

電氣雷管に関する研究 (第7報 II)

合成点火薬の特性値

(昭和32年2月8日 受理)

木下四郎・中原正二

(日本化薬株式会社折尾作業所)

電氣雷管の設計を行うにあたり検討すべき要因については前報¹⁾で詳細に論じた。即ち電氣雷管の高発性を向上させるためには r , A , α , B を小さくし τ を大きくすればよいことになるが、これ等の要因のうち点火玉の性能により影響を受けるものは A , α , τ , B である。さて A は $A=C(T-T_0)$ であり、 C は電橋によつて定まる値であるから点火薬の性能のうち A に影響を与えるものは発火点 T となる。 α は $\sigma=at_e$ における勾配であり、点火時間のバラッキを表わす常数であるから点火薬自体の性能及び電橋に塗沫した場合の薬の発生の難易によつて影響される数値である。 τ は点爆時間を表わしているので点火薬の特性により支配される。 B は $B=H+Jl$ であり、 H , J に影響を与えるものは点火薬の発火点及び点火薬の熱伝導率 λ_2 であるから B も点火薬によつて影響を受けるわけである。

従つて点火薬の特性を知るためには A , α , τ , B の四要因がわかる様な実験を行えばよいことになるが、それだけでは猶不充分で更に第6報²⁾で述べた如き諸要因について検討を加える必要がある。即ち耐熱性、耐寒性、燃焼ガス量、第一点火薬として用いる場合は第二点火薬への着火能、第二点火薬として用いる場合には起爆薬又は延時薬への着火能、火焰、火花、吸湿性、塗布の難易、金属を腐蝕させないこと、合成の難易、取扱感度、製造原価等である。

3.1) A , B , α , τ の測定

直径 0.03mm の $Pt \cdot Ir$ (90:10) 合金線を抵抗 0.7 Ω の電橋として使用した電氣雷管点火頭に第2章で述べた各種合成点火薬を結薬5%をバインダーとして平均 8mg 量塗沫した点火玉とし、第1報¹⁾の点火感度測定器を使用し通電電流を一定とし通電時間を点火玉が50%発火する前後で少し宛移動させ4点測定する。1点に使用する試料数は20箇である。即ち同一電流に対し80箇の試料を用いる。

各通電時間に対する発火率を確率紙上にプロットし通電電流に対する平均点火時間並びに標準偏差を求め、これ等の確率紙より求めたデータを用いて又臨界エネルギーを求めた結果を表3.1に示す。

表3.1より各点火薬について点火電流と臨界エネルギーとの関係及び平均点火時間とその標準偏差との関係を図示すると共に直線となる。前者の関係から A , B を求め、後者から α を求めたものは表3.2となる。

点爆時間の測定も第1報¹⁾の方法に従つた。試料は点火時間を測定したと同一種目の点火玉を電氣雷管に組立てて使用した。同一電流に対する試料数は20箇である。各電流に対する平均電橋切断時間とその分散を求めると表3.3になる。この平均電橋切断時間と表3.1の平均点火時間の差を求めれば各電流に対する点爆時間が求められる。表3.3の最後の列に点爆時間を記した。但しフェノール誘導体についてはバラッキが大きい為点爆時間がはつきりわからなかつたので記載しなかつた。

Jones 式の A は電橋に保有されるエネルギーを表わし、点火薬の発火点に関係するが、レゾルシン誘導体ではニトロ基の数が増える程 A の値は大きくなる傾向が見られる。後に述べる様に発火点もニトロ基の数が増える程高くなつていく。モノニトロフェノール鉛の3種の異性体ではオルト、メタ、パラと極性が大きくなるに従つて A の値も小さくなつていく。ジニトロフェノール鉛はメタ誘導体とパラ誘導体の中間の A の値を有して、トリニトロフェノール鉛のそれよりも小さいここにも極性及び発火点と A の値との関連性が見られる。ジニトロソレゾルシン鉛、DDNP、テトラセンは何れも A の値が極めて小さい。水酸基の数の A の値に及ぼす影響はニトロ基の数及び位置の同じものについて比較すると、ニトロ基の数が1つの場合フェノール体の方が A の値が小さく、それ以上ではレゾルシン体の方が小さくなつていく一定の傾向は見ら

表 3.1

試料名	点火電源 (A)	電橋平均抵抗 (Ω)	点火時間		臨界点火エネルギー (Joule $\times 10^{-3}$)	試料名	点火電流 (A)	電橋平均抵抗 (Ω)	点火時間		臨界点火エネルギー (Joule $\times 10^{-3}$)
			平均値 (ms)	標準偏差 (ms)					平均値 (ms)	標準偏差 (ms)	
NLMNR	0.5	0.776	43.0	15.30	8.35	NL-pNPh	0.5	0.784	70.4	10.50	13.80
	0.7	0.783	11.3	4.30	4.34		0.7	0.802	23.2	3.90	9.30
	1.0	0.768	4.3	0.65	3.30		1.0	0.815	10.9	3.80	8.89
					1.5		0.783	3.3	3.00	5.81	
BLMNR	0.5	0.775	46.0	19.30	8.91	NLDNPh	0.5	0.772	80.0	23.00	14.00
	0.7	0.760	7.3	9.10	2.72		0.7	0.772	18.3	4.00	6.92
	1.0	0.760	4.3	0.96	3.27		1.0	0.772	10.5	4.00	8.10
					1.5		0.772	3.1	0.40	5.55	
NLDNR	0.5	0.797	57.0	24.30	11.40	NLTNPh	0.5	0.797	99.0	16.1	19.70
	0.7	0.816	7.0	6.35	2.80		0.7	0.789	39.0	6.75	15.10
	1.0	0.820	5.1	1.65	4.20		1.0	0.794	13.5	1.45	10.70
BLDNR	0.5	0.804	48.3	14.10	9.75	BLTNPh	0.7	0.787	30.7	8.35	11.80
	0.7	0.774	20.0	5.30	7.58		1.0	0.754	14.3	2.85	10.80
	1.0	0.771	5.9	1.40	4.60		1.5	0.774	5.1	1.35	8.85
	1.5	0.773	3.0	0.49	5.22						
NLTNR	0.5	0.765	55.0	35.00	10.53	LDNSR	0.4	0.794	59.5	16.80	7.56
	0.7	0.778	20.2	5.00	7.71		0.5	0.798	18.0	3.00	3.59
	1.0	0.789	5.5	0.20	4.34		0.7	0.893	8.0	1.50	3.50
	1.5	0.797	2.3	0.11	4.20		1.0	0.789	4.3	0.40	3.39
BLTNR	0.5	0.784	54.0	10.00	12.50	DDNP	0.5	0.777	14.6	5.00	2.84
	0.7	0.801	12.2	5.00	4.79		0.7	0.790	6.3	6.00	2.42
	1.0	0.786	3.5	1.45	2.76		1.0	0.791	3.1	3.00	2.45
	1.5	0.789	1.7	0.40	3.02		1.5	0.794	1.4	0.60	2.50
NL-0-NPh	0.5	0.791	21.8	4.00	4.31	テトラセン	0.4	0.804	72.0	18.00	9.26
	0.7	0.791	6.5	4.30	2.52		0.5	0.810	18.0	4.80	3.65
	1.0	0.791	3.7	1.60	2.93		0.7	0.825	7.6	2.00	3.07
					1.0		0.755	3.4	0.20	2.59	
NL-m-NPh	0.5	0.798	48.0	8.50	9.78						
	0.7	0.798	14.0	3.80	5.47						
	1.0	0.798	4.7	1.40	3.75						

(備考)

NLMNR: 中性-2-ニトロゾルシン鉛
 BLMNR: 塩基性-2-ニトロゾルミン鉛
 NLDNR: 中性-2,4-ジニトロゾルシン鉛
 BLDNR: 塩基性-2,4-ジニトロゾルシン鉛
 NLTNR: 中性-2,4,6-トリニトロゾルシン鉛
 BLTNR: 塩基性2,4,6-トリニトロゾルシン鉛

NL-0-NPh: 中性 0-ニトロフェノール鉛
 NL-m-NPh: 中性 m-ニトロフェノール鉛
 NL-p-NPh: 中性 p-ニトロフェノール鉛
 NLDNPh: 中性-2,4-ジニトロフェノール鉛
 NLTNPh: 中性-2,4,6-トリニトロフェノール鉛
 LDNSR: ジニトロゾルシン鉛

れない。

B は電橋よりの熱損失を表わし、 A と同様、この値の小さい方が点火薬として有利であるが、表3.2に見られる様に B の値は点火薬によってあまり差がない。

点火玉の大きさ、薬の出来具合によつて B の値は多少変動するが、鉛塩では大体同じとみてよいであろう。唯 DDNP だけが小さく出ている。

表 3.2

試料名	A (Joule ×10 ⁻³)	B (Joule/ sec)	α	τ (ms)
NLMNR	2.70	0.129	0.33	2.2
BLMNR	2.25	0.141	0.50	2.3
NLDNR	2.80	0.145	0.45	0.9
BLDNR	4.44	0.125	0.28	1.0
NLTNR	3.78	0.121	0.50	0.6
BLTNR	3.41	0.180	0.31	0.5
NL-0-NPh	2.80	0.090	0.39	-
NL-m-NPh	3.40	0.132	0.22	-
NL-p-NPh	6.52	0.111	0.20	-
NLDNPh	5.60	0.112	0.30	-
NLTNPh	9.60	0.112	0.16	-
BLTNPh	8.18	0.134	0.25	-
LDNSR	2.31	0.077	0.24	1.7
DDNP	2.12	0.063	0.51	1.7
テトラセン	2.12	0.102	0.31	0.9

点爆時間τは或る程度以上の電流値では電流による差異が殆んどなくなる。τの値は大きい方がよいがレゾルシン誘導体ではニトロ基の数が多くなるとτは小さくなる。これはニトロ基の数が多くなる程発火の際、分解反応が激しくなる傾向と相俟う様である。又ジニトロソレゾルシン鉛の様に燃焼の比較的ゆるやかなものはτの値は大きい。DDNP もほぼ同様の値を有している。

各点火薬の 0.7A 以上の電流で発火させた場合のτの平均値を表3.2の一番右の列に挙げた。

次に表3.2の A, B, α, τ の値を用いて

$$V^2 = r \{ n^2 (\log n)^{0.7} \frac{A\alpha}{\tau} \times 3.091 + n^2 B \}$$

斉発限界電圧式により各点火薬を用いて組立てた瞬発電気雷管の斉発性の比較を行う。即ち電橋抵抗 r=0.7Ω, のとき n=100箇の電気雷管を斉発させるに要する限界電圧Vは表3.4の通りである。

レゾルシン誘導体の斉発限界電圧はニトロ基が一つ多くなると約100V大きくなる。又中性塩より塩基性塩は約10~20V 高い値を有する。唯塩基性トリアニトロレゾルシン鉛だけが例外でジニトロ級の斉発性を有している。ジニトロソレゾルシン鉛, DDNP, テトラセンは共に斉発性よく、特にジニトロソレゾルシン鉛がよい。テトラセンはτの値が小さい為に斉発性が若干劣っている。結局斉発性だけから点火薬の優劣を比較すると次の様になる。

表 3.3

試料名	電流 (A)	電橋切断時間		平均点爆時間 (ms)
		平均値 (ms)	偏差 (ms)	
NLMNR	0.5	45.2	13.80	2.2
	0.7	13.3	4.70	2.0
	1.0	6.7	0.72	2.4
BLMNR	0.7	9.3	7.80	2.0
	1.0	6.8	0.72	2.5
NLDNR	0.5	66.7	54.10	9.7
	0.7	7.8	5.80	0.8
	1.0	6.1	1.80	1.0
BLDNR	0.5	69.9	30.80	21.6
	0.7	21.1	6.20	1.1
	1.0	6.8	0.25	0.9
	1.5	4.0	0.23	1.0
NLTNR	0.5	58.3	17.03	10.0
	0.7	20.6	5.60	0.6
	1.0	6.3	0.10	0.8
	1.5	2.8	0.13	0.5
BLTNR	0.5	60.4	16.70	6.4
	0.7	12.8	8.30	0.6
	1.0	4.0	1.00	0.5
	1.5	2.1	0.33	0.4
LDNSR	0.5	19.7	3.10	1.7
	0.7	9.5	0.81	1.5
	1.0	6.1	0.96	1.8
DDNP	0.7	7.9	1.60	1.6
	1.0	4.8	3.10	1.7
	1.5	3.2	1.50	1.8
テトラセン	0.5	18.9	5.00	0.9
	0.7	8.4	2.40	0.8
	1.0	4.3	0.18	0.9

表 3.4

試料名	斉発限界電圧 (V)	試料名	斉発限界電圧 (V)
NLMNR	123	BLTNR	232
BLMNR	140	LDNSR	110
NLDNR	224	DDNP	150
BLDNR	245	テトラセン	162
NLTNR	333		

ジニトロソレゾルシン鉛>モノニトロレゾルシン鉛>DDNP>テトラセン>ジニトロレゾルシン鉛>トリニトロレゾルシン鉛

しかしこれだけでは点火薬として実際に用いる場合不十分であることは前述の通りである。以下更に発火点(クルップ発火点試験器によつて求めた発火点及び微量融点, 発火点測定器によつて求めた発火点), 光電管による点火玉の燃焼火焔持続時間, 燃焼生成ガス量, 燃焼ガス圧, 吸湿試験, 耐熱試験, 燃焼発熱量, 摩擦感度等の測定を各種点火薬について行つたのでその結果を報告する。

3.2) 発火点の測定

a) クルップ発火点試験器による測定

クルップ発火点試験器に試料約 0.002 g を投入し, 発火待時間と発火温度との関係を求め総括した結果は図 3.1 の如くなる。

発火温度と待時間の間には次の関係があることが一般に認められている。

$$t = Ae^{E/RT}$$

ここに t は待時間, E は活性化エネルギー, T は温度 ($^{\circ}\text{K}$), R 及び A は常数である。図表より待時間 4 秒の点を発火温度とした場合の数値並びに活性化エネルギー

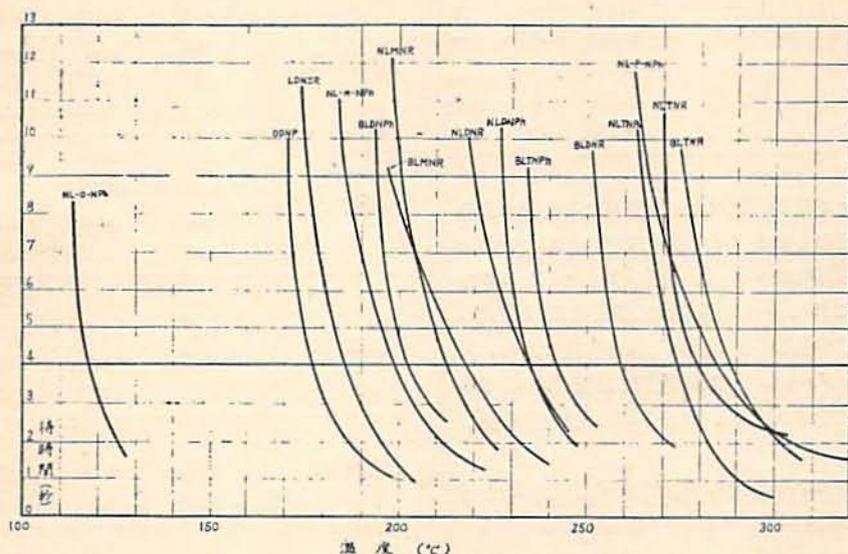


図 3.1

— E と常数 A の値を求め, これを表 3.5 に示す。

前項でも述べた様に, レゾルシン誘導体ではニトロ基の数が多くなる程発火点は高くなる。活性化エネルギーも同様である。中性塩と塩基性塩を比較すると発火点は若干中性塩の方が低いが大差ない。活性化エネルギーは逆に塩基性塩の方が小さい。

モノニトロフェノール鉛の3つの異性体ではオルトがもっとも発火点低く, メタ, パラがそれに次いでいる。これは双極子能率の大きさの順であるが, この三者の発火点の差はかなり大きく, それが A の値でも大きな差となつて表われている。

ジニトロフェノール鉛の発火点は m -ニトロフェノール鉛と p -ニトロフェノール鉛の中間にあり, トリニトロフェノール鉛のそれより小さいことは A と全く同じ傾向である。フェノール誘導体ではレゾルシンの

場合と逆に中性塩の方が塩基性塩より発火点が若干高いが, A の値も又中性塩の方が高く出ている。ジニトロソレゾルシン鉛, DDNP, テトラセン共に A の値が小さかつたが, 発火点も極めて低い。特にテトラセンは低い。

b) 白金電橋による融点並びに発火点試験

図 3.2 の如き回路を作り白金線端 B 部に極めて少量の試料を附着させ, その融点並びに発火点を顕微鏡で観測する。電流により電橋が熱せられた場合その上昇温度 θ と電流 I との間には $\theta \sim I^2$ なる関係があるから, 今融点既知なる物質を電橋先端 B につけて顕微鏡下に観察しつつ R を変えて電橋の温度を上げてゆくと融点に達したときは極めて明瞭に熔融する状況が観察される。これを 2, 3 の物質について測定し I^2 と θ との関係を図示する。さて次に B 部に未知の合成点火薬

表 3.5

試料名	発火点 (°C)	活性化 エネルギー (kcal/mol)	A (sec)
NLMNR	213	36.3	7.9×10^{-12}
BLMNR	219	21.7	9.0×10^{-10}
NLDNR	235	36.6	2.3×10^{-11}
BLDNR	259	21.8	7.9×10^{-10}
NLTNR	279	41.6	2.6×10^{-11}
BLTNR	290	29.6	6.3×10^{-10}
NL- <i>o</i> -NPh	118	36.8	1.0×10^{-10}
NL- <i>m</i> -NPh	200	26.9	1.1×10^{-13}
NL- <i>p</i> -NPh	284	24.8	7.4×10^{-10}
NLDNPh	235	29.2	2.6×10^{-11}
BLDNPh	203	28.2	5.0×10^{-13}
NLTNPh	274	29.0	2.3×10^{-9}
BLTNPh	422	29.2	7.1×10^{-11}
LDNSR	186	29.9	1.9×10^{-14}
DDNP	178	28.0	1.6×10^{-13}
テトラセン	135	24.9	1.7×10^{-13}

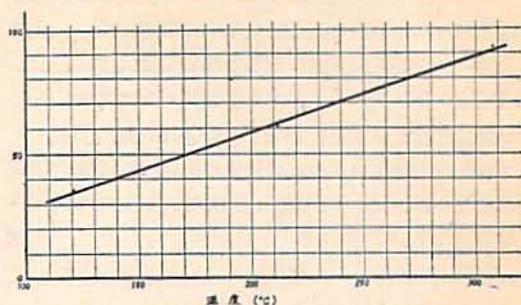


図 3.3

この方法による発火点は先のクルップ発火点試験器で求めた発火点とかなり異なるが、元来発火点は試料の量、加熱速度、容器の形状等により異なるものであるから当然である。しかし *m*-ニトロフェノール鉛と *p*-ニトロフェノール鉛の場合を除けば、発火点の大小関係はクルップ発火点試験器で求めた方法と同じである。

表 3.7

試料名	融点 (°C)	発火点 (°C)	色調の変化
NLMNR	-	267	229°Cで分解を始め黒変する
BLMNR	-	289	245°Cで分解を始め黒変する
NLDNR	-	327	296°Cで赤黒色に変色する
NLTNR	-	331	275°Cで赤黒色に変色する
BLTNR	-	352	色調の変化なし
NL- <i>m</i> -NPh	-	346	280°Cで黒褐色に変色する
NL- <i>p</i> -NPh	-	302	112°Cで赤色に変色する
NLDNPh	-	-	272°C附近より赤色、黒褐色、黒色と次第に変色し遂に炭化するが発火しない
BLDNPh	-	332	282°Cにて黄色より赤色、褐色、黒色と変色する
NLTNPh	250	297	232°Cにて黄色より黒化を始め、250°Cにて熔融する
BLTNPh	232	294	262°Cにて分解炭化するものと294°Cで発火するものとある
LDNSR	-	165	色調の変化なし
DDNP	155	193	熔融し褐色に変色する
テトラセン	145	165	

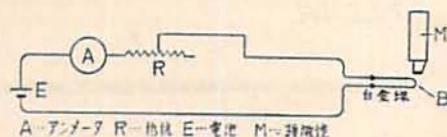


図 3.2

の少量を附着せしめ *R* を変え顕微鏡下にてその融点及び発火点の電流値を読み先に得た図上の I^2 の値を求めれば融点及び発火点が求められるわけである。又顕微鏡下で観察するとき分解し色調の変化するものもあるが、これも観察されるわけである。

さて規準物質として選んだ硝酸銀、硝酸ソーダ、安息香酸の融点と電流値の関係は表 3.7 の如くなる。

表 3.6 より $\theta - I^2$ グラフを画くと図 3.3 を得る。

次に各試料について得た I より I^2 を求め、図 3.3 により融点及び発火点を求めた結果は表 3.7 の如くなる。 $n=3$ で温度はすべてその平均値を記入した。

表 3.6

	融点 (°C)	I (amp)	I^2
硝酸ソーダ	308	9.6	92
硝酸銀	212	7.8	61
安息香酸	121	5.9	35

通常点火薬は発火点より $30\sim 40^{\circ}\text{C}$ 低温から分解を始め、次第に色調を変化させながら分解を行い、温度を徐々に上げて発火点に到ると始めて発火する。但し塩基性トリニトロレゾルシン鉛とジニトロレゾルシン鉛は色調を全然変化させずにいきなり発火する。レゾルシン誘導体のうちには発火に先立つて熔融するものはないが、ピクリン酸鉛、DDNP、テトラセンは一度熔融する。

ジニトロフェノール鉛は徐々に加熱温度を上昇してゆくと分解はするが炭化してしまつて発火しない。この様な現象は塩基性ピクリン酸鉛の場合にも屢々見られた。フェノール系点火薬に見られるこの様な傾向、並びにニトロ基の数が同じものでレゾルシン系点火薬と比較した場合、発火の際の分解反応の伝播が遅く、又分解が点火玉の一部分のみで行われて十分に点火玉全体に伝播しないものすらあるということは点爆時間 τ の測定でバラツキが大きく、点爆時間がはつきりわからなかつたということと関係があるのであつて、フェノール誘導体の方がレゾルシン誘導体より点火薬として不適当であることを示している。又ここに水酸基の数の影響が見られる。唯PBレポート⁷⁾に依ればピクリン酸鉛は合成法により可成り点火薬としての性能が異なり、方法によつては優れた点火薬が出来る様である。

3.3) 光電管による火焰持続時間の測定

点火玉を燃焼させて、その火焰を光電管でとらえ、増幅して電磁オシログラフにかけば、点火玉の燃焼の様相が時間的に把握出来る。この写真により測定出来る通電開始より火焰を発する迄の時間は電橋切断時間に関係あり、又火焰の持続時間の極端に短かいものは遅発電気雷管用延時薬によくある着火し難い延時薬に対する着火性が劣つて来る。火焰の明るさは時間軸に垂直方向の高さとして現されるが、これの著しく低いものは点火薬として不適当である。

測定に使用した光電管増幅回路は図3.4の通りである。又モノニトロレゾルシン鉛、ジニトロレゾルミン鉛及びトリニトロレゾルシン鉛についての電磁オシログラフによる測定写真を図3.5-1~3に示した。

写真により通電開始から発火に至る迄の時間、即ち発火遅れ、垂直方向の高さ、発火後最高の高さに至る迄の時間、火焰の持続時間、及び面積比較値を求め、その平均値を表3.8に纏めた。但し点火玉火焰のスペクトルはすべての点火玉が同一ではないから、火焰の強さも厳密にはこの数値で比較するわけにはゆかない。

ピクリン酸鉛、テトラセンは燃焼は激しいが、火焰

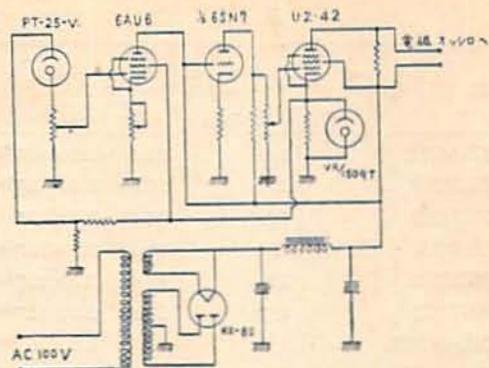


図 3.4

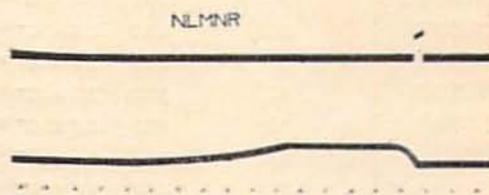


図 3.5-1

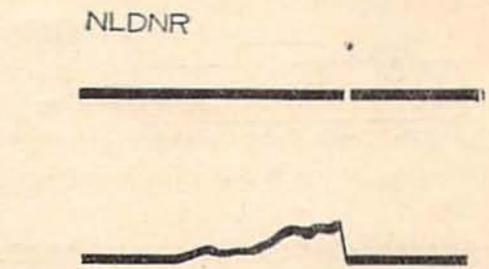


図 3.5-2

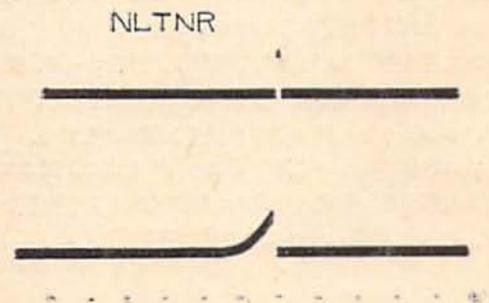


図 3.5-3

は殆ど出ず写真にとらえることは出来なかつた。又図でわかる様にトリニトロレゾルシン鉛は燃焼が激しい為、オシログラフでは十分火焰の強さが撮れていない。もつと波が高く出る筈である。

表 3.8

試料名	発火遅れ (ms)	最高の 高さ (mm)	最高迄の 時間 (ms)	持続 時間 (ms)	面積 比較値 (cm ²)
NLMNR	3.80	5.7	17.40	85.20	3.50
BLMNR	10.83	1.9	17.90	37.70	0.35
NLDNR	1.42	8.6	0.92	24.00	1.05
NLTNR	1.14	9.2	0.76	12.00	0.35
BLTNR	1.34	5.6	1.05	3.64	0.11
NLTNPh	-	-	-	-	-
DDNP	6.27	1.6	2.43	9.48	0.10
テトラセン	-	-	-	-	-
LDNSR	5.67	3.1	5.10	12.20	0.30

レゾルシン誘導体について先ず比較するとニトロ基の数が多くなる程発火遅れが短くなり、火焰の強さは強くなるが火焰の持続時間は短くなる。その為面積比較値は小さくなっている。即ちニトロ基の多いトリニトロレゾルシン鉛では燃焼が激しく、強い光を伴って燃焼するが、比較的短時間にそれが終つてしまう。従つても小さいわけである。この様な点火薬は特殊な用途に使用する電氣雷管の点火薬としてはよいが遅発電氣雷管用延時薬に対する着火性はあまり優れず一般の用途に適するものではない。それに対してモノニトロレゾルシン鉛は燃焼がゆるやかで長い時間持続するが、光はそれ程強くない。

3.4) 燃焼生成ガス量の測定

三つ口フラスコの一つの口にゴム栓をし、ゴム栓には銅線を2本通す。点火玉の脚線を短かく切つてこの銅線に取付け、点火は外部から点火器によつて行ふ。他の2つの口には温度計と水銀柱を夫々取付ける。水銀柱はU字管で、フラスコ内の圧力を外圧と等しくしてその時の水銀柱の高さを読む。点火後も同様に外圧と等しく水銀柱の高さをして、両者の差によりガス発生量を測定する。点火によるフラスコ内の温度上昇は大体 0.2°C 前後であつた。ガス量を標準状態 (0°C, 760mmHg) に換算して表 3.9 に記した。数値は $n=10$ の平均値である。

レゾルシン誘導体のガス量はニトロ基の数が多くなる程増している。又中性塩は塩基性塩より多い。これ等は点火薬の化学構造と比較して考えれば当然のことである。ピクリン酸鉛ではジニトロフェノール鉛よりガス量が少ないが、これはピクリン酸鉛では燃焼が点火玉全体に伝播しない為である。テトラセンでは鉛等の金属が入っていない為 mg 当りのガス量が多くなっている。

表 3.9

試料名	ガス量 (mm ³ /mg)	試料名	ガス量 (mm ³ /mg)
NLMNR	9.2	BLTNR	23.7
BLMNR	6.2	NLDNPh	24.5
NLDNR	24.5	BLDNPh	11.0
BLDNR	19.9	BLTNPh	8.6
NLTNR	29.3	テトラセン	47.1

点火薬の燃焼生成ガス量が問題になるのは雷管内で点火により発生するガスが空間部の圧力を高め添装薬が爆発する以前に管体が破壊する所謂管割が遅発電氣雷管では点火薬の種類によつては起る場合がある為である。勿論延時薬からの燃焼ガス量も又空間部のガスの温度も管割の一つの因子ではあるが、点火薬の燃焼生成ガス量及び次項で述べるガス発生速度が最も大きな因子となり、これと管体金属板の強度との関係により点火玉空間部の必要容積が決定される。

3.5) 燃焼ガス圧の測定

燃焼ガス圧の測定にはオートダイク式微小静電容量変化測定記録装置、水冷式測圧電器等を組合せ電磁オシログラフにより時間的変化を測定した。測定回路は静電容量の微小変化を記録するための回路と通電時間記録回路とから成る。前者は点火玉空間に挿入されたピストンを伝つて来た圧力によりコンデンサーの極板間隔を変化させる。換言すれば静電容量を変化させ、その変化をそれに通ずる電流値の変化として取出し、電磁オシログラフによりこの電流の時間的変化を記録する。後者は点火回路と電磁オシログラフを連動させて通電時間を記録する。

以上の装置を組立てた回路図は図 3.6 の通りである。

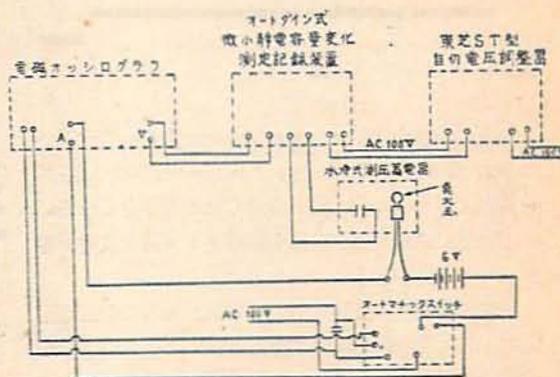


図 3.6

この装置によりモノニトロロゼルシン鉛、ジニトロロゼルシン鉛、トリニトロロゼルシン鉛の各中性塩を点火させた場合の圧力、反応時間（圧力発生より最大圧力になる迄の時間）及び点火より圧力発生を開始する迄の時間を測定した。尚薬室の容積は 0.4cc、点火電流は約 2A である。点火玉の大きさは大体同じであるが薬量は多少異なるので mg 当りの圧力も書いておいた。勿論薬量により点火薬の分解の仕方が多少異なつて来る可能性があるから 1mg の点火玉ならこの圧力になるという値ではないかも知れないが、比較値として載せた。結果は表 3.10 の通りである。測定値は $n=4$ の平均値である。又測定図の一例を図 3.7 に掲げた。

表 3.10

試料	圧力 (kg)*	反応時間 (ms)	発火遅れ時間 (ms)
NLMNR	0.963 (0.178kg/mg)	4.35	6.88
NLDNR	99.000 (6.580kg/mg)	4.01	3.86
NLTNR	69.300 (8.700kg/mg)	3.34	3.39

* 薬室容積 0.33cc の場合の値

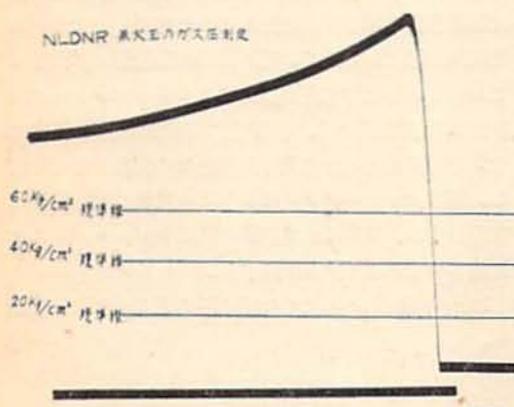


図 3.7

点火玉の圧力はジニトロロゼルシン鉛が一番大きい。mg 当りで計算するとトリニトロロゼルシン鉛が一番大きくニトロ基の数が少なくなる程小さくなる。反応時間及び発火遅れ時間も同様ニトロ基の数の影響がはっきり見られる。

通常の雷管用鋼管はほぼ 200kg/cm² の静圧迄耐える。点火玉の燃焼程度の動圧ならやはり 200kg/cm² 位の管体が耐えられることが加藤氏等の実験によつてわかつた。しかし管体の疵、歪、或は厚さの不均

一性等絶無ではないことを考えると、安全率を大きく取つてその $1/2$ 乃至 $1/3$ 位に点火玉の燃焼圧力をおさえることが妥当である。かかる見地からすればジニトロロゼルシン鉛の燃焼圧力は上限ぎりぎりであり、トリニトロロゼルシン鉛も少し薬量が多くなれば同様な危険性を生ずる。

この様にオートダインによる点火玉の燃焼ガス圧の測定は唯単に点火玉の燃焼の様相をガス圧の変化によつて見るだけでなく、管割の危険性をこれによつて知ることが出来る。

3.6) 耐湿性の測定

点火薬の耐湿性は次項の耐熱性と共に実用上重要な性質であつて、長期保存による点火玉の品質の変化はこの2つの性質の欠陥に起因することが多い。綿薬を有機溶剤に溶かしてバインダーとする点火玉に於ては点火薬の耐湿性はあまり要求されないが、水を溶媒とするバインダーを使用する場合や、点火薬を粉状のまま使用する場合にはその耐湿性如何は度外視出来ない。

そこでモノニトロロゼルシン、ジニトロロゼルシンの中性鉛塩、DDNP、テトラセン等の実用的な点火薬について 25°C、100% 湿度における吸湿量を測定した。各点火薬は約 1g を秤量瓶に採取して実験に供した。その結果は図 3.8 の通りである。

モノニトロロゼルシン鉛はジニトロロゼルシン鉛より遙かに吸湿性が大きい。トリニトロロゼルシン鉛については実験しなかつたが、ジニトロロゼルシン鉛より更に少ないことが想像される。テトラセン及び特に DDNP は吸湿性が少ない。吸湿性とは要するに水との親和力であるから、極性の大きい点火薬は吸湿性も大きい。

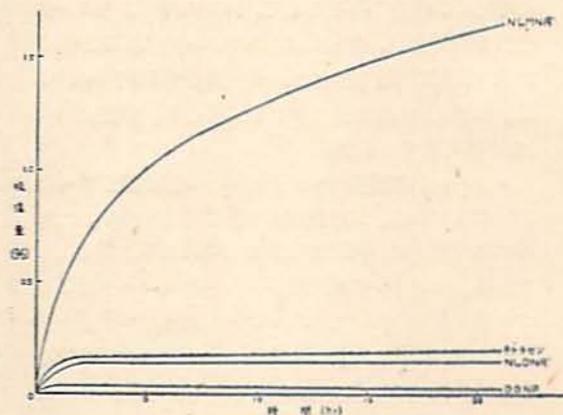


図 3.8

3.7) 耐熱性の測定

点火玉を恒温加熱器で 40°C, 60°C にて 5, 10, 20 時間加熱し、冷却後 0.7Amp における平均点火時間を測定した。試料にはモノニトロ及びジニトロレゾル

表 3.11.1

(1) 40°C

平均点火時間 (カッコ内は変化率)				
加熱時間	0 hr	5 hr	10 hr	20 hr
試料	(ms)	(%)	(%)	(%)
NLMNR	10.8	17.6 (63.0)	24.1 (123)	30.0 (178)
NLDNR	13.0	14.8 (13.9)	15.6 (20.0)	17.2 (32.3)
DDNP	8.9	9.5 (6.7)	10.0 (12.2)	11.5 (29.1)

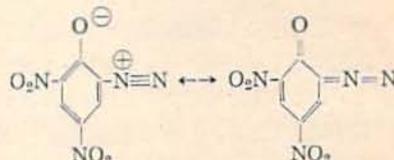
表 3.11.2

(2) 60°C

平均点火時間 (カッコ内は変化率)				
加熱時間	0 hr	5 hr	10 hr	20 hr
試料	(ms)	(%)	(%)	(%)
NLMNR	10.8	19.2 (77.9)	27.1 (151)	33.7 (212)
NLDNR	13.0	17.2 (32.2)	21.6 (66.0)	24.8 (90.9)
DDNP	8.9	9.4 (5.6)	10.5 (16.9)	12.4 (38.0)

シンの中性塩, DDNP を使用した。結果は表 3.11 及び図 3.9 の通りである。

表 3.11 及び図 3.9 でわかる様に加熱による平均点火時間の変化率は大きい順に列べるとモノニトロレゾルシン鉛, ジニトロレゾルシン鉛, DDNP の順になる。電流による点火薬の発火は要するに電橋の加熱により点火薬が加熱されて発火するのであるから電流に対する発火感度のよい点火薬は加熱により変化し易いもののである。ニトロ基の数の少ない方が加熱変化率の大きいことは勿論のことであるが, DDNP の変化率の少ないことは意外であった。DDNP が発火点低く, 電流に対する発火感度が良いにも拘らず 60°C 以下の温度の加熱によりあまり分解しないという事実は DDNP が次の様な共鳴構造を取る為であろう。又オルト・パラ位置への 2 つのニトロ基の導入は芳香族化合物にメソメリー効果及ぼし電子を引きつける。即ちイオン型の酸素原子のマイナス荷電を弱める作用を行い, かくてイオン間の静電的引力を減少させるので共鳴エネルギーは増大し, 安定性は益々増加する。



3.8) 発熱量の測定

結晶 8% をバインダーとする点火玉 10 本を並列に結線し燃研式断熱熱量計中で常温で燃焼させ発熱量を測定した。その結果は表 3.12 の通りである。0-及び p-ニトロフェノール並びにピクリン酸の中性鉛塩は完全に燃焼せずポンプ内の温度が殆んど上昇しなかつた。測定値は 2 回の平均値である。

表 3.12

試料	発熱量 (cal/g)	試料	発熱量 (cal/g)
NLMNR	1,440	BLTNPh	658
NLDNR	891	LDNSR	1,255
NLTNR	1,195	テトラゼン	3,295
NL-m-NPh	371	DDNP	2,180

次に点火薬自体の燃焼熱量を測定するため, 試料約 0.5 g をとり, 前述の熱量計を使用し常圧で測定した。試料は粉状のままニクロム線によつて点火したが, 中性モノニトロレゾルシン鉛は 676.3 cal/g, ジニトロレゾルシン鉛は 654.9 cal/g であつた。

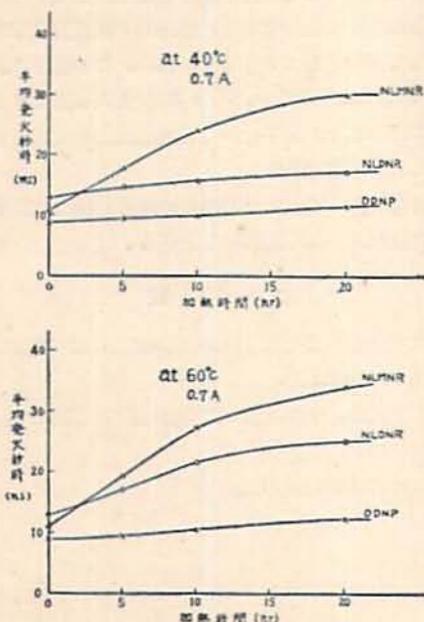


図 3.9-1~2

3.9) 摩擦感度の測定

点火薬の取扱上の危険性の尺度の1つとなる摩擦感度を山田氏摩擦感度試験器を用いて行つた。比較のために雷汞爆粉(雷汞・植素酸カリ 8:2), 及びロダニ鉛・植素(5:5)混合物についても測定した。測定の

結果は表3.13に纏めた。表中の分数の分母は試験回数, 分子は発火回数である。50%発火の荷重は発火率が荷重に対して正規分布すると仮定して求めたものである。

表 3.13

試料	荷重 (kg/cm ²)											50%発火の荷重 (kg/cm ²)
	0.17	0.34	0.68	1.02	1.70	2.72	3.4	5.1	5.8	6.8	8.5	
NLMNR	—	1/10	9/10	—	7/10	—	9/10	—	—	10/10	—	1.20
NLDNR	9/10	—	3/10	—	7/10	—	10/10	—	—	—	—	1.20
NLTNR	7/10	—	8/10	—	9/10	—	10/10	—	—	—	—	<0.17
LDNSR	—	—	9/10	2/10	5/10	8/10	10/10	—	—	—	—	1.60
DDNP	—	—	—	—	1/10	4/10	5/10	7/10	9/10	—	—	3.50
テトラセン	1/10	9/10	5/10	7/10	9/10	—	—	—	—	—	—	0.80
電 汞 爆 粉	—	—	—	—	2/10	—	6/10	8/10	—	8/10	10/10	3.40
ロダニ鉛・植素	9/10	4/10	9/10	—	9/10	—	—	—	—	—	—	0.34

レゾルシン誘導体では摩擦感度はニトロ基の数が多くなるほど敏感になるが, モノニトロとジニトロでは殆んど差がない。これ等と比較するとジニトロレゾルシン鉛は若干鈍感である。しかし雷汞爆粉や DDNP は更に鈍感である。ロダニ鉛・植素混合物はトリニトロレゾルシン鉛に次いで敏感である。

第4章 結 語

以上電気雷管の設計において点火薬については如何なる要因を検討しなければならぬか, 諸要因の合格規準数値は特殊用途に使用する場合, 瞬発電気雷管用として使用する場合, 段発電気雷管の場合どの程度が適当か等の問題について数値を挙げて説明し, 又フェノール類, レゾルシン類の硝化物についてニトロ基の数とその位置がこれ等諸要因と如何なる関係にあるかを述べた。

此等の測定値と化学構造との関係を定量的に究明するには分子構造についての研究を行い, 結合の強弱を定める共鳴エネルギーの問題, 結合に与える両方の基の電気陰性度, 結合の分極性, 原子軌道の重なり程度の等諸点についての研究が必要と思われる。この様

な研究により将来, 点火薬の分子構造と既述の点火薬の特性値との関係が明かになれば, 新点火薬究明の指針が更に又得られることになり, 実用上益することが多いと思う。然しこの関係は現在明かでないので, 点火薬としてあらゆる必要条件を満足するものの化学構造は明かでない。そこで合成単位点火薬から以上述べた如き点火薬としての必要条件の全部を満足するものが得られなかつたとすると, 既知の2種以上のものを混合して使用することも考えられる。この場合, 混合物の混合比によつて A, B, τ 其他の数値をかなり任意にとることが出来, かくて実用性ある点火薬を見出すことも可能である。

本研究を行うにあたり有益な御指導を賜つた工学博士日野熊雄氏に厚く御礼申し上げる。

文 献

- 1) 木下四郎: 工火誌 15 2 (昭29.3), 162 (昭29.9) 16 23 (昭30.3).
- 2) 木下四郎, 中原正二: 工火誌 17 94 (昭31.6).
- 3) PB. 95613.
- 4) 加藤清視等: 未発表。

Studies on Electric Detonators (VII-II)

Characteristic Values of the Ignition Charges.

by Shiro Kinoshita and Shoji Nakahara

Some lead salts of nitro compounds of phenol and resorcinol, and some other known ignition charges, such as diazo-dinitrophenol, tetrazene and lead dinitroso-resorcinol have been synthesized, and their characteristics have been measured; i. e., the values of A , B , α , τ , shown by Elwyn Jones, the ignition and melting points, the duration of the flames, the volume and the pressure of the igniting gases, the moisture and heat-proof characteristics, and friction sensitivities. On these values we discussed the relation between the molecular structures of ignition charges and the necessary properties for ignition charges. By the equation,

$$V^2 = r \{ n^2 (\log n)^{0.7} \frac{A\alpha}{\tau} \times 3.091 + n^2 B \}$$

we calculated the limiting voltage of the series firing of one hundred electric deto-

nators, having bridge wire resistance of 0.7Ω . These values are as follows;

Ignition Charge	Limiting voltage of the series firing of 100 electric detonators.
normal lead mononitro-resorcinol	123 Volt
basic lead mononitro-resorcinol	140 "
normal lead dinitroresorcinol	224 "
basic lead trinitroresorcinol	245 "
normal lead trinitro-resorcinol	333 "
basic lead trinitroresorcinol	232 "
lead dinitroso resorcinol	110 "
DDNP	150 "
tetrazene	162 "

(Orio Lab. Nihon Kayaku Co., Ltd.)

日本産業火薬会写真作品懸賞募集

題材	産業用爆薬による爆破写真または産業用火薬類の商品写真
サイズ	キャビネ以上 (枚数に制限なし)
締切	昭和 32 年 11 月 3 日
資格	どなたでも御応募下さい。
発表	審査結果は全応募者に直接お知らせ致します。
送り先	東京都千代田区神田岩本町 13 番地 日本産業火薬会
注意事項	1. 作品は台紙に貼付しないこと。 2. 入選作品の版權は日本産業火薬会に属する。
審査員	火薬メーカーより推薦された審査員による。
賞	1等 1人 10,000 円 2等 1人 5,000 円 3等 2人 2,000 円