

## 3P072 衝撃波管による高エネルギー物質 NTO の熱分解反応の研究

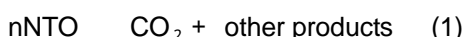
(広島大院理<sup>1</sup>、防衛大応化<sup>2</sup>、東北大流体研<sup>3</sup>)

浅野 広巳<sup>1</sup>、安永 健治<sup>2</sup>、高橋 修<sup>1</sup>、小池 亨<sup>2</sup>、  
河野 雄次<sup>3</sup>、齊藤 昊<sup>1</sup>、田林清彦<sup>1</sup>

### 【序】

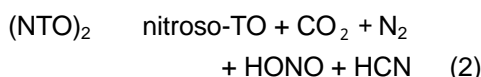
NTO(5-nitro-2,4-dihydro-3H-1,2,4-triazol-3-one, Fig.1) は, RDX 及び HMX 等の通常使用されているニトラミン系爆薬と同等な性能を持つ一方で, 著しく感度が低いという特性を持つ高エネルギー物質である. NTO は, の 2 つの結晶多型を持つ事が知られている<sup>(1)</sup>. 室温では 型が安定であり, 通常使用されているのは 型である.

NTO の熱分解反応については既に多くの研究がなされており, 反応における主生成物は従来のニトロ化合物と異なり CO<sub>2</sub> と N<sub>2</sub> であることが知られている. Botcher らは CO<sub>2</sub> パルスレーザーの熱分解の実験から, 次の様な反応式を導いた<sup>(2)</sup>.



彼らの結果は  $n = 1.9$  で, この反応が二分子反応である事を示している. 一方, NTO の熱分解に対する理論計算も数多く行われているが, 実験における主生成物である CO<sub>2</sub> を発生する単分子分解反応経路は未だに明らかにされていない.

近年, Kohno らは *ab initio* MO 法及び DFT 法を用いて NTO の二量体分解反応モデルを考えることにより, CO<sub>2</sub> が生成される反応経路(2)が存在する可能性を示した<sup>(3), (4)</sup>.



以上の事から, 我々は CO<sub>2</sub> を生成すると考えられるクラスター反応に着目し, 衝撃加熱を用いた NTO 熱分解反応の研究を行っている.

過去の我々の研究では, 衝撃波による NTO 分解後の生成ガスには, CO<sub>2</sub> 及び CO が存在することを確認している. また, 実験前および実験後に採取した粉末状 NTO の IR スペクトルに変化は見られず, 反応が気相で起きていることも既に確認している<sup>(5)</sup>.

今回, 我々は従来の衝撃波管の実験における CO<sub>2</sub>, NO<sub>2</sub> の時間分解挙動に加え, 反応後の生成ガスを採取・分析することにより, さらに詳細な反応機構の解明を試みた.

### 【実験】

内径 3.5cm, 高圧部 102cm, 低圧部 195cm のステンレススチール製標準型衝撃波管を用い, 高圧部に H<sub>2</sub> を, 低圧部に Ar を充填し, 反射衝撃波を用いて実験を行った. 粉末状試料(-NTO)は, より均一に衝撃波にさらすため, Ar によって衝撃波到達直前に反射板末端付近に導入した. 実験は反射衝撃波背後で温度: 1400 ~ 2560K, 圧力: 1.4 ~ 3.1atm の条件下で衝撃加熱し, 初期熱分解反応生成物の追跡には, CO<sub>2</sub> 赤外発光を CaF<sub>2</sub> 窓から 4.2μm の干渉フィルタを通して MCT 検出器で検出し, NO<sub>2</sub> 可視発光を石英窓から 400nm の干渉フィルタを通してフォトマルチプライヤーで検出した. 実験で得られる典型的な発光プロファイルを Fig.2 に示す.

また, 実験後の衝撃波管内の後ガスについては反応後の管内の生成ガスについては島津赤外ガス分析装置および, GC/MS(GC/MS-QP5050A)により分析を行った. 反応生成ガスは反射板にある 1mm の穴より, 減圧状態にあるシリンジによって採取した後, 分析機器へ導入して分析した.

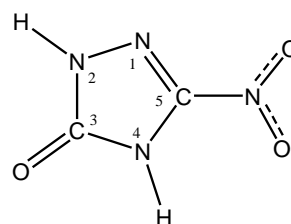


Figure 1. Molecular Structure of NTO

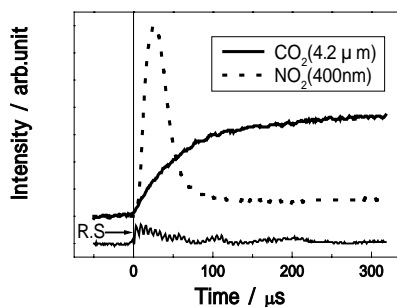


Figure 2. Typical Emission Profiles Behind Reflected shock conditions; ca. 1700K, 1.8 atm

## 【結果と考察】

CO<sub>2</sub> 赤外発光は発光波形より反応を一次と仮定し、式(3)をモデル関数として速度定数を見積もった。Fig.2に見られるように 100μs 付近から後続反応によるものと思われる発光強度の増加が見られるため、後続反応の影響の少ない発光の立ち上がり部分をフィッティングし、評価した。

$$\text{Intensity} \quad [\text{CO}_2]=[\text{CO}_2] \{1-\exp(-kt)\} \quad (3)$$

CO<sub>2</sub> 赤外発光の Arrhenius Plot を Fig.3 に示す。

NO<sub>2</sub> 可視発光は、半減期法により 1 次の速度定数を見積もった。NO<sub>2</sub> 可視発光のアレニウスプロットを Fig.4 に示す。いずれの評価方法においても反応初期の NTO 濃度の情報がいないため、律速段階におけるいくつかの速度定数の総和をみていることになる。結果を Table 1 に示す。

この結果は、Kohno らの計算結果から得られた CO<sub>2</sub> 生成経路に対する活性化エネルギー 87.8kcal/mol と比べ著しく小さな値であり<sup>(3)</sup>、前指数因子、活性化エネルギーとも Brill らの実験値 (78-87kcal/mol)とも大きな隔たりがある<sup>(9)</sup>。これは、律速段階で上記のパラメータをもつ反応が関与し、Fig.2 の波形として観測されていることが原因と考えられる。

実験後(衝撃波背後の条件：温度 2200-3200K，圧力 1.3-2.1atm)の後ガス分析では、従来から報告されている通り CO<sub>2</sub> と N<sub>2</sub> が多量に、CO は少量しか検出されなかった。また、NO<sub>2</sub> 及び NO はまったく検出されなかった。更に、N<sub>2</sub>O，HCN，(CN)<sub>2</sub> と考えられるマススペクトルを検出した。シアン化物については、更に詳細な確認を行っている。これらシアン化物のうち HCN に関しては、Kohno らの二量体反応機構において容易に形成されることが判明している。

次に Fig.2 より、赤外発光、可視発光とも誘導期は見られない。この事より反応初期において CO<sub>2</sub> 及び NO<sub>2</sub> が発生している事が明らかとなっている。その一方で、発光で観測した NO<sub>2</sub> が後ガス中に検出されない事は、NTO が持つニトロ基の開裂を開始反応とする単分子分解反応経路が存在する可能性も示唆するものである。

今後は、反射衝撃波の実験条件を変化させた時の後ガスで検出された化合物の確認と、理論計算により更に詳細な反応経路の検討を行う予定である。

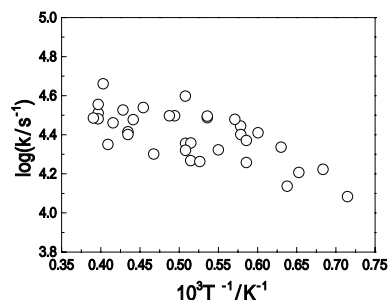


Figure 3. Arrhenius plots of the first order rate constant for the production of CO<sub>2</sub>

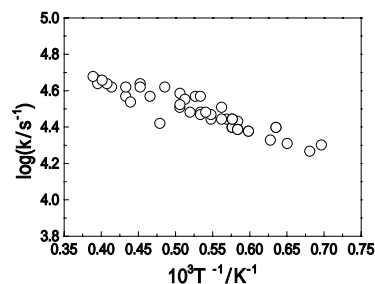


Figure 4. Arrhenius plots of the first order rate constant for the production of NO<sub>2</sub>

Table 1. Arrhenius parameters

	log(A/s <sup>-1</sup> )	Ea/kcal · mol <sup>-1</sup>
CO <sub>2</sub>	4.9	4.6
NO <sub>2</sub>	5.2	5.8

## 【謝辞】

本研究を行うに際し、NTO 試料を提供頂きました中国化薬株式会社に深く謝意を表します。

## 【参考文献】

- 1) A. Elizabeth et al.: Acta. Cryst., B57, 359-365(2001)
- 2) T. R. Botcher et al.: J. Phys. Chem.,100, 8802-8806 (1996)
- 3) Y. Kohno et al.: Phys. Chem. Chem. Phys., 3, 2742- 2746 (2001)
- 4) K. Saito et al.: 22<sup>nd</sup> International Symposium on Shock Waves, London, July18-23(1999)
- 5) 浅野ら 第 40 回燃焼シンポジウム講演論文集 p367-368
- 6) 河野ら 平成 13 年度衝撃波シンポジウム講演論文集 p153-156
- 7) 浅野ら 第 41 回燃焼シンポジウム講演論文集 p313-314
- 8) Y. Kohno et al.: 29<sup>th</sup> International Symposium on Combustion, Sapporo, July21-26(2002)
- 9) G.K.Williams and T.B.Brill.: J.Phys.Chem., 99,12536-12539(1995)