

## モノメチルアミン硝酸塩と酸化剤との熱反応性

原 泰毅\*, 中村英嗣\*, 烏飼隆頭\*\*, 長田英世\*

モノメチルアミン硝酸塩 (MAN) と他の硝酸塩, 亜硝酸塩, 過塩素酸塩, 塩素酸塩等の酸化剤との熱反応性を, 主に示差熱分析法を用いて検討した。

MANと酸化剤との酸化還元反応はほとんど認められず, MANと他の塩類との配合禁忌は, 主に複分解反応による不安定なメチルアミン塩類の生成によるものである。亜硝酸塩との混合では常温でも不安定なメチルアミン亜硝酸塩が生成し, 塩素酸塩とでは, MANの分解温度より約100°C低い170°C付近で激しく分解するメチルアミン塩素酸塩が生成する。

過塩素酸塩とMANとの反応でも複分解によるメチルアミン過塩素酸塩の生成が考えられるが, これが生成したとしても, その分解温度がMANよりも高いので, 特に熱的危険性が増すことはない。

## 1. 緒言

モノメチルアミン硝酸塩 (MAN) はNaoumが fusible explosives の成分として使用したのが最初とされ, 第二次大戦中にドイツで改良されて使用されたと言う記録<sup>1)</sup>がある。1960年代に入ってスラリ爆薬の研究がさかんになり, その鋭感剤として注目されて以来, MANの熱的性質も検討され, 特に最近の熱分析に関するものとしてJainら<sup>2)</sup>とMironら<sup>3)</sup>の報告がある。

本研究は硝酸塩 ( $\text{NaNO}_3$ ,  $\text{KNO}_3$ ,  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ ), 過塩素酸塩 ( $\text{NaClO}_4$ ,  $\text{KClO}_4$ ,  $\text{NH}_4\text{ClO}_4$ ), 塩素酸塩 ( $\text{NaClO}_3$ ,  $\text{KClO}_3$ ) 等の酸化剤および硝酸アンモニウム (硝安) や過塩素酸アンモニウム (過安) との複分解反応で, 不安定な亜硝酸アンモニウム (亜硝安) を生成する亜硝酸塩 ( $\text{NaNO}_2$ ,  $\text{KNO}_2$ )<sup>4)</sup>とMANとの混合物の熱反応性を, 主に示差熱分析 (DTA) を用いて検討したものである。

## 2. 実験

MANは旭化成工業株式会社製の水溶液から水を蒸発乾固して得たものをそのまま用いた。各種酸化剤は市販の特級または1級試薬を粉砕し, 200メッシュパスの粒度のものを使用した。

メチルアミン過塩素酸塩 (MAP) はモノメチルアミン水溶液を過塩素酸で中和後蒸発乾固して得, メチルアミン塩素酸塩 (MAC) は塩素酸アンモニウムの

合成法<sup>5)</sup>と類似の方法により, 塩素酸バリウムとモノメチルアミン硫酸塩を用いて合成した。

DTA装置は理学電機社製の示差熱天秤を用い, 試料容器はピンホールを付した内径5mmの密閉型アルミセル<sup>6)</sup>を用いた。硝安を用いた実験は, その蒸発をおさえるために, 同社製の高圧DTA装置を用い, 30 kg/cm<sup>2</sup> (ゲージ圧) の圧力下で測定した。加熱速度はいずれも10°C/minで行った。

## 3. 結果および考察

## 3.1 硝酸塩との反応性

MANおよび硝酸塩を混合した場合のDTA曲線をFig. 1に示した。また, その添加量をかえてもDTA曲線の形はあまりかわらないので, 分解の発熱ピークと硝酸塩添加量との関係をFig. 2に示した。MANの酸素バランス (O. B.) は-34g/100gであり, 硝酸塩の添加量をO. B. にかえて示した。Fig. 1の混合物はいずれもO. B. がゼロになる組成のものである。

MANは常温では白色結晶で, 78°Cで転移し100°Cで融解後, 200~210°Cで発熱分解が開始し, そのピーク温度は265°Cにあって, 約280°Cで分解が終了する。NaNO<sub>3</sub>を添加すると, MANの転移直後に82°Cで共融したのち<sup>7)</sup>分解するが, その分解温度は無添加の場合より少し高温側にずれる。分解後の重量減少率は58.3%でMANの含有率59.0%と一致する。分解残渣のX線回折図はNaNO<sub>3</sub>のみの存在を示し, したがって300°C付近の吸熱ピークはNaNO<sub>3</sub>の融解 (m.p. 308°C) によるものである。

KNO<sub>3</sub>添加の場合も, 約80~100°C間でMANの転移と共融が起こり, 共融しないで残っているKNO<sub>3</sub>の転移 (130°C) が見られる。発熱分解温度はNaNO<sub>3</sub>

昭和56年3月2日受理

\*九州工業大学環境工学科

〒804 北九州市戸畑区仙水町 1-1

TEL 093-871-1931 内線 447

\*\*旭化成工業株式会社大分工場

〒870-03 大分市大字里 2620

TEL 09759-2-2111

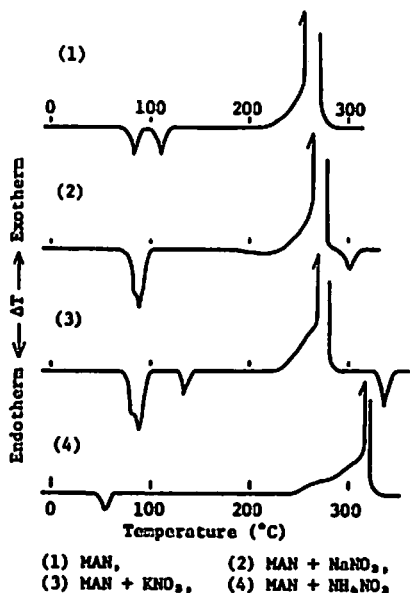


Fig. 1 DTA curves of MAN and MAN-nitrate mixtures (O. B. = 0)

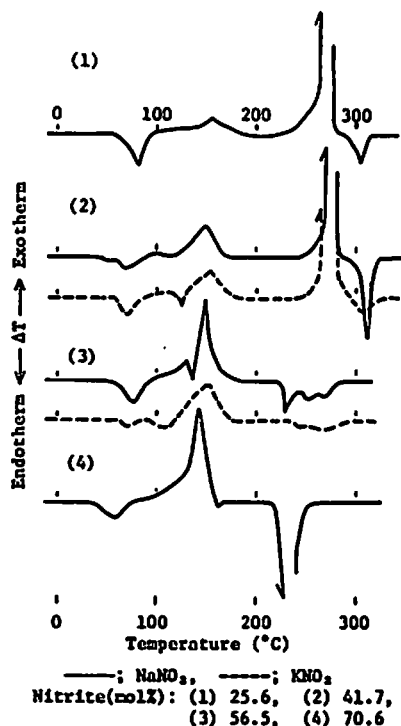


Fig. 3 DTA curves of MAN-nitrite mixtures

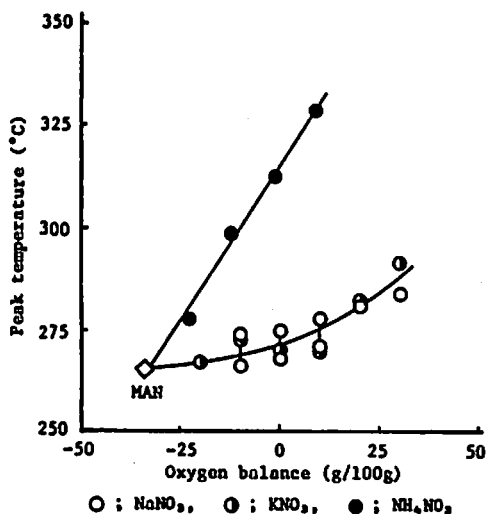


Fig. 2 Effect of oxygen balance on the temperature of exothermic peak of MAN-nitrate mixtures

添加の場合と類似し、これは添加量の影響についても同じである (Fig. 2)。重量減少率は 54.0% で、MAN の含有率 54.7% と一致する。330~340°C の吸熱ピークは  $\text{KNO}_3$  の融点 (333°C) と一致する。このように分解温度を高温側にずらす効果は、不活性固体である  $\text{SiO}_2$  および  $\text{Al}_2\text{O}_3$  の添加効果と同一であり、MAN に対する希しゃく効果が現われているものと考えられる。

硝安と混合すると、O. B. がゼロの組成のもので、

分解開始温度は無添加の場合より約 20°C 高くなり、ピーク温度も 313°C に後退する。この場合は、MAN の分解熱で硝安が分解される形となり、MAN の含有率が低下すると発熱量が小さくなり、分解ピーク温度は Fig. 2 のように直線的に高温側に移行し、ピークの高さも小さくなる。

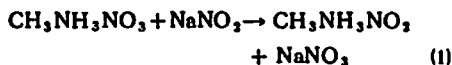
以上のように、分解残渣の X 線回折、重量変化等からも、混合試料をゆっくり加熱した場合は酸化剤としての効果は認められない。そこで、急速に加熱する方法として、試料を高温に保った炉の中に投入する発火温度の測定および分解生成ガスのうちの  $\text{N}_2$  と  $\text{CO}$  の発生量の測定を行って比較した。その結果、MAN の最低発火温度 340°C に対して  $\text{NaNO}_3$  を添加した場合が 350°C となり、DTA の結果と同様に分解を促進する効果とは逆の結果が得られ、 $\text{N}_2$  および  $\text{CO}$  の発生量も 400°C と 500°C の測定で、混合組成とはほとんど無関係であった。

黒色火薬の例を見ても、硝石がイオウや木炭を酸化するのは 300°C 以上であり<sup>10)</sup>、本実験の結果からも MAN の分解温度がそれ以下であるから、MAN と硝酸塩との混合物は熱的には特に危険はない。

### 3.2 亜硝酸塩との反応性

MAN と  $\text{NaNO}_2$  および  $\text{KNO}_2$  との種々の組成の

混合物のDTA 曲線を Fig. 3 に示した。共融後の約100℃から発熱分解が開始し、亜硝酸塩添加量の増加とともにこのピークは大きくなる。亜硝酸塩と硝安や過安との混合物の分解温度の低下<sup>4)</sup>は複分解反応による不安定な亜硝安の生成が原因である。したがって、MAN の場合も (1) 式によるモノメチルアミン亜硝酸塩の生成が考えられる。



亜硝安は32~33℃で昇華し始め、60~77℃で爆発的に分解することが知られているから<sup>5)</sup>メチルアミンの場合も分解温度が100℃程度になることは容易に推定される。KNO<sub>3</sub> 添加の場合も NaNO<sub>3</sub> の場合と同様である。Fig. 3 の(1) および(2) は過剰のMANを含むから、亜硝酸塩の分解後に残ったMANが200℃以上で分解する。300℃の吸熱は生成したNaNO<sub>3</sub>の融解によるもので、KNO<sub>3</sub>の融点をもっと高い。亜硝酸塩過剰の場合は発熱分解後に、生成した硝酸塩と未反応亜硝酸塩との共融による吸熱ピークが約220℃に現われる。

NaNO<sub>3</sub> 添加の場合の200℃までの重量減少率は Fig. 3 の(3)および(4)の場合、それぞれ33.2%、16.6%となり、(1)式により生成した亜硝酸塩が分解するとしての計算値42.5%および30.0%との一致が良くない。この原因は(1)式の複分解反応の不完全さのためではなく、混合後直ちに生成するメチルアミン亜硝酸塩が常温でも不安定で、保存中に分解するためであることがわかった。

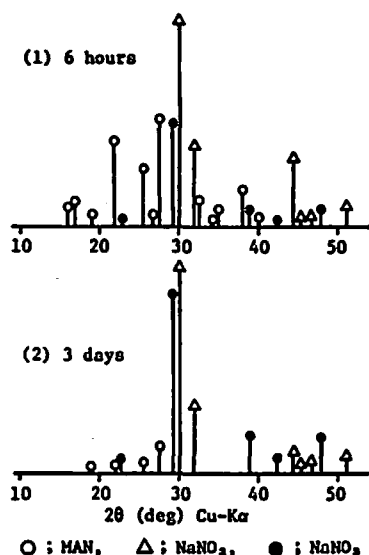


Fig. 4 Change of X-ray diffraction patterns of MAN-NaNO<sub>2</sub> mixture on standing

即ち、Fig. 4 に示したX線回折図では混合後にNaNO<sub>3</sub>の生成が見られるし、3日後のものはMANの回折ピークが非常に小さくなっている。したがって、MANおよびNaNO<sub>2</sub>を別々にDTA 試料容器に秤り取り、直ちに測定すると100℃からの発熱分解は激しく、かつ重量変化も理論値に近い値となった。

メチルアミン水溶液にNO<sub>2</sub>ガスを吹き込み、減圧下で脱水乾燥すると、MANとメチルアミン亜硝酸塩の混合物が得られる。この試料をデシケーター中に保存し、100~200℃間の分解時に減少する重量変化率の経時変化は38.2% (第1日目)、9.2% (2日)、5.2% (2.5日)、4.5% (6日)、1.9% (10日) となり、メチルアミン亜硝酸塩の分解が、常温でも容易に進行することがわかる。

なお、上記のようにして得たモノメチルアミンの亜硝酸塩と硝酸塩の混合試料の重量減少速度を、亜硝酸塩のみが分解する温度範囲(86~123℃)における定温法で測定し、分解速度のパラメーターとして、反応次数は1次、活性化エネルギーとして21.8 kcal/mol が得られた。

### 3.3 過塩素酸塩との反応性

MANと過塩素酸塩混合物のDTA 曲線の一例を Fig. 5 に、混合組成と発熱ピーク温度との関係を Fig. 6 に示した。硝酸塩の場合と同様に横軸はO. B. で示

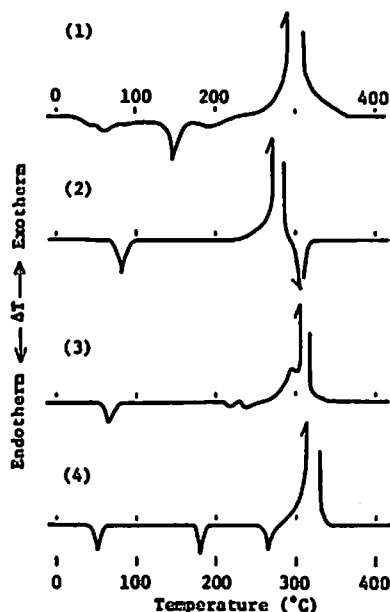


Fig. 5 DTA curves of MAN-perchlorate mixtures and methylamine perchlorate

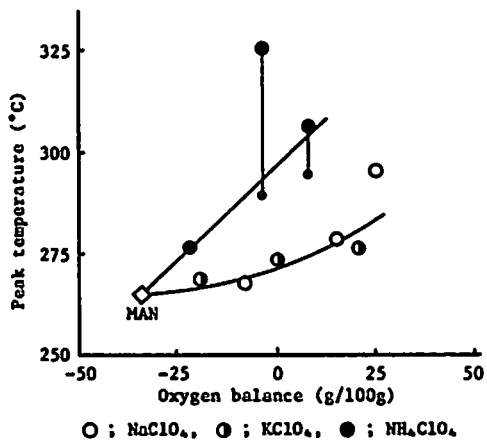
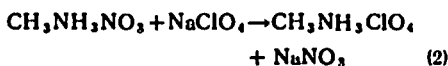


Fig. 6 Effect of oxygen balance on the temperature of exothermic peak of MAN-perchlorate mixtures

した。また Fig. 5 には(2)式の複分解で生じる可能性のある MAP の DTA 曲線を併記した。

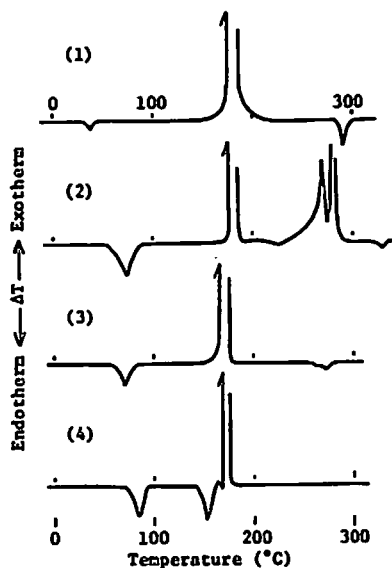


NaClO<sub>4</sub> および KClO<sub>4</sub> 添加の場合、添加量の増加とともに分解のピーク温度は高温側にずれ、硝酸塩添加の場合と同様な傾向を示している。重量減少率は Fig. 5 の組成のもので、NaClO<sub>4</sub> (MAN/NaClO<sub>4</sub> = 1/3 モル比) の場合は 22.1% であった。完全な複分解が起こり、生じた MAP が分解するとしての計算値の 28.5% と、MAN のままで分解するときの値の 20.4% の中間の値となっている。KClO<sub>4</sub> (MAN/KClO<sub>4</sub> = 1/2 モル比) の場合は 25.4% で MAN の含有率 25.3% と一致した。

過安添加の場合も硝安の場合と同様な傾向を示しているが、添加量の増加に対するピーク温度の高温側へのずれは硝安ほど大きくなく、MAP の分解温度に近づいている。

以上の結果から、過塩素酸塩の酸化作用は認められず、複分解反応は多少生じているが、生成した MAP の分解温度が MAN の場合よりも高いので、MAN と過塩素酸塩との混合物は、MAN 自身よりも熱的には安定であると言える。

MAP の熱分解については Nambiar<sup>10)</sup> の報告があるが、48°C と 178°C に結晶の転移があり、255°C で融解後発熱分解する。この 260~330°C の分解時に過安が生成し、370°C までに、生成した過安の分解による発熱ピークが見られることもあるが、このピークは加熱速度の影響を受け、著者らの実験では 10°C/min 以上の加熱速度では Fig. 5 のように一段で分解する。

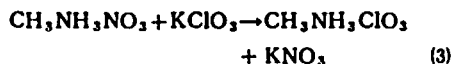


Chlorate (mol%) (1) NaClO<sub>4</sub> (52.4), (2) KClO<sub>4</sub> (16.7), (3) KClO<sub>4</sub> (50) (4) Authentic CH<sub>3</sub>NH<sub>2</sub>ClO<sub>4</sub>

Fig. 7 DTA curves of MAN-chlorate mixtures and methylamine chlorate

### 3.4 塩素酸塩との反応性

MAN と塩素酸塩との混合物および MAC の DTA 曲線を Fig. 7 に示した。Fig. 7-(2) の場合のように MAN 過剰の場合、170~190°C と 220~290°C の 2 つの発熱ピークが認められる。この場合、200°C における X 線回折図より (Fig. 8)、KNO<sub>3</sub> の生成と未反応 MAN の存在が認められることと、最初の発熱ピークが MAC の分解温度に近いことから、2 つの発熱ピークは、(3)式により生成した MAC の分解と過剰の MAN の分解に相当するものである。NaClO<sub>3</sub>、KClO<sub>3</sub> とともに MAN と等モル以上混合すると分解は一段で終了する。



なお、複分解反応は亜硝酸塩の場合のような、室温での進行は認められなかった。即ち、混合物を室温で 14 日間放置した試料の X 線回折図からは KNO<sub>3</sub> の回折ピークは認めることが出来なかった。したがって、加熱開始から分解までの間、おそらく共融時に生成しているものと思われる。

塩素酸アンモニウム (AC) の不安定性については知られているところであり<sup>11)</sup>、MAC の分解温度は AC のそれよりも高いが、分解の激しさは次の事実を見ても明らかである。即ち、DTA ピークの温度は 169°C であるが、試料量は 5mg の少量にもかかわらず、試料温度は 250°C 以上に達し、熱天秤は分解生成ガス

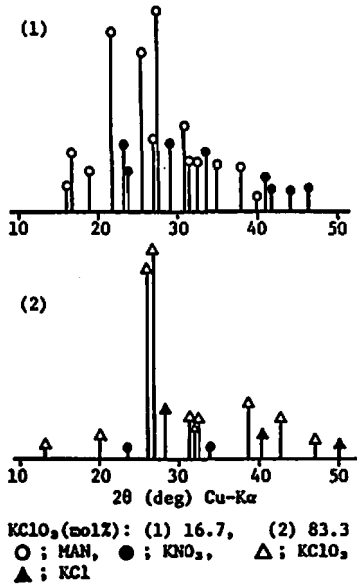


Fig. 8 X-ray diffraction patterns of MAN—KClO<sub>3</sub> mixtures heated at 200°C

の噴射で、一旦重量増加側にふれる。また、Fig. 8にはKClO<sub>3</sub>の分解によるKClの生成も見られ、系の温度が高温に達することが認められる。

さらに、MACの定温分解を試みたが、融点(145°C)より低温では分解開始までに時間を要するが、融点以上では、上記と同様な急激な分解となり、定温に保持しての分解過程の検討は出来なかった。

#### 4. 結論

MANと種々の酸化剤との熱反応性を検討し、次のような結論が得られた。

MANと酸化剤との混合危険性は、主に複分解反応による不安定なメチルアミン塩類の生成によるもので、亜硝酸塩との混合では常温でも不安定なメチルアミン亜硝酸塩が生成し、塩素酸塩とではMANよりも100°C低い温度で分解し、しかも分解の激しさが著しいMACが生成する。

過塩素酸塩との反応でも、複分解によるMAPの生成の可能性があるが、MAPが生成したとしても、その分解温度はMANのそれよりも高いので、MANと過塩素酸塩との混合により特に危険性が増すとはいえない。

硝酸塩との混合も、硝酸塩が被酸化性物質と反応するのは一般に300°C以上であり、MANの分解温度がそれ以下であるから、特に危険な混合物を形成することはない。

以上は緩慢な熱の供給による危険性を検討したわけであるから、種々の混合系の、衝撃や摩擦に対する危険性は別に検討せねばならないことを付記する。

#### 文献

- 1) T. Urbansky, "Chemistry and Technology of Explosives" vol. 2, Pergamon Oxford (1965) p 465
- 2) S. R. Jain, M. V. Rao, V. R. Pai Verneker, Propellant and Explosives, 3, 83 (1978)
- 3) Y. Miron, J. Hazardous Materials 3, 301 (1980)
- 4) 中里典男, 原泰毅, 長田英世, 工業火薬協会昭和43年度年会講演要旨集 p 9
- 5) W. A. Guillory, M. King, J. L. Mark, J. Phys. Chem., 73, 4370 (1969)
- 6) 原泰毅, 長田英世, 工火, 39, 100 (1978)
- 7) 徳永和幸, 九州工業大学環境工学科卒業論文, 昭和55年3月
- 8) C. Campbell, G. Weingarten, Trans. Faraday Soc., 52, 2221 (1959)
- 9) T. Urbanski, "Chemistry and Technology of Explosives" vol. 2, Pergamon Oxford (1965) p 490
- 10) P. R. Nambiar, V. R. Pai Verneker, J. R. Jain, J. Thermal Analysis 7, 587 (1975)
- 11) F. Solymosi, "Structure and Stabilities of Salts of Halogen Oxyacid in the Solid State" John Wiley & Sons (1977) p 57

## The Thermal Reactivities of Monomethylamine Nitrate with Oxidizing Agents

by Yasutake HARA\*, Hidetsugu NAKAMURA\* , Takaaki TORIKAI\*\*  
and Hideyo OSADA\*

The thermal reactivities of monomethylamine nitrate (MAN) with oxidizing agents such as other nitrates, nitrites, perchlorates and chlorates were studied by differential thermal analysis.

Oxidation-reduction reaction between MAN and oxidizing agents are not recognized, but the formation of unstable salts of monomethylamine is cause of the incompatibilities of the mixtures of MAN and the other salts. Unstable monomethylamine nitrite even at room temperature forms by the reaction of MAN and alkali metal (Na, K) nitrites, and monomethylamine chlorate forms from MAN and sodium and potassium chlorate, which decomposes at much lower temperature than MAN with great violence.

The incompatibility is small in the case of perchlorate, since monomethylamine perchlorate decomposes at higher temperature than MAN if it is formed.

(\*Department of Environmental Science, Kyushu Institute of Technology,  
Sensui-machi, Tobata-ku, Kitakyushu-shi, Japan.

\*\*Asashi Chemical Industry Co., Ltd., Ohita Factory, 2620 Ohaza Sato,  
Ohita, 870-03)

### ニュース

#### 国際会議一掃蕩，推薬への合成物質の応用

首題の国際会議が1982，6月30日～7月2日，西独カルルスルーへであります。毎年ありますが，申込期限が常に余裕がなかったのですが，今回は早めに言って来ました。前回は日本人も発表したようです。

主催は同地の公社立の推薬爆薬研究所で，前とは名称が変わりました。FRAUNHOFER-INSTITUTE FÜR TREIB-UND EXPLOSIVSTOFFE, D 7507 PFINTZAL-BERGHAUSEN です。関心の向きは直接コンタクトして下さい。抄録は3月1日まで，本論文は4月15日までに送ること，テーマは，推薬火薬，火工品のプラスチックによる加工，この成品の，火薬的，機械的性能です。(水島容二郎)

#### 第15回 国際高速度写真会議

首題の会議が1982-8-21より米国 SAN DIEGO で一週間開催されます。前々回は東京，前回はモスコでした。テーマの制限はなく，原理，機械的方法，または電子的方法，レーザー法，応用，電算機による解析，可視線，赤外線，X線の項目，応用では必ず毎回爆発衝撃関係の論文が数篇発表されています。今回の縮切は昨年春と言う目茶なものですから，ほんとの所はこれからでもよいと思われれます。テーマだけでも申込めば間に合うでしょう。

(水島容二郎)