

液体有機過酸化物の熱爆発限界温度*

琴寄 崇**

Critical Temperatures for the Thermal Explosion of Liquid Organic Peroxides*

by Takashi KOTOYORI**

Abstract; It is possible to calculate, in accordance with the self-ignition condition presented by Semenov, the critical temperature for thermal explosion (hereafter symbolized as T_c) of an arbitrary quantity of liquid placed in an arbitrary container by measuring experimentally the rate of heat generation of the sample as well as the rate of heat transfer from the container in temperature increments of 1.25K.

The T_c values of ten liquid organic peroxides are then calculated in accordance with the above procedure for the practical situation arising when the liquids are either in a Dewar vessel which is used in the BAM (Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung, Berlin), heat-accumulation storage test or in a 5- or a 10-liters polyethylene container which is used by the peroxide manufacturing company for carrying 5- or 10-kg quantity of liquid organic peroxides to the users. For the Dewar vessel, the corresponding measured values were available, and they showed good agreement with the calculated ones in this study.

The results of this study suggest that the application of Semenov's self-ignition condition to the calculation of the T_c value of a liquid is possible without stirring, provided that both the rate of heat generation and the rate of heat transfer are measured during the early stages of the self-heating process.

The Frank-Kamenetskii model is usually assumed to be valid exclusively for solids, while the Semenov model is originally assumed valid only for fluids. However, the procedure introduced herein is applicable also for the calculation of the T_c value of a solid as measured in the BAM heat-accumulation storage test, because the Semenov model, that is, the thermal conductivity of the contents is much greater than the overall heat transfer coefficient of the container, holds well for the Dewar vessel used in the BAM test, even when a solid powder is contained in it.

In other words, there is a possibility that one can dispense hereafter with the BAM heat-accumulation storage test, for solids as well as for liquids; in addition, for liquids, there is also such a prospect that any experimental measurement of the T_c value of an arbitrary bulk quantity of liquid placed in an arbitrary container will become unnecessary hereafter.

Keywords; Thermal explosion, Critical temperature, Organic peroxide, Semenov, Frank-Kamenetskii, BAM heat-accumulation storage test.

*本稿の概要は Combustion & Flame, 95-3(1993), 307~312 に発表済みである。

**化学研究部 Chemical Safety Research Division

記号

A	零次反応の頻度因子 [mol/(m ³ ·s)]
a	(10) 式によって定義される数値係数
b	(11) 式によって定義される数値係数
c	物質の比熱 [J/(kg·K)]
e	自然対数の底
E	みかけの活性化エネルギー [J/mol]
h	境膜伝熱係数 [J/(m ² ·s·K)]
m	物質の質量 [kg]
q	液体の全体積から液体表面を通り容器壁を経て容器外へ単位時間あたりに放散する熱量 [J/s]
R	ガス定数 [J/(mol·K)]
r	固体の半径 [m]
S	流体の全表面積 [m ²]
T	温度 [K]
t	時間 [s]
U	流体から流体表面を通り容器壁を経て容器外への平均の総括伝熱係数 [J/(m ² ·s·K)]
V	流体の体積 [m ³]
ギリシャ文字	
α	熱拡散率 [m ² /s]
ΔH	モル反応熱 [J/mol]
ΔT	試料温度が T _s から上昇する, 1.25K なる昇温幅 [K]
δ	無次元反応速度
δ _c	Frank-Kamenetskii 数 (無次元)
θ	無次元温度
λ	熱伝導率 [J/(m·s·K)]
τ	無次元時間
ρ	物質の密度 [kg/m ³]
下付き文字	
atm	atmospheric
c	critical
liq	liquid
s	starting
*	T _s より 2~3K 高い温度を示す下付き記号

1. 緒 論

熱的に不安定な化学薬品類 (室温よりわずかに高い温度の雰囲気中に置かれると発熱分解を始め, そのまま放置されると自然に昇温を続け, やがて熱爆発を引き起こすような薬品類) の熱爆発をもたらす限界 (の雰囲気) 温度 (以下 T_c 値という) は, 実測ないし熱爆発理論に基づいて計算によって求めるこ

とができる。T_c 値は本来薬品の種類によって異なる外, その体積及び形状が変ることによって変動する性質を持っている。その点, いわゆる SADT (Self-Accelerating Decomposition Temperature) 値は当該薬品の体積・形状及び爆発生起までの時間を特定するという条件の下で本来実測によって求められる一種の T_c 値である。

熱的に不安定な薬品類の T_c 値に関する情報はこれらの薬品がもたらす爆発事故防止上極めて重要なものである。通常の化学薬品類は固体 (現実には粉体) ないし液体のいずれかとして存在する。粉体等の, 流動性を欠く故に, その内部において温度分布が示しつつ一定の形状かつ大きさを具え, 同時に発熱的に分解する性質を有する, 固体の T_c 値は, 基本的には*1, その固体の自己発熱過程の初期段階に存在する熱爆発を生じるための限界状態における (発熱反応が零次であると仮定した上での) 発熱速度と放熱速度の比を表わす Frank-Kamenetskii¹⁾ の熱爆発限界条件式 (1) を適用することによって計算できることが, これまで多くの研究者によって確かめられてきた。

$$\delta_c = \frac{\Delta H \cdot A E r^2}{\lambda R T_c^2} \exp \left[-\frac{E}{R T_c} \right] \quad (1)$$

一方, 液体に対する計算法はこれまでのところ確立されないままとなっている。

熱爆発理論を構成するもう一つの限界条件式である Semenov²⁾³⁾ の熱爆発限界条件式 (2) は, 流動性をもつ故に, その内部において一様な温度分布を示しつつ一定の形状かつ大きさを具え, 同時に発熱的に分解する性質を有する, 気体の自己発熱過程の初期段階に存在する熱爆発のための限界状態における (発熱反応が零次であると仮定した上での) 発熱速度と放熱速度の比を記述している関係式である。

$$\frac{\Delta H \cdot A E V e}{U S R T_c^2} \exp \left[\frac{E}{R T_c} \right] = 1 \quad (2)$$

ところで, 液体も, 同じ流体として, 基本的には一様な内部温度分布をもち得る存在である。それゆえ, 過去において多くの研究者は, 元来, (2) 式が熱的に

*1 常温において固体として存在する自己発熱性の化学薬品類は, 高温においても固体のまま発熱分解する故に F-K 式が適用可能な TC 型と, 高温になると融解した後に急速に発熱分解を開始する AC 型の二つに分類することができる。後者の T_c 値については全く別の取り扱いが必要となる。詳細については 4.4 節及び文献 7), 8) を参照されたい。

不安定な液体の T_c 値を計算する上において重要な関係式であろうという認識では一致してきた。しかしながら、(2) 式は、学界においては、これまでのところこの目的のために十分価値あるものとして敬意を払われてきたとは必ずしもいえない。つまり、これまでの研究者は液体の自己発熱過程において生じる対流や浮力等の現象が媒質中の温度分布が一様でなければならないという Semenov の前提条件を犯すが故に、上式は簡単すぎて現象を正確に記述するには十分でないと判断してきたのである。そのような背景から (2) 式を液体の T_c 値計算のために意図的に適用した例は、Merzhanov らの研究 (これは、後述のように、今日の認識からみていくつかの問題点を含むが)⁴⁾を除いては、ほとんど存在しない。一方、化学安全の分野においては、無意識的にあるいは直感的に、又は必要にせまられて、(2) 式がしばしば利用されてきた。Townsend & Tou による ARC (Accelerating rate calorimeter) について成り立つ基本式の誘導⁵⁾や Wilberforce による ARC を用いての有機過酸化物の SADT 値計算法の開発⁶⁾などはその例である。

これに関連して、液体の熱爆発の研究において、Semenov の前提条件を満足させるために液体試料を攪拌したり液体容器まわりの雰囲気循環させることがこれまで常識とされてきた。しかし、このような操作は現実からみれば不自然なことのよう思える。すなわち、倉庫内にファンが設置されていない場合がしばしばあるし、ユーザー向けの液体有機過酸化物の入った実用容器に攪拌機は装備されておらず、また冷蔵庫内に置かれた熱的に不安定な液体の入った試薬瓶に電磁攪拌子は封入されていない等がある。たとえ容器内の液体を攪拌したとしても、後述のように、 U 値が液体表面のすべてにわたって一様でない事実は依然として未解決の問題として残るのである。

しかしながら、ある物質の熱爆発が生じるか否かはその物質の自己発熱過程の初期段階における発熱速度と放熱速度のバランスによって専ら定まること；また液体の主要部分における温度分布がその自己発熱過程の初期段階において通常の気体におけるように一様であるならば、液体 T_c 値の計算に (2) 式を適用することが可能であること；が Semenov によって提示されている³⁾。後者の命題に相応して、液体を機械的に攪拌しなくても、その自己発熱過程の初期

段階において液体の主要部分における温度分布は薄い表面層を除けば完璧に一様であることが本研究において実験的に確認された。

従って、発熱速度と放熱速度の両方を自己発熱過程の初期段階において測定するならば、Semenov 式を液体 T_c 値の計算に応用することは攪拌無しで可能であることになる。

そして、実際に本研究を通して、任意の容器に入れられた任意量の液体の T_c 値を液体試料の発熱速度ならびに容器からの放熱速度を 1.25K 程度の昇温幅で実測することにより計算することが可能であることが示されたのである。

2. 理 論

2.1 断熱昇温式の誘導

断熱条件下に置かれた物質中における単位体積単位時間当たりの発熱速度と昇温速度の関係は、当該発熱反応の次数が零次であると仮定すると、(3) 式によって表される⁷⁾⁸⁾。

$$c\rho \frac{dT}{dt} = \Delta H \cdot A \exp \left[-\frac{E}{RT} \right] \quad (3)$$

(3) 式中の指数項に対して次の慣用的な近似を適用し、その際 3 つの無次元数を併用すると⁹⁾、

$$\begin{aligned} \exp \left[-\frac{E}{RT} \right] &\simeq \exp \left[-\frac{E}{RT_s} \right] \cdot \exp[\theta] \\ \theta &= \frac{E(T - T_s)}{RT_s^2} \\ \delta &= \frac{\Delta H \cdot A E r^2}{\lambda R T_s^2} \exp \left[-\frac{E}{RT_s} \right] \\ \tau &= \frac{\alpha t}{r^2} \end{aligned}$$

(3) 式は

$$\frac{d\theta}{d\tau} = \delta \cdot \exp[\theta] \quad (4)$$

のように書き直すことができる。(4) 式を 0 と θ_* 及び 0 と τ の間で積分すると、

$$\tau = \delta^{-1} (1 - \exp[-\theta_*]) \quad (5)$$

が得られる。ここで、再び有次元の量に戻す必要があるが、

$$\begin{aligned}\tau &= \lambda \cdot \Delta t / cpr^2 \\ \theta_* &= E \cdot \Delta T / RT_s^2\end{aligned}$$

と表せるから、(5)式は

$$\Delta t = \frac{cpRT_s^2}{\Delta H \cdot AE} \exp\left[\frac{E}{RT_s}\right] \left(1 - \exp\left[-\frac{E \cdot \Delta T}{RT_s^2}\right]\right) \quad (6)$$

と書き直すことができる。括弧内の第2項を級数展開して、その第2項までとると、(6)式は

$$\Delta t = \frac{\Delta T \cdot cp}{\Delta H \cdot A} \exp\left[\frac{E}{RT_s}\right] \quad (7)$$

となる。(7)式の両辺において自然対数を取り整理すると、

$$\ln \Delta t = \frac{E}{RT_s} + \ln\left[\frac{\Delta T \cdot cp}{\Delta H \cdot A}\right] \quad (8)$$

が得られる。

ここに Δt は試料温度が断熱条件下において T_s から ΔT だけ上昇するに要する時間である。

かくして、

$$\ln \Delta t = \frac{a}{T_s} + b \quad (9)$$

なる実験式の勾配 a 及び切片 b は各々、

$$a = \frac{E}{R} \quad (10)$$

$$b = \ln\left[\frac{\Delta T \cdot cp}{\Delta H \cdot A}\right] \quad (11)$$

と表されることとなる。 a 、 b および ΔT の値は SIT などの断熱自己発熱過程記録装置を用いて実験的に求めることができる。

2.2 液体の T_c 値を計算するための式

(2)式の両辺において自然対数を取り整理すると

$$2\ln T_c + \frac{(E/R)}{T_s} = \ln\left[\frac{\Delta H \cdot A(E/R)Ve}{US}\right] \quad (12)$$

が得られる。次いで、(12)式に(10)式及び(11)式を代入して (E/R) や $\ln(\Delta H \cdot A)$ を各々消去すると、

$$2\ln T_c + \frac{a}{T_c} = \ln\left[\frac{acpV \cdot \Delta T}{US}\right] + 1 - b$$

$$= \ln\left[\frac{acm \cdot \Delta T}{US}\right] + 1 - b \quad (13)$$

を得る。(13)式中の a 、 b 、 c 、 m 及び ΔT は容器中に置かれた液体の発熱速度に関する物理量である。

液体の T_c 値を計算するために(2)式や(13)式を適用しようとする際、 U や S (これらは液体から容器壁を経て容器外へと向かう放熱速度に関する物理量であるが)は見掛け上若干困難な問題を提起する。第一に、容器に入れられた液体の S 値を精密に測定するのは少しばかり厄介であること；第二に、 U 値は一様ではないこと、つまり、液体の上部表面は容器内において空気と直接接している一方、容器そのものはその底面において棚板ないし地面と接しており、その他の液体表面は壁を隔てて容器外の空気と間接に接していること；第三に、液体のうちの主要部分是对流効果によりほとんど様な温度を呈するが、上方の薄い表面層は対流ないし浮力効果により主要部分のそれよりわずかに高い温度を呈する傾向があること；等である。

これらの諸問題を手際よく解決するための唯一の実際的方法は液体容器の U 及び S 値を両者の積、 US 、の形で同時に測定することである。 US 項は以下の関係式によって定義される。

$$q = US(T_{liq} - T_{atm}) \quad (14)$$

(14)式に基づき、任意の液体容器に灯油のような非電導性の液体を入れ^{*2}、その中で一定電熱流を発生させた時、静的条件下かつ定常状態において容器内外に生じる温度差を測定することにより、その液体容器の US 値を実験的に決定することができる。その際、灯油等の非電導性液体の体積は、当然、 T_c 値を計算しようとする液体のそれと同じでなければならない。

US 項を消去するため、(14)式を(13)式に代入すると、

$$\begin{aligned}2\ln T_c + \frac{a}{T_c} \\ = \ln\left[\frac{acm \cdot \Delta T(T_{liq} - T_{atm})}{q}\right] + 1 - b\end{aligned} \quad (15)$$

が得られる。

*2 電導性の液体 (例えば水) は、ニクロム線に通電した場合、液中に短絡回路が形成される恐れがあるため、この目的には使えない。

(15)式を用いると、簡単かつ正確に測定することのできる物理量のみに基づいて、任意の容器に入れられた任意量の液体の T_c 値を、計算することができる。本稿において報告される液体の T_c 値はすべて上式を用いて計算されたものである。

ついでながら、熱的に不安定な気体の T_c 値も液体と全く同一の方法で計算できることは明らかである。

3. 実験

3.1 BAM 蓄熱貯蔵試験による化学薬品類の T_c 値の測定

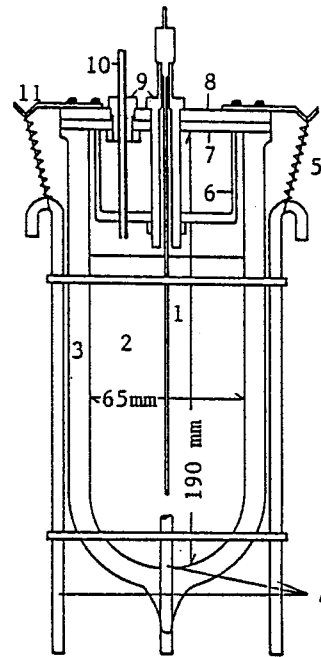
本研究における第一の目的は BAM {Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung, Berlin (ドイツ連邦材料試験所)} 蓄熱貯蔵試験において用いられるデュワー瓶に規定量入れられたと仮定した時の 10 種の液体有機過酸化物の T_c 値を各々計算によって求め、それぞれ相当する実測値を比較することであった。比較に用いられた上記 10 種の液体有機過酸化物に対する BAM 蓄熱貯蔵試験値は日本油脂株式会社にて実測されたものである。

BAM 蓄熱貯蔵試験においては¹⁰⁾、まず、500 mL 容量のデュワー瓶内に 400 mL の試料をセットし、次いでガラス保護管に入った熱電対を、その先端が瓶底から 60 mm の高さに位置するように、瓶の蓋を通して挿入して試料容器を準備する (Fig. 1)。その後、試料容器を一定温度に設定した恒温槽内に設置して試料の熱爆発が生じるか否かの試験を行う。以後、試料の自己加速分解が生じる最低の T_{atm} 及び分解が生じない最高の T_{atm} が確定するまで試験を繰り返すが、その際、各測定ごとに新規の試料を用いることとなっている。

3.2 デュワー瓶の放熱速度データ

第 1 章において述べたように、一定の集積量及び形状を取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無い物質の熱爆発が究極的に生じるか否かはその物質の自己発熱過程の初期段階に存在する熱爆発のための限界状態における発熱速度と放熱速度の比のみによって定まる。換言すれば、 T_c 値は物質の種類によって異なる外、集積状況に基づく放熱速度の変動によっても変化する。

BAM 蓄熱貯蔵試験や米国式 SADT 試験¹¹⁾はそれぞれ一種の等温貯蔵試験、すなわち、非断熱自己発



1, K thermocouple; 2, Sample; 3, Dewar vessel; 4, Retaining device; 5, Spring; 6, Glass cup; 7, Glass lid; 8, PTFE lid; 9, PTFE sealings; 10, PTFE capillary tube; 11, Steel strip

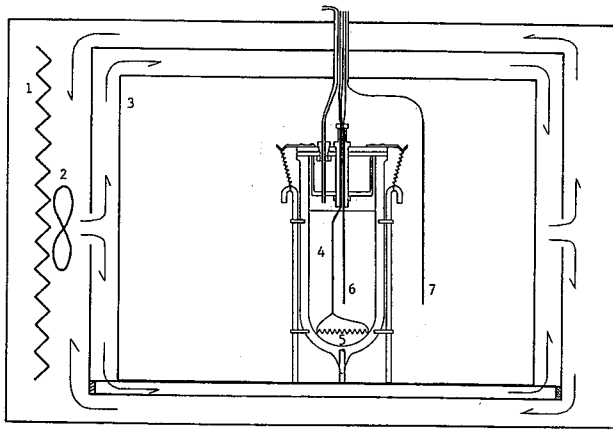
Fig. 1 A Dewar vessel with an inner capacity of 500 mL.

デュワー瓶の構造

熱試験である。従って、これらのテストはそれぞれ固有の条件の下における個々の物質の一つの T_c 値をもたらすこととなる。

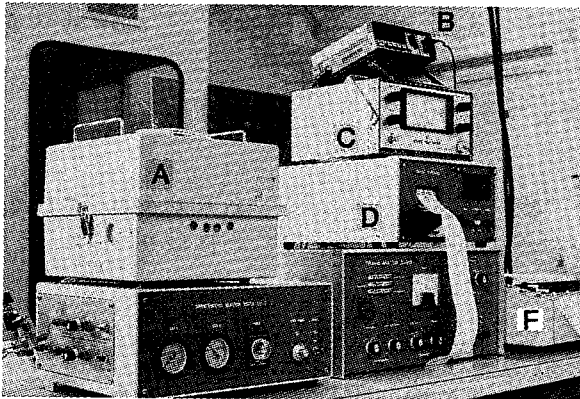
それゆえに、BAM 蓄熱貯蔵試験値やその他の非断熱自己発熱試験値を、実規模量についての測定ではなく、計算によって求めるには、断熱自己発熱過程記録装置を用いて少量の試料について求められる発熱速度データ (a , b 及び ΔT) の他、Frank-Kamenetskii モデル²⁾においては当該固体試料の熱拡散率 (これも少量の試料について測定できる) を、また Semenov モデル²⁾においては液体が入っている状態での実規模容器の放熱速度データ [q 及び $(T_{liq} - T_{atm})$] を、それぞれ測定する必要がある。

実規模液体容器に対する放熱速度データの測定は同型同サイズの容器について行う必要がある。本研究における q 及び $(T_{liq} - T_{atm})$ 値の測定は、既述のように、最初に、BAM テストにおいて用いられるデュワー瓶について、恒温槽を使用し、無風条件下において行われた (Fig. 2)。



1, Heater; 2, Fan; 3, Aluminium box, with a 1 mm thick wall; 4, Kerosene, 400 mL; 5, Nickel-chromium wire; 6, CA thermocouple for T_{liq} ; 7, CA thermocouple for T_{atm} .

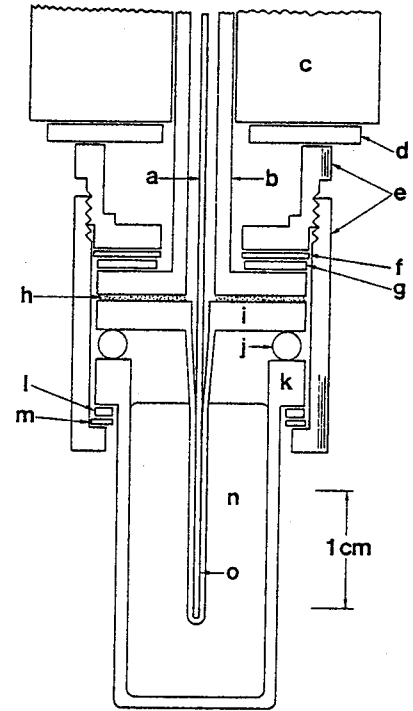
Fig. 2 A measuring system for the heat transfer data of a Dewar vessel.
デュワー瓶の放熱速度データのための測定系



A, Air bath; B, Digital multimeter; C, Microvoltmeter used for zero-suppression procedure; D, Digital recorder; E, Adiabatic controller; F, Two-pen strip-chart recorder.

Photo. 1 Overall view of the adiabatic self-heating process recorder (SIT).
断熱自己発熱過程記録装置 (SIT) の全景

測定要領は以下の通りである。灯油 400 mL, T_{liq} 用 CA 熱電対及び約 1.7Ω のニクロム線*3の入ったデュワー瓶を、熱風による影響を避けるため、恒温槽内に設置されたアルミ函内にセットする。 T_{atm} 測定用のもう一つの熱電対はデュワー瓶の外側に保持



a, Stainless steel sheath CA thermocouple, 0.5 mm in diameter; b, Silica tube; c, Glass wool; d, Aluminium disc; e, Cap nut; f, Washer; g, PTEE sheet; h, Inorganic adhesives; i, Glass sheath flange for thermocouple; j, "O"-ring; k, Glass cell; l, PTFE sheet; m, Washer; n, Liquid sample; o, Silica powder.

Fig. 3 Closed cell assembly of SIT.
密封型試料セルの構造

されている。これらの熱電対の熱起電力は測定前に $40^{\circ}\text{C}\sim 60^{\circ}\text{C}$ の範囲で較正された。次に、空調により実験室温度を一定に保持しつつ、定格出力 1 kW の交流安定化電源 (電圧は 100 V に設定) から一定電流 (本研究における測定条件においては $5\sim 6\text{A}$ であった) を比例制御 (on-off 制御でなく) 式恒温槽に供給することによりアルミ函内の T_{atm} 値を約 50°C に設定する。次いで、出力電流・電圧値がそれぞれ $5\text{A}\cdot 35\text{V}$ 程度の直流電源を用い、デュワー瓶内の灯油を約 0.04W の電熱 (q 値) で熱し始め、究極において q , T_{liq} 及び T_{atm} の 3 つの量が一定値となるよう、恒温槽及びデュワー瓶内の watt 数を微調整する。このような定常状態は、通常、灯油の加熱を開始した後 10 時間以内に達成された。

*3 定格 1 kW (100V) のニクロム線の一部を切り取って使用した。灯油中の出力は定格の $0.02\sim 0.2\%$ に過ぎず、ニクロム線を赤熱状態とするには程遠いものである。

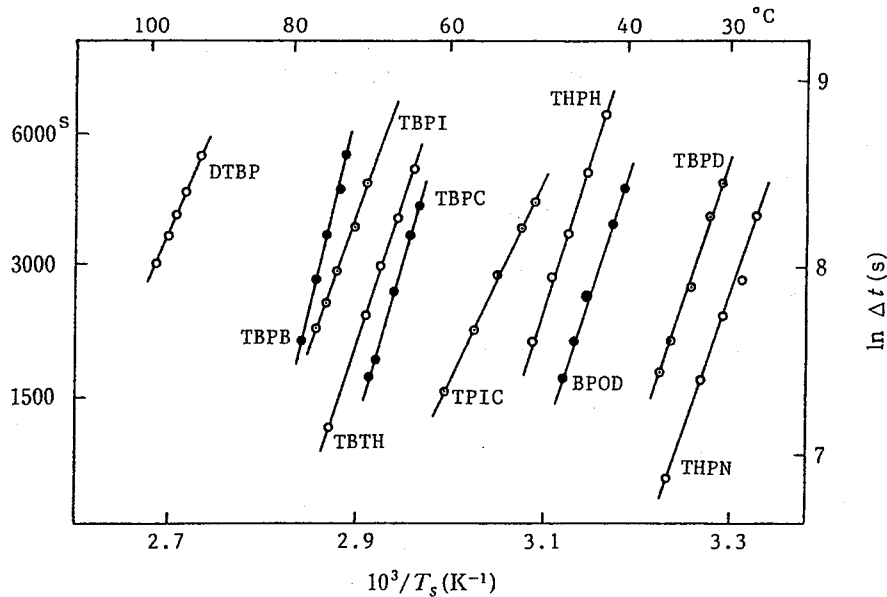


Fig. 4 Plots of $\ln \Delta t$ versus $1/T_s$ for the ten liquid organic peroxides.
10種の液体有機過酸化物に対する $\ln \Delta t : 1/T_s$ プロット

定常状態における値は：

$$q = 0.1503A \times 0.2599V = 0.03906W$$

$$= 0.00934[\text{cal/s}].$$

$$T_{liq} - T_{atm} = 50.7024^\circ\text{C} - 49.8171^\circ\text{C}$$

$$= 0.8853\text{K}.$$

であった。

本測定中、デュワー瓶内の T_{liq} 測定用の熱電対を垂直に移動させることにより、厚さ 5 mm 以下の表面層を除けば、灯油内部の温度分布は、攪拌が無いにもかかわらず、一様であることが実験的に確認された。表面層の温度は灯油内部のそれより約 0.025K 高かった。

3.3 10種の液体有機過酸化物の発熱速度データ

本測定を含めて化学薬品類の T_c 値計算のための一連の研究に用いられてきた断熱自己発熱過程記録装置 (以下 SIT) については別に報告されている¹²⁾。(Photo. 1 参照)。本研究においては主として内容積約 2 mL の開放型試料セルを用い大気圧下において測定が行われた。但し、揮発性の DTBP に対しては同じく内容積約 2 mL の密封型試料セル⁷⁾(Fig. 3) が用いられた。

供試された 10 種の液体有機過酸化物を Table 1 に示す。これらはすべて工業的に合成ないし調合され、

重合開始剤または架橋剤として使用されている薬品である。

測定要領は以下の通りである。液体試料を室温にて 2 mL 採取し、ガラス製セルに入れ、ガラス毛细管付き CA 熱電対を試料内に挿入する。次に、その液体が 1.25 K/h 前後の昇温速度を示すことが予期される温度値を T_s として選定する。その結果、本研究において T_s 値は THPN に対する 26°C から DTBP に対する 100°C まで分布することとなった。次いで、試料セルを恒温槽内の断熱ジャケットに挿入するが、この恒温槽はそれ以前に既に T_s に相当する一定温度に保温してある。試料セルの挿入後、試料温度は次第に上昇して行くが、試料温度が T_s に達した瞬間にゼロサプレッション操作^{*4}を行い、次いで試料に対する断熱制御及び試料の断熱自己発熱過程の記録を開始する。

各液体に対する断熱自己発熱過程の記録は、実験式 (9) に従って Arrhenius plot を作成するために、相互間隔 1~2K にて数個の T_s において行う必要がある。次に、各自己発熱過程の記録について、各々試

*4 断熱制御を開始するに当たり、試料温度及び雰囲気温度を各々検知する 2 つの熱電対の熱起電力差を電氣的に打ち消す操作をいう。SIT 測定のスタート時におけるように、互いに近接して存在し物理的に同一の温度に保たれている複数の物体の温度を検知する熱電対の熱起電力値は、熱電対の素材が同一であっても、互いにわずかつ異なる。

Table 1 The liquid organic peroxides* tested.
供試された 10 種の液体有機過酸化化合物一覧表

THPN	70%	<i>tert</i> -Hexyl peroxyneodecanoate in isoparaffin
TBPD	51%	<i>tert</i> -Butyl peroxyneodecanoate in water, as an O/W type emulsion
BPOD		A mixture of 50% benzoyl peroxide derivatives in dimethyl phthalate
THPH	94%	<i>tert</i> -Hexyl peroxy-2-ethylhexanoate
TPIC	89%	1,1,3,3-Tetramethylbutyl peroxyisopropylcarbonate
TBPC	97%	<i>tert</i> -Butyl peroxyisopropylcarbonate
TBTH	90%	1, 1-bis (<i>tert</i> -Butyl peroxy)-3,3,5-trimethylcyclohexane
TBPI	74%	<i>tert</i> -Butyl peroxyisopropylcarbonate in isoparaffin
TBPB	99%	<i>tert</i> -Butyl peroxybenzoate
DTBP	99%	Di- <i>tert</i> -butyl peroxide

* All of these peroxides are products of Nippon Oil & Fats Co., Ltd.

Table 2 Experimental parameters of the ten liquid organic peroxides and comparison of their calculated T_c values with the corresponding measured values.
10 種の液体有機過酸化化合物についての実験データ及びそれらの T_c 値に関する計算値と実測値の比較

Liquid organic peroxide	a	b	c	ρ	T_c Value Calculated ($^{\circ}\text{C}$)	T_c Value Measured ($^{\circ}\text{C}$)	
						Go	No go
THPN	14,358	-39.553	1,757(20 $^{\circ}\text{C}$)	856	22.0	25	20
TBPD	15,578	-42.808	2,971(20 $^{\circ}\text{C}$)	927	23.6	30	25
BPOD	14,091	-36.505	1,799(30 $^{\circ}\text{C}$)	1,154	36.5	40	35
THPH	15,313	-39.691	1,966(40 $^{\circ}\text{C}$)	894	40.4	40	35
TPIC	10,772	-24.921	1,883(40 $^{\circ}\text{C}$)	932	47.1	50	45
TBPC	13,397	-31.666	1,925(50 $^{\circ}\text{C}$)	966	57.2	55	50
TBTH	15,148	-36.344	1,925(60 $^{\circ}\text{C}$)	911	61.0	65	60
TBPI	13,308	-30.303	2,050(60 $^{\circ}\text{C}$)	910	66.4	70	65
TBPB	23,047	-58.140	1,841(60 $^{\circ}\text{C}$)	1,043	68.3	65	60
DTBP	16,817	-37.205	2,092(80 $^{\circ}\text{C}$)	796	92.6	—	—

* A c value of 2,092 was determined by extapolating the values measured at 20, 30, 40 and 50 $^{\circ}\text{C}$ to 80 $^{\circ}\text{C}$.

料温度が T_s から 1.25 K なる ΔT 値だけ上昇するに要する時間 Δt を求める。大抵の薬品の場合、この ΔT 値以上の温度領域においては、試料の自己発熱速度は次第に加速して行く様子が観察される。各薬品につき (9) 式に従い $\ln \Delta t$ 対 $1/T_s$ をプロットした結果を Fig. 4 に掲げる。この図から、これらの液体過酸化化合物が熱爆発を起こす相対的な傾向をほぼ知ることができる。(9) 式の係数 a 及び b の値は各プロットにつき最小 2 乗法によって求めることができ、それらの結果は Table 2 に提示してある。

3.4 液体有機過酸化化合物の比熱及び比重の測定

各液体の c 値は断熱走査熱量計を用いて測定され、Table 2 に一括して掲げてある。各 c 値が測定され

計算に用いられた温度は表中において括弧でくくって示してある。何故なら c 値は僅かであるが温度依存性を示すからである。 c 値が 200 (平均 c 値の約 10%, つまり想定される最大の測定誤差) 減少すると、(15) 式において T_c 値が約 0.5K 増加することがわかる。

各液体の ρ 値は比重計を用いて測定され、Table 2 に一括して掲げてある。 ρ 値もまた若干の温度依存性を示すが、本研究においては、いずれの液体についても 20 $^{\circ}\text{C}$ における値を T_c 値の計算に用いた。その理由は BAM 蓄熱貯蔵試験においてデュワー瓶への供試液体の注入は室温において行われるからである。

4. 結 果

4.1 デュワー瓶に入れられた 10 種の液体有機過酸化物の T_c 値

10 種の液体が、各々、BAM 蓄熱貯蔵試験において用いられるデュワー瓶に入れられていると仮定した時の T_c 値は、それぞれの a, b, c 及び ρ 値の外、定数 $q, \Delta T, V$ 及び $(T_{liq} - T_{atm})$ 値を (15) 式に代入することによって計算される。

そのような計算の一例として、Table 2 に提示された TBPB についての実験パラメータとデュワー瓶の放熱速度データを用いて、デュワー瓶に入れられた 400 mL の TBPB の T_c 値を実際に計算してみよう。

TBPB の T_c 値が 341.407K つまり 68.257°C であると仮定すると、(15) 式の左辺の値は次のように計算される。

$$21 \ln T_c + \frac{a}{T_c} = 21 \ln 341.407 + \frac{23,047}{341.407}$$

$$= 11.66615063 + 67.50593866 = 79.17208929.$$

一方、右辺は次のようになる。

$$\ln \left[\frac{acm \cdot \Delta T (T_{liq} - T_{atm})}{q} \right] + 1 - b$$

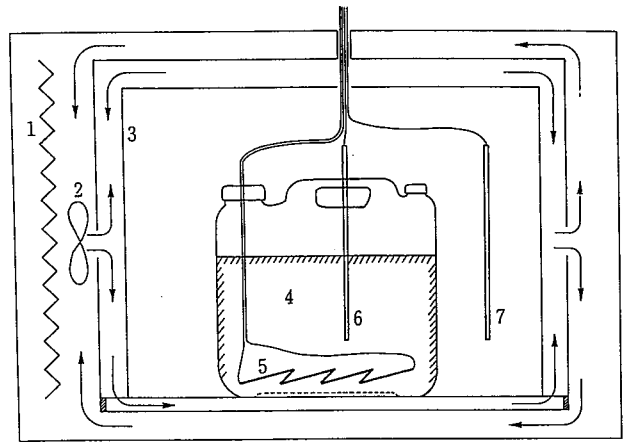
$$= \ln \left[\frac{23047 \times 1841 \times 1043 \times 400 \times 10^{-6} \times 1.25 \times 0.8853}{0.0391} \right]$$

$$+ 1 + 58.140$$

$$= 20.03211317 + 59.14 = 79.17211317.$$

両辺の差は従って 0.00002388 となる。デュワー瓶に入れられた 400 mL の TBPB に対してかくして決定された T_c 値、68.257°C、は 68.3°C に四捨五入された後 Table 2 に提示されている。その他の過酸化物についても、同様に計算した後、比較のため各々相当する実測値と共に Table 2 に載せてある。

得られた温度差は大体において相当する実測値と良い一致を示している。しかしながら、幾つかの例において計算値と実測値の間に僅かな差が存在する。これらの差をもたらす原因として 2 つ考えられる。1 つは同一製品間の組成のわずかな違いである。BAM 蓄熱貯蔵試験は日本油脂株式会社において一連の液体有機過酸化物について過去 2~3 年にわたり行われてきたが、それらの発熱速度の測定は筆者によって



1, Heater; 2, Fan; 3, Aluminium box with a 1 mm thick wall; 4, Kerosene, 5 or 10 liters; 5, nickel-chromium wire; 6, CA thermocouple for the T_{liq} ; 7, CA thermocouple for the T_{atm} .

Fig. 5 A measuring system for the heat transfer data of practical liquid containers.
実用液体容器の放熱速度データのための測定系

最近生産された試料について行われたのである。もう 1 つの、計算値と実測値の差をもたらしたと考えられるより有力な原因は、本研究において得られたすべての T_c 値が同一のデュワー瓶から得られた放熱速度データを各液体に適用することによって計算されたのに対し、実測の T_c 値は幾つかの異なる瓶を用いて得られたということである。ある BAM 蓄熱貯蔵試験において液体試料の爆発により瓶が壊れると、次の試験においては新しい瓶を用意しなければならない。ところが、瓶の型及びサイズが同じでも、各瓶の放熱速度間にはわずかな差が存在し得るのである。

4.2 実用容器に入れられた場合の 10 種の液体有機過酸化物の T_c 値

5L 及び 10L 容量のポリエチレン樹脂製偏平缶 (液体有機過酸化物の運搬納入用に製造会社によって実際に使用されている容器) の q 及び $(T_{liq} - T_{atm})$ 値の測定はデュワー瓶の場合とほとんど同じ方法で行われた。すなわち、各缶に 5 ないし 10L の灯油、 T_{liq} 用の CA 熱電対及び約 9.5Ω のニクロム線を入れて放熱速度を測定した (Fig. 5)。

Table 3 T_c values of the ten liquid organic peroxides placed in practical containers (°C).
 実用容器に入れられた場合の 10 種の液体有機過酸化物の T_c 値 (計算値)

Peroxide	THPN	TBPD	BPOD	THPH	TPIC	TBPC	TBTH	TBPI	TBPB	DTBP
Dewar	22.0	23.6	36.5	40.4	47.1	57.2	61.0	66.4	68.3	92.6
10 L	24.5	25.9	39.3	43.0	51.1	60.5	64.0	70.0	70.5	94.0
5 L	26.1	27.3	41.1	44.7	53.7	62.7	65.9	72.3	71.8	96.0

定常状態における値は：
 10L 缶に対して；

$$q = 0.46004A \times 4.4241V = 2.0353W$$

$$= 0.486[\text{cal/s}].$$

$$T_{liq} - T_{atm} = 50.8452^\circ\text{C} - 49.5976^\circ\text{C}$$

$$= 1.2476\text{K}.$$

5L 缶に対して；

$$q = 0.38084A \times 3.5975V = 1.37007W$$

$$= 0.327[\text{cal/s}].$$

$$T_{liq} - T_{atm} = 51.0610^\circ\text{C} - 49.7439^\circ\text{C} = 1.3171\text{K}.$$

であった。

測定中、灯油内部の温度分布は、デュワー瓶の場合におけると同様、表面層を除き、一様であることが確認された。

10 種の液体が、各々、5 ないし 10L 容器に 5 ないし 10 kg ずつ入れられていると仮定した時の T_c 値は、それぞれの a, b, c 及び m 値の外、定数 $q, \Delta T$ 及び $(T_{liq} - T_{atm})$ 値を (15) 式に代入することによって計算される。これらの計算は便宜上いずれの液体の ρ 値も 1,000 であると仮定して行われたので、計算値は実際の値より最大約 1K 低い可能性がある。しかしながら、ここでの主たる目的は実用容器内にある液体の T_c 値がどの程度になるかを示すことにある。このようにして求められた T_c 値は、BAM 蓄熱貯蔵試験において用いられるデュワー瓶について計算された相当値と共に Table 3 に提示されている。表中の后者の値は直接の比較のため Table 2 から引用したものである。なお BAM 蓄熱貯蔵試験は正味約 30L 容量の包装品の実測 T_c 値に相当する温度値を与えるとして示されている¹³⁾。

4.3 各種液体容器の総括伝熱係数の比較

特定の容器に入れられた液体の S 値 (全表面積) を見積めることは、当該容器の内寸が確定できる限り、比較的簡単である。例えば、デュワー瓶に入れられた 400 mL の液体については、その形状が円筒と半球の合体したものと見なせるから、 S 値は 303 cm^2 となる。同様に、ポリエチレン製備平缶内の液体については、それを直方体と近似することができよう。このようにして、(14) 式を用いて各種容器の U 値を計算することができる。一例として、デュワー瓶の U 値の計算例を下に示す。

$$U = \frac{q}{S \times (T_{liq} - T_{atm})} = \frac{0.03906}{4.184 \times 303 \times 0.8853}$$

$$= 3.48 \times 10^{-5} [\text{cal}/(\text{cm}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{K})]$$

デュワー瓶及び 5 ないし 10L 缶について、このようにして計算された S 値及び U 値を Table 4 に示す。

次に、これらの U 値と 2~3 の先人によって報告されている相当値を比較してみる。

Merzhanov らによって報告された U 値はポリエチレン製備平缶に関する本報の測定値より平均約 86 倍大きい⁴⁾。一方 Bowes¹⁴⁾ による測定値は同じくポリエチレン製備平缶についての測定値より平均約 7 倍大きい。

これらの差は、Table 4 中の説明や Fig. 6 からわかるように、容器材質の違いはもちろん、関係する流体の状態の違い、温度差を測定するために設置された 2 つの熱電対の位置の違いなどから生じるものと考えられる。

Merzhanov らは Teteryl など 2 種類の液体化学薬品の熱爆発を実験的に研究した⁴⁾。この研究は液体の熱爆発に関する研究の典型例として従来よく知られているものである。この研究においては、媒質中の温度分布が一様でなければならないという Semenov の前提条件を満たすために、プロペラスターラヤ

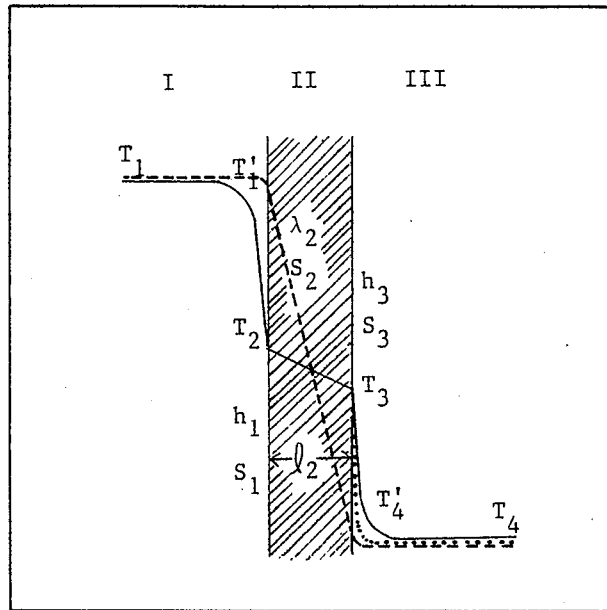
Table 4 Comparison of U values of the three liquid containers measured in the present work with the corresponding data reported by others.

本研究において測定された3つの液体容器の U 値と他の研究者によって報告された相当する値との比較

	S cm ²	q cal/s	Temp.diff. K	U cal/cm ² · s · K	Temperature differences measured in each work. Each individual temperature corresponds to T_1 , T_3 or T_4 in Figure 6, respectively.
Dewar	303	0.00934	0.8853	3.48×10^{-5}	$(T_1 - T_4)$, in fact $(T_{liq,static} - T_{air,static})$
10 liters	3,082	0.486	1.2476	1.27×10^{-4}	ditto
5 liters	1,896	0.327	1.3171	1.31×10^{-4}	ditto
Bowes ¹⁴⁾	100~54*	8.0~3.5	8.0~2.6	$\sim 8.8 \times 10^{-4}$	$(T_3 - T_4)$, in fact $(T_{solid} - T_{air,stirred})$
Merzhanov ⁴⁾	189~80*	—**	—	$\sim 1.2 \times 10^{-2}$	$(T_1 - T_4)$, in fact $(T_{liq,stirred} - T_{liq,flowing})$

* Calculated by the present author, based on the diameters and ratios of length to diameter which were reported in the respective paper.

** The mark “—” means that the corresponding data were not reported by Merzhanov *et al.*



Broken line ••Temperature profile in Merzhanov's work
Dotted line ••Temperature profile in Bowes' work.
Solid line ••Temperature profile in the present work.

Fig. 6 Heat transfer between two fluids including air across a solid wall.
固体壁によって隔てられた二流体間の伝熱

ピストンスターラを用いて液体試料を激しく攪拌したことが特徴である。

Merzhanov らは彼らの用いたガラス製液体容器の U 値の測定条件を詳しく述べていないし、従って、 q 値や容器内外の温度差も報告していないが (Fig. 4), 攪拌された液体試料と容器の外側を (恐らくは乱流として) 流れる熱媒用液体の間の温度差を測定しようとしたことは確かである。

ところが、Fig. 6 に明らかに示されているように、流体と固体の間の伝熱の場合、ほとんどの温度低下は流体境膜^{*5}内において生じる。すなわち、境膜内の伝熱が主要な抵抗要素となる。換言すれば、流体の h 値は流体それ自身の λ 値に比例する。ところが液体の λ 値は気体のそれより著しく大きい上に、後述するように、同一流体であっても境膜が薄くなるほど h 値は大きくなるから、Merzhanov らの実験条件における U は非常に大きな値となったと考えられる。

なお、 U と h の関係は、Fig. 6 における場合、以下のように表される。

$$\frac{1}{US} = \frac{1}{h_1 S_1} + \frac{l_2}{\lambda_2 S_2} + \frac{1}{h_3 S_3} \quad (16)$$

ここに S_1 及び S_3 はそれぞれの流体の接触面積、 S_2 はその対数平均、 l_2 は壁の厚さ、 λ_2 はその熱伝導度である。

結局、彼らの実験条件は Semenov モデルというよりはむしろ Frank-Kamenetskii モデル (Biot 数 $\rightarrow \infty$)²⁾ に近いものであったといえよう。

一方、Bowes は攪拌空気中においてアルミニウム棒の、彼の表現したところによれば、表面伝熱係数を測定した¹⁴⁾。これは正しくは境膜伝熱係数 h に外ならない。そのような訳で、彼の測定した温度差は Fig. 6 中の $(T_3 - T_4)$ に相当し、本来の U 値に相当するものではない。

さて、流体境膜の厚さが減少して境膜内の温度勾配が急になるほど、 h 値は同一流体であっても増大して行く (次元的に表わせば、 $h = \lambda/\text{length}$ である)。

すなわち、自然対流中より強制対流中の方が、境膜の厚さが減少するので、 h 値は増大する。このように考えると、攪拌空気中で行われた Bowes の仕事においては $(T_{\text{solid}} - T_{\text{air,static}})$ の場合より空気の境

膜は薄かったことになり、従って本来の値より大きな h 値がもたらされたのであろう。

その上、いうまでもなく、Bowes の h 値測定は、総括伝熱係数の見地から見た場合、適切なものではなかった。つまり、彼は h 値ではなく、本研究で行ったように、液体の入った容器の U 値を測定すべきであったのである。

いずれにせよ、(13) 式に示されているように、 U 値が大きいほど高い T_c 値が計算されることとなる。

この点に関し、当所において行われた溶融 TNT 及び PETN の T_c 値に関する予備的測定の結果は、DINA 及び Tetryl についての Merzhanov らのデータが実際の値より相当高かったことを示唆している。

4.4 同一条件下において固体及び液体化学薬品類の T_c 値を計算する試み

熱爆発理論における Frank-Kamenetskii モデルとは非常に緩慢に自己発熱する固相媒体中において流動性が無いために生じる勾配を有する温度分布をいう。従って、このモデルは固体の T_c 値計算のためにのみ専ら当てはまるものとされてきた。

(1) 式は (15) 式を誘導するために (2) 式に適用されたと全く同じ方法により次の (17) 式に変換することができる。

$$\begin{aligned} 2 \ln T_c + \frac{a}{T_c} &= \ln \left[\frac{ar^2 c_p \cdot \Delta T}{\delta_c \cdot \lambda} \right] - b \\ &= \ln \left[\frac{ar^2 \cdot \Delta T}{\delta_c \cdot \alpha} \right] - b \quad (17) \end{aligned}$$

(17) 式を用いると、固体の r 及び δ_c 値が別に決められるならば、少量の固体試料の α 値及び自己発熱過程の初期段階において測定される発熱速度データに基づいて、特定の形状及びサイズを有する固体の T_c 値を計算することができる。

一方、同じく熱爆発理論における Semenov モデルとは、容器の中に入れられた非常に緩慢に自己発熱する流動媒体中においてその流動性の故に生じる一様な温度分布をいう。換言すれば、このモデルは本来媒体の λ 値が容器の U 値より圧倒的に大きい系に対して成立するものである。それ故、Semenov モデルは流体の T_c 値を計算するためにのみ有効であるようにみえる。

*5 固体に接している薄い流体層をいう。流体境膜内においては対流は行われず、層流のみ生じ、また流体から流体境膜を経て固体に至る伝熱は伝導によって行われる。

Table 5 Ten thermally unstable solid organic fine chemicals tested.
供試された 10 種の熱的に不安定な固体有機試薬一覧表

NQC	98% 1,2-Naphthoquinone-2-diazido-5-sulfonyl chloride
TCSH	98% 2,4,5-Trichlorobenzenesulfonyl hydrazide
MNTS	98% N-Methyl-N-nitroso- <i>p</i> -toluenesulfonamide (DiazaId)
BSHA	97% Benzenesulfohydroxamic acid
OBSH	95% 4,4'-Oxybis (benzenesulfonyl hydrazide)
AIBN	98% α, α' -Azobis (isobutyronitrile)
TSH	97% <i>p</i> -Toluenesulfonyl hydrazide
ABCN	98% 1,1'-Azobis(cyclohexanecarbonitrile)
AMVN	95% 2,2'-Azobis (4-methoxy-2,4-dimethylvaleronitrile)
LPO	99% Lauroyl peroxide

Table 6 T_c values calculated for the ten solid organic chemicals, assuming each to be contained under closed conditions in a Dewar vessel used in the BAM heat-accumulation storage test.

10 種の固体有機試薬につき、各々BAM 蓄熱貯蔵試験において使用されるデュワー瓶内に密閉して入れられていると仮定して、計算される T_c 値

Solid organic chemicals	T_c value ($^{\circ}\text{C}$)		Reference data ($^{\circ}\text{C}$)	
	BAM value		Catalog	DSC ^(15),16)
TC type				
NQC	61.5	—	—	112
TCSH	75.0	—	130(dec.) ¹⁷⁾	114
MNTS	51.7	—	61(mp) ¹⁷⁾	78
BSHA	78.3	—	126(mp) ¹⁸⁾	96
OBSH	82.5	—	160(dec.) ¹⁷⁾	146
AIBN	65.1	—	103(mp) ¹⁸⁾	106
AC type		SADT value		
TSH	—	87.0	108(dec.) ¹⁷⁾	124
ABCN	—	82.7	115(mp) ¹⁷⁾	118
AMVN	—	28.3	50(dec.) ¹⁹⁾	63
LPO	—	43.7	—	67

しかしながら、固体の(粉状をなす)有機薬品類は

$$U = 3.48 \times 10^{-5} [\text{cal}/(\text{cm}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{K})]$$

$$\alpha = 0.001 [\text{cm}^2/\text{s}]^{7)}$$

$$c = 0.4 \sim 0.5 [\text{cal}/\text{g} \cdot \text{K}]$$

$$\rho = 0.5 \sim 0.6 [\text{g}/\text{cm}^3]^{7)}$$

である。

従って、 U/λ の比は、

$$\frac{U}{\lambda} = \frac{3.48 \times 10^{-5}}{2.50 \times 10^{-4}} = 0.14$$

程度の値をとるので、その見掛けの λ 値は、ほぼ

$$\begin{aligned} \lambda &= 0.001 \times 0.45 \times 0.55 \\ &= 2.5 \times 10^{-4} [\text{cal}/(\text{cm} \cdot \text{s} \cdot \text{K})] \end{aligned}$$

付近の値となる。

一方、BAM 蓄熱貯蔵試験において用いられるデュワー瓶の実測 U 値は、Table 4 に示したように、

となり、デュワー瓶の U 値は粉状有機薬品類の見掛けの λ 値の約 15% に過ぎないことがわかる。

この結果は BAM 蓄熱貯蔵試験において用いられるデュワー瓶に入れられた固体(実際は粉状の)試料についても Semenov モデルが成立することを示唆している。

すなわち、液体の薬品類の T_c 値に加えて固体の薬品類のそれをも、BAM 蓄熱貯蔵試験という同一条件の下で、本稿に提示された手法つまり (15) 式を用いて計算できることになる。

この可能性を検証するために、10種の固体薬品類の T_c 値を、それぞれが本研究にて用いられたデュワー瓶中に入れられていると仮定して、計算を行った。供試薬品のリストは Table 5 に掲げられている。これらの固体試料に対する SIT 測定は、薬品の蒸発を抑えるために、すべて Fig. 3 に示した密封セルを用いて行われた。

ところで、固体の自己発熱性薬品類は TC 型と AC 型に分類される。TC (thermal combustion) 型は、 T_g に保たれた断熱ジャケット内への試料セルの挿入後、試料温度は数十分以内に T_g に到達し、次いで試料は Arrhenius 式に従ってゆっくり自己発熱を続けるという、普通の自己発熱挙動を示す。それ故に、TC 型の固体薬品の T_c 値としては、(15) 式に従い BAM 蓄熱貯蔵試験値として計算され、Table 6 に **BAM value** なる見出しの下に提示されているような温度差が適切であると考えられる。

これに対して、AC [autocatalytic (正確には pseudo-autocatalytic) combustion] 型は、 T_g に保たれた断熱ジャケット内への試料セルの挿入後、試料温度は長い時間をかけて少しずつ T_g に近づいて行く (この挙動は試料がこの間ずっと少しずつ融解して行くという現象を反映している) が、やがて T_g に到達するや否や (すなわち試料の融解が終了するや否や) 試料は急速な自己発熱を突然開始するという、異常な自己発熱挙動を示す。AC 型においては、試料セルの断熱ジャケットへの挿入から試料の突然かつ急速な自己発熱の開始までに経過する時間は試料が置かれた環境の温度のみに依存し、試料の量には無関係である。

それ故に、AC 型の固体薬品の T_c 値としては、当該薬品が一定温度の環境に置かれてから丁度 7 日後にその薬品の突然かつ急速な自己発熱が開始されるような環境温度として計算され、Table 6 に **SADT value** なる見出しの下に提示されているような温度値が適切であると考えられる。

10種の固体薬品類につきこのようにして計算された温度値を Table 6 に一括して示す。これらの温度値は大抵の場合、表中に **Reference data** として提示されている、DSC や DTA によって記録される発

熱開始温度やファインケミカルズのカatalog類に記載されている分解温度ないし融点のような相当する温度値より数 10K 低い。

5 結 論

本稿に提示された手法を用いれば、任意の容器に入れられた任意量の液体の T_c 値を、それがいかに大量であろうとも、実測によることなく、計算によって求めることが可能である。また、固体の r 及び δ_c 値が別に決められるならば、少量の固体試料の α 値及び自己発熱過程の初期段階において測定される発熱速度データに基づいて、特定の形状及びサイズを有する固体の T_c 値を計算することも同様に可能である。

しかし、固・液にかかわらず、種々の薬品の T_c 値を同一条件下で相互に比較する目的のためには、Semenov モデルが適用可能なデュワー瓶に各々が入れられていると仮定した上で、各薬品の T_c 値を計算することが最も妥当かつ適切であると考えられる。

いずれにしても、固・液を問わず、すべての化学薬品類に対して BAM 蓄熱貯蔵試験を実施することは今後不要となる見通しが存在することは確実である。

謝 辞

日本油脂株式会社にて実施された 10種の液体有機過酸化物に対する BAM 蓄熱貯蔵試験値の公表を許して下さり、また、惜しみなく関連する技術情報を伝授して下さった同社の清水 守、陣内孝教及び松山一夫の諸氏に深く感謝する。

(平成 6 年 4 月 28 日受理)

参 考 文 献

- 1) Frank-Kamenetskii, D.A., Diffusion and Heat Transfer in Chemical Kinetics, translated from Russian by Appleton, J.P., 2nd Ed., (1969), 379, Plenum Press.
- 2) 琴寄 崇, セミヨーノフの限界発火条件式, 安全工学, 29-3 (1990), 183~186.
- 3) Semenov, N.N., Some Problems of Chemical Kinetics and Reactivity, translated from Russian by Bradley, J.E.S., Vol. 2, (1959), 1~18, Pergamon Press.
- 4) Merzhanov, A.G., Barzykin, V.V., Abramov, V.G. and Dubovitskii, F.I., Thermal Explo-

- sion in the Liquid Phase with Heat Transfer by Convection Only, *Russian J. Phys. Chem.*, 35-9 (1961), 1024~1027.
- 5) Townsend, D.I. and Tou, J.C., Thermal Hazard Evaluation by an Accelerating Rate Calorimeter, *Thermochim. Acta*, 37 (1980), 1~30.
 - 6) Wilberforce, J.K., The Use of the Accelerating Rate Calorimeter to Determine the SADT of Organic Peroxides, (1981), Columbia Scientific Industries Corp.
 - 7) Kotoyori, T., Critical Ignition Temperatures of Chemical Substances, *J. Loss Prev. Process Ind.*, 2-January (1989), 16~21.
 - 8) 琴寄 崇, 化学薬品類の限界発火温度, 産業安全研究所研究報告, RIIS-RR-87, (1987), 103~122.
 - 9) Thomas, P.H., Some Approximations in the Theory of Self-Heating and Thermal Explosion, *Trans. Faraday Soc.*, 56 (1960) 833~839.
 - 10) United Nations, Committee of Experts on the Transport of dangerous Goods, Recommendations on the Transport of Dangerous Goods, Tests and Criteria, 2nd Ed., (1990), 205~209, United Nations.
 - 11) United Nations, Committee of Experts on the Transport of Dangerous Goods, Recommendations on the Transport of Dangerous Goods, Tests and Criteria, 2nd Ed., (1990), 189~194. United Nations.
 - 12) Kotoyori, T. and Maruta, M., An Adiabatic Self-Ignition Testing Apparatus, *Thermochim. Acta*, 67 (1983), 35~44.
 - 13) Hordijk, A.C. and de Groot, J.J., Experimental Data on the Thermal Kinetics of Organic Peroxides, *Thermochim. Acta*, 101 (1986), 45~63.
 - 14) Bowes, P.C., Self-heating: evaluating and controlling the hazards, (1984), 490, Elsevier.
 - 15) 森崎 繁・安藤隆之, 反応性物質のDSCデータ集, 産業安全研究所研究資料, RIIS-SD-87, No. 1, (1987).
 - 16) 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).
 - 17) Catalog Handbook of Fine Chemicals, (1992-93), Aldrich Chemical Co., Inc.
 - 18) Catalog of Organic Chemicals, 31st Ed., (1992), Tokyo Chemical Industries Co., Ltd.
 - 19) Chemicals, 24th Ed., (1986-87), Wako Pure Chemical Industries Co., Ltd.