

論文審査の結果の要旨

氏名 加藤 勝美

本論文は、「硝酸エステル其自然発火に関する研究」と題し、硝酸エステル其自然発火による災害一掃のために、その発熱・発火機構解明を目的として行った研究の成果をまとめたもので6章からなる。

第1章は序論であり、硝酸エステル其自然発火について背景および既往の研究を紹介し、現状の問題点を提起するとともに、本論文の目的と研究方針について述べている。

第2章では、ニトロセルロース(NC)其自然発火におよぼす酸素および二酸化窒素の影響を検討している。各種雰囲気中でのC-80熱量計による120℃等温貯蔵実験の結果から、NCの発熱は窒素雰囲気中および4.5vol.%二酸化窒素/窒素雰囲気中では抑制され、酸素を含む雰囲気中では、酸素分圧が高くなるほど発熱量が大きくなる傾向を、また、4.7vol.%二酸化窒素/空気雰囲気中では、乾燥空気雰囲気中と比較して発熱分解が促進されることを見いだした。さらに、昇温下における貯蔵実験においても、酸素および乾燥空気雰囲気中におけるNCの分解開始温度が、窒素雰囲気中と比較して低下する傾向を見いだしている。これらの実験結果から、NC其自然発火には、主として自動酸化反応が関係し、二酸化窒素は連鎖反応前の段階に寄与するものと推定している。

第3章では、NC其自然発火機構をより明解にするために、NCの等温貯蔵中の熱的挙動および酸素減少量から速度論的検討を行い、NC其自然発火機構を解析している。実験的に得られた酸素減少率および熱転化率が、ともに酸素分圧に対して1次となり、かつ、双方の速度定数がほぼ一致すること、および、推定した反応機構から誘導される酸素減少速度も同様に酸素分圧の1次式として表されることから、NCの発熱および自然発火には自動酸化反応が大きく寄与していることを改めて示した。また、従来、自然発火への寄与が大きいとされていた二酸化窒素の作用に関しては、4.7vol.%二酸化窒素/空気雰囲気中での等温貯蔵実験による熱転化率が、酸素分圧の1次反応で表され、かつ発熱量が乾燥空気雰囲気中とほぼ同一の値であることから、発熱への寄与の可能性が極めて低いことを示すとともに、一方で、4.7vol.%二酸化窒素/空気雰囲気中では乾燥空気雰囲気中と比較して、速度定数の増加と、発熱までの誘導期の短縮が見られ

ることから、二酸化窒素が、発熱の前段階である開始反応に寄与することを示唆している。

第4章では、ジフェニルアミン(DPA)およびフェノール系酸化防止剤(AO80)によるNCの安定化効果について述べている。DPA含有NCおよびAO80含有NCのいずれの系でも、NCの発熱量減少と誘導期延長が確認されたことから、DPAおよびAO80両者ともNC安定化効果を有することを示している。

同時に、酸素雰囲気中では、NCの発熱量減少についてはAO80含有NC、誘導期延長についてはDPA含有NCの方が、それぞれ効果が大きいことを確認し、その傾向は、DPAが開始反応において二酸化窒素を捕捉し、AO80が、自動酸化反応においてペルオキシラジカルを捕捉するという、DPA、AO80本来の化学的性質から説明できる可能性を示した。一方、乾燥空気雰囲気中では、DPAは発熱量減少および誘導期延長ともにAO80よりも高効果を示すことを見だし、これについては、酸素分圧が低くかつDPA添加により二酸化窒素分圧も低くなった系では、開始反応で生成したアルキルラジカルが自動酸化反応に移行する前にそのほとんどが失活するためであると説明している。

第5章では、実用的な硝酸エステル系無煙火薬であるシングルベース(SB)、ダブルベース(DB)、およびトリプルベース(TB)につき、種々の雰囲気中における等温貯蔵中の熱的挙動を観測することにより、それらの自然発火機構を検討している。SBおよびDBは酸素非存在下においては発熱が抑制される一方、4.7vol.%二酸化窒素/空気中では、乾燥空気雰囲気中と比較して発熱が促進され、同時に圧力の減少が確認されるという、NCと極めて似た挙動を示すことから、自然発火機構もNCと同様としている。一方、TBでは、無酸素である4.5vol.%二酸化窒素/窒素雰囲気中においても発熱が確認されたことから、SBおよびDB、即ちNCと異なる反応機構である可能性を示すとともに、その原因をTBに50wt.%程度含まれるニトログアニジンの影響と推定している。

第6章は総括であり、本論文の成果をまとめている。

以上要するに、本論文は、NCに代表される硝酸エステルの熱的挙動を明らかにし、さらに速度論的解析を加えることで、その自然発火機構を明らかにしており、エネルギー物質化学ならびに環境システム学の発展に寄与するところが少なくない。

よって、本論文は博士(環境学)の学位請求論文として合格と認められる。