

ウラゾール/硝酸塩混合系の熱的特性

日大生産工 ○吉野 悟 坂本 恵一
日大生産工(院) 大貫 学

1. はじめに

ガス発生剤は熱などの刺激により多量のガスを発生する物質であり、自動車用安全技術のエアバッグシステムの基剤、プラスチック用発泡剤、燐煙剤などに利用されている。ガス発生剤は用途により要求性能が異なるため、物質の分解機構および混合物との反応性を解明することにより分子設計が可能となり、効率的なガス発生剤の開発が期待される。

本研究では高い安定性およびエネルギー発生特性を有することが期待されるトリアゾール誘導体に着目した。トリアゾールのカルボニル基の数が熱的特性に及ぼす影響について検討し、トリアゾール環のカルボニル基の数の増加に伴い熱安定性は低下し、発熱量は増加することを明らかにした。¹⁾

本研究では、2つのカルボニル基を有するウラゾール(UR, Fig. 1)の熱分解機構の検討および酸化剤として硝酸アンモニウム(AN)とURの混合物の熱的特性の把握を目的とし、生成ガス分析および熱的挙動の観察を行った。

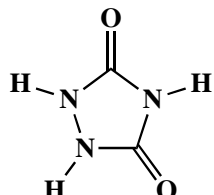


Fig. 1 Chemical structure of urazole.

2. 実験

UR(関東化学製、純度: 98 %)およびAN(工業用粉状、純度: 99 %)はそのまま分析に用いた。UR/AN混合物は質量比5/5および2.7/7.3(当量比)に調整し、分析に供した。

生成ガス分析に熱重量-示差熱-質量分析(TG-DTA-MS)を用いた。TG(リガク製TG8120)はアルミニウムパンを用いて、ヘリウム流量 200 mL min^{-1} 、温度条件は $10^\circ\text{C min}^{-1}$ とし測定範囲は $30\text{--}400^\circ\text{C}$ とした。MS (島津製作所製, GCMS-QP2010)はEI法、イオン化電圧を 70 eV とし、キャリアーガスにヘリウムを用いた。

混合物の熱分析に密閉セル-示差走査熱量計(SC-DSC, パーキンエルメージャパン製, DSC4000)および熱重量-示差熱分析(TG-DTA, リガク製, TG8120)を用いた。昇温速度は 5°C min^{-1} 、測定範囲は $30\text{--}400^\circ\text{C}$ とした。

3. 結果および考察

URの生成ガス分析

Fig. 2にURの生成ガスの平均MSスペクトルを示した。HNCN ($m/z=43$), N_2 ($m/z=28$), CO_2 , N_2O ($m/z=44$), CH_2N_2 ($m/z=42$)が確認された。これらからURの 400°C における主な分解生成ガスはHNCN, N_2 , CO_2 , N_2O , CH_2N_2 であり、HNCNの生成が顕著であることがわかった。

Fig. 3にURのTG-DTA-MS曲線を示した。TG曲線から、 220°C からURの質量減少が開始し、DTA曲線から 231°C と 252°C に吸熱を示した。URの融点は 249°C であることから 252°C 付近の吸熱が融解に由来すると考えられる。

フラグメント曲線から、低温 ($220\text{--}310^\circ\text{C}$) におけるURの分解生成ガスはHNCN, NH_3 , N_2 , CO_2 , N_2O となり、高温 ($310\text{--}360^\circ\text{C}$) ではHNCN, N_2 , CO_2 , N_2O が生成することがわかった。

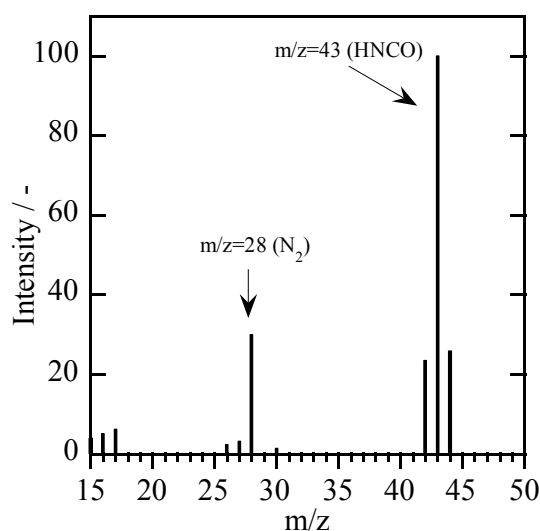


Fig. 2 MS spectrum of gases evolved from urazole.

Thermal properties of urazole and nitrate mixtures

Satoru YOSHINO, Manabu OHNUKI and Keiichi SAKAMOTO

$m/z=43$ および $m/z=17$ のフラグメント曲線から、URは240-310°Cの温度範囲で吸熱分解し、環の開裂によりHNCOおよびアンモニアが生成されたと考えられる。約310°CでTG曲線に変曲点を確認され、 $m/z=17$ のピークが240-310°Cの温度範囲と比較して小さく、 $m/z=28$ および44の強度が大きくなることが確認された。HNCOは高温で3量体を形成し、シアヌル酸を生成することが報告²⁾されている。したがって、URの分解により生成したHNCOの一部が分解生成物としてシアヌル酸となり、生成されたシアヌル酸が310-350°Cの温度範囲でHNCOおよびCO₂などに熱分解したと考えられる。

UR/AN混合物の熱的特性

UR/AN混合物のTG-DTA曲線をFig. 4に示し、DSC曲線をFig. 5に示した。URの5 %質量減少温度($T_{5\%}$)は247°Cであることに対し、ANおよびUR/AN=5/5、2.7/7.3の $T_{5\%}$ は約160°Cとなった。TG曲線からUR/ANの質量減少は3段階となった。UR/ANは240°C付近の変曲点までANの挙動と類似しており、250°C付近でURと同様の吸熱を示したことから、TG-DTAの開放条件において、URとANはそれぞれが分解すると考えられる。

DSC曲線から、URおよびANはどちらも250-300°Cで分解に由来する発熱を示したが、UR/ANは170°C付近から発熱が確認された。ANは分解によりアンモニアおよびNO_xが主に生成されることが確認されていること、それぞれ純物質の分解温度で発熱していないこと、当量比であるUR/AN=2.7/7.3の発熱は300°C付近の発熱が大きことからUR/ANは170°C付近でANの生成ガスとURが反応し、中間体が生成されたと推察される。

4. まとめ

生成ガス分析からURは240-320°Cで開環によりHNCOおよびアンモニア、シアヌル酸が生成し、310-360°Cでシアヌル酸の分解によりHNCOおよびCO₂が生成すると考えられる。

UR/AN混合物は開放条件においてそれぞれ純物質が分解し、密閉条件ではANの分解生成ガスとURの反応により中間体を生成することが推察された。

【参考文献】

- 1) S. Yoshino, et al., *J. Therm. Anal. & Cal.*, 100(1), 247 (2010)
- 2) P. M. Schaber, et al., *Thermochimica Acta*, 424, 131 (2002)

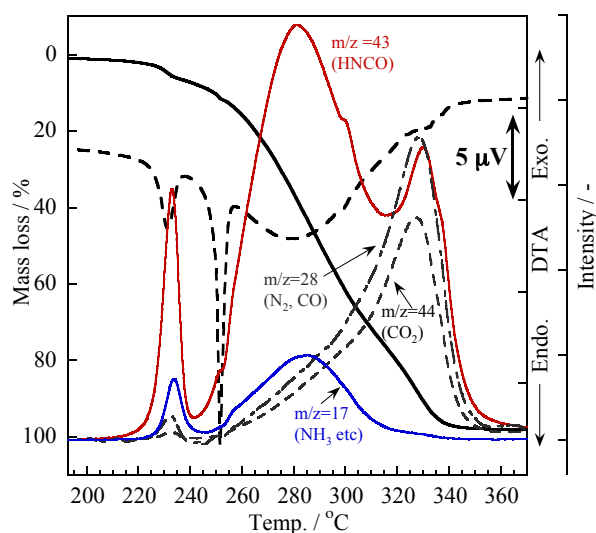


Fig. 3 TG-DTA-MS curves of urazole.

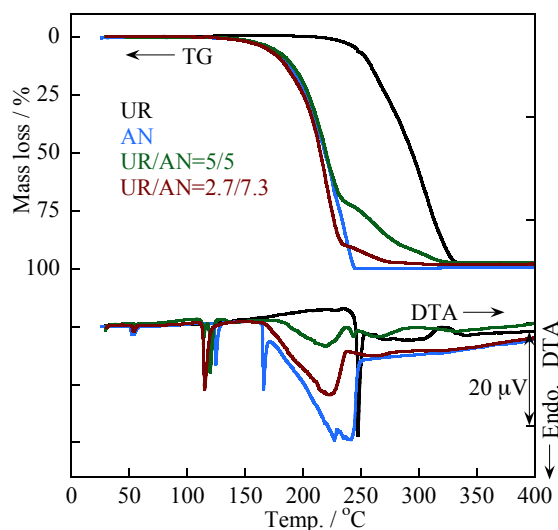


Fig. 4 TG-DTA curves of UR/AN mixtures.

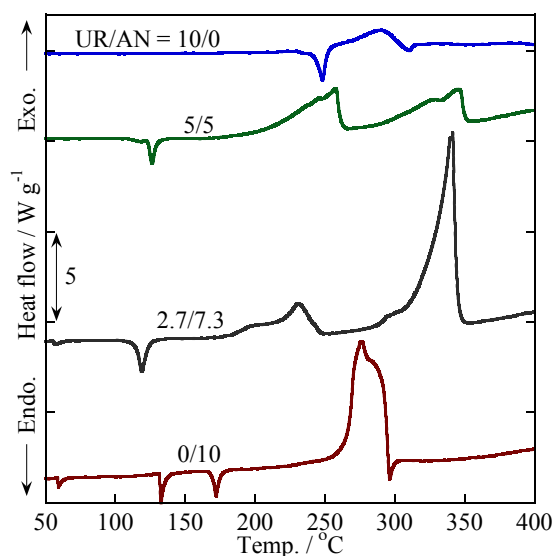


Fig. 5 DSC curves of UR/AN mixtures.