

ニトロ化合物の熱反応性 (第1報) TNT の熱分解

原 泰毅・亀井 貞男・長田 英世

TNT の熱分解反応および熱分解に及ぼす熱処理の影響について検討するため、DTA, TG, IR, ESR, MS などを用いて、分解温度、分解速度などを測定し、また分解過程における構造変化等について検討した。

TNT を徐々に加熱すると、200°C 付近より蒸発し始め、300°C から発熱分解する。したがって DTA において、試料の量を少なく取ると発熱分解前に全部蒸発する。

加熱処理を受けた TNT は未処理のものより分解温度が下がる。加熱処理により常温でかなり安定なラジカル性物質が生成され、これが TNT の熱分解を促進し、一種のメモリー効果を示す。

このラジカル性物質は溶剤によって未反応 TNT と分離されるが、定まった構造は不明で、一部酸化された高分子状の物質であると考えられる。これが TNT の分解を促進するため、分解反応は自触的に進む。

1. 結 言

火薬類に用いられるニトロ化合物の熱分解反応について検討し、その安定性についての資料を得るため、示差熱分析 (DTA)、熱重量測定 (TG)、赤外吸収 (IR)、電子スピン共鳴吸収 (ESR)、質量分析 (MS) などの機器分析により、分解温度、分解速度を測定し、また分解過程における構造変化等について検討した。

また火薬類は混和、成型工程等で熱処理を受けることがあり、したがって安定性を検討するに際し、分解に対する試料の受けた熱履歴の影響を検討することが重要であり、この点についても報告する。

2. 実 験

2-1 試 料

試料の TNT は中国化薬株式会社の製品を亜硫酸ナトリウム溶液にて洗滌したのち、アセトン-水混合溶媒で再結晶したものを用いた。得られた試料の融点は、80~81°C で、元素分析値を Table 1 に示した。

Table 1 C. H. N. analysis of sample (TNT)

	C	H	N
found	36.9 %	2.3 %	18.8 %
calculated for $C_7H_5N_3O_6$	37.0	2.2	18.5

昭和48年2月2日受理

* 九州工業大学工業化学科 北九州市戸畑区仙水町

2-2 DAT および TG

長計量器製自動微分示差熱天秤 TRDA₁-H 型 (試料容器は内径10mm, 高さ4mmの白金製皿型) および内径6mm, 高さ60mmの石英製円筒型容器を用いた自製の DTA 装置を使用した。また減圧下での DTA は島津製 MDM-20 型マイクロ DTA 装置 (内径5mm, 高さ2mmの白金製皿型容器) を用いた。

2-3 二酸化窒素の分析

TNT の加熱によって発生する NO₂ ガスを測定する際、開放系で加熱すると TNT が蒸発して、分解して発生する NO₂ 量が少なかったため、本実験では内径4mmのガラス管中に試料約10mgを密封して加熱した。加熱後 GR 試薬中でこの管を破壊し、発生した NO₂ を GR 試薬に吸収、着色させ、波長520nmにおける比色定量を行なった。なお用いた分光光度計は島津製 QV-50 型で、光路長10mmのガラスセルを用いた。

2-4 メモリー効果および発火待ち時間測定

電気炉中で内径40mm, 高さ240mmの石英製円筒の中央部を加熱し、この部分に内径13mm, 高さ10mmの試料容器に試料約10mgを入れて釣り下げ、予熱時間および発火までの時間を測定した。

また発火待ち時間は、外径80mm, 高さ125mmの磁製のルツボを電気炉に入れ、試料を IR 用の KBr 錠剤成型器でタブレット状にかためたものを約30mgずつ投入し、発火までの時間を測定した。

2-5 機器分析

IR スペクトルは日本分光製 IRA-2 型を用い、測定は KBr 法で行なった。

MS は日本電子製 JEOL-01SG 型を用い、核磁気共鳴吸収スペクトル(NMR)は試料を重クロホルムに溶解し、日本電子製 JMS-C-60HL 型を用いて測定した。

また ESR は日本電子製 JES-MEX 型装置で、測定は Xバンドのマイクロ波を電磁場として用い、その 1 次微分型を記録させた。試料は直接 ESR 試料管内で加熱されるようになっており、昇温速度 1°C/min で加温しながら所定の温度で測定した。

3. 結果および考察

3-1 DTA

Fig. 1 に TRDA₁-H を用いて測定した DTA, TG 曲線および NO₂ ガス発生量を示した。DTA, TG は空気中および窒素中でほとんど差が認められず、80°C から融解 (文献値¹⁾ 80.35°C) による吸熱がはじまり、300°C 付近から発熱分解が始まる。DTA の発熱分解に対応して NO₂ ガスの発生が認められるが、325°C における NO₂ 発生率は約 1.5 モル%であった。

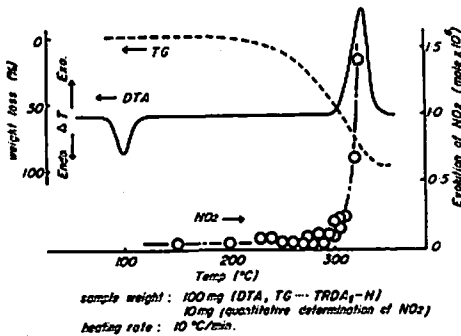


Fig. 1 Thermal analysis of TNT

加熱処理を受けた TNT は、DTA 曲線より、未処理のものより低温で発熱分解が始まる。すなわち TNT を加熱速度 10°C/min で種々の温度まで加熱したのち急冷し、続いて再び加熱するときの発熱ピーク温度は Fig. 2 に示したように、加熱処理温度を高くするに従い低下する。特に分解直前 (320°C) まで加熱したものはその低下が著しく、最大 34°C にまで速する。

発熱ピーク温度の低下とともに融点の吸熱ピークも低下するが、これは加熱処理による分解生成物と TNT との共融効果によるものと考えられる。

一方、重量変化は Fig. 1 に見られるように DTA の発熱ピークより低い温度、すなわち 200°C 付近から減量が始まり、発熱分解終了時まで続く。DTA にお

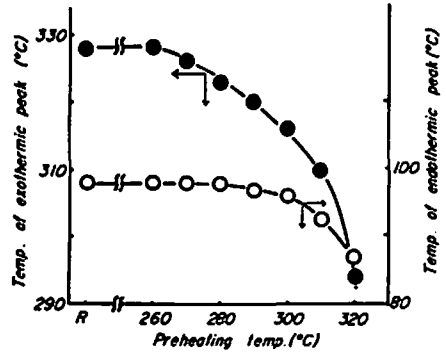


Fig. 2 The effects of preheating on peak temperature in DTA curves of TNT

いて、試料量を少なく取ると (約 50mg 以下の場合) 分解による発熱ピークは認められず、また DTA の感度を上げれば融点以上の温度でもう 1 個の吸熱ピークが現われる。この吸熱ピークは Fig. 3 に示す減圧下における DTA からわかる通り、減圧度とともに低温側にずれ、TNT の蒸発によるもので、Fig. 1 の常圧の DTA では発熱ピークに比し、この蒸発によるピークが小さいので現われなかったものと思われる。従って Fig. 1 の 200°C からの重量減少は TNT の蒸発によるものと考えられる。

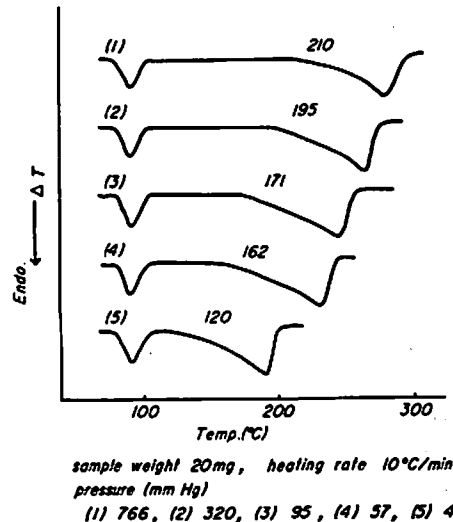


Fig. 3 The effects of the pressure on micro DTA (MDM-20) curves of TNT

試料の量 10mg, 20mg を用いて、減圧下における DTA 曲線を MDM-20 を用いて得た (Fig. 3)。低温側 (80°C 付近) の吸熱が融点で圧力変化に対してほとんど変化しないが、高温側の蒸発による吸熱は圧の低下とともに低温側にずれる。

この吸熱開始温度を、その压力下における TNT の沸点とし、Clapeyron-Clausius の式より蒸発潜熱をもとめるため $\ln p$ と $1/T$ の関係を Fig. 4 に示した。この直線の傾きから TNT の蒸発潜熱は 21.6 kcal/mole となり、文献値 (Robertson²²): 17.5 kcal/mol および Edwards²³): 22.7 kcal/mol, とほぼ一致した。

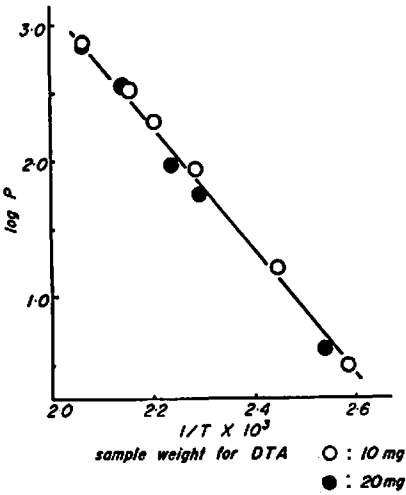


Fig. 4 The plots of $\log p$ against $1/T$

3-2 分解速度および活性化エネルギー

NO_2 ガスの発生速度を測定して Fig. 5 に示したが、前述のように封管中で加熱したため DTA などの常圧での測定条件とは多少異なってくるものと思われる。

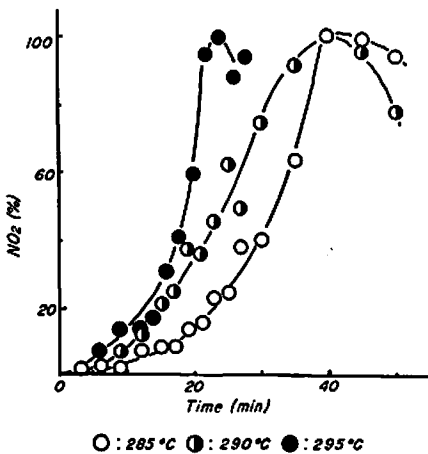


Fig. 5 Evolution of NO_2 at constant temperature

NO_2 ガス発生量-時間曲線は S 字型となり、自触媒型の反応が考えられる。従って自触式 $dx/dt = kx^m$

$(1-x)^n$ を適用して積分すると、 $m=n=1$ すなわち $\ln\{x/(1-x)\}$ と時間 t との関係は、分解率 (x) の 50~60% までは良い直線が得られるが、曲線の形から予想される通り、この後さらに加速的に増大する傾向が見られるため、この直線からずれる。

また NO_2 発生量は頂点に達したのち減少する傾向が見られる。これは封管中で加熱しているために発生した NO_2 が再び反応残渣と反応するためだと考えられる。

加熱処理した TNT が未処理のものより低温で分解し、また分解時における NO_2 ガス発生が自触媒的に進行するため、TNT の加熱過程では TNT の分解を促進するものが生成されることが予想される。このため 320°C まで加熱処理した TNT を未処理の TNT に種々の割合で添加した試料の DTA を行なうと、分解による発熱ピークが、添加割合の増加とともに低温側にずれる傾向が認められた。この添加量と発熱ピーク温度との関係を Fig. 6 に示した。

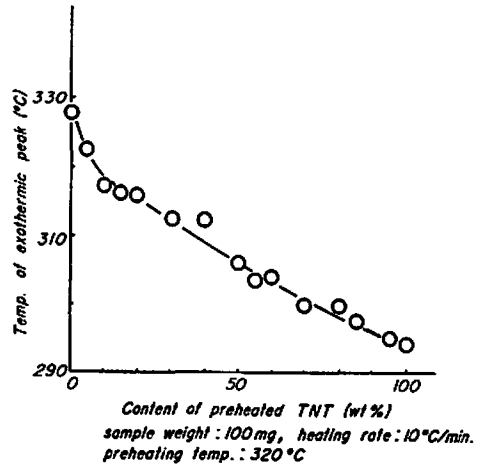


Fig. 6 The plots of temperature of exothermic peak in DTA curves of TNT-preheated TNT mixtures

DTA において、加熱速度を大きくすると一般にピーク温度が高温側にずれることが知られており、Kissinger²⁴ はこの加熱速度とピーク温度より活性化エネルギーを求める式を示した。TNT および加熱処理を行なった TNT を添加したものの DTA について、この関係をプロットすると Fig. 7 のようになり、この直線の傾きから活性化エネルギーを求めて Table 2 に示した。

加熱処理を受けた TNT を加えると分解の活性化エネルギーが小さくなり、分解が容易になることを示しているが、これは分解の律速段階の相違によるものと

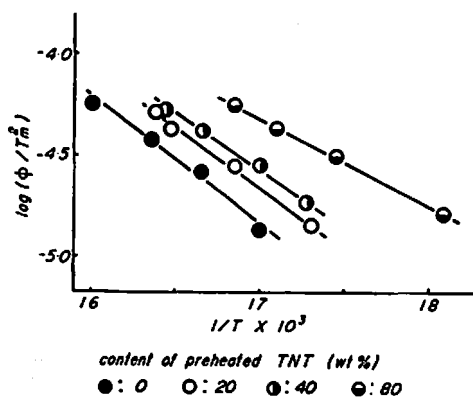


Fig. 7 $\log(\phi/T_m^2)$ vs. $1/T$ for TNT and mixtures of TNT-preheated TNT

Table 2 Activation energy of decomposition of TNT-preheated TNT mixtures evaluated from Kissinger's equation

ratio of TNT/preheated TNT	activation energy (kcal/mole)
100/ 0	31.2
80/20	27.4
60/40	26.9
20/80	19.6

考えられるが、この場合、分解を促進するものを含んでいる処理した TNT と、これを作り出す段階を経て反応が進行する未処理の TNT との差によるものと考えられる。

分解が自触的に進行し、反応中に分解を促進する活性種が生成し、その活性種の寿命が長い場合、一般にメモリー効果³⁾を示すことが知られている。この効果は一定温度で加熱したとき t_1 の時間で発火する試料を、その温度で t_1 よりも短い時間 (t_2) 加熱後冷却し、同じ温度で再び加熱するとき t_3 で発火するとすれば、 $t_1 = t_2 + t_3$ であらわされるものである。

この式が成立するのは分解活性生成物が完全に残っている場合で、完全なメモリー効果であるが、冷却一再加熱の間で、一部活性を失う場合のメモリー効果は $t_1 > t_3$ で表わされる。

Table 3 に TNT についての $t_1 \sim t_3$ をまとめた。この場合は完全なメモリー効果ではなく、後者に属する効果が認められた。またこの効果も t_2 が短い場合には、 $t_3 = t_1$ となり、 t_2 がある程度の時間以上にならないとメモリー効果を示さなかった。これは試料の温度が設定温度まで上昇するために要する時間や見掛けの反応促進を行なうに足る量の活性種が生成されるまでの時間などの影響によるものと考えられる。

Table 3 The memory effect of decomposition of TNT

Temp. (°C)	preheating time t_2 (sec)	subsequent time to ignition t_3	$t_2 + t_3$	one stage time to ignition t_1
378	20.4	58.0	78.4	57.6
	30.0	43.6	73.6	
	40.0	30.4	70.4	
	50.0	26.7	76.7	
417	10.9	37.4	48.3	38.1
	20.0	31.4	51.4	
	25.3	26.9	52.2	
478	9.2	18.0	27.2	18.0
	11.0	17.4	28.4	
	13.8	16.4	30.2	
	16.0	15.0	31.0	
507	5.4	14.3	19.3	14.3
	8.3	13.3	21.6	
	13.1	12.9	26.0	

このように TNT の分解時に、さらに分解を促進する物質が生成することがわかる。この物質はかなり安定なものであり、DTA において認められた加熱処理の影響および加熱処理物添加の効果も、この物質によるものであり、一種のメモリー効果と見ることができると。

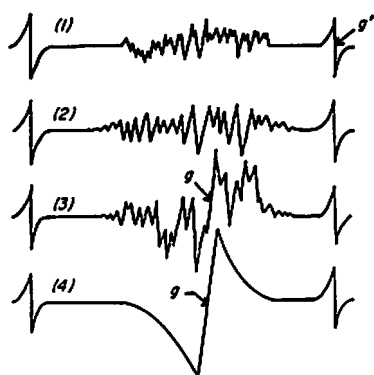
また別の装置を用いて測定した発火待ち時間の発火下限温度は 430°C であり、この発火待ち時間の対数と温度の逆数との関係より求めた活性化エネルギーは、26.5 kcal/mole となった。これと同じ方法で求めた活性化エネルギーは文献値があり、Robertson²⁾ は 32~34 kcal/mole、Roginsky²⁾ らは 27 kcal/mole の値を報告しており、本実験で求めた値は後者と一致する。

3-3 ESR スペクトル

前述の条件により加熱しながら測定した ESR スペクトル図を Fig. 8 に示した。1°C/min の速度で加熱しながら測定しているので、図に示した温度幅は測定中に上昇した温度を示す。

ニトロ化合物の熱分解時におけるラジカルの生成に関して、Janzen⁶⁾ は TNT はニトロ化合物の中でも容易にラジカルを生成する部に属し、ラジカル発生温度は 240°C であることを報告している。

本実験では TNT の融点付近の 80°C より Fig. 8-(1) に見られるようなシグナルを示すラジカル(I)が生成し、温度とともにこのシグナルは大きくなるが、115°C 付近で消滅する。さらに加熱を続けると 210°C 付近から同図(2)のシグナルを示すラジカル(II)が生



$g = 2.0020 \quad g' = 1.9810 \text{ (MHz)}$
 (1): 95-102°C (2) 218-224°C
 (3): 280-286°C (4) after cooling

Fig. 8 ESR signals of TNT at various temperature

成し、徐々に増加し、分解温度前の 250~260°C になると急激に大きくなる (例えばシグナル (3): この型は (2) と異なるように見えるが、(4) のシグナルと合成されたものと思われる)。Janzen の報告しているラジカルはこのラジカル (II) と考えられるが、彼の報告した温度よりかなり低温でラジカルの生成が認められた。

冷却後測定すると微細構造が消え、シグナルの型が (4) のように変化する。このシグナルは長時間 (例えば 30 日) 消えず、かなり安定なラジカルが生成しているものと思われる。

またこの試料を再加熱するとシグナル (2) と同じ型のものが 165°C 付近から見られるようになり、第 1 回目の加熱とくらべると低温でラジカル (II) の生成が認められることになり、DTA などに見られた再加熱による分解温度の低下と対応している。

ESR シグナルの解析は困難で、特に複雑な分解生成物中のラジカルの構造を決めるのは困難であり、前記の Janzen も、1 種以上のラジカルよりなる複雑なスペクトルを与えると述べている。構造および種類は未確認であるが、以上の結果から、TNT の分解を促進するのはラジカル (II) であろう。しかし再加熱等でラジカル (II) の生成を促進するのは常温で安定なラジカル (IV) である。

ラジカル (I) は低温で発生し、直接に分解を促進するものではなさそうであるが、普通の分子より活性であろうから、低温でも TNT を長時間加熱するような工程では分解を促進する種になるおそれもある。

3-4 加熱生成物について

加熱処理した TNT の元素分析値、IR、MS など

のスペクトルは未処理のものほとんど差がなく、NMR も重クロロホルム溶液で測定し、加熱処理温度 290°C まで、未処理のものほとんど同じ結果が得られた。しかし処理温度が 300°C 以上になると、重クロロホルムに不溶な物質が生成しており、この不溶分は処理温度とともに増加した。

そこで未反応 TNT との溶剤による分離を検出した。試料を加熱容器よりアセトンに溶解して取り出し、アセトンを留去し、残渣にベンゼンを加えて少時間煮沸後冷却して不溶物をろ取した。ろ液はベンゼンを減圧下で留去して可溶物を得た。320°C まで加熱処理したものは 1 回のベンゼン処理で、不溶物が約 5 wt% 含まれていた。このものはアセトンまたはベンゼンおよび両者の混合溶媒でも再結晶できず、また溶媒を留去して濃縮して析出するものも結晶性の良くない粉末状のものであった。

このベンゼン不溶物を TNT に添加して DTA を行なった。DTA 曲線の形は Fig. 1 のものほとんど差がないので省略したが、発熱分解の開始温度とピーク温度を Table 4 に示した。

Table 4 The temperature of the exothermic peak and initial temperature in DTA curves (the effects of the insoluble materials in benzene)

Sample	initial temp. (°C)	peak temp. (°C)
TNT	300	328
soluble in C ₆ H ₆ (A)	275	315
insol. in C ₆ H ₆ (B)	250	269
TNT/(B) = 97 : 3	260	298
93 : 7	250	281
90 : 10	250	278
85 : 15	245	272
80 : 20	245	270
70 : 30	240	267

ベンゼン可溶物 (A) も未処理の TNT より分解温度が下がっているが、不溶物 (B) は ESR で Fig. 8-(4) に見られるシグナルを示し、分解温度は著しく低下している。またこれを未処理の TNT に数% 添加しても分解温度が下がり、このものが TNT の分解を促進していることがわかる。

3-4-1 元素分析

Table 5 に溶剤処理して得られた物質の元素分析結果を示した。

ベンゼン可溶物 (A) は TNT としての計算値とほぼ一致し、以下に述べる他の機器分析の結果からも殆

Table 5 C. H. N. analysis

Sample	C	H	N	O**
soluble in C ₆ H ₆ (A)	38.6	2.0	19.1	40.3
insol. in C ₆ H ₆ (B)	43.5	1.7	18.2	36.6
" (C)*	46.4	1.6	19.0	33.0
insol. in CHCl ₃ (D)	45.6	1.8	18.4	34.2
calcd. for TNT	37.0	2.2	18.5	42.3

* (C) : retreated of (B) by benzene

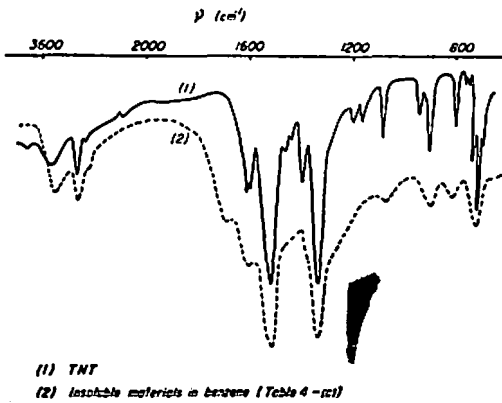
** calculated value : 100-(C+H+N)

んど未反応 TNT であることが確認されるが、溶剂による分離が完全でないため、TNT より少し低温で分解する。

ベンゼン不溶物 (B), (C), およびクロロホルム不溶物 (D) は炭素の割合が増している程度で、構造を検討するための良い知見は得られなかった。

3-4-2 機器分析

(A) の IR スペクトルは未処理の TNT と同じスペクトルを示した。(B) は全体的にピークがブロードになり、(C), (D) も Fig. 9 に示したように、さらにピークがブロードになるが、1,700cm⁻¹ に >C=O の吸収があらわれる。しかし全体として TNT の特性吸収は失なわれておらず、TNT 主体の構造を残していることがわかる。



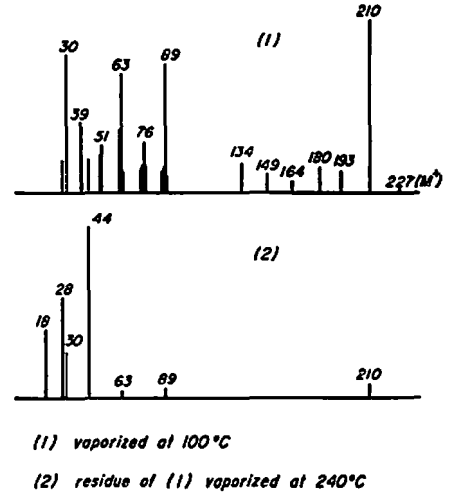
(1) TNT

(2) Insoluble materials in benzene (Table 4-(B))

Fig. 9 IR spectra of TNT and treated TNT

従って薄層クロマトによる分離を試みた。すなわち、TNT および (B) をアセトンに溶解し、酢酸エチル、クロロホルム、ベンゼン溶媒で展開したが、得られたスポットはいずれの溶媒の場合も TNT と同じ位置のスポットと、原点のスポットのみであった。すなわち、溶媒で展開されたものは TNT のみで、従って (B) は TNT と、原点にとどまった難溶性でおそらく高分子状の物質との混合物であると考えられる。

次に (B) MS のスペクトル図を Fig. 10 に示した。気化温度 100°C で得られた同図 (1) は、図は省略したが未処理の TNT およびベンゼン可溶物 (A) の MS 図とほとんど同じであり、(B) の主成分は TNT と思われる。



(1) vaporized at 100°C

(2) residue of (1) vaporized at 240°C

Fig. 10 Mass spectra of insoluble materials in benzene (Table 4-(B))

Fig. 10-(2) は主成分と思われる TNT が気化したのち、試料室の温度を 240°C に上げて得られたものであるが、 $m/e=44$ のピークが特異的に増加している。これはまた $m/e=28$ の CO のピークが現われていることも考えて CO₂ によるものと考えられる。

従って以上の結果より、ベンゼン不溶物は、主成分は TNT で、一部酸化された樹脂状物質を含んでおり、これが ESR でラジカルを含んでいることがわかり、TNT の分解を促進するものと考えられる。

なお TNT のマスマスペクトルの帰属は次のように考えられる。

分子イオンピーク (M⁺) が非常に小さく、 $m/e=210$ のピークが一番大きい。これは M⁺ - 17 に相当し、したがって OH の脱離によるものと考えられるが、OH が脱離するのは TNT のメチル基の水素とニトロ基の酸素からしか考えられない。TNT のメチル基は 3 個のニトロ基の影響を受けて活性メチル基であり、この水素とオルト位のニトロ基の酸素が水素結合を形成していることが推測され、電子衝撃によってこの部分が OH の形で脱離するものと考えられる⁷⁾。

これより、 $m/e=193=M^+-2OH$, $180=M^+-(NO_2+1)$, $164=M^+-(OH+NO_2)$, $134=M^+-(2NO_2+1)$, $89=M^+-3NO_2$, $76\sim39$ は芳香族化合物の特徴を示すピークであり、30 は脱離した NO である。

従って TNT の電子衝撃などの強いエネルギーによる分解では、OH の脱離とそれに続く NO の脱離、脱 NO₂ 反応が主になるものと考えられる。

4. 結 論

以上の結果より次のような結論が得られる。

(1) TNT の示差熱分析において、試料の量が少ないと発熱分解温度に達する前に蒸発する。蒸発潜熱は 21.6 kcal/mole となった。

(2) TNT の分解の活性化エネルギーは 25~31 kcal/mole となった。

(3) 加熱処理を受けた TNT は未処理のものより分解する温度が低くなる。

(4) TNT 分解途中にラジカル性物質が生成し、発熱分解直前で急増する。

(5) この加熱処理を受けた TNT には、分解を促進する物質を含み、これは常温でかなり安定なラジカル性物質で、メモリー効果を示す。従って TNT の分解反応は自触的に進行する。

(6) これはベンゼンやクロロホルムに不溶分として分離されるが、この不溶物中にラジカル性物質が含まれ、TNT の分解を促進する。

(7) この TNT の分解を促進するものは質量分析その他の機器分析の結果、ラジカルを含む一種の酸化生成物で、高分子化した樹脂状の物質である。

終りに機器分析関係で御協力頂きました三菱化成黒崎工場開発部の方々に感謝致します。またこの研究には火薬工業技術奨励会の研究助成金を一部使用させて頂きました。ここに感謝の意を表します。

文 献

- 1) 日本化学会編, 化学便覧, 基礎編 I, 丸善 (1966) p. 286
- 2) A. J. B. Robertson, Trans. Faraday Soc., 44, 977 (1948)
- 3) G. Edwards, *ibid.* 46, 423 (1950)
- 4) H. E. Kissinger, Anal. Chem., 29, 1702 (1957)
- 5) M. M. Jones, H. J. Jackson, Explosivstoffe 7, 177 (1959)
- 6) E. G. Janzen, J. Am. Chem. Soc., 87, 3532 (1965)
- 7) F. Volk, H. Schubert, Explosivstoffe 16, (1), 2 (1968)

The Thermal Reactivities of Nitro Compounds. I. The Decomposition of TNT

by. Y. Hara, S. Kamei and H. Osada

The thermal decomposition of TNT was studied by differential thermal analysis, thermogravimetry and various spectrometries such as IR, ESR, NMR and MS.

The decomposition point and the rate of decomposition were measured, and the change of molecular structure of TNT in the process of the decomposition was discussed in this report.

The evaporation of TNT starts above 200°C and the exothermic decomposition at 300°C.

TNT preheated (A) decomposes at a lower temperature, for some radicals which have effects of the heat sensitizer are formed in the A, then decomposition of TNT proceeds autocatalytically with the memory effect.

These radicals are stable at room temperature and can be separated from TNT by using some solvents. The structure of these radicals can't be recognized, but assumed that they have some partly oxidized polymeric structures.

(Department of Industrial Chemistry, Kyushu Institute of Technology, Sensui, Tobata, Kitakyushu, Japan)