

平成 18 年度修士論文

ニトログリセリンの自然発火に関する研究

東京大学大学院新領域創成科学研究科

環境システム学専攻

環境安全工学分野

56753 中浜 優



ニトログリセリンの自然発火に関する研究 目次

第1章 序論	4
1.1 エネルギー物質と火薬類	5
1.2 硝酸エステルとは	5
1.2.1 ニトログリセリン (NG)	5
1.2.2 ニトロセルロース (NC)	5
1.2.3 ニトログリコール (Ng)	6
1.2.4 ペンスリット (PETN)	6
1.3 無煙火薬と安定剤	6
1.3.1 シングルベース	6
1.3.2 ダブルベース	7
1.3.3 トリプルベース	7
1.4 自然発火とは	7
1.5 硝酸エステルによる事故例	8
1.6 既往の研究	9
1.6.1 自然発火機構	9
1.6.2 安定化機構	11
1.7 研究目的	12
1.8 参考文献	12
第2章 ニトログリセリンの自然発火挙動	14
2.1 緒論	15
2.2 実験	15
2.2.1 試料の調製	15
2.2.1.1 試料	15
2.2.1.2 NGの精製	16
2.2.2 SC-DSCによる昇温実験	16
2.2.2.1 装置概要	16
2.2.2.2 実験方法	17
2.2.2.3 解析方法	17
2.2.3 C-80による昇温・等温実験	18
2.2.3.1 装置概要	18
2.2.3.2 実験方法	19
2.2.3.3 解析方法	20
2.3 結果	21

2.3.1 SC-DSC 昇温実験	21
2.3.2 酸素の影響	22
2.3.2.1 C-80 昇温実験	22
2.3.2.2 C-80 等温実験	23
2.3.3 二酸化窒素の影響	24
2.3.3.1 C-80 昇温実験	24
2.3.3.2 C-80 等温実験	25
2.4 考察	28
2.4.1 ニトロセルロースとの比較	28
2.4.2 自然発火機構の推定	29
2.5 まとめ	31
2.6 参考文献	31
第3章 ニトログリセリンの自然発火機構	32
3.1 緒論	33
3.2 実験	33
3.2.1 試料の調製	33
3.2.1.1 試料	33
3.2.1.2 NG の精製	33
3.2.2 過酸化物測定	34
3.2.3 赤外スペクトル測定	34
3.2.4 酸素量測定	35
3.2.5 イオン量測定	35
3.2.6 NO _x 測定	35
3.3 結果	37
3.3.1 過酸化物量	37
3.3.2 赤外スペクトル	37
3.3.3 酸素量	39
3.3.4 イオン量	40
3.3.5 NO _x 量	41
3.4 考察	42
3.5 まとめ	45
3.6 参考文献	45
第4章 ニトログリセリンの安定化	46
4.1 緒論	47

4.2 実験	47
4.2.1 試料の調製	47
4.2.2 C-80 による等温貯蔵実験	49
4.2.2.1 実験方法	49
4.2.2.2 解析方法	49
4.3 結果	49
4.3.1 DPA 含有 NG の熱的挙動	49
4.3.2 ECL 含有 NG の熱的挙動	50
4.3.3 AKII 含有 NG の熱的挙動	51
4.3.4 2NO ₂ DPA 含有 NG の熱的挙動	52
4.3.5 AO-80 含有 NG の熱的挙動	53
4.3.6 AO-50 含有 NG の熱的挙動	54
4.3.7 BHT 含有 NG の熱的挙動	55
4.3.8 HQ 含有 NG の熱的挙動	56
4.4 考察	58
4.4.1 誘導期による比較	58
4.4.2 発熱量による比較	58
4.4.3 最大発熱速度による比較	59
4.4.4 新規安定剤の実用化の可能性	60
4.5 まとめ	61
4.6 参考文献	61
第5章 結言	62
要旨	64
発表状況	68
謝辞	69

第 1 章

序論

1.1 エネルギー物質と火薬類[1]

化学物質のうち、化学的に反応性に富んだものを反応性物質という。エネルギー物質とは、反応性物質の一種で、それが持つエネルギーを有効に利用しようとする場合にいい、火薬・爆薬とは、高いエネルギーを含有するエネルギー物質であって、火薬類取締法により規定されるものをいう。

また、エネルギー物質を用いてその効果を利用したデバイスを一般的にはエネルギーデバイスといい、そのうち火薬類取締法により規定されるものを火工品という。

火薬・爆薬は熱、光および音を伴って急激な反応を起こし、高温、高圧の反応生成物を生じてその周辺に大きな作用（エネルギー）をおよぼす物質（爆発性化合物）および混合物（爆発性混合物）で破壊、推進、爆発加工、超高圧を利用した科学研究または無機物質合成など、工業的に利用可能な高エネルギー物質をいう。

エネルギー物質には推進力、破壊力を利用する火薬・爆薬の他に、高分子工業分野における有機過氧化物や自動車の安全装置であるエアバッグのガス発生剤など、工業的に有効に利用されているものが多い。

反応性物質は条件によりエネルギーを発生するが、その制御が十分にできないと発火・爆発などを起こし、周囲に環境・安全上の問題を起こす。したがって、反応性物質に起因する発火・爆発災害の発生を防止するため、消防法、労働安全衛生法、国連ではそれぞれの立場から、消防法危険物、労安法危険物、国連危険物としてそれらの取扱いを規制している。

1.2 硝酸エステルとは[1][2]

硝酸エステルとは分子内に -ONO_2 基を持つ物質であり、代表的な硝酸エステルとして、ニトログリセリン (NG)、ニトロセルロース (NC)、ニトログリコール (Ng)、ペンシット (PETN) などがあげられる (Fig.1.1)。硝酸エステルは様々な用途に用いられる非常に有用な物質であるが、自然発火しやすいという性質を有しているため、管理・貯蔵に注意を要する。

1.2.1 ニトログリセリン (NG)

ニトログリセリン (NG) ($\text{C}_3\text{H}_5(\text{ONO}_2)_3$) は 3 価のアルコールであるグリセリン ($\text{C}_3\text{H}_5(\text{OH})_3$) の三硝酸エステルである。NG は常温では無色透明な液体であり、衝撃感度、摩擦感度ともに非常に鋭敏であるという特徴がある。ダイナマイトやダブルベース、トリプルベース等の無煙火薬の主要成分である。また、NG は冠状動脈に直接作用して拡張させるので狭心症・心筋梗塞に舌下錠として用いる。

1.2.2 ニトロセルロース (NC)

ニトロセルロース (NC) ($(\text{C}_6\text{H}_7\text{O}_2(\text{OH})_{3n-x}(\text{ONO}_2)_x)$) はセルロース (繊維素) ($(\text{C}_6\text{H}_7\text{O}_2(\text{OH})_3)_n$) を硝化して得られる硝酸エステルである。硝酸繊維素、硝化綿、綿薬とも呼ばれる。NC は無煙火薬の主成分である。また、NG、NC を硬化させて (ニ

トロゲルと呼ぶ) ダイナマイトの基剤となる他、ラッカー (硝化綿塗料) 等の主原料としても用いられている。

1.2.3 ニトログリコール (Ng)

ニトログリコール (Ng) ($C_2H_4(ONO_2)_2$) は2価のアルコールであるエチレングリコール ($C_2H_4(OH)_2$) の二硝酸エステルである。NG 同様、衝撃感度、摩擦感度が高い。ダイナマイトの主要成分として用いられている。

1.2.4 ペンスリット (PETN)

ペンスリット (PETN) ($C(CH_2ONO_2)_4$) はペンタエリスリトール ($C(CH_2OH)_4$) の四硝酸エステルである。その高い爆発性能から、導爆線の芯薬、雷管の添装薬などに用いられる。また、硝酸エステルであるにもかかわらず、きわめて安定で自然分解の傾向はごく小さい。

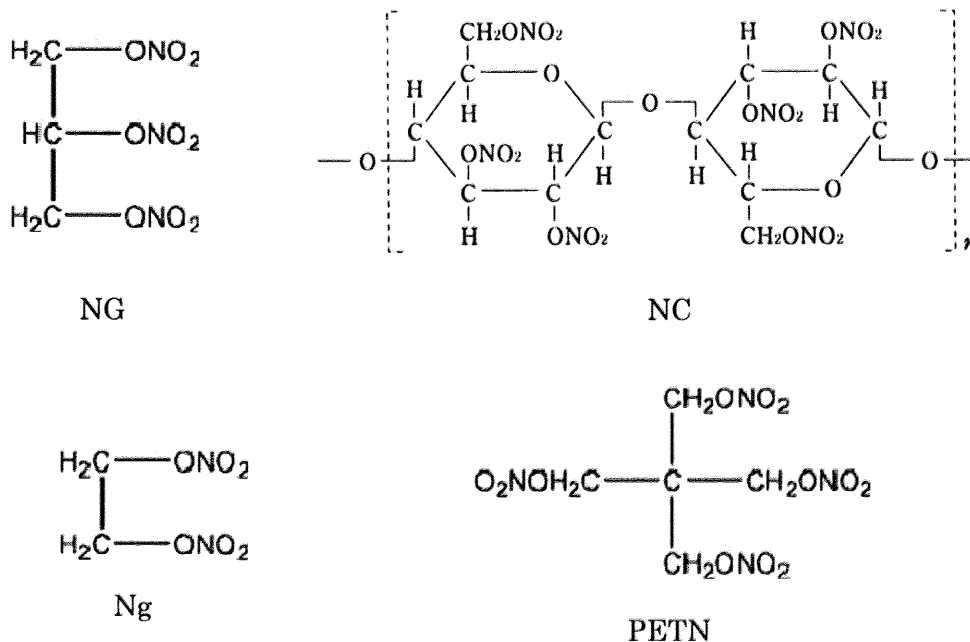


Fig.1.1 Chemical structures of nitric esters

1.3 無煙火薬と安定剤[2]

無煙火薬は NC、NG などの硝酸エステルを主成分とする火薬で、銃砲弾の発射薬、ロケット等の推進薬として使用されている。発射の際に黒色火薬と異なり煙が少ないので、無煙火薬といわれている。主成分が硝酸エステルであるため自然発火しやすいという性質があり、自然発火を防ぐために用途や組成に応じた安定剤が加えられている。

1.3.1 シングルベース

NC を主成分とする無煙火薬である。ダブルベースに比べて感度が低い。また、火炎温度が低いので銃砲口を焼食する作用は少ない。安定剤にはジフェニルアミン (DPA) が用いられる。

1.3.2 ダブルベース

NC と NG を主成分とする無煙火薬である。シングルベースに比べて威力は増すが、火炎温度が高くなるため焼食が大きくなる。安定剤として、発射薬には国内では DPA、エチルセントラリット (ECL)、諸外国では ECL、アカルダイト II (AKII) が、推進薬には 2-ニトロジフェニルアミン (2NO₂DPA) が用いられる。

1.3.3 トリプルベース

NC、NG およびニトログアニジン (NQ) を基材とする無煙火薬で、ガスの発生量が多く、しかも燃焼温度が比較的低いいため、装薬量を多くしても砲身等の焼食が少なく、砲弾等に高初速を与えることができる。安定剤には ECL が用いられる。

1.4 自然発火とは[3]

自然発火の現象は、Fig.1.2 に示す模式図で説明できるものと考えられる。自然発火初期の段階では、Fig.1.2 過程 1 に示すように、可燃性物質が常温で徐々に不安定な中間体をつくりながら発熱反応を行う。反応熱が系内に蓄積されるにしたがって、反応速度が大きくなり、ついには分解温度に達し、発火もしくは爆発に至る(過程 2)。この現象が自然発火とよばれている。一方で、貯蔵などの状態により、反応熱の発生速度より系外への熱の逸散速度の方が大きい場合、系の温度は低下して、反応速度は小さくなり物質が最初のものとは異なった分解生成物となる(過程 3)。この現象が自然分解である。

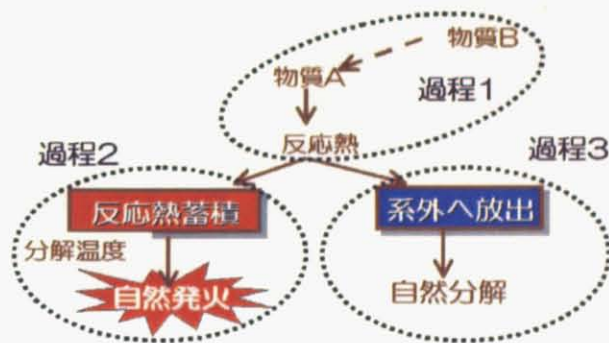


Fig.1.2 Mechanism of spontaneous ignition

1.5 硝酸エステルによる事故例

硝酸エステルの事故は近年も起こり続けている。代表的な硝酸エステルの事故例を以下に記す。

イ) 日本油脂武豊工場の爆発事故[4]

平成 12 年 8 月 1 日 (火) 22 時 9 分頃、無煙火薬等 (約 7.7 トン) を存置していた愛知県武豊町にある日本油脂愛知事業所武豊工場内の火薬類一時置場において爆発事故が発生した。この事故は負傷者 79 名 (重傷 1 名、中等傷 2 名、軽傷 76 名、全て第三者に対するもの) を出し、爆風の影響から家屋等の破損として 888 件の被害 (全壊 12 件、半壊 26 件、一部破損 440 棟、ガラス破損 364 棟、その他 46 件) が出るなど事故の規模が大きく、周辺環境への影響も大きいものとなった。

爆発事故が発生した第 12 火薬類一時置場に存置できる火薬は、当初から無煙火薬として、停滯量 8.5 トンで許可が行われている。事故発生時には、無煙火薬計薬 7.1 トン (45 薬種、222 ロット (シングルベース 103 ロット、ダブルベース 116 ロット、トリプルベース 3 ロット))、過塩素酸塩を主とする火薬計約 0.6 トン (1 薬種、15 ロット) が存置されていた。以上の無煙火薬が存置されていた期間をみると、1 年未満のものは 95 ロット (42.8%)、1 年以上 2 年未満のものは 82 ロット (36.9%)、2 年以上 3 年未満のものは 29 ロット (13.1%)、3 年を超え 4 年以下のもの 12 ロット (5.4%)、4 年を超えるものは 4 ロット (1%) である。最長のものは 4 年 4 ヶ月存置されていた。

また、武豊工場全体の無煙火薬のうち法令上安定度試験を行う必要があるもの 662 ロット中 520 ロット (全体の 78.5%) について、安定度試験を全く実施していなかった。第 12 火薬類一時置場に存置されていた無煙火薬では、法令上安定度試験を行う必要があるもの 180 ロット中 171 ロット (全体の 95%) について、安定度試験を全く実施していなかった。さらに、安定度試験を実施したものについてもこれらの試験結果の県知事への報告がなされていなかった。

ロ) 旭化成大分工場爆発事故

同平成 12 年 6 日午前 9 時 45 分頃、大分市里、旭化成大分工場内の無煙火薬製造工室群で、砲弾などの発射用火薬の製造中に爆発が起きた。工場棟の屋根の一部が吹き飛び、約 5 メートル四方の穴が空いた。けが人は無かった。

大分東署の調べや同工場によると、無煙火薬の原料である NC や NG などの原料火薬約 100kg をかまに入れて混合する捏和作業中に小爆発が起きた。爆発は 2 回あり、最初に白い煙が吹き上がり、さらに黒煙が上がったという。まもなく従業員が消火した。

無煙火薬製造工室群は発射用火薬を製造する鉄骨スレートぶき一部 2 階建て約 1310 平方メートルの工場棟、混合工程は発射薬の最初の工程で、工室群内の専用室 (25m²) で行っていた。爆発当時、室内に従業員はいなかったという。製造している発射薬は防衛庁に納入している。

同工場では 1998 年 3 月、ミサイルなどの点火薬製造中に爆発事故があり、作業員 1 人がけがをしている。

ハ) 愛知県武豊町の火災[5]

平成 17 年 8 月 13 日午前 10 時 30 分頃、火災が発生し危険物倉庫 (250m³) と保管物品 (原料約 28t) を焼失した。火災は 12 時 50 分頃鎮火し、人的被害は無く周辺民家等への被害も無かった。この火災の原因はその後の調査により、空気の流入及び水分の存在による分解開始温度の低下および分解速度の上昇、表面の乾燥に伴う蓄熱性の増大を原因とする駆水綿薬 (アルコールを含む NC) の自然発火であることがわかっている。

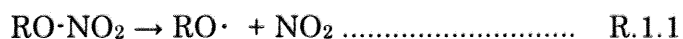
1.6 既往の研究

1.6.1 自然発火機構

NG や NC のような硝酸エステル類は自然分解の傾向があり、貯蔵中に自然発火から爆発に至る事故による人的・物的な損害及び環境汚染をしばしば起こすことは前述の通りである。このため、硝酸エステルの自然発火による事故を防止するために、硝酸エステルの自然発火に関する研究は古くからなされており、いくつかの機構が提案されている。

イ) 二酸化窒素による酸化

最も一般的に知られている硝酸エステルの分解機構は、二酸化窒素による酸化反応 [2] であるものと考えられる。この機構では、硝酸エステルが比較的低温で熱分解して、二酸化窒素を生成する (R.1.1)。



生成した二酸化窒素は硝酸エステルの酸化を引き起こし、その結果、硝酸、亜硝酸、二酸化窒素、一酸化窒素、水などを生成する。硝酸、亜硝酸、一酸化窒素はさらに酸化反応を引き起こす二酸化窒素を生成するため、酸化反応の進行に伴い二酸化窒素が蓄積し、酸化反応は自触媒的に進行する。このような反応機構が繰り返されて、分解が進行することにより発火に至るといふ。

一方で、Volltrauer ら [6] は、化学発光分析から NC 由来の生成ガスは二酸化窒素よりも一酸化窒素のほうが優先的であることを報告し、中村ら [7] も検知管を使った生成ガス分析から、一酸化窒素の生成が主体的であることを報告している。これらの実験事実から、NC からは主として一酸化窒素が生成するものと考えられる。R.1.2 が十分に速い反応であれば上記に示した酸化反応が発火に関係している可能性があるものと考えられるが、この反応は 3 次反応で、かつ反応速度も極めて小さい [8] ために系内の二酸化窒素分圧は比較的低い可能性も考えられる。従って、二酸化窒素による酸化反応に

関しても再考の余地があるものと考えられる。



ロ) 加水分解

RONO₂の加水分解も自然発火に寄与していることが挙げられている。硝酸エステル中に微量含まれる水分により R.1.3 に示す反応によって進行するとされている。

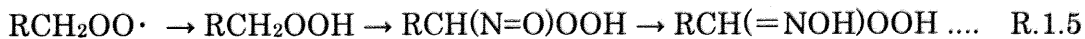


加水分解反応によって生成した HNO₃は解離して H⁺と NO₃⁻となり、この H⁺イオンの触媒作用により加水分解反応はさらに促進する。

また、加水分解により硝酸が蓄積されると、二酸化窒素及び一酸化窒素が生成する[9]。生成した二酸化窒素はイ) に示した機構と同様の反応を繰り返し、反応によって発火に至るとも言われている。長田の著書[10]では、硫酸存在下で NC の分解開始温度が低下することを述べているが、これも H⁺イオンの触媒作用に起因しているものと考えられる。

ハ) 不安定物質の熱分解

近年、木村ら[11][12]は、貯蔵中に生成する過酸化物やオキシムと呼ばれる物質などの発熱分解が NC の自然発火に寄与していることを報告し、R.1.4 および R.1.5 に示す機構を提案している。R.1.4 では、硝酸エステルの熱分解によって生成した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とし、過酸化物が生成する実験事実を説明している。しかしながら、R.1.4 は、気-固不均一反応で非常に遅い反応であるものと考えられ、R.1.4 よりむしろ R.1.6 に示した再結合反応が優先されることが推測される。従ってこの反応に関しても、更なる検討が必要であるものと考えられる。

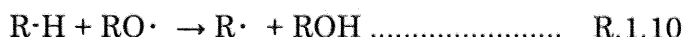
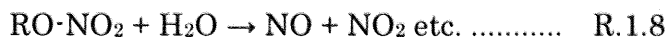
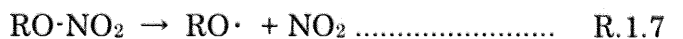


二) 自動酸化反応による発熱

加藤ら[13]は NC の発熱には二酸化窒素ではなく雰囲気中の酸素が寄与していることを報告し、R.1.7~R.1.13 に示す機構を提案している。開始反応では NC の熱分解や加水分解によって二酸化窒素が生成し、二酸化窒素による水素引き抜き反応によりアルキ

ラジカルが生成する。そしてアルキルラジカルと雰囲気中の酸素との反応である自動酸化反応によって発熱が起こるとしている。

Initiation



Propagation



Termination



1.6.2 安定化機構

安定剤の作用機構に関しても自然発火機構と同じく、いくつかの機構が提案されている。いずれの機構においても、二酸化窒素が自然分解を起こす重要な因子と考えられるので、発生する二酸化窒素と低温で選択的にしかも急速に反応するとともに、発生する二酸化窒素を多量に捕捉することのできるジフェニルアミン (DPA) が NC の安定剤として使用されている。従って、DPA の作用機構に関して、DPA が優先的に系内の二酸化窒素と反応し、二酸化窒素を捕捉することにより NC を安定化させているものと考えられている。

詳細な二酸化窒素捕捉反応として、木村ら[14]はアミンの H が NO に置換されてニトロソアミンとなり、以後はフェニル基の 2,4 位の H が NO₂ と置換して二酸化窒素を捕捉し、NC を安定化すると説明している。また、Lussier ら [15]も同様に、DPA 含有セルロースを二酸化窒素ガスに暴露し、DPA の変化量を観察することにより、DPA と二酸化窒素との反応を次の 2 つのプロセスがあることを推定した。1 つ目は、N-H 結合のニトロソ化の反応である。DPA がほとんど消耗された同時に、系内の N-NO-DPA の濃度が最大値に達したことから、NO₂ ラジカルが N-H 結合を攻撃し、N-NO-DPA が生成する反応が起こったと考えている。2 つ目は、DPA の C-H 結合が二酸化窒素によりニトロ化され、2-NO₂-DPA および 4-NO₂-DPA など DPA の誘導体が生成する反応が起こることである。これらの反応により、N-NO-DPA、2-NO₂-DPA および 4-NO₂-DPA を生成するとしている。

一方で、近年、Lindblom[16]らは、DPA 減少量とニトロ誘導体或いはニトロソ誘導体の生成量のマスバランスが取れないことを報告しており、DPA と NC 由来の物質との間に反応が起こった可能性が高いことが示唆している。二酸化窒素捕捉以外にも

DPA の作用反応がある可能性を示している。

また、DPA は NC に対しては高い安定化効果を示すがダブルベース無煙火薬に対しては安定化効果が低いという報告もある[17][18]。このことは NC と NG では安定化機構のみならず自然発火機構も異なる可能性があることを示唆している。硝酸エステルの安全な利用のために、既存の安定剤の NG に対する安定化効果の定量的な評価が必要と言える。

また既存の安定剤の一部にはその誘導体も含めると人体への有毒性が確認されており[19]、製造者や使用者に対しての健康影響が懸念される。そのため人体に対して安全な新規安定剤が求められている。

加藤ら[13]は、NC の自然発火が雰囲気中の自動酸化反応に起因しているとし、ペルオキシラジカルを捕捉し自動酸化反応を抑制する酸化防止剤を NC に添加すると発熱開始を遅らせる効果を示すことを報告している。酸化防止剤は人体に対して無害なものも多く、硝酸エステルの新規安定剤として期待できる。

1.7 研究目的

本研究では硝酸エステルの安全な利用のために、NG の自然発火機構を解明することを目的とする。

また、現在用いられている安定剤の定量的な安定化効果の評価および新規安定剤の開発も目的とする。

研究方針としては、NG の自然発火挙動を、熱分析装置を用いて観察し、貯蔵雰囲気が NG の自然発火挙動に与える影響を把握し、反応機構を予測する。(第 2 章)。定量分析を行い、予測した反応機構に関して検討を行う(第 3 章)。各種安定剤の安定化効果を評価するために安定剤含有 NG の熱的挙動を観察する(第 4 章)。以上の検討を行うことにより、科学的根拠に基づいた NG の安定化方法に関する知見を得る。

1.8 参考文献

- [1] 社団法人火薬学会編 「エネルギー物質ハンドブック」 共立出版(1999)
- [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] 日本油脂(株)武豊工場第 12 火薬類一時置場で発生した事故に関する調査報告書 (2000)
- [5] 日本油脂(株)武豊工場湿綿薬置場で発生した火災に関する報告 (2005)
- [6] Volltrauer H. N., Fontijn A., Combustion Flame, 41, pp313, (1981)
- [7] Saeki K., Akiyoshi M., Nakamura H., and Fukudome K., An academic meeting of the Japan Explosives Society, 2003 (spring)
- [8] Atkinson R., and Lloyd A. C., Journal of physical and Chemical Reference Data,

13, pp315 (1984)

[9] 田村昌三 博士論文 東京大学 (1969)

[10] 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)

[11] Kimura J., *Propellants Explosives Pyrotechnics*, **14**, pp89, (1989)

[12] Kimura J., *Preprints of Fourth Pacific Polymer Conference: 1995*, pp564

[13] 加藤勝美 博士論文 東京大学 (2005)

[14] 木村潤一 *防衛技術ジャーナル* **18** (1998)

[15] L.S.Lussier and H.Gagnon, *Propellants, Explosives, Pyrotechnics* **25**, pp117, (2000)

[16] Lindblom T., *Propellants, Explosives, Pyrotechnics* **27**, pp197, (2002)

[17] 防衛庁技術資料

[18] Marco N. Boers, Willem P. C. de Klerk, *Propel. Explos. Pyrotech.*, **30**, pp.356–362 (2005)

[19] Oliver Drzyzga., *Diphenylamine and derivatives in the environment: a review*, *Chemosphere*, **53**, pp809 (2003)

第 2 章

ニトログリセリンの自然発火挙動

2.1 緒論

硝酸エステルの自然発火機構は、O-NO₂ 結合の熱分解或いは加水分解により生成する二酸化窒素と硝酸エステルとの反応熱が徐々に蓄積され自然発火する一般的に言われている[1]。しかし近年、NC の自然発火は貯蔵中に生成する過酸化物などの不安定な物質の発熱分解が自然発火に関与しているとする報告[2] [3]や、雰囲気中の酸素による自動酸化反応によって NC が発熱しているとする報告[4]があり、NC の自然発火機構に関しては徐々に明らかになってきている。しかし NG 単独の自然発火に関する研究は少なく、十分に理解されているとは言い難い状況である。硝酸エステルの自然発火による事故は近年でも発生しており、硝酸エステルを安全に管理・貯蔵するためには NG の自然発火機構を知ることが必要不可欠である。

本章では NG の自然発火挙動を把握することを目的とした。まず、NG の分解開始温度や発熱量といった熱特性をスクリーニングするため、SC-DSC で昇温実験を行った。次に、NG の自然発火に及ぼす雰囲気の影響を把握するために C80 を用いて、酸素、空気、窒素、二酸化窒素/ 空気、二酸化窒素/ 窒素雰囲気中の昇温条件下および等温条件下における NG の熱的挙動を観察した。

2.2 実験

2.2.1 試料の調製

2.2.1.1 試料

NG および雰囲気ガスは以下のものを使用した。

NG (10wt.%NG/エタノール溶液)	日本油脂(株)提供
酸素	巴商会
空気	巴商会
窒素	巴商会
4vol.%二酸化窒素/空気混合ガス	巴商会
4vol.%二酸化窒素/窒素混合ガス	巴商会

川口ら[5]は、高感度 NO_x 計によって、NC 由来の二酸化窒素生成速度が、数 ppm・s⁻¹であることを報告している。従って、ここでの検討において使用した 4vol.% の二酸化窒素は、実際の貯蔵条件から発生が期待される二酸化窒素と比較して十分に濃度が高く、非常に加速した条件であるものと考えられる。

2.2.1.2 NG の精製

10wt.%NG/ エタノール溶液 0.5mL をスクリービンに取り、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プラスチック製のマイクロピペットチップの先端を加熱変形させて作った容器に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。

2.2.2 SC-DSC による昇温実験

2.2.2.1 装置概要[6]

DSC (Differential Scanning Calorimeter: 示差走査熱量計) とは、測定試料と基準物質の温度を一定のプログラムに従って変化させ、 ΔT が 0 になるように基準物質側または測定する物質側に熱の供給が行い、試料物質の温度に対して流出入した熱量を測定する手法である。熱量の測定方法の違いにより熱補償型 DSC と熱流束型 DSC があるが、本実験で用いた装置は近年広く用いられている熱流束型である。

熱流束型 DSC 装置の概略を Fig.2.1 に示す。熱流束型 DSC には、温度制御されたヒートシンクが設置されていて、その上に温度センサー、ホルダーがセットされている。したがって、ヒーターからの熱は、ヒートシンク、温度センサー、ホルダー、物質の順に伝わる。試料に熱変化が生じると、ヒートシンク試料間に温度差が生じ、これを温度センサーにより測定する。ここで、試料と基準物質に単位時間あたりに供給される熱量差と温度差は比例するため、熱量が既知の標準物質で温度差と熱量の関係を求めておけば、測定された温度差を熱量に変換することができる。

DSC を用いると熱分解や反応暴走の発熱のしやすさ (感度) および発熱の大きさ (威力) を同時に評価することができるので、化学物質の熱分解危険性、さらには化学反応危険性のスクリーニング試験法として活用することができる。消防法危険物第 5 類 (自己反応性物質) の判定法の一つとしても採用されている。

SC-DSC (Sealed Cell-Differential Scanning Calorimeter: 密封セル式示差走査熱量計) はセルを密封することにより、試料の蒸発、昇華による測定値の影響を排除する測定方法である。本研究では SC-DSC を、ニトログリセリンを初めて扱う際のスクリーニングに用い、発熱量から C80 測定時の適切な試料量を検討し、分解開始温度が C80 の測定温度範囲内にあることを確認した。

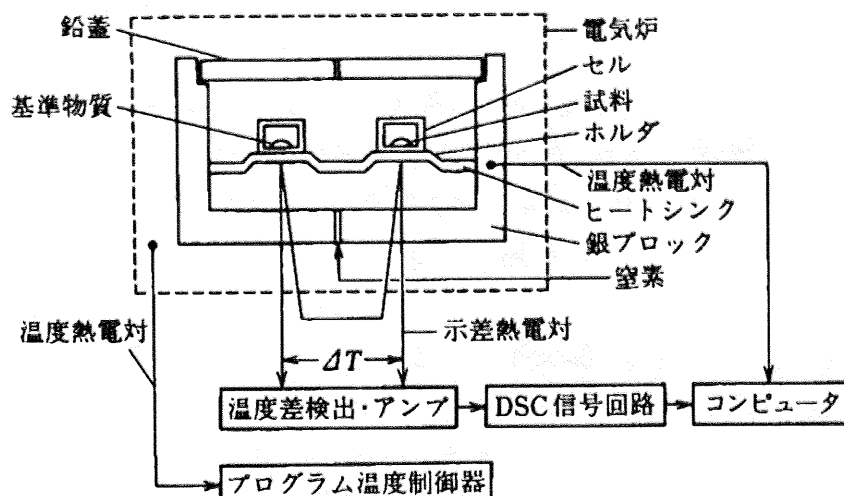


Fig.2.1 熱流束型 DSC の装置概略図

2.2.2.2 実験方法

SC-DSC(ブルカ AXS 社製)により昇温実験を行った。試料量は $1 \pm 0.5 \text{mg}$ 、昇温速度は $10 \text{K} \cdot \text{min}^{-1}$ 、測定温度範囲は $50\text{-}500^\circ\text{C}$ で測定した。試料容器には耐圧 5MPa の Au めっきセル(ブルカ AXS 社製、容器容量: $28 \mu\text{L}$)を用いた。

2.2.2.3 解析方法

昇温実験後、Fig.2.2 のような DSC 曲線が得られる。ベースラインとピークの変曲点における接線との交点である外挿分解開始温度 T_{DSC} およびベースラインと曲線で囲まれた面積で示される反応熱量 Q_{DSC} を評価した。

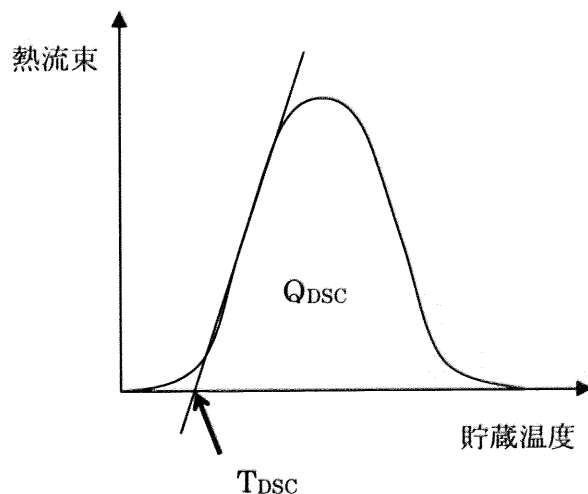


Fig.2.2 The definitions of T_{DSC} and Q_{DSC}

2.2.3 C80 による昇温・等温実験

2.2.3.1 装置概要[6]

C80 はグラム単位の試料の熱量が可能な高感度の熱流束型熱量計である。固体または液体試料数グラムと熱的に安定な標準物質（不活性なアルミナなど）を同時に加熱し、相対的な熱流束の変化を測定するという点では DSC のマクロタイプとも考えられる。しかし、DSC と異なり試料容器が大きく混合、攪拌、ガス流通など多様な条件に対応可能な試料容器類が準備されている。試料の分解などによる圧力発生速度の計測による安全性の予測も可能である。実際には、混合熱や不安定物質の熱危険性における試料量の影響評価、等温貯蔵試験への応用などに用いられている。

C80 の装置外観を Fig.2.3、装置の概略図を Fig.2.4 に示す。

今回は雰囲気ガスによる影響を評価できること、圧力発生挙動も観察できることから、熱分析装置として C80 を採用し、試料容器には雰囲気ガスの置換が可能な、RIGAKU Corp. Ltd. で設計されたガス流通型容器（Fig.2.5、Fig.2.6）を使用した。



Fig.2.3 Appearance of C80



Fig.2.4 Internal structure of C80

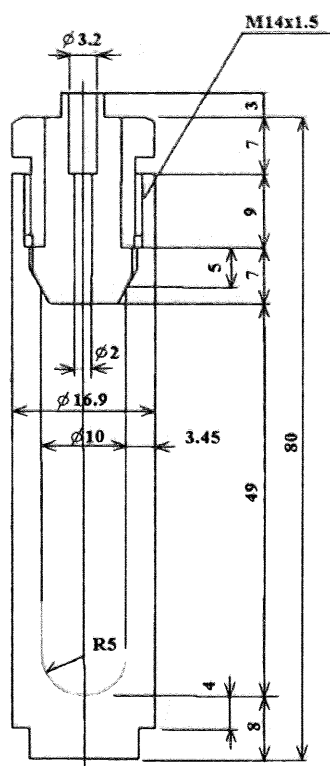


Fig.2.5 Design of the vessel of C80(1)

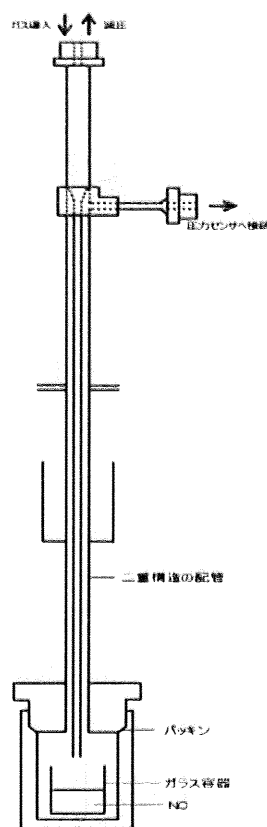


Fig.2.6 Design of the vessel of C80(2)

2.2.3.2 実験方法

2.2.1 で調製した試料をガラスセルに入れた後、さらに流通式容器に入れ、容器内の雰囲気置換し、C80 を用いて昇温条件下および等温条件下での発熱挙動を観測した。容器内の雰囲気置換は、容器内を減圧した後雰囲気ガスを導入することを数回繰り返して行った。雰囲気ガスには空気、酸素、窒素、4vol.%二酸化窒素/空気、4vol.% 二酸化窒素/ 窒素雰囲気を用いた。

昇温実験は昇温速度 $0.2\text{K}\cdot\text{min}^{-1}$ 、測定温度範囲 $50\text{-}300^\circ\text{C}$ で行った。等温実験は貯蔵温度 120°C で行った。等温貯蔵温度 120°C は NG の熱分解温度より十分低く、雰囲気ガスの影響を実際の貯蔵で起こると考えられる反応を加速して観察できる温度条件である。昇温実験、等温実験ともに試料量は $50\pm 1\text{mg}$ 、試料容器にはインコネル製容器(容器容量 3.9mL)を用いた。また、等温実験では誘導期にばらつきが生じたため、各雰囲気下で 3 回ずつ実験を行った。

2.2.3.3 解析方法

C80 を用いて昇温条件で実験を行うと、Fig.2.7 左に示すような熱流束 vs.温度のプロットが得られる。このプロットにおける傾き最大の点の接線と熱流束=0 の点との交点を分解開始温度と定義した。また、ピーク面積から発熱量を算出した。

また等温条件で実験を行うと、Fig.2.7 右に示すような熱流束 vs.貯蔵時間のプロットが得られる。このプロットにおいて、貯蔵開始から傾き最大の点の接線と熱流束=0 の点との交点までの時間を誘導期と定義した。

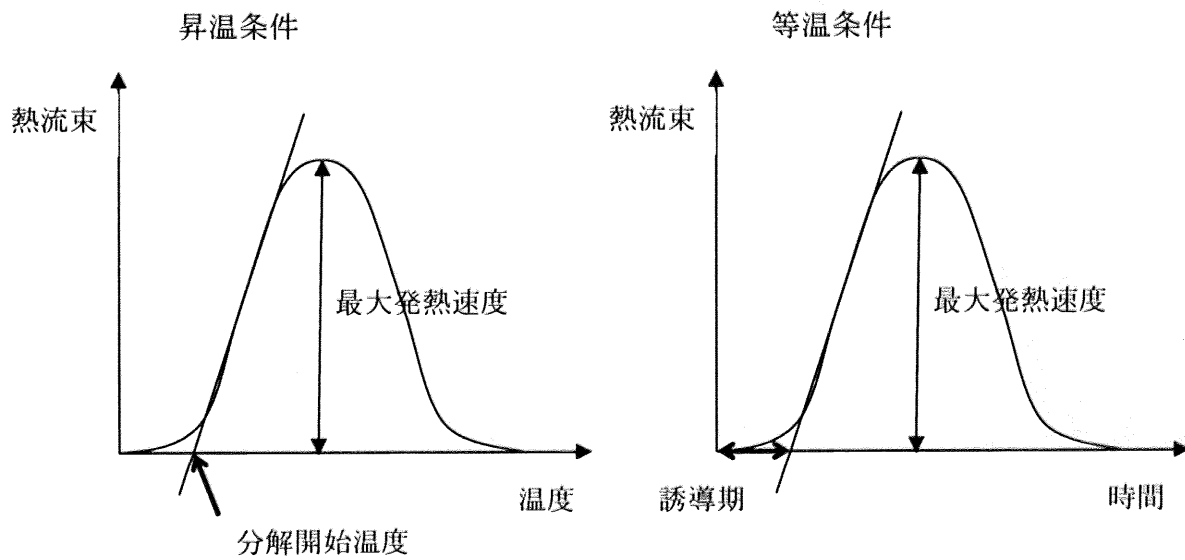


Fig.2.7 The definitions of the decomposition temperature and the induction period

2.3 結果

2.3.1 SC-DSC 昇温実験

SC-DSCによる測定結果を Fig.2.8 に示す。NG は 180°C、380°C付近にそれぞれ 3.7kJ・g⁻¹、0.9kJ・g⁻¹の大きな発熱ピークを持つことがわかった。NG の分解開始温度の文献値は、180°Cであることから[7]、観察された 180°C付近のピークは NG の分解によるものであると考えられる。

また、C80 で 300°Cまで昇温した後の NG の残渣の重量は、昇温前の 5wt.%以下であり、この残渣を SC-DSC により昇温させても発熱がなかった。このことより、NG のほとんどは、180°C付近に観察される発熱により分解しており、380°C付近のピークは生成した気体の発熱であると推測できる。

以上の結果より、NG の熱的挙動は最高到達温度が 300°Cである C80 で観察可能である。

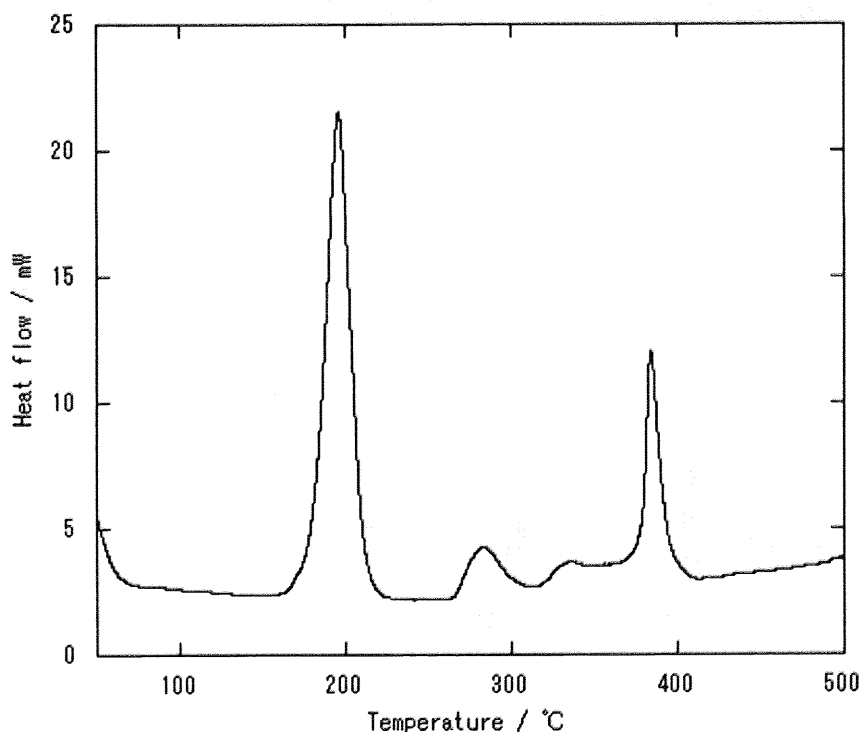


Fig.2.8 Thermal behavior of NG (SC-DSC)

heating rate : 10K・min⁻¹

2.3.2 酸素の影響

2.3.2.1 C80 昇温実験

C80 により昇温条件下、空気、酸素、窒素雰囲気中で NG の熱的挙動を観察した。分解開始温度、発熱量および最大発熱速度を Table2.1、熱流束 vs.温度を Fig.2.9 に示す。これらの結果からわかるように、窒素、空気、酸素雰囲気順に分解開始温度が低くなり、発熱量は増大する傾向が得られた。最大発熱速度は酸素分圧が大きくなるほど、小さくなった。

ピークの形状に着目すると、窒素雰囲気中では 163°C 付近に 1 つの大きな発熱が観測されたのに対して、酸素雰囲気中では 143°C および 153°C 付近に 2 つの大きな発熱が観測された。また、空気雰囲気中でも 143°C 付近の弱い発熱および 164°C 付近の発熱の 2 つが観察された。より低温側のピークは酸素存在下でのみ観察され、かつ低温側のピークの発熱量および最大発熱速度は、雰囲気中の酸素分圧の影響を受けた。したがって、観察された低温側の発熱は雰囲気中の酸素と NG の反応であると推測される。NG の自然発火は、雰囲気中の酸素の影響を受けるものと考えられる。また、高温側のピークは雰囲気中の酸素の影響を受けないことから、NG 自身の熱分解であると考えられる。

Table.2.1 Decomposition temperature, heat release value and maximum heat release rate in various atmospheres under the heating condition

Storage atmosphere	Decomposition temperature / °C	Heat release value / J·g ⁻¹	Maximum heat release rate / mW
O ₂	141	3380	32.8
Air	153	2990	37.2
N ₂	155	2910	47.4
NO ₂ /air	114	3480	18.9
NO ₂ /N ₂	155	3130	48.0

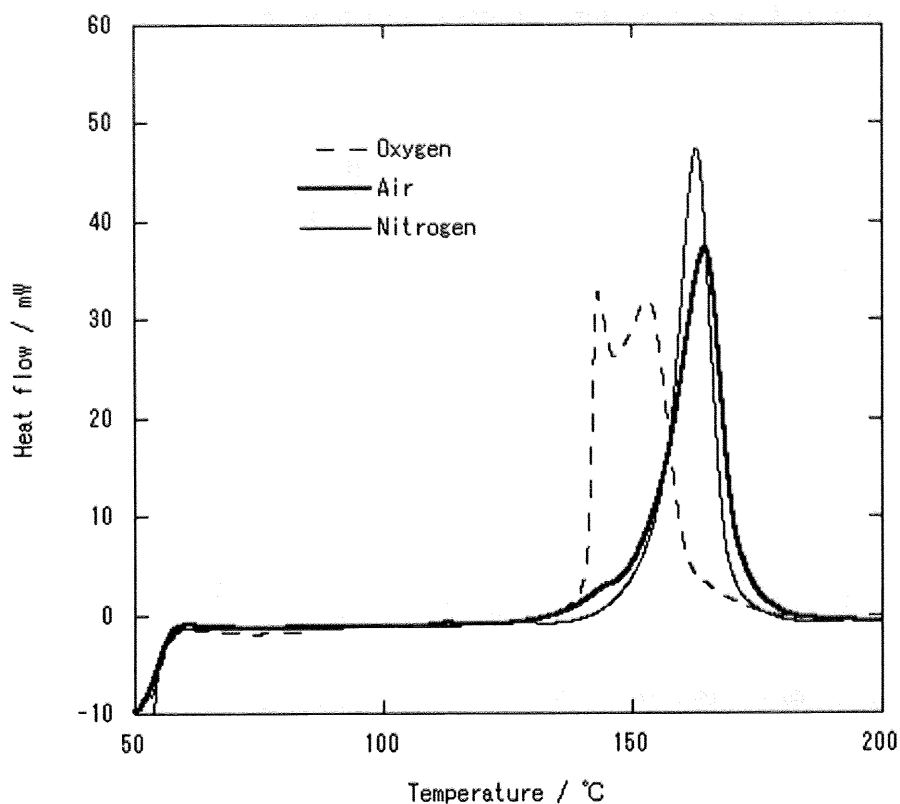


Fig.2.9 Thermal behavior of NG under the heating condition (Effect of O₂)
heating rate : 0.2K·min⁻¹

2.3.2.2 C80 等温実験

C80 により等温条件下、空気、酸素、窒素雰囲気中で NG の熱的挙動を観察した。誘導期、発熱量および最大発熱速度を Table2.2、熱流束 vs.時間を Fig.2.10 に示す。Table2.*には 3 回の実験のうち誘導期で中間値を示した実験のデータを記載し、Fig.2.10 には 3 回の実験すべてのデータを載せた。酸素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、窒素雰囲気中では 18.5h と酸素が存在しない雰囲気中では誘導期は非常に遅くなった。一方発熱量は各雰囲気中で大きな差は見られず、最大発熱速度も酸素雰囲気中でやや大きな値を示したものの空気雰囲気中と窒素雰囲気中では同じような値を示した。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。雰囲気中の酸素は NG の誘導期を早める効果はあるが、発熱量、最大発熱速度にはあまり寄与しないことがわかった。

Table.2.2 Induction period, heat release value and maximum heat release rate in various atmospheres under the isothermal condition

Storage atmosphere	Induction period / h	Heat release value / J·g ⁻¹	Maximum heat release rate / mW
O ₂	4.5	2380	37.6
Air	4.8	2680	30.3
N ₂	18.5	2650	30.5
NO ₂ /air	-	-	11.3
NO ₂ /N ₂	9.7	2950	34.4

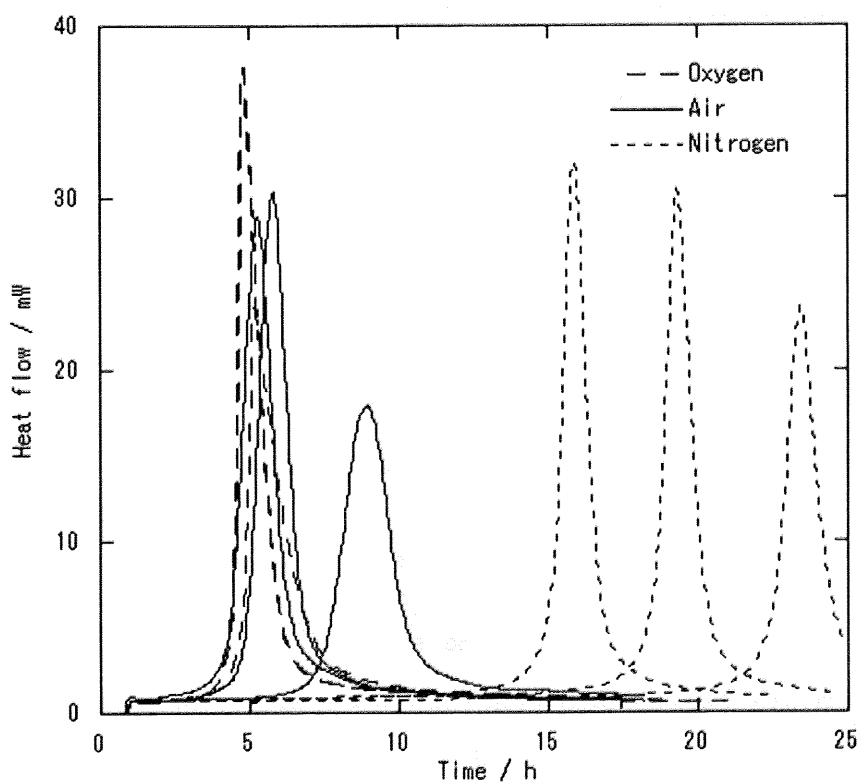


Fig.2.10 Thermal behavior of NG under the isothermal condition (Effect of O₂)
storage temperature : 120°C

2.3.3 二酸化窒素の影響

2.3.3.1 C80 昇温実験

C80により 4vol.%二酸化窒素/空気、4vol.%二酸化窒素/窒素雰囲気中で昇温実験を行った。分解開始温度、発熱量および最大発熱速度を Table2.1、熱流束 vs.温度を Fig.2.11 に示す。4vol.%二酸化窒素/空気雰囲気中においては空気雰囲気中と比較して、分解開

始温度が大きく低下し発熱量が増大した。また、136°C付近に大きな発熱が観察され163°C付近に小さな発熱が観察された。空気雰囲気中と比較すると低温から緩やかに発熱しており最大発熱速度は低下した。一方、4vol.%二酸化窒素/窒素雰囲気中においては、分解開始温度、最大発熱速度ともに窒素雰囲気中と同じ値を示し、発熱量も差は見られなかった。このことより二酸化窒素は、酸素存在下で特にNGの分解を促進する作用があると考えられる。

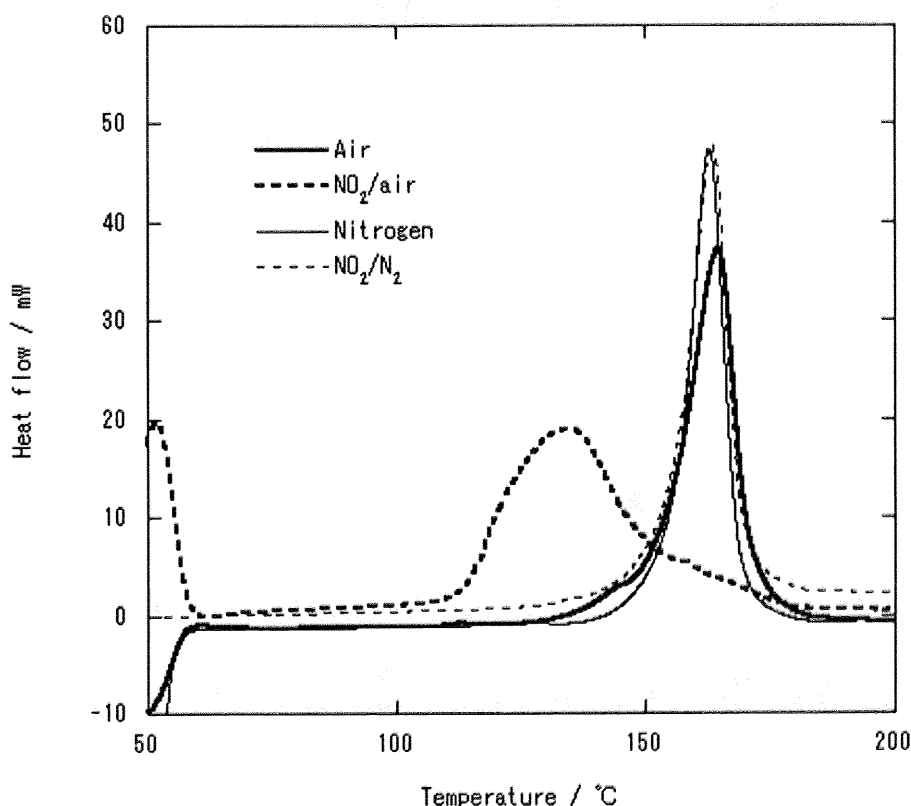


Fig.2.11 Thermal behavior of NG under the heating condition (Effect of NO₂)
heating rate : 0.2K·min⁻¹

2.3.3.2 C80 等温実験

C80により4vol.%二酸化窒素/空気、4vol.%二酸化窒素/窒素雰囲気中で等温実験を行った。誘導期、発熱量および最大発熱速度をTable2.2、熱流束 vs.時間をFig.2.12、Fig.2.13に示す。雰囲気中に二酸化窒素と酸素が共存する系ではNGの分解開始温度が120°C以下になるため、Fig.2.12に示すように4vol.%二酸化窒素/空気雰囲気中では等温実験開始直後に発熱した。発熱ピークをすべて観察することができないため誘導期および発熱量を計算することができず、最大発熱速度は18.9mWを空気雰囲気中に比べ

小さくなった。昇温実験の結果と同様、二酸化窒素と酸素が共存する雰囲気中では NG の発熱は著しく加速された。

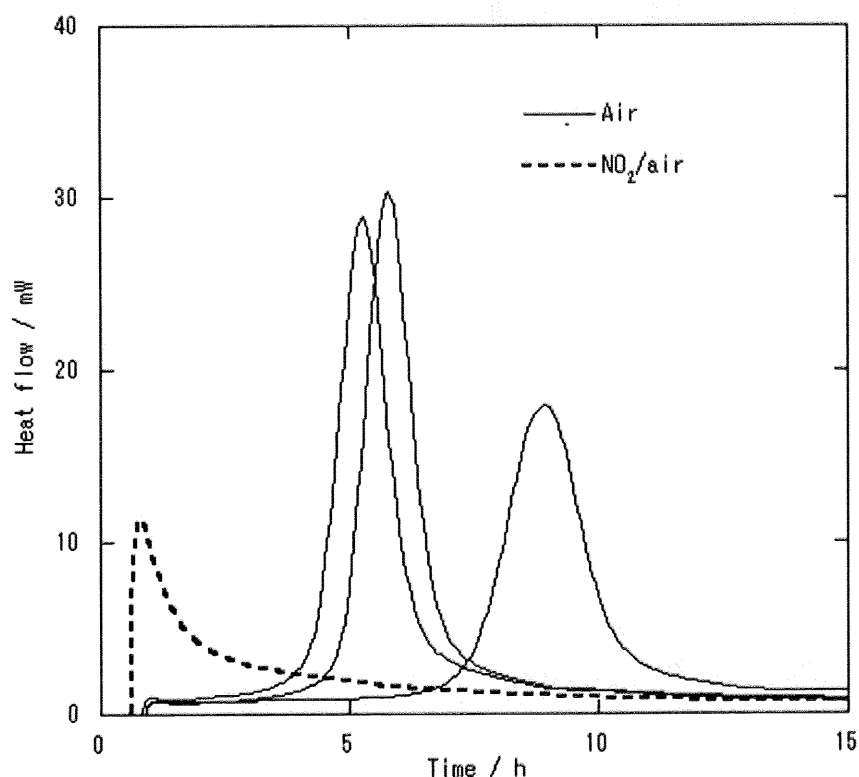


Fig.2.12 Thermal behavior of NG under the isothermal condition
(Effect of NO_2 in the presence of O_2)
storage temperature : 120°C

一方、Fig.2.13 に示すように 4vol.%二酸化窒素/窒素雰囲気中では窒素雰囲気中より誘導期が短くなる傾向があり、二酸化窒素単独でも NG の発熱開始を早める効果があることを示した。発熱量および最大発熱速度は窒素雰囲気中と 4vol.%二酸化窒素/窒素雰囲気中とを比較して大きな差はなかった。二酸化窒素は酸素が存在しない場合でも、発熱開始を早める効果があるが、酸素が存在する場合より発熱を早める効果は弱まることわかった。

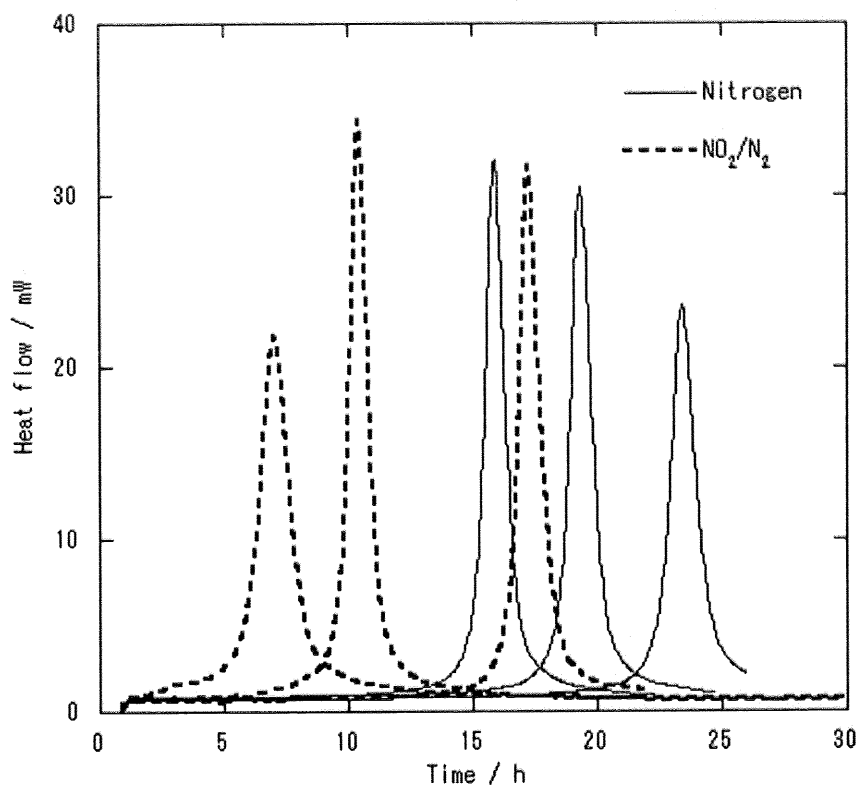


Fig.2.13 Thermal behavior of NG under the isothermal condition
 (Effect of NO₂ in the absence of O₂)
 storage temperature : 120°C

2.4 考察

2.4.1 ニトロセルロースとの比較

同条件で行った等温実験の結果を NG と NC で比較した。誘導期と酸素分圧の関係を Fig.2.14 に示す。NG、NC とともに酸素分圧が減少するにつれて誘導期が長くなる傾向は一致しているが、酸素非存在下では NG は誘導期の後に発熱を示したが、NC は発熱を示さなかった。また、誘導期は NC より NG の方が短くなった。

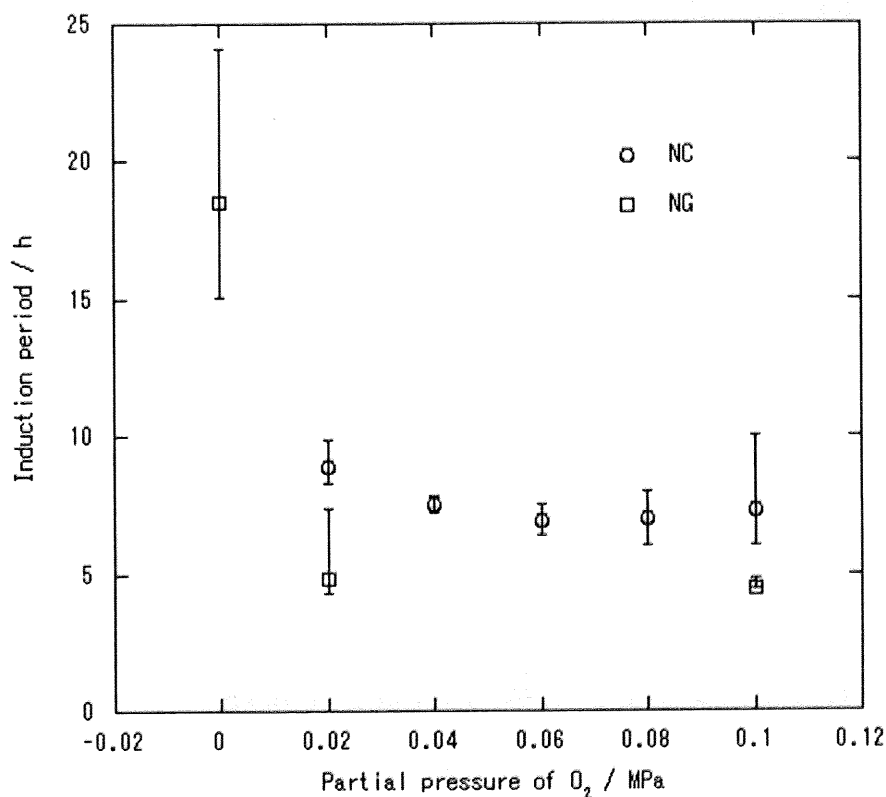


Fig.2.14 Induction period against partial pressure of O₂
comparison of NG with NC

次に、最大発熱速度と酸素分圧の関係を Fig.2.15 に示した。NC の最大発熱速度は酸素分圧の減少とともに減少し、酸素が存在しない雰囲気中では発熱を示さず最大発熱速度は0になった。これより NC の最大発熱速度は酸素分圧に依存していることがわかる。一方、NG では酸素分圧が変化しても最大発熱速度はあまり変わらず、酸素非存在下でも酸素存在下と変わらない最大発熱速度を示した。

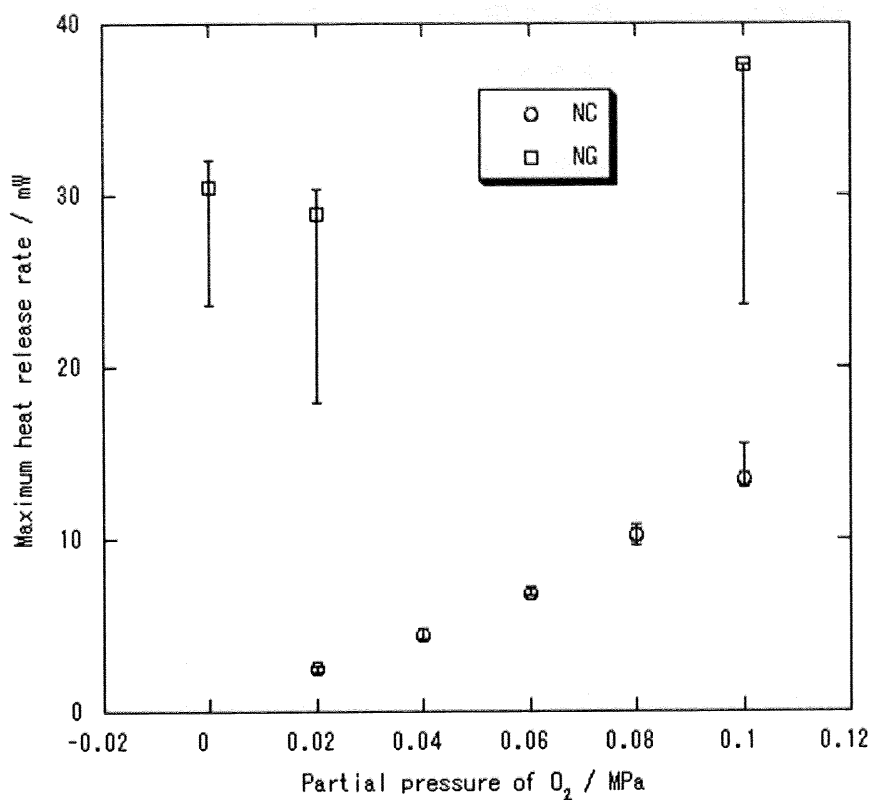
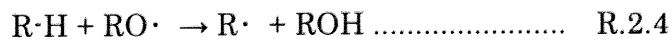
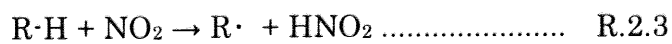
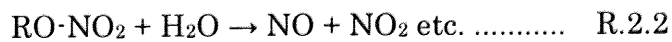
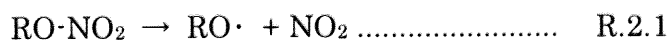


Fig.2.15 Maximum heat release rate against partial pressure of O₂
comparison of NG with NC

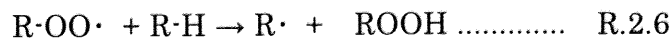
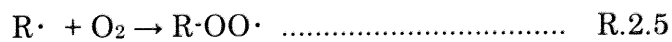
2.4.2 自然発火機構の推定

加藤らの研究によって NC の自然発火に関して以下の機構が提案されている[4]。

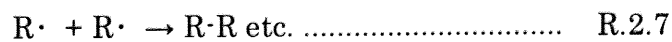
Initiation



Propagation



Termination



NC は R.2.5、R.2.6 のように雰囲気中の酸素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。そのため、雰囲気中に酸素が存在しない系では発熱を示さない。二酸化窒素の作用機構に関しても、二酸化窒素が存在する系でも酸素が存在しなければ発熱は示さないことより、アルキルラジカルを生成する初期反応には関与しているが、発熱反応への寄与は小さいとされている。

しかしながら、NG は同じ硝酸エステルでありながら、雰囲気中に酸素が存在しない系においても発熱を示し、さらに酸素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酸素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、酸素が存在しなくても、二酸化窒素が単独で誘導期を短くする効果を示すことより、二酸化窒素が NG の発熱に関与している可能性もある。

木村らは、二酸化窒素によるアルコキシラジカルの酸化によって、ペルオキシラジカルが生成する機構を提案しており[2]、NG の自然発火では R.2.8 の反応によってペルオキシラジカルが生成している可能性がある。



2.5 まとめ

本章では、自然発火挙動を観察し、NGの自然発火に及ぼす酸素の影響および二酸化窒素の影響を把握することを目的とした。

昇温実験の結果、雰囲気中の酸素分圧が高いほど分解開始温度が低くなる傾向が得られた。また等温実験では、雰囲気中の酸素分圧が高いほど誘導期が短くなる傾向が得られたが、発熱量および最大発熱速度は酸素分圧の影響を受けなかった。

二酸化窒素は酸素と共存するとNGの発熱開始を早める効果があり、昇温実験においては分解開始温度が低くなり、等温実験においては誘導期が短くなった。また、二酸化窒素単独でも等温実験における誘導期を短くする効果を示したが、酸素と共存する雰囲気中と比べて誘導期を短くする効果は弱くなった。また、酸素と同様に発熱量および最大発熱速度には影響しなかった。

NCの等温実験の結果と比較すると最大発熱速度が酸素分圧の影響を受けない、酸素が存在しない雰囲気中においても発熱する、二酸化窒素が誘導期を短くする効果を示す、といった自然発火挙動の違いが観察された。NGの自然発火機構はNCの自然発火機構と言われている自動酸化反応以外の反応も関与している可能性がある。

2.6 参考文献

- [1] 日本火薬工業会編集部 「一般火薬学」(1994)
- [2] Kimura J., Propellants Explosives Pyrotechnics, 14, pp89 (1989)
- [3] Kimura J., Preprints of Fourth Pacific Polymer Conference; 1995, pp564
- [4] 加藤勝美 博士論文 東京大学 (2005)
- [5] Kawaguchi S., Kubota K., Ishida T., An academic meeting of the Japan Explosives Society, 2003 (Autumn)
- [6] 田村昌三, 「化学安全プロセスハンドブック」 朝倉書店 (2000)
- [7] 社団法人火薬学会編 「エネルギー物質ハンドブック」 共立出版 (1999)

第 3 章

ニトログリセリンの自然発火機構

3.1 緒論

硝酸エステルの自然発火機構は、O-NO₂ 結合の熱分解あるいは加水分解により生成する二酸化窒素と硝酸エステルとの反応熱が徐々に蓄積され自然発火する一般的に言われている[1]。しかし近年、NC の自然発火は貯蔵中に生成する過酸化物などの不安定な物質の発熱分解が自然発火に関与しているとする報告[2] [3]や、雰囲気中の酸素による自動酸化反応によって NC が発熱しているとする報告[4]があり、NC の自然発火機構に関しては徐々に明らかになってきている。その一方で、NG の自然発火機構に関してはあまり知られていない。

著者は本論文第 2 章において、熱分析装置 C80 を用いて雰囲気中の酸素および二酸化窒素が NG の自然発火挙動に及ぼす影響について観察した結果、雰囲気中の酸素が NG の発熱開始を早める効果を示す一方、雰囲気中の酸素がない系においても NG は発熱すること、雰囲気中の二酸化窒素は NG の発熱開始を早め、酸素が共存する系ではその効果がより強まること、等温実験において雰囲気中の酸素、二酸化窒素は誘導期を短くする効果を示すが、発熱量、最大発熱速度にはあまり影響しないことが示された。これは過去に研究されている NC とは自然発火挙動が異なり、加藤らによって提案されている雰囲気中の酸素による自動酸化反応以外の反応も起こっている可能性が示唆された。

本章では、自然発火挙動から推測された自然発火機構をより詳細に検討することを目的とした。研究方針としては、NG の等温貯蔵を行い、等温貯蔵中の過酸化物、酸素、二酸化窒素の変化を観察するとともに赤外スペクトルから分子構造の変化を観察する。また、測定された酸素量および等温実験から得られた熱反応率から酸素の作用機構に関する速度論解析を行う。

3.2 実験

3.2.1 試料の調製

3.2.1.1 試料

NG および雰囲気ガスは以下のものを使用した。

NG (10wt.%NG/エタノール溶液)	日本油脂(株)提供
酸素	巴商会
空気	巴商会
窒素	巴商会

3.2.1.2 NG の精製

10wt.%NG/ エタノール溶液 0.5mL をスクリービンに取り、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プラスチック

製のマイクロピペットチップの先端を加熱変形させて作った容器に取り出し一晩以上デシケーター内で真空乾燥し、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。

3.2.2 過酸化物測定

過酸化物価測定装置を用いて等温貯蔵中の過酸化物の量を定量した。過酸化物価測定の測定原理は R.3.1、R.3.2 の酸化還元反応の終点を電位差滴定法によって求めるもので、過酸化物濃度の高い NG では試料量 10mg 程度から測定することができる。



測定手順を記す。等温貯蔵した試料を取り出し、試料に溶媒（酢酸 3：2,2,4-トリメチルペンタン 2(体積比)）25ml を加え過酸化物が反応しやすい酸性条件にした後、静かに振り混ぜて試料を完全に溶解した後、飽和ヨウ化カリウム溶液 0.1ml を加え、マグネチックスターラーで正確に 1min 穏やかに攪拌した。その後、水 75ml を加えて攪拌した後、過酸化物価測定装置（メトローム社製）を用いてマグネチックスターラーで攪拌しながら 0.01mol/L チオ硫酸ナトリウム標準液で滴定した。また、同条件で空試験も行った。

過酸化物量は以下の式から算出した。

$$(\text{過酸化物量} / \text{mmol}) = 0.01 \times F \times (A - B)$$

A: 本試験の 0.01mol/L チオ硫酸ナトリウム標準液使用量(mL)

B: 空試験の 0.01mol/L チオ硫酸ナトリウム標準液使用量(mL)

F: 0.01mol/L チオ硫酸ナトリウム標準液のファクター

また、等温貯蔵には C80 を用いた。貯蔵条件は以下の通り。

貯蔵温度：120℃、貯蔵雰囲気：空気、貯蔵容器：インコネル製流通式容器、

容器容量：3.9ml、試料量：50mg

3.2.3 赤外スペクトル測定

フーリエ変換赤外分光光度計を用いて等温貯蔵中の NG の赤外吸収スペクトルを測定した。等温貯蔵中の NG を取り出し、試料約 2mg を岩塩板に挟み、FTIR9000（島津製作所社製）で測定した。

また、等温貯蔵には C80 を用いた。貯蔵条件は以下の通り。

貯蔵温度：120℃、貯蔵雰囲気：空気、貯蔵容器：インコネル製流通式容器、

容器容量：3.9ml、試料量：50mg

3.2.4 酸素量測定

ガスクロマトグラフィーを用いて NG 等温貯蔵中の酸素減少量を測定した。C80 流通式容器からガスを直接サンプリングし、ガスクロマトグラフィーで測定を行った。酸素量は反応前後で変化の無い窒素量との比率から算出した。測定条件は以下の通り。

カラム：Molecular Sieve 6A 60-80、カラム温度：50°C、検出器温度：50°C、
流量：20mL/min、キャリアーガス：He、検出器：熱伝導度検出器（島津製作所社製 TCD）

また、等温貯蔵には C80 を用いた。貯蔵条件は以下の通り。

貯蔵温度：120°C、貯蔵雰囲気：空気、貯蔵容器：インコネル製流通式容器、
容器容量：3.9ml、試料量：50mg

3.2.5 イオン量測定

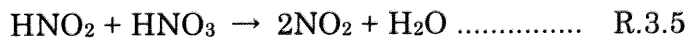
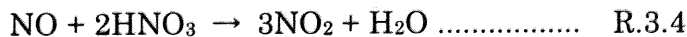
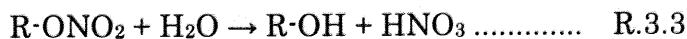
イオンクロマトグラフィーを用いて等温貯蔵中の NG 内に存在する亜硝酸イオン、硝酸イオンおよび硫酸イオンの量を定量した。等温貯蔵後、ガラスセルを取り出し、ガラスセル内に超純水を加え 5 分間攪拌した後、フィルター濾過しイオンクロマトグラフィーで測定した。測定条件は以下の通り。

カラム：Shim-pack IC-A3、カラム温度：40°C、流量：0.8ml/min、
移動相：8mM p-ヒドロキシ安息香酸、3.2mM ビストリス水溶液、
検出器：電気伝導度検出器（島津製作所社製 CDD-6A）

また、等温貯蔵には C80 を用いた。貯蔵条件は以下の通り。

貯蔵温度：120°C、貯蔵雰囲気：空気、貯蔵容器：インコネル製流通式容器、
容器容量：3.9ml、試料量：50mg

気相に存在する一酸化窒素、二酸化窒素は R.3.3~R.3.6 に示すような平衡になっており、NG 内に存在する亜硝酸イオンおよび硝酸イオンの量が系内の NO_x の量の目安になると考えられる。

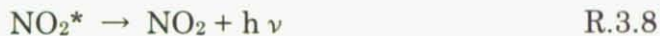


3.2.6 NO_x 測定

NO_x メータを用いて NG 等温貯蔵後の気相中の NO_x 生成量を測定した。NO_x メータの概念図を Fig.3.*に示す。

測定原理を記す。試料大気にオゾンと反応させると、一酸化窒素から励起状態の二酸

化窒素が生じ (R.3.3)、これが基底状態に戻る時に光を発する (R.3.4)。この化学発光の強度を測定することにより、試料大気中の一酸化窒素濃度を測定することができる。一方、試料大気をコンバーターに通じて二酸化窒素を一酸化窒素に変換した上で化学発光の強度を測定すると、試料大気中の窒素酸化物 (NO+NO₂) の濃度が測定できる。またこれらの測定値の差を求めることによって、試料大気中の二酸化窒素濃度を測定することができる。NO_x メータを用いることによって、ppb オーダーの NO_x が定量可能である。



以下、測定手順を記す。NG をガラス瓶 (液体クロマトグラフィーのバイアル瓶を使用) に入れ、そのガラス瓶を 250ml のガス捕集瓶に入れた。その後、オイルバスで所定の温度に調温し、Air を流し続けることで NO_x 発生量をモニタリングした。温度変動等の要因により加熱直後の NO_x 値は安定しないため、発生した NO_x が安定した時の平均の読み値をその温度における NO_x 発生量とした。温度水準はオイルバスの設定値を 5℃刻みで昇温させ、オイルバスの温度を温度計で測定した。試験は試料を設置した後、35℃から NO_x の生成が確認できるまで 5℃刻みで昇温させ、NO_x の生成量が 1ppm を超えない温度まで昇温を続け、同一試料で異なる温度のデータを取得した。この試験を 2 回行った。

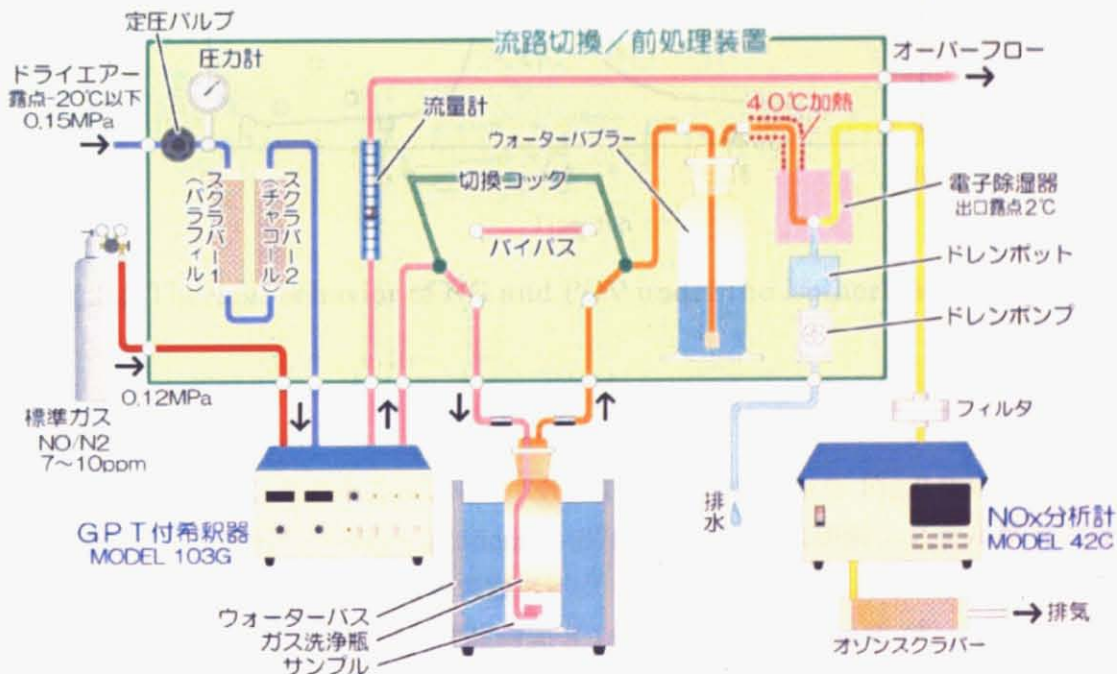


Fig.3.1 Conceptual diagram of NO_x meter

3.3 結果

3.3.1 過酸化物量

空気雰囲気中 120°C等温条件における NG の発熱挙動および過酸化物量を Fig.3.2 に示す。図より、NG が発熱を示しているときには過酸化物が多くなっている。また、過酸化物量の増加直後に熱流束が増加している。

一方、窒素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、雰囲気中に酸素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。

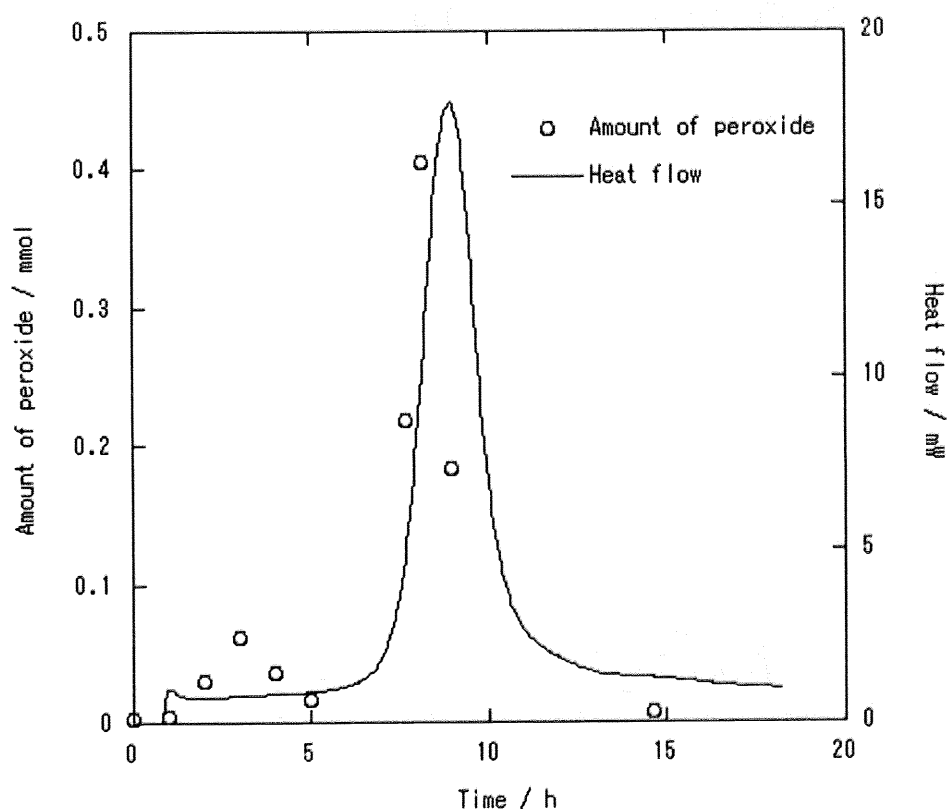


Fig.3.2 Thermal behavior of NG and POV under the isothermal condition

3.3.2 赤外スペクトル

空気雰囲気中 120°C等温条件における NG の IR スペクトルを Fig.3.3 に示す。貯蔵前では $1660\sim 1625\text{cm}^{-1}$ 、 $1300\sim 1255\text{cm}^{-1}$ 、 $870\sim 833\text{cm}^{-1}$ に硝酸エステル特有の吸収が得られ、貯蔵時間 5 時間までは大きなスペクトルの変化は見られない。しかし、貯蔵時間 7.7 時間 (熱流束 5mW 時)、貯蔵時間 8.1 時間 (熱流束 10mW 時)、貯蔵時間 8.9 時間 (熱流束最大時) のスペクトルを見ると、発熱する過程で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。

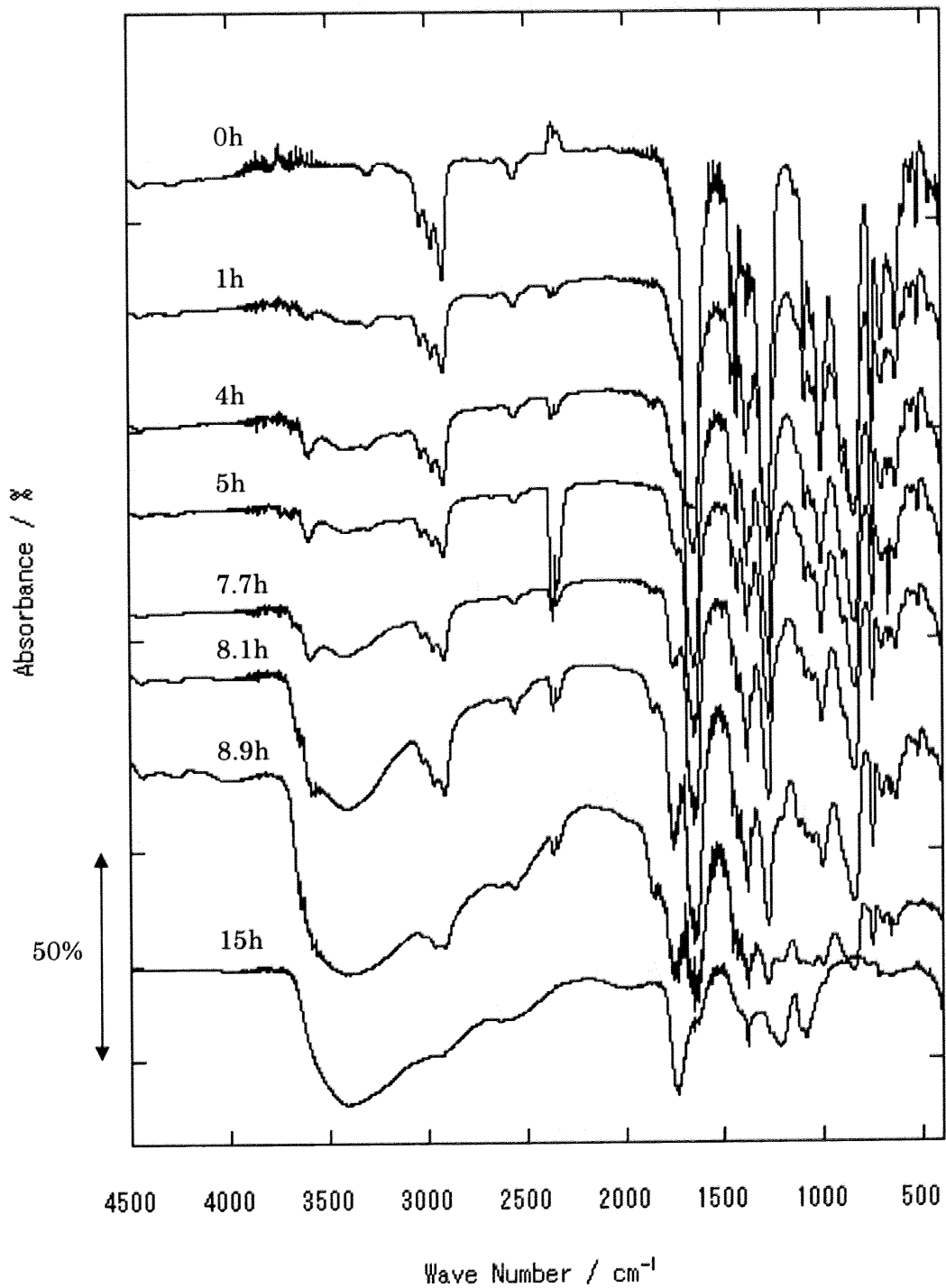


Fig.3.3 Infrared spectrum of NG under the isothermal condition in air

3.3.3 酸素量

空気雰囲気中 120°C 等温条件における NG の発熱挙動および酸素量を Fig.3.4 に示す。発熱直前までは雰囲気中の酸素量はほとんど変化していないが、NG が発熱する過程において酸素は減少し、発熱終了後には貯蔵開始時の 5% 以下となった。このことより、雰囲気中に酸素が存在する場合は雰囲気中の酸素が過酸化生成に寄与しており、酸素が存在する雰囲気中では酸素が存在しない雰囲気中より NG の発熱開始を早めている要因になっていると考えられる。

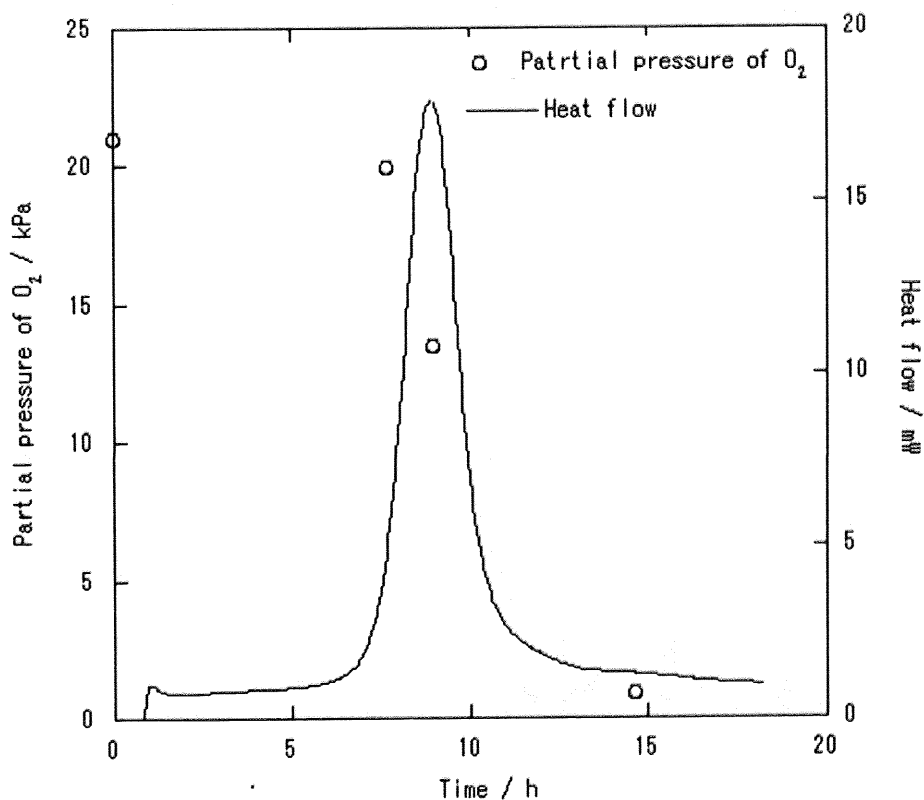
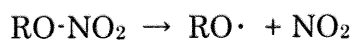


Fig.3.4 Thermal behavior of NG and partial pressure of oxygen under the isothermal condition in air

3.3.4 イオン量

空気雰囲気中 120°C等温条件における NG の発熱挙動および NG1g 当たり存在する亜硝酸イオン、硝酸イオン、硫酸イオンの量を Fig.3.5 に示す。亜硝酸イオン、硝酸イオンの濃度は貯蔵時間とともに増加し、発熱開始前に最大値を取り、以降は一定の値を示した。貯蔵時間とともに、R.3.5 に示す硝酸エステル基の熱分解が徐々に起こり、二酸化窒素が生成していると考えられる。



R.3.5

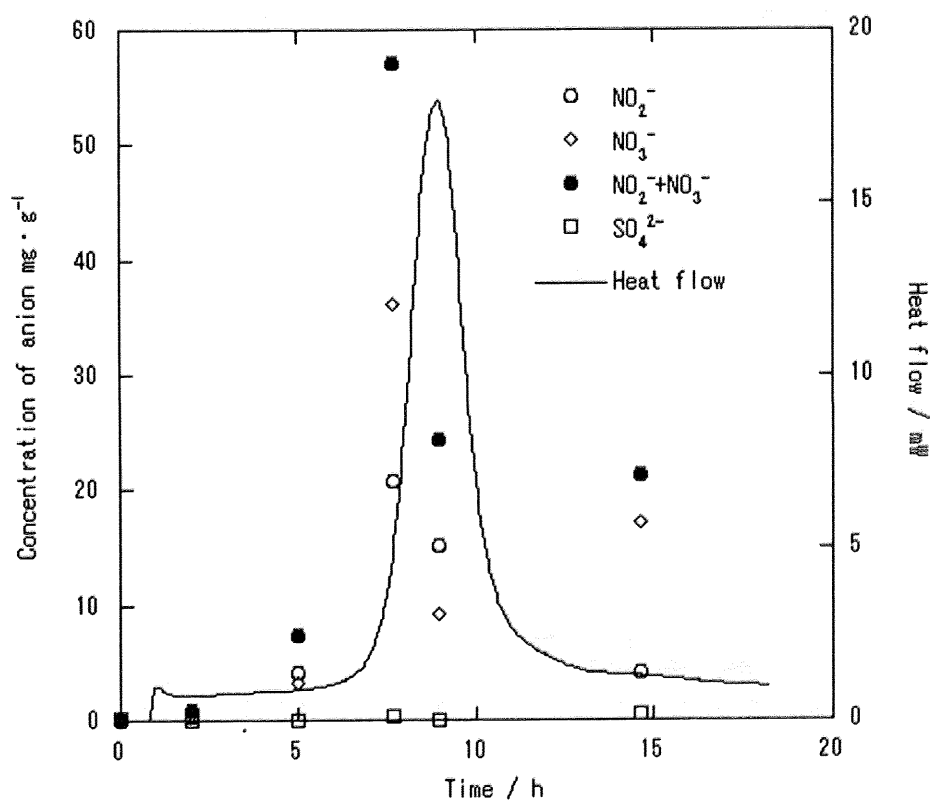


Fig.3.5 Thermal behavior of NG and amount of anion under the isothermal condition in air

3.3.5 NO_x 量

空気雰囲気中各温度における一酸化窒素、二酸化窒素の量を Fig.3.6 に示す。一酸化窒素、二酸化窒素ともに温度が高くなると発生量が多くなった。また、NO_x のほとんどが二酸化窒素であった。ニトロセルロースではその生成ガスはほとんどが一酸化窒素であり、発生した二酸化窒素がニトロセルロース主鎖を酸化し一酸化窒素となって検出されるというメカニズムを提唱されているが[5]、ニトログリセリンの場合は二酸化窒素が無反応のまま検出されると推定される。

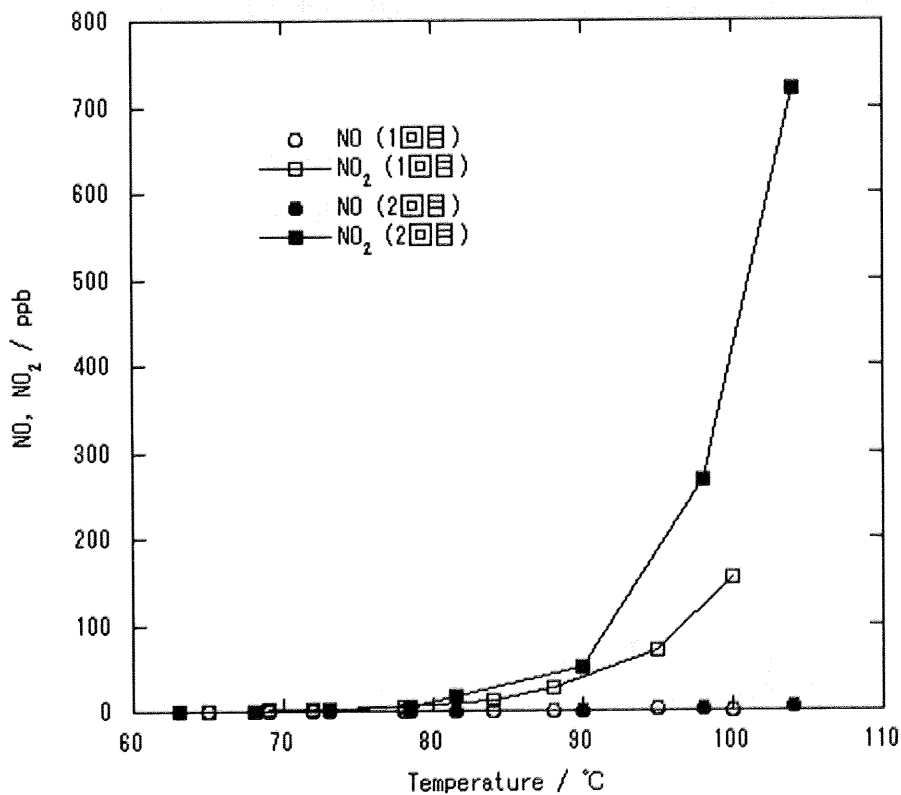
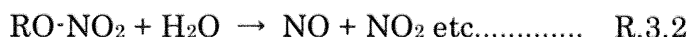
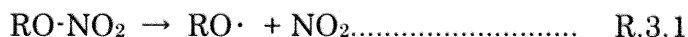


Fig.3.6 NO and NO₂ against temperature in air

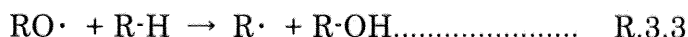
3.4 考察

以上の実験結果を基に、NG の自然発火機構を推定した。

NG の熱分解あるいは加水分解によってアルコキシラジカルと二酸化窒素が生成する(R.3.1、R.3.2)。



生成したアルコキシラジカルおよび二酸化窒素は NG と反応してアルキルラジカルを生成する (R.3.3、R.3.4)。



雰囲気中に酸素が存在する系では、アルキルラジカルは雰囲気中の酸素と反応し、ペルオキシラジカルを生成し、過酸化物の分解をきっかけとして NG の分解が起こり発熱に至る (R.3.5)。



また、アルコキシラジカルと二酸化窒素が反応し、ペルオキシラジカルと一酸化窒素を生成し、過酸化物の分解をきっかけとして NG の分解が起こり発熱に至る (R.3.6)。発生した一酸化窒素は雰囲気中に酸素が存在する場合、酸素と反応して二酸化窒素となりさらにアルコキシラジカルと反応する (R.3.7)。



NC は R.3.1~R.3.5 の反応機構によって発熱していると報告されており、酸素の存在しない系では発熱しない。一方、NG は酸素が存在しない系でも発熱する。これは NG の自然発火では NC の自然発火と比較してアルコキシラジカルの分子量が非常に小さいため活性が高くなり、R.3.6 の反応の反応速度が速くなることに起因すると考えられる。

空気雰囲気中においては R.3.5 と R.3.6 の反応はどちらも起こりうる可能性がある。そこで、これらの反応式に対する速度式を検討した。

R.3.5 において酸素の減少速度式は E.3.1 となる。

$$\frac{d[\text{O}_2]}{dt} = k_1[\text{R}\cdot][\text{O}_2] \quad \text{E.3.1}$$

R \cdot に定常状態近似を適用し、[R \cdot]=一定を仮定すると、

$$\frac{d[O_2]}{dt} = K_1[O_2] \quad \text{E.3.2}$$

と酸素の1次反応と置くことができる。

空気雰囲気中で観察された酸素減少量が自動酸化反応であるとすれば、E.3.2のように酸素減少速度は酸素分圧の1次式で表すことができる。

E.3.2を積分すると、

$$-\ln\left(\frac{[O_2]}{[O_2]_0}\right) = Kt \quad \text{E.3.3}$$

となり、 $-\ln([O_2]/[O_2]_0)$ vs. 貯蔵時間のプロットは、傾きをKとする直線が得られるものと考えられる。このことを確認するため、Fig.3.3の実験結果から $-\ln([O_2]/[O_2]_0)$ vs. 貯蔵時間をプロットしたところ、Fig.3.7に示すように、直線関係が得られた（相関係数 $R^2=0.9987$ ）。

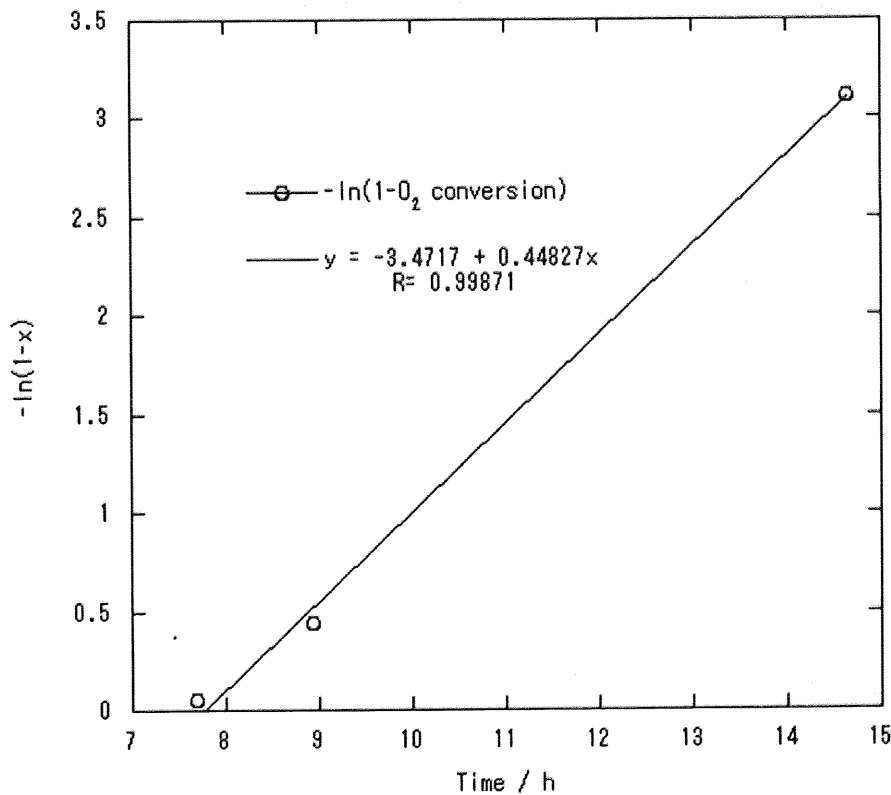


Fig.3.7 $-\ln(1-O_2\text{conversion})$ against storage time

一方、R.3.6の反応が起こっているとき、R.3.7の反応によって雰囲気中の酸素が減少していく。R.3.7において、酸素の減少速度式はE.3.4となる。

$$\frac{d[O_2]}{dt} = k[NO]^2[O_2] \quad E.3.4$$

NO_x メータの測定結果より NG からの一酸化窒素生成量は $5.68 \times 10^{-8} \text{mol} \cdot \text{s}^{-1}$ である。この速度で 24 時間一酸化窒素が生成し続けた場合、24 時間後の一酸化窒素分圧は $2.15 \times 10^{16} \text{molecule} \cdot \text{cm}^{-3}$ となる。この分圧が初期から一定であると仮定し、R.3.7 の速度定数は $k=2.19 \times 10^{-38} \text{molecule}^{-2} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{cm}^{-3}$ を代入すると、R3.12 の擬一次反応速度定数($k[NO]^2$)は、 $1.01 \times 10^{-5} \text{s}^{-1}$ となる。この値は、本研究において観察された速度定数 $9.64 \times 10^{-4} \text{s}^{-1}$ と比較すると小さい。したがって R.3.7 の酸素減少反応への寄与は非常に小さいものと考えられる。

以上より、空気雰囲気中における発熱はアルキルラジカルと酸素の反応が連鎖して起こる自動酸化反応である可能性が高いと言える。

3.5 まとめ

本章では NG の自然発火機構の解明を目的とし、等温貯蔵中における過酸化物、酸素、NO_x の量および赤外スペクトルを測定し、自然発火機構を推定した。また、得られた酸素減少量、一酸化窒素生成量から速度論解析を行い、空気雰囲気中における NG の自然発火機構の妥当性を検討した。

過酸化物測定より NG の発熱時には空気雰囲気中、窒素雰囲気中ともに過酸化物が生成しており、過酸化物がきっかけになって発熱していると考えられる。

酸素減少量を用いた速度論解析により、酸素減少速度は酸素分圧に対して 1 次反応で表すことができ、空気雰囲気中の発熱は雰囲気中に酸素による自動酸化反応による発熱が寄与していると考えられる。また、一酸化窒素の酸化反応の速度定数を一酸化窒素量から計算すると、酸素減少量から得られた速度定数より非常に小さく、発熱中の酸素の減少は自動酸化反応によるものであることを支持する結果となった。

3.6 参考文献

- [1] 日本火薬工業会編 「一般火薬学」(1994)
- [2] Kimura J., Propellants Explosives Pyrotechnics, 14, pp89, (1989)
- [3] Kimura J., Preprints of Fourth Pacific Polymer Conference; 1995, pp564
- [4] 加藤勝美 博士論文 東京大学 (2005)
- [5] Kawaguchi S., Kubota K., Ishida T., An academic meeting of the Japan Explosives Society, 2003 (Autumn)

第 4 章

ニトログリセリンの安定化

4.1 緒論

ニトログリセリン (NG) の自然発火機構は一般的に O-NO₂ 基の熱分解あるいは加水分解によって生成する二酸化窒素が NC 自身を攻撃し、このときの反応熱が蓄積され発火に至るものと考えられている[1]。そのため、無煙火薬の安定剤として二酸化窒素を捕捉する DPA などが用いられてきた。しかしながら DPA は NC に対して高い安定化効果を持つが、ダブルベース無煙火薬に対しては安定化効果が低いという報告[2]があるなど、安定化機構のみならず安定化効果も明確にわかっていないのが現状である。また、第3章で書いたように、NG の自然発火は生成した過酸化物の分解熱が大きく寄与していると考えられ、二酸化窒素を捕捉するだけでは NG を安定化することができない可能性もある。さらには DPA などの既往の安定剤にはその誘導体も含めると人体への有害性が確認されており、人体に無害な新しい安定剤が必要とされている。加藤らは NC の自然発火は雰囲気中の酸素による自動酸化反応が寄与していることを報告し、酸化防止剤は NC に添加すると発熱開始を遅らせる効果があることを報告しており[3]、NG に対しても安定化効果を持つ可能性もある。

本章では、既往の安定剤および新規安定剤の安定化効果を確認することを目的とした。方針としては、安定剤として、従来 NG の安定剤として使用さ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) および新規安定剤として期待される酸化防止剤を取り上げて、安定剤含有 NG の熱的挙動を観察し、NG 単独の場合と比較する。酸化防止剤にはポリプロピレンなどの高分子材料に添加され、自動酸化反応を抑止し、NC に対して安定化効果を示すフェノール系酸化防止剤 AO-80、フェノール系酸化防止剤 AO-50、食品や化粧品に酸化防止剤として用いられる 2,6-ジ-*t*-ブチル-4-メチルフェノール (BHT)、ゴムの酸化防止剤として用いられるヒドロキノン (HQ) の4種を用いた。

4.2 実験

4.2.1 試料の調製

2.2.1.2 で調製した NG に安定剤を加えて測定試料とした。安定剤には以下の試料を用いた。

ジフェニルアミン (DPA)

Sigma-Aldrich
Corp.製

エチルセントラリット (ECL)

日本油脂(株)提供

アカルダイト II (AKII)

日本油脂(株)提供

2-ニトロジフェニルアミン (2NO₂DPA)

日本油脂(株)提供

3-(3-tert-butyl-4-hydroxy-5-methyl-phenyl)-propionic acid ADEKA(株)製
 2-(9-{2-[3-(3-tert-butyl-4-hydroxy-5-methyl-phenyl)-propionyloxy]-1,1-dimethyl-ethyl}-2,4,8,10-tetraoxa-spiro[5.5]undec-3-yl)-2-ethyl-propyl ester

(フェノール系酸化防止剤 AO-80)

3-(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxy-phenyl)-propionic acid octadecyl ester

ADEKA(株)製

(フェノール系酸化防止剤 AO-50)

2,6-ジ-*t*-ブチル-4-メチルフェノール (BHT)

和光純薬(株)製

ヒドロキノン (HQ)

和光純薬(株)製

それぞれの構造を Fig.4.1 に示す。

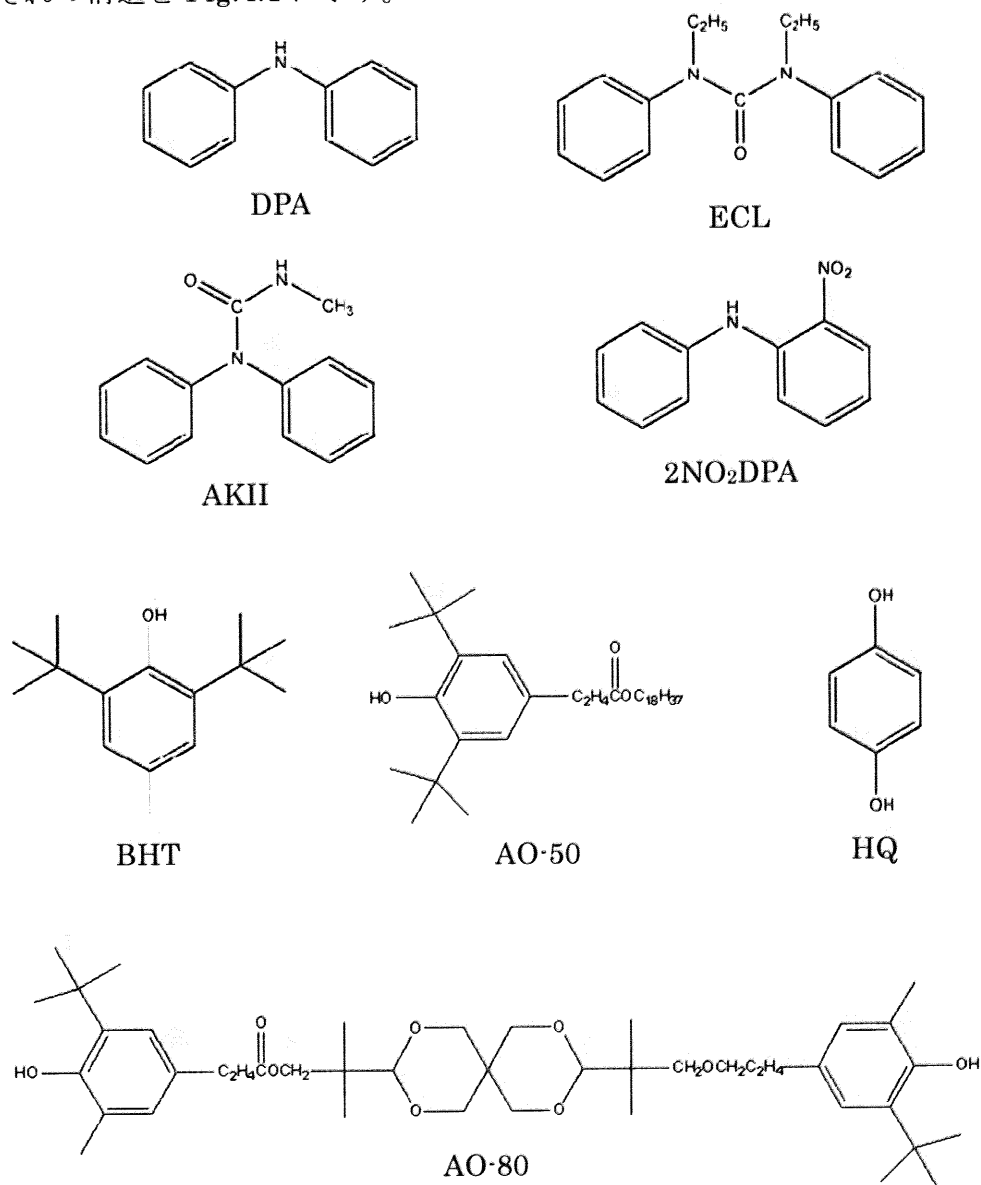


Fig.4.1 Chemical structures of stabilizers

4.2.2 C80 による等温貯蔵実験

4.2.2.1 実験方法

NG50mg に安定剤を加えガス流通型容器に入れ、酸素雰囲気置換した後、C80 を用いて等温貯蔵した。等温貯蔵温度は 120°C、容器容量は 3.9 mL である。また安定剤の量による安定化効果の違いを観察するため、安定剤の添加量を変化させて実験した。

4.2.2.2 解析方法

熱流束曲線のベースラインとピークの変曲点における接線との交点である誘導期、ベースラインと曲線で囲まれた面積で示される発熱量、ピークの最大値である最大発熱速度の 3 つのパラメータを用いて、安定剤の安定化効果を評価した。

4.3 結果

4.3.1 DPA 含有 NG の熱的挙動

酸素雰囲気中、120°C で NG および DPA 含有 NG を等温貯蔵し、熱的挙動を観察した。DPA 含有 NG の熱的挙動を Fig.4.2 に示す。誘導期は NG 単独では 4.6 時間であったのに対し、2wt.%DPA 含有 NG では 5.8 時間、4wt.%DPA 含有 NG では 10.7 時間、6wt.%DPA 含有 NG では 13.8 時間であった。また、発熱量は NG 単独では 2380J・g⁻¹ であったのに対し、2wt.%DPA 含有 NG では 2320J・g⁻¹、4wt.%DPA 含有 NG では 2030J・g⁻¹、6wt.%DPA 含有 NG では 1750J・g⁻¹ であった。また、最大発熱速度は NG 単独では 37.6mW であったのに対し、2wt.%DPA 含有 NG では 17.1mW、4wt.%DPA 含有 NG では 12.7mW、6wt.%DPA 含有 NG では 10.6mW であった。

DPA を添加することにより誘導期が長くなり、発熱量および最大発熱速度が抑制された。また、それぞれの効果は DPA の含有率とともに大きくなった。

一方、貯蔵開始から約 2 時間後に小さな発熱ピークが観察された。この発熱の発熱量は 2wt.%DPA 含有 NG では 32J・g⁻¹、4wt.%DPA 含有 NG では 100J・g⁻¹、6wt.%DPA 含有 NG では 152J・g⁻¹ であり、DPA 含有率とともに大きくなっていることより DPA が NG あるいは NG 由来の物質と反応して発熱している可能性がある。この発熱によって、無煙火薬の比熱 1.24~1.26J・g⁻¹・K⁻¹ を考慮し、DPA 含有率 2wt.% を仮定すると最悪の条件といえる断熱条件下で約 10K 温度が上昇する可能性がある。また、Abel 耐熱試験を行った場合、初期発熱によって微量の NO₂ が生成することにより無煙火薬の安定度評価の精度が悪くなる可能性があり、ダブルベースおよびトリプルベース無煙火薬に対しては DPA 以外の安定剤を用いる方が良いと思われる。

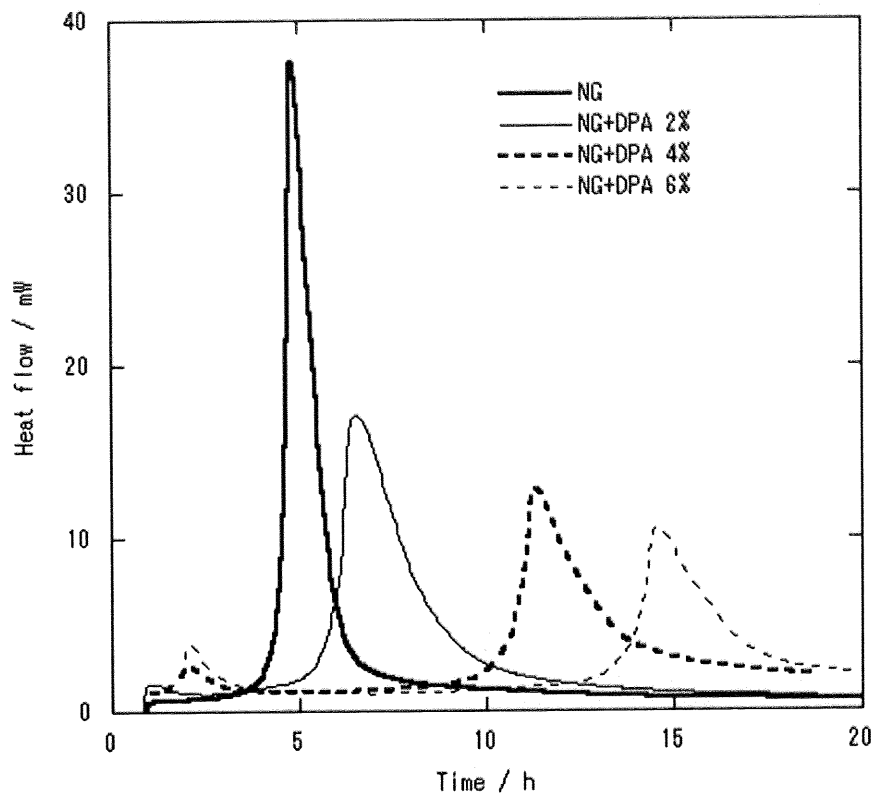


Fig.4.2 Thermal behavior of DPA/NG in O₂
Storage temperature : 120°C

4.3.2 ECL 含有 NG の熱的挙動

酸素雰囲気中、120℃で NG および ECL 含有 NG を等温貯蔵し、熱的挙動を観察した。ECL 含有 NG の熱的挙動を Fig.4.3 に示す。誘導期は NG 単独では 4.6 時間であったのに対し、2wt.%ECL 含有 NG では 7.0 時間、4wt.%ECL 含有 NG では 8.5 時間、6wt.%ECL 含有 NG では 14.2 時間であった。また、発熱量は NG 単独では $2380\text{J}\cdot\text{g}^{-1}$ であったのに対し、2wt.%ECL 含有 NG では $2450\text{J}\cdot\text{g}^{-1}$ 、4wt.%ECL 含有 NG では $2240\text{J}\cdot\text{g}^{-1}$ 、6wt.%ECL 含有 NG では $1830\text{J}\cdot\text{g}^{-1}$ であった。また、最大発熱速度は NG 単独では 37.6mW であったのに対し、2wt.%ECL 含有 NG では 29.8mW 、4wt.%ECL 含有 NG では 16.8mW 、6wt.%ECL 含有 NG では 12.7mW であった。

ECL を添加することにより誘導期が長くなり、発熱量および最大発熱速度が抑制された。また、それぞれの効果は ECL の含有率とともに大きくなった。DPA 含有 NG の熱的挙動で観察されたような貯蔵初期における小さな発熱も観察されなかった。

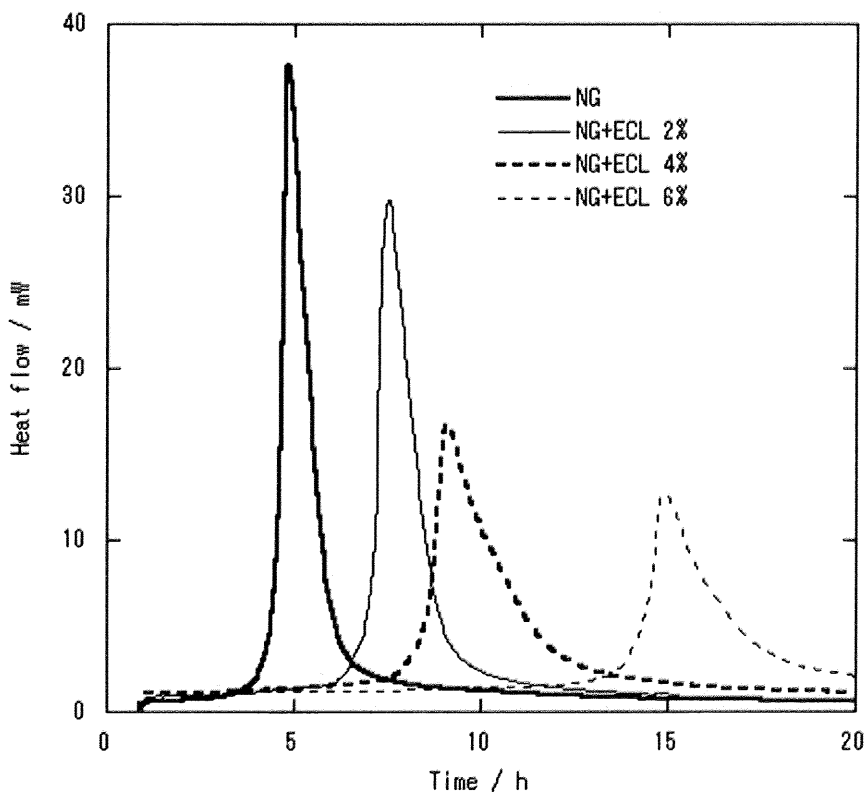


Fig.4.3 Thermal behavior of ECL/NG in O₂

Storage temperature : 120℃

4.3.3 AKII 含有 NG の熱的挙動

酸素雰囲気中、120°CでNGおよびAKII含有NGを等温貯蔵し、熱的挙動を観察した。ECL含有NGの熱的挙動をFig.4.4に示す。誘導期はNG単独では4.6時間であったのに対し、2wt.%AKII含有NGでは8.4時間、4wt.%AKII含有NGでは13.6時間、6wt.%AKII含有NGでは19.9時間であった。また、発熱量はNG単独では2380J・g⁻¹であったのに対し、2wt.%AKII含有NGでは2290J・g⁻¹、4wt.%AKII含有NGでは2500J・g⁻¹、6wt.%AKII含有NGでは2420J・g⁻¹であった。また、最大発熱速度はNG単独では37.6mWであったのに対し、2wt.%AKII含有NGでは21.1mW、4wt.%AKII含有NGでは17.0mW、6wt.%AKII含有NGでは12.9mWであった。

AKIIを添加することにより誘導期が長くなり、最大発熱速度が抑制された。また、それぞれの効果はAKIIの含有量とともに大きくなった。しかし、DPAやECLと異なり、発熱量はAKII含有率の影響を受けなかった。また、DPA含有NGの熱的挙動で観察されたような貯蔵初期における小さな発熱も観察されなかった。

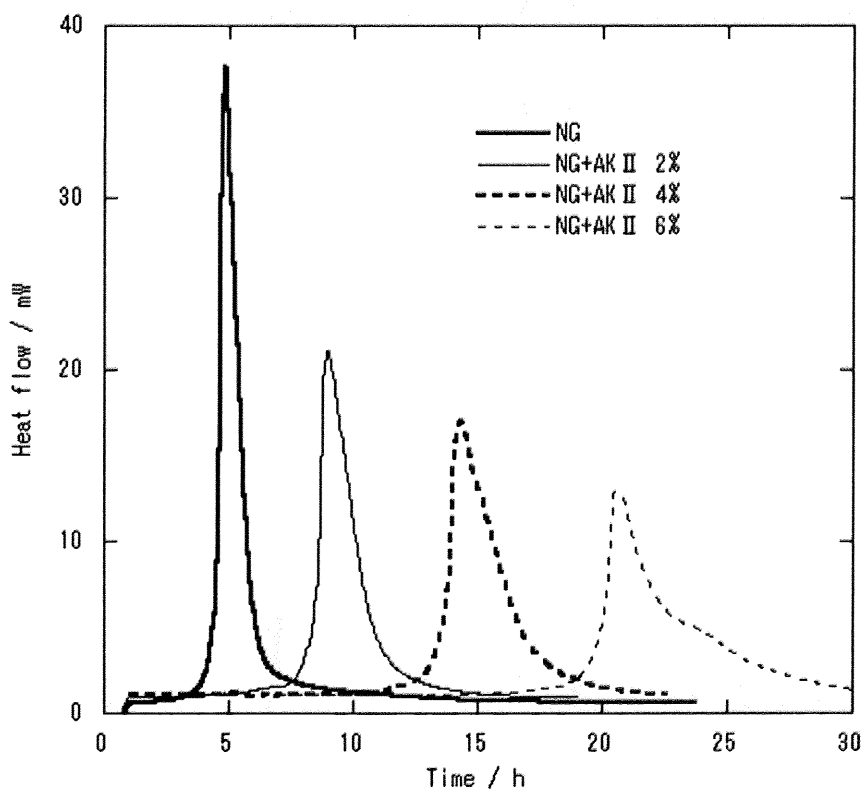


Fig.4.4 Thermal behavior of AKII/NG in O₂
Storage temperature : 120°C

4.3.4 2NO₂DPA 含有 NG の熱的挙動

酸素雰囲気中、120℃で NG および 2NO₂DPA 含有 NG を等温貯蔵し、熱的挙動を観察した。2NO₂DPA 含有 NG の熱的挙動を Fig.4.5 に示す。誘導期は NG 単独では 4.6 時間であったのに対し、2wt.% 2NO₂DPA 含有 NG では 6.7 時間、4wt.% 2NO₂DPA 含有 NG では 9.1 時間、6wt.% 2NO₂DPA 含有 NG では 12.4 時間であった。また、発熱量は NG 単独では 2380 J·g⁻¹であったのに対し、2wt.% 2NO₂DPA 含有 NG では 2240 J·g⁻¹、4wt.% 2NO₂DPA 含有 NG では 2440 J·g⁻¹、6wt.% 2NO₂DPA 含有 NG では 2530 J·g⁻¹であった。また、最大発熱速度は NG 単独では 37.6mW であったのに対し、2wt.% 2NO₂DPA 含有 NG では 20.5mW、4wt.% 2NO₂DPA 含有 NG では 19.7mW、6wt.% 2NO₂DPA 含有 NG では 12.7mW であった。2NO₂DPA を添加することにより誘導期が長くなり、最大発熱速度が抑制された。また、それぞれの効果は 2NO₂DPA の含有率とともに大きくなった。しかし、DPA や ECL と異なり、発熱量は 2NO₂DPA 含有率の影響を受けなかった。また、DPA 含有 NG の熱的挙動で観察されたような貯蔵初期における小さな発熱も観察されなかった。

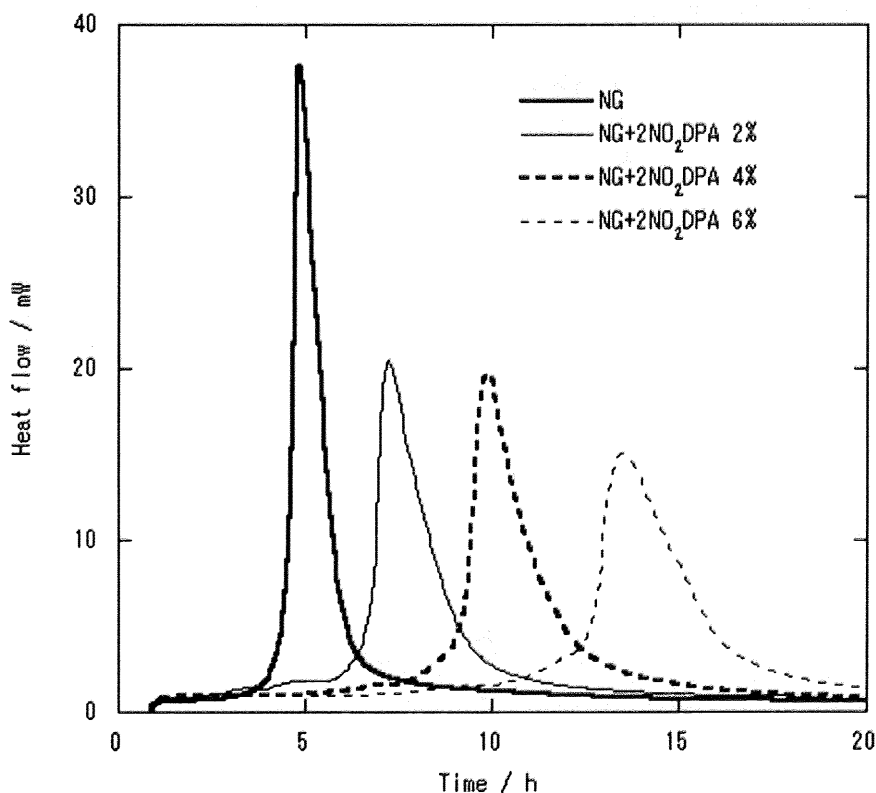


Fig.4.5 Thermal behavior of 2NO₂DPA/NG in O₂
Storage temperature : 120℃

4.3.5 AO-80 含有 NG の熱的挙動

酸素雰囲気中、120℃で NG および AO-80 含有 NG を等温貯蔵し、熱的挙動を観察した。AO-80 含有 NG の熱的挙動を Fig.4.6 に示す。誘導期は NG 単独では 4.6 時間であったのに対し、0.2wt.%AO-80 含有 NG では 3.9 時間、1wt.%AO-80 含有 NG では 3.6 時間、2wt.%AO-80 含有 NG では 2.3 時間、4wt.%AO-80 含有 NG では 4.2 時間、6wt.%AO-80 含有 NG では 8.0 時間であった。また、発熱量は NG 単独では $2380\text{J}\cdot\text{g}^{-1}$ であったのに対し、0.2wt.%AO-80 含有 NG では $2130\text{J}\cdot\text{g}^{-1}$ 、1wt.%AO-80 含有 NG では $2180\text{J}\cdot\text{g}^{-1}$ 、4wt.%AO-80 含有 NG では $2290\text{J}\cdot\text{g}^{-1}$ 、6wt.%AO-80 含有 NG では 2290 であった。また、最大発熱速度は NG 単独では 37.6mW であったのに対し、0.2wt.%AO-80 含有 NG では 28.4mW 、1wt.%AO-80 含有 NG では 27.6mW 、2wt.%AO-80 含有 NG では 29.0mW 、4wt.%AO-80 含有 NG では 20.5mW 、6wt.%AO-80 含有 NG では 19.7mW であった。AO-80 の含有率が増加すると誘導期は減少した後増加に転じる。発熱量は AO-80 の影響を受けなかった。最大発熱速度を抑制する効果も示したが、その効果は小さく、AO-80 の含有率との相関は見られなかった。

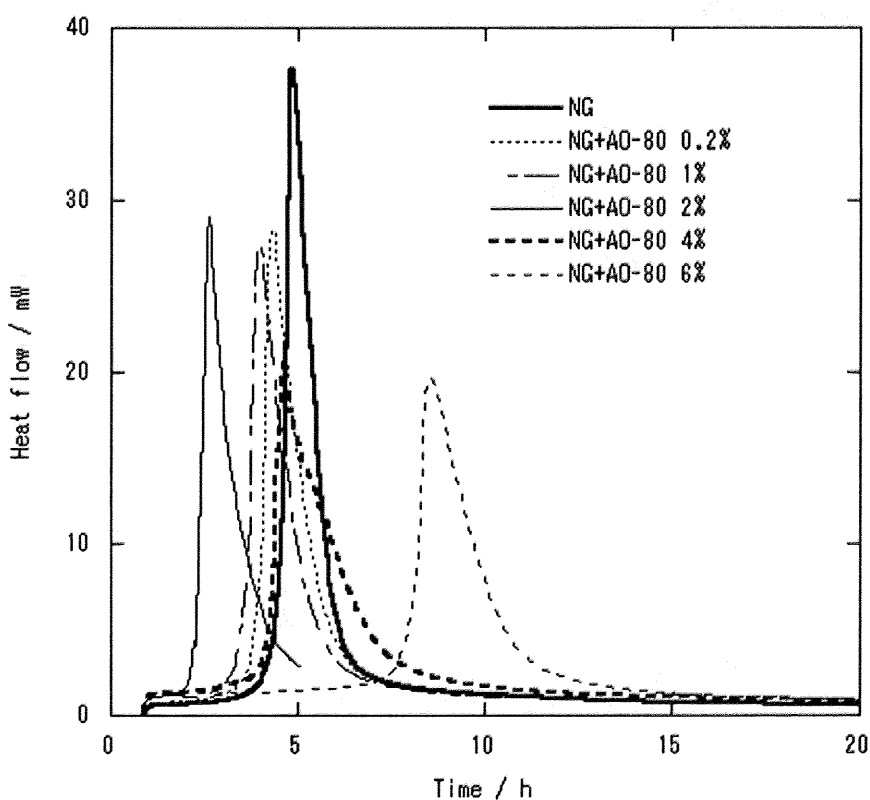


Fig.4.6 Thermal behavior of AO-80/NG in O_2
Storage temperature : 120℃

4.3.6 AO-50 含有 NG の熱的挙動

酸素雰囲気中、120℃で NG および AO-50 含有 NG を等温貯蔵し、熱的挙動を観察した。AO-50 含有 NG の熱的挙動を Fig.4.7 に示す。誘導期は NG 単独では 4.6 時間であったのに対し、2wt.%AO-50 含有 NG では 7.0 時間、4wt.%AO-50 含有 NG では 8.6 時間、6wt.%AO-50 含有 NG では 11.4 時間であった。また、発熱量は NG 単独では 2350 J·g⁻¹ であったのに対し、2wt.%AO-50 含有 NG では 2310 J·g⁻¹、4wt.%AO-50 含有 NG では 2360 J·g⁻¹、6wt.%AO-50 含有 NG では 2290 J·g⁻¹ であった。また、最大発熱速度は NG 単独では 37.6mW であったのに対し、2wt.%AO-50 含有 NG では 22.8mW、4wt.%AO-50 含有 NG では 18.6mW、6wt.%AO-50 含有 NG では 14.4mW であった。AO-50 を添加することにより誘導期が長くなり、最大発熱速度が抑制された。また、それぞれの効果は AO-50 の含有量とともに大きくなった。発熱量には影響しなかった。

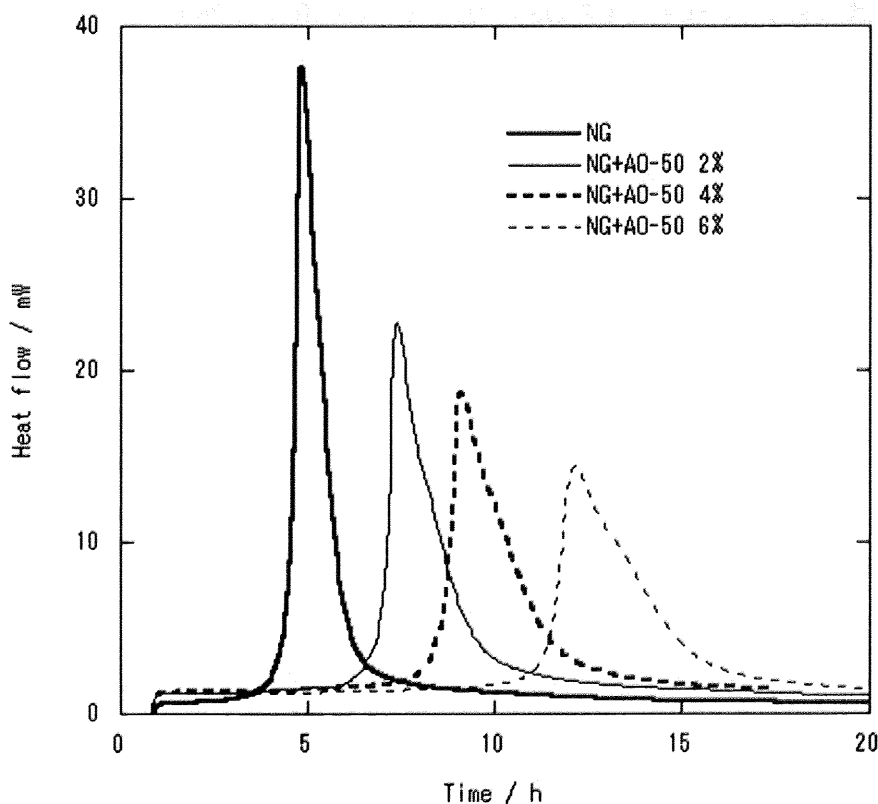


Fig.4.7 Thermal behavior of AO-50/NG in O₂
Storage temperature : 120℃

4.3.7 BHT 含有 NG の熱的挙動

酸素雰囲気中、120°Cで NG および BHT 含有 NG を等温貯蔵し、熱的挙動を観察した。BHT 含有 NG の熱的挙動を Fig.4.8 に示す。誘導期は NG 単独では 4.6 時間であったのに対し、0.2wt.%BHT 含有 NG では 3.8 時間、2wt.%BHT 含有 NG では 6.2 時間、4wt.%BHT 含有 NG では 8.7 時間、6wt.%BHT 含有 NG では 12.1 時間であった。また、発熱量は NG 単独では 2380 J·g⁻¹であったのに対し、0.2wt.%BHT 含有 NG では 2280 J·g⁻¹、2wt.%BHT 含有 NG では 2240 J·g⁻¹、4wt.%BHT 含有 NG では 2230 J·g⁻¹、6wt.%BHT 含有 NG では 2270 J·g⁻¹であった。また、最大発熱速度は NG 単独では 37.6mW であったのに対し、0.2wt.%BHT 含有 NG では 24.1mW、2wt.%BHT 含有 NG では 17.5mW、4wt.%BHT 含有 NG では 15.8mW、6wt.%BHT 含有 NG では 11.3mW であった。BHT を添加することにより誘導期が長くなり、最大発熱速度が抑制された。また、それぞれの効果は BHT の含有量とともに大きくなった。

一方、DPA 含有 NG と同じように貯蔵開始から約 2 時間後に小さな発熱ピークが観察された。この発熱の発熱量は 6wt.%DPA 含有 NG では 89J·g⁻¹であった。DPA 同様にこの初期発熱の危険性を評価する必要がある。

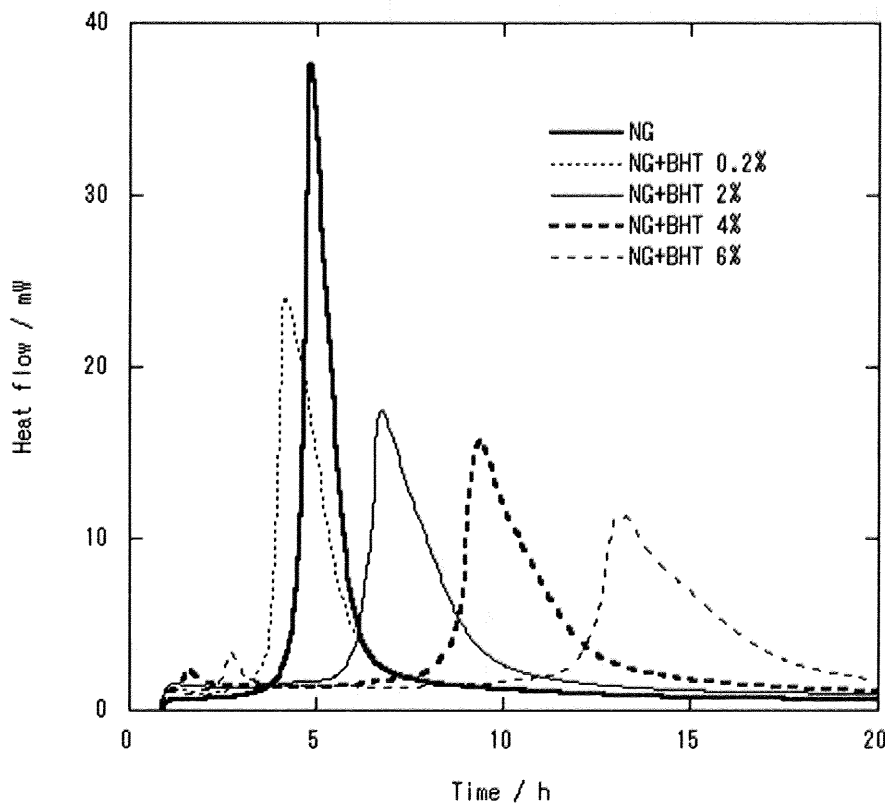


Fig.4.8 Thermal behavior of BHT/NG in O₂
Storage temperature : 120°C

4.3.8 HQ 含有 NG の熱的挙動

酸素雰囲気中、120℃でNGおよびHQ含有NGを等温貯蔵し、熱的挙動を観察した。HQ含有NGの熱的挙動をFig.4.9に示す。誘導期はNG単独では4.6時間であったのに対し、6wt.%HQ含有NGでは1.22時間であった。また、発熱量はNG単独では2380 J・g⁻¹であったのに対して、6wt.%含有HQでは2760 J・g⁻¹であった。また、最大発熱速度はNG単独では37.6mWであったのに対し、6wt.%HQ含有NGでは30.7mWであった。HQを添加することにより誘導期が短くなり、発熱量が増大した。一方、最大発熱速度は抑制された。このことよりHQはNGの自然発火に対して不安定化させる効果を持っていると言える。

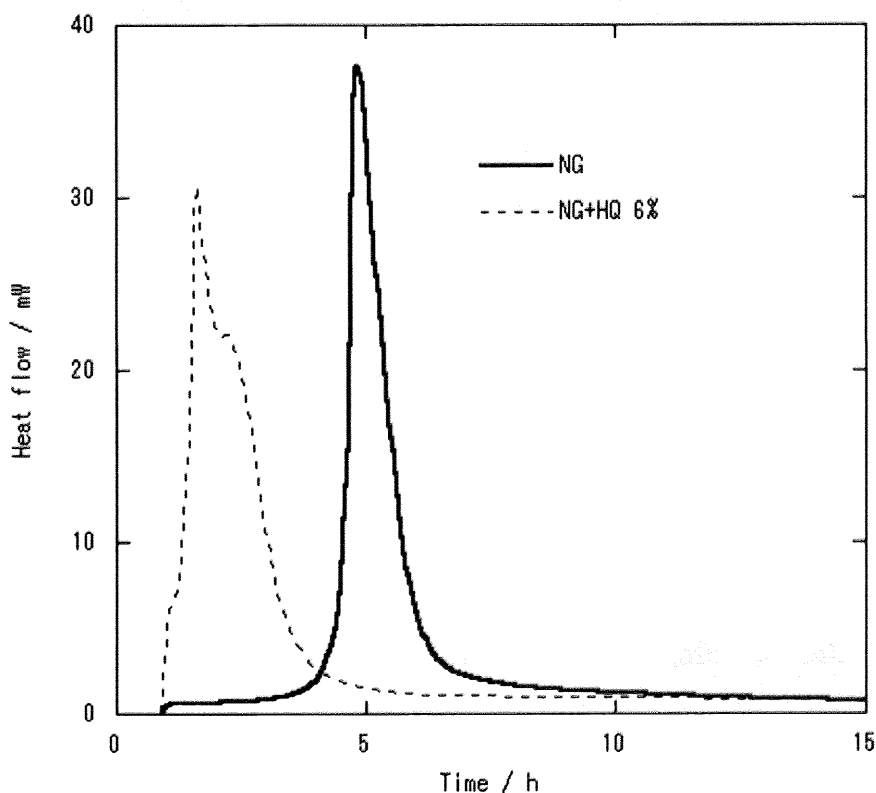


Fig.4.9 Thermal behavior of HQ/NG in O₂
Storage temperature : 120℃

4.4 考察

4.4.1 誘導期による比較

各安定剤の安定剤量と誘導期の関係を Fig.4.10 に示した。誘導期を長くする効果は AKII が最も高く、 $AKII > DPA > \cong ECL > 2NO_2DPA > BHT \cong AO-50 > AO-80 > HQ$ の順であった。

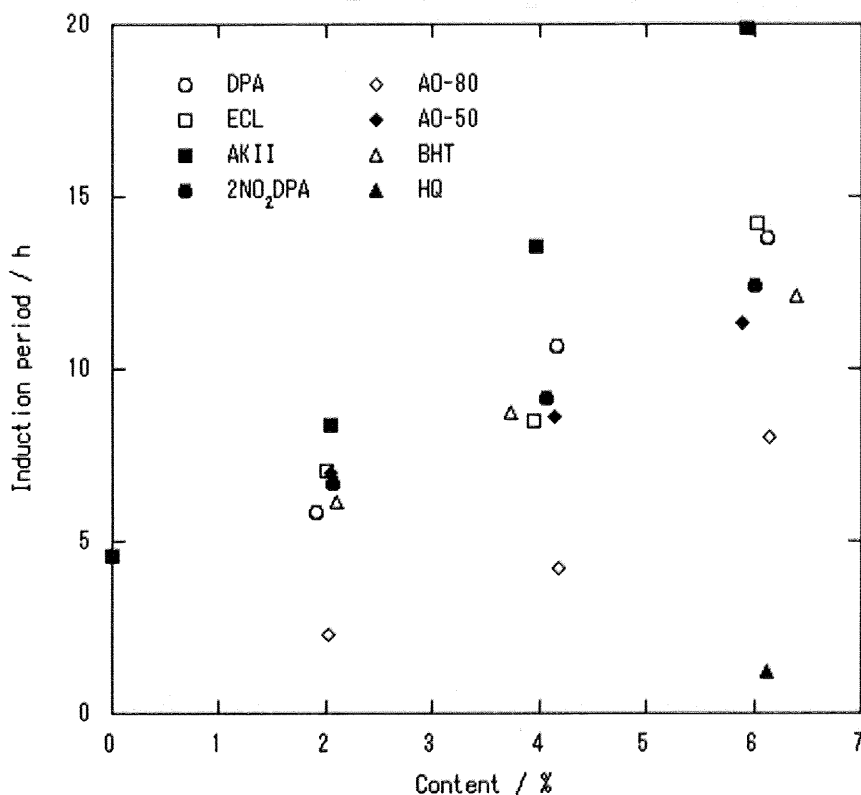


Fig.4.10 Induction period of NG containing stabilizer against stabilizer content

4.4.2 発熱量による比較

各安定剤の安定剤量と発熱量の関係を Fig.4.11 に示した。発熱量を小さくする効果は DPA が最も高く、次いで ECL も発熱量を小さくする効果を示した。AKII、 $2NO_2DPA$ 、AO-80、AO-50、BHT は発熱量に対して影響を与えなかった。一方、HQ は発熱量を大きくする効果を示した。

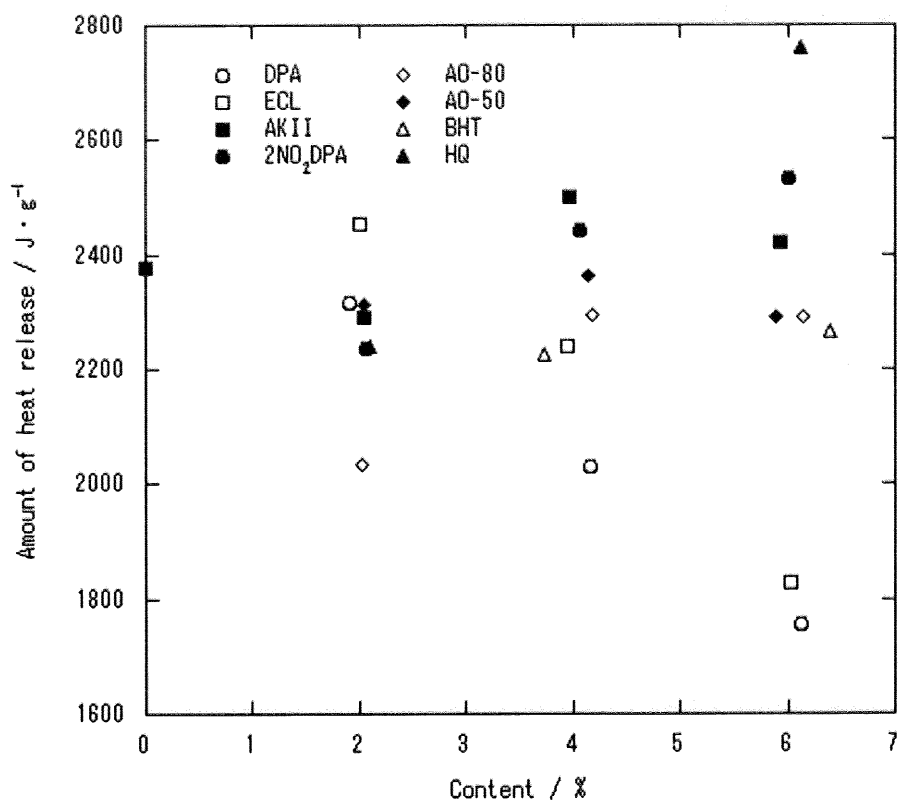


Fig.4.11 Amount of heat release of NG containing stabilizer against stabilizer content

4.4.3 最大発熱速度による比較

各安定剤の安定剤量と最大発熱速度の関係を Fig.4.12 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。

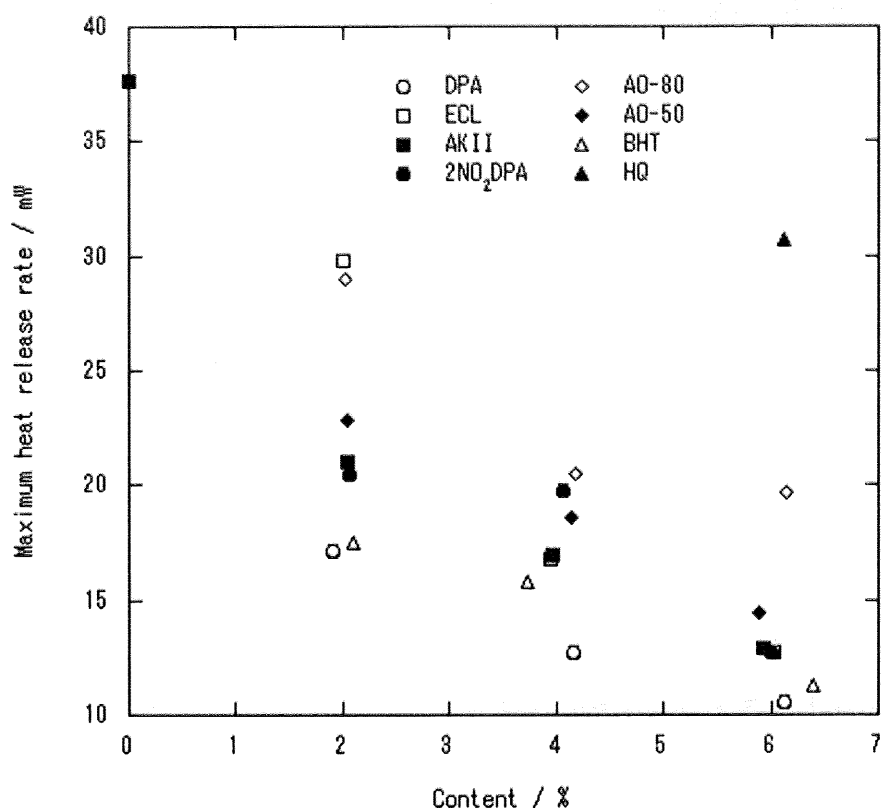


Fig.4.12 Maximum heat release rate of NG containing stabilizer against stabilizer content

4.4.4 新規安定剤の実用化の可能性

本研究では酸化防止剤4種をNGに添加し熱分析を行い、新規安定剤としての実用化するための可能性を検討した。その結果、AO-50、BHTは誘導期を長くし、最大発熱速度を小さくする効果を示した。現在使用されているDPAなどの安定剤と比較すると誘導期を長くする効果は低いものの、その毒性などを考慮すると実用化する価値は十分ある。今後新規安定剤の実用化のためには、より詳細な安定化機構の研究とともに、安定度や燃焼性に与える影響を調べる必要がある。

4.5 まとめ

本章では、熱分析装置 C80 を用いて、既往の安定剤および新規安定剤の安定化効果の定量評価を行った。その結果、以下の知見を得た。

DPA は誘導期、発熱量、最大発熱速度に対して安定化効果を示すが、貯蔵初期に微少な発熱を示すため、ダブルベース、トリプルベース無煙火薬の安定剤に適さない可能性がある。

ECL は誘導期、発熱量、最大発熱速度に対して安定化効果を示した。

AKII、2NO₂DPA は誘導期、最大発熱速度に対して安定化効果を示した。

NC に対して安定化効果を持つ AO-80 は含有率によっては NG の誘導期を短くする場合があります、NG の安定化には適さない。

AO-50、BHT は誘導期、最大発熱速度に対して安定化効果を示した。しかし、BHT は貯蔵初期に微少な発熱を示す場合がある。

HQ は NG の誘導期を短くし、発熱量を増やす効果があり、NG の安定化には適さない。

誘導期を長くする効果は AKII が最も強く、発熱量を小さくする効果および最大発熱速度を小さくする効果は DPA が最も強かった。

AO-50、BHT は人体に対して無害な新規安定剤として実用化できる可能性がある。

今後は、より安全に硝酸エステルを扱うために、安定剤の安定化効果のみでなく、安定化機構に関する検討も必要である。

4.6 参考文献

[1] 日本火薬工業会編集部 「一般火薬学」(1994)

[2] Marco N. Boers, Willem P. C. de Klerk, *Propel. Explos. Pyrotech*, **30**, pp.356–362 (2005)

[3] 加藤勝美 博士論文 東京大学 (2005)

第 5 章

総括

本研究では、ニトログリセリンの自然発火機構の解明およびニトログリセリンの安定化を目的とした。

第 1 章では硝酸エステル其自然発火機構に関する研究背景および本研究の目的を示した。

第 2 章では、熱分析装置 C80 を用いて雰囲気中の酸素、二酸化窒素が NG の自然発火挙動に与える影響を調べた。その結果、以下のことがわかった。

- ・ 雰囲気中の酸素が NG の誘導期を短くする効果を示した。
- ・ 雰囲気中の二酸化窒素が NG の誘導期を短くする効果を示した。
- ・ 雰囲気中に酸素が無くても発熱するなど、NC と異なる自然発火挙動を示した。発熱には雰囲気中の酸素による自動酸化反応以外に、二酸化窒素による酸化反応が起こっている可能性がある。

第 3 章では、NG の等温貯蔵中における過酸化物、酸素、NO_x の挙動と赤外スペクトルを測定し、速度論解析を行った。その結果、以下のことがわかった。

- ・ 雰囲気中の酸素の有無によらず、発熱時には過酸化物が生成していることが確認された。
- ・ 雰囲気中に酸素が存在する系では、自動酸化反応によって発熱が起こっていることが、速度論解析から支持された。

第 4 章では、NG に安定剤を添加して C80 を用いて熱分析を行い、安定剤の安定化効果を定量的に評価した。その結果、以下のことがわかった。

- ・ 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。
- ・ 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。
- ・ AO-50、BHT は新規安定剤として実用化の可能性が示唆された。

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、重大な環境汚染を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 $O\cdot NO_2$ 結合開裂や加水分解から生成する NO_2 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 NO_2 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 O_2 非存在下では NO_2 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 O_2 が NO_2 よりも NC の発熱に寄与しており、ラジカルと雰囲気中の O_2 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 O_2 および NO_2 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物、 O_2 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 をスクリーubin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、 O_2 、 N_2 、4vol.% NO_2 /空気、4vol.% NO_2 / N_2 雰囲気中で等温貯蔵し、発熱挙動を観測した。貯蔵温度は $120^\circ C$ 、試料量は 50 ± 1 mg、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 O_2 の影響

実験結果を Fig.1 に示す。 O_2 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、 N_2 雰囲気中では 18.5h と O_2 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で大差は見られなかった。最大発熱速度は、 O_2 雰囲気中でやや大きな値を示し、空気雰囲気中と N_2 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 NO_2 の影響

Fig.1 に示すように、4vol.% NO_2 /空気雰囲気中では等温実験開始直後に発熱した。一方、4vol.% NO_2 / N_2 雰囲気中では誘導期が 9.7h であり、 N_2 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 N_2 雰囲気中と 4vol.% NO_2 / N_2 雰囲気中とを比較して大きな差はなかった。 NO_2 は O_2 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°C、空気雰囲気中で貯蔵した。過酸化物量は過酸化物価測定装置（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°C 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°C 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

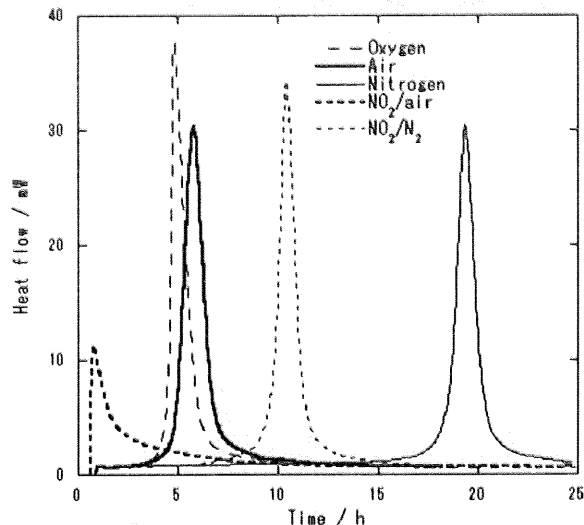


Fig.1 Thermal behavior of NG in various atmospheres

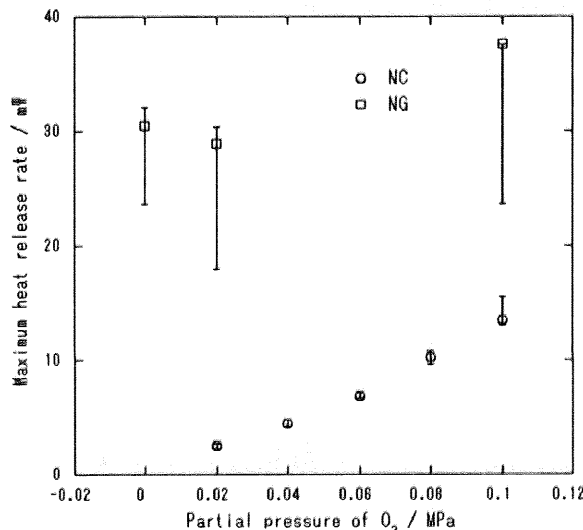
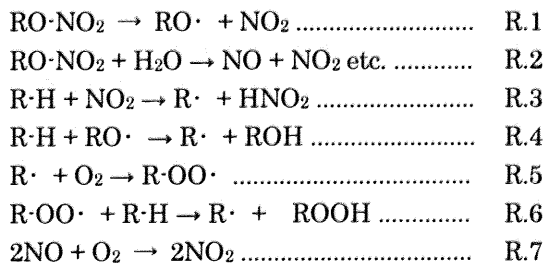


Fig.2 Maximum heat release rate of NG and NC against partial pressure of O₂



開始時の5%以下となった。このことより、雰囲気中に O_2 が存在する場合は雰囲気中の O_2 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 $1660\sim 1625\text{cm}^{-1}$ 、 $1300\sim 1255\text{cm}^{-1}$ 、 $870\sim 833\text{cm}^{-1}$ 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 、 NO_2 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 NO_2 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 O_2 が減少しており、R.5、R.6 の自動酸化反応、R.7 の NO_2 による酸化による発熱と NO の酸化による NO_2 の生成の 2 通りの反応が考えられる。 O_2 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、 O_2 と NG が直接反応していることが推測される。

N_2 雰囲気中では、 O_2 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 NO_2 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 ($2NO_2DPA$)、過酸化

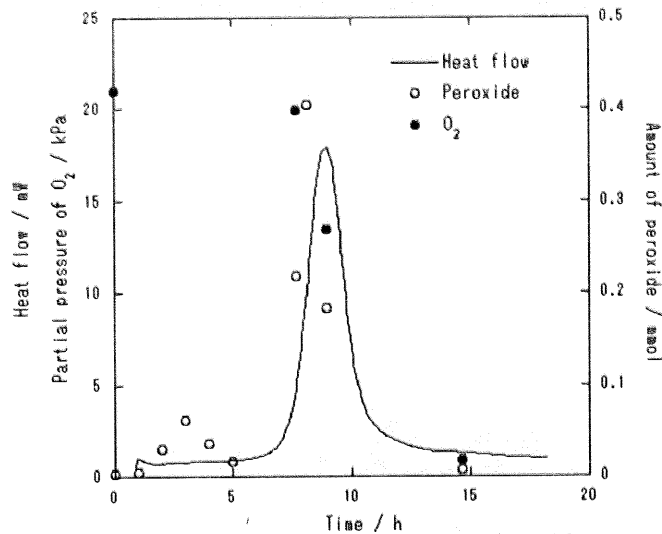


Fig.3 Amount of peroxide, partial pressure of O_2 and heat flow against storage time

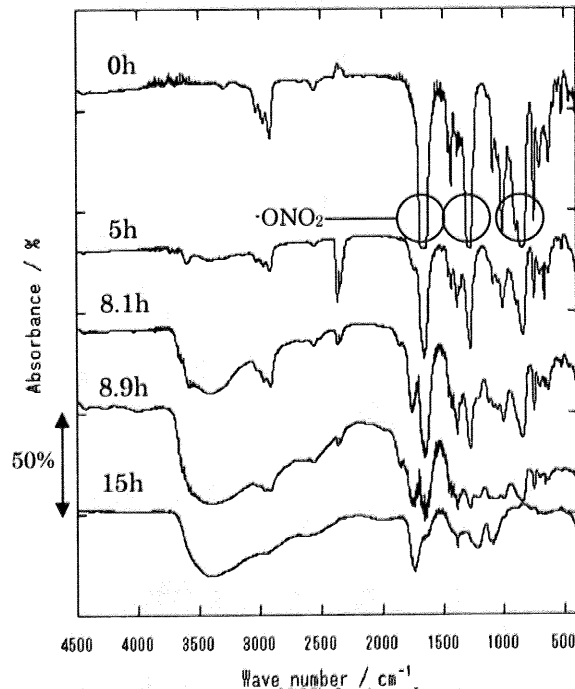


Fig.4 IR spectrum of NG during the storage

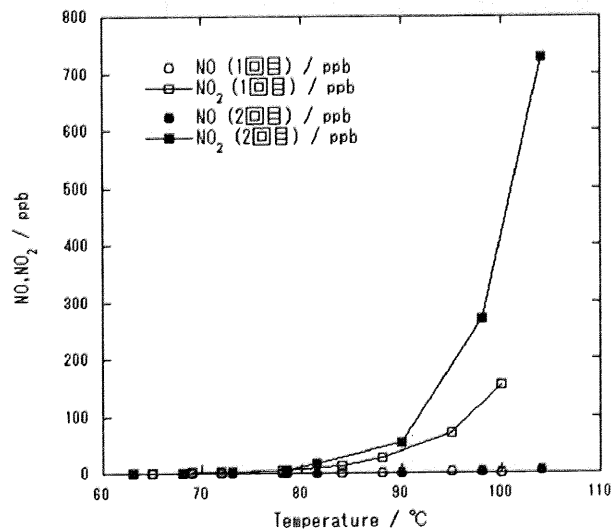


Fig.5 Amount of NO and NO_2 against temperature

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。安定化効果は低いですが、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 による過酸化物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] リレーション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, Propell. Explos. 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, Propell. Explos. Pyrotech, 30, pp.356-362 (2005)

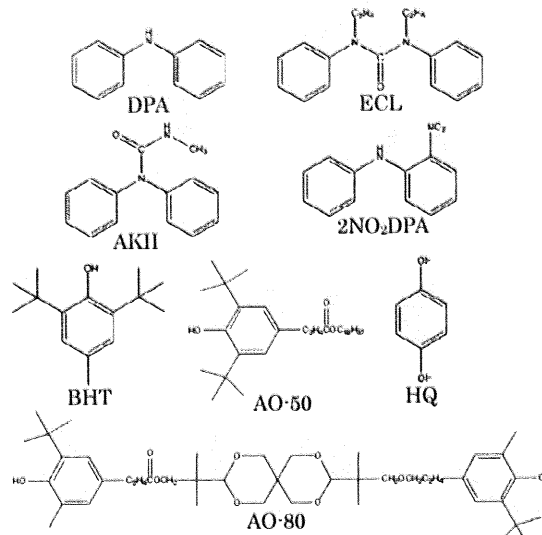


Fig.6 Chemical structures of stabilizers

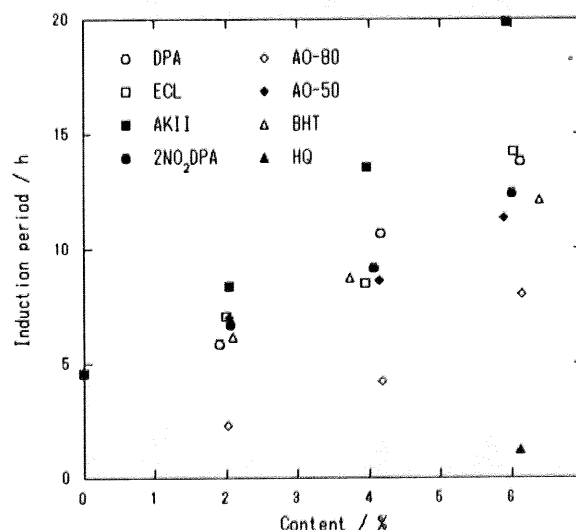


Fig.7 Induction period against stabilizer content

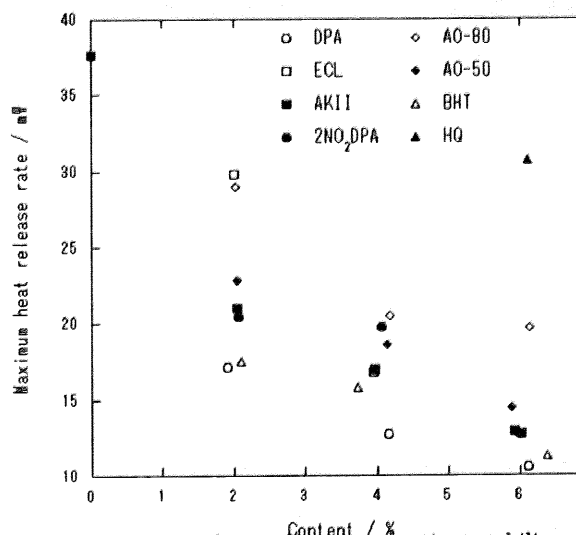


Fig.8 Maximum heat release rate against stabilizer content

発表状況

口頭発表（国内）

平成 17 年度火薬学会秋季大会

2005 年 11 月 17 日~18 日

「ニトログリセリンの熱的挙動」

平成 18 年度火薬学会秋季大会

2006 年 11 月 16 日~17 日

「安定剤含有ニトログリセリンの熱的挙動」

口頭発表（海外）

The 33rd International Pyrotechnics Seminar

2006 年 7 月 16 日~21 日

「Thermal behavior of nitroglycerin」

論文

火薬学会誌

「Study on the thermal behavior of nitroglycerine」

謝辞

本論文は、著者が2005年4月から2007年3月までの間、東京大学大学院新領域創成科学研究科環境システム学専攻新井研究室において行った研究をまとめたものである。

本論文を執筆するに当たって、多くの方のご助力をいただきました。ここの感謝の意を表します。

新井充教授には、ゼミや輪講で研究を進めるに当たって多くのアドバイスをいただきました。また、ゼミの時間に、闇雲に実験を行っていた私に科学者としてのあるべき姿勢を教えていただきました。

新井研究室の先輩、同期、後輩の皆様には大変お世話になりました。研究室に入る前から、院試の指導や輪講、スポーツ大会などでいろいろとお世話になりました。また研究室に入った後、つくばで研究していたこともありなかなか研究室に来ることができずご迷惑をおかけしました。無事に本論文を書くことができたのも、研究室の皆様のおかげだと思っています。

産業技術総合研究所つくばセンター爆発安全研究センター爆発利用環境安全チームの皆様には大変お世話になりました。大学を離れての研究に当初はとまどいもありましたが、チームの明るい雰囲気のおかげで楽しくつくばでの生活を送ることができました。

特に本研究の前任者でもある加藤勝美研究員には研究の細部に渡ってご指導いただきました。その熱心な指導のおかげで、研究を始めた頃に比べて心から研究に打ち込む気持ちになりました。

最後になりますが、学生生活を支えてくださった両親に感謝いたします。

2007年2月1日