

MAY 1980

RIIS-RR-28-2

UDC 368.141 : 541.127 : 614.841.2

産業安全研究所研究報告

RESEARCH REPORT OF
THE RESEARCH INSTITUTE OF INDUSTRIAL SAFETY

RR-28-2

自然発火試験装置による熱発火限界温度の算出法
および数種の料品の自然発火性の検討

琴 寄 崇
内 藤 道 夫

労働省産業安全研究所
MINISTRY OF LABOUR
THE RESEARCH INSTITUTE OF INDUSTRIAL SAFETY

自然発火試験装置による熱発火限界温度の算出法 ならびに数種の料品の自然発火性の検討*

琴 寄 崇**
内 藤 道 夫**

Estimating Procedure of Critical Ignition Temperature and Self-heating Behaviors of Some Materials*

Takashi KOTOYORI**
Michio NAITO**

In chapter 2, a relationship holding on an adiabatic self-heating process of zero-order is derived. When a material heats spontaneously at T_s °K under zero-order adiabatic condition, Eq. 1 holds generally. If we assume that the heating rate dT_s/dt remains effectively constant within a minute temperature range near T_s , Eq. 1 can be integrated to yield Eq. 2, where Δt min is the time for sample temperature T_s to rise by a given minute temperature increment ΔT_s deg from the initial temperature T_s , and c cal/g·deg, ρ g/cm³ and ΔH cal/mole are the specific heat, density and molar heat of reaction of the material, respectively. Thus both the apparent activation energy E and the apparent frequency factor A of the very slow self-heating reaction can be determined from the gradient (Eq. 3) and intercept (Eq. 4) of the experimental linear plot of $\log \Delta t$ against the reciprocal of T_s .

In chapter 3, a relationship between Eq. 2 and Frank-Kamenetskii's critical condition for thermal explosion (Eq. 5) is discussed, where δ_c (dimensionless), λ cal/cm·min·deg and r cm are critical parameter for explosion, thermal conductivity and the radius of the sample package, respectively. Eq. 2 is concerned with the adiabatic case, whereas Eq. 5 the nonisothermal. So far as the heating process is concerned, however, both equations deal with the similar slow heating process in the subcritical state prior to ignition. Thus an assumption may be thought legitimate that ΔH , E and A appearing in Eq. 5 are equivalent to those of the heating decomposition reaction under adiabatic conditions. Eq. 5 can be rewritten to give Eq. 6. Substitution of Eq. 3 and 4 into Eq. 6 leads to Eq. 7. As thermal conductivity λ is expressed in terms of thermal diffusivity α as in Eq. 8, finally we obtain Eq. 9. It is worth while to mention that the actual value of ΔH , E , A , λ and $c\rho$ of the material is not necessary, so far as the calculation of the critical ignition temperature T_c is concerned. It is only necessary to measure

* 1979年6月 第9回安全工学シンポジウムにて一部発表

** 化学研究部 Chemical Engineering Research Division

α for calculation of T_c , except for recording the adiabatic self-heating behavior at the initial slow heating stages of the material.

In chapter 4, T_c of BPO in a commercial package of 10 kg is calculated. The adiabatic heating processes of BPO powder were recorded at temperatures ranging from 75 to 85°C. Then the logarithm of the time Δt for T_s to rise by 1.25 deg from each T_s was plotted against the reciprocal of T_s according to Eq. 2. The coefficients a and b were determined by the least-squares method to be 1.3739×10^4 and -36.3477 , respectively. From these values E and A were obtained as follows: $E=62.87$ kcal/mole, $A=8.75 \times 10^{30}$ mole/cm³·min. This E value is near to an E value of 58 kcal/mole, which was reported on BPO based on the induction period⁶⁾. The shape of the package was assumed to be an infinite cylinder ($\delta_c=2$) of 26 cm diameter, according to the dimension of it (27 cm×27 cm×40 cm). Thermal diffusivity of BPO at $\rho=0.5$ g/cm³ was measured by the Xe flash method to be 5.76×10^{-2} cm²/min⁵⁾. Molar heat of reaction of BPO was taken from Fine's data⁹⁾. On substituting these values into Eq. 9, T_c is determined to be 79°C. This value is fairly near to 82°C, which is the value of SADT on solid BPO⁷⁾.

In chapter 5, a self-ignition accident of magnetite (Fe₃O₄) and its heating behavior are described. The weathering effect which is characteristic of most solid materials having oxidative heating properties was observed in this material (Fig. 2). Thus, Fe₃O₄ granules show a vigorous tendency to heat due to oxidation immediately after it was taken out of the container; it becomes, however, less active to oxidation, the longer it is exposed to air. Similarly the heating profile is also steeper at the initial stages in each run, but it shows a tendency to saturate gradually at the latter stages. This effect was verified by X-ray micro-diffractometry to be attributed to a fact that oxidation occurs predominantly near the surface of granules.

In chapter 6, self-ignition accidents of dry spray mist of some oxidatively polymerizing paint and its heating behavior are described. Accidents of this type were experienced often in winter rather than in summer, contrary to common sense. Hydroperoxide (hpo) is probably present in the resin substrate, as the dry mist was found to heat even in nitrogen atmosphere (Fig. 3 and 4). Linoleic acid/cotton wool mixture which had reserved for 6 days in a refrigerator at 7°C showed a more vigorous heating tendency and a greater peroxide value than that reserved in an oven at 35°C, other conditions being equal (Fig. 6). Thus such situations were revealed that in winter hpo is, though slowly, formed in the resin substrate while the mist sticks to the wall, but the hpo is not consumed for polymerization due to lower ambient temperatures and is gradually accumulated in the dry mist; whereas in summer it is actively consumed for polymerization, so that the paint mist gets to lose the tendency to heat spontaneously.

In chapter 7, a comparative study of the adiabatic oxidative heating rates of a series of unsaturated fatty acids is described. Times for T_s to rise by 2.5 deg from T_s at temperatures from 40 to 50°C were measured for arachidonic acid (A), linolenic acid (B) and linoleic acid (C) in the form of mixture with cotton wool, respectively. The order of heating rate was $A>B>C$, in the ratio of 9.1 : 3.2 : 1 (Table 2 and Fig. 8). However, Holman *et al.* reported that the relative rates of oxidation based on weight gain at 37°C of acid esters mentioned above were 4.8 : 2.4 : 1, respectively⁹⁾. This apparent inconsistency is probably due to the reason that the heating process proceeds on a mechanism which is not necessarily parallel with up-take of oxygen.

In conclusion the apparatus was found to be effective, not only for recording the profile of the adiabatic self-heating process, but also for estimating T_c of various chemicals.

1. ま え が き

前報にて報告した自然発火試験装置を用い、現実に化学プロセス等において経験された数種の自然発火事故料品の発熱性状を調べた。その過程において、いろいろな自然発火現象を定量的に把握し解明する上に本装置によって得られる熱的データをどのように生かすことができるかを見極めようと努めてきた。

その結果、本装置を用いることにより自然発火性料品の極めてゆっくりした発熱反応に関する活性化エネルギーおよび頻度因子がある条件の許で得られること、したがって、さらに当該料品の 2, 3 の熱的定数を知らることができるならば、Frank-Kamenetskii (以下 F-K と略称) の熱発火限界条件を適用することにより、一定温度の雰囲気中に置かれたのみで断熱条件下にない工業規模の包装ないし堆積貯蔵状態にある料品につき、その発火をもたらす最低の雰囲気温度(熱発火限界温度)を算出することが可能なことが明らかとなったのである。

そこで本報においては、まず 2 および 3 章において、断熱零次という仮定の許でゆるやかに進行する発熱反応について成立する関係式ならびにそれと F-K 式との関連式を導いた後；4 章において火薬類等の自己発熱性料品に属する過酸化ベンゾイルにつき、上記の手法を適用した結果について報告し；ついで 5 章において磁気テープ用原料である四三酸化鉄の自然発火事例とこのような固体酸化発熱性料品に特有な表面における酸化被膜形成現象の発熱性状に及ぼす効果について述べ；さらに 6 章において堆積された酸化重合型塗料ミスト乾固物の発火事故が、常識に反し、夏期よりもむしろ冬期に多発する理由を実験的に解明した結果を報告し；最後に 7 章において塗料や食品などの油脂製品の基本構成物質である不飽和脂肪酸類の相対的酸化速度を、それらの酸化発熱速度に基づいて、測定した結果について報告することとする。

2. 断熱条件下においてゆるやかに進行する発熱反応について成立する関係式

一般に自然発火現象においては、最初極めてゆっくりした温度上昇期間(いわゆる誘導期)が長く続いたりやがてそれが急速に発熱する過程に転じ、まもなく発

火に至る、といった経過をたどるものである。したがって、発熱開始から発火に至るまでの期間内に占める誘導期の割合は通常非常に大きく、この事実が自然発火において速やかな発熱反応が始まるまでの誘導期が主として問題とされる由縁となっている。ところで、誘導期において観察される温度上昇幅は極めて僅かであり、これに伴う料品の反応量も限られたものでしかない。かくして、反応に伴う料品の濃度変化を考慮せずに済むならば、誘導期における発熱反応は零次の反応速度式にしたがうものと近似することができる。また、この零次反応という近似は試料の発熱量が大きい程満足されるものであって、具体的には断熱自己加熱($\Delta H/C_p$)なる量が $10^2 \sim 10^3$ のオーダーにあればさし支えないとするコメントもある²⁾。

さて、初期試料温度 T_s [°K] において断熱条件下にある料品が零次反応速度式にしたがって発熱する場合、単位時間および単位体積当りにつきエネルギー保存則に基づき、一般に

$$c\rho \frac{dT_s}{dt} = \Delta H \cdot A \exp\left[-\frac{E}{RT_s}\right] \quad (1)$$

なる関係式が成立する。ここに、 c , ρ , ΔH , R はそれぞれ料品の比熱 [cal/g·deg], 比重 [g/cm³], モル反応熱 [cal/mole] および理想気体定数 [cal/mole·deg] である。

ここで、 T_s 付近の微少な温度範囲においては dT_s/dt は一定値をとると仮定すると、(1)式を積分することができる、

$$\log \Delta t = \frac{E}{2.303RT_s} + \log \frac{\Delta T_s \cdot c\rho}{\Delta H \cdot A} \quad (2)$$

が得られる。ここに、 Δt [min] は試料温度 T_s [°K] が T_s [°K] より ΔT_s [deg] だけ昇温するに要する時間であり、 E , A はそれぞれ見掛けの活性化エネルギー [cal/mole] および頻度因子 [mole/cm³·min] である。

$1/T_s$ に対し $\log \Delta t$ をプロットして得られる実験式 $\log \Delta t = (a/T_s) + b$ の勾配 a および切片 b は(2)式と対比することにより、

$$a = \frac{E}{2.303R} \quad (3)$$

$$b = \log \frac{\Delta T_s \cdot c\rho}{\Delta H \cdot A} \quad (4)$$

なる関数形で表わすことができ、 a から E が、また b から ΔH や $c\rho$ が既知なら A が求まる。なお、同一料品、同一反応であるかぎり、 E , A , ΔH , c は定数なので、後述の T_c を求める際に必要な $(\Delta H \cdot A)$ の値は b

の如何によらず一定であるが、(4)式をみると b の値は ΔT_s および ρ の如何によって変動する筈であり、事実、異なる ΔT_s についての $\log \Delta t - 1/T_s$ プロットは互いに平行となることが確認されている。ただし、(2)式が成り立つためにはできるだけ小さな ΔT_s につきこのプロットをとる必要があり、いずれの料品についても、各プロットが互いに平行となるような範囲にある ΔT_s 値のうち最小のものを(2)式のための ΔT_s 値として選定すべきである。

3. Frank-Kamenetskii の熱発火限界条件と断熱昇温式との関連

前章で述べたように、発火が生ずるまでの誘導期間内では物質の消耗がそれほど多くなく、したがって零次反応を仮定できる場合、F-Kの熱発火限界条件を適用することにより、ある一定温度の雰囲気中に置かれたのみで断熱条件下にない市販の荷姿の料品につきその熱発火限界温度（その料品の発火をもたらす最低の雰囲気温度） T_c を求めることができる³⁾。

F-K によると発火限界に関するパラメータ δ_c は

$$\frac{\delta_c \lambda R T_c^2}{\Delta H E r^2 A} = \exp\left(-\frac{E}{R T_c}\right) \quad (5)$$

なる関係式で表わされる。ここに、 λ, r はそれぞれ料品の熱伝導度 [cal/cm·deg·min] および料品の形状因子（無限円筒や球なら、その半径）[cm] である。

(5)式を整理すると、

$$\log T_c + \frac{(E/2.303R)}{2 T_c} = \log r + \frac{1}{2} \log \left[\frac{(\Delta H \cdot A)(E/R)}{\delta_c \cdot \lambda} \right] \quad (6)$$

が得られる。

さて、F-K式は非断熱条件下における発熱過程と熱損失過程とのバランスに基づいて成立している。一方、(2)式は断熱条件下という前提に立つため、発熱過程のみを対象としている。しかしながら、発熱過程に関する限り、料品の発火以前のゆるやかな発熱反応を対象としているという点は両式に共通している。

すなわち、断熱昇温式[(1)式]に現われる $E, A, \Delta H$ 値や F-K 式におけるそれらは、まったく同一の物理量を表わしていると考えられるので、(3)、(4)式から導かれる。

$$(E/2.303R) = a, \log(\Delta H \cdot A) = \log(\Delta T_s \cdot c \rho) - b$$

を(6)式に代入し $E, A, \Delta H$ を消去すると、

$$\log T_c + \frac{a}{2 T_c} = \log r + \frac{1}{2} \left[\log \left(\frac{2.303 a \cdot \Delta T_s \cdot c \rho}{\delta_c \cdot \lambda} \right) - b \right] \quad (7)$$

が得られる。

ここで、 $\lambda, c \rho$ および熱拡散率 α [cm²/min] との間には

$$\lambda = \alpha \cdot c \cdot \rho \quad (8)$$

なる関係があるので^{4,5)}、結局、

$$\log T_c + \frac{a}{2 T_c} = \log r + \frac{1}{2} \left[\log \left(\frac{2.303 a \cdot \Delta T_s}{\delta_c \cdot \alpha} \right) - b \right] \quad (9)$$

が得られる。

(9)式によれば、 T_c の算出のためだけならば、 $E, A, \Delta H, c \rho$ や λ の値を知らなくても済むことがわかる。自然発火試験装置によって得られる実験データの他、 α の値のみ必要となるが、これは Xe フラッシュまたはレーザーフラッシュ法により比較的精度よく測定できることが知られている⁵⁾。

なお、(9)式において α の真の値が測定値よりも小さかったとすると、真の T_c 値は低目になることがみられるが、その効果は α が 1/2 になると T_c 値は約 3 [deg] 低下するといった程度のものである。料品の包装堆積形状に応じて変動する δ_c 値も同程度 T_c 値に影響する。

さらに、 T_c は当然堆積量 (r) の増大と共に低下するが、初期試料温度 $T_s (= T_c)$ を指定して限界薬径 (当該料品の発火をもたらす最小の堆積量) r_c を決定することも原理上可能である。

最後に、自然発火試験装置ならびに熱定数測定装置の試料セルへの料品の充填密度 ρ は、できる限り、実際の包装ないし堆積状態におけるそれに一致させることが望ましい。ただし、 $b' = b + \log(\rho'/\rho)$ (ρ' は実際の包装状態における値を示す) に従い、(4)式や(9)式の b を補正することはできるが。

4. 過酸化ベンゾイルの熱発火限界温度

4.1 実験操作

N社製過酸化ベンゾイル (BPO) (98%) を 0.7g 取り、孔なしサンプルセル*に詰め、その中央に T_s 測定用熱電対を挿入して自然発火試験装置にセットする。

* 自己発熱性料品の場合は通常雰囲気の流れを必要としないため孔なしセルが用いられる。

ついで、エアバス温度ダイヤルを所定の T_a に設定した後、エアバス用ヒータに入力すると T_s は次第に上昇し数 10 分後には T_a に一致しないしそれを over するに至る。この状況の許で、エアバス用ヒータ入力後一定時間 (90 分を標準とする) 経過してから、ゼロサプレッション操作の後、断熱制御および誘導期の計測を開始する。 T_s の範囲は 75~85[°C] とした。

この断熱制御のスタート方式はすべての自己発熱性料品の発熱挙動を測定する場合に適用され得るものである。

4.2 BPO の T_c の算出

① 本品の 10kg 包装形状 (底辺 27cm×27 cm, 高さ約 40cm) に従い、本品の荷姿を $2r=26$ [cm] の無限円筒 ($\delta_c=2.0$) と近似した。

② ついで、4.1 節に記した実験操作法に従い、 $\Delta T_s=1.25$ [deg] だけ T_s が昇温するに要する時間 Δt を

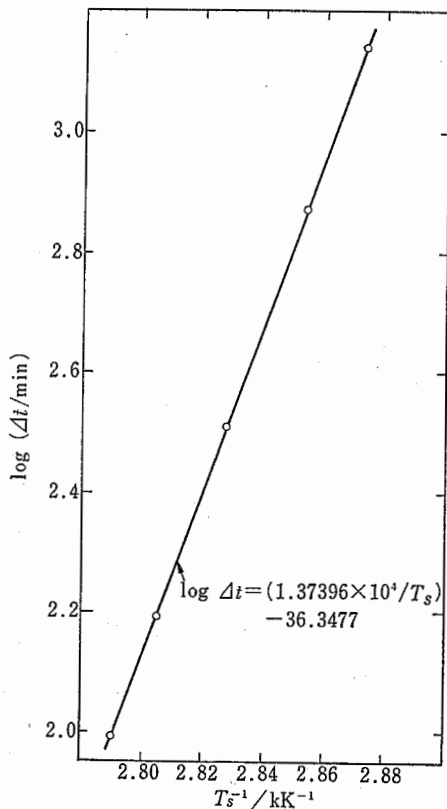


Fig.1 A linear relationship plotted for benzoyl peroxide, based on Eq.2. Δt is the time for T_s to rise by 1.25 deg from T_s ; sample amount 0.7g, without air flow
過酸化ベンゾイルについての(2)式に基づくアレニウス プロット

各 $1/T_s$ に対しプロットして得られる実験式 [(2)式] の係数を最小二乗法により

$$a=1.3739632 \times 10^4$$

$$b=-36.34772$$

と決定した (Fig. 1)。

③ さらに、Xe フラッシュ法を用い、熱拡散率 α を 27[°C] および 50[°C] にて測定した結果、80[°C] における推定値として

$$\alpha=5.76 \times 10^{-2} [\text{cm}^2/\text{min}]$$

なる値を得た。

④ これらの数値を(9)式に代入すると、

$$\log T_c + \frac{6869.816}{T_c} = 22.05566 \quad (10)$$

なる計算式が得られるが、これから

$$T_c=79[\text{°C}]$$

と決定できる。すなわち、この温度が BPO のこの包装状態における熱発火限界温度であるが、この値は SADT* の固体 BPO についての値 180[°F]=82[°C] にほぼ近い⁷⁾。

⑤ なお、 α の測定と同時に $c\rho=0.20$ [cal/cm³·deg] なる値が得られた。また、 ΔH については 1099 [J/g]=6.3623×10⁴ [cal/mole] なる文献値を採用することとし⁸⁾、これらを(3)、(4)式に代入すると、見掛けの E, A 値として

$$E=62.87 [\text{kcal/mole}]$$

$$A=8.75 \times 10^{30} [\text{mole/cm}^3 \cdot \text{min}]$$

が得られる。この E 値は BPO の熱発火の際の誘導期に基づく文献値 58[kcal/mole] にかなり近い⁹⁾。

⑥ さらに、 $\alpha, c\rho$ 両値を(8)式に代入すると、

$$\lambda=1.15 \times 10^{-2} [\text{cal/cm} \cdot \text{min} \cdot \text{deg}]$$

と算出されるが、この値は充填密度 $\rho=0.5$ [g/cm³] の時の文献値 8.4×10^{-3} [cal/cm·min·deg] に近い⁹⁾。

⑦ さて、このような温度の雰囲気中におかれた本品は当然雰囲気温度を越えて昇温して行くけれども、直接発火に結び付く速やかな発熱反応が開始されるまでは (すなわち、誘導期においては)、比較的ゆるやかな速度で、ある温度幅だけ昇温して行くものである。このような発火に要する料品の限界温度上昇幅 ΔT_c は F-K によれば次のような関係式で表わされる。

$$\Delta T_c = 1.39 RT_c^2 / E \quad (11)$$

(11)式に上例の場合の T_c 値 352.15[°K] および $E=$

* 自己加速分解温度の略。市販の最大量の包装状態にある料品が一定温度の空間内に格納されている時、丁度一週間後にそのものの自然発火をもたらすような雰囲気温度をいう。

62.87[kcal/mole] を入れると、

$$\Delta T_c = 5.4[\text{deg}]$$

と算出される。

結局、本条件において BPO は 79[°C] 以上の雰囲気中におかれるならば、 $T_c + \Delta T_c = 79 + 5.4 = 84.4[\text{°C}]$ 以上に自然に昇温して行き、その後速やかに発火にまで至るであろうと予言できることとなる。

4.3 考察

以上において明らかとなったように、本装置を用いることにより、他の料品についても、微量試料につき零次反応を前提として、自然発火初期のゆるやかな発熱過程に関する見掛けの活性化エネルギーおよび頻度因子を比較的容易に求め得ること、また、さらに料品の熱拡散率を知ることができるならば、工業規模の包装または堆積貯蔵状態にある料品の熱発火限界温度を算出できる可能性もあることがわかった。

しかしながら、2～4章を通じて述べてきた、種々の料品の自然発火性に関するこの評価法には次のような問題点が存在することを指摘しておかねばならない。

① 注目している発熱反応が誘導期間を通じて零次の速度式にしたがって進行するであろうか。

② 料品の熱定数は温度の関数であるので、限られた温度領域において得られたデータを別の領域で用いることは誤差の原因となる。

③ (2)式に基づく Arrhenius plot を広範な温度領域において行くと屈折した plot が得られることがある。そのような場合、②におけると同様、一部の温度領域において得られた plot を未測定領域へ単純に外挿することは無意味となる。

これらの問題点がどの程度 T_c の計算値を左右するかは当面個々の料品についてチェックして行く他ないが、それでも、①については T_c の計算値と実測値とがよく合う料品のタイプとあまり合わないそれとが次第に明らかとなって来ようし、②、③については、必要な測定をあらかじめ最も適切な温度領域で行うよう心掛けるべきことなどは至極当然な配慮となろう。

5. 四三酸化鉄の自然発火性の検討

5.1 事故発生状況

昭和 53 年 7 月某日 14 時頃、A 社塗料練肉現場に、

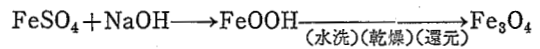
磁気テープ用磁性塗料の主成分として使用される四三酸化鉄 (Fe_3O_4 、マグネタイトともいう) を 4 袋練肉準備のため倉庫から搬入し、開袋して並べ直立させておいたところ、翌日 2 時頃自然発火した。なお、各袋の包装状態は、内装ポリエチレン袋一層外装クラフト紙袋二層の三重袋 20 kg 詰というものであった。ちなみに、当地方測候所の当日 4 時 30 分の観測によれば、気温 27°C、湿度 88% であった。

発火事故後の検証の結果、開袋して直立させてあった三重袋の袋口部分はいずれも燃え落ちてしまっていたこと、各袋共上部表面より約 10cm の深さまで褐色に変色しており、この部分の Fe_3O_4 は酸化して Fe_2O_3 に変質してしまっていたが、それより下方にあった大部分の Fe_3O_4 は未変化のまま残留していたこと、などが明らかとなった。

5.1.1 四三酸化鉄 (マグネタイト) とは

マグネタイトなる名称は本来 $\text{FeO}_x \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3 (x=1)$ の組成をもつ鉱物名であるが、一般には $0 < x < 1$ の組成の酸化鉄をも含めてマグネタイトと称している。

その製法は以下の通りである。



製品は針状結晶 (長さ 0.8 μm 、径 0.08 μm 程度) が凝集して生じたもろい顆粒状をなしている (Photo 1)。

Fe_3O_4 は次の反応式により酸素と結合して発熱し Fe_2O_3 に変化し得る。

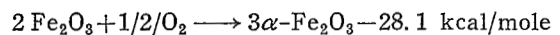


Photo 1 Electron micrograph of Fe_3O_4 granules (magn. $\times 80,000$)
 Fe_3O_4 顆粒の電顕写真

5.2 実験

5.2.1 試料の調整

顆粒状試料の粒度を揃えて酸化性および通気性を一様にするため、25/35 mesh に篩別し広口すり合せ瓶の中に入れ乾燥した密閉函中に保管しておく。

5.2.2 実験操作

試料量は 0.9 g とし、自然発火試験装置の孔つきサンプルセルの底部に径 9 mm の石英ガラス繊維製フィルターペーパーをおいて孔ふさぎとしてから試料を詰め、その中央に T_s 測定用熱電対を挿入した後装置にセットし、窒素気流中 110°C に 2 時間保持して含有水分等を追い出してから所定温度に設定し直し、熱平衡が達せられた後、ゼロサプレッション操作を行い、常圧酸素を流量 2.3 ml/min にて送給開始と同時に断熱制御および誘導期の計測を開始する。 T_s は 90°C を標準とした。

5.3 結果

この料品は開袋直後は非常に酸化発熱性が強いが、放置しておく、時日の経過と共にそれが次第に減少して来る。Fig. 2 に示したように、開袋後 1 週間程は発熱性の減少度合が著しく見受けられるが、その後は減少傾向は続くもののその速度は極く小さなものとなって行く。また、Fig. 2 において個々の測定の発熱過

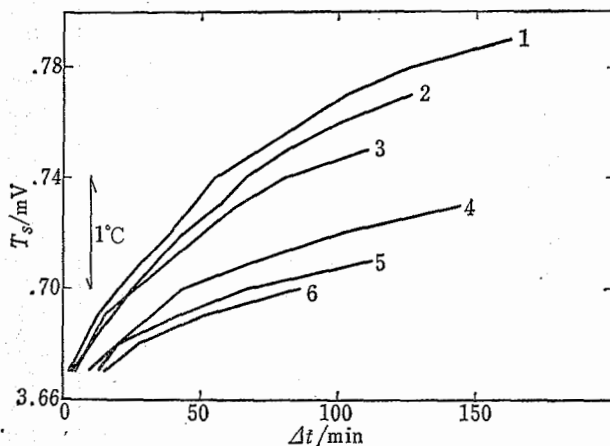


Fig. 2 The weathering effect on oxidative heating behavior of Fe_3O_4 granules at 90°C
 1. on the first day. 4. 6 days after
 2. one day after 5. 16 days after
 3. 2 days after 6. 33 days after
 sample amount 0.9 g, in atmospheric O_2
 Fe_3O_4 顆粒の酸化発熱性の経時変化

程のプロフィールをみると、いずれもスタート直後の発熱は激しいが次第に飽和して行くことがわかる。

すなわち、本料品は固体の酸化発熱性物質に共通ないわゆる weathering effect を示す。つまり、この酸化反応は Fe_3O_4 粒子の表面で主として生じ、その結果 Fe_3O_4 粒子の表面が Fe_2O_3 の層で覆われて行くにつれ反応のおこるべき site が少なくなり、かつ、酸素の粒子内部への浸透が妨げられるようになる結果、試料全体として酸化性が減少する現象を伴うものと考えられる。

そこで、この酸化反応が Fe_3O_4 粒子の表面で生じていることを実験的に確認しようと試みた。この場合、“表面”は顆粒スケール (mm 単位) での表面と、針状結晶スケール (μm 単位) でのそれとの二通りに分けて考察すべきであろう。

顆粒状 Fe_3O_4 の未酸化試料およびある程度酸化発熱させた試料を透明樹脂で固め、各々顆粒群の中心面を研ぎ出した試料片を作り、まず、X線回折で調べたところ、酸化発熱させた試料に限り $\gamma-Fe_2O_3$ が存在することを確認した。ついで、X線 microdiffractometer を用い、径約 2 mm の酸化顆粒の断面につき径 100 μm の X線束を当てて、その回折を調べたところ、 $\gamma-Fe_2O_3$ は主として顆粒の表面近くで検出され、顆粒の中心部においてはそれは相対的に極く僅かしか存在していないことを確認した。

一方、透過型電顕を用い、8万倍の拡大率下において (Photo 1)、針状結晶の表面が酸化試料と未酸化試料との間で形態上差があるか否か験したところ、結果として酸化処理による針状結晶の形状の変化はほとんど認められなかった。このことは電顕に供試する際顆粒を磨りつぶすので顆粒表面近くに存在していた酸化針状結晶が大量の未酸化針状結晶中に分散してしまうことによるものであろうと考えられる。

5.4 防災対策

上述の知見に基づき、 Fe_3O_4 の自然発火事故を防止するための基本的要件としては、この料品をできるだけ空気に触れさせないこと、つまり、取り扱い時に破袋しないように注意すること；開袋後は速やかに消費すること；万一消費残を生じた場合、これを暫く保存するには不燃容器中に納め、可能なら、内部雰囲気窒素等で置換した後密閉すること；一般に冷暗所に隔離して保管すべきこと；などが挙げられよう。しかし

ながら、防災の立場からのみえれば、最終製品の性能に支障を及ぼさない限り、maker side では袋詰前、また user side では開袋後、 Fe_3O_4 をひろげて暫時風にあてることにより、この料品の自然発火性を大幅に減少させることも可能である。いずれにせよ、本料品は自然発火性の非常に強い部類に属するものとは考えられず、その取り扱いに十分留意するならば事故の再発防止は比較的容易であろうと思われる。

6. 酸化重合型塗料ミスト乾固物の自然発火性の検討

6.1 事故発生状況

最近、ある自動車部品塗装工場で、ブースの排気ダクト内壁に付着して乾燥したため、ふわふわの状態になった酸化重合型（常乾型）塗料のスプレーミストの乾固物を、清掃のため掻き落してドラム缶に入れておくと発火する事故を何回か経験した。塗料工場や塗装工場では自然発火や静電気が原因となって火災が発生するケースが多く、とくに乾性油変性樹脂を基材とする塗料の自然発火性については従来よく知られているところである。しかしながら、本例においては夏場に製造した塗料のミスト乾固物と冬場に製造したそれとでは発火性に明らかに差があり、発火事故の発生も常識に反し冬場に集中していることから、塗装現場で採取した三種のそれぞれ化学的に組成の異なる乾固物につきそれらの発熱性状を調べた後、塗料ミスト乾固物の自然発火性に及ぼす季節の効果を解明するためのモデル実験を行い、これらの発火事故が冬期に発生しやすい理由を考察した。

6.2 実験

供試した乾固物の本来の塗料組成を Table 1 に掲げる。なお、塗装後のスプレーミスト乾固物の状態においては、これらの組成のうち有機溶剤、脱イオン水等は当然ほとんど残存していないとしてよい。

三種の塗料ミスト乾固物の供試量はいずれも 0.4 g とし、自然発火試験装置の孔つきサンプルセルの底部に径 9 mm の石英ガラス繊維製フィルタペーパーをおいて孔ふさぎとしてから試料を詰め、その中央に T_s 測定用熱電対を挿入して装置にセットし、窒素気流中 $T_s = 60^\circ C$ に 2 時間保持し、熱平衡が達せられた後、ゼロサプレッション操作を行い、常圧酸素を流量 2.3 ml/

Table 1 Original paint formulation of dry mists examined (parts by weight)
供試した塗料ミスト乾固物の本来の塗料組成

paint composition	A	B	C
tall oil-modified alkyd resin	—	30.0	—
linseed oil-modified alkyd resin	37.2	—	—
acrylic resin emulsion	—	—	36.2
carbon black	2.0	1.3	2.2
filler	1.0	—	4.3
organic solvent	14.7	68.3	8.1
demineralized water	43.9	—	47.7
Co naphthenate(Co6%) additive	1.1	0.4	—
	0.1	—	1.5
total	100.0	100.0	100.0

min にて送給開始と同時に断熱制御および誘導期の計測を開始する。

6.3 結果

① Fig. 3 に示したように、水性アルキド樹脂（アマニ油 40%）を主成分とする塗料 A の発熱性もとても大であること、ステレン変性アルキド樹脂（トル油 36%）を主成分とする塗料 B の発熱性がそれに次ぐこと、エマルジョン状のアクリル樹脂をベースとする、それ故、二重結合がほとんど存在せず、かつ、

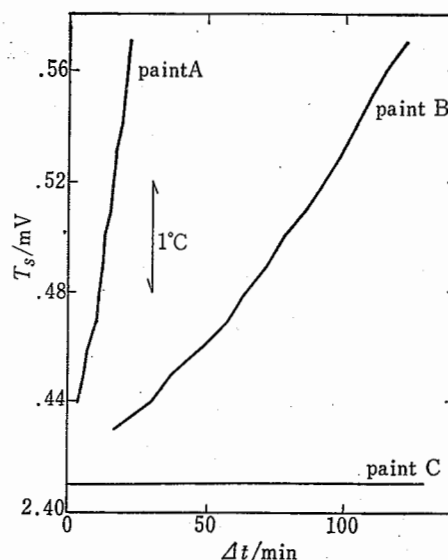


Fig. 3 Self-heating behaviors of some dry paint spray mists at $60^\circ C$; sample amount 0.4 g, in atmospheric O_2
塗料ミスト乾固物の発熱性状

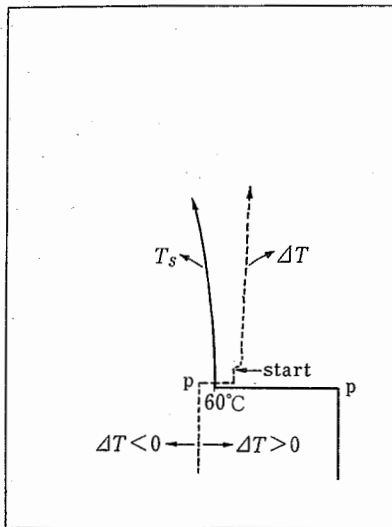


Fig.4 A record of T_s and ΔT values on a two-pen strip-chart recorder/case I
—paint A—
p: short to power-on
スタート前後の T_s および ΔT 値の挙動 (I)
—塗料Aの場合—

酸化触媒のナフテン酸コバルトをも含んでいない、塗料Cにはまったく発熱性が認められないこと、などがわかった。

② Fig. 3 において発熱性の2試料の T_s がスタート時にすでに T_a より高いことがみられるが、それに伴いペンレコーダのチャート上の ΔT 値の軌跡も、たとえば、塗料Aの場合について Fig. 4 に示すように、スタート前においてすでにプラス側 ($T_s > T_a$) にあることが観察された。ちなみに、自然発火試験装置の恒温槽を室温から加熱して行く場合、槽内の温度分布は $T_s < T_a$ なる状態から $T_s = T_a$ なる状態に次第に近付いて行くため、通常の試料の場合、窒素中においては Fig. 5 に示すように、槽内の熱平衡が達成されるにつれ ΔT 値の軌跡はマイナス側からゼロに近付いて行く性質をもっているものである。

かくして、窒素中にもかかわらず、これら2種の塗料ミスト乾固物が発熱することは明らかである。同種の試料を用いて窒素中の DTA を行ったところ、やはり、60°C 付近に発熱ピークを生ずることが認められた。

このように、窒素中ですでに発熱しているためであろうか、これらの試料は、雰囲気酸素に切り換えると、誘導期をほとんど示すことなく直ちに昇温し始め

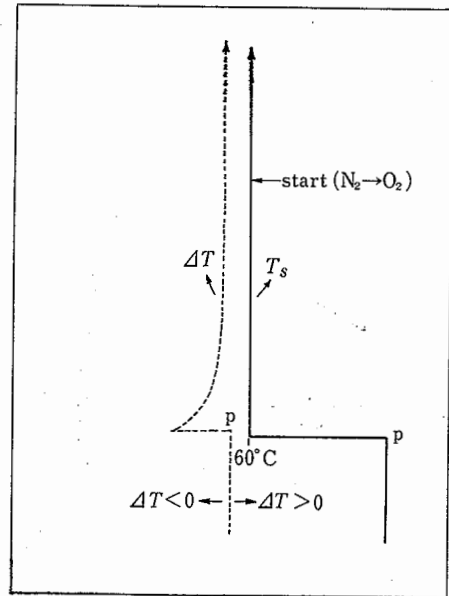


Fig.5 A record of T_s and ΔT values on a two-pen strip-chart recorder/case II
—nonheating material—
p: short to power-on
スタート前後の T_s および ΔT 値の挙動 (II)
—非発熱性試料の場合—

る。

6.4 考 察

以上の知見から、これら発熱性の試料はすでに基質内に酸素を取り込んでおり、窒素中にもかかわらず60°C程度で発熱を伴う分子内酸化反応、恐らくは、基質内に生成し蓄積していたヒドロパーオキシド(以下 hpo と略称)の発熱的分解反応に類するもの、を生ずるらしいと推定される。

6.5 塗料ミスト乾固物の自然発火性に及ぼす季節の効果

6.5.1 季節の効果を想定したモデル実験

6.4 節における推論を実証し、かつ、季節の効果を実験的に再現するため、塗料ミスト乾固物のモデル物質として脱脂綿 50 mg にリノール酸 50 μ l およびナフテン酸コバルト液 (Co 含量 6%) 3 μ l を付着させたサンプルを2箇所用意し、各々を 35°C の恒温槽および7°C の冷蔵庫中に6日間保存した後、それぞれの発熱性を、塗料ミスト乾固物の発熱性テスト条件にない、60°C にて測定したところ、35°C 保存品はなおある程度の発熱性を保持しているものの、7°C 保存品の

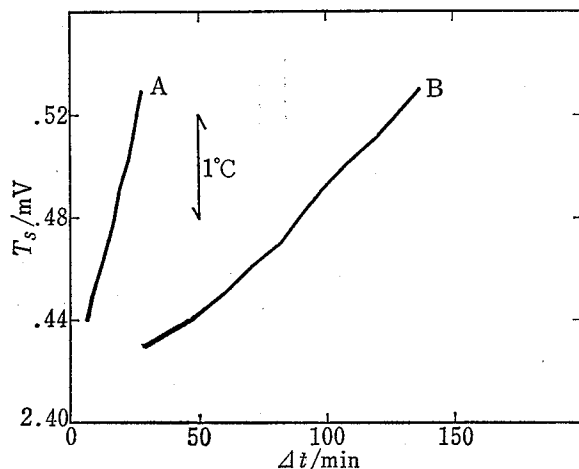


Fig. 6 Self-heating behaviors of the linoleic acid-cotton-Co naphthenate mixtures at 60°C
 A : reserved at 7°C for 6 days
 B : reserved at 35°C for 6 days
 linoleic acid 50 μ l, cotton 50 mg, Co naphthenate 3 μ l
 (リノール酸+ナフテン酸コバルト+綿) 混合物の発熱性に及ぼす保存温度の効果

発熱性はそれよりはるかに旺盛であることがわかった (Fig. 6)。また、スタート前の ΔT 値の挙動から、35°C 保存品は窒素中でほとんど発熱しないのに反し、7°C 保存品は、ミスト乾固物の場合に似て、窒素中で発熱することが明確となり (Fig. 7)，多分このものには前者よりも多量の hpo が含まれているであろうことが察知されたのである。

なお、35°C 保存のリノール酸付着綿にはほぐし難い程の融着性が認められ、この程度の試験環境下においてリノール酸の重合反応は相当進行することがわかった。

6.5.2 過酸化価の測定

そこで、リノール酸 1 ml にナフテン酸コバルト液 60 μ l を加えた混合液を径 9cm のビーカーの底に薄く拡げたサンプルを 2 箇用意し、各々をやはり 35°C および 7°C に 6 日間保った後、それぞれの過酸化価を測定したところ*、前者については 230 meq/kg、後者については 530 meq/kg なる値が得られた。かくして 7°C 保存品の方が hpo をはるかに多く含むようになることが実証でき、上記の推論を裏付けることができたのである。

6.5.3 季節の効果に関するまとめ

以上の実験的知見から、暑熱期においては、塗料ミ

* 測定方法は日本油化学協会編「基準油脂分析試験方法」によった。

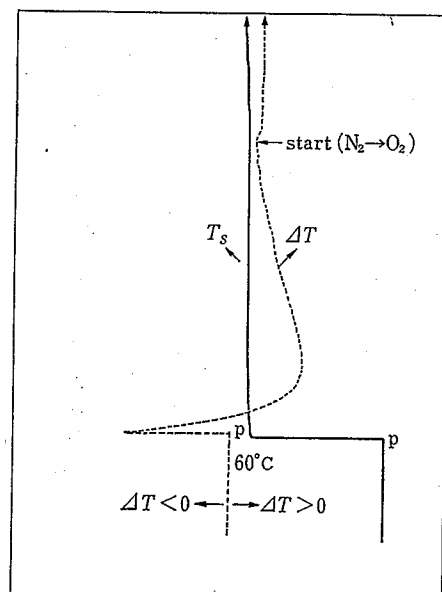


Fig. 7 A record of T_s and ΔT values on a two-pen strip-chart recorder/case III
 —the linoleic acid-cotton-Co naphthenate mixture reserved at 7°C—
 p : short to power-on
 スタート前後の T_s および ΔT 値の挙動 (III)
 —7°C 保存品の場合—

スト乾固物がブースの壁面上に付着している間に、酸化重合反応が盛んに進行するので、その後、このような状況の許にある乾固物を掻き取って積み重ねても、このものにはもはや酸化発熱する反応性が失われてしまっていること、一方、寒冷期においては、乾固物がブース壁面上に一定期間付着している間、重合反応は未完なままに留まっており、むしろその間自動酸化反応の初期生成物である hpo が生成するにも拘らず、低温のためその分解が抑えられて蓄積して行く傾向もあるので、その後、このような状況の許にある乾固物を掻き取って積み重ねた際、多少とも環境温度が上昇し、かつ、蓄熱に有利な条件が調うならば、このものには発熱的酸化重合反応を開始する能力が潜在的に備えられていること、などの事情が明らかにされたことになる。

6.6 防災対策

これは塗料製造面および塗装工程面に分けて考察することができよう。前者については、たとえば、塗装条件や塗膜性能を低下させることなく不飽和脂肪酸またはドライヤーの種類や量を変えたり、難燃剤を添加す

る, などの対策が考えられるが, それらも, 酸化重合型塗料を使用するという前提に立つ限り, 本質的な解決策にならないことは明らかである。結局, 常識的ではあるが, プースやダクト内の塗料ミスト乾固物を定期的に清掃し, これを, 十分な水蓄条件下におくこと, または速やかに焼却処分に付すること, などが最も確実な防災対策となろう。

7. 不飽和脂肪酸類の初期酸化発熱速度の比較

7.1 本測定の背景

いくつかの不飽和脂肪酸またはそれらのエステルの自動酸化機構についてはもとより多数の報告が存在するが, それらの間の相対的酸化速度に関する報告は1945年前後のメチルエステル等についての数報を除くと案外少ない。

たとえば, Holman らは酸素吸収に基づく増量速度の比較を 37°C において行い, リノール酸エチル: リノレン酸エチル: アラキドン酸メチル = $1:2.4:4.8$ と報告した⁹⁾。Gunstone らは, ハイドロパーオキシド (hpo) の増加速度を 20°C において測定した結果, リノール酸メチル: リノレン酸メチルの酸化速度の比は $1:2$ である, とした¹⁰⁾。また, Stirton らは, 一定量の酸素を吸収するに要する時間を 100°C において測定した結果, この比が $1:1.6$ である, と報告している¹¹⁾。

最近, 池田氏らにより不飽和脂肪酸メチルエステルの自動酸化機構およびその速度について一連の優れた研究成果が報告されているが, たとえば文献¹²⁾において彼等は, $36.5 \pm 0.5^{\circ}\text{C}$ におけるリノール酸メチル: リノレン酸メチルの相対的酸化速度の比が, 誘導期の長短に基づけば $1:2.7$ であり, 一方, 誘導期後の酸化重量増加速度に基づくならば $1:1.45$ である, と報告している。ちなみに, Stirton らは約 35 年前に, 非共役不飽和脂肪酸系列の場合, 二重結合間の孤立活性メチレン基が 1 個増す毎に酸化速度が約 2 倍になる, と報告したけれども¹¹⁾, この値は最新の池田らのデータと必ずしも一致せず, これらの酸化機構がそれほど単純な相対的關係にあるものではないことをうかがわせる。

いずれにせよ, 不飽和脂肪酸類の自動酸化速度とそれらの自然発熱性との間には密接な関係があると考えられるので, 本報においては, 自然発火試験装置を用

い, 4 種の不飽和脂肪酸 (オレイン酸, リノール酸, リノレン酸, アラキドン酸) を各々脱脂綿に付着させた試料につき, 酸化発熱速度を測定し, それらの間の比を求め, 重量増加速度等に基づく既報の比と比較することを試みたのである。

7.2 実験

7.2.1 供試試料

4 種の不飽和脂肪酸はいずれも (株) 半井化学薬品製であって guaranteed reagent として購入したものをそのまま供試した。なお, オレイン, リノール, リノレンの各酸の GLC 純度は 99.6% , また, アラキドン酸については, ヨウ素価 334, 中和価 185, 屈折率 n_D^{20} 1.482, とのことである。

7.2.2 実験操作

試料量は, オレイン酸, リノール酸, リノレン酸の場合は, それらの分子量がほとんど等しいので, 各々 $50 \mu\text{l}$ とし, 綿量は 50mg とした。しかし, アラキドン酸のみは, 50mg 入りのアンプルとして購入し, 各測定毎に全量を供試したので, この料品の比重を 0.9 とすればモル数にして $1\sim3\%$ 程前三者より多かったことになる。初期試料温度 T_s は, 実験操作上最適な発熱速度をもたらす温度範囲ということから, オレイン酸については $90\sim105^{\circ}\text{C}$, 他の三者については $40\sim50^{\circ}\text{C}$ とした。

実験操作法は文献¹⁾に記載したものに準じたが, 不飽和脂肪酸に特有な熱重合反応の発生を避けるため 110°C でのコンディショニングは行わず, 試料を自然発火試験装置の孔つきサンプルセルに詰め, その中央に T_s 測定用熱電対を挿入して装置にセットし, 窒素気流中所定の T_s に 1.5 時間保持し, 熱平衡が達せられた後, ゼロサプレッション操作を行い, 常圧酸素を流量 2.3ml/min にて送給開始と同時に断熱制御および誘導期の計測を開始する。なお, T_s 用熱電対はパイレックスガラス製薄肉毛細管内に納めてある。

7.3 結果

4 種の不飽和脂肪酸につき, 各々 T_s が 2.5deg だけ昇温するに要する時間 Δt と T_s との関係を Table 2 に, またそれらの Arrhenius plot を Fig. 8 に示す。

これらの結果は, 活性メチレン基を有する非共役不飽和脂肪酸の酸化発熱反応が, 基質の不飽和度の高い

もの程、より速やかに進行すること、また、モノエン酸であるオレイン酸は他の3種の非共役ポリエン酸より異常に低い酸化発熱速度を示すこと、などを示している。

Table 2 Comparison of oxidative heating rates ($\Delta t/\text{min}$) among four unsaturated fatty acids; Δt is the time for T_s to rise adiabatically by 2.5 deg from T_s ; acid 50 μl , cotton 50 mg; *: extrapolated value

不飽和脂肪酸類の酸化発熱速度の比較

acid \ $T_s^\circ\text{C}$	100	50	45	40
oleic	123			
linoleic	3.8*	397	710	1,160
linolenic		115	224	360
arachidonic		39	67	127

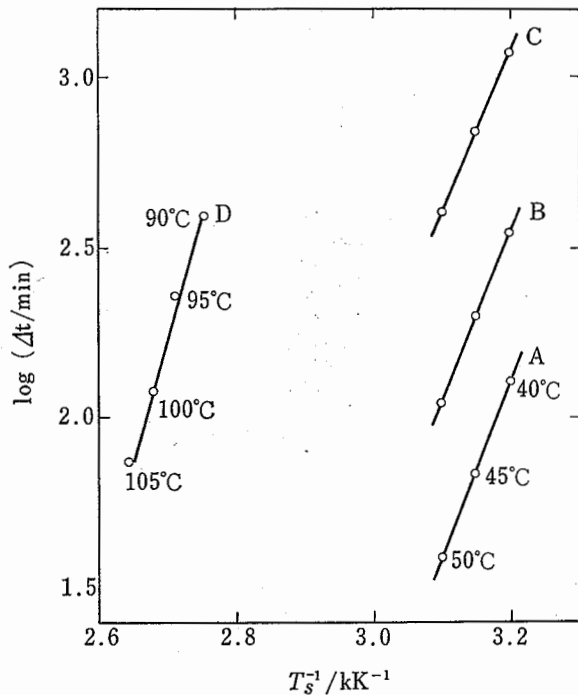


Fig.8 Arrhenius plots for four unsaturated fatty acids

- A : arachidonic acid
- B : linolenic acid
- C : linoleic acid
- D : oleic acid

Δt is the time for T_s to rise adiabatically by 2.5 deg from T_s ; acid 50 μl , cotton 50 mg

4種の不飽和脂肪酸についてのアレニウスプロット

Holman らはオレイン酸：リノール酸の相対的酸化速度が37°Cにおいて1：28であると報告しているが、本測定においては、100°Cにてオレイン酸の Δt とリノール酸の外挿によるそれとの比をとると1：32となった⁹⁾。ただし、温度係数が温度領域によって異なる(すなわち、Arrhenius plotが折れ曲る)ことが有り得るので、単純に測定範囲外の温度に外挿して相対速度を論ずるのはあまり意味がないであろう。

さて、40°Cにおけるリノール酸：リノレン酸：アラキドン酸の、実測に基づく、酸化発熱速度の比は、1：3.2：9.1と求められた。なお、40°C以上ではアラキドン酸の相対的発熱速度はさらに大きくなっていく傾向がみられる。この比は、7.1節にて引用した、これらのメチルエステルの酸化による増量速度の比より1.5~2.0倍大きい。酸化増量速度に基づく相対比と比較した場合、酸化発熱に基づく比が大となるのは、恐らく、酸化による発熱が酸素吸収現象とは必ずしもparallelでない機構に基づいて進行することによるものであろう、と考えられる。なお、これらの酸のメチルエステルについても、絶対値は小さくなるものの、ほぼ同様な発熱速度の比が得られている。

さて、油脂の自動酸化においては60°C前後を境に劣化の様相が著しく変化するという報告がいくつかあるが¹³⁻¹⁷⁾、本測定においては、リノール酸の場合に57.5°C付近を境に高温側と低温側とで温度係数(したがって反応機構)が異なるらしいことがみられた¹⁾。Gunstone らは、オレイン酸メチルの場合、50°Cを境に酸化反応速度が異なる、と報告している¹⁰⁾。

7.4 酸化リノール酸のNMRスペクトル

リノール酸を例にとり不飽和脂肪酸のいくつかの官能基に含まれるプロトンの、自然発熱過程に伴う、増減状況を調べるため、リノール酸100 μl を綿100mgに付着させた試料を2箇用意して各々自然発火試験装置にセットし、常圧酸素気流中、60°Cから2.5degまたは10degだけ断熱昇温させた酸化リノール酸のNMRスペクトルと未酸化リノール酸のそれとを比較した。NMRスペクトルは日立Perkin-Elmer社製R-20A型(60MHz)装置を用い、リノール酸濃度約0.1g/mlの CDCl_3 溶液として測定した。

Fig.9に未酸化リノール酸の、またFig.10に10deg昇温させた酸化リノール酸の、それぞれNMRスペクトルおよびその積分図を示す。各官能基のプロトンシ

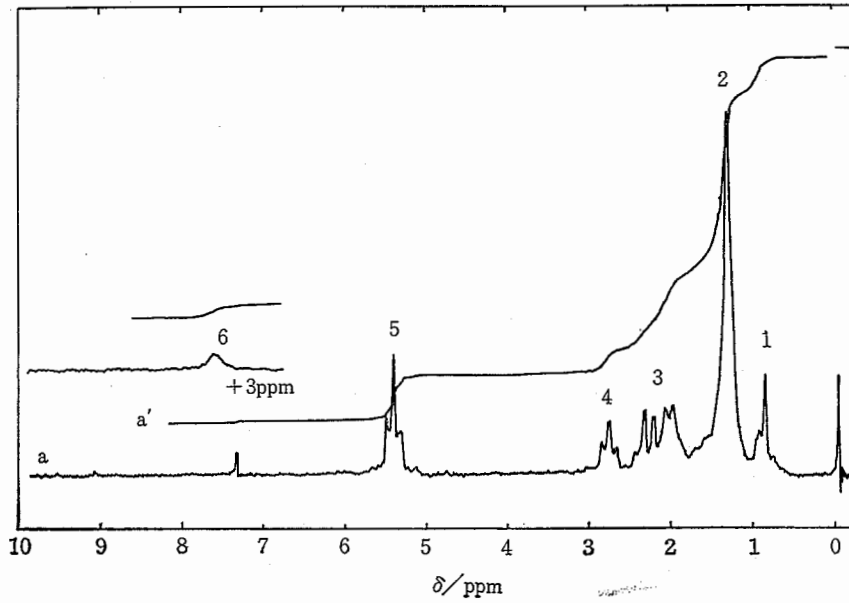


Fig.9 NMR spectrum and integration curve of unoxidized linoleic acid
 1. CH_3- 2. $-\text{CH}_2-$ 3. $\alpha\text{-CH}_2-$
 4. $=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{}$ 5. $-\text{CH}=\text{CH}-$ 6. $-\text{OH}$
 linoleic acid $100\mu\text{l}$, cotton 100mg
 未酸化リノール酸の NMR スペクトルおよびその積分図

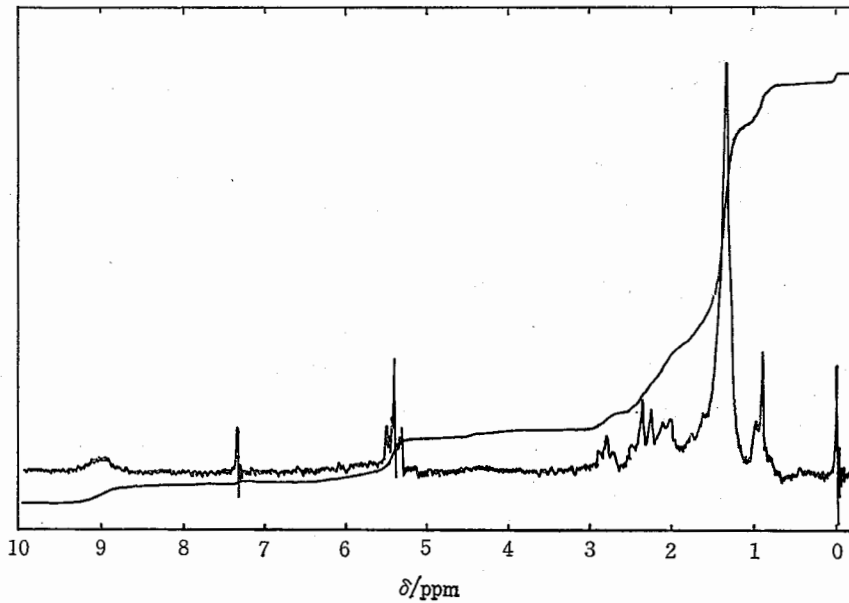


Fig.10 NMR spectrum and integration curve of oxidized linoleic acid accompanying with the temperature increment of 10 deg ; linoleic acid $100\mu\text{l}$, cotton 100mg
 酸化リノール酸の NMR スペクトルおよびその積分図

グナルは Sadtler Table に従い Fig. 9 に示してある¹⁸⁾。

酸化リノール酸の NMR スペクトルにおいて最も注意をひくことは、 $-\text{OH}$ 基の吸収位置が、未酸化試料

では 10.6ppm にあったものが、 2.5 deg 昇温試料では 10.4ppm へ、さらに 10 deg 昇温試料では 9.0ppm へと、酸化が進むにつれて次第に高磁場側へドリフトして行くことである。この現象は、 $-\text{OH}$ 基のプロトンの

Table 3 Variation of relative intensities in NMR spectrum with the oxidative heating of linoleic acid; linoleic acid 100 μ l, cotton 10mg, at 60°C

リノール酸の酸化にともなう NMR スペクトルの相対強度の変化

intensity ratio	initial value	after temp. rise of 2.5 deg	after temp. rise of 10 deg
-OH/-CH ₃	0.47	0.53(113.0)	0.48(100.0)
-CH=CH-/-CH ₃	1.33	1.13 (84.9)	0.84 (63.2)
=CH-CH ₂ -CH-/-CH ₃	0.80	0.63 (78.8)	0.42 (52.5)
α -CH ₂ -/-CH ₃	2.33	2.00 (85.8)	1.74 (74.7)
-CH ₂ -/-CH ₃	5.93	5.56 (93.8)	5.53 (93.3)

ように電子によって弱くシールドされたプロトンについてみられる現象であって、O-H間の結合が酸化が進むにつれて強まる（すなわち、酸性度が低下して行く）ことを示唆しているのであるが、また、カルボキシル基型の -OH 基に対する hpo 型のその割合が酸化の進行に伴い次第に増大する状況をもある程度反映しているものと考えられる。

さて、シグナルの強度は当該官能基に含まれるプロトン数に比例するので、NMR スペクトル積分図に基づき、リノール酸の末端メチル基のシグナル強度に対するそれぞれの官能基の相対的シグナル強度を求め、酸化の進行に伴うそれらの変化を Table 3 にまとめた¹⁹⁾。

これをみると、酸化が進むにつれて最も減少の割合の激しいものは二重結合にはさまれた活性メチレン基のプロトンであることがわかる。次に減少の著しいものは非共役系二重結合のプロトンと α -メチレン基のプロトンであるが、酸化初期 (2.5 deg 昇温試料) には両者の減少割合はほぼ同程度であるのに、酸化が進むにつれて (10 deg 昇温) 試料) 前者の方が後者よりも減少速度が大となって行くことがみられる。なお、7.4 ppm にみられるシグナルは酸化の進行と共に増加するが、この吸収は恐らく共役系二重結合のプロトンによるものと考えられる。一方、メチレン基のプロトンの吸収は酸化開始と共に 6~7% 減少するが、その後、この程度の酸化処理ではそれ以上減少することはない状況がみられる。また、-OH 基は 2.5 deg 昇温程度において 13% 程かえって増加するが、この知見は Sliwiok らのそれと一致しており¹⁹⁾、酸化開始に伴う

hpo の生成を物語っているのであるが、10 deg 昇温程度まで酸化が進むと、ふたたび元の値程にまで減少してしまう。この事実はこの程度の酸化段階において既に hpo の分解が始まっていることを示唆しているものと考えられる。

8. あとがき

前報¹⁾において述べたように、本装置は料品の自然発熱性の有無やその発熱速度あるいはそれらに及ぼす諸因子の効果等を簡便正確に測定しようとする際に非常に有用な機器であるが、発熱反応に伴う料品の化学変化を本質的に把握しようとするには、他に適当な化学分析手段を併用して行かねばならない。

そのような制約はあるものの、通常の熱分析では到底 cover できない、100°C を遙かに下廻る温度領域において極めて緩慢に進行する発熱現象を観測できる性能は他の装置の及ばない特長である。その上、料品の発熱過程の単なる profile の記録に終わってしまうことなく、本装置によって求めることのできる反応速度論的パラメータに基づき Frank-Kamenetskii の関係式を適用して市販の荷姿の熱発火限界温度 T_c を算出できる見通しがひらけたことは本装置の将来を非常に明るくするものといえよう。

もちろん、F-K の関係式といえども決して完璧なものではなく、それに熱定数の測定には誤差がつきまとうであろうし、また、本装置にももとより数々の欠陥が備わっているので、かくして求められた T_c 値が実測のそれといずれの場合にも極めてよく一致するなどという事態は起りそうにもない。それにもかかわらず、本装置によって比較的容易に、かつ、一応の理論的背景にもとづいて、求めることのできる T_c 値が色々な料品の自然発火性を評価する上での一つの有力な criterion を用意する可能性はあるものと考えられる。

謝 辞

Fe₃O₄ の透明樹脂による固化試料片の作成に当っては (株) マルターの吉留氏を大変わずらわすこととなった。その他、Fe₃O₄ の X 線回折は (株) 理学電機の中山氏、Fe₃O₄ の電顕観察は当所機械研究部の橋内主任研究官および (株) 戸田工業の小瀬氏に、過酸化物質の測定は (株) 旭電工業の小林氏、NMR の

測定は同じく(株)旭電化工業の広瀬氏に、それぞれお世話になった。末尾に記して謝意を表する次第である。

最後に、自然発火に関する研究に役立てるため生産現場で経験された自然発火事例および事故料品を当所にお寄せ下さった各社の方々に感謝する。

(昭 55. 1. 21 受付)

参考文献

- 1) 琴寄 崇・内藤道夫, 産業安全研究所研究報告, RIIS-RR-27-2 (1979).
- 2) "Oxidation and Combustion Reviews," edited by C. F. H. Tipper, Elsevier Publishing Co., Amsterdam (1967), Vol. 2, p. 130.
- 3) D. A. Frank-Kamenetskii, "Diffusion and Heat Transfer in Chemical Kinetics," translated from Russian by J. P. Appleton, Plenum Press, New York (1969), p. 379.
- 4) p. 58 in reference 2).
- 5) W. J. Parker *et al.*, J. Appl. Phys., 32, 1679 (1961).
- 6) P. C. Bowes, Combustion & Flame, 12, 289 (1968)
- 7) D. C. Noller *et al.*, Industrial and Engineering Chemistry, 56, No. 12, p. 18 (1964)
- 8) D. Fine *et al.*, Combustion & Flame, 11, 71 (1967).
- 9) R. T. Holman *et al.*, J. Am. Oil Chemists' Soc., 24, 127 (1947).
- 10) F. D. Gunstone *et al.*, J. Chem. Soc., 1945, 836.
- 11) A. J. Stirton *et al.*, Oil & Soap, 22, 81 (1945).
- 12) 池田展雄ら, 油化学, 27, 26 (1978).
- 13) 島村馬次郎, *ibid.*, 19, 748 (1970).
- 14) 島村馬次郎ら, *ibid.*, 7, 275 (1958).
- 15) R. F. Paschke *et al.*, Oil & Soap, 21, 52 (1944)
- 16) V. C. Mehlenbacher, Oil & Soap, 19, 137 (1942)
- 17) S. W. Thompson, Proceedings of the Committee on Food Research Conference on Deterioration of Fats and Oils, Quartermaster Corps Manual 17-7 (1945).
- 18) "Sadtler Standard Spectra," Sadtler Research Laboratories, Philadelphia (1966).
- 19) J. Sliwiok *et al.*, Fette Seifen Anstrichm., 76, 394 (1974).

産業安全研究所研究報告

RIIS-RR-28-2

昭和 55 年 5 月 15 日 発行

発行所 労働省産業安全研究所

〒 108 東京都港区芝 5 丁目 35 番 1 号

電話 (03) 453-8441(代)

印刷所 新日本印刷株式会社

UDC 537.24 : 537.523

コロナ放電による金属球の帯電特性に関する実験的考察

田島泰幸

産業安全研究所研究報告 RIIS-RR-28-5, 1~8 (1980)

コロナ放電によって粉じん等を帯電させる場合、その帯電量を求める理論式は M. Pauthenier によって提案されている。しかし、この式によっては帯電量を直接求めることができない。したがって、ここでは帯電量を求める実験式を誘導した。この実験式は先の理論式と比較して、コロナ放電電極に印加した電圧、コロナ放電電流等、外部から簡単に測定できる物理量によって表わされており、帯電量の推算等が容易にできるものである。なお、この実験式については鋼球を用いて検証実験をし、これから得られる実験値ともかなりよく一致することを確認した。ただし、検証実験はコロナ放電電極として同軸円筒電極を使用しており、鋼球には直径 5, 7mm の 2 種のものを用いて実施した。(図 8, 参考文献 7)



UDC 537.24 : 537.523

Experimental Investigation on Electrostatic Charging of Spherical Metal in Corona Discharge

by Y. TABATA

Research Report of the Research Institute of Industrial Safety

RIIS-R-R, 28-5, 1~8 (1980)

Theoretical formula with charging characteristics of the particle exposed to the corona discharge was derived by M. M. Pauthenier. But charge quantity of particles is not directly determined by this formula. This paper presents the experimental formula on spherical metal charging in the corona field. This experimental formula is obtained by the simple experiments and is represented in the measurable electrical quantities related to the corona electrode. Experiments were carried out to verify this experimental formula in a coaxial cylindrical geometry. A good agreement within the error of experiment is obtained. It is possible to calculate the charge quantity of spherical metal by use of this experimental formula.

(8 figures, 7 references)

