

# アゾール化合物の熱分析による劣化特性

日大生産工 ○吉野 悟

## 1. はじめに

エアバッグ用ガス発生剤はエネルギー物質が用いられ、自動車が衝突を検知したときに作動し、燃焼で発生したガスをバッグに正常に展開することが求められる。用途および設置箇所に適した発生ガス量、発熱量、後ガスが求められ、一般的に還元剤と酸化剤を混合して性能を調整し、利用されることが多い。自動車は通常10年から15年ほど使用され、その間過酷な環境条件に曝されるが、経時変化によるガス発生挙動は大きく変化してはならない。我が国では四季があるため環境条件の変化は大きく、冬は $-30^{\circ}\text{C}$ 、夏は $40^{\circ}\text{C}$ になることもあり、湿度は夏場の平均は70%程度となることから、環境条件として温度サイクルと湿度の影響を検討する必要がある。エアバッグ用ガス発生剤が充填されたインフレーターに関しては米国(USCAR)および欧州(AK-LV)にて評価試験が実施され安全性が確認されるが、基剤であるガス発生剤は物質選定段階で評価し、物質の化学的な影響を系統的に検討することで、より適した物質選定および効率的で本質的な安全対策を選択することが可能となる。特に物質は製造(合成)されたときからある温度に暴露され、次第に劣化することが考えられるため、物質の選定の際に熱的特性の把握は不可欠である。

一方、アゾール化合物は5員環に窒素を含む複素環化合物であり一般に芳香属性を示し、誘導体は医薬および農薬などに利用されている。5-アミノテトラゾールおよび5,5-ビステトラゾール塩はエアバッグ用ガス発生剤として利用実績がある。また、5-ニトロトリアゾール-3-オン(NTO)は国外において発射薬などに用いられており高性能爆薬と同等の威力を有し、それらよりも安定であることが知られるエネルギー物質である。NTOの骨格であるトリアゾールオンは硝酸塩との反応性が良好であり、ガス発生剤の利用として期待される。これまでに置換基の異なるトリアゾールオンを合成し、そ

の分解特性として熱分析、熱分解生成ガス分析などにより物質の分解機構の関係について検討してきた<sup>1)</sup>。また、カルボニル基の数の異なるトリアゾールの構造と熱的特性について検討した<sup>2)</sup>。本研究では5員環の窒素の数が異なる5種のアゾール化合物(Fig.1)に着目した。これまでの検討からトリアゾール類の発熱開始温度は $230\text{--}313^{\circ}\text{C}$ <sup>1,2)</sup>、テトラゾール類は $211\text{--}252^{\circ}\text{C}$ <sup>3)</sup>となっておりアゾール環に含まれる窒素の数が熱安定性に影響することが考えられる。本研究ではアゾール化合物の化学構造と熱的特性の関係を検討することを目的とし、窒素の数および位置が異なるアゾール化合物について示差走査熱量測定(DSC)を用いて熱的特性の把握を行なった。

## 2. 実験

ピラゾール(純度98%)、イミダゾール(純度99%)、1,2,3-トリアゾール(純度98%)、1,2,4-トリアゾール(純度98%)、テトラゾール(純度98%)は東京化成工業のものをそのまま用いた。熱分析は密閉セル-示差走査熱量測定(パーキ

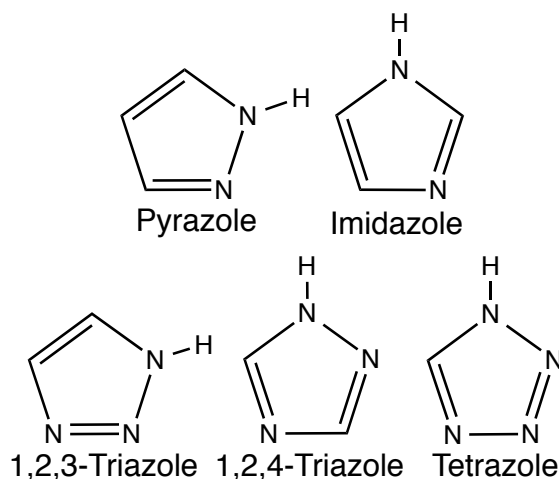


Fig. 1 Chemical structures of azole compounds.

Aging property of azole compounds by thermal analysis

Satoru YOSHINO

ンエルマー製, DSC4000; SC-DSC)を用い, 測定条件は試料量約1 mg, 窒素流量20 mL min<sup>-1</sup>, 昇温速度5 K min<sup>-1</sup>, 測定範囲50-440°C(ピラゾールおよびイミダゾールは50-300°C)とした。

### 3. 結果および考察

アゾール化合物として 1,2,3-トリアゾール, 1,2,4-トリアゾールおよびテトラゾールの DSC 曲線を Fig. 2 に示した。アゾール環に窒素を 3 つ含む 1,2,3-トリアゾールは 23°C 付近に融点を示すため吸熱が確認されず, 280°C 付近から顕著な発熱が確認された。窒素の位置が異なる 1,2,4-トリアゾールは 115°C 付近に融解を示す吸熱が確認され, 280°C 付近からブロードな発熱を示した。一方, アゾール環に窒素を 4 つ含むテトラゾールは 160°C 付近に吸熱を示し, 175°C 付近から発熱を示した。これらの発熱挙動が物質の熱分解に起因すると考えると, テトラゾールの分解が最も低温で起き, トリアゾールはほぼ同じ温度で分解開始するが窒素が 3 つ並ぶ 1,2,3-トリアゾールに比べて 1,2,4-トリアゾールはブロードな発熱挙動を示すことがわかった。

5 種のアゾール化合物の熱分析の結果として吸熱温度( $T_{\text{endo}}$ ), 発熱開始温度( $T_{\text{DSC}}$ )および発熱量( $Q_{\text{DSC}}$ )を Table 1 にまとめた。窒素の数が 2 つのイミダゾールおよびピラゾールの吸熱温度はそれぞれ 85°C および 64°C となり, 融点とほぼ同程度の温度を示した。一方, いずれも顕著な発熱ピークは確認されず, 分解温度を特定するに至らなかった。したがってイミダゾールおよびピラゾールは緩やかに分解するかより高温で分解することが考えられる。

窒素 3 つを含むトリアゾールの融点は 100°C ほど差があるが, 分解を示す  $T_{\text{DSC}}$  はいずれも約 280°C とほぼ同じ値を示した。1,2,3-トリアゾールの  $Q_{\text{DSC}}$  は 140 kJ mol<sup>-1</sup> と窒素の位置による違いで 1,2,4-トリアゾールの 1.7 倍となった。トリアゾールの分解過程でアゾール環の開裂が起きるとき, 1,2,4-トリアゾールの分解生成物としてアゾ化合物が生成され, 1,2,3-トリアゾールはアジド化合物が生成するなど, 異なる分解生成物の生成など, 分解機構が異なることが考えられる。

窒素を 4 つ含むテトラゾールの  $Q_{\text{DSC}}$  は他のアゾールと比較して高い値を示した。これ

らの結果から, アゾールの窒素の数は  $T_{\text{DSC}}$

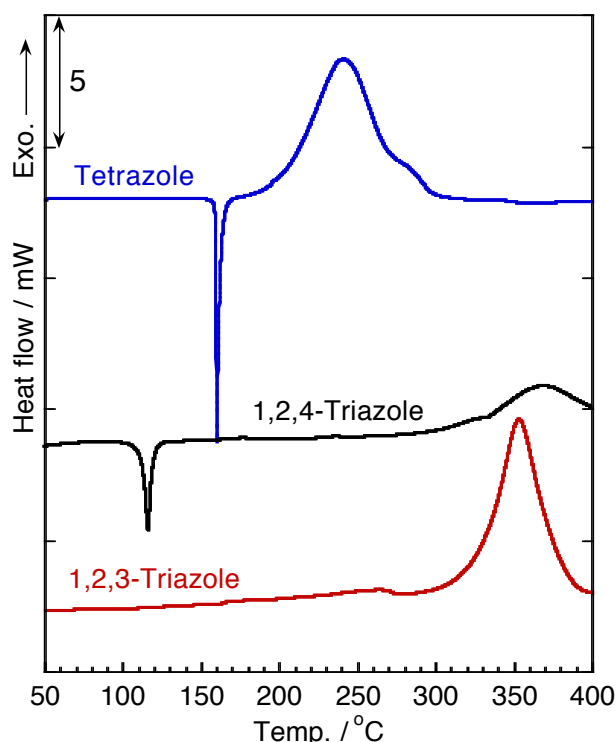


Fig. 2 DSC curves of tetrazole, 1,2,4-triazole and 1,2,3-triazole.

Table 1 DSC results of azole compounds.

|                | Number of N | $T_{\text{endo.}} / ^\circ\text{C}$ | $T_{\text{DSC}} / ^\circ\text{C}$ | $Q_{\text{DSC}}$  |                      |
|----------------|-------------|-------------------------------------|-----------------------------------|-------------------|----------------------|
|                |             |                                     |                                   | J g <sup>-1</sup> | kJ mol <sup>-1</sup> |
| Imidazole      | 2           | 85                                  | -                                 | -                 | -                    |
| Pyrazole       | 2           | 64                                  | -                                 | -                 | -                    |
| 1,2,3-Triazole | 3           | -                                   | 278                               | 2013              | 139                  |
| 1,2,4-Triazole | 3           | 115                                 | 281                               | 1163              | 80                   |
| Tetrazole      | 4           | 158                                 | 176                               | 3206              | 225                  |

に影響を及ぼし, 窒素の位置は  $Q_{\text{DSC}}$  に影響を及ぼすことが示唆された。

### 【参考文献】

- 1) S. Yoshino, et al., *J. Therm. Anal. & Cal.*, 100, 1, 247-251 (2010)
- 2) S. Yoshino, et al., The 6th International Symposium on Energetic Materials and their Applications (ISEM2017), Abstract O-18-2, 94 (2017)
- 3) J. Z. Wu, et al., *Sci. Tech. Energetic Materials* (Kayaku Gakkaishi), 55, 2, 66-73(1994)