

ニトロ化合物の熱反応性 (第4報*) テトリトールの熱分解 (2)

北島英二・早川経敏・橋詰隆垂・秋久晋吉**
原 泰毅・長田英世***

熱爆発は反応系において発生する熱量により試料の温度が上昇するために起る。一般にこのような現象は反応系の試料の量を多くするほど起りやすい。

DTA によるテトリトールの熱分解を前報に報告したので、今回は試料の量を増加した場合の熱反応性について検討した結果を報告する。

1. 緒 言

前報¹⁾にテトリトールの熱分解およびこの熱分解におよぼす各種添加物の影響について、主に示差熱分析(DTA)を用いて検討して報告した。

発熱分解を行う系では試料の量を多くすると、発生する熱量が外界へ逸散する熱量を越え、分解が熱連鎖的な過程で加速度的に進行し、発火、爆発に移行することがある。

DTA で用いられる試料は 10~100 mg 単位であるから、今回はこの点を考慮して試料 300g を加熱した場合のテトリトールの熱挙動を検討し、この結果を報告する。

2. 実 験

2-1 試 料

テトリトール (TNT 70%, テトリル30%) および添加物 (ゴム, 木粉, 布, 紙など) はいずれも前報に述べたものと同一のものを使用した。

2-2 装 置

テトリトール 300g およびそれに添加物を種々の割合で加えた試料を 500 ml のナス型フラスコに入れ、油浴中で室温から加熱してゆき、浴温および試料の温度を測定して記録した。またこの際、分解の状況をカメラで、カラー写真として記録した。

3. 結果および考察

Fig. 1 にテトリトールのみを種々の温度で加熱したときの試料温度および分解状況を示した。(1) は 100°C, (2) 130°C, (3) 140°C, (4) は 150°C に相当

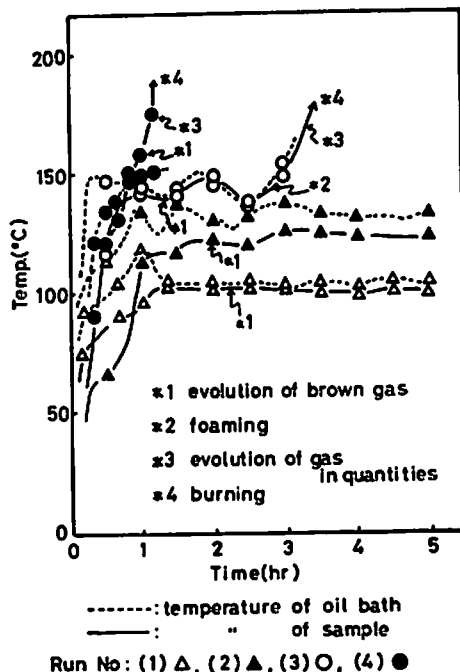


Fig. 1 Decomposition of tetrytol (300g) at various temperature

する。

加熱温度が 140°C 以下の場合には 5 時間以内で発火することはない。しかし、黄色ないし褐色のガスが発生し、このガス発生は温度を高くするほど短時間で認められる。これは発熱分解の温度よりもかなり低温で NO₂ ガスが検出されることを前報に述べたが、今回は加熱試料が多いから肉眼でも認められた。

加熱温度が 145~150°C になると、浴温よりも試料

昭和48年6月25日受理

* 第3報: 原 泰毅, 長田英世, 工火34, 343 (1973)

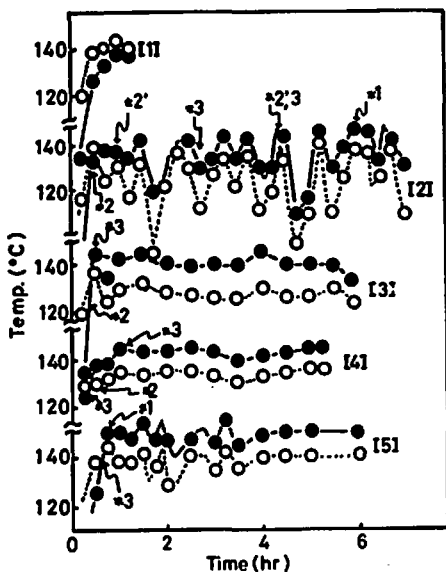
** 中国化学株式会社江田島工場, 広島県安芸郡江田島町

*** 九州工業大学工業化学科, 北九州市戸畑区仙水町

の温度が高くなる傾向が見られ、発熱後発火に到る。このため温度の調節が困難となり、Run No. (3), (4) および (5) (Fig. 3) の3例を示した。

試料 50mg を加熱した DTA¹⁾ では 180°C 付近より発熱が検知されるのに対し、この場合は DTA の場合よりも 30~35°C も低温で発熱分解が進行し、これが加速されて発火に到ることがわかり、量的な因子が発火におよぼす影響が良く理解される。

次に 140°C 付近で加熱冷却を繰返し、合計約26時間加熱した実験例を Fig. 2 に示した。



*1: evolution of brown gas, *2: foaming, *2': vigorously foaming, *3: evolution of white smoke, I 1: repetition number
 ---○---: temp. of bath, -●-: temp. of sample

Fig. 2 Decomposition of tetrytol by repetition of heating

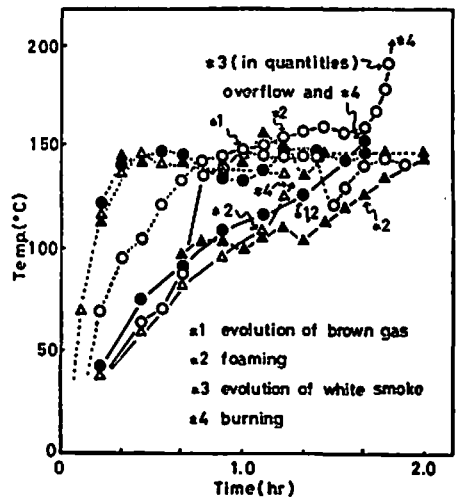
1 回目は融解後 140°C に達したのち冷却した。2 回目から長時間加熱を繰返したが、見掛け上分解が一番激しかったのは 2 回目で、3 回目以後は加熱初期に少量の黄色ガス或いは白煙が生じる程度であった。

試料に対する熱処理の影響を DTA で検討した際¹⁾、150°C で 8 時間処理すると、未処理のテトリルの場合は 180~220°C、250~280°C の 2 つの発熱ピークが認められるに対し、1 段目のピーク即ちテトリルの分解に相当するピークが消失して 2 段目の発熱ピークのみになり、したがって予熱の間にテトリルの大部分が分解することを報告した。

今回の実験で 2 回目の加熱で見掛けの分解が特に激しかったのは、DTA の結果と同様にテトリルの分解

がこの間に進行したからだと推測される。

次に添加物の影響について、ゴムおよび木粉の例について Fig. 3 に示した。



○: tetrytol 300g(runNo.5), ●: " + gum 30g(6),
 △: " + gum 60g(7), ▲: " + woodmeal 30g(8)

Fig. 3 Effects of additions on decomposition of tetrytol

DTA の結果でもゴムや木粉を加えると、分解温度が無添加の場合より 20~30°C 低温になったが、今回の実験ではさらに低温で分解がおこる。即ち 100°C 付近からガスの発生および分解による泡立ちの現象が見られ、発泡が激しくなったのち発火に到る。特にゴムの場合、量が增大すると発火温度は低温となる。

テトリールおよびテトリールにゴムを添加した場合の発火の過程を撮影して観察した結果を Fig. 4 および Fig. 5 に示した。

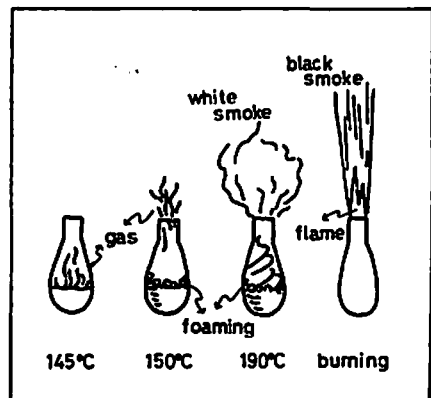


Fig. 4 Photographic observation of burning of tetrytol

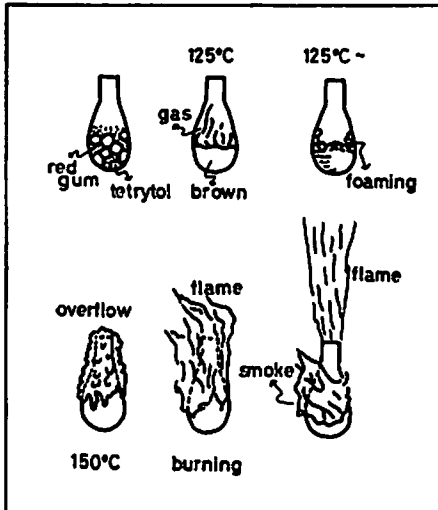


Fig. 5 Photographic observation of burning of tetrytol-gum mixture

テトリトールのみの場合、140~145°C 付近よりフ

ラスコが褐色となり、150°C で発泡し、褐色ガスがフラスコの口より出始める。190°C 付近で白煙が激しく生じたのち、フラスコ内部より発火し燃焼する。この燃焼はかなり激しいもので、赤色の炎が中心部に見えるのみで、その回りに黒煙が激しく立ちのぼる。音を発して瞬時に分解した実験例もあった。

赤色ゴムを 30g 加えたものは 125°C 付近でフラスコが褐色となり、同時に発泡する。以後発泡が激しくなり、150°C でオーバーフローし始め、これが 2 分後に発火した。

さらにこの火は内部に移り噴火するが、この炎は明かるく、また大きい、テトリトールのみの場合よりも激しくない。これは着火するまでにかなり分解が進行しているためだと考えられる。

これに対してテトリトールのみの場合、分解が徐々に進行し始めると同時に発火するため、着火というより発熱分解による炎という感じであり、このため炎および黒煙が激しくなるものと考えられる。

これらの結果を Table 1 に整理した。

Table 1 Decomposition of tetrytol and mixtures of tetrytol-additions

Sample	initiation temperature of foaming		initiation temperature of evolution of heat*	note
	sample	bath		
tetrytol	143	146	160~170	burning
"	140	144	"	"
"	145	156	155	"
+ gum 10%	124	145	145	"
" 20%	108	138	124	"
+ woodmeal 5%	130	143	145	—
" 10%	125	146	145	—
+ paper 2.5%	135	147	145	—

* temperature of sample and bath are equal at this temperature

ゴム以外の添加物では発火は起らなかったが、発泡し始めの温度で分解が開始されたものと考えられ、テトリトールのみの場合より低温で分解することがわかる。またこの温度は DTA の場合よりかなり低温であった。

以上の実験結果から次のような推論が得られる。

1) テトリトールは量が増大すれば熱爆発を生起する。

2) テトリトールにゴム、木粉などを加えれば分解を促進し、かなり低温で発火する。

3) テトリトールの爆発は、低温で NO₂ などと思われる黄褐色ガスの発生、発泡、つづいて白煙の発生につづいて発火し爆発に到る。

文 献

1) 原 泰毅, 長田英世, 工火 34, 343 (1973)

The Thermal Reactivities of Nitro Compounds. IV.
The Decomposition of Tetrytol (2)

by E. Kitajima*, T. Hayakawa*, T. Hashizume*, S. Akihisa*,
Y. Hara**, and H. Osada**

The temperature rising rate in the system increases with an increase in amount of reacting materials. The decomposition of tetrytol was studied by changing the amount of tetrytol in this report.

(*Chugoku Kayaku Co., Ltd., Etajima, Akigun, Hiroshima, Japan. **Department of Industrial Chemistry, Kyushu Institute of Technology, Sensui, Tobata, Kitakyushu, Japan)

書 評

Explosivstoffe : Rudolf Meyer-Wasag
Chemie Gmb H-著

本書は火薬全般の事項を、Wasag Berlin(1932) Wasag Chemie AG (1961)で略述編集したハンドブックを1973に改訂した第3版、たてよこ21×15 cm, 326ページの冊子である。

各種の化合火薬、および混合火薬(については性質、火薬特数、OB、威力等の重要データ、製法、用法等が記述され)、添加剤、燃料酸素担体、火薬理論実験法等更に略語たとえば RDX を500項目にわたり ABC 順にまとめている。

後尾には火薬類の化学、理論、製造、爆発、発破、兵器、法規等に関する図書雑誌(勿論吾々の工業火薬協会誌も含まれている)の一覧表、巻末には

1500の見出し語(Catchword)の索引——術語については英、独、仏語も——が載せられている。

文章は平易で了解し易い。ドイツ語の火薬関係事項をしらべるのに大変簡単便利で火薬は勿論一般の化学、土木、鉱山の研究所、学園、工場、事業所、仕事現場、商社又は特許事務所の人々に役立つものと思われる。

推薦に値する良書である。

発行所 Verlag Chemie G mb H 西ドイツ
Weinheim/Bergstrasse

価格 59 DM

オービス社 横浜市中区常盤町 2-9 伸光ビル
に注文すれば入手可能

(須藤秀治)