

レター

## ニトロセルロースの自然発火に関する研究 モデル化合物(1-O-methyl-β-d-glucopyranoside- 2, 3, 4, 6-tetranitrate)の調製と危険性評価

加藤勝美\*, 陸楽\*, 新井充\*, 田村昌三\*

ニトロセルロース(NC)の自然発火機構を解析することを目的として NC のモノマーユニットである 1-O-methyl-β-d-glucopyranoside-2,3,4,6-tetranitrate(1)を調製し, 種々の感度試験による危険性評価を行った。クロロホルム中, 1-O-methyl-β-d-glucoside と発煙硝酸との反応から 1 を調製し, 元素分析, FT-IR スペクトル, SC-DSC による融点測定により, 1 の生成を確認した。また, 1 の摩擦, 落つい及び静電気感度は比較的鈍感で, モデル化合物として取り扱いが容易であることが確認された。

### 1. はじめに

ニトロセルロース(NC)は, 発射薬等に利用される非常に有用な物質である。しかしながら, NC を含む硝酸エステル類は火薬類の中でも最も自然発火しやすいという性質を有しており, 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る場合がある。このニトロセルロースの自然発火に関する研究は古くからなされており, その反応機構は, O-NO<sub>2</sub> 結合の熱分解により生成する二酸化窒素と NC の反応熱により自然発火するとされてきた<sup>1)</sup>。すなわち, NC の劣化或いは自然発火は "anomalous NO<sub>x</sub>" の議論一辺倒であったといってもよい。これに対し, 著者ら<sup>2)</sup>は, 大気中の酸素による自動酸化の影響が大きいことを明らかにしている。しかしながら, 一酸化窒素, 二酸化窒素, 熱, 水分, 酸素の寄与も含めた, より詳細な反応機構を議論するためにはモデル化合物を調製し, 実験及び量子化学計算の両面から NC の詳細自然発火機構を検討する必要がある。

モデル化合物としては, 比較的単純な化学構造を有する硝酸エステルが有効であるものと考えられるが, それに加えて NC に化学構造が類似している物質についても検討する必要があると考えられる。

そこで, 本研究では, モデル化合物を用いて詳細な自然発火機構を解明することを目的とし, その一

環として今回の報告では, NC のモノマーユニットである 1-O-methyl-β-d-glucopyranoside-2,3,4,6-tetranitrate(1)を調製し, 種々の感度試験による危険性評価を行った。

### 2. 実験と結果

#### 2.1 1-O-methyl-β-d-glucopyranoside-2, 3, 4, 6-tetranitrate の調製

1 の調製は, Brough<sup>3)</sup>, J.honeyman<sup>4)</sup>, J.W.W. Morgon<sup>5)</sup>等による, 1-O-methyl-β-d-glucoside(2)と発煙硝酸との反応を参考に, 溶媒としてクロロホルムを用い 2 と発煙硝酸から 1 を調製することを試みた(Fig 1)。以下詳細な調製方法を述べる。

クロロホルム(6 mL; 和光純薬 97%)中に 2 (1.2g; 東京化成)を懸濁させ, 氷冷した発煙硝酸(9 mL; 和光純薬 97%)/クロロホルム(9 mL)混合溶液を加え, 15 分水水で冷やしながらか置した。この溶液を氷水に徐々に加え, 激しく攪拌した後, クロロホルム層を分取した。得られたクロロホルム層を蒸留水で洗い, エバポレーターで溶媒を除去した。粗収率は, 平均 47%であった。次に, メタノール(東京化成 99.8%)を溶媒として用い, 2-3 回再結晶を行い, 白色の結晶を得た。1 回あたりの再結晶収率は 20%であった。再結晶に際しては, 50℃から徐々に温度を下げ始めた。これ以上の温度で再結晶を行うと, ONO<sub>2</sub> が脱離する傾向が見られた。

#### 2.2 同定

##### 2.2.1 FT-IR スペクトル測定

得られた結晶を FT-IR スペクトル測定(装置: 島

2003 年 11 月 21 日受付

2003 年 12 月 11 日受理

\*東京大学大学院新領域創成科学研究科

〒113-8656 東京都文京区本郷 7-3-1

TEL 03-5841-7293

FAX 03-5841-7225

E-Mail k\_katoh@explosion.t.u-tokyo.ac.jp

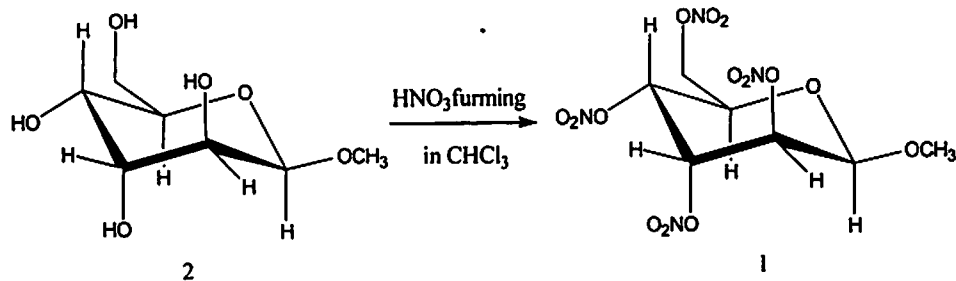


Fig.1 Reaction of preparation of 1

津製作所社製 FTIR8000, 測定方法: KBr 法)により同定した。得られた結晶及び1の FT-IR スペクトルをそれぞれ Fig. 2 に示す。得られた結晶のスペクトルでは, 2 のスペクトルでは観察されなかった O-NO<sub>2</sub> 対称伸縮振動(1280cm<sup>-1</sup>), O-NO<sub>2</sub> 逆対称伸縮振動(1650cm<sup>-1</sup>)及び O-N 伸縮振動(840cm<sup>-1</sup>)が観察された。また, 2 のスペクトルでは観察された, OH 伸縮振動(3600cm<sup>-1</sup>)が消滅した。このことから, 1 の生成を示唆する結果が得られた。

2. 2. 2 元素分析

得られた結晶に対して元素分析を行った。結果を Table 1 に示す。この表に示すように, 理論値とほぼ一致した。元素分析装置由来の誤差が±0.3%であることから, かなり高純度で1が生成したことが伺える。

2. 2. 3 SC-DSC 測定

2. 2. 3. 1 融点

SC-DSC により, 得られた結晶の融点を測定した(装置: METTLER TOLEDO 社製 DSC20, 試料量: 0.6mg, 昇温速度: 10Kmin<sup>-1</sup>, 測定範囲: 50℃ - 250℃)。結果を Fig 3 に示す。吸熱ピークのオンセットは, 117.0℃であり, 文献<sup>3)</sup>の融点 116-117℃と一致した。

2. 2. 3. 2 熱分解挙動

得られた結晶を 2. 2. 3. 1 と同様の条件下で熱分解挙動を観察したところ, 熱分解に由来する発熱ピークが観察された。詳細を Table 2 にまとめる。この表から, 1 の発熱分解挙動も NC(アルドリッチ社製 N%:12%)と比較してほぼ同等であり, 分解開始温度が 163℃, 発熱量は, 2930Jg<sup>-1</sup>であった。

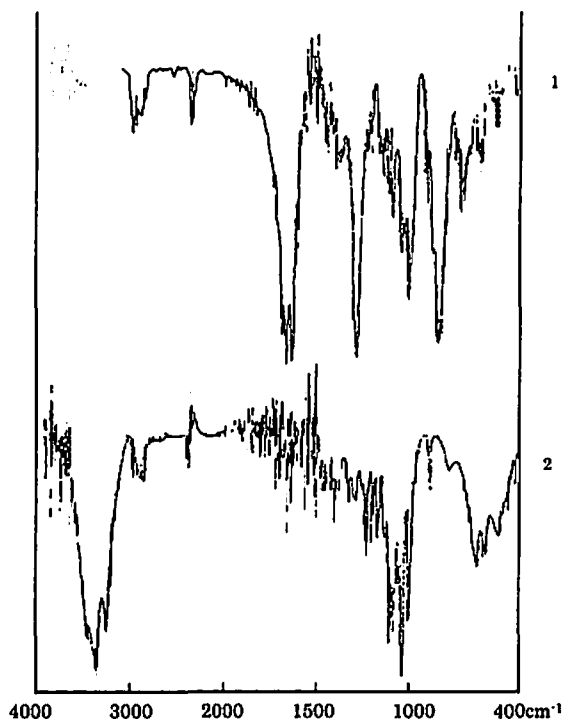


Fig.2 FT-IR spectrum of 1 and 2

Table 1 Results of elemental analysis

	C/%	H/%	N/%
Theoretical value	22.47	2.69	14.97
Experimental value	22.61	2.69	14.80

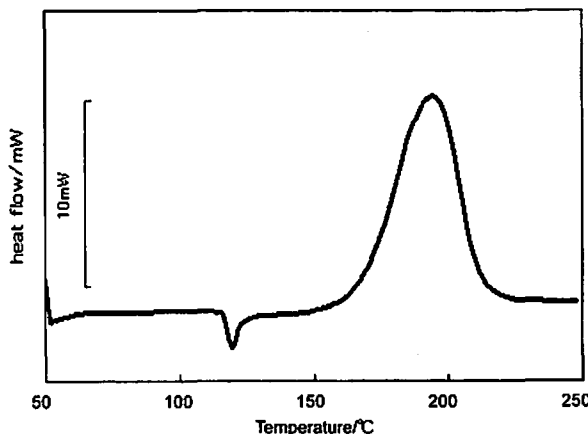


Fig.3 Thermal behavior of 1

Table 2 Thermal decomposition behaviors of I and NC (SC-DSC)

	Heat quantity/Jg <sup>-1</sup>	Decomposition temp. /°C	peak/°C
I	2933	163	194
NC	3025	169	205

Table 3 Result of hazard evaluation

Friction test (M <sub>1/6</sub> )	70.0-154.5N	(5 class)
Electrostatic sensitivity test (E <sub>1/6</sub> )	>0.5J	(5 class)
Drop hammer test (H <sub>50</sub> )	35.5cm	(6 class)

## 2.3 危険性評価

### 2.3.1 摩擦感度試験

BAM 摩擦感度試験装置を用いて摩擦感度を測定した。試験法及び判定方法は、火薬学会規格<sup>5)</sup>に従い、1/6 爆点をもとめた。その結果、Table 3 に示したように、1/6 爆点は 8-16kgf、火薬学会規格の等級は 5 級であり比較的鈍感であった。

### 2.3.2 静電気感度試験

水島らが製作した静電気感度試験装置を用いて静電気感度試験を行った<sup>7)</sup>。試験法及び判定方法は、火薬学会規格<sup>5)</sup>に従い 1/6 爆点を測定した。結果を Table 3 に示す。その結果、火薬学会規格における最も負荷の高い 0.5J でも試料に変化はなく、6 回の試験で爆は観察されなかった。このことより、静電気に対しても鈍感であることがわかった。

### 2.3.3 落つい感度試験

蔵持化学社製落つい感度試験装置を用いて、落つい感度を測定した。試験方法及び判定方法は、火薬学会規格<sup>5)</sup>に従い、感度の評価方法は、UP-and-DOWN 法<sup>7)</sup>により、50%爆点を求めた。結果を Table 3 に示す。この表に示すように、50%爆点は、35.5cm、等級は 6 級であった。落つい感度も鈍感であることがわかった。

## 3. まとめ

本研究では、NC のモデル化合物として 1 を調製することを試みた。その結果、クロロホルムを溶媒とした 2 と発煙硝酸との反応により、1 が得られ(収率:47.2%)、再結晶により精製した。FT-IR スペクトル測定、DSC 測定、元素分析により 1 が高純度で生成していることが確認された。また、得られた 1 に対し摩擦、落つい、静電気感度試験を行ったところ、いずれの感度も鈍感であり、モデル化合物として取り扱いが容易であることがわかった。

## 4. 謝辞

感度試験を行うにあたって、細谷火工株式会社の本様には多大なご尽力を賜った。ここに謝意を表す。

## 文 献

- 1) 日本火薬工業会資料編集部編「一般火薬学」
- 2) 加藤勝美、陸楽、新井充、田村昌三、火薬学会 2003 年春季大会
- 3) Brough, Dewar, J. Soc. Chem. Ind., 55, 207(1936)
- 4) J.honeyman, J.W.W.Morgon, J. Chem. Soc., 1955, 3660
- 5) 火薬学会規格, ES-21 及び ES-22
- 6) W. J. Dixon, J. Amer. Statis. Assc., 43, 109(1948)
- 7) 吉田忠雄, 甘利悟, 山本健太郎, 波多野日出男, 細谷文夫, 水島容二郎, 災害の研究, 26, 202(1995)

# **Study on the spontaneous ignition of cellulose nitrate Preparation and hazard evaluation of 1-0-methyl- $\beta$ -d-glucopyranoside-2,3,4,6- tetranitrate as model compound of cellulose nitrate**

Katsumi Katoh<sup>\*</sup>, Lu le<sup>\*</sup>, Mitsuru Arai<sup>\*</sup>, and Masamitsu Tamura<sup>\*</sup>

Preparation and hazard evaluation of 1-0-methyl- $\beta$ -d-glucopyranoside-2,3,4,6-tetranitrate (1) was performed in order to clarify the mechanism of spontaneous ignition of cellulose nitrate. The white crystal was obtained by reaction between 1-0-methyl- $\beta$ -d-glucoside and fuming nitric acid in chloroform. The white crystal was identified as 1 using elemental analysis, FT-IR spectrum, and melting-point by SC-DSC. Additionally, hazard evaluation was performed by friction test, drop hammer test, and electrostatic sensitivity test. It was confirmed that the sensitivities of 1 was not too high to treat as model compound for cellulose nitrate.

(<sup>\*</sup> Graduate School of Frontier Sciences, The University of Tokyo, 7-3-1 Hongo, bunkyo-ku, Tokyo 113-8656, JAPAN)

---