

テトラゾール誘導体と硝酸塩混合物の湿度試験

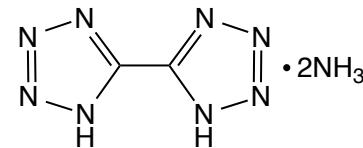
日大生産工 ○吉野 悟

1. はじめに

エアバッグ用ガス発生剤は、酸化剤と可燃剤の混合物から成り、自動車が衝突した際に燃焼してバッグを展開するため、瞬時に多量のガスを生成する必要がある。また、車内の狭い空間で展開されるため、燃焼ガスが人体に影響を与えることおよび小型軽量化が求められるため、単位重量あたりのクリーンな生成ガス量が多いことなどが求められる。したがって、これらの要求性能を満たすため、燃焼時に窒素を多量に生成することが期待される窒素含有率の高い物質が採用されている。これまでに実用化されたガス発生剤の可燃剤としては、テトラゾール誘導体があげられる。テトラゾール誘導体は4つの窒素原子を含む五員環の化学構造を有し、多くは芳香族性を示す。酸化剤としては、塩基性硝酸銅および硝酸ストロンチウム、硝酸アンモニウム(AN)などの硝酸塩類が使用されている。

ガス発生剤は自動車の使用期間中、いつ展開が必要になるか予測できないため、長期間にわたる安定性と、燃焼挙動における高い再現性が求められる。エアバッグ用ガス発生剤が充填されたインフレータは、例えば米国(USCAR)などに基づき、加速劣化試験が実施されるが、インフレータのみならずガス発生剤自体の安定性評価も必要である。

これまでにテトラゾール誘導体または硝酸塩類に関して、純物質の湿度試験を行い、その化学的安定性について検討した。¹ビステトラゾールジアンモニウム塩(BHT)は湿度試験前後で熱的挙動に変化が確認されなかった。一方で、アミノテトラゾールおよびANは暴露前後で熱的挙動に変化が確認された。ガス発生剤は可燃剤と酸化剤の混合物であるため、基材間の相互作用により安定性が変わる可能性がある。したがって、テトラゾール誘導体と硝酸塩混合物の湿度試験を行い、その混合物間での相互作用について検討することを目的とし、湿度試験前後の混合物サンプルについて分光分析および示差走査熱量測定(DSC)および熱重量・示差熱測定(TG-DTA)を行った。



5,5'-Bistetrazole diammonium salt
(BHT)

Fig. 1 Chemical structure of 5,5'-Bistetrazole diammonium salt.

2. 実験

対象物質はBHT(東京化成工業製、純度98%)およびAN(関東化学製、99%)をそのまま用い、混合比は酸素バランスがゼロの当量比とし、めのう鉢で混合した。

湿度試験は、容量9 mLのガラス容器に混合試料を約500 mg秤量し、恒湿恒温槽(エスペック社製SH-242)を湿度85%Rh、温度90 °C(H85T90)に設定し、1週間(1w)から最大70日(10w)暴露した。暴露前のサンプルおよび暴露後に室温で減圧乾燥し恒量したサンプル(暴露後サンプル)を各分析に供した。

曝露後サンプルの構造確認を赤外分光法(IR)のATR法を用いて行なった。熱的特性の把握のためDSCおよびTG-DTAを行なった。DSCは、PerkinElmer製DSC400)を用いた。測定はSUS密閉セルを用い、試料量約1 mg、窒素流量20 mL min⁻¹、昇温速度5 K min⁻¹、測定範囲30-400 °Cとした。TG-DTA(リガク製TG8120)の測定は、アルミニウムパンを用い、試料量約2 mg、窒素流量100 mL min⁻¹、昇温速度5 K min⁻¹、測定範囲30-350 °Cとした。

3. 結果および考察

BHTおよびAN、暴露前のBHT/AN、暴露後のBHT/ANのIRスペクトルをFig. 2に示した。暴露前のBHT/ANは3300 cm⁻¹にAN由来の吸収が確認され、2800 cm⁻¹、3000 cm⁻¹にBHT由来の吸収が確認された。また、1000 cm⁻¹から1500 cm⁻¹の波長領域ではBHT由来の鋭い吸収が確認された。一方で、暴露後のBHT/ANスペクトルのAN由来の3300 cm⁻¹の吸収とBHT由

Humidity test of tetrazole derivatives and nitrate mixtures

Satoru YOSHINO

来の吸収($2800, 3000\text{ cm}^{-1}$)の強度比が暴露前のスペクトルと比較して大きくなり、これは波長領域 1000 cm^{-1} から 1500 cm^{-1} でも同様の傾向を示した。また、BHT/AN 1wおよびBHT/AN 2w, BHT/AN 10wでスペクトルに顕著な変化は認められなかった。これらから、BHT/ANは湿度環境下に暴露されることにより化学シフトを伴うわずかな化学反応、または混合比変化の影響を受けたことが示唆された。一方で、暴露期間が1週間から10週間ににおいて、経時的な変化は小さいことが考えられる。

暴露前後のBHT/ANのDSC曲線をFig. 3に示した。暴露前のBHT/ANは 125°C 付近および 160°C 付近で吸熱を示し、 $240\text{-}370^\circ\text{C}$ の温度範囲で2回の顕著な発熱を示した。ANは複数の相転移を有することが知られており、ANにBHTを混合した系でも同様に相転移に由来する吸熱が確認された。また、暴露後のBHT/ANのDSC曲線から、これらの吸熱温度は良好に一致した。発熱挙動において、発熱終了温度が約 370°C から暴露後は約 350°C に低下し、本条件(H85T90)の暴露により発熱挙動に影響を及ぼすことがわかった。暴露後の発熱挙動はおそらく微量水分により再現性が乏しく、今後更なる検討が必要である。

暴露前後のBHT/ANのTG-DTA曲線をFig. 4に示した。暴露前のTG-DTA曲線は、 125°C で吸熱を示し、 160°C で吸熱ピーク後に質量減少を伴いながら吸熱を示した。その後、 220°C 付近で変曲点が認められ、発熱を示しながら緩やかに質量減少し 260°C 付近で質量が一定となった。暴露期間が1週間から10週間のBHT/ANのTG-DTA曲線から、測定開始から 220°C までの質量減少および熱挙動は暴露前の挙動と同様であり、その後の発熱挙動に変化があった。

4. まとめ

BHTとANの混合物について湿度85%Rh、温度 90°C に暴露したサンプルのIRおよびDSC、TG-DTAを行なった。BHT/ANは本条件下に暴露することで、何らかの化学反応が生じ、特に発熱挙動に影響を及ぼす可能性がある一方で、暴露期間は1週間から10週間で顕著な経時変化は認められなかった。

謝辞

本研究はJSPS科研費24K04640の助成を受けたものです。

参考文献

- 1) S. Yoshino, et al., *Int. J. Energetic Materials Chem. Prop.*, 20(1), 67–75 (2021)

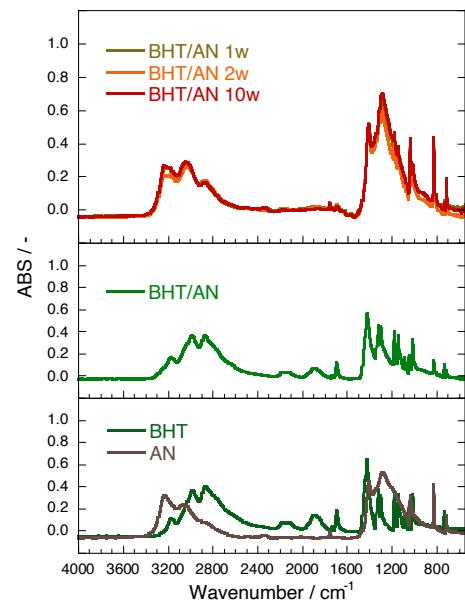


Fig. 2 IR spectra of BHT/AN and exposed BHT/AN mixtures.

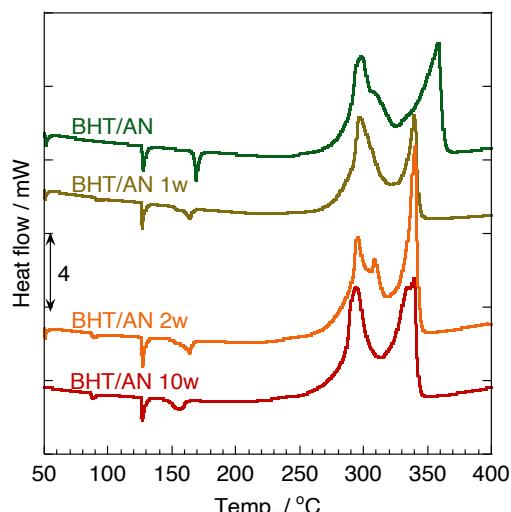


Fig. 3 DSC curves of BHT/AN and exposed BHT/AN mixtures.

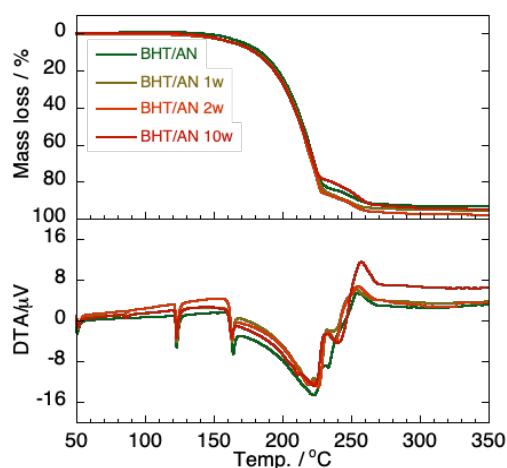


Fig. 4 TG-DTA curves of BHT/AN and exposed BHT/AN mixtures.