

油田義之****, 平井靖男*****, 吉田忠雄*

丁榮火葬

試料に接触させた。試験の一部始終をビデオカメラで撮影し、再生して、ニクロム線を試料に接触させてから着火(分解)するまでの時間を測定した。

2.4 雷管衝撃着火性試験

雷管衝撃着火性試験は、0号雷管1本の衝撃で着火するような敏感な物質の衝撃着火感度を測定するための試験である。また、使用する雷管の号数を大きくすることにより、与える衝撃を強くして、測定できる感度の範囲を広げることができる。試料容器は、底に鋼板の蓋を溶接した鋼管(外径36mm, 内径31mm, 高さ54mm)またはゴムテープでポリエチレンカードの底をつけたVP-30塩ビ管(内径31mm, 外径38mm, 高さ54mm)を用いた。5gの試料を試料容器に入れ、その上からポリエチレンカード(直径30mm, 厚さ1.0mmまたは2.0mm)のギャップを所定のギャップ長となるように入れる。ギャップの上から0号雷管で起爆して、着火の起こり始めるギャップ長を限界ギャップ長として記録した。この試験は、衝撃による着火(分解)感度が、衝撃によって起爆される感度(衝撃起爆感度)より高い物質について特に重要である。

2.5 IMO燃速試験⁴⁾

長さ20mmの斜辺を底辺とする直角二等辺三角形を断面として持つ、長さ250mmのプリズム型の試料(体積25cm³)を断熱板の上に作成し、その一端から点火玉のみ、点火玉と粉状黒色火薬または点火玉と鉛丹-ケイ素着火剤で点火した。試験の一部始終をビデオカメラで撮影し、再生して、試料の反応域が点火端から80mmの点に達してからさらに100mm反応が進行する間の時間を測定した。

2.6 時間/圧力試験⁵⁾

時間/圧力試験は、密閉下でのデフラグレーションの激しさを調べる試験である。試料5gを鉛丹-ケイ素着火剤1gで点火した時の圧力をビエゾ圧力変換器(Vibro-Meter SA製, 8QP-500C)で検出し、チャージアンプ(Vibro-Meter SA製, TA-3/D)、A/D変換器(オートニクス製, S210)を介してコンピューター(日本電気製, PC-9801T)に取り込み、圧力が690kPa(100psi)から2,070kPa(300psi)まで上昇するのに要した時間を解析した。

2.7 50/60鉄管試験⁶⁾

50/60鉄管試験は、爆ごう性物質の伝爆性を調べるための優れた試験法である。試験は、消防法第1類危険物の確認試験である鉄管試験に準じて行った⁵⁾。試料をプラスチック製の袋に充填して試料量を記録した後、袋ごと鉄管に入れて50g伝爆薬(RDX 95wt. % - Wax 5wt. %)と6号雷管を挿入して上蓋を取り付ける。砂中50cmの深さに水平に鉄管を埋めて起爆し、

鉄管の破壊状況および残薬の有無を観察した。また生成した漏斗孔の短径、長径および深さを測定し、漏斗孔容積を算出して記録した。

2.8 圧力容器試験

圧力容器試験は、自己反応性物質の熱分解の激しさを調べるための試験で、国内および国外で危険性評価のための試験法に採用されている^{4, 5)}。

(a) 消防法式圧力容器試験

消防法第5類危険物の確認試験である圧力容器試験に準じて行った⁵⁾。オリフィス径1.0mmでの試験では、試験の安全を考慮して、試料量0.5gおよび1gで試験を行った。オリフィス径9.0mmでの試験は、試料量5gで行った。このとき、75% BPOについては、アルミニウム製試料容器に通常に入れた場合と入れてから圧搾した場合と2通りの試験を行った。また、試験の際には、圧力容器の側壁部にストレインゲージ圧力センサー(TEAC製, TP-BR20K)を取り付け、その出力をDCアンプ(TEAC製, SA-58)で増幅し、データレコーダー(TEAC製, MR-10)に記録した。記録されたデータは、A/D変換器(オートニクス製, S210)を介して、パーソナルコンピューター(日本電気製, PC-9801T)に取り込み、最大圧力上昇速度と、破裂板が破裂した場合には破裂板の破裂圧力を、破裂板が破裂しない場合には最高到達圧力を解析した。

(b) 密閉式圧力容器試験

消防法式圧力容器の破裂板取り付け位置に、破裂板の代わりにガス抜きバルブを取り付けた密封蓋を取り付け、圧力容器内の圧力変化を観察した⁶⁾。試料量は0.5gおよび1gで試験を行った。圧力測定手順は、消防法式圧力容器試験と同じで、最高到達圧力と最大圧力上昇速度を解析した。

2.9 微量加熱試験⁷⁾

微量加熱試験は、少試料量でも加熱によって爆発に移行する恐れのある物質を調べるための試験である。数mgの試料をステンレス製の微小容器(ここでは、密封セル-示差走査熱量測定(以後SC-DSCと略記)用のセルを上部開放のまま用いた)に入れ、SC-DSCによる外挿分解開始温度より約30℃高い温度にバーナーで加熱した鋼板上に置いた。試料の発火・発煙の有無を目視で観察し、試料から1mの位置に設置した騒音計(リオン製, NA-61)を用いてA-fast特性の騒音レベルを測定し、発音の有無を調べた。

2.10 混触反応試験⁸⁾

2種類以上の物質が混合されたときに、大きなエネルギー危険性を持つ組合せがある。この危険性を混合危険性と呼び、混合したときに直ちに発火する現象は、混触発火と呼ばれている。酸化剤や不安定物質に酸や

アルカリ等の反応性の高い薬品を作用させると混触発火を起こすことがある。

坩堝に0.5gの試料を秤り取り、濃硫酸0.1mlを滴下して混触危険性を観察した。

3. 結果と考察

3.1 実験結果

3.1.1 小ガス炎着火性試験

(1) 0.5gの100%BPOは、赤い炎と黒煙をあげて激しく燃焼した。3回の試験での着火までの時間は、それぞれ0.37秒、0.13秒および0.23秒であった。

(2) 3cmの半球状に成型した2.1gの75%BPOは、炎と接した部分だけが間欠的に燃焼したが、10秒後、炎を離すと燃焼は直ちに停止した。したがって、この試験条件下で自己燃焼性ではない。

3.1.2 1000℃ニクロム線着火性試験

(1) 0.5gの100%BPOは、白煙をあげて激しく分解したが、炎の発生は観察されなかった。2回の試験での分解開始までの時間は、それぞれ0.15秒および0.02秒であった。

(2) 3cmの半球状に成型した2.1gの75%BPOは、1000℃に赤熱したニクロム線の接触部分だけが白煙をあげて分解したが、10秒後、ニクロム線を離すと燃焼は停止した。したがって、この試験条件下で分解伝播性ではない。

3.1.3 雷管衝撃着火性試験

(1) 5gの100%BPOは、0号雷管でギャップ長8mmおよび16mmで白煙をあげて分解した。ただし、発火は観察されなかった。ギャップ長32mmでは、分解しなかった。さらに、ギャップ長23mm、19mmおよび17mmで試験したが、いずれの場合も分解しなかった。ギャップ長8mmのときに起爆から分解して空気中に淡青色の煙を発生するまでの時間は、0.12秒であった。この時間遅れについては、以下のように考えている。衝撃によって爆発的に分解した100%BPOから生成する分解生成物は、爆発による高温下で気相となっており、ガス膨張によって試料容器の外部に放出される。外部に放出された分解生成物は冷却されて、一定時間をおいて凝縮して煙となるというものである。

(2) 5gの75%BPOは、0号雷管挿入起爆で分解せず、試料が飛散した。6号雷管挿入起爆では、淡青色の煙を発生して分解した。しかし、この分解は、後述の50/60鉄管試験によって伝播性ではないことが示された。

(3) 5gのPETNは、0号雷管でギャップ長8mmのとき不爆であった。ギャップ長4mmでは爆ごうし、銅管製試料容器を破壊した。VP-30塩ビ管製試料容器を用いてギャップ長6mmおよび5mmで試験したが、

いずれの場合も試料容器の底部が回収されたので、不爆であった。

3.1.4 IMO燃速試験

(1) プリズム型に成型された15.7gの100%BPOは、点火玉単独による点火で無炎分解した。分解速度は、250mm/sであった。

(2) 同様に成型した15.2gの100%BPOは、点火玉と粉状黒色火薬1gによる点火で有炎燃焼した。燃焼速度は、160mm/sであった。

(3) 同様に成型した15.2gの100%BPOは、点火玉と鉛丹-ケイ素着火剤1g(着火剤は飛散しないように粘着テープで保護)による点火では、粘着テープの炎で引火して有炎燃焼した。

(4) 光ファイバー法による燃焼速度の測定を試みたが不成功であった。100%BPOの燃焼は急速な熱分解とそれに続く分解生成物の空気中での燃焼から成り立っているのに対し、熱分解の分解熱は、300cal/g程度と小さいので、温度が十分に上昇せず、光ファイバー法では熱分解の反応面を観測できなかったためと思われる。

(5) 同様に成型した18.3gの75%BPOは、点火玉と粉状黒色火薬2gまたは点火玉と鉛丹-ケイ素着火剤1gによる点火では、分解も燃焼もしなかった。

(6) 同様に成型した16.9gの粉状黒色火薬は、点火玉単独による点火で有炎燃焼した。燃焼速度は40mm/sであった。

3.1.5 時間/圧力試験

(1) 5gの100%BPOを点火玉と鉛丹-ケイ素着火剤1gで点火した。点火から破裂板の破裂までの時間は0.03秒で、100psiから300psiまでの昇圧に要した時間は、0.28msであった。破裂時の噴出には炎を伴わないので、無炎分解していることを示している。

(2) 5gの75%BPOを点火玉と鉛丹-ケイ素着火剤1gで点火した。点火から破裂板の破裂までの時間は2.45秒で、100psiから280psi(280psiで破裂板が破裂した)までの昇圧に要した時間は5.3msであった。この場合も破裂時の噴出には炎を伴わず、無炎分解であった。75%BPOは、常温、常圧下で着火性がなく、起爆もされないが、時間/圧力試験の条件下ではデフラグレーションが伝播することが示された。ただし、100%BPOに比べると、着火までの時間は長く、分解速度は遅い。

(3) 5gの粉状黒色火薬は、点火玉と鉛丹-ケイ素着火剤1gで点火した。100psiから300psiまでの昇圧に要した時間は、2回の試験でそれぞれ、2.84ms、3.73msであった。この場合は、破裂時の噴出に炎を伴い、有炎燃焼が起こったことを示した。

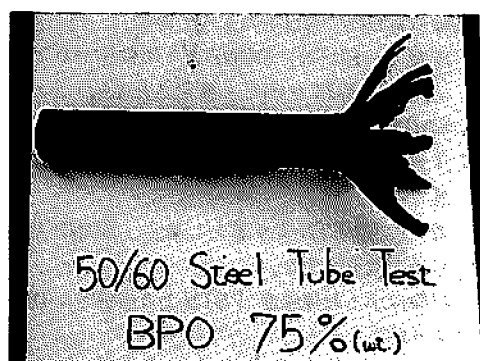


Fig. 1 Photograph of a steel tube after the undersand 50/60 steel tube test.

3.1.6 50/60の鉄管試験

50/60鉄管試験は、75% BPOについてのみ行った。装填した試料量は712gで、生成した漏斗孔容積は44ℓであった。試験後の鉄管は、起爆端から約15cmまでの部分のみが伝爆薬の爆ごと伝爆薬近傍の試料の分解により破壊され、残りの約35cmはそのまま残っていたので、爆ごと不伝爆と判定された。未反応残留物が確認できたことから、爆燃も伝播していないことが示された。試験後の鉄管の状況を図1に示した。

3.1.7 压力容器試験

(a) 消防法式压力容器試験

(1) オリフィス径1.0mmの場合、0.5gの100% BPOは、6回の試験で1回も破裂板が破裂しなかった。したがって、75% BPOでも、破裂板が破裂しないことが予想されるので試験を省略した。

(2) オリフィス径1.0mmの場合、1gの100% BPOは、10回の試験で1回だけ破裂板が破裂した。1gの75% BPOは、6回の試験で1回も破裂板が破裂しなかった。

(3) オリフィス径9.0mmの場合、5gの100% BPOの比重は約0.59で、加熱開始から1分29秒後に破裂板が破裂した。このときの破裂圧力は8.56kgf/cm²、最大圧力上昇速度は3.413kgf/cm²・sであった。

(4) オリフィス径9.0mmの場合、5gの75% BPOの比重は約0.65で、加熱開始から2分23秒後に破裂板が破裂した。このときの破裂圧力は7.59kgf/cm²、最大圧力上昇速度は2.185kgf/cm²・sであった。同じ条件での2回目の試験では、比重は約0.65で、加熱開始から2分54秒後に破裂板が破裂した。このときの破裂圧力は9.56kgf/cm²、最大圧力上昇速度は4.131kgf/cm²・sであった。

(5) オリフィス径9.0mmの場合、5gの75% BPOをアルミ製試料容器中で圧搾したときの比重は約1.06で、

加熱開始から2分19秒後に最初の分解ガスの噴出が起り、何回か分解ガスが噴出した後、加熱開始から3分7秒後に破裂板が破裂した。このときの破裂圧力は8.11kgf/cm²、最大圧力上昇速度は3.206kgf/cm²・sであった。同じ条件での2回目の試験では、比重は約1.07で、加熱開始から2分3秒および2分11秒に分解ガスが噴出したが、破裂板は破裂しなかった。加熱開始から5分経過後に压力容器を炉から外して試験を終了した。このときの最高到達圧力は2.24kgf/cm²、最大圧力上昇速度は2回目の噴出時で278kgf/cm²・sであった。

(b) 密閉式压力容器試験

(1) 0.5gの100% BPOの最高到達圧力は3.09kgf/cm²、最大圧力上昇速度は313kgf/cm²・sであった。0.5gの75% BPOの最高到達圧力は2.44kgf/cm²、最大圧力上昇速度は247kgf/cm²・sであった。

(2) 1gの100% BPOの最高到達圧力は5.39kgf/cm²、最大圧力上昇速度は912kgf/cm²・sと報告されている⁹⁾。1gの75% BPOの最高到達圧力は4.28kgf/cm²、最大圧力上昇速度は924kgf/cm²・sであった。

(3) 压力容器試験では、75% BPOもかなり速く分解する。しかし、100% BPOよりは激しくない。75% BPOが実際に流通している包装品の状態でゆっくり加熱されたときに、どのような挙動を示すかについては、包装品熱爆発試験の結果が報告されている⁹⁾。それによれば、分解は爆発的でないとされている。

3.1.8 微量加熱試験

1mg、5mg、10mgの100% BPOは、いずれも発音をともなって激しく無炎分解した。騒音レベルはそれぞれ、50dB、61dB、66dBであった。

3.1.9 混触反応試験

0.5gの100% BPOに濃硫酸0.1mlを滴下したところ、瞬時に激しく無炎分解した。

3.2 100% BPOおよび75% BPOのフローチャートによる評価

筆者らは、自己反応性物質の火災・爆発危険性評価のためのフローチャートを考案してきた^{9, 10, 11)}。以下に、今回得られた結果およびこれまでに報告されていた結果を新しいフローチャート¹¹⁾に適用した結果を示す。ただし、PETNは高性能爆薬、Diazodinitrophenol (以後DDNPと略記)は起爆薬の例として比較に用いた。

3.2.1 100% BPOの危険性評価

文献調査

検討 1

構造式: C-O-O-Cの化学構造の爆発性原子団¹²⁾を含む有機過酸化化合物である。

経 験: 爆発事故例^{13, 14)}および爆発危険性事例¹²⁾

がある。

検討1の結論

100% BPOは、危険な自己反応性物質である。

スクリーニング試験

試験 1 打撃感度試験

間接打撃による落球式打撃感度試験では、 $\log E_{50} = 0.14$ で、PETNより敏感で、DDNPより鈍感である。ここで、 E_{50} とは、落球式打撃感度試験の50%爆点エネルギーを表わし、単位はJouleである。

参考データ³⁾: PETN: $\log E_{50} = 0.34$

DDNP: $\log E_{50} = -0.03$

試験 2 SC-DSC試験³⁾

$T_{DSC} = 110^\circ\text{C}$ 、 $Q_{DSC} = 336\text{ cal/g}$ である。ここで、 T_{DSC} はSC-DSC外挿分解開始温度で、 Q_{DSC} はSC-DSC分解熱である。

参考データ:

PETN³⁾: $T_{DSC} = 197^\circ\text{C}$ 、 $Q_{DSC} = 1,138\text{ cal/g}$

DDNP¹⁵⁾: $T_{DSC} = 155^\circ\text{C}$ 、 $Q_{DSC} = 496\text{ cal/g}$

試験 3 着火性試験

数mgの100% BPOを濾紙上に置き、約5mm離れた位置からセリウム-鉄火花を与える試験を3回行った。1秒間隔で25回火花を与えたが、3回の試験とも非着火であった。

簡易着火具(チャッカマン)の小ガス炎を接触させる試験を5回行った。小ガス炎接触後、それぞれ2.5秒、1.5秒、1.5秒、2.0秒、2.0秒(平均1.9秒)後に発火音を伴って発火した。

以上の試験の結果、着火性はPETNより敏感で、DDNPと同等である。

参考データ: PETN³⁾: セリウム-鉄火花20回非着火

小ガス炎10秒で着火

DDNP¹⁵⁾: セリウム-鉄火花20回非着火

小ガス炎2秒で着火

試験 4 微量加熱試験

SC-DSC用セルに1~10mgの試料を入れ、これを T_{DSC} より約30℃高い温度の鋼板上に置き、分解時の騒音レベルを1m離れた騒音計(A-Fast特性)で記録した。3回の試験での騒音レベルは、それぞれ50dB(1mg)、61dB(5mg)、66dB(10mg)で、すべて無炎分解であった(括弧内は試料量)。

100% BPOの微量加熱試験での分解は、音を発するので激しい。しかし、PETNやDDNPよりは激しくない。

参考データ: PETN: 63dB(1.1mg)、発火

DDNP: 59dB(1.0mg)、76dB(2.9mg)、発火

検討 2

100% BPOの火炎・爆発危険性は上記スクリーニン

グ試験の範囲内では以下のものである。

1. 安定性: PETN、DDNPより不安定である。 T_{DSC} から $SADT = 60^\circ\text{C}$ と推定される³⁾。ここで、 $SADT$ とは、約50kgの包装品を貯蔵した時に、1週間以内に自己加速発熱分解を起こす最低温度である。
2. 着火性: PETNより着火し易く、DDNPと同等の着火性を有する。
3. 打撃による起爆感度: PETNより敏感で、DDNPより鈍感である。
4. 均一加熱時の分解の激しさ: 微量ではPETN、DDNPより緩やかに分解するが、かなり激しく分解する。
5. 分解放出エネルギー: PETNおよびDDNPに比べて放出エネルギーは小さい。微量加熱試験では分解するが発火はしない。
6. 熱分析データからの伝爆性の推定: 100% BPOは爆ごうまたは激しい爆燃を伝播すると推定される³⁾。

検討 2 の結論:

100% BPOは、不安定性物質で、着火源および打撃に対しては、かなりの高感度物質である。熱分解はかなり激しい可能性があり、爆ごうまたは激しい爆燃を伝播する。しかし、少量の試料では、点火または加熱によって爆ごうに転移することはないので、起爆薬的物質ではない。

新しく開発された物質の事前評価の場合は、ここで危険性評価を終了する。100% BPOは、着火源および打撃に対する感度が高く、激しく分解または燃焼するので大規模に普通の工場で取り扱うには不適当である。やむを得ず大規模に取り扱う場合は、火薬類のように充分な保安距離をとり、遠隔操作または定員制を採用すべきである。また、包装単位を小さく限定したり、不活性物質で希釈して不活性化して扱うことが望ましい。

追加試験

試験 5 小型ギャップ試験

Mk III弾動白砲を用いた小型ギャップ試験における限界ギャップ長は、4mmであった。しかし、ギャップ長40mmまで分解に起因する発煙があった¹⁶⁾。衝撃着火性または衝撃分解性はかなり大きい可能性がある。

参考データ³⁾: PETN: 8mm

Trinitrotoluene(以後TNTと略記)

: 3mm

水中小型ギャップ試験では、限界ギャップ長>16mmであった。これらの試験は、衝撃波を受けたときに爆発的分解をする限界のギャップ長(限界の衝撃の強さ)を評価する試験である。着火または分解に必要な衝撃

の限界ではないことに注意する必要がある。

参考データ¹⁷⁾：PETN：32mm

DDNP：45mm

雷管衝撃着火性試験では、0号雷管起爆でギャップ長16mmで分解し、17mmでは分解しなかった。

参考データ：PETN：ギャップ長4mmで爆ごう

ギャップ長5mmで不爆

粉状黒色火薬：

ギャップ長12mmで着火

ギャップ長14mmで不着火

以上の結果から、100% BPOや粉状黒色火薬のような爆燃性物質は、起爆されるのに必要な衝撃エネルギーよりはるかに弱い衝撃エネルギーで燃焼や分解を起こすことが明らかになった。このような燃焼や分解は、これらの物質が大量に存在する場合には、激しい爆燃に発展し、事故につながるので、衝撃に対する起爆感度が高い物質と同様に注意して扱うべきである。

検討 3

検討 3 の結論：

100% BPO が衝撃によって起爆される感度は、DDNPおよびPETNより鈍感であり、TNTより敏感である。

100% BPOが衝撃によって分解を開始する感度は、PETNよりはるかに敏感である。

試験 6 可変起爆剤試験²⁾

100% BPOは、0号雷管で完爆するので敏感過ぎてこの試験を行う意味がない。

試験 7 圧力容器試験

米国式圧力容器試験では限界オリフィス径(以後PVLDと略記)18mmが記録されている。筆者らによる消防法式圧力容器試験でオリフィス径9.0mmの場合は、2回中2回破裂板が破裂した。

PVLDの参考データ⁸⁾：PETN：8mm

Nitrocellulose(N 12.3%
乾燥品)

：>24mm

黒色火薬：20mm

弾動臼砲試験の結果、100% BPOの爆発威力はTNTの約30%であることが示されている³⁾。

試験 8 燃焼試験

IMO燃速試験において、粉状黒色火薬による点火での燃焼速度は160mm/sであった。点火玉による点火では、無炎分解のみが起こり、その無炎分解速度は250mm/sであった。

参考データ：粉状黒色火薬：40mm/s

粉状黒色火薬は点火すると激しく燃焼する物質であるとされている。

時間/圧力試験の結果は、100psiから300psiまでの昇圧に要した時間が0.28msであった。

参考データ：粉状黒色火薬：1.0±0.3ms

検討 4

検討 4 の結果：

1. 100% BPOは、炎による点火で激しく燃焼する。
 2. 100% BPOは、高温物体および点火玉(小着火源)による点火で激しく無炎分解する。
 3. 100% BPOは、圧力容器中での加熱のような密閉下での加熱によって激しく無炎分解する。
 4. 100% BPOの爆発威力は、TNTの約30%である。
- 試験 9 弾動臼砲を用いた可変試料量試験³⁾ 激しい爆燃を伝播する。

試験10 50/60鉄管試験⁴⁾

激しい爆燃を伝播するが、50/60鉄管を破片とはしない。

検討 5

検討 5 の結論：

100% BPOのような危険な物質は通常、試験10のような大量の試験は行わない。したがって、試験 9 および試験10の結果は分類に使わない。

100% BPOの危険性評価の結論：

100% BPOは、着火性や打撃・衝撃感度に関しては高感度物質である。T_{DSC} = 200℃以下を不安定物質とすれば不安定物質である。燃焼、加熱による分解および均一熱分解は、かなり激しい部類に属する。これらの性質を考慮した上で、これからの100% BPOの取り扱い方法を考慮する必要がある。

100% BPOについての危険性評価の結果をフローチャートに当てはめたのが図2である。100% BPOは、高感度物質、爆燃性物質、不安定物質に分類され、それぞれの危険性に対応した対策をしないと事故を起こす可能性がある。普通の化学工場で大量に扱うには危険すぎる物質である。

3.2.2 75% BPOの危険性評価

文献調査

検討 1

構造式：C-O-O-Cの化学構造の爆発性原子団¹²⁾を含む有機過酸化化合物を含有する。

経 験：爆発事故例集¹³⁾、¹⁴⁾および危険性事例集¹²⁾の中に具体的な記録は見当たらない。

検討 1 の結論

75% BPOは、危険な自己反応性物質である可能性がある。

スクリーニング試験

試験 1 打撃感度試験

数mgの試料量の落球式打撃感度試験では、試料調製中に水分が蒸発してしまうので試験を行う意味がない。

試験 2 SC-DSC試験³⁾

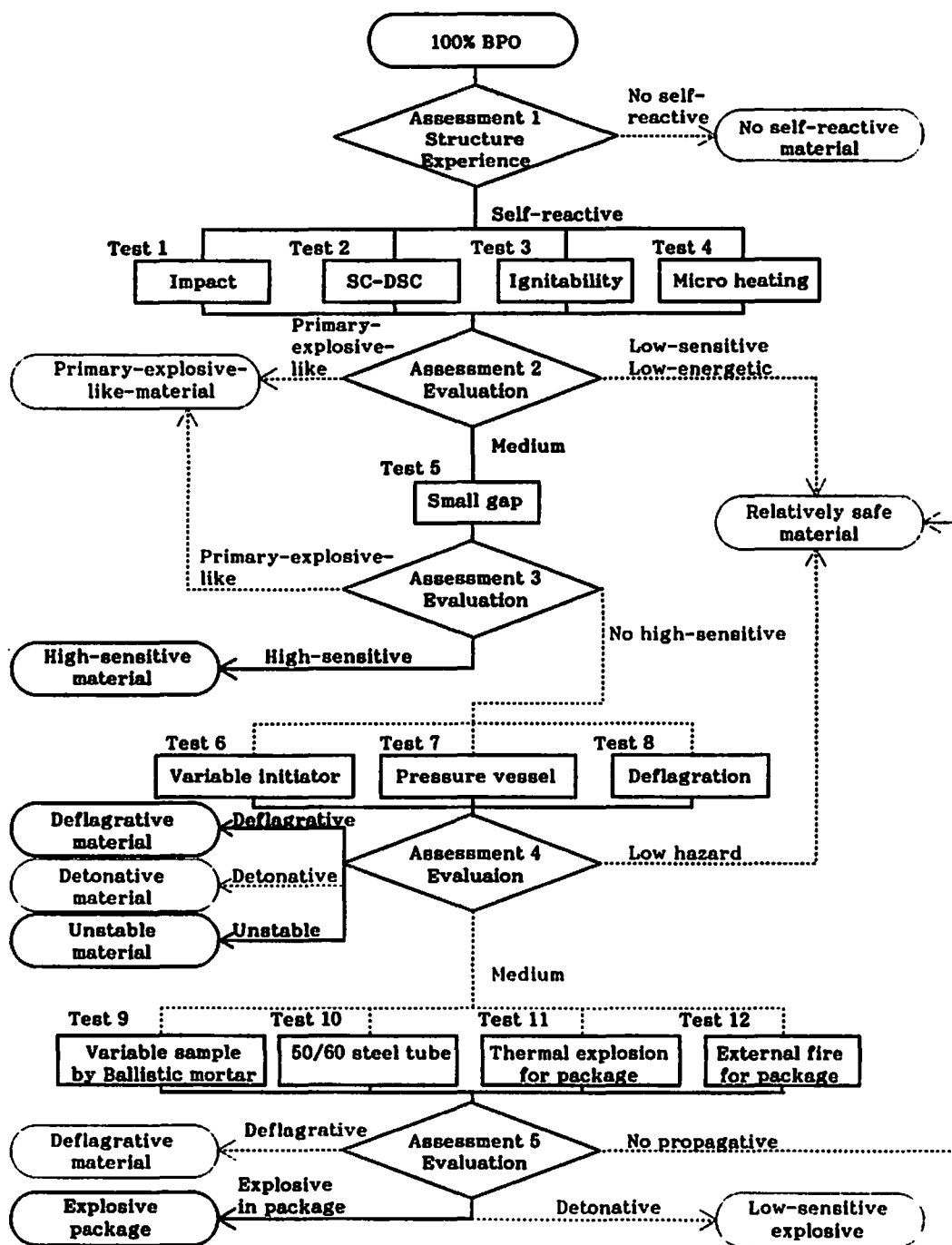


Fig. 2 Flow chart for hazard assessment of 100% dibenzoyl peroxide.

試験1と同じ理由で正確な試験はできない。実際に75% BPOのSC-DSC試験を行ったところ、100% BPOと同じ結果が得られた。

試験3着火性試験

数mgの試料量の着火性試験は、試験1と同じ理由で

試験を行う意味がない。試料量2.1g(約3.0ml)の着火性試験では、着火源として小ガス炎を用いた場合、炎の接触した部分だけが間欠的に燃焼した。しかし、10秒間火炎を接触させた後、炎を離すと燃焼は止まった。この試験条件下では自己消炎性である。

2.1 g (約3.0ml)の試料に1000℃に赤熱したニクロム線を接触させると接触部分だけが無炎分解(白色煙)した。この場合も10秒後に赤熱ニクロム線を離すと分解は停止した。この試験条件下では自己分解停止性である。

試験4 微量加熱試験

試験1と同じ理由で試験を行う意味がない。

検討2

検討2の結論：

75% BPOは、2.1 gの試料量で、小ガス炎および1000℃に赤熱したニクロム線を用いた着火性試験の条件下で自己消炎性である。すなわち、小ガス炎や1000℃に赤熱したニクロム線では、着火源を離すと燃焼または分解を持続しない。

追加試験

試験5 小型ギャップ試験

MkⅢ弾動臼砲を用いた小型ギャップ試験では、最も強い0号雷管接触でも起爆されない。

雷管衝撃着火(分解)性試験では、0号雷管挿入起爆では着火も分解もせず、6号雷管挿入起爆では、発火はしないが分解した徴候が認められた。

検討3

検討3の結論：

75% BPOは、0号雷管起爆では、爆発的および持続的な分解は起こさない。6号雷管起爆では、爆発的な分解は起こらないが、分解の徴候が認められた。(可変起爆剤試験および50/60鉄管試験参照)

試験6 可変起爆剤試験

MkⅢ弾動臼砲を用いた可変起爆剤試験では、5 gの試料が、6号雷管では完爆しなかった。6号雷管と起爆剤としてPETN0.6 gを用いた場合は、見かけ上5 gの試料が完爆した。(50/60鉄管試験参照)

試験7 圧力容器試験

試料量5 gでオリフィス径9.0mmの消防法式圧力容器試験では、普通に試料容器に入れた比重約0.64の試料は、2回試験して2回とも破裂した。試料容器中で圧搾した比重約1.1の試料は、2回試験して1回は破裂、1回は破裂しなかった。

10 gの試料を用い、アルミニウム製試料容器を用いないアメリカ式圧力容器試験では、PVL Dは6 mmと記録されている⁹⁾。

試験8 燃焼試験

IMO燃速試験において、鉛丹-ケイ素着火剤1 gおよび黒色火薬2 gによる点火では着火しなかった。

時間/圧力試験では、100 psiから280 psiまでの昇圧に要した時間は、5.3 msであった。

検討4

1. 75% BPOは、常温では強力な衝撃を与えても爆ごうも爆燃も起こさない。

2. 75% BPOは、常温、常圧では、1 g程度の着火剤では着火しない。

3. 75% BPOは、加圧下では1 gの着火剤で点火され、かなり速く無炎分解する。ただし、その速さは100% BPOの約1/20であった。

4. 75% BPOは、密閉下での加熱で熱分解させるとかなり速く分解する。しかし、一度に全量が分解するのではなく、数回にわたって分解する。

検討4の結論：

75% BPOは、常圧で普通の着火源では着火せず、また、強力な衝撃を与えても分解しないので、この点では安全である。加圧下では、着火源によって反応が開始され、かなり速く分解する。密閉下での加熱でも、100% BPO程ではないが、かなり激しく分解する。

試験9 弾動臼砲を用いた可変試料量試験⁹⁾

MkⅢ弾動臼砲を用いた可変試料量試験では伝爆しない。

試験10 50/60鉄管試験

50/60鉄管試験では伝爆せず、装填した試料の約半分が未反応のまま残留した。

試験11 包装品中の熱爆発試験(国連データ)¹⁰⁾

25 kgの試料をプラスチック袋に入れ、これをファイバーボックスに入れ、2 kWの電熱で約60℃/hourの昇温速度で加熱したときに包装品は破片にならなかった。したがって、爆発的な分解は起こしないと結論できる。

検討5

検討5の結論：

1. 75% BPOは、強力な起爆によって爆ごう伝播も、激しい爆燃伝播も起こさない。

2. 75% BPOの25 kg流通包装品は、60℃/hour程度でゆっくり加熱しても爆発的な分解はしない。

75% BPOの危険性評価の結論：

75% BPOについて、微試料量の着火性や打撃・衝撃感度に関する試験やSC-DSC試験を正確に行うことは困難である。少量の試料の着火性試験では、燃焼や分解を持続しない。衝撃起爆感度および衝撃着火(分解)性に関しては低感度物質である。加圧下での点火による分解は、かなり激しい。密閉下での加熱による熱分解もかなり激しいが、一度に全量の分解は起こらない。包装品も爆発的な分解を起こさない。これらの性質を考慮した上で、これからの75% BPOの取り扱い方法を考慮する必要がある。また、工業的に大量に取り扱う場合には、これまでの試験結果だけでは予測できない危険性を有する可能性も考えられる。この点

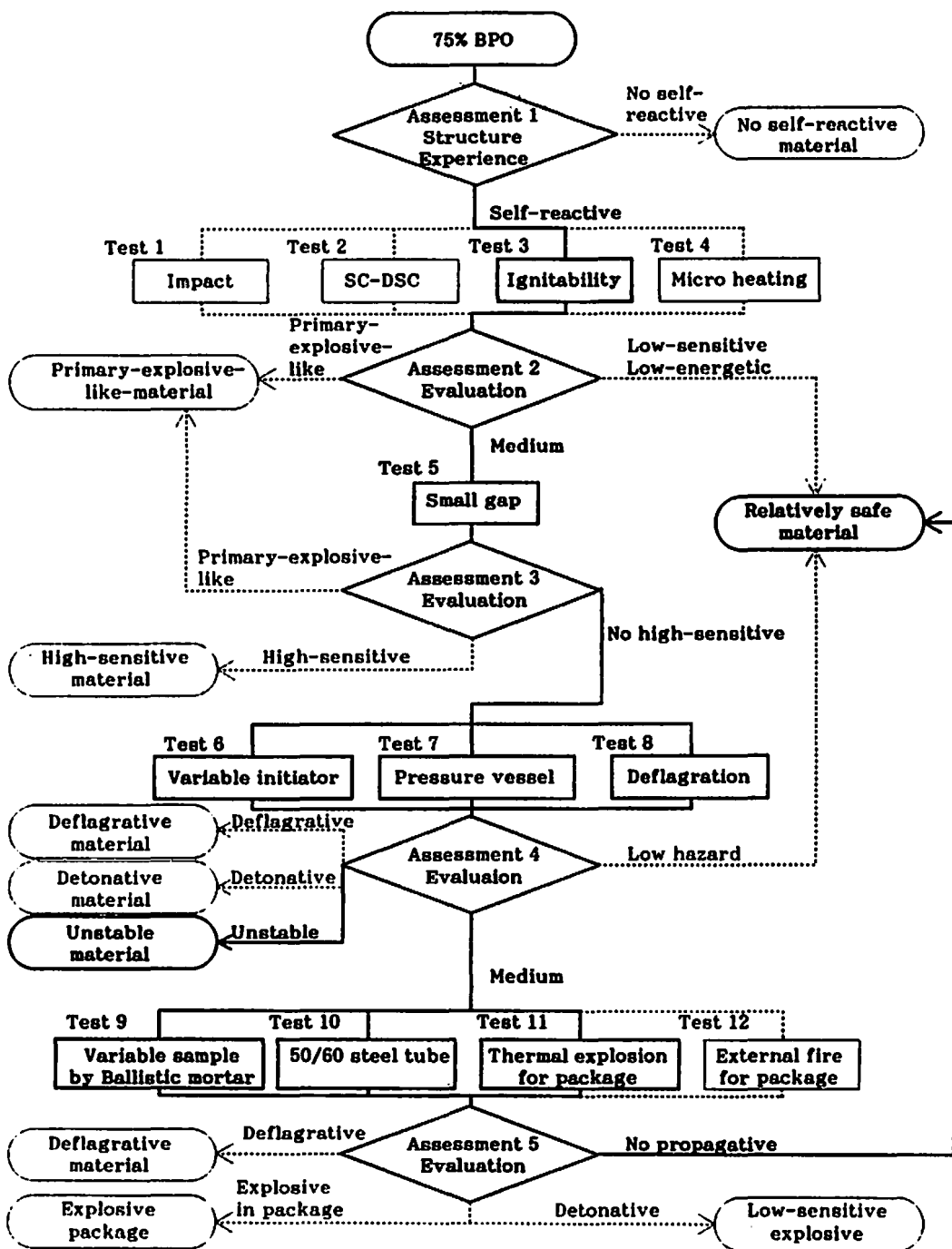


Fig. 3 Flow chart for hazard assessment of 75% (25% water) BPO.

については、大量外部火災試験の結果が期待される。

75% BPO についての危険性評価の結果をフローチャートに当てはめたのが図 3 である。75% BPO は、総合的には比較的安全な物質に分類されるが、不安定物質であるから、金属密閉容器の使用や高温

にさらすことを禁止しないと事故を起こす可能性がある。したがって、取り扱いには規制をすべきであるが、100% BPO ほど厳しく規制する必要はない。

謝 辞

本研究における実験では、日本化薬株式会社野善之氏お

よび化薬アクソ楠竹本英樹氏の援助を得た。謝意を表する。

文 献

- 1) 平成2年5月26日各新聞夕刊および平成2年5月27日～29日各新聞朝刊
- 2) 平成2年7月26日毎日新聞朝刊
- 3) 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)
- 4) United Nations, "Recommendation on the Transport of Dangerous Goods, Test and Criteria", First Edition Addendum 1, ST/SG/AC, 10/11/Add. 1 (1988)
- 5) 消防庁危険物規制課監修, 「危険物確認試験実施マニュアル」, 新日本法規(1989)
- 6) 渡辺正俊, 和田有司, 松永匡裕, 伊藤 葵, 田村昌三, 吉田忠雄, 「自己反応性物質熱分解の危険性評価試験, 漏圧型圧力容器試験の試験容器とその性質」, 安全工学, 27 (5), 274 (1988)
- 7) 斎沢俊雄, 金子良昭, 池田義之, 岡 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, 「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」, 工業火薬, 投稿中
- 8) 吉田忠雄編著, 「化学薬品の安全」, 大成出版社, p. 201 (1982)
- 9) 吉田忠雄, 田村昌三, 和田有司, 矢橋英郎, 斎沢俊雄, 細谷文夫, 「エネルギー物質の打撃・衝撃感度に関する研究」, 災害の研究, 21, 154 (1990)
- 10) The Experts from Japan, "Self-reactive Substances: Principle for Classification to Division 5.2", ST/SG/AG. 10/C. 3/R. 125 (1990)
- 11) 吉田忠雄, 「自己反応性物質の爆発危険性」, ベトロテック, 投稿中
- 12) L. Bretherick, 吉田忠雄, 田村昌三監訳, 「危険物ハンドブック」, 丸啓(1987)
- 13) 日本化学会編, 「化学防災指針6」, 丸啓, p. 123 (1980)
- 14) 山本 隆, 「有機過酸化物を安全に取り扱うためのポイント」, 化学技術誌 MOL, 1981 (3), 47 (1981)
- 15) 波多野日出男, 吉沢二千六, 矢橋英郎, 和田有司, 田村昌三, 細谷文夫, 吉田忠雄, 「高感度物質の安全性評価(Ⅰ), 高感度物質の着火性, 落球およびSC-DSC試験」, 工業火薬, 51 (2), 70 (1990)
- 16) 松永匡裕, 村永浩太郎, 伊藤 葵, 田村昌三, 蔵持 勇, 吉田忠雄, 「MkⅢ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 (5), 327 (1985)
- 17) 波多野日出男, 矢橋英郎, 和田有司, 斎沢俊雄, 細谷文夫, 田村昌三, 吉田忠雄, 「高感度物質の安全性評価(Ⅱ), 起爆薬の水中小型ギャップ試験」, 工業火薬, 投稿中

Evaluation of Fire and Explosion Hazards of Dibenzoyl Peroxide

by Yuji WADA*, Hideo YABASHI*, Toshio MATSUZAWA**
Yoshiaki KANEKO***, Yoshiyuki IKEDA****, Yasuo HIRAI*****
and Tadao YOSHIDA*

100% and 75% (25% water) dibenzoyl peroxide (BPO) were tested to get new information of their fire and explosion hazards. Then, the hazardous information from this work and published works were applied to a new flow chart for hazard assessment and 100% and 75% BPO were compared with each other. As a result, 100% BPO was classified into a high-sensitive, unstable and deflagrative material and too hazardous to use in large quantities at normal chemical factories. So, 100% BPO should be strictly regulated. On the other hand, 75% BPO was classified into a unstable material and decomposed violently only when ignited under pressure or heated under confinement. But, on the whole, 75% BPO was classified into relatively safe material, so it should be regulated but not strict as 100% BPO.

(*Department of Reaction Chemistry, Faculty of Engineering, The University of Tokyo, 3—1 Hongo 7-Chome, Bunkyo-ku, Tokyo 113, Japan.

**Explosives & Catalysts Division, Fine Chemicals Group, Nippon Kayaku Co., Ltd., 2—1 Marunouchi 1—Chome, Chiyoda-ku, Tokyo 100, Japan.

***Asa Branch, Kayatech Co., Ltd., Sanyo-cho, Asa-gun, Yamaguchi 757, Japan.

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

*****Asa Factory, Kayaku Akzo Co., Ltd., Sanyo-cho, Asa-gun, Yamaguchi 757, Japan.)