

## 火薬類の分解・発火転移に関する研究 (第1報)

## ニトロセルロース及び難燃化ニトロセルロースの発火特性

清水俊彦\*, 木村潤一\*

火薬類の感度の評価は最終的には野外試験で行われている。熱感度の実際的な指標となるクックオフ試験では1kg以上の火薬を密閉容器に入れ、下から灯油/ガソリンの混合物を燃焼させて加熱し反応状況を観察する。このような試験には多くの労力と費用を要し危険性も大きい欠点がある。そこでクックオフ試験に先立ち、実験室レベルで熱感度を評価することを試みた。評価機材として熱分析装置を用いた。熱分析装置は、これまで発熱分解の危険性評価に用いられてきたが、我々はこれを発火特性の評価に拡張することを試みた。同時に質量分析により発射薬の分解および発火の際に生じる分解生成物を測定し、発火機構解明の補助的手段とした。

本研究では難燃化ニトロセルロース (CAN: Cellulose Acetate Nitrate)、ニトロセルロース、及び既存の発射薬 (M1, M2, M30A1) ならびにCAN系LOVA発射薬 (CAN-1A) について、発火特性に関する解析および検討を行った。

## 1. 緒言

感度試験では、多大な労力と経費を必要とする“野外試験”と実験室内で分析機器等を用いて行う“室内試験”とに分類できる。試作品の最終的な感度評価は通常、野外試験で行うのが現状である。それに対し、研究段階においては旧来の室内試験法である落つい感度試験やクルップ式発火点試験法で火薬類の成分や組成をスクリーニングし、使用目的に適した発射薬や爆薬を決定している。野外で行う熱感度試験としてジェット破片感度試験、クックオフ試験及びスロークックオフ試験等が一般的である。これに対し、実験室で行う熱感度として熱球落下試験、熱分析および暴走反応測定等が挙げられる。これらを加熱速度の大きさべつにまとめると表1のようになる。

これまで熱分析により火薬類の熱分解の挙動を調べる試みはなされており、火薬類の熱分解特性や熱安定性についての報告は多数存在する<sup>1) 2)</sup>。なかでも熱分析の一つである示差走査熱量測定 (DSC) では微量の試料量で反応開始温度及び反応熱を測定することができ、多用されている。DSCの特徴は火薬類の感度を

比較的簡易に評価できる点であり、著者らはDSCを熱感度の評価に利用し、DSCの結果とクックオフ試験を改良した改良クックオフ試験の結果との相関を調べた報告を行ってきた<sup>3)</sup>。DSCにおいて火薬類の熱安定性を評価する場合、発熱ピーク温度が低ければ低いほど、また発火温度が同じ場合は試料の発熱量が高いほど、試料の安定性は小さいと評価している<sup>4)</sup>。

## 2. 実験の考え方

火薬類の感度に影響を与える因子として熱力学的因子 (反応熱, 分解熱), 反応速度因子 (活性化エネルギー, 前指数因子, 反応次数), 物理的因子 (比熱, 熱伝導度) の3つの因子に大きく分類できる。これまで火薬類の危険性を予測するためにDSCにより分解熱を測定した報告がいくつかある<sup>5)</sup>。また、反応速度因子の一つである活性化エネルギーはDSCにおける外挿開始温度または分解ピーク温度から求めることができる<sup>6)</sup>。このようにこれまでよく用いられている上記の3因子以外に火薬類の発火特性について着目する必要があるが、発火について記した報告は少ない<sup>7)</sup>。火薬類の発火特性に関しては、周到的実験とその結果に対する解析モデルの構築が必要であると考えられる。まず、熱発火モデルに基づいて熱発火特性の基本概念を明らかにするために、Fig. 1に熱安定性の異なる試料を用いた際のDSC曲線における発火特性の模式図を示す。例として、試料A, 試料B, 試料C (ここで熱

1995年12月8日受理

\*防衛庁技術研究本部第1研究所第1部弾薬第4研究室

〒153 目黒区中目黒2-2-1

TEL 03-5721-7005 (Ext6229)

FAX 03-3713-6077

Table 1 Classification of heat test

Velocity		High	Middle	Low
Field test		Spall impact test	Cook-off test	Slow cook-off test
Indoor test	Conventional method	Ignition test	Ignition test	Nothing
	New method	Hot ball drop test	Thermal analysis	Accelerating rate calorimetry
Heating rate		About 10°C/sec	About 10°C/min	About 10°C/hour

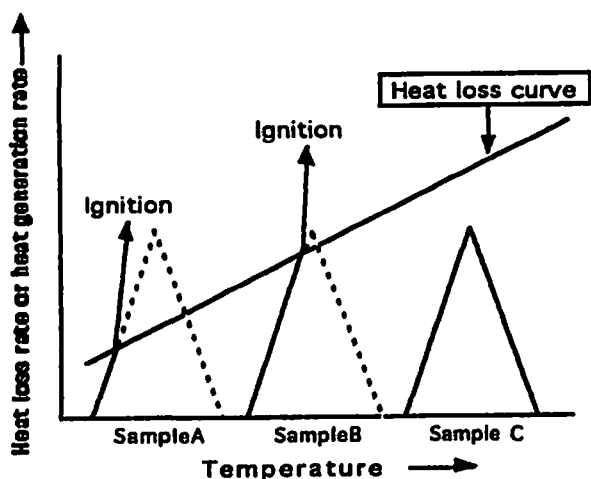


Fig. 1 Ignition Characteristic in a case of testing samples with different thermal stability

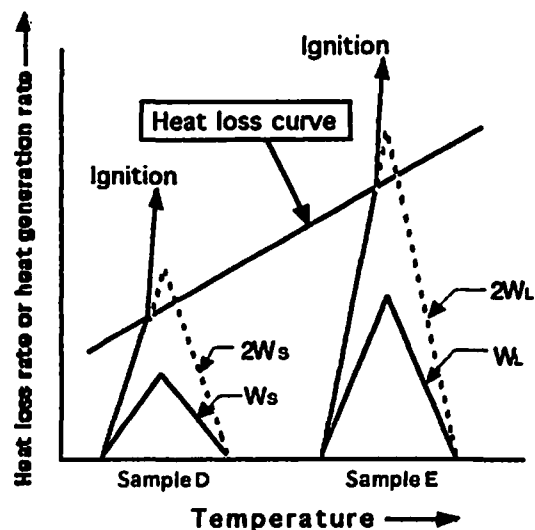


Fig. 2 Influence of sample weight on ignition

安定性は試料A<試料B<試料Cの順で大きいとする)を選んだ。この例では、加熱速度および試料重量は一定としてある。試料Aと試料Bは熱発生速度が熱損失曲線を越えるため発火に到るのに対し、試料Cは熱発生速度が熱損失曲線を下回るためDSC曲線は分解ピークを示すにとどまることが分る。また、Fig.2に発火に及ばず試料重量の影響を表したDSC曲線の模式図を示す。例として、試料D、試料E(熱安定性は試料Dより試料Eの方が大きい)を選んだ。この例では、加熱速度は一定としてある。試料Dについては、試料重量が $2W_s$ のときは熱発生速度が熱損失曲線を越えるため一気に発火に至る。また、試料Eは試料Dに比べて耐熱性が大きいため、DSC曲線上で発火分解の境界を見つけるには、 $W_L(W_L > W_s)$ だけの重量を必要とする。このとき、試料Dの場合と同様に試料重量が $W_L$ のときは熱発生速度が熱損失曲線を下回るため分解反応にとどまるが、試料重量が $2W_L$ となると熱発生速度が熱損失曲線を越えるため発火に至ることが明らかである。

当研究室は平成3年度に難燃化ニトロセルロース(CAN)を発射薬のバインダとして用いることを考案

し<sup>9)</sup>、平成4年度から平成6年度の間にはCAN系LOVA (Low Vulnerability:高安全性) 発射薬はそれまでの技術的課題であったLOVA性(耐熱性および耐衝撃性)についてすぐれた性質を示すと同時に着火性および燃焼性についても現用発射薬と同等の性能を有することを確認した<sup>9) 10)</sup>。本報告はこの種の発射薬を開発する際に行なった発火性の評価に関するものであり、CAN、ニトロセルロース、ニトロセルロースと三酢酸セルロースの混合物及び既存の発射薬(M1, M2, M30A1)並びにLOVA発射薬(CAN-1A)を試料としたものである。

### 3. 実験

#### 3.1 試料

示差熱分析(DSC)および質量分析において、CAN、ニトロセルロース(窒素量=12.6%)、三酢酸セルロースおよびCAN-1Aを用いた。また、既存の発射薬としてはM1, M2, M30A1発射薬を用いた。CANはアセチル化度(D.A.:Degree of Acetification)が0.6のものを使用した。CANの化学構造式をFig.3に示す。アセチル基は2位または3位の炭素に結合する。また、M1, M2, M30A1及びCAN-1Aの成分

Table 2 Ingredient and composition of samples used in this study

	M1	M2	M30A1	CAN-1A
CAN				50.0
Nitrocellulose	85.00	77.45	28.0	
Nitroglycerin		19.50	22.5	
Nitroguanidine			47.0	
RDX				35.0
Dinitrotoluene	10.00			
Dibutyl phthalate	5.00			
Diphenylamine	1.00			
Trimethylolethane trinitrate				14.0
Ethyl centralite		0.60	1.5	1.0
Ethyl alcohol	0.75	2.30		
Potassium sulfate			1.0	
Barium sulfate		1.40		
Potassium nitrate		0.75		
Graphite		0.30		
Water	0.50	0.70		

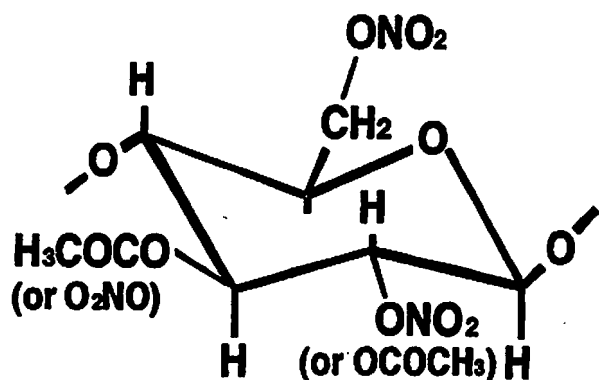


Fig. 3 Constitutional formula of CAN

組成を表 2 に示す。

### 3.2 測定機器

#### 3.2.1 熱分析装置

熱分析装置として、島津製作所(株)製 DSC-50 および TGA-50 を用いた。DSC-50 については熱流束型 DSC であり、従来用いられてきた Perkin Elmer 社の入力補償型 DSC とは基本的な構造が異なる。熱流束型 DSC は、Du Pont 社が定量 DTA 用装置として販売し、一つの型として取り扱われるようになった経緯がある。熱流束型 DSC の基本構造について Fig. 4 に示す<sup>11)</sup>。また、TGA-50 については天秤支持方式がトーン

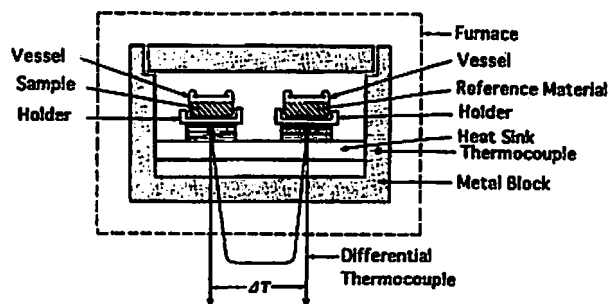


Fig. 4 Schematic diagram of the section of a heat-flux DSC

ンバンド方式であり、ビームの傾きを光電変換素子で検出してビーム位置を常に定位置に保持する零位法を用いた構造となっている。

#### 3.2.2 質量分析計

質量分析は島津製作所(株)製の質量分析計 GCMS-QP1100EX を用いた。この質量分析計は四重極型質量分析計であり、四重極分析場は断面が双曲線形状を有する 4 本のロッドを対向させた構造となっている。また、測定質量範囲は  $m/z$  10~1000 であり、分解能は  $M/\Delta M = 2M$  ( $\Delta M$  は半値幅)、最高走査速度は 2000 amu/sec という仕様である。

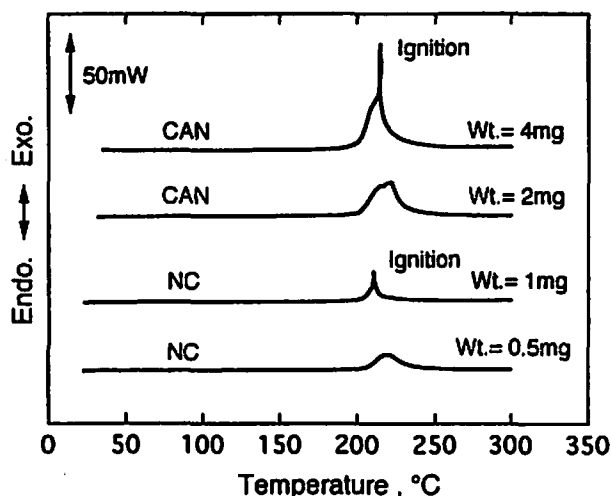


Fig. 5 DSC curves for ignition and decomposition of NC and CAN measured at a heating rate of 20°C/min

### 3.3 試験方法

DSC測定は、昇温速度を2.5°C/min~80°C/minの範囲で変えると共に、試料量約0.3mg~4mgの範囲で行なった。雰囲気はすべて流量20ml/minの窒素下である。インジウムを用いて温度に関する較正を行った。TG測定は、昇温速度10°C/minで測定を行い、1回の測定で約2mgの試料を用いた。雰囲気は流量60ml/minの窒素下である。

質量分析は1回の測定で約1μgの試料を用いて直接試料導入法により実施した。電子衝撃イオン化法(イオン化電圧70eV)によりイオン化した試料を四重極分析場へ送り、特定のイオンに対する一定電圧を印加しながらイオン信号を連続記録しマスフラグメントを取得した。

## 4. 結果と考察

### 4.1 熱分析

熱流束型DSCの熱損失曲線は熱分析装置固有のものである。分解と発火の識別は容易であり、例をFig. 5に示す。この例では、加熱速度一定(20°C/min)で、CANおよびNCについては約4mgと約2mg、NCについては約1mgと約0.5mgで測定を実施し、試料重量を増大していくと発火に至るといふ熱発火モデルに従うことを確認した。発火した場合についてはCANのピーク温度は214.9°C(試料約4mg)、NCのピーク温度は210.4°C(試料約1mg)である。また、分解した場合についてはCANのピーク温度は221.2°C(試料約2mg)、NCのピーク温度は219.4°C(試料約0.5mg)である。この結果から予想通りCANはNCに比べ分解および発火温度が高いことが確かめられた。

本研究で用いたDSC装置固有の見掛けの熱損失曲

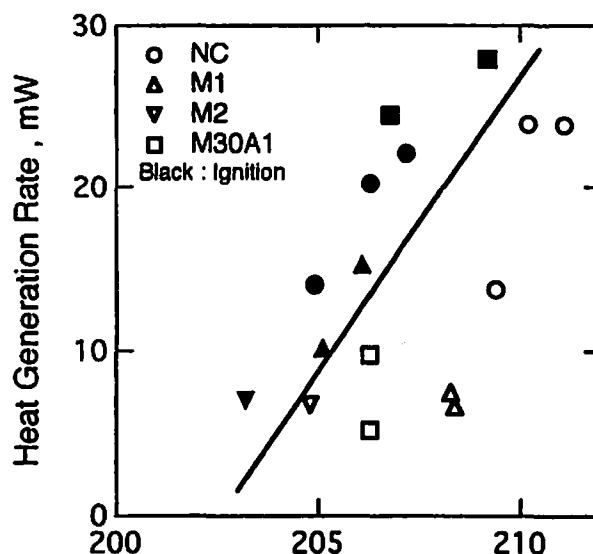


Fig. 6 Go/No-Go ignition test results obtained by varying sample weight at a heating rate of 10°C/min in a flowing nitrogen. Solid line shows the "Heat-loss curve"

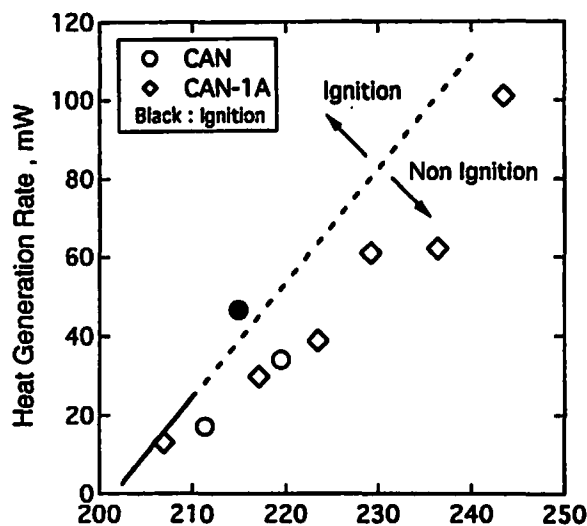


Fig. 7 Confirmation of ignition criteria anticipated based on the results in Fig. 6

線を求めるために、M1、M2、M30A1およびNCについてDSC測定を加熱速度一定(10°C/min)で試料重量を約0.3~4mgの範囲で変えて行ない、ピーク温度又は発火温度と熱発生速度との間にFig. 6のような関係を得た。これは分解温度が約200°Cから210°C付近に存在する発射薬および発射薬成分についてその発火と分解を識別したものである。発熱分解と発火の境界には直線を引くことが可能であり、これを見掛けの熱損失直線と呼ぶことにする。熱発火モデルに基づくと、DSC測定において試料の熱発生速度がこの見掛けの熱損失直線を越える場合には発火が起きるが、反対に熱損失直線を越えない場合は単に分解反応にとどまる

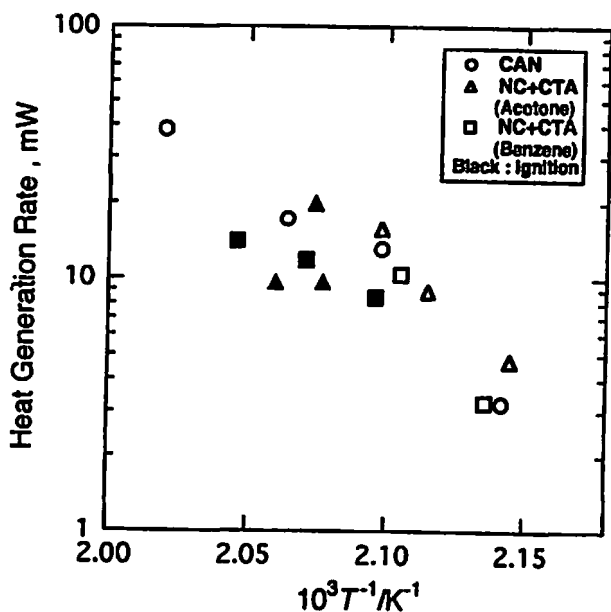


Fig. 8 Arrhenius plot of the DSC exotherm and the ignition on-set point for NC and two different mixtures of NC and CTA from benzene and acetone

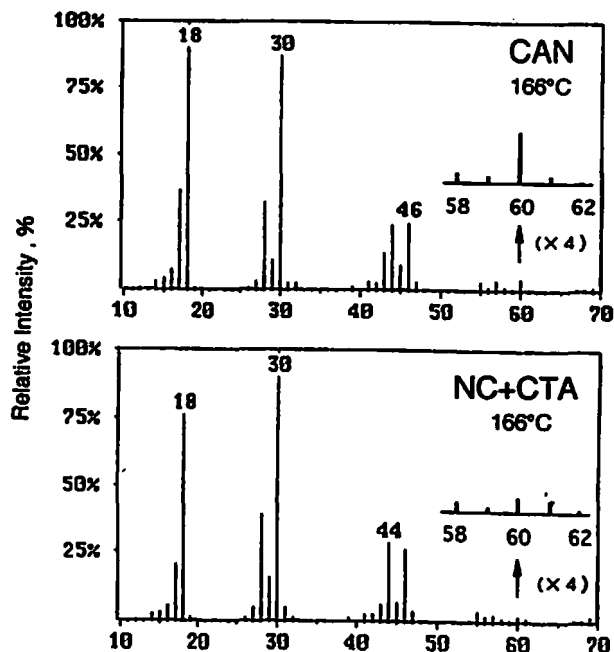


Fig. 10 Comparison of samples (CAN and physical mixture of NC and CTA) by mass spectra

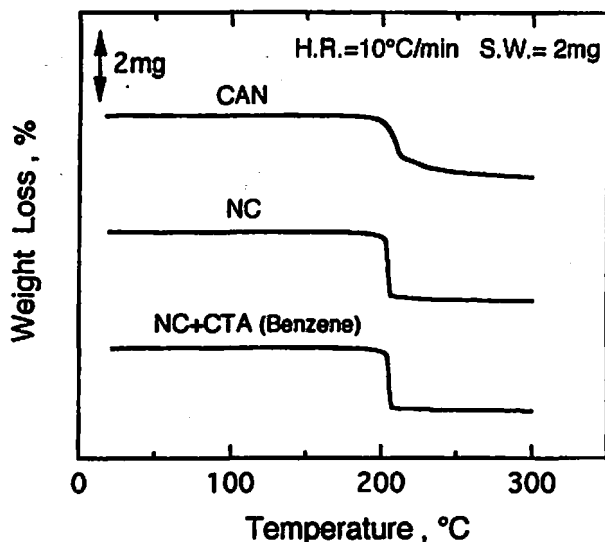


Fig. 9 TG curves of CAN, NC, and mixture of NC and CTA (solvent: benzene)

と考えられる。

Fig. 7はFig. 6の直線を補外し、熱安定性の高いCAN単体とCAN-1Aについても同様なグラフにプロットし、より広い温度範囲でFig. 6からの予測を検証した。CAN単体およびCAN-1Aは、Fig. 6の結果に基づき予想される非発火領域では分解のみであり、発火領域では発火のみであることが確認され、見掛けの熱損失直線が試料の発火の有無を予測するために有効であることが証明された。

CANとNCに三酢酸セルロース (CTA) を物理的

に混合したものの分解・発火特性の差異について、Fig. 8からFig. 10までに示すとおり熱分析と質量分析により説明を試みた。NCとCTAを混合したものは、見掛けのアセチル化度がCAN (D.A.=0.6) と同じになるように混合比を調整した (重量混合比約4:1)。CAN、NCとCTAをベンゼンを溶媒として用いて混合し真空乾燥させたもの、およびNCとCTAをアセトンを溶媒として用いて混合し真空乾燥させたものの計3種類の試料を用いた。

図8は、DSC測定結果のピーク温度又は発火温度の絶対温度の逆数と熱発生速度の対数、すなわちアレニウスプロットを示すものである。まず、NCとCTAの混合物については溶媒がベンゼン、アセトンのそれぞれの場合で分解と発火に関して有意差がないことがわかる。次に、CAN単体とNCとCTAの物理的混合物 (溶媒としてベンゼンおよびアセトンを用いた両方の場合) とを比較すると、CANはNCとCTAの混合物が発火する領域でも発火していない。したがって、CANは単なるNCとCTAの混合物より発火が起こりにくいことが明らかである。

Fig. 9はCAN、NCおよびNCにCTAを重量混合比約4:1でベンゼンを溶媒として用いて混合し真空乾燥させた試料についてのTG曲線である。CANは温度が上昇していくにつれて徐々に重量が減少するのに対し、NCおよびNCとCTAの混合物については重量が急激に減少しており、発火していると考えられる。TGを使った発火の評価の詳細については第2報を参

照されたい。また、この3種類の試料について反応後の黒色残さの重量百分率(300℃で加熱を止めた場合)は、CANについては19.3%、NCについては10.6%、NCとCTAの混合物については16.6%となった。これによりCANはNCおよびNCとCTAの混合物に比べ炭化しやすいことが分った。

#### 4.2 質量分析

Fig. 10にCANおよびNCにCTAを重量混合比約4:1でベンゼンを溶媒として用いて混合し真空乾燥させたものについて質量分析を行なった結果を示す。ここでは、CANおよびNCとCTAの混合物の加熱による反応性の差異についての知見を得るため、分解の立ち上がり温度にあたる約166℃における質量スペクトルを求め、80以下の低い質量数のフラグメントに着目して解析した。ここで、CANおよびNCとCTAの混合物についてCH<sub>3</sub>COOHに帰属できる質量数60の強度を比較する。質量数30(NOに帰属)の強度を基準として換算し、二つの試料について質量数60の強度の比をとると、(CAN)/(NCとCTAの混合物)=2.4となり、CANはNCとCTAの混合物に比べアセチル基が解裂しやすいといえる。また、質量数18(H<sub>2</sub>Oに帰属)のフラグメントについて、同じく質量数30のフラグメント数を基準として、CANとNCとCTAの混合物の比をとると1.5となり、CANのほうがNCとCTAの混合物に比較して分解して水を放出しやすいといえる。また、質量数28(COとN<sub>2</sub>に帰属)のフラグメントについては、N<sub>2</sub>の相対強度への寄与分を差し引いてCOのみの寄与分を考えた。すなわち、空気(N<sub>2</sub>:O<sub>2</sub>=4:1)として寄与しているN<sub>2</sub>の強度をO<sub>2</sub>の強度から求め、そのN<sub>2</sub>寄与分を質量数28のフラグメントから差し引いてCOのみの寄与を算出した。その結果、質量数30のフラグメント数を基準として、CANとNCとCTAの混合物の比をとると0.76となり可燃性ガスであるCOの生成に関してはNCとCTAの混合物の方がCANに比べ発生量が多いことが分った。通常、木材をそのまま加熱すると、熱分解を起こして可燃性の気体または蒸気を発生し炎を発生する分解反応が起るのに対し、木材にいろいろな金属塩を水溶液の形として浸みこませた後に乾燥すると、発火し難くなり、炭化が起こることが知られている<sup>12)</sup>。酢酸及びH<sub>2</sub>O、COの発生割合からCANは木材の不燃化と同様なメカニズムで発火が妨げられていると推測できる。

#### 5. 結 論

熱流束DSCを用いた熱分析法により、火薬類の熱感度に関する評価を極微量の試料を用いて実施することができ、次のような知見を得た。

- (1) 熱流束型のDSCにより、発火の有無を判定することが可能である。また、発火は熱発生速度が熱損失速度を上回る際に起こることを確認するため、試料量又は加熱速度を変え、発火性の異なる数種類の物質を用いて見掛けの熱損失直線を実験的に求めた。
- (2) 分子内にアセチル基を一部導入したCANと、ニトロセルロース(NC)に三酢酸セルロース(CTA)を物理的に混合し見掛けのアセチル化度を同一にした試料の発火特性を比較した。この結果、CANの発火はアセチル基の放出により触媒的に抑制されていると考えられる。

#### 6. あとがき

今後、さらに熱分析による発火現象の解明に努めるとともに、熱分析の結果と従来から用いられてきた落植感度、摩擦感度、衝撃感度等との関連性についても研究を進める計画である。

#### 文 献

- 1) 竹山象三, 吉田忠雄, 工業火薬, 36, 5 (1975)
- 2) 吉田忠雄, 田村昌三, 「反応性化学物質と火工品の安全」P.97 (1988) 大成出版社
- 3) 木村潤一, 日本油脂火薬ジャーナル, 27 (1993)
- 4) J. C. Oxley, J. L. Smith, and W. Wang, *J. Phys. Chem.*, 98, 3893 (1994)
- 5) 伊藤 葵, 吉田忠雄, 中村正隆, 植竹和也, 工業火薬, 38, 17 (1977)
- 6) R. N. Rogers, *Thermochim. Acta*, 3, 437 (1972)
- 7) 木村潤一, 山崎 明, 防衛庁技術研究本部技報第5529号 (1989)
- 8) 木村潤一 「難燃化ニトロセルロース系無煙火薬」平成4年10月16日特許出願(特開平6-128069)
- 9) 有澤治幸, 木村潤一, 清水俊彦, 小浦常生, 第34回防衛庁技術研究発表会要旨, P2 (1992)
- 10) 木村潤一, 有澤治幸, 清水俊彦, 防衛庁技術研究本部技報第6532号 (1994)
- 11) 斎藤安俊, 「物質化学のための熱分析の基礎」P. 105 (1990), 共立出版
- 12) 千谷利三, 「燃焼と爆発」P.81 (1957), 槇書店

## Decomposition to ignition transition (DIT) of energetic material (Part 1)

### DIT of Nitrocellulose (NC) and desensitized NC with DSC

by Toshihiko SHIMIZU\* and Jun-ichi KIMURA\*

The evaluation of the thermal sensitivity of propellants and explosives is finally performed by so-called cook off test in field. The cook off test costs a lot and takes long time for preparation. Thus we have tried to evaluate the thermal sensitivity of newly developed gun propellants and explosives in laboratory scale before cook off test. Differential scanning calorimeter (DSC) technique can be a good candidate because it has long been used for the evaluation of energetic materials. Most workers, however, used DSC to investigate the thermal decomposition of energetic materials.

We tried to apply DSC for evaluating the ease of runaway reaction or ignition of gun propellants and their raw material. Decomposition to ignition transition (DIT) was observed when sample weight or heating rate increased in flowing nitrogen atmosphere. The heat-loss curve of a heat-flux-type DSC was obtained from the DIT data of nitrocellulose and conventional gun propellants such as M1, M2, and M30A1. Once we obtained the heat-loss curve of each DSC apparatus, one can easily determine the experimental condition to cause ignition based on the thermogram of exothermic decomposition of a sample.

A desensitized nitrocellulose (CAN:Cellulose Acetate Nitrate) was examined with the DSC and a mass spectrometer to reveal the mechanism of thermal desensitization.

(\*Propellant and Explosives Laboratory, 1st Division, 1st Research Center, Research and Development Institute, Japan Defense Agency, 2-2-1, Nakameguro, Meguro-ku, Tokyo, 153, Japan)