

エアバッグガス発生剤用基材の湿度試験

日大生産工 ○吉野 悟

1. まえがき

自動車用エアバッグシステムは衝突などの有事の際に作動し、乗員に対し衝突の衝撃を緩和する役割を担っている。エアバッグシステムを搭載した自動車は過酷な環境条件に10年以上利用されるため、エアバッグシステムの基材であるガス発生剤は経時変化によるガス発生挙動が大きく変化してはならないなど、高い安定性が求められる。我が国では季節の変動があり特に温度と湿度の環境条件の変化が大きい。過去にはエアバッグのインフレーターが異常破裂した事故が発生し、この原因はエアバッグシステムの基材であるガス発生剤が温度および湿度の環境条件への暴露により劣化したとされている。エアバッグシステムのガス発生剤であるインフレーターは米国および欧州で公開されている評価試験 (US-CARおよびAK-LV) をもとに様々な試験が実施され性能、安全性が評価される。インフレーターだけでなく、その基材であるガス発生剤は同様に高温多湿の環境条件への暴露における安定性を検討する必要がある。これにより用途に適した物質の選定、効率的で本質的な安全対策が可能となる。

テトラゾール類、硝酸グアニジン(GN)、硝酸アンモニウム(AN)はこれまでにガス発生剤として利用実績があり、本研究における対象物質 (Fig. 1)とした。テトラゾール類は5員環に窒素を4つ含む複素環化合物であり、5-アミノ-1*H*-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)はガス発生剤の還元剤として利用実績があり、1*H*-テトラゾール(TA)を対象物質として行うことで系統的な評価が期待される。

本研究では、ガス発生剤の高温多湿条件における化学的経時変化の把握を目的として、テトラゾール類および硝酸塩の湿度試験および試験後の暴露サンプルについて分光分析および熱分析を行い、化学構造の変化および熱安定性・エネルギー発生特性を確認した。

2. 実験

対象物質は純度98%以上のBHT, HAT, TA, GN, AN, GNをそのまま用いた。ANは工業用硝酸アンモニウムをそのまま用いた。湿度試験

は、容量9 mLのガラス容器に試料を約500 mg 秤量し、恒温恒温槽(エスペック社製SH-242)を湿度85%Rh, 温度85°C(H85T85)に設定し、14日間(2W)から最大60日暴露した。暴露前のサンプルおよび暴露後に室温で減圧乾燥し恒量したサンプル(暴露後サンプル)を各分析に供した。

暴露後サンプルの構造確認を赤外分光法(IR)および紫外・可視分光光度計(UV-vis)を用いて行なった。UV-visは溶媒に水を用いてサンプルを任意の濃度に調整し、硝酸塩は波長295 nmの吸光度から検量線を作成し定量した。

熱的特性の把握のために密閉セル・示差走査熱量測定(SC-DSC, PerkinElmer製DSC400)を用いた。DSCの測定条件は試料量約1 mg, 窒素流量20 mL min⁻¹, 昇温速度5 K min⁻¹, 測定範囲30-400°Cとして測定した。

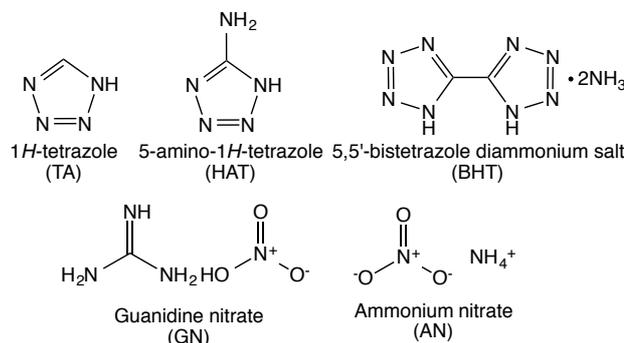


Fig. 1 Chemical structure of TA, HAT, BHT, GN and AN.

3. 結果および考察

3.1 アゾール類の湿度試験

TAは湿度試験前後においてIRスペクトルに変化が認められなかった。TAおよび60日間湿度試験後のサンプルのDSC曲線をFig. 2に示した。湿度試験前のTAのDSC曲線から融解由来の吸熱が152°Cに確認され、発熱開始温度(T_{dsc})は171°C, 発熱量(Q_{dsc})は1966 J g⁻¹であった。60日間湿度試験後のTAの吸熱温度およびT_{dsc}に顕著な変化は確認されずQ_{dsc}は約10%小さくなった。TAは熱的特性に顕著な変

化が確認されなかったことから、本条件の暴露でアゾール環などの開環などの分解は起こらないことが示唆された。

HATの湿度試験前後のIRスペクトルから 3500 cm^{-1} および 1600 cm^{-1} 付近のOHまたはNH伸縮振動における吸収にシフトが確認された。一方で、DSCの結果から、暴露後のHATは 110°C に吸熱が確認された。 Q_{DSC} と暴露時間の関係(Fig. 3)から発熱量は減少傾向を示し、14日間で約36%減少した。HATは水和物を形成しすることが報告されており、本研究の高湿度環境条件において水和物の形成により、熱的特性に影響を及ぼすことが明らかになった。

BHTは暴露前後のIRスペクトルに顕著な変化が認められず、熱分析結果はTAおよびHATに比べ優位な変化が確認されなかったことから高い湿度安定性を有していることがわかった。

3.2 硝酸塩の湿度試験

GNは湿度試験前後(2W, 4W)のIRスペクトルに変化が認められず、UVによる硝酸イオンの定量分析の結果、濃度変化は1%未満となり、本条件において化学的な変化は認められなかった。また、DSCの結果から明確な変化が認められないことから、湿度安定性は高いと考えられる。

ANは湿度試験前後のIRスペクトルに変化が認められず、UVによる硝酸イオンの定量分析の結果、濃度変化は2%未満となった。一方で、DSC曲線(Fig. 4)から暴露後のANの T_{DSC} および発熱ピークが約 25°C 低温側にシフトした。主に結晶中に残留した水分が影響していると考えられるが、わずかな分解生成物の混入に由来することも考えられ、今後更なる検討が必要である。

本研究ではテトラゾール化合物3種および硝酸塩2種について湿度試験を行い、分光分析および熱分析により湿度安定性を検討した。物質の化学構造と安定性の明確な傾向は認められなかった。一方で、水和物の形成および吸水性、脱水性などの物質固有の水との相互作用によって熱的挙動に顕著な影響を及ぼす可能性があることがわかった。

謝辞

本研究はJSPS科研費18K04640の助成を受けたものです。

参考文献

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

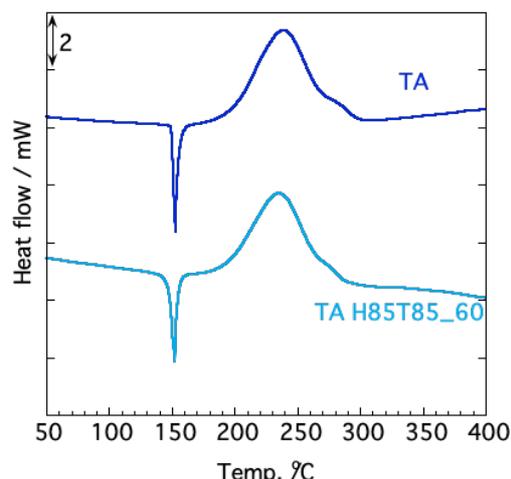


Fig. 2 DSC curves of TA and exposed TA for 60 days.

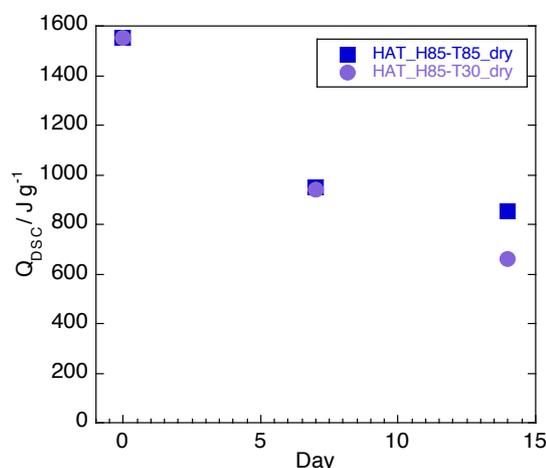


Fig. 3 Temporal change in Q_{DSC} for HAT.

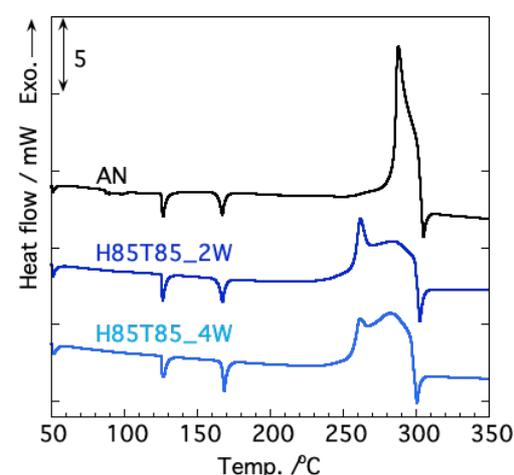


Fig. 4 DSC curves of AN and exposed AN.