

ニトロ化合物の熱反応性 (第6報*) ピクリン酸の熱分解

原 泰毅, 江田 博, 長田英世**

ピクリン酸の熱分解反応を DTA, TG をなどの熱分析や種々の機器分析を用いて検討した。ピクリン酸を加熱すると 160°C 付近より NO₂ の発生が認められて分解が始まる。この分解反応は 2 段階に進行する。最初の発熱分解は 200~260°C でおこり、この間約 10% のピクリン酸が分解し、残部は 260~320°C で発熱分解する。

第 1 段階目の分解反応はラジカル禁止剤を添加したり、試料を予熱することによって抑制される。第 2 段階目の分解の反応次数は 0 次で、見掛けの活性化エネルギーは 44Kcal/mole である。前報までに報告した TNT や DNT などのニトロ化合物には、予熱による分解促進作用が認められたが、ピクリン酸にはこの効果は認められなかった。

熱分析の際と同じように、ピクリン酸をゆるやかに加熱する場合、分解時に蒸当をともない、今回用いた装置では蒸発率は約 35% であった。

1. 結 言

ピクリン酸は分析試薬や染料の原料として使用され、さらに起爆薬である DDNP の原料として使用されている。また著者らは先にテトリルの分解時にピクリン酸が生成することを報告した¹⁾。

したがって今回はニトロ化合物の熱反応性として、ピクリン酸の熱分解性を検討した。

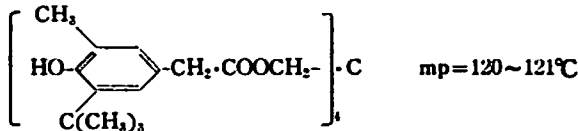
2. 実 験

熱分析装置は先に使用した自動微分示差熱天秤²⁾ および内径 6mm, 高さ 18mm の白金製試料容器、内

径 5mm, 高さ 20mm の石英製試料容器を用いた自製の示差熱分析装置を用いた。

また NO₂ ガス発生量の分析法および IR, ESR 等の機器分析法は、先の報告²⁾ で用いた方法と同じ方法で行なった。

用いた試薬のうち、ピクリン酸およびジフェニルアミンは市販の試薬で、Irganox1010 はガイギー社 (スイス) 製のもので、次の構造式を持つラジカル禁止剤である。

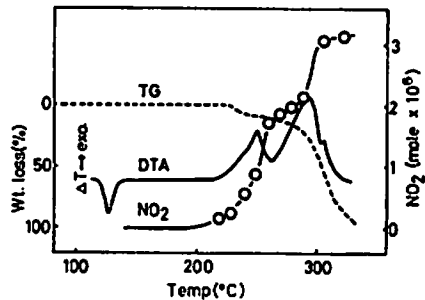


3. 結果および考察

3.1 ピクリン酸の熱分析

Fig. 1 にピクリン酸の示差熱分析 (DTA), 熱重量測定 (TG) および試料を封管中³⁾ で加熱したときに発生した NO₂ ガス量を分析した結果を示した。

ピクリン酸は 120°C で融解し (mp=122.5°C³⁾), 発熱分解は 200~260°C と 260~320°C の 2 段階にわかれている。低温側の分解は重量減少値から約 10% の分解で、主な分解は高温側の 260°C 以上でおこって



sample: 50 mg (DTA, TG), 10 mg (analysis of NO₂)
dT/dt = 5°C/min

Fig. 1 Thermal analyses of picric acid

昭和49年11月11日受理

*第5報: 工火, 35, 26 (1974)

**九州工業大学環境工学科, 〒804 北九州市戸畑区仙水町 1-1

いる。

NO₂ ガスは DTA の発熱ピークが現われるよりも低い 160~170°C の温度で発生し始めるが、発生曲線は DTA の発熱ピークと対応して2段になる。ピクリン酸を加熱すると 160°C 付近よりガスの発生が認められるとした文献⁴⁾と一致した。この 160~200°C の分解は、DTA, TG では検知することが出来ないような極く少量の分解である。

NO₂-ガスの発生量はピタリン酸 10mg (4.37×10^{-5} モル) に対して約 3×10^{-6} モルであった。したがってピクリン酸 1 モルから 3 モルの NO₂ が発生するとして計算すると、発生率は 2.3% となった。この値は TNT²⁾ の場合の 1.5% より少し大きい。

次に DTA の 2 つの発熱ピークについて Kissinger⁵⁾ の式の関係をプロットして Fig. 2 に示した。このグラフから分解の見掛けの活性化エネルギーを計算すると、低温側の発熱ピークについて 30~33Kcal/mole の値が得られた。

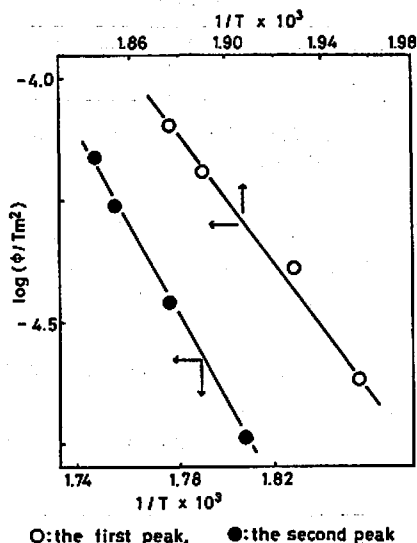


Fig. 2 Plots of $\log(\phi/Tm^2)$ against $1/T$ (Kissinger plots)

高温側のピークについては、用いた試料容器によっても異なり、特に白金容器を用いた場合はデータのバラツキが大きい。この原因は DTA の熱電対の先端が試料面より上部に出ているため、気相における分解ガス等の影響を受けるためだと考えられる。したがってここに示したデータは石英製試料容器を用いて測定したものである。このデータから 40.6Kcal/mole の値が得られ、後述するようにピクリン酸の分解速度を測定して求めた値と近い値が得られた。

Fig. 3 に発火待ち試験の結果を示した。試料の量の影響は 7mg 用いた場合と 15mg 用いた場合とで相違はなかった。

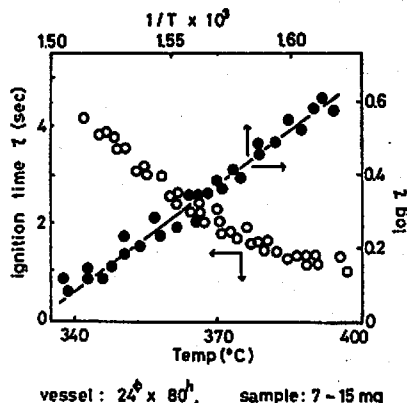


Fig. 3 Ignition test of picric acid

ピクリン酸の最低発火温度は本法では約 345°C であり、Micewicz ら⁴⁾の報告 (337~346°C) と一致している。log τ と $1/T$ の関係から求めた見掛けの活性化エネルギーは 22.0Kcal/mole となった。この値はピクリン酸の分解速度その他の方法から求めた値と異なるが、これは測定温度領域の相違による分解機構の相違や、気相における発火反応と、凝縮相における分解反応との分解機構の相違等によるものだと考えられる。

3.2 ピクリン酸の熱分解速度

試料を封管中で加熱して、発生した NO₂ を前記の方法で比色定量した結果を Fig. 4 に示した。この測

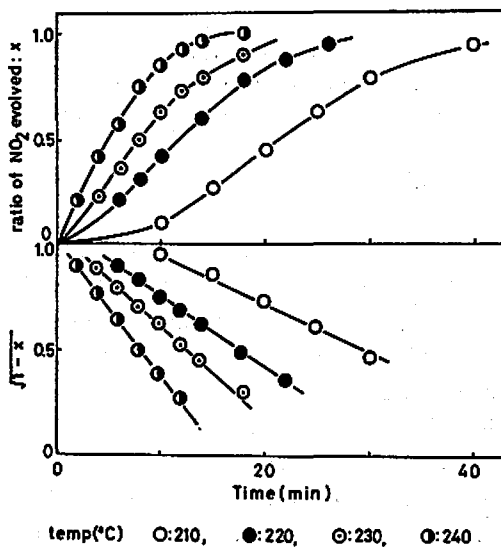


Fig. 4 Ratio of NO₂ evolved(x) and plots of $\sqrt{1-x}$ vs. time

定温度範囲で、ピクリン酸は 10% 程度分解しているのみであり、したがってこの温度領域で発生した NO₂ ガスは Fig. 1 の DTA および TG 曲線から考えると、低温側の発熱ピークに相当する部分で分解して発生してくるものだと考えられる。

この NO₂ 発生速度式は 1/2 次式 $dx/dt = k(1-x)^{1/2}$ (x : 発生率) に従い、積分式は $kt = 2(1 - \sqrt{1-x})$ となるから、 t と $\sqrt{1-x}$ との関係のグラフを Fig. 4 に併記した。その結果、NO₂ 発生率が 20~90% の範囲で良い直線が得られた。

なお測定温度をさらに上げると NO₂ 発生速度が早くなり、この方法では正確なデータが得られなくなったので、第 1 段の分解領域における測定のみにとどめ、高温領域における分解速度は分光分析によるピクリン酸の定量法を用いて測定した。

Fig. 5 にピクリン酸およびピクリン酸を加熱速度を 10°C/min として種々の温度まで加熱した試料の UV スペクトルを示した。

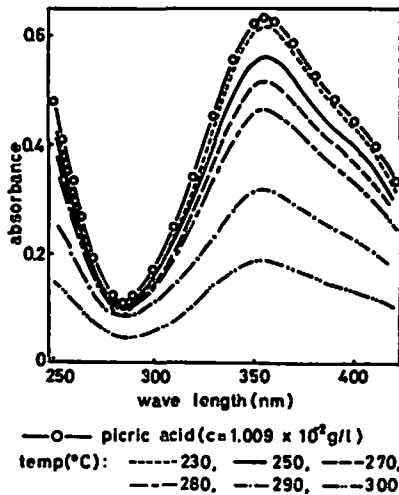


Fig. 5 UV spectra of heated picric acid

ピクリン酸を加熱して分解させた試料の色は温度の上昇ともない黄色—黄褐色—黒褐色と変化するが、メタノール—水溶液に溶解した部分の色はいずれも黄色であり、その UV スペクトルは Fig. 5 に見られるように未処理のピクリン酸と同じ型であった。したがって UV スペクトルにおよぼす分解生成物の影響はほとんどないものと考えられる。

そこで波長 400nm における吸光度からピクリン酸の定量分析を行なった。一般に定量分析に用いられる波長は極大吸収波長であるが、この実験では他の実験と関連してピクリン酸の定量を行なったので 400nm

の波長を用いた。

まず試料を 10°C/min の昇温速度で所定の温度まで加熱し、冷却後、重量減少率および上記の方法によりピクリン酸量を測定し、その結果を Fig. 6 に示した。ピクリン酸も分解時に蒸発をとまうので、加熱部におけるピクリン酸の減率と、蒸発した部分を冷却回収した全分解率とを示した⁹⁾。

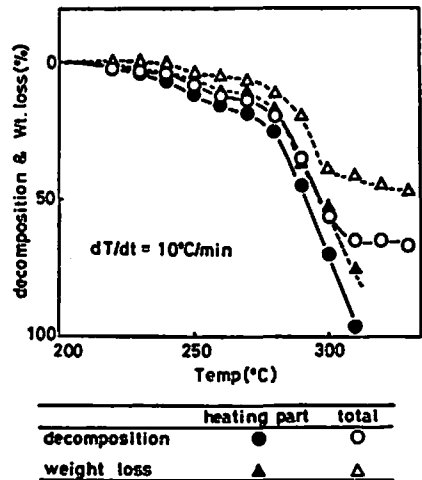


Fig. 6 Decomposition and weight loss of picric acid

したがって、それぞれ重量減少率と分解率との差は不揮発性の分解生成物であり、加熱部の分解率と全分解率との差がピクリン酸の蒸発率となる。

ピクリン酸の分解は DTA, TG で得られた結果と同様な傾向を示しており、またこの方法でのピクリン酸の蒸発率は 35% となっている。

さらに一定温度での分解曲線は Fig. 7 のようにな

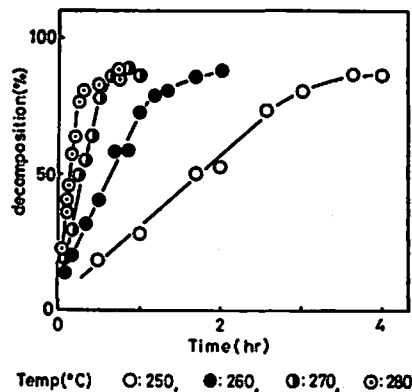
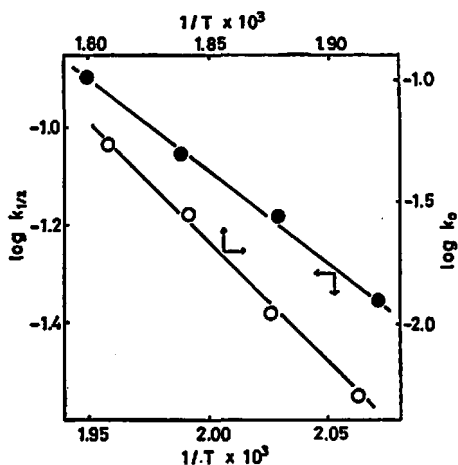


Fig. 7 Decomposition-time curves of picric acid

り、この測定温度範囲では NO_2 発生速度の項で述べたように、約 10% の低温側の分解は速やかに終了している。その後の分解は時間に対して直線的に進行する。すなわち主分解反応の反応次数は 0 次であった。

以上のように低温側の NO_2 発生速度より求めた $1/2$ 次分解速度定数および高温側の 0 次分解速度定数を求めて、Arrhenius 式の関係をプロットすると Fig. 8 のようになる。このグラフより活性化エネルギーを求めると、 NO_2 ガスの発生速度より 17.5Kcal/mole、0 次分解速度より 44.2Kcal/mole の値が得られた。



●: rate of NO_2 evolution, ○: rate of decomposition

Fig. 8 Plots of $\log(k)$ against $1/T$ (Arrhenius plots)

前述したように高温側の分解の活性化エネルギーは Kissinger プロットより求めた値とほぼ等しい値を示し、分解による反応熱の発生機構がピクリン酸の分解機構と同じ機構であることを示している。

一方、低温側の値は Kissinger プロットより求めた値より小さな値が得られた。これは熱分析の項でも述べたように、DTA で検知されるより低い温度で NO_2 の発生が認められるように、分解がある程度進行したのち DTA の第 1 段目の発熱ピークとして検知されているように、測定している律速段階が異なるためだと考えられる。すなわち NO_2 の発生反応は DTA による第 1 段発熱分解反応より低温で、より小さなエネルギーで生じられる。

3.3 熱履歴およびラジカル禁止剤の影響

前報までに検討した芳香族ニトロ化合物はいずれも熱に対するメモリー効果⁷⁾を示した。M. M. Jones⁸⁾ はピクリン酸については発火待ち時間測定法でメモリー効果は認められないと報告しているが、この点につ

いて DTA を用いて検討した。

熱に対するメモリー効果を有する試料、例えばテトリル⁹⁾、TNT¹⁰⁾などの加熱処理した試料の DTA で、分解による発熱ピークが未処理のものより低い温度で始まることを報告した。同様な実験をピクリン酸について行ない、その結果を Fig. 9 に示した。

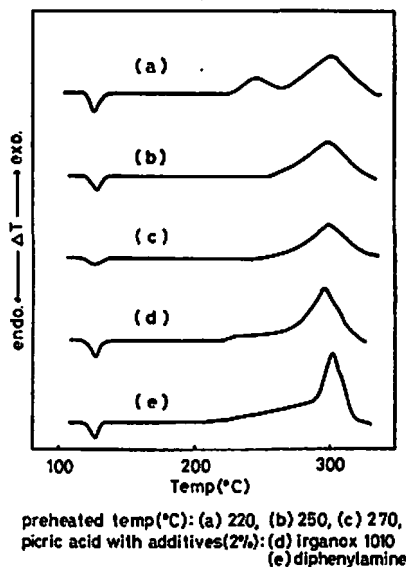


Fig. 9 DTA curves of preheated picric acid and picric acid with additives

予熱温度が 220°C までの試料の DTA 図は未処理のものほとんど変わらなかった。250°C まで予熱したものでは低温側のピークが消失した。さらに予熱温度を上げて TNT などに見られた分解促進効果は認められなかった。

予熱による分解促進効果が認められないので Jones の方法ではメモリー効果が認められなかったのであろうが、DTA で低温側のピークが消失するのであるから、ピクリン酸も熱処理の効果すなわち一種のメモリー効果を有するといえる。

ピクリン酸の分解が 2 段にわかれ、高温側 (260~320°C) の分解が主分解反応とすると、200~260°C における約 10% の分解はどのような分解反応であるかを考察するため、元素分析、酸当量の測定、その他種々の分析機器を用いて検討した。

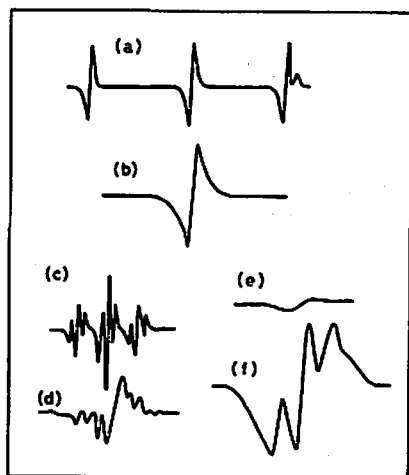
加熱処理した試料の IR スペクトルは未処理のものほとんど区別出来なかった。また元素分析の結果は処理温度 280°C までに窒素と酸素の分析値が徐々に減少する傾向が見られたが、その値は 280°C で未処理のものとの差は 1% 程度であった。

次に試料をエタノール-水混合溶媒に溶解し、1/20 N水酸化ナトリウム溶液を用いて、電導度滴定法により試料の酸当量を測定した。

その結果、処理温度 270°C までは 228~235 の間でばらつき（理論値はピクリン酸の分子量 229）、変化は認められなかつた。280°C まで加熱したものは 270 と大きくなった。すなわち平均して、ピクリン酸 1 分子当り 0.85 の水酸基がついている計算になる。

従って、平均的に言って低温側の分解では顕著な分子構造の変化は認められないが、高温側の主分解に入ると水酸基の減少も同時に進行する。なお 280°C 以上の温度で処理したものはこの溶媒に溶けない部分が生じた。

次にピクリン酸の ESR スペクトルを Fig. 10 に示した。ピクリン酸の ESR スペクトルについては第 2 報にも一部報告しているので詳細は省略する。加熱時



(a) picric acid 180°C, (b) picric acid 260°C,
(c) irganox 1010 180°C,
(d) picric acid with irganox 1010(2%) 180°C,
(e) diphenylamine 180°C,
(f) picric acid with diphenylamine(2%) 180°C

Fig. 10 ESR spectra of picric acid and picric acid with additives

に測定する方法で 170°C までは ESR シグナルは現われなかつたが、180°C 付近より 3 重線のシグナル (a) が認められる。この温度は NO₂ の発生し始める温度に近い。

次に測定装置の加熱温度の限界が 190°C のため、加熱後急冷して測定する方法を行なった。その結果 240°C までは前記のシグナル (a) と同じであったが、低温側の分解が終了する温度 (260°C) では一重線のシグナル (b) にかわる。後者は TNT³⁾ や DNT⁴⁾ が

分解する際に認められるシグナルと一致し、一般に有機物が分解する際に生起するラジカルによるものと推定される。

このように低温側の分解には (a) のシグナルを持つラジカルが関与しているように思われる。そこで前記のラジカル禁止剤を添加すると、このシグナルは消失し他のシグナルが現われる。(d および f)

ラジカル禁止剤を添加した試料の DTA 図を Fig. 9 に併記したが、ESR で (a) のシグナルが認められなくなると同時に低温側の発熱分解が抑制されており、さらに Fig. 11 に示したように NO₂ ガスの発生も抑制されていることがわかる。なお (d) および

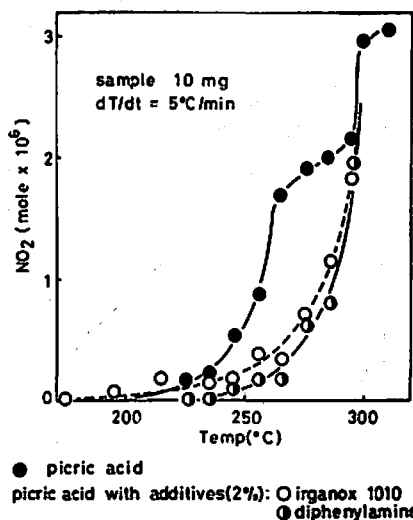


Fig. 11 Curves of NO₂ evolution

(f) のシグナルは試料の融解直後 (130°C) で現われ、これらは禁止剤がピクリン酸との反応で、不活性なラジカルを生成するためだと考えられる。

以上の結果より、ピクリン酸の分解は NO₂ の発生をとめない Fig. 10-(a) のシグナルを示すラジカルが生成して分解が生起するが、このラジカルは分解を進行させる能力は弱く、260~270°C で分解が中断し、さらに高温で 2 段目の主分解反応が始まるものと考えられる。

4. 結 論

ピクリン酸を徐々に加熱すると 160°C 付近より NO₂ の発生が認められて分解が始まる。この分解反応は 2 段に進行し、その温度領域は DTA, TG などの昇温法では低温側の分解が 200~260°C で、高温側の分解は 260~320°C である。

低温側の分解は約 10% の分解で、ESR スペクトルで 3 重線のシグナルを持つラジカルが関与してい

る。しかし、このラジカルは分解を進行させる効果は小さく、260°C 付近で分解が中断し、つづいて高温側の分解が始まる。またこの低温側の分解は試料の熱処理およびラジカル禁止剤の添加により抑制される。

高温側の分解が主分解反応で、分解速度次数は0次、見掛けの活性化エネルギーは 44Kcal/mole である。

このようにピクリン酸をゆるやかに加熱する場合、分解時に蒸発をとめない、今回用いた装置では蒸発率は約 35% であった。

また TNT その他の化合物に認められた試料の予熱による分解促進効果はピクリン酸には認められなかった。しかし、試料を予熱すると低温側の分解がおこらなくなり、したがって一種の熱に対するメモリー効果は認められた。

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, 亀井貞男, 長田英世, 工火, 34, 253 (1973)
- 2) 原泰毅, 亀井貞男, 長田英世, 工火, 34, 147 (1973)
- 3) 日本化学会編, 化学便覧基礎編 I, 丸善 (1966) p. 304
- 4) T. Urbanski, "Chemistry and Technology of Explosives" vol. 1, Pergamon, Oxford (1967) p. 493
- 5) H. E. Kissinger, Anal. Chem., 29, 1702 (1957)
- 6) 原泰毅, 長田英世, 工火, 35, 26 (1974)
- 7) M. M. Jones, H. J. Jackson, Explosivstoffe 9, 177 (1959)

The Thermal reactivities of nitro compounds. VI. The decomposition of picric acid

by Yasutake Hara, Hiroshi Eda and Hideyo Osada

The thermal decomposition of picric acid was studied by thermal analyses and various spectrometries.

Picric acid begins to decompose at 160°C with evolution of NO₂ on heating, and the decomposition reaction proceeds by two main steps. Ten percent of picric acid decomposes exothermally in the first step at 200~260°C and the remainder decomposes at 260~320°C.

The first exothermic decomposition is inhibited by the addition of radical chain inhibitors or preheating of picric acid. The order of reaction of the second exothermic decomposition is zero, and the activation energy of this reaction is 44Kcal/mole.

The decomposition of nitro compounds studied, such as TNT, DNT etc., is accelerated by preheating, but this effect is not observed in the case of picric acid.

Picric acid decomposes with evaporation when it is heated under similar conditions in thermal analysis, and the ratio of evaporation is 35% in this study.

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