

密閉型圧力容器試験に関する研究(第2報)

— 圧力発生挙動に及ぼす加熱速度, 試料量および容器サイズの影響 —

青木憲治*, 阿久津好明*, 新井 充*, 田村昌三*

電気加熱方式による密閉型圧力容器試験を用いて, 自己反応性物質等の加熱分解による圧力発生挙動を調べ, 加熱速度, 試料量および容器サイズの影響について検討した。代表的自己反応性物質として, 有機過酸化物およびアゾ化合物を用いた。その結果, 加熱速度の増大に伴い, 最大到達圧力 P_{max} は顕著な影響を受けないが, 圧力上昇速度 dP/dt は増大傾向を示すものがあつた。また, 試料量を増すと, P_{max} , dP/dt は増大する傾向を示すが, 物質によりその増大の程度は異なることがわかつた。さらに, 充填率を一定としても容器サイズが大きくなるにしたがつて P_{max} および dP/dt は増大傾向を示した。

1. はじめに

圧力容器試験¹⁾は自己反応性物質の加熱による分解の激しさを評価する試験法として広く用いられているが, 従来のオリフィスを用いた破裂板の破裂の有無による評価法では, 物質自身の加熱分解による圧力発生挙動に関する定量的な知見を得ることが困難であり, また, 再現性のよい試験結果が得られないという問題がある^{2, 3)}。

そこで, 筆者らはこれらの問題点を解決するため, 密閉型圧力容器を用い, 電気加熱方式により密閉条件下で自己反応性物質の加熱分解による圧力発生挙動から, 自己反応性物質の加熱分解の激しさに関する定量的評価を試みてきた。筆者らは, 第1報⁴⁾では, 密閉型圧力容器を用いた均一電気加熱方式から, 自己反応性物質の加熱分解に伴う圧力発生挙動が再現性よく得られることを述べた。また, 熱分解機構を明らかにすることにより反応計算プログラムSENKIN⁵⁾を用いて自己反応性物質の圧力発生挙動を予測できる可能性があることを述べた。

本報告では, 本試験による自己反応性物質の加熱分解による圧力発生挙動に影響を及ぼす重要な因子と考えられる加熱速度, 試料量(充填割合)および圧力容器サイズの影響について検討した結果を述べる。

2. 実験

2.1 試料

実験に用いた試料としては, 第1報と同様に代表的自己反応性物質である有機過酸化物およびアゾ化合物の中から加熱分解による圧力発生挙動が異なるものを選択した。すなわち, 有機過酸化物としては, 日本油脂(株)より提供していただいたビス(4-*t*-ブチルシクロヘキシル)ペルオキシジカーボネート(TCP)(純度90 wt%)および*t*-ブチルペルオキシベンゾエート(BPZ)(純度98 wt%), また, アゾ化合物としては, 大塚化学(株)より提供していただいたアゾジカルボンアミド(ADCA)(純度98 wt%以上)およびアゾビスイソブチロニトリル(AIBN)(純度98 wt%以上)を用いた。

2.2 圧力容器試験装置

圧力容器試験は, 密閉下で, 電気加熱方式を用いた均一加熱により物質の加熱分解に伴う圧力発生挙動を計測できる, 第1報に示した内容積が30 mlおよび100 mlの密閉型圧力容器および圧力計測装置を用いて行った。

2.3 実験方法

試料の加熱分解は, 所定量の試料を試料容器に入れ, 密閉型圧力容器内にセットし, 加熱速度2-10 K/minで電気加熱することにより行った。試料の加熱分解に伴う圧力発生挙動は圧力センサーを用いて計測し, 最大到達圧力 P_{max} および圧力上昇速度 dP/dt を求めることにより評価した。試料の熱分解による時間-圧力プロファイルの代表的な例をFig. 1に示す。

1998年9月4日受理

*東京大学大学院工学系研究科化学システム工学専攻
〒113-8656 東京都文京区本郷7-3-1
TEL 03-3812-2111 内線7293
FAX 03-5684-3299

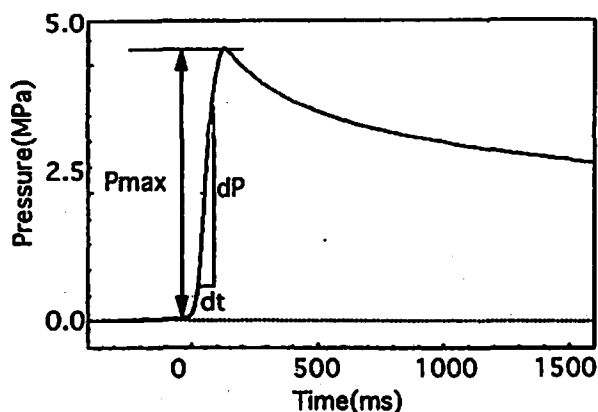


Fig. 1 Typical time-pressure profile due to thermal decomposition of BPZ
 Pressure vessel: 100ml
 BPZ: 5g
 Heat rate: 10K/min

2.4 生成熱、最大分解熱および熱分解生成ガス組成の計算

TCP, BPZ, ADCA および AIBN の分解熱は REITP3⁶⁾ を用いて算出した。これらの物質の生成熱は半経験的分子軌道法プログラム MOPAC Ver. 6.0 の PM3 法⁷⁾ により算出した値を用いた。一方、熱分解生成ガス組成は反応計算プログラム SENKIN を用いて算出した。

3. 結果と考察

3.1 自己反応性物質の圧力発生挙動

各自己反応性物質の特性および圧力発生挙動に関する結果を Table 1 および Fig. 2-4 に示す。Pmax および dP/dt は加熱速度、試料量および容器サイズにより異なるが、一般的に次のような傾向が示された。

Pmax: ADCA > BPZ > AIBN > TCP

dP/dt: AIBN > BPZ > ADCA > TCP

実験結果より得られた Pmax の大小の傾向は、Table 1 に示す熱分解後の生成ガスのモル数および熱分解温度を考慮し、気体の状態方程式より算出した結果とほぼ同様の傾向を示した。このことから、Pmax は生成ガスのモル数および熱分解温度に大きく依存していることがわかった。

3.2 加熱速度の影響

Fig. 2 には加熱速度を 2-10K/min の範囲で変化させた場合の圧力発生挙動を示す。

Fig. 2 より、BPZ および AIBN の場合は加熱速度の増大とともに条件によっては Pmax は若干の増大傾向を示すが、Pmax におよぼす加熱速度の影響はいずれの場合も圧力容器サイズおよび試料量によらず、ほぼ一定といえる。一方、dP/dt については、TCP, ADCA および AIBN は加熱速度により顕著な影響を受けない

Table 1 Properties of self-reactive materials and their experimental results

	TCP	BPZ	ADCA	AIBN
Structural formula				
Molecular weight	399	194	116	164
T _{dsc} (°C)	90	126	198	100
Heat of formation ^{**)} (kJ/g)	-3.0	0.61	-1.2	2.1
Maximum heat of decomposition ^{**)} (kJ/g)	0.032	4.3	3.0	2.1
Activation energy (kJ/mol)	119 ⁸⁾	141 ^{9,10)}	132 ¹¹⁾	131 ¹²⁾
Quantity of gas products ^{**)} (mol)	8.2 × 10 ⁻²	1.0 × 10 ⁻¹	1.3 × 10 ⁻¹	9.3 × 10 ⁻²
Pmax average (MPa) ^{*)}	1.4	4.7	4.9	3.8
Pmax calc. (MPa) ^{**)}	2.5	3.2	5.2	2.8
dP/dt average (MPa/s) ^{*)}	4.3	36	7.7	30

^{*)} Experimental conditions : Pressure vessel 100ml, Sample weight 5g, Heat rate 10K/min

^{**)} Calculation results

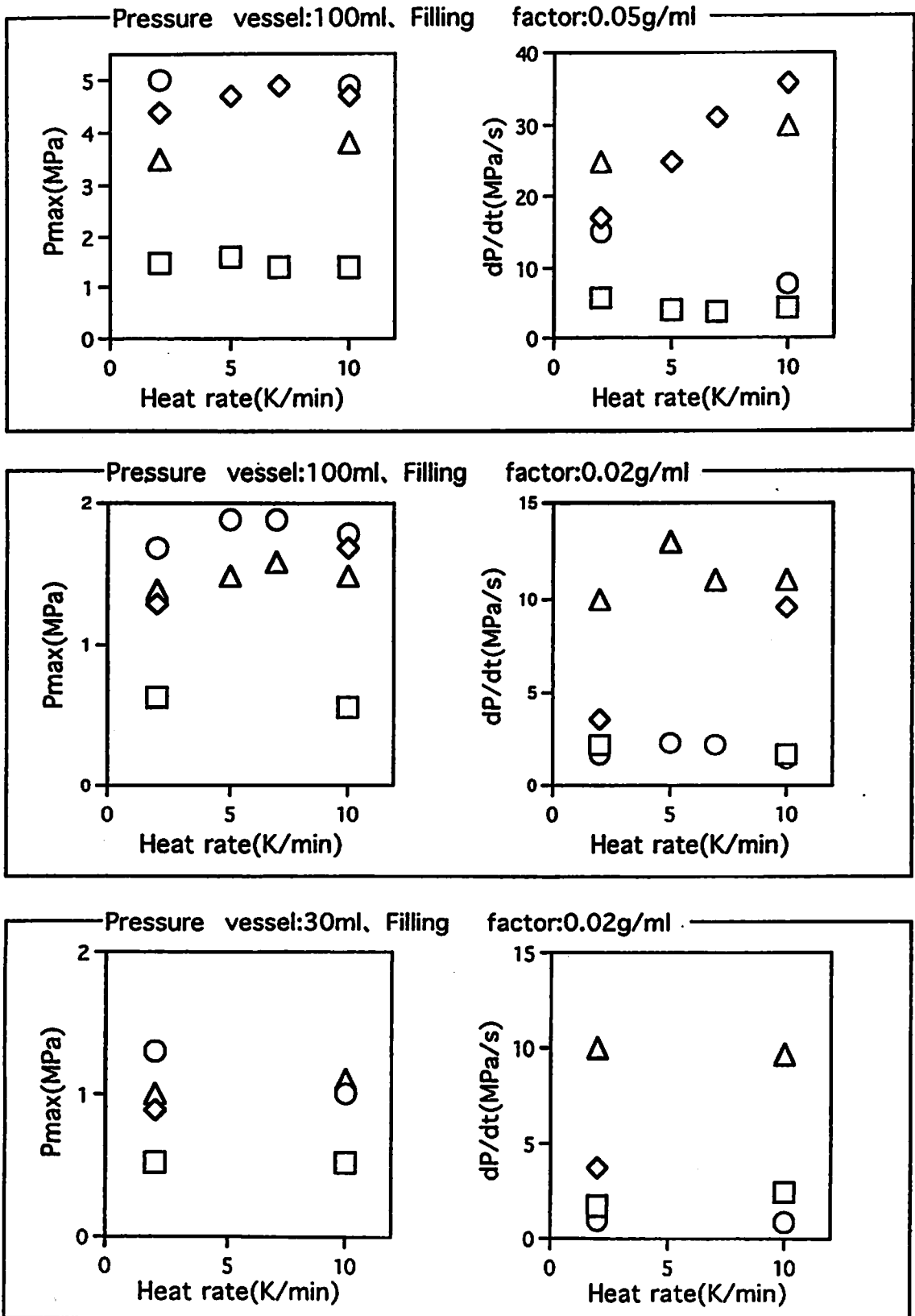


Fig.2 Effect of heat rate on Pmax and dP/dt due to thermal decomposition of self-reactive materials

□TCP ◇BPZ ○ADCA △AIBN

が、BPZは加熱速度を大きくすると、dP/dtは増大する傾向を示した。また、その増大傾向は試料量が多い

ほど顕著であった。加熱速度が大きい場合は小さい場合と比較して電気炉壁面はより高温になっており、熱

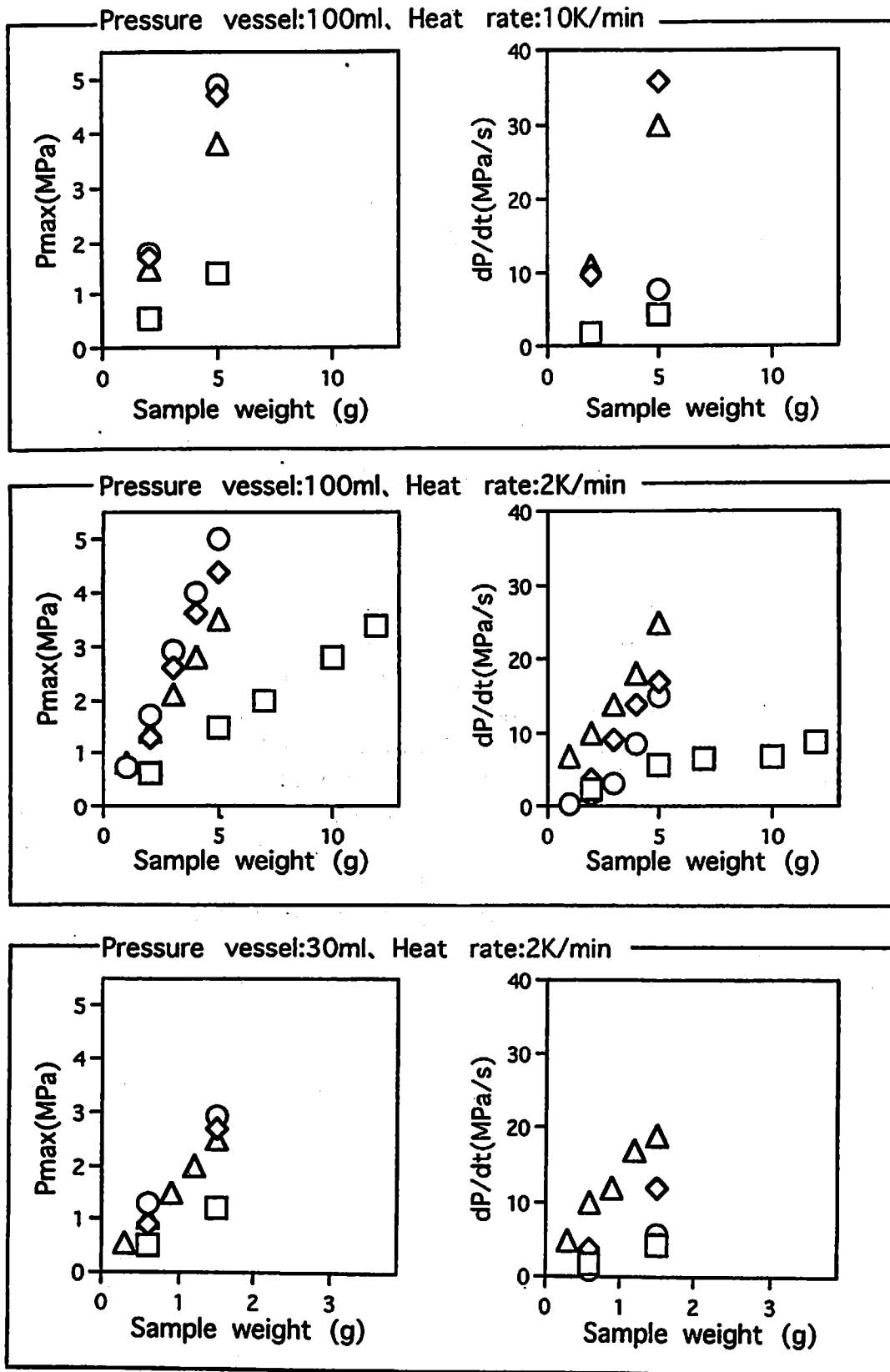


Fig.3 Effect of sample weight on Pmax and dP/dt due to thermal decomposition of self-reactive materials

□TCP ◇BPZ ○ADCA △AIBN

収支を考慮すると、加熱速度が大きい場合はより断熱系に近いと考えられ、分解熱が蓄積されやすくなるた

め容器内部の温度がより高温になり、自己加速的に分解が促進されると考えられる。特にBPZの最大分解熱

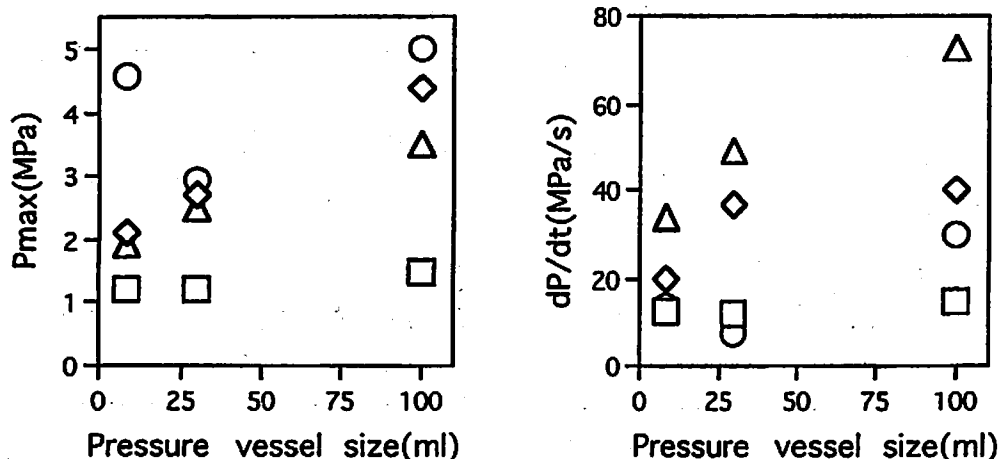


Fig. 4 Effect of pressure vessel size on Pmax and dP/dt due to thermal decomposition of self-reactive materials
Filling factor: 0.05 (g/ml), Heat rate: 2K/min
□TCP ◇BPZ ○ADCA △AIBN

はTable 1に示すように4.3kJ/gと他の場合と比較して大きな値を示しており、分解熱の蓄積の影響により、dP/dtが増大傾向を示した可能性が考えられる。

3.3 試料量および容器サイズの影響

Fig. 3より、PmaxおよびdP/dtは試料量が増加すると、それに比例していずれの場合も増大する傾向を示す。

試料量の増加によるPmaxの増大の程度はADCA≒BPZ>AIBN>TCPの順となった。試料量の増加によるPmaxの増大の程度は熱分解後のガス発生量と系の温度が大きく関与していると考えられ、アゾ化合物であるADCAおよびAIBNともに大きな値を示した。一方、有機過酸化物であるTCPおよびBPZに関しては、試料量の増加によるPmaxの増大の程度はTCPとBPZで大きく異なり、TCPの増大の程度は4種類の物質で最も小さい。また、試料量の増加によるdP/dtの増大の程度はBPZ≒AIBN>ADCA>TCPの順となった。

以上の結果とTable 1に示した各物質の分解熱を比較すると、比較的分解熱の大きいBPZ、ADCAおよびAIBNは試料量の増加によるPmaxおよびdP/dtの増大の程度は大きく、分解熱の小さいTCPは小さいことがわかる。すなわち、圧力発生挙動に及ぼす試料量の影響は分解熱の大きい物質ほど影響を受けやすいといえる。

また、3種類の内容積の異なる圧力容器について、試料量を圧力容器の内容積で割った充填率を一定にした場合の各種試料の加熱分解によるPmaxおよびdP/dtを求め、それらにおよぼす容器サイズの影響を調べた。圧力容器は8ml¹³⁾、30mlおよび100mlのも

のを用い、充填割合0.05g/ml、加熱速度2K/minで加熱分解による圧力発生挙動を調べた。

結果をFig. 4に示す。Fig. 4より、BPZ、ADCAおよびAIBNは充填率が一定であるにも関わらず、容器サイズが大きくなるにしたがってPmaxおよびdP/dtは増大傾向を示した。Pmaxの増大に関しては、容器サイズの増大により、試料と接する圧力容器内壁の伝熱面積が増大することによって、試料の熱分解が進行したためであると考えられる。また、dP/dtの増大に関しては、容器サイズの増大により、容器の熱容量が増大し、加熱分解による分解熱の蓄積により分解が自己加速的に促進したためであると推定される。

4. まとめ

密閉型圧力容器試験を用いて、電気加熱方式による自己反応性物質の加熱分解による圧力発生挙動を調べ、圧力発生挙動に及ぼす加熱速度、試料量および容器サイズの影響について検討した。

その結果、自己反応性物質の種類による圧力発生挙動はPmax: ADCA>BPZ>AIBN>TCP, dP/dt: AIBN>BPZ>ADCA>TCPとなった。

一方、加熱速度、試料量および容器サイズの圧力発生挙動に及ぼす影響に関しては次の知見が得られた。

加熱速度は最大到達圧力Pmaxに顕著な影響を与えないが、圧力上昇速度dP/dtは加熱速度を大きくすると自己反応性物質の種類により増大する傾向を示すものがあつた。

試料量の増加は、それに比例してPmaxおよびdP/dtを増大させる傾向を示すが、自己反応性物質の種類によりその増大の程度は異なり、分解熱の大きい物質ほど影響を受けやすいことがわかつた。

容器サイズの影響については、充填率を一定としても容器サイズが大きくなるにしたがってPmaxおよびdP/dtは増大傾向を示した。

謝 辞

本研究を進めるにあたり、御指導、御助言を頂いた国連危険物輸送対応委員会圧力容器試験部会の各委員、三菱化学(株)飯塚氏、自治省消防研究所長谷川氏に厚く御礼申し上げます。

文 献

- 1) 吉田忠雄・田村昌三編著、「反応性化学物質と火工品の安全」, p205-215, 大成出版社(1988)
- 2) 森沢俊雄, 和田有司, 田村昌三, 吉田忠雄, 安全工学, 29(4), p257-265(1990)
- 3) 松永猛裕, 飯田光明, 渡辺正俊, 第22回安全工学研究発表会要旨, p153-156(1989)
- 4) 青木憲治, 阿久津好明, 新井充, 田村昌三, 火薬学会誌, 59(3), p213-219(1998)
- 5) A. E. Lutz, Kee and J. A. Miller, Sandia Report, SAND 87-8248(1988)
- 6) 阿久津他, 投稿準備中
- 7) MOPAC Ver. 6.0, J. J. P. Stewart, QCPE#455; Revised as Ver. 6.01 by Tsuneo Hirano, Ochanomizu University, for HITAC machine, JCPE Newsletter, 2, 26(1991)
- 8) K. Plochocka, I. Karwat, S. Iwanska, M. Legocki, "Thermal decomposition of di(tert-butylcyclohexyl) peroxydicarbonate", Polimery, 20, 427(1975)
- 9) D. Swern, "Organic Peroxide", p280, Wiley-Interscience, New York(1970)
- 10) J. F. Griffiths, Q. Jiao, W. Kordylewski, M. Schreiber and K. F. Knoche, "Experimental and numerical studies of diteriary butyl peroxide combustion at high pressures in a rapid compression machine", Combustion and Flame, 93, p303-315(1993)
- 11) 脇国男, 山下忠孝, 日本化学会誌, p2359-2363(1972)
- 12) P. S. Engel, "Mechanism of thermal and photochemical decomposition of azoalkanes", Chemical Reviews, 80, 104(1980)
- 13) 長谷川和俊, 未発表データ

A study on closed pressure vessel test
The effect of heat rate, sample weight and vessel size
on pressure rise due to thermal decomposition

Kenji AOKI*, Yoshiaki AKUTSU*, Mitsuru ARAI*
and Masamitsu TAMURA*

We have attempted to devise a new closed pressure vessel test apparatus in order to evaluate the violence of thermal decomposition of self-reactive materials and have examined some influencing factors, such as heat rate, sample weight, filling factor (sample weight/vessel size) and vessel size on P_{max} (maximum pressure rise) and dP/dt (rate of pressure rise) due to their thermal decomposition.

As a result, the following decreasing orders of P_{max} and dP/dt were shown.

P_{max} : ADCA > BPZ > AIBN > TCP

dP/dt : AIBN > BPZ > ADCA > TCP

Moreover, P_{max} was not almost influenced by heat rate, while dP/dt increased with an increase in heat rate in the case of BPZ.

P_{max} and dP/dt increased with an increase in sample weight and the degree of increase depended on the kinds of materials.

In addition, it was shown that P_{max} and dP/dt increased with an increase in vessel size at a constant filling factor.

(*Department of Chemical System Engineering, School of Engineering
The University of Tokyo 7-3-1 Hongo, Bunkyo-ku Tokyo 113-8656,
JAPAN)