

# 論文内容の要旨

## 論文題目 硝酸エステルの自然発火に関する研究

氏名 加藤勝美

### 1. はじめに

硝酸エステル類は、発射薬等に利用される非常に有用な物質であるが、火薬類の中で最も自然発火しやすいという性質を有している。ひとたび管理、貯蔵法を誤れば自然発火し大きな事故につながり、周辺で人的・物的被害が出るばかりか、広い範囲に有害物質が漏洩し、重大な環境汚染を引き起こすこともある。

この硝酸エステル類、特にニトロセルロース(NC; Fig.1.1)の自然発火に関する研究は古くからなされており、いくつかの反応機構が提案されている。最も一般的に知られている自然発火機構は、NC 由来の NO<sub>2</sub> による自然発火<sup>1)</sup>である。この機構では、O-NO<sub>2</sub> 結合の熱分解或いは加水分解により生成する NO<sub>2</sub> が NC と反応し NO<sub>2</sub> は NO に還元される。この NO は、大気中の O<sub>2</sub> により NO<sub>2</sub> に酸化され、再び NC を攻撃する。この一連の反応による反応熱が蓄積され自然発火に至る。これに対し、近年、NC の貯蔵中に不安定な物質が生成し、その物質の分解熱により自然発火するという説も提案されている<sup>2)</sup>。

硝酸エステル系発射薬に添加されている安定剤に関しても、NO<sub>2</sub> を捕捉することを目的とした安定剤が利用されてきたが<sup>1)</sup>、最近の研究<sup>3)</sup>では、これらの安定剤の安定化効果は低いという報告もあり、安定剤の効果及び安定化機構に関しても十分に理解されているとは言いがたい。また、近年でも硝酸エステル類の自然発火に起因した事故が起り続けていることから、今後、安全に管理、貯蔵するためにも硝酸エステル類の自然発火機構の見直しが迫られている。

そこで本研究では、硝酸エステル類の自然発火機構を解明することを目的とした。自然発火機構を解明することで科学的根拠に基づいた硝酸エステルの安定化方法及び安定度の評価方法に関する有益な知見が得られるものと考えられる。

### 2. 研究方針

NCの自然発火挙動を現象論的に観測し、結果に基づいて反応機構の概要を推定する(3)。速度論的検討を行い、推定した機構の妥当性を検討する(4)。各種安定剤の安定化効果を観測する(5)。硝酸エステル類一般の自然発火機構の概要を推定する(6)。

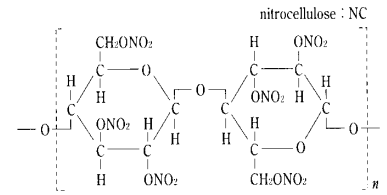


Fig.1.1 Chemical structure of NC

### 3. ニトロセルロースの自然発火挙動解析

#### 3.1 目的

NCの自然発火に及ぼすO<sub>2</sub>、NO、及びNO<sub>2</sub>影響を把握し、自然発火機構の概要を推定することを目的とした。各種の雰囲気中で貯蔵実験を行い、NCの熱的挙動を観測、解析した。

#### 3.2 実験

NC(Aldrich Co.)をNO<sub>2</sub>、NO、N<sub>2</sub>、乾燥空気、O<sub>2</sub>雰囲気中で貯蔵し、熱流束型反応熱量計C-80(SETARAM Co.)により等温貯蔵中及び昇温下での熱的挙動を、FT-IR(Shimadzu Co. FT-IR8100)により等温貯蔵後の構造の変化を観測した。貯蔵温度は、60℃及び120℃とした。

#### 3.3 結果及び考察

##### 3.3.1 O<sub>2</sub>の影響

結果を Table3.1 にまとめた。C-80 により各種の雰囲気中、昇温下での熱的挙動を観測した。N<sub>2</sub> 中と比較して、O<sub>2</sub> 雰囲気中での分解開始温度は約 10K 低くなった。60℃等温貯蔵を行い、貯蔵後の FT-IR スペクトルを観測した。その結果、N<sub>2</sub> 中では、少なくとも 60 日までは、構造の変化が見られなかったのに対し、O<sub>2</sub> 中および乾燥空気中では 60 日までの間に FT-IR スペクトルが変化した。120℃等温貯蔵中の熱的挙動を観測したところ、N<sub>2</sub> 中では、熱的変化が観測されなかったのに対し、O<sub>2</sub> 中および乾燥空気中では、発熱ピークが観測された。以上の結果から、O<sub>2</sub> と NC の反応が自然発火に関係することが示唆された。

##### 3.3.2 NO<sub>2</sub> の影響

結果を Table3.1 にまとめた。4.5 vol.% NO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> 雰囲気中、60℃で等温貯蔵を行ったところ、少なくとも 60 日間は FT-IR スペクトルの変化は観測されなかった。120℃等温貯蔵中の熱的挙動は、23 時間以上熱的変化が観測されなかった。このことから、NO<sub>2</sub> 分圧が低く、かつ O<sub>2</sub> が存在しない場合、自然発火への寄与は小さいものと考えられる。これに対して、4.7 vol.%NO<sub>2</sub>/空気雰囲気中では、120℃等温貯蔵を行った結果、約 2 時間後から発熱が開始され、約 4 時間で発熱ピークに達した。乾燥空気中では、発熱ピークに達するまでの時間が、7-10 時間程度であることから、4.7%NO<sub>2</sub>/空気雰囲気中では、分解が促進されたと考えられる。このことから、NO<sub>2</sub> は、O<sub>2</sub> による発熱反応を促進する効果があることが推測される。

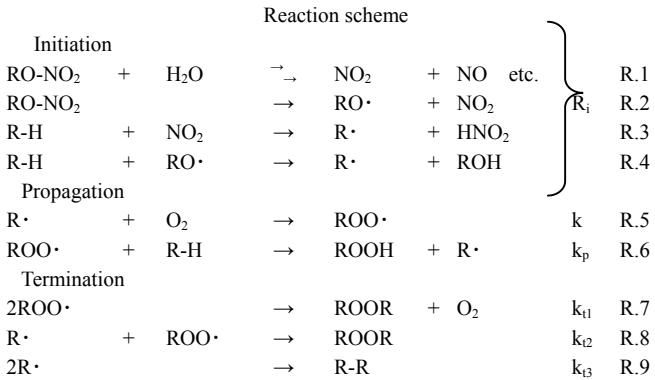
##### 3.3.4 反応機構の推定

以上の結果から、反応機構を推定した。R.1-4は、O-NO<sub>2</sub>基の熱分解、加水分解とNO<sub>2</sub>による水素引き抜き反応である。

Table 3.1 The behavior of NC in various atmospheres

Storage atmospheres	Time period up to FT-IR spectrum change (storage at 60℃)	Time period up to maximum rate (storage at 120℃)	Decomposition temperature/℃
N <sub>2</sub>	No change (60days)	No change (23hours)	162
Dried air	30~60days	7hours~	158
O <sub>2</sub>	4days~	2hours~	147
NO	No change (60days)	No change (23hours)	—
4.5%NO <sub>2</sub> /N <sub>2</sub>	No change (60days)	No change (23hours)	—
4.7%NO <sub>2</sub> /air	—	3hours~	—

5,6式は、自動酸化反応と呼ばれる反応でありR・とO<sub>2</sub>との反応により発熱する。5,6式の反応が発熱に関して支配的であるなら、O<sub>2</sub>が存在しない系では発熱しないことと、NO<sub>2</sub>が発熱を促進させることの二つ実験事実が説明できる。



## 4. ニトロセルロースの自然発火機構解析

### 4.1 目的

推定したO<sub>2</sub>及びNO<sub>2</sub>の作用機構を解明することを目的とした。NCの熱転化率及び酸素転化率から速度論的検討を行った。

### 4.2 実験

NC(50mg)を乾燥空気及び4.7vol.%NO<sub>2</sub>/空気雰囲気中、C-80により等温貯蔵し120°C貯蔵中の熱的挙動及び圧力挙動を観測した。NCを恒温槽内に120°Cで貯蔵し、貯蔵後の雰囲気ガスをGC(島津製作所社製,検出器:TCD)により分析した。酸素分圧は、窒素分圧との比較から定量した。

### 4.3 結果及び考察

#### 4.3.1 速度式の検討

3で推定した反応機構に対する速度式を検討した。Initiationの速度をR<sub>i</sub>とおき、ROO・及びR・に対して定常状態近似を適用すると、O<sub>2</sub>の減少速度(-d[O<sub>2</sub>]/dt)は、

$$-\frac{d[O_2]}{dt} = k[O_2] \left( \frac{R_i}{k_{t3}} \right)^{1/2} \quad \text{Eq.1}$$

が得られ、自動酸化速度 -d[O<sub>2</sub>]/dt は、[O<sub>2</sub>]に対して1次式で表すことができる。

#### 4.3.2 O<sub>2</sub>の作用機構に関する考察

##### 4.3.2.1 O<sub>2</sub>減少挙動

NC貯蔵中の全圧の変化をC-80により観測した。その結果、

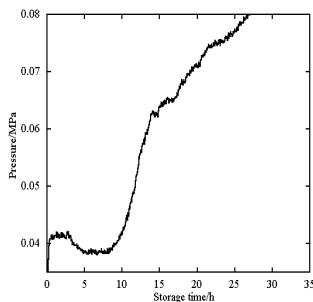


Fig.4.1 Overall pressure change

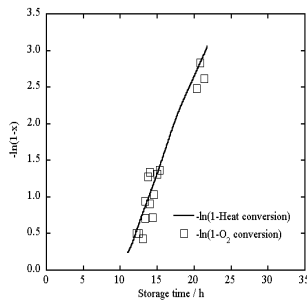


Fig.4.2 -ln(1-x) vs. storage

Fig.4.1に示すような圧力の減少が観測された。同様の条件下でNCを恒温槽内に貯蔵し、貯蔵後のO<sub>2</sub>分圧を測定したところ圧力減少はO<sub>2</sub>の減少であることが確認された。

#### 4.3.2.2 速度論的検討

貯蔵時間に対する-ln(1-酸素転化率)をプロットしたところ、Fig.4.2□に示すような直線が得られた。O<sub>2</sub>減少速度は[O<sub>2</sub>]に対して1次であることが確認された。

C-80でNCを乾燥空気雰囲気中120°Cで等温貯蔵した際の熱的挙動を観測し、-ln(1-熱転化率)vs.時間をプロットしたところFig.4.2実線に示すようによい直線関係が得られ、発熱速度も先ほどのO<sub>2</sub>減少速度と同様、[O<sub>2</sub>]に対して1次であることが確認された。また両者の傾き(K)及び誘導期もほぼ一致した。自動酸化の理論式(Eq.1)も[O<sub>2</sub>]に対して1次であるため自動酸化反応であることを支持すると考えられる。

Table1 O<sub>2</sub> decrease behavior and heat release behavior

	reaction heat / J · g <sup>-1</sup>	First order rate constant / s <sup>-1</sup>	Induction period / h
O <sub>2</sub> decrease behavior under dry air	—	7.7x10 <sup>-5</sup>	10
Thermal behavior under dry air	460	8.1x10 <sup>-5</sup>	9.2
Thermal behavior under 4.7vol.%-NO <sub>2</sub> /air	450	1.8x10 <sup>-4</sup>	3.4

#### 4.3.3 NO<sub>2</sub>の作用機構に関する考察

4.7vol.%NO<sub>2</sub>/空気雰囲気中、C-80を用いてNCを等温貯蔵し、熱的挙動を観測した。その結果、発熱量は乾燥空気の場合とほぼ同一であることが分かった。また、速度論的解析から4.7%NO<sub>2</sub>/空気雰囲気においても発熱速度も1次反応式で表すことができることがわかった(Fig4.3)。以上の結果から、NO<sub>2</sub>が存在している場合でも発熱反応の機構は変化せず、同様の自動酸化反応で発熱しているものと考えられる。

一方で、乾燥空気雰囲気中の場合と比較して、4.7vol.%/空気雰囲気中では誘導期は短く、Kは大きくなる傾向が見られた。このことからNO<sub>2</sub>は、反応式中のInitiationに関与し、その結果、R<sub>i</sub>が増大することにより、見掛けの速度定数は、増大したものと考えられる。

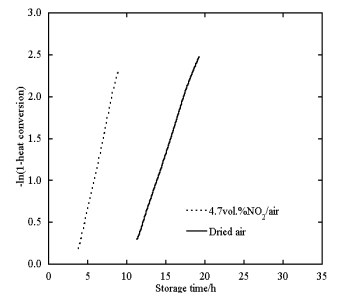


Fig.4.3 -ln(1-x) vs. storage

#### 4.4 まとめ

NCの等温貯蔵中の熱的挙動及びO<sub>2</sub>減少量から速度論的検討を行い、NCの自然発火機構を検討した。

O<sub>2</sub>減少速度及び発熱速度は、何れも1次反応で表すことができることが確認された。またKは、O<sub>2</sub>減少速度及び発熱速度でほぼ同様の値が得られ、自動酸化反応によって発熱することを示唆する結果が得られた。

4.7vol.%NO<sub>2</sub>/空気雰囲気中でも熱転化率は、1次反応で表すことができ、かつ発熱量は乾燥空気中とほぼ同一の値が得られた。一方で4.7vol.%NO<sub>2</sub>/空気雰囲気中では乾燥空気中と比較して、Kは大きくなり、誘導期は短くなった。このことよりNO<sub>2</sub>は、発熱の前段階に寄与することが考えられる。

## 5. 安定剤による安定化効果の解析

### 5.1 目的

ジフェニルアミン(DPA:Fig.5.1)及びフェノール系酸化防止剤(AO80:Fig.5.1)による安定化の効果を確認することを目的とした。DPA は従来用いられている安定剤である。AO80 は自動酸化反応を抑制する物質であり、NC の発熱は自動酸化反応と考えられるため、新規安定剤として期待される。

### 5.2 実験

NC/安定剤(NC: 50mg)をステンレス製の容器に導入し減圧後、容器内に室温で O<sub>2</sub> 或いは乾燥空気を導入した。この試料をC-80により120℃等温貯蔵し、熱的挙動を観測した。



Fig5.1 Structure of stabilizer

### 5.3 結果

#### 5.3.1 DPA による安定化

空気雰囲気中、C-80 により NC 貯蔵中の熱的挙動を観測した場合、約 8 時間後に発熱ピークが観測されるのに対して、NC/DPA(1wt.%)の系では、20 時間後に微小な発熱が観測された。また、加速条件である O<sub>2</sub> 雰囲気中、NC/DPA(1wt.%)では 20 時間後、NC/DPA (2wt.%) では 35 時間後発熱が観測された。DPA の添加により、NC が安定し、DPA は NC の自然発火に対する安定化効果を持つことがわかった。

#### 5.3.2 AO80 による安定化

空気雰囲気中、C-80 により 120℃等温貯蔵中の熱的挙動を観測した際、NC/AO80 では、NC 単独と比較して、発熱が抑制された。また、O<sub>2</sub> 雰囲気中では、NC/AO80(1wt.%)では、11 時間後、NC/AO80(2wt.%)では 13 時間後、NC/AO80(3wt.%)では 14 時間後、発熱が観測された。以上の結果より、AO80 は NC を安定化することが確認された。

### 5.4 考察

乾燥空気及び O<sub>2</sub> 雰囲気中、C-80 により得られた NC/DPA 及び NC/AO-80 の発熱曲線を解析し、添加量 vs.誘導期及び発熱量を比較した (Fig.5.2)。

その結果、空気、O<sub>2</sub> 雰囲気中、NC/DPA 及び NC/AO80 のいずれの系でも、NC の発熱量が減少し、誘導期が長くなる傾向が観測された。また、NC/DPA では、添加量の増加に伴い、誘導期が長くなったのに対して、AO80 含有 NC の系では誘導期を伸ばす効果が弱いことがわかった。一方で O<sub>2</sub> 中、DPA と比較して AO80 は発熱量をより減少させる効果を持つことがわかった。

DPA は NO<sub>2</sub> を捕捉する能力が高いため<sup>4)</sup>、NC の分解の初期段階で NO<sub>2</sub> を捕捉することにより NC を安定化させるものと考えられる。一方、AO80 は、Fig.5.3 に示すように ROO<sup>•</sup> を捕捉し、自動酸化反応を抑制することにより NC を安定化しているものと考えられる。発熱挙動の相違はこのような安定化機構の違いにより説明できるものと考えられる。

### 5.5 まとめ

DPA 及び AO80 による NC の安定化効果を確認することを目的とし、NC/DPA、NC/AO80 の熱的挙動を追跡した。

NC/DPA 及び NC/AO80 のいずれの系でも、NC の発熱量が減少し、誘導期が長くなる傾向が確認された。DPA と比較して AO-80 は誘導期を伸ばす効果が小さいことが確認された。一方で O<sub>2</sub> 中、DPA と比較して AO80 は発熱量をより減少させる効果を持つことがわかった。このことから、DPA は NC の分解の初期段階で NO<sub>2</sub> を捕捉することにより NC を安定化させるのに対して、AO80 は自動酸化反応を抑制しているものと考えられる。

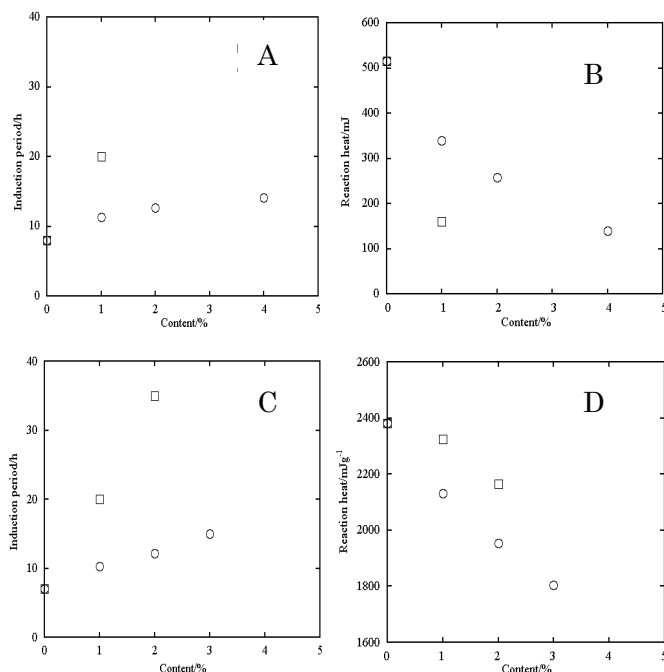


Fig.5.2 Heat release behavior for stabilizer content

□DPA, ○AO80

A: Induction period for stabilizer content in dry air

B: Amount of reaction heat for stabilizer content in dry air

C: Induction period for stabilizer content in O<sub>2</sub>

D: Amount of reaction heat for stabilizer content in O<sub>2</sub>

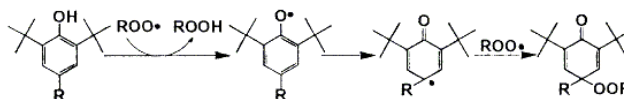


Fig5.3 Stabilization mechanism of AO80

## 6.硝酸エステル類の自然発火挙動解析

### 6.1 目的

硝酸エステル系発射薬を模擬した試料を用いて自然発火機構を解析する。

### 6.2 実験

日本油脂(株)から提供された試料(Table6.1)をそのまま使用した。この試料を NO<sub>2</sub>、乾燥 N<sub>2</sub>、乾燥空気、O<sub>2</sub> 雰囲気中で貯蔵し、C-80 により等温貯蔵中の熱的挙動を観測した。貯蔵温度は 120℃とした。

Table 6.1 The type of the sample

	Composition/%			
	NC*	NG**	NQ***	K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ****
シングルベース	99	-	-	1
ダブルベース	59	40	-	1
トリプルベース	29	20	50	1

\*ニトロセルロース、\*\*ニトログリセリン、\*\*\*ニトログアニジン、\*\*\*\*硫酸カリウム(消炎剤として)

## 6.3 結果及び考察

### 6.3.1 シングルベース

O<sub>2</sub> 中、シングルベース(SB)の等温貯蔵したところ約 20 時間後発熱が観測された。4.7vol.%NO<sub>2</sub>/空気中では微小な発熱が観測された。一方、窒素雰囲気中及び 4.5vol.%NO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>では少なくとも 80 時間、熱的变化は観測されなかった。また、圧力の減少が観測された。この結果は、ほぼ NC の挙動と一致しているため、NC と同様、自動酸化反応により発熱していることが示唆される。

### 6.3.2 ダブルベース

N<sub>2</sub> 及び 4.5vol.%NO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> 雰囲気中、ダブルベース(DB)を等温貯蔵したところ、少なくとも 25 時間以上熱的变化が観測されなかった。これに対して、乾燥空気及び O<sub>2</sub> 雰囲気中の貯蔵では発熱が観測された。乾燥空気中では 1390mJ・g<sup>-1</sup>、酸素雰囲気中では 1580mJ・g<sup>-1</sup> の発熱量が観測された。従って、発熱量は酸素分圧に依存しているものと考えられる。

NO<sub>2</sub> と O<sub>2</sub> の共存下で発熱に達するまでの誘導期が短くなる傾向が見られた。4.7vol.%NO<sub>2</sub>/空気中での誘導期は 3 時間、乾燥空気雰囲気では約 7 時間であった。一方で発熱量は双方の雰囲気中で同程度であった(乾燥空気 1390mJ・g<sup>-1</sup>; 4.7vol.%NO<sub>2</sub>/air: 1310 mJ・g<sup>-1</sup>)。

以上の結果から NO<sub>2</sub> はほとんど発熱反応に寄与していないことが示唆され、DB の発熱も NC 及び SB と同様に自動酸化反応であることが示唆される。

### 6.3.3 トリプルベース

N<sub>2</sub> 雰囲気中、トリプルベース(TB)を等温貯蔵したところ、少なくとも 25 時間以上熱的变化が観測されなかった。一方で乾燥空気及び O<sub>2</sub> 雰囲気中の貯蔵では発熱が観測された。乾燥空気中では 2790mJ・g<sup>-1</sup>、酸素雰囲気中では 2770mJ・g<sup>-1</sup> の発熱量が観測された。また、4.5vol.%NO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> 雰囲気においても 2700mJ・g<sup>-1</sup> の発熱が観測された。この挙動は、これまで観測した NC、SB、DB と異なる傾向であった。反応機構が NC 等と異なる可能性があるものと考えられる。

## 6.4 まとめ

種々の雰囲気における等温貯蔵中の熱的挙動を観測することにより SB、DB、及び TB の自然発火機構を解析した。

SB 及び DB は O<sub>2</sub> 非存在下において発熱は抑制された。一方で 4.7vol.%NO<sub>2</sub>/空気中では、乾燥空気雰囲気と比較して発熱は促進した。また、貯蔵中、圧力が減少することが確認された。この結果から、発熱に自動酸化反応が寄与していることが推測される。

TB では、O<sub>2</sub> が存在しない 4.5vol.%NO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> においても発熱することが確認された。従って TB は反応機構が SB 及び DB 等と異なる可能性があるものと考えられる。

## 7.総括

### i. ニトロセルロースの自然発火挙動解析

種々雰囲気において NC を貯蔵し、熱的变化及び構造の変化を観測した。O<sub>2</sub> 非存在下では、NO<sub>2</sub> が存在しても発熱しないことを明らかにし、NC の発熱には、大気 O<sub>2</sub> による自動酸化反応の寄与が大きいことを推測した。

### ii. ニトロセルロースの自然発火機構解析

推定した反応機構について熱転化率及び酸素転化率から速

度論的検討を行った。NC 貯蔵中の酸素転化率及び熱転化率はどれも 1 次式で表され、K は一致した。推定した反応を支持する結果が得られた。

### iii. 安定剤による安定化効果の解析

DPA 及び AO80 による安定化効果を確認した。何れかの安定剤を添加された NC は安定化することが確認された。また、NC/DPA、NC/AO80 では熱的挙動が異なり、DPA は主として Initiation を AO80 は主として自動酸化反応を抑制していることが推測された。

### iv. 硝酸エステル類の自然発火挙動解析

硝酸エステル系発射薬を模擬した試料を用いて自然発火機構を解析した。SB 及び DB に関しては、NC と同様の挙動を示したことから、自動酸化反応が寄与していることが推定された。TB は NC と異なった挙動を示し、TB に特異な反応機構が存在する可能性が示された。

以上の結果から硝酸エステル類は NO<sub>2</sub> を遊離する性質から自動酸化反応を非常に受けやすいことが明らかになった。従って安定剤として従来の DPA 等に加え、フェノール系酸化防止剤も有効であり新規安定剤としての可能性が考えられる。また安定度の評価方法としても従来の ABEL 試験に加え、熱測定及び圧力測定によっても評価する必要がある。

## 参考

- [1] Japan Explosives Society., “*IPPAN KAYAKUGAKU*” (1998)
- [2] Kimura J., “*NITROCELLULOSE*” CRC Press (1996)
- [3] 防衛庁技術資料
- [4] L. Reich, S. S. Stivala, “*Autoxidation of Hydrocarbons and Polyolefin. Kinetics and mechanisms*”, Dekker, New York (1986)

## 報文

1. K. Katoh, Lu. le, M. Arai, M. Tamura “Study on the spontaneous ignition of cellulose nitrate the effect of the type of the storage atmosphere(I)” *Science and Technology of Energetic Materials*, **64**, p236 (2003)
2. K. Katoh, Lu. le, M. Arai, M. Tamura “Study on the spontaneous ignition of cellulose nitrate the effect of the type of the storage atmosphere(II)” *Science and Technology of Energetic Materials* **65**, p77 (2004)
3. 加藤, 陸楽, 新井, 田村 “ニトロセルロースの自然発火に関する研究 モデル化合物 1-O-methyl-β-d-glucopyranoside-2,3,4,6-tetranitrate) の合成と危険性評価” *Science and Technology of Energetic Materials*, **64**, p254 (2003).
4. K. Katoh, Lu. le, M. Kumasaki, Y. Wada, M. Arai, M. Tamura “Study on the spontaneous ignition mechanism of nitric esters(I)” *Thermochemica acta*(投稿中)
5. K. Katoh, Lu. le, M. Kumasaki, Y. Wada, M. Arai, M. Tamura “Study on the spontaneous ignition mechanism of nitric esters(II)” *Thermochemica acta*(投稿中)
6. K. Katoh, Lu. le, M. Kumasaki, Y. Wada, M. Arai, M. Tamura “Study on the spontaneous ignition mechanism of nitric esters(III)” *Thermochemica acta*(投稿中)