

断熱条件下における自然発火反応性の研究 (第1報)

Linoleic acid, Nitrocellulose and Triethanolamine
trinitrate biphosphate

沢 田 維 男*

化学物質の熱安定性の研究の一環として、一定温度で分解発火の生起時間を、PID-SCR 温度制御技術を適用した断熱条件下で行う自然発火試験器により求め、環境条件による熱安定性の懸念を、活性化エネルギー等を算出して検討した。Linoleic acid は環境温度が 70°C 以上になると、脱脂綿とも反応する。Nitrocellulose は現行安定試験結果と相関があるようであり、貯蔵安定度試験として活用の可能性が考えられる。Frank-Kamenetskii and Chambré の熱発火限界条件を適用し、熱発火限界温度および限界葉径を Triethanolamine trinitrate biphosphate について求めた。

1. 緒言

自然発火¹⁾とは、「物質が空気中で、発火温度より遙に低い温度で自然に発熱し、その熱が長期間蓄積されて発火点に達し、遂に燃焼に到る現象」と定義されている。これは火災爆発災害の主要な要因の一つであるので、古くから硝酸エステル類のみならず石炭、油類、金属粉末等においても研究されているが、最近では新しい化学製品成はその製造工程において使用される諸物質等若しく増大しつつあり、これらの自然発火反応性についても解明すべき必要性が高まっている。

自然発火の研究は、M. Berhelot²⁾ あたりに遡ることが出来るであろうが、解析的に現象解明を行ったのは N. Semenov³⁾ ということが出来、現在の熱発火理論の基礎となっている。Semenov は考える系内で熱の発生速度と放散速度を縦軸に、温度を横軸に熱発火モデルグラフで表わし、両者が接する釣合条件から発火限界条件を求めた。

発火が起る迄の誘導期間内では、物質の消耗はそれ程多くないと考え、これを無視、つまり零次反応と仮定した。これは発熱量が充分大であれば満足され、C. F. H. Tipper⁴⁾ は具体的に断熱自己加熱 $\Delta H/Cv(\Delta H$: 発熱量, Cv : 恒容比熱) が $10^2 \sim 10^3$ のオーダーであれば差支ないという。

筆者は、化学物質の熱安定性の研究の一環として、

一定温度で分解発火が生起する時間を、最近琴寄、内藤⁵⁾ が開発した断熱条件下で行う自然発火試験器 (SIT-1) により求め、環境条件における熱安定性を活性化エネルギー等を算出して検討した。

堆積貯蔵状態の工業製品は通常断熱条件下にはないが、発火誘導期間中の緩慢な発熱過程を対象とすることは本実験と共通であるので、D. A. Frank-Kamenetskii and P. L. Chambré⁶⁾ の温度勾配を考慮した熱発火限界条件を適用することにより、熱発火限界温度(物質が発火する最低の環境温度)および限界葉径(物質が発火する最少の堆積量)を求めることが出来、Triethanolamine trinitrate biphosphate (TEA-TN-BP) につき試算した。

断熱条件下で分解発火温度、時間を測定する方法は、古く銀塚試験⁷⁾、H. J. Pasman の断熱貯蔵試験⁸⁾、小林、井上の自然発火試験装置⁹⁾、Dr. D. Lemke (BAM) の自己加熱断熱貯蔵試験¹⁰⁾ 等がある。これらは何れも可成りの量の試料を要し、殆ど水浴を用いるので、実用的ではあるが、試験温度等の制約を受ける。

本試験器は、約 1 g 以下の少量の試料を用い、空気浴を用いるので熱容量が小さく温度の追従性が良く、約 200°C 位迄の所望の温度で試験を行うことが出来るので研究室用には適当である。

2. 実験方法

2.1 実験装置

実験装置は前述の如く、自然発火試験器 (SIT-1)⁵⁾ を用いたが、熱電対に Hoskins 社 C-A シース (各線径 0.076mm, 外径 0.5mm) を用いているのが異なる。

昭和55年 8月18日受理

*近畿大学理工学部経営工学科

〒577 東大阪市小若江 3丁目 4番 1号

TEL 06-721-2332

2.2. 実験試料

試料は内容積 2ml, 通常底部に通気孔を有する石英セル (Sample cell) に、液体の場合は、脱脂綿或はガラスウール等に含浸分散させステンレス金網上に置き、固体の場合は、その儘採取する。今回報告する自己発熱性試料 Nitrocellulose, TEA-TN-BP については 1 部含浸分散剤を使用せず底部に通気孔のないサンプルセルでも行った。

C-A 熱電対は先端がセルの中心になる如く挿入し、空気内浴の熱電対の先端と同一水平面上に位置する如くする。

実験試料は、先づ Linoleic acid ついで、Nitrocellulose, TEA-TN-BP について行った。

3. 解析方法

3.1 断熱条件下の緩慢な発熱反応系の昇温軌跡¹⁾

不均一系の反応でも、反応量が微小な範囲であれば、反応に伴う濃度変化を無視し、零次反応と考え得る。これは前述の如く試料の発熱量が充分大きければ満足される。又試料の熱容量が或昇温範囲 ΔT 中一定であるとすると、試料の昇温軌跡は次の如く変わされる。

$$\ln \Delta t = \frac{E}{RT} + \ln \frac{\Delta T C \rho}{A \cdot \Delta H} \quad (1)$$

Δt は設定温度 T から、一定昇温幅 ΔT だけ昇温するに要する時間である。

E は反応の活性化エネルギー、 R は気体定数、 ρ は密度、 A は反応の傾度因子である。

$\ln \Delta t$ と $1/T$ とは比例する筈であり、活性化エネルギー E を求めることが出来る。

従って、発火に到る誘導期間中は、反応量が微量であるので、零次反応と考え、その間熱容量も一定であると考え得るので、設定温度 $T(^{\circ}\text{K})$ より一定温度 ΔT (deg., 2.5°C etc.) だけ昇温する時間 ΔT (sec.) を実験装置から求め、試料およびその環境条件による影響を、 $\ln \Delta t$ と $1/T$ の関係、活性化エネルギー等を求めて、検討することが出来る。

3.2 Frank-Kamenetskii の熱発火限界条件の適用¹¹⁾¹²⁾

Semenov の熱発火理論では、系内の温度を均一と考えているため、充分攪拌の行われている気体或は比較的熱伝導率の良い凝縮系の発火の場合は差支えないが、一般的な堆積貯蔵状態の発火を考える時には、系内の温度分布を考慮する必要が生じて来る。

Fourier の熱伝導式は

$$C \rho \frac{\partial T}{\partial t} = \text{div } \lambda \text{ grad } T \quad (2)$$

λ は熱伝導率である。

これに化学反応熱による項即ち Arrhenius 型の反

応項を加えると、反応物質の流動のない系の熱収支の基礎式を得る。

$$C \rho \frac{\partial T}{\partial t} = \lambda \nabla^2 T + \Delta H C^* A \exp(-E/RT) \quad (3)$$

軸対称一次元の形状を考え、

$$\nabla^2 T \equiv \left(\frac{\partial}{\partial x^2} + \frac{j}{x} \frac{\partial}{\partial x} \right) T \quad (4)$$

とする。 j は形状を示すパラメーター、 C^* は濃度項を表わす。

発火の限界条件を求めるので、(3)式の完全解は不要で、定常解を求めればよい。従って、

$$\lambda \nabla^2 T + \Delta H C^* A \exp(-E/RT) = 0 \quad (5)$$

と置き、これを解けばよい。

更に、無次元坐標 ξ と無次元温度 θ を導入し、無次元変換すると、

$$\xi \equiv \frac{x}{r} \quad (6)$$

x は空間坐標

$$\theta \equiv \frac{E}{RT_c} (T - T_c) \quad (7)$$

T_c は発火限界温度

$$\frac{d^2 \theta}{d\xi^2} + \frac{j}{\xi} \frac{d\theta}{d\xi} + \delta e^{\theta} = 0 \quad (8)$$

ここに

$$\delta \equiv \frac{\Delta H}{\lambda} \frac{E}{RT_c^2} T_c^2 \cdot A \exp(-E/RT_c) \quad (9)$$

とし、 δ は Frank-Kamenetskii の δ ともいう。

(8)式は、表面温度が与えられた場合 (第 1 種の境界条件) について、Frank-Kamenetskii, Chambré, Enig etc. が解き、発火が起るのは、前記の無次元パラメーター δ が次に示す限界値 δ_c を越す場合であるとされている。

	δ_c	θ_c	計算者
$j=0$ (平行平板)	0.88	1.20	Frank-Kamenetskii
$j=1$ (無限円筒)	2.00	1.38	Chambré
$j=2$ (球)	3.32	1.61	"

δ_c が決ると、発火しない場合の系内の温度上昇の最高値 (定常温度分布は放物線ゆえ最高値は中心) θ_c が求められる。

(9)式を整理すると、

$$\ln T_c + \frac{E/R}{2T_c} = \ln r + \frac{1}{2} \ln \frac{\Delta H \cdot A E/R}{\delta_c \lambda} \quad (10)$$

さて、この熱発火条件式は、断熱条件下にはない発熱過程と熱損失過程の釣合いに基づき成立している。一方昇温軌跡式(1)は、断熱条件下という前提に立つため、発熱過程のみを対象としている。併し乍ら発熱過

程に関する限り、物質の緩慢な発熱反応を対称とする点は共通である。即ち断熱昇温軌跡式中の $E, A, \Delta H$ 値や発熱火条件式中的それらは全く同一の物理量を表わしていると考えて差支ない。

従って(1)式より、

$$a = E/R, \quad b = \ln \frac{AAH}{\Delta T C \rho} \quad (2)$$

と置き、これを(4)式に代入して、 $E, A, \Delta H$ を消去すると、

$$\ln T_c + \frac{a}{2T_c} = \ln r + \frac{1}{2} \left(\ln \frac{a \cdot \Delta T C \rho}{\delta \cdot \lambda} - b \right) \quad (3)$$

熱伝導度 λ 単位体積当りの熱容量 $C \rho$ および熱拡散率 α との間には、

$$\lambda = \alpha \cdot C \rho \quad (4)$$

なる関係があるので、結局、

$$\ln T_c + \frac{a}{2T_c} = \ln r + \frac{1}{2} \left(\ln \frac{a \cdot \Delta T}{\delta \cdot \alpha} - b \right) \quad (5)$$

となる。

従って、発火限界温度 T_c の算出のためだけであれば、 $E, A, \Delta H, C \rho$ や λ の値はなくてもよく、自然発火試験装置で得られる実験値の他は熱拡散率 α のみを知ればよい。

発火限界温度上昇幅 ΔT_c は、(7)式から、

$$\Delta T_c = \theta_c \frac{RT_c^2}{E} \quad (6)$$

により求めることが出来る。

更に、 T_c は当然堆積量 r の増大と共に減少するが、環境温度 $T = T_c$ と指定して、限界粒径 r_c を決定することが出来る。

4. 実験結果

実験試料としては、先づ琴寄等⁵⁾が自然発火性堆積物のモデルとして、これ迄未検討であった純粋の Linoleic acid を乾燥脱脂綿に附着させた系を測定対象として、詳細な研究を行っているのだから、本実験でもこれについて検討を行うこととした。

次には、古くから自然発火反応性の研究が多数行われている Nitrocellulose を採り上げ、更に殆ど研究が行われていない硝酸エステル塩 TEA-TN-BP について検討を行った。

4.1 Linoleic acid $C_{18}H_{32}O_2$ ($CH_2[CH_2]_4CH=CH \cdot CH_2CH=CH[CH_2]_7COOH$)

Fig. 1 に測定結果例を示す。試料 152mg, 含浸分散剤グラスウール 79mg, 設定温度 $T = 95^\circ C$, O_2 気流中 1.0 kg/cm² (2.7cc/min.)

チャートの縦軸は、熱起電力—温度 ($^\circ C$) で、試料温度 T_s は、最小目盛 2.5mm = 3.75 $^\circ C$, 温度差 $T_s - T_c$ は最小目盛 2.5mm = 0.05 $^\circ C$ である。横軸は時

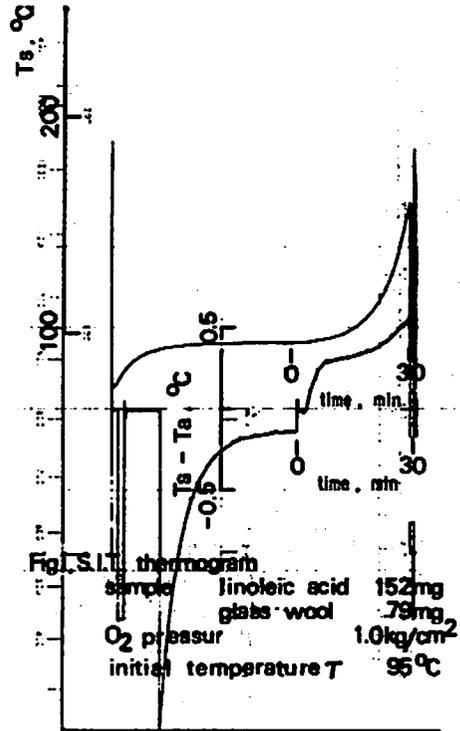


Fig. 1 SIT thermogram

間 (min.) で 1.25mm/min., 最小目盛 2mm = 9.6sec. (1.6min.) である。

通常 N_2 気流 0.5kg/cm² (1.19cc/min.) 中で、所定の設定温度 $T = 95^\circ C$ 迄昇温する。これは T_s (試料温度) - T_c (環境温度) = 0 即ち $T_s - T_c$ の昇温軌跡が平行状態となり安定した時点であり、この時、所定の環境条件 O_2 1.0kg/cm² に切替え、測定開始点とする。この例では 45min. を要した。設定温度から $\Delta T^\circ C$ 昇温迄の時間 Δt を求めるが、 $\Delta T = 2.5^\circ C$ (100 μV) の所要時間 $\Delta t = 9.60min.$ で、発火所要時間 $\Delta t = 30.08min.$ であった。

(i) 分解発火反応性

O_2 0.5kg/cm², $T = 56 \sim 95^\circ C$, 試料 50mg, 含浸分散剤脱脂綿 50mg, で行い、 $\Delta T = 2.0 \sim 9.5^\circ C$ の所要時間を求めた。

各設定温度 T ($^\circ K$) において求めた ΔT 昇温所要時間 Δt , 即ち分解発火誘導時間の対数 Δt と、 $1/T$ の関係を図示すると夫々略々直線関係が成立する。従って(1)式から夫々の見掛上の活性化エネルギー E を最小自乗法を適用して求めた。

$\Delta T = 2.5^\circ C$ の場合を図示すると、Fig. 2 の如くである。

$E = 9.9 kcal/mole$ となるが、これは琴寄等⁵⁾の $E = 18.3 kcal/mole$ と比較すると著しく小さい。

これは主として実験試料の純度の差によるものであ

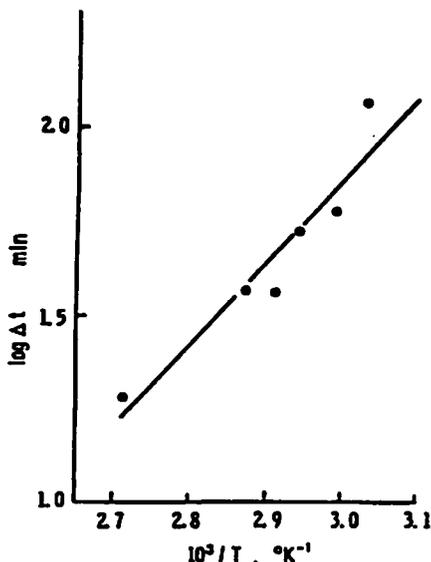


Fig. 2 Linear relation between $\log \Delta t$ at $\Delta T = 2.5^\circ\text{C}$ and $1/T$; linoleic acid 50mg (purity 92%) in O_2 0.5kg/cm², activation energy 9.9kcal/mole

ろう。即ち琴寄等の試料の純度 99.0% (中尾薬品KK製) で、本実験試料の純度 92.1% (和光純薬工業KK試薬) で、不純物はどれも不飽和度の高い脂肪酸 Linolenic acid であるによる。

このように本実験で求められる活性化エネルギーは、実験試料、環境条件等の諸因子に著しく影響を受ける。

(ii) 発火誘導期間中の反応

前述の実験で、各分解上昇温度 $\Delta T = 2.0 \sim 9.5^\circ\text{C}$ に対応する活性化エネルギーを求めると、 $E = 10.1 \pm 0.14$ kcal/mole, $n = 16$ で、 ΔT に無関係に一定である。

従って、分解から発火に到る誘導期間中の酸化発熱反応機構には変化がないことが考えられる。

(iii) 含浸分散剤脱脂綿との反応性

Fig. 3 に、脱脂綿/リノール酸の昇温時間におよぼす影響を、 O_2 1.0kg/cm², 設定温度 60, 70, 100°C で検討した結果を示す。

60°C の実験結果は琴寄等の行えるものであり、100°C では含浸分散剤として不活性なガラスウールでも検討した。

琴寄等の $T = 60^\circ\text{C}$, O_2 2.3cc/min., $\Delta T = 1.25^\circ\text{C}$ の実験では、発火反応誘導時間 Δt は、cotton/linoleic acid = 1 附近が最小であるが著しい変化はない。即ちこの比を Linoleic acid の分散度と考えると、分散度 1 附近では分散度による脱脂綿との反応性の変化は余り考えなくてよい。

本実験の $T = 70^\circ\text{C}$, O_2 2.7cc/min., $\Delta T = 2.5^\circ\text{C}$ では cotton/linoleic acid 比が更に大、即ち分散がよくなるに従い Δt が小、反応性の増大傾向が窺える。

更に $T = 100^\circ\text{C}$ では、分散比の増大に従い反応性が著しくなる。

併し $T = 100^\circ\text{C}$ でも、分散剤として不活性なガラスウールを用いると、分散比の増大に拘らず Δt が略々一定で、反応傾向は認め難いといえる。

従って、Linoleic acid は、70°C 以上では分散がよくなると反応性を呈し、更に 100°C では著しくなる。

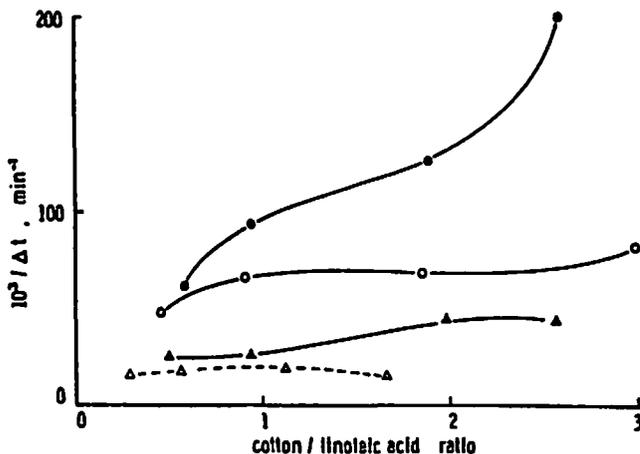


Fig. 3 Effect of cotton/linoleic acid ratio on the times taken to produce a temperature rise of 2.5°C in O_2 1.0kg/cm², linoleic acid 50mg.

- at 100°C,
- at 100°C (glass wool)
- ▲ at 70°C,
- △ by Kotoyori et al. (a temperature rise of 1.25°C at 60°C ; linoleic acid 90mg)

即ち Linoleic acid と脱脂綿は、温度、分散度により反応性を呈する。

4.2 Nitrocellulose

(1) 試料

窒素量 $N=12.16, 12.17, 13.45\%$ 及び安定度試験不合格品の $N=12.75\%$ の各試料につき、湿綿葉（水分約30%）については、 N_2 $0.5\text{kg}/\text{cm}^2$ 気流中で 50°C 、約3hrs. 乾燥後、各設定温度になる迄約1hr. で昇温し、標準空気 (O_2 20% N_2 80%) 或は、 N_2, O_2 $0.5\text{kg}/\text{cm}^2$ 気流中で、発火誘導時間を求めた。

試料 $N=12.17\%$ については、サンプルセルの底部に通気孔のないもので行った。

(2) 実験結果

Fig. 4 に、湿綿葉 $N=12.16\%$ 、201mg、 150°C 、空気気流中 $0.5\text{kg}/\text{cm}^2$ で行った測定結果例を示す。

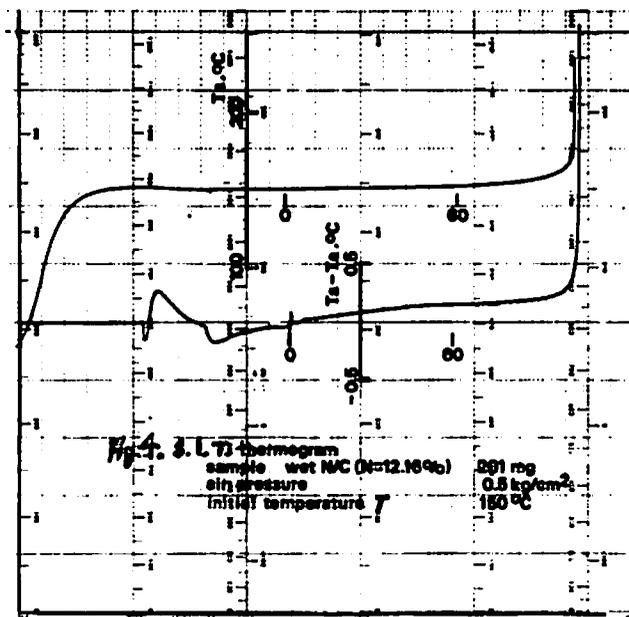


Fig. 4 S. I. T. thermogram

る。これは有底セル中での実験であるので、試料環境が流動気流中ではないので可成り大きい値を得たが、 N_2 気流中の値に比較すると、尚著しく小さい。

$N=13.45\%$ 湿強綿葉試料は $E=78.9\text{kcal}/\text{mole}$ で、弱綿葉試料 $N=12.16\%$ の値よりも著しく大で分解反応が起り難い。

$N=12.75\%$ の安定度試験不合格品では、 $E=62.1\text{kcal}/\text{mole}$ で他の良品の何れよりも小さく、分解反応を起し易いことが窺える。

本試料の安定度試験結果は、Abel Heat Test 80°C 、22.10min. (30min. 以上合格)、Methylviolet Test 135°C 、13min. (30min. 以上合格) によるものである。こ

強綿葉 $N=13.45\%$ 、149mg、 150°C 、空気気流中 $0.5\text{kg}/\text{cm}^2$ で行った際、発火時点で爆発に到り、サンプルセルを破壊したが、昇温軌跡としては、上記と特に差異は認められなかった。

(i) 分解発火反応性

各試料の夫々の設定温度 $T=139\sim 159^\circ\text{C}$ における $\Delta T=2.5^\circ\text{C}$ に要する分解昇温時間 dt を求め、 $\log dt$ と $1/T$ の関係を示すと、Fig. 5 に示す如くであり、何れも略々直線関係を示すと考えられる。

$N=12.16\%$ では、湿試料 $E=66.9\text{kcal}/\text{mole}$ 、乾燥試料 $E=65.9\text{kcal}/\text{mole}$ で大差ないといえるが、湿試料 N_2 気流中 $E=89.6\text{kcal}/\text{mole}$ で著しく大きく分解反応が起り難く、 N/C の分解反応でも O_2 の影響即ち酸化反応が寄与することが大である。

$N=12.17\%$ の乾燥試料は、 $E=74.5\text{kcal}/\text{mole}$ であ

れらは何れも分解の初期段階を検出するものであるが、本実験結果と相関関係が認められるようである。

以上の如くであるが、活性化エネルギーとしては、 $60\sim 90\text{kcal}/\text{mole}$ で、従来の他の方法で求められた値に比較すると大である。

(ii) 発火誘導期間中の反応

本実験で、各分解上昇温度 $\Delta T=2.0\sim 6.0^\circ\text{C}$ に夫々対応する活性化エネルギーを求めた結果を図示すると、Fig. 6 の如くである。

発火誘導期間の初期分解反応 $\Delta T=2.5\sim 3.0^\circ\text{C}$ に相当する段階迄の活性化エネルギー変化は複雑であるが、以降は ΔT の増大に従い僅かに漸減或は略々一定にな

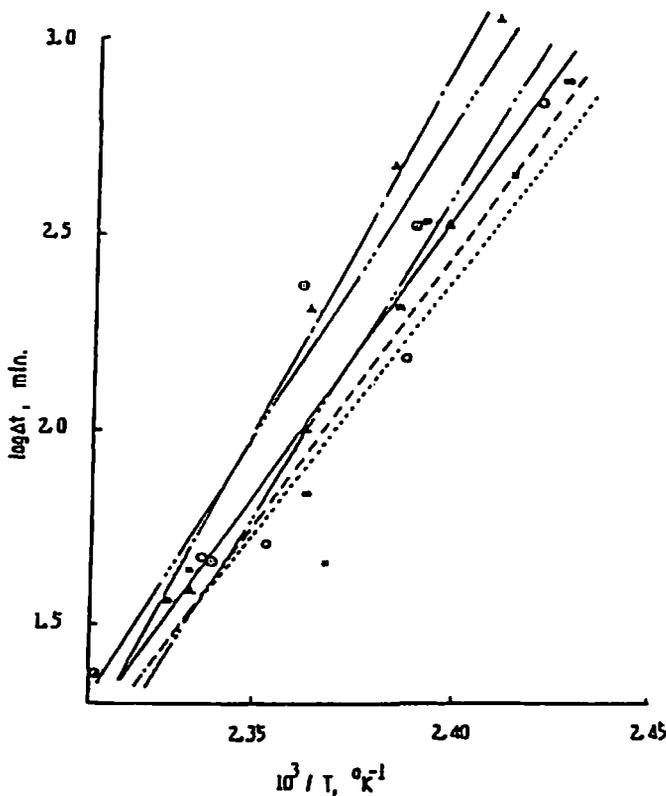


Fig. 5 Linear relation between $\log \Delta t$ at $\Delta T=2.5^\circ\text{C}$ and $1/T$

E kcal/mole

- wet N/C (N=12.16%) 200mg in air, 66.9
- dry N/C (N=12.16%) 150mg in air, 65.6
- ⊙-----dry N/C (N=12.17%) 100mg in N_2 , 74.5, bottom closed cell
- ▲-----wet N/C (N=12.16%) 200mg in N_2 , 89.6
- △-----wet N/C (N=13.45%) 100mg in air, 78.9
- wet N/C (N=12.75%) 200mg in air, 62.1

る傾向を示し、分解反応機構に著しい変化は認められない。

(iii) 瞬間発火温度

$\log \Delta t$ と $1/T$ の関係から瞬間発火温度を求めると、約 $197\sim 211^\circ\text{C}$ であり、従来の他の方法で得られた値と大差はない。

4.3 Triethanolamine trinitrate biphosphate



TEA-TN-BP は現在狭心剤として活用されているが、製造中暫々発火々災を起したことがあるという。

(1) 試料

用いた TEA-TN-BP は、粒状、純度 98% 以上(三洋薬品 K. K. 製のものである。常温では粒状固体であるが、設定温度では溶解液体となるので、不活性な含浸分散剤がラスウールを用いた。

設定温度 $T=65\sim 80^\circ\text{C}$ で行ったが、分解蒸発を行うようであるので、予め環境温度を設定温度に近づけて置き速かに測定が開始出来るようにした。

尚サンプルセル底部に通気孔のないものでも行った。

(2) 実験結果

Fig. 7 に、試料 198mg, ガラスウール 29mg, 66.5°C , 空気気流中 $0.5\text{kg}/\text{cm}^2$ で行った測定例を示す。

空気気流中 $0.5\text{kg}/\text{cm}^2$, $T=66.3\sim 73.5^\circ\text{C}$, N_2 $0.5\text{kg}/\text{cm}^2$, $T=67.0\sim 74.0^\circ\text{C}$; 有底セル中, $T=65.0\sim 80.0^\circ\text{C}$ で夫々行ったが、 $\Delta T=2.5^\circ\text{C}$ の場合につき、 $\log \Delta t$ と $1/T$ の関係を図示すると、Fig. 8 の如くであり、略々直線関係を示す。

この場合の活性化エネルギーは、空気気流中 $0.5\text{kg}/\text{cm}^2$, $E=80.1\text{ kcal}/\text{mole}$; N_2 $0.5\text{kg}/\text{cm}^2$, $E=58.8\text{ kcal}/\text{mole}$; 有底セル, $E=64.0\text{ kcal}/\text{mole}$ である。

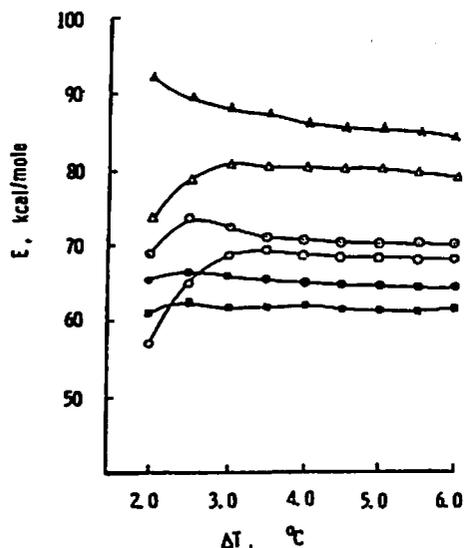


Fig. 6 Relation between activation energy and ΔT ;

- wet N/C (N=12.16%) in air
- dry N/C (N=12.16%) in air
- ⊙ dry N/C (N=12.17%) in N_2 , bottom closed cell
- ▲ wet N/C (N=12.16%) in N_2
- △ wet N/C (N=13.45%) in air
- wet N/C (N=12.75%) in air

これらの値は、硝酸エステル系としては、過大であるが、既に昇温過程で NO, NO_2 が検出される。

又 N_2 気流中の値が著しく小さく、酸化反応以外の反応の進行が考えられる。

(3) 熱発火限界温度、限界温度上昇幅および限界薬径の算出

熱発火理論では、反応物質系に流動のない場合を考えているので、熱発火限界条件を求める際の熱特性値は、本実験値では有底サンプルセルによるものの方が好ましいが、通気孔を有するものについても試算比較した。

尚算出に必要な熱拡散率 $\alpha = 7.1 \times 10^{-4} \text{cm}^2/\text{sec. at } 14^\circ\text{C}$ は、フラッシュ法（熱定数測定装置 TXP08, 三鬼科学システム K. K.）により求めたものである。

(i) 空気気流 $0.5 \text{kg}/\text{cm}^2$ の実験

(1) 02式から、 $\Delta T = 2.5^\circ\text{C}$ 昇温時間の対数 $\ln \Delta t$ と $1/T$ の実験式から、最小自乗法により、 a, b を求めると、

$$a = 40.332780 \times 10^3, \quad b = -112.09957$$

となる。

本試料堆積貯蔵状態を球形とすると、00式から Chamberé の $\delta_c = 3.32$ となる。かつて 10kg 貯蔵したことがあるとのことであるので、密度 $\rho = 0.89 \text{g}/\text{cm}^3$ とする

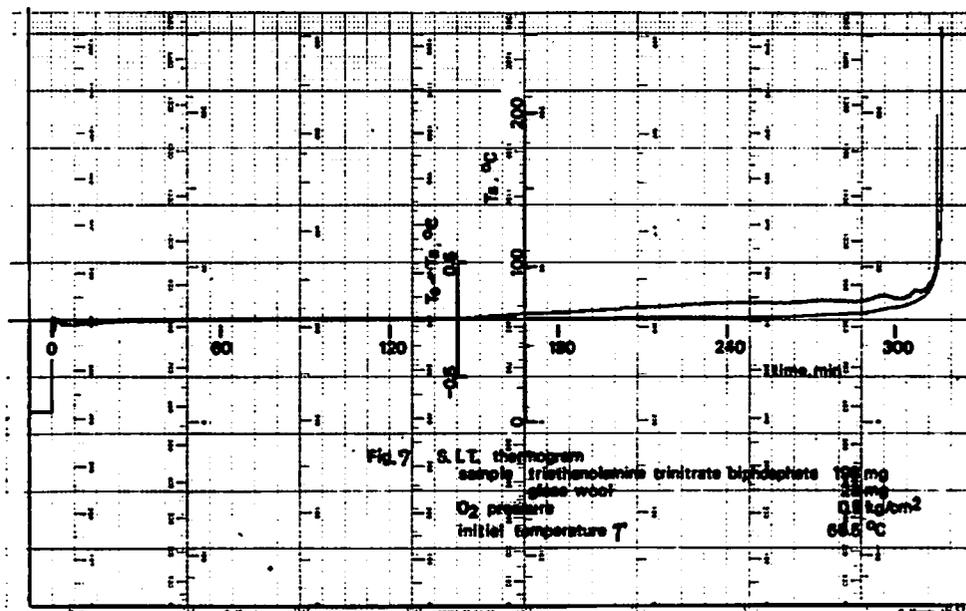


Fig. 7 S. I. T. thermogram

と、半径 $r = 30 \text{cm}$ となる。

これらの値並びに、前述の別途求めた熱拡散率 $\alpha = 7.1 \times 10^{-4} \text{cm}^2/\text{sec.}$ を式に代入すると、

$$\ln T_c + \frac{40.332780 \times 10^3}{2T_c} = \ln 30 + \frac{1}{2}$$

$$\left(\ln \frac{40.33780 \times 10^3 \times 2.5}{3.32 \times 7.1 \times 10^{-4}} + 112.0995 \right)$$

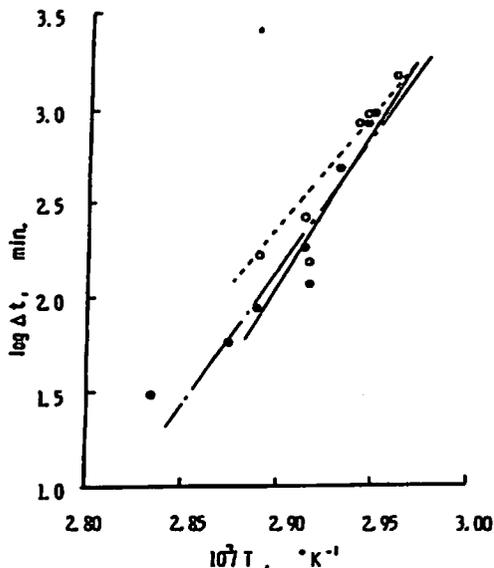


Fig. 8 Linear relation between $\log \Delta t = 2.5^\circ\text{C}$ and $1/T$; triethanolamine trinitrate biphosphate (purity 98.0%)

- E kcal/mole
- 200mg in air $0.5\text{kg}/\text{cm}^2$, 80.1
 - 200mg in N_2 $0.5\text{kg}/\text{cm}^2$, 58.5
 - ⊙--100mg in N_2 $1.0\text{kg}/\text{cm}^2$, 64.0
bottom closed cell

となり、 T_c を求めると、 $T_c = 50.2^\circ\text{C}$ を得る。

限界温度上昇幅 ΔT_c は、10式の Chembré の $\theta_c = 1.61$ を用いた式から

$$\Delta T_c = 1.61 \frac{RT_c^2}{E} = 4.2^\circ\text{C} \text{ を得る}$$

即ち 10kg の堆積貯蔵状態を球状と考えると、発火限界温度 T_c は、中心で 50.2°C 、 $\Delta T_c = 4.2^\circ\text{C}$ 上昇後発火に到ることになる。

又夏期の最高貯蔵温度 40°C とすると、球状の限界半径 $2r = 438\text{cm}$ で、 $\Delta T_c = 3.9^\circ\text{C}$ となる。

以上の如くなるが、熱拡散率 α は、上記の如く常温測定値を用いたが、本実験条件 $66 \sim 74^\circ\text{C}$ の値を用いるが、好ましいことはいふ迄もない。

(ii) 有底サンプルセルによる実験

前述同様 $\Delta T = 2.5^\circ\text{C}$ の場合

$$a = 33.222151 \times 10^3, b = -88.38136$$

$$r = 30\text{cm} \text{ とすると, } T_c = 46.1^\circ\text{C}, \Delta T_c = 5.1^\circ\text{C}$$

又 $T_c = 40^\circ\text{C}$ とすると、 $\Delta T_c = 4.9^\circ\text{C}$ 、 $r = 82\text{cm}$ となる。

以上の如くであるが、過去において 10kg 堆積貯蔵状態があったとのことであるが、上記の如く発火限界温度、及び限界上昇温度幅が算出され自然発火の可能

性が潜在していたことも考えられる。

熱発火理論から有底サンプルセルによる実験特性値による限界条件の算出が好ましいことを述べたが、算出結果もこれを裏付けるようである。

5. 総括

琴寄、内藤が開発した断熱条件下で行う自然発火試験装置 (SIT-1) により、所望温度で発火誘導期間中の昇温時間を求め、試料および環境条件下における熱安定性を活性化エネルギー等を求めて検討した。又別途熱拡散率を求めて、熱発火限界温度、限界温度上昇幅および限界半径を算出した。

(i) Linoleic acid

(i) O_2 $0.5\text{kg}/\text{cm}^2$ 気流中で、活性化エネルギー $E = 10.1 \pm 0.14\text{kcal}/\text{mole}$ なる値を得た。

これは発火誘導期間中は、一定であるので、この期間中の酸化発熱機構には変化がないと考えられる。

又この値は琴寄等が求めた $E = 18.3\text{kcal}/\text{mole}$ に比較すると著しく小さい。この原因としては、主として試料の純度が 92.1% で不純物として不飽和度の高い脂肪酸 Linoleic acid をより多量に含有していること等が考えられる。

(ii) 含浸分散剤脱脂綿と、 70°C 以上では分散度により反応性を呈する。更に高温になるに従って著しくなる。

従って分散剤としては、不活性なガラスウールが好ましい。

(2) Nitrocellulose

(i) 本実験で求めた活性化エネルギーは、 $E = 60 \sim 90\text{kcal}/\text{mole}$ で、従来他の方法による値と比較すると大である。

(ii) N_2 気流中では、 $E = 89.6\text{kcal}/\text{mole}$ で著しく大きく、分解反応が起り難く、N/C の分解発火反応にも、酸化分解反応機構が寄与することが大である。

又有底サンプルセルの実験 $N = 12.17\%$ では、 $E = 74.5\text{kcal}/\text{mole}$ で可成り大であるが、 N_2 気流中の値にはおよばない。

(iii) G/C N = 13.45% では、 $E = 78.9\text{kcal}/\text{mole}$ で、C/C に比較すると、大であり分解反応が起り難いと考えられる。

(iv) 現行安定度試験不合格試料 $N = 12.75\%$ のものは $E = 62.1\text{kcal}/\text{mole}$ で、他の何れの良品試料値よりも小さく、相関関係があるようである。

従って更に検討を要するが安定度試験としても適用の可能性が考えられる。

又試料差による昇温所要時間差が、低温領域 $139 \sim 142^\circ\text{C}$ の方が高温領域 $155 \sim 166^\circ\text{C}$ より著しいので、安定度試験としての検出力の観点からは低温の方が好

ましい。

(v) 発火誘導期間中の初期分解過程上昇温度 2.5~3.0°C 位迄は、活性化エネルギーが増大或は減少するものもあり複雑であるが、以降は略々一定と見做されるので分解反応機構には変化が生じないと考えられる。

(vi) 本実験から瞬間発火温度を求めると、約 197~211°C であり、従来の他の方法で得られたものと略々一致する。

(3) Triethanolamine trinitrate biphosphate

(i) 活性化エネルギー $E=64.0\sim 80.1$ kcal/mole なる値を得た。

これは硝酸エステル塩としては過大である。既に昇温過程でも NO, NO₂ が検出されるので、主分解反応によるものである。

又 N₂ 気流中の活性化エネルギーが却って小さく、酸化反応以外の反応の進行が考えられる。

(ii) 有底サンプルセルでの実験値と、フラッシュ法により別途求めた常温の熱拡散率を用い、発火限界条件を算出した。

10kg の球形の堆積貯蔵状態とすると、即ち限界薬径は 60cm となり、発火限界温度 46.1°C、限界温度上昇幅 5.1°C となる。

又発火限界温度 40°C とすると、限界温度上昇幅 4.9°C 限界薬径 164cm となる。

これらは過去の火災発火事故の潜在的要因となり得ることが考えられる。

(4) 以上の中、反応機構については甚だ定性的で単に推論に過ぎぬものもあるが、今後別途確める予定である。

6. 謝 辞

本研究の協力を行った竹山象三助手、終始御懇切な助言を賜った労働省安全研究所琴寄崇主任研究官、熱拡散率の測定を行われた三鬼エンジニアリング K. K. 試料の作成提供をされた日本油脂 K. K. 篠原部長、三洋薬品 K. K. 横田社長に感謝する。又研究費の 1 部は、学内一般研究助成金および火薬工業技術奨励会助成金によるものであり、茲に記して謝意を表明する。

文 献

- 1) 日本火災学会, 日本火災学会常置委員会報告, 2, (1956)
- 2) M. Berthelot, Sur la Force de Matieres Explosives d'apres la Thermochemie, Gauthier-Villars, Paris (1883)
- 3) N. N. Semenov, Chemical Kinetics and Chain Reactions, Oxford University Press (1935)
- 4) C. F. H. Tipper, Oxidation and Combustion Reviews, Elsevier Publishing Co., Amsterdam, 2, 130 (1967)
- 5) 琴寄崇, 内藤道夫, 産業安全研究所報告, RIIS-RR-27-2 (1979); 島津製作所, 自然発火試験装置 SIT-1
- 6) F. P. Bowden and A. D. Yoffe, Fast Reactions in Solids, Butterworths Scientific Publications, London, 20 (1958); D. A. Frank-Kamenetskii, Diffusion and Heat Transfer in Chemical Kinetics, Plenum Press, New York (1969); P. L. Chambré, J. Chem. Phys., 20, 1795 (1952)
- 7) 山本裕徳, 火薬学実験法, 共立社, 26 (1940); 新美政義, 火研報乙第 116 号 (1934)
- 8) H. J. Pasman, Symposium on Chemical Problem Connected with the Stability of Explosives, Stockholm, 114 (1968)
- 9) 小林直樹, 井上勇, 安全工学, 10, 271 (1971)
- 10) Dr. D. Lemke, International Symposium on the Prevention of Occupational Risks in the Chemical Industry, Frankfurt am Main, 21~23, 66 (1976)
- 11) 武田久弘, 工火協誌, 38, 244 (1976)
- 12) 琴寄崇, 内藤道夫, 産業安全研究所報告, RIIS-RR-28-2 (1980)
- 13) Metadiet, Fr. Pat. 984, 523 (1951); Junkmann et al., Ger. Pat. 830955 (1952) to Shering

Self-Sustaining Reactions Behaviors of Chemical Substances (1)
Linoleic Acid, Nitrocellulose and Triethanolamine Trinitrate Biphosphate

Tsuguo SAWADA*

To Study the properties of spontaneous decomposition and ignition of chemical substances, the author used the spontaneous ignition tester (Shimadzu SIT-1) which the temperature between the sample and atmosphere was more precisely controlled adiabatically than the existing apparatus by the PID-SCR technique and a zero suppression circuits system. The apparent activation energy E for a given minute temperature increasement ΔT was calculated from the linearity of the logarithmic time Δt for the sample temperature T to rise ΔT against the reciprocal temperature $1/T$.

Linoleic acid (unsaturated fatty acid) sample decomposes in different self-sustaining reaction according to the temperature T ranges. E decreases with containing linolenic acid in itself, The reaction of Linoleic acid/absorbent cotton mixtures is found above $T=70^{\circ}\text{C}$ by increasing dispersion ratio.

E of commercial nitrocellulose samples is found in the range 60~90Kcal/mole. This value is larger than the past ones by other experimental methods. This experimental result seems to correspond to the present commercial stability tests, Abel Heat Test and Methyl Violet Test. $E=89.6\text{kcal/mole}$ in N_2 atmosphere is larger than 66.9kcal/mole in air, and so self-sustaining reaction of nitrocellulose depends considerably upon the oxidation reaction. Gun cotton $N=13.45\%$ is not easily decomposed compared with collodion cotton $N=12.16$ etc., as $E=78.9\text{kcal/mole}$ of the former is larger than E of the latter.

$E=60\sim 80\text{kcal/mole}$ of Triethanolamine trinitrate biphosphate is also exceedingly larger than the estimated as a salt of nitric esters. The self-sustaining reaction belongs to the secondary main reaction.

By means of the thermal ignition theory, critical ignition temperature $T_c=46.1^{\circ}\text{C}$ critical temperature rise $\Delta T_c=5.1^{\circ}\text{C}$ and critical diameter $2r_c=60\text{cm}$ of Triethanolamine trinitrate biphosphate are calculated by this experimental characteristics and the thermal diffusion coefficient $\alpha\text{cm}^2/\text{sec.}$ with the Xe flash method. These critical conditions seem to be useful for estimating self-ignition accidents of these chemicals.

(*Faculty of Science and Engineering, Kinki University, Kowakae 3-4-1,
Higashiosaka City 577, Japan)