



# ニトロ化合物系耐熱爆薬の合成と爆発性評価(I)

## 密封セル DTA によるニトロ化合物の安定性と伝爆性評価

細谷文夫\*, 金子良昭\*\*, 吉沢二千六\*\*\*, 田村昌三\*\*\*,  
森崎 繁\*\*\*\*, 板橋国夫\*\*\*\*\*, 吉田忠雄\*\*\*

ニトロ化合物の耐熱爆薬としての要件を検討するために、密封セル示差熱分析(SC-DTA)を用いて、外投分解開始温度( $T_{DTA}$ )及び発熱ピーク面積( $S_{DTA}$ )を測定した。 $S_{DTA}$ からDTA分解熱( $Q_{DTA}$ )を求めた。

更に、 $T_{DTA}$ 結合解離エネルギーとの関係を検討し、本実験では、芳香族ニトロ化合物が最も分解温度が高く、化学的安定性が良いことが判明した。そして、芳香族ニトロ化合物の化学的熱安定性をも検討し、トリニトロベンゼン誘導体が熱安定性の優れていることも判明した。

また、これらの芳香族ニトロ化合物の伝爆性について検討し、最終的に耐熱爆薬の要件として、ベンゼン環1個当たり、2個または3個のニトロ基を有するもので安定性を低下させる置換基のないものが、望ましいことを確認した。

### 1. はじめに

火薬類は爆破、採鉱・採石、解体、切断、圧着、成型、穿孔、発射、推進、煙火、ガス発生、その他の火工目的など多方面に使われている。この中で火山性の高温地下での爆破や穿孔に使われている火薬類、空中の超高速飛翔体に用いられる火工品用火薬類、あるいは宇宙空間にあって強い太陽光線の直射を受ける火工品に用いられる火薬類などは高い耐熱性が要求される。

本研究の最終目標はこのような目的にかなった実用的耐熱爆薬の候補を合成し、実用化することである。

ここではニトロ化合物について密封セル示差熱分析(SC-DTA)を用いて、ニトロ化合物の耐熱爆薬として必要な条件について検討した結果を報告する。

### 2. 実験

#### 2.1 試料

2,4,6-トリニトロトルエン(TNT)、2,2',4,4',6,6'-ヘキサニトロビベンジル(HNBB)、2,2',4,4',6,6'-ヘキサニトロスチルベン(HNS)はFig. 1に示したように合成して用いたり。その他のニトロ化合物は工業製品及び市販試薬を用いた。

#### 2.2 装置

島津製作所調製DTAモデルDT-40を用いた。密封試料セルは日本化薬調製のステンレス鋼製密封セルを用いた。

#### 2.3 データ処理

DTAからの出力は処理プログラムによってNECパーソナルコンピュータPC9801のフロッピーディスクに一時貯え、ベースラインを水平化して、ピーク面積の積分と換算を行ない、外投分解開始温度( $T_{DTA}$ )及び分解熱( $Q_{DTA}$ )を求めた。

$Q_{DTA}$ を求めるために、スズ、インジウム、硝酸カリウム、過塩素酸カリウム及び硫酸銀の融解のDTAを測定し、 $T_{DTA}$ の関数としての換算係数 $k(T_{DTA})$ を求めた。

$$Q_{DTA} = kS_{DTA}$$

昭和63年2月22日受理

\*細谷火工株式会社技術開発センター

〒197 東京都秋川市菅生大沢 1847

TEL 0425-59-2578

\*\*日本化薬株式会社火薬研究所

〒757 山口県厚狭郡山陽町大字郡 2300

TEL 0836-72-1234

\*\*\*東京大学工学部反応化学科

〒113 東京都文京区本郷 7-3-1

TEL 03-812-2111

\*\*\*\*労働省産業安全研究所化学研究部

〒108 東京都港区芝 5-35-1

TEL 03-453-8441

\*\*\*\*\*日本大学理工学部工業化学科

〒101 東京都千代田区神田駿河台 1-8-14

TEL 03-293-3201

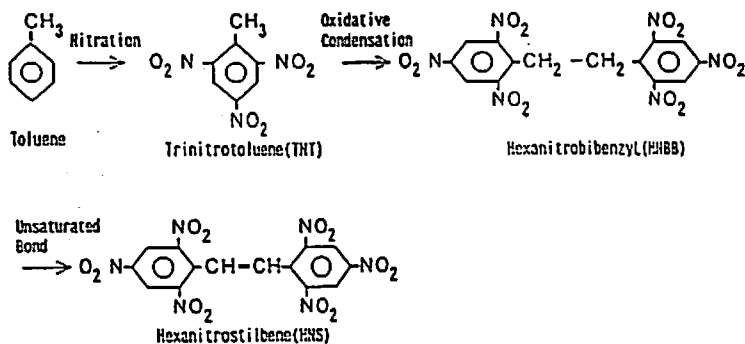


Fig. 1 Syntheses of TNT, HNBB and HNS.

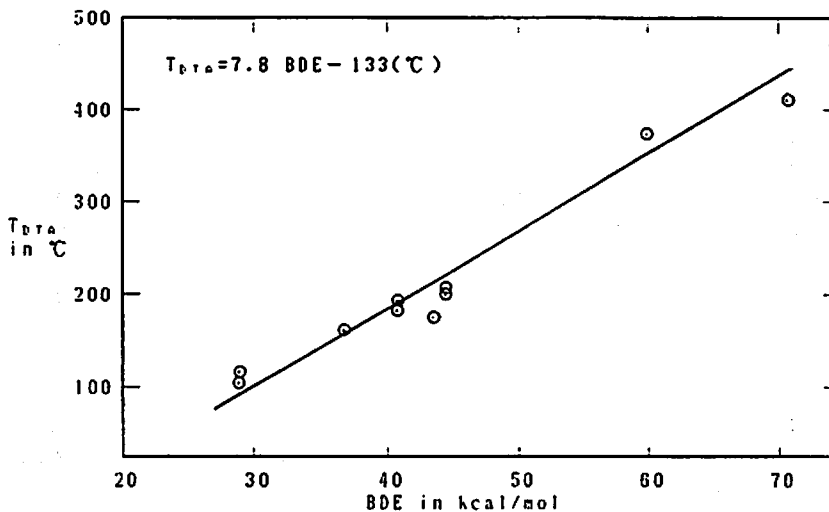


Fig. 2 Plot of extrapolated onset temperature ( $T_{DTA}$ ) vs. bond dissociation energy (BDE) of unstable model compounds.

$$k = 4.31 \times 10^{-4} T_{DTA} + 0.41$$

ここに  $S_{DTA}$  は DTA 発熱ピーク面積 ( $mV \cdot K/g$ ) を示す。

### 3. 実験結果

実験結果を Table 1 に示した。

### 4. 考察

#### 4.1 外挿分解開始温度 ( $T_{DTA}$ ) と結合解離エネルギーとの関係

ある種の化合物は最も弱い結合の開裂が反応の律速となる。ニトロベンゼン、ニトロメタン、硝酸エステル、有機過酸化物等にこれらの機構が期待される。

$T_{DTA}$  を分解速度が、ある一定値に達する温度と近似すると下のような関係が成り立つ。但し、その間に起こった分解量は無視できるとする。

$$\begin{aligned} \frac{dx}{dt} &= A \exp(-E/RT_{DTA}) = C \\ E/RT_{DTA} &= -\ln(C/A) \\ T_{DTA} &= E/(R \ln(A/C)) \end{aligned}$$

A が一定値に近づければ  $T_{DTA}$  は E に比例する。

今回のデータ及び文献値を用いて  $T_{DTA}$  を上記化合物の最も弱い結合解離エネルギー (BDE) に対してプロットすると Fig. 2 が得られる。用いた結合の BDE 及びモデル物質の  $T_{DTA}$  を Table 2 に示した。

今までに検討した不安定物質の中では芳香族ニトロ化合物が最も分解温度が高い。すなわち、化学的な安定性が高い。

#### 4.2 芳香族ニトロ化合物の化学構造と化学的熱安定性

文献<sup>(9,11)</sup> に現われた密封セルまたは加圧セルを用いた DSC (示差走査熱量測定) や DTA (示差熱分析) による芳香族ニトロ化合物の  $T_{DSC}$  や  $T_{DTA}$  は、ニトロベンゼンの 412°C より低い。これは一般の芳香族ニトロ化合物の分解反応には、フェニル基とニトロ基の開裂以外の反応が関与していることを示している。

モノニトロベンゼン ( $T_{DTA}$ : 412°C), m-ジニトロ

Table 1 Results of SC-DTA

Compound	m. p. (°C)	$T_{DTA}$ (°C)	$S_{DTA}$ (mVK/g)	$Q_{DTA}$ (cal/g)	$\log (T_{DTA}-25)$	$\log Q_{DTA}$	
PETN	137	197		1138	2.24	3.06	ky
RDX	135	211		797	2.27	2.90	ky
RDX		202		824	2.25	2.92	i
HMX	194	270		974	2.39	2.99	ky
<i>m</i> -Nitrobenzoic acid	139	339		279	2.50	2.45	i
<i>m</i> -Nitroaniline	115	339		263	2.50	2.42	i
Nitrobenzene	6	412		104	2.59	2.02	a
<i>o</i> -Dinitrobenzene	118	380	1351	771	2.55	2.89	hky
<i>m</i> -Dinitrobenzene	91	411	1224	715	2.59	2.85	hky
<i>m</i> -Dinitrobenzene	92	409		681	2.58	2.83	ky
<i>p</i> -Dinitrobenzene	174	405	1363	793	2.58	2.90	hky
<i>o</i> -Nitrotoluene		338		317	2.50	2.50	m
<i>m</i> -Nitrotoluene	16	361		260	2.53	2.42	m
<i>p</i> -Nitrotoluene	52	372	719	408	2.54	2.61	hky
<i>p</i> -Nitrotoluene	52	366		392	2.53	2.60	m
2,3-Dinitrotoluene	59	345	1245	692	2.51	2.84	hky
2,4-Dinitrotoluene	71	319	1072	584	2.47	2.77	hky
2,4-Dinitrotoluene	71	312		829	2.46	2.92	m
2,4-Dinitrotoluene	71	321		832	2.47	2.92	ky
2,4-Dinitrotoluene	71	321	1176	641	2.47	2.81	hky
2,6-Dinitrotoluene	59	343	1247	692	2.50	2.84	hky
3,4-Dinitrotoluene	60	322		898	2.47	2.95	m
3,4-Dinitrotoluene	60	328	1346	738	2.48	2.87	hky
1,3,5-Trinitrobenzene	124	393		1072	2.57	3.03	ky
1,3,5-Trinitrobenzene	124	395	1731	999	2.57	3.00	hky
2,4,6-Trinitrobenzene	81	305		1075	2.45	3.03	ky
2,4,6-Trinitrobenzene	82	300	1319	708	2.44	2.85	hky
2,4,6-Trinitrobenzene	80	315	1642	890	2.46	2.95	hky
2,4,6-trinitrophenol		289		1162	2.42	3.07	i
HNBB	221	306	1201	647	2.45	2.81	hky
HNBB	222	317	1649	896	2.47	2.95	hky
HNS	320	341	1259	697	2.50	2.84	hky
HNS	321	337	1558	861	2.50	2.94	hky
DATB	281	331	1230	676	2.49	2.83	hky

ky: Data measured by Y. Kaneko & F. Yoshizawa<sup>11)</sup>

i : Data measured by M. Itoh<sup>9)</sup>

a : Data measured by T. Ando, reference<sup>4)</sup>

hky : Data measured by F. Hosoya, Y. Kaneko and F. Yoshizawa

m : Data measured by S. Morisaki, reference<sup>4)</sup>

PETN : Pentaerithritol tetranitrate

RDX : Trimethylene trinitramine

HMX : Tertamethylenetetranitramine

HNBB : 2, 2', 4, 4', 6, 6' -Hexanitrobibenzyl

HNS : 2, 2', 4, 4', 6, 6' -Hexanitrostilbene

DATB : 1, 3-Diamino-2, 4, 6-trinitrobenzene

Table 2 Bond dissociation energy (BDE) and  $T_{DTA}$  of model compounds

Bond	BDE kcal/mol	model compound	$T_{DTA}$ (°C)
$C_6H_5-NO_2$	70.3 <sup>a)</sup>	$C_6H_5NO_2$	412
$CH_3-NO_2$	60 <sup>b)</sup>	$CH_3NO_2$	370 <sup>c)</sup>
$CH_3O-NO$	43 <sup>b)</sup>	$n-C_3H_7O-NO$	202 <sup>e)</sup>
		$i-C_3H_7ONO$	200 <sup>e)</sup>
$CH_3O-NO_2$	40.4 <sup>b)</sup>	$C_3H_5(ONO_2)_4$	190 <sup>f)</sup>
		$C_3H_8(ONO_2)_4$	196 <sup>f)</sup>
$t-C_4H_9O-OH$	44 <sup>e)</sup>	$C_6H_5C(CH_3)_2OOH$	181 <sup>b)</sup>
$(t-C_4H_9O)_2$	37.4 <sup>e)</sup>	$(t-C_4H_9O)_2$	162 <sup>e)</sup>
$(CH_3COO)_2$	29.5 <sup>b)</sup>	$(C_6H_5COO)_2$	110 <sup>b)</sup>
		$(C_{11}H_{23}COO)_2$	102 <sup>b)</sup>

a) Estimation b) ref.<sup>2)</sup> c) T. Andoh, personal communication  
d) ref.<sup>3)</sup> e) ref.<sup>4)</sup> f) ref.<sup>5)</sup> g) ref.<sup>6)</sup> h) M. Watanabe

ベンゼン ( $T_{DTA}$ : 410°C) 及び 1,3,5-トリニトロベンゼン ( $T_{DTA}$ : 395°C) では安定性は、あまり大きく変わっていない。これらの化合物での熱分解ではフェニル基とニトロ基の開裂反応はあまり関与してないものと思われる。

一般に置換基がつくとニトロベンゼンの  $T_{DTA}$  は下がる。 $\rho$ -位にアミノ基やメチル基がつくと  $T_{DTA}$  に無置換基の場合に較べて 50~60°C 下がる。

一位に置換基のある 2,4,6-トリニトロ誘導体では非置換のトリニトロベンゼンの  $T_{DTA}$  は 395°C である

が、置換基として  $CH_3$ ,  $OH$  がつくと  $T_{DTA}$  はそれぞれ 305°C, 290°C と約 90°C 下がる。

ニトロ基が  $o$ -位についた 1,2-ジニトロベンゼンや 3,4-ジニトロトルエンでは  $m$ -位に較べて大きな  $T_{DTA}$  の低下はない。

以上の結果から、化学的に熱安定性の高いポリニトロ化合物としては、ニトロ基以外の置換基が安定性の高いトリニトロベンゼン誘導体が優れている。

#### 4.3 芳香族ニトロ化合物の伝播性の推定

筆者らの一部は SC-DSC または SC-DTA のデータ

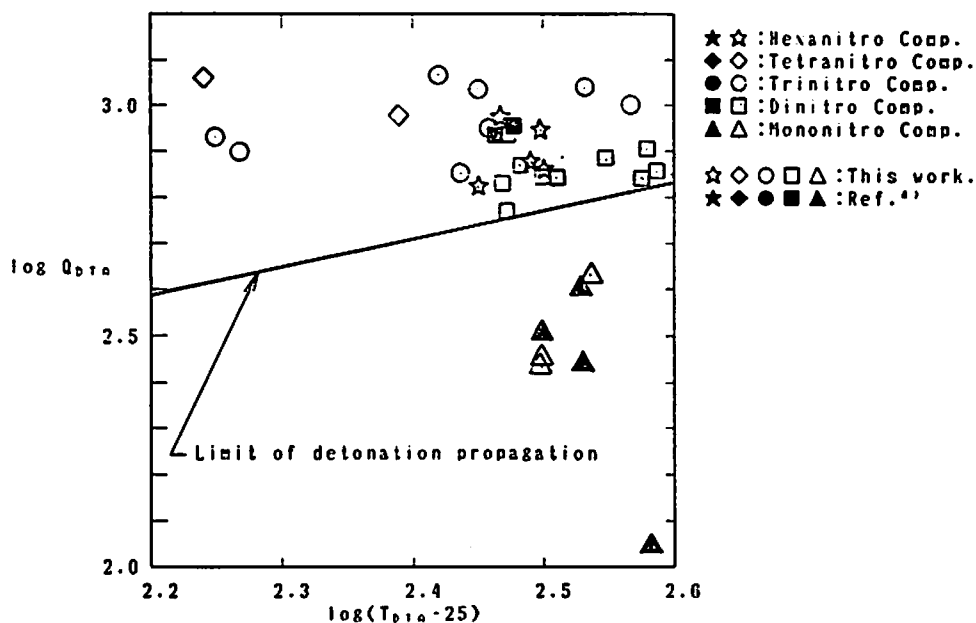


Fig. 3 Plot of  $\log Q_{DTA}$  vs.  $\log (T_{DTA} - 25)$  for aromatic nitro-compounds.

から伝爆性の有無を推定する方法を提案した<sup>11)</sup>。

この方法は  $\log Q_{DTA}$  を  $\log(T_{DTA}-25)$  に対してプロットして境界線より上方にある場合は伝爆性があり、下方にある場合は不伝爆性である可能性が高いという経験に基づいている。得られた結果をプロットすると Fig. 3 のようになった。

測定が行なわれた範囲ではトリニトロ化合物およびジニトロ化合物(以上、ベンゼン環1個当り)は全て伝爆性が予測される。モノニトロ化合物はほとんどが非伝爆性と予測されるが、ニトロベンズアルデヒド、ニトロベンズヒドラジド、ニトロけい皮酸等はモノニトロ化合物でも伝爆性の可能性がある。

#### 4.4 耐熱爆薬の要件

上に見たように爆薬として用い得るものはベンゼン環1個当り2個または3個のニトロ基を有するものであり、化学的熱安定性の見地からは安定性を低下させる置換基のないものが望ましい。一方、実用的な高温での使用を考えた場合は、高融点のものが望ましい。これは爆薬の融点以上に置かれると爆薬の性質が変化する恐れがあるからである。現在使用が試みられている耐熱爆薬<sup>12)</sup>は高い化学的安定性と共に高融点の化合物である。

#### 文 献

- 1) 細谷文夫,「ヘキサニトロスチルベンの合成とその物性に関する研究」, 日本大学大学院理工学研究科修士論文(1987)
- 2) K. W. Egger and A. T. Cocks, "Homopolar- and Heteropolar Bond Dissociation Energies and Heats of Formation of Radicals and Ions in the Gas Phase. I. Data on Organic Molecules", *Helv. Chim. Acta*, **56**, 1516 (1973)
- 3) P. J. Carmichael, B. G. Gowenlock and C. A. F. Johnson, "Carbon-nitrogen bond dissociation energy values in C-nitroso compounds, 76 : 152780m", *Int. J. Chem. Kin.*, **4**, 339 (1972)
- 4) 未来工学研究所,「化学物質の危険性予測システムの開発研究」, 昭和60年度労働省委託研究報告書(1986)
- 5) K. Yamamoto, T. Koga, A. Inoue, H. Ouchi, M. Itoh and T. Yoshida, "Thermal Stability of Nitroglycerine and its Derivatives by the Dilution Methods", *Proc. 6th Symp. Chem. Probl. Connected Stabil. Explos.* p.21 (1982)
- 6) S. W. Benson, "Kinetics of Pyrolysis of Alkyl Hydroperoxides and Their O-O Bond Dissociation Energies", *J. Chem. Phys.*, **40**, 1007 (1964)
- 7) L. Batt and S. W. Benson, "Pyrolysis of Di-tertiary Butyl Peroxide : Temperature Gradients and Chain Contribution", *J. Chem. Phys.*, **36**, 895 (1962)
- 8) A. Rembaum and M. Szwarc, "Kinetics of the Thermal Decomposition of Diacetyl Peroxide. I. Gaseous Phase", *J. Am. Chem. Soc.*, **76**, 5975 (1954)
- 9) 原 泰毅,「芳香族ニトロ化合物の熱安定性」, 東京大学大学院工学系研究科博士論文(1981)
- 10) 伊藤 葵, 吉田忠雄, 中村正隆, 植竹和也,「密封セルを用いた火薬類の分析熱」, *工業火薬*, **38**, (17)(1977)
- 11) 吉田忠雄, 吉沢二千六, 伊藤 葵, 松永匡裕, 渡辺正俊, 田村昌三,「反応性化学物質の火災・爆発危険性の予測(I). DSCデータを用いた自己反応性物質の爆発性の推定」, *工業火薬*, **48**, (6) (1987)印刷中
- 12) 金子良昭, 木村 歩, 和田, 有司, 松永匡裕, 吉田信生, 田村昌三, 吉田忠雄,「反応性化学物質の火災・爆発危険性の予測(III). 伝爆性境界物質」, *工業火薬*, 1987年8月受理
- 13) T. Urbanski, "Chemistry and Technology of Explosives. Vol.4", Pergamon Press, p.212 (1985)

Syntheses of heat-resistant nitro-compounds and their estimation of explosion ( I ).

Estimation for stability and detonation propagation of nitro-compounds by SC-DTA.

by Fumio HOSOYA\* Yoshiaki KANEKO\*\*, Fujiroku YOSHIZAWA\*\*\*, Masamitsu TAMURA\*\*\*, Shigeru MORISAKI\*\*\*\*, Kunio ITABASHI\*\*\*\*\* and Tadao YOSHIDA\*\*\*

The nitro-compounds have been studied using sealed cell-differential thermal analysis (SC-DTA) to determine the properties for heat-resistant explosives. The extrapolated onset temperature ( $T_{DTA}$ ) and decomposition peak area ( $S_{DTA}$ ) were determined from the SC-DTA. The decomposition heat ( $Q_{DTA}$ ) was obtained from the following equation :

$$Q_{DTA} = kS_{DTA}$$

$$k = 4.31 \times 10^{-4} T_{DTA} + 0.41$$

where  $k$  is determined from standard materials.

The bond dissociation energy (BDE) of unstable nitro-compounds with  $T_{DTA}$  was also studied, and it was found that aromatic nitro-compounds with high melting points are stable. When we examined the heat stability of their structure, we validated the finding that trinitro-benzene derivatives were stable in heat.

After thorough examination, our research validated that the fact aromatic nitro-compounds with a benzene ring with two or three nitro-groups were suitable for heat-resistant explosive.

(\*R & D Center, Hosoya Kako Co., Ltd. ; 1847 Ohsawa, Sugao, Akigawashi, Tokyo 197, Japan

\*\*Asa Laboratory, Nippon Kayaku Co., Ltd. ; 2300 Oazagun, Sanyochou, Asagun, Yamaguchiken 757, Japan

\*\*\*Department of Reaction Chemistry, Faculty of Engineering, The University of Tokyo ; 7-3-1 Hongo, Bunkyo, Tokyo 113, Japan

\*\*\*\*Research Institute of Industrial Safety, Ministry of Labour ; 5-35-1 Shiba, Minatoku, Tokyo 108

\*\*\*\*\*Department of Industrial Chemistry, College of Science and Technology, Nihon University ; 1-8-14 Surugadai, Kanda, Chiyodaku, Tokyo 101)