

## ニトロベンゼンの衝撃圧縮

神津 直\*, 新井 充\*, 田村 昌三\*, 吉田 正典\*\*

ニトロベンゼンの衝撃圧縮曲線を、 $4\sim 30 \times 10^9 \text{Pa}$ の範囲で測定した。平面衝撃波の発生に爆薬レンズを用い、反射鏡法により衝撃波速度を測定し、インピーダンスミスマッチ法を用いて衝撃パラメータを得た。衝撃波速度 ( $U_s$ ) と粒子速度 ( $u_p$ ) の関係 (Hugoniot) は二つの直線で近似され、衝撃圧  $15 \times 10^9 \text{Pa}$  を境に状態が異なることがわかる。高圧側の Hugoniot は、爆轟特性値計算コード CHEETAH による爆轟生成物の Hugoniot と近く、この範囲でニトロベンゼンが爆轟していることが示唆される。他の爆薬の Hugoniot や、V.V.Yakyshev らによるニトロベンゼンの衝撃圧縮実験結果と比較し、考察した。

## 1. はじめに

爆轟反応を解明するため、爆薬の衝撃起爆反応に関する研究は数多く行われている。不均一系に付随する複雑さを回避することができ、また試料が透明であることから、均一系の液体爆薬、特にニトロメタンに関する研究は様々な手法で試みられている。

ニトロメタンは脂肪族ニトロ化合物の最も基本的な構造を持つ物質であるが、同じくエネルギー物質の代表的な構造である芳香族ニトロ化合物の基本構造であるニトロベンゼンに関しては、衝撃圧縮による研究は少ない。

ニトロベンゼンの衝撃分解開始反応に関しては、様々な意見がある。衝撃波管で実験を行った W.Tsang ら<sup>1)</sup> や高速熱分解を行った T.B.Brill ら<sup>2)</sup> は、C-N 結合開裂が重要であるとしている。C.D.Stevenson ら<sup>3)</sup> は、この結合開裂の活性化エネルギーが大きいことや、分解時に液体生成物を多く生成すると予測されることなどから、温度や衝撃による爆轟は起こさないとしている。彼らはニトロベンゼンアニオンラジカルのカリウム塩の爆轟生成物分析により、C-N 結合開裂が主要な反応であることを示している。

一方で、L.M.Minier ら<sup>4)</sup> は、液相での熱分解反応の

研究から、分子間でのプロトン付加反応が律速段階であることを示している。また、有機化合物の衝撃分解反応を回収実験により研究している L.L.Davis ら<sup>5)</sup> は、ニトロベンゼンの有機溶液が、 $\sim 16 \times 10^9 \text{Pa}$  の衝撃圧縮下で、二分子反応による生成物を生じていることを示している。

$3\sim 30 \times 10^9 \text{Pa}$  の衝撃下で、衝撃圧縮曲線の測定や、吸光度および電気伝導率を測定した V.V.Yakyshev ら<sup>6)</sup> は、衝撃下では C-N 結合開裂は見られず、 $13 \times 10^9 \text{Pa}$  以上の衝撃下でベンゼン環が開裂する次のような分解機構を予測している。



彼らは、衝撃圧縮曲線が屈折点において、体積が減少する方向に変化していることなどを示し、ここでの反応を単純な熱分解反応としている。しかし、上の反応で生成する熱量は約  $4 \times 10^3 \text{J/g}$  となり、TNT と同程度の値になることから、ここでの反応が爆発反応である可能性は否定できない。

今回、われわれがニトロベンゼンの衝撃圧縮曲線を測定したところ、V.V.Yakyshev らの結果と異なり、衝撃圧約  $15 \times 10^9 \text{Pa}$  で状態の変化があり、高圧側では爆轟反応を起こしている可能性のある結果を得たので報告する。

## 2. 実験方法

衝撃圧縮実験の概要を Fig. 1 に示す。平面衝撃波の発生手段として爆薬レンズを用い、反射鏡法により衝撃波速度を測定した。反射鏡法は、鏡面に衝撃波が入射した際に、その反射率が変化することを利用して、衝撃波の到達を記録する方法である。駆動板表面に試

1999年2月5日受理

\* 東京大学大学院工学系研究科化学システム工学専攻  
〒113-8656 東京都文京区本郷7-3-1

TEL 03-5841-7293

FAX 03-5841-7225

\*\* 物質工学工業技術研究所極限反応部

〒305-8565 茨城県つくば市東1-1

TEL 0298-54-4792

FAX 0298-54-4783

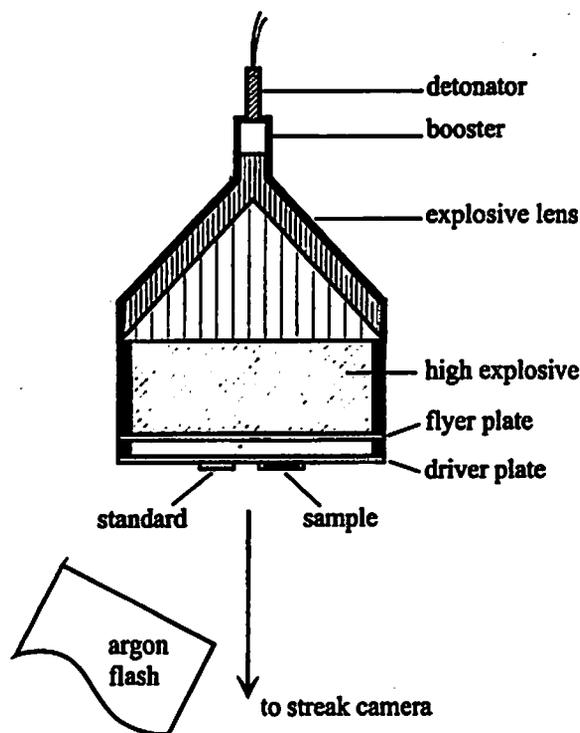


Fig. 1 Schematic diagram of Hugoniot measurement

料であるニトロベンゼンと、駆動板と同じ材質の標準物質を配置し、駆動板および試料、標準物質のそれぞれに表面鏡を貼る。それぞれの鏡により反射される光を高速流しカメラで記録すると、反射光強度の変化するタイミングの差から、試料および駆動板中の衝撃波速度が求められる。駆動板に Hugoniot が既知の物質

を用いることにより、インピーダンスミスマッチ法<sup>7)</sup>から試料の圧力、粒子速度、比体積が計算される

試料には、和光純薬(株)製試薬特級を用いた。試料は、厚さ2mmの金属板に、直径8~10mmの穴を開けたものを駆動板に固定し、試料を入れ、表面鏡としてアルミ蒸着したガラス板で密封した。固定にはエポキシ系接着剤を用いた。爆薬レンズ<sup>8)</sup>は、内側の低速爆薬にニトロメタン、外側の高速爆薬に硝酸ヒドラジンと飽水ヒドラジンの混合物(質量比63.5/36.5)を用いた。印加する圧力は、ブースターとして爆薬レンズの下に配置した高性能爆薬の種類と、駆動板や飛翔体の材質を変えることにより変化させた。実験条件は、測定結果とともにTable 1に示す。駆動板、飛翔体、標準物質にはアルミ合金と銅を用いており、不均一な衝撃波の形成を防ぐために表面を研磨し、鏡面に仕上げている。高速流しカメラには、CORDIN製MODEL116を流し速度10mm/ $\mu$ sで使い、光源にはアルゴンフラッシュもしくはクリプトンフラッシュを用いた。

Fig. 2は、駆動板上の試料部と、それに対応するストリーク写真である。

### 3. 結果と考察

#### 3.1 V.V.Yakyshev らによるデータとの比較

Fig. 3に、今回測定された Hugoniot と V.V.Yakyshev ら<sup>9)</sup>によるデータを図示した。V.V.Yakyshev らは、衝撃誘起分極のシグナル( $0.8 < u_p (\times 10^3 \text{m/s}) < 2.1$ )およびピン接触子法( $2.3 < u_p (\times 10^3 \text{m/s}) < 3.9$ )により衝撃波速度を測定している。

Table 1 Experimental conditions and results

| No. | driver material | shock parameters               |                                |                             |                                |                                |                             |   |
|-----|-----------------|--------------------------------|--------------------------------|-----------------------------|--------------------------------|--------------------------------|-----------------------------|---|
|     |                 | driver plate                   |                                |                             | nitrobenzene                   |                                |                             |   |
|     |                 | $U_s (\times 10^3 \text{m/s})$ | $u_p (\times 10^3 \text{m/s})$ | $P (\times 10^9 \text{Pa})$ | $U_s (\times 10^3 \text{m/s})$ | $u_p (\times 10^3 \text{m/s})$ | $P (\times 10^9 \text{Pa})$ | $v (\times 10^{-4} \text{m}^3/\text{kg})$ |
| 1   | Al-6061         | 6.63                           | 0.954                          | 17.1                        | 4.42                           | 1.44                           | 7.63                        | 5.61                                      |
| 2   | Al-52s          | 6.62                           | 0.955                          | 16.7                        | 4.34                           | 1.43                           | 7.48                        | 5.57                                      |
| 3   | *Cu             | 6.71                           | 1.86                           | 111.                        | 6.53                           | 3.14                           | 24.7                        | 4.31                                      |
| 4   | *Al-6061        | 7.98                           | 1.96                           | 42.3                        | 6.26                           | 2.79                           | 21.1                        | 4.6                                       |
| 5   | *Al-6061        | 7.46                           | 1.57                           | 31.7                        | 5.73                           | 2.28                           | 15.3                        | 5.14                                      |
| 6   | Al-52s          | 7.20                           | 1.38                           | 26.9                        | 4.97                           | 2.06                           | 12.0                        | 4.99                                      |
| 7   | *Al-52s         | 8.90                           | 2.52                           | 59.2                        | 6.94                           | 3.56                           | 29.0                        | 4.15                                      |
| 8   | Cu              | 4.69                           | 0.510                          | 21.2                        | 3.53                           | 0.910                          | 3.77                        | 6.33                                      |
| 9   | Al-52s          | 7.41                           | 1.5                            | 29.3                        | 5.15                           | 2.19                           | 13.6                        | 4.77                                      |

Al-6061 ( $U_s = 5.35 + 1.34u_p$ ;  $\rho_0 = 2.703$ ), Al-52s ( $U_s = 5.228 + 1.458u_p$ ;  $\rho_0 = 2.637$ ), Cu ( $U_s = 3.940 + 1.489u_p$ ;  $\rho_0 = 8.930$ ) are used for standard materials. The mark (\*) indicates the system using a flyer to generate shock wave. ( $U_s$ : shock velocity,  $u_p$ : particle velocity,  $P$ : pressure,  $v$ : specific volume,  $\rho_0$ : initial density)

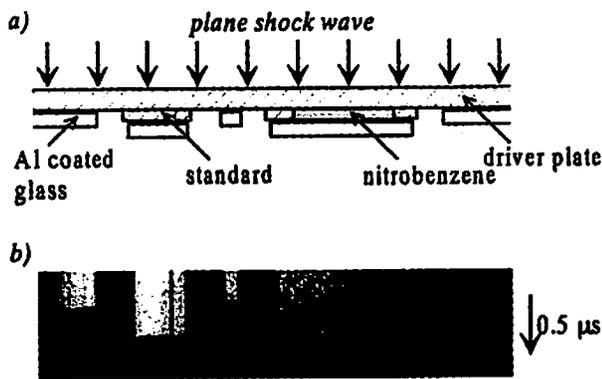


Fig. 2 a) Cross sectional view of target : bold lines indicate Al coated surface  
b) A typical streak record

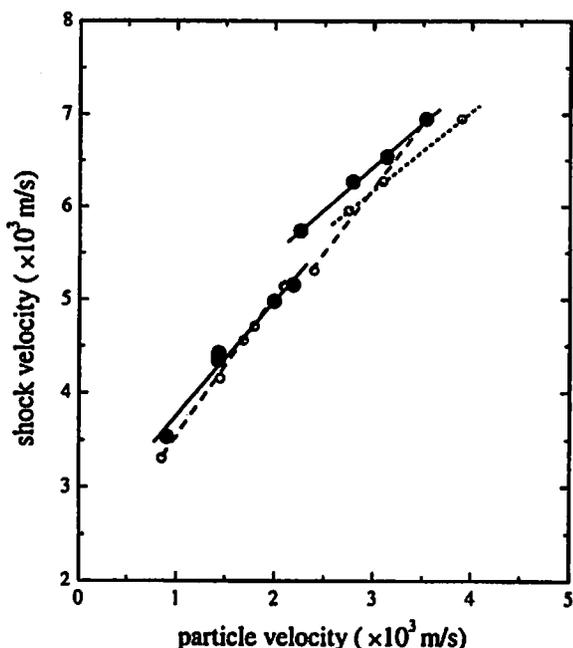


Fig. 3 Hugoniot of nitrobenzene on  $U_s$ - $u_p$  plane  
● — our date and liner fits  
○ - - - - date and liner fits by Yakyshev et al.<sup>6</sup>  
(The upper line seemed to be fitted without the uppermost open-circle date point)  
—— linear fit using the uppermost three open-circle points measured by Yakyshev et al.

われわれの測定データは、粒子速度  $2.3 \times 10^3 \text{ m/s}$  を境に二つの直線として近似される。 $(U_s (\times 10^3 \text{ m/s}) = 2.52 + 1.23u_p (\times 10^3 \text{ m/s}) (0.8 < u_p (\times 10^3 \text{ m/s}) < 2.2) : U_s (\times 10^3 \text{ m/s}) = 3.63 + 0.935u_p (\times 10^3 \text{ m/s}) (2.3 < u_p (\times 10^3 \text{ m/s}) < 3.6))$  すなわち、この前後で試料の状態が変化していることがわかる。これに対し、V.V.Yaky-

shevらは図に破線で示す二つの直線で近似している。 $(U_s (\times 10^3 \text{ m/s}) = 2.04 + 1.50u_p (\times 10^3 \text{ m/s}) (0.86 < u_p (\times 10^3 \text{ m/s}) < 2.09) : U_s (\times 10^3 \text{ m/s}) = 2.00 + 1.40u_p (\times 10^3 \text{ m/s}) (2.40 < u_p (\times 10^3 \text{ m/s}) < 3.90))$  彼らの最も高い粒子速度での測定値は、高粒子速度側の近似式から外れている。彼らの高粒子速度側の近似式は、粒子速度の範囲が  $2.40 < u_p (\times 10^3 \text{ m/s}) < 3.10$  の三つの測定点でフィットされていると見られる。最も高い粒子速度側の三点のみで線形フィットすると  $U_s (\times 10^3 \text{ m/s}) = 3.60 + 0.857u_p (\times 10^3 \text{ m/s}) (2.7 < u_p (\times 10^3 \text{ m/s}) < 3.9)$  となり、この範囲でわれわれの測定値よりも5%ほど低い衝撃波速度となっているが、傾きは同様の傾向を示す。

Fig. 4は、 $P$ - $v$ 図上に表した衝撃圧縮曲線である。V.V.Yakyshevらは、 $13 \times 10^9 \text{ Pa}$  で体積が減少する結果を導き、この変化量が固化による場合の10倍ほどと見積もられることや透明度が失われることから、ここの変化を分解反応と結論している。これに対し、われわれの衝撃圧縮曲線では、圧力約  $15 \times 10^9 \text{ Pa}$  で、比体積が増加 ( $\Delta V = 3.7 \times 10^{-5} \text{ m}^3/\text{kg}$ ) する変化となっている。

### 3.2 爆轟特性値計算 (CHEETAH) との比較

得られたHugoniotを、爆轟特性値の計算コードであるCHEETAH<sup>9)</sup>により求めたニトロベンゼンの爆轟生成物のC-J点およびHugoniotと比較した。(Fig. 5) CHEETAHによる計算結果は、Table 2にまとめた。

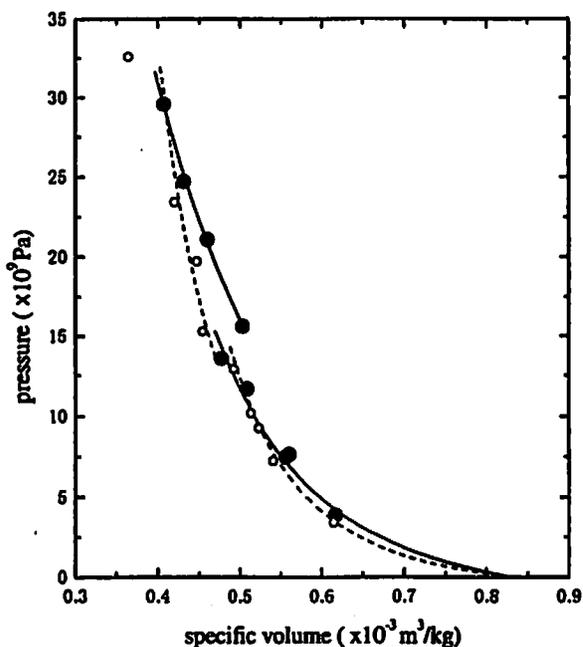


Fig. 4 Hugoniot of nitrobenzene on  $P$ - $v$  plane  
● — our date and Hugoniot  
○ - - - - date and Hugoniot by Yakyshev et al.

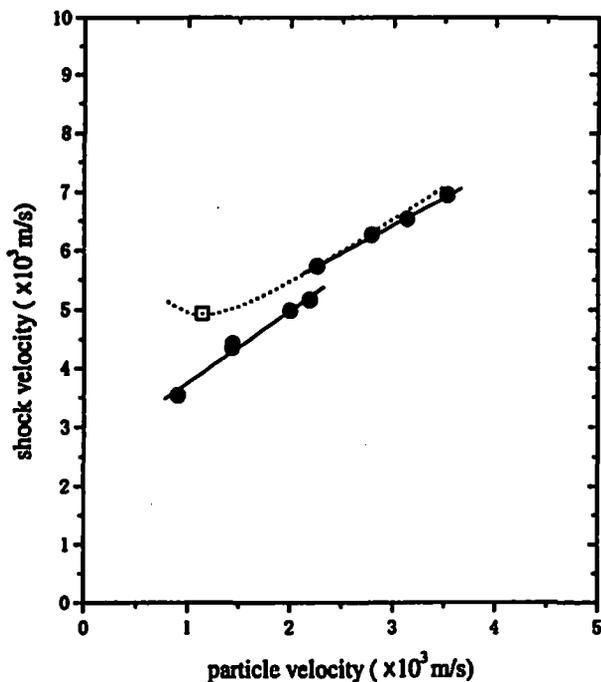


Fig. 5 Hugoniot of nitrobenzene on  $U_s-u_p$  plane (detonation products Hugoniot (—) and C-J point (□) calculated by CHEETAH)

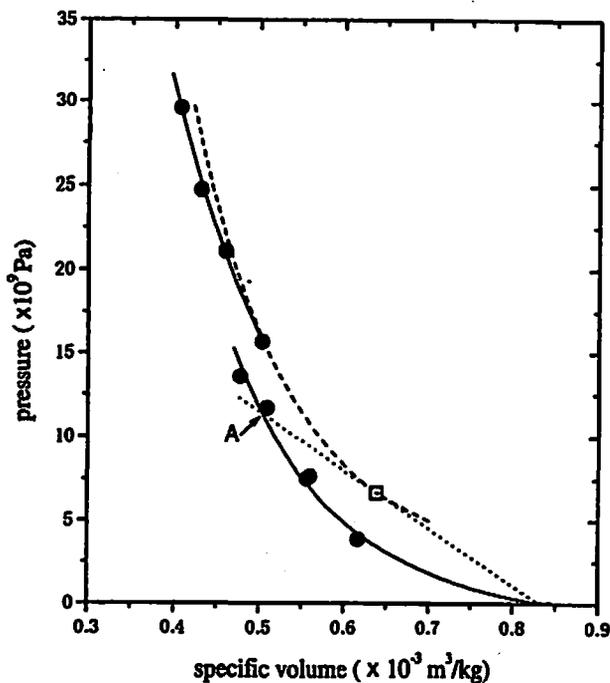


Fig. 6 Hugoniot of nitrobenzene on  $P-v$  plane (detonation products Hugoniot (—) and C-J point (□) calculated by CHEETAH)

Table 2 Detonation properties of nitrobenzene calculated by CHEETAH

|                     |                                       |                        |
|---------------------|---------------------------------------|------------------------|
| initial density     | ( $\text{kg}/\text{m}^3$ )            | $1.204 \times 10^3$    |
| heat of formation   | ( $\times 10^3 \text{J}/\text{mol}$ ) | 12.90                  |
| detonation velocity | ( $\times 10^3 \text{m}/\text{s}$ )   | 4.923                  |
| particle velocity   | ( $\times 10^3 \text{m}/\text{s}$ )   | 1.140                  |
| sound speed         | ( $\times 10^3 \text{m}/\text{s}$ )   | 3.782                  |
| C-J pressure        | ( $\times 10^9 \text{Pa}$ )           | 6.760                  |
| C-J volume          | ( $\text{m}^3/\text{kg}$ )            | $6.382 \times 10^{-4}$ |
| C-J temperature     | (K)                                   | $2.582 \times 10^3$    |
| C-J detonation heat | ( $\times 10^3 \text{J}/\text{g}$ )   | 4.964                  |

CHEETAHでは、試料の化学構造から完全分解による生成物を仮定し、BKW状態方程式<sup>10, 11, 12)</sup>を利用して化学平衡計算により爆轟特性値を求めている。 $U_s-u_p$ 図で比較すると、測定した高圧側のHugoniotは、CHEETAHによるHugoniotと0~3%の範囲で一致している。このことから、 $15 \times 10^9 \text{Pa}$ を超える圧力範囲ではニトロベンゼンの爆轟生成物のHugoniotが測定されている可能性があると考えられる。

ZNDモデルを考えると、 $P-v$ 図 (Fig. 6) に点線で示したC-J点を通るレイリー線が、低圧側の衝撃圧縮曲線と交わるA点はノイマンスパイクを表す。今回の測

定では、ノイマンスパイクを超える衝撃下で低圧側の衝撃圧縮曲線に乗る測定点が存在する。

比較のために、 $U_s-u_p$ 図上で、他の爆薬としてニトロメタン<sup>13, 14)</sup>とComposition B<sup>13, 15)</sup>のHugoniot、およびCHEETAHによるC-J点と爆轟生成物のHugoniotの計算結果も図示した。(Fig. 7) ニトロベンゼンのHugoniotと比較して、以下の三つの点で同じ傾向を示している。

1. C-J爆速の前後で、Hugoniotが変化する。
2. 低粒子速度側のHugoniotの延長はC-J点から大きく外れる。
3. 高粒子速度側のHugoniotはCHEETAHによる爆轟生成物のHugoniotに近く、傾きはほぼ等しい。

ニトロベンゼンの高粒子速度側のHugoniotは、C-J爆速を超えたところから始まり、計算とも矛盾しないことから、この範囲では実際に爆轟が起きていると予想される。また、低粒子速度側のHugoniotの延長がC-J点を大きく外れることから、未反応状態のHugoniotであると考えられる。

### 3.3 V.V.Yakyshevらによる測定との比較

彼らはHugoniot測定の他に、衝撃下での吸光測定や電気伝導率、誘電特性の測定を行い、 $13 \times 10^9 \text{Pa}$ までは準安定な液相にあること、 $13 \times 10^9 \text{Pa}$ を超えると分解反応を起こすことを示し、爆轟の可能性には触れていない。しかし、始めに述べたように、彼らが仮定

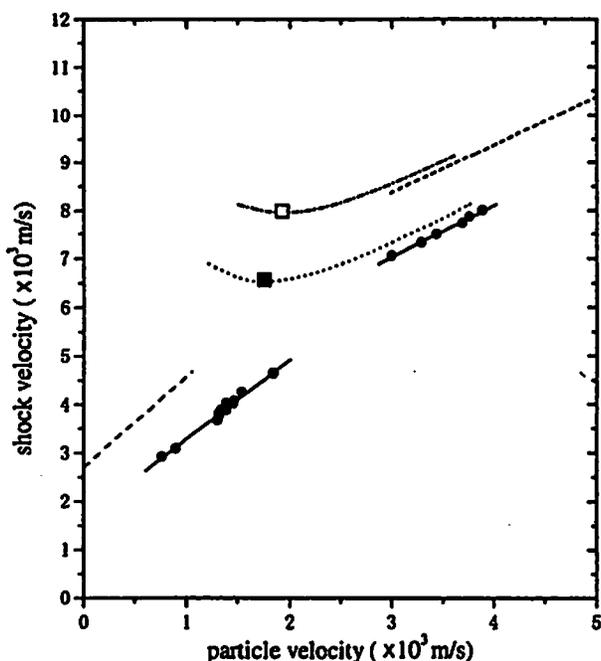


Fig. 7 Hugoniot of nitromethane and composition B  
 —●— nitromethane (ref. 13, 14)  
 (.....■) detonation products Hugoniot and C-J point calculated by CHEETAH  
 —●— composition B (ref. 13, 15)  
 (.....□) detonation products Hugoniot and C-J point calculated by CHEETAH

的に提示した分解反応による生成熱はTNTの爆轟熱と同等であり、ニトロベンゼンの爆轟を指示する結果となっている。

彼らが行った衝撃下の吸光測定の結果では、低圧側で透明であった試料が、高圧側では不透明になる。彼らは、同様の実験をニトロメタンを含む他の液体有機物に関しても行っており、不透明になる現象を分解による炭素の生成により説明している<sup>16)</sup>。CHEETAHにより予測されるニトロベンゼンの爆轟生成物中でも、固体炭素は約60mol%になっており、ニトロメタンと同様に、爆轟により透明度が失われると考えられる。電気伝導度の測定では、11, 13, 14.4, 15.4 × 10<sup>9</sup>Paで測定を行い、衝撃波通過に伴いある誘導時間を持って電気伝導度が上昇すること、およびその誘導時間が圧力の上昇により短くなる(0.45μs (11 × 10<sup>9</sup>Pa) ~ 0.02μs (14.4 × 10<sup>9</sup>Pa)) こと、さらに衝撃波が試料を通過したあとも上昇することから、この電気伝導度の上昇を化学反応によるものと予測している。

われわれの測定したHugoniotでは、彼らの測定は、15.4 × 10<sup>9</sup>Paをのぞいて低圧側になる。彼らの測定によるとこの15.4 × 10<sup>9</sup>Paの測定でのみ、衝撃波が試料を通過する時間で電気伝導度がほぼピークに達してい

ることから、15 × 10<sup>9</sup>Paを超えた場合、衝撃波面直後で反応が完了するような過爆轟状態を測定していると考えられる。

このほかの誘電率等の実験は、1 ~ 13 × 10<sup>9</sup>Paの範囲で行われており、低圧側の衝撃圧縮下でのニトロベンゼンの状態を議論している。この範囲では相図上で固相にある場合でも準安定な液体として存在すること、反応の前段階で複数の分子が会合していることなどを結論している。

以上のように、V.V.Yakyshevらの実験結果は、われわれの測定結果から導かれる、ニトロベンゼンが爆轟するという仮定と矛盾しない。

#### 4. 結 論

ニトロベンゼンの衝撃圧縮曲線を、3 ~ 30 × 10<sup>9</sup>Paの範囲で測定した。15 × 10<sup>9</sup>Pa付近を境に異なる状態になっており、高圧側が計算による爆轟生成物の衝撃圧縮曲線と一致することから、ニトロベンゼンが爆轟していることが予想される。HugoniotとC-J点の関係は他の爆薬の場合と似ているが、ZNDモデルを考えた場合にノイマンスパイクを超えているとみられる衝撃圧縮下で、未反応状態の衝撃圧縮曲線上の測定点が存在する。このことから、ニトロベンゼンの反応性が低いことが予想される。

衝撃圧縮曲線の測定により、ニトロベンゼンが爆轟する可能性が示された。更に研究をすすめることによって、実際に爆轟を起こしている証拠を得る必要があるが、ニトロベンゼンのように、理論爆轟熱はTNTと同等でありながら、これまでエネルギー物質として利用されていない物質に対して、衝撃圧縮実験により爆轟の可能性や条件が示されたことは、潜在的に危険性を有する物質に関する研究として意義深いと考えられる。

#### 文 献

- 1) W.Tsang, D.Robaugh and W.G.Mallard, J.Phys. Chem. 90, 5968 (1986)
- 2) T.B.Brill and K.J.James, J.Phys. Chem. 97, 8752 (1993)
- 3) C.D.Stevenson, P.M.Garland and M.L.Batz, J.Org. Chem. 61, 5948 (1996)
- 4) L.M.Minier, K.R.Brower and J.C.Oxley, J.Org. Chem. 56, 3306 (1991)
- 5) L.L.Davis and K.R.Bower, in Shock Compression of Condensed Matter-1997, ed. by S.C.Schmidt, D. P.Dandekar and J.W.Forbes, American Institute of Physics, Woodbury, New York, AIP Conference Proceedings 429, p. 699 (1998)

- 6) V.V.Yakyshev, A.N.Dremin, S.S.Nabatov and V. M.Shunin, *Comb. Expl. and Shock Waves* 15, 226 (1979)
- 7) G.E.Duvall and G.R.Fowles, in *High Pressure Physics and Chemistry*, ed. by R.S.Bradley, Academic Press, New York, Vol. 2, Chap. 9 (1963)
- 8) K.Tanaka, S.Fujiwara, M.Kusakabe and M.Yoshida, in *Shock Waves in Condensed Matter*, ed. by Y.M.Gupta, Plenum Press, New York, 1986, p. 929
- 9) L.E.Fried, "CHEETAH 1.39 User's Manual", Lawrence Livermore National Laboratory, UCRLMA-117541 Rev.3 (1996)
- 10) G.B.Kistiakowsky and E.B.Wilson, "Report on the prediction of detonation velocities of solid explosives", Office of Scientific Research and Development report OSRD-69 (1941)
- 11) R.D.Cowan and W.Fickett, *J.Chem. Phys.* 24, 932 (1956)
- 12) M.L.Hobbs and M.R.Baer, *Proceedings of Tenth International Detonation Symposium*, Boston, MA, July 1993, Office of Naval Research, Arlington, VA, ONR 33395-12, p. 409
- 13) T.R.Gibbs and A.Popolato (ed.), "LASL Explosive Property Data", University of California Press, Berkeley, CA, p. 90 (1980)
- 14) M.Sellam, H.N.Presles, C.Brochet and R.Cheret, *Proceedings of Fifth Symposium (International) on Detonation*, Albuquerque, NM, July 1985, Naval Surface Weapons Center, White Oak, MD, NSWC MP 86-194, p. 425
- 15) J.H.Kineke, Jr. and C.E.West, Jr., *Proceedings of Fifth Symposium (International) on Detonation*, Pasadena, CA, August 1970, Office of Naval Research, Arlington, VA, ACR-184, p. 533
- 16) O.B.Yakusheva, V.V.Yakushev and A.N.Dremin, *High Temp.-High. Pressures* 3, 261 (1971)

---

### Shock compression of nitrobenzene

Naoshi KOZU\*, Mitsuru ARAI\*, Masamitsu TAMURA\*, Masatake YOSHIDA\*\*

The Hugoniot ( $4 - 30 \times 10^9 \text{Pa}$ ) of nitrobenzene has been obtained by shock compression experiments. Explosive plane-wave generators were used for plane shock wave generation. The obtained Hugoniot consists of two linear lines ( $U_s (\times 10^3 \text{m/s}) = 2.52 + 1.23u_p (\times 10^3 \text{m/s})$  ( $0.8 < u_p (\times 10^3 \text{m/s}) < 2.2$ ) :  $U_s (\times 10^3 \text{m/s}) = 3.63 + 0.935u_p (\times 10^3 \text{m/s})$  ( $2.3 < u_p (\times 10^3 \text{m/s}) < 3.6$ )), and the kink exists around  $15 \times 10^9 \text{Pa}$ . The upper line agrees well with the Hugoniot of detonation products calculated by CHEETAH code, so it is expected that nitrobenzene detonates in that area. Our data have been discussed by comparing with Hugoniot of other explosives and V.V.Yakyshev's experiments of shock compression of nitrobenzene.

(\*Department of Chemical System Engineering, School of Engineering, The University of Tokyo, 7-3-1 Hongo, Bunkyo-ku, Tokyo 113-8656, Japan

\*\*National Institute of Materials and Chemical Research, 1-1 Higashi, Tsukuba 305-8565, Japan)