

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

永山 清一郎

目次

第1章	序論	1
1.1	自動車用エアバッグ	1
1.2	硝酸アンモニウムの物性および課題	4
1.3	ANの物性改善に関する既往の研究	5
1.4	本研究の目的および方針	6
第2章	スプレードライ法によるポリマー含有相安定化硝酸アンモニウムの製造	12
2.1	はじめに	12
2.2	実験試料	14
2.3	試料調製	16
2.4	物性評価	18
2.4.1	収率および含水率	18
2.4.2	SEMによる表面観察および粒子径の算出	18
2.4.3	元素組成	19
2.4.4	燃焼試験	19
2.5	結果および考察	23
2.5.1	収率および含水率	23
2.5.2	目視観察	24
2.5.3	SEMによる表面観察および粒子径の算出	25
2.5.4	元素組成	33
2.5.5	燃焼試験	35
2.6	まとめ	38
第3章	ポリマー含有相安定化硝酸アンモニウムの吸湿および潮解特性	40
3.1	はじめに	40
3.2	実験試料	41
3.3	実験手順	42
3.3.1	湿潤雰囲気下における重量変化	42
3.3.2	湿潤雰囲気下における粒子形状変化	43
3.4	結果および考察	44
3.4.1	湿潤雰囲気下における重量変化	44
3.4.2	湿潤雰囲気下における粒子形状変化	49
3.4.3	種々のLatexを用いたAN/PN/Latex粒子の吸湿性および潮解性	52
3.4.4	Latexの性質と吸湿性および潮解性との関係性	56
3.5	まとめ	59

第4章	ポリマー含有相安定化硝酸アンモニウムの相安定性	60
4.1	はじめに	60
4.2	実験試料	61
4.3	実験手順	62
4.4	結果および考察	63
4.4.1	PNによる相安定化効果	63
4.4.2	ポリマーによる相安定化効果	67
4.4.3	AN/CMCA粒子およびAN/PVA粒子のXRD測定	73
4.5	まとめ	77
第5章	ポリマー含有相安定化硝酸アンモニウムの熱安定性と機械的感度	79
5.1	はじめに	79
5.2	実験試料	80
5.3	実験手順	81
5.3.1	熱分析	81
5.3.2	等温条件下における重量変化	83
5.3.3	落つい感度試験および摩擦感度試験	84
5.4	結果および考察	88
5.4.1	DSC測定結果-AN/PN/Polymer粒子と試薬ANの熱分解挙動の比較-	88
5.4.2	DSC測定結果-Polymer添加量による比較-	91
5.4.3	DSC測定結果-AN/PN/Polymer粒子と含まれるPolymerの熱分解挙動の比較-	96
5.4.4	TG-DTA測定結果	101
5.4.5	等温条件下における重量変化(密閉条件)	103
5.4.6	等温条件下における重量変化(開放条件)	108
5.4.7	落つい感度および摩擦感度	114
5.5	まとめ	116
第6章	AN/PN/Latex系ガス発生剤の物性	118
6.1	はじめに	118
6.2	実験試料	118
6.3	実験手順	120
6.3.1	湿潤雰囲気下における試料外観の観察	120
6.3.2	等温条件下における重量変化	120
6.3.3	燃焼試験	121
6.4	結果および考察	122
6.4.1	湿潤雰囲気下における試料外観の観察	122
6.4.2	等温条件下における重量変化	124
6.4.3	燃焼試験	125

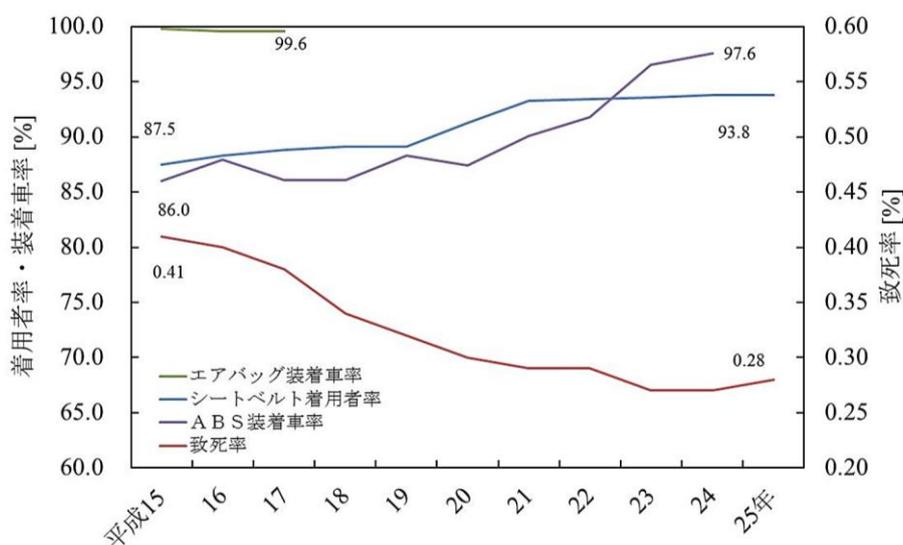
6.4 まとめ	128
第7章 総括	129
謝辞	132

第1章 序論

1.1 自動車用エアバッグ

自動車の衝突安全に関する取り組みは、1940年代頃からメルセデス・ベンツ社によって行われてきた[1]。衝突時の衝撃を吸収することにより搭乗者の安全を守るという思想は、この頃から現在まで受け継がれており、その進化の歴史の終着点の1つとして自動車用エアバッグを見ることが出来る。エアバッグは、膨らんだバッグにより搭乗者がフロントガラスやハンドルに追突する際の衝撃を緩和する装置であり、日本ではもはや知らぬ人は居ないほど普及し、今日ではほとんどの日本車に搭載されている。

内閣府が発行している交通安全白書（平成25年度交通事故の状況及び交通安全施策の現状）[2]によると、Fig.1-1に示したように、平成25年度には交通事故による致死率が0.28%となっており、平成15年から徐々に減少している。近年では致死率の低下は横ばいになってきているが、同交通白書中でこの原因はシートベルトとエアバッグの普及率が頭打ちになったことによると考察されており、エアバッグの能力を高く評価している。



注1 警察庁資料による。
2 シートベルト着用者率=シートベルト着用死傷者数(自動車乗車中)÷死傷者数(自動車乗車中)×100
3 致死率(自動車乗車中)=死者数(自動車乗車中)÷死傷者数(自動車乗車中)×100
4 エアバッグ、ABS装着車率の数値は(一社)日本自動車工業会資料による。(エアバッグは18年分から数値の公表を中止。)

Fig.1-1 Changes in fatality rate of automobile occupants during traffic accidents [2]

今日のエアバッグの技術は元々、小堀保三郎により発案されたとされ、1967年にイトン社により実用化された[3]。1974年にはGM社がラップベルトと組み合わせたシステムとして発表しており、1981年にはメルセデス・ベンツ社が3点式のシートベルトと組み合わせたシステム (Supplemental Restraint System、SRS エアバッグ)として商品化している。ドライバ用のみならず助手席用のエアバッグも搭載されてきており、さらに最近では、乗員のひざを保護するためのニーエアバッグや側面からの衝突を防御するサイドエアバッグやカーテンエアバッグも主流となってきている。

搭乗者の身を守るために標準搭載されているエアバッグであるが、車の長い寿命の中で仕事をする時間は非常に短く、実に0.1秒にも満たない。事故の際に自動車が発生してからバッグが展開するまでの時間は、約0.03秒である。展開後、搭乗者がバッグに接触して衝撃を吸収し、0.07秒後には再びしぼみ始める[4]。このように、エアバッグの展開には瞬間的な速度が要求されるため、ガス発生剤と呼ばれる火薬を燃焼させ、その燃焼ガスにより展開するシステムが採用されている。

ガス発生剤はFig.1-2に示したインフレーターと呼ばれる燃焼室の内部に充填されている。インフレーターの種類は複数あり、ディスク型の容器内でガス発生剤を燃焼させるパイロ方式、シリンダ型の容器を用いガス発生剤と圧縮ガス (約30 MPa)の両方を組み合わせたハイブリッド方式がある。ディスク型のインフレーターは主に自動車ハンドル内部に設置されており、ドライバ用として用いられている。インフレーター内部にはFig.1-3に示したようにイニシエータ (点火装置)が取り付けられており、事故の際に衝突を検知すると信号が伝わり点火される。その後、イグナイターの周囲に配置された着火薬に点火し、ガス発生剤へと延焼する。この瞬間から多量のガスが発生するが、発生した燃焼ガスは高温であり、また金属残渣を多量に含むため、燃焼ガス温度を低下させるクーラントおよび残渣を除去するためのフィルタを通してバッグへと送られる。シリンダ型のエアバッグでは、ガス加熱剤により貯蔵ガスを高温で加熱し膨張させることでバッグを展開する仕組みとなっている。助手席用等のエアバッグは容量が大きいいため、シリンダ型のエアバッグが用いられる [3]。



Fig.1-2 Disc-type inflator

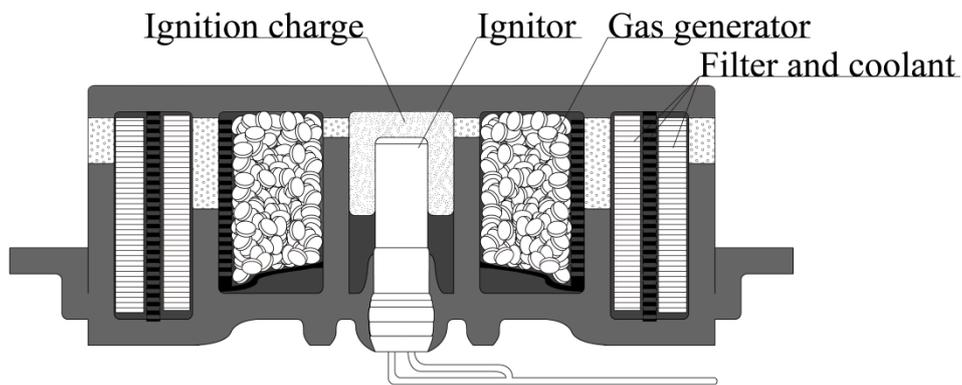


Fig.1-3 Sectioned diagram of a disc type inflator

自動車エアバッグ用のガス発生剤の原料として、初期にはアジ化ナトリウムが用いられてきた[5]。また、燃焼時に排出されるナトリウムを酸化するために、酸化鉄や酸化銅等の金属酸化物や硝酸塩や過塩素酸塩、二硫化モリブデン等の酸化剤が添加された。さらに、副生成物である酸化ナトリウムを固定化するためのシリカやアルミナが添加された。この組成の燃焼ガスは主として窒素であり、燃焼ガスがクリーンであることもあり、ガス発生剤として広く普及した。しかしながら、アジ化ナトリウム自体に毒性があることに加え、銅と反応して鋭敏な爆発物であるアジ化銅を作る等の課題を有していたことから、次世代のガス発生剤の研究が進められた[6]。次世代型として登場したガス発生剤の原料には 5-アミノテトラゾール等のテトラゾール類、トリアゾール類や、グアニジン誘導体がある。これらの物質は構造中に炭素を含むため、金属硝酸塩類や硝酸ストロンチウムを酸化剤として添加することにより、完全酸化させている。また、酸化剤として硝酸アンモニウム (Ammonium nitrate、

AN)が用いられている例もある。AN は構造中に酸素を多く含むため、酸素バランスが+0.200 (g/g)と高く、また全てがガス化することから残渣が発生せずガス発生量も多い。また、AN は非常に安価な酸化剤であることから、コスト面で他のガス発生剤組成物を凌駕できると期待される。AN はコスト面以外にも、ガス発生剤組成物としての利点を有している。現在用いられている金属硝酸塩類等を用いたガス発生剤は燃焼温度が高く、かつ燃焼時に金属残渣が噴出するため、搭乗者の火傷を防ぐためにクーラントやフィルタがインフレータ内部に取り付けられていることは前述の通りであるが、AN は燃焼時に金属残渣が発生せず、また燃焼温度が低いため、これらクーラントやフィルタが必要無い、あるいは小型化できる可能性がある。このため、本研究ではガス発生剤組成物として様々な利点を有する AN に焦点を当てた。

1.2 硝酸アンモニウムの物性および課題

AN は白色の酸化剤であり、硝酸とアンモニアの中和反応により製造される。欧米では窒素源として肥料に用いられてきた。通常取り扱う分には安定な物質であるが、火薬の原料として高いポテンシャルを有しており、かつては貯蔵時に爆発事故を起こしたこともある。1921 年にはドイツの Oppau で固結した状態で倉庫に保管していた 4500 t の AN を、ダイナマイトで崩して使用しようとした際に、AN が爆発し死者行方不明者 669 名となる爆発事故を起こしている。また、1947 年にはアメリカ Texas でも爆発事故を起こしている[6]。

これらの爆発事故にヒントを得て、AN を主剤とした爆薬が工業的に数多く開発された[6]。AN に炭素の粉末と木炭、および油剤を混合したアクレマイトに始まり、多孔質のプリル硝安に軽油を染み込ませた硝安油剤爆薬が製造された。近年でもスラリー爆薬やエマルジョン爆薬の原料としても用いられており、爆発後の燃焼ガスが比較的クリーンであることから、これまで発破掘削に用いられてきたダイナマイトの代替となっている。

このようにコスト面で優れており、また燃焼ガスがクリーンなことから積極的に利用されてきた AN であるが、自動車エアバッグ用ガス発生剤として用いる場合には、いくつかの問題点を抱えている。AN は高い吸湿性を有しており、常温で放置した際には表面が吸湿し固化する。また、65%rh 以上の条件下に放置しておくると徐々に潮解する。自動車エアバッグ用のガス発生剤として使用するにはペレット成型して用いられるが、ガス発生剤成型後に、潮解および乾燥が繰り返し起これば AN が他の組成物と分離し粉状化する可能性がある。

AN の有するもう一つの問題点として、相転移が挙げられる。AN は Table1-1 に示したように-18、30、80 および 125°C 付近で固相間相転移を起こし結晶構造が変化し体積が変化することが知られている[7-8]。Table1-1 に示した相転移点のうち、特に IV→III 相の相転移を起こす温度は約 32.5°C 付近であるため、夏季や冬季の自然環境下においても結晶構造が常に変化していると考えられる。

また、夏季の自動車車内温度は、80°C程度まで上昇することがあるため、IV→III相の相転移のみならず III→II 相の相転移も起きる可能性がある。相転移により AN が体積変化すると、前述の吸湿・潮解と同様にペレットのひび割れや粉状化が発生する可能性がある。

吸湿や相転移によって粉状化した場合ガス発生剤の表面積が大幅に増加するため、燃焼時の時間あたりの発生ガス量が増加し、インフレーター内圧が過度に上昇する。燃焼速度は雰囲気中の圧力に依存するため、内圧の上昇は更なる燃焼速度の増加を引き起こし、エアバッグ装置全体の破損にも繋がりがかねない。実際に、2015 年にもエアバッグインフレータの破損により、大規模なリコールが行われた。この原因の一つが吸湿によるガス発生剤の粉状化に由来するとされており、人命を守るためのエアバッグを凶器と変えうる大きな課題である。

Table 1-1 Phase transition temperature and volumetric change ratio of AN

Phase	V	IV	III	II	I
Transformation point [°C]	-18.0	32.5	84.5	125	165 (melting point)
Volumetric change [cc/g]	-0.016	0.022	0.008	0.013	

1.3 AN の物性改善に関する既往の研究

AN の問題点である吸湿性および相転移に関しては様々な研究が過去に行われている。田中らは、AN の吸湿性を低下させることを目的として、大気圧グローブプラズマを用いて AN にポリマーをコーティングする方法[9]を検討している。また、吸湿性を低下することを目的とした研究とは異なるが、寺田らは、有機溶媒中にポリマーを溶解させた溶液中に AN をディップし、蒸発乾固により表面をコーティングする方法[10]を検討している。AN の相安定化に関しては、AN の結晶構造は硝酸カリウム (Potassium nitrate, PN)等の無機塩や酸化銅 (Cu₂O)のような金属酸化物を添加することで安定化し、相転移が抑制されることが報告されている[11-16]。また、CsNO₃ 等、アンモニウムイオンと同様のカチオン半径を有する陽イオン含み AN と固溶体を形成することができる無機塩の存在下で安定化することが報告されている[17]。

また、相安定化や吸湿性の低下といった AN 固有の課題を解決する研究以外にも、AN の燃焼性および熱分解性に関する研究が行われている。既往の研究では、5-aminotetrazole や硝酸ゲンジンを混合しガス発生剤として利用する方法や、金属酸化物等の燃焼性触媒を添加し、AN を含有した推進薬の燃焼性を向上させる研究が行われており[18-22]、ガス発生剤や推進薬の原料として AN が有用であることが示されている。また、炭素を添加した際に起きる AN の熱分解性等も報告されており[23-29]、分解メカニズムに関する研究も多い。

1.4 本研究の目的および方針

1.3 で示したように、AN の相安定化および吸湿性の低下に関する研究は長く行われており、それぞれ多大な成果をあげている。その多くが AN に何らかの添加剤を加える方法であり、特に吸湿性および相安定性についてはポリマーや PN と混合することで劇的に改善される可能性がある。しかしながら、既往の方法は工業的に大量に生産することを視野においた研究ではなく、自動車エアバッグ用ガス発生剤の原料として利用することを想定した場合は、より簡単で、より大量に製造できる方法を選択する必要がある。

粒子を多量に調製する方法として噴霧乾燥法が考えられる。どちらも食品製造の分野で用いられる一般的な方法であり、さらに AN や過塩素酸アンモニウム等の酸化剤を造粒する方法も報告されている[30-31]。AN、相安定化剤の PN が共に水溶性であることから、水溶性のポリマーを選定し、溶媒として水を用い噴霧乾燥することで、3 成分が混合した水溶液を調製可能であり、相安定化され、吸湿性も低下された AN 粒子を短時間で多量に製造可能であると期待される。一方で、酸化剤である AN および PN とポリマーが均一に混合された粒子が調製できた場合、熱安定性が低下し長期貯蔵中に反応する可能性が考えられる。自動車エアバッグ用ガス発生剤は、SAE International が定めた自動車用部品の規格である SAE/US-CAR24 によると 107°C で 400 時間貯蔵した際に 5%以内の重量減少率でなければならないと示されている。

以上のことから、本研究では AN、PN およびポリマーの 3 成分混合水溶液を噴霧乾燥法により乾燥し、相安定化および吸湿性が低下した AN 粒子を調製することを目的とし、吸湿性、相安定性、熱安定性および燃焼性等のガス発生剤組成物に求められる物性評価を実施する。

本論文は Fig.1-4 に示すように 7 章で構成される。

第 1 章では自動車エアバッグ用ガス発生剤の現状と AN を原料とすることの利点および問題点について述べた。

第 2 章では、AN、PN およびポリマーからなる水溶液に対してスプレードライ処理を行い、それぞれの組成物が一体化した粒子 (AN/PN/Polymer 粒子)を調製し、調製した粒子の表面状態および燃焼性について述べる。

第 3 章では調製した AN/PN/Polymer 粒子の吸湿実験を実施し、ポリマーの種類の違いが吸湿性に与える影響について検証する。

第 4 章では AN/PN/Polymer 粒子の相転移特性について評価する。また、PN 添加の有無やポリマーの種類による相転移挙動の違いを評価する。

第 5 章では AN/PN/Polymer 粒子の熱分解性及び貯蔵時の熱安定性について評価する。

第 6 章では第 5 章までの実験で総合的に高い性能を示した粒子を用いて、自動車エアバッグ用ガス発生剤を模擬した試料を調製し、ガス発生剤の吸湿実験、貯蔵実験および燃焼試験を実施

する。

第7章では総括として本論文の結論についてまとめる。

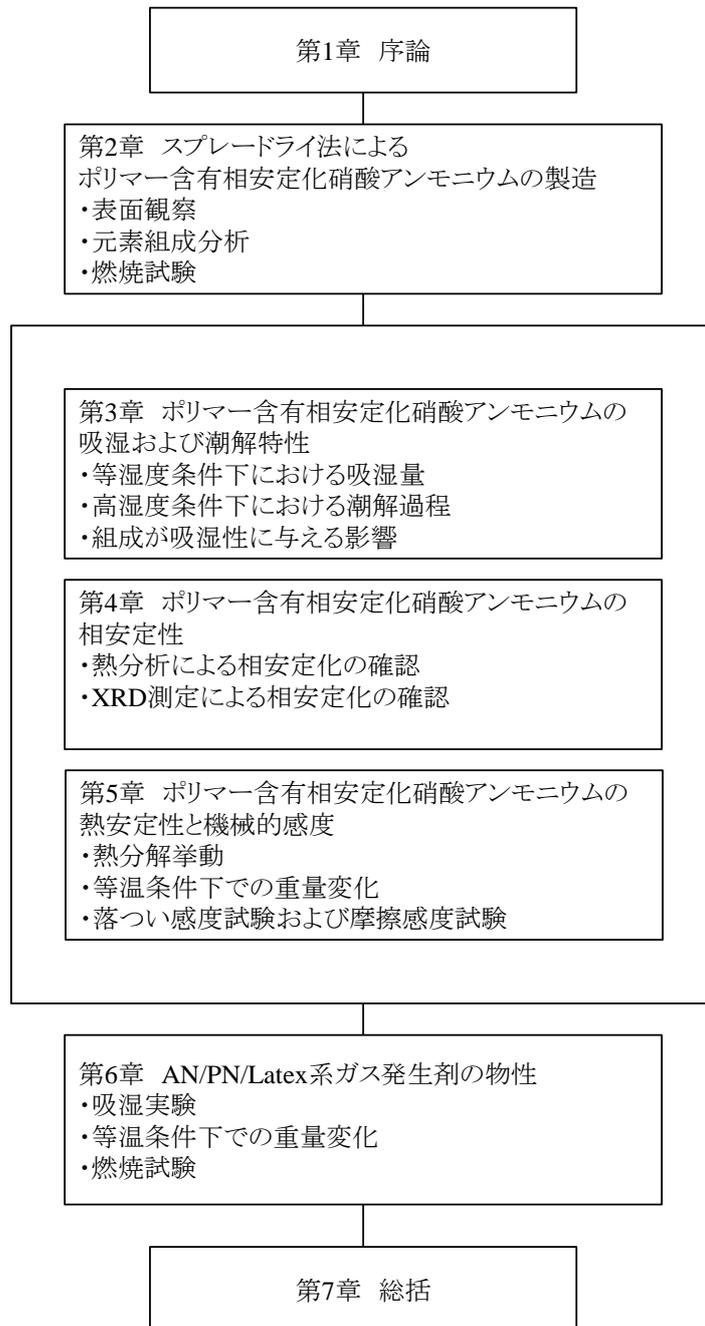


Fig.1-4 Construction of this doctoral thesis

参考文献

- [1] 社団法人自動車技術研究会, 自動車の百科事典, 丸善株式会社, 第1版, 2010.
- [2] 交通安全白書, <http://www8.cao.go.jp/koutu/taisaku/index-t.html>, 内閣府ホームページ, 最終アクセス 2015/09/11.
- [3] 社団法人自動車技術会, 自動車技術ハンドブック, 精興社, 第2版, 2008.
- [4] 岩野昌夫, プラスチック自動車部品, 平文社, 第1版, 2010.
- [5] 火薬学会, エネルギー物質ハンドブック, 共立出版株式会社, 第1版, 1999.
- [6] 中原正二, 蓮江和夫, 甲賀誠, 伊達新吾, 新編火薬学概論, 産業図書株式会社, 第1版, 2014.
- [7] R. N. Brown and A. C. McLaren, On the mechanism of the thermal transformations in solid ammonium nitrate, *Proceedings of The Royal Society of London A*, Vol.266, No.1326, 1962, pp.329-343.
- [8] G. Williams, S. Burns and P. Khandhadia, Phase stabilization methods for ammonium nitrate, *Abstract book of International Pyrotechnic Automotive Safety Symposium 2007*, 2007, pp.163-169.
- [9] Kunihito Tanaka, Eiichi Wada, Masuhiro Kogoma, Koji Fujisato and Hiroto Habu, Moisture prevention layer formation on ammonium nitrate surface by atmospheric pressure glow plasma, *JAXA Research and Development Report*, JAXA-RR-11-005, 2012, pp.33-38.
- [10] 寺田 秀一, 甲賀 誠, 萩原 豊, 高分子でコーティングされた AN を用いた AN 系コンポジット推進薬の燃焼特性, *Science and Technology of Energetic Materials*, Vol.64, No.1, 2003, pp.9-15.
- [11] Jun Hyung Kim, Preparation of phase stabilized ammonium nitrate (PSAN) by a salting out process, *Journal of Chemical Engineering of Japan*, Vol.30, No.2, 1997, pp.336-338.
- [12] Indu B. Mishra, Potassium fluoride stabilized ammonium nitrate, US patent 4552736, 1983.
- [13] A.O.Remya, Sudhakar and Suresh Mathew, Thermal behavior of CuO doped phase-stabilized ammonium nitrate, *Thermochimica Acta*, Vol.451, No.1-2, 2005, pp.5-9.
- [14] Kazuo Hasue and Kazuya Yoshitake, The mixture of the phase stabilized ammonium nitrate containing potassium nitrate and IHT as the new gas generate composition, *Science and Technology of Energetic Materials*, Vol.74, No.3, 2013, pp.66-72.
- [15] Yusuke Wada, Yuji Wada and Hiroto Habu, Synthesis, atomization, and combustion characteristics of phase stabilized ammonium nitrate, *JAXA Research and Development Memorandum*, JAXA-RM-10-015, 2011, pp.35-45.

- [16] Hong Bo Wu and Chak Keung Chan, Effects of potassium nitrate on the solid phase transitions of ammonium nitrate particles. *Atmospheric Environment*, Vol.42, No.2, 2008, pp.313-322.
- [17] Kento Shiota, Hiroki Matsunaga, Mieko Kumasaki and Atsumi Miyake, Effect of solid solution on the phase transitions of ammonium nitrate, *Abstract Book of Annual Conference of Japan Explosive Society*, 2013, pp.21-22.
- [18] Yusuke Wada and Mitsuru Arai, A study on ammonium nitrate-metal nitrate double salts as oxidizers for gas generating agent, *Science and Technology of Energetic Materials*, Vol.71, No.2, 2010, pp.39-43.
- [19] Yusuke Wada, Keiichi Hori and Mitsuru Arai, Combustion mechanism of mixtures of guanidine nitrate, ammonium nitrate, and basic copper nitrate, *Science and Technology of Energetic Materials*, Vol.71, No.4, 2010, pp.83-87.
- [20] P. Carvalheira, G.M.H.J.L. Gadiot and W.P.C. de Klerk, Thermal Decomposition of Phase-Stabilised Ammonium Nitrate (AN/PN), Hydroxyl-Terminated Polybutadiene (HTPB) Based Propellants. The Effect of Iron (III) Oxide Burning-Rate Catalyst, *Thermochimica Acta*, Vol. 269-270, 1995, pp.273-293.
- [21] J. B. Canterberry, Samuel Steven Schlueter, John Herman Adams and Robert Keith Walsh, Gas generating compositions containing phase stabilized ammonium nitrate, US Patent 6019861, 2000.
- [22] Koji Fujisato, Hiroto Habu, Atsumi Miyake and Keiichi Hori, Thermal decomposition of ammonium nitrate modeling of thermal dissociation in thermal analysis, *Science and Technology of Energetic Materials*, Vol.75, No.1, 2014, pp.28-36.
- [23] Kazuomi Kajiyama, Yuichiro Izato and Atsumi Miyake, Thermal characteristics of ammonium nitrate, carbon, and copper (II) oxide mixtures, *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, Vol.113, No.3, 2013, pp.1475-1480.
- [24] Yuichiro Izato, Atsumi Miyake and Hiroshi Echigoya, Influence of the physical properties of carbon on the thermal decomposition behavior of ammonium nitrate and carbon mixtures. *Science and Technology of Energetic Materials*, Vol.70, No.3, 2009, pp.101-104.
- [25] Yuichiro Izato, Atsumi Miyake and Shingo Date, Combustion characteristics of ammonium nitrate and carbon mixtures based on a thermal decomposition mechanism, *Propellants Explosives Pyrotechnics*, Vol.38, No.1, 2013, pp.129-135.
- [26] Atsumi Miyake and Yuichiro Izato, Thermal decomposition behaviors of ammonium nitrate and carbon mixtures, *International Journal of Energetic Materials and Chemical Propulsion*, Vol.9,

No.6, 2010, pp.523-531.

- [27] Ken Okada, Ai Funakoshi, Miyako Akiyoshi, Shu Usuba and Takehiro Matsunaga, Thermal hazard evaluation of ammonium nitrate emulsions by DSC and 1.5 L pressure vessel test, *Science and Technology of Energetic Materials*, Vol.75, No.1, 2014, pp.1-7.
- [28] B. S. Ermolaev, A. A. Sulimov, B. L. Korsunskii, H. N. Presles, B. A. Khasainov and V. Ph. Martynyuk, Spontaneous explosion of ammonium nitrate in a contact with an active chlorine-containing organic substance, *Science and Technology of Energetic Materials*, Vol.75, No.1, 2014, pp.8-13.
- [29] Makoto Kohga and Koichi Okamoto, Thermal decomposition behavior of AN-based composite propellant with hydroxyl-terminated polybutadiene/polytetrahydrofuran blend as a binder, *Science and Technology of Energetic Materials*, Vol.72, No.6, 2011, pp.161-168.
- [30] 甲賀 誠, 萩原 豊, 噴霧乾燥法による微粒な多孔質過塩素酸アンモニウムの調製, 粉体工学会誌, Vol.33, No.4, 1996, pp.273-278.
- [31] 甲賀 誠, 萩原 豊, 噴霧乾燥法による微粒過塩素酸アンモニウムの調製—粒子の形状と粒径に及ぼす有機溶剤の効果, 粉体工学会誌, Vol.34, No.6, 1997, pp.437-442.

第2章 スプレードライ法によるポリマー含有相安定化硝酸アンモニウムの製造

2.1 はじめに

造粒法の一つである噴霧乾燥法（スプレードライ法）は、水溶液を高温雰囲気中に噴霧することにより、水溶液を瞬時に乾燥させ、微粒子化した溶質を回収する方法である。手順の簡便さからインスタントコーヒーの製造や調味料の粉末化、あるいは汚泥の乾燥等に広く用いられている。

硝酸アンモニウム (Ammonium nitrate, AN)の自動車エアバッグ用ガス発生剤への適用を考える際、吸湿性および使用温度領域における相転移が問題となることは第1章にて述べた通りであるが、Fig.2-1 に示すように、スプレードライ法により AN と吸湿性の低いポリマーおよび相転移を抑制する相安定化剤を一体化させることにより、AN の吸湿性および相転移の双方が抑制され、物性改善できる可能性がある。

本研究では、吸湿性が低く相安定性に優れた AN 粒子を調製することを目的とし、AN、相安定化剤および水溶性ポリマーあるいはエマルジョンを混合した水溶液に対してスプレードライ処理を行い、それぞれが一体化した粒子 (AN/PN/Polymer 粒子)を調製した。本研究では、相安定化剤として、硝酸カリウム (Potassium nitrate, PN)を用いた。PN は AN と混合すると固溶体を形成し、相転移が抑制されることが知られている。ポリマー成分としては、ポリビニルアルコール (Polyvinyl alcohol, PVA)、カルボキシメチルセルロースアンモニウム (Carboxymethyl cellulose ammonium salt, CMCA)、カルボキシメチルセルロースナトリウム (carboxymethyl cellulose Sodium salt, CMCNa)およびスチレン・ブタジエンラテックス (Styrene-butadiene latex, Latex) の4種類を選定した。これらのポリマーは入手が容易である上に、比較的容易に水溶液あるいは均質な分散液を調製でき、スプレードライに適している。また、AN よりも吸湿性が低く、また潮解性がないため、スプレードライにより AN と一体化することができれば、AN の吸湿を抑制できる可能性がある。

調製後、粒子の基礎物性評価として、含水率測定、走査型電子顕微鏡による観察、元素分析等を実施した。また、可燃剤等と AN/PN 粒子および AN/PN/Polymer 粒子を混合してガス発生剤を調製し、燃焼性を確認した。

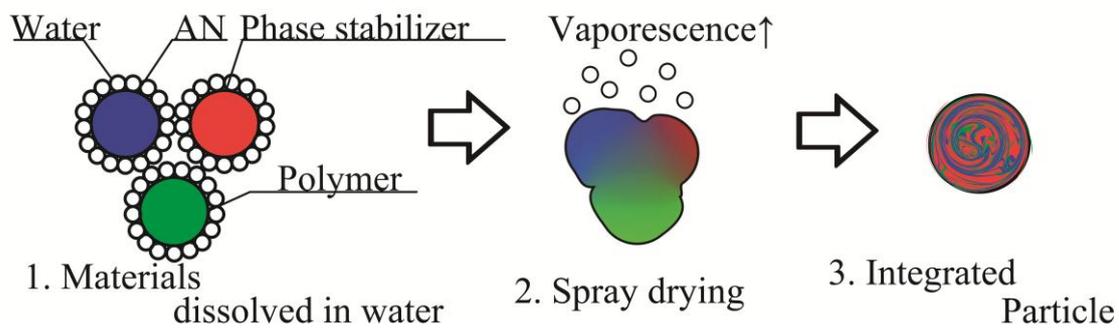


Fig.2-1 Diagram of particle generation by the spray drying

2.2 実験試料

AN/PN/Polymer 粒子の原料として、AN (和光純薬工業 (株)社製、試薬特級)および PN (和光純薬工業 (株)社製、試薬特級)を用いた。ポリマー成分として、Fig.2-2 に示した PVA (和光純薬工業 (株)社製、和光一級、重合度 400、けん化度 96 mol%)、CMCA (和光純薬工業 (株)社製、化学用)、CMCNa (和光純薬工業 (株)社製、化学用)、Latex (旭化成ケミカルズ (株)提供)を用いた。AN、PN、各種ポリマーを 9:1:0.3、9:1:1 および 9:1:0 の重量比になるように混合した後、4 倍量の milli-Q 水に溶解させスプレードライ用の水溶液を調製した。試料の組成は Table2-1 に示す通りである。

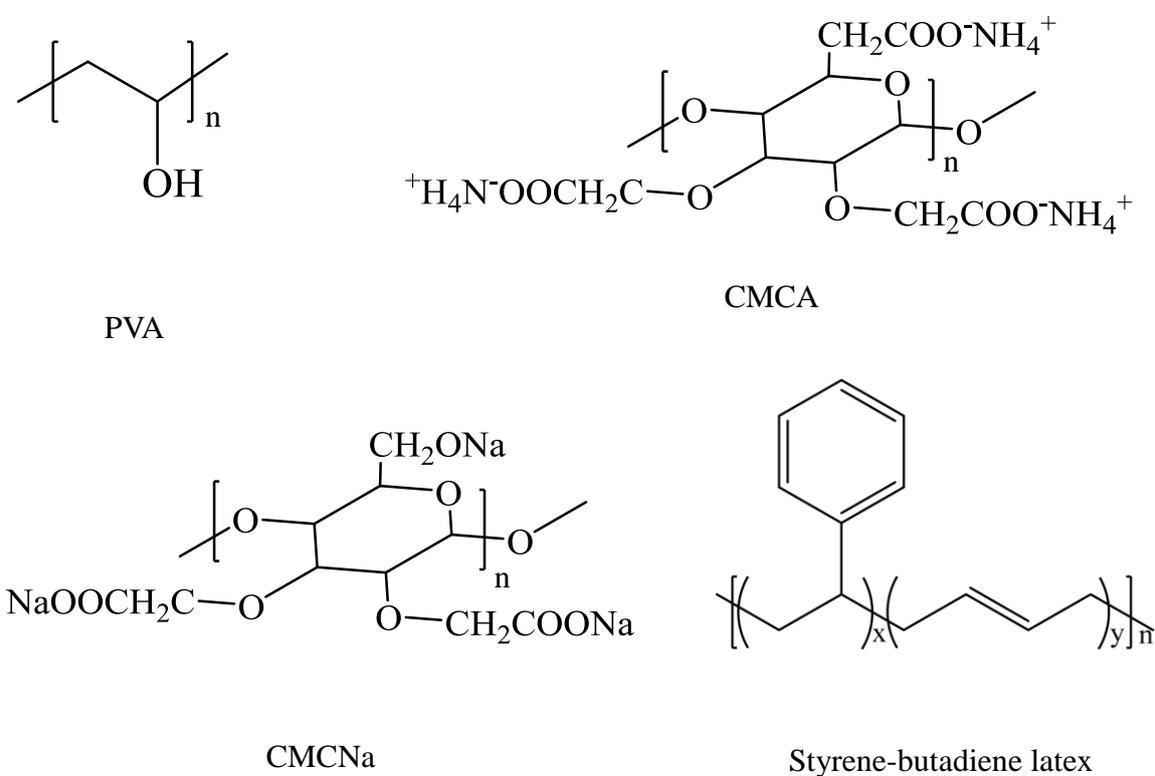


Fig.2-2 Structural formulae of polymers

Table 2-1 Compositions of experimental samples

Sample (weight ratios)	AN (weight ratios)	PN (weight ratios)	Polymer (weight ratios)
AN/PN	9	1	0
AN/PN/PVA (9:1:0.3)	9	1	0.3
AN/PN/CMCA (9:1:0.3)	9	1	0.3
AN/PN/CMCNa (9:1:0.3)	9	1	0.3
AN/PN/Latex (9:1:0.3)	9	1	0.3
AN/PN/PVA (9:1:1)	9	1	1
AN/PN/CMCA (9:1:1)	9	1	1
AN/PN/CMCNa (9:1:1)	9	1	1
AN/PN/Latex (9:1:1)	9	1	1

2.3 試料調製

Fig.2-3 に示した中部熱工業 (株)社製のスプレードライヤ (CNK-P-SDD-0 型、チャンバサイズ: $\phi 1100$ mm x H650 mm、噴霧方式: ディスクアトマイザ $\phi 50$ (並流))を用いて、2.2 で調製した水溶液のスプレードライ処理を行った。同装置では、水溶液がローターポンプにより本体上部から回転ディスクへ一定速度で供給され、ディスクからチャンバ内に高速で噴霧される。装置内部は熱風で高温となっており、噴霧された溶液は一瞬で乾燥し、装置下部から微粒子が回収される。粒径がより小さい粒子はサイクロン側から回収されるが、本研究では、主として本体下部から回収される粒子を試料として用いている。本研究の実験条件は、水溶液の供給速度 2.40 kg/h、熱風温度 170°C、装置内部温度 90°C 一定とし、ディスク回転数は主として 18000 rpm、溶液の粘度が高い場合は 24000 rpm とした。なお、既往の方法[1]により、同実験条件における液滴のメジアン径を測定したところ、試料の種類に依らず約 47 μm あることが確認された。

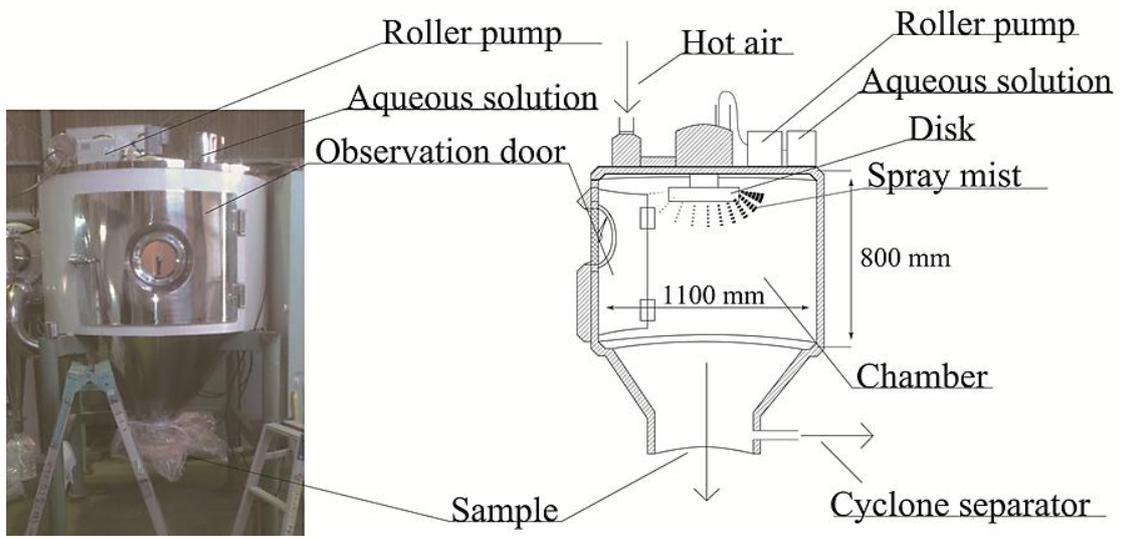


Fig.2-3 Picture and diagram of the spray dryer

2.4 物性評価

2.4.1 収率および含水率

バッチ毎にAN/PN粒子およびAN/PN/Polymer粒子の回収量を測定し、収率を算出した。また、赤外線水分計（ケット科学研究所（株）製、FD-230）を用いて、スプレードライ直後における試料中の含水率を測定した。含水率測定は、試料量 約 5 g、加熱温度 120°C、計測時間 20 分の条件で実施した。

2.4.2 SEM による表面観察および粒子径の算出

AN/PN 粒子および AN/PN/Polymer 粒子の表面状態を走査型電子顕微鏡 (Scanning electron microscopy、SEM、JEOL DATUM Ltd.社製、JSM-6060、加速電圧 10～15kV)および低加速電圧 SEM (ZEISS 社製 ULV-SEM ULTRA55、加速電圧 0.7kV)を用いて観察した。また、SEM 画像から任意の粒子 500 個の直径を測定し、スプレードライで調製した粒子の粒度分布を算出した。

2.4.3 元素組成

AN/PN 粒子および AN/PN/Polymer 粒子の元素分析をエネルギー分散型 X 線分析 (Scanning electron microscopy/ Energy-dispersive X-ray spectroscopy, SEM/EDX, SEM 部分:FEI 社製、Quanta FEG-200F、EDX 部分:EDAX 社製、XL30)により実施した。加速電圧は 10kV とし、炭素、窒素、酸素、ナトリウム、カリウムの 5 元素について分析を行った。

2.4.4 燃焼試験

スプレードライ粒子 (AN/PN/Polymer 粒子 (9:1:0.3)あるいは AN/PN 粒子)を硝酸グアニジン (Guanidine nitrate, GN)および塩基性硝酸銅 (Basic copper nitrate, BCN)と混合してガス発生剤を調製し、燃焼性を確認した。ガス発生剤は、既往の研究[2,3]を参考にして、スプレードライ粒子、GN および BCN の混合物 3g (重量比 7:3:2)を型に入れ、ハンドプレスにより圧縮成型して調製した。ハンドプレスで圧縮する際には、はじめに片側を 15 MPa で圧縮した後、型を裏返して 30 MPa で再度圧縮した。Fig.2-4 は、圧縮成型したガス発生剤の外観である。圧縮成型後、燃焼試験時に端面燃焼させるために、ガス発生剤胴部にエポキシ系接着剤を塗布し、60°C で硬化させた。

燃焼試験には Fig.2-5 に示すチムニ型燃焼器を用いた。この装置は、装置下部から窒素ガス等を導入し、気流中でサンプルスタンド (Fig.2-6)に設置したガス発生剤を燃焼させ、線燃焼速度等を測定する装置である。装置上部のガス出口にはオリフィスが取り付けられており、圧縮ガス圧を調整することで様々な圧力下での燃焼挙動を観察することができる。

本研究では、流通ガスに窒素を用い、圧力 1~9 MPa の加圧下で試験を実施した。圧力調整後、自動車用バッテリーにより通電してニクロム線を赤熱させ、ガス発生剤の上部端面に着火した。線燃焼速度は、カメラ撮影およびブレイクワイヤ法を併用して測定した。前者は、燃焼器側面の観察窓より燃焼時の様子を 30-500 fps にてカメラ撮影し、燃焼波面が進行する画像から線燃焼速度を算出する方法である。後者は、予めガス発生剤胴部に通したハンダ線 2 本に市販の乾電池等で電圧を印加しておき、点火後にハンダ線が短絡する時間差とワイヤ間の距離から線燃焼速度を算出する方法である。

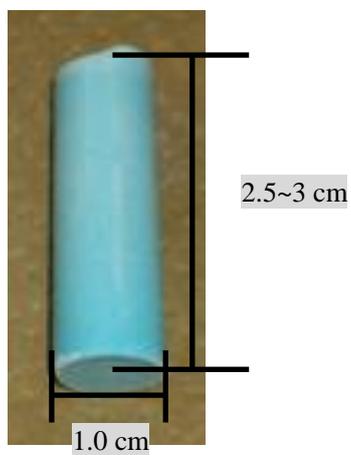


Fig.2-4 Appearance of the prepared gas generator

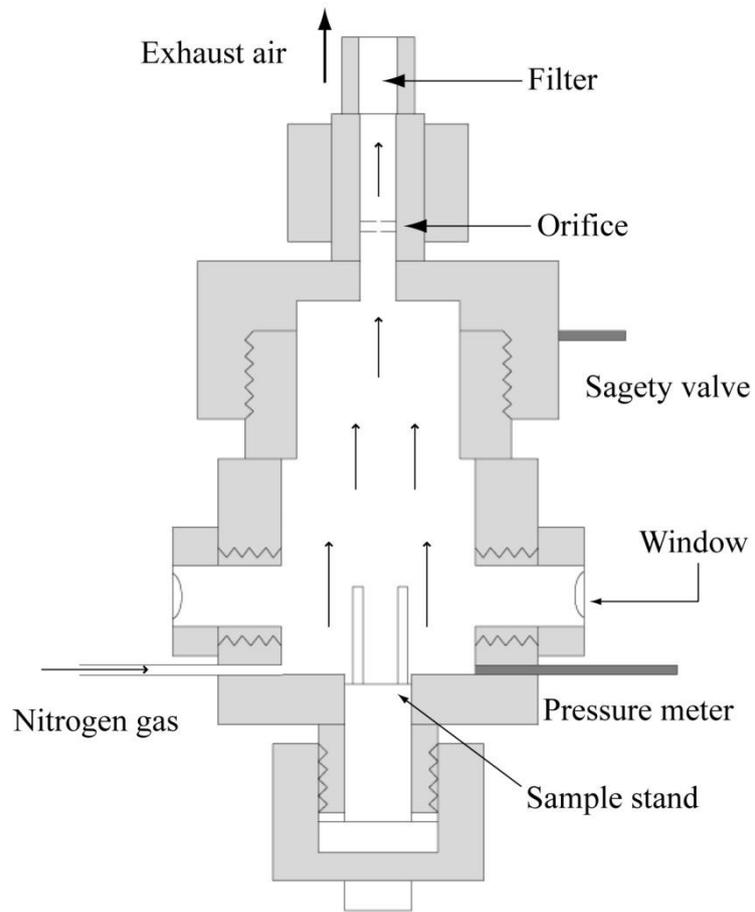


Fig.2-5 Diagram of chimney-type strand burner

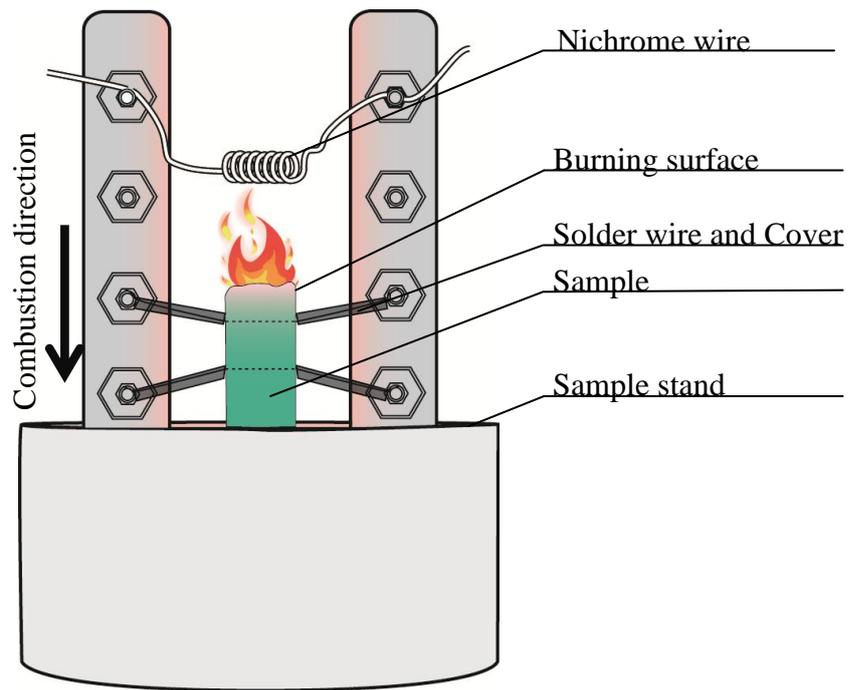


Fig.2-6 Diagram of sample stage in the chimney-type strand burner

2.5 結果および考察

2.5.1 収率および含水率

スプレードライ後に回収された粒子の収率および含水率の測定結果を **Table 2-2** に示す。スプレードライヤ下部 (**Fig.2-3**)から回収した粒子の収率は40~60%であった。本研究で用いたスプレードライヤでは、サイクロン側からも粒子が回収できるが、この粒子を含めた場合の収率は、50~80%であった。また、含水率はすべて1%未満であり、十分に乾燥した粒子を調製できたことが分かった。

Table 2-2 Yield and moisture content of the prepared spray dried particles

Sample (Weight ratio)	Yield [wt.%]	Total yield [wt.%]	Moisture content [wt.%]
AN/PN (9:1)	55.9	81.3	0.42
AN/PN/PVA (9:1:0.3)	61.6	62.0	0.73
AN/PN/PVA (9:1:1)	50.1	81.3	0.66
AN/PN/CMCNa (9:1:0.3)	54.2	73.8	0.36
AN/PN/CMCNa (9:1:1)	47.6	58.5	0.84
AN/PN/CMCA (9:1:0.3)	48.0	68.6	0.37
AN/PN/CMCA (9:1:1)	43.4	52.4	0.50
AN/PN/Latex (9:1:0.3)	53.5	81.3	0.31
AN/PN/Latex (9:1:1)	53.3	no data	0.37

2.5.2 目視観察

スプレードライ処理直後は、ポリマーの有無に関わらずさらさらとした白色の粒子が造粒された。しかしながら Fig.2-7 に示すように、スプレードライ後 7 日間程度放置すると、ポリマーを含まない AN/PN 粒子は AN の吸湿等の影響により凝集することが分かった。一方、ポリマーを含む AN/PN/Polymer 粒子は何れも凝集せず粉状を保つことが確認された。スプレードライにより、AN と吸湿性の低いポリマーとが比較的均一に混合され、粒子表面の吸湿および潮解が抑制されることにより、凝集しなかったと考えられる。吸湿および潮解の詳しい状態については 3 章にて考察する。



Fig.2-7 Appearance of spray dried particles

Left: AN/PN, Right: AN/PN/Polymer (AN/PN:CMCA=9:1:0.3)

2.5.3 SEM による表面観察および粒子径の算出

AN/PN 粒子および AN/PN/Polymer 粒子の表面状態を SEM (JEOL DATUM Ltd.社製、加速電圧 10k~15kV)により観察した。それぞれの画像を、比較試料 (試薬 AN)の画像と共に Fig.2-8 に示した。Fig.2-8a および Fig.2-8b から、試薬 AN および AN/PN 粒子では、小さな粒子が凝集している様子が観察できる一方、Fig.2-8c~f に示した AN/PN/Polymer 粒子では、ほとんど凝集は観察されなかった。また、Fig.2-9 に示すように AN/PN/Polymer 粒子の粒子表面は、AN/PN 粒子と比較して滑らかであり、真球に近い形状をしていた。このことから、ポリマー添加により AN の吸湿、凝集が抑えられていることを SEM 観察からも確認できた。

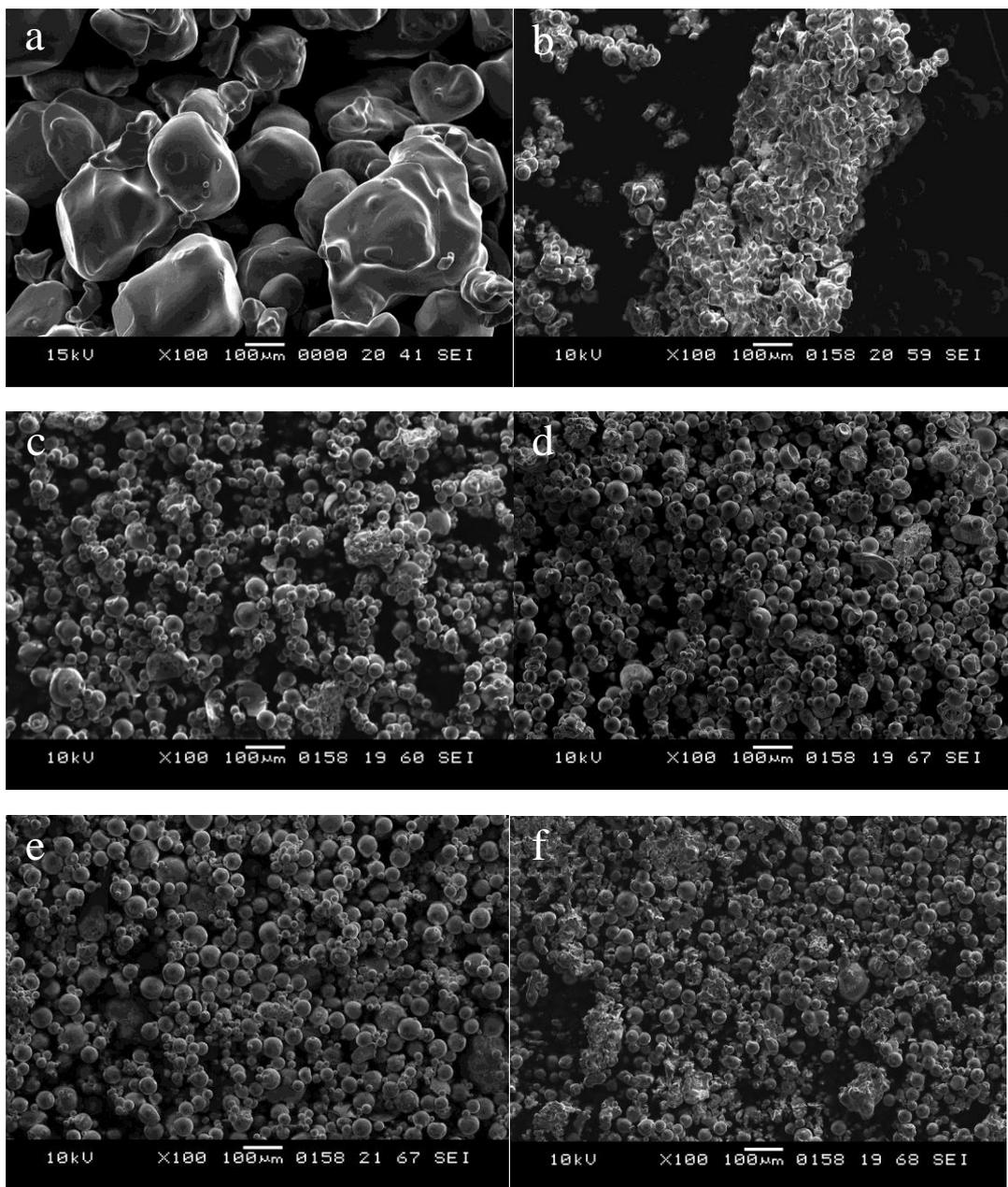


Fig.2-8 SEM images of AN/PN and AN/PN/Polymer (x100)

a: AN (commercial product), b: AN/PN,
 c: AN/PN/PVA (9:1:0.3), d: AN/PN/CMCNa (9:1:0.3),
 e: AN/PN/CMCA (9:1:0.3), f: AN/PN/Latex (9:1:0.3)

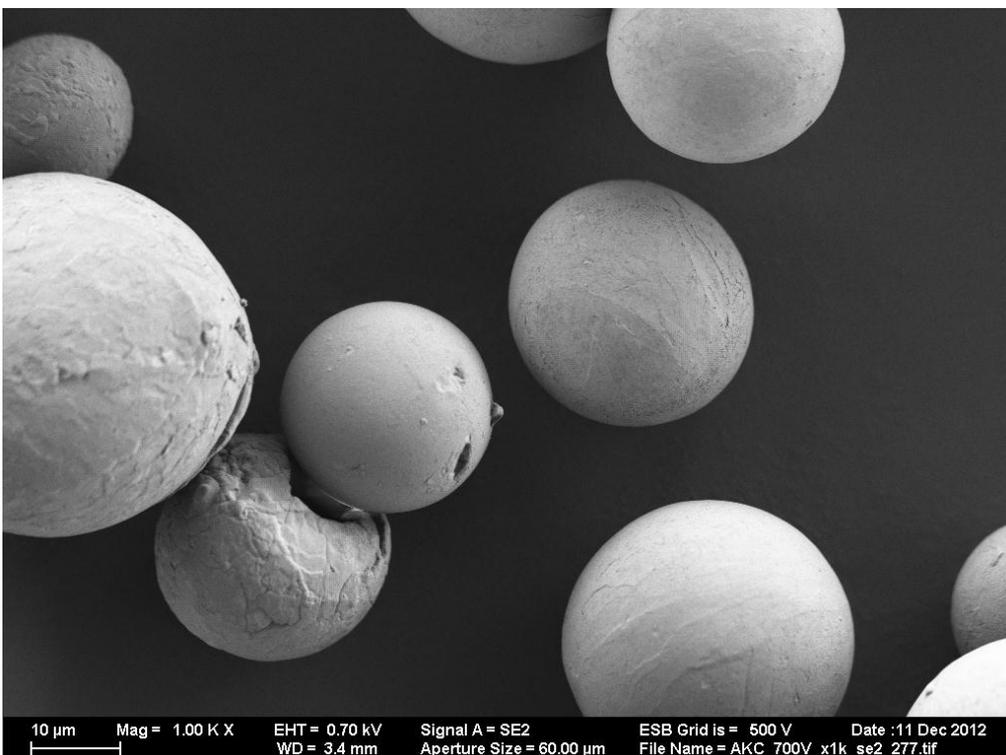
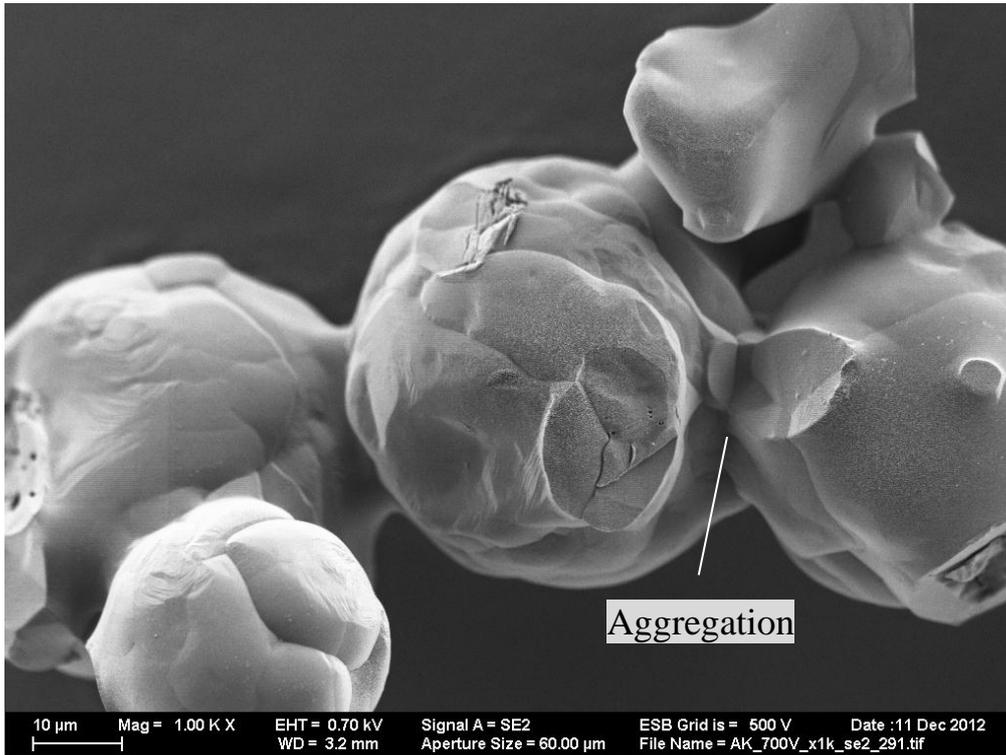


Fig.2-9 Particle surface observed by the low acceleration voltage SEM (x1000)

Upper side: AN/PN (x1000), Lower side AN/PN/CMCA (x1000)

Fig. 2-8より更に高倍率にして、AN/PN/Polymer粒子の表面状態を添加したポリマー毎に比較した。Fig.2-10a および 2-10b に示すように AN/PN/CMCNa 粒子および AN/PN/PVA 粒子では、極一部の粒子の表面に破れがあり、また内部が中空である粒子や、内部にさらに細かな粒子が充填されている粒子が存在することが分かった。一方、Fig.2-10c および 2-10d に示すように、AN/PN/CMCA 粒子や AN/PN/Latex 粒子では、割れている粒子の断面から内部に空隙等は見られない。ポリマーの物性の違いにより乾燥速度が異なり、その結果として粒子形状に違いが見られたと予想した。

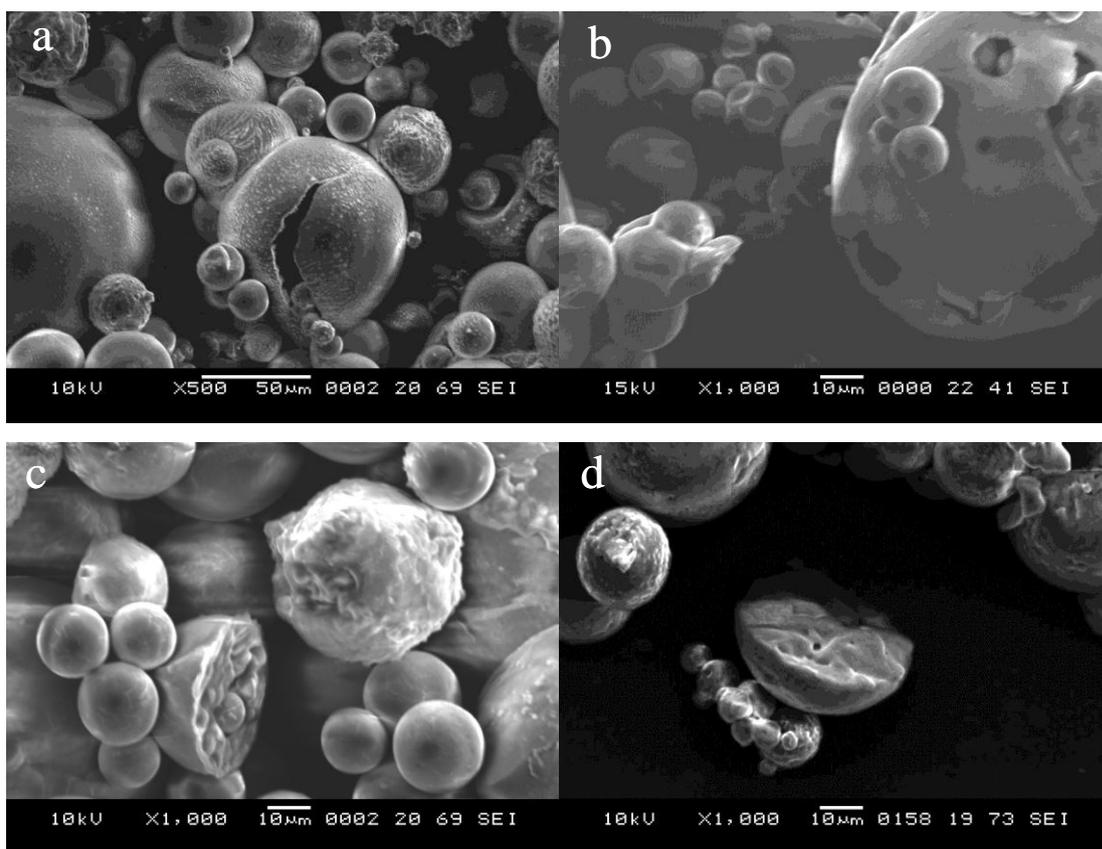


Fig.2-10 Comparison of surface conditions for each polymer type

a:AN/PN/CMCNa (9:1:0.3), b: AN/PN/PVA (9:1:0.3),

c: AN/PN/CMCA (9:1:0.3), d: AN/PN/Latex (9:1:0.3)

測定した SEM 画像を元に、任意の 500 個の粒子の粒子径を算出した。Fig.2-11、2-12 に AN/PN 粒子および AN/PN/Polymer 粒子それぞれの粒子の分布を示し、Table2-3 に各粒子のメジアン径とモード径をまとめた。これらの結果より、AN/PN 粒子および AN/PN/Polymer 粒子は、概ね粒径 20~40 μm であることが分かった。また、AN/PN 粒子は、AN/PN/Polymer 粒子と比較してわずかに粒径が大きい傾向が見られた。また、AN/PN/CMCNa 粒子の粒径は、他の試料よりも小さい傾向にあるが、これはスプレードライ処理時の AN/PN/CMCNa 水溶液の粘度が高く、他の試料と同じディスク回転数 (18000rpm) では造粒できなかったため、回転数を 24000rpm に上げたことに起因すると考えられる。それ以外の粒子については、ポリマーの種類や添加量の違いによる、粒径の明確な差はみられなかった。

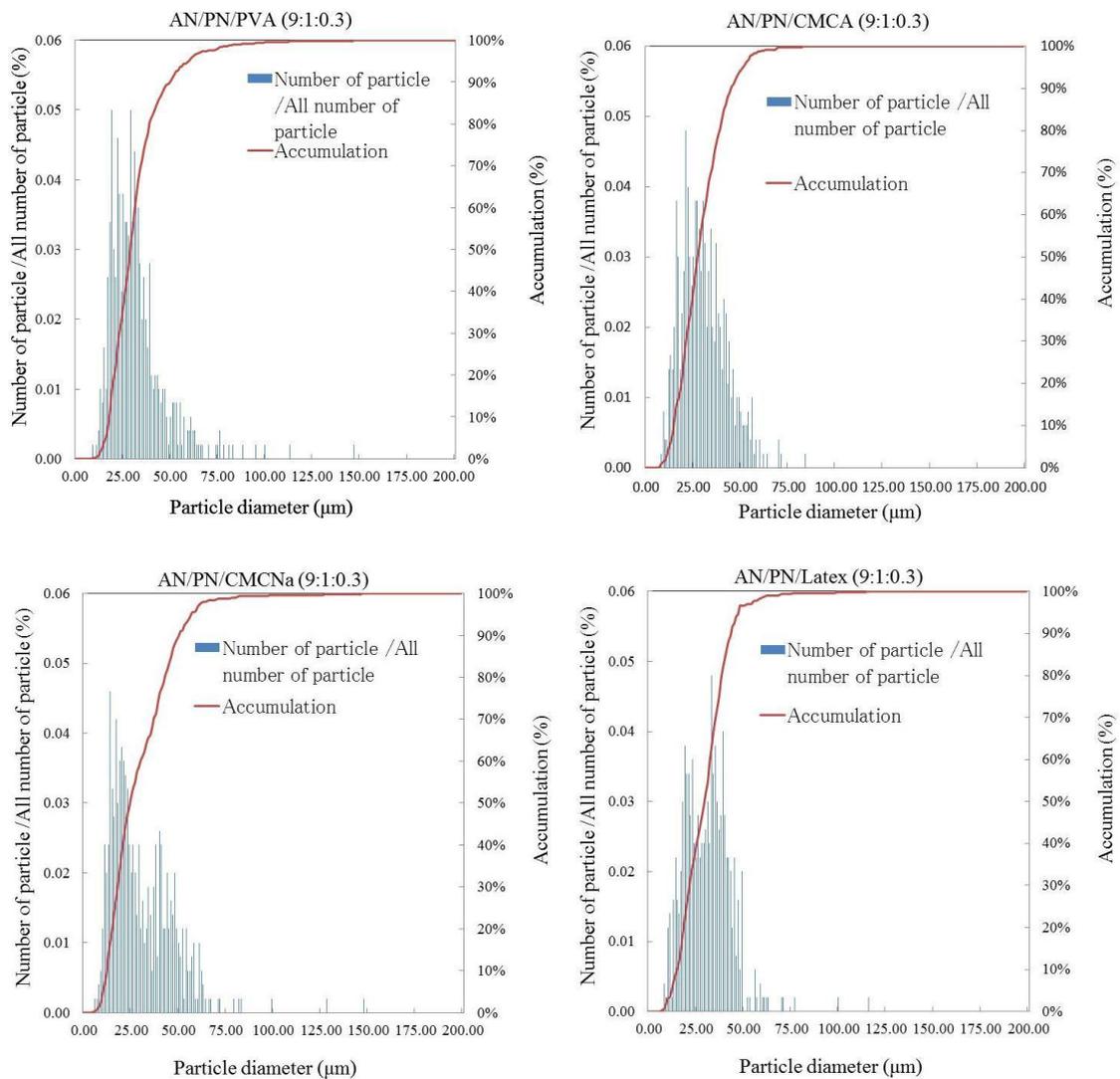


Fig. 2-11 Particle size distributions of AN/PN/Polymer (9:1:0.3)

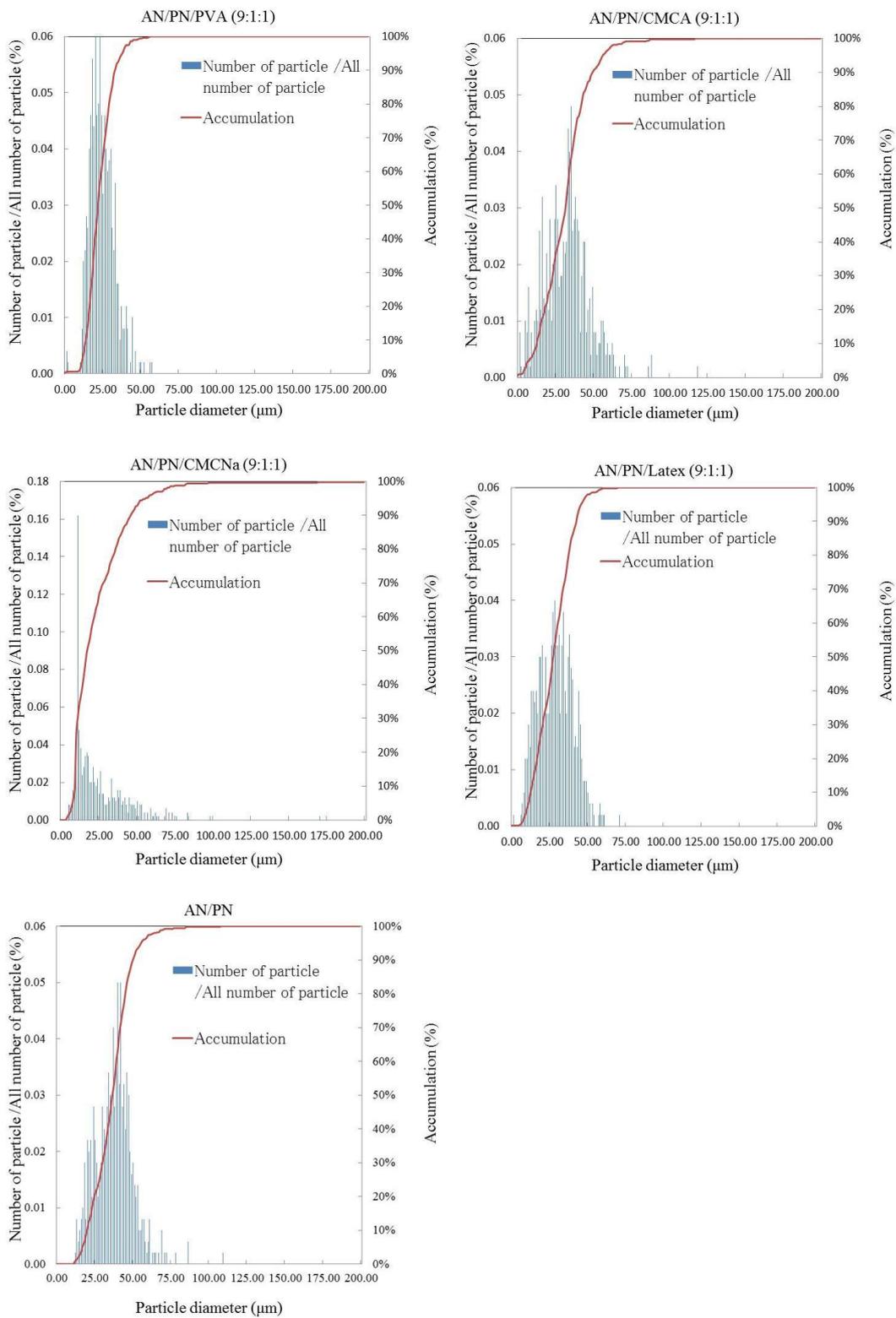


Fig. 2-12 Particle size distributions of AN/PN/Polymer (9:1:1) and AN/PN (9:1)

Table2-3 Particle diameter of spray dried particles

Sample	Median diameter [μm]	Modal diameter [μm]
AN/PN	38	40
AN/PN/PVA (9:1:0.3)	29	29
AN/PN/PVA (9:1:1)	23	20
AN/PN/CMCA (9:1:0.3)	29	21
AN/PN/CMCA (9:1:1)	33	33
AN/PN/CMCNa (9:1:0.3)	25	16
AN/PN/CMCNa (9:1:1)	19	11
AN/PN/Latex (9:1:0.3)	30	38
AN/PN/Latex (9:1:1)	29	27

2.5.4 元素組成

SEM/EDX (SEM 部分:FEI 社製、EDX 部分:EDAX 社製)を用いて粒子表面の元素分布を測定した。結果を Table2-4 に示す。表中の理論値は、組成物が均一に分散していると仮定して各組成物の分子式と組成比から推算した値である。Latex の分子式が不明であったため、Latex 単独の元素分布を EDX により分析し、その値を元に推算した。Table2-4 から、ポリマーが含まれていない AN/PN 粒子でも炭素が検出され、AN/PN/Polymer 粒子でも同様に炭素の割合が理論値よりも高いことが分かる。これは、測定時のビームが試料を一部貫通しており、各試料を台座に固定するために使用したカーボンテープ由来の炭素が検出されたものと予想される。AN/PN/Polymer 粒子の炭素量 [mol%]から、AN/PN 粒子で観察された炭素量 [mol%]を差し引くと、全ての試料で概ね理論値に近い値を示すことから、AN/PN/Polymer 粒子は AN、PN およびポリマーが均一に一体化している状態に近いと考えられる。

Table2-4 Elemental distribution of spray dried particles observed by SEM/EDX

Sample		C	N	O	Na	K
		[mol%]	[mol%]	[mol%]	[mol%]	[mol%]
AN/PN	Experimental value	8.2	39.3	49.4	0.1	2.9
	Theoretical value	0.0	38.4	60.0	0.0	1.6
AN/PN/PVA (9:1:0.3)	Experimental value	11.8	38.3	47.4	0.1	2.3
	Theoretical value	2.2	37.1	59.1	0.0	1.6
AN/PN/CMCA (9:1:0.3)	Experimental value	11.7	34.0	47.6	0.1	6.5
	Theoretical value	1.6	37.4	59.5	0.0	1.6
AN/PN/CMCNa (9:1:0.3)	Experimental value	8.5	42.1	47.0	0.3	2.1
	Theoretical value	1.6	37.2	59.5	0.2	1.6
AN/PN/Latex (9:1:0.3)	Experimental value	9.1	42.1	46.8	0.1	1.9
	Estimated value	3.2	37.3	58.0	0.0	1.6

2.5.5 燃焼試験

AN/PN 粒子および AN/PN/Polymer 粒子それぞれに GN および BCN を混合してガス発生剤を調製し、燃焼試験を実施した。燃焼試験結果から、調製した全てのガス発生剤は、雰囲気圧力 1~9 MPa の加圧下で、燃焼が継続した。また、Vieille の式 (2-1 式) に従い、得られた燃焼速度と、雰囲気圧力の関係をプロットし、Fig.2-13 に示した。

$$r = \alpha P^n \quad (2-1)$$

r : burning rate、 P : ambient pressure、 n : pressure index、 α : constant

AN/PN 系と AN/PN/Polymer 系ガス発生剤の線燃焼速度を比較すると、ポリマーの種類に依らず AN/PN/Polymer 粒子を含む試料は線燃焼速度が高くなった。Table2-3 より AN/PN/Polymer 粒子は AN/PN 粒子よりも粒径が小さいことから、AN/PN/Polymer 粒子と GN および BCN との接触面積が増加し線燃焼速度が増加したことが要因の一つと推察した。また、AN/PN/Polymer 粒子の場合、AN とポリマーが均一に混合していることから、それぞれの反応熱が、線燃焼速度に影響を与えている可能性もある。

Fig.2-19 のグラフの傾きから圧力指数 (n) を算出し、Table2-5 にまとめた。AN/PN 系は 2 MPa 付近に変曲点を有したため、 $P=2$ MPa~9 MPa の n も算出した。何れの試料でも圧力指数は、 $n=0.8\sim 1.0$ 前後であり、ポリマー添加により線燃焼速度は向上するが、圧力指数はほとんど変化しないことが分かった。

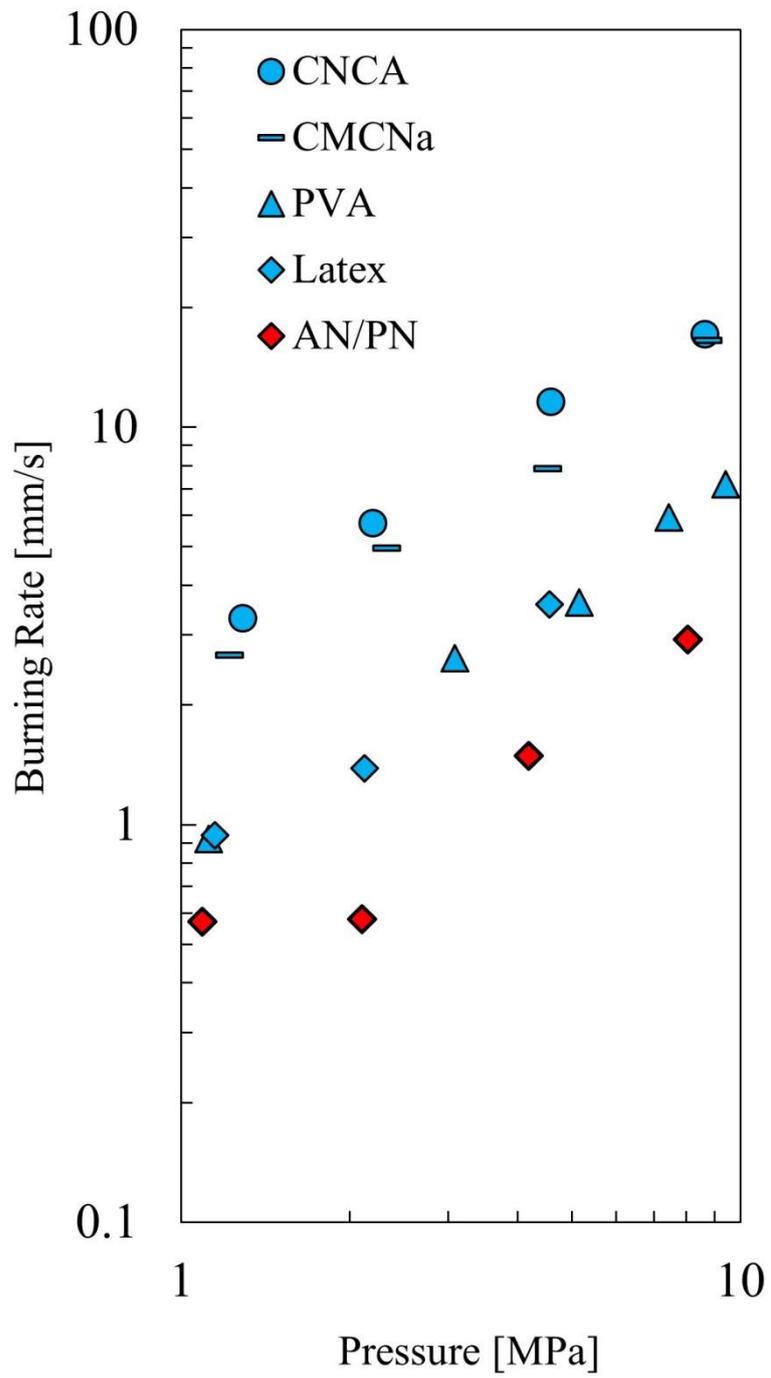


Fig.2-13 Burning rate of gas generator containing AN/PN or AN/PN/Polymer

Table2-5 Pressure index (n) and constant (a) of gas generator containing AN/PN or AN/PN/Polymer

Sample	n [-]	a [-]
AN/PN	0.88 (1-9 MPa)	0.42
AN/PN	1.20 (2-9MPa)	0.24
PVA	0.96	0.83
CMCA	0.88	2.79
CMCNa	0.90	2.22
Latex	1.03	0.66

2.6 まとめ

本章ではスプレードライ法により、AN、PN およびポリマー (PVA、CMCA、CMCNa、Latex)が一体化した粒子を調製した。調製した粒子の含水率、収率、表面状態、および可燃剤と混合した際の燃焼性を評価した結果、以下の知見が得られた。

- (1) AN/PN 粒子および AN/PN/Polymer 粒子の粒径は 20~40 μm であり、試料の含水率は全て 1 wt.%未満であった。AN/PN/Polymer 粒子は、AN/PN 粒子と比較して凝集が抑制され、ポリマー添加のメリットを示すことができた。
- (2) AN/PN/PVA 粒子および AN/PN/CMCNa 粒子は一部の粒子表面に破れなどが観察され、内部が中空の粒子が観察された。一方、AN/PN/CMCA 粒子および AN/PN/Latex 粒子には破れなどは観察されず、密な断面を有していた。
- (3) SEM/EDX 分析の結果より、調製した AN/PN/Polymer 粒子は組成物が 1 粒子中に均一に分散していることが示唆された。
- (4) 燃焼試験では、AN/PN 粒子および AN/PN/Polymer 粒子を使用したガス発生剤は、燃焼中断すること等がなく継続して燃焼することが確認された。また、ポリマー添加により線燃焼速度が向上するなどの挙動が見られ、ガス発生剤組成物として利用できる可能性が示唆された。

参考文献

- [1] K. R. May, The Measurement of Airborne Droplets by the Magnesium Oxide Method, *Journal of Scientific Instruments*, Vol.27, No.5, 1950, pp. 128-130.
- [2] Yusuke Wada and Mitsuru Arai, A study on ammonium nitrate-metal nitrate double salts as oxidizers for gas generating agent, *Science and Technology of Energetic Materials*, Vol.71, No.2, 2010, pp.39-43.
- [3] Yusuke Wada, Keiichi Hori and Mitsuru Arai, Combustion mechanism of mixtures of guanidine nitrate, ammonium nitrate, and basic copper nitrate, *Science and Technology of Energetic Materials*, Vol.71, No.4, 2010, pp.83-87.

第3章 ポリマー含有相安定化硝酸アンモニウムの吸湿および潮解特性

3.1 はじめに

硝酸アンモニウム (Ammonium nitrate, AN)は高い吸湿性を有し 65 %rh 以上の雰囲気下で潮解し液滴となる。湿潤した物質が自動車エアバッグ用ガス発生剤としてそのままインフレーターに格納された場合、あるいは不具合によりインフレーター内に湿潤空気が流入した場合等においては、ガス発生剤ペレットの強度が低下して、ひび割れや粉状化する可能性がある。また、粉状化したガス発生剤に着火すると、最悪の場合、想定を越えた爆発的な燃焼を引き起こす可能性があり、AN をガス発生剤としての利用する場合、吸湿性および潮解性は解決すべき課題の一つに挙げられる。

第2章の研究では、低吸湿性、低潮解性かつ相転移が起こりにくい AN 粒子を調製することを目的として、スプレードライ法により AN、相安定化剤 (硝酸カリウム、Potassium nitrate, PN)およびポリマーが一体化した粒子 (AN/PN/Polymer 粒子)を調製した。目視観察や走査型電子顕微鏡 (Scanning electron microscopy, SEM)を用いた表面観察の結果、ポリマー添加の効果により、吸湿および潮解によって起こる粒子間の凝集が抑制され、吸湿性および潮解性が改善している可能性が示唆された。

本研究では、吸湿性および潮解性をより詳細に評価することを目的とし、調製した AN/PN/Polymer 粒子を一定湿度条件下に貯蔵し、貯蔵前後における重量変化、外観変化および粒子形状の変化について検討した。

3.2 実験試料

第2章で調製した AN/PN 粒子および AN/PN/Polymer 粒子 (Table 2-1)を使用した。同試料を 90°C の恒温槽内にて一昼夜 18 時間程度放置し、十分に乾燥させた後、以降の実験に用いた。

Table 2-1 Compositions of experimental samples (Reshown)

Sample (weight ratios)	AN (weight ratios)	PN (weight ratios)	Polymer (weight ratios)
AN/PN	9	1	0
AN/PN/PVA (9:1:0.3)	9	1	0.3
AN/PN/CMCA (9:1:0.3)	9	1	0.3
AN/PN/CMCNa (9:1:0.3)	9	1	0.3
AN/PN/Latex (9:1:0.3)	9	1	0.3
AN/PN/PVA (9:1:1)	9	1	1
AN/PN/CMCA (9:1:1)	9	1	1
AN/PN/CMCNa (9:1:1)	9	1	1
AN/PN/Latex (9:1:1)	9	1	1

3.3 実験手順

3.3.1 湿潤雰囲気下における重量変化

試料の前処理として、Table2-1 に示した AN/PN 粒子および AN/PN/Polymer 粒子を恒量になるまで室温にて減圧乾燥した。乾燥した粒子 200 mg を容量 2.0 ml のガラス製容器に導入した後、Fig.3-1 に示すようにデシケータ内に並べた。塩飽和水溶液の存在する密閉された空間では、一定の相対湿度を取ることが知られている。本研究では、JISB7920 に基づいて、炭酸カリウム (和光純薬 (株)製、試薬特級)飽和水溶液および塩化ナトリウム (和光純薬 (株)製、試薬特級) 飽和水溶液をそれぞれデシケータの底部に配置し、蓋をして湿度 40 %rh および 70 %rh に調整した。一定時間毎にガラス容器を取り出し、電子天秤 (エー・アンド・デイ (株)製、GH-252) で重量変化を測定した。

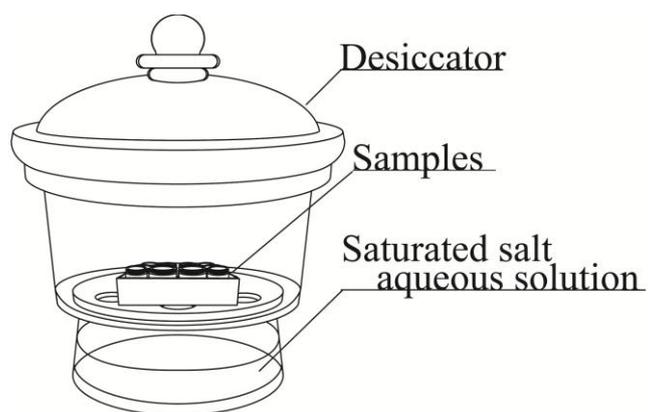


Fig.3-1 Conceptual figure of moisture absorption experiment

3.3.2 湿潤雰囲気下における粒子形状変化

AN/PN 粒子および AN/PN/Polymer 粒子が潮解する過程を、環境制御型電子顕微鏡 (Environmental scanning electron microscopy, ESEM, FEI 社製、Quanta FEG-200F、Fig.3-2)を用いて観察した。この装置は、サンプルスタンドに冷却水を流通させることにより、 $-20\sim 20^{\circ}\text{C}$ 程度の範囲で温度調節が可能である。また、通常の SEM では、ガス存在下では試料から発生した二次電子が散乱し撮影を行うことができないが、ESEM では、特殊な二次電子検出器により、低真空状態 (ガス存在下)での測定ができ、温度および圧力を調節することにより任意の湿度下での SEM 観察が可能である。

本研究では、装置内の雰囲気圧力を 400 Pa、装置内温度を -3.3°C に調整し、湿度 84%rh の条件下で行った。サンプルスタンドを冷却後、温度が安定した時間を時間 0 分とし任意の時間毎に撮影した。

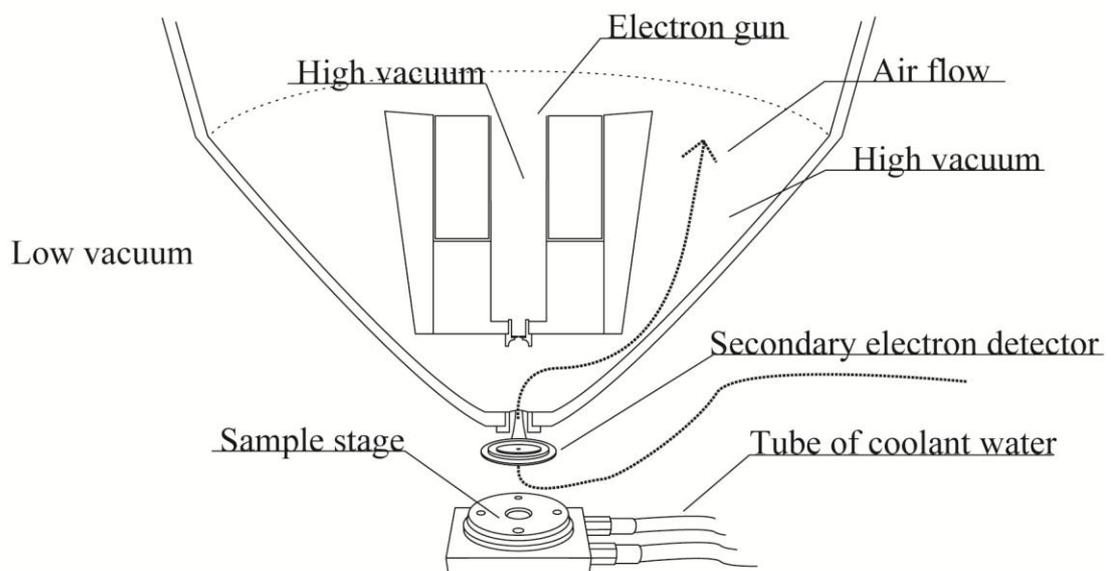


Fig.3-2 Conceptual figure of ESEM

3.4 結果および考察

3.4.1 湿潤雰囲気下における重量変化

AN/PN 粒子および AN/PN/Polymer 粒子の吸湿量を 3.3.1 の方法により測定した。湿度 40 %rh における重量の経時変化を Fig.3-3 に示す。この図より、湿度 40%rh の条件下では、実験開始 2 時間までの間に重量増加が見られ、それ以降の重量変化は小さかった。AN/PN/Polymer 粒子は、種類に依らず AN/PN 粒子より重量変化が小さく、ポリマーの添加によって AN の吸湿性が低下したことが示唆される。

Fig.3-4 および 3-5 は、Fig.3-3 の実験開始 8 時間後における重量増加率を試料毎にまとめたものである。これらの図から、測定した AN/PN 粒子および AN/PN/Polymer 粒子のうち AN/PN/Latex 粒子の重量変化が最も小さく、ポリマーを含まない AN/PN 粒子の 1/10 程度であることが分かる。今回使用したポリマーのうち、PVA、CMCA および CMCNa は水溶性であるのに対し、Latex は不溶性（エマルジョンタイプの樹脂）であるため、より吸湿性が低くなったと推察した。一方、AN/PN/PVA 粒子は、その他の AN/PN/Polymer 粒子と比較すると重量変化が大きい傾向にある。前記した SEM 像 (Fig.2-10)では、AN/PN/PVA 粒子の一部粒子表面には孔があり、また、粒子内部に更に小さい粒子が存在していることが確認されている。このため、AN/PN/PVA 粒子は、その他の AN/PN/Polymer 粒子よりも表面積が大きいことが予想され、このことが原因で吸湿量が大きくなった可能性がある。

ポリマーの添加量が多い AN/PN/Polymer 粒子 (9:1:1)についても AN/PN/Polymer 粒子 (9:1:0.3)と概ね同じ傾向であったが、ポリマー添加量が少ない AN/PN/Polymer 粒子 (9:1:0.3)の方が総じて重量変化が小さく、吸湿性はポリマー添加量によっても変化する可能性が示唆された。

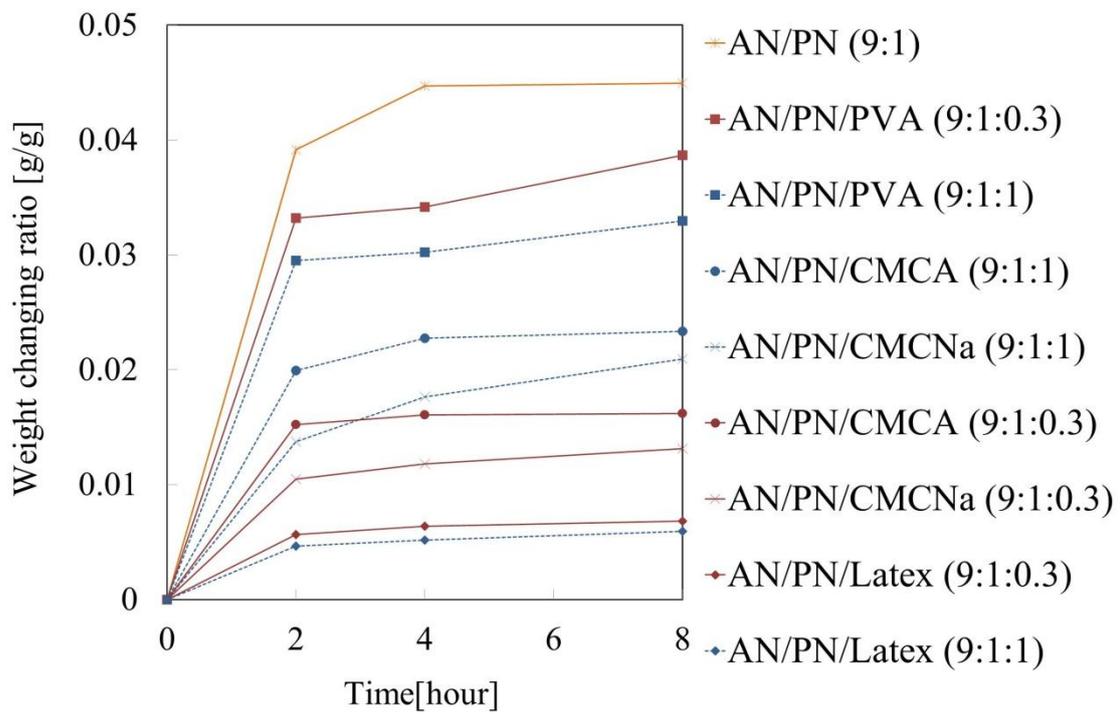


Fig.3-3 Time change of samples weight under 40%rh humid condition

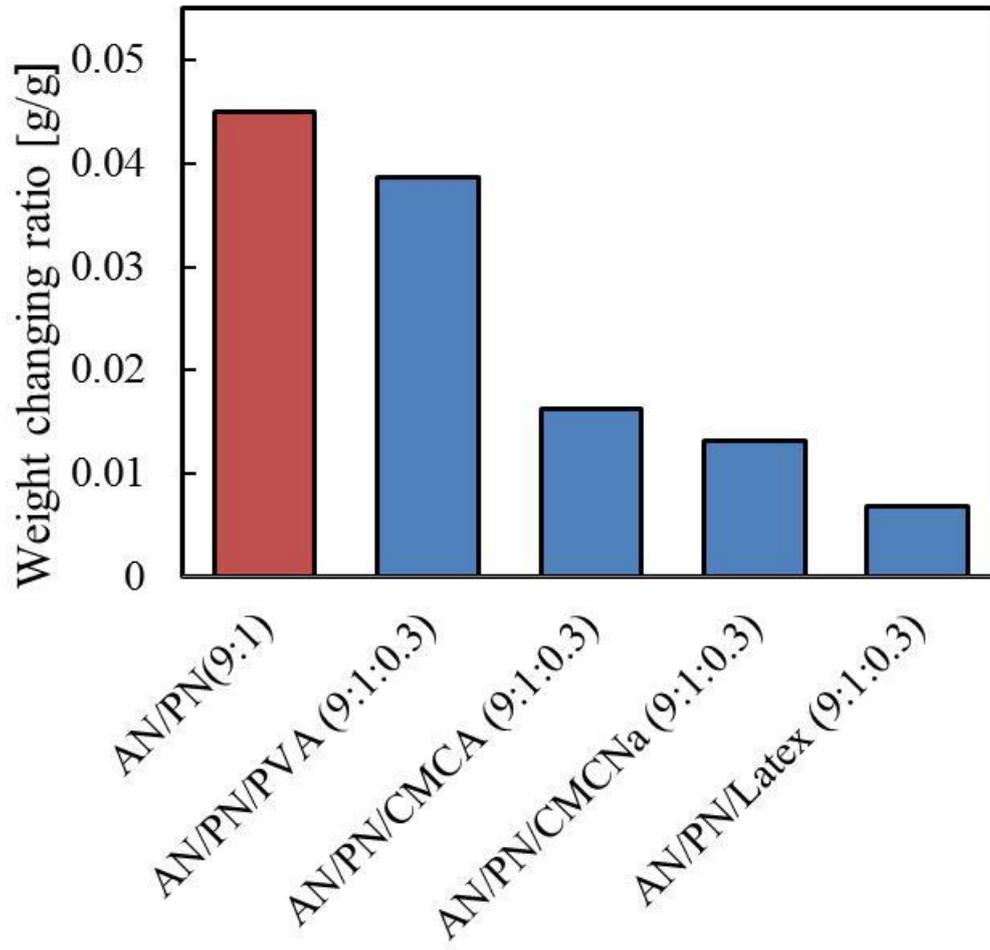


Fig.3-4 Moisture absorption amount after 8 hours (40%rh, AN/PN/Polymer (9:1:0.3))

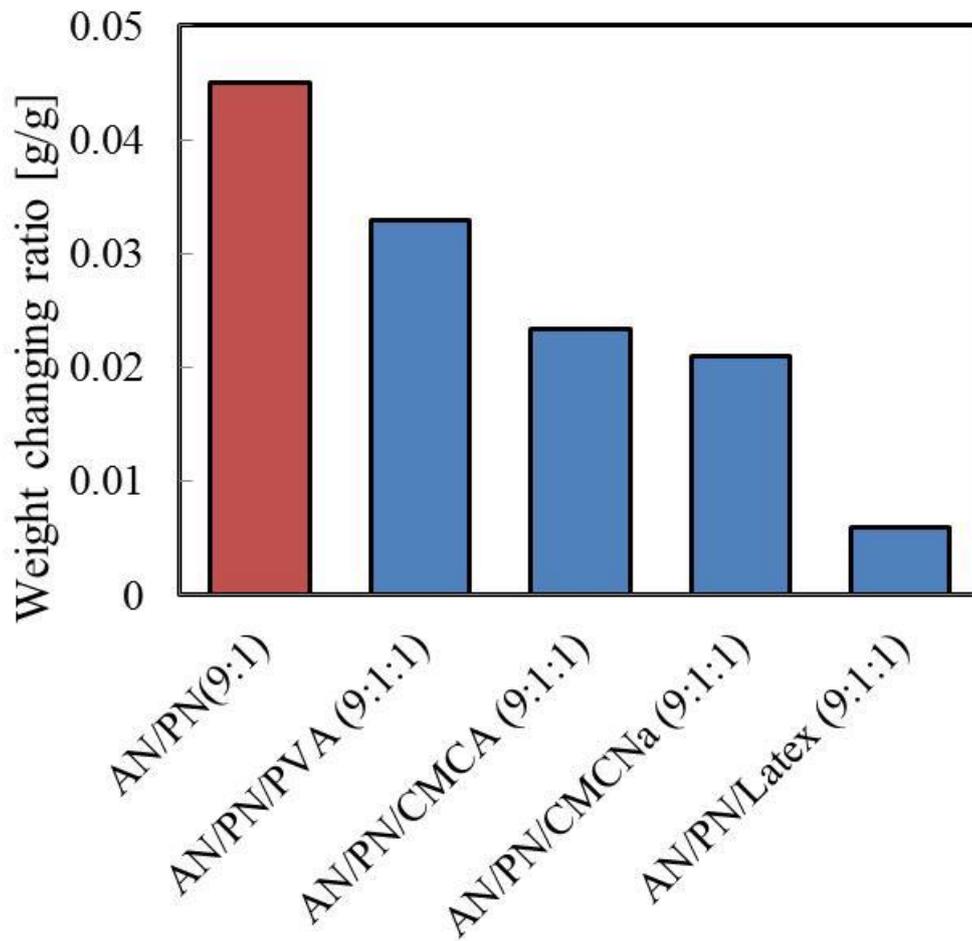


Fig.3-5 Moisture absorption amount after 8 hours (40%rh, AN/PN/Polymer (9:1:1))

次に、湿度 70 %rh における重量変化の経時変化を測定した。Fig.3-6 に示すように、湿度 70 %rh の場合、全ての試料において吸湿量が増加し続け、平衡に達することがなかった。試料毎に吸湿量を比較すると、湿度 40 %rh 下と同様に、AN/PN/Latex 粒子の重量変化が小さい傾向が見られ、吸湿と乾燥を繰り返すことに依る、ガス発生剤ペレットの破損を防ぐことができると期待される。一方で、AN/PN/CMCNa 粒子 (9:1:0.3)、AN/PN/CMCNa 粒子 (9:1:1) および AN/PN/CMCA 粒子 (9:1:1) の場合には、AN/PN 粒子よりも吸湿量が多い傾向があった。高湿度下では、ポリマー自身の吸湿の寄与も大きくなる可能性がある。

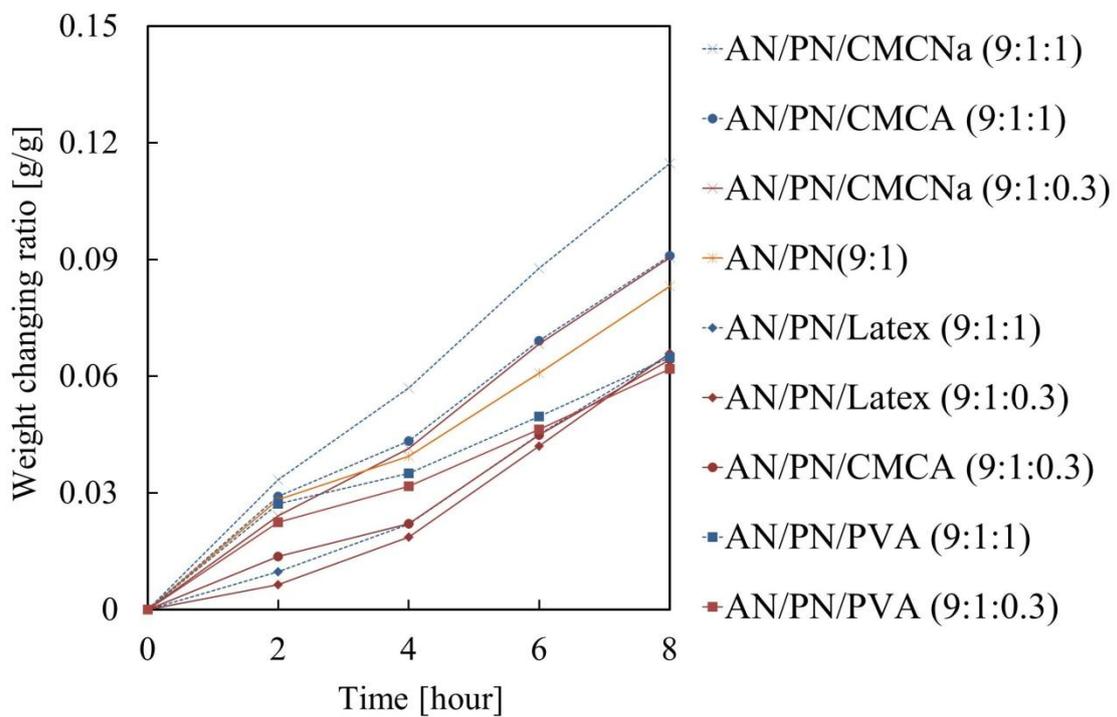


Fig.3-6 Time change of samples weight under 70%rh humid condition

3.4.2 湿潤雰囲気下における粒子形状変化

3.4.1 における実験では、AN/PN 粒子および AN/PN/Polymer 粒子の重量変化から吸湿性を評価した。一方、本章の冒頭で述べたように、不着火や異常燃焼の観点から、ガス発生剤には湿潤雰囲気下においても形状が変化しない性能が求められる。このため ESEM を用いて、84 %rh の湿度下における粒子外観の変化を観察した。

実験により得られた SEM 像を Fig.3-7 に示した。AN/PN 粒子では、実験開始直後に潮解し、5 分後には完全に液滴となった。一方、AN/PN/Polymer 粒子では、粒子形状を保ち、ポリマー添加による優位性が示されたと考えられる。AN/PN/CMCA 粒子 (9:1:0.3) の粒子外観を長時間 (120 分) 撮影した結果を Fig.3-8 に示す。図に示すように実験開始 60 分までは、粒子外観はほとんど変化しなかった。60 分以降は一部試料が潮解したが、測定時間内では、AN/PN 粒子のように液滴にはならなかった。

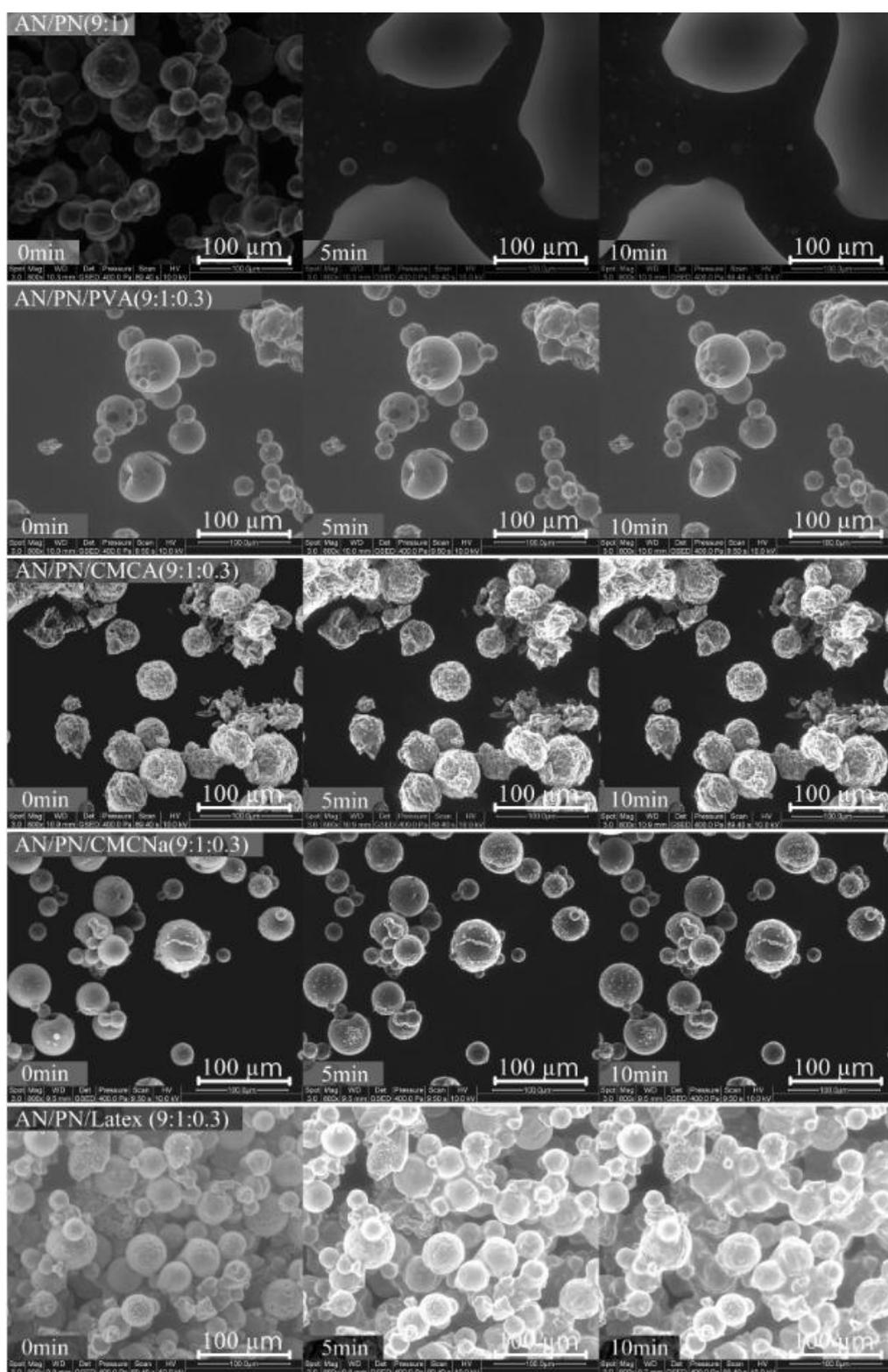


Fig.3-7 Time change of particle shapes under 84%rh humid condition

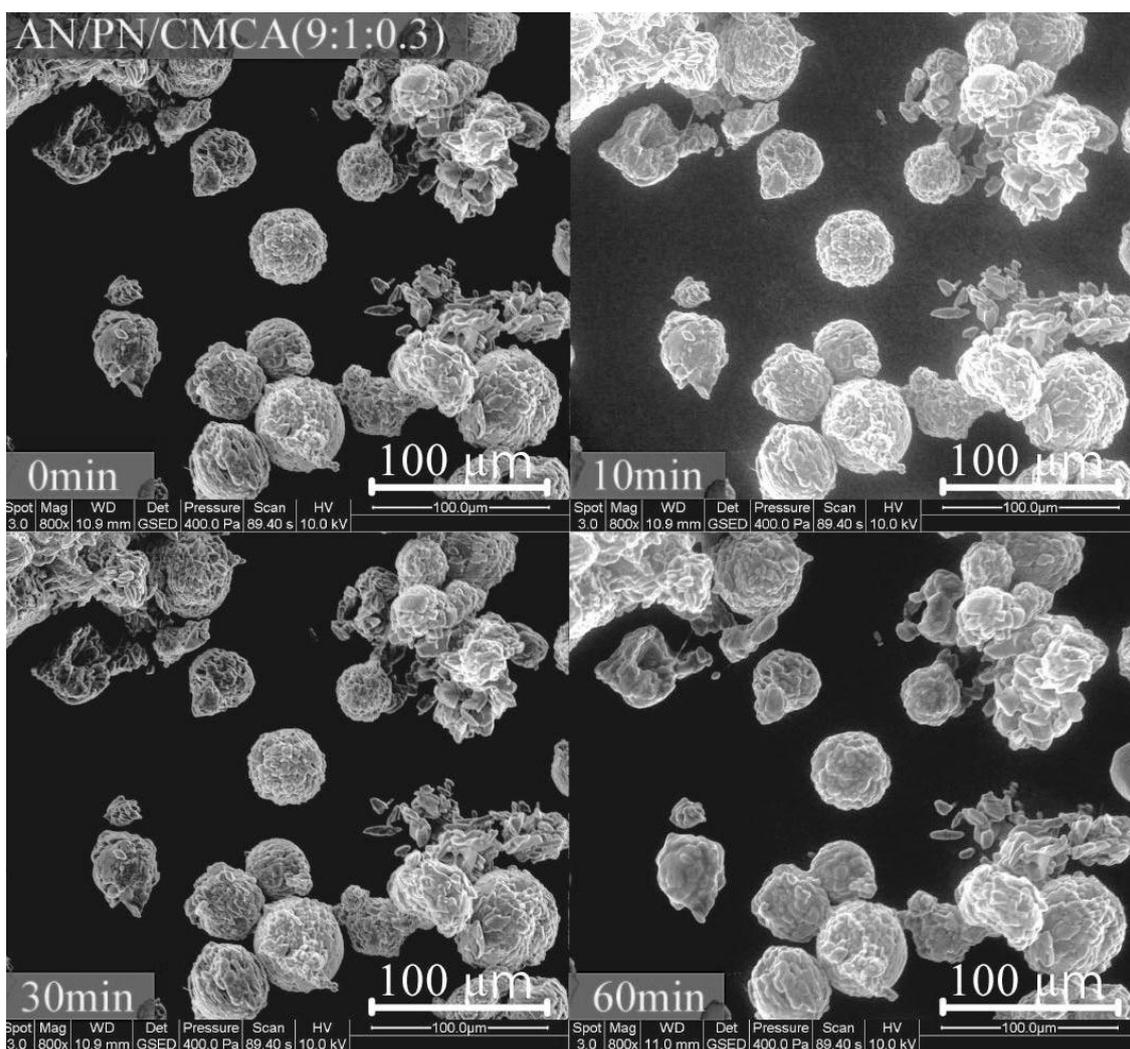


Fig.3-9 Time change of particle shapes under 84 %rh humid condition (AN/PN/CMCA (9:1:0.3))

3.4.3 種々の Latex を用いた AN/PN/Latex 粒子の吸湿性および潮解性

3.4.1および3.4.2の実験結果を併せて考えると、本研究で用いたAN/PN/Polymer粒子の中ではAN/PN/Latex粒子の吸湿性が低いと判断した。前頁までの検討において使用したLatexは、旭化成ケミカルズ (株)社製のスチレン-ブタジエン系Latexであるが、Latexは、製造しているメーカーにより様々な組成や性質のものがある。本項では数種類のLatexを用いてAN/PN/Latex粒子を新たに調製し、その吸湿性および潮解性について比較検討した。

本研究で新たに選定したLatexをTable3-1に示す。前項までの検討において使用した旭化成ケミカルズ社製のスチレン-ブタジエン系 Latex (SB-1)に加え、ガラス転移点が異なる2種のスチレン-ブタジエン系 Latex (SB-2 および SB-3)を選定した。ガラス転移点はスチレン/ブタジエン比に対応するものであり、ガラス転移点が高いものほどスチレン比が高い Latex である。ポリスチレン Latex (PS)は、スチレンのみからなる Latex である。また、化学構造の異なる Latex として、3種のアクリロニトリル-ブタジエン系 Latex (NB-1、NB-2 および NB-3)も選定している。

これらの Latex のエマルジョンに、AN/PN/Latex = 9:1:0.3 の重量比になるように AN および PN を溶解させ、2.3 と同じ条件にてスプレードライを行った。なお、NB-1、NB-2、NB-3 および PS については、AN/PN/Latex エマルジョンの調製時に液中の Latex 成分が凝集を起こしたため、微量の界面活性剤 (10w/v% Polyoxyethylene (20) Sorbitan Monolaurate Solution、和光純薬 (株)製、分子生物学用)を添加した。

Table3-1 Physical properties of Latex used in the present study

	Mean particle diameter [nm]	Glass-transition point [°C]
Latex made by Asahi Kasei chemicals corporation (SB-1)	200.0	41.5
Latex made by JSR corporation (SB-2)	225.0	-9.0
Latex made by Zeon corporation (SB-3)	250.0	50
Poly styrene made by Magsphere.inc (PS)	196.0	100
Latex made by Emulsion Technology Co.,Ltd (NB-1)	250.0	-30.0
Latex made by Zeon corporation (NB-2)	110.0	-27.0
Latex made by Zeon corporation (NB-3)	40	26

種々の AN/PN/Latex 粒子の吸湿性および潮解性を評価するために、試料 200 mg をシャーレ上に置き、70 %rh に調整したデシケータ内に 20 時間貯蔵した。貯蔵後、試料の外観をデジタルカメラ (カメラ:Panasonic 社製、Lumix DMC-GH2H、レンズ:Olympus 社製 M.Zuiko Digital ED 60 mm f/2.8 macro)にて撮影した。また、同試料を減圧乾燥した後、SEM 観察 (JEOL DATUM Ltd.、JSM-6060)を行った。

Fig.3-10に貯蔵前後の試料のSEM像を、Table3-2に貯蔵前後の試料外観を示した。Table3-2では、試料の外観変化をA～Eに分類している。Aは貯蔵前後で外観の変化がなく粉状を保つ試料、Bは貯蔵後に表面が湿った状態になる試料、Cは一部潮解が見られる試料、Dは試料全体が潮解しシャーベット状に変化する試料、Eは完全に潮解し液化する試料である。

Fig.3-10およびTable3-2の結果から、スチレン-ブタジエンLatex系のAN/PN/SB-1粒子およびAN/PN/SB-3粒子の場合、貯蔵前後で粒子形状の変化がほとんどないことが分かる。また、3.4.1および3.4.2で検討したAN/PN/PVA粒子、AN/PN/CMCA粒子およびAN/PN/CMCNa粒子についても同じ貯蔵実験を実施しているが、AN/PN/SB-1およびSB-3はそれらよりも潮解を抑制する効果が高い。一方、アクリロニトリル-ブタジエンLatex系のAN/PN/NB-1粒子、AN/PN/NB-2粒子およびAN/PN/NB-3粒子は、貯蔵後には潮解しており (Table3-2)、また、減圧乾燥後には粒子同士が凝集あるいは針状の結晶が析出している (Fig.3-10)。この挙動は、ポリマーを含まないAN/PN粒子と類似しており、潮解を抑制する効果が低いと言える。AN/PN/SB-2粒子、AN/PN/PS粒子は、その中間の吸湿性を示し、添加したLatexの種類により、潮解性に違いが見られることが明らかになった。

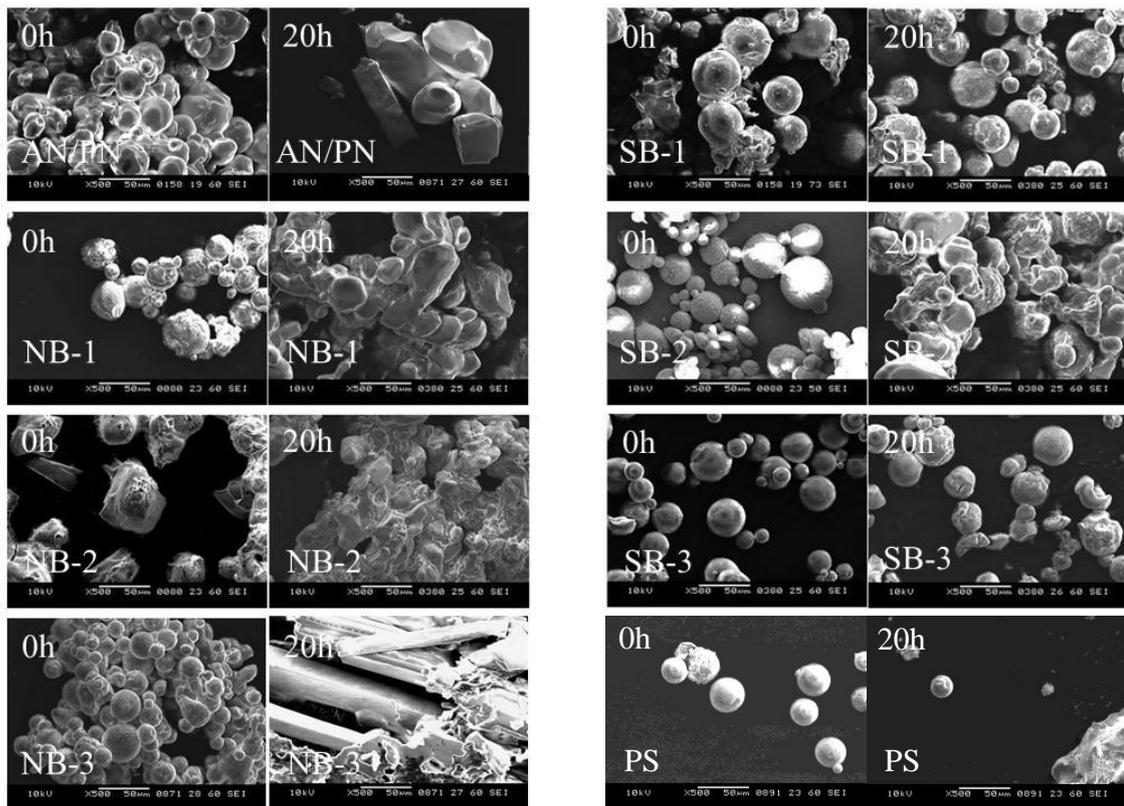
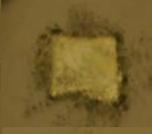
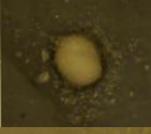
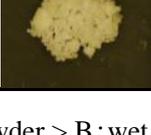


Fig.3-10 SEM image of AN/PN and AN/PN/Latex before and after storage under 70%rh humid condition

Table 3-2 Appearance of AN/PN and AN/PN/Latex
before and after storage under 70%rh humid condition

Sample	0 h	20 h	Appearance after experiment	Sample	0 h	20 h	Appearance after experiment
AN/PN			E	CMCNa			D
SB-1			A	CMCA			D
SB-2			D	PVA			D
SB-3			A				
PS			C				
NB-1			E				
NB-2			E				
NB-3			E				

(A: Powder > B: wet > C: slightly deliquesce >D: sherbet > E:liquid)

3.4.4 Latex の性質と吸湿性および潮解性との関係性

3.4.3 において、Latex の種類の違いにより AN/PN/Latex 粒子の吸湿性および潮解性に違いが見られ、特に、スチレン-ブタジエン系 Latex の AN/PN/SB-1 粒子および AN/PN/SB-3 粒子の吸湿性および潮解性が低いことがわかった。Latex の種類の違いによる差異は、Latex 自体の親疎水性に関連していると推察した。この推察を確認するため、各種 Latex エマルジョン (AN および PN は含まない) にガラス板を入れてディップコーティングし、薄膜化した Latex の接触角 (協和界面科学 (株) 社製、Drop Master、DM-301) を測定した。その結果、Table3-3 に示すように、SB-系 Latex は総じて疎水性が高く、60°以上の接触角を有することがわかった。一方、NB 系 Latex は、試料によって接触角が異なっていた。

Latexの接触角とAN/PN/Latex粒子の吸湿後の外観 (Table 3-2の評価結果) の関係をFig.3-11 に示す。この図から、両者の間には相関関係があることが分かり、AN/PN/Latex粒子の吸湿性は、Latex成分の親疎水性に依存しているものと考えられる。しかしながら、NB-1については接触角が大きい一方で、潮解性が高く相関が得られなかった。このことから、Latex成分の親疎水性以外にも試料の吸湿性に影響を与える要因があると考えた。

Table3-3Contact angle of Latex films

Sample	Contact angle (°)
SB-1	80.6
SB-2	62.1
SB-3	91.3
NB-1	88.4
NB-2	34.7
NB-3	6.7

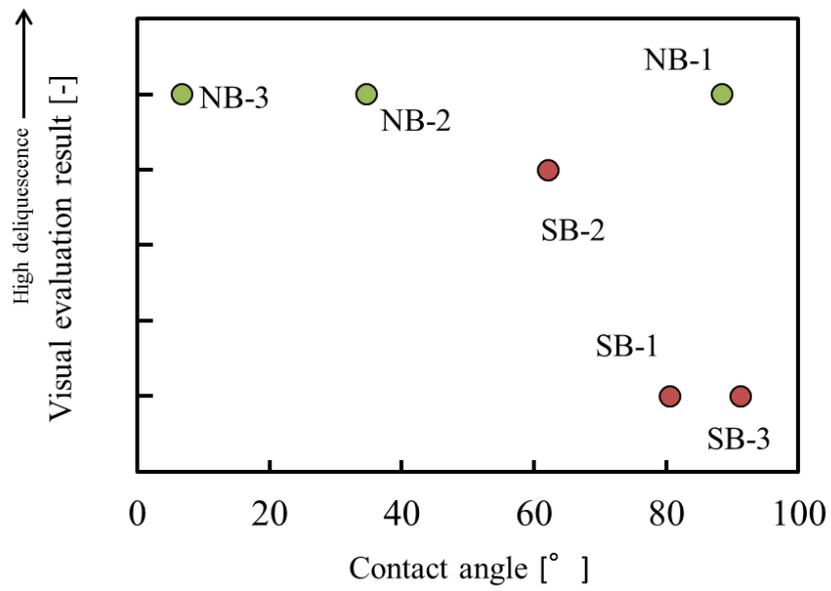


Fig. 3-11 Comparison between contact angle of Latex films and appearance of AN/PN/Latex after storage under 70 %rh humid condition

この要因として、加熱時におけるANとLatex成分との親和性が考えられる。即ち、AN/NB-1エマルジョン混合液を恒温槽に入れ90°Cに加熱すると、Latex固形分が凝集する(Fig.3-12)ため、AN/PN/NB-1粒子の場合、スプレードライ中にANとLatexが一部分離して造粒され、AN/PN粒子と同様に潮解したものと考えられる。

同様の加熱試験をその他のLatexについても実施したところ、アクリロニトリル-ブタジエンLatexは、加熱によりLatex固形成分が分離する傾向が見られた一方、スチレン-ブタジエン系Latexは、加熱後も均質なエマルジョンの状態を保つことが分かった。このことから、Fig.3-13に示したようにAN/PN/NB-1、NB-2およびNB-3を含む水溶液はスプレードライ時にAN/PN粒子とLatexが分離して造粒されることでAN/PN粒子と同程度の潮解性を示した可能性がある。反対に、AN/PN/SB-1、SB-2およびSB-3は、スプレードライ時に分離しないことから、AN/PNとLatexが均質に一体化した粒子が造粒され、潮解が抑制されたと考えられる。しかしながらSB-2は3.4.4に示すように親水性が高いため、SB-1およびSB-3よりも高い吸湿性を示した可能性がある。



Fig.3-12 Appearance of AN-Latex mixed dispersion heated at 90 °C by constant temperature oven
(a:SB-1, SB-2 and SB-3, b:NB-1, c:NB-2 and NB-3)

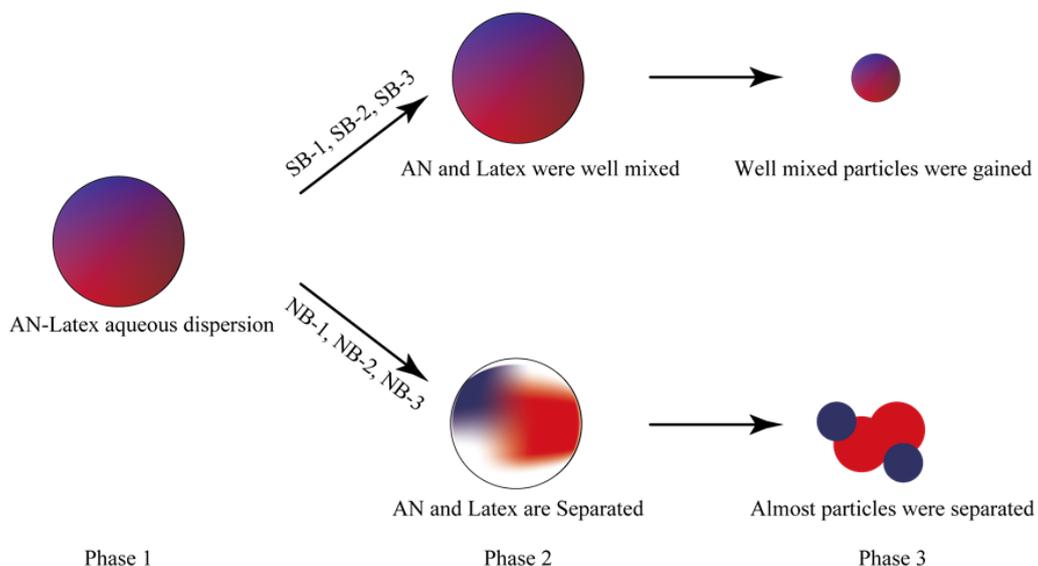


Fig.3-13 Conceptual drawing of a drying process of AN/PN/Latex

3.5 まとめ

本章では AN/PN/Polymer 粒子 (Polymer:PVA、CMCA、CMCNa および Latex)粒子の吸湿および潮解特性を調査し、ポリマーの種類が吸湿性に与える影響について検討した。

- (1) 40 %rh の雰囲気下では AN/PN/Polymer 粒子の吸湿量は AN/PN 粒子よりも低く、ポリマー添加により吸湿量が抑えられることがわかった。
- (2) 84 %rh の雰囲気下では AN/PN 粒子は貯蔵直後に潮解した。AN/PN/Polymer 粒子は、吸湿するが潮解は抑制された。
- (3) AN/PN/Polymer 粒子のうち、AN/PN/Latex 粒子の吸湿性が低いことがわかった。特に、水溶液にした際の AN との混合性がよく、さらに接触角の大きいスチレンブタジエン Latex (SB-1 および SB-3)を含む AN/PN/Latex 粒子の吸湿性が最も低くなることが分かった。

第4章 ポリマー含有相安定化硝酸アンモニウムの相安定性

4.1 はじめに

硝酸アンモニウム (Ammonium nitrate, AN)は、Table1-1 に示すように-18、30、80、125°C 付近で固相間相転移が起こり、体積が変化する[1-2]。AN を自動車エアバッグ用ガス発生剤として利用する際には、第3章にて検討した AN の吸湿性および潮解性に加え、この相転移も問題となる。

一般的にガス発生剤はペレット状に打錠成型されて使用されるため、仮に、相転移によって体積が変化すると、ペレットにひびが入り最終的には粉状化してしまう。ペレットが粉状化すると表面積が大幅に変化し、着火した際、想定を越える爆発的な燃焼が引き起こされる。また、これによりエアバッグ装置が破損し、飛散物等により搭乗者が傷害を受ける可能性がある。したがって、AN を自動車エアバッグ用ガス発生剤の用途に供する場合には、夏季の車内温度よりも高い100°C程度までの温度領域において相転移が起こらないよう相安定化する必要がある。

AN の相安定化に関する既往の研究では、硝酸カリウム (Potassium nitrate, PN)等の無機塩や酸化銅 (Cu₂O)のような金属酸化物を添加することで AN の相転移が抑制されることが報告されている[3-9]。また、最近の研究では、アンモニウムイオンに近いカチオン半径を持つ無機塩を AN と混合すると、固溶体を形成することにより、相転移が抑制されることが報告されている[10]。

前章までの検討では、スプレードライにより、AN、PN およびポリマーが一体化した粒子 (AN/PN/Polymer 粒子)の調製を試み、物性評価の結果、ポリマー添加の効果により、吸湿性および潮解性が低下することが確認された。本研究では、AN のもう一つの問題である相安定性を評価することを目的として、AN/PN/Polymer 粒子に含まれる相安定化剤 PN やポリマーが AN の相転移挙動に及ぼす影響について熱分析および X 線回折 (X-ray diffraction, XRD)を用いて検討した。

Table 1-1 Phase transition temperature and volumetric change ratio of AN (Reshown)

Phase	V	IV	III	II	I
Transformation point [°C]	-18	32.5	84.5	125	165 (melting point)
Volumetric change [cc /g]	-0.016	0.0221	0.008	0.013	

4.2 実験試料

第2章で調製した AN/PN 粒子、AN/PN/Polymer 粒子 (Table2-1)、および、比較試料として、市販の AN (和光純薬工業 (株)社製、試薬特級)および PN (和光純薬工業 (株)社製、試薬特級)を用いた。同試料を90°Cの恒温槽内にて一昼夜18時間程度放置し、十分に乾燥させた後、以降の実験に用いた。

Table 2-1 Compositions of experimental samples (Reshown)

Sample (weight ratios)	AN (weight ratios)	PN (weight ratios)	Polymer (weight ratios)
AN/PN	9	1	0
AN/PN/PVA (9:1:0.3)	9	1	0.3
AN/PN/CMCA (9:1:0.3)	9	1	0.3
AN/PN/CMCNa (9:1:0.3)	9	1	0.3
AN/PN/Latex (9:1:0.3)	9	1	0.3
AN/PN/PVA (9:1:1)	9	1	1
AN/PN/CMCA (9:1:1)	9	1	1
AN/PN/CMCNa (9:1:1)	9	1	1
AN/PN/Latex (9:1:1)	9	1	1

4.3 実験手順

Table 2-1 に示した試料の昇温加熱下における熱的挙動を、示差走査熱量計 (Differential scanning calorimetry、DSC、セイコーインスツル (株)製 DSC200)により測定し、試料の相転移挙動を観察した。昇温速度は 2 K/min、測定温度範囲は 25~150°Cとした。試料量は約 1 mg とし、DSC 測定用の試料容器は、セイコーインスツル (株)社製のステンレス製密閉型試料容器 (容量 15 μ L) を用いた。

4.4 結果および考察

4.4.1 PN による相安定化効果

AN/PN 粒子および AN/PN/Polymer 粒子および市販 AN の DSC 測定結果を Fig.4-1 および 4-2 に示す。市販 AN の場合では、30、80、125°C に IV→III、III→II および II→I 相の固相間相転移による吸熱ピークが観察された。スプレードライにて調製した AN/PN 粒子の場合では、市販 AN で観察された 30 および 80°C の吸熱ピークが見られなかった一方で、110°C 付近に新たなピークが観察された。125°C の吸熱ピークは、市販 AN と同様に観察された。

この挙動の変化は PN 添加に依るものと考えられるが、詳細に理解するため、AN/PN 比の異なる数種類の AN/PN を調製 (AN/PN 水溶液を恒温槽で蒸発乾固させることにより調製) し、DSC 測定を実施した。その結果、Fig.4-3 に示すように市販 AN で観察された 30°C の吸熱ピークがなくなり、80°C の吸熱ピークは PN の添加量が増加するごとに高温側にシフトした。また、125°C の吸熱ピークは、PN を 10 wt.% 添加しても影響がなく、市販 AN と同じ温度で観察された。このことから、PN は IV→III 相転移を抑制し、III→II 相転移を高温側へシフトさせる効果があると考えられる。

AN/PN/Polymer 粒子 (9:1:0.3 および 9:1:1) の相転移挙動は、Fig.4-1 および 4-2 から分かるように、上記 AN/PN 粒子 (9:1) の挙動と概ね同じであり、AN/PN 粒子と同等の相安定性を有することが確認された。また、自動車内部の温度範囲である 100°C 以下の範囲で相転移が観察されなかったため、自動車エアバッグ用ガス発生剤に求められる相安定性を有していると言える。

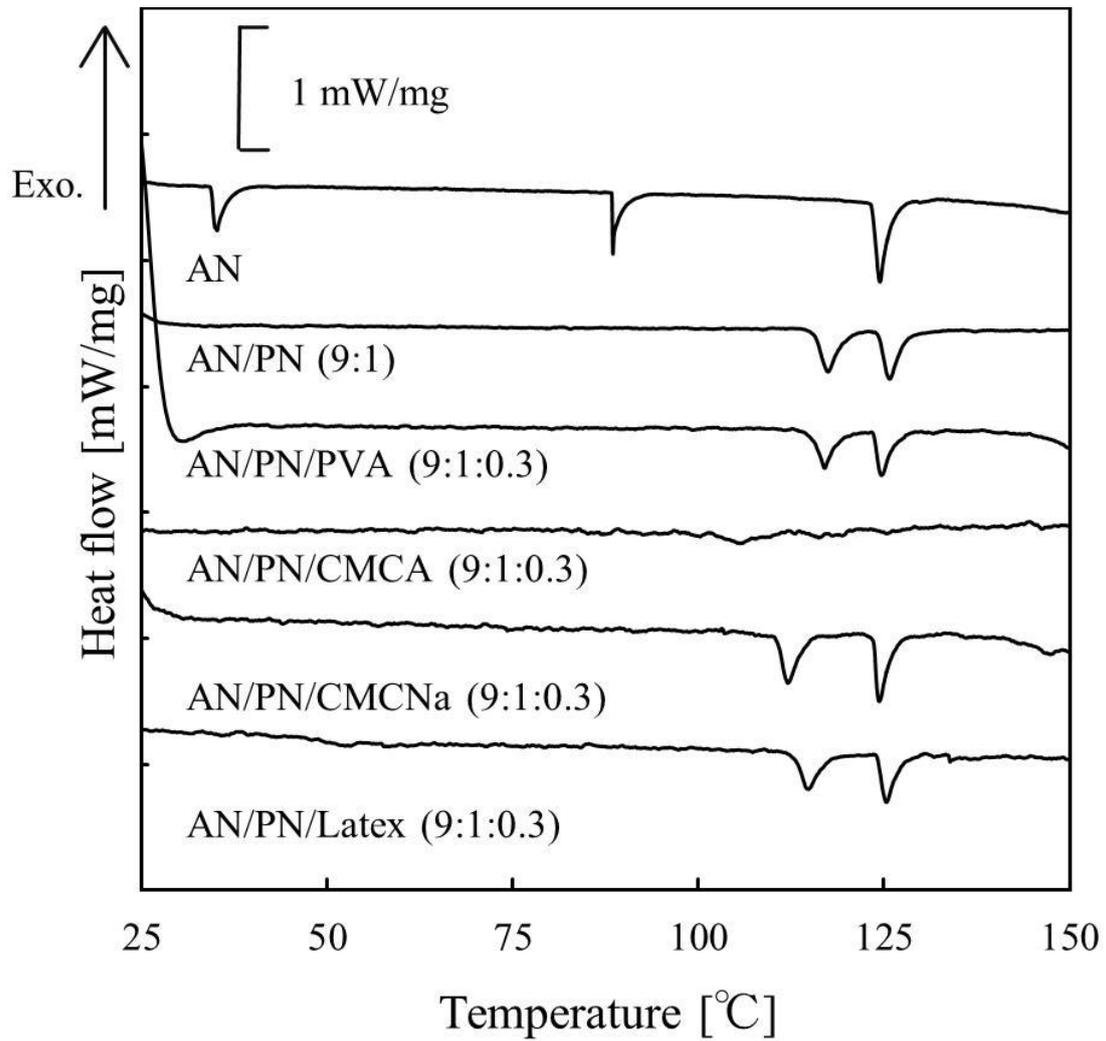


Fig.4-1 DSC curves of spray dried particles AN/PN/Polymer (9:1:0.3), AN/PN (9:1) and reagent AN (Heating rate = 2 K/min)

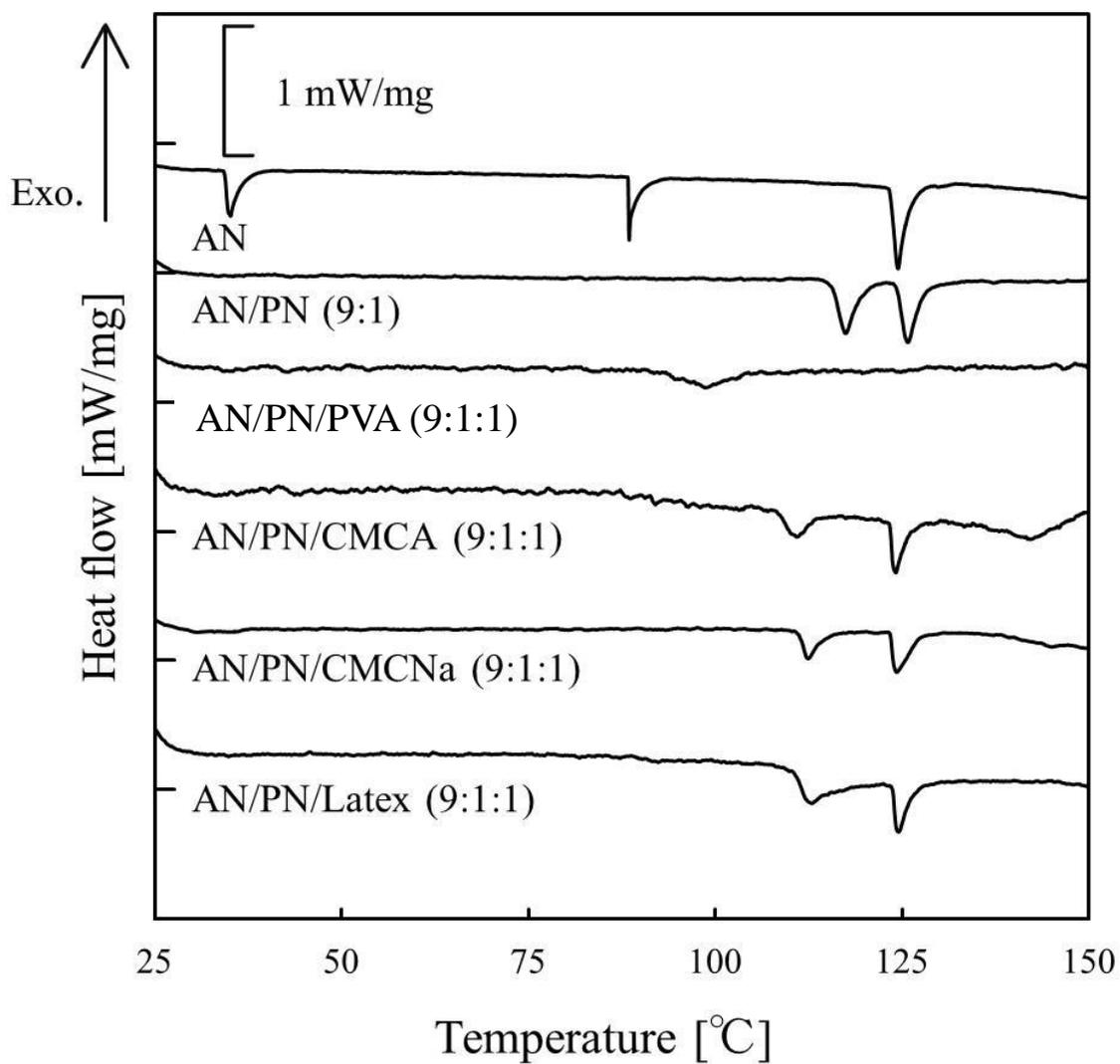


Fig.4-2 DSC curves of spray dried particles AN/PN/Polymer (9:1:1), AN/PN (9:1) and reagent AN (Heating rate = 2 K/min)

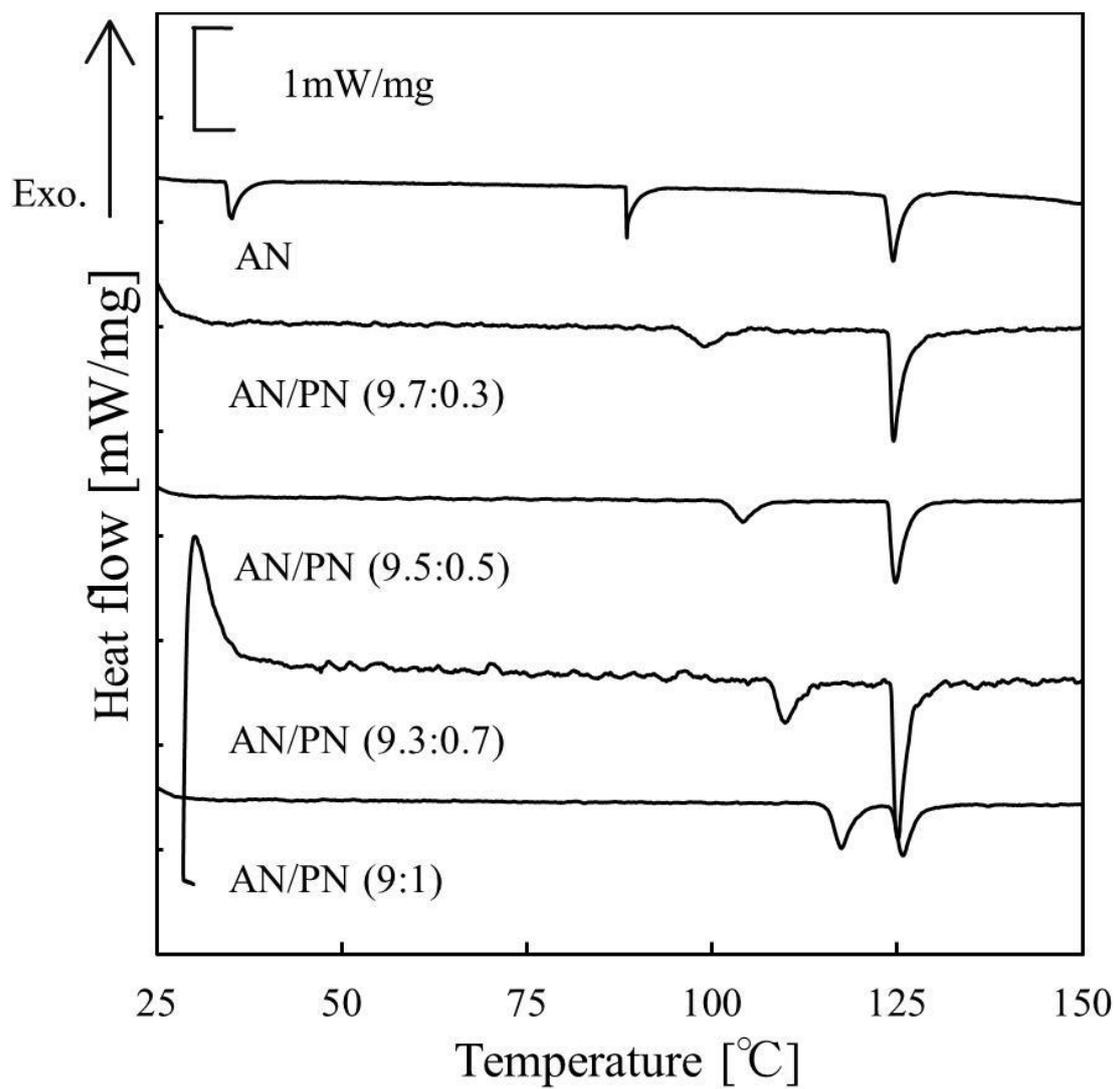


Fig.4-3 DSC curves of AN/PN containing a difference amount of PN (heating rate = 2 K/min)

4.4.2 ポリマーによる相安定化効果

上記したように、AN/PN/Polymer 粒子は AN/PN 粒子と概ね同じ相転移挙動を示した。しかしながら、Fig.4-1 および 4-2 を見ると、AN/PN/CMCA 粒子 (9:1:0.3)および AN/PN/PVA 粒子 (9:1:1) では特異的な挙動が示されていることがわかる。すなわち、前述したように、PN の添加では III→II および II→I 相の相転移は抑制されないが、AN/PN/CMCA 粒子 (9:1:0.3)および AN/PN/PVA 粒子 (9:1:1)では 100°C 付近にブロードな吸熱ピークがあるのみで III→II および II→I 相転移由来の吸熱ピークが観察されない。この結果から、PVA または CMCA の添加によって、AN の相転移挙動が変化する可能性がある。

この現象をより詳細に検討するため、CMCA および PVA の添加量が異なる AN/PN 粒子および AN/PN/Polymer 粒子を調製して同様の DSC 測定を実施し、AN の相転移に及ぼすポリマー量の影響について検討した。Fig.4-4 および 4-5 に、AN/PN/Polymer 粒子中の CMCA および PVA 含有率と単位 AN 重量当たりの転移熱量 (110~125°C の温度範囲にあるピークの総熱量)との関係を示した。AN/PN/CMCA 粒子の場合、バラツキが大きいですが、ポリマー含有率が 3 %のときに転移熱量が極小となる傾向が見られた。一方、AN/PN/PVA 粒子では、PVA 含有率が7~10%のときに転移熱量が極小となった。このように、添加量によって効果は異なるが、吸湿および潮解の抑制を目的として添加した CMCA および PVA に、AN の相安定化剤としての機能があることが確認された。

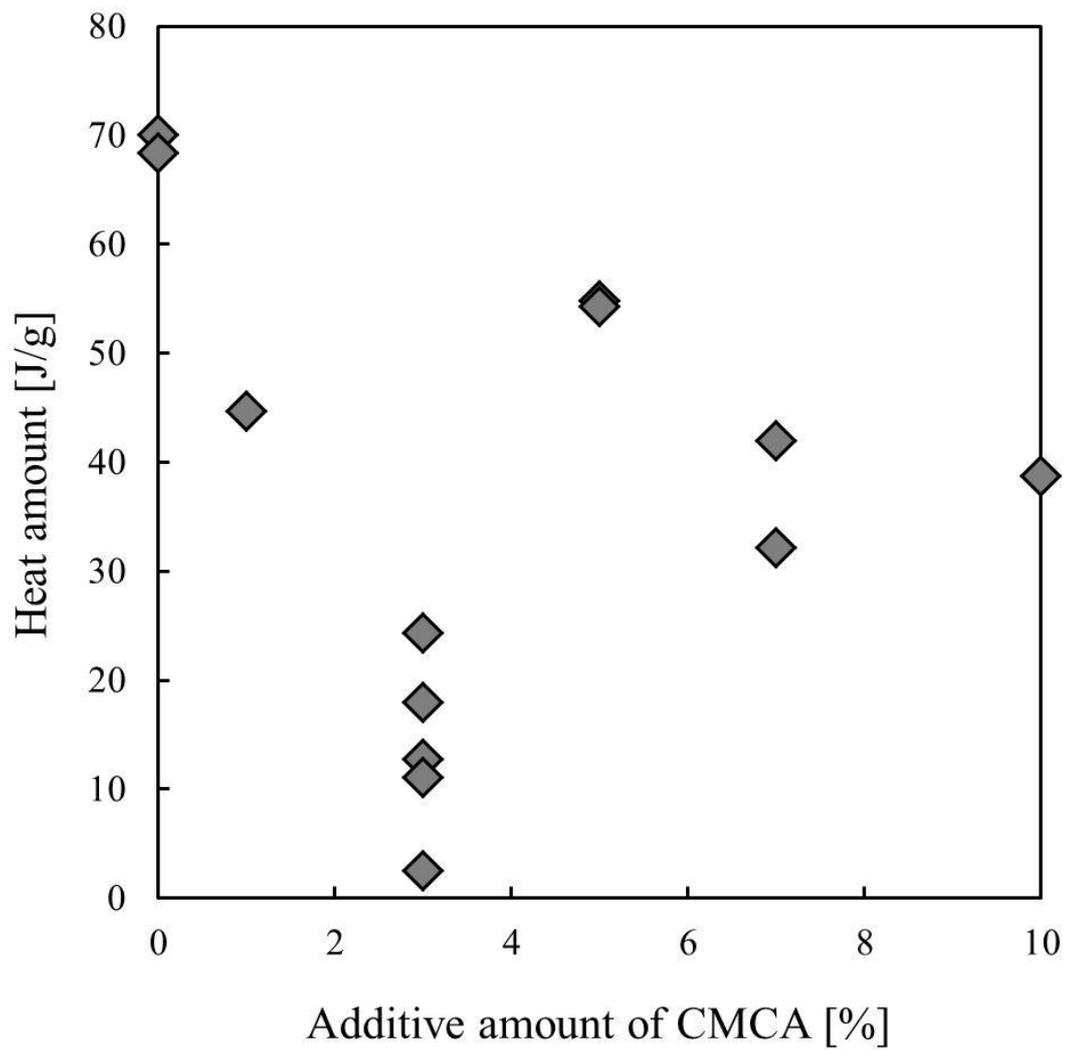


Fig.4-4 Relationship between addition amount of CMCA and endothermic amount by phase transition of AN

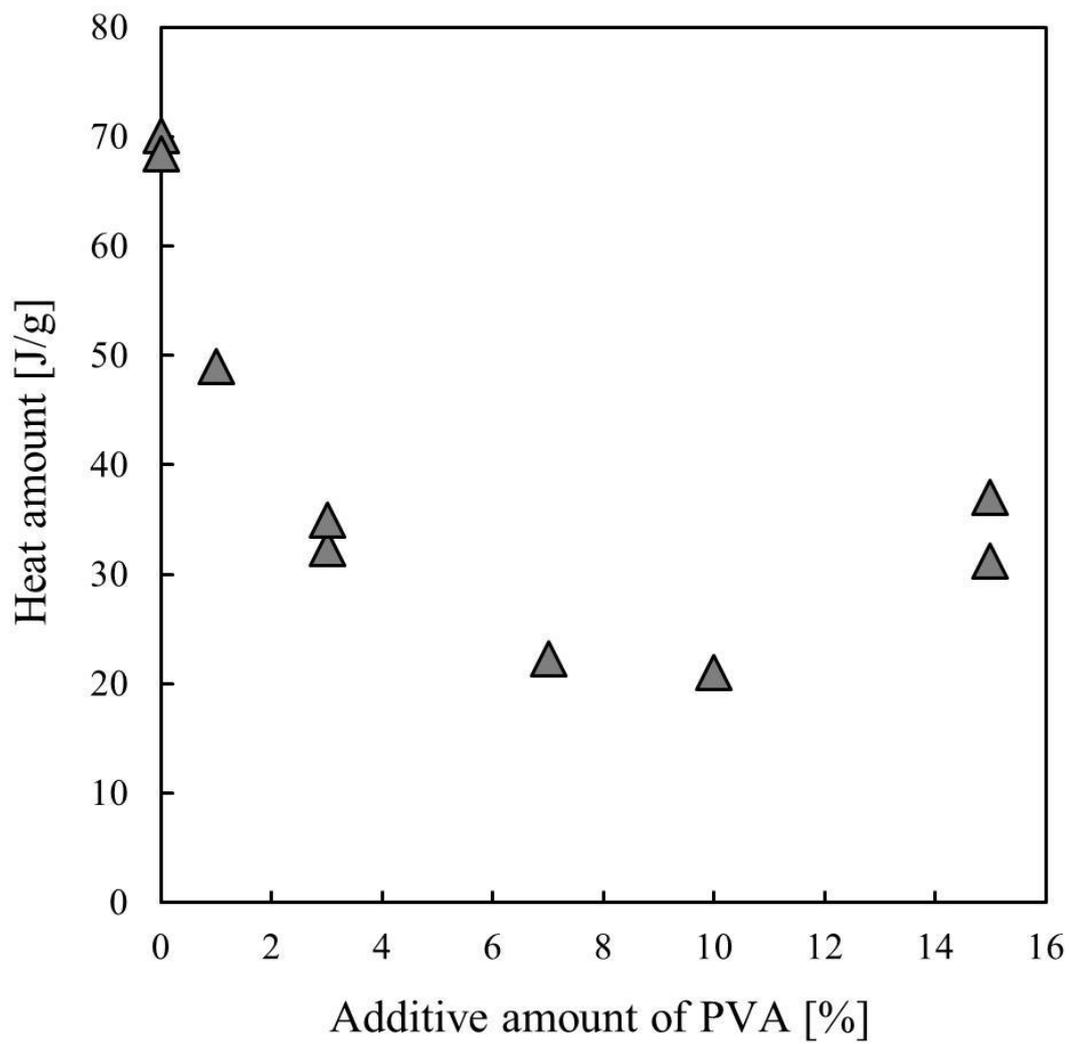


Fig.4-5 Relationship between addition amount of PVA and endothermic amount by phase transition of AN

CMCA および PVA 自身が相安定化効果を有する可能性が示唆されたため、PN を含まない AN/CMCA 粒子 (9:0.3) および AN/PVA 粒子 (9:1) をスプレードライ処理により新たに調製し、DSC 測定を実施した。その結果、Fig.4-6 に示すように、AN/CMCA 粒子では 30 および 80°C の吸熱ピークが、AN/PVA 粒子では 80°C の吸熱ピークが観察されなかった。このため、PVA および CMCA は IV→III および/または III→II 相の結晶相転移を抑制する効果があると考えられる。

また、CMCA および PVA の相安定化効果がスプレードライ処理による特異的なものかという疑問を検証するため、AN/CMCA = 9:0.3 および AN/PVA = 9:1 の組成からなる水溶液を恒温槽 (90°C) にて乾燥させ、蒸発乾固物の DSC 測定を実施した。その結果、蒸発乾固物の場合では、Fig.4-7 に示すように AN 単独の場合と同様に 30、80 および 125°C 付近に吸熱ピークが観察された。このことから、AN に対する CMCA および PVA の相安定化効果は、スプレードライ等により、ポリマーが粒子中に均一に混合されなければ発揮されないものと考えられる。

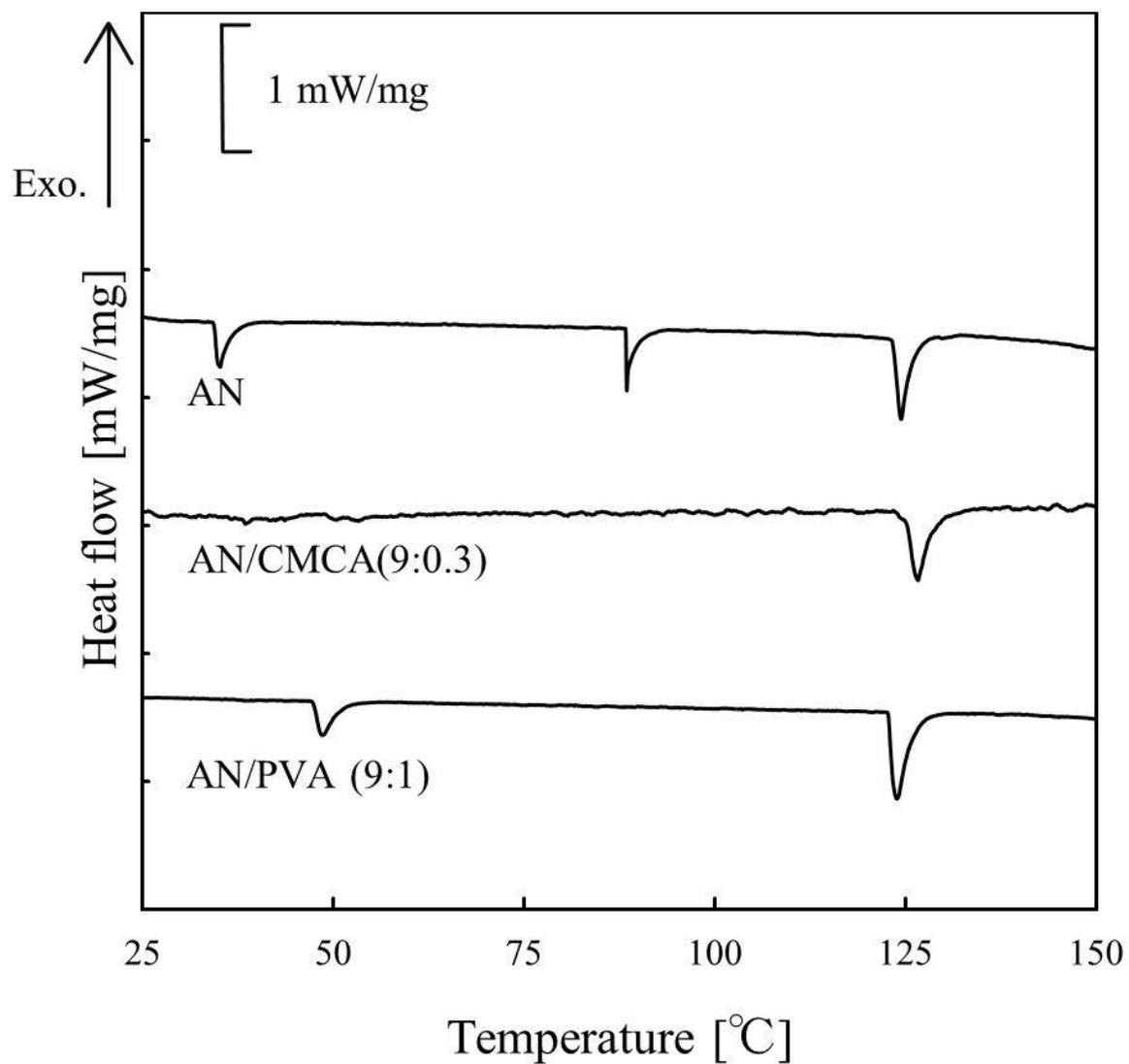


Fig.4-6 DSC curves of AN/CMCA, AN/PVA and reagent AN
(Heating rate = 2 K/min)

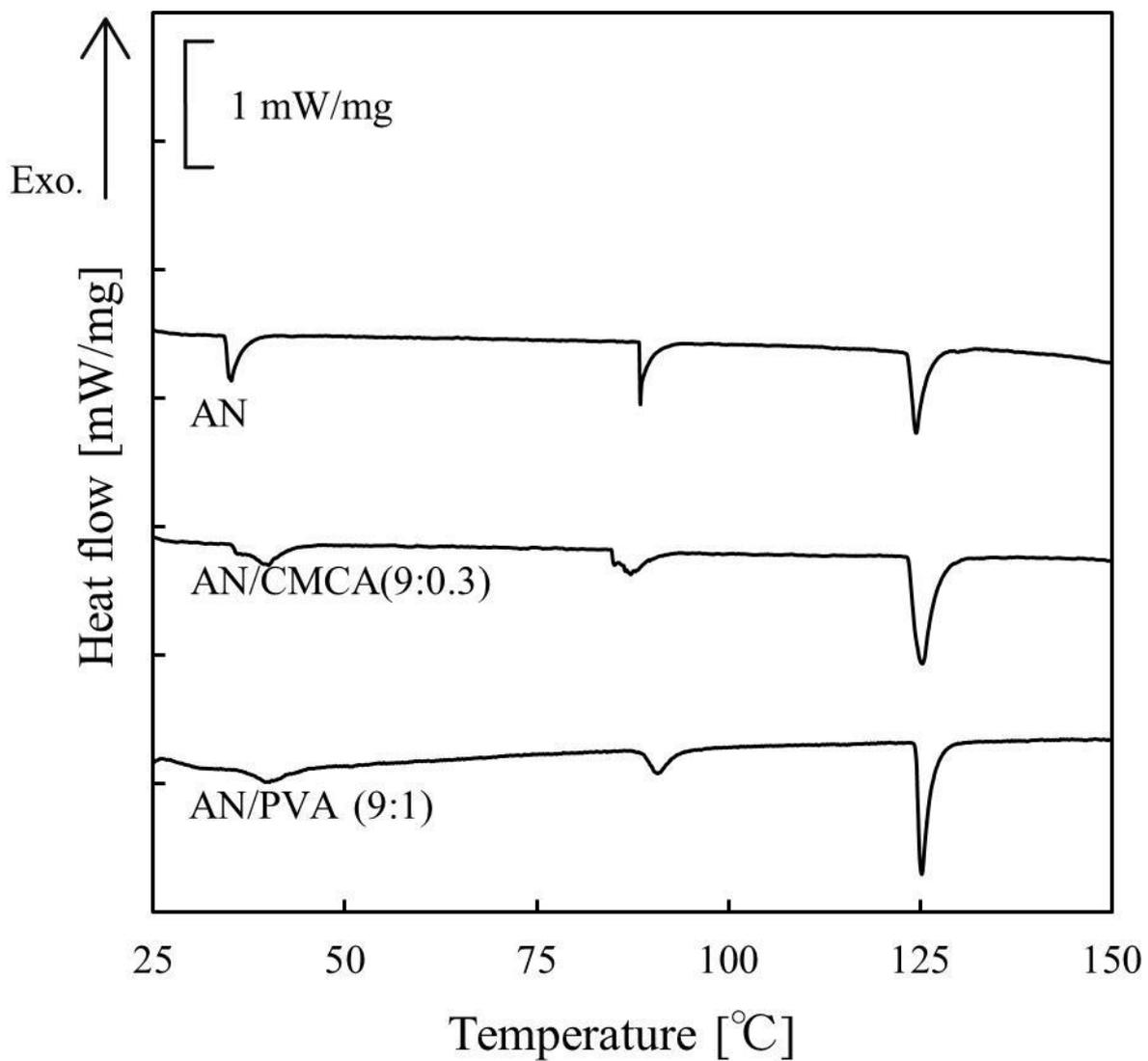


Fig.4-7 DSC curves of AN/CMCA and AN/PVA dried by constant temperature oven and reagent AN (Heating rate = 2 K/min)

4.4.3 AN/CMCA 粒子および AN/PVA 粒子の XRD 測定

4.4.2 で述べたように、CMCA および PVA は AN に対する相安定化効果を有する可能性があるため、スプレードライにより調製した AN/CMCA 粒子 (9:0.3) および AN/PVA 粒子 (9:1) の XRD 測定(リガク (株)製、Rint2400V)を行い、市販 AN の結果と比較した。測定条件は、X 線 CuK α (50 kV/180mA)、スキャンスピード 5°/min、操作範囲 $2\theta = 10.00\sim 50.00^\circ$ 、サンプリング幅 0.02°とした。また、測定は、液体窒素およびヒーターにより雰囲気温度を制御し、20、60、110 および 130°C の等温状態で実施した。

Fig.4-8 に市販 AN の各温度における回折パターンを示す。市販 AN では 20、60、110 および 130°C におけるピークの位置が全て異なっており、DSC で観察された吸熱ピークの前後で結晶構造が変化していることが確認された。

AN/CMCA 粒子 (9:0.3)では、Fig.4-9 に示すように、すべての温度帯で $2\theta = 28^\circ$ 付近にピークが現れるなど市販 AN とは XRD パターンが異なり、CMCA の添加により結晶構造が変化している可能性が示唆された。また、一部のピーク (例えば $2\theta = 22^\circ$ 付近)を除くと 20、60、110°C で共通の位置にピークが観察されたため、これらの温度帯で相転移することなく類似した結晶構造を有していると考えられる。

AN/PVA 粒子 (9:1)においても、Fig.4-10 に示すように AN 単独とは異なる XRD パターンが観察された。また、温度毎の変化を見ると、20~60°C でピーク位置が変化し結晶構造が変化する一方で、60 および 110°C では同じ位置にピークが観察された。このため、PVA は III \rightarrow II 相の結晶相転移を抑制する効果があると考えられる。

AN/CMCA 粒子 (9:0.3)および AN/PVA 粒子 (9:1)の XRD 結果は、4.4.2 で述べた DSC 測定結果に合致する結果であり、CMCA および PVA は AN の相転移に影響を及ぼしていることを裏付ける結果である。

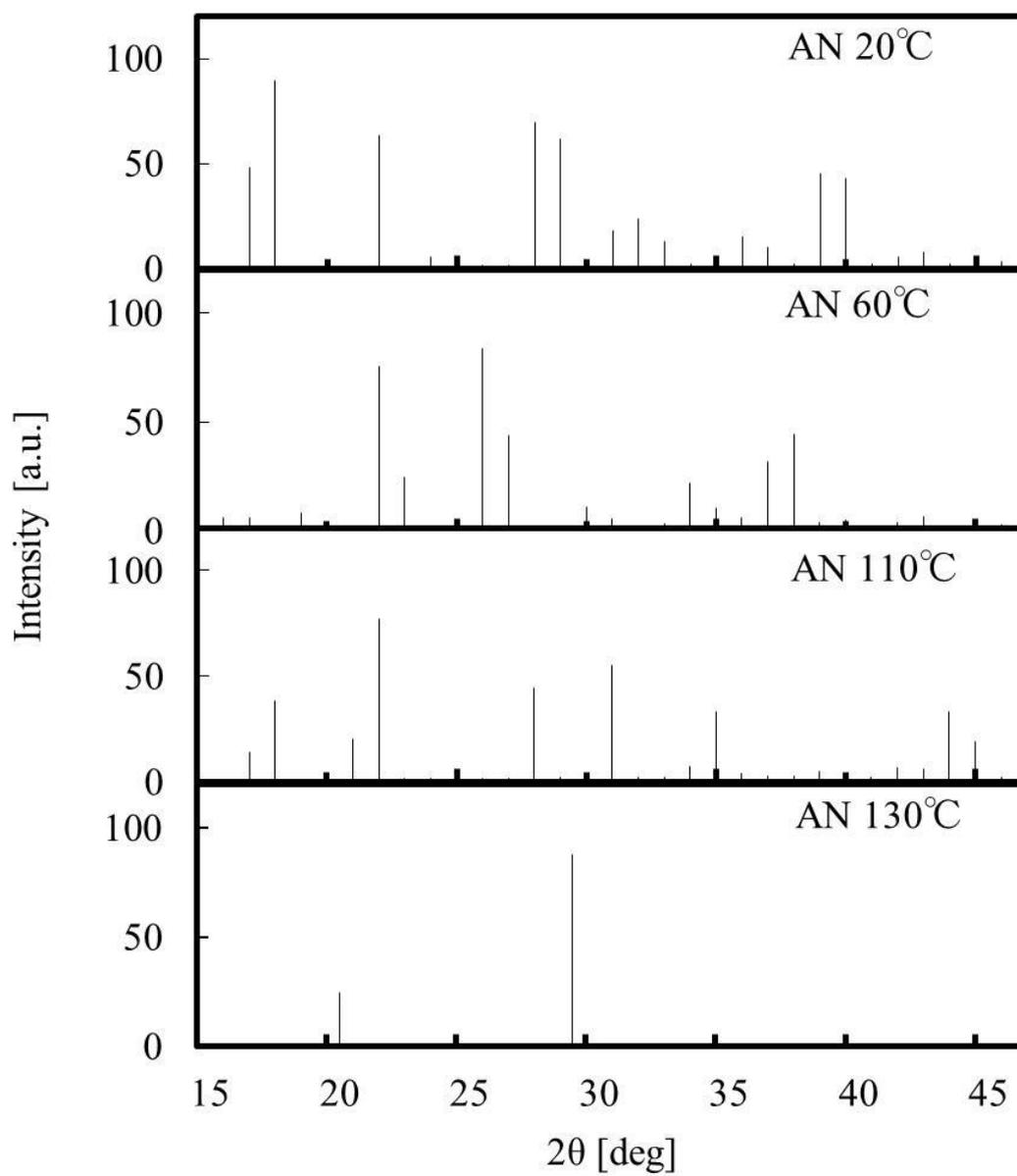


Fig.4-8 XRD pattern of regent AN at different temperature

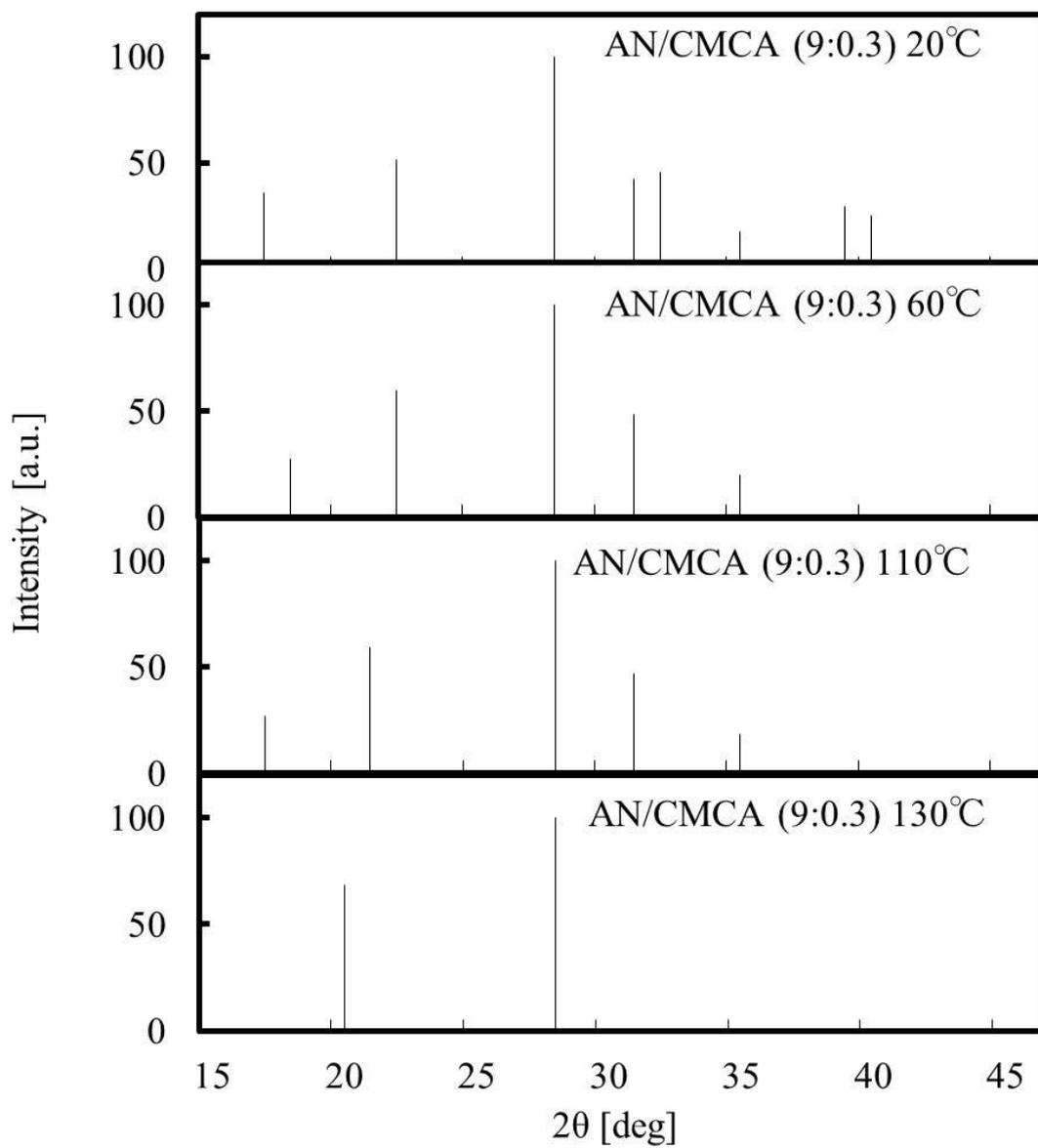


Fig.4-9 XRD pattern of r AN/CMCA (9:0.3) at different temperature

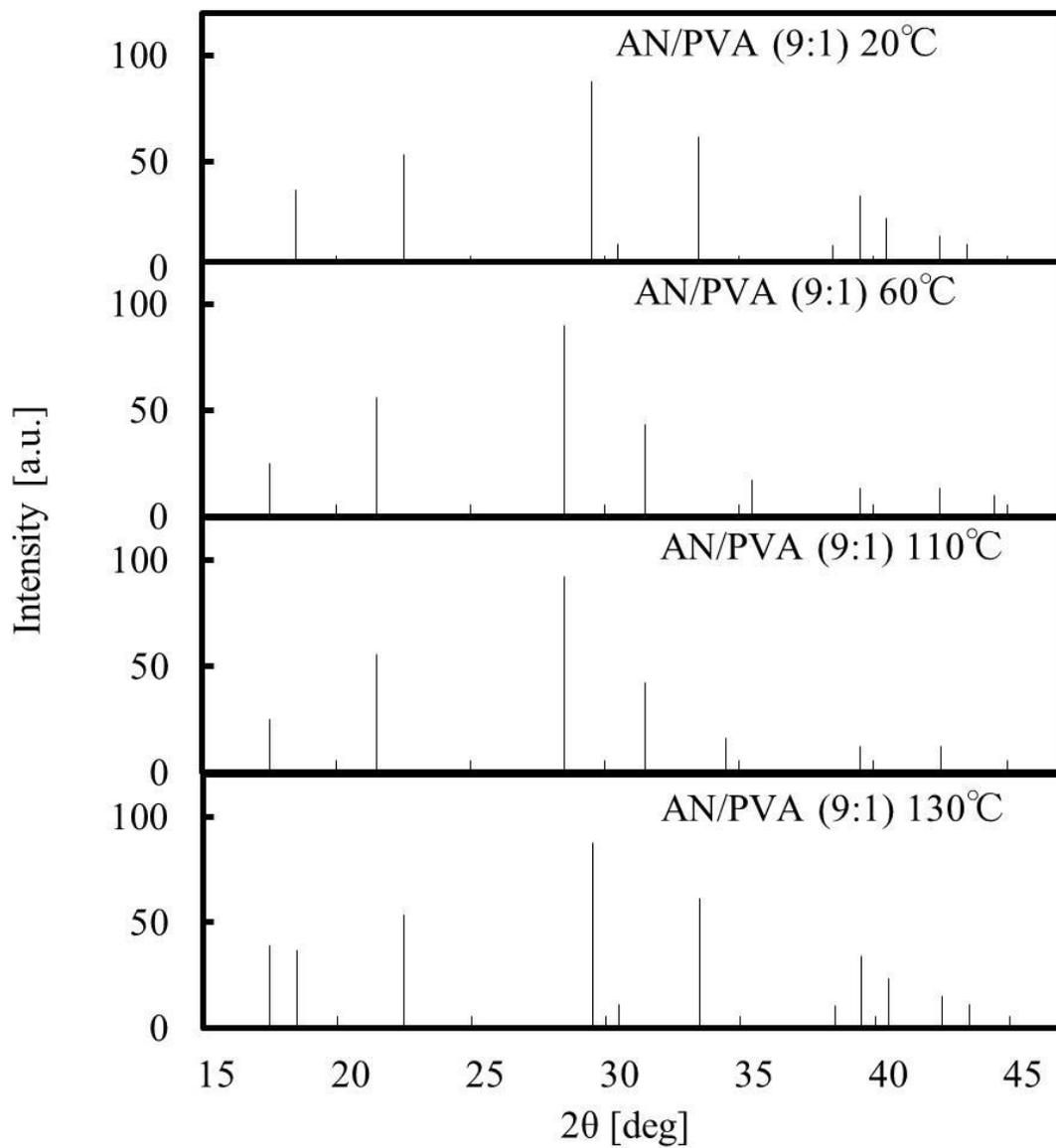


Fig.4-10 XRD pattern of AN/PVA (9:1) at different temperature

4.5 まとめ

本研究では、AN/PN/Polymer 粒子に含まれる相安定化剤 PN やポリマーが AN の相転移挙動に及ぼす影響について熱分析および X 線回折 (XRD)を用いて検討した。その結果、以下の知見が得られた。

- (1) AN/PN/Polymer 粒子では、20~100°C の範囲で相転移由来の吸熱ピークが抑制され、PN の効果により相安定化されていることが確認された。自動車内部の温度範囲である 100°C 以下の範囲で相転移が観察されなかったため、自動車エアバッグ用ガス発生剤に求められる相安定性を有していると言える。
- (2) AN/PN/Polymer 粒子のうち、AN/PN/CMCA 粒子 (9:1:0.3)および AN/PN/PVA 粒子 (9:1:1) の場合では、20~100°C の温度帯のみならず、125°C 付近の相転移も抑制され高い相安定性を有する可能性が示唆された。このため、PN を含まない AN/CMCA 粒子 (9:0.3)および AN/PVA 粒子 (9:1)に対して相安定性を評価したところ、AN の一部の相転移が抑制されることがわかり、PN だけでなく、CMCA および PVA も相安定化剤として機能している可能性が示唆された。

参考文献

- [1] R. N. Brown and A. C. McLaren, On the mechanism of the thermal transformations in solid ammonium nitrate. *Proceedings of the Royal Society of London A*, Vol.266, No.1326, 1962, pp.329-343.
- [2] G. Williams, S. Burns and P. Khandhadia, Phase stabilization methods for ammonium nitrate. *Abstract book of International Pyrotechnic Automotive Safety Symposium 2007*, 2007, pp.163-169.
- [3] R. V. Coates and G. D. Woodard, X-ray powder diffraction data for solid solutions and double salts occurring in granular compound fertilisers, *Journal of Science of Food and Agriculture*, Vol.14, No.6, 1963, pp.398-404.
- [4] Jun Hyung Kim, Preparation of phase stabilized ammonium nitrate (PSAN) by a salting out process. *Journal of Chemical Engineering of Japan*, Vol.30, No.2, 1997, pp.336-338.
- [5] Indu B. Mishra. Potassium fluoride stabilized ammonium nitrate, US patent 4552736, 1983.
- [6] A.O.Remya, Sudhakar and Suresh Mathew, Thermal behavior of CuO doped phase-stabilized ammonium nitrate, *Thermochimica Acta*, Vol.451, No.1-2, 2005, pp.5-9.
- [7] Kazuo Hasue and Kazuya Yoshitake, The mixture of the phase stabilized ammonium nitrate containing potassium nitrate and 1HT as the new gas generate composition, *Science and Technology of Energetic Materials* , Vol.74, No.3, 2013, pp.66-72.
- [8] Yusuke Wada, Yuji Wada and Hiroto Habu, Synthesis, atomization, and combustion characteristics of phase stabilized ammonium nitrate, *JAXA Research and Development Memorandum*, JAXA-RM-10-015, 2011, pp.35-45.
- [9] Hong Bo Wu and Chak Keung Chan, Effects of potassium nitrate on the solid phase transitions of ammonium nitrate particles. *Atmospheric Environment*, Vol.42, No.2, 2008, pp.313-322.
- [10] Kento Shiota, Hiroki Matsunaga, Mieko Kumasaki and Atsumi Miyake, Effect of solid solution on the phase transitions of ammonium nitrate, *Abstract Book of Annual Conference of Japan Explosive Society*, 2013, pp.21-22.

第5章 ポリマー含有相安定化硝酸アンモニウムの熱安定性と機械的感度

5.1 はじめに

普通自動車の平均使用年数は、12.38年（一般財団法人、自動車検査情報協会、平成27年3月末の公表値）であり、各種部品は長期に亘る使用が想定されている。自動車エアバッグ用ガス発生剤についても例外ではなく、長期間変化しない熱安定性が求められている。自動車エアバッグ用ガス発生剤の熱安定性に関しては、SAE International の規格(SAE/USCAR-24)があり、107°Cで400時間試料を貯蔵した際に貯蔵前後のガス発生剤の重量変化が5%以内であることが求められている[1]。これは常温でガス発生剤を貯蔵した場合に約15年使用出来るという指標であり、最低限この基準をクリアする必要がある。

前章までの検討では、硝酸アンモニウム (Ammonium nitrate、AN)、硝酸カリウム (Potassium nitrate、PN)およびポリマーが一体化した粒子 (AN/PN/Polymer 粒子)を調製し、物性評価の結果、ANの問題点である吸湿性、潮解性および相転移が改善されていることが確認された。一方、原料のANおよびPNは酸化剤であり、ポリマー類は可燃性の有機物であるため、熱分解が激しくなる、あるいは、打撃や摩擦が加えられた際に激しい反応が起こる等、AN単独よりも不安定化する可能性がある[2-9]。

このため、本研究では、ガス発生剤に求められる基本性能であるAN/PN/Polymer粒子の熱安定性および機械的感度特性を評価することを目的として、熱分析、等温貯蔵下における重量減少率測定、落つい感度試験および摩擦感度試験を実施した。

5.2 実験試料

第2章で調製した AN/PN 粒子、AN/PN/Polymer 粒子 (Table 2-1)、および、比較試料として試薬の AN (和光純薬工業 (株)社製、試薬特級)および粒子原料のポリマーを用いた。同試料を 90°C の恒温槽内にて一昼夜放置し、十分に乾燥させた後、以降の実験に用いた。

Table 2-1 Compositions of experimental samples (Reshown)

Sample (weight ratios)	AN (weight ratios)	PN (weight ratios)	Polymer (weight ratios)
AN/PN	9	1	0
AN/PN/PVA (9:1:0.3)	9	1	0.3
AN/PN/CMCA (9:1:0.3)	9	1	0.3
AN/PN/CMCNa (9:1:0.3)	9	1	0.3
AN/PN/Latex (9:1:0.3)	9	1	0.3
AN/PN/PVA (9:1:1)	9	1	1
AN/PN/CMCA (9:1:1)	9	1	1
AN/PN/CMCNa (9:1:1)	9	1	1
AN/PN/Latex (9:1:1)	9	1	1

5.3 実験手順

5.3.1 熱分析

調製した AN/PN 粒子および AN/PN/Polymer 粒子の昇温加熱下における熱分解挙動を示差走査熱量計 (Differential scanning calorimetry、DSC、セイコーインスツル (株)製示差走査型熱量計 DSC200 およびマックサイエンス (株)社製 DSC3100)および示差熱・熱重量同時測定装置 (Thermogravimetry-differential thermal analysis、TG-DTA、セイコーインスツル (株)社製 TG-DTA220)により観察した。

DSC 測定では、試料量を約 1 mg とし、試料容器には、セイコーインスツル (株)社製の SUS 製密閉型試料容器 (容量 15 μ L)を用いた。昇温速度は 1、2、5、7 および 10 K/min とした。また、SUS 製の開放容器 (セイコーインスツル (株)社製)を用い、熱分解過程をデジタルカメラ (カメラ: Panasonic 社製、Lumix DMC-GH2H、レンズ:Olympus 社製 M.Zuiko Digital ED 60 mm f/2.8 macro)を用いて撮影した。この際の昇温速度は 2 K/min とした。

TG-DTA 測定では、試料量を約 10 mg とし、試料容器に同社製のアルミ製開放型試料容器 (容量 50 μ L)を用いた。測定は窒素雰囲気下で行い、昇温速度は 1、2、5、7 および 10 K/min とした。

昇温速度の異なる条件で測定した DSC 結果を、Kissinger 法および Friedman 法により解析した。Kissinger 法は、様々な昇温速度で測定した熱分析データを使い、5-1 式に基づき、 $\ln(\beta/T_p^2)$ vs. $1/T_p^2$ の傾きから見かけの活性化エネルギー E_a を算出する解析方法である。

$$\ln \frac{\beta}{T_p^2} = \ln \left[-f'(\alpha) \frac{AR}{E_a} \right] - \frac{E_a}{RT_p^2} \quad (5-1)$$

5-1 式において、 β は DSC 測定における昇温速度、 T_p はピークトップ温度、 R は気体定数であり、 $\ln[-f'(\alpha)(AR/E_a)]$ は定数項である。

また、Friedman 法は、5-2 式に基づき解析する方法である。様々な昇温速度における DSC 測定において、同一の熱転化率 α について扱うとき、 $\ln[Af(\alpha)]$ は定数項となるので、 $\ln(da/dt)$ vs. $1/T$ の傾きから E_a を求めることができる。

$$\ln \frac{d\alpha}{dt} = \ln[Af(\alpha)] - \frac{E_a}{RT} \quad (5-2)$$

この式を用いることで任意の温度帯および熱転化率における da/dt を計算することができるため、長期の等温貯蔵時の試料の熱転化率を予想することができる。本研究では、Friedman 解析には、

速度論解析ソフトウェア AKTS (Advanced Kinetics and Technology Solutions)を用いて解析を行った。

5.3.2 等温条件下における重量変化

調製した AN/PN 粒子および AN/PN/Polymer 粒子を容量 2.0 ml のガラス製試料容器に 200 mg 導入した後、Fig.5-1 のようにデシケータに並べた。更にデシケータを精密恒温槽 (ヤマト科学 (株)製、DH-411)に導入して 107°C にて等温貯蔵した。この時、ガラス製試料容器は蓋付きの容器 (密閉条件)と蓋無しの容器 (開放条件)の 2 種類を用いた。一定時間ごとにデシケータからガラス製試料容器を取り出し、蓋を開けた状態で重量変化を観察した。また、含まれるポリマーの貯蔵前後の構造変化を FT-IR (PerkinElmer Inc.製、Spectrum One、KBr 法)により観察した。試験片は KBr 粉末とポリマーを乳鉢で混合し、圧縮成型して調製した。

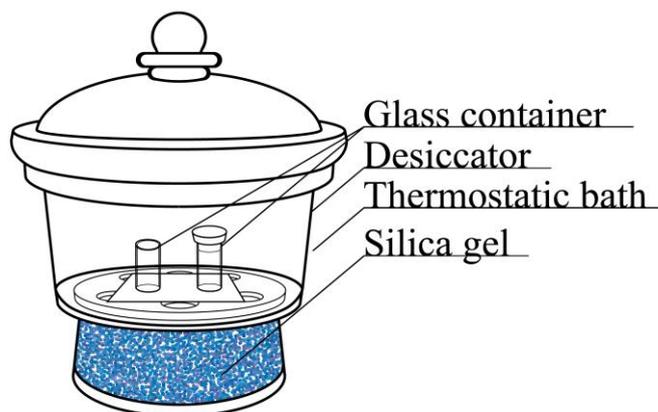


Fig.5-1 Diagram of the sample of the thermal stability test

5.3.3 落つい感度試験および摩擦感度試験

落つい感度試験は、12 mm の円筒ころの間に試料を Fig.5-2 のように挟み、試料に向かって 5 kg の鉄槌を様々な高さから自由落下させ、試料が爆発する高さを調べる試験法である。本研究では、Fig.5-3 に示した落つい感度試験機 (坂下製作所製、II 型)により、JISK4810 (火薬類性能試験法)に準じて 1/6 爆点 (試料が爆となる確率が 1/6 となる鉄槌の高さ)を算出した。なお、爆・不爆の判定基準は Table 5-1 に示した通りである。

摩擦感度試験は、摩擦棒と摩擦板の間に試料を挟み、Fig.5-4 のように試料に様々な荷重をかけながら摩擦運動を行い、試料の爆発する荷重を算出する試験法である。本研究では、Fig.5-5 に示した擦感度試験機 ((株)蔵持科学器械製作所製、BERLIN21)を用い、JISK4810 (火薬類性能試験法)に準じて 1/6 爆点を評価した。爆・不爆の判定基準は Table 5-2 に示した通りである。

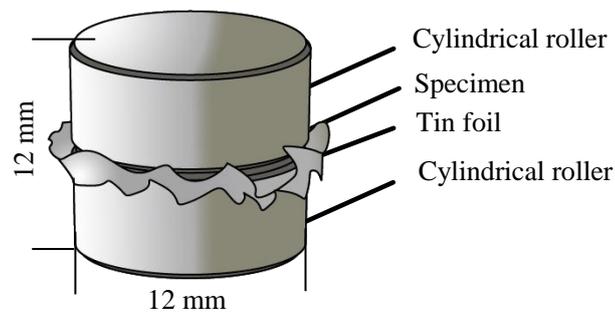


Fig.5-2 Diagram of the sample of the drop hammer sensitivity test



Fig.5-3 Experimental apparatus of the drop hammer sensitivity test

Table 5-1 Criterion on explosivity in the drop hammer sensitivity test

区分	判定基準
爆	完爆: 爆音、煙を発生し、試料は完全になくなる。試験後円筒ころの面に爆痕が残り、布で軽く拭いてもとれない
	半爆: 爆音、煙を発生し、試料は多少残る。試験後円筒ころの面に爆こんが残り、布で軽くふいても取れない。
	分解: 概して爆音、煙を発生せず、試料はほとんど残る。試験後円筒ころの面に黒い線状の爆こんがかすかに残り、布で軽くふいても取れない。
不爆	不爆: 爆音、煙を発生せず、試料に変化を認めない。円筒ころの面に黒い線状の爆こんのようなものがあるが、布で軽くふくと取れる。

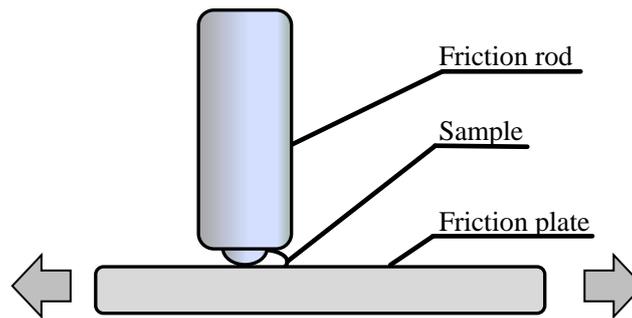


Fig.5-4 Diagram of sample of friction sensitivity test

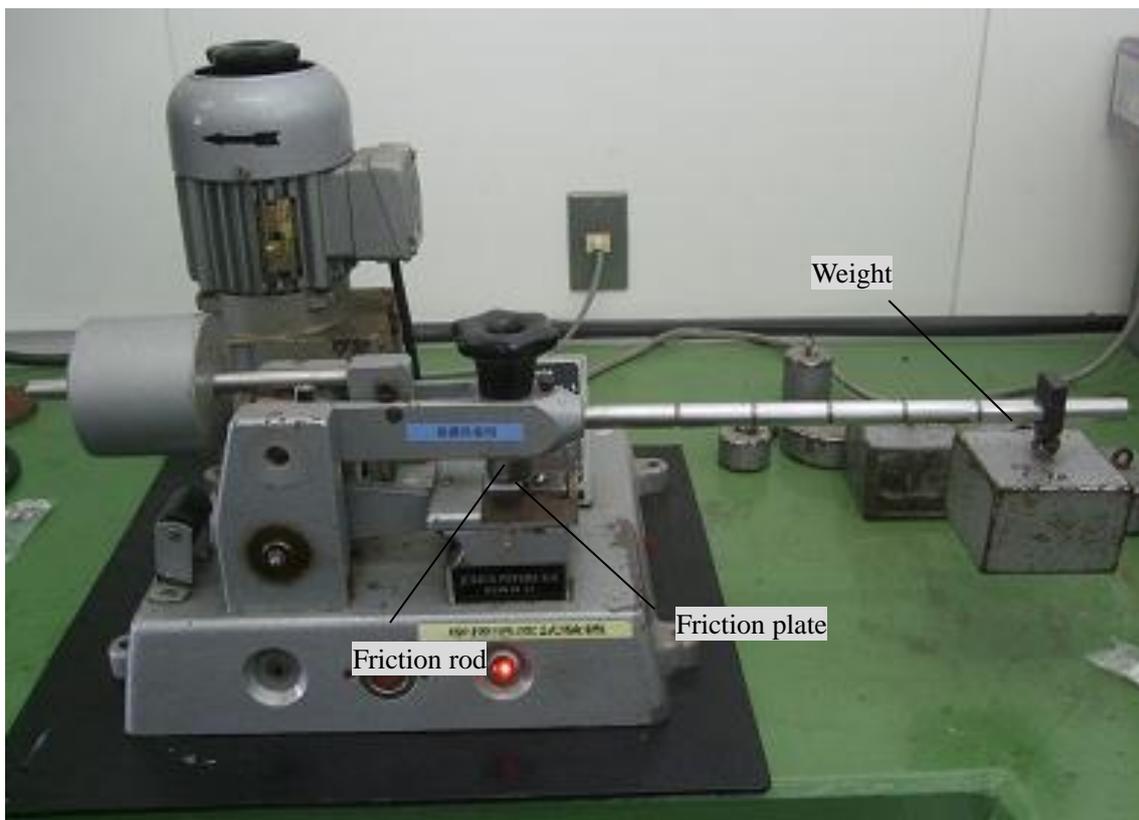


Fig.5-5 Experimental apparatus of the friction sensitivity test

Table 5-2 Criterion on explosivity in the friction sensitivity test

区分	判定基準
爆	爆音: 爆音を発生する。
	発火・発煙: 爆音は認められないが、炎又は煙が認められる
不爆	部分変化: 試料が溶融又は変色するが、爆音・炎・煙などは認められない。
	無反応: 爆音・炎・煙を發せず、試料に変化を認めない。

5.4 結果および考察

5.4.1 DSC 測定結果—AN/PN/Polymer 粒子と試薬 AN の熱分解挙動の比較—

DSCを用いて、AN/PN/Polymer 粒子 (9:1:0.3)、および、比較として試薬の AN の熱分解挙動を観察した。昇温速度 2K/min の条件下における DSC 曲線を Fig.5-6 に、各種 DSC パラメータ (ピークトップ温度 (T_p)、発熱量 (Q_{DSC})および活性化エネルギー (E_a))を Table 5-3 に示した。 E_a は、各昇温速度 (1、2、5、7 および 10 K/min)における測定結果を基に Kissinger 法により算出した。

ポリマーを含まない AN/PN 粒子および試薬 AN では、264°C 付近に AN の熱分解に由来する発熱ピークが観察された。一方で、AN/PN/Polymer 粒子では 190–245°C (第 1 ピーク)および 272~291°C (第 2 ピーク)に 2 つの発熱ピークが観察された。ポリマーの添加により分解する温度帯が低下しているため、AN の熱安定性が低下したことが示唆される。

第 2 ピークは、試薬 AN の測定で観察された発熱と、ピーク形状、温度帯および E_a が近いことから AN 成分の熱分解に由来すると考えられる。一方、第 1 ピークは AN 単独では観察されないことから、添加したポリマーと AN の反応に由来すると考えられる。

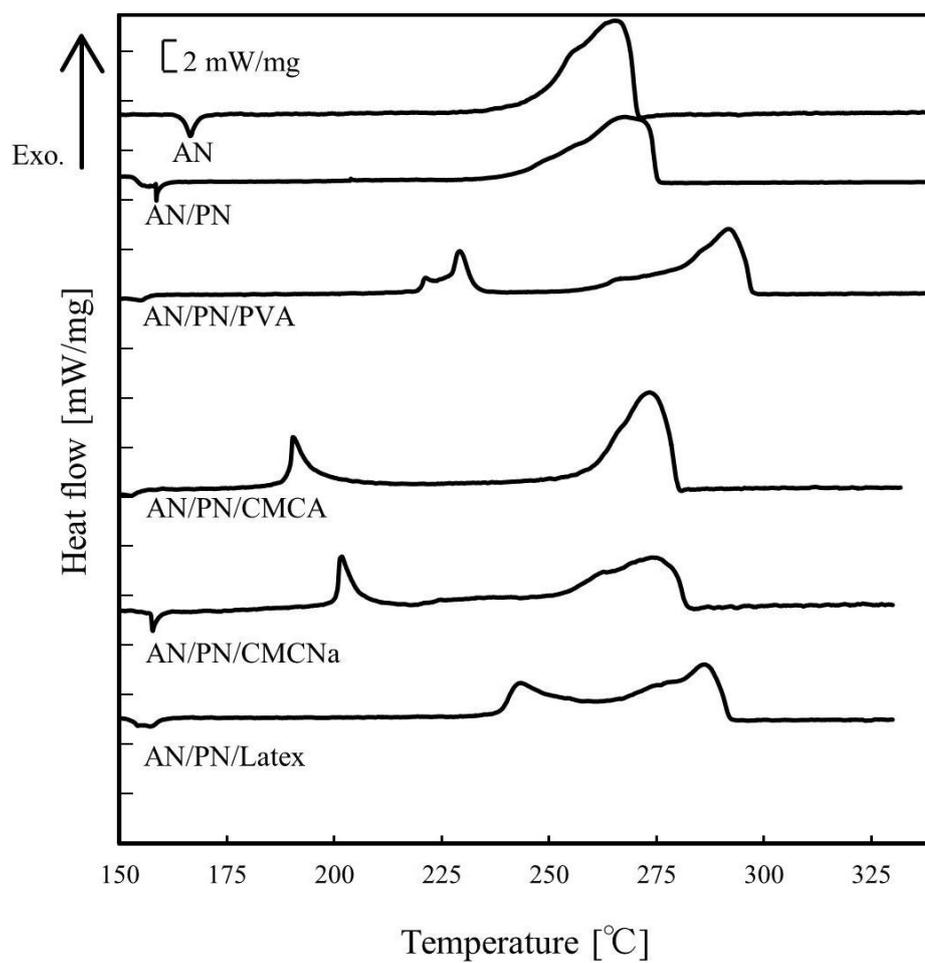


Fig.5-6 DSC curves of spray dried particles AN/PN/Polymer (9:1:0.3) and reagent AN (Heating rate = 2 K/min)

Table 5-3 DSC parameters of AN/PN/Polymer (9:1:0.3),
AN/PN and reagent AN (Heating rate = 2 K/min)

Sample	First peak			Second peak		
	T_p	Q_{DSC}	E_a^*	T_p	Q_{DSC}	E_a^*
	[°C]	[J/g]	[kJ/mol]	[°C]	[J/g]	[kJ/mol]
AN	-	-	-	264	1920	112.0
AN/PN (9:1)	-	-	-	266	2082	111.4
AN/PN/PVA (9:1:0.3)	223	471	163.9	291	1570	110.7
AN/PN/CMCA (9:1:0.3)	190	288	82.0	272	1580	119.9
AN/PN/CMCNa (9:1:0.3)	201	399	105.0	272	1746	103.8
AN/PN/Latex (9:1:0.3)	245	**	97.9	285	2147***	127.8

* Calculated by Eq. 5-1 from DSC runs at heating rates = 1, 2, 5, 7 and 10 K/min

** Q_{DSC} could not be calculated because the peaks overlapped.

*** Total Q_{DSC} for the first and second peaks.

5.4.2 DSC 測定結果—Polymer 添加量による比較—

DSC を用いて、AN/PN 粒子および AN/PN/Polymer 粒子 (9:1:1)の熱分解挙動を観察した。DSC 測定結果を Fig.5-7 に、各種 DSC パラメータを Table 5-4 に示した。AN/PN/Polymer 粒子 (9:1:1)の場合においても、前述の AN/PN/Polyme 粒子 (9:1:0.3)と同様に、185-246°C および 272-311°C に 2 つの発熱ピークが観察された。ポリマーの添加量による挙動の変化を詳しく検討するため、AN/PN/CMCA 粒子 (9:1:0.5)および AN/PN/CMCA 粒子 (9:1:0.7)を新たに調製し、同様の DSC 測定を実施した。その結果、Fig.5-8 および 5-9 に示すように、CMCA 添加量と第 1 ピークの T_p および Q_{DSC} とを比較すると、CMCA の添加量が増加するにつれて、第 1 ピークの Q_{DSC} は増加し、 T_p は減少した。一方、第 2 ピークは逆の傾向が見られた。また、AN/PN/PVA 粒子、AN/PN/CMCNa 粒子および AN/PN/Latex 粒子の場合においても Table 5-3 および Table 5-4 の比較から同様の傾向が見て取れる。ポリマーの添加量が増加すると化学量論組成に近づくことから、AN とポリマーの反応に由来する第 1 ピークでは、反応性が促進したと考えられ、一方、第 2 ピークでは、AN が第 1 ピークにおいてポリマーと反応することで消費されたため、第 2 ピークにおける AN の熱分解が抑制された可能性がある。

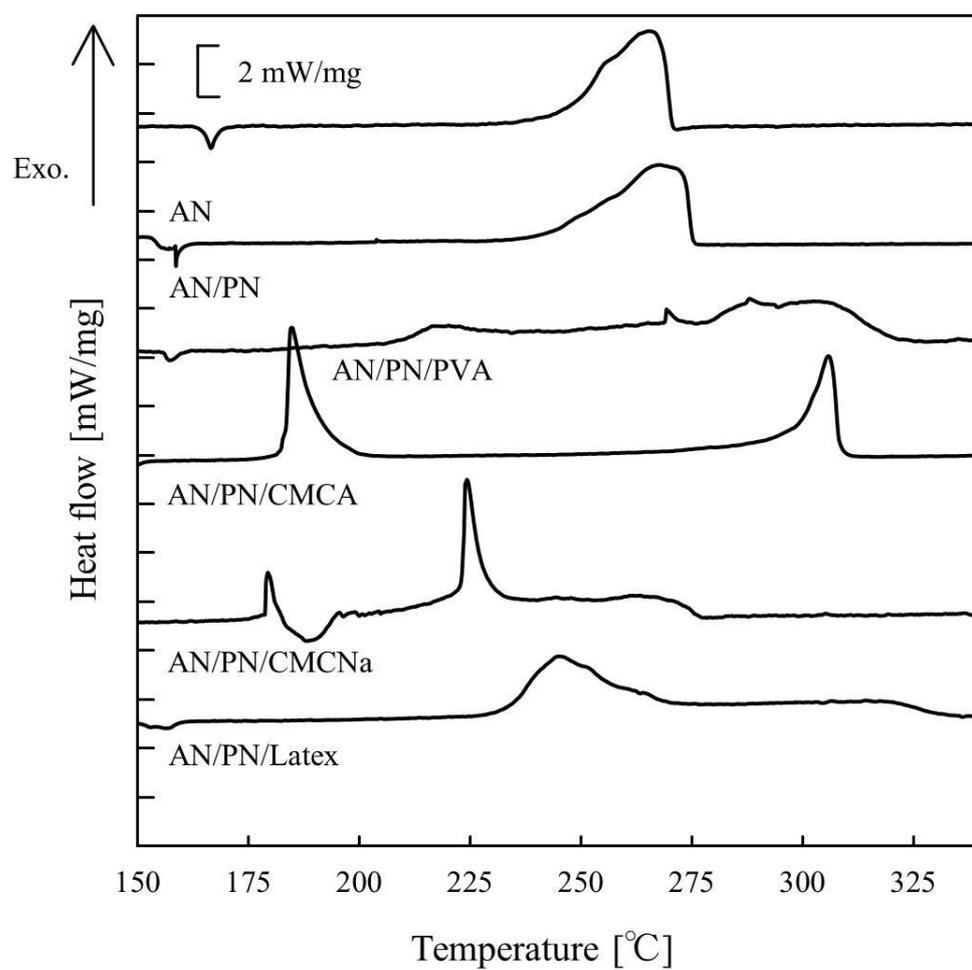


Fig.5-7 DSC curves of spray dried particles AN/PN/Polymer (9:1:1) and reagent AN (Heating rate = 2 K/min)

Table 5-4 DSC parameters of AN/PN/Polymer (9:1:1)

AN/PN and reagent AN (Heating rate = 2 K/min).

Sample	First peak		Second peak	
	T_p	Q_{DSC}	T_p	Q_{DSC}
	[°C]	[J/g]	[°C]	[J/g]
AN	-	-	264.3	1920
AN/PN (9:1)	-	-	266.0	2082
AN/PN/PVA (9:1:1)	217	*	287.8	3458**
AN/PN/CMCA (9:1:1)	185	1352	305.5	649
AN/PN/CMCNa (9:1:1)	189	756	272.1	1112
AN/PN/Latex (9:1:1)	246	*	311.3	2802**

* Q_{DSC} could not be calculated because the peaks overlapped.

** Total Q_{DSC} for the first and second peaks.

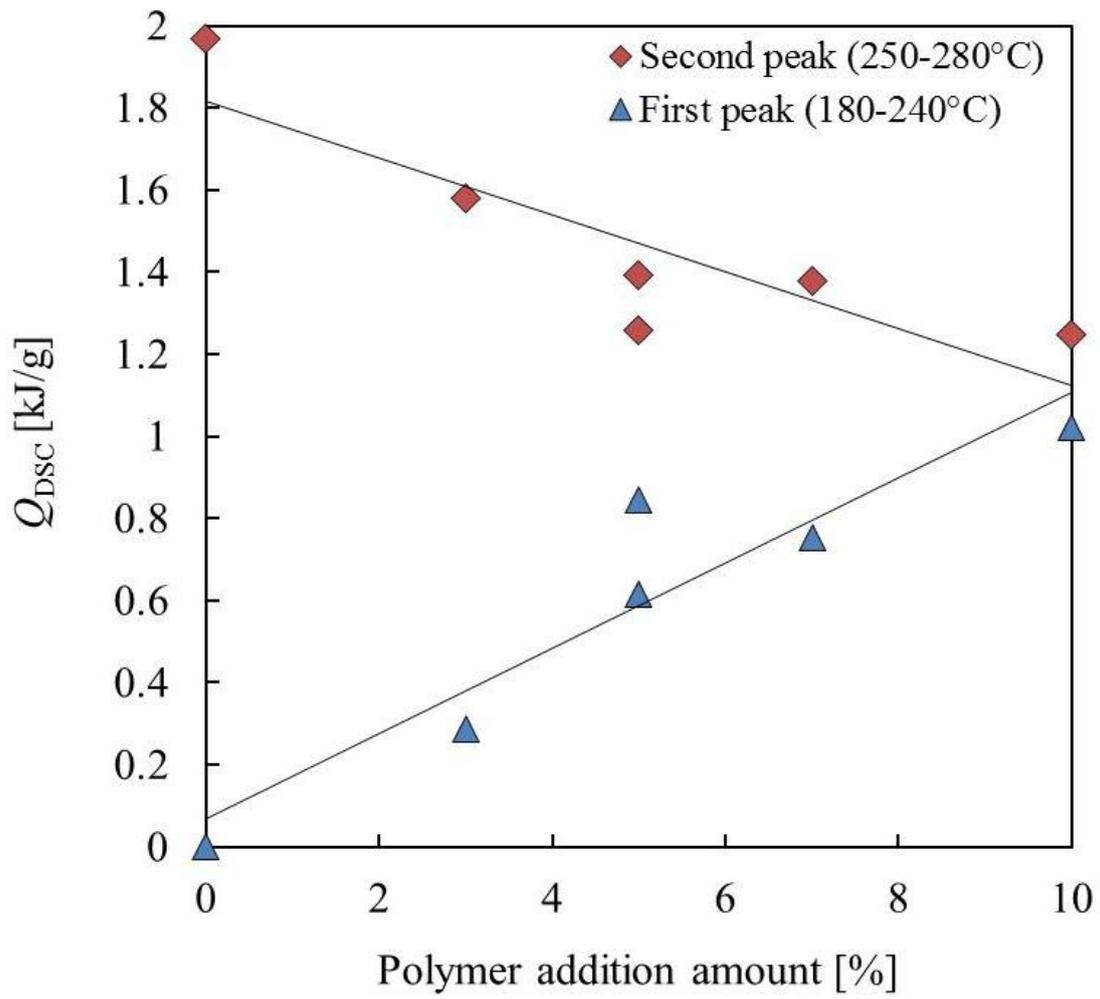


Fig.5-8 Relationship between addition amount of CMCA and Q_{DSC} (Heating rate = 2 K/min)

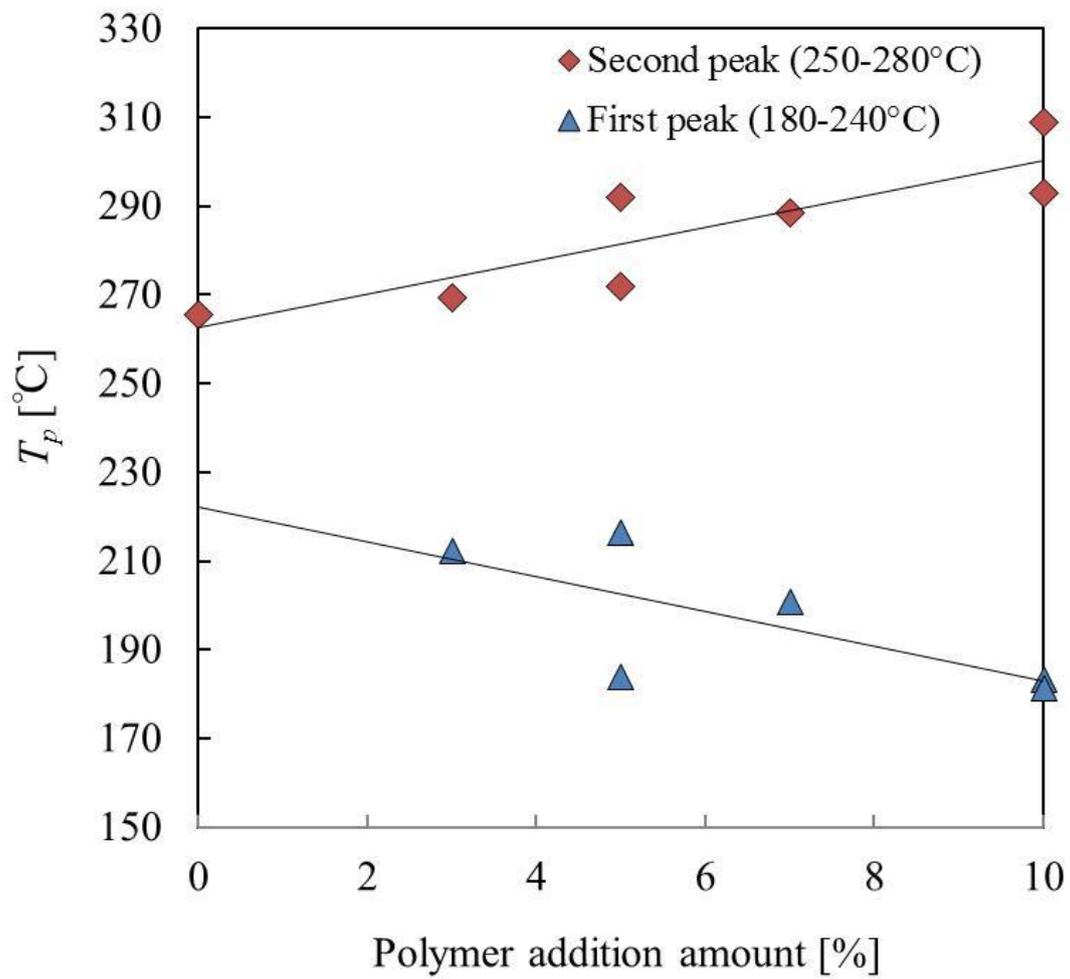


Fig.5-9 Relationship between addition amount of CMCA and T_p (Heating rate = 2 K/min)

5.4.3 DSC 測定結果-AN/PN/Polymer 粒子と含まれる Polymer の熱分解挙動の比較-

Table 5-4 に示すように、AN/PN/CMCA 粒子 および AN/PN/Latex 粒子の第 1 ピークの T_p はそれぞれ 190°C および 245°C であり、 T_p はポリマーの種類によって比較的大きな違いがある。この結果より、AN/PN/Polymer 粒子の熱安定性には含まれるポリマーの熱物性が関係している可能性があるため、含まれるポリマー単独 (PVA (和光純薬工業 (株)社製、和光一級、重合度 400)、CMCA (和光純薬工業(株)社製、化学用)、CMCNa (和光純薬工業 (株)社製、化学用)、Latex (旭化成ケミカルズ (株)提供))の DSC 測定を行い、AN/PN/Polymer 粒子の結果と比較した。

ポリマー単独の DSC 測定結果を Fig.5-10 に示す。PVA では、206°C で吸熱ピークが観察された。昇温加熱中の外観をカメラ撮影したところ、Fig.5-11 (中段) に示すように PVA は約 200°C で融解または軟化していることから、吸熱ピークは PVA の融点であると考えられる。他のポリマー (CMCA、CMCNa および Latex) では、吸熱は観察されず、融解することなく 214~245°C の範囲で熱分解した。外観の一例として Fig.5-11 (下段) に CMCA の変色の様子を示した。

ポリマー単独の DSC パラメータを Table 5-5 にまとめた。AN/PN/Polymer 粒子と比較すると、ポリマー単独の T_p (PVA の場合は融解ピーク温度) と AN/PN/Polymer 粒子の第 1 ピークの T_p は概ね対応しており、また、Fig.5-12 に示すように、Kissinger 法により算出したポリマー単独の分解の E_a および融解由来の吸熱ピークから計算された見かけの E_a と AN/PN/Polymer 粒子の第 1 ピークの E_a との間には相関関係があることが分かった。このことから、AN/PN/Polymer 粒子の第 1 ピークの発熱にはポリマーの融解および分解が関係しており、融解した PVA または CMCA、CMCNa および Latex の分解生成物と AN の反応が関係していると考えられる。

Table 5-5 DSC pareameters of polymer alone (Heatin rate = 2 K/min)

Polymer	T_p [°C]	Q_{DSC} [J/g]	E_a [kJ/mol]
PVA	206	-0.054	416.0
CMCA	214	0.46	26.0
CMCNa	242	0.46	105.0
Latex	245	0.065	72.0

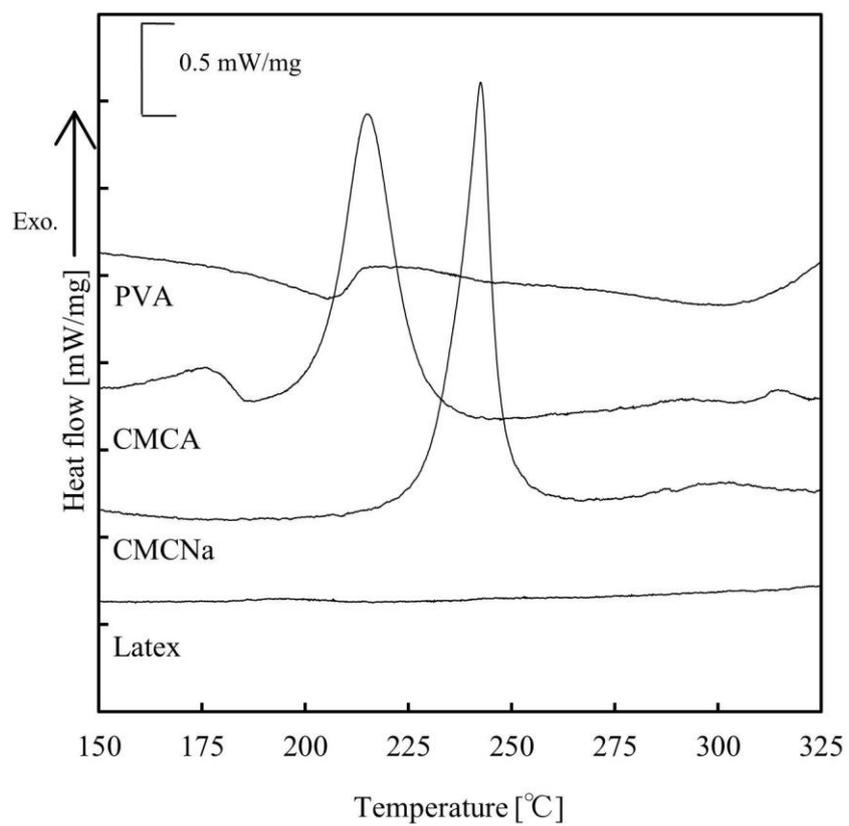


Fig.5-10 DSC curves of polymer alone
(Heating rate = 2 K/min)

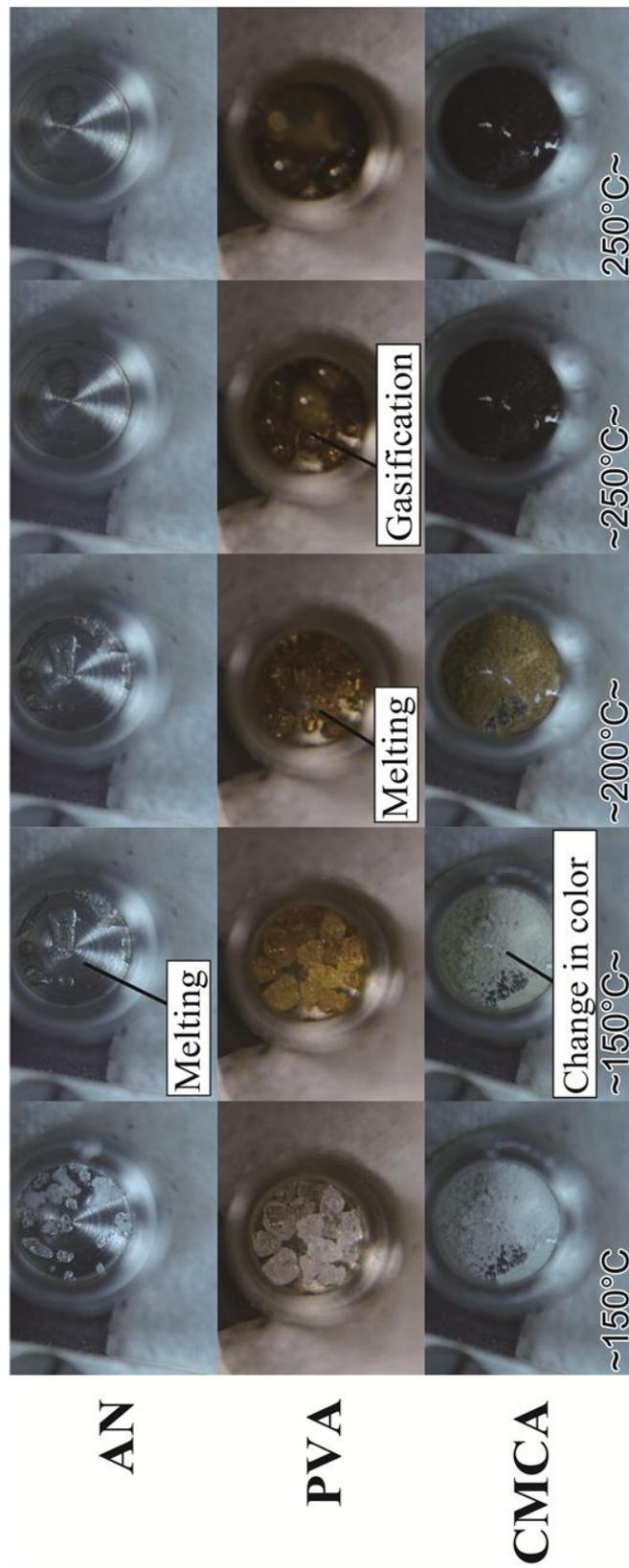


Fig.5-11 Appearance of AN, PVA and CMCA during heating

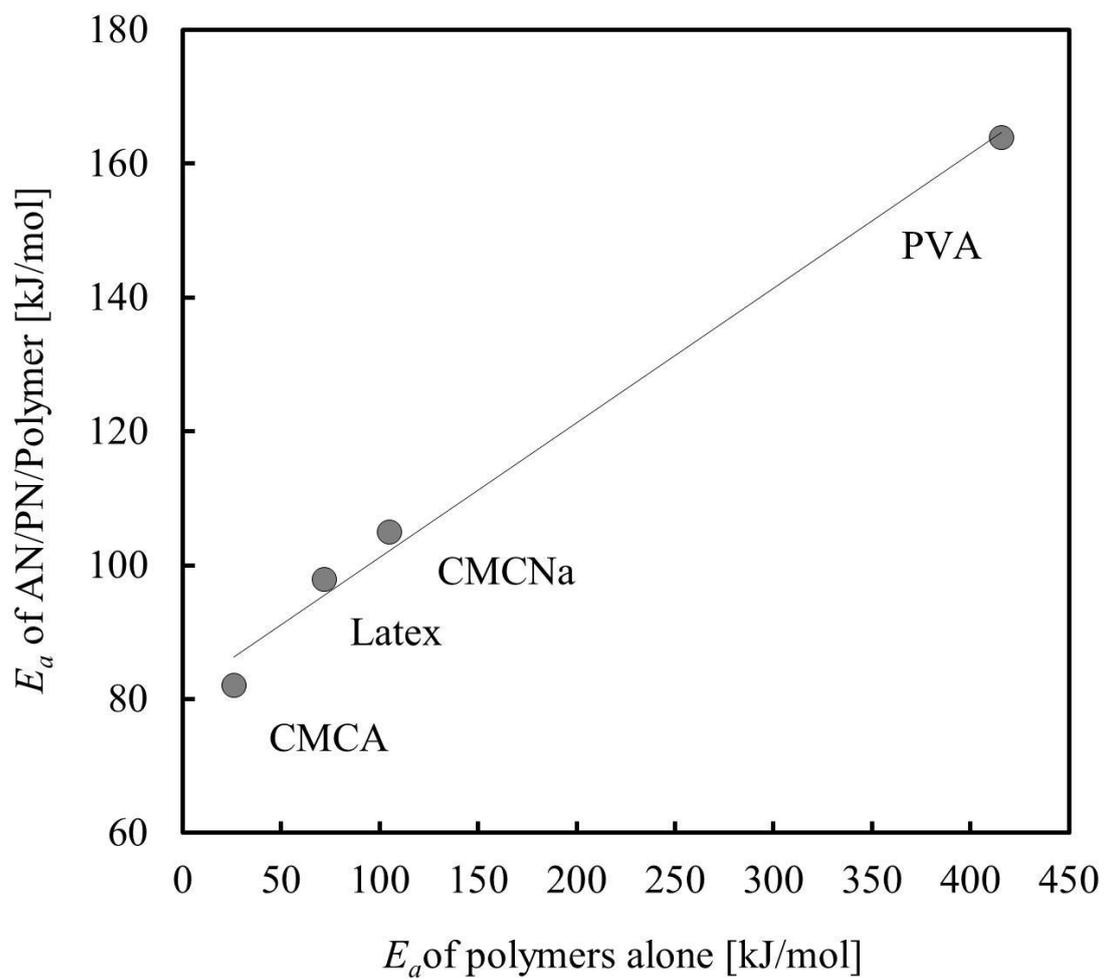


Fig.5-12 Relationship of E_a between polymer only and AN/PN/Polymer (9:1:0.3)

5.4.4 TG-DTA 測定結果

TG-DTA を用いて、AN/PN/Polymer 粒子 (9:1:0.3) の熱分解挙動を観察した。結果を Fig.5-13 に示す。試薬 AN および AN/PN 粒子の測定では、200~260°C 付近に重量減少を伴う吸熱ピークが観察された。この吸熱ピークは DSC 測定では観察されず、開放条件で実施している TG-DTA 測定のみで観察されているため、AN の蒸発分解に由来すると考えられる。一方、AN/PN/Polymer 粒子の結果では、AN の吸熱分解よりも低温側に、AN およびポリマーの反応によると考えられる発熱ピークが観察され、DSC 結果と傾向は一致している。一方で、DSC 測定とは、 T_p が一致しておらず、開放、密閉条件の違いが熱分解挙動に影響している可能性がある。

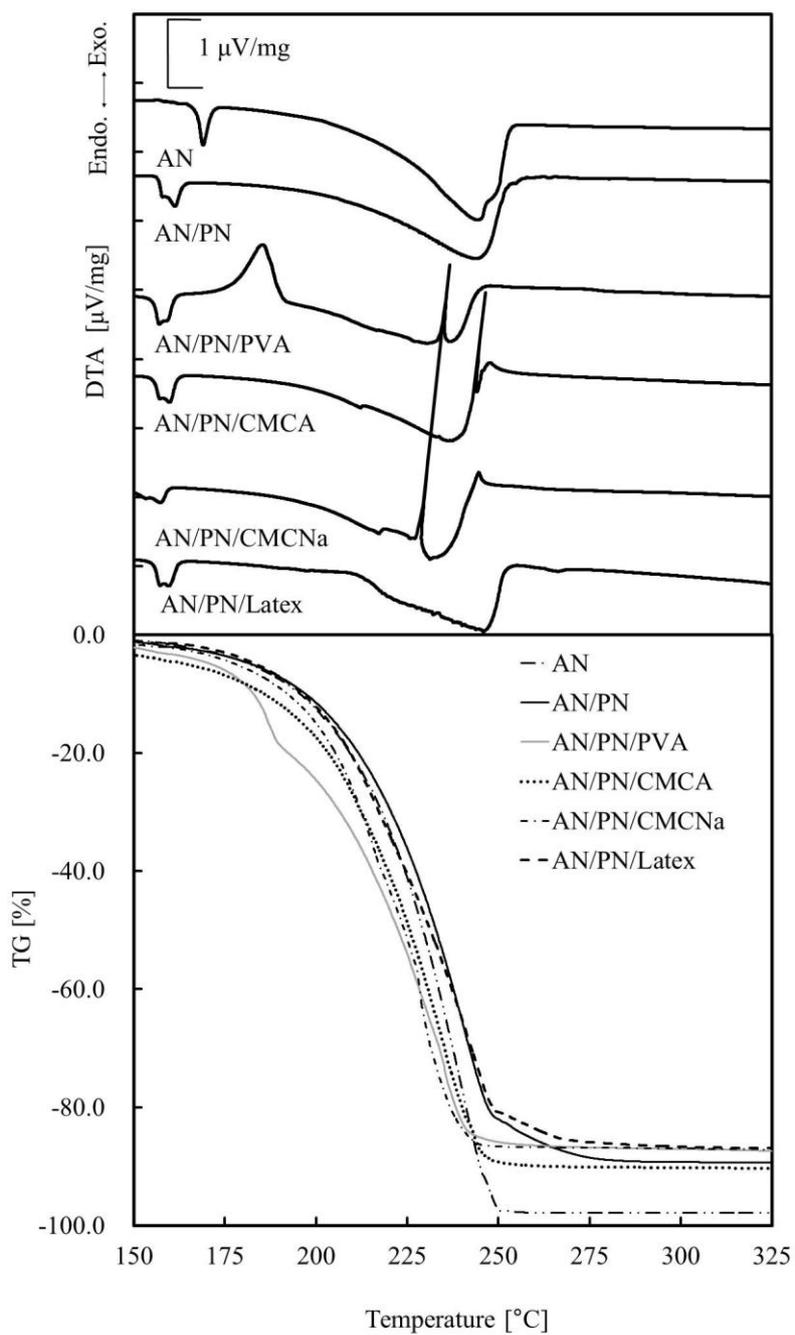


Fig.5-13 TG-DTA curves of AN/PN/Polymer (9:1:0.3), AN/PN and reagent AN
(Heating rate = 2 K/min)

5.4.5 等温条件下における重量変化 (密閉条件)

AN/PN 粒子、AN/PN/Polymer 粒子および比較として試薬の AN をガラス製試料密閉容器に導入した後、精密恒温槽中で 107°C にて等温貯蔵した。一定時間ごとにガラス製容器を取り出し、重量変化を観察した。試料の重量の経時変化を Fig.5-14 および 5-15 に示す。USCAR-24[1]では、自動車エアバッグ用ガス発生剤の熱安定性の指標として 107°C、400 時間の貯蔵中後の重量減少率が 5%以内と規定されているが、この結果から、本研究で調製した試料は何れもこの基準を満たしていることが分かった。しかしながら、AN/PN 粒子および試薬の AN の場合、400 時間経過後も重量はほとんど減少していない一方で、AN/PN/Polymer 粒子では、すべての試料で重量が減少している。また、Fig.5-15 に示すように、ポリマー量が多い場合には、さらに重量減少が激しい。したがって、AN/PN/Polymer 粒子をガス発生剤として利用する際には、ポリマー量は極力少なくする必要があると考えられる。また、含まれるポリマー毎に比較すると、AN/PN/PVA 粒子および AN/PN/Latex 粒子よりも AN/PN/CMCA 粒子の重量減少が大きく、熱安定性の観点から CMCA の使用は注意が必要である。

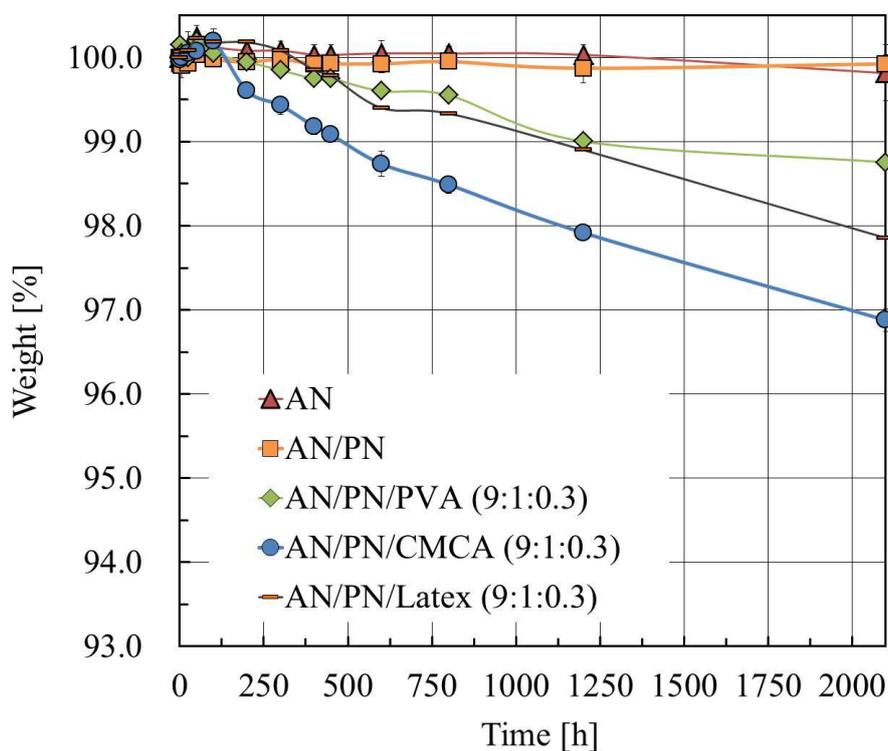


Fig.5-14 Time change of weight of AN, AN/PN, and AN/PN/Polymer (9:1:0.3) during isothermal storage at 107 °C (sealed condition)

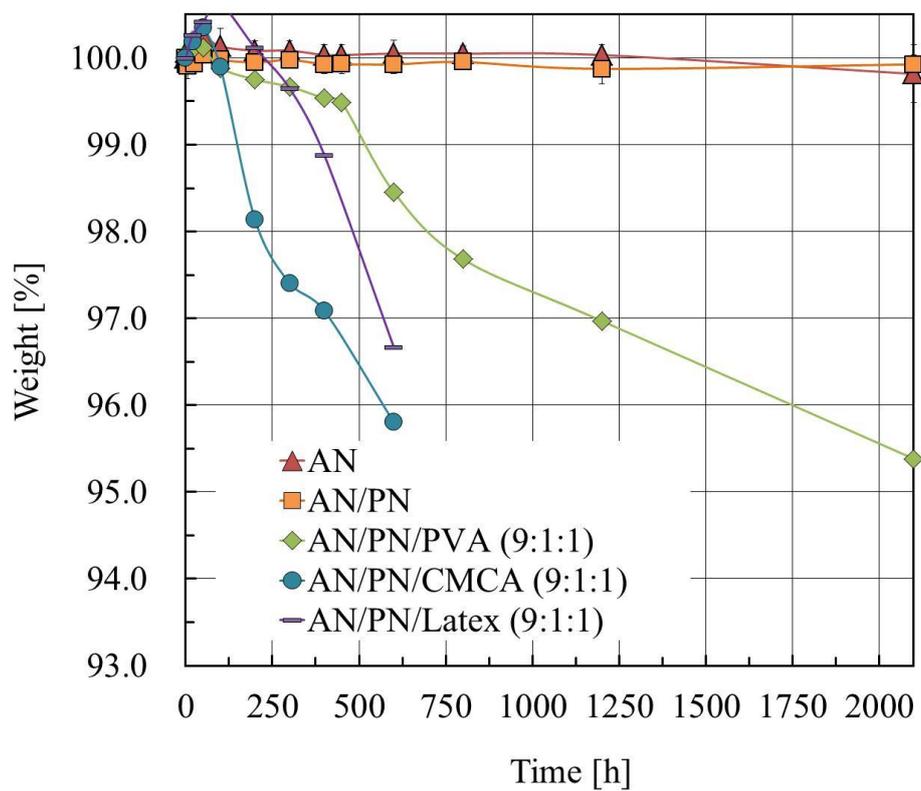


Fig.5-15 Time change of weight of AN, AN/PN, and AN/PN/Polymer (9:1:1) during isothermal storage at 107 °C (sealed condition)

5.4.1 に記載した DSC 測定結果を用いて、速度論解析ソフトウェア AKTS により、107°C 等温、密閉条件下における AN/PN/Polymer 粒子 (9:1:0.3) 粒子の熱転化率をシミュレートした。Fig.5-16 に示したシミュレーション結果と Fig.5-14 に示した実験で得られた重量減少率を比較すると、AN/PN 粒子および試薬の AN では反応がほとんど進行していない点や AN/PN/PVA 粒子および AN/PN/Latex 粒子よりも AN/PN/CMCA 粒子の反応が促進している点等からおおむね傾向が一致している結果と言える。このため、AN/PN/Polymer 粒子の等温条件下における重量減少率は DSC 測定結果から予測できる可能性が示唆された。

シミュレーション結果および日本 (東京) の日平均気温データを用いて、夏場に気温が上昇し冬に気温が低下するサイクルを AN/PN/Polymer 粒子が 20 年間繰り返したと想定した際の熱転化率をシミュレートした。その結果、Fig.5-17 に示すように、自動車の耐用期間 15 年の熱転化率は 0.1% 未満であり、ほとんど反応しないことが示された。このことから、今回調製した AN/PN/Polymer 粒子は、自動車エアバッグ用ガス発生剤の原料として必要な熱安定性を満たしていると考えられる。

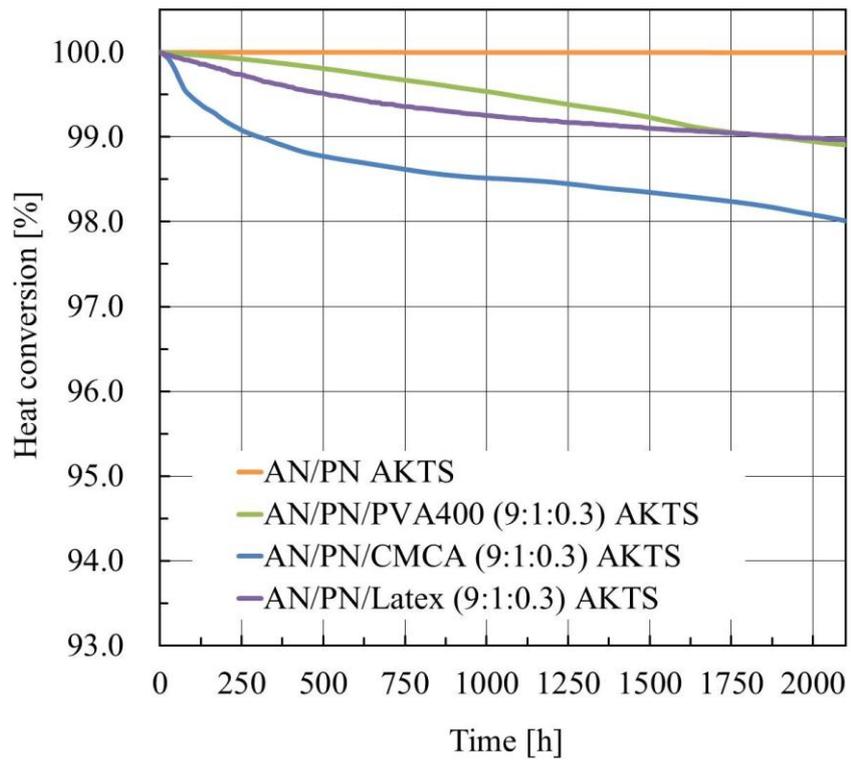


Fig.5-16 Time change of heat conversion during isothermal storage at 107 °C simulated by AKTS

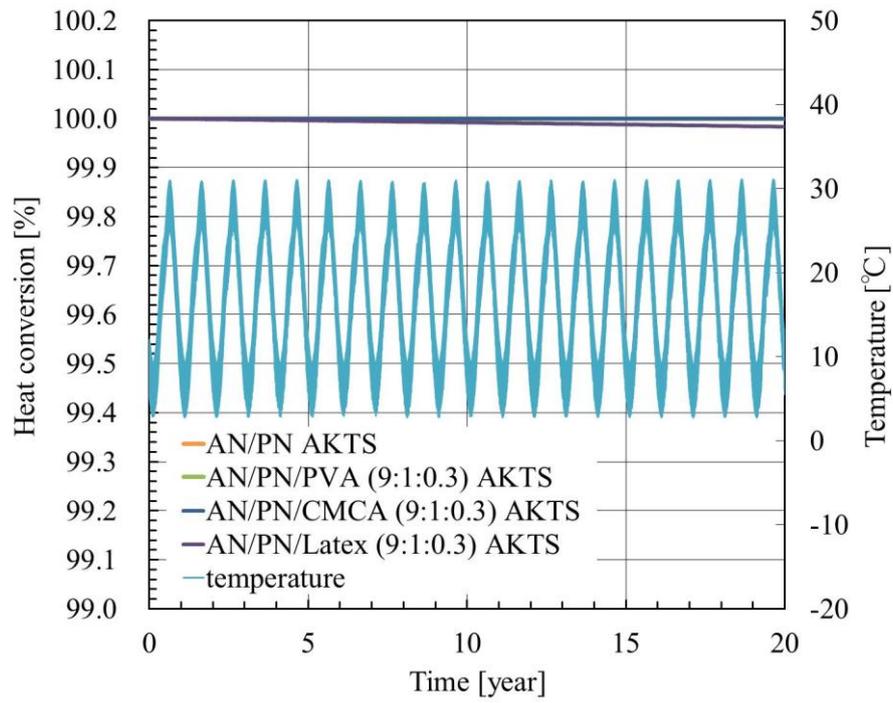


Fig.5-17 Time change of heat conversion under the average temperature in Tokyo simulated by AKTS

5.4.6 等温条件下における重量変化 (開放条件)

AN/PN 粒子、AN/PN/Polymer 粒子および比較として試薬の AN をガラス製試料開放容器に導入した後、精密恒温槽中で 107°C にて等温貯蔵した。その際の試料の重量の経時変化を Fig.5-18 および 5-19 に示した。開放条件下では、全ての試料において密閉条件下よりも重量減少率が大きく、ポリマーを含まない AN/PN 粒子および試薬の AN においても重量が減少することが分かった。密閉条件下においては、AN とポリマーの反応による重量減少が主と考えられるが、開放条件下においては、AN の昇華等が重量減少に寄与する可能性がある。

AN/PN/Polymer 粒子では、AN/PN 粒子および試薬の AN よりも重量が減少しており、一部の AN/PN/Polymer 粒子 (9:1:1) では、USCAR-24 [1] の基準を満たしていない。また、Polymer 添加量に従って、重量減少が激しくなっていることから、開放条件下における AN/PN/Polymer 粒子の重量減少には、AN の昇華に加え、その他の要因もあると考えられる。CMCA 単独を同じ条件にて貯蔵後、FT-IR (PerkinElmer Inc. 製、Spectrum One、KBr 法) で観察すると、Fig.5-20 に示すように 1750 cm^{-1} 付近にカルボニルの吸収が現れ、ポリマーの酸化が起きる。開放条件においては、雰囲気空気量が多くなることから、こうした空気酸化が開放条件における AN/PN/Polymer 粒子の重量減少に関係していると推察している。

以上の結果から、AN/PN/Polymer 粒子をガス発生剤として利用する際には、ポリマー量は極力少なくすることに加え、インフレータの開孔等がないように厳に管理する必要がある。

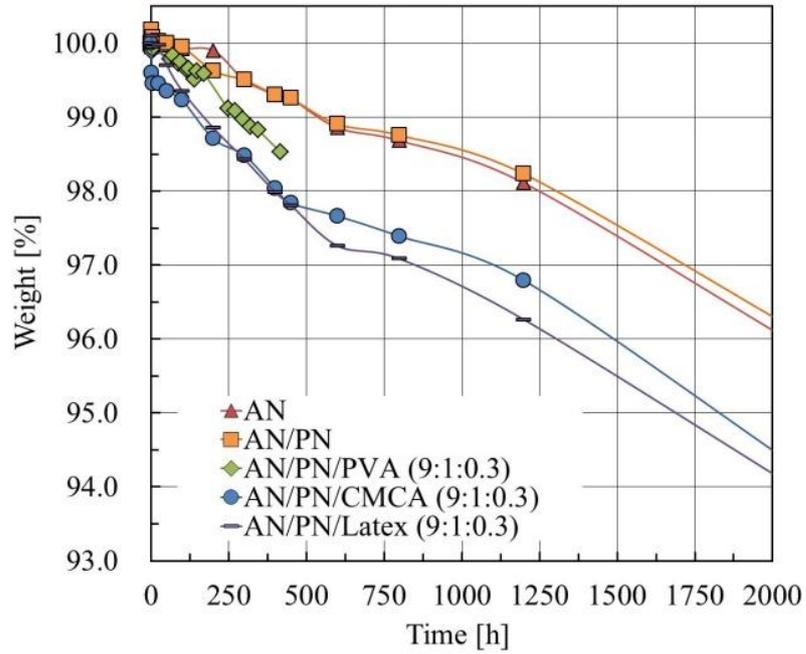


Fig.5-18 Time change of weight of AN, AN/PN, and AN/PN/Polymer (9:1:0.3) during isothermal storage at 107 °C (unsealed condition)

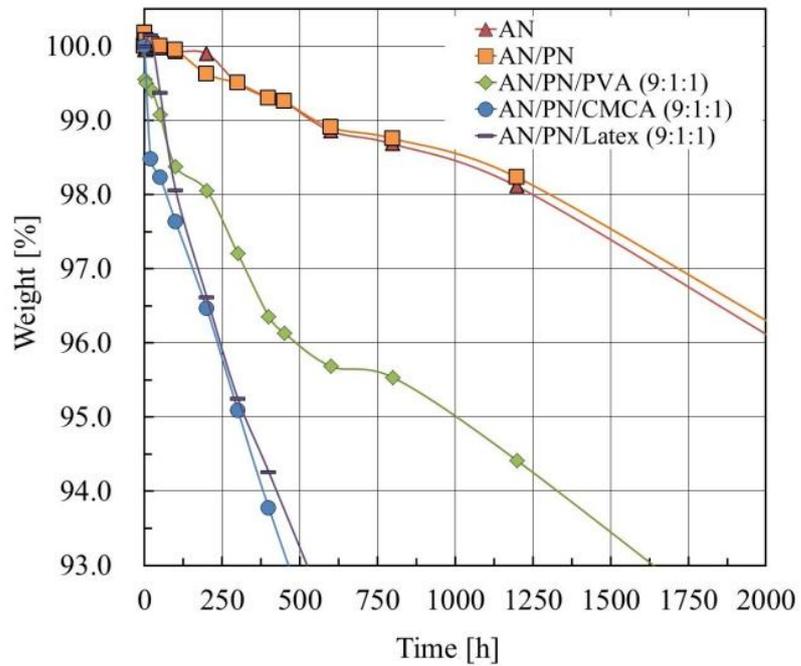


Fig.5-19 Time change of weight of AN, AN/PN, and AN/PN/Polymer (9:1:1) during isothermal storage at 107 °C (unsealed condition)

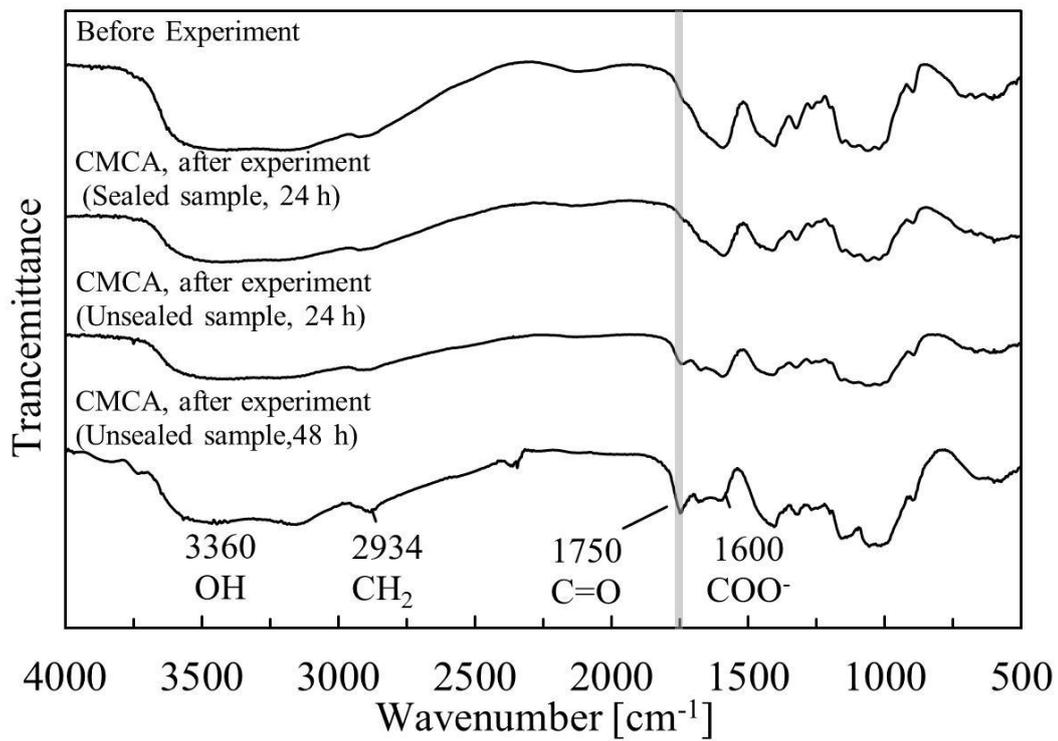


Fig.5-20 FT-IR spectra of CMCA before/after storage at 107°C

5.4.4 において TG-DTA 測定を実施しているが、同測定は、窒素気流中にて開放容器を用いて実施しているため、Fig.5-18 および 5-19 に示した開放条件下における重量測定と類似した実験と言える。このため、様々な昇温速度下で測定した TG 測定結果を用いて、速度論解析ソフトウェア AKTS により、107°C 等温下における AN/PN/Polymer 粒子 (9:1:0.3)の重量減少率をシミュレートした。その結果、Fig.5-21 に示したシミュレーション結果では、貯蔵直後に重量が減少し、Fig.5-18 に示した実際の重量減少とは異なる傾向を示した。同シミュレーション結果は、窒素気流中にて実施した TG 測定結果に基づいており、AN がより昇華しやすい条件である。このため、重量減少速度を過大に評価している可能性がある。

シミュレーション結果および日本 (東京)の日平均気温データを用いて、15年間 AN/PN/Polymer 粒子を貯蔵した際の重量減少率をシミュレートした。その結果、Fig.5-22 に示すように、AN/PN 粒子の場合に最も重量が減少していることが分かった。この結果から、空気酸化が起こらない条件で、かつ、気流により AN が昇華しやすい条件においては、ポリマーの添加により AN の昇華を抑制できる可能性があると推察した。

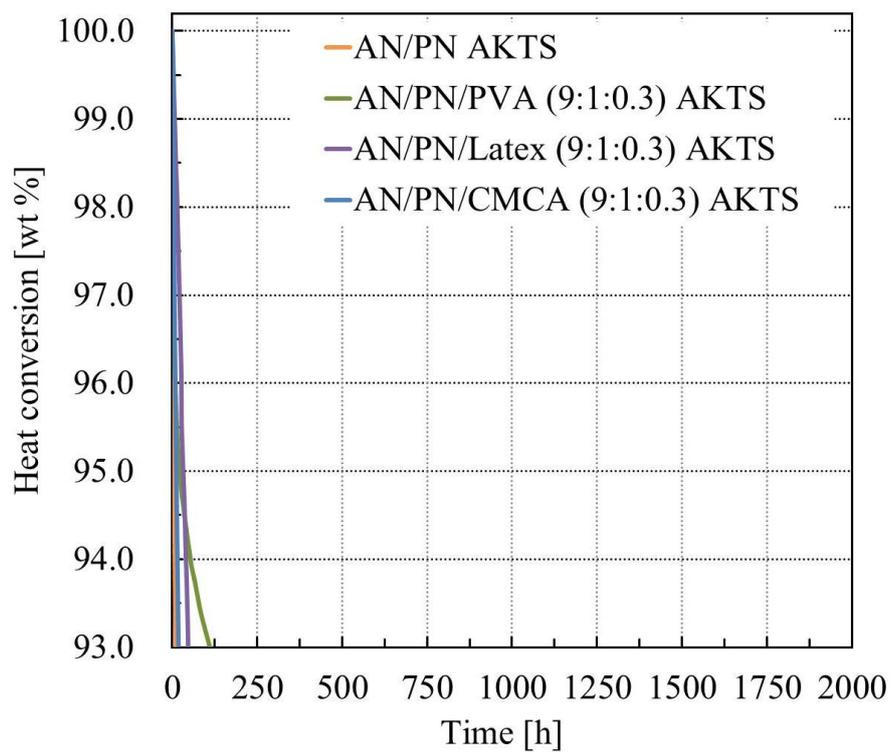


Fig.5-21 Time change of heat conversion during isothermal storage at 107 °C simulated by AKTS

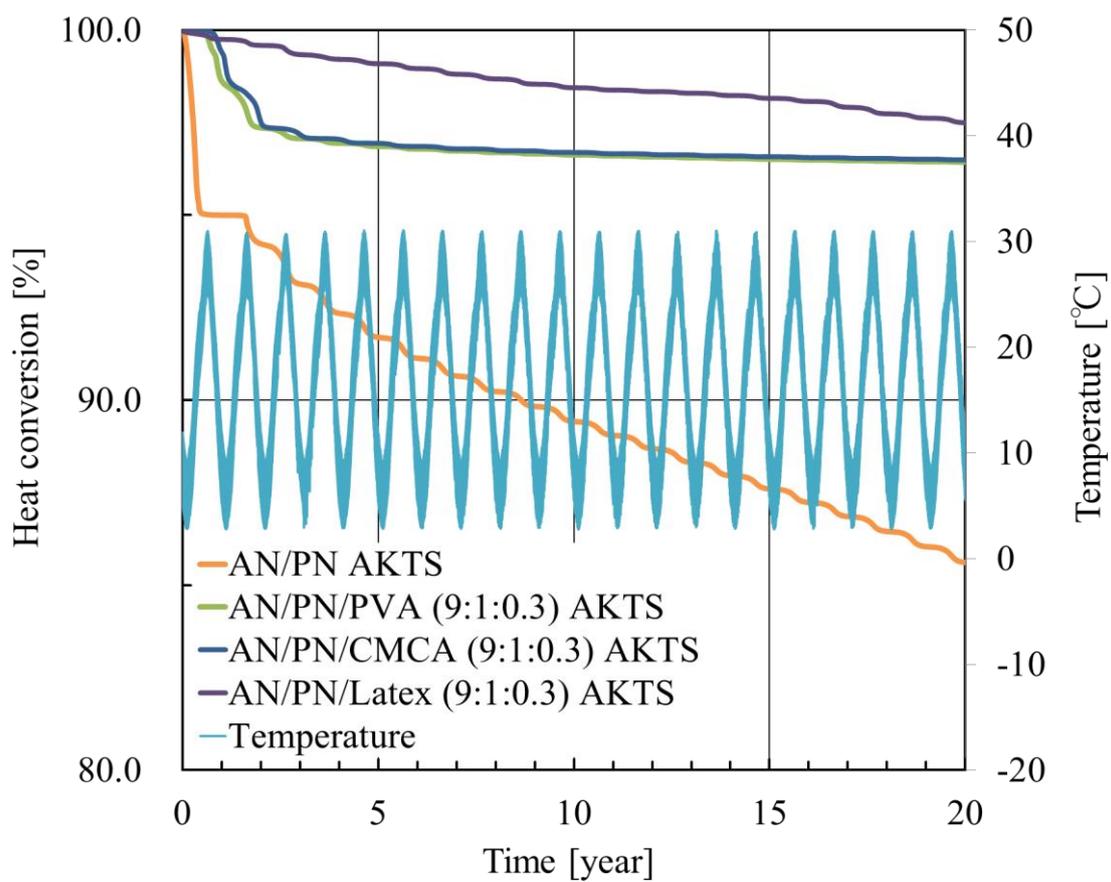


Fig.5-22 Time change of heat conversion under the average temperature on the Tokyo simulated by AKTS

5.4.7 落つい感度および摩擦感度

Fig.5-6 に示した DSC 測定において、AN/PN/Polymer 粒子の熱分解時に AN 単独あるいは AN/PN 粒子では観察されない鋭い発熱ピークが観察されたことから、ポリマーが添加されることで AN の熱的な安定性のみならず、機械的な刺激に対する安定性が低下している可能性があり、取り扱い時における発火・爆発危険性を有する恐れがある。このことから、AN/PN/Polymer 粒子の落つい感度および摩擦感度試験を実施した。

落つい感度試験の結果を Table 5-6 に示す。試験の結果、AN/PN では、1/6 爆点は 56.6cm 以上であり、JIS 規格に基づく等級は 8 級と判定された。一方、AN/PN/Polymer 粒子の 1/6 爆点は、40.0cm~56.6cm の範囲にあるものが多く、ポリマーの添加により感度が上昇する傾向が見られた。しかしながら、全ての試料の等級は、7~8 級の範囲にあることから、比較的感度は低く、ポリマー添加による AN/PN/Polymer 粒子の落つい感度の上昇は小さいと考えられる。

摩擦感度試験の結果を Table 5-7 に示した。摩擦感度試験の場合も落つい感度の場合と同様の結果であり、AN/PN 粒子と比較して、ポリマー添加により若干 1/6 爆点が低下するものの、全て 6 級と判定され、ポリマー添加による影響は小さいと判断した。

Table 5-6 Result of drop hammer test

Sample	1/6 Explosion point	Grade
AN/PN	Over 56.6cm	8
AN/PN/PVA (9:1:0.3)	Over 56.6cm	8
AN/PN/CMCA (9:1:0.3)	56.6~40.0cm	7~8
AN/PN/CMCNa (9:1:0.3)	56.6~40.0cm	7~8
AN/PN/Latex (9:1:0.3)	56.6~40.0cm	7~8

Table 5-7 Result of flection sensitivity test

Sample	1/6 Explosion point	Grade
AN/PN	36.6~32.4kgf	6
AN/PN/PVA (9:1:0.3)	32.4~16.0kgf	6
AN/PN/CMCA (9:1:0.3)	32.4~16.0kgf	6
AN/PN/CMCNa (9:1:0.3)	36.6~32.4kgf	6
AN/PN/Latex (9:1:0.3)	32.4~16.0kgf	6

5.5 まとめ

本章ではガス発生剤に求められる基本性能である熱安定性を評価することを目的とし、調製した AN/PN 粒子および AN/PN/Polymer 粒子の熱安定性および機械的感度について検討を行った。その結果、以下の知見が得られた。

- (1) AN/PN/Polymer 粒子の DSC 測定結果では、2つの発熱ピークが観察された。低温側のピーク (190~245°C)の反応は AN と融解したポリマーあるいはポリマーの分解生成物との反応に由来し、高温側のピーク (272~291°C)は AN の熱分解に由来することが示唆された。
- (2) 密閉条件下、107°C にて AN/PN/Polymer 粒子を貯蔵したところ、400 時間後の重量減少率は5%以内であり、ガス発生剤の熱安定性に関する規格である SAE/USCAR-24 の基準を満たすことが示された。また、密閉条件下における重量減少は AN と融解したポリマー、あるいはポリマーの分解生成物の反応に起因することが示唆された。
- (3) 開放条件下、107°C にて AN/PN/Polymer 粒子を貯蔵したところ、密閉条件下よりも重量減少が激しく、特にポリマーを多く含む AN/PN/Polymer 粒子(9:1:1)の場合では SAE/USCAR-24 の基準を越える重量減少が確認された。密閉条件下における重量減少には、AN 昇華およびポリマーの酸化が関係している可能性がある。このため、ガス発生剤として利用する際には、ポリマー量は極力少なくすることに加え、インフレーターに開孔等がないように管理する必要がある。
- (4) AN/PN/Polymer 粒子の落つい感度および摩擦感度試験を実施したところ、AN/PN/Polymer 粒子の感度は、AN/PN 粒子よりも若干高いことが分かった。しかしながら、JISK4810 火薬類性能試験法中の感度等級としては AN/PN 粒子と同程度であり、AN/PN 粒子と同じ取扱いができるものと考えられる。

参考文献

- [1] SAE international, <http://www.sae.org/>, Last access: 2015/06/30
- [2] Koji Fujisato, Hiroto Habu, Atsumi Miyake and Keiichi Hori, Thermal decomposition of ammonium nitrate modeling of thermal dissociation in thermal analysis, *Science and Technology of Energetic Materials*, Vol.75, No.1, 2014, pp.28-36.
- [3] Kazuomi Kajiyama, Yuichiro Izato and Atsumi Miyake, Thermal characteristics of ammonium nitrate, carbon, and copper (II) oxide mixtures, *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, Vol.113, No.3 2013, pp.1475–1480.
- [4] Yuichiro Izato, Atsumi Miyake and Hiroshi Echigoya, Influence of physical properties of carbon on the thermal decomposition behavior of ammonium nitrate and carbon mixtures. *Science and Technology of Energetic Materials*, Vol.70, No.3, 2009, pp.101-104.
- [5] Yuichiro Izato, Atsumi Miyake, Shingo Date, Combustion characteristics of ammonium nitrate and carbon mixtures based on a thermal decomposition mechanism. *Propellants Explosives Pyrotechnics*, Vol.38, No.1 2013, pp.129–135.
- [6] Atsumi Miyake and Yuichiro Izato, Thermal decomposition behaviors of ammonium nitrate and carbon mixtures, *International Journal of Energetic Materials and Chemical Propulsion*, Vol.9, No.6, 2010, pp.523–531.
- [7] Ken Okada, Ai Funakoshi, Miyako Akiyoshi, Shu Usuba and Takehito Matsunaga, Thermal hazard evaluation of ammonium nitrate emulsions by DSC and 1.5 L pressure vessel test, *Science and Technology of Energetic Materials*, Vol.75, No.1, 2014, pp.1–7.
- [8] B. S. Ermolaev, A. A. Sulimov, B. L. Korsunskii, H. N. Presles, B. A. Khasainov and V. Ph. Martynyuk, Spontaneous explosion of ammonium nitrate in a contact with an active chlorine-containing organic substance, *Science and Technology of Energetic Materials*, Vol.75, No.1, 2014, pp.8–13.
- [9] Makoto Kohga and Koichi Okamoto, Thermal decomposition behavior of AN-based composite propellant with hydroxyl-terminated polybutadiene/polytetrahydrofuran blend as a binder, *Science and Technology of Energetic Materials*, Vol.72, No.6, 2011, pp.161-168.

第6章 AN/PN/Latex系ガス発生剤の物性

6.1 はじめに

前章までの研究では、スプレードライ法を用いて硝酸アンモニウム (Ammonium nitrate、AN)、硝酸カリウム(Potassium nitrate、PN)、ポリマー (PVA、CMCA、CMCNa および Latex のうち1種類) が一体化した粒子 (AN/PN/Polymer 粒子)を調製し、自動車エアバッグ用ガス発生剤として利用する際の問題である AN の吸湿性、潮解性および相転移等の物性改善を試みた。吸湿性および潮解性評価の結果、AN/PN/Polymer 粒子中のポリマー成分として Latex を含む粒子 (AN/PN/Latex 粒子)が各湿度条件下における吸湿量が低い等、他の AN/PN/Polymer 粒子よりも優位性がある結果が得られた。また、AN/PN/Latex 粒子は、相安定化剤 PN の効果により、室温~100°C の使用温度帯で相安定化しており、また、熱安定性に関しても AN/PN/Latex 粒子の組成比が 9:1:0.3 の場合において、密閉、開放の実験条件によらず、SAE/USCAR-24 の基準を満たす結果が得られている。したがって、検討した AN/PN/Polymer 粒子の中で、AN/PN/Latex 粒子は最もバランスが取れたガス発生剤組成物であると判断した。

AN/PN/Latex 粒子をガス発生剤に適用する際には、同粒子に更に可燃剤等を添加して最終的にガス発生剤を調製することになる。したがって、可燃剤等を添加した AN/PN/Latex 粒子の物性を評価する必要がある。このため、本研究では、AN/PN/Latex 粒子に可燃剤等を加えてガス発生剤の模擬試料を調製し、調製したガス発生剤の吸湿性、潮解性、熱安定性および燃焼性を評価した。

6.2 実験試料

3.4.3に記載した旭化成ケミカルズ (株)社製のスチレン-ブタジエン系Latex (SB-1)、JSR (株)社製のスチレン-ブタジエン系Latex (SB-2)および日本ゼオン (株)社製のスチレン-ブタジエン系 Latex (SB-3)をポリマー成分として含むAN/PN/Polymer粒子を実験に用いた。また、比較として、AN/PN粒子を使用した。実験に使用したLatexの物性をTable 6-1にまとめた。調製したAN/PN粒子およびAN/PN/Latex粒子を90°Cの恒温槽内にて一昼夜放置し十分に乾燥させた後、2.4.4に示した手順に従い、硝酸グアニジン (Guanidine nitrate、GN)および塩基性硝酸銅 (Basic copper nitrate、BCN)を7:3:2の割合で混合し、ガス発生剤 (SB-1-GG、SB-2-GG、SB-3-GGおよびAN/PN-GG)を調製した。AN/PN粒子およびAN/PN/Latex粒子およびガス発生剤の組成は、Table 6-2および6-3に示す通りである。

Table 6-1 Physical properties of Latex used in the present study

Sample	Mean particle diameter [nm]	Glass-transition point [°C]
Latex made by Asahi Kasei chemicals corporation (SB-1)	200.0	41.5
Latex made by JSR corporation (SB-2)	225.0	-9.0
Latex made by Zeon corporation (SB-3)	250.0	50

Table 6-2 Compositions of oxidizers

Sample (weight ratios)	AN (weight ratios)	PN (weight ratios)	Polymer (weight ratios)
AN/PN	9	1	0
AN/PN/SB-1 (9:1:0.3)	9	1	0.3
AN/PN/SB-2 (9:1:0.3)	9	1	0.3
AN/PN/SB-3 (9:1:0.3)	9	1	0.3

Table 6-3 Compositions of gas generators

Sample (weight ratios)	AN/PN (weight ratios)	AN/PN/Latex (weight ratios)	GN (weight ratios)	BCN (weight ratios)
AN/PN-GG	7	0	3	2
SB-1-GG	0	7	3	2
SB-2-GG	0	7	3	2
SB-3-GG	0	7	3	2

6.3 実験手順

6.3.1 湿潤雰囲気下における試料外観の観察

試料の前処理として、Table 6-3 に示したガス発生剤を恒量になるまで室温にて減圧乾燥した。乾燥したガス発生剤 200 mg をガラス製シャーレ上に置き、Fig.3-1 に示すようにデシケーター内に並べた。本研究では塩化ナトリウム (和光純薬 (株)製、試薬特級) 飽和水溶液をそれぞれデシケーターの底部に配置し、蓋をして湿度 70%rh~に調整した。室温にて 20 時間貯蔵し、貯蔵前後の外観の様子をデジタルカメラ (カメラ:Panasonic 社製、Lumix DMC-GH2H、レンズ:Olympus 社製 M.Zuiko Digital ED 60 mm f/2.8 macro)にて撮影した。

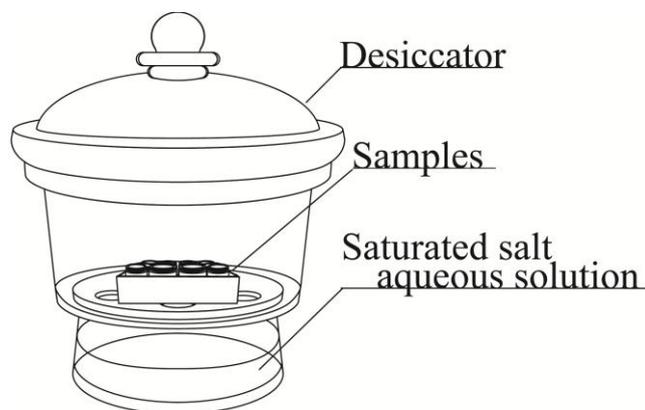


Fig.3-1 Conceptual figure of moisture absorption experiment (Reshown)

6.3.2 等温条件下における重量変化

試料の前処理として、Table 6-3 に示したガス発生剤を恒量になるまで室温にて減圧乾燥した。乾燥したガス発生剤を容量 2.0 ml のガラス製試料容器に 200 mg 導入した後、デシケーターに並べた (Fig.5-1)。更にデシケーターを精密恒温槽 (ヤマト科学 (株)製、DH-411)に導入して 107°C にて等温貯蔵した。この時、ガラス製試料容器は蓋付きの容器 (密閉条件)と蓋無しの容器 (開放条件)の 2 種類を用いた。一定時間ごとにデシケーターからガラス製試料容器を取り出し、重量変化を観察した。

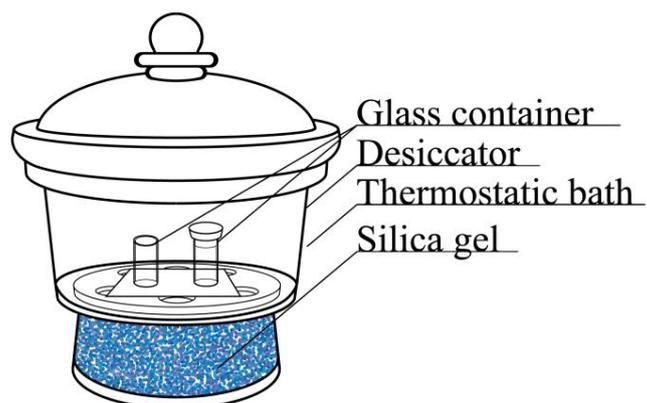


Fig.5-1 Diagram of the sample of the thermal stability test (Reshown)

6.3.3 燃焼試験

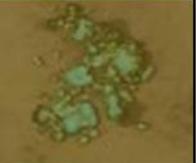
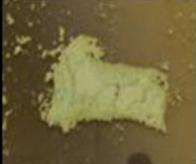
Table 6-3 に示したガス発生剤に対して燃焼試験を実施した。試験の方法は 2.4.4 と同様である。また、2.4.4 と同様の方法でガス発生剤を圧縮成型し、成型したガス発生剤を 6.3.1 で実施した吸湿実験と同様の方法で吸湿させ、吸湿前後の線燃焼速度を測定した。

6.4 結果および考察

6.4.1 湿潤雰囲気下における試料外観の観察

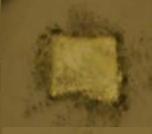
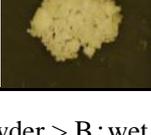
湿度70 %rh、室温にてガス発生剤を貯蔵した際のガス発生剤の外観をTable 6-4に示した。実験の結果、AN/PN-GGは、20 時間経過後には周囲が潮解する様子が観察された。一方で、Latexを含むガス発生剤は、20 時間経過後でも粉状を保ち、特にSB-1およびSB-3を原料としたガス発生剤は粒子表面の状態がほとんど変化しておらず、吸湿性が低いことが示された。これらの試料は、第3章における検討 (Table 3-2)において最も低吸湿性を示した試料であったことから、原料の吸湿性がそのままガス発生剤の吸湿性に反映していると考えられる。

Table 6-4 Appearance of gas generator before and after storage under 70 %rh humid conditions

Sample	0 h	20 h	Appearance after experiment
AN/PN-GG			C
SB-1-GG			A
SB-2-GG			B
SB-3-GG			A

(A: Powder > B: wet > C: slightly deliquesce >D: sherbet > E:liquid)

Table 3-2 Appearance of AN/PN and AN/PN/Latex
before and after storage under 70%rh humid condition (Reshown)

Sample	0 h	20 h	Appearance after experiment	Sample	0 h	20 h	Appearance after experiment
AN/PN			E	CMCNa			D
SB-1			A	CMCA			D
SB-2			D	PVA			D
SB-3			A				
PS			C				
NB-1			E				
NB-2			E				
NB-3			E				

(A: Powder > B: wet > C: slightly deliquesce >D: sherbet > E:liquid)

6.4.2 等温条件下における重量変化

107°C 等温下におけるガス発生剤の重量の経時変化を Fig.6-1 に示す。実験の結果、密閉容器を用いた場合には重量がほとんど減少せず、高い熱安定性を有していることが示された。400 時間経過後も重量が 1 % 未満しか減少しておらず、SAE/USCAR-24 の基準である、107°C、400 時間で貯蔵した際に重量減少率が 5% 以内という基準を満たしていることから、自動車エアバッグ用ガス発生剤としての使用に適していると判断できる。

一方、開放容器を用いた実験では、実験開始後 100 時間以内に重量が 4 % 以上減少し、その後、すべての試料で重量が減少する結果が得られた。このことから、開放条件では、ガス発生剤組成にした場合においても AN の昇華等の影響を受けることが示唆された。このことから、実使用時にはガス発生剤の収納容器の完全な密閉が必要不可欠である。

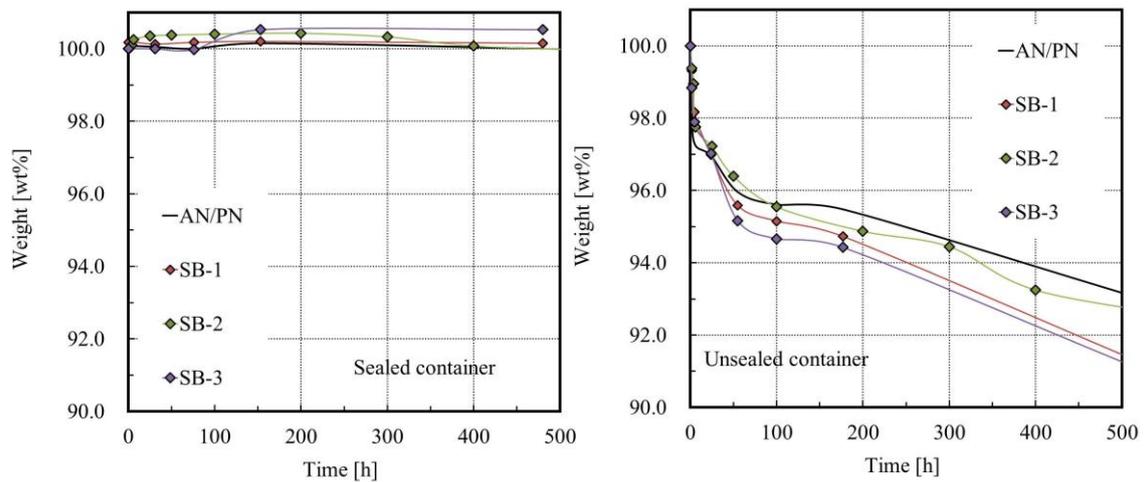


Fig.6-1 Time change of weight of gasgenerator during isothermal storage at 107 °C

(left: sealed condition, right: unsealed condition)

6.4.3 燃焼試験

吸湿した場合のガス発生剤の燃焼特性を把握するために、吸湿前後でのガス発生剤の燃焼試験を実施した。雰囲気圧力と線燃焼速度の関係を Fig.6-2 に、雰囲気圧力 1MPa における線燃焼速度を Table 6-5 に示した。実験の結果、吸湿実験前の Latex を含むガス発生剤は何れも燃焼が継続し、AN/PN 粒子を原料とした場合より線燃焼速度が増加することが確認された。Vieille の式 (2-1 式)における圧力指数と定数 a を Table 6-6 にまとめた。圧力指数はすべての試料で約 0.75~1.0 程度であった。

吸湿後はすべての試料で線燃焼速度が低下したが、SB-1-GG および SB-3-GG を含むガス発生剤では、吸湿前後の線燃焼速度の変化率が小さかった。これらの試料はそれぞれ 3 章で実施した検討においても外観の変化がほとんど観察されなかった試料である。このことから、原料の吸湿性が低いガス発生剤は、高湿度下などにおいても線燃焼速度が変化しにくいと考えられる。

$$r = aP^n \quad (2-1) \text{ (Reshown)}$$

r : burning rate、 P : ambient pressure、 n : pressure index、 a : constant

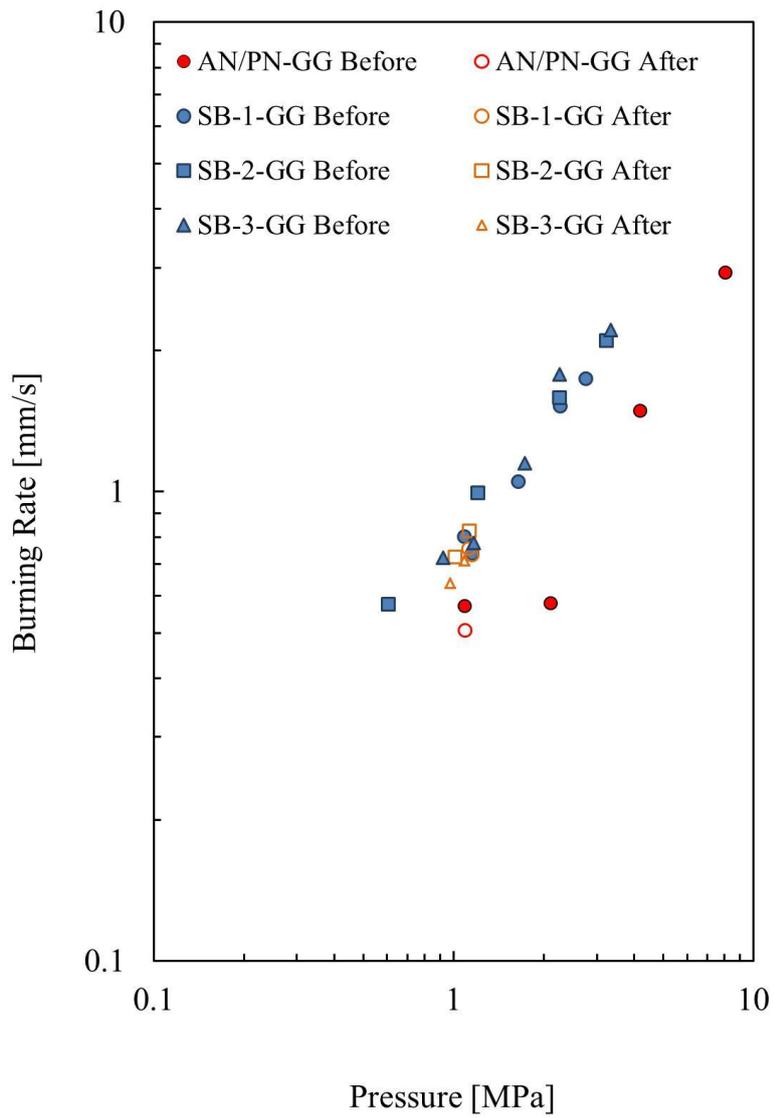


Fig.6-2 Relationship between burning rate and pressure of the prepared gas generators before and after storage at 70%rh

Table 6-5 Burning rate of gas generator before and after storage at 70%rh

Sample	Before [mm/s]	After [mm/s]	Change ratio of burning rate [%]
AN/PN-GG	0.57	0.51	11.1
SB-1-GG	0.80	0.74	6.95
SB-2-GG	0.99	0.78	21.67
SB-3-GG	0.75	0.68	9.23

Table 6-6 Pressure index n and constant a of gas generator before and after storage at 70%rh

Sample	Pressure index n [-]	Constant a [-]
AN/PN-GG	0.87	0.42
SB-1-GG	0.92	0.69
SB-2-GG	0.77	0.85
SB-3-GG	0.95	0.72

6.4 まとめ

本章では、前章までの実験で良好な性能を示した AN/PN/Latex 粒子に GN および BCN を混合してガス発生剤を調製し、吸湿性、潮解性、熱安定性および燃焼性を評価した。その結果、以下の知見が得られた。

- (1) AN/PN/Latex 粒子を原料としたガス発生剤は、AN/PN 粒子を原料としたガス発生剤よりも低吸湿性を示し、70%rh の条件下で 20 時間貯蔵した後も粉状であった。特に Latex 成分として SB-1 および SB-3 を含むガス発生剤は粉状のままであり吸湿性が低かった。
- (2) 密閉条件下ではガス発生剤の重量はほとんど減少せず、USCAR-24 の基準（107°C、400 時間で 5 %以内）の重量減少率を満たす結果が得られた。
- (3) 燃焼試験の結果、AN/PN/Latex 粒子を含むガス発生剤は燃焼が中断せず継続した。また、AN/PN 粒子を含む試料よりも線燃焼速度が増加した。吸湿後はすべての試料で線燃焼速度が低下した。線燃焼速度の減少率は、原料となった AN/PN/Latex 粒子の吸湿性に依存しており、低吸湿性を示した SB-1 および SB-3 を含むガス発生剤の線燃焼速度減少率は 10%以内であった。

以上の結果より、AN/PN/Latex 粒子を用いたガス発生剤は熱安定性が高く USCAR-24 規格を満たしていると判断できる。また、安定的に燃焼し、吸湿に依る線燃焼速度の変化も小さい。以上より、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。

第7章 総括

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ペレットとして利用するためには、吸湿・潮解性および相転移は解決すべき課題である。

これらの問題点について、AN に、相転移を抑制することが知られている硝酸カリウム (Potassium nitrate、PN) と吸湿性を低下させるポリマー類を一体化することができれば吸湿・潮解性と相転移を同時に抑制することができるのではないかという着想の元、噴霧乾燥法 (スプレードライ法) により組成物が一体化した粒子を調製した。ポリマーにはポリビニルアルコール (PVA)、カルボキシメチルセルロースアンモニウム (CMCA)、カルボキシメチルセルロースナトリウム (CMCNa) およびラテックス (Latex) を用いた。調製した粒子に関して実験を行った。

第1章では、AN および自動車エアバッグ用ガス発生剤に関する研究背景や歴史等について説明し、本研究の目的と論文構成について述べた。

第2章では、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 (AN/PN/Polymer 粒子) を調製した。調製した粒子の含水率を測定した結果、いずれのポリマーを用いた場合にも、含水率 1 wt.% 未満の粒子であった。エネルギー分散型 X 線分析の結果、調製した粒子は AN、PN およびポリマーが比較的均一に分散した粒子であることが示された。調製した粒子表面を走査型電子顕微鏡により観察すると、球状の粒子であり、粒径は 20~40 μm であった。燃焼性の確認のため、AN/PN/Polymer 粒子を硝酸グアニジンおよび塩基性硝酸銅と混合し、自動車エアバッグ用を模擬した組成で燃焼試験を実施した結果、いずれのポリマーを含む試料も持続的に燃焼することが確認された。ポリマー添加による圧力指数の変化は観察されない一方で、線燃焼速度は全体的に上昇した。

第3章では AN/PN/Polymer 粒子の吸湿実験を実施した。40 %rh の雰囲気中に貯蔵したところ、AN/PN/Polymer 粒子中の AN 1 g 当たりの吸湿量は AN/PN 粒子と比較して少なくなった。ポリマーの添加量と吸湿量は比例関係にはなく、AN:PN:Polymer = 9:1:0.3 の時に最も吸湿を抑えられた。吸湿量は AN/PN/Latex 粒子が最も低く、特に乾燥した際の接触角が大きい Latex を原料とした

AN/PN/Latex 粒子の吸湿性が低い傾向があることが明らかとした。一方で、例外としてスプレードライ時の AN と Latex の混合性が低い試料は接触角の大きさによらず吸湿性が高いことが明らかとなった。

第 4 章では AN/PN/Polymer 粒子の相転移特性について示差走査型熱量測定 (Differential scanning calorimetry, DSC) および X 線回折を用いて評価した。AN では 30、60 および 120°C 付近に相転移に由来する吸熱ピークが感知された。一方ですべての AN/PN/Polymer 粒子でも、含まれる PN により 20~100°C の範囲で AN 由来の相転移が抑制されていた。特にポリマーとして CMCA および PVA を用いた場合には、PN の添加では抑制されない 120°C 付近の相転移が抑制された。AN/CMCA および AN/PVA について同様の測定を実施した結果、それぞれのポリマーは AN に対して相安定化効果を有することが示された。

第 5 章では AN/PN/Polymer 粒子の熱安定性、特に熱分解性および貯蔵時の重量減少率について評価した。DSC 測定の結果、272~291°C に AN の熱分解に由来する発熱が観察された。AN/PN/Polymer 粒子では 190~245°C に AN とポリマーの反応に由来する新たな発熱が観察された。この反応の活性化エネルギーと、含まれるポリマー成分単独の融解・分解反応の活性化エネルギーは正相関の関係にあり、活性化エネルギーの低いポリマーを含む AN/PN/Polymer 粒子ほど 190~245°C の反応の活性化エネルギーが低いことが示された。本研究で用いたポリマーでは特に CMCA の熱安定性が低く PVA および Latex の熱安定性が高いことが示唆された。一方で、AN/PN/Polymer 粒子を密閉条件下、107°C で貯蔵した結果、400 時間で 1% 未満の重量減少率であった。これは 400 時間で 5% 以内の重量減少率が望ましいとされる USCAR-24 の規格を満たしていることから、ポリマー添加により反応は促進するものの自動車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であると判断した。DSC 測定で得られた 190~245°C 発熱ピークのパラメータから Friedman 法を用いて熱転化率をシミュレーションすると、実貯蔵の重量減少率の曲線が概ね一致し、実貯蔵では主に AN とポリマーの反応により重量が減少している可能性が示された。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。

第 6 章では 5 章までの実験で吸湿性が低くかつ熱安定性が高い性能を示した 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調製し、吸湿性、熱安定性および燃焼性を調査した。吸湿実験の結果、AN/PN/Latex 粒子を

原料としたガス発生剤は、AN/PN 粒子を原料としたガス発生剤が 70～80 %rh で 20 時間貯蔵すると潮解する一方で粉状のままであり低い吸湿性が示された。また、原料の AN/PN/Latex の吸湿性が低いガス発生剤ほど、吸湿性が低くなった。熱安定性試験の結果、どのガス発生剤も重量減少率は 107°C、400 時間で 1 %未満であり、自動車エアバッグ用ガス発生剤として適当であることが示された。AN/PN/Polymer 粒子と同様に開放条件下ではより重量が減少した。燃焼試験の結果、いずれの AN/PN/Latex 粒子を用いたガス発生剤も中断燃焼せず燃焼することが確認された。吸湿実験前後のガス発生剤の線燃焼速度を比較すると、吸湿後のガス発生剤の線燃焼速度はどれも減少する一方で、元々吸湿性が低い Latex を含む AN/PN/Latex 粒子を原料としたガス発生剤は線燃焼速度の減少率が小さいことが示された。

第 7 章では総括として本論文の結論についてまとめた。

以上のように、スプレードライにより調製した AN/PN/Latex 粒子では、AN の問題とされていた吸湿を抑制でき、また、100°C 以下の相転移を抑制することができた。線燃焼速度も向上し、圧力指数も変化しなかったことから、自動車エアバッグ用ガス発生剤組成物として求められる性能を付与することができたと考えられる。

謝辞

本論文を纏める上でご指導賜りました主査の野田賢先生、副査の加藤勝美先生、重松幹二先生、東京大学の新井充先生に感謝の意を表します。

また、研究室配属以後、数々のご助言頂きました東英子先生ならびに中野勝之先生と、実験装置など数々の面でご支援頂きました福岡大学理学部の林政彦先生、宇宙航空研究開発機構の羽生宏人先生、産業総合研究所の和田有司様、旭化成ケミカルズ株式会社の熊谷恒佑様、日本化薬株式会社の緒方智博様に、心からのお礼を申し上げます。

平成 28 年 3 月 永山清一郎