

硝酸グアニジン/トリアゾールオン/塩基性硝酸銅混合物の 熱的特性

日大生産工 ○吉野 悟

1. はじめに

ガス発生剤は一般に可燃剤と酸化剤の混合物からなり、熱などのきっかけにより酸化還元反応が起きガスが生成される。ガス発生剤の安定性およびエネルギー発生特性の要求性能が高い用途のひとつに自動車用エアバッグシステムがある。自動車用エアバッグシステムは車両の衝突による人体への衝撃を緩和し、被害を軽減するため、1990年に運転席用が標準装備されてから、自動車の予期される様々な衝突形態に備えて、車内の多くの箇所に設置されている。エアバッグシステムの設置箇所のよってバッグの形状およびバッグ展開速度などが異なるため、それらに対応した性能が要求される。

現在のエアバッグ用ガス発生剤は硝酸グアニジン(GN, Fig. 1)および塩基性硝酸銅(BCN, $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{NO}_3$)の混合物が主流であるが、異なる性能を有するガス発生剤の開発または性能を調整可能にすることによって、より設置箇所に適したシステムを構築することが可能となる。さらに性能を調整可能なガス発生剤は、自動車用エアバッグシステムのみならずさらなる用途展開が期待される。

これまでに、含窒素複素環化合物であるトリアゾールオン(TO, Fig. 1)をガス発生剤の還元剤として着目し、熱的特性などについて検討してきた。TOとGNの混合物、TOとBCNの混合物の熱的挙動に関して報告^{1,2)}しており、いずれの混合物も酸化還元反応が起き、混合比により熱的挙動が異なることが確認された。したがってGN/BCNの混合物にTOを混合した3成分にす

ることにより熱的特性が調整可能になることが期待される。

本研究では、GN/BCN混合物にTOを混合した3成分系の混合物の熱的特性の把握を目的として、GN/TO/BCN混合物の混合比を変えて示差走査熱量測定(DSC)および熱重量-示差熱同時測定(TG-DTA)を行い、混合比と熱的挙動の関係について検討した。

2. 実験

TOは既往の方法³⁾に従って合成し、エタノールで再結晶を行った。GNは関東化学社製(純度: 98%), BCNはシェファードケミカル社製(純度: Cuとして53%)をそのまま用いた。混合物はGN/TOが物質質量比で1/0, 2/1, 1/1, 1/2, 0/1になるよう調整し、それぞれに酸素バランスがゼロになるようにBCNを混合し、熱分析に供した。

DSCはパーキンエルマー社製のDSC4000を用いて、試料量約1 mgをSUS密封容器に秤量し、昇温速度は5 K min⁻¹、測定温度は30-400℃とした。TG-DTAはリガク社製のTG8120を用いて、試料量約2 mgをアルミニウムセルに秤量し、昇温速度は5 K min⁻¹、測定温度は30-400℃として測定した。

3. 結果および考察

GN/TO/BCN混合物のDSC曲線をFig. 1に示した。2成分系であるGN/BCN混合物およびTO/BCN混合物のDSC曲線から、210℃付近で融解に由来する吸熱が観察された。GN/BCN混合物は吸熱後から340℃付近までブロードな発熱を示した。TO/BCN混合物は吸熱後に発熱を示したのち、275℃付近で最大発熱速度を示した。TO/BCN混合物は210℃付近の融解に伴い反応開始すると考察されている²⁾。

3成分混合系のDSC曲線から、いずれも165℃付近にわずかな吸熱を示し、約215℃からふた

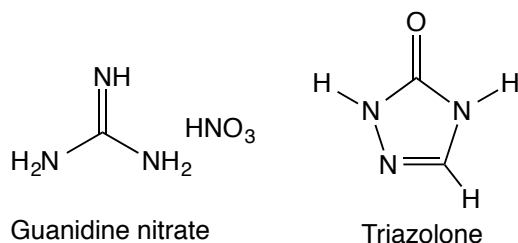


Fig. 1 Chemical structure of guanidine nitrate and triazoleone.

Thermal properties of guanidine nitrate / triazoleone / basic copper nitrate mixtures

Satoru YOSHINO

つのピークを示す発熱が観察された。このときの発熱量は約 1.3 kJ g^{-1} であった。2成分混合系で観察された 210°C 付近の吸熱は3成分混合系では観察されず、約 165°C でわずかな吸熱が観察されたことから混合物の液相の形成が低温側にシフトした可能性がある。また、TOの混合量増加に伴い最大発熱速度はわずかに高温側にシフトし、発熱量は小さくなる傾向を示した。

3成分系のGN/TO/BCN混合物のTG-DTA曲線をFig. 3に示し、吸熱温度(T_{end})および質量減少開始温度(T_{TG})、発熱ピーク温度(T_{p})をTable 1にまとめた。TO/GN/BCN混合物はいずれも 165°C 付近に小さなブロードの吸熱を示し、約 210°C から発熱を伴う質量減少を示した。このときの3成分混合系の質量減少挙動は 260°C 付近まで良好な一致を示した。2GN/1TO/BCNおよび1GN/1TO/BCN、1GN/2TO/BCN混合物の 400°C における質量減少は、それぞれ61%および57%, 53%と減少傾向を示した。これはTOの混合比の増加によりBCNの混合量が増加し、Cuの残留物が増加したこと由来すると考えられる。また、2GN/1TO/BCN混合物のDTA曲線の発熱はふたつのピークを示し、低温側を第1ピーク(T_{p1})、高温側を第2ピーク(T_{p2})とした。この2つの発熱ピークはTOの混合比の増加に伴って T_{p1} は高温側に、 T_{p2} は低温側にシフトした。また、1GN/2TO/BCN混合物の発熱ピークはひとつであることから、1GN/2TO/BCN混合物は T_{p1} と T_{p2} の反応が同じ温度域で起こると考えられる。

3成分混合系のDSCおよびTG-DTAは発熱挙動の温度域が異なる結果が得られた。DSCは密閉セルを用いTG-DTAは解放セルであることから分解生成ガスによる反応の阻害/促進または圧力の影響に由来することが推察される。

4. まとめ

GN/TO/BCN混合物の熱的特性の把握を目的として、GN/TO/BCN混合物の混合比を変えてDSCおよびTG-DTAを行った。DSCの熱挙動からGN/BCN混合物のブロードな発熱が、TOを混合することによってふたつの発熱ピークを示し、 T_{DSC} は低温側にシフトした。また、3成分のTG-DTAの T_{p1} はTOの混合比の増加に伴い高温側に、 T_{p2} は低温側にシフトすることがわかった。これらの結果からGN/BCN混合物にTOを混合することによって、熱的挙動を調整可能であることが示唆された。

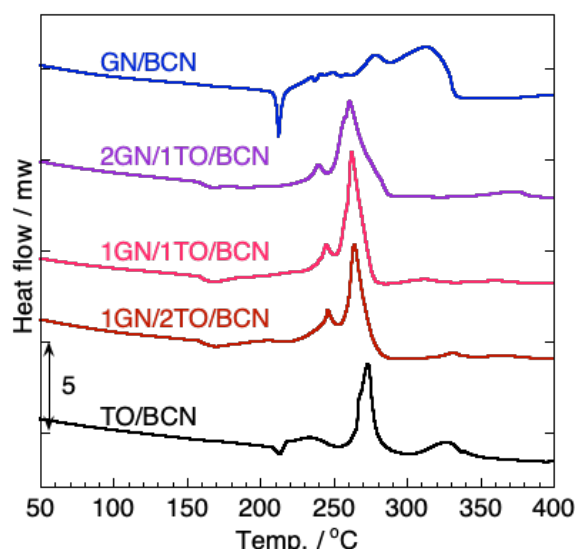


Fig. 2 DSC curves of GN/TO/BCN mixtures.

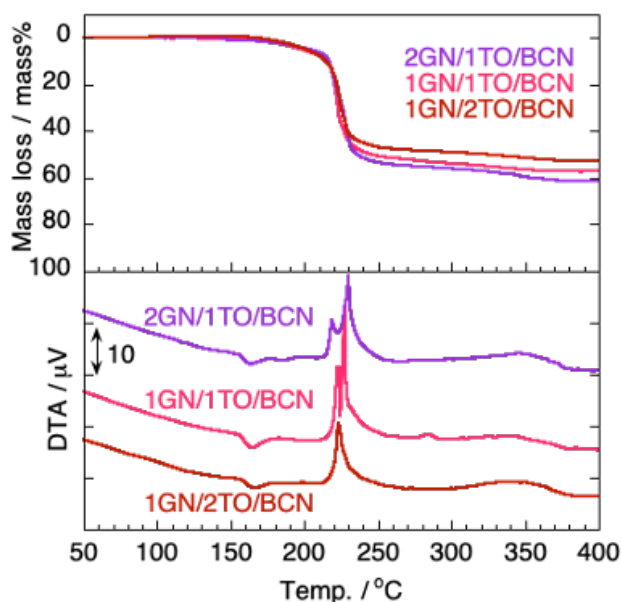


Fig. 3 TG-DTA curves of GN/TO/BCN mixtures.

Table 1 TG-DTA results of GN/TO/BCN mixtures.

Sample	$T_{\text{end}} / ^\circ\text{C}$	$T_{\text{TG}} / ^\circ\text{C}$	$T_{\text{p1}} / ^\circ\text{C}$	$T_{\text{p2}} / ^\circ\text{C}$
2GN/1TO/BCN	164	209	219	230
1GN/1TO/BCN	165	206	223	228
1GN/2TO/BCN	166	211	-	223

参考文献

- 1) S. Yoshino, et al., J. Therm. Anal. & Cal., 102, 2 (2010) 513-516
- 2) S. Yoshino, et al., J. Therm. Anal. & Cal., 113, 3 (2013) 1521-1525
- 3) S. Yoshino, et al., Sci. Tech. Energ. Mater., 70 (2009) 16-22