

HMX に関する研究

高以良和雄*・岡崎一正*

触媒や安定剤を用い、合成温度あるいはヘキサミンに対する硝酸量や硝酸アンモニウム量を変えた場合の HMX 製造収率の変動を追求した。また、HMX とこれを製造する際の副生成物である RDX の定量分析に差動走査熱量計の適用を、さらに HMX と RDX の分解速度におよぼす温度の影響を検討した。その結果、HMX の製造収率は合成温度を 40~45°C にし、原料のヘキサミン 1 モルに対し硝酸 6 モル、硝酸アンモニウム 4 モルの割合で添加すると最も高く、約 70% となることが判明した。

HMX の定量分析に差動走査熱量計を適用すると HMX と同時に RDX も定量できる。しかし差動走査熱量計のレンジの設定や試料の詰め方等により分解ピークが変化して誤差を生じるのでこれらに対する処置を適切にする必要がある。

また、分解速度は HMX では融点より約 30°C 低い 250°C 付近から急激に大きくなるのに対し、RDX では融点より 10°C 低い 190°C 付近までは大きくならないことが判明した。

1. 緒言

従来 RDX は高爆速を有する安定な爆薬として伝爆薬や混合爆薬の成分として多量使用されてきたが、RDX と C, H, N, O の比が同じである HMX は RDX より融点が高く、非吸湿性で、結晶比重の高い高爆速を有する爆薬として注目を集めるに至っている。しかし HMX は RDX 製造の際の副生成物として得られる。このため HMX の純品を得ようとする収率が低く高価なものとなる。

本実験では触媒として三ふっ化ほう素酢酸鉛塩を、安定剤としてパラホルムアルデヒドを用い、温度、原料のヘキサメチレンテトラミン（ヘキサミン）に対する硝酸量や硝酸アンモニウム量の割合を変えて合成した場合の HMX の収率の変動を調べた。

次に、HMX と副生成物である RDX の分離精製法として従来行われていたアセトン法のほかに、アセトンに 1,3-ジメチル尿素を加える方法、HMX と付加物を生成し RDX を溶解するジメチルホルムアミド (DMF) 法について研究した。

また HMX の定量法として従来実施されていた比色分析法、DMF 法、X 線回折法等は精度、分析時間、試料調製等に問題がある。そこで本研究においては、HMX と RDX の定量分析に差動走査熱量計（以下 DSC と略記）の適用について検討した。

最後に DSC を用いて HMX と RDX の分解速度に及ぼす温度の影響を追求した。

2. 実験および結果

2-1 HMX の合成

ヘキサミンを無水酢酸と硝酸で硝化して HMX を得る反応は Winkler¹⁾ らにより次のように示され、また安定剤としてパラホルムアルデヒドを加えると中間生成物であるジニトロペンタメチレンテトラミン (DPT) の HMX への転化率を増すことが報告されている。

2-1-1 温度の影響

サーモメーター付湯浴槽に 1l の三口フラスコを浸し、これに攪拌器と温度計を装着する。まず数 ml の無水酢酸と、125ml の氷酢酸を加えておく。次に 17g のヘキサミンを 28ml の氷酢酸に溶かした溶液と、50ml の無水酢酸および 20ml の硝酸-硝酸アンモニウム溶液を 15 分間で連続して等量ずつ加える。さらに 30ml の硝酸-硝酸アンモニウム溶液と 30ml の無水酢酸を加える。その後 45ml の無水酢酸を加えて 1 時間熟成する。次に 700ml の水を加えて還流し、冷却後濾過する。

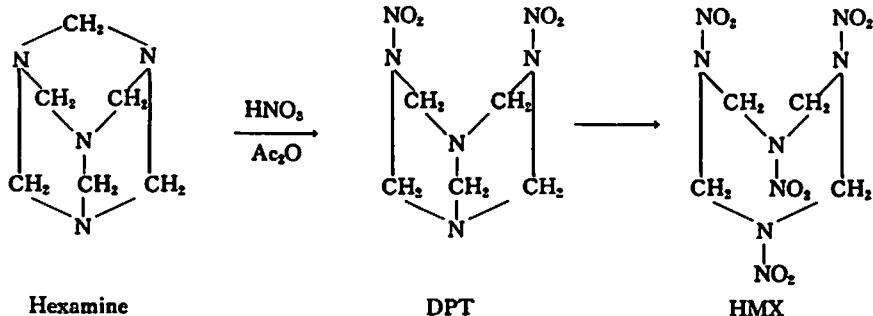
以上の要領で温度を変えて合成し収率の変動を調べた。

2-1-2 安定剤および触媒の影響

触媒として三ふっ化ほう素酢酸鉛塩を、安定剤としてパラホルムアルデヒドを最初に加えておき、2-1-1

昭和49年10月7日受理

* 防衛大学校化学教室 松須賢市定水 1-10-20



で述べた合成法と同じ操作を経て合成した。温度は前回の実験から収率の高かった 35°C と 45°C で試みた。

2-1-3 硝酸量および硝酸アンモニウム量の影響

2-1-2 で述べた方法と同様ではあるが、今度はヘキサミンに対する硝酸量および硝酸アンモニウム量の割合を変えて合成した。

2-1-4 合成結果

以上のようにして合成した結果は Table 1 に総括

して示すとおりである。触媒として三ふっ化ほう素酢酸錯塩を、安定剤としてパラホルムアルデヒドを用い、合成温度を 40~45°C にし、原料のヘキサミン 1 モルに対し硝酸 6 モル、硝酸アンモニウム 4 モルの比で合成したところ 70% 近い収率が得られた。この収率は Sheffield ら²⁾ によって報告されている値より 15~20% 近い増加となっている。

Table 1 Results of synthesis of HMX

| Catalyser and Stabilizer | None | | Boron trifluoride-acetic acid complex : 1.0g + Paraformaldehyde : 1.7g | | | | | | | | | | | | |
|---------------------------|-------|------|--|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|---------------|--------------|--------------|------|------|------|
| | | | 10.0 (1) | | | | | | | | | | | | |
| Hexamine (g) | 17.0 | | | | | | | | | | | | | | |
| 95% Nitric acid (g) | 45.0 | | 22.0 | 22.5 (5) | | | 27.0 (6) | | | 31.5 (7) | | | | | |
| Ammonium nitrate (g) | 48.0 | | 23.0 | 17.1 (3) | 22.8 (4) | 28.5 (5) | 17.1 (3) | 22.8 (4) | 28.5 (5) | 20.0 (3.5) | 28.5 (5) | 40.0 (7) | | | |
| Acetic anhydride (ml) | 127.0 | | 80.0 | 80.0 (11) | 80.0 (11) | 80.0 (11) | 80.0 (11) | 80.0 (11) | 80.0 (11) | 80.0 (11) | 80.0 (11) | 80.0 (11) | | | |
| Acetic acid (ml) | 153.0 | | 95.0 | 95.0 | 95.0 | 95.0 | 95.0 | 95.0 | 95.0 | 95.0 | 95.0 | 95.0 | | | |
| Reaction temperature (°C) | 25 | 35 | 45 | 55 | 35 | 45 | 45 | 45 | 45 | 45 | 45 | 45 | 45 | | |
| Yield (g) | 8.0 | 16.0 | 22.0 | 23.5 | 16.0 | 18.0 | 19.5 | 18.2 | 20.0 | 16.4 | 17.2 | 17.2 | 16.6 | 17.0 | 18.1 |
| HMX content (%) | 78 | 83 | 83 | 72 | 83 | 76 | 72 | 76 | 63 | 82 | 86 | 77 | 82 | 86 | 80 |
| RDX content (%) | 21 | 16 | 13 | 18 | 15 | 14 | 19 | 14 | 30 | 10 | 13 | 10 | 9 | 8 | 12 |
| Yield of HMX (%) | 17.5 | 37.5 | 51.7 | 48.0 | 62.2 | 64.5 | 65.8 | 64.8 | 59.0 | 63.0 | 69.3 | 62.0 | 63.8 | 68.5 | 67.8 |

Note: Figures in parentheses are the mol ratios of each material to hexamine

2-2 HMX と RDX の分離

HMX を合成すると副生成物として RDX がほとんど大半を占める。しかし、HMX と RDX は化学的によく似た性質を持っているので両者の分離が困難である。RDX を比較的よく溶かすアセトン溶液を溶媒として用いても、その 10g に対し 20°C で 0.5g しか溶かさず、1 段階の分離操作では RDX の含有率は半減しかできないため分離効率が悪い。

そこで本研究においては HMX と RDX の分離にアセトン法、アセトン-ジメチル尿素法および付加物生成法を用いた。

2-2-1 溶剤による HMX と RDX の分離

98% アセトン 10ml に 1,3-ジメチル尿素をそれぞれ 1g, 2g, 3g, および 4g 加えた場合の HMX と RDX の溶解度を調べたところ Fig. 1 に示すような結果が得られた。図から 10ml のアセトンに 1,3-ジ

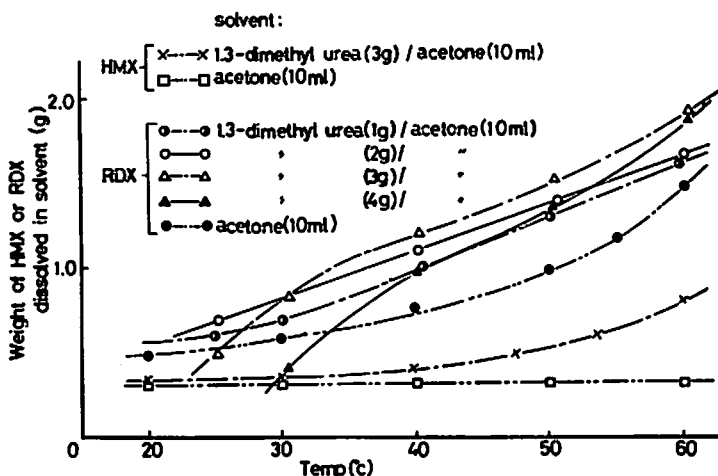


Fig. 1 Solubility curves of HMX and RDX

メチル尿素を 3g の割合で添加するとアセトンのみを用いる場合よりも RDX を 50% 多く溶解することがわかる。

2-2-2 付加物生成剤による HMX と RDX の分離

Selig²³⁾ によれば DMF やジメチルアセトアミド (DMA) は HMX と 1 対 1 のモル比で付加物の結晶を生成し、RDX を溶解する。DMF は 20°C において 10ml で RDX を 3.0g, DMA は 4.5g 溶解する。したがって HMX と RDX の混合物に DMF または DMA を加えて加熱溶解し、放冷すると HMX の付加物の結晶が析出してくる。これを濾過すると RDX が濾液として分離される。HMX と DMF あるいは DMA との付加物の結晶に水を加え煮沸すると DMF

や DMA は分離されるので純粋の HMX が得られる。

2-2-3 分離実験

以上述べたアセトン、アセトンと 1,3-ジメチル尿素、DMF および DMA の各溶媒 20ml ずつを用いて HMX と RDX の分離実験を行なった。アセトンおよびアセトンと 1,3-ジメチル尿素による分離は溶媒を 40°C に加熱して行ない、DMF および DMA による分離操作は、試料を加熱し全部溶解した後これを冷却して付加物の結晶を析出させ、濾過することによった。分離に用いる試料は 10g ずつとした。このようにして得られた分離実験の結果を Table 2 に示す。アセトンのみを用いて分離すると RDX の含有率は半

Table 2 Separation of HMX and RDX by solvents

| Solvent | Amount of solvent (ml) | Amount of sample (g) | HMX content of sample (%) | Yield (g) | HMX content after separation (%) | Loss of HMX (g) |
|-----------------------------|------------------------|----------------------|---------------------------|-----------|----------------------------------|-----------------|
| Acetone | 20 | 10 | 50 | 6.6 | 75 | 0.1 |
| | | | 70 | 7.1 | 87 | 0.3 |
| | | | 90 | 9.0 | 99 | 0.1 |
| Acetone + 1,3-Dimethyl urea | 20 | 10 | 50 | 5.0 | 85 | 0.7 |
| | | | 70 | 5.8 | 99 | 1.3 |
| | | | 90 | 8.7 | 100 | 0.3 |
| DMF | 20 | 10 | 50 | 5.1 | 98 | 0.0 |
| | | | 70 | 7.0 | 98 | 0.1 |
| | | | 90 | 8.9 | 100 | 0.1 |
| DMA | 20 | 10 | 50 | 3.8 | 94 | 1.4 |
| | | | 70 | 6.0 | 95 | 1.4 |
| | | | 90 | 7.6 | 98 | 1.6 |

減しかできないが、アセトンに 1,3-ジメチル尿素を添加した場合は RDX の分離効率がよくなる。DMA による HMX 付加物の結晶は不安定で、水を加えるところがあるので、冷却する際に HMX の損失量が多くなる。

2-3 HMX および RDX の定量

HMX の定量分析法として従来 DMF 法、比色分析法および X 線回折法等⁴⁾が行われていたが、これらの方法は分析に長時間を要したり、あるいは試料調製がめんどうであったり、精度がよくないという欠点がある。そこで本研究では簡単に短時間に定量する方法として MODEL, DSC-1B (パーキンエルマー社製)の適用について検討した。

2-3-1 RDX の定量

HMX, RDX および HMX と RDX の混合物の各試料をそれぞれ DSC で走査すると Fig. 2 に示すような結果が得られる。また、RDX の融解ピーク面積

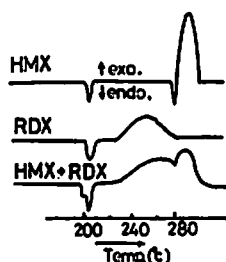


Fig. 2 DSC curves of HMX, RDX and their mixture

と試料重量とは比例することが認められた。

一方、Maycock⁵⁾によって報告されているように、HMX は 192°C 付近で β 型から δ 型へ結晶転移する。したがって HMX と RDX の混合試料の DSC 走査曲線には、RDX の融解ピークと HMX の β 型から δ 型への結晶転移を示すピークが重なって現われる。ところがこの β 型から δ 型への結晶転移は非可逆変化であるので 200°C まで昇温し、一たんこれを降温して再び昇温すると RDX の融解ピークのみが現われるので、このピーク面積を測定して RDX の定量ができる。

2-3-2 HMX の定量

HMX を DSC で走査すると、280°C から 300°C の間で発熱分解することが認められ、その分解速度は RDX の約 9.3 倍、分解熱量も 1.25 倍となる。一方 RDX の発熱分解温度域は 230°C から 270°C の範囲にあるので、両者の分解温度域の相違を利用して DSC による HMX の定量を試みた。

そこで 99.9% 以上の純度に精製した HMX の試料を 0.1mg から 1.0mg まで 0.1mg おきに調製し、重量と分解ピーク面積の関係を求めると直線関係になる。

次に HMX の量を一定にし、RDX 量を変えてつくった各混合試料を DSC で走査し、HMX の分解ピーク面積を求めたところ Fig. 3 に示すような結果が得られた。HMX と RDX のモル比が 1 対 2 付近で

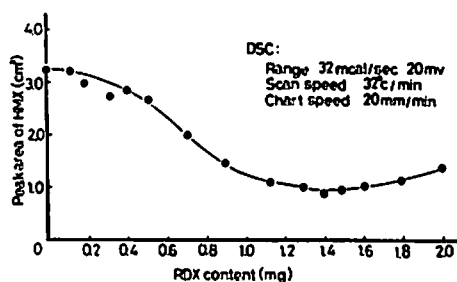


Fig. 3 Effect of RDX content in HMX-RDX mixture (HMX content : 0.8mg) on the peak area of HMX in DSC curve

HMX のみかけ上の分解ピーク面積が最小となっている。

そこで HMX と RDX の混合モル比が 1 対 0.83, 1 対 2 および 1 対 3 の試料を調製し、おのおのの試料について Kissinger の式を用い HMX のみかけの分解活性化エネルギーを求めた。HMX 対 RDX のモル比が 1 対 2 付近で HMX の分解活性化エネルギーは最も低く、純粋の HMX の約 1/4 となっている。このことから RDX を混合することにより HMX の分解活性化エネルギーを低下し、HMX の分解温度が低くなるので HMX と RDX の分解ピークが重複し、みかけ上の HMX の分解ピーク面積が小さくなると考えられる。

そこで HMX と RDX を混合して 1.0mg の試料をつくり、HMX, RDX およびこれらの混合物の分解ピーク面積を測定した。その結果を Fig. 4 に示す。この重量～分解ピーク面積関係曲線を検量線にして定量を行なった。

2-3-3 定量結果

HMX の含有率が 0% から 10% おきに 100% までの RDX との混合試料を調製し DSC で走査した。HMX の分解ピーク面積, RDX の融解ピーク面積をおのおのの成分につき 3 回ずつ測定した。その結果を検量線にあてはめて HMX および RDX の含有率を求めた。その結果を Table 3 に示す。

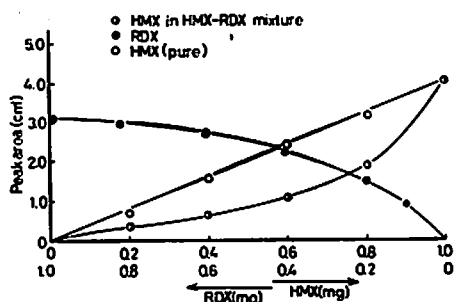


Fig. 4 Relation between composition of HMX-RDX mixture and decomposition peak area in DSC curve

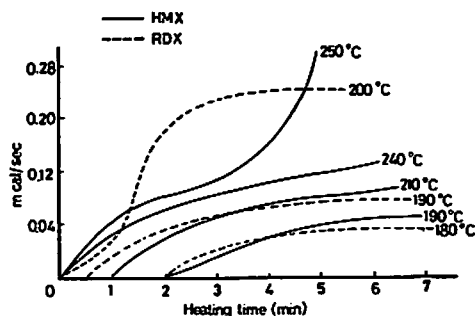


Fig. 5 Rate of thermal decomposition of HMX and RDX

Table 3 Quantitative analysis of HMX and RDX by DSC

| HMX content in mixed sample (%) | Experimental values | | | |
|---------------------------------|---------------------|-------|----------|------|
| | Average*(%) | | Error(%) | |
| | HMX | RDX | HMX | RDX |
| 0.0 | 0.0 | 100.5 | 0.0 | +0.5 |
| 10.0 | 11.7 | 89.6 | +1.7 | -0.4 |
| 20.0 | 18.7 | 79.8 | -1.3 | -0.2 |
| 30.0 | 31.0 | 69.0 | +1.0 | -1.0 |
| 40.0 | 39.3 | 61.0 | -0.7 | +1.0 |
| 50.0 | 51.0 | 51.0 | +1.0 | +1.0 |
| 60.0 | 62.0 | 40.0 | +2.0 | 0.0 |
| 70.0 | 70.3 | 30.2 | +0.3 | +0.2 |
| 80.0 | 80.0 | 20.3 | 0.0 | +0.3 |
| 90.0 | 90.0 | 19.7 | 0.0 | -0.3 |
| 100.0 | 100.3 | 0.0 | +0.3 | 0.0 |

* Number of tests : 3

2-4 HMX および RDX の分解速度におよぼす温度の影響

HMX を DSC で走査していくと 190°C 付近で β 型から δ 型へ結晶転移し、277°C で融解後ただちに激しい発熱分解をすることがわかる。一方 RDX は 204°C で融解後 230°C 付近から発熱分解をすることがわかる。そこで DSC の温度を HMX については 170°C, 190°C, 210°C, 240°C および 250°C に、RDX については 180°C, 190°C, および 200°C にそれぞれ一定に保ち、おのおの試料 10mg ずつをアルミ容器に封入し、炉の中にセットして 2 分間予熱した。ついで DSC のレンジを 4mcal/sec にして走査を開始したときの結果を Fig. 5 に示す。

Fig. 5 から HMX は融点より約 30°C 低い 250°C 付近から分解速度が急激に大きくなるのに対し、RDX は融点よりわずかに 10°C 低い 190°C 付近まで大きくな

らないことがわかる。

3. 考察

3-1 HMX の合成について

Epstein ら⁶⁾ はヘキサミン 1 モルに対し硝酸アンモニウムを 2 モルの割合で用いると最も収率が高くなるという報告しているが、本実験では 3~5 モル付近で最大となる結果が得られた。しかし、硝酸アンモニウムの比率および合成温度を高くすると RDX の含有率が高くなるという点は彼等の報告と一致している。

各合成条件下で 1~10% 程度の RDX 以外の不純物が含まれるが、これは合成後十分に水を加えて還流するとほとんど除去される。

3-2 HMX と RDX の分離について

DMA は DMF より RDX を溶媒 10ml につき 1.5g 多く溶解するが、DMA による HMX 付加物の結晶は針状となり、 β 型から δ 型 HMX に変わるものと考えられる。この付加物の結晶は不安定で、水を加えても容易にこわれるので過剰の際、水洗すると多量の HMX が溶出する。DMF は DMA とは逆に α 型を β 型 HMX に変え、安定な HMX 付加物結晶を生じ最も経済的な分離が可能となる。

3-3 HMX および RDX の定量について

HMX は 277°C で融解後ただちに激しい発熱分解をし、1mg の試料で走査速度を 16°C/min にした場合の分解速度は 12.8mcal/sec、走査速度を 32°C/min にすると 17.0mcal/sec である。ところが DSC-1B の電力供給能力は 32mcal/sec であり、HMX を 2mg 用い、走査速度を 32°C/min にするとピークが頭切れとなる。一方走査速度を小さくしたり、試料の封入のしかたによってはピークが微妙に変化し、また RDX の含有率が 70% 以上になると HMX と RDX の分解ピークの境界が不鮮明となって測定誤差が大きくなる。

また HMX は 250°C 付近から分解速度が急激に大

きくなるにもかかわらず昇温した場合の走査曲線にはこれが明瞭に現われず、280°C から分解ピークが現われるのは 250°C 付近における1分間の分解熱量が、280°C からピークとして現われる分解熱量の1%程度にとどまるためである。いずれにせよ DSC を用いると短時間に簡単に定量できる点において有利である。

3-4 HMX および RDX の分解速度におよぼす温度の影響について

HMX は RDX に比し融点においては 70°C 近くも高いという利点はあるが、熱分解に対しては融点の差ほど利点はない。つまりは安定な β 型が 190°C を越えると不安定な α 型に結晶転移するためと考えられる。

4. 結 言

本研究は HMX の合成、精製、定量および熱分解について行なったが、HMX の合成に関しては条件を適切に選定すると 70% 付近の収率で HMX の得られることが認められた。

HMX の精製はアセトンを用いる場合、アセトン 10ml に対し、1,3-ジメチル尿素を 3g の割合で添加した溶媒によると簡単に効率的に行われるが、経済的立場から DMF による精製が最も好ましいと考えられる。

HMX の定量に DSC を適用すると RDX も同時に定量できるので他の副生成物量もわかり、簡単に迅速な定量が可能であるが、精度については更に検討する必要がある。

HMX は融点より 30°C も低い温度で分解速度が大きくなるが、それでも RDX よりは耐熱性に優れており、今後安価な HMX が合成されるに至ると多方面での実用化が期待される。

最後に本研究間御援助下さった防衛大学校化学教室教官、研究科学生に深く御礼申し上げる。

文 献

- 1) C. A. Winkler and A. H. Vroom, *Can. J. Research*, **28B**, 701 (1950)
- 2) O. E. Sheffield, E. J. Murray, A. L. Rosen and B. N. Kancuse, *PA Chemical Research Laboratory Rep-ort*, No. 52-TM-1-23 (1952)
- 3) W. Selig, *Explosivstoffe*, **17**, 73 (1969)
- 4) H. Schubert, F. Volk and H. Roszinski, *Explosivstoffe*, **14**, 265 (1966)
- 5) J. N. Maycock and V. R. Pai Verkner, *Explosivstoffe*, **17**, 5 (1969)
- 6) S. Epstein and C. A. Winkler, *Can. J. Chem.*, **40**, 2278 (1962)

Studies on HMX

by K. Takaira and K. Okazaki

This paper presents the results of investigation on the synthesis, purification, quantitative analysis and thermal decomposition of HMX.

It has been found that the yield of HMX can be raised to about 70% when the conditions of synthesis are very suitable.

The application of DSC (differential scanning calorimeter) to quantitative analysis of HMX by measuring the peak area of DSC curve seems to provide a quick and convenient method, and the analysis of RDX can be made simultaneously by this method. The experimental error, however, may be increased due to the peak distortion of DSC curve when the range set of DSC and the packing method of sample were changed.

As for the thermal decomposition, it was proved that the rate of decomposition of HMX increases rapidly at about 250°C which is 30 degrees lower than the melting point of HMX, while RDX does not decompose appreciably up to about 190°C which is only 10 degrees lower than its melting point.

(National Defense Academy, Yokosuka)