

RIIS-TN-81-1  
UDC 541.427.6

# 産業安全研究所技術資料

TECHNICAL NOTE OF  
THE RESEARCH INSTITUTE OF INDUSTRIAL SAFETY

1981

## 発泡剤の熱安定性と分解危険性

森 崎 繁

労働省産業安全研究所

# 発泡剤の熱安定性と分解危険性\*

森 崎 繁\*\*

## Thermal Stability and Decomposition Hazard of Sponge Blowing Agents.\*

S. Morisaki

The thermal decomposition of six sponge blowing agents was investigated with a pressure differential scanning calorimeter and a pressure thermobalance to evaluate their thermal hazard. Decomposition heats and kinetic constants in an atmosphere of inert gas or air were obtained using thermal analysis methods.

A positive gas pressure was employed in the elucidation of the decomposition behavior of these substances because some of them evaporate during linear heating at atmospheric pressure. The decomposition heats and exothermic onset-temperatures of most of the sponge blowing agents tended to increase with a pressure increase in nitrogen or air. The evolution heats, ranging from about 150 to 500 cal/g (in air at 1 atmosphere), were increased to a range of about 250 to 1000 cal/g by a pressurized air atmosphere of 5.3 MPa. Under pressure thermogravimetry conditions the rate of decomposition increased with increasing gas pressure, suggesting a distinction in the decomposition mechanism. The influence of heating rate on the decomposition heat and weight change is also discussed, and kinetic constants such as activation energies at 1 atm are compared with those obtained in pressurized gas atmospheres.

---

\*Based on a paper presented at the 6th International Symposium on the Transport of Dangerous Goods by Sea and Inland Waterways, Tokyo, October 13-17, 1980.

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

\*本内容は第6回危険輸送に関する国際シンポジウム(1980 東京)で発表されたものに基づいている。

## 1. 緒 言

昭和54年7月28日の早朝、神戸港のコンテナヤードにおいて、保管中のジニトロソペンタメチレンテトラミン(DPT)という化学物質が爆発し、コンテナに入っていたDPTドラム缶数十本が30~40mの範囲にわたって飛散した。目撃者によるとその時大きな爆発音とともに20m程の火炎が立ち上がったことを確認している。図1はDPT入りドラム缶の飛散状況を示している<sup>(1)</sup>。このDPTは韓国製のもので、事故当日の2日前に、50kg入り鉄製ドラム280本と50kg入り紙袋1400個を3個の20フィートコンテナに収納して神戸港のコンテナヤードに搬入されたものである。爆発原因としては、DPTの中に酸その他の不純物が混入していたため、連日の炎天下における加熱により徐々に分解がすすみ、熱がドラム缶内に蓄積されついに発火爆発に至ったものと推定されている。

このような危険物として明確に取り扱われていないが、熱、衝撃に対して不安定な化学物質については、国際的にも運搬、貯蔵等に対してその安全対策が議論されており、55年10月にも東京で危険物輸送の国際シンポジウムが開かれた。熱などに対して不安定な物質はDPTのような発泡剤のほか、医薬品の中間体、殺菌剤、有機系の触媒など多数あるが、これらの物質の反応や分解の危険性を確認する試験方法やその評価法についてはまだ確立されていないのが現状である。

本研究ではこのような不安定な、または反応性の強い化学物質の危険性を評価するための研究の一環として、DPTのような発泡剤についてその熱安定性および分解危険性について調べた。

発泡剤はゴムやプラスチックと混ぜあわせ、加熱することによりそれらの内部に小さな気泡をつくり、シートや壁がみに加工するために使用されている。したがって、発泡剤に用いる化学物質は、比較的低い温度で分解し、窒素や二酸化炭素のようなガスが強い力で放出してくるものである必要がある。このことは反面、運搬や貯蔵中に温度管理を誤ると爆発災害を引き起こす危険性があることを示している。発泡剤には有機系のものと無機系のものがある。有機系の発泡剤にはDPTのほか、重合開始剤などに使われているAIBN(アゾイソブチロニトリル)、ADCA(アゾジカルボンアミド)などがあるが、そのほとんどは、アゾ化合物(C-N=N-C)、ジアゾ化合物(CN<sub>2</sub>)、ニトロソ化合物(C-N=O)、ヒドラジン系化合物(NHNH<sub>2</sub>)である。

これらの結合団を有する物質の多くは不活性ガスの雰囲気中でも発熱的な分解が生じるという特徴を持っている。一方、これらの不安定な物質の危険性を評価するためには、発火温度、分解熱、分解速度、衝撃感度、自燃性等について調べる必要がある。しかし、これらの危険性評価を行う時に大気圧空气中で加熱すると、蒸発したり、昇華したりする物質もあり、正確な評価ができない場合もある。従来の試験法でもって発

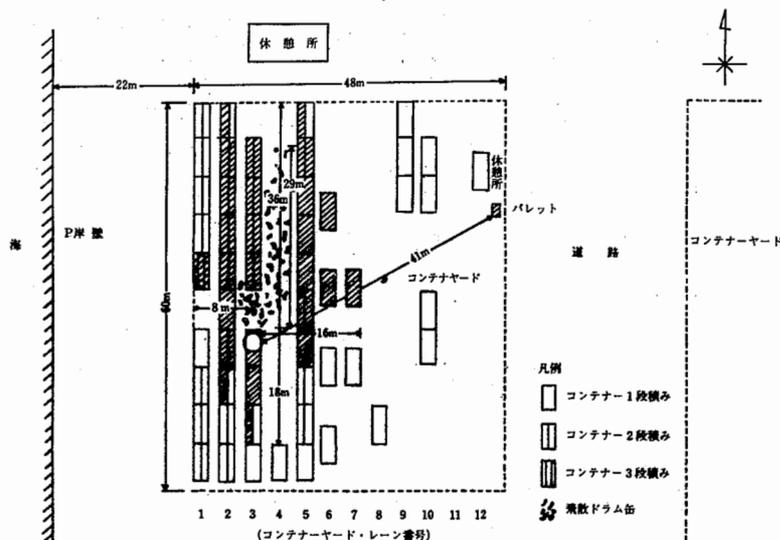


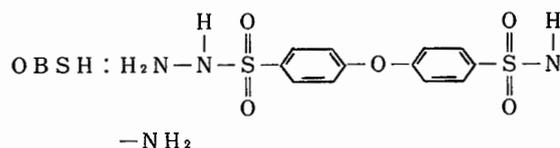
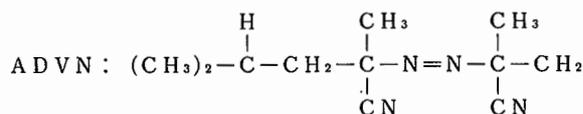
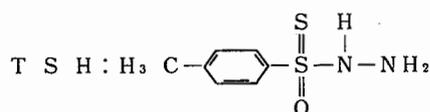
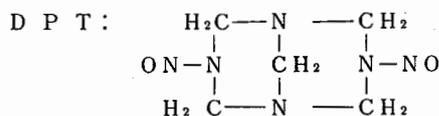
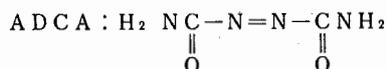
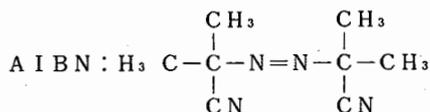
図1 焼損範囲およびドラム缶飛散状況図

発泡剤の危険性評価は行われているが(2.3),こゝでは6種類の有機系発泡剤について,空气中,窒素中およびヘリウム中でいろいろな圧力下で一定速度または瞬間的に加熱し,分解熱,発熱開始温度,重量変化等を測定することにより危険性を調べたほか,GC-MS(ガスクロマトグラフ-質量分析計)により分解ガスの測定も試みた。

## 2. 実験

### 2.1 試料

使用した発泡剤は, AIBN, ADCA, DPTのほか, TSH(P-トルエンスルホニルヒドラジド), ADVN(2,2'-アゾビス-2,4-ジメチルバレロニトリル) および OBSH(4,4'-オキシビスベンゼンスルホニルヒドラジド)の6種類である。それらの化学構造式は下記のとおりであり,その純度は元素分析から97%以上であることが確認された。



### 2.2 装置と操作

発泡剤の分解熱の測定には,加圧示差走査熱量計(加圧DSC,デュボン社製)を用いた。窒素または空気は圧力53kg/cm<sup>2</sup>までの範囲でDSC容器に封入されたが,その加圧の前に所定のガスで18kg/cm<sup>2</sup>で容器内を3回パー

ジした。加圧窒素で置換した時のDSC容器中の窒素中の残存酸素濃度は,ガスクロマトグラフィーにより1ppm以下であることを確認した。これらのガスは容器中を流さないで使用し,0.5~50℃/minの加熱速度で定速昇温させた。0.5~0.6mgの試料を小数第2位まで正確に計り,外蓋と内蓋が互いに平行になった試料セル(6.5mmφ,アルミ製)にはさみ込んだ。

加圧下における熱重量測定は,0~50kg/cm<sup>2</sup>の圧力範囲で加圧熱天ビン(理学電機(株)製)を用いて実施した。この熱天ビンの詳細な構造,操作法は既出<sup>(4)</sup>である。また,大気圧下での雰囲気中で昇温速度を早く上げることができる赤外線方式の熱天ビン(理学電機(株)製)も同時に使用した。加圧熱重量測定においては,5~10mgの試料をアルミ製カップ(5mmφ)に入れ,雰囲気ガスを流さないで2.5~10℃/minで定速昇温させた。赤外線の熱天ビンの場合は約10mgの試料を80℃/minで雰囲気ガスを一定量流しながら加熱分解させた。

分解ガスの同定にあたっては,日本分析工業(株)製のキュリーポイント熱分解炉(強磁性体が固有温度に達するとそれ以上高周波が吸収されず一定温度に保たれることを利用した炉)とGC-MS(ガスクロ-質量分析計)を連結して行った。ガスクロマトグラフの条件はキャリヤガスにヘリウムを使用し,また,充填剤にはポラパックQ1mを使用して,室温から180℃まで20℃/minで昇温させた。四重極型の質量分析計(UTI社製)は,エミッション電流1mA,電子エネルギー70Vで使用し,分析中の真空度は1×10<sup>-4</sup>~5×10<sup>-6</sup>mmHgとした。

## 3. 実験と結果

### 3.1 分解熱の測定

図2は,6種類の発泡剤について,窒素53kg/cm<sup>2</sup>の圧力下で5℃/minの昇温速度で加熱分解させたときのDSC曲線を示している。この時の熱分解による発熱量は,曲線の下面積を積算することにより求められる。

図に示すように全ての発泡剤は,70~210℃の温度範囲で発熱的に分解が進行する。ADVNは最も低い分解開始温度である70℃前後を示しているが,分解熱を示すDSC曲線は小さい。ADCAとDPTは,200℃付近の比較的高い分解温度を示すが,DSC曲線の立ち上がり方から激しい分解が想定され,相当量の熱量を放出するものと思われる。AIBNは約100℃で融解したのちただ

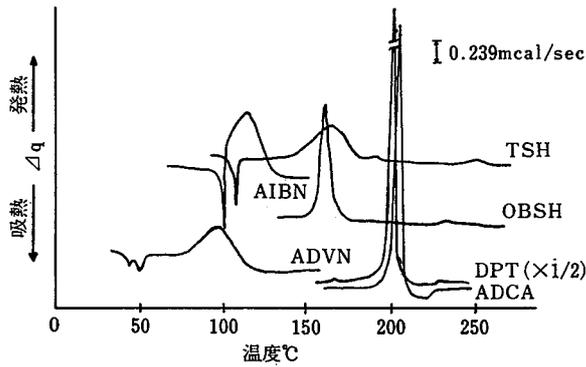


図2 窒素圧力53kg/cm<sup>2</sup> 昇温速度5 C°/minにおける発泡剤のDSC曲線

ちに発熱的に分解する特徴を持っている。

このような融解と同時に分解を起こすものとしては五員環構造を有する医薬品の中間体にも見受けられる。TSHとOBSHは、それらの分子内にベンゼン核を持っており、150℃付近で窒素のような軽いガスを放出したのち、熱的に安定な残渣を多量に残すことが推定される。このことは加圧TGからも明らかとなっている。

一方、これらの試料を同じ圧力下の空气中で分解させた時には、DSC曲線の形にはあまり大きな差異は認められなかったが、曲線の面積が窒素中のものよりはるかに大きくなった。これは酸素分圧の上昇に伴い、熱分解に加えて熱酸化分解が同時に進行するためであろう。もう一つの特徴は、ADV N, TSHおよびOBSHの発泡剤の酸化分解の過程において、高温部に2番目の発熱ピークが認められることである。これらの発熱は第1段目の酸化分解が終わったのちの残渣が引きつづいて酸化されることによるものであろう。

このようにDSCの曲線から分解熱や分解温度を求めることができるが、表1は各種の発泡剤の窒素中および空気中の大気圧下および53kg/cm<sup>2</sup>下での分解熱の値、

	窒素53kg/cm <sup>2</sup> 下での分解熱		窒素中の発熱開始温度		空気中の発熱開始温度	
	mcal/mg	(測定回数)	53kg/cm <sup>2</sup>	1atm	53kg/cm <sup>2</sup>	1atm
AIBN	281.5±22.0 (219.2)	(4)	103	104	102	103
ADCA	368.3±3.3 (155.0)	(3)	177	178	179	180
DPT	783.5±23.6 (534.4)	(3)	163	171	144	166
TSH	278.3±4.3 (227.3)	(3)	132	127	124	124
ADV N	186.6±27.7 (163.3)	(6)	66	60	57	63
OBSH	228.7±2.4 (191.9)	(3)	150	152	133	146

表1 発泡剤の大気圧及び53kg/cm<sup>2</sup>での分解熱と発熱開始温度、5 C°/min ( ): 53kg/cm<sup>2</sup>での測定回数 ( ): 大気圧下での分解熱

分解開始温度を示している。表からもわかるようにDPTは、大気圧空气中で500cal/g程度の分解熱を持っており、火薬類の分解熱が約1000cal/gであることから考えるとDPTは爆発すると相当大きな破壊力を持っていることが推定される。AIBNも空气中で350cal/g程度の分解熱を有し、比較的危険性が高いものと考えられる。ADCA, TSH, ADVNおよびOBSHは分解熱の大きさから判断すれば危険性は小さいものと思われる。また、窒素雰囲気中でも圧力が増加するにつれ、その分解熱が増加する傾向にあり、殊にADCAとDPTはその傾向が著しい。

分解の発熱開始温度は、ADV Nが60℃前後と最も低く、つづいてAIBN, TSH, OBSH, DPT, ADCAの順となっている。分解開始温度が低くても発熱がゆっくりであり、また発熱量が小さい場合は比較的 안전한取扱いが可能であるが、単位時間あたりの発熱量が大きいDPT, AIBN, ADCAのような物質はその分解危険性に十分留意する必要がある。

### 3.2 圧力の影響

前にも述べたように発泡剤の中にも大気圧中で加熱すると蒸発や昇華がおきるものがある。ADCAはその1例であり、その様子が図3にあげてある。ADCAは大気圧空气中で比較的ゆっくりと加熱すると190~220

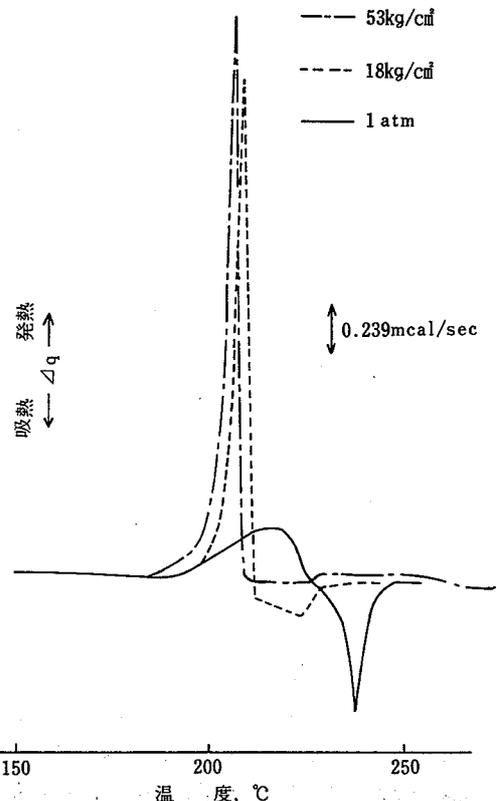


図3 ADCAの各種空気圧力下でのDSC曲線(5C°/min)

℃付近でゆるやかな発熱を示したのち、蒸発または昇華と思われる吸熱反応が生じる。最初の発熱曲線においては発熱的な分解と吸熱が同時に生じていることが推定され、見かけ上発熱反応が主となってあらわれていると思われる。雰囲気ガスの圧力を増加させることにより、吸熱が抑えられ、190℃付近から激しい発熱分解が生じる。

窒素ガスの圧力を増加させることにより同様に分解熱が増大してゆく傾向が図4および図5に示されている。

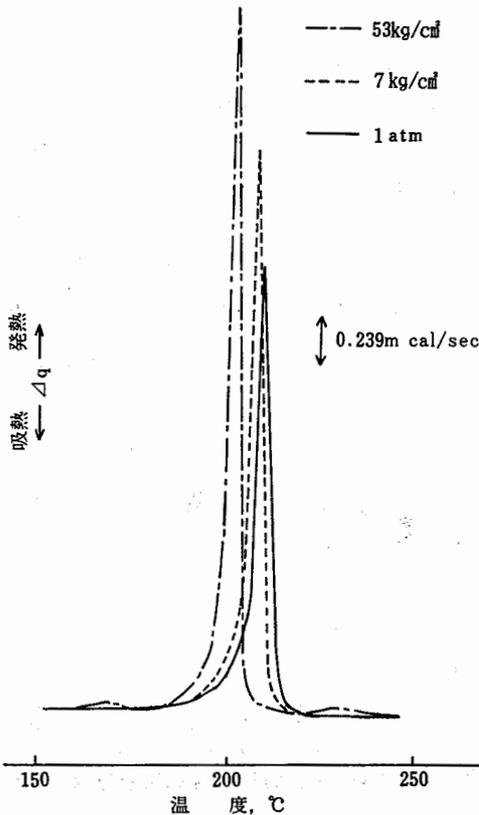


図4 DPTの各種窒素圧力下でのDSC曲線(5℃/min)

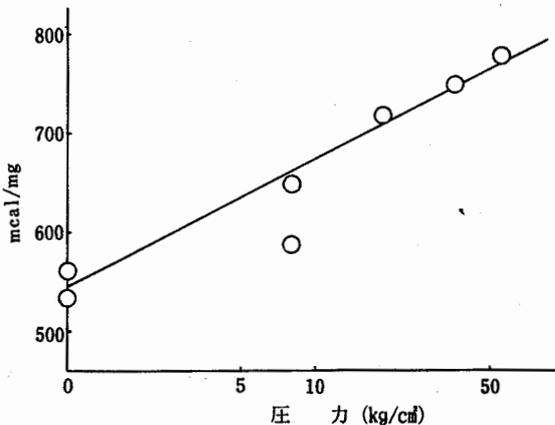


図5 DPTの分解熱に与える窒素圧力の効果(5℃/min)

る。図からもわかるように窒素圧力が増加するにつれDSCの発熱開始温度およびピーク温度が低温側にずれてくる。このような分解熱の圧力依存性は、発泡剤の分子構造の相異にもとづくようである。即ち、ADCAとDPTの分解熱は窒素圧力に大きく依存しているが、窒素中でのAIBNの分解は融解の完了と同時に発熱分解が始まるので、その分解熱は融点により左右され、圧力にあまり依存性がないものと思われる。(図6)

図7は、各種の発泡剤の大気圧空気中での熱重量変化を示しており、AIBNとDPTはある一定の温度のところで全量が分解してしまっていることがわかる。

しかし、その他のものは多少の残渣を有していることがわかり、殊に2つのベンゼン核を有するOBShは全量の約50%が耐熱性の炭化物となっていることが推定される。

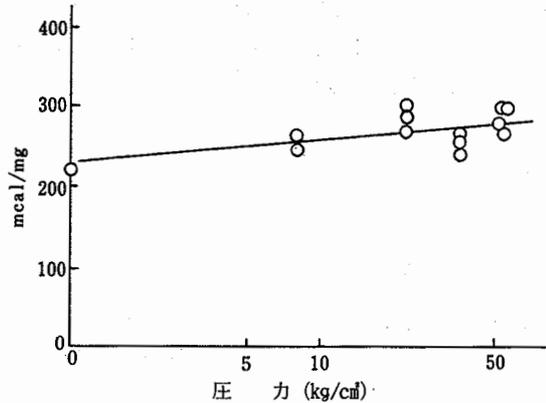


図6 AIBNの分解熱に与える窒素圧力の効果(5℃/min)

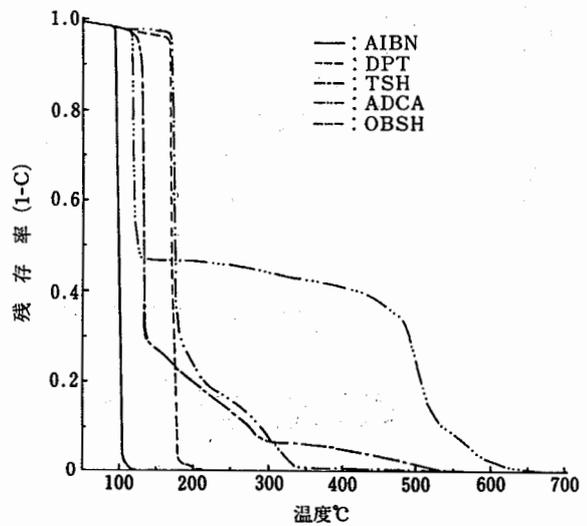


図7 大気圧空気中、昇温速度80℃/minの発泡剤のTG曲線

発泡剤の分解温度が圧力の上昇とともに低下してゆく傾向は、加圧熱天ビンによっても確められた。図8は、窒素ガスの異なった加圧雰囲気下および空気40kg/cm<sup>2</sup>でのADCAの加圧TG曲線である。この図から全重量の約60%は、窒素圧力の如何にかかわらず約200℃で第1段階の分解で減少しており、その分解速度は圧力の増加とともに大きくなってゆく傾向にある。分解熱が圧力の上昇とともに増大してゆくのは、分解生成物が各圧力下で異なっていることに基づくものであり、高い圧力下においては第1段階でより完全な分解が生じるものと思われる。この傾向はDPTについても確認されており、窒素圧力が増加するにつれ、激しい分解が生じる前のゆるやかな分解が少なくなってゆく。このように窒素雰囲気ガスの圧力が増加すれば、発泡剤の反応前後のエンタルピーの差がより大きくなるような分解が生じやすくなるものと考えられる。また、図8に加圧空気中のADCAの酸化分解の重量変化も示されているが、第1段階の分解は、空気中では窒素加圧中よりも低温度で分解することがわかる。

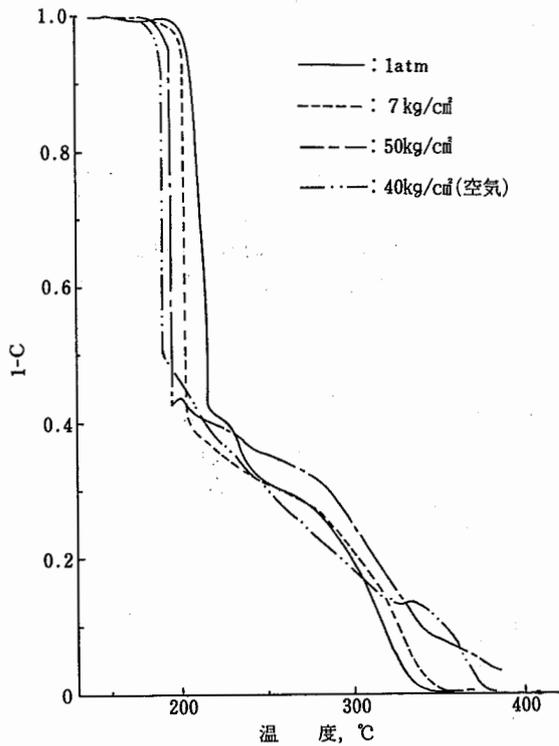


図8 ADCAの各種窒素圧力下及び空気40kg/cm<sup>2</sup>におけるTG曲線の変化(5°C/min)

### 3.3 昇温速度の影響

熱分析法によっていろいろな熱的データを出す時は昇温速度に留意する必要がある。これは物質の構造量の変化が昇温速度によって影響される場合があるからである。図9は、DPTについて窒素53kg/cm<sup>2</sup>の加圧雰囲気下で昇温速度を0.5°C/minから20°C/minまで変化した時の分解熱の変化を示している。図から昇温速度が3°C/minをこえると発生熱量があまり変化せず、昇温速度は分解熱にあまり影響を与えないことがわかる。このDSCの実験において、多くの場合5°C/minを採用したのはこの理由からである。DPTの発生熱が小さい昇温速度のときに小さい値をとるのは、大きい昇温速度の場合と比べて、その分解機構が異なっているためであると思われる。このことは加圧TG曲線からも認められ、昇温速度が小さい程激しい分解が生じる前の初期のゆるやかな分解量が多くなっている。この初期のゆるやかな分解においては、その分解生成物が急激な分解が生じた時のものとは異なっていることが推定される。

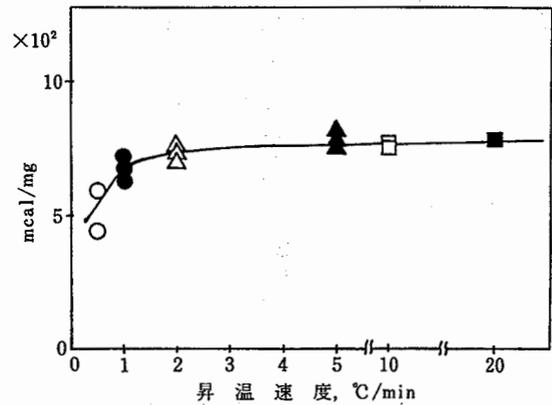


図9 DPTの分解熱に与える昇温速度の影響(窒素圧力53kg/cm<sup>2</sup>)

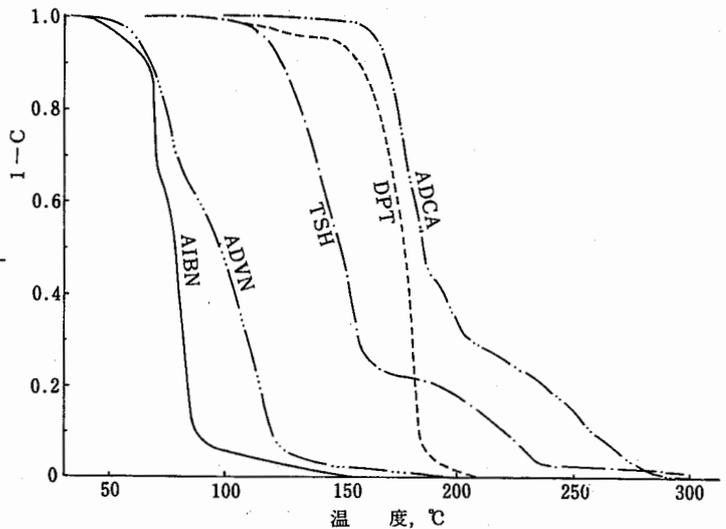


図10 大気圧空気中0.625°C/minにおける発泡剤の重量減少

このように昇温速度を非常に小さくすると空気中でも激しい分解を示さなくなる。図10は、各種の発泡剤を大気圧空気中で130ml/minの流量を流しながら、0.625℃/minで定速昇温させたときのTG曲線である。図に示すように激しい分解を示さず、大きい昇温速度の場合より低い温度で重量の減少が始まっている。たとえばAIBNやADVNは50℃付近から、またDPTやTSHは100℃付近から分解等が生じていることがわかる。この結果から炎天下のようなところで多量の発泡剤を貯蔵されているような場合は、自然分解や自然発火が生ずる危険性があるものと思われる。

### 3.4 反応速度因子の決定

DSC曲線やTG曲線から反応次数や活性化エネルギーなどを求める定量的な取扱い方法にはいろいろとあるが、ここでは昇温速度を変えることにより定温での速度因子を求めることにした。

均一な化学反応のような単純な過程では、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  $k$  と変換率  $C$  の関数であって温度によらない関数  $f(C)$  の積であらわされる。

$$\frac{dC}{dt} = k f(C) \dots\dots(1)$$

また、 $C = 1 - w/w_0$  であらわすことができ、ここで  $w_0$  は反応物の初期の重量であり、 $w$  はある時間における重量である。昇温速度を  $a \left( = \frac{dT}{dt} \right)$  とすると、(1)式は積分により、

$$F(C) = \int_0^C \frac{dC}{f(C)} = \frac{1}{a} \int_{T_0}^T k dT \dots\dots(2)$$

一方、アレニウスの式は次のようにならわされる。

$$k = A \exp \left( -\frac{E}{RT} \right) \dots\dots(3)$$

ここに  $A$  : ヒン度因子、 $E$  : 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。

(3)式を(1)式に入ると

$$\frac{dC}{dt} = a \frac{dC}{dT} = A \exp \left( -\frac{E}{RT} \right) f(C) \dots\dots(4)$$

(4)式を積分すると

$$\begin{aligned} F(C) &= \int_0^C \frac{dC}{f(C)} = \frac{A}{a} \int_{T_0}^T \exp \left( -\frac{E}{RT} \right) dT \\ &= \frac{AE}{aR} \left\{ -\frac{e^{-x}}{x} + \int_{-\infty}^x \frac{e^{-x}}{x} dx \right\} \\ &= \frac{AE}{aR} p(x) \dots\dots(5) \end{aligned}$$

ここに  $x = -\frac{E}{RT}$  であり、さらに  $T=0$  より  $T=T_0$  までの昇温の間には反応による重量の変化はほとんどないとしている。また  $p(x)$  は  $P$  関数とよばれるものであり

Doyle(5)によると  $-20 \geq -\frac{E}{RT} \geq -60$  の範囲であれば  $\log p(x) \cong -2.315 + 0.4567x$  である。

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

$$\frac{dC}{dt} = a \frac{dC}{dT} = A \exp \left( -\frac{E}{RT} \right) (1-C)^n \dots\dots(6)$$

ここに  $n$  は反応次数である。

(6)式を(5)式を用いて積分すると次のようになる。

$$n \neq 1 \text{ のとき } -\frac{(1-C)^{1-n} - 1}{1-n} = \frac{AE}{aR} p(x) \dots\dots(7)$$

$$n = 1 \text{ のとき } -\ln(1-C) = \frac{AE}{aR} p(x) \dots\dots(8)$$

(7)、(8)式の左辺は昇温速度  $a$  に依存しない。即ち、ある一定の重量減少を示した点においては左辺は定数となる。<sup>(6)</sup>

したがって、昇温速度が異なるいくつかの反応において、変換率  $C$  が同一の値に達したとき、昇温速度  $a_i$  と温度  $T_i$  (但し  $i = 1, 2, 3, \dots$ ) との間に次の関係が成立する。

$$\begin{aligned} \frac{AE}{a_1 R} p \left( -\frac{E}{RT_1} \right) &= \frac{AE}{a_2 R} p \left( -\frac{E}{RT_2} \right) = \\ \frac{AE}{a_3 R} p \left( -\frac{E}{RT_3} \right) &= \dots\dots\dots(9) \end{aligned}$$

上式の数にDoyleの近似式を代入すると

$$\begin{aligned} -\log a_1 - 0.4567 \frac{E}{RT_1} &= -\log a_2 - 0.4567 \times \\ \frac{E}{RT_2} &= \dots\dots\dots(10) \end{aligned}$$

つまり、測定値が一定値に達した各点で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、その勾配から活性化エネルギー  $E$  が求められる。

図11は、DPTをヘリウム1気圧のもとで140ml/minの流量で流しながら、0.625~5.0℃/minの昇温速度で加熱分解させたときのTG曲線である。これらのTG曲線は5℃/minの場合を除いて急激な重量減少を示さず昇温速度が小さくなるにつれ各TG曲線は互いに平行して全体的に低温側にずれている。上述の理論からDPTは不活性ガス中ではほぼ単一の素過程で分解が進行していることが推定される。しかし、大気圧空気中で同様な反応を行わせると、TG曲線は平行移動による重ね合わせができず、酸化分解と熱分解が同時に生じているものと考えられる。

(10)式を用いて、図11のTG曲線のある一定の重量減少値について、各昇温速度の対数とその時の絶対温度の逆数をプロットしたのが図12である。各重量減少点における直線はほぼ互いに平行しており、その勾配から各点における活性化エネルギーが求まる。ヘリウ

ム中でのDPTの分解に要する平均的な活性化エネルギーは39.4Kcal/molと計算された。

一方、(7)式対数をとると次のようになる。

$$\log \frac{(1-C)^{1-n}-1}{n-1} = \log A + \log \left[ \frac{E}{aR} P(x) \right] \dots (11)$$

図13は(11)式の左辺をx軸に、(1-C) Y軸にしてパー

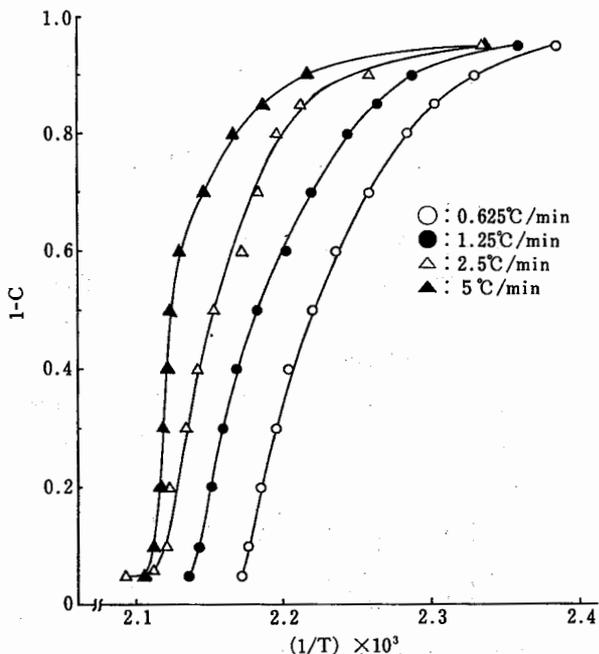


図11 DPTのヘリウム1気圧下での各種昇温速度におけるTG曲線

ソナルコンピュータ (横河ヒューレットパッカード社製9825A) およびプロッタープリンタ (同社製7245A) を用いて描かせた n 次の分解反応の理論曲線である。

DPTのヘリウム中での分解については、(11)式の右辺の方2項に、E=39400cal/molおよび実際の昇温速度 a の値を入れて計算すればよい。したがって、DPTの

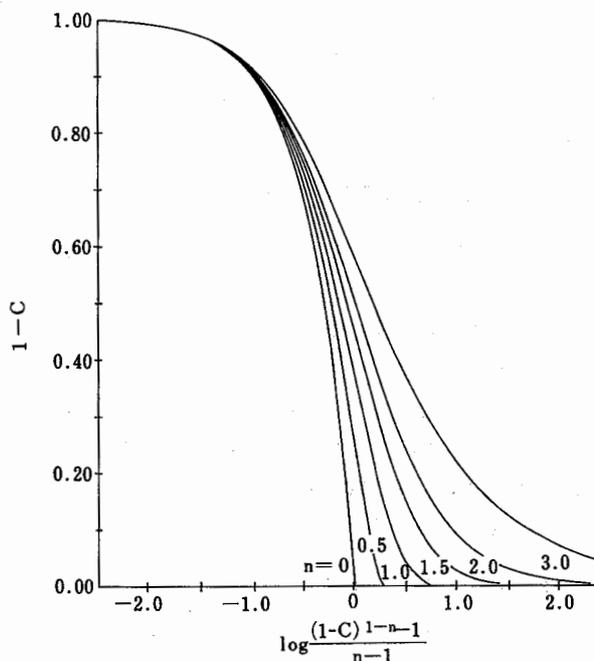


図13 n次の分解反応の理論曲線

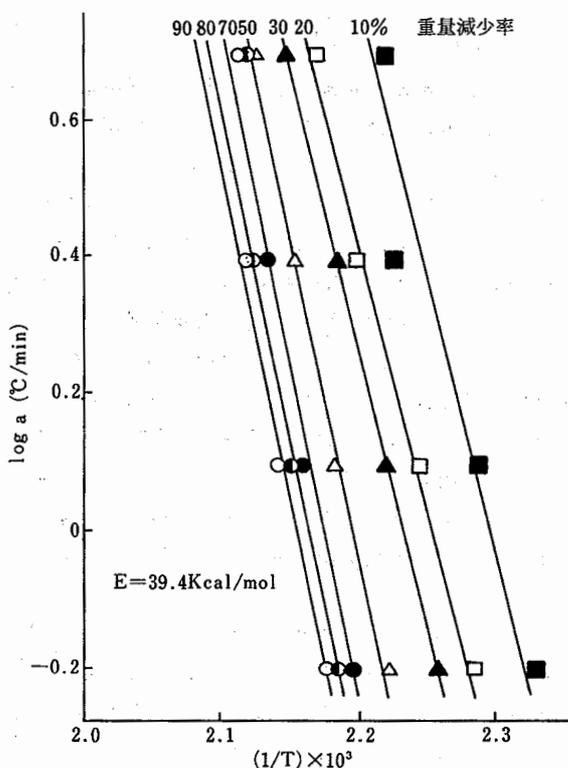


図12 DPTのヘリウム1気圧下での昇温速度の対数と温度との関係

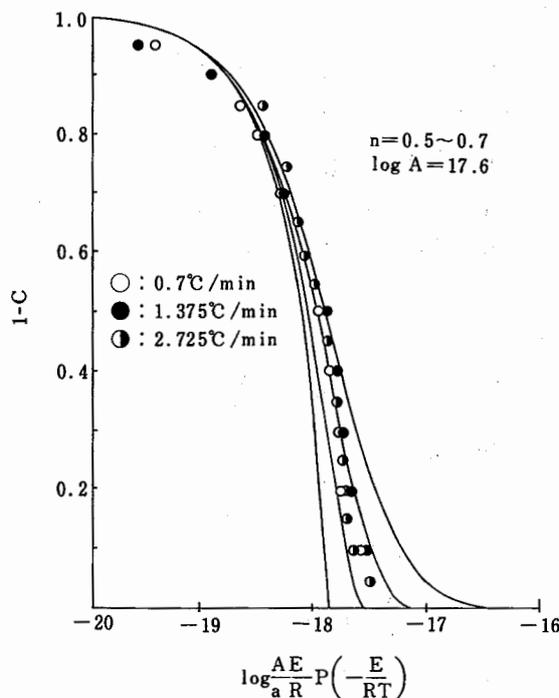


図14 DPTのヘリウム中での分解

の各昇温速度における  $\log \frac{E}{aR} \cdot P \left( -\frac{E}{RT} \right)$  を  $(1-C)$

に対してプロットすれば、図13の理論曲線のいずれかに一致するはずである。図14はそのようすを示してあり、DPTの分解における反応次数は、0.5~0.7であることがわかる。また、理論曲線に一致するように平行移動した距離が(11)式からもわかるように  $\log A$  となり、 $A$ が求まる。DPTの場合は  $\log A=17.6$  となった。

AIBNについても同様な処理を行ったところ、図15のようなTG曲線が得られた。(10)式から得られた活性化エネルギーは17.8Kcal/molであったが、図15から、反応次数がほぼ0となり、AIBNは遅い昇温速度で加熱すると昇華するのではないと思われる。また  $\log A=9.9$  であった。

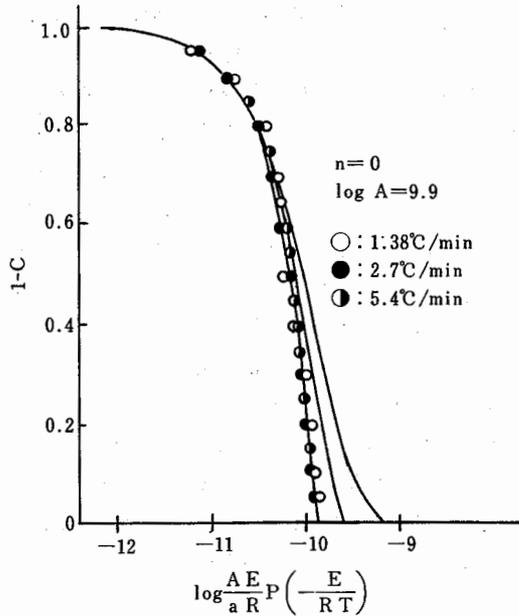


図15 AIBNのヘリウム中での分解

また、DSC曲線からも同様に昇温速度をかえることにより反応の速度因子を求めることができる。DSCの場合は、 $\frac{dC}{dt}$ が直接DSC曲線のベースラインからの変位に等しいと考えられるので、ある点、たとえばDSC曲線の立上がりからピーク点までの面積を  $q$  とすると  $C=q/q_0$ ,  $\frac{dC}{dt}=\dot{q}/q_0$  である。ここで  $q_0$  はDSC曲線の全面積または全発熱量である。したがって、反応速度式

$$\frac{dC}{dt} = \frac{\dot{q}}{q_0} = k f(C) = A \exp \left( -\frac{E}{RT} \right) f(C) \dots (12)$$

から  $\ln(\dot{q}/q_0)$  と  $1/T$  の組を各昇温速度に対してプロ

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  $E$  が求まる。また、TGの場合と同様にたとえば  $C=0.1, 0.2, 0.3, \dots$  で得られる  $E$  が同じような値が得られなければ、反応が単純でないことを示す。

図16は、DPTの窒素53kg/cm<sup>2</sup>下でのDSC曲線のピーク値を0.5°C/minから5°C/minまでの各昇温速度について読み取り、絶対温度の逆数に対してプロットしたものである。活性化エネルギーは45.1Kcal/molを求められたが大気圧下でのTG曲線から得られたものより大きくなっている。

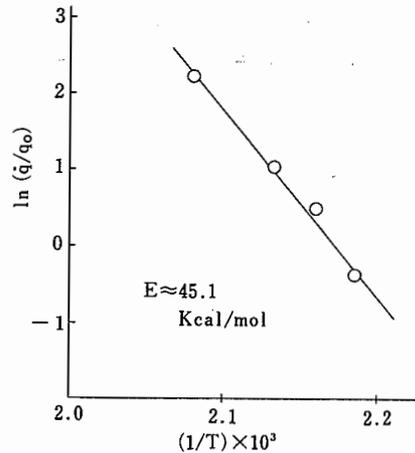


図16 DPTの窒素53kg/cm<sup>2</sup>下でのDSC曲線から求めた  $\ln(\dot{q}/q_0)$  と  $(1/T)$  の関係

また、試料と標準物質との間の温度差を記録する示差熱曲線(DTA)からも各種の速度因子を求めることができる。Kissinger(7)によるとDTA曲線のピーク温度を  $T_m$ 、昇温速度を  $a$  とすると、次の式の反応次数にかかわらず次の式が成り立つとしている。

$$d \left( \ln \frac{a}{T_m} \right) / d \left( \frac{1}{T_m} \right) = -\frac{E}{R} \dots (13)$$

DSC曲線の外挿発熱開始温度(ベースラインとDSCの立上り直線部での接線との交点)は、DTAのピーク温度にほぼ対応している。そのピーク温度は、通常昇温速度が小さくなるにつれピーク温度も下がってくる。したがって、昇温速度の異なった数組のDSC曲線から(13)式を用いて活性化エネルギーを求めることができる。図17, 18, 19は、DPT, AIBNおよびTSHを空気1気圧および53kg/cm<sup>2</sup>下で、昇温速度を変えた時の  $\log(\dot{q}/q_0)$  と  $(1/T_m)$  の関係を示している。活性化エネルギーはその勾配から計算することができるが、これら6種類の発泡剤の見かけの活性化エネルギーは、ADVNを除いて空気中では圧力の増加とともに減少している。これは酸素分圧が大きくなると発泡剤の分解

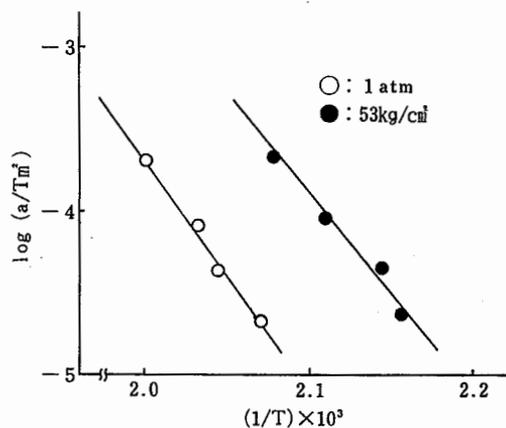


図17 DPTの空気1気圧下および53kg/cm<sup>2</sup>下における Kissinger plots.

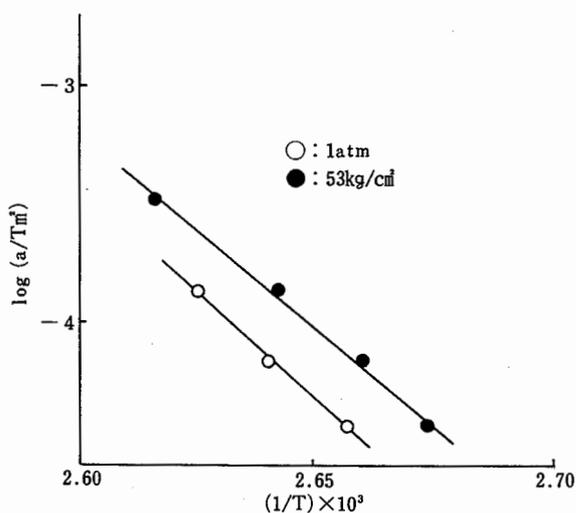


図18 AIBNの空気1気圧下および53kg/cm<sup>2</sup>下における Kissinger plots.

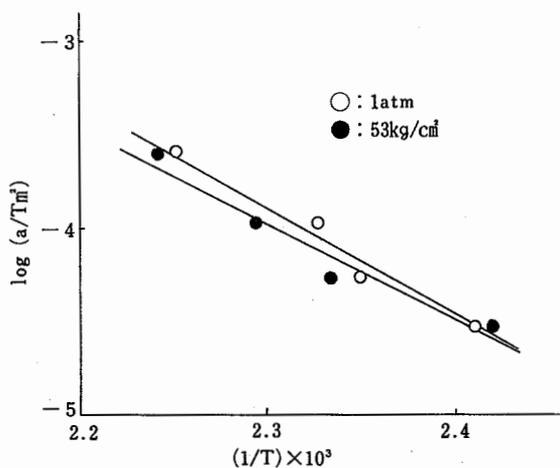


図19 TSHの空気1気圧下および53kg/cm<sup>2</sup>下における Kissinger plots.

反応が進行しやすくなる傾向があるものと思われる。このようにして計算した発泡剤の空気中および窒素中の活性化エネルギーを表2にまとめた。

	圧力	AIBN kcal/ mole	ADCA kcal/ mole	DPT kcal/ mole	TSH kcal/ mole	ADV N kcal/ mole	OBSH kcal/ mole
空気	1 atm	82.3	41.5	66.4	27.4	21.2	53.2
	53kg/cm <sup>2</sup>	74.9	41.5	52.3	23.8	26.9	41.2
窒素	1 atm	44.8	62.8	60.1	25.7	19.8	60.2
	53kg/cm <sup>2</sup>	34.3	39.1	64.7	25.2	20.6	61.0

表2 空気中、窒素中1atmおよび53kg/cm<sup>2</sup>における発泡剤の分解時の活性化エネルギー

空気中ではAIBNが75~82K cal/molと最も大きい活性化エネルギーを持っており、それについて、DPT, OBSH, TSHおよびADV Nという順番に小さくなってゆく。AIBNの活性化エネルギーは、図15に示したようにヘリウム1気圧下では昇温速度が小さい場合には反応機構が異なっているため非常に小さな値をとるが空気中や加圧雰囲気下ではそれらの値が大きくなる。AIBNのように零次の分解反応にKissingerの方法が適用できるかどうかという問題もあるが、AIBNは発熱時の立上りの勾配が大きく、ある条件下では空気中で激しく分解するものと思われる。

窒素ガス雰囲気中では、DPTとOBSHが大きい活性化エネルギーを有し、その発熱開始温度も空気中と同じように加圧により低温測にずれていく。また、窒素中での活性化エネルギーは、ADCAとAIBNを除くと窒素圧力にあまり影響を受けていないが、ADCAとAIBNの窒素圧力53kg/cm<sup>2</sup>下での活性化エネルギーは1気圧におけるそれらより小さくなっている。

### 3.5 分解ガス

この6種の発泡剤は分解時には主として窒素を放出することが考えられるが、図20, 21はDPTおよびAIBNを高周波誘導加熱炉を用いてヘリウム中で3秒間分解させ、ガスクロマトグラフで分析したものである。それぞれのピークの成分ガスをセパレータを通して質量分析計に導入し、<sup>8)</sup>分解ガスの同定を試みた。

DPTは467℃で分解させたが、①は質量数(m/e) 28のものが最も多く、ほとんど窒素(m/e=28)であると思われる。その他にm/e=17, 40なども認められる。②はm/e=44のピークが大きくN<sub>2</sub>O(亜酸化窒素)であろう。③, ④は不明であるが⑤はm/e=17が大きく、NH<sub>3</sub>(アンモニア)の可能性が大きい。また⑥はm/e=29 30が大きく、ホルムアルデヒド(HCHO)であると思わ

れる。

AIBNの場合は235°Cで分解させたがDPTの場合とほぼ同様なマススペクトルを示した。①は窒素と考えられる大きい $m/e=28$ のピークのほか、 $m/e=29, 30, 32, 34, 40$ 等が出現する。②はDPTと同じく $N_2O$ であろう。③はアンモニアであると思われるが、④は不明である。⑤、⑥は $m/e=43$ や $58$ があるが不明である。⑦は $m/e=67$ 付近に強いスペクトルがあらわれ、おそらくクロトンニトリル、 $(C_4H_5N)$ であり、また⑧はイソブチロニトリル $(C_4H_7N)$ であると思われる。

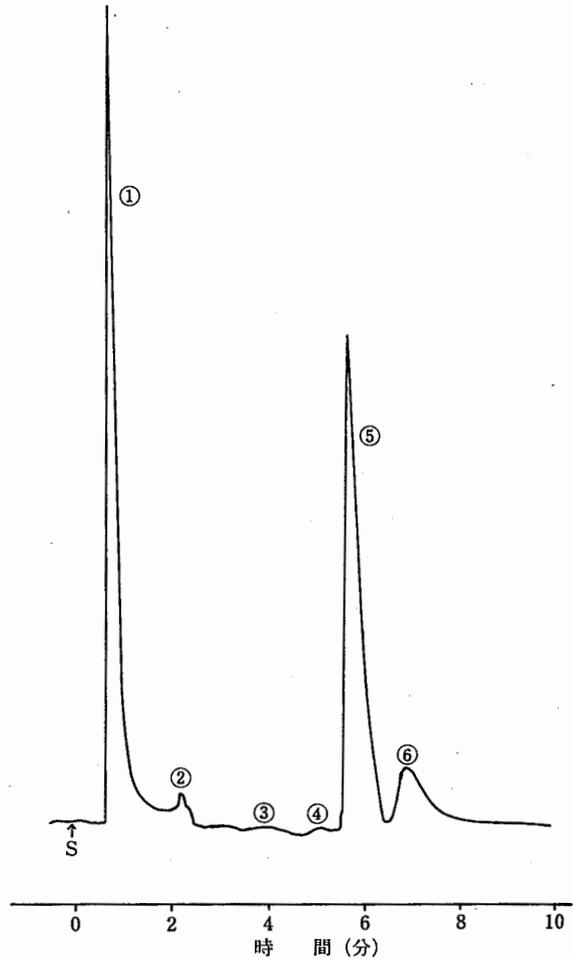


図20 DPTのヘリウム中での分解ガスクロマトグラム

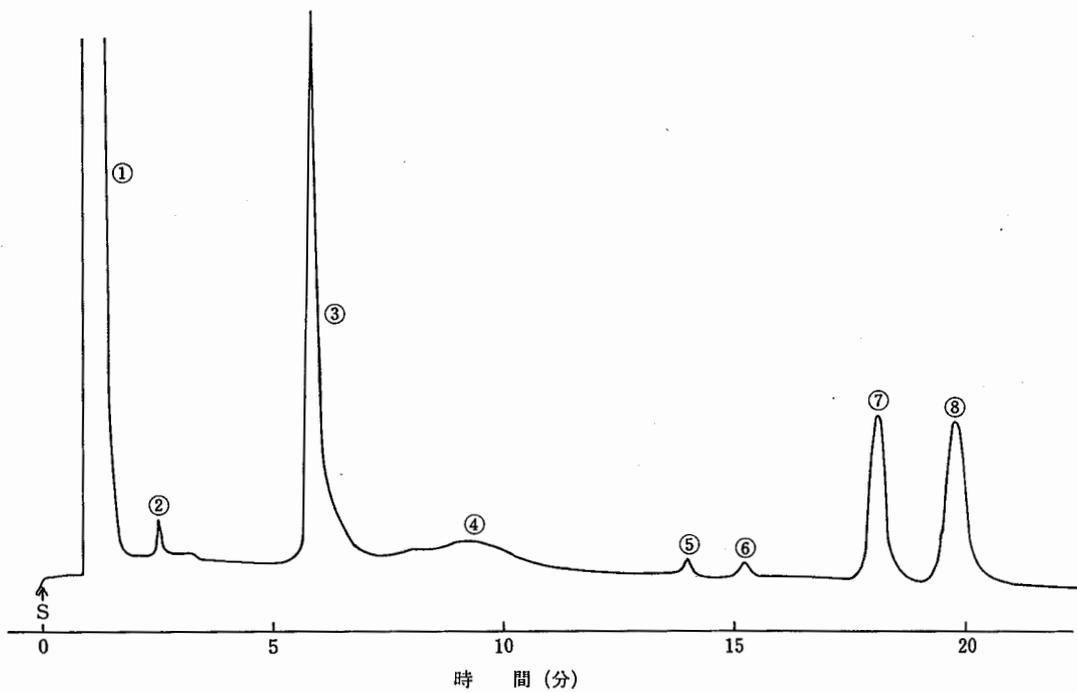


図21 AIBNのヘリウム中での分解ガスクロマトグラム

## 4. 結 語

6種類の発泡剤について、加圧示差走査熱量計および加圧熱天ピンを用いてそれらの危険性の評価を試みた。発泡剤を初めとする熱的に不安定な物質は、加熱の仕方や雰囲気圧力により相当異なった分解機構を示すが、したがってその危険性にも差がでてくるものと思われる。殊に大気圧下で加熱すると蒸発や昇華が生じ、本来の危険性が隠れてしまう場合がある。したがって、加圧雰囲気中で不安定物質を加熱して蒸発等をおさえることは意味のあることと思われる。

この研究において使用した6種の発泡剤は、窒素加圧下または空気加圧下において分解開始温度が下がりまた分解時の発熱も増加する傾向にあることが確かめられた。したがって、AIBNやDPTが密閉容器中で蓄熱などにより温度が上昇し、急激な分解が生じたような場合は、まわりの雰囲気が酸素不足であっても大きな爆発力を持つものと思われる。

DSCの実験からは、DSC曲線の面積が大きい程、いかえれば分解熱が大きい程危険性が大きい程、その形にも留意する必要がある。すなわち、ADV Nのように分解温度が低くてもその発熱の立上りがゆるやかであればそれ程危険性は大きくないものと思われる。一方、DPTのように分解温度が高くてもいったん分解がおこれば急激な発熱をするような物質はその危険性が大きく、取扱いには十分留意する必要がある。また、AIBNのように融解と同時に激しい発熱分解が生じるような物質は、このほかにも医薬品の中間体にも見られ危険性が大きいものとして考えてよいだろう。

熱重量測定の実験においては、発泡剤の分解開始温度、分解速度、残量等がより明確に把握することができる。また、動力学的な反応因子の計算もでき、危険性を考慮した反応機構を考える上で役立つものと思われる。一方、熱分析の実験においては少量の試料での実験であり、また蓄熱現象を考慮に入れていないので、貯蔵実験、着火試験などの大容量の試験や蓄熱試験も行う必要があると思われる。

(昭56.5.18受付)

## 文 献

- 1) 神戸市水上消防署 火災 vol.29 No.5(1980) 20
- 2) "Sponge blowing agents, Proposal Transmitted by the Rapporteur from the Federal Republic of Germany", Committee of experts on the transport of dangerous goods, United Nations, 1978
- 3) "Explosive and burning properties of sponge blowing agents", OECD-IGUS paper no.129, Bundesanstalt für Materialprüfung, Unter der Eichen 87, 1 Berlin 45, FRG.
- 4) S. Morisaki, Thermochim. Acta, 12, 239(1975)
- 5) C. D. Doyle, J. Appl. Polymer Sci., 6, 639(1962)
- 6) T. Ozawa, Bull. Chem. Soc. Japan, 38, 1881(1965)
- 7) H. E. Kissinger, Anal. Chem. 29, 1702(1957)
- 8) S. Morisaki, Thermochim. Acta, 25, 171(1978)

産業安全研究所技術資料 RIIS-TN-81-1

---

昭和56年8月20日 発行

発行所 労働省産業安全研究所

東京都港区芝5丁目35番1号

電話 (03) 453-8441(代)

印刷所 祥 栄 堂

---

#### UDC 541.427.6

##### 発泡剤の熱安定性と分解危険性

産業安全研究所技術資料 RIIS-TN-81-1, 〇〇〇(1981)

有機系の6種類の発泡剤の熱危険性を調べるため、加圧型のDSCおよびTGにより熱分解実験を行なった。危険要因である分解熱、反応速度因子、分解開始温度等がいろいろな加圧雰囲気中で測定されている。一般に加圧雰囲気中での発泡剤の熱分解においては、蒸発や昇華が抑えられるため、大きな分解熱が得られる傾向が認められた。加圧TGにおいては雰囲気圧力の増加にともない分解速度が大きくなり、雰囲気圧力が発泡剤の熱分解機構に影響を与えることが確認された。また、昇温速度の分解熱や重量変化に与える影響も調べ、大気圧下における活性化エネルギー等の速度因子の値を加圧雰囲気下のそれらと比較し議論されている。

UDC 541.427.6

**Thermal Stability and Decomposition Hazard of Sponge Blowing Agents by S. Morisaki**

**Technical Note of the Research Institute of Industrial Safety, RIIS-TN-81-1- (1981)**

The thermal decomposition of six blowing agents was investigated with a pressure differential scanning calorimeter and a pressure thermobalance to evaluate their thermal hazard. Decomposition heats and kinetic constants in an atmosphere of inert gas or air were obtained using thermal analysis methods. The decomposition heats and exothermic onset-temperatures of most sponge blowing agents tended to increase with a pressure increase in nitrogen or air. Under pressure thermogravimetry conditions the rate of decomposition increased with increasing gas pressure, suggesting a distinction in the decomposition mechanism. The influence of heating rate on the decomposition heat and weight change is also discussed, and kinetic constants such as activation energies at 1 atm are compared with those obtained in pressurized gas atmospheres.