

新規アジド可塑剤の合成

川口周平*, 楠元研二*, 久田友行*,
野田宏明*, 太田俊彦*, 加藤一成*

新規エネルギー可塑剤として、等価構造を持ち末端に4つのアジド基を有するビス(1,3-ジアジド-2-プロピル)–スクシネート(BAPS)等の合成を試みた。これらは、出発原料の炭素鎖長を変えることで性能を任意に変化させることが可能な一連のアジド化合物である。上記化合物は、各々適切な反応経路を選択することで合成が可能となった。合成された化合物の各種感度、熱的特性、他の可塑剤に対する相溶性について基礎的な評価を実施したところ、エネルギー可塑剤として必要な基礎的物性を満足させることが示唆された。

1. 緒言

近年、火薬分野においては、「高エネルギー・高安定性」という相反する特性を両立させることを目的とした新規エネルギー物質に関する研究が進められている。

火薬類として必要な特性は、上記の特性にとどまらず、物性的な特性にも及んでいる。これらの特性を単一組成で満足させることは難しく、複合組成(コンポジット)で満足させることが一般的である。その際、極めて重要な役割を持つのが可塑剤といわれる成分である。

新規エネルギー物質を火薬類の可塑剤として使用する場合、高エネルギー及び高安定性を持つことは必要条件である。さらなる条件として、新規エネルギー物質には、従来の火薬の主成分との親和性が求められる。すなわち、親和性が悪いと、火薬類が脆弱な物性となり、それが亀裂、剥離を引き起こし、性能が劣化してしまうだけでなく、安全上の問題ともなりうる。

我々は、高エネルギーを持った官能基としてアジド基に注目した。アジド基はニトラミン基(=N-NO₂)、硝酸エステル基(-ONO₂)等、他の高エネルギーを持った官能基と比較して熱的に安定であるという利点がある。また、現在注目されている推進薬として、アジ化ポリマーを高エネルギー密度バインダーとして用

いることにより高比推力を実現させたコンポジット推進薬がある。従って、高エネルギーを持った官能基としてアジド基を持つ可塑剤は上記推進薬等と親和性が高いと考えられる。現行の発射薬においても、ニトロセルロース、ニトログリセリン等の硝酸エステル基を持つ化合物が主成分となっている。近年、ニトロセルロースに種々の機能性を付加させたCAN(セルロースアセテートナイトレート)、CMN(セルロースマレートナイトレート)に代表される機能性セルロースが発射薬の主成分として研究されている。これらの機能性セルロースはニトロセルロースの残留水酸基を使用し合成するため、エステル結合を持つものが多い。従って、上記発射薬との親和性を持たせるためには、分子内にエステル結合を持つ可塑剤が望ましいと考えられる。

以上の理由より、我々は、アジド基を高エネルギーを持った官能基とし、分子内にエステル結合を持つ一連の化合物に注目した。本論文では、末端に対称な4つのアジド基を有することで安定性を更に増し、原料の炭素鎖長を変えることで用途に応じた物性を持つアジド化合物として、Fig. 1に示す

- ・ビス(1,3-ジアジド-2-プロピル)–スクシネート(以後BAPSと略記)
- ・ビス(1,3-ジアジド-2-プロピル)–アジピネート(以後BAPAと略記)
- ・ビス(1,3-ジアジド-2-プロピル)–セバシネート(以後BAPSeと略記)

の合成を試み、その基礎物性評価を実施したので報告する。

2000年2月1日受理

*日本油脂株式会社愛知事業所武豊工場研究開発部
〒470-2387 愛知県知多郡武豊町宇北小松谷61-1
TEL 0569-72-0916
FAX 0569-73-7376

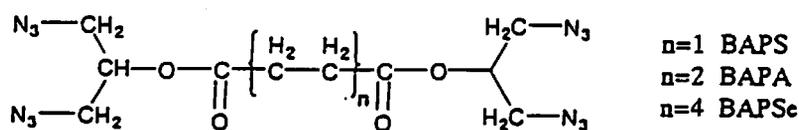


Fig 1 Structure of bis(1,3-diazid-2-propyl)-succinate (BAPS) family

(the first step)

synthesis of intermediate of BAPS family

(pathway 1)



(pathway 2)



(the second step)

synthesis of BAPS family from intermediate

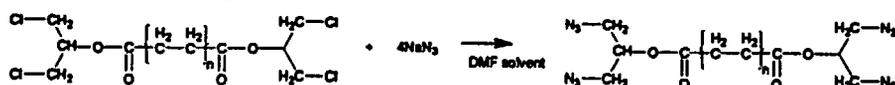


Fig 2 Reaction pathway of synthesis

2. 合成結果

2. 1 合成経路

合成経路及び詳細な反応条件等を記載する。

2. 1. 1 合成ルートの選定

合成ルート設計上、考慮しなければならない点としては、以下の3点が挙げられる。

- 1) 高エネルギーを持つ官能基の導入は最終工程で行われる。
- 2) 高エネルギーを持つ官能基の導入直前に精製工程を行うことが可能である。
- 3) 性能等がやや異なる構造類似体の合成が容易である。

これより、GAPの合成プロセスをトレースした合成フローとして、Fig. 2に示す2段階による合成法を検討した。

2. 1. 2 合成経路1による中間体ビス(1,3-ジクロロ-2-プロピル)-スクシネート(以後BCPSと略記)の合成

無水コハク酸、1,3-ジクロロ-2-プロパノール(等量比)を溶媒にベンゼン、触媒として4-ジメチルアミノピリジンを用い、100℃で約4時間反応させコハク酸の片末端をエステル化した。その溶液にそのまま1,3ジクロロ-2-プロパノール及び縮合剤であるジシクロ

ヘキシルカルボジイミド(DCC)のジメチルホルムアミド(以後DMFと略記)溶液を滴下し、35℃で約4時間加熱することでBAPS中間体であるBCPSを合成した。

2. 1. 3 合成経路2による中間体ビス(1,3-ジクロロ-2-プロピル)-セバシネート(以後BCPSeと略記)の合成

塩化セバコイルと1,3ジクロロ-2-プロパノール、トリエチルアミンをモル比で1:2:2になるように仕込み、溶媒として酢酸エチルを用い、35℃で3時間反応させた。生成物は濾過、水洗、減圧留去させることで精製した。合成は¹H-NMR等の機器分析装置により確認した。

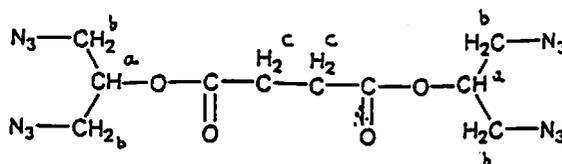
また、合成経路2による他の中間体、BCPS及びビス(1,3-ジクロロ-2-プロピル)-アジピネート(以後BCPAと略記)の合成を試みたが、常温における反応は反応が激しくなり、生成物の純度が著しく低いものになった。従って、以降の性能評価については、コハク酸を使用した合成経路1によるBAPS及び塩化セバコイルを使用した合成経路2によるBAPSeを基に議論を行った。

2. 1. 4 中間体のアジド化

合成された中間体は、DMF溶液中アジ化ナトリウ

BAPS

peak	δ value	multiplicity
a	5.11	5
b	3.52	2
c	2.75	1



BCPS

peak	δ value	multiplicity
a	5.21	5
b	3.76	2
c	2.73	1

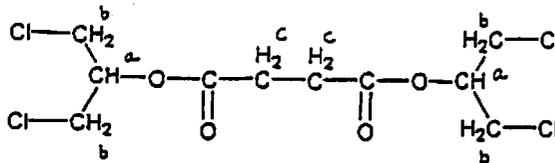


Fig. 3 Assignment of the molecular structure from NMR spectra

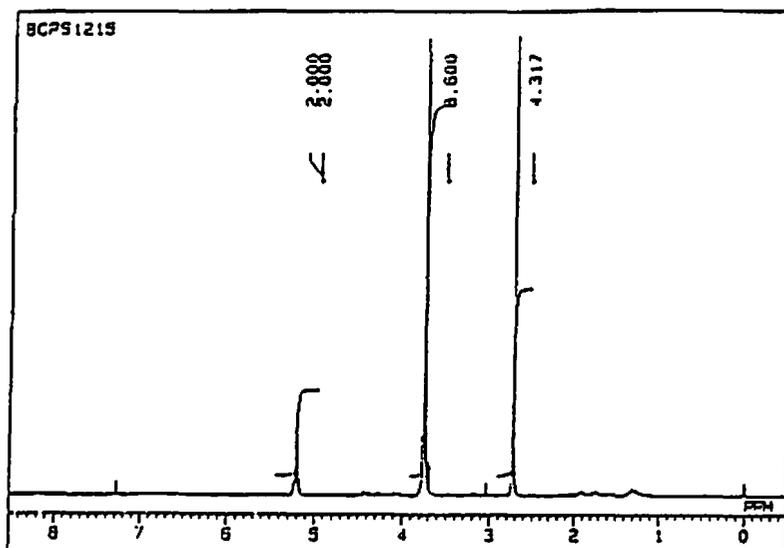


Fig. 4 NMR spectrum of BCPS

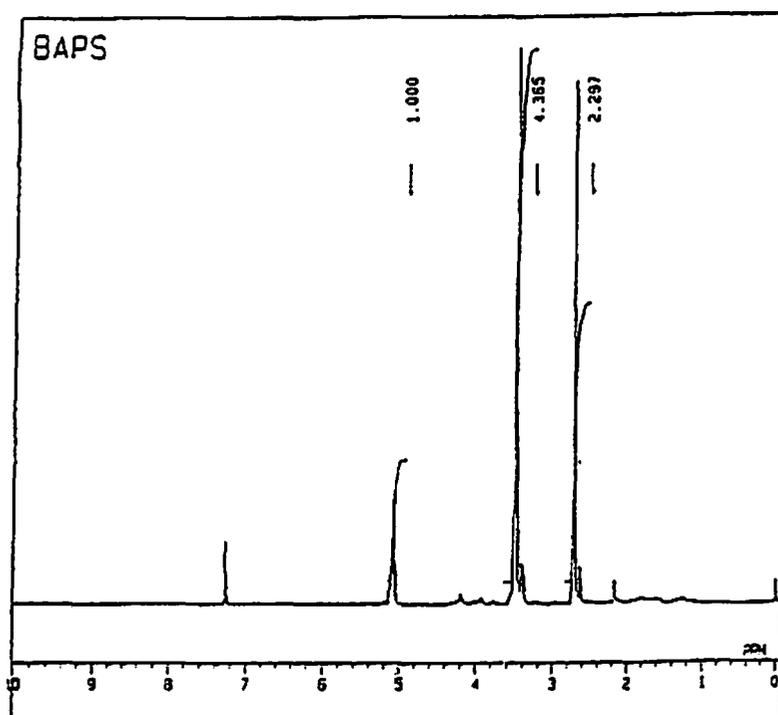


Fig. 5 NMR spectrum of BAPS

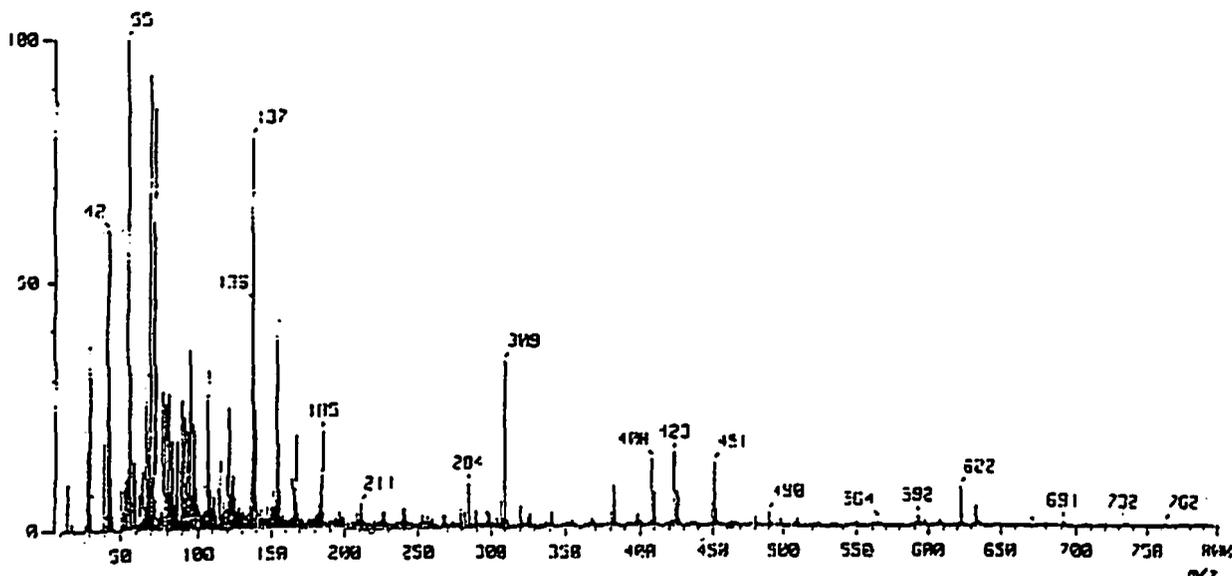


Fig. 6 FAB-MS spectrum of BAPSe

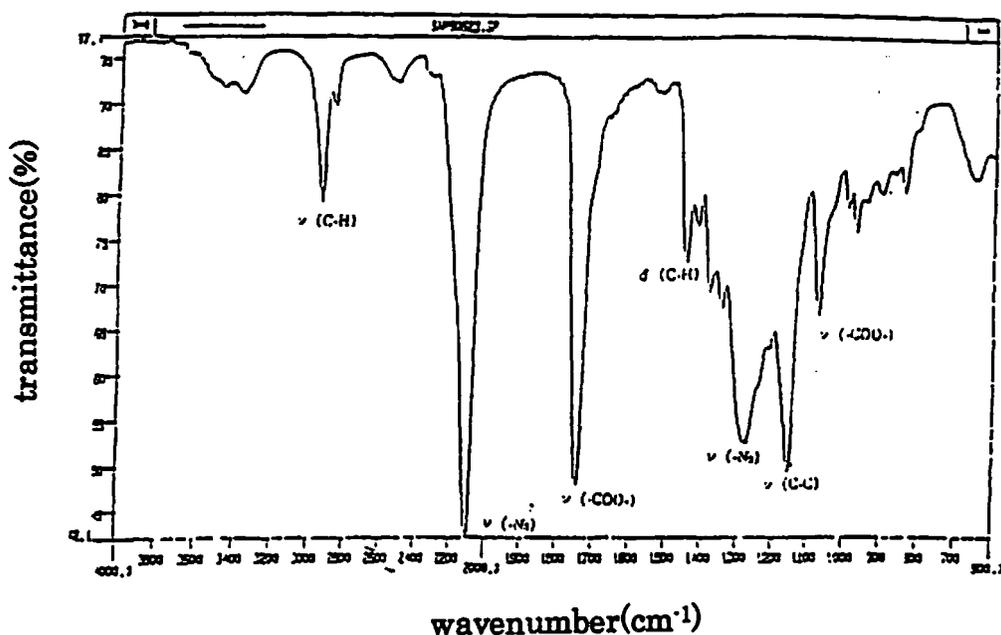


Fig. 7 IR spectrum of BAPS

ムと80時間反応させることで末端のクロロ基をアジド基へ変換した化合物を得た。

2. 2 NMRによる生成物の確認

NMRは日本電子(株)製のものを使用し、分解能は270MHz、溶媒は重クロロホルムを使用し、TMSを内部標準試料とし、積算回数は64回で行った。中間体であるBCPS及び最終生成物であるBAPSの結果をFig. 3に、NMRチャートをFig. 4, 5に示す。各アルファベットが各水素原子に対応している。NMRのチャートより、BAPSはBCPSと比較して水素原子a及びbに起因するピークが高周波数側へシフトしていること、

また、b, aの順に水素原子のピークのシフト量が大きくなっていることがわかり、クロロ基からアジド基へ官能基が変化したことによる影響が示唆された。BCPS及び最終生成物であるBAPSのNMRチャートについても同様の比較を行ったところ、同様の傾向が確認された。

2. 3 MSによる生成物の確認

MSはFAB-MSを使用した。代表例として、最終生成物であるBAPSのMSスペクトルをFig. 6に示す。BAPSの分子量が450.5であり、 $m/z=451$ の(MH⁺)分子イオンピークを確認した。また、 $m/z=408$ はN₂

Table 1 Physicochemical properties of BAPS and BAPSe

	Melting point (°C)	Density (g/cm ³)	Compatibility with various compounds		
			GAP	HTPB	PEG
BAPS	<-30	1.283	○	×	○
BAPSe	<-30	1.192	○	×	○

Table 2 Results of drop hammer test and friction test

	Drop hammer sensitivity (grade)	Friction sensitivity (grade)
BAPS	7	5
BAPSe	8	5

Table 3 Results of thermal characteristic test

	Heat of formation (kJ/g)	Decomposition temperature (heating rate : 10°C/min) (°C)	Activation energy (kJ/mol)
BAPS	1.49	242.4	139.4
BAPSe	0.86	248.7	137.9
GAP	1.17	253.1	—

の脱離によるフラグメントイオンであり、 $m/z=309$ は $\text{OCH}(\text{CH}_2\text{N}_3)_2$ の脱離によるフラグメントイオンである。

2. 4 IRによる生成物の確認

FT-IRを用い、分解能 4 cm^{-1} 、積算回数32回でIRスペクトルを採取した。最終生成物であるBAPSのIRスペクトルをFig. 7に示す。2100 cm^{-1} 付近における -N_3 のピークと1750 cm^{-1} 付近における -COO- のピークを確認した。

3. 特性評価

3. 1 基礎的物性評価

合成されたBAPS、BAPSeの融点、比重、各種バインダーとの相溶性について評価を行った。代表的なバインダーとしては、グリシジルアジドポリマー(以後GAPと略記)、ヒドロキシターミネートポリブチレン(以後HTPBと略記)、ポリエチレングリコール(以後PEGと略記)を選択した。その結果をTable 1に示す。

バインダーとの相溶性はアジド基を有するGAP及びエステル結合を有するPEGにおいて高い相溶性を示したが、HTPBとの相溶性は見られなかった。これ

は、BAPS及びBAPSeがアジド基及びエステル結合を有しているためにこのような相溶性特性を示したと考えられる。これより、GAPを始めとするアジド基を有するポリマー及び、エステル結合を有するポリマーと相溶性が高いことが示唆された。

3. 2 基礎感度試験

合成されたBAPS、BAPSeの落槌感度、摩擦感度について評価を行った。落槌感度、摩擦感度試験は、JISK4810(火薬類性能試験方法)に示す規定に基づき実施した。その結果をTable 2に示す。GAP等他のエネルギー可塑剤と比較して大差ない結果が得られた。

3. 3 熱的特性

合成されたBAPS、BAPSeの熱的特性について評価を行った。燃焼熱は島津製作所(株)燃研式熱量測定計を使用して測定を行った。また、分解温度はDTAのピーク温度を以て分解温度とし、活性化エネルギーは、昇温速度を変えた分解温度からKissingerプロットにより算出した。その結果をTable 3に示した。

BAPS及びBAPSeは、GAPと比較すると多少熱分解温度が低いものの、他のエネルギー物質と比較して高い熱分解温度を示した。また、1gあたりの生成熱

を比較すると、BAPSeはGAPより低い生成熱を示したが、BAPSについてはGAPよりも高い生成熱を示した。これは、各化合物1g中に占めるアジド基の個数に比例して生成熱が高くなることを示唆していると考えられる。

以上の結果より、熱安定性及び化合物のエネルギー含有量という観点から判断すると、エネルギー可塑剤としての特性を満たすと考えられる。

4. まとめ

新規エネルギー可塑剤として、等価構造を持ち末端に4つのアジド基を有するビス(1,3-ジアジド-2-プロピル)-スクシネート(BAPS)等の合成を試みた。上

記化合物は、各々適切な反応経路を選択することで合成が可能となった。合成された化合物の各種感度、熱的特性、他の可塑剤に対する相溶性について基礎的な評価を実施したところ、エネルギー可塑剤として必要な基礎的物性を満足させることが示唆された。

5. 謝 辞

この研究を進めるに当たって、日本油脂(株)筑波研究所小倉氏より適切な御指導を賜りましたこと、また、これらの分析を行うにあたって日本油脂(株)筑波研究所仲本氏より御配慮を頂きましたことに対しまして厚く御礼申し上げます。

Synthesis of new azido plasticizer

Shuhei KAWAGUCHI^{*}, Kenji KUSUMOTO^{*}, Tomoyuki HISADA^{*},
Hiroaki NODA^{*}, Toshihiko OHTA^{*}, and Kazushige KATO^{*}

As new energetic plasticizer, we have attempted to synthesize bis(1,3-diazid-2-propyl)-succinate (BAPS) family, which has equivalent structure with four azido group terminated. We can control characteristic of these azido plasticizer by changing the number of the carbon of starting materials. It has made possible to synthesize them by choosing appropriate reaction pathway. We evaluated sensitivity, thermal behavior, compatibility to binder materials of them, and it was suggested that they had enough characteristic to be used for energetic materials.

(NOF Corporation, 61-1 Kitakomatudani, Taketoyo, Chita, Aichi, 470-2398, JAPAN)