

起爆薬類の反応性 第2報

DDNP 並びに他の起爆薬の熱分解

山 本 一 元*

1. 緒 論

雷管の起爆薬には、我国では雷汞が主に用いられていたが、近年 DDNP がこれに代つて用いられるようになってきた。DDNP は、工業的にはピクラミン酸を酸性溶液中で亜硝酸ソーダによつてジアゾ化して合成される。合成方法が簡単で原料が安価である上、熱感度は雷汞よりも鋭敏で、摩擦感度が鈍感である等数多くの特性を有している。

DDNP は 1858 年 Griess¹⁾ によつて発見され、その後 Clark²⁾ によつて爆性の研究が行われているが、爆発機構については今日迄系統だった研究は行われていない。

又、DDNP の構造や反応性、分析方法にも信頼されるものはなく、合成条件や³⁾ 再結晶の方法を変えることによつて種々な結晶型が得られ、反応性に若干差のあることが報告されている。

本報文では、DDNP の熱分解反応を示差熱分析、熱天秤、加熱顕微鏡、X線分析、元素分析等によつて研究し、テトラセン、トリニトロレゾルシン鉛についても簡単な実験を行なつた。

DDNP を加熱する場合には、見掛上の分解を行なう以前に結晶は崩壊し、X線的に無定形化し、高速分解に移する以前に結晶表面は局部的な溶解を行なう。分解の初期の過程では、主として窒素ガスを発生するがこれはジアゾ基の切断によることを元素分析、赤外線分析によつて明らかにした。

熱分解の過程では、DDNP は非常に分解性に富んだ物質に変化するが、或る程度緩慢な分解が進行した場合には、非爆発性物質に変化する。DDNP が非爆発性物質に変化するときの温度は大略 130°C であり、この温度を境にして DDNP の熱分解機構が異つてくる。

DDNP は前述したように、雷汞よりも熱感度は鋭敏で、低温に於ける爆発性は優るが、高温に於いては雷汞の方が爆発を生じ易い。

テトラセン^{4) 5) 6) 7)}、トリニトロレゾルシン鉛^{8) 9)} については古くから合成方法や化学的な性質について

研究されており、Miles¹⁰⁾ による結晶構造の研究や、鈴木氏¹¹⁾ の熱的安定性の研究や爆発性¹²⁾ の研究などがあるが、爆発機構に関する報告は少い。

熱分解性及び、その分子構造から、テトラセンは DDNP に類似した性質を示し、トリニトロレゾルシン鉛は雷汞に類似した性質を示す。前者は局部的な溶解相の生成によつて分解が加速され、後者は結晶が小さく破碎されることによつて表面を増加し、分解を促進して爆発を生起する。

2. 実 験

2.1 試 料

2.1.1 DDNP

市販のピクラミン酸を原料として、塩酸性溶液中で亜硝酸ソーダでジアゾ化して工業的に合成した帯黄褐色の柱状結晶を用いた。

元素分析によつて窒素量を定量した値は、26.60% で、窒素を基準にした純度は 99.7% であつた。

2.1.2 雷 汞

前報で用いたものと同様、常法に従つて工業的に合成された粗製雷汞を用いた。チオ硫酸ソーダ法によつて求めた純度は、98.6% であつた。

2.1.3 テトラセン

重炭酸アミノグアニジン酢酸酸性溶液中で、亜硝酸ソーダと反応させて合成した淡黄色の結晶を用いた。

2.1.4 トリニトロレゾルシン鉛

トリニトロレゾルシンを酢酸溶液に溶解し、炭酸ソーダを加えてナトリウム塩としたのち、硝酸鉛と反応させて合成した黄褐色の斜方晶形の結晶を用いた。

2.2 実験方法及び装置

2.2.1 熱分解反応

示差熱分析、熱天秤によつて DDNP、テトラセン、トリニトロレゾルシン鉛を熱分解し、爆発する迄の熱的な挙動、加熱減量を測定した。

加熱減量の測定では、雰囲気の影響を調べるために減圧 (6mmHg)、空気、ヘリウム、窒素ガス中で実験を行なつた。

2.2.2 窒素ガスの定量

前報と同様、元素分析装置を改良して、DDNP を

昭和38年11月28日受理

* 旭化成雷管工場 九州工業大学 化学教室 北九州市(八幡区中原)

炭酸ガス気流中で 10°C/min. の速度で加熱し、発生する窒素ガスをアゾメーターに補集定量した。

2.2.3 結晶の崩壊状況の観察

融点測定器を改良した加熱顕微鏡によって DDNP, テトラセン, トリニトロレゾルシン鉛の結晶を 3°C/min の速度で加熱して、結晶の変化を巨視的に観察した。

日本電子製電子顕微鏡, JEM-4B 型を用いて、炭素複写法によって DDNP の結晶表面の状態を観察した。

又、理学電気製ガイガー型 X 線分析装置により、粉末法で DDNP の加熱による結晶構造の変化を調べた。

2.2.4 元素分析法並びに赤外線分析

DDNP を薄く層状に拡げて、自己加熱による爆発の生起を防止し、70~150°C の温度で 10 分間熱分解したのち、島津製作所製、万能有機微量分析装置、UM-2 型によって成分元素を定量した。又、島津製作所製赤外線分析装置を用いて、前記加熱試料の構造の変化を調べた。

2.2.5 熱分解した DDNP の反応性

100~150°C の温度で 10 分間熱分解した DDNP を、示差熱分析を行って爆発する迄の熱的な反応性を調べ、2.2.2 の方法によって窒素ガスを定量した。

2.2.6 最少爆発薬量の測定

微量天秤によって一定量の DDNP, 雷汞を秤量し、直径約 1.0mmφ のスラブ状に圧搾し、所定温度に加熱したウッド・メタルの浴中に投入し、爆発生起の有無を調べた。

10回の試験で全数爆発したときの薬量を、その温度に於ける最少爆発薬量と定義し、DDNP, 雷汞の最少爆発薬量と炉温の関係を求めた。

3. 実験結果並びに考察

3.1 DDNP の熱分解反応

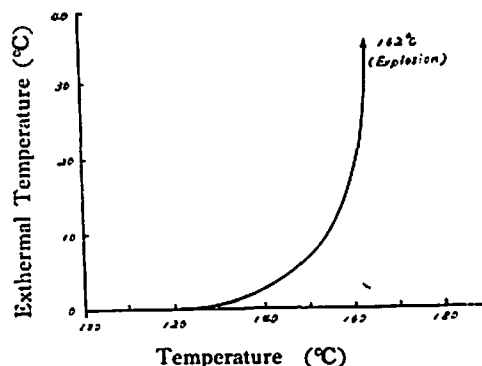
3.1.1 空気中に於ける熱分解反応

DDNP を示差熱分析、熱天秤によって、熱的な性質、加熱減量を測定した結果を Fig. 1 に示す。

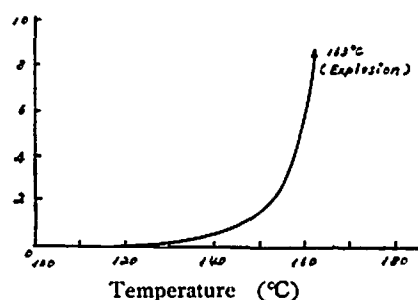
Fig. 1-A の DTA 曲線から明らかなように、DDNP は 130°C を越える附近より緩慢な発熱をたどり、155°C を越えると漸次加速されて 162°C で爆発する。

加熱減量を測定した結果は、Fig. 1-B に示すように、130°C より減量が認められ、155°C より減量速度を増し、163°C で爆発する。

Fig. 1-A 及び B を対比してみると、DTA 曲線で発熱に転移する温度より加熱減量が始まり、発生熱速度の大きくなる 155°C より減量も急激になるこ



A. DTA trace of diazodinitrophenol



B. Thermal decomposition curve of diazodinitrophenol

Fig. 1 Differential thermal analysis and thermal decomposition curve of diazodinitrophenol

Sample weight ; 30mg

Heating rate ; 5°C/min.

とから、DDNP はガスを放出する発熱分解を行なうことが明らかになった。

3.1.2 周囲ガスの影響

減圧(6mmHg), ヘリウムガス及び、窒素ガス, 1 気圧, 3 気圧中で加熱減量を測定した結果を Fig. 2 に示す。減圧中では減量をはじめる温度は約 10°C 低下し、120°C から減量が始まり、156°C で爆発を生起する。

一方、窒素ガス 1 気圧中では、熱分解曲線は空気中の場合と殆ど大差なく、爆発を生起する温度は 163°C である。然し、圧力が 3 気圧になると減量の開始は若干高温にずれ、166°C で爆発し、減圧及び空気中に比較して熱分解反応の生起は、見掛上おこりにくくなる。

又、ヘリウムガス中では、減圧と空気中のほぼ中間で、この場合にも熱分解反応の生起は、空気中、窒素ガス中に比較して若干低温に移行する。

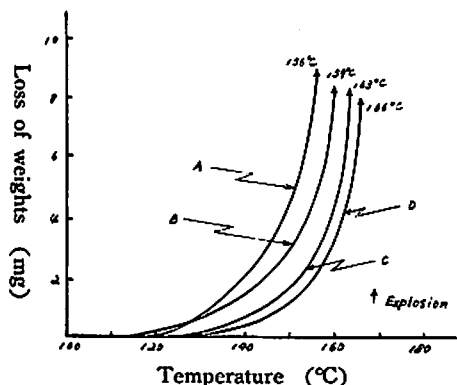


Fig. 2 Thermal decompositions of diazodinitrophenols in various atmospheres

Sample weight; 30mg

Heating rate ; 5°C/min

Atmospheres

A; Vacume (6mmHg), B; Heriume 1 atm.

C; Nitrogen 1 atm, D; Nitrogen 3 atm.

このように周囲ガスの影響によって見掛け上の熱分解反応が異なることは、分解によって発生するガスの分圧の影響によるものである。ガスを発生する固体反応の分解式は



であらわされ、分解ガスの圧力を p 、その温度に於ける解離平衡圧力を K_p とすると、固体の活量係数は常に1であるから、自由エネルギーの変化 ΔG は次式で示される。

$$\Delta G = RT \ln p - RT \ln K_p \quad (2)$$

(2) 式より、 $\Delta G = 0$ が成立する場合には

$$p = K_p \quad (3)$$

となり、見掛け上の分解は $p > K_p$ が成立する場合におこる。

後述するように、DDNP は熱分解の初期の過程では窒素ガスを発生し、結晶表面に生成した窒素の分圧が、空気中では4/5 気圧以上になったとき見掛け上の減量を開始し、窒素ガス中では周囲の窒素分圧以上にならないと系外にガスは放出されない。真空中、ヘリウムガス中では、窒素の分圧はゼロであるから、見掛け上の分解は低温につれてくる。

Garner¹³⁾は、起爆薬を真空中で加熱する場合には発火点が低下することを認め、アジ化鉛について実験している。この外、Ahrens¹⁴⁾は二次爆薬について蒸発

を考慮して検討を加え、Belyaev¹⁵⁾は TNT について実験し気相に於ける発火反応を重視している。

一方、Yoffe¹⁵⁾は、テトラセンを高温で熱分解する場合には蒸発するが、蒸発したテトラセンは爆発を生じしないことを確めている。

DDNP は熱力学的にはこのような蒸発も考慮されるが、Ahrens や Belyaev のように気相に於ける発火は考えられず、気体の分解生成物を結晶表面から除去することによって、分解生成物の系内の拡散を助長し、結晶は漸次不整の度合いを増して活性になり、見掛け上の分解が促進されるものと考えられる。

3.1.3 窒素ガスの発生量

炭酸ガス気流中で DDNP を熱分解して、発生する窒素ガスを定量した結果を Fig. 3 に示す。

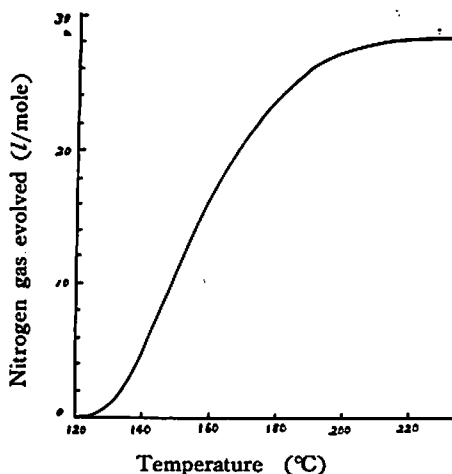


Fig. 3 Thermal decomposition of diazodinitrophenol

Sample weight; 3.2mg

Heating rate ; 10°C/min

CO₂ stream ; 4~5ml/min

結果から明らかなように DDNP は 120°C を越えると徐々に分解し、135°C から分解が加速されるが、これは 220°C までもつづく。

測定したガスは窒素であるが、後述する赤外線分析の結果から、熱分解の初期の過程ではジアゾ基の切断がおこり、次でニトロ基が切断されてゆくと見なされ、ニトロ基はかなり高温まで残存していると考えられる。

3.2 DDNP の結晶の崩壊

DDNP を 3°C/min の速度で加熱し、顕微鏡によって結晶の変化を観察した。

120°C までは、結晶は顕著な変化は示さないが、この温度を越えると若干黒化し、140°C ではガスの発生が認められる。

150°C 近くになると一部溶解をはじめ、溶解した部分に気泡の生成が認められる。発火点近くの 160°C では殆ど完全に溶解しており、200°C になっても液相状態を保ちつつ、さかんにガスを発生して分解が続いている。

前節の実験結果から、DDNP が発熱分解を生起する温度は、結晶が黒化して来る温度に一致し、分解の加速域では、局所的な溶解相を生成することによって量的に多量となり系内に充分なエネルギーが蓄積される場合には、DDNP は系全体が溶解して爆発するものではなく、局所的な溶解相を生成することによって分解を促進し、系を熱的に励起して爆発するものと考えられる。

3.2.2 結晶表面の観察

電子顕微鏡によって熱分解した DDNP の結晶表面の状態を観察した結果の 1 例を Fig. 4 に示す。

Fig. 4・A は常温に於ける DDNP の結晶表面の状態であり、B は 130°C の温度で 10 分間熱分解したときの状態である。

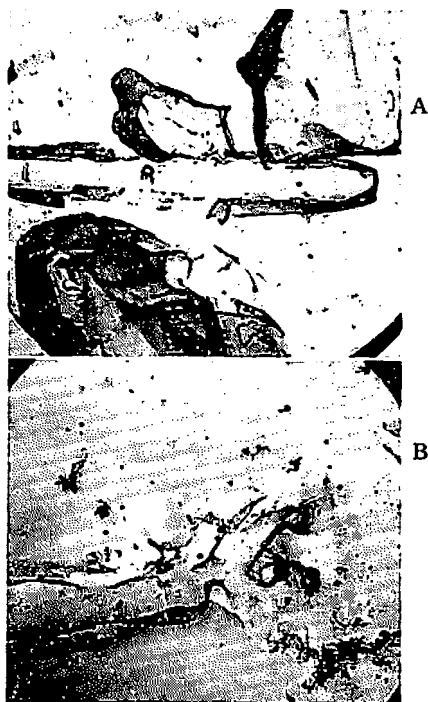


Fig. 4 Electron micrographs of diazodinitrophenol

A ; Thermal decomposition, none

B ; " 130°C, 10min

130°C で 10 分間熱分解するときには、DDNP の結晶表面は完全にシャープな形を失い半溶解状態となることが明らかになった。

即ち、DDNP は爆発を生起する温度よりもかなり低い温度で結晶表面から崩壊してゆくものである。

3.2.3 X線分析

熱分解した DDNP のX線回折の図形を Fig. 5 に示す。

結果から明らかなように、DDNP は常温では 1.5 ~ 6.0 Å の間に大略三十数本の回折線が認められる。

100°C で 10 分間熱分解する場合には、Fig. 5・B に示すように、回折線の位置には差はないが、幅が拡がり僅かに拡散図形を示して来る。120°C になると C に示すように、拡散の程度は更に激しくなり、結晶は若干崩壊してくる。

130°C では、D のようにX線的には完全に無定形構造となり、モザイク構造をとることが予測され正規の結晶点に構成分子は存在しなくなる。

このように DDNP は見掛け上の分解を行う以前に結晶の崩壊が始まり、温度上昇と共にX線的には無定形構造をとりつつ、結晶表面から逐次融解を開始して分解してゆくものと推論される。

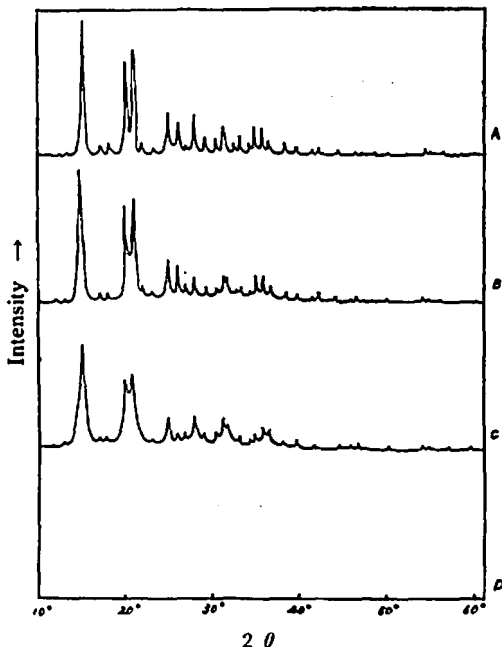


Fig. 5 X-Ray diffractions of diazodinitrophenols obtained from thermal decompositions.

Thermal decompositions

A ; none ; B ; 100°C, 10min.,

C ; 120°C, 10min., D ; 130°C, 10min.

3.3 熱分解した DDNP の性質

3.3.1 元素分析

DDNP を 70~150°C の温度で爆発を生起しないようにして熱分解したのち、元素分析を行って炭素、窒素、水素を定量化して残量を酸素とした値を Table 1 に示す。

Table 1 Elements of diazodinitrophenols obtained from thermal decomposition

Thermal decomposition		Carbon	Nitrogen	Hydrogen	Oxygen
Temp. (°C)	Time (min.)	(%)	(%)	(%)	(%)
—	—	34.34	26.60	1.01	34.05
70	10	34.29	26.54	1.03	38.14
90	"	34.07	26.58	1.07	38.28
100	"	34.46	26.62	1.04	38.92
110	"	34.27	26.46	1.01	38.26
120	"	36.32	22.06	1.07	40.55
130	"	39.62	18.52	1.23	40.64
140	"	39.99	15.02	1.12	43.47
150	"	36.03	12.62	0.67	50.68
Theoretical value		34.29	26.67	0.97	38.09

加熱時間が 10 分の場合には、120°C より窒素ガスを放出して分解する。結果から明らかなように、温度が上昇するにつれて減少する元素は窒素であり、酸素の相対値は逆に増加している。

このことから、熱分解の初期の過程ではニトロ基の切断よりもジアゾ基の切断が行われるものと見なされる。酸素含有率の増加は、熱分解を空気中で行つたため、分解過程に酸素を吸着することも考えられる。

従つて、DDNP を熱分解する場合には次式に示すように、単純な分解を行うものではなく、ジアゾ基の切断に次でニトロ基の切断が行われる場合には、ベンゼン環の開裂が逐次おこるものと考えられる。



3.2.2 赤外線分析

熱分解した DDNP を赤外線吸収スペクトルによつて解析した結果を Fig. 6 に示す。Fig. 6・A は常温に於ける吸収スペクトルで、夫々 C—H, N=N, C=O, C=C, —NO₂ の吸収が認められる。

70°C, 110°C で 10 分間加熱する場合には、Fig. 6・B, C から明らかなように、常温の吸収曲線と殆ど変わないが、110°C では N=N 結合の吸収が弱くなる。

然し、150°C で 10 分間加熱して得られる残渣をアセトンに溶解し、これを透過したのちアセトンを蒸発させて残渣をとり、赤外線分析を行つたものが D₁ であり、アセトン不溶解分の吸収曲線が D₂ である。アセトン可溶の残渣中には、D₁ から明らかなように C—H, C=O, C=C, —NO₂ の結合が認められるが、N=N 結合の吸収は全く認められない。アセトン不溶解分の吸収スペクトルでは、僅かに C=O 結合が認められるだけで、他の結合は殆ど認められない。

以上の結果から、DDNP を空気中で熱分解するときには、初期の過程ではジアゾ基の切断がおり、ニトロ基は 150°C 以上に於いても、その量は減少するにせよ僅かに残存することが明らかになった。

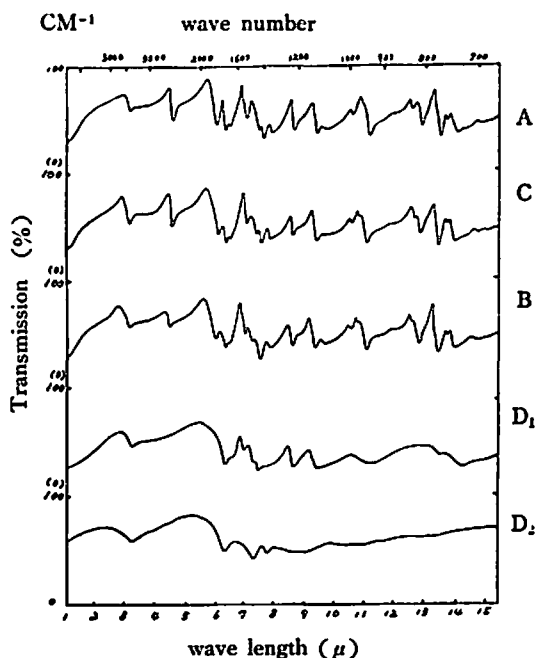


Fig. 6 Infrared spectra of diazodinitrophenols obtained from thermal decompositions
Thermal decompositions

A; none, B; 70°C, 10min., C; 110°C, 10min
D₁; 150°C, 10min. (Solved in acetone)
D₂; 150°C, 10min. (Solved in acetone)

3.3.3 速度恒数の計算

DDNP の熱分解反応は、他の多くの起爆薬に見られるように一次反応であると考えらるならば、分解率を x , 速度恒数を k とすると

$$\frac{dx}{dt} = k(1-x) \quad (5)$$

又は、

$$-\log(1-r) = kt \quad (5')$$

が成立する。

一定温度に於いて一定時間熱分解したときの分解率を用いて (5') 式より速度恒数 k を計算することができる。Table 1 の窒素含有率の変化を DDNP の分解率と見なして、加熱時間を10分として(5')に夫々の値を代入すると、Table 2 に示す結果が得られる。

Table 2 Decomposition ratio and rate constant of diazodinitrophenol (min^{-1})

Temperature ($^{\circ}\text{C}$)	Decomposition ratio (%)	Rate constant (k)
Room	0	0
100	0	0
110	0.52	1.6×10^{-4}
120	17.42	8.3×10^{-3}
130	30.03	15.3×10^{-3}
140	43.50	24.8×10^{-3}
150	52.30	32.1×10^{-3}

速度恒数 k と活性化エネルギー E とは Arrhenius の式より、 R を気体常数、 C を常数とすると次の関係が成立する。

$$\log k = -E/2.303RT + C \quad (6)$$

従って $\log k$ と $1/T$ をグラフにプロットし、直線の傾斜から活性化エネルギーを求めることができる。

Fig. 7 に $\log k$ と $1/T$ の関係を示すが、グラフから明らかなように、 130°C に曲りを有する直線となる。活性化エネルギーは 130°C 以下では、約 25kcal/mole であるのに対して、 130°C 以上では約 16kcal/mole である。

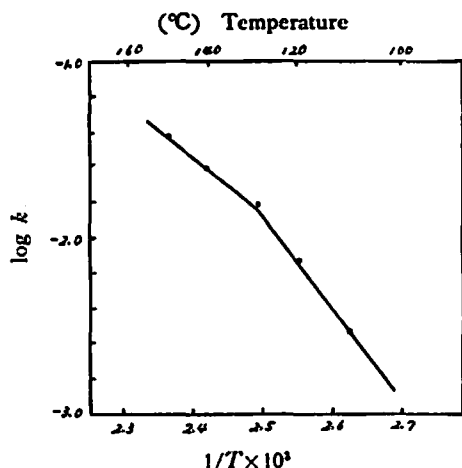


Fig. 7 Relation between $\log k$ and $1/T$

発火遅れから求めた活性化エネルギー¹¹⁾は、ほぼ 30kcal/mole のオーダーで、高温域の活性化エネルギーは、これよりもかなり小さい値である。このことから高温 (130°C) 以上では、窒素の減少率から熱分解の活性化エネルギーを求めることに問題がある。

結果から明らかなように、DDNP を熱分解するときには 130°C を境にして分解機構が異なることが考えられ、 130°C 以上になるとジアゾ基の切断だけでなく他のラジカル、元素も失われて来る。

3.3.4 熱分解した DDNP の反応性

DDNP を $100, 110, 120, 130^{\circ}\text{C}$ の温度で夫々 10 分間熱分解したのち、示差熱分析によって熱的な反応性を調べた。この結果を Fig. 8 に示す。

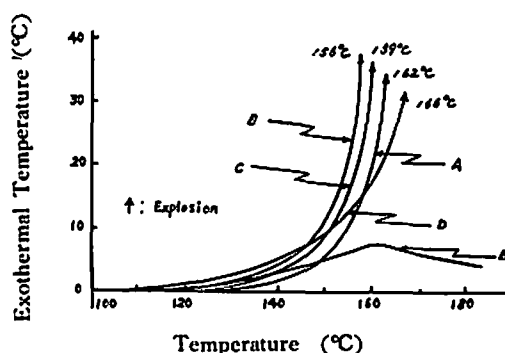


Fig. 8 DTA. traces of diazodinitrophenols obtained from thermal decompositions

Sample weight; 30mg

Heating rate; 5°C/min

Reference material; $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$

Thermal decompositions

A: none, B: $100^{\circ}\text{C}, 10\text{min.}$

C: $110^{\circ}\text{C}, 10\text{min.}$ D: $120^{\circ}\text{C}, 10\text{min.}$

E: $130^{\circ}\text{C}, 10\text{min}$

DTA. 曲線から明らかなように、 $100, 110^{\circ}\text{C}$ で、10 分間熱分解した DDNP は未処理のものに比較して熱的な反応性に富み、発熱を開始する温度は若干低くなる。

同様な結果が、窒素ガスを定量した Fig. 9 からもうかがわれ、熱分解反応の生起は低温にずれてくる。

DDNP が非爆発性になる温度は 130°C であり、元素分析値より窒素の含有率を求めると約 70% である。

130°C 以上では、ジアゾ基の切断以外に炭素や他の元素も失われると考えられるので、最初の窒素の量と比較すると分解率は 30% よりもかなり大きい値であることがうかがわれる。

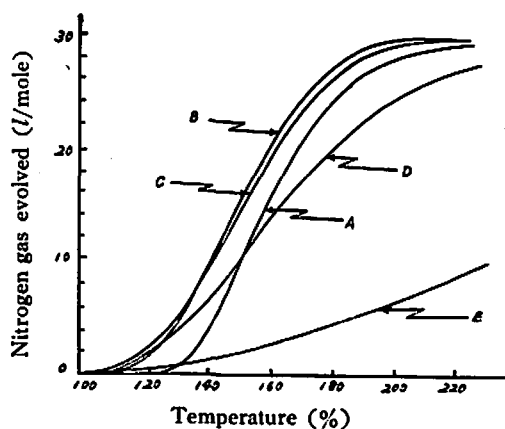


Fig. 9 Thermal decompositions of diazodinitrophenols obtained from heat treatments

Sample weight; 3.12mg,

Heating rate; 5°C/min.

CO₂ Stream; 4~5ml/min.

Heat treating

A; none, B; 100°C, 10min.,

C; 110°C, 10min. D; 120°C, 10min.,

E; 130°C, 10min.

3. 4 最少爆発薬量の測定

DDNP と雷汞の最少爆発薬量と温度の関係を測定した結果を Fig. 10 に示す。DDNP は 130°C 以下の温度では爆発音を発せず分解する。

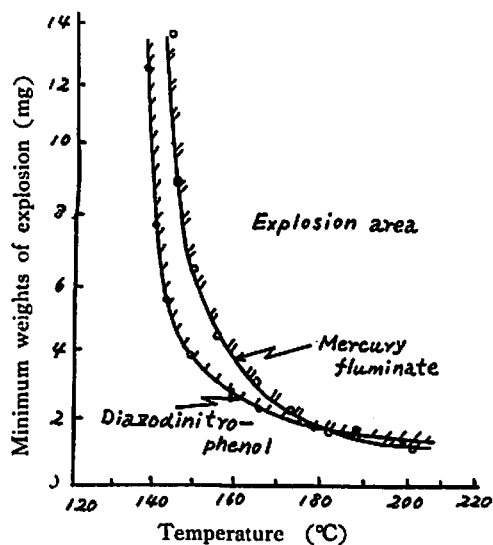


Fig. 10 Relation between minimum weights of explosion of diazodinitrophenol and mercury fulminate and furnace temperature

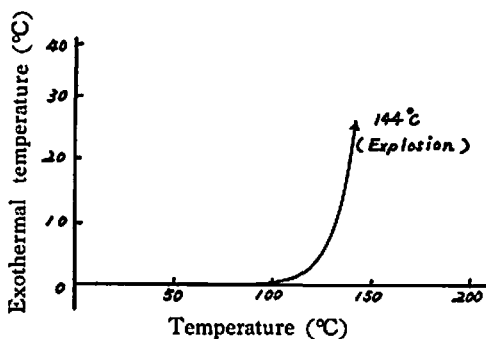
温度が高くなるにつれて少量の薬量で爆発を生じ 190°C 以上では炉温に関係なくほぼ一定の薬量となる。

雷汞は低温では DDNP よりも爆発を生じにくい、175°C 以上では DDNP よりも僅かに少い薬量で爆発する。即ち、DDNP は雷汞よりも低温に於ける熱反応性は優るが、賦与エネルギーの大きい高温域での爆発の生起は雷汞の方が容易である。

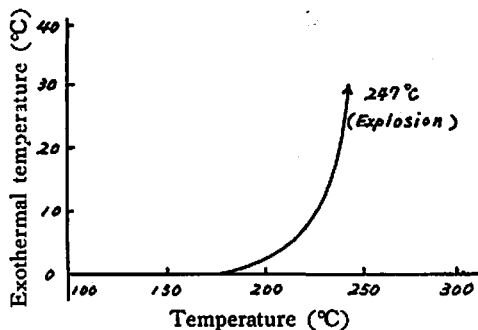
前報の結果からも、爆発を生起する温度は分解の加速域であることや、DDNP の爆発の生起が 130°C 以上であることなどから考えて、低温に於ける熱分解機構と高温に於ける高速分解の機構は異り、低温分解を行う場合には、自律反応による発生熱速度が小さく、系全体を爆発分解を行わしめることなく非爆発性物質に変化してゆくものと考えられる。

3. 5 その他の起爆薬の熱分解

テトラセン、トリニトロレゾルシン鉛の DTA. 曲線を Fig. 11 に示す。いずれの起爆薬も爆発を生起する迄、見掛け上の吸熱反応はなく、一定期間熱を吸収したのち発熱分解に移る。



A: Tetracene (Sample weight; 20mg)



B; Lead styphnate (sample weight; 50mg)

Fig. 11 DTA. traces of tetracene and lead styphnate. Heating rate; 5°C/min. Reference material; α -Al₂O₃

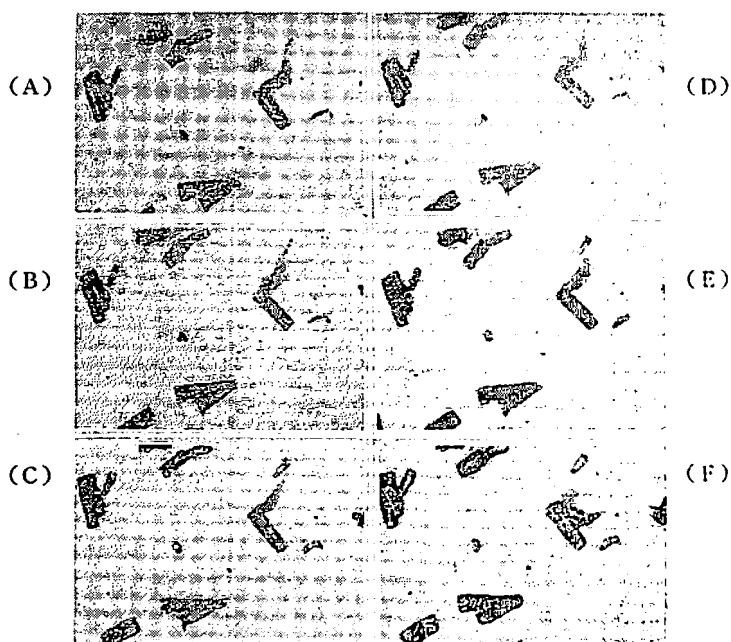


Fig. 12 Crystals of tetracene (mang. = 100×)

Heating rate; 3°C/min.

Before heating (A), heating at 134°C(B),
140°C(C), 142°C(D), 150°C(E), 160°C(F)

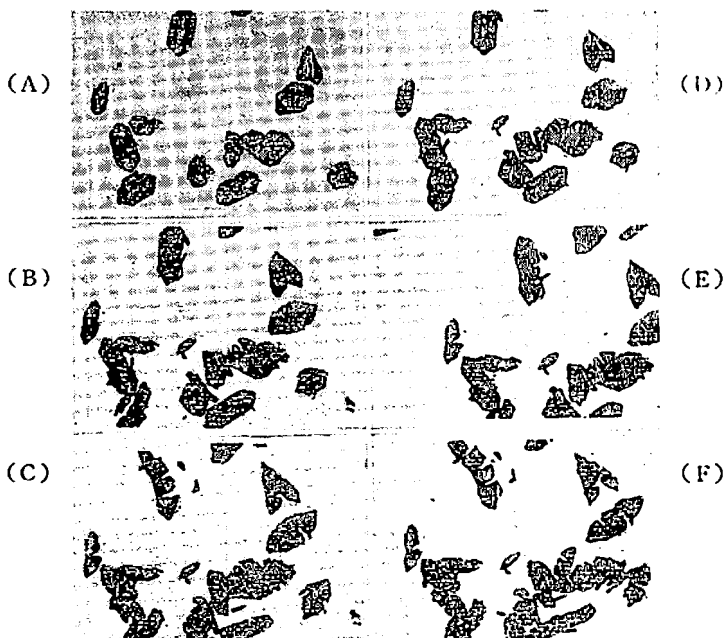


Fig. 13 Crystals of lead styphnate.

Heating rate; 5°C/min.

Before heating (A), heating at 165°C(B),
170°C(C), 180°C(D), 220°C(E), 275°C(F)

即ち、テトラセンは110°Cより漸次発熱を開始し、142°Cで爆発する。テトラセンの融点は大略140°Cであるから、溶融を開始すると同時に高速分解を行い、溶融による吸熱を打消して発熱分解を行うものである。

トリニトロレゾルシン鉛は、比較的熱に対して安定で、190°C近傍から発熱分解を行い、240°C以上で爆発する。

このように雷汞、DDNP、テトラセン、トリニトロレゾルシン鉛は、いづれも爆発を生起する迄に見掛上の吸熱反応はなく、一定温度に達すると緩慢な発熱分解を生起し、逐次分解が加速されて爆発を生起する。

テトラセン、トリニトロレゾルシン鉛の加熱による結晶の崩壊を観察した結果をFig. 12, 13に示す。

Fig. 12はテトラセンで、120°Cより結晶の表面に変化があらわれ、134°Cでは表面に局部的な溶融相が認められガスを発生しはじめる。140°Cになると溶融がはじまり、143°Cでは完全に失透して結晶の形は崩れ、表面よりさかんにガスを発生して逐次溶融が結晶全体に及んで、150°Cでは完全に液体の状態となる。

トリニトロレゾルシン鉛は、雷汞ほど加熱中に結晶が微細化されることはないが、溶融することなく170°Cより黒褐色となり、結晶にクラックが入り、温度上昇と共にこの傾向は著しくなる。

DTA. 曲線の発熱に転移する温度は大略190°Cであることから、結晶が破壊されて漸次結晶表面を増加しつつ、ガスを放出する高速分解を生起するものである。

4. 総 括

DDNPを熱分解する場合には見掛上の分解を行なう以前にX線的には結晶が崩壊し、不整箇所を増しつつ漸次無定形構造へと変化する。結晶表面に局部的な溶融相を生成する温度になると分解が加速されてくる。

見掛上溶融する温度は、156°Cであり、爆発の生起には系全体が溶融する必要はなく、局部的な溶融によつて多量のガスを放出する発熱分解を行い、爆発へ進展する。

熱分解の初期の過程では、ジアゾ基の切断がおり窒素の減少率から求めた熱分解の活性化エネルギーは大略、25kcal/moleである。130°Cを境にして分解様式が異り、高速分解域では複雑な機構をとるものと思われる。

低温で熱分解したDDNPは、熱的に活性な物質に変化するが、130°C以上の温度で熱分解する場合には非爆発性物質に変化し、このときの窒素の含有率はほぼ70%で、完全な脱ジアゾの反応が行なわれている

と推論される。

DDNPは、低温に於いて雷汞よりも爆発を生起し易いが、180~190°C以上の温度では雷汞の方が小さな薬量で爆発を生起する。

トリニトロレゾルシン鉛は、爆発を生起するまでに結晶は溶融することなく破壊され、逐次結晶表面を増加しつつ発熱分解が加速されてゆき、テトラセンは溶融相の生成によつて発熱分解が促進される。

このように見て来ると、起爆薬を熱分解する場合には、DDNP、テトラセンのようにX線的に無定形構造をとり、局部的な溶融相の生成過程を経て加速分解を生起する型と、雷汞、トリニトロレゾルシン鉛のように、溶融相を経ることなく固体の状態で分解し、結晶が小さく破壊されることによつて、爆発へ進展するものとの2つの型が考えられる。

熱分解は一般に局所的な現象であるから、溶融相の生成によつて結晶表面の自由エネルギーの変化によつて生成物の拡散が容易となり分解が促進される。

固体の分解反応では特に、生成物が結晶内を拡散する速度が遅く¹⁾、新相に転移するためのエネルギーの低い表面や、分解核の生成する境界面において分解がおこることが示唆される。

従つて、高速分解を生起するためには結晶が小さく破壊されることが必要となる。起爆薬としてはDDNP類似のものでは、局所的な溶融相の生成から直ちに高速分解に転移し得るものが望ましく、初期の分解反応ではできるだけ大きいエネルギーを放出する反応であることがのぞましい。吸熱を伴う昇華や、系全体にわたつて進行する融解がおこることは、爆発の生長にマイナスの効果を及ぼす。

一方、雷汞に類似した分解を示す起爆薬では、局所的な分解様式から考えると、なるべく短い時間内に結晶が微細に破壊されることが必要である。

然しながら、起爆薬が爆発するためには、熱機構を無視することはできず、多量の熱を放出する分解を生起することによつて系を熱的に励起し、爆発に導くものと考えられる。

本研究を行なうにあたり御指導を賜つた九州工大、吉田教授、長田助教授、並びに旭化成雷管工場長、東島氏、研究係長、鈴木氏に対して厚く御礼申し上げます。なお、本報文は昭和38年度、工業火薬協会春期研究発表会で発表した。

文 献

- 1) Griess, Ann., 106, 123 (1858); *ibid.*, 113, 205 (1860)
- 2) L. V. Clark, Ind. Eng. Chem., 25, 66 (1933)

- 3) 石川正治, 工火誌 22., 38 (1962)
- 4) Hoffman, Hock and Roth, Ber., 43, 682, 1087, 1866 (1910); *ibid.*, 44, 2946 (1911)
- 5) Rinkenbach and Burton, Army ordance, 12, 120 (1931)
- 6) Stettbach, Nitrocellulose, 8, 141 (1936)
- 7) Grottanelli, *Chimica e industria*, 18, 232 (1936)
- 8) H. R. Hailes, Trans. Faraday Soc., (London), 29, 544 (1933)
- 9) Wallbaum, Z. S. S., 34, 126, 161, 197 (1939)
- 10) F. D. Miles, J. Chem. Soc., p. 2532 (1931)
- 11) 鈴木明, 工火誌, 14, 147 (1953)
- 12) O. N. Barton, P. B., 53817 (N-187)
- 13) W. E. Garner and A. S. Gomm, Chem. Soc., p. 2123 (1931)
- 14) H. Ahrens, Z. S. S., 36, 163 (1941)
- 15) A. F. Belyaev, J. Phys. Chem. U.S.S.R., 20, 613 (1940)
- 16) A. D. Yoffe, Proc. Roy. Soc. (London), A208, 188 (1951)
- 17) M. M. Jones and H. J. Jackson, Explosivstoffe, 9, 177 (1959)
- 18) G. Gafner, Trans. Faraday Soc. (London), 55, 981 (1959)

Behaviours of Primary Explosives II.

"Thermal Decomposition of Diazodinitrophenol and Other Primary Explosives"

Kazumoto Yamamoto*

The initiation mechanism of diazodinitrophenol was studied mainly in this paper by means of various procedures.

The decomposition of its crystalline molecules in general proceeds in a number of simple steps, and initial step in the decomposition may involve the collapse of crystals.

The crystals of diazodinitrophenol uncrytallizes at about 110°C and the localized melting takes place on its surfaces at the temperature exceeding 120°C.

The progress in melting speed promotes decomposition probably due to the easy diffusion of decomposition products in liquid phase of the explosives.

When diazo-group is disconnected, diazodinitrophenol decomposes by generating the nitrogen gas, but the nitro-groups don't disconnected at low temperatures.

Diazodinitrophenol decomposes, generating a large volume of heat and gas. The heat generated in slow thermal decomposition raises the temperature of the system and finally initiates an explosion.

When the heating rate is very slow, primary explosives decomposes slowly into non-explo-

sive substances.

The decomposition is mainly thermal, but it may be assumed that the early-stage decomposition will also be caused by the physicochemical action of explosives in solid phase. The behaviours of diazodinitrophenol and tetracene resemble each other in thermal decomposition, and lead trinitroresorcine is like to mercury fulminate in their decomposabilities.

The initiation mechanisms of these primary explosives comprises the following stages.

Initial step in the thermal decomposition involves the collapse of crystal. The second step is the breaking-up into fragments (mercury fulminate and lead trinitroresorcine) or the localized formation of liquid phase (diazodinitrophenol and tetracene).

Third step is the generation of heat and gas. The decomposition is accelerated, leading to the initiation of explosion resulting from the temperature rise of the system.

(* Research Laboratory for the Department of Explosives, Asahi Chemical Industry Co. and the Department of Chemistry, Institute of Technology, Kyushu)