

## 1,2,4-トリアゾール-3-オン錯体の圧力発生挙動に及ぼす金属の影響

日大生産工(院) ○大貫 学

日大生産工 吉野 悟 小森谷 友絵 坂本 恵一

## 1. 緒言

自動車に搭載されているエアバックシステムは運転席ばかりではなく車内の至る箇所への設置が要求されており、ガス発生器の小型軽量化を行うことが求められている。そこで、用途に適した性能を有するガス発生剤の開発が必要である。エアバック用ガス発生剤に求められる性能は、ガス化率の向上、用途に適した燃焼速度および感度特性などがある。

ガス発生剤として期待される物質に 1,2,4-トリアゾール-3-オン(TO, Fig.1)があり、TO 誘導体である 5-ニトロ-1,2,4-トリアゾール-3-オン(NTO)は、高性能爆薬と同等な威力を有しており感度が低い物質である。TO は熱安定性が高いこと、また TO は硝酸に対する反応性が高いことが報告<sup>1,2)</sup>されているため、ガス発生剤としての燃料成分として TO に着目した。一方、ガス発生器の小型軽量化を行うにあたり TO の分子内で発熱反応することが期待される硝酸塩を含む金属錯体に着目した。

既往の研究で 1,2,4-トリアゾール(TA)が硝酸錯塩として錯体が合成したことを報告されている。<sup>3)</sup>そこで本研究ではガス発生剤としての酸化剤に利用されている硝酸塩が錯体分子内に含むことが期待される TO 錯体として TOCu および TOCo, TONi 錯体に着目した。

TO 錯体は TO より熱的特性について反応性が向上されたことを報告<sup>4)</sup>しているが圧力特

性として最大発生圧力および最大発生圧力速度などに関する報告がされていない。本研究は、TO 錯体の圧力発生挙動の観察を目的とした。

## 2. 実験

TO 錯体は Kumasaki らの方法<sup>3)</sup>を参考に行った。TO 錯体の熱分解生成ガスは示差熱-熱重量測定-質量分析(TG-DTA-MS)を用いた。TG-DTA-MS は TG(Rigaku 製 TG8120)および MS(島津製 GCMS-QP2010)を用いた。TG の測定条件は、試料量約 3 mg をアルミニウムパンに秤量し、ヘリウム流量 200 mL min<sup>-1</sup>, 昇温速度 5 K min<sup>-1</sup>, 温度範囲 30-400 °C とした。MS は EI 法, イオン化電圧を 70 eV とし, キャリアガスにヘリウムを用いた。

TO 錯体の圧力特性を検討するために Fig. 2 の発生圧力装置を用いた。発生圧力の測定条件は、試料約 0.5 g を 8 mL 球形耐圧容器に秤量し、管状炉を用いて昇温速度 5 K min<sup>-1</sup>, 測定範囲 30-400 °C とした。初期圧力をアルゴン雰囲気の大気圧とし、圧力センサおよび熱電対を用いて発生圧力と試料温度を測定した。発生圧力試験は密閉条件下で行った。

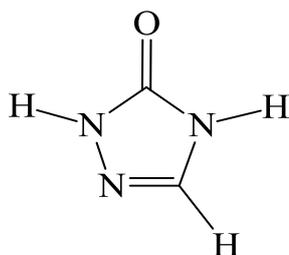


Fig. 1 The chemical structure of TO

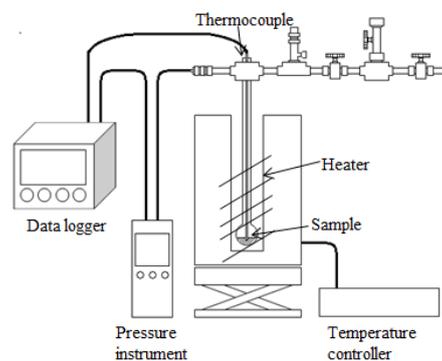


Fig. 2 Pressure test unit

Effect on metal for pressure generating behavior of 1,2,4-triazole-3-one complexes

Manabu OHNUKI, Satoru YOSHINO Tomoe KOMORIYA and Keiichi SAKAMOTO

### 3. 結果および考察

#### 3. 1 TO 錯体の生成ガス分析

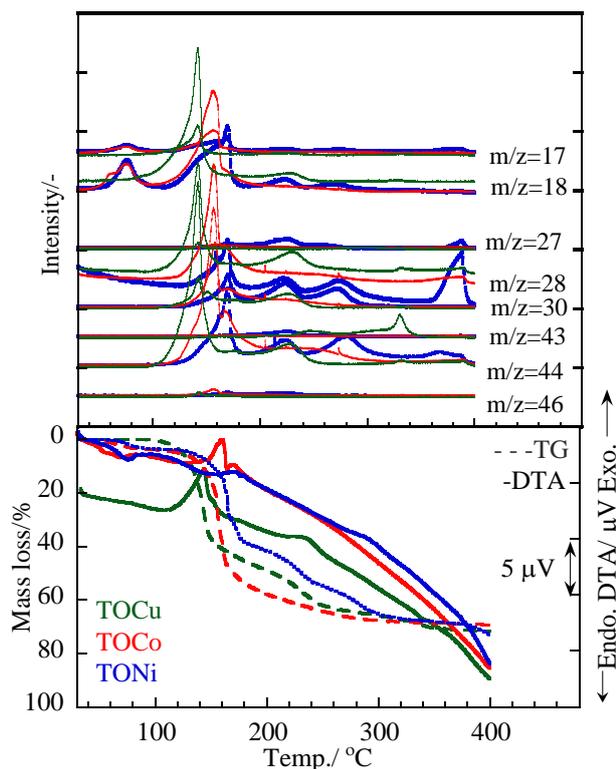


Fig. 3 TG-DTA-MS curves of TO complexes

Fig.3 に TO 錯体の TG-DTA-MS 曲線を示した. TG-DTA 曲線から 100-180 °C において TO 錯体は, 質量減少が大きく, 発熱挙動が確認された. MS のフラグメント曲線から  $m/z$  は, 17( $\text{NH}_3, \text{H}_2\text{O}$ ), 18( $\text{H}_2\text{O}$ ), 27( $\text{HCN}$ ), 28( $\text{N}_2, \text{CO}$ ), 30( $\text{NO}, \text{N}_2\text{O}, \text{NO}_2$ ), 43( $\text{HNCO}$ ), 44( $\text{CO}_2, \text{N}_2\text{O}$ ), 46( $\text{NO}_2$ )が確認された. 100-180 °C における TO 錯体の生成ガスは, 共通して  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{N}_2$ ,  $\text{CO}_2$  および  $\text{NO}_x$  のガスが確認されたため, 生成ガスに及ぼす金属の影響は小さいことが考えられる.

#### 3. 2 TO 錯体の圧力発生挙動

TO 錯体および TO の試料温度および発生圧力値を Fig. 4 に示した. Table に圧力特性として最大発生圧力( $P_{max}$ ), 静的圧力( $P_{static}$ ), 圧力発生開始温度( $T_p$ )および最大発生圧力速度( $dP/dt$ )を, 示差走査熱量計の結果<sup>4)</sup>として発熱量( $Q_{DSC}$ )をまとめた.

TO 錯体の  $P_{max}$ ,  $P_{static}$  および  $dP/dt$  は, TO のそれらの圧力特性より増加した. TO 錯体

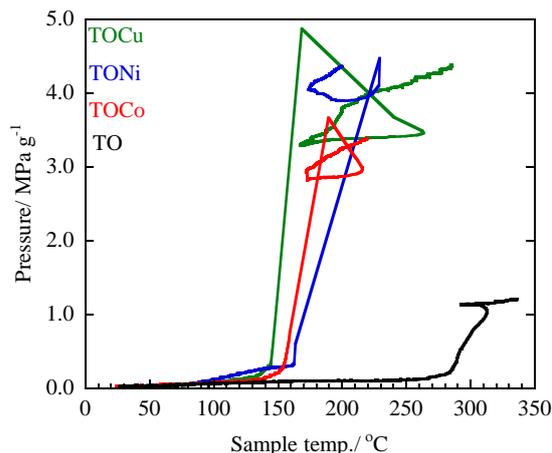


Fig. 4 Pressure generating behavior of TO complexes and TO

Table Results of pressure test

Sample	$T_p$ °C	Pressure		$dP/dt$ max MPa g <sup>-1</sup> s <sup>-1</sup>	$Q_{DSC}$ <sup>4)</sup> kJ g <sup>-1</sup>
		$P_{max}$ MPa g <sup>-1</sup>	$P_{static}$ MPa g <sup>-1</sup>		
TOCu	144	4.87	3.29	3.77	1.2
TONi	162	4.47	3.89	3.72	1.1
TOCo	158	3.66	2.86	2.92	1.1
TO	283	1.14	1.13	0.03	0.7

は, 熱的特性と同様に圧力特性においても錯体を形成することにより TO より反応性が向上されたと考えられる. TO 錯体の圧力特性として  $P_{max}$  および  $dP/dt$  は,  $\text{TOCu} > \text{TONi} > \text{TOCo}$  の順になった. これらから TO 錯体の  $P_{max}$  および  $dP/dt$  は, 金属の効果によりガス化率および分解速度に影響を及ぼしていることが考えられる. その中でも TOCu の  $P_{max}$  が  $4.87 \text{ MPa g}^{-1}$ ,  $dP/dt$  が  $3.77 \text{ MPa g}^{-1} \text{ s}^{-1}$  と最も大きいことから, ガス化率が向上し, 分解速度が増加したことがわかった.

#### 4. 結言

100-180 °C における TO 錯体の生成ガス分析の結果から金属の影響が小さいことが考えられる.

TO 錯体の圧力特性として  $P_{max}$ ,  $P_{static}$  および  $dP/dt$  が TO のそれらより向上された. その中でも TOCu の  $P_{max}$  が  $4.87 \text{ MPa g}^{-1}$ ,  $dP/dt$  が  $3.77 \text{ MPa g}^{-1} \text{ s}^{-1}$  となり最も反応性が向上されたことがわかった.

#### 参考文献

- 1) S. Yoshino, et al., *Them. Anal. Calorim.*, **100**, 247-251 (2010)
- 2) S. Yoshino, et al., *Them. Anal. Calorim.*, **102**, 513-516 (2010)
- 3) M. Kumasaki, et al., *Sci. & Tech. Energetic Materials*, **62**, 3, 109-116 (2001)
- 4) 大貫 学ら, 平成25年度日本大学生産工学部学術講演会, 541-542 (2013)