

トリアゾール系ガス発生剤の熱分解特性および反応性

日大生産工 ○吉野 悟 坂本 恵一

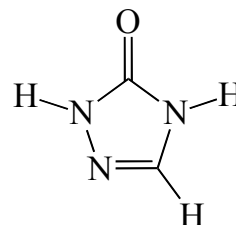
1. はじめに

ガス発生剤は一般的に可燃剤および酸化剤などの混合物で構成され、酸化還元反応により発生するガスを利用する物質である。自動車用エアバッグシステム、発泡プラスチック、燻煙剤などに利用されるガス発生剤は用途により要求される安定性やエネルギー発生特性などの性能が異なる。混合する物質や混合量による反応特性の影響を解明することにより、安定性およびエネルギー発生特性の予測が可能になり、効率的なガス発生剤の開発が期待される。

本研究では1,2,4-トリアゾール-3-オン(TO, Fig.1)に着目した。高性能爆薬と同等の威力を有し、低感度であるという特性が知られている5-ニトロ-1,2,4-トリアゾール-3-オンの骨格であるTOは高い安定性およびエネルギー発生特性が期待される。塩基性硝酸銅(BCN: $\text{Cu}_2(\text{NO}_3)(\text{OH})_3$)はエアバッグ用ガス発生剤の酸化剤として利用されているが、TOと金属硝酸塩混合系の熱的特性については検討されていない。本研究ではTO/金属硝酸塩混合系の反応特性の把握を目的とし、熱分析(密閉セル-示差走査熱量計:SC-DSC)を用いて熱的特性を検討した。金属硝酸塩として、BCNおよび硝酸ストロンチウム($\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$)、硝酸銀(AgNO_3)、硝酸ナトリウム(NaNO_3)、硝酸カリウム(KNO_3)を用い、それぞれTOと混合し検討した。

2. 実験

TOは既往の方法¹⁾に従って合成し、エタノールで再結晶を行い熱分析に用いた。BCNは日本化学産業製(純度:Cuとして52%)、 $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ はSigma-Aldrich製(純度:99%)、 AgNO_3 (純度:99.8%)



1,2,4-Triazole-3-one

Fig.1 Chemical structure of TO.

および NaNO_3 (純度:99%)、 KNO_3 (純度:99%)は関東化学製をそのまま用いた。TO/BCNは重量比で10/0, 7/3, 5/5, 3/7, 1.6/8.4, 0/10とし、 $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ 、 AgNO_3 、 NaNO_3 、 KNO_3 は等重量比で調整し分析に用いた。

SC-DSCはPerkin Elmer製のDSC4000を用いた。試料量約1mgをSUS密封容器に秤量し、昇温速度は5 K/min、測定温度は30-400 °Cとした。

3. 結果および考察

3. 1 TO/金属硝酸塩の熱的特性

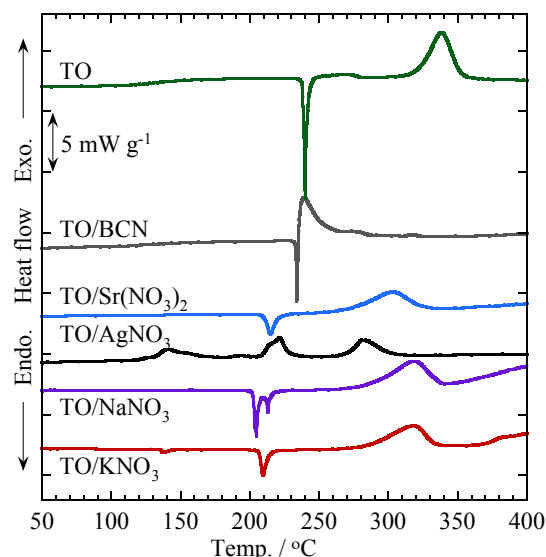


Fig.2 DSC curves of TO/metal nitrate mixtures

Thermal decomposition properties and reactivity of triazole gas-generating agents

Satoru YOSHINO and Keichi SAKAMOTO

TO/金属硝酸塩混合系の重量比が5/5のDSC曲線をFig.2に示した。金属硝酸塩混合系では発熱開始温度(T_{DSC})がTOより低温になった。TO/ $AgNO_3$ は3回の発熱が確認されたが、TO/ $AgNO_3$ を除いて吸熱を示したのちに発熱が確認された。TO/金属硝酸塩混合系において $AgNO_3$ がもっとも大きい発熱量を示したが、金属硝酸塩は等量混合されているため物質量は異なる。そこで混合した金属硝酸塩単位物質質量当たりの発熱量として整理すると、 $BCN > AgNO_3 > Sr(NO_3)_2 > NaNO_3 > KNO_3$ となり、現在ガス発生剤として利用されているBCNがもっとも発熱量が大きいことがわかった。

3. 2 TO/BCN混合系の反応特性

TO/BCN混合系の混合比におけるDSC曲線をFig. 3に示した。TO/BCN混合系はTOおよびBCNより吸熱開始温度(T_{end})および発熱開始温度(T_{DSC})が低下し、約225℃付近で吸熱後、直ちに発熱した。吸熱および吸熱後の発熱はTO混合量の減少に伴い小さくなる傾向が観察された。TOは約237℃で融解することからTO/BCN混合系の吸熱はTOの融解に由来すると考えられる。また、260-300℃付近に多段階の発熱が観察された。Fig.4にTOとBCNの酸素バランスと、吸熱後の発熱量(Q_{1st})および260℃以降の発熱量(Q_{2nd})、総発熱量(Q_{tot})のプロットを示した。 Q_{1st} は5/5で最大となり、 Q_{2nd} は当量比付近で極大値となった。これらのことからTO/BCN混合系はBCN混合量増加に伴い、高温領域(260-300℃)の発熱反応が促進されたと考えられた。またBCNを過剰に混合することにより、1stピークの生成物とBCNの分解生成物が反応したと考えられた。

4. まとめ

TO/金属硝酸塩混合系の熱的特性および反応性の把握を目的として熱分析を行った。TO/金属硝酸塩混合系において $AgNO_3$ がもっとも大きい発熱量を示し、金属硝酸塩単位物質質量当たりの発熱量は、 $BCN > AgNO_3 > Sr(NO_3)_2 > NaNO_3 > KNO_3$ となった。TO/BCNはBCN混合量増加に伴い高温領域の発熱反応の促進が考えられ、TO/BCN混合比が当量比付近で極大値となった。TO/BCNの反応

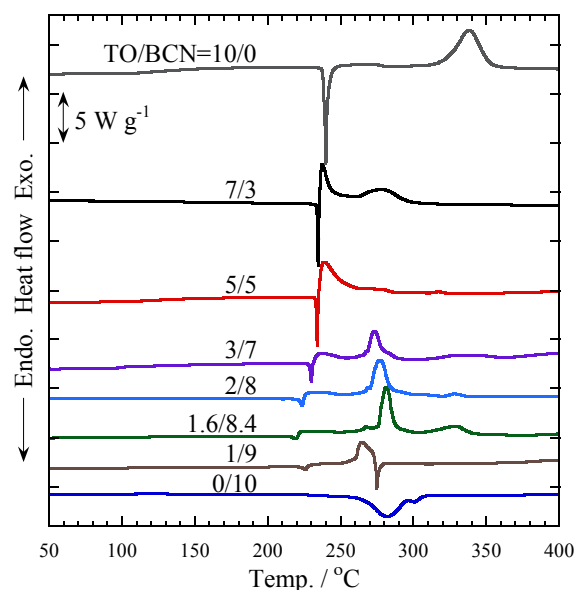


Fig.3 DSC curves of TO/BCN

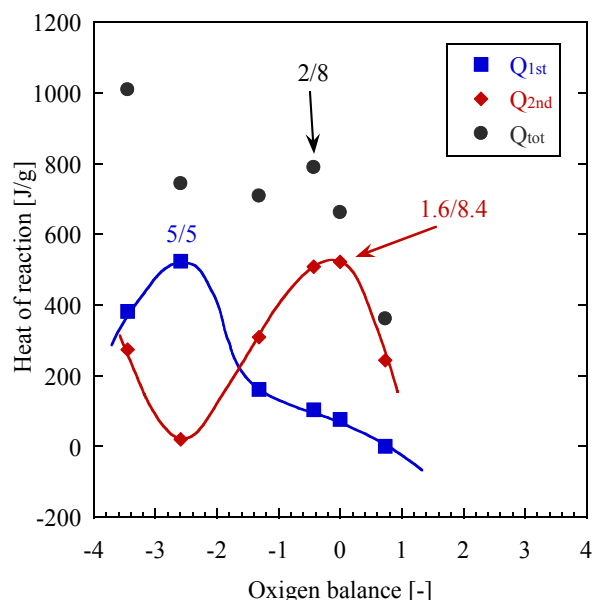


Fig.4 Heat value vs. O.B. for TO/BCN

はBCNの分解生成物と1stピークの生成物の反応であると考えられ、TO/BCNはBCN混合量増加に伴い高温領域の発熱反応の促進が考えられた。

[参考文献]

- 1) S. Yoshino, et al, Sci. & Tech. Energetic Materials, 70, 16-22 (2009)
- 2) S. Yoshino and A. Miyake, J. Therm. Anal. Calorim., 102, 513-516 (2010)