

爆発反応によって生成したすす状炭素化物 のモルフォロジー

川 村 和 郎*

PETN/パラフィン、PETN/ナフタレン、PETN/アントラセン混合物を密閉容器内で電気回路を使用して爆発させ、生成したすす状炭素化物を回収して、生成量や形態における特徴をX線回折、高分解能電子顕微鏡観察、ESR測定によって調べた。

生成したすす粒子は構造的にアモルファスで、クラスター状に集合した形態を持ち、個々の粒子を構成している炭素網平面分子の配向はほぼ同心円状であった。この形態的特徴は、混合された有機物がPETNと同時に爆発せず、PETNの爆発熱で二次的に分解されたことを示す。ラジカル濃度に注目すると、PETN含量の増加によって強い爆発が起こるほどラジカル濃度は減少した。

爆発反応で生成したすす状炭素化物を調査することによって、爆発限界、爆発反応の内容について有用な情報が得られる。

1. 緒 言

芳香族ポリ硝ロ化合物など爆薬として利用されている有機化合物は、衝撃や熱など一定レベルのエネルギーを加えると爆発する性質を有する。高速の爆発反応、即ち爆轟反応は衝撃波に支えられた化学反応帯が未反応層を音速以上の速さで移動する反応と表現されている。爆薬の爆発反応は外部から酸素の関与を受けない自発的分解反応であるので、内蔵する酸素を有効に利用するような反応が起き、最終的に CO_2 、 CO 、 H_2O 、 N_2 、 H_2 、 C_n などを生成する。 C_n は遊離炭素で、唯一の固体残渣であり、回収されるものはすす状である。爆薬として利用されている有機化合物は分子中に $-\text{NO}_2$ 、 $-\text{ONO}_2$ 、 $-\text{NNO}_2$ などの特有基を持っているが、化合物のほとんどは酸素不足の状態にあるために爆発反応によって炭素を遊離する。しかし、高性能爆薬の爆発では遊離炭素は微量であり、更に爆発エネルギーの利用という観点からは生成しない方が好ましいわけで、遊離炭素の形態学的特徴（モルフォロジー）は問題にされなかった。

一方、炭素質有機化合物の不完全燃焼や熱分解によって大規模に製造されているすすは、カーボンブラックと言われ、自動車用タイヤや印刷インクや高温材料

の原料として工業的に重要である。カーボンブラックの性質や用途はその微細構造特性によって決定されるために、粒子の特徴づけをすることはこの分野では重要である。カーボンブラックは10～500nmの粒子径で、それらの形態は個々に独立した粒子からなるもの、ストラクチャーを形成しているもの、或は更に独立性が悪いクラスター状のものなど様々である。近年の高分解能電子顕微鏡の発達にはカーボンブラック粒子の微細構造の直接観察を可能とし、各粒子を構成する炭素網平面分子はほぼ同心円状に配向するという共通した形態的特徴を持っていることも明らかになっている^{1) 2)}。

著者らは、先にTNTの爆発やPETNに自爆性のあるジニトロナフタレンやジニトロトルエンを混合して爆発させ、生成したすす状炭素化物を回収し、これらの微細構造を調べた。その結果、これらがカーボンブラックの特徴である球状形態を示さないことを見出した^{3) 4)}。この形態における特徴は、すす＝カーボンブラック＝コロイド次元の球状粒子の集合体、という懸念と異なるものであり、爆薬の爆発（爆轟）反応の特異性を示す証拠として貴重である。我々の報告後、TNT、TNT/RDX、TNT/HMX、或はRDX又はHMXと少量の有機化合物との混合系の爆発によって生成したすす状炭素化物が検討されるようになり、形態の特異性のみならず、微細なダイヤモンド結晶も生成することが見い出されている^{5) 6)}。更に最近では、黒鉛からの炭素蒸気を凝縮させて得られたすす状炭素

1991年11月6日受理

*防衛大学校材料物性工学教室

〒239 神奈川県横浜須賀野市走水1-10-20

TEL 0468-41-3810

化物の中には C_{60} に代表されるフラーレン分子が生成することも見い出されている⁹⁾。これらの報告は未だ諸説あるすすの生成機構¹⁰⁾を論じる上でも無視できないデータである。

爆薬/有機物混合系での爆発において、爆薬に対する有機物の希釈効果は生成したすす状炭素化物に影響を与えると思われる。本報告では、PETNに自爆性のない有機化合物であるパラフィンやナフタレンやアントラセンを種々の割合で混合して爆発させた場合に生成するすす状炭素化物の収量や微細構造における特徴を調べ、その意味するところを述べる。

2. 実 験

2.1 試料と爆発方法

PETNには爆薬として使用されているものを、パラフィンにはmp68-70℃ (比重1.90)のものを、ナフタレンには試薬特級品を、アントラセンにはmp216-218℃のものを選んだ。爆発させるための成形試料は次のようにして準備した。

PETN/パラフィン混合物：混合物をパラフィンの融点以上に加熱してPETNと一緒に混合し、混合物の2.5gを径10mmの樹脂パイプに手詰めし、固化した試料をパイプから取り出した。

PETN/ナフタレン、PETN/アントラセン混合物：これら成分は325メッシュ以下の粒度のものを使用した。PETNとの混合はゴム製の乳鉢を使用しておこない、その2.5gを径10mmの金型でプレス成形した。成形物の密度は前者で 1.33 ± 0.02 g/cm³、後者で 1.39 ± 0.02 g/cm³であった。

爆発方法は前報と同様にしておこなった³⁾。その要領は次のようであった。

円柱状成形試料と電気雷管を粘着テープの薄片で接続し、これを外径10cm、内径4cm、高さ10cmの軟鋼製円筒容器の中に吊し (雷管の脚線は小孔を通して外部に出ている)、大気雰囲気中で雷管に通電して爆発させた。容器の底に沈積したすす状炭素化物には雷管由来する銅破片を含む残渣が含まれているので、アセトンを使用して比重差により雷管破片とすす状炭素化物を分離した。更に稀塩酸で煮沸した後、よく水洗して乾燥させた。

2.2 測定と観察

X線回折は線源に CuK_{α} (Niフィルター使用) を使用し、回折線は学振法に準じて補正し¹¹⁾、炭素網平面分子間距離 (d_{002}) とC—軸方向の結晶子の大きさ (L_c) を求めた。

微細構造観察は日本電子製JEM100C電子顕微鏡を使用して加速電圧100kVでおこなった。観察試料は次のようにして準備した。試験管にn-ブタノールを

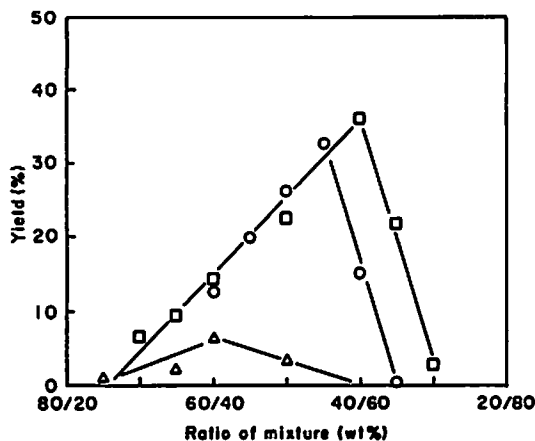


Fig. 1 Yields of carbon residues collected from (△) PTEN/paraffin mixture, (○) PTEN/naphthalene mixture and (□) PTEN/anthracene mixture by explosion

とり、これに少量のすす状炭素化物を落とし、超音波分散させた。この分散液をシャーレに入れた蒸留水に落とし、水面に広がった試料をマイクログリッドに付着させた。

ラジカルの測定は日本電子製JES-PE-IX型ESR装置を使用しておこなった。ラジカル濃度はDPPH (1.53×10^{21} spins/g) を標準にし、スペクトルの面積強度、 $S = \Delta H \cdot h$ を比較して求めた。ここで、 ΔH は一次微分曲線における線幅で、 h はピークからピークまでの高さである。又、 g 値はMgO中にドーパされた Mn^{2+} を基準にして求めた。

3. 結 果

3.1 すす状炭素化物の収量

まず、電気雷管とPETN成形体を粘着テープの薄片で接続して爆発させてみたがすす状炭素化物の生成は認められなかった。従って、PETNとパラフィンやナフタレンやアントラセンとの混合物を雷管で爆発させた場合に回収されたすす状炭素化物は、混合した有機物から生成したものと思なされる。Fig. 1は混合比対回収炭素化物量の関係を示す。これらPETN/有機化合物混合系の爆発では、すす状炭素化物は、有機化合物含量が25wt%以上で回収され、有機化合物含量の増加と共にほぼ直線的に増加し、ある混合比で急激に減少している。有機物含量が増加するにもかかわらず、すす状炭素化物の収率が急激に減少する領域は、成形試料が完全に爆発しなかったことによる。即ち、成形試料が十分に爆発せずに中断したか、或は雷管の爆発熱によって部分的に燃焼又は熱分解したことを示す。例えば、PETN/パラフィン=50/50、PETN/アントラ

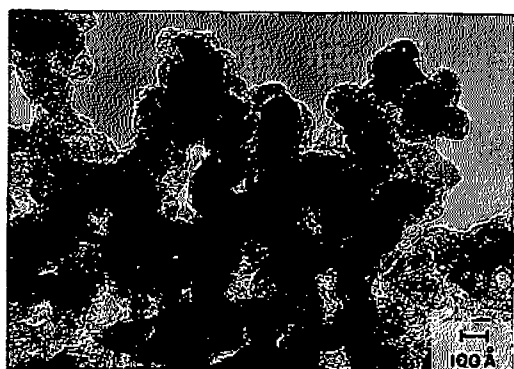


Fig. 2 High resolution electron micrograph of carbon residue collected from PTEN/paraffin=60/40 mixture by explosion

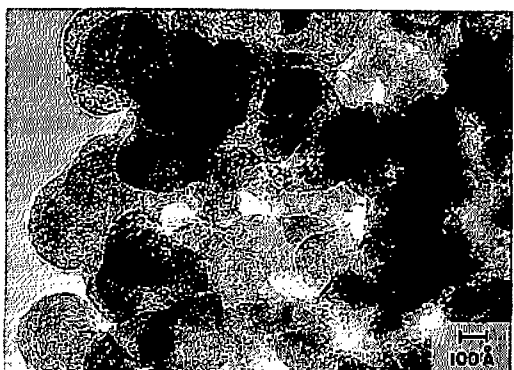


Fig. 3 High resolution electron micrograph of carbon residue collected from PTEN/anthracene=60/40 mixture by explosion

セン=35/65混合比が該当する。すす状炭素化合物が直線的に増加する領域で爆発が起こったとすると、パラフィンに比べて、ナフタレンやアントラセンはこれらの高含量域でも爆発したことになり、起爆感度に大きな差がある。すす状炭素化合物の生成量については縮環化合物であるナフタレンやアントラセンが鎖状化合物であるパラフィンより著しく多い。

3.2 高分解能電子顕微鏡観察

代表例としてFig. 2及びFig. 3にPETN/パラフィン、PETN/アントラセン=60/40混合比から生成したすす状炭素化合物の高分解能電子顕微鏡写真を示す。これらの電子顕微鏡写真に見られる粒子は、球状形態を持ち、各粒子は個々に独立せず構造の一部分を共有しあっているように観察される。更に、単位粒子を構成している炭素網平面分子に注目すると、ほぼ同心円状に配向している。このような微細構造特性はPETN/ナフタレン=60/40混合比からのすす状炭素化合物でも同じで

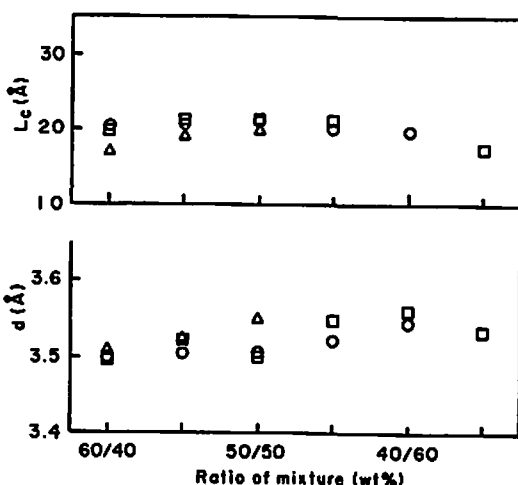


Fig. 4 Changes of interlayer spacing, d_{002} and crystalite size, L_c estimated from (002) diffraction lines of carbon residues

あった。その形態はFig. 3に似ていた。すす状炭素化合物の粒径や粒子を構成している炭素網平面分子の配向の度合いは、混合された有機化合物の種類や混合比によって変化した。例えば、Fig. 2, 3を比べると、アントラセンからのすす状炭素化合物の方がパラフィンからのそれに比べて各々の粒子の独立性は良い。混合比変化に対しては、混合された有機化合物の種類にかかわらず、PETN含量が増加して爆発が強くなるほど、単位粒子は小さくなり、個々の粒子の識別が難しいクラスター状となった。

3.3 X線回折

すす状炭素化合物のX線回折では、炭素の最強回折線である(002)回折線に注目した。PETN含量70wt%の場合でも、生成したすす状炭素化合物の(002)回折線強度は弱く、線幅も著しく広がった。このような回折プロフィールは構造的に無定形の度合いが高いことを示している。混合比に対するすす状炭素化合物の d_{002} と L_c のプロットをFig. 4に示す。 d_{002} は3.5~3.55Å, L_c は17~20Åの範囲にあり、構造的に無定形の度合いが高い。このために混合された有機化合物の種類やPETN含量に対する変化はX線回折では明瞭にとらえられなかった。

更に測定感度を上げて $2\theta=43.9^\circ$ 近傍〔ダイヤモンドの(111)回折線の位置〕の回折測定をおこなったが、PETN含量70wt%以下の試料から生成したすす状炭素化合物で回折ピークは認められなかった。

3.4 ESR測定

PETN/アントラセン混合物からのすす状炭素化合物を例にとってESR吸収スペクトルの測定結果をFig. 5

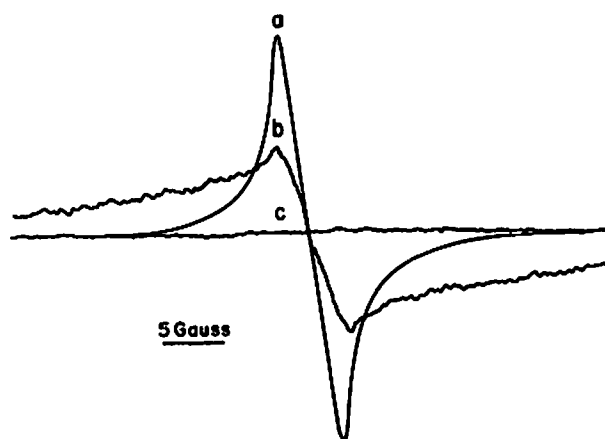


Fig. 5 ESR spectra of carbon residues collected from PTEN/anthracene mixture by explosion

- a: PTEN/anthracene=35/65, amplitude 2.8×1
 b: PTEN/anthracene=40/60, amplitude 1.4×100
 c: PTEN/anthracene=50/50, amplitude 1.4×100

に示す。PETNの含量が増加して強い爆発が起こる程、ESR吸収スペクトルの強度は減少するという結果となった。この現象はPETNに混合された有機物の種類に関係しなかった。ESR吸収スペクトルの強度はすす状炭素化物に存在するラジカル濃度に比例するから、強い爆発が起こるほどラジカル濃度は減少することになる。ラジカル濃度はPETN/パラフィン=50/50, PETN/ナフタレン=40/60, PETN/アントラセン=35/65混合比からのすす状炭素化物で最も高く、 $10^{19} \sim 10^{20}$ spins/gであった。又、 g -値は2.00でフリースピンの値を示した。

4. 考察

4.1 爆発反応

本実験では爆発速度の測定はおこなっていないが、PETN/パラフィン=60/40混合物で6100m/s¹²⁾, PETN/樹脂=45/55混合物で6300m/sという報告がある¹³⁾。これらの結果を参考にすると、Fig.1のすす状炭素化物の生成量が増加する限界、即ちPETN/パラフィン=60/40, PETN/アントラセン=40/60, PETN/ナフタリン=45/55混合比は爆発限界を示しているように推測される。

4.2 すず状炭素化物の微細構造

すす状炭素化物の微細構造は、有機化合物の種類やPETNの混合比によって違いがあるけれども、基本的には球状形態を有し、各々の粒子を構成する炭素網平面分子はほぼ同心円状に配向するという共通した特徴を持っている。この微細構造における特徴はファーネスブラックやチャンネルブラック、更には衝撃波管中の炭化水素ガスの爆発分解で生成するすす状炭素化

物にも認められている¹⁴⁾。即ち、爆薬と非爆発性有機物との混合物の爆発反応で生成するすす状炭素化物の形態は、不完全燃焼や熱分解反応で生成するカーボンブラックの形態と基本的に同じであると言える。カーボンブラックの微細構造に共通する炭素網平面分子の同心円状配向やその中心（成長中心）の存在は、液相小滴の生成とそれらの融着、更に熱分解による固化という生成過程で説明されている^{15) - 17)}。

4.3 構造過程

X線回折から、 d_{002} はほぼ3.5Å、 L_c は20Å以下という値が得られた。黒鉛の d_{002} は3.354Å、典型的な無定形炭素の d_{002} は3.44Åであるから、すす状炭素化物では炭素網平面分子の重なりは乱雑である。更に、 L_c の値から、炭素網平面分子が5～6層重なったものであることがわかる。一般のカーボンブラックでは $L_c=10 \sim 25$ Å、 $d_{002}=3.43 \sim 3.56$ Åであるから^{2), 18)}、本法で得られたすす状炭素化物の d_{002} 及び L_c の値はこの範囲内にあつて特異性を見い出せない。

一般に炭素化物には高濃度のラジカルが存在している。ラジカルは安定であるために、しばしばラジカル濃度の基準試料として使用される。カーボンブラックについてもラジカル濃度が測定されており、その濃度は $10^{19} \sim 10^{20}$ spins/gである¹⁹⁾。本爆発法で得られたすす状炭素化物の場合では、PETN/パラフィン=50/50, ETN/ナフタレン=40/60, PETN/アントラセン=35/65からのすす状炭素化物の場合、一般のカーボンブラックと同等のラジカル濃度を示した。ラジカル濃度はPETN含量が増加し、爆発が強くなると共に急速に減少した。ラジカル濃度が生成過程での熱分解の

規模に依存するなら、有機化合物含量が多い領域でラジカル濃度が高くなることは予想し易い。高含量域では、爆発により遊離した活性種、例えば C_mH_n ($m > n$)に残存する水素は多く、二次的な脱水素反応を伴う熱重合反応はそれだけ大規模に起こると予想される。

PETNに混合された有機化合物自身が爆発性を有する場合では、同時の爆発分解が起こり、両成分は原子状に近い状態まで分解され、原子状炭素の再結合反応ですす状炭素化合物が生成されることになる。この生成過程では、活性炭素鎖中の残存水素は少なく、脱水素反応を伴う熱重合反応はそれだけ小規模になる。結果として、ラジカル濃度は低く、炭素網平面分子は同心円状配向を形成するまでに至らないと考えられる。実際、先に述べた通り、TNTやPETN/DNT混合物、PETN/DNN混合物を爆発させて回収したすす状炭素化合物では、ラジカル濃度は 10^{15} spins/g以下であり、球状形態をとらなかった。

4.4 爆発性化合物と非爆発性化合物から成る混合系の爆発

爆発性化合物であるPETNと非爆発性化合物のバラフィンやナフタレンやアントラセンとの混合物を爆発させて生成したすす状炭素化合物は、チャンネルブラックやファネスブラックと同様の粒子形態を示した。この結果、混合された非爆発性化合物はPETNの爆発によって生じた熱で二次的に燃焼又は熱分解されることを示している。非爆発成分が二次的に分解されるということは、既に日野氏によって論じられ²⁰⁾、爆発成分と非爆発成分からなる二成分系の爆発速度が爆発成分の実装充填密度で説明されるという根拠となっている。非爆発成分が二次的に分解されるという傍証は、残渣物であるすす状炭素化合物のモルフォロジーに関するデータから得られる。

5. 結 語

PETNに非爆発性の有機化合物を混合して爆発させ、生成したすす状炭素化合物の収量や微細構造を調べて、爆発反応との関連について有用な知見が得られた。生成したすす状炭素化合物は一般のカーボンブラックのモルフォロジーの範疇に入るものであった。本研究で得られた結果はマクロの立場からのものであり、ミクロの局所的な検討は十分でない。更に、PETN含量が高い領域、例えばPETN含量が75wt%以上の試料の爆発反応においては、すす状炭素化合物の生成量は微量と

なるけれども、本研究でとらえられていない現象が含まれている可能性がある。

文 献

- 1) R. D. Heidenreich, W. M. Hess and L. L. Ban, J. Appl. Cryst., 7, 1 (1968)
- 2) P. A. Marsh, A. Voet, T. J. Mullens and L. D. Price, Carbon, 9, 797 (1971)
- 3) K. Kawamura and Y. Nomura, Carbon 22, 189 (1984)
- 4) K. Kawamura, S. Kimura and E. Yasuda, TANSO, No. 130, 101 (1987)
- 5) N. R. Greiner, D. S. Phillips, J. D. Johnson and F. Volk, Nature, 333, 440 (1988)
- 6) V. M. Titov, V. F. Anisichkin and I. Yu. Mal'kov, Proc. Ninth Symposium (International) on Detonation, Vol. 1, 407 (1989)
- 7) J. D. Johnson, *ibid.*, 417 (1989)
- 8) S. C. Schmidt, J. N. Johnson and L. W. Davison, "Shock Compression of Condensed Matter—1989", Elsevier Science Publishers B. V., (1990) pp. 659—662
- 9) W. Kratschmer, L. D. Lamb, K. Fostiropoulos and D. R. Huffman, Nature, 347, 354 (1990)
- 10) H. F. Calcote, Combustion and Flame, 42, 215 (1981)
- 11) 稲垣道夫, "炭素材料入門", 炭素材料研究会編, pp. 184—192 (1972)
- 12) 又木武一, 工業火薬, 12, 19 (1951)
- 13) J. Sato, Kogyo Kayaku, 39, 24 (1978)
- 14) H. Marsh, D. Crawford and A. R. Ubbelohde, Fuel, 59, 69 (1980)
- 15) W. G. Parker and H. G. Worfhard, J. Chem. Soc., 2038 (1950)
- 16) C. W. Sweitzer and G. L. Heller, Rubber World, 134, 855 (1956)
- 17) G. Prado and J. Lahaye, J. Chem. Phys., 70, 1078 (1973); 72, 483 (1975)
- 18) 山田準吉, 化学工業, 11, 1033 (1966)
- 19) R. L. Collins, M. D. Bell and G. Kraus, J. Appl. Phys., 30, 56 (1959)
- 20) 日野熊雄, 工業火薬, 8, 63 (1947)

Morphology of carbon residues prepared by explosion of PETN /organic material mixtures

by Kazuro KAWAMURA*

The microstructures of carbon residues collected from the mixtures of PETN/paraffin, PETN/naphthalene and PETN/anthracene which were formed cylindrically and exploded with an electric detonator were examined by high resolution electron microscope, X-ray diffraction and ESR absorption methods. It was found that the carbon residues were amorphous structurally and carbon layer planes in each particle were oriented concentrically. The morphological feature of the carbon residues suggests that organic materials were not exploded together with PETN but decomposed by the heat produced by the explosion of PETN. The radical concentration of the carbon residues decreased as PETN content increased and with exploding strongly. We can get useful information about the limitation on the exploding mixtures and the reaction process of explosion by studying carbon residues.

(*Dept. of Materials Science and Engineering, The National Defense Academy,
1-10-20, Hashirimizu, Yokosuka, 239)
