

反応性化学物質の火災・爆発危険性の予測(第一報)  
DSCデータを用いた自己反応性物質の爆発性の推定

吉田忠雄\*, 吉沢二千六\*, 伊藤 葵\*

松永猛裕\*, 渡辺正俊\*\*, 田村昌三\*

自己反応性化学物質の伝爆性と衝撃感度について、DSCデータと比較し、その相関性について考察した。DSCの分解熱( $Q_{DSC}$ )を縦軸、外挿開始温度( $T_{DSC}$ )を横軸とする座標に、自己反応性化学物質をプロットしたところ、伝爆性がある物質と伝爆性がない物質とが2つの領域に分かれた。この結果から、次のEP関数が得られた。

$$EP = \log Q_{DSC} - 0.38 \log(T_{DSC} - 25) - 1.67$$

ここでEPが0以下ならば伝爆性はない、また0以上ならば伝爆性がある。

同様に、衝撃感度に対しては、SS関数を得た。

$$SS = \log Q_{DSC} - 0.72 \log(T_{DSC} - 25) - 0.98$$

ここでSSが0以下ならば、衝撃感度はm-ジトロベンゼンより小さく、0以上ならば大きい。

## 1. はじめに

化学物質の中には反応性化学物質と呼ばれる一群の物質がある。自分自身で、あるいは他の物質と反応して発熱反応を起す物質である。これらの物質の中には火災や爆発の危険性を持つものがある。この危険性を知らないでこれらの物質を取扱って事故に至った例が多い。反応性物質の火災・爆発危険性を知るためのいくつかの方法がある。過去の経験・知識の蓄積を用いる方法、計算によって危険性を予測する方法、及び適当な実験によって危険性を評価する方法などである<sup>1)</sup>。

適当な標準的試験法を組合わせて、危険性を評価する方法が最も信頼性の高い結果を与えるが、それらの試験法は一般の人々自身では実施できないという問題点がある。反応性物質を扱う可能性のある多くの人々にとって現実的な方法は、まず予備的な評価を行い、危険性のある可能性が出た場合に、はじめて標準的試験を依頼する手順を踏むことである。

本研究の最終目標は反応性物質の化学構造から、計算によって種々の火災・爆発性危険性を予測すること

である。しかし、直接この目標に到達することは困難であると考えられたので、比較的实验を行い易い、スクリーニング試験の結果と標準的試験の結果との間の相関を見出すことから研究を開始した。

火災・爆発のような危険反応の開始や伝播に関係する基本的な化学的因子として、反応熱と反応開始温度が考えられる。デフラグレーション(衝撃波を伴わない発熱反応面の移動、空気中の酸素の補給を要しない)の場合には、反応性物質が反応して発熱し昇温すると、隣接する未反応物質は反応開始温度以上に加熱され反応を開始し、次から次へと伝播する。爆ごうの場合は衝撃波を媒体として反応面が移動するが、反応熱と反応開始温度が重要な因子となることは変りがないであろう。

反応熱と反応開始温度が同時に測定できるスクリーニング試験法としては、DSC(示差走査熱量測定)及びDTA(示差熱分析)がある。DSCやDTAは必要試料量が数mgの微量でよく、新規開発物質のスクリーニング試験法としては好適であり、又試料量が微量であるため取扱いも安全であるという利点がある。

本報告では、DSCデータと爆発危険性に関して最も重要な性質<sup>2)</sup>である爆発伝播性と衝撃感度との相関について検討した結果を述べる。

爆ごう伝爆性を調べる試験法としてはいくつかの方法が提案されている<sup>3)</sup>。今までの所、実験の容易さ及び信頼性からドイツ連邦材料試験所(BAM)で開発さ

昭和62年5月18日受理

\*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

\*\*日本パーオキサイド(株)東京研究室

東京足立区新田 1-22-6

TEL 03-911-5138

れた50/60鉄管試験<sup>4)</sup>が爆ごう伝播の可否を判定する試験法として優れていると思われる。しかし、この方法にも問題点がある。ある種の有機過酸化化合物やアゾ化合物のように、爆ごうではなく激しいデフラグレーションを伝播する物質についてはその伝爆性を正しく評価できないことである。

著者らは、激しいデフラグレーションの伝爆性はMkⅢ弾動臼砲か弾動振子を用いた可変試料量試験で評価できることを示した<sup>5)6)</sup>。以上の方法による試験結果を用いてDSCデータとの比較を行い、DSCデータによる伝爆性推定の方法を検討した。

爆発物の感度試験法としては落つい感度試験が最も一般的である。しかし、この方法ではジニトロベンゼンや硝安油剤爆薬のような低感度爆発物の打撃感度を測定できない。著者らは先に低感度物質の衝撃感度の序列を得るに適したMkⅢ弾動臼砲を用いた可変起爆剤試験を開発した<sup>7)</sup>。この試験法でm-ジニトロベンゼン(m-DNB)より高感度のものを+、低感度のものを-とした。又、可変起爆剤試験では測定できない高感度物質の感度測定法として小型ギャップ試験を開発<sup>8)</sup>し、この試験で粉状TNTより高感度の物質を区別した。以上の感度データとDSCとの比較を行い、DSCデータによる衝撃感度の高低を判別する方法を検討した。

## 2. 用いたデータ

### 2.1 SC-DSCデータ

著者の研究室で過去に採取された密封セル(SC)DSCデータを用いた。試験法及びデータの一部は文献<sup>1)</sup>に記載してある。DSC分解熱( $Q_{DSC}$ )は文献<sup>1)</sup>記載の方法で求めた。DSC分解開始温度( $T_{DSC}$ )はDSC曲線のベースラインを結ぶ直線と発熱ピークの上昇線の延長線との交点から得られる温度でASTM E537<sup>12)</sup>によるextrapolated onset temperatureに相当する。

### 3.2 伝爆性データ

爆ごう伝爆性データはBAMで測定されたデータ<sup>3)</sup>を用いた。高性能爆薬は全て伝爆性ありとして扱った。有機過酸化化合物や発砲剤のようないわゆる不安定物質については弾動臼砲及び弾動振子を用いて得られた可変試料量試験結果<sup>5)6)</sup>を用いた。

### 2.3 衝撃感度データ

MkⅢ弾動臼砲を用いた可変起爆剤試験及び小型ギャップ試験の結果<sup>7)8)9)</sup>を用いた。

## 3. 結果と考察

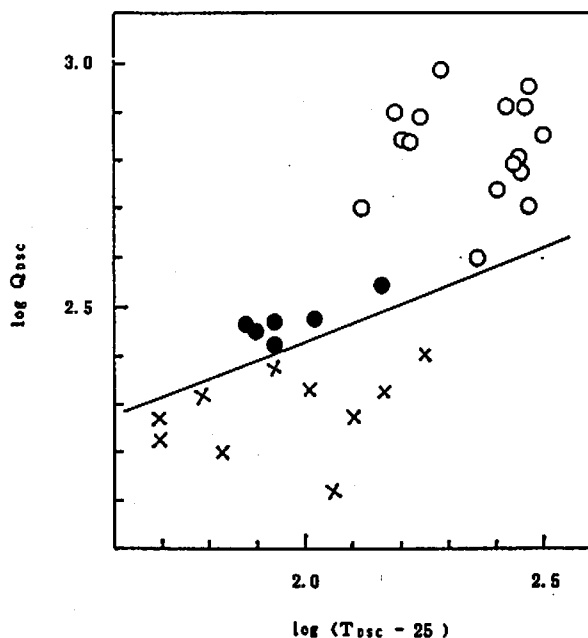


Fig. 1 Plot of  $\log Q_{DSC}$  vs.  $\log (T_{DSC} - 25)$

- detonation propagation
- deflagration propagation
- × no explosion propagation

DSCデータと伝爆性及び衝撃感度を結びつけるためにいくつかの試みを行った。結果的に伝爆性の有無の境界及び感度の限界物質について近似的に下式が成立つことを見出した。

$$\log Q_{DSC} = a \log (T_{DSC} - 25) + b \quad (1)$$

Table 1に $Q_{DSC}$ 、 $T_{DSC}$ 、 $\log Q_{DSC}$ 、 $\log (T_{DSC} - 25)$ 及び伝爆性の有無(伝爆+, 不伝爆-)を記した。

Fig. 1に $\log (T_{DSC} - 25)$ に対する $\log Q_{DSC}$ のプロットを示した。×は不伝爆、●はデフラグレーション伝爆、○は爆ごう伝爆を示す。硝酸アンモニウム、90%過酸化ベンゾイルなどが爆発伝播の限界物質であることを考慮すると、伝爆・不伝爆の境界は(2)式で表すことができる。

$$\log Q_{DSC} = 0.38 \log (T_{DSC} - 25) + 1.67 \quad (2)$$

この直線より上のは伝爆性であり、下のは不伝爆性である。ここで、(3)式で伝爆性判定関数EPを定義した。

$$EP = \log Q_{DSC} - 0.38 \log (T_{DSC} - 25) - 1.67 \quad (3)$$

$EP > 0$ のものは伝爆性で、 $EP < 0$ のものは不伝爆性と推定される。硝酸アンモニウムを除いては得られたデータの範囲で爆ごうする物質のEPは0.10以上であり、デフラグレーションを伝播する物質のEPは0.0と0.1の間であった。この傾向は更にデータを増して確認する必要がある。

Table 1 Estimation of explosion propagation and shock sensitivity from DSC data

| Compound                                                                           | Q <sub>DSC</sub><br>cal/g | T <sub>DSC</sub><br>°C | log Q <sub>DSC</sub> | log (T <sub>DSC</sub> - 25) | explosion propagation |      | shock sensitivity |      |
|------------------------------------------------------------------------------------|---------------------------|------------------------|----------------------|-----------------------------|-----------------------|------|-------------------|------|
|                                                                                    |                           |                        |                      |                             | EP                    | obs. | SS                | obs. |
| 2, 4, 6-Trinitrotoluene (TNT)                                                      | 600                       | 309                    | 2.78                 | 2.45                        | 0.18                  | +    | 0.04              | +    |
| 2, 4, 6-Trinitrophenol (picric acid)                                               | 536                       | 274                    | 2.73                 | 2.40                        | 0.15                  | +    | 0.02              | +    |
| 2, 4, 6-Trinitro-m-xylene                                                          | 637                       | 308                    | 2.80                 | 2.45                        | 0.20                  | +    | 0.06              | +    |
| m-Dinitrobenzene (m-DNB)                                                           | 700                       | 340                    | 2.85                 | 2.50                        | 0.23                  | +    | 0.07              | +    |
| 2, 4-Dinitrotoluene (2, 4-DNT)                                                     | 500                       | 320                    | 2.70                 | 2.47                        | 0.09                  | +    | -0.06             | -    |
| 2, 4, 6-Diazodinitrophenol (DDNP)                                                  | 496                       | 155                    | 2.70                 | 2.11                        | 0.23                  | +    | 0.20              | +    |
| Trimethylenetrinitramine (RDX)                                                     | 968                       | 214                    | 2.99                 | 2.28                        | 0.45                  | +    | 0.37              | +    |
| Tetramethylenetetranitramine (HMX)                                                 | 821                       | 287                    | 2.91                 | 2.42                        | 0.32                  | +    | 0.19              | +    |
| Dinitrosopentamethylene-tetramine (DPT)                                            | 690                       | 190                    | 2.84                 | 2.22                        | 0.33                  | +    | 0.26              | +    |
| Ammonium nitrate                                                                   | 401                       | 258                    | 2.60                 | 2.37                        | 0.03                  | +    | -0.09             | -    |
| (NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> · 2NH <sub>4</sub> NO <sub>3</sub> | 612                       | 288                    | 2.79                 | 2.42                        | 0.20                  | +    | 0.07              |      |
| Benzoyl peroxide (BPO)                                                             | 295                       | 112                    | 2.47                 | 1.94                        | 0.06                  | +    | 0.09              | +    |
| 90% BPO + 10% water                                                                | 265                       | 112                    | 2.42                 | 1.94                        | 0.01                  | +    | 0.04              | +    |
| 80% BPO + 10% water                                                                | 235                       | 112                    | 2.37                 | 1.94                        | -0.04                 | -    | -0.01             | -    |
| Lauroyl peroxide                                                                   | 210                       | 86                     | 2.32                 | 1.79                        | -0.03                 | -    | 0.05              | +    |
| Monoperoxyphthalic acid magnesium hexahydrate                                      | 160                       | 94                     | 2.20                 | 1.83                        | -0.17                 | -    | -0.10             | -    |
| t-Butyl perbenzoate                                                                | 293                       | 129                    | 2.47                 | 2.02                        | 0.03                  | +    | 0.04              | +    |
| Dicumyl peroxide                                                                   | 188                       | 151                    | 2.27                 | 2.10                        | -0.20                 | -    | -0.22             | -    |
| Azodicarbonamide                                                                   | 250                       | 203                    | 2.40                 | 2.25                        | -0.13                 | -    | -0.20             | -    |
| α, α'-Azobisisobutyronitril (AIBN)                                                 | 290                       | 100                    | 2.46                 | 1.88                        | 0.08                  | +    | 0.13              | +    |
| p-Toluenesulfonyl hydrazide                                                        | 220                       | 128                    | 2.34                 | 2.10                        | -0.13                 | -    | -0.15             |      |
| 5-Chlorothiadiazole (5-CT)                                                         | 350                       | 168                    | 2.54                 | 2.16                        | 0.05                  | +    | 0.01              | +    |
| Sodium dimethylsulfinate                                                           | 159<br>71                 | 100<br>252             |                      |                             | -0.10                 | -    | -0.12             |      |

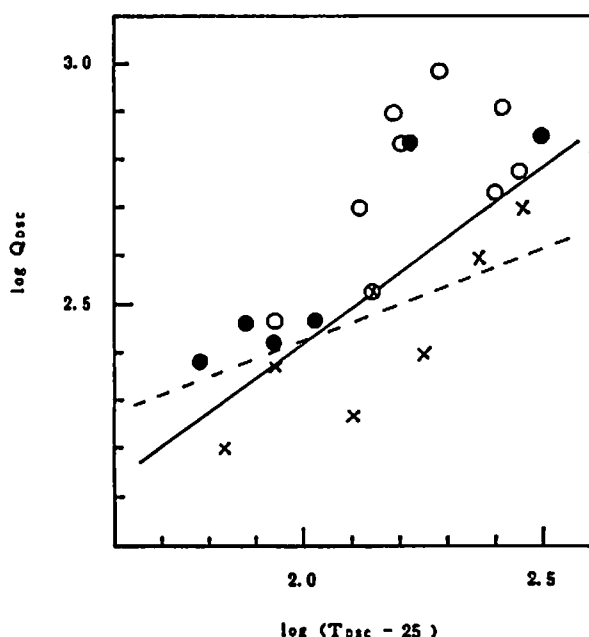


Fig. 2 Plot of  $\log Q_{DSC}$  vs.  $\log (T_{DSC} - 25)$

- × less sensitive than m-DNB
- between TNT and m-DNB
- more sensitive than TNT
- ⊗ low-sensitive at solid and high-sensitive at liquid containing bubbles

物質によってはDSC曲線が2つのピークを持つものがある。ジメシルナトリウム<sup>10)</sup>やテトリル<sup>11)</sup>などがその例である。このような場合には次のEP'を用いることとした。

$$EP' = \log(Q_1 + Q_2) - 0.38 \log \left( \frac{T_1 \times Q_1 + T_2 \times Q_2}{Q_1 + Q_2} - 25 \right) - 1.67 \quad (4)$$

ここに、 $Q_1$ 及び $T_1$ はそれぞれ、第1のピークの分解熱と分解開始温度、 $Q_2$ 及び $T_2$ はそれぞれ第2のピークの分解熱と分解開始温度を表わす。

### 3.2 衝撃感度の推定

衝撃感度の境界物質としてはm-DNBが知られている<sup>3)</sup>。m-DNBより高感度物質を+で、低感度物質を-でTable 1に記した。 $\log(T_{DSC} - 25)$ に対する $\log Q_{DSC}$ のプロットをFig. 2に示した。この図の中で、×はm-DNBより低感度、●はm-DNBとTNTの中間の感度、○はTNTより高感度であることを示す。m-DNBの感度を境界とすると、その境界における $Q_{DSC}$ と $T_{DSC}$ との関係は(5)式で表される。

$$\log Q_{DSC} = 0.72 \log (T_{DSC} - 25) + 0.98 \quad (5)$$

この直線より上のはm-DNBより高感度で、下のはm-DNBより低感度である。ここで、(6)式で感

度判定関数SSを定義した。

$$SS = \log Q_{DSC} - 0.72 \log (T_{DSC} - 25) - 0.98 \quad (6)$$

$SS > 0$ のものはDNBより高感度で、 $SS < 0$ のものは低感度である。この関数を用いて感度の境界はほぼ推定できるが、感度がm-DNBより高いものについて感度の高低を論ずるのはここに用いたデータの範囲では難しいようである。

Fig. 2の破線は伝爆性の有無の境界線であり、実線はm-DNBの感度に対応する直線である。高分解熱—高分解開始温度領域では感度が低くても伝爆性を持つものがあることが注目される。低分解熱—低分解開始温度領域ではデータが不足で細かい議論はできない。

### 3.3 本推定法の問題点

本推定法で用いた伝爆性データ及び感度データは粉状物質についてとられたものである。脱気して固型化した物質は高エネルギーであっても伝爆性を失うものもあり得る。これはコンボジット推進薬の例に見られる<sup>11)12)</sup>。又、液状物質は気泡を含むことによって伝爆し易くなる<sup>3)</sup>ので、ここで求めた境界が成立つかどうかは疑問である。固型化

したり、液体に気泡を入れると感度も増大する。5-CT (Fig. 2における⊗)についてはコメントを要する。この物質は凝固点が約20℃で、固型では落つい試験で5kg/100cmで6回中6回不爆である。しかし、液体で気泡が含まれると100g×20cmで6回中6回爆発する<sup>13)</sup>。5-CTは本推定法では感度はm-DNBと同等と推定される。これは粉状物質のそれと考えられる。

DSCデータの問題点として $Q_{DSC}$ のバラツキの大きいことがあげられる。測定器や測定者によって得られる数値にかたよがりがある場合がある。本推定法を自分のデータを用いて適用する場合には $Q_{DSC}$ の標準化を行うか、あるいは(3)及び(6)式を自らのデータを用いてつくる必要がある。

### 謝 辞

本研究の一部は火薬工業技術奨励会の助成金によって行われた。ここに謝意を表する。

### 文 献

- 1) 吉田忠雄, 田村昌三, 伊藤 葵, 新井 充, 大内 博, 「化学薬品の安全」, 大成出版社(1982); "Safety of Reactive Chemicals", Elsevier (1987)
- 2) 吉田忠雄, 「反応性化学物質の危険性評価」, 染料と薬品, 32, 86(1987)
- 3) United Nations Committee of Experts on the

Transport of dangerous Goods, "Recommendations on the Transport of Dangerous Goods. Tests and Criteria", United Nations (1986)

- 4) H. Koenen, K. H. Ide and K. H. swart, "Sicherheits technische Kenndaten explosionsfähigen Stoffe", Explosivstoffe, 9, 4, 30 (1961)
- 5) T. Yoshida, K. Muranaga, T. Matsunaga and M. tamura, "Evaluation of Explosive Properties of Organic Peroxides with a Modified Mk III Ballistic Mortar", "J. Hazardous Materials, 12, 27 (1985)
- 6) 松永猛裕, 池田義之, 平井靖男, 萩井英彦, 「弾動振子による有機過酸化物の伝爆性及び静的爆発力試験法の研究」, 安全工学, 24, 247 (1985)
- 7) 村永浩太郎, 松永猛裕, 田村昌三, 安部隆幸, 吉田忠雄, 「Mk III弾動臼砲の性能と応用(X)弾動臼砲を用いた爆発性物質の衝撃感度の測定法」, 工業火薬, 46, 162 (1985)
- 8) 松永猛裕, 村永浩太郎, 伊藤 葵, 田村昌三, 蔵持 勇, 吉田忠雄, 「Mk III弾動臼砲の性能と応用(XI)弾動臼砲を用いた小型カードギャップ衝撃感度試験法」, 工業火薬, 46, 327(1985); "Performance and Applications of the Mk III Ballistic Mortar (XI)-Use of the Mk III Ballistic for a small card gap shock sensitivity test", HSE Transl. No.11562 (1986)
- 9) T. Yoshida, K. Muranaga, I. Kuramochi, T. Matsunaga and M. Tamura, "Evaluation of Explosive Properties of Energetic Materials using Mk III Ballistic Mortar", Annales des Mines, Janvier-Fevrier 1986, 46 (1986)
- 10) 伊藤 葵, 森崎 繁, 村永浩太郎, 松永猛裕, 遠山和弘, 田村昌三, 吉田忠雄, 「ジメチルスルホキシド-水素化ナトリウム-ディスパーション反応生成物の危険性評価」, 安全工学, 23, 269 (1984)
- 11) 大内 博, 伊藤 葵, 村永浩太郎, 森崎 繁, 林 維明, 張 文禮, 伊地知哲朗, 武井秀一, 安部隆幸, 田村昌三, 吉田忠雄, 「5-クロロ-1, 2, 3-チアジアゾール(5-CT)の火災・爆発危険性の評価」, 工業火薬, 45, 73(1984)
- 12) ASTM, "Standard Method for Assessing the Thermal Stability of Chemicals by Methods of Differential Thermal Analysis" ASTM E 537-76 (1976)

## Prediction of Fire and Explosion Hazards of Reactive Chemicals (I).

### Estimation of Explosive Properties of Self-Reactive Chemicals from SC-DSC Data

by Tadao YOSHIDA\*, Fujiroku YOSHIKAWA\*, Mamoru ITOH\*  
Takehiro MATSUNAGA\*, Masatoshi WATANABE\*\*  
and Masamitsu TAMURA\*

The correlations of observed explosion propagation and shock sensitivity with DSC data of self-reactive materials were examined. Plot of DSC decomposition heat ( $Q_{DSC}$ ) against DSC extrapolated onset temperature ( $T_{DSC}$ ) gave two distinctive scattering area of points for explosion propagation and no propagation. From the plot, the following judgement function  $EP$  was derived:

$$EP = \log Q_{DSC} - 0.38 \log (T_{DSC} - 25) - 1.67$$

If  $EP$  is less than 0, no explosion propagation is expected and vice versa.

Similarly, the  $SS$  function for shock sensitivity was derived as follows:

$$SS = \log Q_{DSC} - 0.72 \log (T_{DSC} - 25) - 0.98$$

If  $SS$  is Less than 0, the sensitivity is expected less than m-dinitrobenzene and vice versa.

(\*Department of Reaction Chemistry, Faculty of Engineering, The University of Tokyo, Hongo, Bunkyo-Ku, Tokyo 113, Japan

\*\*Tokyo Laboratory, Nippon Peroxide Co. Ltd., 1-22-6, Shinden, Adachiku, Tokyo 123, Japan)

## ニュース

\*\*\*\*\*

### 論文公募のニュース

西ドイツ、カールスルーエの研究所—推薬爆薬フ  
ラウンホーヘル研究所—で1988、6月開催予定の  
燃焼、爆轟現象国際会議に論文を求めています。  
300語以内の抄録は今年11月末日まで、採否の  
決定は来年1~2月にするから、完成原稿を3月末  
日までに送ることとなっています。講演時間は20  
分で、ポスターも計画しています。近時は日本から  
の出席もあります。

次に同じ土地で、同じ研究所主催の1989、6月  
の環境試験法国際会議についても抄録期限来年3月  
末で求めています。内容は火薬に特に関係なく、大  
気汚染、振動、材料の寿命等について測定法、シ  
ミュレーション統計、基準、制御法等です。同研究所  
の仕事内容は火薬を主としていますが、その外にも手  
を拡げつつあるように見えます。

(水島容二郎)