

測圧型圧力容器試験と関連試験法の検討

渡辺正俊*, 松永猛裕**, 和田有司***, 田村昌三****
吉田忠雄*****

反応性物質の密閉条件下で加熱した時の熱爆発危険性の定量的評価のため、22種の有機過酸化物について、筆者等が試作した測圧型圧力容器試験器を用いて検討した結果と、SC-DSC、MkⅢ弾道臼砲試験および改良型時間-圧力試験の結果とを比較検討した

測圧型圧力容器試験の最大上昇圧力は、SC-DSCの発熱量およびMkⅢ弾道臼砲試験のB'値と、それぞれ、相関がみられた。時間-圧力試験は爆燃時の初期の圧力上昇時間より爆燃の激しさを測定しているのに対し、測圧型圧力容器試験は反応性物質の熱分解による最大上昇圧力および熱爆発の激しさの指標となる最大圧力上昇速度を測定している。測圧型圧力容器試験は熱分析とともに反応性物質の危険性評価において有用な試験といえる。

1. 緒 言

有機過酸化物、アゾ化合物やニトロ化合物等の反応性物質の熱爆発の激しさの評価に、従来から一般的に圧力容器試験が用いられている^{1) 2) 3)}。

従来型の圧力容器試験の短所である圧力発生挙動がよく判らない等の点を補い熱爆発の激しさを定量的に評価するため、筆者等は測圧型圧力容器を試作し、反応性物質の熱分解時の圧力上昇におよぼす昇温速度や試料量などの影響を調べるとともに⁴⁾それを有機過酸化物に適用し熱分解挙動⁵⁾について検討した結果を報告した。また、測圧型圧力容器試験による圧力上昇挙動と従来型の圧力容器試験によるオリフィス径との関係⁶⁾についても報告した。

ここでは、有機過酸化物について測圧型圧力容器試

験において得られた最大上昇圧力（以下 P_{max} ）および最大圧力上昇速度（以下 $(dP/dt)_{max}$ ）に関する結果を密封セル示差走査熱量測定（Sealed cell differential scanning calorimetry, 以下SC-DSC）において得られた発熱量（以下 Q_{DSC} ）⁷⁾および最大発熱速度（以下 $(dQ/dt)_{max}$ ）、MkⅢ弾道臼砲試験⁸⁾において得られたB'値および改良型時間-圧力試験⁹⁾において得られた Δt 値と比較し、これらの試験の相互の関連を検討した。

2. 実 験

2.1 試 料

Table 1 に試験に用いた有機過酸化物名およびその純度を、化学構造別に類別し、図中に示す記号および試料番号とともに示した。これらの試料は特別に水分や粒度などを調整せず、入手した工業製品の状態で試験に供した。

2.2 実験方法

測圧型圧力容器試験および比較に用いた関連試験の概要を以下に記す。

2.2.1 測圧型圧力容器試験

用いた測圧型圧力容器は、従来型圧力容器試験の短所を補うため筆者等が開発したもの⁴⁾であり、5gの試料を密閉圧力容器の中に入れ、加熱に用いる電気炉に一定の電力を加え、試料内温度が100℃から200℃に達するときの昇温速度を40℃/min程度とし、試料の熱分解時の圧力変化および熱分解に至るまでの温度変化を測定するものである。とくに、従来型圧力容器試

1993年8月31日受理

*日本パーオキサイド株式会社郡山工場

〒963 福島県郡山市谷島町2-54

TEL 0249-41-0063

**通商産業省工業技術院物質工学工業技術研究所

〒305 茨城県つくば市東1-1

TEL 0298-54-4793

***通商産業省工業技術院資源環境技術総合研究所

〒305 茨城県つくば市小野川16-3

TEL 0298-58-8560

****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 03-3812-2111 (内7291)

*****法政大学工学部機械工学科

〒184 東京都小金井市梶野町3-7-2

TEL 0423-87-6132

Table 1 Organic peroxides and their symbols in figures

Type of peroxides	Symbol	Number	Compounds	Purity [wt%]
Ketone peroxide	×	[1]	Methyl ethyl ketone peroxide	56.0
Peroxyketal	○	[2]	1,1-Bis(t-butylperoxy)-3,3,5-trimethylcyclohexane	90.1
Hydroperoxides	●	[3]	t-Butyl hydroperoxide	80.6
		[4]	Cumene hydroperoxide	82
		[5]	Diisopropylbenzene hydroperoxide	54
		[6]	p-Menthane hydroperoxide	52.9
		[7]	2,5-Dimethylhexane-2,5-dihydroperoxide	78.6
Di-alkyl peroxides	□	[8]	Di-t-butyl peroxide	99
		[9]	t-Butyl cumyl peroxide	93.7
		[10]	Dicumyl peroxide	99.9
		[11]	α, α' -Bis(t-butylperoxy-m-isopropyl) benzene	98
		[12]	2,5-Dimethyl-2,5-di-(t-butylperoxy)hexane	90.5
		[13]	2,5-Dimethyl-2,5-di-(t-butylperoxy)hexyne-3	93.7
Diacyl peroxides	■	[14]	Dilauroyl peroxide	98
		[15]	Dibenzoyl peroxide	97
Peroxyesters	△	[16]	t-Butylperoxy-3,5,5-trimethylhexanoate	98
		[17]	t-Butylperoxylaurate	99.5
		[18]	t-Butylperoxybenzoate	99
		[19]	Di-t-butyl diperoxyisophthalate	81
		[20]	2,5-Dimethyl-2,5-di(benzoylperoxy)hexane	97
		[21]	t-Butylperoxymaleic acid	98.4
		[22]	t-Butylperoxy isopropyl carbonate	98

験と比較し、 P_{max} および熱爆発の激しさの重要な指標となる $(dP/dt)_{max}$ の測定ができるのが大きな特長である。用いた試験装置、試験条件、 P_{max} および $(dP/dt)_{max}$ は前報⁵⁾ に報告したとおりである。

2.2.2 SC-DSC

SC-DSCは熱分解および爆発伝播性のスクリーニングに用いることができる試験法である。^{1) 2) 7) 10) 11) 12) 13)} DSC装置はセイコー電子工業株式会社製DSC-200型示差走査熱量計を用いた。また、試料セルは同社の密封セルを用い、昇温速度は10℃/minとした。本報において用いた試験値は既報⁷⁾ で報告した Q_{DSC} ならびにその後それらと同一のチャートより読み取った $(dQ/dt)_{max}$ である。

2.2.3 MkⅢ弾道白砲試験

MkⅢ弾道白砲試験は英国のRARDEで開発されたものを改良した試験法^{2) 8)}、反応性物質の静的爆発威力を調べる方法で、試験値はTNTを100として試料の静的爆発威力を換算したB'値である。本報に用いたデータは試料量が10gで、込め物として石英砂57gを紙筒に詰めたものを用い、8号雷管で起爆して得られたもの⁸⁾ である。

2.2.4 改良型時間-圧力試験

改良型時間-圧力試験は、英国のRARDEで開発されたものを改良した試験法^{2) 9) 14) 15)} であり、5gの試料を密閉下で着火したときの爆燃の激しさを、爆燃による圧力の上昇が100psi(7kgf/cm²)から300psi(21kgf/cm²)にいたる時間 Δt から調べるものである。ここでは見掛けの平均圧力上昇速度として $1/\Delta t$ を用いた。

3. 結果および考察

3.1 圧力型压力容器試験とSC-DSCの関係

3.1.1 Q_{DSC} と P_{max} との関係

Fig. 1に Q_{DSC} と P_{max} の関係を示す。 Q_{DSC} と P_{max} の間には、実験を行った有機過酸化物の範囲内において相関がみられた。これは発熱量が圧力上昇に寄与しているものと考えられる。

また活性酸素量と Q_{DSC} は相関がみられることが確認されている¹⁶⁾。活性酸素量の大きいものは-O-O-結合の分解の総量が大きく、このため Q_{DSC} が大きくなり、さらに反応生成物のモル数も大きくなり P_{max} の増大に寄与しているものと考えられる。

一般的には、熱分解による圧力上昇は発熱量や生成

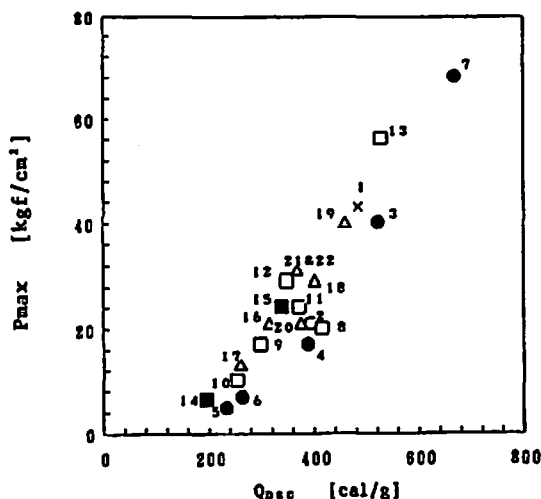


Fig. 1 Plots of P_{max} vs. Q_{DSC} for organic peroxides

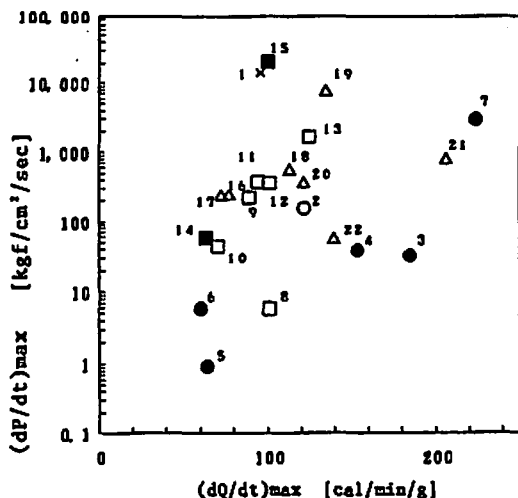


Fig. 2 Plots of $(dP/dt)_{max}$ vs. $(dQ/dt)_{max}$ for organic peroxides

物のモル数と関連があり、有機過酸化物等の反応性物質の熱分解時の圧力上昇の予測に Q_{DSC} は重要な指標となる。

3.1.2 $(dQ/dt)_{max}$ と $(dP/dt)_{max}$ の関係

DSCにおいてステンレス等の肉厚の密封容器を使用する場合は、分解能が低下するため、DSC曲線がブロードになるとともに融解ピークが検出されなかったりすることが安藤等により報告されている¹⁷⁾。本研究におけるステンレス製密封容器を用いた $(dQ/dt)_{max}$ も試料容器中での最大発熱速度を正確には検出していない可能性があるため、ここでは最大発熱速度の相対値として考察した。

Fig. 2に $(dQ/dt)_{max}$ と $(dP/dt)_{max}$ の関係を示す。試験をおこなった有機過酸化物を全体としてみた場合

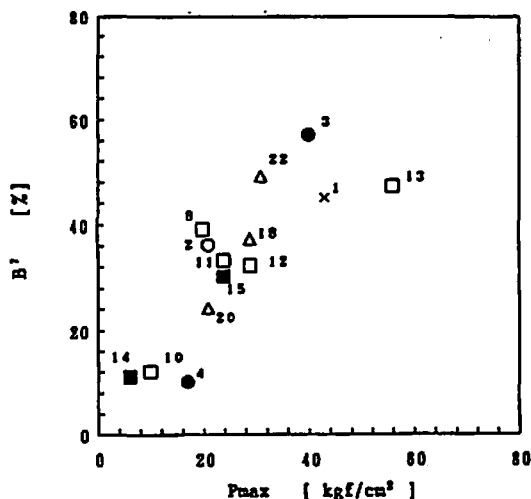


Fig. 3 Plots of B' value by No. 8 detonator vs. P_{max} for organic peroxides

は相関はみられない。

また、有機過酸化物を化学構造別に分類して考察した場合、それぞれのグループ間では相関関係があるものもみられるが、それぞれのグループのデータ数が少ないためははっきりしたことはいえない。

3.2 測圧型压力容器試験とMkⅢ弾道臼砲試験との関係

Fig. 3に P_{max} とMkⅢ弾道臼砲試験において8号雷管起爆によって得られたB'値との比較を示す。実験した範囲内で相関がみられた。

B'値は試料が爆発した時の臼砲の振れ幅がTNTの場合の何%に相当するかを爆発威力の指標としている。筆者等の最近の研究では水中爆発におけるガスエネルギーがB'値と非常に良い相関があることが示されている¹⁸⁾。したがって、B'値は従来いわれているように爆発物の静的爆発威力を示すものと考えてよい。

MkⅢ弾道臼砲試験は、従来型の弾道臼砲では充分把握できなかった、弱い爆発威力をより正確に測る目的で作られたものである。筆者等は可変起爆剤試験により、さらに強い起爆力を与えて試験をおこない試料を完爆させ、その衝撃感度を測定する手法を開発した^{2) 19)}。しかしながら、それでも試料全量が爆発しない場合や、一部の有機過酸化物では爆発危険性を示さないことがある。一方、一般に有機過酸化物や発泡剤は比較的低温で分解する性質がある。したがって、これらの物質の爆発危険性の評価に、測圧型压力容器試験の P_{max} および $(dP/dt)_{max}$ を用いることは極めて有用である。

3.3 測圧型压力容器試験と時間-圧力試験の関係

Fig. 4に $(dP/dt)_{max}$ と時間-圧力試験による $1/\Delta t$

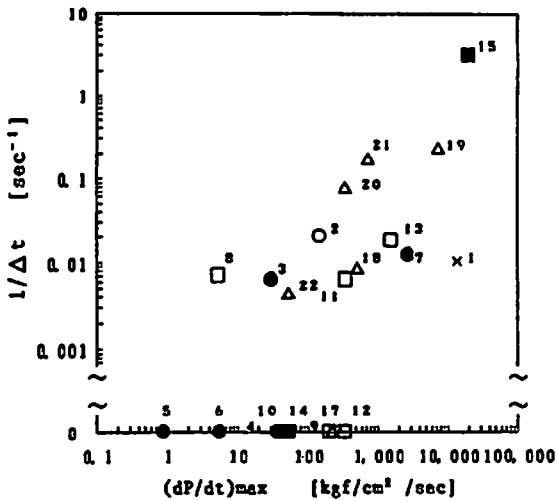


Fig. 4 Plots of $1/\Delta t$ vs. $(dP/dt)_{max}$ for organic peroxides

の比較を示す。ここではベルオキシエステルについてやや相関があるようにみられるが、全体としてみた場合は $(dP/dt)_{max}$ と $1/\Delta t$ に相関はみられない。

ここでは、Fig. 4 よりわかるように圧力容器試験では爆発的な分解をするが、時間-圧力試験では爆燃が伝播しない物質がある。

圧力容器試験の場合では、試料内温度が100℃から200℃に達するまでの昇温速度が40℃/min程度であり最高400℃まで上昇させる。ここで常温の容器中で着火剤を用いて着火させる時間-圧力試験と比較した場合、圧力容器試験は試料を比較的小さい速度で昇温しているため、全体的にみた場合、試料はほぼ全量が同時に試料の分解温度付近で分解すると見なすことがで

きる。ここでは、主に熱分解の結果が圧力上昇として測定される。

一方、時間-圧力試験では、1~5g鉛丹-けい素(混合比70/30wt%)の着火剤で着火させる。時間-圧力試験では試料の一端が着火剤により着火し、その熱が残りの試料に伝播し爆燃を継続すると考えられ、爆燃の伝播に必要な条件がなければ全体が爆燃することはない。

Fig. 5 に潤圧型圧力容器試験および時間-圧力試験で得られたt-ブチルペルオキシベンゾエートの圧力上昇曲線を示す。用いた圧力容器試験の容器の容積は252mlであり、一方の時間-圧力試験の容器の容積は27mlである。この物質が時間-圧力試験容器内で圧力容器試験と同様の熱分解をおこなったと仮定し、容積の補正をして時間-圧力試験器内の最大上昇圧力を推定すると約300kgf/cm²になる。実際には時間-圧力試験では黒色火薬5gの爆燃時に圧力約100kgf/cm²で破裂する破裂板を用いているので圧力上昇は制御されるが、100psi(7kgf/cm²)から300psi(21kgf/cm²)という判定基準はt-ブチルペルオキシベンゾエートの爆燃伝播中の圧力上昇の経過の初期の部分を調べているといえる。

国連の危険物輸送専門家委員会による有機過酸化物の危険性分類評価システム³⁾には圧力容器試験および時間-圧力試験の両試験法が採用されており、圧力容器試験は「決められた密閉条件下で加熱した時の効果を調べる試験」であり、時間-圧力試験は「爆燃が伝播するかどうかの試験」と分類されている。測定される圧力上昇の内容の違いにより、この分類は妥当なものであり、両試験結果を単純に比較することはでき

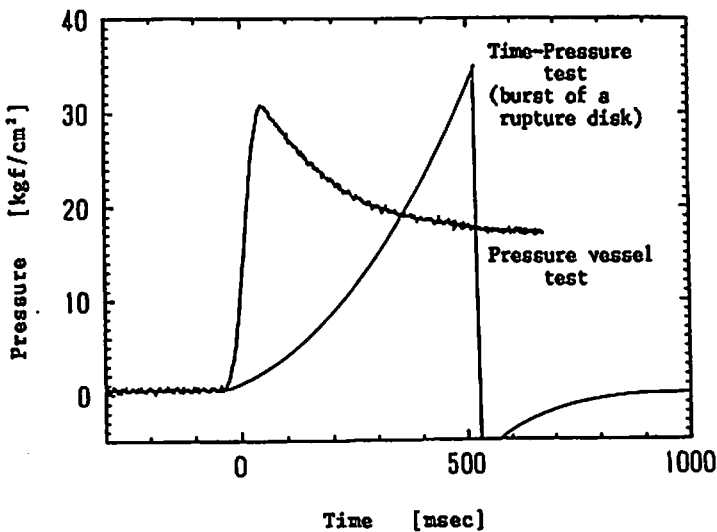


Fig. 5 Time-pressure profile for t-butyl peroxybenzoate

ない。

4. 結 言

- 1) 測圧型圧力容器試験による P_{max} とSC-DSCによる Q_{DSC} の間には相関がみられた。
- 2) 測圧型圧力容器試験による P_{max} とMkⅢ弾道臼砲試験によるB'値の間には相関がみられた。
- 3) 測圧型圧力容器試験は密閉条件下で加熱した時の熱分解の結果を最大上昇圧力および最大圧力上昇速度として、時間-圧力試験は爆燃による初期の圧力上昇を爆燃の激しさとして測定している。
- 4) 有機過酸化物の反応性物質の場合、測圧型圧力容器試験は熱爆発危険性の評価法として有効なものであり、従来型圧力容器試験とくらべ最大上昇圧力および、熱爆発の激しさの重要な指標である最大圧力上昇速度の測定ができ、熱分析とともに反応性物質のエネルギー危険性評価にとっては極めて有用な試験といえる。

文 献

- 1) 吉田忠雄編著、「化学薬品の安全」、大成出版社 (1982)
- 2) 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)
- 3) United Nations, "Recommendations on the Transport of Dangerous Goods. Test and Criteria. First Edition. Addendum 1", ST/SG/AC, 10/11 (1988)
- 4) 渡辺正俊、和田有司、松永猛裕、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-測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)
- 5) 渡辺正俊、松永猛裕、和田有司、田村昌三、吉田忠雄、「測圧型圧力容器試験による有機過酸化物の熱分解挙動」、工業火薬, 51 (6), 355 (1990)
- 6) 渡辺正俊、松永猛裕、飯田光明、石川昇、田中克己、「測圧型圧力容器試験による圧力測定と限界オリフィス径の推定」、工業火薬, 51 (5), 348 (1990)
- 7) 渡辺正俊、和田有司、松永猛裕、伊藤葵、田村昌三、吉田忠雄、「反応性化学物質の火災・爆発危険性の予測 (第4報) DSCによる有機過酸化物の伝爆性の推定」、工業火薬, 50 (2), 100 (1989)
- 8) 松永猛裕、村永浩太郎、田村昌三、北川宏、吉田忠雄、「弾道臼砲MkⅢEの性能と応用 (Ⅳ) -有機過酸化物のMkⅢEによる弾道臼砲値」、安全工学, 23 (4), 202 (1984)
- 9) M. Tamura, H. Ishida, M. Itoh, T. Yoshida, M. Watanabe, K. Muranaga, T. Abe and S. Morisaki, "Evaluation of the deflagration hazards of organic peroxides by the revised time-pressure test", J. Hazardous Materials, 17, 89 (1987)
- 10) 吉田忠雄、吉沢二千六、伊藤葵、松永猛裕、渡辺正俊、田村昌三、「反応性物質の火災・爆発危険性の予測 (1)、DSCデータを用いた自己反応性物質の爆発性の推定」、工業火薬, 48, 311 (1987)
- 11) 伊藤葵、吉沢二千六、渡辺正俊、金子良昭、森崎繁、田村昌三、吉田忠雄、「反応性化学物質の火災・爆発危険性の予測 (第2報) 複数のDSC及びDTAデータの比較検討」、工業火薬, 49 (1), 47 (1988)
- 12) 金子良昭、木村歩、和田有司、松永猛裕、吉田信生、田村昌三、吉田忠雄、「反応性化学物質の火災・爆発性予測 (Ⅲ) -伝爆性境界物質-」、工業火薬, 49 (3), 168 (1988)
- 13) 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)
- 14) B. C. Turner, "The Time/Pressure Test Part. I Design and Experimental Method", RARDE (1973)
- 15) 田村昌三、三浦真一、平尾勝彦、大内博史、伊藤葵、吉田忠雄、村永浩太郎、安部隆幸、森崎繁、「タイムプレッシャー法による反応性物質の燃焼挙動に関する研究 (第1報) 改良型タイムプレッシャー法について」、工業火薬, 47 (1), 46 (1986)
- 16) 未発表データ
- 17) 安藤隆之、藤本康弘、森崎繁、産業安全研究所資料、「反応性物質のDSCデータ集 (2)」, RIIS-SD-89, 1990
- 18) 松永猛裕、飯田光明、中山良男、村永浩太郎、吉田忠雄、田中一三、「MkⅢ弾道臼砲の性能と応用 (XⅦ) -弾道臼砲値と水中ガスエネルギーとの比較-」、工業火薬, 50 (7), 564 (1989)
- 19) 吉田忠雄、村永浩太郎、松永猛裕、萩井英彦、村門徹、田村昌三、「弾道臼砲MkⅢの性能と応用 (第12報) 有機過酸化物の衝撃感度、伝爆性と爆発威力の試験法」、安全工学, 24 (5), 256 (1985)

The comparison of a confined pressure vessel test with the relating tests for organic peroxides

by Masatoshi WATANABE*, Takehiro MATSUNAGA**, Yuji WADA***
Masamitsu TAMURA**** and Tadao YOSHIDA*****

The confined pressure vessel test is a quantitative method to evaluate the properties of thermal decomposition for self-reactive materials. We compared the data by our confined pressure vessel test with the data by such relating tests as SC-DSC, MkIII ballistic mortar test and revised time-pressure test for 22 organic peroxides.

The maximum over-pressure by confined pressure vessel test can be correlated with Q_{DSC} and B' value of MkIII ballistic mortar test. The confined pressure vessel test measures the whole pressure rise due to thermal decomposition of self-reactive materials, but time-pressure test measures the time of pressure rise by deflagration of reactive materials at the early stage.

The confined pressure vessel test is a useful tool together with SC-DSC to evaluate the energy hazards of self-reactive materials.

(*Koriyama Factory, Nippon Peroxide Co. Ltd. ,

2-54 Tanishima-cho, Koriyama, Fukushima 963, Japan.

**National Institute of Materials and Chemical Research,

1-1 Higashi, Tsukuba, Ibaraki 305, Japan.

***National Institute for Resources and Environment,

16-3 Onogawa, Tsukuba, Ibaraki 305, Japan.

****Department of Reaction Chemistry, Faculty of Engineering,
The University of Tokyo,

7-3-1 Hongo, Bunkyo-ku, Tokyo 113, Japan.

*****Department of Mechanical Engineering, Hosei University,

3-7-2 Kajino-cho, Koganei, Tokyo 184, Japan.)
