

Research Reports of the Research Institute
of Industrial Safety, RIIS-RR-92, 1993
UDC 519.23:541.126:541.65

ファジイ推論によるベンゼン誘導体の発熱開始温度の予測*

藤本康弘**

Prediction of Exothermic Onset-Temperature for Benzene Derivatives with Fuzzy Reasoning*

by Yasuhiro FUJIMOTO**

Abstract; Evaluation of chemical hazard is important in the chemical industries because explosions or fires occasionally occur in chemical processes where fine-chemicals including pharmaceuticals or functional resins are treated. If the evaluation of these chemical hazards is possible by easy calculation, this may save chemical industries money and time. Thermal hazards of chemical substances must be evaluated from the two aspects; sensitivity, which shows how easily chemicals may decompose or ignite, and severity, which shows how much or how fast energy is liberated when chemicals decompose. One of typical methods for the evaluation of thermal hazards is DSC, which gives information on the sensitivity (exothermic onset-temperature) and the severity (decomposition heat) at the same time with easy operation. This report consists of the results of prediction, which were obtained in our laboratory, of the exothermic onset-temperature of benzene derivatives with fuzzy reasoning, using the 141 DSC data. If this result could predict chemical hazards accurately enough, it might be used for the direct evaluation of thermal hazards from chemical structures which are easily known without any experiments.

In the analysis of fuzzy reasoning in this study, linear model was used as the membership function. We used dissociation energy index (DEI), functional group index (FGI), and intermolecule reaction index (IRI) as variables for the fuzzy reasoning. The membership function of the exothermic onset-temperature was divided into 3 steps namely safe, the intermediate, and danger. The other indexes were divided into two steps (safe and danger). The fuzzy reasoning rule used is shown below.

1. if DEI, FGI, and IRI are danger, then exothermic onset-temperature (Temp.) is low.
2. if DEI and FGI are danger, and IRI is safe, then Temp. is the intermediate.
3. if DEI is safe, FGI is danger, and any IRI, then Temp. is the intermediate.
4. if DEI is danger, FGI is safe, and any IRI, then Temp. is the intermediate.
5. if DEI and FGI are safe, and IRI is danger, then Temp. is the intermediate.
6. if DEI, FGI, and IRI are safe, then Temp. is high.

The reasoning results didn't sufficiently show a good relationship between the experimental values and the predicted values, so the improvement of the membership function and the index value may be necessary in future.

*第 25 回 (1992 年 12 月 3 日) 安全工学研究発表会において一部発表¹⁾

**化学研究部 Chemical Safety Research Division

Keywords; Thermal Hazard, Fuzzy Reasoning, DSC, Exothermic onset-temperature

1. はじめに

化学工場等で新規の化学物質を扱う場合などに、取り扱いの不備により爆発・火災事故が発生することがある。これらの事故を防止する為には、その化学物質の危険性（感度・威力）がどの程度であるかを取り扱い前に十分に把握しておく事が重要である。

そこで当該化学物質を使用する前にその化学物質の危険性を評価しておく事が望ましいわけだが、その危険性判定の事前評価の方法としては、試験せずに計算で判定する事前評価と実際に試験を行う方法の二つがある (Table 1)。この両者の方法を比較した場合は、勿論実際に試験を行って危険性を判定する方がより正確な値を得られるのは明らかである。

Table 1 Evaluation of chemical hazards of reactive chemical substances.
化学物質の危険性評価

1. 計算による事前評価
理論的計算
統計解析
2. 試験による事前評価
スクリーニング試験 (mg オーダー)
標準試験 (g オーダー)
実規模試験

この試験による事前評価試験方法には試料の量により、DSC等の実験室レベルのスクリーニング試験、標準試験、そして、屋外で行なう実規模試験というように何段階かの試験法があり、この中では、実規模試験が実際の操作中の危険性を最も的確に判定できる。しかし、実際に実規模試験を行うには危険が伴うほか、測定装置、実験場所の確保等に多大な設備投資が必要となる。したがって中小企業等では自らそのような設備を準備するのは困難であり、公的な試験所等に依頼するしかなく、試験結果を得るまでも長い時間を要する。この結果、取り扱う化学物質すべてについて実際に試験を行って危険性を評価するのは非常に難しい。これらの点は他の試験（スクリーニング試験、標準試験）でも程度の差こそあれ同じ様に問題となる。

そこでできるなら実際に試験する前に計算などの方法によって化学物質の事前評価を行い、危険性の等級分けをして、危険性が高いと推定される化学物質を、優先的に実際に試験を行うことが有効な手段となる。このような事前評価の手法は既存化学物質の危険性の評価のみならず、新規の化学物質の開発時の危険性の事前評価にも有効な手法となり、研究開発の効率化に貢献するものと期待される。

この様な計算による事前評価の方法としては、二つのアプローチが考えられる (Table 2)。

Table 2 Evaluation of chemical hazards by calculation.
計算による事前評価

1. 理論的計算 (熱力学)
原系と生成系の生成熱の差から発熱量を求める。 (生成熱はベンソンの2次加成性則、 分子軌道法により求める)
2. 統計解析 (多変量解析)
同一条件の下で収集された熱分析データから統計解析の手法を用いて求める。

まず理論的計算 (熱力学的計算) によるものでは、例えば反応熱を求めようとすれば原系と生成系の生成熱を知らねばならない。その場合、まず分解生成物 (生成系) の構造を知る必要がある。もし、実測できなければ推定しなければならない。通常は空気中での熱分解の場合は最終酸化物、例えば炭素原子は二酸化炭素に、水素原子は水に、完全に酸化されると考える。すなわち原系、生成系それぞれの生成熱が実測されていなければそれぞれの生成熱も計算で求めなければならないが、その計算には分子軌道法による計算やベンソンの二次加成性則を利用したものが知られている。この方法は単純な熱分解でその分解の挙動がよく知られていれば正確な値が得られる事が期待されるが、今日我々が扱っている、あるいは扱おうとする化学物質の多くはその構造が複雑であり、実際の作業中に生じる熱分解生成物は理論で推定できる生成物とは全く異なる事も少なくない。そのような場合には、得られる計算結果が実際の発

熱量とはまったく異なる値になる（例えば最終酸化物を仮定して計算しても、現実の条件下で実際には途中で分解が終了すれば、発熱量は計算値よりかなり小さくなる）。勿論そういった場合でもこの計算値はその化学物質の持つ危険性の最大のポテンシャルを教えてくれるので、そのデータが重要であることは論をまたない。

もう一つの事前評価の方法としては、実測値を数多くの化学物質について測定しておいて、化学構造等との相関を統計的に解析する方法が考えられる^{2,3)}。この方法では、あらかじめ色々な官能基をもつ数多くの化学物質についての同一条件での危険性のデータ（例えば分解熱、発熱開始温度、圧力発生速度等）が蓄積されていることが必要となる。そしてそれらのデータを基に、構造を特徴づける因子に対する予測式を求める事となる。これらの実測値にはすでにかかなりの測定誤差が含まれており、また因子の選び方でも予測式自体に統計誤差が含まれる。したがって、ここで得られる予測値の絶対値にはかなりの誤差が含まれる事は避けられない。それでも理論的な計算と違い、実際の分解による危険性のデータを基にしているの、異なる官能基間の相対的な危険性の大小の判定等には、理論的計算よりも実際の状況をよりの確に評価できると期待できる。

幸い、当化学研究部では数年前より DSC を用いて同一条件下での多数の有機化合物の熱分解データを継続して測定しており、これまでに 800 種類以上の化合物についてのデータが得られている。これらのデータは、産業安全研究所安全資料として 2 冊にわけて発表されている^{4,5)}。前報⁶⁾にて、回帰分析の手法を用いて上記資料の中のベンゼン単環誘導体についての DSC の測定結果（発熱量、発熱開始温度）の解析を試みているが、特に発熱開始温度についてはあまり芳しい成果が得られなかった。ここでは、ファジイ推論の手法を用いて発熱開始温度の予測を試みたので、その結果を報告する。

2. 発熱開始温度のモデル化

2.1 発熱開始温度のデータの特徴

ここで、解析に入る前に DSC のデータの中で今回の解析の対象としている発熱開始温度のデータの特徴を発熱量と比較して整理してみると次のようになる。

まず発熱量は、

1. 分子中の各官能基部分の持つ分解エネルギーの総和と考えられる。
2. すべての分解エネルギーでなく、測定温度以下で分解する部分構造から発生するエネルギーのみ観測される。
3. 発熱ピーク面積の測定方法、測定装置の特性により値がばらつく。

といった特徴が考えられ、特に 1. の特徴により、その解析には回帰分析で各官能基の持つ分解エネルギー因子を計算しておけば、その足算で分子としての分解エネルギーが予測できる事が期待できる。

それに対し発熱開始温度は、

4. 最弱結合の分解の活性化エネルギーと相関すると考えられる。
5. 分解温度が測定温度以上の場合には確定値が得られない。
6. 発熱ピークの立ち上がりの測定方法、測定装置の特性により値がばらつく。

という特徴が考えられる。この 4. の特徴から前報で行なったように単に官能基の種類を変数とした回帰分析で発熱開始温度を予測しようとしても無理が生じるものと考えられる。さらに 5. の特徴である確定値が得られない点も回帰分析を困難にしている。

このようなデータの取り扱いに適する手法として、ここではファジイ推論により、発熱開始温度を予測する事を試みた。

2.2 発熱開始温度の予測モデル

ここでは、発熱開始温度を予測するための因子を考察する。発熱開始温度は、発熱速度がある一定値を越えたときの温度と考えることができる。したがってこの温度は熱分解初期の分解反応の活性化エネルギーと良い相関があると考えられる。ところで、その初期の活性化エネルギーを計算で求めようとするのは非常に困難である。まず、どのような分解反応が起こるかを特定するのが難しく、また、分子軌道法を用いて計算するとしても、計算量が膨大なので複雑な化合物の評価には非常に時間がかかり事実上不可能である。したがって適当な仮説を設けざるをえない。

そこで、ここでは活性化エネルギーの代わりに、その一つの指標として結合の解離エネルギーを考えた (Fig. 1)。すなわち、注目している化合物の分子が

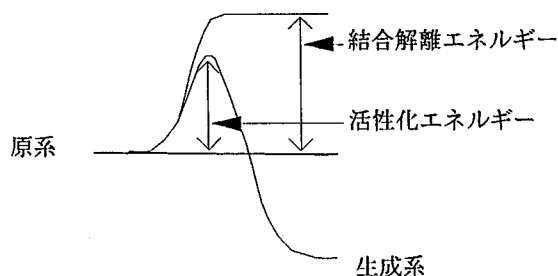


Fig. 1 Dissociation energy and Activation energy.
解離エネルギーと活性化エネルギー

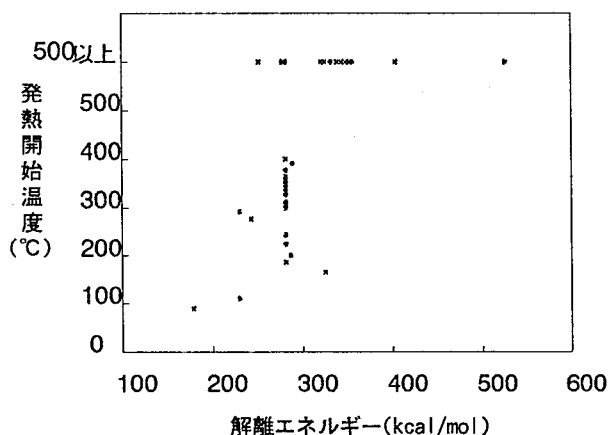


Fig. 2 Relationship between exothermic onset-temperature and minimum dissociation energy.
発熱開始温度と最小解離エネルギーとの相関

空間に一個だけある状態（即ち分子間の相互作用が無く）で、また分子中の他の官能基との立体的、電子的な相互作用もないという理想的な条件のもとで、かつ完全にラジカルに解離してから二次的な分解が進行するという場合には、活性化エネルギーは分子内の最弱結合の解離エネルギーに一致すると考えられる。しかしすべての分解反応の活性化エネルギーを解離エネルギーだけで置き換えるのは、かなり荒っぽい近似である。実際、発熱開始温度の測定値と解離エネルギーの最小値との相関をみるとかなり低い (Fig. 2)。しかし、上記の仮説中の種々の条件を補正する因子を補正因子として追加していけば、なんとか予測可能ではないかと考えて以下の解析を進めることにした。具体的にどのような補正を加えていったかは、次の章で述べる。

3. ファジイ推論 (1)^{7,8)}

3.1 推論に用いた変数 (インデックス)

3.1.1. 解離エネルギーインデックス (DEI)

以下のように、ここでは解離エネルギーを、発熱開始温度を予測するための主要な因子と考えて解析を進める事とした。そこで、まず構造式から当該分

Table 3 Examples of Atoms.
原子種の例

sC (飽和炭素原子)	CH ₃ -, CH ₂ -, CH-, C-
uC (不飽和炭素原子)	C=CH-, C=C-N=C-Ph-
sN (飽和窒素原子)	NH ₂ -, NH-
uN (不飽和窒素原子)	C=N-, N=N-, O=N-, O ₂ N-
sS (飽和硫黄原子)	S-, HS-
uS (不飽和硫黄原子)	O=S-, O ₂ S-

Table 4 Dissociation energy, indexes (DEI) among C, N, O.
C, N, O の間の結合解離エネルギーインデックス (DEI)

	H	sC (sCuC)	uC (O=C)	sN	uN	O
H	21					
sC	24	30				
(uCsC)	28	36	43			
uC	22	26	30	22		
(O=C)	26	33	39	27	34	
sN	23	29	33	24	30	31
uN	35	49	60	38	53	34
HO	21	25	29	22	26	29
sCO	24	29	34	25	31	35
uCO	28	36	44	30	38	47
sNO	25	31	37	26	33	40
uNO	30	40	50	32	43	53
OO	27	34	41	28	36	43

Table 5 Dissociation energy indexes (DEI) among C, N, O, Halogen, and Sulfur.
C, N, O とハロゲン、硫黄原子との間の結合解離エネルギーインデックス (DEI)

	sS	uS	F	Cl	Br	I
H	26	-	20	24	28	33
sC	32	-	22	29	36	45
uCsC	38	-	24	34	43	59
uC	27	-	20	25	29	36
O=C	34	-	22	31	38	49
sN	-	40	-	-	-	-
S	32	-	-	-	-	-

子の各結合の解離エネルギーを簡単に求められるように、各結合同志の解離エネルギーの表を作成した。これは、一般に知られている結合解離エネルギーの実測値を結合の種類別にグループ分け (Table 3) してその平均値を求めたものである (Table 4, 5)。

Table 3 では、Table 4, 5 でグループ分けされている各グループに含まれる原子種の代表例をいくつか挙げてある。ここで、記号の意味は、uC は不飽和炭素、sC は飽和炭素、uN は不飽和窒素、sN は飽和窒素、sS は飽和硫黄、uS は不飽和硫黄を示す。例えば、uCsC は不飽和炭素が結合している飽和炭素の意味である。

Table 4, 5 のインデックスの数字の意味は、結合解離エネルギーの逆数 $(\text{kcal/mol})^{-1} \times 10000$ である。即ち、表中の数字が大きい結合ほど解離エネルギーが小さく壊れ易い、すなわち危険であることを示す。解離エネルギーの数字をそのまま使わず、このように変形したのは、数字の大小と危険性の大小の方向を一致させたかった為である。

次に、結合解離エネルギーインデックスの求め方を述べる。例えばベンゼン環に NO_2 と COOH が結合しているとして、それぞれの官能基とベンゼン環の炭素との解離エネルギーインデックスをもとめることを考えてみると、まずベンゼン環の炭素は不飽和炭素であり、Table 3 の例を見ると、ベンゼン環の炭素 (Ph-) は uC のグループに含まれている。次に、 NO_2 の N 原子は同様に uN のグループに含まれていることがわかる。そして、この C 原子と N 原子の解離エネルギーインデックスは Table 4 の uC と uN の交点の値を見ればよい。その値は 38 となる。同様に、 COOH の含まれるグループを探すと、これは不飽和炭素だが、 $\text{O}=\text{C}$ の C は uC とは別グループになっている ($\text{O}=\text{C}$ グループ) ので、 $\text{O}=\text{C}$ と uC の交点を見るとその値は 27 とわかる。

このようにして、分子中に含まれる各結合の解離エネルギーインデックスの値を求める事ができる。第 4 章の推論では、このようにして求めたインデックスの最大値 (すなわち解離エネルギーとしては最小値) を利用した。

3.1.2 発熱開始温度インデックス (TI)

発熱開始温度も解離エネルギーと同じ様に数字が大きいほど危険性が高くなるように表示したほうが見易いので、解離エネルギーのように逆数で表示することにする。その場合の温度の単位は絶対温度をもち

Table 6 Functional Group Indexes (FGI).
官能基補正インデックス (FGI)

0	Others
1	
2	C-O, C-N, Ph-O, Ph-N
3	
4	N-O, 活性水素
5	
6	$(\text{C}=\text{O})\text{H}, (\text{C}=\text{O})\text{X}$
7	
8	N-N, N=N=N
9	
10	O-O, SO_2^-

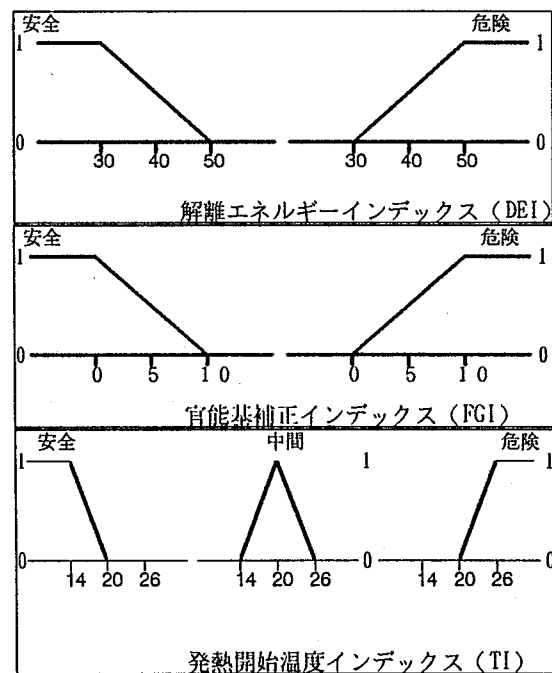


Fig. 3 Membership Function of indexes.
各インデックスのメンバーシップ関数

いる。すなわち、発熱開始温度の逆数 $\text{K}^{-1} \times 10000$ を発熱開始温度インデックスとする。このインデックスの数字が大きい結合ほど発熱開始温度が小さく壊れ易

い、すなわち危険であることになる。また、その範囲は $10 (1000K = 727^{\circ}C) < TI < 30 (333K=60^{\circ}C)$ とする。

3.1.3 官能基補正インデックス (FGI)

さて、解離エネルギーインデックスだけを持ちて、発熱開始温度のファジイ推論を試みることは、Fig. 2 の相関図からみてもあきらかなように十分な予測結果は期待できない。

そこで、補正の為のなんらかの因子が必要になるが、ここではまず Fig. 2 の相関図で相関が大きくずれている化合物の拾いだしをおこなってみた。その結果、官能基のいくつかを、グループ分けして、危険性の重みづけをしてやる事が有効ではないかと推定し、Table 6 に示すような官能基補正インデックスを考えた。この表中のインデックスの数字が大きいほど解離エネルギーインデックスから推定されるよりも危険—すなわち低い温度で分解している事を示している。

以上の各インデックスのメンバーシップ関数については、いずれも線型の関数（三角形、台形含む）とした（関数の形に特別な関数を使う必然性は現在のところないので）。そして、各インデックスのファジイ集合の危険～安全の区分点の値は、発熱開始温度については、ニトロセルロースの分解温度 $180^{\circ}C$ を一つの目安にして、その付近の $227^{\circ}C$ （絶対温度の逆数が 20 と区切りがよい）を中央値とした。また、解離エネルギーインデックスの区切りについては、Fig. 2 の相関図を参考に、便宜上 200 kcal/mol と 333 kcal/mol を区切りとした（逆数が 50, 30 と区切りがいい）。各メンバーシップ関数の概念図を Fig. 3 にあげておく。

3.2 推論ルール (1)

ここまでの解離エネルギーインデックス (DEI) および官能基補正インデックス (FGI) の二つを用いて、まずどの程度の予測が可能かファジイ推論を行なってみた。

推論にあたっての推論ルールは次のような 4 つが自然であると考えて、採用した。

1. もしも DEI が大きく（危険）て、FGI も大きい（危険）な時は発熱開始温度インデックス (TI) は大きい（発熱開始温度が低い—危険）
2. もしも DEI が小さく（安全）て、FGI が大きい（危険）な時は TI は中ぐらい（発熱開始温度

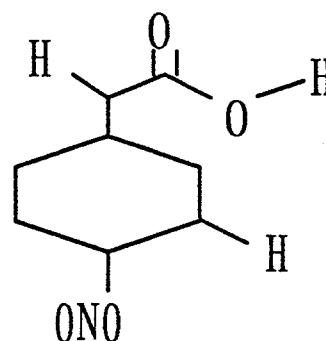


Fig. 4 An Example of molecule for the fuzzy reasoning.
化合物の例

Table 7 Estimation of maximum dissociation energy index
解離エネルギーインデックスの最大値の求め方

結合			DEI	
Ph-H	uC	H	22	
Ph-NO ₂	uC	nNO	32	
Ph-CH ₂	uC	sCuC	30	
CH ₂ -C=O	uCsC	C=O	39	最大 DEI
CH-H	uCsC	H	28	
CO-OH	C=O	OH	26	
COO-H	uCO	H	28	

が中)

3. もしも DEI が大きく（危険）て、FGI が小さい（安全）な時は TI は中ぐらい（発熱開始温度が中)
4. もしも DEI が小さく（安全）て、FGI も小さい（安全）な時は TI は小さい（発熱開始温度が高い—安全)

3.3 推論例

次に具体的な推論の方法を述べる。例として Fig. 4 にあげた化合物を考える。

まず、結合解離エネルギーインデックスの最大値 (DEI) を求める。Table 7 に示すように分子式からどのような結合があるかを選び出し、それぞれ、Table

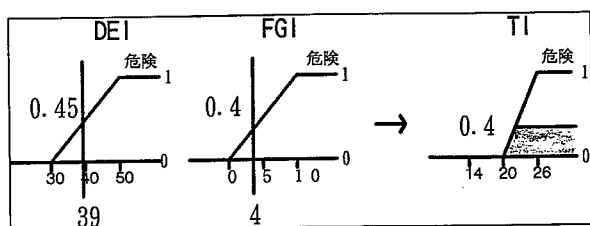


Fig. 5 Fuzzy Reasoning Process in Rule 1.
ルール 1 におけるファジイ推論の過程

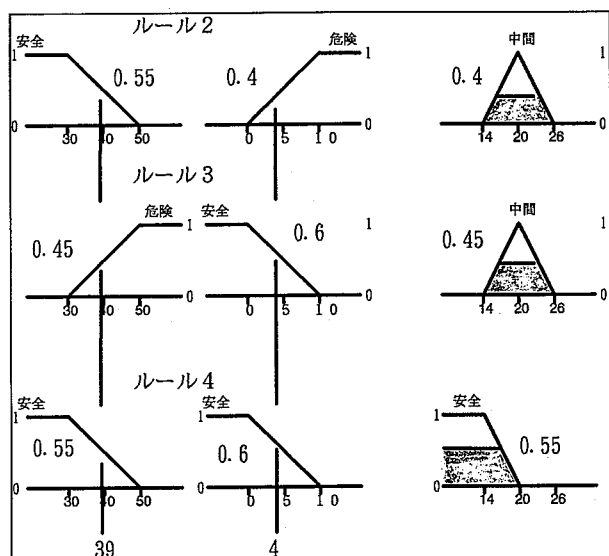


Fig. 6 Fuzzy Reasoning Process in Rule 2-4.
ルール 2 ~ 4 におけるファジイ推論過程

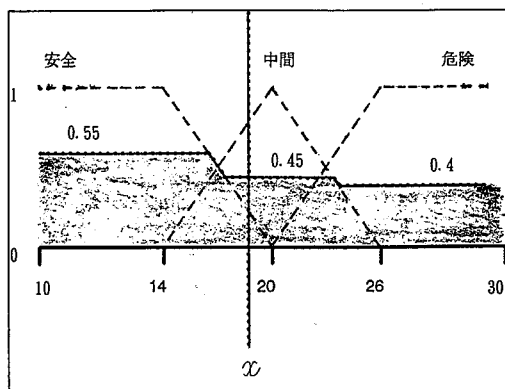


Fig. 7 Result of Exothermic onset-temperature with fuzzy reasoning for the chemical in Fig. 4.
Fig. 4 の化合物の発熱開始温度の推論結果

今解離エネルギーインデックス (DEI) と官能基補正インデックス (FGI) の値はそれぞれ 39 と 4 であるから、これとそれぞれのインデックスのファジイ集合とからそれぞれのインデックスの (危険) 度は、0.45 (DEI), 0.4 (FGI) となる。この二つの (危険) 度を“かつ”で合成するのだが、その合成には Mamdani の方法を使った。これは“かつ”の合成では、合成後のグレードを合成前の各グレードの最小値とするものなので、この場合は $\min(0.45, 0.4) = 0.4$ となる。ルール 1 では、DEI が危険で FGI が危険である時は発熱開始温度は危険であるとしているので、合成後のグレード 0.4 は、発熱開始温度の (危険) のファジイ集合にあてはめられる。ここまでが、ルール 1 に関する推論である。Fig. 5 にこの過程を図示した。

同じ手順で推論をルール 2 からルール 4 まで行なう。その結果は Fig. 6 にまとめてある。発熱開始温度の (危険), (中間), (安全) の各ファジイ集合に対するグレードが 4 つ得られるが、最終的な推論結果はこの 4 つのファジイ集合を“または”で合成すれば良い。

“または”の合成は、Mamdani の合成規則によれば、各グレード値の最大値をとる。そこで、発熱開始温度の 3 つのファジイ集合を重ねて、グレード値をそれぞれの最大値としていけば良く、以下の Fig. 7 のようになる。これが、Fig. 4 の化合物の発熱開始温度の推論結果のファジイ集合となる。

この推論結果をみると、この化合物の危険性は“やや小さい” (やや安全) と読める。元のデータをも

3 のどのグループの原子の結合なのかを決める。そして、Table 4, 5 からそれぞれの解離エネルギーインデックスを読む。そして、最後にそれらの中の最大値をこの化合物の DEI とする。ここでは、39 となる。次に官能基補正インデックスの最大値 (FGI) を求めるのだが、これは、要は Table 6 にある官能基が分子中にあるかどうかをみれば良い。この化合物では、活性水素があり (COO-H), FGI は 4 となる。

以上の 2 つのインデックスを用いて、メンバーシップ関数と推論ルールから、ファジイ推論により推論値をもとめた。この推論には、自作のプログラムを用いたが、推論過程を少し説明する。

まず、推論ルールの 1 について考える。そのルールは先に述べたように次のようなものである。

1. もしも DEI が大きく (危険) て、FGI も大きい (危険) な時は TI は大きい (発熱開始温度が低い - 危険)

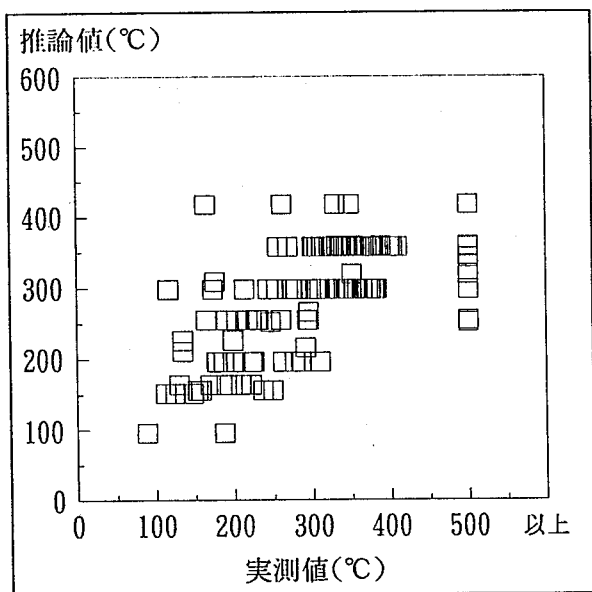


Fig. 8 Estimation of exo-thermic onset-temperature with Fuzzy Reasoning (1).
発熱開始温度の実測値と推論値 (1)

Table 8 Intermolecule Reaction Indexes.
分子内相互作用インデックス

0	
1	N,O,S,Cl 2 個以上
2	
3	N,O,S,Cl 1 個
4	
5	OTHERS
6	
7	
8	
9	
10	

う一度直してみると、解離エネルギーからは、“いくらか安全”，官能基補正インデックスからも，“やや安全”といった表現になると思われ、推論結果が“やや安全”となったのは、妥当な結果であることがわかる。

さて、推論結果を数値的に評価するには、推論結果のファジイ集合の集まりの重心位置を求めれば良い。重心は、 $TI=x$ とおいて $10 < TI < x$ 部分のファジイ集合の面積と $x < TI < 30$ の部分の面積が一致するところをもとめれば良い。

計算によれば、重心位置の発熱開始温度インデックスの値は 18.86 であり、発熱開始温度 $T=257^{\circ}\text{C}$ となる。この化合物の DSC の実測値は 275°C であり、この場合は、良い予測値が得られている。

3.4 推論結果 (1)

3.3. の推論例と同様に、他の 141 のベンゼン誘導体の推論値を求めて、実測値とその相関を見たのが次の Fig. 8 である。一目でわかるようにその相関はあまり芳しいものではない。そこで、さらに補正インデックスの追加を考えた。

3.5 分子内総合作用補正インデックス (IRI)

3.2. ~ 3.4. の推論で用いた解離エネルギーインデックス、官能基補正インデックスは、いずれも対象分子の構造にのみ着目しており、官能基間の分子内、分子間の相互作用は無視しているため、追加する補正インデックスとしては官能基間の相互作用に注目してみた。どのように相互作用を評価するかは、いろいろな考え方があるが、ここでは一番単純に官能基中に電子的な相互作用に有効な原子（すなわち N, O, Cl 等の不対電子を持つ原子）の数を因子としてみた。(Table 8) これで、有効かどうかをみきわめた上で、さらにその不対電子を持つ原子の環境をさらに細かく分類するつもりである。また、メンバーシップ関数は Fig. 3 と同様のものを利用した (Fig. 9)。

3.6 推論ルール (2)

推論の為の因子がひとつ増えたので、推論ルールも変更する。具体的には、以下のようなルールを採用した。

1. もしも DEI が大きく (危険) て、FGI も大きく (危険)、また相互作用インデックス (IRI) も大きい (危険) 時は、TI は大きい (発熱開始温度が低い—危険)
2. もしも DEI が大きく (危険) て、FGI も大きく (危険)、また IRI は小さい (安全) な時は、TI

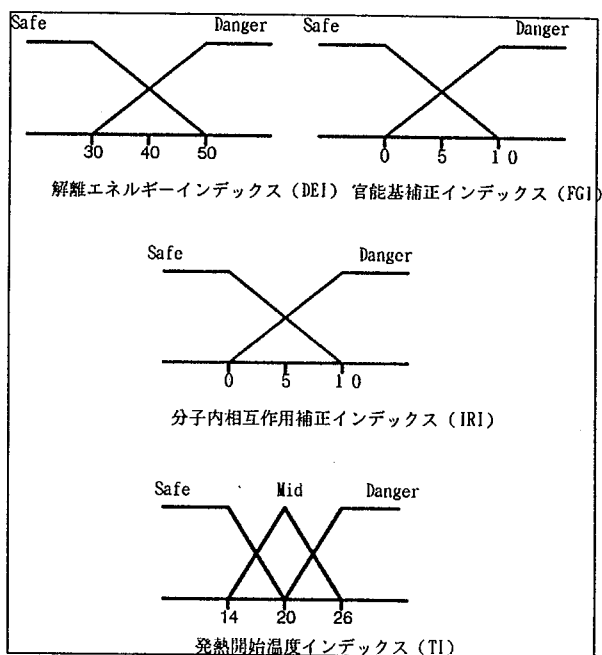


Fig. 9 Membership Function.
メンバーシップ関数

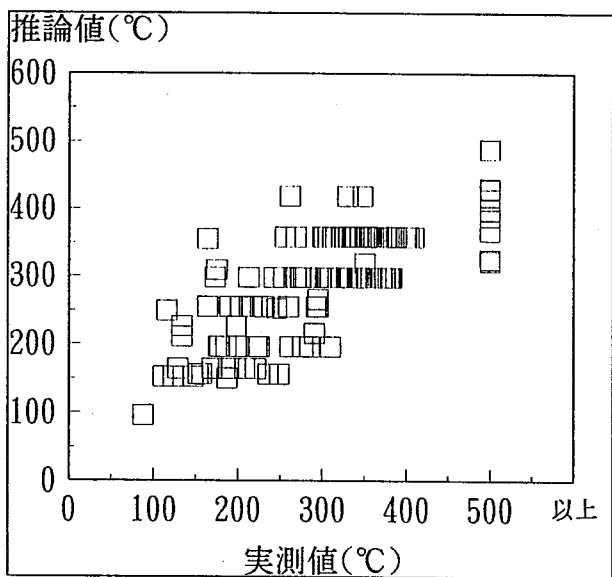


Fig. 10 Estimation of exo-thermic onset-temperature with Fuzzy Reasoning(2).
発熱開始温度の実測値と推論値 (2)

- は中間 (発熱開始温度が中くらい)
- もしも DEI が小さく (安全) て, FGI が大きい (危険) 時は, IRI にかかわらず, TI は中間 (発熱開始温度が中くらい)

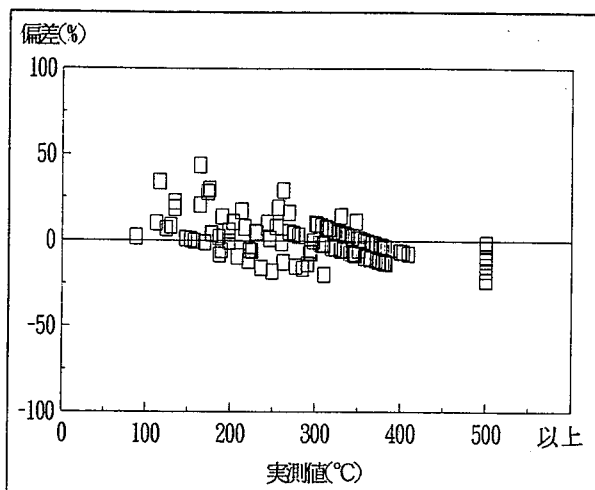


Fig. 11 Deviation between observed values of exothermic onset-temperature and estimated ones obtained with Fuzzy Reasoning (based on OK).
発熱開始温度の推論値と実測値の偏差 (絶対零度基準)

- もしも DEI が大きく (危険) て, FGI が小さい (安全) 時は, IRI にかかわらず, TI は中間 (発熱開始温度が中くらい)
- もしも DEI が小さく (安全) て, FGI も小さく (安全), また IRI は大きい (危険) な時は, TI は中間 (発熱開始温度が中くらい)
- もしも DEI が小さく (安全) て, FGI も小さく (安全), また IRI も小さい (安全) な時は, TI は小さい (発熱開始温度が高い—安全)

3.7 推論結果 (2)

以上の, メンバーシップ関数と推論ルールから, 推論値をもとめた結果を実測値との相関でみたのが Fig. 10 である。その結果をみてもその実測値とその推論値の相関はまだまだ高くない。今後は発熱開始温度インデックスのメンバーシップ関数をもう少し細分化する必要がある。

4. 考 察

推論結果 (1) (Fig. 8), 推論結果 (2) (Fig. 10) の相関係数 R^2 は, それぞれ, 45.1%, 54.3% である。このように, この推論結果はまだまだ不十分に見える。

ここで, 推論結果 (2) について, 視点を変えて偏差の大きさがどの程度あるかを見てみる。ここで偏差

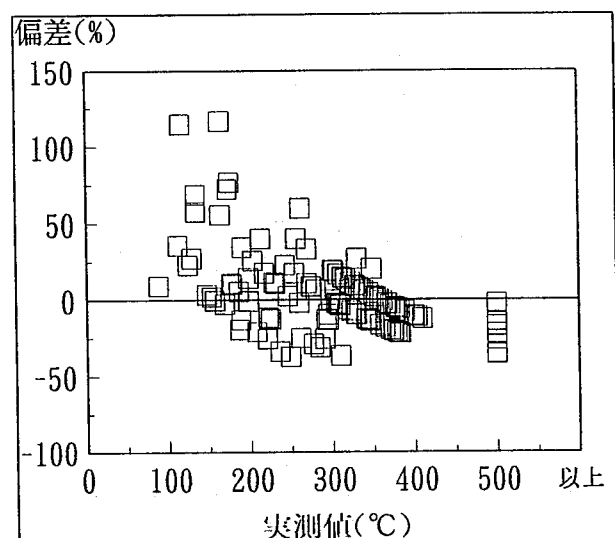


Fig. 12 Deviation between observed values of exothermic onset-temperature and estimated ones obtained with Fuzzy Reasoning (based on 20°C).

発熱開始温度の推論値と実測値の偏差 (室温基準)

(%) は、誤差を実測値に対する比で表わしたもので、 $\text{偏差}(\%) = (\text{推論値} - \text{実測値}) / \text{実測値} \times 100$ の計算で求められる。ここで、実測値の温度の原点として、絶対零度と室温 (20°C) の両方を計算してみた。絶対零度を原点とした温度は、それぞれの分解エネルギーの目安であり、室温を原点とした温度は実際の作業における分解しやすさの目安であると考えられる。Fig. 11 が、絶対零度を基準にした場合、Fig. 12 が、室温を基準にした場合の偏差の分布図である。

まず、Fig. 11 を見ると、Fig. 10 の実測値-推論値の相関図ではそれほど相関が高くないようにみえても、偏差は比較的小さい事がわかる。つまり化合物の分解エネルギーの予測という観点かれば、現時点のものでもまあまあの結果がでていられると思われる。

しかし、Fig. 12 をみると、特に低温側 (室温に近い温度) での推論結果は偏差が非常に大きく、100% を越えているものまである。しかもこの低温側での偏差の片よりはプラス側に大きく、すなわち推論値が実測値よりも大きな値-分解温度を与えている事を示している。この事は、例えば、50 度も加熱すれば爆発の可能性のある物質の評価が 150 度加熱するまで大丈夫となってしまう可能性がある事を示している。したがって、この推論値を実際に危険性評価に使おうとした場合に、特に危険な物質 (分解温度の

低い物質) がそうでもないように評価されてしまう訳で、大変危険である。

したがって、ある程度実用に耐える推論結果を得る為には、特にこの低温側の偏差をもっと小さく、あるいはマイナス側にするように、メンバーシップ関数や補正インデックスの改良が必要である。

5. まとめ

新規の化学物質を扱う場合などでの取り扱いの不備により爆発・火災事故を防止する為には、その化学物質の危険性 (感度, 威力) を評価しておく事が望ましい。ここでは、発熱開始温度について検討したが、発熱開始温度の推論には、発熱量のような重回帰分析は好ましくなく、ここではファジイ推論の応用を試みた。発熱開始温度は、分解反応の活性化エネルギーと相関していると考えられるが、評価が難しいので実測値の豊富な結合の解離エネルギーを利用した。また、補正の為の因子として、官能基別に重みづけした官能基補正インデックス、および水素結合の可能な原子に重みづけした相互作用インデックスの二つを考えた。

解離エネルギーインデックス、官能基補正インデックス、および相互作用インデックスの三つの因子で推論した結果について、偏差の評価をしてみると絶対零度を基準とした温度で考えると 20% 程度の誤差範囲に大部分は入り、化合物の分解エネルギーの予測が充分可能であることが示されている。

実際の危険性評価に用いる事を考えて、室温を基準にした偏差を見ると、低温での誤差が大きく、危険側に片寄っている。そのため、この推論をそのまま現場の危険性評価に利用するのは現状のままでは困難である。しかし、メンバーシップ関数や推論ルールは改良の余地があり、今後の検討により、現場で実際に危険性評価に利用できる推論方法の開発が可能である。

実測値と推論値の相関係数をみると、因子として解離エネルギーインデックスと官能基補正インデックスの二つをもちいた場合は相関係数 R^2 は 45.1% であった。

また、因子としてさらに相互作用インデックスを追加すると、その R^2 は 54.3% になった。

(平成 5 年 5 月 27 日受理)

参考文献

- 1) 藤本康弘・安藤隆之・森崎 繁：ベンゼン単環誘導体の DSC 測定結果と化学構造との相関—第 25 回安全工学研究発表会予稿集 (1992).
- 2) (財) 未来工学研究所編：化学物質の危険性予測システムの開発研究—昭和 60, 61 年度労働省委託研究報告書 (1987, 1988).
- 3) 森崎 繁：不安定物質の熱分解危険性に関する研究—東京大学学位論文, (1985).
- 4) 森崎 繁・安藤隆之：反応性物質の DSC データ集—産業安全研究所安全資料, RIIS-SD-87, No. 1(1987).
- 5) 安藤隆之・藤本康弘・森崎 繁：反応性物質の DSC データ集 (2)—産業安全研究所安全資料, RIIS-SD-89 (1990).
- 6) 藤本康弘・安藤隆之・板垣晴彦・森崎 繁：化学構造からの熱危険性データの予測—ベンゼン単環誘導体—産業安全研究所研究報告, RIIS-RR-90 (1990).
- 7) 三矢直城・田中一男：C 言語による実用ファジイブック, ラッセル社 (1990).
- 8) 寺野寿郎 他：ファジイシステム入門, オーム社 (1988).