

ニトロ化合物の熱反応性 (第10報*) 塩化ピクリル

およびピクラミドの熱分解

原 泰毅**, 河野房夫**, 長田英世**

2,4,6-トリニトロクロルベンゼン (塩化ピクリル) および 2,4,6-トリニトロアニリン (ピクラミド) の熱反応性を, DTA, TG などの熱分析や機器分析法を用いて検討した。

ピクラミドは 300°~400°C の間で NO₂ の発生をともなって分解し, 分解率は約 70% で残りの 30% は蒸発する。塩化ピクリルは沸点近くの温度まで安定であり, ゆるやかに加熱すると, ほとんど分解しないで気化する。

ピクラミドの分解速度式は $dx/dt=kx(1-x)$ で示され, 分解の活性化エネルギーは 23.8 kcal/mol であった。ピクラミドおよび塩化ピクリルを封管中で加熱した場合の NO₂ 発生速度式は, ピクラミドの分解速度と同じ式で示され, 活性化エネルギーはそれぞれ 25.8, 31.8kcal/mol であった。

予熱による分解促進効果は, いずれの試料についても, DNT や TNT の場合ほど大きくない。

1. 緒言

1-置換-2,4,6-トリニトロ化合物の熱反応性として, 揮発性試料の高圧 DTA 法を用いた分解温度の測定および常法による発火温度, 分解速度, NO₂ 発生速度等の測定, 熱に対するメモリー効果の有無等を検討し, 一連の研究結果を報告して来た。

今回は, 現在爆薬として使用されることはないが, 塩化ピクリルおよびピクラミドの熱反応性について検討し報告する。

2. 実験

試料はいずれも前々報¹⁾に報告した方法で得た。示差熱分析 (DTA)²⁾ および熱重量測定 (TG)³⁾ はアルミ製密閉型試料容器を用いて, 先に報告したものと同一装置を用いた。

吸光度法によるピクラミドの分解量の測定は次の方法で行なった。即ち, 試料 30mg を空冷管⁴⁾を付したガラス管中で加熱し, 冷却後ジオキサンに溶解して適当な濃度に希しゃくし, 波長 408nm の吸光度を測定して未反応ピクラミドを定量し, 分解量を算出した。

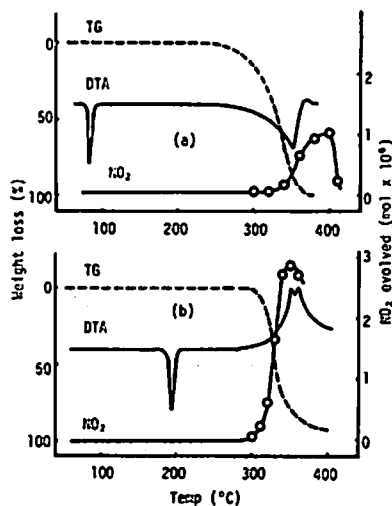
発火待ち試験および NO₂ 発生量の測定も先に報告

した方法⁵⁾と同じ方法で行なった。

3. 結果および考察

3.1 塩化ピクリル, ピクラミドの熱分解

Fig. 1 に密閉型試料容器を用いた, 常圧下における



(a) Picrylchloride, (b) Picramide
Sample: 5 mg (DTA, TG), 10 mg (analysis of NO₂)
dT/dt = 10°C/min

Fig. 1 Thermal analyses of Picrylchloride and Picramide

昭和52年6月27日受理

* 第9報: 工火, 37, 233 (1976)

**九州工業大学環境工学科, 〒804 北九州市戸畑区辻水町 1-1

DTA, TG および試料をガラス封管中で加熱したときに発生した NO_2 ガス量を分析した結果を示した。

塩化ピクリルは 85°C ²⁾ で融解し、 200°C 付近から重量減少をとまなゆるやかな吸熱ピークが見られる。加圧下で測定した塩化ピクリルの分解温度は約 $320^\circ\sim 400^\circ\text{C}$ ¹⁾ で、沸点は 353°C ²⁾ であるから、この吸熱ピークの温度域では試料の蒸発が始まり、これに緩やかな発熱分解が加わり、その結果試料の融解や蒸発²⁾ 等の場合に見られるすどい吸熱ピークとならず、ゆるやかな小さな吸熱ピークとなる。

ピクラミドは 190°C ¹⁾ で融解し、蒸気圧測定結果から外挿法で求めた沸点が 390°C ²⁾ と高いので、常圧下でも分解による発熱ピークが観測され、約 300°C から重量減少をとまな発熱分解に入る。

NO_2 ガスの発生は、ピクラミドでは DTA の発熱分解ピークと対応しているが、塩化ピクリルの場合は常圧下の DTA では蒸発が主であるのに対して、 NO_2 測定の場合は封管中で加熱しているから、気相において分解する部分も加わり、DTA 図と温度のずれを生じる。

NO_2 の発生量が極大を示した後、これより高い温度で減少するのは、試料を封管中で加熱しているため、低温で発生した NO_2 が反応残渣や生成ガスと再び反応するためだと考えられる。

3.2 加圧下および酸素雰囲気下における DTA

抑発性の大きな試料の分解温度は、高圧 DTA 装置を用いて測定し得る¹⁾。Fig. 2 にヘリウムおよび酸素中における DTA 曲線を示した。塩化ピクリルの場

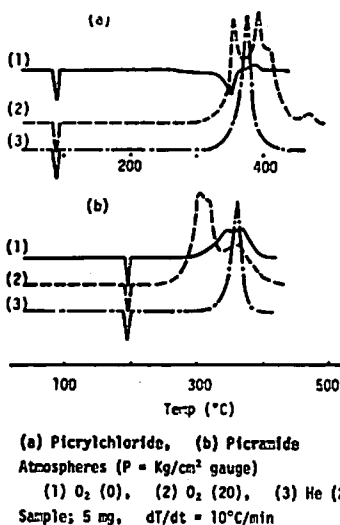


Fig. 2 DTA curves under various atmospheres

合、ヘリウム圧 5kg/cm^2 (gauge) で発熱分解ピークが $320^\circ\sim 400^\circ\text{C}$ 間に認められる。先に報告した蒸気圧の温度依存性から²⁾、沸点を 400°C まで上げるのに要する圧力は $2.64\text{atm}=1.75\text{kg/cm}^2$ (gauge) であるから、この程度の圧力で蒸発は充分抑制される。さらに圧を高くすると分解温度は変わらないが、発熱ピークがするどく大きくなる。

酸素中の分解は、酸化効果が加わり、ヘリウム中より促進される。

ピクラミドの場合も、圧を高くすると分解ピークがするどく大きくなり、蒸発抑制効果が認められるが、分解温度領域は変化しない。この傾向は前述の塩化ピクリルやその他の化合物²⁾ と同じである。

酸素の影響は塩化ピクリルより大きく、塩素とアミノ基の被酸化性の差があらわれている。

3.3 発火待ち試験の結果

Fig. 3 に発火待ち試験の結果を示した。発火下限温度は 470°C (塩化ピクリル)、 485°C (ピクラミド) で

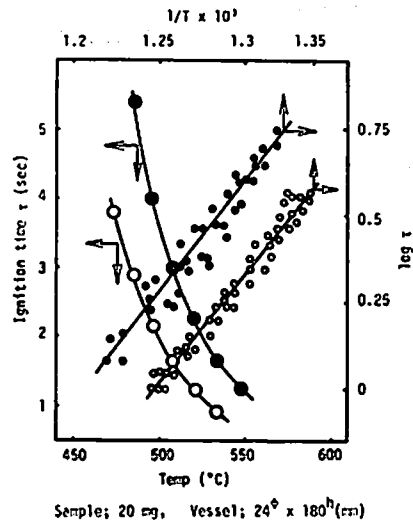


Fig. 3 Ignition tests of Picrylchloride and Picramide

あった。過去に検討したニトロ化合物¹⁾ の中では、発熱分解温度 (DTA 法) の低い化合物が発火温度も低い傾向が認められているが、これらの化合物にくらべて、ピクラミドの発火温度はいくぶん高い。

この理由は、発火は気相でおこり、発火するためには試料の蒸発あるいは分解により、実験装置内の可燃性ガス濃度がある濃度以上に達する必要があるのに対して、ピクラミドの沸点が他の化合物にくらべて高いために、発火に必要なガス濃度に達する温度が高くな

っているためだと考えられる。

発火に要する見掛けの活性化エネルギーは、それぞれ 28.9 (塩化ピクリル), 30.4kcal/mol(ピクラミド) となった。

3.4 常圧下における分解速度の測定

先に示した方法により、加熱したピクラミドの紫外線吸収スペクトルの一例を Fig. 4 に示した。この結果はピクリン酸⁹⁾ の場合と同様に、分解生成物の影響が

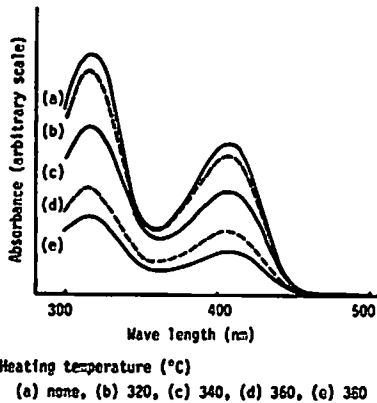


Fig. 4 UV spectra of heated Picramide

無視出来るので、波長 408nm における吸光度から試料濃度を測定し、分解量を算出した。

試料を DTA 法と同様に定速で加熱した場合の分解曲線と重量減少曲線を Fig. 5 に示した。DTA の発熱ピーク開始温度 (約 300°C) で分解が始まり、約 400

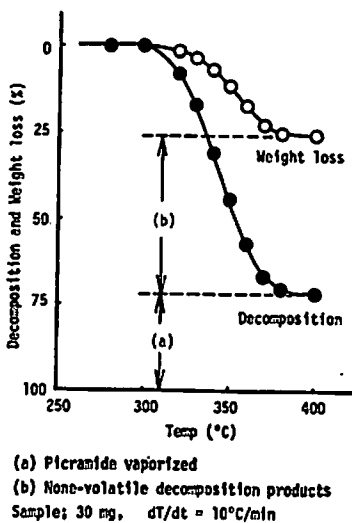
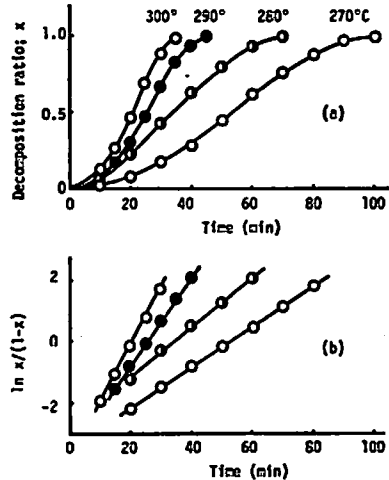


Fig. 5 Decomposition and weight loss of Picramide on heating

において、分解率 72% で反応が終了する。

したがって 28% は未反応のまま蒸発し、冷却部で回収された量に相当し、26% が分解ガスとして系外に拡散し、分解率と重量減少率との差 (約 46%) は不揮発性分解生成物の量に相当する。

定温で加熱する場合、この分解率は約 80% に達する。最大分解率を 1.0 とした場合の分解率曲線を Fig. 6-a に示した。



(a) Ratio of Picramide decomposed - time curves
(b) Plots of $\ln x/(1-x)$ against time

Fig. 6 Decomposition of Picramide at various temperatures

この結果速度式は

$$\frac{dx}{dt} = kx(1-x) \quad (1)$$

で示される。ここで x は分解率、 k は速度定数である。(1)式の積分形 $\ln x/(1-x)$ と時間 t との関係は、分解率が 0.1~0.9 の間で良い直線性を示している。(Fig. 6-b)

この直線から k を求め、Arrhenius プロット (Fig.9) して分解の活性化エネルギーを求め、23.8kcal/mol の値を得た。

塩化ピクリルは常圧下においては、蒸発量が大で、分解率が小さく、また紫外線吸収スペクトルにおける吸収波長領域が 300nm 以下と低波長側にあるため、分解生成物のスペクトルと重なるため、この方法では測定し得なかった。

3.5 封管中における二酸化窒素の発生速度

Fig. 7 (ピクラミド) および Fig. 8 (塩化ピクリル) に NO_2 発生速度曲線を示した。試料の窒素含有率に対する NO_2 発生率は、いずれの場合も約 1% と小さいので、分解の主反応速度を表わす数値とは云えない

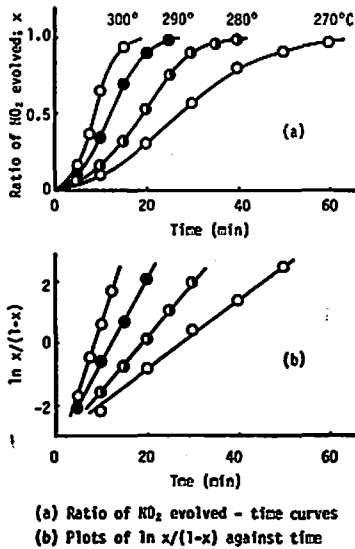


Fig. 7 Evolution of NO_2 from Picramide

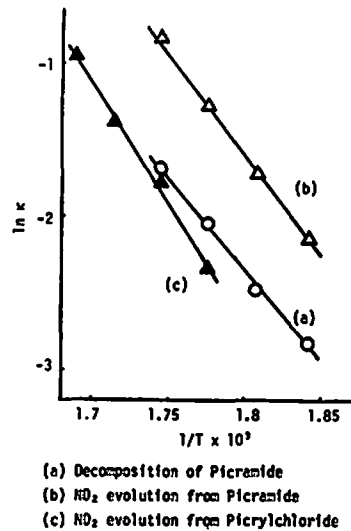


Fig. 9 Arrhenius plots of decomposition and NO_2 evolution

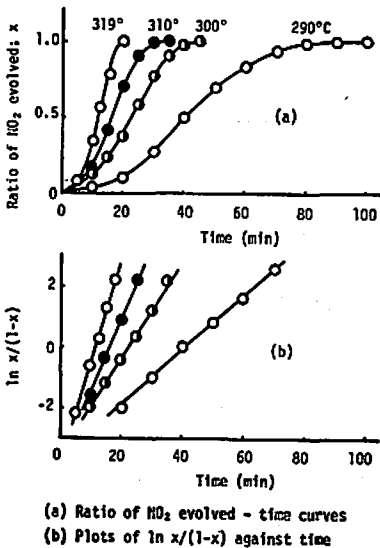


Fig. 8 Evolution of NO_2 from Picrylchloride

場合もあろう。

しかし、 NO_2 の定量は容易であるとともに、DTA の発熱ピークと NO_2 の発生曲線との対応は良く、また、TNT の場合のように分解速度と NO_2 発生速度が速度次数および活性化エネルギー⁹⁾ (30.5 : 32.1 kcal/mol) が一致する試料もあるので、分解速度に関する数値として参考になる。

この結果、速度式はいずれもピクラミドの分解速度式と同じ自触式(1)で示され、適応範囲も NO_2 発生率約 10~90% であった。

これらの Arrhenius プロットは Fig. 9 に併記した。

これより 23.8 および 25.8 (ピクラミド) と 31.8 kcal/mol (塩化ピクリル) の活性化エネルギーが算出される。

ピクラミドの分解と NO_2 発生の活性化エネルギーは近い値を示した。反応率で示した速度定数は、分解速度にくらべて NO_2 発生速度が大きく、速度定数の比は約 2 倍になっている。しかし、分解が試料の 70~80% に達するのに対して、 NO_2 発生率は約 1% と小さいので、単位時間に分解する試料のモル数と NO_2 発生モル数の比で示すと、 $2 \times 0.01/0.8 = 1/40$ となる。

塩化ピクリルはピクラミドにくらべて分解温度も高いが分解 (NO_2 発生より) の活性化エネルギーも大きい。

3.6 予熱効果

予熱効果 (メモリー効果¹⁰⁾) を DTA 法によって検討した。

塩化ピクリルを常圧で加熱処理した場合、340°C 以下の予熱ではほとんどその効果を示さない。DTA (加圧) における発熱開始温度より少し高い試料の沸点 (353°C) まで予熱した試料の DTA 発熱ピーク温度は未処理の試料 (385°C) より 6°C 低い (379°C) 程度であった。

常圧下で、炉温を沸点以上に保つと還流が起こり、この際徐々に分解したり、空気中の酸素の影響を受けて、分解温度はさらに下がる傾向を示した。

なお加圧下 (He : 50kg/cm² gauge) で 376°C まで予熱した試料の分解ピーク温度は約 20°C 低下した。

ピクラミドについても同様な検討を加えたが、顕著なメモリー効果は認められなかった。

4. 結 論

塩化ピクリルを常圧下で徐々に加熱すると、蒸発が主で試料の分解はほとんどない。加圧下における DTA 法によれば、分解温度は 320~400°C である。

ピクラミドの場合、300°C において NO₂ の発生をともなう分解が開始し、約 72% の試料が分解して終了し、28% が蒸発する。

分解温度はいずれも酸素の影響を受けるが、その効果はピクラミドの方が大きい。

ピクラミドの気相における発火温度は DTA 法による分解温度にくらべて少し高い。

ピクラミドの分解速度式は自触式(1)で示され、二酸化窒素の発生速度式も同じ式で表わされる。分解の活性化エネルギーは、ピクラミドでは 23.8 (分解)、25.8 kcal/mol (NO₂ 発生) で塩化ピクリルの場合は 31.8 kcal/mol (NO₂ 発生) であった。

試料の受ける予熱効果は、いずれの試料についても小さい。

この研究には火薬工業技術奨励会の研究助成金を一部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) 原泰毅, 江田博, 長田英世, 工火, 36, 255 (1975)
- 2) 原泰毅, 長田英世, 工火, 37, 233 (1976)
- 3) 原泰毅, 長田英世, 工火, 35, 26 (1974)
- 4) 原泰毅, 江田博, 長田英世, 工火, 36, 250 (1975)
- 5) 日本化学会誌, 化学便覧基礎編 I, 丸善 (1967) p175
- 6) 同上, p261
- 7) 例えば原泰毅, 亀井貞男, 長田英世, 工火, 34, 147 (1973) および文献 3) 等
- 8) 原泰毅, 江田博, 長田英世, 工火, 36, 66 (1975)
- 9) 未発表
- 10) M. M. Jones, H. J. Jackson, Explosivstoffe, 9, 177 (1959)

The thermal reactivities of Nitro compounds. X. The decomposition of picrylchloride and picramide.

by Y. Hara, F. Kawano and H. Osada

The thermal reactivities of 2,4,6-trinitrochlorobenzene (picrylchloride) and 2,4,6-trinitroaniline (picramide) were studied by thermal analyses.

Picramide decomposes on heating in range of about 300°~400°C with evolution of NO₂ and with evaporation of about 30% amount, and picrylchloride was stable to heating below its boiling temperature.

The rate equation was $dx/dt=kx(1-x)$ for the decomposition of picramide, and the activation energy of this reaction was 23.8 kcal/mole.

The rate equations of NO₂ evolution from picramide and picrylchloride were the same as that of picramide decomposition, and the activation energies were 25.8 and 31.8 kcal/mole respectively.

For both compounds of this study, the effects of preheating on the decomposition were not large as the case of TNT or DNT.

(Department of Environmental Science, Kyushu Institute of Technology,
Sensui, Tobata, Kitakyushu, Japan)