

から、メチルレッドを指示薬にしてで 0.01 N NaOH で滴定し、その使用量 (ml) を10倍したものとした。メタノールは試薬1級のものである。

分解温度の測定には、パーキンエルマー社製の差動熱量計、BSC-IB型を使用した。硝化綿はその密閉型試料入れに秤取し、密閉した。そして、感度8、昇温速度 8℃/min で測定し、僅かでも発熱が認められる温度を硝化綿の分解温度とした。

アーベル耐熱試験は、専用試験管に硝化綿 1 g を入れ、65℃に加熱し、沃度カリ澱粉紙の乾湿境界線部が着色するまでの時間を測定したが、その着否は、空試験の沃度カリ澱粉紙と比較して判定した。

硝化綿の長期保存による変質は、アーベル耐熱試験や分解温度の測定により調べた。アーベル耐熱試験による方法では、上記のように硝化綿 1 g を試験管にとり、ゴム栓で密栓してから65℃の湯浴に入れ、所定時間経過のつど沃度カリ澱粉紙を吊しその着色時間の変化から硝化綿の変質を調べた。分解温度による方法では、硝化綿を同様に65℃に所定時間加熱し、その熱処理した硝化綿の分解温度を上記のように差動熱量計で調べ、硝化綿の変質を推定した。

これらの測定には、エポキシ処理後、室内放置1ヶ月以内のものを用いた。比較試料には、製造2週間後のA社製、弱綿および強綿を用いた。

2. 実験結果および考察

乾燥硝化綿 (No. 2) をエポキシ処理し、Fig. 1 の結果を得た。その処理液は、いずれも十分過剰であるが、高濃度のものほど、小さい酸化の硝化綿が得られている。これは、硝化綿繊維内におけるエピクロロヒドリンの拡散が非常におそいためであろう。酸分を除去するには、高濃度のものほど有効であり、その使用

量は硝化綿を浸漬するだけあればよいことが推測される。湿状の硝化綿 (No. 3) に含まれている酸分の除去にも効果があることが認められた。その結果はに示した。

硝化綿の窒素量は、その処理を長期間行なうことにより多少変る。しかし、5~6 hr の処理では殆んど変

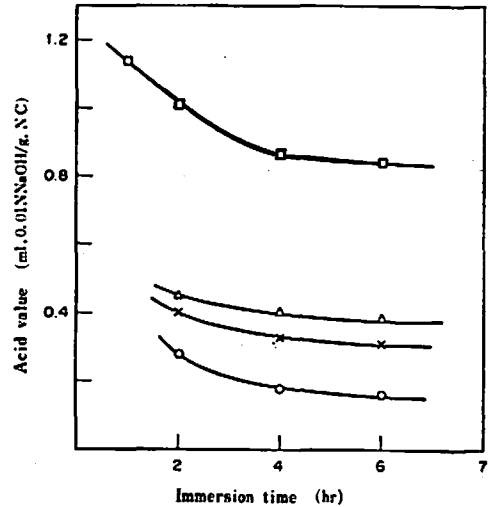


Fig. 1 Acid value vs. immersion time in epichlorohydrin-ethanol solution.

Sample NC: Lot of No. 4 in Table 1

Concentration of the epichlorohydrin: □ 0 mol/l, △ 0.5 mol/l, × 1 mol/l, ○ 2 mol/l.

Temperature of the solution: 30℃

Acid value of NC used: 1.4 ml, 0.01 N NaOH/g, NC

Table 2 Effect of treating time on the nitrogen content of NC

Treating time (hr)	Content of nitrogen (%)
0	11.58
4	11.47
6	11.46
24	11.10
88	11.02

Sample NC: No. 4 (in Table 1)

Composition of treating solution: Epichlorohydrin-ethanol

Concentration of epichlorohydrin in the solution: 3 mol/l

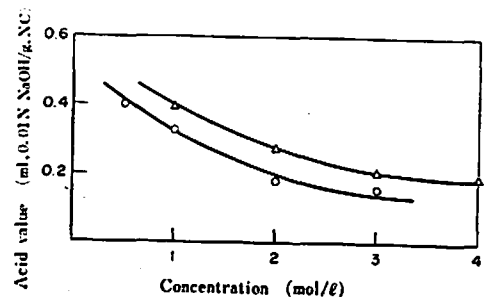


Fig. 2 Acid value of NC vs. epichlorohydrin concentration.

Sample NC: △ Lot of No. 3, ○ Lot of No. 4.

The NC were immersed in epichlorohydrin-ethanol solution at 30℃ for four hours.

Table 3 Treating condition of NC by epoxycompound and result of the Abel test on the treated NC

No.	Lot of NC	Treating solution			Treating time (hr)	Abel test of the treated NC (min.)
		Epoxycompound	Concentration (mol/l)	Content of water (wt. %)		
1	No. 2	epichlorohydrin	1	0	24	4~5
2	"	"	2	"	6	8~12
3	"	"	"	"	34	10~15
4	"	"	3	"	"	15~20
5	"	phenyl glycidyl ether	1	"	"	>30
6	"	"	2	"	6	20~25
7	"	"	"	"	24	25~30
8	"	"	3	"	6	>30
9	"	"	"	"	24	"
10	"	epichlorohydrin	1	33.2	"	10~15
11	"	"	3	26.5	"	<30
12	"	phenyl glycidyl ether	1	14.4	6	15~25
15	"	"	"	"	24	20~25
14	a	"	3	9.8	6	"
15	"	"	"	"	24	>30
16	No. 3	epichlorohydrin	1	0	2	20~25
17	"	"	"	"	6	>30
18	"	"	"	"	24	"
19	"	"	2	"	4	"
20	"	"	"	"	6	"
21	"	"	3	"	4	"
22	"	"	"	"	6	"
23	No. 4	none	0	0	2	—
24	"	"	"	"	24	5~6
25	"	"	"	"	96	7~8
26	"	epichlorohydrin	0.5	"	2	20~25
27	"	"	"	"	4	"
28	"	"	"	"	6	>30
29	"	"	"	"	24	"
30	"	"	1	"	2	20~25
31	"	"	"	"	4	"
32	"	"	"	"	6	25~30
33	"	"	"	"	24	>30
34	"	"	2	"	2	"
35	"	"	"	"	4	"
36	"	"	"	"	6	"
37	"	"	3	"	2	"
38	"	"	"	"	4	"
39	"	"	"	"	24	"
40	"	"	"	12.7	4	"
41	"	"	"	19.5	"	"
42	"	"	"	26.5	"	"

化しないようであった。Table 2にそれを示した。

エポキシ処理液の経時変化は調べなかったが、エポキシ化合物とアルコールとの反応⁷⁾は、常温付近の温度においては非常におそいから、その処理液は酸分除去に長期間の反復使用が可能と思われる。

硝化綿製造における洗浄工程の簡略という観点からは、更に水洗不十分の硝化綿に含まれている酸分を除去することが望ましいので、それについて調べた。Table 3にそれを含めていろいろの処理により得た硝化綿のアーベル耐熱試験結果を示した。濃ニトロ化剤付着の硝化綿 (No. 1) の場合は、激しい発熱により

その処理は不可能であったが、そのほかの場合は、高濃度のエポキシ処理液で処理するほど耐熱度のよい硝化綿が得られることが認められた。

これらの処理した硝化綿について、分解温度を測定した結果、耐熱度良のものの分解温度は、耐熱度不良のものより高温領域にあることが認められた。その1例を Fig. 3 に示した。Fig. 4 は分解温度と酸価との関係を示したものであり、硝化綿を不安定にするものは酸分⁸⁾であることが認められる。

分解温度高温領域、アーベル耐熱度良の硝化綿でも、其の安定度は長期保存によらねばわからない。こ

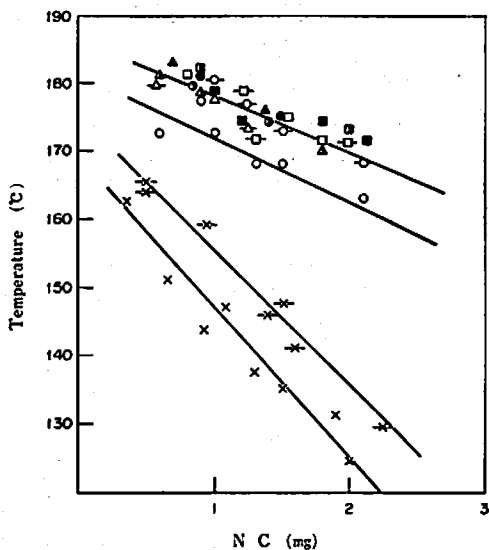


Fig. 3 Decomposition temperature vs. amount of NC.

Sample NC: × No. 23, -×- No. 25, ○ No. 26, ● No. 27, ● No. 29, ▲ No. 31, ▲ No. 33, □ No. 37, ■ No. 38, ■ No. 39, -□- No. 41, -○- No. 42, Decomposition temperature of the treated NC shown in Table 3 were measured by DSC.

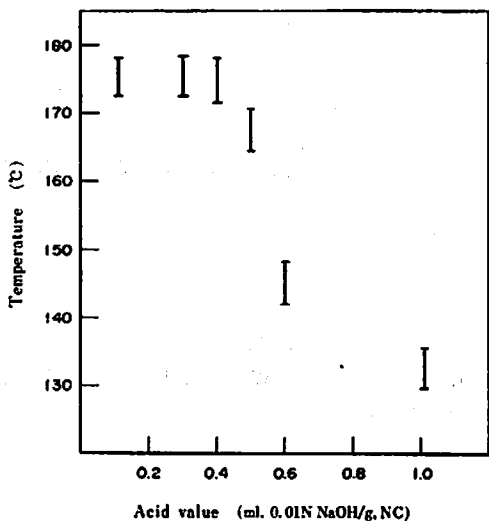


Fig. 4 Decomposition temperature vs. acid value of NC.

Treated NC shown in Table 3 (No. 23, No. 25, No. 26, No. 27, No. 32) were used as sample. Decomposition temperature of the NC 1.50 mg were plotted.

Table 4 Heating time of various NC sample

No.	NC used	Heating time (day)
5-5	No. 5	5
8-5	No. 8	"
9-5	No. 9	"
11-5	No. 11	"
15-5	No. 15	"
17-0	No. 17	0
17-1	"	1
17-3	"	3
17-5	"	5
20-5	No. 20	"
22-1	No. 22	1
22-3	"	3
22-5	"	5
C-0	commercial NC (N>12.5%)	0
C-1	"	1
C-3	"	3
C-5	"	5
C-1	commercial NC (N=11.0~12%)	1
C-3	"	3
C-5	"	5

The numbers in the second column are the same as those of Table 3.

Table 5 Result of the Abel test for heat treated NC

No.	Abel test (min.)
5-5	>30
8-5	"
9-5	"
11-5	"
15-5	"
17-1	"
17-3	30~25
17-5	"
20-5	>30
22-5	"
C-1	15~20
C-3	"
C-5	8~10
C-1	15~20
C-3	10~15
C-5	8~10

The numbers in the first column are the same as those of Table 4.

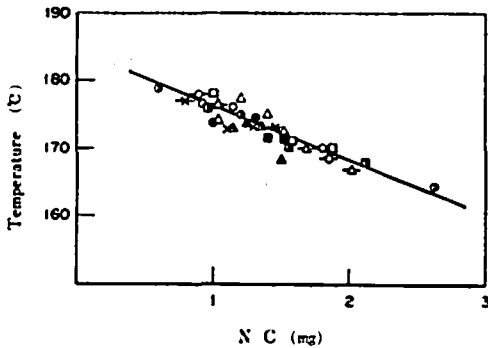


Fig. 5 Decomposition temperature vs. amount of NC for heat-treated NC.

Sample NC: □ No. 17-0, ■ No. 17-1, ■ No. 17-5, × No. 20-5, -○- No. 22-1, -x- No. 22-3, -△- No. 22-5, ○ No. C-0, ● No. C-3, ● No. C-5, △ No. C-0, ▲ No. C-5.

Decomposition temperatures were measured by DSC.

Heat-treated NC shown in Table 4 was used as sample.

の便法として、65℃、5日間の経時変化をアーベル耐熱試験と分解温度の測定により調べた。硝化綿の分解速度は、温度の上昇にしたがって温度指数関数的に増加し、たとえば10℃上昇すると分解速度は3.46倍に増加するといわれているから、65℃による5日間の放置は、25℃で約2年間放置したことに相当する。Table 4, Table 5, Fig. 5 にその実験結果を示した。分解温度の測定では、エポキシ処理したもの、市販のものを含めて経時変化は認められない。しかし、アーベル耐熱試験では、エポキシ処理した硝化綿の変質は殆んど認められないが、市販の硝化綿にそれが強く認められた。この両試験結果にこのような違いがあるのは、感度に差があるためであり、法定試験法のアーベル耐熱試験の方が鋭感であるからであろう。

このようにエポキシ処理することにより安定な硝化綿が得られるのは、硝化綿に含まれている酸分がエポ

キシ化合物との付加反応により消失するためであり、その替りに硝化綿繊維内に生成していることが推測されるその反応生成物も、予期したように硝化綿の不安定化原因にはならないことを示すものといえよう。

上記の実験結果から、エポキシ処理は、硝化綿製造時の酸分除去に非常に有効であることが認められた。

4. 結 言

硝化綿繊維の表面および内部に含まれている酸分をエピクロルヒドリンあるいはフェニルグリシジルエーテルと反応させる方法で除去した。

そのエポキシ化合物はエタノールに溶解し、これに粗製の硝化綿を浸漬した。温度は30℃である。ついで少量のエタノールで洗い、風乾した。

酸分除去に有効なエポキシ化合物の濃度は、粗製硝化綿の状態によって異なるが、一般的には1 mol/l以上の濃度であった。適当な処理時間は、2, 3の例を除き、4~6時間であった。

本処理は、操作が非常に簡単であるから、硝化綿製造時の酸分除去に利用可能であり、これを採用すれば、従来、ぼう大な水、時間、熱を要した酸分の除去工程は簡略化され、経費の節減に役立つものと思われる。

付 記

本研究に当り、東工試の水島容二郎、日下部正夫、椎野和夫の各氏より助言、協力を得た。ここに感謝する。

文 献

- 1) Ger. Pat. 1, 237, 934 (1967).
- 2) 垣内弘, “エポキシ樹脂の製造と応用” p. 56 (1963), 西村印刷
- 3) 硝化綿協会編, “硝化綿工業” p. 159 (1953), 日進印刷
- 4) 同上, p. 4 (1953).
- 5) 工業火薬協会編, “工業火薬ハンドブック” p. 13~22 (1973), 共立出版
- 6) 渡辺貞良, 工化 47, 771 (1944).
- 7) L. Shecher and J. Wynstra, Ind. Eng. Chem. 48 86 (1956).
- 8) 友成九十九, 工化 37, 859 (1935).

Stabilizing treatment of nitrocellulose with epoxycompound

by S. Oinuma

A nitrocellulose was treated by the following method and its stability was examined.

The nitrocellulose was prepared by treating cotton fibers with a mixture of nitric acid and sulphuric acid. It was immersed in an epoxycompound solution which was made by dissolving epichlorohydrine or phenylglycidyl ether in ethanol. The nitrocellulose was washed with a small amount of ethanol, and dried at ordinary temperature. Stability of the nitrocellulose treated as the above was examined with the Abel test, acid titration and a differential scanning calorimetry.

The results indicated that the epoxycompounds were very effective to eliminate acid remained in nitrocellulose.

(National Chemical Laboratory for Industry, 7th Division 85 Shinshuku, Hiratsuka)

書 評

Propellants and Explosives

Ronald W. James 著

15x24cm, 363頁, 13,320円, 丸善

1974, NOYES DATA CORPORATION

NDC社は化学工業における部門毎の最新特許(米国)を集録し、刊行している。本書は火薬と爆薬部門に関するもので、71~74年にわたる313件をとり

あげる。内容としては、固体推進薬(発射薬)、液体推進剤、および爆薬の三章に大別し、各章を更に酸化剤、燃料、触媒あるいは組成等の諸項に分類する。これらの項中から物質名または操作名などによって相当する特許例をみることができる。各特許は内容と実施例を記載するのでわかりやすい。

(伊東)

誤 植 訂 正

「混合系推進薬の常圧下の燃速におよぼす過安粒子の効果」伊東威、萩原豊、新倉修, Vol. 36, No. 6, 165号, p. 316~317, (1975)

Fig. 8 と Fig. 9 の図面を入れ替える。