

クロム酸鉛-工業用ジニトロナフタリン-アルミニウムの反応

松本 勝*, 永石俊幸*, 吉永俊一*

コンクリート破砕薬としてクロム酸鉛, 工業用ジニトロナフタリンおよびアルミニウムの3成分混合系を選び混合系の化学反応と破砕効果との関連性について研究を行った。特に1,8-ジニトロナフタリン, 1,5-ジニトロナフタリンとこれらが2対1の割合で含まれている工業用ジニトロナフタリンの発熱効果の違いとクロム酸鉛, アルミニウムの3成分混合系の反応性の違いや破砕効果におよぼす影響について次の結論を得た。

各成分の役割や破砕効果は前回^{21,22)}と同様である。工業用ジニトロナフタリンの加熱による変化は, 開放状態による実験から1,8-ジニトロナフタリンと1,5-ジニトロナフタリンの融解後1,8-ジニトロナフタリンの発熱反応による分解が生じ同時に1,5-ジニトロナフタリンの蒸発による吸熱が得られ1,8-ジニトロナフタリンの発熱がおさえられるが, 密閉状態にける実験からは明確な差は得られない。これより反応性の違いは, 前回報告したように1,5-ジニトロナフタリンと1,8-ジニトロナフタリンの揮発性の違いにもとづくものであり, これらの混合物である工業用ジニトロナフタリンの3成分混合系の破砕効果におよぼす影響は認められない。

1. 序論

コンクリート破砕薬としてクロム酸鉛 ($PbCrO_4$), アルミニウム (Al) および1,5-ジニトロナフタリン (1,5-DNN) や1,8-ジニトロナフタリン (1,8-DNN) を選び, 系内の化学反応や破砕効果の関連性と各成分の作用を明らかにし, 特に1,5-DNN と1,8-DNN の反応性の違いが破砕効果におよぼす影響について検討してきた^{21,22)}。本報は前回に引き続いて1,8-DNN と1,5-DNN が2対1で含まれている工業用ジニトロナフタリン (*i*-DNN) を選び3成分系内の化学反応と破砕効果の関連性について検討し, 特に1,5-DNN や1,8-DNN と*i*-DNN の発熱効果の差異に注目した。

2. 実験

実験は前回^{21,22)}と同様の方法を用いた。試料の $PbCrO_4$ と Al は前回と同様のものであるが, *i*-DNN は1,8-DNN と1,5-DNN が2対1の割合で含まれているものを使用した。また1,8-DNN や1,5-DNN は前回^{21,22)}と同じように*i*-DNN より精製したものである。圧力の測定は前回^{21,22)}と同じピエゾ素子による方法で行った。なお本文, 図中にある混合比はすべて重量比である。

3. 結果

3.1 *i*-DNN の DTA, TG

Fig. 1 の a) に *i*-DNN の空気中およびアルゴンガス (Ar) 中の DTA, TG の結果を示す。b), c) はそ

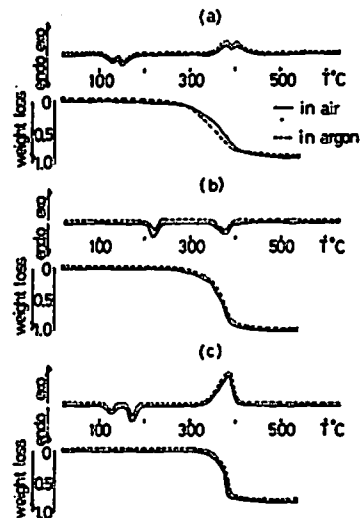


Fig. 1 DTA and TG curves of *i*-DNN (1,5-DNN : 1,8-DNN=1 : 2) (a), 1,5-DNN (b) and 1,8-DNN (c)

れぞれ1,5, 1,8-DNN の空気中および Ar 中の DTA, TG を比較のため示した。*i*-DNN は空気中で120°C 付近に第一の吸熱ピークが見られ, 150°C 付近に第二の

昭和54年4月17日受理

*九州産業大学工学部工業化学教室

〒813 福岡市東区松香台二丁目327

吸熱ピークが生じる。また、375°C付近に発熱ピークが見られる。Ar中でも同様な結果が得られた。TGでは第二の吸熱ピークの開始温度付近より徐々に減量しはじめており、発熱ピーク開始温度付近より急激に減量し400°C付近で第一段階の減量が終了する。その減量率は約85%を示した。

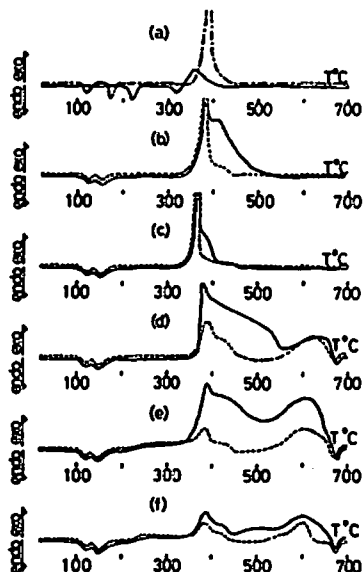


Fig. 2 DTA curves of various mixtures
 a) — PbCrO_4 : 1,5-DNN=3:1, --- PbCrO_4 : 1,8-DNN=3:1
 b) PbCrO_4 : *i*-DNN (1,5-DNN:1,8-DNN=1:2)=1:1
 c) PbCrO_4 : *i*-DNN=3:1,
 d) PbCrO_4 : *i*-DNN:Al=5:4:1
 e) PbCrO_4 : *i*-DNN:Al=5:3:2,
 f) PbCrO_4 : *i*-DNN:Al=5:2:3
 (b), (c), (d), (e), (f)—in air, ...in argon gas

3.2 PbCrO_4 -*i*-DNN および PbCrO_4 -*i*-DNN-Al の DTA

Fig. 2 に2成分系, 3成分系の DTA を示す。a) は 1,5-DNN および 1,8-DNN と PbCrO_4 を空气中で測定したものであり b), c) は *i*-DNN の2成分系のものである。図 b), c) では、120°C 付近および150°C 付近に吸熱ピークを示し、330°C 付近に発熱ピークを示す。図 b) で混合比 1 対 1 の場合の空气中と Ar 中の DTA を比較すると吸熱ピークには差は見られないが、発熱ピークでは Ar 中の場合がすくなく、空气中の場合は幅広く肩が見られる。図 c) の混合比 3 対 1 の場合になると発熱ピークは図 b) の場合よりもすくなくなり雰囲気ガスの影響は少ない。また、 PbCrO_4 の量が増加するにつれて発熱ピーク開始温度は低温にずれ、前回^{1),2)}述べたように PbCrO_4 の *i*-DNN に対する分解促進効果が見られる。図 d), e), f) は混合比の異なる3成分系の空气中, Ar 中の DTA である。図 d) の空气中の場合の吸熱ピークは単体 *i*-DNN のそれと同様だが、発熱ピークは350°C 付近から550°C 付近に大きく現われ再び550°C 付近から670°C 付近にピークを生じる。Ar 中でも同様な反応ピークが見られるが、発熱ピークの大きさは小さい。Al の量が多くなる図 e) の場合では550°C 付近からの発熱ピークが大きくなるが、Al がさらに多くふくまれる図 f) では逆に発熱ピークは小さくなる傾向を示す。これは Al を加える量が多くなると *i*-DNN の含有率が相対的に小さくなるためと考えられる。

3.3 ガス発生量の測定

3.3.1 総ガス発生量の測定

Fig. 3 に *i*-DNN, PbCrO_4 -*i*-DNN, PbCrO_4 -*i*-DNN-Al の空气中 a), Ar 中 b) での総ガス発生量の測定結果を示す。いずれの場合でも300°C 付近より徐々に

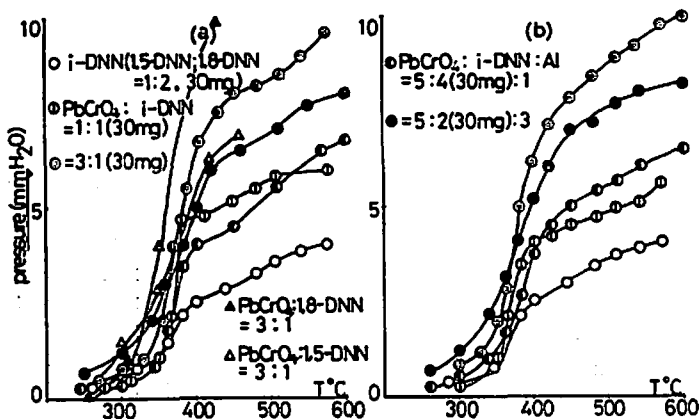


Fig. 3 Gas evolution curves of *i*-DNN (1.5-DNN:1.8-DNN=1:2) and various mixtures a) in air b) in argon gas

ガスが発生し始め約 350°C から約 400°C で急激な発生が見られる。これより雰囲気ガスの影響は認められない。ガスの発生量は $\text{PbCrO}_4 : i\text{-DNN} = 3 : 1$ が多くついで $\text{PbCrO}_4 : i\text{-DNN} : \text{Al} = 5 : 2 : 3$ であり $i\text{-DNN}$ のみの場合が少なく、 $i\text{-DNN}$ に対し酸化剤が多い程発生量が多く、混合比のちがいによる変化が見られ

る。

3.3.2 炭酸ガス発生量の測定

Fig. 4 に炭酸ガス (CO_2) の発生量を測定した結果を示す。図 a) の空気中の場合、 $i\text{-DNN}$ は 250°C 付近から徐々に CO_2 が発生し 350°C 付近より急激に生じ 400°C 前後で一定となる。 $\text{PbCrO}_4-i\text{-DNN}$ では $i\text{-DNN}$

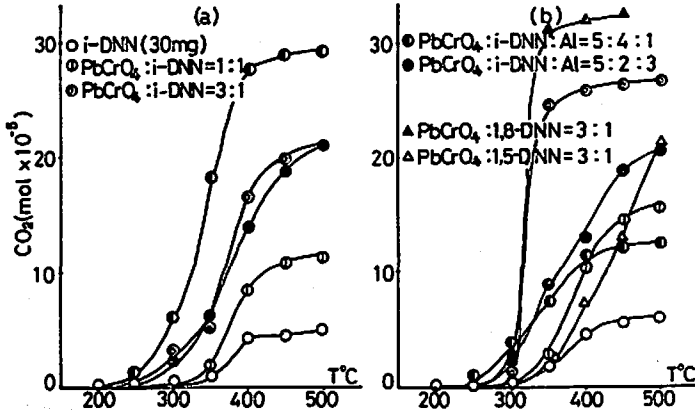


Fig. 4 Gas analysis for CO_2 in various mixtures (a) in air, (b) in argon gas

のみの場合よりも多量に発生し、酸化剤が多くなる程 CO_2 の発生量も多くなる。3成分系においても CO_2 の発生量は多く、 $i\text{-DNN}$ の場合の発生温度より低温から生じる。 $\text{PbCrO}_4-i\text{-DNN}$ に Al を少量加えることにより CO_2 の発生量は増加するが、Al の添加量が多くなると発生量は減少する傾向を示す。図 b) の Ar 中での $i\text{-DNN}$ の CO_2 発生量ならびに発生曲線については、空気中の場合と同様であり雰囲気の影響はみとめられないが、2成分系や3成分系では空気中の場合と比較して CO_2 発生温度がいくぶん低温側に移行する。また発生量は Ar 中の方が空気中よりも多く、雰囲気の影響がいくぶんみとめられる。

3.4 密閉系の DTA

Fig. 5 にそれぞれの密閉系の DTA を示す。a) は $i\text{-DNN}$ 300mg の結果で 350°C 付近より発熱反応を示し 400°C 付近では 100°C 以上の温度上昇がともなる。b), c) は $\text{PbCrO}_4-i\text{-DNN}$ 系の混合比がことなるもので、いずれも急激な発熱反応により試料の入ったガラス容器は破裂する。酸化剤が多くなると前項の DTA の場合と同様いくぶん低温より反応が開始する。d), e), f) の 3成分系においても同様な結果を示すが、図より $i\text{-DNN}$ が多い程反応が激しいように見られる。また Al を添加すると反応はより激しくなる。しかし Al の添加量が多すぎると反応は逆に緩慢になる傾向を示す。

3.5 発熱量の測定

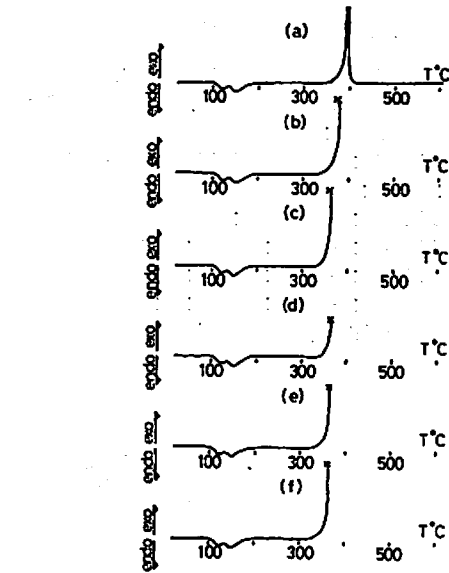


Fig. 5 DTA curves of [various mixtures in a closed vessel (heating rate 10°C/min)

- (a) $i\text{-DNN}(1, 5-i\text{-DNN} : 1, 8-i\text{-DNN} = 1 : 2, 30\text{mg})$
- (b) $\text{PbCrO}_4 : i\text{-DNN} = 1 : 1,$
- (c) $\text{PbCrO}_4 : i\text{-DNN} = 3 : 1$
- (d) $\text{PbCrO}_4 : i\text{-DNN} : \text{Al} = 5 : 4 : 1$
- (e) $\text{PbCrO}_4 : i\text{-DNN} : \text{Al} = 5 : 3 : 2$
- (f) $\text{PbCrO}_4 : i\text{-DNN} : \text{Al} = 5 : 2 : 3$

発熱量については全量を 3g とし前回と同様に測定した。 $i\text{-DNN}$ および $\text{PbCrO}_4 : i\text{-DNN} = 1 : 1$ のもの

は不完全な燃焼が見られた。 $\text{PbCrO}_4 : i\text{-DNN} = 3 : 1$ では 266.8 cal/g , $\text{PbCrO}_4 : i\text{-DNN} : \text{Al} = 5 : 4 : 1$ では 507.0 cal/g , $5 : 2 : 3$ で 685.4 cal/g を得、前回と同様な傾向を示した。

3.5 圧力測定

Fig. 6 に圧力の測定結果を示す。 $\text{PbCrO}_4 : i\text{-DNN} = 3 : 1$ では 79 kg/cm^2 , $\text{PbCrO}_4 : i\text{-DNN} : \text{Al} = 5 : 4 : 1$ は 490 kg/cm^2 , $5 : 2 : 3$ で 308 kg/cm^2 , $5 : 3 : 2$ では 532 kg/cm^2 を得た。 $i\text{-DNN}$ の量を多くすることにより圧

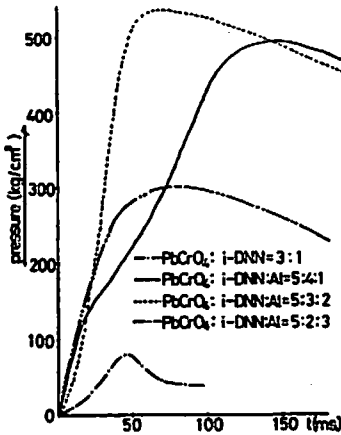


Fig. 6 Pressure measurement of various mixtures (total weight=3.0g)

力の増加が認められる。また Al 量が多い程立ち上がりが速いようであるが、多量になると反対に圧力の減少が見られる。

4. 考察

4.1 $i\text{-DNN}$ と 1,8-DNN, 1,5-DNN の熱挙動の比較

Fig. 1 より $i\text{-DNN}$ の 120°C 付近の第一吸熱ピークは、図 c に示す 1,8-DNN の結晶転移温度と一致し、 150°C 付近の第二吸熱ピークは 1,5-DNN と 1,8-DNN の共融によるものと考えられ、 375°C 付近の発熱ピークは 1,8-DNN の発熱ピーク開始温度と同様である。Fig. 4 の CO_2 発生曲線や Fig. 3 の総ガス発生曲線から発生開始温度は、1,8-DNN の場合²⁾ と同じ温度付近である。また、TG の減量率が約 85% を示し、DTA における発熱ピークが 2 つにわかれ、この温度が図 b) の 1,5-DNN の蒸発による吸熱ピークによる温度と等しい。これらのことから $i\text{-DNN}$ の熱挙動は、まづ $i\text{-DNN}$ 中の 1,8-DNN の結晶転移が起こり、次に 1,8-DNN と 1,5-DNN の共融につづいて、1,8-DNN の発熱分解反応と 1,5-DNN の蒸発が同時に生じる。このため発熱ピークは 1,8-DNN の場合より小さくなる。それゆえ、総ガス発生曲線や CO_2 発生曲

線の立ち上がりは文献³⁾ の Fig. 3, 4 の 1,8-DNN よりゆるやかで文献²⁾ の Fig. 5, 6 の 1,5-DNN より急激である。それぞれの熱挙動は揮発性の相異に基因し蒸発が支配的となるため分解反応のみかけ上の差異は 1,5-DNN, $i\text{-DNN}$ および 1,8-DNN の順に大きくなる。

4.2 PbCrO_4 - $i\text{-DNN}$ および PbCrO_4 - $i\text{-DNN}$ -Al の反応と 1,5-DNN 系, 1,8-DNN 系との比較

Fig. 2 の DTA より PbCrO_4 - $i\text{-DNN}$ において吸熱ピークの開始温度は Fig. 1 の $i\text{-DNN}$ の場合と同様であるが、発熱ピークの開始温度は約 330°C と $i\text{-DNN}$ にくらべて低温度につれ、ピーク面積や立ち上がりは大きく、急激になっており PbCrO_4 の $i\text{-DNN}$ に対する分解促進効果が前回の報告^{2),3)} と同様に認められる。これは Fig. 3 の総ガス発生曲線や Fig. 4 の CO_2 の発生曲線においても $i\text{-DNN}$ より PbCrO_4 - $i\text{-DNN}$ の場合が多量に生成していることから考察される。3 成分系においても前回^{2),3)} と同様 PbCrO_4 - $i\text{-DNN}$ の反応後 500°C 付近より Al の酸化反応が見られる。また、Fig. 2 で示すように図 d), e), f) の Ar 中の DTA より Al- PbCrO_4 の固相反応が認められ、1,5-DNN 系や 1,8-DNN 系の場合と同じように 3 成分が同時に反応に関与していないことがいえる。次に PbCrO_4 と各 DNN の 2 成分系の場合の反応性を比較すると Fig. 2 の図 a), c) に示すように吸熱ピークは各 DNN のピークと同様であるが、発熱ピークは面積や立ち上がりがちがいの 1,5-DNN 系, $i\text{-DNN}$ 系, 1,8-DNN 系の順に発熱量が多く、反応の立ち上がりも激しいようである。また、総ガス発生曲線や CO_2 発生曲線の立ち上がりも同様の傾向を示し、その発生量は 1,5-DNN 系, $i\text{-DNN}$ 系, 1,8-DNN 系の順に多くなる。これは前項で述べた揮発性にもとづくものであり 3 成分系においても 2 成分系の場合と同様なことが考察される。

4.3 破砕効果と化学反応の関連

前項でのべたように DTA における 2 成分系, 3 成分系の変化や総ガスおよび CO_2 発生量の場合に酸化剤が加わると、またその量が多い程分解反応は激しく、それぞれの発生量は多くなるが、Al を添加してもあまり変化は見られない。しかし Fig. 5 の密閉状態の DTA においては反応のみかけ上一段で終了しており系の温度上昇および容器の破裂が生じる。2 成分系が 3 成分系になると Table 1 に示す発熱量で 2 成分系約 267 cal/g , 3 成分系約 507 cal/g , また Fig. 6 による圧力で 2 成分系約 79 kg/cm^2 , 3 成分系約 490 kg/cm^2 と発熱量、圧力とも増加が見られ、前回の結果と同様のことがいえる。一方 $i\text{-DNN}$ 系の開放状態

Table 1 Heats of combustion

| Sample | heat of comb. cal/g |
|--|------------------------|
| i-DNN | — |
| 1,8-DNN | — |
| 1,5-DNN | — |
| PbCrO ₄ : i-DNN=1:1 | — |
| PbCrO ₄ : 1,8-DNN=1:1 | — |
| PbCrO ₄ : 1,5-DNN=1:1 | — |
| PbCrO ₄ : i-DNN=3:1 | 266.8 |
| PbCrO ₄ : 1,8-DNN=3:1 | 201.0 |
| PbCrO ₄ : 1,5-DNN=3:1 | 263.5 |
| PbCrO ₄ : i-DNN: Al=5:4:1 | 507.0 |
| PbCrO ₄ : 1,8-DNN: Al=5:4:1 | 559.0 |
| PbCrO ₄ : 1,5-DNN: Al=5:4:1 | 430.5 |
| PbCrO ₄ : i-DNN: Al=5:2:3 | 685.4 |
| PbCrO ₄ : 1,8-DNN: Al=5:2:3 | 730.0 |
| PbCrO ₄ : 1,5-DNN: Al=5:2:3 | 720.0 |

—incomplete combustion

での DTA やガス発生量の測定より 1,5-DNN 系と 1,8-DNN 系の中間的な破砕効果が考えられるが、前回の報告²⁾では 1,5-DNN 系、1,8-DNN 系の密閉状態での破砕効果には差が認められなかった。同様に i-DNN 系の場合にも Fig. 5 における密閉状態の DTA や Table 1 に示す発熱量および Fig. 6 の圧力の測定結果と文献 2) の Fig. 7 や文献 3) の Fig. 5 の 1,5-DNN 系、1,8-DNN 系密閉状態の DTA および Table 1 の 1,5-DNN 系、1,8-DNN 系の発熱量や文献 2) の Fig. 8 や文献 3) の Fig. 6 に示す 1,5-DNN 系、1,8-

DNN 系の圧力測定と比較し同じ傾向が認められる。これより密閉状態では前項で述べたように i-DNN 中の 1,5-DNN の蒸発が押えられるため分解に関与する量が等しくなり同じ傾向が得られたものと考えられる。それゆえ混合物である i-DNN の破砕効果への影響は 1,5 および 1,8-DNN の場合とまったく同様である。

5. 結 論

PbCrO₄-i-DNN-Al の反応は 1,8-DNN 系の場合と同様開放状態においては PbCrO₄ と主として i-DNN 中の 1,8-DNN との反応が起こり続いて Al の酸化反応や Al-PbCrO₄ のアルミノテルミー反応が生ずるが、3成分が同時に反応に関与せず密閉状態ではみかけ上一段で終了する。

i-DNN 系と 1,5-DNN 系および 1,8-DNN 系の場合については開放状態で実験結果に差が認められる。すなわち、i-DNN の加熱変化は 1,5-DNN 系と 1,8-DNN 系の混合した結果が得られる。密閉状態ではその差は明確には得られない。これらのことから開放状態の相違は前回報告したと同様主として 1,5-DNN の揮発性にもとづいており混合物である i-DNN の破砕効果におよぼす影響は認められない。

終りに御指押いただきました九州工業大学の長田教授、原助教授、測定装置で御助力頂きました日本化薬元折尾工場の火工品研究所の方々に厚く感謝いたします。また、本研究には火薬工業技術奨励会の研究助成金を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) 永石俊幸, 松本勝, 吉永俊一; 工業火薬協会誌, 35, (1), 12 (1974)
- 2) *ibid*; 36, (1), 20 (1975)
- 3) *ibid*; 37, (1), 16 (1976)

Reactions among lead chromate, industrial dinitronaphthalene and aluminium

by Masaru Matsumoto*, Toshiyuki Nagaishi* and Syunichi Yoshinaga*

Lead chromate, industrial dinitronaphthalene (*i*-DNN) and aluminium were chosen as components of a concreat cracker reagent. The relation between chemical reactions of the mixture and their cracking effects was studied.

The difference of thermal reactivities among 1,5-DNN, 1,8-DNN and *i*-DNN as well as the cracking effects was also discussed.

The following results were obtained:

- 1) The role of the ingredients, and the relation between chemical reactions and the cracking effects were the same as the previous report (Ref. 2).
- 2) It was revealed from the measurements of DTA, amount of gas evolution and the quantitative gas analysis for CO₂ in both air and argon that *i*-DNN seemed to be less thermally stable than 1,5-DNN, but more than 1,8-DNN.

On the other hand, heats of combustion and explosion pressures which were measured in a closed vessel differed little among *i*-DNN, 1,5-DNN and 1,8-DNN in PbCrO₄-DNN-Al.

It was concluded from these facts that apparent difference of thermal reactivities among 1,5-DNN, 1,8-DNN and *i*-DNN was interpreted as the difference of volatilities of them because *i*-DNN is the mixture of 1,5-DNN and 1,8-DNN (2:1). Cracking effect of structural isomerism, and of mixture of 1,5-DNN and 1,8-DNN seemed to be very small.

(*Department of Industrial Chemistry of Kyushu Sangyo University, Matsugadai, Higashi-ku, Fukuoka, Japan)