

起爆薬類の反応性 第11報

DDNP 中に混入する硫黄の影響

山 本 一 元*

1. 結 言

DDNP はピクリン酸からピラミン酸ソーグを経てピクラミン酸を得て、これを原料として合成されるがピクラミン酸の合成過程には、微量の硫黄を生成する。

DDNP を単独で起爆薬や点火薬として用いるときには、保安上問題となる点は少ないが、これに塩素酸カリを加えて起爆薬や点火薬を製造する場合には、塩素酸カリと硫黄の反応について考慮しておかなくてはならない。

本報文では、DDNP-塩素酸カリ混合物に硫黄を添加した場合の実用的な感度について検討した。塩素酸カリと硫黄の反応は、既に多くの研究者によって研究されているが、統一された見解はなく、微量水分の影響によって硫酸や塩素酸を生成して爆発的な分解を行なうとする説¹⁾や、50~60°C で二酸化塩素を生成して爆発するという説²⁾、硫黄の表面に於いて、亜硫酸ガスを生成し、これが反応生起の原因となるとする説³⁾ 今日では有力である。

塩素酸カリと硫黄は、硫黄の融点以上の温度で発熱分解を行ない、混合率によつてはこの過程で発火する。硫黄が微量の場合には、局所的な分解を生ずるだけで発火に到らない。衝撃感度、熱感度が最も鋭敏になる混合割合は、塩素酸カリと硫黄とが重量比で 1:1 の割合である。

熱分解反応では、120°C 以上の温度で塩素酸カリと硫黄とは発熱反応を行なう。DDNP-塩素酸カリ混合物に硫黄を添加する場合には、硫黄の含有量に比例して熱感度は鋭敏になるが、衝撃感度は殆んど変わらず、むしろ、硫黄含有量が 10% 以上になると、僅かに鈍感になる。

これは、DDNP と塩素酸カリの反応に比較して、硫黄と塩素酸カリの反応の速度がおそく、かつ、硫黄は一旦溶解して塩素酸カリと反応するため、硫黄の溶解のためのエネルギーが消費されて、瞬間的なエネ

ギーを与えたときには見掛上の感度は鈍感になる。

緩慢な加熱を行なう場合には、低温で反応を生起する硫黄と塩素酸カリの反応によつて生成する熱エネルギーによつて DDNP の分解が促進される。

メモリー効果は、硫黄の有無に拘らず認められるが、これは DDNP に支配されるものである。100°C では硫黄-塩素酸カリの反応はおこらないが、DDNP はこの温度に長時間放置するときには、徐々に分解して30分で鋭感になるが、2時間では逆に鈍感になる。しかし、75°C 以下の温度ではほとんど変化しない。

2. 実 験

2.1 試 料

(1) DDNP

第2報で用いたり⁴⁾と同一の DDNP を二硫化炭素によつて脱硫して、温水で充分洗滌したのち、乾燥して試料とした。硫黄の含有量はトレーサーで分析したが、正確な値は得られず、約 0.02% 程度と推定された。

(2) 塩素酸カリ

JIS 試薬1級品を水で1回再結晶して乾燥したのち、100メッシュ通過のものを試料とした。

(3) 硫 黄

JIS 試薬1級品を粉碎して使用した。

2.2 実験方法及び装置

(1) 塩素酸カリと硫黄混合物の感度

塩素酸カリと硫黄を紙上で、9:1~1:9(重量)に混合し、各試料を常法に従つて、5kgの落錘を用いて衝撃感度を試験した。昇降試験法⁵⁾によつて、臨界落高を求めた。また、上記試料を夫々200mgを石英カップに入れて、この中に直接、直径0.12mmφのアルメル・クロメル熱伝対(石英保護管つき)を挿入し、200°Cに保たれた電気炉の中に入れて、試料が発火した瞬間の温度をパイロメーターで試み、同一試料について5回の実験を行ない平均値を発火点とした。また、第5報でのべた方法によつて⁶⁾、発火遅れを測定した。試料は、約10mgをとり、所定温度に保たれた炉の中にスパチラで投入し、ストップウォッチで発火するまでの時間を読んだ。同一試料について5回の

昭和40年2月3日受理

* 旭化成火薬技術部 延岡市長浜町雷管工場気付

実験を行ない。平均値を発火遅れとした。

(2) 塩素酸カリ-硫黄混合物の加熱減量の測定

三英製作所製熱天秤を用いて、硫黄、塩素酸カリ、塩素酸カリ-硫黄混合物、50:50、90:10、95:5(重量)の加熱減量を測定した。

(3) 溶解塩の分解電圧の測定

Fig. 1の装置を用いて、硫黄、塩素酸カリ、塩素酸カリ-硫黄混合物の95:5、90:10の混合物を370°、390°、420°Cに夫々一定時間設置して完全に溶解して、溶解塩の分解電圧を測定した。電極には白金及び炭素を用いた。

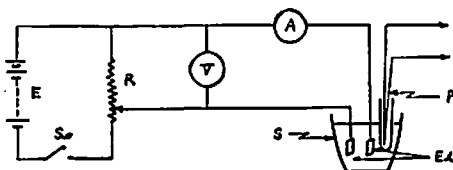


Fig. 1 Measuring layout of the decomposition potential of the melting salts

- E: Cell
- R: Variable resistance
- V: Volt meter
- A: Milliammeter
- Sw: Switch
- S: Sample
- Ea: Electrode
- P: Thermocouple

(4) 塩素酸カリ-硫黄混合物の示差熱分析

硫黄、塩素酸カリ、塩素酸カリ-硫黄混合物の示差熱分析を行なった。加熱速度は5°C/minで、熱中性剤には α -Al₂O₃を用いた。

(5) DDNP-塩素酸カリ-硫黄混合物の感度

DDNP-塩素酸カリの等量を紙上で少量ずつよく混合したのち、これに硫黄を夫々、0.25~10%外溶したのち、発火遅れを測定した。各々、10回の測定を行ない。平均値を発火遅れとした。上記試料10mgをとり、第7報でのべた直接打撃法によつて衝撃感度を求めた。昇降試験法によつて臨界落高を求めた。

(6) DDNP-塩素酸カリ-硫黄混合物の熱分解

DDNP-塩素酸カリの等量混合物に硫黄を夫々、1~20%外添して、加熱減量を測定し、更に示差熱分析を行なった。

(7) 予備加熱による感度の変化

DDNP-塩素酸カリの等量混合物に、硫黄を夫々1~10%外添した試料を用いて、145°、150°C温度で5秒間予備加熱を行ない、冷却したのち、再び前記温度で発火遅れを測定し、メモリー効果の有無を調べた。また、前記試料を120°Cの温度で10秒予備加熱し

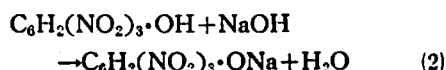
たのち、150°、160°Cの温度で発火遅れも測定した。

また、75°、100°Cの温度で夫々、0.5、2.0時間加熱した試料を冷却して、発火遅れ及び、衝撃感度を調べた。

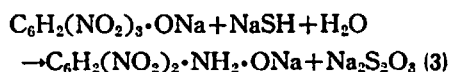
3. 実験結果並びに考察

3.1 DDNP中に混入する硫黄について

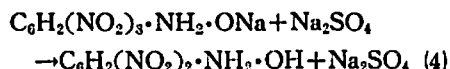
DDNPの原料であるピクラミン酸はピクリン酸を原料として、一般には次の反応によつて合成される。



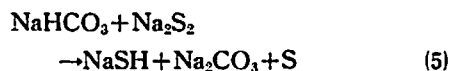
(1)、(2)の反応によつて生成する水硫化ソーダとピクラミン酸ソーダによつて次の反応によつて、ピクラミン酸ソーダができる。



次に硫酸を加えると



この反応行程からピクラミン酸中の硫黄について考察すると、原料硫化ソーダに含有される遊離硫黄と、多硫化ソーダが存在すると、(1)の反応に於いては次の反応を併進して硫黄を遊離する。



また、(3)式の反応によつて生ずる。チオ硫黄ソーダに酸(硫酸)を作用させると、次の反応によつて硫黄を遊離する。



以上のことから、DDNP中に混入する硫黄としては、大別すると次の原因があげられる。

- (1) 原料硫化ソーダ中に含まれる遊離硫黄
- (2) 多硫化ソーダと重炭酸ソーダの反応によつて生成する硫黄
- (3) チオ硫酸ソーダと酸との反応によつて生成する硫黄

これらは、ピクラミン酸を工業的に製造する場合には避けられないものであるうし、DDNP中には極めて微量の硫黄が混入する可能性がある。

3. 2 塩素酸カリ-硫黄の感度

塩素酸カリ-硫黄混合物の衝撃感度を試験した。混合率を臨界落高との関係を求めたものが Fig. 2 である。

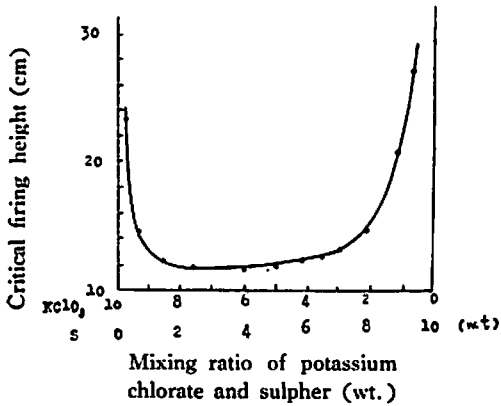


Fig. 2 Percussion sensitivities of potassium chlorate and sulfur mixtures
Temperature: 25°C
Weight of drop hammer: 5kg

塩素酸カリと硫黄の混合率が、8:2~4:6 で感度は最も鋭感になる。しかし、起爆薬の感度に比較すると著しく鈍感である。

発火点を測定した結果を Fig. 3 に示す。発火点が最も低くなる混合範囲は、7:3~4:6 であつてこれは落槌試験の結果と類似している。しかし、この範囲をこえると、発火点は急に高くなる。

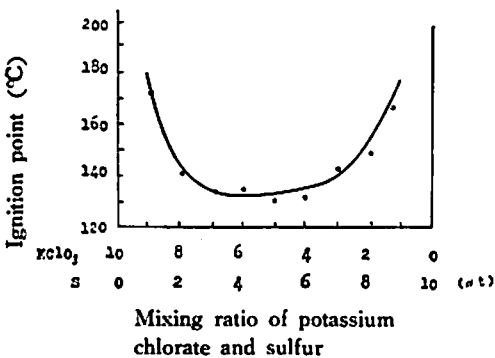


Fig. 3 Ignition points of potassium chlorate and sulfur mixtures
Sample weight per trial: 200 mg
Furnace temperature: 200°C

熱感度を更に詳しく検討するために、発火遅れを測定した。この結果を Fig. 4 に示す。結果から明らかなように、発火遅れと混合率の関係は、前記落槌感度と発火点の場合と同一である。試料が、10 mg 程度では 9:1, 1:9 の混合率のものは、単に溶解するだけで

発火しない。この結果をもとにして、発火遅れの対数と絶対温度の逆数の関係から、活性化エネルギーを求めると、混合率が 7:3 より塩素酸カリが多い範囲では 20 kcal であるのに対して、硫黄の多い範囲では 30 kcal となり、発火を誘動する機構が異なることが考えられる。

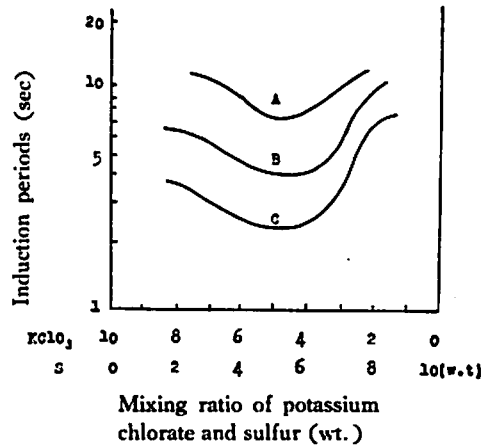


Fig. 4 Heat sensitivities of potassium chlorate and sulfur mixture
Sample weight per trial: 10 mg
Furnace temperature: A: 200°C
B: 210°C
C: 220°C

3. 3 塩素酸カリ-硫黄混合物の熱分解

塩素酸カリに微量の硫黄が混入される場合の加熱減量曲線を求めた。この結果を Fig. 5 に示す。このグラフには、硫黄、塩素酸カリ単独の加熱減量曲線も記載した。

硫黄は、180°C より減量を開始し、400°C 近くで殆んど気化してしまう。200°C 以上では大気中の酸素によつて酸化され亜硫酸ガスを生成する。

塩素酸カリと硫黄の混合物は 140°C 以上で減量を開始するが、この温度範囲では、減量は硫黄の量に比例して増加する。塩素酸カリと硫黄の混合率が 1:1 の場合には減量の過程で発火する。400°C 以上の減量は主として塩素酸カリによるものと思われるが、分解開始の温度は硫黄を添加したものの方が高温にずれて来る。

300~400°C の分解残渣を分析すると、硫酸根、過塩素酸が塩素酸のほかに検出される。

この熱分解曲線から、Andrew¹⁾ の考え方にしたがつて活性化エネルギーを計算する。試料を一定速度で加熱する場合、重量の減少率を W とし、温度 T 、見掛の活性化エネルギーを E とすると次の関係が成立する。

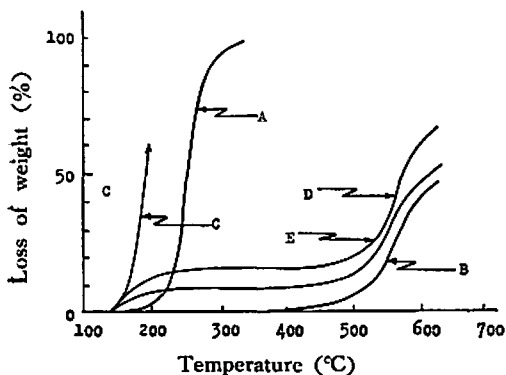


Fig. 5 Thermal decompositions of potassium chlorate sulfur, and potassium chlorate-sulfur mixtures.

- Sample weight: 500 mg
Heating rate: 5°C/min.
- A: Single sulfur
 - B: Single potassium chlorate
 - C: Potassium chlorate (50)-Sulfur (50)
 - D: " (90)- " (10)
 - E: " (95)- " (5)

$$\log\left(\frac{dW}{dT}\right) = \log \frac{aW_0}{100Z} \left\{ 1 + \frac{(T-T_0)E}{RT^2} \right\} - \frac{E}{2.303RT} \quad (8)$$

但し、 a ；温度上昇温度、 W_0 ；最初の試料の量
 T_0 ；初期温度、 Z ；衝突係数

$T-T_0/T^2$ が 1 に比較して小さい場合には、換言すれば T がある程度大きく $T-T_0$ を小さくとれば、右辺第 1 項は、

$$1 + (T-T_0)E/RT^2 \approx 1 \quad (9)$$

とおけるから、 $\log(dW/dT)$ と $1/T$ の間には直線関係が成立しこの傾斜から活性化エネルギーを求めることができる。このようにして、140~180°C の減量曲線より $\log dW/dT$ と $1/T$ の関係から活性化エネルギーを求めると、塩素酸カリ-硫黄の系では活性化エネルギーは、50~60 kcal となる。この一例を、Fig. 6 に示す。

400°C 以上の高温域では、Fig. 6 から明らかなように、 dW/dT と $1/T$ の傾斜は硫黄の混合率が 10% までは殆んど塩素酸カリと同様であり、活性化エネルギーは 27 kcal であることから、この温度範囲では塩素酸カリが酸素を放出する分解であると推論される。

塩素酸カリに硫黄が混入する場合には、400°C 近傍の分解の生起が高温にずれてくる。この原因を分解電圧を測定した。塩素酸カリが溶融して正、負イオンに解離してイオン電導を行えば、溶融塩の分解に要す

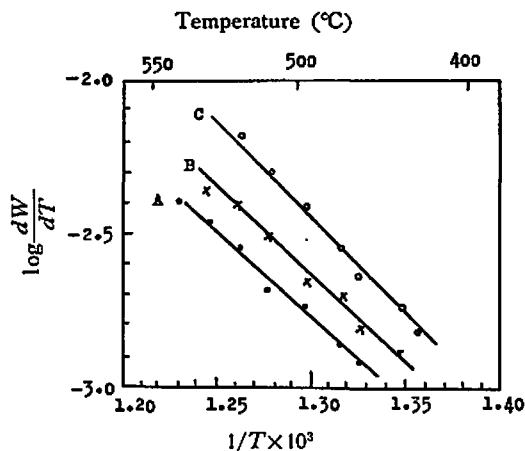


Fig. 6 Relationship of the temperature and the decomposition ratio of the potassium chlorate and potassium chlorate-sulfur mixture

- Temperature: 400~550°C
- A: Single potassium chlorate
 - B: Potassium chlorate (90)-sulfur (10)
 - C: " (95) " (5)

るエネルギーが推論できる。

陽、陰極に白金を使い、種々な条件下で分解電圧を測定した。この結果を Fig. 7 に示す。塩素酸カリを、370°C に 2 時間放置したときの分解電圧は 1.6 V であるのに対し、420°C では、2.0 V と 0.4 V 高くなる。

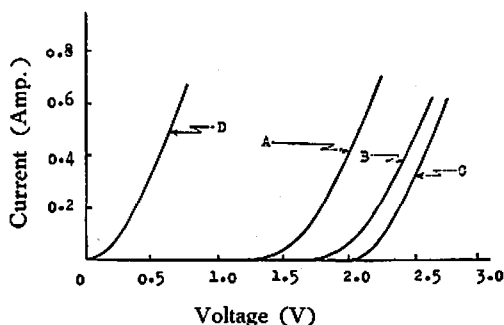


Fig. 7 Decomposition potentials of melting potassium chlorate

- A: \pm Pt electrode, 370°C, 2Hr, Single potassium chlorate
- B: " " 420°C, 2Hr, " "
- C: " " 370°C, 2Hr, Potassium chlorate (95) -Sulfur (5)
- D: \pm C electrode, 375°C, 45 Min. Single Potassium chlorate

硫黄を 5% 添加したものでは、2.2 V で 0.6 V (約 16kcal) だけ分解に高いエネルギーを必要とする。

熔融塩を分析すると、分解残渣からは、塩素、過塩素酸のほかに、硫黄を添加したものでは硫酸根が検出される。この種の塩が生成すると、塩素酸カリの分解は妨害される。

炭素電極を用いた場合を Fig. 7 の D に示す。炭素電極では分解電圧は 0.2 V 以下に低下するが、これは塩素酸カリと硫黄の発火反応中の分解電圧に等しい。

炭素電極を用いるときには、陽極で放電するイオンによつて反応が促進されるものと思われるが、定量的な分析は行なっていないので詳細な考察は行なわない。

塩素酸カリ-硫黄の熱的な反応性を示差熱分析によつて調べた。塩素酸カリ、硫黄の DTA 曲線を Fig. 8 に示す。

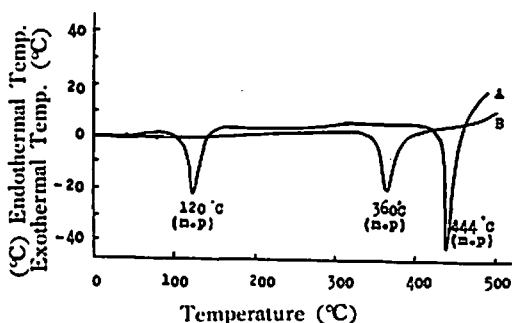


Fig. 8 DTA. curves of potassium chlorate and sulfur

Sample weight: 500 mg
Heating rate: 5°C/min.
A: Potassium chlorate,
B: Sulfur

硫黄は 120°C で溶解に伴う吸熱を示し、温度が高くなるにつれて緩慢な発熱を示すが、444°C では沸とうして気化してしまう。塩素酸カリと硫黄の混合物の DTA 曲線を Fig. 9 に示す。塩素酸カリと硫黄の等量混合物は、溶解すると直ちに発熱に転移し、140°C で発火する。しかし、9:1, 1:9 の混合比では、硫黄の量に比例して、硫黄の溶解に伴う吸熱は大きくなるが、発熱に転移する過程で発火することなく、温度上昇につれて極めて緩慢な発熱分解を行なう。

塩素酸カリと硫黄の混合物は、上記結果から明らかのように、微量の塩素酸カリと硫黄が反応して、この点が分解核となつて系全体を瞬間的に分解させるような発火様式ではなく、急速な分解を生起するには、

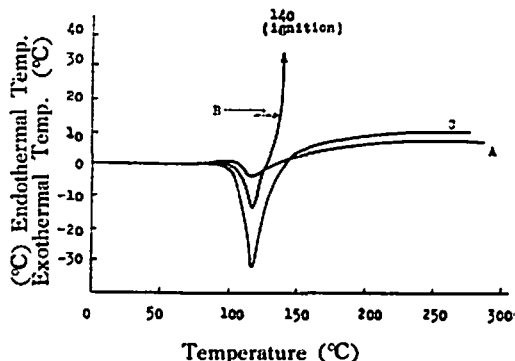


Fig. 9 DTA. curves of potassium chlorate-sulfur mixture

Sample weight: 200 mg
Heating rate: 5°C/min.

Weight ratio of the mixture
Potassium chlorate Sulfur

A	90	:	10
B	50	:	50
C	10	:	90

塩素酸カリの反応に見合う量の硫黄が必要であることから、相互の化学的な反応を重視しなくてはならない。

3. 4 DDNP-塩素酸カリ-硫黄の感度

DDNP-塩素酸カリ混合物に硫黄を添加して発火遅れを測定した。この結果を Table 1 に示す。

Table 1 Effect of the sulfur contents in DDNP-potassium chlorate explosive on his heat sensitivity (Induction period; sec)

Temp. (°C)	DDNP (single)	Sulfur contents (%) in DDNP-KClO ₃						
		0	0.25	0.50	1.0	2.5	5.0	10
190	1.3							
180	3.2	1.1						
170	6.2	2.3	1.6	1.4	1.3	1.1	0.7	0.9
160	17.2	3.6	3.4	2.8	1.8	2.3	1.4	1.3
155		9.4	9.0					
150		13.1		6.7	5.9	5.4	3.9	3.2
145					8.9		7.2	6.4

硫黄の添加量が 10% までは、硫黄の添加量が増すにつれて、熱感度は上昇する。発火遅れと温度の関係をグラフに示すと Fig. 10 のようになる。

塩素酸カリと硫黄の反応は、DDNP の見掛上の分解よりも低温でおこり、この反応によつて DDNP と塩素酸カリの反応を促進するものと見做される。

Fig. 10 のグラフから、直線の傾斜から DDNP-塩素酸カリ-硫黄混合物の活性化エネルギーを求める

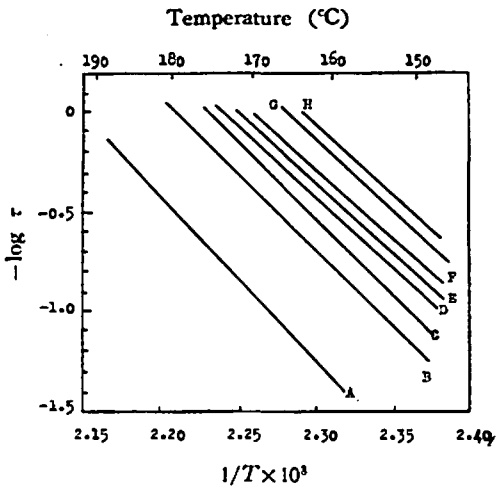


Fig. 10 Heat sensitivities of diazodinitrophenol and potassium chlorate primary explosives added to sulfur
 A: Single DDNP.
 B: DDNP (50)-KClO₃ (50)
 Adding ratio of Sulfur (wt.)
 C: 0.25% D: 0.50% E: 1.0%
 F: 2.5% G: 5.0% H: 10%

と、いずれも 30~32 kcal のオーダーであつて、DDNP-塩素酸カリ混合物の活性化エネルギーに等しいことから、硫黄を添加する場合にも発火の主反応は、DDNP と塩素酸カリによるものと思われる。

落槌試験によつて衝撃感度を試験した。銅アンビルの上に直接試料を置き、131 g の落槌を直接試料の上に落下させて、昇降試験法によつて臨界落高を求めた結果を Table 2 に示す。

Table 2 Effect of the sulfur contents in DDNP-potassium chlorate explosives on his impact sensitivity (Weight of drop hammer; 131g)

Sulfur contents in DDNP-KClO ₃ explosive (%)	Critical height (cm)
None	10.8
1	10.6
5	11.4
10	11.9

衝撃感度は、硫黄の混合率が 1% 程度までは、DDNP-塩素酸カリと変わらない。5~10% になると僅かに鈍感になる。衝撃試験では、瞬間的にエネルギーを与えるため、比較的反応速度の遅い塩素酸カリと硫黄の反応によつて、DDNP と塩素酸カリの反応を促進する効果があらわれず、かつ、硫黄の溶融によつ

て衝撃エネルギーを吸収して見掛け上の感度は鈍感になるものと推論される。

3.5 DDNP-塩素酸カリ-硫黄の感度

DDNP-塩素酸カリ-硫黄混合物の加熱減量を測定した。結果の一例を Fig. 11 に示す。DDNP-塩素酸カリの等量混合物は、130°C 近傍より発熱を開始するが、硫黄を 10% 添加したものでは、120°C より発熱を開始し、発火点も 10°C 低くなる。硫黄の添加量が 20% になると、発火点も 142°C となり硫黄の量が多くなるにつれて、発火点は漸次、塩素酸カリと硫黄の混合物の発火点にシフトされてくる。

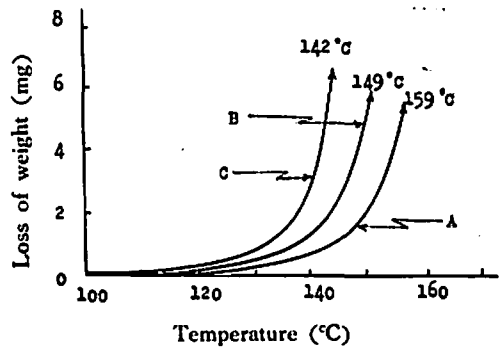


Fig. 11 Thermal decompositions of diazodinitrophenol and potassium chlorate primary explosives added to sulfur
 Sample weight: 30mg
 Heating rate: 5°C/min.
 adding ratio of sulfur (wt.)
 A: None B: 10% C: 20%

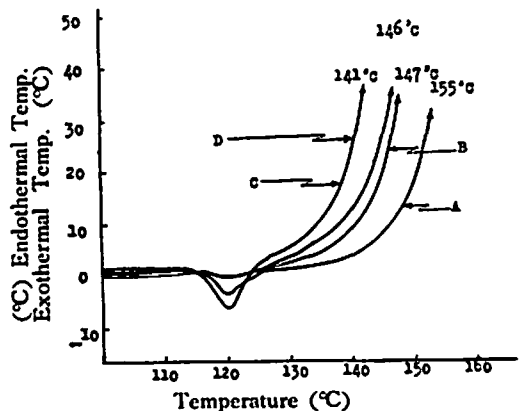


Fig. 12 DTA, curves of diazodinitrophenol and potassium chlorate primary explosives added to sulfur
 Sample weight: 30 mg
 Heating rate: 5°C/min.
 Adding ratio of sulfur (wt.)
 A: None B: 1% C: 5% D: 20%

示差熱分析の結果を Fig. 12 に示す。硫黄の量が 5% 以下では、DDNP—塩素酸カリの DTA 曲線と変わらない。硫黄の熔融による吸熱があらわれるのは、10% を越える附近であり、これ以上の硫黄含有量では、量が増すにつれて 120°C 附近の吸熱も大きくなってくる。しかし、この吸熱は、硫黄単独の場合の加成性はなく、硫黄は一旦熔融すると直ちに塩素酸カリと反応して熱を発生して、熔融に伴う吸熱を打

消しているものと推定され、初期の過程では、熔融した硫黄と塩素酸カリの反応が支配的となる。

3. 6 予備加熱の感度に及ぼす影響

DDNP にはメモリー効果の認められることは既にのべたが⁹⁾、DDNP—塩素酸カリ混合物に硫黄が添加されることによつて、予備加熱による感度がどのように変わるかを調べた。この結果を Table 3 に示す。

Table 3 Effect of pre-heating on the heat sensitivity of DDNP-potassium chlorate-sulfur

Sulfur content (%)	Pre-heating temperature (°C)	Pre-heating time (sec)	Delay for ignition (sec)	Total heating time (sec)	Delay for ignition at continuous heating (sec)
0	150	5	10.0	15.0	13.1
5	145	5	5.9	10.9	7.2
10	145	5	5.8	10.8	6.4

DDNP—塩素酸カリ混合物では硫黄の添加の有無に拘らずメモリー効果はあらわれる。発火点近くの温度で短い時間加熱することによつて DDNP 自体が熱的に鋭感になる。硫黄を添加する場合には、塩素酸カリと硫黄の反応が進んで感度を高めることも考えられるが、反応残渣として考えられる硫酸カリウムや塩化カリの効果はなく、塩素酸カリについて考えることは、結晶に欠陥を生じたり、不純原子等を包含することであろう。

こうした効果を更に詳しく調べるために、120°C の温度で10秒予備加熱した試料の発火遅れを測定した結果を Table 4 に示す。

Table 4 Heat sensitivity of the pre-heated primary explosive of DDNP (5) -potassium chlorate (5)-sulfur mixture

Sulfur content (%)	Pre-heating		Secondary heating		Delay for ignition at continuous heating (sec)
	Temp. (°C)	Time (sec)	Temp. (°C)	Delay for. ignition (sec)	
0	120	10	150	11.9	13.1
			160	3.4	3.6
5	120	10	150	3.5	3.9
			160	1.2	1.4
10	120	10	150	3.0	3.2
			160	1.2	1.4

この結果から明らかなように、120°C においても若干鋭感になる。120°C では硫黄は熔融するが、DDNP 自体も僅かに分解する。硫黄と塩素酸カリの反応がお

こる温度は、硫黄の融点 (120°C) 以上であると推論されるので、100°C 以下の温度で予備加熱した試料について、熱感度と衝撃感度を調べた。この結果を、Table 5, 6 に示す。

Table 5 Heat sensitivity of the pre-heated primary explosive of DDNP (5) -potassium chlorate (5)-sulfur mixture

Sulfur content (%)	Pre-heating		Delay for ignition (sec) at below temp.					
	Temp. (°C)	Time (Hr)	145 °C	150 °C	155 °C	160 °C	170 °C	180 °C
0	—	—		13.1	9.4	3.6	2.3	1.1
	75	0.5 2.0			9.6 9.6	3.8 3.8	2.4 2.4	1.1 1.0
	100	0.5 2.0			9.0 9.8	3.4 3.8	2.1 2.6	0.9 1.2
1.0	—	—	8.9	5.9		1.8	1.3	
	75	0.5 2.0	8.9 8.7	5.7 5.2		1.9 2.1	1.2 1.2	
	100	0.5 2.0	9.8 10.1	4.9 4.4		1.6 2.0	1.1 1.4	
5.0	—	—		3.9		1.3	0.7	
	75	0.5 2.0		3.7 4.1		1.3 1.3	0.8 0.8	
	100	0.5 2.0		3.6 4.8		1.1 1.4	0.7 0.9	
10.0	—	—	6.4	3.2		1.3	0.9	
	75	0.5 2.0	6.2 6.4	3.2 3.3		1.2 1.3	0.8 0.9	
	100	0.5 2.0	6.0 6.8	2.9 3.3		1.0 1.6	0.7 1.1	

Table 6 Impact sensitivity of the pre-heated primary explosives of DDNP (5)-potassium chlorate (5)-sulfur mixture

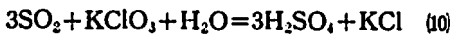
Sulfur content (%)	Pre-heating		Critical height (cm)	
	Temp. (°C)	Time (Hr)	Pre-heated Sample	Non-heating Sample
0	75	0.5 2.0	10.4 11.1	10.8
	100	0.5 2.0	11.6 11.7	
1.0	75	0.5 2.0	10.8 10.6	10.6
	100	0.5 2.0	11.2 11.8	
5.0	75	0.5 2.0	11.4 10.9	11.4
	100	0.5 2.0	11.9 12.0	
10.0	75	0.5 2.0	11.4 11.0	11.9
	100	0.5 2.0	13.1 13.2	

この結果から明らかなように、75°C で加熱する場合には、熱感度、衝撃感度共に殆んど変化は認められないが、100°C で30分加熱したものは、硫黄の有無に拘らず熱感度は僅かに鋭敏になる。しかし、2時間加熱すると逆に鈍感になる。衝撃感度は、100°C で加熱すると若干鈍感になる傾向がある。

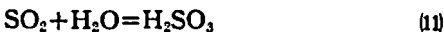
前記したように、塩素酸カリと硫黄とは、この温度では殆んど反応しないが、こうした感度の変化はDDNP 自体の変化に起因するものである。

この実験によつて、DDNP 系の起爆薬は 100°C 以上の温度に放置することは保安上も性能を確保する上からも思わしくない。

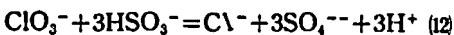
以上、主として熱エネルギーによる影響を調べたが、塩素酸カリは既に考察したように、酸によつて分解されるが、硫黄が酸化されて亜硫酸ガス等を生成する場合、水分があると次の反応がおこり、



この反応によつて硫酸を生成する。また、亜硫酸ガスが水に溶解した場合



の反応によつて生成する亜硫酸と塩素酸イオンの反応を考えると



となり、水素イオンの濃度が上ると亜硫酸の生成する可能性もある。

DDNP 中に混入する硫黄の量は、多い場合でも、0.05~0.08% 程度で実用的な感度には殆んど影響はないが、特に塩素酸カリなどの酸化剤を混入する場合には、衝撃や熱感度のほかに化学的な面の考察も更に加える必要があろう。

4. 総 括

DDNP に混入する硫黄の影響について、特に取扱ひ上の感度に対する影響について検討した。DDNP と硫黄とは反応しないが、保安上問題となる点は、塩素酸カリ等の酸化剤を混入して、点火薬としたり起爆薬とする場合にある。

塩素酸カリと硫黄とは、ロダン鉛-塩素酸カリの反応で考察したように、非常に反応し易い。塩素酸カリと硫黄の反応は、混合率が 7:3~4:6 (重量) で衝撃、熱感度共に鋭敏で、この範囲を越えると局部的に生起する分解が系全体を高速分解に導き得ない。

熱分解反応でもこれと類似の傾向があり、7:3~4:6 の混合物は、ほぼ 140°C 近傍で発火する。発熱分解を開始する温度は 120°C であることから、硫黄が溶解すると直ちに塩素酸カリと反応すると思われる。

塩素酸カリの溶解塩の分解電圧は、370°C (溶解完了温度) で約 1.6 V であるが、硫黄を混入して長時間放置したものは、高温になるに従つて分解電圧は高くなつてくる。塩素酸カリと硫黄が反応しているときの電圧は、大略 0.2 V (約 5 kcal) であつて、これは電極に炭素を用いたときの塩素酸カリの分解電圧に一致した値である。塩素酸カリと硫黄の反応のさいに得られる塩化カリや硫酸カリは、塩素酸カリの溶解塩の分解にはマイナスの効果を示す。

DDNP-塩素酸カリの等量混合物に硫黄を添加する場合には、硫黄の含有量が 10% までは、添加量に比例して、熱感度は鋭敏になる。発火遅れより求めた活性化エネルギーは、DDNP-塩素酸カリの等量混合物で 32 kcal であり、硫黄を添加しても殆んどこの値は変わらないことから、発火を誘導する主反応は、硫黄の添加量が 10% 程度までは、DDNP-塩素酸カリの反応が支配的と考えられ、反応機構もほぼ同様と見なされる。

したがつて、熱分解では、硫黄は反応初期の過程で塩素酸カリと反応して、発生する熱によつて DDNP-塩素酸カリの反応を促進するものと思われる。

衝撃感度は、DDNP-塩素酸カリ混合物に硫黄が数%混入されても見掛上変らない。これは、塩素酸カリと硫黄の反応の速度がかなり遅く、反応に先立つて硫黄が溶解するため、溶解エネルギーを吸収して、硫黄

の量が多い場合にはライフの短い瞬間的なエネルギーを与える場合には、見掛上鈍感になる。

しかし、熱分解反応では、硫黄を添加することによって発火点は低下し、硫黄の量が多くなるにつれて次第に塩素酸カリ-硫黄の発火点にシフトされてくる。

予備加熱の効果は、硫黄が溶融を開始する 110~120°C の温度以上ではかなり顕著であるが、主に DDNP 自体の鋭感性に左右され、硫黄の添加に特有のものではない。100°C の温度で30分加熱する場合には DDNP 系の起爆薬は熱的に鋭感になるが、2時間加熱する場合には鈍感になる。

衝撃感度は若干鈍感になる。75°C で2時間加熱しても、熱感度、衝撃感度はかわらない。

0.05% 以下の硫黄が混入される場合については、実用上殆んど感度、反応性に差は認められず、DDNP に混入される硫黄によって著しく安定性を低下させるようなことはないが、既に考察したように、酸の生成や亜塩素酸の生成を考えれば、なるべく精製された原料を用いる配慮を払うことはいうまでもない。

追記：本研究を行なうにあたり指導を賜った。九州工大、吉田、長田教授、旭化成、東島技術部長、大久保雷管工場長、鈴木研究課長、実験に協力された樋口氏三重野氏に厚く御礼申し上げる。

文 献

- 1) Amiel, Compt. Rend., 198, 1033 (1934)
- 2) G. D. Parkers and D. Phil ed., "Mellor's Modern Inorganic Chemistry." p. 550, Longmans, 1961
- 3) H. G. Tamer, J. Chem. Education, 36, 58 (1959)
- 4) 山本一元, 工火誌, 25, 10 (1964)
- 5) W. E. Dixon, J. Am. Statistical Assoc., 43, 109 (1948)
- 6) 山本一元, 工火誌, 25, 258 (1964)
- 7) W. G. Andrew, Ind. Eng. Chem., 44, 1034 (1952)
- 8) 山本一元, 工火誌, 25, 258 (1964)

Behaviours of Primary Explosives XI

"Sensitivity of Diazodinitrophenol-Potassium chlorate and Effect of a Trace of Sulfur Contained in Diazodinitrophenol"

Kazumoto Yamamoto*

As impure content, a trace of sulfur is present in diazodinitrophenol. In preparing priming composition by mixing diazodinitrophenol and potassium chlorate, therefore, it is expected that the sulfur contained in diazodinitrophenol will react with potassium chlorate to degrade stability.

In view of the above, studies were carried out relating to the reaction between potassium chlorate and sulfur, to the thermal decomposition, and to heat and shock sensitivity of the mixture of diazo-dinitrophenol-potassium chlorate and sulfur.

Sensitivity to heat and shock of the mixture of potassium chlorate and sulfur reaches its peak when the ratio of mixture is 1:1 (wt.).

As regards thermal decomposition, sulfur melts and reacts with potassium chlorate (in solid state) to initiate exothermal decomposition with 140°C as the ignition point.

Addition of a small quantity of sulfur to the potassium chlorate does not affect apparent ignition point.

In the case of diazodinitrophenol-potassium chlorate, however, its heat sensitivity is sharpend as the quantity of added sulfur increased. This is because the reaction between potassium chlorate and sulfur occurs at a lower temperature than the decomposition of diazodinitrophenol alone, and serves to accelerate decomposition of diazodinitrophenol.

The shock sensitivity is slightly declined when the quantity of added sulfur exceeded

3.0%. When the temperature was lower than 80°C, potassium chlorate doesn't react with sulphur. It should be avoided to raise the mixture of diazodinitrophenol-potassium chlorate and sulphur to a temperature higher than 120°C.

Industrially produced diazodinitrophenol contains about 0.02% of sulphur. So long as the sulphur content is in this range, no apparent effect is produced on stability or sensitivity, nor is any change brought about in its explosive property.

(*Reserch Laboratory for the Department of Explosives, Asahi Chemical Industry Co., Ltd., Tokyo, Japan)

エアサンプラーを用い、ジフェニルベンジジン 試薬法によるダイナマイト工室の空气中ニトロ グリコールガス濃度測定法

浦 川 孝・横 川 六 雄*

1. 結 言

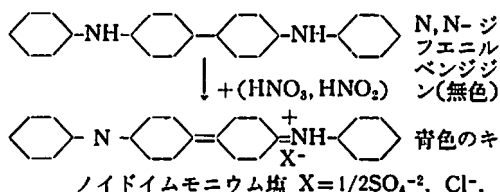
ダイナマイトの製造工程において、爆発基剤であるニトログリセリン (NG) の一部に、従来 NG の不凍剤として配合されているニトログリコール (Ng) が、廉価に製造出来、又爆薬として取扱い上安全になる点から大量に利用される様になった。これに伴ない作業に従事する者の中に Ng 中毒が発生した。この対策として、各製造工室に空气中に揮散する Ng ガスの排気装置を設け発生ガス量を低下する処置が強力に進められている。

又一方 Ng ガス濃度測定についても、昭和35年12月火薬メーカー三社間で、Rider, Mellon のジアゾ化カップリング法による分析法が打ち合わされ、以後ダイナマイト工室における Ng ガス濃度分析法として採用されている。前記の如く製造工室の排気設備が、完備するにつれ、Ng ガス濃度も逐年低下し、現測定法では定量が困難になっている。同時に Ng ガス中毒を絶無にし、Ng の利用を更に進める上に、作業管理として、測定精度の高い分析法が要求されている。此の為、昭和38年当作業所、吉川次長が、Du-Pont より入手した空气中ニトログリコールガス濃度測定法¹⁾につき、定量法、エアサンプリング法を検討したので、その実験結果を報告する。

2. 定 量 法

此の定量法は、濃硫酸中で水溶液中の Ng を加水分

解させ、生じた硝酸及び亜硝酸と、ジフェニルベンジジンとの反応に基づくもので、Ng は水に約 0.6%²⁾ 溶解し、試薬の発色機構は文献³⁾によると硝酸又は亜硝酸により、濃硫酸中に溶解した N, N'-ジフェニルベンジジンが、酸化されて生じる青色のキノイド化合物の生成によるものとされている。



此の反応は硝酸又は亜硝酸との特有な反応ではなく、次の様な O-donor 又 H-acceptor⁴⁾ として作用する有機化合物及び五酸化アンチモン⁵⁾ によつても呈色する。此等の妨害物質の除去として、試薬の精製、撰択、操作中の不純物の混入を防止する方法を検討した。

操作法は 10 ml の栓付メスフラスコに水溶液 1 ml 中 0.3~0.7 μg の Ng を含む試料 1 ml を入れ、これにジフェニルベンジジン試薬 9 ml を加え、全液量を 10 ml とし、25~30°C の恒温器中に 3/2 時間静置後、発色液を 10 mm 厚さのセルに移し、光度計を用い、波長 650 mμ, スリット巾 0.01 mm で水を対照液として、15分以内に吸光度を測定し、同様にして予め求めた検量線により、未知試料中の Ng 量を測定

昭和40年1月22日受理

* 日本化薬株式会社厚狭作業所 山口県山岡町厚狭

する方法であるが、測定条件を検討する為、1) 吸収スペクトル、2) 試薬温度及び反応度、3) 試薬の添加法、4) 添加後の混合法、5) 呈色物の安定性について実験を行なった。

3. エアサンプリング法

ダイナマイト工場における Ng ガスをサンプリングする場合の第一条件は、サンプラーとして安全な点である。当所で採用したサンプラーは、電気系、ピストン等の動的な機械的部分、又静電気を生じる部分を用いていない爆発の危険性のある場所でも使用出来る形式のもので、又本体及びガラスミゼットインピンジャーは革製のバッグの中に収納され、取扱上安全に出来ている。サンプリング法の問題として作業期間中の平均濃度を測定する必要がある。使用したサンプラーは非毒性のフロンガスをノズルを通して噴出させ、約2時間一定の速度で試料採取が出来る。採取法はサンプリングパイプをインピンジャーに連結し、作業者の呼吸位置で Ng ガスを捕集した。サンプリング上の問題点として、1) サンプリングパイプと Ng ガスの吸着性、2) ガス採取速度を1分間 0.5 l とし水吸収液 20 ml 中に Ng ガスを通過させた場合の吸収率を測定した。又以上の結果より求めた測定条件で、ダイナマイト工場における空気中の Ng ガス濃度測定を実施した。

4. 実 験

4.1 試 薬

- 1) 再蒸留水：蒸留水 3 l をガラス蒸溜器中で、過マンガン酸カリ 0.5 g、荷性ソーダ粒状 3 コを加え再蒸留したもの。
- 2) N,N'-ジフェニルベンジジン：市販 GR ジフェニルベンジジンをトルエンで再結晶し、融点 254°C のものを調製した。
- 3) 硫酸：硝酸分及び金属酸化物を含まない試薬特級品。
- 4) 食塩：試薬特級品
- 5) Ng 標準液：所内で硝化した Ng を伊紙を通し、一定量秤量し、再蒸留水に溶かし、水溶液 1 ml 中 Ng 1 μg を含む標準液を調製した。

- 6) ジフェニルベンジジン試薬：硫酸 4 部に再蒸留水 1 部を加え、170°C 迄フラスコ中で熱し、常温まで冷却し、1 l 当りジフェニルベンジジン 0.1 g と NaCl 0.1 g を加え完全に溶解し、褐色ガラス瓶に移し変え48時間経過後のものを使用した。

4.2 器具及び測定装置

- 1) ガラス蒸溜器、10 ml 栓付メスフラスコ。
- 2) サンプラー：Union Industrial Equipment Corporation 製の Uni-Jet Constant Rate Air Sampler。
- 3) インピンジャー：同部品 UIE-175MI Calibrated All-Glass Impinger。
- 4) 光度計：日立 EPU-2A 型分光光度計。

4.3 定量法の検討

1) 比色液の吸収スペクトルの測定

Ng の標準液を用いて発色操作を行ない、水を対照溶液として 360 mμ~800 mμ の範囲にわたり吸光度を測定しグラフにプロットした。

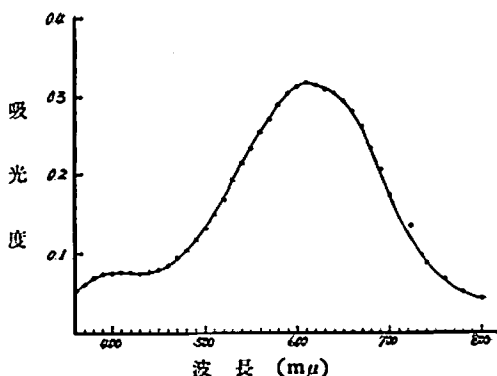


図 1 発色液の吸収スペクトル

この範囲で定量に最も適した波長は 610 mμ と思われるが、Du-Pont の資料では 650 mμ で測定しているので以後の測定は 650 mμ で実施した。

2) 試薬の添加方法

10 ml の栓付メスフラスコに試料 1 ml を入れ、次に 10 ml になる迄ジフェニルベンジジン試薬を加えると、溶液の温度が上昇する。この温度変化を比重計により、試薬添加直後、室温放置後の温度降下、混合した際の温度変化を測定した。表 1。

表 1 試薬添加後の温度変化

試料 (°C)	試薬 (°C)	添加法	直後	5分	10分	15分	20分	25分	30分	混合後	室温
15°C	15°C	静置(°C)	30	29.8	28.2	26.5	25.2	24.5	23.5	30.2	21
		混合後静置(°C)	40	35	30	26.8	24.8	23	22	—	21
15°C	30°C	静置(°C)	39.5	37.5	33.5	30.7	28.5	27	26	32.3	21
		混合後静置(°C)	49	40	33.8	30	27.2	25.1	24	—	21
25°C	15°C	静置(°C)	32	31.5	29.5	27.5	26.2	25.2	24.5	31.5	21
		混合後静置(°C)	44	36.8	30.5	27.5	25.7	24.3	23.2	—	21
25°C	30°C	静置(°C)	39.5	37	34	31	28.9	27.3	25.8	32.8	21
		混合後静置(°C)	49	39	34.2	30	27.3	25.5	24	—	21