

ニトロレゾルシン系の鉛塩に関する研究

(第2報 感度特性その他)

野中明範* 岡崎一正*

前報で述べた2-MNR, 2,4-DNR および 2,4,6-TNR を試料として、ニトロレゾルシン系鉛塩の衝撃、摩擦および熱に対する感度を調べた。衝撃感度は落球式衝撃試験機、摩擦感度は起爆薬用ならびに爆薬用の BAM 式摩擦試験機を使用して、それぞれ 50% 爆点、感度曲線等を求めて比較し、発火点の測定はクルツプ式発火点試験器によった。試験結果から、2,4-DNR の中性鉛塩はトリニトロレゾルシン鉛よりも上記の各種感度が若干低い、かりな接近していること、衝撃および摩擦感度はニトロ基数が同一ならば鉛量の多い塩基性塩の方が明らかに低いこと、モノニトロレゾルシン鉛は摩擦感度は低く、また衝撃や摩擦による爆発の危険性は少ないが、その中性塩は衝撃により発火しやすいこと、などが認められた。

なお、定容下で示す爆発または燃焼圧を求めて発火特性を検討し、さらに鉛塩化前のニトロ誘導体と各鉛塩との燃焼熱も測定した。

1. 緒言

ニトロレゾルシン系の鉛塩は起爆薬またはこれに準ずるものであるので、製造、取扱等における防災上の見地から、衝撃感度、摩擦感度、熱感度等の感度特性の把握がとくに重要である。従来、トリニトロレゾルシン鉛については各種の感度値が示されており、その他の鉛塩についても感度に関する若干の報告はあるが、いずれも断片的であつて、一連の鉛塩についての上記各感度の総合的な比較は明確になされていない。

そこで前報¹⁾で述べた合成実験で得た各鉛塩について、落球感度試験、摩擦感度試験および発火点試験により感度特性を求め、赤外吸収スペクトル、元素分析などによつて、2-MNR, 2,4-DNR および 2,4,6-TNR の中性ならびに塩基性鉛塩にそれぞれ最もよく該当するとみなされた代表的な合成薬(以下代表薬種と略記する)を主対象として各鉛塩間の感度比較を行なつた。

次に点火薬あるいは点火用爆粉の成分として使用する場合に性能上考慮すべき一因子としての定容爆発圧または燃焼圧を測定した。この圧力は感度とともに危険性の尺度にも関係がある。また、この種の鉛塩では燃焼熱量の測定されたものは少なく、かつその値は合成

薬の定性にも役立つと思われるので、鉛塩化前の合成薬と鉛塩化後の代表薬種との燃焼熱実測値をも付記して検討する。

2. 実験方法

2.1 感度試験

落球衝撃感度は衝撃部を Fig.1 のような構造とした小型落球試験機によつて測定した。乾燥試料 5mm³ をアンビル上にとり、その上に打撃端(下端)面積が 24.6mm² のストライカーをのせ、重量 112g の鋼球をストライカー上に落下させて試料に衝撃を与える。

現在、衝撃感度表示によく用いられているのは、1/10 爆点、1/6 爆点および臨界爆点(50% 爆点)による方法であるが、本実験では試行回数が比較的少なくても信頼性の高い結果が得られる昇降法(U-D 法)²⁾による50%爆点での比較法を採用し、一薬種についての試行回数を60とした。また、爆、不爆の判定は JIS³⁾の規定に準じて行なつた。

摩擦感度は Koenen ら⁴⁾が開発した BAM 式摩擦試験機によつて測定した。合成薬全体の摩擦感度はかなり広範囲にわたるため、荷重範囲 0.01~1kg の起爆薬用と 0.5~36kg の爆薬用との両試験機を使用した。BAM の標準法では、同一荷重で6回ずつ試験し、結果を無反応、局部的反応(分解)、発炎、弱爆音、強爆音というように区分記録し、無反応と分解を

昭和46年3月4日受理

* 防衛大学校化学教室 横須賀市志木1-10-20

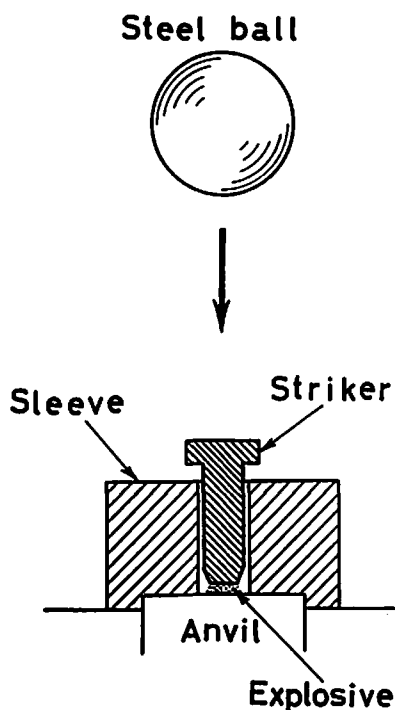


Fig. 1 Arrangement of drop-weight impact test apparatus

不爆、発炎以上を爆と判定して6回中少なくとも1回爆と判定される最小荷重で摩擦感度を比較することになっている。しかし本実験ではより精密を期するため、約10mm³の試料採取量と爆、不爆の判定法は上記の標準法と同様であるが、同一荷重で10回ずつ試行し、荷重と爆発率との関係、したがって摩擦感度曲線を求める方法をとった。発火点はクルップ式発火点試験器によって測定した。

薬量は通常0.01gであるが、本実験では試料が起爆薬系であるので、薬量を減少し、LTNRとLDNRは0.004g、LMNRは0.008gとした。

2.2 定容下の爆発(燃焼)圧の測定

木下ら⁹⁾は点火玉につき、オートダイン式微小静電容量変化測定記録装置、水冷式測圧蓄電器等の組合せで、岡崎⁸⁾は粉状点火薬につき、ストレンメーターにより、それぞれ定容下の燃焼ガス圧の測定を行なっている。本研究では、合成薬を粉状点火薬の形式とし、Fig.2のような内容積0.16ccの測圧用ポンプ中で電気点火し、点火薬端から4.5mmの一定距離で示す圧力をピエゾ法で測定した。

試料の点火装置(fusehead)はFig.3に示すような構造で、合成薬を内径2.4mm、長さ3.0mmの塩化ビニル管につめ、軽く圧して薬高を2.5mmとして薬

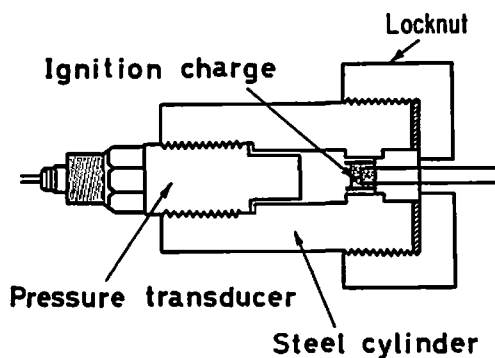


Fig. 2 Apparatus for measuring pressure developed in a cylinder during explosion or burning of an ignition charge

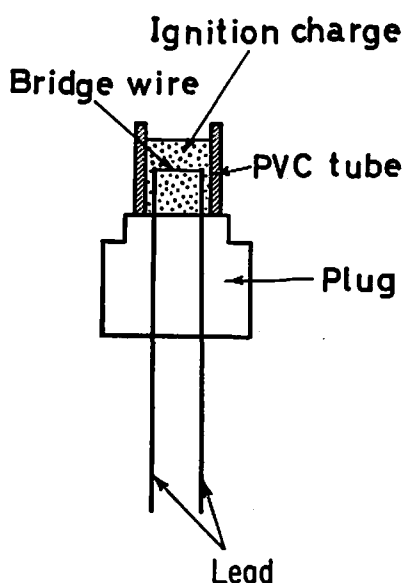


Fig. 3 Configuration of fusehead

の占める容積、すなわち電橋周囲の点火薬の形状寸度を一定に保つようにした。したがって装薬量は薬種によって異なり、それぞれの適量はTable1の通りである。

Table 1 Weight and density of ignition charge of a fusehead

Species	Weight of ignition charge (mg)	Loading density (g/cm ³)
N-LMNR	8.2	0.73
B-LMNR	7.9	0.70
N-LDNR	6.8	0.60
B-LDNR	8.5	0.75
N-LTNR	15.4	1.36
B-LTNR	4.5	0.40

Table 2 Sensivity

Species		50 percent initiation point		Ignition temperature at 5 sec. point (°C)	Activation energy (kcal/mole)
		Impact test (cm)	Friction tsst (kg)		
LMNR	*M-1	9.42	—	221	27.4
	M-2	13.95	3.4	226	30.3
	M-3	12.68	3.6	250	36.5
	M-4	18.92	4.8	223	25.1
	*M-5	27.67	—	222	27.4
	M-6	23.48	—	234	33.6
	M-7	14.67	5.2	247	35.4
LDNR	*D-1	22.03	0.38	291	66.2
	D-2	27.29	—	288	45.2
	D-3	23.82	0.45	291	53.8
	*D-4	34.51	1.40	245	38.7
	D-5	31.34	1.00	254	38.7
	D-6	23.48	0.36	290	55.1
	D-7	29.65	—	296	50.2
LTNR	*T-1	18.53	0.05	285	61.0
	*T-2	20.00	0.08	275	36.3

電橋は直径 0.05mm, 長さ 2mm, 常温における抵抗約 0.7Ω のトフエット C (Fe 24%, Ni 60%, Cr 16%) で、寒栓 (plug) 端面から 1.5mm の位置に接着固定した。

2.3 燃焼熱の測定

リゴ-改良燃研式熱量計 RO-1 型を使用し、0.5~0.8g の試料を粉状のままがんで紙に包み、10kg/cm² の酸素圧下で測定した。

3. 実験結果および考察

3.1 感 度

全合成薬種について U-D 法による落球試験で測定した 50% 爆点 (落高 cm), 摩擦試験で得た摩擦感度曲線から求めた 50% 爆点 (荷重 kg) および発火点試験による温度-発火待時間曲線から求めた 5 秒発火点と Arrhenius プロットから計算した分解発火に至る活性化エネルギーを一括して Table 2 に示す。表中で*印を付した合成法 M-1, M-5, D-1, D-4, T-1 および T-2 の薬種はそれぞれ N-LMNR, B-LMNR, N-LDNR, B-LDNR, N-LTNR および B-LTNR の代表薬種である。

3.1.1 衝撃感度

U-D 法によれば、50% 爆点とその標準偏差とに基づいて落つ衝撃感度曲線が得られるが、そのうち上記の代表薬種に対する感度曲線を Fig. 4 に示す。

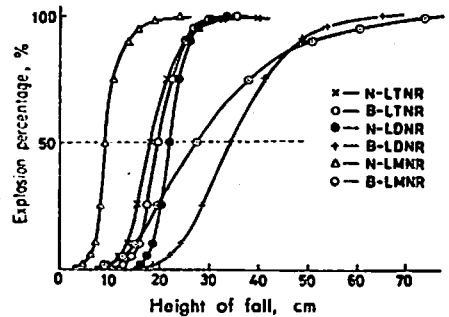


Fig. 4 Impact sensitivity curves

この落球試験では、N-LTNR, B-LTNR および N-LDNR は爆と判定される場合はすべて爆音を発して試料が完全になくなり、JIS の判定基準では完爆となるが、B-LDNR では落高が低くなると試料が多少残つて半爆となることがある。LMNR は爆音を發せず、炭素分が多量に残り、さらに落高が低くなると試料も残つて判定基準によれば分解に属する。このように爆と判定された場合においても、その様相は雑多で、50% 爆点、標準偏差等の数値に基づいてのみ感度を比較するのは適切とは思われないが、一応 50% 爆点によつてニトロレゾルシン系鉛塩の衝撃感度を比較すれば、N-LMNR > N-LTNR > B-LTNR > N-LDNR > B-LMNR > B-LDNR の順となる。

以上の結果から次の一般傾向が認められる。

(1) ニトロ基数が同一ならば中性鉛塩の方が塩基性鉛塩より衝撃感度が高い。

(2) LTNR の方が LDNR より高感度である。

(3) LMNR とくに N-LMNR の衝撃感度は予期以上に高い。

(4) ニトロ基数が多くなるほど中性塩と塩基性塩との感度差が少なくなる。

ただし、LMNR の衝撃感度は高いといつても、爆と判定される場合、主として分解であり、落高が高くなれば局部的に発火燃焼するが爆発現象は起らない。したがって、LMNR は衝撃による発火燃焼の危険性はきわめて大きい、LTNR や LDNR に比して爆発の危険性ははるかに小さいと考えられる。また、Table 2 および Fig. 4 からわかるように、N-LTNR、B-LTNR および N-LDNR の衝撃感度は比較的接近しており、LDNR は LTNR より衝撃に対して明らかに鈍感であるとは断言し難い。B-LTNR と N-LDNR との間では、合成条件の変動や含水率、粒径、粒形等のような物理的因子の相違により、衝撃感度の逆転も考えられる。N-LTNR と N-LDNR との間においてさえ、本実験結果と同様に、Picatinny Arsenal の落つい試験機による結果⁷⁾では、2 kg 落ついでは 1/10 爆点が前者では 3 in、後者では 4 in と大差がない。ただし、B-LDNR は LTNR や N-LDNR より明らかに衝撃感度が低いとみなしてよいであろう。

3.1.2 摩擦感度

Table 2 の値からわかるように、荷重を 0.02kg から 32kg まで広範囲に変化させて実験を行なった。代表薬種についての摩擦感度曲線は Fig. 5 の通りである。ただし、LMNR においては、代表薬種である

M-1 と M-5 は 32kg の本実験での最大荷重まで不爆であつたので、この場合に限り M-3 を N-LMNR、M-4 を B-LMNR の代表としてそれらの摩擦感度曲線を図中に示した。

Fig. 5 にもみられるように、摩擦感度については、 $N-LTNR > B-LTNR > N-LDNR > B-LDNR > LMNR$ の順になつている。

LMNR はその合成条件の相違によつて摩擦感度が大きく変動し、中性鉛塩と塩基性鉛塩との間に感度の逆転もみられる。

この摩擦感度試験においても、爆と判定された場合、既述のように発炎、弱爆音、強爆音という相違があつて、発火の危険性ある現象を総括して爆としている。この判定内容に基づき、摩擦試験における発火状況から合成薬を分類すれば次のようになる。

(1) N-LTNR、B-LTNR および N-LDNR の大部分は強爆音を発する。

(2) N-LDNR の一部と B-LDNR は弱爆音を発する。

(3) LMNR の合成法 M-2、M-3、M-4 および M-7 の薬種は発炎のみである。

(4) LMNR の M-1 と M-5 のほか、M-6 および LDNR の D-2 と D-7 も最大荷重で分解の徴候を示すのみである。

3.1.3 熱感度

全薬種についての 5 秒発火点と活性化エネルギーは Table 2 に示したが、代表薬種についての温度-発火待時間曲線は Fig. 6 のようになる。この発火点試験では、LTNR と LDNR は発炎と同時に爆音を発するが、LMNR は発炎のみか、またはわずかな分解音を生ずる程度である。

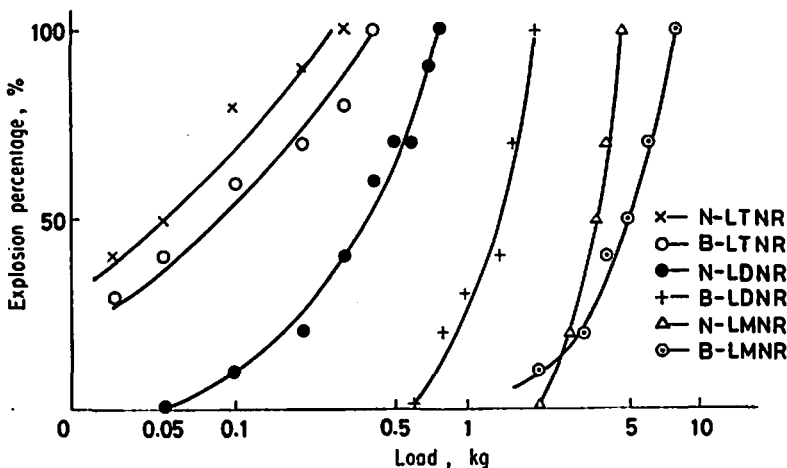


Fig. 5 Friction sensitivity curves

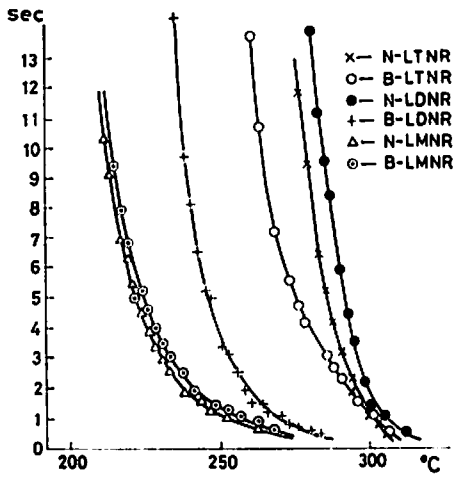


Fig. 6 Ignition delay as a function of temperature

発火温度曲線および5秒発火点の値から発火温度の高い方から順に列記すれば、N-LDNR>N-LTNR>B-LTNR>B-LDNR>N-LMNR≈B-LMNR となり、また、活性化エネルギーの大きい方から順に列記すれば、N-LDNR≈N-LTNR>B-LDNR≈B-LTNR>N-LMNR≈B-LMNR となる。すなわち、概略の傾向として発火温度の高いものほど、また中性塩が塩基性塩よりも活性化エネルギーは大きくなっている。LTNR と LDNR との活性化エネルギーは、それぞれ中性塩および塩基性塩の間において接近している。ただし、Table 2 に示したように発火温度も合成法の相違により、また同様な合成法でも合成操作上のわずかな相違によつて変化する。また代表薬種の5秒発火点を見ると、N-LTNR は 285°C、N-LDNR は 291°C となっているが、他の文献では、前者に対しては 282°C¹⁾、267~268°C²⁾、後者に対しては 265°C³⁾ というようなかなり異なつた値も示されている。これは測定装置の相違や試料の物理的因子の相異にのみ帰せられるとは思われない。なお、N-LTNR について、本実験で得た活性化エネルギー 61.0 kcal/mole は Garner⁴⁾ の示した熱分解から爆轟成立への活性化エネルギー 61.6 kcal/mole とよく一致している。

3.2 爆発または燃焼圧力

代表薬種について、2.2 で述べた条件で測定した圧

Table 3 Explosion or combustion pressure developed, in constant volume

Species	Pressure	
	(kg/cm ²)	(kg/cm ² /mg)
N-LMNR	2.1	0.256
B-LMNR	0.7	0.089
N-LDNR	48.2	7.088
B-LDNR	36.9	4.341
N-LTNR	148.8	9.664
B-LTNR	41.7	9.260

力は Table 3 の通りである。

本実験条件で求められた圧力は、薬端から一定の距離で測定したもので単なる比較値にすぎないが、点火薬としての実用性能上、一つの重要な因子とみなされる。表の右欄に示した mg 当りの圧力に換算した値は予測通りにニトロ基数の多いものほど大であり、またニトロ基数が同一ならば中性鉛塩の方が塩基性鉛塩よりも大きくなっている。LMNR の測定値が他の鉛塩のそれに比して極端に小さいのは、燃焼がきわめて緩徐なことに帰因するとみなされる。

3.3 燃焼熱

燃焼熱は鉛塩化前の 2-MNR、2,4-DNR および 2,4,6-TNR と各鉛塩について測定した。その結果を Table 4 に示す。ただし、鉛塩については代表薬種の結果のみを掲げる。

燃焼熱は爆発熱とは反対に、ニトロ基数が増加すると分子中の炭素と水素の含有率が減少するため小さくなるはずである。また、鉛塩では塩基性塩は中性塩より鉛量が多く、したがって分子中の炭素と水素の含有率が相対的に減少することになるので、前者の方が後者より燃焼熱が小となり、かつ鉛の分子量は大きいので、鉛量の多い各塩基性鉛塩の発熱量は接近することも予測される。

鉛塩化前の合成薬については、上表から明らかなように、燃焼熱大小の順位は 2-MNR>2,4-DNR>2,4,6-TNR となっている。しかし、鉛塩については、上記のように理論的には発熱量大小の順位は N-LMNR>N-LDNR>N-LTNR>B-LMNR≈B-LDNR≈B-LTNR と考えられるのに対して、本実験結果では、N-LDNR>N-LTNR≈N-LMNR≈B-LDNR≈B-LTNR

Table 4 Heat of combustion (H)

Species	2-MNR	2,4-DNR	2,4,6-TNR	N-LMNR	B-LMNR	N-LDNR	B-LDNR	N-LTNR	B-LTNR
H(cal/g)	3956	2983	2231	1210	731	1496	873	1242	789

R₂B-LMNR となり、LMNR においては中性塩、塩基性塩ともに発熱量が予測と逆転している。これは元素分析結果からもわかるように、炭、水素量が理論値よりも少ないことに帰因していると考えられる。この逆転を除いては予測通りの関係が得られている。

LMNR の合成法 M-2 および LDNR の合成法 D-2 の薬種についての燃焼熱測定値は、それぞれ 1877 cal/g および 1884 cal/g で、代表薬種の測定値に比してかなり大きい値となっている。これは、それらの合成法においては、鉛塩化が完全に進行しないで鉛量が少なく、相対的に炭、水素量が多くなっていることを証明している。このように燃焼熱の測定値は、目標とする鉛塩への鉛塩化条件の適否を判定するにも役立つことが認められる。

4. 結 言

2-MNR, 2,4-DNR および 2,4,6-TNR の中性ならびに塩基性鉛塩につき、主として感度特性を調べた。前報で述べたように、これら鉛塩のそれぞれの純品を得ることは容易でなく、ある一種の純品を得る目的で合成を行なっても他種のものが副生する恐れが多分にあり、また、極旨すれば副生成物の混入することがむしろ普通であるとさえ考えられる。この不均一性を、反応溶液の PH、合成原料の採取比率、合成操作等の選択によつてできるだけ除去し、目的とする化合物にいかにか近づけるかが合成段階において最も重要にしてかつ困難な問題であつた。したがつて、前項でしばしばふれたように、合成条件のわずかな相違が特性値にかなりの影響を及ぼすとみなされるが、ここで、各種の合成法を試みて生成した鉛塩中から既述のようにして選定した代表薬種についての実験値に基づき、総合的に各鉛塩の感度を比較すると、次のように考えられる。

N-LTNR と B-LTNR とは各感度が比較的接近しており、N-LDNR はこの両者より各感度ともやや低いという程度である。B-LDNR は熱感度は高いが、衝撃および摩擦感度は上記の3者に比して明らかに低い。LMNR は熱感度が最も高く、衝撃感度も対応する LDNR より高い。とくに N-LMNR は本実験での判定基準による 50% 爆点からみると、衝撃に対して鋭感ということになる。しかし、LMNR は加熱や衝撃による発火の危険性はきわめて大きい、爆発の危

険性は小さいと考えられる。また、LMNR の中性塩、塩基性塩とも摩擦感度は他の鉛塩に比してはなほだ低い。

以上の論点から、最終的にニトロロゾルシン系鉛塩の合成、取扱い時における危険性の大小を比較すれば N-LTNR > B-LTNR > N-LDNR > B-LDNR ≫ N-LMNR > B-LMNR とみなされよう。ただし、LMNR は熱や衝撃によつて発火しやすい点に注意を要する。

この系統の鉛塩は、点火薬あるいは点火用爆粉の成分として用いられることが多いので、燃焼熱や定容下における爆発圧または燃焼圧も特性値として考慮する必要があり、本報ではそれらの測定値も示したが、電流に対する発火感度のような点火薬としての性能上別の重要な因子の検討は後の機会にゆずることとする。

トリニトロロゾルシン鉛の危険性が問題となつている現在、この種の研究が何らかの対策を得るための参考に役立てば幸いである。

おわりに、本研究において、摩擦感度試験の実施に当り御援助下さつた東京工業試験所第7部の水島容二郎氏ならびに圧力測定等に御協力下さつた昭和化成製品株式会社旧戸塚工場の検査課研究係の諸氏に厚く御礼申し上げる。

文 献

- 1) 野中明範, 岡崎一正, 工火協誌 31, 326 (1970)
- 2) Statistical Research Group, Princeton Univ., PB 23709
- 3) JIS K4810-1968
- 4) H. Koenen, K. H. Ide, Explosivstoffe 3, 57, 89 (1955); 4, 1 (1956)
- 5) 木下四郎, 中原正二, 工火協誌 18, 135 (1957)
- 6) 岡崎一正, 工火協誌 23, 177 (1962)
- 7) Kirk-Othmer, "Encyclopedia of Chemical Technology" vol. 8, p. 585, Interscience Publisher, New York (1967)
- 8) T. Urbanski, "Chemistry and Technology of Explosives" vol. 3, p. 215, Pergamon, Oxford (1967)
- 9) W. E. Garner, "Chemistry of the Solid State" p. 271, Butterworths, London (1955)

Lead Salt of Mono-, Di- and Tri-nitroresorcinol

(II) Sensitivity Characteristics and Some Other Properties

by A. Nonaka and K. Okazaki

The sensitivities to impact, friction and heat were determined on various species of normal and basic lead salts of 2-mononitroresorcinol, 2,4-dinitroresorcinol and 2,4,6-trinitroresorcinol which have been prepared in our laboratory according to the methods described in a previous report. A drop-weight impact test apparatus with a 112g steel drop-ball, a large and a small friction testers of BAM type and a Krupp ignition tester were used in the experimental work.

The results obtained are summarized in Table 2, and more detailed sensitivity curves for representative species are shown in Fig. 4,5 and 6.

From the data in the table and figures and the initiation feature of each lead salt observed in the experiments, the hazardous nature as well as the sensitivities of these lead salts can be compared with each other.

Heat of combustion and the pressure developed during explosion or burning in constant volume were also investigated.

(Defense Academy, Yokosuka, Japan)

ニュース

1970年前半の DynamitNobel西独の状況

1970 年前半に Dynamit Nobel AG は 9.2% 販売を増加した。昨年増加は DM 1.12×10 億に対し 10% であった。

10% の成長は 1970 年全体に見込まれる。当社は昨年作ったあい路をなくすることができると考えている。

プラスチック原料を含む化学部門は当社最大の部門となった。1968 年に全売上上の 42.7%, 1969 年に 44.2% を占める。これに対し火薬部門は 1968 年に 27.4%, 1969 年に 26.6% を占める。今年の上半期に火薬のシェアは 24.8% におちた。しかし 1970 年全体では 26% を維持するであろう。

国内需要は昨年外国需要を上回ったが 1970 年前半はその逆であった。1968 年の輸出シェアは 26.1%, 1969 年 25.0%, 1970 年前半は 26.5% であった。1970 年全体では 26% が見込まれる。

(Europe Chemie 8-70 P15 木村 真)

US-EXCOA で火薬契約部を作ること

Explosives Corporation of America (EXCOA) は火薬契約部を作った。この主な目的は発破と技術サービスを統制して行くことにある。火薬契約技術は航空用及び防衛工業用に EXCOA の技術者が開発したものである。高度に特殊化された種々の仕事が一箇の場所で騒音を最小にするという問題も含めて検討される。(Pit & Quarry 9-70 P46 木村 真)

インドの火薬事情

Engineers India Ltd は 15,000t/年 火薬生産の工場を作る可能性についての検討を初めた。インド政府の要望で行うこの検討は完成までに 5 カ月かかる。現在の要求は 30,000t/年 と見積っている。Gomia と Indian Detonators という二社の能力は 26,700t/年 である Gomia は約 26,300t を作っている。要求は 1975~76 年に 46,000t に上るであろう。

(Chem Age 10-23-70 P26 木村 真)