

5-クロロ-1, 2, 3-チアジアゾール(5CT)
の火災・爆発危険性の評価

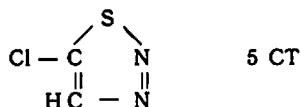
(省略名; 5CT の火災・爆発危険性の評価)

大内博史*, 伊藤 奏*, 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*

過去, 何度かの爆事故を起こしている5-クロロ-1, 2, 3-チアジアゾール(5CT)について, 種々の危険性評価方法を適用し, この物質がどのような危険性をもつものかを調べた。その結果, MkⅢD弾道白砲試験, 1インチ鉄管起爆試験, 1インチ鉄管中黒色火薬点火試験, TNOデフラグレーション試験, RARDE時間/圧力試験, 米国式圧力容器試験, ARCなどによって, 5CTの爆発性が高く, 燃焼から爆轟へと転移する性質を有し, 急速外部加熱等による分解も激しく, 比較的低い温度で自己加速分解を引き起こすことなどが明らかにされた。したがって, 5CTが非常に危険性の高い物質であると結論づけられるが, 一方, 従来ポピュラーとされてきたいくつかの試験法では, これらの危険性を予測できないことが示された。

1. はじめに

5-クロロ-1, 2, 3-チアジアゾール(以下5CTと略称する。)は次の構造式をもつ化合物である。



この物質については筆者らの知る範囲で3回の爆発事故が記録されている。その火災・爆発危険性についてはいくつかの試験が行なわれたもようであるが, わが国では公開されたデータは少ない。西独の連邦材料試験所(BAM)では1978年の5CTの爆発事故を契機として試験が行なわれた貴重な結果が公けにされている。

この種の事故の再発を防ぐためには爆発を起こした物質の本当の性質を知り, 再び危険な取扱いが行なわれないことが重要である。ここでは筆者らの危険性評価の方法¹⁾をこの物質に適用して, この物質がどのような危険性をもつものかを調べた。

2. 机上調査

2.1 事故事例

5CTの事故事例を表1に示した。いずれも爆発事故であり, 死傷者が出ている。

表1 5CTの事故事例

発生年月日	場所	現象	人的被害	文献
1978.1.12	西独	爆発	死亡3, 負傷4	2), 3)
1980.2.13	日本	爆発	負傷3	4)
1980.5.14	日本	爆発	死亡2, 負傷12	4)

2.2 法規制

火薬類取締法, 消防法, 労働安全衛生法, 高圧ガス取締法, 危険物船舶運送及び貯蔵規則等による規制は見あたらなかった。

2.3 公表された試験データ

Wandreyら²⁾によって, BAMで開発された以下の諸試験が行なわれた。トラウズル鉛とう試験, 赤熱鉄皿試験, 着火性試験, Koenen試験, 落つい感度試験

昭和58年5月30日受理

*東京大学工学部反応科学科

〒113 東京都文京区本郷 7-3-1

TEL 03-812-2111

**日本カーリット㈱保土ヶ谷工場

〒240 横浜市保土ヶ谷区仏向町 1625

TEL 045-331-3041

***労働省産業安全研究所

〒180-04 清瀬市梅園 1-4-6

TEL 0424-91-4512

****中山科学研究院第4研究所, 中華民國台湾省桃園龍潭第1號信箱

験、摩擦感度試験、および示差熱分析 (DTA)。森崎は、加圧示差走査熱量計 (加圧 DSC)⁹⁾ を用いて 5CT の分解に及ぼす圧力の影響を調べている。

2.4 構造式からの危険性の推定

5CT 中には >C=N=N-S-C< 結合が存在する。これは Bretherick⁷⁾ による爆発性化合物に特有な原子団である。しかし、どの程度の爆発性があるかは、これからは判断できない。

2.5 計算による危険性の予測

2.5.1 生成熱の予測と実測

計算による危険性の予測には物質の生成熱が必要である。ここでは加成性則による予測と実測を試みた。

a. 加成性則

生成熱の経験的推定法としては Benson⁸⁾ の加成性則がある。生成熱の推定のためには 1 次加成性則と 2 次加成性則があり、2 次加成性則の方が推定精度は良いといわれている。

残念ながら 5CT に関しては 2 次加成性則はデータの不足が多く適用できない。2, 3 の類推を行なうと 1 次加成性則を適用することができる。生成熱の結合寄与値は表 2 のように推定した。得られた $\Delta H_f^\circ = 82.9$ kcal/mol は気相での値の推定値である。液相での値は蒸発熱を補正する必要がある。

表 2 生成熱の結合寄与値および推定値

結合	寄与値 (推定値) kcal/bond	推定の基礎とした結合寄与値 kcal/bond ⁸⁾
Cd-Cl	-5.0	
Cd-H	3.2	
Cd-Nd	(37)	C-Nd = 33* C-Cd = 6.7 C-C = 2.7
Nd-S	(37)	Nd-C = 33* C-S = 6.7 C-C = 2.7
S-Cd	10.7	C-S = 6.7 C-C = 2.7 Cd-C = 6.7
計	82.9	

*アゾメタンの生成熱からの誘導値

b. 実測

品津-燃研式自動ボンブ熱量計 CA-3 を用いて酸素雰囲気中で 5CT を燃焼させ燃焼熱 (heat of combustion) を測定した。また、この値を用いて、(1)式

から生成熱を誘導した。これらの値を表 3 に示す。

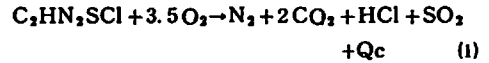


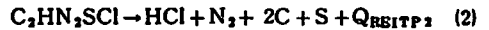
表 3 燃焼熱実測値および誘導された生成熱

燃焼熱 (Q_c) kcal/mol	生成熱 (ΔH_f°) kcal/mol
386.7	82.0
(1 回目 390.2)	
2 回目 383.2)	

2.5.2 爆発熱の予測

燃焼熱を用いるのに用いた熱量計により、窒素雰囲気でのデフラグレーション熱 (heat of deflagration) を測定した。この値を表 4 に示した。

また、筆者らの開発した計算機プログラム REITP¹⁰⁾ を用いて求めた爆発熱予測値を同じく表 4 に示した。5CT の生成熱としては、前述の 1 次加成性則により求めた 82.9 kcal/mole および燃焼熱の実測値より求めた 82.0 kcal/mol を用いた。ここで Q_{REITP_2} は 2 式により得られた値であり、 Q_{det} は酸素バランス (OB) 値を用いて (3) 式により得られた爆発熱予測値である。この式は、REITP 2 の火薬類への適用の経験から得たものである。



$$Q_{\text{det}} = Q_{\text{REITP}_2} (0.95 + 0.0032 \text{ OB}) \quad (3)$$

(ただし、OB < 0)

表 4 爆発熱予測値

方 法	爆発熱予測値 kcal/g
窒素中デフラグレーション熱実測値	0.54
$\Delta H_f^\circ = 82.9$ kcal/mol として	
Q_{REITP_2}	0.87
Q_{det}	0.57
$\Delta H_f^\circ = 82.0$ kcal/mol として	
Q_{REITP_2}	0.86
Q_{det}	0.56

この結果によると、 Q_{REITP_2} が窒素中デフラグレーション熱実測と比較してかなり大きな値を示すのに対し、 Q_{det} はよい一致を示している。それは、窒素中デフラグレーションの際には、(3) 式で表わされるような

反応が進行せず、よりエネルギー単位の高い状態で反応が停止しているためと考えられる。

なお、条件によっては起爆することの可能な硝酸アンモニウムの Q_{det} は 0.35 kcal/g である。5CT の Q_{det} はこれより大きな値であり、5CT の爆発可能性が示唆される。

3. 火災・爆発危険性の実験的評価

3.1 用いた試験法

打込式密封セル DSC¹¹⁾、ネジ型密封セル DTA¹²⁾、落つい感度試験¹³⁾、IMO 燃速試験⁹⁾、TNO デフラグレーション試験¹⁵⁾、RARDE 時間/圧力試験¹⁶⁾、米固式圧力容器試験¹⁷⁾、Mk III D 弾動白砲試験¹⁸⁾、B

AM 1 インチ鉄管起爆試験¹⁹⁾、SIT 試験¹¹⁾、希釈法による BAM 蓄熱貯蔵試験²⁰⁾、加速速度熱量計 (ARC)⁶⁾ および 1 インチ 管中での燃焼から爆轟への転移試験を行なった。5CT の融点は約 20°C であり、これらの試験を行なったのは冬期であったため、試料は固体であった。IMO 燃速試験、TNO デフラグレーション試験、1 インチ鉄管試験および 1 インチ鉄管中での DDT 試験では、一度融解させた 5CT を型や管に流し込み、凝固させてから実験に供した。BAM 蓄熱貯蔵試験および SIT 試験のための試料は、約 35°C の液体の 5CT とやはり約 35°C に加温したタルクをかくはんしながら混合して作製した。

表 5 5CT の火災・爆発危険性試験結果

危険性	試験法	結果	危険性	試験法	結果
爆発性	1 インチ鉄管起爆試験 " Mk III D 弾動白砲試験 トラウズル鉛とう試験	爆発的反応 爆発的反応 ²⁾ TNT を 100 として、78 鉛とう拡散値：ピクリン酸の 43% ²⁾	急速加熱による分解の激しさ	米固式圧力容器試験	PVLD : > 20 mm
燃焼の激しさと分解の激しさ	IMO 燃速試験 RARDE 時間/圧力試験 BAM 赤熱鉄皿試験	61 mm/s 100 psi から 300 psi までの圧力上昇時間：1.6 ms ただちに着火、3 秒で燃焼、炎の高さ：60 cm ²⁾	貯蔵不安定性	SC-DSC 試験 SIT 試験 BAM 蓄熱貯蔵試験 ARC	分解開始温度：168°C 30%品 (タルク希釈)、143°C、168h : 発熱見られず 30%品 (タルク希釈)、130°C、168h : 発熱なし 126°C、28.5 min で爆発 (未補正) 126°C、20 min で爆発 (補正)
燃焼から爆轟への転移	1 インチ鉄管中黒色火薬点火 TNO デフラグレーション試験 (アルミ管使用)	爆発 40秒後に爆発	打撃感度 摩擦感度	落つい感度試験 BAM 起爆薬用落つい感度試験 BAM 摩擦試験	固体粉末 5 kg × 80cm : 不爆 (分解の痕跡) 固体塊状 5 kg × 70cm : 不爆 (分解の痕跡) 液体 100g × 20cm : 爆発 (6/6) ²⁾ 36kg で分解 (6/6) ²⁾ ただし、爆発的反応なし
着火性	鉄-セリウム着火試験 導火線着火試験 小ガス炎着火試験 赤熱鉄棒試験	非着火 ²⁾ 非着火 ²⁾ 着火 ²⁾ 着火 ²⁾	分解熱	常圧 DSC 加圧 DSC 密封セル DSC ARC デフラグレーション熱測定	吸熱 0.09 kcal/g 発熱 0.35 kcal/g (空气中、50 atm) ⁶⁾ 発熱 0.35 kcal/g 発熱 0.38 kcal/g ⁶⁾ 発熱 0.54 kcal/g (窒素中、25 atm)

その他の試験では、固体塊状の試料を用いた。

本報では紙数の都合で詳細な記述は行なわなかったが、筆者らは、別に報告書²³⁾を作製しているの、興味のある方はそちらを参照されたい。

3.2 試験結果

筆者らの行なった試験結果を他の研究者によるものとともに表5に示した。

4. 考察

4.1 爆発性

爆発性がないことを証明するためにはBAM 50/60鉄管起爆試験が適当である。しかし、この試験は所要薬量が多く、性質未知の物質に適用すると不測の分解や爆発を起こして試験者が危険にさらされるおそれがある。また、より薬量の少ない爆発性の試験法で爆発することがわかれば、大型の起爆試験は行なう必要がない。ここでは、MkⅢD弾動臼砲試験および1インチ鉄管起爆試験を行なった。弾動臼砲試験では爆発威力はTNTを100として78で高性能爆薬に近い。BAMではトラウズル鉛とう試験を行なっているが、これはピクリン酸の43%の威力が示された。MkⅢD弾動臼砲ではかなり弱い爆発でもそのエネルギーの多くが臼砲の反動として現れるのに対して、トラウズル鉛とう試験においては弱い爆発ではそのエネルギーが鉛とうの拡大にあまり有効ではないことを示している。

1インチ鉄管起爆試験も5CTの爆発では小さな破片にはならず、TNT等の高性能爆薬に比べて爆速の遅いことを示唆している。これらの3つの爆発性試験法の中では不安定物質の爆発性の試験法としてはMkⅢD弾動臼砲が最も優れているように思われる。

有機過酸化物の危険性分類のためのフロー・チャートがオランダ政府から国連の危険物専門委員会の一般危険物小委員会に提案されている¹⁾¹⁵⁾このフロー・チャートでは爆ごうが起り、爆発威力がピクリン酸の威力の25%以上のものは有機過酸化物の分類に入れてはいけないとしている。5CTも一般危険物としては爆発性の大きさから危険が大きすぎる物質といえる。

4.2 燃焼の激しさと燃焼から爆ごうへの転移性

何らかの原因で物質が着火したときに、燃焼の速度が大きかったり、爆発に転移したりすると大きな被害の出るおそれがある。これらの危険性を調べる試験法が燃焼性試験、燃速試験およびDDT (Deflagration to Detonation Transition) 試験である。一般に密閉度が高いほど燃焼速度は大きく、またDDTも起こりやすくなる。

用いた試験は密閉度の低い方から、IMO燃速試験、(BAM赤熱鉄皿試験)²³⁾、TNOデフラグレーション試験、RARDE時間/圧力試験、1インチ鉄管中黒色

火薬点火試験の順である。

DDTを起こすことは一般には難しく、現在正式な試験法として提案されているDDT試験法は大試料を用いた高密度の方法である²¹⁾。この場合でも、危険性のあまりはつきりしない物質をはじめから大試料試験にかけることは適当でないので、比較的小試料の試験から始めた。小試料、低密閉度の試験でDDTが観測されれば大試料、高密度の試験では当然DDTが起こること期待される。

IMO燃速試験およびBAM赤熱鉄皿試験ではかなり高速で燃焼することが認められたが、DDTは起こらなかった。内径28mm、長さ200mmのアルミニウム管の中に5CTを詰め、垂直に立てて上部に点火するTNOデフラグレーション試験では、点火40秒後にDDTが起こった。RARDE時間/圧力試験では100psiから300psiまでの昇圧の所要時間が1.6msであった。この方法では305psiで破裂板が破裂するので、それまでの時間内には観測されなかった。1インチ鉄管中黒色火薬点火による試験では鉄管が裂けDDTが起こったことを示している。

以上の結果は5CTがDDTを起こしやすい物質であり、この点で危険性の高い物質であることを示している。

4.3 外部エネルギー源による着火性

外部着火源によって着火しやすいかどうか物質の危険性を見るひとつの尺度である。この試験はBAMで行なわれ、小着火源では発火しないが、ある程度以上の着火源では着火することが示されている²²⁾。機械的着火感度試験としては落つい感度試験とBAM摩擦感度試験が行なわれている。落つい感度試験では固状の5CTについては5kg×80cmで爆発的反応は起こらず、わずかな分解の痕跡が認められたのみである。一方、BAMにおける試験結果においては液状の5CTが100g×20cmの打撃エネルギーで6回の実験中6回爆発している²²⁾。これらの結果は2つのことを示している。ひとつは5CTは条件によっては打撃に対して非常に敏感であることである。もうひとつは落つい感度試験は条件によって幅広い結果を与えるので他の試験結果も参照して慎重な評価をしないとまちがった結論を出すおそれがあることである。

BAM摩擦感度試験では、36kgの荷重で6回の試験中6回の分解反応が認められている。爆発的反応は起こっていない²²⁾しかし、この分解が燃焼に移行し、5CTのDDT性から爆ごうにまで発展する可能性があるの、摩擦に対する危険性も大きいといえよう。

4.4 急速外部加熱による分解の激しさ

5CTの容器が周辺火災等によって加熱されたとき

にどのような挙動を示すかも5CTの危険性を評価するうえで重要である。压力容器試験はこのような危険性を評価するために有用な試験である。5gの5CTを235ml内容積のステンレス鋼製压力容器に入れ、電熱ヒータで急速加熱すると急速分解が起こり、20mmφのオリフィス孔があっても6kg/cm²耐圧の破裂板を破裂させた。

このような物質は火薬類を含む不安定物質の中でも少なく、乾燥ニトロセルロース（窒素量12.3%以上）、黒色火薬、過酸化ベンゾイルなどが今まで知られている該当物質である。

一般に、爆発したり激しく分解する物質も不活性物質で希釈していくと爆発性を失い、分解もおだやかになる。希釈したニトログリセリンの压力容器試験結果との比較によって5CTの分解の激しさを推定できる。ニトログリセリンをタルクで50%に希釈したものを5gを用いて压力容器試験を行なうと8mmφのオリフィス孔を用いたときに爆ごうが起こり、压力容器の底が膨れた³¹⁾。一方、100%5CTは20mmφのオリフィス孔で破裂板を破裂させているが、これは急速なガス圧力の発生によるもので爆ごうによるものではないことは压力容器の変形のなかったことからわかる。

また、ニトログリセリンをタルクで30%に希釈したもののPVLD（破裂の起こる最大の限界オリフィス孔径）は0.7mm以下となることが³¹⁾、5CTの場合は30%希釈品のPVLDは8mmである。これは、5CTが急速外部加熱によって激しい分解を起こしやすいことを示している。5CTの20%希釈品のPVLDは0.7mm以下で、すでに安全となっていることがわかる。

爆発熱計算値、DSC分解熱などが小さくても加熱

すると激しく分解をする危険性の高い物質が存在する。そのような物質の危険性評価には压力容器試験は非常に有効なことが示唆される。

4.5 貯蔵安定性

貯蔵安定性も不安定物質の危険性評価にあたって重要な性質である。5CTは弾発性が大きいために、開放下の貯蔵実験では5CTが蒸発してしまうので発熱分解を検知することが困難である。加圧または密閉条件下では自己加速発熱分解が認められる。SC-DSCでは、10°C/min加熱速度で170°C程度から発熱分解が認められた。米国 SADT 試験およびBAM蓄熱貯蔵試験の結果とSC-DSCの分解開始との相関³²⁾から50kg程度の5CT包装品の1週間貯蔵で自己加速発熱を起こす温度(SADT)は100°C程度と推定される。

SADT試験の中で信頼性があり筆者らの研究室においても現実に実施可能な方法はBAM蓄熱貯蔵試験である。400mlの試料を500mlのデュワービン中に入れて、温度を一定に保ち、自己加速分解の起こるまでの時間を測る方法である。しかし、爆発性物質にはこの方法は普通には使えない。爆発を起こして設備を破壊してしまうからである。筆者らは先に爆発性物質を不活性物質で希釈することによってこの試験を爆発の危険を伴わずに実施しうることを示した³⁰⁾20%希釈品は压力容器試験で安全なことが示されたので、20%以下の希釈品についてBAM蓄熱貯蔵試験を行なった。また、蓄熱貯蔵試験と類似の結果を与えるSIT試験についても実施した。しかし、これらの実験では5CTの自己加速発熱を見出すことはできなかった(表6)。

ARCの5CTへの適用では1.1gの断熱下に置かれ

表6 5CTのタルクによる希釈品のBAM蓄熱貯蔵試験およびSIT試験結果

温度 °C	5CT含量 wt. %	試験方法	放置時間 h	結果
120	20	BAM	168	発熱なし、蒸発あり
130	20	BAM	168	発熱なし、蒸発あり
130	10	BAM	168	発熱なし、ワイン色に変色
150	10	BAM	168	わずかな発熱、全体変色
86	50 (開放)	SIT	5.5	発熱なし、表面変色
97	50	SIT	168	発熱なし、表面変色
117	50	SIT	168	発熱なし、表面変色
123	50	SIT	168	発熱なし、表面変色
143	30 (半密閉)	SIT	168	発熱なし、表面変色
153	30	SIT	1	わずかな発熱、全体変色

た5CTは、126°C、285minで爆発した。容器の熱容量の補正を行なうと、126°Cで約40minで爆発する計

算になる。開放系の実験ではこのような自己加速発熱分解は認められない。すでに述べたように、5CTはか

なり危険性の高い物質であるが、沸点が低いために、BAM 蓄熱貯蔵試験のような信頼性の高いと思われる方法でも SADT を検知することができなかった。

4.6 分解熱

分解熱は爆発性の有無を判断する尺度となり得るので重要である。分解熱の測定には DSC や DTA が便利である。しかし、5CT の場合には沸点が低いので、常圧 DSC や常圧 DTA では吸熱のみが記録されて、危険な発熱反応を見出すことができない。加圧 DSC や密封セル DSC を用いると、分解熱を観測できる。一般に DSC による分解熱は爆発熱に比べて小さいのが普通である。これは、DSC 中での分解は比較的低温で行

なわれるので最終の分解生成物まで反応が進行せず、分解生成物がより高いエネルギー状態にとどまるためと思われる。

窒素雰囲気下のデフラグレーションで得られた分解熱 0.54kcal/g は爆発熱に相当するものであろう。

4.7 5CT の危険性評価に有用な予測法と試験法

5CT の爆発危険性の評価にいくつかの予測法と試験法を適用したが、ここでどのような方法が有用でどのような方法が不適当であったかを見ることも今後の問題解決のために有用であらう。

危険性の存在を予想させなかった方法、危険性があるかどうかの判断を下すのが困難であった方法、およ

表 7 5CT の爆発危険性評価に用いた方法の評価

評 価	方 法	原 因
危険性を予想させなかった方法	常圧 DTA 常圧 DSC SIT 試験 BAM 蓄熱貯蔵試験	分解前に蒸発するため
	法規制	なし
	落つい感度試験 (固体試料)	5kg×80cm で爆発が起こらないため
危険性があるかもしれないと思われるがこのデータだけでは判断が困難な方法	爆発性原子団	程度不明
	爆発熱計算 分解燃焼熱測定 REITP 2 計算 加圧 DSC 密封セル DSC 密封セル DTA	値が特別に大きくない
危険性の高いことはわかるが爆発の危険性があるかどうかまではわからない方法	IMO 燃速試験 BAM 赤熱鉄皿試験	爆発性との相関は知られていない
	BAM 摩擦感度試験	着火性および DDT 試験の結果がないと判断できない
爆発危険性をはっきり予想させた方法	事故例調査	
	Mk III D 弾動臼砲試験	TNT を 100 として 78 の爆発威力を示す
	トラウズル鉛とう試験	ピクリン酸の 43% の爆発威力を示す
	1 インチ鉄管起爆試験	爆発的反応の生起
	TNO デフラグレーション試験	一端開放管中で DDT 生起
	1 インチ鉄管中黒色火薬点火試験	1 インチ密閉管中で DDT 生起
	米国式圧力容器試験	外部加熱で急速分解
	落つい感度試験 (液体試料)	100g×20cm で爆発
	RARDE 時間/圧力試験	100 psi から 300 psi までの圧力上昇時間が 30msec 以下
ARC	SADT がかなり低いこと、自己加速分解で爆発することがわかる	

び危険性をはっきりと評価できた方法を分類して表7に示した。

5. おわりに

爆発事故が起きたときには、その事故を再び起こさないため、その事故を起こした物質の性質を調べ、どのような方法で事前評価すれば危険を予知できるかを研究することも重要である。何件かの事故を起こしている5CTについていくつかの危険性の予測法および試験法を適用した。その結果、この物質は、ポピュラーな方法では危険性が予知できない場合があることがわかった。また、5CTはいくつかのスクリーニング手法で危険性があることがわかるが、はたして本当に危険性があるかどうかはそれだけではわからない評価の難しい物質である。

MkIII D 弾動白砲試験、TNO デフラグレーション試験、圧力容器試験、ARC、および液体試料の落つい感度試験によって5CTの真の危険性が明らかにされた。

本研究の趣旨に賛同され、試料の調達にご援助いただいた天野武一及び阪本吉勝の両氏に謝意を表します。弾動白砲及び時間/圧力試験装置の製作にご努力いただいた葦持科学株式会社葦持勇氏に謝意を表します。本研究の一部は文部省科学研究費及び海事検定協会の研究助成によって行なった。ここに謝意を表します。

文 献

- 1) 吉田忠雄, 田村昌三, 伊藤葵, 新井充, 大内博史 : 化学薬品の安全——反応性化学薬品の火災・爆発危険性の予測と評価, 大成出版社 (1982)
- 2) P. A. Wandrey : Some Explosive Properties of Substituted 1, 2, 3-thiadiazole Compounds, OE CD-IGUS Literature Lists # 183 (1979)
- 3) V. S. Schmidt : Drei Tote bei Explosion in Chemie-Werk, Ane dem Westen (1978. 1. 13)
- 4) 内藤道夫 : 火災・爆発災害最近の傾向, 安全, 32-3, 8 (1981)
- 5) S. Morisaki : Effect of Surrounding Gas Pressure on the Decomposition of Thiadiazole Compounds, Thermochemica Acta, 47, 85 (1981)
- 6) D. I. Townsend : Thermal Hazard Evaluation by an Accelerating Rate Calorimeter, Thermochemica Acta, 37, 1 (1980)
- 7) L. Bretherick : Handbook of Reactive Chemical Hazards, Second Edition, Butterworth (1979)
- 8) S.W. Benson and J. H. Buss, J. Chem. Phys., 29, 546 (1958)
- 9) IMCO, Subcommittee on the Carriage of Dangerous Goods : Status Report on the Formulation

of Criteria for Class 4 and 5.1 Submitted by the United Kingdom, CDG XXXII/Inf. 4, 11 November 1980

- 10) 大内博史, 宇田川玲子, 吉田忠雄 : 混合危険予測改良プログラム R E I T P 2 とその性能, 安全工学, 印刷中
- 11) 伊藤葵, 吉田忠雄, 中村正隆, 植竹和也 : 密封セル D S C を用いた火薬類の分解熱, 工業火薬協会誌, 38, 17 (1977)
- 12) 吉田精一, 林維明, 未発表データ
- 13) 日本工業規格, “火薬類性能試験方法”, J I S K 4810 (1979)
- 14) UN Committee of Experts on the Transport of Dangerous Goods : Division 4. 1, 4. 2, 4. 3 of Class 4 and Division 5.1 of Class 5 Submitted by the Rapporteur from the Federal Republic of Germany, ST/SG/AC. 10/C. 2/R. 317, 17 November 1981
- 15) Group of Rapporteurs, Committee of Experts of the Transport of Dangerous Goods : Flow Chart Scheme for Organic Peroxides Transmitted by the Rapporteurs from the Netherlands, U. N. ST/SG/AC. 10/C. 2/R. 198, 4 January 1980
- 16) B. C. Turner : The Time/Pressure Test. Part I, Design and Experimental Method, RARDE, Branch Memorandum EM 2/1/73 (1973)
- 17) The Society of Plastic Industry, Inc. : Suggested Relative Hazard Classification of Organic Peroxides Producers Safety Division (OPPSD) for Users and Venders for Organic Peroxides
- 18) B. C. Turner : The MK I and MK III Ballistic Mortar Tests. Part I, Experimental Design and Method, RARDE, Branch Memorandum EM 2/2/73 (1973)
- 19) H. Koenen, K. H. Ide and K. H. Swart : Sicherheitstechnische Kenndaten Stoffe, Explosivstoffe, 9, 4 (1961)
- 20) M. Itoh, H. Ouchi, N. Mochizuki, M. Arai, K. Yamamoto and T. Yoshida : Dilution Method for Determining the Stability of Explosives, 6th Symposium on Chemical Problems connected with the Stability of Explosives (1982)
- 21) K. Yamamoto, T. Koga, A. Inoue, H. Ouchi, M. Itoh and T. Yoshida : Thermal Sensitivity of Nitroglycerine and Its Derivatives by the Dilution Method, ibid. (1982)

- 22) 吉田忠雄, 新井充, 伊藤葵, 大内博史, 田村昌三, 大津康祐: 不安定物質及び反性物質の予備的危険性評価, 第6回海上及び内陸水路における危険物の運送に関する国際シンポジウム, p. 239 (1980)
- 23) 東京大学工学部反応化学科吉田研究室, "5-クロロ-1, 2, 3-チアジアゾールの火災・爆発危険性評価" (1983)

Evaluation of Fire and Explosion Hazards of 5-Chloro-1, 2, 3-thiadiazole (5CT)

by Hiroshi OUCHI*, Mamoru ITOH*, Kohtaro MURANAGA**, Shigeru MORISAKI***, Wen-Lie Chang****, Wei-Ming Lin****, Tetsuro IJICHI*, Shuichi TAKEI*, Takayuki ABE**, Masamitsu TAMURA* and Tadao YOSHIDA*

Several hazard evaluation methods were applied to 5-chloro-1, 2, 3- thiadiazole (5CT) in order to know the real hazardous properties of this compound. Explosive power of 5CT was 78% of that of TNT by the Mk IIID ballistic mortar test and a defragration to detonation transition (DDT) was observed by the TNO defragration test. The time of pressure rise from 100 psi to 300 psi in the RARDE time/pressure test was 1.6 msec. The limited diameter by the U. S. pressure vessel test (PVLDT, 5g sample) was over 20 mm. In the accelerating rate calorimeter (ARC), an exothermic reaction started at 126°C under adiabatic condition and after 285 min. an explosion was observed, the corrected induction time to explosion at 126°C being calculated as about 40 min. The impact sensitivity of liquid 5CT was determined in BAM as 100g×20cm (6 explosions/6 trials).

Above results show that 5CT is one of very dangerous materials. However, some popular hazard evaluation methods such as ordinary DSC and drop hammer test of solid 5CT failed to predict true hazardous properties of this compound.

(*Department of Reaction Chemistry, Faculty of Engineering,
Tokyo University; Hongo, Bunkyo-ku, Tokyo 113

**Hodogaya Factory, Nippon Carlit Co. Ltd.; 1625 Bukko-cho,
Hodogaya-ku, Yokohama 240

***Institute for Industrial Safety, Ministry of Labour; Umesono,
Kiyose, Tokyo 180-04

****4th Research Department, Chung Shang Institute of Science and
Technology; P. O. Box, No.1, Lung-tan, Taiwan, ROC)