

ガス発生剤としての3,6-diamino-1,2,4,5-tetrazineの熱分解特性

日大生産工(院)
日大生産工

○初山 玲
吉野 悟 古川 茂樹

1. はじめに

ガス発生剤は、自動車の安全装置であるエアバッグシステムおよびシートベルトプリテンショナーなどに使用されている。ガス発生剤は着火することでガスを発生し、エアバッグの展開、またはシートベルトの締め付けを行うことで機能する。ガス発生剤の組成は、還元剤と酸化剤の混合物であり、ガス発生剤を着火することで、窒素、二酸化炭素、水等のガスを生成する。エアバッグ用ガス発生剤の求められる性能として熱安定性が高いこと、ガス発生量が多量であることなどがある。現在エアバッグ用ガス発生剤の還元剤として主な物質は、窒素含有率の高い硝酸グアニジン(GN)である。過去に、アジ化系ガス発生剤やテトラゾール類ガス発生剤など、様々なガス発生剤が使用されたが、熱安定性の向上および低毒性などが求められGN系ガス発生剤が主流となった。また、エアバッグは運転席用以外にも助手席用や側突用などがあり、設置箇所によって必要性能が異なる。これらのことから、新たな物質を検討することで、ガス発生剤の選択肢および用途が広がることが期待される。

本研究では、ガス発生剤の還元剤として3,6-diamino-1,2,4,5-tetrazine(DT; 4)に着目した。DTは、六員環に窒素原子を4つと、アミノ基を2つ有しており、グアニジンの二量体で芳香族性を有する。窒素含有率が高いため、燃焼時に窒素ガス発生量が多く、高い安定性があると考えられ、新たなガス発生剤の還元剤として期待される。本研究の目的は、DTの合成と熱分解特性の把握とした。合成で得られた生成物はフーリエ変換赤外分光光度計(FT-IR)および核磁気共鳴($^1\text{H-NMR}$)を用いて構造確認した。

熱分解特性の把握は、示差走査熱量測定(DSC)および熱重量示差熱分析(TG-DTA)による熱挙動の確認、球形圧力容器を用いた熱分解時の発生圧力の測定を行った。

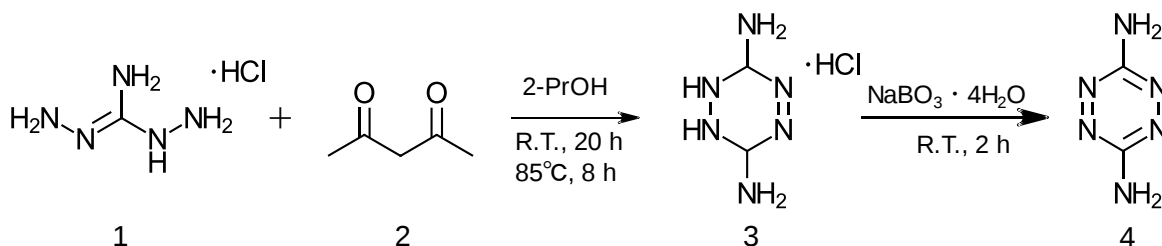
2. 実験方法および測定方法

2.1 合成

DTの合成方法は、Coburnら²⁾の方法を参考にし、反応式をScheme 1に示した。1,3-ジアミノグアニジン塩酸塩(1)を2-プロパノールに溶解し、2,4-ペンタンジオン(2)を加えて室温で20時間攪拌した。その後、85°Cで8時間の加熱還流を行い、ろ過で得られた粗生成物を洗浄することで、中間体として3,6-ジアミノ-1,2,4,5-テトラジン塩酸塩(3)を得た。中間体を純水と過ホウ酸ナトリウム四水和物を加え室温2時間の攪拌を行うことで還元した。その後、冷水で洗浄することにより生成物を得た。得られた生成物はFT-IRによるATR法および $^1\text{H-NMR}$ (DMSO- d_6)で構造確認をした。

2.2 熱分解特性の把握

熱分解特性の把握は、DSCおよびTG-DTA、圧力測定を行った。DSCの測定はSUS密閉セルを用い、試料は0.5 mg、昇温速度は5 K min⁻¹、測定範囲は30-400°Cとした。TG-DTAの測定はアルミセルを用い、基準試料をアルミナとして試料は0.5 mg、昇温速度は5 K min⁻¹、測定範囲を30-400°Cとした。圧力測定は、断熱型暴走反応熱量計に用いられるSUS製球形耐圧容器(9.5 mL)を用い、試料は0.1 g、昇温速度は5 K min⁻¹、測定範囲は30-400°C、雰囲気はアルゴンとした。



Scheme 1 Synthesis of 3,6-diamino-1,2,4,5-tetrazine

Pyrolysis properties of 3,6-diamino-1,2,4,5-tetrazine as a gas generating agent

Rei HATSUYAMA, Satoru YOSHINO and Shigeki FURUKAWA

3. 結果および考察

3.1 DTの合成

生成物は紅色の粉末状の結晶であり、収率は61%であった。生成物のIRスペクトルより、 3300 cm^{-1} 付近に NH_2 伸縮振動、 1480 cm^{-1} 付近に $\text{C}=\text{N}$ 伸縮振動に由来するスペクトルが確認された。また、 $^1\text{H-NMR}$ スペクトルより、 86.73 ppm にシグナルが確認された。これらの結果から得られた生成物はDTと考えられる。

3.2 DTの熱分解特性

DTのDSC曲線をFig. 1に示し、TG-DTA曲線をFig. 2に示した。DSC曲線から、DTの熱分解開始温度(T_{DSC})は約 325°C であり、鋭い発熱ピークを示し、ピーク温度(T_P)は約 365°C であった。このときの発熱量は約 $2,150\text{ J g}^{-1}$ であった。TG-DTA曲線から、DTは約 170°C から約 255°C までに95%程度の質量減少を示した。また、このときの質量減少は吸熱を示した。解放条件のTG-DTAで融解由来の吸熱を示さず、約 170°C で質量減少したこと、および密閉容器でのDSCで吸熱が確認されず発熱のみが約 380°C に示されたことから、DTは昇華し、気体の状態で分解したと考えられる。

DTの圧力測定による試料温度の変化および圧力挙動をFig. 3に示した。昇温時における試料温度の逸脱した温度変化を ΔT として示し、発生圧力を ΔP として示した。測定開始後 335°C (54 min)付近で温度上昇を伴う急激な圧力上昇が示された。DTの ΔT は約60 Kとなり、 ΔP は約 0.275 MPa であった。圧力は上昇開始温度の 335°C は、DSCの T_{DSC} と良好な一致を示した。これらのことから、DTは融解を示さず 170°C 付近で昇華し、 300°C 以上で発熱およびガスを生成しながら熱分解することが分かった。

4. まとめ

DTの合成と熱分解特性の把握を行った。合成で得られた生成物はFT-IRおよび $^1\text{H-NMR}$ によりDTと考えられる。DTの熱分解特性として、昇華をしてから気体の状態で分解すると考えられ、 300°C 以上で熱分解し、急激な発熱圧力上昇を伴うことが分かった。

参考文献

- 1) 火薬学会自動車用安全部品専門部会. エアバッグシステムの構成部品と技術. EXPLOSION Vol.27, No.1, p21-27 (2017)
- 2) M. D. Coburn and D. G. Ott, J. Heterocyclic Chem., 27, 1941 (1990)

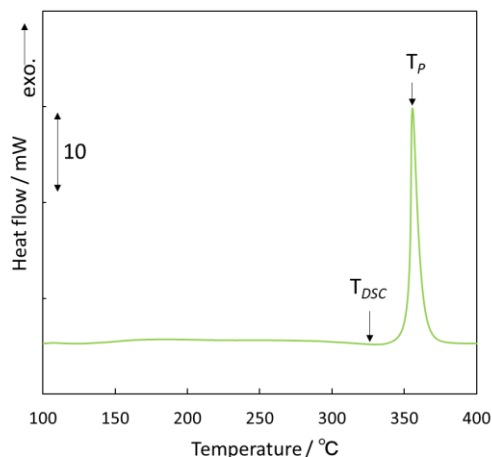


Fig. 1 DSC curve of DT

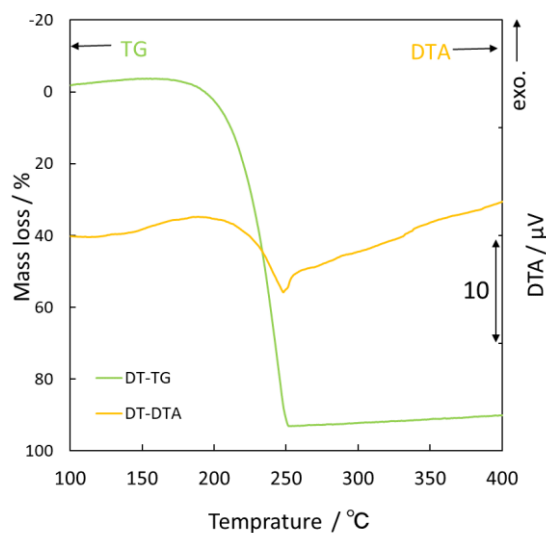


Fig. 2 TG-DTA curve of DT

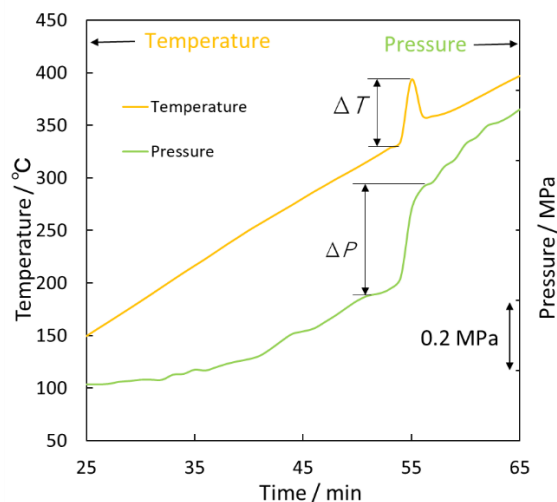


Fig. 3 Pressure curve of DT