

ニトロ化合物系耐熱爆薬の合成と爆発性評価(II)

—KHNDのSC-DSC, 打撃感度及び着火性—

細谷文夫*, 周 興喜**, 波多野日出男*

吉沢二千六***, 田村昌三***, 吉田忠雄***

ヘキサニトロジフェニルアミンカリウム(KHND)とヘキサニトロジフェニルアミン(HND)とを合成し, 爆発危険性評価を行った。SC-DSC(昇温速度10℃/min)の結果はKHNDの分解開始温度(外挿分解開始温度, T_{DSC})は334℃であり, HNDより約80℃高い。分解熱量は両者ともほぼ同等であった。KHNDは0.74mg以上の試料量を用いてDSC測定を行うと, 非常に分解が速く分解熱(Q_{DSC})は0.7~0.8kcal/gであり, それ以下の試料量を用いると Q_{DSC} は1.1~1.2kcal/gと50%も多い熱量が得られた。KHNDの打撃感度はTNTと同程度であり, テトリルやピクリン酸より鈍感であった。着火性についてはKHNDは小ガス炎で着火し, 着火後は激しく燃焼する。

1. はじめに

耐熱爆薬と呼ばれる一群の爆薬がある¹⁾²⁾。高温地下での爆破や空中の超高速飛翔体にいられる火薬類は高い耐熱性が要求される。耐熱爆薬(Heat resistant explosives または Thermally stable explosives)とは, 良い耐熱性, 高い融点, 低い蒸気圧, 適度の衝撃感度及び高い爆発威力を持った爆薬である。

ここでは, 比較的耐熱性の高いヘキサニトロジフェニルアミンカリウム(KHND)をモデル物質に選び, この物質及びその前駆体(ヘキサニトロジフェニルアミン, HND)に対してエネルギー物質の爆発危険性評価³⁾のスクリーニング試験を適用した結果を報告する。

HNDのアルカル塩は1900年の初頭から知られており, KHNDは分析試験⁴⁾, 無煙火薬の消炎剤⁵⁾, 耐熱性伝爆薬⁶⁾などとして検討された。

2. 実験

2.1 試料

1990年3月23日受理

*細谷火工業(株)技術開発センター

〒197 秋川市菅生大沢 1847

TEL 0425-59-2578

**北京理工大学化学工程系

〒100081 中国北京市白石橋路 7 号

TEL 841-6688-2991

***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 03-3812-2111

HNDは東京化成(株)製の60%水分を含む試薬(TCI-GR D0921)を風乾した後, さらにデシケーター中でシリカゲルで乾燥して用いた。合成に用いた酢酸カリウム, アセトン及びエタノールは試薬一級品を用いた。KHNDはTaylorの方法⁷⁾によって乾燥HNDと酢酸カリウムをアセトンとエタノールの混合液中で室温で30分間反応させて得た。反応後, 混合液中に沈殿が生成するまで水を加え, 冷却して生成したKHNDの沈殿をみず戸別した。HND 1.0g及び酢酸カリウム2.3g用いて得たKHNDの収量は1.0g(92%理論収率)であった。

2.2 実験装置

DSC装置はセイコー電子(株)のDSC200型を用い, データ解析は同社のデスクステーションSSC3040で行い, 密封セルは同社のステンレス鋼製の6mmφセルを使用した。着火性試験器としてはアセチレンガス着火用のセリウム-鉄火花着火器(正英産業製, 商品名ロックライター)及び家庭用簡易小ガス炎火具(東海製, チャッカマン)を用いた。落つい試験機はJIS⁸⁾に規定された5kg及び特製の11.39kgの落ついを持つ落つい試験機を用いた。

2.3 実験方法

SC-DSC及び微量着火性試験は文献⁹⁾にしたがって行った。落つい試験は試料の置き方はBAMの方法¹⁰⁾に準じて行い, 判定は発光(flash), 火花, 爆音及び燃焼によるススの発生したものを爆とした。ススの発生しない試料の分解も一応検討の対象としたが結局

不爆とした。燃焼によるススの発生とススの発生しない分解を見分けるために、打撃後の円筒コロの目視検査及び写真撮影を行った。

3. 結果と考察

3.1 SC-DSC

HND及びKHNDのSC-DSC測定の結果を図1及び図2に、整理された結果を表1と図3に示した。SC-DSCの結果から次のような知見が得られる。

KHNDの融点は文献⁶⁾では400℃以上となっているがSC-DSCの結果からは340℃程度と考えられる。HND及びKHNDのSC-DSCの結果を比較すると、HNDのアミノ水素をアミノカリウムに変えることによって融点が約80℃上昇する。

KHNDは0.74mg以上の試料量を使用してSC-DSCを行うと分解がはじまってからの反応が非常に速く、 $-(d^2Q/dt^2)_{max}$ は250mw/min以上となり、分解熱(Q_{dsc})は約0.73~0.77kcal/gとはほぼ一定となってしまう。

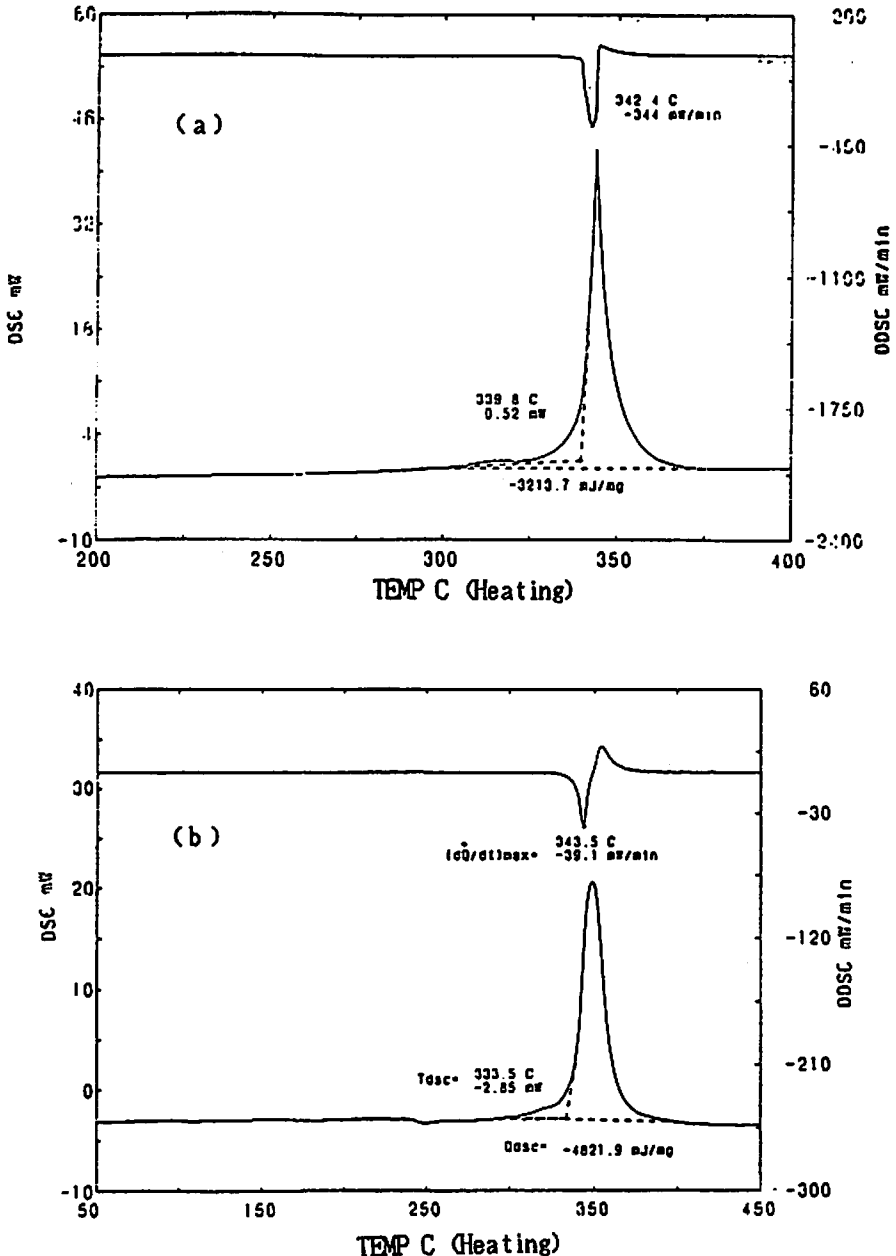


Fig. 1 SC-DSC curves for KHND (Heating rate: 10°C/min) (a) 0.74mg (b) 0.56mg

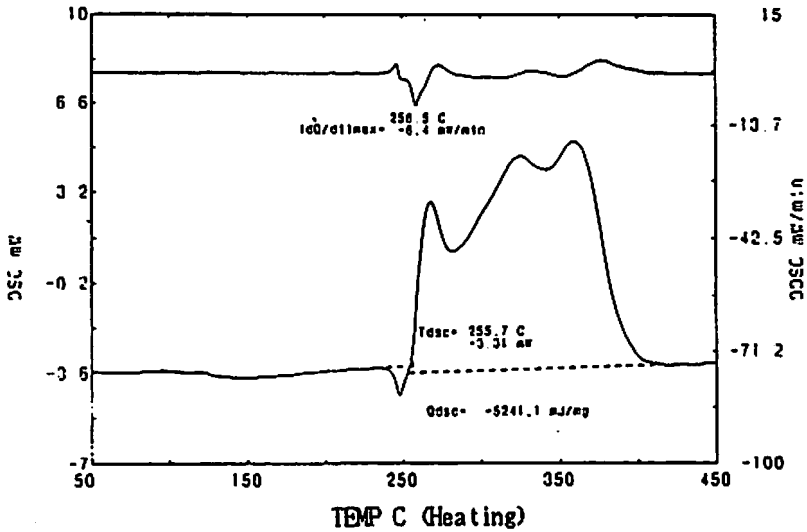


Fig. 2 SC-DSC curves for HND (0.99mg)
(Heating rate: 10°C/min)

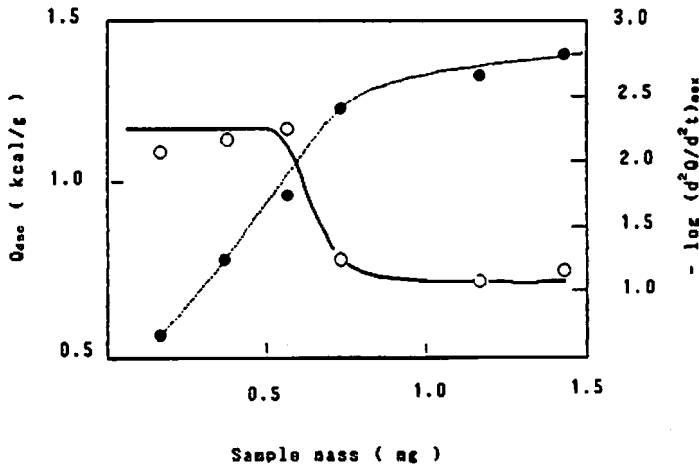


Fig. 3 Plot of Q_{DSC} and $-\log(d^2Q/dt^2)_{max}$
vs sample mass of KHND

○ : Q_{DSC} , ● : $-\log(d^2Q/dt^2)_{max}$

また、試料量を0.56mgより少量にした実験では $-(d^2Q/dt^2)_{max}$ は39mw/min以下となり、分解熱(Q_{DSC})は1.10~1.20kcal/gと増大し、ほぼ一定の値となっている。このことは、密封セル内で激しい熱分解が起こると、分解熱がSC-DSC装置によって、必ずしもすべて検出されないことを示している。これは、 $-(d^2Q/dt^2)_{max}$ がある程度以上に大きな時には、 Q_{DSC} が小さい値となることから判断できる。今回の実験では、KHNDの試料量を0.56mg以下を用いた場合の分解熱が妥当な値であると思われる。HND及びKHNDのSC-DSC分解熱は1.2kcal/g程度である。

3.2 打撃感度

JIS型落つい試験機を用い、BAM式間接打撃法を用いて打撃感度試験を行った。

3.2.1 KHNDの落つい感度

10mg及び30mgの試験量を用いたKHNDの落つい試験の結果は、この物質の感度がテトリルやピクリン酸よりは鈍感で、TNTと同等なことを示した⁹⁾。しかし、この程度の感度の物質に対する落つい感度試験の信頼性については疑問があるので⁹⁾、さらに小型ギャップ試験を用いて確認する必要がある。

試料量を10mgと30mgの2つの方法で実験を行った。

Table 1 Results of SC-DSC (Heating rate: 10°C/min)

Compounds	Weight (mg)	T _{DSC} (°C)	Q _{DSC} (kcal/g)	(d ² Q/dt ²) _{max} (mw/min)
HND	0.99	256	1.25	-8.4
KHND	0.137	334	1.09	-5.4
KHND	0.353	334	1.12	-18
KHND	0.56	334	1.15	-39
KHND	0.74	340	0.77	-251
KHND	1.17	335	0.73	-460
KHND	1.44	334	0.75	-600

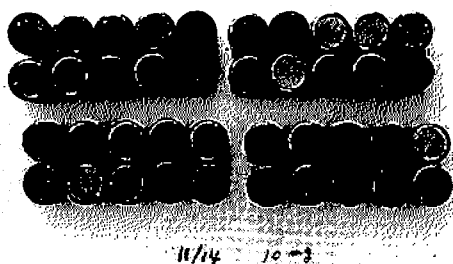


Fig. 4 Photograph of the samples on the cylinder after the drop hammer test (20 pairs)

試料量10mgの方がバラツキは少なかった。試料量30mgの実験の方が見かけ上敏感であるという結果が出たが、バラツキの大きさを考慮すれば有意差はない。バラツキの少ない10mg試料量を採用した方がよいであろう。

本実験にみられたように、落つい試験で未反応の試料が円筒コロ上に残るような場合には、部分的な反応が起こったことをもって爆と判定する方法がより信頼性の高い方法として用い得る。部分反応と音との相関もある程度存在する。この方法が有効かどうかは、適用例を広げることと小型ギャップ試験との相関をみることによって将来ははっきりするであろう。KHNDの落つい試験の判定は試験後の円筒コロの目視検査及び写真撮影によって行った。その写真を図4に示した。20回の昇降法によって行った結果である。上下2個の円筒コロが1組で、上は上のコロの下面、下は下のコロの上面である。実験は左上から右に行われ、さらに左下に移り、右に向かって行われたものである。完全に

爆発したものは少いが、部分的に反応したのもも反応した部分はススになって燃焼が起ったことを示している。これらは爆と判定した。KHNDは反応が起こると確実に燃焼に至る性質をもっていることがわかる。

3.2.2 HNDの落つい打撃感度試験

HNDを間接式落つい感度試験にかけると目視検査及び写真撮影によって2種類の分解挙動を示すことがわかる。一つは部分的な淡い変色の起こる分解であり、他の一つは黒色のススの残る分解である。前者を爆と判定するとHNDの感度はKHNDより高くなる。しかし、水中小型ギャップ試験の結果からHNDの感度はKHNDのそれより低いことがわかっている¹³⁾ので、この判定は妥当ではない。ススが発生し、爆音も聞こえる後者の部分的分解をもつて爆とした。

3.3 着火性試験

HND及びKHNDの微量着火性試験⁹⁾の結果は表3のようであった。

KHNDおよびHNDは小ガス炎で着火し自己燃焼性である。これは、RDX、HMX、テトリル、黒カーリット、黒色火薬を除く現用産業爆破薬などが非着火性又は自己消炎性である¹²⁾のに比べると着火危険性が高いことを示している。KHND及びHNDは鉄-セリウム火花では20回火花を当てても発火しなかった。

KHNDの着火性はHNDと同等である。しかし、KHNDの着火後の燃焼はかなり激しい。したがって、この化合物を大量に扱って火災にまき込まれると激しい爆発的燃焼を起す可能性がある。この性質はSC-DSCの結果からも暗示されている。少し試料量を増した実験に行つて危険性を更に詳しく調べる必要がある。HNDは着火後緩やかに燃える。

Table 2 Results of drop hammer test of KHND and HND

Sample	KHND ^a			KHND ^a			HND ^b		HND ^b	
mass	10 mg			30 mg			10mg		10mg	
Run	log H	FR ^c	EN ^d	log H	FR ^c	EN ^d	logH	Judge ^e	log H	Judge ^f
1	1.6	0.8	Y	1.3	0.4	Y	0.7	Y	1.3	Y
2	1.5	0.0	N	1.2	0.0	N	0.6	N	1.2	N
3	1.6	0.7	Y	1.3	0.6	Y	0.7	Y	1.3	N
4	1.5	0.0	N	1.2	0.0	N	0.6	Y	1.4	N
5	1.6	0.7	Y	1.3	1.0	Y	0.5	N	1.5	N
6	1.5	0.7	Y	1.2	0.5	N	0.6	N	1.6	Y
7	1.4	0.0	N	1.1	0.2	N	0.7	Y	1.5	Y
8	1.5	0.0	N	1.0	0.0	N	0.6	N	1.4	N
9	1.6	0.0	N	1.1	0.1	N	0.7	Y	1.5	Y
10	1.7	0.7	Y	1.0	0.0	N	0.6	N	1.4	N
11	1.6	0.3	N	1.1	0.05	N	0.7	N	1.5	N
12	1.5	0.2	N	1.0	0.0	N	0.8	Y	1.6	N
13	1.4	0.0	N	1.1	0.0	N	0.7	Y	1.7	Y
14	1.5	0.6	Y	1.2	0.0	N	0.6	N	1.6	N
15	1.4	0.0	N	1.3	0.0	N	0.7	N	1.7	Y
16	1.5	0.0	N	1.4	0.0	N	0.8	N	1.6	N
17	1.6	0.0	N	1.5	1.0	Y	0.9	Y	1.7	N
18	1.7	0.9	Y	1.4	0.5	Y	0.8	Y	1.8	Y
19	1.6	0.5	Y	1.3	0.0	N	0.7	N	1.7	Y
20	1.5	0.0	N	1.4	0.6	Y	0.8	Y	1.6	N
log H ₅₀	1.54			1.22			0.69		1.55	
H ₅₀	35 cm			17cm			4.9cm		35.5cm	
log E ₅₀	1.23			0.91			0.74		1.60	
σ (logH ₅₀)	0.084			0.30			0.108		0.369	

a) Drop hammer weight 5kg b) Drop hammer weight 11.39kg c) Fraction of reacted area(soot) d) Noise by explosion of sample e) Judgement by light decomposition reaction f) Judgement by soot formation

4. 結 論

KHND及びHNDを耐熱爆薬及びその前駆体のモデル物質としてエネルギー物質のスクリーニング試験として筆者らが推奨するSC-DSC, 打撃試験及び微量着火性試験を行った。この結果, HNDとKHNDは分解熱量は同等であるが, 分解温度はカリウム塩の方が高く, 一方, 着火後の燃焼の激しさはKHNDの方ずっと大きいことがわかった。着火性は両者共に同等であるが, 打撃感度はKHNDの方がたかい。

KHNDは0.74mg以上の試料量を用いてDSC測定を

行うと, 密封セルの中での分解が速すぎて, 正しい分解熱量(Q_{DSC})は求められなかった。試料量0.56mg以下ではゆるやかに分解して, 適切な値と思われるQ_{DSC}が得られた。

文 献

- 1) M. D. Coburn, B. W. Harris, K. Lee, M. M. Stinecipher and H. H. Hayden, "Explosives Synthesis at Los Alamos", Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev., 25 68 (1986)
- 2) 呂 春緒, "耐熱爆薬の現状と発展", 工業火薬,

Table 3 Results of micro ignitability tests

Compounds	Fe-Ce spark test. Spark times to ignition	Small gas flame test. Time to ignition (sec)
HND	> 20	7 (mild burning)
HND	> 20	6 (mild burning)
HND	> 20	6 (mild burning)
KHND	> 20	4 (expls. burning)
KHND	> 20	3 (expls. burning)
KHND	> 20	4 (expls. burning)

- 51, XX (1990) 印刷中
- 3) 吉田忠雄, 和田有司, 委沢俊雄, 細谷文夫, 田村昌三, 「エネルギー物質の打撃・衝撃感度試験に関する考察」, 災害の研究, 21, (1990) 投稿中
 - 4) B. T. Federoff and O. E. Sheffield, "Encyclopedia of Explosives and Related Items", PART 2700, 5, D1439 (1972)
 - 5) J. Kielland, "Colorimetrische Schnellbestimmung des Kaliums mit Hexanitrodiphenylamin sowie einige thermodynamische Angaben über das Amin und über dessen Kalisalz" Ber., 71B, 220 (1938)
 - 6) 北川徹三, 高橋一二三, 「消炎剤の研究(XI) 消炎剤の燃焼熱及生成熱」, 二火報048 (1944)
 - 7) F. Taylor, Jr. "Hexanitrodiphenylamine Potassium Salt High Temperature Booster Explosive" U. S. 3, 418, 372 (1968)
 - 8) 日本工業規格, 「火薬類性能試験方法」, JISK4810-1979
 - 9) 吉田忠雄, 田村昌三編著, 「反応性化学物質と火工品の安全」, p. 98及びp. 145, 大成出版社 (1988)
 - 10) 吉田忠雄編著, 「化学薬品の安全」, p. 215, 大成出版社 (1982)
 - 11) 波多野日出男, 吉沢二千六, 矢橋英郎, 和田有司, 田村昌三, 細谷文夫, 吉田忠雄, 「高感度物質の安全性評価(I) 高感度物質の着火性, 落球及びSC-DSC試験」, 工業火薬, 51, XX (1990) 印刷中
 - 12) 吉田忠雄, 大内博史, 伊地知哲郎, 武井秀一, 井上篤雄, 田村昌三, 「不安定物質の燃速試験の研究-IMCO法とTNO法」, 災害の研究, 14, 222 (1983)
 - 13) 細谷文夫他未発表データ

Syntheses of Heat-resistant Nitro-compounds and Their Estimation of Explosion (II)

SC-DSC , Impact Sensitivity , and Ignitability Test of KHND .

by Fumio HOSOYA* , Xing Xi ZHOU** , Hedeo HATANO*
Fujiroku YOSHIKAWA*** , Masamitsu TAMURA*** , and
Tadao YOSHIDA***

Potassium hexanitro-diphenylamine (KHND) and hexanitro-diphenylamine (HND) have been synthesized and carried out the screening test on explosion hazard . SC-DSC (Sealed cell DSC) has been heated at a rate of 10°C/min . It showed that heat of decomposition (Q_{DSC}) for these compounds were comparable values , but decomposition temperature (Extrapolated onset temperature , T_{DSC}) of KHND was 334°C , higher by 80°C than of HND . When mass of KHND was used 0.7mg or more , the reaction occurred very quickly , whose Q_{DSC} was 0.7~0.8kcal/g . If sample size is smaller amounts , the decomposition goes slowly , $Q_{DSC}=1.1\sim 1.2$ kcal/g , seeming reasonable value . With the impact test , KHND is as sensitive as TNT , and lower sensitive than tetryl of picric acid . KHND is ignited with a small flame and burnt up violently .

(*Technology Development Center , Hosoya Kako Co ., Ltd ., Osawa , Sugao , Akigawa-shi , Tokyo , 197 Japan .

**Department of Chemical Engineering , Beijing Institute of Technology , Baishi Qiao Road 7 , P . O . Box 327 , Beijing , 100081 China .

***Department of Reaction Chemistry , Faculty of Engineering . The University of Tokyo , 7-3-1 Hongo , Bunkyo-ku , Tokyo , 113 Japan .)
