

含アルカリ RDX の熱安定性

飯田光明*, 桑原仁太郎*, 田中一三*

RDX(ヘキソーゲン)に消石灰および水を混合した場合の熱安定性を、熱分析(DSC)と簡単な加熱試験を行って検討した。その結果、この混合物は100℃以下でも発火の危険性のあることが示された。

1. はじめに

RDXやHMXで代表されるニトラミン類は高性能固体推進薬の有効成分として注目されている¹⁰⁾。これらのニトラミン類は熱に対して比較的安定であることは知られているが、他の物質との共存性についてはあまり知られていない。ここではRDXとアルカリ性物質との共存性について検討した。

高性能爆薬RDX(ヘキソーゲン, 1, 3, 5-triaza-1, 3, 5-trinitrocyclohexane)は、発火点260℃(5秒待ち)¹¹⁾と熱的に安定な爆薬であり、NaOHのようなアルカリで容易に分解することは古くから知られている²⁾。RDXの希薄溶液中でのアルカリ、即ちOH⁻イオン等との反応を調べた文献は数件見られ³⁾⁻⁵⁾、その反応はRDX濃度と塩基濃度に依存する2次反応であり、律速段階は次のような反応であることがガスクロマトグラフィー、質量分析等を用いて確かめられている⁵⁾。

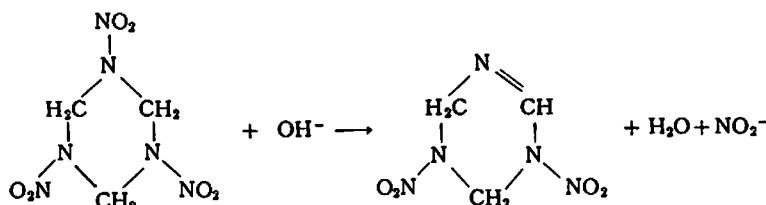
右辺の中間生成物(1, 3, 5-triaza-3, 5-dinitrocyclohexene-1)は速やかに分解して、NO₂, N₂, NH₃, HCHO等複雑な生成物となる。活性化エネルギーは、アセトン-水溶液中NaOHとの反応が約14kcal/mol³⁾、メタノール溶液中でNaOCH₃との反応が約28kcal/mol⁴⁾、水溶液中でNaOHとの反応が約23kcal/mol⁵⁾とされており、活性化エネルギー値の差はRDXと溶媒との

親和性や塩基の強さによるものと思われる。これらはすべてRDXが10⁻³M(mol/l)オーダーの希薄溶液での実験であるが、ここではRDXに難溶性固体である消石灰Ca(OH)₂を混合し、これに水を含ませた系の熱安定性について、熱分析と簡単な加熱試験を行って検討した結果を報告する。

2. 熱分析

DSC(示差走査熱量測定)により、RDX-Ca(OH)₂-H₂O混合系の熱的挙動を調べた。

装置は、Dupont社製99XR型熱分析装置と、910型圧力DSCを用いた。DSCで正確に分解熱を求めるためには、試料容器を密封し分解ガスが測定系から逃げることを防がねばならない。また、今回は水を含む試料の測定であるため、水の蒸気圧に耐えることも必要である。そのために、試料を入れた密封型容器に外部から所定の圧(30atm)をかけて完全に密封した。ただし、水の蒸気圧および分解ガス圧の和が、外部圧30atmに試料容器自体の強度3~5atmを加えた30数気圧に達すると、試料容器の密封は壊れてガスが漏れるためDSC曲線は急激な吸熱を示す。今回はこの条件で、220~230℃まで密封状態での試験を行うことができた。なおRDXは市販品をアセトンで再結晶したものを、Ca(OH)₂は市販品のまま用いた。



昭和63年度2月15日受理

*化学技術研究所 保安環境化学部
〒305 茨城県つくば市東 1-1
TEL 0298-54-4786

まず図1にRDXそのもののDSC曲線(a)と水を共存させたRDXのDSC曲線(b)を示す。

(a)から、融点203.4℃、融解熱29cal/g、分解熱1260cal/gが得られた。融点は文献値204.1℃⁶⁾にほぼ

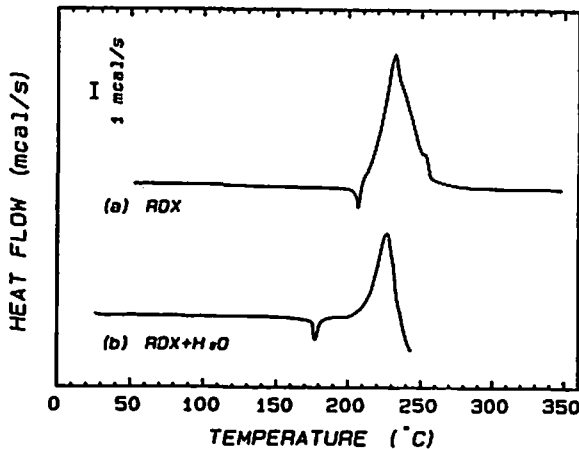


Fig. 1 DSC curves of RDX (a) and RDX-H₂O (b) with sealed Al pan. Heating rate: 10°C/min, pressure: 30atm, sample mass: 1.151mg RDX(a), 1.207mg RDX-2.2mgH₂O(b).

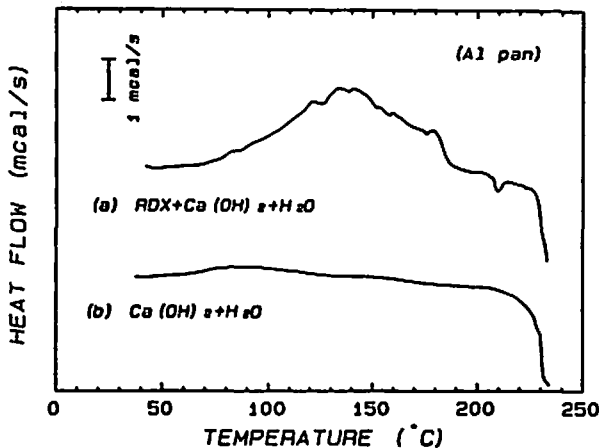


Fig. 2 DSC curves of RDX-Ca(OH)₂-H₂O(a) and Ca(OH)₂-H₂O(b) with sealed Al pan. Heating rate: 10°C/min, pressure: 30atm, sample mass: 0.835mg RDX-0.937mgCa(OH)₂-2.7mgH₂O(a), 0.995mg Ca(OH)₂-2.9mgH₂O (b).

等しい。また融解熱は、融解途中で分解発熱反応が始まっているために正確ではない。おそらく其の融解熱は数十パーセント大きい値になると思われる。RDX-水のDSC曲線(b)では、融解と思われる吸熱ピークが30°C近く低い温度に表われている。RDXと水との共融と考えられる。稜線とベースラインの交点(共融点)は175.3°C, 吸熱量は68cal/gである。また、分解発熱ピークの後半は試料容器の密封が壊れて吸熱しており意味がない。

次に、通常の試料容器であるアルミ製容器を用いたDSC測定結果をFig. 2に示す。(a)はRDX-Ca(OH)₂-

H₂O, (b)はCa(OH)₂-H₂OのDSC曲線で、いずれの曲線も急激な吸熱で終わっているのは、試料容器の密封破壊のためである。試料容器がアルミ製であるため、(b)のブランクテストでも、容器とアルカリとの反応による80~90°Cにピークを持つブロードな発熱がみられる。このため、(a)の発熱反応の開始温度が不明確である。しかし、RDXの分解反応が100°C前後の非常に低い温度から始まっているのは明らかである。(a)の発熱量は840cal/gであり、(b)のブランクテストの発熱量80cal/gを単純に差し引いた760cal/g以上が分解熱と考えられる。

アルミ製の試料容器では、このようなアルカリとの反応があるため、金製の密封型試料容器を用いてDSC測定を行った。結果をFig. 3に示す。(a)はRDX-Ca(OH)₂-H₂O, (b)はCa(OH)₂-H₂OのDSC曲線である。(b)のブランクテストで判るように、金製容器とアルカリとの反応は全くない。したがって、(a)は純粋にRDXと消石灰との反応とみることができる。(a)の発熱反応のピークは136°C, 発熱開始温度は約80°C(稜線とベースラインとの交点をとれば105°C), 発熱量は690cal/gである。発熱量は発熱ピークの後半で、試料容器の密封が完全ではないと思われる部分があるため、少なめに出ている可能性が高い。

以上の結果から、RDXはアルカリの存在下、10°C/minの速度で昇温させると約80°Cで分解反応を開始し、その発熱量は700~800cal/gにも達することが判った。初期反応は、水にわずかに溶解したRDXと水酸イオンとの水中での反応と考えられ、事実、水の存在しないRDX-Ca(OH)₂系のDSC測定では、180°C付近からの若干の発熱がみられるものの、主発熱ピークはRDX単独の場合と同じ

く融解後の200°C以上にある。なお、60°CでのRDX, Ca(OH)₂の水への溶解度は、それぞれ0.03g/100g-water⁶⁾, 0.12g/100g-water⁷⁾であり、これは約0.0014M(mol/l), 0.032Nに相当する。反応初期においては、充分な量の水酸イオンが存在し、また消費された水酸イオンはCa(OH)₂の溶解によって、次々と補給されていくものと考えられる。ちなみに、分解によって主に生成するNO₂⁻イオンの溶解度は、Ca(NO₂)₂·2H₂Oにして65g/100g-water(80°C)と非常に大きい。

次に、Fig. 3(a)のDSC曲線の発熱ピークをシミュ

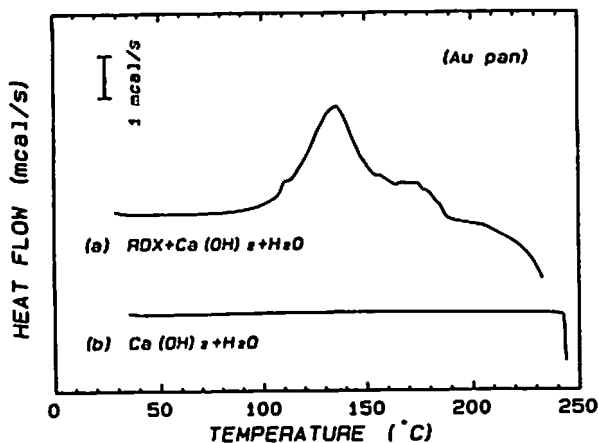


Fig. 3 DSC curves of RDX-Ca(OH)₂-H₂O (a) and Ca(OH)₂-H₂O (b) with sealed Au pan. Heating rate: 10°C/min, pressure: 30atm, sample mass: 0.914mgRDX-0.815mgCa(OH)₂-1.7mgH₂O (a), 1.323mgCa(OH)₂-2.1mgH₂O(b).

レーションによる方法⁹⁾を用いて解析した。装置定数である時定数は測定により8.40s, 金製試料容器の比熱は, 重量390mgであるから, 0.0122cal/Kとして計算した。その結果, 反応全体を見かけ上1次反応であるとし, 最も測定曲線にフィットする値として, 活性化エネルギー $E=26\pm 1\text{kcal/mole}$, 頻度因子の常用対数 $\log A=12.1\pm 0.5(1/s)$ が得られた。この値を用いて Frank-Kamenetskii の熱発火限界表面温度, T_c を次式により求めた⁹⁾。

$$\delta = \frac{Q \cdot \rho \cdot a^2}{4\lambda} \cdot \frac{E}{RT_c^2} \cdot A e^{-E/RT_c}$$

ここで, δ は試料形状によって決まる定数で, ここでは無限大の平板を想定して0.88を用いた。また, a は平板の厚みでここでは1cm, Q は発熱量でここでは700cal/g, ρ は密度で1.0g/cm³, R はガス定数で1.987cal

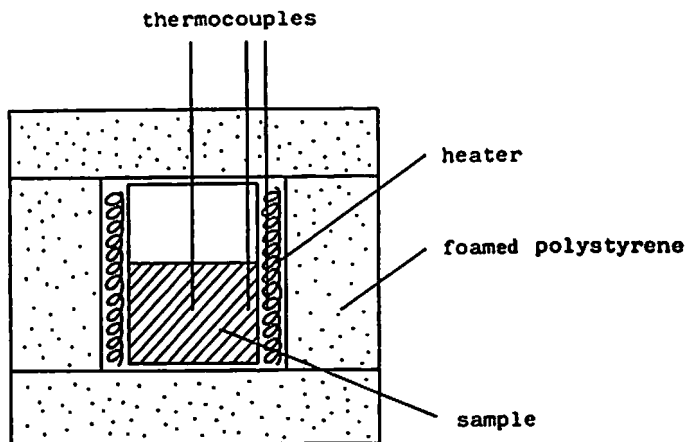


Fig. 4 Arrangement of the heating test of RDX-Ca(OH)₂-H₂O.

/K·molである。また, λ は熱伝導度で, 密度1.81の時に $2.53 \times 10^{-4} \text{cal/cm} \cdot \text{s} \cdot \text{K}$ という値⁹⁾があるが, 粉体の値は文献値がなく, ここでは $1 \sim 2 \times 10^{-4} \text{cal/cm} \cdot \text{s} \cdot \text{K}$ と仮定して計算した結果, T_c は51~61°Cとなった。即ち, 厚さ1cmの平板のRDX-Ca(OH)₂混合物は, 水の存在でこの温度でも十分に長い時間がたてば発火する危険性を有することになる。

3. 加熱試験

熱分析の試料はわずか数mg程度のものであるが, 次に70g程度のRDX-Ca(OH)₂-H₂O混合物の加熱試験を行った。実験方法の概略図をFig.4に示す。RDX, Ca(OH)₂はいずれも市販品をそのまま用いた。試料の調整は次のように行った。まず, RDX, Ca

(OH)₂の乾燥品を重量比5:1の割合でよく混合し, これの60gをとって試料容器である100ccのガラス製ビーカーに入れる。これに全体の10%になるように水を7g加えて, すばやく混合し, すぐに加熱を始めた。従って, 試料の組成はRDX75%, Ca(OH)₂15%, 水10%である。加熱はガラス繊維布入りリボンヒーターをビーカーに巻いて行い, 電圧を調整して所定温度にコントロールした。試料中心点, ビーカー壁付近の試料, ヒーターに熱電対を差し込み, データロガー(エー・アンド・デー製AD5312)に取り込んで温度を計測した。またFig.4に示すように試料部分は断熱剤を用いて外部との熱の出入りを極力抑えるようにし, 危険性を考慮して爆発用ピット内に置いて試験した。

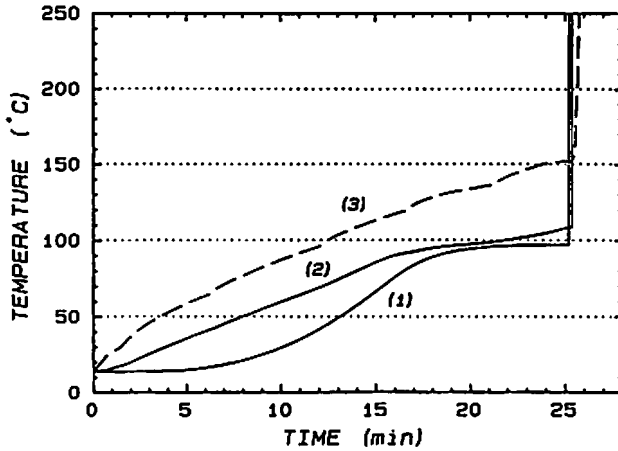


Fig. 5 Temperature vs. time plot for a heating test of RDX-Ca(OH)₂-H₂O.
 (1) temperature of the sample at the center, (2) temperature of the sample near the heater, (3) temperature of the heater.

試験はヒーター温度を75℃, 100℃, 125℃, 150℃, 175℃にコントロールして5回行ったが, 75℃, 100℃, 125℃, さらには175℃の試験においても4時間待って試料の急激な発熱は観察されなかった。ところが, Fig. 5 に示すように150℃の試験において, 水の蒸発が終らぬうちに瞬時に試料温度が上昇し, 全体が燃焼して黒い灰となる現象が観察された。この時の試料中心温度は97℃, ヒーター近くの試料は108℃であった。熱電対の出力を見ると, 試料中心, 容器壁付近試料温度, ヒーター温度の順に上昇を始めているが, 熱電対をセットした反対方向のヒーターに近い部分から燃焼が始まったものと思われる。

5. まとめ

RDXと消石灰Ca(OH)₂の混合物に水が共存する場合の熱安定性をDSCと簡単な加熱試験を行って調べた。

その結果, RDXはアルカリ水溶液が共存すれば, 昇温速度10℃/minの場合, 約80℃の低温度で発熱反応を開始し, 150℃までには大部分が反応して発熱量も700~800cal/gとかなり激しい分解をすることがわかった。また, DSC曲線の解析から, 1cmの平板の発火限界表面温度が51~61℃にあると推定された。さらに, 約70g程度の少量の加熱試験の結果でも, 試料温度が100℃を少し越えた110℃近くで急激に分解が始まり, 全体が燃焼することもあることが確認された。

したがって, 大量の試料の場合は100℃以下でも,

蒸熱効果により, 最終的には全体が激しく分解燃焼する, あるいは爆轟に到ることも考えられ, RDXへのアルカリの混入あるいは水湿RDXの乾燥には充分な注意が必要であろう。

文 献

- 1) 工業火薬協会編, "工業火薬ハンドブック", p.509(1979), 共立出版
- 2) F. Somlo, Z. ges-Schiess-u. Sprengstoffw., 35, 175 (1940)
- 3) S. Epstein and C. A. Winkler, Can. J. Chem., 29, 731 (1951)
- 4) W. H. Jones, J. Am. Chem. Soc., 76, 829 (1954)
- 5) J. C. Hoffsommer, D. A. Kubose and D. J. Glover, J. Phys. Chem., 81, 380 (1977)
- 6) T. R. Gibbs, A. Popolato (eds.), "LASL Explosive Property Data", p.141 (1980), Univ. of California Press
- 7) 日本化学会編, "化学便覧", p. II-167 (1984), 丸善
- 8) 飯田光明, 桑原仁太郎, 田中一三, 工業火薬, 48, 298 (1987)
- 9) A. G. Merzhanov and V. G. Abramov, Propellants and Explosives, 6, 130 (1981)
- 10) 岩間 彬, 工業火薬, 49, 84 (1988)

Thermal Stability of RDX Containing Alkali

by Mitsuaki IIDA*, Nitaro KUWABARA*, Kazumi TANAKA*

Thermal stability of RDX (1, 3, 5-Triaza-1, 3, 5-trinitrocyclohexane) containing Ca (OH)₂ and water has been examined using thermal analysis (DSC) and simple heating tests. The results indicated that, even at below 100°C, these mixtures have the potential of rapid exothermic reaction resulting in explosion.

(*National Chemical Laboratory for Industry, Higashi 1-1, Tsukuba-shi, Ibaraki-ken, Japan.)
