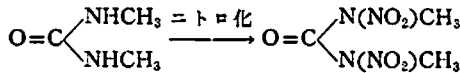


## 対称ジニトロジメチル尿素の性質

椎野和夫・生沼仙三\*

### 1. 緒言

対称ジメチル尿素を硝酸あるいは硝酸と無水酢酸の混合物で処理すると、下式のようにジニトロ化合物が得られることは既に報告した<sup>1)</sup>。



同時にその性質についても簡単に記したが、この対称ジニトロジメチル尿素（以下 DDMU と記す）は、火薬として興味深い物質であり、更に詳しくその性質を検討したので報告する。

### 2. おもな物理恒数

試料に供した DDMU は、常温で無色透明の液体で、分析値は C 20.58%, H 3.16%, N 31.52%, 分子量 172.3 (C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>O<sub>3</sub>N<sub>4</sub> とした計算値は C 20.23%, H 3.33%, N 31.46%, 分子量 178.1) で、その赤外線吸収スペクトルを Fig. 1 に示した。1715cm<sup>-1</sup>

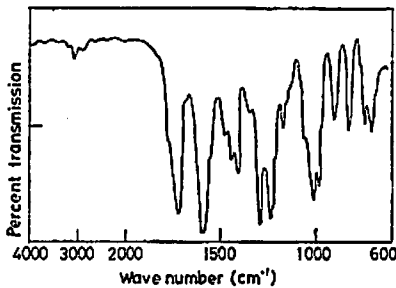


Fig. 1 Infrared spectrum of DDMU

に C=O の吸収があり、また CH<sub>3</sub>- によるものと考えられる吸収が 2800~2900cm<sup>-1</sup> の領域および 1440 cm<sup>-1</sup> と 1356cm<sup>-1</sup> 付近に見られ、原料に見られるアミドの NH による吸収、すなわち 3400cm<sup>-1</sup> 付近の吸収が消失し、かわりに N-NO<sub>2</sub> のものと思われる強い吸収が 1590cm<sup>-1</sup> と 1270cm<sup>-1</sup> にあらわれている。

その主な物理恒数は Table 1 および Fig. 2~Fig. 7 に示した。

Table 1 Physico-chemical constants of DDMU

Specific gravity ( $d_4^{20}$ )	1.4542
Refractive index ( $n_D^{20}$ )	1.5032
Surface tension (dyn/cm, at 20°C)	43.9
Viscosity (centi poise, at 20°C)	20.0
Vapour pressure (mm Hg, at 20°C)	0.017
Volatility (mg/cm <sup>2</sup> hr., at 60°C)	1.66
Heat of combustion (cal/g)	2588
Heat of formation (cal/g)	153

比重は液体の火薬としてよく知られているニトログリセリン (NG)[ $d_4^{20}=1.5950$ ] よりもかなり小さい値で、またニトログリコール [ $d_4^{20}=1.4832$ ] に比べても小さい。

屈折率はこの反対に NG( $n_D^{20}=1.4732$ ) およびニトログリコール ( $n_D^{20}=1.4470$ ) のいずれよりも大きな値を示す。

粘度、蒸気圧、揮発度はいずれも上記爆薬の中間の値を示す。

なお蒸気圧は W. de C. Crater<sup>2)</sup> が硝酸エステル系爆薬の蒸気圧測定に用いた方法に準じ測定した。すなわち DDMU 8ml を 2 個のカリ球に均等に入れ、これを接続して恒温槽に沈め、一端から乾燥空気 5l を 1l/100min の割合で通じその際の試料の減量から計算した。

揮発度は直径 40mm. の秤量瓶に DDMU 5g を入れ、定温乾燥器中で 60°C に 3hr 保ち、その際の減量から計算した。なお NG およびニトログリコールの揮発度は 60°C においてそれぞれ 0.11mg/cm<sup>2</sup>hr. および 2.20mg/cm<sup>2</sup>hr. である。

### 3. 火薬としての諸性質

DDMU 自体の火薬学的特性については、既に前報でその主要な数値を挙げたので、ここでは DDMU を他の爆薬あるいは酸化剤などと混合して得られる爆発性物質の性質について述べる。

DDMU は既報のように爆発威力は TNT に比べてかなり大きく、また衝撃に対しては鈍感で取扱いやすく、そのまま火薬として使えぬことはないが、単独で

昭和43年6月17日受理  
\* 東京工業試験所第7部 神奈川県平塚市新宿85

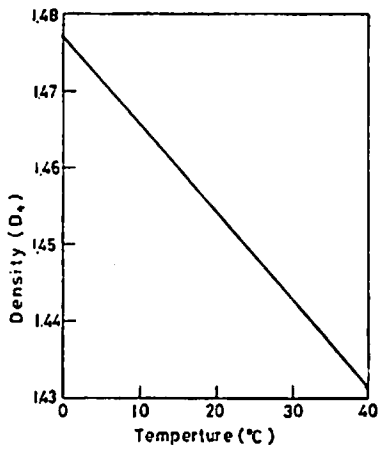


Fig. 2 Density of DDMU

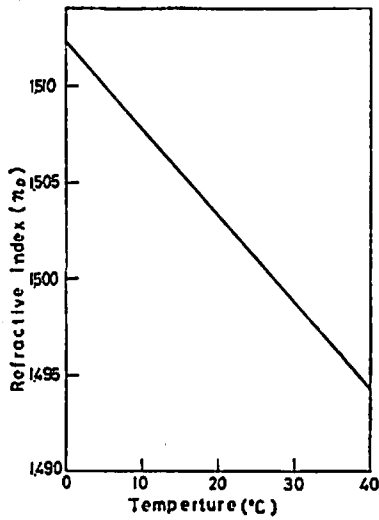


Fig. 3 Refractive index of DDMU

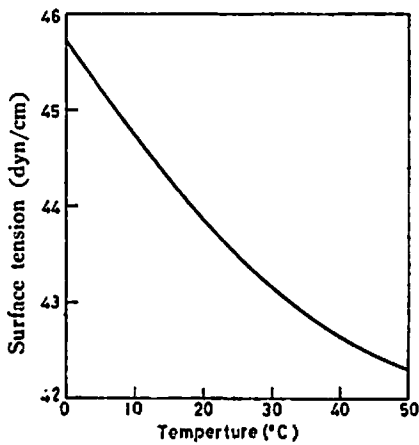


Fig. 4 Surface tension of DDMU

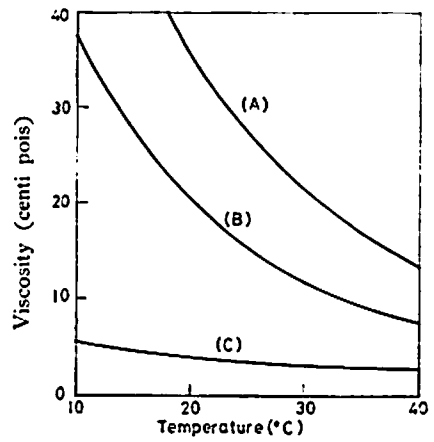


Fig. 5 Viscosity of DDMU

- (A) Nitro glycerin
- (B) DDMU
- (C) Glycol dinitrate

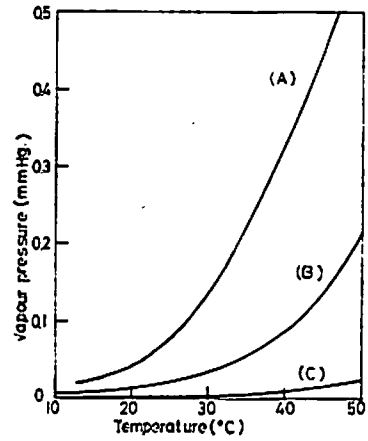


Fig. 6 Vapour pressure of DDMU

- (A) Glycol dinitrate
- (B) DDMU
- (C) Nitroglycerin

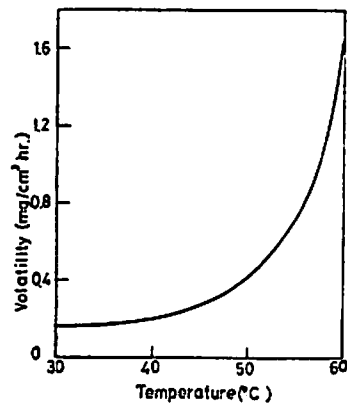


Fig. 7 Volatility of DDMU

は使いにくい面がいろいろある。例えばまず価格の点でかなり高価なものとなるおそれがある。また液体であることは都合のよい場合もあるが、時によつては使用しにくいこともある。とくに問題になるのは、鈍感すぎて6号雷管で完爆しないことがある点である。勿論ブースターをつければ完爆すると思われるが、できれば通常の6号雷管程度で完爆するようにしたい。またDDMU自体は酸素バランスが負であるから、他の適当な物質を配合することによつて、火薬として適した感度あるいは威力を持ち、また形態も使用に便利な粉状かまたはダイナマイトのような可塑性のものとすることができればよいと考えられる。そこでDDMUを混合した爆発性物質をいくつか作り、その性質を調べて見た。

### 3. 1 衝撃感度

DDMUを内径27mm、長さ200mmの鉄管に入れ密閉し6号雷管で起爆すると完全に爆轟させることができる。しかし鉄管の替りにガラス管を用いると、完爆せずに大部分はそのまま飛散する。そこで上に述べたように熟あるいは衝撃に対し、適度の鋭感を持たせることも実用上必要と考えられるが、それにはNGのような爆発しやすい物質を混ぜてやればよいと思われる。またそれ自体はNGのように鋭感な物質でなくとも、固い結晶粉末を加えることによつて衝撃に対し鋭感になる例もしばしば見られるので、酸化剤という意味も兼ねて、硝酸アンモニウムのような粉状物質を加えてみるのも一つの方法である。たまたまDDMUがNCを加えるとゼリー状になるので、この性質を利用して、そのようなゼリーに粉状物質を加え、その配合量を変えることによつて、粉状からダイナマイトのような可塑性物質まで、いろいろの状態のものを作ることができる。このようなものの中から適度の鋭感さと威力を持ったものが得られれば都合が良い。そこでDDMUとNGとの液状混合物、あるいはDDMUとNCとのゼリー状混合物、またはそのゼリーに硝酸アンモニウム、過塩素酸アンモニウム、硝酸カリウム、塩化カリウムなどの粉末状物質を加えた餅状ないし粉末状の混合物を作り、それらの衝撃に対する感度を調べた。

衝撃感度試験は落錘重量5kgの試験機でJISに定められている方法に準じて行ない、各試料の不爆点を求めた。但し試料が液体の場合は直径12mmの薄い日本紙にその1滴をしみこませ、それを鋼柱に狭んで試験した。試験結果はFig. 8に示した。

図の(A)はDDMUとNGの混合物の場合でこれはすべて液体である。(B)以下はDDMU 90%とNC 10%より成るゼリーにそれぞれ硝酸アンモニウ

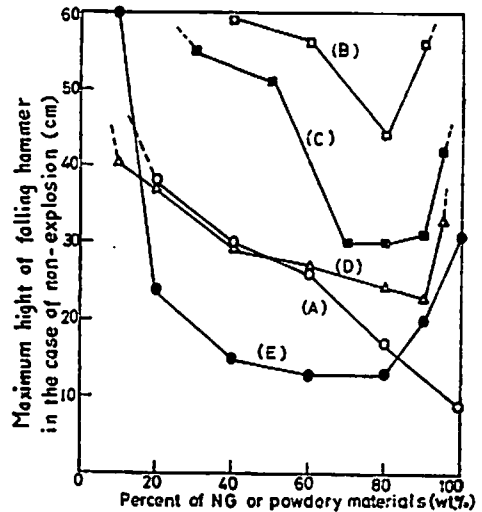


Fig. 8 Impact sensitivity of DDMU-NG or-powdery material mixtures

- (A) DDMU-NG
- (B) DDMU<sub>gel</sub>-NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub>
- (C) " -KNO<sub>3</sub>
- (D) " -KCl
- (E) " -NH<sub>4</sub>ClO<sub>4</sub>

ム以下の物質を添加したものについての結果である。DDMUとNCの混合物は、NCの量が5%ないし20%の間ではすべて不爆点が60cm以上であつたので図には示されていない。

NGとの混合物は、当然のことながら(A)のようにNGの多いほど鋭感になる。

DDMUとNCの混合物は上に述べたように不爆点が60cm以上で非常に鈍感なものであるが、これに粉状物質を混合すると(B)以下の曲線が示すように鋭感になる。(B)の硝酸アンモニウムを加えた時よりも(C)の硝酸カリウムを加えた時の方が鋭感になり、更に(E)のように過塩素酸アンモニウムを加えた時は著るしく鋭感になる。塩化カリウムのような不活性物質も(D)で示されるように、意外に感度に及ぼす影響力が大きい。次に混合割合と感度との関係を見ると、NGの添加の場合はその量が多くなるほど直線的に不爆点は低くなつてゐるが、他の粉状物質を添加した時は、添加量が増すと従い最初は不爆点が低くなるが、最低値があつて、最後には曲線は再び上を向き、衝撃に対し鈍感になることを示している。この結果は過塩素酸アンモニウムを除いてはいずれも単独では不爆点が60cm以上のものを加えているので当然とも言えるが、不爆点の最低値を示す点が塩化カリウムの場合も含めて、いずれも添加物の量が80%程度の時であることが認められる。このような組成の薬は、ちよ

うど餅状のものが、添加物の量が増すに従い次第に軟かさを失って、80%を超えるあたりで可塑性を失いはじめる点に相当する。したがって衝撃感度は試料の状態と関係が深いように思える。

以上の落穂試験の結果、非常に鈍感な DDMU あるいはこれに NC を混合したゼリー状物質も、適当な酸化剤粉末を適量加えてやることによつて、衝撃に対して鋭感となり、6号雷管によるこれら混合物の点爆試験も満足な結果が得られた。

### 3. 2 熱分解

高温に対する性質も火薬として重要な性質である。DDMU 自体は 100°C 程度に加熱すると除々に揮発する。密閉容器中では 100°C に長時間加熱されると爆発する。更に温度が高くなるとその分解は急激になる。DDMU を含む爆発性物質も似たような熱的性質を持っているが、温度を除々に上げていった場合のこれらの分解の様子を Parkin-Elmer 社製の DSC-1B

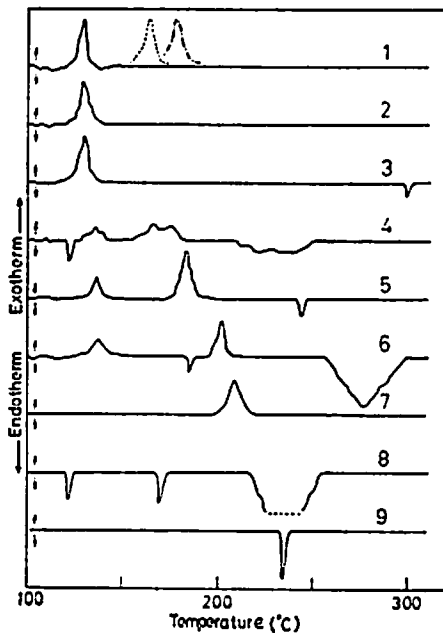


Fig. 9 Differential thermal analysis

- 1 DDMU
- 2 DDMU+NC
- 3 DDMU+NC+KClO<sub>4</sub>
- 4 DDMU+NC+NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub>
- 5 DDMU+NC+NH<sub>4</sub>ClO<sub>4</sub>
- 6 DDMU+NC+NH<sub>4</sub>Cl
- 7 NC
- 8 NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub>
- 9 NH<sub>4</sub>ClO<sub>4</sub>

Scanning speed

— 4°C/min ····· 32°C/min - - - - 64°C/min

型差動熱量計によつて調べてみると、Fig. 9 に示すような結果が得られる。

DDMU は Fig. 9 の 1 のように 4°C/min の割合で温度を上げてゆくと 100°C を超えるあたりから気化によると思われる小さなピークが吸熱側に出はじめ、120°C あたりで急に発熱し分解する。この発熱のピーク的位置は温度の上昇速度によつて非常に変わり、速度を大とするほど当然のことながら高温側にずれる。図にも示したように 4°C/min. で 129°C、32°C/min. で 163°C、64°C/min. で 177°C である。DDMU に NC を加えたゼリーの熱分解は 2 のように殆んど 1 と同じ位置に発熱のピークが出る。NC 単独の分解曲線は 7 に示したが 240°C 付近で発熱分解しており、これを DDMU と混合すると、DDMU が発熱分解するところで一しよに分解してしまうことが判る。このゼリーに KNO<sub>3</sub> や KClO<sub>4</sub> のような酸化剤粉末を加えた場合も同様に DDMU と同じ場所に発熱のピークが出る。ただし KClO<sub>4</sub> を加えた時は、3 のように 300°C 附近に KClO<sub>4</sub> 特有の吸熱のピークが少し出るので、最初の発熱反応の時に全部の KClO<sub>4</sub> が分解するのではなく、一部は未変化の状態に残ることが推測される。次に NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub> および NH<sub>4</sub>ClO<sub>4</sub> のようなアンモニウム塩を加えた時は、これまでとやや様子の異なる曲線が得られる。すなわち 4、5 のように DDMU 特有の発熱のピークのほかに、もう一つ大きな発熱のピークが現われる。NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub> を加えた場合の 120°C 附近の吸熱は 8 に示した NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub> 自体の転移熱によるものである。また NH<sub>4</sub>ClO<sub>4</sub> を加えたものでも二つの大きな発熱のピークのあとに 240°C 附近に 9 と同じ吸熱のピークが出ており、さらに高温部の 400°C 附近にも NH<sub>4</sub>ClO<sub>4</sub> の発熱のピークが見られる。やはり KClO<sub>4</sub> の場合と同じように一部のこれら酸化剤が変化せず残っているものと考えられる。ところで NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub> や NH<sub>4</sub>ClO<sub>4</sub> を加えた時に見られる二つ目の大きな発熱のピークは NH<sub>4</sub>Cl のような不活性の NH<sub>4</sub> 塩を加えてみてもやはり 6 に示すように見ることができるので、今のところどのような理由によるものかはつきりしないが、とにかく NH<sub>4</sub> 塩特有のものようである。6 の 250°C 以上に見られる大きな吸熱は NH<sub>4</sub>Cl の昇華によるもので、190°C 附近の吸熱も NH<sub>4</sub>Cl の存在を示している。

### 3. 3 爆発熱と比容

DDMU あるいはこれを含む試料について爆発熱および比容の測定を行なつた。使用した熱量計はボンプの内容積が 8.3 l、使用水量 50 l のもので、試料は 30 g とし、起爆には 6号電気雷管を用いた。あらかじめ雷管30本をまとめて熱量計中で爆発せしめ、その際の

Table 2 Heat of explosion and specific volume

Composition of explosives	Oxygen balance (g/g)	Heat of explosion (Kcal/kg)	Gas volume (l/kg)								
			Specific volume	CO <sub>2</sub>	CO	H <sub>2</sub>	N <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> O	NO <sub>2</sub>	O <sub>2</sub>	HCl
DDMU	- 0.36	1060	1017	96	280	261	250	128	2	—	—
DDMU gel <sup>a)</sup>	- 0.36	966	1050	82	322	246	271	128	1	—	—
{DDMU gel 50% {NH <sub>4</sub> NO <sub>3</sub> 50%	- 0.08	1185	901	93	70	61	277	397	3	—	—
{DDMU gel 35% {NH <sub>4</sub> NO <sub>3</sub> 65%	+ 0.04	1246	888	122	20	51	260	431	4	—	—
{DDMU gel 30% {NH <sub>4</sub> NO <sub>3</sub> 70%	+ 0.31	1220	868	121	8	21	248	466	4	—	—
{DDMU gel 15% {NH <sub>4</sub> NO <sub>3</sub> 85%	+ 1.16	1088	879	61	0	0	272	534	12	—	—
{DDMU gel 49% {NH <sub>4</sub> ClO <sub>4</sub> 51%	- 0.04	1466	808	154	45	63	210	247	2	—	87
{DDMU gel 35% {NH <sub>4</sub> ClO <sub>4</sub> 65%	+ 0.94	1544	756	138	0	0	192	292	3	20	111
{DDMU gel 20% {NH <sub>4</sub> ClO <sub>4</sub> 80%	+ 2.00	1397	735	74	0	0	150	302	1	56	152

<sup>a)</sup> {DDMU 90%  
{Nitro cellulase 10%

熱量とガス量から1個当りの数値を計算しておき、補正を行なった。なお試料を爆発させるにあたっては、ボムブ内を 5~10mm. Hg の減圧とした。測定の結果は Table 2 に示す。

DDMU 自体の熱量および比容もかなり大きな値であるが、これに硝酸アンモニウムや過塩素酸アンモニウムを加えると熱量は非常に増す。いずれの場合も試料の酸素バランスがわずかにプラスになるような組成の時、熱量が最高になるようである。比容の方はこれら酸化剤を加えると減るが、生成ガス中の CO や H<sub>2</sub> のような不完全酸化物も減少する。ただし硝酸アンモニウムを加えた場合は、酸素バランスがプラスになつても未だ CO や H<sub>2</sub> の発生が見られる。硝酸アンモニウム 85% を含んだものでやつとこれらの発生が認められなくなるが、このような組成になると窒素の酸化物が非常に多くなる。過塩素酸アンモニウムを加えた場合は、ガス量は少いが熱量が高くなるのが目立つ。なおこの場合は酸素バランスをプラスにすると、遊離の O<sub>2</sub> がガス中に含まれてくる。Table 2 に示した結果から、DDMU あるいはこれに硝酸アンモニウムや過塩素酸アンモニウムのような酸化剤を適当量配合したものは、一般の爆薬に比べ威力の点でも遜色のないことが推測される。

### 3. 4 弾動臼砲試験

火薬としての威力を知るために、弾動臼砲による威力試験を行なった。基準薬として TNT を用い臼砲の振れ角から各試験の TNT に対する威力の比較値を計

算してみると Table 3 のような結果となる。

Table 3 Ballistic mortar test

Composition of explosives	Oxygen balance (g/g)	Angular deflection	Relative power
TNT	- 0.71	15°24'	100
DDMU	- 0.36	18°04'	137
DDMU gel	- 0.36	17°48'	133
{DDMU gel 50% {NH <sub>4</sub> NO <sub>3</sub> 50%	- 0.08	18°46'	148
{DDMU gel 30% {NH <sub>4</sub> NO <sub>3</sub> 70%	+ 0.03	18°18'	141
{DDMU gel 10% {NH <sub>4</sub> NO <sub>3</sub> 90%	+ 0.14	18°00'	136
{DDMU gel 50% {NH <sub>4</sub> ClO <sub>4</sub> 50%	- 0.01	19°01'	152
{DDMU gel 30% {NH <sub>4</sub> ClO <sub>4</sub> 70%	+ 0.13	18°32'	145

熱量の測定値から推測されたように、DDMU も TNT に比べて大きな威力を示すが、これに酸化剤を適当量配合したものは更に威力が大きい。とくに過塩素酸アンモニウムを 50% 程度加えたものは TNT の約 1.5 倍の数値を示した。

### 4. 総括

対称ジニトロジメチル尿素 (DDMU) の性質については既に簡単に報告したが、火薬として興味のある物質であるので、ここではより詳しくその主な物理恒数およびこれを基剤とする爆発性物質の二三の火薬学的特性につき述べた。

DDMU に 10% 程度のニトロセルローズを加えたゼリー状物質に硝酸アンモニウムや過塩素酸アンモニウムを混合した可塑性あるいは粉末状の試料について、衝撃感度、熱分解、爆発熱と比容、弾動臼砲などの試験を行ない、これら酸化剤を適量加えることによつて適度の感度と威力を持つ爆薬が得られることを認

めた。

#### 文 献

- 1) 椎野和夫, 生沼仙三; 工火協誌 21, 351 (1960)
- 2) W. de C. Crater; *Ind. Eng. Chem*, 21, 674 (1929)

## The Properties of Symmetrical Dinitrodimethylurea

by K. Shiino and S. Oinuma

Symmetrical dinitrodimethylurea (DDMU) is a colourless liquid with a density of 1.4542 g/cm<sup>3</sup>, a refractive index of 1.5032, a surface tension of 43.9 dyn/cm, a viscosity of 20.0 centi-poise and a vapour pressure of 0.017mmHg at 20°C. The heats of combustion and of formation are 2,588cal/g and 153cal/g respectively. DDMU being safer to handle than nitroglycerin or nitroglycol, can be employed as an explosive.

Explosive compositions containing DDMU, nitrocellulose and ammonium nitrate or ammonium perchlorate are excellent explosives. For instance, the mixture of 45% DDMU, 5% nitrocellulose and 50% ammonium nitrate has the following explosive properties:

Maximum height of falling hammer in the case of non-explosion,	58cm (5kg falling weight)
Heat of explosion,	1,185cal/kg
Volume of gases,	901 l/kg
Ballistic mortar value,	148 (taking the value for TNT as 100).

### ニ ュ ー ス

#### 42年度の産業火薬出荷

日本産業火薬会（会長・原安三郎日本化薬社長）は、このほど42年度の産業火薬の出荷実績をまとめた。

それによると出荷数量は55,112tで、前年度実績にたいし4.3%減とわずかながら減少した。この減少は石炭鉱山向けおよび輸出が後退したことによるもので、石炭向けは14,115tで12.2%の大幅減となった。また、輸出は3,441tで37.8%減、半面、石炭石は7,052tで20.5増を記録したのが目立つ。石炭石向けが著増したのは硝安油剤爆薬（ANFO爆薬）が普及、大量使用されているためである。また、金属など一般鉱山は12,062t、土木用は18,442tで、ほぼ前年度実績の横ばいにとどまっている。

この結果、需要部門比率は石炭鉱山 25.6% (41年度 27.9%)、一般鉱山 21.9% (同 20.8%)、石灰石 12.8% (同 10.2%)、土木 33.5% (同 31.5%)、輸出 6.2% (同 9.6%) となった。全体としては石炭向けのウエートが下がり、土木、一般鉱山向けが上昇しており、今後、この傾向が続くとみられる。

(日本工業新聞 7月6日)

#### US 軍用火工品の新工場

Ind. の Newport 軍用火工品工場では \$60万ドルの TNT 設備を作ることとなった。1970年の中頃、工場は Du Pont が作業契約会社となるであろう。この会社は第二次大戦及び、朝鮮戦争中 Newport 軍用火工品に同じ機能を發揮した。

(Chem. & Eng. News 6-3-68 p.28 木村真)