

ジアミノテトラジンおよび硝酸塩混合系の熱分解生成ガスの把握

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。ガス発生剤は燃焼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、ガス発生剤を燃焼することで、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系ガス発生剤など、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; Fig. 1)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。これまでにDTおよび硝酸塩混合系の熱挙動に関する報告はされたりが、DTおよび硝酸塩混合系による熱分解生成ガスについては報告されていない。本研究では、DTおよび硝酸塩混合系における熱的特性の把握と熱分解生成ガスの把握を目的とした。本研究で用いる硝酸塩は、塩基性硝酸銅(BCN)および硝酸アンモニウム(AN)とした。熱分解特性の把握は、示差走査熱量測定(DSC)による熱挙動の確認および球形压力容器を用いた圧力測定を行った。また、熱分解生成ガスの把握は、圧力測定のとときに生成したガスを、ガスクロマトグラフィー(GC)を用いてガス分析を行った。

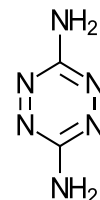


Fig. 1 Chemical structure of DT

2. 実験方法および測定方法

2.1 試料

DTはCoburnら²⁾による合成法で得られたものを使用した。BCNはShepherd Chemical製(純度99.0%)をそのまま用いた。ANは関東化学製(純度99.0%)をそのまま用いた。DT/BCN混合系およびDT/AN混合系は、それぞれ化学量論比(モル比3/4および1/6)で混合した。

2.2 熱分解特性の把握

熱分解特性の把握は、DSCおよび圧力測定を行った。DSCの測定はSUS密閉セルを用い、試料量は0.5 mg、昇温速度は5 K min⁻¹、測定範囲は50-400℃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、試料量は0.1 g、昇温速度は5 K min⁻¹、測定範囲は50-400℃、雰囲気はアルゴンとし測定前に容器内をアルゴンで置換した。

2.3 熱分解生成ガスの把握

熱分解生成ガスの把握は、GCを用いて生成ガス分析を行った。生成ガスは、圧力測定後の生成ガスをそのままテドラパックを用いて採取し、GCで分析した。カラムは、SHINCABON ST 4 m×φ3 mmを用い、温度を130℃とし、測定時間を30 minとした。検出器は、熱伝導度検出器(TCD)を用い、キャリアガスをアルゴンとした。参考として標準ガスのN₂、CO、CO₂を用いた。

3. 結果および考察

3.1 熱分解特性の把握

DTおよびDT/BCN混合系、DT/AN混合系のDSC曲線をFig. 2に示し、圧力測定による圧力曲線をFig. 3に示した。DTのDSC曲線より、発熱が確認され、発熱開始温度(T_{DSC})は約335℃であり、発熱量(Q_{DSC})は約2,400 J g⁻¹であった。

DT/BCN混合系のDSC曲線より、発熱が確認され、 T_{DSC} は約225℃であり、 Q_{DSC} は約1,200 J g⁻¹であった。DT/AN混合系のDSC曲線より、約125℃と約160℃に吸熱が確認され、約210℃および約270℃に二つの発熱が確認された。吸熱はANの転移に由来するものであると考えられる。低温側の発熱(T_{DSC1})は、それぞれ約210℃であり、高温側の発熱(T_{DSC2})は、約270℃であった。発熱量は、それぞれ約660 J g⁻¹および約2,200 J g⁻¹であった。硝酸塩混合系の T_{DSC} からDTは硝酸塩により発熱反応が低温側にシフトすることが確認された。

DTの圧力曲線より、一つの圧力上昇が確認され、圧力上昇温度(T_P)は約335℃であり、圧力上昇(ΔP)は約0.28 MPaであった。DT/BCN混合系の圧力曲線より、一つの圧力上昇が確認され、 T_P は約228℃であり ΔP は約0.32 MPaであった。DT/AN混合系の圧力曲線より、二つの圧力上昇が確認され、低温側の T_{P1} は約180℃であり ΔP_1 は約0.08 MPaであった。高温側の T_{P2} は約270℃であり ΔP_2 は約0.38 MPaであった。DTおよび硝酸塩混合系は、 T_{DSC} と T_P が同温度域であることからガス生成を伴って分解することが確認された。

3.2 熱分解生成ガスの把握

DTおよびBCN, GN/BCN混合系, DT/BCN混合系における熱分解生成ガスの分析を行った。DTの熱分解後の生成ガスは、GCのクロマトグラムから保持時間3.4 minにピークが確認され、BCNは3.8 minおよび11.0 minにピークが確認された。DT/BCN混合系は2.0 minおよび3.5 min, 11.2 minにピークが確認された。GN/BCN混合系は1.8 minおよび3.3 min, 10.6 minにピークが確認された。また、標準ガスについてN₂は3.1 min, CO₂は9.8 min, COは3.6 minにピークが確認された。既往の研究でGN/BCN混合系は、熱重量-赤外分光分析および熱重量-質量分析によりH₂OおよびN₂, N₂O, CO₂が生成ガスとして報告されている³⁾。これらから、DTおよびDT/BCN混合系, GN/BCN混合系において保持時間3.5 min付近に確認されたピークはN₂であると考えられる。本研究における分解生成ガス分析において、GN/BCN混合系およびDT/BCN混合系は、いずれも同様の保持時間 (2, 3.5, 11 min)にピークが確認されたことから、DT/BCNはGN/BCNと同種のガスを生成することが考えられる。

4. まとめ

DTおよび硝酸塩混合系における熱的特性の把握および熱分解生成ガスの把握を行った。DT硝酸塩混合系の T_{DSC} は、DTよりも低温側にシフトすることおよび圧力曲線と同温度域で分解していることから、DTと硝酸塩混合系はガスを伴って分解することが確認された。また、DT/BCN混合系の生成ガスとして、GN/BCN混合系と同種のガスを生成することが考えられる。

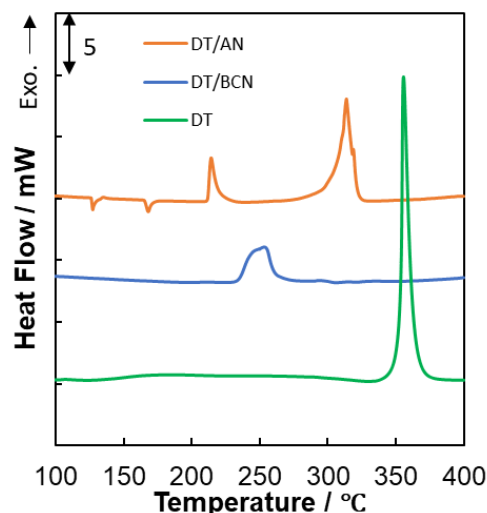


Fig. 2 DSC curves of DT, DT/BCN and DT/AN

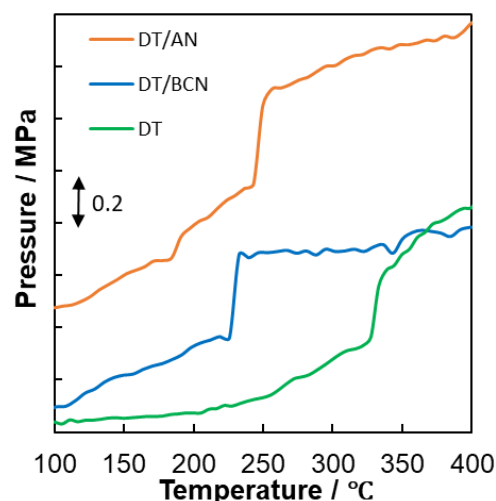


Fig. 3 Pressure curves of DT, DT/BCN and DT/AN

参考文献

- 1) 初山 玲ら, 火薬学会 2025 年度春季研究発表会, 16 (2025)
- 2) M. D. Coburn, et al., J. Heterocyclic Chem., 27, 1941-1945 (1990)
- 3) X. Mei, et al., J. Thermal Anal Calorim., 114, 131-135 (2013)