Research Report of the Research Institute
of Industrial Safety, RIIS-RR-87. 1987.
UDC 661 : 543/87 : 699.86

化学薬品類の限界発火温度

琴寄 崇*

Critical Ignition Temperatures of Chemical Substances

by Takashi KOTOYORI*

Abstract ; Ignition or explosion accidents in which any thermally unstable chemical substances are concerned often occur, due to failure of temperature control, when these substances are processed in manufacturing plants such as reaction or distillation vessels or driers, or when stored in large-scale tanks or warehouses, especially when kept in circumstances a little hotter than nomal. Main measures to prevent this kind of accidents are to keep substances at temperature levels sufficiently below their critical ignition temperatures. Critical ignition temperatures (hereinafter referred to as T_c values) of thermally unstable substances become, thus, important data to rely on, when we aim to prevent, by temperature control, the fire or explosion accidents which these substances bring about. Instances, however, have been only a few so far where the T_c values of bulky stacks of chemical substances were actually measured and/or calculated and reported as reliable data.

In this paper, T_c values of eight kinds of self-heating or thermally unstable chemical substances are calculated and reported, using an adiabatic self-ignition testing apparatus (called SIT), and applying a procedure. Both SIT and the procedure have been developed at RIIS. A detailed description of SIT was given in ref. 13), and that of the procedure in ref. 14).

Substances tested are nitrocellulose, lauroyl peroxide, *p*-toluenesulfonylhydrazide, α, α'-azobisisobutyronitrile, benzoyl peroxide, high test hypochlorite, *p*, *p'*-oxybisbenzenesulfonylhydrazide and dinitrosopentamethylenetetramine.

Measuring conditions are as follows : sample amount, ranging from 450 mg for nitrocellulose to 3 g for high test hypochlorite ; sample container, sealed cell made of Pyrex glass (ca. 2 ml) ; initial sample (starting) temperature, ranging from about 120°C for nitrocellulose to about 50°C for lauroyl peroxide.

Main results are as follows :

1) By applying SC-SIT (SIT measuring techniques with sealed cell), adiabatic self-heating behaviours of almost all chemical substances become measurable safely, easily and with good sensitivity, without being botherd by vapourization phenomena of sample itself or by endothermic effects accompanying such vapourizations and by evolution phenomena of corrosive or toxic gases.

2) Self-heating chemical substances are classifiable into two groups when SC-SIT is applied ; one is a group, tentatively named "T-C (thermal combustion) type", and is the one

* 化学研究部 Chemical Safety Research Division

showing such a self-heating behaviour, as shown in Fig. 6, that when a sample is exposed to an atmosphere of temperature T, the sample temperature reaches T within several tens of minutes, then it goes on rising relatively slowly with such a rate varying with the T value that Arrhenius equation ordains ; and the other is a group, tentatively named "A-C (autocatalytic) type", and is the one showing such a self-heating behaviour, as shown in Fig. 5, that when a sample is exposed to an atmosphere of temperature T, the sample temperature approaches gradually to T over a long interval of time, and in course of time, as soon as T is reached the temperature begins a sudden and rapid rising. These two heating behaviours correspond to combustion modes of the thermal combustion and autocatalytic combustion, so designated by Frank-Kamenetskii, respectively (ref. 15). Frank-Kamenetskii's critical condition for thermal explosion is applicable to only chemical substances of T-C type.

3) The procedure yields T_c values in good agreement with corresponding data calculated or observed by other researchers (Table 3). Therefore the procedure, which was shown to be applicable to calculation of T_c values of oxidatively heating substances such as wood sawdusts in the preceding paper (ref. 14), has been now proved to be sufficiently applicable also to calculation of T_c values of self-heating substances. In the case of five substances of T-C type, The T_c value was calculated to range from 56 for α,α'-azobisisobutyronitrile to 78°C for dinitrosopentamethylenetetramine, assuming each to be packed in a sealed infinite cylinder, 40.64 cm (16 inch) in diameter. In the case of three substances of A-C type, it was reasoned that there is a fair potentiality for these chemical substances to ignite ultimately, if nitrocellulose is kept at 41°C, lauroyl perxide at 42°C and p-toluenesulfonylhydrazide at 78°C for 60 days, respectively.

4) By using Equation (11), it is possible for every substance of A-C type to calculate a T value, which can be utilized as a kind of critical temperature to prevent ignition accident due to substances of A-C type, corresponding to an arbitrary Δt value. Examples of such calculations are presented in Table 1.

5) T_c is a function of only r in Equation (9). Therefore, if (T_c-r) diagram is provided in advance for every substance of T-C type, it enables us to read readily a T_c value corresponding to an arbitrary r value, though being a rough value. Examples on benzoyl peroxide are exhibited in Fig. 15 and 16.

Keywords ; Critical ignition temperature, chemical substance, self-heating, ignition liability, thermal explosion, spontaneous ignition, ignition phenomenon.

1. 研究の背景と目的

ニトロセルロース等の火薬類，過酸化ベンゾイル等の合成樹脂用の重合開始剤あるいはジニトロソペンタメチレンテトラミン等の発泡剤などを典型例とする化学薬品類は本来熱的に不安定であって，この種の薬品を大量に輸送ないし保管中に，温度管理上の不手際から，その発熱的分解反応を生じさせ，結果としてそれが発火爆発して大きな被害をもたらすといった事故が往々にして生ずるものである。

また，化学工場等の生産工程においても，例えば反応または蒸留あるいは乾燥工程等，化工品を高温に保持する必要のある場合などに，これまた往々にして，それらの発火爆発事故が生ずることがある。

そのため，化学業界や関連する機関等において化学原料や製品等の熱的危険性を，さらには反応混合物や工程中に生ずることのある不安定な副生成物等のそれをも，測定することが現在世界的に盛んに行われるようになってきている。

ところで，これらの化学薬品類による発火事故を温度管理によって現実に防止しようとするには，それらの限界発火温度（一定の堆積形状をとりつつ一定温度

の雰囲気中に置かれているのみで断熱条件下にない薬品の究極的な発火をもたらす最低の雰囲気温度) T_c 値を各薬品について，さらにはそれらの体積や形状等の堆積状況毎に，把握しておくことが基本的に必要なことであり，もしもこの種の温度レベルが個々の場合について知られているならば，それらは薬品類を取扱う際の温度管理上絶対に超えてはならない上限温度あるいは目安として役立つこととなる。

T_c 値を実験によって測定する方法や計算によって求める方法については，世界的にみて，これまで数種のものが試みられてきたが，当所においても，この T_c 値を，SIT (当所で開発した断熱型の昇温過程記録装置) から直接得られる測定データを計算に用いることにより，従来の諸法よりはるかに容易に求める手法を考案し，これまでこの手法を確立するべく種々の物質についてその適否を検討してきた。

発火（熱不安定）性物質は酸化発熱性物質と自己分解発熱性物質の二つに大別することができようが（もちろん，自己分解発熱性であって同時に酸化的にも発熱し得る物質も数多く存在する)，当所ではさきに酸化発熱性物質の代表として木粉（鋸屑）を取上げ，一定の堆積条件下における15種類の木粉類の T_c 値を open cell-SIT 技術を適用することによって算出する手法を研究し，ほぼ確立したところである[1),2),14)]。

その後引続き従事してきたこの分野の研究においては，もう一方の発火性物質のグループを形成する自己分解発熱性物質（ある程度の高温に曝された場合に，酸素の存在しない密閉条件下においても自力で発熱を開始し，遂には発火に至るような性質を有する物質であって，熱に対して不安定な化学薬品類は一般にほとんどこれに属する）の T_c 値算出法の確立を目指し，8種類の化学薬品を取上げ，それらの T_c 値を上述の，当所で案出した，手法に基づいて求め，薬品の種類によって T_c 値がどの程度異なるかをみると同時に，それらの温度レベルをそれらの薬品類による発火事故防止のための温度管理上厳守すべき上限温度として役立たせることを第1の目的とし，また同時に，これらの計算値を他の研究者らによって既に報告されている同種の実測値等と比較することにより本法の妥当性を検証することをも目的とすることとした。

そこで本報告においては，まず T_c 値算出に用いる数式を誘導した後，この種の物質の SIT 測定に必要な密封セルの開発の背景ならびにその構造・特性及び操作法を述べ，次いで本研究の目的に沿い本手法を一定形状の密封包装状態にある8種類の化学薬品の T_c 値算出に適用して得られた結果ならびにそれらに付随する考察等について記すこととする。

供試薬品は，nitrocellulose (NC, 以下, かっこ内は略称), lauroyl peroxide (LPO), *p*-toluenesulfonylhydrazide (TSH), α,α'- azobisisobutyronitrile (AIBN), benzoyl peroxide (BPO), high test hypochlorite (HTH), *p,p'*- oxybisbenzenesulfonylhydrazide (OBSH), dinitrosopentamethylenetetramine (DPT) の8種類である。

2. T_c 値算出に用いる数式の誘導

2.1 断熱零次なる仮定の許に緩慢に発熱する過程について成立する式

Fig. 1 は自己発熱性物質が断熱条件下において堆積している場合の発熱過程を図式的に示したものである。ここに示したように，一般に発火現象においては最初極めてゆっくりした昇温期間（いわゆる誘導期）が長く続くが，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。さて，試料が T [K] なる温度において自然に発熱する時，断熱零次なる条件を設定するならば，エネルギー保存則に基づき一般に(1)式が成り立つ。

$$c\rho\frac{dT}{dt}=\Delta H\cdot A\exp\left[-\frac{E}{RT}\right] \tag{1}$$

ここに T [K], c [J/(mol·K)], ρ [mol/cm^3] 及び ΔH [J/mol] はおのおの試料の温度，モル熱容量，モル濃度及びモル反応熱であり，かつ E [J/mol] 及び A

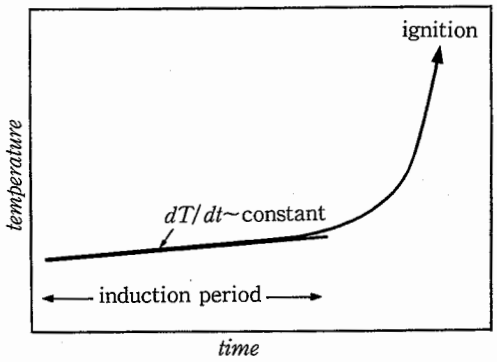


Fig. 1 A schematic profile of heating process of any stacks of self-heating substances under adiabatic conditions.
断熱条件下における自己発火性物質の発熱過程を示す図式的プロフィール

[mol/(cm³・min)]はおのおの当該発熱反応の速度定数の見掛けの活性化エネルギー及び頻度因子である。

ところで，誘導期においては，特に T なる温度付近の微小な温度範囲においては，Fig. 1 にみるように昇温速度 dT/dt は事実上一定値をとると仮定することができるが，もうそれが許されるなら(1)式から(2)式を誘導することができる。すなわち，(2)式は，指数函数の積分が直接には不可能であるという事態を踏えて，非常に粗い近似条件を設定して得られる近似式ではあるけれども，たまたまこの式から，以下に述べるようにして，誘導して得られる式〔(9)式〕が実測値に非常に良く一致する T_c の計算値をもたらすために，本研究ではあえてこの近似式を採用させていただく次第である。

$$\ln \Delta t = \frac{E}{RT} + \ln\left[\frac{\Delta T \cdot c\rho}{\Delta H \cdot A}\right] \tag{2}$$

ここに Δt [min] は試料温度が T から ΔT だけ上昇するに要する時間である。(2)式は，T の上方，数 K の温度範囲内において SIT によって記録される断熱的昇温軌跡に対して適用し得るものである。かくして $\ln \Delta t = (a/T) + b$ なる実験式の勾配 a 及び切片 b はおのおの

$$a = \frac{E}{R} \tag{3}$$

$$b = \ln\left[\frac{\Delta T \cdot c\rho}{\Delta H \cdot A}\right] \tag{4}$$

と表わされることとなる。

2.2 Frank-Kamenetskii の熱発火限界条件式と(3)及び(4)式から誘導される式

Frank-Kamenetskii によって提出された熱発火限界に関するパラメーター δ_c は以下の関係式によって表わされる。

$$\delta_c = \frac{\Delta H \cdot E r^2 A}{\lambda R T^2{}_c} \exp\left[-\frac{E}{RT_c}\right] \tag{5}$$

ここに r [cm] 及び λ [J/(cm・K・min)] はおのおの堆積している物体の寸法因子及び熱伝導率である。

さて，Frank-Kamenetskii の熱発火限界条件式は非断熱条件下における零次反応を仮定した発熱過程と熱損失過程間のバランスに基づいて成立している。ところで，(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，両式とも物質の発火に先立つ同一の緩慢な発熱過程を対象としている点では共通している。それゆえ，(2)式にみられる E, A や ΔH 等の諸因子や(5)式中の対応するそれらはおのおの同一の物理量を表わしていると考えることができる。

(5)式の両辺において自然対数を取り整理すると

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

が得られる。次いで，(6)式に(3)及び(4)式を代入して (E/R) や $\ln(\Delta H \cdot A)$ を消去すると

$$\ln T_c + \frac{a}{2T_c} = \ln r + \frac{1}{2}\left[\ln\left(\frac{a \cdot \Delta T \cdot c\rho}{\delta_c \cdot \lambda}\right) - \mathrm{b}\right] \tag{7}$$

を得る。ここで，熱伝導率は(8)式におけるように

$$\lambda = \alpha \cdot c\rho \tag{8}$$

熱拡散率 α [cm²/min] と単位体積当たりの熱容量 $c\rho$ [J/cm³・K]の積として表わされるので，結局(9)式が得られる。

$$\ln T_c + \frac{a}{2T_c} = \ln r + \frac{1}{2}\left[\ln\left(\frac{a \cdot \Delta T}{\delta_c \cdot \alpha}\right) - b\right] \tag{9}$$

(9)式によれば，T_c 値の算出のみを目的とする限り，その物質の $E, A, \Delta H, \lambda$ や c の値は不要であり，SIT 等の断熱型の昇温過程記録装置から直接得られる a, b や ΔT 等の実験データのほかはその物質の α 値のみを承知していればよいこととなる。

本報における T_c 値は，とくに断らない限り，全て(9)式に基づいて算出したものである。

3. SIT 用密封セルの開発

化学薬品中に多くみられる自己分解発熱性物質はポリエチレン製等の袋に密封した上でダンボール函またはファイバードラム等に詰められて市中に流通している例が多く，空気と遮断された密封状態にあって，なおかつ，高温環境に曝された場合に，発熱し得る物質であることから，これらの薬品類の T_c 値も密封条件下において測定するのが実際の状況に合う値を得るために望ましいこと，また一方，これら化学薬品類は高温環境に曝されると，発熱すると同時にそのものが蒸発したり分解生成物（往々にして毒性ないし腐食性を有する）を発散することが多いため，そのような現象(試料そのものが蒸発してしまっては測定不能となるし，また試料や分解生成物の蒸発は即吸熱現象であるから，測定目的の発熱現象を蔽い隠すことにもなる）を防ぎつつ測定する必要があるので，やはり一定空間内に試料を封じ込めつつその発熱性を測定する必要があるこ

*1 以下，密封セルを SC (sealed cell の略)，さらに密封セルを用いて行う SIT 測定を SC-SIT と称することがある。

と，等の理由からこの種の測定にはまず密封セル*1を用意することが前提となる。そのような次第で，本研究においても，最初に，ガラス製耐圧容器からなるＳＩＴ用密封モルを開発することとしたのである(Fig. 2)。

以下に，このセルの特長を述べる。

1) 容器材質としてガラスを採用したこと。ガラスは比熱や熱伝導率が小さいこと，一般に耐食性に優れていること，また，ガラス細工によって容易に形状を整えることができ，かつ，薄肉の毛細管に引き延ばすこともできることから，その内径を熱電対の外径に一致させて感熱性能の良い熱電対用保護管に成形できること，透明であるため，セル内部の試料の様子が目視できること，等の性質を備えているので，一般の工業用材料としては，脆弱でこわれやすく，その取扱いに細心の注意を払う必要のある欠点はあるものの，化学薬品類の発熱性状に係る断熱測定のための試料容器(セル）用材質としては最適のものと考えられる。

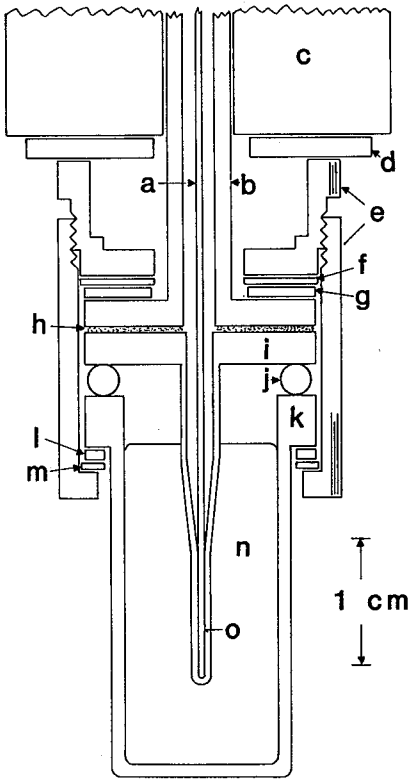


Fig. 2 Sealed cell assembly of the SIT apparatus.
SIT 用ステムの下端に密封セルを取付けた状況

a, Stainless steel sheath CA thermocouple, 0.5 〔mm〕 in diameter ; b, Glass stem ; c, Adiabatic fillers made of glass wool ; d, Round plate made of aluminum ; e, Cap nut ; f, Washer ; g, Teflon sheet ; h, Inorganic adhesives ; i, Sheath flange for thermocouple ; j, O-ring ; k, Sealed cell made of glass ; l, Teflon sheet ; m, Washer ; n, Reference substance or sample ; o, Gold powder.

その点，金属製セルは力学的にははるかに強靭ではあるものの，熱容量が大きい故に試料の緩慢な発熱過程を検出するには不適であり，その上，大多数の金属が，特定の薬品に犯される等の，腐食性を有し，上記の目的のためにはむしろふさわしくないといえよう。

2) 現在，世界的にみて，数種の断熱型の熱安定性試験装置が存在しており，それぞれ特徴ある密封セルを使用しているが，それらの中で容量が約 2 ml という小型の透明ガラス製であって，しかも，その内部に感熱センサーとして熱電対を挿入したものは未だに存在しないこと。ちなみに，スイスの System Technik 社製の SIKAREX は 20 ml の，感熱素子はもとより感圧素子も挿入された，耐圧容器を備えている。しかし，この容器はステンレススチール製であるため，通常の試料に対しては，十分な強度を保証し得るものの，HCl を発生する試料に対しては，これに簡単に犯されてしまう欠点を有している。また，アメリカの Columbia Scientific 社製の ARC には 9 ml の耐圧容器が備えられているが，これは容器材質として Hastelloy(合金の一種)や Ti を採用しているため，耐食性はほぼ万全であるものの，熱電対を容器の外壁に取付ける方式を取っているので，感熱性能は低下する欠点があり（容器を温めるために費される熱損失は，もちろん，計算上は補正可能であるが，上記の方式は少なくとも試料の非常に微細な初期発熱現象を観測するにはあまり都合の良い設計であるとはいえない)，また，試料の目視が不可能である点も SIKAREX と同様である。

3) セルが小型であるため，供試試料量が少なくて済むこと。したがって，測定経費も少なくて済み，セルの取扱いも容易となり，また，測定に伴い万一試料が発火爆発する事態が生じても，その際の危険性を最小限に留めることもできることとなる。

4) 熱電対を密封セル内に挿入するのに，上述のように，ガラス製保護管を用いること。それを実現する方法としては，まず，その中央にガラス毛細管に熔着

したガラス円板を保護管フランジ(Fig. 2 中の i，以下同様）と称してこれに熱電対(a)を挿入固着した後，密封セル(k)を支持し，同時に熱電対用導管をも兼ねる，ガラス製ステム(b)にフランジとともに無機質接着剤で固着する方式を採用し，セルを組立てるに際して，熱電対を，その熔封工作等に伴う，高熱に何ら曝すことなく，容易にかつ確実に熱電対を挿入した密封セルアセンブリを構成し得るように工夫したのである。

なお，試料を密封するためのセルというものは，随時ステムから取外して洗浄したり，試料を詰め換えたり，持ち運ぶ等の必要性のあるものであるが，密封セル内に熱電対を挿入するのに，セル壁に直接熱電対用保護管を取付けて，これに熱電対を挿入固着してしまうと，今述べたような実験遂行上の操作性に難点が生じてしまうこととなる。そこで，密封セルと熱電対を含むステムを separable として実験時の操作性の向上を図った次第である。

5)　セル(k)とフランジ(i)の間にはさむバイトン製 O-リングの密着性を良くしてセルの密封度の向上を図るために，フランジ(i)の下面とセル(k)のフランジ面に光学研磨を施したこと。その他，セル(k)のフランジ下に嵌合するテフロンシートを，O-リングとともに各測定毎におのおの新品と交換すること，また，袋ナットのネジの嚙み合せ面に各測定前にテフロンスプレーを軽く吹き付けること，等を袋ナットの締め付ける力を強めてセルの密封度の向上を図る上に有効な know-how として実行している。

4.　SIT の 2 ペンレコーダー上において T ペンおよび ΔT ペンの示す挙動

この章では，酸化発熱性試料用開放セルないし自己分解発熱性試料用密封セルの如何を問わず，これらを用いた場合に，SIT の 2 ペンレコーダー上において観察される，T ペンおよび ΔT ペンの示す挙動，について述べることとする。

4.1　ΔT base line について

非発熱性 reference 物質として SiO_2 粉 2.5 g をセルに入れて，ステム(Fig. 2 参照，試料セルアセンブリからセルを除いた残りの部分をいい，その下端に保護管に入った熱電対が突き出ている）に密封装着し，微振動発生器具を当てて SiO_2 粉が熱電対周りに均一に充塡するようにした後，このようにして準備した reference cell を SIT のエアバス内にセットする。次いで，試料の試験温度（初期試料温度ともいう）をエアバスについている温度ダイヤルにより任意に設定し*2，エアバス用電源を入れて reference cell の試験温度への加熱を開始する。

セルの種類によって多少異なるが，加熱開始後 2 時間ほど経つと，reference cell 周りはほゞ完全な熱平衡状態に達して，2 ペンレコーダー上において T ペンも ΔT ペンもチャート上を真直ぐ走るようになる。この状態における ΔT ペンの軌跡を ΔT base line ということとする(Fig. 3 参照)。この時の ΔT の値は物理的にゼロ ($\Delta T = T_r - T_a = 0$ であり，reference 物質の温度 (T_r) がエアバス内のそれ (T_a) に一致していると見做すことができる。

したがって，その際，reference cell を外し，発熱性試料の入ったセルに付け換えて，引き続き同一設定温

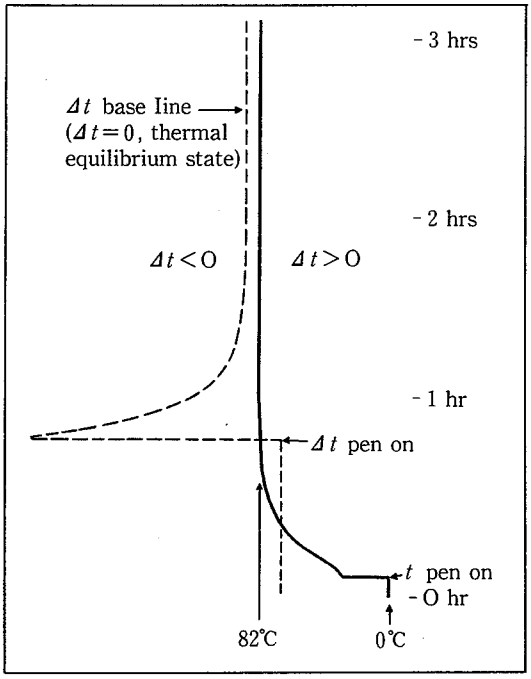


Fig. 3　ΔT base line, that is, a locus of ΔT pen recorded on the strip-chart after the thermal equilibrium state has been attained in the SIT apparatus.
ΔT ベースライン

*2　SIT 測定においては試料が 60 分以内に 1.25〔K〕昇温する程度の温度レベルを試験温度として選定すべきである。試料の発熱状況が直線的昇温でなく，加速気味の昇温挙動を示すような温度レベルでは高すぎて不適であり，比較的高速で，しかも，直線状昇温を示す温度レベルが試験温度として望ましい。

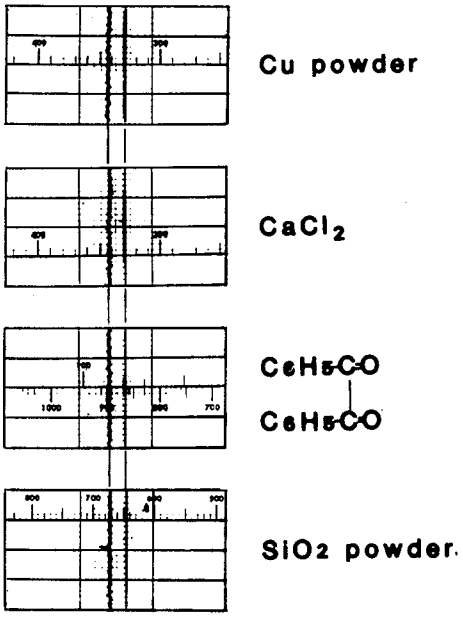


Photo. 1 Temperature levels and positions of ΔT base lines on which the ΔT pen for 4 samples, each having different specific heat value, runs at the thermal equilibrium state, are much the same each other, irrespective of the kind of substance (at 80 [°C]).
ΔT ベースラインの位置に及ぼす比熱の異なる物質の効果

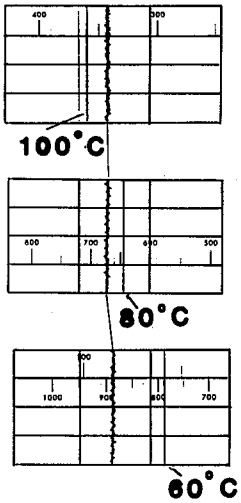


Photo. 2 Drift of ΔT base line accompanying the change of initial sample temperature (with silica powder).
初期試料温度の変動に伴う ΔT ベースラインのドリフト

度に保たれているエアバス内にセットした時，もしも ΔT ペンが reference 物質について記録させた ΔT *base line* を越えて向かって右側（つまり $\Delta T>0$）の領域に入り込む場合には，その試料は発熱を始めたと考えることができることとなる（5章参照）。

4.2 比熱の異なる各種非発熱性物質を同一温度に保持した場合，ΔT base line は互いに異なるか

Photo. 1 にみるように，無機物の代表としての SiO_2 粉，HTH の類縁物質としての $CaCl_2$，有機物であり，かつ，BPO の類縁物質としてのジベンゾイル，金属粉の代表としての Cu 粉，の 4 種の物質をおのおの 80°C に保持したところ，熱平衡時に到達する温度および ΔT base line のドリフト程度は物質の種類の如何によらず一定であることが示された。このことから，当所においては，SIT を用いて物質の発熱挙動を記録する場合，SiO_2 粉を reference 物質として用いることを常法としている。

4.3 ΔT base line のドリフトに及ぼす初期試料温度の効果

Photo. 2 にみるように，初期試料温度をより高温に設定するにつれて ΔT base line は僅かに $\Delta T<0$ 側にドリフトして行く。もっとも 80°C以上になると，その程度は極めて小さくなるが。

この事実から，各測定毎に最初に reference 物質について ΔT base line を設定せねばならぬ必要性が生ずるのである。

5. SIT のスタート法

前章において述べた SIT の 2 ペンレコーダー上における T および ΔT ペンの挙動を勘案するならば，酸化発熱性試料に対する開放セルないし自己分解発熱性試料に対する密封セルの如何を問わず，SIT におけるスタート操作は以下に述べるようなものでなければならないこととなる。即ち，一つの試験温度（初期試料温度）毎に reference cell を用意し，これをエアバスにセットし，加熱開始後，ΔT base line が明確に一線になるのを見定めてから（そうなるまでには先述のよう

*3 SIT を使いこなすには ΔT base line の決定（具体的には zero suppression の設定）技術如何がポイントとなる。SIT 操作においては zero suppression の設定のみが人為的に決定せねばならない factor であり，それ以外の因子についてはこの装置はボタン操作のみによって自動的に制御することができ，その結果正確に試料の昇温過程をデジタルデータとして記録することができる能力を有している。

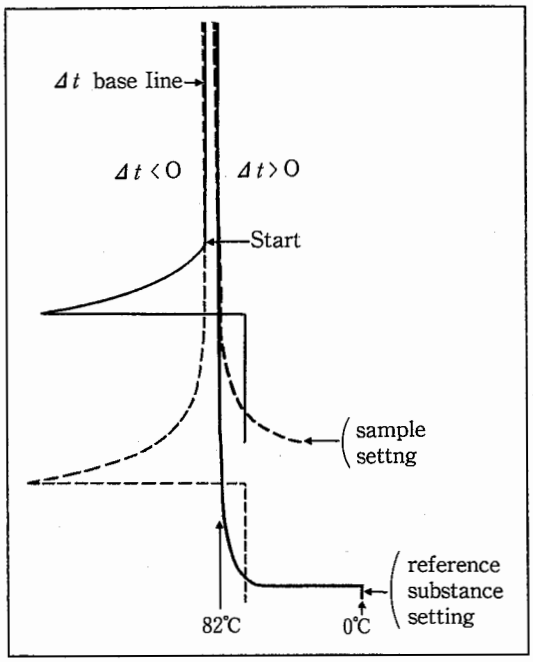


Fig. 4　Starting procedure of the SIT apparatus for self-heating substances.
SIT における自己発熱性物質に対するスタート法

に 2 時間以上かかる)，zero suppression の設定操作*3 ($\Delta T=0$ なる状態を断熱制御回路において電気的に設定することであって，具体的にはアナログマイクロボルトメーターの指針をそのスケールの中央のゼロの位置にセットすること）を行い，直ちに reference cell のついた試料セルアセンブリをエアバスから引抜き，reference cell を sample cell につけ換えた後，再び試料セルアセンブリをエアバス内にセットする。この操作により試料温度は一旦室温近くまで低下することとなるが，1 時間ほど経つうちに sample cell 周りに再び熱平衡が達成されてきて，アナログマイクロボルトメーターの指針が $\Delta T<0$ 側からメーターのスケール内に入ってくるが，この指針がスケール中央のゼロの位置に到達した瞬間に断熱制御ならびに昇温過程の計時を開始するのである。この時，2 ペンレコーダー上においても，もちろん，ΔT ペンは ΔT base line をクロスする。以上の操作をスタートという（Fig. 4 参照)。

6. 結　果

SC-SIT によると自己分解発熱性の化学薬品は 2 種に分類できることがわかった。

一つは，Fig. 5 に示すように，試料が T なる温度(試験温度ないし初期試料温度）の雰囲気に曝されると，試料温度は長い間（T が低いほど長くなる）かかって T に漸近して行くが(その間，LPO や TSH は，現象として，少しずつ融けて行き，NC においては試料内部に自触的触媒が少しずつ蓄積されて行く)，やがて T に

Table 1　Some experimental parameters of slow auto-catalytic reactions and critical ignition temperatures of 3 chemical substances of A-C type.
3 種の A-C 型化学薬品類の自触反応に関するパラメーターと限界発火温度

Chemical substances	E/R	C'	ρ	T_C					
				6hrs	12hrs	24hrs	7days	30days	60days
Nitrocellulose	11,709	−25.931	0.20	95	87	80	60	48	41
Lauroyl peroxide	48,415	−142.293	0.55	54	52	51	46	43	42
p-Toluenesulfonylhydrazide	31,238	−77.488	0.57	102	98	95	87	81	78

T_C value, that is, such as each temperature shown in the lower column, is defined in this case as the temperature of an atmosphere to which the sample, having been kept at room temperature till then, is exposed, and in which it begins to heat rapidly beyond the temperature immediately after the time elapsed shown in the top column.

Symbols used:

E/R coefficient defined by eqn. (14)
C' coefficient defined by eqn. (14)
T_C critical ignition temperature [℃]
ρ initial packing density in the sample cell [g/cm³]
(In the case of L P O and T S H, the density becomes almost doubled after the sample has melted)

*4 Table 1 において各物質が 7 日後に急速発熱を開始するような温度は，それぞれ，いわゆる SADT 値に相当するものである。(Table 3 参照)。

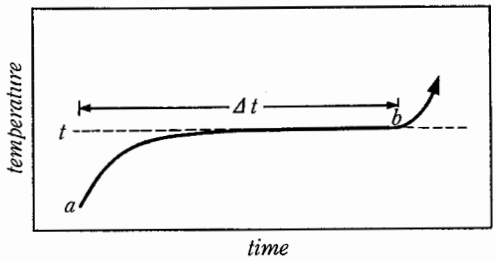


Fig. 5 A schematic profile of heating process of chemical substances of A-C type.
A-C 型に属する化学薬品類の発熱挙動

a, Sample is inserted into the air bath, the temperature of which is T ; b, the sample temperature begins to rise suddenly and rapidly beyond T.

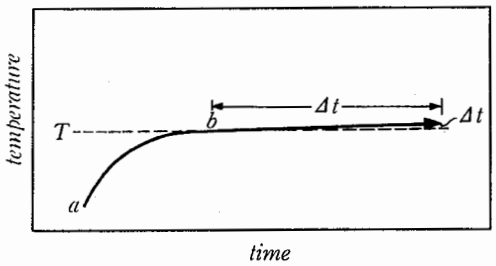


Fig. 6 A schematic profile of heating process of chemical substances of T-C type.
T-C 型に属する化学薬品類の発熱挙動

a, Sample is inserted into the air bath, the temperature of which is T ; b, the sample temperature goes on rising slowly beyond T.

一致するや否や急上昇を開始するような発熱挙動を示す種類〔仮称 A-C (autocatalytic combustion) 型, (7.2 節参照)〕であり，これに属する薬品類の T_C 値を Table 1 に掲げる。Table 1 の上欄に示された各時間間隔は当該薬品が当該温度(この場合，T_C と同様な意味をもつ) の雰囲気に曝された時，曝露開始から急速発熱を開始するまでのそれを示している*4。したがって，各薬品がそのような温度の雰囲気中に置かれた場合，それが実際に発火するまでにはなお数十分 (高温領域において)～数時間 (低温領域において) を要するものと予想される。

もう一つの種類は，Fig. 6 に示すように，試料が T なる温度の雰囲気に曝されると，試料温度は 1 時間以内に T に到達し，次いで当該温度に応じて Arrhenius 的に変動する速度をもって比較的緩やかに上昇して行くような発熱挙動〔つまり，Frank-Kamenetskii 的な取扱いの (即ち，(9)式の適用が) 可能な発熱挙動〕を示す種類〔仮称 T-C (thermal combustion) 型〕であり，これに属する薬品類の T_C 値を Table 2 に掲げる。

T-C 型の薬品の発火においては試料からの発熱と放熱の兼ね合いが問題となり，a, b, ΔT 及び α 値が一定のままに保たれるとするならば，T_C 値は試料の寸法 (r) 如何により変動することとなる〔つまり，個々の薬品につて (T_C-r) 関係をグラフで示すことが可能 (7.4 節参照)〕。したがって，Table 2 においては，各薬品の，同一条件における，相対的な発火のし易さを示すため，いずれも直径 40.64 〔cm〕 (16 〔inch〕) の円筒状に密封包装されていると仮定した場合の T_C 値が算出してあ

Table 2 Adiabatic experimental parameters of slow self-heating reactions and critical ignition temperatures of 5 chemical substances of T-C type.
5 種の T-C 型化学薬品類の断熱的自己発熱反応に関するパラメーターと，それらが直径40.64〔cm〕の円筒状に包装されていると仮定した場合の限界発火温度

Chemical substances	a	b	α	E	ρ	T_C
α, α'-Azobisisobutyronitrile	21,058	−57,362	0,07	175	0.55	56
Benzoyl peroxide	34,732	−93,561	0,05	289	0.64	72
High test hypochlorite	13,747	−34,293	0,13	114	1.36	73
p, p-Oxybisbenzenesulfonylhydrazide	17,468	−42,199	0,06	145	0.59	78
Dinitrosopentamethylenetetramine	15,747	−38,514	0,06	131	0.64	78

T_C values were calculated, assuming each substance to be packed in an infinite cylinder, 40.64 [cm] in diameter.

Symbols used:

a coefficient defined by eqn. (6)
b coefficient defined by eqn. (7)
α thermal diffusivity [cm²/min]
E apparent activation energy [kJ/mol]
ρ packing density in the sample cell [g/cm³]
T_C critical ignition temperature [°C]

Table 3 Comparison of T_C values, of 7 chemical substances, obtained in this work with those or temperature values of similar kind previously reported by others.
7種の化学薬品類についての本測定による限界発火温度とそれぞれの既報値との比較

Chemical substances	obtained in this work	previously reported by others
Lauroyl peroxide	46 a) [℃]	45 b) [℃]
p-Toluenesulfonylhydrazide	87 a)	87 c)
α, α'-Azobisisobutyronitrile	56 d)	54 c)
Benzoyl peroxide	69 e)	69 f)
High test hypochlorite	75 g)	76 h)
p, p-Oxybisbenzenesulfonylhydrazide	78 d)	90 c)
Dinitrosopentamethylenetetramine	78 d)	75 c)

Note :

a) Temperature values of a test atmosphere to which each sample is exposed, and in which it begins to heat rapidly beyond the temperature after 7days (cited from Table 1 ; these values approximately correspond to the so-called SADT values*).

b) A T_C value observed, using an adiabatic storage testing apparatus of BAM type, following a procedure similar to that described about a) (cited from ref. 3 ; this value is a sort of the SADT value).

c) T_C values observed, using the open cell-SIT, following a procedure similar to those described about a) and b) (cited from ref. 4 ; each of these values is also a sort of SADT value).

d) T_C values calculated, using the sealed cell-SIT, assuming each substance to be packed in an infinite cylinder, 40.64[cm] in diameter (cited from Table2).

e) A T_C value calcuated, using the open cell-SIT, assuming the substance to be packed in an infinite cylinder, 26[cm] in diameter.

f) A T_C value calculated, using an adiabatic storage testing apparatus with open cell, following a procedure similar to that carried out in this work, based on eqn. (10), assuming the substace to be packed in an infinite cylinder, 26[cm] in diameter (cited from ref,5).

g) A T_C value calculated, using the sealed-SIT, assuming the substance to be packed in an infinite cylinder, 35.4[cm] in diameter.

h) A T_C value calculated, assuming the substance to be packed in an infinite cylinder, 35.4[cm] in diameter, following a procedure, which is also based on F-K's critical condition for thermal ignition, but is different from that carried out in this work (cited from ref. 6).

* SADT is the abbreviation of self-accelerating decomposition temperature, and is defined as the minimum temperature at which a rapidly heating decomposition reaction or an ignition of a substance starts after just 7days when it is stored in the largest commercial container.

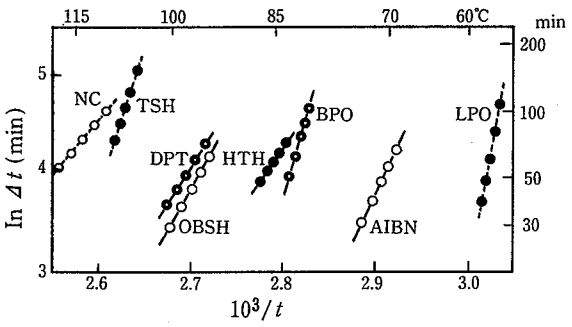


Fig. 7 The entire plots, each of Arrhenius type, for 8 chemical substances, among which 5 plots, each represented by full line, for substances of T-C type are based on eqn. 2, and 3 plots, each represented by dotted line, for substances of A-C type are based on eqn.(11).
8種の化学薬品についての ln Δt；$1/T$ プロット全図

る。

Fig. 7 に5種類の T-C 型の化学薬品全てについての(2)式に基づくプロット，即ち，初期試料温度 T において試料の温度が 1.25〔K〕なる ΔT 値だけ上昇するに要する時間 Δt 分を試料の断熱的発熱曲線から読み取ることにより作製した $\ln \Delta t : 1/T$ なるプロット，を示す。ただし，A-C 型の発熱挙動を示す薬品類については，それまで室温に保たれていた試料が T なる温度の雰囲気中に曝された時，曝露開始から T を超えて急速発熱を開始するまでの時間 Δt と T の間に，(2)式と同型の，$\ln \Delta t = (a'/T) + b'$ なる，やはり Arrhenius type の，関係が成立するので，この関係に基づくプロットが点線によって示してある〔(11)式及び 7.2 節参照〕。Fig. 7 を一見すれば化学薬品類のおよその相対的な発熱（つまるところ，発火）のし易さを知ることができるであろう。個々の薬品についての各論は第8章にて述べることとする。

7. 考 察

7.1 本測定によって得られた T_c 値と既報値の比較

Table 3 に7種類の薬品につき本測定によって得られた T_c 値と他の研究者等によって既に報告されている，T_c 値ないしそれに類似の，温度値（NC については残念なことに見当らず）を比較した一覧表を掲げる。これらの温度値は，それらを得るのに用いた測定法ないし測定原理が互いに必ずしも同一であることは限らないので，厳密には比較すべき筋合いのものではないが，およその傾向をみるための参考値として示したものである。

7.2 A-C 型薬品類の発熱挙動に関する考察

NC と LPO 及び TSH は F-K 的な取扱いのできない特異な発熱挙動を示し，第6章において A-C 型と名付けられた物質群に属している。

ともかく，これら3種の薬品を SC-SIT にかけると，Fig. 5 に示したように，T なる温度に設定されたバスに試料が漬けられた後，試料温度は，長時間にわたって T に漸近するのみで，なかなか T に達しないが（この期間を誘導期と仮称する），やがて T に一致した瞬間，それを超えて急速に上昇を開始するという，典型的な自触媒反応*5 の様相がみられる。したがって，「NC を高温環境下に置いた場合，試料温度はその温度において長らく推移した後，急速上昇に転ずる」との記述は正確ではない[7]。

以上の現象を化学的に解釈すると，誘導期中は試料内部において auto-catalyst を生成する overall としては吸熱的な分解反応が，その場の温度に応じて Arrhenius 的に変動する速度をもって，少しずつ進行するため，見掛け上試料温度は長い時間をかけて T に漸近して行くこととなる；しかし，やがて auto-catalyst の濃度が一定（限界）値に達した瞬間，auto-catalyst を増殖するのみの分解反応は終了して吸熱はゼロとなり，以後誘導期中とは全く様相の異なる急激な，試料自体の，発熱的分解反応が全面（一元）的に開始される；というような経過を辿るものと考えられる。

つまり，急速発熱を始めるには温度にかかわりなく auto-catalyst の濃度が一定値に達すればよいのであるから，環境温度が高いほど，その生成速度は大きいので，短時間で誘導期を終了し，逆に温度が低いほど誘導期が長くなることとなる。

そこで，誘導期を Δt，auto-catalyst の限界濃度を C，その生成反応の速度を v また速度定数を k とすると，

*5 原系と生成系が不均一である反応〔例えば，固（液）体が分解してガスを発生する，あるいは固体が融解して液体に変わるなど〕の場合，しばしば蓄積する生成物が触媒となって反応を加速させることが生じ，現象として反応速度の時間変化がS字型曲線となって現われたり，生成物を添加すると反応速度が増大する等がみられる。このような反応を自触（auto-catalytic）反応といい，普通両相の界面で反応が進行する。

$$\Delta t=\frac{C}{v}=\frac{C}{kC_0^n}=\frac{C}{AC_0^n}\exp\left(\frac{E}{RT}\right) \tag{10}$$

$$\therefore\quad \ln\Delta t=\frac{E}{RT}+C' \tag{11}$$

と表わされることとなる。

そこで，NC や LPO それに TSH については，以上の発熱挙動に基づき，第 6 章の Table 1 及び Fig. 5 において示したように，一定温度 T の雰囲気中に試料を漬けた場合に，試料が急速発熱（発火直前の現象）を開始するまでの経過時間 Δt の自然対数に対して $1/T$ をプロットすることとし，これに基づいて任意の Δt 値に対応する T 値を算出することができるようにしたのである。

以上の考察から導き出される重要なポイントは，NC，LPO 及び TSH 等 A-C 型化学薬品類の各限界温度（これまでるる説明してきたように F-K 的な意味における T_c 値ではない）は誘導期の長さのみに応じて定まる（r に無関係な）物質特有の値であるから，この型の薬品の限界温度は堆積量には原則として無関係であるということである。

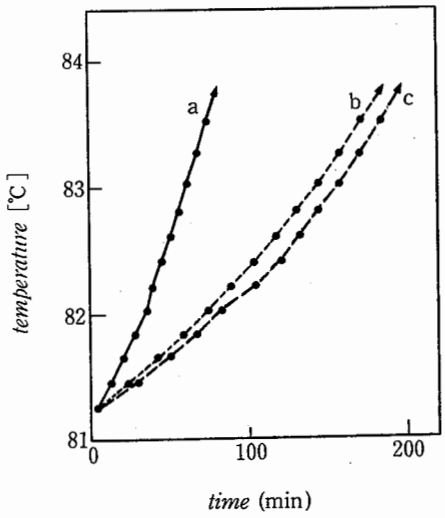


Fig. 8　Effect of the sample-sealing on the heating rate of benzoyl peroxide.
試料の昇温速度に及ぼす試料を密封することの効果

a, A heating curve of BPO packed in an open cell made of glass ;
b, a heating curve of BPO packed in a sealed cell, made of glass, with a glass sheath for thermocouple ;
c, a heating curve of BPO packed in a sealed cell, made of glass, with a tantalum sheath for thermocouple.

7.3　試料を密封すると，試料の昇温速度は一般に低下する

密封セルを用いると，Fig. 8 にみるように，一般に観測される試料の昇温速度は低下する。この効果に基づき，必然的に，密封セルを用いて得られる T_c 値は開放セルを用いて得られるそれに比して高目の値となる。

例えば，26〔cm〕径の円筒状に包装されているとした時の BPO の T_c 値は測定に用いるセルの種類によって次のような値となって算出されてくる。

Ta 製保護管付密封セルを用いる場合　74.5〔°C〕
ガラス製保護管付き密封セルを用いる場合　73.5〔°C〕
ガラス製開放セルを用いる場合　69.3〔°C〕

ここに示されたように，Ta を熱電対用保護管として用いた場合とガラスをそれに用いた場合では，熱容量に明らかな差があるにも拘らず，得られる T_c 値間の差は 1〔K〕程度であって開放セルを用いて得られる T_c 値との差の 4〜5〔K〕に比して著しく小さい。

したがって，密封セルを用いた場合に昇温速度の低下現象（つまり，T_c 値の上昇効果）が生ずる理由としては，密封セルの場合，開放セルに比して熱容量が若干増えることによる効果もいくらか寄与するであろうが，主たる理由はルシャトリエの法則により密封条件下においてガスを発生する分解反応の進行が抑えられるためであると考えられる。

このように，密封セルを用いるのは低温（安全）側の T_c 値を得ようとする見地（原則）からすると好ましくないのであるが，腐食性や毒性を有するガスを発生する反応，あるいは単に試料の蒸発を抑えたい場合には密封セルを使用せざるを得ない。

しかしながら，試料の発熱反応に伴う分解生成物が腐食性でもなければ毒性を有することもなく，また，試料自体の蒸発現象をも考慮しないですむ場合（例えば BPO など）には，できるだけ感熱性能の良い開放セルを使用すべきである。

また，以上の事実から引き出せる実際上重要なポイントは，T-C 型の発熱挙動を示す薬品類は密封して保管されている場合より開放容器中にある方が限界発火温度が下がり危険であるということであり，具体的には，開放条件下にあるなら，この種の薬品類の T_c 値は Table 2 に掲げられた値より 4〜5〔K〕低下することがあり得るということである。

A-C型の薬品類については，密封条件下において，T-C型の薬品類におけると同様，試料自体の蒸発ないし試料の発熱反応に伴う分解生成物の発生のため，セル内が高圧となることによりルシャトリエの法則が働くので，それらの T_c 値は高温側にドリフトする効果を受けるが，同時に，高圧下においては融点降下現象が生ずるわけで，結局，これら二つの効果が相殺し合い，開放・密封の如何に拘らず，それほど変らないであろうと推察されるのであるが，このことは将来チェックする必要があろう。あるいは，開放セルにおいては試料の蒸発が激しく，結局，測定が不可能となってしまうケースがほとんどかも知れない。

7.4 (T_c-r) 線図について

第6章において既に述べたようにT-C型の発熱挙動を示す薬品類の発火においては試料からの発熱と放熱の兼ね合いが問題となる。つまり，(9)式において，a, b, ΔT 及び α 値が定数なら，薬品の寸法(r)の大小により，その T_c 値が変動する(あるいは，一義的に決まる）こととなる。

したがって，その薬品の特定の r 値に対応する T_c 値をデジタル的に精密に算出することが本来の行き方ではあるけれども，状況によっては，同じく(9)式に基づき，(T_c-r)関係をアナログ的にグラフで表わしておくことも可能なわけである。そのような線図を作っておけば，保管する薬品の r 値を大きくする場合，そのものの T_c 値はどのように低下して行くかを一目で見渡すことができ，また，もちろん，任意の r 値に対応するおよその T_c 値を図上で読み取ることもできて，大いに有用となることとなる。

ここでは，前節において取り上げたBPOの(T_c-r)関係を，Ta製保護管付き密封セル，ガラス製保護管付き密封セル及びガラス製開放セル，をそれぞれ用いた場合に得られるデータに基づき，r=0〜500〔cm〕の範囲で図示してみよう（Fig. 9)。

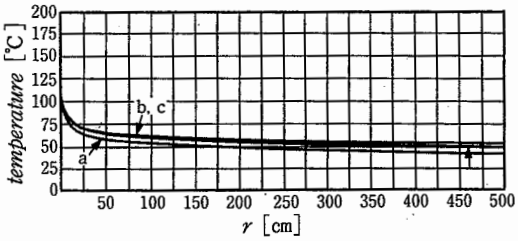


Fig. 9 (T_c-r) diagrams for BPO samples filled up in three kinds of cells.
3種のセルに詰められたBPOの(T_c-r)線図

Symbols, a, b and c, correspond to those of Fig. 8.

この図をみると，前節において数値で示したように，ガラス製開放セルを用いる場合がもっとも低温側の T_c 値をもたらすこと；それに比し，ガラス製保護管付き密封セルとTa製保護管付き密封セルは，開放セルを用いる場合より高目ではあるが，ほぼ同様な T_c 値を与えること；r 値が200〔cm〕以上となると T_c 値は大体50〔°C〕に収斂して行くこと；一方，$r\to 0$〔cm〕に近付くと，T_c 値は，いずれの場合も，ほぼBPOの文献上の分解温度である100〔°C〕付近に漸近して行くこと；等がわかる。

T_c 値の変化の激しい，又，薬品の実際の荷姿として接する機会の多かろうと思われる，r 値の小さい領域での T_c 値の変化具合をみるために，Fig. 9をT=60〜100〔°C〕の範囲内において特に拡大してみたのがFig. 10である。この図においては，縦軸の目盛を，読み取り易いように，5〔K〕刻みとした上で，横軸に目盛られる薬品の最大半径が100〔cm〕前後となるように，縦軸の温度を選定してある*6。

この図をみると，65〜100〔°C〕の温度領域においては，Ta製保護管付き密封セル，ガラス製保護管付き密封セル及びガラス製開放セルの順に次第に低くなる T_c 値をもたらすこと；特にガラス製開放セルが格段に低い T_c 値をもたらすこと；r 値が25〔cm〕程度までは，前節において述べたように，密封セルは開放セルより3〜5〔K〕高い T_c 値をもたらすこと；開放セルは，r 値が約25〔cm〕で T_c=65〔°C〕をもたらすこと；一方，密封セルは，約2倍の r=50〔cm〕付近でようやく65〔°C〕なる T_c 値をもたらすこと；等が明瞭にわかる。

Fig. 9をみてもわかるように，(9)式を機械的に適用して，極端に小ないし大なる r 値をこれに代入する限り，それぞれに対応する T_c 値としては極端に高ないし低なる数値が求まることとなるが，実は，計算に用いられる熱拡散率 α は温度によって変化する熱物性値なので，正確な（あるいは，妥当な）T_c 値を算出するには T_c 値と α 値を両立させる必要がある。つまり，ある T_c 値を算出するのに用いた α 値は，とりもなおさず，その

*6 第8章の各論においても，T-C型の薬品につき，それぞれの(T_c-r)線図の拡大図が示してあるが，それらのグラフの縦横両軸の目盛りもFig. 10におけると同様な考え方に沿って設定してある。

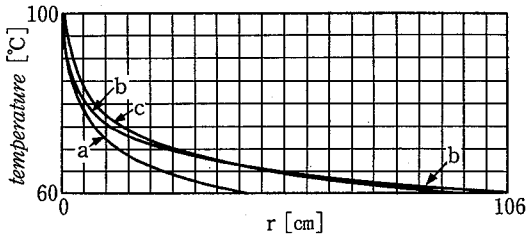


Fig. 10　Partial magnification of Fig. 9.
Fig. 9 の部分的拡大図

Symbols correspond to those of Fig. 8.

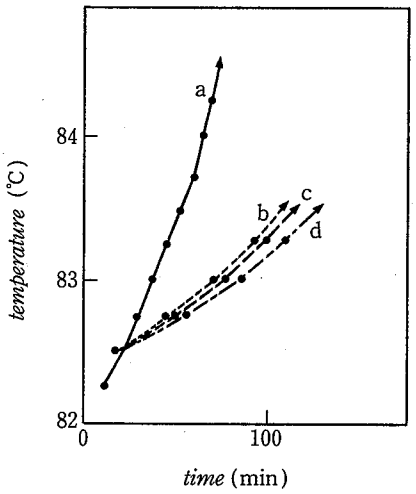


Fig. 11　Effect of the cell material on the heating rate of BPO samples.
試料の昇温速度に及ぼすセル材質の効果

a, A heating curve of BPO packed in an open cell made of glass ;
b, a heating curve of BPO packed in an open cell made of stainless steel ;
c, a heating curve of BPO packed in a sealed cell, made of glass, with a tantalum sheath for thermocouple ;
d, a heating curve of BPO packed in an open cell made of aluminum.

T_C 値付近の温度レベルで測定されたものでなければならない。換言すれば，α 値を測定していない（あるいは，薬品の発火温度近くなどで測定できない）極端な温度領域に r 値を外挿して対応する T_C 値を求めるのはあまり意味のない試みということになる。

7.5　試料の昇温速度に及ぼすセル材質の効果

BPO を測定対象として，開放セルについて標記の効果を調べてみた（Fig. 11）。

その結果，開放セルであってもステンレススチール製や Al 製であると，試料の昇温速度はガラス製セルを用いた場合に比べて格段に遅くなり，Ta 製保護管付き密封セルを用いた場合と同程度に低下することがわかった。

即ち，金属製セルの場合，その熱容量が大きいため，試料からの発熱がセルを加熱するのに使われてしまうことは明らかであり，この thermal inertia 効果は金属による，薬品の発熱的分解反応を促進する，触媒効果（もし存在するとしても）を問題なく凌駕する程のものであることがわかる。このことからしても，断熱測定には熱容量の小さいガラス製セルを用いるのがもっとも適していることとなる。

また，以上の知見に基づく限り，Al セルを用いて，なおかつ，本報や他の研究者による既報値よりはるかに低い BPO の T_C 値を得たという P. C. Bowes の報告は理解しにくいこととなる（8.5 節参照）[8]。

8.　各　論

8.1　Nitrocellulose (NC)

供試試料は日本油脂（株）製であって，以下の特性値を備えたものであり，11日間室温にて風乾した後，供試した。

窒素量	12.27%
耐熱値	36分10秒
加熱値	30分
水分	23.3%

NC は無煙火薬，ダイナマイト等の火薬類の主要な原料であり，また，セルロイドの原料であることもよく知られている。NC は硝酸エステルの一種であって，分解生成物がそれをもたらした分解反応を促進するという，自触的分解反応を行う典型的な物質であり，そのため，無煙火薬やセルロイドが自然発火した事例はこれまで数多く存在している。

硝酸エステル（$RONO_2$）類は

$$RONO_2 \longrightarrow RO\cdot + \cdot NO_2$$

というラジカル解離反応を自然におこして NO_2 を生ずる。ところで，NO_2 は自触的反応生成物なので，以後次第にその濃度は増加して行き，ある濃度値に到達した時に，$RONO_2$ 自体の分解反応が突然急速に進み始め，その後まもなく発火する，といった経過を辿ることとなる[9]。

このような事態となるのを避けるためにNC含有製品には通常Diphenylamine等の安定剤を加えてNO_2ラジカルをトラップする工夫がなされている。しかし，その結果，生成するPolynitrodiphenylamine類は，それ自体がニトロ基によって飽和されてしまえば，もはやNO_2ラジカルをトラップする働きを発揮できなくなってしまうわけで，したがって，通常の安定剤添加品といえども，それを長期間保存した場合，特に高温環境下において保存した場合，等には安定剤が実際上滅失してしまうことがおこり得るわけである。そのような次第で，その段階に達してしまったNC含有製品は，Table 1に示したような誘導期経過後，急速発熱を開始し発火するに至る可能性も出てくることとなる。

これまで，特に夏期等，倉庫等に保管してあったセルロイド製品が自然発火する事故が数多くおきてきたわけであるが，40〔°C〕（あるいはそれ以上）の温度が2箇月程度続くのは，夏期，密閉度の高い保管庫の奥深くなどにおいては，実現不可能ではない程度の環境条件と考えられるので（まして，窒素をより多く含むニトロ化度の高いNC含有製品や同じく長期間保存品なら，より低い温度でも，同程度の誘導期後発火する可能性があるはずである），本研究におけるNCのT_c値に関する実験結果はこれらNC製品の発火事故原因を裏付けるデータの一つとなり得るのではなかろうか。

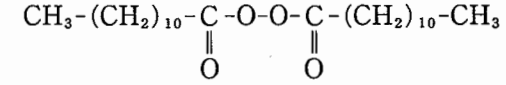
ところで，NCについての$\ln \Delta t : 1/T$プロットはFig. 5において高温側に位置しているので，NCは一見発火しにくい薬品のようにみられるかもしれない。しかし，プロットの勾配が寝ていることからわかるように，このプロットを低温側に外挿すると，比較的短いΔt値がもたらされることとなり，例えばTを40〔°C〕近くにとると，2箇月程度のΔt値が算出され結果ともなるのである。

なお，三宅らは，試料量が異なるのみで他は本手法とほぼ同様な手法を適用して〔つまり，NCを，A-C型ではなく，T-C型に属する薬品として取扱い，(7)式を適用して〕，$r=5.25$〔cm〕の無限円筒と近似した場合のNC（窒素量12.2%）のT_c値を求めているが，その結果，132〔°C〕なる値が得られたと報告している[7]。しかし，当所において行ったNCの発熱性状に関する実験観察からすれば，132〔°C〕という温度は，Table 1からもうかがい知れるように，NCの発火直前の温度レベルとも考えられる非常に高い温度なので，とても実状に合わないように思える。このような結果が得られた理由は，ひたすら，NCが，T-C型でなく，A-C型に属する薬品であることを見落としたことによると考えられるのである。

TG-DTAによって分解の様相を全般的にみると，NCは150〔°C〕付近から発熱及び減量を始め，160〔°C〕前後より爆発的発熱分解反応を開始する挙動を示す*7。

8.2 Lauroyl peroxide (LPO)

供試試料は日本油脂㈱製（商品名，パーロイルL）である。白色フレーク状を呈しているので乳鉢で擂りつぶしてから供試したが，そうすると帯電することを経験した。



LPOはdiacyl peroxideに属する代表的な物質であって，エチレン，スチレン，塩化ビニル，メタクリル酸エステルあるいは不飽和ポリエステル用の重合開始剤として用いられる。また，酸化剤としての特性を活用して油脂類の漂白にも用いられる。

SC-SITにかけると，LPOは以下のような（TSHも全く同様であるが）挙動を示す。即ち，試料温度がTなる試験温度に漸近して行く間，試料は外見上少しずつ融けて行き（即ち，NCの場合と同様，現象としては吸熱として現れる），試料全体が融け終ると同時に，発泡（恐らく，その本体はO_2）しながら急速発熱を開始する。この一部始終をみていると，LPO（やTSH）は，

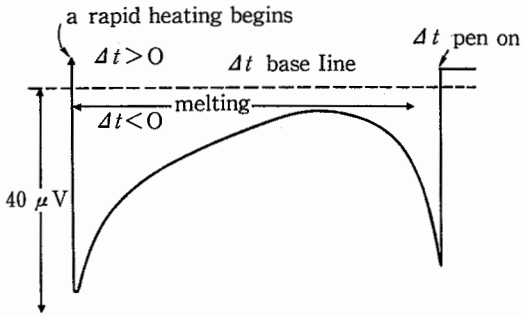


Fig. 12 A schematic locus of ΔT pen, on the strip-chart, recorded when performing SC-SIT with LPO or TSH.
LPOやTSHをSC-SITにかけた際に2ペンレコーダー上においてみられるΔTペンの挙動

*7 本報におけるTG-DTAは，全て，試料量10〔mg〕前後，ガラスセル，昇温速度2.5〔K/min〕，N_2気流中なる条件の許で行った。

外見上，あたかも明確な融点をもっているかのようである。例えば，氷を熱して融かして行く時，系に少しでも氷が残存している限り，系全体の温度が 0〔°C〕を越えることはないのと同様，LPO（や TSH）は試料中にそれらの結晶が残存している限り，系外から加えられたり系内において発生（万一存在するとして）する熱量はそれらの結晶を融かすことに費やされ，系全体としては吸熱的に推移するのである。ただし，この種の物質の融点は，無機物のそれと異なり，相当広い温度範囲にわたって変動し得るもののように見受けられる（8.3 節も参照されたい）。

なお，LPO（や TSH）を SC-SIT にかけた際の 2 ペンレコーダー上における ΔT ペンの挙動をより詳しく述べると（Fig. 12 参照），T を低く設定するほど，ΔT ペンは一旦 ΔT base line に近づくが，やがて試料の融解が始まると同時に ΔT base line から離れて $\Delta T<0$ 側にドリフトして行き，試料全体の融解が終了すると同時に $\Delta T>0$ 側への急速なドリフト（つまり，試料の急速な発熱開始を示す挙動）を開始するのである*8

また，LPO（や TSH）を SC-SIT にかける場合，その誘導期（即ち，試料の融解過程）においては，7.3 節においても触れたように，試料が徐々に蒸発したり，あるいは分解してガスを発生することにより，セル内が高圧となるため，ルシャトリエの法則〔高圧下においては体積が減少する（融解する）方向に現象が進行する〕が働いて凝固点降下現象が生じ，試料の融解を促進する効果も存在し得ると考えられる。

TG-DTA によって分解の様相を全般的にみると，LPO は 66～122〔°C〕にかけて，比較的穏やかに分解する挙動を示す。

8.3　*p*-Toluenesulfonylhydrazide（TSH）

供試試料は永和化成工業㈱製（商品名，UNIFOR H）である。

TSH は白色の粉状物質であり，もっぱらゴム用発泡剤として用いられる。主な発生ガスは N_2 及び H_2O である。

前節において触れたように，TSH はある程度の高温環境下におかれると，試料全体が融解した後，発泡しつつ急速発熱を開始する挙動を示す。

なお，常圧下において TG-DTA にかけると，TSH は 105～106〔°C〕に融点を有することがわかるが，TSH（や LPO）を，それらの融点以下の温度において，SC-SIT にかけると，徐々に融解が進行して，長時間後には急速発熱が始まる様子を確認することができる。

以上の現象と関連して，7.3 や 8.2 節において，TSH（や LPO）の場合，セル内が高圧となることにより融点降下現象が生ずる可能性について言及したが，ともかく，測定終了後，セル内は相当高圧となっており，ジャケットから試料セルアセンブリを抜き出した直後においては，手動では袋ナットが開けられない程である。しかし，その後セルが冷却して行くにつれて，セル内において蒸発した分子の凝縮現象が生じてセル内が低圧となって行くので，袋ナットは再び手で開けられるようにはなる。ただし，そうなった以後もそのままセルを放置しておくと，間もなく液化試料が固化してしまい，ステムの熱電対がセルから抜けなくなってしまう事態が生ずるので，セル内において試料の一部が結晶し始めたならば，速やかにセルをステムからはずし，次いでセルを傾けて，試料が液状のうちに，それを流し出してしまうと，その後のセルの清掃が容易となる。

TG-DTA によって分解の様相を全般的にみると，TSH は 120～220〔°C〕にかけて比較的穏やかに分解する挙動を示す。

8.4　α,α'-Azobisisobutyronitrile（AIBN）

供試試料は半井化学薬品㈱製試薬（Guaranteed Reagent, 98%含有品）である。AIBN は白色の粗粉状物質であるが，擂りつぶすと，LPO と同様，帯電する性質がある。

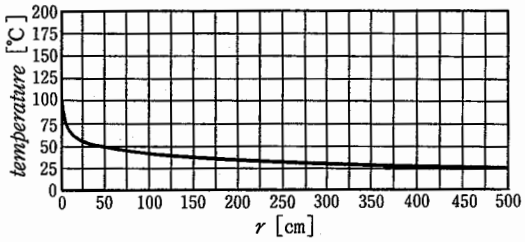


Fig. 13　(T_c-r) diagram for AIBN.
AIBN の (T_c-r) 線図

Data were obtained on samples packed in a sealed cell, made of glass, with a glass sheath for thermocouple ; the conditions are the same also in the following figures.

*8　NC の場合は，それが融解することがないためか，ΔT pen は ΔT base line に対し $\Delta T<0$ 側から漸近して行くのみで，一旦それから離れて $\Delta T<0$ 側にドリフトすることなく，やがてそれに達すると同時に急速に $\Delta T>0$ 側にドリフトして行く（試料が発熱を開始する）という挙動を示す。

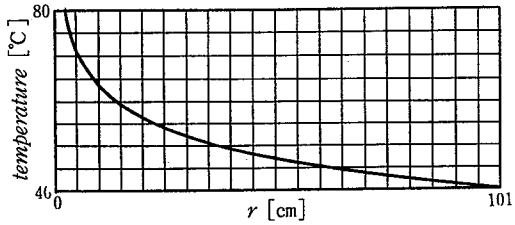


Fig. 14 Partial magnification of Fig. 13.
Fig. 13 の部分的拡大図

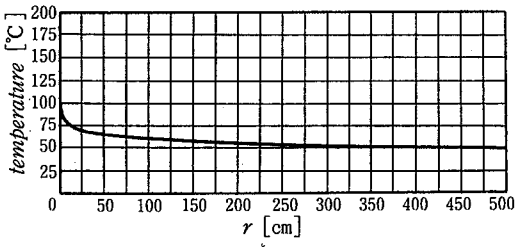


Fig. 15 (T_c-r) diagram for BPO.
BPO の (T_c-r) 線図

AIBN は発泡剤(N_2 を発生する)として，あるいは，BPO と同様，ビニール系モノマー用ラジカル重合開始剤として用いられる。ただし，peroxides 系の薬品と異なって，衝撃に対して安全であり，また，ポリマーを酸化したり顔料を変質することがない点は長所であるが，メタクリル酸メチルの重合用開始剤として使うと，BPO をこの目的に用いた場合より，製品ポリマーの透明度が低下する由である。

TG-DTA によって分解の様相を全般的にみると，AIBN は 88～111〔°C〕にかけて激しく一気に分解する挙動を示す。

AIBN は Frank-Kamentskii 的な取扱いの可能な(T-C 型の)薬品なので，その(T_c-r)線図を Fig. 13 に，また，それを $T=40$～80〔°C〕の範囲において拡大した図を Fig. 14 に掲げる*9。$r\to 0$ に外挿する意味で，$r=0.5$〔cm〕に対応する T_c 値を，$r=0$～1〔cm〕の範囲において拡大した図（特に図示せず）から読取ると，99〔°C〕と求まるが，この温度は文献に記載されている AIBN の分解温度（98～102〔°C〕）とほぼ一致し，また，TG-DTA における爆発的発熱分解開始温度（97〔°C〕）ともほぼ一致する。

8.5 Benzoyl peroxide (BPO)

供試試料は日本油脂㈱製（商品名，ナイパー B，98 %含有品）である。

*9 これらを含めて，以下に示される（T_c-r）線図は全てガラス製保護管付き密封セルを用いて得られたものである。

BPO はビニール系モノマー用ラジカル重合開始剤として，また，不飽和ポリエステル樹脂等の硬化剤としてもっとも一般的に使用されている。また，飽和高分子用架橋剤として用いられることもある。

BPO の工業的純品を直径 40〔cm〕程度に包装したものは現実には存在しないが，Table 2 には，他の薬品と同一条件の許で比較するため，この径について算出した T_c 値が示してある。

BPO の T_c 値については，古くは，P.C.Bowes も報告しているが，彼の値は，上述したように，本研究や三宅氏らによる値より全般的に相当低目である[8]。彼が用いたのは Al 製の容器なので，金属共存による触媒硬化が働いたことによるのかとも考えられるが，彼の場合低い T_c 値が得られるに至った正確な理由はこれまでのところ不明である。

TG-DTA によって分解の様相を全般的にみると，BPO は 90～107〔°C〕にかけて激しく一気に分解する挙動を示す。

BPO は，上にるる触れてきたように，T-C 型の薬品なので，他の薬品との比較上，ガラス製保護管付き密封セルをもちいた場合の(T_c-r)線図を，あらためて，Fig. 15 に，また，それを $T=60$～100〔°C〕の範囲において拡大した図を Fig. 16 に掲げる。AIBN の場合にならい，$r=0.5$〔cm〕に対応する T_c 値を求めると，100〔°C〕となるが，この温度は文献に記載されている BPO の発泡分解温度（100～102〔°C〕）にほぼ一致し，また，TG-DTA における爆発的分解温度（99〔°C〕）ともほぼ一致する。

8.6 High test hypochlorite (HTH)

HTH は日本名を高度さらし粉といい，次亜塩素酸カルシウムを主成分とする薬品である。供試試料は日本曹達㈱製(商品名，HICHLON(錠剤)—20，$Ca(ClO)_2$ 約 70%含有品）である。

濃厚な石灰乳に塩素を反応させると，次の反応式に

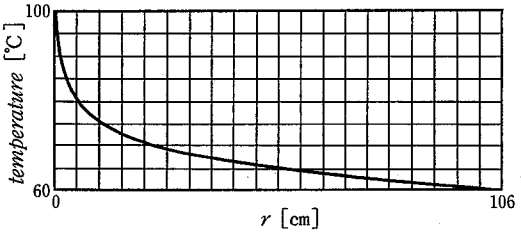


Fig. 16 Partial magnification of Fig. 15.
Fig. 15 の部分的拡大図

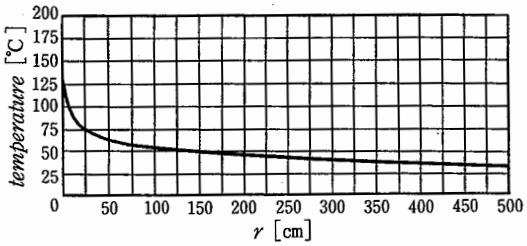


Fig. 17　(T_C-r) diagram for HTH.
HTH の (T_C-r) 線図

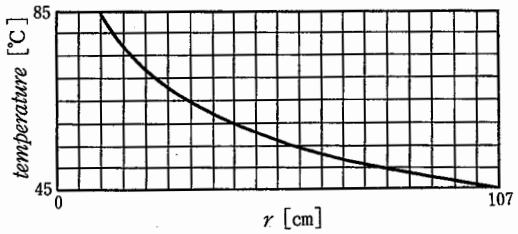


Fig. 18　Partial magnification of Fig. 17.
Fig. 17 の部分的拡大図

したがって，Ca $(ClO)_2$ と $CaCl_2$ が生ずるが，後者は水相にとどまり，Ca$(ClO)_2$ のみ析出する[10]。

$$2\,Ca(OH)_2+2\,Cl_2 \longrightarrow Ca(ClO)_2+CaCl_2+2\,H_2O$$

これを沪別し乾燥すると，塩素臭を放つ白色結晶として HTH が得られ，このものは水道やプール用の消毒剤として用いられる。

HTH は強い酸化剤であり，加熱すると次の反応式にしたがって分解し，酸素を放出すると共に発熱することが

$$Ca(ClO)_2 \longrightarrow CaCl_2+O_2$$

知られている。そのため，有機物等の還元性物質が混在している場合には発火の危険性が著しく増大するわけで，本稿において報告した T_C 値は HTH 単品についてのそれなので，上記のような混在系ないし接触系についてはこの値は単品についてのそれより大幅に低下するであろうと予期せねばならない。

TG-DTA によって分解の様相を全般的にみると，HTH は 160～180〔°C〕及び 340～380〔°C〕の 2 段階に分れて比較的激しく分解する挙動を示す。

HTH の (T_C-r) 線図を Fig. 17 に，また，それを $T=45$～85〔°C〕の範囲において拡大した図を Fig. 18 に掲げる。さらに，これ迄の例にならい，$r=0.5$〔cm〕に対応する T_C 値を求めると，160〔°C〕なる値が得られるが，この温度は TG-DTA における爆発的発熱分解開始温度とほぼ一致している。

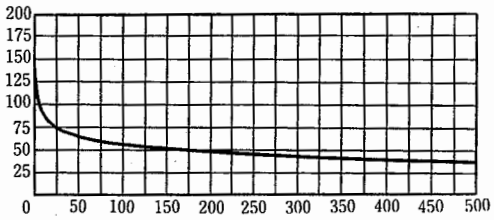


Fig. 19　(T_C-r) diagram for OBSH.
OBSH の (T_C-r) 線図

8.7　*p*,*p*′-Oxybisbenzenesulfonylhydrazide (OBSH)

供試試料は永和化成工業㈱製（商品名，Neocellborn N #1,000）である。

OBSH は白色の微粉末状物質であり，TG-DTA による分解温度（140〔°C〕以上）まで特に融点を示さない。主たる発生ガスは N_2 及び H_2O である。

OBSH はクロロプレンゴム，ポリエチレンあるいは塩化ビニル樹脂等用の発泡剤として広く使用されている。

TG-DTA によって分解の様相を全般的にみると，OBSH は 136～160〔°C〕にかけて一気に激しく分解する挙動を示す。

OBSH の (T_C-r) 線図を Fig. 19 に，また，それを $T=55$～95〔°C〕の範囲において拡大した図を Fig. 20 に掲げる。$r=0.5$〔cm〕に対応する T_C 値は 146〔°C〕と求められるが，この温度は TG-DTA における爆発的発熱分解開始温度にほぼ相当する。

8.8　Dinitrosopentamethylenetetramine (DPT)

供試試料は東京化成工業㈱製試薬（Extra Pure）である。

DPT は淡黄色の粉末状物質であり，TG-DTA による分解温度（120〔°C〕以上）まで特に融点を示さない。主たる発生ガスは N_2 である。

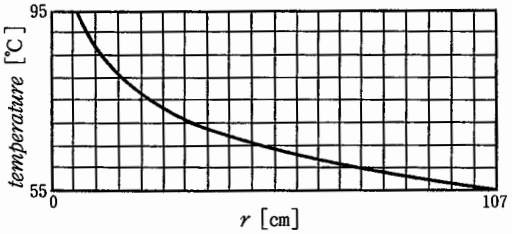


Fig. 20　Partial magnification of Fig. 19.
Fig. 19 の部分的拡大図

DPTには，その合成の際使用され，その後洗浄し切れずに残留することのある，硫酸によるDPTの分解反応の促進作用を防止するために，$CaCO_3$が添加されることがあるとのことであるが[11]，灰分をcheckしたところ，0.5%以下であったので，供試試料には無機物等は含まれていないと判定した。

DPTはnitroso系発泡剤の代表的な存在であって(発泡剤の種類としては，ほかに，sulfonylhydrazide系，azo系及びその他がある)，単価当たりのガス発生量がもっとも多く，経済的な発泡剤であって，ゴム用発泡剤として長い歴史をもっている。DPTそれ自身は着色しているが，発泡後の製品が着色することはない[12]。TG-DTAによって分解の様相を全般的にみると，DPTは170～200〔°C〕にかけて一気に激しく分解する挙動を示す。

DPTの（T_c-r）線図をFig. 21に，また，それを$T=55$～95〔°C〕の範囲において拡大した図をFig. 22に掲げる。$r=0.5$〔cm〕に対応するT_c値は157〔°C〕と求められるが，この温度はTG-DTAにおける急速発熱開始温度にほぼ一致している。

なお，輸送中の大量のDPTの発火爆発事例を記述したものとしては文献11）がある。

9. 結 言

1） 当所において考案された密封セルを用いるSC-SIT技術を適用するならば，ほとんどいずれの化学薬品に対しても，それらの融解・蒸発・分解に基づく減量・吸熱効果あるいは腐食（毒）性ガスの発生等に煩わされることなく，安全，容易に，かつ，感度よく，それらの断熱的自己分解発熱挙動を測定することができる。

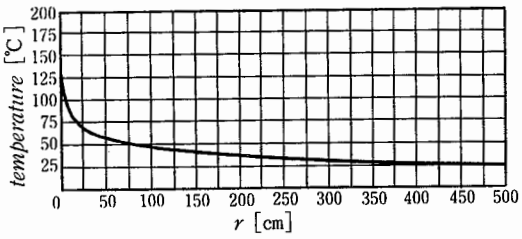


Fig. 21 (T_c-r) diagram for DPT.
DPTの（T_c-r）線図

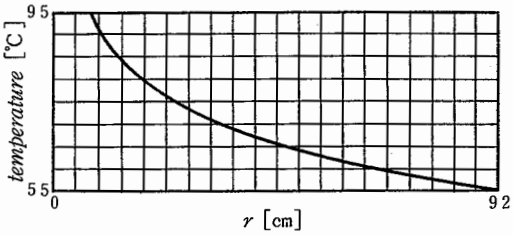


Fig. 22 Partial magnification of Fig. 21.
Fig. 21の部分的拡大図

2） SC-SITを適用すると，自己分解発熱性の化学薬品は2種に分類することができる。すなわち，一つはA-C型と仮称される種類であって，試料をTなる温度の雰囲気に曝すと，試料温度は長時間かけてTに漸近して行き，やがてTに一致するや否や急上昇を開始するような発熱挙動を示す薬品群であり，もう一つは，T-C型と仮称される種類であって，試料をTなる温度の雰囲気に曝すと，試料温度は1時間以内にTに到達し，次いでTの高低にしたがってArrhenius的に変動する速度をもって比較的穏やかに上昇して行くような(つまり，Frank-Kamenetskii的な取扱いの可能な）発熱挙動を示す薬品群である。

3） 当所において案出された，自己分解発熱性の化学薬品類の限界発火温度（T_c値）を求めるための，手法は他の研究者らによって既に報告されているT_c値ないしそれに類似の温度値にほぼ見合う値をもたらすので，本手法は，前報[1]においてこの手法が酸化発熱性物質に対して適用可能であることを示したところであるが，自己分解発熱性物質に対しても十分適用可能であると考えられる。

4） 本研究において測定対象として取上げた化学薬品類は，T-C型の薬品類については，それらが直径約40〔cm〕の円筒状に密封包装されている場合56～78〔°C〕程度に，また，A-C型の薬品類については，それらが約2箇月間41～78〔°C〕程度に，保温されることがあると，究極的に発火する可能性を秘めている。万一，これらの薬品類が開放条件下において保温されることがあると，ルシャトリエの法則によりこれらの温度値はさらに数K低下する可能性がある。また，本報において示した薬品類のT_c値は，それぞれ，純品についてのそれなので，もしも薬品類の分解を促進する作用のある不純物が混入している場合には，それら混合物のT_c値は，それぞれ，純品のそれより大幅に低下する可能性がある。

そのような次第で，今後いろいろな状況の許において化学薬品類のT_c値を測定する必要が生じてこようと考えられるのであるが，それに要する測定技術は本研究によってほぼ確立されたということも付言しておきたい。

5)　T-C型に属する薬品類に対しては，(T_c-r)線図をあらかじめ作成しておくならば，任意のr値に対応するT_c値をアナログ的に読取ることができるようになる。

(謝辞)
本研究を通じ化学薬品類の性状に関し種々御教示下さり，かつ，有益な討論に応じて下さった日本油脂株式会社化薬事業部山田技術部長に感謝申し上げる。
(昭和62年5月31日受理)

参考文献

1) 琴寄　崇，“おがくず堆積層の熱発火限界温度”，産業安全研究所研究報告，RIIS-RR-85-4.
2) 琴寄　崇，“木粉類の酸化発熱性状と熱発火限界温度”，安全工学，**25**，10 (1986).
3) 伊藤　葵，田村昌三，吉田忠雄，“TNO型暴走反応測定法と関連試験法”，第16回安全工学シンポジウム講演予稿集，p. 231 (1986).
4) いわゆるSADT値に相当する，永和化成工業株式会社における，実測値.
5) 鍋嶋譲治，小清水　実，三宅淳巳，小川輝繁，福山郁生，“過酸化ベンゾイルの断熱貯蔵試験”，1986年度工業火薬協会年会予稿集，p. 80.
6) 上原陽一，植松　弘，斉藤安正，“高度さらし粉の熱発火限界”，安全工学，**16**，153 (1977).
7) 三宅淳巳，小川輝繁，福山郁生，“物質の発火危険性の試験法とその評価”，工業火薬協会誌，**46**，74 (1985).
8) P.C.Bowes, “Thermal Explosion of Benzoyl Peroxide”, Combustion & Flame, **12**, 289 (1968).
9) 疋田　強監修，“火災・爆発危険性の測定法”，日刊工業新聞社，p. 211 (吉田忠雄執筆) (1977).
10) 上原陽一，“高度さらし粉の火災および爆発危険性”，安全工学，**16**，94 (1977).
11) 神戸市水上消防署，“コンテナ爆発火災の概要”，火災，**29** (5)，20 (1980).
12) 永和化成工業株式会社編，“発泡剤ガイド”.
13) T. Kotoyori and M. Maruta, “An Adiabatic Self-Ignition Testing Apparatus”, Thermochimica Acta, **67**, 35 (1983).
14) T.Kotoyori, “Critical Ignition Temperatures of Wood Sawdusts”, Proceedings of the First International Symposium on Fire Safety Science, Gaithersburg (Maryland), 463 (1985).
15) D.A.Frank-Kamenetskii, “Diffusion and Heat Transfer in Chemical Kinetics”, 2nd ed., translated from Russian by J.P.Appleton, Plenum Press, New York-London, 301 (1969).