

モノエタノールアミン硝酸エステル硝酸塩の熱分解

原 泰毅*, 中村英嗣*, 広崎義一**, 長田英世*

スラリー爆薬の鋭感剤であるモノエタノールアミン硝酸塩 (EAMN) の硝酸エステル (EADN) の熱分解反応を、前に報告した EAMN の熱分解と比較し考察した。

EADN の分解開始温度は EAMN のそれより約 80℃ 低く、発火温度も 50℃ 低い。その分解は EAMN より緩慢である。定温過程における分解速度は試料周囲の雰囲気の影響を受ける。空気、N₂、He 流通下ではほとんど同じ速度で進行し、反応次数は 1/3 次、分解の活性化エネルギーは 32.2 kcal/mol である。

EADN の分解は水分により促進される。水の作用は、エステル部の加水分解と、その結果生成する水素イオンあるいは硝酸の自触作用である。

1. 結 言

スラリー爆薬の鋭感剤として使用されているアミン硝酸塩の熱反応性について、前報¹⁾のモノエタノールアミン硝酸塩 (以下 EAMN と略記) に続き、その硝酸エステル (O₂NOCH₂CH₂NH₂NO₂, Ethanolamine dinitrate; 以下 EADN と略記) の熱分解反応を検討した。

EADN は分子内に硝酸エステル基を持っているので他のアミン硝酸塩とは異なった反応性が期待されるが、1929年、Naoúm²⁾によって爆薬として使用されて以来その燃焼熱が測定³⁾された程度で、熱化学的なデータはほとんど報告されていない。

本研究は EADN の反応性を、主に前報の EAMN の熱分解データと比較検討したもので、水を使用するスラリー爆薬の成分であることを考慮して、その熱分解におよぼす水の影響も併せて検討した。

2. 実 験

2.1 試 料

EADN は次のようにして合成した。EAMN を 98% の硝酸でエステル化⁴⁾し、過剰の硝酸を水酸化ナトリウムで中和 (pH=5.6) したのち減圧下で水を蒸発し、エタノールを加えて不溶物 (硝酸ナトリウム) をろ過して分離する。ろ液を濃縮して結晶を析出させて粗生成物を得る。さらにアセトンを用いて不溶物を分離し

たのちアセトンから再結晶して融点 102~3℃ の白色結晶を得た。EADN は初期の報告⁵⁾では吸湿性が著しいとされているが、精製した試料はほとんど吸湿性を示さない。

2.2 装置および方法

2.2.1 熱分析および発火温度の測定

示差熱分析 (DTA)、熱重量測定 (TG) および発火温度の測定は前報¹⁾と同じ方法で行った。

2.2.2 分解速度の測定

前報¹⁾と同様に DTA-TG 装置を用いて、種々の雰囲気下で重量減少速度を測定した。

2.2.3 分解生成ガスの分析

前報と同様に、主に熱分解ガスクロマトグラフ法によった。

3. 結果および考察

3.1 EADN の熱分析および発火温度

種々の圧力下における EADN の DTA 曲線を Fig.1 に示した。100°~110℃ の吸熱ピークは試料の融解 (融点 103℃⁶⁾) によるもので、150℃ より NO₂ ガスの発生をともない徐々に分解する。分解開始温度は EAMN¹⁾ より約 80℃ 低く、ピーク温度は 50~60℃ 低い。その分解は EAMN より緩慢である。加圧下においては、分解開始温度は高温側に移動するが、ピークは鋭くなり分解は激しくなる。

加圧することによる分解開始の抑制は、前報¹⁾にも述べたように、分解に先立つ解離の抑制と、熱伝導度の大きなヘリウムガスによる分解熱の拡散が高い圧力ほど効果的で、試料の温度上昇を妨げる効果が考えられる。一方、加圧下での分解が激しくなるのは、自触作用を持つ分解生成物の系外への拡散が抑えられ、反

昭和58年2月9日受理

*九州工業大学環境工業科

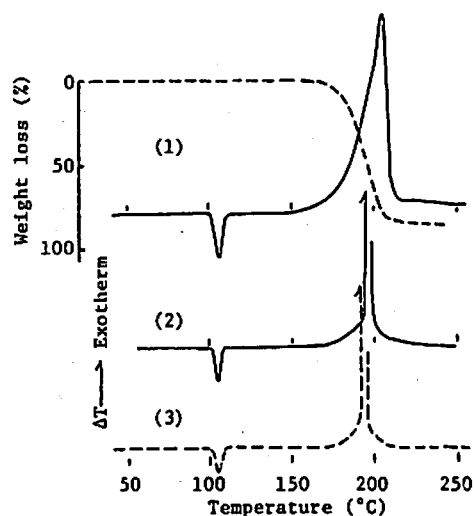
〒804 北九州市戸畑区仙水町 1-1

TEL 093-871-1931 内線 447

**現在は日本油脂株式会社豊島工場化学研究所

〒470-23 愛知県知多郡武豊町西門 82

TEL 05697-2-1221



Sample; 5 mg (Al sealed holder)
Pressure (Kg/cm² gauge); (1) Atmospheric pressure (air), (2) 20 (He), (3) 50 (He)

Fig. 1 DTA and TG curves of 2-nitroethylammonium nitrate

Table 1 Effect of flow rate (He) on the 1/3 order rate constant at 172°C

Flow rate (ml/min)	k (min ⁻¹)	$\ln k$
35	0.0470	-3.06
60	0.0476	-3.05
86	0.0468	-3.06

応が連鎖的に加速されるためであろう。

クランプ法による発火温度の測定結果は Fig. 8 および Table 3 に示している。最低発火温度は 194°C で 4 秒待ち温度は 216°C で、DTA 法における分解温度と同様に最低発火温度は EAMN のそれより約 50°C 低い。発火待ち時間 τ の温度依存性は $\log \tau = 3130/T - 5.80$ で表われ、見掛けの活性化エネルギーは 14.3 kcal/mole であった。

3.2 EADN の分解速度

EADN の分解速度を静止空気中と、空気、窒素、ヘリウムおよび酸素の流通下で測定した。ガス流速の影響をヘリウムを用いて検討した結果、Table 1 に示した範囲では、その影響は無視することが出来るので、実験は 60 ml/min で行った。

EADN の分解率と時間との関係を示す図 (A) を静止空気中の場合と空気流通下の場合との例を、それぞれ Fig. 2 および Fig. 3 に示した。(B) 図は空気中における 2/3 次式に対する適合性 (Fig. 2) と空気流通下における 1/3 次式に対する適合性 (Fig. 3) を示したもので

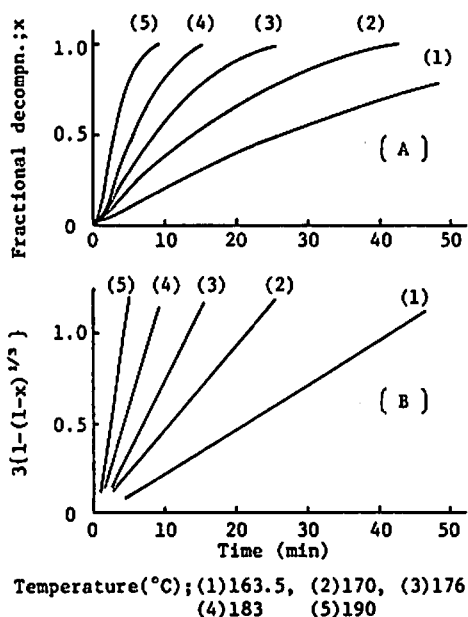


Fig. 2 Isothermal decomposition of 2-nitroethylammonium nitrate under an atmosphere of stationary air

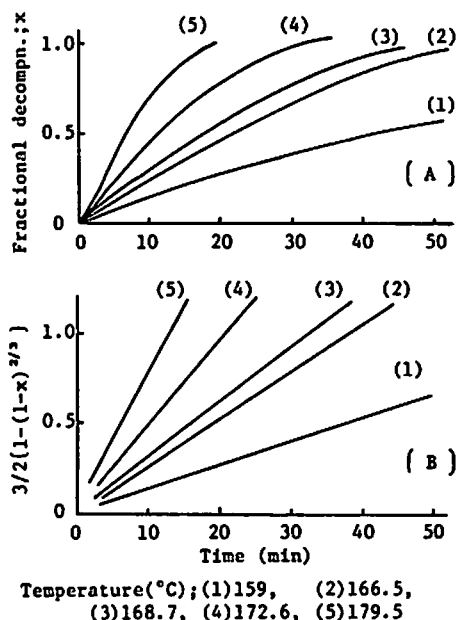


Fig. 3 Isothermal decomposition of 2-nitroethylammonium nitrate in a stream of air

ある。このようにして決定した種々の雰囲気下における速度次数を Table 2 に示した。次に、常法によって速度定数を求め、その Arrhenius プロットを Fig. 4 にまとめた。これより求めた種々の雰囲気下における

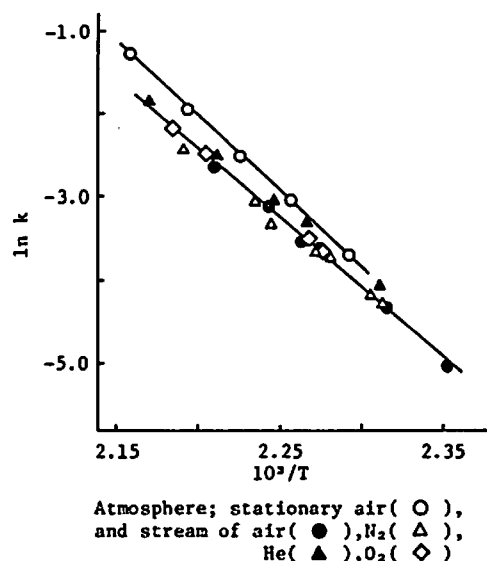


Fig. 4 Arrhenius plots for the thermal decomposition of 2-nitroethylammonium nitrate under various atmospheres

Table 2 Kinetic data for the decomposition of 2-nitroethylammonium nitrate under various atmospheres

Atmospheres	Order of reaction	Ea (kcal/mol)
Air	2/3	36.6
Stream of air	1/3	33.4
Stream of N ₂	1/3	30.6
Stream of He	1/3	30.9
Stream of O ₂	2/3	32.5

活性化エネルギーを Table 2 に併記した。

Table 2 のような雰囲気を選んだ理由は次の通りである。(1) 空気を流した場合と静止した場合とを比較することによって、分解生成ガスの拡散速度の相違が分解速度におよぼす影響を知ることが出来るし、後述するように、EADN の分解は窒素の発生をともなうために、雰囲気ガスとして(2)窒素を用いたときには、その平衡論的な影響を知ることが出来る、(3)ヘリウムを用いると雰囲気を不活性にすることが出来る。また(4)酸素中では気相酸素の酸化作用の影響を知ることが出来る。

空気中で流れのある場合とない場合とでは反応次数が異なり、熱分解により生成した気体の試料表面から系外への拡散の影響が示唆される。しかし、静止した空気中では反応熱による試料温度の制御が困難であった EAMN の場合¹⁾と比較すると、その影響は小さい。

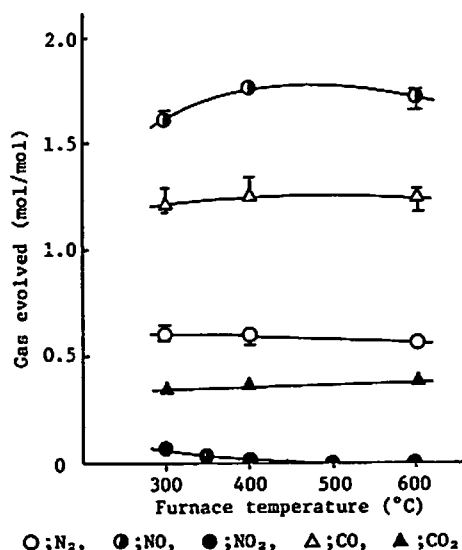


Fig. 5 Gas analysis for the decomposition of 2-nitroethylammonium nitrate

ガス流通下の場合、酸素の場合を除いて、反応次数はいずれも 1/3 次で、Arrhenius プロットもほぼ同一直線上に集まるので Fig. 4 では一本の直線でまとめた。この直線から活性化エネルギーを求めると 32.2 kcal/mole となり、Table 2 の 3 者の平均的な値となる。このように 3 種の雰囲気との相違はほとんどないと言って良い。

酸素気流中における結果と前記 3 種の気流中とは、速度定数の Arrhenius プロットが両者の場合とも 1 本の直線上に集まり、従って、同温度における速度定数は同じで、また活性化エネルギーもほとんど同じ値を示すが、反応次数は異なって 2/3 次となった。このような状況下で、反応次数が大きい方は分解曲線が緩やかで、同じ分解率に達するまでの時間が長いことを示すが、1/3 次と 2/3 次との相違はあまり大きくなく、半減期が前者の 1.11 倍になる程度である。酸素気流中では試料表面が酸化を受け、ある種の酸化皮膜を形成し、静止空気中の場合と同様に、分解生成ガスの系外への拡散が抑制されることも考えられるが現在のところ明らかでない。

3.3 分解生成ガス

EADN を不活性ガス (He) 中で急速に加熱したときの熱分解によって発生する主な気体の発生量 (Fig. 5) を測定することにより、EADN の熱分解の特徴を考察した。いずれの気体についても、300~600°C で発生量はほぼ一定である。これは試料の分解温度 (Fig. 1 参照) より高い温度で分解させているために、雰囲気

気の温度が変わっても試料が実際に分解する温度に大差がなく、また不活性気体中で少量の試料を用いているために、発生ガスの二次的な反応もおこり難いからであろう。

試料元素の含有率に対する各気体の発生率は600℃においてNO 57.3%, N₂ 37.3%, CO 62.0%, CO₂ 18.5%と窒素系は両方で94.6%と高く、炭素系も80.5%で、先のEAMNの場合の、それぞれ80%および37%にくらべて発生率は高い。これはEAMNの酸素バランスが-51.6g/100gで酸素不足が大きいものに対して、EADNの値は-14.2g/100gと分子内酸素が多いので、酸化還元反応が充分進行し得ることを示しているものである。

NO₂の発生量は最も大きな300℃でも0.071 mole/moleで、発生率としては2.4%とEAMNを含めた他のアミン硝酸塩の場合と同様な傾向⁷⁾を示している。

また、低温(157°~192℃)において、定温加熱過程における窒素ガスの発生速度(ヘリウム中)を測定した結果は、先の重量減少速度法によって得た速度論的データと同じ値が得られた。即ち、反応次数は1/3次、ArrheniusプロットはFig. 4の気体流通下における一群のプロット(省略)と重なり、活性化エネルギーも32.0 kcal/moleであった。

3. 4 EADNの熱分解におよぼす水の影響

ニトログリセリン等の硝酸エステルの熱分解に対して、水分の影響が大きいことが知られている。例えば正田⁸⁾およびAndreevら^{9), 10)}は、ニトログリセリンの熱分解が水の添加により促進されることを示し、またGorbunovら¹¹⁾もニトログリセリンの熱分解に対する水や硝酸の添加効果について報告している。

EADNをスラリー爆薬の鋭感剤として使用するに当っては、その熱分解に対する水の影響を検討することは重要である。Fig. 6に種々の割合で水分を添加したEADNの50kg/cm²加圧下におけるDTA曲線を示した。これらのDTA曲線のピーク温度および別に測定した圧力20kg/cm²におけるDTAの分解ピーク温度を水分含量に対してFig. 7に示した。水の沸点¹²⁾は20および50kg/cm²(ゲージ圧)で211.4℃および262.7℃であるから、20kg/cm²以上の圧力であれば、十分な水の存在下におけるDTA測定が可能である。

EADNの分解に対する水の効果は、DTA法では分解温度の低下として現われている。水分含量35%(モル比でH₂O/EADN=5/1)で最低ピーク温度を示し、分解ピークの鋭さ(分解の激しさ)も無添加の場合と大差ない。これより更に水添加量を増すと分解温度は上昇し、ピークの高さも低くなり分解が緩やかになる。この水の促進効果は、ニトログリセリンの場合と同様

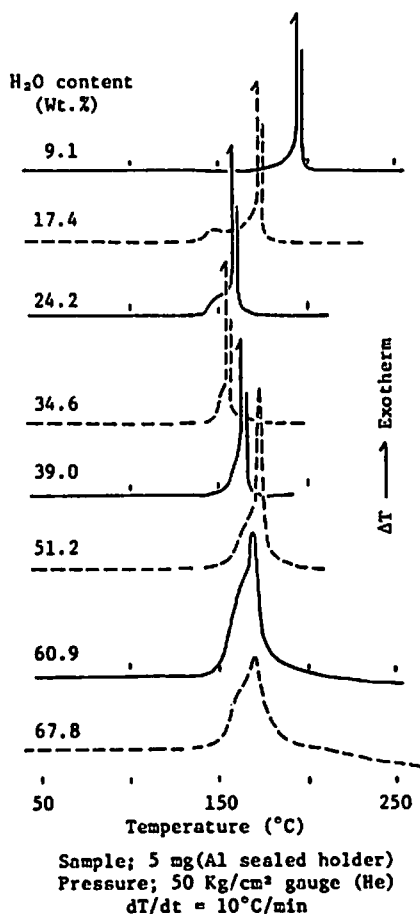


Fig. 6 DTA curves of 2-nitrateethylammonium nitrate-water mixtures

に、エステル部の加水分解の促進、加水分解によって生成する酸分(水素イオン⁸⁾)や硝酸¹¹⁾の自触的酸化作用等によるものであろう。

水の分解促進効果をエネルギー的な面から評価するために、クルップ法による発火待ち時間測定を行ってFig. 8およびTable 3に比較した。EADNに水を添加すると最低発火温度は上昇し、また同一温度における発火待ち時間 τ は長くなるが、目掛けの活性化エネルギーは小さくなる。 τ が長くなるのは水を含むために熱容量が大きくなり、水の蒸発にもエネルギーを消費するためであろう。水の添加により分解温度は低下するが発火温度が上昇するのは、凝縮相においては熱分解(加水分解)を促進するが、気相における発火過程においては水の蒸発による可燃性気体の希釈く効果等によって反応の進行が阻害されるために、より大きなエネルギーを必要とするためであろう。

エステルでないEAMNに水を加えても発火温度が

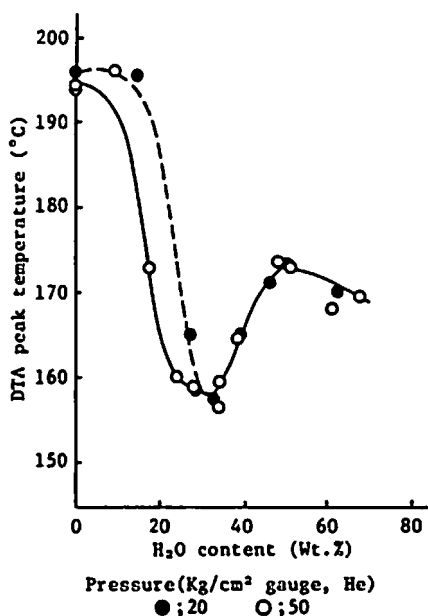


Fig. 7 Effect of water on the thermal decomposition of 2-nitrateethylammonium nitrate

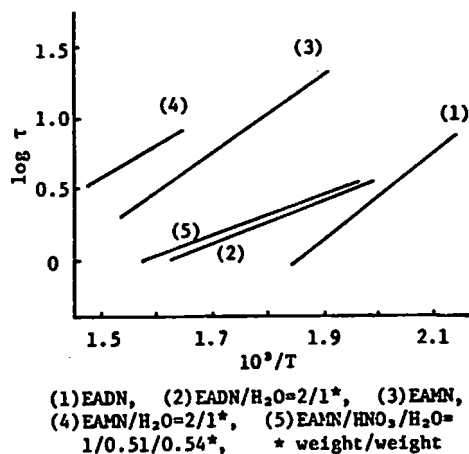


Fig. 8 Effect of water on the ignition of ethanolamine nitrate (EAMN) and 2-nitrateethylammonium nitrate (EADN)

Table 3 Effect of H₂O on the ignition temperature and the activation energy

Sample	Ignition temperature (°C)	E _a (kcal/mol)
EADN	194	14.3
EADN/H ₂ O=2/1*	228	7.2
EAMN	247	12.8
EAMN/H ₂ O=2/1*	335	12.3
EAMN/HNO ₃ /H ₂ O=1/0.51/0.54*	231	6.7

*Weight/Weight

高くなり、 τ が長くなるだけで、エネルギー的には無添加の場合と変わらない。このことも硝酸エステルが水により加水分解を受け、水の存在しない時とくらべて硝酸等の作用が容易になることを示している。さらに、EADN/H₂O=2/1の混合物が量論的に加水分解を受けてEAMN/HNO₃/H₂Oの混合物になるとFig. 8-(5)の組成となるが、この混合物の発火待ち試験の結果が前者(Fig. 8-(2))の結果とほぼ一致することからも、生成した硝酸の作用が大きいことが明らかである。

4. 結論

EADNのDTA法による分解開始温度は150°Cで、硝酸エステルでないEAMNの230°Cより80°C低く、発熱ピーク温度は50~60°C低い、その分解はEAMNより緩慢である。また発火温度も分解温度と同様に

硝酸エステル誘導体(EADN)の方が約50°C低い。

EADNの分解速度は試料周囲の雰囲気の影響を受け、静止空気中および酸素流通下では2/3次、空気、N₂およびHe流通下では1/3次式に従う。後者の場合のArrheniusプロットはほとんど同一直線上に集まり、活性化エネルギーは32.2 kcal/moleである。

EADNの分解は水の添加によって促進され、DTA法による分解ピーク温度は無添加の場合より約40°C低い。水の効果はクルップ法による見掛けの活性化エネルギーの低下にも現われる。その作用は硝酸エステルの加水分解を促進し、ニトログリセリン等の分解の場合と同様な、水素イオンあるいは生成した硝酸の自触作用によるものである。

本研究には昭和55年度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, 中村英嗣, 広崎義一, 長田英世, 工業火薬, 44, 206 (1983)
- 2) Ger. 500, 407 (1929), C. A., 24, 4379 (1930)
- 3) L. Medard, M. Thomas, Mén. poudres, 38, 45 (1956), C. A., 51, 13553 (1957)
- 4) 特公昭 51-45648
- 5) Aubry, Mén. poudres, 25, 189 (1932), C. A., 27, 4083 (1933)
- 6) J. Barbieri, Bull. Soc. Chim. France, 11, 470 (1944), C. A., 40, 2110 (1946)
- 7) 広崎義一, 九州工業大学昭和55年度修士論文
- 8) 疋田強, 火薬協会誌, 8, 11 (1947)
- 9) K. K. Andreev, A. P. Glazkova, Doklady Akad. Nauk S. S. R., 105, 286 (1956), C. A., 50, 9741 (1956)
- 10) K. K. Andreev, G. N. Bespalov, Teoriya Vzryvchathkh Veshchestv, Sb. Statei, 1963, 172, C. A., 9727 (1963)
- 11) V. V. Gorbunov, B. S. Svetlov, ibid., 1963, 197, C. A., 59, 9728 (1963)
- 12) 化学工学協会編, “化学工学便覧” 丸善 (1958) P327

Thermal Decomposition of 2-Nitratoethylammonium Nitrate

by Yasutake HARA*, Hidetsugu NAKAMURA*, Yoshikazu HIROSAKI**
and Hideyo OSADA*

The thermal reactivity of 2-nitratoethylammonium nitrate (ethanolamine di-nitrate; EADN) was studied by thermal analyses and kinetic measurements, and the results were compared with the previous data for ethanolamine nitrate (EAMN).

EADN decomposes and ignites at a lower temperature than EAMN does, but its decomposition is not so violent as the case of EAMN. The order of the reaction is 1/3 and the activation energy is 32.2 kcal/mol in streams of air, N₂ and He. The decomposition of EADN is accelerated by addition of H₂O, since -ONO₂ group of EADN is hydrolyzed with H₂O and the resulting hydronium ion or nitric acid may have an autocatalytic effect on the decomposition.

(*Department of Environmental Science, Kyushu Institute of Technology, Sensui-machi, Tobata-ku, Kitakyushu-shi, Japan)

**Nippon Oil & Fats Co., Ltd. Taketoyo Plant, Nishimon 82, Taketoyo, Chita-gun, Aichi-ken, Japan)