



Table 1  $T_{DSC}$  and  $Q_{DSC}$  of standard materials and critical mixtures of explosion propagation.

Standard materials	$T_{DSC}$ (°C)	$Q_{DSC}$ (cal/g)	Critical mixtures of explosion propagation	$T_{DSC}$ (°C)	$Q_{DSC}$ (cal/g)
BPO	111 110 109 111 110	340 345 313 337 344	BPO(80%) — $\alpha$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (20 %)	111 111 111 111 111	277 258 266 282 269
	M 110 R 2	M 336 R 32		M 111 R 0	M 270 R 24
DPT	190 195 194 195 198	856 873 844 823 823	DPT(70%) — $\alpha$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (30 %)	111 110 111 111 110	345 314 342 345 333
	M 194 R 8	M 844 R 50		M 111 R 1	M 336 R 31
NH <sub>4</sub> NO <sub>3</sub>	282 288 282 278 279	384 380 377 389 386	NH <sub>4</sub> NO <sub>3</sub> (95 %) — $\alpha$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (5%)	286 286 286 282 284	375 383 371 392 367
	M 282 R 10	M 383 R 12		M 285 R 4	M 378 R 25
2, 4-DNT	316 317 315 318 315	778 726 767 775 752	2,4-DNT(70%) — $\alpha$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (30 %)	304 303 304 298 304	547 538 538 502 544
	M 316 R 3	M 760 R 52		M 303 R 6	M 534 R 45
m-DNB	396 408 406 406 408	755 792 799 804 810	m-DNB(70%) — $\alpha$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (30 %)	399 400	526 514
	M 405 R 12	M 792 R 55		M 400 R 1	M 520 R 12

### 3. 結果

Table 1 に BPO, 2, 4-DNT, NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub>, DPT, m-DNB およびこれらの物質の伝爆境界領域における DSC データを示す。ここで、M はデータの相加平均を、R は範囲を示す。これより BPO のデータは、BPO 純品と BPO と水との混合物の発熱量は同程度となっている。これはメノウ乳鉢で磨り潰しながら混合しているときに水が蒸発したものと考えられる。水を希釈剤として用いるときはサンプリング時に水が蒸発しない工夫を行う必要がある。BPO と  $\alpha$ -アルミナとの混合物の  $Q_{DSC}$  の値は、純品の  $Q_{DSC}$  に混合物の純度を乗じたものにはほぼ等しい。しかし混合時に静電気のためにセルに秤りとするのが難しいので注意深くサンプリングしないとデータのバラツキの原因となり得

る。DPT については Fig. 1 に示すように最初の小さいピークに引き続いて大きなピークが測定されるが、より大きく伝爆性に寄与すると考えられる二番目のピークの勾配より  $T_{DSC}$  を求めた。これらをプロットし EP 関数の式を求めた。EP 関数はそれぞれの物質の伝爆性組成物のほぼ中央をとると考えられる 80% BPO と 70% 2, 4-DNT のデータを用いた。標準物質純品の発熱量は伝爆境界組成物の希釈率で補正を行うと伝爆性境界組成物の発熱量にはほぼ等しく、Fig. 2 に示すように伝爆性境界組成物の発熱量のバラツキに吸収されると考えられる。したがってデータを採用のがより容易な標準物質純品の伝爆性境界組成物の希釈率を用いて補正を行った数値をも伝爆性境界組成物の発熱量と見なしプロットし、その結果を Fig. 3

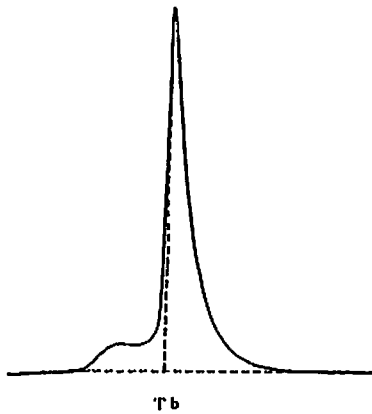


Fig. 1  $T_{DSC}(T_b)$  of DPT

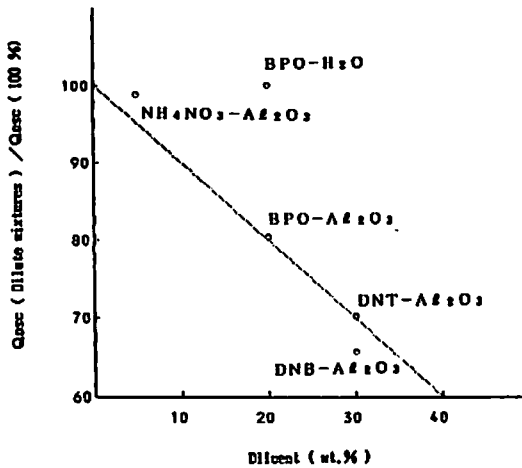


Fig. 2 Plot of  $Q_{DSC}(\text{Dilute mixtures})/Q_{DSC}(100\%)$  vs. dilution ratio of dilute mixtures.

に示した。これより、本実験におけるEP関数の式は次のようになる

$$EP = \log Q_{DSC} - 0.57 \log(T_{DSC} - 25) - 1.34$$

このEP関数を用い有機過酸化物の $T_{DSC}$ および $Q_{DSC}$ より各有機過酸化物のEP関数を求め、他の関連試験法の結果とともにTable 2に示した。

#### 4. 考察

##### 4.1 弾動白砲による伝爆性との相関

表2に示した有機過酸化物のうち、クメンヒドロペルオキシド(80%)、ジ-*t*-ブチルペルオキシド、ジ-*n*-ブチルペルオキシド、 $\alpha$ 、 $\alpha'$ -ビス-(*t*-ブチルペルオキシ-*m*-イソプロピル)ベンゼン、ラウロイルペルオキシド、ベンゾイルペルオキシド、*t*-ブチルペルオキシベンゾエート、ジ-ミリスチルペルオキシジカルボネートについてはMk III弾動白砲試験の可変起爆剤試験により衝撃感度を判定し、そのうちで衝撃感度

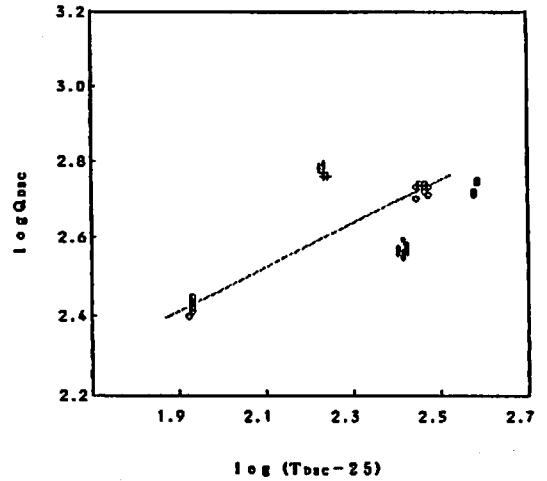


Fig. 3 Plot of  $\log Q_{DSC}$  vs.  $\log(T_{DSC} - 25)$  on critical mixtures of explosion propagation.

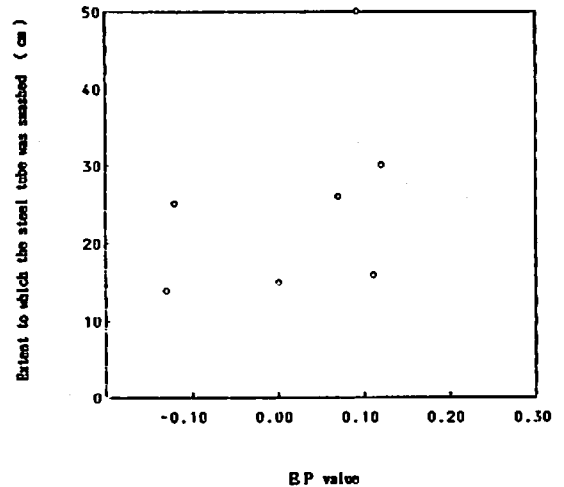


Fig. 4 Relationship between BAM50/60 steel tube test and EP value.

のある物質については可変試料量試験により伝爆性の判定を行っている<sup>13)14)</sup>。そのなかで伝爆性ありと判定された、*t*-ブチルペルオキシベンゾエート、ジ-*t*-ブチルペルオキシドおよびベンゾイルペルオキシドについては、EP関数値がそれぞれ0.12、0.11および0.09と高い値を示した。衝撃感度があり伝爆性なしと判定された $\alpha$ 、 $\alpha'$ -ビス-(*t*-ブチルペルオキシ-*m*-イソプロピル)ベンゼンおよびクメンヒドロペルオキシドについてはEP関数値はそれぞれ0.07および-0.00であった。また、伝爆性も衝撃感度もない、ジ-*n*-ブチルペルオキシド、ラウロイルペルオキシド、ジ-ミリスチルペルオキシジカルボネートについてはEP関数値はそれぞれ-0.13、-0.12、-0.12と低い値を示

Table 2  $T_{DSC}$ ,  $Q_{DSC}$ , EP and results of other relevant tests of organic peroxides.

Organic peroxides	US No.	Purity (wt %)	Active oxygen (wt%)	$T_{DSC}$ (°C)	$Q_{DSC}$ (cal/g)	EP value	Estimation	MkII Ballistic Motor test	Ballistic Pendulum	BAW50/50 Steel Tube Test (Extent)
Methyl ethyl ketone peroxide	2127		10.2	95	485	0.29	+			
1,1-Bis(t-butylperoxy)-3,3,5-trimethyl cyclohexane	2145	90.1	9.54	131	396	0.10	+			
t-Butyl hydroperoxide	2092		14.3	103 284	343 182	0.16	+			
Cumene hydroperoxide	2116	82		183	390	-0.00	-	-	-	- (15)
Diisopropylbenzene hydroperoxide	2171	54	4.49	169	235	-0.20	-			
p-Menthane hydroperoxide	2125	52.9	4.91	100	265	0.01	+			
2,5-Dimethylhexane-2,5-dihydroperoxide	2174	78.6		153	670	0.28	+			
Di-t-butyl peroxide	2102	99		138	417	0.11	+	-	+	- (16)
t-Butyl cumyl peroxide	2091	93.7		146	300	-0.05	-			
Dicumyl peroxide	2121	99.9		150	255	-0.13	-	-	-	- (14)
$\alpha$ , $\alpha'$ -Bis(t-butylperoxy- <i>m</i> -isopropyl)benzene	2112	99		136	374	0.07	+	-	-	- (25)
2,5-Dimethyl-2,5-di-(t-butylperoxy)hexane	2155	90.5		156	350	-0.00	-			
2,5-Dimethyl-2,5-di-(t-butylperoxy)hexane-3	2158	93.7		144	531	0.20	+			
Dilauroyl peroxide	2124	98		102	198	-0.12	-	-	-	± (25)
B P O (100%)	2085			110	340	0.09	+	+	+	± (50)
B P O (75 %)	2090							-	-	-
t-Butyl peroxy-3,5,5-trimethylhexanoate	2104	98		126	317	0.02	+			
t-Butylperoxylaurate	-	99.5	5.84	130	262	-0.07	-			
t-Butyl peroxybenzoate	2097	99	8.21	129	404	0.12	+	+	+	± (30)
Di-t-butyl diperoxy isophthalate	-	81		135	462	0.16	+			
2,5-Dimethyl-2,5-di (benzoylperoxy) hexane	2172	97		127	378	0.09	+			
t-Butyl monoperoxymaleate	2099	98.4		126	370	0.09	+			
t-Butylperoxy isopropyl carbonate	2103	98	8.90	130	370	0.08	+			
Dimyristyl peroxydicarbonate	2595	97		78	161	-0.12	-	-		-
Dicetyl peroxydicarbonate	2164									-

した。これらの結果より考えると、EP 関数値は静的爆発威力を見る標準試験である弾動臼砲 Mk III の結果と相関性があり有機過酸化物の伝爆性の推定においても充分用いることができると考えられる。

#### 4.2 BAM50/60 鉄管試験との比較

BAM50/60 鉄管試験は鉄管を破片にするような激しい爆轟をする物質に対して優れた伝爆性の試験法である。しかし有機過酸化物のような爆発しても爆轟は起こさないであろうと思われる物質<sup>(13)(15)</sup>にたいして BAM50/60 鉄管試験は問題がある。

Fig. 4 には EP 関数に対する BAM50/60 鉄管試験の鉄管破裂長のプロットを示した。測定された有機過酸化物の範囲内では EP 関数と BAM50/60 鉄管試験の鉄管破裂長との間には相関が見られない。これは、有機過酸化物のあるものは弾動臼砲や弾動振子では伝爆性のあることが示されるが、その爆発は BAM50/60 鉄管を破片にする程強くないことを示している。

有機過酸化物の伝爆性試験法としては、従来の手順による BAM50/60 鉄管試験法は適当でないことが示された。しかし、何らかの方法で爆発エネルギーを測定できれば、BAM50/60 鉄管試験も有機過酸化物のような弱い爆発をする物質にたいしても適用し得る。

#### 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、「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 Transports of Dangerous Goods. Test and Criteria", United Nations (1986)
- 4) 吉田忠雄、吉沢二千六、伊藤葵、松永猛裕、渡辺正俊、田村昌三、「反応性化学物質の火災・爆発危険性の推定(第1報) 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)
- 5) T. Yoshida, K. Muranaga, T. Matsunaga, M. Tamura, "Evaluation of Explosive Properties of Organic Peroxides with a Modified Mk III Ballistic Motar", 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威力試験法の研究」、安全工学、24、247(1985)
- 7) 松永浩太郎、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、萩井英彦、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 Application of Mk III Ballistic Mortar (XI) Use of the Mk III Ballistic Mortar 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、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 および DTA データの比較検討」、工業火薬、49、47(1988)
- 11) 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・爆発危険性の予測(第3報) 伝爆性境界物質」、工業火薬、49、168 (1988)
- 12) ASTM, "Standard Method for Assessing the Thermal Stability of Chemical by Method of Differential Thermal Analysis", ASTM E537-76(1976)
- 13) 吉田忠雄、村永浩太郎、松永猛裕、萩井英彦、村門徹、田村昌三、「有機過酸化物の衝撃感度、伝爆性と爆発威力の試験法—Mk III 弾動臼砲の性能と応用(XII)」、安全工学、24、256(1985)
- 14) 吉田忠雄、村永浩太郎、松永猛裕、田村昌三、「Mk III 弾動臼砲試験による有機過酸化物の爆発危険性評価」、災害の研究、16、197(1985)
- 15) J. C. Astro, Th. M. Groothuizen and J. J. De Groot edn, "Seminar Book for Test Methods for Organic Peroxides" (1984)

## Prediction of Fire and Explosion Hazards of Reactive Chemicals (IV)

### —Estimation of Explosive Property of Organic Peroxides from SC-DSC—

by Masatoshi WATANABE\*, Yuhji WADA\*\*, Takehiro MATSUNAGA\*\*  
Mamoru ITOH\*\*, Masamitsu TAMURA\*\*, Tadao YOSHIDA\*\*

The Correlation of observed explosion propagation data with DSC data of self-reactive materials were examined. Plot of logarithm of DSC decomposition heat ( $Q_{DSC}$ ) against that of DSC extrapolated onset temperature ( $T_{DSC}$ ) gave two distinctive scattering area of points regarding the ability to propagate an explosion. From the plot, the following judgement function EP was derived:

$$EP = \log Q_{DSC} - 0.57 \log (T_{DSC} - 25) - 1.34$$

The explosion propagation ability of organic peroxides was considered by EP value of them determined from those DSC data. Correlation of EP value with results of explosion propagation test using the M k III Ballistic Mortar was good but not with results of the BAM 50/60 tube test for detonation propagation.

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

\*\*Department of Reaction Chemistry, Faculty of Engineering, The University of Tokyo, Hongo, Bunkyo, Tokyo 113, Japan.)