ニトロ化合物の熱反応性（第5報*）2,4-ジニトロトルエンの熱分解

原　泰毅・長田英世**

DNT の熱分解について，示差熱分析，ガスクロマトグラフィー，その他の機器分析を用いて検討した。

DNT は分解時に蒸発をともない，この蒸発率は試料の加熱速度を小さくすると大きくなる。

DNT の熱分解過程において，分解を促進するラジカル性物質が生成し，したがって DNT の分解は自触的に進行し，また熱に対するメモリー効果が認められ，予熱された DNT は未処理のものより低温で分解する。

DNT の分解は低温では空気中の方が窒素中よりも分解の誘導期が短かくなり，見掛け上分解が早くなる。しかし高温では気相酸素の影響は認め難くなる。

発火待ち時間測定における気相での発火は DNT の蒸発が律速である。

1. 緒　言

ニトロ化合物の熱反応性として，今回はコンクリート破砕薬，染料中間体などに使用されている 2,4-ジニトロトルエン（DNT）の熱分解性を検討した。

DNT は分解時に蒸発をともなう。したがって種々の条件下における蒸発量と分解量との比較，分解速度の測定および熱分解におよぼす熱処理の影響や，機器分析による分解過程における構造変化などから DNT の熱分解機構を検討した。

2. 実　験

2-1 試料の加熱および溶解

一端を封じた内径 6 mm，高さ 120 mm のガラス管に試料 50mg を入れ，これに約 600mm の同径のガラス管を冷却管として取り付け[1]，鉄製ブロック中で加熱した。ブロックの深さ（加熱部）は 45mm とした。

加熱後冷却管を取りはずし，ガスクロマトグラフィーによる定量分析のために内部標準物質として用いる *p*-ニトロトルエン（PNT）を一定量秤り込み，再び冷却管を取り付ける。分解せずに蒸発している DNT が加熱部の上部に凝縮しているので，冷却管の上端からジオキサン 1 ml を注射器で数回にわけて流し込み，試料を溶解させた。また加熱部のみに残っている量を測定する場合は，別に高さ 50 mm のガラス管を用いて試料を加熱した[1]。

なお示差熱分析（DTA）に用いた試料容器は内径 5 mm，高さ 20 mm の石英製のものである。

用いた試薬（DNT，PNT，ジオキサン）は市販の試薬をそのまま使用した。

2-2 ガスクロマトグラフィーによる定量分析

Parsons[2] や Gehring[3] による DNT，TNT 異性体の分析法を参考にして，次のような条件で分析した。上記のように PNT を標準物質とした内部標準法で，固定相は日本クロマト工業製の 10% シリコン DC-F 60（chromosorb W）60～80 メッシュ，3mm ×1.5m，カラム恒温槽の温度は 80～170°C（10°C/min）間の昇温法で行った。

3. 結果および考察

DNT を加熱速度 10°C/min で加熱したときの DTA 熱重量測定（TG）および DNT の分解率を Fig. 1 に示した。

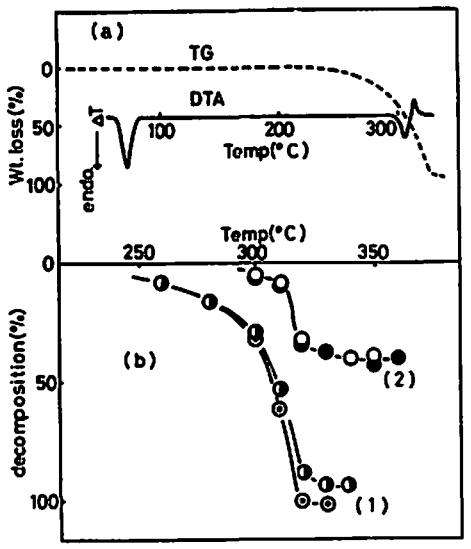
DTA では 70°C 付近より融解（融点 70.5°C）[4] による吸熱ピークが認められ，290°C より再び吸熱ピークが現われるが，この吸熱ピークは 305～310°C から発熱側へ移行する。この吸熱ピークは圧力を下げると著じるしく低温側にずれ，また発熱ピークも認められなくなることより，DNT の蒸発によるものと考えられる。

この圧力と吸熱ピークの始まる温度とを DNT の

昭和48年7月16日受理

* 第4報：工火投稿中

** 九州工業大学工業化学科，北九州市戸畑区仙水町



(1) heating part : ◑ Wt. loss, ◎ DNT,
(2) total DNT : ○ in the air, ● in N_2,
sample 50 mg, heating rate 10 °C/min.

Fig. 1 Thermal analysis of DNT

その圧力下における沸点として，Clapeyron-Clausius の関係式より蒸発潜熱を求めると 18.3kcal/mole (40～760mmHg) となり，TNT の 21.6kcal/mole[5] より少し小さな値が得られた。

重量減少は 200°C 付近より徐々に始まるが，これは TNT[5] の場合の DTA, TG と全く同様な傾向を示している。TNT の場合と同様な，TG による 200°C 付近よりのゆるやかな蒸発が TNT の場合には感度が低いため検知し得なかったものと考えられる。

加熱部の重量減少率および加熱部の DNT 減少率，分析法で求めた実際に分解した DNT の分解率を Fig.1(b) に示した。この分解率は用いた試料の量に対する分解した DNT 量で示した。加熱部の重量減少は試料容器は異なるが (a) の TG と同様である。

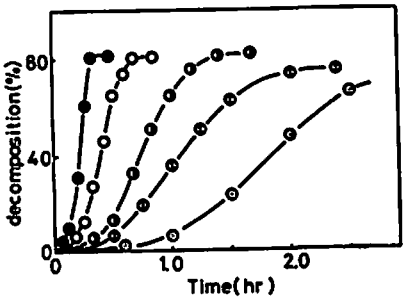
300°C では加熱部の減少率が30%を示しているが，この減少は蒸発によるもので，DNT はまだほとんど分解していない。DNT の分解はこの 300°C から始まっている。

320°C で加熱部の重量減少率は約 90% で，その後の変化はわずかであるが，残りの 10% の残留物の中には DNT はほとんど残っていない。この残留物は黒色のタール状物質である。また，このときの DNT の分解率は約40% であり，したがって 60% の DNT が蒸発して加熱部の上部に付着していることになる。

分解率と蒸発率との関係は一定でなく，試料の量や反応管の径によって異なる。蒸発量は表面積に比例するから単位重量に対して表面積の大きな反応管を使用すれば，分解率は減少して蒸発率が大きくなるものと考えられる。

また DTA, TG および DNT の分解率は 10°C/min の昇温法では空気中と窒素中とでほとんど差がなく，DNT の熱分解において空気中の酸素の影響は小さいものと考えられる。しかし後述するように，一定温度において加熱する場合に，低温で酸素の影響が認められる。

次に DNT を一定温度で加熱した場合の，用いた試料の量に対する分解率—時間曲線を Fig. 2 に示した。260°C～300°C の温度範囲で Fig. 1 の結果と異なり，分解率が大きくなり，300°C で 80% となり，温度を下げると 75% (720°C), 70% (260°C) と小さくなる。



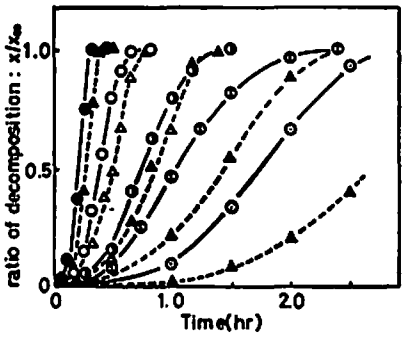
temp(°C) ●:300, ○:290, ◐:280,
◑:270, ◎:260

Fig. 2 Decomposition of DNT at various temperatures

この場合，一定温度に加熱したブロック中に試料管を挿入するので Fig. 1 の条件にくらべて加熱速度が非常に大きい。260～300°C の温度範囲で，試料管を挿入してから設定温度まで上昇するのに約 2.5 分を要したので，加熱速度は 100°C/min 以上となる。したがって DNT の分解率と蒸発率とは試料の加熱速度によっても異なり，加熱速度を大きくすると分解率が大きくなる。

次に種々の温度における分解速度曲線を Fig. 3 に示した。ここに示した分解率は DNT の全分解量に対するものである。分解曲線はS字型となり，自触媒型の分解機構が考えられ，x (分解率) が 15～90% の範囲で，速度式 $dx/dt=kx(1-x)$ で示されることがわかった。

また DNT の分解速度は空気中と窒素中とでは，高温ではほとんど差がないが，低温では窒素中の方が遅くなる。しかし上記の式より求めた速度定数 k の値は Fig. 4 に示したように低温でもほとんど差がない。



——:in the air, ----:in N_2
temp(°C) ●,▲: 300, ○,△: 290,
⊙,△: 280, ⊕,▲:270, ⊙,▲: 260

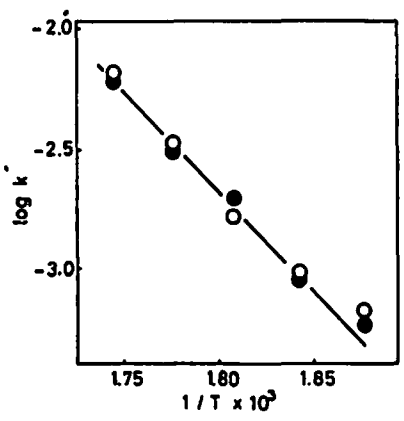
x is the amount of DNT decomposed and
x_∞ is that at final state

Fig. 3 Rate of the decomposition of DNT at various temperatures

即ち，窒素中では分解が始まるまでの誘導期間があり，このため見掛けの分解が遅く，分解が開始すればその分解速度は空気中と窒素中とで差がないことになる。

一般に有機化合物を空気中で 300°C 付近までも加熱すると酸化反応が生起する。DNT の場合も，高温の場合は分解反応が速いので酸素の影響は小さくて認められないが，低温で分解速度が小さくなった場合は，酸素による分解開始の促進効果が認められるようになったものと考えられる。即ち，DNT の分解は自触的であり，分解開始までの誘導期があり，これは酸素の存在で短かくなる。

この自触分解の活性化エネルギーは Arrhenius プロット (Fig. 4) より，空気中，窒素中ともほとんど

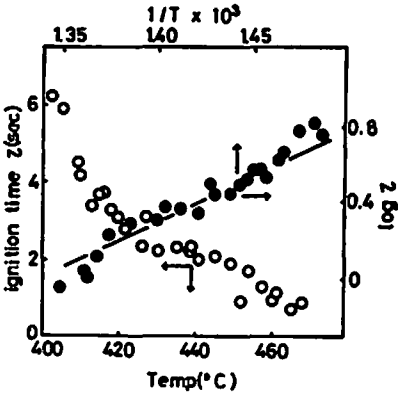


○:in the air, ●:in N_2

Fig. 4 A plot of logk against 1/T for the decomposition of DNT

同じで約 40kcal/mole となった。

次に発火待ち時間を測定して Fig. 5 に示した。DNT を赤外分析用 KBr 錠剤成型機でタブレット状にかため，一片約 20 mg の試料を一定温度に加熱した容器に投入して発火までの時間をストップウォッチで測定した。試料容器は直径 25mm，高さ 140mm の石英容器を用いた。なお同じ容器で，投下試料の量を10 mg として測定した結果も Fig. 5 の結果とほとんど同じ結果であった。



vessel : 25 mmφ x 140mmh
sample : 20mg (tablet)

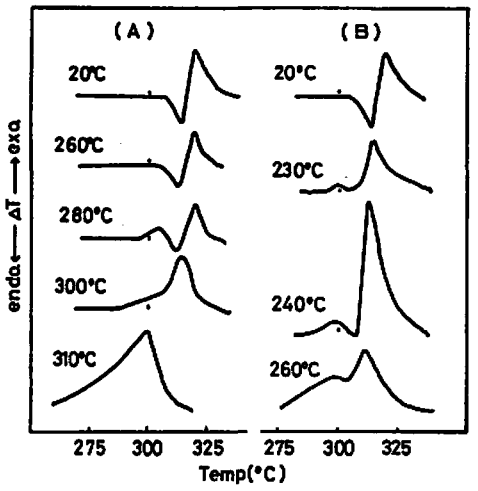
Fig. 5 Ignition test of DNT

DNT の最低発火温度は約 400°C, log τ と 1/T との関係から求めた見掛けの活性化エネルギーは 22 kcal/mole となった。この値は分解速度より求めた値の約 1/2 となった。この原因は測定温度領域の相違による分解機構の相違や，分解反応と発火に到る反応の律速段階の相違が考えられる。

例えば，このような方法で発火待ち時間を測定する場合，発火は (1) 試料の熱爆発，(2) 分解生成ガスの気相における着火，(3) 揮発性物質の蒸気の着火などによっておこるものと考えられる。

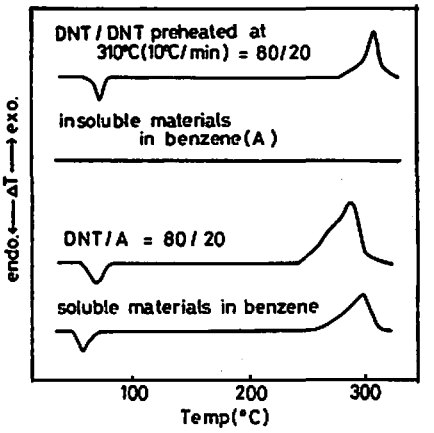
然るに DNT は前述したように蒸発しやすく，また発火が気相でおこっていることから，上記 (2) 又は (3) による発火が主と考えられるが，この方法で求めた見掛けの活性化エネルギーが DNT の蒸発潜熱に近いことから，この場合の発火は DNT の蒸発が支配的になると考えられる。

次に DNT の熱分解における予熱の影響を DTA で検討し，Fig. 6 に示した。加熱速度 10°C/min で予熱したものについては，予熱温度 280°C 付近より影響が認められる。即ち蒸発による吸熱ピークが小さくなり，発熱ピークが低温で現われる。予熱時間を長くするとこの効果は低温で現われる。この現象は TNT



(A) preheating temp (10°C/min.)
(B) " (1 hr)
sample 50mg, heating rate 10°C/min

Fig. 6 The effects of preheating on DTA curves of DNT



sample 50 mg, heating rate 10°C/min.

Fig. 7 DTA curves of various materials from DNT treated

の熱分解[5]の際にも見られ，この際詳細に検討して報告した。

即ち TNT の分解途中で，さらに分解を促進する物質が生成し，この物質はかなり安定で温度を下げても一部残っており，再加熱の際の分解が早くなる。いわゆるメモリー効果[6]を示す。

DNT の場合も同様に，予熱したものを未処理のものに加えると蒸発の吸熱ピークが消え，また分解が低温で始まる（Fig. 7）。また 280°C 以上に加熱した試料には ESR スペクトルによると g＝2.0038 のシグナルが観測され，ラジカル性物質が含まれる。

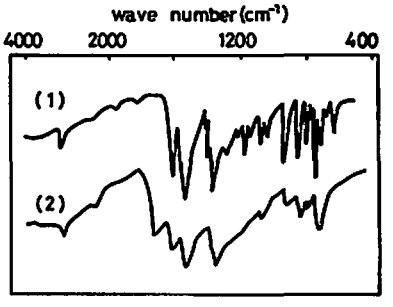
さらに予熱した DNT の溶剤（ベンゼン）による分離を試みたが，TNT の場合と同様に，ベンゼン可溶物は未反応 DNT が主で，その熱反応性は Fig. 7 に示したように未処理の DNT よりも大きい。不溶物は褐色の高分子状の物質で，その元素分析値（カッコ内の数字は DNT としての計算値）は C：54.2% (46.2)，H：2.6% (3.3)，N：14.7% (15.4) で，TNT の場合と同様に炭素分が多くなっている。

ベンゼン不溶物を薄層クロマトを用いて，ベンゼンおよびクロロホルム溶媒で展開したが，原点のスポットのみで，この場合未反応 DNT はほとんど検出されなかった。

このベンゼン不溶物には ESR でラジカルが含まれていることがわかり，これを未処理の DNT に20%添加した試料の分解は Fig. 7 に示した DTA によると，250°C 付近より発熱が始まり，288°C でピークに達し，分解が促進されている。

しかし，この不溶物自身の DTA では 400°C まで熱変化が認められず不活性で，著じるしい反応性を示した TNT の場合とは異なった。これは TNT の場合は薄層クロマトで，不溶物中に未反応 TNT を含んでいることがわかり，分離が不充分であったためこの TNT の分解が促進されたためだと考えられる。

したがって不溶物は一部酸化された（文献 5，および Fig. 8 参照）高分子状の物質で，それ自身は不活性であるが，ラジカル性物質を含み，未反応の TNT および DNT の分解を促進するものだと考えられる。



(1) DNT, (2) insoluble materials in C_6H_6

Fig. 8 IR spectra of DNT and insoluble materials in benzene

なお DNT の加熱過程における構造変化は，IR スペクトルは全体的にピークがブロードになり，1,700 cm^{-1} に $\nu_{C=O}$ の吸収が現われるが，ベンゼン不溶物でも Fig. 8 に示したように，C-NO_2，芳香環に基づく吸収が残っている。また NMR スペクトルも，芳香環のプロトンに対してメチルプロトンの積分強度が加

熱温度とともに少し小さく（310℃で3：2.7）なる程度であった。

4. 結　論

DNTを空気中で徐々に加熱すると300℃付近から分解が始まるが，50%以上が蒸発する。蒸発潜熱は18.3kcal/moleとなった。

発火待ち時間測定における400℃以上の気相での発火はDNTの蒸発が律速である。

加熱速度を大きくすると，蒸発率が低下して分解率が大きくなる。

一定温度におけるDNTの分解は自触的に進行し，分解の活性化エネルギーは40 kcal/moleとなった。また分解におよぼす空気中の酸素の影響は高温では大きくないが，低温では分解の誘導期を短かくし，見掛けの分解を促進する。

予熱したDNTは先に報告したTNT[5]，テトリル[7]と同様に，常温で安定なラジカル性物質を含み，これがDNTの分解を促進し，即ち熱に対するメモリー効果を示す。

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) 原　泰毅，長田英世，工業火薬協会昭和48年度年会，講演要旨集，p. 30
2) J. S. Parsons, S. M. Tsang, M. P. Digiaimo, R. Feinland, R. A. L. Paylor, Anal. Chem., 33, 1854 (1961)
3) D. G. Gehring, J. E. Shirt, ibid., 39, 1315 (1967)
4) 日本化学会編，化学便覧基礎編Ⅰ，丸善（1966）p. 248
5) 原　泰毅，亀井貞男，長田英世，工火，34，147 (1973)
6) M. M. Jones, H. J. Jackson, Explosivstoffe, 9, 177 (1959)
7) 原　泰毅，亀井貞男，長田英世，工火，34，253 (1973)

The Thermal Reactivities of Nitro Compounds. V. The Decomposition of 2,4-Dinitrotoluene

by Y. Hara and H. Osada

The thermal decomposition of 2,4-dinitrotoluene (DNT) was studied by differential thermal analysis, gaschromatography and various spectrometries.

DNT decomposes with evaporation, and the evaporation rate increases with decrease in the heating rate.

DNT decomposes autocatalytically with the memory effect, since some radicals which have effects of the heat sensitizer are formed on heating, DNT preheated decomposes at a lower temperature.

The effects of oxygen on the decomposition of DNT is not marked at a higher temperature, but the apparent rate of the decomposition is larger in the air than in N_2 at a lower temperature because the induction period of the decomposition is shortened by oxygen.

In the ignition test, the evaporation of DNT may be the rate-determing step in vapor-phase.

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