

1,2,4-トリアゾール-3-オン銅錯体硝酸塩の熱的特性および燃焼特性

大貫 学*¹, 吉野 悟*², 三宅 淳巳*³, 富山 昇吾*⁴,
羽生 宏人*⁵, 小森谷 友絵*², 坂本 恵一*²

Thermal and combustion characteristics of 1,2,4-triazole-3-one copper complex nitrate
by

Manabu Ohnuki*¹, Satoru Yoshino*², Atsumi Miyake*³, Shogo Tomiyama *⁴, Hiroto Habu*⁵,
Tomoe Komoriya*² and Keiichi Sakamoto*²

ABSTRACT

In order to obtain a better understanding of the thermal characteristics and combustion characteristics of 1,2,4-triazole-3-one copper complex (TOCu), elemental analysis, infrared spectrometry (IR), X-ray diffraction(XRD), sealed cell-differential scanning calorimetry (SC-DSC), thermogravimetry-differential thermal analysis-mass spectrometry (TG-DTA-MS) and burning test were performed.

TOCu was synthesized from 1,2,4-triazole-3-one (TO) and trihydrated copper nitrate ($\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$). TOCu was obtained as $[\text{Cu}^{2+}(\text{C}_2\text{N}_3\text{H}_3\text{O})_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}]$. From the DSC results, the heat of reaction of TOCu was larger than those of pure TO and TO/ $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ mixtures. The exothermic peak of TOCu sharply became compared with those of pure TO and TO/ $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ mixtures. It was found that the reactivity of TOCu was improved to compared with those of pure TO and TO/ $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ mixtures. TG-DTA-MS curves of TOCu were showed from 3 steps of mass loss, exothermic peak and decomposition gases in the temperature ranges were 100-180 °C, 200-260 °C and 300-360 °C. From the results of TG-DTA-MS, the gases evolved from TOCu were determined as N_2 , H_2O , HNCN, HCN, CO_2 , CO, NO_x and NH_3 at 100-360 °C. From burning test results, the burning rate of TOCu was calculated by pressure exponent 0.6451 based on Vieille's law.

Keywords: gas-generating agents, 1,2,4-triazole-3-one copper complex, combustion characteristics, thermal characteristics

* 平成 26 年 12 月 12 日受付(Received 12 December, 2014)

*¹ 日本大学大学院 生産工学研究科 応用分子化学専攻
(Department of Applied Molecular Chemistry, Graduate School of Industrial Technology, Nihon University)

*² 日本大学 生産工学部 環境安全工学科
(Department of Sustainable Engineering, College of Industrial Technology, Nihon University)

*³ 横浜国立大学大学院 環境情報研究院
(Graduate School of Environment and Information Sciences, Yokohama National University)

*⁴ 株式会社 ダイセル
(Daicel Corporation)

*⁵ 宇宙科学研究所 宇宙飛翔工学研究系
(Division for Space Propulsion and Propellants, Institute of Space and Astronautical Science)

概要

本研究の目的は、ガス発生剤として1,2,4-トリアゾール-3-オン銅錯体硝酸塩(TOCu)を合成し、熱的特性および初期分解機構の検討から TOCu の反応性に及ぼす Cu の影響を検討することである。ガス発生剤としての性能評価は燃焼試験により行った。TOCu は、1,2,4-トリアゾール-3-オン(TO)および硝酸銅(II)・3水和物($\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$)を用いて合成した。元素分析の結果から TOCu は、 $\text{Cu}^{2+}\text{-bis}[(\text{C}_2\text{H}_3\text{N}_3\text{O})(\text{NO}_3)] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ として合成された。

TOCu の熱的特性を検討し、発熱量および発熱ピークの鋭さから TO および $\text{TO}/\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ のそれらより反応性が向上されたことがわかった。生成ガス分析から TOCu は、 N_2 , H_2O , HNCO , HCN , CO_2 , CO , NO_x , NH_3 のガスが生成されることがわかった。TOCu の燃焼特性の検討し、Vieille's の式に従い圧力指数を算出し、0.6451 であることがわかった。

1. はじめに

エネルギー物質は、ロケット推進薬やエアバック用のガス発生剤に使用されている。エネルギー物質のひとつであるガス発生剤は、様々な用途での利用が期待されるためにそれらに適した物質の開発が必要である。そこで、新規のエネルギー物質に求められる性能は、ガス化率の向上および用途に適した燃焼速度、感度特性などがある。

ガス発生剤として期待される物質に1,2,4-トリアゾール-3-オン(TO)があり、TO 誘導体である5-ニトロ-1,2,4-トリアゾール-3-オン(NTO)は、高性能爆薬と同等な威力を有しており感度が低い物質である。¹⁻⁵⁾TO は熱安定性が高く、また硝酸に対する反応性が高いことが報告⁶⁻⁸⁾されているため、ガス発生剤としての燃料成分として着目した。既往の研究で1,2,4-トリアゾール(TA)が硝酸錯塩として錯体が合成したことを報告されている。^{9,10)}これらを参考に新規のエネルギー物質として TO の分子内で発熱反応が期待される硝酸塩を含む銅(Cu)錯体に着目した。金属として Cu は、燃焼速度を促進させる効果があるために TO 錯体の金属にそれを用いた。

本研究の目的は、1,2,4-トリアゾール-3-オン銅錯体硝酸塩(TOCu)を合成し、熱的特性および初期分解機構の検討から TOCu の反応性に及ぼす Cu の影響を調査することである。ガス発生剤としての性能評価は燃焼試験にて実施した。

2. 実験

TOCu の合成は、Kumasaki⁹⁾らの方法を参考に行った。TO の合成は、Haines^{6,11)}らの方法に従い合成した。TOCu の合成方法は、TO および関東化学製の(純度:硝酸銅として 77-80%)硝酸銅(II)・3水和物($\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$)を用いて、水を溶媒とし 55 °C で 5 時間攪拌した。溶媒を留去、冷却し再結晶した。得られた生成物の構造確認は、島津社製 FT-IR8100A 型の赤外分光法(IR)の KBr 法を用い、Rigaku 製の X 線回折格子(XRD)、元素分析を用いて検討した。

TOCu の熱的特性は、Perkin Elmer 製 DSC4000 の密閉セル-示差走査熱量計(SC-DSC)を用いた。測定条件は、試料約 1mg を SUS 密閉容器に秤量し、昇温速度 5 K min^{-1} 、測定温度 $30\text{-}400 \text{ }^\circ\text{C}$ とした。TOCu との比較のために $\text{TO}/\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ は質量比 3/7, 5/5, 6/4, 7/3 として調整した。

TOCuの熱分解生成ガスは、示差熱-熱重量--質量分析(TG-DTA-MS)を用いて検討した。TG-DTA-MS はリガク製示差熱天秤TG8120 に島津製作所製ガスクロマトグラフ質量分析計 GCMS-QP2010 を接続し行った。TGの測定条件は、試料約3 mg をアルミニウム開放セルに秤量し、昇温速度 5 K min^{-1} 、測定温度範囲 $30\text{-}400 \text{ }^\circ\text{C}$ とした。MSはEI法、イオン化電圧を 70 eV とし、キャリアーガスを $\text{He}(200 \text{ mL min}^{-1})$ を用いて行った。

TOCuおよびTOの感度特性は、火薬学会のJIS規格に基づき落迫感度試験および静電気感度試験、摩擦感度試験を用いて検討した。

TOCuの燃焼特性は、チムニー型のストランドバーナー試験を用いて検討した。試料は約2 gを用いてペレットを作成した。ペレットは、加圧成型器を用いて長さ約15.8 mm、直径約9.5 mm、重さ約1.8 g、密度約 1.59 g cm^{-3} のものを使用した。TOCuの燃焼試験は、窒素雰囲気5, 7, 9 MPaで室温にて実験を行った。TOCuを燃焼させる際には、作成したペレット上端に加熱されたニクロム線を用いて着火させた。TOCuの燃焼速度は、高速度カメラを用いて得られた画像から測定した。また、燃焼の状態も高速度カメラを用いて観察した。

3. 結果および考察

3.1 TOCuの合成

Table に TOCu および TO の IR スペクトルおよび元素分析の結果を示した。TOCu は緑色固体の粉末で得られた。IR スペクトルの結果より 1750cm^{-1} に C=O 結合の伸縮振動、 1390cm^{-1} に硝酸塩に由来する伸縮振動の吸収が確認された。これらから TOCu は硝酸塩として合成されたと考えられる。元素分析の結果から TOCu は、 $\text{Cu}^{2+}\text{-bis}[(\text{C}_2\text{H}_3\text{N}_3\text{O})(\text{NO}_3)] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ として合成されたと考えられる。

Fig.1,2 に TOCu および TO, $\text{TO}/\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ の XRD の結果を示した。TOCu の結晶構造は、TO とは明らかに異なることがわかった。TOCu およ

Table 1 IR and elemental analysis results of TOCu and TO

Sample	ν_{max} KBr/cm^{-1}	Elemental analysis (%)		
		Found(upper)		Cal.(below)
		C	H	N
TOCu	3150($\nu_{\text{N-H}}$), 2850($\nu_{\text{C-H}}$)	12.08	2.59	28.26
	1750($\nu_{\text{C=O}}$), 1570($\nu_{\text{C-N}}$), 1390($\nu_{\text{N=O}}$)	12.19	2.54	28.46
TO	3100($\nu_{\text{N-H}}$), 2850($\nu_{\text{C-H}}$)	28.54	3.56	49.65
	1700($\nu_{\text{C=O}}$), 1570($\nu_{\text{C-N}}$)	28.24	3.54	49.40

び $\text{TO}/\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ の結晶構造は、よく似ているが、TOCu では $28\text{-}32^\circ$ の所でわずかにピークが異なることから混合物とは、異なる結晶構造を有していることが考えられる。

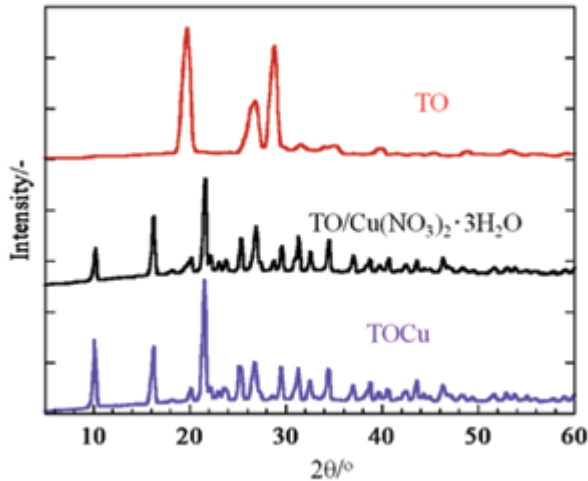


Fig. 1 XRD patterns of TOCu, TO and TO/Cu(NO₃)₂·3H₂O mixtures.

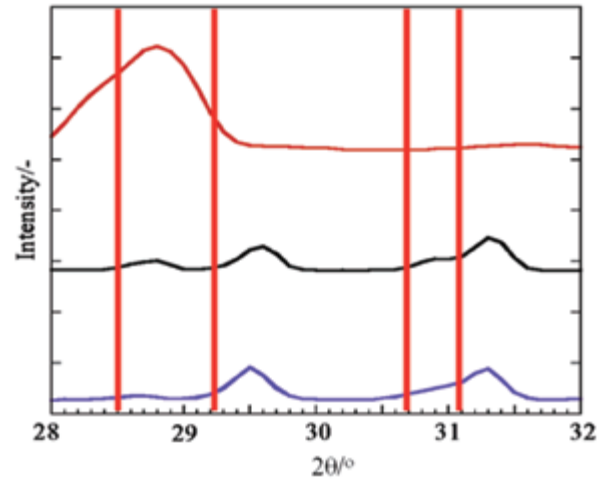


Fig. 2 XRD patterns of TOCu, TO and TO/Cu(NO₃)₂·3H₂O mixtures the range of 28–32 °.

3.2 TOCuの熱的特性

Fig.3にTOCuおよびTO, TO/Cu(NO₃)₂·3H₂OにSC-DSC曲線を示した。熱的特性として発熱開始温度(T_{DSC})および発熱量(Q_{DSC})を図の中に示した。TOCuのDSC曲線から吸熱は確認されず160°Cで発熱が確認され、発熱量(Q_{DSC})が1.1 kJ g⁻¹であった。TOはDSC曲線から吸熱が237°Cで発熱が303°Cで確認され、 Q_{DSC} が0.8 kJ g⁻¹であった。TOCuおよびTOでそれぞれ異なる挙動を示したので、TOCuと比較のためにTO/Cu(NO₃)₂·3H₂Oの熱的特性を検討した。DSC曲線からTOCuは、TO/Cu(NO₃)₂·3H₂Oより T_{DSC} が高くなり、 Q_{DSC} が増加した。^{9,10}金属とTOとの相互作用が錯体を形成したことにより、混合物よりも熱安定性が向上したと考えられる。

TOCu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。TOCuの発熱ピークは、混合物より鋭くなった。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。

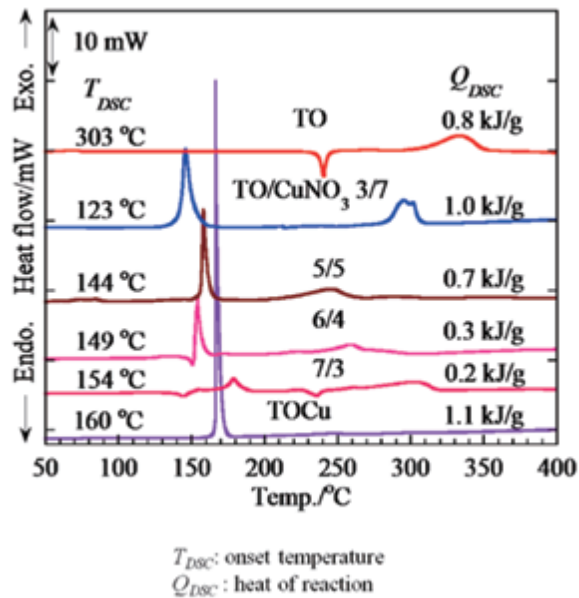


Fig. 3 DSC curves of TOCu and TO, TO/Cu(NO₃)₂·3H₂O.

3.3 TOCuの生成ガス分析

Fig.4にTOCuのTG-DTA-MS曲線を示した。TG-DTA曲線からTOCuは100-180°C, 200-260°Cおよび300-360°Cで3段階による質量減少および発熱が確認された。MSのフラグメント曲線から $m/z=16$ (NH₃, H₂O), 17(NH₃, H₂O), 18(H₂O), 26(HCN), 27(HCN), 28(N₂, CO), 30(NO, N₂O, NO₂), 43(HNCO), 44(CO₂, N₂O), 46(NO₂)が確認され、¹²生成ガスはTG-DTAと同様に3段階のピークが観測された。

100-180 °C では、発熱を伴う 40 % の急激な質量減少が起き、主な生成ガスは N₂, CO₂, H₂O, NO_x が確認された。SC-DSC および TG-DTA の結果から、開放条件においても発熱開始温度がほぼ一致しており、TOCu は硝酸塩として形成されているために凝縮相において分子内の TO と硝酸塩の酸化還元反応が起きたと考えられる。

200-260 °C では、緩やかな質量減少に伴う発熱が確認され、生成ガスは 100-180 °C と同様であった。300-360 °C では、緩やかな質量減少に伴う発熱が確認され、H₂CO 由来のフラグメントピークが顕著に確認された。

Fig. 5 に TOCu の各温度における固体分解生成物の IR スペクトルを示した。TOCu は、発熱前(120 °C)までスペクトルに変化が確認されなかった。180 °C の発熱直後の IR スペクトルから、TO の骨格構造に由来する吸収帯のピークが小さくなり、イソシアネート基に由来する 2200 cm⁻¹ 付近の吸収帯が確認された。このことから 100-180 °C で TO の骨格構造が分解されたと考えられる。260 °C における固体生成物の IR スペクトルから、イソシアネート基に由来する吸収が顕著に確認された。

これらの結果から、TOCu は 100-180 °C において酸化還元反応にて分解し、イソシアネート基を有する固体生成物を生成すると考えられる。

3.4 TOCuの感度特性

TOCu および TO の感度特性について検討した。火薬学会の規格に基づき実験を行いその結果から、TO の感度特性として静電気感度および摩擦感度、落迫感度は、それぞれ 5 級、7 級、8 級となった。静電気感度および摩擦感度、落迫感度は、最も鈍感であったのに対して、TOCu は、静電気感度および摩擦感度、落迫感度がそれぞれ 5 級、7 級、2 級となった。

3.5 TOCuの燃焼特性

ガス発生剤としての性能評価として TOCu を用いて燃焼試験を行った。Fig. 6 に TOCu の燃焼速度と圧力依存性の関係を示した。これは、Vieille's の式(1)に基づいており

$$r = aP^n \quad \dots (1)$$

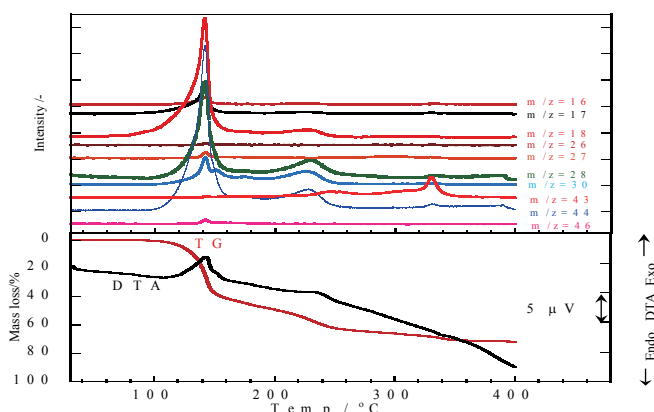


Fig. 4 TG-DTA-MS curves of TOCu

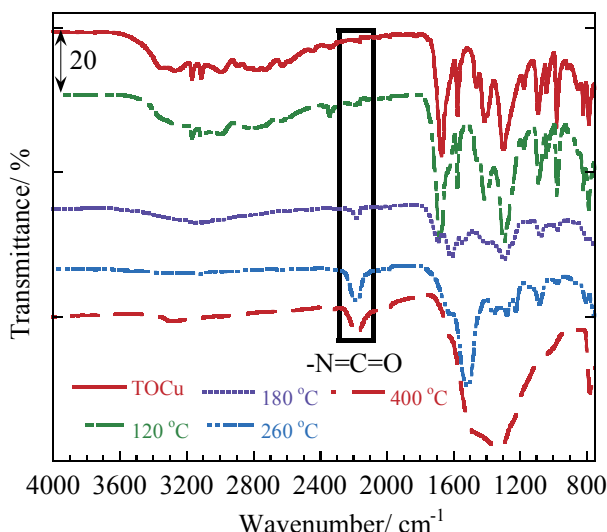


Fig. 5 IR spectra of TOCu at each temperature

で表せる。Rおよびa, P, nはそれぞれ燃焼速度, 定数, 圧力, 圧力指数である。TOCuの燃焼速度はVieille'sの式に従い, 圧力が増加するに伴い, 燃焼速度も増加することがわかった。TOCuの圧力指数は, 0.6514となったことからエアバック用ガス発生剤としての性能と同等であることがわかった。TOCuの燃焼は, 実験で行った各圧力に対して火炎の形成が確認されなかった。テトラゾール誘導体の燃焼およびエネルギー物質の燃焼は凝縮相で進行していることが報告されている。¹³⁻¹⁵⁾TOCuの燃焼は, 凝縮相にて反応が進行していると考えられる。

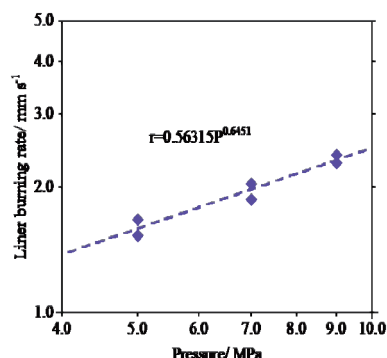


Fig. 6 Pressure dependence of burning rate for TOCu

4. まとめ

新規エネルギー物質のガス発生剤としてTOCuを合成し, 熱的特性および初期分解機構の検討からTOCuの反応性に及ぼすCuの影響を検討し, ガス発生剤としての性能評価を目的に, TOCuの合成および熱的特性, 生成ガス, 感度特性, 燃焼特性について検討した。

1. TOCuは, $\text{Cu}^{2+}\text{-bis}[(\text{C}_2\text{H}_3\text{N}_3\text{O})(\text{NO}_3)]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ として合成されたと考えられる。
2. TOCuの熱的特性として Q_{DSC} および発熱ピークがTOおよび $\text{TO}/\text{Cu}(\text{NO}_3)_2\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ のそれらより向上した。
3. TOCuの生成ガス分析の結果から, 凝縮相において分子内で酸化還元反応が起こっていることが考えられる。
4. TOCuの感度特性として静電気感度および摩擦感度, 落迫感度は, それぞれ5級, 7級, 2級となった。
5. TOCuの燃焼特性として圧力指数が0.6514であることから実用化されているガス発生剤と同等な値であった。

以上のことからTOCuは, 新規のガス発生剤として実用化の可能性を示した。

参考文献

- 1) Sinditskii V.P, Smirnov S.P, Egorshev V.Y. Thermal decomposition of NTO: an explanation of the high activation energy. Propellants, Explosives, Pyrotechnics. 2007;32:277-87.
- 2) Thangadurai S, Karatha K.P.S, Sharma D.R, Shukla S.K. Review of some newly synthesized high energetic materials. Sci. Technol. Energ. Mater. 2004;65:215-26.
- 3) Hara Y, Taniguchi H, Ikeda Y, Takayama S, Nakamura H. The thermal decomposition and hazards evaluation for 3-nitro-1,2,4-triazol-5-one. Sci. Technol. Energ. Mater. 1994;55:183-7.
- 4) Lee K.Y, Chapman L.B, Coburn M.D., 3-Nitro-1,2,4-triazol-5-one: a less sensitive explosive, J. Energy Mater. 1987;5:27-33.

- 5) Kulkarni P.B, Reddy T.S, Nair J.K, Nazare A.N, Talawar M.B, Mukundan T, et al. Studies on salts of 3-nitro-1,2,4-triazol-5-one (NTO) and 2,4,6-trinitroanilino benzoic acid (TABA): potential energetic ballistic modifiers. *J. Hazard. Mater.* 2005;123:54–60.
- 6) Yoshino S, Ihara S, Matsunaga K, Miyake A. Synthesis and thermal behavior of 2,4-diaryl-3H-1,2,4-triazole-3-ones. *Sci. Technol. Energ. Mater.* 2009;70:16–22.
- 7) Yoshino S, Miyake A, Thermal behavior and evolved gases analysis of 1,2,4-triazole-3-one derivatives • *J. Them. Anal. Calorim.*, 2010;100: 247-251.
- 8) Yoshino S, Miyake A, Thermal decomposition properties of 1,2,4-triazole-3-one and guanidine nitrate mixtures *J. Them. Anal. Calorim.*, 2010;102:513-516.
- 9) Kumasaki M, Miyasaka R, Kiuchi H, Wada Y, Arai M and Tamura M, The properties of azole-copper complexes, *Sci. Tech. Energetic Mater.*, 2001;62: 3,109-116.
- 10) Kowhakul W, Miyasaka R, Kumasaki M, Wada Y, Arai M and Tamura M, A study on the characteristics of azole-metal complexes, *Sci. Tech. Energetic Mater.*, 2002;63: 6,362-366.
- 11) Haines D.R, Leonard NJ, Wiemer D.F. Syntheses and structure assignments of six azolinone ribonucleosides. *J Org Chem.* 1982; 47:474–82.
- 12) NIST Chemistry Webbook Standard Reference Database. 2005. p. 69
- 13) Miyata Y, Hasue K, Combustion Mechanism of Consolidated Mixtures of 5-amino-1H-tetrazole with Potassium Nitrate or Sodium Nitrate, *Propellants, Explosives, Pyrotechnics* 2004;29:4,247-252
- 14) Miyata Y, Hasue K, A Thermal Decomposition Model of Aminoguanidium5,5'-Azobis-1H-Tetrazolate and the Effect of Pressure and Particle Size on the Rate of Decomposition, *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*, 2004; 34: 498-505
- 15) Sinditskii V. P., Yu V., Egorshev V, Serushkina V., and Filatova S. Aa, Combustion of Energetic Materials Controlled by Condensed-Phase Reactions, *Combustion, Explosion, and Shock Waves*, 2012; 48: 1, 81–99.