

10. 有機新素材物質に対する BAM 蓄熱貯蔵試験実施例

琴寄 崇*

10. A BAM Heat-Accumulation Storage Test on 1,2-naphthoquinone-2-diazo-5-sulfonyl chloride

by Takashi KOTOYORI*

Abstract; To determine the temperature value representing the thermal stability of chemical substances such as exothermic onset temperature, thermal analysis using a relatively small quantity of sample is usually first employed. However, since the degree of thermal isolation increases with increasing the quantity of substance, the temperature value of this kind has a tendency to shift gradually to lower temperature side, as a larger quantity of substance is processed. Hence, it is frequently experienced that such a temperature value of a substance processed in the industrial scale is several tens K lower than that found when a very small quantity is tested, as is the case in thermal analysis. Therefore, it becomes necessary to perform a thermal stability (or isothermal storage) test using a sample of considerable quantity, to establish the upper limiting temperature which must not be exceeded in temperature control for the chemical substance.

At present, the United States SADT test using a sample placed in the largest practical container and the BAM (Bundesanstalt für Materialprüfung, Berlin) heat-accumulation storage test using a sample placed in a specially designed Dewar vessel are known as the standard thermal stability tests for chemical substances. These tests determine the so-called SADT (Self-Accelerating Decomposition Temperature) under the respectively specified conditions. The SADT is defined in the United States SADT test as the minimum constant temperature of the air environment for a thermally unstable substance at which an auto-accelerative decomposition occurs within seven days when the substance is packaged in its largest commercial container and placed in the testing facilities. While it appears especially in Europe that researchers of chemical safety mean with the temperature value measured by the BAM heat-accumulation storage test the lowest temperature at which any subtle or very slow self-heating behaviour of a sample is observed, rather than the lowest temperature at which the thermal explosion of the sample is ultimately brought about in the Dewar vessel.

These tests are, however, accompanied with some problems. One of them is that there are large potential hazards in the procedures of these tests, because a considerable quantity of sample is employed at each run. Accordingly, only a limited number of the SADT data of chemical substances are currently available, and it also can be said that systematic measurements have not been carried out by any organization so far.

*化学研究部 Chemical Safety Research Division

Several years ago, an explosion accident occurred in a chemical factory, where 1,2-naphthoquinone-2-diazido-5-sulfonyl chloride (a sort of photoactive compound, hereafter referred to as NQC) burned explosively when being packaged in a container after the synthesis process. The ignition source was at that time presumed to be sparks which resulted from electrostatic charging of plastic resin materials constituting the packaging equipment concerned.

On the other hand, it would be also necessary to grasp sufficiently in advance the thermal stability of NQC for its safe handling, because a NQC molecule contains thermally unstable diazo group and sulfonyl chloride group.

Thus, in this document, the SADT value of NQC found by the BAM heat-accumulation storage test is reported.

The results are as follows:-

NQC shows no self-heating behaviour up to 60°C, but gets to show a subtle self-heating behaviour at 65°C, and at 70°C or over it exhibits remarkable self-heating behaviours.

Keywords; BAM heat-accumulation storage test, 1,2-Naphthoquinone-2-diazido-5-sulfonyl chloride, Exothermic onset temperature, SADT.

10.1 はじめに

化学薬品類の、発熱開始温度等の、熱安定性を表わす温度値を測定するに当たっては、まず少量の試料につき熱分析等を適用してそれらの温度値を測定することになる。しかし、物質の集積量が増大するに従い蓄熱条件が調えられて行くので、薬品のこれらの温度値は当該薬品の取り扱い量が多いほど次第に低温側に移行して行く性質をもっている。したがって、取り扱い量を工業規模にスケールアップした際に当該薬品の示すべきこれらの温度値は、熱分析等のように供試量が少ない場合に得られる温度値より相当（数 10K）低いレベルに下がることとなる。従って、発熱開始温度等の、薬品を取り扱う際の温度管理上絶対に超えてはならない上限温度を確定するには、ある程度以上の試料量を供試する熱（あるいは貯蔵）安定性試験を実施する必要がある。

現在、各国において各種の熱安定性試験が実施ないし採用されているが、それらの中でも特に米国 SADT {Self-Accelerating Decomposition Temperature (自己加速分解温度) の略} 試験及び BAM {Bundesanstalt für Materialprüfung (ドイツ連邦国立材料試験所) の略} 蓄熱貯蔵試験が標準的試験法として知られている¹⁾。SADT とは、本来米国 SADT 試験において、市場流通のための最大量の包装状態にある薬品が 7 日以内に自己加速分解をひき起こす最低の雰囲気温度と定義された温度値である。

上述の 2 つの試験はいずれも一種の等温貯蔵試験であって、一定温度に保たれているのみで断熱条件下にない雰囲気中に、米国 SADT 試験においては上述のように最大量にて包装された薬品を、また BAM 蓄熱貯蔵試験においては後述のように一定形状すなわち一定体積の薬品を、保持した時、それぞれ固有の条件における当該試料の自己加速分解をひき起こす最低の雰囲気温度（以下、SADT 値という）を測定する目的を有する。

これらの試験においては多量の薬品が供試されるため当然危険が伴うので相当規模の実験施設を設備する必要がある故か、これらの試験はいずれの国においても特定の企業ないし研究機関において実施されているのみであって、現時点においては各種薬品に対する SADT 値が十分に蓄積され利用に便利ように整備されているとは云えない状況にあるといえる。

さらに、SADT 値とは、それぞれの測定条件の下において、試料の実際の熱爆発をもたらす最低の温度値を指すのか、あるいは自己発熱現象が明らかに生じる最低の温度値をいうのか、現在のところ未だ明確に定義されていないことも指摘し得る。しかしながら、後者の温度値を測定する試験の方が当然安全かつ容易であり、また同時に低目（すなわち安全側）の温度値をもたらすので、特に欧州では、SADT 値といえは後者、すなわち一定の測定条件の下で薬品の自己発熱現象が明らかに生ずる最低の温度値、を指す場合が多いようである。

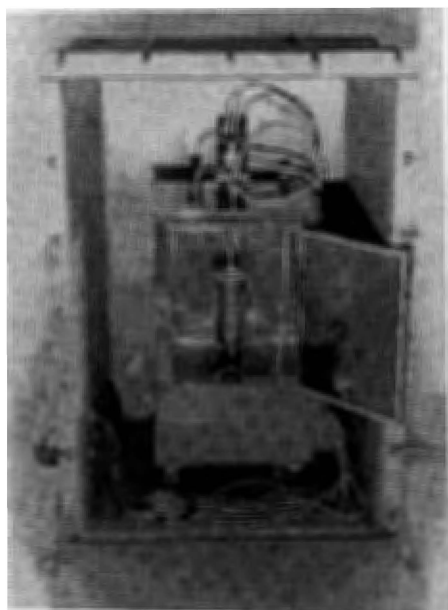


Photo 1 A photograph showing a state that a BAM heat-accumulation storage testing apparatus holding a Dewar vessel is placed in a pressure-proof SUS box.
その内部にデュワー瓶が設置された BAM 蓄熱貯蔵試験装置が更に SUS 製耐圧容器中に格納されている状態を示す写真



Photo 2 An exterior view of the SUS box in course of a BAM heat-accumulation storage test. The front door of the box is shut to seal up the testing apparatus.
耐圧容器の前蓋を締めて試験装置を密閉し BAM 蓄熱貯蔵試験を実施中の外観

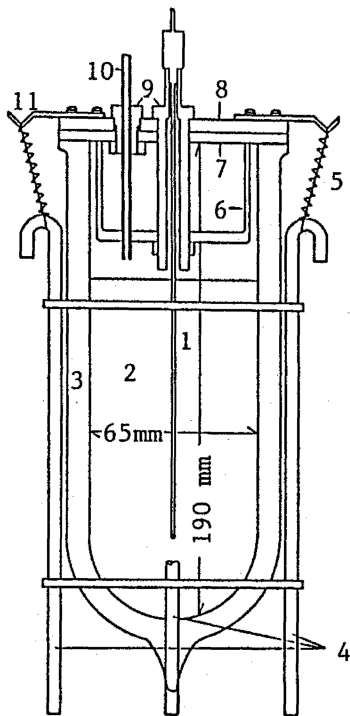
さて、数年前、集積回路を生産する際に用いられる光分解剤の一種である 1, 2-ナフトキノン-2-ジアジド-5-スルフォニルクロライド (1,2-Naphthoquinone-2-diazido-5-sulfonyl Chloride, $C_{10}H_5O_3N_2SCl$, 以下, NQC と略称する) を合成後容器に充填中, このものが爆燃する事故が生じたが, 原因としては, 当時, 後で記すように, 静電気放電により NQC が爆燃したことによるものと推定された。しかしながら, NQC は本来熱的に不安定なジアゾ基やスルフォニルクロライド基を有するので, その製造や消費現場における取り扱いの際の安全を確保するためには, その熱安定性についても事前に十分把握しておく必要がある。

そこで, 本稿においては, まず, 当所に設置されている BAM 蓄熱貯蔵試験装置について説明した後, NQC の関与した事故の概要, NQC の熱分析結果を記し, 最後に NQC の BAM 蓄熱貯蔵試験結果を報告することとする。

10.2 当所に設置された BAM 蓄熱貯蔵試験装置

本試験装置は, 400 mL の熱的に不安定な化学薬品類を内容積 500 mL のデュワー瓶に入れて, 室温から 100°C 程度までの間の一定温度の雰囲気中に, 一定期間 (例えば 1 週間) 保った時, 当該薬品の自己発熱現象が生ずる最低の雰囲気温度 (すなわち, BAM 蓄熱貯蔵試験によって得られる SADT 値ということになるが, 米国 SADT 試験値との混同を防ぐために, 本稿においては特に BAM 蓄熱貯蔵試験値という) を測定するための装置である。

Photo. 1 に (株) 蔵持科学器械製作所製 BAM 蓄熱貯蔵試験装置の内部に測定用試料を納めたデュワー瓶を設置した状況を示す。本試験装置は更に板厚 5 mm の SUS 製耐圧容器の中に格納されている。この耐圧容器は, 万一試料が熱分解ないし爆発した際に被害を局限化すること及び本装置周りを保温し且つ温度分布を一様に維持することにより装置内部の雰囲気の温度制御が容易且つ円滑に行えるようにすること, という二つの目的をもっている。Photo. 2 に, 耐圧



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

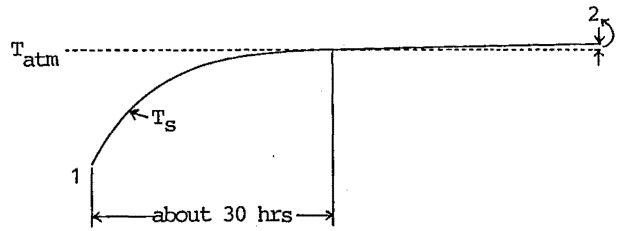
Fig. 1 A Dewar vessel with an inner capacity of 500 mL.

デュワー瓶の構造

容器の前蓋を締めることによって試験装置を密閉し、BAM蓄熱貯蔵試験を実施している際の外観を示す。

Fig. 1にBAM蓄熱貯蔵試験において用いられるデュワー瓶の詳細構造を示す。瓶内に上述の規定量の試料を入れた後、ガラスシース付きの熱電対を試料中に挿入するが、その際その先端が瓶底から60 mmの高さに位置するように設計されている。

測定要領は以下の通りである。まず、装置内の雰囲気温度を一定(試験)値に設定する。次いで、上述のように準備したデュワー瓶を装置内に設置し、試料温度(T_s)、装置内雰囲気温度(T_{atm})及び両者の差の記録を開始する。デュワー瓶を装置内に設置した後の T_s の上昇過程をFig. 2に図式的に示す。ここに示したように、本測定においては、測定に伴う危険を予防するために、 T_s が T_{atm} を越えて1K昇温した時点において装置用主電源が自動的に遮断されるようにコントローラにおいてあらかじめプログラムしてある。1週間貯蔵しても T_s が T_{atm} 以上に上昇し



1, A Dewar vessel is placed in the testing apparatus at room temperature;

2, The main electric source is automatically switched off when T_s increased by 1K from T_{atm} .

Fig. 2 A trace of temperature rise of the BAM heat-accumulation storage test.

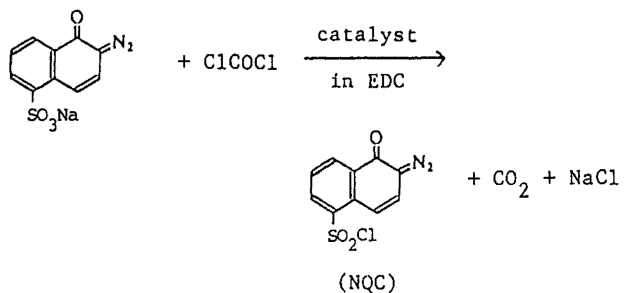
BAM蓄熱貯蔵試験における温度上昇の様子

なければ、デュワー瓶を取り出し、試料を新しいものと取り替え、 T_{atm} を前回より高温側に設定し直した後、再度蓄熱貯蔵試験を繰り返す。かくして、自己発熱現象が生じる最低の T_{atm} 及び同現象が生じない最高の T_{atm} を、5の倍数の摂氏温度値として、かつ両者の差を5Kとして、求める。

なお、測定に用いるデュワー瓶は、危険物輸送に関する国連勧告¹⁾に基づき、400 mLのジメチルフタレートの冷却半減期($T_s > T_{atm}$ なる条件において、 $T_s - T_{atm} = \Delta T$ の値が初期のその1/2になるまでの時間)が5時間以上のものである必要がある。

10.3 事故の概要

1,2-ナフトキノン-2-ジアジド-5-スルホン酸ナトリウムから次式によりNQCを合成、晶析した後、



ヘプタンで洗浄して溶媒の1,2-ジクロルエタンを除去したのち、濾過機を用いて濾過し、得られたケーキ(すなわち、ヘプタン約10%含有NQC結晶)を、ポリプロピレン布製シュートを経由して、濾過機の下にある収納容器に充填中、突然ヘプタン及びNQCが爆燃する事故が生じた。事故に至った経過として

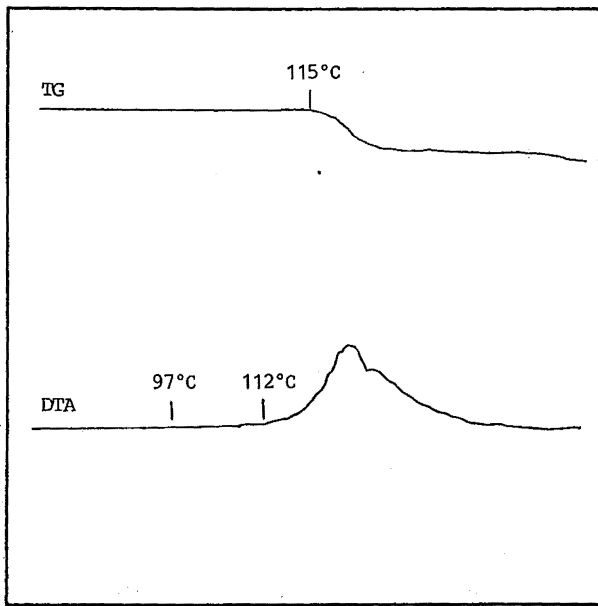


Fig. 3 Open cell-TG-DTA of NQC in the range of room temperature to 200°C.
室温から 200°C までの温度範囲における NQC の開放セル TG-DTA

は、当時、NQC 及びヘプタンが $10^{14} \sim 10^{16} \Omega \text{m}$ なる体積固有抵抗値をもち静電気が帯電しやすい物質であり、一方、NQC と金属との接触を禁忌するため、濾過機から NQC 用収納容器にかけて、NQC と接触する表面はすべてプラスチックで被覆してあったので、当該容器は静電気帯電の生じやすい浮き導体となっていたことから、接地状態にあった人体がそれに触れた瞬間、火花放電が生じ、ヘプタン-空気混合気次いで NQC に引火したというような状況が生じたものと推定された。

10.4 NQC の熱分析結果

約 6 mg の市販の NQC を常圧用（開放型）石英セルに入れ、昇温速度を 2.5 K/分として、TG-DTA（熱重量-示差熱分析）測定を行ってみた。

結果を Fig. 3 に示す。約 97°C にてごくわずかな、次いで約 112°C にて急激な発熱が開始されることが観察される。これらの発熱開始温度は、96.3°C {ARC 暴走反応測定装置} 値²⁾ないし 112°C {DSC (示差走査熱量測定) 値}³⁾なる既報値によく一致している。

次いで、これらの温度値より 30 ~ 50K 低い 60 ~ 80°C の温度レベルにて NQC が果して発熱するか否かみるために、大試料量を供試する等温貯蔵試験に

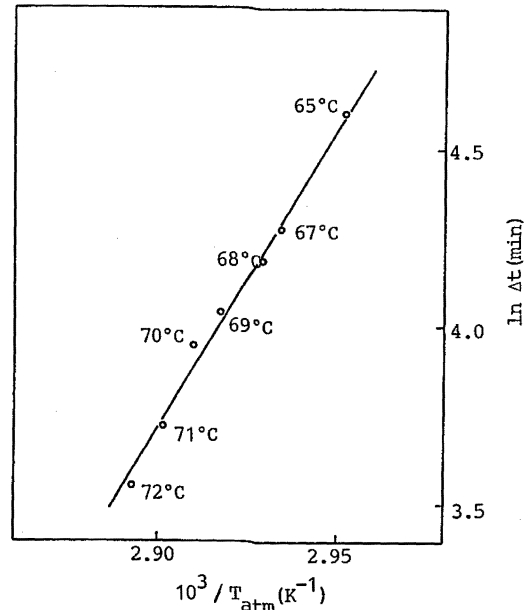


Fig. 4 A plot of $\ln \Delta t$ versus $1/T_{atm}$ for NQC.
NQC に対する $\ln \Delta t: 1/T_{atm}$ プロット

匹敵する蓄熱条件を比較的少量の試料に対して課すことのできる断熱貯蔵試験の一種である SIT (自然発火試験装置) 測定を NQC について試みてみた。

1.6g の NQC を内容積約 2 mL の石英製開放セルに入れ、次いでセルの中にガラスシース付き熱電対を挿入することによって準備した試料アセンブリを一定雰囲気温度 (T_{atm} に相当) に保持してある恒温槽に室温にてセットする。 T_s は次第に上昇して行くが、 T_s が T_{atm} に一致した瞬間に断熱制御を開始し、その時点から T_s が ($T_{atm} + 1.25\text{K}$) まで昇温するに要する時間 Δt を測定する。65 ~ 72°C の範囲にてそのような測定を行った結果を Fig. 4 に示す。かくして、NQC は、この程度の温度レベルにある雰囲気中に置かれると、100 ~ 30 分かかって 1.25K 昇温する位の発熱挙動を示すことがわかった。

さて、10 種の液体有機過酸化物に対して SIT 測定及び BAM 蓄熱貯蔵試験を実施した結果、いずれの有機過酸化物についても、その BAM 蓄熱貯蔵試験値は SIT 測定において約 140 分かかって 1.25K 昇温するような T_{atm} 値に相当する、という経験則が得られている。この経験則を NQC について得られた上掲のプロットに対して外挿してみると、NQC の BAM 蓄熱貯蔵試験値は約 64°C、すなわち、60 ~ 65°C の間にあることとなる。

10.5 NQC の BAM 蓄熱貯蔵試験結果

NQC に対する上述の熱分析並びに SIT 測定結果に鑑み、50°C なる T_{atm} 値を出発点として、以後 5K 刻みに T_{atm} を上げながら、NQC に対する BAM 蓄熱貯蔵試験を行った。その結果、

60°C no go (自己発熱現象は認められず)

65°C go (自己発熱現象が僅かに認められる)

なる BAM 蓄熱貯蔵試験値を得た。なお、70°C 以上の雰囲気中に置かれると、NQC は著しい発熱挙動を示すようになる。

10.6 結 言

「まえがき」においては触れなかったが、物質の発熱開始温度には、スケール効果によって低下して行く性質のほか、昇温速度を小さくするほど低下して行く性質があるので、有限の昇温速度を用いる熱分析より無限小の昇温速度を用いる等温貯蔵試験の方がはるかに低目（安全側）の発熱開始温度が得られることとなる。その観点からしても、ある程度以上の試料量を供試する等温貯蔵試験にはそれなりの意義があろう。

BAM 蓄熱貯蔵試験は、上に詳説してきたように、

内容積 500 mL のデュワー瓶に入れた 400 mL 量の試料について、自己加速分解が起こる最低温度と起こらない最高温度を 5K 間隔で測定するものであるが、本測定により、十分安全に実施できる試験法であることが確認できた。今後は、他の化学薬品類に対しても本試験を実施する機会が生じてくるであろうと考えられる。

(平成 5 年 2 月 4 日受理)

参 考 文 献

- 1) United Nations, Committee of Experts on the Transport of Dangerous Goods, Recommendations on the Transport of Dangerous Goods, Tests and Criteria, 2nd ed., United Nations, New York, 1990, 185 ~ 209.
- 2) 森崎 繁・田中敏彦, “ナフトキノンジアジド系光分解剤の熱安定性について”, 第 17 回安全工学研究発表会講演予稿集, 109 ~ 112 (1984).
- 3) 森崎 繁・安藤隆之, “反応性物質の DSC データ集”, 産業安全研究所安全資料, RIIS-SD-87, No. 1, 63 (1987).