

## 熱分析による熱不安定物質の試験

森崎 繁\*

最近の化学工業においてはファインケミカルズの生産指向が一段と高まっており、医薬品、農薬、試薬など付加価値の高い物質の研究開発が活発に行われている。これらの物質のなかには熱的に不安定なものもあり、反応や蒸留、または貯蔵の過程でしばしば爆発などの事故が発生している。このような熱的に不安定で容易に分解を引き起こすような物質は、化学構造式をみればある程度わかり、その危険性を熱化学的計算から予測することができる<sup>1)</sup>。しかし、実際の現場で取り扱う物質は、他の物質との共存下であったり、不純物が混入している場合が多いため、熱的な安定性を知るためには実験的に調べる方が確実であろう。熱安定性を調べる手段としてはいろいろな方法があるが、熱分析特にDTAとDSCがその評価を行う上で便利なものとして各企業で使用され始めており、ASTMでも熱分析を用いた熱不安定物質の各種の評価基準が提案されている<sup>2)</sup>。以下に主としてDSC(デュポン910型)を用いて行った熱不安定物質の安定性試験の応用例を示したい。

熱不安定物質の製造中における暴走反応や熱爆発などの危険性は、攪拌機が停まったり、加熱温度が高すぎたりした場合に発生することが多い。このような危険性を一般のマイクロ型の熱分析で予測することは困難であるが、試料容器の材質などに考慮を払えばある程度の評価は可能である。Fig.1は、ニトロシル硫酸を用いて2,4ジニトロアニリンをジアゾ化し、分解まで行かせたときのDSC曲線である<sup>3)</sup>。この例においては、肉厚の密閉アルミ容器(6mmφ)を金メッキしたものをを用い、蓋にピンホールをあけたのち、反応液の蒸発を防ぐため雰囲気を窒素で35 kg/cm<sup>2</sup>程度に加圧している。ジアゾ化反応においては、反応熱を十分に除去しないと反応生成物が容易に分解することが知られており、図の最初の発熱ピークは窒素の脱離によるものであり、二番目の発熱ピークはニトロ基の分解に基づくものと考えられる<sup>4)</sup>。この時の発熱量は、一段目が748.2 J/gであり、二段目が1609.3 J/gであるが、反応が暴走すると両方の反応がほぼ同時に生じることが推定され、反応を制御することは非常に困難となろう。このように腐食性のある水系の反応でも、

\*労働省産業安全研究所：清瀬市梅園1-4-6 〒204

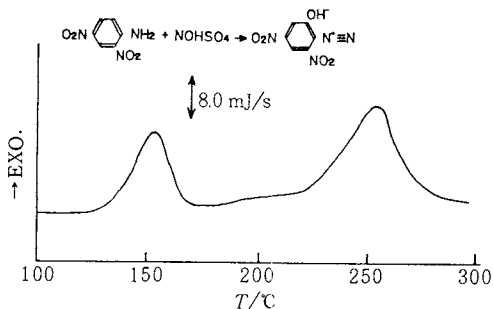


Fig. 1 DSC curve of decomposition of diazonium compound produced with a reaction of 2,4-dinitroaniline with nitrosyl sulfuric acid in N<sub>2</sub> at 36 atm; Sample weight 1–2 mg, Heat rate: 10°C/min.

試料容器の材質や蒸発の抑制に留意すれば、熱分析は反応危険性を調べる方法としても有効な手段となろう。

Fig.2は、尿素系除草剤として使用されている3-(3,4ジクロロフェニル)-1-メトキシ-1-メチル尿素(NKL)を平行パン(アルミ製)ではさみ、空気1気圧下(静止状態)で測定したときのDSC曲線である。(a)は現場で合成したNKLを加熱溶解し、フレーク状にしていた時に爆発事故をおこしたもの(純度84.9%)であり、(b)は純度99.6%に精製したものである。

精製NKLは明瞭な融点を持ち、また250°C程度までほとんど発熱反応が生じていないのに対して、粗NKLは副生物または不純物の影響のため融点が低下しており、また150~250°Cの温度領域で発熱反応が認められる(ΔH = -409.6 J/g)。この低温における発熱は、粗NKL中に含まれている酸などの不純物がNKLと反応していることに基づくものと思われる。なお、ピンホールをあけた金メッキ容器中でも同様な発熱が得られ、酸などがアルミ容器とは反応していないものと考えられる。これを空

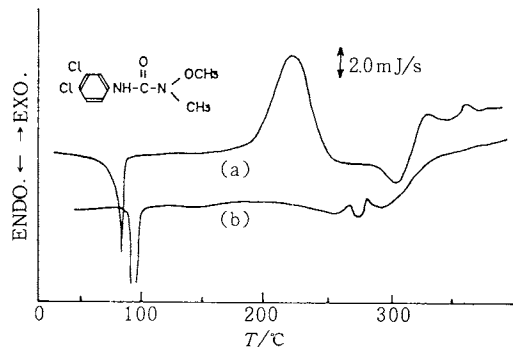


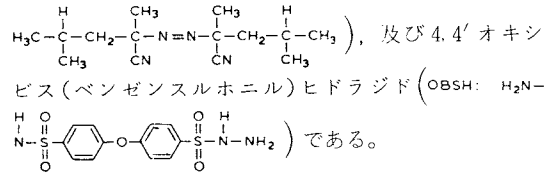
Fig. 2 DSC curve of 3-(3,4 dichlorophenyl)-1-methoxy-1-methyl urea in air at 1 atm; (a) Crude NKL, (b) Purified NKL; Sample weight: -4 mg, Heat rate: 10°C/min.

気流通下、開放容器中でTG-DTAをとってみると、粗NKLの方が精製NKLより重量減少を示す温度が低くなり熱安定性が悪いことがわかるが、発熱ピークは上記DSCの結果より大幅に小さくなっていく。このように熱不安定物質の不純物などによる影響を熱分析で調べる場合には、試料や試料に混入している成分が加熱途中で蒸発したりするのを抑えるような措置が必要となろう。しかし、こういう状態での分解を速度論的に検討する場合は、分解生成物が試料近くに滞留するためその取扱いは困難となるだろう。

以上のように熱分析は、反応危険性や熱不安定物質の蒸留や溶解時の危険性を評価方法として応用できる可能性があり、特にDSCでは反応熱が求まるので安全工学上有用なものとなろう。しかし、熱分析では昇温速度や試料量により発熱や分解の温度が影響をうけるのは周知のところであり、熱不安定物質などの熱危険性を現場的に考える場合には、蓄熱効果などによる影響を考え、熱分析で測定される発熱開始温度より50℃以上低温で操作する必要があるという考えも提出されている<sup>5)</sup>。

熱的に不安定な物質を製造したのちに、それらの物質をどの程度の温度で運搬したり、貯蔵すれば安全であるかを定めることには何かと問題のあるところである。熱分析は、それらの熱安定性を調べるスクリーニング試験として重要なものであり、Fig.3にラジカル開始剤や有機発泡剤として広く使われている6種類の熱不安定物質のDSC曲線を示している<sup>6)</sup>。これらの物質は、アゾイソ

ブチロニトリル (AIBN:  $\text{H}_3\text{C}-\overset{\text{CH}_3}{\underset{\text{CN}}{\text{C}}}-\text{N}=\text{N}-\overset{\text{CH}_3}{\underset{\text{CN}}{\text{C}}}-\text{CH}_3$ )、アゾジカルボンアミド (ADCA:  $\text{H}_2\text{NC}-\overset{\text{O}}{\parallel}-\text{N}=\text{N}-\overset{\text{O}}{\parallel}-\text{CNH}_2$ )、N,N'-ジニトロペンタメチレンテトラミン (DPT:  $\text{H}_2\text{C}-\overset{\text{ON}}{\underset{\text{H}_2\text{C}}{\text{N}}}-\overset{\text{CH}_2}{\underset{\text{H}_2\text{C}}{\text{N}}}-\overset{\text{CH}_2}{\underset{\text{H}_2\text{C}}{\text{N}}}-\overset{\text{NO}}{\text{CH}_2}$ )、p-トルエンスルホニルヒドラジド (TSH:  $\text{H}_3\text{C}-\text{C}_6\text{H}_4-\overset{\text{O}}{\parallel}-\text{S}-\overset{\text{H}}{\text{N}}-\text{NH}_2$ )、2,2'-アゾビス(2,4-ジメチルバレロニトリル (ADV N:  $\text{H}_3\text{C}-\overset{\text{H}}{\underset{\text{CH}_3}{\text{C}}}-\text{CH}_2-\overset{\text{CH}_3}{\underset{\text{CN}}{\text{C}}}-\text{N}=\text{N}-\overset{\text{CH}_3}{\underset{\text{CN}}{\text{C}}}-\text{CH}_2-\overset{\text{H}}{\underset{\text{CH}_3}{\text{C}}}-\text{CH}_3$ ))、及び4,4'-オキシビス(ベンゼンスルホニル)ヒドラジド (OB SH:  $\text{H}_2\text{N}-\overset{\text{H}}{\text{O}}-\text{C}_6\text{H}_4-\overset{\text{O}}{\parallel}-\text{S}-\overset{\text{H}}{\text{N}}-\text{NH}_2$ ) である。



これらの発泡剤は窒素などの単純ガスを放出して安定化するものが多く、窒素1気圧下における分解熱は、DPTの2215 J/gを除いて630~920 J/g程度である。これらのなかで爆発などの事故をおこしているのはAIBNとDPTである。AIBNは融解直後に急激な分解をおこしており、実際の取扱いにおいて融点近くまで温度をあげたり、融点を引き下げるような不純物が混入したりすると危険になることが考えられる。DPTは分解温度が200℃程度と高いが、いったん着火したりして分解を開始すると分解熱及び単位時間あたりの発熱量が大きいため、破壊的なエネルギーを放出することになる。

このように熱不安定物質自身の分解危険性は、DSC曲線のパターン認識によりある程度は推測できる。たとえば、ADV Nのように分解温度が低く、また分解における活性化エネルギーが小さい物質は、容易に分解をおこし熱的に不安定であるが、熱発生速度や分解熱が小さいため危険性の面からみればそれほど大きくはないだろう。一方、ADCAは、大気圧下で加熱すると部分的に蒸発や昇華する性質を持っており、雰囲気圧力をあげたり、密閉容器中で加熱するとDPTと同様な鋭い発熱特性を示すようになる。

以上熱分析は、熱不安定物質の熱安定性試験法として、試料容器の材質や雰囲気圧力などに考慮すれば非常に有効なものと思われる。しかしながら、熱分析において計測される発熱や分解の温度をそのまま大容量の化学物質を取り扱う現場に用いることは危険であり、定温法や断熱法による試験もあわせて実施し、より安全な温度を採用すべきであろう。

文 献

- 1) W. H. Seaton, E. Freedman, and D. N. Treweek, CHETAH— The ASTM Chemical Thermodynamic and Energy Release Evaluation Program, DS-51, Am. Soc. Test. Mater. (1974).
- 2) R. J. Seyler, *Thermochim. Acta* **41**, 55 (1980).
- 3) 森崎 繁, 駒宮功額, 内藤道夫, 産業安全研究所特別研究報告, RIIS-SRR-83-1 (1983).
- 4) T. Grewer, *Chemie Ing. Techn.* **47**, No. 6, 230 (1975).
- 5) C. F. Coates and W. Riddell, *Chem. & Ind.* **7**, 84 (1981).
- 6) S. Morisaki, M. Naito and T. Yoshida, *J. Haz. mater.* **5**, 49 (1981).

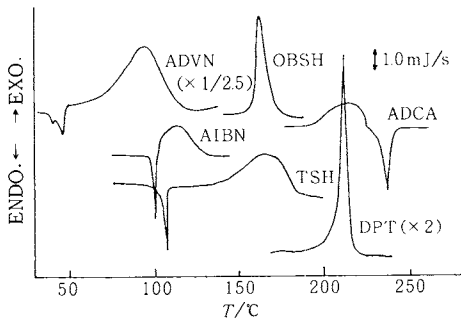


Fig. 3 DSC curves of various organic sponge blowing agents in N<sub>2</sub> at 1 atm; Sample weight 0.5–0.8 mg, Heat rate 5°C/min.