

ガス発生剤の湿度条件下における安定性

日大生産工 ○吉野 悟

1. はじめに

自動車用エアバッグシステムに用いられているガス発生剤は、自動車に搭載され厳しい環境条件に暴露されながらも安定であり、必要な時に適したエネルギー発生特性を有することが求められる。日本には四季があるため環境条件の変化が大きく、年間で -30°C から 40°C となることもあり、湿度は平均50%から80%と変化する。一般に自動車は10年から15年ほど使用されるためガス発生剤は、これらの過酷な環境条件に曝されながら、ガス発生挙動が大きく変化しない高い経時安定性が求められる。ガス発生剤は主に可燃剤と酸化剤を組み合わせ形成されたエネルギー物質が用いられる。衝突時に着火され燃焼により瞬時にバッグを膨らませるため、ガス発生剤はエネルギー発生特性および安定性に厳しい性能が要求される。エネルギー発生特性は主にガス量が多く、ガス発生速度が速いことが求められ、安定性は耐熱性および耐湿性を有した経時安定性、燃焼時の発生ガス成分の毒性が低いことなどが求められる。エアバッグ用ガス発生剤が充填されたインフレーターは米国および欧州で公開されている方法に基づいて評価試験が実施され安全性が確認される。基材であるガス発生剤は製造されたときから環境に暴露され、次第に劣化することが考えられる。したがって湿度および温度が過酷な条件下で暴露する加速試験を行い、加速試験前後の試料について特性の把握を行うことが必要である。

アゾール化合物は5員環に窒素を含む複素環化合物で一般に芳香属性を示し、安定性およびエネルギー発生特性が高いことが知られている。アゾール類である5-アミノテトラゾール(HAT, Fig. 1)および5,5'-ビステトラゾールジアンモニウム塩(BHT, Fig. 1)はエアバッグ用ガス発生剤として利用実績がある。また、トリ

アゾールオン誘導体はエネルギー物質として利用実績があり、これまでにトリアゾールオン(TO)について化学構造と性質について理解を深めるために、その分解特性として熱分析、熱分解生成ガス分析などにより物質の分解機構の関係について検討した^{1,2)}。本研究では、HATおよびBHTの湿度条件下における経時安定性の検討を目的として、恒温・恒湿中に試料を暴露し、暴露前後の物質について熱分析を行い熱的特性を検討した。

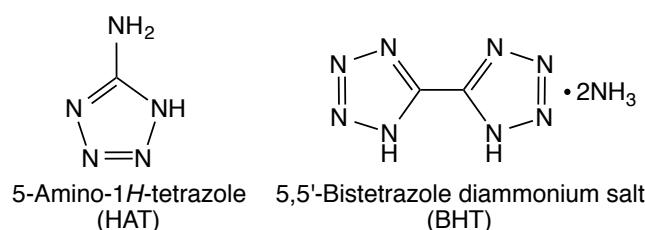


Fig. 1 Chemical structures of azole compounds

2. 実験

試料は東京化成工業製のHAT（純度98%）およびBHT（純度98%）をそのまま用いた。暴露試験は、容量9 mLのガラス容器に試料を約500 mg 秤量し、恒温恒湿槽を湿度85%温度 85°C に設定し、14日間それぞれ暴露した。暴露前後のサンプルおよび暴露後に室温で減圧乾燥し恒量したサンプルを分析に供した。熱分析は密閉セル-示差走査熱量測定(SC-DSC, PerkinElmer製DSC400)を、試料量約1 mg、窒素流量 20 mL min^{-1} 、昇温速度 5 K min^{-1} 、測定範囲 $30\text{--}445^{\circ}\text{C}$ とした。また、熱重量-示差熱分析(TG-DTA, Rigaku製TG8120)を用い、試料約2 mgをアルミニウムパンに秤量し、昇温速度を 5 K min^{-1} 、測定温度範囲を $30\text{--}400^{\circ}\text{C}$ として測定した。

Temporal stability of gas generating agents under high humidity conditions

Satoru YOSHINO

3. 結果および考察

BHTおよび湿度85%温度85℃に2週間暴露したBHT(BHT_H85-T85)のDSC曲線をFig. 2に示した。DSC曲線からBHTは約305℃から発熱し発熱量は約1.5 kJ g⁻¹となった。BHT_H85-T85の発熱量は1.4 kJ g⁻¹となったことから、暴露前後の熱的特性の変化は小さいことがわかった。

BHTおよびBHT_H85-T85, 暴露後乾燥したBHT(BHT_H85-T85_Dry)のTG-DTA曲線をFig. 3に示した。TG-DTA曲線からBHTは約173℃付近から吸熱を伴う質量減少が観察され、約227℃でわずかに発熱し、約265℃で顕著な発熱を示した。300℃までに約62%の質量減少が確認された。BHT_H85-T85およびBHT_H85-T85_DryのTG-DTA曲線は同様の熱的挙動が観察された。これらの結果からBHTは本暴露条件の範囲で熱的挙動の顕著な変化は観察されず、安定であることが確認された。

次に、HATおよび湿度85%温度85℃に2週間暴露したHAT(HAT_H85-T85), 暴露後乾燥したHAT(HAT_H85-T85_Dry)のTG-DTA曲線をFig. 4に示した。TG-DTA曲線からHATおよびHAT_H85-T85_Dryは47℃付近で吸熱を伴う5%程度の質量減少を示した。200℃付近に吸熱ピークが観察され、この吸熱に伴い質量減少した。300℃までにHATおよびHAT_H85-T85_Dryは約69%の質量減少が確認された。HAT_H85-T85のTG-DTA曲線から58℃付近に約18%の質量減少が確認され、200℃以降の挙動はHATと同様になった。HATは一水和物を形成し、50℃付近で脱水することが報告³⁾されていることから、TG曲線における50℃付近の質量減少は脱水に由来すると考えられる。HAT_H85-T85はHATおよびHAT_H85-T85_Dryに比べ、50℃付近で約13%質量減少したことからHATは吸湿性を有することが示唆された。

[参考文献]

- 1) S. Yoshino, et al., *J. Therm. Anal. & Cal.*, 100, 1, 247-251 (2010)
- 2) S. Yoshino, et al., *The 6th International Symposium on Energetic Materials and their Applications (ISEM2017)*, Abstract O-18-2, 94 (2017)
- 3) S. Obata, et al., *J. Phys. Chem. B*, 114, 12572-12576 (2010)

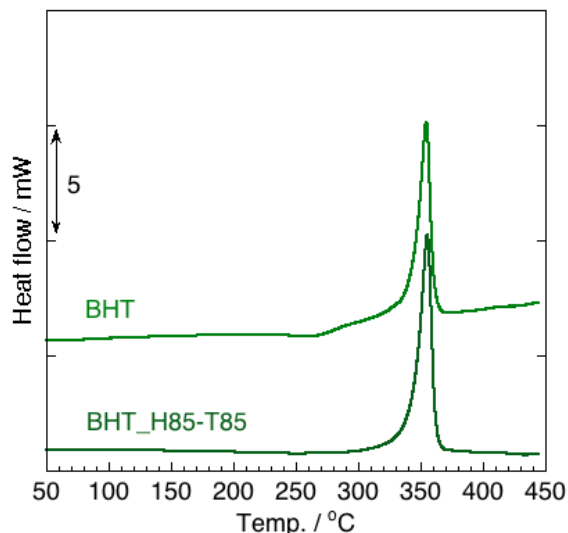


Fig. 2 DSC curves of BHT and BHT_H85-T85.

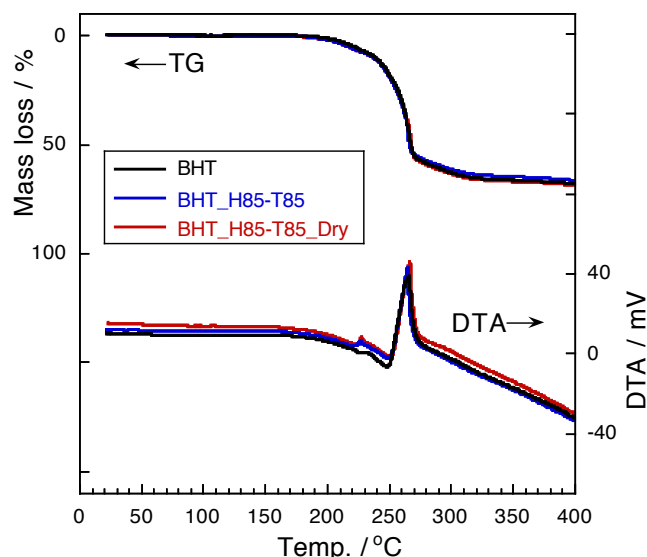


Fig. 3 TG-DTA curves of BHT, BHT_H85-T85 and BHT_H85-T85_Dry.

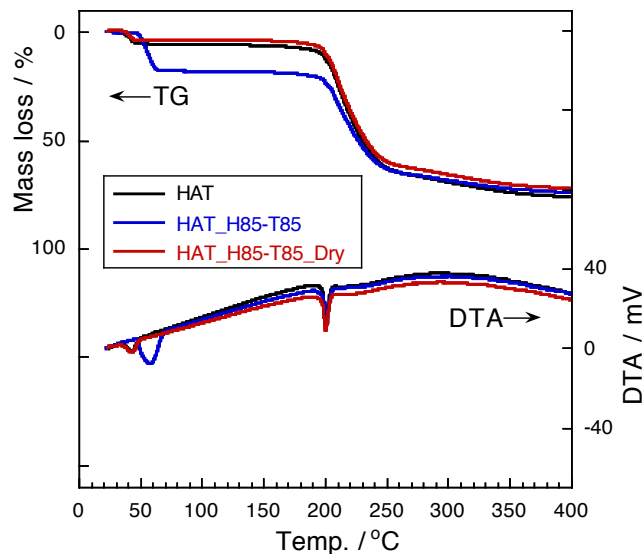


Fig. 4 TG-DTA curves of HAT, HAT_H85-T85 and HAT_H85-T85_Dry.