

## 高感度物質の安全性評価の研究(Ⅲ)

### —高反応性エネルギー物質のスクリーニング試験としての微量加熱試験—

委沢俊雄\*, 金子良昭\*\*, 池田義之\*\*\*

周 興喜\*\*\*\*, 波多野日出男\*\*\*\*\*, 細谷文夫\*\*\*\*\*

吉沢二千六\*\*\*\*\*, 田村昌三\*\*\*\*\*, 吉田忠雄\*\*\*\*\*

自己反応性物質の熱分解の激しさの試験として压力容器試験が用いられている。しかし、5 gの試料量では爆ごうまたは激しい爆燃を起こし装置に損傷を与える恐れのある物質がある。また、起爆薬類は微量でも爆発し、压力容器試験を行う意味を持たない。そこで、加熱によって少量でも爆発に移行する恐れのある物質をスクリーニングする方法として、1 mgの試料量を加熱し1 mの位置の騒音レベルを測定することにより、次のように区分する微量加熱試験を提案した。(1)65 dB以上の騒音レベルを示す物質は压力容器試験にかけてはいけない。(2)50 dB以上65 dB未満の騒音レベルを示す物質は0.5 g試料量より压力容器試験を開始する方が良い。(3)分解時に発音を伴わない物質は5 g試料量で安全と考えられるが、0.5 g試料量から始めた方が安全上望ましい。

#### 1. はじめに

有機過酸化物その他の自己反応性物質の熱分解の激しさの試験として、压力容器試験が用いられている<sup>1)2)3)</sup>。この試験は、火薬や爆薬の試験にも用いることができる<sup>4)</sup>。

しかし、压力容器試験で用いる5 gの試料量では、ニトログリセリン、乾燥ニトロセルロース、起爆薬等を試験することはできない。ニトログリセリンでは爆ごうが起り、装置に損傷を与える<sup>5)</sup>。乾燥ニトロセルロースでは激しい爆燃で試料容器を变形させ压力容器からの取り出しを困難にする<sup>6)</sup>。起爆薬類は微量でも爆発し、压力容器試験を実施する意味を持たない。

この問題の解決法の1つとして、危険性の高いことが予想される物質は、先ず0.5 gの試料量で試験を行う方法がある。乾燥ニトロセルロースはこの方法で安全に試験を行うことができる。窒素量12.3%の乾燥ニ

トロセルロースは0.5 gで压力容器試験を行うとオリフィス径1 mmでは6 kg/cm<sup>2</sup>の破裂板は破裂し、9 mmでは破裂しない<sup>6)</sup>。しかし、起爆薬類では0.5 gでも常に爆発を起こし、压力容器試験を行う意味がない。

筆者らはそこで、加熱によって少量でも爆発に移行する恐れのある物質は、微量の加熱試験によってスクリーニングし、压力容器試験を行う意味があるかどうかを予め調べることを検討した。

#### 2. 実 験

##### 2.1 試 料

ニトログリセリン(NG)、乾燥ニトロセルロース(NC、窒素量12.3%)、PETNおよび1号特梅ダイナマイトは日本化薬(株)製のものをを用いた。TNTおよびピクリン酸はYSK(株)製のものをを用いた。アジ化鉛、トリシネート、DDNP、テトラセン、ジニトロベンゾプロキサンカリウム塩(KDNBF)、トリアミノトリニトロベンゼン(TATB)、ジアミノトリニトロベンゼン(DATB)、オクタニトロターフェニル(ONT)、ヘキサニトロスチルベン(HNS)およびテトリールは細谷火工(株)製のものをを用いた。ヘキサニトロジフェニルアミンカリウム塩(KHND)、2,4-ジニトロ-1,5-ピクリルアミノピリジン(PYX)、ビスピクリルアミノピリジン(BPAP)およびピクリルアミノトリアゾール(PATO)は東京大学工学部吉田研究室で合成されたものをを用いた。

HMX、RDXは中国化薬(株)製のものをを用いた。平玉(大谷煙火製造所製)および靱技用紙雷管(SPC、(株)エバンエー製)は組成物(試験用に製品の1粒を解体したも

平成2年6月6日受理

\*日本化薬(株)化工品事業部

〒100 東京都千代田区丸の内1-2-1  
TEL 03-212-4365

\*\*カヤテック厚狭事業所

〒757 山口県厚狭郡山陽町大字郡2300

\*\*\*日本化薬(株)厚狭工場

〒757 山口県厚狭郡山陽町大字郡2300

\*\*\*\*北京理工大学化学工程系

100081 中国北京市

\*\*\*\*\*細谷火工(株)技術開発センター

〒197 秋川市菅生大沢1847

\*\*\*\*\*東京大学工学部反応化学科

〒113 東京都文京区本郷7-3-1

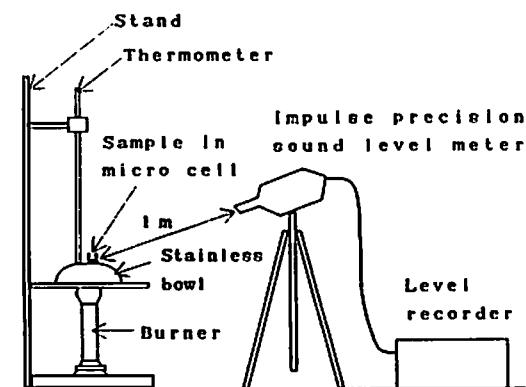


Fig. 1 Set-up of micro heating test

の)を用いた。他のニトロ化物は*m*-ジニトロベンゼン(*m*-DNB, 和光試薬一級, 4-335), *p*-ジニトロベンゼン(*p*-DNB, 東京化成試薬, D0819), トリニトロベンゼン(TNB, 東京化成試薬, T496), 2, 4-ジニトロトルエン(2, 4-DNT, 東京化成試薬, D856), 3, 4-ジニトロトルエン(3, 4-DNT, 東京化成試薬, D1152), 2, 4-ジニトロフェニルヒドラジン(2, 4-DNPH, 和光特級試薬, 049-03612), *m*-ニトロ安息香酸(*m*-NBA, 東京化成試薬, N0154), *o*-ニトロフェノール(*o*-NP, 東京化成試薬, N0219), *m*-ニトロフェノール(*m*-NP, 東京化成試薬, N217), *o*-ニトロアニリン(*o*-NA, 和光試薬), *m*-ニトロアニリン(*m*-NA, 和光特級試薬, 143-01522), *p*-ニトロアニリン(*p*-NA, 東京化成試薬, N0119), 2, 4, 6-トリニトロクロロベンゼン(2, 4, 6-TNCB, 東京化成試薬, C307), 2, 3-ジクロロニトロベンゼン(2, 3-DCNB, 東京化成試薬), 2, 3, 5, 6-テトラクロロニトロベンゼン(2, 3, 5, 6-TCNB, 東京化成試薬, T624), 2, 4-ジニトロクロロベンゼン(2, 4-DNCB, 東京化成試薬, C162)を用いた。1, 3-ジクロル-2, 4, 6-トリニトロベンゼン(1, 3-DC-2, 4, 6-TNB)および1, 3-ジクロル-2, 4-ジニトロベンゼン(1, 3-DC-2, 4-DNB)は東京大学工学部吉田研究室で合成されたものを用いた。ジニトロソペンタメチレンテトラミン(DPT)は永和化成工業製を用いた。有機過酸化物はベンゾイルパーオキシド(BPO, 和光試薬, 028-01245),  $\alpha, \alpha$ -ビス(*t*-ブチルパーオキシ)-ジイソプロピルベンゼン(Perbutyl P, 日本油脂製), ラウロイルパーオキシド(Perloyl L, 日本油脂製), ジクミルパーオキシド(Percumyl D, 日本油脂製)および2, 5-ジメチルヘキサ-2, 5-ジヒドロパーオキシド(Kayahexa AH, 化薬アクゾ製)を用いた。発泡剤は2, 2'-アゾビス(2, 4-ジ

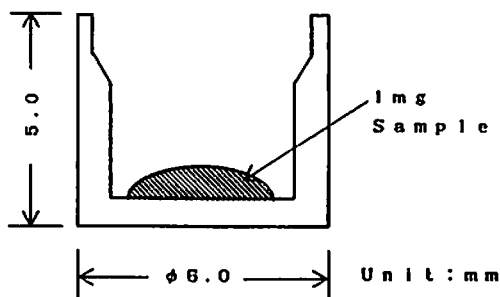


Fig. 2 Micro sample cell

メチルパレロニトリル)(ADVN, 和光一級試薬, 011-11082), 2, 2'-アゾビス(イソプロクロニトリル)(AIBN, 和光特級試薬, 013-04935), アゾジカーボンアミド(ADCA, 大塚化学製)を用いた。

## 2.2 実験装置

図1に実験装置の配置を示した。図2に用いたステンレス製微小容器(示差走査熱量測定用のセル)の断面図を示した。騒音レベル(A-ファースト特性)は、試料の入った微小容器より1 mの位置にセットした騒音計(リオン製インパルス精密騒音計NA-61)で測定し、レベルレコーダー(リオン製LR-04またはLR-20)で記録した。

## 2.3 実験手順

- (1) ガスバーナーに点火し、ステンレス製ボールの上面の温度をその上面に接した温度計または熱電対で測って、試料の $T_{DSC}$ (密封セル-示差走査熱量測定による外挿発熱開始温度)より約30℃高い温度になるように調節する。
- (2) 騒音計を微小容器より1 mの位置にセットし、A-ファースト特性に調節した後、適当な測定レベルで測定する。
- (3) 微小容器に試料約1 mgを精秤する。
- (4) 試料の入った微小容器をステンレス製ボールの上面にのせる。同時にレベルレコーダーに記録する。記録紙スピードを30mm/secとする。
- (5) 試料の発音、発火または発煙が終了したら、記録紙を停止させる。
- (6) 実験を3回繰り返す。

## 3. 結果と考察

### 3.1 実験結果

微量加熱試験の結果を表1に示した。表1で、試料量が1-2 mgとあるのは目分量で微小容器に入れた場合である。また、 $T_{DSC}$ の記入のないものは、経験的にプレート温度を予測して実験を行った場合である。

### 3.2 圧力容器試験にかけてはいけない物質

起爆薬類は圧力容器試験におけると圧力容器に損傷

Table 1 Results of micro heating test

No.	Substance	Mass (mg)	T <sub>DSC</sub> (°C)	Temp. of Plate (°C)	Sound level (dB)	Fire or Smoke	PVT Result
1	NG	0.99	194	230	73	fire	5g of 50% NG-
2	NG	0.94	194	230	65	fire	50% talc
3	NG	0.95	194	230	72	fire	detonated
4	NC (12.3%)	1.08	205	228	62	fire	For 0.5g NC
5	NC (12.3%)	1.10	205	228	61	fire	1mm < PVLD < 9mm
6	NC (12.3%)	1.02	205	228	58	fire	
7	Toku-Ume Dy.	1.29	170	230	57	fire	For 5g sample
8	Toku-Ume Dy.	1.16	170	230	53	fire	1mm < PVLD < 9mm
9	Toku-Ume Dy.	1.23	170	230	52	fire	
10	PETN	0.94	196	220	62	fire	For 5g sample
11	PETN	1.05	196	220	62	fire	1mm < PVLD < 9mm
12	PETN	1.09	196	220	63	fire	
13	Picric acid	1.07	296	330	no	smoke	For 5g sample
14	Picric acid	1.06	296	330	no	smoke	1mm < PVLD < 9mm
15	Picric acid	1.03	296	330	no	smoke	
16	TNT	1.03	305	330	no	smoke	For 5g sample
17	TNT	1.02	305	330	no	smoke	1mm < PVLD < 9mm
18	TNT	0.95	305	330	no	fire	
19	Lead azide	1.10	337	350	101	fire	
20	Lead azide	0.98	337	370	94	fire	
21	Lead styphnate	1.01	267	310	101	fire	
22	Lead styphnate	0.96	267	300	97	fire	
23	DDNP	1.03	155	190	59	fire	
24	DDNP	2.91	155	190	76	fire	
25	Tetrazene	1.02	191	200	85	fire	
26	KDNBF	1.03	182	200	85	fire	
27	TATB	1.40	368	380	no	smoke	
28	DATB	1.04	327	360	no	fire	
29	ONT	1.08	383	410	no	smoke	
30	HNS	0.95	323	355	no	fire	
31	Tetryl	1-2	313	350	no	fire	
32	KHND	1.03	333	350	55	fire	
33	PYX	1.04	375	405	no	fire	
34	BPAP	0.98	310	340	no	fire	
35	PATO	0.97	310	340	no	smoke	
36	HMX	1.26	266	280	no	smoke	
37	RDX	1.08	214	245	no	smoke	
38	Hira dama	1.01	199	230	no	fire	
39	SPC	1.04	—	240	no	fire	
40	m-DNB	0.94	409	440	no	smoke	
41	p-DNB	1-2	400	430	no	fire	
42	TNB	1.08	393	430	no	smoke	
43	2,4-DNT	1.05	321	350	no	no smoke	
44	3,4-DNT	1-2	322	360	no	smoke	
45	2,4-DNPH	1-2	199	230	no	smoke	
46	m-NBA	1-2	339	380	no	smoke	
47	o-NP	1-2	325	360	no	smoke	

No.	Substance	Mass [mg]	T <sub>dsc</sub> [°C]	Temp. of Plate [°C]	Sound level [dB]	Fire or Smoke	PVT Result
48	m-NP	1-2	353	380	no	smoke	
49	o-NA	1-2	341	380	no	no smoke	
50	m-NA	1-2	347	380	no	smoke	
51	p-NA	1-2	345	380	no	smoke	
52	2,4,6-TNCB	1-2	349	380	no	smoke	
53	2,3-DCNB	1-2	—	400	no	smoke	
54	2,3,5,6-TCNB	1-2	—	400	no	smoke	
55	2,4-DNCB	1-2	—	400	no	fire	
56	1,3-DC-2,4,6-TNB	1-2	—	400	no	fire	
57	1,3-DC-2,4-DNB	1-2	—	400	no	fire	
58	DPT	1.04	199	230	no	smoke	
59	BPO	1.00	110	140	no	smoke	
60	BPO	4.98	110	140	61	smoke	
61	BPO	10.08	110	140	66	smoke	
62	Perbutyl P	1.02	136	170	no	smoke	
63	Perloyl L	1.08	102	130	no	no smoke	
64	Percumyl D	0.97	149	180	no	no smoke	
65	Kayahexa AH	1-2	155	185	no	smoke	
66	ADVN	1.04	77	110	no	no smoke	
67	AIBN	1.03	120	150	no	no smoke	
68	ADCA	1.02	215	245	no	smoke	

を与える。起爆薬約1mgの微量加熱試験で1mの位置で騒音レベルの高いものよりアジ化鉛(101-94dB), トリシネート(101-97dB), テトラセン(85dB), KDNBF(85dB), DDNP(59dB), となった。起爆薬類の中でもDDNPは1mg試料量ではアジ化鉛, トリシネートにくらべると分解は緩やかなようである。しかし, DDNP0.2g用いたものに0号雷管があり, 完全に爆ごうする。DDNP約3mgの時の騒音レベルは76dBであった。

また, 50%タルク希釈のニトログリセリン混合物(ニトログリコール含有品)5gは爆ごうし压力容器を損傷させている<sup>3)</sup>。ニトログリセリン1mgの微量加熱試験で1mの位置の騒音レベルは73~65dBであった。

このことから試料量1mgの微量加熱試験によって1mの位置で少なくとも65dB以上の騒音レベルを与える物質は压力容器試験にかけてはいけぬ物質である。

### 3.3 少量からはじめれば压力容器試験にかけられる物質

乾燥ニトロセルローズ(窒素量12.3%)は5g試料量では压力容器試験での分解は激しすぎるが, 0.5g試料量であれば測定可能な中程度(1mm<PVLD<9mm)の激しさの熱分解をすることが知られている<sup>6)</sup>。PVLDは压力容器試験において, 3回の実験中少なく

とも1回破裂板が破裂する最大のオリフィス径をmmの単位で表したものであり, 限界オリフィス径と呼ばれている。この物質1mgを微量加熱試験を行った際の1m地点における騒音レベルは58~62dBであった。

一方, PETNは5g試料量でも压力容器試験にかけて熱分解の激しさを測定できる<sup>3)</sup>。そして微量加熱試験での騒音レベルは62~63dBであった。

1号特梅ダイナマイトは压力容器試験で中程度の激しさの熱分解をする<sup>3)</sup>。微量加熱試験での騒音レベルは52~57dBであった。

以上の結果から微量加熱試験で50dB以上65dB未満の騒音レベルを示す物質を压力容器試験にかける場合は0.5g試料量から試験を開始した方がよいであろう。

### 3.4 微量加熱試験で爆発的分解をしない物質

今回行った試料量1mgの微量加熱試験で, KHNDを除いて, ニトロ基が3つ以上のピクリン酸, TNT, TATB, HMX, RDX, 2,4,6-TNCB等は音を発するような熱分解をしなかった。その他モノニトロ体, ジニトロ体, 有機過酸化化合物および発泡剤も音を発する熱分解をしなかった。TNTおよびRDXは5g試料量の压力容器試験で中程度の激しさの熱分解をすることが知られている<sup>3)</sup>。このことから試料量1mgの微量加熱試験で, 音を発するような熱分解をしなかつ

たものは、5 g 試料量の圧力容器試験を行っても安全と考えられる。しかし、BPOは5 g 試料量の圧力容器試験でPVLDが20mmであり、熱分解の程度は激しいことが知られている<sup>3)</sup>。微量加熱試験でBPOの試料量を増加してみると、試料量約5 mgで騒音レベルは61 dB、約10mgで66dBとなる。試料量1 mgの微量加熱試験で音を発する熱分解をしない物質においても、念のため0.5 g 試料量から始めた方が安全上望ましい。

ここに挙げた物質は5 g 試料量レベルの圧力容器試験が可能な物質と考えられるが、例えばTNTは1 kg 試料量の密閉加熱試験では爆ごうに転移することが知られている<sup>3)</sup>。爆ごう伝播性を有する物質の圧力容器試験では5 g 以上の試料量はいらないことが望ましい。

### 3.5 揮発性液体で湿性にした物質

自己反応性物質には安全性を高めるために、水やアルコールで湿性にした製品がある。これらの物質は微量加熱試験のような微小試料量の試験の場合には水やアルコールが試験準備中または試験中に蒸発してしまう。従って湿性爆発性物質の微量加熱試験は行うことは意味をもたない場合が多い。

しかし、湿性ニトロセルロースの場合は5 g 試料量の圧力容器試験で1 mm < PVLD < 9 mm が得られている<sup>3)</sup>。水湿性BPOの場合は5 g 試料量の圧力容器試験では25%水希釈までは水希釈の影響は殆ど現れない。

水湿性BPOのような湿性にした爆発性物質は伝爆性試験<sup>7)</sup>と大量加熱試験<sup>1)</sup>が適当な試験方法であろう。

### 4. まとめ

自己反応性物質の熱分解の激しさの試験として圧力容器試験が用いられている。しかし、5 g の試料量では爆ごうまたは激しい爆燃を起こし装置に損傷を与える恐れのある物質がある。また、起爆薬類は微量でも爆発し、圧力容器試験を行う意味を持たない。そこで、加熱によって少量でも爆発に移行する恐れのある物質をスクリーニングする方法として微量加熱試験を提案した。

1 mg の試料量で微量加熱試験を行い、1 m の位置の

騒音レベルを測定することにより次のように区分しようとするものである。

(1) 65dB以上の騒音レベルを示す物質は圧力容器試験にかけてはいけない。

(2) 50dB以上65dB未満の騒音レベルを示す物質を圧力容器試験にかける時は0.5 g 試料量より試験を開始する方が良い。

(3) 分解時に発音を伴わない物質は5 g 試料量の圧力容器試験を行っても安全と考えられる。しかし、念のため0.5 g 試料量から始めた方が安全上望ましい。

### 文 献

- 1) United Nations, "Recommendation on the transport of Dangerous Goods, Test and Criteria", First Edition Addendum 1, ST/SG/AC. 10/11/Add. 1 (1988)
- 2) 危険物の試験および性状に関する省令, 自治省令第一号, 官報, 号外第21号 p4 (1989. 2. 17)
- 3) 吉田忠雄編著, 「化学薬品の安全」, 大成出版社 (1982)
- 4) 奈沢俊雄, 和田有司, 矢橋英郎, 細谷文夫, 田村昌三, 吉田忠雄, 「産業用爆破薬の圧力容器試験」, 工業火薬投稿中
- 5) K. Yamamoto, T. Koga, A. Inoue, H. Ouchi, M. Itoh and T. Yoshida, "THERMAL SENSITIVITY OF NITROGLYCERINE AND ITS DERIVATIVES BY THE DILUTION METHOD", Proceedings of 6th Symposium on the Chemical Problems connected with the Stability of Explosives, Kungälv PART1, 30 (1982)
- 6) 吉田忠雄, 田村昌三, 伊藤 葵, 大内 博, 遠山和広, 「不安定物質のエネルギー放出危険に関する評価法」, 旭硝子工業技術奨励会研究報告, Vol 35, 195 (1979)
- 7) 吉田忠雄, 田村昌三編著, 「反応性化学物質と火工品の安全」, 大成出版社(1988)

## Safety Assessment of High-Sensitive Materials (III)

### Micro Heating Test for Screening of High-Reactive Energetic Substances

by Toshio MATSUZAWA\*, Yoshiaki KANEKO\*\*, Yoshiyuki IKEDA\*\*\*  
Xing Xi ZHOU\*\*\*\*, Hideo HATANO\*\*\*\*\*, Fumio HOSOYA\*\*\*\*\*  
Fujiroku YOSHIZAWA\*\*\*\*\*, Masamitsu TAMURA\*\*\*\*\*  
and Tadao YOSHIDA\*\*\*\*\*

The pressure vessel test (PVT) has been used for evaluating the violence of thermal decomposition of self-reactive substances. But some materials of a sample mass in 5g detonate or deflagrate violently and damage the equipments. Also, it is meaningless for primary explosives to be tested by the PVT because they could detonate even in a small sample mass. In order to screen the materials which are able to explode even in a small sample mass by heating, we would propose the micro heating test for screening, which consists of heating a sample mass in 1mg and measuring a noise level at 1m distance;

- (1) The materials which indicate the noise level of more than 65 dB should not be tested by the PVT.
- (2) The materials which indicate the noise level of more than 50 dB and less than 65 dB should be tested by the PVT from a sample mass in 0.5g.
- (3) The materials which decompose without a noise may be tested by the PVT of a sample mass in 5g safety, but it will be desirable to start the PVT from a sample mass in 0.5g in the view point of safety.

(\*Explosives and Catalysts Division, Nippon Kayaku Co.,Ltd.1-2-1  
Malunouchi, Chiyoda-ku, Tokyo 100, Japan

\*\*Asa Branch, KAYATECH Co.,Ltd. Sanyo-cho, Asa-gun, Yamaguchi757,  
Japan

\*\*\*Asa Factory, Nippon Kayaku Co.,Ltd. Sanyo-cho, Asa-gun, Yamaguchi 757,  
Japan

\*\*\*\*Department of Chemical Engineering, Beijing Institute of Technology,  
100081 Beijing China

\*\*\*\*\*Technology Development Center, Hosoya Kako Co.,Ltd. 1847 Osawa,  
Sugao, Akikawa-shi, Tokyo 197, Japan

\*\*\*\*\*Department of Reaction Chemistry, Faculty of Engineering, the University  
of Tokyo, 7-3-1 Hongo, Bunkyo-ku, Tokyo 113, Japan)