

氏 名 ながやま せいいちろう  
**永山 清一郎**

学位の種類 博士（工学）

報告番号 甲第 1597 号

学位授与の日付 平成 28 年 3 月 22 日

学位授与の要件 学位規則第 4 条第 1 項該当（課程博士）

学位論文題目

**ガス発生剤用ポリマー含有相安定化硝酸アンモニウム粒子の創製**

論文審査委員（主査）	福岡大学	教授	野田 賢
（副査）	福岡大学	教授	重松 幹二
	福岡大学	准教授	加藤 勝美
	東京大学	教授	新井 充

## 内 容 の 要 旨

硝酸アンモニウム (Ammonium Nitrate、以下 AN と称する) は、肥料や産業用爆薬の酸化剤として広く用いられる安価な物質であり、近年はエアバッグ用ガス発生剤の原料としても注目されている。しかし、AN は高い吸湿性と潮解性を有するため、常温で放置すると凝集し、高湿度条件下に放置すると徐々に潮解する。また、室温に近い条件下で相転移するため、ガス発生剤成型後にひび割れや粉状化の恐れがある。エアバッグ用ガス発生剤には、長期間にわたり性状や形状が変化しないことが求められるため、AN をエアバッグ用ガス発生剤として利用するためには解決すべき課題である。そこで本研究では、低吸湿性、低潮解性かつ相転移が起こりにくい、AN を含むガス発生剤粒子の創製について検討した。

既往の研究を調査した結果、AN に硝酸カリウム (Potassium Nitrate、以下 PN と称する) とポリマー類を添加し一体化することで、AN の吸湿性および潮解性の改善と相安定化を同時に達成できるのではないかとこの発想を得た。そこで、微粒子製造法の一つであるスプレードライ法を用いて、AN、PN およびポリマーが一体化した粒子 (以下 AN/PN/Polymer 粒子と称する) の調製を試みた。添加するポリマーの候補として、ポリビニルアルコール、カルボキシメチルセルロースアンモニウム、カルボキシメチルセルロースナトリウムおよび ラテックスの 4 種類を選択した。調製した AN/PN/Polymer 粒子の含水率は、いずれのポリマーを添加した場合にも 1wt%未満であった。この AN/PN/Polymer 粒子が、エアバッグ用ガス発生剤に求められる最も基本的な性質である燃焼性を有するか検証するために、AN/PN/Polymer 粒子に硝酸グアニジンおよび塩基性硝酸銅を混合し燃焼試験を行った。その結果、いずれのポリマーを含む AN/PN/Polymer 粒子についても持続的に燃焼することが確認できた。

エアバッグ用ガス発生剤には、低吸湿性が求められる。これは、ガス発生剤が長期間の保管中に空気中の水分を吸湿することで凝集したり、高湿度条件下で潮解したりすると、ガス発生剤としての機能を損なうためである。AN/PN/Polymer 粒子の吸湿性を実験により評価した結果、AN/PN/Polymer 粒子はポリマーを含まないANおよびPNのみからなる粒子と比べて吸湿量が少ないことが明らかになった。特に、ポリマーとしてラテックスを含む粒子 (以下 AN/PN/Latex 粒子と称す) の吸湿量が少なかった。

AN をエアバッグ用ガス発生剤の原料として用いるときのもう一つの問題点が、AN の相安定性である。AN は 30° C、80° C および 120° C 付近に相転移温度を持つため、AN をガス発生剤として成型したとき、長期保管中の結晶構造変化によりガス発生剤のひび割れや粉状化が起こり、異常燃焼が発生する恐れがある。AN/PN/Polymer 粒子の相安定性について示差走査型熱量計 (以下 DSC と称す) および X 線回折装置を用いて調べた結果、PN の相安定化効果により、エアバッグ用ガス発生剤の使用温度である 20~100° C の範囲で、AN 由来の相転移が抑制できることが明らかになった。

つぎに、ガス発生剤に求められる基本的性能である熱安定性を、DSC および等温貯蔵時の重量減少率により評価した。DSC 測定の結果、ポリマー添加により熱安定性が低下した可能性が示唆された。しかし、AN/PN/Polymer 粒子を密閉容器内で 107° C にて等温貯蔵した際の重量変化は、すべての粒子について 400 時間で 1%未満であった。この結果は、SAE International がエアバッグ用イ

ンフレータについて定めた USCAR-24 規格（107° C、400 時間の貯蔵で重量減少が 5%以下）を満たしている。よって、本研究で調製した AN/PN/Polymer 粒子は、ポリマー添加により熱分解は促進されるものの、エアバッグ用ガス発生剤の原料として許容できる熱安定性を有すると判断された。しかし、AN/PN/Polymer 粒子を開放容器中で貯蔵したとき、密閉容器中に比べて AN の昇華が促進され顕著に重量が減少する傾向があることから、ガス発生剤の密閉については十分注意する必要がある。

最後に、AN/PN/Latex 粒子に硝酸グアニジンおよび塩基性硝酸銅を添加して自動車エアバッグ用ガス発生剤を模擬した試料を作成し、その吸湿性、熱安定性および燃焼性を評価した。AN/PN/Latex 粒子を原料としたガス発生剤は 20 時間以上貯蔵しても粉状のまま、107° C、400 時間後の重量減少率は、密閉下で 1%未満であり、USCAR-24 規格を満たした。また、燃焼は中断せず、吸湿による燃焼速度の変化もほとんどなかった。以上の結果から、本研究で創製した AN/PN/Latex 粒子は、エアバッグ用ガス発生剤の原料として優れた性質を有するといえる。

## 審査の結果の要旨

### 【審査の経過】

#### 1. 博士論文事前審査委員会

平成 27 年 11 月 18 日に開催された博士論文事前審査委員会で、申請者は申請資格に定める「申請者が第一著者である査読付学術論文 1 編（冊）以上の研究業績を有する者」とであると確認された。審査の結果、申請者は申請資格の条件に適合する者であると判定された。

#### 2. 博士課程後期通常委員会

平成 27 年 12 月 2 日に開催された博士課程後期通常委員会で、主査予定者の野田賢より申請者の経歴、研究業績、論文題目、論文内容および副査予定者の説明があった。審議の結果、申請論文の受理と審査委員が提案どおり承認された。

主査 野田 賢 教授

副査 重松 幹二 教授、加藤 勝美 准教授、東京大学 新井充 教授

#### 3. 審査会

##### (1) 第 1 回

日 時：平成 27 年 12 月 17 日 13：00～15：00

場 所：6 号館 4 階会議室

申請者からの申請論文の内容説明に対して、審査委員から質疑並びに指摘があった。指摘事項に基づく学位論文の修正対応については、申請者が各審査委員に直接報告することになった。ま

た、学位論文の内容と審査会中の質疑応答から、申請者は、専門領域に関する十分な学識と研究能力を有すること、国際学術雑誌への投稿、国際会議での口頭発表などの実績から十分な英語能力を有することを認めた。以上を踏まえ、第 2 回の審査会は行わないこと、公聴会を開催することを全会一致で了承した。

#### 4. 公聴会

日 時：平成 28 年 1 月 25 日 13：00～14：30

場 所：14 号館 4 階 1441 室

出席者：24 名（審査員 4 名を含む）

公聴会では申請者による約 60 分の発表後、出席者から 9 件の質疑があり、申請者はすべての質疑に対する的確に回答した。公聴会后、14:40～15:00 に 6 号館 630 室（野田教授室）において最終審査会を開催した。学位論文の内容、審査会および公聴会での質疑応答の内容を踏まえ、全会一致で当該学位論文を合格と判定した。

#### 【審査委員会の結論】

当該学位論文に関する審査委員会の結論を以下に記す。

##### (1) 研究テーマの学術上の意義

硝酸アンモニウムは、低燃焼ガス温度、燃焼時に金属残渣が発生しない、低コストなどの理由からエアバッグガス発生剤の原料としての利用が期待される。しかし、硝酸アンモニウムは、吸湿性や潮解性が高く、またガス発生剤の常用温度範囲に相転移点を有するため、長期間の保管中にガス発生剤が劣化し異常燃焼を引き起こす可能性がある。このような問題を解決するために、硝酸アンモニウムに硝酸カリウムとポリマーを添加し、スプレードライ法により粒子化することで、ガス発生剤の原料に求められる低吸湿性、低潮解性、相安定性、燃焼性などの様々な条件を満たす硝酸アンモニウム粒子の調製を目的とした本研究の学術的な意義は高い。特にラテックスをポリマー成分として添加した場合に硝酸アンモニウムの物性が改善されたことは、硝酸アンモニウム以外の物質の吸湿性、潮解性の改善にとっても有効な知見である。

##### (2) 世界における関連分野の研究動向の把握及び研究成果の位置付けの的確さ

申請者は、第 1 章において、自動車用エアバッグ開発の歴史、硝酸アンモニウムをエアバッグ用ガス発生剤の原料として利用するときの問題点、硝酸アンモニウムの物性、燃焼、熱分解、ガス発生剤や推進剤の原料としての利用などに関する関連分野の研究動向を網羅的にまとめている。硝酸アンモニウムの吸湿性、潮解性の改善、相安定、熱分解などの個別の問題を対象とした研究報告は多数あるが、硝酸アンモニウム粒子の製造から物性改善、ガス発生剤の試作と試験までのガス発生剤製造全体を対象とする点が本研究の特徴であることを明確に述べており、研究成果の位置付けは的確である

と認める。

### (3) 研究成果の新規性、信頼性及び有効性

スプレードライ法により調製した硝酸カリウムおよびポリマーと一体化した硝酸アンモニウム粒子は、ガス発生剤の原料に求められる低吸湿性、低潮解性、相安定性、燃焼性などの様々な条件を満たすことが実験的に確認された。スプレードライ法により一体化した硝酸カリウム、ポリマーと一体化した低吸湿性硝酸アンモニウム粒子の調製は、世界初の試みである。硝酸アンモニア粒子、硝酸グアニジンおよび塩基性硝酸銅を圧縮成形しペレット化したガス発生剤は、密閉系でSAE/USCAR-24が定める400時間で5%以下の重量減少率という条件を満たすことが実験的に確認され、自動車の耐用期間である15年経過時点における熟転化率は0.1%未満であることがシミュレーション結果により示された。硝酸アンモニウム粒子は、大量生産に向けたスプレードライ法で製造できることから、直ちに工業生産を開始できるレベルに達している。調製した硝酸アンモニウム粒子をガス発生剤に含まれる塩基性硝酸銅の一部と置き換えればガス発生剤燃焼時の金属残渣の発生が抑制されるため、エアバッグインフレータの小型化すなわちエアバッグシステム全体の小型軽量化につながる。これらの成果は、自動車に搭載されるエアバッグの数が増加する中で、自動車の低コスト化、軽量化に大きく貢献するものである。以上の理由から、本研究は工学的な新規性、信頼性および有効性を有すると認める。

### (4) 論文の形式や表記の適切性、論述の明確性等の論文作成能力

本論文は7章から構成され、第1章は研究背景と研究目的、第2章から第6章までは本論、第7章は研究総括となっている。学位論文として適切な章構成であり、またそれぞれの章において目的、方法、結果および考察などが明瞭かつ論理的に記述されている。学位論文審査会での指摘事項が学位論文に反映され、論述はより正確となった。以上の理由から、本論文の論述は適切かつ明確であり、申請者は十分な論文作成能力を有することを認める。

以上より、申請学位論文は工学研究科博士学位申請取扱細則第7条の審査基準に照らして学位論文に値すると判定した。

以上