

## 耐熱爆薬の現状と発展

呂 春 緒\*

呉 建 洲\* 訳

この論文は耐熱爆薬の現状と発展及びいくつかの耐熱爆薬の合成について解説した。耐熱爆薬の構造の分析によって、分子の共役結合を増加すること、アミノ基を分子内に導入すること及び塩形成は爆薬の耐熱性を上げることができると考えられる。最後に、著者が最近合成したいくつかの耐熱爆薬を紹介する。

### 1. 緒 言

耐熱爆薬には化合火薬耐熱爆薬と混合類耐熱爆薬がある。この文章では化合火薬類耐熱爆薬だけについて論じた。

化合火薬類は一般的に炭素、水素、酸素、窒素の異なる比率あるいはニトロ基の異なる結合様式(C—NO<sub>2</sub>, N—NO<sub>2</sub>, O—NO<sub>2</sub>)あるいは異なる官能基でつくられており、異なる性能をもっている。その中で熱安定性が良いものを耐熱爆薬と言っている。すなわち、耐熱爆薬は高い融点と低い蒸気圧を持って、長く加熱あるいは冷却しても確実に起爆できて、同時に適当な打撃感度と高いエネルギーを持っている。

耐熱爆薬が現れたのはミサイルの速度の増加と宇宙飛行技術の発展があったからである。宇宙飛行の高温と低い圧力条件は耐熱爆薬を必要とした。高温地下での爆破と穿孔は耐熱爆薬を詰めた耐熱雷管と耐熱伝爆線などの火工品を必要としている。これらの場合では一般的な爆薬では要求を満たせない。そこで、耐熱爆薬の新しい種類と新しい製造技術及び耐熱爆薬の応用を研究することが国々によって重視された。この研究は国々の重点的な研究である。

### 2. 耐熱爆薬の構造特徴

現在の大部分の耐熱爆薬は分子構造でトリニトロベンゼン基を含んでいる。あるものはトリニトロベンゼン基がアミノ基とつながり、あるものはトリニトロベンゼンが互いにつながり(ポリニトロポリベンゼン化合物)、あるものはトリニトロベンゼンが窒素を含んだ環状化合物あるいはフッ素を含んだ官能基とつながっている。このようなビフェニル化合物あるいはポリフ

ェニル化合物あるいは二重結合でつながったポリニトロスチルベンなどは大きい共役系である。これらの化合物は構造分析と量子化学の計算によって示されるように大きい共鳴エネルギーを持っていて、融点が高い。したがって、芳香族ニトロ化合物は化合火薬類で熱安定性が良いので、耐熱爆薬の主体となっている。

化合物の官能基の立場で、アミノ基を爆薬分子に引き込むことによって、アミノ基の水素とニトロ基の酸素との間の水素結合がつけられる。分子内の水素結合はこの爆薬の特徴ある密度( $\rho_0$ )を増加させる。分子間の水素結合は分子間の距離を小さくして、分子の格子エネルギーを上げる。たとえば、TATBの堆積係数は0.763で、これは今までに知られた有機化合物のいちばん大きい堆積係数である。TATBの融点は360℃である。それで、アミノ基を爆薬分子に入れることは耐熱性能を増加する有効な方法である。

成塩、とくにカリウム塩にすると、爆薬のエネルギーを下げないで融点と熱安定性を大きく上げる。

### 3. 耐熱爆薬の現状

DATBは最初の耐熱爆薬で、50年代の末期にアメリカのPicatinny Arsenalで研究と生産が行われている<sup>1)</sup>。TATBは密度も高くエネルギーも高い鈍感な

〔著者紹介〕 氏名 呂 春 緒

所属 中国華東工学院化工学院  
副院長

略歴 1965年10月大学化学科卒業  
1979年12月華東工程学院  
講師  
1986年9月華東工学院副  
教授



1988年11月華東工学院化工学院化学工程系副主任  
1989年1月華東工学院化工学院副院長

専門 産業爆薬

平成元年10月25日受理

\*中華人民共和国南京市華東工学院化工学院  
中華人民共和国南京市孝陵街200号  
TEL 432444 内線505

耐熱爆薬で、1887年に Jackson によって合成された<sup>2)</sup>。1961年には L. A. Kaplan は実用上の特許を公告した<sup>3)</sup>。中国では60年代にこの化合物の合成と製造技術を研究した。3,3'-ジアミノ-2,2',4,4',6,6'-ヘキサニトロビフェニルはアメリカの海軍によって研究された耐熱爆薬で<sup>4)</sup>、1968年にこの化合物の特徴と製造技術は公告された<sup>5)</sup>。ほどなく、ONT, NONA, Dodeca などのポリニトロロビフェニル化合物が次々と現われている<sup>6)7)8)</sup>。

HNSは現在使用されている耐熱爆薬で、1964年にアメリカ海軍兵器研究所(NOL)の K. G. Shipp によってつくられていた<sup>9)</sup>。1966年には Shipp は次亜塩素酸ナトリウムで TNT を酸化して HNS-I をつくった<sup>10)</sup>。この方法は有名な Shipp の方法である。HNS-I をキシレンとアセトニトリルの混合溶媒で還流して HNS-II をつくることことができる。HNS-II は融点が 316-317℃、堆積密度が 0.5~1.0 g/cm<sup>3</sup> で<sup>11)</sup>、-195℃ から 325℃ までの間にポリテトラフルオロエチレン(テフロン)とよく融和性があるので、Appollo 宇宙飛行船と月の表面実験の中の耐熱爆薬の成分とほかの火工品の成分に用いられた。中国では1970年から HNS-I と HNS-II の新しい製造技術を多く研究して、製造技術、製品の収率及び結晶形に大きな進歩があった。HNSのサンプルは他の国へ売られている。

Ullmann 共役反応と Ullmann 縮合反応で TPT<sup>12)</sup>、TPM<sup>13)</sup>、ジ(トリニトロフェニル)-チオフェン<sup>14)</sup>、2,5-ジ(トリニトロフェニル)-チアゾール<sup>15)</sup>、2,5-ジ(トリニトロフェニル)-フラン<sup>16)</sup>をつくった。中国も TPM の合成を研究して、コストの低い新しい製造技術を得て、限定的な生産能力を持っている。

最近、アメリカの Los Alamos 国立研究所は20年間の爆薬合成の現状を発表した<sup>17)</sup>。その中で PYX(2,6-ジ(トリニトロフェニルアミノ)-3,5-ジニトロ

ビリジン)はアメリカですでに工業生産され、1972年の生産量は3000ポンドで、HNSに代る新しい耐熱爆薬であるといわれている。ほかの重要な化合物は PATO(3-トリニトロフェニルアミノ-1,2,4-トリアゾール)で、TATBに代わるものと思われる。ほかの特殊な用途の耐熱爆薬も紹介されている。

#### 4. 耐熱爆薬の研究

##### 4.1 HNS 合成の新しい製造技術の研究

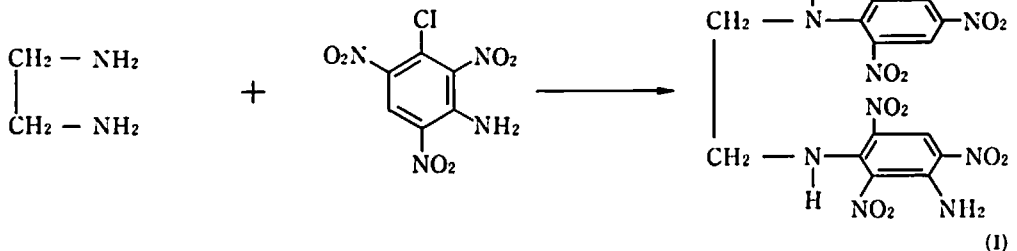
HNSは Shipp の方法によって合成されている。即ち、TNTをテトラヒドロフランとメタノールの溶液に入れて、5%の次亜塩素酸ナトリウム水溶液と反応させ、HNSの粗製品を得た。この粗製品をアセトンで多数回還流して HNS-I の精製品を得た<sup>18)</sup>。融点が 315℃ であった。

中国は大量の実験によって両方の方法で HNS を合成する製造技術を提案した。この製造技術は専門家によって鑑定され、プロセス設計が合理的で、選ばれた溶媒が安価で、精製が簡単で、収率が高い(69%)などの長所がある。

##### 4.2 ポリトリニトロアミノ芳香族化合物の合成

ポリトリニトロアミノ芳香族化合物を合成するために、トリニトロクロロベンゼン<sup>20)</sup>、トリニトロジクロロベンゼン<sup>21)</sup>、トリニトロ-m-クロロアミノベンゼン<sup>22)</sup>をまず合成した。超酸ニトロ化剤で高い収率のトリニトロクロロベンゼン、トリニトロジクロロベンゼンをつくることのできた。

エチレンジアミンとトリニトロクロロベンゼンを反応させて、ジ(トリニトロフェニル)-エチレンジアミンをつくった<sup>23)</sup>。生成物の融点は 231℃ であるが、エチレンジアミンとトリニトロ-m-クロロアミノベンゼンと反応させて生成したジ(トリニトロアミノフェニル)-エチレンジアミン(I)の融点は 275℃ で、前の生成物より 44℃ 高い<sup>24)</sup>。

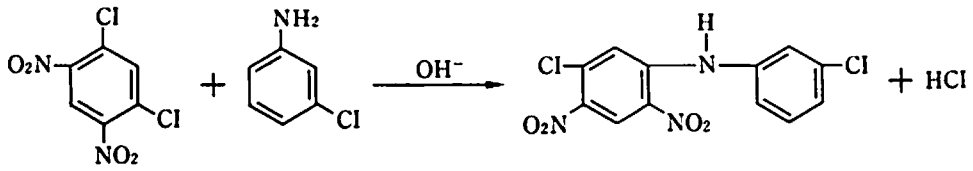


ジ(トリニトロフェニル)-エチレンジアミンでジ(トリニトロフェニル)-エチレンジアミンカリウムをつくと生成物の融点は 300℃ となり、69℃ 上がった<sup>25)</sup>。

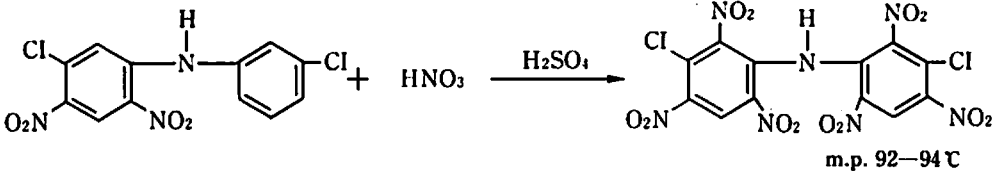
筆者らはジニトロ-m-ジクロロベンゼンと m-クロロアニリンで 3,3'-ジアミノ-2,2',4,4',6,6,

6'-ヘキサニトロジフェニルアミンカリウム(II)を合成した。反応は次のようである。

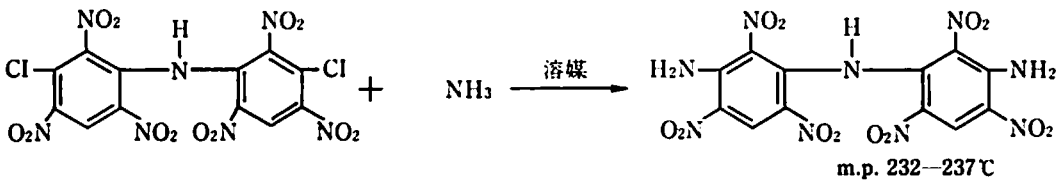
a 3,3'-ジクロロ-2,4-ジニトロジフェニルアミンの合成(縮合)



b 3,3'-ジクロロ-2,2',4,4',6,6'-ヘキサニトロジフェニルアミンの合成(ニトロ化)



c 3,3'-ジアミノ-2,2',4,4',6,6'-ヘキサニトロジフェニルアミンの合成(アミノ化)



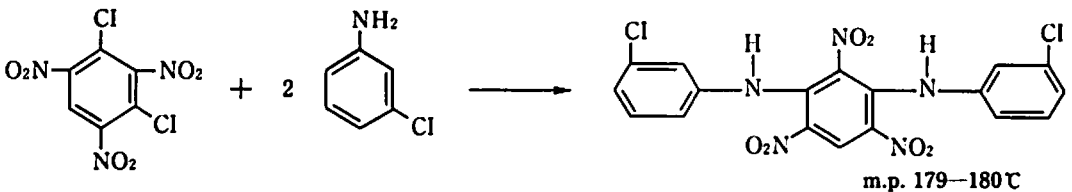
d 3,3'-ジアミノ-2,2',4,4',6,6'-ヘキサニトロジフェニルアミンカリウムの合成(成塩)



最後の生成物(II)は融点が334°C、茶褐色の結晶形で、堆積密度が0.526 g/cm<sup>3</sup>、打撃感度は100%爆発、火花感度の着火率も100%で、高い燃焼速度を持つ。この生成物は酸化剤と混合して点火薬として使用する時に有効で、理想的な新しい点火薬である<sup>26)</sup>。

トリニトロジクロロベンゼンとm-クロロアニリンで1,3-ジ(3'-アミノ-2',4',6'-トリニトロフェニルアミノ)-2,4,6-トリニトロベンゼン(III)を合成した<sup>27)</sup>。反応は次に示す。

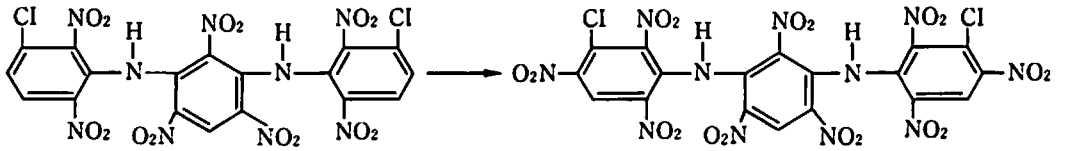
a 1,3-ジ(3'-クロロフェニルアミノ)-2,4,6-トリニトロベンゼンの合成(縮合)



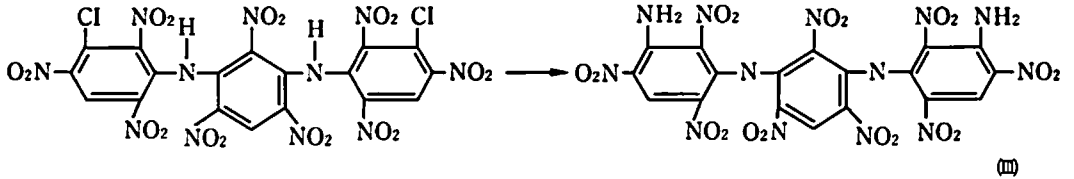
b 1,3-ジ(3'-クロロ-2',6'-ジニトロフェニルアミノ)-2,4,6-トリニトロベンゼンの合成(一次ニトロ化)



c 1,3-ジ(3'-クロロ-2',4',6'-トリニトロフェニルアミノ)-2,4,6-トリニトロベンゼンの合成(高次ニトロ化)



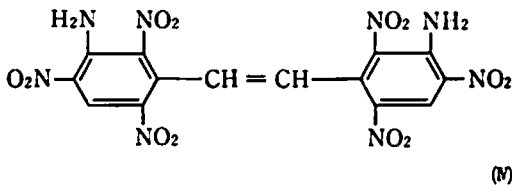
d 1,3-ジ(3'-アミノ-2',5',6'-トリニトロフェニルアミノ)-2,4,6-トリニトロベンゼンの合成(アミノ化)



### 5. 耐熱爆薬の発展

耐熱爆薬は官能基の立場ではポリアミノ基、ポリニトロ基とビニル基の方向に発展し、分子構造の立場では単環から両環、ポリ環及び大きい環の方向に発展している<sup>28)</sup>。

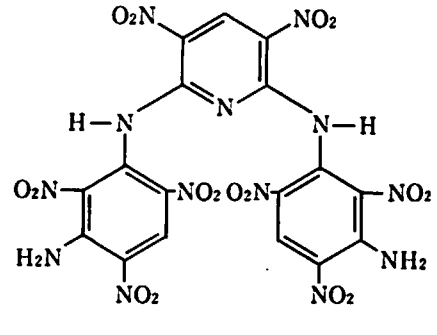
HNSは耐熱性能が良い耐熱爆薬である。私たちはアミノ基を爆薬分子に入れる方法で爆薬の耐熱性能を上げられる観点によって、2,2',4,4',6,6'-ヘキサニトロジアミノスチルベン(N)を設計した。



この化合物は高い融点であることが期待される。5,5'-ジアミノ-2,2',4,4'-テトラニトロスチルベンはすでに合成され、融点が345-346℃、収率が92.6%であることが示された<sup>29)</sup>。

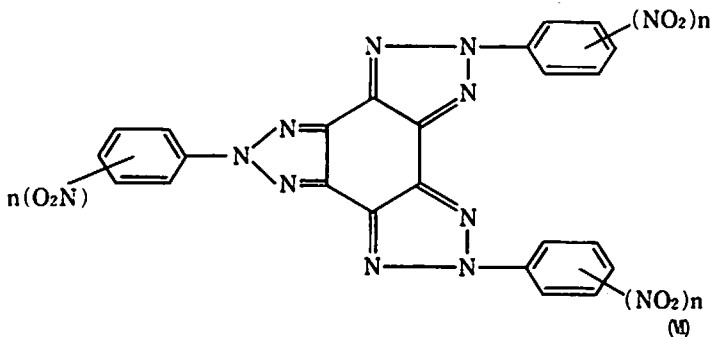
2,6-ジ(トリニトロフェニルアミノ)-3,5-ジ

ニトロピリジン(PYX)はHNSに代わり得る新しい耐熱爆薬で、融点が360℃、DTAによって分析すると350℃以下で安定であり、200℃の真空安定試験は0.1 m l / g / 48時間である。私たちは2,6-ジ(トリニトロジアミノベンゼンアミノ)-3,5-ジニトロピリジン(V)を設計した<sup>22)</sup>。



この化合物は構造分析によって融点が400℃であると期待される。

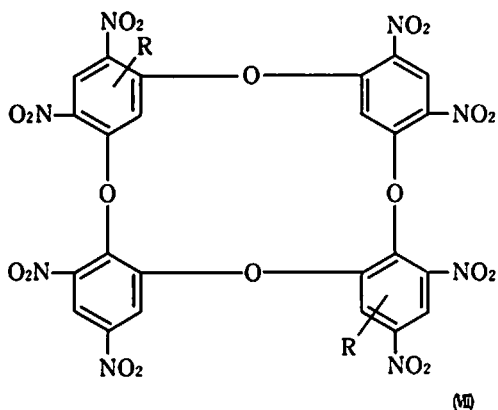
2,5,8-トリフェニル-ジアゾベンゼンのポリニトロ化合物(M)は重要な耐熱爆薬である<sup>30)</sup>。



この化合物はニトロアミノベンゼンをジアゾ化したものと1,3,5-トリアミノベンゼンをカップリング反応させて、CuSO<sub>4</sub>で酸化して得られる。p-ニトロアミノベンゼンで得た生成物は融点が370℃で、2,4-ジニトロアミノベンゼンで得た生成物は融点が400℃である。

大環ポリニトロ化合物も重要な耐熱爆薬である。熱安定性の高いオクタニトロ大環爆薬(4)は良い耐熱性能をもつ<sup>1)</sup>。

この化合物はm-ジクロロベンゼンとレゾルシノールを原料として合成され、融点が350℃以上である。



文 献

- 1) M. Warman, J. Org. Chem., 28, 2997 (1961)
- 2) C. L. Jackson, J. A. C. S., 9, 354 (1887)
- 3) L. A. Kaplan, U. S. P. 3002998 (1961)
- 4) E. E. Kilmer, J. Spacecraft and Rockets (10), 1216 (1968)
- 5) R. E. Oesterling, U. S. P. 3404184 (1968)
- 6) J. C. Dacons, U. S. P. 3592860 (1971)

- 7) J. C. Dacons, U. S. P. 3755471 (1973)
- 8) J. C. Dacons, U. S. P. 3450778 (1969)
- 9) K. G. Shipp, J. Org. Chem., 29, 2620 (1964)
- 10) K. G. Shipp, J. Org. Chem., 31, 857 (1966)
- 11) J. J. Syrop, U. S. P. 3699176 (1970)
- 12) J. C. Dacons, U. S. P. 3755321 (1973)
- 13) M. D. Coburn, U. S. P. 3414570 (1968)
- 14) M. E. Sitzmann, U. S. P. 3923830 (1976)
- 15) J. C. Dacons, U. S. P. 4061658 (1977)
- 16) M. E. Sitzmann, U. S. P. 3922279 (1975)
- 17) M. D. Coburn, Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev., 25, 68 (1986)
- 18) 国外科学技術資料(化工編), (43), (1975)
- 19) 爆破器材, 1988(2), 16(1988)
- 20) 呂春緒, 兵工学報(火薬と爆薬編), 1988(1), 36(1988)
- 21) 呂春緒, 華東工学院学報, 1989(1), 18(1989)
- 22) 王思芳, 華東工学院修士卒業論文(1987)
- 23) 呂春緒, 火薬と爆薬, 1989(2), 8(1989)
- 24) 呂春緒, 爆破器材, 1989(4), 13(1989)
- 25) 呂春緒, 爆破器材, 1988(3), 12(1988)
- 26) 呂早生, 華東工学院修士卒業論文(1987)
- 27) 鄧愛民, 華東工学院修士卒業論文(1987)
- 28) 呂春緒, 『耐熱爆薬を合成する理論と実践』, 華東工学院, (1989)
- 29) 彭新華, 華東工学院修士卒業論文(1987)
- 30) T. Urbanski, Chemistry and Technology of Explosives, Vol 4, Pergamon Press, Oxford (1984)
- 31) E. E. Gilbert, U.S.P. 3941812 (1976)

## The Development and Present Situation of Heat-Resistant Explosives

Lu Chung Xu\*

Translated by Wu Jian Zhou\*

In this paper, the development of heat-resistant explosive compounds is reviewed, and the methods and techniques of syntheses for 9 typical heat-resistant explosives are discussed. By analysis of molecular structure of heat-resistant explosives, the extension of a conjugate molecular system, introduction of amino group in a molecule and salt formation are considered to be effective methods of increasing heat resistance of an explosive. Lastly, recent studies of some heat-resistant explosives, synthesized by the author, are presented.

(\*Department of Chemical Engineering, East China Institute of Technology, 200  
Xiao Ling Wei, Nanjing, China)

---