

JUNE 1983

UDC 541.12

# 産業安全研究所特別研究報告

## SPECIAL RESEARCH REPORT

SRR-83-1

反応性物質の熱安定性に関する研究

——熱分析及び断熱測定——

Special Research on Thermal Stability  
of Reactive Materials

森崎 繁  
駒宮功額  
内藤道夫

労働省産業安全研究所

MINISTRY OF LABOUR  
THE RESEARCH INSTITUTE OF INDUSTRIAL SAFETY

反応性物質の熱安定性に関する研究  
——熱分析及び断熱測定——

目 次

1. 緒 論	3
1.1 はじめに	3
1.2 反応性物質の分類	3
1.3 反応性物質の危険性	5
2. 反応性物質の熱安定性	8
2.1 熱安定性の評価	8
2.1.1 熱分析	8
(1) 示差熱分析及び示差走査熱量測定	9
(2) 熱重量測定	20
2.1.2 断熱測定	24
(1) 暴走反応測定装置	24
2.2 熱分析及び断熱測定におけるデータの解析法	38
2.2.1 DTA曲線の特性	38
2.2.2 TG等の速度論的解析	38
2.2.3 断熱系における自己発熱速度	41
2.2.4 断熱系における最大の反応速度に至るまでの時間	42
2.3 結語	43
3. 災害事例および主要な反応性物質の熱データ集	45
3.1 反応性物質等に基づく爆発火災事例	45
3.2 反応性物質のARCおよびDSCの熱データ集	52

# 反応性物質の熱安定性に関する研究 —熱分析及び断熱測定—

森 崎 繁\*  
駒 宮 功 額\*  
内 藤 道 夫\*

## Special Research on the Thermal Stability of Reactive Materials

S. Morisaki, K. Komamiya, M. Naito\*

In recent years, some explosions or fires occurred in fine-chemistry factories in Japan, killing some workers and causing extensive damage to plant and buildings on the site. The causes of those accidents are mostly attributable to runaway reactions or thermal explosions of reactants. The investigations of thermal hazard potential, therefore, of chemical plant or reactive materials are seemed to be essential for the prevention of these explosions or fires.

For the study of the thermal risks of chemical processes, there are basically three aspects to be considered, they are :

- (1) Physical and chemical properties of the reaction.
- (2) Characteristics of the plant.
- (3) Way in which the process is carried out.

In this research, the chemical or physical properties of the reactants such as thermodynamics and kinetics were investigated with a differential scanning calorimeter (DSC) and an accelerating rate calorimeter (ARC).

Thermal analysis has widely been used as screening test of the reactive materials whose thermal risks are not well known. In this analysis, very small amounts of reactants are allowed to decompose or react under a certain heating rate. Therefore, we must take into consideration the influences of heating rate or sample weight on the thermal data for the evaluation of thermal risks.

On the other hand, the experiment under adiabatic condition may give more critical data than thermal analysis. For example, decomposition or reaction temperature in adiabatic condition will generally be low as compared with those under non-adiabatic experiment. In ARC experiment, the thermal data such as self-heat rate, adiabatic maximum temperature, and time to maximum reaction rate are able to obtain with the pressure data such as maximum pressure and pressure rate at the same time. Therefore, adiabatic data such as ARC data may be very useful for the evaluation of chemical hazards of plant or reactive materials.

In this report, the thermal decompositions of about thirty reactive materials were carried out using ARC and DSC to see their thermal stabilities. These figures are shown in the appendix with the fifty case histories of explosions by reactive materials. Moreover, the theoretical considerations on these calorimetries are given in the text to be able to estimate the thermal hazards of these materials.

---

\* 化学研究部 (Chemical Engineering Research Division)

# 1. 緒 論

## 1.1 はじめに

ここ数年、医薬品中間体、農薬、有機過酸化物、有機発泡剤など熱や衝撃に対して不安定な物質の製造工程や貯蔵過程において、しばしば大きな爆発・火災の災害を引き起こしており、それらの物質の安全な取扱方法に関する基準の確立が望まれている。また、最近高分子化合物の重合工程において暴走反応が生じ、モノマーが吹き出して引火爆発した事例や医薬品中間体などの溶媒の回収時に留出残渣が分解爆発した事例もあり、各種のモノマーや分解しやすい留出残渣も反応性物質と考えてよいであろう。

付加価値の高い化学物質を製造するいわゆるファインケミストリーの産業は、これから多岐にわたって発展してゆくと思われる。これらの物質の製造工程においては反応性物質を取り扱う場合が少なからずあり、その特徴としては製造量が比較的少ないわりに、製造物質の種類が多いこと、製造工程が多種多様であること、製造時期が一定しておらず、しかも緊急な生産がなされる場合が多いことなど安全上の問題点をかかえていることがあげられる。したがって、これらのことに関連して、物質を取り扱う設備の構造やその材質、また反応条件等において最適条件が設定されないまま製造や取扱いが行われてしまう可能性もあると思われる。

一方、このファインケミストリーは大量生産方式で外国技術の導入や条件設定が標準化された感のある石油化学工業とは異なり、対象となるプロセス毎に製造する物質の反応条件、使用する溶媒等を製造者自ら決定する必要性に迫られることが多く、設備や取扱物質の安全や衛生に関する情報が十分把握されていないまま製造に踏み切ることもしばしば見うけられる。したがって、対象とする反応性物質についてもプロセス条件に関連して発火や分解に関する危険性データを事前に知っておく必要がある。しかし、一般に公表された数少ない物質を除いては、ファインケミストリー特有の数多くの物質についてはその危険性が公表されている例が少なく、安全な操業条件を得るためにはどうしても自らのところで危険性についてのデータを取る必要

がでてくる。

反応性物質の危険性を評価するためには、大きくわけて熱安定性、着火燃焼性、機械感度安定性の3項目について検討する必要があるが、この特別研究においては、取扱いの過程で最も問題となる熱に対する挙動に関連して各種の反応性物質の熱安定性について研究を行った。熱安定性を調べる方法にもいろいろと考えられるが、今回は一般的に活用されている熱分析と最近注目されている断熱試験による実験を行い、これらの試験法の妥当性、問題点等を検討するとともに各種の反応性物質の熱安定性の評価を行った。

なお、着火燃焼性、機械感度安定性については火薬類の試験法等比較的知られている方法の応用もできるので、今回は一応省略したが、今後機会があれば検討してもよいと考えられる。また、本研究は、昭和55年において続発した反応性物質による重大災害にかんがみ、この種の災害防止対策について行政当局からの当研究所への要請に基づき、昭和56～57年度の特別研究として標記のテーマにより実施することになったものである。また、第3章には本研究報告の内容を安全対策の実用化に役立たせる意味を含め、反応性物質等に基づく主要な災害事例および主要な物質29種について今回得られた熱データ集を付記した。

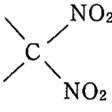
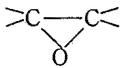
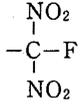
## 1.2 反応性物質の分類

取り扱っている化学物質が反応性が大きく、激しい分解や爆発を引き起こす可能性があるかどうかはその物質の化学構造式からある程度の推測はできるものである。しかしながら、実際に取り扱っている物質は純粋なものもあればいろいろな混合物である場合や反応工程にある場合もあり、また、反応性の大きい原子団を有していても比較的安定なものもあり、化学構造式だけでその物質の危険性を評価することは困難である。したがって、最終的には取り扱っている物質について熱分析や断熱試験などの危険評価のための試験を行って、安全な取扱温度、圧力等を決定することが望ましい。

表1は、Bretherick<sup>(1)</sup>が行った反応性物質に固有な原子団の分類であり、これらの原子団を1以上含む化学物質は、熱、衝撃等に不安定なものが多く、取扱いに注意を要するものである。しかし、前にも述べたように、これらの原子団を含んでいても比較的安定なもの

のもあること、またこれらの原子団を含む物質が触媒、溶媒、中間生成物などと反応する時に危険性があらわれる場合もあることに留意する必要がある。

表-1 爆発性化合物に特有な原子団

[結合団]	[分類]
$-C\equiv C-$	アセチレン化合物
$-C\equiv C-Metal$	金属アセチリド
$-C\equiv C-X$	ハロゲン化アセチレン誘導体
	ジアジリン
$\diagup CN_2$	ジアゾ化合物
$\geq C-N=O$	ニトロソ化合物
$\geq C-NO_2$	ニトロアルカン、C-ニトロおよびポリニトロアリル化合物
	ポリニトロアルキル化合物
$\geq C-O-N=O$	亜硝酸アシルまたはアルキル
$\geq C-O-NO_2$	硝酸アシルまたはアルキル
	1,2-エポキシド
$\geq C=N-O-Metal$	金属雷酸塩、アシニトロ塩
	フッ化ジニトロメチル化合物
$\geq N-Metal$	N-金属誘導体
$\geq N-N=O$	N-ニトロソ化合物
$\geq N-NO_2$	N-ニトロ化合物
$\geq C-N=N-C\leq$	アゾ化合物
$\geq C-N=N-O-C\leq$	アレンジアゾエイト
$\geq C-N=N-S-C\leq$	アレンジアゾ アリル サルファイド
$\geq C-N=N-S-N=N-C\leq$	ビス アレンジアゾ オキシド
$\geq C-N=N-S-N=N-C\leq$	ビス アレンジアゾ サルファイド
$\geq C-N=N-N-C\leq$	トリザエン
	R(R=H, -CN, -OH, -NO)
$-N=N-N=N-$	高窒素含有化合物, テトラゾール
$\geq C-O-O-H$	アルキルヒドロパーオキシド, パーオキシ酸
$\geq C-O-O-C-$	パーオキシド, パーオキシエステル
$-O-O-Metal$	金属パーオキシド, パーオキシ酸塩
$-O-O-Non-metal$	パーオキシ酸
$N-Cr-O_2$	アミンクロミウム過酸化錯体
$-N_3$	アザイド(アシル, ハロゲン, 非金属, 有機)

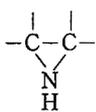
$\geq \overline{C-N_2+O-}$	アレンジアゾニウムオレイト
$\geq C-N_2+S-$	硫化ジアゾニウムおよび誘導体, ザンテート
$\geq N^+-HZ^-$	ヒドラジニウム塩, 窒素塩基のオキシ塩
$\geq N^+-OH Z^-$	ヒドロキシルアンモニウム塩
$\geq C-N_2^+Z^-$	ジアゾニウムカルボキシレイトまたは塩
$[N\rightarrow Metal]^+Z^-$	アミン金属オキシ塩
$Ar-Metal-X$ $X-Ar-Metal$	ハロアリル金属
$N-X$	ハロゲンアザイド, N-ハロゲン化合物, N-ハロイミド
$-NF_2$	ジフルオロアミノ化合物, N, N, N-トリフルオロアルキルアミド
$-O-X$	アルキル過塩素酸塩, 塩素酸塩, ハロゲン酸化物, 次亜ハロゲン酸塩, 過塩素酸, パークロリル化合物

National Safety Council<sup>(2)</sup>によると潜在危険性を有する化学物質は表2のように分類されている。グループ1 Aを含む物質は、他の原子団や有機物と混合した時に危険性が大きくなるものが多く、たとえば、ある分子が1級ニトラミン、脂肪族のニトロ基、アミン、ヒドラジンなどの原子団の他に硝酸塩の結合団を含有すると危険性が大きくなる。グループ1 Bは、熱や衝撃に対して不安定な分子であり、たとえばアジ化鉛、フェニルジアゾスルファイトなどである。ニトロソ基は比較的安定ではあるが取扱いには注意を要する。また、 $-NH-NO_2$ や $-COOH$ の酸、 $-NH_2$ 、 $-CHO$ の塩基、 $-ClO_3$ の酸化剤、 $-NO$ の還元剤は反応性を高め、不安定性が大きくなる。その他、エーテルやカルボニル基が存在すると酸素の存在のもとで過酸化物が生成する可能性があるので注意する必要がある。

一方、グループ2は爆発性はないが、反応性を高める原子団であり、ブタジェン、スチレン、青酸、ビニルモノマーなどは常温において重合の危険性がある。

グループ3は、金属粉と一般的に燃料として分類されている物質であり、グループ4は、有機物質と一般に酸化剤として分類される物質である。これらのグループ内の物質を混ぜ合わせると摩擦、衝撃、裸火に対して反応性が大きくなり危険となる。

表-2 National Safety Councilによる  
反応性物質の分類

<u>グループ1</u>	
<u>1 A</u>	
-ONO <sub>2</sub>	硝酸塩
-NH-NO <sub>2</sub>	第一級ニトラミン
=N-NO <sub>2</sub>	第二級ニトラミン
R-NO <sub>2</sub>	脂肪族ニトロ化合物
Ar-NO <sub>2</sub>	芳香族ニトロ化合物
塩	硝酸塩, 過塩素酸塩, 塩素酸塩, 臭素酸塩, ヨウ素酸塩, クロライト
-ONC	雷酸塩
<u>1 B</u>	
-N <sub>3</sub>	アザイド
-NO	ニトロソ化合物
-N=N-	ジアゾ化合物
-N=N-S-N=N-	ジアゾ硫化物
	エポキシド
-O-O-	過酸化物
=N-X	N-ハロゲン化合物 (X=F, Cl, Br, I)
-C≡C-	アセチレン化合物
-O-O-O-	オゾンド
-OOOH	過酸
-OOH	ヒドロパーオキシド
	エチレンイミン
<u>グループ2</u>	
-CN	ニトリル
=N-OH	オキシム
-O-	エーテル
C=C-X	ハロゲン化オレフィン (X=F, Cl, Br, I)
<u>グループ3</u>	
ジルコニウム	
チタニウム	
マグネシウム (300メッシュ以下)	
マグネシウム-アルミニウム合金 (200メッシュ以下)	
カルシウム-シリコン化合物	
アルミニウム (6ミクロン以下)	
ジルコニウム-ニッケル合金	
ホウ素	
粉末鉄 (150メッシュ以下)	
ジルコニウムとチタニウムの水素化物	

シリコン粉
硫黄
硫化物
<u>グループ4</u>
塩素酸塩
赤りん
硫黄
硫化物
木炭
塩素酸カリウム
過塩素酸アンモニウム
硝酸アンモニウム
硝酸鉛
ピクリン酸カリウム塩
銀塩
四三酸化鉛
過マンガン酸塩
過酸化物
重金属の過酸化物

### 1.3 反応性物質の危険性

反応性物質の化学プロセスや貯蔵工程における熱的危険性は、暴走反応が生じたり、熱爆発が生じたりすることにある。このような危険性は設備の構造や操作方法などによって異なるものであるが、取り扱っている反応性物質の化学的、物理的性質によって大きく異なってくるものである。これらの性質を大きくわけると、反応熱、分解熱、断熱温度上昇などの熱的データ、活性化エネルギー、反応次数、圧力発生速度などの反応速度因子、および比熱、熱伝導度、伝熱係数などの物理的因子の3種類に分類することができよう。したがって、反応性物質などを取り扱う場合においては、これらの性質をよく把握しておかないと暴走反応や熱爆発が生じる危険性がでてくるものと思われる。

#### 1.3.1 熱的データ

多くの化学反応は、発熱的であるがその反応熱や分解熱により物質が加熱されると冷却速度が熱の発生速度より小さい場合には温度が次第に上昇する。そのため反応が一層進行し、温度が指数関数的に上昇するため、ついには反応が暴走してしまい非常に危険な状態となる。しかしながら暴走反応の過程においては相当な温度上昇および圧力上昇が認められるが、最も危険

なことは生成した物質が発熱分解を引きおこし、生成ガスのモル数が大きく増加して圧力が異常に大きくなることである。たとえば、芳香族化合物のニトロ化反応においては、反応熱はだいたい36kcal/mol程度であり、断熱状態での温度上昇は約100℃である<sup>(3)</sup>。したがって、反応液が100℃程度に上昇しても生成物が安定なものであればそれ程大きな危険はないが、このような高い温度であれば生成したニトロ化合物が発熱分解を引きおこしてしまう。ニトロ化物の分解熱は72~96 kcal/molと非常に大きく、また、多量のガスを発生するので大きな破壊力を示すことになることが考えられる。

アミノ化反応についても同様なことがいえ、p-クロロニトロベンゼンをアンモニアでアミノ化する反応を断熱試験装置の1つである暴走反応測定装置 (Accelerating Rate Calorimeter, ARC) で行った時の発熱速

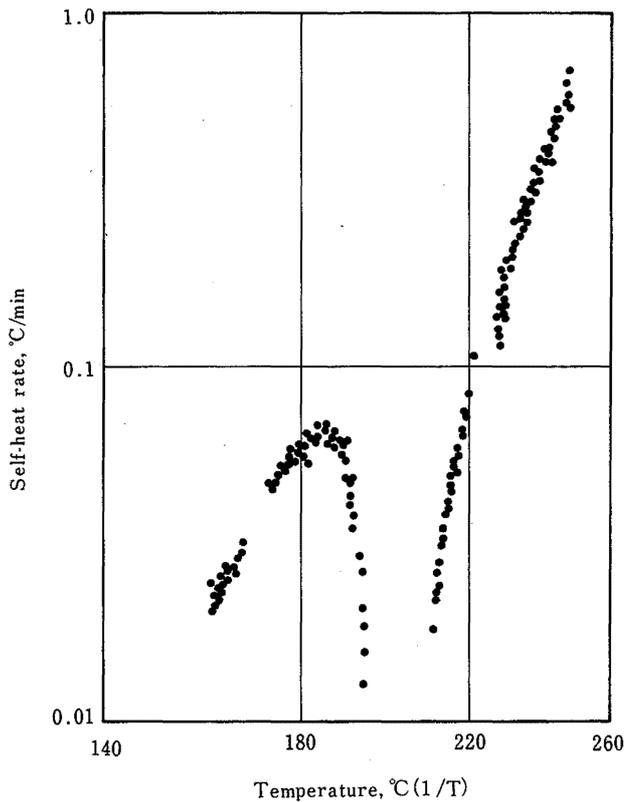


Fig. 1 Self-heat rate of the reaction of p-chloronitrobenzene with ammonia by ARC.<sup>(4)</sup>  
 Atmosphere : N<sub>2</sub> 17kg/cm<sup>2</sup>  
 ARCによる p-クロロニトロベンゼンのアミノ化における自己発熱速度  
 試料量 : PCNB 0.98g アンモニア水 (29%) 3.31g

度と発生圧力の様子を図1および図2に示す<sup>(4)</sup>。この実験の場合は初圧を窒素17kg/cm<sup>2</sup>(ゲージ圧, 以下同じ)としているが、160~190℃の温度領域でアミノ化反応が進行していることがわかり、その時の圧力は38~45kg/cm<sup>2</sup>程度である。しかし、反応液が210℃をこえると p-ニトロアニリンが発熱分解をおこすため、早く温度が上昇し、280℃で約97kg/cm<sup>2</sup>という大きな圧力となる。また、圧力発生速度もアミノ化反応の場合より大きく非常に危険な状態となる。

このように化学物質の反応や分解においては、反応熱や分解熱(エンタルピーの変化量)が大きいほど、また反応後の発生ガス量が多いほど危険性が大きくなる。ある物質が互いに反応したり、分解したりした時の発生熱量は、その時の温度における反応物質と生成物質の生成熱が分かっているならばそれらの差から求めることができる。また、反応前後の物質のモル数の変化量が重要であり、生成物中の気体のモル数が多いほど発生圧力も大きくなる。したがって、反応性物質の分解危険性を知るためには、生成物質の種類とモル数を把握することが大切であるが、一般に反応性物質等が分解した時の分解生成物は、分解条件により異なる場合もあり、有機過酸化物など<sup>(5)</sup>一部を除いて同定されている例が少ない。

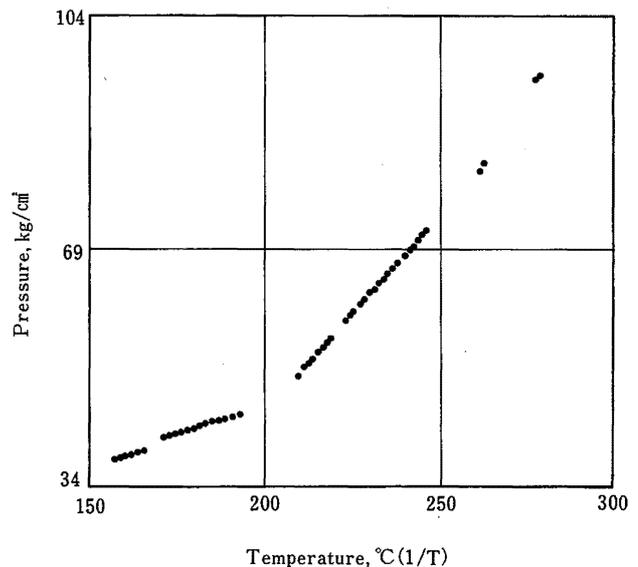


Fig. 2 Pressure increase in amination of p-chloronitrobenzene with ammonia by ARC.<sup>(4)</sup>  
 ARCによる p-クロロニトロベンゼンのアミノ化反応における発生圧力

反応性物質が分解したり、反応したりして比較的単純な物質に変化すると仮定してそれらの生成熱から最大の分解熱や燃焼熱を計算する方法がアメリカの試験材料協会 (ASTM) から提案されており、化学熱力学とエネルギー放出の評価プログラム CHETAH<sup>(6)</sup>とよばれている。また、日本でも反応性物質の混合危険と放出エネルギーを予測するプログラム<sup>(7)</sup>が開発されている。

しかし、反応性物質の構造によっては生成熱がわかっていない場合があり、全ての物質について計算が可能なわけではない。したがって、生成熱がわからない場合や生成物が明確でない場合などにはあとに述べる示差走査熱量計 (DSC) 等の熱量計により実験値として求める場合が多いようである。

### 1.3.2 反応速度因子

分解反応などの解析においてはしばしば活性化エネルギーなどの反応速度因子が求められているが、化学反応が生じるためには反応する物質が熱せられるなどして反応系がある一定以上のエネルギーを持つことが必要であり、この時の最低のエネルギーを活性化エネルギーとよんでいる。したがって、活性化エネルギーの小さい反応系ほど容易に生成系に移りやすく、反応性物質についていえばより簡単に分解などが生じやすくなる。

しかしながら、活性化エネルギーの大小だけから反応性物質の危険性を議論するのは困難で、事故例から見ると反対に分解における活性化エネルギーの大きい物質 (たとえば、ジニトロソペンタメチレンテトラミン, DPT, 過酸化ベンゾイル, BPO) が大きな災害を引きおこしており、分解過程における単位時間あたりの発熱量, 発生圧力などの因子も大きく作用していると考えられる。図3は、DPTと2,2'-アゾビス-2,4-ジメチルバレロニトリル (ADV N) を窒素52.5kg/cm<sup>2</sup>下で分解させたときのDSC曲線である<sup>(8)</sup>。DPTは約163℃から分解を開始し、200℃付近で非常に激しい発熱が認められるが、ADV Nは66℃の低い温度から分解を開始し、ゆるやかに熱を発生しながら120~130℃で分解を完了する。このときの見かけの活性化エネルギーは、DPTが64.7kcal/molとADV Nの20.6kcal/molの約3倍の大きさになっているが、分解熱や発熱速度はDPTの方がはるかに大きく、いったんDPTが分解すると非常に大きなエネルギーを出すものと推定

される。

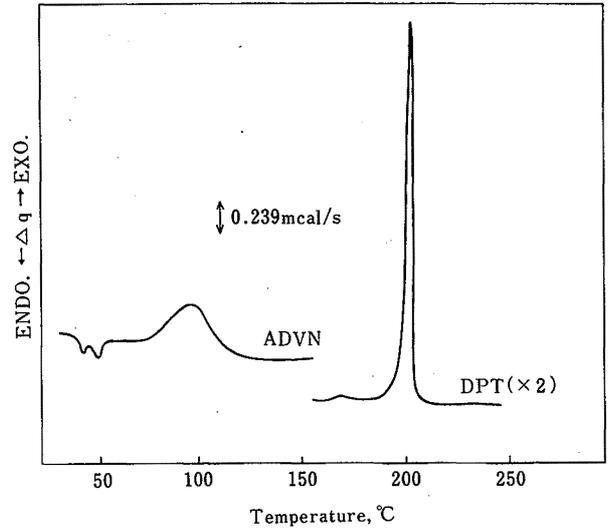


Fig. 3 DSC curves of ADVN and DPT at 52.5kg/cm<sup>2</sup> in N<sub>2</sub>.<sup>(8)</sup>

Sample weight : 0.5-0.6mg, Heat rate : 5°C/min

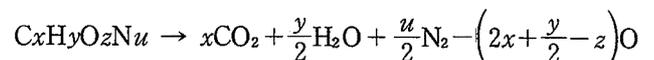
ADV N と DPT の加圧下における DSC 曲線

活性化エネルギーは、単一の素反応に対しては明確な概念が与えられるが、複雑な分解反応などにおいては幾通りかの反応過程が混ざっている場合が多く、活性化エネルギーを計算することは困難になる。しかし、この活性化エネルギーが求まると反応速度に関するいろいろな知見が計算から求めることができる。

以上のように熱的なデータや反応速度に関する因子は、暴走反応や熱爆発が生じる可能性について検討する場合には是非とも必要なものであり、これらのデータは2.1.1の熱分析および2.1.2の断熱測定からも相当量得ることができる。

### 1.3.3 酸素バランス

酸素バランスも反応性物質がどの程度の分解危険性を持っているかどうかを判断する上で必要な因子である。酸素バランスとはある物質の成分が通常の燃焼の生成物に完全に变化する時に必要な酸素の過不足量を示すものであり、通常100gの物質に対する酸素量をgで表わしている。いま反応性物質の分子式がC<sub>x</sub>H<sub>y</sub>O<sub>z</sub>N<sub>u</sub>であらわされるとすると、これは次のように書きあらわすことができる。



したがって、酸素バランス (O. B.) は、

$$\text{O.B.} = \frac{-1600 \left( 2x + \frac{y}{2} - z \right)}{\text{分子量}} \quad \text{である。}$$

一般的に酸素バランスが0に近いほど危険性が大きく (+) 側または (-) 側に数値が大きくなるほど危険性が小さくなる。National Safety Council の分類<sup>(2)</sup>によると O.B. > +240 または O.B. < -160 のときに最も危険性が小さく、 $120 < \text{O.B.} \leq 240$  または  $-160 \leq \text{O.B.} < -80$  のときには危険性が中間、 $-80 \leq \text{O.B.} \leq +120$  のときに危険性が最大となるとしている。

前述の CHETAH によると化学物質の分解危険性は分解熱の大きさの他に燃焼熱と分解熱の差にも依存するものとし、この差が小さいものほど分解危険性が大きくなる。たとえばポリエチレンの燃焼熱は 10,000 cal/g 程度であるが、分解熱は非常に小さいので燃焼熱と分解熱の差が大きくなりポリエチレンの分解危険性は非常に小さい。また、この差と酸素バランスとの間にも一定の関係があり<sup>(9)</sup>、酸素バランスが小さいほどこの差が小さくなっていく。

酸素バランスはその物質が酸素またはハロゲンのような酸化性の原子を含んでいる場合にのみ意味があり、また酸素バランスの絶対値が大きい物質が常に安定とはかぎらず、それが化学反応をおこす場合には相手側の物質の酸素バランスの大きさによっても危険性が異なってくることに注意する必要がある。

## 2. 反応性物質の熱安定性

### 2.1 熱安定性の評価

反応性物質の製造、蒸留、乾燥等の工程において、何度の温度で取り扱えばそれらの過程における安全性が保たれるかは重要な問題である。高い温度で製造や蒸留を行えば作業効率があがる反面、反応性物質自身や副生物が分解したり、または蒸留残渣が分解したりして大事に至る危険性も大きくなる。したがって、各濃度、圧力等の条件下における反応性物質の熱安定性を検討する必要があるが、現場で取り扱う化学物質の量は数百 kg をこえる場合が多く、実験室で数 mg から数 g 程度の試料について熱安定性データを出す場合にはそれらの適用範囲、適用条件について十分留意

する必要があると思われる。

このようなことから反応性物質の取扱い時の熱安定性を評価するためには、試料内の温度勾配、蓄熱等を考慮して比較的大容量の試料について実験を行うことが望ましいが、実験中の危険性、取扱いの煩雑さなどのために実施が困難な場合が多い。したがって、あらかじめ少量の試料を用いて反応性物質の製造危険や分解危険に関する実験を行い、温度、圧力、時間等実際の操作条件に関して大まかな目安をつける必要がでてくる。

反応性物質等の化学物質が何度で発熱を開始したり、分解を開始したりするかはその状態における熱の外部へ逃げる程度によって異なり、一般に反応や分解における熱が外部に逃げない断熱状態においては、そうでない状態に比べて相当低い温度で反応を開始する。この非断熱状態での試験方法の代表的なものが熱分析であるが、その他に ASTM で定められた標準試験法<sup>(10)</sup>、オランダの Prins Maurits Laboratory (TNO) で開発された等温貯蔵試験法<sup>(11)</sup>などがある。一方、断熱状態での試験方法にも各種あるが、<sup>(12)~(14)</sup>この特別研究ではダウケミカル社で開発された断熱測定装置、ARC<sup>(15)</sup>を用いて実験を行った。

#### 2.1.1 熱分析

国際熱分析連合 (ICTA) の定義によると熱分析とは「ある物質が制御された温度プログラムに従う時に、その物質または反応生成物の物理的性質を温度の関数として測定する一連の技術である」となっている<sup>(16)</sup>。したがって、熱分析は、一定の昇温速度または降温速度といった時間的変化を持たせて動的に分析する手法である。この定義によると定温下や断熱下における熱的な測定法は一般に熱分析とは呼ばない。

熱分析には多くの種類があり、示差熱分析 (Differential Thermal Analysis, DTA)、示差走査熱量測定 (Differential Scanning Calorimetry, DSC)、および熱重量測定 (Thermogravimetry, TG) がその代表的なものであるが、その他に発生ガス分析 (EGA)、熱機械測定 (TMA)、熱電気測定 (TEA) などがある。また、上記の方法を互いに組み合わせた TG-DTA、TG-DSC などが最近よく使われており、発生してくるガスを質量分析計 (MS) と組み合わせた TG-MS、DTA-MS など高価だが有効な熱分析法である。

(1) 示差熱分析 (DTA) と示差走査熱量測定 (DSC)

(1) 原理

DTA と DSC は実験方法や得られる曲線において互いによく似ているが、原理的には大きな差がある。DTA は、熱変化がない基準物質と測定する物質を同じ条件下で同時に昇温または降温させ、両者の温度差  $\Delta T$  を測定する方法であり、一方、DSC は、 $\Delta T$  を検出すると補償回路が作動して  $\Delta T$  が零になるように基準側または試料側に熱の供給が行われ、この補償熱量の供給速度を測定する方法である。図 4 および図 5 に代表的な DTA 装置と DSC 装置の構造をあげたが、最近図 6 に示すように DTA とよく似た原理の熱流束型の DSC も市販されており、この特別研究ではこの熱流束型の DSC (Du Pont 910型) を使用している。

DTA と DSC の最も大きな相違は、一般に DTA では DTA 曲線とベースラインで囲まれた面積は、反応熱等熱量に関する定量性が低いのにに対して、DSC 曲線の場合はその面積が試料の融解や反応における全熱量に対応する点にある。また、2.2の理論解析に示すように、DTA においては  $\Delta T$  と発熱 (吸熱) 速度とは直接

対応せず、図 7 に示す DTA 曲線のピーク b 点も一般に反応の最大速度と対応しない。また、反応の終了点も曲線がベースラインに戻る d 点でなく c 点で、この後は単に温度差がなくなっていく過程である。一方、DSC においては、図 8 に示すようにベースラインからの高さが発熱 (吸熱) 速度  $q$  に等しく、したがって、ピーク b 点が最大の反応速度の位置に対応し、曲線がベースラインに戻る過程も発熱をそのまま示している。

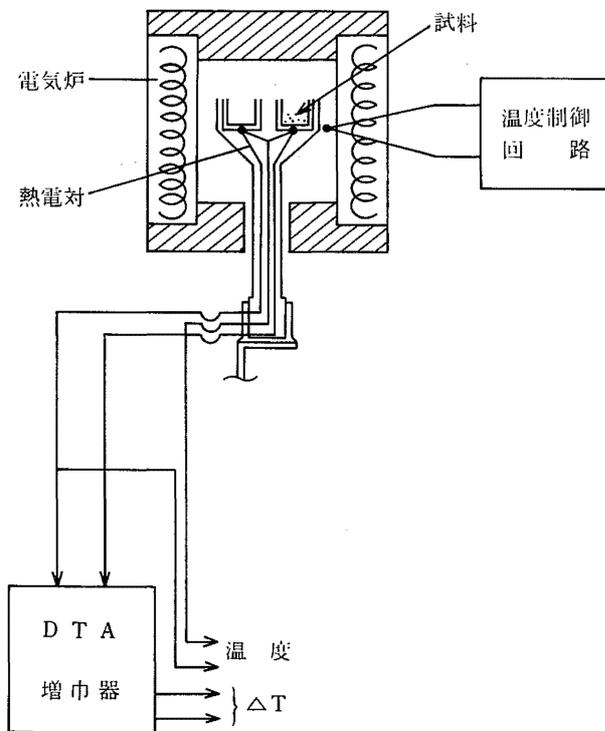


Fig. 4 Block diagram of DTA apparatus.  
DTA の原理の概要

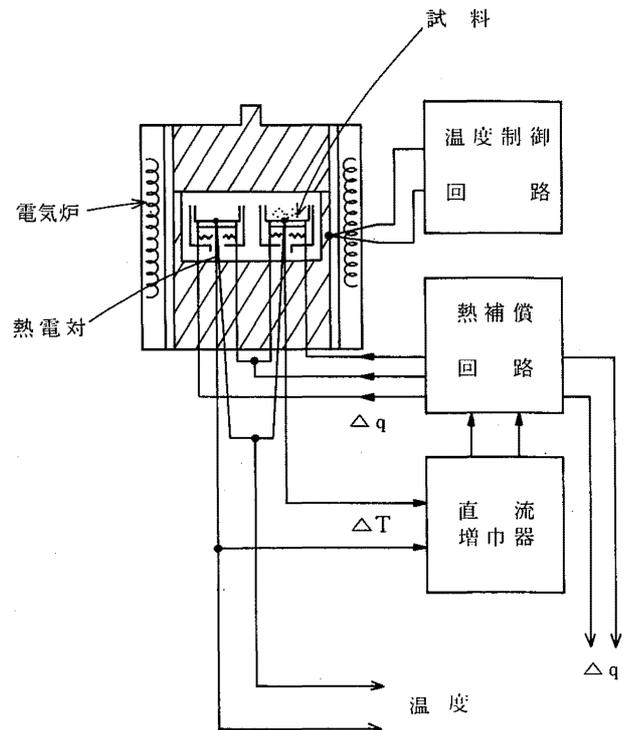


Fig. 5 Block diagram of DSC apparatus.  
DSC の原理の概要

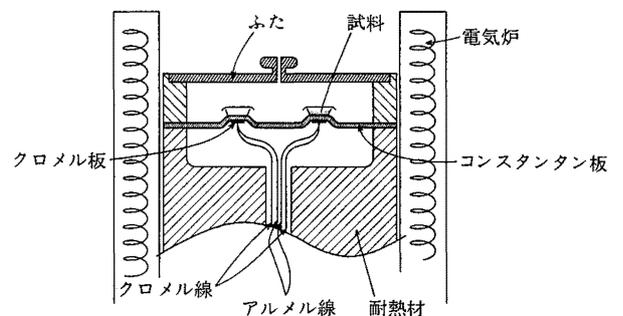


Fig. 6 Structure of heat-flux type DSC.  
熱流束方式の DSC の原理の概要

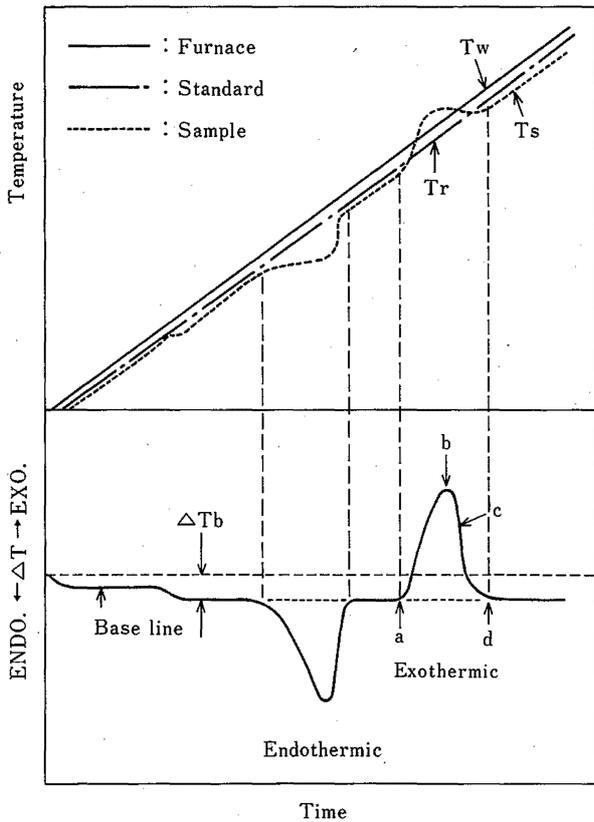


Fig. 7 Variations of temperature and differential temperature on DTA curve.  
示差熱曲線の時間・温度および時間・示差熱の変化

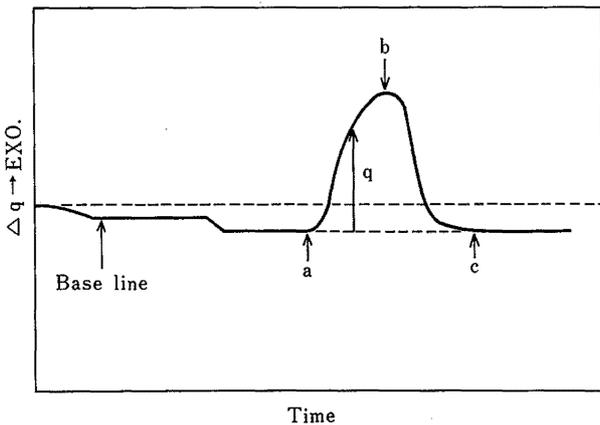


Fig. 8 Characteristics of DSC curve.  
DSC 曲線の特性

(2) 昇温速度の影響

このように熱分析法においては試料を昇降温させるため、この速度によって試料の反応や分解等にもなる物理的変化量がどのように影響されるかを調べることは重要なことである。

図9は、有機発泡剤の1種であるDPTを窒素1気圧の雰囲気中で昇温速度を変化させて発熱分解させたときのDSC曲線である。図からも明らかなように昇温速度が大きくなると発熱量にも影響があらわれるが、発熱を示すDSC曲線が全体的に高温側にずれてゆき、いかえれば昇温速度が小さいほど発熱の開始温度も終了温度も低く測定される。しかし、発熱開始における温度差は、終了の温度差ほど昇温速度の影響は受けておらず、一般の分解反応についてもこの現象が認められることが多い。したがって、反応性物質の分解開始温度をDTAやDSCで測定する場合には、できるだけ小さな昇温速度で加熱することが望ましいが、あまり昇温速度を下げるとDTAやDSC曲線がブロードになりベースラインからの立上りが判定できなくなる難点がある。

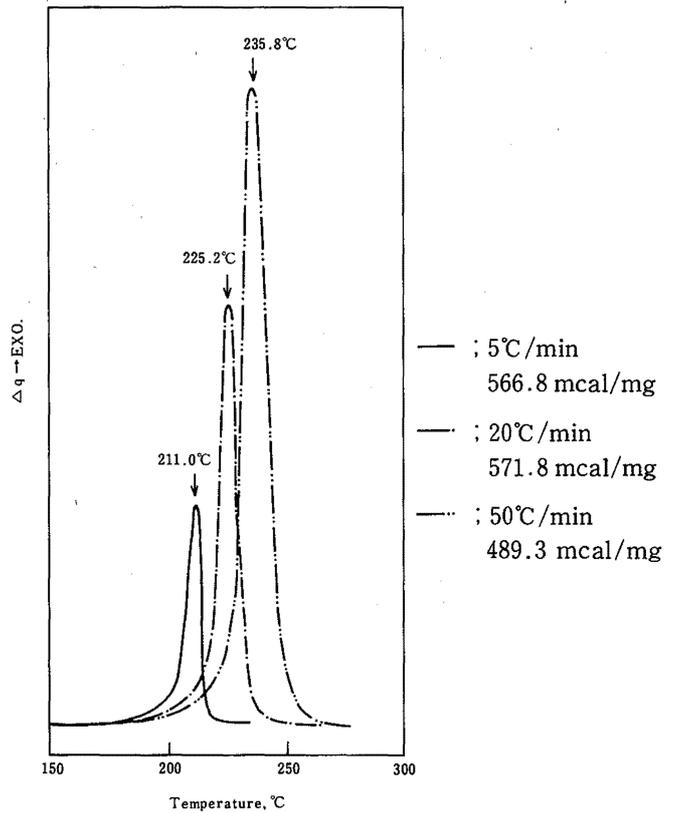


Fig. 9 Influence of heat rate on the decomposition heat of DPT.  
Sample weight : 0.5-0.6mg, Atmosphere : N<sub>2</sub> 1 atm.  
DPTの分解熱に与える昇温速度の影響

図10は、医薬品中間体である5-アミノ-1,2,3-チアジアゾール(AT)を窒素41kg/cm<sup>2</sup>で加圧して、異なった昇温速度で加熱したときのDSC曲線であるが、これらの図は時間軸を一定にして描かれている。大きい昇温速度で加熱すると単位時間あたりに反応する量が増加するため、発熱速度qが大きくなり、全体的にシャープな曲線が得られる。ATのように固体の融解と同時に分解反応が生じる反応性物質は他にもいろいろとあり、アゾイソプロチロニル(AIBN)や過酸化ベンゾイル(BPO)がその例である。これらの物質は分解の開始温度が昇温速度に影響されることは少いが、いったん融解して液状となると非常に分解速度が大きくなる。たとえば爆薬として有名なテトリルは、融解するとその時の分解速度は固体のときの約50倍になるといわれており<sup>(17)</sup>、したがってトリニトロトルエンやトリニトロベンゼンのような融点を引き下げる物質を添加するとテトリルの分解速度が大きくなることが認められている。また、テトリルの分解の場合はその生成物であるピクリン酸がテトリルの融点を引き

下げており、いわゆる自触媒的な作用があることが知られている。このように融解と同時に発熱分解を起こす反応性物質については、融点を引き下げる物質の種類やその混入の有無などについて検討する必要がある。

一方、DSCのベースラインと曲線で囲む面積から求める発熱量は、5~20°C/min程度の昇温速度では一般に大きな差は認められないが、極端に昇温速度を小さくすると発熱量が小さくなる傾向にある。図11はDPTの分解熱の昇温速度による影響を示しているが<sup>(8)</sup>、DPTの場合は、1°C/min以下の場合には分解熱の値が小さくなる傾向にある。

このように反応性物質の分解をDTAやDSCまたはTGで測定した場合は、一般に昇温速度が大きくなるほど全体的に高温側にずれてゆく。この主な理由としては、炉の温度が常に試料温度より高く、また大部分の物質は反応過程において誘導期を持っており、初期の反応速度が小さいことなどがあげられる。したがって昇温速度が大きい場合は、DTAやDSCで発熱を検出するまでの時間経過や反応終了後にベースラインに戻るまでの時間経過の間に電気炉の温度がさらに上昇してしまい、全体として高温側にずれてゆくものと思われる。この昇温速度の変化によるずれは、反応がある定まった機構で進行する場合には規則性を持っており、このことを利用して後に述べるような反応速度の解析が可能となる。

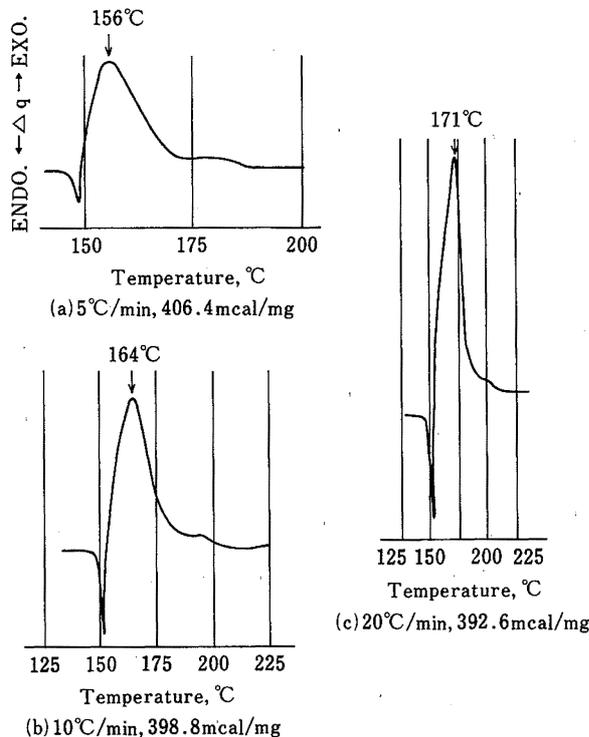


Fig. 10 Influence of heat rate on the DSC curves for the decomposition of AT.  
 Sample weight : 0.5-0.6mg, Atmosphere : N<sub>2</sub> 42kg/cm<sup>2</sup>  
 ATのDSC曲線における昇温速度の影響

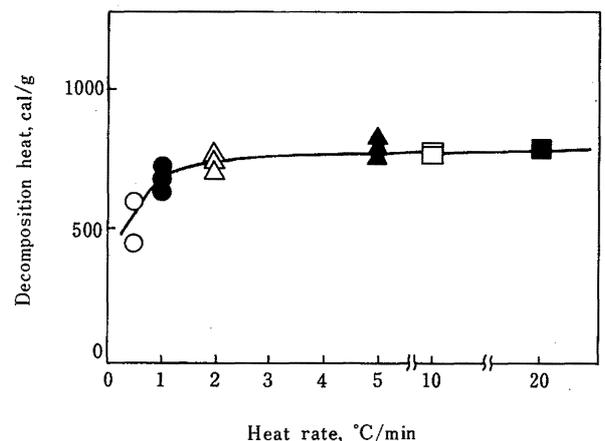


Fig. 11 Influence of heat rate on the decomposition heats for DPT.<sup>(8)</sup>  
 Atmosphere : N<sub>2</sub> 52kg/cm<sup>2</sup>  
 DPTの分解熱に与える昇温速度の影響

(3) 試料量の影響

最近の市販されている熱分析装置は、試料量が数mgから数十mgのマイクロ型のものが多く、試料内部の温度勾配についてはあまり考慮しなくてもよいようになっている。しかしながら、mgオーダーでも試料量の影響があらわれる場合が多く、図12に示す過酸化ラウロイル(LPO)のDSCの場合は(昇温速度、10°C/min)は、融解終了後に認められる発熱温度が試料量の増加につれて低温側に移り、しだいに融解終了後に発熱しやすくなる傾向にある。このように一定の昇温速度の条件のもとで試料量を増加させると試料からの熱の放散が少なくなり、より低温で反応を開始することが考えられる。熱分析装置を用いて発火温度を測定する場合にも同様なことがいえ、最低の発熱開始温度や発火温度を議論する場合にはできるだけ試料量を多くして測定する必要があるが、試料容器の大きさにも限界があり、数mgの試料量におけるデータについて安全度を十分にとってその物質の危険性評価を行うことが望ましい。

DSC 曲線から分解熱等の熱量を計算する場合には、インジウムやスズなどの金属の融解熱を基準として単

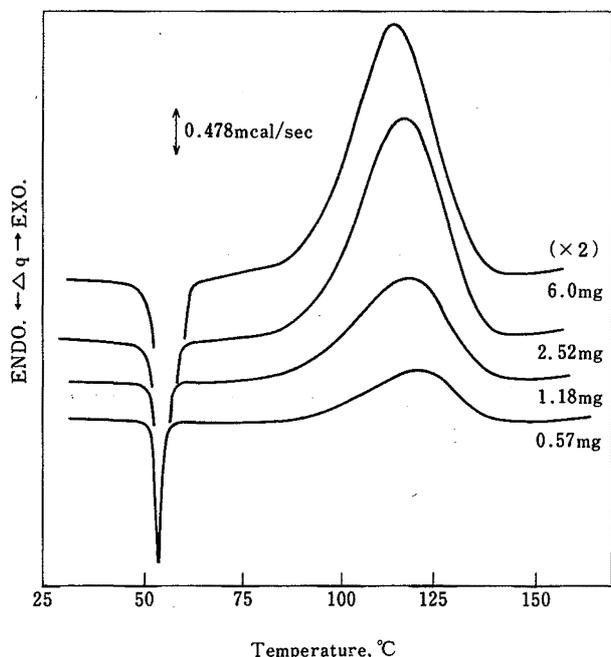


Fig. 12 Influence of sample weight on the decomposition of lauroyl peroxide.  
Heat rate : 10°C/min, Atmosphere : Air 1 atm.  
過酸化ラウロイルの分解に与える試料量の影響

位面積あたりの熱量を出し、その面積比から求める場合が普通である。その熱量は単位質量あたりのカロリーまたはジュールで表わされるが、熱分析のように試料が微量であると試料量の測定誤差、試料の容器内での位置、粒度等によって測定値が変わるほか、試料量によっても影響されることが予想される。図13はLPOを0.3mgから10mgまで変化させ、10°C/minで定速昇温させたときの分解熱のバラツキのようすを示している。図からもわかるように試料量が多くなると分解時に試料が容器からあふれ出したり、発生した熱が上方に逃げ出したりして、検出されない割合が大きくなるため、単位質量あたりの発生熱量が小さくなる傾向にある。LPOの場合は0.3mgから3mgの範囲においてはだいたい160~180mcal/mgの分解熱を有しているものが多く、その12回の測定における標準偏差をとると173.55±9.17mcal/mgとなる。したがって、一般にDSCから発熱量を測定する場合は5~10%の誤差は止むを得ないものと思われ、この意味ではDSCはあまり精度のよい熱量計とはいえない。

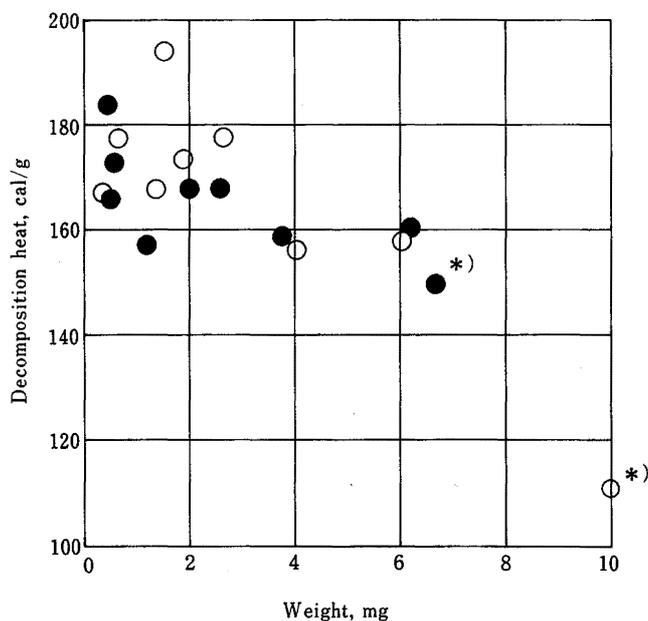


Fig. 13 Variation of decomposition heats of lauroyl peroxide with sample weight.  
Heat rate : 10°C/min, Atmosphere : Air 1 atm.  
過酸化ラウロイルの試料量による発熱量の変化  
\*) 試料容器からLPOがあふれ出したもの  
○ : 粒度調整しないもの  
● : 粒度調整したもの

(4) 窒素気圧力の影響

反応性物質のなかには大気圧下で加熱すると、蒸発したりまたは昇華したりして発熱的な分解が生じないものがあるが、そのような物質が分解危険性のない安全なものとして取り扱ってよいかどうか問題である。窒素気圧力の圧力を増加し、蒸発などを抑えたと加熱中に発熱分解をおこすものもあり、医薬品の中間体である5-クロロ-1,2,3-チアジアゾール (CT) はその代表的なものである。

図14はCTのいろいろな窒素ガス圧力下でのDSC曲線を示しており<sup>(18)</sup>、CTは大気圧下では100~150℃で蒸発を示す吸熱があらわれ、見かけ上危険性がないように見える。しかし、窒素圧力または空気圧力を上げてゆくと蒸発が抑えられ、150℃付近から発熱分解が生じはじめ、窒素を42kg/cm<sup>2</sup>程度に圧力を加えた場合は約190℃で爆発的な分解が生じる。したがって、密閉された容器にCTを入れて加熱すると、内圧が上昇するにつれ発熱分解が生じやすくなることが推定される。図15はその時のCTの分解熱のようすを示しており、圧力の上昇とともに発熱量が大きくなるが、窒素圧力が30kg/cm<sup>2</sup>をこえると400~450cal/g程度の発熱量となる。また、空気で大きく加圧した場合はCTの酸化反応により耐熱性の残渣が増加するためか単位質量あたりの発熱量が窒素中のものと比べて小さくなってゆく傾向にある。火薬類が分解した時の発熱量は1000cal/g程度のもが多いが、反応性物質の1回あ

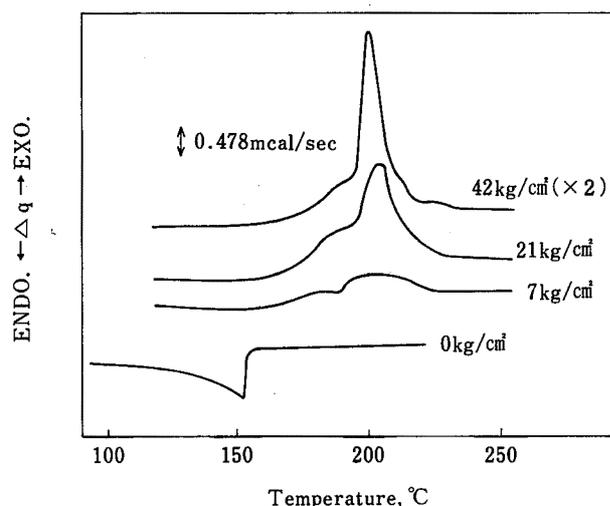


Fig. 14 Influence of nitrogen pressure on the decomposition of CT.<sup>(18)</sup>  
Heat rate : 10°C/min  
CTの分解における窒素圧力の影響

りの取扱量は火薬類よりはるかに大きいので、CTのような反応性物質がひとたび爆発的に分解すると非常に大きなエネルギーを放出することが予想される。

このように大気圧下で加熱すると蒸発等の吸熱が生じ、加圧すると発熱分解をおこす反応性物質は他にもいろいろとあり、アゾジカルボンアミド<sup>(8)</sup> (ADCA)のほか2-クロロ-3,5-ジニトロピリジン、*t*-ブチル-5-メチルイソキサゾリウムフルオロボレート、*t*-ブチルアジドフォルメートなどが知られている<sup>(19)</sup>。したがって、DTAやDSCを用いて反応性物質の危険性を調べるためには、大気圧下での測定だけでは不十分であり、蒸発などを抑えた圧力下での実施も必要となってくる。なお、圧力DTAや圧力DSCは高価な装置であるので一般的には使用し難い面があるが、試料を肉厚の容器に封入する密封セル方式で測定した場合でも試料容器の内圧が20~30kg/cm<sup>2</sup>程度に耐えるものであれば圧力DTAやDSCと同様なデータが得られる場合があるので、圧力DTAやDSCに代替できる可能性が大きい。

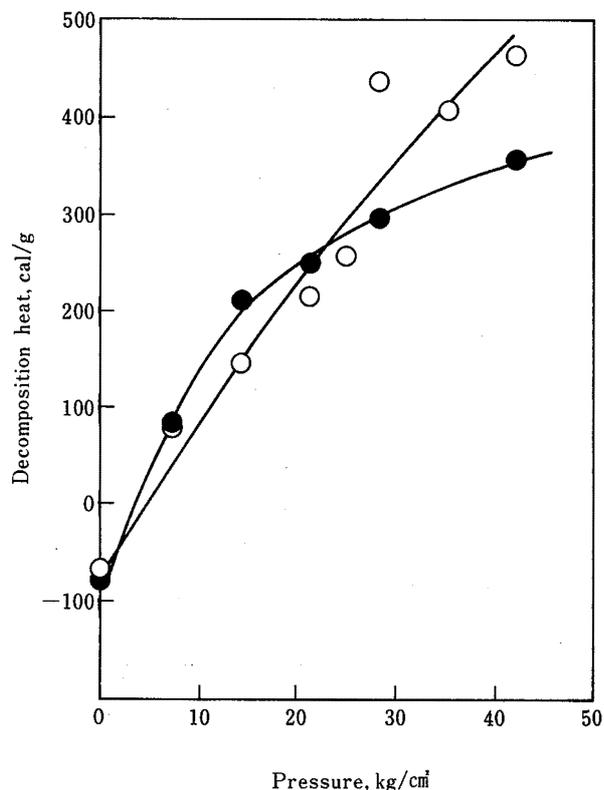


Fig. 15 Variation of decomposition heats of CT with nitrogen or air pressure.<sup>(18)</sup>  
Heat rate : 10°C/min, ● : Air, ○ : N<sub>2</sub>  
窒素加圧下または空気加圧下におけるCTの分解熱の変化

固体状態のまま熱分解する反応性物質のなかにも、雰囲気ガスの圧力によって分解温度や発生熱量が異なるものが多い。図16はDPTの窒素圧力下でのDSC曲線であるが<sup>(8)</sup>、圧力の上昇とともに分解温度が低下し、同時に発生熱量が大きくなっている。図17はその時の分解熱の変化を示しており、大気圧下での分解熱が550 cal/g程度であるのに対して、20kg/cm<sup>2</sup>をこえれば700cal/g以上になる。もしDPTが加熱途中で部分的な蒸発や昇華が生じないとするならば、加圧状態で

DPTを分解させた場合は分解ガス間での反応や分解ガスと固体状のDPTとの反応が圧力によって促進されることになる。その結果、分解温度の低下が生じるとともに分解生成物の種類や量が異なり、反応前後の生成熱の差に基づく反応熱が大きくなるものと推定される。

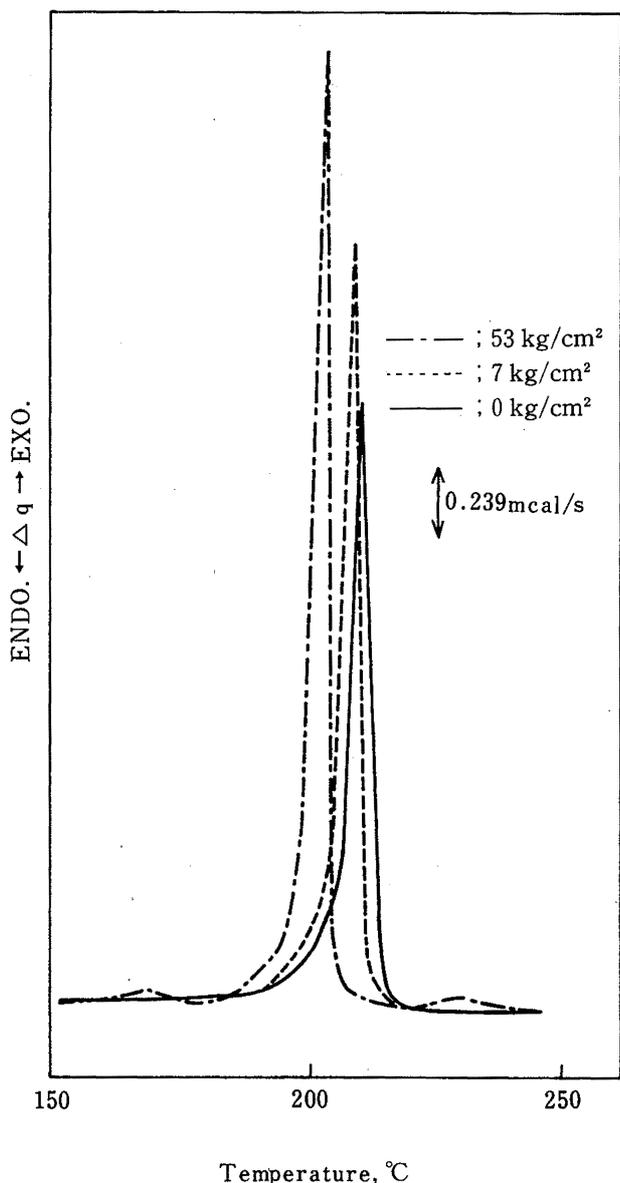


Fig. 16 DSC curves of DPT under various nitrogen pressures.<sup>(8)</sup>  
Heat rate : 5 °C/min, Sample weight : 0.5~0.6mg  
DPTの窒素圧力下でのDSC曲線

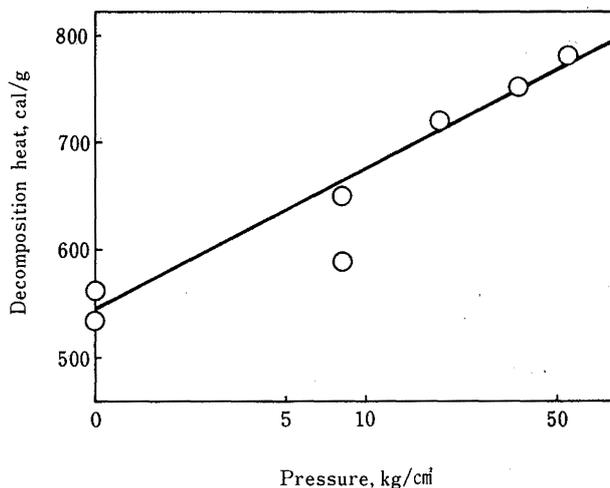


Fig. 17 Effect of nitrogen pressure on the decomposition heats of DPT.<sup>(8)</sup>  
Heat rate : 5 °C/min  
DPTの分解熱による窒素圧力の影響

前にも述べたように反応性物質のいくつかは固体の融解と同時に分解が生じるものもあり、このような物質については雰囲気ガスの圧力は分解にあまり影響を与えないものと思われる。AIBNやATがその例であり、図18はAIBNの窒素加圧下でのDSC曲線をあらわしているが初期の発熱分解においては圧力の影響はほとんど認められない。図19にATを窒素加圧下または空気加圧下で分解した時の発熱量を示してあるが、窒素ガスの雰囲気中ではATの分解熱は圧力の影響をあまり受けず~300cal/g程度である。一方、空気加圧下では酸素分圧が大きくなるため、酸化反応による発熱が大きくなってゆくことが認められる。

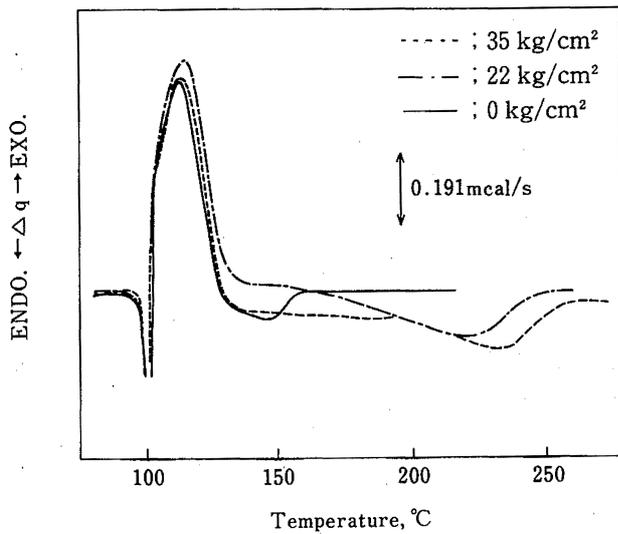


Fig. 18 Variation of DSC curves for AIBN under various nitrogen pressures.<sup>(8)</sup>  
Heat rate : 5°C/min  
AIBN の窒素圧力下における DSC 曲線の変化

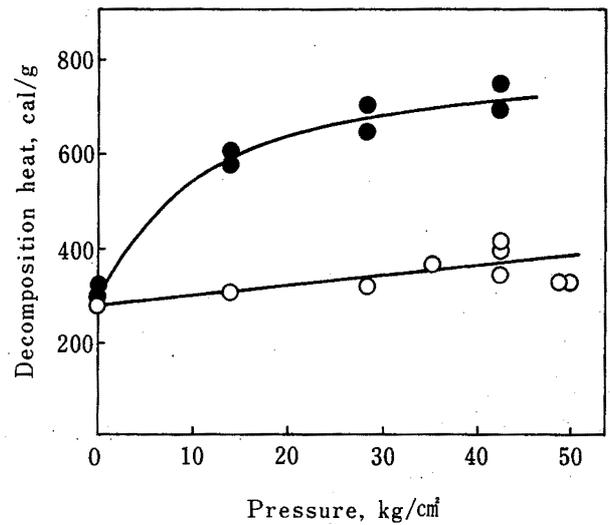


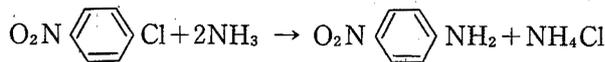
Fig. 19 Variation of decomposition heats of AT under nitrogen or air pressure.<sup>(18)</sup>  
Heat rate : 10°C/min, ○ : N<sub>2</sub>, ● : Air  
AT の窒素加圧および空気加圧による分解熱の変化

(5) 暴走反応等への応用

DTA や DSC に使用する試料容器を実際の反応容器と見立てて、原料や触媒を入れ試料容器を密閉したり、ピンホールを開けたりし、または雰囲気を加圧するなどの考慮を払うと昇温過程中の反応の状況がある程度推測できるものと考えられる。この場合は特に試料容器の材質が問題となり、原料などと反応しやすい材質は不都合で、場合によってはアルミナ製や金製などを使用する必要がある。

① p-ニトロアニリンの合成と分解<sup>(4)</sup>

p-クロロニトロベンゼン (PCNB) とアンモニアから p-ニトロアニリン (PNA) と合成する反応式は次のようにあらわされる。



内径 5 mm, 深さ 2.5mm のアルミ製の容器に、PCNB を 1 mg, および 29% アンモニア水を約 9 mg 入れ、一方の基準側の容器にもほぼ同量のアンモニア水を入れたのち蓋をし、ピンホールを開ける。試料の蒸発を防ぐため窒素ガスで 50kg/cm<sup>2</sup> 程度に加圧して、10°C/min の定速で加熱すると図 20 のような DSC 曲線が得られる。DSC の実験からは PCNB はアンモ

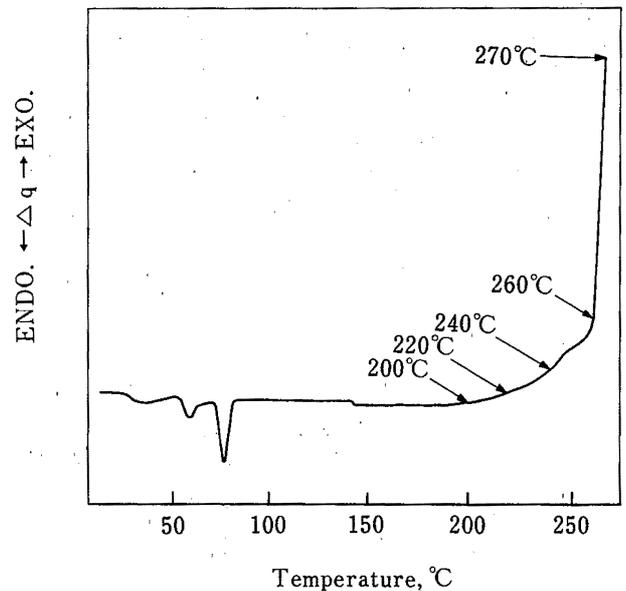


Fig. 20 DSC curves for the reaction of p-chloronitrobenzene with ammonia in N<sub>2</sub> at 51kg/cm<sup>2</sup>.<sup>(4)</sup>  
Heat rate : 10°C/min.  
PCNB とアンモニアの窒素 51kg/cm<sup>2</sup> 下での DSC 曲線  
試料量 : PCNB 1.0mg, NH<sub>4</sub>OH ~ 9 mg

アと 160°C 付近から反応を開始し、次第に反応速度を増加し 250~260°C をこえると激しい分解が生じるようになる。各温度で昇温を中止し、試料をエチルアルコー

ルに溶かして高速液クロで分析した結果が図21に示されている<sup>(4)</sup>。これらの図から PNA は160°~260°C ぐらいの温度範囲で生成し、260°C をこえると PNA が分解することがわかる。

上の PNA の反応において、副生する塩化アンモニウムが PNA の分解にどのような影響を与えるのかを調べたのが図22である。窒素圧力51kg/cm<sup>2</sup>下での PNA のみの分解開始温度は約300°C であるが、PNA に塩化アンモニウムを10~50wt % 添加すると、分解開始温度が269~251°C に低下する。すなわち、この温度が図21の PNA の分解温度に対応するものと思われる。このようなことから、実際の現場においては反応速度や蒸留温度を定める場合には、目的とする物質の熱安定性のみならず、副生物による影響についても十分検討する必要があるものと思われる。

②ジフェニルジアゾメタンの溶媒中での安定性<sup>(25)</sup>

医薬品の合成原料などとして使われるジフェニルジアゾメタン (DDM) は、熱や光に対して不安定であることが知られており、その貯蔵や運搬中において分解などの危険性のある物質である。DDM は次のように発熱的に窒素を放出して分解し、比較的安定なベンゾフェノンアジンを生成する。

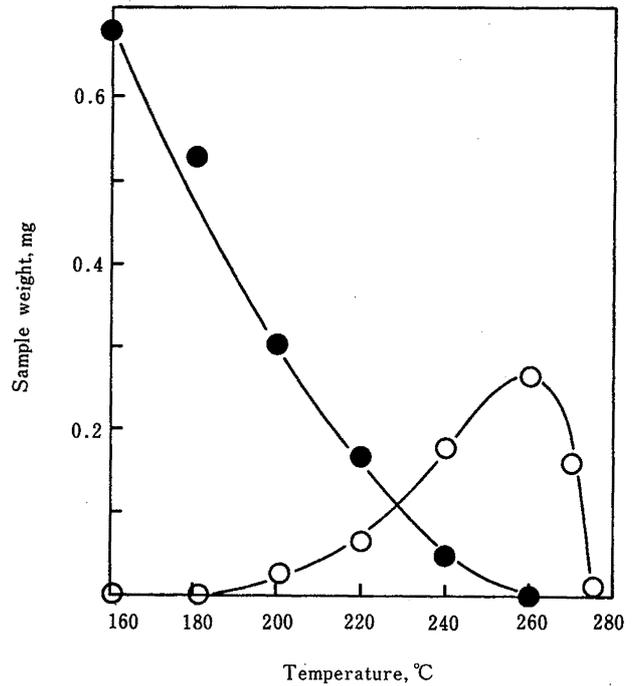


Fig. 21 Variation of destruction or formation of p-chloronitrobenzene or p-nitroaniline with temperature.<sup>(4)</sup>

● : p-chloronitrobenzene, ○ : p-nitroaniline  
DSC による PNA の生成と PCNB の減少のようす

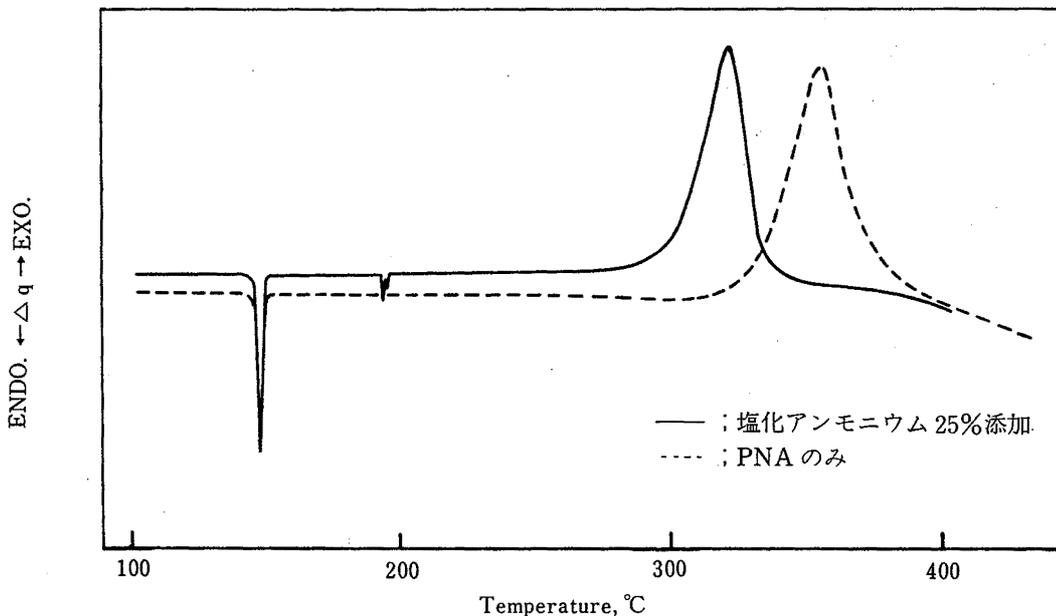
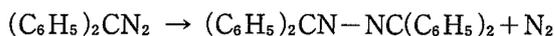


Fig. 22 Influence of ammonium chloride on the decomposition of p-nitroaniline.<sup>(4)</sup>

Heat rate : 10°C/min, Atmosphere : N<sub>2</sub> 51kg/cm<sup>2</sup>

PNA の分解に与える塩化アンモニウムの影響



DDM の分解を DSC で測定すると図23に示すように50℃付近から発熱を示し、110℃と120℃付近に2段のピークを経たのち約130℃で分解を終了する。また、140℃から生じる吸熱はアジンの融解によるものと思われる。DDM は断熱下での実験 (ARC) によると約35℃で分解を開始するため、DDM をそのまま大量に貯蔵したり、運搬することは危険性が大きいものと思われる。したがって、DDM を適切な溶媒に溶かした上でできるだけ低温下で運搬などを行うのが望ましい。

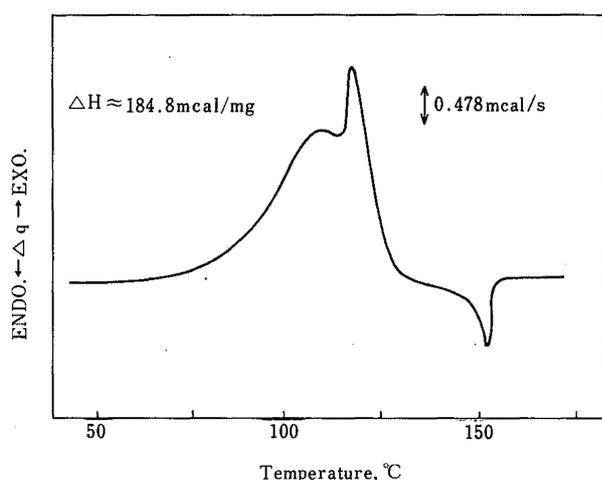


Fig. 23 Thermal decomposition of diphenyl diazomethane in air at 1 atm.<sup>(25)</sup>

Heat rate : 10°C/min

ジフェニールジアゾメタンの空気中での熱分解

しかし、溶媒に溶けるものであれば何でもよいというわけにはいかず、なかには溶媒そのものと反応して危険性を増大させるものもある。図24は、密封セル中に DDM を各種の溶媒に溶かし、10°C/min で昇温したときの DSC 曲線であるが、メチルアルコールは DDM と低温で反応するため溶媒として適切でないことがわかる。また、n-ブタノールや n-ペンタノールのような比較的分子量の大きいアルコールの中では、DDM 単独と類似した発熱曲線が得られ溶媒との反応は生じにくいと思われる。また、トリクロロエタンのような塩素化炭化水素中では大きな発熱ピークの前に小さな発熱が認められるものが多く、溶媒として使用する場合にはさらに検討する必要がある。なお、溶媒中での DDM の分解熱は、図23に示す DDM のみの分解熱より小さくなっているが、これは溶媒の蒸発潜

熱によるものと思われ、DDM を溶液中で取り扱う際の安全側になる1つの要因となろう。

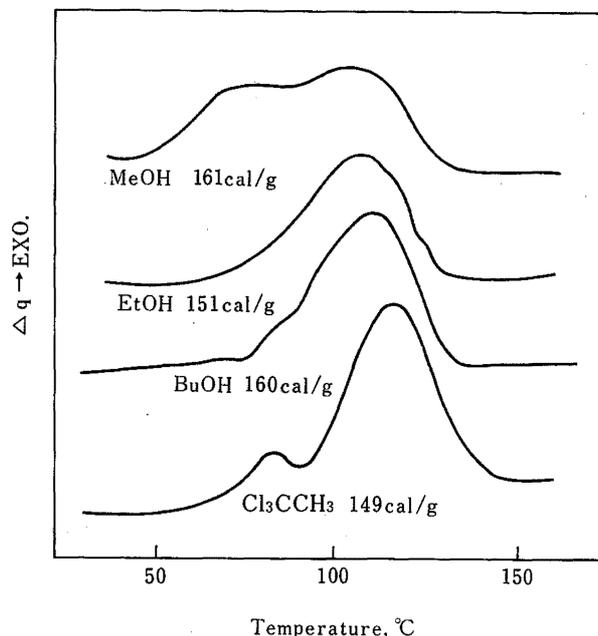


Fig. 24 Decomposition of diphenyl diazomethane in various solvents.<sup>(25)</sup>

Heat rate : °C/min

DDM の各種溶媒中での分解

試料量 : DDM ~ 2 mg, 溶媒 ~ 11mg

### ③2,4-ジニトロアニリンの硫酸中での分解

2,4-ジニトロアニリン (2,4-NA) も雰囲気ガスが増加するにつれ、分解熱が大きくなる物質である。図25は、2,4-NA を窒素48kg/cm<sup>2</sup>下で加熱分解させたときの DSC 曲線であり、2,4-NA は300℃をこえると激しく分解してゆくが、約370℃での最大の発熱速度を経て430℃付近で分解を終了している。その時の分解に要する活性化エネルギーは65kcal/mol と大きく、また分解熱も約800cal/g と非常に大きな値になっている。

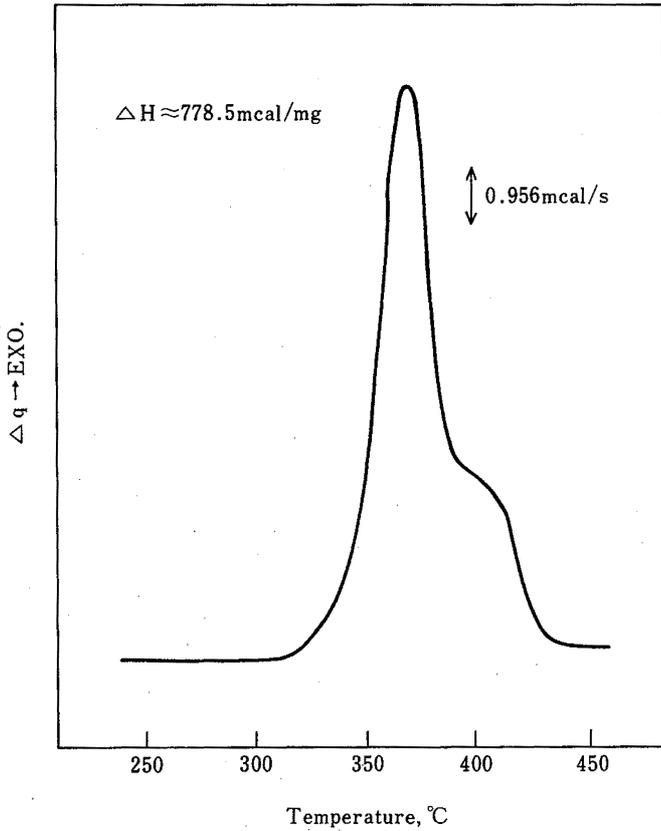


Fig. 25 Decomposition of 2,4-dinitroaniline in nitrogen at 48kg/cm<sup>2</sup>.  
Heat rate : 10°C/min, Sample weight : 3.09mg  
2,4-ジニトロアニリンの窒素48kg/cm<sup>2</sup>下での分解

芳香族アミンの多くは濃硫酸中では激しく反応するものが多く<sup>(26)</sup>, 2,4-NA もその例である。硫酸や塩酸は、アルミニウムや鉄と反応する場合が多いので、試料容器としてはガラス製や金製のものを使用する必要がある。図26は、2,4-NA をニトロシル硫酸中で加熱した時の DSC 曲線であるが、この場合は金メッキした密封容器を大気圧下で使用している。2,4-NA をニトロシル硫酸中で加熱するとジアゾ化合物がいったん生成しそれが熱分解するのか、または2,4-NA が硫酸によって直接的な分解を受けるのかよくわからないが、2,4-NA は110°C ぐらいの低い温度から発熱を開始し、150°C 付近での大きいピークと190°C 付近での小さなピークを有する2段分解をすることがわかる。この時の発熱量は、500cal/g 程度であるが、ニトロシル硫酸の濃度などにより DSC 曲線の形および発熱量が大きく異なってくる。

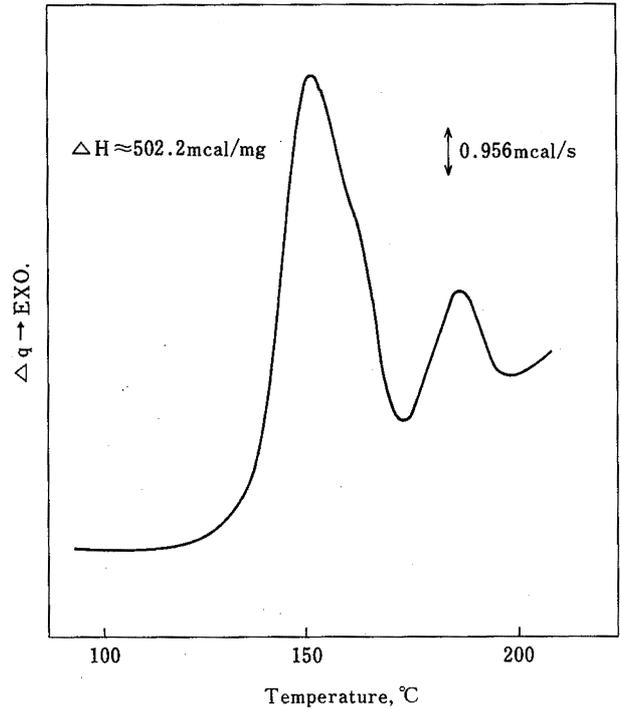


Fig. 26 Reaction of 2,4-dinitroaniline in nitrosyl sulfuric acid.  
Heat rate : 10°C/min  
2,4ジニトロアニリンのニトロシル硫酸(45~46%) 中での反応  
試料量 : 2,4ジニトロアニリン 2.7mg, ニトロシル硫酸 8.1mg  
容器 : 金メッキ製密封容器

④ スチレン-アクリロニトリルの水存在下での共重合<sup>(27)</sup>

DSC の試料容器を用いてスチレン(S)とアクリロニトリル(A)の共重合反応を行わせ、重合熱を測定することも可能で、この場合も試料の蒸発を防ぐため、容器の蓋にピンホールを開けたうえ加圧するなり、耐圧性のある密封容器を用いるなどの措置が必要となろう。図27は、試料側の密封容器にS-A混合物(重量比3:1)と蒸留水を約8mg ずつ重合開始剤とともに入れ、また基準側の容器にも約8mgの蒸留水を入れたのち、定速昇温させたときの重合熱の発生のおよびを示している。この実験においては重合開始剤に過酸化ベンゾイルを用いているが、開始剤の量が多いほど重合開始温度が低下する一方、重合速度も大きくなる傾向にある。また、S-Aの重合過程においては加熱が2段階に分れており、開始剤の量が多いと1段階目の発熱が顕著になる傾向にある。第1段階目の発熱は、SとAの単体

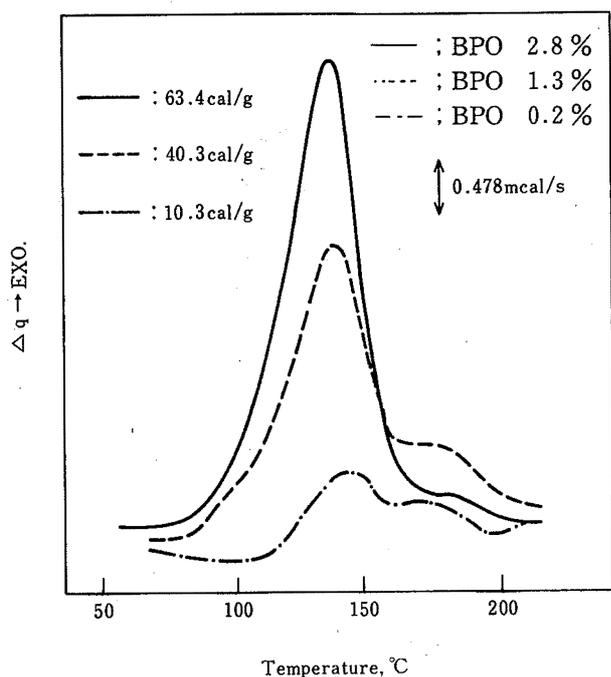


Fig. 27 Exotherms of polymerization of styrene-acrylonitrile in the presence of water.<sup>(27)</sup>  
Heat rate : 10°C/min  
スチレン-アクリロニトリルの水存在下での重合による発熱

の重合実験結果から、アクリロニトリルを中心とした重合によるものであり、第2段目のものはスチレンを中心とした重合によるものと思われる。したがってS-Aの混合比によってもDSC曲線が変化するが、均一な共重合反応が生ずる場合は、その重合熱は重合開始剤の量にはあまり関係しないと思われ、ARCでの実験結果とも比較して、この実験条件においては、DSC曲線の全面積から求めた水も含めた試料1gあたりの重合熱は60~85cal/g程度であると思われる。

⑤合成香料の生成反応<sup>(28)</sup>

合成香料の原料の1つであるカンフェンは、 $\alpha$ -ピネソから次のようにして合成することができる。触媒に活性白土(硫酸処理したもの)を用いるとその量により反応速度がどう変化するかを調べることは重要なことである。

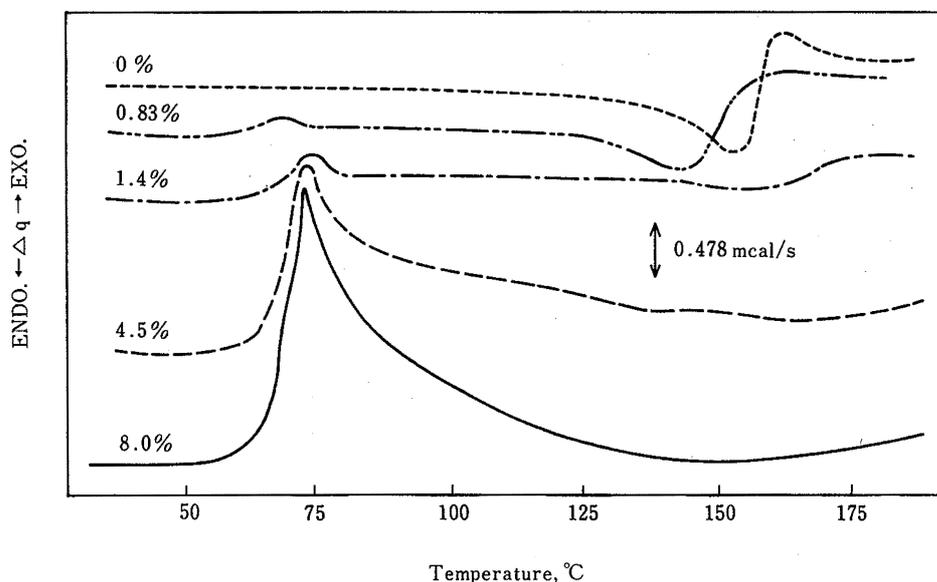
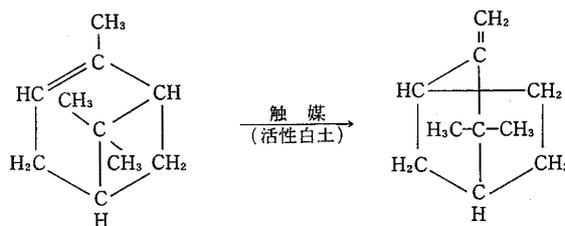


Fig. 28 Influence of quantity of catalyst on the isomerization of  $\alpha$ -pinene to camphene.<sup>(28)</sup>  
Heat rate : 2°C/min, Sample weight : 12-15 mg  
 $\alpha$ -ピネンのカンフェンへの異性化反応における触媒量の影響

アルミ製の試料容器に  $\alpha$ -ピネンを12~15mg 入れ、活性白土をいろいろな割合で混ぜたのちピンホールを開けた蓋をして大気圧下で定速昇温するとその時の反応熱の概略を知ることができる。図28は、 $2^\circ\text{C}/\text{min}$  で昇温した時の DSC 曲線である。活性白土を添加しない場合は、 $\alpha$ -ピネンは $100\sim 160^\circ\text{C}$  の温度でほとんど蒸発してしまうのに対して、触媒を添加すると $60^\circ\text{C}$  付近から発熱が認められ、反応が始まる。活性白土の量が4%程度以上になると発熱ピークが非常に大きくなり、 $75^\circ\text{C}$  付近で最大となる。この時の反応熱は、活性白土の量が増加するにつれて大きくなる傾向にあるが、4~5%をこえるとほぼ一定した値 $\sim 150\text{cal/g}$  となる。したがって、実際の反応容器において活性白土の量を間違えて多量に入れたり、または攪拌機の運転を忘れていたりすると、反応容器の昇温過程において多量の熱が発生して反応が暴走する危険があり、蒸気圧などで容器内の圧力が異常に大きくなることが推定される。

## (2) 熱重量測定 (TG)

### (1) 原理

TG は、反応性物質などの試料が加熱されて分解などの反応をおこして重量減少してゆく過程を測定するのが目的である。したがって、DTA や DSC の測定値と TG の結果とを比較して検討すればより正確な情報が得ることができ、最近では DTA-TG、DSC-TG などとして同時に測定できる方式が採用されている場合が多い。

熱重量測定装置は、熱天びん (Thermobalance) と呼ばれており、自動式記録天びん、加熱炉、温度制御部、記録計などから成り立っている。自動式記録天びんは一般に零位法が用いられており、試料と分銅をのせたビームの傾きを差動変圧器や光電素子などで検出し、その出力に応じた電流を試料棒にあるフィードバックコイルに流してビームの傾きを戻している。この時の電圧の変化を温度または時間の関数として記録すれば試料の増減としてあらわすことができる。図29は、著者が試作した加圧熱天びんの概略図である<sup>(29)</sup>。

TG においてはこのように天びんを使用しているため、温度上昇にともなう浮力や対流による影響があり、それらの補正を装置内部で行ったり、TG 曲線を得たのち補正を行う必要がでてくる場合が多い。また、試料から発生したガスが試料容器付近に滞留したり、または雰囲気ガスの種類が試料からの発生ガスと同じも

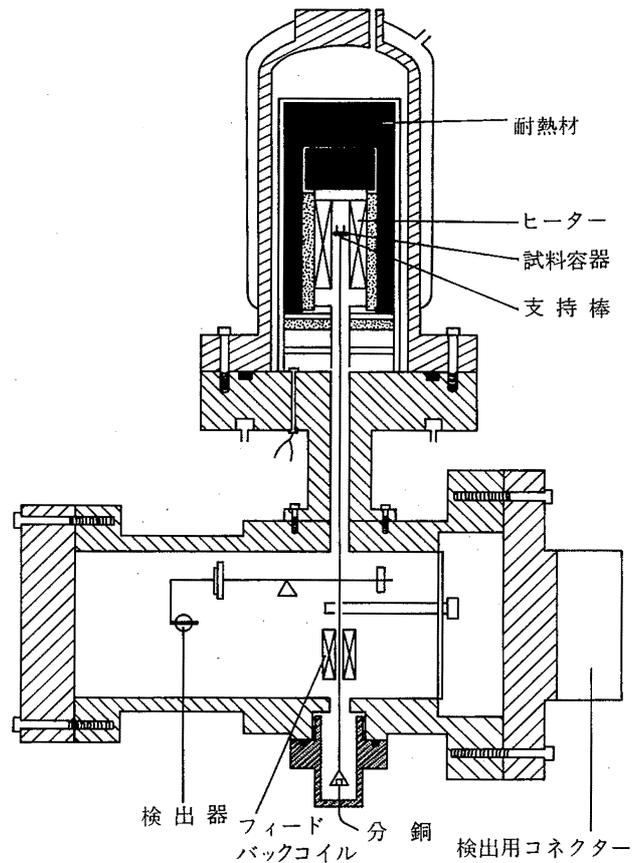


Fig. 29 Structure of pressure thermo-balance.<sup>(29)</sup>  
加圧熱天びんの概略図

のであったりすると解離平衡圧力の関係から分解反応などが抑制されて測定温度が高温側にずれたりするので注意が必要である。

### (2) 昇温速度の影響

TG の場合も DTA や DSC と同様に分解などによる重量減少が昇温速度の影響を受け、昇温速度が小さいほど分解温度などが低温側にずれる傾向にある。したがって、反応性物質等の分解開始温度を決める場合はできるだけ昇温速度が小さい方がよいが、一般に TG 曲線においてベースラインからの重量減少の開始を読み取るのは困難であり、この点は DTA や DSC の場合と同様である。

TG の場合においても分解などの反応が単一の素反応である場合には昇温速度の増加とともに TG 曲線は高温側にほぼ平衡移動するはずである。図30は、5-アセチルアミノ-1,2,3-チアジアゾール(AAT)をヘリウム1気圧下において、昇温速度を $2.5^\circ\text{C}/\text{min}$  から $20^\circ\text{C}/\text{min}$  まで変えたときの重量減少率を絶対温度の逆数に対してプロットしたものである<sup>(18)</sup>。この場合に

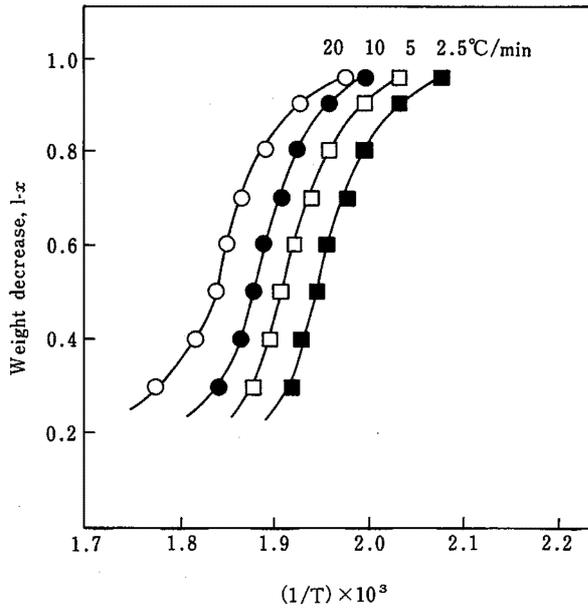


Fig. 30 Relation of  $1/T$  and decomposition fraction at various heat rates for AAT in He at 1 atm.<sup>(18)</sup>  
AATのヘリウム1気圧下の各昇温速度における分解率と $1/T$ の関係

は昇温速度の増加とともにTG曲線が平行移動しており、2.2に示すように分解率がある一定値に達した各点で昇温速度の対数はその時の試料温度（絶対温度）の逆数に対して一定の関係が成り立ち、その勾配から活性化エネルギーが求まる<sup>(30)</sup>。図31はAATの分解率が5~70%の範囲の各点における昇温速度の対数 $\log \alpha$ と絶対温度の逆数 $1/T$ の関係を示しており、各分解率において互いにほぼ平行な直線が得られる。このことからAATはヘリウム中で分解させたときは、単一の素反応で分解することが考えられ、その時の活性化エネルギーは約33.5kcal/molと計算される。

DPTは10°C/min以上の比較的大きな昇温速度で加熱すると、190°C付近で急激な分解が生じ1段で反応が終了する。しかし、不活性ガス雰囲気中で5°C/min以下の昇温速度で加熱するとゆるやかな分解が生じ、図30のような平行移動が可能なTG曲線が得られる。その時の活性化エネルギーは、39.4kcal/molと求められるが、窒素52kg/cm<sup>2</sup>下でのDSCから求めた $E=50.6\text{kcal/mol}$ と比較すると大きな差があり、DPTを大気圧の不活性ガス雰囲気中でゆっくりと分解させた場合と圧力下で急激に分解させた場合ではその分解機構に差があることが推定される。

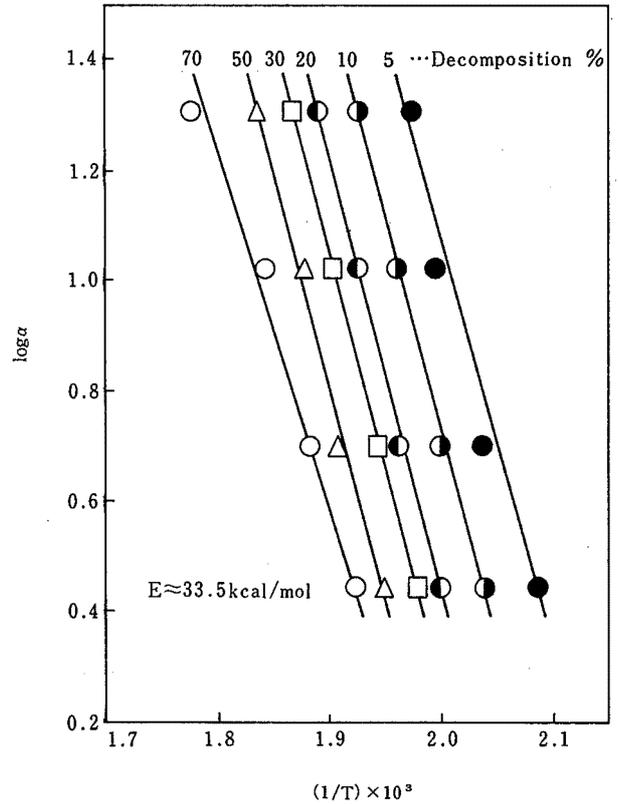


Fig. 31 Relation of  $1/T$  and  $\log \alpha$  at different decomposition fraction for AAT in He at 1 atm.<sup>(18)</sup>  
AATのヘリウム1気圧下の各分解率における $\log \alpha$ と $1/T$ の関係

このようにある物質が一つの素反応で分解が進むと考えられる場合には、2.2に示すように、一定の重量減少を示した点においては昇温速度によらないある一定の関数値をとるため<sup>(30)</sup>、それらのデータを理論曲線と比較することにより、反応次数 $n$ および頻度因子 $A$ を求めることができる。たとえば、昇温速度が0.625~5°C/minの範囲におけるDPTに関する $n$ は、0.5~0.7であり、 $A$ は $4 \times 10^{17}\text{min}^{-1}$ と求められている<sup>(8)</sup>。

また、DPTは空気中では昇温速度が小さい場合でも平行移動ができないため、DPTを空気中で加熱すると酸化分解と熱分解が同時に進行していると考えられ、速度論的な解析ができなくなる。

### (3) 試料量による影響

多くの化学反応においては、反応は反応率、たとえばTGにおいては重量減少率( $x = 1 - W/W_0$ ;  $W$ : 残量,  $W_0$ : 初期重量)のみの関数であると仮定する場合が多い。すなわち、ある物質の反応率が30%のときにおいて、その残りの物質の構造や性質が変化せず、

30%までのときと同じ反応過程を経ると考えるわけである。もし、試料量が増加することによりその減少率が大きく異なる場合は、拡散律速反応やたとえば反応率が30%以降において別の反応が生じていることが推定される。

図32は、LPOのヘリウム雰囲気中における試料量によるTG曲線の変化を示している。LPOは3段で分解が進行するのが認められ、120°C付近までの第1段目の分解においては、1.54mgと7.22mgの試料量による差はあまり認められず、試料量によらず一定の分解機構で反応が進むことが考えられる。また、2段目の分解においては試料量による影響がある程度認められ、もっと試料量を増加した場合は互いに異なった反応過程を示すことも考えられる。

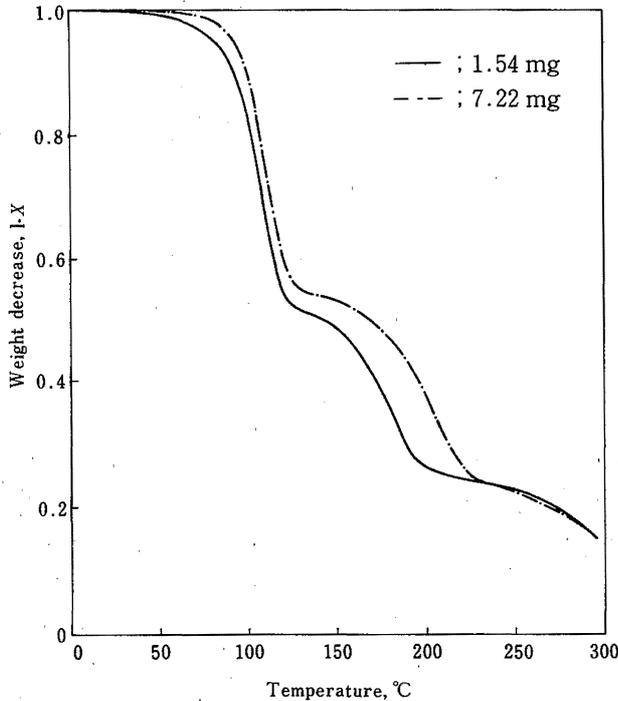


Fig. 32 Variation of weight decrease with sample quantity.  
Heat rate: 2.5°C/min, Atmosphere: He 130ml/min.  
LPOの試料量による重量減少の変化

(4) 雰囲気圧力の影響

すでにみてきたように大気圧下で加熱すると昇華や蒸発が生じる反応性物質でも雰囲気圧力を増加することにより発熱分解するものもある。図14に示したCTの加圧下のDSC曲線に対応して、ヘリウム加圧下のTG曲線の変化のようすを図33に示されている。CT

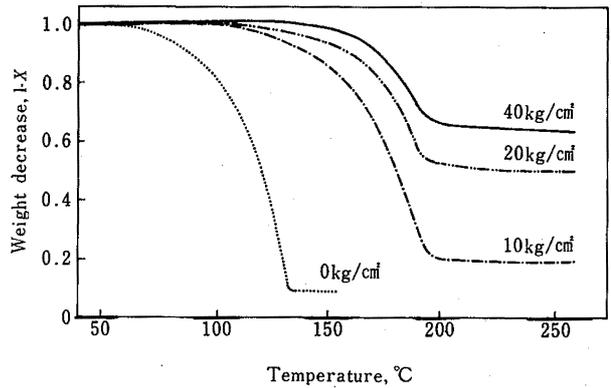


Fig. 33 TG curves of CT in helium at various pressures more than 1 atm.<sup>(18)</sup>  
Heat rate: 10°C/min, Sample weight: ~ 5 mg  
異なったヘリウム圧力下におけるCTのTG曲線

は雰囲気圧力が上昇してくると反応温度が高温側にずれてゆくとともに残量が著しく増加してくることがわかる<sup>(18)</sup>。CTは雰囲気圧力が增加するにつれ蒸発が抑えられるとともに発熱分解が生じやすくなり、炭化状の残渣が多量に生成することが認められる。したがって、CTの分解温度等を熱分析から定める場合にはTGとDSC(DTA)の両方について検討する必要がある。たとえば、図14の加圧下のDSCからはCTの発熱開始温度は160°C付近であるが加圧TGからは約130°Cで重量減少を開始しており、その温度付近においてはある程度のCTの蒸発も考えられるが発熱的な分解も開始していることが推測される。

図34は、約10mgのCTをヘリウム40kg/cm<sup>2</sup>で加圧し、1.25°C/minから10°C/minの間の昇温速度で加熱したときの分解率を絶対温度の逆数に対してプロットしたものである<sup>(18)</sup>。昇温速度が10°C/minをこえるとCTは容易に爆発してしまうが、5°C/min程度以下の速度ではゆるやかな発熱分解を示し、分解率が30~40%の範囲でほぼ一定の分解反応が生じていることが推定される。図31と同様なlog $\alpha$ と1/Tの図をつくり、活性化エネルギーを求めると約22kcal/molという比較的低い値が求められた。このようなことから、比較的低い圧力で加圧してCTを分解させると分解と蒸発が同時に生じることが考えられ、速度論的な解析は困難となろう。

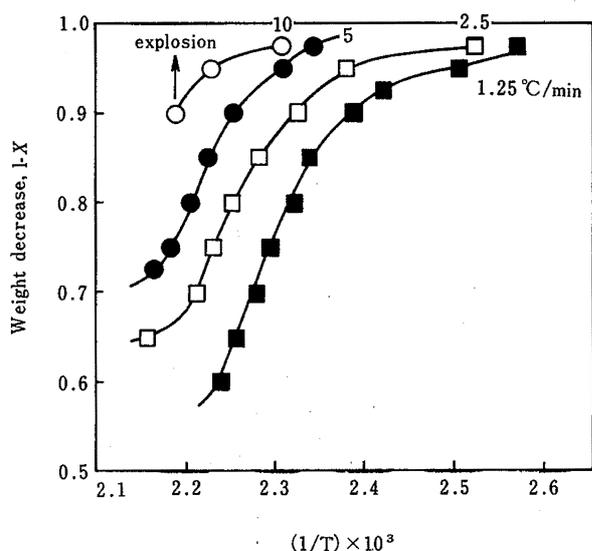


Fig. 34 TG curves plotted against  $1/T$  for CT in helium at  $40\text{kg/cm}^2$  at various heat rates.<sup>(18)</sup>  
 Sample weight :  $\sim 10\text{mg}$   
 CTのヘリウム $40\text{kg/cm}^2$ 下における各昇温速度におけるTG曲線

(5) 分解温度および分解速度

反応性物質が何度で分解を開始し、何度で急激な分解や発火がおきるかを知ることはそれらの物質の取扱上必要なことである。これらの温度の測定法としては定温法と昇温法とがあるが、昇温法である熱分析では温度が昇温速度や試料量に依存する場合が多いことはすでにみてきたところである。したがって、熱分析から正確な分解温度や発火温度を求めることは困難であると考えた方が無難である。しかし、分解危険性のある物質、特に蒸発や昇華するような物質を密封容器中や加圧雰囲気下で発熱分解を行なわせ、分解温度や発火温度の概略値を知ることができるのは熱分析の長所であろう。

DTA や DSC においては、発熱ピークの鋭い立上りが分解温度や発火温度を示す場合が多いが、なかには加熱途中で試料がゆるやかな分解を生じ、残渣になってから急激に分解や発火が生じる場合もある。この時のDTAやDSCまたは試料温度の鋭い立上りをその物質の発火温度とすることには問題がある。

一方、TG 曲線においては激しい分解や発火が生じた場合は大きな重量減少が認められるので、DTA などより容易に発火温度などを知ることができる。しかし、TG 曲線からだけではそれが発熱反応なのか吸熱

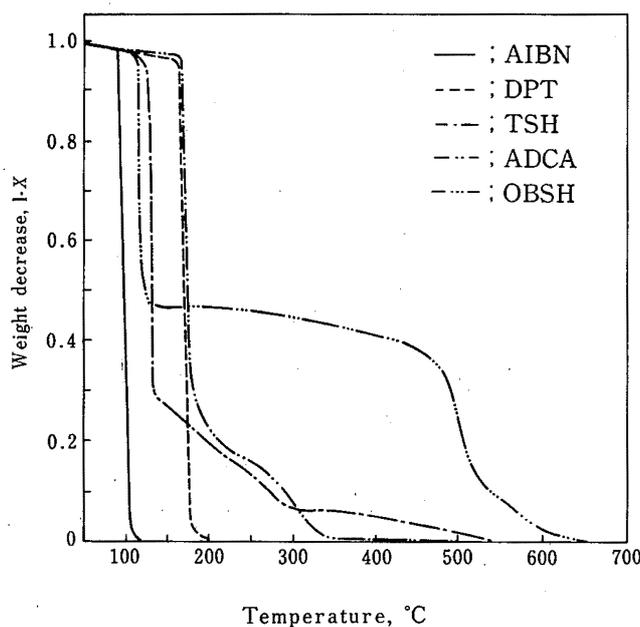


Fig. 35 TG curves for various blowing agents in air at  $1\text{ atm.}^{(8)}$   
 Heat rate :  $80^\circ\text{C/min.}$   
 各種発泡剤の大気圧空気中でのTG曲線

反応なのか区別することはできない。したがって熱分析において発熱的な分解温度や発火温度を議論する場合は、TG 曲線と DTA 曲線や DSC 曲線をあわせて検討する必要がある。図35は、各種の有機発泡剤の $80^\circ\text{C/min}$ で加熱した時のTG 曲線であるが、DSC 曲線からみてこれらの分解は全て発熱反応であり、DSC 曲線などより分解温度や発火温度が明瞭に判定できる<sup>(8)</sup>。

TG においては重量の減少率を温度の関数としてあらわしている場合が多いが、時間の関数としてもあらわすことができる。反応性物質が急激に分解を生じた場合には、記録紙上から単位時間あたりの重量減少量を読み取ることは困難であり、計算機でオンライン処理するのが望ましい<sup>(34)</sup>。図36は、有機発泡剤であるAIBNとADCAを空気1気圧下で $160^\circ\text{C/min}$ で分解させ、90msecあたりの分解速度の関係を計算機に描かせたものである。この条件ではAIBNは $73^\circ\text{C}$ で、ADCAは $150^\circ\text{C}$ で分解を開始しているが、AIBNは分解速度と分解率の関係が1次式  $dx/dt = k(1-x)$  であらわされるのに対して、ADCAはn次式が仮定できない。すなわち、ADCAは大気圧下で急激に加熱して分解した場合には、分解以外に蒸発や昇華が生じていることが推定され、このことはADCAの大気圧下

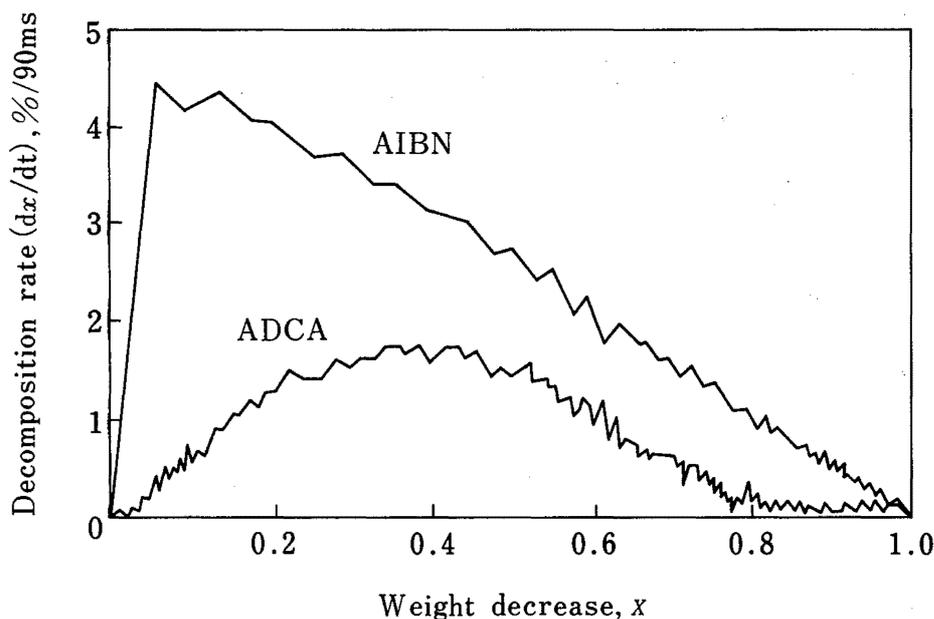


Fig. 36 Decomposition of AIBN and ADCA in air at 1 atm.  
Heat rate : 160°C/min  
AIBN および ADCA の空气中 (1 気圧) における分解  
分解開始温度, AIBN : 73°C, ADCA : 150°C

での DSC 曲線が部分的に吸熱を示す<sup>(8)</sup>ことから妥当なことであろう。

### 2.1.2 断熱測定

前にも記述したように発熱反応を伴う化学プロセスや反応性物質の貯蔵中の危険性は、反応や分解による熱の発生速度と冷却や放熱による熱の除去速度のバランスの問題である。したがって、熱の除去が全く行われぬすなわち断熱の状態を考えればそれらの工程は非常に危険なものとなり、容易に暴走反応や熱爆発に至るものと考えられる。

いままで述べてきた熱分析は、非断熱状態での試験法であり、これらを断熱下で行えば分解温度などに相当大きな差が出るのが予想される。したがって、実際の現場においては、非断熱下での測定データのほか断熱下でのデータも必要になってくるものと思われる。すなわち、反応性物質等についてそれらの反応熱や分解熱のほか、断熱下での反応開始温度、温度上昇限界、温度上昇速度、発生圧力、圧力発生速度、最大の反応速度に至るまでの時間等が測定できれば、安全上の限界条件が予測でき、実際の設備の構造、操作条件、取

扱量などを決める上に大いに役立つものと思われる。アメリカのダウケミカル社で開発された暴走反応測定装置 (ARC) は、このような測定が可能ないように製作されたものである。

#### (1) 暴走反応測定装置 (ARC)

##### (1) 原理

ARC のおもな構成は、断熱を保持するための温度制御部と図37に示すような試料を収納するジャケット部 (外径28cm, 高さ29cm) であり、ジャケットの中心に内容積約 9 ml の球形の試料容器を設置するようにな

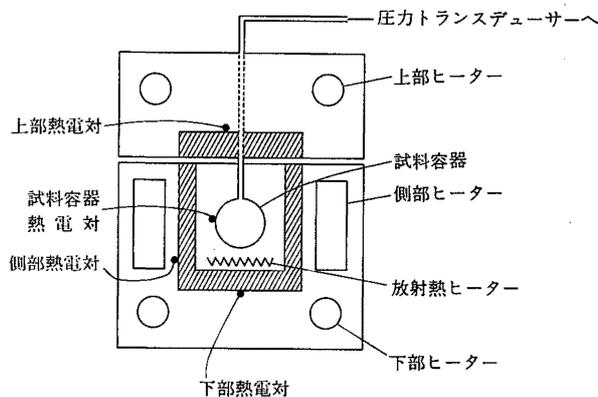


Fig. 37 Structure of the accelerating rate calorimeter.  
暴走反応測定装置 (ARC) の概念図

っている。試料からの発熱は、試料容器の表面に密着させた熱電対 (Nicrosil-Nisil) により検出し、その温度上昇に等しいだけの熱をジャケット内のヒーターにより試料を加熱する一方、ジャケット内の温度勾配もできるだけ小さくすることにより、系全体を断熱状態にたもつように制御されている。

断熱下での実験では、一般に反応が始まるまでに非常に長い時間がかかる場合が多いが、ARC では試料容器の下方に設置されている放射熱ヒーターにより、あらかじめ初期設定温度まで断熱的に加熱しておくようになっており、そののちの一定の待ち時間と発熱の有無を調べる探索の過程に入るようになってきている (図 38)。その探索期間において、一定の自己発熱速度以上の温度上昇が検出されないときはさらに放射熱ヒーターにより試料温度を数度上げ、同じような断熱下での操作を自動的にくり返す。一定の発熱速度を越える発熱現象 ( $T_0$ ) が確認されると試料容器の温度とジャケットの温度との差を  $0.05^{\circ}\text{C}$  以内に制御し、系全体の温度が断熱的に上昇してゆく。このように試料の反応熱が蓄積されるにつれて試料容器の温度が指数関数的に上昇してゆき、最大の反応速度を経て、断熱的な最高温度 ( $T_f$ ) に達する。これらの熱的データは、計算機内に取り込まれる一方、そのときの試料容器内の発生圧力は、圧力変換器により測定されるようになっている。

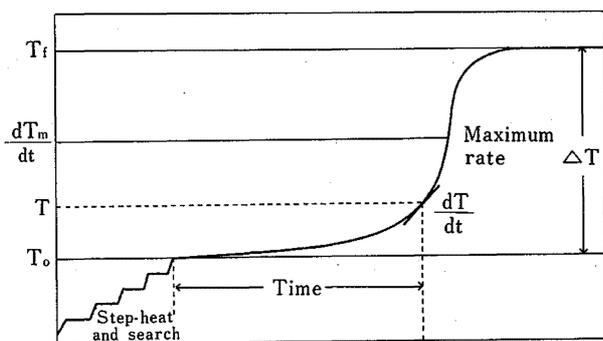


Fig. 38 Heat-wait-search operation of ARC.

ARC の断熱下における加熱-待機-探索の過程

この特別研究において使用した試料容器は、内容積約  $9\text{ ml}$  の球形のもので、材質はチタンまたは Hastelloy C でそれぞれの耐圧は  $\sim 240\text{ kg/cm}^2$  と  $\sim 450\text{ kg/cm}^2$  である。特に容器重量の影響を調べる際には重さ  $\sim 75\text{ g}$  の耐圧力の大きい Hastelloy C 容器 ( $2450\text{ kg/cm}^2$ ) を使用した。また、試料からの発熱を検出する感度  $0.02^{\circ}\text{C/min}$  以上とし、すなわち 1 分間に  $0.02^{\circ}\text{C}$  以上

の温度上昇があった場合に発熱現象であると計算機に認識させ、それに応じた電力をジャケットに与え、断熱状態を保たせた。この検出感度は、DTA や DSC の感度  $0.2\sim 1.5^{\circ}\text{C/min}$  と比較してみると非常に高いものであることがわかる。

(2) 自己発熱速度

図 39 は、有機過酸化物の 1 つである過酸化ジ-ブチ

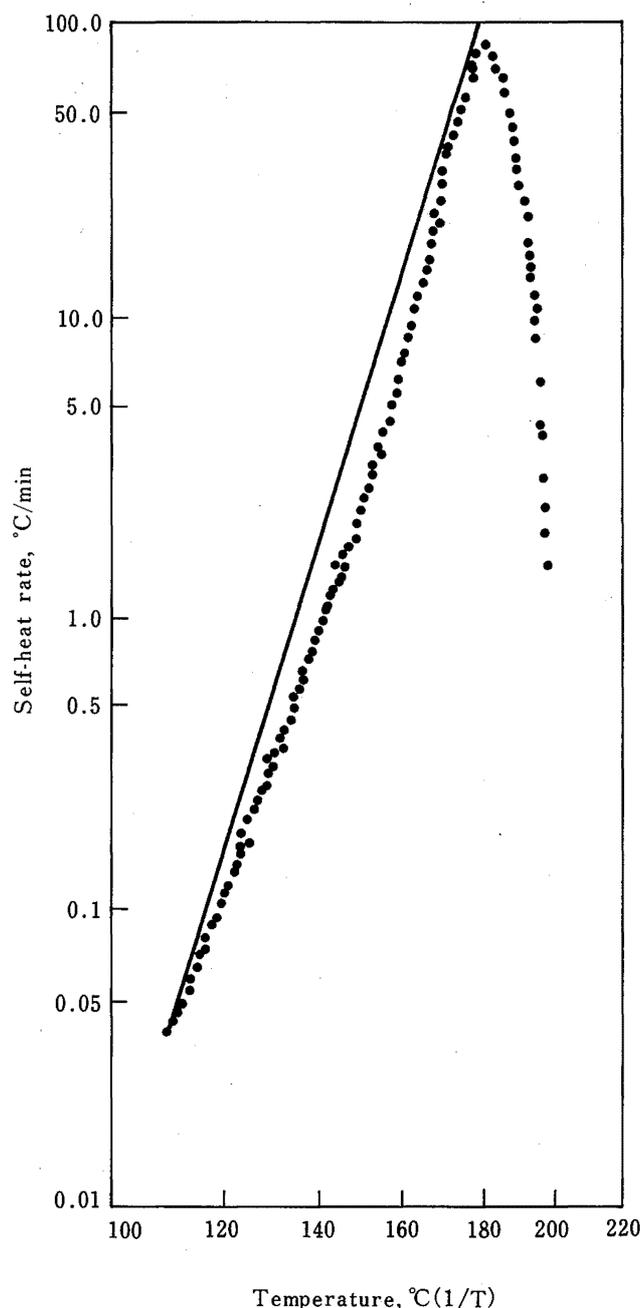


Fig. 39 Variation of self-heat rate with temperature for DBP.

Sample weight : 1.06g

DBP の断熱分解時の自己発熱速度

ル (DBP) 1.06g をハステロイ C の試料容器に入れ、空気 1 気圧で ARC の実験を行った時の分解による自己発熱速度を示している。この実験では初期温度を 50℃ とし、10 分間の待ち時間と 10 分間の探索時間のうち 0.02℃/min 以上の発熱が認められない場合は 5℃ ずつ温度をあげ同様な探索を断熱的に行った。

DBP はこの条件下では 109.3℃ から発熱を開始し ( $T_0$ )、その時の発熱速度が 0.038℃/min である。それ以後は指数関数的に温度が上昇してゆき、180.3℃ で最大の反応速度 80.50℃/min を経たのち次第に分解反応が終わってゆく。分解終了時の断熱下での到達温度 ( $T_f$ ) は 200.3℃ であり、したがって、断熱温度上昇 ( $\Delta T$ ) は 91.0℃ となる。

2.2 に示すように断熱下における発熱速度と温度との関係は、アレニウス型の反応速度式と  $n$  次反応を仮定した場合は次の式であらわすことができる<sup>(15)(35)</sup>。

$$\frac{dT}{dt} = A \cdot \left(\frac{T_f - T}{\Delta T}\right)^n \cdot \Delta T \cdot C_0^{n-1} \cdot \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) \dots\dots\dots(1)$$

ここに  $T$  : 絶対温度,  $t$  : 時間,  $A$  : 頻度因子,  $T_f$  : 到達温度,  $\Delta T$  : 断熱温度上昇,  $C_0$  : 初期濃度又は初期重量,  $n$  : 反応次数,  $E$  : 活性化エネルギー,  $R$  : ガス定数, である。

また, (1)式から  $T = T_0$  のときの発熱速度 ( $m_0$ ) は,

$$m_0 = A \cdot \Delta T \cdot C_0^{n-1} \cdot \exp(-E/RT_0) \dots\dots\dots(2)$$

と書き表わすことができる。したがって、温度  $T$  における自己発熱速度は次式のようになる。

$$\frac{dT}{dt} = m_0 \left(\frac{T_f - T}{\Delta T}\right)^n \cdot \exp\left(\frac{E}{R}\left(\frac{1}{T_0} - \frac{1}{T}\right)\right) \dots\dots\dots(3)$$

いま  $n = 0$ , すなわち反応速度が濃度や重量によらない零次反応のときを考えてみると, (3)式は

$$\ln\left(\frac{dT}{dt}\right) = \ln(m_0) + \frac{E}{R}\left(\frac{1}{T_0} - \frac{1}{T}\right) \dots\dots\dots(4)$$

となり、自己発熱速度の対数とその時の絶対温度の逆数とが直線関係になり、その勾配が  $-E/R$  となる。図 39 に示されている直線は DBP の零次反応を示しているが、測定値がこの直線よりずれ、また極大値をとっているのは DBP が分解して試料量が減少してゆくためである。

いま(1)式について、

$$k^* = \frac{dT}{dt} \cdot \left(\frac{\Delta T}{T_f - T}\right)^n \cdot \Delta T^{-1}$$

とおくと、次の式が得られる。

$$\ln k^* = \ln C_0^{n-1} A - \frac{E}{RT} \dots\dots\dots(5)$$

$k^*$  は、 $n$  を適切に選べば実験値として求めることができるので、 $\ln k^*$  と  $1/T$  をプロットして直線が得られればその勾配などから  $E$ ,  $A$  を計算することができる。

図 40 は、DBP について  $n = 0, 1, 2$  に対する  $k^*$  と  $1/T$  との関係を示しているが、 $n = 1$  前後において直線性はあまり明確でないが、 $n = 1$  を仮定した場合は、 $E = 36.9 \text{ kcal/mol}$ ,  $A = 4.4 \times 10^{17} \text{ min}^{-1}$  と求められた。

(3)式に実験から求められた  $m_0$ ,  $T_0$ ,  $T_f$ ,  $\Delta T$ ,  $n$ , および  $E$  を代入すると任意の温度における空気中での DBP の発熱速度を計算することができる。図 41 は、DBP の断熱下における自己発熱速度の実測値と理論値を比較したものであり<sup>(36)</sup>, 160~200℃ における急激な発熱領域を除いて理論曲線にほぼ一致しており、 $k^*$  と  $1/T$  から求めた  $n$  および  $E$  は妥当なものと思われる。160~200℃ における急激な発熱領域 (~10℃/min 以上) においては完全な断熱系が成立しておらず、試料容器の温度の方がジャケットの温度より少し高くなっている。また、容器内の試料の温度と試料容器の温度とを比べてみると、試料の温度の方が高くなっていると思われ、このような状態における理論解析は困難であることが予想される。

(3) 試料容器による熱補正

いままでに述べてきた理論式は、反応する試料からの熱が全て反応系に移行するものとしたものであるが、ARC のような実際の断熱測定においては、反応熱の一部分は試料容器を熱しているため、その補正を行う必要がある。試料と試料容器については熱力学的には次の熱平衡が成り立つ。

$$M_s \bar{C}_{vs} \Delta T_{AB} = (M_s \bar{C}_{vs} + M_b \bar{C}_{vb}) \Delta T \dots\dots\dots(6)$$

ここに  $M_s$  : 試料の重さ,  $\bar{C}_{vs}$  : 試料の平均比熱,  $\Delta T_{AB}$  : 試料だけの場合の断熱温度上昇,  $M_b$  : 試料容器の重さ,  $\bar{C}_{vb}$  : 試料容器の平均比熱,  $\Delta T$  : 試料と試料容器を含めた実測の断熱温度上昇である。したがって、

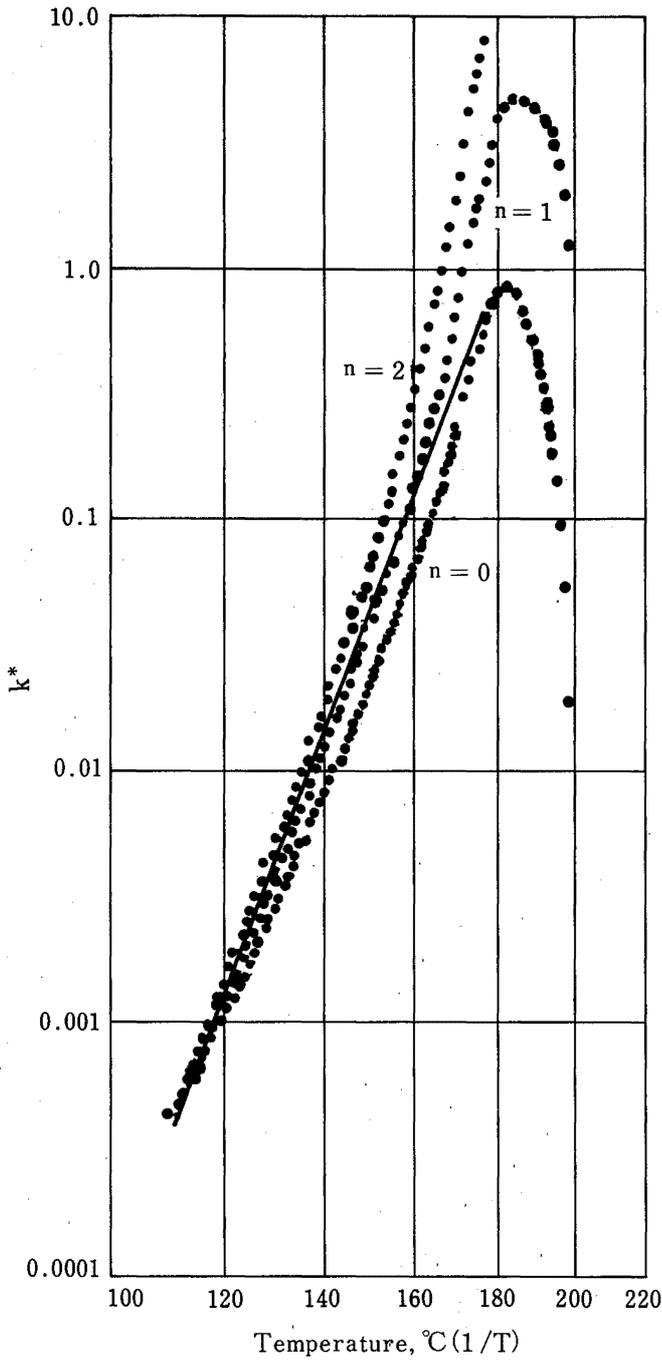


Fig. 40 Variation of the pseudo-rate constant  $k^*$  against  $1/T$  for DBP.  
DBPの断熱分解時の $k^*$ と $1/T$ の関係

$$\Delta T_{AB} = \left( 1 + \frac{M_b \bar{C}_{vb}}{M_s \bar{C}_{vs}} \right) \Delta T \dots \dots \dots (7)$$

であり、この $(1 + M_b \bar{C}_{vb} / M_s \bar{C}_{vs})$ が試料容器による熱補正係数 $\phi$ である<sup>(15)</sup>。

(7)式からわかるように試料量が容器の重さに比べて非常に大きい場合は $\phi \approx 1$ となり補正の必要がない

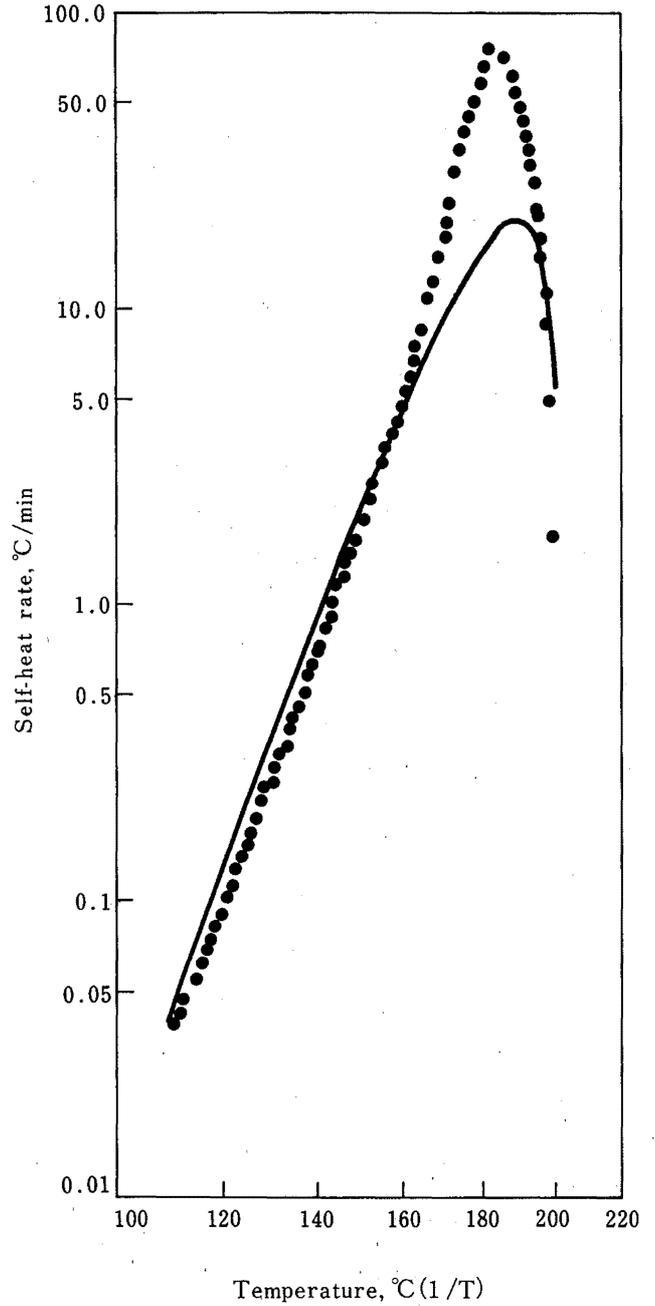


Fig. 41 Comparison of experimental results of self-heat rate for DBP in air with a theoretical curve.  
DBPの断熱分解における自己発熱速度と理論曲線

が、そうでない場合は補正が必要となってくる。ARCでは比較的試料容器が重いためこの補正は重要であり、たとえば試料だけのときの断熱到達温度 $T_{fs}$ は、

$$T_{fs} = T_0 + \phi \cdot \Delta T \dots \dots \dots (8)$$

となる。また、 $\phi$ は初期の発熱速度にも影響を与え試

料だけのときの発熱速度  $m_{0,s}$  は、次のようになる。

$$m_{0,s} = \phi \cdot m_0 \dots\dots\dots(9)$$

この DBP の実験においては、 $M_s = 1.06\text{g}$ ,  $M_b = 1.942\text{g}$ ,  $\bar{C}_{vb} = 0.1$  であり、また  $\bar{C}_{vs}$  は正確にはわからないが、いま  $\bar{C}_{vs} \approx 0.5$  とすると、 $\phi = 4.66$  となる。したがって、DBP の容器のない状態での断熱温度上昇は、 $\Delta T_{AB} = 4.66 \times 91.0 = 424.06^\circ\text{C}$  となり、断熱到達温度は、 $T_{fs} = 533.4^\circ\text{C}$  になるはずである。また、 $m_{0,s}$  は、 $109.3^\circ\text{C}$  の発熱開始温度において、 $m_{0,s} = 4.66 \times 0.038 = 0.177^\circ\text{C}/\text{min}$  となることが推定される。

すでに求めた DBP の反応速度因子  $E = 36900\text{cal/mol}$ ,  $A = 4.4 \times 10^{17}\text{min}^{-1}$ ,  $n = 1$  と熱補正係数  $\phi$  を考慮した時の自己発熱速度の理論式は、(1)式から次のようになる。

$$\frac{dT}{dt} = 4.4 \times 10^{17} (T_0 + \phi \Delta T - T) \cdot \exp\left(-\frac{36900}{RT}\right) \dots\dots\dots(10)$$

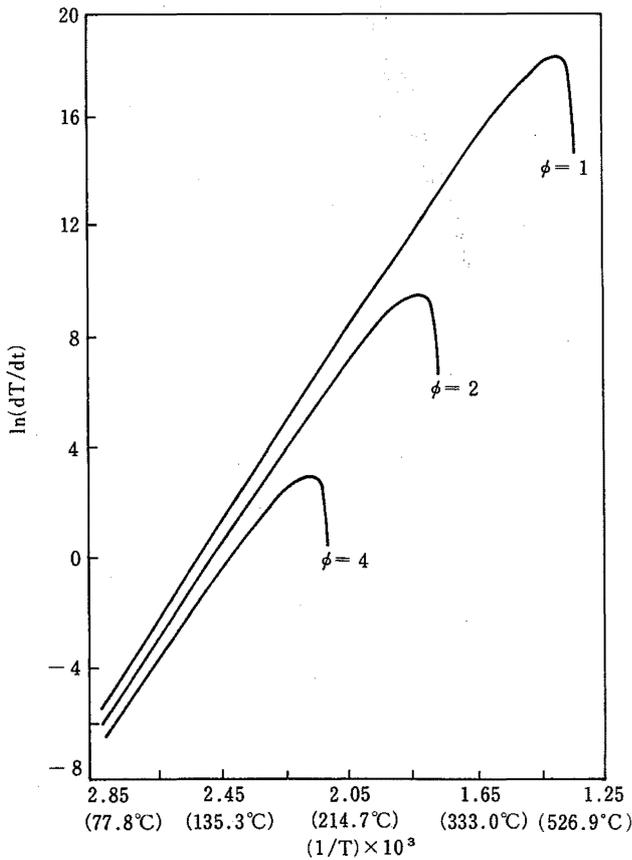


Fig. 42 Influence of thermal inertia ( $\phi$ ) on theoretical curves for the adiabatic decomposition of DBP.  
DBP の断熱分解における理論曲線に与える  $\phi$  の影響

この式を用いて  $\phi = 1, 2, 4$  のときの自己発熱曲線をプロットすると図42のようになり、試料容器の重さによる影響が大きいことがわかる。

図43は、2 g の DBP を重さの異なる Hastelloy C 製容器 (8.77g,  $\phi = 2.7$ , および 75.53g,  $\phi = 8.6$ ) に入れ、空気またはアルゴン 1 気圧下で断熱分解させたときの自己発熱曲線である。 $\phi = 2.7$  の場合は、 $95.9^\circ\text{C}$  で  $0.021^\circ\text{C}/\text{min}$  の発熱が認められるのに対して、 $\phi = 8.6$  の場合は、 $106.3^\circ\text{C}$  で  $0.021^\circ\text{C}/\text{min}$  の発熱を検出している。また、 $\phi = 2.7$  の場合は、 $199.4^\circ\text{C}$  で最高の発熱速度  $401.7^\circ\text{C}/\text{min}$  を検出し、断熱到達温度は

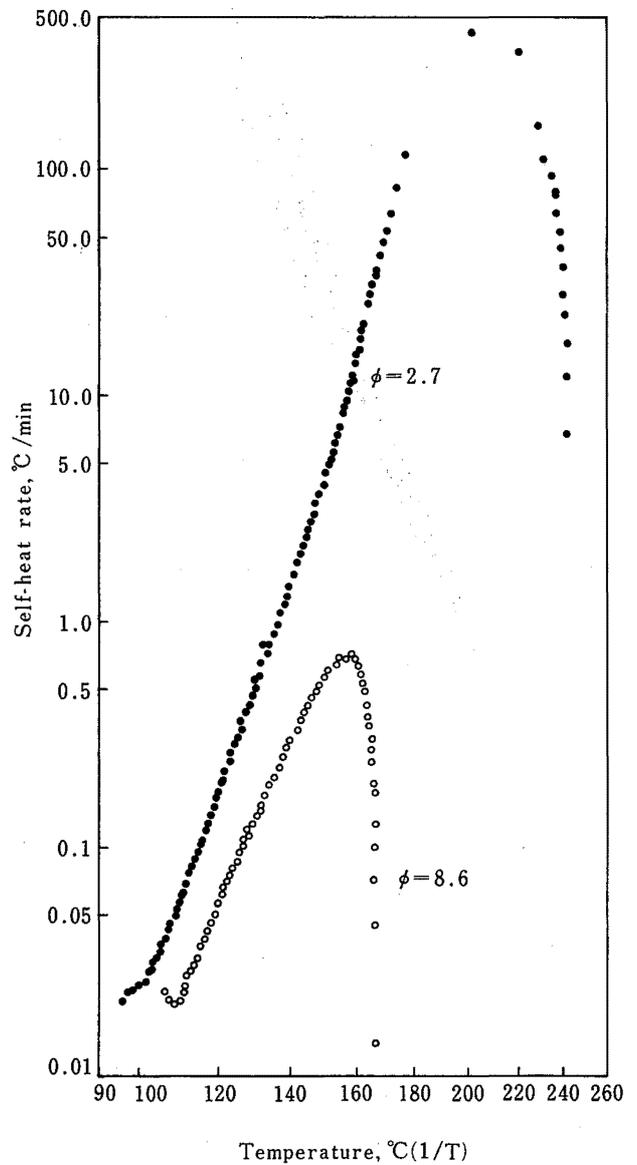


Fig. 43 Influence of thermal inertia ( $\phi$ ) on the adiabatic decomposition of DBP in air.  
Sample weight : ~2.0g  
DBP の空気 1 気圧下の断熱分解における  $\phi$  の影響

240.1°Cである。一方、 $\phi = 8.6$ の場合には158.3°Cで0.689°C/minの最高の発熱速度を検出しており、断熱到達温度は168.3°Cである。したがって、 $\phi = 2.7$ と $\phi = 8.6$ の場合の断熱温度上昇は、それぞれ144.3°Cと61.9°Cである。

これらの図と図42の理論式による曲線と比較してみるとだいたい一致していることがわかる。 $\phi = 1$ に補正して断熱温度上昇を計算すると $\phi = 2.7$ の場合の断熱温度上昇が $\phi = 8.6$ の場合より小さくなっているのは、DBPの激しい分解領域において断熱状態が保たれず、熱がより多く外部に逃げていることによるものと思われる。

なお、DBPの分解は、雰囲気ガスが空気か不活性ガスかによってほとんど影響されないことが認められている<sup>(36)</sup>。

一方、いままで測定してきた断熱温度上昇 $\Delta T$ から、DBPの分解熱の概略値を計算することができる。DBPの比熱 $\bar{C}_{vs}$ は温度や成分の変化によって異なるので正確な値を定めるのは困難であるが、いまその $\bar{C}_{vs}$ を $0.5 \text{ cal} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{C}^{-1}$ とすると分解熱は、

$$\Delta H = \bar{C}_{vs} \times \phi \times \Delta T \dots\dots\dots(11)$$

とあらわすことができる。この測定例における実測値 $\Delta T = 91.0^\circ\text{C}$ 、 $\phi = 4.66$ を代入すると $\Delta H$ は $\approx 212 \text{ cal} \cdot \text{g}^{-1}$ となる。

(4) 発生圧力とその速度

試料容器内において発生する圧力は、容器内にある雰囲気ガスの熱による膨張力、試料の蒸気圧、および試料の分解や酸化などによる発生ガスの圧力の合計として計測される。1.06gのDBPを約9 mlのハステロイC容器(重さ19.4g)に入れて断熱的分解を行わせた時の発生圧力が図44に示されている。発熱を開始する109.3°Cでは $2.4 \text{ kg/cm}^2$ の圧力が認められるが、これはほとんど残留空気の圧力とDBPの蒸気圧によるものであろう。その後DBPが次のように分解を開始し、主としてエタンが発生してくることが考えられ、エタンの圧力やアセトンなどの蒸気圧により次第に圧力が上昇し、180.2°Cで最大の圧力 $61.9 \text{ kg/cm}^2$ となる。その後は少し圧力が低下しているが断熱状態のためほぼ定圧になっていることが認められる。

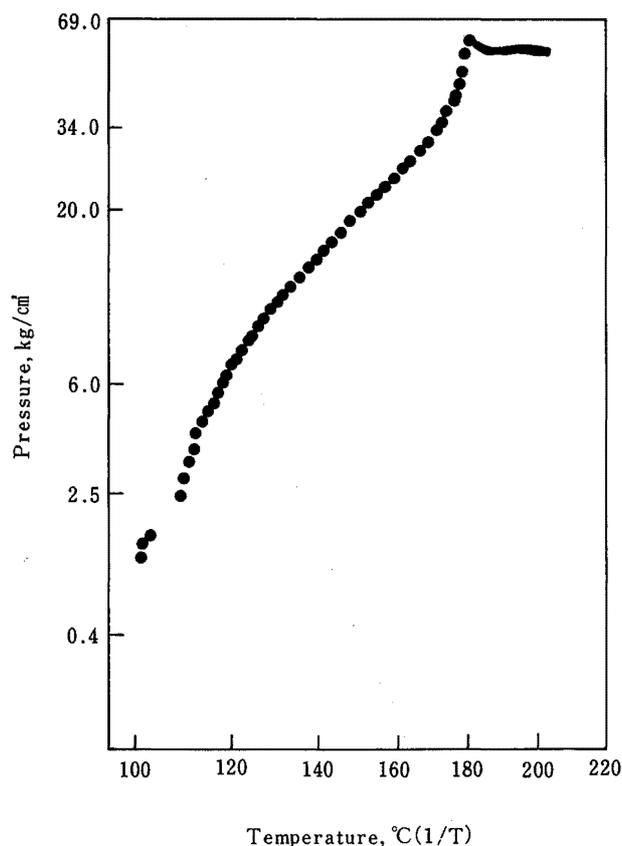
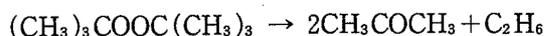


Fig. 44 Pressure increase with temperature for the decomposition of DBP.  
Sample weight : 1.06g  
DBPの断熱分解時の発生圧力

DBPの分解時における圧力の発生速度は、図45に示されているが、自己発熱速度にほぼ比例した速度で圧力が増加していくのがわかる。図46は、2.08gのDBPについてその時の自己発熱速度 $m$ と圧力発生速度 $p$ との関係を示しているが、図から、

$$\log p = 1.092 \cdot \log m - 0.370 \dots\dots\dots(12)$$

の1次の実験式が求められている<sup>(36)</sup>。

また、熱補正係数 $\phi$ は断熱下における発生圧力にも影響を与え、一般的に $\phi$ が大きい場合すなわち試料容器が重い場合は、最大の発生圧力も小さくなる傾向にある。図47は、図43の場合と同様に2gのDBPを $\phi = 2.7$ と $\phi = 8.6$ の容器に入れたときの圧力の発生の様子を示しているが、120~160°Cの温度領域においては $\phi = 8.6$ の容器の方が圧力が高いが熱容量が大きいため爆発的な圧力上昇が認められず、最終の発生圧力は $\phi = 2.7$ の場合の $94.6 \text{ kg/cm}^2$ に対して $\phi = 8.6$ の場合は $68.9 \text{ kg/cm}^2$ となっている。このような傾

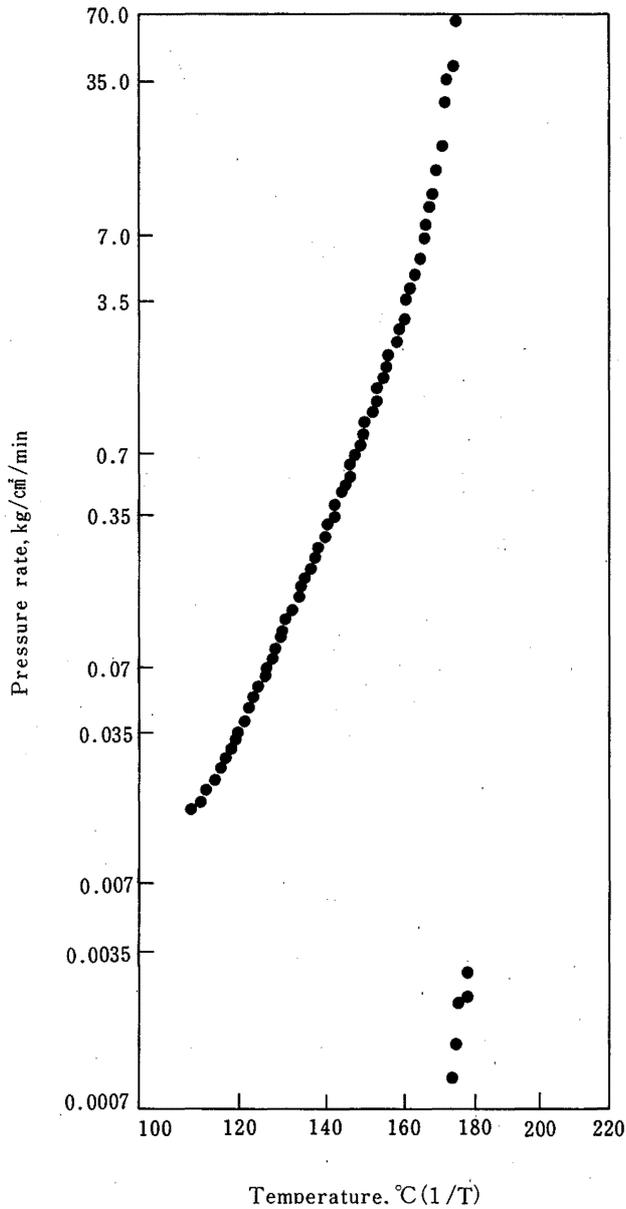


Fig. 45 Pressure rate for the adiabatic decomposition of DBP.  
DBPの断熱分解時の圧力発生速度

向は高分子の重合など比較的ゆるやかな発熱反応において明瞭に認められる<sup>(37)</sup>。

(5) 最大の反応速度に至るまでの時間

ある反応性物質が断熱状態に保持された場合において、発熱を開始してからどのくらいの時間を経過したときに最大の反応速度に達するかを知ることは重要なことである。図48は、1.06gのDBPを空気1気圧下において断熱的に分解させたときの温度と時間の経過を示している。DBPはこの条件では50°Cの一定温度に達した後、386.7分後に0.038°C/minの速度で発熱を開始

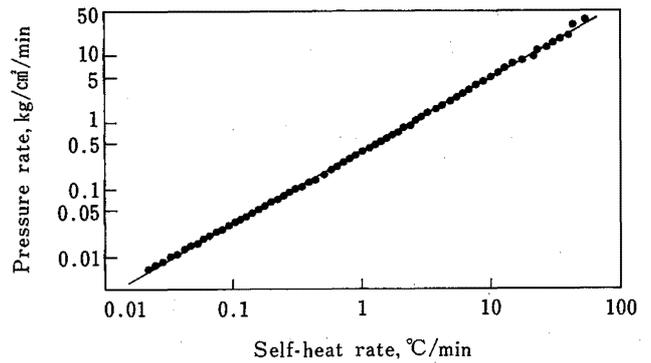


Fig. 46 Relationship between self-heat rate and pressure rate for DBP.<sup>(39)</sup>  
DBPの断熱分解時の自己発熱速度と圧力発生速度との関係

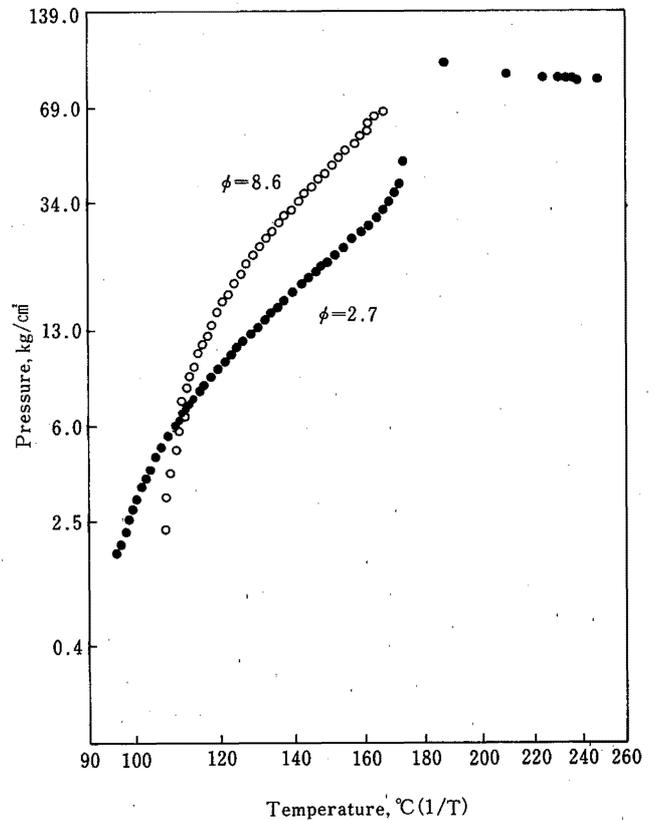


Fig. 47 Pressure increase for DBP decomposed in the different sample bombs.  
Sample weight : ~ 2 g  
異なる  $\phi$  の容器中での DBP の分解発生圧力

し、685.1分後に最大の反応速度80.5°C/minに達する。すなわち、最大の反応速度に達した点からみると、このDBPは発熱を開始してから685.1-386.7 = 298.4分後に最大の反応速度で分解（爆発）することが推定できる。

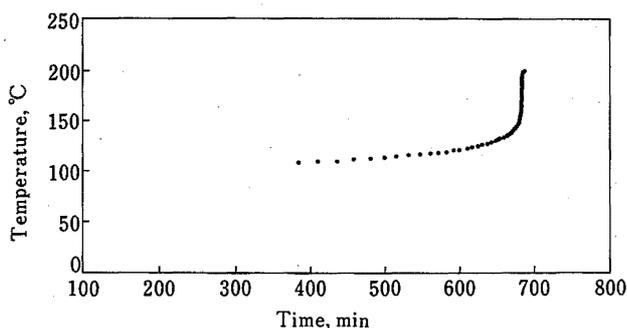


Fig. 48 Relation between temperature and time in the adiabatic decomposition of DBP.  
DBPの断熱分解時の時間と温度との関係

このようすを最大の反応速度に至るまでの時間と絶対温度の逆数で表示したのが図49であり、たとえば熱補正されていない  $\phi = 4.7$  の点線を見ると、DBPを130°Cの断熱温度に保持すると約30分で最大の反応速度に達することが予想される。

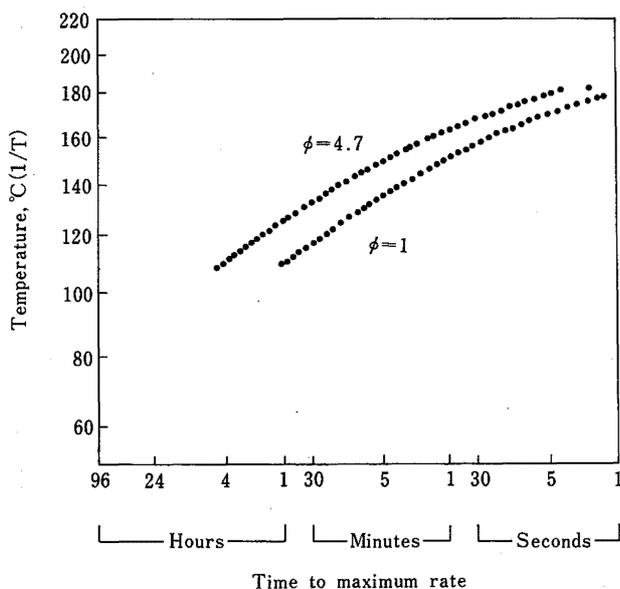


Fig. 49 Effect of initial temperatures on the time to maximum rate for DBP.  
DBPの断熱分解における最大の反応速度に至るまでの時間

しかしながら、この最大の反応速度に達するまでの時間  $\theta_m$  も前述した熱補正係数  $\phi$  の影響を受け、2.2に示すように、

$$\theta_{m,s} = \frac{\theta_m}{\phi} \dots\dots\dots(13)$$

である。ここに  $\theta_{m,s}$  : 容器がない時の時間,  $\theta_m$  : 実測される時間である。したがって、熱補正係数が大きいほど  $\theta_{m,s}$  が小さくなり、すなわち、試料容器が試料量に比

べて軽くなるとその最大の反応速度に至るまでの時間は短くなっていく。図49についていえば、DBP のみの場合は約110°Cの断熱温度に保持すると約1時間で爆発的な反応に達することが推定される。

一方、断熱下における最大の反応速度に至るまでの時間は、2.2に示すように次の式で近似することができる<sup>(15)</sup>。

$$\theta_m \cong \frac{RT^2}{mE} \dots\dots\dots(14)$$

ここに  $R$  : ガス定数 ( $1.987 \text{ cal} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{deg}^{-1}$ ),  $T$  : 絶対温度,  $m$  : 温度  $T$  における自己発熱速度,  $E$  : 活性化エネルギー ( $\text{cal} \cdot \text{mol}^{-1}$ ) である。したがって、断熱系において試料の分解等に要する活性化エネルギーとある温度における発熱速度がわかれば、計算から  $\theta$  が求めることができる。

いま有機過酸化物の1種である2-エチルペルオキシヘキサン酸t-ブチル (BPEH) について、実験から求めた  $\theta_m$  と(14)式から求めた  $\theta_m$  とを比較してみると表3のように比較的良い一致をみている<sup>(38)</sup>。

表-3 BPEHの最大の反応速度に至るまでの時間の  
実測値と計算値

温度(°C)	$m$ (°C/min)	$\theta_{\text{exp}}$ (min)	$\theta_{\text{cal}}$ (min)
56.3	0.036	213.4	211.7
61.3	0.066	116.1	119.0
66.4	0.122	64.4	70.0
71.5	0.225	35.0	37.1
81.3	0.750	10.0	11.8
91.5	2.522	3.0	3.7

(6) 試料量による影響

断熱下の測定においては、危険要因の一つである発熱開始温度は試料量にあまり影響されないと思われる。しかし、このARCの実験においては比較的試料量が少ないため、試料と容器間の熱容量、熱伝導度などの差から発熱開始温度が試料量によってある程度影響を受けるものと思われる。

図50はDBPの量を1gから5gまで変化させ、アルゴン中で断熱的に分解させたときの自己発熱の開始温度のようすを示したものである。試料量が約1gのときの発熱開始温度は106°Cであるが、試料量が増加するにつれて次第に温度が低下し、3gを越えると約91°Cとなる。これ以上試料量を増加しても発熱開始温度が大きく下がるとは考え難いが、断熱下の実験でも一定量以上の試料が必要であると思われる。

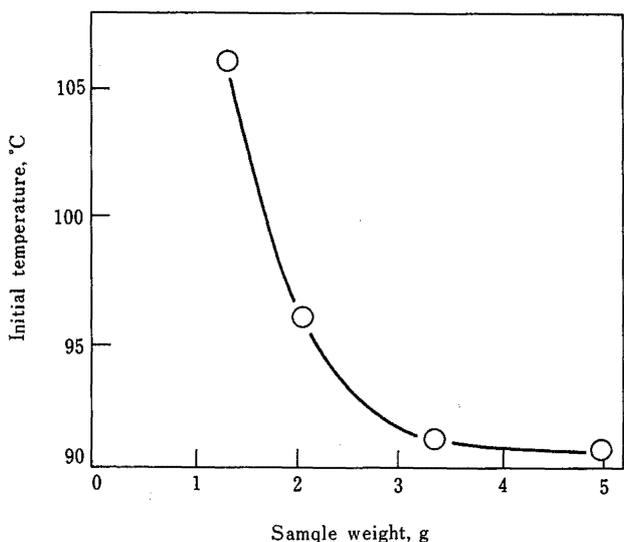


Fig. 50 Effect of sample weight on the initial exothermic temperatures for DBP.<sup>(39)</sup>  
DBPの断熱分解時の発熱開始温度に与える試料量の影響

一方、試料量が増加するにつれ分解時の自己発熱速度や発生圧力が大きくなることは当然であるが、図51はDBPの量を変えたときのそれらの最大値を示したものである。図に示されているように、DBPの発熱速度と発生圧力は試料量にほぼ比例して大きくなり、5gの試料量のときには200kg/cm<sup>2</sup>を越える圧力を発生してくることが観察される。

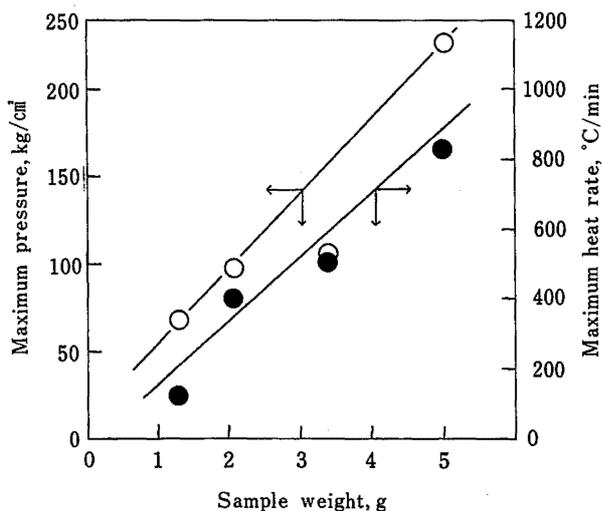


Fig. 51 Effect of sample weight on the maximum self-heat rate and pressure for DBP.<sup>(39)</sup>  
DBPの異なる試料量による最大の自己発熱速度と発生圧力

(7) 自触媒効果の判定

これまでの結果は、自己発熱が確認されるまで段階的な温度上昇を行わせる断熱試験法によるものであるが、反応性物質を断熱的に一定温度に保持したときに自己発熱速度や試料温度がどのように変化するかを検討した。

ある種の反応性物質の分解反応においては、生成物が反応性物質の分解を促進させるいわゆる自触媒反応を示すものもあり、つねにn次式の反応を仮定した速度式を取り扱うことはできない。一般に自触媒反応は

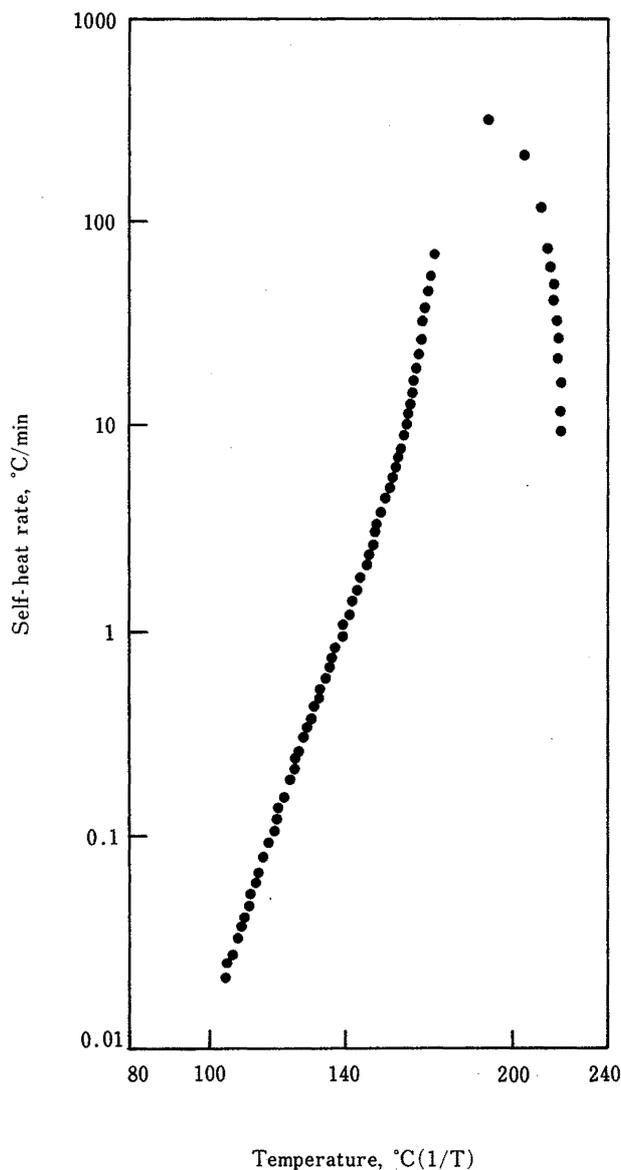


Fig. 52 Self-heat rate curve of DBP in argon when kept adiabatically at 90 °C for 1240min.<sup>(39)</sup>  
Sample weight : ~2 g  
DBPを90°Cで1240分間断熱保持したときの自己発熱速度

触媒効果を示す物質への試料の変化量に依存するものであり、またラジカル反応は温度のみに依存する。したがって、試料を比較的低い温度で長時間断熱的に保持したときに、自己発熱速度の曲線が低温側にずれた場合は、自触媒反応が生じている可能性が大きいものと思われる。

図52は、DBP 2.08g をアルゴン雰囲気中で90℃で断熱的に保持し、それらの分解による発熱速度と温度との関係を示している。DBPは90℃の断熱状態に保持す

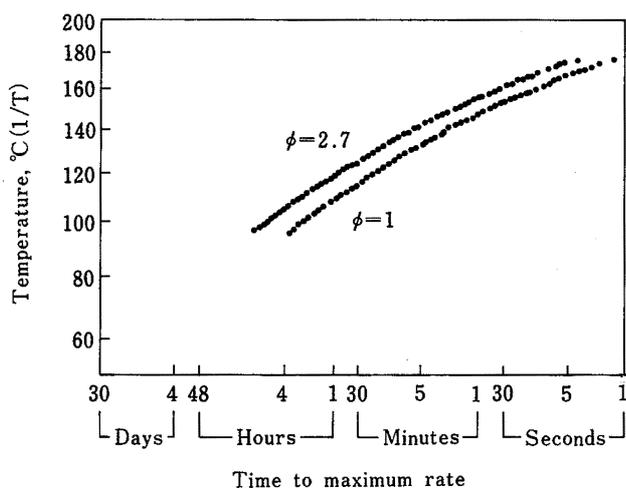


Fig. 53 The time to maximum decomposition rate at various initial temperatures for DBP when kept adiabatically for 1240min.

Sample weight : 2.08g

DBPを90℃で1240分間断熱保持した時の最大の反応速度に至るまでの時間

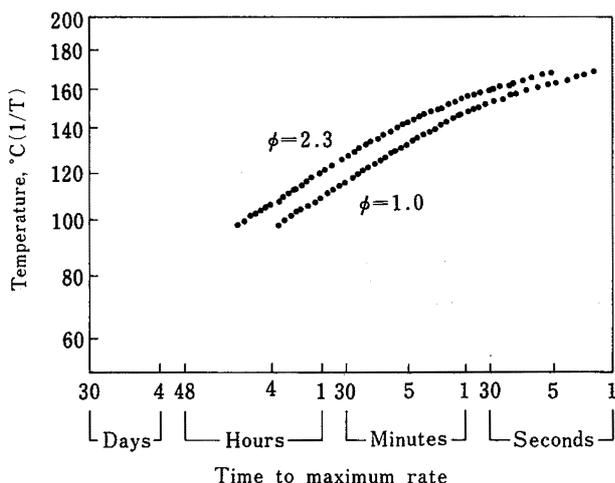


Fig. 54 The time to maximum decomposition rate at various initial temperatures for DBP when heated adiabatically from 50°C.

DBPを50℃から断熱的に段階的に温度上昇させたときの最大の反応速度に至るまでの時間

ると非常にゆっくりとした発熱が認められるが、1240分かかって98.7℃に達する。そのときの自己発熱速度は、0.017℃/minと測定されているが、その後は急速に分解速度を増し、約168℃ではげしい発熱分解を経て223℃の断熱温度に達する。

この図と図41のDBPの発熱速度曲線とを比較してみると両者にほとんど差がなく、DBPの分解反応においては自触媒効果はないものと思われる。このことをさらに確かめるために、最大の反応速度に至るまでの時間と温度との関係を調べたのが図53、54である。図53は、90℃で1240分間加熱したものであり、図54は、50℃から段階的に断熱的に加熱したものである。図からもわかるように両者の差はほとんどなく、もし自触媒効果があるならば、図53において勾配がもっと急となり、ある温度において考えるとより短い時間で最大の反応速度に達することが考えられる。

#### (8) 暴走反応等への応用

ARCの試料容器は、約9 mlと比較的大きく、また耐圧も大きいので実際に近い条件で数g程度の反応性物質を断熱下で反応させ、暴走反応や熱爆発をおこさせることが可能である。しかし、ARCにおいても攪拌ができないので、2種以上の試料で反応させる場合に二層に分離したり、触媒が沈澱する場合もあるのでデータ解析には注意を払う必要がある。

#### ① p-ニトロアニリンの合成

この反応をARCにより行った結果の一部は1.3.1に述べたが、この場合はPCNBを0.98g、29%の濃度のアンモニア水3.31gを約17kg/cm<sup>2</sup>の窒素加圧下で使用した。この断熱反応においては、図1に示すようにPNAの生成反応とPNAの分解反応に分れ、また発生圧力もPNAの分解時に大きな値をとることを示した(図2)。

図55、56は、断熱下での反応時間とその時の温度および圧力をあらわしており、PNAの生成とPNAの分解に分かれている。PNAの生成反応においては161.1℃で発熱を開始してから541分で最大の反応速度0.066℃/minに達する。一方、PNAの分解においては210.5℃で発熱を開始してから248℃付近までは0.1~0.6℃/minの速度で発熱してゆくが、260~280℃で20℃/min以上の急激な発熱および90kg/cm<sup>2</sup>以上の発生圧力が認められる。この時の時間はPNAが分解を開始してから379分後のことである。この時のようす

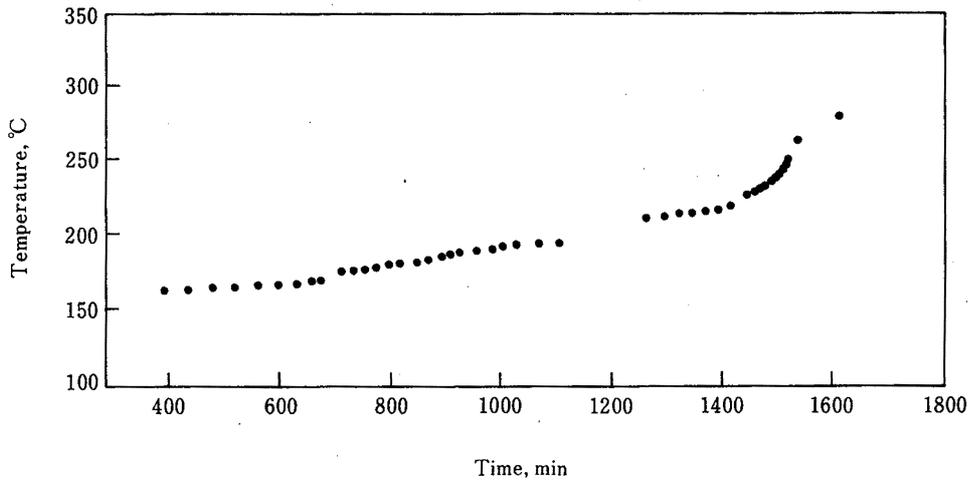


Fig. 55 Variation of temperature increase against time for the adiabatic reaction of p-chloronitrobenzene with ammonia.  
PCNBとアンモニアの断熱下での反応における時間・温度曲線

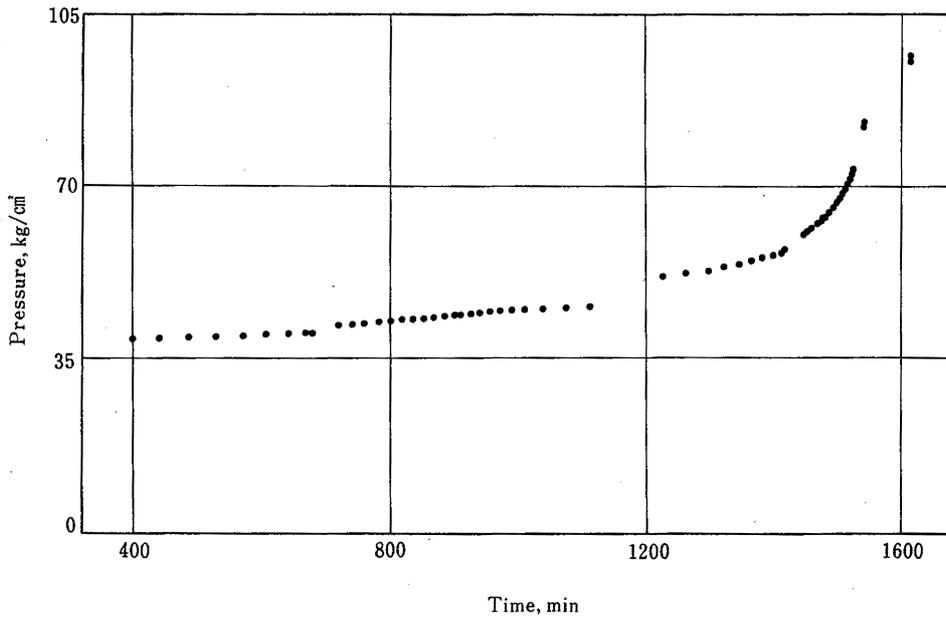


Fig. 56 Variation of pressure increase against time for the adiabatic reaction of p-chloronitrobenzene with ammonia.  
PCNBとアンモニアの断熱下での反応における時間・圧力曲線

を熱補正係数  $\phi$  を考慮して示したのが図57であり、反応液の温度が180~190°C程度の温度ではPNAの分解がほとんど生じないことが推定される。

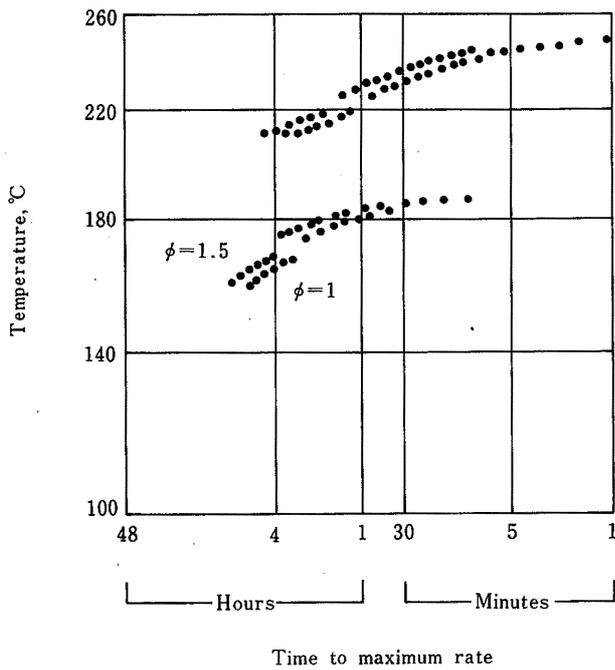


Fig. 57 The time to maximum reaction rate for the reaction of PCNB with ammonia.  
PCNBとアンモニアの反応における最大の反応速度に至るまでの時間

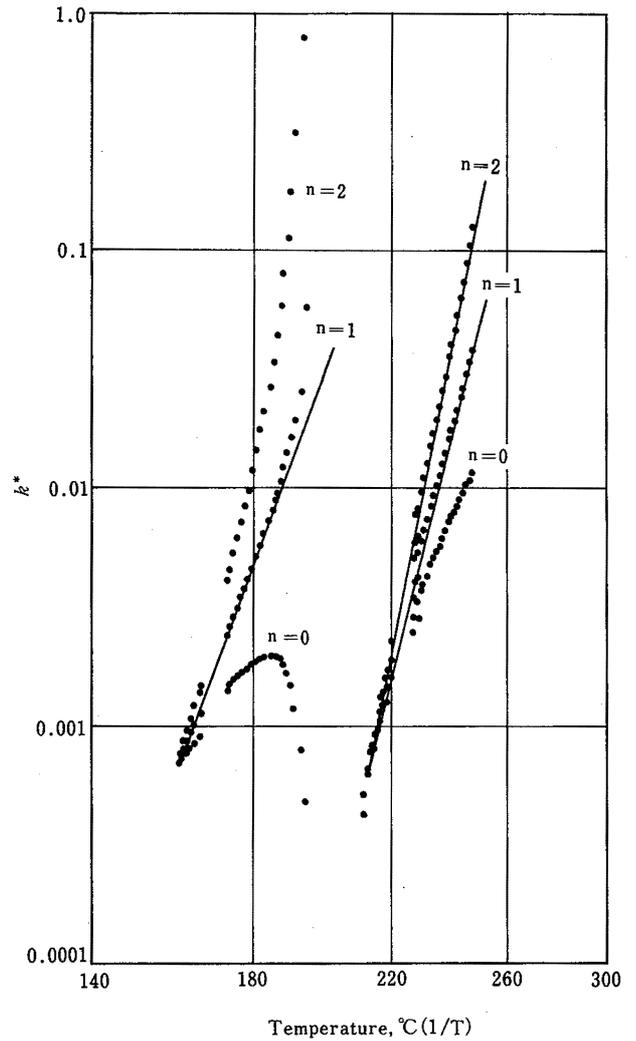


Fig. 58 Relations between temperature and the pseudo-rate constant  $k^*$ , for the reaction of PCNB with ammonia.  
PCNBとアンモニアの反応における  $k^*$ と温度との関係

一方、(5)式の  $\ln k^*$  と  $1/T$  の関係を示したのが図58であり、PNAの生成反応においては  $n = 1$ 、分解反応においては  $n = 1$  または  $n = 2$  が最もよい直線を与える。これらの直線から活性化エネルギーを求めるとPNAの生成反応においては  $E = 40.1 \text{ kcal/mol}$ 、分解反応においては  $n = 1$  のときに  $58.2 \text{ kcal/mol}$ 、 $n = 2$  のときに  $E = 74.1 \text{ kcal/mol}$  と計算された。

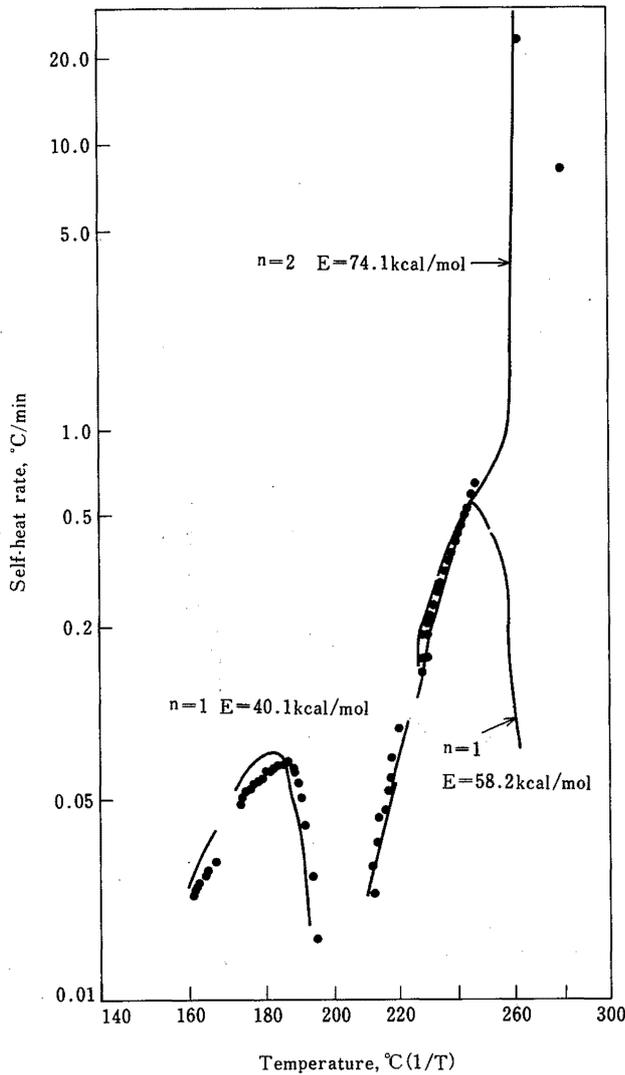


Fig. 59 Comparison of experimental results of self-heat rate for the reaction of PCNB in ammonia with theoretical curves.  
PCNBとアンモニアの反応における実測値と理論曲線との比較

上記の反応速度因子などを(3)式に入れ、理論曲線を描き、実験値と比較したのが図59であり、互いにほぼ一致しており、それぞれの反応速度因子は妥当なものと考えられる。

なお、熱補正係数  $\phi (= 1.5)$  を考慮して、(11)式を用いた断熱下での反応熱は、反応液の比熱を  $0.5 \text{ cal} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{°C}^{-1}$  と仮定した場合には、PNAの生成反応において  $\Delta H \approx 50 \text{ cal/g}$ 、また、PNAの分解反応においては  $\Delta H \approx 123 \text{ cal/g}$  と計算されている<sup>(4)</sup>。

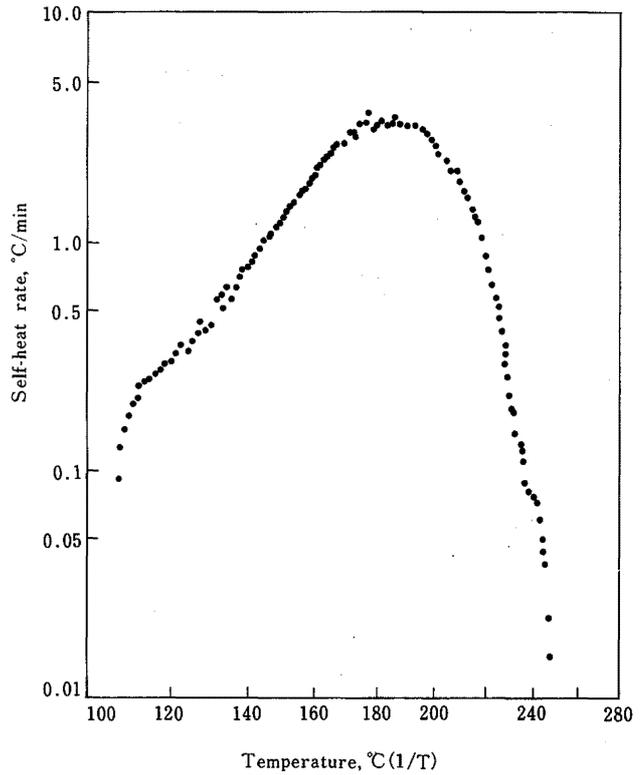


Fig. 60 Variation of self-heat rate against temperature for the adiabatic polymerization of styrene (no catalyst).  
スチレンの断熱重合における温度と自己発熱速度

## ② スチレンの重合反応

図60は、スチレンモノマー（純度98%以上、少量の重合禁止剤入り）4.13gをハステロイC容器に入れ、重合開始剤を入れないで空気1気圧下で断熱的に重合させたときの自己発熱曲線である。この場合も初期温度を50°Cとして、10分間の待ち時間と探索時間を与えている。この条件ではスチレンは106.6°Cで重合を開始し、その時の発熱速度は0.093°C/minである。一般に重合速度  $R$  と温度  $T$  の間には、 $\log R = a - b/T$  の式が成り立ち、 $\log R$  は  $1/T$  の1次式であらわされる。すなわち、この図60では120~180°Cにおいてこの関係が成立することがわかる。最高の発熱速度は187.8°Cでの3.533°C/minであり、重合がほぼ完了する温度248.9°Cでは、0.015°C/minとなる。したがって、断熱温度上昇は142.3°Cであり、熱補正係数  $\phi = 2.1$  を考え、また、反応液の比熱を  $0.5 \text{ cal} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{°C}^{-1}$  と仮定すると、スチレンモノマーの重合熱は155.5cal/gと計算され、文献値158cal/gに近い値となっている。

その時の発生圧力のようなすが図61に示されているが、この時の圧力は主としてモノマーの蒸気圧によるものと思われる。最高の圧力は198.5℃における~1.5kg/cm<sup>2</sup>であり、その後は気相中のモノマーの重合が進むため圧力が減少してくるものと思われる。このような反応時間の経過とともにみたのが図62であり、また、最大の反応速度に至るまでの時間と温度との関係を図63に示してあるが、いままでにみてきた例と異なり曲

線の勾配が急で、低い温度でも比較的短い時間で最大の反応速度に達することが考えられる。たとえば、容器の重さが試料の重量に比べて小さい場合 ( $\phi \approx 1$ ) は、116℃の断熱温度では1時間たらずで最大の反応速度に達する(暴走反応)ことが考えられ、また、80~90℃ぐらいの断熱温度でも数時間または数十時間で暴走する可能性があるものと推定される。

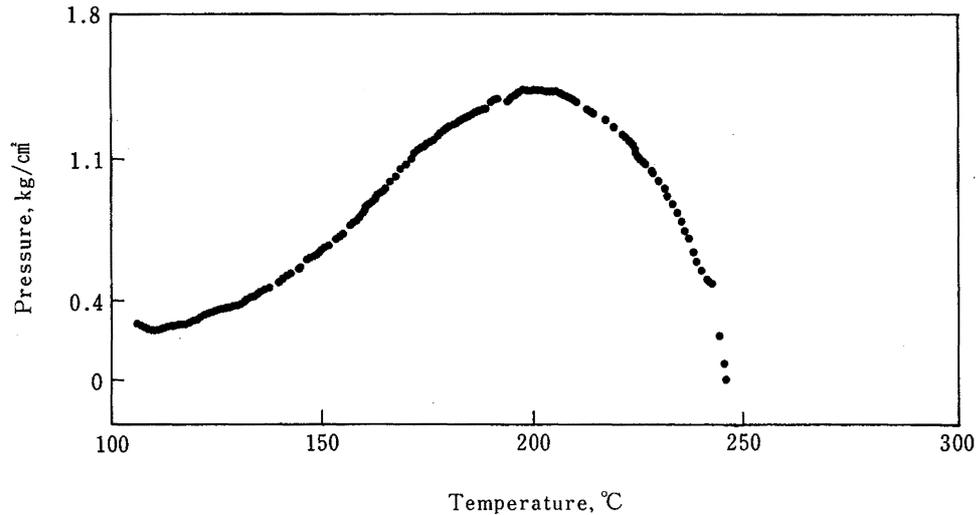


Fig. 61 Variation of pressure with temperature for the adiabatic polymerization of styrene.  
スチレンの断熱重合における温度と圧力の変化

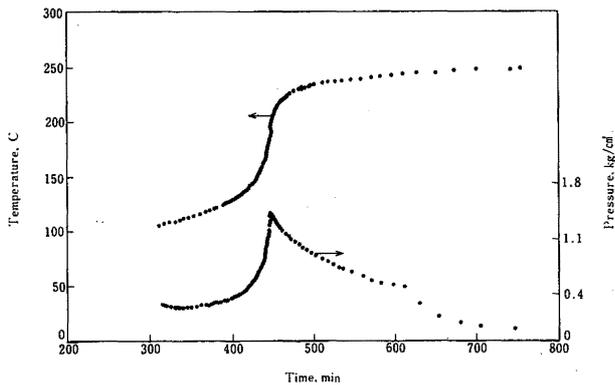


Fig. 62 Variation of temperature and pressure against time for the adiabatic polymerization of styrene.  
スチレンの断熱重合における時間と温度および圧力の変化

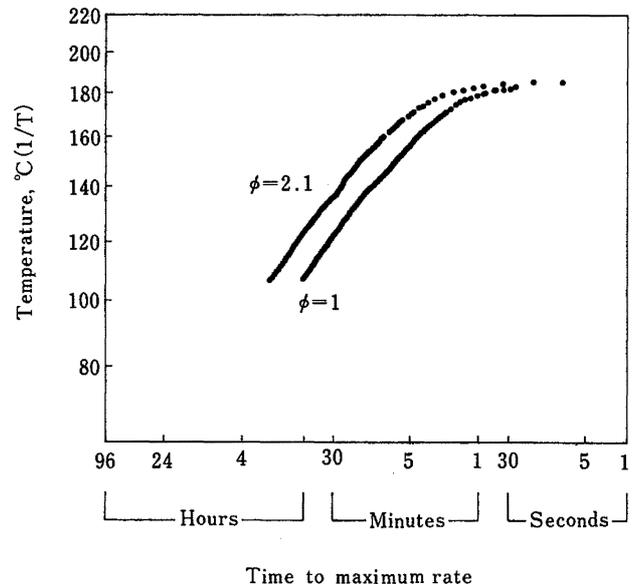


Fig. 63 The time to maximum reaction rate at various temperatures for the adiabatic polymerization of styrene.  
スチレンの断熱重合における最大の反応速度に至るまでの時間

## 2.2 熱分析および断熱測定におけるデータの解析法

### 2.2.1 DTA 曲線の特性

いま DTA 装置の電気炉の炉壁の温度を  $T_w$ , 基準物質の温度を  $T_r$ , 試料の温度を  $T_s$  とし, また試料容器や熱電対を含めた基準物質の熱容量を  $C_r$ , 試料の熱容量を  $C_s$  とする。電気炉を一定の昇温速度  $\alpha = dT_w/dt$  で加熱すると次第に  $dT_w/dt = dT_r/dt = dT_s/dt = \alpha$  となるように, 系全体が加熱されてゆく。この場合の標準物質の定速昇温に必要な熱量は, 炉壁からの熱伝達係数を  $K$  とすると次の式であらわされる。

$$C_r \cdot \frac{dT_r}{dt} = K(T_w - T_r) \quad \dots\dots\dots(15)$$

$$C_s \cdot \frac{dT_s}{dt} = K(T_w - T_s) \quad \dots\dots\dots(16)$$

したがって, 基準部の温度  $T_r$  は常に炉壁より  $\alpha C_r / K$  だけ温度が低くなり, 本文の図 7 の  $T_w$  と  $T_r$  に差があるのはこの理由からである。(15)式と(16)式から,

$$T_s - T_r = \frac{C_r - C_s}{K} \cdot \alpha = \Delta T_b \quad \dots\dots\dots(17)$$

が求まり,  $C_r, C_s$  が変化しない場合は  $\Delta T_b$  がベースラインをあらわすことになり,  $C_s$  が変化するとベースラインもずれてくる。

次に試料が発熱や吸熱をおこすとその速度,  $dQ/dt$  と電気炉からの熱の流入速度に伴い試料の温度が上昇してくる。すなわち,

$$C_s \cdot \frac{dT_s}{dt} = \frac{dQ}{dt} + K(T_w - T_s) \quad \dots\dots\dots(18)$$

(15)式と(18)式の差をとり,  $\Delta T = T_s - T_r$  とすると次の式が得られる。

$$C_s \cdot \frac{d\Delta T}{dt} = \frac{dQ}{dt} - K \left( \Delta T - \frac{(C_r - C_s) \cdot \frac{dT_r}{dt}}{K} \right) \\ = \frac{dQ}{dt} - K(\Delta T - \Delta T_b) \quad \dots\dots\dots(19)$$

両辺を図 7 の DTA 曲線の変化の始めの点 a, と終りの点 d の間で時間について積分すると, (19)式の左辺は 0 となり, 全発熱量  $Q_0$  は,

$$Q_0 = K \int_a^d (\Delta T - \Delta T_b) dt \quad \dots\dots\dots(20)$$

となり, 全発熱量はベースラインで囲まれた面積に比例することになる。しかし, このことが成り立つため

には伝熱係数  $K$  が一定であることが必要で,  $K$  が試料の量や種類などで変化したり, または熱が放射などで大量に逃げてゆく場合には  $K$  が一定とならないことが多く, DTA 曲線から熱量を求めることは困難となる。

また, (19)式において  $\Delta T$  と  $dQ/dt$  とは直接対応せず, 本文図 7 のピーク b 点が最大の反応速度を示していない。また, 発吸熱が終了する点も点 d でなく,  $d\Delta T/dt = -K(\Delta T - \Delta T_b)/C_s$  の式を満足する点 c であり, その後は基準側と試料側の温度差が解消してゆく過程である。

### 2.2.2 TG 等の速度論的解析

活性化エネルギー ( $E$ ) や頻度因子 ( $A$ ) といった分解反応などの反応速度に関する因子は, 前にも述べたように反応性物質等の断熱下での分解時における最大の反応速度に至るまでの時間や, 熱の出入りを考慮した時に急激な自己発熱をおこす限界の温度を推算する際に必要なものである。

これらの因子は DTA や TG のような昇温法によっても計算できるが, 一般には定温法によって求めるのが望ましいとされており, 一定の温度に保つまでに試料の分解や酸化などが生じてしまい測定ができない場合にかぎって昇温法を適用するのが妥当であろう。

通常昇温法による解析を行う場合は, 反応が単一の素過程で生じると仮定するのが普通である。この場合は, 化学反応の速度は, 一般に次のような温度の関数である反応速度定数  $k$  と反応率  $x$  (重量減少率) の関数であって温度によらない関数  $f(x)$  の積であらわされる。

$$\frac{dx}{dt} = kf(x) \quad \dots\dots\dots(21)$$

$f(x)$  は反応が  $n$  次ならば  $f(x) = (1-x)^n$  であり, また反応生成物が反応速度に影響を与える自触媒反応の場合は  $f(x) = x(1-x)$  となる。ここで  $x = 1 - W/W_0$  とあらわすことができ, この場合は  $W_0$  は反応物質の初期の重量で,  $W$  はある時間における重量である。いま昇温速度を  $\alpha (= dT/dt)$  とすると, (21)式は積分して,

$$F(x) = \int_0^x \frac{dx}{f(x)} = \frac{1}{\alpha} \int_{T_0}^T k dT \quad \dots\dots\dots(22)$$

となる。一方, アレニウスの速度式は(23)式のようにあらわされる。

$$k = A \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) \dots\dots\dots(23)$$

ここに  $A$  : 頻度因子,  $E$  : 活性化エネルギー,  $R$  : ガス定数 ( $1.987 \text{ cal} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{deg}^{-1}$ ),  $T$  : 絶対温度である。

(23)式を(21)式に入れると,

$$\frac{dx}{dt} = \alpha \cdot \frac{dx}{dT} = A \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) \cdot f(x) \dots\dots\dots(24)$$

(24)式を積分すると,

$$F(x) = \int_0^x \frac{dx}{f(x)} = \frac{A}{\alpha} \int_{T_0}^T \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) dT \dots\dots\dots(25)$$

$$= \frac{AE}{\alpha R} \left[ -\frac{e^y}{y} + \int_{-\infty}^y \frac{e^y}{y} dy \right] \dots\dots\dots(26)$$

$$= \frac{AE}{\alpha R} p(y) \dots\dots\dots(27)$$

ここに  $y = -\frac{E}{RT}$  であり, さらに  $T = 0$  から  $T = T_0$  までの昇温の間には反応による重量変化は無視できるとしている。また,  $p(y)$  は  $p$  関数とよばれるものであり, いろいろな近似式が提出されている<sup>(39)(40)</sup>。Doyle<sup>(33)</sup>によると  $-20 \geq y \geq -60$  の範囲である場合には, 次の式で近似できる。

$$\log p\left(-\frac{E}{RT}\right) \cong -2.315 - 0.4567 \frac{E}{RT} \dots\dots\dots(28)$$

もし,  $f(x)$  が  $(1-x)^n$  であらわされるならば(21)式は,

$$\frac{dx}{dt} = \alpha \cdot \frac{dx}{dT} = A \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) (1-x)^n \dots\dots\dots(29)$$

である。(29)式を(28)式を用いて積分すると次のようになる<sup>(41)</sup>。

$$-\frac{(1-x)^{1-n}-1}{1-n} = \frac{AE}{\alpha R} \cdot p\left(-\frac{E}{RT}\right), n \neq 1 \text{ のとき} \dots\dots(30)$$

$$-\ln(1-x) = \frac{AE}{\alpha R} \cdot p\left(-\frac{E}{RT}\right), n = 1 \text{ のとき} \dots\dots(31)$$

(30)式および(31)式をみればわかるように, それぞれの左辺は昇温速度  $\alpha$  に依存せず, したがって, 一定の反応率  $x$  を示した点において左辺は定数となる。これらのことから昇温速度が異なるいくつかの反応において,  $x$  が同一の値に達した時に昇温速度  $\alpha_i$  と温度  $T_i$  ( $i = 1, 2, 3 \dots$ ) との間に次の関係が成立する<sup>(30)</sup>。

$$\frac{AE}{\alpha_1 R} p\left(-\frac{E}{RT_1}\right) = \frac{AE}{\alpha_2 R} p\left(-\frac{E}{RT_2}\right) = \frac{AE}{\alpha_3 R} p\left(-\frac{E}{RT_3}\right) = \dots$$

$$\dots\dots\dots(32)$$

上式の対数を取り Doyle の近似式を代入すると,

$$-\log \alpha_1 - 0.4567 \frac{E}{RT_1} = -\log \alpha_2 - 0.4567 \frac{E}{RT_2} = \dots \dots\dots(33)$$

が成り立つ。つまり, 重量減少などの測定値が一定に達した各点において, 昇温速度の対数を絶対温度の逆数に対してプロットすれば, その勾配が  $-0.4567 \cdot E/R$  であり, 活性化エネルギー  $E$  が求まる。本文の図31にその適用例が示されている。

いろいろな方式により活性化エネルギー  $E$  が求まると, (30)式の対数をとることにより, 重量変化の理論曲線をかくことができる。すなわち(30)式から,

$$\log \frac{(1-x)^{1-n}-1}{n-1} = \log A + \log \left[ \frac{E}{\alpha R} \cdot p(y) \right] \dots\dots\dots(34)$$

となる。図64は, (34)式の左辺をよこ軸に  $x$ ,  $(1-x)$  をたて軸にしていろいろな  $n$  について, 計算機によりプロットしたときの  $n$  次の分解反応の理論曲線である。

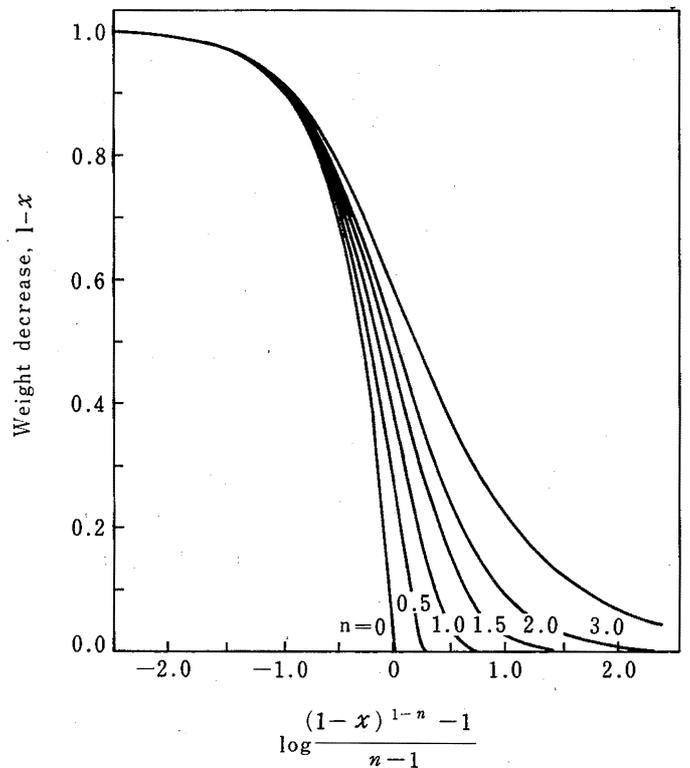


Fig. 64 Theoretical curves of  $n$ -th order decomposition reaction.  
n 次の分解反応の理論曲線

その他の解析法としては、(25)式の両辺の対数をとる場合があり、このときは、

$$\ln\left(\frac{1}{f(x)} \cdot \frac{dx}{dT}\right) = \ln\left(\frac{A}{\alpha}\right) - \frac{E}{RT} \dots\dots\dots(35)$$

となる。Coatsら<sup>(31)</sup>は、 $f(x) = (1-x)^n$ を仮定して次の関係式を導いている。

$$\left. \begin{aligned} \log\left[\frac{1-(1-x)^{1-n}}{T^2(1-n)}\right] \\ (n \neq 1) \\ \log\left[\ln\frac{1-x}{T^2}\right] \\ (n = 1) \end{aligned} \right\} \cong \log\frac{AR}{\alpha E} \left[1 - \frac{2RT}{E}\right] - \frac{E}{2.3RT} \dots\dots\dots(36)$$

したがって、 $n = 0, 1, 2$ などに対して左辺の値と  $1/T$  をプロットし、もし直線関係が得られればその時の  $n$  の値で反応次数が示され、直線の勾配から  $E$  が求められることができる。

また、Freemanら<sup>(32)</sup>も  $n$  次式を仮定して次の式を提出している。

$$\frac{\Delta \log \frac{dx}{dt}}{\Delta \log(1-x)} = n - \frac{E}{2.3R} \cdot \frac{\Delta\left(\frac{1}{T}\right)}{\Delta \log(1-x)} \dots\dots\dots(37)$$

すなわち1本のTG曲線について多くの点で  $dx/dt$ ,  $(1-x)$ , および  $1/T$  を読みとり、それらの2組の間の差をとり、左辺の値をたて軸に、 $\Delta(1/T)/\Delta \log(1-x)$ を横軸にプロットし、直線が得られればその勾配から  $E$  が、また切片から  $n$  が求まる。この他にも  $f(x)$  にいろいろな速度式を代入して(35)式の左辺の値と  $1/T$  との関係から速度論的な解析を行なっている例もある。

以上の結果から熱分析のデータから速度論的な解析を行うにはいろいろな方法があることがわかるが、一般に  $f(x)$  について1次とか2次とかを仮定して  $E$  や  $A$  を求めると誤まったデータを出す場合があり、昇温法においては幾通りかの昇温速度を変えた実験を行う必要がある。すでにみてきたように昇温速度が大きくなるとDTAやDSCの発熱曲線が高温側にずれてくるが、もしその反応において(21)式が成り立つ場合、すなわち分解などの反応においてただ1つの素過程で反応が進行すると考えられる場合には曲線は昇温速度に比例して高温側にほぼ平行に移動するはずである。したがって、平行移動しなかったり、または、昇温速度の対数  $\ln \alpha$  と一定の反応率に達する時の温度  $1/T$  との関係が直線でなかったり、各反応率でこの直線の勾

配が異なったりした場合は(21)式が成立しなくなり、速度論的な解析はできなくなる。

ASTMから出されているDTAまたはDSCから反応性物質の分解時の反応速度定数を求める標準試験法<sup>(20)</sup>においてもこの点に制約があり、反応が1つの素過程でなく並列反応や逐次反応を含む場合には適用されない。また、このASTM法は反応性物質の分解が  $n$  次反応であることを仮定されており、自触媒作用がある場合などはこの方法は適用できない。

このASTM法によると試料量は5mg以下とし、また定速昇温の速度は1~20°C/minとしてこの範囲において昇温速度を数回変えて測定を行なうことになっている。そののち次の式<sup>(21)</sup>を使って  $E$  を求めるようになっているが、

$$E \cong 2.19R[d \log \alpha / d(1/T)] \dots\dots\dots(38)$$

この式は式(33)と同じである。また、この  $E$  は近似的なものであり、より正確な  $E$  を求める方法<sup>(22)</sup>がこのASTMでは提案されている。

また、 $\ln(\alpha/T_m^2)$ を  $1/T_m$  に対してプロットする方法<sup>(23)</sup>も提案されており、次の式を用いて活性化エネルギーを計算することができる。ここに  $T_m$  はピーク温度である。しかし、この方法もDSCのような反応速度に比例する量を直接に記録する場合にのみ適用できる。

$$E = \frac{Rd \ln(\alpha/T_m^2)}{d(1/T_m)} \dots\dots\dots(39)$$

頻度因子の求め方にはいろいろとあるが、ASTM法では次の式が提案されている。しかし、この式は反応が1次式に従って進行する場合に適用できる<sup>(24)</sup>ことに留意する必要がある。

$$A = \frac{\alpha E \exp\left(\frac{E}{RT_m}\right)}{RT_m^2} \dots\dots\dots(40)$$

次に解析例を示す。図65は、DSC実験において、DPTを窒素52kg/cm<sup>2</sup>下で昇温速度を0.5°C/minから20°C/minまで変えた時のピーク温度と  $\log \alpha$  との関係求めたものである。この条件ではDPTは単一の素反応で分解が進行していることが推定され、活性化エネルギーは(33)式から50.6kcal/molと求められた。この時の反応次数は熱重量測定から0.5~0.7と求められている<sup>(8)</sup>が、いまDPTの分解が1次反応であると仮定すると式(40)から頻度因子が求まり、 $\alpha = 5^\circ\text{C}/\text{min}$ ,  $T_m = 207.0^\circ\text{C}$ を代入すると  $A = 6.0 \times 10^{22} \text{min}^{-1}$ と

なる。

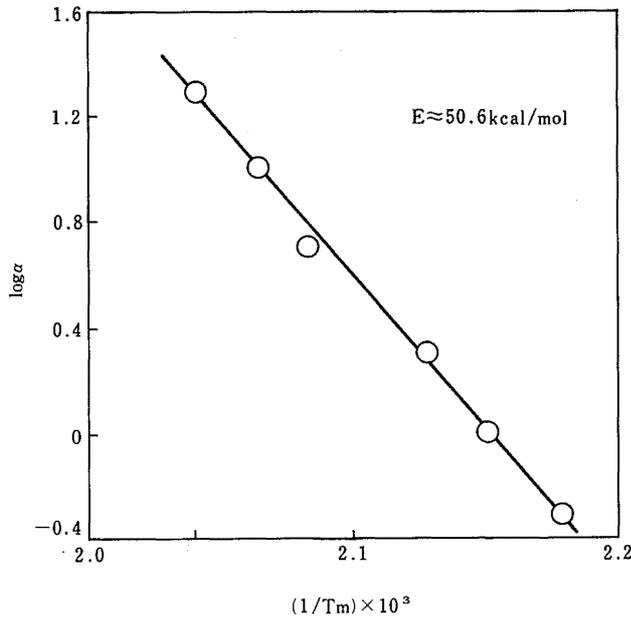


Fig. 65 Relation of heat rates and peak temperatures on the DSC curves for DPT.  
 Atmosphere : N<sub>2</sub> 52kg/cm<sup>2</sup>, Sample weight : 0.5-0.6mg, Heat rate ; 0.5-20°C/min.  
 窒素52kg/cm<sup>2</sup>下でのDPTのDSC曲線における昇温速度とピーク温度との関係

DSCの場合はベースラインから距離が単位時間あたりの反応量に比例するため、いまDSC曲線の全面積をQ、ベースラインからの高さをqとすると、

$$\frac{dx}{dt} = \frac{q}{Q} = kf(x) = A \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) f(x) \dots \dots \dots (41)$$

となる。式(41)のf(x)は同じxのときは同じ値をとるので、αをいろいろ変えてx(たとえばピーク値)が一定の時のln(dx/dt)すなわちln(q/Q)と1/Tの組をプロットすると、その直線の勾配が(-E/R)となり活性化エネルギーが求まる。図66は、5-アセチルアミノ-1,2,3-チアジアゾール、AAT)の窒素42kg/cm<sup>2</sup>下でのDSC曲線から求めたピーク温度でのln(q/Q)とピーク温度の逆数1/T<sub>m</sub>の関係を示しており、Eは37.8kcal/molと計算されている<sup>(18)</sup>。また、この場合もたとえばx=0.1,0.2,0.3...において得られた活性化エネルギーが互いに同じような値でないとその反応は単純なものではなく、このような解析は意味がなくなってしまう。

2.2.3 断熱系における自己発熱速度

完全な断熱系にあるバッチシステムにおいては、内

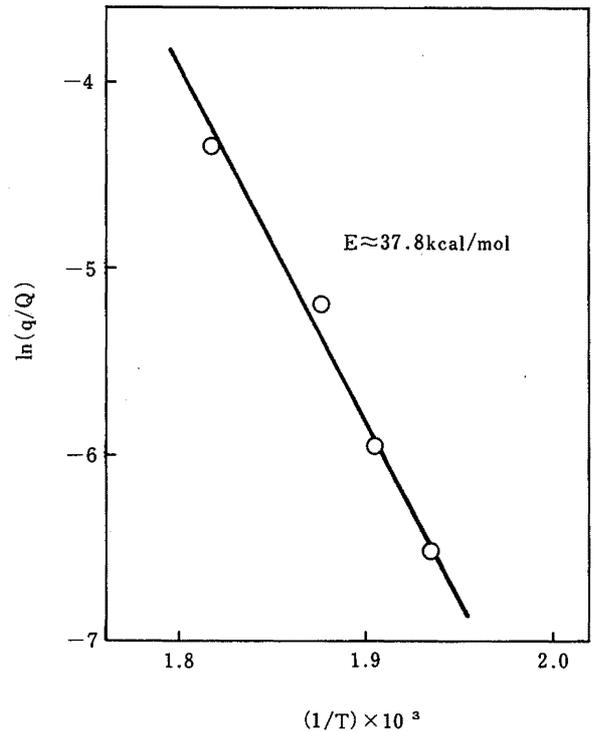


Fig. 66 Relation between maximum reaction rate and temperature for AAT.<sup>(18)</sup>  
 Atmosphere : N<sub>2</sub> 42kg/cm<sup>2</sup>, Sample weight : 0.5-0.6mg.  
 AATの窒素42kg/cm<sup>2</sup>下での反応速度と温度との関係

部で発生した熱は全て試料の温度上昇に寄与するから次の式が成り立つ。

$$C_p \cdot \frac{dT}{dt} + Q \frac{dC}{dt} = 0 \dots \dots \dots (42)$$

ここにC<sub>p</sub>:熱容量, T:絶対温度, t:時間, Q:反応熱, C:試料の濃度または重量である。

また、反応の速度式が次のアレニウスの式に従うとすると、

$$\frac{dC}{dt} = -A C^n \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) \dots \dots \dots (43)$$

であるから(42)式と(43)式から次のようになる。

$$\frac{dT}{dt} = \frac{Q}{C_p} \cdot A \cdot C^n \cdot \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) \dots \dots \dots (44)$$

いまC<sub>p</sub>/Qが温度および成分に依存しないとすると、

$$\frac{C_p}{Q} = \frac{C_o}{T_f - T_o} = \frac{C_o}{\Delta T} \dots \dots \dots (45)$$

が成り立つ。ここにT<sub>f</sub>:断熱下における到達速度, T<sub>o</sub>:初期温度, C<sub>o</sub>:初期濃度または初期重量である。

一方、反応している物質の量が温度に関して次のような1次の関係にあると仮定する。すなわち、温度が

$$C = \frac{T_f - T}{\Delta T} C_0 \dots\dots\dots(46)$$

断熱温度上昇分の1/3や1/2に達したときは、試料も1/3または1/2だけ減少しているという仮定をおくならば、(45)、(46)式から(44)式は次のようになる。

$$\frac{dT}{dt} = A \left( \frac{T_f - T}{\Delta T} \right)^n \cdot \Delta T \cdot C_0^{n-1} \cdot \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) \dots\dots(47)$$

いま分解率または反応率  $x$  で(47)式を書きかえると、

$$\frac{dT}{dt} = A \cdot (1-x)^n \cdot \Delta T \cdot C_0^{n-1} \cdot \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) \dots\dots(48)$$

である。

一方、反応系が非断熱の状態である場合は次の式が成り立つ。

$$C_p \cdot \frac{dT}{dt} = Q \cdot A \cdot C^n \cdot \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) - hA(T - T_a) \dots\dots(49)$$

ここに  $h$  : 総括伝熱係数,  $A$  : 伝熱面積,  $T_a$  : 外気温度である。(49)式は簡単に解くことはできず、数値積分で求める場合が多い<sup>(35)</sup>。

### 2.2.4 断熱系における最大の反応速度に至るまでの時間

すでにみてきたように最大の反応速度に至るまでの時間  $\theta_m$  は、試料が最大の反応速度に達する時間  $t_m$  とある点で発熱している時間  $t$  の差であるから、次の式であらわすことができる。

$$\theta_m = t_m - t = \int_t^{t_m} dt \dots\dots\dots(50)$$

(47)式から(50)式は、

$$\theta_m = \int_T^{T_m} \frac{dT}{A \cdot \left( \frac{T_f - T}{\Delta T} \right)^n \cdot \Delta T \cdot C_0^{n-1} \cdot \exp\left(-\frac{E}{RT}\right)} \dots\dots(51)$$

である。ここに  $T_m$  は最大の反応速度における温度である。この式は数値積分で計算することができるが、ある条件を仮定すれば(51)式は解くことができる。すなわち、アレニウス型の反応速度定数は、

$$k = A \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) \dots\dots\dots(52)$$

であるが、頻度因子  $A$  が温度の関数であるとして  $A = \beta T^2$  と置くと(52)式は、

$$k = \beta T^2 \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) \dots\dots\dots(53)$$

となる。(52)式と(53)式とはそれ程大きな差は生じない。

たとえば100℃と120℃において反応速度の実験を行い、120℃における反応速度が100℃における速度の10倍になったとすると、アレニウスの式は、

$$10 = \exp\left(\frac{E}{R} \left( \frac{1}{373.15} - \frac{1}{393.15} \right)\right)$$

である。この式から  $E$  と  $A$  を求めると

$$E = 33.6 \text{ kcal/mol}$$

$$A = 4.5 \times 10^{19}$$

一方、(53)式を用いると、

$$10 = \left( \frac{393.15}{373.15} \right)^2 \cdot \exp\left(\frac{E}{R} \left( \frac{1}{373.15} - \frac{1}{393.15} \right)\right)$$

から、 $E$  と  $A$  は次のようになり、(52)式から求めた活性

$$E = 33.2 \text{ kcal/mol}$$

$$\beta = 4.2 \times 10^{13}$$

化エネルギーの値と比べて数%程度の誤差しか認められない。

(51)式において  $n = 1$  の場合を考えると、

$$\theta_m = \int_T^{T_m} \frac{dT}{A \cdot (T_f - T) \exp\left(-\frac{E}{RT}\right)} \dots\dots\dots(54)$$

となり、(53)式を用いると次のように書きあらわせる。

$$\theta_m = \int_T^{T_m} \frac{dT}{(\beta_1 T_f - \beta_2) T^2 \exp\left(-\frac{E}{RT}\right)} \dots\dots(55)$$

(55)式は積分することができ、

$$\theta_m = \frac{-1}{\beta_1 T_f - \beta_2} \left[ \frac{R}{E} \exp\left(\frac{E}{RT}\right) \right]_T^{T_m} \dots\dots\dots$$

$$= \frac{R}{E} \cdot \frac{\exp\left(\frac{E}{RT_m}\right)}{\beta_1 T_f - \beta_2} - \frac{R}{E} \cdot \frac{\exp\left(\frac{E}{RT}\right)}{\beta_1 T_f - \beta_2} \dots\dots\dots(56)$$

$$\frac{dT}{dt} = A(T_f - T) \exp(-E/RT) = (\beta_1 T_f - \beta_2) T^2 \exp(-E/RT)$$

を  $m_T$  とおくと、(56)式は、

$$\theta_m = \frac{RT^2}{Em_T} - \frac{RT_m^2}{Em_m} \dots\dots\dots(57)$$

ここに  $m_m$  は、最大の反応速度である。(57)式の右辺第2項は第1項より小さいので無視すると(57)式は次のよう

$$\theta_m \approx \frac{RT^2}{Em_T} \dots\dots\dots(58)$$

になる。(58)式がある断熱温度  $T$  において発熱している物質がどのくらいの時間で最大の反応速度に達するかをあらわす式である。すなわち断熱状態において反応している物質の活性化エネルギーとその温度における

発熱速度が求めれば  $\theta_m$  が計算することができる。なお、(58)式は  $n$  次反応の場合にも同様な方法で求めることができる。

また、 $m_{0,s} = \phi \cdot m_0$  であるので(58)式は、

$$\theta_{m,s} \cong \frac{RT^2}{Em_{T,s}} = \frac{RT^2}{\phi Em_T} = \frac{\theta_m}{\phi} \dots \dots \dots (59)$$

である。ここに  $\theta_{m,s}$  は試料のみの場合の熱補正係数であり、試料のみの中は実測される  $\theta_m$  より  $1/\phi$  だけ小さくなり、すなわちより短い時間で最大の反応速度に達することになる。

### 2.3 結 語

反応性物質等の熱安定性を調べる方法には、理論計算のほか各種の試験方法があるが、この特別研究においては熱分析と断熱試験により各種の反応性物質の熱安定性について調べた。

熱分析のような非断熱状態での試験と ARC のような断熱状態での試験では、一般に分解温度等熱安定性に関するデータに差が認められ、断熱試験の方が安全上より厳しいデータが得られる。また、ARC では発生する圧力やその測定も可能となる。したがって、実際の現場においては、断熱データの方がより必要であると思われるが、断熱測定装置の普及が十分でなく、一般には熱分析のデータを熱安定性などの目安に考えられることが多い。このようなことから、熱分析のデータは非断熱状態での測定値であることに留意し、反応性物質等の実際の取扱い時には十分な安全度を見込んでおく必要があると思われる。また、熱分析では大気圧下で加熱すると試料の蒸発や昇華がおきて危険性があらわれてこない場合もあるので、そのような物質については加圧雰囲気下や密封容器中での実験を行う必要がでてくる。このように、どのような試験方法においてもそれぞれ長所、短所があり、熱安定性試験についても試料量や加熱温度を変えたり、または雰囲気ガスの種類、圧力などを変え、多角的に評価するのが望ましいと思われる。

なお、反応性物質の反応、蒸留、乾燥、貯蔵等の工程における危険性を評価するためには、熱安定性ばかりでなく、着火、燃焼危険性、摩擦・衝撃危険性、粉じん爆発の危険性などについて総合的な検討が必要であることはいうまでもない。また、既に述べた通り実験方法や実験条件が危険性評価に大きな影響を与える

ため、各種の物質を危険度別に定量化する場合には慎重に行う必要がある。我々としても現状では本報告に述べてきた範囲を超えた明確な評価法や危険度分類について十分な検討を行わなかったが、末尾に29物質の実測データを紹介することにより、安全対策の一助として活用されることを期待するとともに関係者からこれらに関していろいろな御意見が多数寄せられることを希望するものである。

(昭和58年4月1日受理)

### 参 考 文 献

- 1) L.Bretherick, "Handbook of Reactive Chemical Hazards" 2nd edition, Butterworth (1979).
- 2) National Safety News, "Evaluating Chemicals for Potential Reactivity", Data Sheet, (1982).
- 3) T.Grewer, Chemie. Ing. Techn., 47 (1975) 230.
- 4) 森崎 繁, 第18回熱測定討論会講演要旨集 (1982)
- 5) 小谷将彦, 植竹和也, 崎川範行, 安全工学, 14 (1975) 398 他
- 6) W.H.Seaton, E.Freedman, D.N.Treweek, CHE-TAH-The ASTM Chemical Thermodynamic and Energy Release Program, DS-51, Am. Soc. Test. Mater. (1974).
- 7) 吉田忠雄, 飯塚栄作, 牧葉子, 竹山象二, 高野絃彰, 植竹和也, 工業火薬協会誌, 37 (1976) 135.
- 8) S.Morisaki, M.Naito, T.Yoshida, J.Hazardous Material, 5 (1981) 49.
- 9) 吉田忠雄編, 「化学薬品の安全」, 大成出版社 (1982) p. 72
- 10) Standard Test Method for Thermal Instability of Confined Condensed Phase Systems, ASTM, E476-73 (1979).
- 11) A.C.Hordijk, J.Verhoeff, J.J.De Groot, Thermochem. Acta., 43 (1981) 75.
- 12) 小林直樹, 井上勇, 安全工学, 10 (1971) 271.
- 13) D. Lemke, International Symposium on the Prevention of Occupational Risks in the Chemical Industry (1979).
- 14) 琴寄崇, 内藤道夫, 産業安全研究所報告, RIIS-RR-27-2 (1979).
- 15) D.I.Townsend, J.C.Tow, Thermochem. Acta, 37 (1980) 1.
- 16) G.Lombardi, For Better Thermal Analysis, International Conference for Thermal Analysis (1977).
- 17) C.E.H.Bawn, Chemistry of the Solid State, pp. 254, Butterworths Scientific Publications, London (1955).
- 18) S.Morisaki, Thermochem. Acta, 47 (1981) 85.

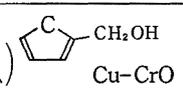
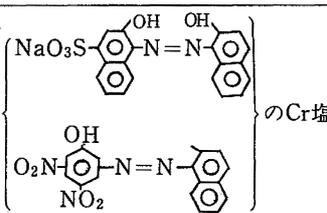
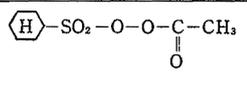
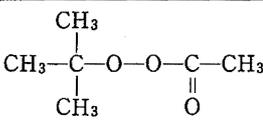
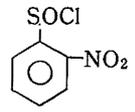
- 19) R.J.Seyler, *Thermochim. Acta*, 39 (1980) 171.
- 20) Standard Test Method for Arrhenius Kinetic Constants for Thermally Unstable Materials, ASTM E698-79, ASTM, Philadelphia (1979).
- 21) A.A.Duswalt, *Thermochim. Acta*, 8 (1974) 57.
- 22) C.E.Doyle, *Nature*, 207 (1965) 290.
- 23) H.E.Kissinger, *Analytical Chemistry*, 29 (1957) 1702.
- 24) T.Ozawa, *J. Thermal Analysis*, 2 (1970) 301.
- 25) 森崎繁, 若倉正英, 第17回熱測定討論会講演要旨集 (1981).
- 26) P.Bersier, L.Valpiana, H.Zubler, *Chemie. Ing. Techn.* 43 (1971) 1311.
- 27) 森崎繁, 第15回安全工学研究発表会講演予稿集 (1982).
- 28) 森崎繁, 第13回安全工学研究発表会講演予稿集 (1979).
- 29) S.Morisaki, K.Komamiya, *Thermochim. Acta*, 62 (1975) 239.
- 30) T.Ozawa, *Bull. Chem. Soc. Japan*, 38 (1965) 1881.
- 31) A.W.Coats, P.J.Redfern, *Analyst*, 88 (1963) 906.
- 32) E.S.Freeman, B.Carroll, *J. Phys. Chem.*, 6 (1958) 394.
- 33) C.D.Doyle, *J. Appl. Polymer Sci.*, 6 (1962) 639.
- 34) 森崎繁, *日化*, 3 (1979) 364
- 35) W.R.Dammers, W.Frankvoort, M.Tels, *Thermochim. Acta*, 3 (1971) 133.
- 36) 森崎繁, *日化*, 11 (1982) 1773.
- 37) L.F.Whiting, J.C.Tou, *Thermal Analysis, Proceedings of the 7th International Conference on Thermal Analysis*, vol. 2, pp. 1456, (1982).
- 38) 森崎繁, 第14回安全工学研究発表会講演予稿集 (1981).
- 39) E.Jahnke et al., *Tables of Higher Functions*, 6th ed., pp. 18 (McGraw-Hill), New York, (1960).
- 40) O.Sclömilch, *Vorlesungen über höheren Analysis*, 2nd ed., pp. 266 (Bruenschweig).
- 41) J.H.Flynn, L.A.Wall, *J. Research of the NBS*, vol. 70A, No.6, (1966).

### 3. 災害事例および主要な反応性物質の熱データ集

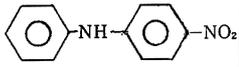
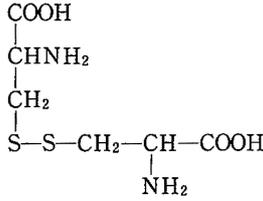
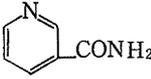
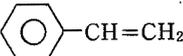
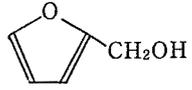
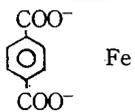
けて我が国で発生した主要な爆発火災事例50件を以下の一覧表により紹介する。なお、本表は“バッチ方式反応プロセス安全性検討委員会、昭和56年度中間報告、中央労働災害防止協会調査研究部、昭和57年3月”から引用抜粋したものである。

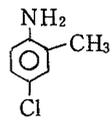
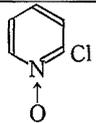
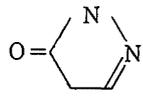
#### 3.1 反応性物質等に基づく爆発火災事例

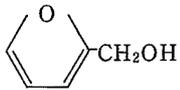
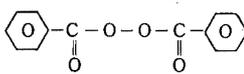
反応性物質等による災害は、主としてバッチ反応において発生している例が多く、昭和46年から56年にか

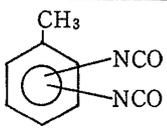
No.	発生年(昭和)	業種	化学物質名・構造式	概要	工程	被(死)	害(傷)
1	46年	薬品	フルフリルアルコール アドギンス触媒 (銅クロム) 	フィルタープレスで濾別した触媒をドラム缶に放置して発火。	放置	-	-
2	"	農薬	オレイン酸 $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_7\text{COOH}$ +シリカゲル粉末	覆薬原料ハートールをシリカゲル粉末と混合後、放置中に発火。	"	-	-
3	"	化学	過酸化物 +過酸化水素	粗過酸化水素中間タンクが突然爆発。	"	-	-
4	"	染料	染料  のCr塩	染料粉碎中、受けたドラム缶から発火。	粉碎	-	1
5	"	"	ナフトール染料合成過程の 硝酸酸性廃液	ナフトール染料合成過程の廃液からキシロール回収蒸留中に爆発。	蒸留	-	-
6	"	薬品	アセチルクロヘキシ ルスルフォニルパーオ キシド(ACSP) 	粗製品受器からACSPの結晶をカキ落し中、柄についた釘で衝撃を加えたためか爆発。	取扱	1	-
7	"	"	t-Buパーアセ テート (カヤブチル) 	粗製品の加圧濾過中に爆発。原因は圧力計の故障か又は過圧力又は濾布への異物混入。	濾過	4	-
8	"	医薬品	2-ニトロフェニルスル フェニルクロライド 	$\text{CCl}_4$ を減圧蒸留で回収直後に爆発。原因は空気をいれたとき、空気中の水分と塩化硫黄が反応したか又は異常反応を起こした。	蒸留	-	=
9	"	薬品	硝酸等の酸類 +エタノール	実験室でSrの定量操作中爆発物が生成。	蒸発濃縮	-	1
10	"	石鹼	ナトリウム・カリウム合金 $\text{Na}\cdot\text{K}$	キシレンの液封が切れていた合金をピンセットで突いて爆発。酸化被覆が破れ、合金が露出し、急激に酸化したため。	移しかえ	-	3

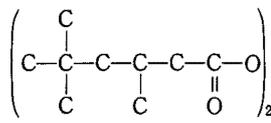
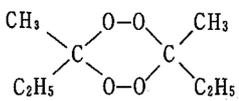
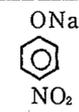
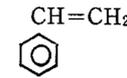
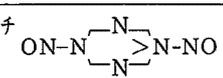
No.	発生年 (昭和)	業 種	化学物質名・構造式	概 要	工 程	被 害 (死) (傷)
11	"	化 学	過酸化物 +イソプロパノール $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ > \text{CHOH} \\ \text{CH}_3 \end{array}$	CMCを製造する工程で過剰の過酸化水素を添加したため、過剰分が分解して酸素を発生し、イソプロパノールと混合して何らかの着火源で爆発。	反 応	- 1
12	"	医 薬 品	医薬品中間体製造残渣液 +H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> , 過酸化物	製造残渣液の廃棄時の公害対策として改質実験を行う過程でH <sub>2</sub> O <sub>2</sub> を添加中に爆発。有機酸の一部が過酸化物となって分解したと推測。	"	- 1
13	"	プラスチック	エピクロルヒドリン $\begin{array}{c} \text{CH}_2-\text{CH}-\text{CH}_2\text{OH} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \quad \quad \text{O} \end{array}$	エポキシ樹脂改質剤のデータを得るため、パイロットテスト中に反応缶内のエピクロルヒドリンが異常発熱し、洩れた蒸気が機械スイッチの火花で爆発。	"	- 4
14	"	"	酢酸ビニール $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{O}-\text{CO}-\text{CH}_3$	計量槽内のモノマーが自然重合して発熱・漏洩・爆発。	計 量	- 2
15	"	"	アクリル酸 $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CO}-\text{OH}$	重合反応中、冷却水不足で過熱しモノマーが噴出して着火。	反 応	- -
16	47年	土 木 建 築	促進剤:ジメチルアミノ ロピルナイトライト $\begin{array}{c} \text{CH}_3\text{CH}-\text{CH}_2-\text{ONO} \\   \\ \text{N}(\text{CH}_3)_2 \end{array}$ 開始剤: K <sub>3</sub> S <sub>2</sub> O <sub>8</sub>	土質硬化用の促進剤と開始剤を同一場所に収納中、混触発火。	放 置	- -
17	"	石 油 化 学	アセトニトリル $\text{CH}_3\text{CN}$ +青酸 $\text{HCN}$	原料の租アセトニトリルが入ったタンク内がアルカリ性となり、青酸が重合。原因はアンモニア吸収塔のPH計が不良のため。	貯 蔵	- 3
18	"	染 料	ジニトロソペンタメ チレンテトラミン (DPT) $\text{ON}-\begin{array}{c} \text{N} \\ > \\ \text{N} \end{array}-\text{NO}$	配管中のロータリバルブが不良で、調整を行っていたが、摩擦を生じ分解爆発。	乾 燥	- -
19	"	"	テラゾール・1 酢酸 $\text{CH}_2\text{COOH}$ $\begin{array}{c} \text{N} \\ / \quad \backslash \\ \text{HC} \quad \text{N} \\    \quad    \\ \text{N} \quad \text{N} \end{array}$	テラゾール1 酢酸エステル溶液から溶剤を蒸留回収中爆発。原因は例えばアジ化テラゾールの生成が考えられる。	蒸 留	1 -
20	"	"	硝 酸 +フタルスルホン酸 $\begin{array}{c} \text{SO}_3\text{H} \\   \\ \text{C}_6\text{H}_4 \\   \\ \text{C}_6\text{H}_4 \end{array}$	混酸送入管のバルブを締め忘れたため、過剰の硝酸が流入してニトロ化の異常反応が生じ、内圧が上昇して硝化槽が爆発。	反 応	- -
21	"	"	ジケテン $\text{H}_2\text{C}=\text{C}-\text{CH}_2$ +オトルイジン $\begin{array}{c} \text{O}-\text{CO} \\   \\ \text{CH}_2 \end{array}$	ジメチルアセトアニリドを製造する工程で、ジケテンとオトルイジンを縮合させるとき、バルブ操作の誤りから、逆にジケテンにトルイジンを入れたため暴走反応が生じて爆発。	"	1 1

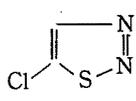
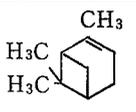
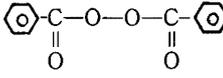
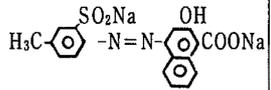
No.	発生年 (昭和)	業 種	化学物質名・構造式	概 要	工 程	被 害 (死) (傷)
22	"	薬 品	無水ヒドラジン $\text{NH}_2\text{NH}_2$	カセイソーダ中にヒドラジンが混入し、引きこまれた空気で酸化着火し、次いでトルエンに引火して爆発。	試 運 転	- -
23	"	合 成 繊 維	亜硝酸アンモニア $\text{NH}_4\text{NO}_2$	ラクタム工場で廃ガスから亜硝酸アンモンを取る吸収塔に付属している廃ガス処理装置が突然爆発した。	反 応	- -
24	"	薬 品	パラニトロジフェニルアミン (PNDA) 	ゴム劣化防止剤PNDAの製造工程で真空蒸留放冷中、加熱配管中に熱媒が洩れこみ、過熱して爆発。	蒸 留	- -
25	"	染 料	ブチルアルドオキシム $\text{C}_4\text{H}_9-\text{CH}=\text{N}-\text{OH}$	ブチルアルデヒドとヒドロキシルアミンと硫酸からブチルアルドオキシムを合成し、60mmHgで減圧蒸留中に爆発。	"	4 -
26	"	医 薬 品	シスチン 	シスチンの精製工程で祖シスチンを水、62% $\text{HNO}_3$ に溶解し、活性炭を加えて減圧ろ過し、ろ液を熱成タンクへ自然落下させていた時に爆発。	ろ 過	- 3
27	"	プラスチック	シーリング剤原料	ニーグに安定剤と凝固剤を投入中に爆発。	混 合	- -
28	"	医 薬 品	ニコチンアミド +過塩素酸  $\text{HClO}_4$	ニコチンアミド中の金属イオンの定量分析の前処理として試料と硝酸及び過塩素酸を加え、加熱分解を行っていた時爆発。	加 熱	- -
29	47年	プラスチック	スチレン 	ポリマーを水蒸気蒸留釜に落とすときに爆発。	移 動	- 1
30	"	"	フルフリルアルコール +硫酸 	フラン樹脂を試作するため、フルフリルアルコールと3%硫酸を反応缶に仕込んで加熱中に反応暴走して噴出爆発。	反 応	1 5
31	"	石油化学	汚泥→過酸化物	湿式酸化による汚泥処理装置で湿式酸化中、過酸化物が生成され爆発。	"	- -
32	"	染 料	テレフタル酸鉄 	テレフタル酸ジメチルのプラントで保温材にしみこんだテレフタル酸が鉄塩となって自然発火。	放 置	- -
33	48年	プラスチック	ABS樹脂半製品	ABS樹脂半製品が乾燥機内で爆発。長時間乾燥機内で熱風にさらされ、熱分解したため。	乾 燥	- 2

No.	発生年 (昭和)	業 種	化学物質名・構造式	概 要	工 程	被 害 (死) (傷)
34	"	石油化学	ブタジエン $H_2C=CH-CH=CH_2$	エチレンノルブレン製造中、配管修理のため反応器をブロックし、攪拌中止したところ測温の不備から反応器内が高温となりブタジエンが噴出し爆発。	反 応	2 2
35	"	石油化学	4-クロル-2-メチルアニリン (CMA) 	CMAの真空蒸留中、空気が混合し、蒸留残渣が発熱、同時に残渣中の触媒がタールとなって配管を閉塞するとともに、CMAとCuCl <sub>2</sub> が反応して塩化水素が発生し、槽の破裂に至った。	蒸 留	3 3
36	"	染 料	o-ニトロクロロベンゼン 	カセイソーダのメタノール溶液にo-ニトロクロロベンゼンを加えてo-ニトロアニゾールを合成する工程で、攪拌機が停止したので攪拌再開したところ異常反応。	反 応	- 9
37	"	薬 品	クロロピリジンN-オキサイド + 酢酸, H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> 	試作のため、クロロピリジンN-オキサイドの存在下でH <sub>2</sub> O <sub>2</sub> で酸化し、減圧下で加熱中に爆発。過酢酸が生成したためと思われる。	"	- 1
38	"	プラスチック	酢酸ビニール $CH_3=CH-O-COCH_3$	停電により攪拌機が数分間停止したが、通電後、冷却循環ポンプのスイッチを入れなかったため、温度が上昇して、重合暴走反応となった。	"	- 101
39	"	"	アクリル酸 $CH_2=CH-CO-OH$	停電により温度上昇して重合暴走反応。	"	- -
40	"	染 料	(モノクロルベンゼン) $O=C=N-(CH_2)_6-N=C=O$ (ヘキサメチレンジイソシアネート) 重合物+水	重合反応の廃棄物のドラム缶内にC O <sub>2</sub> が発生して爆発。	放 置	- -
41	"	荷 役	ハイドロサルファイド $Na_2S_2O_4 \cdot 2H_2O$	ドラム缶の帯締めが不完全のため雨水が混入して発熱。	放 置	- -
42	"	"	マンネプダイセン ———	吸温により発熱。	保 管	- -
43	"	"	高度サラシ粉 ———	荷役中にフォークリフトの衝撃等で爆発。	荷 役	6 -
44	49年	郵 便 局	リチウムアルミニウムハイドライド $LiAlH_4$ ナトリウムボロハイドライド $NaBH_4$	床に落下したところ小爆発して燃焼。	取 扱	- -
45	"	医 薬 品	ピラゾロン 	乾燥医薬品ピラゾロンを冷却して、下のホッパーに落していた時に爆発。	乾 燥	- -
46	"	化 学	亜塩素酸ソーダ $NaClO_2$	亜塩素酸ソーダ等から漂白剤製造中爆発。有機物が混入したため。	混 合	1 -

No.	発生年 (昭和)	業 種	化学物質名・構造式	概 要	工 程	被 (死)	害 (傷)
47	"	医 薬 品	PAM	中間体PAMを乾燥中、温度上昇で分解。	乾 燥	-	-
48	"	"	農 薬	温湯槽で農薬の入ったドラム缶を加熱中にドラム缶が膨張亀裂して、洩れた農薬蒸気がバーナーの火で爆発。	加 熱	-	-
49	"	"	メチルイソブチル ケトンオキシム+ 硫酸ヒドロキシル アミン $2N_2H_4 \cdot H_2SO_4$	$\begin{array}{c} CH_2 \\   \\ CH_3-CH-CH_2-C-CH_3 \\    \\ NOH \end{array}$	反応器壁に付着していたオキシムと硫酸を加熱したことにより、発熱反応して高温となり、反応器内の硫酸ヒドロキシルアミンが分解発火した。	濃 縮	- 1
50	"	石 油 化 学	過酸化物	一度使用した古い触媒（パーオキサイド）を500mlの瓶から針金でかき出して発火。	取 出 し	-	1
51	"	"	スラッジ	アセトアルデヒド新プロセスにおいて、触媒液中に酸素を吹き込んでいた時に爆発。配管に付着していたスラッジが高压酸素により自然発火したため。	反 応	-	1
52	"	"	過 酢 酸	$CH_3-C(=O)-OOH$	副生酢酸混合液（酢酸、過酢酸、アセトン）を分留中に爆発。過酢酸が濃縮分解したため。	蒸 留	- -
53	"	石 鹼	フルフラール		フルフラールの水添反応を行なうため、原料を仕込み、翌日反応して熟成に入ったときに爆発。反応が急激で圧力が上昇して水素が洩れたため。	反 応	- -
54	50年	薬 品	ベンゾイルパーオキシド		投下したダンボール箱にBPOが入っていたため爆発。	取 扱	- -
55	"	医 薬 品	過酸化物	中間体合成のためベンゼン、中間縮合体、H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> 、タングステン酸ソーダを仕込み蒸気で加熱中、加熱しすぎて異常反応が生じ、ガスが噴出して爆発。	反 応	1	-
56	"	石 油 化 学	アクリロニトリル	$CH_2=CHCN$	アクリロニトリル工場で、配管内のプロピレンをパージした直後、サイクロン内部で局所的な爆発。	バ ー ジ	- -
57	"	香 料	香料原料 ベンジルクロライド	$CH_2Cl$ 	石鹼用香料合成のためのグリニア反応をしていたが、反応が進まないで更にベンジルクロライドを追加した時に急激な反応が生じた。	反 応	1 1

No.	発生年 (昭和)	業 種	化学物質名・構造式	概 要	工 程	被 害 (死) (傷)	
58	"	薬 品	タール	反応が生じたタールが自動酸化して自然発火。	"	- -	
59	50年	染 料	廃硫酸	前日ニトロ化反応から生じた硫酸中に硫酸が含まれオルトキシレンと異常反応。	放 置	- -	
60	51年	石 鹼	クロロビリジン N-オキサイド	 Cl O	反応缶から溶剤を留去して放置していたときに爆発。	"	- -
61	"	火 薬	ニログリセリン	$\begin{array}{c} \text{CH}_2\text{ONO}_2 \\   \\ \text{CHONO}_2 \\   \\ \text{CH}_2\text{ONO}_2 \end{array}$	ニログリセリン、ニログリコールの製造工程でニトロ化反応の開始直後にニトロ系統の冷却器が爆発。原因は硝酸酸配供給系統の異常。	反 応	- 1
62	"	木 材 化 学	スチレン +メタクリル酸メチル	$\begin{array}{c} \text{CH}=\text{CH}_2 \\   \\ \text{C}_6\text{H}_5 \\   \\ \text{CH}_2=\text{C}(\text{CO}-\text{OCH}_3) \end{array}$	貯蔵中のドラム缶が爆発。クーリングユニットが故障したので修理中の出来事である。	放 置	- -
63	"	—	ホストキシシ (リン化 アルミニウム+カルバ ミン酸アンモニウム)	AIP $\text{NH}_4\text{CO}_2\text{NH}_2$	路上放置の屑の中に混入しており、水が入って発熱して爆発。	"	- -
64	"	薬 品	トリベンジルホスフェイト	$(\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2)_3\text{PO}$	蒸留でベンジルアルコール留去後、放冷していたつもりが熱媒体により加熱が継続されていて分解爆発。	蒸 留	- -
65	"	化 学	アクリル酸エチル	$\text{CH}_2=\text{CO}-\text{OC}_2\text{H}_5$	タンクベントの活性炭にアクリル酸エチル蒸気が吸着し、その吸着熱で発火。	送 液	- -
66	"	"	塩素酸ソーダ	$\text{NaClO}_3$	スラリー液を送る途中でパッキンが混入し、シャフトの過熱で発火。	"	- -
67	52年	実 験 室	アジ化銅	$\text{CuN}_3$	実験室用恒温槽のフランジ部の錆を落していた時に爆発。原因は防腐剤中のアジ化ソーダが長年に亘り、アジ化銅を形成していたため。	研 磨	- 1
68	"	農 薬	農 薬	—	農薬原体を蒸気加温していたが、温度計が不良のため、高温になり過ぎて急激に分解し生成ガスが爆発。	溶液攪拌 加 熱	- -
69	"	塗 料	トルエンジイソシアネート +ポリオール		ポリウレタンワニス製造工程でポリオールの仕込みが早すぎ、かつポリオール中に水を含んでいたため、異常反応が生じて破裂。	反 応	- -
70	"	薬 品	ジエチルアミノエ オキシエタノール	$\begin{array}{c} \text{C}_2\text{H}_5-\text{N}-\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} \\   \quad \quad   \\ \text{C}_2\text{H}_5 \quad \quad \text{OC}_2\text{H}_5 \end{array}$	粗製器の蒸留が進んだ頃に爆発。	蒸 留	- 1

No.	発生年 (昭和)	業 種	化学物質名・構造式	概 要	工 程	被 害 (死) (傷)
71	"	研 究 所	一酸化窒素 NO	NOボンベが突然爆発した。	放 置	2 1
72	53年	薬 品	ビス-3, 5, 5- トリメチルヘキサノ イルパーオキサイド 	放置中に異常分解、噴出して付近の電気機器の火で引火爆発。	調整放置	1 -
73	"	染 料	染 料 ———	配合機で粉碎混合するため攪拌開始したときに爆発。	粉碎混合	- 5
74	"	プラスチック	ジオキサン +ジクロルエタン +無水硫酸 	イオン交換樹脂工場アグクト製造装置においてジクロルエタンとジオキサンの液中へ無水硫酸を滴下していたときに爆発。	反 応	- -
75	53年	プラスチック	MEKPO 55%(パーメックN) +ナフテン酸コバルト 	ナフテン酸コバルト用のスポイドをパーメックNの容器に落して、混触発火し、工場を全焼した。	損層板の 製 造	- 1
76	"	界面活性剤	アクリル酸 CH <sub>2</sub> =CH-CO-OH	繊維用湖剤を製造する工場で、アクリル酸エステル、アクリル酸等を反応釜に仕込み加温し、反応促進の為、更に加温したところ重合異常反応が起り、噴出して着火爆発。	反 応	- -
78	54年	接 着 剤	ポリジニトロベンゼン ———	真空乾燥後、加温を止め放置中に爆発。	乾 燥	- -
78	54年	染 料	p-ニトロフェノールソーダ 	コンベアー用モータシャフトの軸受部にp-ニトロフェノールソーダの粉末が付着して過熱して、爆発。	移 送	- -
79	"	薬 品	フェニールイソキサゾールカルボン酸エステル	粉末品をトルエン中に投入していた時に火炎が噴き上った。	溶 解	1 3
80	"	石油化学	過酸化物 ———	冷凍庫内に保管中の過酸化物が冷凍庫の故障により温度上昇して分解発火。	貯 蔵	- -
81	"	煉 炭	塩素酸カリ, 硝酸カリ, KClO <sub>3</sub> , KNO <sub>3</sub> 赤リン, 木炭粉 P, C	添加配合中に爆発。微量の赤リンが混入したためと思われる。	配 合	1 2
82	"	実 験 室	ジオキサン 	ジオキサンの混合液を誤って加熱したため爆発。	溶 解	- -
83	"	化 学	スチレン CH=CH <sub>2</sub> 	スチレン、四塩化炭素、水、その他の混合液を蒸留中にスチレンが重合、噴出した。	蒸 留	- -
84	"	運 輸	ジニトロソペンタメチ レンテトラミン 	埠頭で積まれていたDPTが発火爆発。	保 管	- -

No.	発生年 (昭和)	業 種	化学物質名・構造式	概 要	工 程	被 (死)	害 (傷)
85	55年	薬 品	5-クロロ-1,2,3- チアジアゾール (5CT) 	5CTと液安から5-アミノ-1,2,3, チアジアゾールを合成する工程で、 反応缶へ供給する 5CT 配管が爆 発。	送 入	-	3
86	"	"	"	製品5CTを500ℓの受槽に取出し ていた時に爆発。	反 応	2	12
87	"	"	α-ピネン 	内容7.5Kℓの反応缶で活性白土を 触媒としてα-ピネンの異性化によ るカンフェンを製造中に爆発。	"	6	6
88	"	"	過酸化ベンゾイル (BPO) 	BPOを乾燥して取出し、放置中 に爆発。	乾 燥	-	2
89	"	顔 料	ジアゾ系顔料 	乾燥中に発火火災。温度制御不調 のため。	"	-	-
90	56年	プラスチック	アクリル酸モノマー $\text{CH}_2=\text{CHCOOH}$	ドラム缶入りアクリル酸を凝縮防 止のためスチーム加温していたが、 局部加熱により重合爆発。	加 温	-	-

### 3.2 反応性物質の ARC および DSC の熱データ集

#### 3.2.1 ARC による測定条件

ARC 実験においては、初期温度を設定したのち、断熱を保持しながら10分の待ち時間と10分の探索時間を与えた。もしその探索の過程で自己発熱速度が0.02℃/min 以下のときは5℃ずつ温度を上げ、同様な発熱の有無の探索を繰り返した。

試料容器は、球形のチタン製またはハステロイ C 製であり、それらの重さはチタン製で8~9g (耐圧~250kg/cm<sup>2</sup>)、軽いハステロイ C 製は18~19g (耐圧~450kg/cm<sup>2</sup>)、重いハステロイ C 製は75~80g (耐圧~2400kg/cm<sup>2</sup>) である。実験の前に試料と試料容器の重さを正確に測定し、熱補正係数φの計算を行った。

雰囲気ガスには、空気またはアルゴンを使用した。アルゴン中での実験においては、アルゴンで試料容器

を10kg/cm<sup>2</sup>程度に加圧し、これを4~5回繰り返すことによって内部を置換した。また、ARC データ集において○印は空气中、また、●印はアルゴン中での実験をあらわしている。

なお、データ集中での圧力の単位は全てゲージ圧力で示されている。

#### 3.2.2 DSC による測定条件

DSC 実験においては、デュポン製910型加圧 DSC を用い、試料容器にはハーメチック (□) またはピンホール (○) の型のものを使用し、試料量を0.5~3 mg 程度とした。

なお、分解熱などの発熱量は初期試料量あたりのカロリー数で表わしている。

空気以外のガス中での測定においては、所定のガスで DSC セルを~20kg/cm<sup>2</sup>程度に加圧し、これを4~5回繰り返すことにより内部の置換を行った。

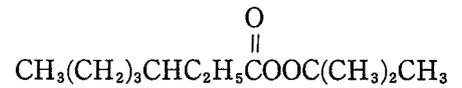
3.2.3 29物質一覧表

- 1) 2-エチルペルオキシヘキサン酸 t-ブチル
- 2) 過酸化ラウロイル
- 3) 過酸化ベンゾイル
- 4) 過安息香酸 t-ブチル
- 5) t-ブチルパーピバレード (70%)
- 6) t-ブチルパーピバレート (50%)
- 7) p-トルエンスルホニルヒドラジド
- 8) ジニトロソペンタメチレンテトラミン
- 9) アゾイソブチロニトリル
- 10) 2,2'-アゾビス-2,4-ジメチルバレロニトリル
- 11) アゾジカルボンアミド
- 12) 4,4'-オキシビスベンゼンスルホニルヒドラジド
- 13) ニトロメタン
- 14) o-ニトロアニソール
- 15) 2,4-ジニトロトルエン
- 16) p-ニトロアニリン
- 17) p-ニトロフェノールナトリウム塩
- 18) p-ニトロベンゼンスルホン酸
- 19) o-ニトロフェニルスルフェニルクロライド
- 20) ピクリン酸ナトリウム
- 21) 2,4-ジニトロアニリン
- 22) フェニルヒドラジン
- 23) 5-アミノ-1,2,3-チアジアゾール
- 24) 5-クロロ-1,2,3-チアジアゾール
- 25) 5-アセチルアミノ-1,2,3-チアジアゾール
- 26) ジフェニルジアゾメタン
- 27) ニコチンアミド N-オキシサイド
- 28) ニコチン酸 N-オキシサイド
- 29) 高度さらし粉

3.2.4 測定条件とデータ

(1) 名称 2-エチルペルオキシヘキサン酸 t-ブチル

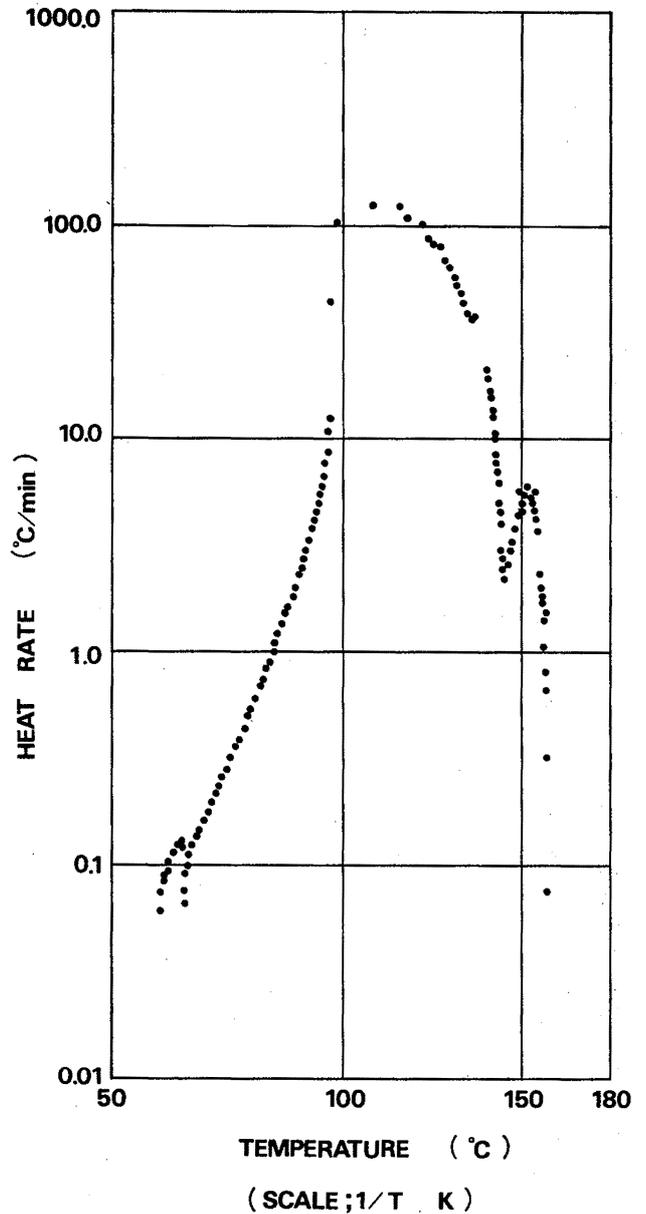
化学式

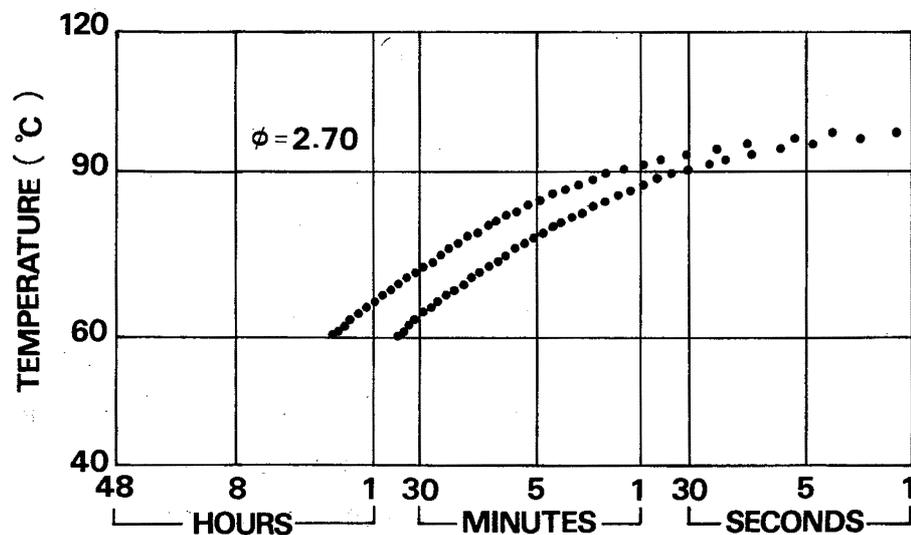
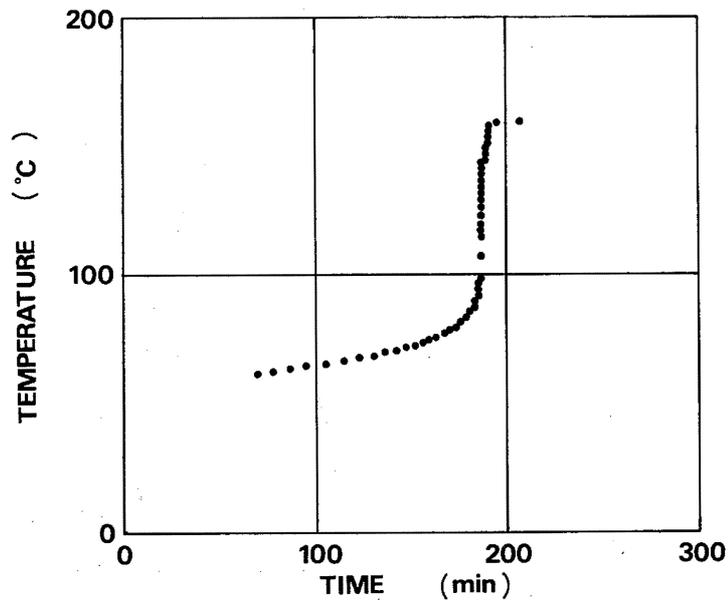
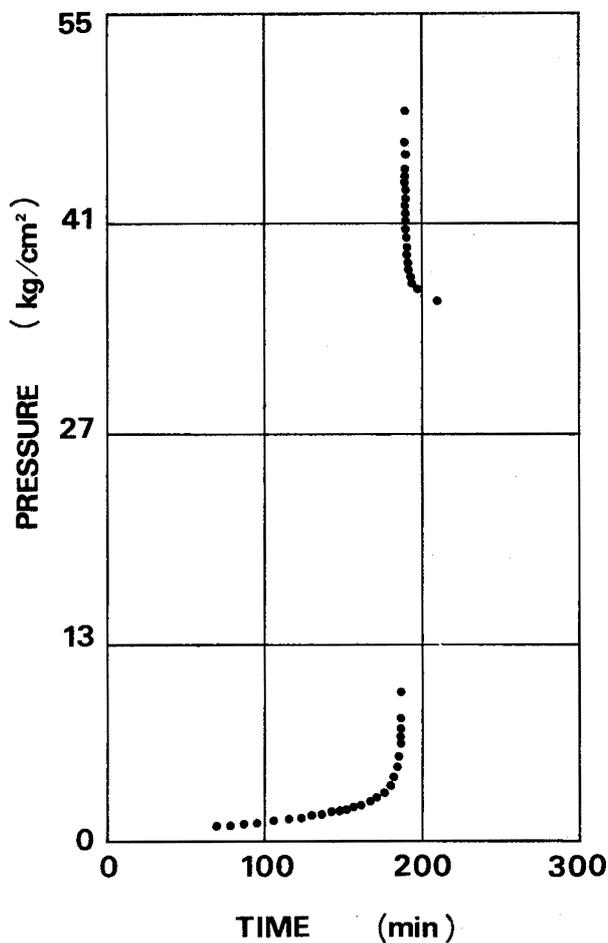
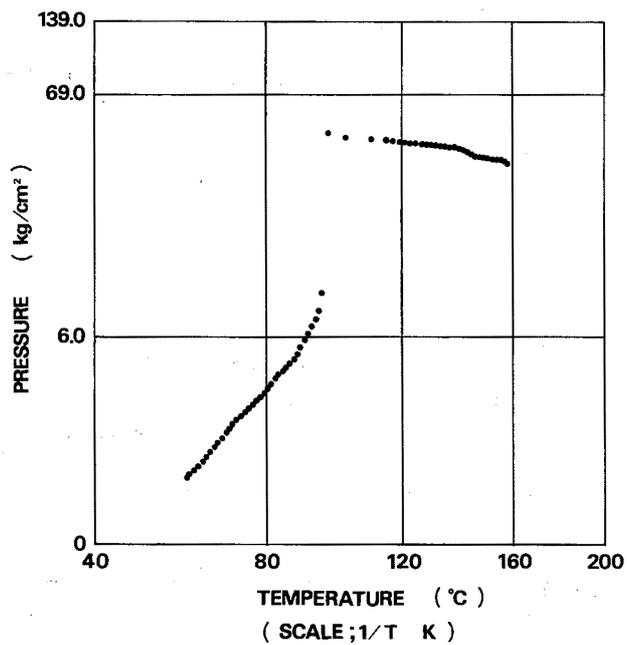


純度 99.1%

ARC

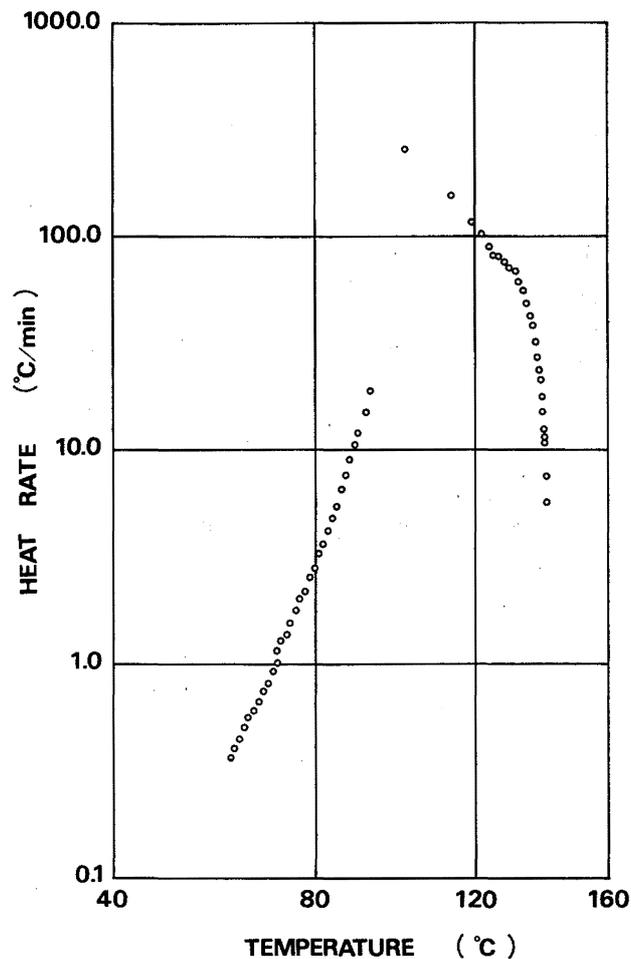
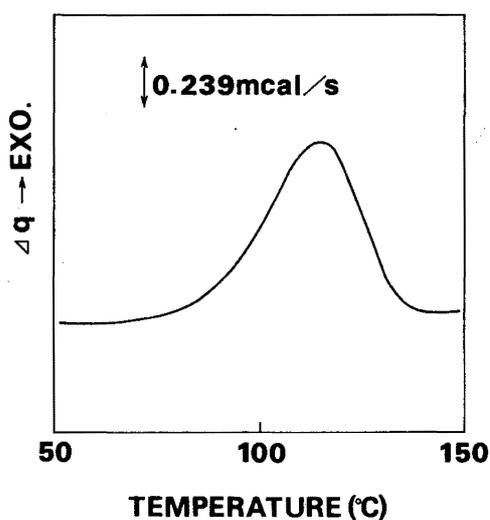
試料量	2.05g	発熱開始温度	60.1°C
雰囲気ガス	アルゴン	断熱到達温度	158.3°C
初期圧力	0 kg/cm <sup>2</sup>	最大発生圧力	48.5kg/cm <sup>2</sup>
試料容器	ハステロイ C	活性化エネルギー	33.7kcal/mol
初期設定温度	40.0°C	反応次数	n=1





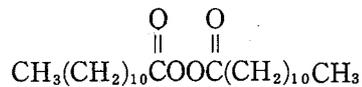
DSC

試料量	1.38mg	発熱開始温度	69°C
雰囲気ガス	窒素	発熱終了温度	137°C
初期圧力	0 kg/cm <sup>2</sup>	反応熱	213.8cal/g
昇温速度	5 °C/min	活性化エネルギー	31-33 kcal / mol
試料容器	ピンホール	反応次数	0.8-0.9



(2) 名称 過酸化ラウロイル

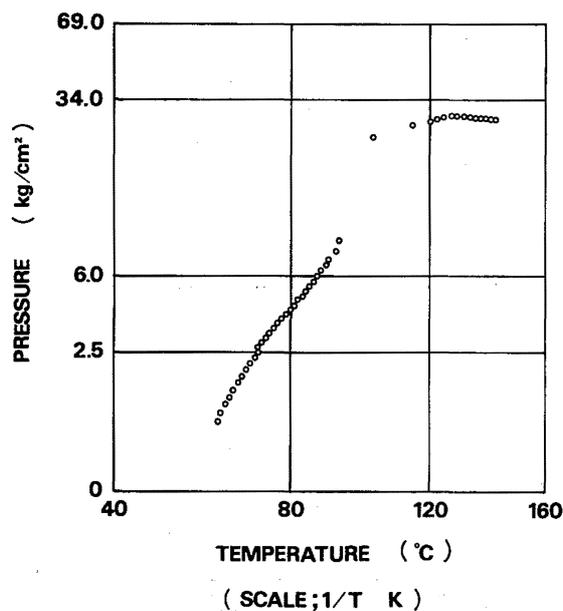
化学式

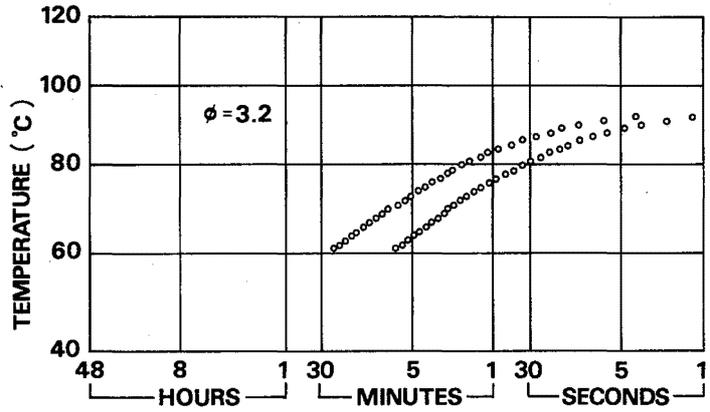
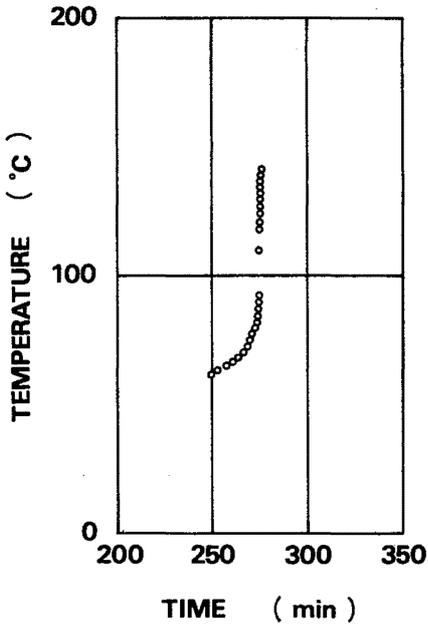


純度 試薬1級

ARC

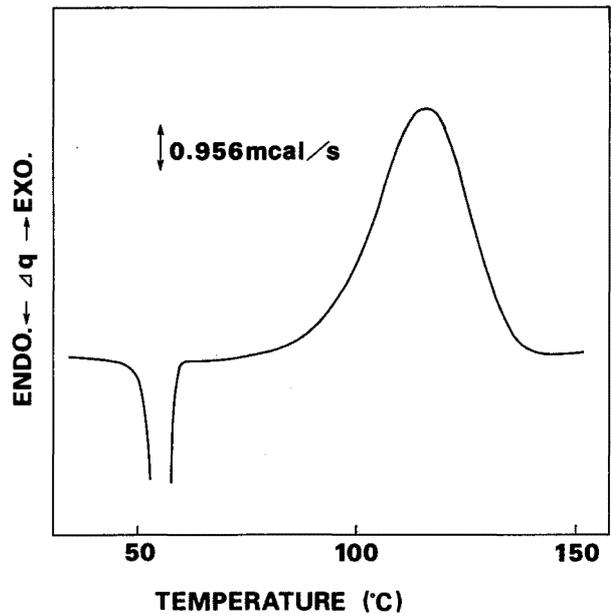
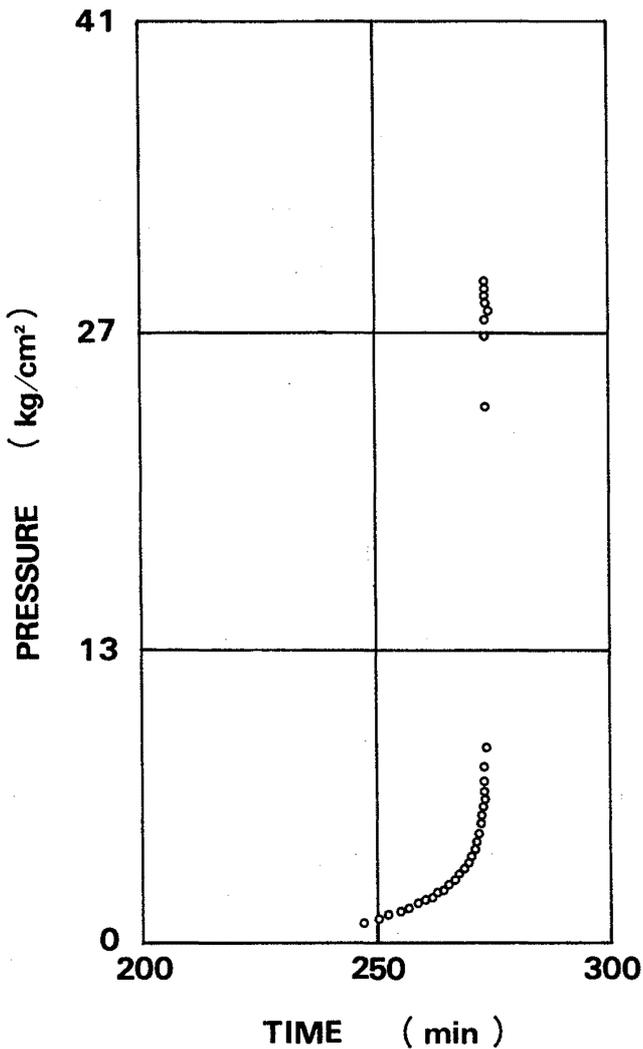
試料量	1.94g	発熱開始温度	61.6°C
雰囲気ガス	空気	断熱到達温度	140.8°C
初期圧力	0 kg/cm <sup>2</sup>	最大発生圧力	29.3kg/cm <sup>2</sup>
試料容器	ハステロイC	活性化エネルギー	32.8kcal/mol
初期設定温度	40.0°C	反応次数	n=1





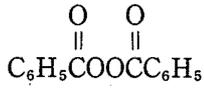
DSC

試料量	2.52mg	発熱開始温度	67°C
雰囲気ガス	空気	発熱終了温度	142°C
初期圧力	0 kg/cm <sup>2</sup>	反応熱	169.5cal/g
昇温速度	10°C/min	活性化エネルギー	33-36 kcal/mol
試料容器	ハーメチック	反応次数	0.7-0.9



(3) 名称 過酸化ベンゾイル

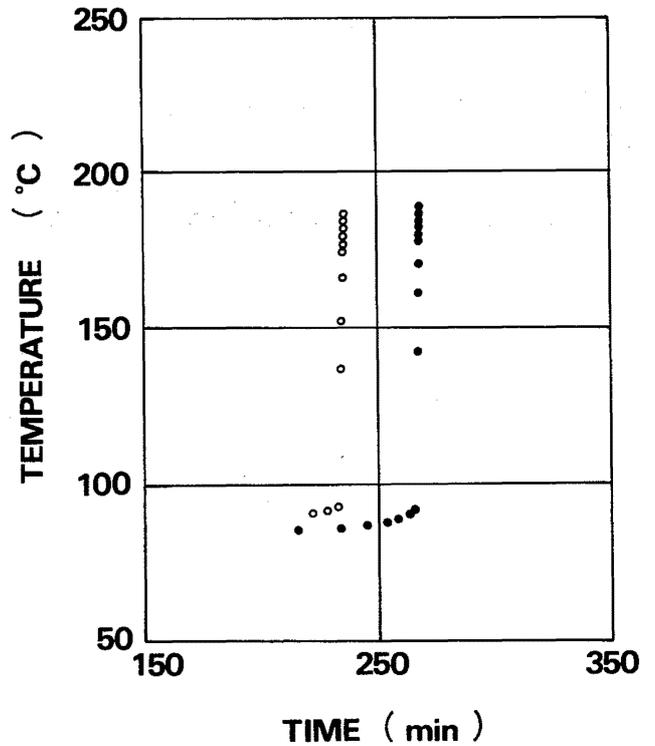
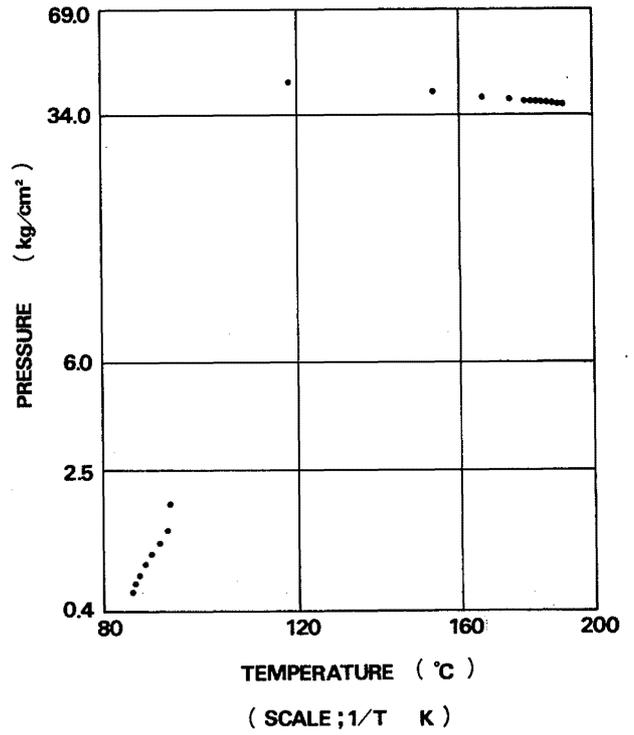
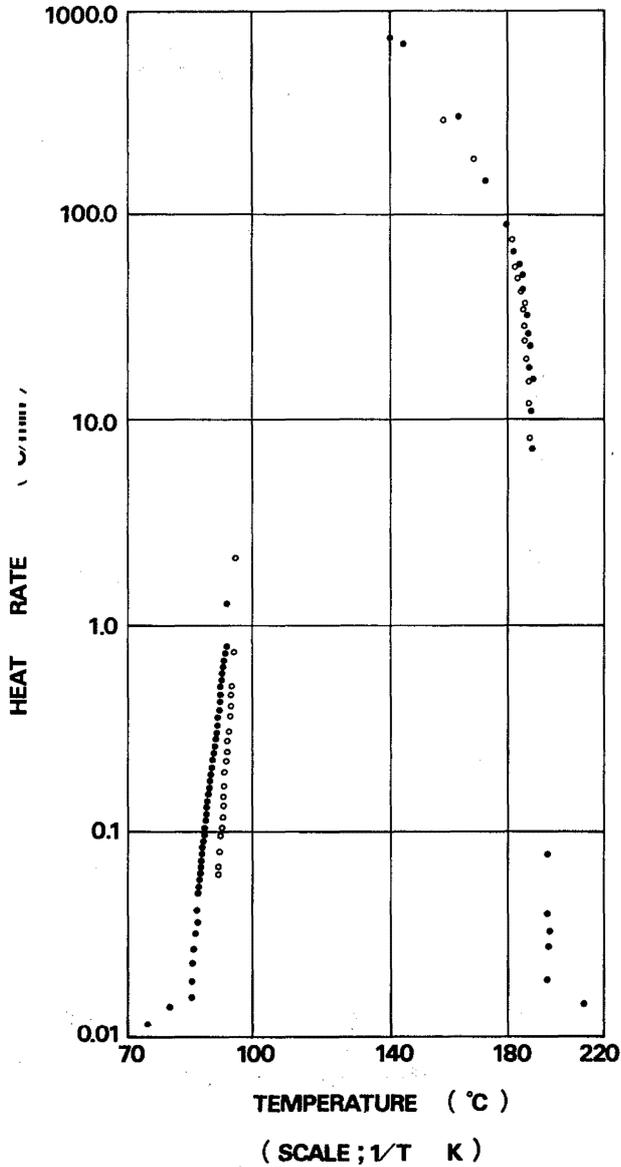
化学式

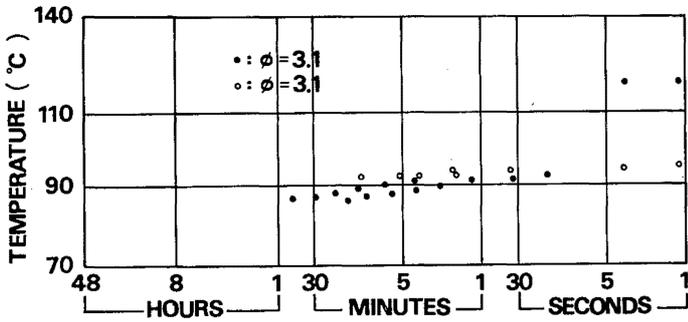
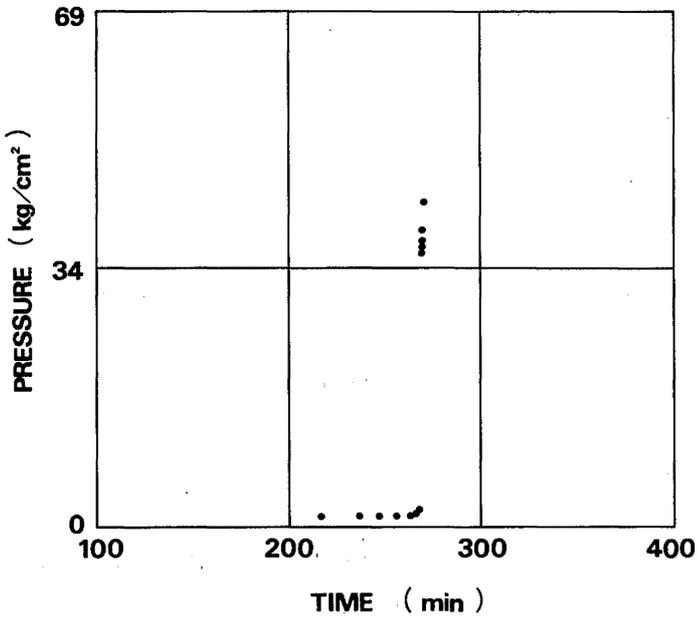


純度 99.2%

ARC

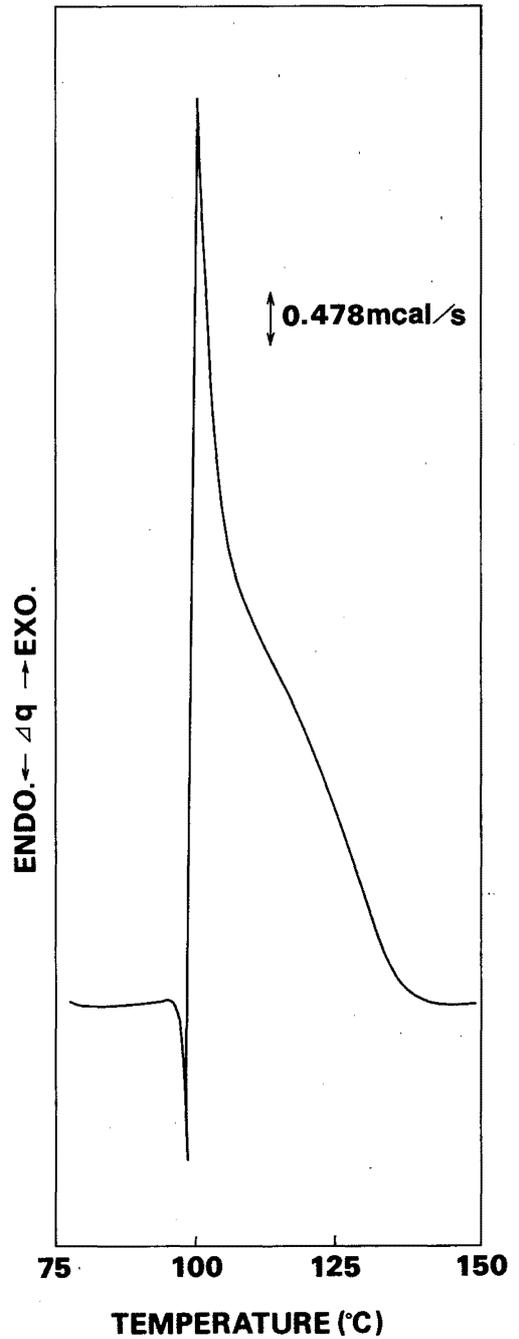
試料量	2.00g 1.97g	発熱開始温度	91.5°C 86.4°C
雰囲気ガス	空気 アルゴン	断熱到達温度	187.1°C 190.1°C
初期圧力	0 kg/cm <sup>2</sup> 0 kg/cm <sup>2</sup>	最大発生圧力	40.5kg/cm <sup>2</sup> 43.8kg/cm <sup>2</sup>
試料容器	ハステロイC ハステロイC	活性化エネルギー	101.1 kcal / mol
初期設定温度	50.0°C 50.0°C	反応次数	n = 1





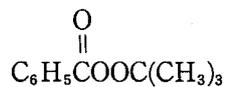
DSC

試料量	1.20mg	発熱開始温度	98°C
雰囲気ガス	窒素	発熱終了温度	142°C
初期圧力	0 kg/cm <sup>2</sup>	反応熱	316.9cal/g
昇温速度	10°C/min	活性化エネルギー	—
試料容器	ハーメチック	反応次数	—



(4) 名称 過安息香酸 t-ブチル

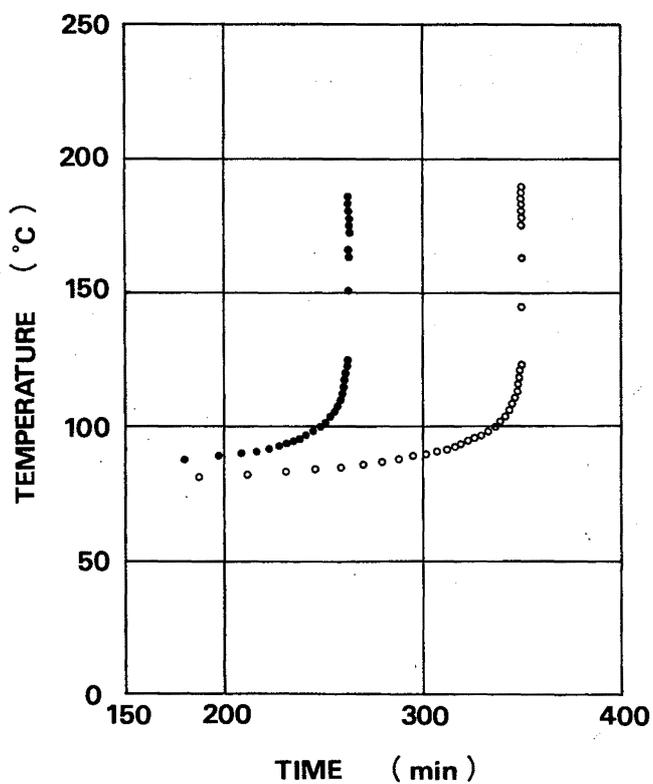
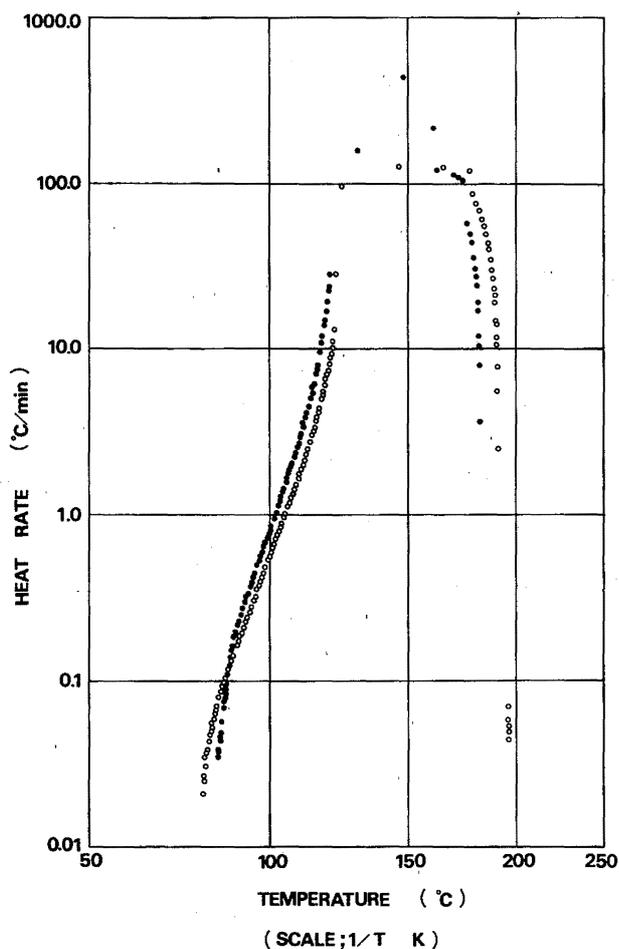
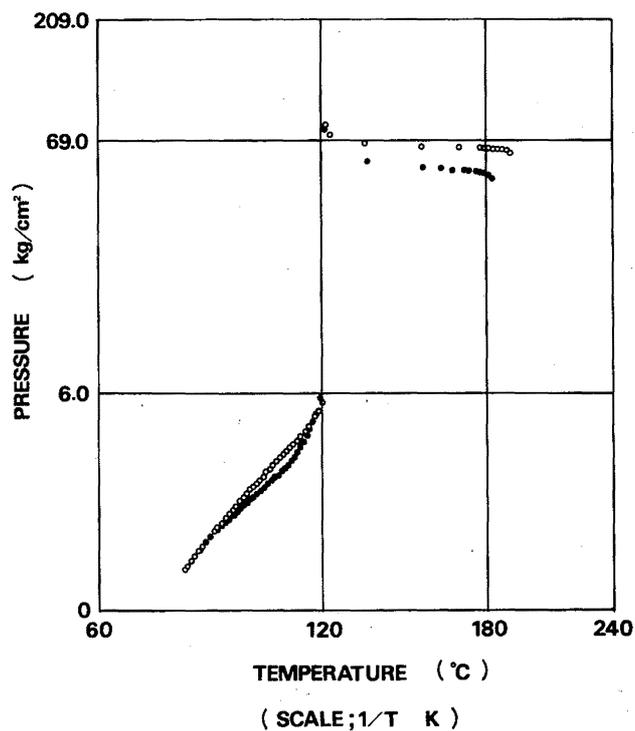
化学式

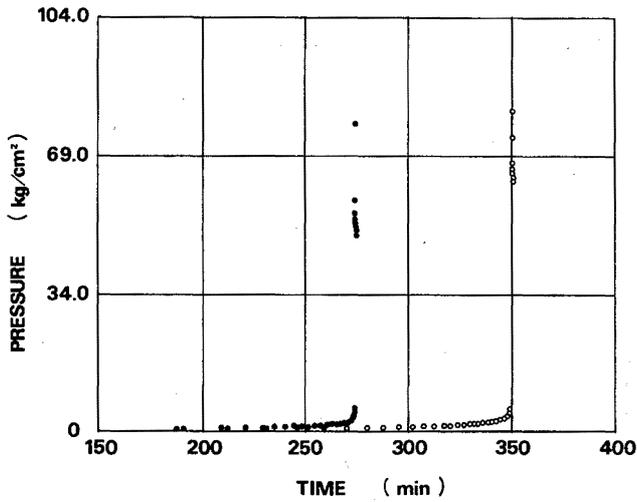


純度 99.3%

ARC

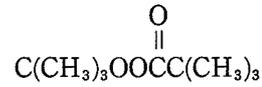
試料量	1.65g	発熱開始温度	81.3°C
	1.99g		85.5°C
雰囲気ガス	空気	断熱到達温度	190.2°C
	アルゴン		182.8°C
初期圧力	0 kg/cm <sup>2</sup>	最大発生圧力	80.8kg/cm <sup>2</sup>
	0 kg/cm <sup>2</sup>		78.0kg/cm <sup>2</sup>
試料容器	ハステロイ C	活性化エネルギー	40.5kcal/mol
	ハステロイ C	(アルゴン)	
初期設定温度	50.0°C	反応次数	n=1
	50.0°C		





(5) 名称 t-ブチルパーピバレート

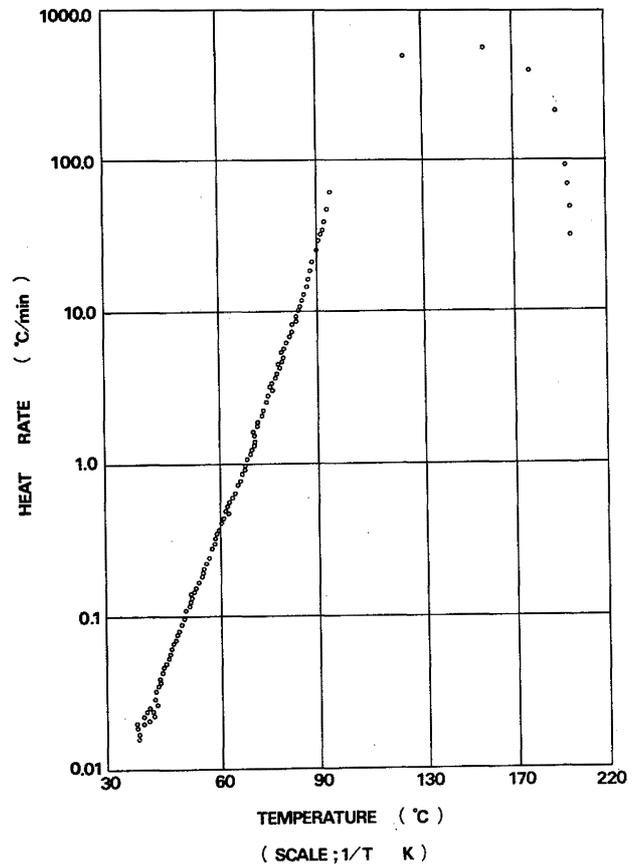
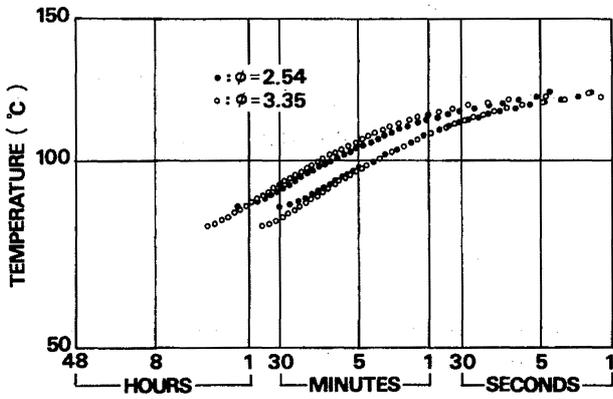
化学式



純度 70.0% (濃度)

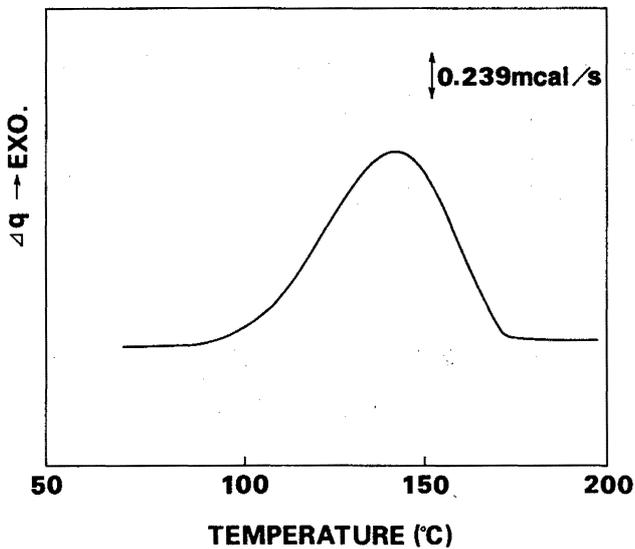
ARC

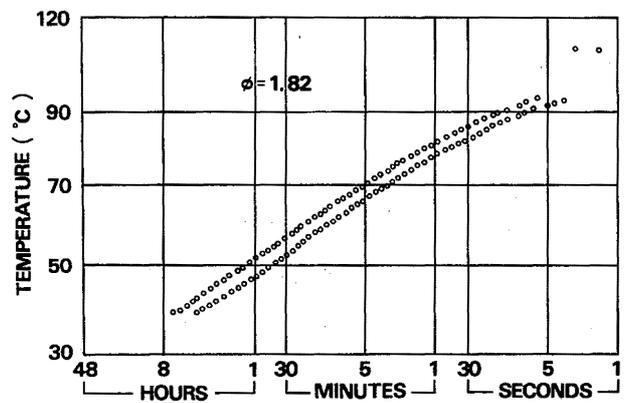
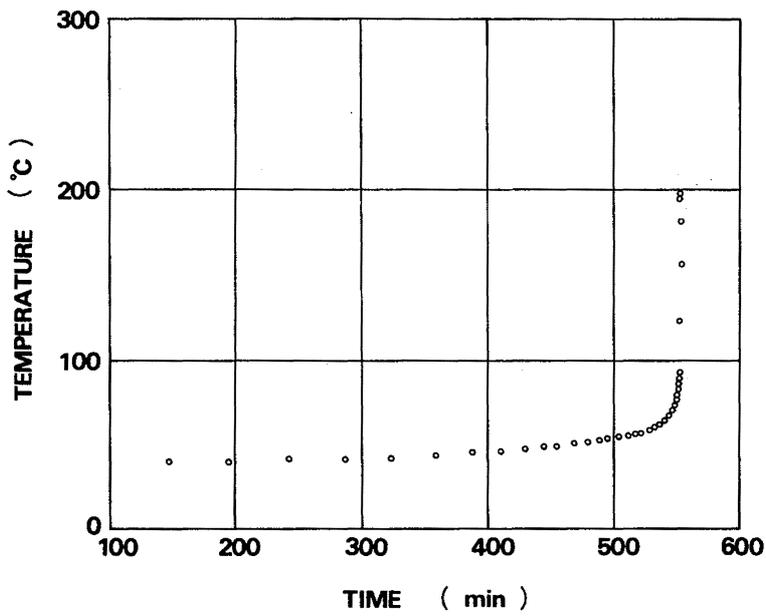
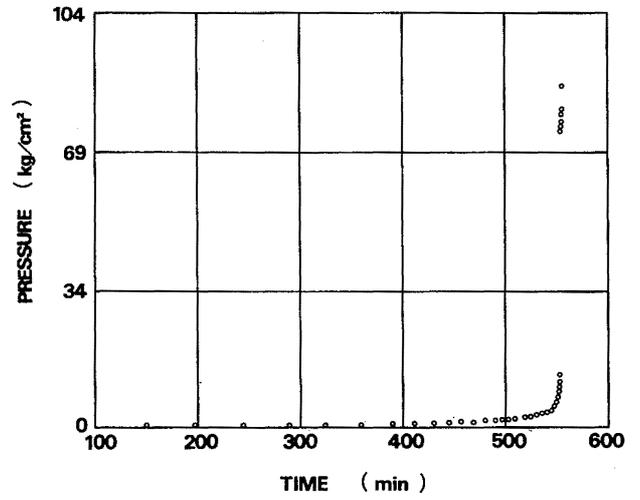
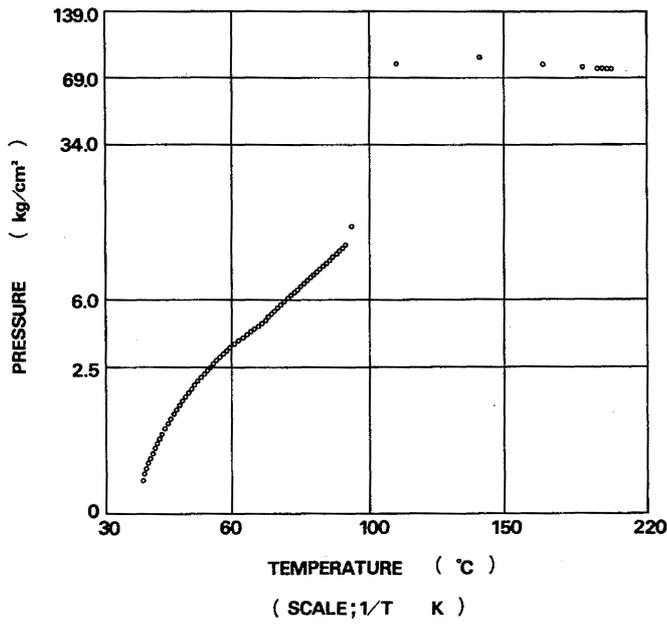
試料量	1.77g	発熱開始温度	39.1℃
雰囲気ガス	空気	断熱到達温度	200.0℃
初期圧力	0 kg/cm <sup>2</sup>	最大発生圧力	85.5kg/cm <sup>2</sup>
試料容器	チタン	活性化エネルギー	34.7 kcal/mol
初期設定温度	30.0℃	反応次数	n = 1



DSC

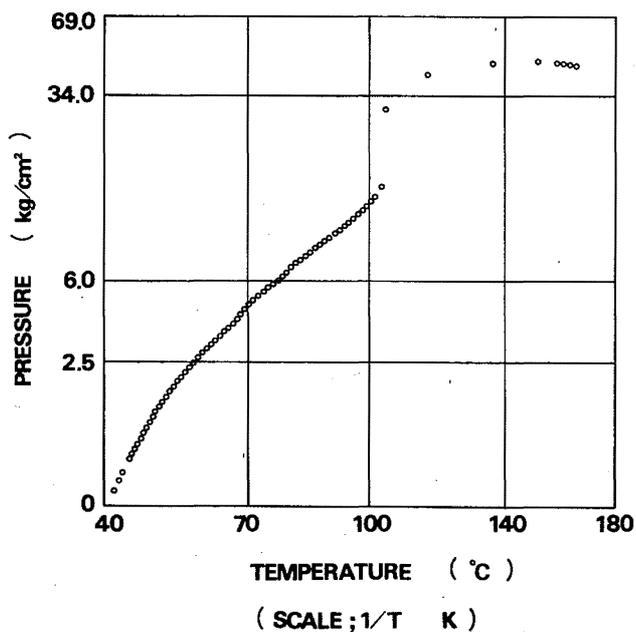
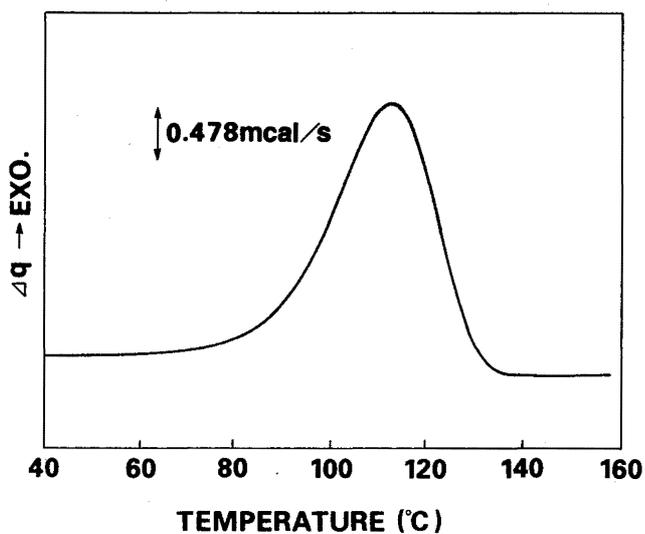
試料量	1.70mg	発熱開始温度	86℃
雰囲気ガス	窒素	発熱終了温度	172℃
初期圧力	0 kg/cm <sup>2</sup>	反応熱	283.3cal/g
昇温速度	5℃/min	活性化エネルギー	23-29 kcal/mol
試料容器	ハーマチック	反応次数	0.7-1.0





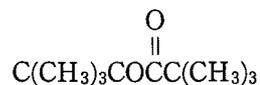
DSC

試料量	3.38mg	発熱開始温度	60°C
雰囲気ガス	窒素	発熱終了温度	138°C
初期圧力	34kg/cm <sup>2</sup>	反応熱	191.9 cal/g
昇温速度	10°C/min	活性化エネルギー	—
試料容器	ピンホール	反応次数	—



(6) 名称 t-ブチルパーピバレート

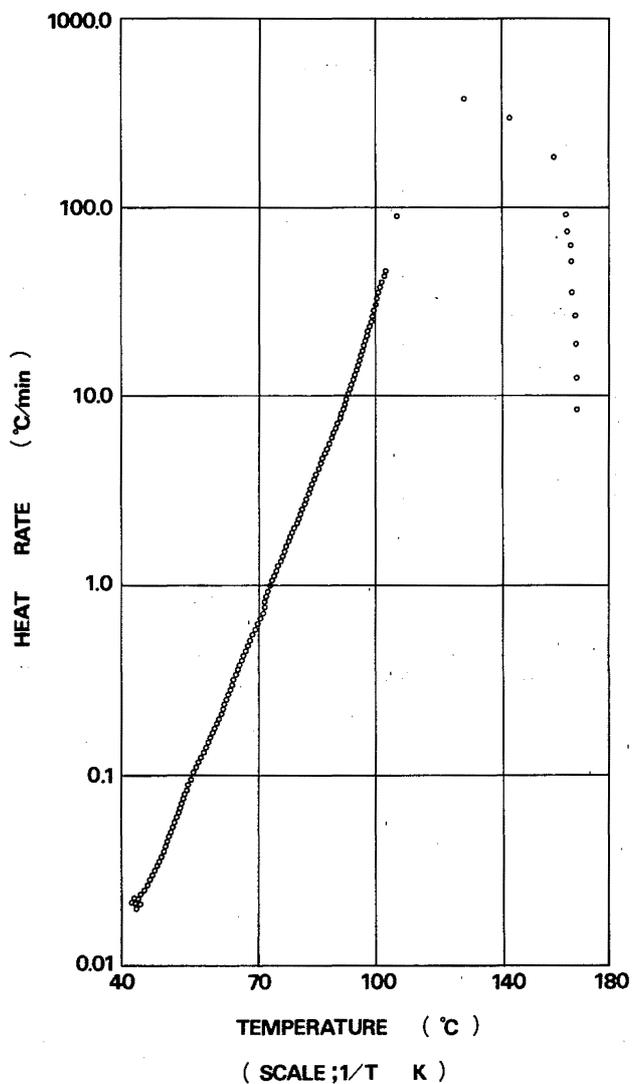
化学式

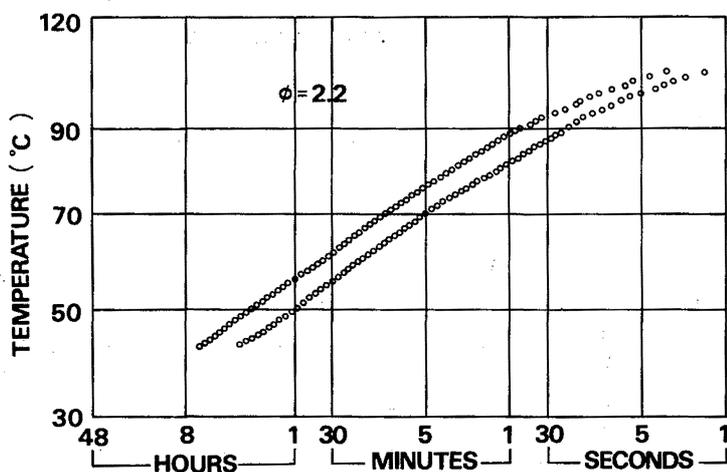
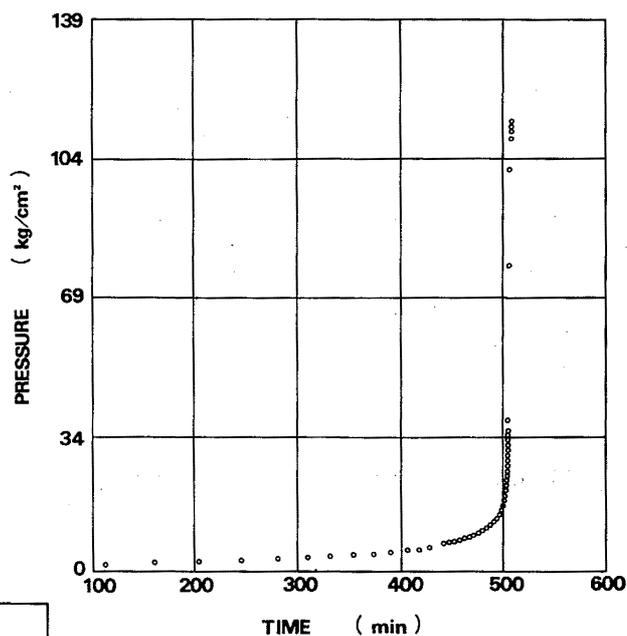
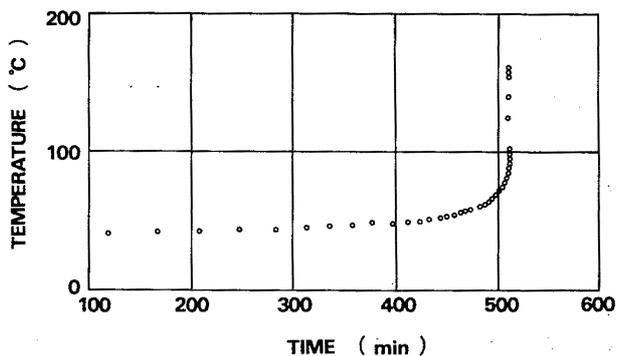


純度 50.4% (濃度)

ARC

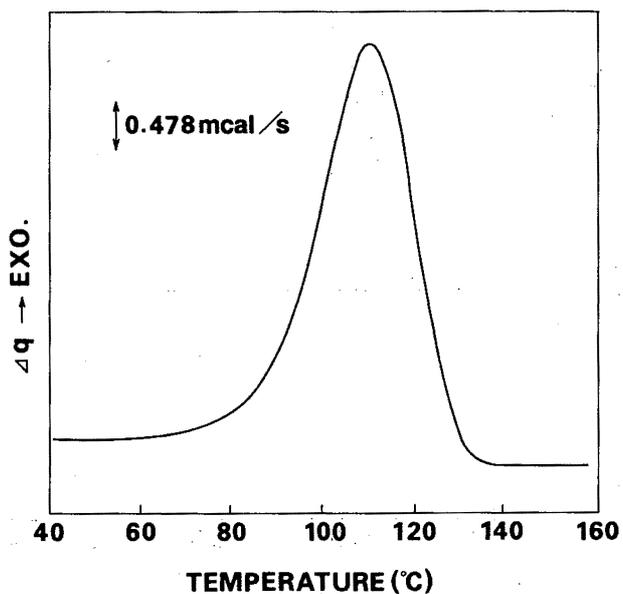
試料量	2.65g	発熱開始温度	45.9°C
雰囲気ガス	空気	断熱到達温度	167.4°C
初期圧力	0 kg/cm <sup>2</sup>	最大発生圧力	44.8kg/cm <sup>2</sup>
試料容器	チタン	活性化エネルギー	33.4kcal/mol
初期設定温度	40.0°C	反応次数	n=1



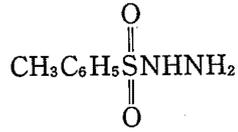


DSC

試料量	3.06mg	発熱開始温度	57°C
雰囲気ガス	窒素	発熱終了温度	140°C
初期圧力	34kg/cm <sup>2</sup>	反応熱	134.9 cal/g
昇温速度	10°C/min	活性化エネルギー	—
試料容器	ピンホール	反応次数	—



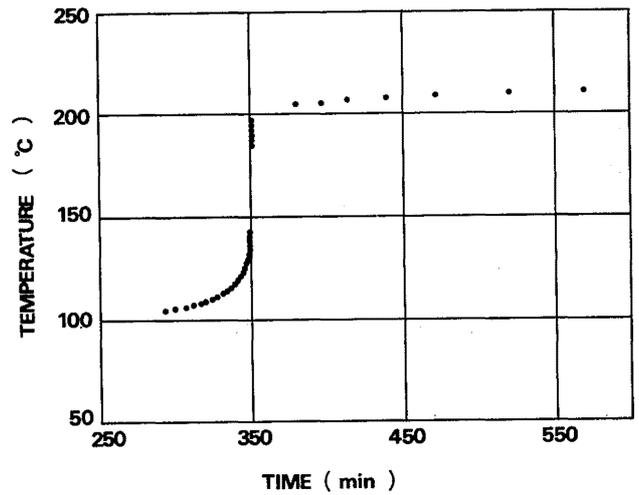
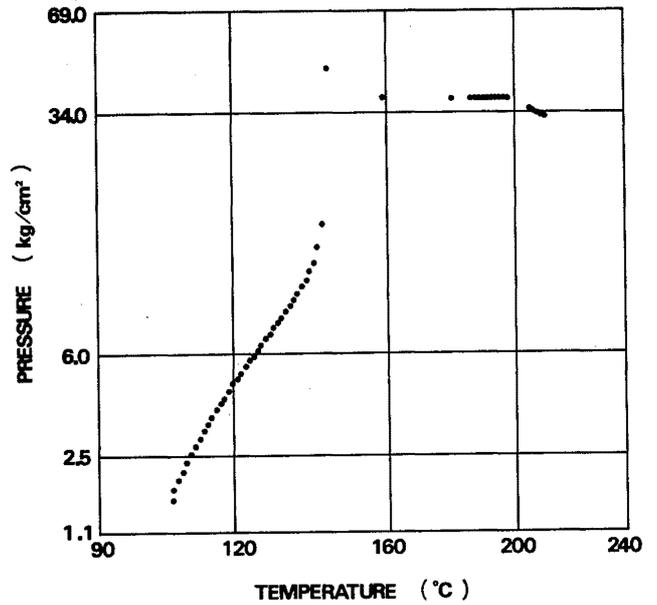
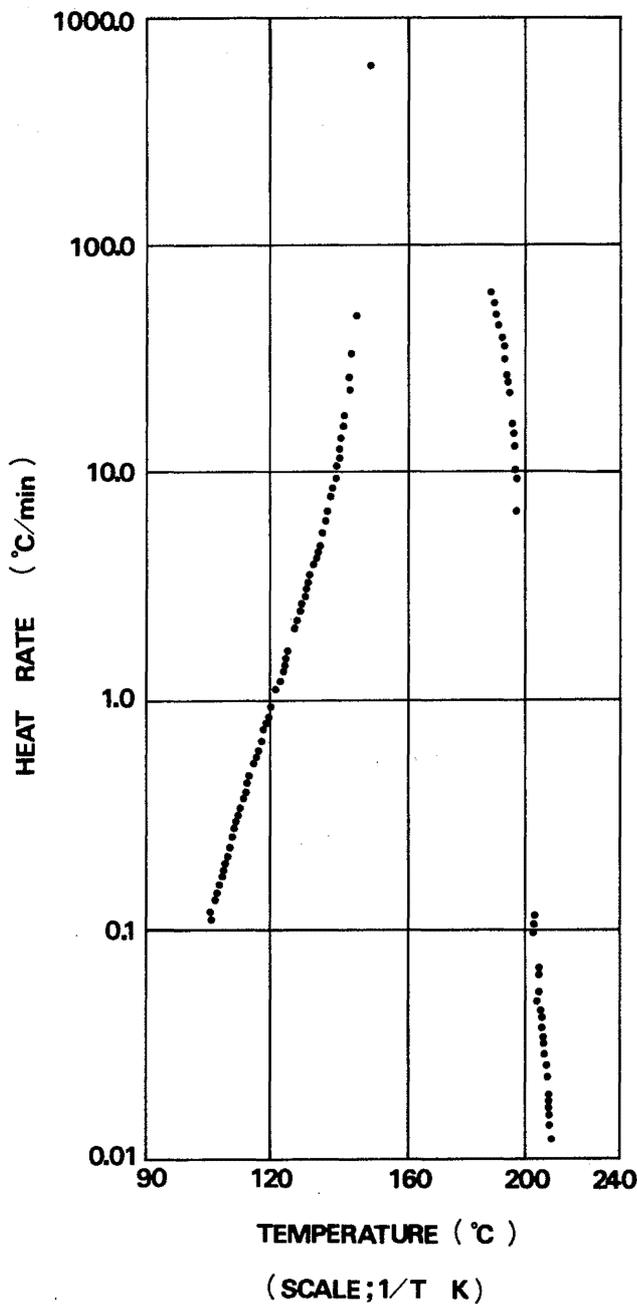
(7) 名称 p-トルエンスルホニルヒドラジド  
 化学式

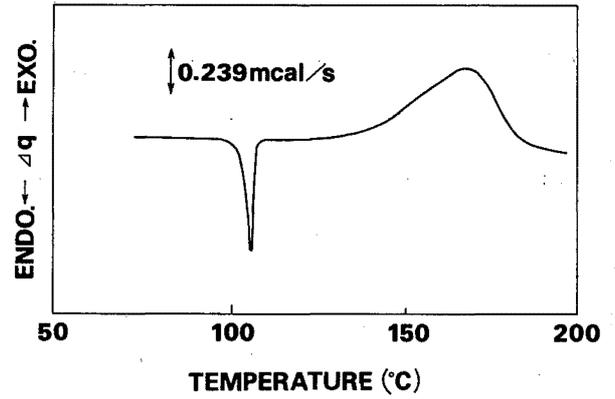
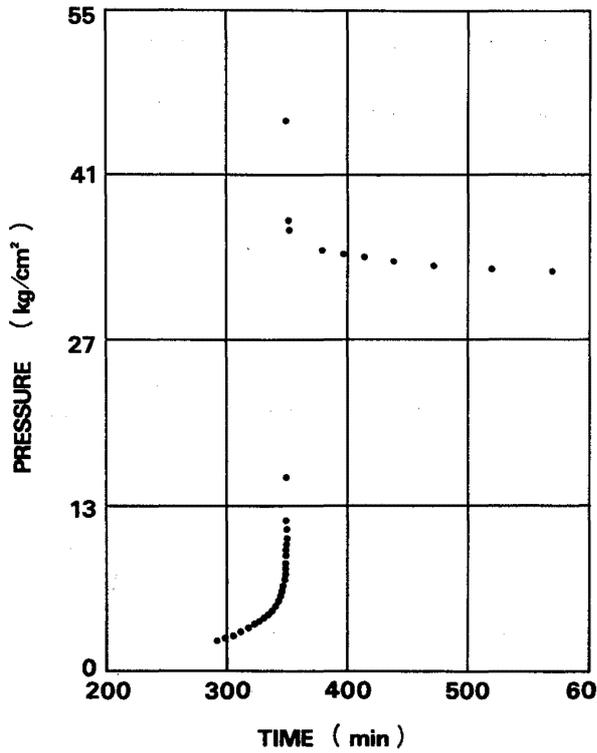


純度 97%以上

ARC

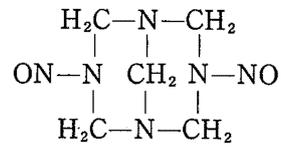
試料量	1.16g	発熱開始温度	106.3°C
雰囲気ガス	アルゴン	断熱到達温度	198.2°C
初期圧力	0 kg/cm <sup>2</sup>	最大発生圧力	37.1kg/cm <sup>2</sup>
試料容器	ハステロイC	活性化エネルギー	44.5kcal/mol
初期設定温度	50.0°C	反応次数	n=1





(8) 名称 ジニトロソペンタメチレンテトラミン

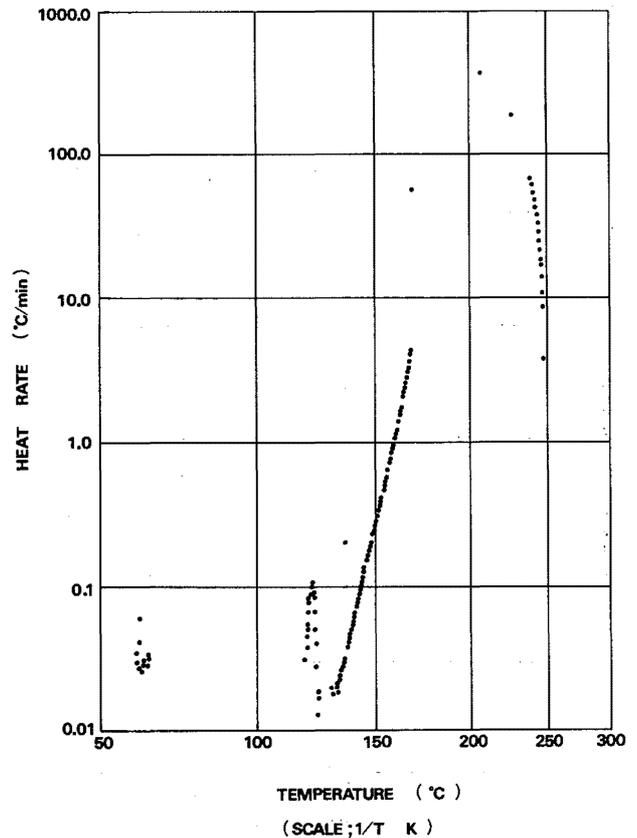
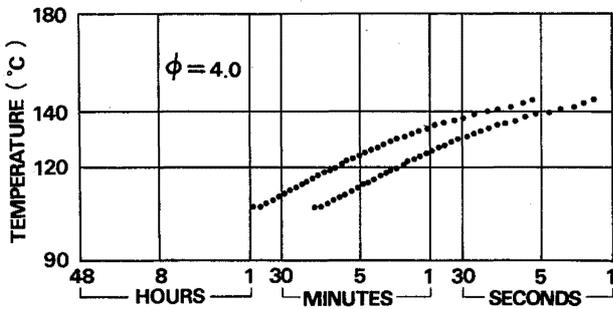
構造式



純度 97%以上

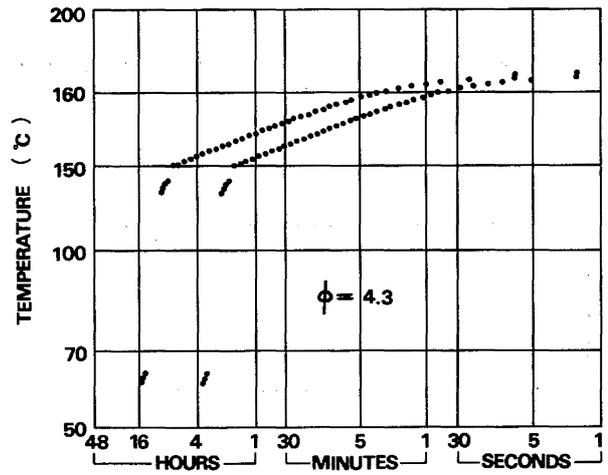
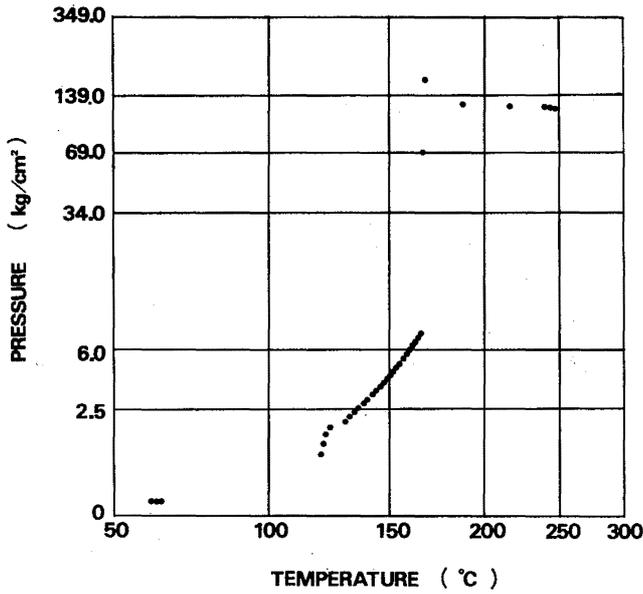
ARC

試料量	1.06g	発熱開始温度	130.6
雰囲気ガス	アルゴン	断熱到達温度	246.1°C
初期圧力	0 kg/cm <sup>2</sup>	最大発生圧力	172.0kg/cm <sup>2</sup>
試料容器	ハステロイC	活性化エネルギー	56.0kcal/mol
初期設定温度	50.0°C	反応次数	n = 1

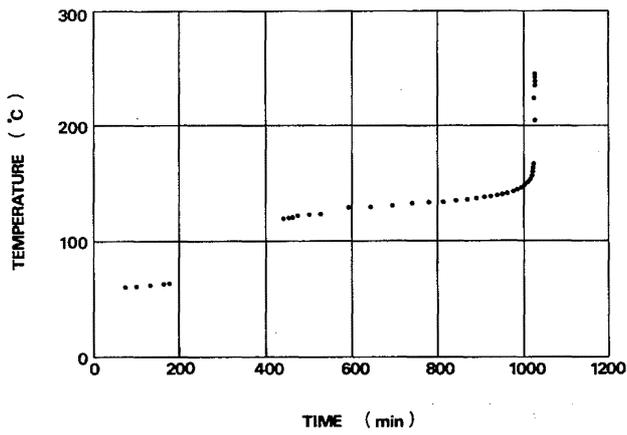


DSC

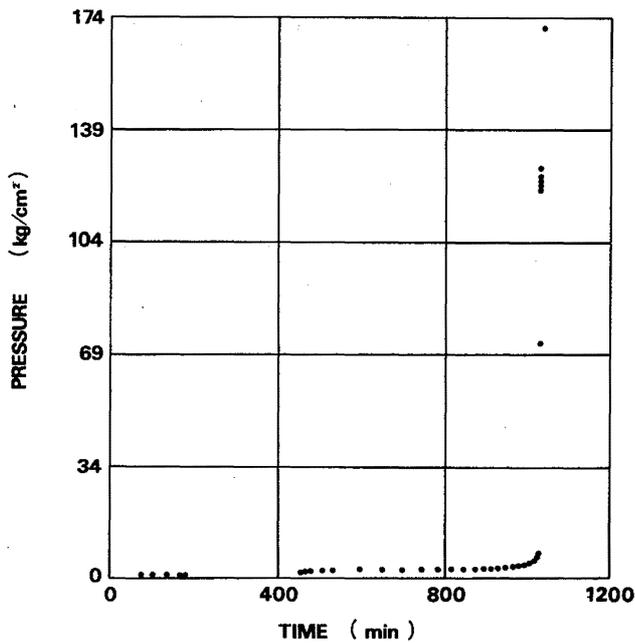
試料量	0.58mg	発熱開始温度	124°C
雰囲気ガス	空気	発熱終了温度	195°C
初期圧力	0 kg/cm <sup>2</sup>	反応熱	253.8cal/g
昇温速度	5 °C/min	活性化エネルギー	27.4kcal/mol
試料容器	ハーメチック	反応次数	—



TEMPERATURE (°C)  
(SCALE; 1/T K)



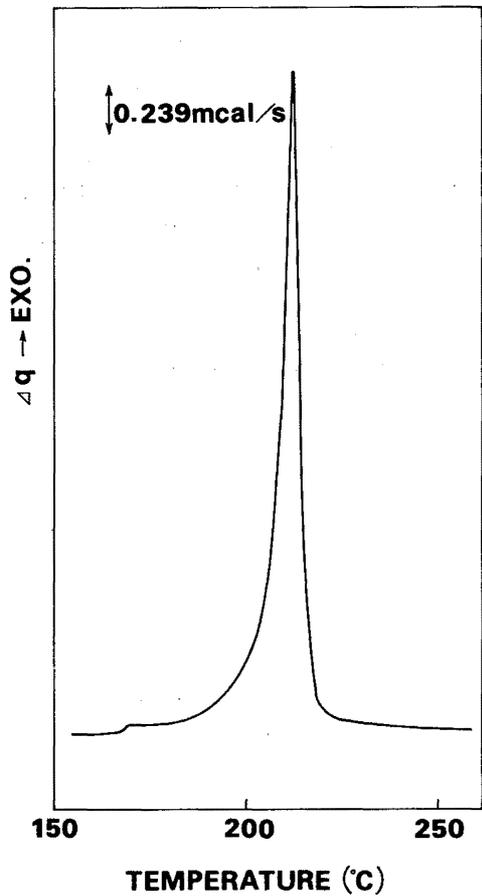
TIME (min)



TIME (min)

DSC

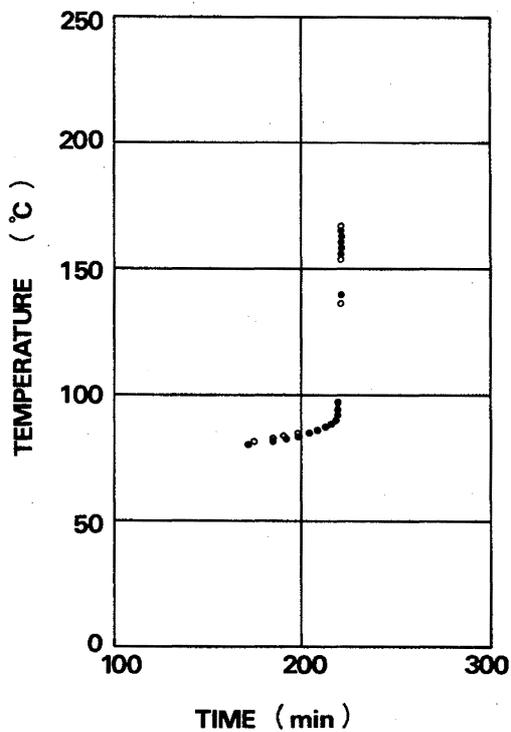
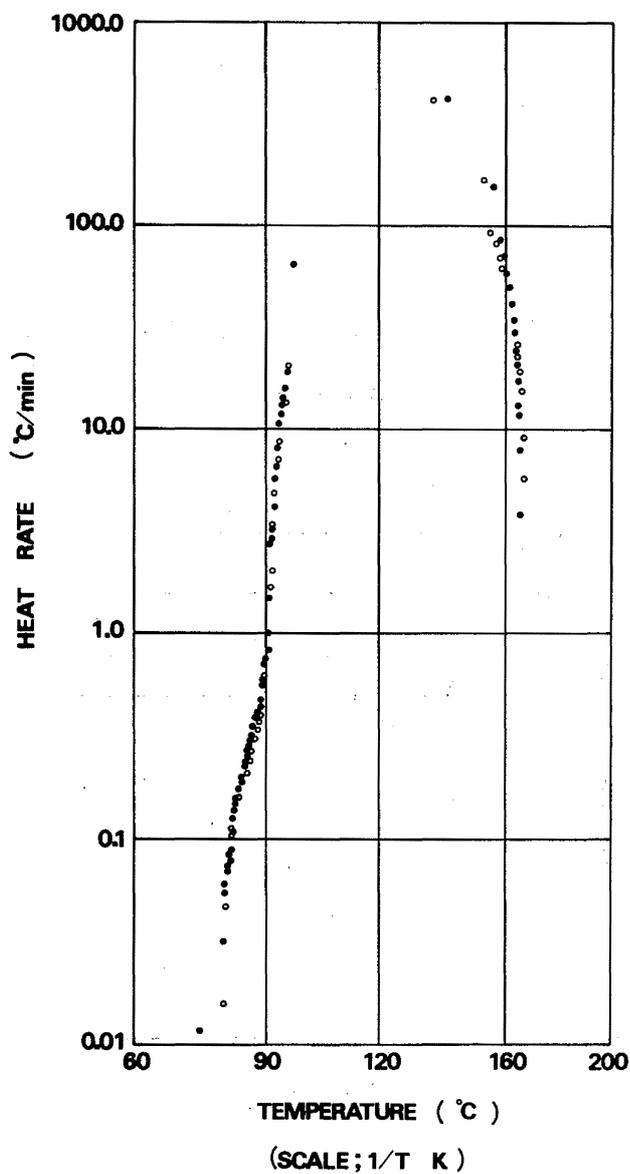
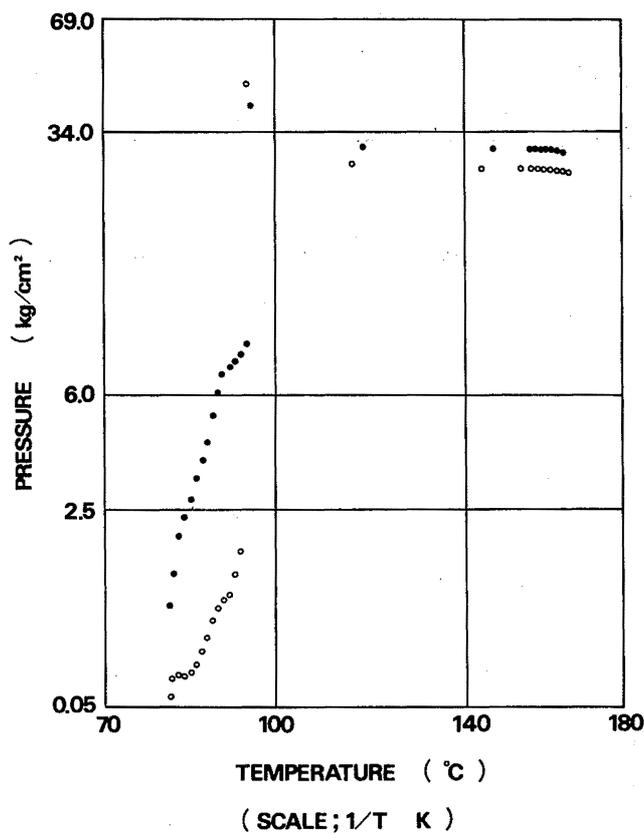
試料量	0.57mg	発熱開始温度	166°C
雰囲気ガス	空気	発熱終了温度	226°C
初期圧力	0 kg/cm <sup>2</sup>	反応熱	493.4cal/g
昇温速度	5°C/min	活性化エネルギー	66.4kcal/mol
試料容器	ハーメチック	反応次数	~0.7

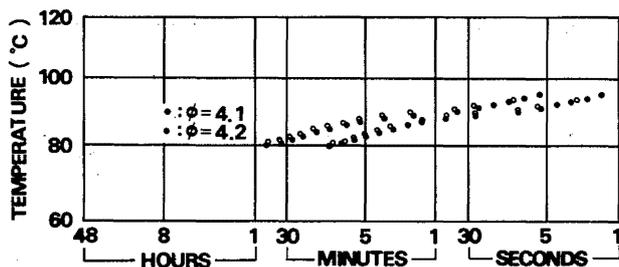


(9) 名称 アゾイソプロチロニトリル  
 化学式  $(CH_3)_2C(CN)N=N(CN)C(CH_3)_2$   
 純度 97%以上

ARC

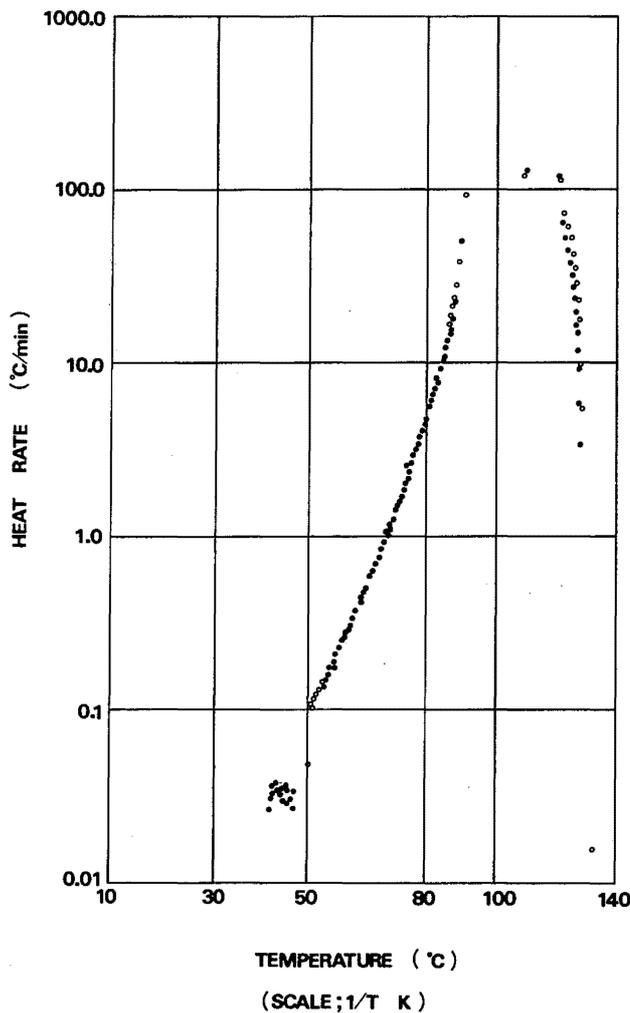
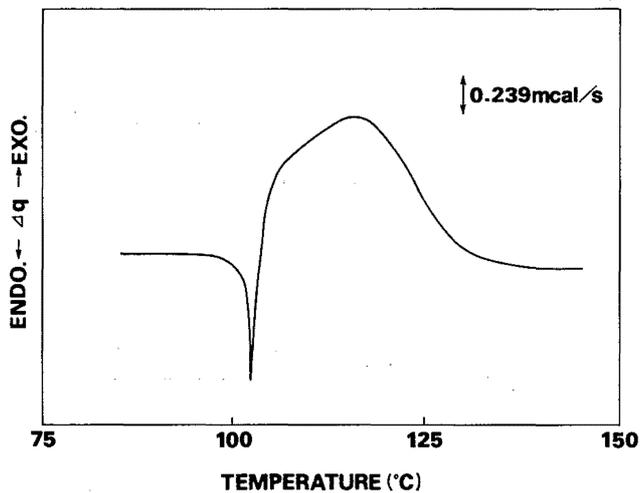
試料量	1.23g	発熱開始温度	81.2°C
	1.23g		80.9°C
雰囲気ガス	空気	断熱到達温度	166.4°C
	アルゴン		164.9°C
初期圧力	0 kg/cm <sup>2</sup>	最大発生圧力	47.1kg/cm <sup>2</sup>
	0 kg/cm <sup>2</sup>		40.4kg/cm <sup>2</sup>
試料容器	ハステロイC	活性化エネルギー	70kcal/mol
	ハステロイC		
初期設定温度	50.0°C	反応次数	n = 1
	50.0°C		





DSC

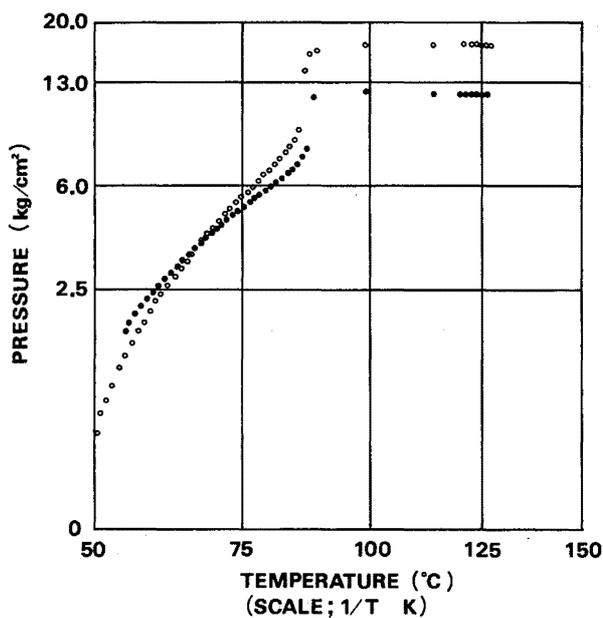
試料量	0.55mg	発熱開始温度	102.5°C
雰囲気ガス	空気	発熱終了温度	137°C
初期圧力	0 kg/cm <sup>2</sup>	反応熱	356.5cal/g
昇温速度	5 °C/min	活性化エネルギー	82.3kcal/mol
試料容器	ハーメチック	反応次数	—

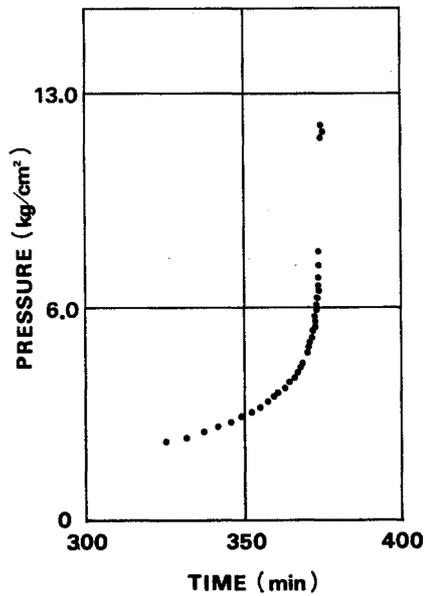
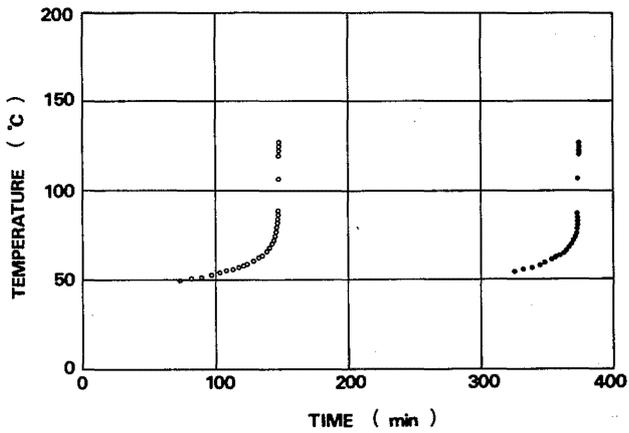


(10) 名称 2,2'-アゾビス-2,4-ジメチルバレロニトリル  
 化学式  $(CH_3)_2CHCH_2C(CH_3)(CN)N=N(CN)CH_3CCH_2CH(CH_3)_2$   
 純度 97%以上

ARC

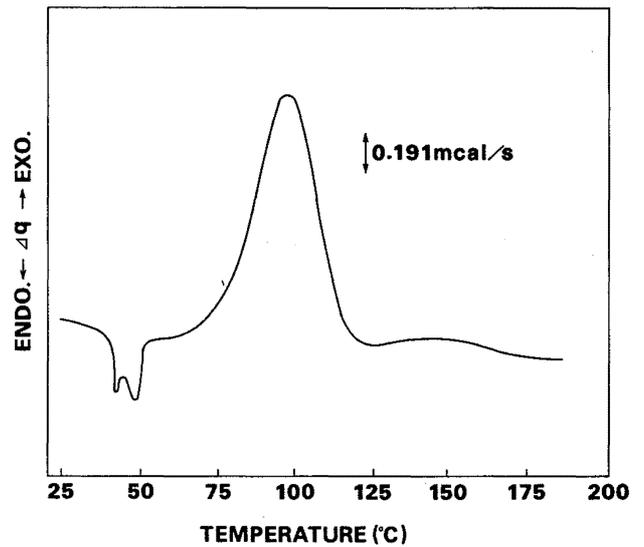
試料量	1.10g	発熱開始温度	50.6°C
	0.93g		42.6°C
雰囲気ガス	空気	断熱到達温度	127.5°C
	アルゴン		127.3°C
初期圧力	0 kg/cm <sup>2</sup>	最大発生圧力	16.9kg/cm <sup>2</sup>
	0 kg/cm <sup>2</sup>		12.0kg/cm <sup>2</sup>
試料容器	チタン	活性化エネルギー	32.4kcal/mol
	チタン		
初期設定温度	40.0°C	反応次数	n = 1
	30.0°C		





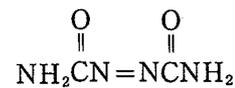
DSC

試料量	0.6 mg	発熱開始温度	63°C
雰囲気ガス	空気	発熱終了温度	123.5°C
初期圧力	0 kg/cm <sup>2</sup>	反応熱	303.1cal/g
昇温速度	5 °C/min	活性化エネルギー	21.2kcal/mol
試料容器	ハーメチック	反応次数	—



(1) 名称 アゾジカルボンアミド

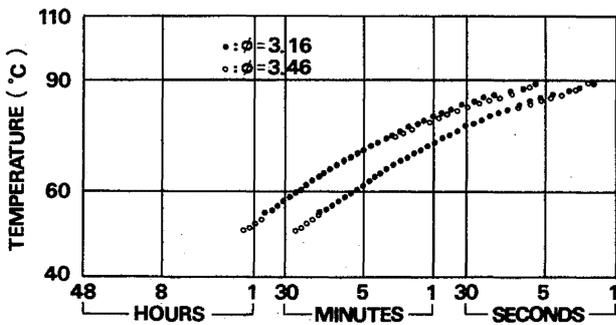
化学式

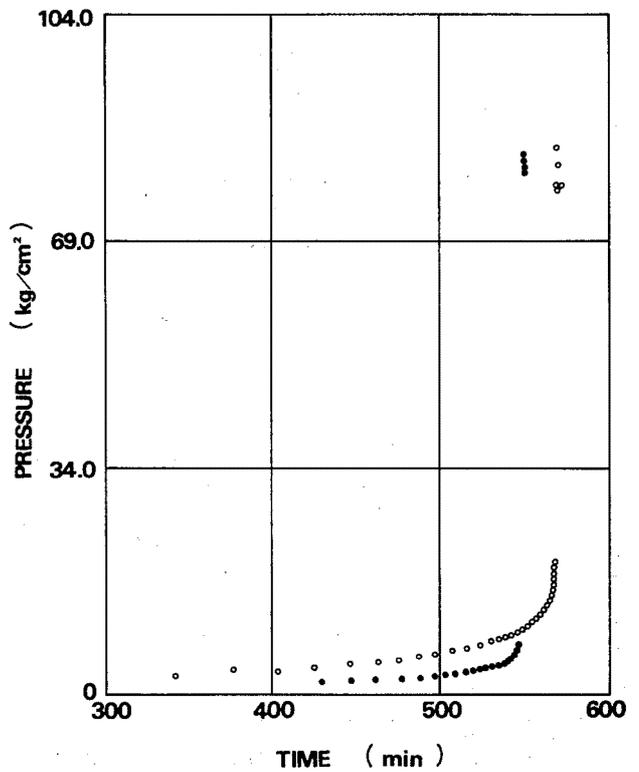
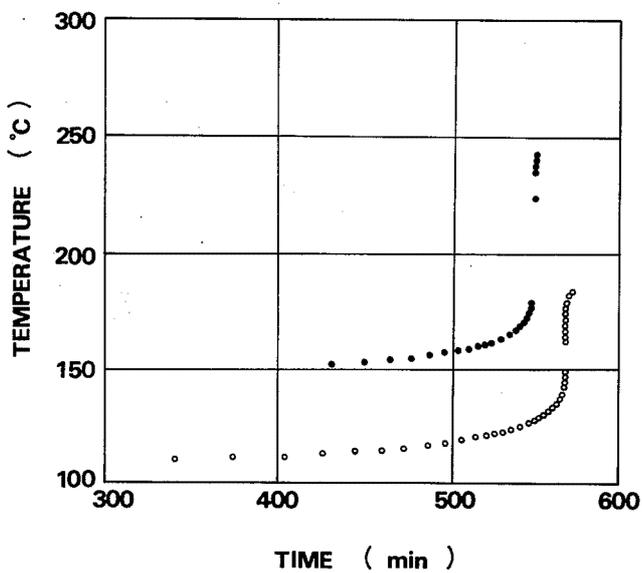
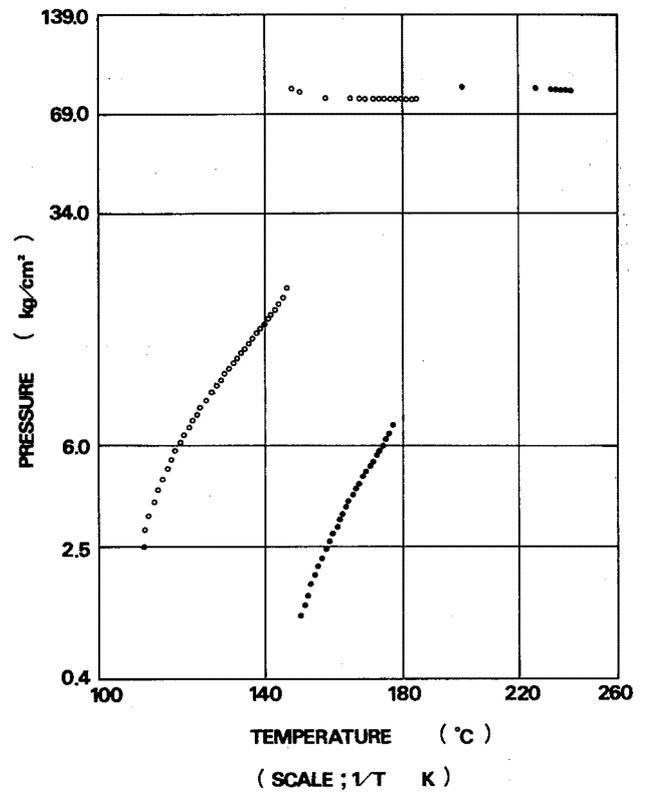
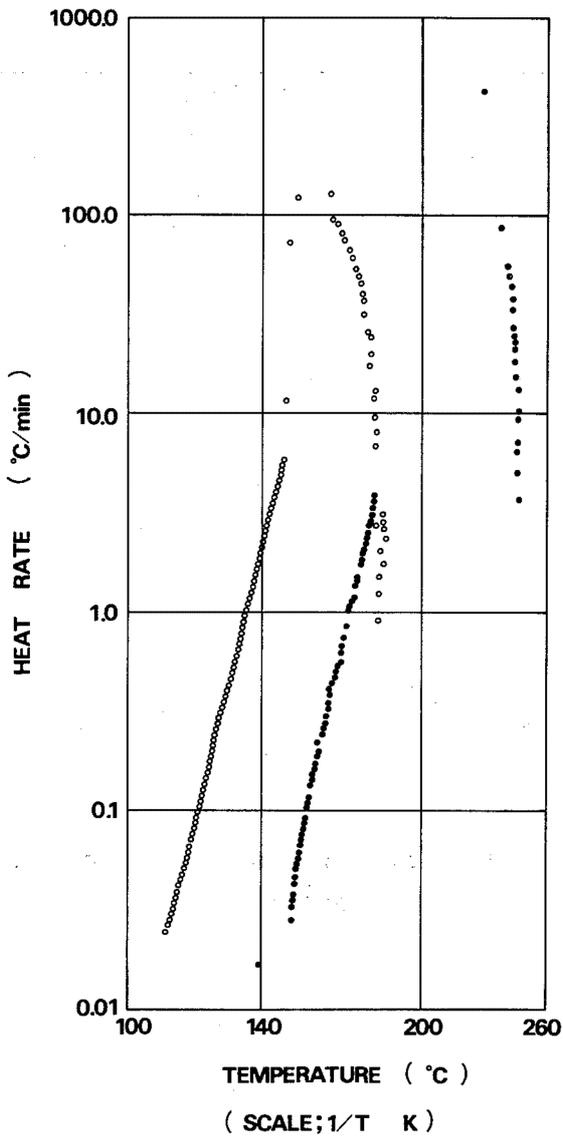


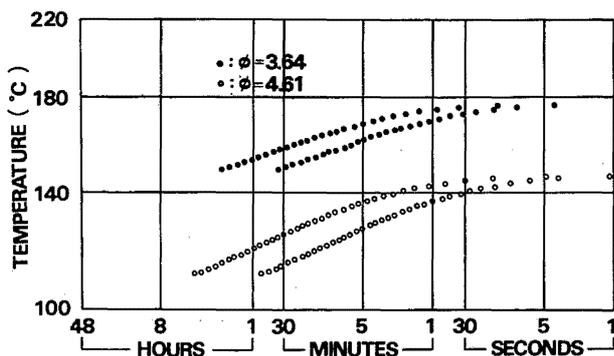
純度 97%以上

ARC

試料量	1.08g	発熱開始温度	110.9°C
	1.34g	断熱到達温度	151.2°C
雰囲気ガス	空気	断熱到達温度	184.5°C
	アルゴン	最大発生圧力	241.6°C
初期圧力	0 kg/cm <sup>2</sup>	最大発生圧力	83.9kg/cm <sup>2</sup>
	0 kg/cm <sup>2</sup>	最大発生圧力	82.6kg/cm <sup>2</sup>
試料容器	ハステロイC	活性化エネルギー	49.5kcal/mol
	ハステロイC	活性化エネルギー	(空気)
初期設定温度	50.0°C	反応次数	n = 1
	70.0°C	反応次数	n = 1



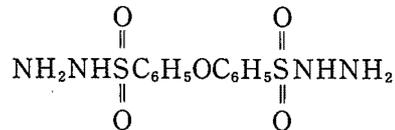




DSC

試料量	0.51mg	発熱開始温度	180°C
雰囲気ガス	空気	発熱終了温度	228°C
初期圧力	0 kg/cm <sup>2</sup>	反応熱	137.1cal/g
昇温速度	5 °C/min	活性化エネルギー	41.5kcal/mol
試料容器	ハーメチック	反応次数	—

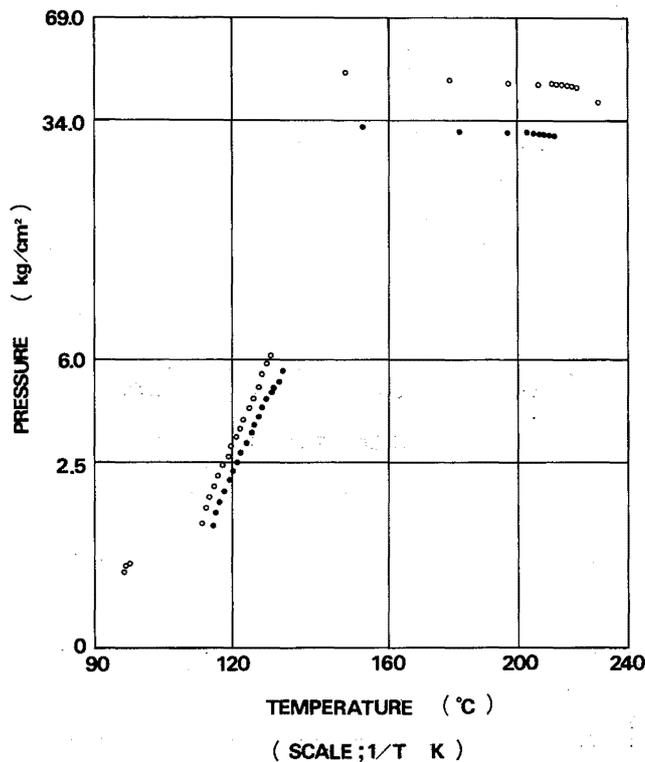
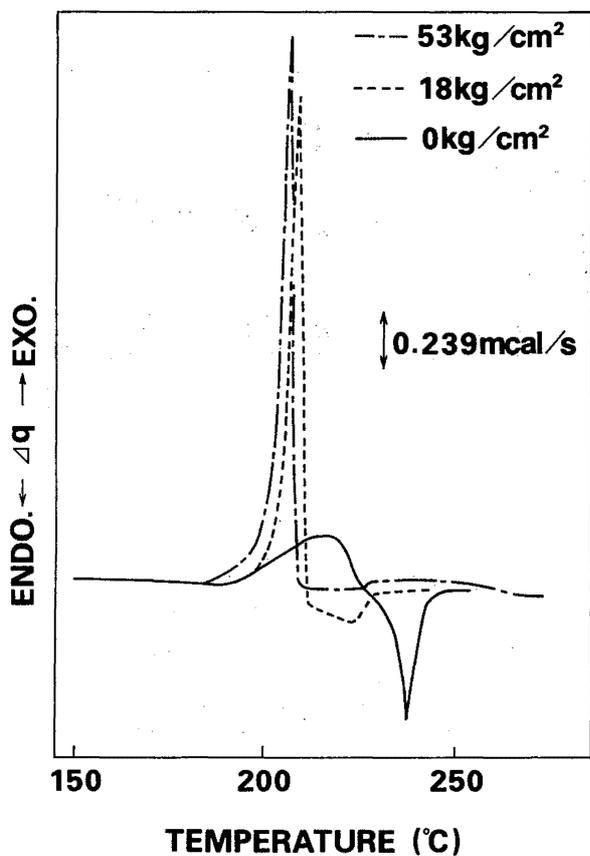
(12) 4,4'-オキシビスベンゼンスルホニルヒドラジド  
化学式

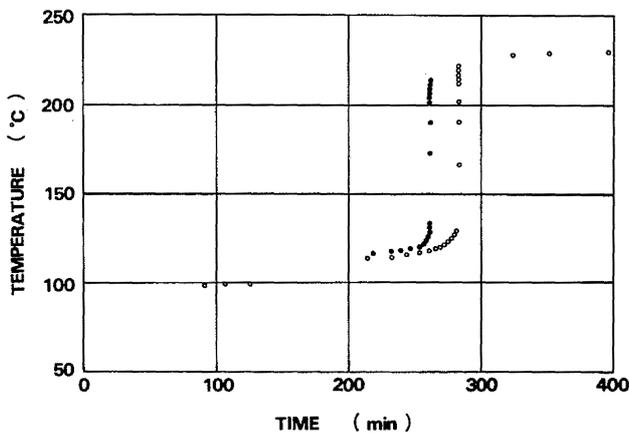
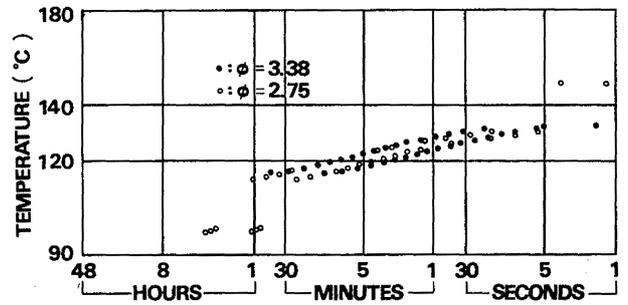
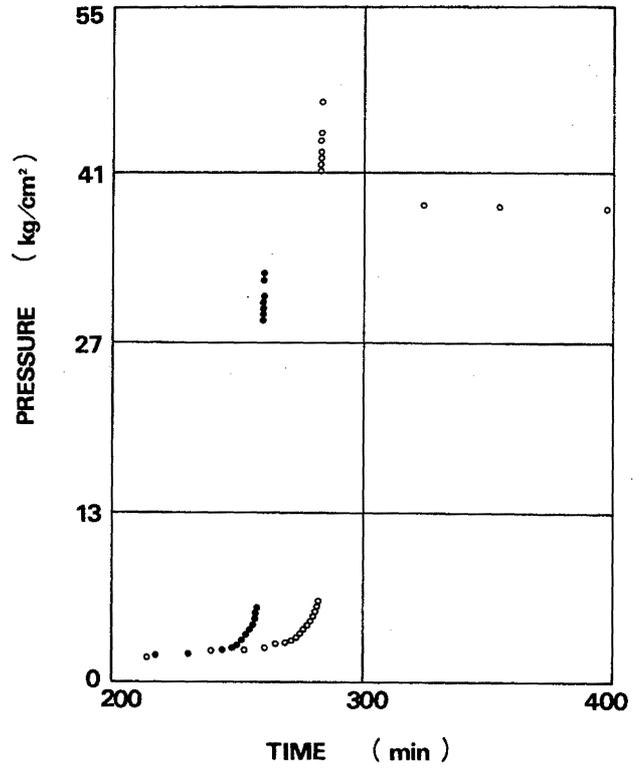
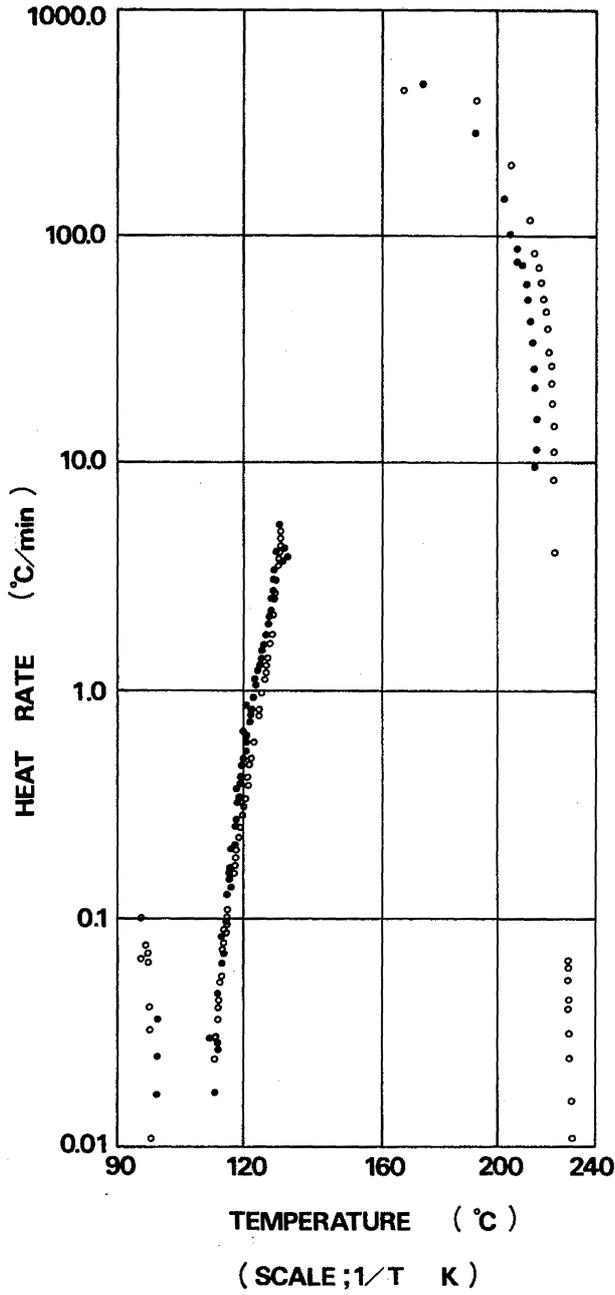


純度 97%以上

ARC

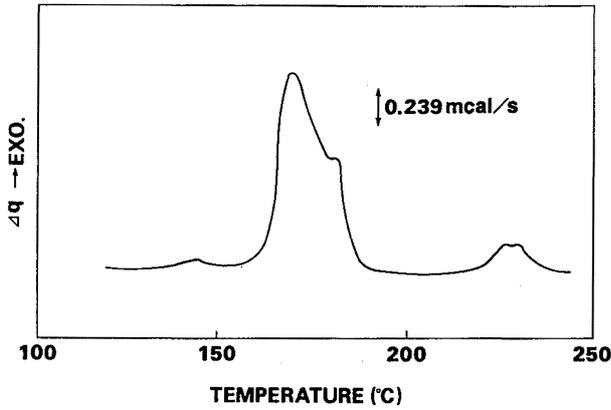
試料量	1.37g	発熱開始温度	96.3°C
	1.34g	断熱到達温度	116.2°C
雰囲気ガス	空気	断熱到達温度	221.1°C
	アルゴン		213.7°C
初期圧力	0 kg/cm <sup>2</sup>	最大発生圧力	47.2kg/cm <sup>2</sup>
	0 kg/cm <sup>2</sup>		32.7kg/cm <sup>2</sup>
試料容器	チタン	活性化エネルギー	~80kcal/mol
	チタン		
初期設定温度	80.0°C	反応次数	n = 1
	80.0°C		





DSC

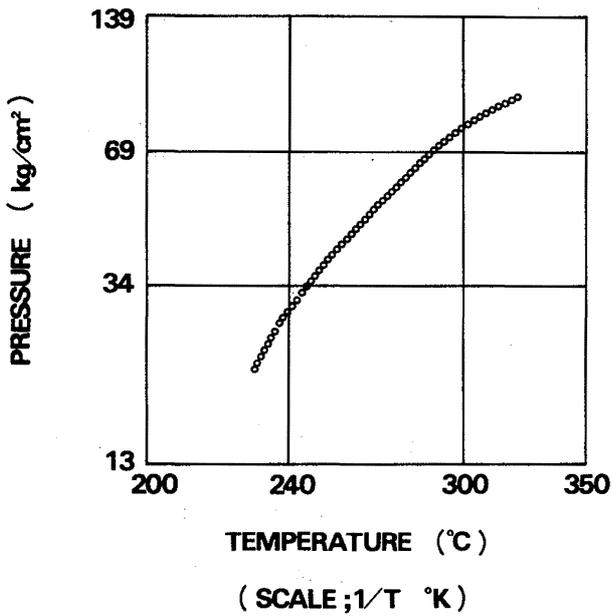
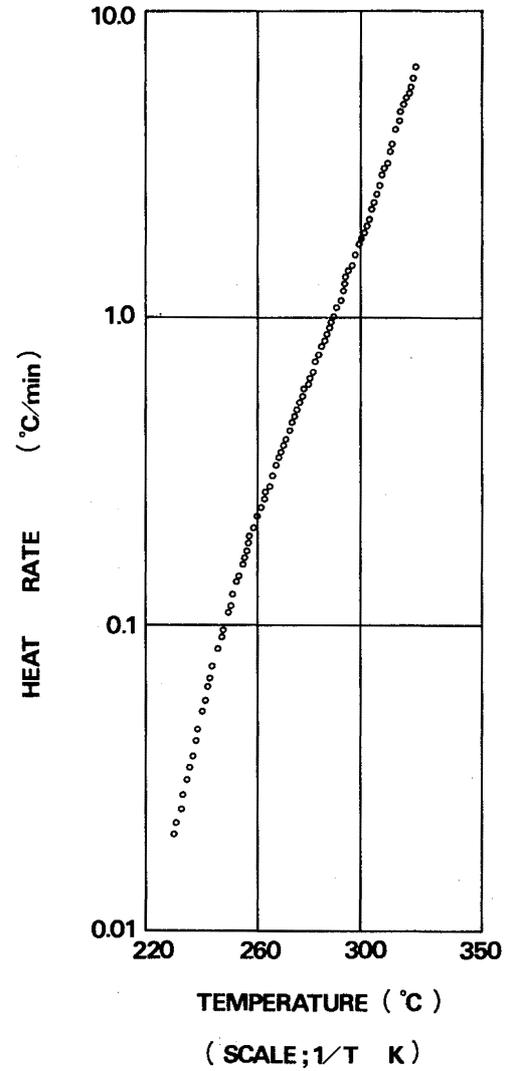
試料量	0.60mg	発熱開始温度	146°C
雰囲気ガス	空気	発熱終了温度	201°C
初期圧力	0 kg/cm <sup>2</sup>	反応熱	207.4cal/g
昇温速度	10°C/min	活性化エネルギー	53.2kcal/mol
試料容器	ハーメチック	反応次数	—



(13) 名称 ニトロメタン  
 化学式  $\text{CH}_3\text{NO}_2$   
 純度 試薬1級

ARC

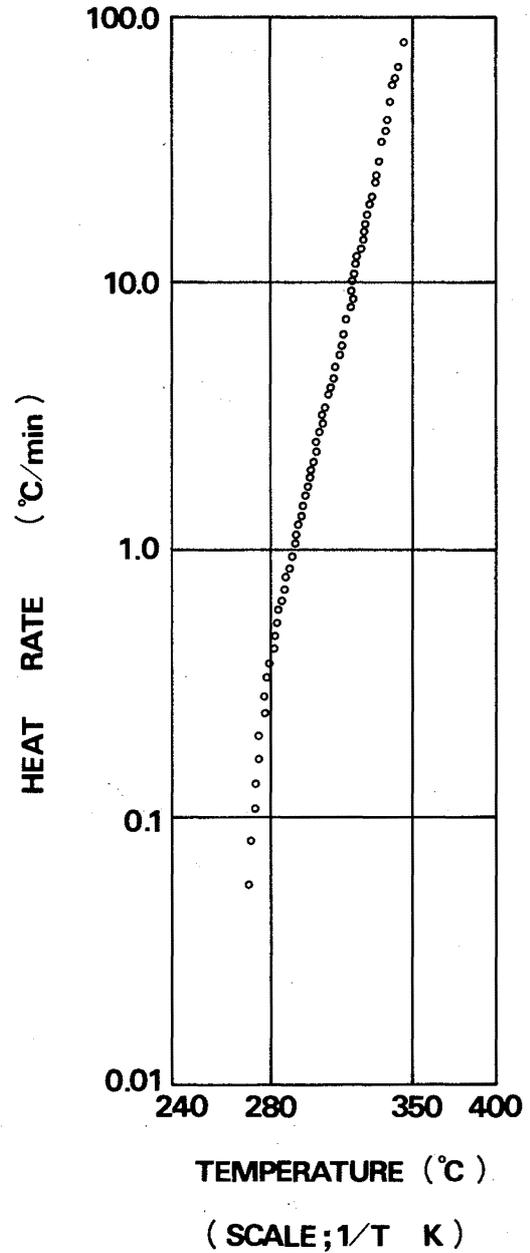
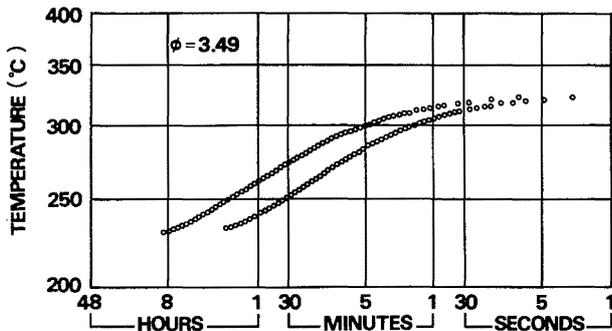
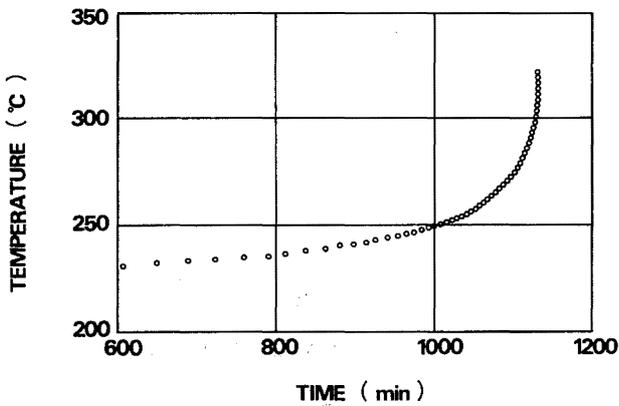
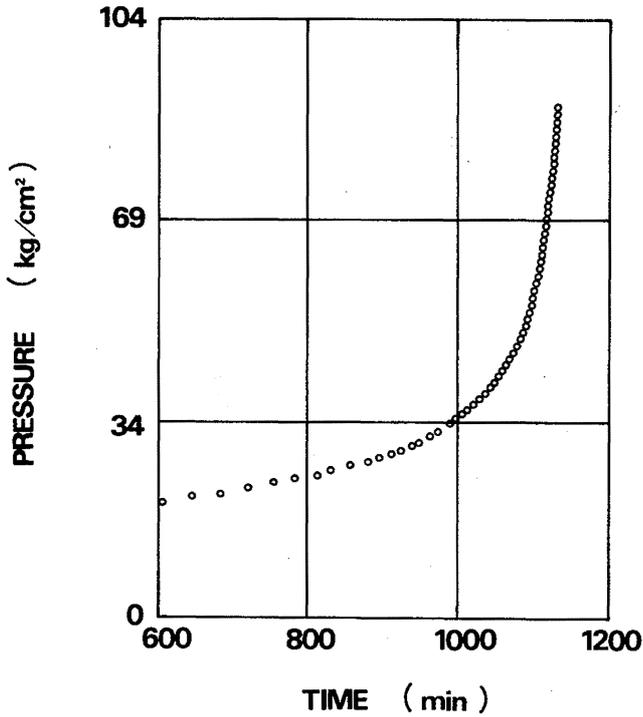
試料量	1.35g	発熱開始温度	231.0°C
雰囲気ガス	空気	断熱到達温度	—
初期圧力	0 kg/cm <sup>2</sup>	最大発生圧力	容器破裂
試料容器	ハステロイC	活性化エネルギー	47.2kcal/mol
初期設定温度	120.0°C	反応次数	n=1

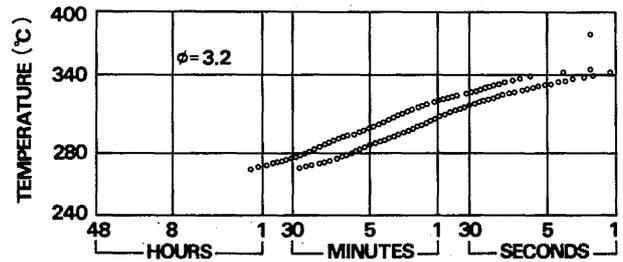
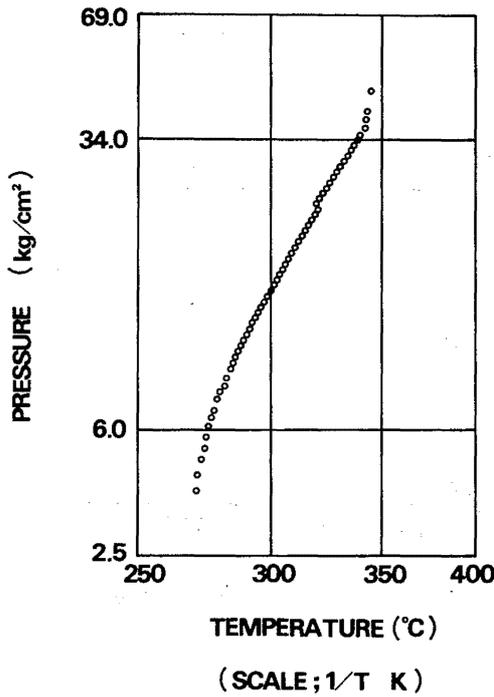


(14) 名称 o-ニトロアニソール  
 化学式  $\text{NO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{OCH}_3$   
 純度 試薬1級

ARC

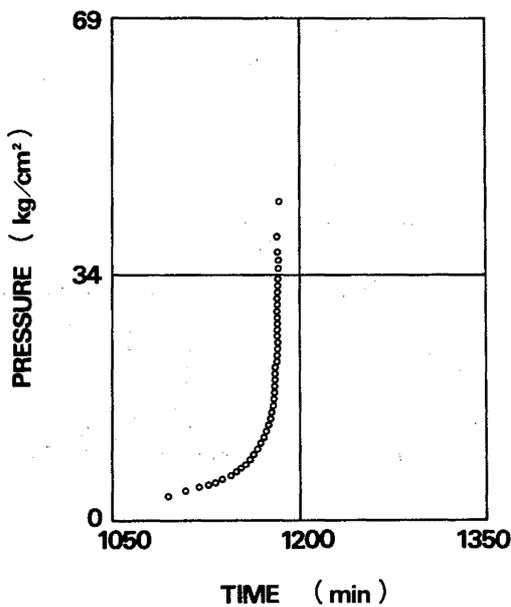
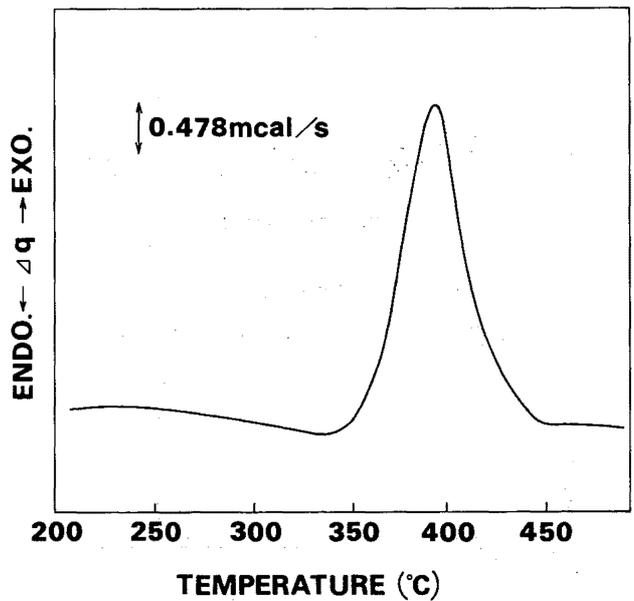
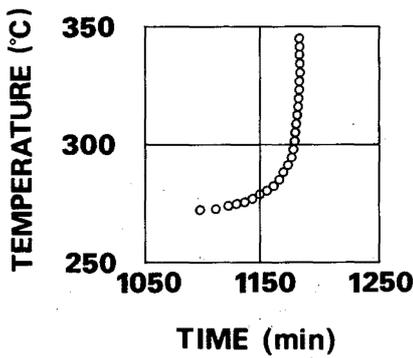
試料量	1.92g	発熱開始温度	271.3°C
雰囲気ガス	空気	断熱到達温度	—
初期圧力	0 kg/cm <sup>2</sup>	最大発生圧力	容器破裂
試料容器	ハステロイC	活性化エネルギー	65.5kcal/mol
初期設定温度	50.0°C	反応次数	n=1





DSC

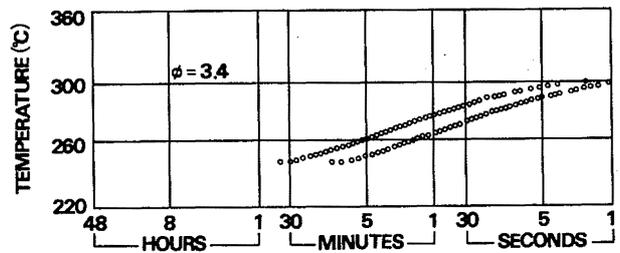
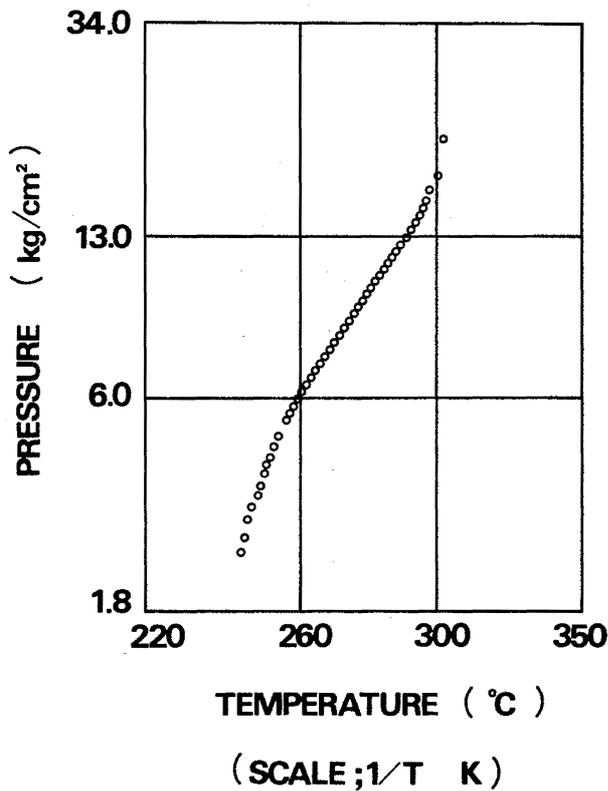
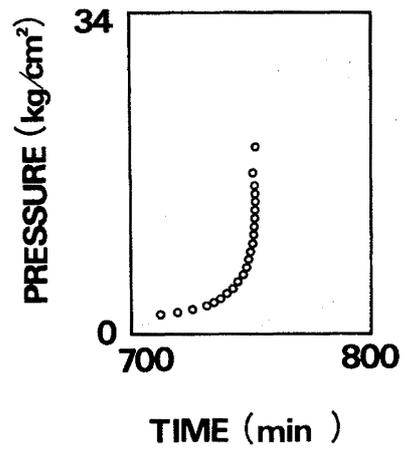
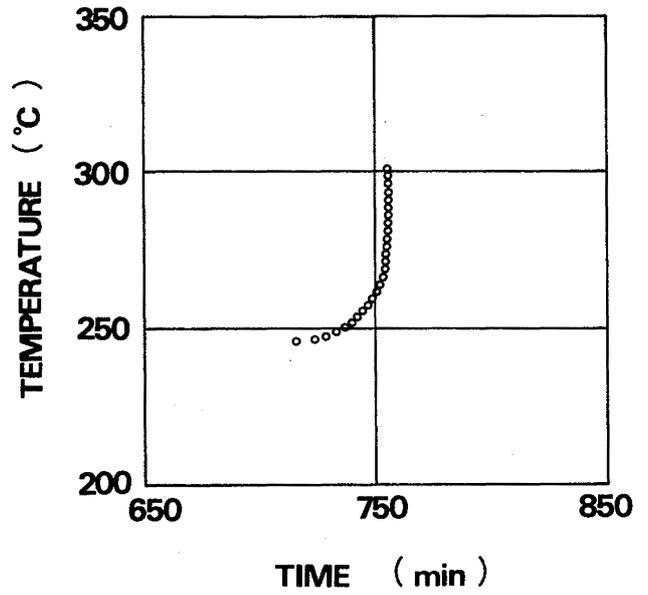
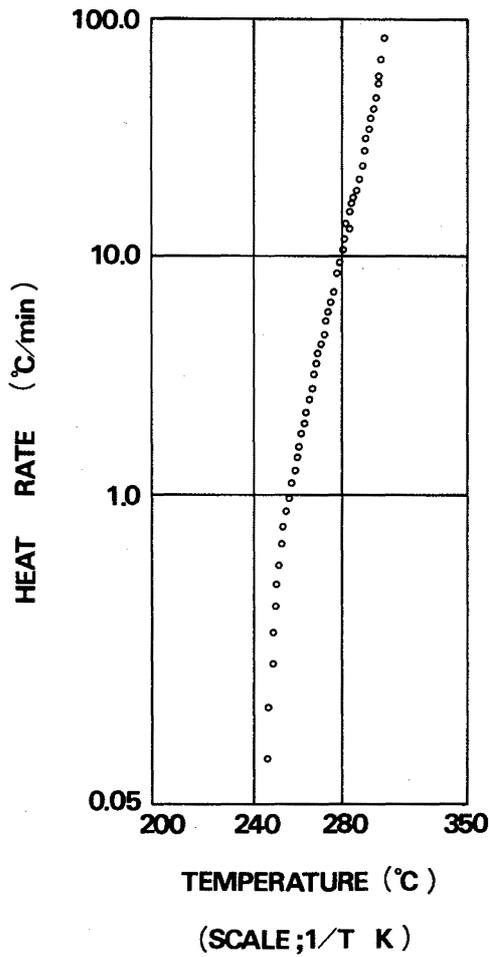
試料量	2.11mg	発熱開始温度	342°C
雰囲気ガス	窒素	発熱終了温度	452°C
初期圧力	48kg/cm <sup>2</sup>	反応熱	426.2cal/g
昇温速度	10°C/min	活性化エネルギー	—
試料容器	ピンホール	反応次数	—



(15) 名称 2,4-ジニトロトルエン  
化学式  $(NO_2)_2C_6H_3CH_3$   
純度 試薬一級

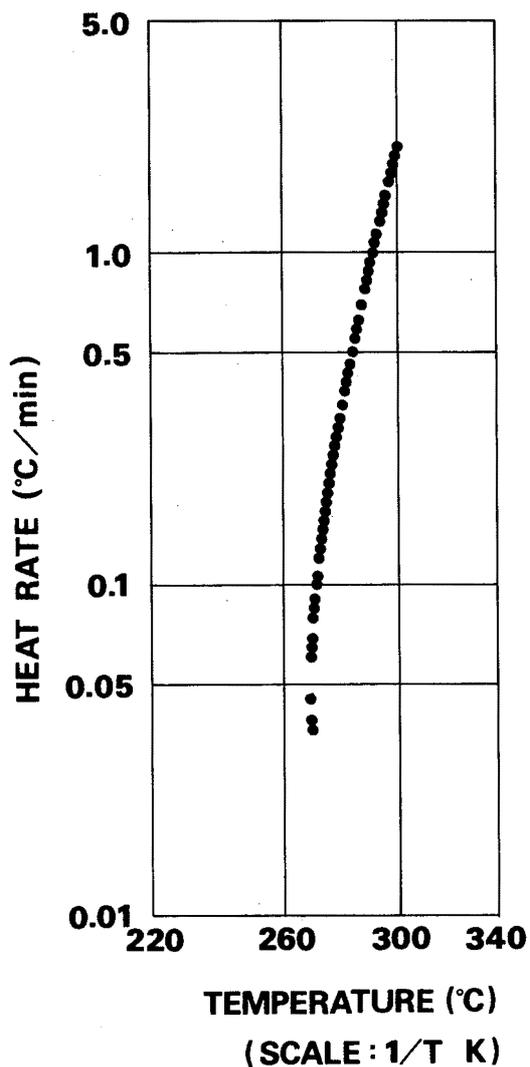
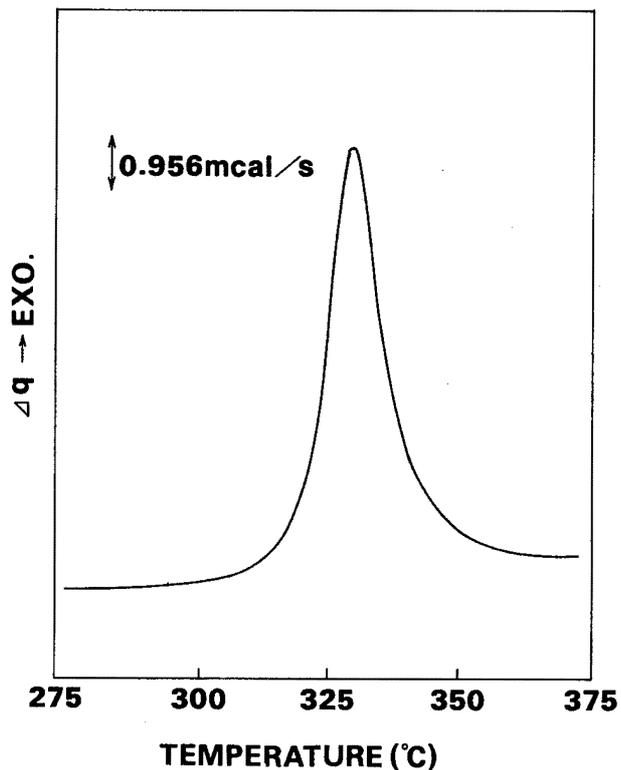
ARC

試料量	1.79g	発熱開始温度	246.6
雰囲気ガス	空気	断熱到達温度	—
初期圧力	0 kg/cm <sup>2</sup>	最大発生圧力	容器破裂
試料容器	ハステロイC	活性化エネルギー	—
初期設定温度	80.0°C	反応次数	—



DSC

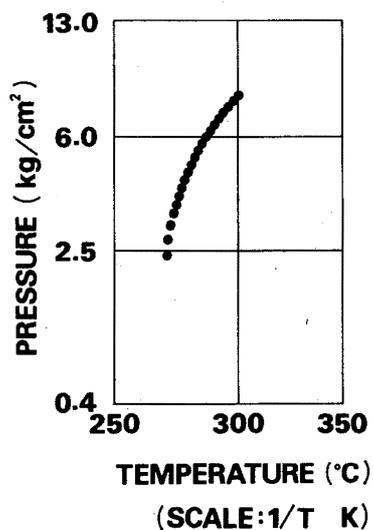
試料量	1.19mg	発熱開始温度	295℃
雰囲気ガス	窒素	発熱終了温度	379℃
初期圧力	48kg/cm <sup>2</sup>	反応熱	739.4cal/g
昇温速度	10℃/min	活性化エネルギー	—
試料容器	ピンホール	反応次数	—

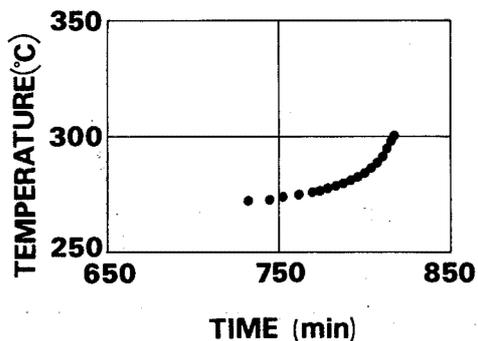


(16) 名称 p-ニトロアニリン  
 化学式 NO<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>NH<sub>2</sub>  
 純度 試薬一級

ARC

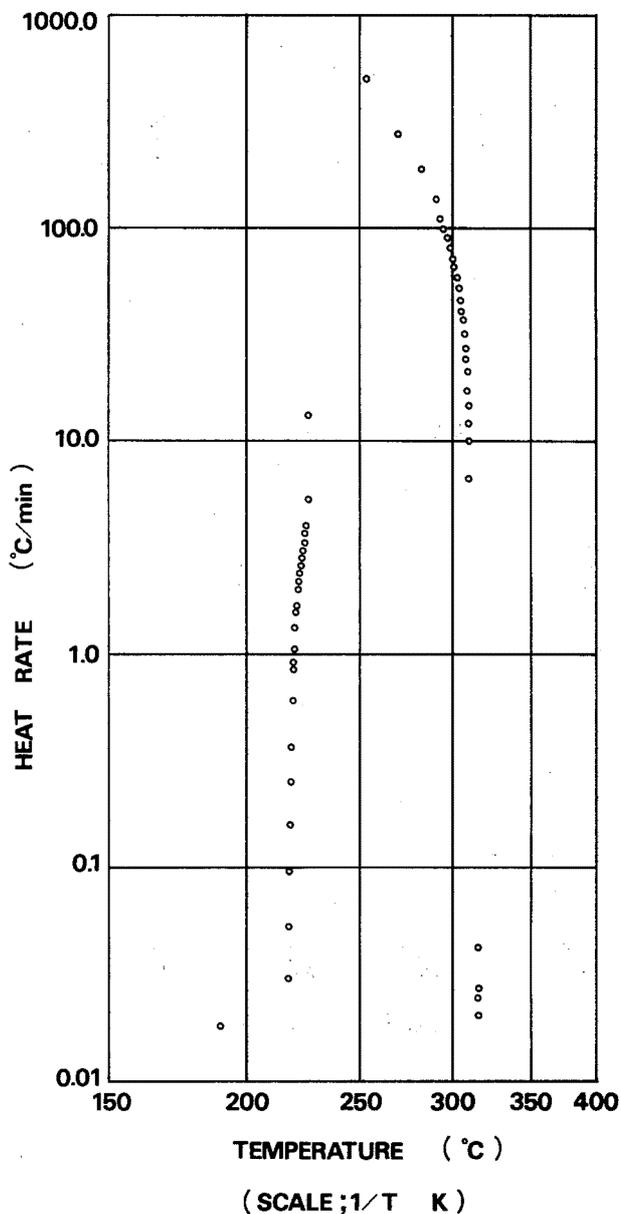
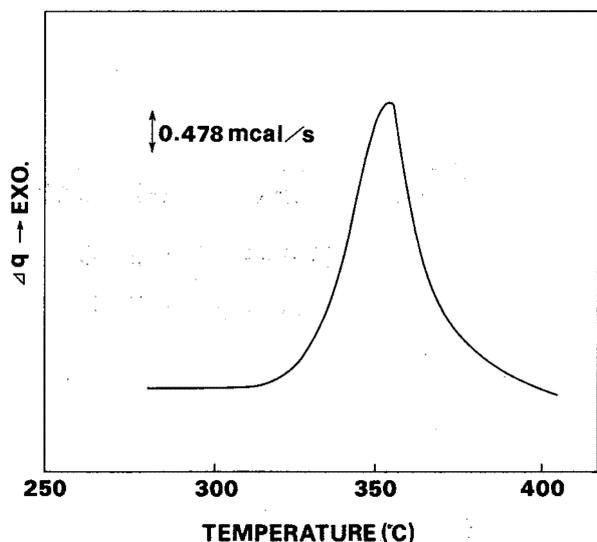
試料量	1.61g	発熱開始温度	271.3℃
雰囲気ガス	アルゴン	断熱到達温度	—
初期圧力	0 kg/cm <sup>2</sup>	最大発生圧力	容器破裂
試料容器	チタン	活性化エネルギー	105.6 kcal / mol
初期設定温度	100.0℃	反応次数	n=0





DSC

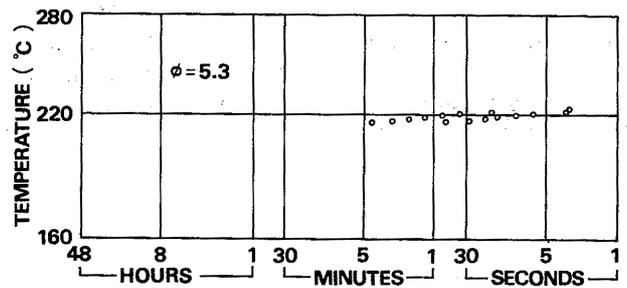
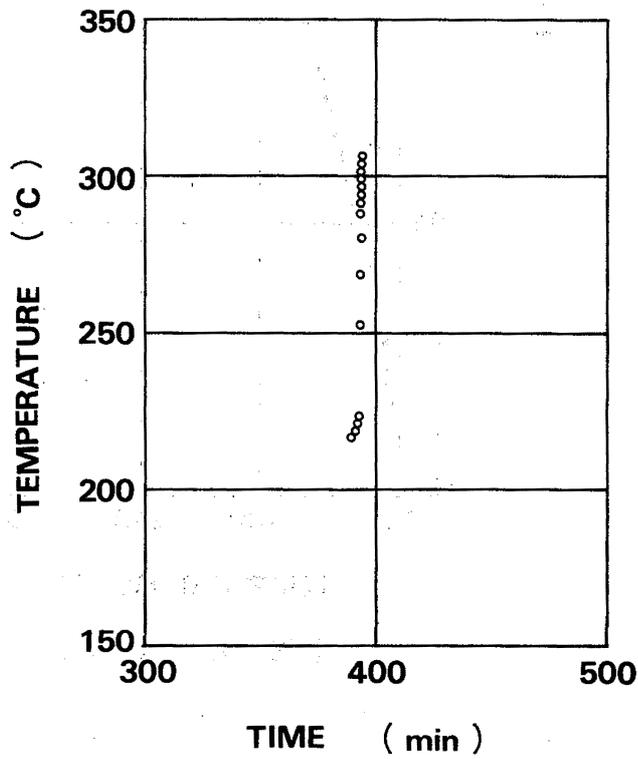
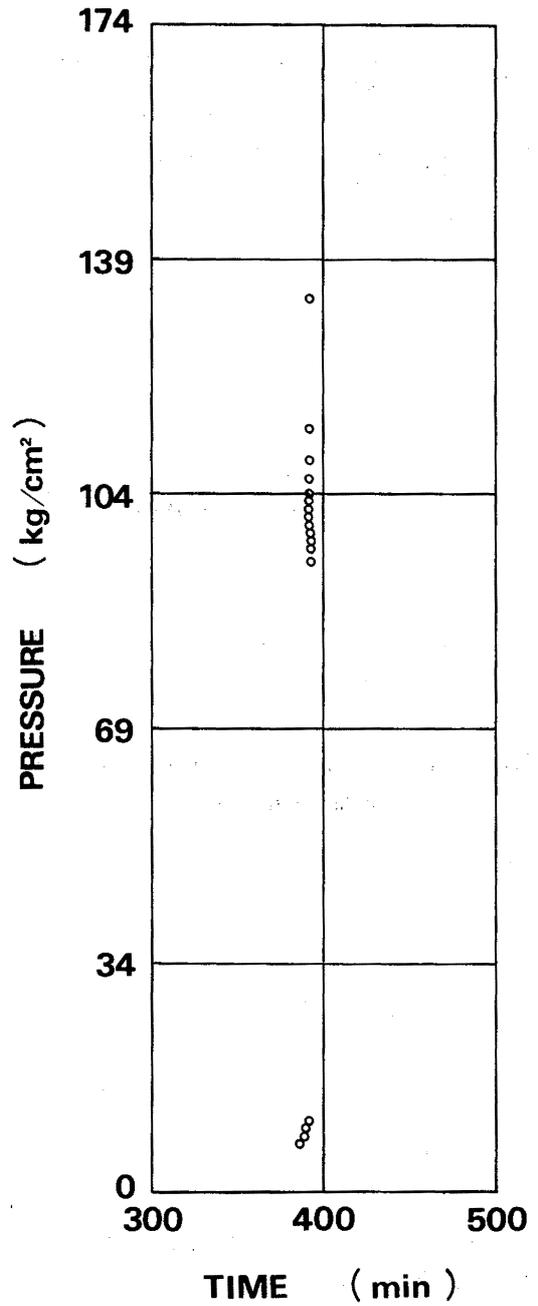
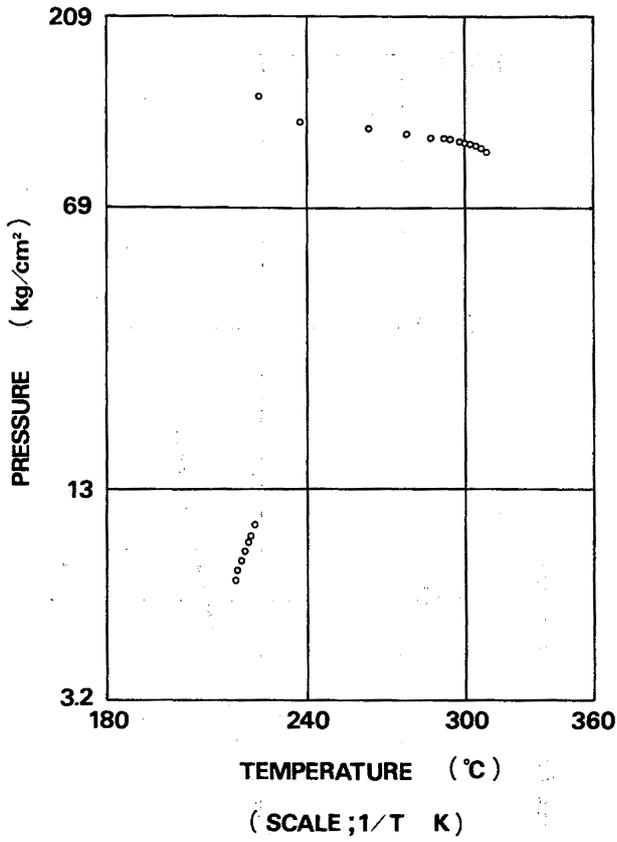
試料量	2.20mg	発熱開始温度	310°C
雰囲気ガス	窒素	発熱終了温度	407°C
初期圧力	51.5kg/cm <sup>2</sup>	反応熱	624.7cal/g
昇温速度	5°C/min	活性化エネルギー	73-79 kcal/mol
試料容器	ピンホール	反応次数	0.8-0.9



- (17) 名称 p-ニトロフェノールナトリウム塩  
 化学式  $\text{NO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{ONa} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$   
 純度 試薬特級

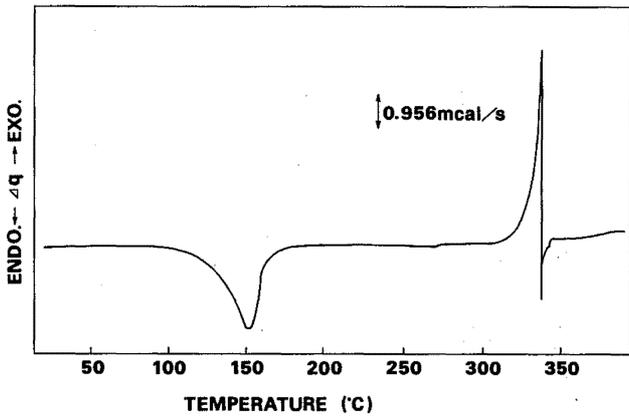
ARC

試料量	1.00g	発熱開始温度	216.0°C
雰囲気ガス	空気	断熱到達温度	306.5°C
初期圧力	0 kg/cm <sup>2</sup>	最大発生圧力	133.1kg/cm <sup>2</sup>
試料容器	ハステロイC	活性化エネルギー	140.2 kcal/mol
初期設定温度	150.0°C	反応次数	n = 0 ~ 1



DSC

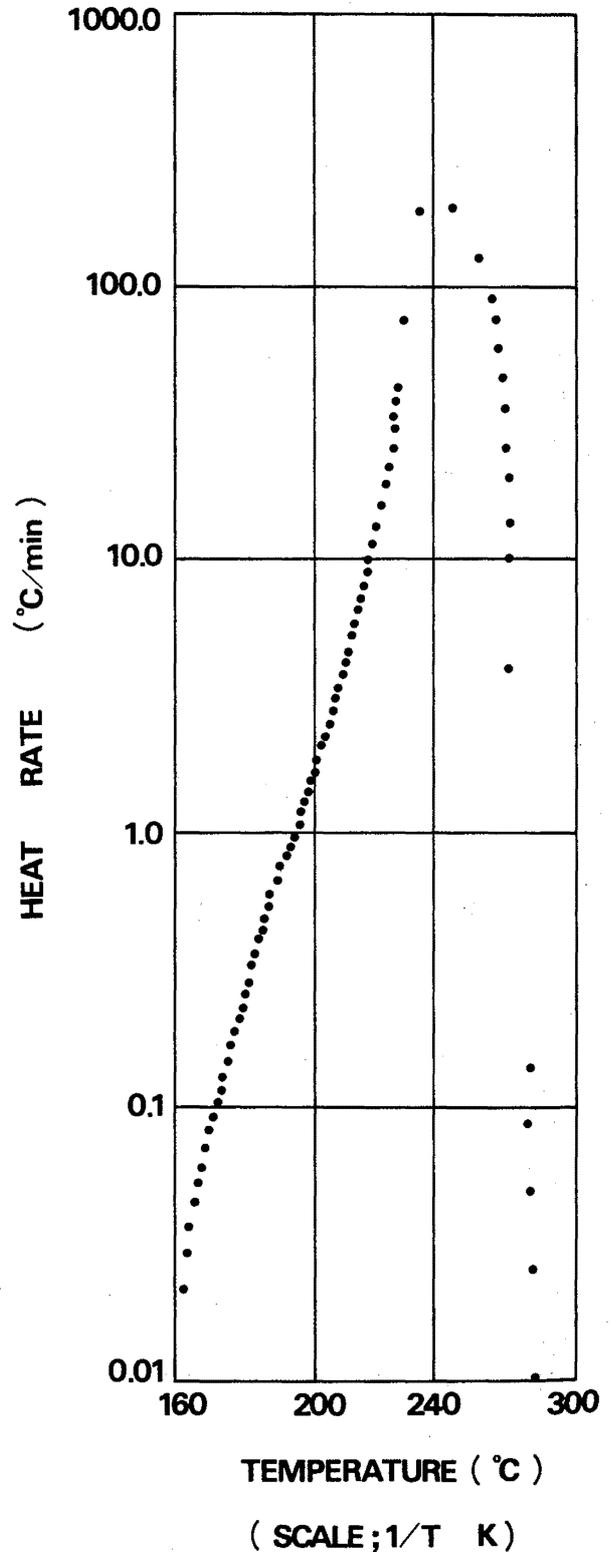
試料量	2.15mg	発熱開始温度	304°C
雰囲気ガス	空気	発熱終了温度	—
初期圧力	0 kg/cm <sup>2</sup>	反応熱	—
昇温速度	10°C/min	活性化エネルギー	—
試料容器	ピンホール	反応次数	—

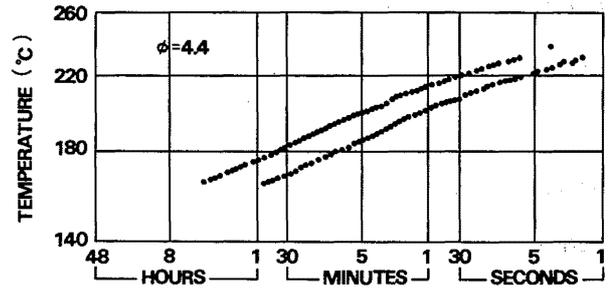
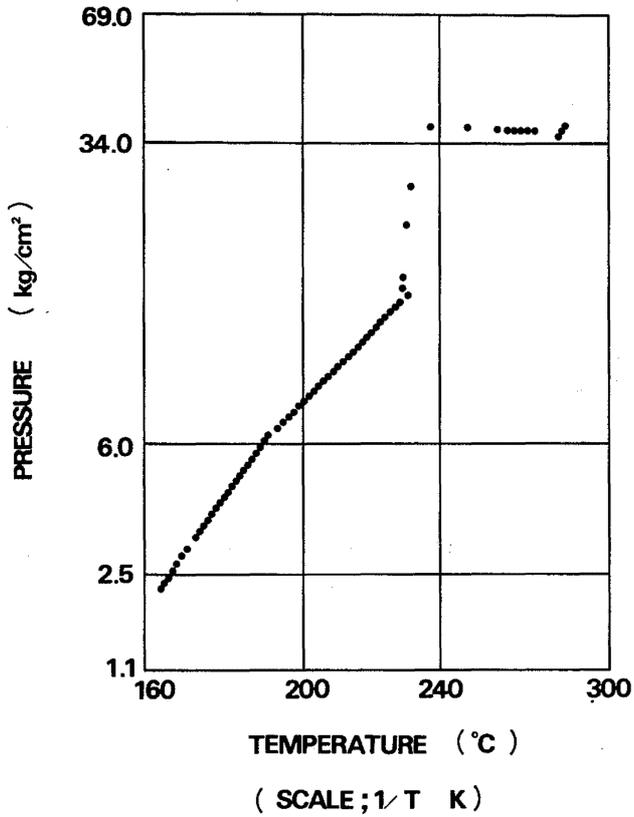


(10) 名称 p-ニトロベンゼンスルホン酸  
 化学式 NO<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>SO<sub>3</sub>H  
 純度 試薬1級

ARC

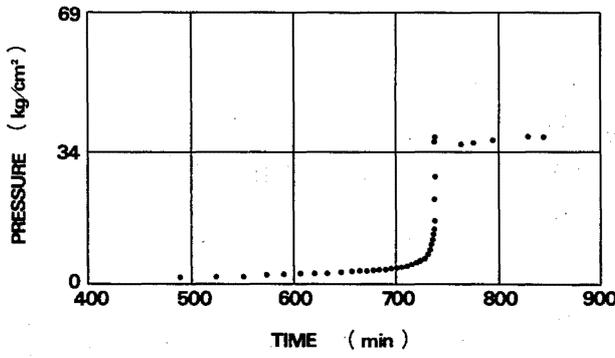
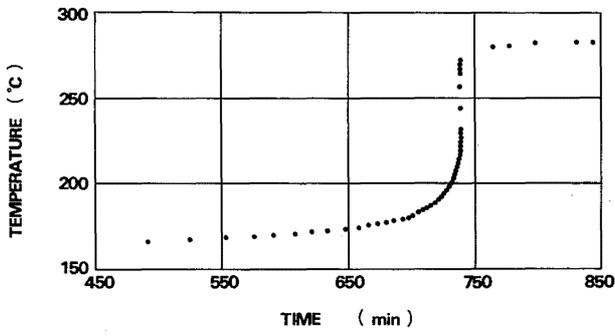
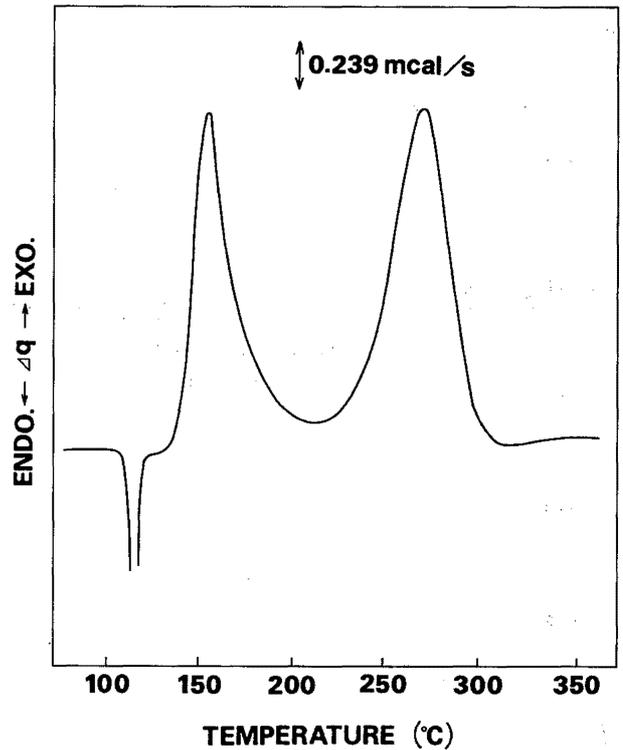
試料量	1.31g	発熱開始温度	166.2°C
雰囲気ガス	アルゴン	断熱到達温度	282.8°C
初期圧力	0 kg/cm <sup>2</sup>	最大発生圧力	37.7kg/cm <sup>2</sup>
試料容器	ハステロイC	活性化エネルギー	47.9kcal/mol
初期設定温度	80.0°C	反応次数	n=1





DSC

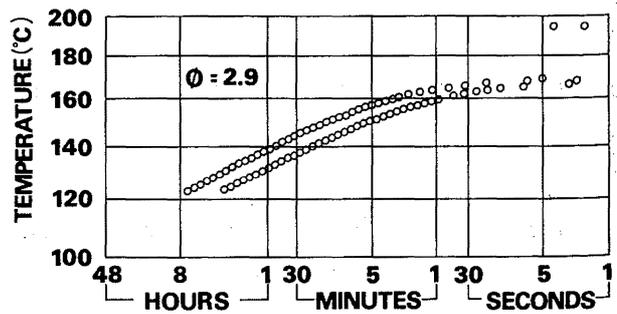
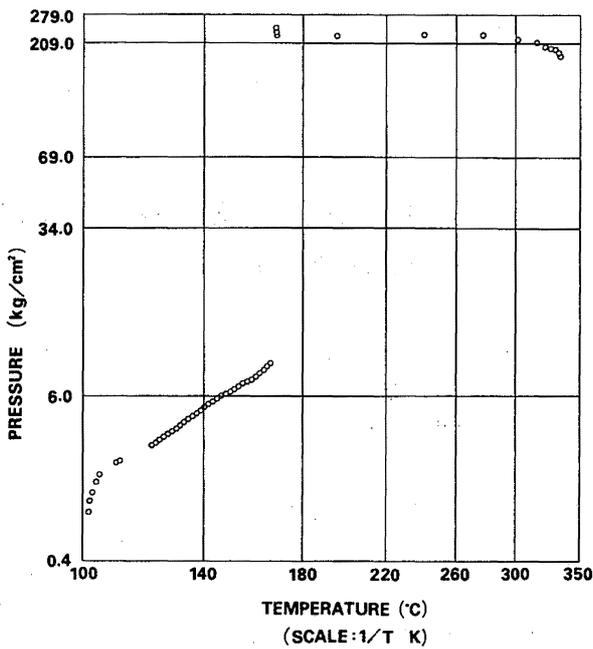
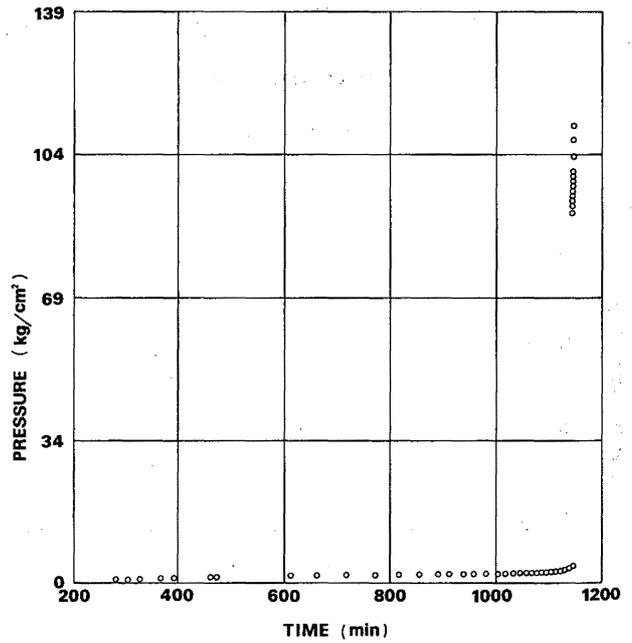
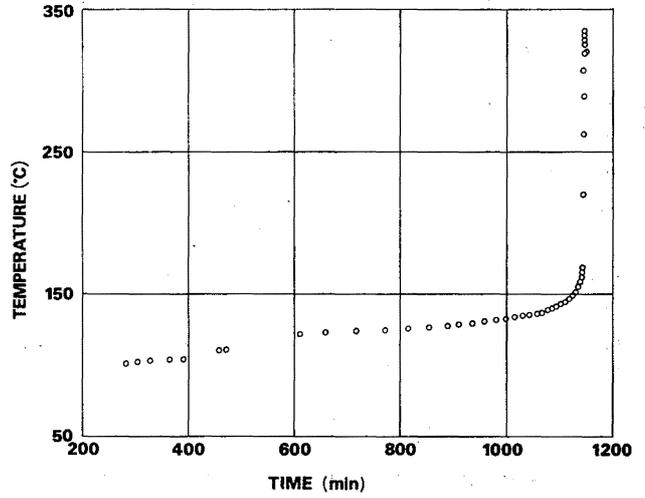
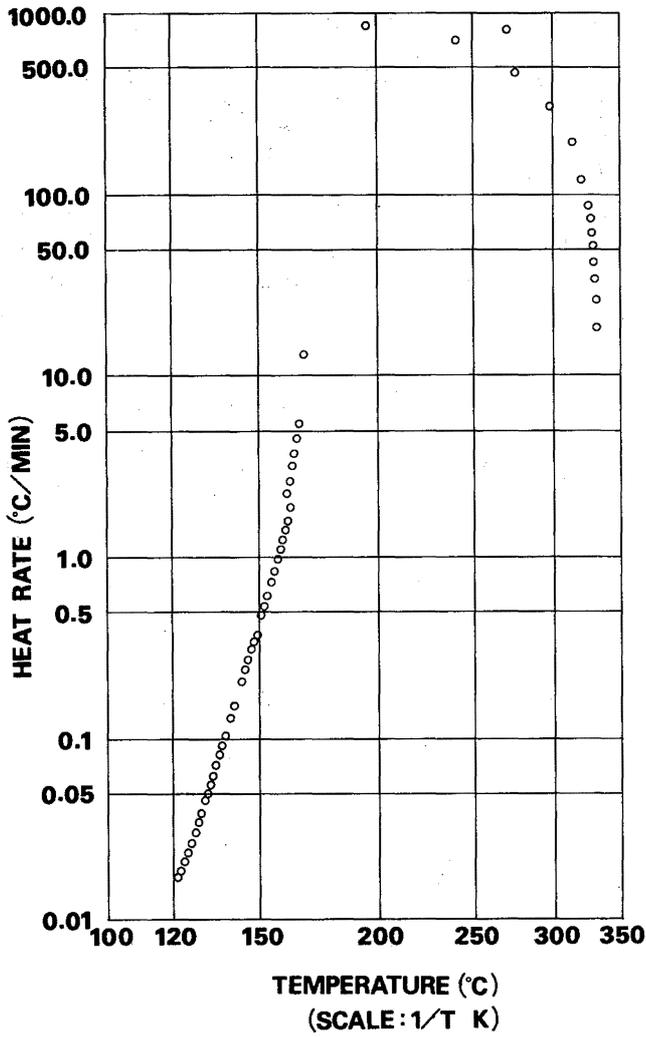
試料量	2.25mg	発熱開始温度	125.5°C
雰囲気ガス	窒素	発熱終了温度	310°C
初期圧力	48kg/cm <sup>2</sup>	反応熱	747.4cal/g (Total)
昇温速度	10°C/min	活性化エネルギー	—
試料容器	ピンホール	反応次数	—



(19) 名称 o-ニトロフェニルスルフェニルクロライド  
 化学式 NO<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>SCI  
 純度 99%以上

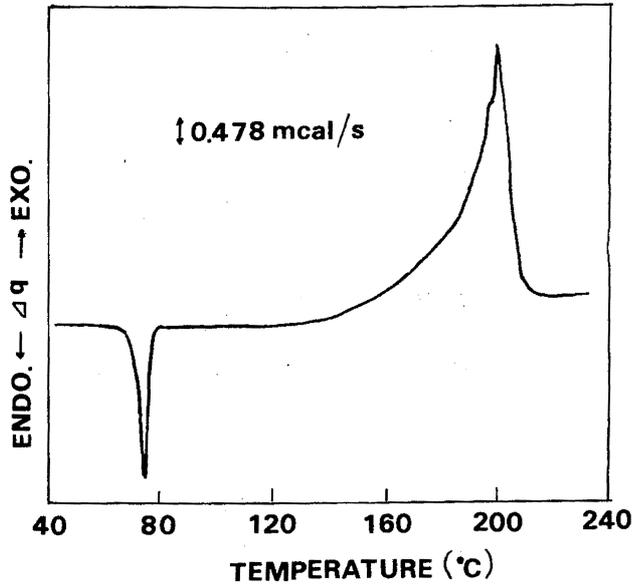
ARC

試料量	1.69g	発熱開始温度	122.5°C
雰囲気ガス	空気	断熱到達温度	334.7°C
初期圧力	0 kg/cm <sup>2</sup>	最大発生圧力	223.8kg/cm <sup>2</sup>
試料容器	ハステロイC	活性化エネルギー	40.7kcal/mol
初期設定温度	50.0°C	反応次数	n = 1



DSC

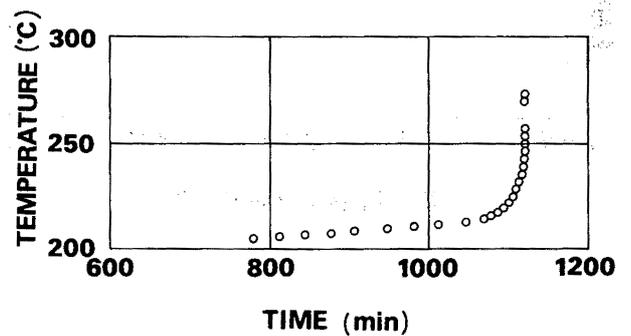
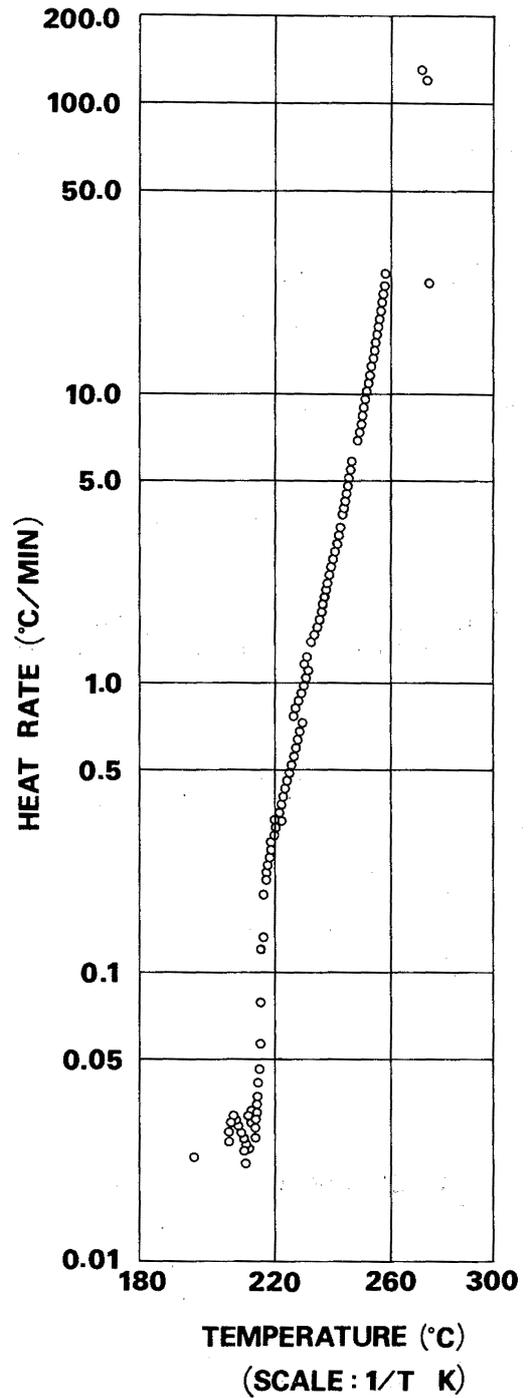
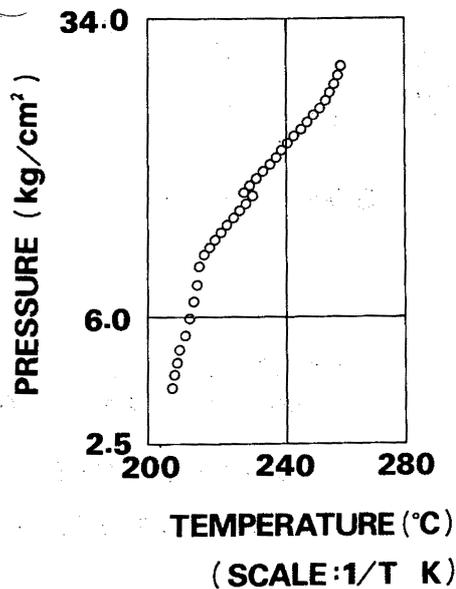
試料量	2.70mg	発熱開始温度	125℃
雰囲気ガス	空気	発熱終了温度	225℃
初期圧力	0 kg/cm <sup>2</sup>	反応熱	166.9cal/g
昇温速度	10℃/min	活性化エネルギー	—
試料容器	ハーメチック	反応次数	—



(20) 名称 ピクリン酸ナトリウム  
 化学式  $C_6H_2(NO_2)_3ONa$   
 純度 ~90%

ARC

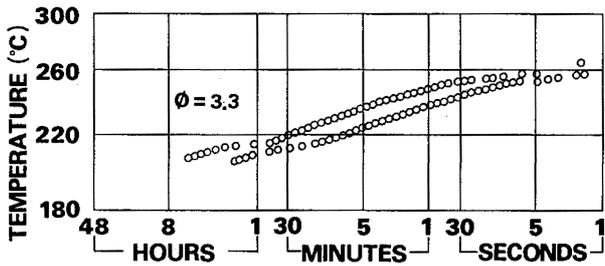
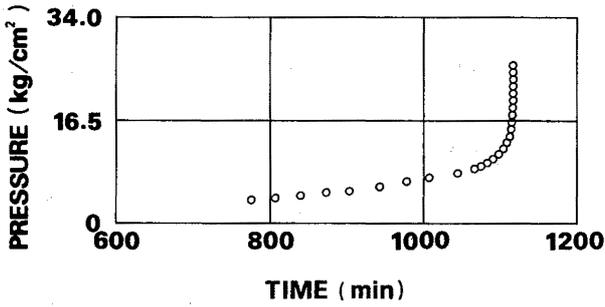
試料量	1.50g	発熱開始温度	206.2℃
雰囲気ガス	空気	断熱到達温度	—
初期圧力	0 kg/cm <sup>2</sup>	最大発生圧力	容器破裂
試料容器	ハステロイC	活性化エネルギー	55.9kcal/mol
初期設定温度	50.0℃	反応次数	n=0



(2) 名称 2,4-ジニトロアニリン  
 化学式  $(NO_2)_2C_6H_3NH_2$   
 純度 試薬特級

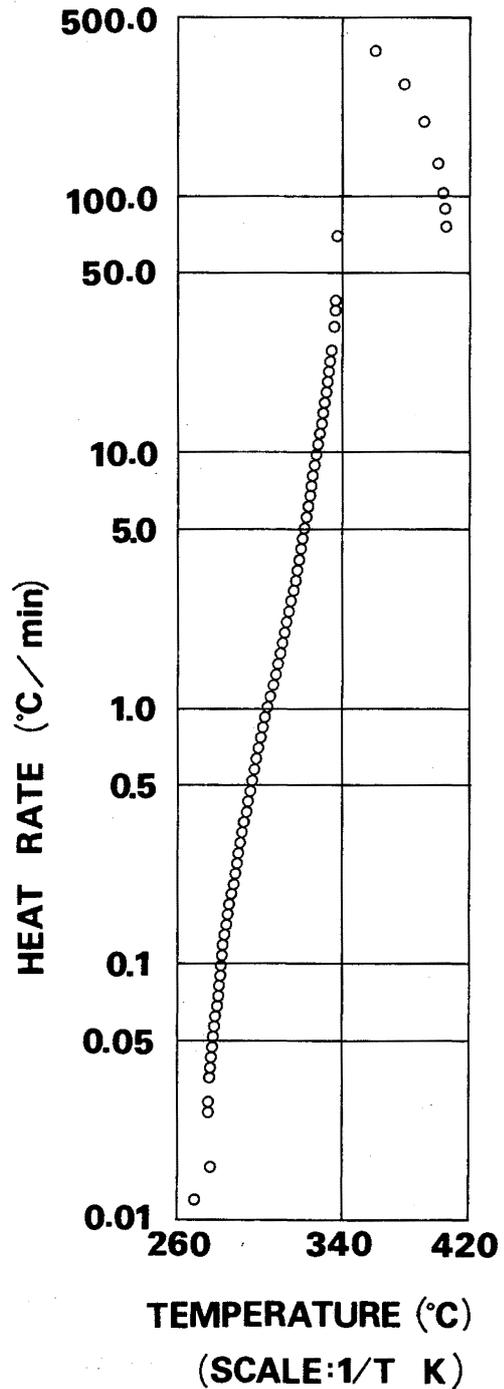
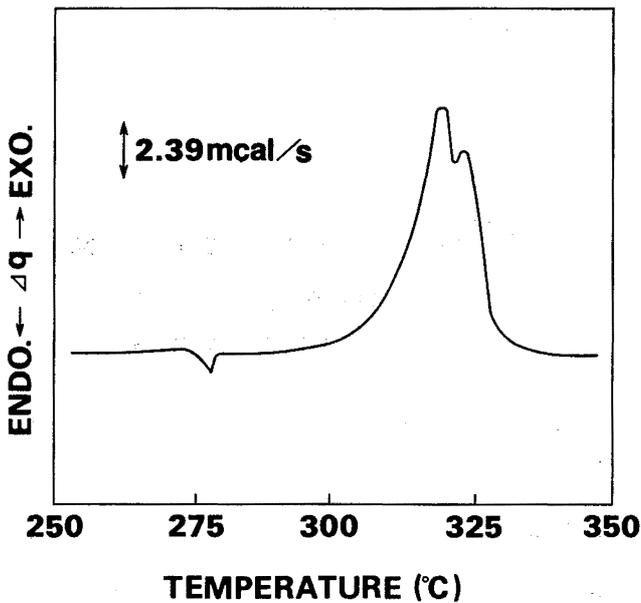
ARC

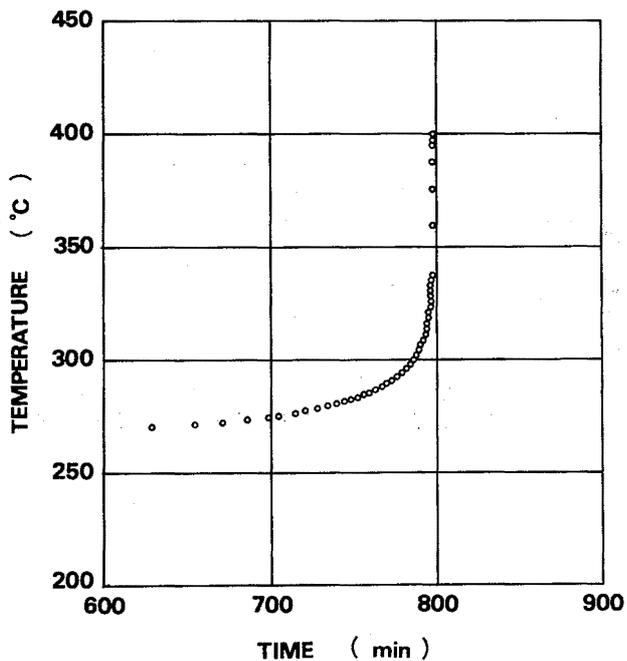
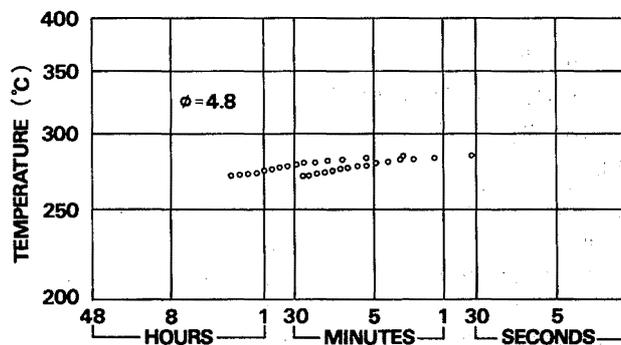
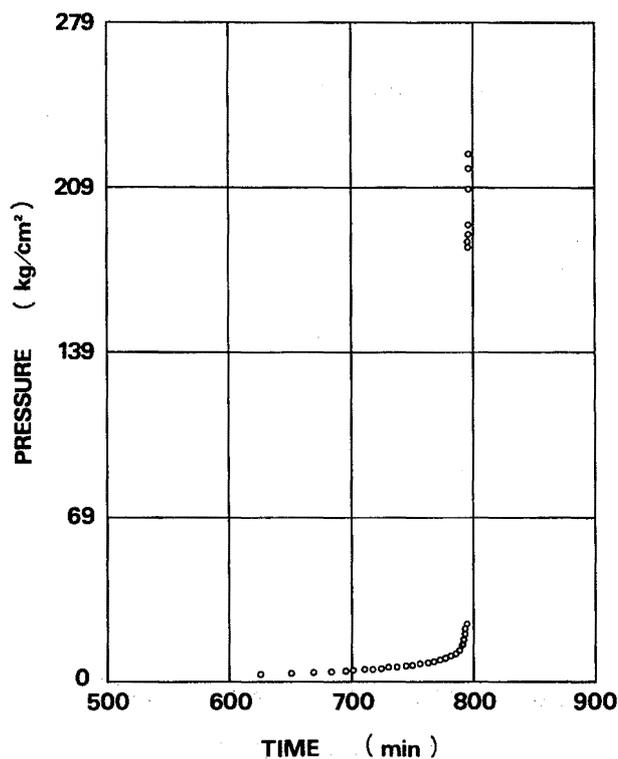
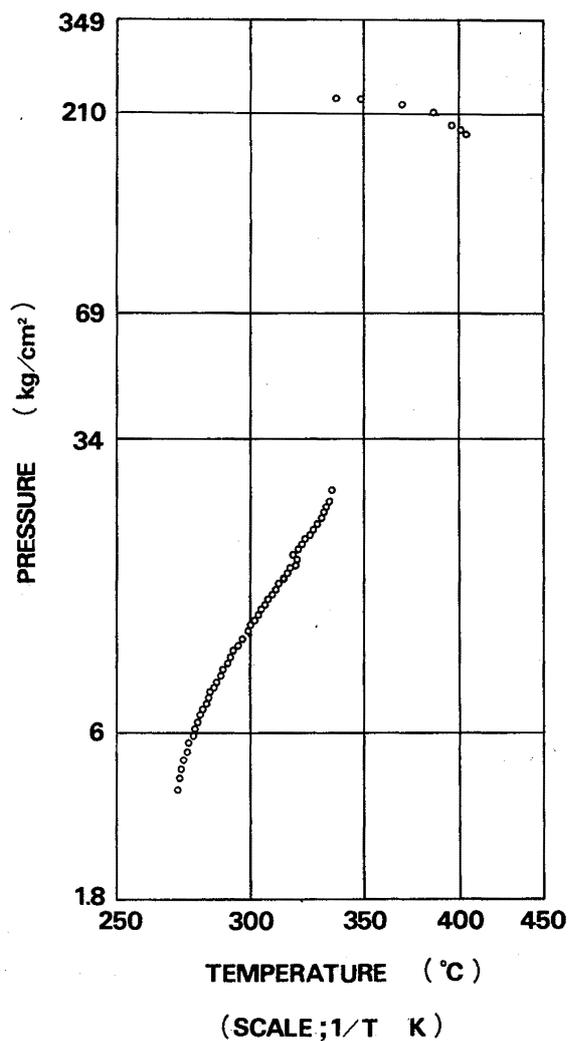
試料量	1.11g	発熱開始温度	271.2°C
雰囲気ガス	空気	断熱到達温度	400.6°C
初期圧力	0 kg/cm <sup>2</sup>	最大発生圧力	224.5kg/cm <sup>2</sup>
試料容器	ハステロイC	活性化エネルギー	70kcal/mol
初期設定温度	150.0°C	反応次数	n=1



DSC

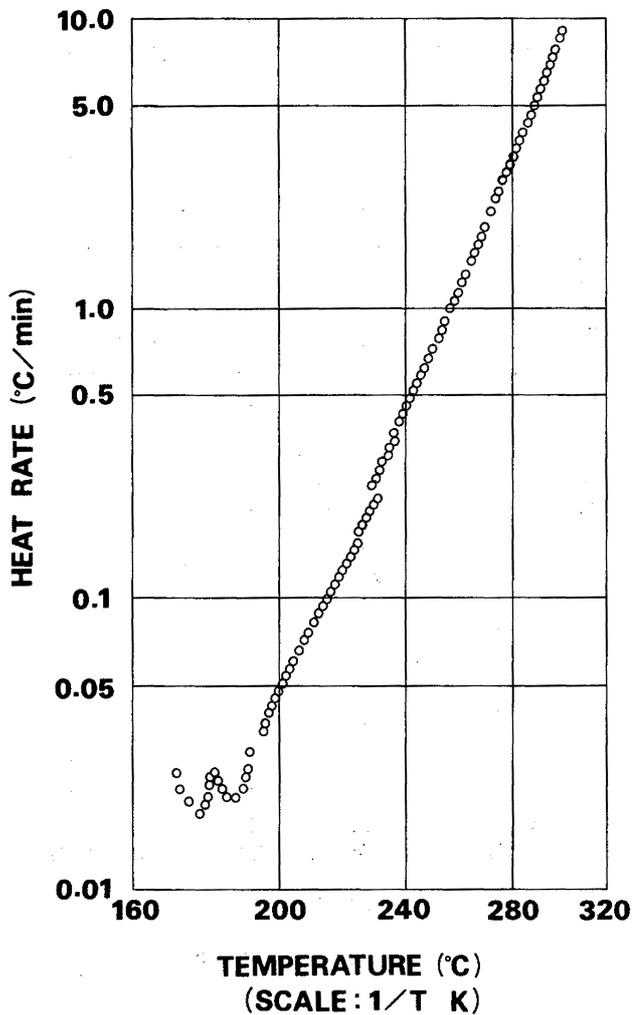
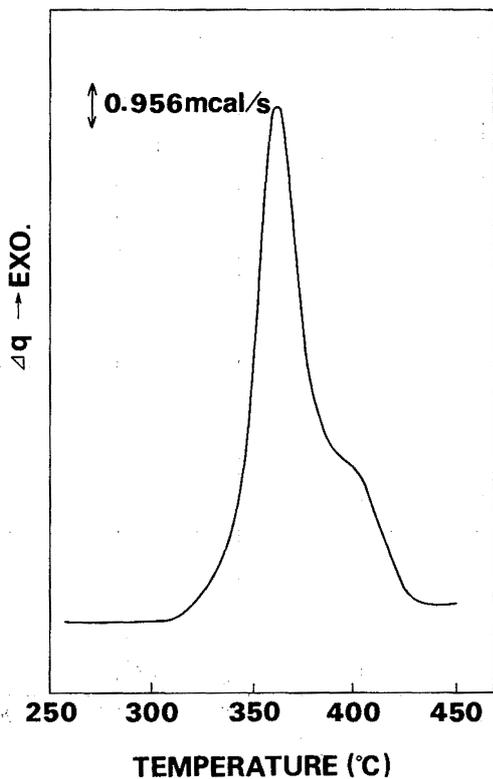
試料量	1.06mg	発熱開始温度	283°C
雰囲気ガス	空気	発熱終了温度	311°C
初期圧力	0 kg/cm <sup>2</sup>	反応熱	808.2cal/g
昇温速度	10°C/min	活性化エネルギー	—
試料容器	ハメチック	反応次数	—





DSC

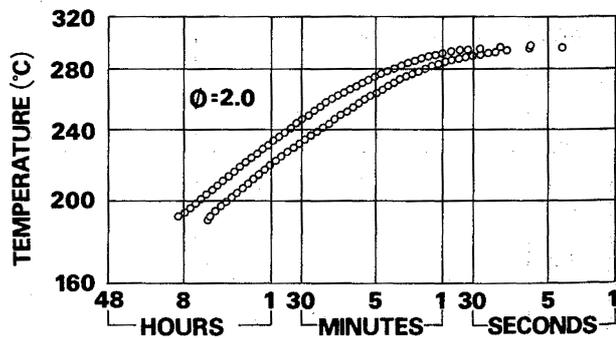
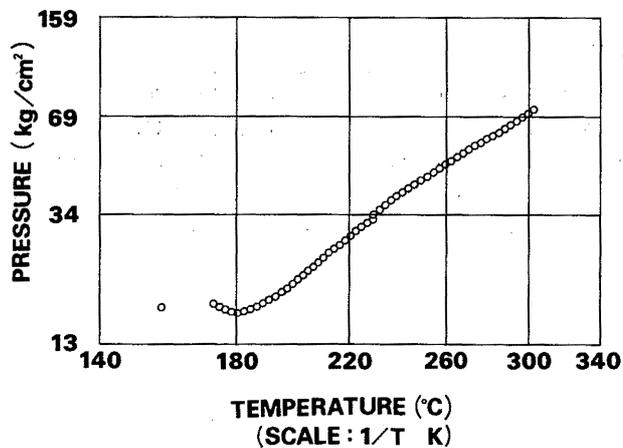
試料量	3.09mg	発熱開始温度	302°C
雰囲気ガス	窒素	発熱終了温度	447°C
初期圧力	48kg/cm <sup>2</sup>	反応熱	778.5cal/g
昇温速度	10°C/min	活性化エネルギー	—
試料容器	ハーメチック	反応次数	—



(2) 名称 フェニルヒドラジン  
 化学式  $C_6H_5NHNH_2$   
 純度 試薬特級

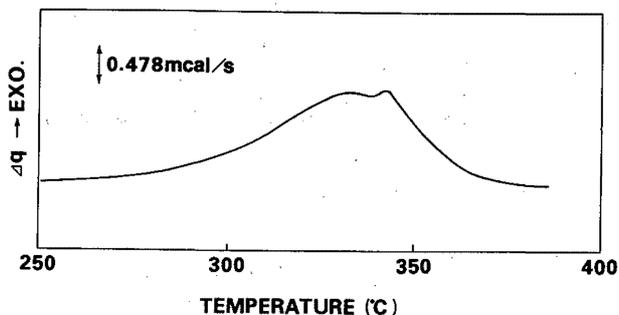
ARC

試料量	2.41g	発熱開始温度	172.8°C
雰囲気ガス	空気	断熱到達温度	300.1°C
初期圧力	16.5kg/cm <sup>2</sup>	最大発生圧力	73.0kg/cm <sup>2</sup>
試料容器	チタン	活性化エネルギー	34.1kcal/mol
初期設定温度	20.0°C	反応次数	n=0

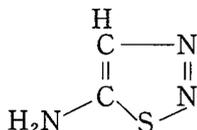


DSC

試料量	2.60mg	発熱開始温度	253°C
雰囲気ガス	窒素	発熱終了温度	379°C
初期圧力	34kg/cm <sup>2</sup>	反応熱	137.2cal/g
昇温速度	10°C/min	活性化エネルギー	28.0kcal/mol
試料容器	ピンホール	反応次数	~0.7



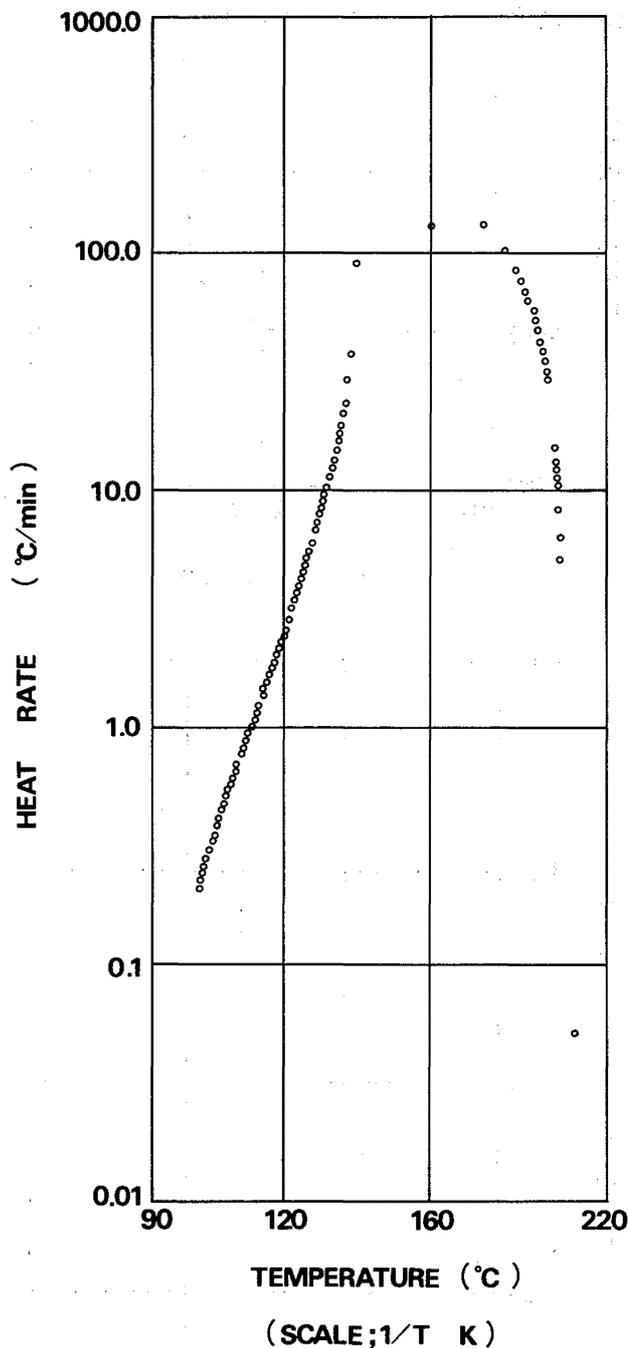
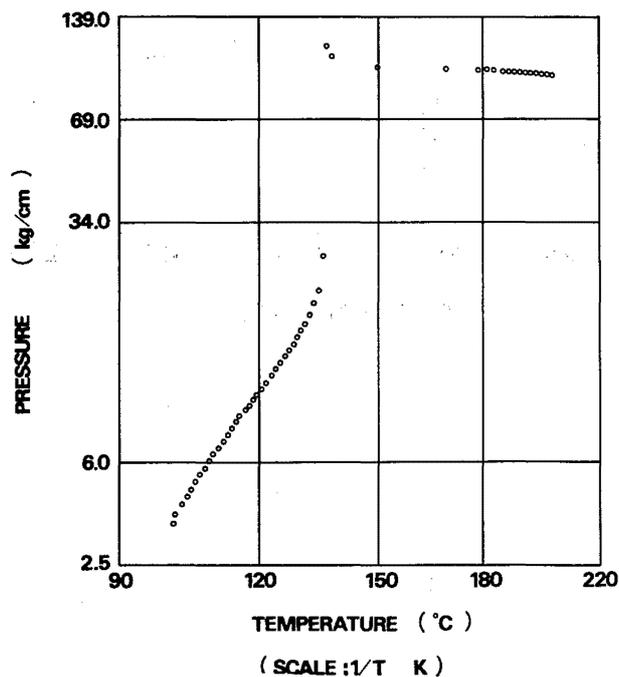
(23) 名称 5-アミノ-1,2,3-チアジアゾール  
構造式

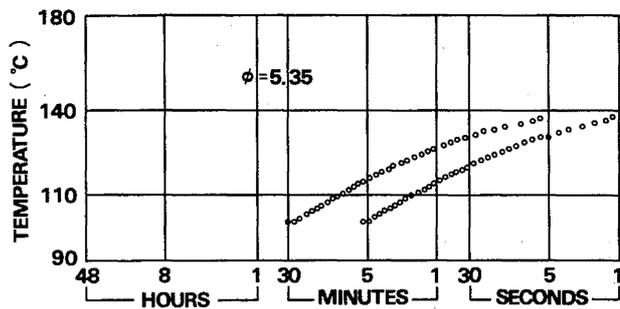
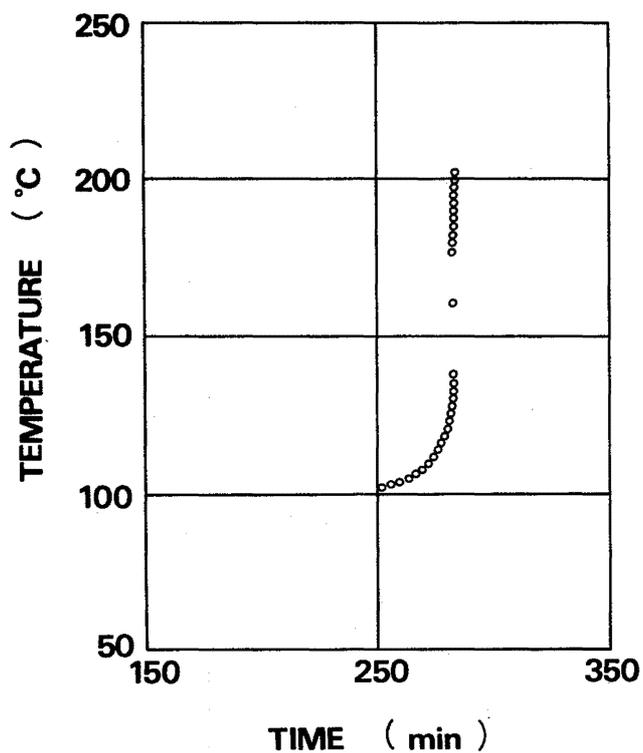


純度 93.7%

ARC

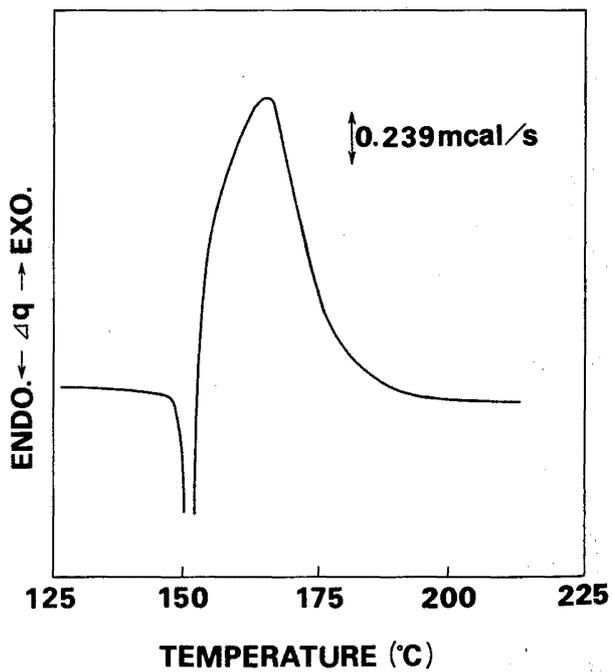
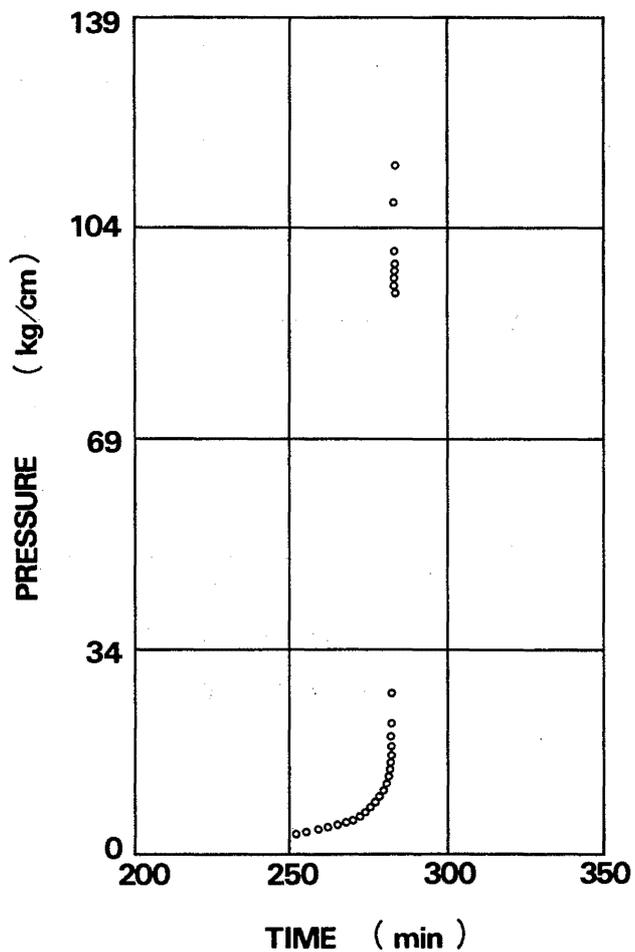
試料量	0.85g	発熱開始温度	101.6°C
雰囲気ガス	空気	断熱到達温度	203.2°C
初期圧力	0 kg/cm <sup>2</sup>	最大発生圧力	115.7kg/cm <sup>2</sup>
試料容器	ハステロイC	活性化エネルギー	39.0kcal/mol
初期設定温度	50.0°C	反応次数	n=1



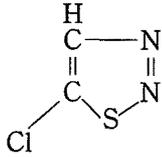


DSC

試料量	0.58mg	発熱開始温度	151°C
雰囲気ガス	窒素	発熱終了温度	203°C
初期圧力	0 kg/cm <sup>2</sup>	反応熱	281.6cal/g
昇温速度	10°C/min	活性化エネルギー	—
試料容器	ハーメチック	反応次数	—



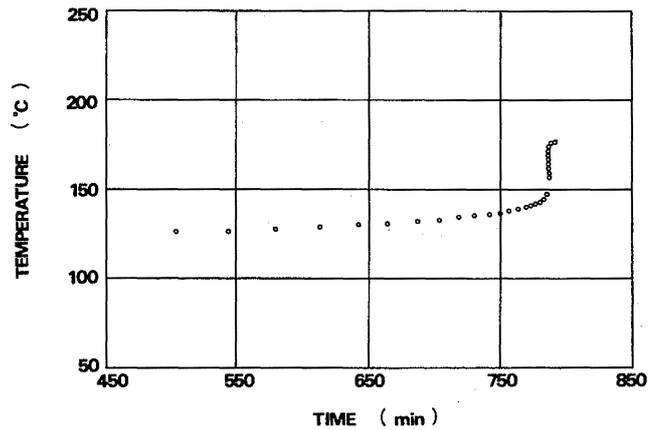
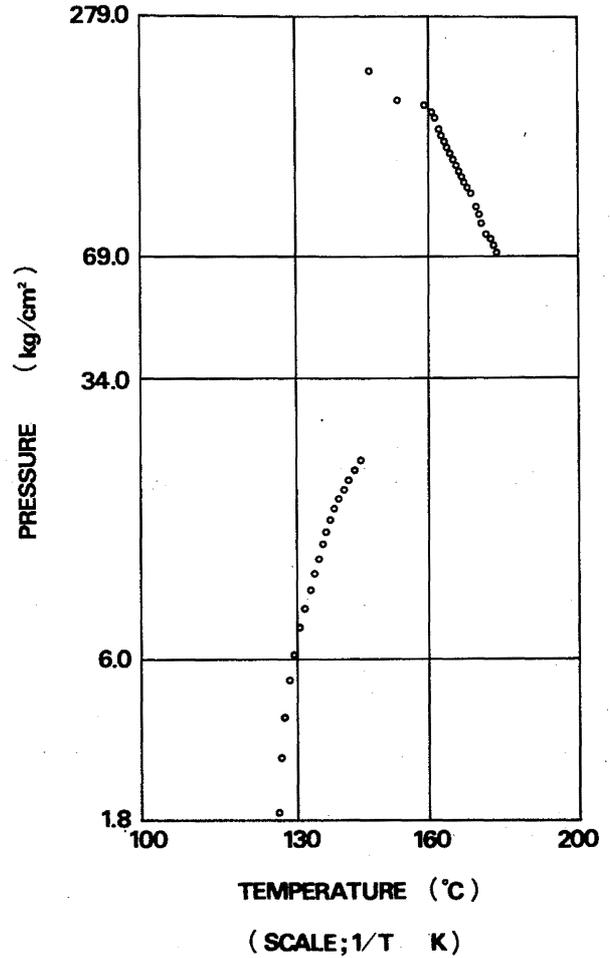
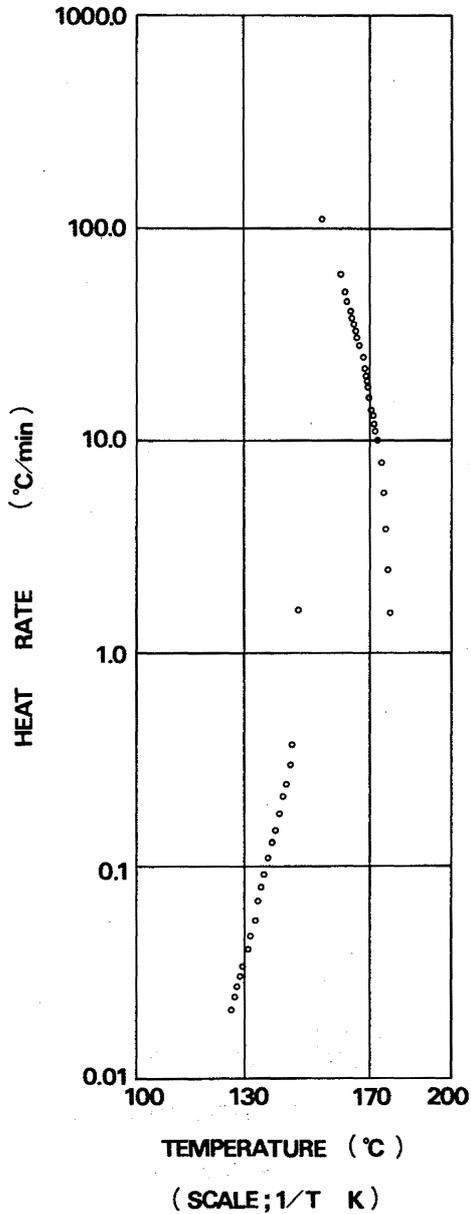
(24) 名称 5-クロロ-1,2,3-チアジアゾール  
構造式



純度 97.8%

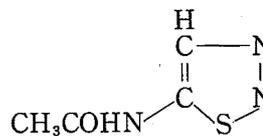
ARC

試料量	1.1g	発熱開始温度	126.3℃
雰囲気ガス	空気	断熱到達温度	176.4℃
初期圧力	0 kg/cm <sup>2</sup>	最大発生圧力	201.3kg/cm <sup>2</sup>
試料容器	ハステロイC	活性化エネルギー	59.7kcal/mol
初期設定温度	50.0℃	反応次数	n = 1



(25) 名称 5-アセチルアミノ-1,2,3-チアジアゾール

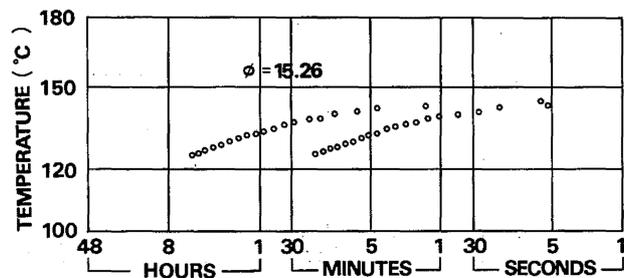
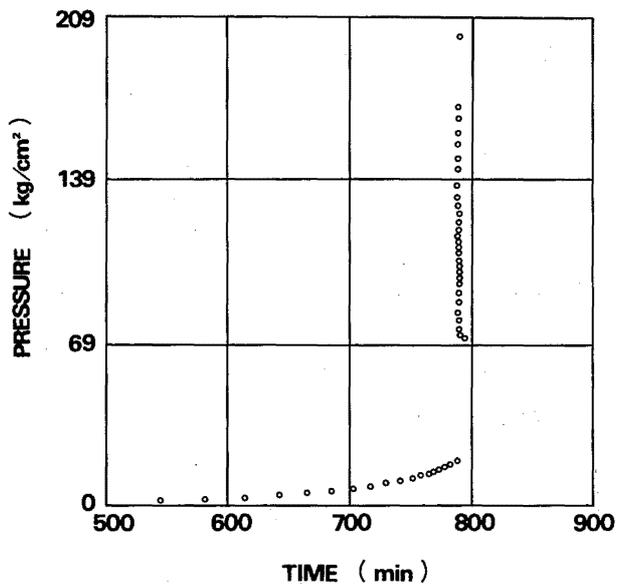
構造式



純度 98.5%

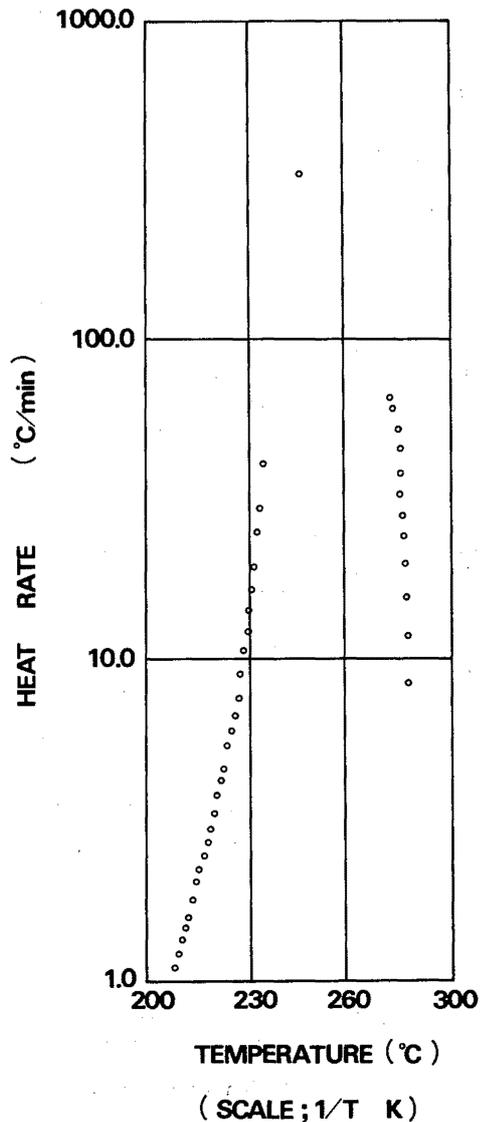
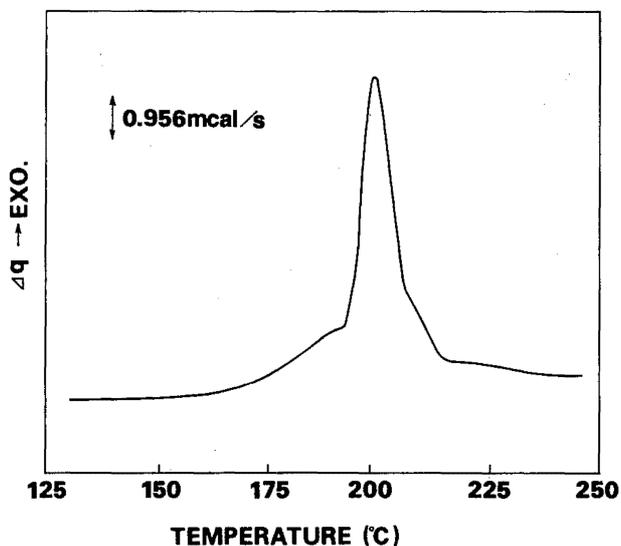
ARC

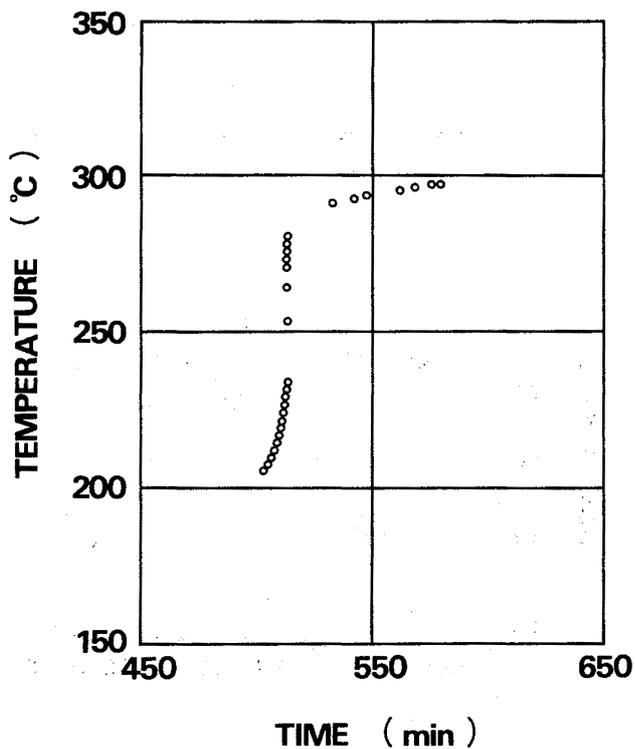
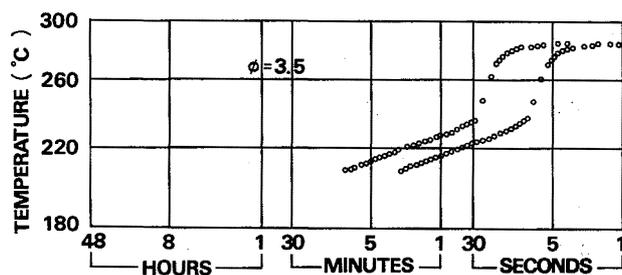
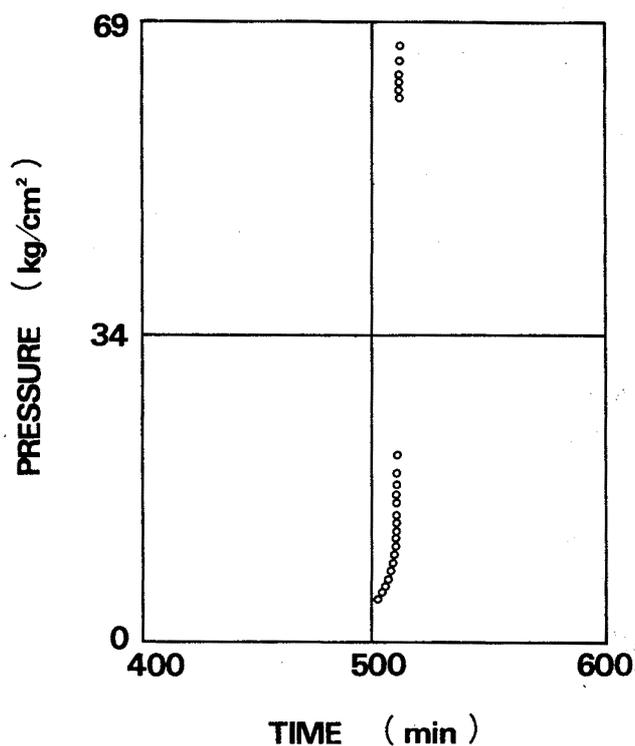
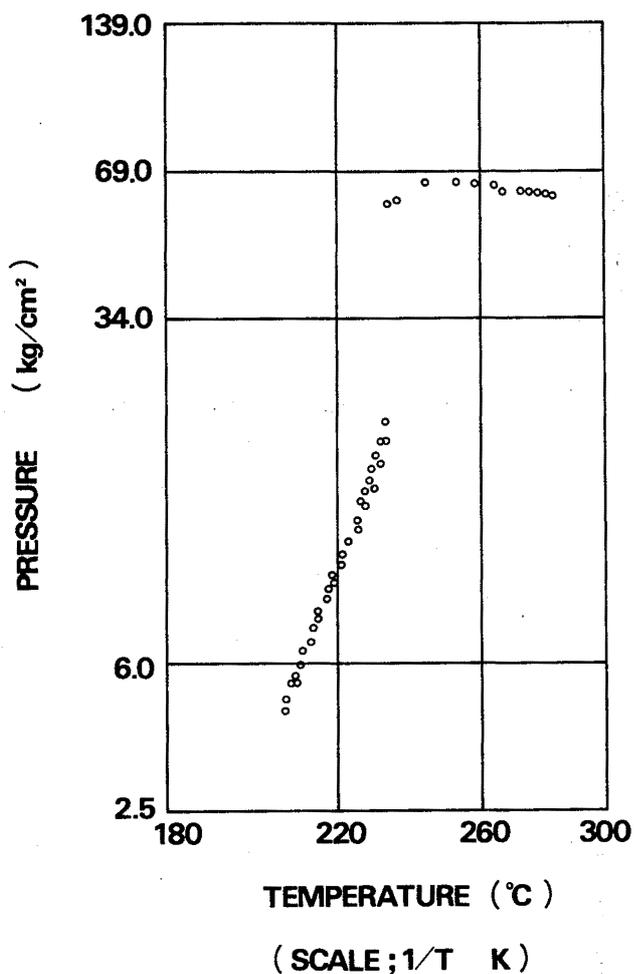
試料量	1.06g	発熱開始温度	208.0°C
雰囲気ガス	空気	断熱到達温度	284.1°C
初期圧力	0 kg/cm <sup>2</sup>	最大発生圧力	66.3kg/cm <sup>2</sup>
試料容器	チタン	活性化エネルギー	—
初期設定温度	100.0°C	反応次数	—



DSC

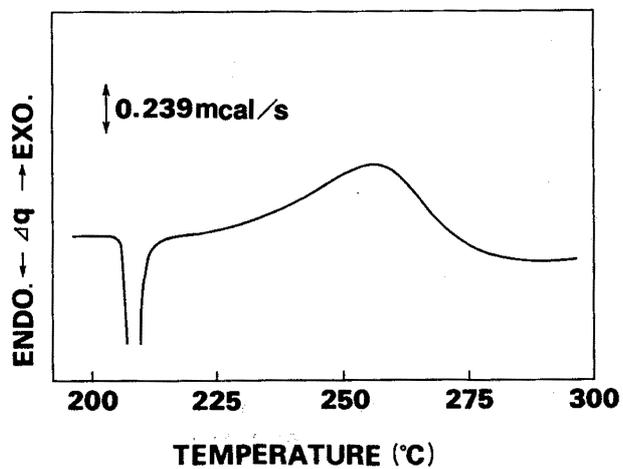
試料量	1.46mg	発熱開始温度	150°C
雰囲気ガス	窒素	発熱終了温度	238°C
初期圧力	41kg/cm <sup>2</sup>	反応熱	464.4cal/g
昇温速度	10°C/min	活性化エネルギー	—
試料容器	ピンホール	反応次数	—





DSC

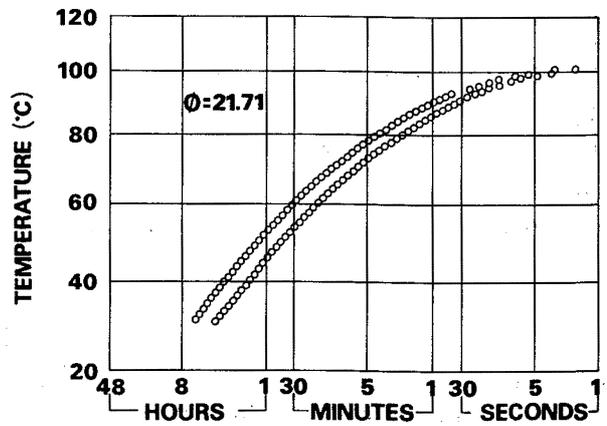
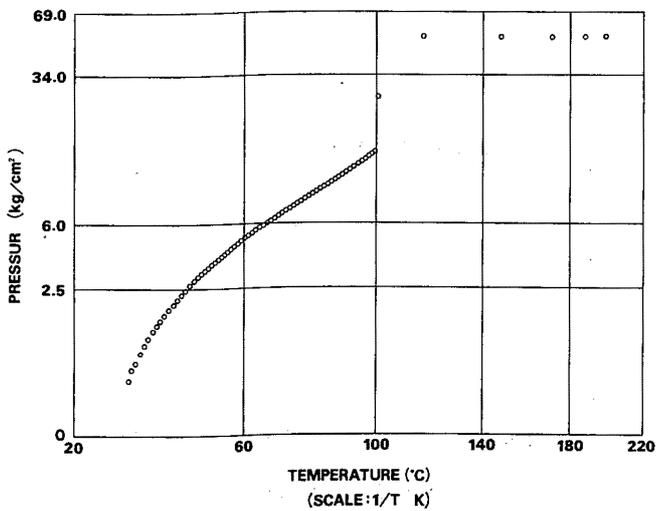
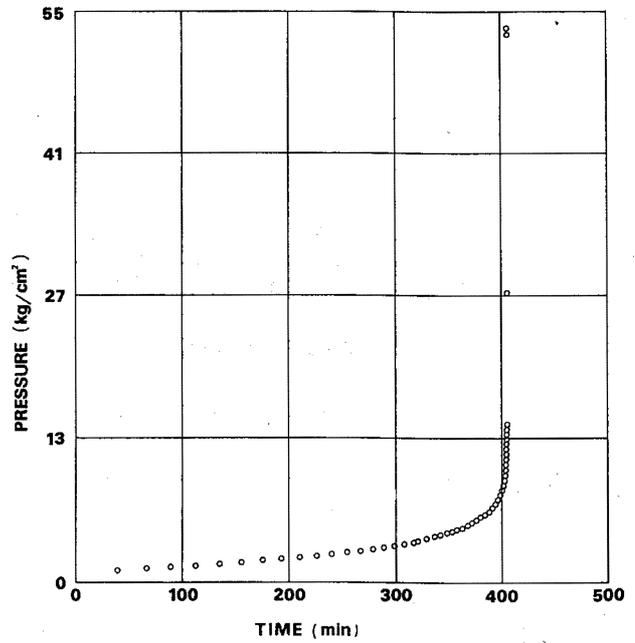
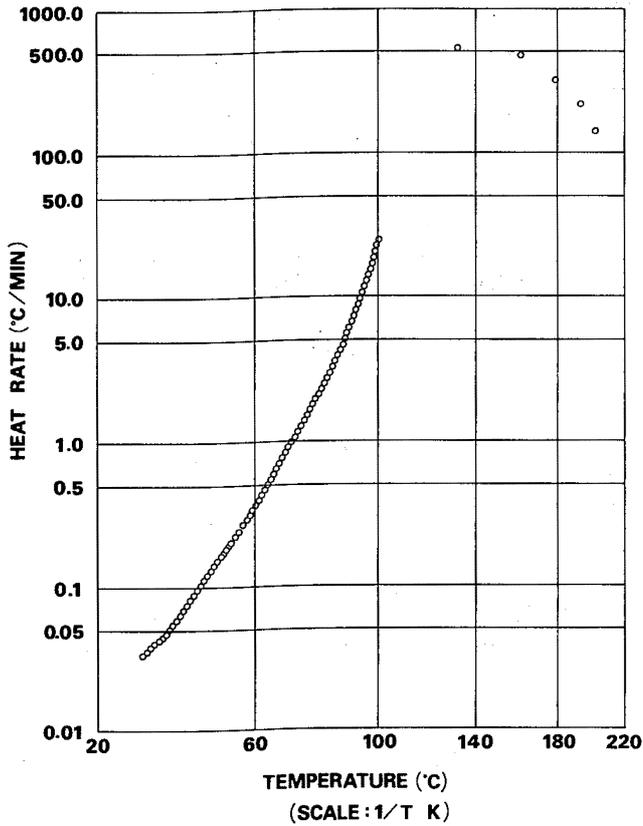
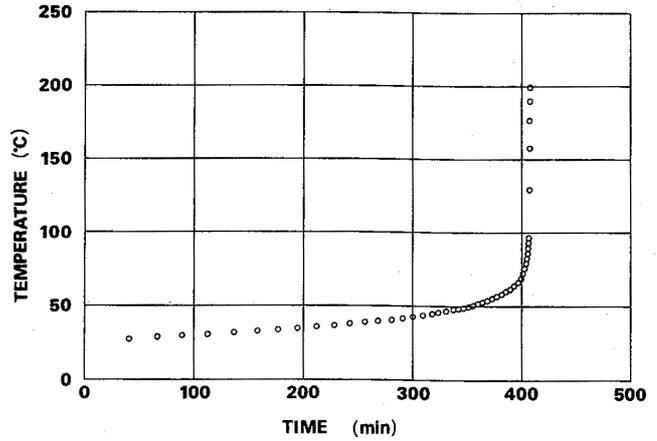
試料量	0.64mg	発熱開始温度	209°C
雰囲気ガス	窒素	発熱終了温度	283°C
初期圧力	0 kg/cm <sup>2</sup>	反応熱	131.1cal/g
昇温速度	10°C/min	活性化エネルギー	37.8kcal/mol
試料容器	ハーメチック	反応次数	—



(26) 名称 ジフェニルジアゾメタン  
 化学式  $(C_6H_5)_2CN_2$   
 純度 94.8%

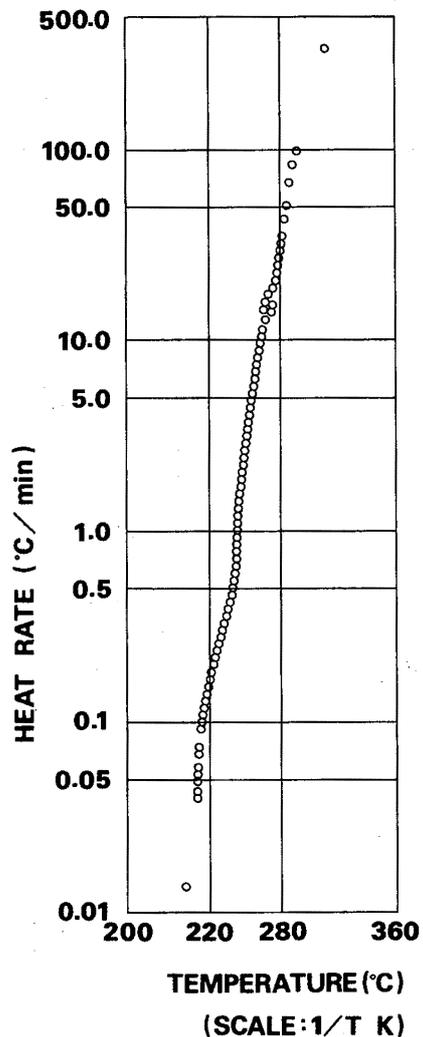
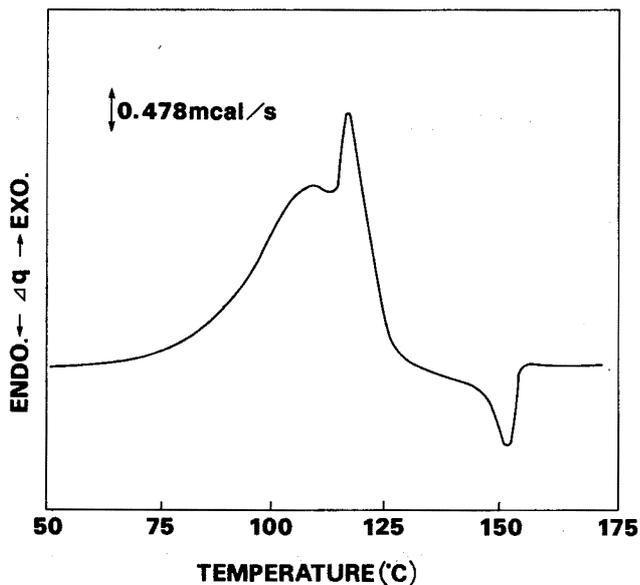
ARC

試料量	3.45g	発熱開始温度	31.3°C
雰囲気ガス	空気	断熱到達温度	202.8°C
初期圧力	0 kg/cm <sup>2</sup>	最大発生圧力	52.9kg/cm <sup>2</sup>
試料容器	チタン	活性化エネルギー	—
初期設定温度	30.0°C	反応次数	—

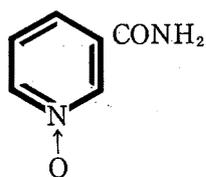


DSC

試料量	2.47mg	発熱開始温度	56℃
雰囲気ガス	空気	発熱終了温度	132℃
初期圧力	0 kg/cm <sup>2</sup>	反応熱	184.8cal/g
昇温速度	10℃/min	活性化エネルギー	—
試料容器	ハーマチック	反応次数	—



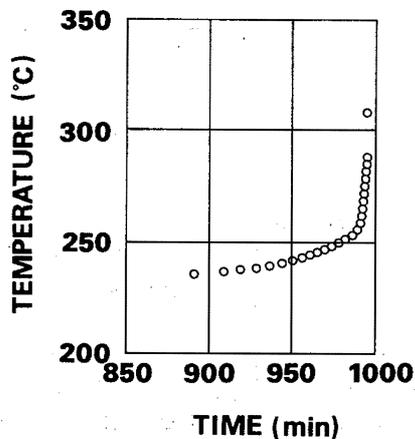
(27) 名称 ニコチンアミド N-オキシド  
構造式

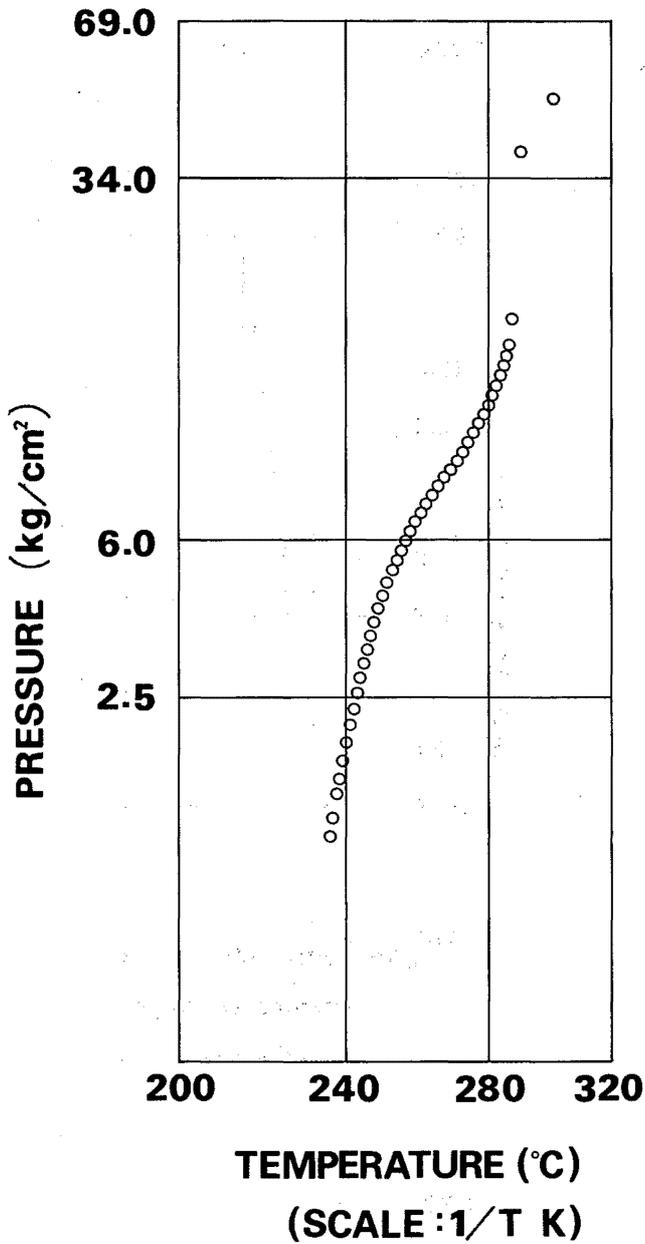


純度 99%以上

ARC

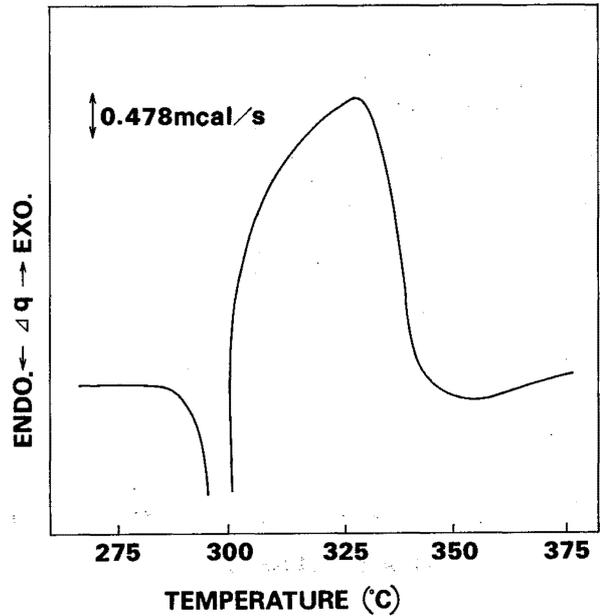
試料量	2.0g	発熱開始温度	236.5℃
雰囲気ガス	空気	断熱到達温度	309.0℃
初期圧力	0 kg/cm <sup>2</sup>	最大発生圧力	48.5kg/cm <sup>2</sup>
試料容器	ハステロイC	活性化エネルギー	—
初期設定温度	50.0℃	反応次数	—



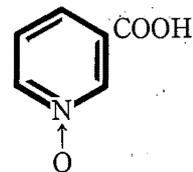


DSC

試料量	2.24mg	発熱開始温度	300°C
雰囲気ガス	空気	発熱終了温度	355°C
初期圧力	34kg/cm <sup>2</sup>	反応熱	311.8cal/g
昇温速度	10°C/min	活性化エネルギー	—
試料容器	ハーマチック	反応次数	—



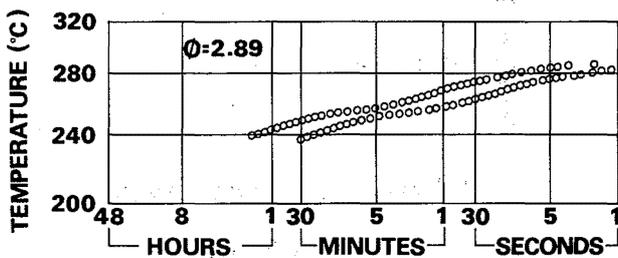
(28) 名称 ニコチン酸 N-オキサイド  
構造式

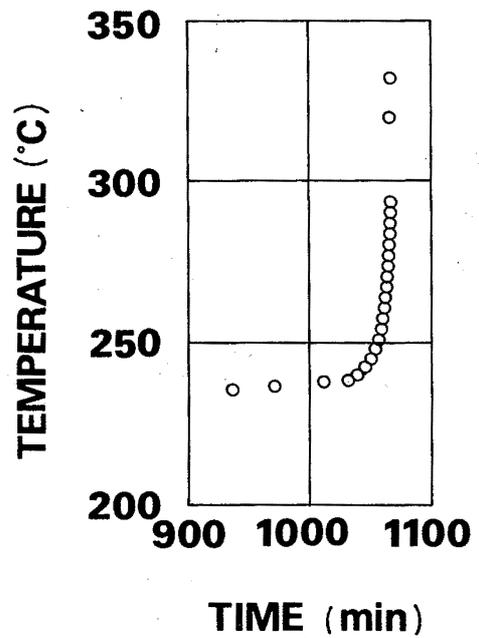
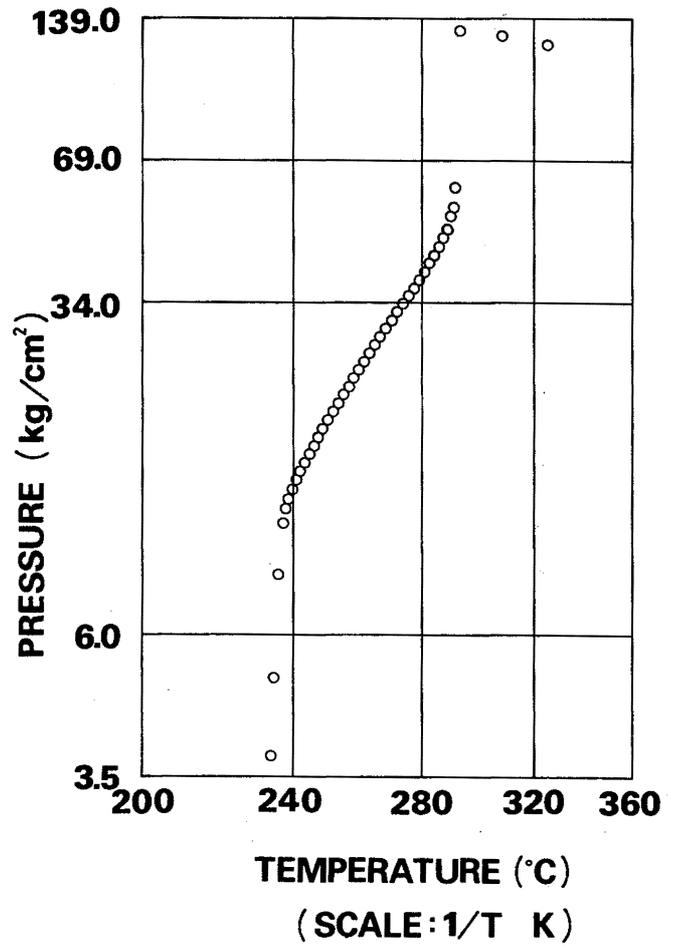
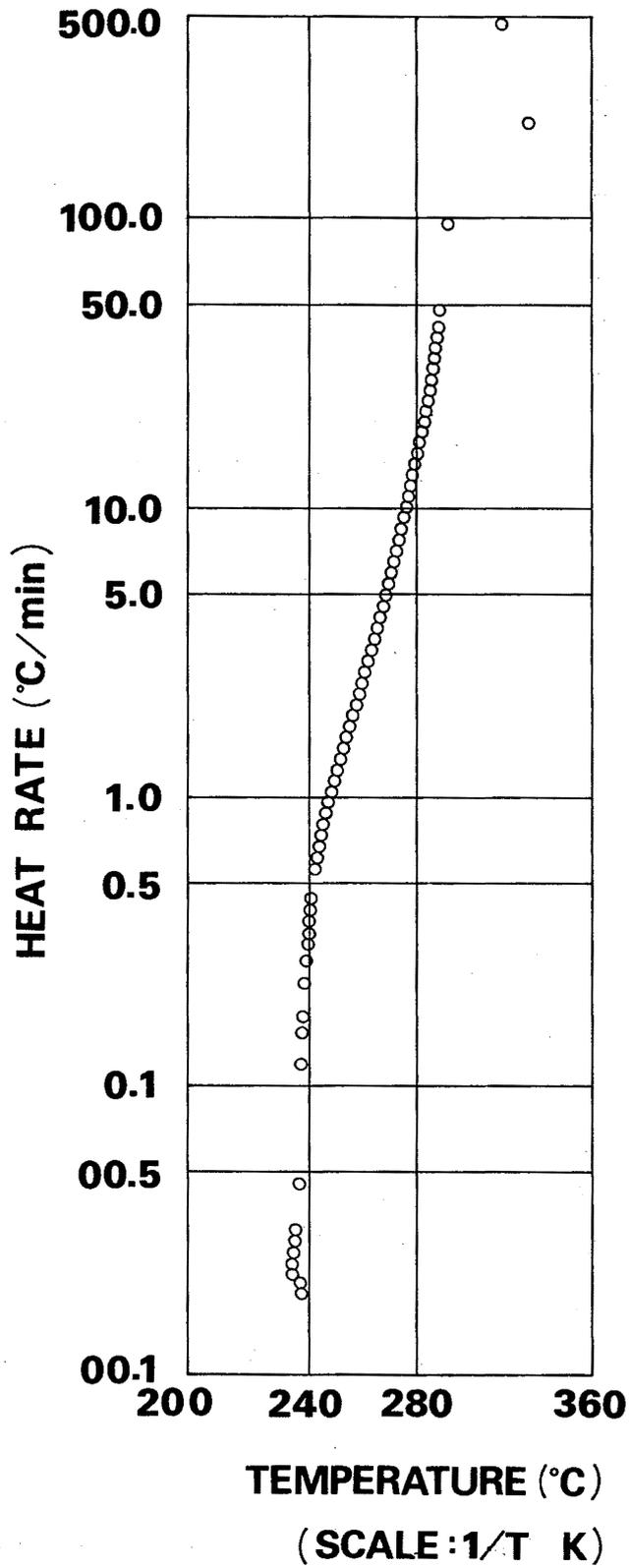


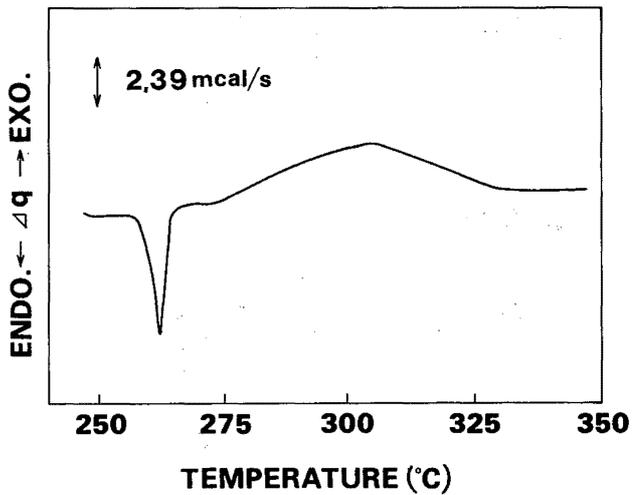
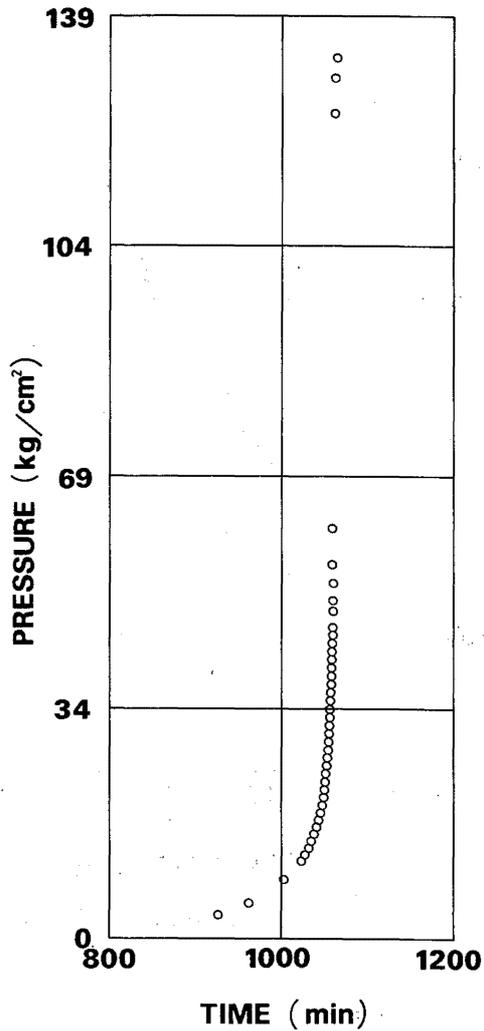
純度 99%以上

ARC

試料量	2.0g	発熱開始温度	235.6°C
雰囲気ガス	空気	断熱到達温度	331.9°C
初期圧力	0 kg/cm <sup>2</sup>	最大発生圧力	133kg/cm <sup>2</sup>
試料容器	ハステロイ C	活性化エネルギー	—
初期設定温度	50.0°C	反応次数	—



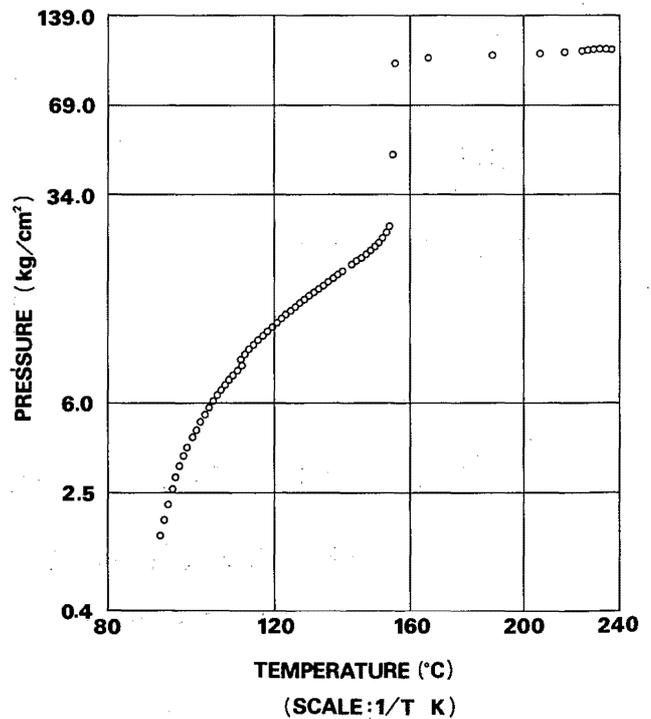
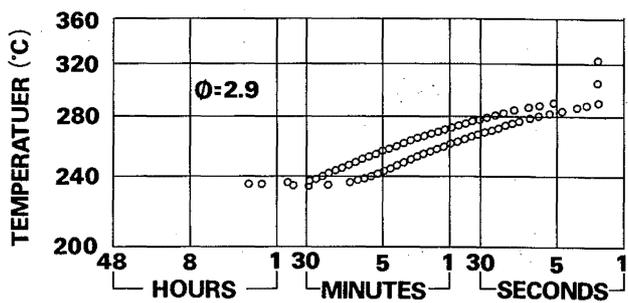




(29) 名称 高度さらし粉  
 主成分  $\text{Ca}(\text{ClO})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$   
 純度 有効塩素60%

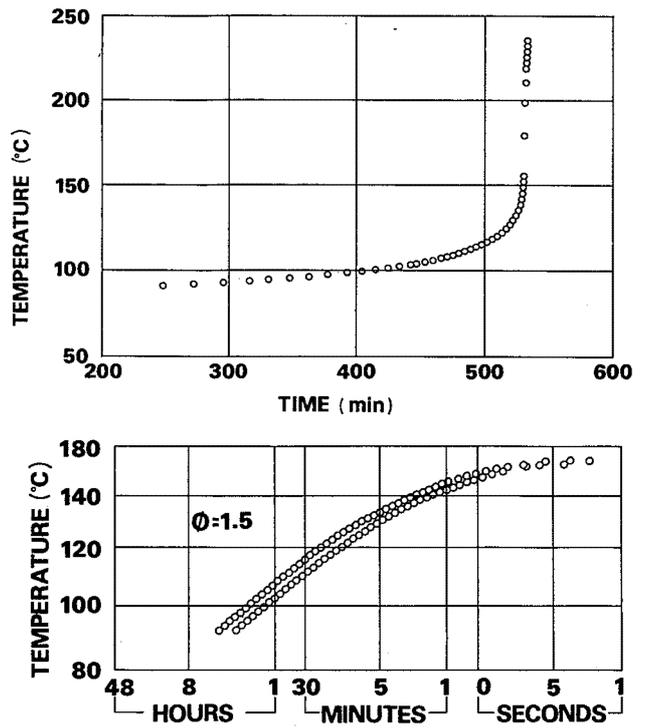
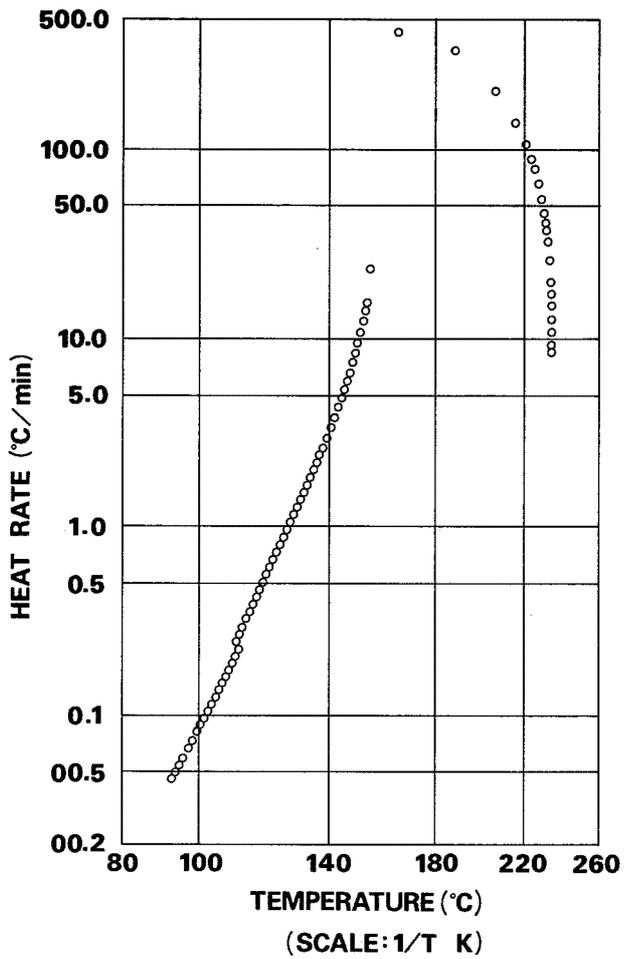
ARC

試料量	5.02g	発熱開始温度	91.4°C
雰囲気ガス	空気	断熱到達温度	237.0°C
初期圧力	0 kg/cm <sup>2</sup>	最大発生圧力	106.2kg/cm <sup>2</sup>
試料容器	チタン	活性化エネルギー	28.6kcal/mol
初期設定温度	50.0°C	反応次数	n = 1



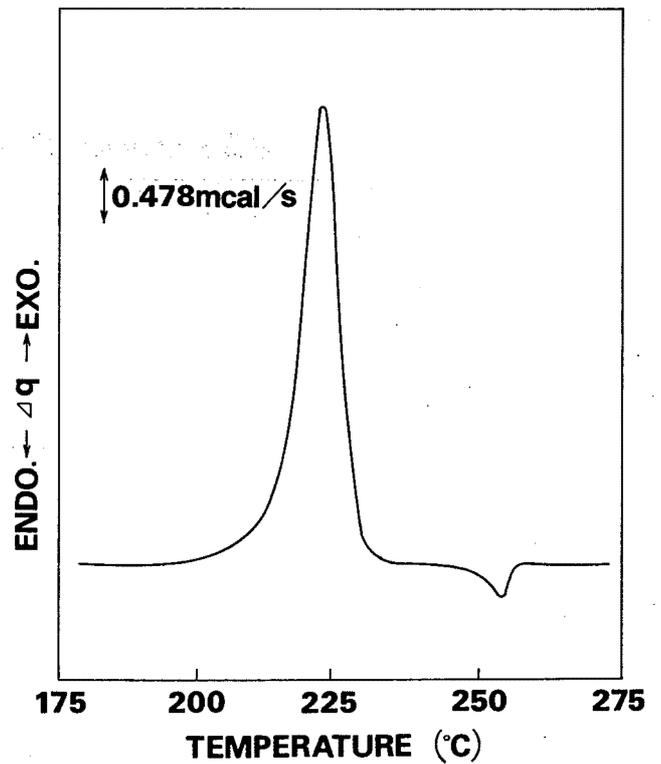
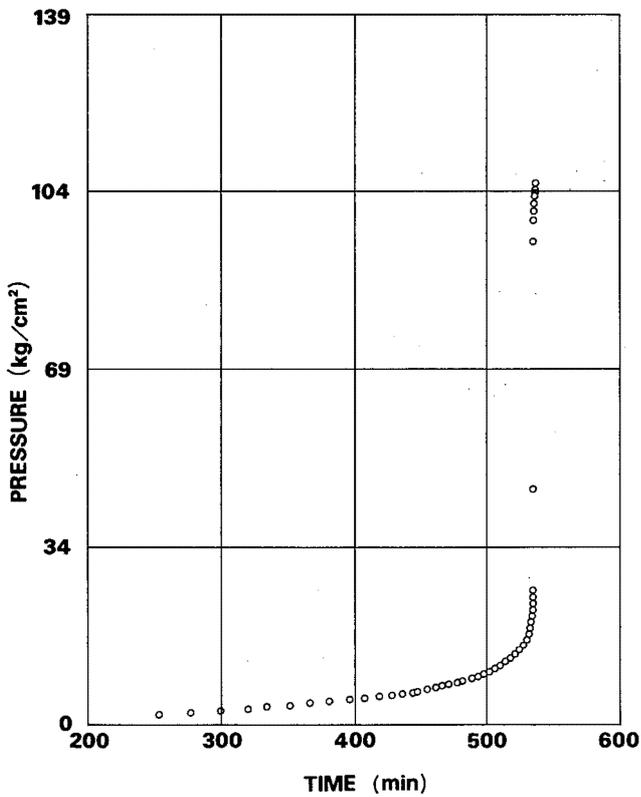
DSC

試料量	2.27mg	発熱開始温度	270°C
雰囲気ガス	空気	発熱終了温度	331°C
初期圧力	34kg/cm <sup>2</sup>	反応熱	325.1cal/g
昇温速度	10°C/min	活性化エネルギー	—
試料容器	ハーメチック	反応次数	—



DSC

試料量	2.73mg	発熱開始温度	192°C
雰囲気ガス	空気	発熱終了温度	360°C
初期圧力	0 kg/cm <sup>2</sup>	反応熱	100.8cal/g
昇温速度	10°C/min	活性化エネルギー	—
試料容器	ハーメチック	反応次数	—



UDC 54 1. 12

The thermal Stability of Reactive Materials

by S. Morisaki, K. Komamiya, M. Naito

Special Reseach Report of the Reseach Institute of Industrial Safety RIIS-SRR-83-1

Thermal analysis (DSC, TG) and adiabatic calorimetry (Accelerating Rate Calorimeter) were carried out for about 30 reactive materials to investigate their thermal stability or thermal hazards. Relatively large differences in the thermal behavior have been found between the two analytical techniques. Therefore, it may be necessary to pay a comprehensive understanding to these thermal data for the correct evaluation of thermal hazards of the reactive materials. In addition, the theoretical analysis for thermal analysis and ARC was given to be able to estimate the thermal hazards.

(66 Figures, 3 Tables, 41 References)

UDC 54 1. 12

反応性物質の熱安定性

森崎 繁, 駒宮功額, 内藤道夫

産業安全研究所特別研究報告—RIIS—SRR—83—1

約30種類の反応性物質について、DSC、TG等の熱分析およびARCによる断熱測定を行い、それらの熱安定性または危険性の評価を行った。熱分析と断熱測定の間には発熱開始温度等の熱データに相当な差異が認められ、反応性物質の危険性評価を行う場合には各種の方法により実験を行い総合的に判断をする必要がある。また、反応性物質の危険予測を行うために必要な理論解析も行った。

(図66, 表3, 参41)

産業安全研究所特別研究報告 RIIS-SRR-83-1

---

昭和 58 年 6 月 10 日 発行

発行所 労働省産業安全研究所

〒108 東京都港区芝 5 丁目 35 番 1 号

電話 (03) 453-8441 番(代)

印刷所 新日本印刷株式会社

---