

ピクリン酸鉛複塩について (第2報)

ピクリン酸鉛複塩の起爆薬としての実用性

仲山隆明*, 岸 慶久*, 岡崎一正*

前報で述べた数種類のピクリン酸鉛複塩は、合成の容易さ、感度、電流による発火特性などから点火薬としての実用性が認められた。本研究では、新たにアジ化鉛分子を包含する5種類のピクリン酸鉛複塩を合成して感度を調べると共に、前報で発表した複塩のうち特に爆発性が強いとみられる3薬種と新たに合成した5薬種について、起爆薬としての基本的な性能を知るための基礎的実験を試みた。その結果から、十分な起爆性能を有すると推定されたピクリン酸鉛・硝酸鉛・アジ化鉛の一塩基性塩と二塩基性塩を起爆薬とする雷管を試製し、その雷管の威力試験を行なった。この両薬種は、アジ化鉛を含むため銅と黄銅に対する反応性に若干の問題が残ったが、起爆性能が優れており、それぞれ単独でも雷管の起爆薬として実用可能であることが判明した。

1. 結 言

前報¹⁾の研究で、落つい試験、摩擦試験などにおける発火、爆発の状況から、合成したピクリン酸鉛複塩(三重塩)中で強力と推測されたのは、一塩基性のピクリン酸鉛・硝酸鉛・アジ化鉛(略号: MBTSAz)、ピクリン酸鉛・硝酸鉛・ギ酸鉛(MBT SF)およびピクリン酸鉛・硝酸鉛・グリコール酸鉛(MBT SG)である。特に複塩中にアジ化鉛分子が含まれると爆発性が強くなる傾向がみられたので、米国特許²⁾に基づいてピクリン酸鉛・硝酸鉛・アジ化鉛の二塩基性塩(DBTSAz)、三塩基性塩(TBTSAz)とピクリン酸鉛・酢酸鉛・アジ化鉛の一塩基性塩(MBTSAcAz)、二塩基性塩(DBTSAcAz)および三塩基性塩(TBTSAcAz)を新たに合成して感度、その他、起爆薬としての実用性を検討するための性能試験を行なった。また、上記のMBTSAz、MBT SF、MBT SG等も奥村ら³⁾の合成法により調製し、同様に起爆薬としての性能試験を実施したので、それらの結果について報告する。

2. 実験方法および実験結果

2.1 複塩の合成

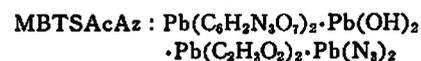
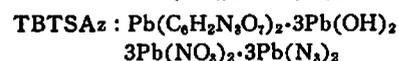
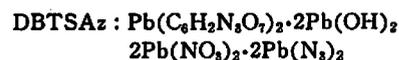
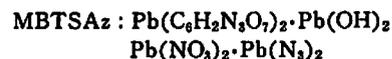
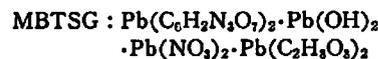
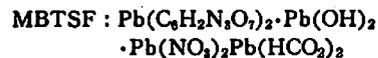
各複塩の合成原料と反応条件は、Table 1に示す通りである。合成方法は、基本的には前報の方法と同様であるので、ここでは新たに合成したDBTSAzを

例にとって略述する。

1lの四つ口丸底フラスコにピクリン酸7.7gを入れ、水100mlを加えた液を70~75℃に保って、50mlの水にアジ化ナトリウム3.5gと水酸化ナトリウム3.0gを溶かした溶液を徐々に加える。反応液は黄色となり、一部ゲル化する。次に攪拌しながら200mlの水に硝酸鉛65gを溶かした溶液を4~6分かけて滴下すると黄色沈殿が生ずる。70~75℃の温度に保って、攪拌しながら30分間後反応させる。沈殿を分別、水洗して乾燥させる。収量15.5g。

2.2 複塩の分析

上記のようにして合成した各複塩の元素分析結果をTable 2に示す。各複塩とも元素分析値と化学組成をそれぞれ次のように推定して計算した理論値とがほぼ一致している。



昭和53年11月6日受理
* 防衛大学校化学教室 〒239 横浜賀市町水 1-10-20

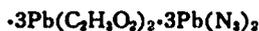
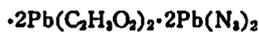
Table 1 Preparation of complex salts

	MBTS F	MBTS G	MBTS Az	DBTS Az	TBTS Az	MBTS AcAz	DBTS AcAz	TBTS AcAz
Picric acid (g)	11.5	11.5	11.5	7.7	7.7	7.7	7.7	7.7
Water (ml)	150	150	150	100	200	100	250	250
Sodium hydroxide (g)	4.5	7.0	4.5	3.0	6.0	3.0	4.0	5.0
Sodium formate (g)	3.5	—	—	—	—	—	—	—
Glycolic acid(g)	—	4.25	—	—	—	—	—	—
Sodium azide(g)	—	—	3.5	3.5	4.7	2.4	3.5	4.7
Water (ml)	50	70	50	50	100	100	50	50
Lead nitrate (g)	76	76	75	65	73	—	—	—
Lead Acetate (g)	—	—	—	—	—	50	65	73
Water (ml)	200	200	200	200	300	200	200	200
Period of addition (min)	1—2	1—2	1—2	4—6	8—10	1—2	10—12	10—12
Reaction time (min)	30	30	30	30	30	30	30	30
Reaction temperature(°C)	70—75	50—55	70—75	70—75	70—75	50—55	50—55	50—55
Yield (g)	27	20	28	15.5	35	17	20	26

Table 2 Elementary analysis of complex salts

Element	MBTS F	MBTS G	MBTS Az	DBTS Az	TBTS Az	MBTS AcAz	DBTS AcAz	TBTS AcAz
C (%)	11.1 (11.0)	11.6 (12.1)	9.3 (9.4)	8.8 (6.0)	4.3 (4.4)	10.6 (12.6)	8.8 (10.1)	7.1 (8.9)
H (%)	0.7 (0.5)	0.7 (0.7)	0.4 (0.4)	0.8 (0.3)	0.4 (0.3)	0.5 (0.8)	0.4 (0.8)	0.4 (0.9)
N (%)	7.2 (7.6)	7.0 (7.0)	11.1 (12.8)	13.6 (12.9)	10.1 (12.9)	11.2 (11.1)	11.7 (10.6)	12.4 (10.4)
Pb (%)	53.1 (54.1)	53.1 (52.0)	55.1 (54.3)	59.0 (60.7)	64.8 (63.7)	55.1 (54.5)	59.5 (61.0)	64.8 (64.0)

() Theoretical value



2.3 複塩の性能

まず、新たに合成した5種類の複塩について、熱、落つい衝撃および摩擦に対する感度特性を調べた。なお比較のため MBTSAz についても同様な試験を行った。

次に、合成した全複塩について、安定性、金属との反応性、爆速、発熱量、起爆力等を調べ、それらの性能を雷こう、フジ化鉛、DDNP 等と比較し、雷管起爆薬への使用の可否を検討した。

2.3.1 感 度

熱感度はクルップ式発火点試験器により、1回の試料量を5mgとして試験した。

落つい衝撃感度は、2kg または 5kg の落ついを用い、同一落高で連続10回試験するか、または UD 法で試行回数を60以上として 50% 爆点を求めて比較した。

摩擦感度についても、BAM 式摩擦試験機により、同様に UD 法で試行回数を60以上として 50% 爆点を求めた。

発火点試験で得た5秒発火点、落つい試験と摩擦試験から求めた 50% 爆点を一括して Table 3 に示す。

2.3.2 安 定 度

Table 3 Sensitivity characteristics of complex salts

Species	Ignition temperature at 5 sec point (°C)	50% Initiation point		
		Impact test (cm)		Friction test (kg)
		2kg wt.	5kg wt.	
MBTSAz	246	47.9*	20	1.19*
DBTSAz	246	70.2*	33	0.93*
TBTSAz	250	64.2*	27	2.56*
MBTSAcAz	242	94	40.7*	0.74*
DBTSAcAz	244	74.2*	35	0.77*
TBTSAcAz	247	—	39.2*	1.14*

* Determined by up and down method.

安定度試験の種類は多いが、本研究では起爆薬についての文献値が多い 75°C 国際加熱試験（火薬類取締法施行規則第61条の加熱試験）を行ない、各薬種につき、3回ずつ測定した。

2.3.3 金属との反応性

銅、黄銅、アルミニウムおよび鉄に対する侵食の有無を調べた。実験は次の3条件下で行なった。

A：気温 16~20°C，湿度 40~70%，期間 6 箇月

B：温度 45~50°C，湿度 90~100%，期間 3 箇月

C：気温 15~25°C，湿度 90~100%，期間 4 箇月

MBTSAz、DBTSAz、TBTSAz の試料をそれぞれ、銅、黄銅、アルミおよび鉄板上に広げ、条件Aで侵食試験を行なった結果、いずれの金属板に対しても侵食の兆候は認められなかった。

MBTSAz については、さらに条件Bで同様な侵食試験を行なった。その結果、アルミ板と鉄板には変化がみられなかったが、銅板上には二、三の小さい黒点があり、また黄銅板上には灰色の点が若干認められた。

次に各複塩につき、条件Cで厚さ 0.05mm の銅箔に対する侵食状況を調べた。MBTSAz、DBTSAz および TBTSAz では、銅箔上に深緑色の付着物が現われた。ただし、空試験として銅箔上に指紋をつけた場合と滑石粉を広げた場合にも同様なものが付着した。

2.3.4 爆速

爆速はイオンギャップ法によりユニバーサルカウンターで測定した。外径 10mm，内径 7mm，長さ 70mm のアクリル管中に試料を一端から 50mm の距離まで詰め、測定区間を 30mm とし、他端から 6号電気雷管を装入して起爆した。各薬種につき、測定を3回以上繰り返して平均値をとった。

2.3.5 結晶密度

25ml 用比重びんにより、結晶密度を4回ずつ繰り

返して測定した。

2.3.6 発熱量

Perkin-Elmer 社製 DSC-1B を用いて、発熱量をレンジ 32mcal/sec-10mV，走査速度 8°C/min で3回ずつ測定した。ベースラインは Brennan ら³⁾ の方法によって補正した。

2.3.7 起爆力

まず、複塩自身の砂試験と最小起爆薬量の測定⁴⁾ によって起爆力を推定した。

砂試験は砂量 200g の砂試験用ポンプで行なった。試料 0.4g を 6号雷管用鋼管体に 3000psi の圧力で圧てんし、導火線で点火、爆発させた。オッタワ標準砂はポンプへの装てん前と試料の爆発後ともに Ro-Tap 型振とう機を使用して2分間ふるい分けした。試験は5回ずつ繰り返して行なった。

最小起爆薬量はペンスリットに対するものを測定した。6号雷管用鋼管体にペンスリット 0.4g を半分ずつ2回に分けて 3000psi の圧力で圧てんし、その上に起爆薬として複塩の試料を同様に 3000psi で圧てんしたものを試験体とし、導火線で点火した。爆発の判定には導爆線と鉛板を使用した。実験は試行錯誤法で行ない、起爆薬量 0.4g で不爆の場合には、それ以上の薬量での実験は行なわなかった。

以上の 2.3.2, 2.3.4~2.3.7 の実験結果をまとめて Table 4 に示す。

2.4 試験雷管の威力

Table 4 に示したように、0.4g 以下で最小起爆薬量が求められたのは MBTSAz と DBTSAz だけであり、また、その他の特性値からも合成した複塩中では、単独で雷管の起爆薬として使用可能なものは、この両薬種であるとみなされる。そこで、これらを起爆薬とした電気雷管を試製し、その威力を吟味した。

2.4.1 電気雷管の試製

Table 4 Characteristics of complex salts

	MBTS F	MBTS G	MBTS Az	DBTS Az	TBTS Az	MBTS AcAz	DBTS AcAz	TBTS AcAz
75°C International heat test (% loss)	0.31	0.15	0.08	0.06	0.04	0.08	0.06	0.07
Rate of detonation(m/s)	2479	1854	2277	2064	1700	1825	1821	1991
Loading density	1.80	1.10	1.70	1.45	2.03	1.12	1.29	1.66
Crystal density	—	—	3.65	3.72	4.25	3.67	3.73	3.99
Calorific value DSC* (cal/g)	454	391	341	346	178	388	330	267
Sand test 200g bomb (g)	1.4	2.4	18.8	19.8	9.9	14.4	9.3	9.2
Minimum detonating charge** (g)	—	—	0.08	0.08	—	—	—	—

* Scanning speed : 8°C/min

** Minimum detonating charge to initiate PETN (loading pressure : 3000psi)

管体は銅とアルミの6号工業雷管とし、これに添装薬としてペンスリット 0.4g を2回に分けて1個当り 100kg の圧力で圧てんした。起爆薬量は、ペンスリットに対して測定された最小起爆薬量から 0.2g 以上あれば十分と考えられるので、銅管体の場合は 0.2, 0.3, 0.4g および 0.4g を 0.2g ずつ2回に分けて圧てんした4種類、アルミ管体では 0.2, 0.3 および 0.4g の3種類とした。起爆薬の圧搾圧力を決めるため、その 0.2g を添装薬上に1個当り 65kg, 80kg および 100kg で圧てんして作った雷管の完爆率を求めてみた。

Table 5 Relation between loading pressure and explosion efficiency

Loading pressure (kg per a piece) of detonator	Explosion efficiency	
	MBTSAz	DBTSAz
65	5/5	—
80	5/5	—
100	1/5	5/5

Table 5の結果から、1個当り MBTSAz は 65kg, DBTSAz は 100kg で圧てんすることにした。内管は装入しなかった。このようにして作った原管に点火玉からなる電気点火装置を取り付けて試験電気雷管とした。

2.4.2 雷管威力試験

雷管の鉛板試験¹⁾、砂試験²⁾、鋳造ペントライト試験³⁾等により試験電気雷管と市販の6号電気雷管の威力を比較した。

鉛板試験では、貫通孔径の測定を4回ずつ繰り返し

た。また、鉛板上の条こんの状態を比較した。

雷管の砂試験は、試料の条件以外は 2.3.7 に記した砂試験と同様に行なった。

雷管の鈍性爆薬試験としての鋳造ペントライト試験は、MBTSAz を起爆薬とする銅雷管と市販品について行なった。本研究では、15/85 ペントライト試験体の下に鉛板の代りに直径 100mm, 厚さ 40mm のアルミ板を置いたほかは、岡崎の発表した方法⁴⁾と全く同様な条件で試験し、アルミ板に生じた爆こんの直径と深さを4回ずつ測定した。

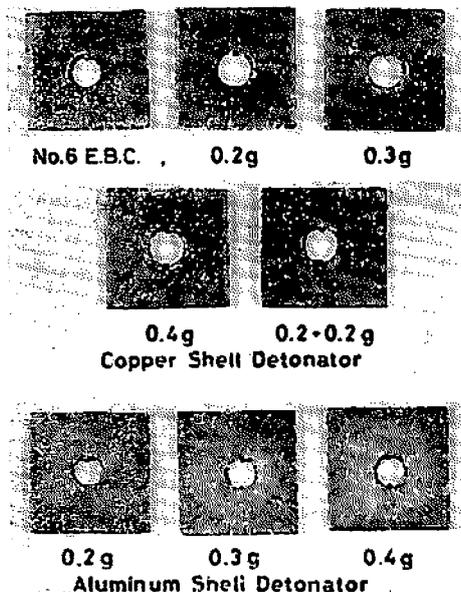


Fig. 1 Results of lead plate test of DBTSAz detonators and a No.6 electric blasting cap

Table 6 Results of tests for determining the strength of detonators

	Priming charge	Weight of priming charge (g)							No. 6 Electric blasting cap
		Copper shell				Aluminum shell			
		0.2	0.3	0.4	0.2+0.2	0.2	0.3	0.4	
Lead plast test Dia. of hole (mm)	MBTSAz	10.8	11.1	12.2	11.1	9.5	9.7	9.7	10.1
	DBTSAz	11.3	11.5	11.5	11.4	9.4	9.5	9.5	10.4
Sand test 200g bomb (g)	MBTSAz	73.3	78.8	76.6	—	76.0	79.5	83.7	84.5
	DBTSAz	70.5	78.9	84.1	82.5	74.5	79.6	83.2	84.5
Cast pentolite test	MBTSAz	D	52.9	55.1	57.6	56.8	—	—	52.3
	MBTSAz	H	10.9	11.5	12.2	11.9	—	—	10.7

D : Diameter of the cavity made in an aluminum plate

H : Depth of the cavity made in an aluminum plate

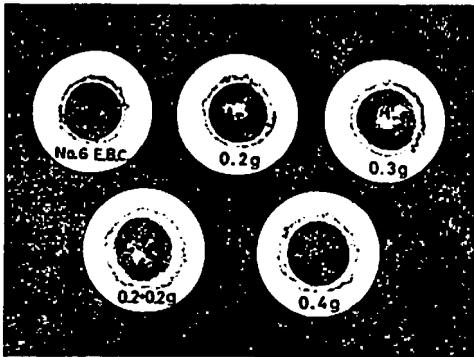


Fig. 2 Results of 15/85 cast pentolite test of MBTSAz detonators and a No. 6 electric blasting cap

以上の雷管威力試験の結果をまとめて Table 6 に示す。また、鉛板試験での貫通孔と鉛板上の糸こんの状態は Fig. 1 に、鋳造ペントライト試験でアルミ板に生じた爆こんの状態は Fig. 2 に例示の通りである。

3. 考 察

3.1 合成について

複塩の合成は比較的容易であるが、分子量が 1500 以上の複雑な包接化合物であり、また、鉛の含有率が 50% 以上におよんでいる。そのため、使用する水酸化ナトリウムと硝酸鉛あるいは酢酸鉛の量など反応条件のわずかな差異により、製品の元素分析値が推定理論値からずれてくる。本研究では元素分析によって目的とする複塩が合成されたものと判断したが、塩基性の異なるものが不純物として混在する恐れがあるので、合成に当っては常に製品の分析による確認が必要

であろう。

3.2 感度特性について

アジ化鉛分子を包含する 6 種類の複塩の熱感度は相互に大差なく、5 秒発火点はすべて 240~250℃ の範囲内にあり、DDNP と比較して 60℃ 以上高く、アジ化鉛のそれより約 100℃ 低い。

落つい衝撃感度は 50% 爆点によると、鋭感なものから順に、MBTSAz > TBTSAz > DBTSAz ≈ DBTSAcAz > TBTSAcAz ≈ MBTSAcAz となる。硝酸鉛をゲストとする複塩の方が酢酸鉛をゲストとするものより鋭感であり、ゲスト成分の性質が衝撃感度に影響をおよぼすと考えられる。

摩擦感度も 50% 爆点に基づけば、MBTSAcAz > DBTSAcAz > DBTSAz > TBTSAcAz > MBTSAz > TBTSAz の順である。

各複塩の落つい衝撃感度と摩擦感度を、野中ら⁹⁾や古沢¹⁰⁾の発表した中性および塩基性トリニトロレゾルシン鉛や二塩基性および三塩基性トリニトロクレゾール鉛のそれらと比較すると、すべて各複塩の方が鈍感であり、取り扱いがより安全と考えられる。

3.3 その他の諸性能について

安定度は 75℃ 国際試験の結果からみると大であり、アジ化鉛分子を含む化合物は、加熱減量が 0.04~0.08% という値を示し、特に優れている。ちなみに、雷ころ、デキストリン添加アジ化鉛および DDNP についての加熱減量の文献値¹¹⁾は、それぞれ 0.18, 0.17 および 0.24% である。

金属との反応性については、条件 A のような穏やかな条件下では、アジ化鉛を含む MBTSAz の場合にも侵食の兆候は認められなかった。しかし、温度や湿

度が高くなると侵食らしいものが認められる。この侵食らしいものは条件Bでは極めてわずかであり、また条件Cで生じた緑がかった付着物は緑青によく似ており、アジ化銅であるとは断定できなかった。従って、アジ化銅生成の有無あるいはその生成量に関しさらに詳細な研究が必要であるが、アジ化鉛分子を包含する複塩中のアジ化鉛量は全体の分子量の1/5程度であるので、アジ化鉛単独の場合に比べて、もしアジ化銅が生成するとしてもはるかに少量であると考えられ、雷管の起爆薬としてより有利に使用できるであろう。

爆速の測定値は各複塩ともかなり低いが、これは結晶密度の1/2以下の装てん密度で測定したためと思われる。装てん密度を高めて行なった砂試験では、MBTSAzとDBTSAzの砂粉砕量は結晶アジ化鉛の17.6g、デキストリン添加アジ化鉛の16.7gという文献値¹¹⁾よりむしろ大で、程度が優れているようである。従って、装てん密度を高めると爆速が急激に上昇することも推測される。

DSCで測定した各複塩の発熱量は、吉田ら¹²⁾により密封DSCセルを用いて求められたDDNPの発熱量496cal/gと比べると、やや低い結果となった。

MBTSAzとDBTSAzのベンスリットに対する最小起爆薬量は雷こうの0.17gとアジ化鉛の0.03g¹¹⁾との中間にあるので、この両複塩はかなりの起爆力を有することが認められた。その他の複塩は0.4gの薬量でもベンスリットを起爆することができず、起爆力の弱いことが判明した。

なお、テトリルに対するMBTSAzの最小起爆薬量も同様な条件下で0.082gと測定されたが、Clark¹³⁾によれば、3400psiの圧搾圧力でテトリルに対するDDNPの最小起爆薬量は0.075gで、ほぼ同程度の値が示されている。

3.4 試製雷管の威力について

鉛板試験における鉛板の貫通孔径で比較すれば、銅管体の試製雷管はすべて市販の6号電気雷管より強力とみなされるが、アルミ管体の試製雷管ではその逆である。しかし、この貫通孔径は管体材質の影響も受けるであろうから、貫通孔径の大小で銅雷管とアルミ雷管の強弱を判定することは厳密でないと思われる。また、Fig. 1からわかるように、銅管体とアルミ管体のいずれの試製雷管においても、鉛板上に生じた条こんが細かくて数も多いことから、管体の粉砕度が大きて添装薬が十分に完爆していることが認められる。

砂試験では、試製雷管の砂粉砕量は市販品のそれに比べて全般的に少ないが、起爆薬量0.4gのものではほぼ同等の値を示している。

さらに、鋳造ペントライト試験では、MBTSAzを

起爆薬とする試製雷管はすべて市販品より起爆性能が優れた結果を示している。

4. 結 言

爆発性が強いと思われる8種類のピクリン酸鉛複塩を合成して、雷管の起爆薬としての実用性を検討するために各種の性能試験を行なった結果、次のことが判明した。

(1) この種の複塩の合成は比較的容易かつ安全である。

(2) 打撃や摩擦に対しては、トリニトロソルソン系およびトリニトロクレゾール系の鉛塩より鈍感で、取り扱いが安全である。

(3) 各複塩とも、爆速と発熱量はやや低いが、安定性は優れている。

(4) アジ化鉛分子を包含する複塩は、銅および銅合金をわずかに侵食する兆候を示す。

(5) 一塩基性および二塩基性のピクリン酸鉛・硝酸鉛・アジ化鉛は、DDNPとほぼ同等の起爆力を有している。

(6) 上記の2薬種を起爆薬とする試製雷管は、市販の6号雷管に劣らない十分な威力を示す。

従って、一塩基性および二塩基性ピクリン酸鉛・硝酸鉛・アジ化鉛は、単独でも雷管の起爆薬として実用可能と考えられる。

本研究には火薬工業技術奨励会の研究助成金を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) 奥村快也, 連江和夫, 岡崎一正, 工火協誌, 36, 326 (1975)
- 2) J. F. Kenney, U. S. P. 3, 293, 091 (1966)
- 3) W. P. Brennan, B. Miller and J. C. Whitwell, Ind. Eng. Chem. Fundam., 8, 314 (1969)
- 4) AMCP 706-177, 4 (1971)
- 5) JIS K4807-1968
- 6) C. A. Taylor and C. E. Munroe, U. S. Bur. Mines Rept. Invest., No. 2558 (1923); Z. S. S., 19, 54 (1924)
- 7) 工業火薬協会, “工業火薬ハンドブック”, 410 (1966) 共立出版
- 8) 岡崎一正, 工火協誌, 31, 99 (1970)
- 9) 野中明範, 岡崎一正, 工火協誌, 32, 68 (1971)
- 10) 古沢典彦, 工火協誌, 33, 349 (1972)
- 11) Kirk-Othmer, “Encyclopedia of Chemical Technology”, 2nd Ed., Vol. 8, pp. 584, 632 (1965) Interscience Publishers, New York
- 12) 伊藤葵, 吉田忠雄, 中村正隆, 植竹和也, 工火協誌, 38, 22 (1977)

Complex salts of lead picrate (II)
The possibility of practical use as priming charge

by Takaaki Nakayama*, Yoshihisa Kishi* and Kazumasa Okazaki*

In this paper, the results of the experimental investigation on the preparation and sensitivity characteristics of five new complex salts, of basic lead picrate, were described. Also, the stability, compatibility with metals, calorific value, rate of detonation and initiating strength were determined on three complex salts of lead picrate of which the preparation and the sensitivity characteristics were investigated in a previous paper, and on five new complex salts of lead picrate. Moreover, the detonator, which used monobasic lead picrate • lead nitrate • lead azide (MBTSAz) and dibasic lead picrate • lead nitrate • lead azide (DBTSAz), as the priming charge, was produced by way of an experiment and its initiating strength was investigated. The results obtained were summarized in Table 3, 4 and 6.

According to the results, it was shown that MBTSAz and DBTSAz were equal to the typical primary explosives and could be used effectively for the same purpose, although they affected the copper and copper alloy slightly. Also, it was shown that the initiating strength of the copper shell detonator, which used 0.2g of MBTSAz and /or DBTSAz as priming charge and the aluminum shell detonator, which used 0.4g of MBTSAz and/or DBTSAz as priming charge, would be stronger than the No. 6 detonator now sold on the market.

(*Department of Chemistry, National Defense Academy, Yokosuka, Japan)