

# 高圧水素用Oリングの開発を目指して -NBRゴムにおける高圧水素体積膨張現象を抑制するゴム配合の確立-

木村 太郎\*1 野見山 加寿子\*1 蓮尾 東海\*1 浦川 稔寛\*2  
内山 直行\*3 齋田 真吾\*1 中西 太郎\*1 田中 大策\*1

## Aiming at Development of O-ring for High-pressure Hydrogen

### -The Relation between the Additives and Swell of NBR (Acrylonitrile-Butadiene Rubber) by High-Pressure Hydrogen-

Taro Kimura, Kazuko Nomiyama, Haruumi Hasuo, Toshihiro Urakawa,  
Naoyuki Uchiyama, Shingo Saita, Taro Nakanishi and Daisaku Tanaka

筆者らは地域のゴム企業と連携して水素ステーション等の高圧水素環境下で使用可能なOリングの開発を進めている。耐久性、信頼性を高めるため、高圧水素の圧力変動に伴い発現するゴムの体積膨張現象に着目し、これを抑制するための技術を確認することを目指した。そのために、充填材や添加剤の量や種類を系統的に変えた様々な配合のサンプルを高圧水素に曝露し、体積膨張とゴム配合との関連について詳細な検討を行った。その結果、ゴムの体積膨張現象はゴム中の水素ガスの膨張とゴムの硬度とのバランスによって発現することが明らかとなった。得られた知見を活用することで、体積膨張を起こさない高圧水素用Oリングの開発が可能になると期待される。

#### 1 はじめに

低炭素社会の実現を目指して、水素をエネルギー媒体とした燃料電池自動車の普及、水素ステーションの建設が国の施策として推進されている<sup>1)</sup>。しかし、水素ステーションの建設、運用にはガソリンスタンドの数倍の費用が掛かること、および、水素漏洩防止のための安全性の確保が課題とされ、採算をとるための多角的なコストダウンや技術開発が求められている。

その一環として、高信頼性、高耐久性を有する高圧水素用のシール材（Oリング）の開発が求められている。水素ステーションにおいてOリングは配管のつなぎ目やバルブ等といった多くの個所で使用されているが、厳しい使用環境であるため通常のOリングではすぐに劣化し破損すると言われている<sup>2)</sup>。このような現状を鑑みて、著者らはH27年度より県内ゴム製造企業と連携し高い信頼性と耐久性を有する高圧水素用Oリングの開発に取り組んでいる<sup>3-4)</sup>。

高圧水素がゴムに及ぼす特徴的な現象として、加減圧に伴う体積膨張（以下水素体積膨張と記す）が知られている。これは高圧水素に曝露されたゴムを急速に減圧し大気圧に戻すとゴムが一時的に膨張する現象で

ある。図1に示すように、ゴムを高圧水素に曝露すると水素がゴム中に浸透する。この状態で急激に大気圧に減圧すると、水素がゴムの内部に留まったまま膨張するためゴム自身も膨張するものである。

筆者らは、高圧水素配管内でOリングが水素体積膨張を繰り返すと、ブリスタ破壊<sup>2)</sup>、はみ出し破壊、座屈破壊といった破損のリスクが増えるのではないかと懸念し、高信頼性、高耐久性を有する高圧水素用Oリングの開発には「水素体積膨張しないゴム配合」が必要ではないかと考えた。そこで本文では、常温で用いられる汎用的なシール材であるNBR（アクリロニトリル・ブタジエンゴム）について、様々な配合のゴムを系統的に試作し、水素体積膨張とゴム配合等との関連

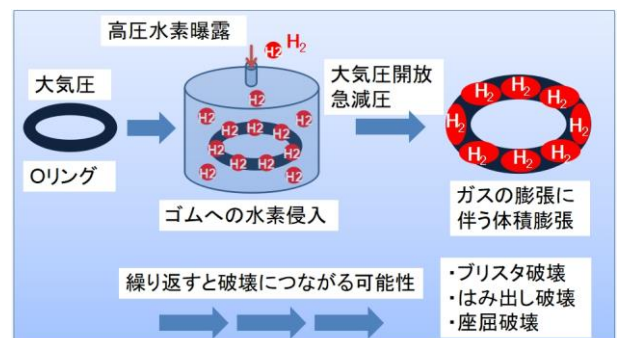


図1 水素加減圧におけるゴムの体積膨張

\*1 化学繊維研究所 \*2 工業技術センター 企画管理部  
\*3 福岡県 商工部 中小企業技術振興課

を見出すことを試みた。その結果、体積膨張を引き起こすメカニズムを十分に理解するための知見が得られ、体積膨張抑制に有用な指針を得ることが出来たのでここに報告する。

## 2 研究, 実験方法

### 2-1 NBRサンプルの作製

NBRについて様々な配合のサンプルを作製した。基本となる配合を表1に示す。各成分をニーダー（森山製作所 DS1-5MHH-S）によって混練した後、ロールでシート化した。これを熱プレス機と金型を用い、170 °C で7~15 分間加熱成形を行うことでサンプルシート（厚さ2 mm）を得た。

表1 NBR標準ゴムライブラリーの代表的な組成

組成	品名等	添加量 (phr)
ゴムコンパウンド	中高ニトリルゴム	100
補強材	カーボンブラック (シースト3, シースト9) 又は、シリカ (アエロジル200, ニブシールVN3)	0~100
架橋剤	硫黄	0.3
架橋助剤等	CBS	1.5
	TMTD	1.5
	酸化亜鉛	5
	ステアリン酸	1
	老化防止剤	2
	その他	X

### 2-2 高圧水素曝露試験

サンプルシートをJISダンベル7 号形状に打抜き試験料とした。これを耐圧容器に入れて95 MPaの水素を注入し、12 時間以上放置した後、急速（10 秒以内）に大気圧まで減圧した。サンプルを素早く取り出し、およそ10 分後に寸法計測を行った。曝露前後の寸法比較より、体積変化率を算出した（図2）。水素曝露は室温もしくは-40 °C, 40 °C, 100 °Cで実施した。試験は（公財）水素エネルギー製品研究試験センターにて実施した。

## 3 結果と考察

### 3-1 充填材の影響

図2に示すように、高圧水素曝露による体積膨張率はゴムの配合によって大きく異なることが分かる。図3に、充填材の種類と量を変えて作製したNBRサンプルについて水素体積変化率の評価を行った結果を示す。

これによると、充填材を入れない場合、体積変化率は350 %程度となり大きく膨張した。これに対し、カーボンブラック（CB）やシリカを添加すると体積膨張が抑制され、80 phr以上の添加で体積膨張がほとんど起きないことが明らかとなった。また、粒径の異なるカーボンブラックとしてシースト9（平均粒径19 nm）とシースト3（平均粒径28 nm）の比較を行ったが顕著な差異は観察されなかった。シリカについては製造方法の異なるものを比較したが、アエロジル（乾式）とニブシール（湿式）では特段の差は見られなかった。



図2 高圧水素曝露試験の様子

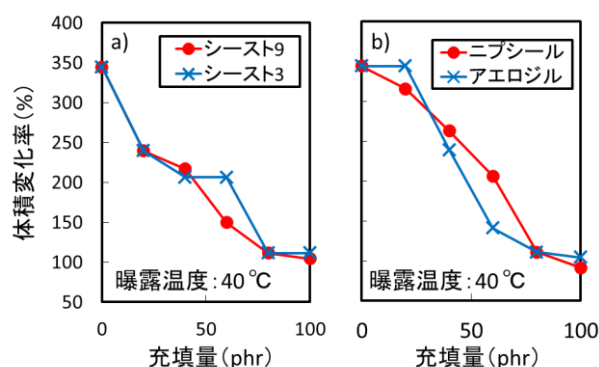


図3 充填材の種類、添加量と水素体積変化率の関係  
カーボンブラック (a) , シリカ (b)

### 3-2 ゴム物性と水素体積膨張率との相関

水素体積変化率とゴム物性との相関について検討を行った。図3で用いたゴムサンプルについてデュロメ

ーター硬度（タイプA），引張強さ，伸びを計測し充填材の添加量に対してプロットしたものが図4である。これによると，充填材の添加量の増大に伴い，（a）硬さは増加，（b）引張強さは増加した後に微減，（c）伸びは一旦増加した後，緩やかに減少するという傾向が見られた。これらの結果を水素体積膨張の傾向と対比させると，硬さがもっとも相関性が高いことが明らかとなった。図5（a）に水素体積変化率を硬度に対してプロットした結果を示す。これによると硬度70以下のゴムは体積変化率が200～300 %程度であるのに対し，硬度70以上では体積変化率が減少するという相関がみられた。また，硬度90以上ではほとんど体積変化が起こらなかった。

ゴムの様々な物性のうち硬度が水素体積変化率と相関する理由としては，硬度がゴムの局所的な反発力を反映しているためと考えられる（図5（b））。水素体積変化率はゴム中の水素ガスが膨張して周囲のゴムを押し広げようとする力と，ゴムの網目構造が抵抗する力とのバランスによって決定されると推測する。これに対し硬度は微細な針の押込みに対するゴムの抵抗力を計測しているため，結果的に似た傾向をとると説明出来る。従って，図3の様に充填材を加えると水素体積膨張率が減少するのは，カーボンブラックやシリカの添加によりゴム硬度が上昇することで，水素の膨張圧力に抵抗する力が増大したためと推察する。

### 3-3 架橋条件が水素体積変化率に及ぼす影響

図6に示すとおり架橋反応と水素体積変化率との相関について検討を行った。（a）はNBRに充填材を加えずに所定の加硫反応を行ったゴムの水素体積変化率を示す。これによると80℃で5分間加硫したゴムは約600%の体積変化率であったのに対し，加硫温度を上げ時間を長くすることで体積変化率は約300%にまで減少した。これはゴムの架橋点が増加するに従って，水素の膨張に対する抗力が強くなったためと思われる。

（b）はシリカ（ニプシール）を100 phr添加したゴムの水素体積変化率を示す。これによると80℃で5分間加硫したゴムの体積変化率は約300%と（a）の半分程度であった。これは，シリカを100 phr添加することでゴムサンプル中のポリマー成分が半分程度に減少しているためと考えられる。水素が溶解するのはポリマー成分のみであり全体積の半分程度を占めるシリカ部分には水素が溶解しないため，体積の膨張が半分

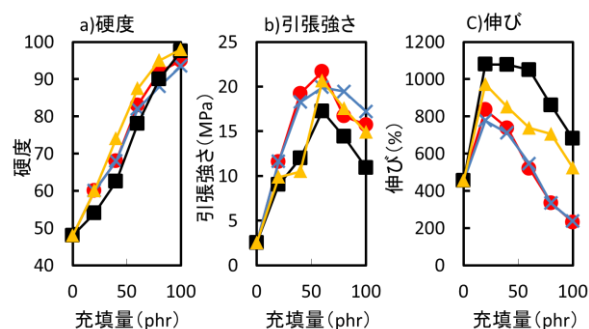


図4 充填材の添加量とゴム物性の関係

（a）デュロメーター硬度（タイプA），（b）引張強さ，（c）伸び，シート9（—●—），シート3（—×—），ニプシール（—▲—），アエロジル（—■—）

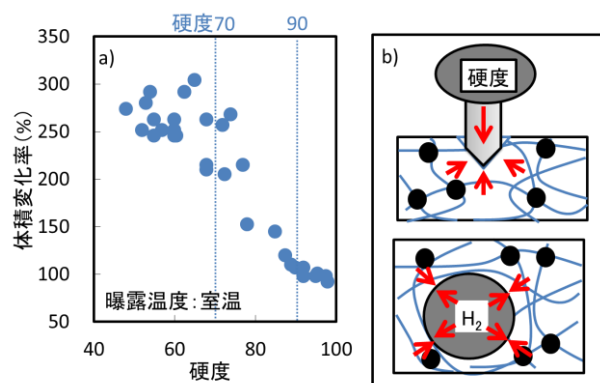


図5 デュロメーター硬度（タイプA）と水素体積変化率の相関（a），ゴム硬度と水素体積膨張の類似性（b）

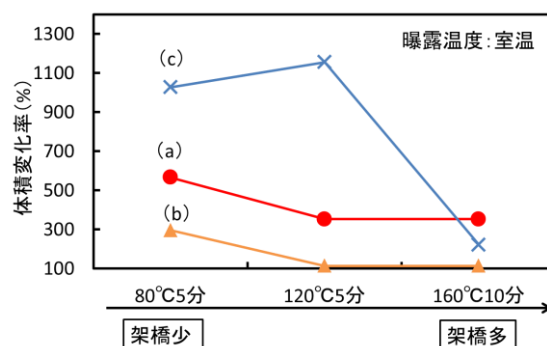


図6 架橋条件と水素体積変化率の関係

（a）充填剤無し（—●—），（b）シリカ100 phr配合（—▲—），（c）カーボンブラック50 phr配合（—×—）

程度に減少したと考えられる。更に架橋温度と時間を増加させることで体積変化率が低下している。これは、

シリカによる補強効果によるものと考えられる。

(c) はカーボンブラックを50 phr添加したゴムの挙動である。80 °Cで5 分間加硫したゴムの体積変化率は約1000 %と増大した。カーボンブラックは水素の吸着材として知られており、ゴム中でもより多くの水素を取り込むことで一層の体積膨張を引き起こしていると考えられる。但し、架橋反応を十分に行うことで体積変化率は大幅に減少した。カーボンブラックはゴムの優れた補強材として知られており、水素吸着効果を上回る補強効果が発現したためと推測する。

### 3-4 試験温度が水素体積変化率に及ぼす影響

図7に温度を変えて水素曝露試験を行った時の水素体積変化率を示す。これによると温度が高いほど体積変化率が大きくなる傾向が見られた。これは、温度が高い程ゴムの硬度が低下するため、水素の膨張に対する抗力が減少したのと考えられる。

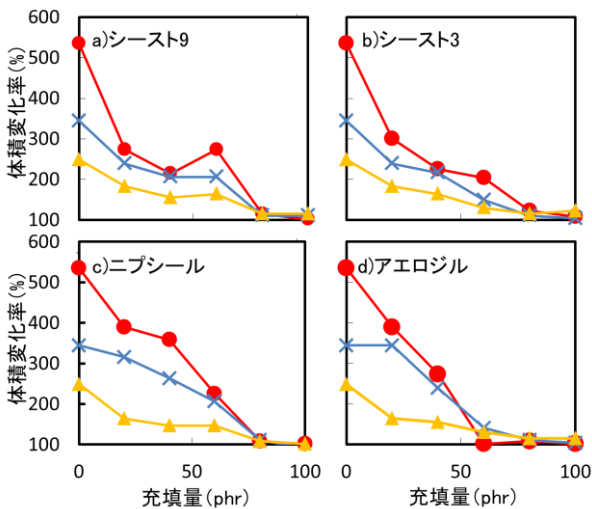


図7 曝露温度が水素体積変化率に及ぼす影響

100 °C (—●—), 40 °C (—×—), -40 °C (—▲—)

### 3-5 添加剤が水素体積変化率に及ぼす影響

表2にカップリング剤、可塑剤を添加したサンプルの水素体積変化率を示す。アエロジル40 phrを添加したNBRの体積変化率は268 %であるが、これにカップリング剤 (CARBRUS2, トリエチルアミン (TEA)) を添加すると体積変化は162 %と大幅に低下した。これはカップリング剤の添加によりゴム中のゴム-シリカ間の相互作用が増加し、補強効果が強くなったためと推測する。また、可塑剤 (アジピン酸ビス(2-エチルヘ

キシル (DOA)) の添加により、体積変化率は大幅に増加する傾向が観察された。これは可塑剤の添加によりゴムが軟化したためと推測する。

表2 カップリング剤、可塑剤の添加が水素体積変化率に及ぼす影響

サンプル略称	添加剤 (添加量 phr)	硬度*2	水素体積変化率 (%)
AER40*1	-	74	268
AER40+CAB	CABRAS(3.2), TEA(2.0)	79	162
AER40+DOA20	DOA(20)	66	444
AER40+DOA40	DOA(40)	52	623
AER40+DOA60	DOA(60)	38	750

\*1 表1に示す組成でアエロジル (40 phr) 含有

\*2 デュロメーター硬度 (タイプA)

## 4 まとめ

水素体積膨張現象はゴム中に溶解した高圧水素が、減圧時にゴム中で膨張することで発現する。そのため、水素体積変化率は、水素の溶解量とゴムの抗力のバランスで決まる。従って、充填材 (水素吸着性か非吸着性か、及び補強効果の強弱)、架橋の発達度合い (加硫条件)、添加剤 (カップリング剤や可塑剤等)、温度等が水素体積変化率に影響を与える。また、微小な変形に対する抗力が水素体積変化率の指標となるため、硬度との相関が高いことが明らかとなった。

今回の研究により、高耐久性かつ高信頼性を有するOリングの開発に資する知見を得ることが出来た。

## 5 参考文献

- 1) 経済産業省：2050年カーボンニュートラルに伴うグリーン成長戦略 (令和3年6月18日) (オンライン) <https://www.meti.go.jp/press/2021/06/20210618005/20210618005.html> (参照2022-3-31)
- 2) 山辺 純一郎 他：日本ゴム協会誌, 83巻, pp. 159-166 (2010)
- 3) 木村 太郎 他：福岡県工業技術センター研究報告, NO. 27, pp. 13-16 (2017)
- 4) 木村 太郎 他：福岡県工業技術センター研究報告, NO. 30, pp. 5-8 (2020)