

## ニトロセルロースの低温での劣化

中村英嗣\*, 西雅章\*, 秋吉美也子\*, 原泰毅\*

窒素量や重合度の異なる種々の工業用の硝化綿を、室温近傍での25~50°Cで長期間にわたり加速老化を行い、経時変化後の試料についての熱分析、耐熱度試験、酸分測定、窒素量測定、過酸化物量測定、生成イオン量測定などを行い、以下の結果が得られた。

ニトロセルロースの昇温条件下の熱分析や発火点試験ではニトロセルロースの種類の違いやその経時変化の有無では大きな差が認められなかった。しかし、経時変化した試料のアーベル耐熱試験ではニトロセルロースの種類の違いやその経時変化の有無で大きな差があった。また、熱分解の活性化エネルギーは経時変化により小さくなった。

ニトロセルロースを室温近傍で加速老化させると、耐熱度は減少し、酸分量、過酸化物量および硝酸イオン量は増加し、窒素量は減少するが、その変化の様子はそれぞれで異なった。すなわち、加熱により耐熱度は徐々に減少し、窒素量、生成するイオン量、酸分量も徐々に増加するのに対して、過酸化物量は初期にはあまり変化せず、40日以降に急激に増加し、耐熱度と過酸化物量の増加との見かけ上の相関は認められなかった。

## 1. 緒言

ニトロセルロース(NC)は、古くは硝化綿火薬として、新しくはその塗膜性の良さなどから医薬、塗料、コーティング材、電子材料など多方面にわたって用いられている。しかし、ニトロセルロースは危険物第5類に指定されている自己反応性物質であり、取り扱い時における安全性や貯蔵安定性などに問題点は多い。これまでに比較的高温領域(>100°C)における研究は多いが、貯蔵温度付近の分解に関する研究は少なかった。

従来、ニトロセルロースの低温での劣化については製造時に微量存在する酸や水分の存在下で加水分解により生成した硝酸などの関与による酸触媒機構によるとされていた<sup>1)4)</sup>。近年、硝酸エステル類を主剤とする発射薬の低温での劣化に関する木村らの広範な研究によりセルロースの自動酸化機構と類似の過酸中間体を経る機構が提案され、注目を浴びている<sup>4)5)</sup>。本研究では窒素量や重合度の異なる種々の工業用の硝化綿について、その貯蔵温度近傍での経時変化に及ぼす重合

度、窒素量、貯蔵温度などの影響を、耐熱度試験、熱分析および劣化に関与する種々の化学種を定量することにより検討した。

## 2. 実験方法

## 2.1 試料

ニトロセルロースは、セルロースの水酸基を硫酸と硝酸の混酸によりニトロ化することにより合成される(図1)。本研究で用いたニトロセルロースは、旭化成(株)製の窒素量および重合度などの異なる4種の工業用品で、その物性を表1に示す。それぞれは、高窒素量、高粘度(以下、H(1)と略記)、高窒素量、低粘度(H(2))、低窒素量、高粘度(L(1))、低窒素量、低粘度(L(2))で、高窒素量の場合の水酸基の置換度は70~77%、低窒素量の置換度は63~70%である。各試料は乾燥防止のために、実験の前まではイソプロピルアルコール(20wt%)で湿潤し、使用の直前に乾燥した。

試料は、光劣化を防止するために周囲をアルミニウム箔で覆われたスチール缶(空気雰囲気、湿度20%未満)中で、イソプロピルアルコール(20wt%)で湿潤したまま、25±1°C、40±1°C、50±1°Cに保たれたドライオープン内で強制劣化させる加速老化試験法により、経時変化試料とした。

2002年5月7日受付

2002年5月21日受理

\*九州工業大学工学部応用化学教室

〒804-8550 北九州市戸畑区仙水町1-1

TEL・FAX: 093-884-3319

e-mail: nakamura@che.kyutech.ac.jp

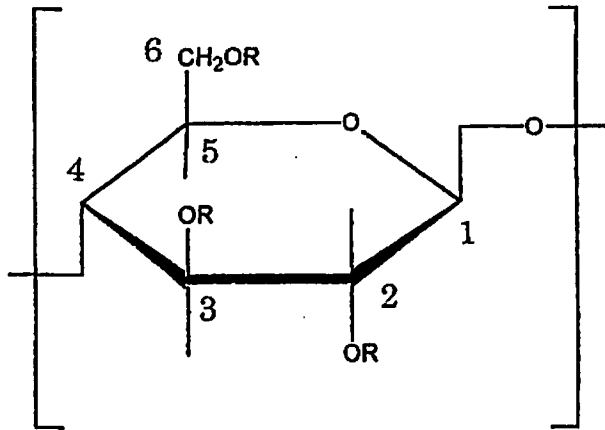
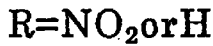


Fig.1 Chemical structure of nitrocellulose

## 2. 2 実験

安定度試験は、日本工業規格JIS K 6703に基づき、アーベル耐熱試験、発火点試験、酸分測定試験を行った。

過酸化物質は、定法のヨウ素滴定法により試料中に含まれる活性酸素量を定量することにより測定した。すなわち、テトラヒドロフランに溶解させたニトロセルロースに、イソプロピルアルコール、氷酢酸、飽和ヨウ化カリウム溶液を加え、還流冷却器を付けた三角フラスコ中で3分間加熱・沸騰させた後、冷却して、チオ硫酸ナトリウムで定量した。

熱分析は、理学電気(株)製示差熱分析装置TAS-300型を用い、試料量2mg、空気雰囲気下、昇温速度1~20°C/min、アルミナ製容器を用いて行った。DSC測定の場合は同様の条件で、ステンレス製の密封容器を用いた。

窒素量は(株)柳本製作所製CHNコーダM3型による元素分析により決定した。イオン量測定は日本ダイオネックス(株)製イオンクロマトグラフDX-300で、カラムに10NPacAS4A-SC/AG4A-Sc、移動層に1.8mmol/l-Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>と1.7mmol/lNaHCO<sub>3</sub>を用いて、硝酸イオン、亜硝酸イオンおよび硫酸イオンを測定した。試料溶液は、ニトロセルロース20gを純水300gに入れ、

(1) 0 day (× 100)



(2) 48 days (× 100)



(3) 0 day (× 3000)



(4) 48 days (× 3000)

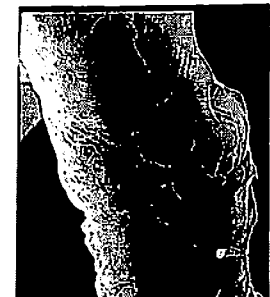


Fig.2 SEM photographs of nitrocellulose (H(1)) before and after aging for 48 days at 50°C

シェーカーで60分振とう、静置して上澄み液を分析した。経時変化後のニトロセルロース表面の観察は、日本電子(株)製の走査型電子顕微鏡JSM-2型によった。

## 3. 結果および考察

### 3. 1 加速老化による熱反応性および安定度の変化

図2に、経時変化前および50°Cで48日経時変化後のニトロセルロースH(1)の100および3000倍の表面のSEM写真を示す。加熱前には滑らかな繊維状のものが、加熱後には表面の凹凸、亀裂および繊維の切断が確認された。高窒素量のH(2)についても同様の傾向が確認された。これに対して、低窒素量のニトロセルロースであるLタイプものは著しい形態上の変化は認められなかった。

図3に、ニトロセルロースH(1)を50°Cで、0~28日加熱して加速老化させた試料の20°C/minでの昇温速度の熱分析結果を示す。経時変化しないニトロセルロー

Table1 Characteristics of nitrocellulose

	H(1)	H(2)	L(1)	L(2)
N content(wt%)	11.78	11.79	11.18	11.19
Viscosity(sec)	4.3	19.3	3.4	18.3
Acid content(%)	0.024	0.010	0.023	0.010
Abel test(min)	17.5	13.0	18.0	13.0
Degree of polymerization(n)	80~95	250~290	80~90	250~290

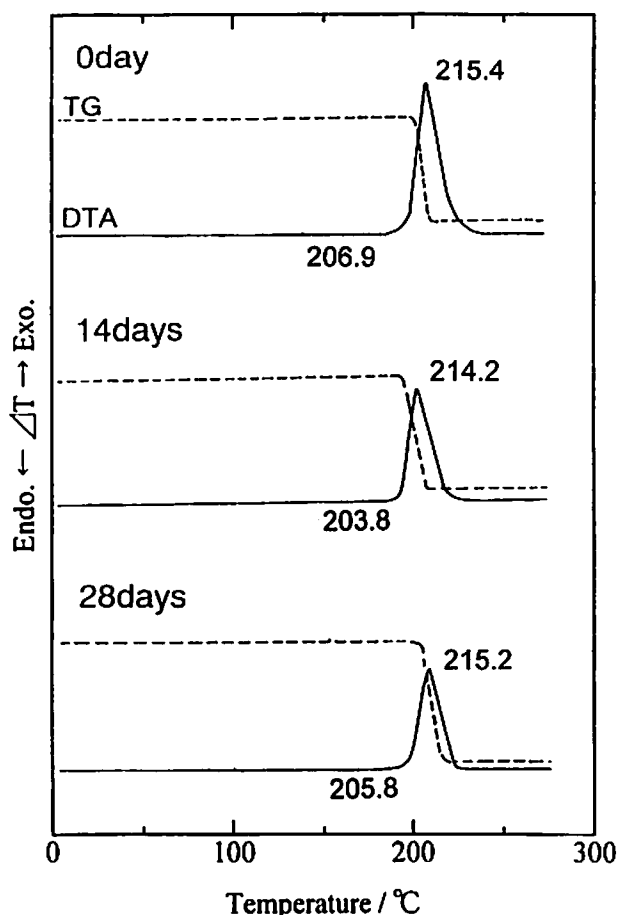


Fig.3 Thermal analysis of aged nitrocellulose (H(1))

すは、202°Cから徐々に、216°Cでピークを持つ激しい発熱分解を起し、その際100%の重量変化を示した。14日および28日経時変化した試料についても、発熱反応の開始温度およびピークもともに変わらず、ほとんど類似の熱反応性を示した。また、その他のニトロセルロースH(2), L(1), L(2)タイプの試料も熱分析上はほとんど類似の熱反応性と加熱老化特性の傾向を示した。以上の結果から、ニトロセルロースは室温から50°Cまでの温度での経時変化では、窒素量や重合度が異なっても昇温時の熱分析では顕著な差違は認められないことが判った。

ステンレス製の密封容器を用いて、1~20°C/minの異なる昇温速度で測定したDSC測定の結果から、上述の発熱反応は昇温速度が大きくなると反応の開始温度およびピーク温度ともに高温度側にシフトし、発熱反応自体も激しくなった。DSCによる熱分析での最大反応速度を示すピーク温度と昇温速度を用いてASTM法により発熱分解反応の活性化エネルギーを求めることができる。図4に、経時変化しないニトロセルロースH(1), H(2)およびそれらの14日、28日経時変化した後の試料についての熱分解の活性化エネルギーの値を示す。熱分解の活性化エネルギーは高分子

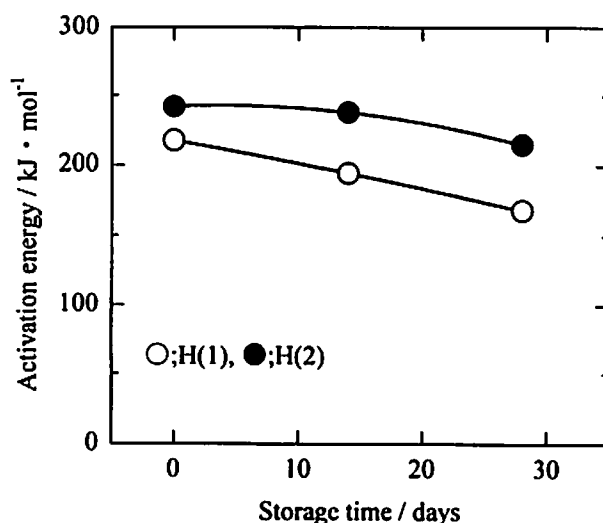


Fig.4 Change of activation energy of thermal decomposition of aged nitrocellulose at 50°C

量のH(2)の方が低分子量のH(1)より大きい値を示した。また、昇温時の熱分析では発熱反応の温度に変化は認められなかったが、熱分解の活性化エネルギーはこれとは異なり、両者ともに経時変化により小さくなった。高分子量のH(2)については、経時変化しない試料の活性化エネルギーは215kJ/molで、28日経時変化した後の試料は165kJ/molであり、減少の程度はH(2)タイプのほうが大きかった。

図5に、経時変化しないニトロセルロースおよび経時変化した後の試料の発火点試験の結果を示す。経時変化しないニトロセルロースの発火温度は184~187°Cであり、28日経時変化したもののそれは183~187°Cであった。したがって、発火温度はニトロセルロースの種類や経時変化の有無によってもほとんど変化しないことが判った。図6に、経時変化しない種々のニトロセルロースおよびそれらの50°Cでの経時変化後のアーベル耐熱試験結果を示す。経時変化しないニトロセルロースでは低重合度のH(1)およびL(1)が耐熱性が良かった。したがって、耐熱性には窒素量はあまり影響せず、重合度の影響が大きいことが判った。経時変化したニトロセルロースでは耐熱性は低下した。しかし、その低下の程度は窒素量により著しく異なった。すなわち、低窒素量のL(1)やL(2)の耐熱度が2分程度減少するのに対して、高窒素量のH(1)やH(2)は6~10分減少し、著しく安定度が低下した。

以上の結果より、ニトロセルロースの熱反応性および安定性について次のことが判った。すなわち、昇温条件下の熱分析や発火点試験ではニトロセルロースの種類やその経時変化の有無では大きな差違が認められないことより、熱安定性の評価にはこれらの手法が用いることができないと考えられる。しかし、

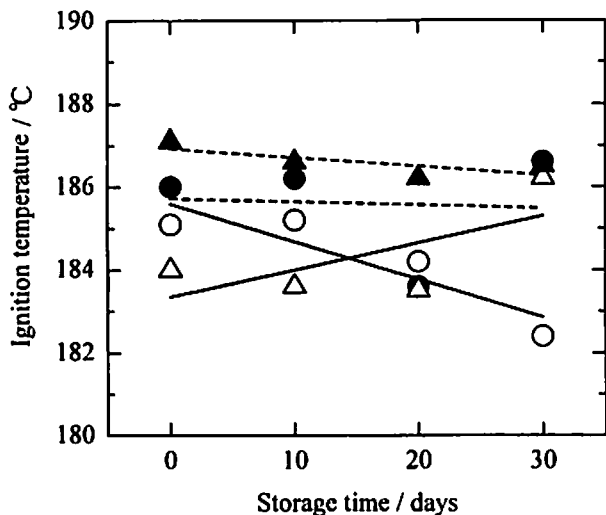


Fig.5 Ignition temperature of aged nitrocellulose at 50°C

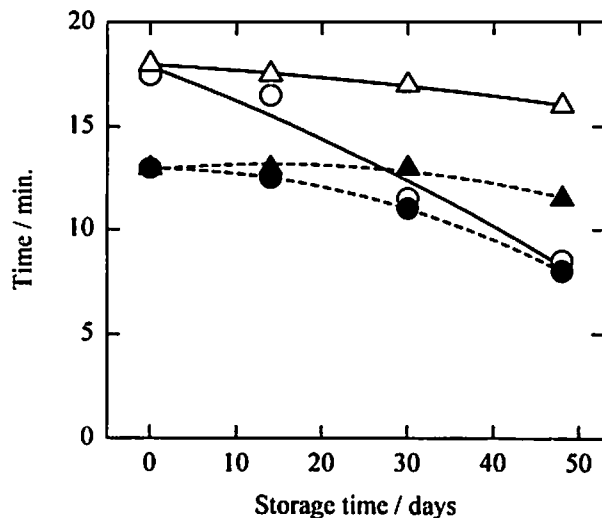


Fig.6 Change of Abel heat resistance of nitrocellulose in storage at 50°C  
○;H(1), ●;H(2), △;L(1), ▲;L(2)

アーベル耐熱試験ではニトロセルロースの種類の違いやその経時変化の有無では大きな差があることで、これらの手法が安定性の評価に有効であることが判る。また、経時変化した試料の熱分解反応の活性化エネルギーは経時変化しないものと異なることから、熱分解の速度パラメータ測定により安定性の評価ができる可能性があることも判った。

### 3. 2 加速老化による酸分、イオン量および過酸化物質の変化

図7に、経時変化しない種々のニトロセルロースおよびそれらの50°Cでの経時変化後の試料の酸分測定の結果を示す。後述するイオン量の測定で示すようにニトロセルロースの加熱中に遊離する硝酸、亜硝酸および硫酸などに起因する酸分は、経時変化しない前の高

分子量のニトロセルロースH(2)およびL(2)で0.008~0.010wt%であった。低分子量のH(1)およびL(1)で0.023wt%程度であった。この結果から、経時変化しない前のニトロセルロースでは遊離酸分は高分子量の方が多かった。強制劣化させた場合の含有酸分の変化はニトロセルロースの窒素量により異なった。すなわち、高窒素量のH(2)およびH(1)の遊離酸分は日数とともに徐々に増加するのに対して、低窒素量のL(2)およびL(1)ではほとんど変化しなかった。

図8に、経時変化しないニトロセルロースH(1)およびH(2)およびそれらの50°Cでの経時変化後の試料の活性酸素量測定の結果を示す。経時変化しないニトロセルロースの活性酸素量はH(1)で0.05w%, H(2)で0.11wt%であった。いずれの試料についても、活性酸

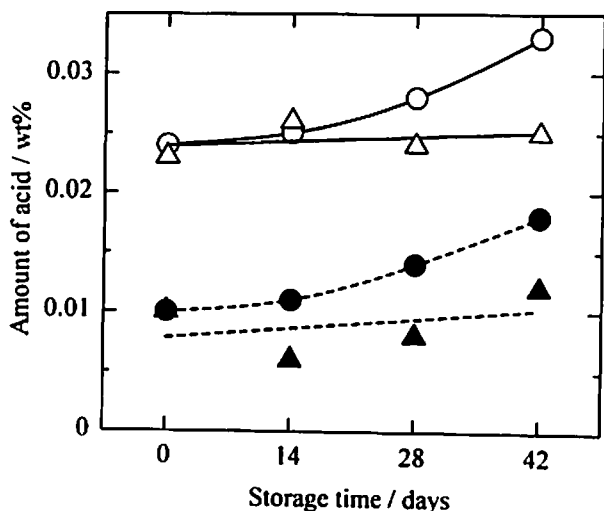


Fig.7 Acid increase of nitrocellulose in storage at 50°C ○;H(1), ●;H(2), △;L(1), ▲;L(2)

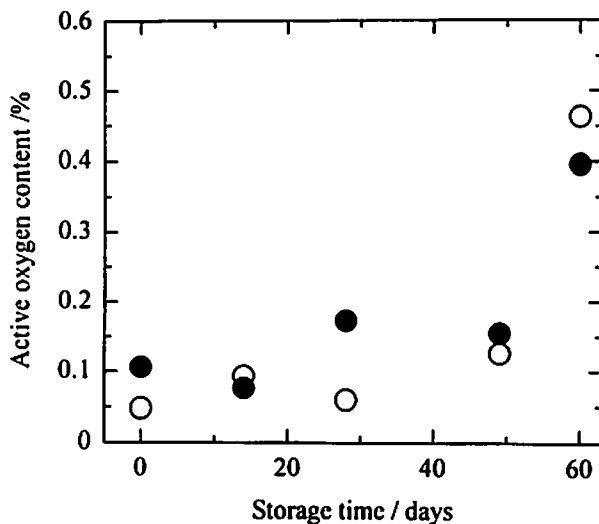


Fig.8 Increase of active oxygen content of nitrocellulose in storage at 50°C ○;H(1), ●;H(2)

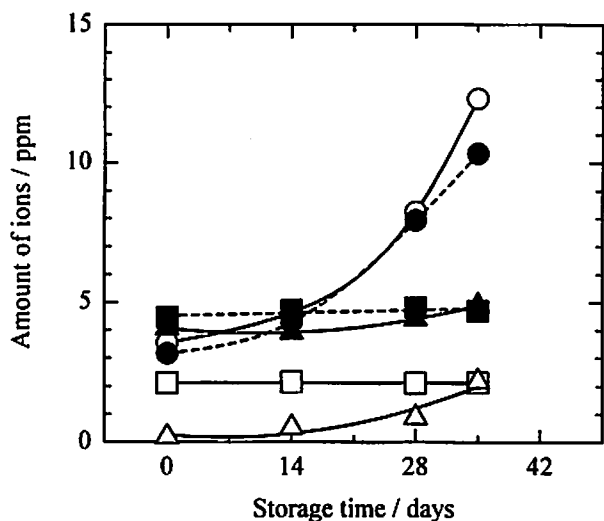


Fig. 9 Change of nitrate, nitrite and sulphate ions in storage at 50°C  
 ○; H(1), NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, △; NO<sub>2</sub><sup>-</sup>, □; SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>  
 ●; H(2), NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, ▲; L(1), NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, ■; L(2), NO<sub>3</sub><sup>-</sup>

素量は20日程度まではあまり変化しなかったが、40日までは徐々に、40日以降は急激に増加した。60日経過後の活性酸素量はH(1)で0.48wt%, H(2)で0.40wt%であった。

図9に、経時変化しないニトロセルロースおよびそれらの50°Cでの経時変化後の試料のイオン量測定の結果を示す。経時変化しないニトロセルロースについては、亜硝酸イオン量は0.2~0.4ppm, 硝酸イオン量は3.5~4.4ppm, 硫酸イオン量は2.1~4.1ppmであった。経時変化した試料のイオン量変化は特徴的な傾向を示した。すなわち、硫酸イオンはいずれの試料についてもほとんど変化しなかった。これにに対して、亜硝酸イオン量および硝酸イオン量変化は窒素量により

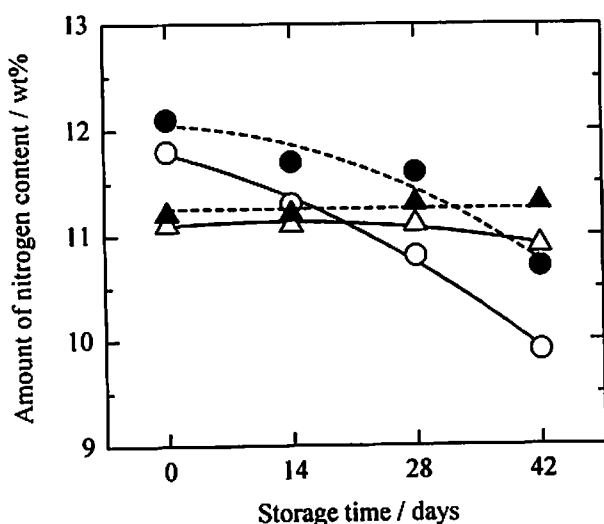


Fig. 10 Change of nitrogen content of NC in storage at 50°C ○; H(1), ●; H(2), △; L(1), ▲; L(2)

異なった。すなわち、低窒素量のL(2)およびL(1)では亜硝酸イオン量および硝酸イオン量ともにほとんど変化しなかったのに対して、高窒素量のH(2)およびH(1)ではそれらのイオン量は日数とともに増加した。また、亜硝酸イオン量と硝酸イオン量の変化を比較すると、硝酸イオン量の変化のほうが3~4倍大きかった。

図10に、経時変化しない種々のニトロセルロースおよびそれらの50°Cでの経時変化後の試料の元素分析による窒素量測定の結果を示す。含有酸分の経時変化の場合と同様に、高窒素量のH(2)およびH(1)の窒素量は日数とともに徐々に減少するのに対して、低窒素量のL(2)およびL(1)ではほとんど変化しなかった。図11に、経時変化しないニトロセルロース(H(1))およびその25, 40および50°Cでの経時変化後の試料の窒素量測定の結果を示す。窒素量は25°Cで60日間放置してもほとんど変化しなかったが、40および50°Cでは減少して、50°Cで60日間放置では17%程度減少した。この結果より、ニトロセルロースの経時変化による窒素量の減少は温度依存性があることが判った。

### 3. 3 ニトロセルロースの常温近傍での劣化機構

硝酸エステル類の常温近傍での経時変化については、従来は結合硫酸、吸着酸、不純物あるいは水分の存在下で加水分解により生成した硝酸が初期の分解に関与して、この初期の反応により生成した一酸化窒素や二酸化窒素などの窒素酸化物により加速されるとされていた<sup>2)4)</sup>。近年、木村らの発射薬の劣化に関する一連の研究で、ニトロセルロースを含む硝酸エステル類の常温近傍での経時変化に関する広範な研究があり、ニトロセルロースについても新しい劣化反応機構が提出されている。すなわち、ニトロセルロースの常

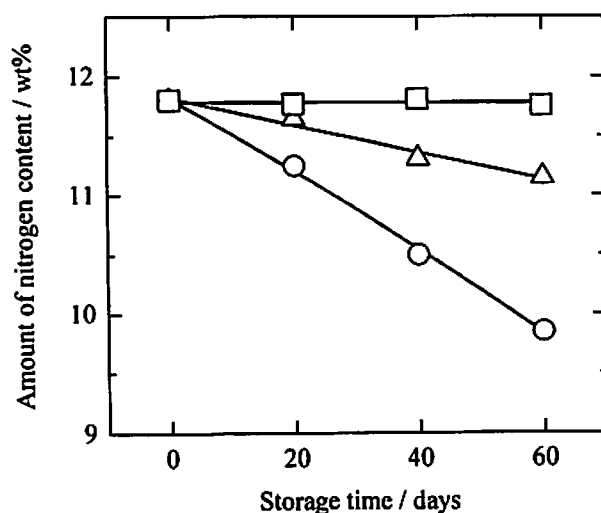
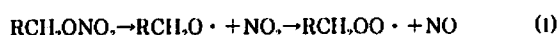


Fig. 11 Effect of temperature on nitrogen content of NC (H(1)) in storage ○; 50°C, △; 40°C, □; 25°C

温近傍での劣化反応では、(1)~(3)式に示すような、5位の炭素に付くメチレン基の酸化によるヒドロ過酸化物およびオキシムの生成およびその分解によるものである。この時の開始反応は2および3位の硝酸エステル基からのニトロ基の解離による活性なNO<sub>2</sub>ラジカルの生成により開始される<sup>6)9)</sup>。



本実験の結果では、経時変化に伴い酸分の上昇が認められるとともに、木村らのヒドロ過酸化物生成の証拠となる活性酸素の上昇も認められた。また、活性酸素量の変化は窒素量によって異なり、低窒素量のものはいずれも変化しないのに対して、発射薬に用いられるものに近い高窒素量のものの変化は大きかった。また、その変化の様子についても特徴があった。すなわち、経時変化しないニトロセルロースの活性酸素量については0.05~0.11wt%で、いずれの試料についても20日程度まではあまり変化しなかった。20日を経過すると、40日までは徐々に、40日以降は急激に増加し、60日経過後の活性酸素量は0.40~0.48wt%と、初期量の4~10倍となった。

ニトロセルロースに含まれる全窒素量の減少も窒素量によって異なった。すなわち、低窒素量のものはいずれも変化しないのに対して、高窒素量のものの変化は大きかった。また、上述の過酸化物量の変化に対して、全窒素量の減少は図10に示すように異なった挙動を示し、加速老化の初期から徐々に減少した。もし、ニトロセルロースの常温近傍での劣化反応が(1)~(3)式に示すような機構で進行するとすると、全窒素量の減少と活性酸素量は対応することになる。しかし、図6の耐熱度と図8の活性酸素量との間には相関は認められなかった。本研究の結果では、ニトロセルロースが常温近傍で経時変化すれば過酸化物量および含有酸分ともに増加することを述べた。しかし、その変化の様子は両者で異なり、酸分量は加熱により徐々に増加するのに対して、過酸化物量は20日程度まではあまり変化せず、40日以降に急激に増加した。したがって、耐熱度と酸分量の増加や窒素量の減少との見かけ上の相関が認められる。しかし、この結果よりニトロセルロースの室温近傍での劣化が従来の酸触媒機構で進行するとは問題がある。これは、中間的に生成する過酸化物は熱的に極めて不安定で、分解した場合には有機酸を生成する可能性もあるためである<sup>9)</sup>。本研究では、イオン化した有機酸の存在は認められなかったが、その他の有機酸の定量は行っていない。詳細な劣化の機構を検討するためには生成する酸や過酸化物

の定性・定量、生成の温度依存性およびこれらと耐熱性の相関の解明が必要である。

#### 4. 結 論

窒素量や重合度の異なる種々の工業用の硝化綿を、室温近傍での25~50℃で長期間にわたり加速老化を行い、経時変化後の試料についての耐熱度試験、熱分析、酸分測定、過酸化物量測定などにより以下の結果が得られた。

ニトロセルロースの昇温条件下の熱分析や発火点試験では、ニトロセルロースの種類やその経時変化の有無では大きな差が認められないことより、劣化した試料の熱安定性の評価にはこれらの手法が用いることができないと考えるられる。しかし、経時変化した試料のアーベル耐熱試験ではニトロセルロースの種類やその経時変化の有無では大きな差があることで、これらの手法が安定性の評価に有効であることが判る。また、熱分解の活性化エネルギーは経時変化しないものと異なることから、熱分解の速度パラメータ測定により安定性の評価ができる可能性があることが判った。

ニトロセルロースを室温近傍で加速老化させると、耐熱度は減少し、酸分量、過酸化物量および硝酸イオン量は増加し、窒素量は減少するが、その変化の様子はそれぞれで異なった。すなわち、耐熱度、窒素量、生成するイオン量、酸分量は加熱により徐々に増加するのに対して、過酸化物量は初期にはあまり変化せず、40日以降に急激に増加し、耐熱度と過酸化物量の増加との見かけ上の相関は認められなかった。室温近傍での長期保存による劣化機構の解明には生成物の定性・定量、生成の温度依存性およびこれらの耐熱性に及ぼす影響の解明が必要である。

#### 謝 辞

本研究は、平成13年度火薬工業技術奨励会研究助成金の援助のもとに行われた。記して謝意を表します。

#### 文 献

- 1) 日本工業標準調査会, 日本工業規格「工業用ニトロセルロース」JIS K 6703, (1995)
- 2) セルロイド硝化綿工業界, 「硝化綿の安定性」, p.25(1974)セルロイド硝化綿工業界
- 3) T,Urbanski, "Chemistry and Technology of Explosives", Vol.2, p.312(1965)Pergamon Press
- 4) 森田淳子, Explosion, 9(No.1), 35(1999)
- 5) 例えば, 木村潤一, 防衛技術ジャーナル, 4 (1998)

- 6) 木村潤一, 林英之, 火薬学会秋期研究発表講演会  
講演要旨集(1994)p.23
- 7) 木村潤一, 林英之, 火薬学会春期研究発表講演会  
講演要旨集(1995)p.85
- 8) 木村潤一, 森田淳子, 火薬学会秋期研究発表講演  
会講演要旨集(1998)p.63
- 9) 木村潤一, 林英之, 火薬学会秋期研究発表講演会  
講演要旨集(1995)p.43

---

### Thermal degradation of nitrocellulose at low temperature

Hidetsugu Nakamura\*, Masaaki Nishi\*, Miyako Akiyoshi\*, and Yasutake Hara\*

The accelerating aging tests of various types of nitrocellulose which had different nitrogen content and degree of polymerization were carried out at low temperatures slightly higher than the room temperature. After aging, Abel test, thermal analysis, ignition temperature test and determination of acid, nitrogen and peroxide content were carried out in order to clarify aging behavior of nitrocellulose at low temperature. The results obtained are as follows.

There is no difference in thermal analysis and ignition temperature of nitrocellulose before and after aging. But, aging behavior was different with nitrogen content, degree of polymerization and temperature. Moreover, aging caused to decrease a stability nitrocellulose obtained from Abel test and the activation energy of decomposition. Amounts of acid, nitrate ion and peroxide were gradually increased and nitrogen content was gradually decreased at the beginning of aging. On the other hand, amount of peroxide increased after definite induction period.

(\*Department of Applied Chemistry, Faculty of Engineering, Kyushu Institute of Technology,  
Sensui, Tobata, Kitakyushu, 804-8550 JAPAN) Tel 093-884-3319, Fax 093-884-3319