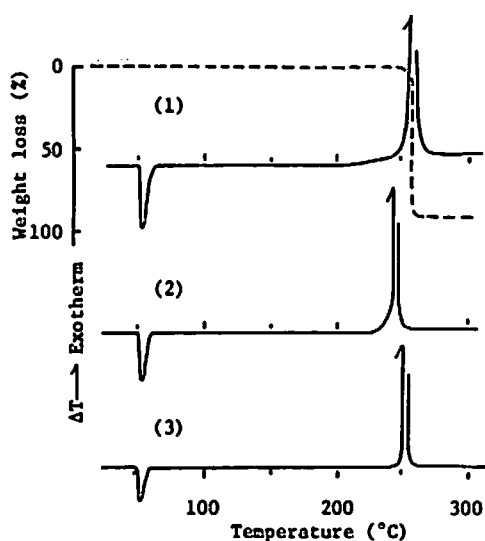


原 泰毅*, 中村英嗣*, 広崎義一**,
長田英世*

EAMN の熱分解温度は同じ用途を持つモノメチルアミン硝酸塩より少し高いが、分解開始後は著しく加速されて激しい分解となる。定温過程における分解速度式は指数関数 $x^a = kt$ (x : 分解率, t : 時間, a, k は定数) となり、分解は自触的に進行する。また EAMN の分解には著しい予熱効果が認められる。

工業火薬協会誌



(1) In N_2 ; 1 atm, (2) In N_2 ; 30 Kg/cm²
(3) In He; 30 Kg/cm² gauge

Sample; 5 mg(open pan), $dT/dt = 10^\circ\text{C}/\text{min}$

Fig. 1 DTA and TG curves of ethanolamine nitrate

NO_2 の定量はガスクロマトグラフ法によらず、上記の熱分解ガスをザルツマン試薬を入れた吸収管に導びき、比色法¹²⁾で行った。

3. 結果および考察

3.1 EAMN の熱分析および発火温度

Fig. 1 に種々の条件下で測定した DTA および TG 図を示した。EAMN を加熱すると 50°C で融解し（融点は $52\sim 53^\circ\text{C}$ ⁶⁾）し、大気圧下では約 230°C で分解を開始する。この分解は 250°C から急激となり、DTA 曲線は 260°C でピークを示す。これにともない TG 曲線は直線的な減量を示し、 250°C からの分解の激しさがうかがえる。同一条件で真空中で測定すると、DTA、TG 両曲線とも密着中で測定したものとほとんど同じで、EAMN の熱分解におよぼす真空中の酸素の影響は小さい。分解温度を MAN⁶⁾ と比較すると、分解開始温度は約 20°C 高いが、ピーク温度はほとんど等しい。

加圧下における DTA 曲線の例を Fig. 1 に併記した。加圧下で測定する主な効果は (1) 試料の蒸発を抑制する、(2) 試料から発生する分解ガスの系外への拡散を抑える、(3) 解離する物質についてはその解離温度を上昇させる、などである。EAMN の蒸気圧は高くない（常圧下において分解温度以下の温度における重量減少がない）から (2) と (3) の効果があらわれる可能性がある。加圧すると発熱ピークの温度は低温側へ移動するが、その効果は小さい。 $10\sim 50\text{kg}/\text{cm}^2$ （ゲージ圧）の

圧力範囲では、ピーク温度はほとんど同じであった。

同圧における窒素中とヘリウム中におけるピーク温度の相違（約 10°C ）はヘリウムの熱伝導度が窒素のそれより 6 倍¹³⁾ 大きいことにより、分解熱の系外への拡散がしやすいために、試料の温度上昇が抑制されるためである。この傾向は融解の吸熱ピークの大きさにもあらわれている。即ち、吸熱ピークの場合は試料温度が外界の温度よりも低いために、熱の伝導が容易なヘリウム中の方が温度差が小さくなるために吸熱ピークは小さくなる。この熱伝導度の発熱分解におよぼす効果については、定温過程における分解速度の所でふれる。

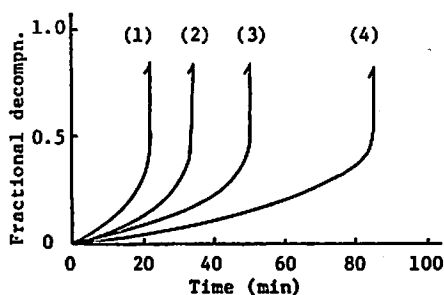
次に発火温度の測定結果について述べる。 $230^\circ\text{C} \sim 390^\circ\text{C}$ で発火待ち時間 τ を測定したが 250°C 以下での発火確率は低く、最低発火温度は 247°C であった。 τ の温度依存性は $\tau = 2780/T - 3.96$ （単位は sec）で示され、これより発火に要する見掛けの活性化エネルギーは $12.8\text{kcal}/\text{mol}$ と算出されている。

発火温度の測定において、クルップ法などの定温加熱法による場合、発火待ち時間が 4 秒に相当する温度が昇温法で求められる温度と一致するという理由から、この温度を発火温度とする場合が多いが¹⁰⁾、EAMN の場合の 4 秒待ち温度は上式から 336°C となり、最低発火温度よりも約 90°C 高い。ニトロトルエン誘導体¹⁴⁾ の場合のように 4 秒待ち温度と最低発火温度が近い場合は、この温度で各化合物間の危険性を比較しても良いが、EAMN の場合のように低温でも長時間をかけると発火（ 247°C で 24 sec）するような試料の発火感度を評価するに当っては、最低発火温度と待ち時間の表示によるべきである。

3.2 EAMN の分解速度

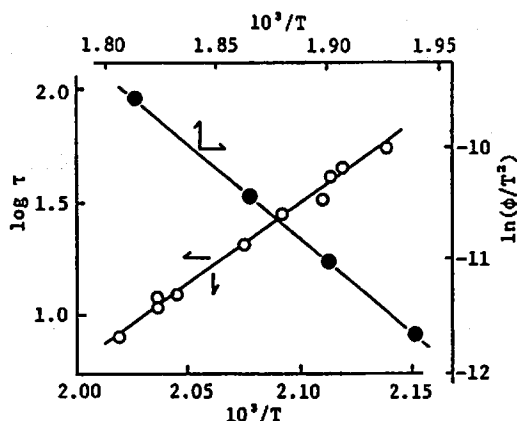
定温加熱過程における重量減少速度を静止真空中で測定して Fig. 2 に示した。分解曲線は反応初期において指数関数曲線となり、熱分解が加速的に進行することを示している。分解率が約 45% に達すると反応はさらに激しくなって終了する。この分解の加速は反応の進行にともなう活性種の増加により反応が連鎖的に進行することも原因の一つであるが、本実験で使用した DTA-TG 同時測定装置による試料温度の測定から、反応の進行にともない分解熱の蓄積により系の温度が上昇するために、熱連鎖的にも反応速度が加速的に大きくなり急激な分解となることを認めた。

この重量減少速度が急速になるまでの時間を測定して分解の活性化エネルギーを求めようとしたが、試料量が少量では実験データのバラツキが大きいので、マクロ DTA 型の試料容器（円筒型¹⁵⁾）で試料量を 100 mg に増加し、試料温度と炉温度との温度差（定温 D



Furnace temperature (°C)
(1) 230, (2) 223, (3) 218, (4) 213

Fig. 2 Weight change of ethanolamine nitrate with isothermal heating



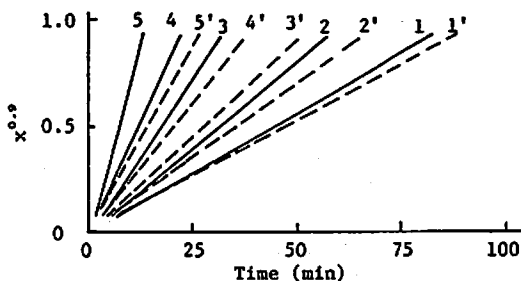
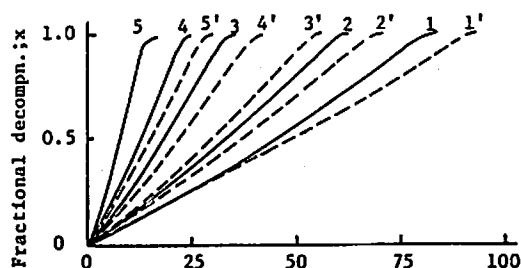
○; log τ vs. $1/T$ plot, ●; Kissinger's plot, τ ; the time for exothermic peak appeared in isothermal DTA

Fig. 3 Plots of log τ vs. $1/T$ and Kissinger's plot for the decomposition of ethanolamine nitrate

TA) を測定して、試料の温度が急上昇するまでの時間 τ を種々の温度で測定して Fig. 3 にプロットした。

τ の対数は温度の逆数に対して良い直線性を示し、分解の活性化エネルギーとして 32.4 kcal/mole の値を得た。DTA や TG などの非等温法¹⁰⁾による活性化エネルギーの測定法の中で、DTA のピーク温度の加熱速度依存性より求められる、本法と類似した Kissinger 法⁹⁾によるプロットを Fig. 3 に併記した。この直線の傾きから求めた値は 32.2 kcal/mole と、先の値と良い一致を示した。

次にヘリウム気流中で行った定温加熱過程における重量減少速度の測定結果について述べる。静止空気中では分解によって発生する熱量のために反応温度を一定に保つことが出来ないが、先に述べたように熱伝導



Temperature (°C) (1) 220.2, (2) 224, (3) 233.8, (4) 240, (5) 252, (1') 224.2, (2') 230.4, (3') 235.6, (4') 238, (5') 247.7

Fig. 4 Isothermal decomposition of ethanolamine nitrate in He flow

度の大きなヘリウム中で行うことにより反応温度の制御が可能となった。そのヘリウム流速の影響を検討するために試料量 5mg, 反応温度 225°~226°C の条件下で、流量を 30ml, 60ml および 120ml/min とした場合の分解速度の測定結果は、実験誤差内で一致したので以下の実験はヘリウム流量 60ml/min で行った。

種々の温度における測定結果を Fig. 4 に示した。測定は試料量の相違を検討するために 5mg と 10mg の 2 通りで行った結果、分解曲線の主反応領域ではいずれも指数関数曲線を描いている。即ち、分解速度式としては次式で整理される。 x, t, k, a はそれぞれ分解率、

$$x^a = kt \quad (1)$$

時間、速度定数および定数である。反応速度式は一般に $dx/dt = kx^m(1-x)^n$ で表わされるが、(1)式は $m=1-a, n=0$ として導びかれる。すなわち(1)式より(2)式が導びかれ、分解が自発的に進行することを示している。

$$\frac{dx}{dt} = \frac{k}{a} x^{1-a} \equiv k' x^1 \quad (2)$$

(2)式は分解速度が不均一系の反応における分解核の数に比例すると解しゃくすることが出来る¹⁷⁾。即ち、分解反応が不均一系で生じる場合に、微小の分解核が順次生長して進行すると考えるときに、核の生長速度 dN/dt は反応時間の関数として $dN/dt = At^{q-1}$ (A ,

q は定数)のようにあらわされる。この式を積分すると t 時間後の活性核の数は $N = A/q \times t^q$ と与えられる。分解速度が活性核の数に比例するとすれば(3)式が得られ、(3)式は(2)式と同等である。

$$\frac{dx}{dt} = kN = \frac{kA}{q} t^q \quad (3)$$

(1)式の対数を取ると $\ln x = \ln k + \ln t$ となり、 $\ln x$ を $\ln t$ に対してプロットすると直線となり、その直線の傾きから q が求まる。その結果、試料量にかかわらず q の値は0.84~0.95を示し、その平均値は0.9となった。次に $x^{0.9}$ を t に対してプロットしFig. 4-(B)に示した。(1)式への適合性は分解率 x が0.1~0.9で良い直線性を示した。これらの直線の傾きから速度定数 k を求め、そのArrheniusプロットをFig. 5に示した。試料量の多い方が k の値は小さく、分解終了までに長時間を要する。しかし、エネルギー的にはほとんど同じ値32.8 kcal/moleを示し、この反応では分解ガスの系外への拡散速度が大きな影響をおよぼしている。このように分解速度が試料の気-液界面の面積に影響されるとすると、試料量が2倍になってもその面積は2倍とならないから、実質的に分解速度は小さくなる。

なおFig. 3で分解熱の発生から求めた活性化エネルギーと試料の分解速度から求めた値とが良い一致を示したことは、この試料の分解律速過程が大きな発熱過程を含むことを示すものである。

3.3 熱分解におよぼす予熱効果

EAMNの熱分解が自発的に進行することから、分解過程において分解促進効果を示す物質(活性種)の存在が予想される。この活性種が室温付近の温度で安定であれば予熱効果、いわゆるメモリー効果^{18),19)}が現

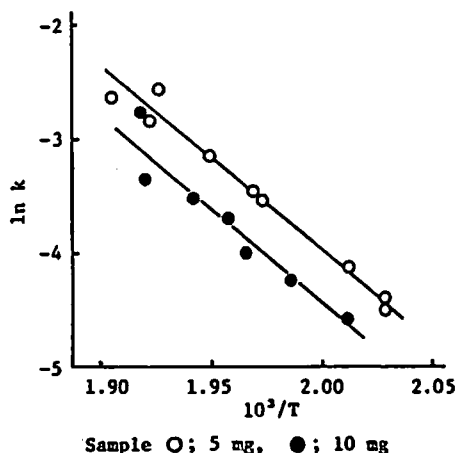


Fig. 5 Arrhenius plot for the decomposition of ethanolamine nitrate

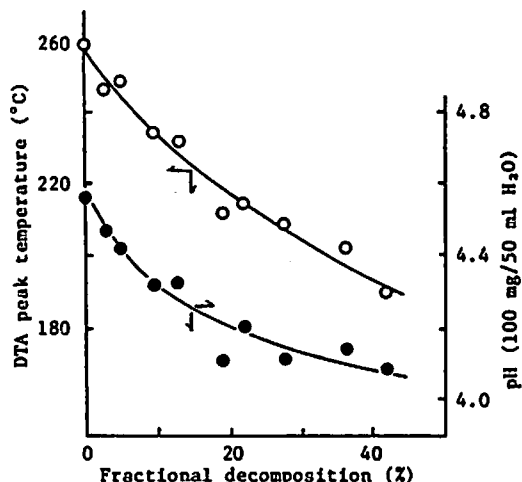


Fig. 6 Decomposition temperature of ethanolamine nitrate preheated and pH change of its aqueous solution

われる。Jones ら¹⁸⁾はこの効果を発火待ち時間で示したが、著者らはDTA法で検出出来ることを報告した²⁰⁾。

予熱試料の調製は、昇温過程では分解が激しすぎるので定温過程で行った。内径10mmのガラス管に試料300mgを入れ、これを210℃に加熱したブロック中で加熱し、適当に試料管を取り出して冷却し、重量変化を測定した。予熱の程度をこの重量減少値で表わし、これらの試料のDTAピーク温度をFig. 6に示した。

その結果、重量減少値に対するDTAピーク温度の低下は大きく、予熱効果が著しいことを示している。このように予熱効果を示す活性種は、有機化合物の場合はラジカル²⁰⁾であることが多いので、EAMNの予熱試料を液体窒素で急冷し、液体窒素温度でESRスペクトルによるラジカルの検出を試みたが、ラジカルに基づくESRシグナルは観測出来なかった。

過塩素酸アンモニウム(以下APと略記)などのアンモニアのオキソ酸塩の場合には、分解過程で遊離酸が生成し、その酸の酸化作用等により分解が促進²¹⁾されることがあるので、酸性物質の存在の有無を検討した。先の予熱試料100mgを純水に溶解して50mlとし、この溶液のpHを測定してFig. 6に併記した。その結果、反応の進行とともにpHの低下が見られることから、APの場合と同様に、EAMNの分解促進効果を示すものの一つとして生成酸が考えられる。

3.4 熱分解ガスについて

試料を不活性ガス中で急速に加熱したときの熱分解によって発生する主な気体の量を測定(Fig. 7)することによりEAMNの熱分解の特徴を考察した。300℃~600℃の温度範囲において、COおよびNOは温度上

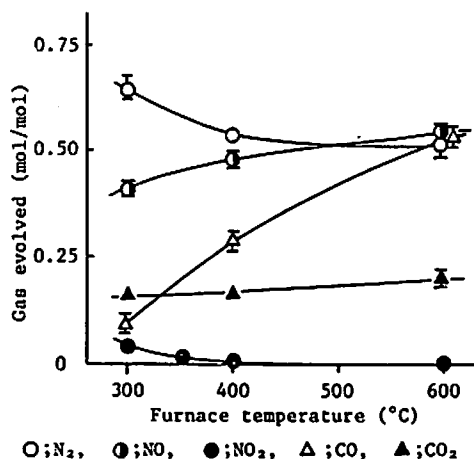


Fig. 7 Gas analysis for the decomposition of ethanolamine nitrate

昇とともに増加し、N₂は減少の傾向を示し、CO₂とNO₂はほとんど温度によって変化しない。

600℃において、試料の元素含有率に対する窒素系と炭素系の気体の発生率を比較すると、N₂; 52%およびNO; 27%で窒素系約80%に対して、COとCO₂で37%と前者の方が大きい。試料の酸素バランスは-51.6g/100gで、炭素の一部は炭化水素あるいは酸素を含んだ不完全酸化生成物になっているものと考えられる。NO₂の発生率が低いのも酸素バランスが負で大きいためであろう。

このような主な分解ガスの発生は、MANやエチレンジアミン硝酸塩の場合と類似²²⁾しており、これらアミン硝酸塩は分子内あるいは分子間の酸化還元反応によって上記の気体を発生するような類似の機構で進行するものと考えられる。

4. 結 論

EAMNのDTA法による熱分解開始温度は約230℃で、分解は250℃より激しくなる。加圧DTA法における圧力効果および空気中の酸素の影響は小さい。

クルップ法による最低発火温度は247℃で、一般にこの方法で発火温度として用いられる待ち時間4秒に相当する温度336℃にくらべて約90℃低い。

EAMNの分解速度は、ヘリウム気流中で $x^{0.9} = kt$ ($E = 32.8$ kcal/mole) で示され、分解は生成物の微小な核が順次生長して自発的に進行する。EAMNの分解は開始以来加速的に進行するため反応熱による試料の温度上昇が大きく、静止空気中などでは定温に保つことが困難となるが、熱伝導度の大きなヘリウム気流中では測定可能となる。

EAMNの熱分解には著しいメモリー効果が認めら

れるが、加熱過程において安定なラジカルの生成は認め難く、分解を促進する物質の一つは生成酸であることが、予熱試料の水溶液のpH測定から予想される。

EAMNの熱分解によって生成する主な気体はN₂、NO、COおよびCO₂でNO₂の発生量は小さい。これらはMANや他のアミン硝酸塩の場合にも共通しており、アミン硝酸塩の分解が類似した機構で進行することを示している。

本研究には昭和55年度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) 木村眞, "スラリー爆薬", 山海堂 (1975) p36
- 2) 例えば USP 3, 401, 067 (1968), Hercules (C. A., 69, 98127u (1968), USP 3, 629, 021 (1971), du Pont (C. A., 76, 47952w (1972)), 特開昭 50-142, 715, 日本工機 (C. A., 84, 108031j (1976))
- 3) USP 3, 793, 096 (1974), Hercules (C. A., 81, 51901z (1974))
- 4) S. R. Jain, M. V. Rao, V. R. Pai Verneker, Propellant and Explosives, 3, 83 (1978)
- 5) Y. Miron, J. Hazardous Materials, 3, 301 (1980)
- 6) 原泰毅, 中村英朗, 島飼隆顕, 長田英世, 工業火薬, 43, 9 (1982)
- 7) S. Gabriel, Ber., 21, 2668 (1888)
- 8) T. L. Cottrell, J. E. Gill, J. Chem. Soc., 1951, 1798
- 9) H. E. Kissinger, Anal. Chem., 29, 1702 (1957)
- 10) 吉田忠雄, 総合安全工学研究所編, "火災・爆発危険性の測定法", 日刊工業新聞社 (1977) p15
- 11) 原泰毅, 亀井貞男, 長田英世, 工業火薬, 34, 253 (1973)
- 12) 日本化学会関東支部編, "公害分析指針1, 大気編1b", 共立出版 (1972) p7
- 13) 武内次夫, 日本化学会編, "実験化学講座9 ガスクロマトグラフィー", 丸善 (1965) p7
- 14) 原泰毅, 松原宏之, 長田英世, 工業火薬, 38, 341 (1977)
- 15) 小沢文夫, 日本化学会編, "新実験化学講座基礎技術1 熱・圧力", 丸善 (1977) p90
- 16) 例えば J. Thermal Analysis, 5, No 2 (1973) に特集
- 17) 鍵谷勤, "化学反応の速度論的研究法(上)", 化学同人 (1970) p408
- 18) M. N. Jones, J. J. Jackson, Explosivstoffe, 7, 177 (1959)
- 19) W. R. Hess, R. C. King, Nature, 189, 288 (1961)

20) 原泰毅, 亀井貞男, 長田英世, 工業火薬, 34, 147
(1973)

薬, 32, 132 (1971)

22) 広崎義一, 九州工業大学昭和55年度修士論文

21) 原泰毅, 藤沢俊彦, 大竹克美, 長田英世, 工業火

Thermal Decomposition of Ethanolamine Nitrate

by Yasutake HARA*, Hidetsugu NAKAMURA*, Yoshikazu HIROSAKI**
and Hideyo OSADA

The thermal decomposition of ethanolamine nitrate (EAMN) which is sensitizer of slurry explosives was studied by thermal analyses, kinetic parameters and gas analysis.

EAMN decomposes with violence at a little higher temperature than the decomposition temperature of monomethylammonium nitrate which is used as same purpose as EAMN. The decomposition of EAMN proceeds autocatalytically at a constant temperature, and the rate equation is $x^{0.9} = kt$ (x ; fractional decomposition, t ; time, k ; rate constant). The memory effect is observed with this compound, so the decomposition is accelerated by preheating.

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

**Nippon Oil & Fats Co., Ltd. Taketoyo Plant, Nishimon 82,
Taketoyo, Chita-gun, Aichi-ken, Japan)
