

Fig. 1 Plot of $\log Q_{DSC}(2)$ vs. $\log Q_{DSC}(1)$

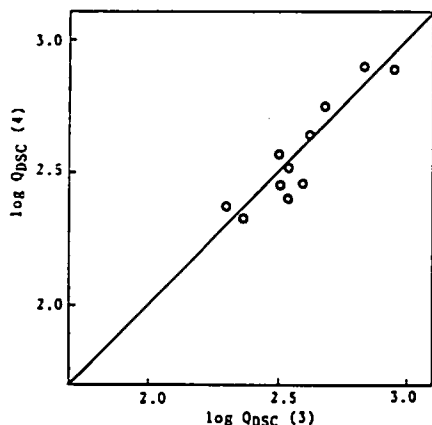


Fig. 2 Plot of $\log Q_{DSC}(4)$ vs. $\log Q_{DSC}(3)$

DSC(4) データはデュボン社製 DSC モデル DSC-910 を用いた産業安全研究所森崎研究室の値である。この装置は熱流速型の加圧 DSC で、アルゴン雰囲気下 35kg/cm^2 でデータを取った。試料セルはアルミニウム製のピンホール容器である。データは DSC 装置付属の処理装置で処理した。

以上の実験は全て昇温速度 10C/min 、試料量数 mg で行われた。

3. 結果と考察

3.1 各測定装置でえられた Q_{DSC} 及び Q_{DTA} の相関

$\log Q_{DSC}(1)$ に対する $\log Q_{DTA}(2)$ のプロットを Fig. 1 に示した。最大 $0.4(Q$ の値で約 2.5 倍) 程度のバラツキがあるが、 $\log Q_{DSC}(1)$ と $\log Q_{DTA}(2)$ とは原点を通る 45 度の直線のまわりに分布している。

$\log Q_{DSC}(3)$ に対する $\log Q_{DSC}(4)$ のプロットを Fig. 2 に示した。このプロットも原点を通る 45 度の直線上に分布している。最大のバラツキは $0.15(Q$ の値で約 1.5 倍) と小さい。 $\log Q_{DSC}(1)$ に対して \log

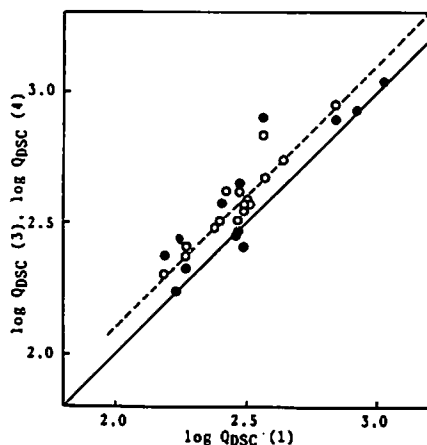


Fig. 3 Plot of $\log Q_{DSC}(3)$ and $\log Q_{DSC}(4)$ vs. $\log Q_{DSC}(1)$ ○ $\log Q_{DSC}(3)$ ● $\log Q_{DSC}(4)$

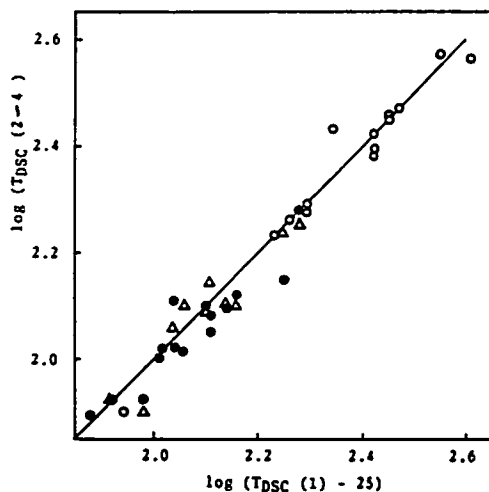


Fig. 4 Correlation of $\log (T_{DSC}(2-4) - 25)$
○ $\log (T_{DTA}(2) - 25)$ ● $\log (T_{DSC}(3) - 25)$
△ $\log (T_{DSC}(4) - 25)$

$Q_{DSC}(3)$ (○印) 及び $\log Q_{DSC}(4)$ (●印) をプロットしたのが Fig. 3 である。平均して $\log Q_{DSC}(3)$ や $\log Q_{DSC}(4)$ の方が $\log Q_{DSC}(1)$ より大きい。

先に筆者らは自己反応性化学物質の伝爆性の有無を DSC データから推定する方法を提案し、伝爆性判定関数 EP を定義した²⁾。

EP > 0 のときは伝爆性ありと推定される。

$$EP = \log Q_{DSC}(1) - 0.38 \log (T_{DSC}(1) - 25) - 1.67 \quad (1)$$

これは DSC(1) について得られた関数であるので、DSC(3) を用いる場合には Fig. 3 より次のような補正をする必要がある。

$$\log Q_{DSC}(1) = \log Q_{DSC}(3) - 0.10 \quad (2)$$

Table 1 Duplicated data of DTA (2)

Sample	T ₁ °C	T ₂ °C	T ₃ °C	Q ₁ cal/g	Q ₂ cal/g	Q ₃ cal/g	log(Q ₁ /Q ₂)	Note
PETN	197	198		1138	1070		0.03	with shoulder
PETN	196	195		952	870		0.05	without shoulder
RDX	211	212		798	885		0.05	
HMX	269	267		962	748		0.11	
Tetryl	190	189		1598	1693		0.03	base lines are different
Tetryl	195			596				
TNB	393	393		1072	568		0.28	
Picric acid	289	296		1162	1442		0.09	
TNT	305	315		1075	1202		0.05	witi shoulder
TNT	315			780				without shoulder
2, 4-DNT	316	321	323	830	832	802	0.01	
2, 4-DNPH	203	201		594	348		0.23	
m-DN	409			681				
DPT	194	199		1042	1178		0.05	with shoulder

また Fig. 2 から $\log Q_{DSC}(3) = \log Q_{DSC}(4)$ と見られるので、

$$\log Q_{DSC}(1) = \log Q_{DSC}(4) - 0.10 \quad (3)$$

として扱ってよいであろう。

3.2 各測定装置で得られた T_{DSC} 及び T_{DTA} の相関

$\log(T_{DSC}(1)-25)$ に対する $\log(T_{DTA}(2)-25)$ (○), $\log(T_{DSC}(3)-25)$ (●) 及び $\log(T_{DSC}(4)-25)$ (△) のプロットを Fig. 4 に示した。最大 0.1 (1.26 倍) 程度のバラツキがみられるが、全体として原点を通る 45 度の直線上に分布している。伝爆性判定関数に及ぼす $\log(T_{DSC}-25)$ の影響は $\log Q_{DSC}$ に較べて小さい。したがって、 $\log(T_{DSC}-25)$ は装置間で差がないとして扱ってよいであろう。

3.3 DSC 及び DTA における誤差

DSC 及び DTA 測定ではある程度の誤差は避けられない。森崎らの測定データよれば、 T_{DSC} は再現性が比較的良好であり、過酸化ラウロイルの例では試料量の影響を受けないことが示されている。一方、同じ物質についての測定結果では Q_{DSC} はバラツキがより大きく、さらに試料量を増すと Q_{DSC} が小さくなる傾向が示されている⁶⁾。

ここでは、筆者らの一部が現在主として用いている DTA(2) において観察された性質について論ずる DTA のピーク面積から Q_{DTA} を求めるには (4) 式を用いる。

$$Q_{DTA} = KS \quad (4)$$

ここに、 K : 換算係数 (cal/ $\mu V \cdot ^\circ C$)

S : ピーク面積 ($\mu V \cdot ^\circ C/g$)

(4) 式中の K は 5 種の標準物質の融解開始温度と融解熱を用いて (5) 式のように求められる。

$$k = 0.382 + 4.78 \times 10^{-4} T_{DTA} \quad (5)$$

この実験では、融解開始温度 (T_{DTA} の各に 2 回の測定における最大誤差は 1 $^\circ C$ 、 $\Delta \log Q_{DTA}$ の値は 0.005 ~ 0.040 の間に分布した。標準物質のようなきれいなピークを与える物質でも、この程度のバラツキは有り得るということである。

TNT について 1 回の DTA 測定を行い、得られたデータを 3 回にわたって解析し、次の結果が得られた。 $(T_{DTA}(^\circ C), Q_{DTA}(cal/g))$, (305, 1075) (307, 1060), (305, 1081)。同一データでは分解開始温度の差は殆ど生じないが、分解熱量については $\Delta \log Q_{DTA}$ で 0.009 程度の誤差を生ずる。この誤差は同じ物質の DTA 測定を 2 回行った時に見られる誤差よりかなり小さい。

同一物質について 2 回の測定結果のある例についてまとめたのが Table 1 である。 T_{DTA} は 2 回の測定結果であまり変わらない。 $\Delta \log Q$ は 0.01 ~ 0.28 の値が得られた。0.28 の大きな差を与えたのは m-ジニトロベンゼンの測定結果であるが、おそらく何らかの間違い (重量の測定ミス、パラメータの入力ミス、密封セルのガスもれ) が起こった可能性がある。

ベースラインの選び方で Q_{DTA} 値にかなりの差がでてくる。筆者らの経験で最も大きな差を示したのはテトリルである。Fig. 5 に示したように、ベースラインの引き方で大きな差が出てくる。残念ながらテトリルについてはこの DTA 曲線からは正しい Q_{DTA} は

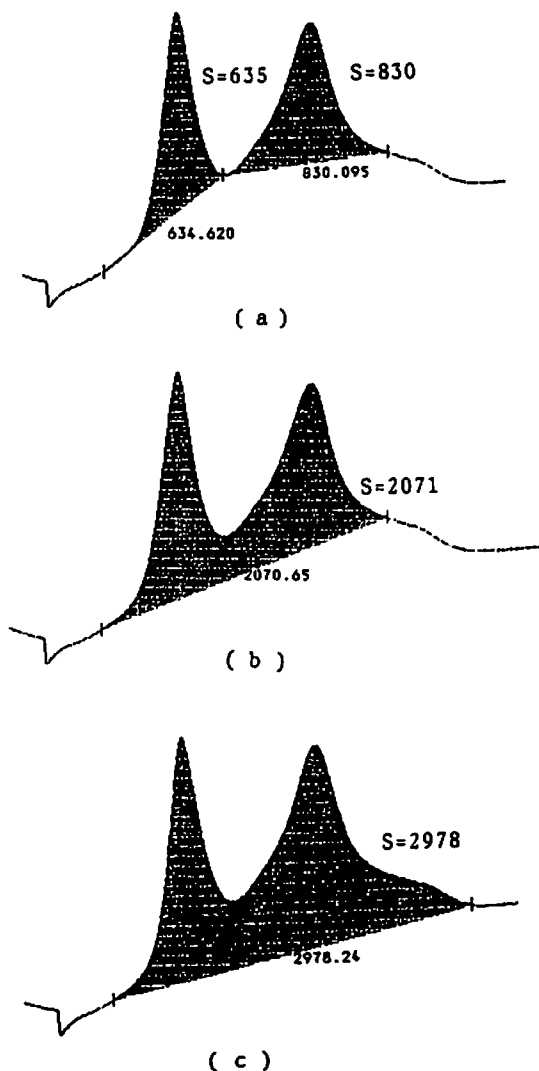


Fig. 5 Variation of peak area with base lines in the DTA(2) of tetryl.

推定できない。昇温速度を下げてピークの分離をよくする等の処置が必要であろう。

PETNやTNTは発熱ピークに肩がある (Fig. 6)。この肩を発熱ピークの一部とみるか否かで Q_{DTA} の値はかなり異なる。この検討のためにプロットしたのが Fig. 7 である。Fig. 7 では、モノ、ジ、トリ及びテトラニトロベンゼン誘導体に対して Q_{DTA} をプロットした。一般にベンゼン環の側鎖の割合がそれ程大きくなければ、 Q_{DTA} はモノ、ジ、トリニトロ誘導体の順に大きくなっていく傾向にあるものと思われる。

ここに挙げた化合物の中で 2,4-ジニトロトルエン (2,4-DNT) はピークの形状が単純で 3 回の測定のパラッキが最も小さかった。この物質の発熱量を基準に

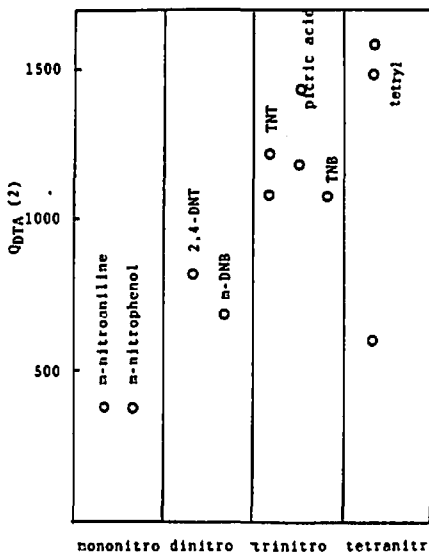


Fig. 7 Observed $Q_{DTA}(2)$ of aromatic nitro compounds.

考えることができる。モノニトロベンゼン誘導体の $Q_{DTA}(2)$ はジニトロベンゼン誘導体の値より小さく、トリニトロベンゼン誘導体の $Q_{DTA}(2)$ はジニトロベンゼン誘導体のそれより大きい、これは予想されたことである。TNT は肩を考慮して Q_{DTA} を求めると DNT の Q_{DTA} より小さい。これは妥当とは思わない。したがって TNT の Q_{DTA} の測定に当たっては肩つきではかる方が妥当である。

DPT (ジニトロペンタメチレンテトラミン) の場合にはピークの前に肩がある。肩を考慮した Q_{DTA} は 1000 cal/g 以上の大きな値となる。RDX などの値と比較した場合大き過ぎる。しかし現在のところこの値が正しいかどうかかわからない。2,4-ジニトロフェニルヒドラジン (2,4-DNPH) は乾燥状態では爆発性の物質である。この物質について測定された Q_{DTA} には大きな差がある。2,4-DNPH の DTA は 2 山を与え、小さい値を与えた DTA 曲線は第 2 のピークが偏平でベースラインの選び方が非常に難しかったためである。あるいは第 1 のピークの分解後にガス漏れを生じたためかもしれない。

4. まとめ

爆発伝播の可能性を DSC や DTA のデータから推定できる可能性があるが²⁾、DSC 及び DTA データの信頼性を 4 つの異なる測定装置で得られたデータの比較及び同一装置で得られた複数データの比較で調べた。

(1) 分解開始温度は装置間で偏りはなく比較的高い信頼性で測定できる。

(2) 分解熱量は装置間では偏りのある場合がある。

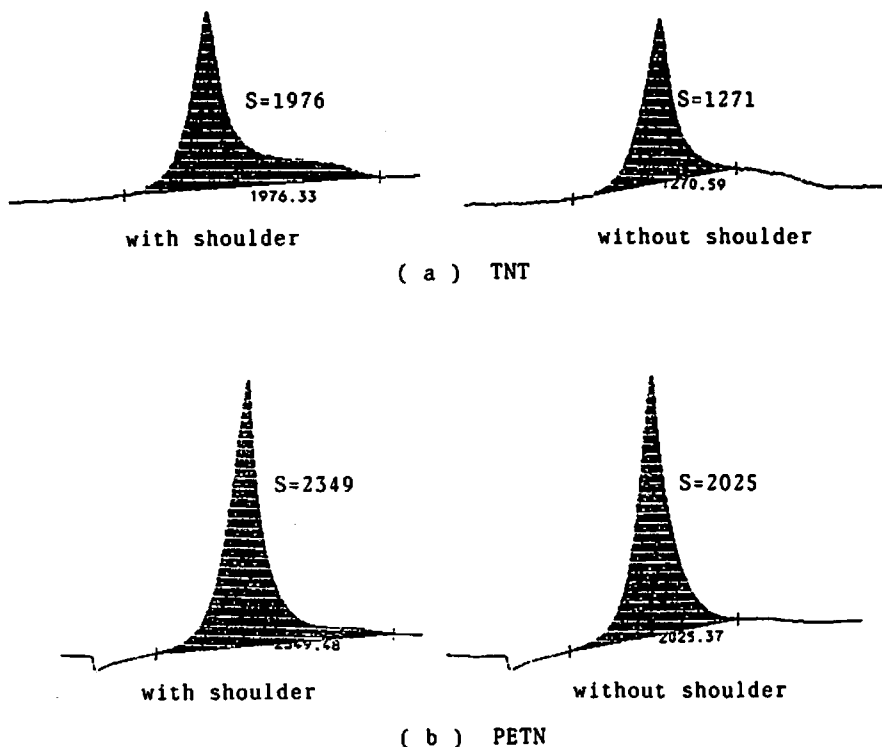


Fig. 6 Variation of peak area with shoulder in the DTA(2) of TNT(a) and PETN(b).

これは共通の物質について試験したデータを比較することによって補正できる。

(3) 分解熱量は種々の原因によって誤差が入り込むことがある。その中には、秤量誤差ないしはミス、密封セルのガス漏れ、正しくないベースライン、ピークの肩についての誤判断などが考えられる。

謝 辞

本研究の一部は火薬工業技術奨励会の助成金によって行われた。ここに謝意を表す。また、DTA(2)の実験の一部は桑田新一君に手伝っていただいた。同君に謝意を表す。

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」大成出版社(1982); "Safety of Reactive Chemicals", Elsevier (1987).
- 2) 吉田忠雄, 吉沢二千六, 伊藤 葵, 松永臣裕, 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).
- 3) 伊藤 葵, 吉田忠雄, 中村正隆, 植竹和也, 「密封DSCを用いた火薬類の分解熱」, 工業火薬, 38, 17 (1977); "Decomposition Heats of Explosives Analysed with Defferential Scanning Calorimeter using Sealed Cells", U. S. Department of Energy Technical Infomation Center.
- 4) T. Yoshida, M. Itoh, K. Tohyama and M. Tamura, "The Correlation of SC-DSC Data with Other Tast Data", Proceedings of the 5th Symposium on Chemical Problems connected with the Stability of Explosives, Sweden (1979)
- 5) ASTM, "Standard Method for Assessing the Thermal Stability of Chemicals by Methods of Differential Thermal Analysis", ASTM ES 37-76 (1976)
- 6) 未来の工学研究所, 「化学物質の危険性予測システムの開発研究」, 昭和60年度労働省委託研究報告書60-07-01(1986)

Prediction of Fire and Explosion Hazards of Reactive Chemicals (II)

Comparative Examination of Several DSC and DTA Data

by Mamoru ITOH*, Fujiroku YOSHIZAWA*, Masatoshi WATANABE**,
Yoshiki KANEKO***, Shigeru MORISAKI****, Masamitsu TAMURA*
and Tadao YOSHIDA*

DSC and DTA data of self-reactive compounds were compared and examined in order to use them for estimating the ability to propagate an explosion. The extrapolated onset temperatures by DSC or DTA (T_{DSC} or T_{DTA}) were similar for all determinations. The decomposition heats by DSC or DTA (Q_{DSC} or Q_{DTA}) were scattered between instruments and duplicated experiments.

The reason of the scattering may be attributed to error in weighting a sample, leak of the sealed cell, incorrect base line or inappropriate judgment of the peak shoulder.

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

**Tokyo Laboratory, Nihon Peroxide Co. Ltd., 1-22-6, Shinden, Adachi-ku, Tokyo 123, Japan.

***Asa Laboratory, Nihon Kayaku Co. Ltd., Sanyo-cyo, Yamaguchi-ken 757, Japan.

****Research Institute of Industrial Safety, Ministry of Labor, 5-35-1, Shiba, Minato-ku, Tokyo 108, Japan.)
