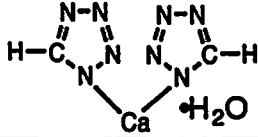
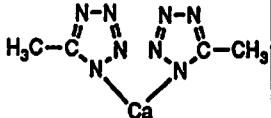
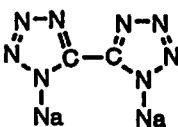


新井 充*, 田村昌三*

火薬学会誌

Table 1 Abbreviation, purity, (dP/dt) max and Tdsc for tetrazoles

Abbreviation	Substituent or Structure		Purity (wt.%)	Water contents (wt.%)	(dP/dt)max (MPa/sec)	Tdsc (°C)
	1st	5th				
1HT	-H	-H	99.8**	-	46.5	211
M5T	-H	-CH ₃	99.9	-	2.5	252
P5T	-H		99.9***	-	3.1	227
HAT	-H	-NH ₂	97.0**	-	-	229
5MT	-H	-SH	97.5***	-	23.5	199
BHT	-H		99.0***	-	53.6	267
1PHT		-H	99.8	-	3.4	181
1HPT		-H	99.8	-	3.6	219
1NPT		-H	99.2	-	8.0	193
MCLT		-H	98.9	-	5.6	167
1HT-Ca			86.5****	12.10	5.2	-
M5T-Ca			94.0****	3.50	9.8	-
BHT-Na			97.9****	1.20	14.2	-

* : Purity by Liquid Chromatography

** : by Gas Chromatography

*** : by Acidity

**** : by HCl titration

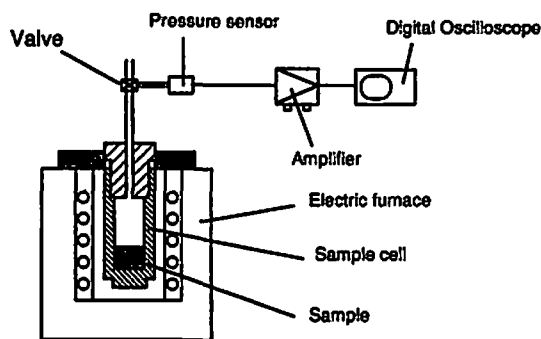


Fig. 1 Apparatus for determining pressure rise

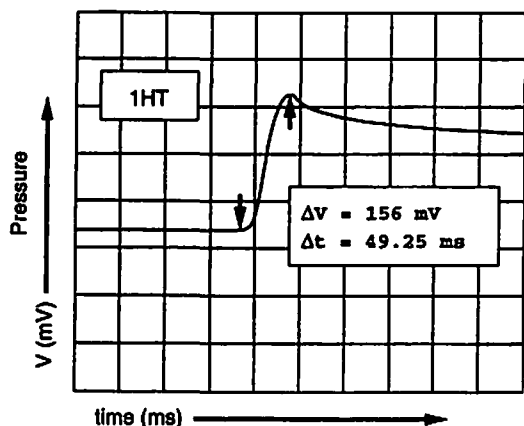


Fig. 2 A typical pressure-time curve for the thermal decomposition of 1HT

最大到達圧力から熱分解開始時の圧力を差し引いた値を最大発生圧力 ($\Delta P_{\max}$)、圧力上昇カーブの傾きの最大値を最大圧力発生速度 ($(dP/dt)_{\max}$) と定義して評価に用いた。ここでは、13種のテトラゾール関連物質およびアジ化ナトリウムについて圧力発生挙動を測定し、再現性のよい測定結果を得た。尚、1位にアミノ基を有するテトラゾール (HAT) は、この装置では圧力発生を確認することができなかった。HATは230℃付近でガスの発生を伴わない発熱分解を起こすことが報告されている³⁾。

3.1 最大発生圧力

いくつかの代表的なテトラゾール類、テトラゾール金属塩類および比較のためアジ化ナトリウムについて熱分解時の最大発生圧力とサンプル重量との関係をFig. 3に示す。Fig. 3よりテトラゾール類、テトラゾール金属塩類およびアジ化ナトリウムの熱分解時の最大発生圧力は、試料量50~200mgの範囲内ではサンプル重量と良好な比例関係を持つことがわかる。このような関係は、今回測定を行った全てのテトラゾール類お

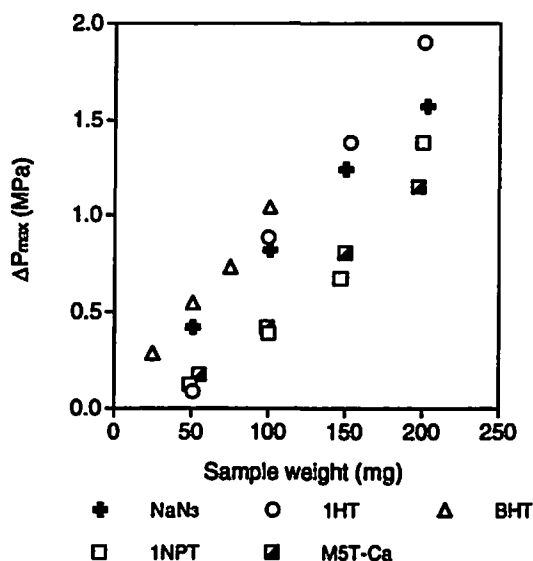


Fig. 3 Relationship between $\Delta P_{\max}$ and sample weight for the thermal decomposition of tetrazoles

よびテトラゾール金属塩類で確認された。

しかしながら、これらの測定値はテトラゾール環1モル当たり2モルの窒素のみが気体として生成すると仮定して算出した最大発生圧力の計算値の50%以下の値となっており、ここでの測定系においては、理想的な完全分解は起こっていないことを示唆している。ただし、試料量50~200mgの範囲内では反応率はサンプル重量によらずほぼ一定であるので、これ以降のテトラゾール類の熱分解の測定は試料量を100mgで行った。

2次反応を起こす置換基を持たず、1段階の発熱分解を示すテトラゾール類では、その主要な熱分解は主としてテトラゾール環部分で起こっていることは、既に報告した⁵⁾。このことから、これら1段階の発熱分解を示すテトラゾール類1モル当りの熱分解時のガス発生量は、置換基の種類によらずほぼ同程度になると考えられる。したがって、単位重量当りの最大発生圧力は、各テトラゾールの分子量の逆数と比例関係となることが予測される。Fig. 4にテトラゾール類およびテトラゾール金属塩類の分子量の逆数と熱分解時の最大発生圧力を示す。Fig. 4からBHT、テトラゾール金属塩類および2次反応を起こす置換基を持ち、DSC測定において2段階の熱分解を示す5MT、1NPT、MCLTを除くテトラゾール類では、分子量の逆数と最大発生圧力との間に良好な比例関係が成立することが確認された。更に、BHTおよびテトラゾール金属塩類に関してはその構造中に2つのテトラゾール環を有することから、テトラゾール環1つ当りの分子

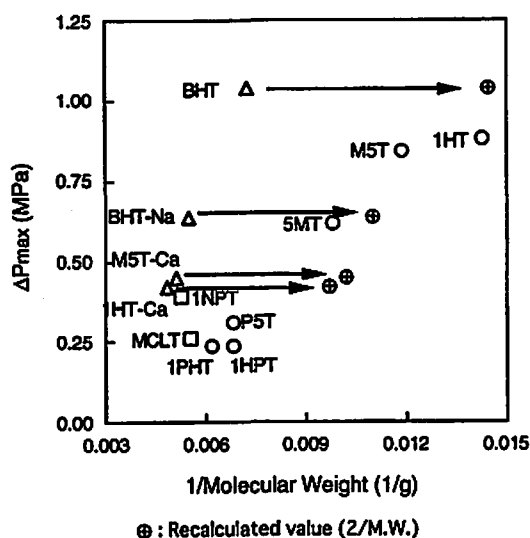


Fig. 4 Relationship between $\Delta P_{\max}$ and inverse of molecular weight for the thermal decomposition of tetrazoles

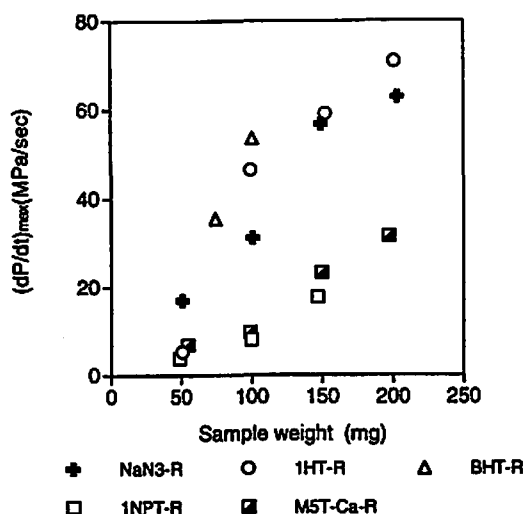


Fig. 5 Relationship between $(dP/dt)_{\max}$ and sample weight for the thermal decomposition of tetrazoles

量として、分子量の1/2の値を用いて再プロットすると (Fig. 4参照), 前述の比例関係が得られる。このことから、1段階の発熱分解を示すテトラゾール類の熱分解時のガス発生量は、その分子の化学構造 (置換基の種類) より、テトラゾール環の数に直接関係していると言える。これに対し、5 MT, 1 NPT, MCLT 等DSC測定において2段階の発熱分解を示すテトラゾール類では、圧力発生曲線では2段階分解の兆候を示していないが、最大発生圧力が前述の比例関係よりわ

ずかに高圧力側にシフトしていることから、テトラゾール環の分解反応に続いて置換基部分が関与する反応が起こっていることが推測される。この高圧力側へのシフトは、置換基部分の関与する発熱反応による生成ガス量の増加と温度上昇に伴う圧力上昇によるものであると考えられる。

3.2 最大圧力発生速度

いくつかの代表的なテトラゾール類、テトラゾール金属塩類および比較のためアジ化ナトリウムについて熱分解時の最大圧力発生速度とサンプル重量との関係をFig. 5に示す。Fig. 5よりテトラゾール類、テトラゾール金属塩類およびアジ化ナトリウムの熱分解時の最大圧力発生速度は、試料量50~200mgの範囲内ではサンプル重量と良好な比例関係を持つことがわかる。このような関係は、今回測定を行った全てのテトラゾール類およびテトラゾール金属塩類で確認された。一般に、固体推進薬等の燃焼においては、その燃焼反応は圧力依存性を持ち、圧力の上昇に伴い燃焼が加速することが知られている。テトラゾールおよびテトラゾール金属塩類の熱分解反応においても、サンプル量の増加に伴う圧力上昇が、熱分解反応を加速している可能性が考えられる。

テトラゾール類の熱分解においては、その分解開始温度や、分解熱がテトラゾールの化学構造 (置換基の種類) と密接に関係している⁵⁾ ことから、最大圧力発生速度も、最大発生圧力とは異なり、化学構造との相関が期待される。サンプル重量100mgにおけるテトラゾール類、テトラゾール金属塩類およびアジ化ナトリウムの最大圧力発生速度をTable 1に示す。最大圧力発生速度の大きさはテトラゾール類に関しては、BHT, 1 HT, DSC測定において2段階分解を示すテトラゾール (5 MT, 1 NPT, MCLT), その他の置換テトラゾールの順番になっている。DSC測定において2段階分解を示すテトラゾール類は、その他の置換テトラゾール類と比較して、大きな最大圧力発生速度を示しており、置換基が関与する2段階目の反応の影響を感じさせる。その他の置換基を持つテトラゾール類の最大圧力発生速度は、BHT, 1 HTと比較すると特に小さい。一方、BHT, 1 HTも金属塩となることにより分解開始温度の上昇と最大圧力発生速度の低下が見られる。既に報告した⁵⁾ ように、誘起的電子供与性置換基がテトラゾール環の芳香族性を向上させることによりその熱安定性を増加させることが、テトラゾール類のDSC結果より示唆されているが、これらの置換基効果が反応の激しさを示す最大圧力発生速度に影響を及ぼしている可能性も考えられる。今後さらに多くの種類のテトラゾール類について測定を行い、この

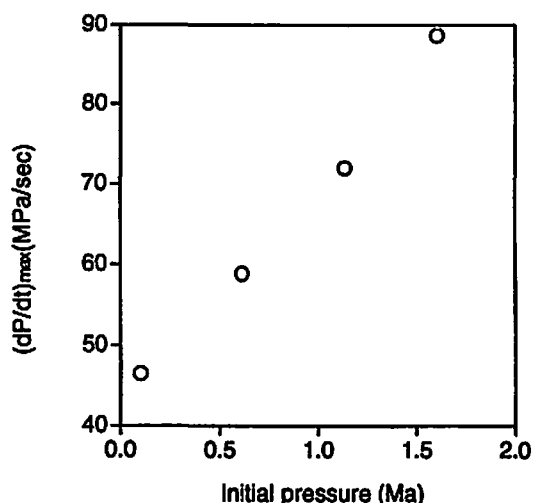


Fig. 6 Relationship between $(dP/dt)_{\max}$ and initial pressure for the thermal decomposition of 1HT

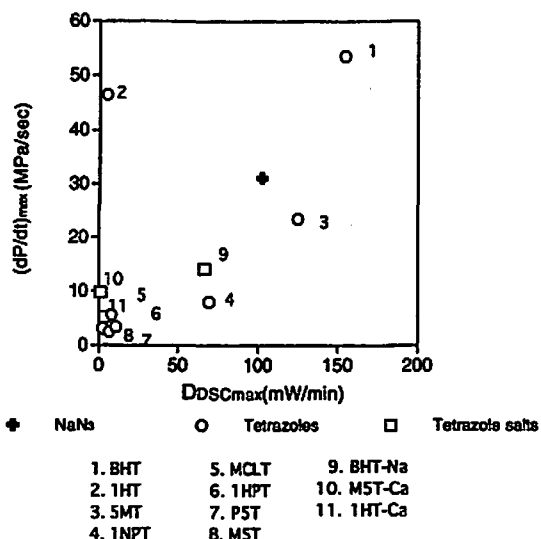


Fig. 7 Relationship between $(dP/dt)_{\max}$ and D_{SCmax} for the thermal decomposition of tetrazoles

関係を明確にして行きたい。なお、M5Tとその金属塩については、BHT、1HTの金属塩と異なり、金属塩となることで分解開始温度の低下と最大圧力発生速度の上昇を示しており今後の検討課題の一つである。

3.3 雰囲気圧力と圧力発生挙動

1HTについて、最大圧力発生速度と初期雰囲気圧力との関係を調べた。結果をFig. 6に示す。Fig. 6から1HTの熱分解時の最大圧力発生速度は、雰囲気圧力の上昇に伴ってほぼ直線的に増加することが分かる。このことからテトラゾール類の熱分解反応は、固

体推進薬の燃焼と同様に圧力依存性を持つものと考えられる。

3.4 最大圧力発生速度とDSC最大発熱加速度との関係

Fig. 7に最大圧力発生速度とDSC最大発熱加速度との関係を示す。今回の圧力挙動測定におけるテトラゾール類の分解反応は、数10～数100ms程度の時間帯で起こる現象であるのに対してDSCの場合は、1～数10sec程度で発熱分解が起こる。このことから、DSCによる熱分解反応が非常にゆるやかに進行することが分かる。このため、両者の相関は必ずしも期待できないと考えられるが、Fig. 7では比較的良好な相関を得ている。HATのように圧力発生を伴わない発熱反応を起こすもの、およびIHTのように相関からはずれるもの等いくつかの例外もあるが、少量で安全に測定が行えることから、圧力発生速度のスクリーニング試験として、DSC適用の可能性が考えられる。

3.5 アジ化ナトリウムとの比較

最大発生圧力および最大圧力発生速度とサンプル量との関係 (Fig. 3およびFig. 5) から、テトラゾール類およびテトラゾール金属塩類とアジ化ナトリウムは類似の圧力発生挙動を示すことがわかる。また、単位重量当たりの最大発生圧力、最大圧力発生速度ともにアジ化ナトリウムを上まわるテトラゾール類が確認された。このことは、少なくとも圧力発生能の点からは、テトラゾール類にアジ化ナトリウム代替の可能性を示している。

4. まとめ

13種のテトラゾール類およびテトラゾール金属塩類の熱分解時の圧力発生挙動について検討し、以下の知見を得た。

1. ここで考案した装置は、ガス発生能を持つエネルギー物質の圧力発生挙動を試料量約100mg程度で再現性良く測定することができる。
2. ここで考案した装置では、テトラゾール類およびテトラゾール金属塩類の最大発生圧力および最大圧力発生速度は、試料量50～200mg程度の範囲内ではサンプル量に比例する。
3. テトラゾール類およびテトラゾール金属塩類の最大発生圧力は、テトラゾールの置換基の種類より、むしろ単位重量当たりのテトラゾール環の数（分子量の逆数）と良い相関を持つ。
4. テトラゾール類およびテトラゾール金属塩類の熱分解反応は圧力依存性を持ち、高圧になるほど激しさを増す。
5. テトラゾール類およびテトラゾール金属塩類の最大圧力発生速度は、DSC最大発熱加速度と

比較的良好な相関を示す。

6. テトラゾール類およびテトラゾール金属塩類の圧力発生挙動はアジ化ナトリウムのそれとよく類似している。したがって、圧力発生能の点からはテトラゾールにアジ化ナトリウム代替の可能性があると考えられる。

謝 辞

本研究において使用したテトラゾール類はそのほとんどが東洋化成工業株式会社から供与されたものである。ここに記して感謝の意を表す。

また、本研究は勅火薬工業技術奨励会の研究助成により行ったものであり、ここに謝意を表する。

文 献

- 1) F. R. Benson, *Chemical Reviews*, **40**, 3, 1-61 (1947)
- 2) A. Gao, Y. Oyumi, T. B. Brill, *Combustion and Flame*, **83**, 345-352, (1991)
- 3) A. Gao, A. L. Rheingold, T. B. Brill, *Propellants, Explosives, Pyrotechnics* **16**, 97-104 (1991)
- 4) 脇 国男, 山下忠孝, *工業火薬*, **53**, 238-246 (1992)
- 5) 呉 建洲, 湯沢晴久, 姿沢俊雄, 新井 充, 田村 昌三, *火薬学会誌*, **55**, 66-73 (1993)

Pressure rise behavior from thermal decomposition of tetrazoles

by Jian Zhou WU*, Masahide WAKAKURA**, Toshio MATSUZAWA***
Mitsuru ARAI*, and Masamitsu TAMURA*

In order to clarify the relationship between chemical structures and thermal decomposition properties of tetrazoles, pressure release behavior from thermal decomposition of mono-substituted tetrazoles and their salts has been studied by examining pressure rise. As the results, it was shown that the maximum pressure rise could have a better relationship with their molecular weight than with their kinds of substituents. And it was also shown that the thermal decomposition reaction could be accelerated with the increase of the ambient pressure.

(*Department of Chemical System Engineering, Faculty of Engineering, The University of Tokyo, 7-3-1 Hongo, Bunkyo-ku, Tokyo 113, Japan

**Industrial Research Institute of Kanagawa Prefecture, 3173 Showa-machi, Kanagawa-ku, Yokohama 236, Japan

***Nippon Kayaku Co. Ltd., 1-2-1 Marunouchi, Chiyoda-ku, Tokyo 100, Japan)