

令和 4 年 5 月 31 日現在

機関番号：37111

研究種目：基盤研究(B) (一般)

研究期間：2019～2021

課題番号：19H02390

研究課題名(和文) 硝酸エステルの安定度評価方法

研究課題名(英文) Stability evaluation method of nitric acid esters

研究代表者

加藤 勝美 (Kato, Katsumi)

福岡大学・工学部・准教授

研究者番号：50470042

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 14,000,000円

研究成果の概要(和文)：ニトロセルロース(NC)は、室温下で自然発火する危険性の高い物質である。このため、貯蔵時には定期的に、Abel試験により安定度を評価することが法令で定められている。本研究にて、Abel試験の実験精度を検証した結果、当該試験ではNCの安定度を正確に評価できないことが明らかになった。一方、国連輸送勧告に規定されている安定度試験(MV試験)では、精度が向上し、Abel試験の代替法として適していると判断した。さらに、本研究では、安定度をより簡便に測定できる新規試験方法(検知管試験)を考案した。本方法では、MV試験より少ない試料量で安全に試験を実施でき、かつ、MV試験の評価結果を再現できる。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究は、化学物質の爆発事故を抑制することを目的とした研究であり、化学産業の発展に必要な科学技術に直結する研究である。本研究の成果を根拠の一つとして、ニトロセルロース(NC)の安定度評価に係る日本産業規格(JIS K4810)も改訂されることとなり、社会への貢献に資する一定の研究成果を得られたものと考えている。また、本研究では、NCの安定度試験に対して、最近の機器分析技術を用いて科学的根拠を与えることができた。このことから、学術的にも意義のある成果が得られていると考えられる。

研究成果の概要(英文)：Nitrocellulose (NC) is a hazardous material prone to spontaneous ignition at room temperature. Thus, Japan's law requires that the stability of NC be evaluated using the Abel test periodically during storage. As a result of this study, we clarified that the Abel test could not accurately evaluate the stability of NC. On the other hand, the methyl violet paper test (MV test) stipulated in the UN standard can improve accuracy, suggesting that the MV test would be a suitable alternative to the Abel test. Furthermore, we devised a novel stability test method (detector tube test) in this study. This method can be performed more safely because of less sample volume required and can reproduce the evaluation of the MV test.

研究分野：化学安全工学

キーワード：ニトロセルロース 自然発火 爆発事故 熱分析

様式 C-19、F-19-1、Z-19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

ニトロセルロース(以下、NC と表記)は、塗料、接着剤、火薬などの原料に用いられる物質である。一方、NC は自然分解しやすく、夏場に分解熱が蓄積して自然発火する性質がある。2015 年 8 月に起きた中国天津の大爆発事故^[1](173 名死亡、798 名負傷)も NC の自然発火が原因とされている。

一般に、NC の自然分解は、構造内の O-NO₂ 結合の熱分解に始まり、発生した NO₂^[2]や空気中の O₂^[3]が NC と反応して発熱あるいは自然発火すると考えられている。このため、火薬類取締法では、NC の貯蔵時には、3 ヶ月~1 年毎に、安定度試験を実施して貯蔵中の安全性(安定度)を評価することを規定している。代表的な安定度試験は、Abel 試験^[4](図 1、表 1)である。この方法は、65 °C で試料を加熱し、発生する窒素酸化物(以下、NO_x と表記)をよう化カリウムデンプン紙に接触させ、試験紙が呈色するまでの時間(耐熱時間)を測定する。合否判定閾値は 8 分^[6]であり、耐熱時間が 8 分以上の場合、合格、すなわち安定度が高いと評価される。高額な装置を必要とせず、測定時間も短いため運用性がよく、我が国では、長い間この方法が採用されてきた。

一方、我々の既往の研究では、Abel 試験は、間々、安定度を過大評価する傾向があることが明らかになっている。例えば、発熱分解しやすく危険性が高い NC であっても Abel 試験では、安定度が高いと評価されるなどである。即ち、Abel 試験は、NC の爆発事故を未然防止するための安定度評価方法として機能していない可能性も考えられ、試験方法の見直しが急務となっている。

2. 研究の目的

以上のことから、本研究では以下の 2 点を目的として研究を実施した。

- Abel 試験の安定度評価方法としての精度を検証する。
- 簡便に安定度評価が可能な Abel 試験に代わる方法を提案する。

3. 研究の方法

(1) Abel 試験の実験精度

既往の研究によると、NC の自然発火を誘発する反応は、主には大気酸化であり、NO₂ はこれを促進する作用があると考えられる^[3]。すなわち、NC の大気酸化による微弱な発熱を測定することで、真の安定度が評価できると考えられる。本研究では、このアイデアに基づき、安定剤の種類や製造メーカーが異なる種々の NC に対して、O₂ 存在下における高感度熱量測定(SETARAM 社製 C80、以下、熱分析と表記)を実施した。また、熱分析結果と Abel 試験結果を比較して、Abel 試験の安定度評価方法としての精度を検証した。

(2) 国連試験の実験精度

国連輸送勧告では、NC の安定度評価方法として、メチルバイオレット紙試験^[5](以下、MV 試験と表記)を採用している。MV 試験は、Abel 試験に類似した NO_x 測定試験であるが、測定温度が Abel 試験(65 °C)よりも高い温度(135 °C)で実施される点に特徴がある(表 1)。各種試料に対して MV 試験を実施し、3(1)と同様に熱分析結果との比較により安定度評価の精度を検証した。結論を言えば、MV 試験は、従来法の Abel 試験よりも精度よく安定度を評価できることが明らかになった。このため、熱分析結果を解析して、実際の貯蔵条件における種々の NC の寿命(自然発火するまでの時間)を見積もり、MV 試験の合否の閾値や実施頻度などの我が国における MV 試験の運用方法に関する検討を行った。

(3) 新しい安定度試験方法(検知管試験)の提案

MV 試験は 2.5 g の試料を 135 °C に加熱して実施する試験であることから、Abel 試験と比較すると、試験中の発火等のリスクが高く、事故を防ぐための特別な防爆設備や安全対策が必要となる。この問題に対して、我々は、NC 由来の NO_x 検知に検知管を用いれば、ミリグラムスケールの少試料量であっても、ある程度精度良く NO_x を定量できると考えた。このため、検知管を用いた NO_x 測定装置を自作し、測定結果を MV 試験の場合と比較し、MV 試験の評価結果を再現

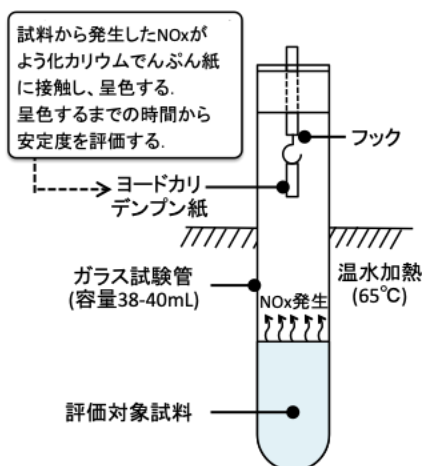


図 1 Abel 試験の概念図

表 1 安定度試験の加熱温度と合否判定閾値

	加熱温度 [°C]	合否判定閾値 [min]
Abel 試験 ^[4]	65	8
MV 試験 ^[5]	135	30

できるか検討した。

4. 研究成果

(1) Abel 試験および国連試験の実験精度

図 2 は、熱分析結果から推算された 65°C 等温貯蔵時における試料が発熱分解するまでの誘導時間^[7]と Abel 試験における耐熱時間を比較したグラフである。誘導時間は、酸素雰囲気下、等温条件における熱分析結果に基づいて推算しているため、酸素雰囲気における値であることに留意されたい。この結果から、Abel 試験結果は、予測誘導時間と相関性が見られず、Abel 試験結果の安定度試験としての精度は必ずしも高くないと考えられる。一方、図 3 は、同様の検討を MV 試験結果について実施した結果である。図より、バラツキはあるものの Abel 試験の場合よりも相関性が高くなり、試料の発火危険性を評価できる可能性が示唆された。

NO_x 発生量の経時変化など種々の解析の結果^[7]から、Abel 試験にて安定度が評価できない理由については、Abel 試験の加熱温度が関係していると考えた。即ち、Abel 試験の加熱温度である 65°C では NC がほとんど分解せず、専ら試料表面に物理吸着していた NO_x の脱着量を評価している可能性がある。

(2) MV 試験の運用方法の検討

表 1 に示すように MV 試験の合否判定閾値は 30 min とされている。一方、MV 試験は主に欧米で運用されている試験であり、我が国の多湿な気候でもその閾値がそのまま適用できるかは検討の余地がある。また、前述のように、安定度試験は、3ヶ月~1年毎に実施するよう法令^[4]で規定されているが、この実施頻度に関する検討も必要と考えられる。

このため、4(1)の検討で使用した試料から 5 種類選定して、湿潤空気雰囲気下における熱分析^[8]を実施し、微分型速度論解析により、高湿度、断熱下(貯蔵開始温度 25°C)における各試料の発熱挙動を予測した(表 2)。この結果から、MV 試験に合格した試料(耐熱時間が 30 min 以上の試料)は多湿な環境においても 25°C で 10 年以上は安定して貯蔵可能であることが分かった。したがって、国連勧告における MV 試験の合否判定閾値は、我が国においても適用可能と考えられる。さらに、MV 試験の実施周期に関しては、Abel 試験の実施周期(3ヶ月~1年毎)を踏襲する、あるいは、実施周期を延長することも可能と推察される。

なお、本研究成果を根拠として、2022 年度に JIS 規格(JIS K 4810 および JIS K 4822)が改正され、MV 試験が NC の安定度評価試験として採用されることとなった。

表 2 各種試料の断熱下における予測誘導時間

MV 試験耐熱時間 [min]	予測誘導時間 [year]		
	乾燥空気雰囲気	高湿度空気雰囲気	
サンプル A	25 (不合格)	0.53	0.1
サンプル B	40 (合格)	> 2 × 10 ⁴	> 1 × 10 ⁴
サンプル C	60 (合格)	50-110	55-65
サンプル D	84 (合格)	> 2 × 10 ⁴	> 1 × 10 ³
サンプル E	7 (不合格)	35-135	貯蔵直後

(3) 新規安定度試験方法(検知管試験)の提案

安全かつ簡便な硝酸エステル類の新規安定度試験方法を提案することを目的として、検知管を用いた NO_x 測定方法(検知管試験)について検討した。図 4 は、試作した測定装置の模式図であり、実験手順は以下の通りである。

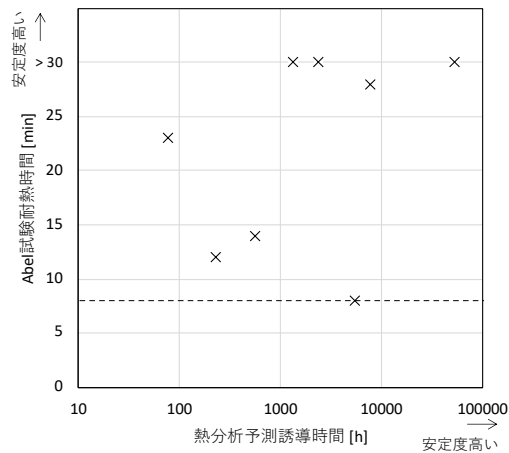


図 2 Abel 試験結果 vs. 熱分析結果
波線：Abel 試験の合否判定閾値 (8 min)

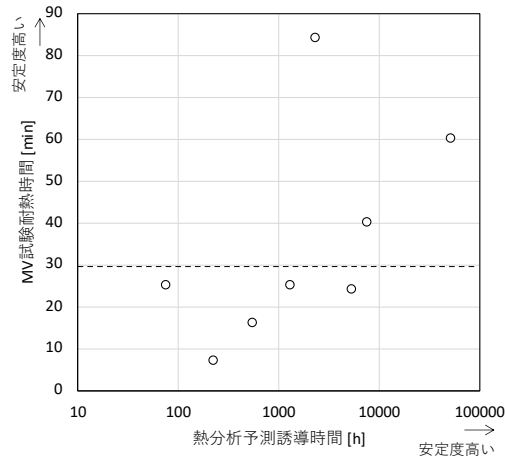


図 3 MV 試験結果 vs. 熱分析結果
波線：MV 試験の合否判定閾値 (30 min)

1. ガラス容器に試料を 100 mg 導入し、2 本のチューブが接続されたゴム栓で栓をした。チューブはクリップで挟み、密閉させた。
2. 試験管を 135°C に加熱したアルミブロック恒温槽に導入した。
3. 30 min 経過後、恒温槽から試験管を取り出し、アルミ製のサンプリングバッグおよびシリンジをチューブに接続した。
4. 試験管を恒温槽から取り出して 1 分後、クリップを外し、シリンジから 1 L の空気を導入し、サンプリングバッグ内のガスを検知管(ガステック社製 11L)にて定量した。

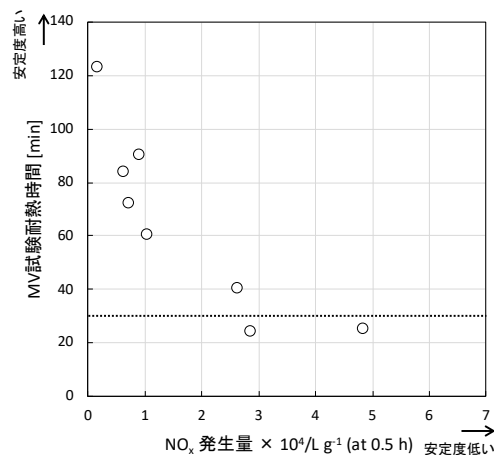
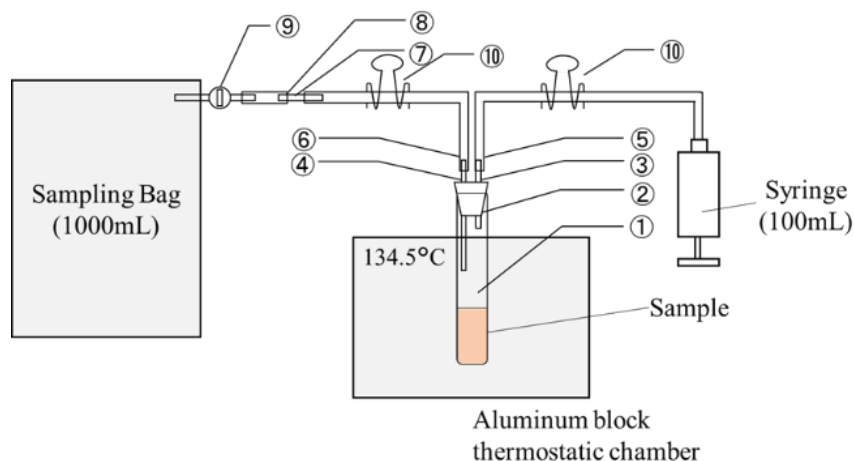


図 5 MV 試験結果 vs. 検知管試験結果
波線：MV 試験の合否判定閾値 (30 min)

図 5 は、様々な試料に対する検知管試験結果 (NO_x 発生量) と MV 試験における耐熱時間の関係を示している。図から、両者の間に良好な相関関係が得られており、検知管試験により MV 試験結果を予測できると考えられる。本試験方法は、高圧ポンプや流量計など煩雑な装置機構がなく、ミリグラムスケールの試料で評価可能であることから、より簡便な安定度試験(法令試験)として活用できる可能性がある。今後、普及を目指して、実験条件の詳細などに関する追加検討を行い、JIS 規格化を進める予定である。



- | | |
|---------------------|---------------------------------|
| ① 試験管 (内容量 17 ml) | ⑥ シリコンチューブ (130 mm) |
| ② ゴム栓 | ⑦ PTFE チューブ (35 mm) |
| ③ PTFE チューブ (60 mm) | ⑧ シリコンチューブ (30 mm) |
| ④ PTFE チューブ (80 mm) | ⑨ サンプリングバッグコック |
| ⑤ シリコンチューブ (370 mm) | ⑩ ピンチコック
(PTFE チューブから 50 mm) |

シリコンチューブ (⑤, ⑥, ⑧)	外形 : 8.0 mm 内径 : 4.0 mm
PTFE チューブ (③, ④, ⑦)	外形 : 4.0 mm 内径 : 2.0 mm

図 4 検知管試験の実験装置概念図

参考文献

- [1] Yu, G., et al., Sustainability 14, 3429, 1–20 (2022).
- [2] 越光男ら, 火薬学, 日本火薬工業会資料編集部 (2012).
- [3] K. Katoh, et al., Thermochimica Acta, 431, 1-2, 161-167 (2005).
- [4] 日本工業規格, JIS K 4810, 5.1.1.1 よう化カリウムデンプン紙を用いた耐熱試験 (2019).
- [5] Committee of Experts on the Transport of Dangerous Goods and on the Globally Harmonized System of Classification and Labelling of Chemicals, Stability tests for nitrocellulose, UN/SCETDG/52/INF.6 (2017).
- [6] 火薬類取締法施行規則, 第 62 条 (安定度試験の合格基準) (1950)
- [7] K. Katoh, et al., Journal of Thermal Analysis and Calorimetry (2022) in Press.
- [8] Ayane Haba, et al., The 7th International Symposium on Energetic Materials and their Applications (ISEM2021), B5-2 (2021).

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計3件（うち査読付論文 2件/うち国際共著 1件/うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 Katsumi Katoh, Satoshi Yanaga, Miyu Tanaka, Eiko Higashi, Keisuke Furukawa	4. 巻 23
2. 論文標題 The effect of magnesium oxide as a stabilizer of nitrocellulose	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Proceedings of the 23rd Seminar on New Trends in Research of Energetic Materials (NTREM)	6. 最初と最後の頁 86-91
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） なし	査読の有無 無
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 該当する

1. 著者名 Katsumi Katoh, Satomi Fukui, Ayane Haba, Eiko Higashi, Tei Saburi, Ken Okada	4. 巻 -
2. 論文標題 Comparison between Abel test stability and thermal decomposition behavior of nitrocellulose	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Thermal Analysis and Calorimetry	6. 最初と最後の頁 -
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） なし	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 岡田賢、加藤勝美	4. 巻 54
2. 論文標題 火薬類安定度試験に関わるJIS改正（その4）-メチルバイオレット紙に関する検討-	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 火薬と保安	6. 最初と最後の頁 28-33
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） なし	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

〔学会発表〕 計13件（うち招待講演 1件/うち国際学会 6件）

1. 発表者名 羽場彩音, 東英子, 加藤勝美
2. 発表標題 乾燥および湿潤空気雰囲気におけるシングルベース無煙火薬の熱的挙動
3. 学会等名 火薬学会2020年度秋季研究発表会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 羽場彩音, 東英子, 岡田賢, 加藤勝美
2. 発表標題 硝酸エステル類安定度試験としてのメチルバイオレット試験の適用可能性に関する研究(III)
3. 学会等名 火薬学会2020年度秋季研究発表会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 羽場彩音, 東英子, 岡田賢, 加藤勝美
2. 発表標題 硝酸エステル類安定度試験としてのメチルバイオレット試験の適用可能性に関する研究(II)
3. 学会等名 火薬学会2020年度春季研究発表会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 羽場彩音, 東英子, 矢永怜, 岡田賢, 加藤勝美
2. 発表標題 硝酸エステル類安定度試験としてのメチルバイオレット試験の適用可能性に関する研究
3. 学会等名 火薬学会2019年度秋季研究発表講演会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 田中弥悠, 東英子, 古川桂佑, 加藤勝美
2. 発表標題 酸化マグネシウムおよびゼオライトを添加したニトロセルロースの熱分解挙動
3. 学会等名 火薬学会2019年度秋季研究発表講演会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Katsumi Katoh, Eiko Higashi, Hiroki Matsunaga
2. 発表標題 Thermal stability evaluation method of nitrocellulose
3. 学会等名 28th Symposium on Thermal Analysis and Calorimetry - Eugen Segal - of the Commission for Thermal Analysis and calorimetry of the Romanian Academy (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Katsumi Katoh, Eiko Higashi, Hiroki Matsunaga
2. 発表標題 Validity of the conventional stability evaluation methods of nitrocellulose
3. 学会等名 IGUS Energetic and Oxidizing Substances Working Group Meeting (IGUS EOS) (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Katsumi Katoh, Miyu Tanaka, Eiko Higashi, Atsuyuki Mitani, Keisuke Furukawa
2. 発表標題 Effect of porous MgO when used as a stabilizer for nitrocellulose test
3. 学会等名 The 7th International Symposium on Energetic Materials and their Applications (ISEM2021) (国際学会)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 Ken Okada, Tsuyoshi Shibata, Miyako Akiyoshi, Ayane Haba, Eiko Higashi, Katsumi Katoh, Takehiro Matsunaga
2. 発表標題 Stability of NC-based explosives, relation between Bergman-Junk-Siebert test and Methyl Violet paper test
3. 学会等名 The 7th International Symposium on Energetic Materials and their Applications (ISEM2021) (国際学会)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 Ayane Haba, Eiko Higashi, Ken Okada, Tei Saburi, Katsumi Katoh
2. 発表標題 Thermal decomposition behaviour in dry and humid conditions of single base propellants having different methyl violet test stabilities
3. 学会等名 The 7th International Symposium on Energetic Materials and their Applications (ISEM2021) (国際学会)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 Ayane Haba, Eiko Higashi, Ken Okada, Katsumi Katoh
2. 発表標題 Investigation of the stability test method for nitric acid esters using detector tube
3. 学会等名 17th International Congress on Thermal Analysis and Calorimetry (国際学会)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 岡田賢, 秋吉美也子, 松永猛裕, 羽場彩音, 東英子, 加藤勝美
2. 発表標題 火薬類の安定度試験に関するJIS開発()
3. 学会等名 火薬学会2021年度春季研究発表会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 加藤勝美, 羽場彩音, 東英子, 佐分利 禎, 岡田賢
2. 発表標題 硝酸エステル類安定度試験としてのメチルバイオレット試験の適用可能性に関する研究 (IV)
3. 学会等名 火薬学会2021年度春季研究発表会
4. 発表年 2021年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

本研究の成果を根拠の一つとして、ニトロセルロース(NC)の安定度評価に係る以下の日本産業規格および解説が改訂されることが決定している。

1. 日本産業規格 JIS K 4810 火薬類性能試験方法
2. 日本産業規格 JIS K 4810 火薬類性能試験方法 解説
3. 日本産業規格 JIS K 4822 火薬類安定度試験用試薬類
4. 日本産業規格 JIS K 4810 火薬類安定度試験用試薬類 解説

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
研究分担者	岡田 賢 (Okada Ken) (80356683)	国立研究開発法人産業技術総合研究所・エネルギー・環境領域・主任研究員 (82626)	

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
研究協力者	東 英子 (Higashi Eiko)	福岡大学・工学部・助教 (37111)	

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------