

D.D.N.P. を使用した工業雷管

(昭和33年5月20日 受理)

又 木 武 一

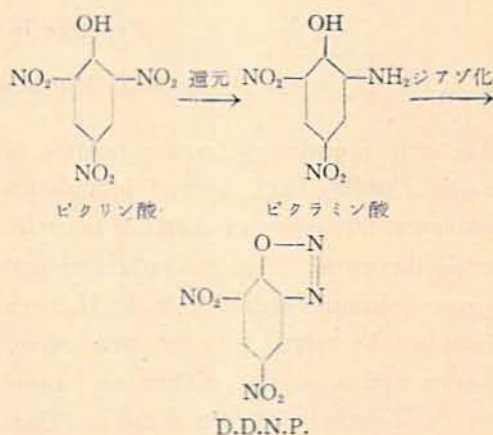
(帝國火工品製造株式会社)

1. 緒 言

工業雷管に使用される起爆薬は色々あるけれども従来我国では雷汞が多く一時アジ化鉛が用いられた程度である。雷汞は原料として水銀を使用する。然し我国では国内水銀所要量の約一割を生産するだけで、残りは全部輸入に頼っている。一方火薬に使用される水銀は我国産業界で使用される水銀量の約1割を占めているので、雷汞を使用しない工業雷管が出来れば、我国の生産面に及ぼす影響は極めて大である。現在用雷管の起爆薬として使用されている雷汞含有の黒爆粉は、次第にトリニトートを主原料とする無鉛爆粉に移りつつある。工業雷管に使用される起爆薬の中で、雷汞を使用しないものとしては、アジ化鉛があるけれども、アルミニウム管体を使用するため、メタン瓦斯や炭塵の多い炭坑では引火の危険があるので使用出来ない。尚米国で現在製造している工業雷管の起爆薬は、D.D.N.P. (ジアゾ・デニトロ・フェノール) とニトロマンニットであるが、ニトロマンニットは我国としては原料に乏しい上取扱安全性が低いので、D.D.N.P. を起爆薬とした工業雷管に就て研究を行った。D.D.N.P. は原料としてピクリン酸を使用するため、原料が国内でも容易に得られ且生産費も安い。尚実験の結果によれば、雷汞に比較して衝撃感度が鈍感で保安上有利である許りでなく、対湿性が勝れているなどの長所を持っている。また起爆力も従来の雷汞爆粉と同等以上であるから、保安並に資源等の点を合せ考えて、将来工業雷管の起爆薬は雷汞爆粉を中止して、D.D.N.P. に速に変えるのが至当と思われる。

2. D.D.N.P. の製造

D.D.N.P. は 4,6-Dinitrobenzen-2-diazo-1-oxide または Diazodinitrophenol で、最初 Griess 氏が 1958年ピクラミン酸の酒精溶液に亜硝酸瓦斯を作用させて製造した。現在は次式が示す如くピクリン酸を還元してピクラミン酸を作り、これをジアゾ化して D.D.N.P. を製造する。



即ち二重ジャケットを持った円筒形の化成器(容量160 l)に水約 80 l を入れ、毎分約 180 回の速度で攪拌しながらピクリン酸 700 g と苛性ソーダの45%溶液 600 g を加える。次にジャケット内に蒸気を通して、液温を約 55°C に保ちつつ、硫化ソーダの26%溶液 10 l を約 30 分かけて滴下する。更にピクリン酸 8.3 kg を徐々に加えた後、ジャケット内に冷水を通して攪拌しつつ常温まで冷却する。化成器1基で1回に約 7 kg のピクラミン酸ソーダが生産される。ピクラミン酸ソーダを母液と分離した後、アルカリ性がなくなるまで十分に洗滌する。

別の二重ジャケットを持った化成器に、5% の塩酸 73 l 及び湿ピクラミン酸ソーダ 6 kg を仕込み、ジャケットに冷水を通す。溶液を攪拌しながら15%の亜硝酸ソーダ溶液 10 l を約 3 時間かかって徐々に注入する。この間化成温度は 20°C を超えない様にする。注入後約 30 分間攪拌を続けると D.D.N.P. が沈殿する。沈殿物を濾過し、酸性がなくなるまで水で十分に洗滌する。

粗製の D.D.N.P. を温アセトン溶液に溶解後、多量の氷水を加えれば、光輝ある黄色の精製された D.D.N.P. が無定形粉末状で得られる。またニトロベンゼンまたはアセトン溶液に D.D.N.P. を溶解後、低温の

エーテルを加えても再結晶する事ができる。

尚 D.D.N.P. の廃液は苛性ソーダで処理する。

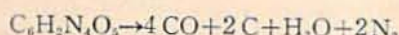
洗滌の終わった D.D.N.P. は水蒸気貯蔵する。

3. D.D.N.P. の性質

D.D.N.P. は美しい黄色乃至褐色の針状結晶で塊になり易い。V. Clark 氏によれば、D.D.N.P. の真比重は 25°C で 1.63 であるが、仮比重は極めて小さく 0.27 である。239 kg/cm² の圧力で D.D.N.P. を雷管体内に圧搾すると、装填比重は 0.86 となる。工業雷管に装填する場合は略々この程度である。溶媒に対する溶解度に関しては、常温ではアセトン、酢酸エチル、エチルアルコール及びピリジン等に溶解するが、石油エーテル、二硫化炭素等には難溶である。また無機酸に対しては割合に安定であるが、アルカリ溶液若しくは高温の濃硫酸では分解される傾向がある。D.D.N.P. に強い衝撃を与えると爆発を起すが、開放状態の儘数瓦に点火すると単に火焰を発生して燃焼するだけである。然し雷管内に圧搾したものは導火線点火により容易に爆発を起す。

D.D.N.P. を直接日光に照射すると急激に黒変するが、日光の直射をさけて貯蔵したものは 6 ヶ月を経過しても変色する事はない。常温では水中に貯蔵しても反応を起す事はなく、また 8 号雷管で起爆しても爆発は起らない。

D.D.N.P. の爆発熱量は 748 cal/g、即ち 156 kcal/mol で分解式は次の如し。



金属熔融槽を使用して D.D.N.P. が各温度に於て発火する迄の待時間を測定して見ると次の如し。

温度 (°C)	210	200	190	185	180
時間 (秒)	0.5	1.0	2.5	5.0	10.0

175°C では分解を起して爆発しなくなる。即ち D.D.N.P. の発火点は雷汞よりは低いが、テトラセンよりは高い。また D.D.N.P. の最大不発火電流は 0.25 A、最小完全発火電流は 0.33 A である。

D.D.N.P. が雷汞、アジ化鉛等の現用起爆薬と比較して衝撃や摩擦に関して非常に鈍感である事は一つの大きな特徴である。米国鉱山監督局が小型衝撃試験機を使用して 500 g の落錘を落下して求めた不爆点は次の如く、

起爆薬	D.D.N.P.	Hg(CNO) ₂	PbN ₆	トリシ ネット
不爆点 (cm)	22.5	17.5	15.0	20.0

D.D.N.P. が最も鈍感である。今内径 11.8 mm、高さ 6.8 mm、厚味 0.4 mm の真鍮蓋に先づオッタワ・サンド (30~60 メッシュ) を 110 mg 入れ、その上に起爆薬試料 20 mg を乗せ、更にオッタワ・サンド 110 mg を入れて試験蓋とする。

226.9 g の落錘を落下させて完爆点並びに不爆点を求めると、次に示す如く D.D.N.P. は他の起爆薬に比較して鈍感である。

起爆薬	PbN ₆	D.D.N.P.	Hg(CNO) ₂	雷汞 爆粉	テトラ セン
完爆点 (cm)	0.9	28.0	11.0	12.0	6.65
不爆点 (cm)	0.1	1.6	0.7	0.8	0.6

この試験は衝撃試験と摩擦試験とを兼ねたものであるから、アジ化鉛が最も鈍感に出たものと思われる。以上の試験結果が示す如く D.D.N.P. 単味は鈍感であるけれども、塩素酸加里を混和すると非常に鋭感となるので D.D.N.P. と塩素酸加里との混合物を工業雷管の起爆薬として使用してはならない。

D.D.N.P. の爆力に関しては、Clark 氏が各種起爆薬 0.4 g を 3,400 lbs/□ の圧力で 8 号雷管体内に圧搾し砂試験を行った結果、次に示す如く粉砕砂量は、D.D.N.P. が著しく大きく爆力の強い事が分つている。

	D.D.N.P.	Hg(CNO) ₂	PbN ₆
粉砕砂量 (g)	36.2	17.0	14.2

今、工業雷管内にテトリル 0.5 g を圧搾しその上に各種起爆薬を内管と共に 100 kg/cm² の圧力で圧搾し最小起爆量を求めた。その結果、

	Hg(CNO) ₂	D.D.N.P.	PbN ₆
最小起爆量 (g)	0.165	0.075	0.03

D.D.N.P. は雷汞の 1/2 で充分である事が分る。以上の結果から、D.D.N.P. は他の起爆薬に比較して極めて鈍感であり、且起爆力も大きい事が明らかである。

4. D.D.N.P. 雷管の製造

大気中では D.D.N.P. は金属と反応を起す事がないので、銅製の雷管体並に内管が使用出来る。即ち 6 号雷管体に先づテトリル 0.45 g を 2 回に分けて毎回 100 kg/個 の圧力で圧搾する。その上に従来の雷汞爆粉の代りに D.D.N.P. を内管と共に圧搾すれば、D.D.N.P. 雷管が完成される。

従来の雷汞爆粉では雷汞と塩素酸加里を混合するため混和造粒等の作業を必要としたけれども、この場合

にはD.D.N.P.単味であるから、D.D.N.P.を製造する際0.2~0.5mmの大きさの結晶を沈澱する様にすれば、混和造粒等の危険な作業は全く不要となる。即ち製造作業が安全となる。水濡されているD.D.N.P.は除水後乾燥を行う。工業雷管に使用されるD.D.N.P.は含有水分0.1%以下のものでなければならない。この条件を満たすためにはD.D.N.P.を50°Cで8時間以上、60°Cで5時間以上乾燥しなければならない。乾燥の終わったD.D.N.P.は雷管爆粉と同様に払拭篩分作業を行う。

D.D.N.P.は雷管よりも帯電し易いので、払拭篩分機は十分に接地する必要がある。

工業雷管にD.D.N.P.を圧縮した場合装填比重が0.5以下ではD.D.N.P.が外部にこぼれ落ちる心配があるので、十分に圧縮して装填比重が0.7以上になる様にしなければならない。工業雷管1箇当り80kg以上の圧力で圧縮すればD.D.N.P.の装填比重は0.7以上となる。

既に報告した如くテトリルに対する最小起爆薬量はD.D.N.P. 0.075gであるから、工業雷管として使用する場合にはD.D.N.P. 0.2g以上あれば充分である。D.D.N.P.は雷管爆粉と全く同一方法で計量圧縮を行い、工業雷管を製造する。D.D.N.P.の均一な結晶が得られれば計量誤差は非常に小さくなる。

完成したD.D.N.P.雷管の包装方法は従来の工業雷管と全く同一である。

5. D.D.N.P. 雷管の性能

D.D.N.P. 雷管は、従来の銅製雷管体に添装薬0.45gと起爆薬(D.D.N.P.)を圧縮したものであるから、工業雷管としての長さ並びに径は従来と全く同一である。今6号雷管に例をとって考えると薬高は20mmであるから管口迄の空隙は15mmとなり、導火線を使用して完爆させる事が出来る。即ちD.D.N.P. 雷管は従来の工業雷管と全く同一使用方法である。次にD.D.N.P. 雷管が従来の工業雷管と比較し、性能の勝れている点を報告する。

(a) 安全性

火薬類の中で一番鋭感なものは起爆薬である。従つてこの起爆薬を装填してある工業雷管は鋭感であるから、取扱上安全である事は最も重要な性質である。安全性を比較する方法としては色々あるけれども、簡単に比較試験を行うために図1に示す如き落錘感度試験装置を使用した。即ち厚味約1cmの厚い鋼板上に横置した工業雷管の起爆部の真中に直径4mmの鋼棒を

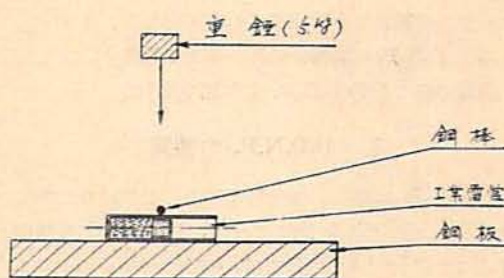


図 1

載せ、その上に各高さから5kgの重錘を落下させ工業雷管が爆発するか否かを試験して表1の成績を得た。

表1 落錘感度試験成績

落 高	従 来 の 雷 管	D.D.N.P. 雷 管
40 cm	0/10	
45	2/10	
50		
55		
60		0/10
65		0/10
70		1/10
75		2/10

表中分母は試験回数分子は爆発数を示す。然しD.D.N.P. 雷管の爆発は衝撃による場合何れも半爆であった。この試験成績が示す如く従来の工業雷管では落高40cm迄は安全であるが、D.D.N.P. 雷管では65cm迄爆発を起さない。即ちD.D.N.P. 雷管は従来の工業雷管に比較して著しく安全性が大である。これは起爆薬として使用しているD.D.N.P.が雷管爆粉よりも鈍感な事に起因する。故に保安の点から工業雷管はD.D.N.P. 雷管に速かに変えるべきものと思う。

(b) 耐 湿 性

工業雷管の不発並に半爆の最大原因は、使用時ににおける吸水による他貯蔵時の耐湿性が大きい条件となつてくる。今工業雷管を高温(50°C)多湿(100%)の容器中に貯蔵し、一定時間毎に試料を取り出して発火試験を行い、完爆の有無を調査した結果表2の成績を

表2 耐湿試験成績

経 過 時 間	従 来 の 雷 管	D.D.N.P. 雷 管
2 時 間	10/10	10/10
4 時 間	6/10	10/10
8 時 間	3/20	20/20
24 時 間	0/20	20/20

得た。表中分母は試験回数、分子は完爆数を示す。尚発火試験には第二種導火線を使用した。

即ち D.D.N.P. 雷管は従来の工業雷管に比較して耐湿性能は極めて優秀である。

尚 D.D.N.P. 雷管を一定時間水中に浸漬後、水を充分に振り切つて導火線が発火試験を行えば、全数完爆する。即ち D.D.N.P. 雷管は耐水性能を持った雷管である。しかるに工業雷管と併用される導火線は耐水性能が極めて不良で、水坑発破における不発並びに半爆の原因は、導火線の不良に基くものが大部分である。故に耐水性に関しては導火線の研究が最大の急務である。

(c) 起爆力

工業雷管はダイナマイト類をその固有の爆速で完爆させる事が必要である。従つて起爆力の強力な工業雷管程有利である。工業雷管の起爆力を試験する方法としてハイドの鈍性爆薬試験法を採用した。即ち T.N.T. 70% とタルク粉末 30% を混合し圧搾した所謂鈍性爆薬の成形薬を鉛板上に載せて、これを試験雷管で爆発させ鉛板の凹みの直径、深さ、及び容積を測定して、表3の成績を得た。この成績が示す如く、D.D.N.P. 雷管は従来の工業雷管に比較して、直径、深さ、及び容積何れにおいても大きな値を示し、且つ最後の比率において約2割の増加を示している。工業雷管の試験法として行われている釘試験並に鉛板試験においても、D.D.N.P. 雷管は従来の工業雷管に比較して勝れた成績を示している。

表3 起爆力試験成績

鉛板の凹み	従来の雷管	D.D.N.P. 雷管
直径 (mm)	35.6	37.2
深さ (mm)	10.2	10.8
容積 (cc)	6.8	8.0
比率	100	118

雷管内に起爆薬を圧搾して起爆し、その爆速を測定して見ると、雷汞の場合装填比重2.8では約4,500 m/s

であるが、D.D.N.P. の場合装填比重 1.12 (但し雷汞と同一圧搾圧力) で 6,500 m/s と約4割の増加を示している。この爆速の差が工業雷管の起爆力の差として表われたものと思われる。

更に D.D.N.P. 雷管を原料雷管として使用し、従来と全く同一方法で電気雷管並に各種遅発電気雷管を製造する事が出来る。この場合火薬類は密閉されているので耐湿性は当然充分に保持されているが、その他に安全性並に起爆力において従来のものより勝れている特徴を持つている。尚遅発電気雷管において、原料雷として D.D.N.P. 雷管を使用した場合。その延期秒時を測定して見ると、従来のものより秒時のバラツキは小さくなる傾向が認められる。現在 D.D.N.P. 雷管を使用した遅発電気雷管は輸出されているが、好成績を収めている。

6. 結 論

- (1) ピクリン酸を還元してピクタミン酸を作り、これをジアゾ化すれば D.D.N.P. の結晶が得られる。
- (2) D.D.N.P. は美しい黄色乃至褐色の針状結晶で、発火点は 187°C である。
- (3) D.D.N.P. は雷汞やアジ化鉛等の現用起爆薬と比較して著しく鈍感である。
- (4) 銅製の雷管体内にテトリールを圧搾し、更に D.D.N.P. を内管と共に圧搾すれば、D.D.N.P. 雷管が得られる。
- (5) D.D.N.P. 雷管は従来と全く同一方法で、導火線により完爆する事が出来る。
- (6) D.D.N.P. 雷管は従来の工業雷管と比較して著しく鈍感である。即ち安全である。
- (7) D.D.N.P. 雷管は従来の工業雷管と比較して耐湿性能が極めて優秀である。
- (8) D.D.N.P. 雷管は従来の工業雷管より起爆力が大である。
- (9) D.D.N.P. 雷管を原料雷管として製造した各種電気雷管は良好な性能を示している。

The Blasting Cap Primed with D.D.N.P.

by T. Matak

Reducing the picric acid and diazotizing the picramic acid, we can precipitate 4, 6-Dinitrobenzene-2-diazo-1-oxide (D.D.N.P.). The blasting cap primed with D.D.N.P., instead of mercury fulminate mixture, is called D.D.N.P. BLASTING Cap. The D.D.N.P.

blasting cap is superior to the ordinary ones.

- (1) It is more safety because of its less sensitiveness.
 - (2) It is less hygroscopic.
 - (3) It has great initiating power.
- (Teikoku Kakôhin Mfg. Co., Ltd.)