

酸化剤及び酸化剤組成物の反応性と危険性評価（第3報） 小型デュワービン試験結果とDTAデータとの相関

金子良昭*, 井上吉勝**, 伊藤 葵***,
吉沢二千六***, 田村昌三***, 吉田忠雄****,

前回は、100℃に於ける小型デュワービン混触発熱試験（SDVT）を報告したが、今回は更に高温度の140℃に於ける小型デュワービン混触発熱試験を行い、同時に示差熱分析法（DTA）の有効性について検討した。その結果、酸化剤—グリコール類混合物の熱安定性の序列を見いだしたが、DTAによる酸化剤—可燃物混合物の評価には、注意すべき点がある事が解った。

1. はじめに

酸化剤—可燃物混合物は火薬類として用いられている。しかし、ある種の混合物は不安定であることも知られている。火薬類あるいは不安定物質の熱的安定性の試験法として断熱貯蔵試験¹⁾²⁾³⁾⁴⁾、蓄熱貯蔵試験⁵⁾⁶⁾、等温貯蔵試験⁷⁾及び示差熱分析（DTA）や示差走査熱量分析（DSC）のような微量熱分析⁸⁾が知られている。

火薬類やある種の酸化剤—可燃物混合物は大量貯蔵試験中に熱発火を起こすと激しく反応し爆発して装置を破壊する。従って、信頼性の高い大量貯蔵の試験を行う事は事実上できない。それを避ける一つの方法として不活性物質で希釈して爆発性を無くして貯蔵試験を行う方法⁹⁾が有るが、希釈効果の適当な補正が必要である¹⁰⁾。

DTAやDSCは純物質に関しては小量試料で反応開始温度や反応熱等の情報が得られる貴重な方法であるが、酸化剤—可燃物混合物に適用した場合に信頼性のあるデータが得られるかどうか疑問が持たれていた。前々報¹¹⁾では、DTA分解開始温度と小型デュワービン混触発熱試験（以下、小型デュワービン試験と略す）の結果との相関がかなり良かったことから、DTA分

解開始温度が酸化剤—エチレングリコール混合物の熱安定性の良い指標となるであろうとした。

本研究では、酸化剤—ジエチレングリコール混合物について、140℃小型デュワービン試験を行い、DTAデータとの比較を行って、DTAデータの問題点について考察した。

2. 実験

2.1 試料

酸化剤は試薬1級品又は特級品をシカゲルデンケータで乾燥して用いた。ジエチレングリコールは試薬1級品をそのまま使用した。

2.2 小型デュワービン試験

前回と同様の装置を使用し、同じ操作手順で行った。恒温槽の温度は140℃とした。試料は酸化剤及びジエチレングリコール各々1gを用いた。

2.3 密封セル DTA 試験

前回と同様の操作手順で行った。装置は島津DTAモデルDT-40を使用した。

3. 結果

3.1 140℃ 小型デュワービン試験

140℃小型デュワービン試験の温度経過、最大温度上昇（ ΔT_{max} ）、最大温度上昇に至る時間（ t_{max} ）をFig. 1に示した。

3.2 DTA 測定

酸化剤とジエチレングリコールとの酸素バランス等の混合物のDTA曲線をFig. 2に示した。この場合のピーク面積より求めた単位重量当りの発熱量は後に論ずるように試料量により変化するのであまり定量性がないと考えた方がよい。

4. 考察

4.1 小型デュワービン試験とDTAデータとの比較

昭和61年10月13日受理

*日本化薬(株)火薬研究所
〒757 山口県厚狭郡山陽町大字郡 2300
TEL 08367-2-0922

**東海大学工学部工業化学科
〒259-12 神奈川県平塚市北金目 1117
TEL 0463-58-1221

***東京大学工学部反応化学科
〒113 東京都文京区本郷 7-3-1
TEL 03-812-2111 内線7291

****本論文に関する連絡先

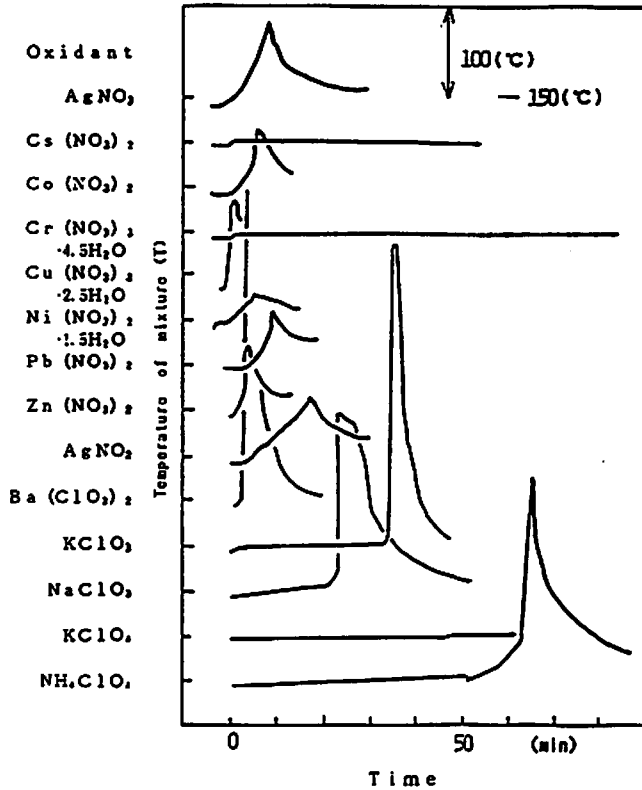


Fig. 1 Temperature time profiles in the Small Dewar Vessel Test for oxidant-diethyleneglycol mixtures.

DTAはmg級の微小量の試料を用いるので試料内の蓄熱は殆ど起こらない。このことは、試料量が少ない場合の昇温曲線が発熱反応時に直線からはずれないことでわかる。これに対して計2gの試料を用いる小型デュワービン試験では、反応時に蓄熱が起こりかなり高温になる場合がある。この為にDTAよりも小型デュワービン試験の方がこの昇温によって反応が完結し易い。即ち、小型デュワービン試験の方がDTAに較べて実際の自然発火の状態により近いと思われる。筆者らは、先に100℃小型デュワービン試験を酸化剤-エチレングリコール混合物について行いDTA分解開始温度と小型デュワービン試験の最高温度到達時間との間に比較的良好な相関があり、DTA分解開始温度が酸化剤-エチレングリコール混合物の実際の安定性の評価に使い得ることを示した¹¹⁾。ここでは更に高温での酸化剤-ジエチレングリコール混合物について同様の実験を行い問題点について検討した。ここで、ジエチレングリコール(沸点245℃)を用いたのは、140℃ではエチレングリコール(沸点198℃)は長時間放置すると一部蒸発し、量比が変化してしまう為である。

DTA分解開始温度(T_{DTA})と小型デュワービン試験(Small Dewar Vessel Test: SDVT)に於ける最高温度到達時間(t_{max})との相関をFig.3に示した。理論的には、 t_{max} は適当ではなく、自己加速発熱をする時間を採るべきであるが、多くの混合物について自己加速発熱の起きる時間をとるのは困難なので、本研究では t_{max} を採用した。

Fig.3により、2,3の例外を除いて両者の間には良い相関の有ることがわかる。硝酸ニッケルは、140℃では主として1.5水塩が存在すると思われるが、この温度でジエチレングリコールと混ぜると混合直後から緩やかな温度の上昇が見られ5分で最高温度に到達する。このことは、この系は発熱量が小さく、自己加速発熱が起こらず、系内の物質拡散も緩やかなためにこのような見かけ上遅い反応が観測されたものと思われる。

硝酸亜鉛は、Fig.2に見られるようにDTAでは2つのピークが存在する。第1の小ピークの分解開始温度を採ると $t_{max}-T_{DTA}$ プロットは、グループからずれる。しかし、第2の大ピークの分解開始温度を採ると $t_{max}-T_{DTA}$ プロットは、グループと良い相関

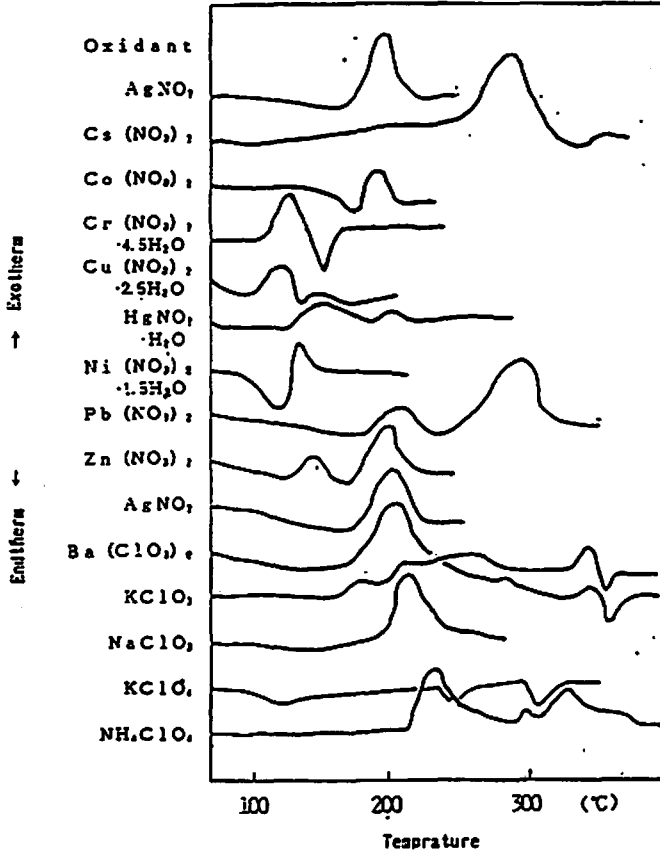


Fig. 2 DTA curves for oxidant-diethylenglycol mixture using sealed cell of stainless steel. Heating rate: 10°C/min,

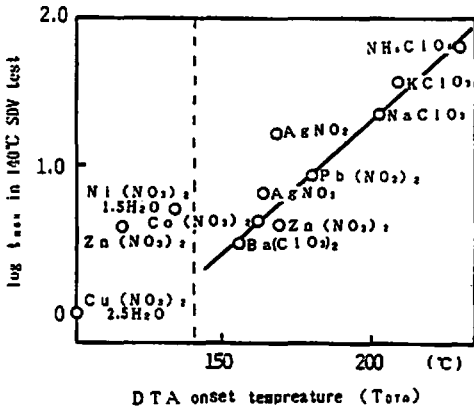


Fig. 3 Plot of $\log t_{max}$ Vs. T_{DTA}

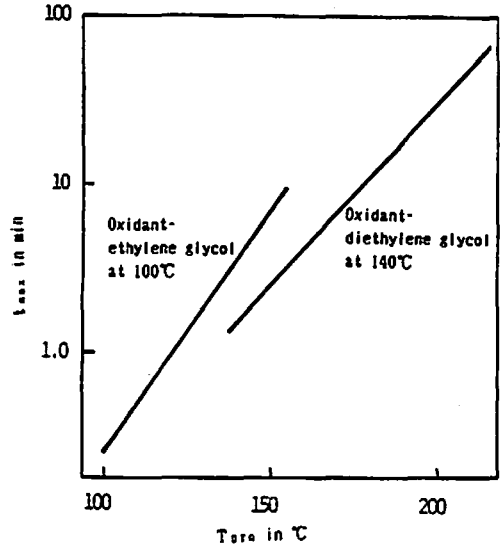


Fig. 4 $\log t_{max} - T_{DTA}$ lines for oxidant-ethylene glycol at 100°C and oxidant-diethylene glycol at 140°C

を示す。このことは、第1の発熱分解は反応熱が小さすぎて、小型デュワービン試験に於ける自己発熱分解に寄与していない為と思われる。

硝酸亜鉛以外にも複数の発熱ピークをもつものがあ

Table 1 DTA onset Temperature (T_{DTA}) of Oxidant-Ethylene glycol (EG) and Oxidant-Diethylene glycol (DEG) Combustible Mixtures

FUELS	Melting Point (°C)	Ethylene glycol (°C)	Diethylene glycol (°C)
OXIDANTS			
Cs (NO ₃) ₂	414	175	305
Co (NO ₃) ₂ · 6H ₂ O	55	160	162
Cu (NO ₃) ₂ · 2.5H ₂ O	115	150	100
HgNO ₃ · H ₂ O	70	120	122
Ni (NO ₃) ₂ · 6H ₂ O	137	164	133
Zn (NO ₃) ₂	36	150	115, 168
Cr (NO ₃) ₃ · 4.5H ₂ O	67	146	103
Pb (NO ₃) ₂	470	196	180
AgNO ₃	140	185	167
NaClO ₃	255	209	203
KClO ₃	356	199	210
Ba (ClO ₃) ₂	414	170	155
KClO ₄	400	230	>400
NH ₄ IO ₄		227	230

る。硝酸塩、過塩素酸アンモニウム等とジエチレングリコールとの混合物がその例であるが、これらの系では最初の発熱ピークの分解開始温度が良い相関を示す。この場合は、第1ピークの発熱量が小型デュワービン試験に於る自己加速発熱を起こすのに十分なものであると思われる。また、硝酸銅(Cu(NO₃)₂ · 2.5H₂O)の場合はMou等¹²⁾によれば、1°C/min 昇温の熱重量分析で68°Cから165°Cの間に特殊な複分解が起こり、Cu(NO₃)₂ · 2Cu(OH)₂に変化し、NO_xを放出する事が報告されている。硝酸銅-ジエチレングリコール混合物のDTA分解開始温度は100°Cである。140°Cでジエチレングリコールと硝酸銅を混合すると直ちに発火したが、 t_{max} は1minとなった。これは混合後の熱及び反応の拡散に要する時間と見ることが出来る。

4.2 $t_{max} - T_{DTA} - T_{SDVT}$ の関係

$t_{max} - T_{DTA}$ 関係は小型デュワービン試験の実施温度 (T_{SDVT}) により変化する。

T_{SDVT} については100°C及び140°Cのデータがあるので比較した (Fig. 4)。Log(t_{max}) - T_{DTA} の直線はエチレングリコールとジエチレングリコールの場合で平行にならなかったが、これは液体可燃物として、2種の異なったものを用いたためであろう。酸化剤-ジエチレングリコール系の方が140°C (混合時の温度) に外挿した時の t_{max} がエチレングリコール系のそれに比べて大きい。これは、酸化剤とジエチレングリコールとの相溶性がエチレングリコールのそれに比べ悪

いことが考えられる。

4.3 エチレングリコールとジエチレングリコールの反応性の差異

本研究では酸化剤-可燃物系の可燃物として当初エチレングリコールを用いた。しかし、140°Cでの実験については、可燃物の蒸発が起こり精度に支障が有り得るのでジエチレングリコールを用いた。エチレングリコールは元来、可燃性有機液体の代表として用いたものである。酸化剤とこれら可燃性液体の分解開始温度は、Table 1のように得られた。

過半数の酸化剤についてはエチレングリコールと混合してもジエチレングリコールと混合しても類似の温

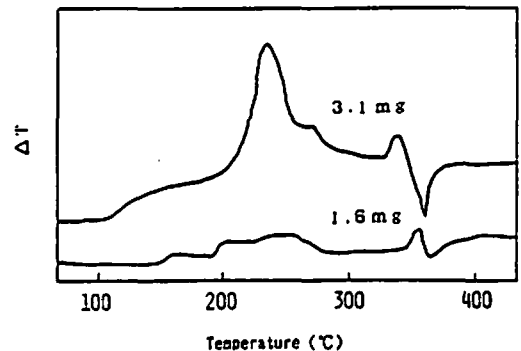


Fig. 5 DTA curves for potassium chlorate-diethylene glycol stoichiometric mixtures. Effect of sample size.

Table 2 The order of thermalstability by the results of the Small Vessel Dewar Test

Reaction Condition	Thermalstability order
ignited at room temperature	Na_2O_2 , KMnO_4 , $\text{Ca}(\text{ClO})_2$, CrO_3
reacted at 100°C with Ethyleneglycol	$\text{NaClO}_2 < (\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7 < \text{HgNO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ $< \text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O} < \text{HIO}_3 < \text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ $< \text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 < \text{AgClO}_3$
reacted at 140°C with Diethyleneglycol	$\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2.5\text{H}_2\text{O} < \text{Ba}(\text{ClO}_3)_2 < \text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ $< \text{Co}(\text{NO}_3)_2 < \text{AgNO}_3 < \text{Pb}(\text{NO}_3)_2 < \text{AgNO}_2$ $< \text{NaClO}_3 < \text{KClO}_3 < \text{NH}_4\text{ClO}_4$

度で反応を開始している。しかし、硝酸セシウム、過塩素酸カリウムではジエチレングリコールとの混合物の方が反応性が著しく低くなっている。一方、硝酸銅ではエチレングリコールとの混合物の方が反応性が高い。従って、酸化剤—液体可燃物混合物の危険性評価する場合にはエチレングリコール混合物のデータからだけではなく、必要とする混合物自体の DTA, 更にできれば小型デュワービン試験をすることが勧められる。

4.4 DTA データの問題点

Fig. 3に見られるように酸化剤—液体可燃物混合物の蓄熱する系の安定性を推測する為に DTA データを用いることができる。しかし、ここに 2, 3 の問題点がある。一つは混合物は DTA 反応中に必ずしも反応を完結していないことである。Fig. 2 の塩素酸カリウムは良い例である。350°C 付近に吸熱ピークが見られるがこれは塩素酸カリウム自身の融解に基づくピークと考えられ、残留物のあることを示している。従って、混合物系より得られた単位重量当りの発熱量については定量的に欠けるが、定性的には単位重量当りの発熱量が大きい時は危険性大と判断できる。しかし逆は言えない。

酸化剤—液体可燃物混合物の DTA 曲線は試料量により変化する場合がある。その例を Fig. 5 に示す。試料量が少ないと単位重量当りの発熱量が少なく、発熱ピークの形状も特定し難い。従って、発熱の可能性のある組合せの場合は、試料量を増して、適当な形状、大きさの発熱ピークを得て、それから T_{DTA} 等を求める必要がある。

4.5 小型デュワービン試験の安全性

小型デュワービン試験は計 2g の試料量である為に、高エネルギー物質を試験する場合は爆発の起こる可能性がある。この為、酸化剤—液体可燃物混合物の熱安

定性に関する研究では特に以下の二点に留意した。

①単位重量当りの蒸発量を抑える為に、酸化剤—可燃物の混合比を最大発熱量を与えるような割合にせず、1 : 1 (重量比) とした。

②原則として可燃剤液体中に酸化剤を添加するという手順で、操作中に高エネルギー組成物 (酸素バランス…等) が生成しないように配慮した。

この二点に留意して、実験操作を行った結果、音を発して反応したのは亜塩素酸ナトリウム—エチレングリコール系 (100°C 混合)、発火したのは硝酸銅—ジエチレングリコール系 (140°C 混合) で、他は高温に達した物もあったが発火には至らなかった。

4.6 酸化剤—エチレングリコール又はジエチレングリコール系混合物の熱安定性の順序

小型デュワービン試験の結果その他から上記酸化剤組成物で発火可能である物の安定性の序列は Table 2 のように示される。

5. まとめ

以上の事を総括すると、酸化剤と液体可燃物混合物の安定性を調べる方法として DTA, 小型デュワービン試験等があるが、後者は比較的使用量が大きい為、かなりの注意をはらって実験を行わねばならず又、前者は極少量で実験が行える為に安全であるが、その反面反応を完結させる為にはある程度の量が必要とされることがわかった。従って、酸化剤と液体可燃物混合物の安定性の試験方法としては、DTA で極少量の試料についてスクリーニングし、発火危険性、発熱量の少ないものについては、更に試料量を増やして再試験を行う。また、大量に使用することが予定されている場合には、小型デュワービン試験を行う方法が良いと考える。又、本法により酸化剤の熱安定性に関する知見が得られた。

文 献

- 1) Group of Rapporteurs, Committee of Experts on the Transport of Dangerous Goods, "Listing and Classification. Organic Peroxides-Adiabatic Storage Test. Proposal Transmitted by the observer from the Netherlands. ADIABATIC-STORAGE (AST)",
U. N. ST/SG/AC. 10/C. 2/R. 243, 19 May (1980)
- 2) D. Lemke, "Wärmestauverfahren und adiabatische Lagerung zur sicherheitlichen Beurteilung thermisch instabiler Stoffe", International Symposium on the Prevention of Occupational Risks in the Chemical Industry, Frankfurt am Main (1976)
- 3) J. C. Tou, "A Thermokinetic Evaluation of Chemialorimeter (ARC)", Proceeding of 6th International Conference on Thermal Analysis, p. 177 (1980)
- 4) 琴寄崇, 内藤道夫, "自然発火試験装置の構造と性能", 産業安全研究所報告, PR-27-2 (1979)
- 5) Group of Rapporteurs, Committee of Experts on the Transports of Dangerous Goods, "Listing and Classification of Organic Peroxides. Transmitted by the Rapporteurs from the Federal Republic of Germany. Self-Accelerating Decomposition Temperature Test",
U. N. ST/SG/AC. 10/C. 2/R. 263, 1 (July-1980)
- 6) The Society of the Plastic Industry, INC, "Suggested Relative Hazard Classification of Organic Peroxides" by Organic Peroxides Producer Saf and Verders for Organic Peroxides
- 7) Group of Rapporteurs, Committee of Experts on the Transport of Dangerous Goods, "Listing and Classification. Organic Peroxides-Isotermal Storage Test. Proposal Transmitted by the observer from the Netherlands",
U. N. ST/SG/AC. 10/C. 2/R. 244, 18 May (1980)
- 8) T. Yoshida, M. Itoh & M. Tamura, "Corelation of SC-DSC Results with other Test Data", Proceedings of 5 th Symposium on the Chemical Problems Connected with the Stability of Explosives, Sweden (1979)
- 9) 新井充, 望月信幸, 伊藤葵, 原泰毅, 吉田忠雄, "火薬類の自己加速分解温度", 工業火薬 vol. 43, 2 (1982)
- 10) T. Fukuda, N. Suzuki, H. Tachiya, K. Nakatsuka, S. Morisaki, M. Itoh, and T. Yoshida, "DILUTION METHOD FOR THE ESTIMATION OF STABILTY OF NITROCELLULOSE", 14 International Jahrestagung 1983, 29 June-1 July, 1983, 29 June-July, 1983, Karlsruhe
- 11) 井上吉勝, 伊藤葵, 渡辺正俊, 田村昌三, 平山達, 吉田忠雄, "酸化剤の反応性と危険性の評価(1) 酸化剤単独及び酸化剤-エチレングリコール混合系の熱分析と 100°C 混触発熱実験", 安全工学, 投稿中
- 12) J. Mou and D. D. Perlmutter, "Thermal Decomposition of Metal Nitrates and Their Hydrates", Thermochemica Acta, 66, 253, (1982)
- 13) 大内博史, 榑田雅和, 吉田忠雄, "改良鉄皿試験による酸化剤の混触発火", 火災学会論文集, vol. 31, 31 (1981)



**Evaluation of Reactivity and Hazardous Properties of Oxidizing
Materials (III). Correlation of Results of 140 °C Small Dewar
Vessel Test and DTA Data**

by Yoshiaki KANEKO*, Yoshimasa INOUE**, Mamoru ITOH***,
Fujiroku YOSHIZAWA***, Masamitsu TAMURA***, Tadao YOSHIDA****

The 140°C Small Dewar Vessel Test (SDVT) and Differential Thermal Analysis (DTA) of oxidant-diethyleneglycol mixtures have been carried out in order to examine the effectiveness of the DTA for stability evaluation of mixtures. The order of stability of oxidant-diethyleneglycol mixtures was shown from the SDVT results. The correlation between the results of both tests was found good, but it was shown that some precautions are necessary before using DTA data for evaluating the stability of oxidant-combustible compositions.

(*Asa Laboratory, Nippon Kayaku Co., Ltd.

Sanyo-cho, Asa-gun, Yamaguchi-ken 757, Japan

**Faculty of Engineering, Tohoku University,

Hiratsuka-shi, Kanagawa-ken 259-12, Japan

***Faculty of Engineering, Tokyo University,

Hongo, Bunkyo-ku, Tokyo 113, Japan

****To whom correspondence should be addressed.)