

ニトロ化合物系耐熱爆薬の合成と爆発性評価(Ⅲ)

—PYXの危険性のスクリーニング試験—

細谷文夫*, 周 興喜**, 吉沢二千六***
波多野日出男*, 田村昌三***, 吉田忠雄***

PYX(2, 6-ビスピクリルアミノ-3, 5-ジニトロピリジン)はBPAP(2, 6-ビスピクリルアミノピリジン)をニトロ化して合成した。SC-DSC(密封セルDSC), 微量加熱試験, 落つい感度試験, 水中ギャップ試験, 着火性試験等のスクリーニング試験を行い, 危険性の評価を試みた。SC-DSC測定(昇温速度は10℃/min)ではPYXは375℃(外挿分解開始温度, T_{DSC})で分解し, 分解熱(Q_{DSC})は試料量が0.43mg以下の時は, 1.08kcal/g, 0.62mg以上の時は, 激しく分解し0.85kcal/gであった。水中ギャップ試験ではPYXはTNTよりわずかに純感な衝撃感度を示した。また, PYXは小ガス炎で着火し, 着火後の燃焼はあまり激しくない。PYXとBPAPの着火性は同程度である。

1. はじめに

耐熱爆薬と呼ばれる一群の爆薬がある。高温地下での爆破や空中の超高速飛翔体に用いられる火薬・爆薬・火工品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性能を持った爆発物である。

前報¹⁾²⁾では, 比較的耐熱性の高いHNS(2, 2', 4, 4', 6, 6'-ヘキサニトロスチルベン)¹⁾とKHND(2, 2', 4, 4', 6, 6'-ヘキサニトロジフェニルアミンカリウム)²⁾及びその前駆体のSC-DSC, 打撃感度及び着火性について検討した。ここでは, PYX(2, 6-ビスピクリルアミノ-3, 5-ジニトロピリジン)をモデル物質に選び, この物質及びその前駆体BPAP(2, 6-ビスピクリルアミノピリジン)に対してエネルギー物質の爆発危険性評価のスクリーニング試験を適用した結果を報告する。

PYXはM. D. Coburnにより合成され, その特許

権は米原子力委員会に帰属した耐熱爆薬である³⁾。CoburnはPYXが現在最も耐熱性が高い爆薬と考え, 耐熱爆薬として商業的にHNSに少しずつ置き替わりつつあると述べている⁴⁾。

2 実 験

2.1 試 料

ピクリルクロリド(PkCl)と2, 6-ジアミノピリジンは東京化成㈱の試薬一級品を用いた。フッ化ナトリウム, DMF及びメタノールは和光純薬㈱の試薬一級品を用いた。98%硝酸は日産化学工業㈱の工業製品を用いた。

2.2 試料の合成

2.2.1 BPAPの合成⁵⁾

2, 6-ジアミノピリジン2.2g (0.020mol)とピクリルクロリド10.8g (0.044mol)及びフッ化ナトリウム4.0g (0.096mol)とをそれぞれ別々の乳針で微粉末として100ml丸底フラスコに入れ, DMF40mlを添加した。攪拌しながら約80℃で16時間加熱した。反応終了後, 反応液は室温まで冷却し, 激しく攪拌しながらこれを多量の水の中に注ぐと黄色の沈殿が得られた。この沈殿を濾過水洗した。さらに濾過された沈殿をメタノール(400ml)の中に加え, 沸騰温度で30分加熱した。この混合溶液を濾過したのち, 洗浄, 乾燥し, 9.8g (92%)のBPAPを得た。分析結果はIR(KBr) 3300, 3100, 1610, 1335 cm^{-1} 。NMR(DMSO- d_6) 6.92(s, ピリジン環のC3とC5のC-H), 7.77(s, ピリジン環のC4のC-H), 8.75(s, ピクリル基のC-H), 10.37

1990年7月20日受理

*細谷火工機技術開発センター
〒197 秋川市菅生大沢 1847
TEL 0425-59-2578

**北京理工大学化工系
〒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

(s, N-H)ppm.

2.2.2 PYXの合成³⁾

98%硝酸25mlを氷冷し、5~10℃にたもち、かきまぜながらBPAP 2.5gを少量ずつ加え溶解した。30分間室温に保ったのち、反応混合物を冷却管をつけたフラスコを用い、沸騰温度で5時間還流した。室温まで冷却し、少量の水を加え、濾過後洗浄し乾燥すると、2.5g(85.6%)のPYXが得られた。分析結果はIR(KBr) 3250, 3100, 1635, 1590, 1340 cm^{-1} , NMR(DMSO-D₆) 8.88(s, N-Hとピクリル基のC-H), 9.15(s, ビリジン環のC4のC-H)ppm.

2.2 実験装置

DSC装置はセイコー電子工業㈱のDSC 200型を用い、データ解析は同社のデスクステーションSSC 3040で行った。密封セルはセイコー電子工業㈱及び日本化薬㈱のステンレス鋼製のφ6mm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JIS⁶⁾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。赤外スペクトルは島津製作所のIR408型を用

いて測定した。NMRは日本電子㈱JMN-GX-400型の超電導高分解能核磁気共鳴装置を用いた。溶媒はDMSO-d₆(Aldrich社製)を用いた。微量加熱試験器は文献⁹⁾に示したのものを用いた。水中小型ギャップ試験は文献¹⁰⁾に記載した装置並びに計測器を用いた。

2.3 実験方法

SC-DSC及び微量着火性試験及び微量加熱試験は文献⁷⁾⁹⁾にしたがって行った。落つい試験における試料の置き方はBAMの方法⁶⁾に準じて行い、判定は発光(flash), 火花, 爆音あるいは燃焼によるススの発生したものを爆とした。試料の分解(燃焼をとまなわれない)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単なる部分的な分解を見分けるために、打撃後の円筒コロの目視検査を行った。すなわち、試料が部分的な変色をしたものと変化なしのものを不爆とした。水中小型ギャップ試験は文献¹⁰⁾と同様の手順で実施した。

3. 結果と考察

3.1 SC-DSC

PYX, BPAP及びPkClのSC-DSC測定の結果をFig.1に、整理された結果をTable 1とFig.2に示した。

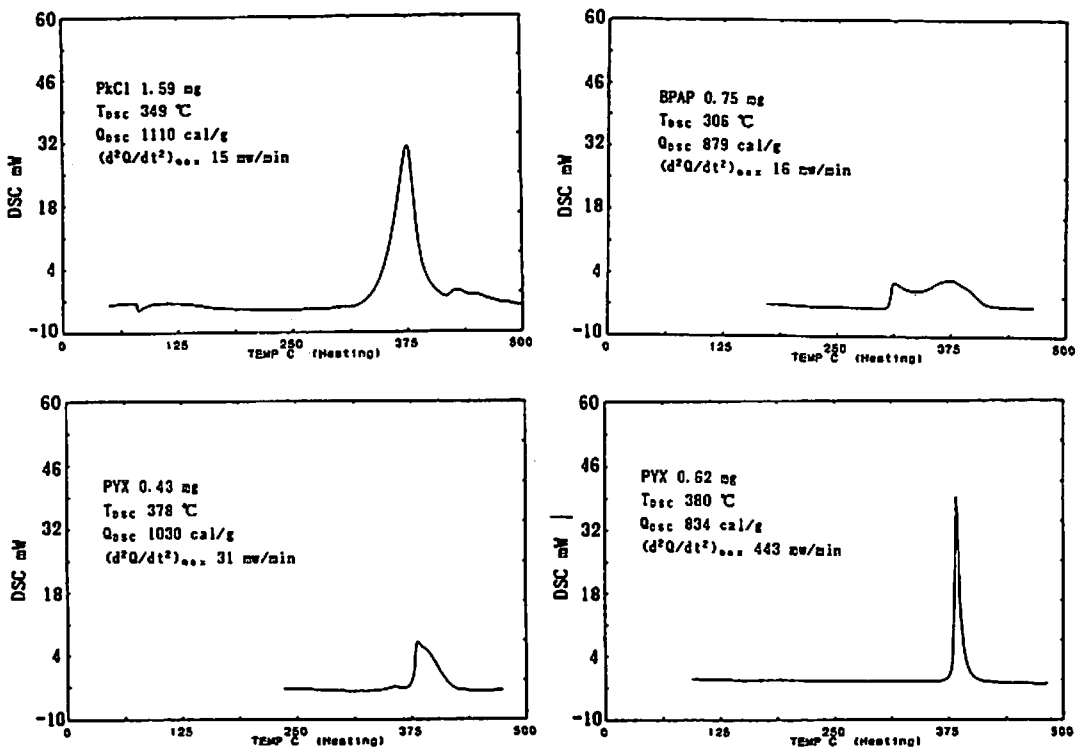


Fig. 1 DSC curves of PYX, BPAP and PkCl(Heating Rate 10°C/min)

Table 1 SC-DSC Results of BPAP, PXY and PkCl
(Heating rate is 10°C/min)

no.	compound	sample mass (mg)	Q_{DSC} (cal/g)	T_{DSC} (°C)	$(d^2Q/dt^2)_{max}$ (mW/min)
1	BPAP ^{a)}	0.75	879	306	16
2	PYX ^{b)}	0.20	995	376	8
3	PYX ^{a)}	0.29	1100	377	22
4	PYX ^{b)}	0.31	1050	374	11
5	PYX ^{b)}	0.43	1030	378	31
6	PYX ^{a)}	0.61	941	379	369
7	PYX ^{a)}	0.62	834	380	443
8	PYX ^{b)}	0.99	862	375	248
9	PYX ^{b)}	1.56	872	375	954
10	PkCl ^{a)}	1.59	1110	349	15

^{a)} With Seiko cell. ^{b)} With Nippon kayaku cell

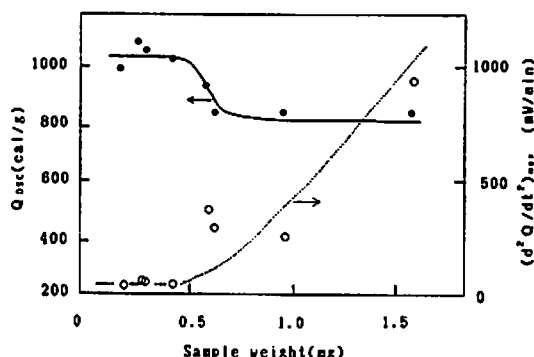


Fig. 2 Relation between Q_{DSC} , $(D^2Q/dt^2)_{max}$ of SC-DSC and sample weight of PYX

SC-DSCの結果が次のような知見が得られる。BPAPの融点は文献¹⁾では305°Cで分解となっているがSC-DSCの T_{DSC} (発熱開始温度)の結果は306°C程度を示し、文献値に近い。PYXの融点としては350°C⁵⁾、

360°C¹¹⁾という記載がある。SC-DSCの結果は375°C程度を示した。文献値とはほぼ等しい。BPAP及びPYXのSC-DSCの結果を比較すると、PYXの融点(分解)がBPAPのそれより約70°C高い。

前報²⁾では、KHNDについて試料量を変えてDSC測定を行った結果、その分解熱量と最大分解加速度 $(d^2Q/dt^2)_{max}$ は試料量によって変化することがわかった。試料量が増加すると、最大分解加速度が急激に増大しDSC分解熱が減少する。KHNDの試料量を0.56 mgより少量にした実験では $(d^2Q/dt^2)_{max}$ は39 mW/min以下となり、分解熱 (Q_{DSC}) は1.10 kcal/g程度の妥当と思われる値が得られた。PYXのSC-DSCはKHNDと同様の傾向を示した(Fig. 1)。PYXの試料量を変化させて行ったSC-DSC試験の結果をTable 1及びFig. 2に示した。Fig. 2からPYXの分解熱は1.08 kcal/g程度であると推定される。PYXは0.4 mg程度までは1.0 kcal/g以上の Q_{DSC} を与えるが、それ以上の

Table 2 SC-DSC Results of some Heat-resistant Explosives^{a)}
(Heating rate is 10°C/min)

no.	compound	sample mass (mg)	Q_{DSC} (cal/g)	T_{DSC} (°C)	$(d^2Q/dt^2)_{max}$ (mW/min)
1	HNS	1.02	869	336	19
2	KHND ^{b)}	0.35	1120	334	18
3	KHND ^{b)}	1.44	750	335	460
4	DATB ^{c)}	1.04	1090	331	21
5	TATB ^{d)}	0.59	968	377	162
6	TATB ^{d)}	1.09	580	377	420

^{a)} With Seiko cell. ^{b)} Potassium 2, 2', 4, 4', 6, 6'-hexanitrodiphenyl-amine. Ref. 2. ^{c)} 1, 3-Diamino-2, 4, 6-trinitrobenzen. ^{d)} 1, 3, 5-triamino-2, 4, 6-trinitrobenzen.

試料量では Q_{DSC} は減少し試料量0.62mg以上では0.85 kcal/g程度とほぼ一定となる。試料量が少いときはSC-DSC曲線は立ち上りの勾配(d^2Q/dt^2)_{max}が小さく、ピークの後にやや幅の広い発熱が続く。試料量の多いときのSC-DSC曲線は立ち上り勾配が大きく、しかもピークのあとには発熱曲線は存在しない。以下

に述べる微量加熱試験では1mgのPYXはそれ程激しくはないがほぼ瞬間的に発火している。試料量が多い場合はPYXは密封セルの中で瞬間的に分解し、一部は酸化してしまうために見かけの Q_{DSC} が小さくなるものと思われる。しかし、この点についてはひきつづき詳細な検討が必要である。

Table 3 Results of Micro Heating Test

run	substance	mass (mg)	temp.of plate (°C)	sound level (db)	fire or smoke
1	KHND	1.03	350	73	fire
2	TATB	1.04	380	< 50	smoke
3	PYX	1.08	400	< 50	fire
4	BPAP	1.02	325	< 50	fire
5	PkCl	1.09	400	< 50	evaporated

Table 4 Results of Drop Hammer Test of BPAP and PYX

sample run	BPAP ^{a)} logH	PYX ^{b)} logH	PYX ^{b)} logH
1	1.2	0.8	1.5
2	1.1	0.7	1.4
3	1.2	0.8	1.5
4	1.1	0.7	1.6
5	1.2	0.8	1.5
6	1.1	0.9	1.4
7	1.0	0.8	1.5
8	1.1	0.7	1.4
9	1.2	0.6	1.5
10	1.3	0.7	1.4
11	1.2	0.6	1.5
12	1.1	0.7	1.6
13	1.2	0.8	1.5
14	1.3	0.7	1.4
15	1.2	0.8	1.3
16	1.3	0.7	1.4
17	1.2	0.8	1.5
18	1.3	0.7	1.6
19	1.2	0.6	1.5
20	1.1	0.7	1.4
logH ₅₀	1.18	0.73	1.47
H ₅₀ (cm)	15.3	5.4	29.7
logE ₅₀	1.23	0.42	1.16
δ(logH)	0.077	0.063	0.069

^{a)} Sample weight 10mg, drop hammer weight 11.39kg, judgement by smell of decomposition fume. ^{b)} Sample weight 10mg, drop hammer weight 5 kg, judgement by partial decomposition. ^{c)} Sample weight 10 mg, drop hammer weight 5 kg, judgement by smell of decomposition fume.

Table 5 Results of Underwater Small Gap Test BPAP and PYX

sample	detonator	mass (g)	gap length (mm)	Pmax (kg/cd)	Es (kJ)	Tb (ms)	Eb (kJ)
BPAP	0	0.3	0	7.7	0.06	15.5	0.33
BPAP	6	0.3	0	21.6	0.39	24.45	1.3
PYX	0	0.1	0	10.0	0.09	17.2	0.45
PYX	0	0.1	1	10.7	0.09	17.4	0.47
PYX	0	0.1	2	9.9	0.08	17.15	0.45
PYX	0	0.1	3	7.9	0.07	15.95	0.36
PYX	0	0.1	4	8.2	0.07	16.0	0.36
PYX	0	0.1	8	7.2	0.06	15.8	0.35

Table 6 Ignition Test Results of BPAP/PYX and PkCl

sample	Fe-Ce(times)	small gas (seconds)
BPAP	× (20), × (20)	3, 3, 3, 4, 5
PYX	× (20), × (20)	4, 3, 3, 5
PkCl	× (20), × (20)	> 10, > 10, > 10

3.2 微量加熱試験

微量加熱試験の結果を Table 3 に示す。

PYX 及び BPAP が加熱によって比較的急速に分解することを示している。したがって、SC-DSC 試験において試料量を増すと Q_{DSC} が小さくなる現象は、この急速な熱分解と関係があるものと思われる。

3.3 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⁸⁾。BPAP 及び PYX の落つい試験結果を Table 4 に示した。

3.3.1 BPAP の落つい打撃感度

10mg の試料量を用いた BPAP の落つい試験の結果は分解ガスの臭気で判定した。この試験によれば、BPAP の $\log E_{50}$ は 1.23、PYX は 1.16 であり、BPAP の感度は PYX よりわずかに鈍感であった。

3.3.2 PYX の落つい打撃感度

PYX を間接式落つい感度試験にかけると目視検査によって 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、他の一つは臭気のある煙の出る分解である。前者を爆と判定すると PYX の感度は見かけ上、より高くなる。この判定は妥当ではない。スガが発生し、煙も出る後者の部分的分解をもって爆とした。PYX の落つい感度は Coburn ら⁹⁾によって Bruceton 爆薬研究所タイプ 12B 落つい試験機で $H_{50} = 84\text{cm}$ (落つい質量 = 2.5kg) と記録されている。これは 5kg の落ついに換算すると $H_{50} = 42\text{cm}$ となる。筆者らの実験の方が見かけ上敏感な結果を与えているが、試験機の試料部分の構造が違うの

で詳しい議論はできない。

3.4 水中小型ギャップ試験

水中小型ギャップ試験の結果を Table 5 に示した。

BPAP は 0 号雷管接触では不爆で、6 号雷管接触では爆発した。したがって、BPAP は衝撃に対しては結晶 TNT¹⁰⁾ より鈍感で結晶 m-ジニトロベンゼン¹¹⁾ よりは鋭感である。

PYX はギャップ長 2mm で爆発、3mm で不爆である。これに対して、結晶 TNT はギャップ長 4mm で爆発、5mm で不爆であった¹⁰⁾。したがって、PYX は TNT よりわずかに鈍感な感度をもつものと考えてよいであろう。小型ギャップ試験は落つい試験より爆・不爆の判定が容易でより明確な衝撃感度の序列を与える。すなわち、BPAP と PYX の感度差は落つい試験でははっきりしなかったが、水中小型ギャップ試験によって明確な感度の差が得られた。

3.3 着火性試験

BPAP 及び PYX の微量着火性試験^{7b)}の結果は Table 6 のようであった。

BPAP 及び PYX は小ガス炎着火性試験で 5 秒以内で着火し自己燃焼性である。着火後は KHND や HMX に比べて緩やかに燃える。PkCl は小ガス炎を 10 秒あてても着火しなかった。BPAP 及び PYX 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。BPAP 及び PYX の着火性は同程度である。TNT、ピクリン酸等は小ガス炎試験では着火しない。又、PETN、RDX、HMX 等は着火する。BPAP 及び PYX の着火性はむしろ後者に近い。

4. 結 論

耐熱性爆発物質及びその前駆体のモデル物質としてPYX及びBPAPを選び、エネルギー物質のスクリーニング試験としてのSC-DSC、微量加熱試験、落つゝ試験、小型ギャップ試験及び微量着火性試験を行った。この結果、PYXは375℃で分解し、今まで知られた爆発物の中では耐熱性が高い。PYXの衝撃感度はTNTのそれよりわずかに鈍感である。強い裸火によって着火して自己持続燃焼する。その後の燃焼はKHNDやHMXに比べて激しくない。PYXはBPAPと共に着火性がTNTより少し敏感である。他の試験法についてはやや鈍感な感度をもつ物質である。PYX及びBPAPは、RDXとTNTの中間の危険性をもつものとして取扱うことができよう。

文 献

- 1) 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」, 工業火薬, 49, 322 (1988)
- 2) 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, 「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」, 工業火薬, (1990) 投稿中
- 3) M. D. Coburn, U. S. P 3678061 (1972)
- 4) 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)
- 5) M. D. Coburn and J. L. Singleton, "Picrylamino Substituted Heterocycles V. Pyridines", J. Heterocyclic Chem. 9 (5) 1039-44 (1972)
- 6) 日本工業規格, 「火薬類性能試験方法」, JIS K 4810-1979
- 7) 吉田忠雄, 田村昌三編著, 「反応性化学物質と火工品の安全」, 大成出版社(1988)
- 8) 吉田忠雄編著, 「化学薬品の安全」, P. 215, 大成出版社 (1982)
- 9) 斎沢俊雄, 金子良昭, 池田義之, 周 興喜, 波多野日出男, 細谷文夫, 吉沢二千六, 田村昌三, 吉田忠雄, 「高感度物質の安全評価の研究(III)高反応性物質のスクリーニング試験としての微量加熱試験」工業火薬, (1990) 投稿中
- 10) 和田有司, 松永猛裕, 劉 榮海, 金子良昭, 細谷文夫, 田村昌三, 吉田忠雄, 「水中爆発を用いた爆発性の評価(IV)水中小型ギャップ試験」, 工業火薬, 51, 83 (1990)
- 11) E. G. Kayser, "Analysis Methods for Explosive Materials- I. Polynitro Compounds", J. Energetic Materials, 1, 251 (1983)

Syntheses of Heat-resistant Nitro-compounds and Their Extinction of Explosion (III)

The Screening Test of Hazard Evaluation for PYX

By Fumio HOSOYA*, Xing Xi ZHOU**, Fujiroku YOSHIZAWA***
Hideo HATANO*, Masamitsu TAMURA***, and Tadao YOSHIDA***

PYX (2, 6-Bis(picrylamino) - 3, 5-dinitropyridine) was synthesized through BPAP (2, 6-bis- (picrylamino) pyridine) and their explosive properties were evaluated by the screening tests for energetic materials. These tests include (a) SC-DSC (sealed cell DSC), (b) micro heating test, (c) drop hammer test, (d) underwater small gap test, and (e) micro ignition test.

Results obtained from the various tests for PYX. SC-DSC (heating rate 10°C/min) showed that decomposition temperature (extrapolated onset temperature, T_{DSC}) of PYX was 375°C. Heat of decomposition (Q_{DSC}), in the case of sample mass ≤ 0.43 mg, was 1.08 kcal/ g, and sample mass ≥ 0.62 mg, decomposed violently, Q_{DSC} was 0.85 kcal/ g. Underwater small gap test indicates that PYX is slightly less shock-sensitive than TNT. PYX is ignited with a small flame and burns brilliantly. PYX and BPAP have both similar ignitability.

(*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.)