

クロム酸鉛-アルミニウム-1,8-ジニトロナフタリンの反応

永石 俊幸, 松本 勝, 吉永 俊一

コンクリート破砕薬としてクロム酸鉛, アルミニウムおよび1,8-ジニトロナフタリンの3成分混合系を選び混合系の化学反応と破砕効果との関連性について研究をおこなった。特に1,5-ジニトロナフタリンと1,8-ジニトロナフタリンの反応性の違いが破砕効果におよぼす影響に注目し, 次のような結論をえた。

各成分の役割や破砕効果については前回と全く同様であった。1,5-ジニトロナフタリンと1,8-ジニトロナフタリンの熱的な挙動については開放系における実験 (DTA や CO_2 の測定など) からは, みかけ上1,8-ジニトロナフタリンの方が反応性はよいようであるが, 密閉系における実験 (発熱量や圧力の測定) からは明確な差はでてこなかった。このことから, 反応性の違いは主として, 1,5-と1,8-ジニトロナフタリンの揮発性にもとづくもので, 両者の構造の違い (異性体として) が破砕効果におよぼす影響は本実験では認められなかった。

1. 序論

コンクリート破砕薬としてクロム酸鉛 (以下 PbCrO_4 と略記する), アルミニウム (以下 Al と略記) およびジニトロトルエン (以下 DNT と略記) や 1,5-ジニトロナフタリン (以下 1,5-DNN と略記) の2種類の3成分を選び, 系内の化学反応と破砕効果の関連性を各成分の作用を明らかにすることにより検討してきた¹⁾。本報告は前回に引き続いて PbCrO_4 , Al と新しく1,8-ジニトロナフタリン (以下 1,8-DNN と略記) の3成分を選び系内の化学反応と破砕効果の関連性について検討したもので, 特に 1,5-DNN と 1,8-DNN の反応性の差異に注目した。

2. 実験

実験は前報¹⁾と同一の試料 (PbCrO_4 と Al について) 及び方法を用いた。1,8-DNN については原試料の DNN をアセトンに一度溶解し, 不溶の 1,5-DNN と分離する。更にアセトンを蒸発させて再結晶させる。次にベンゼンにて精製をおこない, 所定の融点²⁾ (~170℃ 前後) に達するまでこの操作をくり返したものを試料とした。なお圧力の測定は今回は都合により, ピエゾ素子による方法の代りに微小静電容量変化測定装置を用いておこなった。なお本文, 図中にある混合比はすべて重量比である。

3. 結果

3.1 1,8-DNN の DTA 及び TG

Fig. 1 (a) に 1,8-DNN の空气中, アルゴン中における DTA, TG の結果を示す。(b) 図は 1,5-DNN の場合である。DTA で 130℃ にある第1の吸熱ピークは顕微鏡下での観察では外形に何等の変化もみられないことから結晶転移のピークと考えられ, 170℃ 近くの第2のピークは融解によるものである。370℃ 近くの発熱ピークはアルゴン中ではわずかに高温側に移動しているが, ピークの高さや大きさにはほとんど差がないことから 1,8-DNN 自身の発熱分解反応と考えられる。また TG では発熱反応が開始する 300℃ ごろから減量を開始しており, 発熱反応のピーク近くでは約 80% 近く減量した。1,5-DNN と比較してみると 1,5-DNN では 380℃ 近くに蒸発による吸熱ピークがあらわれて, 発熱ピークはみられない。また TG では 1,5-DNN は融点をすぎたころから減量を開始しており蒸発のおきる 370℃ 近くで急激に減少し, 約 90% の減量が認められた。以上より 1,8-DNN は 1,5-DNN より揮発性が小さいために, 蒸発が少ないので, 発熱分解反応があらわれていることが明らかとなった。

3.2 1,8-DNN- PbCrO_4 及び 1,8-DNN- PbCrO_4 -Al の DTA

Fig. 2 にその結果を示す。(a), (b) は 1,8-DNN- PbCrO_4 の2成分系で, (c) は 1,5-DNN- PbCrO_4 の2成分系である。(a), (b) では吸熱ピーク温度は 1,8-DNN

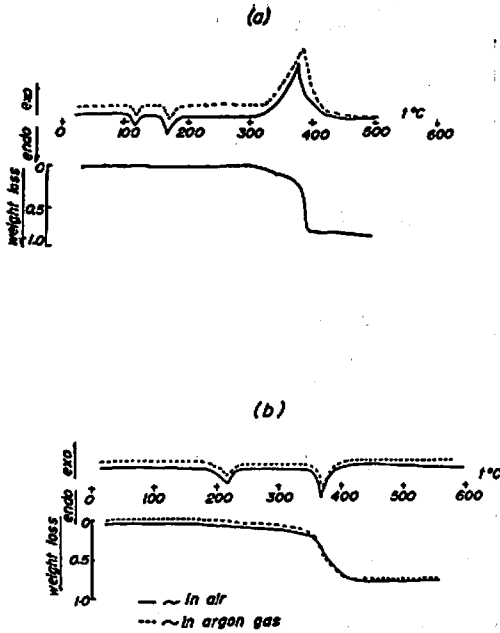


Fig. 1 DTA and TG curves of 1,8-DNN (a) and 1,5-DNN (b) only

単独の場合と同じであるが、発熱ピーク温度は低温側にずれ、また発熱ピークの面積からみた発熱量は大きくなっており、 $PbCrO_4$ の 1,8-DNN の酸化分解反応に対する促進効果が認められる。 $PbCrO_4$ の 1,8-DNN に対する分解促進効果については前回に述べた³⁾ が、1,8-DNN の場合も同様に、 $PbCrO_4$ が n 型半導体で、温度が上昇するとともに、 $PbCrO_4$ 中の電子や酸素原子が動き易くなっており、このうちのわずかが $PbCrO_4$ の格子内拡散により固体中に電子や O_2 が生成し、これが DNN の発熱分解に大きく寄与していると考えられる。(d), (e), (f) は 3 成分系の場合で、400°C までは $PbCrO_4$ -1,8-DNN の 2 成分系と同じで、500°C 近くからの発熱反応は Al の酸化反応と Ar 中の DTA でも発熱反応が認められるので Al- $PbCrO_4$ の固相反応である。1,8-DNN の 3 成分系と同様、3 成分が同時に反応に関与していないといえる。

3.3 $PbCrO_4$ の化学分析

DTA の結果からわかるように 1,8-DNN は 1,5-DNN に比べて蒸発量が少ないため、それだけ反応に関与する量が多いので、2 成分系 ($PbCrO_4$: 1,8-DNN=1:1, 3:1)、3 成分系 ($PbCrO_4$: 1,8-DNN: Al=5:4:1, 5:2:3) とともに温度処理中の 350°C ぐらいで吹きだして化学分析用の試料をうることができなかった。350°C 近くでの $PbCrO_4$ の化学分析では $PbCrO_4$ は 20% 前後分解しているようである。

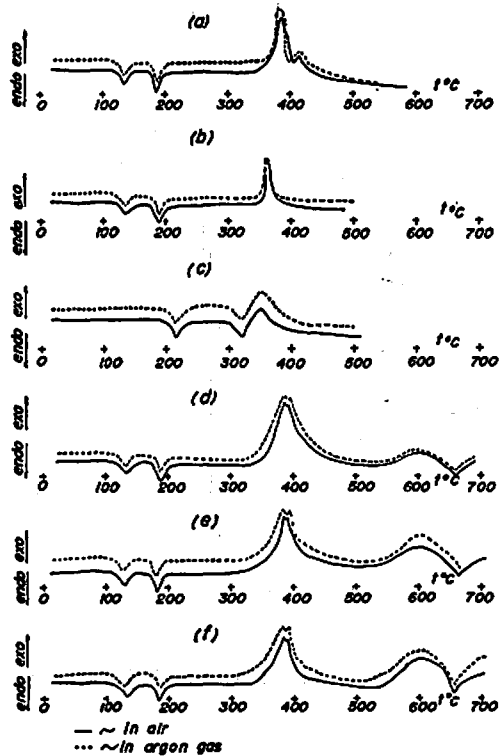


Fig. 2 DTA curves of various mixtures

- (a) $PbCrO_4$: 1,8-DNN=1:1
- (b) $PbCrO_4$: 1,8-DNN=3:1
- (c) $PbCrO_4$: 1,5-DNN=3:1
- (d) $PbCrO_4$: 1,8-DNN: Al=5:4:1
- (e) $PbCrO_4$: 1,8-DNN: Al=5:3:2
- (f) $PbCrO_4$: 1,8-DNN: Al=5:2:3
(heating rate=10°C/min)

3.4 ガス発生

3.4.1 総ガス量の測定

Fig. 3 に 1,8-DNN, 1,8-DNN- $PbCrO_4$, 1,8-DNN- $PbCrO_4$ -Al 系の空气中、アルゴン中での総ガス量の測定結果を示す。いずれの場合も 350~400°C で急激なガス発生がみられる。Ar 中と空气中ではいくぶん総ガス量に差がみられるが、後述するように CO_2 の発生量にはほとんど差が認められないことより、この程度の差はそれほど重要ではなく、雰囲気の影響はほとんどないと考えて良い。また前回³⁾ の 1,5-DNN の場合に比べると発生量に違いがあるが、試料容器の違いによるものである。しかしたち上りは 1,8-DNN の場合が急激である。

3.4.2 CO_2 ガスの定量

Fig. 4 に空气中および Ar 中の CO_2 ガス発生量の

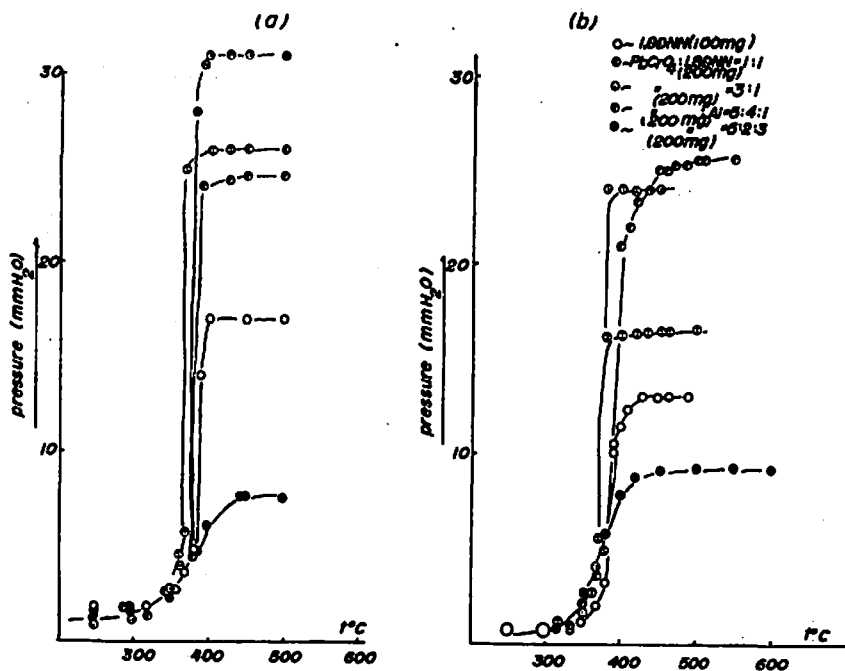


Fig. 3 Gas evolution curves of 1,8-DNN only and various mixtures (a) in Air, (b) in Ar gas

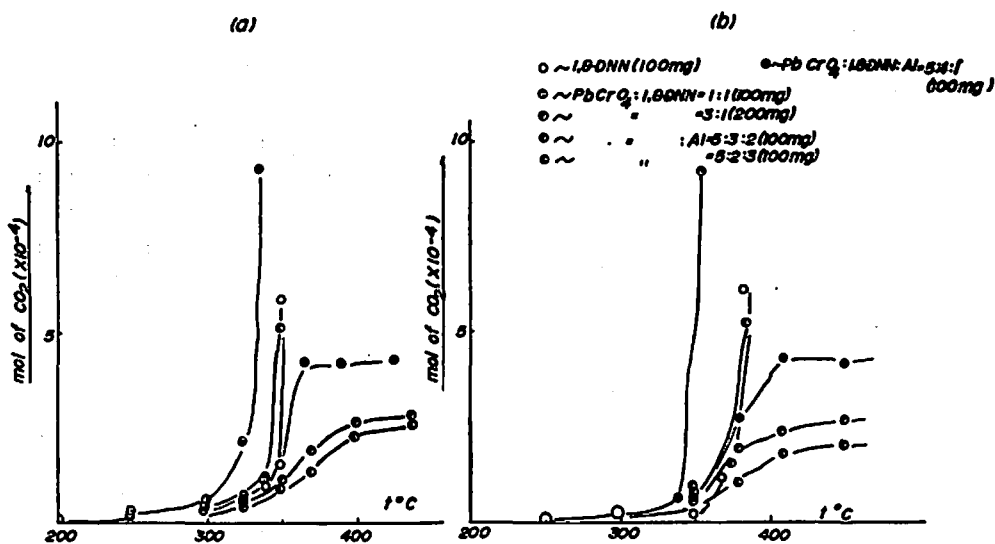


Fig. 4 Gas analysis for CO_2 in various mixtures (a) in Air, (b) in argon gas

測定結果を示す。わずかではあるが 300°C 近くから CO_2 は発生し始め、350°C 前後で多量に発生している。2成分系は3成分系にくらべてかなり多くの CO_2 が発生しているが、DNN の量が異なることによるものである。また2成分系、3成分系とも1,8-DNN 単独にくらべてわずかに低温側から CO_2 ガスが発生し

ている。1,5-DNN 単独については CO_2 の発生は認められなかったが、1,8-DNN では発生している。これは両者の揮発性の差にもとづくもので1,5-DNN では蒸発が主として起こり、1,8-DNN では蒸発が少なく、分解反応をひきおこしているからである。

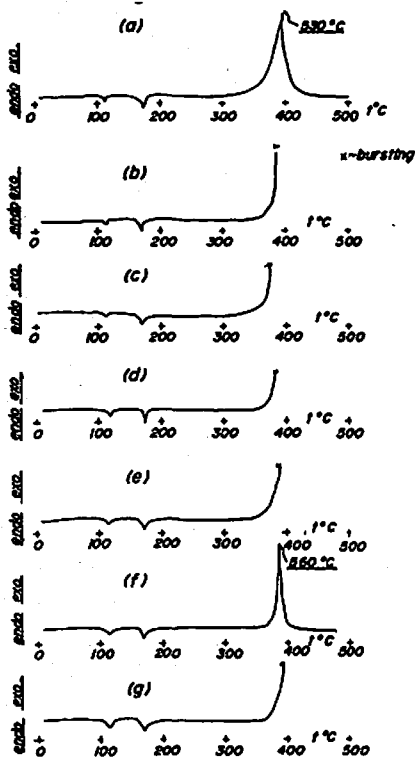


Fig. 5 DTA curves of various mixtures in a closed vessel

- (a) 1,8-DNN (20 mg)
- (b) PbCrO_4 : 1,8-DNN = 1 : 1
- (c) PbCrO_4 : 1,8-DNN = 3 : 1
- (d) PbCrO_4 : 1,8-DNN : Al = 5 : 4 : 1
- (e) PbCrO_4 : 1,8-DNN : Al = 5 : 3 : 2
- (f) PbCrO_4 : 1,8-DNN : Al = 5 : 3 : 2
- (g) PbCrO_4 : 1,8-DNN : Al = 5 : 3 : 2
(heating rate = 10°C/min)

3.5 密閉系の DTA

その結果を Fig. 5 に示す。1,8-DNN 単独では 30 mg では反応の開始する 400°C 前後でガラスが破裂するので、単体の場合は試料として 20 mg をとり、温度上昇を測定した。図からわかるように、発熱分解をするときには、130°C 以上の温度上昇が認められ、系内の温度は 530°C となった。2成分、3成分系ではいずれも 350~400°C の範囲でガラス容器が破裂した。(b)~(g) ((f)図は除いて) はすべて 1,8-DNN の量を 20 mg と一定にしているの、破裂時の系内の温度は、2成分、3成分系とも単独の場合よりかなりの温度上昇があるものと推測され、この時点で Al の酸化反応や Al-PbCrO₄ の固相反応がおきていると考えられ

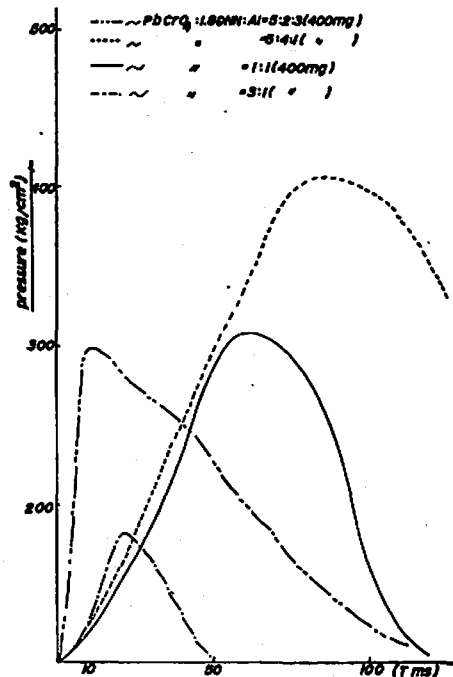


Fig. 6 Pressure measurement of various mixtures (total weight = 0.4 g)

る。(f)図は 1,8-DNN を 15 mg としたときの 3成分系の結果であるが、この場合も Al-PbCrO₄ のおこる温度以上に温度上昇が認められる。従って密閉系内の反応はまず PbCrO₄-1,8-DNN の分解燃焼がおこり、これによる温度上昇で更に Al-PbCrO₄ の反応がおこるものと考えられ、前回の結果¹⁾と同様である。

3.6 発熱量の測定

全量を 3 g として前回²⁾と同様に発熱量を測定した。カップ内は 1,5-DNN の場合である。PbCrO₄ : 1,8-DNN = 1 : 1 は 1,5-DNN の場合と同様不完全燃焼であった。PbCrO₄ : 1,8-DNN = 3 : 1 では 201 cal/g (263.5 cal/g) PbCrO₄ : 1,8-DNN : Al = 5 : 4 : 1 では 559 cal/g, PbCrO₄ : 1,8-DNN : Al = 5 : 2 : 3 では 730 cal/g (720 cal/g) である。Al は発熱量を高める役割をしており、また 1,5-DNN の場合とくらべて、発熱量については、その差は認められないようである。

3.7 圧力測定

Fig. 6 に結果を示す。DNN の量を多くすると圧力は増加する傾向が認められる。PbCrO₄ : 1,8-DNN : Al = 5 : 4 : 1 は例外として、全般に 1,5-DNN の場合よりはたち上りは鋭いようであるが、最高圧力については明確な差はなく発熱量の場合と似たような結果となった。

4. 考察

4.1 1,8-DNN と 1,5-DNN の熱挙動の比較

Fig. 1 の DTA, TG の結果から 1,5-DNN の場合発熱分解反応はみられず, 1,8-DNN では 300°C 近くに発熱分解反応がみられることや, CO₂ ガスの発生が 1,8-DNN ではみられるが, 1,5-DNN ではみられないことから, みかけ上 1,8-DNN が反応性があるようである。しかし, 減量曲線から判断すると, 1,8-DNN は 1,5-DNN にくらべて揮発性が大きいために, 蒸発が支配的となり, 1,5-DNN 自体の分解反応は起こらないと考えられ, 結局 1,8-DNN と 1,5-DNN のみかけ上の反応性の差異は両者の揮発性にもとづいているようである。

4.2 PbCrO₄-1,8-DNN および PbCrO₄-1,8-DNN-Al の反応

2成分系の反応についての考察は前回³⁾とほとんど同じで 1,8-DNN と 1,5-DNN の場合に DTA のピークや CO₂ の発生量に差があるのは 4.1 でのべたように両者の揮発性にもとづくものである。すなわち, 1,5-DNN が 1,8-DNN より蒸発しやすいので系の反応に関与する割合が 1,5-DNN の場合が少なくなるためである。3成分系も前回³⁾と同様, 開放系では PbCrO₄ と 1,8-DNN と Al の3成分が同時に反応に関与していないことが判明した。

4.3 破砕効果と化学反応の関連

1,5-DNN の場合と同様である。すなわち, 1,8-DNN の分解反応によって生じたガスが Al-PbCrO₄ の固相反応による温度上昇で再膨張するためと考えられる。実験は大半が開放系でおこなわれているが実際には密閉された状態で反応が開始する。この状態では開放系とちがって反応はみかけ上一段で終わっている。X線回折の結果では開放系でも密閉系でも生成物には差が認められない。このことより 4.2 でのべたように開放系では 2つの反応が別々の温度範囲でおこなうが密閉系ではこれらが同時におこなうと考えられる。

これは Fig. 6(a) の密閉系における 1,8-DNN 単独の分解時における温度測定から, 130~140°C の温度上昇が認められ, PbCrO₄-Al の反応が開始する 530°C 程度になることから十分に考えられることである。次に 1,8-DNN と 1,5-DNN の場合の比較であるが, 開放系におけるデータ (DTA や CO₂ の測定値) からは 1,8-DNN の場合が破砕効果として大きいと予想されるが, 密閉系でのデータ (圧力や発熱量) からは明確な差は認められない。このことは 4.1 でのべたことと一致している。すなわち相異は主として揮発性によるもので密閉系では蒸発が押えられるので大体同じような結果がでたものと考えられる。従って異性体としての違いが破砕効果に及ぼす影響は本実験精度内では認められない。

5. 結論

PbCrO₄-1,8-DNN-Al の3成分系の反応は PbCrO₄-1,5-DNN-Al の場合と同様に, まず PbCrO₄-1,8-DNN の反応が, 続いて Al の酸化反応や PbCrO₄-Al の反応が, 3成分が同時に反応に関与していない。また破砕効果についても 1,5-DNN の場合と同様である。

1,5-DNN と 1,8-DNN の場合について開放系での実験結果には差が認められ, 密閉系についてはその差は明確に認められない。このことから, 開放系での相異は主として両者の揮発性にもとづいており, 破砕効果におよぼす異性体の影響は認められない。

最後に, 御指導いただいた九州工大の長田教授, 原助教授, 測定装置関係で御助力頂きました日本火薬折尾工場の火工品研究所の方々へ厚く感謝いたします。また本研究には火薬工業技術奨励会の研究助成金を使用させて頂きました。ここに感謝の意を表します。

文 献

- 1) 永石俊幸, 松本勝, 吉永俊一; 工業火薬協会誌, 35 (1), 12 (1974)
- 2) *ibid.*; 36 (1), 20 (1975)

Reaction among lead chromate, aluminium and 1,8-dinitronaphthalene

T. Nagaishi, M. Matsumoto and S. Yoshinaga

Lead chromate, aluminium and 1,8-dinitronaphthalene (1,8-DNN) were chosen as components of a concrete cracker reagent. The relation between chemical reactions of the mixture of the ingredients and cracking effect was studied. The difference of thermal reactivities between 1,5-DNN and 1,8-DNN was also discussed for cracking effect, and the following results were obtained.

1) The role of the ingredients, and the relation between chemical reactions and cracking effect were same as the previous report (Ref. 2).

2) It was revealed from the measurement of DTA and quantitative gas analysis for CO_2 in both air and argon that 1,8-DNN seemed to be less thermally stable than 1,5-DNN. On the other hand, heats of combustion and explosion pressures which were measured in closed vessel differed little between $\text{PbCrO}_4\text{-Al-1,8-DNN}$ and that of 1,5-DNN.

It was concluded from these facts that apparent difference of thermal reactivities between 1,5- and 1,8-DNN was interpreted as the difference of volatilities of them and that effect of structural isomerism of 1,5- and 1,8-DNN on cracking effect seemed to be very small.

(Department of Industrial Chemistry of Kyushu Sangyo University Matsugadai, Higashi-ku, Fukuoka, Japan)

ニュース

ポケットサイズの発破器

ポケットサイズの発破器で、19発またはそれ以下の電気雷管の点火用として Trojan-US-Power 社が開発している。この新しい 10-C 発破器は毎日発破器を使用しない作業員に都合がよく、使用者の要望を満足していることに気がつく。

10-C 発破器は 30 フィートの電気雷管（抵抗 2 オーム）10 発まで直列結線し、3 オーム以下の発破母線を接続したものを発火させる能力がある。

重量 12 オンス、大きさ $6 \times 3 \times 1\frac{1}{2}$ インチ 30 ボルト電池使用

Manufactures Forum

Minig Congress Journal, Oct. 1975

(岩武)

爆薬の基礎、技術、応用国際会議

首題の国際会議が西ドイツカールスルーへの推奨、爆薬化学研究所で 6 月 23~25 日に開かれます。軍用、温需双方にわたり、製造技術、新応用、衝撃、油度等に対する感度、新測定法、爆轟現象、その他で申込みは 3 月 15 日まで、論文は 4 月 15 日まで、講演時間 20 分、討論 5~10 分となっています。この種の余り大きくない国際会議は年々ヨーロッパではよく開かれ、諸国の人々は近いために気安く出るようです。同研究所の宛名は

Institut für Chemie der Treib- und Explosivstoffe, 7507 Pfinztal-Berghausen bei Karlsruhe, West Germany

(水島)