

# 解説

## ニトロセルロースの爆発事故と今後の課題

加藤 勝美

福岡大学 工学部 化学システム工学科

(受取日：2018年7月30日，受理日：2018年9月8日)

### Accidental Explosion of Nitrocellulose and Future Tasks

Katsumi Katoh

Department of Chemical Engineering, Faculty of Engineering, Fukuoka University

(Received July 30, 2018; Accepted Sep. 8, 2018)

Nitrocellulose (NC), which is a nitrate ester compound having  $\text{ONO}_2$  group in their chemical structure, is an industrially useful material utilized as a raw material for explosives, lacquers, and celluloid products. However, NC is an unstable material that has a risk of undergoing spontaneous decomposition even at low temperatures. Accumulation of decomposition heat can cause spontaneous ignition, and numerous relevant accidental explosions have been reported. Although the NC spontaneous decomposition has already been investigated for a long time, recent accidental explosions like the catastrophe in China in 2015 have made the relevant studies again draw attention from the viewpoint of the safety aspect. The author's research group has comprehensively investigated the spontaneous decomposition behavior of NC so far, using heat flow calorimetry. In this article, the author introduced a part of our achievement and the future tasks related to the thermal decomposition mechanism, hazard evaluation method, and novel stabilizer of NC.

Keywords: nitric acid esters, spontaneous ignition, physical hazard, explosion safety, heat flow calorimetry

#### 1. はじめに

ニトロセルロース (NC, Fig.1) は、構造中に  $\text{ONO}_2$  基を有する硝酸エステル類の一つであり、火薬、塗料、インク類、メンブレンフィルタ、セルロイド製品の原料として用いられている。また、自動車に搭載されているシートベルトプリテンショナ(自動車衝突時にシートベルトを巻き取る装置)の動力は、NCの燃焼ガスから得ており<sup>1)</sup> 現在走行する多くの自動車に同物質が搭載されている。このように、NCの工業的用途は広く有用な物質である一方で、NCは室温下においても自然分解するなど、化学的に不安定で発火・爆発危険性が高い物質でもある。<sup>1)</sup>

NCの自然分解は、安全の観点から古くから研究されてきた現象ではあるが、昨今の重大事故<sup>2)</sup>の発生などに伴い、現在においても世界各国で活発に研究が行われている。及ばずながらではあるが、著者も熱測定装置を活用してNCの自然分解に関する研究を実施しており、これらの研究を通じて自然分解メカニズムや安定度評価方法に関して従来の定説では説明できない幾つかの興味深い知見を得ている。

本稿では、はじめに、NCの基本的な性質および爆発事故事例について述べ、次いで、NCの自然分解メカニズム、安定度評価方法および安定剤の開発に関する著者らの研究成果の一部を紹介することにする。

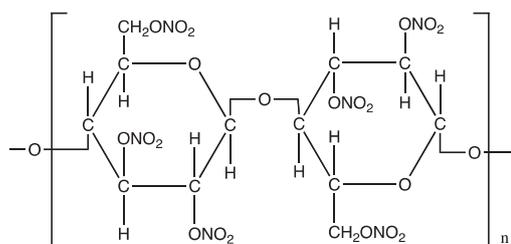


Fig.1 Chemical structure of nitrocellulose (NC).

#### 2. NCの危険性と爆発事故事例

先に述べたように NC は室温下においても自然分解する性質がある。通常のポリマーでも熱や光的作用により徐々に分解するが、NCの場合には、自然分解によって単に品質が低下するばかりでなく、自然分解時の反応熱により試料温度が上昇し、最終的に NC が発火する場合もある。<sup>1)</sup> NC は火薬の原料でもあるため、着火すれば爆発的に燃焼し、条件によっては最も激しい爆発の形態である爆轟が起り甚大な被害を引き起こす場合がある。<sup>3)</sup>

2015年8月に起きた中国・天津の爆発事故は記憶に新しいところであるが、この爆発事故の発端も倉庫内に貯蔵されていた NC の自然発火であると結論されている。<sup>2)</sup> こ

の事故では, NC の発火後, 硝酸アンモニウムなどのその他の貯蔵物が加熱された結果, 2 度の大爆発が起きた。それぞれの爆発の規模は, TNT 換算で 15 t および 430 t と推定された。最終的な死者および行方不明者は 173 名, 負傷者は 798 名, 損害額は 68.66 億円 (約 1120 億円) にも上った。

**Table 1** は, 前述の爆発事故およびその他の代表的な NC の自然発火による爆発事故<sup>2-5)</sup> の概要をまとめたものである。表からわかる通り, NC の自然発火は夏場にしか起こらないという特徴がある。例えば, 油類が染み込んだウエスなども自然発火することが知られているが, これらの事故は季節による発生傾向が見られない。<sup>6)</sup> ウエスの自然発火は, 例えば乾燥機などによって加熱された際の余熱などの外的刺激によって発火するためである。したがって, NC の自然発火は, 気温による加熱のみによって起こる稀有な現象であると捉えることができる。既往の研究<sup>5,7)</sup> によれば, NC の自然発火は, 日中の最高気温が約 30 °C 以上でかつ相対湿度 60 % 以上の日の夕方から夜にかけて起こることが多く, 温湿度の影響により NC の分解が進行し, 反応熱が蓄熱した結果, 自然発火することを如実に表しているものと考えられる。

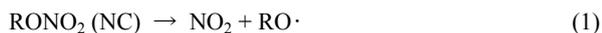
**Table 1** Typical accidents related to NC spontaneous ignition.

Date	Place	Involved products
Aug. 12, 2015 22:51 <sup>2)</sup>	Tianjin, China	Nitrocellulose, ammonium nitrate, etc. stored in a warehouse company
Aug. 6, 2013 23:18 <sup>4)</sup>	Taoyuan, Taiwan	Nitrocellulose stored in a chemical plant (Details unknown)
Aug. 13, 2005 10:09 <sup>5)</sup>	Aichi, Japan	Wet NC (28 t) stored in a chemical plant
Aug. 1, 2000 22:09 <sup>3,5)</sup>	Aichi, Japan	Smokeless powder (7.7 t) stored in a chemical plant
Sep. 3, 1984 Around 15:00 <sup>5)</sup>	Tokyo, Japan	Approx. 3000 movie films stored in an art museum
Jul. 14, 1964 21:56 <sup>5)</sup>	Tokyo, Japan	NC (195 t) stored in a warehouse company

### 3. 従来の自然分解メカニズム

ここでは, いわば定説と考えられている NC の自然分解メカニズムについて概説する。

火薬類の成書<sup>1)</sup> によれば, NC の自然分解初期には, 以下の(1)式および(2)式が関与していると考えられている。

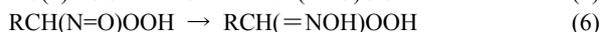


(1)式は, O-NO<sub>2</sub> 結合の熱解離反応であり, 反応により NO<sub>2</sub> が生成する。(2)式は, 雰囲気中の水蒸気による加水分解反応である。加水分解反応は, 生成物である HNO<sub>3</sub> や NC 合成時に用いられる H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> の残存物が触媒として作用する自触媒反応であると考えられている。また, 加水分解反応で HNO<sub>3</sub> が蓄積してくると幾つかの反応を経て NO<sub>2</sub> および NO が生成するため, 最終的に(1)および(2)式からはいずれも NO<sub>2</sub> が発生することとなる。

従来から考えられているメカニズムではこの遊離する NO<sub>2</sub> が NC の自然分解を促進させる主要な化学種と考えら

れており, NO<sub>2</sub> と NC の反応熱が発火に関与するとされる。このため, NC を火薬として使用する場合には, NO<sub>2</sub> を捕捉するジフェニルアミン (DPA) やアカルダイト II (AKII) などの芳香族アミンが安定剤として添加される。また, 貯蔵中の安全性を確保するために NO<sub>x</sub> 発生量を定期的に監視するなどの管理がなされている。

(1), (2)式に続いて起こる NO<sub>2</sub> と NC との反応の詳細は, 未だ議論の余地があるが, Kimura<sup>8,9)</sup> および木村と有澤<sup>10)</sup> は, 自然分解の過程で有機過酸化(-O-O-)が生成することを明らかにしており, (3)-(6)式などの反応メカニズムを提案している。これらの反応によって生成する NO は空気により酸化され NO<sub>2</sub> となり連鎖的に反応が進行するとされている。



上記メカニズムの他には, 硫酸エステルが寄与するとするものもある。<sup>11)</sup> これは, NC 合成時に用いられる H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> の残存物と NC とが反応して生成する熱的に不安定な硫酸エステルが発熱分解するというものである。

### 4. 熱測定から見えてきた自然分解メカニズム

著者らがこれまでにに行った熱測定の結果から NC の自然分解メカニズムを考察してみることにする。

**Fig.2**<sup>12)</sup> は, カルベ式熱量計 C80 (SETARAM 社製) を用いて観察した NC および安定剤 (DPA) 含有 NC の空気雰囲気中, 昇温加熱下における熱測定結果である。図から, 昇温速度が 0.3 K min<sup>-1</sup> の場合 (**Fig.2a**) には, NC の発熱分解に伴うピークは一つである一方で, 昇温速度がより低い 0.02 K min<sup>-1</sup> の場合 (**Fig.2b**) では, 発熱ピークが二つ観察されている。同様の熱測定を N<sub>2</sub>, 空気および O<sub>2</sub> 雰囲気中で実施した際の結果 (**Fig.3**)<sup>13)</sup> を見ると, 雰囲気中の O<sub>2</sub> 濃度が高くなるに従い低温側の発熱ピークが大きくなること分かる。また, 実験的に観察される雰囲気 O<sub>2</sub> の消費速度は, NO + O<sub>2</sub> → NO<sub>2</sub> の反応速度よりも十分に高い<sup>14)</sup> ことから, 低温側の発熱ピークは NC と空気中の O<sub>2</sub> が直接反応する空気酸化に由来し, 高温側の発熱ピークは NC 自身の熱分解に由来すると考えることができる。

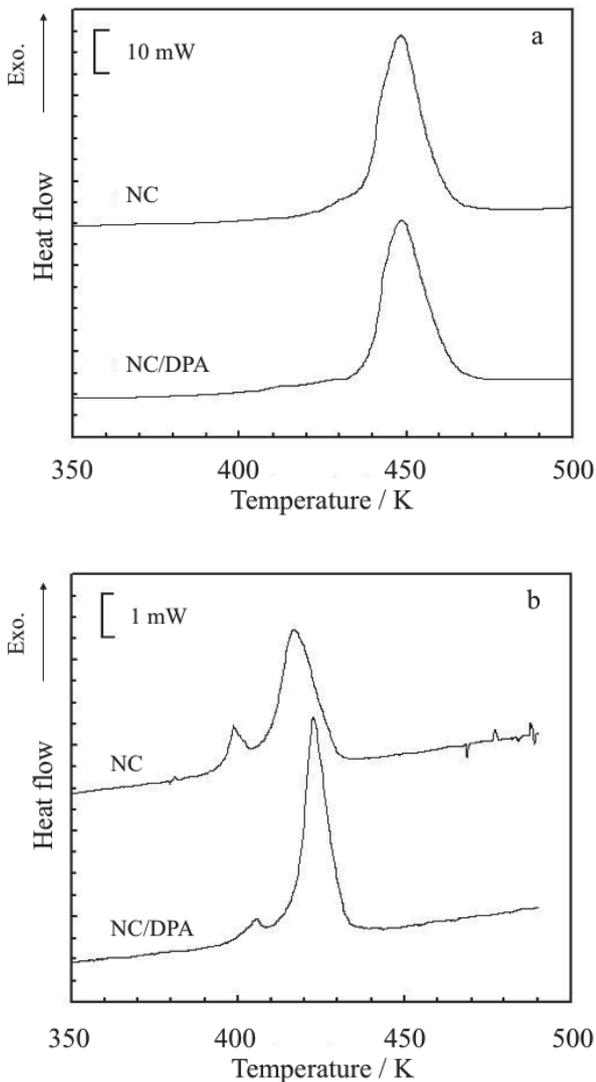
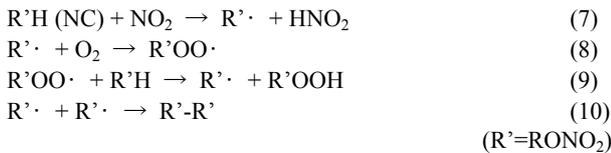
空気酸化による発熱は, 熱分解によるそれよりも低温側で起こることから, 実際の貯蔵中における自然分解では, 空気酸化が優先される。したがって, NC の自然分解に対する安定性 (安定度) は, 空気酸化のしやすさで決定されるということが出来る。実際に, 安定剤の有無で **Fig.2b** に示した熱挙動を比較すると, 安定剤添加系では, 空気酸化による低温側の発熱が抑制されていることが分かり, 安定剤を添加したことによる安定化効果を熱挙動から判断できる。

一般的な化学物質の爆発危険性を評価する場合には, 数 K min<sup>-1</sup> の昇温速度で試料を加熱して得られる発熱量や分解開始温度からその物質の発火・爆発危険性を評価することが多い。<sup>15,16)</sup> 消防法第五類の判定試験にも採用されている吉田の方法<sup>17)</sup> も同様の方法である。一方, NC の安定度を評価する場合には, このような方法は適用できない。なぜならば, 数 K min<sup>-1</sup> などの比較的高い昇温速度で加熱した場合には, **Fig.2a** と同様に, 安定剤の有無や安定度の違いによらず同じ温度に同じ形状のピークが現れ, 空気酸化による発熱が見られないためである。

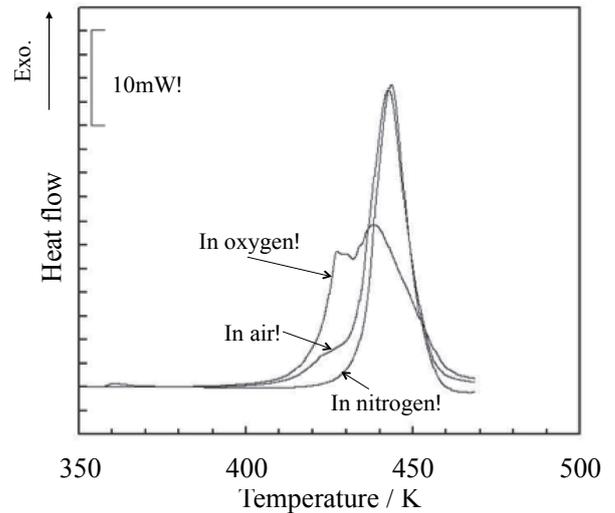
次に, 従来の自然分解メカニズム<sup>1)</sup> では, NC と反応す

る化学種は、NO<sub>2</sub>や水蒸気と考えられていることから、これらの物質とNCの反応性を確認する実験を実施した。<sup>18)</sup> 実験は至ってシンプルであり、C80を用いて、NO<sub>2</sub>あるいは水蒸気を含む雰囲気中でNCを等温貯蔵し、発熱挙動を観察したというものである。Fig.4a, b<sup>18)</sup>は、C80によって観察した各種雰囲気中、393 K等温貯蔵下におけるNCの発熱挙動である。図に示すようにNCを分解を促進させるとされるNO<sub>2</sub>や水蒸気が過剰に存在しても、O<sub>2</sub>非存在下では、NCは発熱しない。また、O<sub>2</sub>存在下においては、NO<sub>2</sub>および水蒸気存在により、発熱に至るまでの誘導時間が短縮し、NCの発熱が促進していることが分かる。これらの実験結果から、NO<sub>2</sub>や水蒸気は、直接NCの発熱に関与するのではなく、発熱に関係する空気酸化を促進させる効果を有すると考えられる。

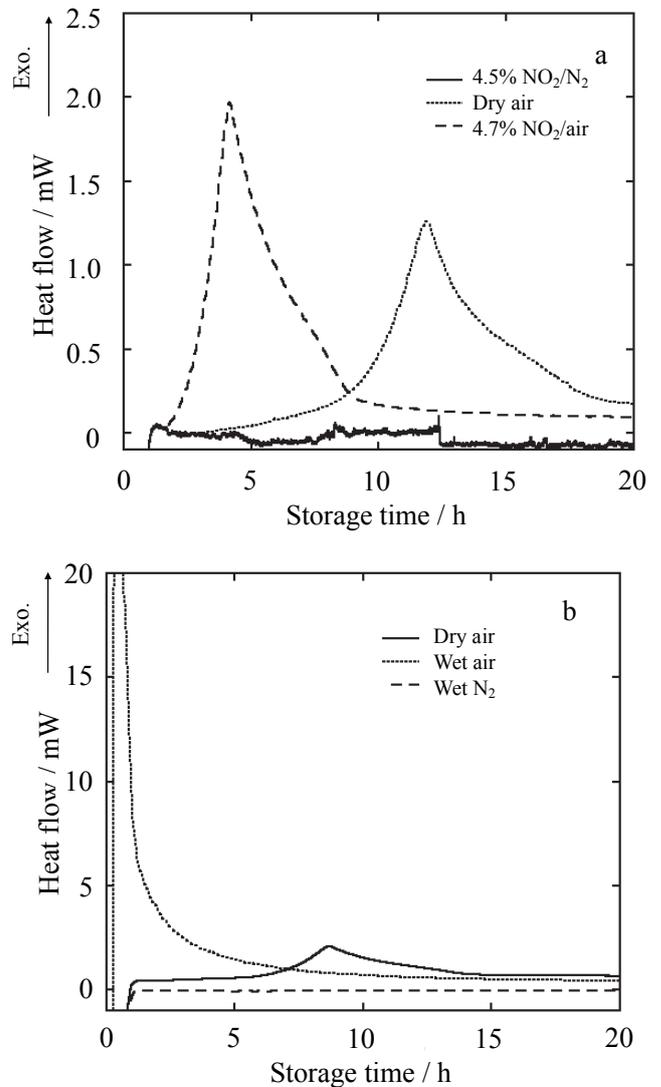
この結果から、著者は以下のメカニズム<sup>13,14)</sup>を提案した。



**Fig.2** Thermal behavior of NC and NC containing DPA under different heating condition, a: heating rate = 0.3 K min<sup>-1</sup>, b: 0.02 K min<sup>-1</sup>.



**Fig.3** Thermal behavior of NC in various atmospheres under heating condition at 0.2 K min<sup>-1</sup>.



**Fig.4** Thermal behavior of NC in various atmospheres under isothermal storage at 393 K. a: influence of NO<sub>2</sub>, b: influence of water vapor.

このメカニズムでは,  $\text{ONO}_2$  基の熱分解 ((1)式) および加水分解 ((2)式) によって生成した  $\text{NO}_2$  が NC 中の水素を引き抜いてアルキルラジカルが生成する ((7)式)。 (8), (9) 式では, 生成したアルキルラジカルに  $\text{O}_2$  が付加し, 次いで, 生成したペルオキシラジカルが NC の水素を引き抜き連鎖反応が起きる。また, 生成したラジカル種は, (10)式などの停止反応により不活性化し発熱する。これらの反応は, 一般的なポリマーあるいは炭化水素の劣化の過程で起きる反応であるから特に新しいものではないが,  $\text{NO}_2$  および水蒸気が NC の空気酸化を促進させる結果 (Fig.4) および有機過酸化物が生成する既往の研究結果<sup>8-10)</sup> を定性的にはあるが矛盾なく説明できると考えている。

### 5. 熱測定から見てきた法令安定度試験の問題点

NC を安全に管理するためには, 貯蔵中 NC の安定度を把握して, 危険と判断されるものは, 即時に廃棄するなどの措置をとる必要がある。熱測定により NC の安定度を評価できることは前述の通りであるが, 火薬類取締法では, NC などの硝酸エステル類 (乾燥品) の貯蔵時には, ABEL 試験 (Fig.5)<sup>19)</sup> と呼ばれる安定度試験を定期的実施することが規定されている。ABEL 試験では, サンプルを入れた試験管を 338 K で加熱し, その際に発生する  $\text{NO}_x$  を試験管上部に吊るしたよう化カリウムデンプン紙に接触させる。試験紙が呈色するまでの時間 (耐熱時間) を測定する方法である。耐熱時間が 8 分未満の場合には, 危険と判断され, 即時廃棄しなければならない。ABEL 試験は, 長い間 (恐らく 100 年以上), NC の安定度試験として活用されてきた方法であるが, 最近, ABEL 試験には安定度評価方法として致命的な問題があることが明らかになりつつある。ここではこれに関連する研究の一部を紹介することにする。

NC は, 空気酸化により発熱すると考えられることから,  $\text{O}_2$  雰囲気中において, 安定剤の種類や量が異なる様々な NC を C80 を用いて等温貯蔵し, 発熱ピークに至るまでの誘導期を観察した。<sup>20,21)</sup> 各種温度 (373-403 K) における誘導期が Arrhenius 型の温度依存性を示すと仮定して, ABEL 試験と同じ 338 K における誘導期 (予測誘導期) を算出した。Fig.6 は, 算出した予測誘導期<sup>20,21)</sup> と, 同じサンプルの ABEL 試験結果<sup>22)</sup> の関係を示している。図から分かるように, 予測誘導期および耐熱時間の間には全く相関が見られない。

特筆すべきは, 図中の破線で囲んだプロットである。このサンプルは, 100 時間程度の比較的短い予測誘導期を持つ熱的に不安定なサンプルであるが, 耐熱時間は 60 分以上であり, ABEL 試験では最も安定度が高いと評価されてしまう。この結果から, ABEL 試験では NC の酸化発熱のしやすさや延いては自然発火に対する安定性を適切に評価できていない可能性がある。熱測定結果と相関が得られない要因としては, ABEL 試験は比較的低い温度で実施され, かつ測定時間が短い (60 分以下) ことから, 熱分解によって発生する  $\text{NO}_x$  は検知できておらず, NC の試料表面に元々物理吸着していた  $\text{NO}_x$  の脱着量のみを測定していることが考えられる。

ここで, ABEL 試験に関連して事故事例の一つを紹介したい。これは, 2000 年 8 月 12 日 19:00 頃に東京都で貯蔵中の NC が爆発したという事故である。事故報告書<sup>23)</sup> によると, この事故の原因は, NC の自然発火ではなく, 落雷による NC の発火とされている。一方で, 著者の調査結果では, 事故当日, 事故現場周辺に落雷は発生していないことが判明している。<sup>24)</sup> また, 前述のように, NC の自然発火は温湿度が高い日の夜に起こる傾向があるが, 事故当日

の東京の天候および事故発生時刻もこれに合致していることから, 事故原因を NC の自然発火と考えてもさほど違和感はないように思われる。しかしながら, 事故報告書には, 「事故の前日に安定度試験を実施していることから自然発火は考えにくい」との記述があり, ABEL 試験により安全性が確認されていたことを理由に自然発火の可能性を否定している。裏を返せば, この事故は, 単に ABEL 試験が安定度試験として機能していないことを示しているのではないかとと思われる。

現在, ABEL 試験に関する問題は, 国外でも取り上げられており,<sup>25-28)</sup> 英国の規格や現在改訂中の NATO 規格 (AOP-4178 Ed. 3) では ABEL 試験の削除が決定しているようである。我が国の法においては, ABEL 試験以外にも幾つか NC の安定度試験方法が規定されているが, 実質的に産業界で運用されている試験は ABEL 試験のみと比べてよく, 同試験方法が NC の安全性を担保する唯一の生命線であるといっても決して大げさではない。熱測定は, NC の安定度を測定する有力な方法であるが, 往々にして高価な装置が必要であり汎用性という観点からは問題があるため, 今後は熱測定の結果を再現できる簡便な試験方法の開発が急務といえる。

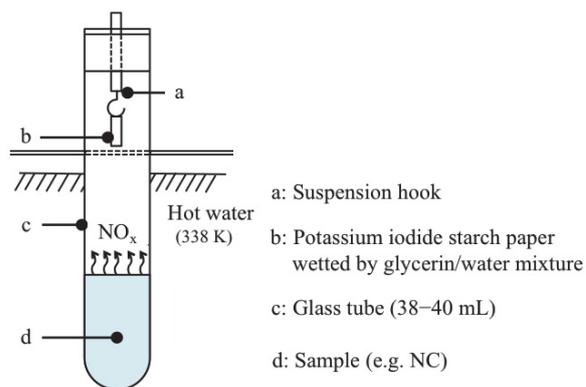


Fig.5 Experimental setup of ABEL test.

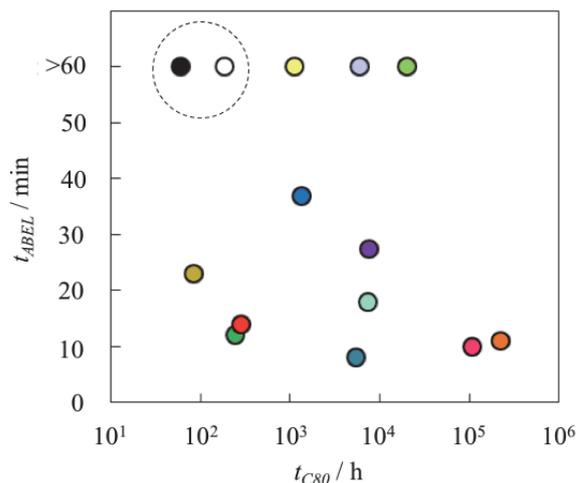


Fig.6 Relationship between ABEL test and C80 results.  $t_{ABEL}$ : ABEL test result,  $t_{C80}$ : induction time at 338 K predicted from the C80 measurements.

### 6. 安定剤含有 NC の熱挙動と安定化メカニズム

従来安定剤およびその代替物として著者が最近注目している無機系安定剤について記載する。

前述のように、NC など硝酸エステルを主剤とする火薬類には、通常、DPA や AKII など芳香族アミン系の安定剤が添加されている。<sup>1)</sup> これらの物質は、NC から遊離する NO<sub>x</sub> と反応してニトロあるいはニトロソ誘導体 (Fig.7) へ変化するため、NO<sub>x</sub> によって誘発される反応を抑止すると考えられている。<sup>29-33)</sup> また、Bergens の研究<sup>32)</sup>では、DPA はアルコキシラジカルとも反応する旨、報告されているため、NO<sub>x</sub> のみならず(7)-(9)式で生成するラジカル種を捕捉して自動酸化を抑制する作用も有していると考えられる。

Fig.8<sup>34)</sup> は、C80 によって観察した O<sub>2</sub> 雰囲気中、393K 等温貯蔵下における NC および安定剤含有 NC の発熱挙動である。この実験結果からも、安定剤添加により発熱に達するまでの誘導期が延長しており、DPA および AKII が安定剤として有効に機能していることがわかる。一方で、近年、芳香族アミンが NO<sub>x</sub> を捕捉する過程で生成するニトロソアミンの毒性<sup>35)</sup> が問題となっており、代替物の開発が行われはじめています。<sup>36)</sup>

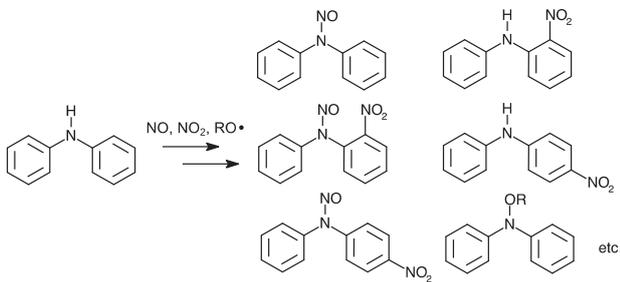


Fig.7 DPA derivatives generated from the reaction with NO<sub>x</sub>.

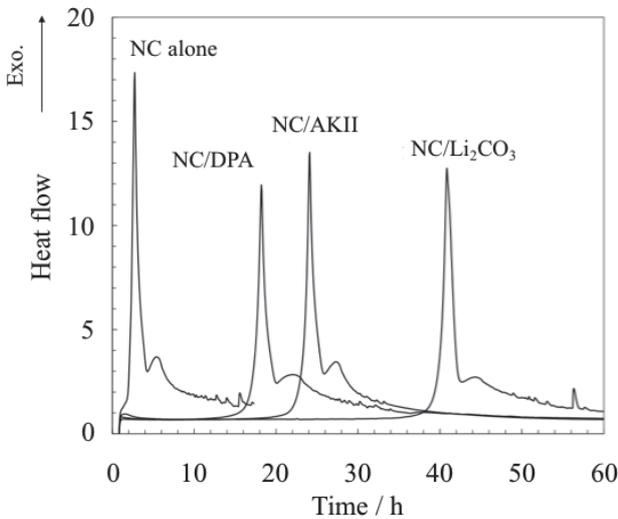


Fig.8 Thermal decomposition behavior of NC containing various stabilizers under isothermal condition at 393 K

著者らも代替安定剤の開発を目的として、汎用ポリマー用の酸化防止剤<sup>37-39)</sup> ポリフェノール類<sup>40)</sup> そして、各種無機物<sup>34,41,42)</sup> を添加した NC に対する熱測定を実施し、幾つか安定剤として機能する物質を見出している。その中でも、MgO や Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> のような無機物を NC に添加した場合にある種興味深い挙動を示すことが明らかになっている。

Fig.8<sup>34)</sup> には、従来安定剤と共に NC/Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> の熱挙動も併記しているが、NC/Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> の誘導期は従来安定剤よりも長いことが分かります。NC の自然分解を抑制する効果が高いと考えることができます。無機物を水に溶解させた際の飽和水溶液の pH が概ね 10-12 程度の無機物が同様の挙動を示す

ことが明らかになっており、<sup>42)</sup> NC の加水分解 (2)式) によって生成する硝酸を中和することによって安定化している可能性がある。

しかしながら、こうした安定剤としての効果が高い無機物も即座に DPA の代替物として使用できるかという点、そうではないようである。その理由は、無機物と NC を溶剤などを使用して捏和して圧縮成形した場合には、NO<sub>x</sub> 発生量が無添加のものより上昇し (Table 2), <sup>43)</sup> 現状の安定度試験 (ABEL 試験) では、安定剤として機能しないと評価されるためである。熱測定における誘導期は延長するのにも関わらず、NO<sub>x</sub> 発生量が向上するこの特異な挙動については、今後のより詳細な検討が必要であるが、そのメカニズムを突き止め改善する方法が見出せれば、発熱までの誘導期を延長する効果が高いこれら無機物は、従来安定剤の代替として有望ではないかと考えている。

Table 2 NO<sub>x</sub> generation rate of NC and NC with stabilizers.

Sample	NO <sub>x</sub> generation rate* [10 <sup>-3</sup> ppm/g/min]
NC	8.8
NC/AKII	7.1
NC/MgO	20.0

\*NO<sub>x</sub> generation rate for 20 min from start of heating at 338 K

## 7. おわりに

本稿では、NC の自然分解に関連する事故事例を紹介し、自然分解メカニズム、安定度評価方法および安定剤に関する著者らが熱測定を活用して実施した研究成果の一部を概説した。要点をまとめると以下の通りである。

- 様々な雰囲気下で行った NC の熱測定結果から、NC の発熱には空気酸化が関与すると考えることができる。従来、NC の発熱分解の主たる要因として考えられてきた遊離 NO<sub>2</sub> および水蒸気は、空気酸化を促進させる作用がある。
- 法令で定められる NC など硝酸エステル類の安定度試験 (ABEL 試験) と熱測定の結果を比較すると、両者の間には相関性がない。このため、ABEL 試験では NC の発熱、延いては自然発火のしやすさを評価することはできないと考えられる。今後は、熱測定の結果を再現できる簡便な試験方法の開発が必要である。
- 水溶液中で塩基性を示す無機物は、NC の発熱を抑制する効果が高い一方で、NC の NO<sub>x</sub> 発生を促進させる効果がある。今後、この特異な挙動のメカニズムを突き止め改善する方法を見出す必要がある。

以上、これまでの NC の自然分解についてまとめてみたが、著者自身、様々な課題が山積していることを改めて認識させられた。昨今事故が起きると、とかくマネジメントの問題に目が向けられがちであるが、少なくとも NC 関連の事故に関しては、より根本的な問題として、現象そのものがまだ正確に理解されていないこと、あるいは科学的根拠に基づいた管理方法が確立されていないことも大きく関係しているように感じられる。本原稿を書いている最中にも、また NC を貯蔵する工場で爆発事故が起きてしまったようである。原点に回帰して、今一度、現象を見つめ直す必要があるのではないだろうか。

## 謝 辞

本稿は、著者が東京大学大学院新領域創成科学研究科在学中、国立研究開発法人産業技術総合研究所在職中ならび

に現職の福岡大学にて行った研究の一部を抜粋して紹介したものである。東京大学の田村昌三名誉教授および新井充教授, 産業技術総合研究所の和田有司氏および岡田賢氏をはじめとする安全科学研究部門の皆さまには研究を進めるにあたり多くのご指導, ご助言を頂いた。また, 本研究の多くの部分は, 企業との共同研究により実施したものであり, 日油株式会社の川口周平氏, カヤクジャパン株式会社の山本雅昭氏, 旭化成株式会社の熊谷恒佑氏など, 本研究をサポートして頂いた関係諸氏に深く感謝申し上げる次第である。さらに, 安定度試験に関する研究は, 福岡大学の東英子助教, 松永浩貴助教, そして, 福井里望さんをはじめとする研究室の学生諸君の獅子奮迅の研究の成果である。改めて心からの謝意を表したい。

## 文 献

- 1) 越 (編集委員長), 「火薬学 (第 2 版)」(第 2 章), 日本火薬工業会 (2016).
- 2) 中村, *SE* **188(4)**, 20–25 (2017).
- 3) 産業技術総合研究所, リレーショナル化学災害データベース (RISCAD), 事故 ID84 (最終閲覧日 2018.7.25). <https://riscad.aist-riss.jp/acc/84>
- 4) 和田, 伊藤, 松倉, *安全工学* **55(1)**, 76–80 (2016).
- 5) K. Katoh, E. Higashi, Y. Ariyoshi, Y. Wada, and K. Nakano, *Sci. Technol. Energ. Mater.* **74(5)**, 132–137 (2013).
- 6) 北川, 「化学安全工学」(第 5 章) 日刊工業新聞社 (1969).
- 7) 野々村, 鑑識科学研究発表会講演要旨集, 18 (1969).
- 8) J. Kimura, *Propel. Explos. Pyrotech.* **14(3)**, 89–92 (1989).
- 9) J. Kimura, *Polymeric Materials Encyclopedia* (edited by J. C. Salamone), 4582–4587, CRC Press (1996).
- 10) 木村, 有澤, 防衛庁技術研究本部技報 **6531**, 1–11, (1994).
- 11) 長田, 「火薬ケミストリー—化学安全へのアプローチ」(第 3 章), 丸善 (2003).
- 12) K. Katoh, S. Ito, E. Higashi, K. Nakano, Y. Ogata, and Y. Wada, *J. Therm. Anal. Calorim.* **100(1)**, 303–308 (2010).
- 13) K. Katoh, L. Le, M. Itoh, M. Arai, and M. Tamura, *Sci. Technol. Energ. Mater.* **64(6)**, 236–240 (2003).
- 14) K. Katoh, L. Le, M. Kumasaki, Y. Wada, M. Arai, and M. Tamura, *Thermochim. Acta* **431(1–2)**, 161–167 (2005).
- 15) 長谷川, 「危険物の安全」(第 5 章), 丸善 (2004).
- 16) 田村, 「化学プロセス安全ハンドブック (普及版)」(第 8 章), 朝倉書店 (2012).
- 17) 吉田, 田村, 「反応性化学物質と火工品の安全」(第 4 章), 大成出版社 (1988).
- 18) K. Katoh, L. Le, M. Arai, and M. Tamura, *Sci. Technol. Energ. Mater.* **65(3)**, 77–81 (2004).
- 19) 日本工業規格 JIS K4810, 火薬類性能試験方法 (2003).
- 20) 加藤, 福井, 松永, 東, 藤原, 佐分利, 岡田, 火薬学会 2018 年度春季研究発表会講演要旨集, 33–34 (2018).
- 21) 加藤, 福井, 松永, 東, 藤原, 佐分利, 岡田, 火薬学会 2018 年度春季研究発表会講演要旨集, 35–36 (2018).
- 21) 岡田, 平成 27 年度火薬類経年劣化評価方法に関する調査研究事業報告書 (2016) (最終閲覧日 2018.7.25). [http://www.meti.go.jp/meti\\_lib/report/2016fy/001007.pdf](http://www.meti.go.jp/meti_lib/report/2016fy/001007.pdf)
- 22) 東京都環境局, 東京火薬庫株式会社 4 号庫事故対策連絡会報告 (2001).
- 23) 株式会社フランクリンジャパン, 落雷証明書 No. S280901 (2016).
- 24) M. Ramin, B. Vogelsanger, M. Müller, and B. Pausch, *8<sup>th</sup> Nitrocellulose Symposium*, B3 (2018).
- 25) P. Huan, *8<sup>th</sup> Nitrocellulose Symposium*, B4 (2018).
- 26) B. Vogelsanger, M. Ramin, M. Müller, and P. Folly, *8<sup>th</sup> Nitrocellulose Symposium*, A7 (2018).
- 27) N. Rutter, *8<sup>th</sup> Nitrocellulose Symposium*, D2 (2018).
- 28) L. S. Lussier, H. Gagnon, and M. A. Bohn, *Propel., Explos. Pyrotech.* **25(3)**, 117–125 (2000).
- 29) L. S. Lussier, E. Bergeron, and H. Gagnon, *Propel., Explos. Pyrotech.* **31(4)**, 253–262 (2000).
- 30) T. Lindblom, *Propel. Explos. Pyrotech.* **27(4)**, 197–208 (2002).
- 31) A. Bergens, *Talanta* **42(2)**, 185–196 (1995).
- 32) Y. Tong, Z. Wu, C. Yang, J. Yu, X. Zhang, S. Yang, X. Deng, Y. Xu, and Y. Wen, *Analyst* **126**, 480–484 (2001).
- 33) K. Katoh, S. Ito, Y. Wada, K. Ishikawa, J. Kasamatsu, H. Miya, M. Yamamoto, Y. Wada, and M. Arai, *Sci. Technol. Energ. Mater.* **71(2)**, 25–30 (2010).
- 34) H. Stucki, *Chimia* **58(6)**, 409–413 (2004).
- 35) O. Fryš, P. Bajeroová, A. Eisner, and K. Ventura, *Cent. Eur. J. Energ. Mater.* **7(3)**, 253–267 (2010).
- 36) K. Katoh, L. Le, M. Kumasaki, Y. Wada, and M. Arai, *Thermochim. Acta* **431(1–2)**, 168–172 (2005).
- 37) K. Katoh, L. Le, M. Kumasaki, Y. Wada, and M. Arai, *Sci. Technol. Energ. Mater.* **68(1)**, 9–13 (2007).
- 38) K. Katoh, S. Yoshino, S. Kubota, Y. Wada, Y. Ogata, M. Nakahama, S. Kawaguchi, and M. Arai, *Propel. Explos. Pyrotech.* **32(5)**, 406–410 (2007).
- 39) T. Sugiura, E. Higashi, H. Matsunaga, and K. Katoh, *Proc. International Seminar of New Trends in Research of Energetic Materials*, 1066–1070 (2018).
- 40) K. Katoh, S. Ito, Y. Ogata, J. Kasamatsu, H. Miya, M. Yamamoto, and Y. Wada, *J. Therm. Anal. Calorim.* **99(1)**, 159–164 (2010).
- 41) K. Katoh, E. Higashi, K. Nakano, S. Ito, Y. Wada, J. Kasamatsu, H. Miya, M. Yamamoto, and Y. Wada, *Propel. Explos. Pyrotech.* **35(5)**, 461–467 (2010).
- 42) 矢永, 東, 松永, 岡田, 石原, 加藤, 2018 年度春季研究発表会講演要旨集, 31–32 (2018).



加藤 勝美  
Katsumi Katoh  
E-mail: kkatoh@fukuoka-u.ac.jp