

## 疑似自触媒分解型固体有機薬品類の SADT 値\*

琴寄 崇\*\*

### SADT Values of Solid Organic Chemicals of the Pseud-autocatalytic Decomposition Type\*

by Takashi KOTOYORI\*\*

**Abstract:** Chemicals which are solid at the normal temperature are classified into the following three groups according to the difference in their self-heating behaviour;

Group I. Solids to which the Frank-Kamenetskii's equation is applicable to calculate their critical temperatures for the thermal explosion,  $T_c$  values. When exposed to the surroundings maintained at a temperature equivalent to the starting temperature  $T_s$ , a solid chemical of this kind warms up to the  $T_s$  within one hour. It then continues to self-heat as a solid with a rate varying as a function of the ambient temperature in accordance with the Arrhenius equation;

Group II. Solids to which the Semenov's equation is applicable to calculate their  $T_c$  values. When exposed to the surroundings maintained at a temperature equivalent to  $T_s$ , a solid chemical of this kind fuses at once (if the  $T_s$  is above the melting point of the chemical). The resultant liquid then warms up to the  $T_s$  within one hour, then continues to self-heat with a rate varying as a function of the ambient temperature in accordance with the Arrhenius equation;

Group III. Solids to which neither of the two equations of the thermal explosion theory is applicable to calculate their  $T_c$  values. When exposed to the surroundings maintained at a temperature equivalent to  $T_s$ , a solid chemical of this kind warms slowly up to the  $T_s$ , remains at the  $T_s$  over a long period of time, in due time begins to fuse little by little, and commences a rapid self-heating, once the fusion has been accomplished.

Solids in Groups I and II are referred to as the thermal decomposition or TD type. Both groups have the same characteristic that their decompositions are not accompanied by any phase changes, so that their rates of thermal decomposition, which are observed as adiabatic temperature rises of chemicals, vary as functions of ambient temperature in accordance with the Arrhenius equation. Therefore, the application of either equation used in the thermal explosion theory becomes possible.

On the other hand, solids in Group III are called the pseud-autocatalytic decomposition or pseud-AC type, because their self-heating behaviours resemble closely those of chemicals of the true AC type. The characteristic of chemicals of this type is that their decompositions are accompanied by a phase change, fusion. That is, a molecule of solid chemicals of this type begins to decompose exothermically once it is released from the fixation composed by the surrounding crystal structure by fusion. Therefore, their apparent rates of thermal decomposition, which is observed as an adiabatic temperature rise of the system, is not in accordance with the Arrhenius equation. Accordingly, the  $T_c$  of solid chemicals of the pseud-AC type is not calculable by applying either equation of the theory.

\* 本稿の主旨を OECD-IGUS energetic and oxidising substances working group meeting, May 21-23, 1996, Rijswijk (オランダ王国) において発表した。

\*\*化学安全研究部 Chemical Safety Research Division

Instead, it is known that, when a solid chemical of this type is exposed to surroundings maintained at a temperature equivalent to  $T_s$ , an empirical formula,  $\ln \Delta t = a/T_s + b$ , holds between the elapsed time,  $\Delta t$ , from the start of the exposure till the commencement of the self-heating of the chemical and  $T_s$ , where  $a$  and  $b$  are constants.

In this work, the above empirical formula was established for chemicals of the pseud-AC type, using an isothermal storage testing device equipped with an aluminum block. The accuracy of temperature control of the block is  $\pm 0.05 \sim 0.08\text{K}$ . A glass closed cell, the reference cell, containing a definite quantity of an inactive reference material, silica (silicon dioxide) powder, is first placed on the bottom of a hole bored in an aluminium block maintained at a temperature  $T_s$ . Then, the  $T_s$  value of each run is determined as an arithmetic mean of digital outputs of the  $T_s$  recorded for two days. After the reference cell has been removed, another closed glass cell, the sample cell, in which a known quantity of sample is contained, is inserted into the hole, while the aluminium block is maintained at the same temperature,  $T_s$ . Then, the time,  $\Delta t$ , is measured. The measurement is automatically interrupted once the sample temperature has risen by  $0.3\text{K}$  above the  $T_s$  to prevent the cell exploding.

The Self-Accelerating Decomposition Temperature or SADT is then calculated as a  $T_s$  value corresponding to a  $\Delta t$  value of 7 days, based on the empirical formula established above.

SADT values thus calculated for five solid chemicals of the pseud-AC type showed, in general, rather good agreement with a few corresponding reported values. However, these SADT values are in most cases  $20 \sim 30\text{K}$  lower than the corresponding temperature values such as the decomposition temperature, the melting points listed in some catalogs of fine chemicals, or the exothermic onset temperatures measured by thermal analysis. This fact indicates that the latter temperature values are not adequate as criteria for the thermal instability of, at least, solid chemicals of the pseud-AC type.

**Keywords**; SADT, Solid organic chemical, Pseud-autocatalytic decomposition type, Thermal instability, Isothermal storage testing device

## 1. はじめに

熱的に不安定な薬品類はそれらの自己発熱挙動の差、ひいては熱爆発を引き起こす限界（最低）温度の定義、すなわち  $T_c$  または SADT（これらの定義については 2. を参照されたい）の違いによってそれぞれ TD (thermal decomposition, 熱分解) 型と AC (autocatalytic decomposition, 自触媒分解) 型に大別される。TD 型はさらに Frank-Kamenetskii 式（以下、F-K 式ということがある）を適用して  $T_c$  を算出することが可能な固体薬品類と Semenov 式を適用してやはり  $T_c$  を算出することが可能な液体薬品類に分けられ、AC 型は真の AC 型の固体・液体薬品類と疑似 AC 型固体薬品類の 2 つに分けられる。AC 型の薬品類の自己発熱挙動は SADT の概念によく一致し、それらの SADT は定温貯蔵試験によって測定できる。

本研究においては、最初に熱的に不安定な薬品の熱分析曲線とその自己発熱挙動型及び 2 つの熱爆発限界条件式間の相互関係に基づき、疑似 AC 型固体有機薬品類が熱的に不安定な薬品類全体の中に占める相対

的位置を明らかにし、次いで簡単安全な定温貯蔵試験装置を製作して AC 型の薬品類の SADT 測定技術を確立した後、その技術を用いて数種の疑似 AC 型固体薬品類の SADT を測定し、それらが相当する実測値とかなり良く一致することを確かめた。

## 2. 疑似自触媒分解型の固体薬品類が熱的に不安定な薬品類全体の中に占める相対的位置

薬品類の熱分析曲線のパターンとそれらが示す自己発熱挙動すなわち熱爆発現象の間には密接な関係がある。従って、熱的に不安定な薬品の熱分析曲線のパターンを一瞥すると、そのものが属する自己発熱挙動型 (TD 型か AC 型か) ひいては適用すべき熱爆発限界条件式 (Frank-Kamenetskii 式か Semenov 式か、あるいはそれらのいずれも適用できないか) が推定できる。本章では先ず以上のことを一連の図及び一覧表を用いて説明し、疑似自触媒分解型（以下、疑似 AC 型と略記する）<sup>1)</sup> の固体薬品類が熱的に不安定な薬品類全体の中に占める相対的位置を明らかにする。

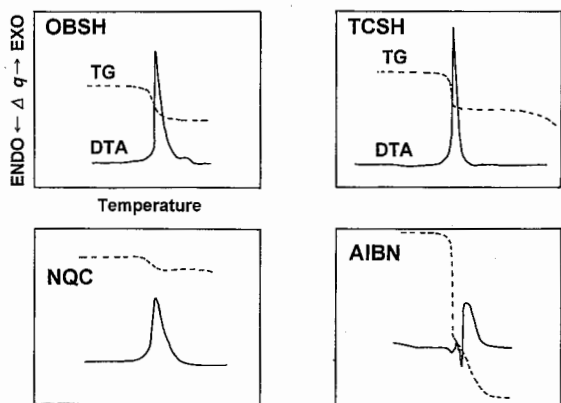


Fig. 1 TG-DTA curves of four solid chemicals of the TD type.  
TD 型の 4 つの固体薬品類の TG-DTA 曲線

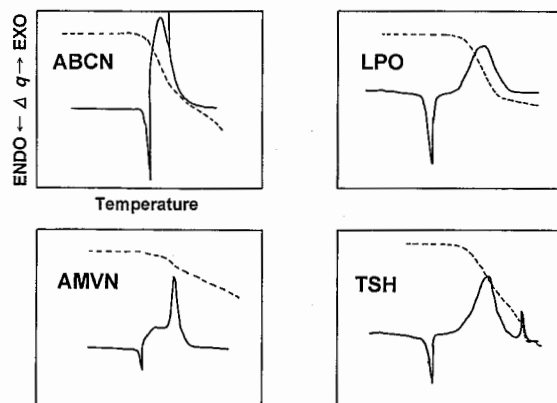


Fig. 2 TG-DTA curves of four solid chemicals of the pseud-AC type.  
疑似 AC 型の 4 つの固体薬品類の TG-DTA 曲線

Table 1 The four solid chemicals of the TD type.  
TD 型の 4 種の固体薬品類

OBSH	95%	4,4'-Oxybis(benzenesulfonyl hydrazide)
TCSH	98%	2,4,5-Trichlorobenzenesulfonyl hydrazide
NQC	98%	1,2-Naphthoquinone-2-diazo-5-sulfonyl chloride
AIBN	98%	$\alpha, \alpha'$ -Azobis(isobutyronitrile)

## 2.1 熱的に不安定な薬品の熱分析曲線とその自己発熱挙動型との関係

TD 型の 4 つの固体薬品類 (薬品名は Table 1 に示した) の TG-DTA 曲線を Fig. 1 に示す。この型の薬品類の熱分析曲線の特徴は融点がないことであることがわかる。すなわち、この種の固体薬品は融解する前に分解してしまうのである。明確な発熱分解の起こる前に爆発的に分解する AIBN のような固体薬品も TD 型に属する。

一方、Fig. 2 に示した疑似 AC 型の 4 つの固体薬品類 (薬品名は Table 3 に示した) の TG-DTA 曲線を見ると、この型の薬品類の熱分析曲線の一つの特徴は融点が存在することであることがわかる。

疑似 AC 型の固体薬品類の熱分析曲線のもう一つの特徴は曲線が融解に基づく吸熱ピークから分解に基づく発熱ピークへと引き続いて移行することである。TG 曲線はその場合試料の穏やかな分解挙動を示すことが多い。

ひと口に疑似 AC 型の固体薬品といっても、両ピーク間の隔たりの程度により当然互いに性質が少しずつ異なる。Fig. 2 に見られるように、ABCN と AMVN の場合は両者が特に接近している。

疑似 AC 型の固体薬品の中でも、特に ABCN や AMVN のような固体薬品類の熱分析曲線の形状は、Fig. 3 に図式的に示すように、熱時、分解発熱という

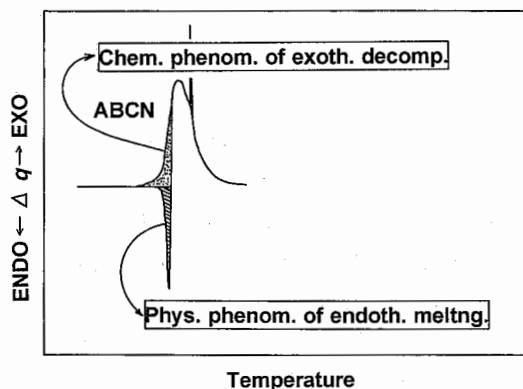


Fig. 3 Simultaneous occurrence of the chemical phenomenon of exothermic decomposition and the physical phenomenon of endothermic fusion in the case of ABCN as an example of solid chemicals of the pseud-AC type.  
ABCN を例とする疑似 AC 型薬品における分解発熱現象と融解吸熱現象の同時生起状況

化学現象と融解吸熱という物理現象がほとんど同時に生じることを特に明確に示していると考えられる。

このことは疑似 AC 型の薬品すべてにおいて起こっていると推定される。すなわち、ABCN や AMVN のような薬品を定温貯蔵試験にかけると、半融状態においてシャーベット状を呈しつつ急速な自己発熱を開始する様子が観察されることから、熱分析曲線に明瞭に現れてはいないけれども、試料の自己発熱は吸熱ピーク温度において突然開始されるのではなく、融点以下の

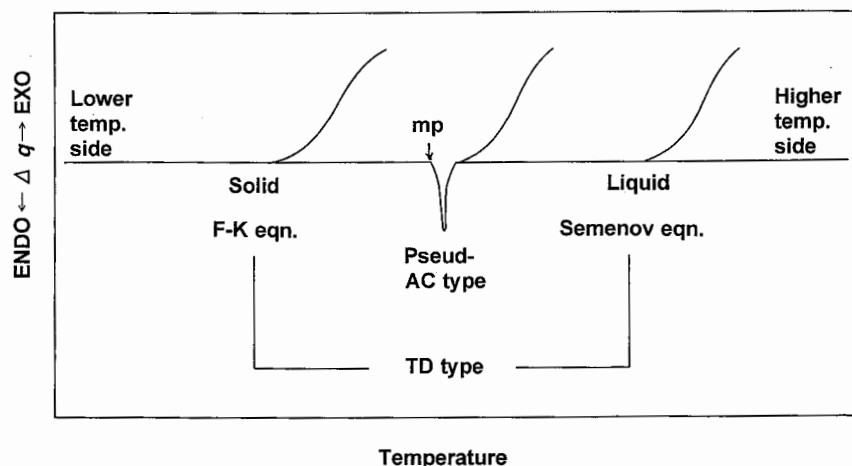


Fig. 4 Correlation among the thermal analysis curves, the self-heating types of thermally unstable chemicals and the two critical conditions for the thermal explosion.

熱的に不安定な薬品類の熱分析曲線とその自己発熱挙動型及び2つの熱爆発限界条件式との相互関係

温度において始まり、定温貯蔵条件においては固相と液相が共存している間に液相において試料の発熱分解が始まると考えられる。

## 2.2 熱的に不安定な薬品の熱分析曲線とその自己発熱挙動型及び2つの熱爆発限界条件式との相互関係

真のAC型の薬品類を除く通常の有機薬品類の自己発熱挙動については適用される熱爆発条件式は、Fig. 4の一覧図によって、それらの熱分析曲線と関連づけて統一的に理解することができる。

すなわち、それぞれの薬品の発熱開始温度と融点の相対的位置が相関関係を決定するkeyとなることがわかる。具体的には、常温において固体であり高温においても固体として発熱分解する薬品類の熱爆発限界温度 ( $T_c$ [K]) と略す、cはcritical; この温度は薬品内の発熱速度と薬品外への放熱速度の平衡のみによって定まり、体積及び形状に従って変動するが、時間の関数ではない) はF-K式を適用することにより、また常温において液体であり高温においても液体として発熱分解する薬品類の  $T_c$  は同じくSemenov式を適用することにより計算できる。若干敷衍すれば、TD型の固体薬品であれ、疑似AC型の固体薬品であれ、一旦それが一溶媒に溶かされるならば、生じた液体はTD型であり、その  $T_c$  を求めるためにはSemenov式が適用されることとなる。また、常温において液体である薬品の融点は、当然のことながら、常温以下にあると見なすことができる。

換言すれば、TD型の固体薬品の分子は固相において結晶構造内に固定された状態で分解するのであり、同じくTD型の液体薬品のそれは液相において自由分子として分解することとなる。しかし、両者はそれらの

分解が何らの相変化も伴わないため、それらの分解速度はArrhenius式に従い雰囲気温度の関数として変化するが故に、いずれかの熱爆発限界条件式が適用できることとなる。

さて、硝酸エステルやニトロ化合物の熱分解挙動においてよく知られているように、ある程度の高温に保持しても直ちに発熱を開始することなく長時間その温度に留まり、その間自触媒を少しずつ生成し蓄積させて行き、やがてNO<sub>2</sub>ラジカルのような自触媒の濃度が限界値に達すると緩慢に自己発熱を開始し、その後次第に自己発熱を加速させて行く薬品類が真のAC型である。一方、Fig. 3に示したように、分解に伴って融解という相変化が起こるが故に、ある程度の高温に保持した場合、自触媒が寄与しないにも拘わらず、直ちに発熱を開始することなく、融解が終了するまで長時間その温度に留まった後急速な自己発熱を開始する固体有機薬品類がかなりの割合で存在するが、それらの定温貯蔵試験における自己発熱挙動 (Fig. 7) が見掛け上真のAC型のそれ (Fig. 6) に似ているため、この種の薬品類を疑似AC型という。Fig. 6及び7中に示した数式については(2)式を参照されたい。

結局、熱的に不安定な薬品類はそれらの自己発熱挙動の差、ひいては熱爆発を起こす限界温度の定義 ( $T_c$  またはSADT (Self-Accelerating Decomposition Temperature, 自己加速分解温度 [°C]) の略で、薬品が丁度7日後に発熱を開始する雰囲気温度; この温度は  $\Delta t$  と  $T_s$  間の一関数関係の中で、今述べたように、7日という  $\Delta t$  値を特定することによって定まる  $T_s$  値であり、原則として薬品の量には無関係である) の違い、によってTable 2に示すようにTD型とAC型に大別されることとなる。

常温において固体の薬品類はそれらの自己発熱挙動

Table 2 A classification of thermally unstable chemicals.  
熱的に不安定な薬品類の分類

<b>THERMALLY UNSTABLE CHEMICALS</b>	TD type	Solid chemicals at the normal temperature.	Tc or SADT	
		self-heat as solids.	Tc is calculable by applying F-K equation.	
	AC type	after fusion, self-heat as liquids.	Liquid or dissolved chemicals at the normal temperature.	Tc is calculable by applying Semenov eqn.
		Solid chemicals of the pseud-autocatalytic decomposition type.		SADT is measurable by the isothermal storage test.
		Solid or liquid chemicals of the true AC type.	SADT is measurable by the isothermal storage test.	

の差によって次の3つのグループに分類される。

グループ I. Frank-Kamenetskii 式を適用して  $T_c$  を計算することのできる固体薬品類；本報における定温貯蔵試験において一定の試験温度 ( $T_s$ [K] と略す,  $s$  は starting) の雰囲気中に曝された場合,  $T_s$  が十分に高ければ直ちに発火してしまい, 発火温度試験になってしまうが,  $T_s$  が適度に低めであれば1時間以内に  $T_s$  まで温まり, 以後 Arrhenius 式に従い雰囲気温度の関数として変化する速度をもって固体のまま自己発熱を続行する<sup>2)</sup> (Fig. 5)。

グループ II. Semenov 式を適用して  $T_c$  を計算することのできる固体薬品類；本報における定温貯蔵試験において温度  $T_s$  の雰囲気中に曝された場合,  $T_s$  がやはり適度に低く, かつ  $T_s$  が当該薬品の融点以上であれば, 直ちに融解し, 生じた液体は1時間以内に  $T_s$  まで温まり, 以後 Arrhenius 式に従い雰囲気温度の関数として変化する速度をもって自己発熱を続行する<sup>3)</sup> (Fig. 5)。

グループ III. 熱爆発限界式が両式とも適用不能であって  $T_c$  を計算することのできない固体薬品類；本報における定温貯蔵試験において温度  $T_s$  の雰囲気中に曝された場合,  $T_s$  がやはり適度に低ければ, ゆっくり  $T_s$  まで温まった後  $T_s$  に長時間留まり, やがて少しずつ融け始め, 融解が終了するや否や急速な自己発熱を開始する (Fig. 7)。

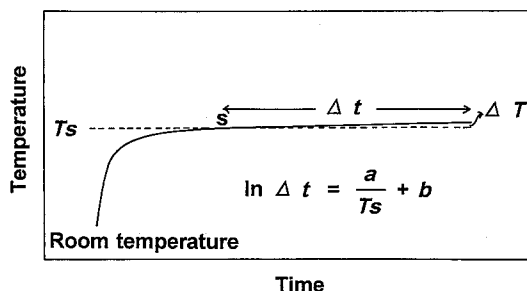


Fig. 5 A diagrammatic self-heating behaviour of chemicals of the TD type.  
TD 型の薬品類の自己発熱挙動

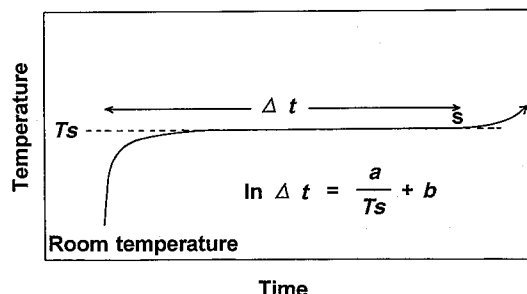


Fig. 6 A diagrammatic self-heating behaviour of chemicals of the true AC type.  
真の AC 型の薬品類の自己発熱挙動

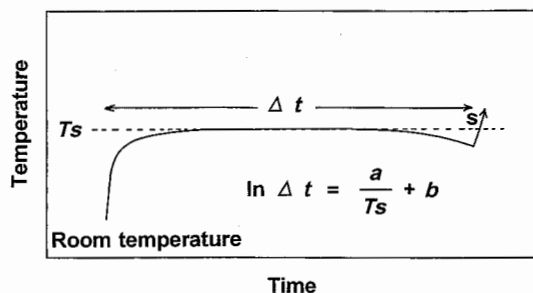


Fig. 7 A diagrammatic self-heating behaviour of chemicals of the pseud-AC type.  
疑似 AC 型の固体薬品類の自己発熱挙動

前節までに述べたように、グループ I 及び II の固体及び常温において液体である薬品は TD 型と呼び、また、グループ III の固体薬品類は疑似 AC 型と呼ぶ。

TD 型の薬品類に対して長期定温貯蔵試験を行った場合に観測される自己発熱挙動を Fig. 5 に示す。温度  $T_s$  の雰囲気曝露されると、TD 型の固体及び液体は  $T_s$  に達した後、 $T_s$  を超えて自己発熱を続行する。この場合、Fig. 5 に示したように、断熱条件下において試料温度が  $T_s$  から一定昇温幅  $\Delta T$  だけ上昇するに要する時間  $\Delta t$  と  $T_s$  の間に (1) 式が成立する。

$$\ln \Delta t = a/T_s + b \quad (1)$$

ここに、 $a$  及び  $b$  は定数である。

(1) 式の  $a$ ,  $b$  両値は TD 型の固体及び液体薬品の  $T_c$  を算出するために用いられる。(1) 式を得るには断熱条件が必要である。従って、TD 型の薬品に対しては、定温貯蔵試験装置ではなく、断熱制御機構を有する自己昇温過程記録装置が必要となる。

TD 型の薬品に対する断熱制御及び断熱自己発熱過程の記録は Fig. 5 中の時点、 $s$ 、において開始される。

真の AC 型及び疑似 AC 型の薬品類に対して長期定温貯蔵試験を行った場合に観測される自己発熱挙動をそれぞれ Fig. 6 及び 7 に示す。

但し、Fig. 7 のグラフは少し誇張してある。高温・短時間の発熱挙動においては確かに Fig. 7 のような温度軌跡が記録されるが、低めの温度における発熱開始までのタイムスパンは遥かに長くなり試料の融解による温度低下も 0.1~0.2 K 程度に留まる。しかし、それでも、自己発熱の開始は相当明瞭に観察することができる。

真の AC 型及び疑似の AC 型の薬品類が  $T_s$  なる温度まで温められた時、(断熱) 昇温速度として観測されるべき薬品の熱分解速度が Arrhenius 式に従って雰囲気温度の関数として見掛け上変動しないため、それらの分解反応の動力学に熱爆発理論式を適用して  $T_c$  を決定することはできない。その代わり、この種の薬品に

対しては曝露開始から薬品の自己発熱が始まるまでの経過時間  $\Delta t$  と  $T_s$  の間に、(1) 式と全く同じ Arrhenius タイプの (2) 式が成立することを利用して、定温貯蔵試験により SADT を実測することができる。

$$\ln \Delta t = a/T_s + b \quad (2)$$

ここに、 $a$  及び  $b$  は定数である<sup>2)</sup>。ともかく、一定温度  $T_s$  の雰囲気曝露開始より自己発熱の開始までの経過時間  $\Delta t$  は AC 型の薬品類に対してのみ  $T_s$  の関数として明確に決定し得る。すなわち、AC 型の薬品類の自己発熱挙動は SADT の概念によく一致する。換言すれば、SADT なる概念は AC 型の薬品類に対してのみ適切であり、一方、 $T_c$  なる概念は TD 型の薬品類に対してのみ当てはまることとなる。

### 2.3 $T_c$ と SADT の性質の異同

二つの熱爆発限界条件式、すなわち F-K 式及び Semenov 式、のいずれにおいても  $T_c$  は時間の関数ではなく、単に物体内の発熱速度が物体外への放熱速度に等しくなる温度 (これより高い温度においては発熱速度が放熱速度を凌駕するため、物体の温度は加速的に上昇を続け、遂には物体の熱爆発が生ずるに至る) を表しているに過ぎない。それ故、TD 型の薬品の  $T_c$  にはそれらの熱爆発に至るまでの経過時間に関する情報は何ら付随しない。一方、AC 型の薬品に対する SADT は、7 日後に爆発する温度という、いわば時間の関数なので、いずれの熱爆発限界条件式もその算出に適用できず、将来新たな計算法が確立されない限り、現状では U.S. SADT 試験や本研究の方法などの定温貯蔵試験によって測定するほかはない。

ただし、実情は以下のものである。すなわち、数十の液体有機過酸化物の  $T_c$  を実際に測定した事業場の経験によれば、それぞれの  $T_c$  における各過酸化物の爆発に至るまでの経過時間は大抵の場合 1~2 日であり、遅くとも 3 日以内であったとのことである。また、AC 型の薬品も 1 ないし 3 日の  $\Delta t$  に対応する高めの  $T_s$  においては確実に爆発するほどの勢いで自己発熱するが、同じ薬品が 5 ないし 7 日の  $\Delta t$  に対応する低めの  $T_s$  においてはほとんど爆発するおそれのないほど微かに自己発熱する挙動を示すのみである。

## 3. AC 型薬品類の SADT 測定に用いた定温貯蔵試験装置

### 3.1 装置の構成

Fig. 8 に本装置の断面図を示す。本装置は、タイテック (株) 製アルミブロック恒温槽 (商品名ドライサー

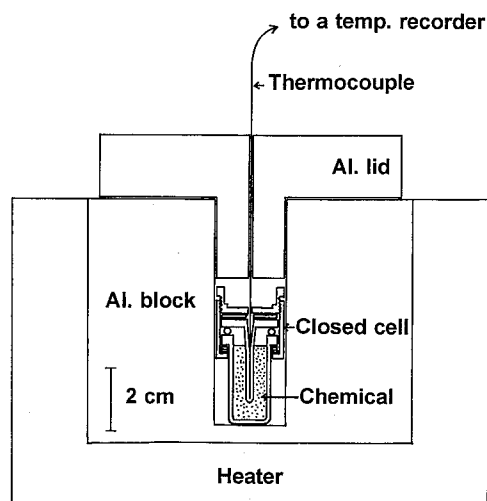


Fig. 8 Cross section of the isothermal storage testing device.  
定温貯蔵試験装置

モユニット DTU-1B 及び-1C) の本体および温度制御装置をベースとし、それにアルミブロック、アルミ製蓋及びガラス製密封セルを新たに設計製作し、さらに試料の昇温開始時に測定を停止するための保安用電源遮断装置を、本測定の目的に沿うように製作して組み込んで構成した。真の AC 型の場合には、NO<sub>2</sub>ラジカル等の自触媒の共存が薬品の分解発熱反応の促進のための前提条件であること、また疑似 AC 型の場合、融解と平行してあるいはその終了と同時にガス発生を伴う分解発熱反応が始まる場合が多いこと、等の理由から、この種の実験には試料の密封 (confinement) が不可欠である。

ブロックの温度制御精度は±0.05K である。アナログ/デジタル温度記録計を用い、試料及び参照物質の温度のアナログ出力を連続して記録し、一方デジタル出力を 30 分置きに記録させる。デジタル出力の最小桁は 0.1K である。

### 3.2 本装置の感度

少量の試料を密閉容器内に封入し熱伝導率の非常に大きいアルミブロック内の孔に挿入して保温する実験条件は一般の倉庫内における薬品類の貯蔵条件に比して苛酷であり、本装置を用いて薬品類に対する定温貯蔵試験を行うと低温側 (すなわち、安全側の) SADT が得られる結果となる。

一方、本装置は断熱制御されていないことに懸念をもつ向きがあるかもしれない。しかしながら、Fig. 7 に見られるように、薬品の融解が終了した時点では、

$$T_s \text{ (アルミニウムブロックの温度)} > \text{薬品の温度}$$

なる条件が成立するので、時点,  $s$ , において液化化した薬品から外部へ向けての熱損失は起こり得ず、そのような状況下で熱電対は薬品の自己発熱の開始を鋭敏に検知し得る。換言すれば、AC 型の薬品類の SADT を測定するために用いられる定温貯蔵試験装置に断熱制御機構は不要である。

## 4. 実験法

- 1) 初めに、特定の疑似 AC 型薬品に対して定温貯蔵試験を実施するに当たり、LPO を例にとり、 $T_s$  を具体的にどのように選定するかを示すこととする。Fig. 9 に LPO の DTA 曲線を示す。

LPO の融点は 48°C であり、また発熱開始温度 (E.O.T.) は 59°C であるようにみえる。ところが、実際には、後者の温度は LPO の定温貯蔵試験を行うには高すぎて危険である。従って、Fig. 10 に示したように、実際には吸熱ピーク温度以下の温度において定温貯蔵試験を行う必要がある。

この現実、2.1 において述べたように、疑似 AC 型の薬品においては融解と発熱分解がほとんど同時に起こるといふ事実からもたらされる。Fig. 10 中の “one day at 51.6°C” 等の注は、51.6°C に保たれた場合、試料は丁度 1 日後に完全に融解し自己発熱を始めることを意味する。

- 2) アルミブロック恒温槽を特定の  $T_s$  に保っておき、約 2 mL のシリカ粉のような不活性物質を詰めたガラス製密封セル (参照セル) を孔の底に挿入した後、2 昼夜放置する。その間の  $T_s$  の変動は±0.05K 以内である。その間に記録された参照セルのデジタル温度値の算術平均をもって当該試験の  $T_s$  とする。
- 3) 次に、アルミブロックを同一の  $T_s$  に保ったまま、参照セルを取り去り、約 2 mL の固体試料を詰めたガラス製密封セル (試料セル) を孔の底に挿入した後、挿入開始から試料の自己発熱が始まるまでの所要時間  $\Delta t$  [minute] を測定する。ただし、Fig. 11 のグラフの下の横軸 (時間軸) においては長時間感覚に合うように所要時間を day で示してある。試料の発熱的分解によってセルが爆発するのを防止するため、試料温度が  $T_s$  より 0.3K 上昇した時点において自動的に加熱が停止するように電源をセットしておく。
- 4) 各薬品につき得られた一連の  $\Delta t$  及び  $T_s$  に基づき、 $(\ln \Delta t : 1/T_s)$  のプロットを作成する。
- 5) 4) において得られた実験式、 $\ln \Delta t = a/T_s + b$ , に基づき、7 日なる  $\Delta t$  に対応する  $T_s$  として SADT を計算する。

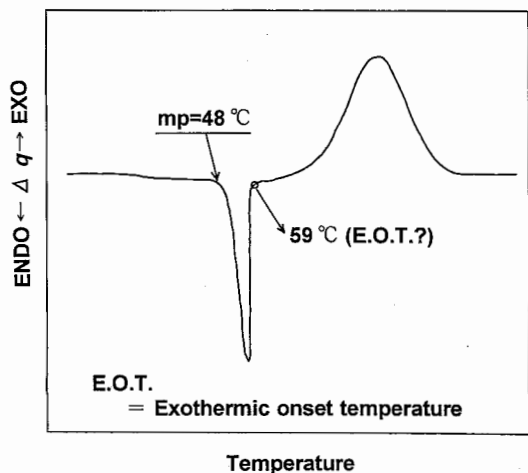


Fig. 9 A DTA curve of LPO.  
LPO の DTA 曲線

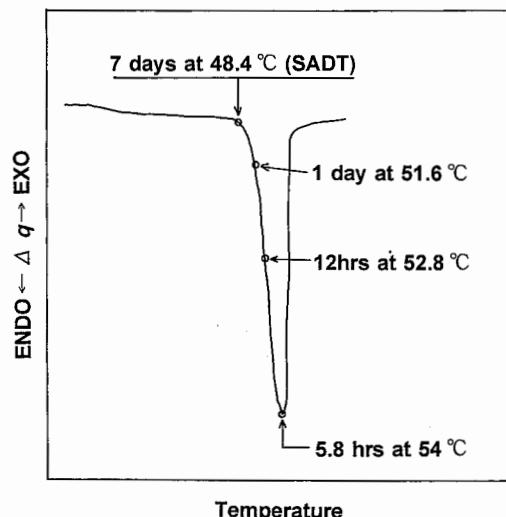


Fig. 10 The actual storage testing temperatures for LPO in the isothermal storage test.  
LPO に対する実際の定温貯蔵試験温度

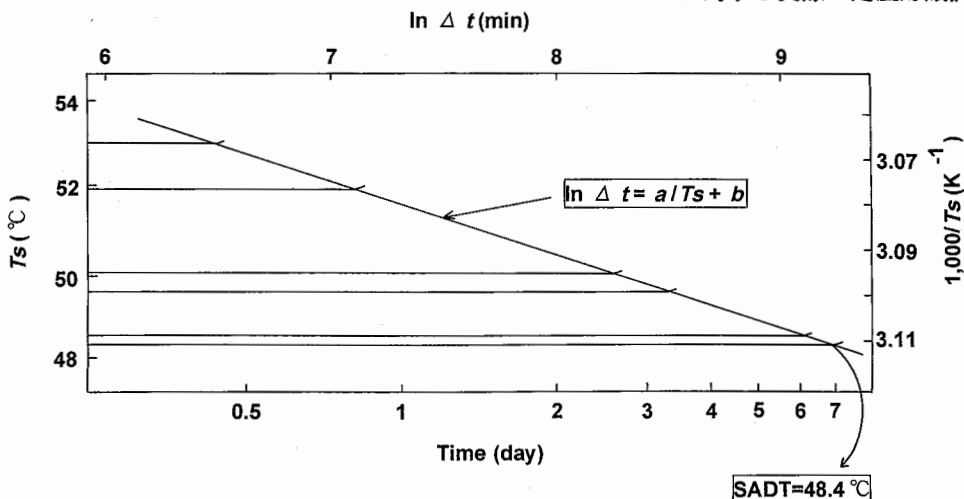


Fig. 11 Results of the isothermal storage test for LPO.  
LPO に対する定温貯蔵試験結果

Table 3 The five solid chemicals of the pseud-AC type tested.  
供試された疑似 AC 型の 5 種の固体薬品類

AMVN	95%	2,2'-Azobis(4-methoxy-2,4-dimethylvaleronitrile)
LPO	99%	Lauroyl peroxide
BSH	98%	Benzenesulfonyl hydrazide
TSH	97%	p-Toluenesulfonyl hydrazide
ABCN	98%	1,1'-Azobis(cyclohexanecarbonitrile)

6) 最後に、5) において算出された SADT において貯蔵試験を行うことにより、試料が実際に曝露開始 7 日後に融解を終了して発熱を開始するか否かを確認する。Fig. 11 に LPO に対する定温貯蔵試験結果を示す。Fig. 7 に提示した実験式、 $\ln \Delta t = a/Ts + b$ 、が Fig. 11 において成立していることは明らかである。この場合の直線プロットの標準偏差は 0.0338 である。

7) 疑似 AC 型の薬品に対して一旦実験式が得られたならば、SADT のほか、1 日、30 日あるいは 60 日といった任意の貯蔵時間後に融解を終了して自己発熱を開始する  $Ts$  を計算することができる。

### 5. 測定結果

Table 3 に実験に用いた 5 種類の疑似 AC 型固体薬品を示す。本報の方法によって測定した各薬品の SADT



Table 4 Comparison of the SADT values determined for five solid chemicals of the pseud-AC type with corresponding reported measured values and other reference temperatures.

5種の疑似AC型固体薬品類に対する本条件下における測定値と、対応する実測値及び参考温度値との比較

Solid organic chemicals	SADT		Reference Catalog <sup>6)</sup> (°C)	temperatures E.O.T. by DSC <sup>7)</sup> (°C)
	present results (°C)	other reports (°C)		
AMVN	28.4		50(dec.)	63
LPO	48.4	49 <sup>4)</sup>	54(mp)	67
BSH	81.2		102(mp)	113
TSH	82.0	86 <sup>5)</sup>	108(dec.)	124
ABCN	86.3		115(mp)	118

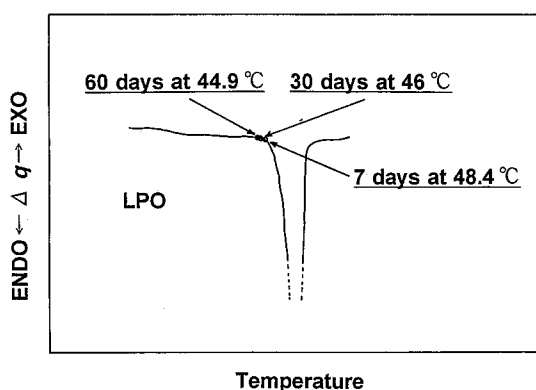


Fig. 12 Two  $T_s$  values of LPO at the two  $\Delta t$  values of 30 days and 60 days.  
 $\Delta t$ が30日及び60日に対するLPOの $T_s$

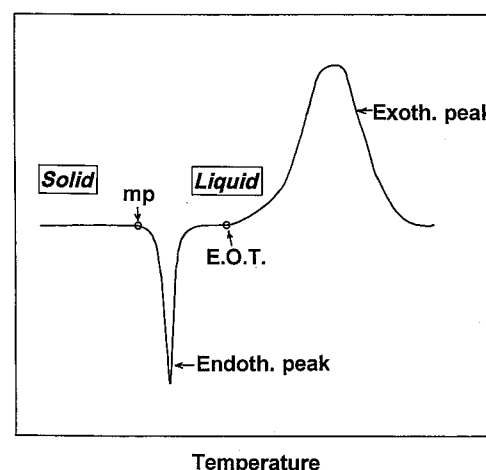


Fig. 13 A typical thermal analysis curve of organic solid chemicals.  
 固体有機化合物の典型的な熱分析曲線

を、比較のため二三の対応する実測値及び参考となる温度値とともに、Table 4に一括して掲げる。

Table 4をみると、本報で得られたSADTと対応する実測値との間にはかなり良い一致がみられること、また、これらのSADTはファインケミカル類のカタログハンドブック等に記載されている分解温度や融点、あるいは熱分析によって測定される発熱開始温度等の参照温度より大抵の場合20~30K低いこと、がわかる。後者の事実はこれらの参照温度値が少なくとも疑似AC型の薬品類の熱不安定性に対する基準としては適切でないことを示している。

## 6. 考 察

### 6.1 疑似AC型の固体薬品の $T_s$ 値は次第にその最低の、限界のまたは真の融点に収斂して行く

4.の7)において言及したように、疑似AC型の薬品に対して一旦実験式(2)が得られたならば、SADTのほか、任意の貯蔵時間後にその薬品が融解し自己発熱を開始するに至る、 $T_s$ を計算することができる。Fig.

12にLPOの吸熱ピークについてプロットされた2つの $T_s$ 、46°C及び44.9°C、を示したが、これらはLPOが定温貯蔵試験の開始後、それぞれ、30日ないし60日後に融解し自己発熱を開始するであろう温度を示している。この結果を見ると、疑似AC型の薬品の長期の $\Delta t$ に対応する $T_s$ 値は際限なく低温側にdriftして行くのではなく、次第にその最低の、限界のまたは真の融点に収斂して行くことがわかる。

### 6.2 疑似AC型の固体薬品こそ普遍的な固体有機化合物である

Fig. 13に示すように、初めに融解し、引き続いて発熱的に分解する固体有機化合物の挙動は熱分析においてしばしば見られる。ところで、Fig. 13に示したような熱分析挙動は正に疑似AC型の固体薬品のそれであることは本報を通じて繰り返し述べてきたところである。かくして疑似AC型の固体薬品こそ普遍的な固体有機化合物であることとなる。F-K式やSemenov式を適用して $T_c$ を算出できるTD型の固体ないし液体の薬品類はむしろ実際には例外的存在ともいえる程

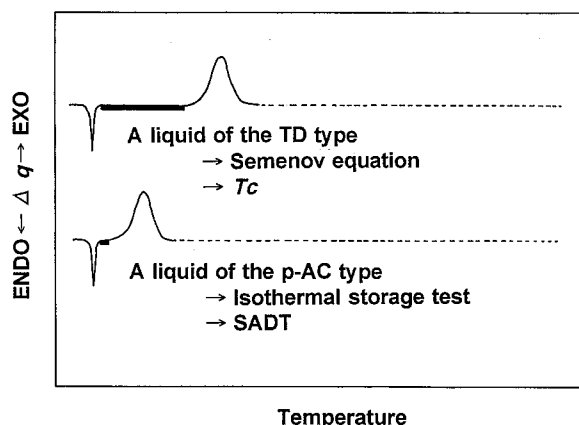


Fig. 14 The subtle difference between a liquid of the TD type and a liquid of the pseud-AC type.  
TD型液体と疑似AC型液体の間の微妙な発熱挙動の差

数が少ない。

ただし、熱分析曲線の吸熱および発熱ピーク間の距離の如何によりTD型の液体と疑似AC型の固体薬品の間には微妙な差が存在する (Fig. 14)。すなわち、原則としては、両ピークが十分に離隔している薬品は融解という現象とは全く無関係に熱分解するTD型の液体であるから、Semenov式を適用して $T_c$ を算出すべきであり、両ピーク間の間隔が短い薬品は疑似AC型の固体であるから、定温貯蔵試験を行ってSADTを求めるべきこととなる。しかしながら、TD型とも疑似AC型とも区別し難い両ピーク間の間隔を有する薬品も存在する。そのような薬品に対しては、一般に定温貯蔵試験がSemenov式を適用して算出される $T_c$ よりも低いSADTを与える場合が多い。

## 7. おわりに

熱分解に伴って融解という相変化が起こるが故に、ある程度の高温に保持しても直ちに発熱を開始することなく、融解が終了するまで長時間その温度に留まった後急速な自己発熱を開始する疑似AC型固体有機薬品類が熱的に不安定な有機薬品類全体の中に占める割合

は相当に大きいことを上にみてきた。

実規模量のAC型薬品に対する温度管理において重要な指標となるSADTは現状では米国式SADT試験等の多量の試料と長大な測定時間を要し多大な危険を伴う実測法によって求めるほかはない。その点、本報において述べた定温貯蔵試験装置を用いるならば簡単安全安価かつ正確にこの種の薬品のSADTを求めることができるので、本装置が今後活用される可能性はある。ただし、本装置の現状ではなお十分に一律な温度分布がアルミブロック内において実現されていない欠点がある。将来その種の改良を積み重ねて行くことは必要であろう。

## 参考文献

- 1) D.I. Townsend, H.D. Ferguson and H.T. Kohlbrand, Application of ARC Thermokinetic Data to the Design of Safety Schemes for Industrial Reactions, Proc. AIChE 28th Ann. Loss Prev. Symp., Paper No. 9a (1994), p. 4.
- 2) T. Kotoyori, Critical Ignition Temperatures of Chemical Substances, J. Loss Prev. Process Ind., 2 (1989) 16-21.
- 3) T. Kotoyori, Critical Temperatures for the Thermal Explosion of Liquid Organic Peroxides, Process Safety Progress, 14-1 (1995) 37-44.
- 4) M.W. Whitmore and J.K. Wilberforce, Use of the Accelerating Rate Calorimeter and the Thermal Activity Monitor to Estimate Stability Temperatures, J. Loss Prev. Process Ind., 6-2 (1993) 95-101.
- 5) T. Yoshida, Safety of Reactive Chemicals, Elsevier, Amsterdam, (1987), p. 200.
- 6) For example, Catalog Handbook of Fine Chemicals, Aldrich Chemical Co. Inc., Milwaukee (1992-93).
- 7) T. Ando, Y. Fujimoto and S. Morisaki, Analysis of Differential Scanning Calorimetric Data for Reactive Chemicals, J. Hazard. Mater., 28 (1991) 251-280.

(平成8年12月25日受理)