

ニトログリセリンの自然発火に関する研究

環境システム学専攻 環境安全工学分野 56753 中浜 優

1 研究背景および目的

ニトログリセリン(NG)は発射薬、産業爆薬、医薬品としても用いられる非常に有用な物質である。しかしながら、硝酸エステルは、化学的に不安定であり、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、重大な環境汚染が引き起こされることもある。近年でも硝酸エステルの自然発火が原因の事故が起きており[1]、作業従事者やその周辺住民にとって、決して良い環境であるとは言えない。

一般的に硝酸エステルの自然発火は O-NO₂ 結合開裂や加水分解から生成する NO₂ が硝酸エステルと反応して起こると言われている[2, 3]。そのため自然発火を防ぐために NO₂ を捕捉するジフェニルアミン(DPA)などが無煙火薬の安定剤として用いられている[4]。しかしながら、近年、木村ら[5]は、硝酸エステルのひとつであるニトロセルロース (NC) に関する一連の実験から、硝酸エステル基由来のアルコキシラジカルと二酸化窒素との反応によりペルオキシラジカルが生成することを報告し、過酸化化物などの発熱分解が NC の自然発火に寄与していることを示唆している。一方、加藤ら[6]は、NC は O₂ 非存在下では NO₂ が存在していてもほとんど発熱しないことから、雰囲気中の O₂ が NO₂ よりも NC の発熱に寄与しており、ラジカルと雰囲気中の O₂ により連鎖していく自動酸化反応による発熱が硝酸エステルの自然発火を引き起こしていることを示唆している。このように、NC の自然発火機構は徐々に明らかになってきた一方で NG の自然発火挙動に関しては比較的研究がされていない。さらに、安定剤として用いられる DPA は NC に対しては高い安定化効果を示すが NG に対しては安定化効果が低いという報告もあり[6, 7]、NG の自然発火機構、安定剤の効果、作用機構に関する研究が必要である。また、DPA などの既存の安定剤はその誘導体を含めると人体への有害性が確認されており、新規安定剤が必要とされている。

以上のことから、本研究では NG の自然発火機構を明らかにするとともに、安定剤の安定化効果の定量評価および新規安定剤の開発を目的とする。

2 方針

2.1 NG の自然発火挙動

種々の雰囲気下で熱分析を行い O₂ および NO₂ が NG の自然発火に及ぼす影響を把握する (本文 3)、等温貯蔵中における過酸化化物、O₂ 減少量、IR スペクトル、NO_x 生成量を測定し、3 で検討した熱分析の結果とともに NG の自然発火機構の推定を行う (本文 4)、NG に安定剤を加えて熱分析を行い、安定剤の安定化効果を定量的に評価し、4 で検討した反応機構に基づく新規安定剤の安定化効果についても検討する (本文 5)。

3 NG の自然発火挙動

3.1 実験

10wt.%NG/ エタノール溶液 (日本油脂(株)提供)0.5mL をスクリュウビンに取り、水 1.5mL を加え半日以上静置し NG を底部に析出させた後、NG をマイクロシリンジを用いて取り出し一晩以上デシケータ内で真空乾燥し、不純物である水、エタノールを除去した。この NG を実験試料とした。実験試料を熱流束型反応熱量計 C80 (SETARAM 社製)により、空気、O₂、N₂、4vol.% NO₂/空気、4vol.% NO₂/N₂ 雰囲気中で等温貯蔵し、発熱挙動を観測した。貯蔵温度は 120°C、試料量は 50±1mg、試料容器にはインコネル製容器(容器容量 3.9mL)を用いた。

3.2 結果

3.2.1 NG の分解に及ぼす O₂ の影響

実験結果を Fig.1 に示す。O₂ 雰囲気中では誘導期が 4.5h、空気雰囲気中では 4.8h であったのに対し、N₂ 雰囲気中では 18.5h と O₂ が存在しない雰囲気中では誘導期は遅くなった。一方発熱量は各雰囲気中で大きな差は見られなかった。最大発熱速度は、O₂ 雰囲気中でやや大きな値を示し、空気雰囲気中と N₂ 雰囲気中ではほぼ同じ値を示した。また、発熱ピークの形状についても各雰囲気において違いは見られなかった。

3.2.2 NG の分解に及ぼす NO₂ の影響

Fig.1 に示すように、4vol.% NO₂/空気雰囲気中では等温実験開始直後に発熱した。一方、4vol.% NO₂/N₂ 雰囲気中では誘導期が 9.7h であり、N₂ 雰囲気中より誘導期が短くなった。発熱量および最大発熱速度は N₂ 雰囲気中と 4vol.% NO₂/N₂ 雰囲気中とを比較して大きな差はなかった。NO₂ は O₂ が存在しない場合でも、誘導期を短く

する効果があるが、O₂が共存する場合はより発熱を早める効果が強くなった。

3.4 考察

同条件におけるNGとNCの最大発熱速度とO₂分圧の関係をFig.2に示した。NCの最大発熱速度はO₂分圧の減少とともに減少し、O₂が存在しない雰囲気中では発熱を示さなかった。一方、NGではO₂分圧が変化しても最大発熱速度は変化せず、O₂非存在下でもO₂存在下と同等の最大発熱速度を示した。加藤らの研究[6]によってNCの自然発火に関してR.1~R.6の機構が提案されている。NCはR.5、R.6のように雰囲気中のO₂によって連鎖していく自動酸化反応によって発熱するとされている。しかしながら、NGは同じ硝酸エステルでありながら、雰囲気中にO₂が存在しない系においても発熱を示し、さらにO₂が存在する系と同程度の発熱量、最大発熱速度を示すことより、NGの自然発火には雰囲気中のO₂による自動酸化反応以外の反応も関与していると考えられる。また、O₂非存在下でも、NO₂が誘導期を短くすることより、NO₂がNGの発熱に関与している可能性がある。

4 NGの自然発火機構

4.1 実験

3.1と同様に調整したNGを実験試料とし、等温貯蔵中におけるNGの過酸化物量、O₂減少量、赤外スペクトルを測定した。等温貯蔵にはC80を用い、貯蔵温度120℃、空気雰囲気中で貯蔵した。過酸化物量は過酸化価測定装置(メトローム社製)を用いて、ヨウ素滴定法にて測定した。O₂減少量は貯蔵容器から気体を採取し、ガスクロマトグラフィーGC14B(島津製作所製)を用いて測定し、反応前後で変化しないN₂量との比からO₂量を算出した。赤外スペクトルはNGを直接岩塩板で挟み、赤外分光光度計FTIR9000(島津製作所製)で測定した。また、NO_xメータ(日本サーモエレクトロン社製)によってNO_x生成量を測定した。測定は2回行った。試料量は50mg、空気雰囲気中65℃から昇温し温度ごとにNO_x生成量を記録した。

4.2 結果

4.2.1 過酸化物およびO₂量

空気雰囲気中120℃等温条件における過酸化物量、O₂量およびNGの発熱挙動をFig.3に示す。図より、NGが発熱を示しているときには過酸化物量が多くなっていることがわかる。一方、N₂雰囲気中で貯蔵したNGの過酸化物量を測定したところ、空気雰囲気中と同程度の量の過酸化物が生成しており、雰囲気中にO₂が存在しない系においても過酸化物は生成していることが確認された。

O₂量は発熱直前まではほとんど減少しないが、NGが発熱する過程においてO₂は減少し、発熱終了後には貯蔵

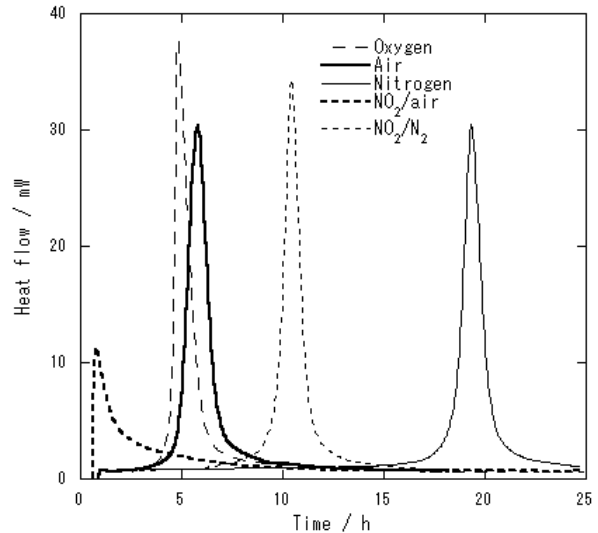


Fig.1 Thermal behavior of NG in various atmospheres

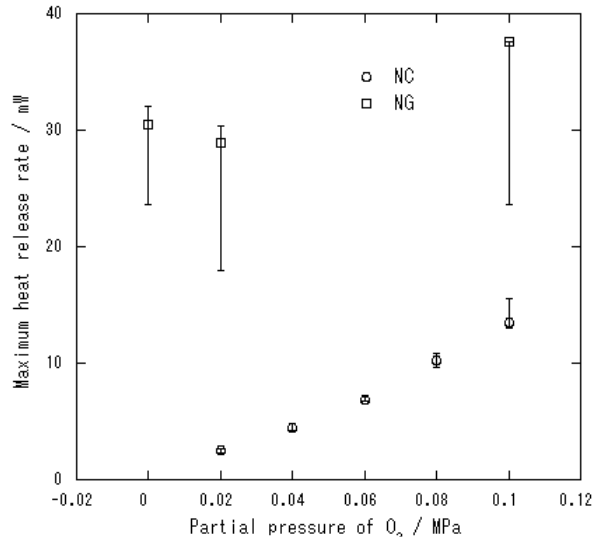
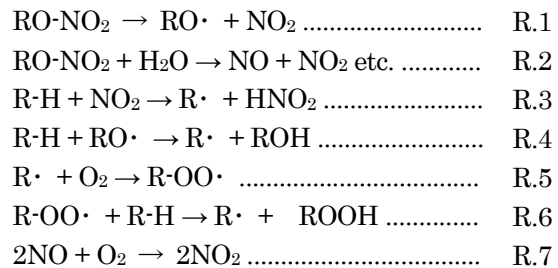


Fig.2 Maximum heat release rate of NG and NC against partial pressure of O₂



開始時の5%以下となった。このことより、雰囲気中にO₂が存在する場合は雰囲気中のO₂が発熱に寄与していると考えられる。

4.2.2 IR スペクトル

等温貯蔵中におけるNGのIRスペクトルをFig.4に示す。貯蔵前は1660~1625cm⁻¹、1300~1255cm⁻¹、870~833cm⁻¹に硝酸エステル特有の吸収が得られたが、発熱を開始した7.7h付近より硝酸エステル基による吸収は小さくなり、3600cm⁻¹付近に-OH基による吸収、1200cm⁻¹付近、1740cm⁻¹付近にC=O基による吸収、1210cm⁻¹に過酸化物によるものと考えられる吸収が現れた。NGが発熱していく過程で硝酸エステル基が分解してアルコールやカルボニル化合物、過酸化物が生成していると考えられる。

4.2.3 NO_x 生成量

空気雰囲気中におけるNO_x生成量をFig.5に示す。NO、NO₂ともに温度が高くなると発生量が多くなった。また、生成したNO_xのほとんどがNO₂であった。

4.3 考察

3.4.2で推定した自然発火機構の妥当性を検討した。空気雰囲気中では発熱する際にO₂が減少しており、R.5、R.6の自動酸化反応、R.7のNO₂による酸化による発熱とNOの酸化によるNO₂の生成の2通りの反応が考えられる。O₂減少量から1次反応を仮定すると反応次数は $9.64 \times 10^{-4} \text{s}^{-1}$ となった。一方、R.7の反応における擬一次反応速度定数(k[NO]²)は $1.01 \times 10^{-5} \text{s}^{-1}$ となり、R.7の反応は、最大で10%程度の寄与があるものと考えられる。以上の結果から、空気雰囲気中においては、R.5の寄与が大きく、O₂とNGが直接反応していることが推測される。

N₂雰囲気中では、O₂非存在下でも過酸化物が生成することから、R.5以外の反応も関与している可能性がある。一つの可能性として、NGとNO₂の反応により、過酸化物が生成し、発熱しているものと考えている。

5 NGの安定化

5.1 実験

NGに安定剤を加えて測定試料とした。安定剤には現在無煙火薬の安定剤として用いられているジフェニルアミン(DPA)、エチルセントラリット(ECL)、アカルダイトII(AKII)、2-ニトロジフェニルアミン(2NO₂DPA)、過酸化

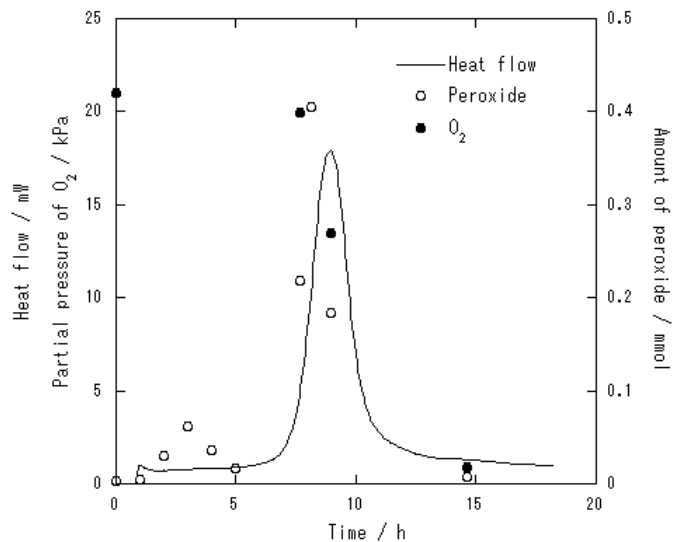


Fig.3 Amount of peroxide, partial pressure of O₂ and heat flow against storage time

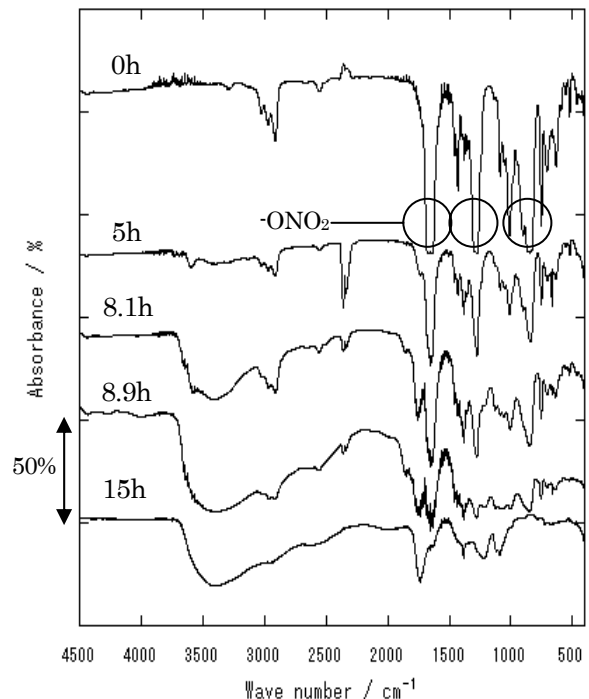


Fig.4 IR spectrum of NG during the storage

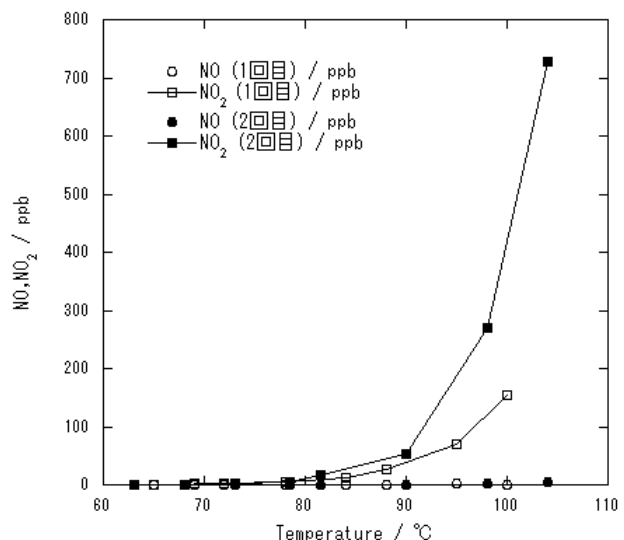


Fig.5 Amount of NO and NO₂ against temperature

物による発熱を抑制することより新規安定剤として期待されるフェノール系酸化防止剤 (AO-80、AO-50)、2,6-ジ-*t*-ブチル-4-メチルフェノール (BHT)、ヒドロキノン (HQ) を用いた。各安定剤の構造式を Fig.6 に示す。NG50mg に安定剤を加え、ガス流通型容器に入れ O₂ 雰囲気中に置換した後、C80 で等温貯蔵した。等温貯蔵温度は 120°C、容器容量は 3.9mL である。安定剤の安定化効果は誘導期と、最大発熱速度で評価した。

5.2 結果および考察

各安定剤の安定剤量と誘導期の関係を Fig.7 に示した。誘導期を長くする効果は AKII が最も高く、AKII > DPA ≅ ECL > 2NO₂DPA > BHT ≅ AO-50 > AO-80 > HQ の順であった。次に、各安定剤の安定剤量と最大発熱速度の関係を Fig.8 に示した。最大発熱速度を小さくする効果は DPA が最も高く、DPA > BHT > AKII > 2NO₂DPA > ECL ≅ AO-50 > AO-80 > HQ の順であった。

また、過酸化物の生成を抑制する AO50、BHT も NG を安定化することが確認された。安定化効果は低い、既存の安定剤は毒性を持つことから、新規安定剤として用いられる可能性が示唆された。

6 まとめ

- ・ NG の発熱には雰囲気中の O₂、NO₂ が寄与している。雰囲気中に O₂ が存在する系では自動酸化反応が関与している可能性がある。一方で、O₂ 非存在下では NO₂ による過酸化生成が発熱に関与している可能性がある。
- ・ 現在安定剤として用いられている DPA、ECL、AKII、2NO₂DPA は NG の自然発火を抑制する効果を持ち、AKII が最も誘導期を長くする効果を、DPA が最も最大発熱速度を抑える効果を示した。
- ・ 過酸化物の生成を抑制する AO-50 および BHT は、NG の発熱を抑制した。

7 参考文献

- [1] リレーショナル化学災害データベース (RISCAD) <http://www.aist.go.jp/RIODB/RISCAD> 事故 ID:84,5026
- [2] 日本火薬工業会編 「一般火薬学」(1994)
- [3] 長田英世 「火薬ケミストリー 化学安全へのアプローチ」 丸善株式会社 (2003)
- [4] L.S.Lussier, H.Gagnon, M.A.Bohn, Propel. Explosos. Pyrotech, **25**, pp.117-125 (2000)
- [5] Kimura J., Propellants Explosives Pyrotechnics, **14**, pp89, (1989)
- [6] 加藤勝美 東京大学博士論文 (2005)
- [7] 防衛庁技術資料
- [8] Marco N. Boers, Willem P. C. de Klerk, Propel. Explosos. Pyrotech, **30**, pp.356-362 (2005)

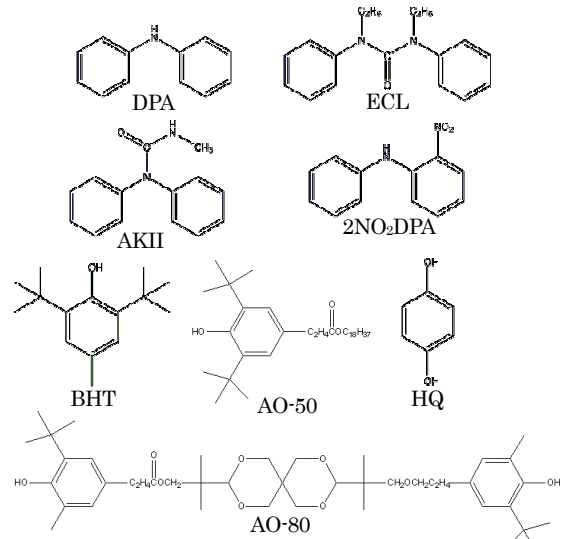


Fig.6 Chemical structures of stabilizers

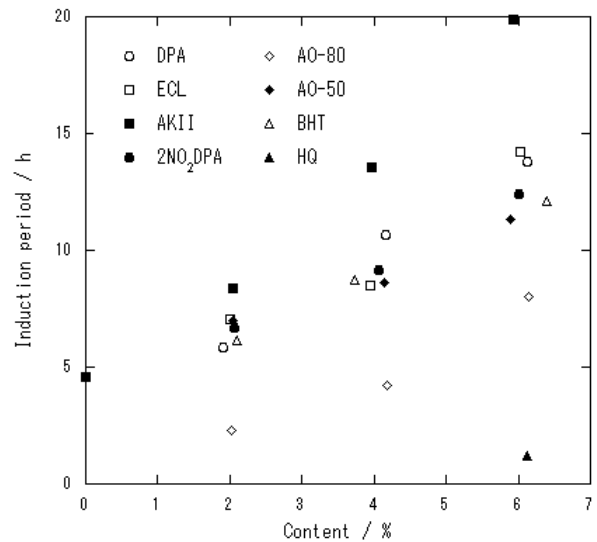


Fig.7 Induction period against stabilizer tent

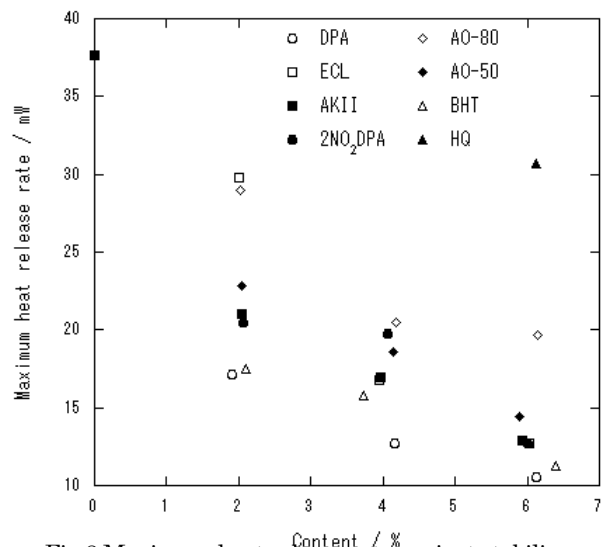


Fig.8 Maximum heat release rate against stabilizer content