

1,2,4-トリアゾール-3-オン金属錯体の熱的特性

日大生産工(院) ○大貫 学

日大生産工 吉野 悟, 坂本 恵一

1. 緒言

自動車用エアバックシステムは自動車の事故時にバックが膨らみ、乗員の被害を低減する。エアバックに用いるガス発生剤の性能は、ガス発生量、用途に適した燃焼温度および残渣の低減などがある。近年様々な自動車の開発が行われており、エアバックシステムも運転席ばかりではなく車内の至る箇所に設置が要求されている。そのために、ガス発生剤の小型軽量化を行うことが求められており、用途または設置箇所に適した性能を有するガス発生剤の開発が必要である。

1,2,4-トリアゾール-3-オン(TO, Fig. 1)誘導体である5-ニトロ-1,2,4-トリアゾール-3-オンは高性能爆薬と同等な威力を有している。ガス発生剤として期待されるTOは、ガス発生剤の小型軽量化を行うにあたり反応性の向上が必要である。

一方、1,2,4-トリアゾール(TA)金属錯体はTAに比べ反応性が向上したことを報告¹⁾されている。このことがTO金属錯体はTAと同様に反応性の向上が期待される。また、これまでにTOは硝酸錯塩として銅錯体が合成されたことを報告している²⁾。本研究では、TO金属錯体としてTO銅錯体(TOCu)、TOコバルト錯体(TOCo)およびTOニッケル錯体(TONi)の熱的特性の検討を目的とし、TO金属錯体と比較するためにTOと原料である硝酸銅・3水和物($\text{CuNO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$)、硝酸コバルト・6水和物($\text{CoNO}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)および硝酸ニッケル・6水和物($\text{NiNO}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)をそれぞれ混合し熱的特性を検討した。

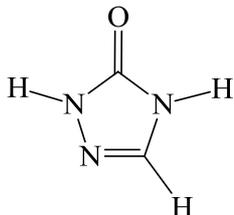


Fig. 1 Chemical structure of TO

2. 実験

TOの合成はHainesら³⁾の方法に従い、TO

金属錯体はKumasakiら¹⁾の方法を参考に行った。

TO金属錯体との比較を行うために、TOと原料である関東化学製の $\text{CuNO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{CoNO}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ および $\text{NiNO}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (純度: CuNO_3 、 CoNO_3 および NiNO_3 として77-80%)をそのまま用いて混合した。TO/ $\text{CuNO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 、TO/ $\text{CoNO}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ およびTO/ $\text{NiNO}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ の混合比はそれぞれ質量比7/3, 5/5, 3/7に調整し各分析に用いた。

各試料の熱的特性を検討するためにPerkin Elmer製DSC4000の密閉セル-示差走査熱量計(SC-DSC)およびRigaku製TG8120の示差熱重量測定(TG-DTA)を用いた。SC-DSCの測定条件は、試料量約1mgをSUS製の密閉容器に秤量し、昇温速度 5°C min^{-1} 、測定範囲 $30\text{-}400^\circ\text{C}$ とした。TG-DTAの測定条件は、試料量約2mgをアルミセルに秤量し、窒素流量 100 mL min^{-1} 、温度条件はSC-DSCと同条件で行った。

3. 結果および考察

Fig. 2にTO金属錯体、TOおよびTO/金属硝酸塩混合系のDSC曲線を示し、Table 1に熱的特性として発熱開始温度(T_{DSC})および発熱量(Q_{DSC})を示した。

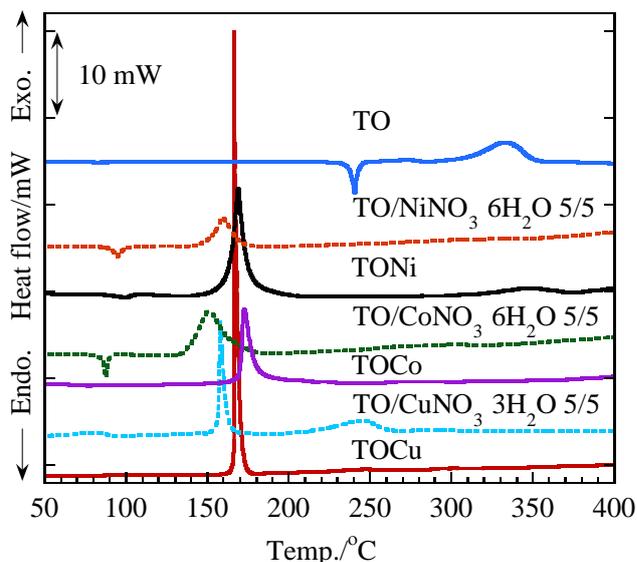


Fig. 2 DSC curves of TO metal complexes and TO/metal nitrate mixtures

Thermal properties of 1,2,4-triazole-3-one metal complexes

Manabu OHNUKI, Satoru YOSHINO and Keiichi SAKAMOTO

Table 1 DSC results of TO metal complexes

Sample	T_{DSC}	Q_{DSC}
	$^{\circ}\text{C}$	kJ g^{-1}
TO	303	0.8
TO/ $\text{NiNO}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 5/5	127	0.6
TONi	150	1.3
TO/ $\text{CoNO}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 5/5	130	0.8
TOCo	165	1.1
TO/ $\text{CuNO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 5/5	144	0.7
TOCu	160	1.1

TOはDSC曲線から吸熱が237 $^{\circ}\text{C}$ で発熱が303 $^{\circ}\text{C}$ で確認され、 Q_{DSC} が0.8 kJ g^{-1} であった。TO金属錯体と比較のためにTO/金属硝酸塩混合系の熱的特性を検討した。DSC曲線からTO金属錯体は、TO/金属硝酸塩混合系より T_{DSC} が高くなり、 Q_{DSC} が増加した。金属とTOとの相互作用が錯体を形成したことにより、混合系よりも熱安定性が向上したと考えられる。TO金属錯体の Q_{DSC} は、錯体の形成によりそれぞれの混合物より Q_{DSC} が増加したと考えられる。TO金属錯体の発熱ピークは、混合系より鋭くなった。分解時に金属および硝酸塩の影響により反応が促進されたために発熱ピークが鋭くなったと考えられる。

錯体の金属による熱的特性の影響として熱安定性はコバルトが高く、 Q_{DSC} はニッケルが大きく、発熱ピークは銅が鋭かった。発熱ピークは、銅の効果により分解反応が促進されたために鋭くなったと考えられる。これらのことから、熱安定性、発熱量および発熱ピークは金属の種類による影響があることが考えられる。

Fig. 3にTO金属錯体およびTOのTG-DTA曲線を示した。TOは、190-270 $^{\circ}\text{C}$ で95%質量減少し、吸熱が235 $^{\circ}\text{C}$ および275 $^{\circ}\text{C}$ で確認された。TO金属錯体において、多段階による質量減少が確認され、複雑な発熱挙動を示している。TO金属錯体は、100-170 $^{\circ}\text{C}$ において発熱を伴う質量減少が最も大きく170 $^{\circ}\text{C}$ 以上で緩やかな質量減少を示した。TOCuは、TOCoおよびTONiと比較し、発熱ピークが鋭くなったことから銅が反応を促進したと考えられる。

DSCは、密閉条件下であるためTO金属錯体の生成ガスと生成物の反応により分解が促

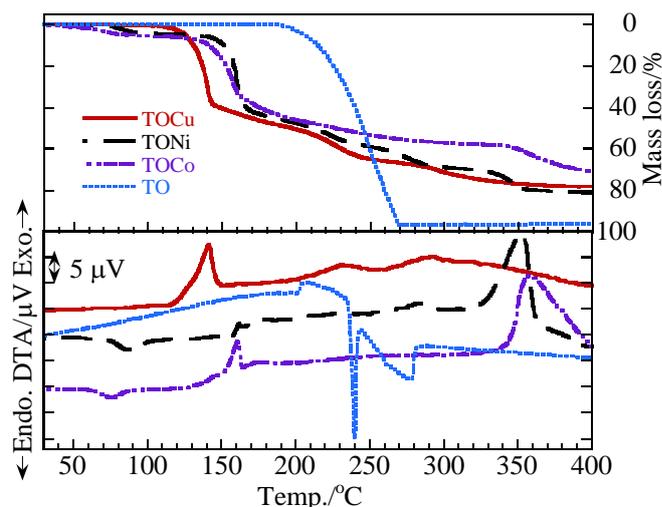


Fig. 3 TG-DTA curves of TO metal complexes and TO

進されTG-DTAより発熱ピークが鋭くなったと考えられる。TG-DTAの容器は、開放条件下で行っているために生成ガスと生成物の反応が起こらず複雑な発熱挙動が確認されたと考えられる。これらのことから、生成ガスには、硝酸錯塩の分解により生成される NO_x などが含まれることが考えられる。

4. 結言

TO金属錯体は、TOより Q_{DSC} が増加し、発熱ピークが鋭くなったことから反応性が向上することがわかった。TO金属錯体はTO/金属硝酸塩混合系より T_{DSC} は高くなり、 Q_{DSC} は増加したことから錯体を形成することにより熱安定性および反応性が向上することがわかった。TO金属錯体は、金属の種類により熱安定性、発熱量および発熱ピークに影響があることが考えられる。

参考文献

- 1) M. Kumasaki, et al., *Sci. & Tech. Energetic Materials*, **62**, 3,109-116(2001)
- 2) 大貫 学ら, 平成25年度春季火薬学会研究発表会, 91-92(2013)
- 3) D.R. Haines, et al., *J. Org. Chem.*, **47**, 474-484 (1982)