

## PETNの熱分解反応とラジカル生成

川村和郎\*, 山田隆一\*\*

PETNの熱分解反応を熱分析とESRスペクトルの測定によって調べた。熱分析からは、140-180℃の範囲の温度で得られた時間-減量データにアルレニウス式を適用して、熱分解の活性化エネルギーとして35 kcal/molを得た。ESR測定においては、140-190℃の範囲で線幅200-250 GのESRスペクトルが測定され、190℃以上では線幅5 GのESRスペクトルが測定された。前者のスペクトルに対してはその線幅から $\cdot\text{NO}_2$ が推定される。後者のスペクトルは炭化物に共通して測定されるラジカルである。

## 1. 緒言

火薬類の熱安定性についての知識は、火薬類の取り扱いや貯蔵における安全性の観点から重要であり、安定度試験、発火点試験、生成ガス分析、熱分析などによって安定性について知見が得られている。有機化合物の熱分解ではラジカルが生成される。ラジカルは電子スピン共鳴吸収(ESR)装置で測定される。したがって、火薬類の熱分解反応についての情報がESRスペクトルから得られる。Janzen<sup>1)</sup>は、多くのニトロ化合物を加熱して生成されるラジカルをESRスペクトルで測定し、ラジカルが分子間で起こる電子移動、または水素原子移動によって生成されることを推定している。原、長田<sup>2,3)</sup>らもTNT、テトリル、ピクリン酸などの熱分解の研究においてESRスペクトルを測定し、ラジカルの構造は明らかでないが、一部酸化された高分子状の物質であることを推定している。著者らは<sup>4)</sup>、ピクリン酸の熱分解過程で測定されるほぼ等強度の3本線の超微細分裂定数 $a_N$ が、 $>\text{NO}\cdot$ 型のラジカルのESRスペクトルに合うことを報告した。本研究では、PETNの熱分解におけるESRスペクトルの測定から得られる情報を熱分析とともに検討した。PETNは硝酸エステルに分類されるが、ニトロセルロースに比べて自然分解の傾向は極めて小さいことが知られている。

1997年4月11日受理

\*防衛大学校材料物性工学教室

〒239 横須賀市走水1-10-20

TEL 0468-41-3810

FAX 0468-44-5910

\*\*防衛大学校化学教室

〒239 横須賀市走水1-10-20

## 2. 実験

PETNは、火薬類として取り扱われているグレードのもので長期間保存してあったものをアセトンに溶解させ、これを冷水に投入して再結晶させ、乾燥して使用した。

熱分析にはリガク製のTAS-100型熱分析装置を使用した。試料容器には白金製品を使用し、試料量10mg、昇温速度20℃/minで示差熱分析(DTA)、熱重量分析(TG)を同時測定した。温度一定で重量の時間変化を測定する場合にも昇温速度は20℃/minとした。測定は空気中と $\text{N}_2$ 雰囲気中で行った。

電子スピン共鳴装置には日本電子(JEOL)製のJES-PE-1X型を使用した。試料量は10mgまたは20mgで、試料管には標準試料管を用いた。加熱にはJEOL製品の温度制御装置を用いた。この装置では、ヒーターで暖められた空気をコンプレッサーでキャピタリーに送風し、試料管近くの熱電対で温度を感知してコントロールするようになっており、300℃まで加熱することができる。

## 3. 結果

## 3.1 熱分析

PETNのDTA、TGの測定結果をFig. 1に示す。Fig. 1のDTA曲線において、吸熱ピークは141.5℃に見られる。この温度はPETNの融点<sup>5)</sup>と一致する。TG、DTA曲線は、融点以上の温度で減量を伴う発熱分解反応が起こることを示している。発熱ピークは200-210℃にある。Fig. 1のDTA、TG曲線は空気中での測定結果であるが、 $\text{N}_2$ 雰囲気中の測定においても得られた曲線に変化は見られなかった。

空気中と $\text{N}_2$ 雰囲気での経過時間に対する減量変化

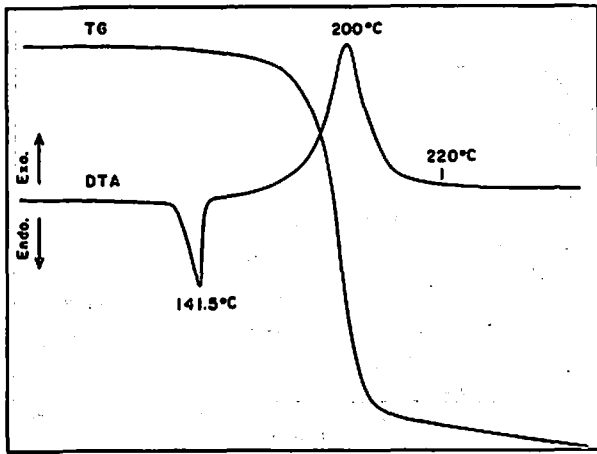


Fig. 1 Thermal analysis of PETN.

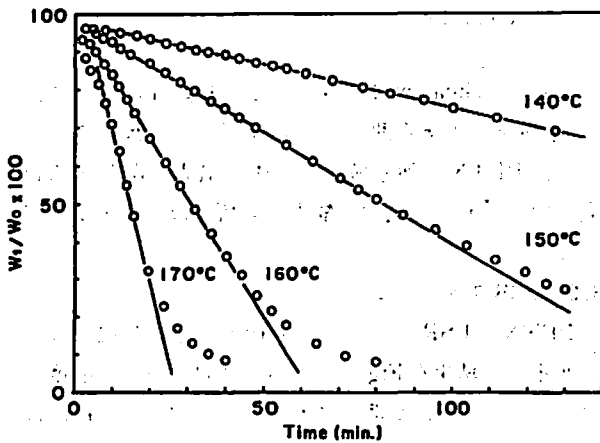


Fig. 2 Weight loss in the isothermal decomposition of PETN in air.

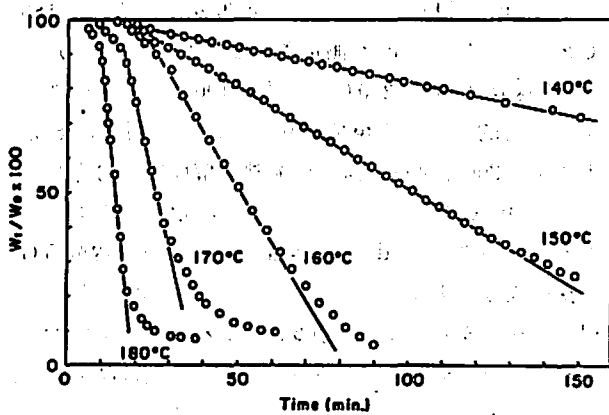


Fig. 3 Weight loss in the isothermal decomposition of PETN in  $N_2$

をそれぞれ Fig. 2, Fig. 3 に示す。これらの減量-時間曲線は減量が起こり始める付近からブロードしており、時間軸のゼロ点が実験開始点を示さない。Fig. 2, Fig. 3 の減量-時間曲線において、昇温時の減量は問題にならず、熱分解初期段階での減量変化は経過時間に対してはほぼ直線的であると見なせる。さらに時間軸に沿って移動させると、Fig. 2, Fig. 3 の各

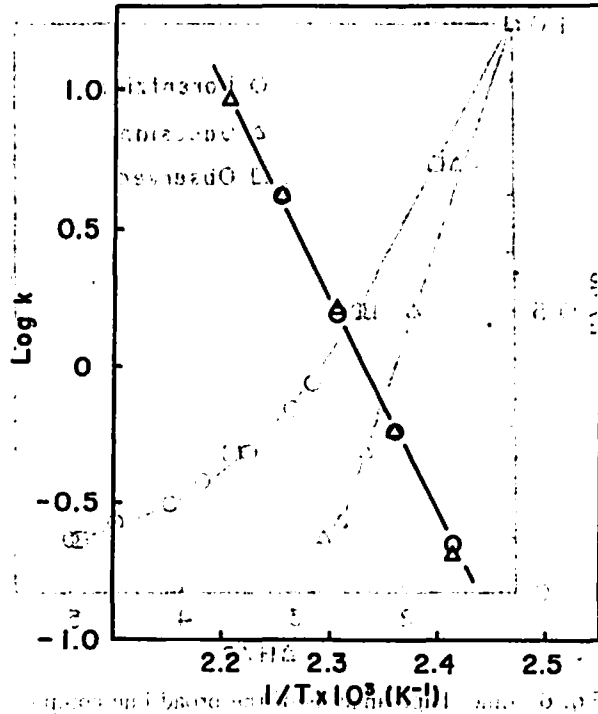


Fig. 4 Arrhenius plot by using values obtained from the slopes of linear relationship in Fig. 2 Fig. 3.  $\Delta$ : Measurement in air,  $\circ$ : Measurement in  $N_2$

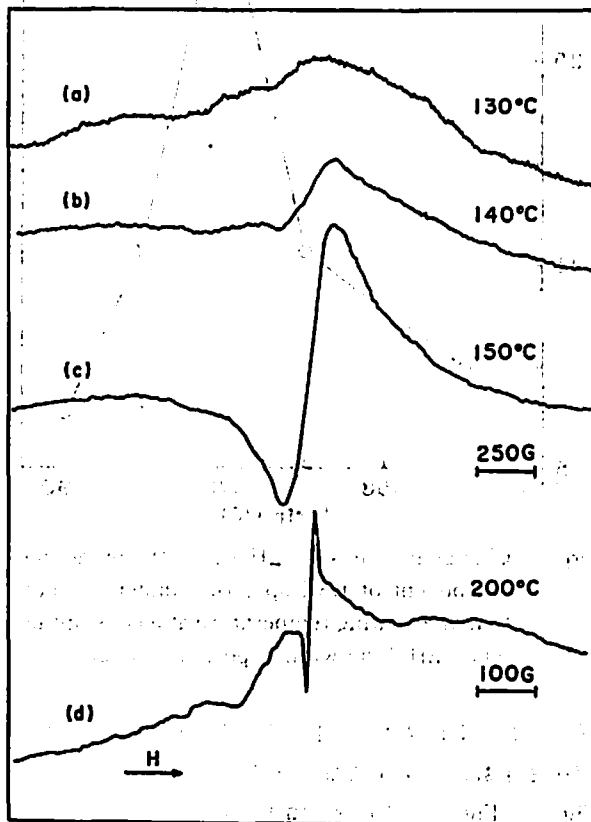


Fig. 5 Changes of ESR spectra of PETN under a condition of elevating temperature at a constant interval.

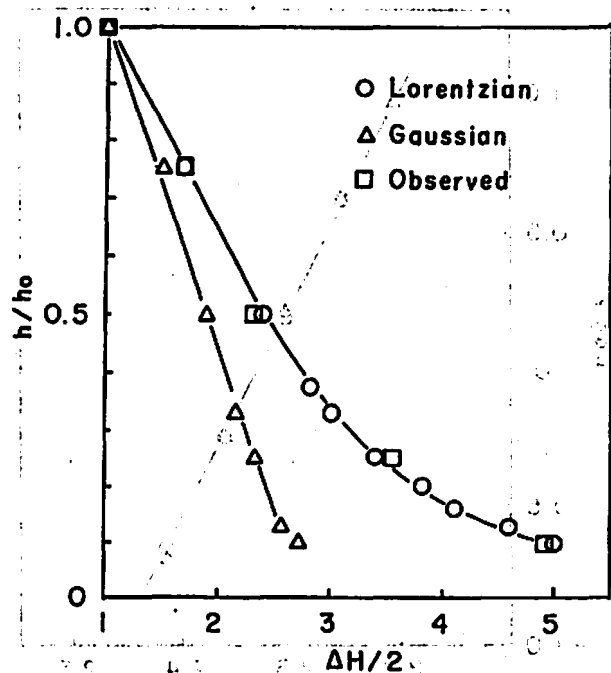


Fig. 6 Line shape analysis of the broad line component of ESR spectrum observed at 150°C

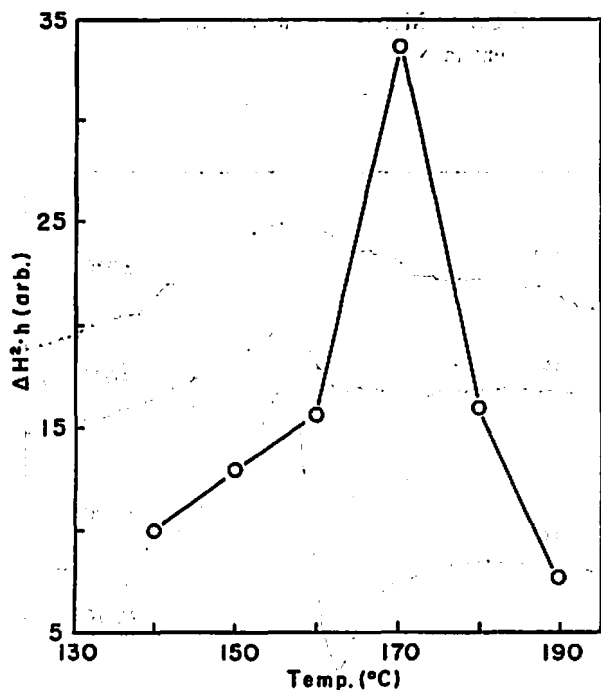


Fig. 7 Change in intensity ( $\Delta H^2 \cdot h$ ) of the broad line component of ESR spectrum under a condition of elevating temperature at a constant interval.  $\Delta H$ : Line width,  $h$ : peak-to-peak height

温度における直線はほぼ重なる。各直線の傾きは熱分解速度定数に比例する量であると見なされるから、Fig. 2, Fig. 3の各直線の傾きの値を求め、これらの値を $1/T$ に対してプロットすると、Fig. 4に示す直線関係が得られる。アレニウス式、 $k = A \exp(-E/RT)$ から熱分解の活性化エネルギー $E$ を求める

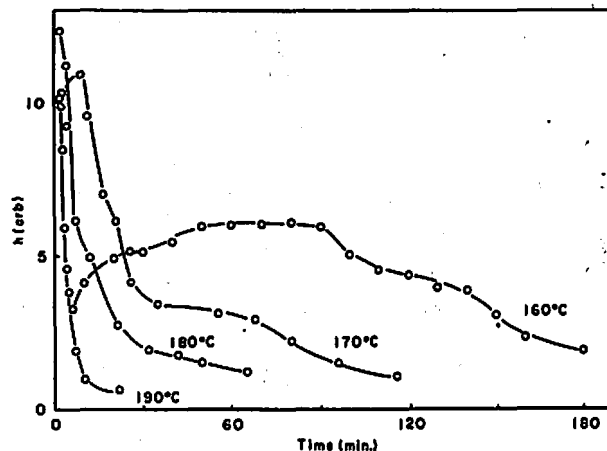


Fig. 8 Changes in intensity ( $h$ ) of the broad line component of ESR spectrum under isothermal conditions.

と、 $E = 35 \text{ kcal/mol}$ が得られる。Fig. 4において、 $N_2$ 雰囲気と大気雰囲気での直線関係が一致しているから、PETNの熱分解は分子中の酸素が関与する自発分解であり、空気中の酸素の影響はほとんど受けていない。

### 3.2 ESRスペクトル

PETNのESRスペクトルを10°Cおきに昇温しながら測定した結果をFig. 5に示す。130°C以下の温度ではスペクトル(a)が測定される。スペクトル(a)には線幅が約250 Gの弱い吸収が存在しているように観察されるが明瞭でない。PETNが融解する140°Cでスペクトル(b)が現われる。さらに温度を上げると、180°Cまでスペクトル(c)が測定される。スペクトル(b), (c)の線幅は200–250 Gを示す。190°Cではスペクトルが一時的に乱れる現象が起こる。この現象はFig. 1に示す200°C付近の激しい発熱分解反応に対応している。200°Cではスペクトル(d)が測定されるようになる。スペクトル(d)では線幅の広い成分に線幅5 Gの狭い成分が重なっている。スペクトル(d)における線幅の狭い成分のピーク強度は時間経過とともに増加する。一方、線幅の広い成分のピーク強度は減少して、ついには消滅する。スペクトル(d)が測定される段階では試料は褐色に変色し、線幅の狭い1本となった段階では、試料は炭化して黒変している。黒変した段階での1本線は炭化物に共通して測定されるスペクトルである<sup>6)</sup>。Fig. 5(c)のESRスペクトルについて線形を調べると、Fig. 6に示すようにローレンツ型に一致する。これは、ラジカル系が熱的に平衡状態にある均一系として挙動することを示している。

ESRスペクトルがローレンツ型であるので、面積強度は、 $S = \Delta H^2 \cdot h$  ( $\Delta H$ : 線幅,  $h$ : 微分曲線のピーク間の高さ)で近似できる。Fig. 7は各温度で測定さ

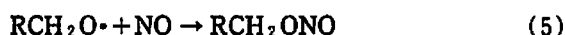
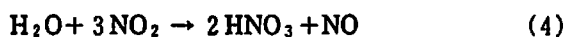
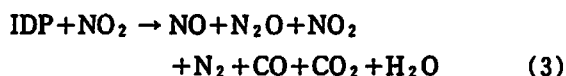
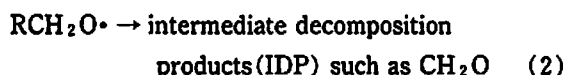
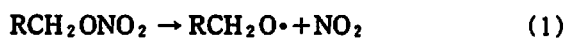
れたESRスペクトルの面積強度のプロットである。面積強度は170℃で最も高い値を示し、より高い温度で急激に低下している。Fig. 7の温度上昇に対する面積強度の値は再現性のある値とは言えないが、温度変化に対する強度変化の傾向は数回の実験において一致した。Fig. 7は190℃までの強度変化を示すが、Fig. 5のスペクトル(d)に示すように線幅の広い成分は200℃でも認められる。しかしこの成分は速やかに消失して炭化物のスペクトルに変化する。

Fig. 8は160-190℃の範囲で一定温度に保持した場合の経過時間に対するESRスペクトルのピーク強度(h)の変化を示す。160℃に保持した場合には、熱分解は比較的穏やかに進行し、ESRスペクトルは180分にわたって測定された。170℃以上では熱分解速度が速く、ラジカルの生成と消滅も速い。Fig. 8のピーク強度曲線がとぎれた時間以降は炭化物のESRスペクトルに変化したことを示す。

#### 4. 考 察

Cookらは<sup>7)</sup>、火薬類の熱分解に伴う減量を熱天秤法で調べて、 $\log w-t$ における近似的な直線関係から熱分解の活性化エネルギーを求めている。PETNについては、自触媒反応の活性化エネルギーとして38.6-52.3 kcal/molを得ている。PETNの熱分解の活性化エネルギーは生成ガス圧による方法や示差走査熱量計(DSC)による方法や化学分析法によっても求められており、それらの値は31.6-47 kcal/molの範囲にある。本研究では、TGによる重量変化から熱分解の活性化エネルギーとして35 kcal/molが得られた。この値は報告されている活性化エネルギーの範囲内にあるが、値としては低い部類に入る。Cookらと同様に重量変化から熱分解を調べたが、反応式の適用においては、一次の反応式よりも $a=kt$ ( $a$ :反応率)の関係、すなわち、0次の反応式でより良い直線性が見られた。

硝酸エステルの熱分解はラジカル機構で説明されている<sup>8-10)</sup>。PETN[C(CH<sub>2</sub>ONO<sub>2</sub>)<sub>4</sub>]の熱分解反応も研究されており<sup>8)</sup>、分子構造をRCH<sub>2</sub>ONO<sub>2</sub>と単純化すると、巨視的な分解反応モデルにおける主要反応は次のように記される<sup>11)</sup>。



この機構に従えば、分解初期段階ではラジカルとして

RCH<sub>2</sub>O<sup>•</sup>、NO<sub>2</sub>、NOの生成が考えられる。NO、NO<sub>2</sub>についてはN≡O、O=N≡Oという結合が考えられているが<sup>12)</sup>、<sup>•</sup>NO、<sup>•</sup>NO<sub>2</sub>とも表現される。ラジカル<sup>•</sup>NO、<sup>•</sup>NO<sub>2</sub>のESRスペクトルは測定されている。気相では、NO<sub>2</sub>、NOの場合、3本の分裂線が測定され、分裂線の間隔はそれぞれ47.1 G、14.2 Gが報告されている。液相では、<sup>•</sup>NO<sub>2</sub>の場合、CCl<sub>4</sub>溶液で155 G、N<sub>2</sub>O<sub>4</sub>溶液で227 Gで、CCl<sub>4</sub>希薄溶液では3本線が測定され、分離幅として107 Gが報告されている<sup>13,14)</sup>。<sup>•</sup>NO<sub>2</sub>は液相では分離幅の大きい1本線となり、希薄溶液になると分子運動が自由になるために、不対電子とN核との相互作用による微細構造線が測定されている。

PETNの熱分析からはFig. 1に示すように、融点以上で重量減少を伴う発熱分解反応が進行している。ESRスペクトルの測定においても、試料管のPETNは融点以上で盛んに気泡を発生し、窒素酸化物の生成を思わせる臭気を感じられるようになる。熱分解が始まると(1)式の反応により<sup>•</sup>NO<sub>2</sub>の生成が考慮される。熔融状態で測定された線幅200-250 Gの1本線は、溶液中の<sup>•</sup>NO<sub>2</sub>のESRスペクトルの線幅227 Gにはほぼ等しい。したがって、140-190℃で測定された線幅の広い1本線は<sup>•</sup>NO<sub>2</sub>による吸収線であると推定される。(1)式では<sup>•</sup>NO<sub>2</sub>と同時にRCH<sub>2</sub>O<sup>•</sup>の生成も考慮される。PETNは4硝酸エステルであり、RCH<sub>2</sub>O<sup>•</sup>は実際には構造的に複雑で不安定な中間生成物であると考えられ、(2)、(3)式に従って速やかにより低分子量の分解物に変化すると考えられる。RCH<sub>2</sub>O<sup>•</sup>がESRスペクトルで測定されるかどうかについては今後の検討課題である。

#### 5. 結 論

融点以上の温度領域で進行するPETNの熱分解反応を熱分析とESRスペクトルの測定から調べた。

熱分析では、TGで測定された減量-時間曲線を検討し、0次の反応式で直線関係がよく、熱分解の活性化エネルギーとして35 kcal/molが得られた。

熔融状態で線幅が200-250 GのESRスペクトルが測定された。線幅からは<sup>•</sup>NO<sub>2</sub>が推定される。

火薬類の熱分解については多くの報告があるにもかかわらず、緒言で述べたように生成するラジカルに関しては未知な部分が多いように思われる。

#### 文 献

- 1) E. G. Janzen, J. Am. Chem. Soc., 87, 3531 (1965)
- 2) 原泰毅, 亀井貞男, 長田英世, 工業火薬, 34, 147, 253 (1973)
- 3) 原泰毅, 江田博, 長田英世, 工業火薬, 35, 66 (1975)

- 4) K. Kawamura, *Kogyo Kayaku*, 39, 313(1978)
- 5) T. Urbanski, "Chemistry and Technology of Explosives", Vol. 2, P. 176(1965), Pergamon Press
- 6) 川村和郎, 藤本司郎, 田辺靖博, 安田栄一, 木村脩七, *炭素*, No. 143, 121(1990)
- 7) M. A. Cook, "The Science of High Explosives", P. 175(1958), Robert E Krieger Publishing
- 8) 吉田忠雄, 津曲直臣, 難波桂芳, *工業火薬*, 33, 325(1972)
- 9) J. B. Levy, *J. Am. Chem. Soc.*, 76, 3254, 3790 (1954)
- 10) T. J. Houser and R. Shaw, *J. Phys. Chem.*, 71, 3422(1967)
- 11) S. M. Kaye, "Encyclopedia of Explosives and Related Items", Vol. 8, P. 110(1978); Large Caliber Weapon Systems Laboratory
- 12) ポーリング著, 小泉正夫訳, "化学結合論", P. 292(1943), 共立出版
- 13) G. R. Bird, J. C. Baird and R. B. Williams, *J. Chem. Phys.*, 28, 738(1958)
- 14) A. L. Buchachenko, "Stable Radicals", P. 112 (1965), Consultants-Bureau, New York

---

### Thermal decomposition and free radical formation of PETN

by Kazuro KAWAMURA\* and Ryuichi YAMADA\*

Thermal decomposition of PETN was studied by means of thermal analysis and ESR measurement. The activation energy of 35 kcal/mol was obtained by Arrhenius equation applying the weight loss data of the isothermal conditions at the temperatures of 140–180 °C.

The ESR spectrum with a line width of 200–250 G measured at the temperatures of 140–190 °C can be attributed to the radical,  $\cdot\text{NO}_2$ . The narrow line with a line width of 5 G appeared at the temperature above 190 °C is due to a carbonized product.

(\*National Defense Academy, 1–10–20, Hashirimizu, Yokosuka 239)