

ニトロ化合物の熱反応性 (第8報*) 加圧下における 芳香族トリニトロ化合物の示差熱分析, 熱重量測定

原 泰毅, 江田 博, 長田 英世**

加圧下において示差熱分析, 熱重量測定を行ない, 芳香族トリニトロ化合物の熱反応性を検討した。

DTA 曲線において, TNT, ピクリン酸, TNB, 塩化ピクリルは圧の影響が大きく認められ, ピクラミド, TNA, TNP についてはその影響は比較的小さい。しかし, 分解温度は圧による変化は認められず, 発熱ピークの大きさが圧を高くすると大きくなる。

テトリルおよびピクリン酸の第一段目の発熱ピーク, TNBA の TNB への変化のピークは圧の影響をほとんど受けない。

また TNT, TNA, ピクリン酸について Kissinger 式より求めた分解の活性化エネルギーも, 常圧において定温分解法等から求めた値とほとんど差がなかった。

1. 緒言

示差熱分析 (DTA) や熱重量測定法 (TG) は少量の試料を用いて物質の熱反応性を検討する方法として便利な方法である。しかし, 揮発性の試料については, 用いる試料が少量である故に熱反応あるいは熱分解温度に達するまでに蒸発してしまい, その反応性を検討することが出来ない場合もある。

前報¹⁾までに報告したニトロ化合物についても, このような例が多い。近年, 加圧下で測定可能な DTA, TG 装置が市販されるようになり, 揮発性試料についても, その熱反応性を容易に検討することが可能となった。

本研究はこれらの装置を用いて, ヘリウムガス加圧下におけるニトロ化合物の熱反応性を検討したものである。

2. 実験

2.1. 試料

2,4,6-トリニトロトルエン (TNT)²⁾, 2,4,6-トリニトロアニソール (TNA)³⁾, ピクリン酸⁴⁾, テトリル⁵⁾, は前報までに報告した試料と同じものを使用した。

1,3,5-トリニトロベンゼン⁶⁾, 2,4,6-トリニトロ安息香酸⁷⁾, 2,4,6-トリニトロクロロベンゼン (塩化

ピクリル)⁸⁾, 2,4,6-トリニトロアニリン (ピクラミド)⁹⁾ は従来の方法により合成し, 精製して使用した。また, 2,4,6-トリニトロフェノール (TNP) は塩化ピクリルのエタノール溶液に水酸化ナトリウム水溶液を加え, 濃縮して生じる沈澱に塩酸を作用させて合成し精製した。

2.2. 装置

DTA 装置は高圧示差熱分析装置 R-I 型¹⁰⁾, TG 装置は内熱式高圧熱天秤でいずれも理学電機製のものを使用した。試料容器はいずれも直径 5 mm, 高さ 5 mm のアルミ製円筒型で, 一部は高さ 2.5 mm の密閉型容器に針先で穴をあけたものを用いた。

3. 結果および考察

3.1. TNT の熱分解

Fig.1 に TNT の DTA および TG 曲線を示した。80°C 付近の吸熱ピークは TNT の融解 (mp: 80.35°C¹¹⁾) によるもので, 圧力の影響はほとんど受けていない。発熱分解は 300°C 付近から生じるが, この発熱に到る前に試料の蒸発によるゆるやかなまた小さな吸熱ピークが観測される。

DTA 曲線と TG 曲線のずれ (特に常圧の場合が著しい) は, DTA-TG 同時測定の装置でないため, 試料容器付近の構造の差異による TNT 蒸気の拡散速度すなわち試料の蒸発速度の相違によるものと考えられる。

発熱ピークの温度は圧の影響をほとんど受けない

昭和50年7月14日受理

*第7報: 工火投稿中

**九州工業大学環境工学科, 〒804 北九州市戸畑区仙水町 1-1

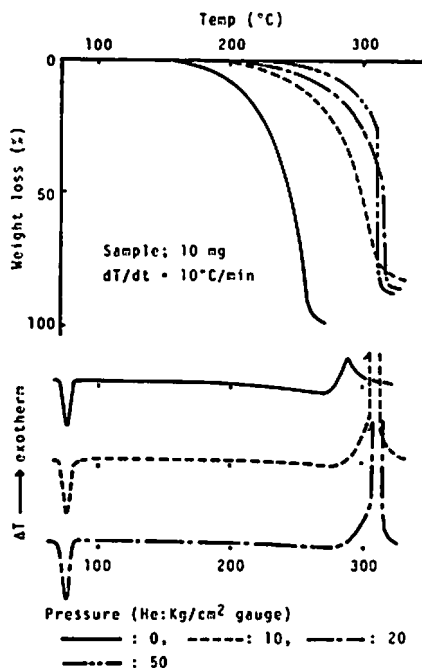


Fig. 1 DTA and TG curves of 2, 4, 6-trinitrotoluene

が、ピークの大きさは圧を高くするほど大きくなり、また発熱の勾配は急激となる。この圧力と発熱ピークの大きさとの関係は絶対的なものではなく、分解温度に到達したときに試料容器に残っている試料量によってかわるものであり、この量は最初に用いる試料の量、加熱速度および試料容器の型状等の影響を受ける。

圧力 10 kg/cm² において、DTA ではするどい大きな発熱ピークが観測されるが、TG に見られる減量はまだゆるやかである。20 kg/cm² では TG 曲線上に減量が直線的に急激になる折点が認められる。すなわちこの折点より低い温度では、試料の蒸発とゆるやかな分解が同時に生じており、この折点で急激な発熱分解に移るものと考えられる。

この折点の温度および減量率は 20 および 50 kg/cm² でそれぞれ 313°C—54.4%、310°C—29.8% で、温度はほとんどかわらないが、急激な分解に到るまでの減量は圧が高いほど小さい。これは上記の蒸発速度の差に起因するものと考えられる。

3.2. テトリルの熱分解

Fig. 2 にテトリルの DTA, TG 曲線を示した。130°C 付近で融解 (mp: 131~2°C⁹⁾) し、発熱分解は 160~220°C と 220°C 以上の高温領域の 2~3 段にわかれて

いる。

テトリルの第一段目の分解温度は他の化合物の分解

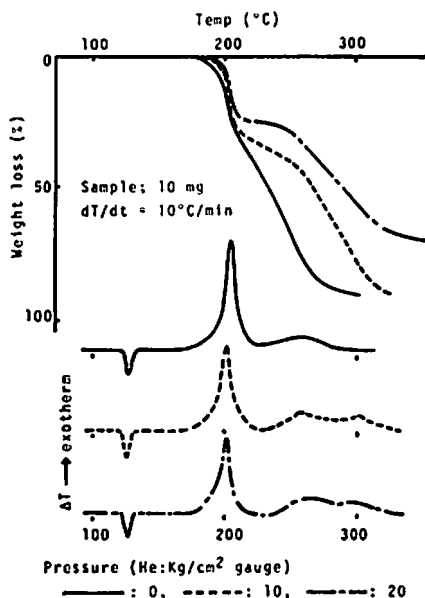


Fig. 2 DTA and TG curves of tetryl

温度とくらべて低く、この温度領域における蒸気圧が低く、したがって試料の蒸発の影響がほとんどないので、圧による分解ピークの差が小さいものと考えられる。

テトリルは熱分解時に一部 TNA やピクリン酸に変化するが⁹⁾、これらの分解生成物の分解が 220°C 以上で始まり、TNA やピクリン酸の分解ピークが試料の蒸発の影響を受けるために、高温領域の発熱ピークおよび重量減少曲線が圧の影響を受けているものと推察される。

3.3. TNA およびピクリン酸の熱分解

TNA の場合 (Fig. 3) 常圧ではやはり蒸発が主であるが、TNT にくらべると発熱ピークは大きい。しかし圧を上げると発熱分解量およびピークの勾配が大きくなるが、その分解は TNT ほどはげしくならない。その結果黒色炭素状の分解残渣が多く、TG の減量は 70% となっている。

ピクリン酸 (Fig. 4) についても TNA の場合と同様に圧の影響は TNT の場合ほど大きくない。ピクリン酸の発熱分解は 2 段に観測されるが¹⁰⁾、常圧では一段目の分解温度領域で試料がなくなる。加圧にすると試料の蒸発が抑制されて 2 段目の分解が主反応となり、第一段目の分解は常圧におけるマクロの熱分析¹¹⁾ の場合と同様に約 10% である。

分解温度よりも低温側の吸熱ピークはいずれの場合も試料の融解によるものである。(mp: TNA=67~68°C¹⁰⁾、ピクリン酸=122.5°C¹¹⁾)

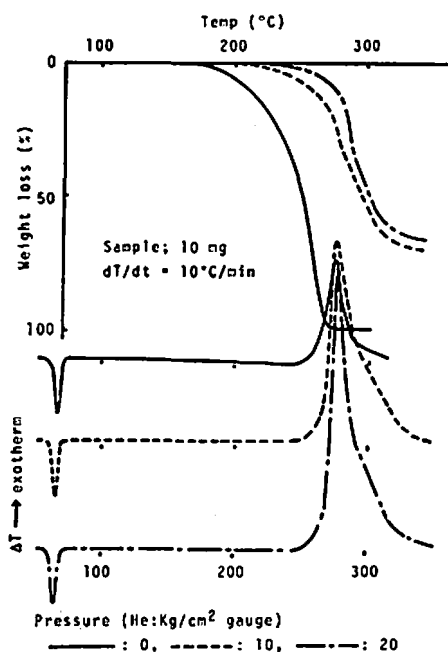


Fig. 3 DTA and TG curves of 2, 4, 6-trinitroanisole

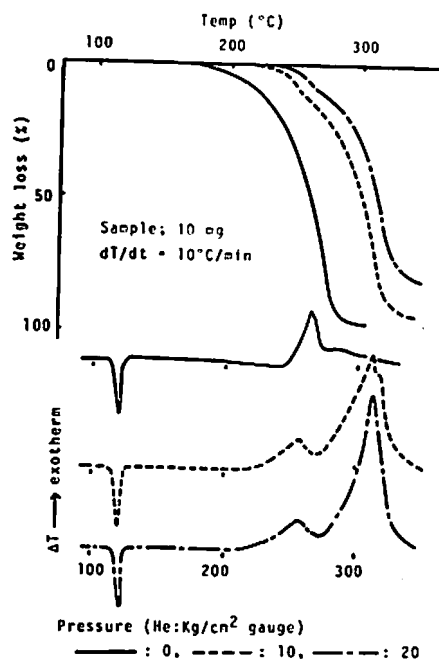


Fig. 4 DTA and TG curves of picric acid

3.4. 分解の活性化エネルギーの比較

少量の試料で DTA を用いて反応性を定量的に比較する方法として Kissinger¹²⁾ の方法があり、この方法を応用して分解の活性化エネルギーを求めた。この方

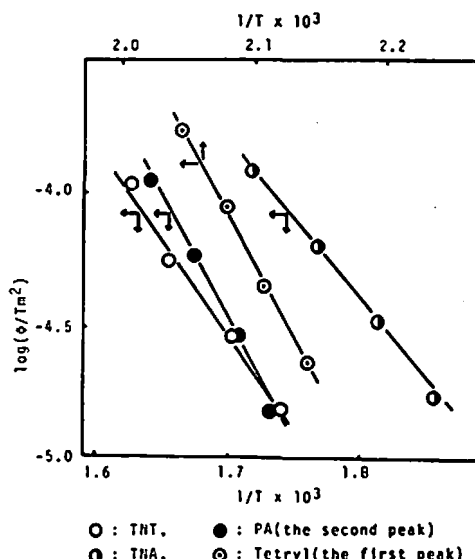


Fig. 5 Kissinger plots for exothermic decomposition

Table 1 Activation energies by DTA and isothermal methods

Sample	Present DTA method		Isothermal decomposition	Ref.
	Pressure: kg/cm ² gauge	(Kcal/mol)		
TNT	30.2	31.2	*31.2	2)
	34.0	(50)		
	34.8	(100)		
Tetryl	41.2	(50)	35	4)
TNA	28.9	(50)	28.8	1)
PA	42.3	(50)	44.2	3)

* from DTA method at atmospheric pressure (sample: 50 mg)

法については種々の批判も出されており、すべての反応に適用出来るものではないが、ニトロ化合物の場合には既報¹¹⁻¹⁴⁾ のように他の方法で求めた値と一致するものが多い。

Fig. 5 の直線の傾きから求めた活性化エネルギーと他の方法で求めた値を比較して Table 1 に示した。

TNT の場合は圧の影響も検討したが、50 kg/cm² と 100 kg/cm² の場合の差はほとんどなく、10 kg/cm² の場合は少し小さな値となった。10 kg/cm² では DTA 曲線の発熱ピークが小さく、試料の蒸発の影響があらわれたものと考えられる。

TNA およびピクリン酸の場合、それぞれの定温における分解速度の測定から求めた値と良く一致してお

り、加圧下においても常圧の場合と同じ機構で分解反応が進行するものと推察される。

テトリルの場合、定温法から求めた値との差が認められる。これは定温法ではテトリルの加熱により発生する NO_2 、 N_2 、メタン等のガス発生速度から求めた値であり、テトリルの場合は融解温度付近から NO_2 ガスの発生が認められるように、ガス発生は律速段階が DTA の場合の熱の発生段階の機構と異なるためだと考えられる。

3.5. その他のトリニトロ化合物の熱分解

Fig. 6 に種々のトリニトロ化合物の DTA 曲線を示した。試料 5 mg では圧力 50 kg/cm^2 でも分解前に蒸発してしまうものもあり¹³⁾、密閉型容器を用いて測定した結果を示した。

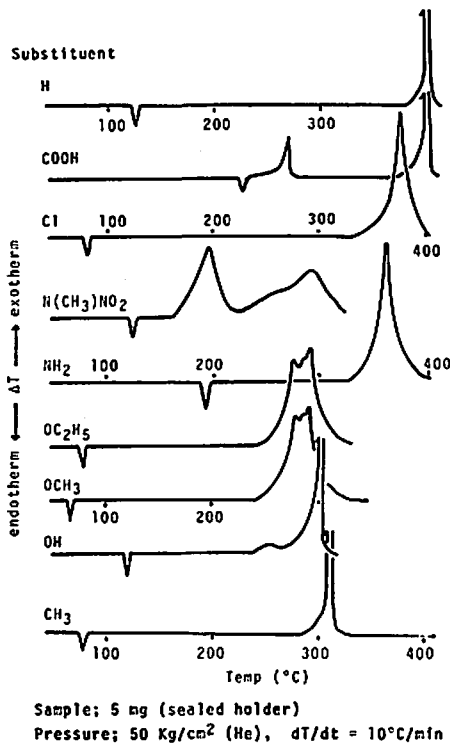


Fig. 6 DTA curves of 1-substituted-2,4,6-trinitrobenzenes

TNB および塩化ビクリルは開放型容器を用いると、 $270\sim 280^\circ\text{C}$ までに蒸発による吸熱ピークが得られるのみであるが、同じ圧力 (50 kg/cm^2) でも密閉型の試料容器を用いると、試料蒸気の拡散が抑制される結果 Fig. 6 のような激しい分解による発熱ピークが得られる。

また低温側の吸熱ピークはいずれも融点と一致す

る。(mp, TNB: $122\sim 3^\circ\text{C}$ ¹⁴⁾, 塩化ビクリル: 85°C ¹⁵⁾)

TNBA の融点は 228.7°C ¹⁶⁾ であり、また TNBA を加熱すると脱炭酸反応が生じ TNB を生成することが知られている¹⁷⁾。したがって 220°C 付近からの吸熱ピークは試料の融解によるものであるが、TG (常圧) によると、吸熱開始とほぼ同じ温度で重量減少が開始しているため、この脱炭酸反応は試料の融解と同時に生じ、融解後急激な発熱反応へと移るものと考えられる。

また TNBA の高温部の発熱分解は激しく、TNB の DTA 曲線と一致している。

テトリルおよびピクリン酸の高温側の分解は圧を高くすることによって大きくなる傾向を示したが、密閉型容器を用いると、高温側のピークはさらに大きくなる。これは TNA および TNP にも見られる現象である。

ピクラミドは融点が 188°C ¹⁸⁾ で、熱分解性は塩化ビクリルに類似しており、TNP (mp: 78°C ¹⁹⁾) の反応性は TNA とほとんど同じである。

4. 結論

DTA において密閉型試料容器を用いて、加圧下で測定すれば、蒸発しやすい試料の分解温度を測定することが出来る。

圧の影響を受けやすい試料は TNT、ピクリン酸および TNB、塩化ビクリル等で、蒸発しやすい試料や分解温度の高い試料である。これらの試料についても分解温度は圧に無関係で、発熱ピークの大きさが圧を高くすると大きくなる。

ピクラミド、TNA、TNP 等については圧の影響は比較的小さく、またテトリルおよびピクリン酸の第1段階目の発熱、TNBA の TNB への変化は圧の影響はほとんど認められない。

また Kissinger 式より求めた活性化エネルギーより、TNT、TNA、ピクリン酸等の分解機構は常圧の場合も加圧の場合も同じであると推定される。

本研究に際して種々御援助いただいた労働省産業安全研究所の駒宮功領氏に厚く感謝致します。ま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。ここに感謝致します。

文 献

- 1) 原泰毅, 江田博, 長田英世, 工火投稿中
- 2) 原泰毅, 亀井貞男, 長田英世, 工火, 34, 147 (1973)
- 3) 原泰毅, 江田博, 長田英世, 工火, 36, 66

- (1975)
- 4) 原泰毅, 亀井貞男, 長田英世, 工火, 34, 253 (1973)
 - 5) 山口誠太郎, 実験有機化学, 南江堂 (1944) p. 34
 - 6) *ibid.*, p. 299
 - 7) 胸宮功額, 森崎繁, 琴寄崇, 安全工学, 13, 142 (1974)
 - 8) 日本化学会編, 化学便覧基礎編 I, 丸善 (1966) p. 286
 - 9) *ibid.*, p. 280
 - 10) 化学大辞典編集委員会編, 化学大辞典 6, 共立, (1961) p. 493
 - 11) 日本化学会編, 化学便覧基礎編 I, 丸善 (1966) p. 304
 - 12) H. E. Kissinger, *Anal. Chem.*, 29, 1702 (1957)
 - 13) 原泰毅, 江田博, 長田英世, 昭和49年度工業火薬協会秋季研究発表講演会要旨集 p. 30
 - 14) 日本化学会編, 化学便覧基礎編 I, 丸善 (1966) p. 286
 - 15) *ibid.*, p. 198
 - 16) *ibid.*, p. 286
 - 17) T. Urbanski, "Chemistry and Technology of Explosives" vol. 1, Pergamon, Oxford (1967) p. 254
 - 18) 化学大辞典編集委員会編, 化学大辞典 7, 共立, (1961) p. 322
 - 19) *ibid.*, 6, p. 496
 - 20) *Org. Syn. Coll. vol. 1*, p. 526
 - 21) *ibid.*, p. 528

**The thermal reactivities of nitro compounds. VIII.
Differential thermal analysis and thermogravimetry of
aromatic trinitro compounds under elevated pressures**

By Y. Hara, H. Eda and H. Osada

The thermal reactivities of aromatic trinitro compounds were studied by differential thermal analysis (DTA) and thermogravimetry under elevated pressures.

DTA curves of some compounds, such as 2,4,6-trinitrotoluene (TNT), picric acid (PA), 1,3,5-trinitrobenzene (TNB) and picryl chloride, are influenced considerably by the elevation of pressure, but relatively little about picramide, 2,4,6-trinitroanisole (TNA) and 2,4,6-trinitrophenol.

The area of the exothermic peaks of these compounds increases with pressure, but the decomposition temperatures are independent.

The first exothermic decomposition of tetryl and PA, and the decomposition of 2,4,6-trinitrobenzoic acid to TNB are little affected with the pressure change.

The activation energies of the decomposition for TNT, TNA and PA calculated from linear plots of Kissinger's equation are same as those found on the isothermal decomposition of these compounds.

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