

令和 4 年 5 月 26 日現在

機関番号：32665

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2018～2021

課題番号：18K04640

研究課題名(和文)アゾール系ガス発生剤の湿度環境条件下における劣化特性および寿命予測

研究課題名(英文)The temporal stabilities and life prediction of azole gas generator under humidity conditions

研究代表者

吉野 悟(YOSHINO, Satoru)

日本大学・生産工学部・准教授

研究者番号：80594788

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,400,000円

研究成果の概要(和文)：自動車用エアバッグシステムは四季等によりさまざまな環境条件に暴露されるが必要な際にバッグが正常に展開することが求められる。

本研究では、エアバッグシステムの基剤であるガス発生剤の環境条件における化学的安定性の検討を目的としてアゾール誘導体および硝酸塩を恒温・恒湿条件下に一定期間保存する湿度試験を行い、暴露サンプルについて分光分析および熱分析により劣化特性を検討した。

エアバッグ用ガス発生剤のライフサイクルにおける劣化特性の把握のための湿度試験評価手法が確立された。塩(水和物)を形成する物質および吸湿性が高く脱水性が低い物質は熱分解特性の変化が懸念されることが明らかとなった。

研究成果の学術的意義や社会的意義

ガス発生剤として利用実績のある物質およびその誘導体を湿度環境条件に暴露し、化学構造変化および熱的特性の変化を検討した。アミノテトラゾールは水和物を形成により熱的特性への影響があり、硝酸塩類は吸湿性が高く脱水性が低い物質は熱分解特性への影響が懸念されることを明らかにした。物質を系統的に評価することにより、化学構造と劣化特性の関係の解明に資する知見が得られた。エアバッグ用ガス発生剤のライフサイクル劣化特性として湿度試験評価手法を確立した。この評価手法は他の化学物質に適用可能であり、ライフサイクルにおける化学物質管理のための基礎となる評価手法として期待される。

研究成果の概要(英文)：Airbag systems, which are automobile parts, are exposed to various environmental conditions depending on the seasons. However, it is required that the system operates normally in the event of an accident.

In order to understand the chemical stability of gas generating agents for airbag systems under environmental conditions, humidity tests of azole derivatives and nitrates were performed and the exposed samples were examined for aging properties by spectroscopic and thermal analysis.

A humidity test evaluation method has been established for understanding the deterioration characteristics of gas generators for airbags in the life cycle. It has been clarified that substances that form salts (hydrates) and have high hygroscopicity and low dehydration are concerned about changes in pyrolysis characteristics due to exposure to humidity conditions.

研究分野：安全工学

キーワード：湿度試験 ガス発生剤 テトラゾール誘導体 硝酸塩 経時安定性 分光分析 熱分析

## 様式 C-19、F-19-1、Z-19 (共通)

### 1. 研究開始当初の背景

持続可能な社会の構築に向けて化学物質管理は物質のライフサイクルに渡る環境条件を考慮した安定性を図る必要がある。エアバッグ用ガス発生剤は自動車に搭載されるため15年間過酷な環境条件に曝されながらも経時変化によるガス発生挙動が大きく変化してはならないなど、高度な性能が要求される。我が国では季節の変動があり特に温度と湿度の環境条件の変化が大きいため、物質の環境条件による化学的な影響を系統的に検討することにより、より用途に適した物質の選定、効率的で本質的な安全対策が可能となる。

### 2. 研究の目的

ガス発生剤の環境条件における化学的安定性の検討を目的とし、アゾール系ガス発生剤および硝酸塩の湿度試験および試験後の劣化サンプルについて不純物の同定・定量分析および熱安定性・エネルギー発生特性を評価した。また、これらの結果から環境条件を考慮した劣化予測を行うことで、ガス発生剤の寿命の定量的な評価が期待される。

### 3. 研究の方法

対象物質はアゾール系ガス発生剤として利用実績のあるアミノテトラゾールおよび5,5'-ビテトラゾールジアンモニウム(BHT)、1*H*-テトラゾール、今後の利用が期待される1,2,4-トリアゾール-3-オン(TO)とし、硝酸塩として硝酸グアニジン1(GN)および硝酸アンモニウム(AN)とした(Fig.1)。

暴露条件として温度(85, 30)湿度(85および50, 30%RH)に設定した恒湿恒温槽で14日から最大60日間対象物質を暴露した。暴露したサンプルは常温減圧下にて乾燥し、分析に供した。熱分析は密閉セル示差走査熱量測定(SC-DSC)および熱重量示差熱分析を行い、分光分析は赤外分光分析(IR)により構造確認を行い、紫外可視分光分析(UV-vis)により定量した。

SC-DSCはSUS密閉容器を用い、試料量約1mg、室素流量20 mL min<sup>-1</sup>、昇温速度5 K min<sup>-1</sup>、測定範囲30-400として測定した。TG-DTAはアルミニウムパンを用い、試料量約2mg、室素流量50 mL min<sup>-1</sup>、昇温速度5 K min<sup>-1</sup>、測定範囲30-400として測定した。UV-visによる定量は溶媒をイオン交換水としてサンプルを任意の濃度に調整し、TAは波長295 nm、の吸光度から検量線を作成し定量した。

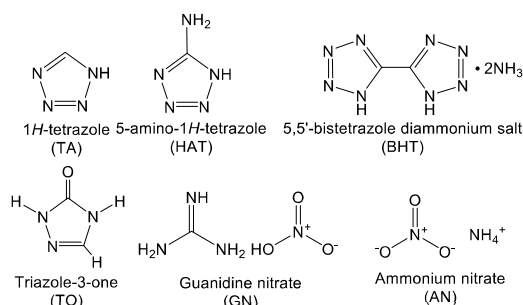


Fig.1 対象物質

Table 1 湿度試験前後の質量変化率

| Sample | Exposure period (day) | Mass change rate (%) |            |            |
|--------|-----------------------|----------------------|------------|------------|
|        |                       | H85% T30°C           | H30% T85°C | H85% T85°C |
| BHT    | 0                     | -                    | -          | -          |
|        | 7                     | 0.0                  | 0.0        | -0.07      |
|        | 14                    | 0.0                  | 0.0        | 0.82       |
| TO     | 0                     | -                    | -          | -          |
|        | 7                     | 0.1                  | 0.0        | -0.1       |
|        | 14                    | 0.0                  | 0.1        | 0.8        |
| GN     | 0                     | -                    | -          | -          |
|        | 7                     | 0.0                  | 0.0        | 0.9        |
|        | 14                    | 0.0                  | 0.0        | 0.8        |

### 4. 研究成果

#### (1) 湿度試験の条件の検討

湿度試験条件の検討として、湿度(H)85%、30%、温度(T)85、30に設定し、湿度試験を行なったサンプルの質量変化率をTable 1にまとめた。いずれの物質も条件H85%T30およびH30%T85における質量変化は認められなかったことから、本湿度試験の条件は主としてH85%T85で実施することとした。条件H85%T85の湿度試験後に定性定量分析および熱分析結果に影響が認められた物質について、湿度温度条件を変化またはサイクル試験を実施する評価フローが効率的であると考えられる。暴露期間は14日間とする必要があることがわかった。暴露後のサンプルについては必要に応じて常温減圧乾燥を行ってから分析を実施する必要があるとした。

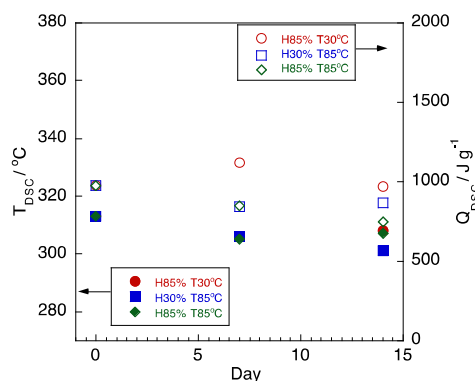


Fig.2 TOの湿度試験後の熱的特性

#### (2) アゾール化合物の湿度試験と定性・定量、熱的特性

TOの湿度試験後の質量変化から吸湿性は低いことがわかった。TOの湿度試験後で乾燥前のDSC測定結果として熱分解由来の発熱開始温度( $T_{DSC}$ )および熱分解由来の発熱量( $Q_{DSC}$ )をFig.2にプロットした。暴露期間14日間の湿度試験後の $T_{DSC}$ は最大19度低温側にシフトする傾向が確認された。また、 $Q_{DSC}$ は湿度試験前に比べて19%程度小さくなることがわかった。これらの結果

から、T0の吸湿性は小さく、暴露後乾燥前でも湿度試験後のサンプルの熱的特性の変化は小さいことがわかった。

TAは湿度試験前後のIRスペクトルに変化が認められなかった。TAおよび60日間湿度試験後のサンプルのDSC曲線をFig. 3に示した。湿度試験前のTAのDSC曲線から融解由来の吸熱が152に確認され、発熱開始温度は171、 $Q_{DSC}$ は1966 Jg<sup>-1</sup>であった。60日間湿度試験後のTAの吸熱温度および発熱開始温度に顕著な変化は確認されず発熱量は約10%小さくなった。TAは熱的特性に顕著な変化が確認されなかったことから、高温高湿条件の暴露でアゾール環などの開環などの分解は起こらず、水和物の生成などが考えられる。

HATは湿度試験前後のIRスペクトル(Fig. 4)および熱的特性(Fig. 5)に変化が確認された。発熱量は湿度試験前から減少傾向を示し、14日間で約36%減少した。HATは高湿度環境条件において水和物を形成しすることが報告されており<sup>1)</sup>、本研究においても湿度試験後のTG-DTA測定から50付近に10%程度の質量減少が確認され、DSC曲線においても新たに吸熱ピークが観察されたことから熱的特性に影響があることが明らかになった。

BHTは暴露前後のIRスペクトルに顕著な変化が認められなかった、熱分析結果として、湿度試験後は $Q_{DSC}$ が約13%減少したが、本研究における他のアゾール化合物と比べて優位な変化が確認されなかったことから高い湿度安定性を有していることがわかった。

T0およびTA、HAT、BHTとアゾール化合物について湿度試験を行い、分光分析による定性および熱分析による熱安定性および発熱量について検討した結果、高温高湿条件においてアゾール環などの開裂、加水分解など分解反応は起こらず安定である一方、物質によっては水和物を形成することがあり、これによって熱安定性および発熱量など熱的特性に顕著な影響を及ぼす可能性があることがわかった。

### (3) 硝酸塩の湿度試験と定性・定量、熱的特性

GNは湿度試験前後(暴露期間14日間、28日間)のIRスペクトルに変化が認められず、UVによる定量分析(295 nm)の結果、濃度変化は1%未満となり、本条件において化学的な分解は認められなかった。また、DSC曲線からも顕著な熱的挙動の変化は確認されず、 $T_{DSC}$ および $Q_{DSC}$ に明確な変化が認められないことから、湿度による安定性は高いと考えられる。

ANは湿度試験前後のIRスペクトルに変化が認められず、UVによる定量分析(295 nm)の結果、濃度変化は2%未満となり、化学的な分解は認められなかった。一方で、DSC曲線(Fig. 6)から湿度試験後のANの $Q_{DSC}$ に明確な変化が確認されなかったが、 $T_{DSC}$ および発熱ピークが約25低温側にシフトした。主に結晶中に残留した水分が影響していると考えられるが、わずかな分解生成物の混入に由来することも考えられ、今後更なる検討が必要である。

硝酸塩としてGNおよびANの湿度試験を行い、分光分析による定性定量分析および熱分析による熱的特性について検討した結果、高温高湿条件において顕著な分解等は確認されず化学構造的には安定であるが、吸水性・脱水性により熱的挙動への影響が懸念されることがわかった。

以上の検討の結果、エネルギー物質を系統的に評価することにより、化学構造と劣化特性の関係の解明に資する知見が得られ、エアバッグ用ガス発生剤のライフサイクル劣化特性のための湿度試験評価手法を確立した。この評価手法は他の化学物質に適用可能であり、ライフサイクルにおける化学物質管理のための基礎となる評価手法として期待される。

### 参考文献

- 1) S. Obata, et al., *J. Phys. Chem. B*, 114, 12572-12576 (2010)

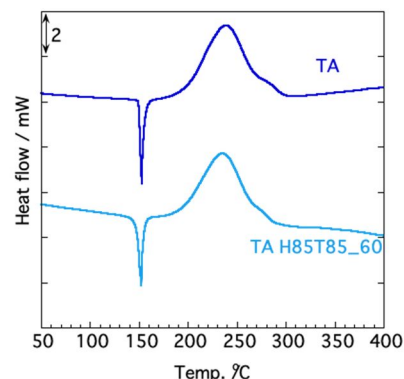


Fig.3 湿度試験前後のTAのDSC曲線

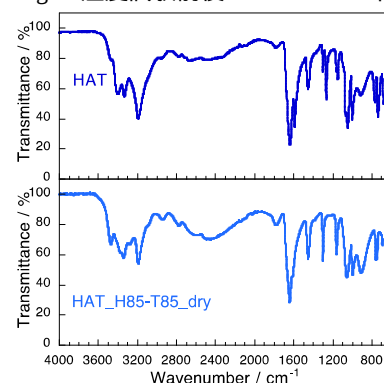


Fig.4 HATの湿度試験前後のIRスペクトル

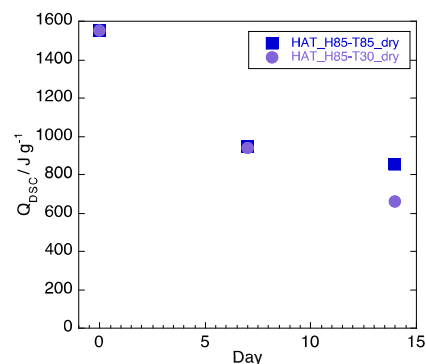


Fig.5 HATの発熱量の変化

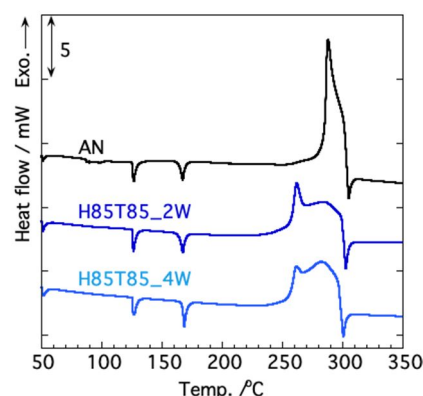


Fig.6 湿度試験前後のANのDSC曲線

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計1件（うち査読付論文 1件／うち国際共著 0件／うちオープンアクセス 0件）

|                                                                                                           |                     |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------|---------------------|
| 1. 著者名<br>Satoru Yoshino, Tomoe Komoriya, Keiichi Sakamoto                                                | 4. 巻<br>20          |
| 2. 論文標題<br>The effect of temperature and humidity on the thermal characteristics of tetrazole derivatives | 5. 発行年<br>2020年     |
| 3. 雑誌名<br>International Journal of Energetic Materials and Chemical Propulsion                            | 6. 最初と最後の頁<br>67-75 |
| 掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子）<br>10.1615/IntJEnergeticMaterialsChemProp.2021035528                              | 査読の有無<br>有          |
| オープンアクセス<br>オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難                                                                    | 国際共著<br>-           |

〔学会発表〕 計6件（うち招待講演 0件／うち国際学会 1件）

|                              |
|------------------------------|
| 1. 発表者名<br>火薬学会2022年度春季研究発表会 |
| 2. 発表標題<br>ガス発生剤用硝酸塩の湿度試験    |
| 3. 学会等名<br>吉野 悟              |
| 4. 発表年<br>2022年              |

|                                |
|--------------------------------|
| 1. 発表者名<br>吉野 悟, 小森谷 友絵, 坂本 恵一 |
| 2. 発表標題<br>テトラゾール類の湿度試験による劣化特性 |
| 3. 学会等名<br>火薬学会2021年度春季研究発表会   |
| 4. 発表年<br>2021年                |

|                                |
|--------------------------------|
| 1. 発表者名<br>吉野 悟, 小森谷 友絵, 坂本 恵一 |
| 2. 発表標題<br>アゾール化合物の湿度試験による劣化   |
| 3. 学会等名<br>火薬学会2020年度春季研究発表会   |
| 4. 発表年<br>2020年                |

|                                                                                                               |
|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| 1. 発表者名<br>S. Yoshino, T. Komoriya and K. Sakamoto                                                            |
| 2. 発表標題<br>Thermal properties for 5,5'-bistetrazole diammonium salt by constant temperature and humidity test |
| 3. 学会等名<br>XVth Internationala Workshop High Energetic Materials (国際学会)                                       |
| 4. 発表年<br>2019年                                                                                               |

|                                |
|--------------------------------|
| 1. 発表者名<br>吉野 悟, 小森谷 友絵, 坂本 恵一 |
| 2. 発表標題<br>アゾール化合物の湿度試験と熱的特性   |
| 3. 学会等名<br>2019年度火薬学会秋季研究発表会   |
| 4. 発表年<br>2019年                |

|                                  |
|----------------------------------|
| 1. 発表者名<br>吉野 悟                  |
| 2. 発表標題<br>アゾール化合物の温度湿度条件による熱的特性 |
| 3. 学会等名<br>火薬学会2019年度春季研究発表会     |
| 4. 発表年<br>2019年                  |

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

#### 6. 研究組織

|  | 氏名<br>(ローマ字氏名)<br>(研究者番号) | 所属研究機関・部局・職<br>(機関番号) | 備考 |
|--|---------------------------|-----------------------|----|
|--|---------------------------|-----------------------|----|

#### 7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8 . 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

| 共同研究相手国 | 相手方研究機関 |
|---------|---------|
|---------|---------|