

産業安全研究所安全資料

SAFETY DOCUMENT
OF
RESEARCH INSTITUTE OF INDUSTRIAL SAFETY

RIIS-SD-88, 1988

化学物質の熱危険性の解析と予測

森崎 繁, 安藤隆之

労働省産業安全研究所

目 次

1. まえがき	2
2. 危険性評価の在り方	2
(1) 感度と威力	2
(2) 分解温度と分解熱	3
(3) 熱危険性と衝撃危険性	4
3. 熱分解危険性	4
(1) 官能基による影響	4
(2) 官能基に基づく危険予測	5
4. DSCによる危険性解析	9
(1) 試料容器による影響	10
(2) 昇温速度による影響	11
(3) 雰囲気圧力および密封による影響	12
5. 分解生成物による危険性解析	13
(1) 分解炉-GC/MSによる解析	13
(2) TG-MSによる解析	13
(3) DSC-GC/MSによる解析	16
6. 断熱測定 (ARC) による危険性解析	16
(1) 試料容器による熱補正	18
(2) 最大の反応速度に達するまでの時間	19
(3) 自触媒反応	20
7. 反応危険性の解析と予測	22
(1) DSCによる解析と予測	22
(2) ARCによる解析と予測	24
(3) 暴走反応と熱分解	28
8. 結 語	29
9. 災害事例 (昭和57~60年)	31

Safety Document of the Research Institute
of Industrial Safety,
RIIS-SD-88, 1988
UDC 541.12

化学物質の熱危険性の解析と予測

森崎 繁, 安藤 隆之

Analysis and Prediction of Thermal Hazard of Chemical Substances

by Shigeru MORISAKI and Takayuki ANDO

Abstract ; In this report, the procedures for analysis and prediction of thermal hazard of chemical substances resulting from thermal decomposition or runaway reaction are discussed using techniques of differential scanning calorimetry (DSC) and adiabatic calorimetry (ARC).

Recent years have seen rapid development in the application of thermal analysis such as DSC or DTA (Differential Thermal Analysis) as a tool for the thermal hazard evaluation of chemical substances. This is because thermal analyses require a small amount of sample and no complicated operation. Thermal analyses, however, have inherent issues in principle and operation, so an adequate knowledge is necessary in interpreting the thermal analysis data.

The data available from thermal analyses are more or less influenced by shape of sample cell, sample weight and environmental pressure as well as heating rate. The measurements such as decomposition temperature or decomposition heat are particularly greatly influenced by these factors, and hence discussion on thermal hazard by DSC data should be carried out on the data which were obtained at the same analyzer and under the same operation conditions. However, even the DSC data obtained by the same procedure vary a little in each measurement such as decomposition heat, with an error of 5 to 10%.

If these inherent characteristics of thermal analysis are taken into consideration, the analysis and prediction of thermal decomposition or reaction hazard by DSC become feasible to some extent, and DSC is regarded as an effective method as a screening test for the primary hazard evaluation of chemical substances. In particular, a special attention should be paid from the standpoint of reaction kinetics to see whether the reaction proceeds with a single reaction mechanism or not in DSC experiments. While the single reaction mechanism is able to estimate from a regular deviation of DSC curves with heating rate, identification of decomposition products during the heating may be essential.

An accelerating rate calorimeter (ARC) was used for adiabatic measurements for the evaluation of thermal hazard of chemical substances. ARC has a unique function of keeping a few grams sample in an adiabatic condition and measuring self-heat rate and pressure precisely. However, even ARC has a difficulty in catching up the sample temperature when temperature rise rate exceeds about 10°C/min, giving non-adiabatic condition in the ARC system.

Moreover, the ARC system is not capable of agitating in the experiment, hence temperature gradient in the sample will be estimated, especially in the case of reaction of solid or mixed liquids. Thermal correction due to heat capacity of sample bomb is also required as sample quantity is relatively small as compared with weight of sample bomb. Therefore, the ARC data

should be dealt with care when these data are applied to large scale chemical processes.

ARC, however, is clearly distinct from thermal analysis such as DSC in the points of measuring self-heat rate, adiabatic temperature rise and pressure rise, and analysing reaction kinetics such as time to maximum reaction rate. Hence, the ARC data will be of importance in predicting such danger of chemical processes as runaway reaction or thermal decomposition.

From the above results, thermal analytical methods are effective for a screening test in evaluating thermal hazard, and an adiabatic method such as ARC may be recommended as a secondary test if extensive thermal hazard of the chemical substances is presumed from the screening test.

Keywords ; Thermal hazard, Thermal decomposition, DSC, DTA, Accelerating Rate Calorimeter

1. まえがき

最近の先端技術の進歩に伴い、多種多様な化学物質が各方面で製造され、また取扱われるようになってきている。新しい医薬品原料、試薬、機能性高分子、複合材料、電磁気材料などがそれらの代表的なものであり、その他半導体デバイス、ファインセラミックスなどの製造においても各種の新規の化学物質が扱われている。このような傾向は、超電導材料の研究、開発に見られるように、今後ますます複雑多岐にわたって発展していくものと思われる。

このような化学物質は、それらの合成や取扱いの技術については各種の文献によく記載されているが、発火や分解の危険性、暴走反応の危険性、発がん性などの危険性については、公表されているものが少なく、新規化学物質を扱う場合や製造条件を変更するような場合は、安全衛生問題に十分な注意を払わないと思いがけない事故が発生することがある。

このように化学物質の危険性を考える場合には、発火、分解、暴走反応といった化学的エネルギーが放出された時の危険性と、人体に取り込まれた際の健康障害の二点から検討する必要があるが、本報告書では、化学物質の分解や反応が生じた時のエネルギー危険性について、それらの危険性の解析、評価の仕方、予測技術などについて検討する。

2. 危険性評価の在り方

化学物質に熱や衝撃を与えたり、他の化学物質と混触させたりすると、条件によっては発火・燃焼や爆発が生じたり、または分解して、大きなエネルギーを放出して外部に危害を及ぼすことが多い。これらの危険性にはいろいろなものが考えられるが、つぎの4項目

に大きく分類出来る。

①熱発火・分解危険性

化学物質自体が発熱的に分解を開始し、または、化学物質が空気中の酸素などと発熱的に反応し、蓄熱することにより加速的に温度が上昇し、発火、急激な分解または爆発を引き起こす危険性。

②着火・燃焼危険性

化学物質が、炎、スパーク、高温表面など外部からのエネルギーにより着火し、燃焼する危険性。

③衝撃危険性

化学物質が、打撃、摩擦または衝撃により、発火、分解または爆発する危険性。

④反応（混触）危険性

化学物質が、水その他の化学物質と反応することにより、発火または爆発する危険性。

(1) 感度と威力

このような化学物質の危険性は、与えられたエネルギーの種類や大きさに如何に敏感に反応して発火や分解に至るかという感度と、その時に発生するエネルギーの大きさおよびエネルギーの発生速度が如何に大きいかという威力の二面から評価する必要がある。たとえば、ある化学物質がゆるやかに発熱的に分解して一定のエネルギーを放出する場合と、エネルギーの放出量が同じでもその放出速度が非常に大きく、爆発や爆轟を生じる場合とでは、外部に与える被害は大きく異なってくる。

このようなエネルギー危険性を決定づける感度と威力については、化学反応における熱平衡の観点からも検討する必要がある。すなわち、爆発圧力や断熱温度上昇のような因子は、熱平衡計算から求めることができる場合が多いが、発火温度や分解速度のような因子は、

熱的に非平衡な要素が強く、理論的に求めるのが困難な場合が多い。

このように感度は、各種エネルギーによる分解、発火、燃焼、爆発などの反応の起こしやすさを示し、また威力は、分解、爆発、反応などに伴って発生するエネルギーの発生量および発生速度を示す。これらの因子をまとめると Table 1 のようになる。

いいかえれば、化学物質の反応や分解における熱的危険性を表す因子としては、分解熱、反応熱、断熱温度上昇、最大発生圧力といった熱的因子と発熱開始温度、発熱速度、圧力発生速度、最大の反応速度に達するまでの時間、活性化エネルギーなどの反応速度因子とに分けることができ、災害防止の観点からはこれらの両者について検討する必要がある。また、反応や蒸留を実際に行わせる場合には、これらの因子の他に比熱、熱伝導率、伝熱係数などの物理的因子についても考慮する必要がある。

(2) 分解温度と分解熱

Table 1 に示すように、化学物質の危険性を評価する上で重要な感度と威力に関する項目にはいろいろあり、必要に応じて試験を実施する必要がある。

Table 1 Classification of chemical hazards and their evaluation factors.

化学物質の危険性の分類とその因子

危険性	因子	感度	威力
熱発火・分解危険性		発熱開始温度 分解開始温度 発火温度他	分解熱 燃焼熱 断熱温度上昇 最大発生圧力 圧力発生速度 分解・燃焼速度他
着火・燃焼危険性		引火点 燃焼点 最小発火エネルギー 他	燃焼速度 燃焼熱 爆ごう性 圧力発生速度他
衝撃危険性		打撃感度 摩擦感度他	分解熱 爆発熱 分解速度 圧力発生速度他
反応危険性		発熱開始温度 発火温度他	反応熱 燃焼熱 温度上昇速度 圧力発生速度他

感度と威力の項目の中でも、分解温度と分解熱または発熱開始温度と発熱量の関係は、熱分析などで比較的容易に測定できるため比較的データ量が多い。ここでは、示差走査熱量測定 (DSC) による発熱開始温度と発熱量 (分解熱) の関係から、感度と威力について検討する。

DSC から得られる主なデータとしては、Fig. 1 に示すように、分解開始温度 (T_0 , T_a , 発熱または吸熱開始温度), 分解熱, 最大発熱加速度 ($\tan \theta$) などがある。

図からもわかるように、発熱開始温度には T_0 と T_a の二種類があるが、感度として取上げる場合はそのど

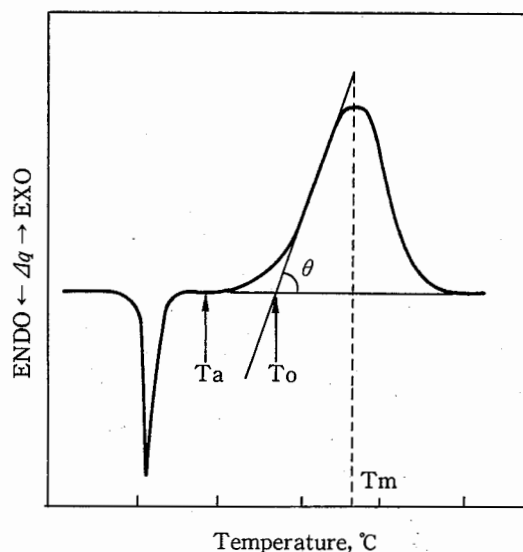


Fig. 1 Characteristics of DSC curve.
DSC 曲線と得られるデータ

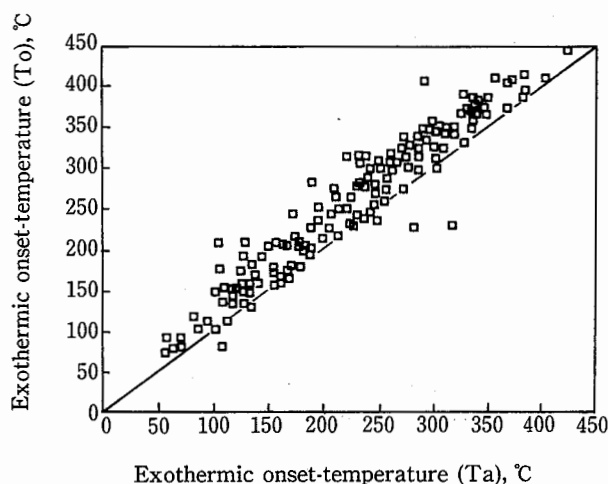


Fig. 2 Relation between exothermic onset-temperatures T_a and T_o .
発熱開始温度 T_a と T_o の関係

ちらでもよいことが、Fig. 2の T_0 と T_a の相関関係から明らかであろう (相関係数: 0.969)^{1),2)}。

一方、威力を示す発熱量または最大発熱加速度の因子と感度を示す発熱開始温度の因子間には Fig. 3 および 4 に示すように相関が小さく (特に発熱開始温度と発熱量)、それぞれが独立の因子であることが考えられる²⁾。すなわち、これらの危険因子と化学構造との関係が明らかとなれば、感度と威力を示すこれらの因子を用いて、化学物質の危険性を予測することが可能となることが考えられる。

(3) 熱危険性と衝撃危険性

熱発火や熱分解などの熱危険性と衝撃危険性との関

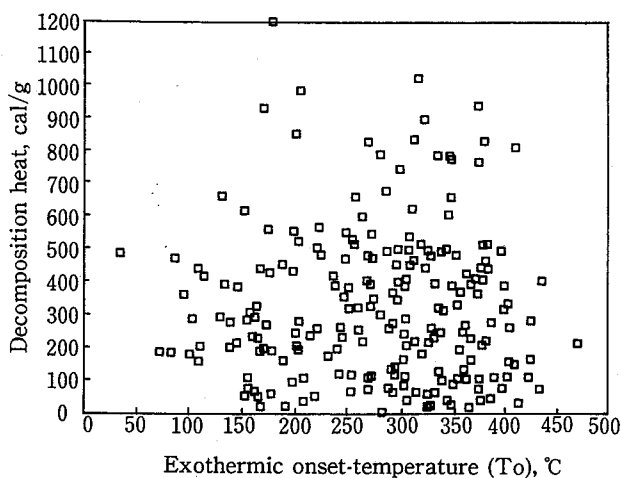


Fig. 3 Relation between T_0 and decomposition heat.
発熱開始温度 T_0 と分解熱との関係

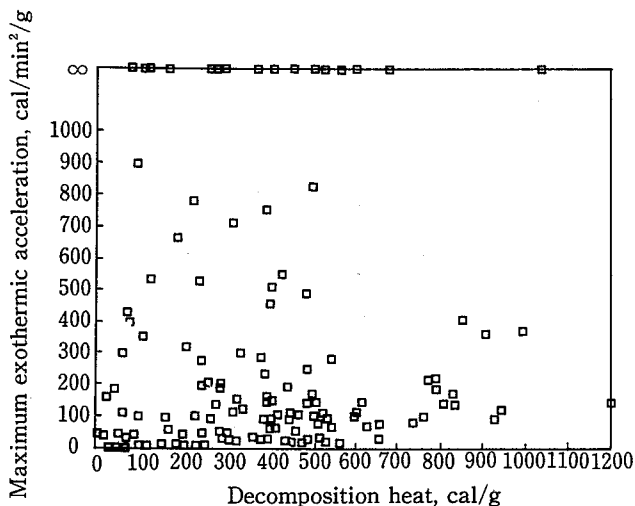


Fig. 4 Relation between decomposition heat and maximum exothermic acceleration.
分解熱と最大発熱加速度との関係

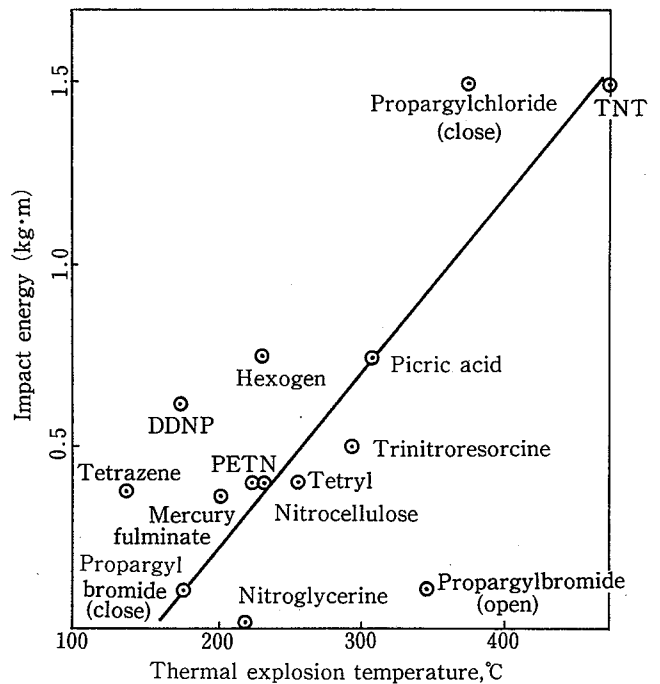


Fig. 5 Relation between impact energy and thermal explosion temperature.

衝撃エネルギーと熱爆発温度との関係

連性については、明確にはなっていないが、分解開始温度が低く、かつ、分解熱が大きいものほど熱危険性が大きく、また衝撃に敏感なものがしばしば見受けられる。Fig. 5 は、爆薬類などの分解温度と衝撃エネルギーの関係を示している³⁾。

図に示すように熱危険性と衝撃危険性に、明確な関連性を見出すのは困難であるが、過塩素酸塩類などを用いて合成反応を行わせた時に、生成物の一部を取り、DSC などの熱分析で調べておくことは、打撃や摩擦などの衝撃危険性を予測する上で、相当役立つものと思われる。

3. 熱分解危険性

(1) 官能基による影響

過酸化物、ニトロ化合物など熱的に不安定な化学物質は、熱、衝撃などにより比較的容易に発熱的に分解するが、これらの化合物は分子内に特有の結合グループ (官能基) を有しており、この部分から分子内または分子間の反応が生じるものと考えられる。

この危険な結合グループは、L. Bretheric⁴⁾ および National Safety Council⁵⁾ によっても分類されているが、一般的に実験できる物質はそれほど種類が多くな

Table 2 Proportions of reactive chemicals which decompose exothermically
発熱分解する化学物質の割合

化合物	割合(%) (試験数-発熱数)
1. ペルオキシ化合物	100 (10-10)
2. ニトロソ化合物	87.5(16-14)
3. オキシム	92.3(13-12)
4. 酸クロリド	75.0(12-9)
5. 亜硝酸エステル	75.0(4-3)
6. アゾキシ化合物	100 (2-2)
7. ヒドラジン	95.8(24-23)
8. アゾ化合物	100 (22-22)
9. N-オキシド	100 (11-11)
10. ニトロ化合物	95.0(100-95)
11. アジド	75.0(4-3)
12. ジアゾ化合物	100 (5-5)
13. エポキシ化合物	100 (5-5)
14. アルコール類	50.0(4-2)
15. フェノール類	38.2(34-13)
16. エーテル類	60.0(25-15)
17. アルデヒド類	55.6(9-5)
18. ケトン類	18.8(16-3)
19. カルボン酸類	23.3(30-7)
20. アミン類	22.2(27-6)
21. アミド類	15.4(13-2)
22. シアノ化合物類	14.3(14-2)
23. 硫黄化合物	46.9(32-15)
24. リン化合物類	41.7(12-5)
25. ハロゲン化物	71.4(7-5)
26. 複素環	42.9(7-3)
27. その他	16.7(12-2)

く、著者らは手に入る試薬（主としてベンゼン単環）について、Table 2のように分類し、DSC 実験を行っている¹⁾。

この表からもわかるように、ほとんどのものが発熱的に分解する化学物質（ペルオキシ化合物、ニトロソ化合物、オキシム、N-オキシド、ジアゾ化合物など）もあれば、あまり発熱分解しないものもある（フェノール類、エーテル類、アルデヒド類、ケトン類、カルボン酸類、アミン類、硫黄化合物など）。これらの発熱分解しにくい化学物質には、水酸基、カルボキシル基、アミノ基などの官能基が含まれているものが多いが、これらの物質も分子内の他の置換基との反応によって発熱的に分解するものもあると考えられる。

Fig. 6 は、1つの置換基だけが異なる4種類の3,4-ジニトロ単環化合物のDSC 曲線であるが、①の塩素化物が分解開始温度が最も高く(345°C)、また分解熱も小さく(403 cal/g, 81.7 kcal/mol)、熱的に安定なもの

となっている。一方、その他の②カルボキシル基、③メチロール基、④メチル基を含む物は、発熱開始温度が200-300°Cと低く、分解熱も800-900 cal/g(150-160 kcal/mol)と大きく熱的に不安定なものになっている。

このことから分子内の塩素は、ジニトロ化合物が分解する時には、発熱に寄与しないか、または吸熱に寄与することが予想され、その他の官能基は、ニトロ基またはこれらの官能基どうして分子内または分子間で発熱的に分解するものと思われる。②-④の官能基間においても分解機構に差はあるはずであるが、DSCの結果からは明確な差は認められず、GC-MSなどによる分解生成物の詳細な同定、定量を通して検討する必要があるだろう。

また、異性体の熱分解においても、互いに差が認められる。Table 3 および Fig. 7, 8 は、14種類の一置換ニトロベンゼン異性体の発熱開始温度と分解熱をDSCによって調べたものである⁶⁾。

この表から、オルト(o-)、メタ(m-)、パラ(p-)異性体について見れば、例外もあって明確ではないが、発熱開始温度、分解熱ともo-異性体がm-、p-異性体より低い値を示す傾向にあり、ベンゼン環における立体的な効果(オルト効果)があることが推定される。それらの化学物質のうち、明確なオルト効果があると思われるのは、ニトロベンズアルデヒド、ニトロフェニル酢酸、ニトロベンズアミドなどである。Fig. 9 にニトロベンズアルデヒドの各異性体のDSC 曲線を示す。

(2) 官能基に基づく危険予測

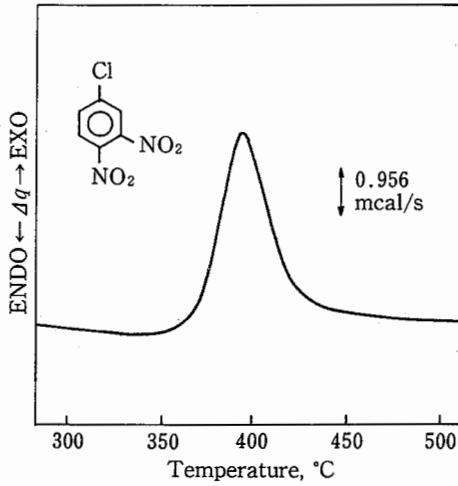
すでに述べたように、化学物質の熱分解危険性を評価する場合は、感度と威力の両面から調べる必要があるが、それらのうち測定が容易な項目として発熱開始温度(分解開始温度)と発熱量(分解熱)がある。

これらの分解危険に関する要素は、化学物質の構造、すなわちベンゼン環のような基本骨格にどのような原子団または官能基が結合しているかによって、一義的に定まるものと考えられる。すなわち、一般に化学物質が、酸素のない状態において熱により分解する時には、基本骨格はあまり変化を受けずに、それらの原子団または官能基が分子内または分子間で反応を引き起こし、基本骨格は炭化したり、重合したりするものと考えられる。

したがって、原子団または官能基の切れやすさが問題となるが、これは前述したようにオルト効果のように他の原子団によっても影響を受けるため、簡単に評

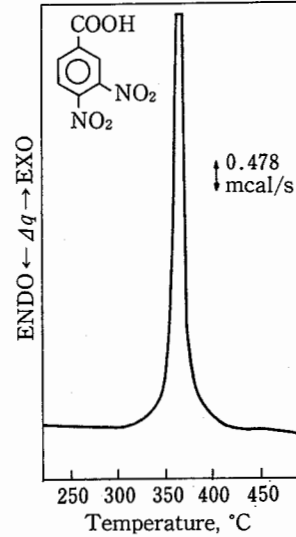
① 1-クロロ-3,4-ジニトロベンゼン

発熱開始温度	Ta 345°C
	To 367°C
発熱量	403 cal/g
	81.7 kcal/mol
最大発熱加速度	65 cal/min ² /g



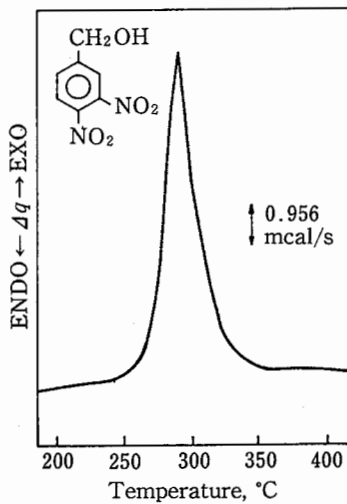
② 3,4-ジニトロ安息香酸

発熱開始温度	Ta 293°C
	To 345°C
発熱量	790 cal/g
	167 kcal/mol
最大発熱加速度	220 cal/min ² /g



③ 3,4-ジニトロベンジルアルコール

発熱開始温度	Ta 206°C
	To 269°C
発熱量	826 cal/g
	164 kcal/mol
最大発熱加速度	150 cal/min ² /g



④ 3,4-ジニトロトルエン

発熱開始温度	Ta 284°C
	To 322°C
発熱量	898 cal/g
	163 kcal/mol
最大発熱加速度	350 cal/min ² /g

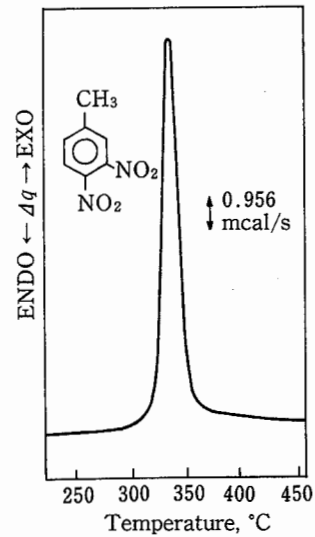


Fig. 6 DSC curves of 3,4-dinitro monocyclic compounds.

3,4-ジニトロ単環化合物のDSC曲線

試料量：1~2 mg,

昇温速度：10°C/mm

雰囲気ガス：アルゴン,

雰囲気圧力：35 kg/cm²G

試料容器：アルミ製ピンホール

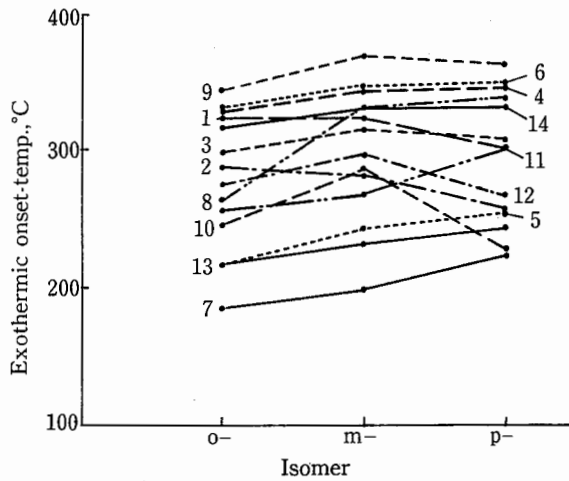


Fig. 7 Variation of exothermic onset-temperature with isomer of mono-substituted nitrobenzene.
一置換ニトロベンゼンの分解開始温度の異性体による変化

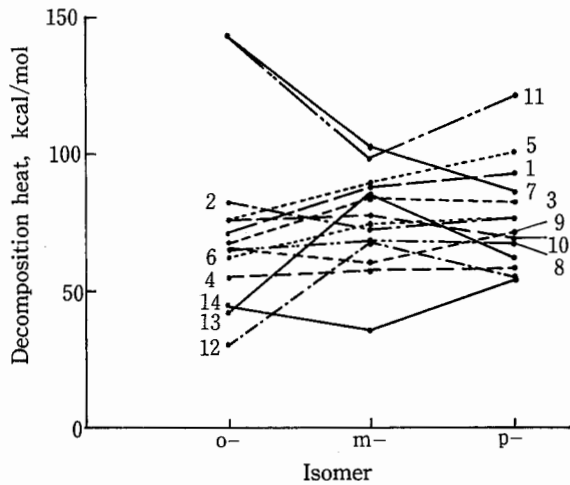


Fig. 8 Variation of decomposition heat with isomer of mono-substituted nitrobenzene.
一置換ニトロベンゼンの分解熱の異性体による変化

価することは困難であろう。たとえば、ニトロ基を含むベンゼン環に、カルボキシル基がある場合と、アミノ基がある場合とでは発熱開始温度や分解熱に差が出ており、ニトロ基だけで危険性を評価することは困難である。

このようなある分子内における他の原子団による影響についての定量的な研究は、今後に待たなければならないが、Table 2 に示した化学物質の分類によって求めた官能基別の主な物質について、発熱量と発熱開始温度の関係を Fig. 10-14 に示す。これらの図で示さ

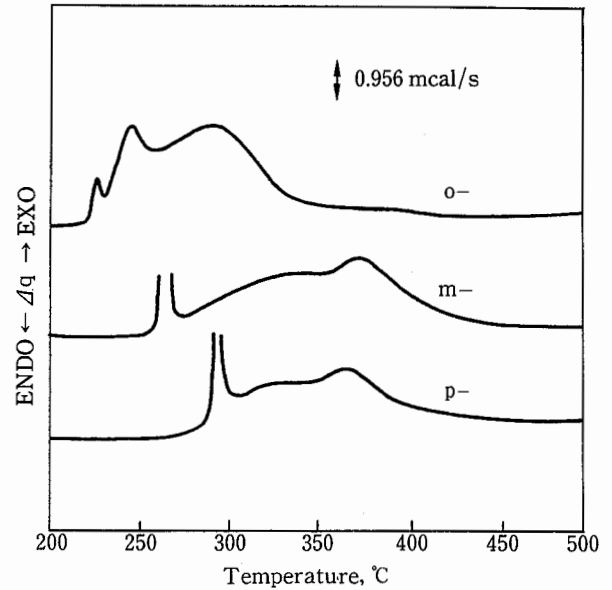


Fig. 9 Pressure DSC curves for nitrobenzaldehyde isomers.
ニトロベンズアルデヒド異性体の加圧 DSC 曲線

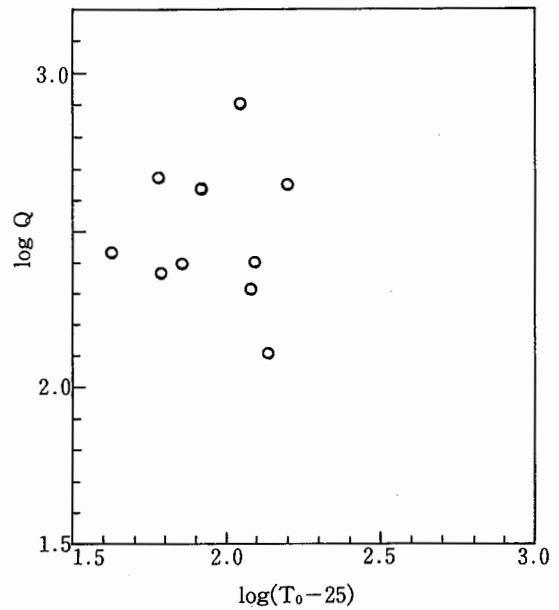


Fig. 10 Plots of $\log Q$ vs. $\log (T_0-25)$ for organic peroxides.
有機過酸化物の分解熱と発熱開始温度の関係

れている $\log Q$ (発熱量) および $\log (T_0-25)$ (発熱開始温度) は、反応性物質の伝爆性を判定するための手法として検討されているものである⁷⁾。

これらの図からもわかるように、特定の官能基を有する化学物質は、 $\log Q$ と $\log (T_0-25)$ の関係の分布に

Table 3 Exothermic onset-temperatures and decomposition heats of mono-substituted nitrobenzene by pressure DSC. 試料量：1~2mg, 昇温速度：10°C/min, 雰囲気ガス：アルゴン, 雰囲気圧力：35kg/cm²G, 試料容器：アルミ製ピンホール

加圧DSCによる一置換ニトロベンゼン異性体の発熱開始温度と分解熱

No.	Substance	Isomer	Initial decomposition temperature, T _a (°C)	Decomposition heat (kcal/mol)
1	Nitroacetanilide	o-	323	71
		m-	324	88
		p-	303	93
2	Nitroacetophenone	o-	288	82
		m-	283	73
		p-	258	77
3	Nitroaniline	o-	298	67
		m-	315	84
		p-	308	83
4	Nitroanisole	o-	328	55
		m-	343	58
		p-	347	59
5	Nitrobenzaldehyde	o-	216	76
		m-	243	90
		p-	255	101
6	Nitrobenzamide	o-	330	62
		m-	346	75
		p-	349	77
7	Nitrobenzhydrazide	o-	185	143
		m-	199	103
		p-	224	87
8	Nitrobenzoic Acid	o-	263	65
		m-	331	69
		p-	338	68
9	Nitrobenzoic Acid Methyl Ester	o-	344	66
		m-	369	61
		p-	364	72
10	Nitrobenzyl Alcohol	o-	246	76
		m-	287	78
		p-	229	70
11	Nitrocinnamic Acid	o-	256	143
		m-	268	99
		p-	301	121
12	Nitrophenol	o-	275	30
		m-	297	68
		p-	268	56
13	Nitrophenylacetic Acid	o-	218	42
		m-	232	86
		p-	244	63
14	Nitrotoluene	o-	317	44
		m-	332	36
		p-	332	54

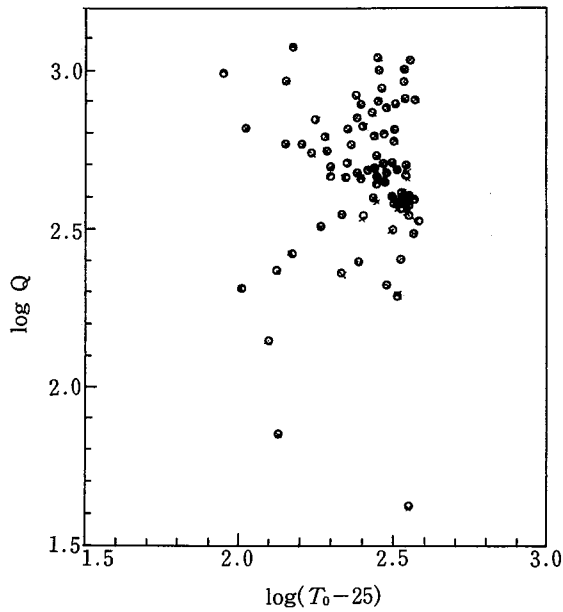


Fig. 11 Plots of $\log Q$ vs. $\log (T_0-25)$ for nitro-compounds.
ニトロ化合物の分解熱と発熱開始温度の関係

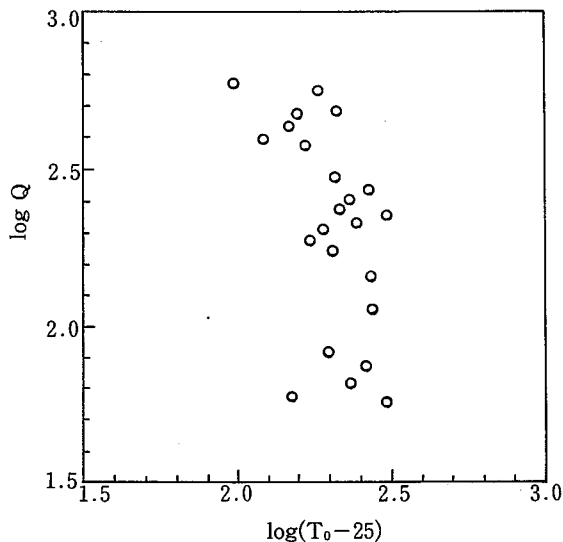


Fig. 12 Plots of $\log Q$ vs. $\log (T_0-25)$ for hydrazines.
ヒドラジンの分解熱と発熱開始温度の関係

ある程度の特徴が認められる。たとえば、ペルオキシドは、 $1.5 < \log (T_0-25) < 2.2$, $2.0 < \log Q < 3.0$ であり、ニトロ化合物は $2.3 < \log (T_0-25) < 2.6$, $2.5 < \log Q < 3.0$ であり、またヒドラジンは、 $2.1 < \log (T_0-25) < 2.5$, $1.7 < \log Q < 2.7$ のものが多い。

これらのデータからだけでは、化学物質の危険性を

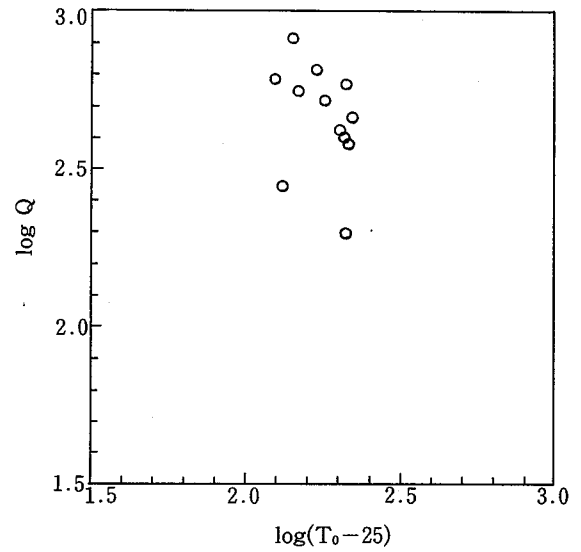


Fig. 13 Plots of $\log Q$ vs. $\log (T_0-25)$ for oximes.
オキシムの分解熱と発熱開始温度の関係

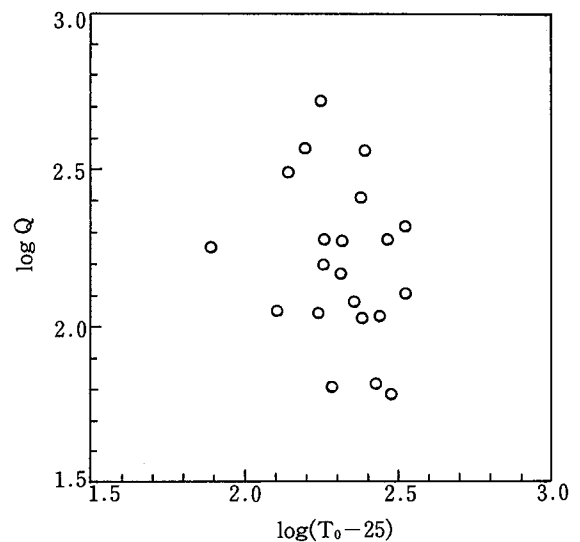


Fig. 14 Plots of $\log Q$ vs. $\log (T_0-25)$ for azo-compounds.
アゾ化合物の分解熱と発熱開始温度の関係

予測することは困難であり、いずれは危険性を示す基準値を定め、たとえば発熱開始温度は 250°C 、分解熱は 200 cal/g とし、これらの値を境にして、各種化学物質の特有な原子団または官能基の構造から多変量解析などの統計手法を適用し、危険性の判別などを行う必要が出てくるであろう。

4. DSC による危険性解析

化学物質の熱分解危険性または熱安定性を調べる方

法としては、熱分析のような非断熱方式による場合と、後に述べる ARC のような断熱方式とがある。断熱方式では、発熱開始温度が非断熱方式の場合より低く測定されるため、実際の化学物質の取扱条件に近いと考えられ、安全対策をとる上で重要な方式である。しかし、断熱試験装置は、制御の精度、価格の面などから十分活用されていないのが実情であり、現在は主として熱分析、そのなかでも DSC (示差走査熱量測定) がよく使用されている。

DSC は、実験が容易であるため広く使用されるようになったが、測定値が試料容器、試料量、昇温速度、雰囲気、雰囲気圧力などいろいろな条件によって影響されるため、測定結果の解釈については、十分な注意が必要である。ここでは、特に留意すべき試料容器、昇温速度および雰囲気圧力について検討する。

(1) 試料容器による影響

反応性物質などを加熱により分解させた時には、試料容器の材質によっても影響される時がある。一般に DSC 実験にはアルミニウム製の容器が使用されるが、ハロゲンを含有するものを高温下で反応させると塩化アルミニウムなどのハロゲン化合物が生成したり、また酸性溶液中で加熱すると発熱的に反応して、見かけ上の発熱曲線が得られることがある。Fig. 15 は、2,4,5-トリクロロフェノール (245 TCP) を 2 種類の材質 (アルミニウム、金) の容器に入れた時の DSC 曲線である。金容器を用いると発熱が認められないのに対し、アルミ容器では 245 TCP と容器との反応による見掛け上の発熱が生じている²³⁾。Table 4 の塩化メトキシカルボニルのようにアルミ容器を用いても見掛け上の発熱が認められず問題のない場合もあるが、このような化学物

Table 4 Difference of DSC results (Ta and Q) between pressure DSC and sealed-cell DSC for reactive substances.

反応性物質の加圧DSCと密封DSCによる相違
(試料量：1-1.5mg, 昇温速度：10°C/min)

雰囲気：加圧DSC-Ar 35kg/cm²G
密封DSC-空気1気圧

容器：加圧DSC-アルミ製(ピンホール)
密封DSC-SUS製肉厚容器

化合物名	型式	発熱開始温度 (Ta, °C)	発熱量 (cal/g)
1. Benzoyl peroxide (C ₆ H ₅ CO) ₂ O ₂	加 圧	108	438
	密 封	113	369
2. N-Nitrosomethylurea CH ₃ N(NO)CONH ₂	加 圧	66	316
	密 封	90	285
3. Acetaldoxime CH ₃ CH = NOH	加 圧	—	—
	密 封	—	—
4. Methoxycarbonyl chloride CH ₃ OCOCI	加 圧	—	—
	密 封	—	—
5. Isoamyl nitrite (CH ₃) ₂ CHCH ₂ CH ₂ ONO	加 圧	159	137
	密 封	109	727
6. Azoxybenzene C ₆ H ₅ N = NOC ₆ H ₅	加 圧	217	405
	密 封	241	329
7. Hydrazobenzene C ₆ H ₅ NHNHC ₆ H ₅	加 圧	130	60
	密 封	179	40
8. Azobenzene C ₆ H ₅ N = NC ₆ H ₅	加 圧	308	191
	密 封	379	162
9. Pyridine-N-oxide C ₅ H ₅ NO	加 圧	251	380
	密 封	236	365
10. 3,5-Dinitro-o-toluic acid (O ₂ N) ₂ C ₆ H ₂ (CH ₃)CO ₂ H	加 圧	266	444
	密 封	267	458
11. 4-Methoxybenzyloxycarbonylazide N ₃ CO ₂ CH ₂ C ₆ H ₄ OCH ₃	加 圧	106	289
	密 封	113	252
12. 2,3-Epoxy-1-propanol OCH ₂ CHCH ₂ OH	加 圧	187	241
	密 封	115	441

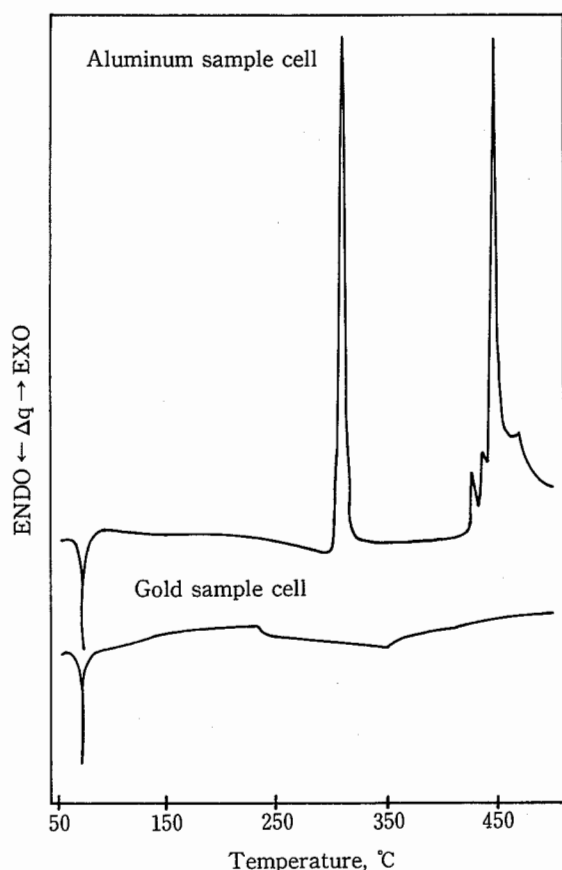


Fig. 15 Influence of sample cell material on the decomposition of 245 TCP.
2,4,5-トリクロロフェノールの分解における試料容器の材質の影響

質の測定では、出来る限り金容器や金メッキしたアルミ容器など測定対象物質に対して不活性な材質の容器を用いることが望ましい。

また、発熱量や発熱開始温度は、試料容器の型によっても相当影響を受ける。Fig. 16は、ジニトロソペンタメチレンテトラミン(DPT) 2-3 mgを3種類の容器(ピンホール容器, 平行容器, 開放容器)に入れた時のDSC曲線である^{11), 12)}。

DPTの例では、ピンホール容器が最も発熱開始温度が低く、発熱量も大きくなっている。この場合は、ピークにショルダーが現れ、複雑な反応が生じていることが予想される。一方、開放容器の場合は、分解温度も高く、発熱量も小さく測定されているが、これはDPTの一部が昇華しているためと考えられる。平行容器の場合は、試料のDSC検出部への接触が良く、また外部への熱の逃げも少ないので、固体試料の測定には望ましいものと思われる。どの型の試料容器を用いるかは、

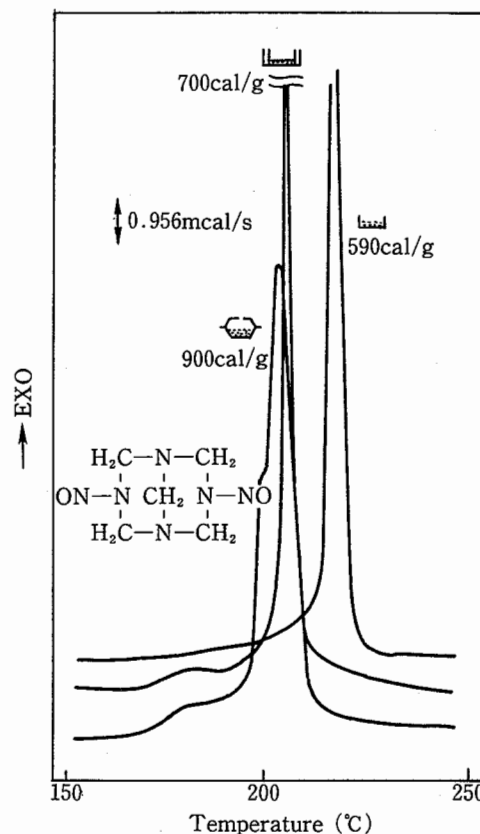


Fig. 16 Influence of sample cell shape on the decomposition of DPT.

ジニトロソペンタメチレンテトラミンの分解における試料容器の型の影響

実験目的によって異なるが、反応機構を考慮する場合には、副反応が生じないで、一定の分解反応が生じやすいものを使用するよう心掛けるべきであろう。

(2) 昇温速度による影響

注1) 活性化エネルギーの求め方

熱分析では、反応が単一の機構で進行していることを確認する上で、次の方法が代表的なものである。すなわち、幾つかの異なる昇温速度(α)で実験を行い、昇温速度の対数 $\log \alpha_i$ とその時の重量減少、発熱などにおける一定の測定値(たとえばTGの50%重量減少値)における温度(絶対温度)の逆数 $1/T_i$ をプロットすると、その勾配は、 $-0.4567 \times E/R$ となる¹⁰⁾。

$$-\log \alpha_i - 0.4567 \times E/RT_i = \text{一定}$$

なお、DSCの場合は、 α をいろいろ変えた時の一定の測定値 q_i/Q (たとえば、ピーク値における $\ln q_i/Q$, q = ベースラインからの高さ, Q = 全面積)における温度 ($1/T_i$) との関係が直線となれば、その勾配は $-E/R$ となる。

$$q_i/Q (= dx/dt) = A \exp(-E/RT_i) f(x)$$

ここに、 x は変化量である。

また、1次反応の時の頻度因子 A は、次の式で表される¹⁰⁾。

$$A = \alpha E \cdot \exp(E/RT_m) / RT_m^2$$

ここに、 T_m はピーク温度である。

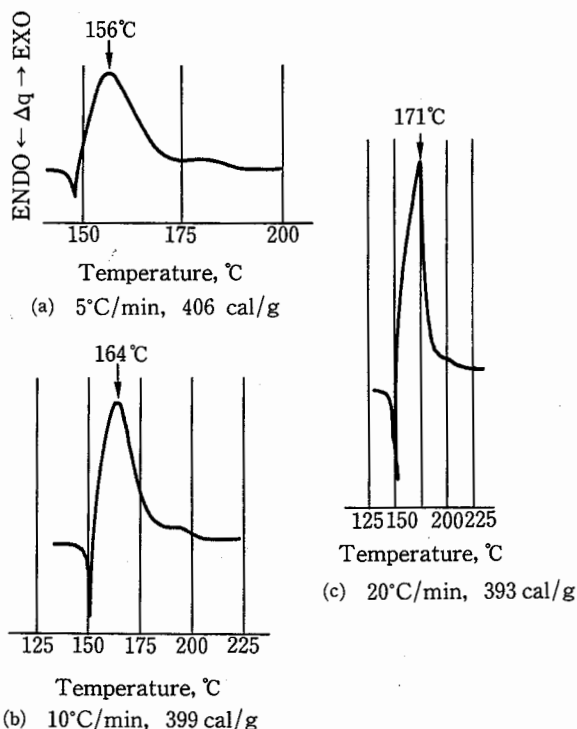


Fig. 17 Influence of heating rate on the DSC curves for the decomposition of AAT.

Sample weight : 0.5–0.6 mg,
Atmosphere : N₂ 42 kg/cm²G

5-アセチルアミノ-1,2,3-チアジアゾールの DSC 曲線
における昇温速度の影響

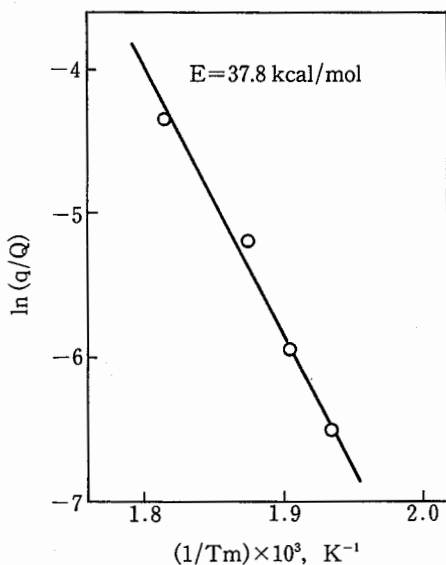


Fig. 18 Relationship between maximum reaction rates and $1/T_m$ for the decomposition of AAT.

Atmosphere : N₂ 42 kg/cm²G,
Sample weight : 0.5–0.6 mg

AAT の分解における $\ln(q/Q)$ と $1/T_m$ の関係

熱分析においては試料を昇(降)温させるため、DSC 曲線や熱重量測定 (TG) 曲線は昇温速度とともに変化してくる。Fig. 17 は、時間軸を一定にした時の 5-アセチルアミノ-1,2,3-チアジアゾール (AAT) の DSC 曲線を示しているが、一般に昇温速度が大きいほど測定される温度、重量変化などが高温側にずれてくる⁹⁾。この昇温速度と測定値のずれから Fig. 18 のように活性化エネルギーなどの反応速度因子を求めることができる^{9),#1)}。

したがって、化学物質の分解開始温度やピーク温度を DSC や TG で測定する場合には、安全面を考慮して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、余り昇温速度を下げると DSC 曲線などがブロードになり、ベースラインからの立上がりの判定が困難になってくる。

(3) 雰囲気圧力および密封による影響

化学物質のなかには、大気圧下で加熱すると蒸発したり、昇華したりして発熱的な分解が生じない場合がある。Fig. 19 は、5-クロロ-1,2,3-チアジアゾール (CT) の DSC 曲線を例として示しているが⁹⁾、雰囲気ガスの圧力を増加したり (圧力 DSC)、密封容器中で加熱する (密封 DSC) と発熱分解することがある¹⁰⁾。

Table 4 は、圧力 DSC と密封 DSC とでの相違を確認するための筆者らの実験結果である。両方式による結

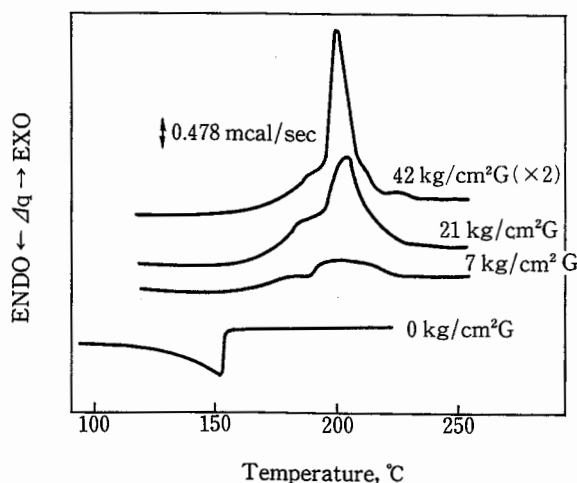


Fig. 19 Influence of nitrogen pressure on the decomposition of CT.

Heat rate : 10°C/min, Sample weight : ~1 mg
5-クロロ-1,2,3-チアジアゾールの分解における窒素圧力の影響

果は、類似した値を示すものが多いが、亜硝酸イソアミルは、非常に揮発性が高いため加圧方式では蒸発を抑制しきれず、密封方式と比較して発熱量が低くなっている。一方、2,3-エポキシ-1-プロパノールの密封 DSC では、容器内の残留空気中の酸素の影響で酸化分解が生じて大きな発熱量を示しており²³⁾、物質自体の熱分解特性が正しく測定されていない。圧力 DSC と密封 DSC のどちらの方式により妥当性があるかについては、上記のそれぞれの問題点を含め、試料量、昇温速度など実験条件ともあわせてより多くの実験例について検討する必要がある。

5. 分解生成物による危険性解析

化学物質が熱、衝撃などにより分解した時の生成物質を同定することは、それらの生成熱から発生熱量を計算する場合の他、分解機構を推定する場合にも是非とも必要なことである。また、その分解反応が単一の過程で進行しているのか、副反応が生じているかなどを確認する上にも重要な知見を与える。しかし、分解させる条件によって生成物が大きく異なってくる場合も考えられ、また、圧力発生速度など威力に関する要因も変化してくるものと思われる。すなわち、化学物質の分解機構は、加熱速度、雰囲気ガスの種類、圧力などの環境条件によって相当異なってくるものと思われる。

ここでは、雰囲気圧力による影響を検討するとともに、DSC など熱分析とガスクロマトグラフ (GC) や質量分析計 (MS) を組合せた方法により、分解生成物を測定することにより、各種の化学物質の分解機構の検討を行っている。

Table 5 Mole per cent of evolution gases from DPT decomposed at various pressures in He.

ジニトロソペンタメチレンテトラミンのヘリウム加圧下における発生ガス

He 0 kg/cm ² G		He 50kg/cm ² G		He 100kg/cm ² G	
物質	vol%	物質	vol%	物質	vol%
N ₂ +NO	95.4	①N ₂	67.3	①N ₂	57.9
③CO ₂	1.2	②CH ₄	10.8	②CH ₄	12.9
④N ₂ O	1.8	③CO ₂	0.6	③CO ₂	1.2
⑦H ₂ O	1.6	④N ₂ O	3.8	④N ₂ O	1.9
		⑤C ₂ H ₄	0.7	⑤C ₂ H ₄	0.6
		⑥C ₂ H ₆	0.9	⑥C ₂ H ₆	1.3
		⑦H ₂ O	8.4	⑦H ₂ O	21.0
		その他	7.5	その他	3.2

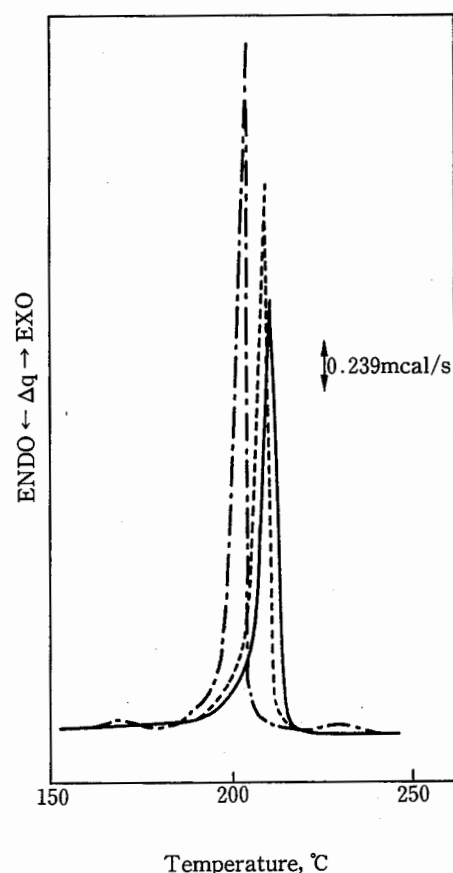


Fig. 20 DSC curves of DPT under various nitrogen pressures.

Heating rate : 5°C/min,

Sample weight : 0.5–0.6 mg

DPT の各窒素圧力下における DSC 曲線

————— : 53kg/cm²G

- - - - - : 7kg/cm²G

..... : 0kg/cm²G

(1) 分解炉-GC/MS による解析

DPT は、Fig. 20 に示すように、雰囲気ガスの圧力が高い程発生熱量が大きくなる傾向にあり (大気圧 : 550 cal/g, 54 気圧 : 770 cal/g)¹²⁾、DPT の加熱中における部分的な昇華などを考慮に入れてもなお分解機構に差異が生じていることが推測される。

Fig. 21 は、DPT 約 0.5 g を 19 ml のオートクレーブの中に入れ、ヘリウムの加圧雰囲気中で加熱分解した時のガスクロマトグラフであり、また Table 5 は、その時の分解生成物のモルパーセントである¹¹⁾。

これらのことから DPT は、雰囲気圧力が低い場合は吸熱性物質の一酸化窒素や亜酸化窒素を生成し、圧力が高くなると発熱性物質のメタンやエタンを発生して

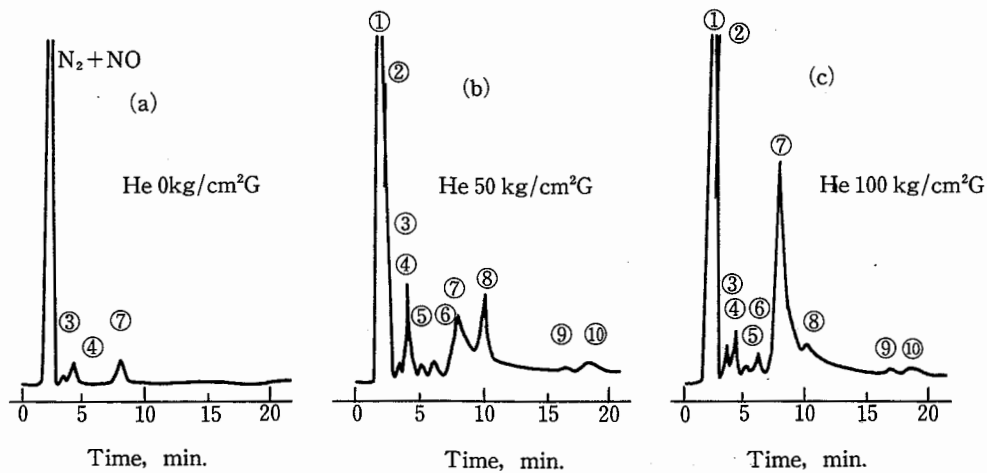


Fig. 21 Gas chromatograms of evolution products from DPT decomposed at various pressures in He.
 Sample weight : 500 mg, Heating rate : 5°C/min
 DPTのヘリウム加圧下における分解生成物のガスクロマトグラム

くることが分かる。発生熱量に差異が生じるのはこれらの生成熱の差によるものである。このように、雰囲気気圧力によって発生熱量、ひいては分解機構が異なる化学物質もあるので、大気圧下の実験のみで結論づけるのは危険である。

(2) TG-MSによる解析¹⁷⁾

すでに述べたように、熱分析においては昇温速度の変化とともに、DSCやTG曲線が平行移動する時は、ほぼ単一の機構で反応が進行しているものと考えてよい。したがって、化学物質の分解反応のような場合には、反応の全領域にわたって一定の分解物が生成していることが推測される。また、DSC曲線などが平行移動しない場合は、競争反応などの副反応が生じていることが推定され、反応速度などの解析はできなくなる。

しかし、どのような反応が進行しているかは、発生ガスや分解残さを分析する必要があり、TG-MSのような同時測定装置により連続的に分析することが望ましい。

Fig. 25の上は、5-アセチルアミノ-1,2,3-チアジアゾール(AAT)をヘリウム中で各昇温速度で加熱分解させた時のTG曲線であり、昇温速度とともにTG曲線が平行移動しており、一定の反応機構で分解が進行していることが推定される。

Fig. 22は、AATを分解管(～4 ml)に入れ、ヘリウム1気圧、300°Cで静止の状態分解させ、GC-MSにより分析した結果である。たとえば、この図のピーク(h)のマススペクトルは、Fig. 23のとおりであり、

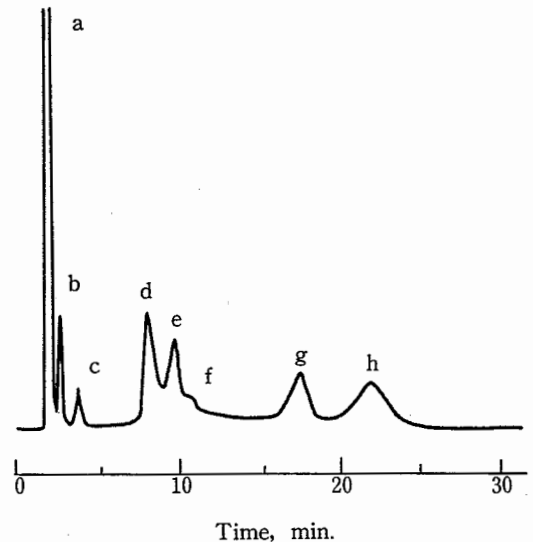


Fig. 22 Gas chromatogram of evolution gases from AAT decomposed in helium (1 atm) at 300°C
 AATをヘリウム(1気圧)中、300°Cで分解した時のガスクロマトグラム

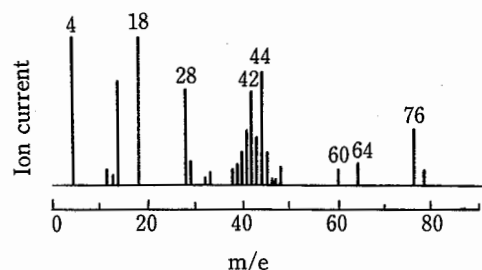


Fig. 23 Mass spectrum of component(h) (Fig.21) in the evolution gases from AAT.
 図21のガスクロ成分(h)のマススペクトル

チオ酢酸であると思われる。このようにして求めた(a)-(g)のピークはそれぞれ(a)窒素, (b)メタン, (c)二酸化炭素, (d)水, (e)硫化カルボニル, (f)不明, (g)アセトニトリルであり, AAT は不活性雰囲気中では主として次のような分解が生じるものと考えられる。

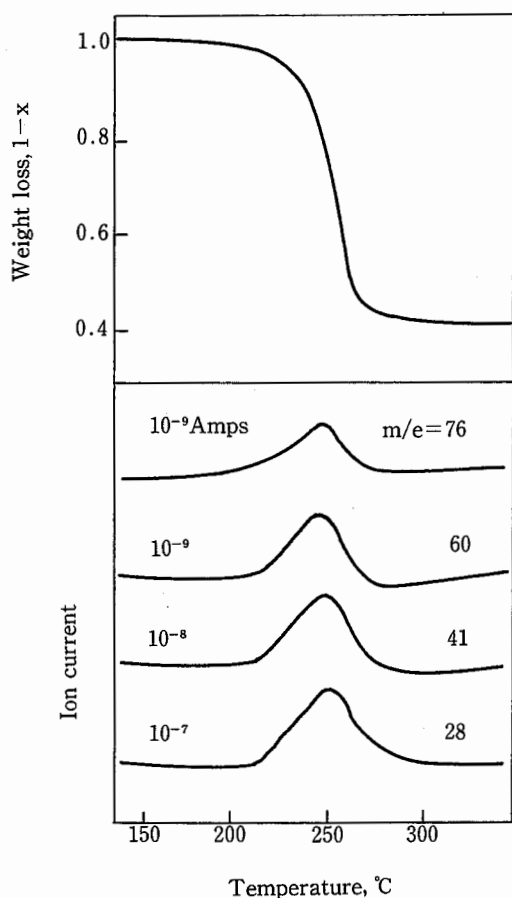
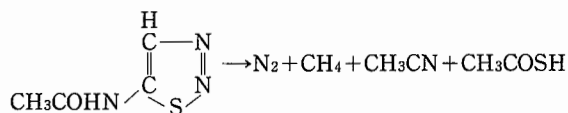


Fig. 24 TG curve and the corresponding mass-fragmentography for AAT in He at 1 atm.
 Heating rate : 10°C/min,
 Sample weight : 30 mg,
 Flow rate : 300 ml/min
 ヘリウム 1 気圧下における AAT の TG 曲線とマスフラグメントグラフィー
 CH₃COSH⁺ (76)
 COS⁺ (60)
 CH₃CN⁺ (41)
 N₂⁺ (28)

AAT の TG 曲線において, 一定の分解反応が生じているかどうかを確認するために, 熱天秤から分解生成物を質量分析計に導入し, 一定の質量数に対応するイオン電流値を連続的に記録したものを Fig. 24 に示した。この図から明らかなように, m/e=76 (CH₃COSH⁺),

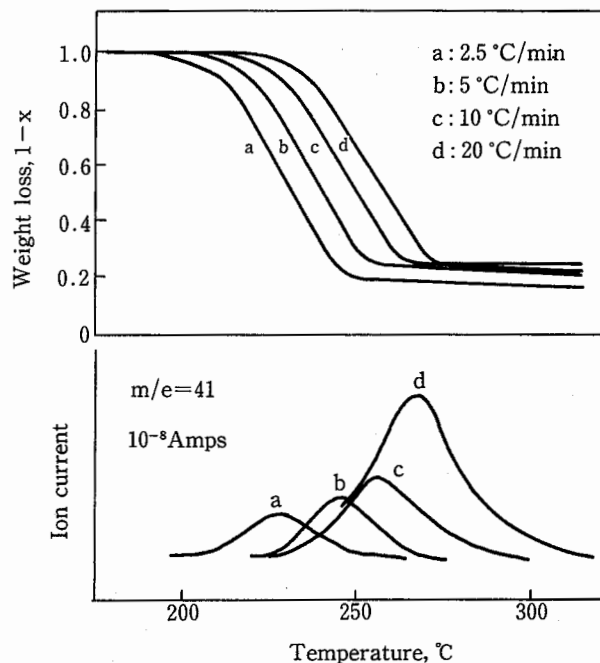


Fig. 25 Variations of weight loss and ion current in TG with different heat rates for AAT.
 AAT の熱重量測定における各昇温速度での重量減少およびイオン電流値の変化

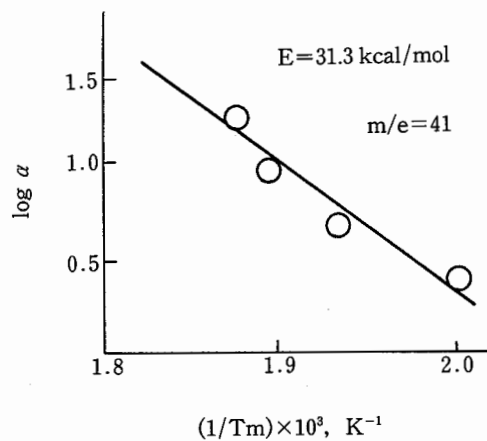


Fig. 26 Relation between heat rate and temperature (1/T_m) corresponding to the maximum ion current (m/e=41) for the decomposition of AAT.
 AAT の分解における昇温速度と最高のイオン電流値 (m/e=41) を示す温度との関係

60(COS⁺), 41(CH₃CN⁺), および 28(N₂⁺)が AAT の全分解領域にわたって同じパターンで検出されており, N₂, CH₃CN, CH₃COSH などが同時に生成してきていることがわかる。したがって, 上記の AAT の分解式は, 化学量論的には検討の余地があるが, 定性的にはほぼ正しいものと思われる。

一方, Fig. 25 の下は, AAT の分解時の速度論的解析を行うため, 昇温速度の変化に伴うアセトニトリル (m/e=41) の生成の状況を, 2.5°C/min, 5°C/min, 及び 20°C/min について測定したものである。図に示すように, 昇温速度が大きくなるほどピークが高温側にずれてくるが, ピークもそれにつれて大きくなるのは, 単位時間あたりの反応量が大きくなるためである。このピークのずれと昇温速度との関係, $\log a-1/Tm$ を図示すると Fig. 26 のようになり, この勾配から AAT の分解における活性化エネルギーは, 31.3 kcal/mol となり, TG から求めた値 33.5 kcal/mol (ヘリウム大気圧下) にほぼ一致している。

(3) DSC-GC/MS による解析

化学物質の分解生成物の解析は, オートクレーブなど分解炉を用いれば可能であるが, 発熱開始やピーク温度付近の試料をサンプリングし, 温度と関連づけて分析することは, 困難な場合が多い。DSC を用いた時は, 発熱曲線を見ながらある温度のところで加熱を停止して, 試料を取り出した後, 溶媒に溶解させたりして分析すれば, ある温度での生成物が分かり, その温

度領域における分解機構の解明が可能となろう。

Fig. 27 は, 3 種 (*o*-, *m*-, *p*-) のニトロフェニル酢酸 (NPA) のアルゴン加圧下での DSC 曲線であるが, 異性体によって分解のパターン, 分解温度が異なっているのが分かる。各ピーク温度で加熱を中止し, 試料をエチルアルコールに溶かし, CG-MS で分析した結果を Fig. 28 に示してある¹³⁾。

これらのことから, オルソ体およびパラ体の NPA の第一段階の発熱は, 主として二酸化炭素の脱離によるものでニトロトルエンが相当量生成してくる。その他ニトロベンズアルデヒド, ニトロベンジルアルコールも同時に生成しており, 二酸化窒素は遊離してこない。その後加熱を続けていくと, ニトロトルエンが安定して残存している他, 少量ながらトルイジンが認められ, ニトロトルエンの分子間の酸化還元反応が生じていることが考えられる (Fig. 29)。

また, オルソ体の方がパラ体より, NO₂ 基と CH₂COOH 基の位置が近接しているため, 分子内反応が生じやすく, 分解開始温度がより低く, またホルムアニリドのような物質も生成しやすくなっているものと思われる。その他パラ体ではオルソ体よりニトロベンジルアルコールの生成量が多くなっている。

一方, メタ体ではニトロトルエンの生成は認められず, 主成分はニトロベンズアルデヒドであり, 単純な脱炭酸反応が生じていないように思われる。既報⁶⁾では, メタ体においても最終の発生ガスの主成分は二酸化炭素であるので, 二酸化炭素の生成がどのような過程で生じるかは, 反応途中の分解生成ガスの精密な測定によって明らかとなろう。

6. 断熱測定 (ARC) による危険性解析

熱分析は, 非断熱状態での試験法であり, これらを行えば断熱下で行えば分解開始温度などの分解特性に相当な差が出てくるものと思われる。実際の化学プラントにおいては, 攪はん装置が停止した場合や化学物質を貯蔵する場合においては, 系が断熱状態になることが考えられ, 非断熱下でのデータの他に断熱下でのデータも必要になってくる。すなわち, 化学物質の分解や反応において, 分解熱や反応熱の他, 断熱状態での温度上昇, 発熱速度, 発生圧力, 圧力発生速度, 最大の反応速度に達するまでの時間などが測定できれば, 安全上の限界条件が予測でき, 化学設備の構造, 操作条件, 取引量などを定める上で大いに役立つものと思われる。

断熱状態で反応を測定する方法は, 原理的には試料

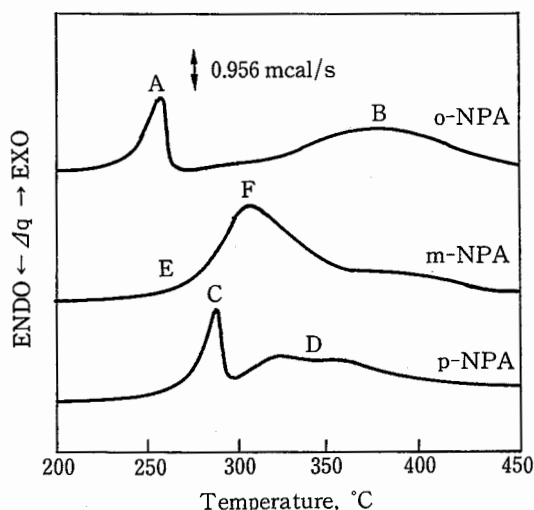


Fig. 27 Pressure DSC curves of nitrophenylacetic acid isomers.

ニトロフェニル酢酸 (*o*-, *m*-, *p*-) の圧力 DSC 曲線

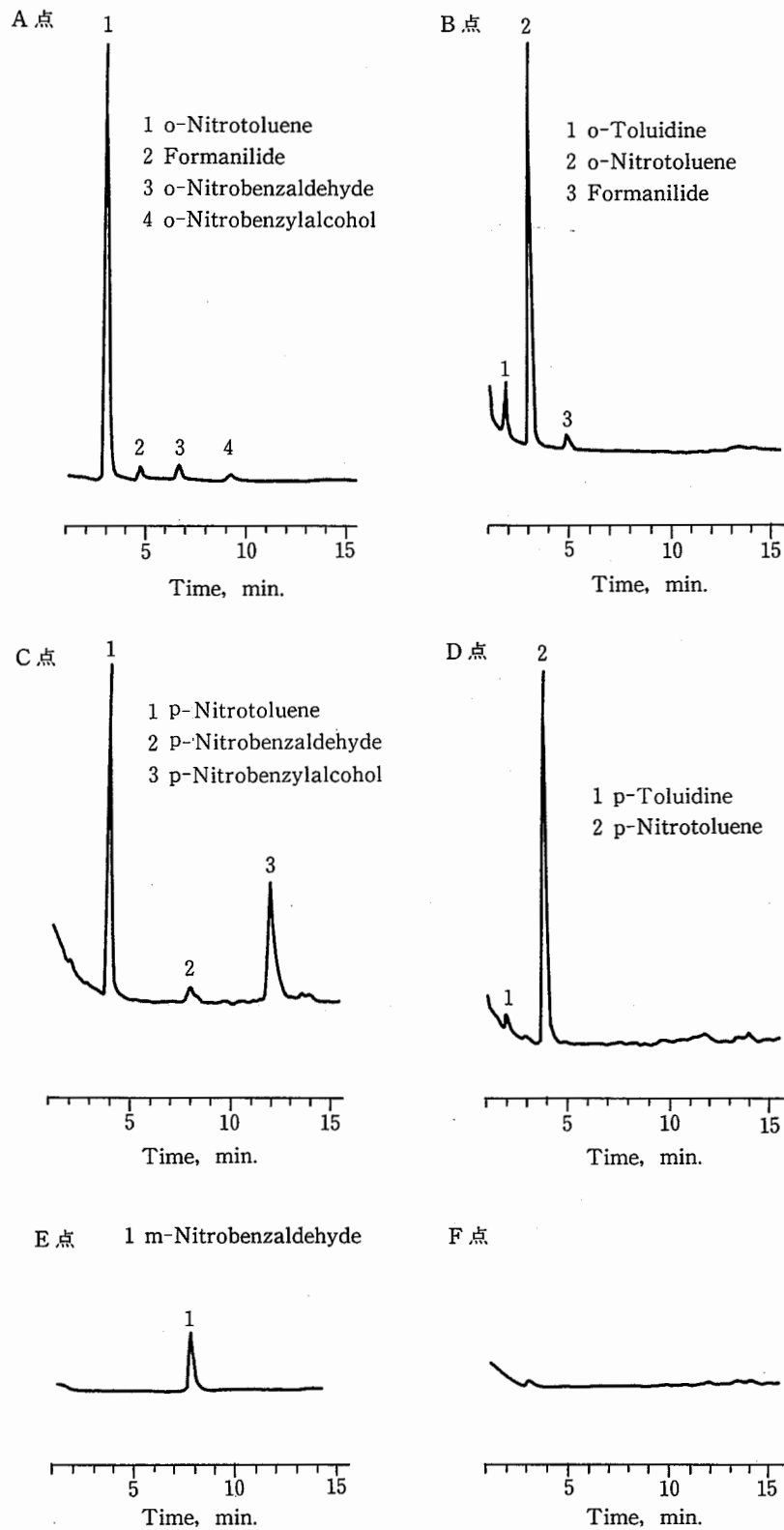


Fig. 28 GC-MS results of residues of nitrophenylacetic acids collected at the points A-F in Fig. 27.

Fig. 27 の A-F 点で採取したニトロフェニル酢酸の残渣の GC-MS の結果。

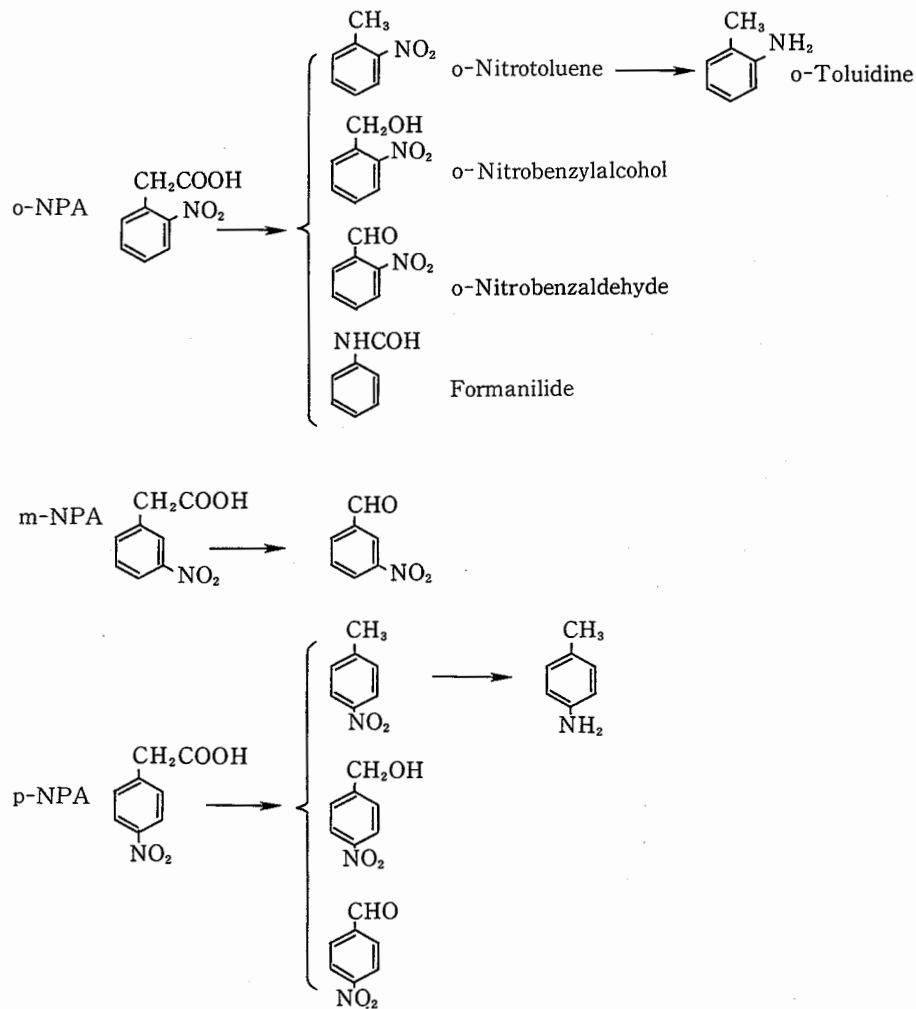


Fig. 29 Thermal decomposition products of nitrophenylacetic acid isomers.

ニトロフェニル酢酸異性体の分解生成物

の温度上昇に等しいだけの熱を外部から与え、試料からの熱が外部に逃げないように制御することである。しかし、数グラム以上の試料の発熱反応を調べる場合は、試料内部に温度勾配がついたり、発熱速度が大きくなって外部からの熱の供給が追い付かなくなったりして、断熱測定を精度よく行うことは、それほど容易ではない。

アメリカの Columbia Scientific Industries Co. で開発された ARC (Accelerating Rate Calorimeter) は、数グラム程度の試料の断熱測定において、自己発熱速度、発生圧力などが精度よく測定でき、各種の熱的および反応速度解析が可能である¹⁵⁾。

(1) 試料容器による熱補正

熱分析や断熱測定などの実験においては、試料量が

試料容器の重さに比べて少ない場合が多いため、測定される発熱速度、断熱温度上昇、発生圧力などの危険要因が容器の熱容量に大きく支配されてくる。実際の化学設備においては、化学物質の量が容器に比べて多いため、容器の影響はそれほど大きくはない。

この熱補正係数 ϕ は、次の式で表される。

$$\phi = 1 + \frac{M_b C_{vb}}{M_s C_{vs}}$$

ここで、 M_b : 試料容器の重さ、 C_{vb} : 試料容器の平

注2) 断熱下における n 次反応による自己発熱速度は、次の式で表される¹⁵⁾。

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

T : 絶対温度、 t : 時間、 A : 頻度因子、 T_f : 断熱到達温度、 ΔT : 断熱温度上昇、 n : 反応次数、 E : 活性化エネルギー、 R : 気体定数、 C_0 : 初濃度

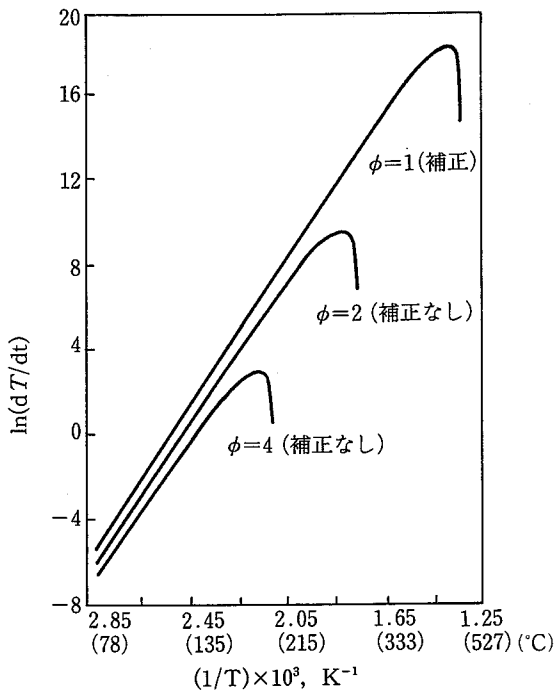


Fig. 30 Influence of thermal inertia (ϕ) on theoretical curves for the decomposition of DBP.
過酸化ジ-*t*-ブチルの分解における ϕ の影響 (計算値)

均比熱, M_s : 試料の重さ, C_{vs} : 試料の平均比熱である。一般に断熱測定における試料の反応による温度上昇速度^(*)は, 反応が1次で進行している時は, 容器による熱補正を考慮すると次の式で表される。

$$\frac{dT}{dt} = A(T_0 + \phi \cdot \Delta T - T) \cdot \exp\left(-\frac{E}{RT}\right)$$

ここに, A : 頻度因子, T_0 : 発熱開始温度, E : 活性化エネルギーである。

また, 熱補正係数を考慮した場合は, T_0 における発熱速度 m_0 および断熱到達温度 T_f は, それぞれ $\phi \cdot m_0$ および $T_0 + \phi \cdot \Delta T$ となる。

いま, 過酸化ジ-*t*-ブチル (DBP) の分解速度因子および DSC および ARC による熱的因子の実測値はそれぞれ,

$E = 36.9 \text{ kcal/mol}$, $A = 4.6 \times 10^{17} \text{ min}^{-1}$, $T_0 = 109.3^\circ\text{C}$, $\Delta T = 91^\circ\text{C}$ であるので, これらの値を上の式に代入してプロットしたのが Fig. 30 である。

Fig. 31 は, 異なる重さの容器を用いて行った, $\phi = 2.7$ および 8.6 の場合の DBP の発熱速度の実測値であるが⁽⁸⁾, 比較的理論値に近い結果となっている。すなわち, $\phi = 8.6$ の容器を用いた場合は, 断熱到達温度が 165°C ぐらいであるが, $\phi = 2.7$ の容器を使用すると約

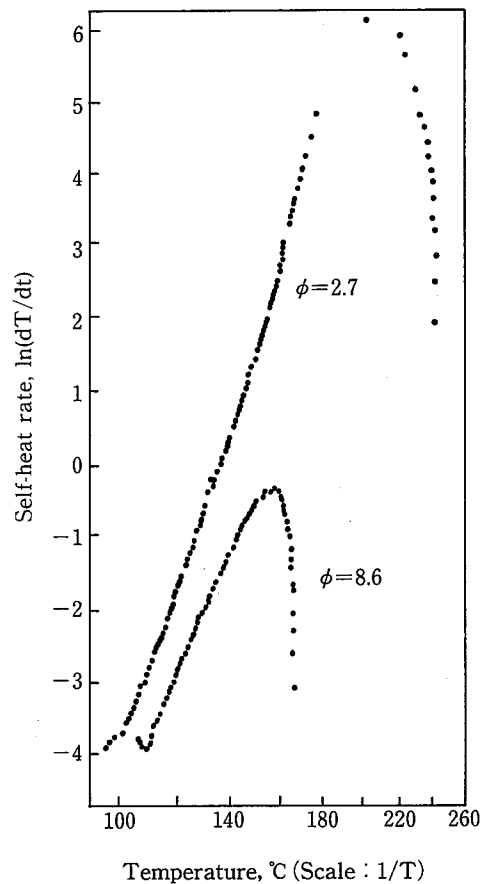


Fig. 31 Influence of thermal inertia (ϕ) on the adiabatic decomposition of DBP in air.
Sample weight: 2.0 g
過酸化ジ-*t*-ブチルの分解における ϕ の影響 (実験値)

250°C まで上昇する。また, 最大発熱速度も $\phi = 8.6$ の方が6倍ほど小さく測定されている。

したがって, 試料量が容器に比べて少量の場合は, 発熱速度, 断熱温度上昇または最終到達温度, ひいては発生圧力などが試料量が多い場合に比べて小さく測定されるので, ARC などの測定結果を実規模の設備に適用する場合は, 熱補正を行う必要がある。

(2) 最大の反応速度に達するまでの時間

発熱反応のプロセスにおいて, 攪はん機が停止したような時にどの位の時間で暴走するか, また, 化学物質をある一定の温度で貯蔵している時にどの位の時間で爆発的な分解が生じるかを予測することは重要なことである。

最大の反応速度に達するまでの時間 (θ) は, 反応が開始されてから最大の反応速度を示す時間 t_m とある一

定の温度に達した時の時間 t の差で表される。

$$\theta = t_m - t = \int_t^{t_m} dt = \int_T^{T_m} \frac{1}{\left(\frac{dT}{dt}\right)} dT$$

dT/dt は、注2)に示されているので、これを上の式に代入し、積分すれば次のように θ を求めることができる¹⁵⁾。ここに $\theta(\text{補正值}) = \theta/\phi$ である。

$$\theta = \frac{RT^2 C_p}{EQA} \exp\left(\frac{E}{RT}\right)$$

フォトレジストに使用されるナフトキノンジアジド系光分解剤 (1,2-ナフトキノン-2-ジアジド-5-スルホニルクロライド: NSC, 1, 2-ナフトキノン-2-ジアジド-5-スルホン酸ナトリウム: NSS など) は、光を照射すると窒素を放出して発熱的に分解するが、ここではこれら光分解剤の θ について検討する¹⁶⁾。

DSC および ARC によって求めた NSS の熱的因子 ($C_p = 0.5 \text{ cal/g/K}$, $Q = 116 \text{ cal/g}$), および反応速度因子 ($E = 57.5 \text{ kcal/mol}$, $A = 1.77 \times 10^{27} \text{ min}^{-1}$) を上式に入れ、 θ を計算すると Table 6 および Fig. 32 のとお

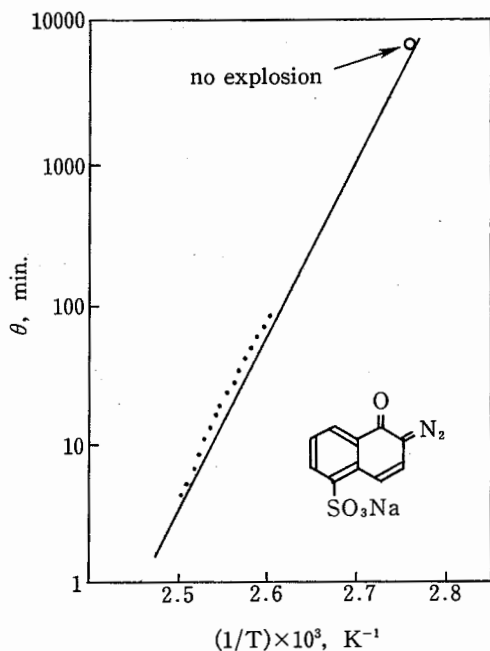


Fig. 32 Comparison of theoretical θ (straight line) and experimental θ (dotted curve) for the decomposition of NSS.

1,2-ナフトキノン-2-ジアジド-5-スルホン酸ナトリウムの分解における最大の反応速度に達するまでの時間予測
(実線: 計算値, 点線: 実測値)

Table 6 Experimental and theoretical time to maximum reaction rate for the decomposition of NSS
NSSの分解における最大の反応速度に達するまでの時間

温度; °C	θ , 実験値 (補正值); 分	θ , 計算値 分
111.4	81.5	61.5
112.4	69.6	50.8
113.4	58.5	42.1
114.4	49.2	34.9
115.4	41.2	28.9
116.4	34.6	24.0
117.4	28.8	19.9
118.4	23.9	16.6
119.4	19.9	13.8
120.4	16.4	11.5
121.4	13.2	9.6
122.4	10.7	8.0
123.4	8.6	6.7
124.4	6.8	5.6
125.4	5.4	4.7
126.4	4.2	3.9
90.0		4,640

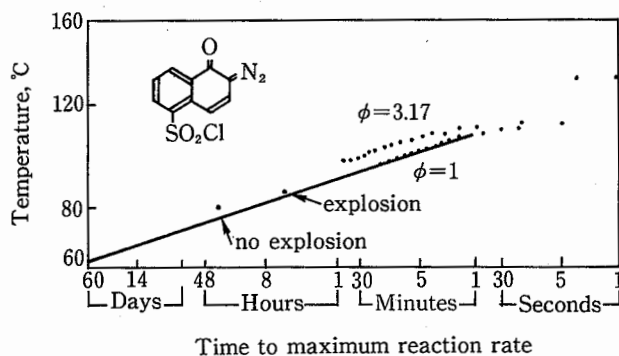


Fig. 33 Estimation of time to maximum reaction rate (θ) from experimental data and the adiabatic decomposition tests at 80°C and 85°C for NSC.

1,2-ナフトキノン-2-ジアジド-5-スルホニルクロライドの爆発するまでの時間予測および80°Cと85°Cにおける断熱分解試験

りとなる。これら図表中の実験値は、試料を断熱状態で、段階的に試料温度を上げ、自己発熱が認められてから試料と加熱炉の温度差がゼロとなるよう制御して測定されている。表からも分かるように、断熱温度が比較的高温領域にある時は実験値と計算値とはほぼ一致している。しかし、NSSを90°C ($2.75 \times 10^{-3} \text{ K}^{-1}$) に保持した時は、計算では4640分で最大の反応速度に

達するはずであるが、実際に実験してみると 8640 分経っても爆発的な反応は生じなかった。

また、Fig. 33 は、NSC の実験値(点線)から θ を予測(実線、補正済み)したものである。NSC を 85°C に保持すると予測値に近い値 3.3 時間で爆発が生じたが、80°C に保持すると約 30 時間の後でも殆ど温度上昇が認められなかった。

このように爆発のような最大の反応速度に達するまでの時間予測は、ある程度の温度範囲においては、理論的にも予測が可能であるが、より低い温度で一定の断熱温度に保持すると、爆発するまでの時間は計算値に合わなくなる傾向にあり、試料の相変化、水分などが影響するものと思われる。

(3) 自触媒反応¹⁷⁾

反応性物質などの分解においては、分解生成物が触媒効果を示し、その分解反応を促進するようないわゆる

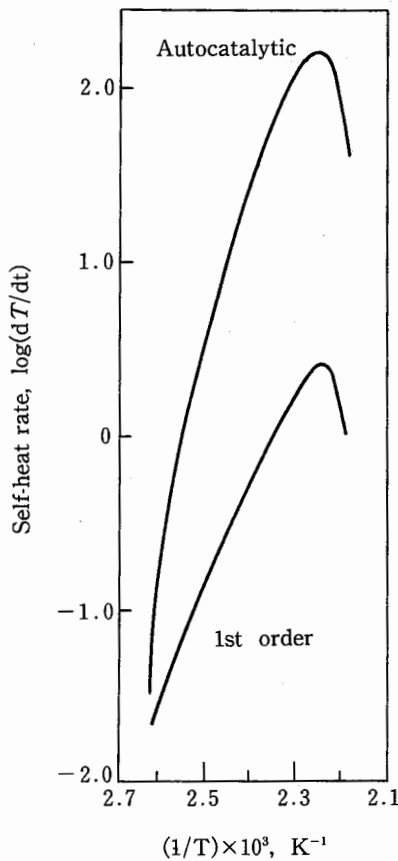


Fig. 34 Difference of self-heat rate between autocatalytic decomposition and 1st order decomposition.
自触媒分解および 1 次式の分解における自己発熱速度の相違

る自触媒効果を示すものが多い。一般に、自触媒反応は触媒効果を示す物質の変化量に依存し、単純な分解反応に見られるラジカル反応は、その時の温度に依存する。したがって、自触媒反応による分解においては、一定の温度でエイジングなどをすると触媒効果を示す物質が試料内に蓄積され、分解が始る温度に達すると

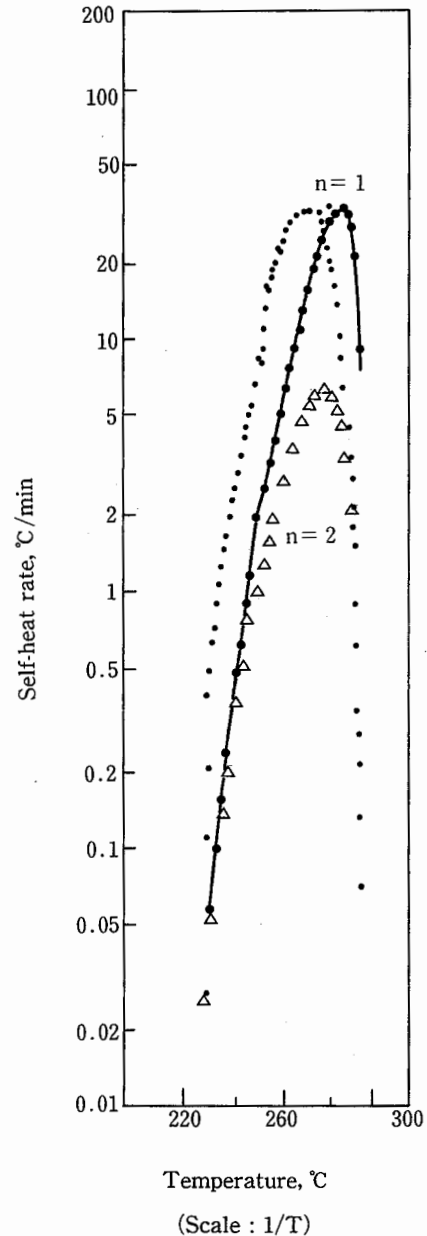


Fig. 35 Experimental and theoretical (autocatalytic) self-heat rate curves for the decomposition of HMT.
ヘキサメチレンテトラミンの分解における自己発熱曲線と理論曲線(自触媒)

反応速度が加速されるため、初期の分解温度領域においては Fig. 34 に示すように、通常の分解反応より反応速度が大きくなる。

断熱下において自触媒反応による分解が進行する場合は、最初の物質の初濃度 C_{a0} と生成した物質の濃度 C_b の比 $C_b/C_{a0} (= (T - T_0)/\Delta T)$ が反応速度に影響を与え、次のような発熱速度式が与えられる。

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

ここに m_0 は T_0 における発熱速度である。

また、活性化エネルギーは、 $k^* \left(= \frac{dT}{dt} \left(\frac{\Delta T}{T_f - T} \right)^n \cdot \frac{1}{T - T_0} \right)$ と $1/T$ をプロットし、その勾配 $(-E/R)$ から

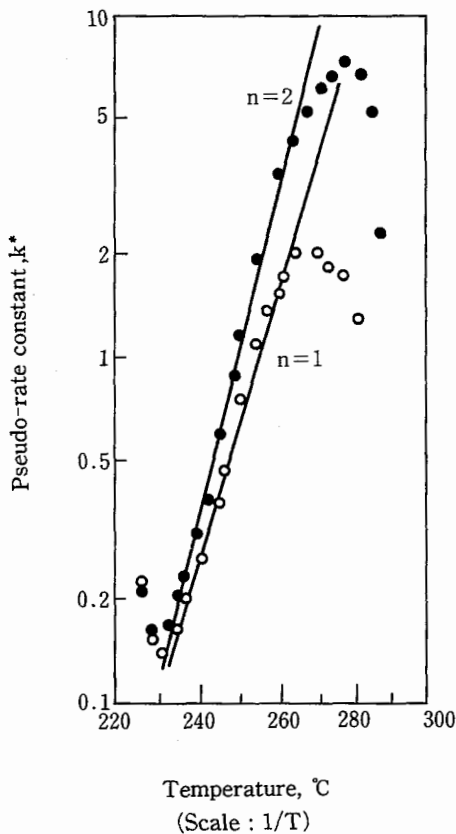


Fig. 36 Plots of the pseudo-rate constant k^* for autocatalytic reaction against temperature for the decomposition of HMT.
ヘキサメチレンテトラミンの自触媒分解における活性化エネルギーの計算

求めることができる。

ヘキサメチレンテトラミン ($(\text{CH}_2)_6\text{N}_4$, HMT) が断熱分解した時は、Fig. 35 の点線で示すような比較的対称的な自己発熱曲線が得られるが、一般の n 次曲線とは異なり、HMT は自触媒反応により分解することが推定される。

HMT の分解を自触媒反応によるものとして活性化エネルギーを計算したものが Fig. 36 に示されているが、 $n=1$ および 2 とした時の E は、それぞれ 50.1 および 60.0 kcal/mol である。これらの数値を上式に入れて計算した結果が Fig. 35 に示されているが、 $n=1$ の場合が比較的实验値との対応がよく、HMT は自触媒反応により分解が進行しているものと考えられる。

このような、自触媒効果を示す反応性物質は他にもいろいろあり、ARC の発熱曲線からは、ニトロセルロース、4,4-オキシビス-ベンゼンスルホンヒドライド、*p*-ニトロアニリン、*p*-ニトロフェノールナトリウム塩等が該当するものと思われる。

7. 反応危険性の解析と予測

以上での解析は、反応性物質など 1 物質の熱危険性を中心に検討してきたが、ここでは、2 物質の反応を中心に DSC および ARC で実験的に調べ、実際の化学プロセスなどにおける熱危険性の評価の参考としたい。

(1) DSC による解析と予測

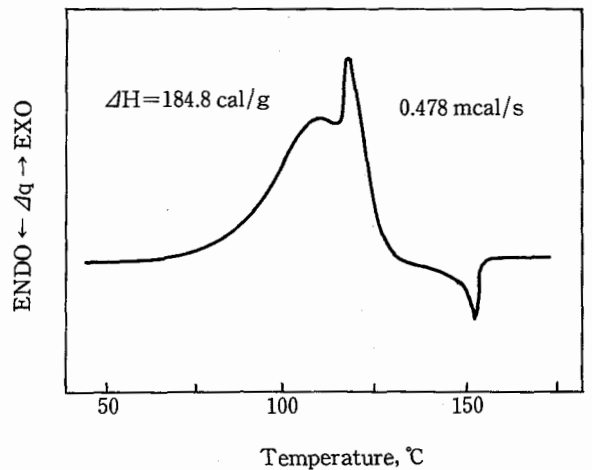


Fig. 37 Thermal decomposition of diphenyl diazomethane in air at 1 atm.
Heating rate: $10^\circ\text{C}/\text{min}$
ジフェニルジアゾメタンの空気 1 気圧下における DSC 曲線

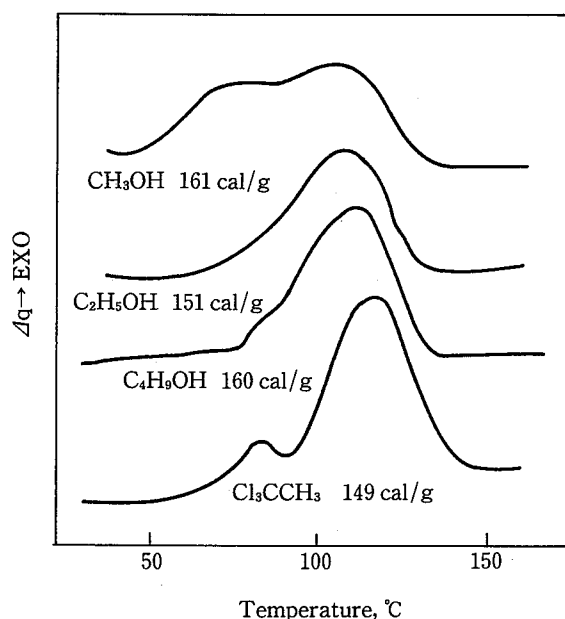


Fig. 38 Decomposition of diphenyl diazomethane in various solvents.

Heating rate : 10°C/min,

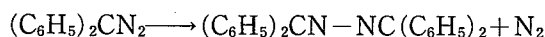
Sample weight : DDM~2 mg,

: solvent ~11 mg

ジフェニルジアゾメタンの各種溶媒中での分解

①溶液中での反応性物質の分解

ジフェニルジアゾメタン (DDM) は、熱や光により容易に窒素を出して次のようにベンゾフェノンアジンを生成する (発熱量 : 185 cal/g)¹⁹⁾。



DDM は、Fig. 37 に示す DSC 曲線から、50°C 付近から発熱するが、断熱条件 (ARC) では 35°C から発熱を示している。したがって、DDM を貯蔵や運搬する場合は、取扱温度に十分気をつける必要があり、運搬などの際に DDM を溶媒に溶かして取扱うことも考えられる。Fig. 38 は各種溶媒中での DDM の DSC 曲線であるが、DDM は溶媒存在下では、溶媒の蒸発潜熱により発熱量が低下する。しかし、DDM はメタノールのような低級アルコールと低温で反応する危険性があること、またトリクロロエタンのようなハロゲン系炭化水素は発熱ピークの低温側にショルダーが認められることなどから、これらの溶媒の使用については問題がある。

断熱下では、溶媒中でも発熱開始温度はより低下することが考えられ、DDM の固体の衝撃危険性さえ保証できれば、結晶のまま低温状態で運搬や貯蔵を行う方

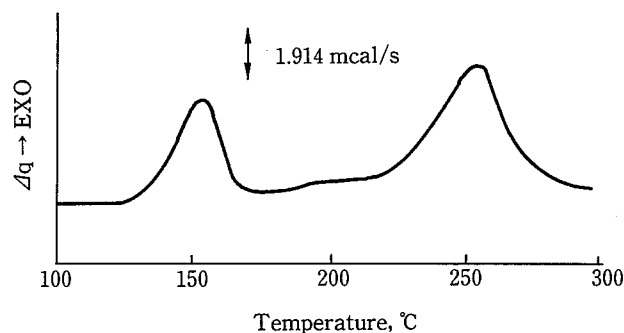


Fig. 39 DSC curves for the decomposition of diazonium compound produced by a reaction of 2,4-dinitroaniline with nitrosyl sulfonic acid in N₂ at 35 kg/cm² G.

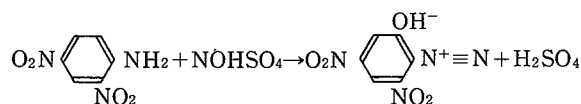
Sample weight : ~11 mg, Heating rate : 10°C/min

2,4-ジニトロアニリンとニトロシル硫酸との反応により生成したジアゾニウム化合物の分解

が望ましいように思われる。

②ジアゾ化反応

Fig. 39 は、ニトロシル硫酸 (濃度 45-46 wt%, ~8 mg) 用いて、2,4-ジニトロアニリン (~3 mg) を次のようにジアゾ化し、分解まで行われた時の DSC 曲線である。



この例においては、肉厚のアルミニウム容器 (内径 6 mm) に金メッキしたものを用い、蓋にピンホールを開けたのち、反応液の蒸発を防ぐため、雰囲気窒素で 35 kg/cm²G に加圧して昇温加熱している。

ジアゾ化反応においては、反応熱を十分に除去しないと反応生成物が容易に分解することが知られており、図の最初の発熱ピークはジアゾ化合物の窒素の脱離によるものであり、2 番目の発熱ピークは、生成した 2,4-ジニトロフェノールなどジニトロ化合物の分解によるものである。この時の発熱量は、1 段目が 176 cal/g であるが、2 段目が 385 cal/g とニトロ化合物の分解危険性の方がはるかに大きいことが分かる²¹⁾。

このように熱分析手法は、試料容器に金メッキなどの処置を施すことにより、腐食性溶液中でも反応が可能となり、反応危険性をある程度予測することができる。

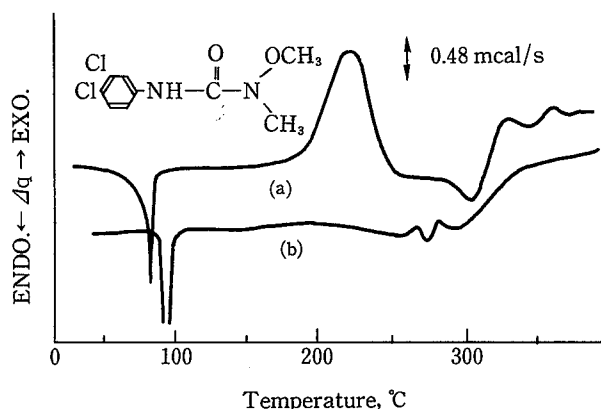


Fig. 40 DSC curves of 3-(3,4 dichlorophenyl)-1-methoxy-1-methyl urea in air at 1 atm.
 (a) Crude NKL, (b) Purified NKL,
 Sample weight : 4 mg
 Heating rate : 10°C/min.
 尿素系除草剤の空気 1 気圧下における DSC 曲線
 (a) 粗 NKL, (b) 精製 NKL

③不純物混入による反応

化学プロセスなどにおいては、酸、アルカリなどが残存していたり、その他の不純物が混入してくる場合があるが、溶解や蒸留工程において、それら不純物により系が熱的に不安定になり、しばしば事故の原因となることがある。

Fig. 40 は、純度 99.6%と 84.9%の尿素系除草剤 3-(3,4-ジクロロフェニル)-1-メトキシメチル尿素(NKL)の DSC 曲線である²⁰⁾。図から明らかなように、精製した NKL は、明瞭な融点を持ち、また 220°C 程度まであまり発熱が生じていない。一方、粗 NKL には、不純物の影響により融点が明確でなく、低温側に移行する傾向にあり、また、150-250°C の温度領域で発熱反応(98 cal/g)が認められる。これは、NKL の反応工程において使用したジメチル硫酸が中和工程で十分中和されなかったため、これが NKL に混入し、加熱された時に互いに発熱的に反応するものと考えられる。

このように、DSC は熱危険性のみならず、純度測定にも応用することができ、製品の品質管理への適用が可能となるものと思われる。

(2) ARC による解析と予測

①反応中における暴走危険

1-ヒドロキシベンゾトリアゾール(HBT)は、医薬品

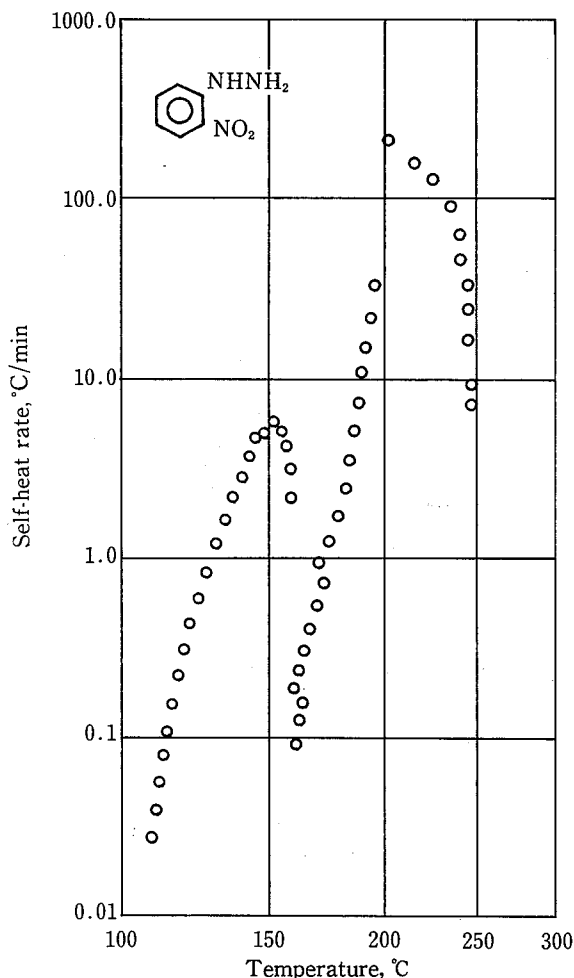
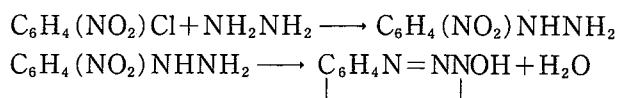


Fig. 41 Self-heat rate curve for the decomposition of o-nitrophenylhydrazine by ARC.
 o-ニトロフェニルヒドラジンの分解における自己発熱速度

などの原料としてよく使用されるが、一般に o-ニトロクロロベンゼン(NCB)にヒドラジン水和物を添加して o-ニトロフェニルヒドラジン(NPH)を生成し、次いで脱水反応を経て次のように合成される。



しかし、NCB にヒドラジン水和物を添加し、加熱反応させる場合に、ヒドラジンが不足したり、温度が高すぎたりすると反応が暴走する危険性が大きい。

Fig. 41 は、ARC の試料容器に約 0.5 g の NPH を入れ、アルゴン雰囲気 1 気圧下で行った断熱下の自己発熱

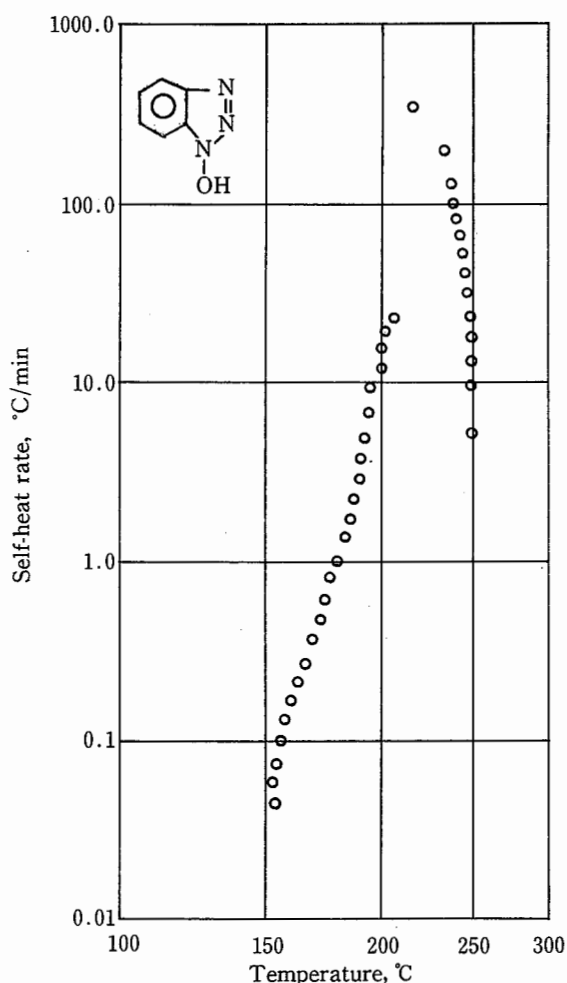


Fig. 42 Self-heat rate curve for the decomposition of 1-hydroxybenzotriazole.
1-ヒドロキシベンゾトリアゾールの分解における自己発熱速度

熱速度である。NPHは110°C付近から発熱を生じ、150°C位で最大の発熱速度を経た後、160°C付近から2段目の急激な発熱反応が生じるようになる。また、Fig. 42は、同様にHBT 0.5gの実験結果であり、150°C付近から急激な発熱が認められる。これらの図から、Fig. 41の2段目の発熱は、HBTの分解によるものであり、また第1段目の発熱は、HBTの生成反応によるものである。したがって、NPHが加熱により分解する時は、いったんHBTが生成し、それが分解するという過程を経るものと思われる。

一方、Fig. 43は発生圧力の様子を示しているが、HBTの生成時の圧力は2-3 kg/cm²Gと小さいが、HBTの分解時の圧力は60 kg/cm²G以上とはるかに大きい。また、試料容器による熱補正を行った場合は、発熱速度

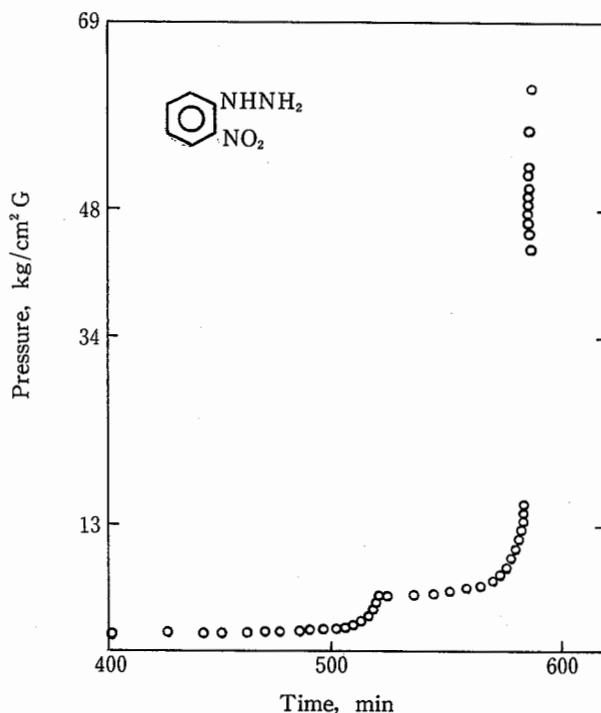


Fig. 43 Pressure increase for the decomposition of *o*-nitro phenylhydrazine.
o-ニトロフェニルヒドラジンの分解における発生圧力

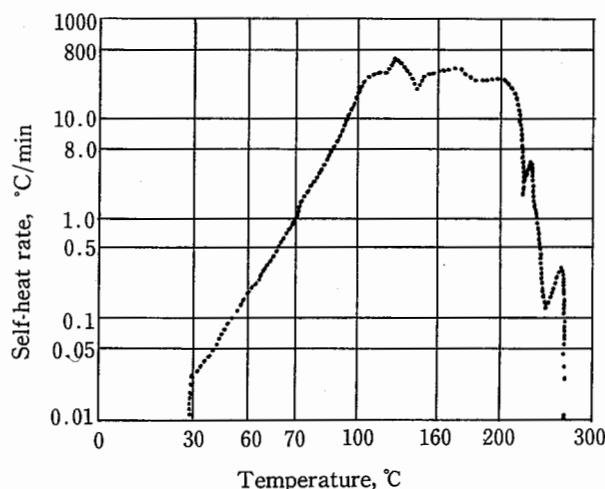


Fig. 44 Self-heat rate for the co-polymerization of acrylonitrile and styrene.
アクリロニトリルとスチレン共重合における自己発熱速度

や断熱温度上昇がより大きくなるので、上の反応系において温度制御に失敗すると容易に反応の暴走および熱分解が生じるものと考えられる²²⁾。

Fig. 44-46は、アクリロニトリルとスチレン各0.45 molを重合開始剤とともに球形容器に入れ、27°Cの一

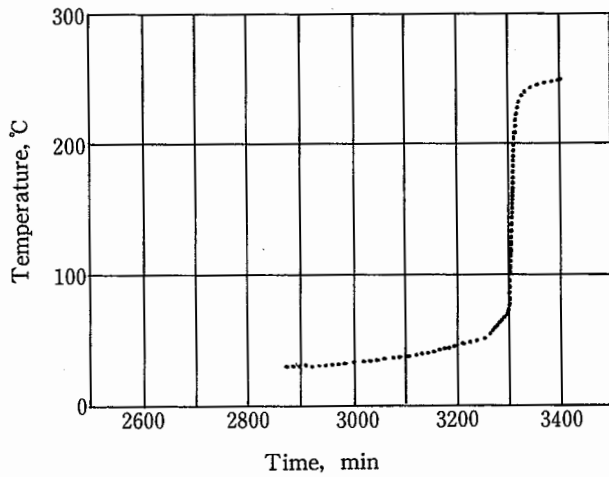


Fig. 45 Temperature-time curve for the co-polymerization of acrylonitrile and styrene.
 アクリロニトリルとスチレン共重合における温度—時間曲線

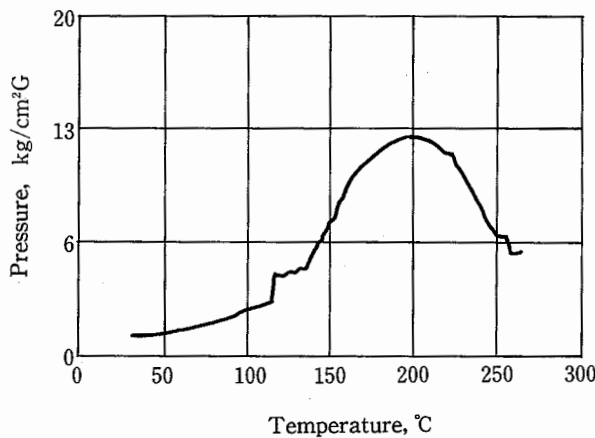


Fig. 46 Pressure increase for the co-polymerization of acrylonitrile and styrene.
 アクリロニトリルとスチレン共重合における圧力の発生状況

定の断熱温度で共重合を行わせた時の自己発熱速度、温度上昇曲線および発生圧力のようなものである。

これらの図から、27°Cに保持してから約48時間(2850分)経った後に約30°Cに到達し(Fig. 45)、その約7時間後(430分)に暴走反応を示す急激な温度上昇および圧力上昇が認められる。また、30—100°Cの温度領域においては $\ln(dT/dt)$ と $1/T$ とが直線関係にあり(Fig. 44)、モノマーの重合速度に対応している。

このARC実験では、27°Cに保持してから約55時間(3300分)の後に最大の反応速度に達しているが、熱補正係数 $\phi=1.4$ を考慮すると約40時間で暴走反応が生

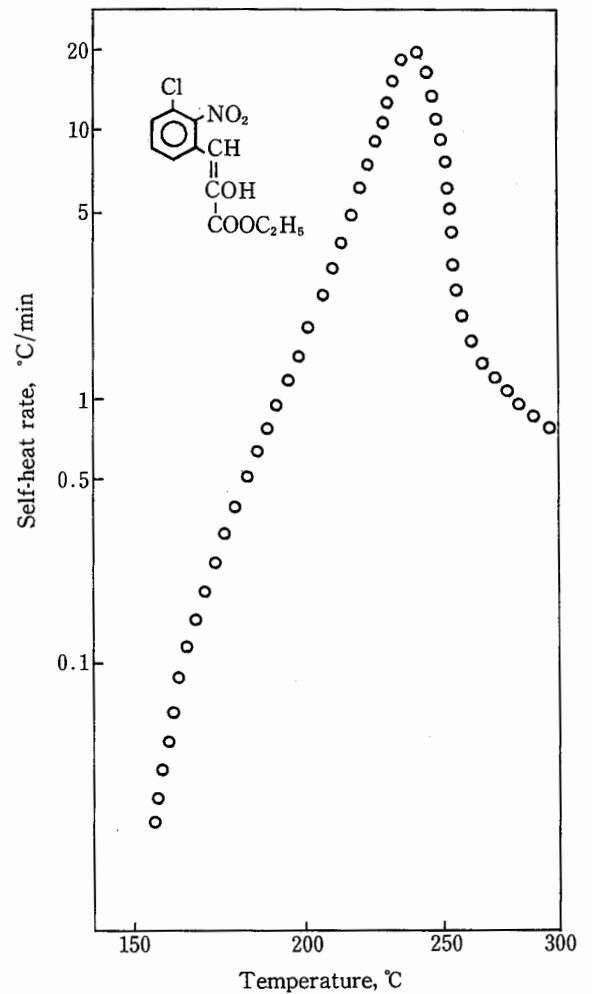


Fig. 47 Self-heat rate curve for the decomposition of 3-(3-chloro-2-nitrophenyl)-2-hydroxyacrylic acid.
 3-(3-クロロ-2-ニトロフェニル)-2-ヒドロキシアクリル酸エチルの分解における自己発熱速度

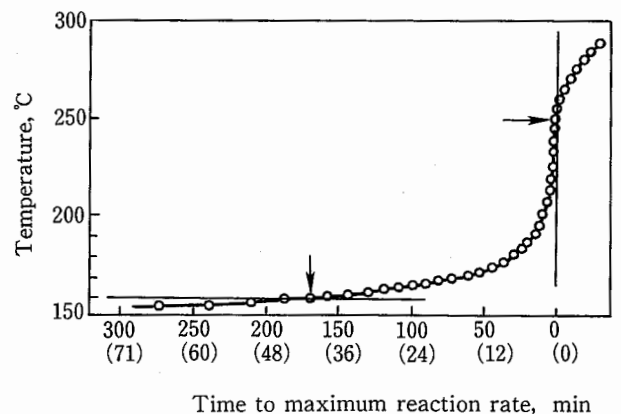


Fig. 48 Time to maximum reaction rate of CNH (corrected values are cited in parentheses, $\phi=4.2$).
 CNHの最大の分解速度に達するまでの時間

じることが推定される。また、発生圧力も最大 13 kg/cm²G となっているが、実際の重合装置ではより大きな圧力が発生するものと考えられる。

②蒸留中における危険

蒸留は通常減圧下で行う場合が多いが、攪はん機が止ったり、煮詰め過ぎて残液が攪はん翼の下まで下がったような場合は、蓄熱により残液中の化学物質が分解したり、または重合したりして、爆発・火災災害を引き起こすことがある。

また、蒸留工程においては、しばしば収率が悪いと再蒸留する時があるが、熱的に不安定な物質に熱履歴を与えると分解の危険性が大きくなることは経験的に知られている。

Fig. 47 および 48 は、医薬品の原料となる 3-(3-クロロ-2-ニトロフェニル)-2-ヒドロキシアクリル酸エチル (CNH) の空気中での ARC による発熱曲線および暴走するまでの時間曲線である。この CNH は、1 回目の蒸留残液を再蒸留中に事故を起こしたことがあり、Fig.47 から 150°C 付近から発熱反応が生じているため、蒸留温

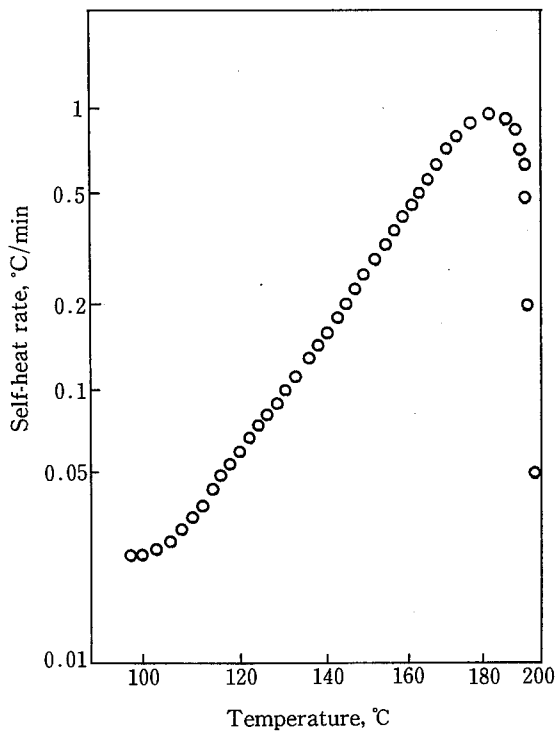


Fig. 49 Self-heat rate curve of oil coke in an atmosphere of oxygen at 10 kg/cm².

オイルコークスの酸素 10 kg/cm²G 下における酸素吸着熱による自己発熱速度

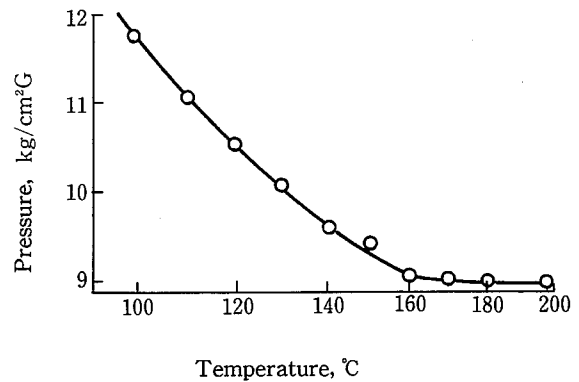


Fig. 50 Pressure decrease of oxygen by oxygen adsorption with oil coke.

オイルコークスの酸素吸着による酸素圧力の減少

度には十分気をつける必要がある。Fig. 48 から、CNH を 160°C に 40 分ほど (補正済) 保持すると急激な温度上昇と圧力上昇 (溶媒の蒸気圧を含む) が予想される。実際の蒸留設備においては、溶媒中に含まれる CNH の量により温度や圧力の上昇は相当異なるが、暴走反応を引き起こすまでの時間には大きな差はないものと考えられる。

③吸着熱による発火危険

近年は、石油の残さ油から製造したオイルコークスがボイラーなどの燃料として使用されているが、その燃焼工程においてオイルコークスが配管やホッパーなどで発火する危険性がある。これはコークスをバーナーにまで移送する時に、コークスを加熱して温度を上げ、水分を除去する必要があるためである。

Fig. 49 は、オイルコークス (成分: C 82.9wt%, 灰分 0.5 wt%, 揮発分 16.6 wt%) 1.8 g の酸素 10 kg/cm²G 下における ARC による自己発熱曲線である。このオイルコークスは、100°C 近くから自己発熱を開始し、約 200°C まで温度上昇をしているが、容器による熱補正 ($\phi=3.2$) を考慮すると酸素雰囲気下での断熱到達温度は 400°C を超えるものと推定される。当然のことながら大気圧空気中ではより低い温度上昇になるが、条件によっては発火危険性が考えられる。

一方、Fig. 50 は酸素圧力の減少のようすを示しているが、揮発分の蒸気圧などにより 12 kg/cm²G まで増加した圧力が発熱反応とともに減少し、200°C では 9 kg/cm²G 程度にまで低下している。これは明らかにオイルコークスの酸素吸着によるものであるが、酸素圧および試料量との関係により、この吸着量は相当変化する

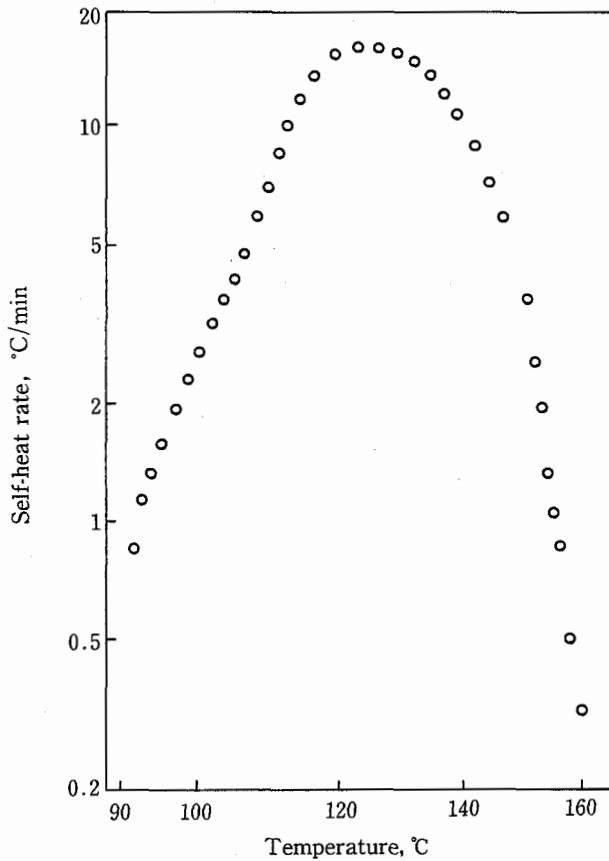


Fig. 51 Self-heat rate curve for co-polymerization of the varnish.
ワニスの共重合における自己発熱速度

ものと思われる。

④硬化熱による発火危険

トランスの被覆材などとして不飽和ポリエステル樹脂がよく使用されるが、その加熱・重合を乾燥機などで行っている時には、乾燥機内に溜まった樹脂溶液が硬化時の発熱により発火する危険性がある。

Fig. 51 は、ワニス(無水マレイン酸、テトラヒドロフタル酸、脂肪酸、エチレングリコールなどに架橋剤(スチレン)および硬化剤(有機過酸化物)を加えた溶液)の大気圧空気中における自己発熱速度曲線である。図からも分かるように共重合による発熱は、87°Cから開始し、164°Cまで温度が上昇している。その温度差は77°Cであるが、熱補正係数($\phi=2.9$)を考慮すると、実際の断熱的な到達温度は約310°Cとなることが推定される。また、ワニスの比熱を0.5 cal/g/K とすると、硬化時の発熱量は110cal/g($=\phi \cdot \Delta T \cdot C_s$)と比較的大きな値となる。

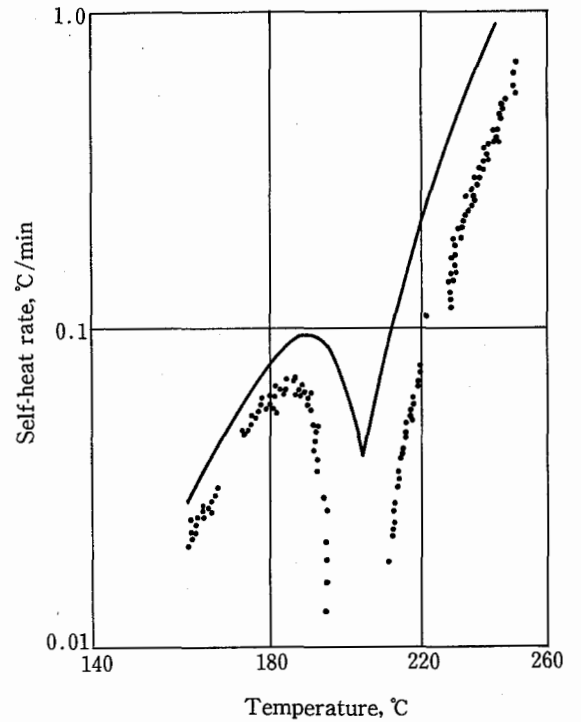


Fig. 52 Self-heat rate of the reaction of *p*-chloronitrobenzene with ammonia.
Atmosphere : N₂ 17 kg/cm²G
p-クロロニトロベンゼンのアンモニアとの断熱下での反応における自己発熱速度

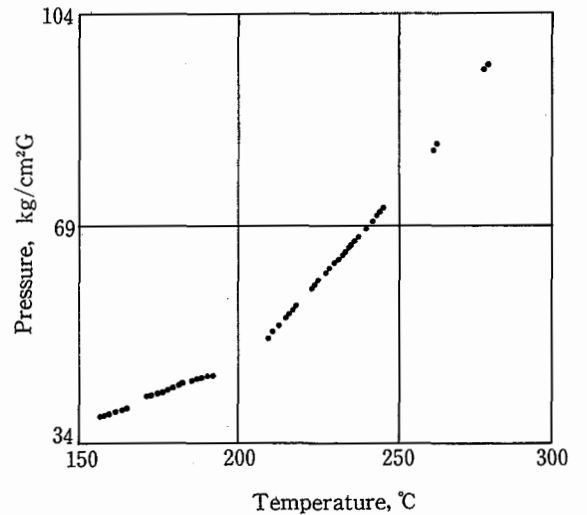


Fig. 53 Pressure increase in amination of *p*-chloronitrobenzene with ammonia.
p-クロロニトロベンゼンのアンモニアとの断熱下での反応における圧力上昇

したがって、このような不飽和ポリエステル硬化工程を乾燥機内などで行うと、乾燥機内に樹脂溶液が落下して、溜まっているような場合は、硬化時の発熱および蓄熱により、樹脂が発火する危険性が大きいものと思われる。

(3) 暴走反応と熱分解

一般に発熱反応においては熱の発生速度が冷却速度より大きい場合には、系の温度が次第に上昇し、反応速度がさらに大きくなる。そのため温度がほぼ指数関数的に上昇し、遂には反応が暴走状態となる。この暴走反応においては、温度や圧力の上昇も大きくなり危険ではあるが、最も危険なことは、反応生成物が熱的に不安定な場合に、これが熱により分解する場合である。化学物質の分解においては、生成ガスのモル数が大きく、また高温雰囲気下のため非常に大きい圧力を発生することになる。

たとえば、芳香族化合物のニトロ化反応においては、反応中の暴走危険性よりも生成したニトロ化合物が分解する危険性の方がはるかに大きい。また、アミノ化反応においても同様なことがいえる。

Fig. 52 および 53 は、*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 ARC で行った時の発熱速度と発生圧力を示している²¹⁾。この実験の場合は初圧を窒素 17 kg/cm²G としているが、160—190°C の温度領域でアミノ化が進行していることがわかり、その時の圧力は 38—45 kg/cm²G である。しかし、アミノ化反応が終り、それ以上温度を上げると、210°C 付近から生成物である *p*-ニトロアニリンが分解するようになり、発熱速度が大きく、断熱到達温度も 300°C を超えるようになる。また、発生圧力も 280°C で約 97 kg/cm²G という大きさになる。

この ARC 実験においては、アミノ化反応が 190°C で停止しているため、実際の反応設備においてもニトロアニリンの分解にまで進みにくいように思われる。しかし、6—(1) の試料容器の熱補正の項で述べたように、発熱速度および到達温度について補正を行うと Fig. 52 の実線のようになることが考えられ、アミノ化反応と分解反応が同時に進行する温度領域が現れることが想定される。

このように暴走反応とそれに続く熱分解とは分離して考える必要があるが、実際の設備で暴走反応が生じた場合は、熱分解も同時に進行し、それらを区別することが困難な場合が多いものと思われる。いずれにしろ、このような反応においては、温度制御を慎重に行

い、暴走反応を生じさせないことが最も重要なことであろう。

8. 結 語

化学物質の分解または反応における熱危険性について、DSC および ARC を用いた解析手法を明らかにするとともに、その予測方法について検討した。

DSC をはじめとする各種の熱分析手法は、試料量が数 mg と非常に少なく、装置の取扱いも簡単なため、化学物質の危険性評価の一次的なスクリーニング試験としてよく活用されるようになった。しかし、熱分析は、原理的または操作上、固有の問題を持っているため、その測定結果の解釈について十分な理解が必要であろう。

熱分析で得られるデータは、試料容器の型や材質、昇温速度、雰囲気が加圧されているか密封されているかなどによって、異なってくる場合があるので注意が必要である。特に、分解温度や分解熱のような測定値は、これらの条件によって大きく影響されるので、できるだけ同じ装置、操作方法によって測定されたデータについて議論することが望ましい。しかし、同じ装置、方法によって測定した場合でもデータのバラツキがあり、たとえば分解熱においては 5—10% の誤差が考えられる。

したがって、このような点に十分な配慮がなされていれば、化学物質の熱分解危険性および反応危険性の解析や予測がある程度可能となり、熱分析は、一次的な危険性評価手法としては有効なものであろう。特に熱分析で留意したいのは、TG や DSC において速度論的な議論をする場合に、単一の反応機構が推定されるかどうかの問題であり、基本的には反応生成物の同定が必要となってくるであろう。

断熱測定としては、アメリカで開発された ARC を使用したが、数グラムの試料を断熱状態に保ち、発熱速度などを正確に測定できる点で、この装置は素晴らしい機能を持っている。しかし、ARC においても発熱速度が約 10°C/min を超えるとジャケットの加熱が試料の温度上昇に追付かず、断熱状態を保つことが困難になってくる。

また、ARC においては、試料の攪はんができないため、固体や 2 液以上の反応においては、試料内部に温度勾配がつきやすいことが欠点であろう。その他、ARC においても試料容器の熱容量に伴う熱補正を行う必要があるが、実験データをそのまま実際の取扱いに適用す

る場合には注意が必要である。

しかしながら、数グラムの試料を取扱い、自己発熱速度、断熱温度上昇、発生圧力などが精度良く解析でき、かつ、最大の反応速度到達時間などが予測できる点では、DSCなどの熱分析とは大いに異なるところである。したがって、ARCなど断熱測定から得られるデータは、実際の化学プロセスの安全を確保する上で非常に重要なものとなる。

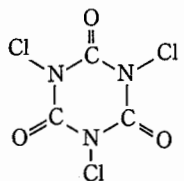
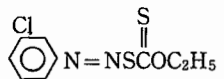
以上の結果から、化学物質の熱危険性を評価するためには、DSCなどの熱分析手法をスクリーニングとして用い、さらに危険性を確認する必要がある場合は、二次試験としてARCなどの断熱試験を実施することが望ましいものと考えられる。

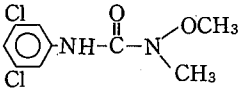
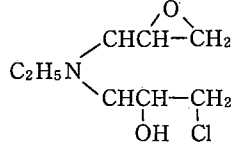
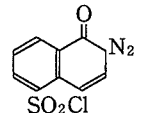
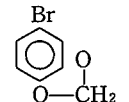
(昭和63年10月1日受理)

参考文献

- 1) 森崎 繁, 安藤隆之, 労働省産業研究所安全資料, RIIS-SD-87, No. 1, (1988).
- 2) 化学物質の危険性予測システムの開発研究, 未来工学研究所 昭和61年3月.
- 3) 五十嵐喜雄「アセチレン系有機化合物の危険性評価」総合安全工学研究所, (1986), 岡崎一正, 工業火薬, 24(6), 308(1963).
- 4) L. Bretheric, "Handbook of Reactive Chemical Hazards", 3rd edit., Butterworth(1985).
- 5) National Safety News, "Evaluating Chemicals for Potential Reactivity", Data Sheet(1982).
- 6) 安藤隆之, 森崎 繁, 産業安全研究所報, RIIS-RR-86(1986).
- 7) 吉田忠雄他, 工業火薬, 48(5), 311(1987).
- 8) 森崎 繁, 駒宮功額, 内藤道夫, 労働省産業安全研究所特別研究報告, RIIS-SRR-83-1, (1983).
- 9) S. Morisaki, Thermochim. Acta, 47, 87(1981).
- 10) 森崎 繁, 第11回安全工学シンポジウム講演予稿集, (1981).
- 11) 森崎 繁, 第17回安全工学協会研究発表会要旨集, (1984).
- 12) S. Morisaki, M. Naito, T. Yoshida, J. Hazard. Mater., 5,49(1981).
- 13) 安藤隆之, 森崎 繁, 第18回安全工学シンポジウム, 講演予稿集(1988).
- 14) T. Ozawa, Bull. Chem. Soc. Jpn., 38, 1881(1965).
- 15) D.I. Townsend, J.C. Tow, Thermochim. Acta, 37, 21(1981).
- 16) 森崎 繁, 田中敏彦, 第17回安全工学協会研究発表会要旨集, (1984).
- 17) 森崎 繁, 東京大学学位論文, (1985).
- 18) ASTM E698-79, Arrhenius Kinetics for Thermally Unstable Materials, (1979).
- 19) 森崎 繁, 岩倉正英, 第17回熱測定討論会講演要旨集, (1981).
- 20) 森崎 繁 熱測定, 11(4), 187(1984).
- 21) 森崎 繁 第13回安全工学シンポジウム講演予稿集, (1983).
- 22) 安藤隆之, 森崎 繁, 第20回安全工学研究発表会要旨集, (1987).
- 23) 安藤隆之, 森崎 繁, 第21回安全工学研究発表会要旨集, (1988).

9. 昭和57～60年における反応性物質などによる主な災害事例

発生年月	死傷者数(死)	化学物質名	事故の概要
57. 7	0	過酸化ベンゾイル $\begin{array}{c} \text{O} \quad \text{O} \\ \parallel \quad \parallel \\ \text{C}_6\text{H}_5\text{COOCC}_6\text{H}_5 \end{array}$	重合用原料の調整槽上部マンホールに取り付けたベントラインのバルブを掃除中、摩擦熱又は衝撃により過酸化ベンゾイルが発火し、他の付着物及びポリエチレンシートが燃焼した。
57. 7	4 (0)	トリクロロイソシアヌール酸 	トリクロロイソシアヌール酸(TCCA)の製造工程において、水溶液中のTCCAを分離する遠心分離器が故障したため、水が気流乾燥器を通じてTCCAが貯えられているタンクにまで侵入した。そのため、TCCAが水と反応して爆発的な分解を引き起こした。
57. 7	1 (0)	ジメチルスルホキシド (CH ₃) ₂ SO 水素化ナトリウム NaH	ジメチルフタレートと水素化ナトリウムの混合溶液中にジメチルスルホキシドを滴下してニヒドリンを合成中、反応が暴走し、多量の水素が発生したためコンデンサーが破損し、水素、ジメチルスルホキシド等の気液が着火燃焼した。
57. 8	6 (6)	アクリロニトリル CH ₂ :CHCN スチレン C ₆ H ₅ CH:CH ₂	アクリロニトリルとスチレンを解媒とともにモノマー混合槽に入れ、重合反応槽への投入の準備をしていた時に停電した。そのため反応槽の安全対策のみに気をとられ、混合槽内で徐々に重合反応が進行しているのに気づかず、約48時間後にモノマーが吹き出し、工場内で大爆発が発生した。
57.10	5 (0)	モノシラン SiH ₄	超L S I 製造のためのウエハ(基材)処理工程においてモノシランを用いて膜生成作業中、余剰モノシランの燃焼装置が不調となったためモノシランがポリプロピレン製の排気ダクトに流れ込み、モノシランが発火するとともに排気ダクトが炎上し、工場火災となった。
57.10	1 (0)	3-(3-クロロ-2-ニトロフェニル)-2-ヒドロキシアクリル酸エチル (CNH) $\text{ClC}_6\text{H}_3(\text{NO}_2)\text{CH}:\text{C}(\text{OH})-\text{COOC}_2\text{H}_5$	医薬品中間体である CNH の製造工程において、一部のロットにおいて収率が悪かったため、再濃縮することになり、300 リットルの CNH 母液を加熱中、急激に分解し、蒸留釜が爆発した。
57.12	3 (0)	アモルファスシリコン	アモルファス太陽電池の製造のため、シラン等を用いてガラス上にアモルファスシリコンを析出させていた。この工程においては、フレーク状の赤褐色の固体が反応器周辺に堆積するため、これをアルコールで洗浄している時に引火爆発した。
58. 7	1 (0)	ジアゾニウムキサンテート 	ジアゾニウム塩水溶液をキサンテートゲン酸カリウム溶液中に滴下し、キサンテートを1リットルフラスコで合成中、ジアゾニウム塩が蓄積し、滴下終了後ジアゾニウム塩が爆発した。
58.10	1 (1)	ジメチルエタノールアミン重合体 (CH ₃) ₂ N-(CH ₂) ₂ -O-(CH ₂) ₂ OH	ジメチルエタノールアミン(DMEA)の蒸留工程において生成する二量体又は、三量体を再び精製するため180～190℃で蒸留作業中、重合反応が生じたためか、急激に温度と圧力が上昇し爆発した。
58.10	0	有機ケイ素化合物 SixHyClz	高純度多結晶シリコンの製造のため、トリクロルシランを水素で還元していたが、反応の副生物としてSixHyClzの有機ケイ素化合物が生成する。この副生物を処理するため加水分解中、水素が発生したため引火爆発した。
58.12	0	ジメチルスルホキシド (CH ₃) ₂ SO 過酸化水素 H ₂ O ₂	ジメチルスルホキシドに過酸化水素を滴下することにより、ジメチルスルホキシドを製造中、滴下完了して熟成段階に入っていた時、反応液中に残存していた過酸化水素の分解又はジメチルスルホキシドとの異常反応が生じたため、反応容器が爆発した。

発生年月	死傷者数(死)	化学物質名	事故の概要
59. 1	1 (0)	ジメチルスルホキサイド ナトリウム (DSN) $\text{CH}_3\text{SOCH}_2\text{-Na}^+$	有機合成用の試薬である DSN を合成するため、ジメチルホキシドに水素化ナトリウムを加えて反応中、反応温度が高かったため DSN が分解し、反応容器から内容物が噴出した。
59. 1	0	3-3,4-ジクロルフェニル -1-メトキシメチル尿素 (NKL) 	除草剤に使用する NKL を生産する工程の最終ロットにおいて、NKL をフレーク状にするため加熱溶解中、加熱温度が高かったこと、不純物が混入していたこと等の理由により NKL が分解し、溶解釜が破裂した。
59. 5	0	クロルヒドリン化物 	グリシジルアニリンの製造工程において、エポキシ反応を行わせるときに苛性ソーダの量を間違えて少し入れたため、エポキシ化が十分に進行せず、熱的に不安定なクロルヒドリン化物が生成し、これを製品受槽に入れて加温していた時に爆発した。
59. 5	0	次亜塩素酸ソーダ NaClO	活性汚泥調整槽に糸状菌が発生したため、殺菌用として次亜塩素酸ソーダを入れたとき、調整槽にすでに入れてあった栄養剤（硫酸）と反応して爆発した。
59.12	2 (1)	Fe-Nd 合金 (鉄-ネオジム)	Fe(20%)-Nd(80%)の合金塊 30kg を振動ミル(内容積 94 リットル)内でフロン 113($\text{C}_2\text{Cl}_3\text{F}_3$)とともに粉碎中、突然 Nd とフロンとが反応を起こし、ミルが爆発した。
59.12	0	ナフトキノンジアジド 	IC の製造に使用する光分解剤(1,2-ナフトキノンジアジド-5-スルホニルクロリド, NQC) をスラリー状で生成したのち、ろ過する工程においてペール缶に NQC を充填していた時に突然 NQC が燃え上がった。
60. 3	5 (0)	ブロムメチレンジオキシ ベンゼン他 	ブロムメチレンジオキシベンゼン (BMDM) を蒸留中、反応に使用した臭化水素が残留していたこと、加熱温度が高かったこと等の原因により BMDM などが分解または重合したため、蒸留塔が爆発した。
60. 3	—	医薬品中間体	n-ヘキサンで洗浄、ろ過したスラリー状の医薬品中間体を乾燥器に搬送中、シューター内壁にこのスラリーが付着したため、たいてい落としていた時、突然シューター内で発火、火災が発生した。
60. 6	6 (0)	硝酸 メチルシラン	硝酸タンクの修理のため、タンク内に残っていた硝酸約 500 リットルをドラム缶に移す作業を行っていたとき、ドラム缶内にメチルシラン類が残っていたため、硝酸と爆発的な反応を起こした。
60. 6	1 (0)	クレゾール パラホルム	オルソクレゾール及びパラホルムからフェノール樹脂をつくる工程において、触媒としてしゅう酸を入れるべきところ誤ってパラトルエンスルホン酸を投入したため、異常反応を起こして爆発した。
60.11	0	o-フルオロニトロベンゼン	300 リットルのオートクレーブ内に o-フルオロニトロベンゼン、メタノール及び触媒を入れたのち、水素を 20 キログラム毎平方センチメートルまで加圧して、40°C 以下で反応させていたとき、11 時間程して突然オートクレーブが爆発した。

発生年月	死傷者数(死)	化学物質名	事故の概要
60.11	1 (0)	ニコチン酸メチルエステル他	ニコチン酸をメチルアルコールでメチルエステル化を行っていた時、蒸気による加熱温度が高すぎたためか、暴走反応が生じ、安全弁として設けてあったゴム栓が外れ、反応液が吹出し中毒を起こした。
60.12	1 (0)	メチルアルコール 過酸化水素	アルキルジフェニルエーテルスルホン酸ソーダの脱色工程(温度約80°C)において、原料中に約8%のメチルアルコールが残っていたため、過酸化水素を約40 kgを入れた時、過酸化水素の分解熱によりメチルアルコールが発火、爆発した。

産業安全研究所安全資料

RIIS-SD-88

発行日 平成元年1月31日
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 東京(03)453-8441(代)

印刷所 新日本印刷株式会社

SAFETY DOCUMENT
OF
RESEARCH INSTITUTE OF INDUSTRIAL SAFETY

RIIS-SD-88, 1988

Analysis and Prediction of Thermal Hazard
of Chemical Substances
by Shigeru MORISAKI and Takayuki ANDO

RESEARCH INSTITUTE OF INDUSTRIAL SAFETY
MINISTRY OF LABOUR
5-35-1 Shiba Minato-ku Tokyo 108 JAPAN