

## GAP の安全性評価

田村昌三\*, 岡本圭史\*, 和田有司\*, 伊藤 葵\*  
 吉沢二千六\*, 阿久津好明\*, 吉田忠雄\*  
 関部 直\*\*, 加藤一成\*\*, 村永浩太郎\*\*\*

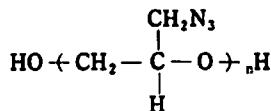
高性能推進薬成分として期待されているグリンジルアジドポリマー (GAP) の安全性評価を行うため、熱エネルギー、着火エネルギー、機械的エネルギーおよび衝撃起爆エネルギーに対する GAP の感度と威力を調べ、他のエネルギー物質と比較した。

その結果、GAP は機械的エネルギーに対する感度は低いが、熱エネルギー、着火エネルギーおよび衝撃起爆エネルギーに対してはある程度の感度と威力をもっていることがわかった。

### 1. はじめに

エネルギー物質は本来その性質上不安定な物質が多く、製造、貯蔵、輸送、使用時に熱エネルギー、着火エネルギー、機械的エネルギー、衝撃起爆エネルギー等が与えられると、条件によっては分解、爆発を起こす潜在危険性をもっている<sup>1)2)</sup>。したがって、エネルギー物質に起因する爆発災害を防止するためには、エネルギー物質がもつ上記の各エネルギーに対する分解、爆発の起こしやすさ(感度)とそのときの激しさや大きさ(威力)に関する知見を得て、各エネルギー物質の危険性に応じた安全確保のための適切な対策をたてる必要がある<sup>3)</sup>。

ここでは、高性能推進薬成分として注目されているグリンジルアジドポリマー (GAP) (I)<sup>4)</sup> をとりあげ、



グリンジルアジドポリマー (GAP) (I)

その取扱時の安全確保のため、GAP の各種エネルギーに対する感度と威力に関する知見を得ようとした。GAP はその特徴ある化学構造から推進薬として期待

されているため、その燃焼挙動に関する研究は若干行われているが<sup>5)6)7)</sup>、安全性評価に関する研究はまだ行われていない。

### 2. 実験方法

GAP は日本油脂㈱で調製された平均重合度 23.1 のものを用いた。

熱、着火、打撃および摩擦、衝撃起爆の各エネルギーに対する GAP の感度と威力を調べるため、次の試験法を用いた。すなわち、熱エネルギーに対する分解の起こしやすさとそのときの威力を調べるものとして DSC<sup>2)</sup>、また、分解時の威力を調べるものとして測圧型圧力容器試験<sup>8)</sup>、着火エネルギーに対する着火の起こりやすさと威力を調べるものとして BAM 着火性試験<sup>9)</sup>とタイムブレッシャー (T-P) 試験<sup>10)</sup>、打撃エネルギーに対する感度を調べるものとして JIS 落錘感度試験<sup>11)</sup>、摩擦エネルギーに対する感度を調べるものとして JIS 摩擦感度試験<sup>11)</sup>、衝撃起爆エネルギーに対する感度と威力を調べるものとして Mk III 弾道臼砲試験<sup>9)</sup>を用いて GAP の安全性評価を行った。以下に各試験方法について述べる。

#### 2.1 熱エネルギー

DSC 測定<sup>2)</sup>は銻島津製作所製 DT-40 型 DSC を用いて試料量 1-4 mg、昇温速度 10℃/min で行った。

測圧型圧力容器試験<sup>8)</sup>は試作した測圧型圧力容器試験装置に 1-3 g の試料を入れ、650 W の電力供給により加熱分解させ、その圧力上昇挙動から分解の激しさを調べた。

#### 2.2 着火エネルギー

BAM 着火性試験<sup>9)</sup>については、そのうちのセリウム-鉄火花着火試験、導火線試験および小ガス炎試験を用いて着火性を調べた。

平成元年10月9日受理

\*東京大学工学部反応化学科  
 〒113 東京都文京区本郷 7-3-1  
 TEL 03-812-2111 内線 7292

\*\*日本油脂㈱武豊工場化学薬研究所  
 〒470-23 愛知県知多郡武豊町字西門 82  
 TEL 05697-2-1221

\*\*\*日本カーリット㈱保土ヶ谷工場  
 〒240 横浜市保土ヶ谷区仏向町 1625  
 TEL 045-331-3042

タイムプレッシャー試験は閉鎖による方法<sup>12)</sup>を一部改良した方法<sup>10)</sup>により、着火剤として鉛丹(70%)・けい素(30%)組成物1gを用いて5gの試料を着火、爆燃させ、密閉下での圧力上昇挙動から爆燃の激しさを調べた。

### 2.3 機械的エネルギー

JIS落槌感度試験<sup>11)</sup>により、5kgの落槌を種々の高さから落下させ、爆発の有無から打撃感度を調べた。

また、JIS摩擦感度試験<sup>11)</sup>により種々の荷重をかけた場合の爆発の有無から摩擦感度を調べた。

### 2.4 衝撃起爆エネルギー

Mk III弾道臼砲試験<sup>9)</sup>により、異なる衝撃起爆エネルギーを与えた場合の正味最大振れ幅を示す時のPETN当量またはギャップ長から感度を、また、そのときの正味最大振れ幅の大きさから威力を調べた。

## 3. 結果と考察

### 4.1 熱エネルギーに対する感度と威力

GAPの典型的なDSCカーブをFig.1に示す。GAPの分解開始温度( $T_{DSC}$ )の平均値は224℃であり、発熱量( $Q_{DSC}$ )の平均値は680cal/gであった。GAPのDSCによる熱感度と威力を他のエネルギー物質の場合<sup>2)</sup>と比較するため、各種エネルギー物質の $T_{DSC}$ と $Q_{DSC}$ との関係をFig.2に示す。

Fig.2より、 $T_{DSC}$ からの熱に対するGAPの感度は、ベンゾイルペルオキシド(BPO)よりかなり低く、ま

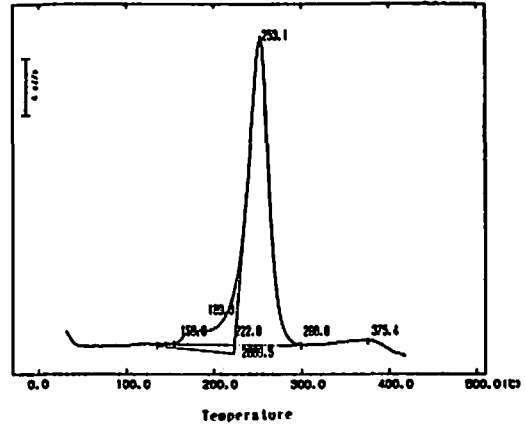


Fig. 1 Typical DSC curve of GAP

た、ジニトロペンタメチレンテトラミン(DPT)より若干低く、アゾカルボンアミド(ADCA)程度であり、芳香族ニトロ化合物に比べると高い。また、 $Q_{DSC}$ からのGAPの威力はBPOやADCAよりかなり大きく、DPTより若干小さい程度であり、芳香族モノニトロ化合物とジニトロ化合物の中間に位置するといえる。さらに、Fig.2におけるGAPの $T_{DSC}$ - $Q_{DSC}$ 座標上の点はBPOの $T_{DSC}$ -80% $Q_{DSC}$ 点および2,4-ジニトロトルエンの $T_{DSC}$ -70% $Q_{DSC}$ 点を結ぶ線より上にあり、GAPは爆発性があるといえる<sup>2)</sup>。

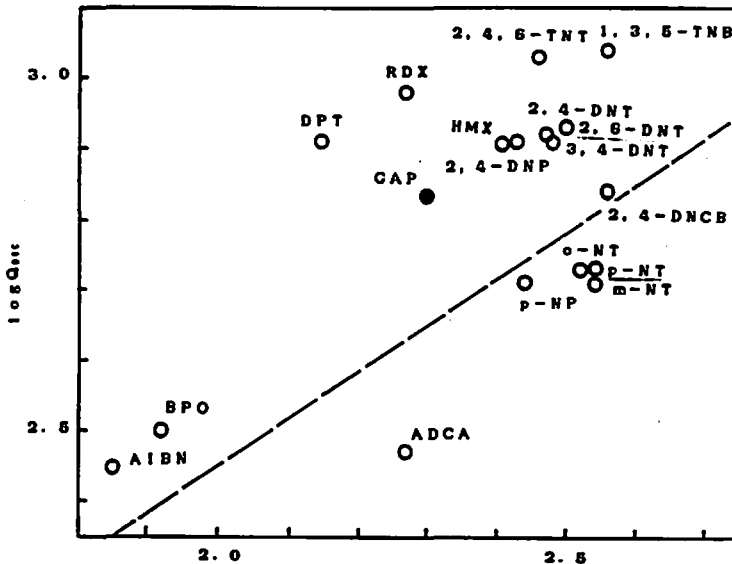


Fig. 2 Relationship between  $\text{Log } Q_{DSC}$  and  $\text{Log}(T_{DSC}-25)$  for energetic materials

ADCA: Azodicarbonamide, AIBN: Azodiisobutyronitrile, BPO: Benzoyl peroxide, DNCB: Dinitrochlorobenzene, DNP: Dinitrophenol, DNT: Dinitrotoluene, DPT: Dinitrosopentamethylenetetramine, NP: Nitrophenol, NT: Nitrotoluene, TNB: Trinitrobenzene

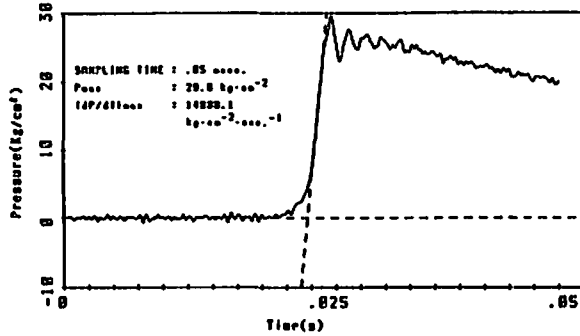


Fig. 3 Typical time-pressure curve for GAP in the pressure vessel test with pressure-measuring device GAP: 1g

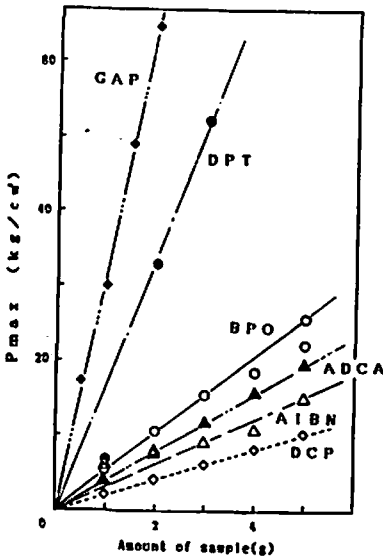


Fig. 4 Effects of amount of sample on Pmax for energetic materials in the pressure vessel test with pressure-measuring device DCP: Dicumyl peroxide

Fig. 3は測圧型圧力容器試験<sup>9)</sup>による典型的なGAPの熱分解時の圧力上昇挙動を示す。また、Fig. 4およびFig. 5はいくつかのエネルギー物質についての測圧型圧力容器試験による最大到達圧力(Pmax)および最大圧力上昇速度( $(dP/dt)_{max}$ )と試料量との関係<sup>9)</sup>をそれぞれ示す。

Fig. 4およびFig. 5より、GAPは発生ガス量に関係する最大到達圧力がDPTやBPOの場合より大きく、また、ガス発生速度に関係する最大圧力上昇速度もBPOやDPTの場合より大きいことから、ガス発生量およびガス発生速度両者の点からGAPの熱分解時の威力は大きいといえる。

### 3.2 着火エネルギーに対する感度と威力

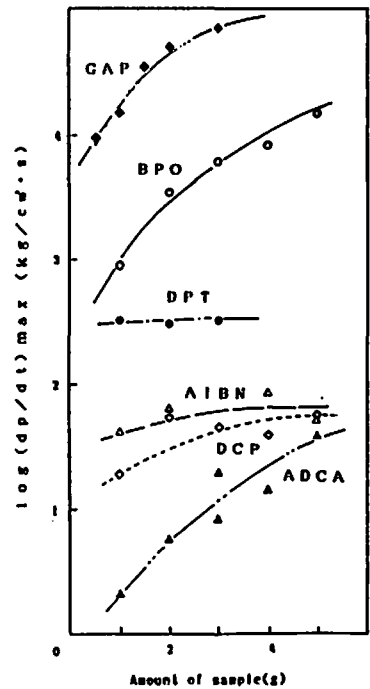


Fig. 5 Effects of amount of sample on  $\log (dP/dt)_{max}$  for energetic materials in the pressure vessel test with pressure-measuring device

GAPはBAM着火性試験<sup>9)</sup>の内のセリウム-鉄火花着火試験、導火線着火試験、小ガス炎着火試験のいずれにも非着火の難着火性を示し、その着火感度は低いと推定される。

T-P試験<sup>10)</sup>によるGAPの典型的な圧力上昇挙動をFig. 6に、また、比較のため、各種エネルギー物質の着火爆燃により圧力が100psiから300psiまで上昇する時間<sup>9)</sup>をTable 1に示す。

GAPはBAM着火性試験により難着火性であるが、T-P試験における鉛丹-けい素系着火剤組成物1

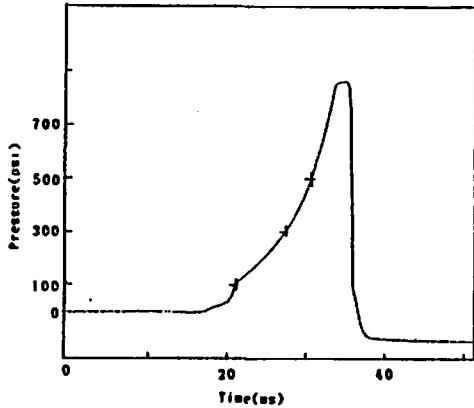


Fig. 6 Typical time-pressure curve for GAP in the revised time-pressure test

Table 1 Time-pressure data

Material	$\Delta$ Time of pressure rise (100-300psi) (ms)
GAP	6.3
AIBN	11
DPT	20
Black powder	0.94
BPO	0.33
NH <sub>4</sub> ClO <sub>4</sub> +C	0.49
KClO <sub>4</sub> +C	5.0
KClO <sub>3</sub> +C	5.3
NH <sub>4</sub> NO <sub>3</sub> +C	33
KNO <sub>3</sub> +C	18
KNO <sub>3</sub> +P	0.057
KNO <sub>3</sub> +Al	1.1
KNO <sub>3</sub> +S	97

C; Cellulose

gにより着火することから、ある程度の着火性をもっているといえる。また、着火時の圧力上昇挙動からGAPの威力はBPOの場合よりかなり小さいが、AIBNやDPTより大きく、過塩素酸カリウム-セルロース系組成物および塩素酸カリウム-セルロース系組成物の場合に近いといえる。

ここで、GAPはBPOに比べて、測圧型圧力容器試験での圧力上昇速度は大きい、T-P試験では100psiから300psiまでの圧力上昇時間が長いことから圧力上昇速度は小さい。両者の試験法の差異としては、次の2点が挙げられる。第1は既に述べたように与えられるエネルギーの種類が異なる点であり、測圧型圧力容器試験は加熱分解による圧力上昇挙動を調べるものであるのに対して、T-P試験は着火爆燃による圧

力上昇挙動を調べるものである。第2は容器容量が異なる点であり、前者が200cm<sup>3</sup>であるのに対して、後者は20cm<sup>3</sup>である。したがって、この容器容量の点から、測圧型圧力容器試験では最高圧力に到達するまでの圧力上昇挙動を観測でき、反応進行期の最大圧力上昇速度を調べられるが、T-P試験では圧力上昇の大きいGAPやBPOのような場合は初期の圧力上昇挙動のみを観測することになる。

以上から、T-P試験でGAPがBPOに比べて圧力上昇速度が小さいのはその初期の圧力上昇速度が小さいためであり、そのことが反応進行期においてもいえるかどうかは不明である。また、加熱分解時の反応進行期の圧力上昇速度はGAPの方がBPOに比べて大きいものに対して、着火爆燃時の初期の圧力上昇速度はGAPの方がBPOより小さいが、このことが与えられるエネルギーの種類に起因するのかどうかは現時点では不明であり、今後の検討をまたねばならない。

### 3.3 機械的エネルギーに対する感度

JIS落錘感度試験<sup>11)</sup>により、GAPは落錘5kg、落高1mで不爆であった。比較のため、各種エネルギー物質の50%爆発率を示す落高(H<sub>50</sub>)<sup>12)</sup>をTable 2に示す。Table 2より、GAPの打撃感度はペンタエリスリトール

Table 2 Impact sensitivity

Material	H <sub>50</sub> (cm)
GAP	> 100*
DATB	> 177**
DIPAM	> 95**
DNPA	> 177**
EDNP	> 177**
FEFO	28**
HMX	33**
NQ	> 177**
PETN	11**
RDX	28**
TATB	> 177**
Tetryl	28**
TNT	80**

Drop Hammer; 5kg

\*JIS K 4810-1979

\*\*13)

DATB; 1, 3-Diamino-2, 4, 6-trinitrobenzene

DIPAM; 3, 3'-Diamino-2, 2', 4', 4', 6, 6'-hexanitrobiphenyl

DNPA; 2, 2-Dinitropropyl acrylate

EDEN; Ethyl 4, 4-dinitropentanoate

FEFO; Bis(2-fluoro-2, 2-dinitroethyl) formal

NQ; Nitroguanidine

TATB; 1, 3, 5-Triamino-2, 4, 6-trinitrobenzene

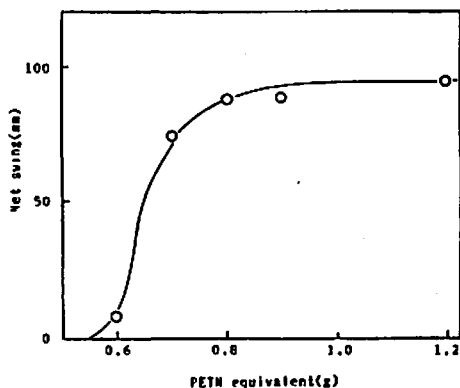


Fig. 7 Effects of PETN equivalent on net swing for GAP in the Mk III ballistic mortar test

ルテトラナイトレート (PETN), シクロテトラメチレンテトラニトロアミン (HMX), シクロトリメチレントリニトロアミン (RDX), トリニトロフェニルメチルニトロアミン (テトリル) の場合よりかなり低く, また, ピクリン酸や 2,4,6-トリニトロトルエン (TNT) の場合より低く, GAP の打撃感度はかなり低いといえる。

また, JIS 摩擦感度試験により, GAP は最大荷重の 36 kg でも発火が起こらず, GAP の摩擦感度はかなり低いと考えられる。

### 3.4 衝撃起爆エネルギーに対する感度と威力

Mk III 弾道臼砲試験<sup>2)</sup>による GAP の起爆剤量と正味振れ幅との関係を Fig. 7 に示す。Fig. 7 より, 衝撃起爆感度に対応する正味最大振れ幅を与える起爆剤量は PETN 当量で 0.8 g, 静的爆発威力に対応する正味最大振れ幅は 91 mm となる。

比較のため, 各種エネルギー物質の PETN 当量と正味振れ幅との関係<sup>2)</sup>を Fig. 8 に示す。衝撃起爆エネルギーに対する PETN 当量からの GAP の感度は, BPO やアゾビスイソプロピロニトリル (AIBN) の場合より小さく, ジ-tert-ブチルペルオキシド (D-t-BP) や DPT 程度であり, 火薬類の場合と比較すると, PETN, HMX, テトリル, 黒色火薬, ピクリン酸の場合よりかなり小さく, 硝安油剤爆薬 (ANFO) や TNT (鋳造) の場合とほぼ同程度である。

また, 正味振れ幅からの GAP の静的威力は BPO, AIBN, D-t-BP より大きく, DPT とほぼ同程度であり, 火薬類の場合と比較すると, PETN, HMX, テトリル, ピクリン酸の場合よりかなり小さく, また, ANFO や TNT の場合の 1/2 で, 黒色火薬とほぼ同程度である。

### 3.5 総合的評価

GAP の熱エネルギー, 着火エネルギー, 機械的エ

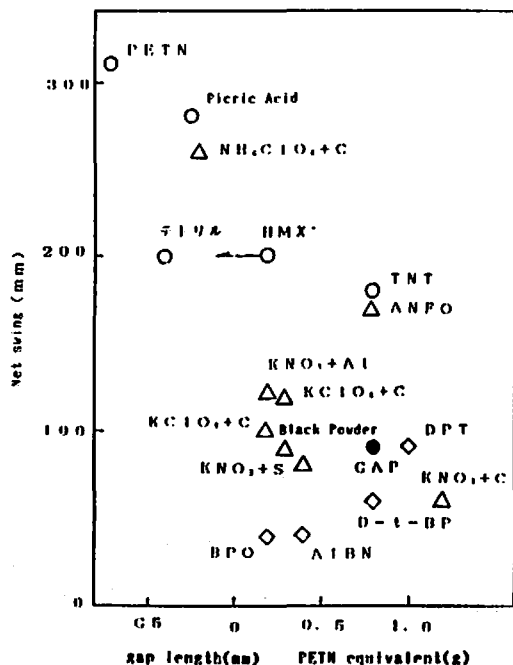


Fig. 8 Effects of PETN equivalent or gap length on net swing for energetic materials in the Mk III ballistic mortar test  
HMX\*:PETN equivalent  $\leq 0.2$ g

Table 3 Evaluation for safety of GAP

Energy	Sensitivity	Power
Thermal energy	M	L
Ignition energy	S-M	M
Mechanical energy		
Impact	S	
Friction	S	
Shock energy		
Static	M	M

L: large, M: medium,  
S: small

ネルギーおよび衝撃起爆エネルギーに対する感度と威力は Table 3 のようにまとめられる。

これより GAP は機械的エネルギーに対する感度は低いが, 熱エネルギー, 着火エネルギーおよび衝撃起爆エネルギーに対してはある程度の感度と威力をもっているといえる。

### 4. まとめ

高性能推進薬用成分として注目されている GAP の安全性評価を行った。安全性評価のための試験としては, 熱エネルギーに対する感度と威力を調べるため, DSC と測圧型圧力容器試験, 着火エネルギーに対す

る感度と威力を調べるため、BAM着火性試験とT-P試験、機械的エネルギーに対する感度を調べるため、JIS落植感度試験とJIS摩擦感度試験、衝撃起爆エネルギーに対する感度と威力を調べるため、Mk III弾道臼砲試験をそれぞれ用いた。

GAPの安全性評価の結果、GAPは機械的エネルギーに対する感度は低い、熱エネルギー、着火エネルギーおよび衝撃起爆エネルギーに対してはある程度の感度と威力をもっていることがわかった。

#### 文 献

- 1) 吉田忠雄編著、「化学薬品の安全」、大成出版社(1982)
- 2) 吉田忠雄、田村昌三編著、「反応性化学物質と火工品の安全」、大成出版社(1988)
- 3) 田村昌三、吉田忠雄、塗装工学, 23, 442(1988)
- 4) 工業火薬協会プロペラント専門部会、工業火薬, 49(2), 70(1988)
- 5) A. M. Helmy, AIAA Paper, No. 87-1725(1987)
- 6) N. Kubota, T. Sonobe, A. Yamamoto and H. Shimizu, AIAA Paper, No. 88-3251(1988)
- 7) N. Kubota and T. Sonobe, Propellants, Explosives, Pyrotechnics, 13, 172(1988)
- 8) 渡辺正俊, 和田有司, 松永猛裕, 伊藤 葵, 田村昌三, 吉田忠雄, 安全工学, 27(5), 274(1988)
- 9) H. Koenen, K. I. Ide and K. H. Swart, Explosivestoffe, 9, 4, 30(1961)
- 10) 田村昌三, 伊藤 葵, 吉田忠雄, 村永浩太郎, 安部隆幸, 森崎 繁, 工業火薬, 50(7), 598(1989)
- 11) 日本工業規格 JIS K 4810-1979「火薬類の性能試験法」
- 12) United Nations, "Recommendations on the Transport of Dangerous Goods. Tests and Criteria. First Edition. Addendum 1. Part III Tests and Criteria for the Classification of Organic Peroxides" (1988)
- 13) B. M. Dobratz, "LLNL Explosives Handbook. Properties of Chemical Explosives and Explosives Simulants" Lawrence Livermore Laboratory, Univ. of California (1981)

---

### Evaluation for Safety of GAP

by Masamitsu TAMURA\*, Yoshifumi OKAMOTO\*, Yuji WADA\*  
Mamoru ITOH\* Fujiroku YOSHIZAWA\*, Yoshiaki AKUTSU\*  
Tadao YOSHIDA\*\*, Tadashi SONOBE\*\* Kazushige KATOH\*\*  
and Kotaro MURANAGA\*\*\*

In order to obtain some information on the safety of GAP, a promising component for the propellants of high performance, we have examined its sensitivity and power to thermal energy, ignition energy, mechanical energy and shock energy and compared their properties with those of other energetic materials.

As a result, we can say that GAP should have low sensitivity to mechanical energy but have somewhat high sensitivity and power to thermal energy, ignition energy and shock energy.

(\*Department of Reaction Chemistry, Faculty of Engineering, The University of Tokyo, 7-3-1 Hongo, Bunkyo-ku, Tokyo 113, Japan

\*\*Explosive Laboratory, Taketoyo Plant, Nippon Oil & Fats Co., Ltd., Taketoyo, Chita, Aichi 470-23, Japan

\*\*\*Hodogaya Factory, The Japan Carlit Co., Ltd., Bukko-cho, Hodogaya-ku, Yokohama 240, Japan)