵入量は結晶構造、ネマチック液晶構造を有する硬化物の中間の値となった。以上の結果から、DGOBP/SAA硬化物のスメクチック構造は高い熱伝導率と低い水素侵入特性を有することが判明した。

第四章では、前章までに得られた結果に基づき、高い熱伝導率と低い水素侵入特性の両立が期待される液晶性エポキシ樹脂材料の分子設計指針を検討した。その結果、スメクチック液晶構造を発現し得ること、フェニル基の含有量が高いこと、また、高秩序の構造を得るためメソゲン基を二つ持つツインメソゲン型液晶エポキシ化合物とすることの三点を分子設計指針として設定した。設定した指針に基づき、ビフェニルベンゾエート基をメソゲンとして二個有する新規ツインメソゲン型エポキシ化合物である1,8-ビス[4-(4'-グリシジルオキシ-4-ビフェニルオキシカルボニル)-1-フェニルオキシ]オクタン（BBTME）を設計し、合成した。DDMを硬化剤として用い、BBTME を220℃で硬化した試験片はスメクチック液晶構造を有し、汎用エポキシ樹脂の三倍程度となる$0.77 Wm^{-1}K^{-1}$の高い熱伝導率を示した。これらの結果から、提案した分子設計指針の妥当性が示唆された。

第五章では本論文を総括した。

以上