

水素機器用結晶性高分子の水素透過推算モデルに関する研究

兼杉, 浩之

<https://hdl.handle.net/2324/6787608>

出版情報 : Kyushu University, 2022, 博士 (工学), 課程博士
バージョン :
権利関係 :

博士論文

水素機器用結晶性高分子の
水素透過推算モデルに関する研究

九州大学大学院工学府水素エネルギーシステム専攻

兼杉 浩之

目次

| | |
|--|-----------|
| 第 1 章 緒言 | 6 |
| 1.1 世界・日本のエネルギー事情 | 6 |
| 1.2 水素エネルギー | 9 |
| 1.3 燃料電池電気自動車 (Fuel Cell Electric Vehicle, FCEV) と水素ス テーション (Hydrogen Refueling Station, HRS) | 11 |
| 1.4 Type 4 タンク | 14 |
| 1.5 水素充填ホース..... | 16 |
| 1.6 結晶性高分子のガス透過に関する既往の研究 | 17 |
| 1.7 従来の研究の課題 | 19 |
| 1.8 理論 | 20 |
| 1.8.1 ガス透過の基礎理論 | 20 |
| 1.8.2 自由体積理論 | 22 |
| 1.8.3 迷路効果 | 24 |
| 1.8.4 結晶性高分子の水素透過性の推算 | 25 |
| 1.9 本研究の目的・構成 | 28 |
| 1.10 引用文献 | 29 |
| | |
| 第 2 章 結晶性高分子の水素透過推算における課題明確化 | 34 |
| 2.1 緒言 | 34 |
| 2.2 実験..... | 37 |
| 2.2.1 試験片作製 | 37 |
| 2.2.2 示差走査熱量測定 (Differential Scanning Calorimetry, DSC) ... | 37 |
| 2.2.3 ガス透過測定 | 38 |
| 2.3 結果と考察 | 40 |
| 2.3.1 ガス透過測定 | 40 |
| 2.3.2 ポリマーの凝集エネルギー密度とガス透過性との関係 | 40 |
| 2.3.3 Permachor 値と水素透過係数との関係 | 45 |
| 2.3.4 結晶化度と水素透過係数・水素拡散係数との関係 | 47 |

| | | |
|--|---|-----------|
| 2.4 | 従来手法の水素透過推算に関する課題と本研究テーマの意義 | 49 |
| 2.5 | 結論 | 50 |
| 2.6 | 引用文献 | 50 |
| 第 3 章 自由体積と水素透過係数との関係考察 | | 53 |
| 3.1 | 緒言 | 53 |
| 3.1.1 | 本章の位置付け | 53 |
| 3.1.2 | 自由体積理論 | 53 |
| 3.1.3 | 自由体積測定における従来手法 | 55 |
| 3.1.4 | 陽電子消滅寿命測定法 | 56 |
| 3.2 | 実験 | 57 |
| 3.2.1 | 試験片作成 | 57 |
| 3.2.2 | ガス透過測定 | 57 |
| 3.2.3 | 陽電子消滅寿命測定 | 58 |
| 3.3 | 結果と考察 | 58 |
| 3.3.1 | ガス透過測定 | 58 |
| 3.3.2 | 陽電子消滅寿命測定による自由体積の特定 | 61 |
| 3.3.3 | ガス透過係数と自由体積との関係 | 65 |
| 3.3.4 | ガス透過係数とガス体積・自由体積比との関係 | 67 |
| 3.4 | 結論 | 70 |
| 3.5 | 引用文献 | 70 |
| 第 4 章 Nielsen モデルを用いた水素透過メカニズムの解明 | | 73 |
| 4.1 | 緒言 | 73 |
| 4.2 | 実験 | 75 |
| 4.2.1 | 試験片作製 | 75 |
| 4.2.2 | ガス透過測定 | 75 |
| 4.2.3 | 示差走査熱量測定 (Differential Scanning Calorimetry, DSC) ... | 76 |
| 4.2.4 | 広角 X 線回折分析 (Wide Angle X-ray Diffraction, WAXD) | 76 |
| 4.2.5 | 小角 X 線散乱分析 (Small Angle X-ray Scattering, SAXS) | 77 |

| | | |
|-----------------------------------|--|------------|
| 4.2.6 | 密度測定 | 77 |
| 4.2.7 | パルス核磁気共鳴分光法 (Pulse Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy, Pulse NMR) | 77 |
| 4.3 | 結果と考察 | 79 |
| 4.3.1 | ガス透過測定 | 79 |
| 4.3.2 | 結晶性高分子の高次構造とガス透過係数との関係明確化手段 ... | 79 |
| 4.3.3 | 試験片の結晶配向性を決定するための WAXD および SAXS 測定 | 81 |
| 4.3.4 | WAXD 分析による結晶子の幅の決定 | 83 |
| 4.3.5 | SAXS 分析による結晶子の厚さの決定 | 84 |
| 4.3.6 | 非晶領域における自由体積分率とガス透過係数の関係 | 87 |
| 4.3.7 | ポリエチレンとポリアミドの分子運動性とガス透過性の関係 | 94 |
| 4.4 | 結論 | 98 |
| 4.5 | 引用文献 | 98 |
| 第 5 章 高圧水素透過推算モデルの開発 | | 101 |
| 5.1 | 緒言 | 101 |
| 5.2 | 実験 | 102 |
| 5.2.1 | 試験片作製 | 102 |
| 5.2.2 | 示差走査熱量測定 (Differential Scanning Calorimetry, DSC) . | 103 |
| 5.2.3 | 広角 X 線回折分析 (Wide Angle X-ray Diffraction, WAXD) ... | 103 |
| 5.2.4 | 小角 X 線散乱分析 (Small Angle X-ray Scattering, SAXS) | 104 |
| 5.2.5 | 密度測定 | 104 |
| 5.2.6 | 圧力-体積-温度挙動測定 (Pressure-Volume-Temperature behavior analysis, PVT) | 105 |
| 5.2.7 | 水素透過測定 | 105 |
| 5.3 | 結果と考察 | 108 |
| 5.3.1 | LDPE、HDPE、PA11 の水素透過係数と拡散係数の圧力依存性 . | 108 |
| 5.3.2 | 試験したポリマーの結晶子体積分率の決定 | 110 |
| 5.3.3 | 0.6 MPa での非晶領域におけるガス透過性と自由体積分率の関係 | 111 |

| | | |
|---|---|-----|
| 5.3.4 | 高圧環境における水素透過係数の推算 | 114 |
| 5.3.5 | 高圧環境における水素透過係数推算結果の検証 | 120 |
| 5.4 | 結論 | 126 |
| 5.5 | 引用文献 | 127 |
| | | |
| 第 6 章 ポリアミド 11/無水マレイン酸変性エチレン-α-オレフィン共重合体 | | |
| (PA11/ MEO)ブレンドによる機械物性の確認と 2 成分系ガス透過モデルの | | |
| 適用可能性検証 | | |
| 130 | | |
| 6.1 | 緒言 | 130 |
| 6.1.1 | ポリマーブレンド技術の必要性 | 130 |
| 6.1.2 | ポリアミドと異種ポリマーとの非相溶性ブレンドに関する検討事例 .. | 130 |
| 6.1.3 | ポリマーブレンドが関わるガス透過性に関する検討事例 | 132 |
| 6.1.4 | 2 成分系のガス透過理論 | 133 |
| 6.1.5 | 本章の目的 | 134 |
| 6.2 | 実験 | 135 |
| 6.2.1 | 試験片作製 | 135 |
| 6.2.2 | 水素透過測定 | 135 |
| 6.2.3 | 引張特性測定 | 136 |
| 6.2.4 | 動的粘弾性温度分散測定 | 136 |
| 6.2.5 | 示差走査熱量測定 (Differential Scanning Calorimetry, DSC) . | 136 |
| 6.2.6 | 密度測定 | 137 |
| 6.2.7 | 原子間力顕微鏡観察によるモルフォロジー確認 (Atomic Force Microscope, AFM) | 137 |
| 6.3 | 結果と考察 | 137 |
| 6.3.1 | 水素透過試験 | 137 |
| 6.3.2 | 低温での引張特性 | 139 |
| 6.3.3 | 動的粘弾性温度分散測定 | 140 |
| 6.3.4 | AFM による PA11/PEO ブレンド系の分散状態の確認 | 145 |
| 6.3.5 | PA11/MEO 系への Maxwell および Parallel モデルの適用可能性検 証 | 146 |

| | |
|---------------------------------------|------------|
| 6.3.6 Nielsen モデル適用による誤差是正可能性検証 | 150 |
| 6.4 結論 | 157 |
| 6.5 引用文献 | 158 |
| 第 7 章 総括 | 162 |
| 7.1 本研究の結論 | 162 |
| 7.2 今後の展望 | 165 |
| 略号 | 167 |
| 謝辞 | 171 |

第 1 章 緒言

1.1 世界・日本のエネルギー事情

現在、世界のエネルギー需要・消費における一次エネルギーは化石燃料に多く依存している。

資源エネルギー庁の報告[1]によると、世界のエネルギー消費量（一次エネルギー）は経済成長と共に成長を続け、Figure 1.1 の通り、石油換算で 1965 年の 37 億トンから 2020 年には 133 億トンに達している。

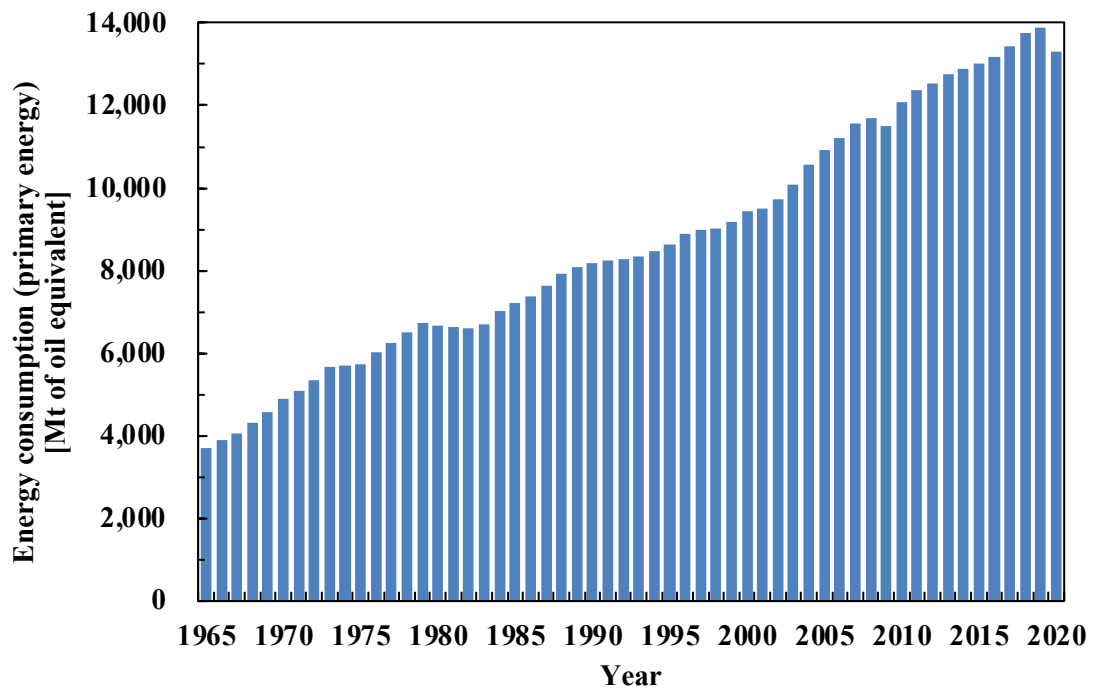


Figure 1.1 Primary energy consumption in World

Figure 1.2 の通り、世界のエネルギー消費量（一次エネルギー）をエネルギー源別に見てみると、今日まで石油がエネルギー消費の中心となっており、発電用を中心にして他エネルギー源への転換が進んだが、輸送用燃料消費に支えられ、石油消費量は 1965 年から 2020 年にかけて年平均 1.8% 増加し、2020 年は石油がエネルギー源全体の 31.2% を占めている。さらに、石炭・天然ガスを含めた化石燃料全体だと 83.1% を占めている。

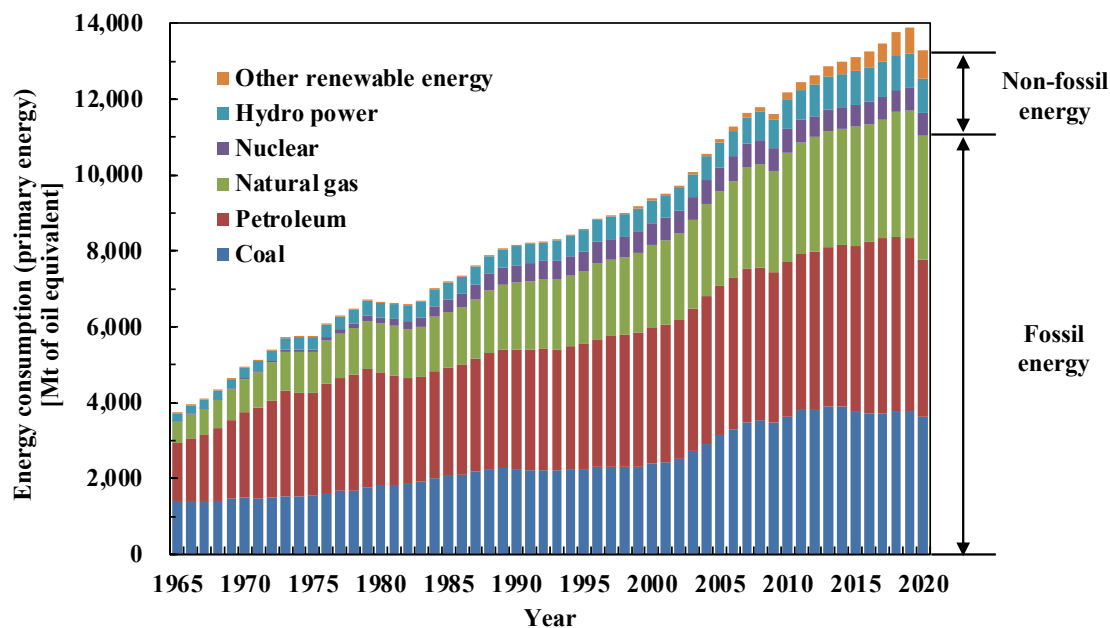


Figure 1.2 Primary energy consumption by energy source in World

一方で、日本国内に視点を移すと、Figure 1.3 の通り、日本のエネルギー需要は、1960 年代以降急速に増大した。エネルギー需要の拡大に対応するため、エネルギー供給の中心だった国産石炭に加え、1962 年に石油（原油）の輸入自由化[2]、1969 年に液化天然ガスの輸入が開始された。また、1951 年にアメリカが世界で初めての原子力発電を成功させて以来、原子力に注目が集まり、日本でも 1955 年に原子力基本法が成立、翌年には原子力研究所が開設し、原子力利用の研究開発が始まった。1966 年には日本初の商業用発電所となる日本原電・東海発電所、1970 年には日本原電・敦賀発電所と関西電力・美浜発電所の運転が始まった。

その結果として、国産石炭が価格競争力を失い、炭田炭山の閉鎖と同時に、中東地域等で大量に生産されている安価な石油と国内供給可能な原子力が日本の高度経済成長期をエネルギー供給の面で支えた。その後、1970 年代に二度の石油危機によって原油価格の高騰と石油供給断絶の不安を経験した日本は、エネルギー供給を安定化させるため、石油依存度を低減させ、石油に代わるエネルギーとして、原子力、天然ガス、石炭の導入を進め、新エネルギーの開発

を加速させていった。しかし、2011年に発生した東日本大震災とその後の原子力発電所の停止により、原子力に代わる発電燃料として化石燃料の消費が増え、近年減少傾向にあった石油の割合が、2012年度に44.5%まで上昇した。その後、発電部門で再生エネルギーの導入や原子力の再稼働が進んだこと等により、石油火力の発電量が減少した。結果、一次エネルギー供給に占める石油の割合は2020年度時点で36.4%であり、石炭・天然ガスを含めた化石燃料全体として84.8%を占めている。

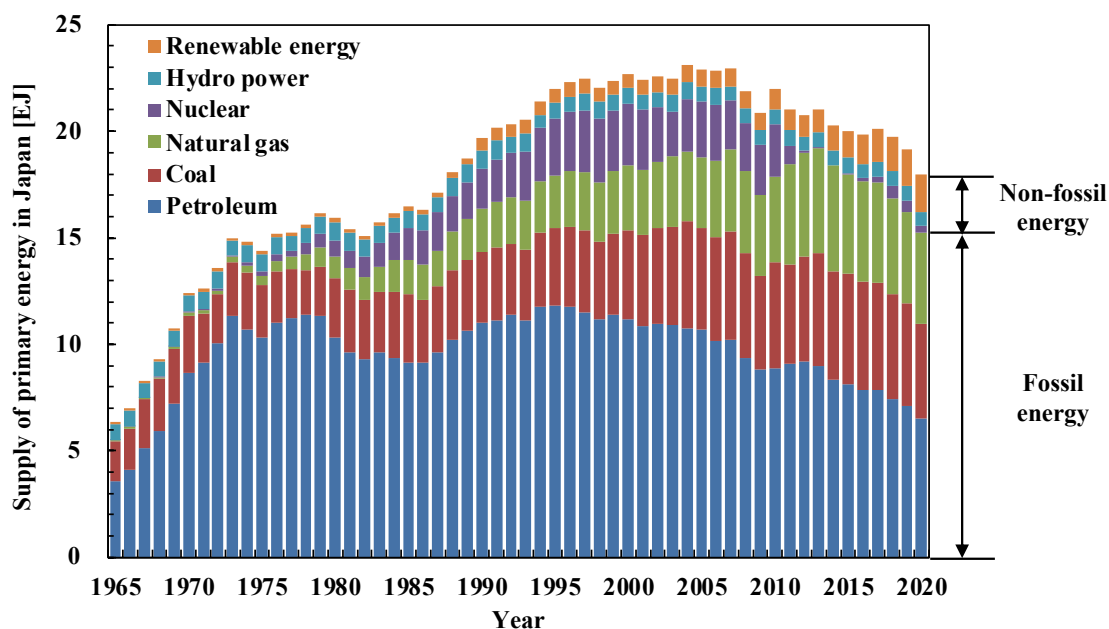


Figure 1.3 Supply of primary energy in Japan

上記のようなエネルギー需要・消費事情の中で、近年世界中の異常気象に代表されるように気候変動への懸念が、地球温暖化により高まっている。

環境庁の報告[3]によれば、日本の温室効果ガス排出量のうち、90.8%が二酸化炭素である。さらに、2020年の二酸化炭素排出量は10億4,400万トンCO₂であり、そのうち、発電および熱発生等のための化石燃料に由来するエネルギー起源のCO₂排出量は9億6,700万トンCO₂であり、全体の92.6%を占めている。

地球温暖化に対する世界的な動きとして、2015年12月にパリで開催された気候変動枠組条約第21回締約国会議(COP21)において、全ての国が参加する

新たな国際枠組みとして「パリ協定」が採択され、翌 2016 年に発効された。このパリ協定では、世界共通の温室効果ガス排出削減の長期目標として、産業革命時対比、気温上昇を 2°C 以内に抑える共に、1.5°C に抑える努力を継続すること、そのために 21 世紀後半に人為的な温室効果ガス排出量を実質ゼロ（排出量と吸収量を均衡させること）とすることが盛り込まれた[4]。

日本ではパリ協定を受け、エネルギー消費による二酸化炭素排出量を削減するために、これまで省エネルギー促進や再生エネルギー導入拡大、天然ガス・原子力利用、二酸化炭素回収・貯留（CCS）の実施検討を推進しており、2050 年までのカーボンニュートラルを目指すことを宣言するとともに、2030 年度において温室効果ガスを 2013 年度対比 46% 削減することを目指し、さらに 50% の高みに向けて挑戦を続けていくことを表明している[3]。

今後、二酸化炭素排出量を削減に向けた単一的な施策には限界があるため、各施策を組み合わせる必要がある。その中で、本研究が対象とする水素技術はエネルギー安全保障と地球温暖化対策の切り札となると考えている。

1.2 水素エネルギー

水素は、宇宙に最も豊富にある元素で、地球上では化合物として存在する。気体の中では最も軽く、拡散速度が速い。また、常温では無色、無味、無臭の気体として存在し、-252.6°C で液化する特徴を有する。Figure 1.5 のように、水素は、化石燃料（水蒸気改質、部分酸化等）、工業プロセスの副産物（コークス炉ガス）、バイオマス（メタノール改質後の熱反応）、自然エネルギー（水の電気分解）から製造することが可能である[5]。

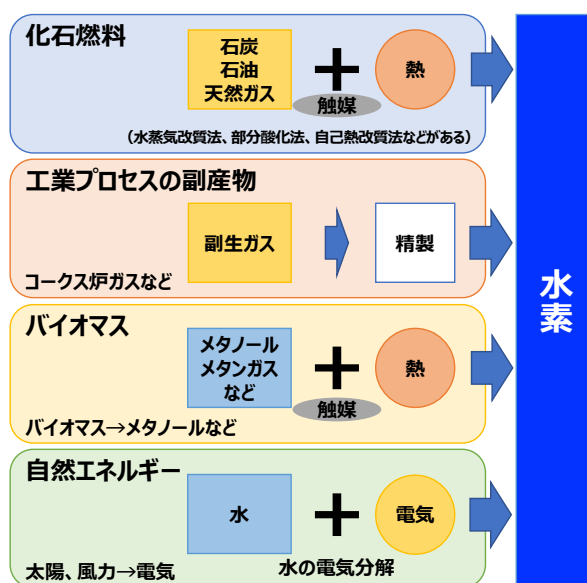


Figure 1.5 Hydrogen production method

現在、この製造された水素は、液化する特性や化合物に転換できる特性を活かした輸送技術（有機ハイドライド法、液化水素運搬法）を活用することにより、海外から輸入する開発が進められており、実証事業が開始されている。有機ハイドライド法とは、水素をトルエンに反応させてメチルシクロヘキサン（MCH）に転換し、液体状態のMCHで水素を貯蔵・輸送する技術である[6]。また、液化水素運搬法とは、水素をマイナス 253℃の極低温にすることで、気体から液体に変え、体積が 800 分の 1 に減少させて貯蔵・運搬の効率を高める技術である[7]。

その後、海外から運搬された気体に戻された水素や国内にある LNG 基地、製油所、工場で製造・副生した水素は、パイプライン経由で圧縮貯蔵するサイトへ供給され、タンクローリーで運搬、燃料電池自動車（FCEV）用水素ステーション（HRS）、分散型電源、水素発電などに供給される[5]。

上述をまとめると、水素はエネルギーとしての利用時に二酸化炭素を排出しない環境特性と、さまざまな方法により製造が可能であり、エネルギー転換が容易であることからエネルギーキャリアとして再生可能エネルギー等を貯蔵し、運搬し、利用することが可能な特性（貯蔵性、可搬性、柔軟性）を有する。

1.3 燃料電池電気自動車 (Fuel Cell Electric Vehicle, FCEV) と水素ステーション (Hydrogen Refueling Station, HRS)

資源エネルギー庁の報告[1]によると、1973年度から2020年度までの我が国のエネルギー消費量の伸び率は運輸部門が1.5倍 (Figure 1.6)、2020年のエネルギー消費量は全部門の22.3%を占めている (Figure 1.7)。さらに、運輸部門のうち、約97.7%が化石燃料を使用しているというデータがある (Figure 1.8)。

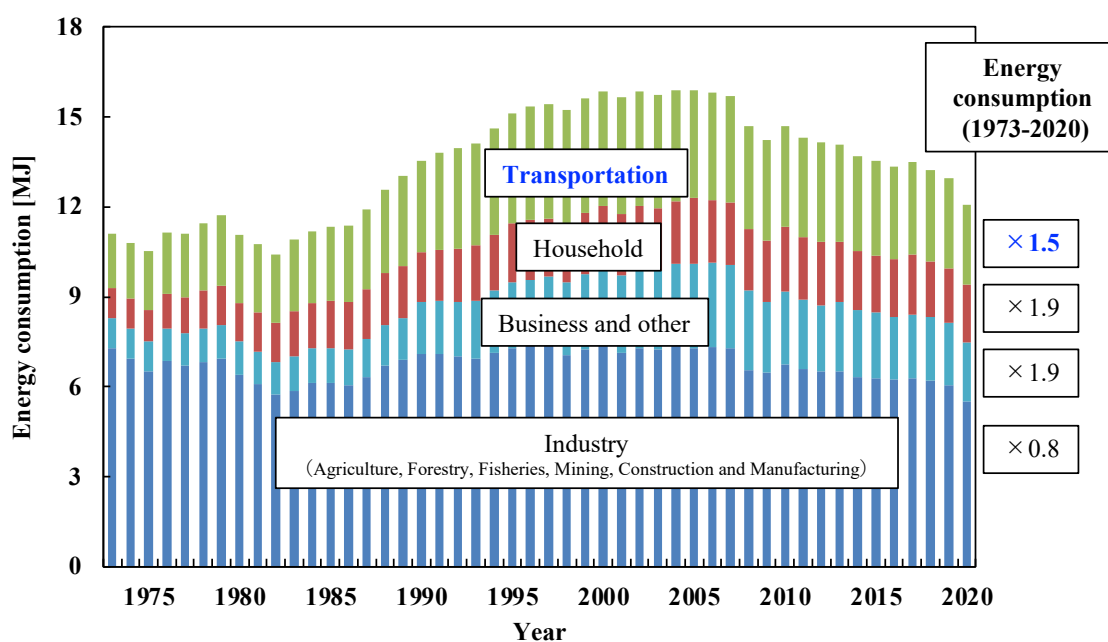


Figure 1.6 Energy consumption by industry sector

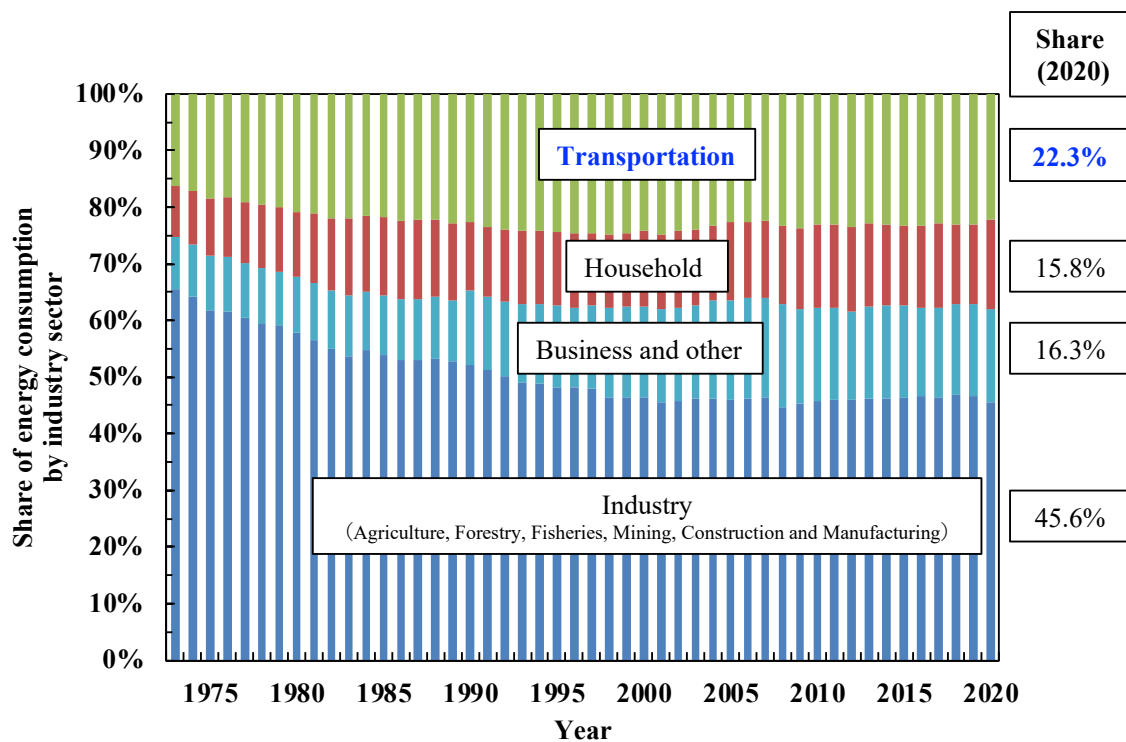


Figure 1.7 Share of energy consumption by industry sector

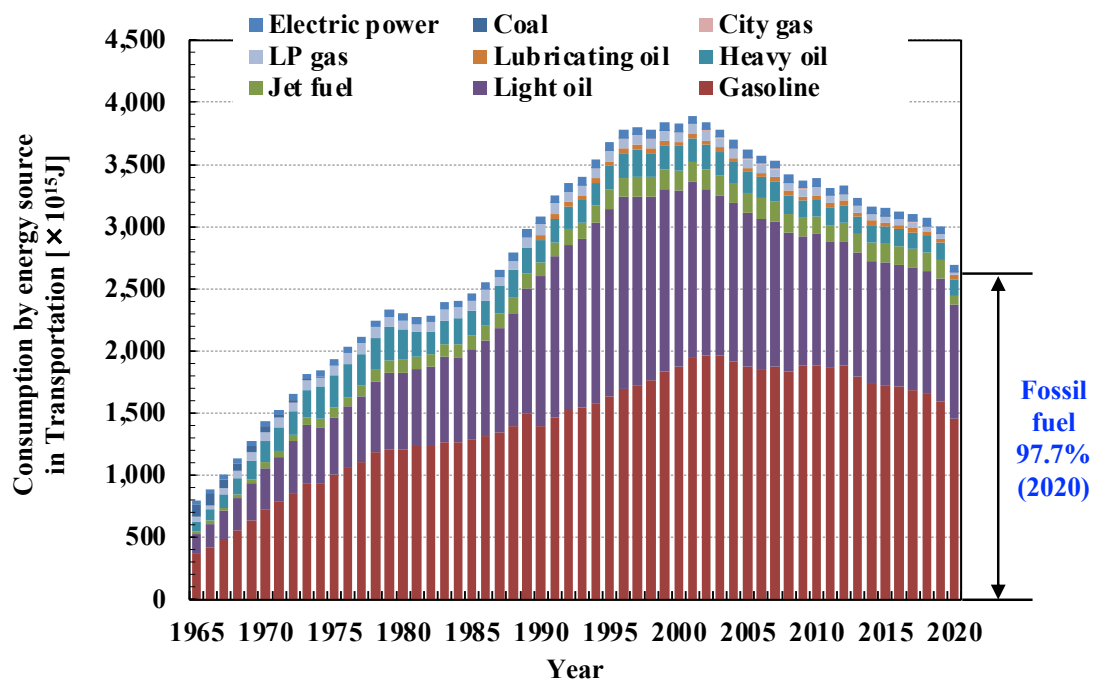


Figure 1.8 Consumption by energy source in Transportation

特に、運輸部門において、今までガソリン等化石燃料を用いていた自動車産業は世紀の大転換機を求められており、早期の二酸化炭素排出量の削減が求められている。この課題は、自動車産業が抱えるCASE問題（『Connect(IoT化)』『Autonomous(自動運転化)』『Shared & Services(カーシェアリングの浸透)』『Electric(EV化(電気自動車)の浸透)』)うち、『Electric(EV化(電気自動車)の浸透)』に位置付けられ、プラグインハイブリッド車(PHV)・電気自動車(EV)への置き換えと並行し、二酸化炭素を排出しない水素を利用する燃料電池電気自動車(FCEV)の導入・採用が急務となっている。

Figure 1.9のように、FCEVに用いられる水素は、外部の水素製造・精製設備からカードル・トレーラーにより輸送されるオフサイト型水素ステーションとLNG基地で製造された都市ガスや製油所等で製造されたLPG、石油ナフサを受け入れ水素を製造する装置を敷地内に保有するオンサイト型水素ステーションの2種類の水素ステーション(HRS)に供給される。さらに、水素ステーション内にある圧縮機にて70MPa程度に高圧化し、蓄圧器に一時貯蔵される。その後、最高充填圧力87.5MPaという高圧でガソリン車同等の3分程度で水素充填を行うとFCEVの車載タンクの温度上昇が起こるため、車載タンクの許容最高温度(85℃)を超えないように水素ガスの温度を予め-40℃程度の低温するプレクールを行う。最後に、水素充填ホースによりFCEVに水素を注入することで、FCEV(自家用・産業用車、バス、トラック)が走行することが可能となる[5]。

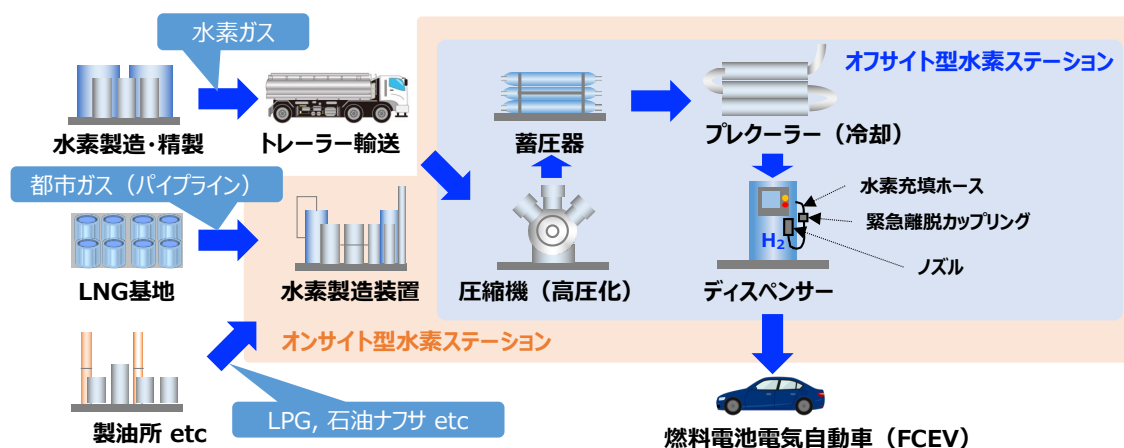


Figure 1.9 Configuration of Hydrogen station (HRS)

その中で、HRS で使用する機器は、蓄圧器、水素充填ホース、バルブ、フィルター、水素ガスシール装置を備えたノズルレセプタクルシステムなどが挙げられる。特に HRS の水素供給システムは、90MPa というさらに高い圧力に耐える必要がある。

著者は、圧縮水素貯蔵・移送装置の安全機能を向上させることで、FCEV や HRS の普及に貢献したいと考えている。その重要な水素機器として、結晶性高分子の内層と炭素繊維やスチール等の補強材の外層で構成される蓄圧器や FCEV の燃料タンクとして用いられる Type 4 タンクと水素充填ホースが挙げられる。これらの水素機器の内層の結晶性高分子は、溶液拡散メカニズムによって、水素ガスを含む圧縮ガスを透過させる特徴がある[8]。そのため、材料設計による水素透過性の制御は、水素機器のエネルギー損失を最小限に抑えるために重要である。

1.4 Type 4 タンク

蓄圧器や FCEV の燃料タンクに代表されるタンクには、貯蔵や設置の条件に応じて4種類存在する。Fig.1.10 の通り、低合金鋼のみで構成されるものが Type 1、低合金鋼ライナーの外周に繊維補強樹脂を円周方向のみに巻付けたものが Type 2、アルミ合金ライナーの外周に炭素繊維強化樹脂 (CFRP) をフルラップしたものが Type 3、樹脂ライナーの外周に CFRP をフルラップしたものが Type 4 と呼ばれる。

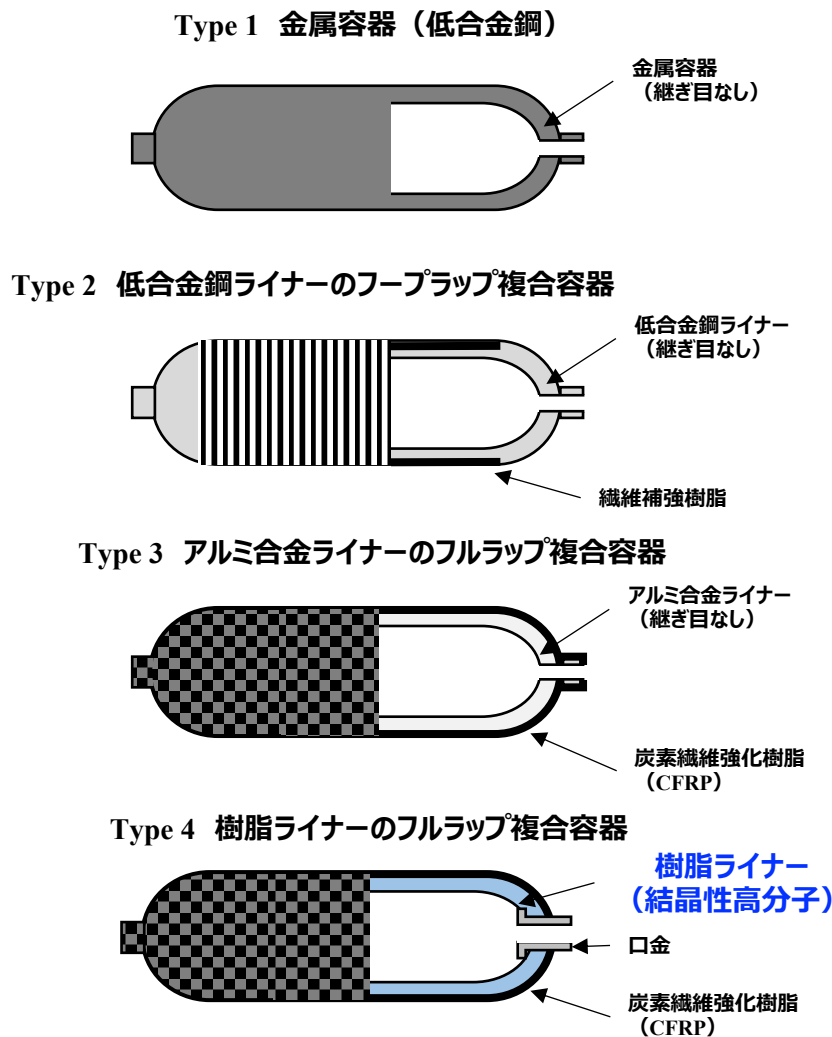


Figure 1.10 Structure of each tank

Type 1・Type 2 は、高圧水素に触れる部材に鋼を使用しているが、高強度・高耐久であることが利点である一方で、水素に対して脆化する特性（水素脆性）があるため、適切な材料選定と熱処理による金属組織調整・均一化が必要となる。Type 3 は、高圧水素に触れる部材にアルミニウムが使用されるため、Type 1 と比べて、質量を 1/3～1/5 程度にまで軽量化できる[9]。結果として、FCEV 用では車体の軽量化、HRS 用ではレイアウトの自由度を高め、設置面積を縮小化に寄与することが可能と考えられている。

本研究で対象とする Type 4 は、高圧水素が触れる樹脂ライナーには結晶性高分子が使用され、Type 1～3 と比較して、最も最軽量である。FCEV 用では車

体の軽量化による航続距離延長や車体設計自由度アップが可能となり、それら特徴を活かしてトラック・バスへの展開が進んでいる。さらに、FCEV 以外でも船舶・鉄道・航空機に搭載し、実証実験が進んでいる。上述の通り、樹脂ライナーで使用される結晶性高分子は水素を透過させる特徴を有することから、各モビリティの安全性を担保するためには、材料設計によるガス透過性の制御が必要である。

1.5 水素充填ホース

HRS にて FCEV に高圧水素を供給する目的で使用される水素充填ホースは、Figure 1.11 の通り、結晶性高分子の内層、高強度繊維（例：アラミド）や鋼線ワイヤー等の補強層、外層で構成される。要求特性として、90MPa 以上の超高压に適応する高耐圧性、繰り返しの超高压入力に対応する耐疲労性、プレクールした超低温水素環境下でも取り回しのしやすさを担保する柔軟性、水素を漏らさず周囲の安全性を担保する低透過性の 4 つの特性が求められる。特に、内層に使用される結晶性高分子については、低温下での低弾性率、高压下での繰り返し径拡張に適応する耐疲労性、本研究で着目する高压環境下での水素透過抑制である。HRS での FCEV への高圧水素供給における周辺環境の安全性担保のためには、材料設計による透過性の制御が不可欠である。

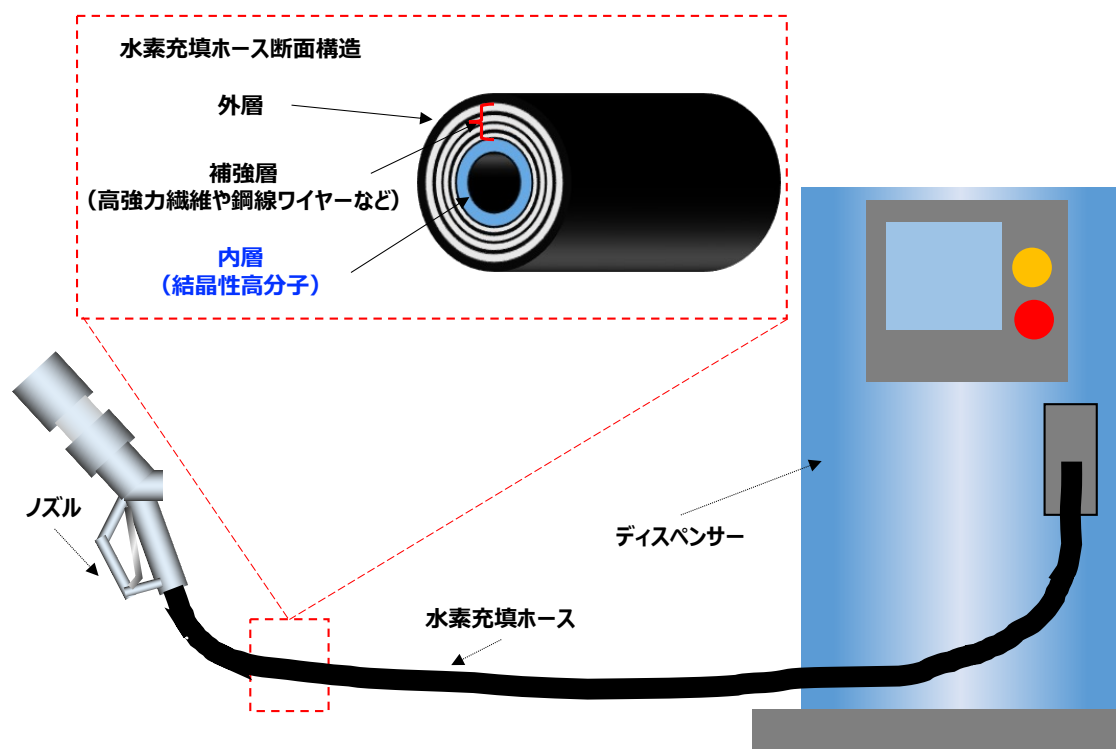


Figure 1.11 Structure of dispenser hose

1.6 結晶性高分子のガス透過に関する既往の研究

圧縮水素貯蔵・移送装置をより安全性の高いものにするためには、水素透過性を考慮した結晶性高分子を効率的に設計する手法を開発する必要がある。

元来、ポリマー材料設計によるガス透過性制御技術の用途として、ガス分離膜が知られている。ガス分離膜とは、ポリマー膜に対する混合ガスに含まれる各ガス分子の透過性の差を利用して、不要ガスの除去や目的ガスの抽出をする膜の事を指し、膜のポリマー設計がガス分離能力を決める。

一例として、混合ガスから水素を分離する場合、水素よりも分子サイズが大きいガスであるメタン、二酸化炭素、アンモニア、窒素などは、高次構造とモルフォロジーによって制御された適切な自由体積を有するポリマー膜によって分離される[10]。ポリマー膜の材料としては、非晶性高分子が多く存在し、パーフルオロポリマー、ポリイミドなどの研究が報告されている。パーフルオロポリマーの一例として、ポリマーの一部に嵩高い(ベンゼン環やナフタレン環などの分子サイズが大きい)分岐構造を有するモノマーを用いた共重合体を用いることで、混合ガスからメタンを高選択率で抽出するという報告がある[11][12]。ポリイミドの一例として、嵩高い

構造のポリイミドを用いて非対称中空構造の繊維からなる膜を作製することにより、メタンを高い選択率で分離することに成功したという報告がある[13]。また、増感剤を含むポリイミドを使用し、UV 光で膜構造を緻密化することで選択性を向上させたという報告もある[14]。燃料電池用プロトン交換膜(PEM)は、膜の両面にそれぞれ燃料極，空気極の触媒層が形成され，燃料電池運転時の各触媒層に水素と空気が供給されるが、PEMのガスバリア性は燃料電池の効率を確保するために重要であり、スルホン化テトラフルオロエチレン系フルオロポリマー・コポリマー、ポリスチレンスルホン酸などのいくつかの PEM の水素透過性も報告されている[15,16]。

圧縮水素貯蔵・移送装置の安全性を確保するためには、非晶性高分子を用いたガス分離膜技術とは異なり、結晶性の高いポリマーを内層に適用し、分子サイズの小さい水素に対してバリア性を確保する必要がある。したがって、結晶性高分子のモルフォロジーに焦点を当てることは非常に重要である。

結晶性高分子のガス透過性に関する測定データは、多くの研究者によって報告されている。報告例としては、ポリスチレン[17,18]、低密度ポリエチレン [19,20]、高密度ポリエチレン [21]、ポリプロピレン[22]、ポリ酢酸ビニル[23]、ポリ(メチルメタクリレート)[24]、ポリアミド 6[25,26]、ポリビニルアルコール[27]等が挙げられる。

圧縮水素貯蔵・移送装置を想定した結晶性高分子からなる内層に言及する報告の例として、パイプライン用のポリエチレン、ポリアミド 11 およびエチレンビニルアルコール共重合体[28]、Type 4 タンク用の無機成分/PA6 複合材料[29]、水素充填ホース用のポリビニルアルコール[30]を使用した報告がいくつかある。これらの報告例におけるガスバリアを実現する手段の要点は、第一に、ポリマー分子鎖の相互作用を増強すること、第二に、高い結晶性と配向性を有するポリマー成形体を使用してガス拡散の経路を提供すること、第三に、ポリマーの自由体積を減少させ、拡散するガスをファイラーで迂回させることによって、ガス拡散速度を小さくすることである。

同時に、上記のように実験データのみを示す研究とともに、過去よりポリマー内層材料の設計をより効率的に行う目的で、ポリマーの基本化学構造に基づくガス透過性予測の研究がなされてきた。ポリマーの基本的な化学構造に基づく原子基寄与法は、ガス透過性を予測するのに適しており、研究例が存在する。

Salame [31] は、酸素などのガスに対するバリアタイプのポリマーの透過性を予測するための「Permachor 法」を発表し、特定のポリマーの Permachor パラメータは、ポリマー繰り返し単位内の各化学構造について経験的に導き出された係数から計算されることを示した。

Bicerano [32]は、Salame のようなアプローチで、ポリマーの凝集エネルギー、パッキング、および回転の自由度を加味し、ガス透過性を予測する方法を示した。

一方で、ポリマーの自由体積を介した気体拡散理論の適用も報告されている。

Lee [33]は、ガス分離技術で使用されるさまざまなポリマーの自由体積がガス透過係数と相関することを提唱した。

Park [34]は、自由体積の拡張によって、剛直な構造のポリマーを透過する6つのガスの透過性を予測するためのより正確なスキームを開発した。100 を超えるポリマーの比容積と透過係数の大規模なデータベースを使用して、マトリックスまたはアレイ法を使用したモデルのさまざまな経験的グループの寄与を評価した。

Cohen と Turnbull [35]は、Fujita の自由体積理論[36]を拡張させ、拡散係数と自由体積分率 (FFV) との関係式を定義し、FFV が低下すると拡散係数が小さくなることを説明している。

1.7 従来の研究の課題

前述のガス透過性予測に言及している研究は、ポリマーの構造特性、ガスの特性、およびガスとポリマー間の相互作用パラメータを考慮したものが主流で、各研究者の経験的な観点から説明したものが多いため、結晶性高分子の高次構造（結晶領域・非晶領域）と水素を含むガス透過性の関係が不明確であり、高圧環境での水素透過性の予測技術の構築には至っていない点が課題である。

高圧環境での水素透過性評価技術について、Fujiwaraらは高圧水素透過法 (HHP) を開発した[37,38]。彼らは、HHP 法を使用して定常状態の高分子材料の水素透過性を正確に測定できるデバイスを設計および製造し、結晶性の異なるポリエチレンについて最大 100MPa の高圧水素ガス透過性を報告している。彼らは、熱脱着分析 (TDA) 法を使用して、6 種類のポリエチレンの透過性を測定・評価し、HHP 法を使用して測定されたポリエチレンの透過係数が TDA 法を使用して測定されたものよりも小さいことを示した。HHP 法で測定されたポリエ

チレンのガス拡散係数の減少は、結晶化度の変化と水素圧の自由体積圧縮効果によるものと述べている。

前述のように、高圧条件下で結晶性高分子の水素透過性を測定する技術が報告されている。しかしながら、HHPH 法は設計に必要となる 90 MPa クラスの水素環境における透過特性の評価が可能であるが、評価コストは非常に高い。Type 4 タンクや水素充填ホースの内層など、ガスシールやガスバリアが必要とされる高圧水素機器に適した結晶性高分子を選択するためには、ポリマー構造とその従来の特性を使用した高圧水素に適応する予測方法が求められている。

本研究では、従来の方法で測定できる低圧での水素透過性データに基づいて、結晶性高分子の高次構造（結晶領域・非晶領域）とガス透過性の関係を明らかにし、100MPa までの水素透過性を予測する方法を確立することを目指した。

1.8 理論

1.8.1 ガス透過の基礎理論

ポリマーのガス拡散と透過は、迷路効果の観点から理解されている。迷路効果は、ガスがポリマーフィルムの表面に浸透し、フィラーなどのバリア材料を迂回して通過するプロセスである。ただし、このプロセスでは、結晶領域および非晶領域からなる結晶性高分子の高次構造の観点からガス透過挙動の説明ができていない。

結晶性高分子の高次構造の観点からガス透過挙動を説明する既往の論文として、Michael ら[39]が、0.0006 および 0.1MPa でのポリエチレンの結晶化度とガス透過性の相関関係を報告しているが、ガス透過性と高次構造の関係を示す実験例はごくわずかである。

ポリマーフィルムを通るガス透過は、Figure 1.12 に示すような差圧法を使用して測定することが可能である。この差圧法は、ポリマーフィルムがセル内部にて、コンパートメント 1（入口側）とコンパートメント 2（出口側）の 2 つのコンパートメントに分割された状態で、試験ガスがコンパートメント 1 に導入され、ガス分子がポリマーフィルムに溶解、ポリマーフィルムが拡散によって溶解ガス分子で飽和され、最後に、溶解ガスはポリマーフィルムを介してコンパートメント 1 からコンパートメント 2 に移動し、ガスクロマトグラフ等の検出機器で透過した試験ガス量を測定するというものである。試験ガスがポリマーフィルムを透過する能力は、溶解係数と拡散係数

の積である透過係数によって表される。

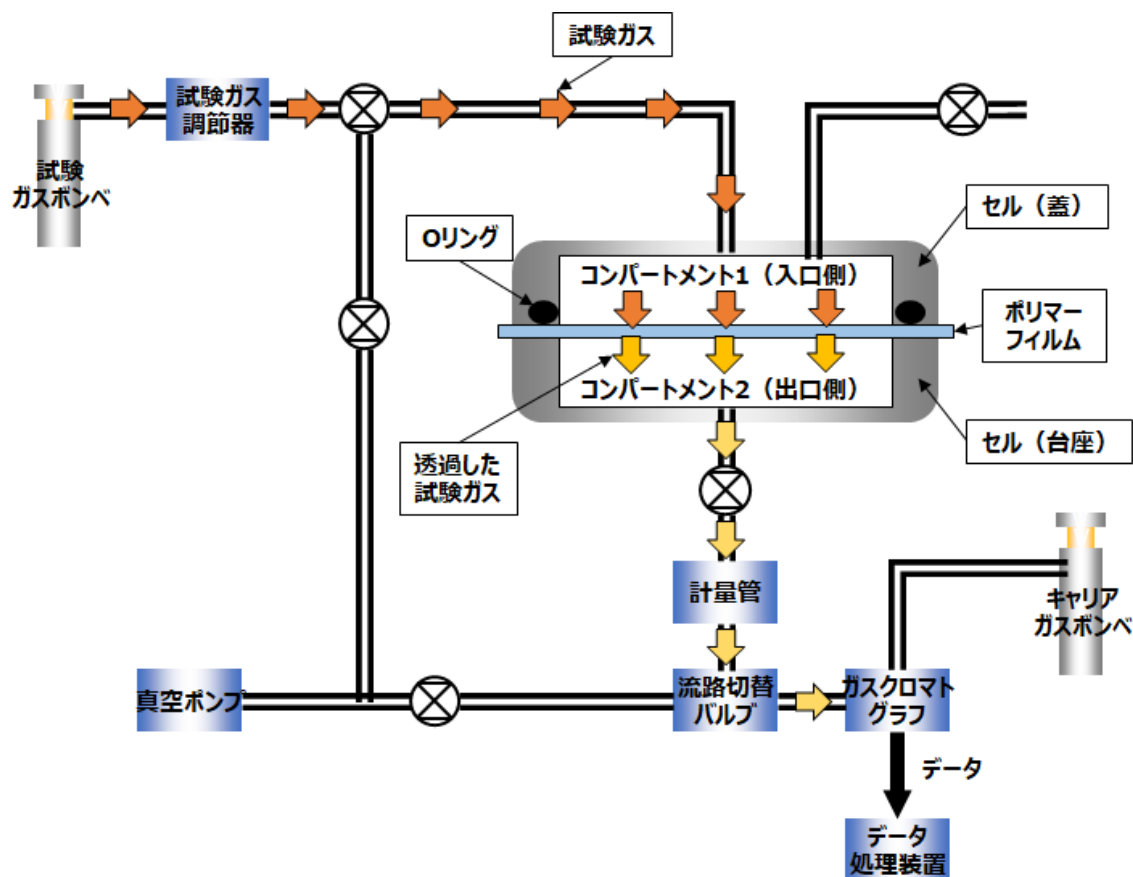


Figure 1.12 Diagram of differential pressure method

1.8.2 自由体積理論

ポリマーの拡散係数は、「自由体積」と呼ばれるポリマー内の占有されていない体積とガス分子のサイズとの関係によって決まる。Figure 1.13 に示すように自由体積は、ミクロブラウン運動として知られるポリマーセグメントの熱振動によって生成される。

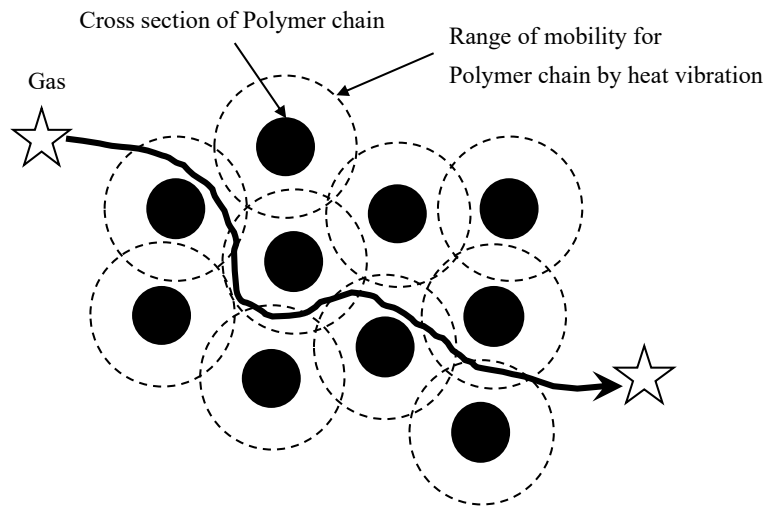


Figure 1.13 Free volume made of micro-brownian motion of polymer chain

式(1-1)で、自由体積(v_F)は、ポリマーの比容積(v)とポリマー分子のファンデルワールス体積(v_0)の差である。

$$v_F = v - v_0 \quad (1-1)$$

ファンデルワールス体積(v_0)は、Bondiの原子グループ寄与法[39]を使用して推算される。FFVは、式(1-2)に示すように、比容積(v)に対する自由体積(v_F)の比率として定義される。

$$FFV = \frac{v_F}{v} = \frac{(v - v_0)}{v} \quad (1-2)$$

Fujita [35]は、FFVと拡散係数(D)の関係に基づいて式(1-3)を提案した。

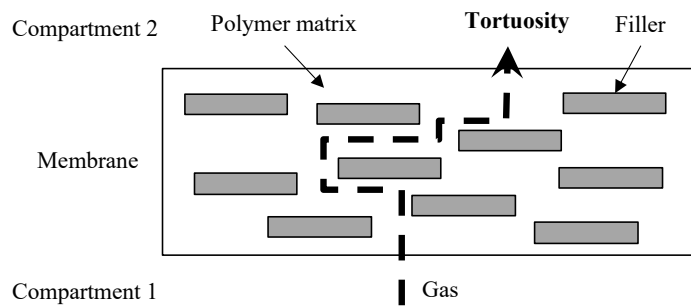
$$D = A_d R T \exp\left(-\frac{B_d}{FFV}\right) \quad (1-3)$$

ここで、 R は気体定数、 T は温度、 A_d と B_d はガス分子の形状とサイズに関連する定数である。自由体積分率が大きくなると拡散係数が大きくなることを説明した。

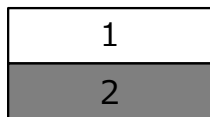
1.8.3 迷路効果

シリカや多くの種類の炭素材料などのフィラーの透過性は、高分子材料の透過性よりも低い。フィラー充てんポリマーの透過性を調べるために、Figure 1.14 (a) は、ガス分子がフィラーを迂回してポリマーマトリクスを通過することを示している。Figure 1.14 (a) に破線で示した見かけの移動経路の長さは、フィルムの厚さを超えている。

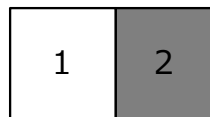
(a) Tortuosity model



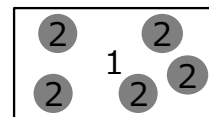
(b) Series model



(c) Parallel model



(d) Spherical dispersive model



(e) Our proposal model (The modified Nielsen model)

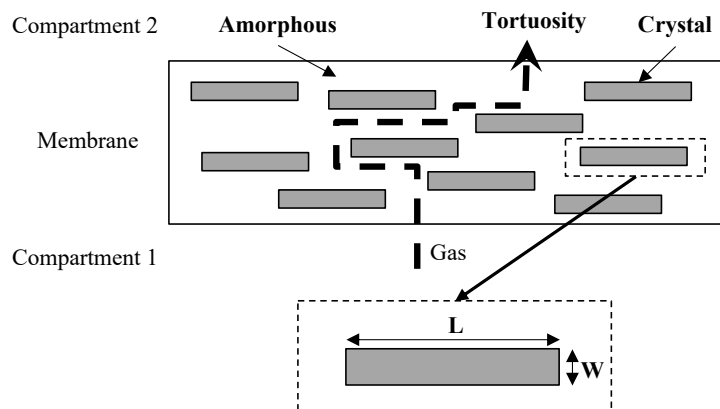


Figure 1.14 Gas permeation model. (a) Tortuosity model, (b) series model, (c) Parallel model, (d) Spherical dispersion model, (e) Our proposed model

1.8.4 結晶性高分子の水素透過性の推算

迷路効果の概念が結晶性高分子に適用される場合、ポリマーフィルムの結晶性領域はバリア成分である。たとえば、低密度ポリエチレン(LDPE)や高密度ポリエチレン(HDPE)など、重合方法に由来する分岐鎖構造に応じて密度が異なる市販のポリエチレンには、いくつかの種類がある。その際のポリマーの密度は、結晶化度の違いに直結する。LDPEのガス透過係数はHDPEのそれを約1桁上回る[41]。また、バリア成分である結晶子の大きさや量は、射出成形、押出成形、ブロー成形などの成形方法や、熱成形後の冷却温度などの手順によって異なる。結晶子のサイズと量に関する定量的情報が明確になれば、結晶性高分子を介した水素透過性を推算することが可能となるはずである。さらに、この概念を高圧水素装置に適用する場合、静水圧による結晶領域と非晶領域の自由体積圧縮の影響を考慮することが重要である。以上の2点を説明できれば、高圧水素環境における内層材料の水素透過性を水素機器の設計段階から推算することが可能であり、水素機器の開発が加速することが期待できる。

結晶性高分子の水素透過性を推算するために、その高次構造は、結晶性領域と非晶領域の二成分系であると想定される。

二成分系におけるガス透過の一般的な理論モデルは、結晶性高分子に適用される。Figure 1.14(b)の直列モデル[42]、Figure 1.14(c)の並列モデル[42]、Maxwell [43]によるFigure 1.14(d)の球形分散モデルなど、透過係数と二成分の体積分率の観点から二相系のガス透過係数を説明するいくつかのモデルが提案された。

Nielsen [44]は、フィラーの形状を考慮したガス透過モデルを提案した。Nielsenのモデルは、フィラーが透過しようとするガスに対して不透過性である場合に、フィラー充てんポリマーの透過性を推算するためによく使用される。ガスがフィラーを含むポリマーに浸透すると、フィラーを迂回しながら浸透するため、フィラーが充てんされていない場合よりも見かけの透過係数が低くなる。これら2つの透過係数の関係は式(1-4)で表すことができる。

$$\frac{P_F}{P_U} = \frac{\phi_P}{\tau} \quad (1-4)$$

P_F と P は、それぞれフィラー充てんポリマーとフィラー非充てんポリマーの透過係数である。 ϕ_P はポリマーの体積分率であり、 τ は迂回係数である。迂回係数は式(1-5)で表すことができる。

$$\tau = t_D/l \quad (1-5)$$

t_D はガスがポリマーフィルムを通過した距離であり、 l はフィルムの厚さである。フィラー粒子の平均的な形態は、高分子膜表面に平行に配向されたディスクまたは長方形のプレートであると想定されている。迂回係数(τ)は式(1-6)で表すこともできる。

$$\tau = 1 + \frac{L}{2W_F} \phi_F \quad (1-6)$$

L_F と W_F はそれぞれフィラーの長さおよび厚さであり、 ϕ_F はフィラーの体積分率である。式(1-4)と(1-6)を組み合わせて、直方体フィラーを作成する。次に、フィラー充てんポリマーとフィラー非充てんポリマーの透過係数の比率は、式(1-7)で表される。

$$\frac{P_F}{P_U} = \frac{1 - \phi_F}{1 + \left(\frac{L_F}{2W_F}\right) \phi_F} \quad (1-7)$$

本研究では、結晶性高分子のモルフォロジーと低圧水素透過性およびその他の特性を使用して、結晶性高分子の高圧水素透過挙動を推算する方法を提案する。この目的を達成するために、フィラーのサイズと量を使用して透過係数を決定するNielsenのモデルに焦点を当てる。結晶性高分子中の結晶子は、ポリマーマトリックス全体に均一に分布したフィラーであると想定される。均一なポリマーマトリックスは非晶質である。Nielsenモデルは、充てんされたポリマーのガス透過性に対するフィラーの影響を説明するために使用できる。Nielsenモデルによれば、フィラー充てんポリマーとフィラー非充てんポリマーの透過係数の比率は式(1-7)で表

される。

そして、本研究では、Fig1-14(e)に示すように、結晶性高分子の高次構造を考慮した修正 Nielsen モデルと式(1-8)のように結晶性高分子の透過係数の算出式を提案する。

$$\frac{P}{P_a} = \frac{1 - \phi_c}{1 + \left(\frac{L_c}{2W_c}\right)\phi_c} \quad (1-8)$$

P と P_a は、それぞれ結晶性高分子とその非晶領域の透過係数である。 ϕ_c は、結晶子の体積分率である。 L_c と W_c は、それぞれ結晶子の長さおよび厚さである。式(1-8)によれば、結晶性高分子の透過率は、結晶子の形状係数 L_c および W_c によって決定できる。非晶領域の透過係数の圧力依存性 P_a 、および結晶子の ϕ_c 、 L_c および W_c を使用して、高圧下での結晶性高分子の透過性を決定する。

結晶性高分子は、水素などの高圧ガス下で圧縮されることが予想される。高圧下での結晶子の変形挙動や弾性率の推定に関するさまざまな研究例がある。たとえば、ポリエチレンとポリビニルアルコールの結晶領域の弾性率は、それぞれ235GPaと250GPaである[45]。ナイロン6の α 型結晶の結晶子の弾性率は、室温で157GPaであることがX線回折によって決定されている[46]。

90 MPa の高圧水素環境下では、結晶子の厚さ方向の圧縮は0.06%未満と計算されるが、これは無視できるほど小さい値である。この結果に基づいて、この研究では、結晶子の厚さ L_c と幅 W_c が静水圧下でも一定であると仮定した。

Fujiwara ら [37,38]は、一連のポリエチレン系材料数種の高圧ガス下での結晶性高分子の高次構造に関する仮説検証を行なった。結晶性高分子に高圧の水素を加えると、結晶性高分子の非晶領域の自由体積は圧縮する仮説の下、高圧下での非晶領域(D_a)の水素の拡散係数は、設定圧力で測定された拡散係数とFFVの圧力依存性を考慮した式(1-3)を使用して推算できることを説明した。

本論文では、低圧水素ガスによる差圧法で得られた透過特性の結果から高圧水素ガス環境下での透過特性を推算するためのモデルの実験的検証について詳しく説明する。

1.9 本研究の目的・構成

エネルギー安全保障と地球温暖化対策の切り札として「水素エネルギー」の利活用が注目を集めている。そして、水素は有限な石油、石炭などの化石燃料からの置き換え、地球温暖化に直結する二酸化炭素排出抑制に期待されている。このような状況下、水素利活用を重点的な進めるべき産業として、世紀の大転換期を迎えている自動車産業においてキーアイテムに位置付けられる水素燃料電池車(FCEV)と高圧水素を供給する水素ステーション(HRS)の普及に貢献することを目標に、本論文では Type 4 タンクや水素充填ホースの内層樹脂材料の水素透過特性の研究を進めた。

Type 4 タンクや水素充填ホースで使用される内層樹脂はポリエチレンやポリアミドに代表される結晶性高分子が使用されることが多いが、機器の安全性に直結する高圧水素の透過メカニズムについての報告例はなく、効率的な材料設計に寄与する透過係数推定技術も存在しない。透過メカニズム解明と透過係数推算を果たすためには、高圧水素による結晶性高分子内部の高次構造への影響を解く必要がある。

そこで、本論文では、水素を含むガス透過係数予測における過去研究例の課題明示、Nielsen モデルを応用した水素透過メカニズム解明、同モデルを用いた高圧水素透過性推算法提案・検証、構築した推算法の 2 成分系ポリマーへの適用検証を進めた。

第 1 章では、本研究の背景、注目した Type 4 タンク、水素充填ホースの内層に使用される結晶性高分子のガス透過に関する既往の研究例の説明、研究課題の明示、課題を解くために必要な基礎的なガス透過理論を説明した。

第 2 章では、現在産業界で使用されている高分子材料のガス透過予測法について、水素機器(Type 4 タンク、水素充填ホース等)の内層材料として使用されるポリエチレンやポリアミドについてガス透過試験を実施し、予測法の妥当性の検証を行なった。同時に、既往の研究例の予測法に対し、結晶性高分子の高次構造の概念と高圧水素環境条件の適用時の限界について説明し、本研究の意義を訴求した。

第 3 章では、Type 4 タンク、水素充填ホースの内層材料として使用されるポリエチレン、ポリアミド等の結晶性高分子について、陽電子消滅寿命測定法 (Positron Annihilation Lifetime Spectroscopy, PALS) を用いて結晶性高分子材料中の自由体積を明らかにし、ガス透過性と結晶性高分子の材料中の自由体積との関係について調査を進めた。

第 4 章では、ガス非透過成分である無機フィラーを充てんしたポリマーのガス透過モデルとして提唱されている Nielsen モデルに着目し、同モデルにおけるガス非透過成分である無機フィラーを結晶性高分子中の結晶領域、ポリマーマトリクスを非晶領域と考え、結晶領域を迂回して非晶領域をガス分子が拡散する水素透過モデルを提案し、結晶性高分子の水素透過メカニズムの解明を進めた。

第 5 章では、第 4 章で構築した結晶性高分子の高次構造を考慮したガス透過モデルを応用し、Type 4 タンク、水素充填ホースが使用される水素圧力環境である 90 MPa レベルの水素透過係数を簡便に測定することができる低圧における水素透過試験結果から予測する方法を検討した。

第 6 章では、異なる水素透過特性を持つ高分子材料成分からなるポリマーブレンド材料に対するガス透過モデルの構築について検討した。検討材料として、結晶性高分子の一種であるポリアミド 11 (PA11) と無水マレイン酸変性エチレン α -オレフィン共重合体 (MEO) とのブレンド材について、その水素透過特性を予測するモデルとして 2 成分系ガス透過モデルである Maxwell モデルの適用可能性を検証した。

第 7 章では、本論文の総括を行なった。

1.10 引用文献

- [1] 資源エネルギー庁, 令和 3 年度エネルギーに関する年次報告 (エネルギー白書 2022), 27 Sep 2022.
- [2] 資源エネルギー庁, 平成 24 年度エネルギーに関する年次報告 (エネルギー

- 一白書 2013), 13 Oct 2022.
- [3] 環境庁, 環境白書・循環型社会白書・生物多様性白書 2022, 27 Sep 2022.
- [4] 外務省, 気候変動に関する国際枠組み,
https://www.mofa.go.jp/mofaj/ic/ch/page22_003283.html, 27 Sep 2022.
- [5] New energy and Industrial Technology Industrial Organization (NEDO), Hydrogen energy white paper, 2015; 5, 118-142.
- [6] 千代田化工, SPERA 水素 千代田の水素サプライチェーン,
<https://www.chiyodacorp.com/jp/service/spera-hydrogen/innovations/>,
27 Sep 2022.
- [7] 川崎重工業, Kawasaki Hydrogen road,
<https://www.khi.co.jp/hydrogen/>, 27 Sep 2022.
- [8] A. R. Berens and H. B. Hopfenberg, *J. Membrane Sci.* 1982;10:283-303.
- [9] S. Tojo, Hydrogen tank, *Journal of The Japan Institute of Light Metals*, 2017;67:7:301–306
- [10] R. S. K. Valappil, N. Ghasem, M. Al-Marzouqi, Current and future trends in polymer membrane-based gas separation technology: A comprehensive review, *Journal of Industrial and Engineering Chemistry* 2021;98:103-129.
- [11] Z. Cui, E. Drioli, Y. M. Lee, Recent progress in fluoropolymers for membranes, *Prog. Polym. Sci.* 2014;39:164–198.
- [12] T. C. Merkel, I. Pinnau, R. S. Prabhakar, B. D. Freeman, Gas and vapor transport properties of perfluoropolymers, In *Materials Science of Membranes for Gas and Vapor Separation*; B. D. Freeman, Y. P. Yampolskii, I. Pinnau, Eds.; Wiley: New York, NY, USA, 2006;251–270.
- [13] N. Tanihara, Y. Kusuki, Gas and vapor separation by polyimide membrane, *Kagaku to Kogyo* 1996;70:160.
- [14] S. Matsui, H. Sato, T. Nakagawa, Effects of low molecular weight photosensitizer and UV irradiation on gas permeability and selectivity of polyimide membrane, *J Membrane Sci* 1998;141:31.

- [15] W. J. Chen, C. R. Martin, Gas-transport properties of sulfonated polystyrenes, *Journal of Membrane Science*, 1994;95:51-61.
- [16] Kocha SS, Yang JD, Yi JS. Characterization of gas crossover and its implications in PEM fuel cells, *AIChE Journal* 2006;52:1916-25.
- [17] H. Yasuda and Kj Rosengren, *J. Appl. Polym. Sci.* 1970;14:2839.
- [18] M. Salame, *J. Polym. Sci. Symp.* 1973;41:1.
- [19] H. Miyake, H. Matsuyama, K. Ashida and K. Watanabe, *J. Vac. Sci. Technol.* 1983;A-1, 3, 1447.
- [20] A. S. Michaels, and H. J. Bixler, *J. Polym. Sci.*,50:413.
- [21] A. W. Myers, V. Stannett and M. Szwarc, *J. Polym. Sci.* 1959;35:285.
- [22] B. P. Tikhomirov, H. B. Hopfenberg, V. T. Stannett and J. L. Williams, *Makromol. Chem.* 1968;118:177.
- [23] J. S. Chiou, D. R. Paul, *J. Appl. Polym. Sci.*,34:1037.
- [24] R. Waack, N. H. Alex, H. L. Frisch, V. Stannett and M. Szwarc, *Ind. Eng. Chem.* 1955;47: 2524.
- [25] Y. Ito, *Kobunshi Kagaku.* 1961;18:124.
- [26] V. L. Simril and A. Hershberger, *Modern Plastics* 1950;27 (11), 95.
- [27] Y. Ito, *Kobunshi Kagaku.* 1961;18:158.
- [28] M. Klopffer, P. Berne, and É. Espuche, Development of Innovating Materials for Distributing Mixtures of Hydrogen and Natural Gas. Study of the Barrier Properties and Durability of Polymer Pipes, *Oil & Gas Science and Technology–Rev. IFP Energies Nouvelles* 2015;Vol.70:No. 2:305-315.
- [29] Sun Y, Lv H, Zhou W, Zhang CM. Research on hydrogen permeability of polyamide 6 as the liner material for type IV hydrogen storage tank. *International journal of hydrogen energy* 2020;45:24980-90.
- [30] M. Shibutani, Development of high-pressure hydrogen gas barrier material, *Journal of the Rubber Society of Japan* 2015;88:8:336-341.
- [31] M. Salame, Prediction of gas barrier properties of high polymers, *Polym. Eng. Sci.* 1986;26:1543-1546.

- [32] J. Bicerano, Prediction of Polymer Properties, Marcel Dekker, New York ;1993.
- [33] K. H. Lee and S. T. Hwang, The Transport of Condensable Vapors through a Microporous Vycor Glass Membrane, J. Colloid Interface Sci. 1986;110:544-555.
- [34] J. Y. Park, D. R. Paul, Correlation and prediction of gas permeability in glassy polymer membrane materials via a modified free volume based group contribution method, Journal of Membrane Science 1997;125:23–39.
- [35] M. H. Cohen and D. Turnbull, Molecular Transport in Liquids and Glasses, J. Membrane Sci. 1982;10:283.
- [36] H. Fujita, Diffusion in Polymer-Diluent Systems, Fortschr. Hochpolyme. Forsch. 1961;3:1-47.
- [37] H. Fujiwara, H. Ono, K. Onoue, S. Nishimura, High-pressure gaseous hydrogen permeation test method -property of polymeric materials for high- pressure hydrogen devices (1), International journal of hydrogen energy 2020;45:29082–29094.
- [38] H. Fujiwara, H. Ono, K. Ohyama, M. Kasai, F. Kaneko, S. Nishimura, Hydrogen permeation under high pressure conditions and the destruction of exposed polyethylene-property of polymeric materials for high-pressure hydrogen devices (2), Int. J. Hydrogen Energy 2021;46:11832–11848.
- [39] A. S. Michael and H. J. Bixler, Flow of Gases Through Polyethylene, Journal of Polymer Science 1961;VOL.L:413–439.
- [40] A. Bondi, van der Waals volumes and radii, The Journal of physical chemistry, 1964;68,441.
- [41] Y. Wang, A. J. Easteal, and X. Dong Chen, Ethylene and Oxygen Permeability Through Polyethylene Packaging Films, Packag. Technol. Sci. 1998;11:169–178.
- [42] K. Nagai, Barrier Technology, Kyoritsu Shuppan Co., Ltd.; 2014 p.79.

- [43] J. C. Maxwell, A Treatise on Electricity and Magnetism, Dover Publications, New York; 1954.
- [44] L. E. Nielsen, Models for the Permeability of Filled Polymer Systems, Journal of Macromolecular Science (Chem) 1967;A1(5):929–942.
- [45] M. Matsuo and C. Sawatari, Elastic Modulus of Polyethylene in the Crystal Chain Direction As Measured by X-ray Diffraction, Macromolecules 1986;19:2036–2040.
- [46] K. Kaji and I. Sakurada, Determination of the Elastic Modulus of Polyamide Crystals Along the Chain Axis by X-Ray Diffraction, 1, Makromol. Chem. 1978;179:209–217.

第 2 章 結晶性高分子の水素透過推算における課題明確化

2.1 緒言

本研究の意義は、第 1 章で述べた通り、圧縮した水素を貯蔵・移送するために使用される Type 4 タンクと水素充填ホースの水素機器の安全性を向上させ、FCEV や HRS の普及に貢献することである。これらの水素機器の内層には結晶性高分子が使用されており、溶解拡散メカニズムに基づき、水素に対して透過する特性がある。材料設計による水素透過性制御は、安全性確保の観点から大変重要である。

第 2 章では、水素透過性を制御する材料設計を効率的 (コスト・時間削減) に行う目的で、従来のガス透過性の予測手法に着目し、課題と本研究の意義を明示する。

過去、ガス透過性の予測手法について、ガス透過性とポリマーの構造との関係を支配する原理を理解するための研究やポリマー・透過ガスの構造と物性から透過係数を予測する研究が数多く報告されている。これらの推算手法は、ポリマーの構造特性、ガスの特性、およびガスとポリマー間の相互作用パラメーターを考慮したものが主流で、各研究者の経験的な観点から説明したものが多い。

最も古い検討例は、Stannett と Szwarc [1] および Rogers ら [2] の相関関係である。ポリマー系のガス透過係数が F , G , γ の 3 つのパラメータの積で決まるという単純なものである。 F はポリマーの性質に依存する値、 G は、ガスの性質に依存する値、 γ は、ポリマーとガスとの相互作用である。

Lee [3] によって提案された別の相関関係は、Fujita [4,5] の自由体積の概念に基づいたもので、ガス透過性の高いエラストマーを用いて、予測値と実験値の間の相関性を示した。

Paul [6] は、ガス透過性と自由体積分率 (FFV) の相関関係について、共重合体などのより複雑な構造のポリマー系で説明することに成功した。

Salame [7] は、ポリマーの繰り返し単位の構造に基づくグループの寄与を使用しガス透過性を予測する Parmachor 法を提唱し、ポリマーの構造とそのガス透過性との間の半経験的な相関関係を明示した。ここで使用された Parmachor 値という特性値は、凝集エネルギーの密度や自由体積の割合など、ポリマーの非共

有分子力の利用に基づいたもので、ポリマーの構造を小さなセグメントに分解し、各セグメントに **Permachor** 値 (π)として割り当てたものである。

Teplaykov ら[8] は、さまざまなポリマーの透過性を予測するために、拡散係数と収着係数の両方の個別の相関関係を提案した。それらの相関によると、**Permachor** 値はすべてのガスで同じでも、すべてのホモポリマーでも同じではないため、新しいコポリマーまたはポリマーの混合物の透過性を予測するための信頼できるツールではないことを指摘している。

Bicerano [9] は、酸素透過性を予測するために、結合エネルギー、モル体積、およびファンデルワールス体積を使用する方法を提案した。

Jia と **Xu**[10] は、自由モル体積による透過性と凝集エネルギーの密度との相関関係を示した。

Wessling ら[11] は、ポリマーの IR スペクトルを使用して、ニューラルネットワークなどの数値的手法と数学的手法の両方に基づいて様々なポリマーを通る二酸化炭素の透過性を予測した。

Patil ら[12]は、分子結合性、分子極性、平均分子量などに基づき、ポリマーを通るガスとアルコールの透過性を予測する経験的相関関係を提案した。

Park と **Paul** [13] は、自由体積に基づくグループ寄与法を開発し、Table 2.1 の通り、Average percent error が 40% 以下となり **Bondi** 法と比べ予測値の精度が向上しており、さまざまな芳香族ポリマーの透過性をより正確に予測した。

Table 2.1 Average percent errors of gas permeability predicted by two group contribution methods.

| Gas | Average percent error [%] | | Total number of polymer |
|-----------------|---------------------------|--------------------|-------------------------|
| | Bondi method | Park & Paul method | |
| He | 47.4 | 21.6 | 79 |
| H ₂ | 39.5 | 26.1 | 63 |
| CO ₂ | 77.1 | 37.3 | 102 |
| O ₂ | 73.4 | 34.8 | 101 |
| N ₂ | 85.8 | 38.7 | 101 |
| CH ₄ | 121.5 | 39.1 | 102 |

Yampolskii ら[14] は、繰り返し単位の化学構造に基づいてガラス状ポリマーのガス透過性を予測するためのグループ寄与法の導入を提案した。

Alentiev ら[15] は、9 つの二無水物と 70 のジアミンから調製された約 120 のポリイミドのデータベースを使用し、ポリイミドの透過係数の推算法を開発した。

Boldyrev ら[16] は、一般回帰モデル (GRM) によって 300 のポリマーを通る 9 種のガス透過性パラメーターを分析した。

上記の通り、多くの研究者が経験則をベースに独自のガス透過性予測法を開発してきたが、ガスバリアフィルム、ガス配管、ガス分離膜関連を中心とした産業界では、ガス透過性を制御した材料設計を効率的に行うために、ポリマーの基本化学構造に基づきガス透過性を予測する簡便な手法が使用されてきた。その代表例として、Fedors[17]が報告した原子団寄与を用いた凝集エネルギー密度算出法と Salame[7]が報告した凝集エネルギー密度と自由体積分率からポリマーの構成単位 (ポリマー主鎖や側鎖) に固有値 (Permachor 値) を算出し、ポリマーの構造からガス透過度を予測する Permachor 法が挙げられる。

ポリマーの構造は、1 次構造、2 次構造、高次構造に分類できる。1 次構造は化学結合に基づく構造、2 次構造は化学結合の回転等による分子鎖の形態 (Conformation) の変化に基づく構造、高次構造は結晶領域・非晶領域等の分子鎖相互の位置・配列に関わる構造を指す。著者は、Fedors や Salame が構築したガス透過性予測法はポリマーの一次構造 (化学構造に基づく構造) を考慮しているが、結晶性高分子の高次構造 (結晶領域・非晶領域等の分子鎖相互の位置・配列に関わる構造) が考慮されていないため正確な予測が出来ないと考えた。

そこで、第 2 章では、ポリマーの一次構造を考慮した Fedors と Salame のガス透過予測法について、Type 4 タンクや水素充填ホースの内層材料として使用されるポリエチレンやポリアミドを適用し、妥当性の確認を行なった。同時に、上記の予測法に対し、結晶性高分子の高次構造と高圧水素環境条件の適用時の課題を調査した。

2.2 実験

2.2.1 試験片作製

結晶性高分子として低密度ポリエチレン(LDPE、UR951、日本ポリエチレン)、高密度ポリエチレン(HDPE、HB111R、日本ポリエチレン)、ポリアミド 12(PA12、AESN TL、アルケマ)、ポリアミド 11(PA11、BESN OTL、アルケマ)、およびポリアミド 6(PA6、CM1041LO、東レ)を使用した。各材料をステンレス型に入れ、東洋工業製 40 トン熱プレス機を用いた圧縮成形により厚さ 300 μm の試験片を得た。

また、結晶性高分子との比較の観点から、非晶性材料として加硫された未充填のエチレンプロピレンゴム(EPDM)を準備した。EPDM /過酸化ジクミル/ステアリン酸混合物(100/6/0.5wt%)をロール混練し、170 $^{\circ}\text{C}$ で 10 分間の熱プレス成形により加硫し、厚さ 300 μm の試験片を得た。

2.2.2 示差走査熱量測定(Differential Scanning Calorimetry, DSC)

試験片の DSC 曲線は、Q2000 DSC (TA Instruments) で記録した。約 0.5mg の試験片を DSC セルに入れ、0 $^{\circ}\text{C}$ に冷却した。次いで、0 $^{\circ}\text{C}$ で安定した後、試験片を昇温速度 5 $^{\circ}\text{C}/\text{分}$ で 250 $^{\circ}\text{C}$ まで加熱し、Figure 2.1 の DSC 曲線の発熱ピークが現れた温度を記録した。各試験片の完全結晶状態の融解熱(H_0)を使用して、式(2-1)を使用して結晶化度(χ_c)を決定した。

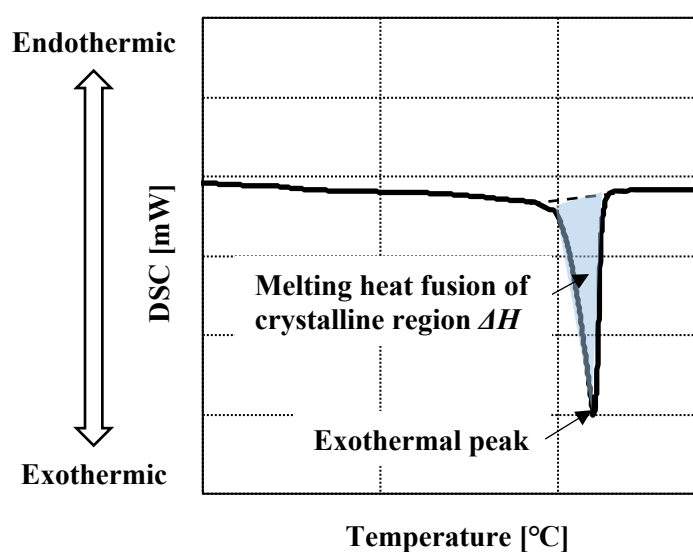


Figure 2.1 DSC curve

$$\chi_c = (\Delta H / \Delta H_0) \times 100 \quad (2-1)$$

ΔH は DSC で測定した試験片の結晶部分の融解熱 (J/g) である。完全結晶状態の融解熱 (ΔH_0) は各文献値 (ポリエチレン 288J/g [18]、PA12 209J/g [19]、PA11 189J/g [20] および PA6 188J/g [21]) を適用した。

2.2.3 ガス透過測定

0.6 MPa ガス透過係数 ($P^{0.6MPa}$) は、水素、窒素、酸素の 3 種類のガスについて検討した。Figure 2.2 の差圧ガス透過試験機 (GTR-31A、GTR Tech) を使用して 2.2.1 で得た厚さ 300 μ m の試験片にそれぞれ 0.6 MPa の水素 (99.999% 以上、鈴木商館)、酸素 (99.999% 以上、鈴木商館)、窒素 (99.999% 以上、鈴木商館) を印加し、試験片反対面に透過したガス量の揭示変化を測定することにより得られた、Figure 2.3 の積分型透過曲線の定常状態にて式 (2-2) を使用して 0.6 MPa ガス透過係数 ($P^{0.6MPa}$) を決定した。 Q は透過性ガスの量 (μ L)、 l は試験片の厚さ、 Δp はコンパートメント 1 とコンパートメント 2 に印加されたガス圧力の差圧、 A_{per} は透過面積、 t は時間である。

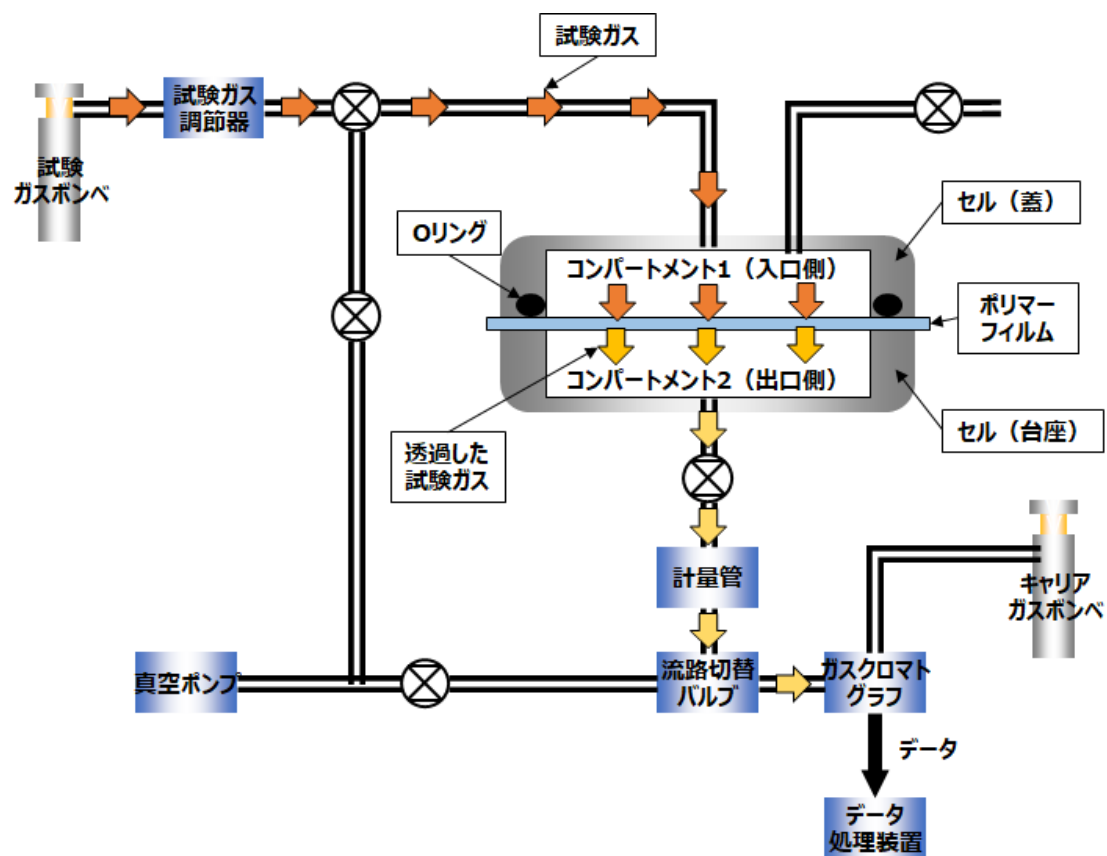


Figure 2.2 Diagram of differential pressure method

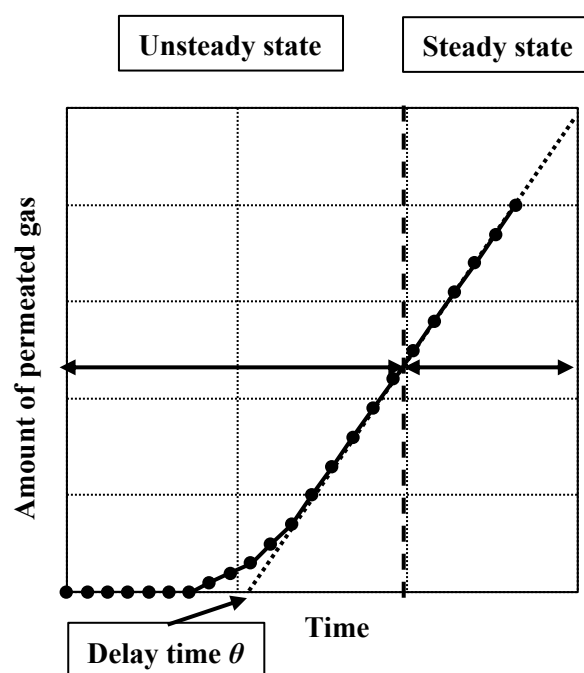


Figure 2.3 Integral permeation curve

$$p^{0.6MPa} = \frac{(Q \times l)}{(\Delta p \times A_{per} \times t)} \quad (2-2)$$

2.3 結果と考察

2.3.1 ガス透過測定

検討した試験片のガス透過係数を Table 2.2 に示す。水素・酸素・窒素のいずれのガスに対しても、PA6 < PA11 < PA12 < HDPE < LDPE < EPDM の順に透過係数が上昇した。非晶性の EPDM が最もガスを透過しやすく、オレフィン系のポリエチレン、水素結合性構造を有するポリアミドの順番にガスの透過を妨げることを確認した。一方で、ガスの種類による透過性の序列は、窒素 < 酸素 < 水素の順に上昇するが、これは気体間の平均分子直径 (Lennard-Jones の力定数より示される直径) の差異 (窒素 0.368nm, 酸素 0.343nm, 水素 0.297nm) によるものと考えられる。

Table 2.2 Permeability coefficient ($p^{0.6MPa}$) of six polymers for H₂, O₂, N₂

| Parameter | Permeability coefficient | | |
|-----------|--|----------------|----------------|
| Symbol | $p^{0.6MPa}$ | | |
| Unit | cm ³ (STP)·cm/(cm ² ·s·cmHg) | | |
| gas | H ₂ | O ₂ | N ₂ |
| EPDM | 5.00E-09 | | |
| LDPE | 9.12E-10 | 2.60E-10 | 9.78E-11 |
| HDPE | 4.34E-10 | 6.63E-11 | 2.19E-11 |
| PA12 | 2.60E-10 | 2.28E-11 | 5.04E-12 |
| PA11 | 2.10E-10 | 1.77E-11 | 1.97E-12 |
| PA6 | 4.36E-11 | 1.73E-12 | 2.26E-13 |

2.3.2 ポリマーの凝集エネルギー密度とガス透過性との関係

2.3.1 で得た各材料のガス透過性について、ポリマーの凝集性との観点から考察を行なった。一般論として、ガス透過性を下げる(バリア性を高める)ためには、凝集エネルギー密度 (e_{coh}) の高い高分子が適しているとされている。

式 (2-4) に示した凝集エネルギー密度 (e_{coh}) は、式 (2-3) に示した通り全ての分子間力が消失した場合におけるモルあたりの内部エネルギー (U) の増加分 (ΔU) として定義される凝集エネルギー (E_{coh}) を分子容積 (V) で除することで導出

される。なお、溶解度パラメーター (δ) は式 (2-5) のように凝集エネルギー密度 (e_{coh}) の平方根で導出される。

$$E_{coh} = \Delta U \quad (2-3)$$

$$e_{coh} = E_{coh} / V \quad (2-4)$$

$$\delta = (E_{coh}/V)^{1/2} \quad (2-5)$$

簡便なポリマーの凝集エネルギー密度 (e_{coh}) の導出法として、Fedors が 1974 年に提案した原子寄与計算法が使用される。式 (2-6) (2-7) の通り、各構造グループの凝集エネルギー (E_{coh}) と分子容積 (V) にポリマーを構成する構造グループの数を掛け、凝集エネルギー密度 (e_{coh}) が求まり、その数値の平方根による溶解度パラメーター (δ) が導出出来るという手法である。[17]

$$e_{coh} = \sum E_{coh} / \sum V \quad (2-6)$$

$$\delta = \left(\sum E_{coh} / \sum V \right)^{1/2} = (e_{coh})^{1/2} \quad (2-7)$$

今回、各ポリマーの凝集エネルギー密度の導出に当たり用いた Fedors による凝集エネルギーと分子容積のパラメーターを Table 2.3、導出した凝集エネルギー密度 E_{coh} を Table 2.4 に示す。

Table 2.3 Cohesive energy (E_{coh}) and molecular volume (V) by Fedors

| Parameter | Cohesive energy | Molecular volume |
|--------------------|-----------------|----------------------|
| Symbol | E_{coh} | V |
| Unit | J/mol | cm ³ /mol |
| -CH ₂ - | 1180 | 16.1 |
| CH ₃ - | 1125 | 33.5 |
| >CH- | 820 | -1 |
| -OH | 7120 | 10 |
| -NHCO- | 6294 | 18.5 |

Table 2.4 Derived cohesive energy density (e_{coh})

| Parameter | Unit number | | | | | Cohesive energy | Molecular volume | Cohesive energy density |
|-----------|--------------------|-------------------|------|------|--------|-----------------|----------------------|-------------------------|
| Symbol | -CH ₂ - | CH ₃ - | >CH- | -OH | -NHCO- | E_{coh} | V | e_{coh} |
| Unit | unit | unit | unit | unit | unit | J/mol | cm ³ /mol | J/cm ³ |
| EPDM | 3 | 1 | 1 | 0 | 0 | 5485 | 80.8 | 67.9 |
| LDPE | 2 | 0 | 0 | 0 | 0 | 2360 | 32.2 | 73.3 |
| HDPE | 2 | 0 | 0 | 0 | 0 | 2360 | 32.2 | 73.3 |
| PA12 | 11 | 0 | 0 | 0 | 1 | 19274 | 195.6 | 98.5 |
| PA11 | 10 | 0 | 0 | 0 | 1 | 18094 | 179.5 | 100.8 |
| PA6 | 5 | 0 | 0 | 0 | 1 | 12194 | 99.0 | 123.2 |

各ポリマーの凝集エネルギー密度 (e_{coh}) と各試験片の水素・酸素・窒素透過係数 ($P^{0.6MPa}$) との関係を図 2.4 に示す。ガスの種類に依らず、ポリマーの凝集エネルギー密度が高くなれば、ガス透過係数が低くなることが確認され、一般論と一致することが実験的に確認できた。特に、ポリアミドのように極性基すなわち水素結合能力の高い官能基が構造に含まれている場合はポリマーの凝集エネルギー密度は高く、ガス透過係数が低くなる(バリア性が高くなる)ことが示された。

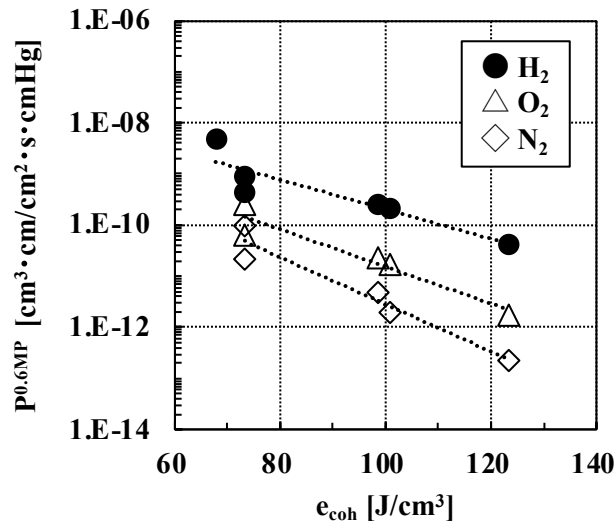


Figure 2.4 Relationship of cohesive energy density (e_{coh}) with permeability coefficient ($P^{0.6MPa}$) of six polymers for H₂, O₂, N₂

ガス透過係数は、1.8.1 ガス透過の基礎理論にて述べた通り、式(2-8)記載の拡散係数と溶解度係数の積で導出される。

$$P = D \times S \quad (2-8)$$

Table.2.5 に各試験片の水素透過係数 ($P^{0.6MPa}$)、水素拡散係数 ($D^{0.6MPa}$)、水素溶解度係数 ($S^{0.6MPa}$)を示す。また、各材料の凝集エネルギー密度 (e_{coh})と拡散係数 ($D^{0.6MPa}$)、溶解度係数 ($S^{0.6MPa}$)との関係をそれぞれ Figure 2.5 と Figure 2.6 に示した。

結果、各ポリマーの凝集エネルギー密度の高さに関わらず溶解度係数 ($S^{0.6MPa}$)の変化は小さく、一方で凝集エネルギー密度 (e_{coh})の上昇とともに拡散係数 ($D^{0.6MPa}$)は低下する傾向となるとわかった。評価したポリマーの水素透過は拡散挙動で支配されていることを示すとともに、ポリマーの凝集性が水素透過・水素拡散を制御するというを示している。後述の第4章で高次構造の観点から上記挙動について解説する。

Table 2.5 Permeability, diffusion, and solubility of six polymers for H₂

| Parameter | Permeability | Diffuison | Solubility |
|-----------|--|------------------------|---|
| Symbol | $P^{0.6MPa}$ | $D^{0.6MPa}$ | $S^{0.6MPa}$ |
| Unit | $\frac{\text{cm}^3(\text{STP}) \cdot \text{cm}}{(\text{cm}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{cmHg})}$ | cm^2/s | $\text{cc}/\text{cc} \cdot \text{cmHg}$ |
| EPDM | 5.00E-09 | 1.89E-05 | 2.60E-04 |
| LDPE | 9.12E-10 | 3.55E-06 | 2.57E-04 |
| HDPE | 4.34E-10 | 2.48E-06 | 1.75E-04 |
| PA12 | 2.60E-10 | 1.10E-06 | 2.37E-04 |
| PA11 | 2.10E-10 | 9.27E-07 | 2.26E-04 |
| PA6 | 4.36E-11 | 2.50E-07 | 1.74E-04 |

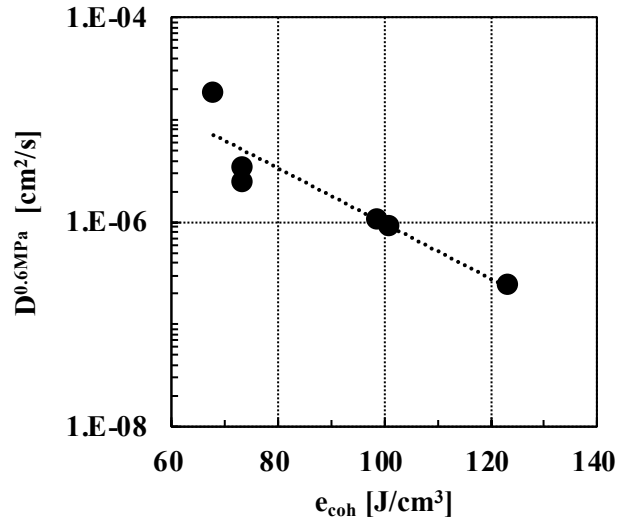


Figure 2.5 Relationship of cohesive energy density (e_{coh}) with diffusion coefficient ($D^{0.6MPa}$) of EPDM, LDPE, HDPE, PA12, PA11 and PA6 for H₂

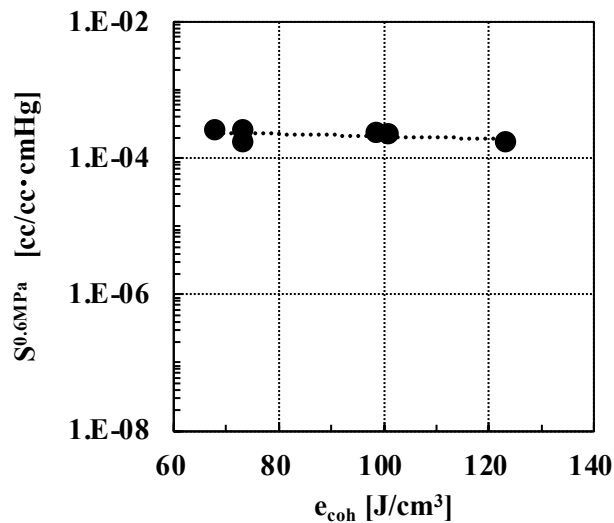


Figure 2.6 Relationship of cohesive energy density (e_{coh}) with solubility coefficient ($S^{0.6MPa}$) of EPDM, LDPE, HDPE, PA12, PA11 and PA6 for H₂

2.3.3 Permachor 値と水素透過係数との関係

次に、Salame のガス透過予測法で使用される Permachor 値 [7] とガス透過係数との関係について検証を行なった。

Salame は、ガス透過性のポリマー間およびガス間の差異は、ポリマーを透過するガス分子サイズとポリマーの凝集性・自由体積・結晶性が密接に関わると考え、ポリマーの分子構造・凝集エネルギー・自由体積に由来するパラメーター (π) によりガス透過性を予測する手法を提案した。Salame は、ポリマーの化学構造成分の凝集エネルギーと自由体積から由来する Permachor パラメーター (π_a) と結晶化度 (χ_c) から Permachor 値 (π) を導出し、Permachor 値 (π) と 25°C ガス透過係数に正の相関がある為、Permachor 値 (π) からガス透過性を予測することが出来ると述べている。

2.3.3 では、検討したポリマーの凝集性・自由体積・結晶性が関与する Permachor 値 (π) を導出の上、水素・酸素・窒素の 3 種のガスを使用した 30°C ガス透過試験を行う事で、Permachor 値 (π) とガス透過係数との間の相関性有無を検証した。

Permachor 値 (π) の計算方法は、Salame の論文に従い、ポリマーの繰返し単位の化学構造において、Table 2.6 に示す各構成成分の繰返し単位におけるユ

ニット数 (n)、ポリマー単位構造中の主鎖・側鎖のセグメント毎の値 (π_i) を用い、式 (2-9) により非晶状態の Permachor 値 (π_a) を導出、さらに式 (2-9) に結晶化度の概念を加え、式 (2-10) の通り、 π 増加を加味した。

Table 2.6 n value, π_i value of each component

| Group | n | π_i | Group | n | π_i |
|--|---|---------|--|---|---------|
| -(Si(CH ₃) ₂)- | 1 | -146 | -(C ₆ H ₂ (CH ₃) ₂)- | 1 | -74 |
| -(CH ₂)- | 1 | 15 | -(O)- ether | 1 | 70 |
| -(CHCH ₃)- | 1 | 0 | -(COO)- ester | 1 | 102 |
| -(C(CH ₃) ₂)- | 1 | -50 | -(OCOO)- | 1 | 24 |
| -(CH=CH)- | 1 | -12 | -(CONH)- | 1 | 309 |
| -(C ₆ H ₄)- | 1 | 60 | Cyclohexyl | 1 | -54 |

$$\pi_a = \sum (\pi_i/n) \quad (2-9)$$

$$\pi = \pi_a - 18 \ln(1 - \chi_c) \quad (2-10)$$

Table 2.7 に Permachor 値 (π) の算出結果を示す。Permachor 値 (π) は、EPDM < LDPE < HDPE < PA12 < PA11 < PA6 の順番で上昇した。非晶性の EPDM は最も値が小さく、ポリオレフィン系のポリエチレン、水素結合性のアミド構造を有するポリアミドの順に上昇する結果であった。

Table 2.7 Permachor value of each material

| Parameter | Permachor (Amorphous) | Heat fusion | Heat fusion 100% Crystal | Degree of crystallinity | Permachor |
|-----------|-----------------------|-------------|--------------------------|-------------------------|-----------|
| Symbol | π_a | ΔH | ΔH^0 | χ_c | π |
| Unit | - | J/g | J/g | - | - |
| EPDM | 11.3 | 0 | 0 | 0.000 | 11.3 |
| LDPE | 15.0 | 140.6 | 288 | 0.488 | 27.1 |
| HDPE | 15.0 | 197.7 | 288 | 0.686 | 35.9 |
| PA12 | 39.5 | 55.9 | 209 | 0.267 | 45.1 |
| PA11 | 41.7 | 40.9 | 189 | 0.216 | 46.1 |
| PA6 | 64.0 | 77.1 | 188 | 0.410 | 73.5 |

Figure 2.7 に、水素・酸素・窒素の 3 種の気体を使用した時の Permachor 値 (π) とガス透過係数との関係を示す。

その結果、Permachor 値 (π) は EPDM < LDPE < HDPE < PA12 < PA11 < PA6 の順に上昇する一方で、ガス透過係数 ($P^{0.6MPa}$) が低下する現象が確認され、試験片のガス透過係数 ($P^{0.6MPa}$) はポリマーの凝集性・自由体積・結晶性が大きく関与する可能性が示された。また、ガスによる透過性の序列は、窒素 < 酸素 < 水素の順に上昇するが、これはガス間の平均分子直径 (Lennard-Jones の力定数より示される直径) の差異 (窒素 0.368nm, 酸素 0.343nm, 水素 0.297nm) によるものと考え、3 種のガスのポリマー透過性序列はあくまでも Permachor 値に従う事が示された。

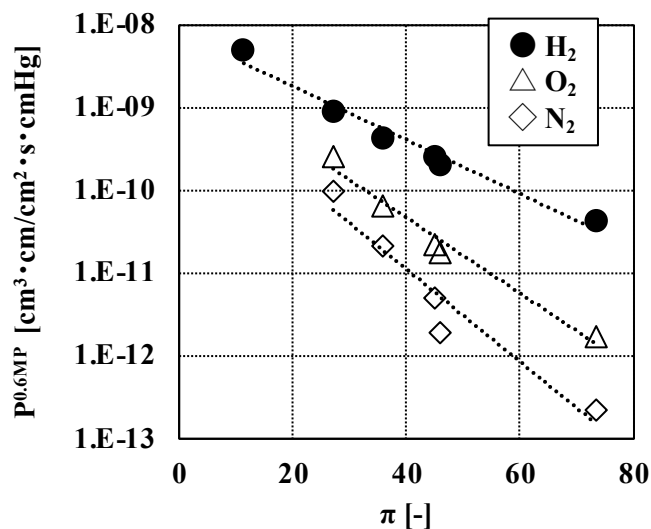


Figure 2.7 Relationship of Permachor value (π) with gas permeability ($P^{0.6MPa}$)

2.3.4 結晶化度と水素透過係数・水素拡散係数との関係

第 1 章で述べた通り、高次構造の観点からのガス透過係数の説明に関する論文として、Michael ら[22]は、0.0006 および 0.1MPa でのポリエチレンの結晶化度とガス透過性の相関関係が報告している。また、Wang ら[23]は低密度ポリエチレン (LDPE) や高密度ポリエチレン (HDPE) など、重合方法に由来する分岐鎖構造に応じて密度が異なる市販のポリエチレンには、いくつかの仕様の材料が市販されており、それぞれのポリエチレンの密度の相違は、非晶領域に比べ密度が大

大きい結晶領域の重量分率である結晶化度に由来し、結晶化度が小さく、結果的に密度が小さい LDPE の気体透過係数は HDPE のそれを約 1 桁上回ると報告している。

Michael ら[22]や Wang[23]の知見を参考に、今回得られたデータから試験片の結晶化度 (χ_c) とガス透過係数 ($P^{0.6MPa}$) との相関について検証を行なった。

Figure 2.8 に試験片の結晶化度 (χ_c) とガス透過係数 ($P^{0.6MPa}$) との関係を示す。相関係数 (R^2) の値を見ると、水素は正の相関 ($0.4 \leq R^2 \leq 0.7$) が見られるが、酸素・窒素はほとんど相関が無い ($-0.2 \leq R^2 \leq 0.2$)。

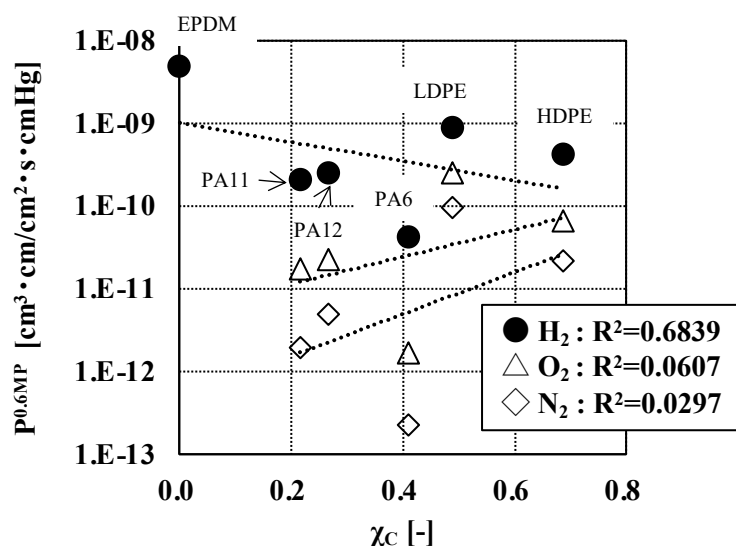


Figure 2.8 Relationship of the degree of crystallinity (χ_c) with gas permeability ($P^{0.6MPa}$)

一方で、Figure 2.8 の試験片をポリエチレン系 (EPDM, LDPE, HDPE) とポリアミド系 (EPDM, PA12, PA11, PA6) の 2 つに層別して整理した場合、Figure 2.9 のようにポリエチレン系で層別するといずれのガスにおいても強い正の相関 ($0.7 \leq R^2 \leq 1.0$) が見られるが、Figure 2.10 のようにポリアミド系で層別すると、ポリエチレン系と比較すると、水素は相関性が維持されるが、酸素・窒素は相関性が弱くなる。

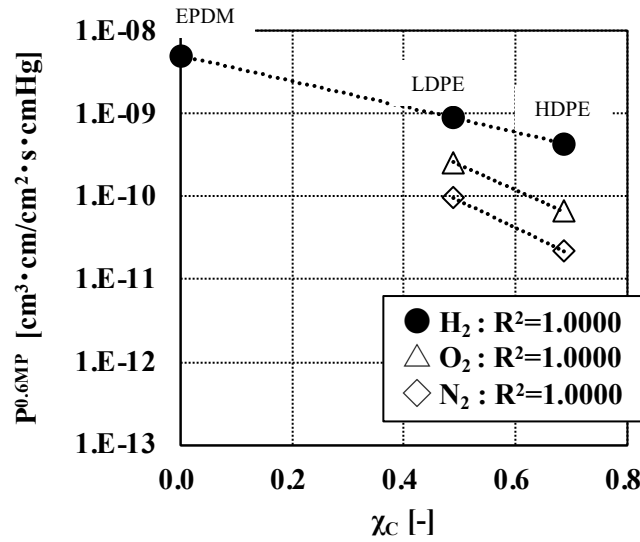


Figure 2.9 Relationship of the degree of crystallinity (χ_c) with gas permeability ($P^{0.6MPa}$) in polyethylene

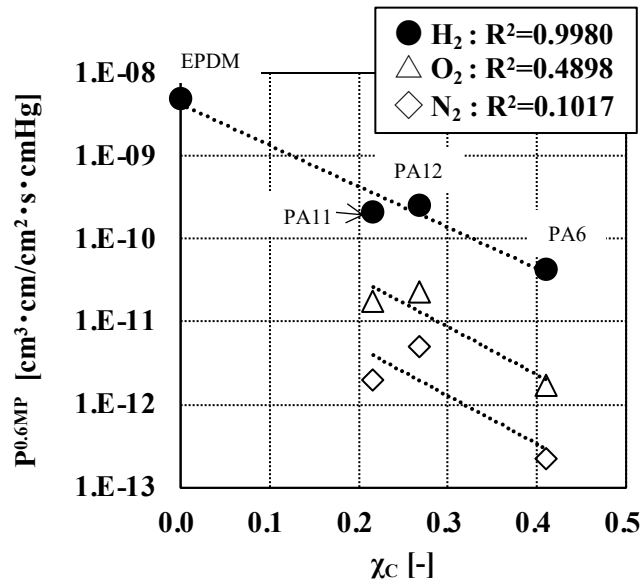


Figure 2.10 Relationship of the degree of crystallinity (χ_c) with gas permeability ($P^{0.6MPa}$) in polyamide

2.4 従来手法の水素透過推算に関する課題と本研究テーマの意義

上述の通り、水素透過係数とポリマーの凝集エネルギー密度、Permachor 値、ポリオレフィンとポリアミドとを層別した場合の結晶化度との間で相関性は見られた。

しかしながら、上記のデータ整理の仕方の場合、結晶性高分子の高次構造を考慮した水素透過挙動の理解には至らず、高圧水素環境での高次構造が受ける透過性への影響まで明確に出来ない点に課題がある。結果として、正確な水素透過係数の推算は困難になるといえる。

本研究の意義は、Type 4 タンクや水素充填ホースの安全性を向上させ、FCEV や HRS の普及に貢献するために、高圧水素環境での水素透過係数の推算手法を構築することである。第 3 章以降で、高圧水素による高次構造への影響と透過挙動の変化を明らかにし、新たな透過モデルを提案する。

2.5 結論

本章では、現在産業界で使用されている高分子材料のガス透過予測法について、水素機器 (Type 4 タンク、水素充填ホース等) の内層材料として使用されるポリエチレンやポリアミドについてガス透過試験を実施し、予測法の妥当性の検証を行なった。結果、水素透過係数とポリマーの凝集エネルギー密度、Permachor 値、ポリオレフィンとポリアミドとを層別した場合の結晶化度と相関が確認できた。一方で、上記の水素透過係数と相関するパラメータに基づくガス透過係数の予測法は、試験片の高分子材料が結晶性高分子である場合、結晶化度や結晶子のサイズなど、試験片の高次構造が考慮されていない。このため、高圧水素環境で試験体の高次構造の変化がガス透過性に及ぼす影響が明らかでないことから、試験片である高分子材料の高次構造を考慮したガス透過モデルの構築が課題であることを明示した。

2.6 引用文献

- [1] V.T. Stannett, M. Szwarc, The permeability of polymer films to gases. A simple relation, *J. Membr. Sci.* 1955;16:89–91.
- [2] C.E. Rogers, Studies of the gas and vapor permeability of plastic films and coated papers, Part II: some factors affecting the permeability constant, *Tapp* 1956;39:741–747.
- [3] W.M. Lee, Selection of barrier materials from molecular structure, *Polym. Eng. Sci.* 1980;20:65.

- [4] H. Fujita, Diffusion in polymer-diluent systems, *Fortschr. Hochpolym. Forsch.* 1964;3:1–74.
- [5] H. Fujita, Organic vapors above the glass transition temperature, in: J. Crank, G.S. Park (Eds.), *Diffusion in Polymers*, Academic press, New York, 1968:75–105.
- [6] D.R. Paul, Gas transport in homogeneous multi component polymers, *J. Membr. Sci.* 1984;18:75–86.
- [7] M. Salame, Prediction of gas barrier properties of high polymers, *Polym. Eng. Sci.* 1986;26:1543-1546.
- [8] V. Teplaykov, P. Meares, Correlation aspects of the selective gas permeability of polymeric materials and membranes, *Gas Sep. Purif.* 1990;4:66-74.
- [9] J. Becerano, *Prediction of Polymer Properties*, 3rd ed, Marcel Decker, New York, USA, 1996.
- [10] L. Jia, J. Xu, A simple method for prediction of gas permeability of polymers from their Molecular structure, *Polym. J.* 1991;23:417.
- [11] M. Wessling, M.H.V. Mulder, A. Bos, M. van der Linden, M. Bos, W.E. van der Linden, Modelling the permeability of Polymers: a neural network approach, *J. Membr. Sci.* 1994;86:193-198.
- [12] G.S. Patil, M. Bora, N.N. Dutta, Empirical correlations for prediction of permeability of gases/liquids through polymers, *J. Membr. Sci.* 1995;101:145-152.
- [13] J.Y. Park, D.R. Paul, Correlation and prediction of gas permeability in glassy polymer membrane materials via a modified free volume based group contribution method, *J. Membr. Sci.* 1997;125:23-39.
- [14] Y. Yampolskii, S. Shishatskii, A. Alentiev, K. Loza, Group contribution method for transport property predictions of glassy polymers: focus on polyimides and poly-norbornenes, *J. Membr. Sci.* 1998;149:203-220.
- [15] A.Y. Alentiev, K.A. Loza, Y.P. Yampolskii, Development of the methods for prediction of gas permeation parameters of glassy polymers:

- polyimides as alternating copolymers, *J. Membr. Sci.* 2000;167:91–106.
- [16] O. Boldyrev, I. Beckman, V. Teplyakov, Prediction of gas permeability of polymer membrane materials using an improved empirical statistical method, *Desalination* 2006;200:40–41.
- [17] R. F. Fedors: *Polym. Eng. Sci.*,1974;14[2]:147-154.
- [18] P. Verma, A. Kumar, S. S. Chauhan, M. Verma, R. S.Malik, V. Choundhary, Industrially viable technique for the preparation of HDPE/fly ash composites at high loading: Thermal, mechanical, and rheological interpretations, *Journal of Applied Polymer Science* 2018;10:45995.
- [19] G. Liao, Z. Li, Y. Cheng, D. Xu, D. Zhu, S. Jiang, Properties of oriented carbon fiber/polyamide 12 composite parts fabricated by fused deposition modeling, *Materials and Design* 2017;139:283–292.
- [20] D. A.Ruehle, C. Perbix, M. Castañeda, J. R. Dorgan, V. Mittal, P. Halley, D. Martin, Blends of biorenewable polyamide-11 and polyamide-6,10, *Polymer* 2013;54:6961–6970.
- [21] C. Millot, L. A. Fillot, O. Lame, P. Sotta, R. Seguela, Assessment of polyamide-6 crystallinity by DSC, *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry* 2015;122:307–314.
- [22] A. S. Michaels, and H. J. Bixler, Solubility of gases in polyethylene, *J. Polym. Sci.*,50:413.
- [23] Y. Wang, A. J. Easteal, and X. Dong Chen, Ethylene and Oxygen Permeability Through Polyethylene Packaging Films, *Packag. Technol. Sci.* 1998;11:169–178.

第 3 章 自由体積と水素透過係数との関係考察

3.1 緒言

3.1.1 本章の位置付け

第 2 章では、産業界で使用されることの多いガス透過予測法について、Type 4 タンクや水素充填ホースの内層材料として使用されるポリエチレンやポリアミドを適用し、妥当性の検証を行なった。結果、定性的な観点で、水素透過係数とポリマーの凝集エネルギー密度、Permachor 値、ポリオレフィンとポリアミドとを層別した場合の結晶化度との間で相関性が見られた。

一方で、上記のガス透過性予測法を適用した場合、結晶性高分子の高次構造を考慮した水素透過挙動の理解には至らず、高圧水素環境での高次構造が受ける透過性への影響まで明確に出来ない点が課題である。結果として、正確な水素透過係数の推算は困難になる。その課題解決の方法として第 1 章にて示した「自由体積理論」と「迷路効果」の概念を取り入れ、結晶性高分子の高次構造による水素透過メカニズムへの影響を追求する。

第 3 章では、「自由体積理論」に焦点を当て、水素透過メカニズムを考察する。

3.1.2 自由体積理論

自由体積とは、ポリマーの全体の体積から、ポリマー鎖が占有する体積を差し引いた空間の体積を指す。Figure 3.1 に示すように自由体積は、ミクロブラウン運動として知られるポリマーセグメントの熱振動によって生成される。

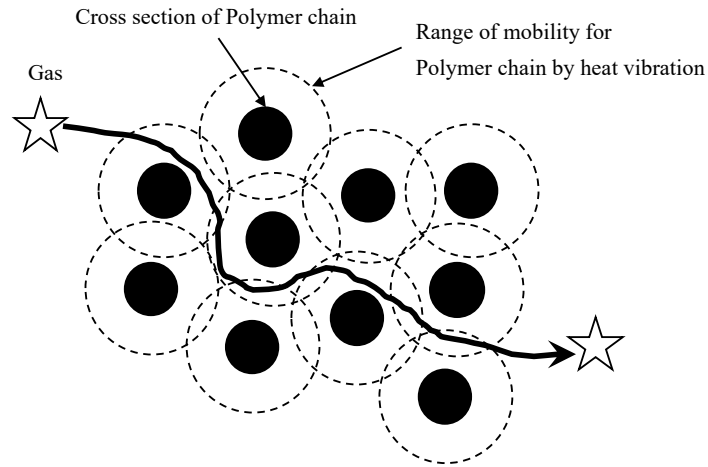


Figure 3.1 Free volume made of micro-brownian motion of polymer chain

式 (3-1) で、自由体積 (v_F) は、ポリマーの比容積 (v) とポリマー分子のファンデルワールス体積 (v_0) の差である。

$$v_F = v - v_0 \quad (3-1)$$

ファンデルワールス体積 (v_0) は、Bondi の原子グループ寄与法[1]を使用して推算される。自由体積分率 (FFV) は、式 (3-2) に示すように、比容積 (v) に対する自由体積 (v_F) の比率として定義される。

$$FFV = \frac{v_F}{v} = \frac{(v - v_0)}{v} \quad (3-2)$$

ポリマーの拡散係数 (D) は、ポリマー内の占有されていない自由体積と溶解性ガス分子のサイズとの関係によって決まる。

Fujita [2]は、 FFV と拡散係数 (D) の関係に基づいて式 (3-3) を提案した。

$$D = A_d RT \exp\left(-\frac{B_d}{FFV}\right) \quad (3-3)$$

ここで、 R は気体定数、 T は温度、 A_d と B_d はガス分子の形状とサイズに関連する定数である。自由体積分率が大きくなると拡散係数が大きくなることを説明した。

Fujita [2,3]の自由体積理論は、多くの著者により拡散係数との関与から透過係数、溶解度係数との関与まで考え方が拡張されている。ガス透過係数(P)について、Park and Paul [4]、Kaneshashi [5]、Aguilar-Vega [6]、Aitkenetal [7]、およびMcHattie [8]は、式(3-4)の通り、ガラス状態のポリマーの自由体積とガス透過係数との関係を次の関数としても記述されると報告している。彼らは、結晶性高分子に限らず、非晶性高分子についてもガラス状態のポリマーについて、ガス透過性を説明した。なお、この関数はヘリウム[4,6,7]、水素[4,6,7]、二酸化炭素[4-7]、メタン[4-7]、窒素[4-7]の5種類のガスについて適用されている。

$$P = RTA_p \exp(-B_p/FFV) \quad (3-4)$$

ここで、 A_p と B_p は、温度とガス分子の形状とサイズに依存する定数である。

3.1.3 自由体積測定における従来手法

比容積に対する自由体積の比率である FFV は、ポリマーの多くの物性(熱膨張、粘弾性・ガラス転移、力学物性など)に相関すると言われているが、文献[2-8]の通り、ガス拡散係数とガス透過係数も含まれる。しかし、自由体積は、多くの場合、理論により定義される概念的なものであり、理論によって定義が異なる。自由体積自身は直接実測することが不可能であり、その研究領域を困難にしている。分子運動による自由体積のサイズは、0.1~1nm程度と極めて小さく、その寿命は 10^{-13} ~ 10^{-6} sと極めて短い[9]。自由体積の測定は、マクロ的な視点でガラス転移温度(T_g)以上の比容積と T_g 以下の比容積の差から間接的に求める方法が一般的とされる。また、蛍光スペクトル法[10]、フォトクロミックラベリング法[11,12]、光異性化法[13]は、試料そのものを加工した上で、プローブを用いながら自由体積を求める方法であるが、ガス透過において重要な自由体積のサイズや分布までは明示することは困難である。

3.1.4 陽電子消滅寿命測定法

自由体積のサイズ・分布を非破壊・非接触で測定する方法として、陽電子消滅寿命測定法が知られている。

陽電子 (e^+) は電子 (e^-) の反粒子であり、放射性同位元素の β^+ 崩壊や加速器などによる高エネルギー光子からの電子・陽電子対生成から得られる。陽電子は電子と同じ質量を持ち、電子に衝突すると直接対消滅する。物質に入射された陽電子は、正電荷を持つことからイオン核から反発力を受け、空孔型格子欠陥に捕獲されやすい。そのため、原子空孔、欠陥、界面、表面に集まりやすく、これらの情報を得ることが可能である。低エネルギーの電子と陽電子が衝突すると対消滅が起こり、種々の保存則を満たしながら、 γ 線に変換される。陽電子消滅法は主にガンマ線を検出して物質の性質を調べようとする実験手法である。つまり、ガンマ線が消滅した陽電子-電子対の運動量、陽電子寿命、ポジトロニウム形成およびスピンについての情報を与えてくれる。ポジトロニウムとは、陽電子が電子と結合して水素原子類似の束縛状態を形成したものである。

高分子などの絶縁体中では、陽電子がこのポジトロニウムを形成した後、空孔壁面の電子と対消滅する。通常、陽電子と電子のスピンが互いに反平行のペアポジトロニウム (p -Ps) と平行スピンのオルトポジトロニウム (o -PS) が 1:3 の割合で生成し、固有寿命は 125ps, 142ns である。ただし、 o -PS 中の陽電子がシュウウイの原子・分子に束縛されている逆スピンの電子と消滅するため、ポリマー中では数 ns まで短くなる。 o -Ps は物質中の微細空孔内で生成しやすく、その平均寿命が空孔サイズに応じて変化するため、物質中のナノサイズの空穴やポリマーの自由体積を調べるプローブとして利用できる。このように陽電子消滅寿命測定法は空孔に関する直接的な情報が得られる点に特徴がある。さらに、非破壊検査手段であることも特徴の一つである[9]。

陽電子消滅寿命測定法から導いた自由体積とポリマーのガス透過性との関係についての研究例はいくつか存在する。Jean ら[14]はポリカーボネートやビスフェノール A 等のフェノール系樹脂について陽電子消滅寿命測定法にて自由体積を導き、二酸化炭素と酸素の透過係数・拡散係数との相関性を調査し、ポリマーの自由体積はガス透過性・拡散性の支配因子であると結論付けている。Wang ら[15]は、ポリウレタンフィルムについて陽電子消滅寿命測定法を適用し、

自由体積を導出し、二酸化炭素の透過係数との相関を調査、Jeanらと同様の知見を導いている。陽電子消滅寿命測定法から導いた自由体積とポリマーのガス透過性との関係についての他の研究例として文献[16][17][18][19]などがある。

本章では、Type 4 タンクや水素充填ホースの内層樹脂として使用されるポリエチレンやポリアミド等の結晶性高分子について、陽電子消滅寿命測定法から導いた自由体積とガス透過性との関係を明らかにし、水素透過メカニズムを考察した。

3.2 実験

3.2.1 試験片作成

結晶性高分子として低密度ポリエチレン(LDPE、UR951、日本ポリエチレン)、高密度ポリエチレン(HDPE、HB111R、日本ポリエチレン)、ポリアミド 12(PA12、AESN TL、アルケマ)、ポリアミド 11(PA11、BESN OTL、アルケマ)、ポリアミド 610(PA610、CM2001、東レ)、ポリアミド 6(PA6、CM1041LO、東レ)、ポリアミド 66(PA66、CM3001-N、東レ)を使用した。各材料をステンレス型に入れ、東洋工業製 40 トン熱プレス機を用いた圧縮成形により厚さ 300 μm の試験片を得た。

3.2.2 ガス透過測定

ガス透過測定は、水素、窒素、酸素の 3 種類のガスについて検討した。測定方法については 2.2.3 項に詳述した差圧ガス透過試験機(GTR-31A、GTR Tech)を使用して 3.2.1 で得た厚さ 300 μm の試験片にそれぞれ 0.6 MPa の水素(99.999%以上、鈴木商館)、酸素(99.999%以上、鈴木商館)、窒素(99.999%以上、鈴木商館)を印加し、試験片反対面に透過したガス量の経時変化を測定することにより得られた積分型透過曲線から定常状態における透過速度を求め、式(3-1)にてガス透過係数($P^{0.6\text{MPa}}$)を導出した。

また、透過開始までの遅延時間(θ_{time})は、水素が定常状態に達したときの積分透過曲線の線形部分を時間軸に外挿することによって決定し、試験片厚さを用いて式(3-2)にてガス拡散係数($D^{0.6\text{MPa}}$)を導出した。

溶解度係数($S^{0.6\text{MPa}}$)は、式(3-3)の通り透過係数を拡散係数で除して算出した。

なお、 Q は透過性ガスの量 (μL)、 l は試験片の厚さ、 Δp は試験片表面および裏面に印加されたガス圧力の差圧、 A_{per} は透過面積、 t は時間、 l は試験片の厚さ、 θ_{time} は遅延時間を示す。

$$p^{0.6MPa} = \frac{(Q \times l)}{(\Delta p \times A_{per} \times t)} \quad (3-1)$$

$$D^{0.6MPa} = \frac{l^2}{6\theta_{time}} \quad (3-2)$$

$$S^{0.6MPa} = p^{0.6MPa} / D^{0.6MPa} \quad (3-3)$$

3.2.3 陽電子消滅寿命測定

測定は、陽電子線源が ^{22}Na ベースの陽電子ビーム、 γ 線検出器が BaF2 製シンチレーター光電子増倍管を装着した陽電子ビーム発生装置 (PALS-200A、フジ・インバック製) を用いた。試料を 15 mm×15 mm 角の Si ウェハに貼り付け、チャンバーに投入し、室温真空脱気した。その後、装置定数 241~246 ps および 24.55ps/ch と設定し、試験片に陽電子をビーム強度 5eV で照射した。測定深さはおおよそ 0~1.5 μm 付近と推定される。

陽電子が試料に入射してから消滅するまでの時間 (数百 ps~数十 ns オーダー) を測定し、その消滅寿命から約 0.1~10 nm の空孔の大きさ、数濃度、さらには大きさの分布に関する情報を非破壊的に評価した。

3.3 結果と考察

3.3.1 ガス透過測定

今回検討した試験片の透過係数、拡散係数、溶解度係数の数値をそれぞれ Table 3.1, 3.2, 3.3 に、棒グラフを Figure 3.2, 3.3, 3.4 に示す。

材料種の観点から、水素・酸素・窒素のいずれのガスに対しても、PA66 < PA6 < PA610 < PA11 < PA12 < HDPE の順番で透過係数、拡散係数が上昇した。また、溶解度係数については、酸素・窒素において PA66 < PA6 < PA610 < PA11

< PA12 < HDPE の順序であったが、水素において材料種に依らず、概ね同様の値を示した。水素の場合は、酸素・窒素とは異なり、材料種によらず表面近傍の溶解性は高いといことが考えられる。

材料種による傾向をさらに細かく見ていくと、オレフィン系のポリエチレン、水素結合性構造を有するポリアミドの順にガスの透過・拡散を妨げ、またポリアミドのメチレン基が短くなるに従いガスの透過・拡散を妨げることを確認した。

一方で、ガスの種類による透過性の序列は、窒素 < 酸素 < 水素の順に上昇するが、これは気体間の平均分子直径 (Lennard-Jones の力定数より示される直径) の差異 (窒素 0.368nm, 酸素 0.343nm, 水素 0.297nm) によるものと考えられる。

Table 3.1 Permeability coefficient ($P^{0.6MPa}$) of six polymers

| Parameter | Permeability coefficient | | |
|-----------|--|----------------|----------------|
| Symbol | $P^{0.6MPa}$ | | |
| Unit | $\text{cm}^3 \cdot \text{cm}/\text{cm}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{cmHg}$ | | |
| Gas | H ₂ | O ₂ | N ₂ |
| HDPE | 4.34E-10 | 6.63E-11 | 2.19E-11 |
| PA12 | 2.60E-10 | 2.28E-11 | 5.04E-12 |
| PA11 | 2.10E-10 | 1.77E-11 | 1.97E-12 |
| PA610 | 5.54E-11 | 7.66E-12 | 6.13E-13 |
| PA6 | 4.36E-11 | 1.73E-12 | 2.26E-13 |
| PA66 | 2.71E-11 | 1.11E-12 | 1.89E-13 |

Table 3.2 Diffusion coefficient ($D^{0.6MPa}$) of six polymers

| Parameter | Diffusion coefficient | | |
|-----------|------------------------|----------------|----------------|
| Symbol | $D^{0.6MPa}$ | | |
| Unit | cm^2/s | | |
| Gas | H ₂ | O ₂ | N ₂ |
| HDPE | 2.48E-06 | 1.20E-07 | 7.52E-08 |
| PA12 | 1.10E-06 | 7.33E-08 | 3.06E-08 |
| PA11 | 9.27E-07 | 5.56E-08 | 2.38E-08 |
| PA610 | 2.60E-07 | 3.22E-08 | 1.11E-08 |
| PA6 | 2.50E-07 | 1.33E-08 | 9.62E-09 |
| PA66 | 1.43E-07 | 9.41E-09 | 7.89E-09 |

Table 3.3 Solubility coefficient ($S^{0.6MPa}$) of six polymers

| Parameter | Solubility coefficient | | |
|-----------|------------------------|----------------|----------------|
| Symbol | $S^{0.6MPa}$ | | |
| Unit | cc/cc · cmHg | | |
| Gas | H ₂ | O ₂ | N ₂ |
| HDPE | 1.75E-04 | 5.53E-04 | 2.91E-04 |
| PA12 | 2.37E-04 | 3.11E-04 | 1.65E-04 |
| PA11 | 2.26E-04 | 3.18E-04 | 8.29E-05 |
| PA610 | 2.13E-04 | 2.18E-04 | 6.66E-05 |
| PA6 | 1.74E-04 | 1.30E-04 | 2.35E-05 |
| PA66 | 1.90E-04 | 9.18E-05 | 1.67E-05 |

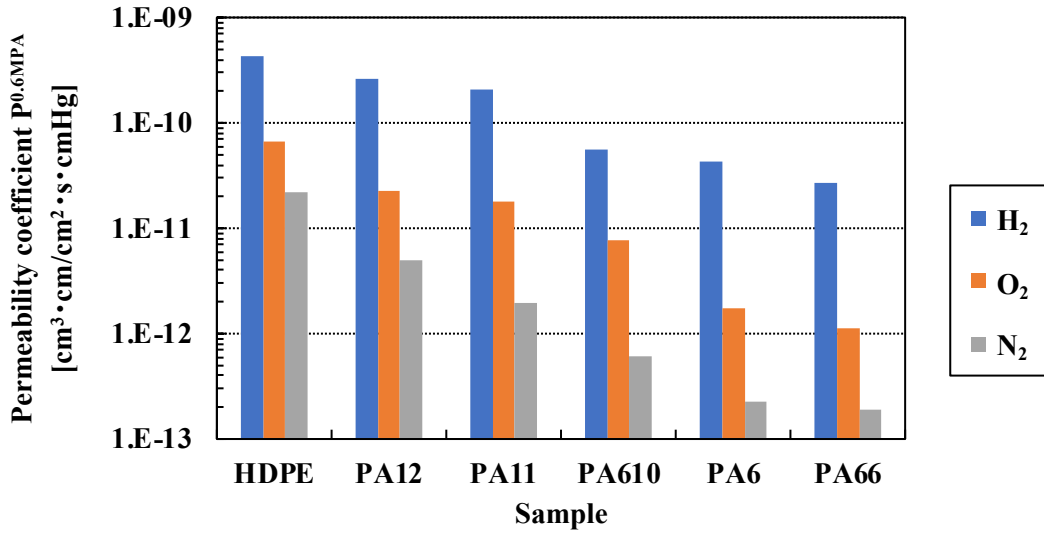


Figure 3.2 Hydrogen, oxygen, and nitrogen permeability coefficients of each sample

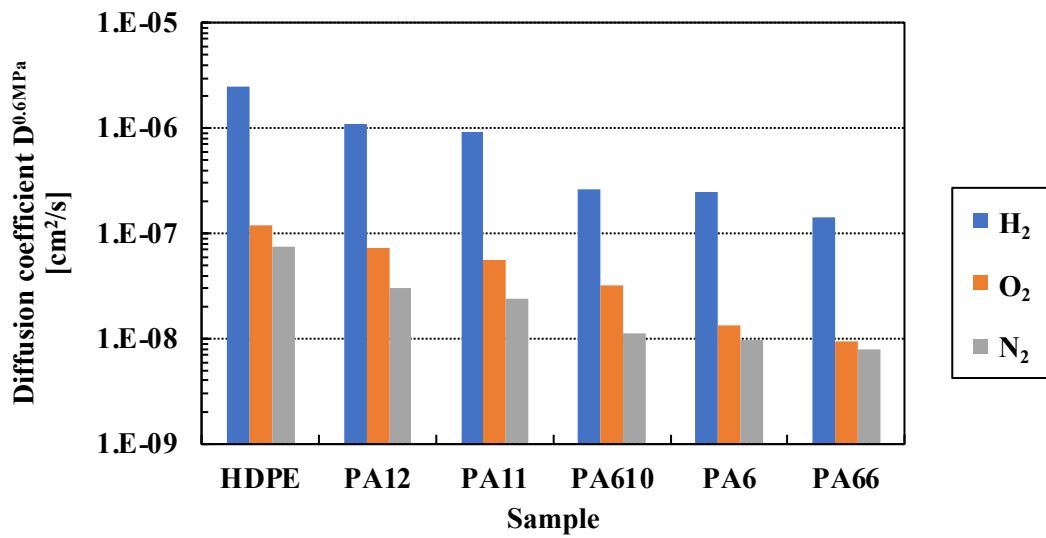


Figure 3.3 Hydrogen, oxygen, and nitrogen diffusion coefficients of each sample

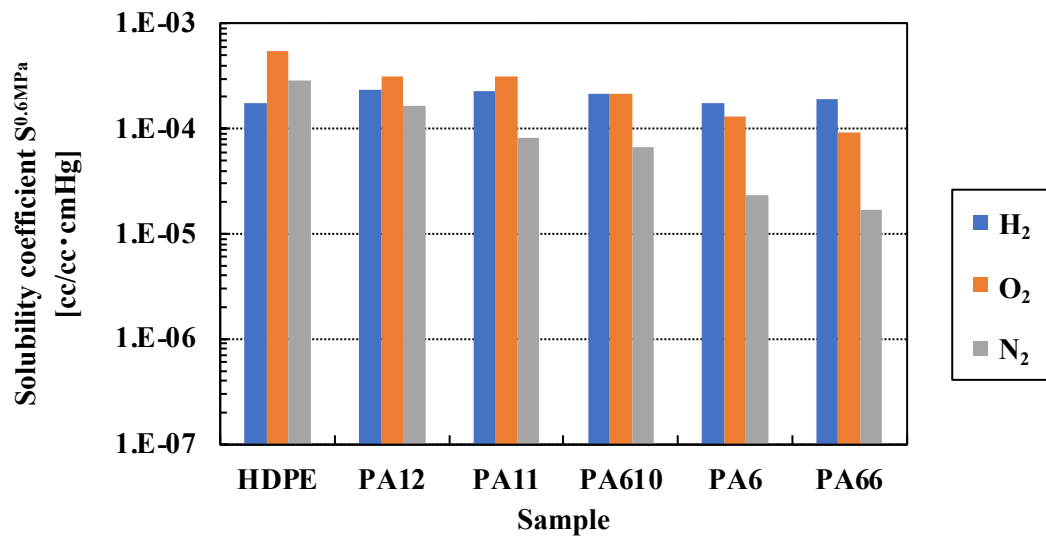


Figure 3.4 Hydrogen, oxygen, and nitrogen solubility coefficients of each sample

3.3.2 陽電子消滅寿命測定による自由体積の特定

各試験片の陽電子消滅寿命曲線を Figure 3.5 に示す。

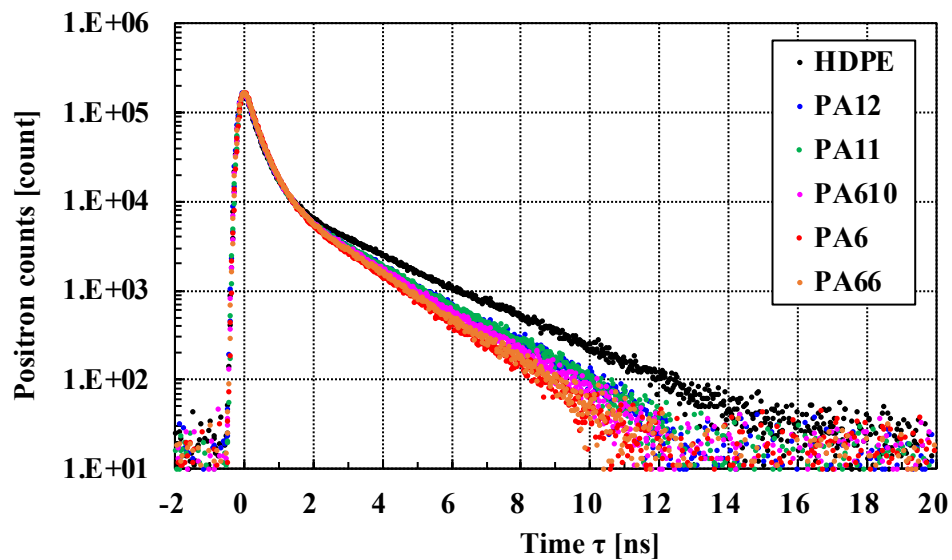


Figure 3.5 Positron annihilation lifetime curve of each sample

得られた陽電子消滅寿命曲線を用いて、Figure 3.6 の非線形最小二乗プログラム POSITRONFIT の 3 成分解析法にて、平均自由体積半径を求めた。サブ nm オーダーの自由体積を捉えている第 3 成分の解析結果を Table 3.4 にまとめた。

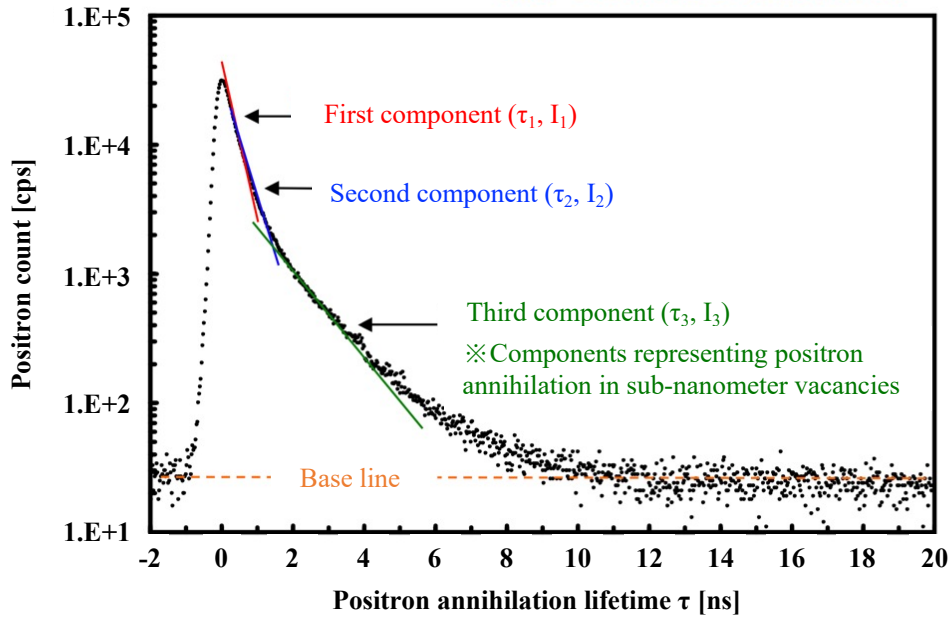


Figure 3.6 Method of analysis of positron annihilation life curve
(This graph is an analysis example)

Table 3.4 Analysis result of the third component
in the positron annihilation lifetime curve

| Parameter | Average lifetime | Average free volume radius | Average free volume | Reciprocal of average free volume | Relative intensity | Product of V_3 and I_3 |
|-----------|------------------|----------------------------|---------------------|-----------------------------------|--------------------|----------------------------|
| Symbol | τ_3 | R_3 | v_F | $1/v_F$ | I_3 | $V \times I_3$ |
| Unit | ns | nm | nm^3 | nm^{-3} | % | $\text{nm}^3\%$ |
| HDPE | 2.42 | 0.32 | 0.14 | 7.1 | 28.7 | 3.99 |
| PA12 | 1.98 | 0.28 | 0.10 | 10.0 | 25.6 | 2.46 |
| PA11 | 1.99 | 0.29 | 0.10 | 10.0 | 25.8 | 2.50 |
| PA610 | 1.84 | 0.27 | 0.08 | 12.0 | 25.5 | 2.12 |
| PA6 | 1.65 | 0.25 | 0.07 | 14.3 | 25.1 | 1.66 |
| PA66 | 1.70 | 0.26 | 0.07 | 14.3 | 25.8 | 1.81 |

τ_3 は第 3 成分の平均寿命 (測定値) で、寿命が長いほど自由体積が大きい関係にある。 R_3 は平均自由体積半径で、 τ_3 との関係を示す半経験式に基づく計算値である。 v_F は自由体積で、平均自由体積半径 (R_3) を使って球形近似して求めた体積である。 I_3 は第 3 成分の相対強度 (測定値) で、自由体積の相対的な数

濃度に相当する。ただし、同一の化学構造を有する一連の試料間での相対比較に留まる。 $v_F \times I_3$ は第 3 成分の全自由体積量に相当する値であるが、 I_3 が相対値であるため、絶対値は無意味であり、同一の化学構造を有する一連の試料間での相対比較に留まる。

さらに、逆ラプラス変換法に基づく分布解析プログラム CONTIN を用いて算出した各試料の自由体積半径分布曲線を Figure 3.7 に示す。

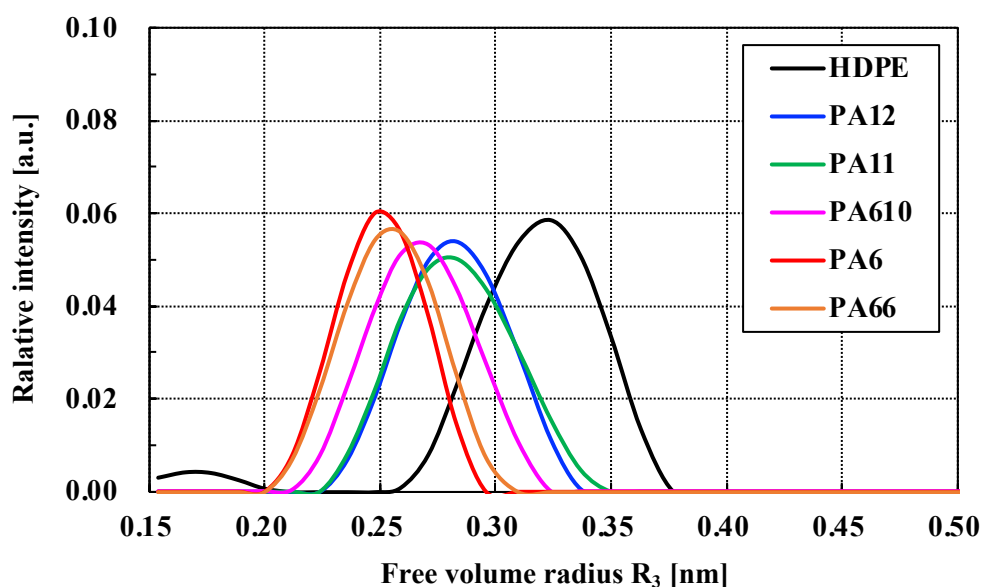


Figure 3.7 Free volume distribution using a distribution analysis program based on the inverse Laplace transformation method

Figure 3.7 のピーク半径と Table 3.4 の平均半径 R_3 は概ね一致していることから、陽電子消滅寿命曲線に対して妥当な自由体積サイズ解析ができていると判断でき、各試料の平均自由体積半径 R_3 および自由体積 v_F は、 $PA6 < PA66 < PA610 < PA11 < PA12 < HDPE$ の大小関係と結論付けた。

3.3.3 ガス透過係数と自由体積との関係

Figure 3.8 に、自由体積の逆数 ($1/v_F$) とガス透過係数 ($P^{0.6MPa}$) との関係を示す。試験片の自由体積が小さくなるほど、水素、酸素、窒素の透過挙動が抑制することがわかる。

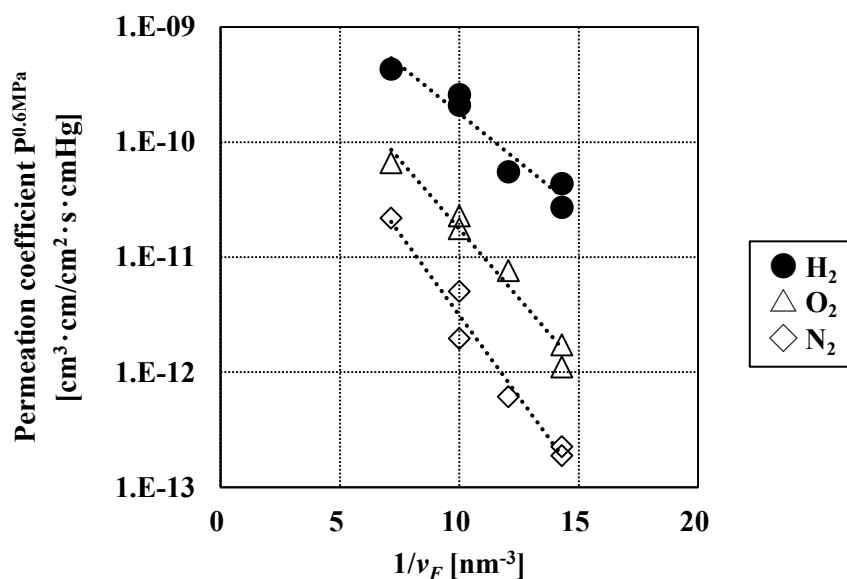


Figure 3.8 Relationship between reciprocal free volume and permeation coefficient

ガスの透過挙動を拡散、溶解度の2つに分けて細かく見てみる。

Figure 3.9 に、自由体積の逆数 ($1/v_F$) とガス拡散係数 ($D^{0.6MPa}$) との関係を示す。傾向はガス透過係数と同様で、試験片の自由体積が小さくなるほど、水素、酸素、窒素の拡散挙動が抑制されることがわかる。ただ、水素拡散係数は酸素・窒素拡散係数と比べ、差が開いている。

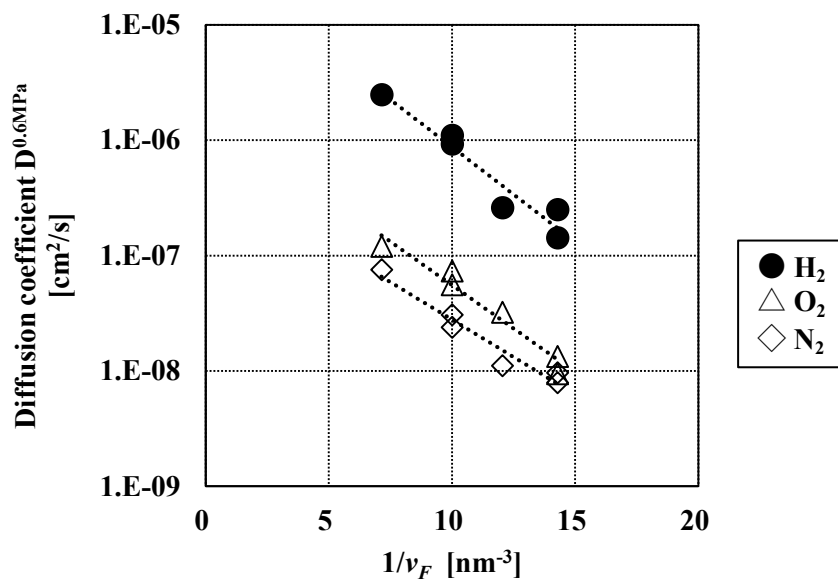


Figure 3.9 Relationship between reciprocal free volume and diffusion coefficient

一方で、Figure 3.10 に、自由体積の逆数 ($1/v_F$) とガス溶解度係数 ($S^{0.6MPa}$) との関係を示す。酸素・窒素溶解度係数は、試験片の自由体積が低下するに従い、低下傾向にある。しかし、水素溶解度係数は、自由体積が低下するにもかかわらず、酸素・窒素溶解度係数よりも高く、かつほぼ一定である。これは、水素のポリマーに対する表面溶解性が、酸素・窒素と異なり、材料種の違いに関係なく高いことを表している。

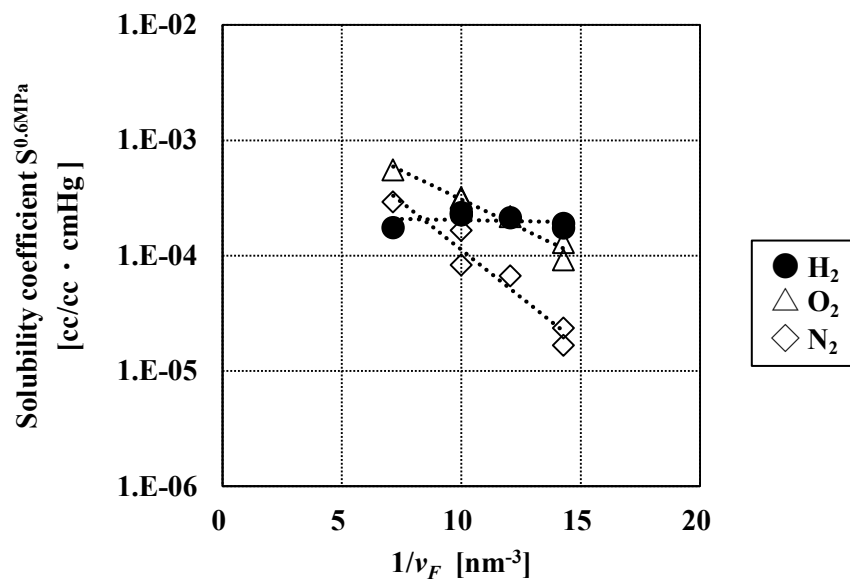


Figure 3.10 Relationship between reciprocal free volume and solubility coefficient

3.3.4 ガス透過係数とガス体積・自由体積比との関係

Table 3.5 に各ガスの Lennard-Jones の力定数より示される直径 (r_L) とその直径から算出したガス分子の体積 (V_L) を示す。さらに、Table 3-6 にガス分子の体積と各試験片の自由体積との比率 (V_L/v_F) を示す。

Table 3.5 Diameter indicated by the Lennard-Jones force constant and volume of each gas

| Parameter | Diameter | Volume |
|----------------|----------|-----------------|
| Symbol | r_L | V_L |
| Unit | nm | nm ³ |
| H ₂ | 0.297 | 0.014 |
| O ₂ | 0.343 | 0.021 |
| N ₂ | 0.368 | 0.026 |

Table 3.6 Ratio of gas volume to free volume (V_L/v_F)

| Parameter | Ratio of V_L and v_F | | |
|-----------|--------------------------|----------------|----------------|
| Symbol | V_L/v_F | | |
| Unit | - | | |
| Gas | H ₂ | O ₂ | N ₂ |
| HDPE | 0.100 | 0.150 | 0.186 |
| PA12 | 0.140 | 0.210 | 0.260 |
| PA11 | 0.140 | 0.210 | 0.260 |
| PA610 | 0.169 | 0.253 | 0.313 |
| PA6 | 0.200 | 0.300 | 0.371 |
| PA66 | 0.200 | 0.300 | 0.371 |

Figure 3.11 にガス体積と各材料の自由体積との比率 (V_L/v_F) とガス透過係数 ($P^{0.6MPa}$) との関係を示す。透過係数は検討した 3 種類のガスの体積に関係なく、材料の自由体積で決まることを表している。興味深いのは Figure 3.12 と 3.13 の挙動である。

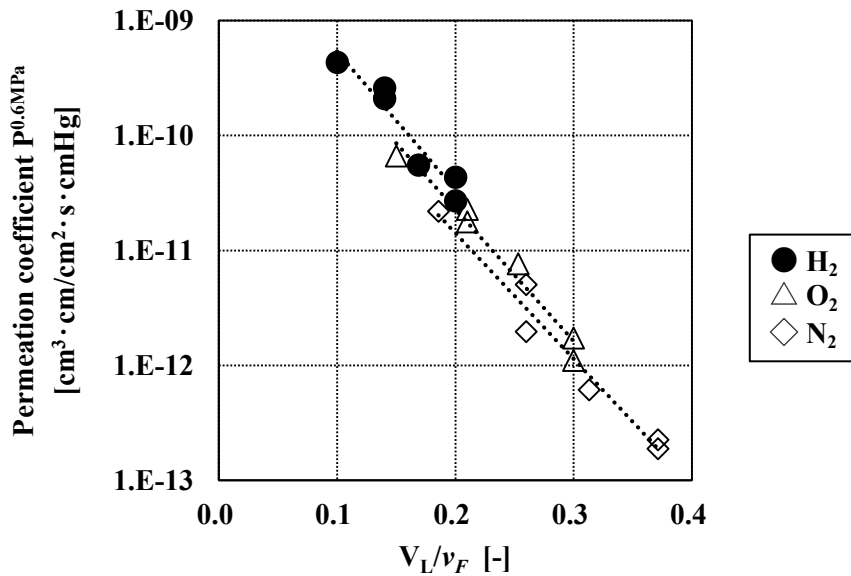


Figure 3.11 Relationship between the ratio of gas volume to free volume of each material (V_L/v_F) and gas permeability coefficient ($P^{0.6MPa}$)

Figure 3.12 はガス体積と各材料の自由体積との比率 (V_L/V_3) とガス拡散係数 ($D^{0.6MPa}$) との関係を示すが、酸素・窒素と比べ、水素のみ対数近似直線の傾きが大きくなる。これは、ポリマー中に水素が侵入した後の拡散速度が酸素・窒素と比べ、特異的に早いことを表している。

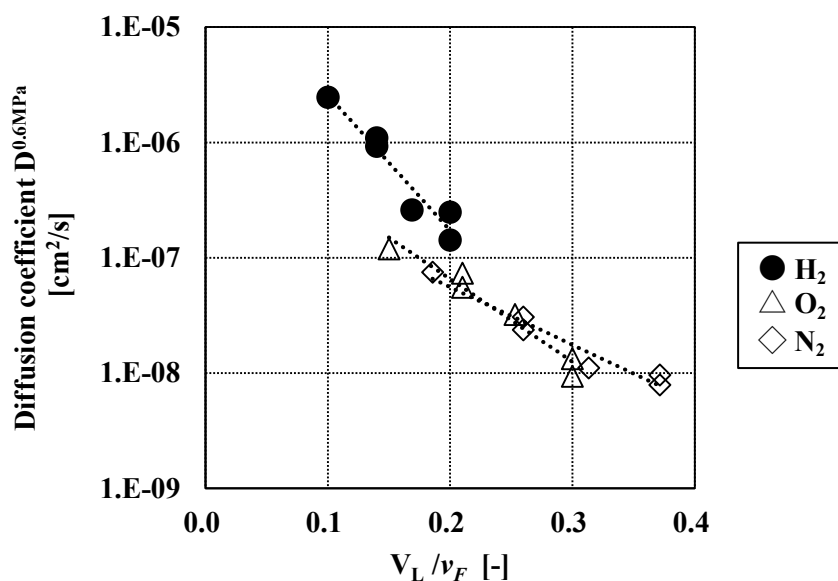


Figure 3.12 Relationship between the ratio of gas volume to free volume of each material (V_L/v_F) and gas diffusion coefficient ($D^{0.6MPa}$)

Figure 3.13 はガス体積と各試験片の自由体積との比率 (V_L/v_F) とガス溶解度係数 ($S^{0.6MPa}$) との関係を示すが、溶解度係数の数値の高さは酸素・窒素の範囲では分子のサイズにも依存するが、水素のみほぼ一定値となる。これは、水素のような極めて小さい分子においては、ポリマーの自由体積に関係なく、一旦ポリマー表面層に接触すると容易に侵入するということを表している。

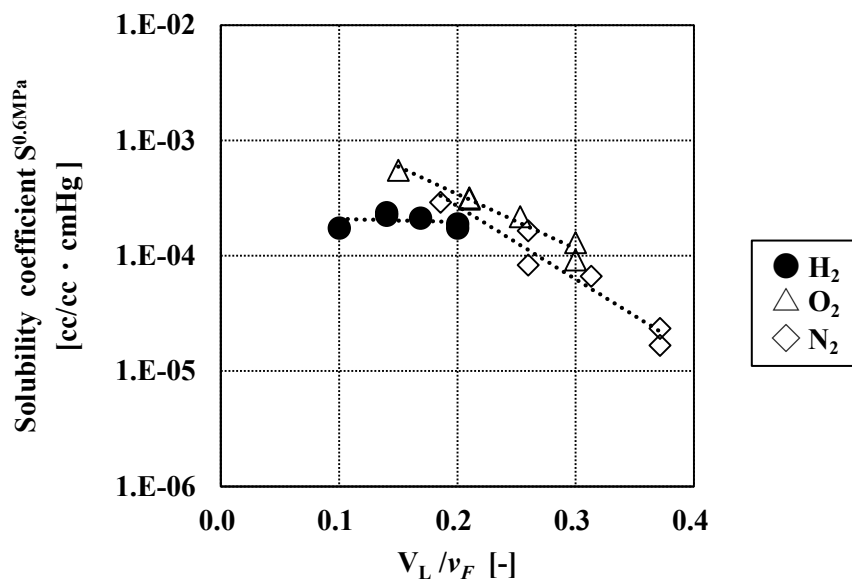


Figure 3.13 Relationship between the ratio of gas volume to free volume of each material (V_L/v_F) and gas solubility coefficient ($S^{0.6MPa}$)

3.4 結論

本章では、Type 4 タンク、水素充填ホースの内層材料として使用されるポリエチレン、ポリアミド等の結晶性高分子について、陽電子消滅寿命測定法 (Positron Annihilation Lifetime Spectroscopy, PALS) を用いて結晶性高分子材料中の自由体積を明らかにし、ガス透過性と結晶性高分子の材料中の自由体積との関係について調査を進めた。その結果、ガス透過係数は結晶性高分子の自由体積により支配されることがわかった。さらに、透過挙動を溶解挙動と拡散挙動に分解した場合、水素は酸素・窒素と比べ、ポリマーの自由体積に関係なく、一旦ポリマー表面層に接触すると容易に侵入し、侵入後の拡散速度が特異的に速いことがわかった。

3.5 引用文献

- [1] A. Bondi, van der Waals volumes and radii, The Journal of physical chemistry, 1964;68,441.
- [2] H. Fujita, Diffusion in polymer-diluent systems, Fortschr. Hochpolym. Forsch. 1964;3:1-74.

- [3] H. Fujita, Organic vapors above the glass transition temperature, in: J. Crank, G.S. Park (Eds.), *Diffusion in Polymers*, Academic press, New York, 1968:75–105.
- [4] J. Y. Park, D. R. Paul, Correlation and prediction of gas permeability in glassy polymer membrane materials via a modified free volume based group contribution method, *Journal of Membrane Science* 1997;125:23–39.
- [5] S. Kanehashi, K. Nagai, Analysis of dual-mode model parameters for gas sorption in glassy polymers, *Journal of Membrane Science* 2005;253:117–138
- [6] M. Aguilar-Vega, D. R. Paul, Gas transport properties of polycarbonates and polysulfones with aromatic substitutions on the bisphenol connector group, *J. Polym. Sci., Part B: Polym. Phys.* 1993;31:1599–1610.
- [7] C. L. Aitken, W. J. Koros, D.R. Paul, Effect of structural symmetry on gas transport properties of polysulfones, *Macromolecules* 1992;25:3424–3434.
- [8] J. S. McHattie, W.J. Koros, D.R. Paul, Gas transport properties of polysulphones. 3. Comparison of tetramethyl-substituted bisphenols, *Polymer* 1992;33:1701–1711.
- [9] 高分子学会編集, 高分子分析技術最前線, 2007;第 3 章:99-111.
- [10] K. S. Anseth, T. A. Walker, C. N. Bowman, UV-visible spectroscopy to determine free-volume distributions during multifunctional monomer polymerizations, *Multidimensional spectroscopy of polymer*, ACS symposium series vibrational, NMR, and Fluorescence techniques, 1995;598,166-182.
- [11] T. Naito, M. Kunishige, T. Yamashita, K. Horie, I. Mita, Photochromism in polymer solids : effects of chromophore size and matrix network structure epoxy resin, *Reactive Polymers*, 1991;15:185.
- [12] Y. Wei-Ching and S. Chong Sook Paik, Mobility and the Distribution of Free Volume in Epoxy Network by Photochromic Labeling and Probe

- Studies, *Macromolecules*, 1988;21:365-371.
- [13] T. Naito, K. Horie, Photochemistry in polymer solids: 12. Effects of main-chain structures and formation of hydrogen bonds on photoisomerization of azobenzene in various polymer films, *Polymer*, 1993;34:19:4141-4145.
- [14] Y. C. Jean, J. P. Yuan, J. Liu, Q. Deng, and H. Yang, Correlations between gas permeation and free-volume hole properties probed by positron annihilation spectroscopy, *Journal of Polymer Science : Part-B : Polymer Physics*, 1995;33:2365-2371.
- [15] Z. F. Wang, B. Wang, Y. R. Yang, C. P. Hu, Correlations between gas permeation and free-volume hole properties of polyurethane membranes, *European Polymer Journal*, 2003;39:2345–2349.
- [16] M. M. Khan, V. Filiz, T. Emmler, V. Abetz, T. Koschine, K. Rätzke, F. Faupel, W. Egger, L. Ravelli, Free volume and gas permeation in anthracene maleimide-based polymers of intrinsic microporosity, *Membranes*, 2015;5:214-227.
- [17] N. Belov, R. Nikiforov, E. Polunin, Y. Pogodina, I. Zavarzin, V. Shantarovich, Y. Yampolskii, Gas permeation, diffusion, sorption and free volume of poly(2- T trifluoromethyl-2-pentafluoroethyl-1,3-perfluorodioxole), *Journal of Membrane Science*, 2018;565:112–118.
- [18] B. R. Wilks, W. J. Chung, P. J. Ludovice, M. R. Rezac, P. Meakin, A. J. Hill, Impact of Average Free-Volume Element Size on Transport in Stereoisomers of Polynorbornene. I. Properties at 35 °C, *Journal of Polymer Science: Part B : Polymer Physics*, 2003;41:2185–2199.
- [19] Y. Huang, J. Wu, J. Yeh, G. Li, H. Li, D. Wang, J. Runt, Oxygen barrier, free volume, and blending properties of polyamide 12/poly (vinyl alcohol) blends, *Polymer Advanced Technologies*. 2018;29:1649–1660.

第 4 章 Nielsen モデルを用いた水素透過メカニズムの解明

4.1 緒言

第 2 章で示した通り、結晶性高分子の水素透過性は凝集エネルギー密度、Permachor 値、結晶化度との間で相関性が見られたが、水素透過メカニズムについて、高次構造の観点から十分には説明できない点が課題である。本研究の目標は、100MPa までの水素透過性を推算する方法を確立することであるが、その前提として従来の方法で測定できる低圧での水素透過性データに基づいて、結晶性高分子の高次構造（結晶領域・非晶領域）とガス透過性の関係を解明し、水素透過メカニズムを明らかにする必要がある。

また、第 3 章では、陽電子消滅法 (PALS) を用いて、結晶性高分子サンプルの自由体積とガス透過性との関係を明らかにした。水素透過メカニズムをより明確にするためには、高次構造を結晶領域・非晶領域それぞれの役割を明確にする必要がある。

本章では、結晶性高分子の高次構造内部にある結晶領域・非晶領域の水素透過における役割を明らかにする手段として、Figure 4.1 に示すポリマー内部のフィラーの形状からフィラー含有ポリマーのガス透過を予測するために使用されている Nielsen モデル[1]に着目する。

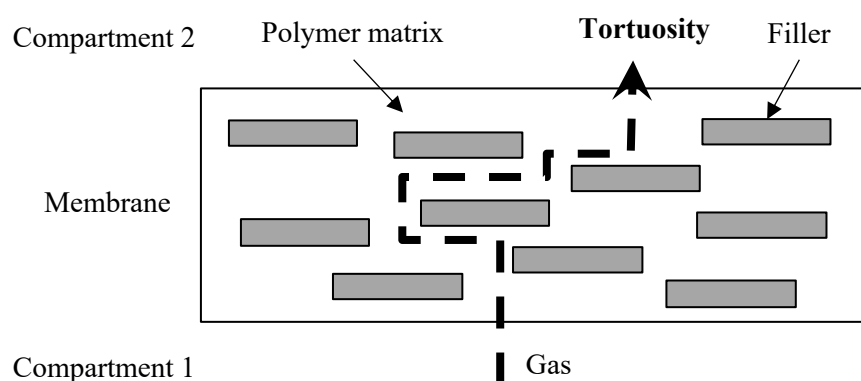


Figure 4.1 Nielsen model

この Nielsen のモデルは、フィラーがガスに対して不透過性である場合、シリカ・タルク・マイカなど無機フィラーが充填されたポリマーの透過性を推定するため

によく使用され、無機フィラーが充てんされたポリマーにガスが浸透すると、特定の形状因子を有するフィラーを迂回しながらポリマーマトリクスを拡散するため、フィラー充てんポリマーの見かけの透過係数がフィラー未充てんのポリマーマトリクスより低くなるというモデルである。Figure 4.2 に Nielsen が推算したフィラー体積分率に対するフィラー充てんポリマーとフィラー未充填ポリマーの透過係数の比率との関係を示すが、形状がほぼ立方体であるフィラーを使用した場合、透過性を低下させるには非常に非効率的であると予測している。しかし、L/W 比が大きい薄いフィラーを用いた場合、フィラーが平坦な表面がフィルムに平行になるように配向させることができれば、透過性を非常に劇的に低下させる可能性があることを表している。

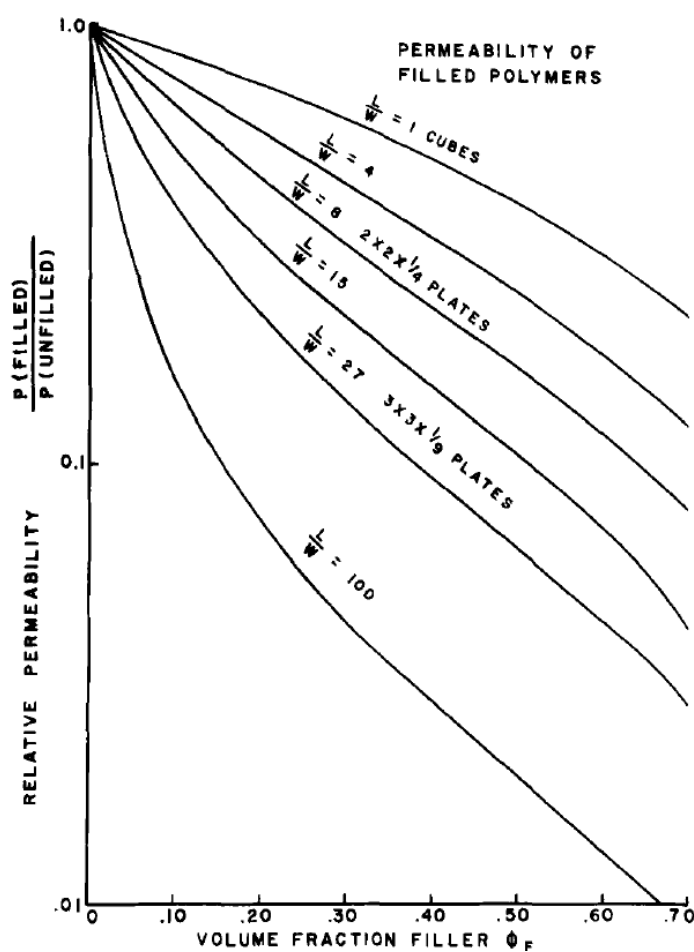


Figure 4.2 Minimum permeability of gases through a polymer filled with plates of different L/W ratio oriented parallel to the surface of the film [1].

本章では、結晶性高分子の高次構造内部にある結晶領域・非晶領域の水素透過における機能を解明するために、ポリマー内部のフィラーの形状からフィラー充てんポリマーのガス透過性を予測するために使用されている Nielsen モデルに着目し、フィラーを結晶子であると仮定することにより、Nielsen モデルを使用して、ポリマー内部に結晶領域、非晶領域などの高次構造を持つ結晶性高分子の水素透過メカニズムを説明することを試みた。

4.2 実験

4.2.1 試験片作製

結晶性高分子として低密度ポリエチレン (LDPE、UR951、日本ポリエチレン)、高密度ポリエチレン (HDPE、HB111R、日本ポリエチレン)、ポリアミド 12 (PA12、AESN TL、アルケマ)、ポリアミド 11 (PA11、BESN OTL、アルケマ)、およびポリアミド 6 (PA6、CM1041LO、東レ) を使用した。各材料をステンレス型に入れ、東洋工業製 40 トン熱プレス機を用いた圧縮成形により厚さ 300 μm の試験片を得た。

また、結晶性高分子との比較の観点から、非晶性材料として加硫された未充填のエチレンプロピレンゴム (EPDM) を準備した。EPDM / 過酸化ジクミル/ステアリン酸混合物 (100/6/0.5wt%) をロール混練し、170 $^{\circ}\text{C}$ で 10 分間の熱プレス成形により加硫し、厚さ 300 μm の試験片を得た。

4.2.2 ガス透過測定

ガス透過測定は、水素、窒素、酸素の 3 種類のガスについて検討した。測定方法については 2.2.3 項に詳述した差圧ガス透過試験機 (GTR-31A、GTR Tech) を使用して 4.2.1 で得た厚さ 300 μm の試験片にそれぞれ 0.6 MPa の水素 (99.999% 以上、鈴木商館)、酸素 (99.999% 以上、鈴木商館)、窒素 (99.999% 以上、鈴木商館) を印加し、試験片反対面に透過したガス量の経時変化を測定することにより得られた積分型透過曲線から定常状態における透過速度を求め、式 (4-1) にてガス透過係数 ($P^{0.6\text{MPa}}$) を導出した。

$$P^{0.6MPa} = \frac{(Q \times l)}{(\Delta p \times A_{per} \times t)} \quad (4-1)$$

4.2.3 示差走査熱量測定 (Differential Scanning Calorimetry, DSC)

試験片の DSC 曲線は、2.2.2 項に詳述した Q2000 DSC (TA Instruments) で記録した。約 0.5mg の試験片を DSC セルに入れ、0°C に冷却した。次いで、0°C で安定した後、試験片を昇温速度 5°C/分で 250°C まで加熱し、DSC 曲線の発熱ピークが現れた温度を記録した。各試験片の完全結晶状態の融解熱 (H_0) を使用して、式 (4-2) を使用して結晶化度 (χ_c) を決定した。

$$\chi_c = (\Delta H / \Delta H_0) \times 100 \quad (4-2)$$

ΔH は DSC で測定した試験片の結晶部分の融解熱 (J/g) である。完全結晶状態の融解熱 (H_0) は、ポリエチレン、PA12、PA11、PA6 結晶のそれぞれについて、文献値 288 (J/g) [2]、209 (J/g) [3]、189 (J/g) [4]、188 (J/g) [5] を用いた。

4.2.4 広角 X 線回折分析 (Wide Angle X-ray Diffraction, WAXD)

WAXD プロファイルは、CuK α 線源 ($\lambda = 1.5418 \times 10^{-10}$ m) と VÅNTEC-500 二次元検出器を備えた D8 Discover 回折計 (Bruker) で取得した。管電圧および管電流は、それぞれ 50kV および 1mA とした。測定は、露光時間 1 分の透過ジオメトリを使用し、 2θ を 3° から 29° まで 0.02° のステップ間隔で測定した。

結晶性高分子の迂回に対する結晶子の寄与を評価するために、ガス透過を妨げる結晶サイズを WAXD プロファイルから決定した。結晶サイズ (D) は、Scherrer の式 (4-3) を使用して計算した。

$$D = K\lambda / \beta \cos\theta \quad (4-3)$$

ここで、 β は WAXD プロファイルの (100) 面の最大ピーク強度の半値幅、 θ は Bragg 角度、 K は形状係数 (0.9)、 λ は X 線の波長である。

4.2.5 小角 X 線散乱分析 (Small Angle X-ray Scattering, SAXS)

SAXS プロファイルは、回転 CuK α 対陰極源 ($\lambda=1.5418\times 10^{-10}\text{m}$) と HI-STAR 二次元検出器を備えた NanoSTAR SAXS 装置 (Bruker) で取得した。管電圧と電流は、それぞれ 50 kV と 50 mA、試験片から検出器までの距離は 105.3cm、透過ジオメトリが使用し、露光時間は 180 秒とした。大気散乱の影響を避けるために、ソースとチャンバー入口の間、およびチャンバー出口とビーム検出器の間に真空を適用しながら、SAXS 測定を行なった。チャンバーとビーム経路は、ポリエチレンテレフタレートフィルムで分離しているが、これはチャンバー内が大気圧に保たれ、水素を含む試料が減圧にさらされるのを防ぐためである。X 線ビームは、試験片の厚さ方向に沿って当たり、得られた二次元散乱パターンは等方性であることから、パターンを放射状に平均化した。検出器での散乱ビームの強度 $I_S(q)$ は、ピクセルごとに計算した。絶対強度は、入射 X 線強度と標準試料を用いて求めた検出効率を補正した後求めた。

4.2.6 密度測定

試験片の密度 ($\rho_{specimen}$) は、電子天秤 (Balance XSR225DUV、METLER TOLEDO) を使用した水中懸濁法 (JIS Z 8807-2012 準拠) によって得た。試験片を空気中で秤量し (A)、既知の密度の代替溶液で再度測定した (B)。試験片の密度 ($\rho_{specimen}$) は式 (4-4) で計算した。 A は空気中の試験片の重量、 B は置換溶液中の試験片の重量、 ρ_0 は置換基密度、 ρ_L は空気密度である。

$$\rho_{specimen} = \frac{A}{A - B}(\rho_0 - \rho_L) + \rho_L \quad (4-4)$$

4.2.7 パルス核磁気共鳴分光法 (Pulse Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy, Pulse NMR)

試験片の分子運動性について、試験片に核磁気を照射し、共鳴吸収などが非平衡状態となった各スピン系が平衡に達するまでの過程 (核磁気緩和) を観測するパルス核磁気共鳴分光法 (Pulse NMR) を用いて測定した。測定装置として、直角位相検出法を使用し、0.85T 永久磁石を備えた minispec mq20 NMR

分析器 (Bruker) を用いた。核磁気緩和過程の特性値として、スピン-格子緩和時間 T_1 とスピン-スピン緩和時間 T_2 が得られる。Tanaka らの報告 [6] 従い、結晶性高分子において、Figure 4.4 に例示した Pulse NMR 測定の結果得られた自由誘導減衰 (Free Induction Decay, FID) 曲線について、Igor Pro 6.1.1 を用いて最小二乗法で FID 曲線を近似フィッティングかつ 3 成分回帰波形分離 (T_{2L} 、 T_{2M} 、 T_{2S}) させ、スピン-スピン緩和時間 T_2 の核磁気緩和波形の回帰解析を行った。得られた 3 成分の波形をそれぞれ結晶領域 T_{2L} 、界面領域 T_{2M} 、非晶領域 T_{2S} の分子運動性評価指標とした。なお、スピン-スピン緩和時間 T_2 は測定条件、RF パルス幅 $2.3\mu\text{s}$ 、パルス間隔 $8.0\mu\text{s}$ 、パルス繰り返し時間 3.0s の固体エコーパルスシーケンスを使用し得た。

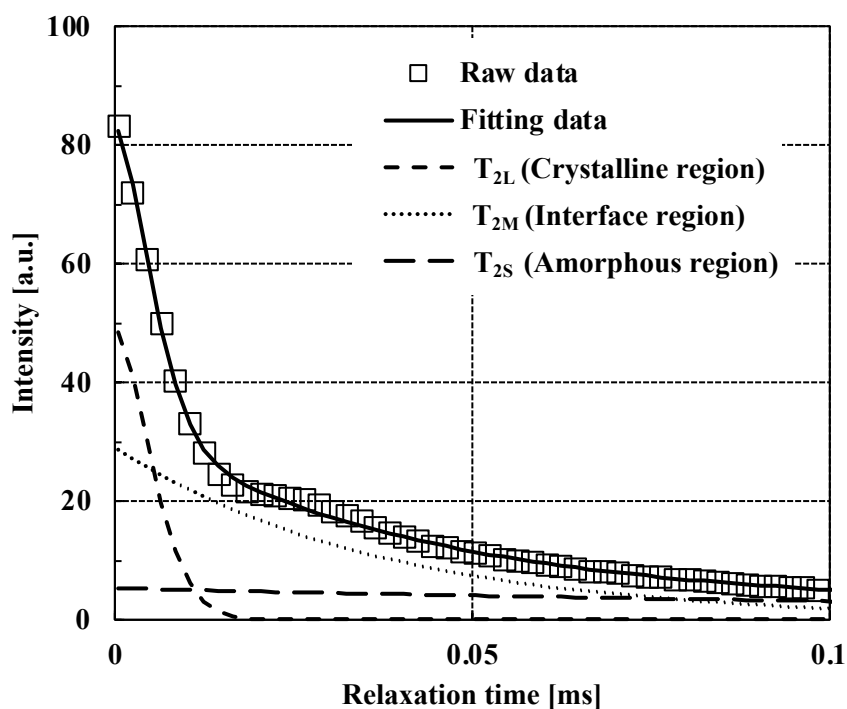


Figure 4.4 Example of Free Induction Decay (FID) curve measured by Pulse NMR and fitting results by 3 components with long, medium and short spin-spin relaxation times, T_{2L} , T_{2M} , T_{2S} .

4.3 結果と考察

4.3.1 ガス透過測定

2.3.1と同様の結果である。今回検討した試験片のガス透過係数を Table 4.1 に示す。材料の種類観点から、水素・酸素・窒素のいずれのガスに対しても、PA6 < PA11 < PA12 < HDPE < LDPE < EPDM の順序で透過係数 ($P^{0.6MPa}$) が上昇した。非晶性の EPDM が最もガスを透過しやすく、オレフィン系のポリエチレン、水素結合性構造を有するポリアミドの順序でガスの透過を妨げることを確認した。一方で、ガスの種類による透過性の序列は、窒素 < 酸素 < 水素の順に上昇するが、これは気体間の平均分子直径 (Lennard-Jones の力定数より示される直径) の差異 (窒素 0.368nm, 酸素 0.343nm, 水素 0.297nm) に起因すると考えられた。

Table 4.1 Permeability coefficient ($P^{0.6MPa}$) of six polymers for H₂, O₂, N₂

| Parameter | Permeability coefficient | | |
|-----------|--|----------------|----------------|
| Symbol | $P^{0.6MPa}$ | | |
| Unit | cm ³ (STP)·cm/(cm ² ·s·cmHg) | | |
| gas | H ₂ | O ₂ | N ₂ |
| EPDM | 5.00E-09 | | |
| LDPE | 9.12E-10 | 2.60E-10 | 9.78E-11 |
| HDPE | 4.34E-10 | 6.63E-11 | 2.19E-11 |
| PA12 | 2.60E-10 | 2.28E-11 | 5.04E-12 |
| PA11 | 2.10E-10 | 1.77E-11 | 1.97E-12 |
| PA6 | 4.36E-11 | 1.73E-12 | 2.26E-13 |

4.3.2 結晶性高分子の高次構造とガス透過係数との関係明確化手段

結晶性高分子の高次構造とガス透過係数との関係を明らかにするために、Figure 4.5 のように、Nielsen モデルを応用し、ポリマー内部に均一に分布するフィラーを結晶子、均一なポリマーマトリックスは非晶領域であると仮定し、結晶性高分子のガス透過性に対する結晶子の影響について、Nielsen モデルを使用して説明を試みた。

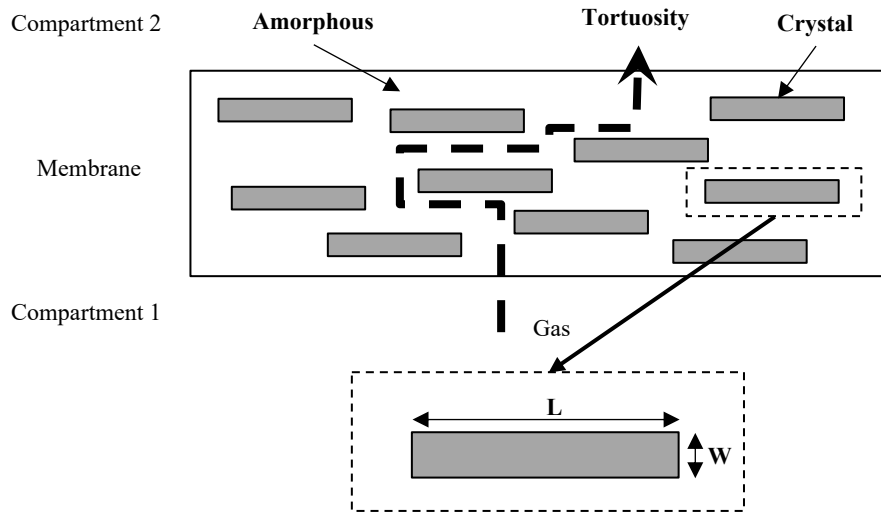


Figure 4.5 Nielsen model applying crystalline polymer

Nielsen モデル[1]によると、フィラー充てんポリマーとフィラー非充てんポリマーの透過係数の比は、式(4-5)で表される。

$$\frac{P_F}{P_U} = \frac{1 - \phi_F}{1 + \left(\frac{L_F}{2W_F}\right)\phi_F} \quad (4-5)$$

この式で、 P_F と P_U は、それぞれフィラー充てんポリマーとフィラー非充てんポリマーの透過係数である。 ϕ_F と $1 - \phi_F$ は、それぞれフィラーとポリマーマトリクス の体積分率である。 L_F と W_F はフィラーの寸法を表し、 L_F は幅、 W_F は厚さである。

Nielsen モデルに従って非晶領域のガス透過性を決定するために、式(4-5)のフィラーの幅(L_F)と厚さ(W_F)を結晶子の寸法に置き換え、式(4-6)とし仮定した。

$$\frac{p^{0.6MPa}}{p_a^{0.6MPa}} = \frac{1 - \phi_c}{1 + \left(\frac{L_c}{2W_c}\right)\phi_c} \quad (4-6)$$

ここで、 $p^{0.6MPa}$ と $p_a^{0.6MPa}$ は、それぞれ圧力 0.6MPa における試験片と試験片中の非晶領域のガス透過係数である。また、 ϕ_c は、結晶子の体積分率である。 L_c と W_c は、それぞれ結晶子の長さ と厚さである。

式(4-6)により、非晶領域のガス透過係数($P_a^{0.6MPa}$)について、試験片のガス透過係数($P^{0.6MPa}$)、結晶子の体積分率(ϕ_c)、幅(L_c)および厚さ(W_c)を使用して決定した。

4.3.3 試験片の結晶配向性を決定するための WAXD および SAXS 測定

試験片の WAXD パターンを Figure 4.6 に、2D SAXS パターンを Figure 4.7 に示す。すべての試験片の結晶配向性は、等方性パターンを示した。熔融ペレットの圧縮時、熔融物は外周方向に等方的に流動したと考えられる。

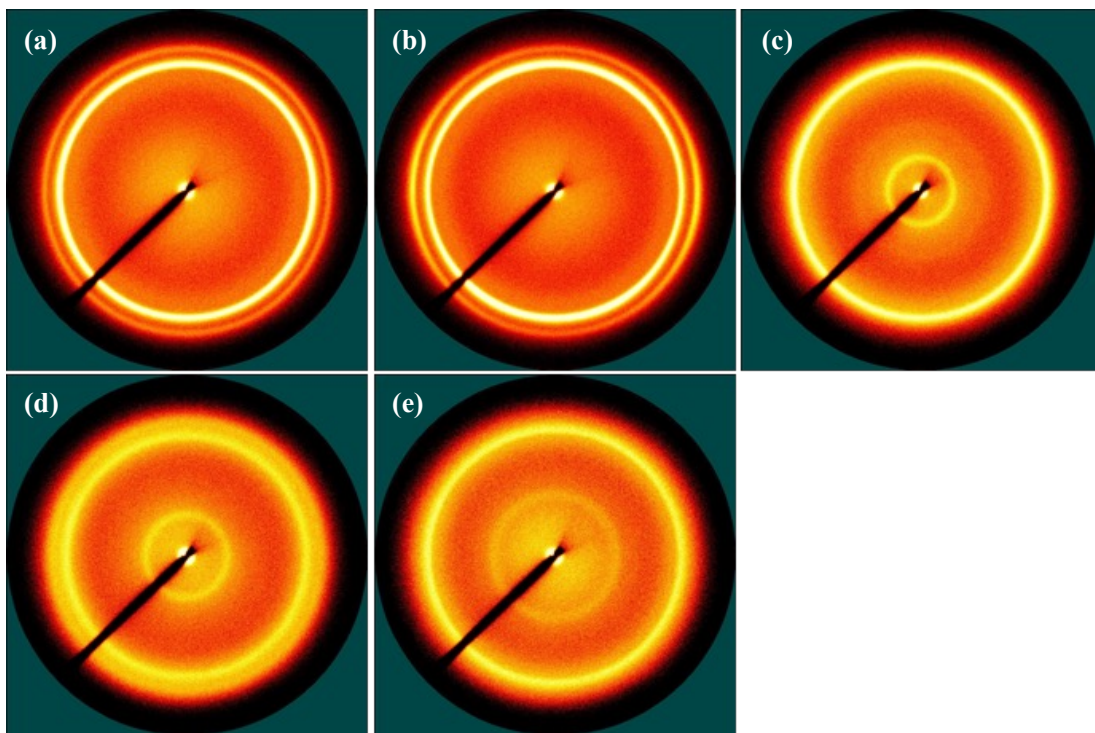


Figure 4.6 2D wide-angle scattering patterns of (a) LDPE, (b) HDPE, (c) PA12, (d) PA11, and (e) PA6.

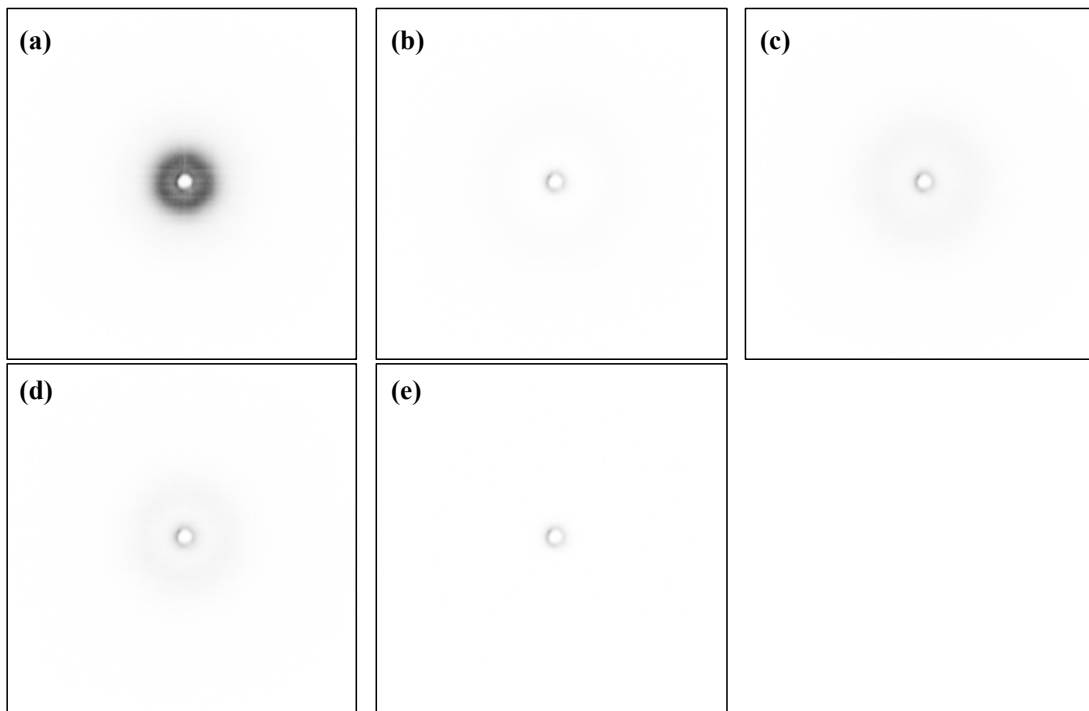


Figure 4.7 2D small-angle scattering patterns of (a) LDPE, (b) HDPE, (c) PA12, (d) PA11, and (e) PA6.

4.3.4 WAXD 分析による結晶子の幅の決定

各試験片の半径方向に平均化した WAXD プロファイルを Figure 4.8 に示す。

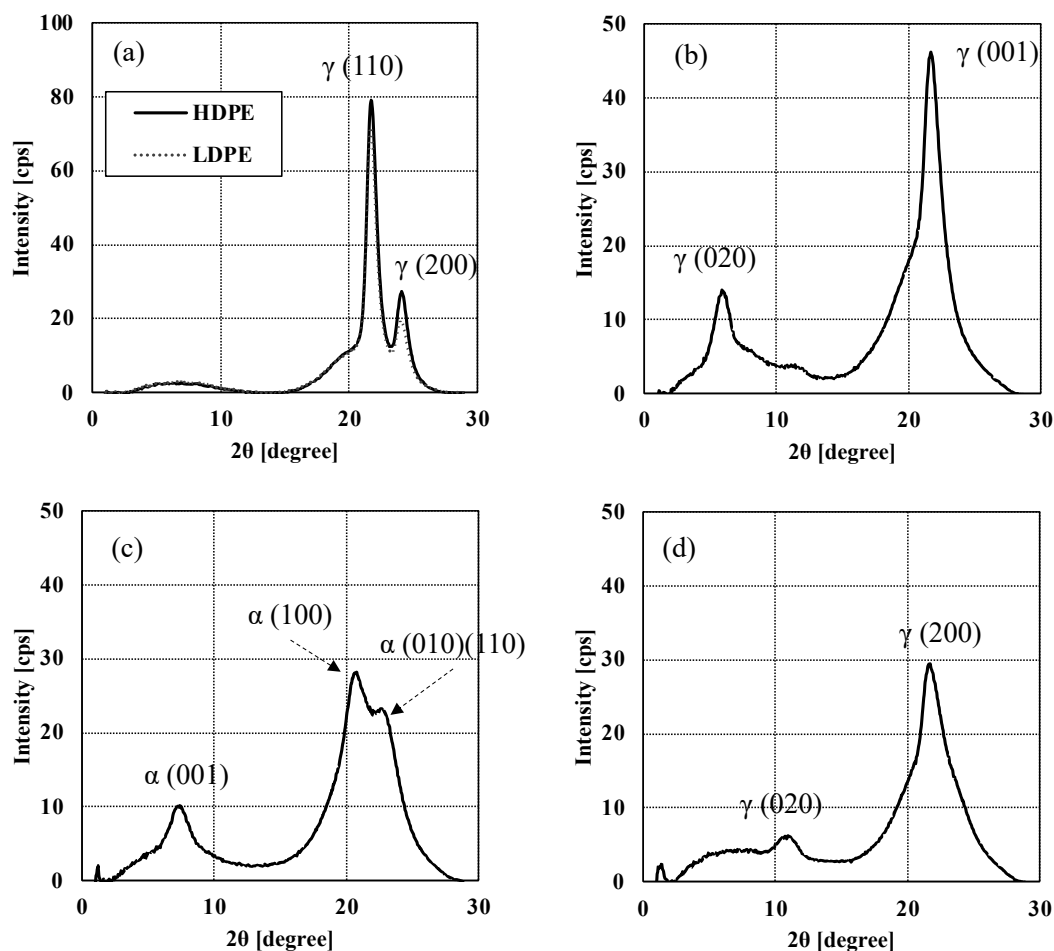


Figure 4.8 WAXD profiles of the crystalline polymers.

(a) LDPE・HDPE, (b) PA12, (c) PA11, and (d) PA6.

LDPE と HDPE の回折パターンには、(2θ) 21.7° と 24.1° に強いピークが含まれていた。これらは、Wanga らの報告 [7] に基づいて、ポリエチレンの (110) 面と (200) 面に帰属した。Figure 4.8 のピーク強度に基づくと、HDPE は LDPE よりも結晶に由来する回折ピークの強度が大きいことから、高い結晶化度を持っていることがわかる。

PA12 のパターンには、(2θ) 5.9° と 21.7° に強いピークが含まれていた。これ

は、Wang らの報告 [8] に基づいて、 γ 型擬六方晶の (020) 面と (001) 面に帰属すると考えられ、 11.4° と 20.3° に 2 つの弱いショルダーが観察された。

PA11 の回折パターンには、(2 θ) 20.8° と 22.7° に強いピークがあり、 7.1° に弱いピークが観察された。Slichter [9] および Kim ら [10] の報告に基づく、 20.8° のピークは、 α 型三斜晶の (100) 面に起因するものであり、 22.7° のピークは結晶の (010) および (110) 面、 7.1° のピークは (001) 面に帰属した。

PA6 の回折パターンには、(2 θ) 11.8° と 21.7° に強いピークが含まれていた。Guo [11]、Murthy [12]、Ibanes [13]、および Galeski [14] による報告に基づき、 11.8° および 21.7° のピークは γ 体の (020) および (200) 面に帰属した。

各試験片の結晶子の幅 (L_c) は、Scherrer の式 (4-3) を使用して、WAXD プロファイルの最も強いピークから決定した。計算結果を Table 4.2 に示す。結晶子の幅 (L_c) は、HDPE = LDPE > PA12 > PA6 > PA11 の順であり、ガス透過係数が示す順序とは異なる。これは、結晶子の厚さ (W_c) や非晶領域などの要因が、結晶子の幅 (L_c) よりも大きな範囲でガス透過性に影響を与えることを示唆している。

Table 4.2 Crystal sizes of the studied materials.

| Parameter | Bragg angle | Peak height | FWHM | FWHM | $\cos\theta$ | Appratus coefficient | Wave length of appratus | Crystal width |
|-----------|-------------|-------------|--------|---------|--------------|----------------------|-------------------------|---------------|
| Symbol | θ | - | - | β | - | K | λ | L_c |
| Unit | degree | cps | degree | rad | - | - | Å | nm |
| LDPE | 21.7 | 71.8 | 0.98 | 0.02 | 0.982 | 0.9 | 0.2 | 8.3 |
| HDPE | 21.7 | 79.2 | 0.98 | 0.02 | 0.982 | 0.9 | 0.2 | 8.3 |
| PA12 | 21.7 | 46.2 | 1.90 | 0.03 | 0.982 | 0.9 | 0.2 | 4.3 |
| PA11 | 20.8 | 28.2 | 4.68 | 0.08 | 0.984 | 0.9 | 0.2 | 1.7 |
| PA6 | 21.7 | 29.4 | 3.16 | 0.06 | 0.982 | 0.9 | 0.2 | 2.6 |

4.3.5 SAXS 分析による結晶子の厚さの決定

試験片の SAXS プロファイルについて、ポリエチレン系を Figure 4.9、ポリアミド系を Figure 4.10 に示す。ラメラ散乱によるピークは、ポリエチレンの SAXS プロファイルでは (q) 0.3 nm^{-1} に、ポリアミドの SAXS プロファイルでは (q) $0.5 \sim 0.7 \text{ nm}^{-1}$ に観察された。

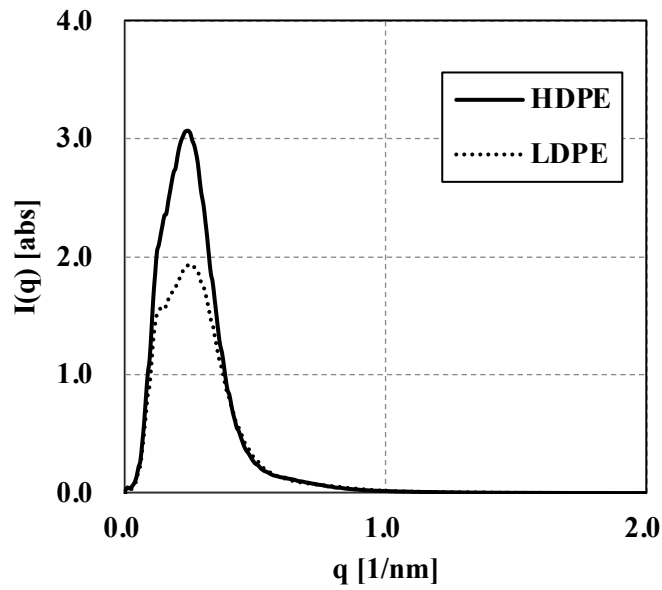


Figure 4.9 Polyethylene SAXS profiles

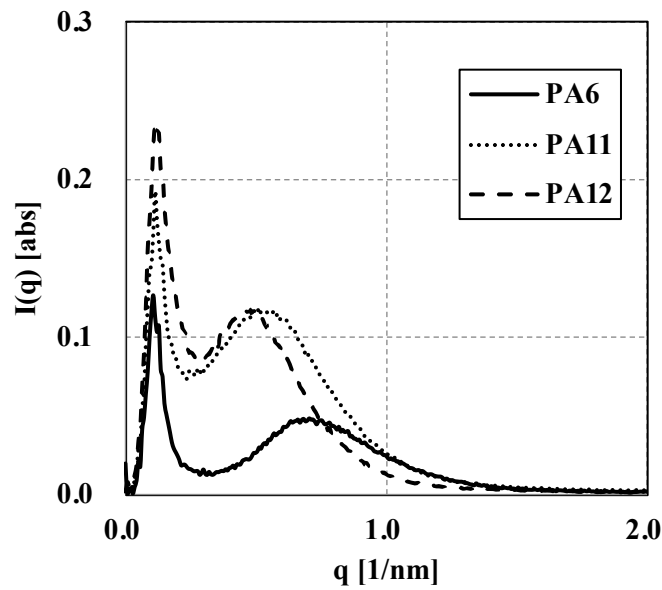


Figure 4.10 Polyamide SAXS profiles

Strobl [15] によると、結晶性高分子の結晶領域と非晶領域の厚さは、結晶領域と非晶領域を層状構造の2つの相と見なすことで推定できる。層状構造の長周期 (W_{AC}) は、SAXS ピーク位置に対応し、式(4-6)を使用して Bragg の法則から決定される。式(4-7)の一次元電子密度相関関数 $K(z)$ は、式(4-7)の散

乱関数 (q) のフーリエ変換によって得ることができる。式 (4-8) のグラフの接線は、結晶化度 50% に対応する。ここで、結晶領域の厚さを W_C とし、非晶領域の厚さを W_A とした。

$$\Sigma(q) = \frac{2}{4\pi q^2} r_e^2 (2\pi)^2 \int_{-\infty}^{\infty} \exp(-iqz) K(z) dz \quad (4-7)$$

$$K(z) = \langle (C_e(z) - \langle C_e \rangle)(C_e(0) - \langle C_e \rangle) \rangle = \langle C_e(z)C_e(0) \rangle - \langle C_e \rangle^2 \quad (4-8)$$

散乱関数 $I(q)$ をフーリエ変換して得られた電子密度相関関数を Figure 4.11 に示す。

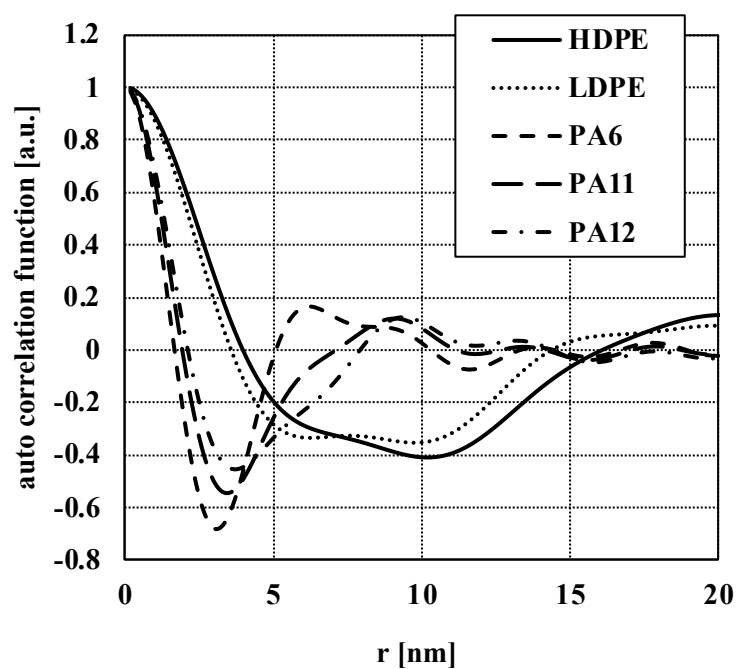


Figure 4.11 Electron density correlation functions

試験片中のラメラ層の厚さ (W_L) において、結晶化度 (χ_C) が 0.5 以下を有するポリマーの領域は、 r 軸の最初の切片から推定でき、結晶領域の厚さ (W_C) と定義される。反対に、結晶化度 (χ_C) が 0.5 以上を有するポリマーの領域は、非晶

領域の厚さ (W_A) と定義される。また、長周期 (W_{ac}) は、最初のピーク最大値によって定義される。

Table 4.3 に示すように、長周期 (W_{ac}) は、LDPE \approx HDPE $>$ PA12 \approx PA11 $>$ PA6 の順序で下降した。結晶領域の厚さ (W_C) は、HDPE $>$ LDPE $>$ PA12 \approx PA11 $>$ PA6 の順で減少した。

Table 4.3 Crystal thickness (W_C) and amorphous thickness (W_A) in each crystalline polymer.

| Parameter | Lamella thickness | Long Period | Crystallinity | Crystallite thickness | Amorphous thickness |
|-----------|-------------------|-------------|---------------|-----------------------|---------------------|
| Symbol | W_L | W_{AC} | χ_C | W_C | W_A |
| Unit | nm | nm | - | nm | nm |
| LDPE | 4.6 | 19.9 | 0.488 | 4.6 | 15.3 |
| HDPE | 5.2 | 20.2 | 0.686 | 15.0 | 5.2 |
| PA12 | 2.8 | 9.4 | 0.267 | 2.8 | 6.6 |
| PA11 | 2.7 | 9.1 | 0.216 | 2.7 | 6.4 |
| PA6 | 2.5 | 6.2 | 0.410 | 2.5 | 3.8 |

4.3.6 非晶領域における自由体積分率とガス透過係数の関係

試験片のガス透過係数 ($P^{0.6MPa}$) とその結晶子の寸法 (L_C と W_C) との関係は、式 (4-5) を使用して記述できる。非晶領域のガス透過係数 ($P_a^{0.6MPa}$) は、結晶性高分子中のガス透過パスとしての能力を示す。

(a) 試験片中の結晶子体積分率 (ϕ_C) の決定

試験片中の結晶子の体積分率 (ϕ_C) は、式 (4-9) を使用して計算した。 V_C と $V_{specimen}$ は、それぞれ結晶子と試験片の体積である。

$$\phi_C = \frac{V_C}{V_{specimen}} \quad (4-9)$$

体積は、式 (4-10) に示すように、重量を密度で割ることによって計算できる。 m_C と $m_{specimen}$ は、結晶子と試験片の重量で、 ρ_C と $\rho_{specimen}$ はそれぞれの密度である。

$$\phi_c = \frac{m_c \times \rho_{specimen}}{m_{specimen} \times \rho_c} \quad (4-10)$$

結晶化度 (χ_c) は、式 (4-11) のように、試験片の重量に対する結晶子成分の重量比率として表すことができる。

$$\chi_c = \frac{m_c}{m} \quad (4-11)$$

したがって、 ϕ_c は式 (4-12) で表すことができる。

$$\phi_c = \chi_c \times \frac{\rho_{specimen}}{\rho_c} \quad (4-12)$$

式 (4-12) は、結晶子の体積分率 (ϕ_c) を導出するには、結晶化度 (χ_c)、試験片の密度 ($\rho_{specimen}$)、および結晶密度 (ρ_c) が必要であることを示している。

Table 4.4 に、各試験片の結晶子の体積分率 (ϕ_c) の算出結果を示す。

Table 4.4 Crystallite volume fraction, ϕ_c , of each sample at normal pressure

| Parameter | Degree of crystallinity | Specimen density | Crystallite density | Crystallite volume fraction |
|-----------|-------------------------|-------------------|---------------------|-----------------------------|
| Symbol | χ_c | $\rho_{specimen}$ | ρ_c | ϕ_c |
| Unit | - | g/cm ³ | g/cm ³ | - |
| EPDM | | 0.8570 | | |
| LDPE | 0.4882 | 0.9180 | 1.000 | 0.4482 |
| HDPE | 0.6865 | 0.9429 | 1.000 | 0.6473 |
| PA12 | 0.2673 | 0.9878 | 1.150 | 0.2296 |
| PA11 | 0.2164 | 1.0186 | 1.120 | 0.1968 |
| PA6 | 0.4101 | 1.1329 | 1.230 | 0.3777 |

(b) 非晶領域のガス透過係数 ($P_a^{0.6MPa}$) の算出

式(4-6)を用いた非晶領域のガス透過係数 ($P_a^{0.6MPa}$) の算出結果を Table 4.5 に示す。いずれの場合も、非晶領域のガス透過係数 ($P_a^{0.6MPa}$) は、試験片の透過係数 ($P^{0.6MPa}$) よりも高かった。これは、ガス分子を迂回させる結晶子などの障害物がない場合には試験片の透過係数が大きくなること表している。

Table 4.5 The gas permeation coefficient ($P_a^{0.6MPa}$) in amorphous regions of each polymer.

| Parameter | Amorphous permeability | | |
|-----------|---|----------------|----------------|
| Symbol | $P_a^{0.6MPa}$ | | |
| Unit | cm ³ (STP)·cm/(cm ² ·s·cmHg)] | | |
| Gas | H ₂ | O ₂ | N ₂ |
| EPDM | 5.00E-09 | | |
| LDPE | 1.86E-09 | 5.30E-10 | 1.99E-10 |
| HDPE | 1.95E-09 | 2.98E-10 | 9.83E-11 |
| PA12 | 3.63E-10 | 3.18E-11 | 7.03E-12 |
| PA11 | 3.02E-10 | 2.55E-11 | 2.83E-12 |
| PA6 | 8.26E-11 | 3.28E-12 | 4.28E-13 |

結晶性高分子の非晶領域でガス移動に利用できる空間の容積は、ポリマー内の結晶子がガスに対する障壁であり、ガス移動が非晶領域でのみ発生すると仮定し、推定した。式(4-6)で得られる非晶領域のガス透過係数 ($P_a^{0.6MPa}$) は、実験で求めた $P^{0.6MPa}$ 、 W_c 、 L_c 、 ϕ_c から求められる。

(c) 0.6 MPa での非晶領域におけるガス透過係数 ($P_a^{0.6MPa}$) と自由体積分率 (FFV_a) の関係

ガスは、結晶子を迂回して、非晶領域は拡散・透過パスとしての役割を果たす。Fujita[16][17]が示すように、拡散係数は自由体積分率 (FFV) によって決定されることを示しているが、溶解度係数と拡散係数の積である透過係数も自由体積分率 (FFV) によって制御される。

自由体積分率 (FFV) は、分子構造から得られるポリマーのファンデルワールス体積 (v_0) である占有体積とポリマーの比容積を使用して自由体積分率 (FFV) が

計算できる。式 (4-13) (4-14) は、それぞれポリマーの占有モル体積 (v_0) と分子量 (m_0) が、Bondi 原子団寄与法に従い、Table 4.6 に示す各官能基の占有モル体積 (v_{wi}) と分子量 (m_i) の合計から推定されたことを示す。

$$v_0 = \sum v_{wi} \quad (4-13)$$

$$m_0 = \sum m_i \quad (4-14)$$

Table 4.6 Mass (m_i) and the occupied molar volume (v_{wi}) of molecular functional group

| Symbol | m_i | v_{wi} |
|------------------------|-------|----------------------|
| Unit | g/mol | cm ³ /mol |
| -CH ₃ | 15.0 | 13.7 |
| -CH ₂ - | 14.0 | 10.2 |
| -CH(CH ₃)- | 28.1 | 20.5 |
| >C=CH- | 25.0 | 13.5 |
| -CH< | 13.0 | 6.8 |
| >C=O | 28.0 | 8.5 |
| -NH- | 15.0 | 4.0 |

占有密度 ($\rho_{occupied}$) は式 (4-15) を使用して計算される。占有体積分率 (k) は、式 (4-16) に示すように、ポリマーの密度 ($\rho_{specimen}$) と占有密度 ($\rho_{occupied}$) の比率として定義される。

ポリマーの「占有されていない体積」である FFV は、式 (4-17) に見られるように $1 - k$ と推定される。Table 4.7 は、EPDM、LDPE、HDPE、PA12、PA11、および PA6 の推定結果をまとめたものである。すなわち、 FFV は、ポリマー内部の自由体積の比率を表している。

$$\rho_{occupied} = m_0/v_0 \quad (4-15)$$

$$k = \rho_{\text{specimen}} / \rho_{\text{occupied}} \quad (4-16)$$

$$FFV = 1 - k \quad (4-17)$$

Table 4.7 Fractional free volume in each crystalline polymer

| Symbol | m_0 | v_0 | ρ_{occupied} | ρ_{specimen} | k | FFV |
|--------|-------|----------------------|--------------------------|--------------------------|--------|-------|
| Unit | g/mol | cm ³ /mol | g/cm ³ | g/cm ³ | - | - |
| EPDM | 190.3 | 126.0 | 1.511 | 0.8570 | 0.5673 | 0.433 |
| LDPE | 28.0 | 20.5 | 1.370 | 0.9180 | 0.6698 | 0.330 |
| HDPE | 28.0 | 20.5 | 1.370 | 0.9429 | 0.6880 | 0.312 |
| PA12 | 197.3 | 125.0 | 1.578 | 0.9878 | 0.6261 | 0.374 |
| PA11 | 198.3 | 128.5 | 1.543 | 1.0186 | 0.6600 | 0.340 |
| PA6 | 128.2 | 77.3 | 1.658 | 1.1329 | 0.6835 | 0.317 |

一方で、 FFV_a は、アモルファス領域の分子鎖運動領域である非晶領域の「非占有空間」としてのファンデルワールス体積と比容積の比から求めることができる。非晶領域の自由体積分率 (FFV_a) は、式 (4-18) に示すように、比容積 (v_a) に対する自由体積 (v_{Fa}) の比率として定義される。

$$FFV_a = \frac{v_{Fa}}{v_a} = \frac{(v_a - v_0)}{v_a} \quad (4-18)$$

非晶領域の密度 (ρ_a) は、試験片の結晶化度の体積分率 (ϕ_c) と結晶子の密度 (ρ_c) を式 (4-19) に代入することによって計算される。非晶領域の比容積 (v_a) を得るには、式 (4-20) に従って、結晶領域の体積分率 (ϕ_c) と結晶領域の密度 (ρ_c) から非晶領域の密度 (ρ_a) が得られる。Table 4.8 に、式 (4-18) および (4-20) を使用して得られた各試験片の ρ_a 、 v_a 、および FFV_a を示す。

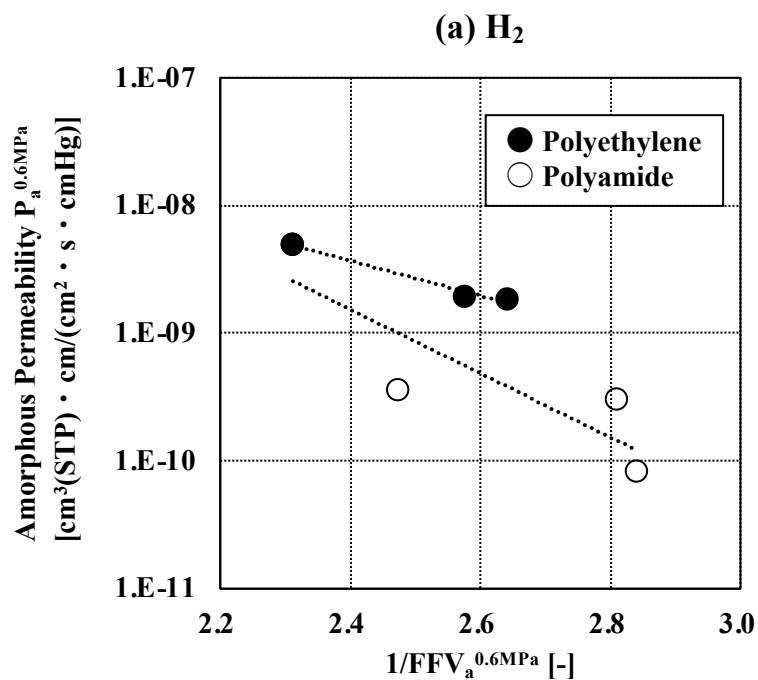
$$\phi_c = \frac{\rho - \rho_a}{\rho_c - \rho_a} \quad (4-19)$$

$$v_a = \frac{1}{\rho_a} \quad (4-20)$$

Table 4.8 Fractional free volume of the amorphous region(FFV_a) in each crystalline polymer

| Parameter | Amorphous Density | Amorphous Specific volume | Amorphous free volume |
|-----------|------------------------|---------------------------|-----------------------|
| Symbol | ρ_a | v_a | FFV_a |
| Unit | g/cm^3 | cm^3/g | - |
| EPDM | 0.8570 | 1.1669 | 0.4327 |
| LDPE | 0.8514 | 1.1745 | 0.3788 |
| HDPE | 0.8381 | 1.1931 | 0.3884 |
| PA12 | 0.9395 | 1.0644 | 0.4045 |
| PA11 | 0.9938 | 1.0063 | 0.3561 |
| PA6 | 1.0740 | 0.9311 | 0.3521 |

試験片の非晶領域の自由体積分率 (FFV_a) と透過係数 ($P_a^{0.6MPa}$) の関係を Figure 4.11 に示す。



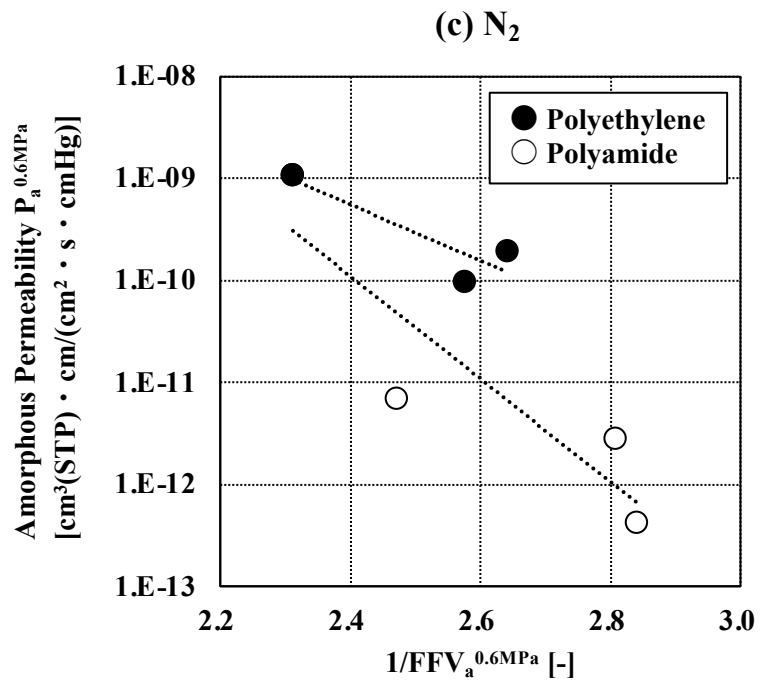
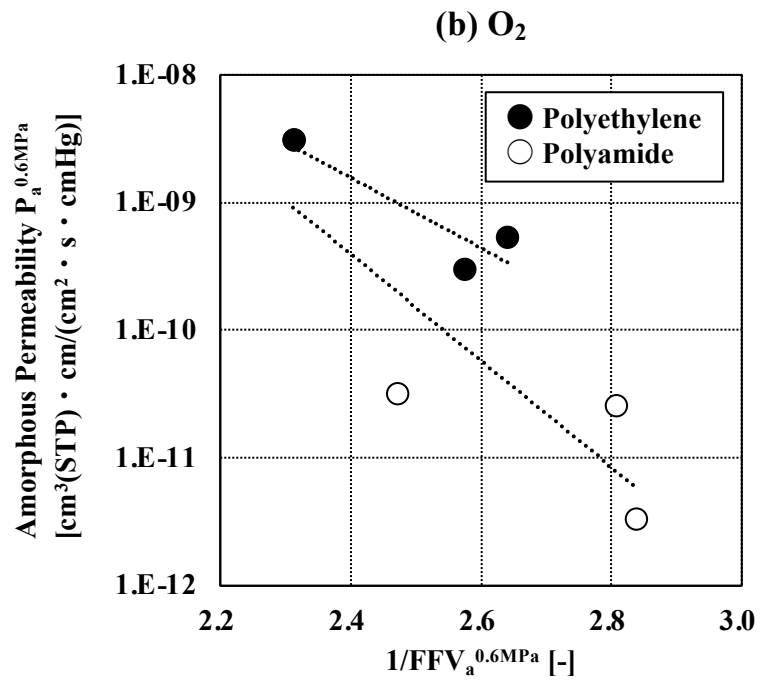


Figure 4.11 Relationship between free volume fraction (FFV_a) and permeability coefficient ($P_a^{0.6MPa}$) of amorphous region of crystalline polymer.

(a) H₂ (b) O₂ (c) N₂

ポリエチレンとポリアミドの非晶領域における非晶領域の自由体積分率 (FFV_a) と透過係数 ($P_a^{0.6MPa}$) の関係は、それらの自由体積分率 (FFV) が類似していても、それらの非晶領域でのガス透過が異なることを示している。プロット内の線の傾きは、さまざまな傾向を示している。Figure 4.11 の外挿線は、非晶質の脂肪族ポリマーと考えられる EPDM で得られた結果に基づいている。

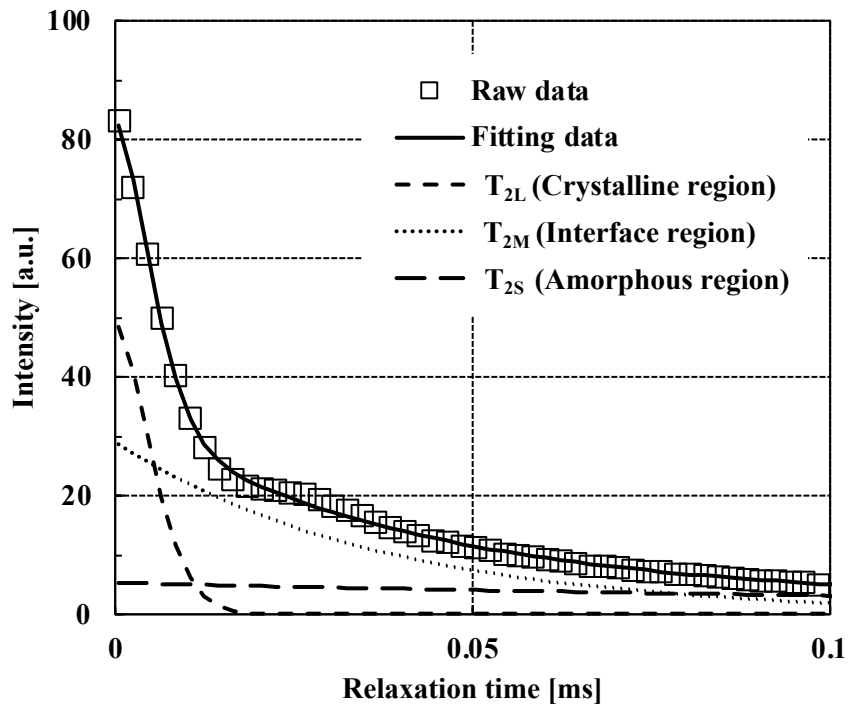
ポリエチレンとポリアミドの非晶領域にて、共にガスが拡散し、自由体積を通過するが、特に、水素結合性の高い構造であるポリアミド分子は、水素結合による分子運動拘束の理由から、ガス透過を阻害する傾向にあることを示唆している。

4.3.7 ポリエチレンとポリアミドの分子運動性とガス透過性の関係

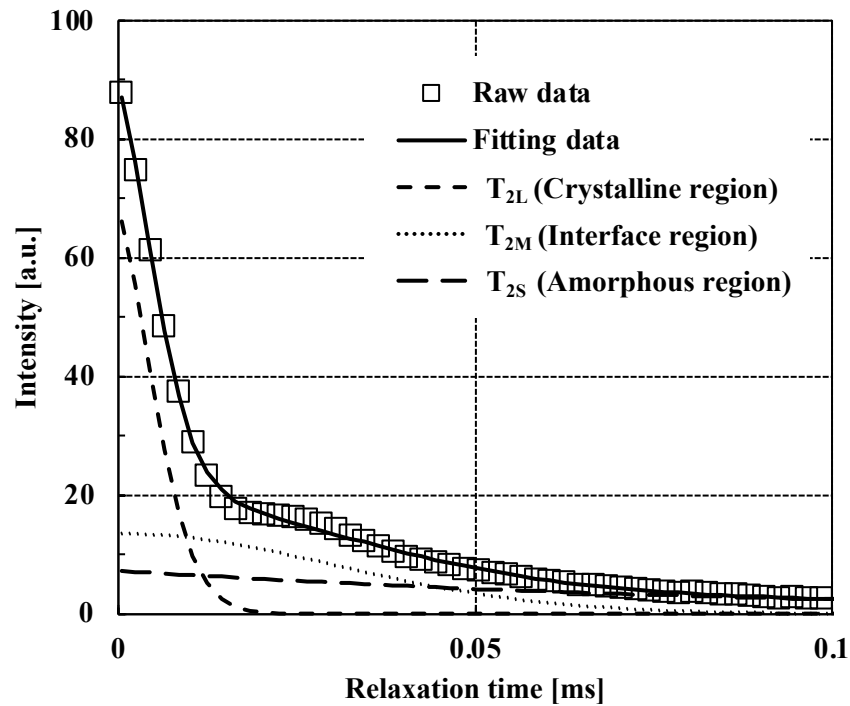
試験片の分子運動性は、Pulse NMR 分析を介して試験片のスピン-スピン緩和時間 T_2 を測定することによって評価した。得られた核磁気緩和過程について、Tanaka らの報告 [6] 従い、最小二乗法で実測曲線を近似フィッティングかつ 3 成分回帰計算から、 T_{2L} 、 T_{2M} 、 T_{2S} の 3 成分の波形に分割した。 T_{2L} は結晶領域での分子運動を示している。 T_{2M} は中間成分であり、結晶領域と非晶領域の間の界面での分子運動に対応している。 T_{2S} は短い (小さい) 成分で、非晶領域の分子運動に対応している。 T_2 の T_{2L} 、 T_{2M} 、 T_{2S} 成分の緩和時間と、それらの相対的比率を、各試料について測定した。

各試料のスピン-スピン緩和プロファイルを Figure 4.12 に、 T_{2L} 、 T_{2M} 、および T_{2S} 緩和時間を Table 4.9 に示す。 T_{2L} の波形比率を見ると、非晶領域での分子運動性は、ポリアミドよりもポリエチレンの方が大きい傾向であった。これは、ガスが通過するポリアミドの非晶領域の分子鎖運動性が、ポリエチレンの非晶領域の分子鎖運動性よりも低いことを示し、分子運動性がガス分子の透過 (拡散) 挙動に影響することを示している。

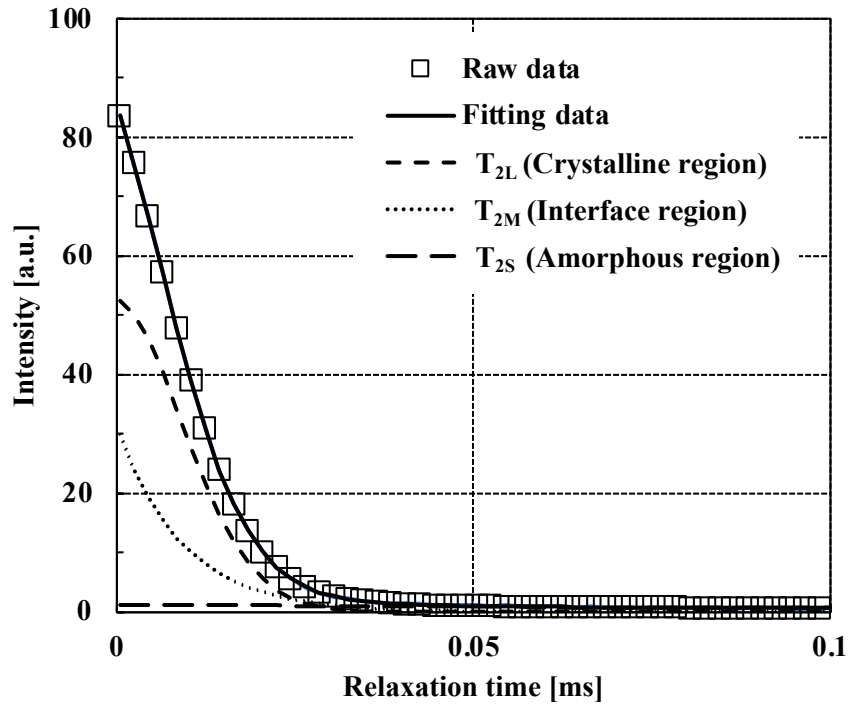
(a) LDPE



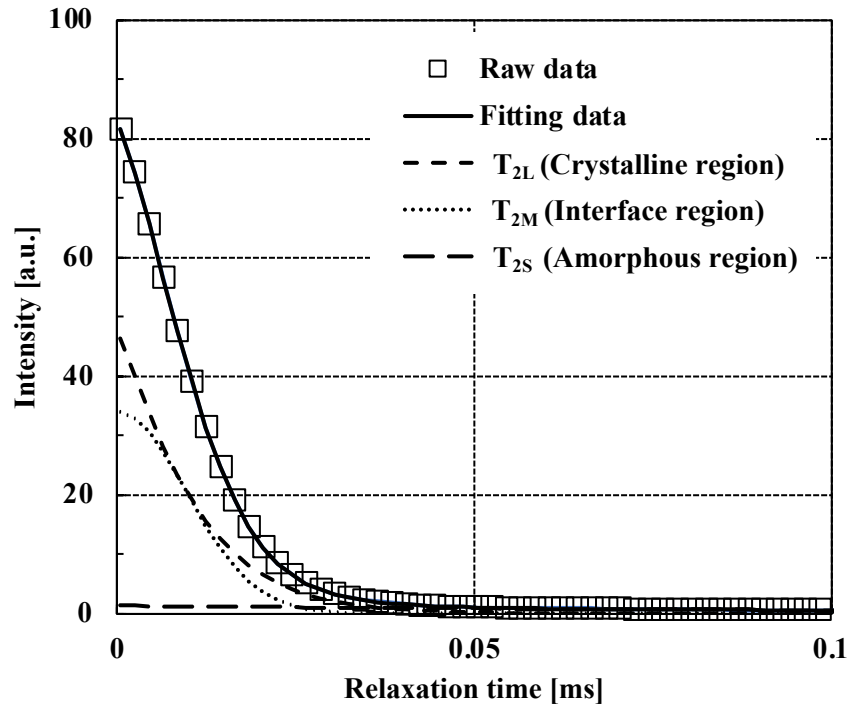
(b) HDPE



(c) PA12



(d) PA11



(e) PA6

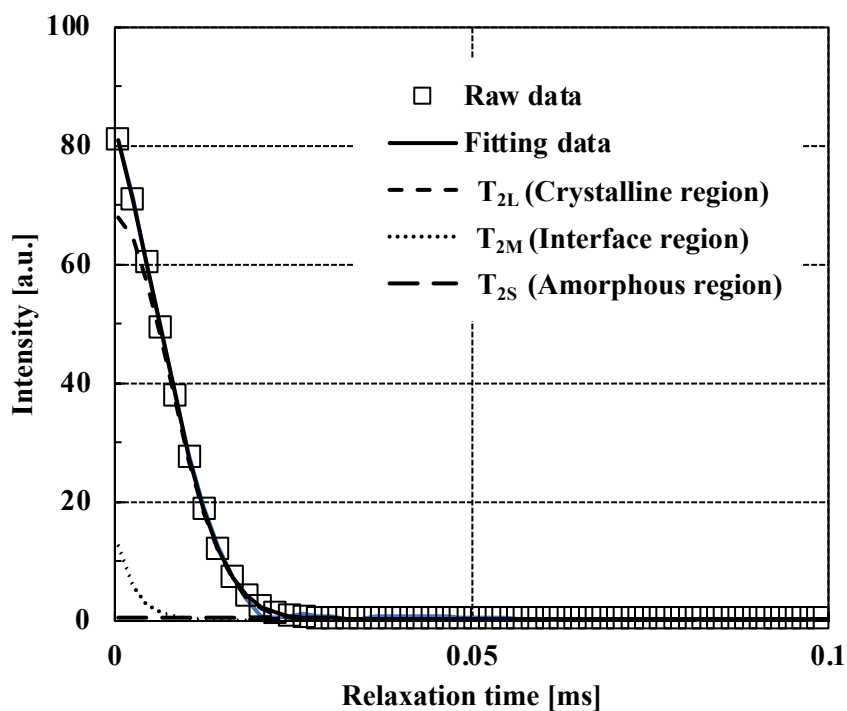


Figure 4.10 Spin-spin relaxation profile of each sample

(a) LDPE (b) HDPE (c) PA12 (d) PA11 (e) PA6

Table 4.9 Molecular chain mobility in the crystalline phases, interfacial regions, and amorphous regions of the crystalline polymers.

| Parameter | T_{2S} | | T_{2M} | | T_{2L} | |
|-----------|-----------------------|--------|-----------------------|--------|-----------------------|--------|
| | Contribution to T_2 | Time | Contribution to T_2 | Time | Contribution to T_2 | Time |
| Unit | % | ms | % | ms | % | ms |
| LDPE | 58.7 | 0.0050 | 34.9 | 0.0368 | 6.4 | 0.1914 |
| HDPE | 66.1 | 0.0048 | 31.0 | 0.0350 | 2.9 | 0.1626 |
| PA12 | 54.4 | 0.0096 | 44.2 | 0.0093 | 1.4 | 0.1506 |
| PA11 | 51.1 | 0.0096 | 47.7 | 0.0105 | 1.3 | 0.1261 |
| PA6 | 81.6 | 0.0077 | 17.9 | 0.0026 | 0.4 | 0.2412 |

4.4 結論

第4章では、結晶性高分子の水素透過メカニズムを解明する目的で、ガス非透過成分である無機フィラーを充てんしたポリマーのガス透過モデルとして提唱されている Nielsen モデルに着目し、同モデルにおけるガス非透過成分である無機フィラーを結晶性高分子中の結晶領域、ポリマーマトリクスを非晶領域と考え、結晶領域を迂回して非晶領域をガス分子が拡散する水素透過モデルを提案した。そのモデルの適用に必要な結晶の寸法は、広角 X 線回折および小角 X 線散乱により決定した。結晶性高分子中の結晶の含有量である結晶化度は DSC 測定によって決定した。また、Pulse NMR を用いて、結晶性高分子の非晶領域における分子鎖の運動性を測定した。

結論として、結晶性高分子中の結晶子は、水素透過に対する障壁となり、非晶領域の分子鎖の運動性がガス分子の拡散速度に影響し、結果的にガス透過係数に影響すること明らかにし、水素透過メカニズムを解明することが出来た。

4.5 引用文献

- [1] L. E. Nielsen, Models for the Permeability of Filled Polymer Systems, *Journal of Macromolecular Science (Chem)* 1967;A1(5):929–942.
- [2] P. Verma, A. Kumar, S. S. Chauhan, M. Verma, R. S. Malik, V. Choundhary, Industrially viable technique for the preparation of HDPE/fly ash composites at high loading: Thermal, mechanical, and rheological interpretations, *Journal of Applied Polymer Science* 2018;10:45995.
- [3] G. Liao, Z. Li, Y. Cheng, D. Xu, D. Zhu, S. Jiang, Properties of oriented carbon fiber/polyamide 12 composite parts fabricated by fused deposition modeling, *Materials and Design* 2017;139:283–292.
- [4] D. A. Ruehle, C. Perbix, M. Castañeda, J. R. Dorgan, V. Mittal, P. Halley, D. Martin, Blends of biorenewable polyamide-11 and polyamide-6,10, *Polymer* 2013;54:6961–6970.
- [5] C. Millot, L. A. Fillot, O. Lame, P. Sotta, R. Seguela, Assessment of polyamide-6 crystallinity by DSC, *Journal of Thermal Analysis and*

- Calorimetry 2015;122:307–314.
- [6] H. Tanaka, T. Nishi, Study of block copolymer interface by pulsed NMR, *Journal of Chemical physics*, 1985;82:4326.
- [7] Z.G.Wanga, B.S.Hsiao, E.B.Sirotab, S.Srinivas, A simultaneous small- and wide-angle X-ray scattering study of the early stages of melt crystallization in polyethylene, *Polymer*, 2000;41:8825-8832A.
- [8] D.Wang, C.Shao, B.Zhao, Deformation-Induced Phase Transitions of Polyamide 12 at Different Temperatures: An in Situ Wide-Angle X-ray Scattering Study, *Macromolecules*, 2010;43:2406-2412.
- [9] W.P.Slichter, Crystal structure in polyamides made from ω - amino acids, *Journal of Polymer Science*, 1959;36:259-266.
- [10] K.G.Kim, B.A.Newman, J.I.Scheinbeim, Temperature dependence of the crystal structures of Nylon 11, *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, 1985;23:2477-2482.
- [11] H.Guo, J.Wang, C.Zhou, Direct investigations of deformation and yield induced structure transitions in polyamide 6 below glass transition temperature with WAXD and SAXS, *Polymer* 2015;70:109-117.
- [12] N.S.Murthy, M.K.Akkapeddi, W.J.Orts, Analysis of Lamellar Structure in Semicrystalline Polymers by Studying the Absorption of Water and Ethylene Glycol in Nylons Using Small-Angle Neutron Scattering, *Macromolecules* 1998;31(1):142-152.
- [13] C.Ibanes, L.David, M.De Boissieu, R.Seguella, T.Epicier, G.Robert, Structure and Mechanical Behavior of Nylon-6 Fibers Filled with Organic and Mineral Nanoparticles. I. Microstructure of Spun and Drawn Fibers, *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, 2004;42 (21):3876-3892.
- [14] A.Galeski, A.S.Argon, R.E.Cohen, Deconvolution of X-ray Diffraction Data To Elucidate Plastic Deformation Mechanisms in the Uniaxial Extension of Bulk Nylon 6, *Macromolecules*, 1991;24 (13):3945-3952.
- [15] G.R.Stroble, *Polymer Physics*, Maruzen publishing, 2010;169-171.

- [16] H. Fujita, Diffusion in polymer-diluent systems, *Fortschr. Hochpolym. Forsch.* 1964;3:1–74.
- [17] H. Fujita, Organic vapors above the glass transition temperature, in: J. Crank, G.S. Park (Eds.), *Diffusion in Polymers*, Academic press, New York, 1968:75–105.

第 5 章 高圧水素透過推算モデルの開発

5.1 緒言

第 4 章では、Type 4 タンクや水素充填ホースの内層材料として使用される結晶性高分子の水素透過メカニズムについて、Nielsen モデル[1]のフィラー充てんポリマー中の無機フィラーを結晶子、ポリマーマトリクスを非晶領域と仮定し、結晶子の体積分率と寸法から非晶領域の透過性が水素透過挙動全体に大きな役割を果たすことを明らかにした。また、非晶領域の分子運動のしやすさが、透過挙動に左右されることを示した。言い換えると、ポリマー全体の透過性は、結晶子の形状・体積分率、非晶質の分子運動性で決まる。

第 4 章までは、低圧環境での水素透過試験結果と高次構造の関係について焦点を当ててきたが、本章では本研究の目標である高圧環境での水素透過性の推算に焦点を当てる。

既往の高圧環境での水素透過性評価の研究事例として、Fujiwara ら[2][3]の事例が挙げられる。Fujiwara らは、高圧水素透過法 (High-Pressure Hydrogen Permeation method, HPHP 法) を開発した。定常状態のガスの透過挙動を計測し、試験片のガス透過係数、拡散係数および溶解度係数を評価する従来の差圧法[4]では、試験片の片面側を 1 MPa 以下のガスにより加圧し、試験片を介して反対面側に透過するガス量の経時的な変化を測定することにより得られた透過曲線に基づく評価が行われている。しかしながら、従来用いられている汎用のガス透過測定装置を用いて本研究で目的とする 90MPa クラスのガスを試験片の片面に作用させ、透過量を計測することは困難であり、90 MPa クラスの高圧ガス容器を使用して、試験片片面に 90 MPa クラスの計測ガスを瞬時に印加可能なシステムを構築し、反対面への透過ガス量をガスクロマトグラフィーにより計測し、ガス透過量の経時変化測定を可能にする設備を開発した。これにより定常状態の高分子材料の 90 MPa クラスの圧力環境下における水素透過性を正確な測定が可能になり、結晶性の異なるポリエチレンについて最大 100MPa の高圧水素ガス透過性を報告している。また、昇温脱離ガス分析 (Thermal Desorption gas Analysis, TDA) 法を使用して、6 種類のポリエチレンの透過性を測定し、HPHP 法を使用して測定されたポリエチレンの透過係数が TDA 法を使

用して測定されたものよりも小さいことを示した。HHPH法を使用して測定された高圧水素ガスが印加された状態でのポリエチレンのガス拡散係数の減少は、試験片の加圧による結晶化度の変化と水素圧の自由体積圧縮効果に起因すると結論している。

前述のように、高圧条件下で結晶性高分子の水素透過性を測定する技術が報告されているが、HHPH法は目的とする90 MPaクラスの高圧水素環境下における透過特性の評価が可能であるが、現時点では評価コストが非常に高い。

今後 Type 4 タンクや水素充填ホースの内層材料として使用される結晶性高分子を開発・選択するためには、より低コストで簡易に実施できる1 MPa以下の低圧水素ガスを用いた透過特性計測結果や、汎用的な設備で計測可能な一般的な物性値などの代替特性を用いて、ポリマー構造とその従来の特性を使用した高圧水素透過性の推算方法が必要である。

本章では、従来差圧法で簡便に測定できる低圧での水素透過性データに基づいて、100 MPaまでの水素透過性を推算するモデルを検討した。

5.2 実験

5.2.1 試験片作製

結晶性高分子として低密度ポリエチレン(LDPE、UR951、日本ポリエチレン)、高密度ポリエチレン(HDPE、HB111R、日本ポリエチレン)、ポリアミド12(PA12、AESN TL、アルケマ)、ポリアミド11(PA11、BESN OTL、アルケマ)、およびポリアミド6(PA6、CM1041LO、東レ)を使用した。各材料をステンレス型に入れ、東洋工業製40トン熱プレス機を用いた圧縮成形により厚さ300 μm の試験片を得た。

また、結晶性高分子との比較の観点から、非晶性材料として加硫された未充填のエチレンプロピレンゴム(EPDM)を準備した。EPDM/過酸化ジクミル/ステアリン酸混合物(100/6/0.5wt%)をロール混練し、170 $^{\circ}\text{C}$ で10分間の熱プレス成形により加硫し、厚さ300 μm の試験片を得た。

Table 5.1 に各材料の物性値を示す。

Table 5.1 Physical properties of each sample at normal pressure

| Parameter | Hydrogen Permeability (0.6MPa) | Heat fusion | Heat fusion 100% Crystal | Degree of crystallinity | Crystallite thickness | Crystallite length | Density |
|-----------|--|-------------|--------------------------|-------------------------|-----------------------|--------------------|------------------------|
| Symbol | $P^{0.6MPa}$ | ΔH | ΔH_0 | χ_c | W_c | L_c | $\rho_{specimen}$ |
| Unit | $\text{cm}^3(\text{STP}) \cdot \text{cm} / (\text{cm}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{cmHg})$ | J/g | J/g | - | nm | nm | g/cm^3 |
| EPDM | 5.00E-09 | | | | | | 0.8570 |
| LDPE | 9.12E-10 | 140.6 | 288.0 | 0.4882 | 8.30 | 4.60 | 0.9180 |
| HDPE | 4.34E-10 | 197.7 | 288.0 | 0.6865 | 8.30 | 14.96 | 0.9429 |
| PA12 | 2.60E-10 | 55.9 | 209.0 | 0.2673 | 4.30 | 2.80 | 0.9878 |
| PA11 | 2.10E-10 | 40.9 | 189.0 | 0.2164 | 1.70 | 2.68 | 1.0186 |
| PA6 | 4.36E-11 | 77.1 | 188.0 | 0.4101 | 2.60 | 2.46 | 1.1329 |

5.2.2 示差走査熱量測定 (Differential Scanning Calorimetry, DSC)

試験片の DSC 曲線は、2.2.2 項に詳述した Q2000 DSC (TA Instruments) で記録した。約 0.5mg の試料を DSC セルに入れ、0°C に冷却して安定した。次いで、膜を昇温速度 5°C/分で 250°C まで加熱し、DSC 曲線の発熱ピークが現れた温度を記録した。各試料の完全結晶状態の融解熱 (H_0) を使用して、式 (5-1) を使用して結晶化度 (χ_c) を決定した。

$$\chi_c = (\Delta H / \Delta H_0) \times 100 \quad (5-1)$$

ΔH は DSC で測定した試験片の結晶部分の融解熱 (J/g) である。完全結晶状態の融解熱 (H_0) は、ポリエチレン、PA12、PA11、PA6 結晶のそれぞれについて、文献値 288 (J/g) [5]、209 (J/g) [6]、189 (J/g) [7]、188 (J/g) [8] を用いた。

5.2.3 広角 X 線回折分析 (Wide Angle X-ray Diffraction, WAXD)

試験片を用い、D8 Discover 回折計 (Bruker) を使用した広角 X 線散乱 (WAXS) 散乱プロファイルを測定し、Scherrer の式 (5-2) によって結晶子の幅 (L_c) を決定した。 β は、ラジアン単位の結晶子サイズが小さいため、回折ピークプロファイルの最大値の半値幅とした。 θ は Bragg 角度、 K は形状係数 (0.9)、 λ は X 線の波長である。

$$L_c = K\lambda / \beta \cos\theta \quad (5-2)$$

5.2.4 小角 X 線散乱分析 (Small Angle X-ray Scattering, SAXS)

試験片を用い、Nano STAR SAXS 装置 (Bruker) にて小角 X 線散乱 (SAXS) 散乱強度を測定し、長周期散乱からラメラ間の距離を推定した。その後、1次元の電子密度相関関数方程式を使用した Strobl 分析法[9]を使用して結晶子の厚さを (W_c) 決定した。決定の際に用いた相関関数 $K(z)$ は、式 (5-3) のように記述できる。

$$K(z) = \langle (C_e(z) - \langle C_e \rangle)(C_e(0) - \langle C_e \rangle) \rangle = \langle C_e(z)C_e(0) \rangle - \langle C_e \rangle^2 \quad (5-3)$$

z はラメラスタックに垂直な方向であり、山括弧は、非結晶層と結晶層を通過するスタック内のすべての座標 z の平均を示す。 $\langle C_e \rangle$ はスタック内の平均電子密度である。 $K(z)$ は、微分散乱断面積 $\Sigma(q)$ のフーリエ変換式 (5-4) から取得できる。

$$K(z) = \frac{1}{2r_e^2} \frac{1}{(2\pi)^3} \int_{-\infty}^{\infty} \exp(iqz) 4\pi q^2 \Sigma(q) dq = \frac{1}{r_e^2} \frac{1}{(2\pi)^3} \int_0^{\infty} \cos(qz) 4\pi q^2 \Sigma(q) dq \quad (5-4)$$

r_e は古典電子半径、 q は散乱ベクトル ($q = (4\pi/\lambda)\sin\theta$ 、ここで λ は入射 X 線の波長、 θ は Bragg 角度) である。

5.2.5 密度測定

試験片の密度 ($\rho_{specimen}$) は、電子天秤 (Balance XSR225DUV、METLER TOLEDO) を使用した水中懸濁法 (JIS Z 8807-2012 準拠) によって得た。試験片を空気中で秤量し (A)、既知の密度の水中で再度測定した (B)。試験片の密度 ($\rho_{specimen}$) は式 (5-5) で計算した。 A は空気中の試験片の重量、 B は水中の試験片の重量、 ρ_0 は水の密度、 ρ_L は空気の密度である。

$$\rho_{specimen} = \frac{A}{A-B} (\rho_0 - \rho_L) + \rho_L \quad (5-5)$$

5.2.6 圧力-体積-温度挙動測定 (Pressure-Volume-Temperature behavior analysis, PVT)

試験片の熔融状態から固体状態までの圧力 (p)、比容積 (v)、および温度 (T) の関係について、PVT 測定装置 (GNOMIX Inc.) を使用して測定した。この測定は、大気圧と実験開始時の温度で重量と密度を測定した立方体の試験片 (1cm³) をニッケルカップで覆い、ニッケルカップの付いた試験片を水銀浴ピエゾメータセルに取り付けて密封し、さらに一端をベローズで密封し、セルの加熱と加圧によるベローズの値の変化に基づいて体積変換を推定し、密度を求めた。

5.2.7 水素透過測定

(1) 低圧下での水素透過試験

水素透過測定は、2.2.3 項に詳述した差圧ガス透過試験機 (GTR-31A、GTR Tech) を使用して 4.2.1 で得た厚さ 300 μ m の試験片にそれぞれ 0.6 MPa の水素 (99.999% 以上、鈴木商館) を印加し、試験片反対面に透過したガス量の経時変化を測定することにより得られた積分型透過曲線から定常状態における透過速度を求め、式 (5-6) にて水素透過係数 ($p^{0.6MPa}$) を導出した。

$$p^{0.6MPa} = \frac{(Q \times l)}{(\Delta p \times A_{per} \times t)} \quad (5-6)$$

(2) TDA 法を用いた水素曝露後の水素含有量と拡散係数の測定、および高圧条件下での水素透過係数の計算

直径 13mm のディスク状試験片を高圧容器内で 30°C で最大 90MPa の水素ガスに 24 時間曝露した。減圧後の水素放出プロファイルは、熱脱着分析装置 (JSH-201、J-Science Lab Co.Ltd.) を使用して測定し、ガスクロマトグラフィーを使用して、5 分ごとに Ar ガス流通下で 30°C でサンプルから放出された水素量を測定した。水素の拡散特性は、データをフィッティングすることによって推定した。減圧直後の拡散係数 (D) と水素含有量 (C_0^H ; $t=0$) は、最小二乗法 [10] を使用して、試験片の水素含有量に式 (5-7) により、拡散係数 (D) および減圧直後の試験片の水素含有量 (C_0^H ; $t=0$) をパラメーターとしてフィッティングすることによ

て推定した。

$$C_R^H(t) = \frac{32}{\pi} \cdot C_0^H \cdot \left[\sum_{n=0}^{\infty} \frac{\exp\{-(2n+1)^2 \pi^2 D t / l_0^2\}}{(2n+1)^2} \right] \cdot \left[\sum_{n=1}^{\infty} \frac{\exp\{-D \beta_n^2 t / r_0^2\}}{\beta_n^2} \right] \quad (5-7)$$

ここで、 $C_R^H(t)$ は、所定の時間 (t) での水素量であり、減圧後の経過時間である。 C_0^H は、試験片 1g あたりの $t = 0$ での水素量、 D は拡散係数、 β_n はゼロ次ベッセル関数の根、 l と r はそれぞれ試験片の厚さと半径である。TDA クロマトグラフィーの精度を使用して水素量と拡散係数を決定し、試験片の測定誤差を式 (5-7) にて計算した。

その後、得られた $t = 0$ での水素量 (C_0^H) から式 (5-8)、(5-9)、(5-10)、(5-11) を用いて高圧水素条件下での水素透過係数 (P_{TDA}) を算出した。 $\rho_{Hydrogen}$ は水素密度、 R は気体定数、 T は温度、 p は水素圧力、 $V_{Hydrogen}$ は 1 m^3 の試料あたりの水素体積、 $v_{specimen}$ は PVT 測定によって決定された比容積、 D は拡散係数である。

$$\rho_{Hydrogen} = M \times 10^{-3} \times p / RT \quad (5-8)$$

$$V_{Hydrogen} = C_0^H \times 10^{-3} \times (1/v_{specimen}) / \rho_{Hydrogen} \quad (5-9)$$

$$S = V_{Hydrogen} / 0.0224 \times 101300 \quad (5-10)$$

$$P_{TDA} = S \times D \quad (5-11)$$

(3) 高圧条件下での高圧水素ガス透過試験 (HPHP)

HPHP 法は、高圧ガス透過セル装置 (高圧システム株式会社) を使用して実施した[2][3]。直径 27mm のディスク状試験片を焼結金属フィルターで挟み、差圧透過試験用の高圧セルにセットした。目標圧力の水素ガスを貯蔵する高圧セルと緩衝タンクは、遮断弁で接続されている。セルとバッファータンクの内部は 30°C に維持され、試験開始時にバルブが開かれ、水素ガスが試験片の片側に瞬

時に供給した。試験片の片側に加えられた水素ガス圧は一定であり、試験片を透過する水素の量の経時変化をガスクロマトグラフィーにより測定し、統合された透過曲線を作成した。

定常状態に達した後の単位時間あたりに透過した水素の量を測定し、透過係数を式(5-12)により決定した。

$$P_{HPHP} = \frac{273.15 \times V \times l}{A_p \times \Delta p \times T \times 0.0227} \quad (5-12)$$

ここで、 P_{HPHP} は透過係数、 l は試験片の厚さ、 V は定常状態で低圧側に透過する水素ガスの体積、 A_p は透過面積、 Δp は圧力差、 T は温度である。拡散係数(D)は、次のように遅延時間(θ)に基づいて式(5-13)を使用して決定した。

$$D = \frac{l^2}{6\theta_{time}} \quad (5-13)$$

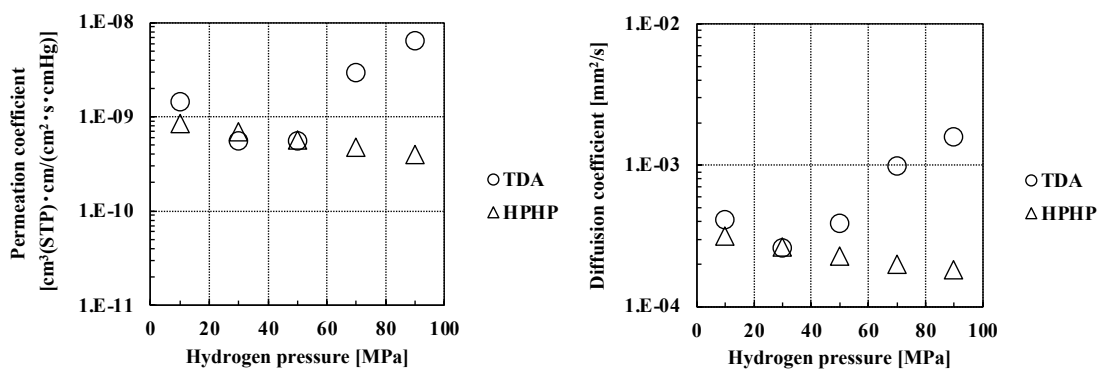
D は拡散係数、 l は試験片の厚さ、 θ_{time} は遅延時間を示す。遅延時間(θ_{time})は、水素が定常状態に達したときの積分透過曲線の線形部分を時間軸に外挿することによって決定した。透過係数(P_{HPHP})は、式(5-11)と同様に、溶解係数に拡散係数を乗じて算出した。

5.3 結果と考察

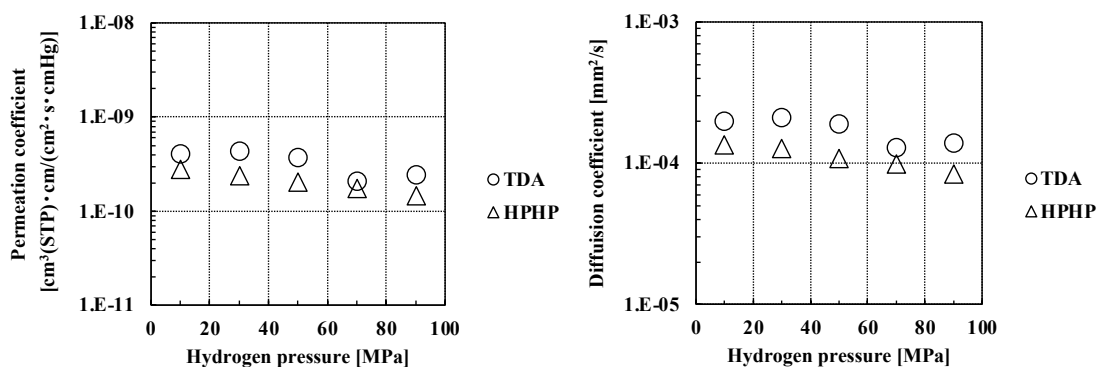
5.3.1 LDPE、HDPE、PA11 の水素透過係数と拡散係数の圧力依存性

3つの結晶性高分子 LDPE、HDPE、および PA11 の圧力依存性は、HPHP [2][3]および TDA 法[10]を使用して測定した。結果を Figure 5.1 に示す。

(a) LDPE



(b) HDPE



(c) PA11

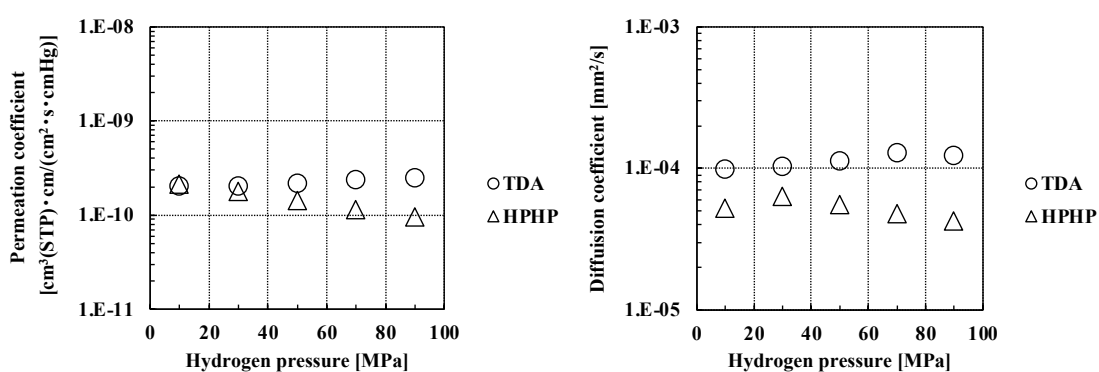


Figure 5.1 Pressure dependency of the hydrogen permeation coefficient of crystalline polymers measured using the TDA and HPHP method. (a) LDPE, (b) HDPE, (c) PA11.

Table 5.2 に TDA 法・HHPH 法における各項目の特徴をまとめた。TDA 法を使用して測定された LDPE の透過係数は、水素曝露圧圧力が上昇するにつれて増加する。ただし、HHPH 法を使用して測定された結果は、適用される水素圧力が増加するにつれて減少する。TDA 法を使用して測定された透過係数の圧力依存性は、HDPE と PA11 の場合でほぼ一定である。ただし、HHPH 法を使用して測定された結果は、適用される水素圧力が増加するにつれて減少した。前述の傾向は、HDPE および PA11 の拡散係数の圧力依存性にも示された。FFV は、透過係数と拡散係数の圧力依存性を制御する。HHPH 法は定常状態の測定であるため、測定中に試験片に水素圧が掛かっている。高压水素下での試験片の自由体積は、大気圧での自由体積よりも小さい。したがって、これらの結晶性高分子の透過係数と拡散係数は、適用される水素圧力が増加するにつれて減少する。対照的に、TDA 法を使用して測定されたパラメーターは、大気圧下での水素が飽和した試験片からの水素放出プロファイルによって決定した。試験片は、水素曝露圧力の減圧後の静水圧がないため、水素曝露圧力にもかかわらず、水素曝露後の試験片の自由体積は等しい。LDPE の場合、高い曝露圧力による減圧プロセスによって試験片が損傷する可能性があり、この損傷が水素放出プロファイルとフィッティング結果に影響を与える可能性がある。PA11 を含む観察された挙動は、藤原らによって報告された LDPE および HDPE の結果と一致している。[2,3]。

Table 5.2 Characteristics of each item in the TDA and HHPH methods

| 項目 | HHPH法 | TDA法 |
|---------------------|------------------------|---------------------------|
| 水素透過係数の 設定圧力依存性 | あり (より高い水素圧だと小さくなる) | あり (より高い水素圧だと大きくなる) |
| 水素拡散係数の 設定圧力依存性 | あり (より高い水素圧だと小さくなる) | あり (より高い水素圧だと大きくなる) |
| 水素拡散・水素透過 測定状態 | 定常状態 | 非定常状態 |
| 測定時の試験片への 圧力印可状態 | 常にかかっている | 水素暴露時、印可状態 大気圧解放後、解放状態 |
| 自由体積の 設定圧力依存性 | あり (より高い水素圧だとより低下) | なし (水素圧にかかわらず一定) |

高圧水素装置を設計するには、装置が動作する水素圧力での水素透過特性を知ることが重要である。高圧水素透過係数と拡散係数を定量的に記述するモデルは、前述の水素透過挙動に基づいて開発される。

5.3.2 試験したポリマーの結晶子体積分率の決定

試験片中の結晶子の体積分率 (ϕ_C) は、式 (5-14) を使用して計算した。 V_C と $V_{specimen}$ は、それぞれ結晶子と試験片の体積である。

$$\phi_C = \frac{V_C}{V_{specimen}} \quad (5-14)$$

体積は、式 (5-15) に示すように、重量を密度で割ることによって計算できる。 m_C と $m_{specimen}$ は、結晶子と試験片の重量で、 ρ_C と $\rho_{specimen}$ はそれぞれの密度である。

$$\phi_C = \frac{m_C \times \rho_{specimen}}{m_{specimen} \times \rho_C} \quad (5-15)$$

結晶化度 (χ_C) は、式 (5-16) のように、試験片の重量に対する結晶子成分の重量比率として表すことができる。

$$\chi_C = \frac{m_C}{m} \quad (5-16)$$

したがって、 ϕ_C は式 (5-17) で表すことができる。

$$\phi_C = \chi_C \times \frac{\rho_{specimen}}{\rho_C} \quad (5-17)$$

式 (5-17) は、結晶子の体積分率 (ϕ_C) を導出するには、結晶化度 (χ_C)、試験

片の密度 ($\rho_{specimen}$)、および結晶密度 (ρ_c) が必要であることを示している。

Table 5.3 に、各試験片の結晶子の体積分率 (ϕ_c) の算出結果を示す。

Table 5.3 Crystallite volume fraction (ϕ_c) of each sample at normal pressure

| Parameter | Degree of crystallinity | Specimen density | Crystallite density | Crystallite volume fraction |
|-----------|-------------------------|-------------------|---------------------|-----------------------------|
| Symbol | χ_c | $\rho_{specimen}$ | ρ_c | ϕ_c |
| Unit | - | g/cm ³ | g/cm ³ | - |
| EPDM | | 0.8570 | | |
| LDPE | 0.4882 | 0.9180 | 1.000 | 0.4482 |
| HDPE | 0.6865 | 0.9429 | 1.000 | 0.6473 |
| PA12 | 0.2673 | 0.9878 | 1.150 | 0.2296 |
| PA11 | 0.2164 | 1.0186 | 1.120 | 0.1968 |
| PA6 | 0.4101 | 1.1329 | 1.230 | 0.3777 |

5.3.3 0.6 MPa での非晶領域におけるガス透過性と自由体積分率の関係

ガスは、結晶子を迂回して、非晶領域は拡散・透過パスとしての役割を果たす。Fujita[11]が示すように、拡散係数は自由体積分率 (FFV) によって決定されることを示しているが、溶解度係数と拡散係数の積である透過係数も自由体積分率 (FFV) によって制御される。

自由体積分率 (FFV) は、分子構造から得られるポリマーのファンデルワールス体積 (v_0) である占有体積とポリマーの比容積を使用して自由体積分率 (FFV) が計算できる。式 (5-18) (5-19) は、それぞれポリマーの占有モル体積 (v_0) と分子量 (m_0) が、Bondi 原子団寄与法[12]に従い、Table 5.4 に示す各官能基の占有モル体積 (v_{wi}) と分子量 (m_i) の合計から推定されたことを示す。

$$v_0 = \sum v_{wi} \quad (5-18)$$

$$m_0 = \sum m_i \quad (5-19)$$

Table 5.4 Mass (m_i) and the occupied molar volume (v_{wi}) of molecular functional group

| Parameter | Mass | Occupied molar volume |
|------------------------|-------|-----------------------|
| Symbol | m_i | v_{wi} |
| Unit | g/mol | cm ³ /mol |
| -CH ₃ | 15.0 | 13.7 |
| -CH ₂ - | 14.0 | 10.2 |
| -CH(CH ₃)- | 28.1 | 20.5 |
| >C=CH- | 25.0 | 13.5 |
| -CH< | 13.0 | 6.8 |
| >C=O | 28.0 | 8.5 |
| -NH- | 15.0 | 4.0 |

占有密度 ($\rho_{occupied}$) は式 (5-20) を使用して計算される。占有体積分率 (k) は、式 (5-21) に示すように、試験片の密度 ($\rho_{specimen}$) と占有密度 ($\rho_{occupied}$) の比率として定義される。

ポリマーの「占有されていない体積」である FFV は、式 (5-22) に見られるように $1 - k$ と推定される。Table 5.5 は、EPDM、LDPE、HDPE、PA12、PA11、および PA6 の推定結果をまとめたものである。すなわち、 FFV は、ポリマー内部の自由体積の比率を表している。

$$\rho_{occupied} = m_0/v_0 \quad (5-20)$$

$$k = \rho_{specimen}/\rho_{occupied} \quad (5-21)$$

$$FFV = 1 - k \quad (5-22)$$

Table 5.5 Fractional free volume in each crystalline polymer

| Parameter | molecular weights of repeating polymeric units | van der Waals volume | occupied density | the density of bulk polymer | occupied volume fraction | unoccupied volume fraction |
|-----------|--|-------------------------|--------------------------|--------------------------------|-----------------------------|-------------------------------|
| Symbol | m_0 | v_0 | ρ_{occupied} | ρ_{specimen} | k | FFV |
| Unit | g/mol | cm ³ /mol | g/cm ³ | g/cm ³ | - | - |
| EPDM | 190.3 | 126.0 | 1.511 | 0.8570 | 0.5673 | 0.433 |
| LDPE | 28.0 | 20.5 | 1.370 | 0.9180 | 0.6698 | 0.330 |
| HDPE | 28.0 | 20.5 | 1.370 | 0.9429 | 0.6880 | 0.312 |
| PA12 | 197.3 | 125.0 | 1.578 | 0.9878 | 0.6261 | 0.374 |
| PA11 | 198.3 | 128.5 | 1.543 | 1.0186 | 0.6600 | 0.340 |
| PA6 | 128.2 | 77.3 | 1.658 | 1.1329 | 0.6835 | 0.317 |

一方で、 FFV_a は、非晶領域の分子鎖運動領域である非晶領域の「非占有空間」としてのファンデルワールス体積と比容積の比から求めることができる。非晶領域の自由体積分率 (FFV_a) は、式 (5-23) に示すように、比容積 (v_a) に対する自由体積 (v_{Fa}) の比率として定義される。

$$FFV_a = \frac{v_{Fa}}{v_a} = \frac{(v_a - v_0)}{v_a} \quad (5-23)$$

非晶領域の密度 (ρ_a) は、試験片の結晶化度の体積分率 (ϕ_c) と結晶子の密度 (ρ_c) を式 (5-24) に代入することによって計算される。非晶領域の比容積 (v_a) を得るには、式 (5-25) に従って、結晶領域の体積分率 (ϕ_c) と結晶領域の密度 (ρ_c) から非晶領域の密度 (ρ_a) が得られる。Table 5.6 に、式 (5-23) および (5-25) を使用して得られた各試験片の ρ_a 、 v_a 、および FFV_a を示す。

$$\phi_c = \frac{\rho - \rho_a}{\rho_c - \rho_a} \quad (5-24)$$

$$v_a = \frac{1}{\rho_a} \quad (5-25)$$

Table 5.6 Fractional free volume of the amorphous region (FFV_a) in each crystalline polymer

| Parameter | Amorphous Density | Amorphous specific volume | Amorphous free volume |
|-----------|-------------------|---------------------------|-----------------------|
| Symbol | ρ_a | v_a | FFV_a |
| Unit | g/cm^3 | cm^3/g | - |
| EPDM | 0.8570 | 1.1669 | 0.4327 |
| LDPE | 0.8514 | 1.1745 | 0.3788 |
| HDPE | 0.8381 | 1.1931 | 0.3884 |
| PA12 | 0.9395 | 1.0644 | 0.4045 |
| PA11 | 0.9938 | 1.0063 | 0.3561 |
| PA6 | 1.0740 | 0.9311 | 0.3521 |

5.3.4 高圧環境における水素透過係数の推算

拡散係数 (D) は、Cohen-Turnbull 理論の拡張である Fujita の自由体積理論 [11] に従って式 (5-26) として定義される。式 (5-26) の A_d と B_d は、拡散したガス分子の形状とサイズに関連する定数である。式 (5-26) は、自由体積分率が増加すると拡散係数が増加し、ガス分子のサイズが増加すると拡散係数が減少することを示している。

$$D = A_d RT \exp\left(-\frac{B_d}{FFV}\right) \quad (5-26)$$

Kanehashi [13]、Hellumsetal [14]、Haggetal [15]、および McHattie [16] らは、さまざまなガラス状ポリマーの自由体積分率が増加すると拡散係数が増加し、ガス分子のサイズが増加すると拡散係数が減少するという関係を報告した。

透過係数 P は、式 (5-27) を適用することにより、次の関数としても記述される。

$$P = RTA_p \exp(-B_p/FFV) \quad (5-27)$$

ここで、 A_p と B_p は、温度とガスの形状・サイズに依存する定数である。この公式は、Park and Paul [17]、Kanehashi [13] らによって引用されている。Aguilar-Vega

[18]、Aitkenetal [19]、および McHattie [20]。彼らは、結晶性高分子に限らず、非晶性高分子についてもガラス状態のポリマーについて、ガス透過性を説明した。なお、この関数はヘリウム[17,19,20]、水素[17,19,20]、二酸化炭素[13,18-20]、メタン[13,18-20]、窒素[13,18-20]の5種類のガスについて適用されている。

この研究では、式(5-27)に焦点を当てる。各著者の考えに従い、非晶領域の水素透過係数(P_a)と FFV_a は、式(5-28)で表すことができる。

$$P_a = RTA_p \exp(-B_p/FFV_a) \quad (5-28)$$

P_a^{HP} と $P_a^{0.6MPa}$ は、それぞれ非晶領域における高圧時と0.6MPa時の水素透過係数を表す。また、 FFV_a^{HP} と $FFV_a^{0.6MPa}$ は、それぞれ非晶領域における高圧時と0.6MPa時の自由体積分率である。さらに、式(5-28)は、式(5-29)のように変換できる。

$$P_a^{HP} = P_a^{0.6MPa} \exp\left(\frac{B_p}{FFV_a^{0.6MPa}} - \frac{B_p}{FFV_a^{HP}}\right) \quad (5-29)$$

前述の仮説では、 FFV は静水圧とともに減少することが言及された。Figure 5.2のPVT測定では、圧力により試験片の比容積($v_{specimen}$)が減少する。

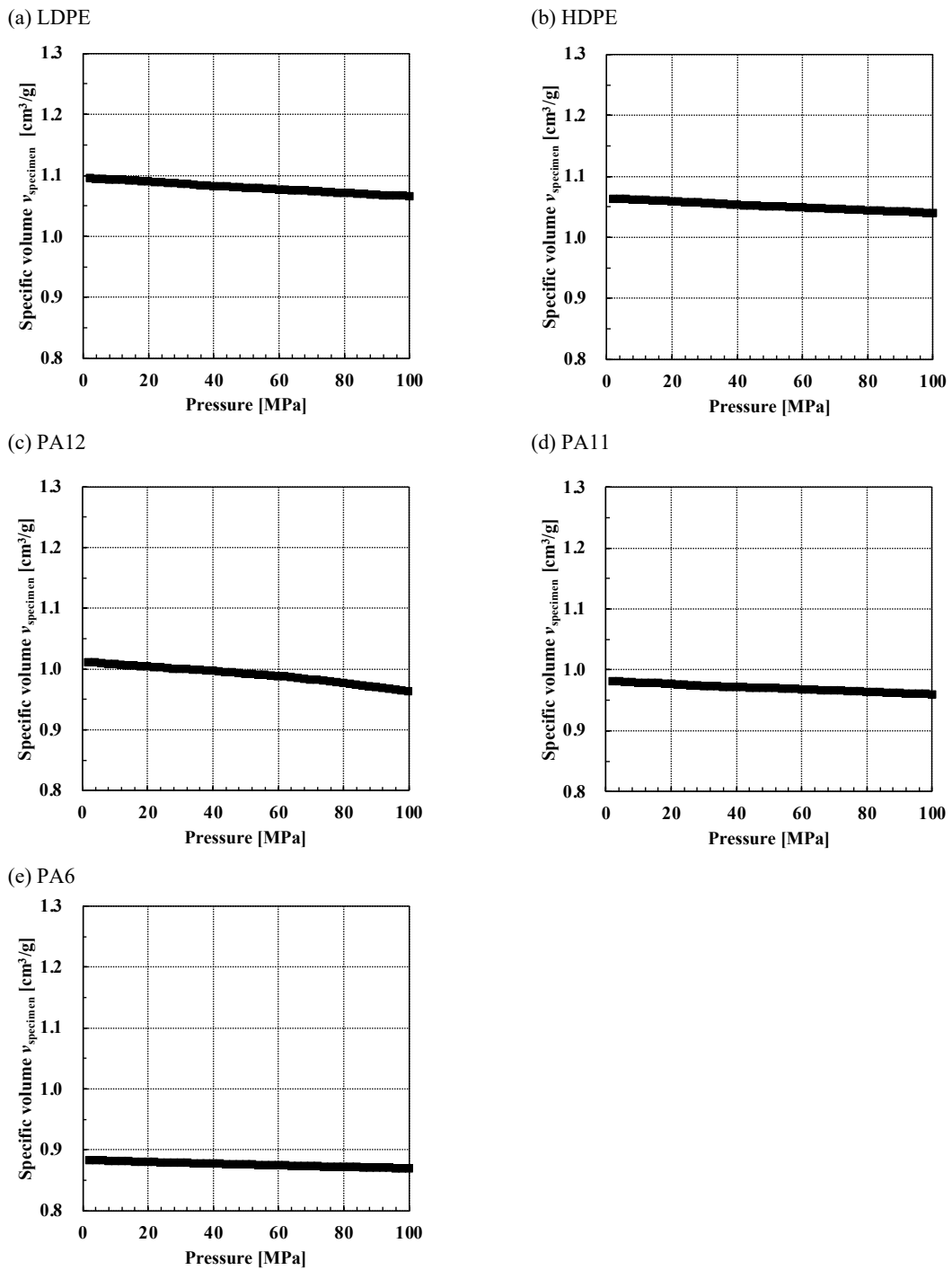


Figure 5.2 Relationship between pressure and specific volume measured by PVT measurement.

(a) LDPE, (b) HDPE, (c) PA12, (d) PA11, and (e) PA6.

非晶領域の自由体積の圧縮を計算するために、結晶化度が静水圧によって

変化しないと仮定して、非晶領域の比容積を式(5-30)により計算した。 FFV は式(5-23)から導出できる。

$$\rho_a = \rho\rho_c(1 - \chi_c)/(\rho_c - \rho\chi_c) \quad (5 - 30)$$

Figure 5.3 に FFV と FFV_a の圧力依存性を示す。 FFV と FFV_a のどちらも圧力が高くなると減少し、静水圧により圧縮することを示している。

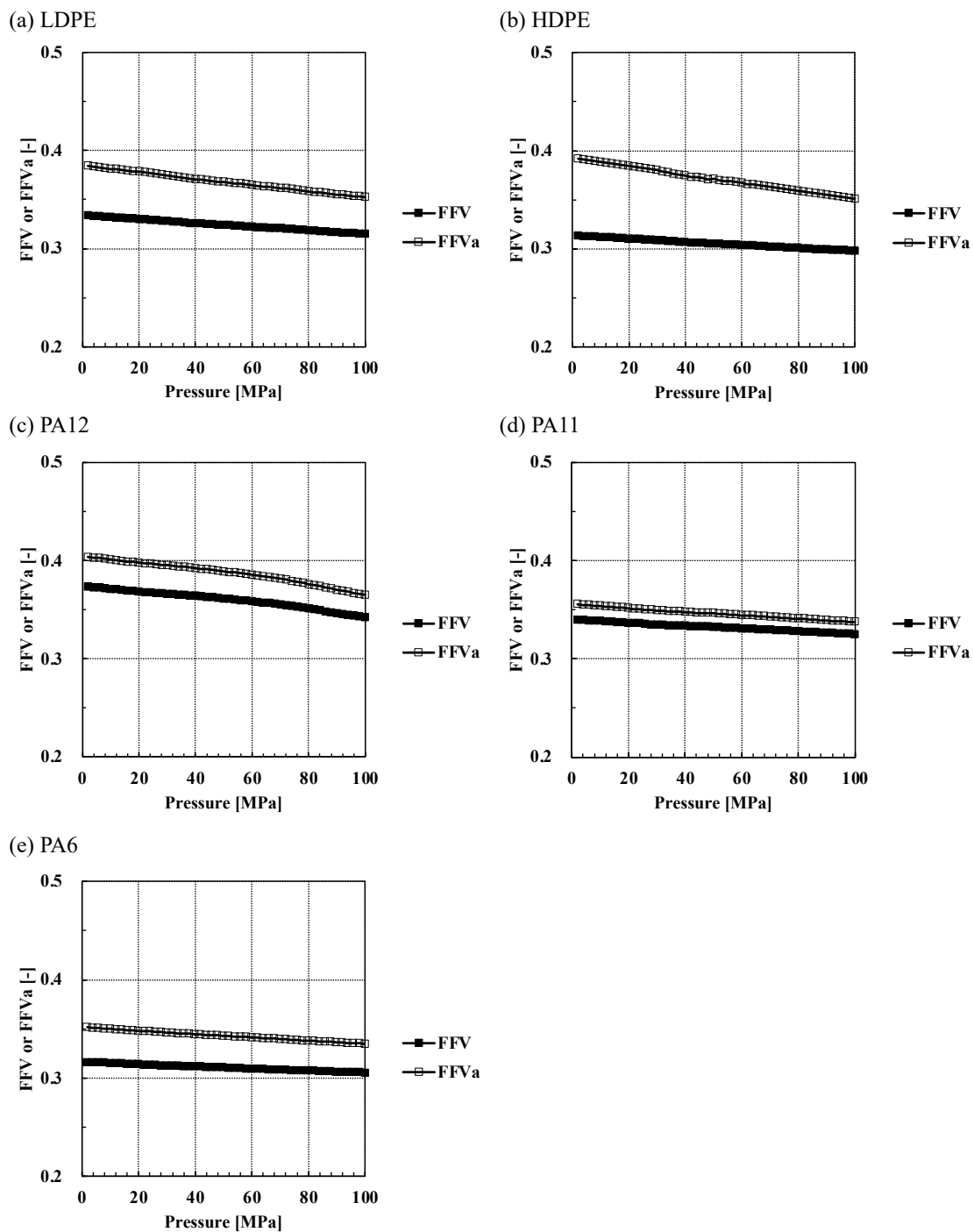


Figure 5.3 FFV and FFV_a dependence on hydrogen pressure.

Table 5.7 と Figure 5.4 は、0.6 MPa での非晶領域における自由体積分率の逆数 ($1/FFV_a^{0.6MPa}$) と透過係数 ($P_a^{0.6MPa}$) の関係を示している。自由体積分率は、分子鎖の移動性を介した拡散と浸透の量と相関している。式 (5-29) の B_p は、

ポリマーに拡散するガスの形状とサイズに関連する定数である。このパラメーターは、Figure 5.4 の指数項として決定でき、 $B_p=5.728$ になる。

Table 5.7 Relationship between the reciprocal of the free volume fraction, $1/FFV_a^{0.6MPa}$, and the permeation coefficient, $P_a^{0.6MPa}$, in the amorphous region at 0.6MPa.

| Parameter | Bulk permeability | Amorphous free volume | Amorphous permeability |
|-----------|--|-----------------------|--|
| Symbol | $P^{0.6MPa}$ | $1/FFV_a^{0.6MPa}$ | $P_a^{0.6MPa}$ |
| Unit | $\text{cm}^3(\text{STP}) \cdot \text{cm} / (\text{cm}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{cmHg})$ | - | $\text{cm}^3(\text{STP}) \cdot \text{cm} / (\text{cm}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{cmHg})$ |
| EPDM | 5.00E-09 | 2.311 | 5.00E-09 |
| LDPE | 9.12E-10 | 2.640 | 1.86E-09 |
| HDPE | 4.34E-10 | 2.574 | 1.95E-09 |
| PA12 | 2.60E-10 | 2.472 | 3.63E-10 |
| PA11 | 2.10E-10 | 2.809 | 3.02E-10 |
| PA6 | 4.36E-11 | 2.840 | 8.26E-11 |

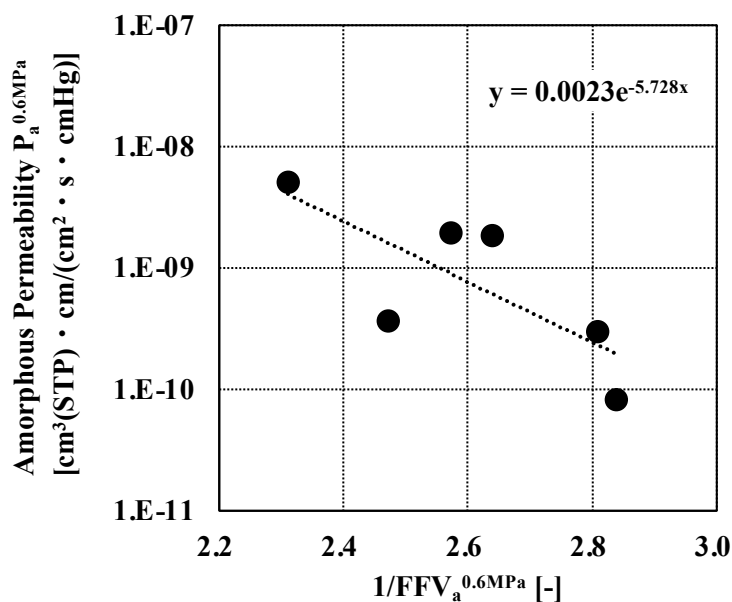


Figure 5.4 The relationship between the reciprocal of free volume fraction $1/FFV_a^{0.6MPa}$ and the permeation coefficient $P_a^{0.6MPa}$ in the amorphous region at 0.6 MPa.

0.6 MPa などの低圧で測定された透過係数、低圧での FFV 、および試験片の密度測定データと PVT 測定データによって決定できる目標圧力を使用して、式 (5-29) を使用して高圧環境における非晶領域の水素透過係数 (P_a^{HP}) を計算できる。必要なデータは、従来の実験方法で得られる。最後に、式 (5-31) に基づいて、式 (5-32) を使用して、得られた P_a^{HP} 値と結晶領域の体積分率 (ϕ_c)、結晶の長さ (L_c)、厚さ (W_c) を使用してポリマーの透過係数 ($P_{Estimated}$) を計算できる。

$$\frac{P}{P_a} = \frac{1 - \phi_c}{1 + \left(\frac{L_c}{2W_c}\right) \phi_c} \quad (5-31)$$

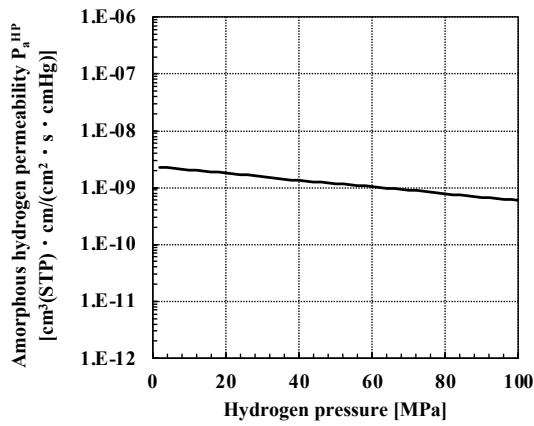
$$P_{Estimated} = \left[\frac{1 - \phi_c}{1 + \left(\frac{L_c}{2W_c}\right) \phi_c} \right] P_a^{HP} \quad (5-32)$$

5.3.5 高圧環境における水素透過係数推算結果の検証

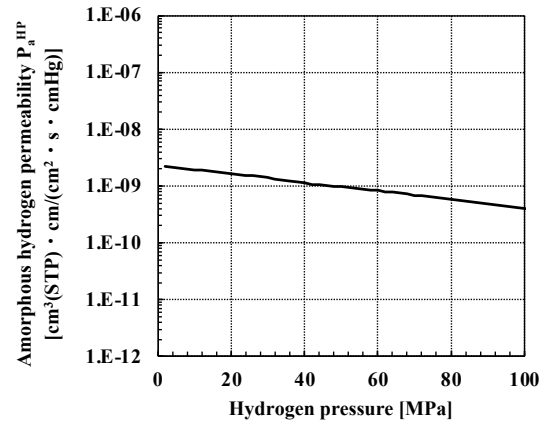
式 (5-32) によって推算した高圧環境での水素透過係数 ($P_{Estimated}$) の正確さについて、LDPE、HDPE、および PA11 の TDA と HPHP の両方の実験値を比較することにより検証した。

5.3.4 の結果は、LDPE、HDPE、および PA11 の非晶領域における水素透過係数の圧力依存性が式 (5-32) から得られることを示している。Figure 5.5 に非晶領域の透過係数の圧力依存性を示す。非晶領域の自由体積は、圧力が増加するにつれて圧縮される。したがって、 FFV の低下により、高圧水素環境では拡散係数が低下する。

(a) LDPE



(b) HDPE



(c) PA11

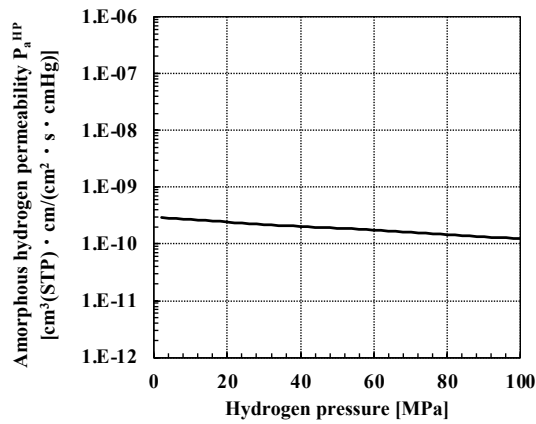


Figure 5.5 Relationship between hydrogen pressure and P_a^{HP}

Table 5.8 と Figure 5.6 <1>は、式 (5-32) から推定した LDPE、HDPE、PA11 の水素透過係数 ($P_{Estimated}$) と TDA 法を用いた実験値 ($P_{Estimated}$) の比較を示している。Table 5.9 および Figure 5.6 <2>は、HPHP 法を使用した実験値 (P_{HPHP}) との比較を示している。

Table 5.8 Comparison of the estimated value by equation (5-32) ($P_{Estimated}$) with TDA (P_{TDA}) in the hydrogen permeability coefficient.

| Parameter | Pressure | Estimated value by equation (36) | | | | | TDA method | | | | Error |
|-----------|----------|--|-------------------------------|-------------------|-----------------|-----------------------------|----------------------|-----------|--|-------------------------|-------|
| | | Permeability | Hydrogen Content | Hydrogen density | Specific volume | Hydrogen Content | Solubility | Diffusion | Permeability | | |
| Symbol | p | $P_{Estimated}$ | C_o^H | $\rho_{Hydrogen}$ | $V_{specimen}$ | $V_{Hydrogen}$ | S | D | P_{TDA} | $P_{TDA}/P_{Estimated}$ | |
| Unit | MPa | $cm^3(STP) \cdot cm / (cm^2 \cdot s \cdot cmHg)$ | $\mu g / 1g \text{ specimen}$ | kg/m^3 | cm^3/g | $mol / m^3\text{-specimen}$ | $mol/(m^3 \cdot Pa)$ | mm^2/s | $cm^3(STP) \cdot cm / (cm^2 \cdot s \cdot cmHg)$ | - | |
| LDPE | 10 | 9.99E-10 | 230 | 8.00E+00 | 1.092 | 1.18E+00 | 1.16E-05 | 4.10E-04 | 1.42E-09 | 1.4 | |
| | 30 | 7.77E-10 | 419 | 2.40E+01 | 1.085 | 7.18E-01 | 7.09E-06 | 2.60E-04 | 5.50E-10 | 0.7 | |
| | 50 | 6.13E-10 | 462 | 4.00E+01 | 1.079 | 4.78E-01 | 4.72E-06 | 3.90E-04 | 5.49E-10 | 0.9 | |
| | 70 | 4.85E-10 | 1352 | 5.60E+01 | 1.073 | 1.00E+00 | 9.91E-06 | 9.90E-04 | 2.93E-09 | 6.0 | |
| | 90 | 3.75E-10 | 2334 | 7.20E+01 | 1.067 | 1.36E+00 | 1.34E-05 | 1.60E-03 | 6.39E-09 | 17.1 | |
| HDPE | 10 | 4.33E-10 | 130 | 8.00E+00 | 1.061 | 6.84E-01 | 6.75E-06 | 2.00E-04 | 4.03E-10 | 0.9 | |
| | 30 | 3.13E-10 | 394 | 2.40E+01 | 1.056 | 6.94E-01 | 6.85E-06 | 2.10E-04 | 4.30E-10 | 1.4 | |
| | 50 | 2.13E-10 | 617 | 4.00E+01 | 1.050 | 6.56E-01 | 6.47E-06 | 1.90E-04 | 3.67E-10 | 1.7 | |
| | 70 | 1.49E-10 | 711 | 5.60E+01 | 1.046 | 5.42E-01 | 5.35E-06 | 1.30E-04 | 2.08E-10 | 1.4 | |
| | 90 | 1.26E-10 | 999 | 7.20E+01 | 1.041 | 5.95E-01 | 5.87E-06 | 1.40E-04 | 2.45E-10 | 2.0 | |
| PA11 | 10 | 1.87E-10 | 122 | 8.00E+00 | 0.979 | 6.96E-01 | 6.87E-06 | 9.85E-05 | 2.02E-10 | 1.1 | |
| | 30 | 1.51E-10 | 347 | 2.40E+01 | 0.973 | 6.63E-01 | 6.55E-06 | 1.04E-04 | 2.03E-10 | 1.3 | |
| | 50 | 1.32E-10 | 571 | 4.00E+01 | 0.970 | 6.57E-01 | 6.49E-06 | 1.13E-04 | 2.19E-10 | 1.7 | |
| | 70 | 1.11E-10 | 745 | 5.60E+01 | 0.966 | 6.15E-01 | 6.07E-06 | 1.30E-04 | 2.36E-10 | 2.1 | |
| | 90 | 9.25E-11 | 1057 | 7.20E+01 | 0.961 | 6.82E-01 | 6.73E-06 | 1.24E-04 | 2.49E-10 | 2.7 | |

Table 5.9 Comparison of the estimated value by equation (5-32) ($P_{Estimated}$) with the HPHP method (P_{HPHP}) in hydrogen permeability coefficient.

| Parameter | Pressure | Estimated value by equation (36) | | HPHP method | | Error |
|-----------|----------|--|-----------|----------------------|--|--------------------------|
| | | Permeability | Diffusion | Solubility | Permeability | |
| Symbol | p | $P_{Estimated}$ | D | S | P_{HPHP} | $P_{HPHP}/P_{Estimated}$ |
| Unit | MPa | $cm^3(STP) \cdot cm / (cm^2 \cdot s \cdot cmHg)$ | mm^2/s | $mol/(m^3 \cdot Pa)$ | $cm^3(STP) \cdot cm / (cm^2 \cdot s \cdot cmHg)$ | - |
| LDPE | 10 | 9.99E-10 | 3.18E-04 | 8.92E-06 | 8.46E-10 | 0.8 |
| | 30 | 7.77E-10 | 2.65E-04 | 8.77E-06 | 6.94E-10 | 0.9 |
| | 50 | 6.13E-10 | 2.29E-04 | 8.29E-06 | 5.67E-10 | 0.9 |
| | 70 | 4.85E-10 | 1.99E-04 | 7.86E-06 | 4.67E-10 | 1.0 |
| | 90 | 3.75E-10 | 1.82E-04 | 7.30E-06 | 3.96E-10 | 1.1 |
| HDPE | 10 | 4.33E-10 | 1.35E-04 | 6.85E-06 | 2.76E-10 | 0.6 |
| | 30 | 3.13E-10 | 1.28E-04 | 6.29E-06 | 2.40E-10 | 0.8 |
| | 50 | 2.13E-10 | 1.08E-04 | 6.26E-06 | 2.02E-10 | 0.9 |
| | 70 | 1.49E-10 | 9.90E-05 | 5.95E-06 | 1.76E-10 | 1.2 |
| | 90 | 1.26E-10 | 8.40E-05 | 5.87E-06 | 1.47E-10 | 1.2 |
| PA11 | 10 | 1.87E-10 | 5.20E-05 | 1.36E-05 | 2.10E-10 | 1.1 |
| | 30 | 1.51E-10 | 6.35E-05 | 9.26E-06 | 1.76E-10 | 1.2 |
| | 50 | 1.32E-10 | 5.55E-05 | 8.53E-06 | 1.41E-10 | 1.1 |
| | 70 | 1.11E-10 | 4.78E-05 | 8.03E-06 | 1.15E-10 | 1.0 |
| | 90 | 9.25E-11 | 4.26E-05 | 7.54E-06 | 9.58E-11 | 1.0 |

Figure 5.6 <2>は、高圧水素環境における透過係数の推定値 ($P_{Estimated}$) と実験値 (P_{HPHP}) の比較を示している。式 (5-32) の推定値 ($P_{Estimated}$) と TDA で

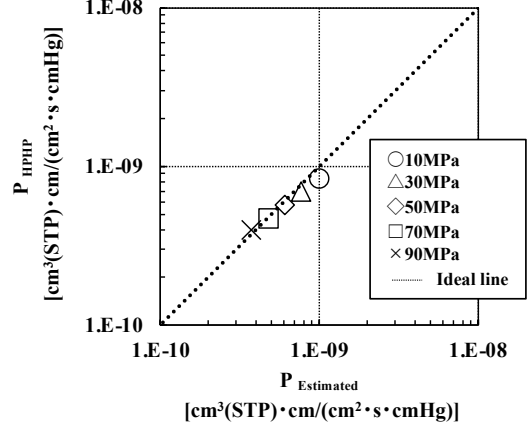
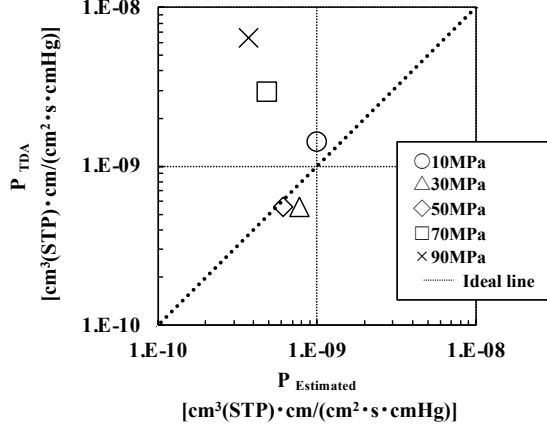
得られた実験値 (P_{TDA}) を比較すると、水素圧が高くなると、実験値 (P_{TDA}) は推定値 ($P_{Estimated}$) から大きく外れる。LDPE の場合、水素圧とともに誤差が大きくなり、90 MPa で 17.1 倍の誤差 ($P_{TDA}/P_{Estimated}$) が発生する。Figure 5.6 <1>では、2 つのデータセットが互いに大幅にずれている。HDPE および PA11 は LDPE の誤差よりも小さくなる。誤差は水素圧が大きくなると増加する傾向がある。

<1> TDA method

<2> HPHP method

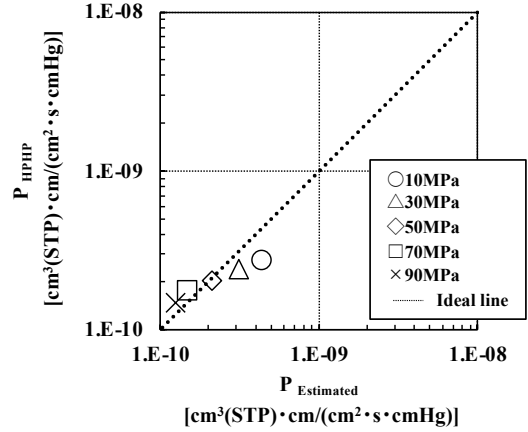
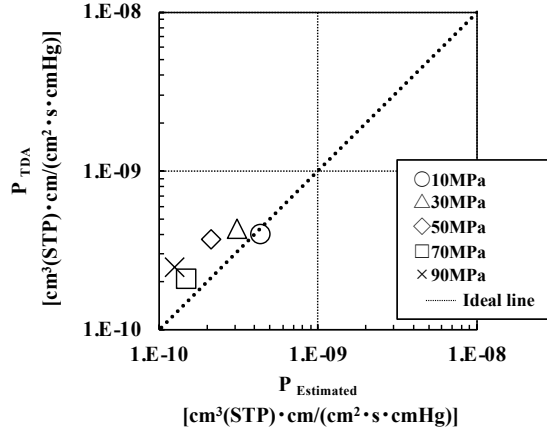
(a) LDPE

(a) LDPE



(b) HDPE

(b) HDPE



(c) PA11

(c) PA11

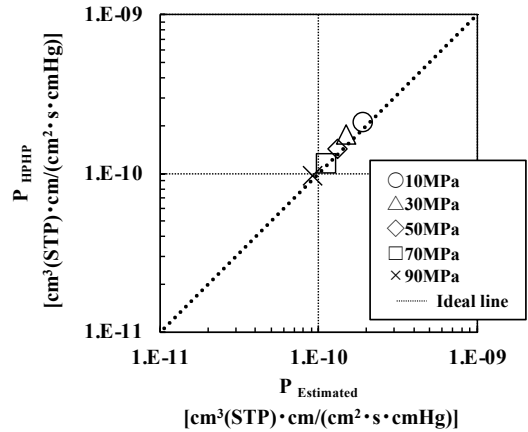
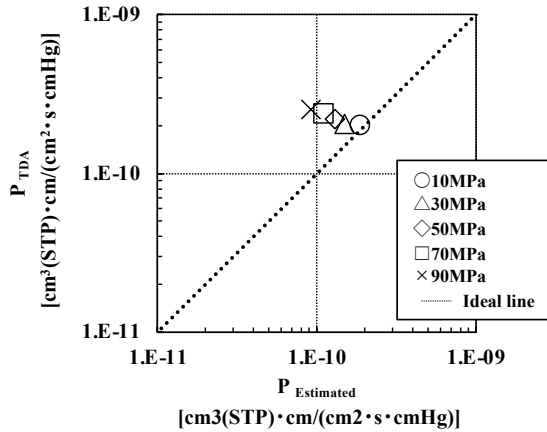


Figure 5.6 Comparison of the estimated value by equation (5-32)

($P_{Estimated}$) with the TDA method (P_{TDA}) and HPHP method (P_{HPHP}) in the hydrogen permeability coefficient.

式(5-32)の推算値($P_{Estimated}$)と HPHP で得られた実験値(P_{HPHP})を比較すると、TDA 法よりも誤差が小さかった。最大誤差($P_{HPHP}/P_{Estimated}$)は約 1.2 倍である。

TDA 法を用いて得られた実験値(P_{TDA})は、水素拡散挙動から推算された高压状態での水素溶解量から計算された水素溶解係数と、その後の拡散挙動から得られた拡散係数の積から導き出される。

TDA 測定用の試験片は、水素で飽和するまで静水圧水素圧にさらされる。試験片の自由体積は、高压水素暴露中に圧縮される。ただし、TDA 測定は大気圧で行われる。その自由体積は、加压状態よりも大きくなる。TDA 法と HPHP 法の水素拡散係数を比較すると、TDA 法の方が大きい。水素拡散係数を決定する水素脱離曲線の TDA 測定は大気圧で行われるため、試験片は大気圧環境下で保持されるため、試験片の自由体積は大気圧下での状態になる。HPHP 法の場合、水素透過曲線測定時に印加された高压水素によって自由体積が圧縮された状態となっており、TDA 法の拡散係数よりも小さいことは理にかなっている。PVT 測定によると、観察された試験片の体積の変化は、圧力が増加するにつれて試験片の自由体積を圧縮する。水素の拡散と浸透は、自由体積圧縮に起因する FFV_a によって制御され、 FFV 値が減少する。

HPHP 法を用いて得られた水素透過係数(P_{HPHP})は、定常状態での試験片の高压側から低压側への透過量を測定することにより、式(5-12)から計算される。したがって、測定中に高压水素が試験片に印加される。自由体積挙動に関しては、静水圧を常にかけ、圧力に応じて自由体積を圧縮する HPHP 法の場合、HPHP 法で得られる拡散係数は TDA 法、低压(0.6MPa)での定常透過試験の結果は、PVT 試験による自由体積の減少を推算することにより補正されているため、この推算結果では圧力依存性がよく再現されていると考えられる。提案した透過モデルは、HPHP 法における結晶性高分子の水素透過挙動を推定するために使用できる。HPHP 法を使用して導出された水素透過係数は、式(5-32)を使用して推算できる。

PVT 測定によって計算された LDPE、HDPE、および PA11 の体積弾性率は、それぞれ 4497 MPa、5010 MPa、および 4568 MPa である。結晶化度が低く、体積弾性率が低い LDPE は、静水圧下での自由体積圧縮の効果が最も高くなる。

また、LDPE は結晶化度が低いため TDA 測定で得られる水素量が最も多く、減圧後に回収される自由体積の大気圧への影響により拡散係数が高くなる。これは、TDA 測定予測結果の誤差を増加させる要因である。

5.3.5 で説明されている透過モデルは、HPHP 測定中の結晶性高分子の水素透過挙動を説明できる。式(5-32)は、HPHP 法を使用して導出された水素透過係数を推算するために使用できる。

5.4 結論

本章では、第 4 章で構築した結晶性高分子の高次構造を考慮したガス透過モデルを応用し、Type 4 タンク、水素充填ホースが使用される水素圧力環境である 90 MPa レベルの水素透過係数を簡便に測定することができる低圧における水素透過試験結果から予測する方法を検討した。

第 4 章にて構築したガス透過モデルに基づき、結晶性高分子中の結晶子を Nielsen モデルのフィラーに相当すると考え、実使用環境で高圧水素ガスにより印加されるガス圧力により結晶性高分子試験片が圧縮される際に、非晶領域のみが圧縮されることを考慮した高圧水素透過係数推算モデルを提案した。この提案モデルは、DSC によって決定された結晶化度、X 線散乱による結晶子の形態、PVT 測定での静水圧による非晶領域の体積圧縮について、既存の確立された測定手法を使用して得られたパラメーターを用いて作成した。提案モデルに基づき、高圧領域でのポリエチレンとポリアミドの水素透過係数を推算した結果、HPHP 測定中の結晶性高分子の水素透過挙動を再現することが可能であることがわかった。

結論として、提案したガス透過モデルを用いることで、結晶性高分子の高次構造に由来する結晶子のサイズ・量、静水圧による非晶領域の体積圧縮を考慮した高圧水素の透過係数推算が可能であることを示し、高圧水素透過係数推算モデルを構築することが出来た。さらに、このアプローチにより、Type 4 タンク、水素充填ホースの内層材料用樹脂材料の簡便かつ有用な材料探索手法を提供し、新たな内層樹脂材料を適用した Type 4 タンク、水素充填ホースの開発につながる可能性があることを示した。

5.5 引用文献

- [1] L. E. Nielsen, Models for the Permeability of Filled Polymer Systems, *Journal of Macromolecular Science (Chem)* 1967;A1(5):929–942.
- [2] H. Fujiwara, H. Ono, K. Onoue, S. Nishimura, High-pressure gaseous hydrogen permeation test method -property of polymeric materials for high- pressure hydrogen devices (1), *International journal of hydrogen energy* 2020;45:29082–29094.
- [3] H. Fujiwara, H. Ono, K. Ohyama, M. Kasai, F. Kaneko, S. Nishimura, Hydrogen permeation under high pressure conditions and the destruction of exposed polyethylene-property of polymeric materials for high- pressure hydrogen devices (2), *Int. J. Hydrogen Energy* 2021;46:11832–11848.
- [4] 日本工業規格 JIS K-7126-1;2006.
- [5] P. Verma, A. Kumar, S. S. Chauhan, M. Verma, R. S. Malik, V. Choundhary, Industrially viable technique for the preparation of HDPE/fly ash composites at high loading: Thermal, mechanical, and rheological interpretations, *Journal of Applied Polymer Science* 2018;10:45995.
- [6] G. Liao, Z. Li, Y. Cheng, D. Xu, D. Zhu, S. Jiang, Properties of oriented carbon fiber/polyamide 12 composite parts fabricated by fused deposition modeling, *Materials and Design* 2017;139:283–292.
- [7] D. A. Ruehle, C. Perbix, M. Castañeda, J. R. Dorgan, V. Mittal, P. Halley, D. Martin, Blends of biorenewable polyamide-11 and polyamide-6,10, *Polymer* 2013;54:6961–6970.
- [8] C. Millot, L. A. Fillot, O. Lame, P. Sotta, R. Seguela, Assessment of polyamide-6 crystallinity by DSC, *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry* 2015;122:307–314.
- [9] G. R. Strobl, *Polymer Physics*, Maruzen publishing; 2010;169–171.
- [10] J. Yamabe, S. Nishimura, Influence of fillers on hydrogen penetration properties and blister fracture of rubber composites for O-ring exposed

- to high-pressure hydrogen gas, *Int J Hydrogen Energy* 2009;34(4):1977–1989.
- [11] H. Fujita, *Diffusion in Polymer-Diluent Systems*, *Fortschr. Hochpolyme. Forsch.* 1961;3:1-47.
- [12] A. Bondi, van der Waals volumes and radii, *The Journal of physical chemistry*, 1964;68,441.
- [13] S. Kanehashi, K. Nagai, Analysis of dual-mode model parameters for gas sorption in glassy polymers, *Journal of Membrane Science* 2005;253:117–138
- [14] M. W. Hellums, W. J. Koros, J.C. Schmidhauser, Gas separation properties of spirobiindane polycarbonate, *J. Membr. Science* 1992;67:75–81.
- [15] M.-B. Hagg, W. J. Koros, J. C. Schmidhauser, Gas sorption and transport properties of bisphenol-I-polycarbonate, *J. Polym. Sci., Part B: Polym. Phys.* 1994;32:1625–1633.
- [16] J. S. McHattie, W. J. Koros, D.R. Paul, Gas transport properties of polysulphones. 1. Role of symmetry of methyl group placement on bisphenol rings, *Polymer* 1991;32:840–850.
- [17] J. Y. Park, D. R. Paul, Correlation and prediction of gas permeability in glassy polymer membrane materials via a modified free volume based group contribution method, *Journal of Membrane Science* 1997;125:23–39.
- [18] M. Aguilar-Vega, D. R. Paul, Gas transport properties of polycarbonates and polysulfones with aromatic substitutions on the bisphenol connector group, *J. Polym. Sci., Part B: Polym. Phys.* 1993;31:1599–1610.
- [19] C. L. Aitken, W. J. Koros, D.R. Paul, Effect of structural symmetry on gas transport properties of polysulfones, *Macromolecules* 1992;25:3424–3434.
- [20] J. S. McHattie, W.J. Koros, D.R. Paul, Gas transport properties of polysulphones. 3. Comparison of tetramethyl-substituted bisphenols,

Polymer 1992;33:1701–1711.

第 6 章 ポリアミド 11/無水マレイン酸変性エチレン- α -オレフィン 共重合体 (PA11/ MEO) ブレンドによる機械物性の確認と 2 成 分系ガス透過モデルの適用可能性検証

6.1 緒言

6.1.1 ポリマーブレンド技術の必要性

高分子材料は、強度、耐衝撃性、加工性、軽量性などの特徴を活かし、様々な製品に幅広く利用されており、特に無機材料が使用されてきた構造材料や工業材料に対して代替材料として使用される機会も増えてきている。しかしながら、単一のポリマーで多くの要求性能を満たすことが難しくなっており、耐衝撃性や耐疲労性に代表される応力負荷環境での性能向上と信頼性確保が課題である。

その解決手段の一つとして、ポリマーブレンド技術が使用される。ポリマーブレンドは、2 種類以上のホモポリマーやコポリマーをブレンドしたものと定義され、“熱力学的に単一相を形成するもの(相溶性)”と“単一相ではなく多相となるもの(非相溶性)”に分類される。

一般的に、相溶性を示すポリマーの組み合わせは限られており、ポリスチレン (PS) /ポリフェニレンエーテル (PPE) [1,2]、ポリカーボネート (PC) /ポリカプロラクトン (PCL) [3,4,5] が挙げられる。また、濃度、組成、分子量、圧力等により相溶性を示す領域が存在する PC/アクリロニトリル-ブタジエン-スチレン共重合体 (ABS) [6,7]、PC/PBT (ポリブチレンテレフタレート) [8,9] がある。

一方で、非相溶性を示すポリマーの組み合わせは、ポリアミド (PA) /ポリプロピレン (PP) [10,11]、PA/PPE [12,13]、PA/エチレンプロピレンゴム (EPR) [14]、PA/ABS [15,16]、PBT/ABS [17]、ポリ乳酸 (PLA) /PP [18]、PP/PC [19] 等が挙げられる。非相溶性を示すポリマーについては、分散制御 (せん断応力印加、相容化剤) や界面制御 (相容化剤、分子鎖変性、反応押出) といった物理・化学的アプローチで“相容化”させることによりポリマーブレンドを達成する。

6.1.2 ポリアミドと異種ポリマーとの非相溶性ブレンドに関する検討事例

6.1.1 で述べた通り、ポリアミドが関わるポリマーブレンドについては、異種ポリマーとの間で非相溶性を示すケースが多く、相容化剤の添加によりブレンドを達成

している。相容化剤には、大きく分けて反応型と非反応型の 2 つがある。反応型は、無水マレイン酸変性 PP やポリエチレン (PE)、無水マレイン酸変性エチレン・ブテン共重合体、無水マレイン酸変性水添スチレン系熱可塑性エラストマー (SEBS) などがある。非反応型は、水添スチレンブタジエンゴム (SBR)、SEBS、水添スチレン-イソプレン系熱可塑性エラストマー (SIPS)、PE/PS 系のグラフトポリマーなどがある。本章で検討するポリアミド 11 (PA11) とブレンドする無水マレイン酸変性エチレン- α -オレフィン共重合体 (**Maleic anhydride-modified Ethylene- α -Olefin copolymer : MEO**) は、反応型に該当する。

ポリアミドが関わるポリマーブレンドの研究事例について幾つか紹介する。

Huang ら[20]は、PA1010-PA66-PA6 共重合体と EPDM との組み合わせにおいて、相容化剤として無水マレイン酸グラフト EPR を加え、動的加硫させると、他の酸基を含む相容化剤の添加と比べ、引張強度と破断点伸びの向上が見られたと報告している。その性能向上理由として、平均 $1\mu\text{m}$ のゴム微粒子に代表されるゴム分子の微粒化としている。

Hu[21]はマレイン酸エチレン-プロピレン-ジエンコポリマー相容化剤を用い PA11/PE ブレンドの機械的特性とモルフォロジーについて調査、室温と低温でのアイゾット衝撃強度は、3% の相溶化剤の添加によって著しく改善されたとし、破断面の SEM 顕微鏡写真から上記相溶化剤の添加により、PA と PE の間の相溶性がさらに向上することを示した。

Gug ら[22]は、PLA と PA11 との組み合わせにおいて、パラトルエンスルホン酸を添加することで相溶化剤として機能させ、添加量 0.5% において破断伸びが約 50% 増加するなど、劇的に向上することを示した。結晶構造と結晶化度に大きな変化はないことをも示している。

Wang ら[23]は、エチレン酢酸ビニル (EVA) を無水マレイン酸 (MAH) でグラフトして、EVA-g-MAH のターポリマーを得て、PA11/PVC ブレンドの反応性相溶化剤として使用し、機械的特性を評価している。EVA-g-MAH、PVC、PA11 のブレンドにより、PVC を多量に組み込んでも PA11 由来の高い機械特性が維持されることを示した。同時に SEM 観察により、PA11 はマトリックス成分、PVC はドメイン成分として存在し、PA11 と EVA-g-MAH と間の *in situ* 反応と EVA-g-MAH と PVC との間の分子間特異的相互作用によって相溶化され、PVC が微粒化す

ることで、機械特性向上に寄与することを示した。

Wu ら[24]は、エチレン-酢酸ビニルゴム (EVM) と三元ポリアミド共重合体 (tPA, PA6/PA66/PA1010) をベースとした高性能熱可塑性エラストマーを過酸化ジクミル (DCP) の存在下での動的加硫プロセスによって調製し、EVM/tPA が 70wt%/30wt%にて、DCP 濃度 3.5 重量部の場合、引張強度が 20.5 MPa まで増加、さらにエチレン-アクリル酸共重合体 (EAA) または無水マレイン酸グラフト EVM (EVM-g-MAH) を相容化材として EVM/tPA ブレンドに添加すると、tPA 相での EVM 粒子のより微細な分散と、引張強度と伸びの改善の両方が改善すると報告している。

Cui ら[25]は、機械物性が向上した PA612/エチレン-ビニルアルコール共重合体 (EVOH) のブレンドにおける水素結合相互作用について調査し、EVOH の含有量が増加するにつれて、PA612 のカルボニル基と EVOH のヒドロキシル基の間の相互作用が増加することが機械物性向上に寄与したとしている。

上記の通り、ポリアミドが関わるポリマーブレンドについて、相容化剤の使用により異種ポリマーとのブレンドが実現し、機械物性の改善とそのメカニズムとして弾性成分の微分散の達成や化学的相互作用の形成などの報告がなされている。

6.1.3 ポリマーブレンドが関わるガス透過性に関する検討事例

第 6 章では、PA11 に対する MEO のブレンドによる力学物性改善効果の検証と共に、水素透過性への影響を確認する。

ポリマーブレンド材のガス透過については、いくつかの研究例が存在する。George ら[26]は、PA/EPR ブレンドに対する塩素化炭化水素ガスの透過について研究を行なった。ガス透過係数はブレンド中の EPR 濃度とともに増加し、PA/EPR が 70wt%/30wt%時の透過係数は最も低く、50wt%/50wt%の透過係数が最も高くなることが示した。70wt%/30wt%時のブレンドの分散/マトリックス相形態と 50wt%/50wt%の共連続性に起因することが報告されている。相容化剤も透過挙動に大きな影響を与えており、透過係数の値は、臨界ミセル濃度まで相容化剤の濃度とともに増加し、その後減少したと報告している。

Gadgeel ら[27]は、分散反応性相溶化剤 (PP-g-MA) と分散剤ポリ水酸化ブチル (PHB) を使用し、PA11/PP ブレンドを調製し、効率的な相溶化と三元相溶

化ブレンドの分解温度およびガス透過係数の低下（ガスバリア性の改善）を確認している。

Huangら[28]は、PA11/PVAブレンド系において、最適な配合比率のフィルムで得られた酸素透過係数と自由体積が、高いガスバリア性を有するエチレン-ビニルアルコール共重合体（EVOH）に近い値となることを示した。その理由として、PA11のカルボニル基とPVAのヒドロキシル基との水素結合等による分子鎖間相互作用に起因していると説明している。

他多くの研究者により、ポリマーブレンド材のガス透過性について検討がなされているが、著者が研究対象としている高次構造を考慮したガス透過モデルに関する研究例は存在せず、本章が目標とするブレンド材単体の水素透過係数を用いたポリマーブレンド系の水素透過係数の推定は、厳しい環境で使用される水素機器にとって有用な技術となりうると考える。

6.1.4 2成分系のガス透過理論

Figure 6.1 にブレンド材のガス透過係数推定の最も単純な2種の材料からなる複合材料のモデルを示す。ガス透過性の低い物質1と透過性の高い物質2の2種類の複合材料を考えた場合、二つの材料が直列に配置された(a)直列モデル[29]と、並列に配置された(b)並列モデル[29]が知られている。

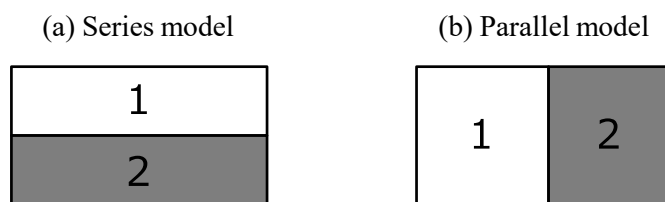


Figure 6.1 (a) Series model (b) Parallel model

この場合、Figure 6.1 に示した2種のモデルにより推定した透過性が異なることは容易に想像できる。複合材料の見かけの透過係数を P_c 、物質1の透過係数を P_1 、物質2の透過係数を P_2 とする。ただし、透過係数の大小関係は $P_1 < P_2$ である。複合材料中の物質1と2の体積分率をそれぞれ ϕ_1 と ϕ_2 とすると、直列に配置された時の透過係数 P_c は、式(6-4)で表すことができる。一方、並列に配置された

時の透過係数 P_C は、式(6-5)の通り、単純な加成性であると言われている。このように、二つの物質の配置や混合状態によって、複合体のガス透過性能は異なる。

$$P_C = 1/[1/(P_1/\phi_1) + 1/(P_2/\phi_2)] = P_1P_2/(\phi_1P_2 + \phi_2P_1) \quad (6-4)$$

$$P_C = \phi_1P_1 + \phi_2P_2 \quad (6-5)$$

一方で、今回のポリマーブレンドのようなマトリックス成分とドメイン成分の場合、(c)Maxwell の球状複合体の透過モデル[30]が適用できる可能性がある。Maxwell は、ドメイン成分 2 がマトリックス成分 1 の中に分散した時の透過モデルとして、Figure 6.2 のようなモデルと式(6-6)を提唱し、2 成分系の透過係数 P_C を推定できることを示している。

(c) Spherical dispersive model

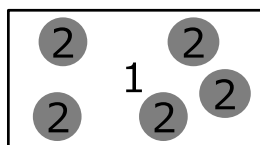


Figure 6.2 Maxwell model

$$P_C = P_1 \times [2P_1 + P_2 - 2\phi_2(P_1 - P_2)]/[2P_1 + P_2 + \phi_2(P_1 - P_2)] \quad (6-6)$$

6.1.5 本章の目的

第 5 章までは、単一成分の結晶性高分子について、Nielsen モデルを活用して、高次構造に着目した水素透過モデルを提案した。しかしながら、Type 4 蓄圧器や充填ホース等の水素機器が使用される高圧、低温、衝撃等の厳しい使用環境への適合性を考慮した場合、単一成分の結晶性高分子で全ての要求仕様を満足できない可能性がある。水素透過特性と低温力学特性の両立を図る手段の一つとして、ポリマーブレンド材の適用が考えられる。ポリマーブレンド材の水素透過特性や低温力学特性は、ブレンドする材料の選択、配合比率などにより影響を受けるため、ブレンド材の水素透過特性の予測が可能になれば材料設計

を効率的に進めることができる。

本章では結晶性高分子の一つであるポリアミド 11 (PA11) と無水マレイン酸変性エチレン α -オレフィン共重合体 (MEO) のブレンドをモデル材料として選択し、ブレンド材の水素透過推定モデルの開発を進めた。

6.2 実験

6.2.1 試験片作製

結晶性高分子としてポリアミド 11 (PA11, BESN OTL, アルケマ)、熱可塑性エラストマーとして無水マレイン酸変性エチレン- α -オレフィン共重合体 (MEO, MH7010, 三井化学) を使用した。

PA11 と MEO のペレットを 80°C, 8 時間真空乾燥後、両材料が所定の重量比率 (80wt%/20wt%, 70wt%/30wt%, 60wt%/40wt%, 50wt%/50wt%, 40wt%/60wt%, 30wt%/70wt%, 20wt%/80wt%) となるように秤量した。

さらに、各材料のペレットを所定の比率で秤量し、100°C に加熱された重量式単軸計量フィーダー ks60 (k トロン社製) に供給し、同方向二軸混練押出機 HK25D (ϕ 25, L/D=41, パーカーコーポレーション社製) で 220°C にて熔融混練させながら、スクリー回転数 100rpm にて押出した。さらに、熔融状態のストランドを放冷後、ストランドカッターを用いて PA11/MEO ペレットを得た。その後、各ペレットをステンレス型に入れ、東洋工業製 40 トン熱プレス機を用いた圧縮成形により厚さ 300 μ m の試験片を得た。

6.2.2 水素透過測定

水素透過測定は、2.2.3 項に詳述した差圧ガス透過試験機 (GTR-31A、GTR Tech) を使用して 6.2.1 で得た厚さ 300 μ m の試験片にそれぞれ 0.6 MPa の水素 (99.999% 以上、鈴木商館) を印加し、試験片反対面に透過したガス量の経時変化を測定することにより得られた積分型透過曲線から定常状態における透過速度を求め、式 (6-7) にて水素透過係数 ($P^{0.6MPa}$) を導出した。

$$P^{0.6MPa} = \frac{(Q \times l)}{(\Delta p \times A_{per} \times t)} \quad (6-7)$$

6.2.3 引張特性測定

6.2.1 で得た試験片を JIS-3 号ダンベル形状打ち抜き刃 (ダンベル社) を装着した打ち抜き機 (ダンベル社) で打ち抜き加工し、測定用試験片を得た。1kN のロードセルを搭載した引張試験機テンシロン RTF-1100 (エアンドデイ製) を用いて、-40℃恒温槽内にて引張速度 50mm/min で引張試験を実施した。

6.2.4 動的粘弾性温度分散測定

6.2.1 で得た試験片を JIS-3 号短冊形状打ち抜き刃 (ダンベル社) を装着した打ち抜き機 (ダンベル社) で打ち抜き加工し、6mm×36mm 短冊状の測定用試験片を得た。その後、DMS7100 (日立ハイテクサイエンス製) を用いて、温度範囲 -150～150℃、昇温速度 3℃/min、周波数 1Hz、歪み量 0.05%、繰返し引張モードの条件下で動的粘弾性スイープ測定を行い、線形領域での貯蔵弾性率 E' 、損失弾性 E'' 、正弦損失 $\tan\delta$ を得た。

6.2.5 示差走査熱量測定 (Differential Scanning Calorimetry, DSC)

試料の DSC 曲線は、2.2.2 項に詳述した Q2000 DSC (TA Instruments) で記録した。約 0.5mg の試料を DSC セルに入れ、0℃に冷却して安定した。次いで、膜を昇温速度 5℃/分で 250℃まで加熱し、DSC 曲線の発熱ピークが現れた温度を記録した。各試料の完全結晶状態の融解熱 (H_0) を使用して、式 (6-8) を使用して結晶化度 (χ_c) を決定した。

$$\chi_c = (\Delta H / \Delta H_0) \times 100 \quad (6-8)$$

ΔH は DSC で測定した試験片の結晶部分の融解熱 (J/g) である。PA11 の完全結晶状態の融解熱 (H_0) は、文献値 189 (J/g) [31] を用いた。

6.2.6 密度測定

試験片の密度 ($\rho_{specimen}$) は、電子天秤 (Balance XSR225DUV、METLER TOLEDO) を使用した水中懸濁法 (JIS Z 8807-2012 準拠) によって得た。試験片を空気中で秤量し (A)、既知の密度の水で再度測定した (B)。試料の密度 ($\rho_{specimen}$) は式 (6-9) で計算した。 A は空気中の試験片の重量、 B は水中の試験片の重量、 ρ_0 は水密度、 ρ_L は空気密度である。

$$\rho_{specimen} = \frac{A}{A - B} (\rho_0 - \rho_L) + \rho_L \quad (6 - 9)$$

6.2.7 原子間力顕微鏡観察によるモルフォロジー確認 (Atomic Force Microscope, AFM)

PA11 と α -ポリオレフィンのモルフォロジー (分散状態) を確認する目的で原子間力顕微鏡 (AFM) 測定を実施した。装置は、原子間力顕微鏡 (AFM5500M, Agilent 製) を用い、プローブとしてカンチレバー (OMCL-AC160TS-R3, オリンパス製、300kHz, 26N/m) を装着し、試験片表面をカンチレバーでタッピングする事で粘弾性分布を検出し、モルフォロジーの確認を行った。

6.3 結果と考察

6.3.1 水素透過試験

ガス透過試験機にて測定した試験片の水素透過係数を Table 6.1 および Figure 6.7 に示す。本実験の結果、PA11 重量比率に対する MEO 重量比率の増加に伴い、水素透過係数が上昇する事が確認された。特に、PA11/MEO が 80wt%/20wt% から 60wt%/40wt% の範囲においては水素透過係数の上昇は緩やかであったが、50wt%/50wt% から 40wt%/60wt% までの間で水素透過係数が急激かつ不連続に上昇し、30wt%/70wt% 以上で連続的に安定した。

Table 6.1 Hydrogen permeability coefficient of each sample

| Parameter | Hydrogen permeability |
|-----------|--|
| Symbol | $P^{0.6MPa}$ |
| Unit | $\frac{\text{cm}^3(\text{STP}) \cdot \text{cm}}{(\text{cm}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{cmHg})}$ |
| 100/0 | 7.47E-11 |
| 80/20 | 1.54E-10 |
| 70/30 | 2.03E-10 |
| 60/40 | 2.64E-10 |
| 50/50 | 3.73E-10 |
| 40/60 | 1.11E-09 |
| 30/70 | 1.58E-09 |
| 20/80 | 1.61E-09 |
| 0/100 | 1.70E-09 |

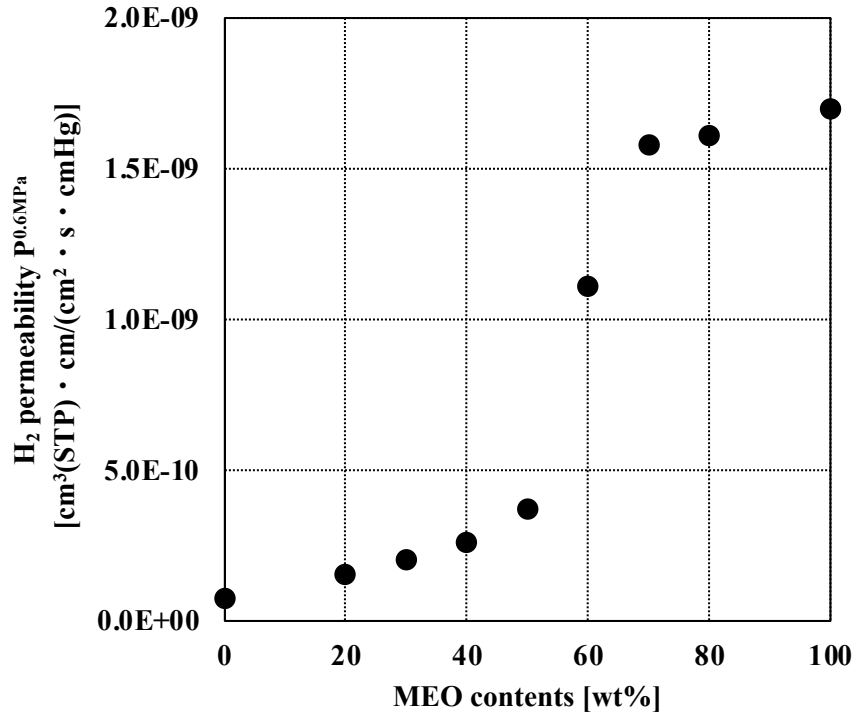


Figure 6.7 Relationship between MEO replacement weight fraction and hydrogen permeability coefficient ($P^{0.6MPa}$)

6.3.2 低温での引張特性

試験片の低温 (-40℃) での引張特性を Figure 6.8 に示す。PA11/ MEO 系にて、MEO 量を増やしていくと破断応力・強度共に低下する挙動が見られた。これは、水素結合による強靱性が特徴の PA11 の割合が低下した事による物と推察される。一方で、Figure 6.9 に低歪み側の応力-歪み曲線拡大図と Table 6.2 に破断伸び、破断応力、引張弾性率を示すが、MEO の重量比率を増やすことにより引張弾性率が下がるのと同時に、80wt%/20wt%、70wt%/30wt%にて、200%以上の破断伸びが維持できることを確認した。

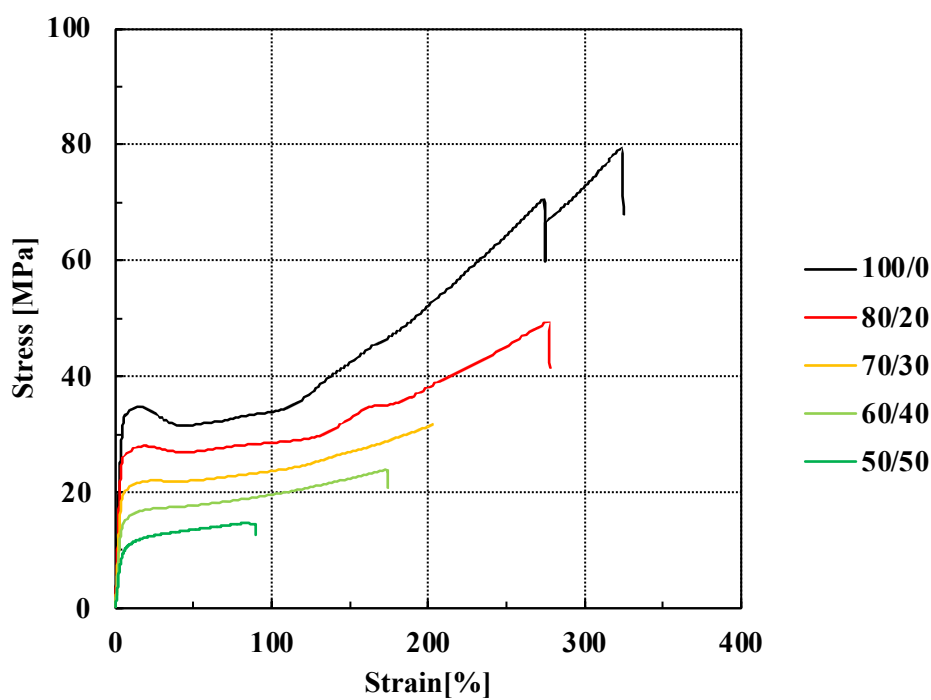


Figure 6.8 Stress-strain curve of PA11/MEO blend at -40℃

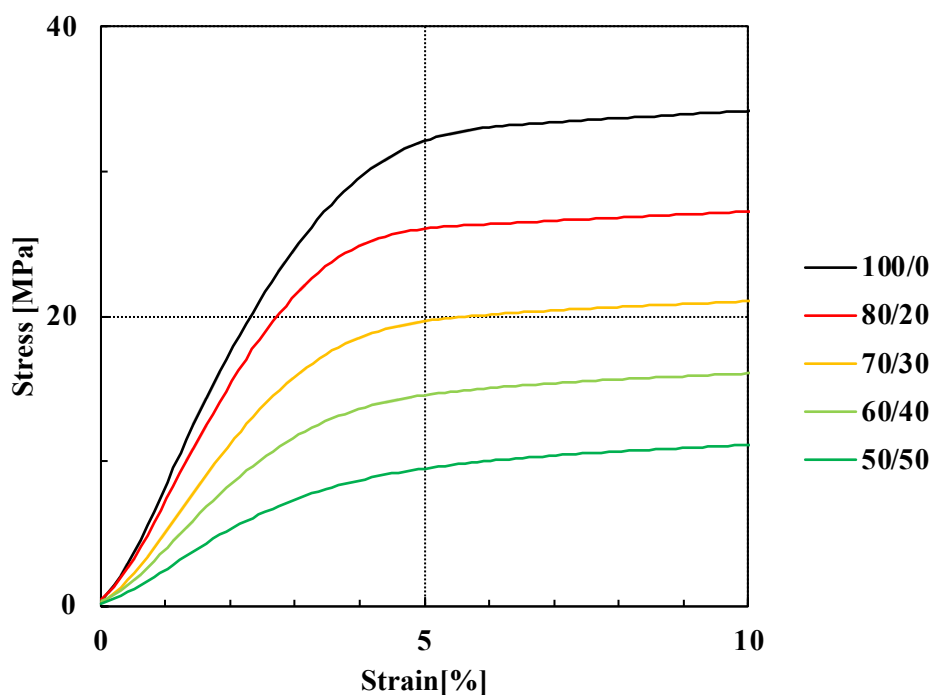


Figure 6.9 Stress-strain curve of PA11/MEO blend at -40°C
(Enlarged view of low strain region)

Table 6.2 Breaking elongation, breaking stress, tensile modulus

| Parameter | Breaking elongation | Breaking stress | Tensile modulus | |
|-------------------------|---------------------|-----------------|-----------------|--------|
| Symbol | E_B | T_B | E | |
| Unit | % | MPa | MPa | |
| PA11 / MEO [wt%/wt%] | 100 / 0 | 324.0 | 79.7 | 1632.0 |
| | 80 / 20 | 276.9 | 49.5 | 1110.0 |
| | 70 / 30 | 203.7 | 31.7 | 893.0 |
| | 60 / 40 | 173.2 | 23.9 | 685.0 |
| | 50 / 50 | 89.3 | 14.5 | 438.0 |

6.3.3 動的粘弾性温度分散測定

動的粘弾性温度分散測定により得た線形領域での貯蔵弾性率 E' 、貯蔵弾性率 E'' 、損失正接 $\tan\delta$ をそれぞれ Figure 6.10、6.11、6.12 に示す。

PA11 単体 (100wt%/0wt%) について、Figure 6.10、6.11 に示す貯蔵弾性率、損失弾性率の温度分散において 45°C 付近にショルダーが見られ、Fig 6.12 に示

す $\tan \delta$ の温度分散においても 45°C 付近にピークが存在する。これらの挙動は、ガラス転移温度を表していると考えられ、この温度をより上の温度領域では PA11 主鎖が熱運動していることが示唆される。さらに MEO 重量比率を増やしていくと、ピーク温度はわずかに上昇しながら、Figure 6.12 に示した $\tan \delta$ ピーク(粘性成分)が上昇し、40wt%/60wt%, 30wt%/70wt%, 20wt%/80wt%の試験片は測定中に動的粘弾性測定装置の上限伸度に到達し、中断した。これは後述の DSC データでも述べるが、MEO の融点に起因すると考えている。

また、MEO 単体 (0wt%/100wt%) については、Figure 6.10、6.11 に示す貯蔵弾性率、損失弾性率の温度分散において -40°C 付近にショルダー、Fig 6.12 に示す $\tan \delta$ の温度分散においても -40°C 付近にピークが存在する。これらは MEO 主鎖の運動を示し、ガラス転移を表していると考えられる。MEO 重量比率を増やしていくと、損失弾性率、 $\tan \delta$ のピーク位置が高温側にシフトしながらピーク高さが上昇する。

PA11/MEO が 80wt%/20wt%~40wt%/60wt%においては、Figure 6.10、6.11 に示す貯蔵弾性率、損失弾性率の温度分散において PA11 および MEO の主鎖運動を表すショルダー、Figure 6.12 に示す $\tan \delta$ の温度分散において PA11 および MEO の主鎖運動を表すピークが存在することから、これらの試験片は試験片中にブレンドしたそれぞれのポリマーが相分離した状態で共存していることが示唆される。この現象については、Huang ら[1]により、PA11/PVA ブレンド系において、ガラス転移温度が PA11 よりも高温に存在する PVA 量が増加するに従い、PA11 の主鎖運動ピークはわずかながらに上昇し、かつ PA11/PVA=70wt%/30wt%にて PA11 と PVA の主鎖ピークが共存し、ブレンド状態を形成したことを示唆していることが報告されている。

Table 6.3 に、各 PA11/MEO ブレンド材の温度分散スペクトルから読み取った -40°C 、 30°C 、 60°C における貯蔵弾性率、また、Figure 6.13 に、MEO 重量比率と -40°C 、 30°C 、 60°C における貯蔵弾性率 (E')との関係を示した。MEO 重量比率を増やすことで、いずれの温度領域でも弾性率を下げる事が可能となることを確認した。

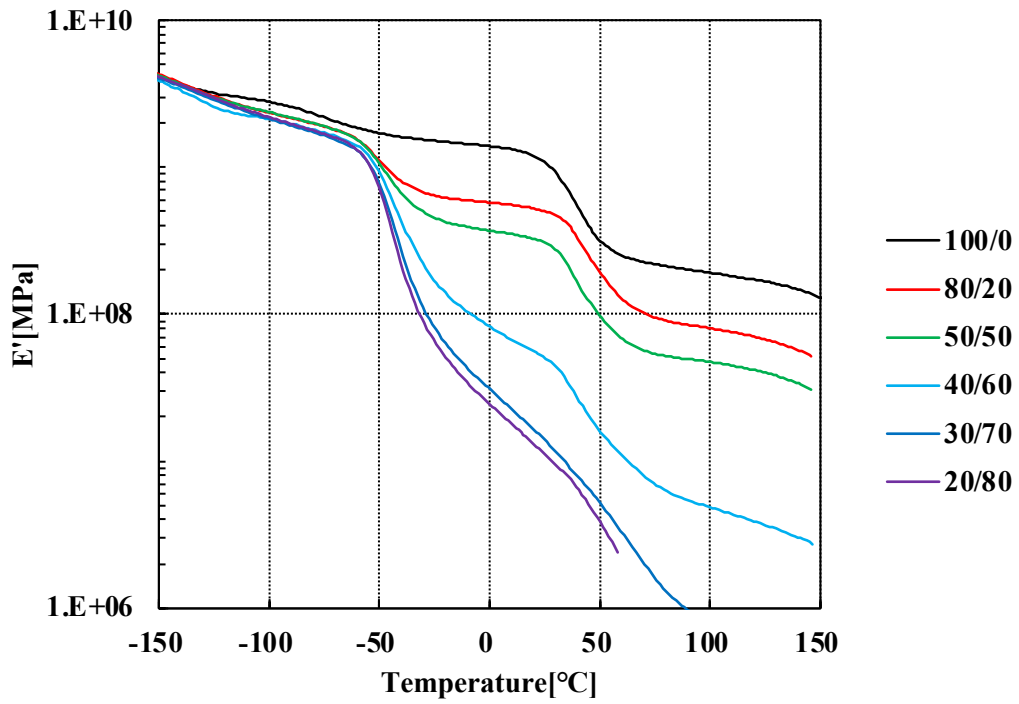


Figure 6.10 Storage elastic modulus of PA11/MEO blend.

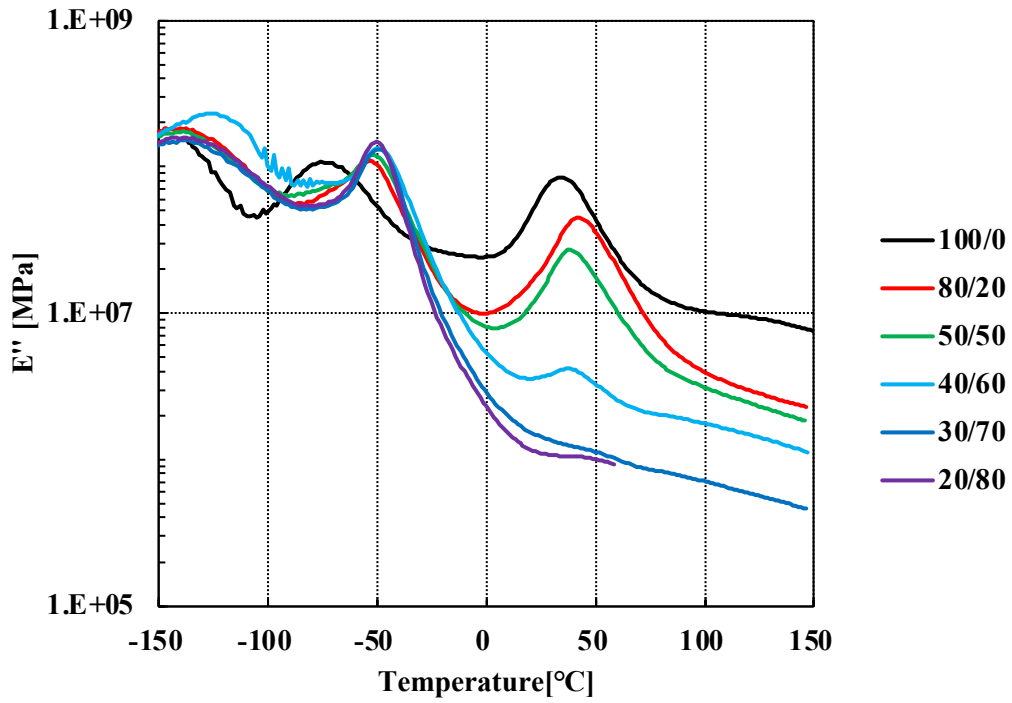


Figure 6.11 Loss elastic modulus of PA11/MEO blend.

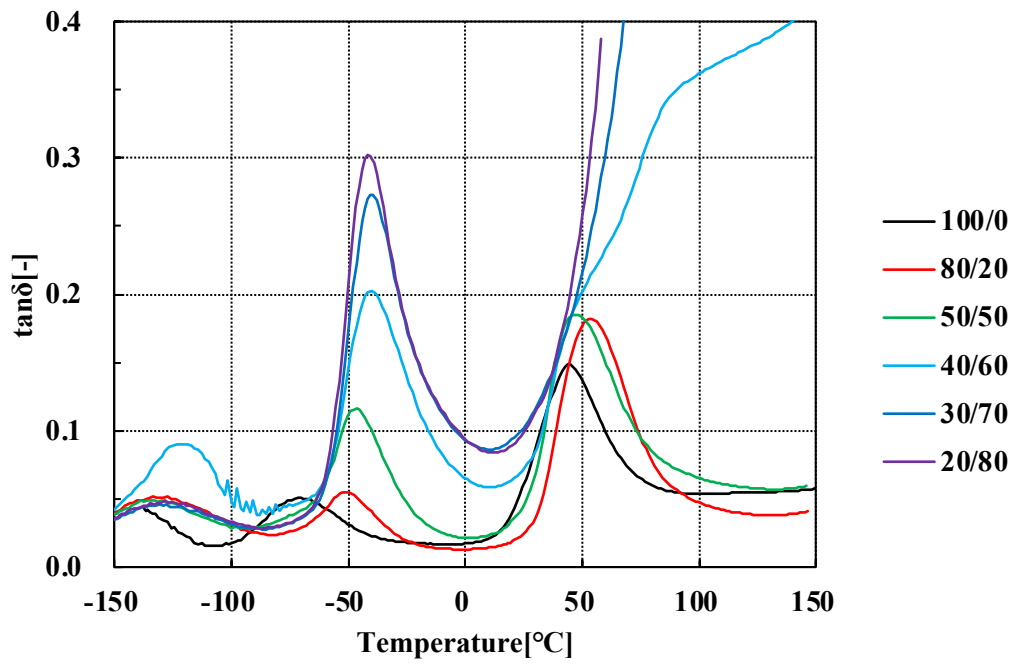


Figure 6.12 Loss tangent of PA11/MEO blend.

Table 6.3 Storage elastic modulus of PA11/MEO blend

| Parameter | Storage modulus | | |
|-------------|-----------------|-------|-------|
| Symbol | E' | | |
| Unit | MPa | | |
| Temperature | -40°C | 30°C | 60°C |
| 100 / 0 | 1609.6 | 894.3 | 249.0 |
| 80 / 20 | 814.5 | 473.4 | 130.7 |
| 50 / 50 | 678.8 | 277.3 | 69.9 |
| 40 / 60 | 442.9 | 44.1 | 11.0 |
| 30 / 70 | 286.2 | 11.8 | 3.3 |
| 20 / 80 | 229.9 | 9.6 | 2.4 |

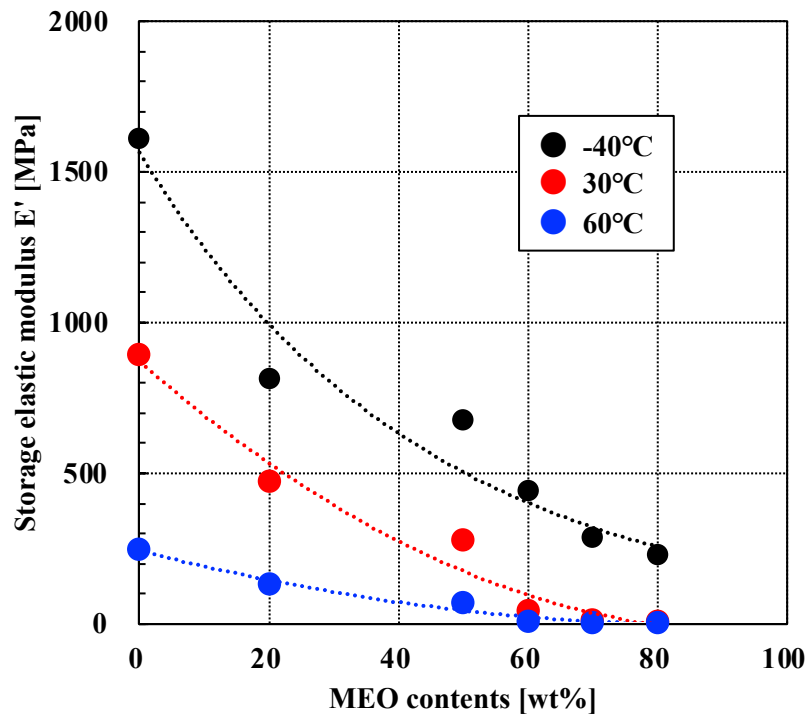


Figure 6.13 Relationship of MEO contents with storage elastic modulus

Figure 6.14 に、貯蔵弾性率 (E') と水素透過係数 ($P^{0.5MPa}$) との関係を示す。両者の関係は、MEO 重量比率増加による低弾性率化に伴い、水素透過係数が上昇していることが分かる。今回の PA11/MEO ブレンド系においては、狙いの水素透過係数と弾性率に対して、MEO 重量比率を制御する必要があると考えられる。

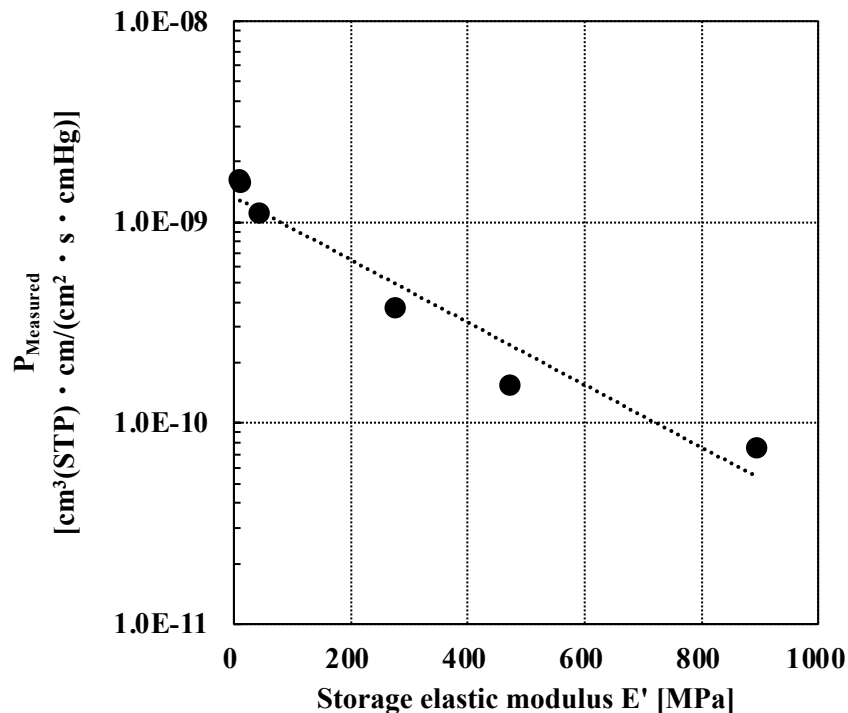


Figure 6.14 Relationship between storage modulus and hydrogen permeation coefficient ($P^{0.6MPa}$)

6.3.4 AFM による PA11/PEO ブレンド系の分散状態の確認

Figure 6.15 に、原子間力顕微鏡 (AFM) で測定した PA11 に対する MEO の分散状態を示す。Figure 6.14 (a) に PA11/ MEO が 80wt%/20wt% のブレンド材の AFM 観察結果を示す。PA11/ MEO が 80wt%/20wt% の場合、マトリクス成分 PA11、ドメイン成分 MEO (粒径 250~400nm 程度) からなるマトリクス・ドメイン構造 (いわゆるマトリクスを海、ドメインを島とした海島構造) を取ることを確認した。さらに、Figure 6.14 (b) 70wt%/30wt%, (c) 60wt%/40wt%, (d) 50wt%/50wt% ブレンド材の AFM 観察結果を示す。MEO 重量比率が増加すると、PA11 マトリクス内で MEO ドメインの割合が増え、MEO ドメインの粒径も大きくなる。Figure 6.14 (e) に示した 40wt%/60wt% ではモルフォロジーが変化し、MEO が連続構造を形成する。さらに Figure 6.14 (f), (g) に示した 30wt%/70wt% および 20wt%/80wt% ブレンド材ではマトリクス・ドメインの関係が逆転し、ドメイン成分 PA11、マトリクス成分 MEO に変わることが確認された。

Wu[5]らの報告によれば、PA6, PA66, PA1010 の共重合からなる 3 元系ポリ

アミドについて、無水マレイン酸変性エチレン-酢酸ビニルゴム (EVM-g-MAH) を添加した組成物を AFM にて観察したところ、EVM-g-MAH が重量比率 50wt% から 70wt% までの範囲の場合、EVM-g-MAH の連続構造を形成すると述べている。Figure 6.2.7 に示した PA11/MEO が 40wt%/60wt% で起こる水素透過係数の急激な上昇は、PA11 マトリクス中にて MEO 連続構造 (すなわち PA11 と MEO との共連続構造) を形成したことによる透過パス急拡大によるもの推察している。

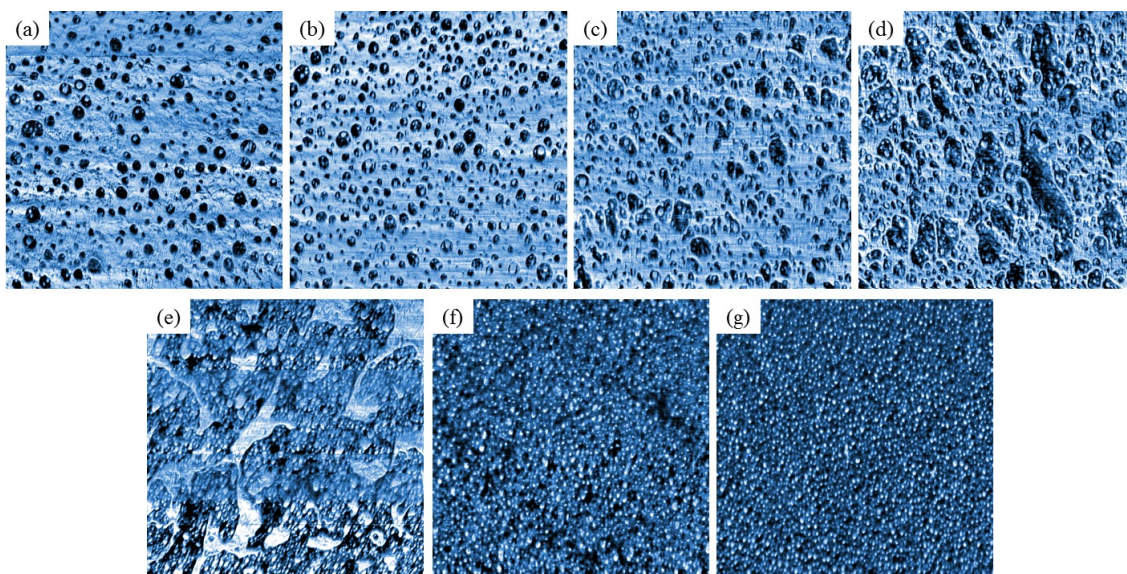


Figure 6.15 Morphology of PA11/ MEO blend (10 μm ×10 μm image)

(a)80/20, (b)70/30, (c)60/40, (d)50/50, (e)40/60, (f)30/70, (g)20/80

6.3.5 PA11/MEO 系への Maxwell および Parallel モデルの適用可能性検証

PA11/MEO ブレンド材の試験片を用いて、水素透過試験で得た実測値 $P_{Measured}$ と 2 成分系の透過モデルで求めた推定値 $P_{Estimated}$ との比較を行い、2 成分系の透過モデルの適応可能性を検証した。

(1) PA11 マトリクス・MEO ドメイン構造の場合の Maxwell モデルの適用

Figure 6.14 に示した (a)80wt%/20wt%, (b)70wt%/30wt%, (c)60wt%/40wt%, (d)50wt%/50wt% の AFM 像を見ると、マトリクス成分が PA11、ドメイン成分が MEO と考えられるため、Maxwell モデルが適用可能と考えられ、式 (6-6) は式

(6-10) のように表現することができると考えた。これは、PA11 単品と MEO 単品の水素透過係数とブレンド中の PA11 の体積分率を決定できれば、ポリマーブレンドの水素透過係数が予測できることを表している。この時の $P_{Estimated}$ は PA11/MEO ブレン材の水素透過係数の推定値、 P_{PA11} と P_{MEO} はそれぞれ実測した PA11、MEO の水素透過係数、 ϕ_{PA11} は PA11 の体積分率を示す。

$$P_{Estimated} = P_{PA11} \times \frac{[2P_{PA11} + P_{MEO} - 2(1 - \phi_{PA11})(P_{PA11} - P_{MEO})]}{[2P_{PA11} + P_{MEO} + (1 - \phi_{PA11})(P_{PA11} - P_{MEO})]} \quad (6-10)$$

次に、 $P_{Estimated}$ を導出するためには、予め PA11 の体積分率 ϕ_{PA11} を導出する必要がある。PA11/MEO ブレン材の密度を $\rho_{PA11/MEO}$ 、PA11 および MEO の重量をそれぞれ M_{PA11} 、 M_{MEO} 、体積を V_{PA11} 、 V_{MEO} とした場合、 $\rho_{PA11/MEO}$ は式 (6-11) で表すことができる。式 (6-12) の密度、重量、体積の関係から、式 (6-11) は式 (6-13) のように変換できる。PA11 の体積分率 ϕ_{PA11} は式 (6-14) の通りで表すことができる。

$$\rho_{PA11/MEO} = (M_{PA11} + M_{MEO}) / (V_{PA11} + V_{MEO}) \quad (6-11)$$

$$\rho_{PA11} = M_{PA11} / V_{PA11} \quad \rho_{MEO} = M_{MEO} / V_{MEO} \quad (6-12)$$

$$\rho_{PA11/MEO} = (\rho_{PA11}V_{PA11} + \rho_{MEO}V_{MEO}) / (V_{PA11} + V_{MEO}) \quad (6-13)$$

$$\phi_{PA11} = \frac{V_{PA11}}{(V_{PA11} + V_{MEO})} = \frac{(\rho_{MEO} - \rho_{PA11/MEO})}{(\rho_{MEO} - \rho_{PA11})} \quad (6-14)$$

(2) MEO 連続構造の場合の Parallel モデルの適用

Figure 6.14 に示した (e)40wt%/60wt% の AFM 像を見ると、PA11 がドメイン構造を取りつつ、MEO が連続構造を取っているため、Parallel モデルが適用出来、式 (6-5) は式 (6-15) のように表現することができると考えた。この時の $P_{Estimated}$ は PA11/MEO ブレンの水素透過係数の推定値、 P_{PA11} と P_{MEO} はそれぞれ

れ実測した PA11、MEO の水素透過係数、 ϕ_{PA11} は PA11 の体積分率を示す。

$$P_{Estimated} = \phi_{PA11}P_{PA11} + \phi_{MEO}P_{MEO} \quad (6-15)$$

(3) MEO マトリクス・PA11 ドメイン構造の場合の Maxwell モデルの適用

Figure 6.14 に示した (f)30wt%/70wt%、(g)20wt%/80wt% の AFM 像を見ると、マトリクス成分が MEO、ドメイン成分が PA11 と考えられるため、Maxwell モデルが適用可能と考えられ、式(6-6)は式(6-16)のように表現することができると考えた。

$$P_{Estimated} = P_{MEO} \times \frac{[2P_{MEO} + P_{PA11} - 2\phi_{PA11}(P_{MEO} - P_{PA11})]}{[2P_{MEO} + P_{PA11} + \phi_{PA11}(P_{MEO} - P_{PA11})]} \quad (6-16)$$

(4) 水素透過係数の推算結果

$P_{Estimated}$ の計算の必要な物性値はそれぞれ 6.2.2 と 6.2.6 の測定から得られ、値は Table 6.4 の通りである。

Table 6.4 Density and hydrogen permeability

| Density of PA11 | Density of MEO | PA11 hydrogen permeability | MEO hydrogen permeability |
|-----------------|-----------------|--|--|
| ρ_{PA11} | ρ_{MEO} | P_{PA11} | P_{MEO} |
| g/cm^3 | g/cm^3 | $\text{cm}^3(\text{STP}) \cdot \text{cm} / (\text{cm}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{cmHg})$ | $\text{cm}^3(\text{STP}) \cdot \text{cm} / (\text{cm}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{cmHg})$ |
| 1.0251 | 0.8737 | 7.47E-11 | 1.70E-09 |

Table 6.5 に上記(1)(2)(3)の考え方で求めた PA11/MEO ブレンド材の水素透過係数の推定値 ($P_{Estimated}$) と実測値 ($P_{Measured}$) と誤差 ($P_{Measured}/P_{Estimated}$) を示す。また、推定値 ($P_{Estimated}$) と実測値 ($P_{Measured}$) の関係を示すプロットを Figure 6.16 に示す。

Table 6.5 Estimated and measured hydrogen permeability of PA11/MEO by the modified estimation method

| Parameter | Morphology | | Permeation model | Equation used for estimation | Density | Volume fraction of PA11 | Estimated | Measured | Error |
|----------------------|------------|--------|------------------|------------------------------|-------------------|-------------------------|--|--|------------------------------|
| | PA11 | MEO | | | | | Permeability | | |
| Symbol | PA11 | MEO | - | - | $\rho_{PA11/MEO}$ | Φ_{PA11} | $P_{Estimated}$ | $P_{Measured}$ | $P_{Measured}/P_{Estimated}$ |
| Unit | - | - | - | - | g/cm ³ | - | cm ³ (STP)·cm / (cm ² ·s·cmHg) | cm ³ (STP)·cm / (cm ² ·s·cmHg) | - |
| PA11 / MEO [wt%/wt%] | 100 / 0 | Matrix | - | Maxwell (6-10) | 1.025 | 1.000 | 7.47E-11 | 7.47E-11 | 1.0 |
| | 80 / 20 | Matrix | Domain | Maxwell (6-10) | 0.994 | 0.794 | 1.24E-10 | 1.54E-10 | 1.2 |
| | 70 / 30 | Matrix | Domain | Maxwell (6-10) | 0.977 | 0.683 | 1.61E-10 | 2.03E-10 | 1.3 |
| | 60 / 40 | Matrix | Domain | Maxwell (6-10) | 0.961 | 0.580 | 2.06E-10 | 2.64E-10 | 1.3 |
| | 50 / 50 | Matrix | Domain | Maxwell (6-10) | 0.946 | 0.480 | 2.64E-10 | 3.73E-10 | 1.4 |
| | 40 / 60 | Matrix | Continuous | Parallel (6-15) | 0.931 | 0.378 | 1.09E-09 | 1.11E-09 | 1.0 |
| | 30 / 70 | Domain | Matrix | Maxwell (6-16) | 0.912 | 0.253 | 1.16E-09 | 1.58E-09 | 1.4 |
| | 20 / 80 | Domain | Matrix | Maxwell (6-16) | 0.901 | 0.181 | 1.30E-09 | 1.61E-09 | 1.2 |
| | 0 / 100 | - | Matrix | Maxwell (6-16) | 0.874 | 0.000 | 1.70E-09 | 1.70E-09 | 1.0 |

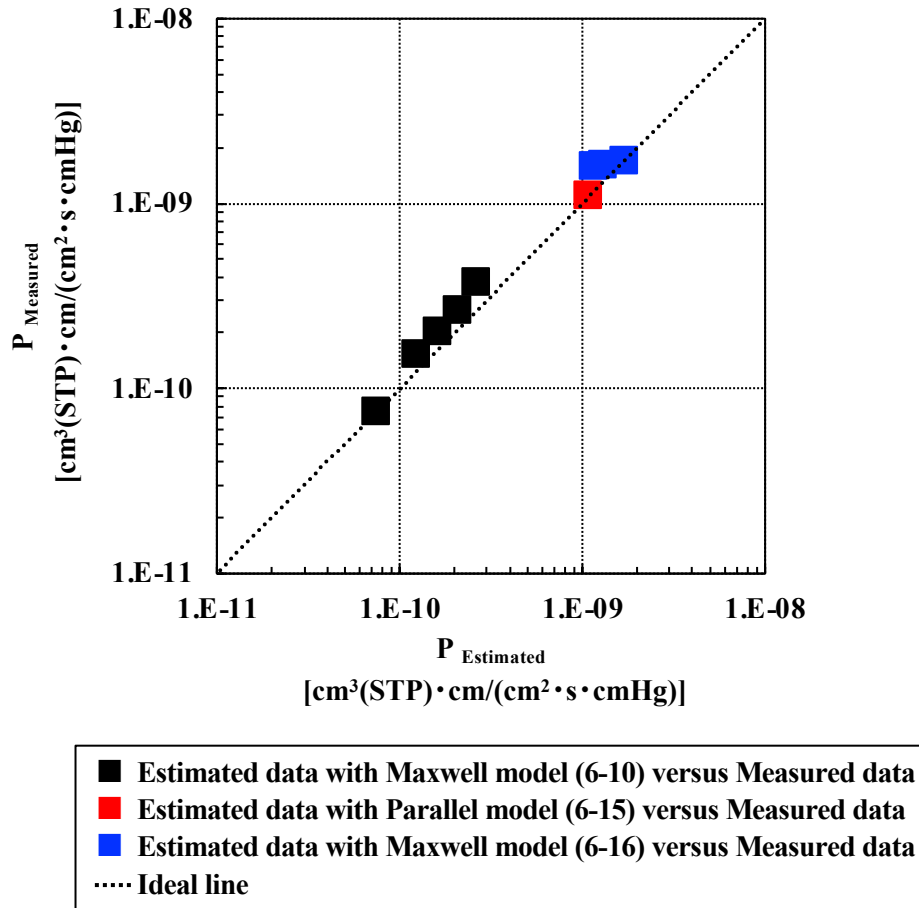


Figure 6.16 Relationship of $P_{Estimated}$ with $P_{Measured}$ by the modified estimation method

Table 6.5 で示すように、PA11 マトリクス・MEO ドメイン構造とした Maxwell モ

デルを適用した PA11/MEO=80wt%/20wt%, 70wt%/30wt%, 60wt%/40wt%, 50wt%/50wt%においては、測定値 ($P_{Measured}$) と推定値 ($P_{Estimated}$) との誤差は最大 1.4 倍であった。MEO マトリクス・PA11ドメイン構造を取った

PA11/MEO=30wt%/70wt%, 20wt%/80wt%も誤差は最大 1.4 倍であった。

Figure 6.15 の通り、両方の計算結果を示すプロットは理想線図からやや外れる。

一方で、PA11 マトリクス・MEO 連続構造を取った PA11/MEO=40wt%/60wt% は、Parallel モデルを適用したところ測定値 ($P_{Measured}$) と推定値 ($P_{Estimated}$) は概ね一致 (1.0 倍) であった。

6.3.6 Nielsen モデル適用による誤差是正可能性検証

6.3.5 で示した Maxwell モデルを適用した PA11 マトリクス・MEOドメイン構造と MEO マトリクス・PA11ドメイン構造における測定値 ($P_{Measured}$) と推定値 ($P_{Estimated}$) との誤差は、最大 1.4 倍であった。この誤差の要因の一つとして著者は、PA11 と MEO それぞれの高次構造が透過性推算に加味されていないためと考えた。

Maxwell モデルに適用した PA11 単品と MEO 単品の透過係数の値は、いずれのブレンド重量比率においても PA11 および MEO に含まれる結晶量 (結晶化度) が変わらないことが前提の上で、一定値として、ブレンド材の透過係数 ($P_{Estimated}$) を推算している。6.3.6 では PA11 の高次構造確認の上、測定値 ($P_{Measured}$) と推定値 ($P_{Estimated}$) との誤差の是正が可能か検証を進めた。

(1) PA11 および MEO の結晶性確認

初めに、Figure 6.3 で示したモデルにて PA11 および MEO の結晶量 (結晶化度) について、DSC 測定で検証を行った。Figure 6.17 に DSC 全体プロファイル、Figure 6.18 に 20~70°C 付近を拡大した DSC プロファイル、Figure 6.19 に 170~190°C 付近を拡大した DSC プロファイルを示す。

Figure 6.18 にて、PA11 単体 (100wt%/0wt%) は 40~50°C にショルダーが見られるが、これはガラス転移を表している。MEO 重量比率が増加するに従い、PA11 のショルダーが減少し、40~41°C 付近にピークが出現し、MEO 量の増加とともに増加する。MEO 単体 (0wt%/100wt%) は、40~41°C 付近にブロードなピー

クが見られ、これは MEO の融点を示していると考えられる。それを裏付ける証拠として、6.3.3 での動的粘弾性測定において、35℃以上では弾性率の急低下が見られ、測定後試験片は融解している様子が見られた。

Figure 6.19 にて、PA11 単体 (100wt%/0wt%) については 195℃付近に発熱ピークが存在するが、これは PA11 の結晶融解 (ピークは融点) を示している。MEO 重量比率を増やしていくと PA11 単品で見られた 170~195℃付近のピークがわずかに低温側にシフトしながら、減少していくが、これは、MEO 重量比率増加による PA11 結晶含有量の低下に起因すると考えられる。

一方で、Figure 6.17,18,19 の PA11 単体 (100wt%/0wt%) と MEO 単体 (0wt%/100wt%) の融解ピークを比べると、MEO 単体ピークは PA11 単体ピークと比べてブロードである。これは、MEO は PA11 と同様結晶性高分子ではあるが、PA11 と比べ MEO の結晶性は低く、様々なサイズの小さな形状 (微結晶) で構成されていると考えられる。また、MEO 重量比率増加に伴い、PA11 のピークも徐々にブロードに変化し、結晶性の低下を示唆する結果となった。

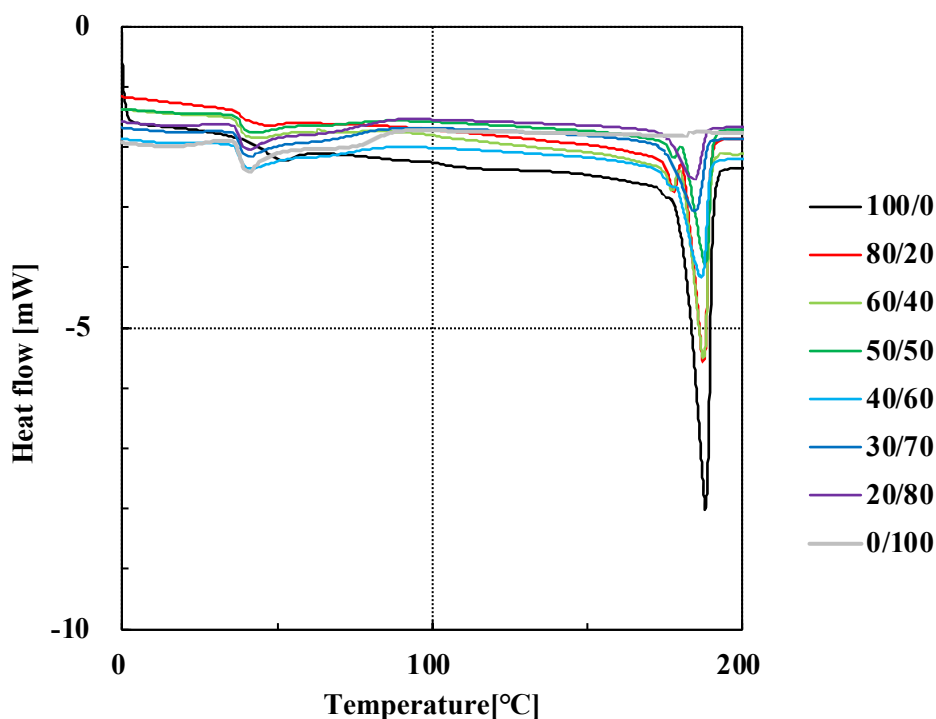


Figure 6.17 DSC profile

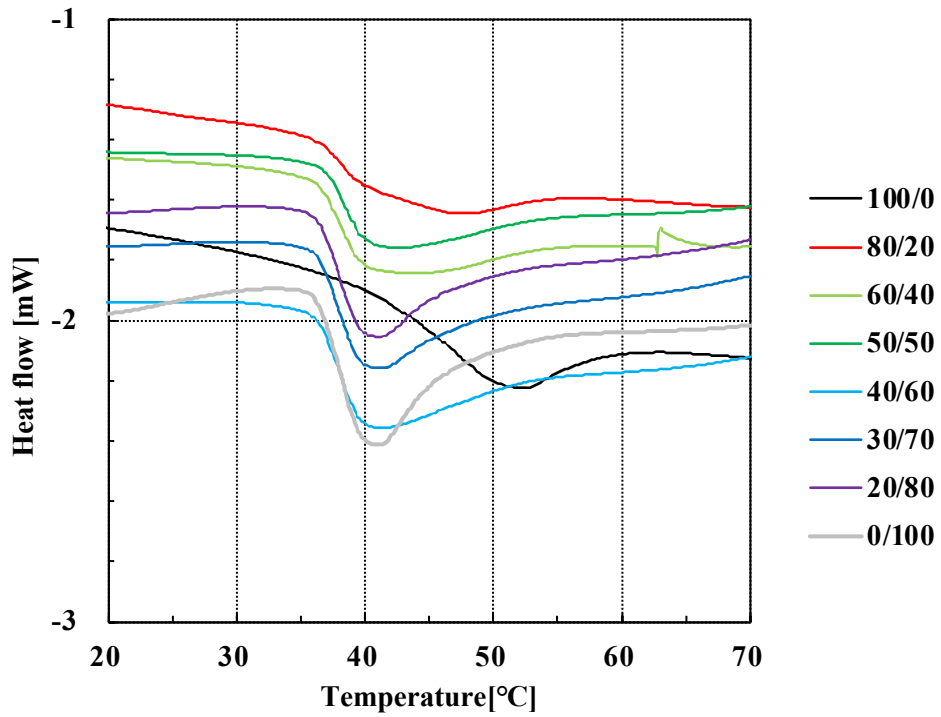


Figure 6.18 Close-up view of DSC profile around 20~70°C

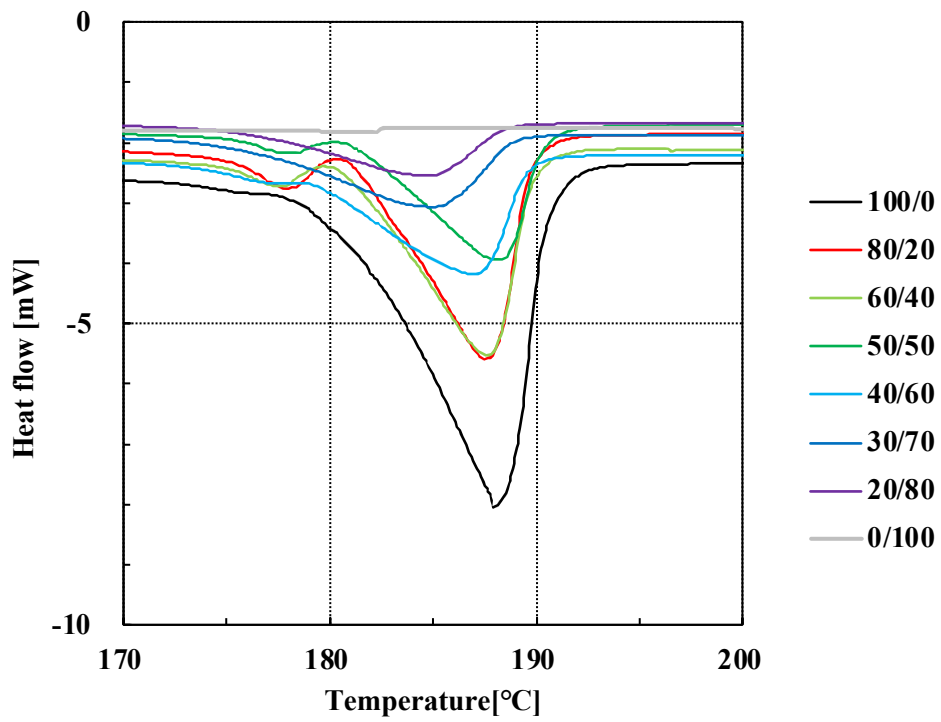


Figure 6.19 Close-up view of DSC profile around 170~190°C.

(2) PA11/MEO ブレンド各重量比率における PA11 の水素透過係数推算

(1)では、PA11 と MEO の結晶融解ピークの形状から、PA11 は結晶性の高い成分、MEO は様々な小さなサイズの微結晶で構成され、MEO 重量比率増加に伴う PA11 結晶性の低下が示唆される。

Maxwell モデルを構成する PA11 と MEO の水素透過係数のうち、PA11 の水素透過係数は MEO 重量比率増加により PA11 の結晶性が低下するため、変化するものと考えられる。一方で、MEO の水素透過係数は PA11 のそれよりも約 23 倍高く、MEO そのものが微結晶であるため MEO 重量比率によらず一定値として仮定できる。

そこで(2)では 6.3.5 で示した測定値 ($P_{Measured}$) と推定値 ($P_{Estimated}$) との誤差を是正するために、各 PA11/MEO ブレンド比率における PA11 の水素透過係数の値を PA11 の結晶化度から推算した。

初めに、Table 6.6 に PA11 単体の水素透過係数 (P)、結晶化度 (χ_c)、結晶の幅 (W_c) と厚さ (L_c) を示す。なお、 ΔH は DSC で測定した試験片の結晶部分の融解熱 (J/g) であり、PA11 完全結晶状態の融解熱 (H_0) は 189 (J/g) [13] を用いた。

Table 6.6 Characteristic value of PA11

| Parameter | Hydrogen Permeability | Heat fusion | Heat fusion 100% Crystal | Degree of crystallinity | Crystallite thickness | Crystallite length |
|-----------|--|-------------|--------------------------|-------------------------|-----------------------|--------------------|
| Symbol | P | ΔH | ΔH_0 | χ_c | W_c | L_c |
| Unit | $\text{cm}^3(\text{STP}) \cdot \text{cm} / (\text{cm}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{cmHg})$ | J/g | J/g | - | nm | nm |
| PA11 | 7.47E-11 | 40.9 | 189.0 | 0.216 | 1.70 | 2.68 |

次に、Table 6.6 に示した PA11 単体の物性値から著者が第 5 章で提唱した Nielsen 理論をベースとした式 (6-16) を用いて、Table 6.7 の通り PA11 単体の非晶領域の水素透過係数 (P_a) を求めた。なお、結晶体積分率 (ϕ_c) を求める必要があり、式 (6-17) で算出した。

$$\frac{P}{P_a} = \frac{1 - \phi_c}{1 + \left(\frac{L_c}{2W_c}\right) \phi_c} \quad (6-16)$$

$$\phi_c = \chi_c \times \frac{\rho_{specimen}}{\rho_c} \quad (6-17)$$

Table 6.7 Amorphous hydrogen permeability of PA11

| Parameter | Crystallite density | Density | Crystallite volume fraction | Amorphous permeability |
|-----------|---------------------|-------------------|-----------------------------|---|
| Symbol | ρ_c | $\rho_{specimen}$ | ϕ_c | P_a |
| Unit | g/cm ³ | g/cm ³ | - | cm ³ (STP)·cm / (cm ² ·s·cmHg)] |
| PA11 | 1.12 | 1.0250 | 0.1980 | 1.08E-10 |

次に、Table 6.8 で示すように、各 PA11/MEO ブレンドの DSC データから PA11 自体の結晶化度と PA11 自体の結晶体積分率を求め、式(6-16)から PA11 自体の水素透過係数を推算した。なお、DSC で得られた2つの発熱データ(ΔH)は、「試験片 g 当たりの発熱量」と「試験片中の PA11 分の g 当たりの発熱量」を示し、結晶化度は後者の値を用いて算出している。

Table 6.8 の結果を見ると、MEO 重量分率を増やしていくと、PA11 マトリクス・MEO ドメインのモルフォロジーをとる範囲においては、PA11 の結晶化度は低下していき、それに伴い水素透過係数は上昇していくことがわかる。その後、PA11 と MEO が反転した後は再び PA11 の結晶性は元に戻るかつ上昇する。

Table 6.8 Permeation coefficient corrected for crystal volume fraction

| Parameter | Heat fusion | Heat fusion | Degree of crystallinity | Crystallite volume fraction | Estimated PA11 permeability | |
|-------------------------|-------------|-------------|-------------------------|-----------------------------|--|----------|
| Symbol | ΔH | ΔH | χ_C | φ_C | P_{PA11} | |
| Unit | J/g | J/g-PA11 | - | - | $\text{cm}^3(\text{STP}) \cdot \text{cm} / (\text{cm}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{cmHg})$ | |
| PA11 / MEO [wt%/wt%] | 100/0 | 40.9 | 40.9 | 0.216 | 0.198 | 7.47E-11 |
| | 80/20 | 27.4 | 34.2 | 0.181 | 0.166 | 7.97E-11 |
| | 70/30 | 23.4 | 33.4 | 0.176 | 0.162 | 8.03E-11 |
| | 60/40 | 18.7 | 31.2 | 0.165 | 0.151 | 8.19E-11 |
| | 50/50 | 16.0 | 32.0 | 0.169 | 0.155 | 8.13E-11 |
| | 40/60 | 15.6 | 39.0 | 0.206 | 0.189 | 7.63E-11 |
| | 30/70 | 13.5 | 44.9 | 0.237 | 0.217 | 7.22E-11 |
| | 20/80 | 9.7 | 48.6 | 0.257 | 0.235 | 6.97E-11 |

最後に、Table 6.8 で推算した各 PA11/MEO ブレンド比率における PA11 の水素透過係数の値を用いて、Table 6.9 のように各 PA11/MEO ブレンド比率での水素透過係数を推算した。また、Figure 6.19 に測定値 ($P_{Measured}$) と補正後の推算値 ($P'_{Estimated}$) との関係図を示す。

Table 6.9 と Figure 6.20 を見ると、各 PA11/MEO ブレンド比率の試験片中の PA11 の水素透過係数について高次構造 (結晶性) を加味した値で補正した場合、PA11 マトリクス・MEO ドメイン構造 (PA11/MEO=80wt%/20wt%, 70wt%/30wt%, 60wt%/40wt%, 50wt%/50wt%) においては、測定値 ($P_{Measured}$) と補正後の推算値 ($P'_{Estimated}$) との誤差を 1.4 倍から 0.9 倍に改善することができた。

Table 6.5 Estimated and measured hydrogen permeability of PA11/MEO by the modified estimation method

| Parameter | Morphology | | Applied permeation model | Applied equation for estimation | Estimated permeability of each polymer | | Density | Volume fraction of PA11 | |
|-------------------------|------------|--------|--------------------------|---------------------------------|--|--|-------------------|-------------------------|-------|
| Symbol | PA11 | MEO | - | - | P_{PA11} | P_{MEO} | $\rho_{PA11/MEO}$ | Φ_{PA11} | |
| Unit | - | - | - | - | $\frac{\text{cm}^3(\text{STP}) \cdot \text{cm}}{(\text{cm}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{cmHg})}$ | $\frac{\text{cm}^3(\text{STP}) \cdot \text{cm}}{(\text{cm}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{cmHg})}$ | g/cm^3 | - | |
| PA11 / MEO [wt%/wt%] | 100 / 0 | Matrix | - | Maxwell | (6-10) | 7.47E-11 | - | 1.025 | 1.000 |
| | 80 / 20 | Matrix | Domain | Maxwell | (6-10) | 7.97E-11 | 1.70E-09 | 0.994 | 0.794 |
| | 70 / 30 | Matrix | Domain | Maxwell | (6-10) | 8.03E-11 | 1.70E-09 | 0.977 | 0.683 |
| | 60 / 40 | Matrix | Domain | Maxwell | (6-10) | 8.19E-11 | 1.70E-09 | 0.961 | 0.580 |
| | 50 / 50 | Matrix | Domain | Maxwell | (6-10) | 8.13E-11 | 1.70E-09 | 0.946 | 0.480 |
| | 40 / 60 | Matrix | Continuous | Parallel | (6-15) | 7.63E-11 | 1.70E-09 | 0.931 | 0.378 |
| | 30 / 70 | Domain | Matrix | Maxwell | (6-16) | 7.22E-11 | 1.70E-09 | 0.912 | 0.253 |
| | 20 / 80 | Domain | Matrix | Maxwell | (6-16) | 6.97E-11 | 1.70E-09 | 0.901 | 0.181 |
| | 0 / 100 | - | Matrix | Maxwell | (6-16) | - | 1.70E-09 | 0.874 | 0.000 |

| Parameter | Permeability | | | Error | | |
|-------------------------|--|--|--|--|---|-----|
| | Estimated before correction | Estimated after correction | Measured | before correction | after correction | |
| Symbol | $P_{\text{Estimated}}$ | $P'_{\text{Estimated}}$ | P_{Measured} | $P_{\text{Measured}}/P_{\text{Estimated}}$ | $P_{\text{Measured}}/P'_{\text{Estimated}}$ | |
| Unit | $\frac{\text{cm}^3(\text{STP}) \cdot \text{cm}}{(\text{cm}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{cmHg})}$ | $\frac{\text{cm}^3(\text{STP}) \cdot \text{cm}}{(\text{cm}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{cmHg})}$ | $\frac{\text{cm}^3(\text{STP}) \cdot \text{cm}}{(\text{cm}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{cmHg})}$ | - | - | |
| PA11 / MEO [wt%/wt%] | 100 / 0 | 7.47E-11 | 7.47E-11 | 7.47E-11 | 1.0 | 1.0 |
| | 80 / 20 | 1.24E-10 | 1.71E-10 | 1.54E-10 | 1.2 | 0.9 |
| | 70 / 30 | 1.61E-10 | 2.19E-10 | 2.03E-10 | 1.3 | 0.9 |
| | 60 / 40 | 2.06E-10 | 2.84E-10 | 2.64E-10 | 1.3 | 0.9 |
| | 50 / 50 | 2.64E-10 | 3.68E-10 | 3.73E-10 | 1.4 | 1.0 |
| | 40 / 60 | 1.09E-09 | 1.09E-09 | 1.11E-09 | 1.0 | 1.0 |
| | 30 / 70 | 1.16E-09 | 1.16E-09 | 1.58E-09 | 1.4 | 1.4 |
| | 20 / 80 | 1.30E-09 | 1.30E-09 | 1.61E-09 | 1.2 | 1.2 |
| | 0 / 100 | 1.70E-09 | 1.70E-09 | 1.70E-09 | 1.0 | 1.0 |

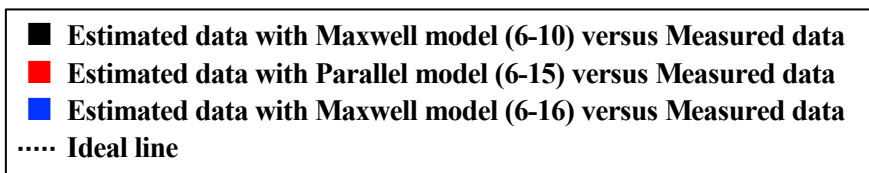
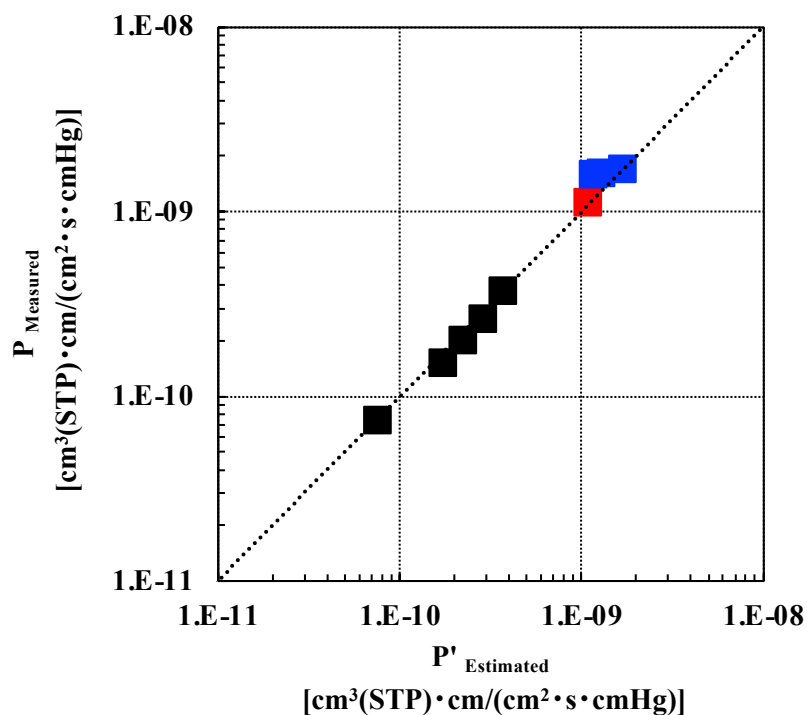


Figure 6.20 Relationship of $P_{Estimated}$ with $P'_{Measured}$ by the modified estimation method

以上の結果から、試験片の AFM 観察から得られたモルフォロジー（マトリクス・ドメイン構造と連続構造）を参考にした透過モデル（Maxwell モデル・Parallel モデル）を設定と DSC 測定の結果から得た PA11・MEO の結晶性・結晶化度から補正した水素透過係数の適用により、より高精度に PA11/MEO ブレンド系の水素透過係数の推算が可能となった。

6.4 結論

本章では、異なる水素透過特性を持つ高分子材料成分からなるポリマーブレンド材料に対するガス透過モデルの構築について検討した。Type 4 タンク、水素充填ホースの内層材は、これらの機器が使用される 90 MPa レベルの高圧、-40℃までの低温などの厳しい使用環境への耐性が要求され、これらの要求特性

に対する候補材料として、低い水素透過性と低温力学特性の両立可能なポリマーブレンド材料が挙げられる。本章では、結晶性高分子の一種であるポリアミド11 (PA11) と無水マレイン酸変性エチレン α -オレフィン共重合物 (MEO) とのブレンド材について、その水素透過特性を予測するモデルとして2成分系ガス透過モデルである Maxwell モデルの適用可能性を検証した。

その結果、PA11/MEO ブレンド系材料は MEO 重量比率を増やすことで、弾性率が低下すると同時に、水素透過係数が上昇することを確認した。PA11/MEO ブレンド系材料の水素透過係数の推定において、試験片のモルフォロジーに基づいた透過モデルの選択が必要であり、ブレンドした高分子材料の一方が非連続構造となるマトリクス・ドメイン構造の場合は Maxwell モデル、連続構造となる場合は Parallel モデルを適用することで幅広い配合比率のブレンド材の水素透過係数が予測可能であることが判明した。

結論として、結晶性高分子の高次構造に基づいたマトリクス・ドメイン成分それぞれの水素透過係数補正值の適用により、ブレンド材の高精度な水素透過係数推算が可能であることを示し、提案した水素透過モデルがブレンド材に対しても適用可能であることを確認した。

6.5 引用文献

- [1] L. Nelissen, E. W. Meijer and P. J. Lemstra, In situ preparation of blends of polystyrene and poly(2,6-dimethyl-a,4-phenylene ether), *Polymer*, 1992;33:17:3734-3738.
- [2] V. Everaert, L. Aerts, G. Groeninckx, Phase morphology development in immiscible PP/(PS/PPE) blends, *Polymer*, 1999;40:6627-6644.
- [3] T. Hirai, Y. Muraoka, H. Okamoto, Strong, transparent composites based on glass-fiber textile and a polycarbonate-polycaprolactone blend with matching refractive indices, *Journal of Applied Polymer Science*, 2022;139:e52925.
- [4] Y. S. Chun, J. Park, J. B. Sun, W. N. Kim, Blends of Polycarbonate and Poly(ϵ -caprolactone) and the Determination of the Polymer-Polymer Interaction Parameter of the Two Polymers; *Journal of Applied Polymer*

- Science, 2000;38:2072-2076.
- [5] M. Shuster, M. Narkis, Polymeric Antiplasticization of Polycarbonate with Polycaprolactone, 1994;34:21:1613-1618.
- [6] Z. N. Yin, L. F. Fan, T. J. Wang, Experimental investigation of the viscoelastic deformation of PC, ABS and PC/ABS alloys, Materials Letters, 2008;62:2750-2753.
- [7] M. P. Lee, A. Hiltner, E. Baer, Phase morphology of injection-moulded polycarbonate/acrylonitrile-butadiene-styrene blends, Polymer, 1992;33:4:685-697.
- [8] E. M. S. Sanchez, Ageing of PC/PBT blend: Mechanical properties and recycling possibility, Polymer Testing, 2007;26:378-387.
- [9] S. P. Mishra, P. Venkidusamy, Structural and thermal behavior of PC/PBT blends, Journal of applied polymer science, 1995;58:2229-2234.
- [10] N. Gharehbash, A. Shakeri, Assessment of Scattering Rate and Mechanical Properties of Blends of Polypropylene / Polyamide Containing Modified Nano Clay and Compatibilizer, Oriental journal of chemistry, 2015;31:259-263.
- [11] T. Harmia, K. Friedrich, Fracture toughness and failure mechanisms in unreinforced and long-glass-fibre-reinforced PA66/PP blends, Composite Science and Technology, 1995;53:423-430.
- [12] C. Chiang, F. C. Chang, Polymer Blends of Polyamide-6 (PA6) and Poly(phenylene ether) (PPE) Compatibilized by a Multifunctional Epoxy Coupler, Journal of polymer science, 1998;36:1805-1819.
- [13] K. Chiou, S. Wu, H. Wu, F. Chang, Compatibilization and elastomer toughening of polyamide-6 (PA6)/poly(phenylene ether) (PPE) blends, 1999;74:23-32.
- [14] L. Zhang, C. Wan, Y. Zhang, Investigation on Morphology and Mechanical Properties of Polyamide 6/Maleate Ethylene-propylene-diene Rubber/Organoclay Composites, Polymer engineering and science, 2009; DOI 10.1002/pen.

- [15] E. Kuram, L. Sarac, B. Ozcelik, F. Yilmaz, Mechanical, Chemical, Thermal, and Rheological Properties of Recycled PA6/ABS Binary and PA6/PA66/ABS Ternary Blend, *Journal of applied polymer science*, 2014;DOI:10.1002/.APP.40810.
- [16] G. Ozkoc, G. Bayram, J. Tiesnitsch, Microcompounding of organoclay–ABS/PA6 blend-based nanocomposites, *Polymer composites*, 2008;DOI 10.1002/pc.
- [17] S. Sun, Z. Tan, C. Zhou, M. Zhang, H. Zhang, Effect of ABS Grafting Degree and Compatibilization on the Properties of PBT/ABS Blendx, *Polymer composites*, 2007; DOI 10.1002/pc.20318.
- [18] P. Jariyakulsith and S. Puajindanetr, Relationship between compatibilizer and yield strength of PLA/PP Blend, *IOP Conf. Series: Materials Science and Engineering*, 2018;303:012004.
- [19] C. Li, G. Tian, Y. Zhang, Y. Zhang, Crystallization behavior of polypropylene/polycarbonate blends, *Polymer testing*, 2002;21,919-926.
- [20] H.Huang, J.Yang, X.Liu, Y.Zhang, Dynamically vulcanized ethylene propylene diene terpolymer/nylon thermoplastic elastomers, *European Polymer Journal*, 2002;38:857–861.
- [21] G. Hu, B. Wang, X. Zhou, *Material Letters* 2004;58:3457-3460.
- [22] J. Gug, M. J. Sobkowicz, Improvement of the mechanical behavior of bioplastic poly(lactic acid)/polyamide blends by reactive compatibilization, *Journal of Applied Polymer Science* 2015;DOI:10.1002/APP.43350.
- [23] T. Wang, D. Liu, C. Xiong, Synthesis of EVA-g-MAH and its compatibilization effect to PA11/PVC blends, *Journal of Material Science* 2007;42:3398-3407.
- [24] W. Wu, C. Wan, Y. Zhang, Morphology and Mechanical Properties of Ethylene-Vinyl Acetate Rubber/Polyamide Thermoplastic Elastomers, *Journal of Applied Polymer Science* 2013;DOI:10.1002/APP.39046.
- [25] L. Cui, Z. Wang, P. Zhu, J. Yeh, Effect of hydrogen bonding on

- characterization of Polyamide 612 and ethylene vinyl alcohol copolymer blends, *Journal of Applied Polymer Science* 2011;120:3724-3732.
- [26] S. C. George, K. N. Ninan, G. Geuskens, S. Thomas, Permeation of Chlorinated Hydrocarbon Through Nylon 6/Ethylene-Propylene Rubber Blends, *Journal of Applied Polymer Science* 2004;91:3756-3764.
- [27] A. A. Gadgeel, S. T. Mhaske, Novel approach for the preparation of a compatibilized blend of nylon 11 and polypropylene with polyhydroxybutyrate: Mechanical, thermal, and barrier properties, *Journal of Applied Polymer Science* 2019;DOI:10.1002/APP.48152.
- [28] Y. Huang, D. Dai, H. Li, L. Sun, J. Runt, K. Huang, J. Yeh, Oxygen barrier, free volume, and blending properties of fully bio-based polyamide 11/poly(vinyl alcohol) blends, *Journal of Applied Polymer Science* 2019;DOI:10.1002/APP.48562
- [29] K. Nagai, *Barrier Technology*, Kyoritsu Shuppan Co., Ltd.; 2014 p.79.
- [30] J. C. Maxwell, *A Treatise on Electricity and Magnetism*, Dover Publications, NewYork; 1954.
- [31] D. A. Ruehle, C. Perbix, M. Castañeda, J. R. Dorgan, V. Mittal, P. Halley, D. Martin, Blends of biorenewable polyamide-11 and polyamide-6,10, *Polymer* 2013;54:6961–6970.

第 7 章 総括

7.1 本研究の結論

エネルギー安全保障と地球温暖化対策の切り札として「水素エネルギー」の活用が注目を集めている。そして、水素エネルギーは有限な石油、石炭などの化石燃料から再生可能エネルギーへの置き換え、地球温暖化に直結する二酸化炭素排出抑制に期待されている。このような状況下、水素利活用を重点的な進めるべき産業として、世紀の大転換期を迎えている自動車産業においてキーアイテムに位置付けられる水素燃料電池車 (FCEV) と高圧水素を供給する水素ステーション (HRS) の普及に貢献することを目標に、本研究では蓄圧器や FCEV の燃料タンクとして用いられる Type 4 タンクや水素充填ホースに代表される水素機器の内層材料として使用されている結晶性高分子の「①水素透過メカニズム解明」と「②高圧水素透過推定モデル構築」を進めた。著者は、それぞれの研究課題の解決策として、①については水素透過における結晶性高分子の高次構造の役割明確化、②についてはフィルター充てんポリマーのガス透過モデル (Nielsen モデル) を応用した高圧水素透過モデル構築を提示し、課題解決過程・結果について本論文としてまとめた。

第 1 章では、本研究の背景、注目した Type 4 タンク、水素充填ホースの内層に使用される結晶性高分子のガス透過に関する既往の研究例の説明、研究課題の明示、課題を解くために必要な基礎的なガス透過理論を説明した。

第 2 章では、現在産業界で使用されている高分子材料のガス透過予測法について、水素機器 (Type 4 タンク、水素充填ホース等) の内層材料として使用されるポリエチレンやポリアミドについてガス透過試験を実施し、予測法の妥当性の検証を行なった。結果、水素透過係数とポリマーの凝集エネルギー密度、Permachor 値、ポリオレフィンとポリアミドとを層別した場合の結晶化度と相関が確認できた。一方で、上記の水素透過係数と相関するパラメータに基づくガス透過係数の予測法は、試験片の高分子材料が結晶性高分子である場合、結晶化度や結晶子のサイズなど、試験片の高次構造が考慮されていない。このため、高圧

水素環境で試験体の高次構造の変化がガス透過性に及ぼす影響が明らかでないことから、試験片である高分子材料の高次構造を考慮したガス透過モデルの構築が課題であることを明示した。

第 3 章では、Type 4 タンク、水素充填ホースの内層材料として使用されるポリエチレン、ポリアミド等の結晶性高分子について、陽電子消滅寿命測定法 (Positron Annihilation Lifetime Spectroscopy, PALS) を用いて結晶性高分子材料中の自由体積を明らかにし、ガス透過性と結晶性高分子の材料中の自由体積との関係について調査を進めた。その結果、ガス透過係数は結晶性高分子の自由体積により支配されることがわかった。さらに、透過挙動を溶解挙動と拡散挙動に分解した場合、水素は酸素・窒素と比べ、ポリマーの自由体積に関係なく、一旦ポリマー表面層に接触すると容易に侵入し、侵入後の拡散速度が特異的に速いことがわかった。

第 4 章では、結晶性高分子の水素透過メカニズムを解明する目的で、ガス非透過成分である無機フィラーを充てんしたポリマーのガス透過モデルとして提唱されている Nielsen モデルに着目し、同モデルにおけるガス非透過成分である無機フィラーを結晶性高分子中の結晶領域、ポリマーマトリクスを非晶領域と考え、結晶領域を迂回して非晶領域をガス分子が拡散する水素透過モデルを提案した。そのモデルの適用に必要な結晶の寸法は、広角 X 線回折および小角 X 線散乱により決定した。結晶性高分子中の結晶の含有量である結晶化度は DSC 測定によって決定した。また、Pulse NMR を用いて、結晶性高分子の非晶領域における分子鎖の運動性を測定した。

結論として、結晶性高分子中の結晶子は、水素透過に対する障壁となり、非晶領域の分子鎖の運動性がガス分子の拡散速度に影響し、結果的にガス透過係数に影響すること明らかにし、水素透過メカニズムを解明することが出来た。

第 5 章では、第 4 章で構築した結晶性高分子の高次構造を考慮したガス透過モデルを応用し、Type 4 タンク、水素充填ホースが使用される水素圧力環境である 90 MPa レベルの水素透過係数を簡便に測定することができる低圧におけ

る水素透過試験結果から予測する方法を検討した。

第 4 章にて構築したガス透過モデルに基づき、結晶性高分子中の結晶子を Nielsen モデルのフィラーに相当すると考え、実使用環境で高圧水素ガスにより印加されるガス圧力により結晶性高分子試験片が圧縮される際に、非晶領域のみが圧縮されることを考慮した高圧水素透過係数推算モデルを提案した。この提案モデルは、DSC によって決定された結晶化度、X 線散乱による結晶子の形態、PVT 測定での静水圧による非晶領域の体積圧縮について、既存の確立された測定手法を使用して得られたパラメーターを用いて作成した。提案モデルに基づき、高圧領域でのポリエチレンとポリアミドの水素透過係数を推算した結果、HPPH 測定中の結晶性高分子の水素透過挙動を再現することが可能であることがわかった。

結論として、提案したガス透過モデルを用いることで、結晶性高分子の高次構造に由来する結晶子のサイズ・量、静水圧による非晶領域の体積圧縮を考慮した高圧水素の透過係数推算が可能であることを示し、高圧水素透過係数推算モデルを構築することが出来た。さらに、このアプローチにより、Type 4 タンク、水素充填ホースの内層材料用樹脂材料の簡便かつ有用な材料探索手法を提供し、新たな内層樹脂材料を適用した Type 4 タンク、水素充填ホースの開発につながる可能性があることを示した。

第 6 章では、異なる水素透過特性を持つ高分子材料成分からなるポリマーブレンド材料に対するガス透過モデルの構築について検討した。Type 4 タンク、水素充填ホースの内層材は、これらの機器が使用される 90 MPa レベルの高圧、-40℃までの低温などの厳しい使用環境への耐性が要求され、これらの要求特性に対する候補材料として、低い水素透過性と低温力学特性の両立可能なポリマーブレンド材料が挙げられる。第 6 章では、結晶性高分子の一種であるポリアミド 11 (PA11) と無水マレイン酸変性エチレン α -オレフィン共重合物 (MEO) とのブレンド材について、その水素透過特性を予測するモデルとして 2 成分系ガス透過モデルである Maxwell モデルの適用可能性を検証した。

その結果、PA11/MEO ブレンド系材料は MEO 重量比率を増やすことで、弾性率が低下すると同時に、水素透過係数が上昇することを確認した。PA11/MEO

ブレンド系材料の水素透過係数の推定において、試験片のモルフォロジーに基づいた透過モデルの選択が必要であり、ブレンドした高分子材料の一方が非連続構造となるマトリクス・ドメイン構造の場合は Maxwell モデル、連続構造となる場合は Parallel モデルを適用することで幅広い配合比率のブレンド材の水素透過係数が予測可能であることが判明した。

結論として、結晶性高分子の高次構造に基づいたマトリクス・ドメイン成分それぞれの水素透過係数補正值の適用により、ブレンド材の高精度な水素透過係数推算が可能であることを示し、提案した水素透過モデルがブレンド材に対しても適用可能であることを確認した。

7.2 今後の展望

本研究では、蓄圧器や FCEV の燃料タンクとして用いられる Type 4 タンク、水素ステーションにおける水素充填ホースの内層材料として使用されている結晶性高分子の水素透過メカニズムを解明し、高圧水素透過係数推算モデルを構築することが出来た。さらに、提案した水素透過モデルはブレンド材への適用可能であることを確認した。

今後の展望として、FCEV、水素ステーションの普及拡大に伴い、より低コストの type 4 タンク、水素充填ホースの開発が求められており、設計や使用材料の標準化が求められている。また、同時に現在普及が進んでいる乗用車以外の用途、例えば大型の商用車や鉄道車両、船舶等への燃料電池システムおよび高圧水素燃料の搭載が検討されている。今後拡大が想定される用途に対して、Type 4 タンク、水素充填ホースの内層樹脂材料についても、直接のコストインパクトは小さいものの、低い水素透過係数とそれぞれの用途に応じた力学特性や疲労特性などの機械的特性との両立が求められ、継続的な材料の探索、開発が求められている。

本研究で提案した結晶性高分子材料の高圧水素透過係数推算モデルは単一の結晶性高分子のみならず、第 6 章で述べた 2 成分系ポリマーブレンドへの適用が可能である。これまで多くの研究例が報告されているポリマーブレンドによる機械特性改善の成果を活用し、要求特性を満足する材料の設計が可能である。要求される力学特性を考慮して設計したポリマーブレンド材について、本研究

で提案した水素透過特性推算法を活用し、高圧水素透過特性の推算が可能であり、高コストな計測である高圧水素透過特性の計測を最小限にとどめることが可能となる。これにより効率的な材料のスクリーニングが可能になる。また、本研究では提案した推算法の検証を通じて、結晶性高分子の水素透過メカニズムと高圧水素による結晶性高分子の高次構造への影響について基本的な考え方を示すことが出来たと考えている。今後、さらに水素透過特性や機械的特性に対する要求値が厳しくなることが想定され、検討すべき内層樹脂材料の構成も多様化すると考えられる。例えば、多層構造の材料系に対する本研究にて示した高圧水素透過係数推算モデルの適用についての検証が必要であるが、本研究で示した結晶性高分子材料の水素透過に関する本研究の知見を応用し、今後の FCEV および水素ステーションの普及拡大課題解決を進めていきたいと考えている。また、本研究の成果が、今後の水素燃料電池車 (FCEV) と高圧水素を供給する水素ステーション (HRS) の普及に貢献できれば幸いである。

以上

略号

| Symbol | mean |
|----------|---|
| v | Specific volume of the polymer |
| v_0 | Van der Waals volume of the polymer molecules |
| v_F | Specific free volume |
| FFV | Fractional free volume |
| R | Gas constant |
| T | Temperature |
| D | Diffusion coefficient |
| S | Solubility coefficient |
| P | Permeation coefficients |
| A_d | Constants related to the shape of the penetrant molecules |
| B_d | Constants related to the size of the penetrant molecules |
| P_F | Permeation coefficients of the filled polymer |
| P_U | Permeation coefficients of the unfilled polymer |
| ϕ_P | Volume fraction of the polymer |
| τ | Tortuosity factor |
| t_D | Distance that a penetrant gas molecule travels through the polymer film |
| L_f | Length of the filler |
| W_f | Thickness of the filler |
| ϕ_f | Volume fraction of the filler |
| l | Sample thickness |
| P_a | Permeation coefficients of the amorphous region |
| ϕ_c | Volume fraction of the crystallite |
| L_c | Crystallite length |
| W_c | Crystallite thickness |
| χ_c | Degree of crystallinity |
| D_a | Diffusion coefficient of hydrogen in the amorphous region |

| | |
|-----------------------|---|
| β | Full width at half maximum peak intensity |
| θ | Bragg angle, |
| K | Shape factor (0.9) |
| λ | X-ray wavelength |
| $K(z)$ | Correlation function |
| z | Direction normal to lamellar stacks |
| $\langle C_e \rangle$ | Average electron density within the stack. |
| $\Sigma(q)$ | Differential scattering cross-section per unit volume |
| r_e | Classical electron radius |
| q | Scattering vector |
| $\rho_{specimen}$ | Specimen density |
| A | Weight of the solid in air |
| B | Weight of the solid in water |
| ρ_0 | Substituent density |
| ρ_L | Air density. |
| $p^{0.6MPa}$ | Permeability coefficient at 0.6 MPa |
| $D^{0.6MPa}$ | Diffusion coefficient at 0.6 MPa |
| $S^{0.6MPa}$ | Solubility coefficient at 0.6 MPa |
| Q | Amount of permeable gas |
| Δp | Differential pressure |
| A_{per} | Permeation area |
| t | Time |
| τ_3 | Average lifetime of third component in PALS measurement |
| R_3 | Average free volume radius of third component in PALS measurement |
| I_3 | Relative intensity of third component in PALS measurement |
| r_L | Diameter indicated by the Lennard-Jones force constant |
| V_L | Volume indicated by the Lennard-Jones force constant |
| P_{TDA} | Hydrogen permeability coefficient measured by TDA method |
| C_0^H | Hydrogen content immediately after decompression |

| | |
|-------------------|--|
| $C_R^H(t)$ | Remaining hydrogen content at time t |
| β_n | Root of the zero-order Bessel function |
| r | Radius of the specimen |
| $V_{Hydrogen}$ | Hydrogen volume per 1m^3 specimen |
| $\rho_{Hydrogen}$ | Hydrogen density |
| $v_{specimen}$ | Specific volume of the specimen |
| P_{HHP} | Hydrogen permeability coefficient measured by HPHP method |
| θ_{time} | Delay time |
| V_c | Crystallite volume |
| V | Bulk polymer volume |
| m_c | Weight of crystallite |
| m | Weight of bulk polymer |
| v_{wi} | Bondi atomic group contributions |
| m_0 | Molecular weights of the repeating polymeric units |
| m_i | Contribution parameter of each functional group |
| k | Occupied volume fraction |
| $\rho_{occupied}$ | Occupied density |
| v_{Fa} | Specific free volume in the amorphous region |
| v_a | Specific volume of the amorphous region |
| ρ_c | Density of the crystallite |
| ρ_a | Density of the amorphous region |
| A_p | Constants depending on temperature |
| B_p | Constant based on the type of penetrant small molecules |
| FFV_a | Free volume fraction in the amorphous region |
| P_a | Hydrogen permeability coefficient in the amorphous region |
| $P_a^{0.6MPa}$ | Hydrogen permeability coefficient in the amorphous region at 0.6 MPa |
| P_a^{HP} | Hydrogen permeability coefficient in the amorphous region at high pressure |
| $FFV_a^{0.6MPa}$ | FFV in the amorphous region at 0.6 MPa |
| FFV_a^{HP} | FFV in the amorphous region at high pressure |

| | |
|-------------------|--|
| ρ^{HP} | Hydrogen permeability coefficient in the high-pressure environment |
| $P_{Estimated}$ | Hydrogen permeability coefficient estimated by equation (36) |
| P_C | Permeability of complex material |
| P_1 | Permeability of material 1 |
| P_2 | Permeability of material 2 |
| P_{PA11} | Permeability of Polyamide 11 (PA11) |
| P_{MEO} | Permeability of Maleic anhydride-modified Ethylene- α -Olefin copolymer (MEO) |
| ϕ_{PA11} | Volume fraction of Polyamide 11 (PA11) |
| M_{PA11} | Mass of Polyamide 11 (PA11) |
| M_{MEO} | Mass of Maleic anhydride-modified Ethylene- α -Olefin copolymer (MEO) |
| V_{PA11} | Volume of Polyamide 11 (PA11) |
| V_{MEO} | Volume of Maleic anhydride-modified Ethylene- α -Olefin copolymer (MEO) |
| $\rho_{PA11/MEO}$ | Density of blend polymer consist of Polyamide 11 (PA11) and Maleic anhydride-modified Ethylene- α -Olefin copolymer (MEO) |
| ρ_{PA11} | Density of Polyamide 11 (PA11) |
| ρ_{MEO} | Density of Maleic anhydride-modified Ethylene- α -Olefin copolymer (MEO) |
| $P'_{Estimated}$ | Hydrogen permeability coefficient estimated after correction |

謝辞

本研究の遂行にあたり、長きに渡り、ご指導・ご鞭撻を賜りました九州大学大学院工学府水素エネルギーシステム専攻・西村伸教授に深甚なる謝辞を表します。また、本論文の副査をご快諾いただいた九州大学大学院工学府水素エネルギーシステム専攻・杉村丈一教授、九州大学大学院工学府機械工学専攻・澤江義則教授に深く御礼申し上げます。

さらに、研究遂行・研究生活全般にわたり様々なご指導ご鞭撻を頂きました方々、水素材料先端科学研究センター・藤原広匡准教授、学術研究員・小野皓章様、大山恵子様、他九州大学大学院機械工学部門・水素機能材料学研究室ならびに水素材料先端科学研究センター高分子材料研究部門のスタッフ・学生皆様に心より感謝の意を表します。

水素関連機器に関わる高分子材料の設計・評価等で意見交換の場を頂きました一般社団法人・日本ゴム協会ならびに水素機器用エラストマー材料研究分科会の会員の皆様に深謝致します。

最後に、本研究テーマ遂行の機会を頂きました株式会社ブリヂストン・小松秀樹様、大月正珠様、八子貴之様、研究活動へのご支援や研究内容へのご助言を頂きました同社・中澤一真様、厨義典様、杉真一郎様、社内テーマ終了後も研究継続を認めて頂いたその他上位職者の皆様に厚く御礼申し上げます。