

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 28 年 6 月 28 日現在

機関番号：37111

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2014～2015

課題番号：26750125

研究課題名(和文) 酸添加ニトロセルロースの熱安定性

研究課題名(英文) Thermal stability of nitrocellulose containing acid solutions

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) 3,100,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では、硫酸および硝酸水溶液をそれぞれ添加したニトロセルロース(NC)を容量の異なる容器中で貯蔵した際の熱分解性を熱分析により評価した。その結果、硫酸/NCは容器容量が大きいほど熱分解が促進し不安定化した。この挙動は、容器容量が大きい場合、溶媒の水が蒸発しやすくなり硫酸が濃縮したことが原因と考えられる。硝酸/NCの場合では、ある特定の容器容量(容器容量と試料質量の比が200~400  $\mu\text{L}/\text{mg}$ となる条件)で、最も熱分解が促進した。このため、NCの熱分解を促進させる揮発硝酸等の生成量と反応熱を吸収して熱分解を抑制する硝酸水溶液量のバランスによって硝酸/NCの熱安定性が決定される可能性がある。

研究成果の概要(英文)：In this study, we investigated the thermal behavior of nitrocellulose (NC) containing acid solution (nitric acid/NC or sulfuric acid/NC) in sample containers of various volumes, by using thermal analysis. In the case of sulfuric acid/NC, the thermal stability decreased with increasing container volume. This behavior indicated that in large-volume containers, the solvent water was more rapidly vaporized and sulfuric acid solution was more concentrated than that in other containers. The NC/nitric acid showed the highest destabilization when V/M, the value of sample volume divided by sample mass, is 200~400  $\mu\text{L}/\text{mg}$ . Therefore, it can be concluded that the behavior of the NC/nitric acid is perhaps caused by interaction between vaporized nitric acid promoting the NC decomposition and nitric acid solution in liquid phase preventing it by absorbing the reaction heat.

研究分野：化学安全工学

キーワード：ニトロセルロース 自己反応性物質 危険性評価 熱分析

### 1. 研究開始当初の背景

ニトロセルロース(NC, Fig.1)は、セルロースのピラノース骨格に ONO<sub>2</sub>基が置換された化学物質であり、ラッカー塗料、メンブレンフィルター、セルロイド製品等の原料に用いられている。一方で、同物質は、化学的に不安定で、室温近傍でも自然分解および自然発火する性質を有しており、関連する発火・爆発事故が古くから多数報告されている<sup>①</sup>。

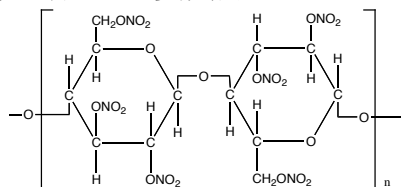


Fig.1 ニトロセルロースの化学構造

NC の自然分解初期には、空気中の水分による加水分解(式1)が関係しており、この反応が発端となり分解が加速し発火に至ると考えられている<sup>②</sup>。また、同加水分解は、生成物の硝酸や NC の合成に使用する硫酸の残存物による触媒作用を受けるとされている<sup>③</sup>。



このため、酸と NC との混合危険性は NC を安全に取り扱うための鍵であるが、1930年代頃から研究が行われているにも係わらず、その危険性自体、十分に理解されていない状況にある。例えば、P. Demougin らの研究<sup>④</sup>や長田の著書<sup>⑤</sup>では、硝酸や塩酸は、NC の分解には寄与せず、硫酸が特異的に NC を不安定化させることが述べられている。一方で、中村らの研究<sup>⑥</sup>では、硫酸よりも硝酸が分解に寄与することが述べられており、見解が一致していない。したがって、何れの酸が自然分解に主体的に寄与するのかと言った基本的なことさえも明快な解がない。

著者の先行研究では、既往の研究結果の相違を明らかにするため、硝酸および硫酸をそれぞれ添加した NC を密閉容器に入れて貯蔵し、発熱が検知されるまでの誘導時間を観察した。硝酸および硫酸の場合、70°C 等温貯蔵下における誘導時間は 7-10 時間であった。酸未添加の NC は、少なくとも 70 時間は発熱しないため、この結果は、硝酸および硫酸共に NC を不安定化させることを示している。しかしながら、同じ実験を開放容器で実施すると、硝酸/NC の場合、少なくとも 70 時間発熱が検知されず、前述の密閉容器の場合よりも安定になる結果が得られた。また、硫酸/NC を開放容器で貯蔵した場合では、密閉容器の場合よりも不安定になるという逆の傾向が示された。

このように、酸/NC の熱安定性は、容器の密閉条件にも強く依存することが明らかになり、冒頭で指摘した過去の研究結果の相違の要因の一つと考えられる。

### 2. 研究の目的

以上のことから、本研究では、塩酸、硝酸および硫酸水溶液をそれぞれ添加した NC の熱的挙動を観察し、NC と酸との反応性および反応機構を考察すると共に、容量の異なる容器中で貯蔵した際の熱挙動から容器容量と酸/NC の熱安定性との関係を解析することを目的とした。

### 3. 研究の方法

#### (1) 実験試料

日油から提供を受けた窒素含有量 10.6, 12.3, 12.5, 13.5%のニトロセルロースを十分に減圧乾燥した。乾燥した NC に硫酸、硝酸、塩酸水溶液をそれぞれ添加して後述の実験に用いた。酸水溶液は、和光純薬工業製の各種酸を任意の濃度に希釈したものを用いた。なお、酸水溶液の濃度は、特に断りがない限りは 2.3mol/L であり、NC 量に対して 25wt% 添加した。

#### (2) 示差走査熱量計(DSC)による測定

調製した酸/NC (0.2 mg)の昇温下における熱分解挙動を DSC (Mac Science 社製 DSC 3100 および PerkinElmer 社製 STA6000)により観察した。昇温速度は 0.2~5 K/min, 温度範囲は 20~280°C とした。試料を格納する容器には、容量 15 μL(日立ハイテクサイエンス社製)、50μL (Swiss Institute 社製)、100μL (Swiss Institute 社製)の SUS 製密閉容器を用いた。また、容量 15 μL の容器に関しては、蓋をしない開放条件における測定も実施した。

#### (3) 高感度熱量計(C80)による測定

調製した酸/NC (8~50mg)の 70°C 等熱下における熱分解挙動を SETARAM 社製の高感度熱量計 C80 により観察した。試料容器にはリガク社製の SUS 製容器を用い、Fig.2 に示すように、容器内にガラスビーズを敷き詰める等して容量を 1.2, 3.2 および 4.0 mL に調整して測定を実施した。また、容器に取り付けられたバルブを開け乾燥空気を流通させた開放条件における測定も実施した。

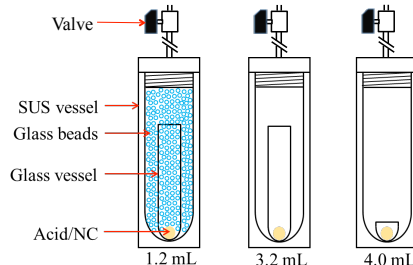


Fig.2 C80 測定用試料容器の断面模式図

#### (4) 高感度熱量計(TAM)による測定

調製した酸/NC (200 mg)の 50°C 等熱下における熱分解挙動を高感度熱量計 TAM (TA Instruments 社製)を用いて観察した。測定にはガラス製、容量 20 mL の密閉容器を用いた。

#### 4. 研究成果

##### (1) 酸/NC の反応性

###### ①DSC 測定結果

昇温下における NC 単独(窒素含有量：12.5%)および酸/NC の発熱挙動を DSC(容器：15  $\mu$ L 密閉容器)により観察し、NC と酸との反応性を確認した。

DSC 測定より得られた発熱ピークトップ温度( $T_p$ )と昇温速度の関係(Fig.3)を見ると、硫酸および硝酸/NC の  $T_p$  は、NC 単独より低下し、酸の添加により NC が不安定化する傾向が示された。一方、塩酸/NC の  $T_p$  は、昇温速度に依らず NC 単独と同程度であり、塩酸は NC とほとんど反応しないことが示唆された。なお、窒素含有量の異なる NC(10.6, 12.3 および 13.5%)に対しても DSC 測定を実施したが、結果は同様であり、硫酸および硝酸のみが NC を不安定化する傾向が得られている。

NC 単独、硫酸/NC および硝酸/NC の  $T_p$  を窒素含有量毎に比較すると、NC 単独および硝酸/NC の  $T_p$  は窒素含有量に依存せず一定である一方、硫酸/NC の場合では、僅かではあるが傾向を持って高窒素量ほど  $T_p$  が高くなった(Fig.4~6)。既往の研究<sup>⑥</sup>において窒素含有量が高い NC ほど熱的に不安定になると結論されているが、本結果はこれを反証する結果あり、NC の熱安定性は窒素含有量に依存しない、あるいは窒素含有量が高いほど安定化する傾向があると考えられる。

###### ②速度論解析

DSC 結果から AKTS Thermokinetics を用いて速度論パラメタを算出した。AKTS は、Friedman 法<sup>⑦</sup>に基づく速度論解析ソフトウェアであり、解析式は以下で表される。

$$\ln \frac{d\alpha}{dt} = \ln[Af(\alpha)] - \frac{E_a}{RT} \quad (\text{式 2})$$

ここで、 $d\alpha/dt$  は反応速度、 $A$  は頻度因子、 $f(\alpha)$  は反応モデル、 $E_a$  は活性化エネルギー、 $R$  は気体定数、 $T$  は温度である。Friedman 法では異なる複数の昇温速度で実施した DSC データから各反応率  $\alpha$  における  $E_a$  等の速度論パラメタを決定できる。

算出された  $E_a$  と  $Af(\alpha)$  との関係を図 7 に示した。図より、NC 単独、硝酸/NC および塩酸/NC のプロットは窒素含有量に寄らず同一直線に乗り、熱力学的な補償効果が成立していることが分かった。既往の研究では、補償効果が認められる場合、反応が同一系列に属すると報告されていることから<sup>⑧</sup>、NC 単独および硝酸/NC の熱分解は類似の反応であることが示唆される。一方、硫酸/NC のプロットは直線から外れたため、その他とは異なる機構で熱分解すると考えられる。この結果は、一般に考えられている式 1 の反応のみでは酸の作用機構を説明できないことを示している。

既往の研究<sup>⑧</sup>によると、硫酸存在下 NC は熱

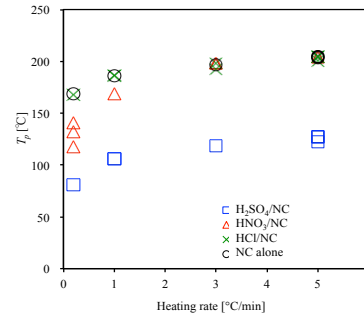


Fig.3 NC および酸/NC の  $T_p$  と昇温速度の関係

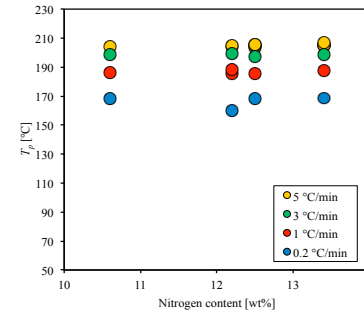


Fig.4 NC 単独の  $T_p$  と昇温速度と関係

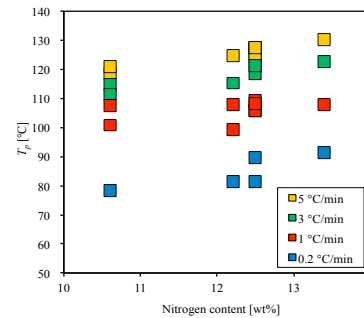


Fig.5 硫酸/NC の  $T_p$  と昇温速度と関係

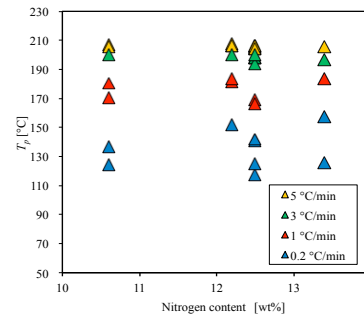


Fig.6 硝酸/NC の  $T_p$  と昇温速度と関係

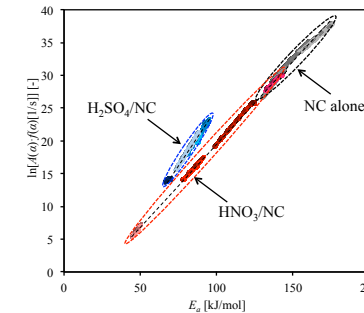


Fig.7 Friedman 法により算出された  $E_a$  と  $f(\alpha)$  との関係

的に不安定な硫酸エステルを生成し、分解が促進すると言われている。硫酸エステルは式3により生成すると考えられるため、NCの水酸基が少ない場合(窒素含有量が高い場合)、硫酸エステルが生成し難いと推察できる。Fig.5より硫酸/NCは高窒素量ほど $T_p$ が高くなり硫酸との反応性が低下することが示唆されるが、この結果は式3が関係していることを示す結果であると考えている。



また、硝酸/NCに関しては、加水分解(式1)が硝酸による触媒作用を受け進行すると思われることができるが、加水分解の触媒として硝酸が働くのであれば、ONO<sub>2</sub>基が多い高窒素量のNCほど熱分解が促進するはずである。しかしながら、Fig.6を見る限りでは、この傾向がない。このため、硝酸は加水分解の触媒として作用する効果よりも、非位置選択的に起こる硝酸あるいは硝酸から派生するNO<sub>x</sub>による酸化の寄与が大きいと推察した。また、Fig.7より、NC単独の自然分解も硝酸/NCと律速反応が同じ反応機構と推定されるため、ONO<sub>2</sub>基の熱解離(式4)によって生成するNO<sub>2</sub>による酸化がNCの自然分解に主体的に寄与しているものと考えられる。



## (2) 酸/NCの熱挙動に及ぼす容器容量の影響

### ① DSCおよびC80測定結果

容量の異なる密閉容器(15, 50, 100 $\mu\text{L}$ )および開放容器を用いて酸/NC(窒素含有量: 12.5%)のDSC測定を実施した。結果の一例として、昇温速度1 $^\circ\text{C}/\text{min}$ における容器容量と $T_p$ との関係をFig.8に示す。図より、NC単独の $T_p$ は容器容量に依らず一定であるのに対して、硫酸/NCの $T_p$ は容器容量が大きくなるに従って低下した。一方、硝酸/NCの $T_p$ は50 $\mu\text{L}$ で極小となる特異な傾向が見られた。また、C80により試料容器の空間体積を1.2, 3.2, 4.0 mLとして、70 $^\circ\text{C}$ 等温下における熱挙動も観察しているが、硫酸/NCで発熱ピークに達するまでの誘導時間( $t_p$ )は $T_p$ 容器容量が大きくなるに従って短縮した一方、硝酸/NCの $t_p$ は、3.2 mLで極小となった(Fig.9)。

### ② 酸の作用機構に関する考察

前節の結果より、容器容量が大きくなるに従って硫酸/NCの熱安定性が低下することが考えられる。これは、空間体積が大きい系では、添加した硫酸水溶液が加熱により濃縮され、NCの熱分解が促進したことを示す結果であると考えられる。

一方で、硝酸/NCはある特定の容器容量の際に最も不安定化するが、この挙動は、硝酸は、硫酸とは異なり揮発性を有する性質から、硝酸の気液平衡が関係していると推察した。即ち、硝酸/NCに対して空間体積を増加させ

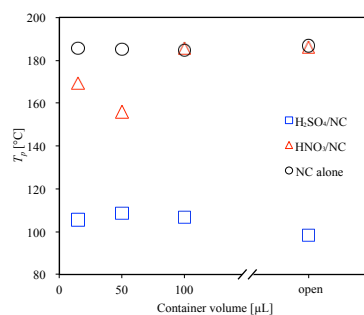


Fig.8 容器容量と $T_p$ との関係

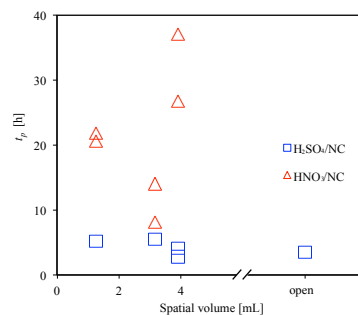


Fig.9 空間体積と $t_p$ との関係

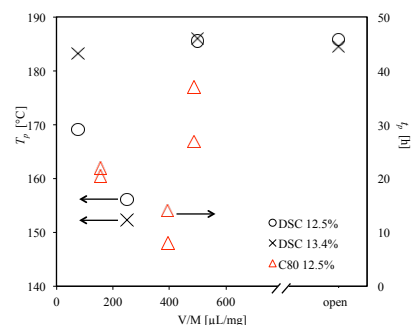


Fig.10 硝酸/NCにおける $V/M$ と $T_p$ および $t_p$ の関係

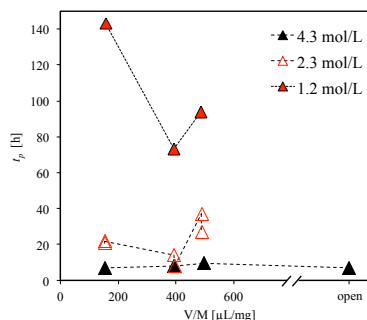


Fig.11 異なる濃度の硝酸を添加したNCの $V/M$ と $t_p$ と関係

ると、加熱時に反応活性な揮発硝酸あるいはNO<sub>x</sub>が増加すると共に、反応熱を吸収して安定化の方向へ導く液相の硝酸水溶液が少なくなり、NCは不安定化する。一方、硝酸/NCに対して空間体積を過度に増加させた場合は、気相の硝酸濃度が低下していくため、NC

は安定化すると考えられる。

硝酸の気液平衡が関係しているとするれば、硝酸/NC の熱安定性は、試料質量と体積の比が関係していると考え、DSC 測定で観察された  $T_p$  および C80 測定で観察された  $t_p$  を、空間体積を試料質量で除した値 ( $V/M$ ) で整理した (Fig.10)。その結果、 $T_p$  および  $t_p$  は共に  $V/M$  が 200~400  $\mu\text{L}/\text{mg}$  付近で極小となる傾向が見られた。また、異なる濃度の硝酸を添加して同じ条件にて C80 測定を実施しているが、1.2 mol/L の硝酸を添加した場合においても 200~400  $\mu\text{L}/\text{mg}$  付近で  $t_p$  が極小となることが確認された (Fig.11)。また、4.3 mol/L の硝酸を添加した場合は、容器容量に依らず  $t_p$  が一定となった。これは、硝酸濃度が高い場合には、揮発硝酸のみならず液相の硝酸も反応に寄与することによるものと考えられる。

### ③酸の作用機構に関する検証

前節の結果から、硫酸/NC では液-固反応が、硝酸/NC では気-固反応により NC の熱分解が促進する可能性がある。この推察を検証するため、酸と NC が直接接触しない条件 (非接触条件, Fig.12) にて C80 測定を行い、揮発した酸と NC との反応を観察した。非接触条件における酸/NC の発熱挙動を Fig.13 に示す。図より、硫酸/NC を非接触条件で貯蔵した場合、少なくとも 40 h は発熱ピークが検知されず、NC 単独と同じ結果となった。一方で、硝酸/NC では、非接触および接触の双方で発熱した。また、発熱量は、非接触条件で 1.5 kJ/g、接触条件で 1.7kJ/g であり、ほぼ同じ値であることから、硝酸/NC では気-固反応により NC の熱分解が促進されることを裏付ける結果と言える。

### (4) TAM 測定による温度依存性の検討

TAM は、DSC および C80 よりも更に感度が高い熱量計であり、室温近傍における試料の定常的に放出される微小な熱を追跡できる装置である。

同装置を用いて室温近傍における NC/酸の熱挙動を観察した。Table1 より、50°C における硫酸/NC の結果では、NC 単独より発熱速度 (熱流束) が上昇した。また、貯蔵温度を低下させても NC 単独よりも熱流束が高いレベルにあり室温近傍においても硫酸は NC と反応していることが示唆される。一方で、硝酸/NC では NC 単独よりも熱流束が低く、発熱が検知されない。硫酸は主に液相状態での影響が大きいため、低い温度でも NC を不安定化させる効果があるが、硝酸は主に気相で NC と反応するため、硝酸蒸気および硝酸から派生する  $\text{NO}_x$  の発生量が少ない常温近傍では硝酸の不安定化の影響が現れないと考えられる。なお、同じ検討を塩酸/NC についても実施しているが、発熱は観察されなかった。塩酸は NC とのほとんど反応しないことが TAM 測定の結果からも明らかになった。

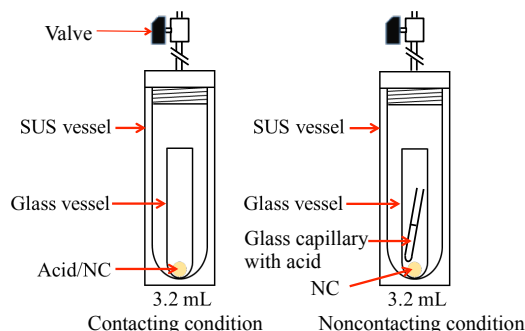


Fig.12 接触および非接触条件における C80 測定用試料容器の断面模式図  
試料量：50 mg、酸濃度 6.6mol/L

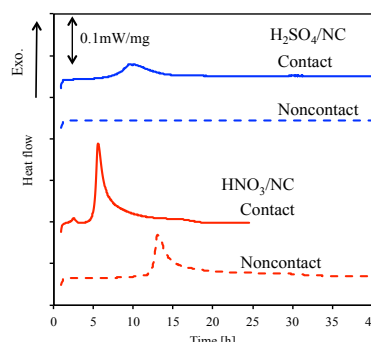


Fig.13 接触および非接触条件における酸/NC の C80 測定結果

Table1 NC および酸/NC\*の TAM 測定結果

	Temperature [°C]	Heat flow [ $\mu\text{W}$ ]
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> /NC	50	0.79
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> /NC	40	0.57
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> /NC	30	0
HNO <sub>3</sub> /NC	50	-0.55
HCl/NC	50	-0.04
NC	50	-0.15

\*酸(5 wt%)67mg, NC 143mg

### (5) 結論

本研究では、硫酸、硝酸および塩酸水溶液をそれぞれ添加した NC の熱的挙動を観察し、NC と酸との反応性および反応機構を考察すると共に、容量の異なる容器中で貯蔵した際の熱挙動から容器容量と酸/NC の熱安定性との関係を解析した。その結果、以下の知見が得られた。

- ① 硫酸および硝酸の添加により NC は熱分解が促進する一方で、塩酸を添加しても NC の熱安定性は変化しない。また、硫酸および硝酸の作用機構はそれぞれ異なっており、硫酸/NC では硫酸エステルの生成、硝酸/NC では揮発硝酸あるいは硝酸から派生する  $\text{NO}_x$  による NC の酸化が関係している可能性が示唆された。
- ② 硝酸/NC を格納する容器の容量と試料質量の比 ( $V/M$ ) を系統的に変えて反応性を

評価すると、NC が最も不安定になる領域 (V/M=200-400 $\mu$ L/mg) が存在した。NC の熱分解を促進させる揮発硝酸あるいは NO<sub>x</sub> の生成量と反応熱を吸収して反応を抑制する硝酸水溶液量のバランスによって NC の安定性が決定される可能性がある。また、貯蔵する温度を 50°C 以下にすると揮発する硝酸が僅少になり NC とほとんど反応しないことが確認された。

- ③ 硫酸/NC は、容器容量が大きいほど反応が促進される。硫酸は硝酸とは異なり揮発性がないために、加熱すると硫酸水溶液中の水のみが蒸発する。容器容量が大きい場合、より硫酸が濃縮され液-固反応が促進されたことが原因と考えられる。
- ④ 以上の結果から、実際の貯蔵プロセスにおいて夏場に貯蔵温度が 60°C 以上になるような場合、硝酸は NC の熱分解を促進する一方で、温度管理を行い常温付近で貯蔵すれば硝酸蒸気および NO<sub>x</sub> の発生が抑制されるため硝酸の影響は無視できると考えられる。一方で、硫酸は、貯蔵温度の低下と共に反応速度は低下するが、主として液-固反応であるため、室温付近でも反応活性な酸と NC が常に接触する状況にある。硫酸と NC の反応を抑制するためには、硫酸が濃縮しないよう NC 中の水分管理が重要と考えられる。

#### <引用文献>

- ① K. Katoh et al., Science and Technology of Energetic Materials, 74(5), 132-137 (2013)
  - ② 越光男(編集委員長), 火薬学, 日本火薬工業会編集部 (2012)
  - 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 (2003)
  - ④ P. Demougin et al., Memmorial des Poudres, 27, 182-189 (1937)
  - ⑤ H. Nakamura et al., Science and Technology of Energetic Materials, 61(3), 108-113 (2000)
  - ⑥ S. M. Pourmortazavi et al., Journal of Hazardous Materials, 162(2-3), 1141-1144 (2009)
  - ⑦ 小澤丈夫ら, 最新熱分析, 講談社 (2005)
  - ⑧ 井岡政禎ら, 化学の領域, 22(8), 718-732 (1968)
5. 主な発表論文等  
〔雑誌論文〕(計1件)
- ① K. Katoh, S. Kawaguchi et al., Spontaneous

ignition behavior of nitrocellulose- sulfuric acid mixtures, Applied Mechanics and Materials, 査読有, Vol.625, pp.280-284, 2014

#### 〔学会発表〕(計7件)

- ① 福井里望, 加藤勝美ら, 窒素含有量の異なるニトロセルロースと酸との反応性, 火薬学会秋季研究発表講演会, pp.13-14, 2015, 豊泉荘(大分県別府市)
- ② 福井里望, 加藤勝美ら, 酸添加ニトロセルロースの発熱挙動に及ぼす容器容量の影響, 火薬学会秋季研究発表講演会, pp.11-12, 2015, 豊泉荘(大分県別府市)
- ③ 加藤勝美, 川口周平ら, 熱分析による化学物質の爆発危険性評価に関する一考察-酸添加ニトロセルロースを例に-, 化学工学会第 47 回秋季大会, V103, 2015, 北海道大(北海道札幌市)
- ④ 小笠原由佳, 加藤勝美ら, 酸添加ニトロセルロースの発熱挙動に及ぼす容器容量の影響, 化学工学会第 47 回秋季大会, ZA1P02, 2015, 北海道大(北海道札幌市)
- ⑤ 加藤勝美, ニトロセルロースの劣化, 火薬学会西部支部研究発表会, 2015, 九州工業大(福岡県北九州市)
- ⑥ K. Katoh, S. Kawaguchi et al., Thermal behavior and decomposition kinetics of nitrocellulose/acid mixtures, 5th International Symposium of Energetic Materials and their Applications (ISEM 2014), PP26, 2014 (Fukuoka, Japan)
- ⑦ K. Katoh, S. Kawaguchi et al., Thermal behavior of nitrocellulose/acid mixtures under open and closed conditions, 5th International Symposium of Energetic Materials and their Applications (ISEM 2014), O25, 2014 (Fukuoka, Japan)

#### 〔その他〕

- ① 福岡大学研究者情報より発表状況公開  
<http://resweb2.jhk.adm.fukuoka-u.ac.jp/FukuokaUnivHtml/info/5160/R110J.html>

#### 6. 研究組織

##### (1)研究代表者

加藤 勝美 (KATOH, Katsumi)  
福岡大学・工学部・准教授  
研究者番号: 5 0 4 7 0 0 4 2

##### (2)研究協力者

川口 周平 (KAWAGUCHI, Shuhei)  
日油株式会社・武豊工場・研究員  
研究者番号: なし