

JAERI-M

4 9 3 1

ジプロパルギルマレートの分解爆発性

1 9 7 2 年 8 月

武久正昭・山口康市・渡辺博正

佐々木隆・綿貫孝司・菊池栄助

日 本 原 子 力 研 究 所  
Japan Atomic Energy Research Institute

ジプロパルギルマレートの分解爆発性

日本原子力研究所高崎研究所

研究部 武久正昭

開発試験場 山口康市, 渡辺博正, 佐々木隆

管理部 綿貫孝司, 菊池栄助

( 1 9 7 2 年 7 月 2 4 日 受 理 )

ジプロパルギルマレート ( D P M ) の熱分解挙動を明らかにするために調査, 実験を行なった。

DPM の熱分解は 2 0 0 ℃ 以下の温度範囲では顕著に進行しないが, 2 1 0 ~ 2 2 0 ℃ で放置すると分解は徐々に進行し, 最終的には炭化する。2 3 0 ℃ をこすと少量試料でも発熱をともない急速に分解反応が進行し, ガス状分解生成物のため発泡し, 発泡層の体積は原試料の 1 0 倍以上になる。短時間後, 温度が 2 6 0 ~ 2 7 0 ℃ に達すると急激な分解反応がおこり, ビッチ状生成物を残すのみで分解爆発をおこす。これにともなう最高温度は DPM が 0.2 g で 3 1 0 ℃, 2 g で 4 3 0 ℃, 2 0 g で 5 0 0 ℃ 以上であった。分解爆発にともなう二次着火は点火源の有無によるが 1 0 0 g 以上の多量の DPM を取扱うときは分解爆発温度が発火点以上に上昇し, 点火源が無くとも二次着火の可能性がある。

これらの実験事実にもとずき, 合成および保存上の方法につき考察した。

Studies on the Explosive Decomposition of Dipropargyl Maleate

Takasaki Radiation Chemistry Research Establishment, JAERI

Masaaki TAKEHISA, Kouichi YAMAGUCHI, Hiromasa

WATANABE, Takashi SASAKI, Takashi WATANUKI, and

Eisuke KIKUCHI.

(Received July 24, 1972)

The explosive decomposition of dipropargyl maleate (DPM) was studied in connection with its unexpected trouble during a cause of synthesis of DPM.

Thermal decomposition of DPM is negligible at temperatures up to 200°C; then, DPM decomposes slowly in the temperature range between 210° and 220°C, leaving a pitch-like material. At temperatures higher than 230°C, rapid decomposition takes place by its exothermic reaction, and the bulk volume of DPM increases to more than 10 times the original volume by forming with the gaseous decomposition product. Beyond 230°C, the uncontrollable rapid rise in temperature induces its explosive decomposition in the temperature range of 260° to 270°C, with the coke-like residue behind.

The maximum temperature during this explosive decomposition is 310°C with 0.2, 430°C with 2, and over 500°C with 20 g DPM used at a time.

Its secondary ignition or combustion after explosive decomposition depends on the presence of an ignition source. It is however possible to have its spontaneous combustion with decomposition products for more than 100 g of the DPM, because the decomposition temperature then exceeds the ignition value.

Based on the experimental results, the safety in DPM synthesis, its handling, including the storage, are considered.

## 目 次

1	緒 言	1
2	ジプロバルギルマレート (DPM) の合成, 性質に関する文献調査	1
3	DPM の熱安定性実験	4
3.1	DPM の熱分解挙動	4
3.2	DPM ベンゼン溶液からベンゼン溜去中の温度変化	6
3.3	多量に取扱った場合	11
4	結 論	16
5	安全対策について	16
6	付 記	17

## 1 緒 言

日本原子力研究所高崎研究所で一連の炭素間三重結合を含む化合物を研究に使用しているがその一つとしてジプロパルギルマレアート（以下DPMと略記）製造実験中下記のトラブルを経験した。すなわち、DPM回収のためDPMのベンゼン溶液1.5～1.7ℓを内容積2ℓの蒸留フラスコに入れ、ベンゼンを常圧で留去していた。加熱にはマントルヒーター（端子間印加電圧90V）で行ない、留出したベンゼンは冷却管を通して受器にとっていた。近くにいた者が異状に気がついたときは蒸留フラスコの口から白い気体か液体ミストが柱状に吹きあげ、数秒後に着火した。この後、実験室内は煙幕をはったように黒煙が濃くなっていたが、着火の30～40秒後に爆発音が起った。火勢は爆発音が起ったとき最高であったが、消火器を使用して爆発音の数十秒後には鎮火させた。人的な被害はなく、物的な被害は精製装置と実験台上に置かれていたポリピン等が2.3破損し、火炎が吹きあげたときに天井の蛍光灯カバーが変形した程度で直接の被害はほとんどなかった。

この原因を明らかにする目的で高崎研究所安全衛生委員会に調査専門部会が設置され、必要とする調査、実験を行なった。この結果、DPMの熱分解挙動に関し新たな知見が得られ、炭素間三重結合を有する分解しやすい化合物の取扱いに際し役立つと判断されるので、調査専門部会で行なった調査、実験結果の一部をまとめて報告する。

## 2 ジプロパルギルマレアート（DPM）の合成、性質に関する

### 文献調査

本実験では、プロパルギルアルコール（PA）と無水マレイン酸（MAH）とを、P-トルエンスルホン酸（P-TSA）を触媒として、ベンゼン中で加熱・縮合せしめてDPMを合成した。この際、ベンゼンは溶媒であると共に縮合反応によって生成した水をベンゼン-水の共沸（ベンゼン 8.83%，b.p. 69.3℃）と凝縮後の相分離とによって除去し、反応を促進する役目をはたす。このような反応は、いわゆるFischerのエステル化反応として、一般的なエステル合成法としてよく知られている。<sup>1)</sup>

この合成法では、原料のアルコールと二塩基酸（あるいは、酸無水物）との当量関係で、モノエステルを生成せしめることも可能である。この他、本反応の一般的な副生物については特に記載はない。<sup>1)</sup>

#### 1) 合成原料について<sup>2)</sup>

合成原料のMAHは、無色針状晶（市販品はベレット化してある）で、m.p. 52.8℃（昇華性）、b.p. 200℃（760 mmHg）である。MAHは単独重合性を示さないことはよく知られており、一般的には定安な物質として扱える。

一方、PAは、アセチレンとホルムアルデヒドとから炭化銅(I)を触媒としてレッベ反応により合成される。（この場合の主生成物は、むしろブチンジオールであり、PAのそれに対する割合は最高60%程度である。）m.p. -51.8℃、b.p. 113℃（54℃/57 mmHg）の芳

## 1 緒 言

日本原子力研究所高崎研究所で一連の炭素間三重結合を含む化合物を研究に使用しているがその一つとしてジプロパルギルマレアート（以下DPMと略記）製造実験中下記のトラブルを経験した。すなわち、DPM回収のためDPMのベンゼン溶液1.5～1.7ℓを内容積2ℓの蒸留フラスコに入れ、ベンゼンを常圧で留去していた。加熱にはマントルヒーター（端子間印加電圧90V）で行ない、留出したベンゼンは冷却管を通して受器にとっていた。近くにいた者が異状に気がついたときは蒸留フラスコの口から白い気体か液体ミストが柱状に吹きあげ、数秒後に着火した。この後、実験室内は煙幕をはったように黒煙が濃くなっていたが、着火の30～40秒後に爆発音が起った。火勢は爆発音が起ったとき最高であったが、消火器を使用して爆発音の数十秒後には鎮火させた。人的な被害はなく、物的な被害は精製装置と実験台上に置かれていたポリビン等が2.3破損し、火炎が吹きあげたときに天井の蛍光灯カバーが変形した程度で直接の被害はほとんどなかった。

この原因を明らかにする目的で高崎研究所安全衛生委員会に調査専門部会が設置され、必要とする調査、実験を行なった。この結果、DPMの熱分解挙動に関し新たな知見が得られ、炭素間三重結合を有する分解しやすい化合物の取扱いに際し役立つと判断されるので、調査専門部会で行なった調査、実験結果の一部をまとめて報告する。

## 2 ジプロパルギルマレアート（DPM）の合成、性質に関する 文献調査

本実験では、プロパルギルアルコール（PA）と無水マレイン酸（MAH）とを、P-トルエンスルホン酸（P-TSA）を触媒として、ベンゼン中で加熱・縮合せしめてDPMを合成した。この際、ベンゼンは溶媒であると共に縮合反応によって生成した水をベンゼン-水の共沸（ベンゼン 8.83%，b.p. 69.3℃）と凝縮後の相分離とによって取除き、反応を促進する役目をはたす。このような反応は、いわゆるFischerのエステル化反応として、一般的なエステル合成法としてよく知られている。<sup>1)</sup>

この合成法では、原料のアルコールと二塩基酸（あるいは、酸無水物）との当量関係で、モノエステルを生成せしめることも可能である。この他、本反応の一般的な副生物については特に記載はない。<sup>1)</sup>

### 1) 合成原料について<sup>2)</sup>

合成原料のMAHは、無色針状晶（市販品はベレット化してある）で、m.p. 52.8℃（昇華性）、b.p. 200℃（760 mmHg）である。MAHは単独重合性を示さないことはよく知られており、一般的には定安な物質として扱える。

一方、PAは、アセチレンとホルムアルデヒドとから炭化銅(I)を触媒としてレッベ反応により合成される。（この場合の主生成物は、むしろブチンジオールであり、PAのそれに対する割合は最高60%程度である。）m.p. -51.8℃、b.p. 113℃（54℃/57 mmHg）の芳

香を有する無色透明な液体である。また、水、ベンゼン、エタノール、アセトンなどに易溶であり、m.p.  $-17^{\circ}\text{C}$  の水化合物を生成する。PAの金属塩は爆発性である。ベンゼン中でトリフェニルホスフィン-ニッケルカルボニルを触媒として、PAを煮沸することによりPA三分子が環化重合した1,3,5-および1,2,5-トリメチロールベンゼンがほぼ等量ずつ、かつ定量的に得られる。<sup>3)</sup>

PA合成反応の主生成物の2-ブチン-1,4-ジオールは、m.p.  $58^{\circ}\text{C}$ 、b.p.  $145^{\circ}\text{C}/15\text{ mmHg}$  の無色無臭の板状晶であり、各種化合物の合成原料として用いられる。石油ベンジンには不溶であるが、水、アルコール、エステルなどに易溶である。

PAの酸化物であるプロパルギルアルデヒド (b.p.  $61^{\circ}\text{C}$ 、刺激性の強い液体) は、室温で重合性を示す。水、一般の有機溶媒に易溶である。

実際の合成実験では、エステル化反応の後に水洗を行なっているので未反応物 (MAH, PA)、触媒 (p-TSA) あるいはPAの不純物として考えられるブチンジオール、プロパルギルアルデヒドなどは、DPMのベンゼン溶液中には、一応含まれていないと考えてよい。また、ベンゼン溶液中にPAの三量体あるいはプロパルギルアルデヒドの重合体が仮に含まれているとしても微量であり、かつ構造的に特に不安定な物質とは思われない。

## II) DPMについて

DPMについては、Beilsteinなどにまとまった記載はないが、合成、重合などについて若干の文献例<sup>4~8)</sup>がある。

合成については、具体的には本実験と同様、ベンゼン中でMAHをPAによって直接エステル化している。触媒としては、硫酸を用いている例<sup>4~6)</sup>とp-TSAを用いている例<sup>7,8)</sup>がある。

### [実験例] <sup>7)</sup>

100 mlのベンゼン中、MAH 49 g (0.5 mole) とPA 60 g (1.1 mole 弱) とを1~2 gのp-TSAを触媒として17~20時間、加熱(煮沸)反応せしめる。水-ベンゼン共沸混合物は、Dean-Stark管により除去する。生成エステルは、ジエチルエーテルからの再結晶により精製する。収量48.7 g (収率50%)、m.p.  $37.5^{\circ}\text{C}$ 。

実験例以外の文献では、m.p.は<sup>6)</sup>  $30^{\circ}$ 、<sup>5)</sup>  $38^{\circ}$ 、<sup>8)</sup>  $40\sim 41^{\circ}\text{C}$ と記されているが、b.p.については、いづれにも記載がない。

Korshakら<sup>5,6)</sup>は、DPMをメタノール-ピリジン中で、 $\text{Cu}(\text{OAc})_2$ と共に20~24時間加熱することにより、酸化重合によるポリマーを得ている。ポリマーの構造については詳しくは判らないが、三重結合(恐らく、共役型)を含んでおり、溶媒に不溶の黒褐色物である。軟化点は $300^{\circ}\text{C}$ 以上で、さらに熱することにより分解するという。

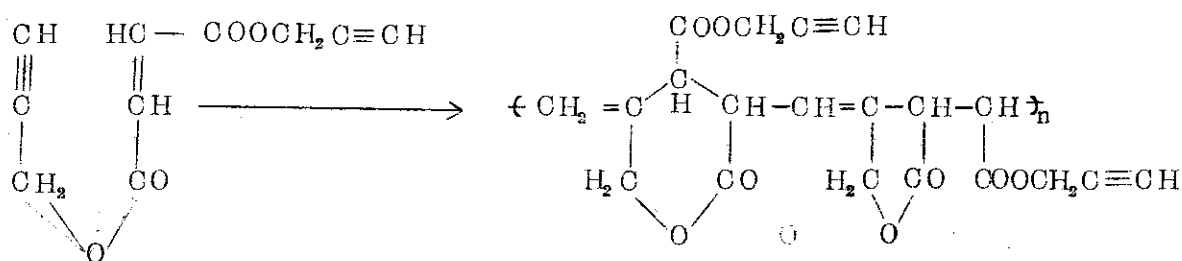
一方、Medvedevaら<sup>7)</sup>は、通常のラジカル重合によるDPMのポリマーを得ている。重合はアルゴン雰囲気中、塊状またはジオキサン中で、ベンゾイルパーオキサイド(BPO)またはt-ブチルパーオキサイド(t-BuPO)を開始剤として行なわれた。結果を表1に示す。

表1 DPMの重合

DPM DOX <sup>a)</sup>	開始剤		温度	時間	収率	溶解性
	BPO	t-BuPO	℃	hrs	%	
100/0	3	—	70~75	7	20	一部可溶
50/50	1	1	70~125	40	34	可溶
80/20	1	—	70	70	37	可溶

## a) Dioxane

得られた可溶ポリマーの赤外吸収スペクトル，加水分解の結果から，ポリマーは，下式のような環状構造物であるとしている。



すなわち，マレイン酸二重結合と三重結合の一方との分子内—分子間環化反応のくり返しにより重合が進行していることになる。

以上，DPMの重合については，二例が示されているが，単なる熱重合などについては報告がみあたらない。

## 参考文献

- 1) 日本化学会編，「実験化学講座」，19，471（1957）
- 2) 特記ない限り，「化学大辞典」（共立出版）による。
- 3) 日本化学会編，「実験化学講座」18(II) 90（1957）
- 4) V.P. Golendeev and I. S. Okrokovala, Tr. po khim. i khim. Tekhnol., 1964<sup>3)</sup>, 531（1964）（C.A. 64, 19401（1966））
- 5) A.M. Sladkov, V.V. Korshak, and A.G. Makhsumov, Izv. Akad. Nauk. SSSR Ser. khim., 1963<sup>2)</sup>, 1343（1963）（C.A., 59, 14117（1963））
- 6) V.V. Korshak, A.M. Sladkov, and A.G. Makhsumov, Uzbesk. khim. Zh., 8<sup>(1)</sup> 67（1964）（C.A., 61, 7113（1964））
- 7) L.I. Medvedeva, Ye. F. Fedorova, and I.A. Arbuzova, J. Polymer Sci. USSR, 9, 2309（1967）
- 8) U.S.P. 2,979,538（1961）（C.A., 55, 16488（1961））  
（4~6），および8）については，C.A.のみ参照）



### 3 DPMの熱安定性実験

#### 3.1 DPMの熱分解挙動

##### 3.1.1 目視観察による予備実験

DPM結晶(1mm程度に粉碎したもの)を一端を封じたパイロックスガラス管に取り、ブensen灯の小火で徐々に加熱すると；(1) 結晶融解～無色透明な液体化，(2) ガラス管壁に対する液滴の凝縮，(3) 沸とう類似現象，(4) 黄色ないし淡褐色に着色，(5) 液面から白煙の発生，(6) 沸とう現象，着色の進行，(7) 発煙の黄ないし褐色化，(8) 急激な全体発泡，(9) 場合により着火，の順に進行することが判明した。この結果をもとにDPMの熱分解温度，分解時の残留物の測定を定量的に行なうことにした。

##### 3.1.2 DPMの熱分解温度の測定

有機化合物の熱的挙動の測定は本来，示差熱分析計(DTA)や差動熱量計(DSC)の使用が望まれるが，DPMの熱分解挙動の予備実験の結果，本物質はある分解温度に達すると急激に熱分解を起こし，煙の発生が著るしいことが判明した。そのためDSC装置の検出部附近がDPM分解物により汚されて，以後のDSC装置の使用が不能になる恐れが生じたため，本装置の使用を断念せざるを得なかった。従って当該測定は熱電対による測定によった。

測定は，DPM試料約200mgを一端を封じたガラス製試験管に秤量し，それを一定の昇温速度で加熱しながら，試料温度を熱電対(CA)で測定記録した。同時にもう一つの熱電対を試験管直近に置き，DPMの分解発熱に伴なり外部雰囲気温度の変化も測定した。試料の加熱には，昇温速度を一定にするために昇温ガスクロマトグラフの加熱炉を使用し，昇温速度は $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ で一定とした。更に空気存在の影響を調べるためにヘリウム(He)ガスを流し場合についても行なった。実験装置の概略図を図-1に示した。

この装置によると，加熱炉中の試料の状態は観察できないが，この前に行なった予備実験では， $203^{\circ}\text{C}$ で分解ガスによる臭いを感じられ，また， $196^{\circ}\text{C}$ で微黄色に着色し， $220^{\circ}\text{C}$ で沸とうを開始していた。その後は分解温度まで褐色に濃くなりながら液体状で保っていたものが急激に発煙して，一瞬のうちにスポンジ状に炭化した。本実験でも同様な経過をたどっていると推定できる。

以上の方法で求めたDPMの熱分解温度の測定結果を表2に示す。また，温度記録図を図-2に示す。この図から分るように，最初の分解発熱による立上がりからピーク点に達するまでの間に，必らずショルダー部が出現した。このショルダー部については明らかではないが，重合，縮合あるいは分解にともなりDPMの温度上昇がDPMの蒸発による吸熱のため，みかけ上一定の温度になるためと考えられる。すなわちこのショルダーはDPMの沸点を示すものであろう。かなりの部分のDPMが気相になった後，急激な分解反応が起り再び急激な温度上昇が観測されたものと推察される。ここでは最初の立上り温度を一次分解温度，ショルダー部の温

試料温度測定用熱電対

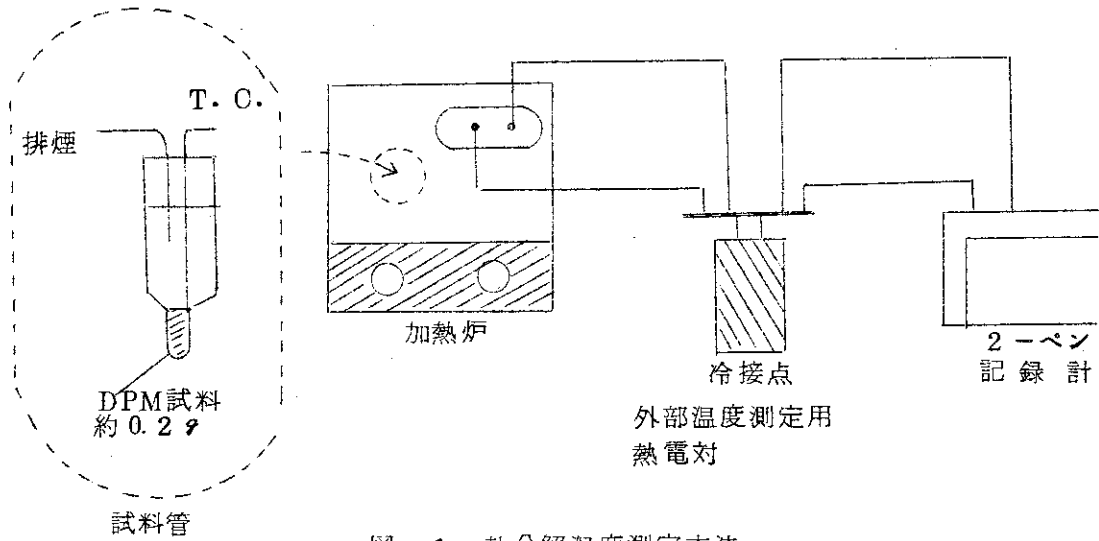


図-1 熱分解温度測定方法

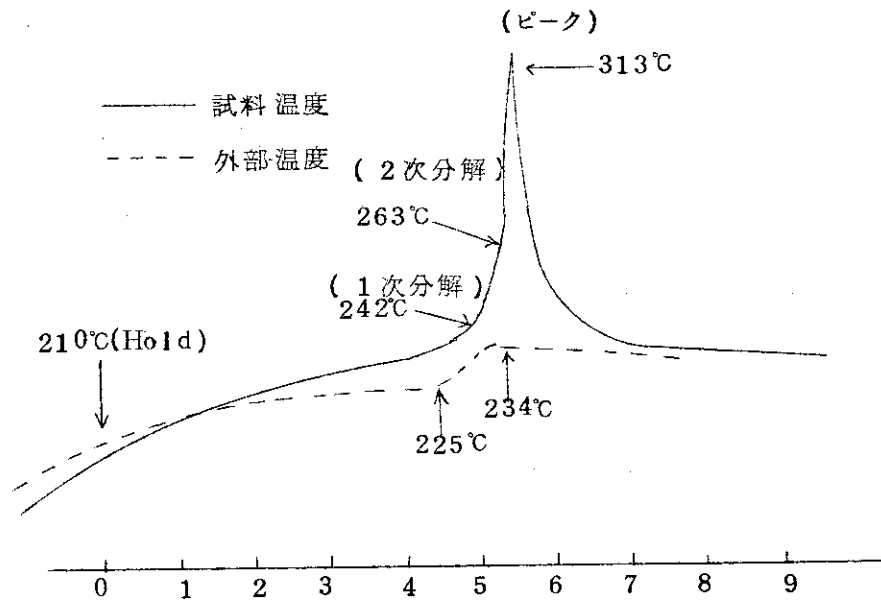


図-2 RUN 3 についての分解温度曲線

表2 DPMの熱分解温度と分解率

RUN No.	一次分解点 (°C)	二次分解点 (°C)	ピーク点 (°C)	試料 (mg)	ターレット分 (mg)	分解率 (%)	特記項目
1	233	277	-	203	108	47.2	昇温
2	243	270	313	197	104	46.9	245°C Hold
3	242	263	313	207	98	52.7	225°C Hold, 5分 → 分解
4	226	232	334	186	95	49.0	①196°C Hold, 15分 → 分解なし ②208°C, 11分 → 分解発煙
5	237	261	280	196	35	82.0	He中, 昇温
6	-	-	-	192	37	81.0	220°C Hold, 発煙分解なし

度を二次分解温度と仮に定義し、この温度を表2に記した。

### 3.1.3 熱分解挙動の結論

前節で述べた如く、DPMの熱分解挙動を測定した結果、大略次のようなことが判明した。

- 1) DPMは単独で加熱していくと230~240°Cくらいで分解し、微黄色の煙を発生する。
- 2) この分解温度以下でも、210°Cくらいで放置すると熱分解を起こす。すなわち、分解温度以下でも長時間高温状態に放置すると分解の可能性がある。
- 3) He雰囲気中でも昇温を続けていると分解温度は空気中とあまり変わらずに分解する。
- 4) He中では220°Cくらいで放置しても急激な分解発煙は起らないが、最終的には炭化する。これは、液体分がHeガスに同伴して留去されたことによる。同様な理由でRUN 5, 6で分解率が増加している。
- 5) 分解ピークにみられるショルダーは、前述したごとくあまり明らかではないが、ショルダー温度はすべての実験でほぼ一定であった。

## 3.2 DPMベンゼン溶液からベンゼン留去中の温度変化、マントルヒーター壁の温度

### 3.2.1 ベンゼン留去中の温度変化

DPMのベンゼン溶液を常圧蒸留によりDPMを濃縮する際、ベンゼンの留出にともない蒸留フラスコ内の温度が場所によりどのように変化するかを知る目的で実際のDPM~ベンゼン混合物の蒸留試験を行った。

実験は図-3に示す装置で行なった。熱電対はフラスコ底内壁にTC-1を、フラスコ底内壁より約15mm上部、約30mm上部にそれぞれTC-2, TC-3を、フラスコ底外壁とマントルヒーターとの間にTC-4をセットし、それぞれ記録計に記録した。実験は製造実験時のほぼ1/10の規模で合計4回行い、このときの実験条件を表3に示した。

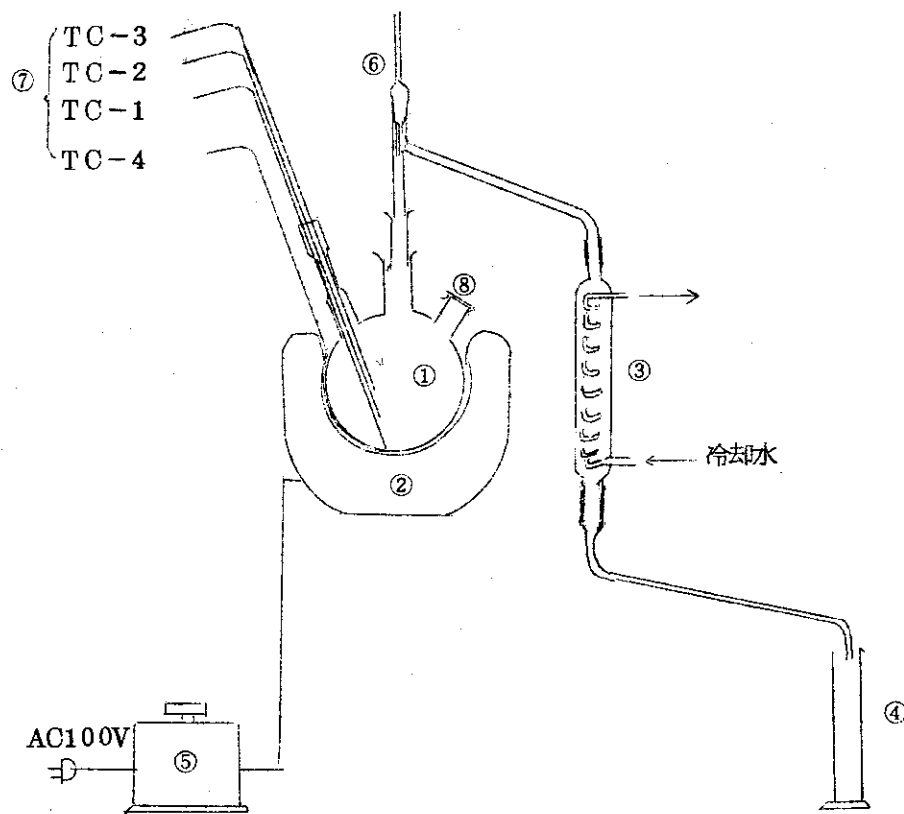


図-3 フラスコ内温度分布の測定装置

- ① 硬質ガラス三口フラスコ (300 ml)
- ② マントルヒーター (max 250W)
- ③ 冷却蛇管
- ④ メスシリンダー (100ml ベンゼン受用)
- ⑤ スライドダック (10A用)
- ⑥ 水銀棒状温度計 (200℃用)
- ⑦ I.C熱電対 (太さ 1.6 mm φ)
- ⑧ アルミホイール破裂板

表3 実験条件

	実験 1	実験 2	実験 3	実験 4
DPM量	なし	なし	約 20 g	約 20 g
ベンゼン量	200 ml	200 ml	200 ml	200 ml
沸石	なし	3 コ	3 コ	3 コ
マントルヒーター電圧	70V→50V	60V	60V	60V
マントルヒーター ワット数	120W→60W	90W	90W	90W

実験1では沸石を入れずにベンゼンのみの蒸留を行ったところ、ベンゼンは沸点以上に加熱され突沸した。図-4に実験2の温度の経時変化を、図-5に実験4の温度の経時変化を示した。実験2では沸石を入れることによりベンゼン留出中の液温はほぼ一定になり、またフラスコ底内壁の温度は液温より約2℃高いだけであった。一方、実験3、実験4のDPMのベンゼン溶液の蒸留実験では図-5に示すようにベンゼン留出時の液温はベンゼンのみを蒸留する場合よりも2~3℃高く、また、フラスコ内のベンゼン量の減少に伴い液温が徐々に高くなるという傾向を示したが、ベンゼンがある程度まで存在しているうちはフラスコ内の温度に著しい分布は見られなかった。しかし、図-6から明らかのように、ベンゼンがほぼ留出しきるとフラスコ内の温度およびフラスコ底外壁の温度は急激に高くなり、フラスコ内の液温はマントルヒーターの温度に依存する傾向を示した。実験4では、フラスコ底外壁とマントルヒーターとの間の温度が約200℃になったところでマントルヒーターの電源を切ったのでフラスコ内の液温は約177℃で飽和してしましたが、そのまま加熱を続けると容易に200℃を越えるものと推定された。

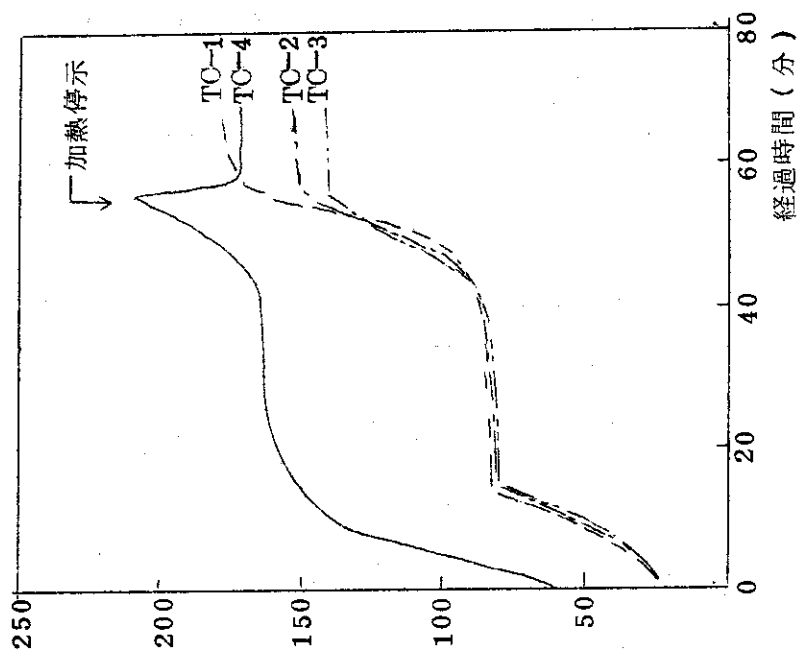
次に沸石の効果であるが、観察によるとベンゼンが存在しているうちは十分効果があり、また、ほぼDPMのみになった場合でもそれほど粘度は上らず、気泡も大きいけれども一応出ており沸石の効果が全く無くなってしまいうようなことはなかった。

### 3.2.2 2ℓマントルヒーターの温度測定

製造実験時のマントルヒーターによる試料の加熱状態を推定するため、DPMの代りに熱安定性に問題のない高沸点組成物としてポリエチレングリコール水溶液を使用して、製造実験時と同規格のマントルヒーター、蒸留フラスコを用いて温度測定を行なった。図-7に実験装置および温度計測点の位置関係を示した。

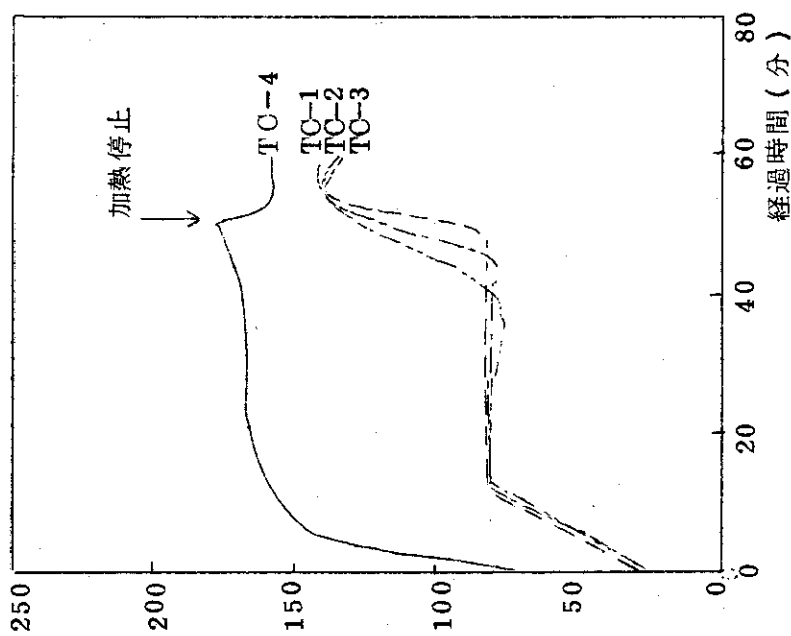
実験は、2ℓ三口フラスコにポリエチレングリコール(#1000)約200gの水溶液(1.6ℓ)を入れ、マントルヒーター(電圧90V)で加熱して各部分の温度の経時変化を測定した。

その結果、マントルヒーターの底部(A点)および下部(B点)では、加熱開始とともに温度が急上昇し10分後にはそれぞれ約200℃と165℃に達した。一方、マントルヒーター上部(C点)では温度上昇速度は遅く、10分後で40℃に達する程度であった。フラスコ内では、フラスコ底部(D点)の温度は上部(E点)における温度より約2℃高く、平行的に温



(2) 温度

図-5 実験4における温度の経時変化  
(DPMのベンゼン溶液の蒸留)



(2) 温度

図-4 実験2における温度の経時変化  
(ベンゼンのみの蒸留)

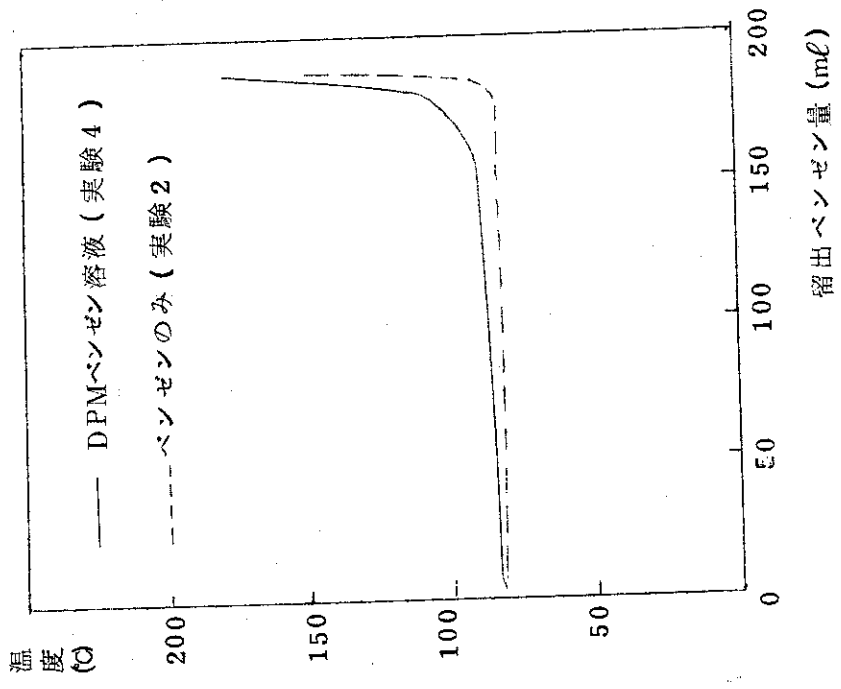


図-6 フラスコ底内壁の温度と留出ベンゼン量

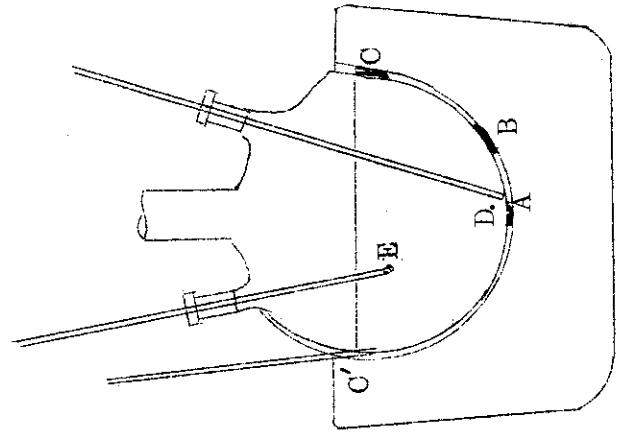


図-7 2ℓマントルヒーター温度測定点  
 A, B, C, : C-C熱電対  
 D, E, : 水銀温度計

度上昇を示した。加熱開始後42分で水が沸とうし、次いで留出が始まった。各部の温度はその後約4時間は(このときの留出液量は1.1ℓ)ほぼ一定で、A点では240~250℃、B点では210~220℃、C点では約105℃、D点では102~104℃そしてE点では約100℃であった。

なお、サーモクロン塗布による温度測定も試みたがフラスコ内の水蒸気のため観察は行なえなかった。

### 3.2.3 結果の整理

製造実験時の $\frac{1}{10}$ 規模で行ったDPMベンゼン溶液の蒸留実験および同規模で行ったポリエチレングリコール水溶液の蒸留実験結果から次のことが明らかになった。

- (1) DPMベンゼン溶液の蒸留において、フラスコ内にベンゼンが存在するうちはフラスコ内の温度が異常に上昇することはなく、また極端な温度分布もできなかった。しかし、ベンゼンがほぼ留出しきってしまったら、フラスコ内DPM溶液の温度およびマントルヒーターの接フラスコ底部の温度は急激に上昇した。
- (2) 沸石の効果はベンゼンが存在するうちは十分であるが、DPMのみになるとその効果はかなり低下する。
- (3) DPMベンゼン溶液の粘度は低く、DPMのみの場合でもその粘度はそれ程高くはならない。
- (4) 製造実験時と同規模のポリエチレングリコール水溶液の蒸留実験では、水が留出している間は各部の温度はほぼ一定値に達し、マントルヒーターの接フラスコ底部では240~250℃に達した。

## 3.3 多量に取扱った場合

### 3.3.1 実験目的

前述した諸実験でDPMのベンゼン溶液は常圧下でベンゼン留去を行なってもベンゼンが少量残存する限り急激な熱分解をおこすまで温度上昇せず、合成実験でDPMの回収率向上を目的とする限り温度上昇をとまわらないベンゼン留去で充分であることを明らかにした。

しかしながら殆んど全量のベンゼン留出後蒸留をつづけると熱分解温度まで加熱され、DPMの爆発的分解に至る可能性を指摘した。これら判断の基礎となる実験結果はDPM200mg程度を使用して得られた結果であるので、多量のDPM爆発分解時の着火の可能性、温度上昇製造実験時に認められた黒煙の発生などについては実験的に確認していない。製造実験時に蒸留フラスコ中に存在したと推定される数百gのDPMの分解爆発挙動については1回のDPM使用量、数g~数十gの加熱による分解爆発実験でシミュレーションが可能と判断し、再現実験を行なうこととした。

### 3.3.2 実験方法ならびに結果

実験装置は図-8に示す配置で行ない、安全上の配慮から現在使用していない旧陸軍火薬倉



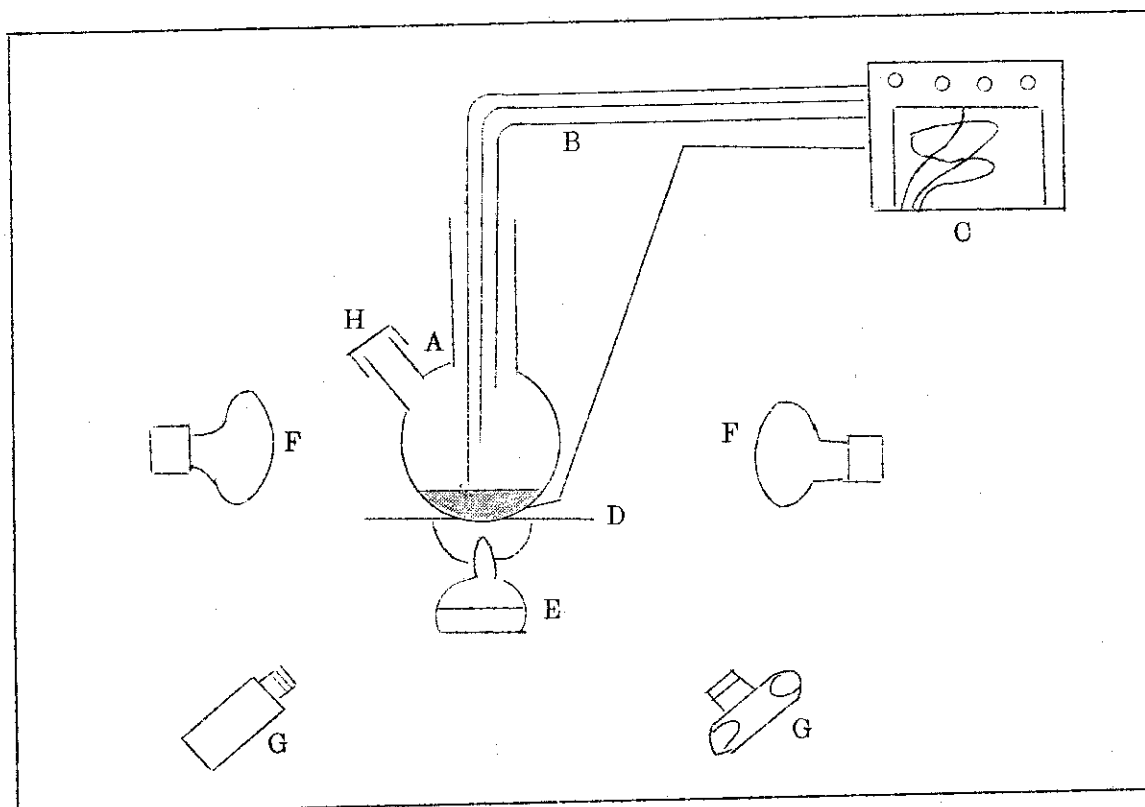


図-8 再現実験配置図

- |   |           |                     |            |
|---|-----------|---------------------|------------|
| A | 硬質ガラスフラスコ | ( DPM 2g用 50 ml )   |            |
|   |           | ( DPM 20g用 300 ml ) |            |
| B | CA熱電対     |                     | C 多ペンヘコーダー |
| D | アスベスト金網   |                     | E アルコールランプ |
| F | フラッドランプ   |                     | G 記録用カメラ   |
| H | アルミホイル安全板 |                     |            |

庫であった独立建屋を使用した。1回のDPM使用量2gの場合は100ccの長首フラスコを、20gの場合は300ccの三口フラスコを使用し、この場合は三口のうち2カ所をアルミフویلでおおって破裂板とした。加熱は仮配線の電気容量の関係からマントルヒーターでなくアルコールランプによった。

実験は3回行なったが、いずれの実験でもアルコールランプ点火後温度の上昇につれてフラスコ内でおこる現象は3.1.1で記述した目視観察と同様な結果であった。

写真1に2gのDPMが分解爆発後、アルコールランプから引火して燃焼する状態を示す。同じく2gのDPMが分解爆発後、引火しない場合の白煙の噴出状況を写真2に示す。20gのDPMが分解爆発後、アルコールランプから引火して燃焼する状態は、本報告には掲げないが8mmシネで連続撮影の結果によれば分解爆発後の燃焼は明らかにアルコールランプからの引火であることがわかる。写真3は引火前の状態を示す。

フラスコ内外での温度測定の結果をDPM使用量2gで分解爆発後着火しなかった場合の時間～温度曲線を図-9に、DPMの使用量20gで分解爆発後着火した場合の時間～温度曲線を図-10に示した。

ここで図-9, 10中に示したAはDPMの融解, Bはミスト発生, CはDPMの黄色化, DはDPMの発泡開始, EはDPMの褐色化, Fは急激な白煙発生, Gは分解爆発である。

本実験の結果, 3.1に記した小規模実験では不明であった下記の諸点が明らかになった。

- (1) 分解爆発にともなう温度上昇はDPMの使用量の増加につれて高くなる。これは当然の結果に思えるがDPM分解時の発熱が分解生成物のエンタルピー増加(温度上昇, 体積増加など)より主として周辺にある器壁などの温度上昇に消費されていることを示す。このような周辺への熱発散が行なわれない場合の温度上昇については不明であるが通常の有機物の発火点である450℃以上になるものと推定される。
- (2) DPM分解量が20gの場合には液相温度より分解生成物が吹出すフラスコ枝管温度が高くなる。2g以下の少量の場合には液相温度が高い。
- (3) DPMの一段目の分解がおこる温度は再現実験の方が3.1に記した熱分解実験より10～20℃高いがこの差が加熱速度, DPM量または温度測定方法のいずれによるか不明である。しかし, 3回の再現実験の間では有意差は認められない。
- (4) 数～数十gのDPMの分解爆発と分解生成物の空中への噴出にともなう二次着火は放出孔附近の着火源の有無によると判断される。今回の再現実験ではDPM 2g使用時に1回着火1回着火せず, 20g使用時には1回着火した。2g使用時の着火の有無は分解生成物の噴出状況から明らかにアルコールランプのほのおからの引火の有無によると判断された。20g使用時の二次着火についても分解生成物, DPM蒸気が下にたれていってアルコールランプから引火したことが8mmシネの結果から明らかになった。
- (5) 分解爆発後フラスコ中の残留物はDPM 2g使用時は目視ではぬれた感じがする褐色ビッチ状のものである。DPM 20g使用時の残留物は乾いた感じがする黒褐色コークス状のもので, 前者より高温にさらされて生成したものと推定される。製造実験時蒸留フラスコ中の残留物は黒色コークス状でDPM 20g使用時に生成した残留物と同一とは云えないが類似物であった。両者の差は単に温度の相違と考えられる。

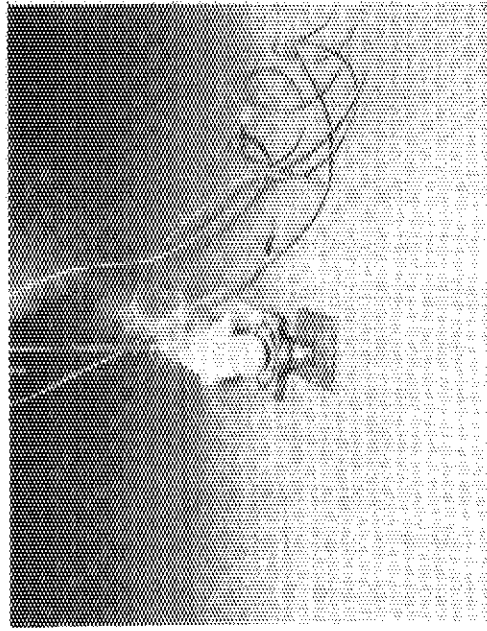


写真3 DPM 20gの引火前の状態



写真2 DPM 2gの燃焼しない場合

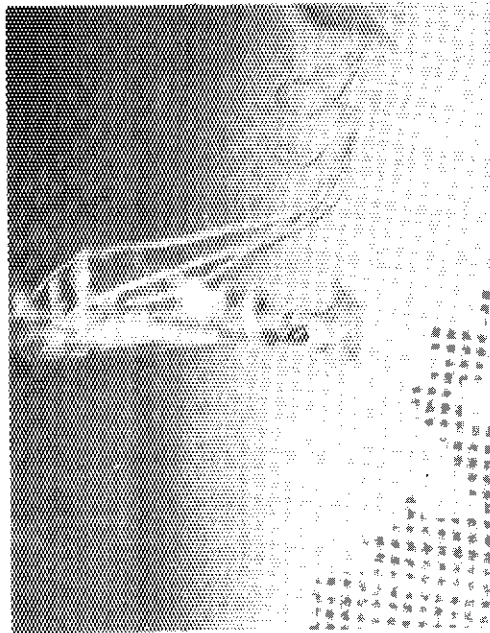


写真1 DPM 2gの燃焼する状態

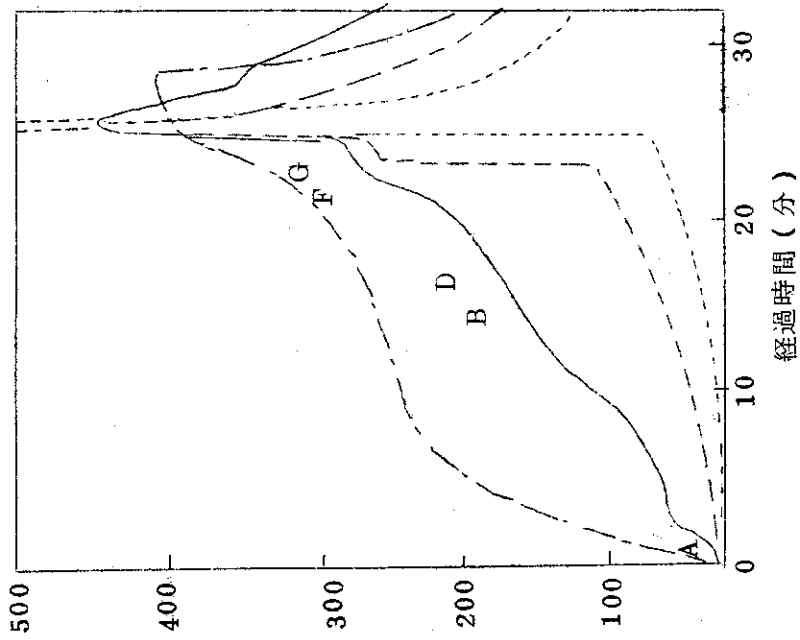


図 10 DPM 20g 熱分解時の温度変化

記号は図 10 と同じ

(2.) 温度

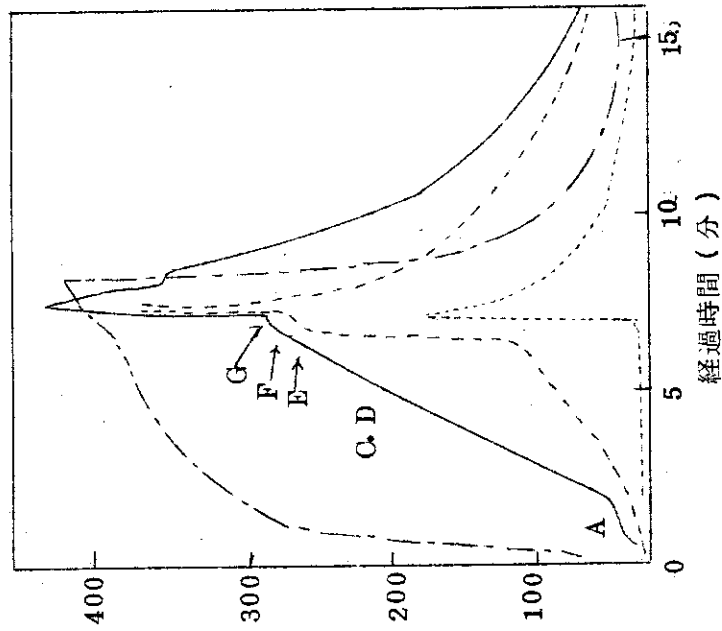


図 9 DPM 2g 熱分解時の温度変化

- フラスコ下部 (DPM 液中)
  - フラスコ中央 (気相中)
  - フラスコ上部 枝管中
  - フラスコ外部
- } 図 9 参照

(2.) 温度

- (6) 製造実験時に使用していた2ℓ蒸留フラスコの枝管のガラス製共通ずり止栓の下端面(DPMに接していた面)は左右両者とも黒色に炭化した物質が付着しており、この止栓が吹きとんだ時期と関連して説明困難な点であった。再現実験ではDPM 20g使用時に用いた枝管の先端を封じたアルミホイルは分解爆発にさいしてもそのままであったが内面に一部褐色のビッチ状分解生成物が付着していた。したがって多量のDPMの分解爆発時には温度の相違により栓が飛ぶ前に炭化生成物が付着する可能性は認められたが、栓が吹飛んだ時期については確証は得られない。
- (7) 分解爆発時の煤発生については二次着火を引起さない場合は認められず、単に白色から黄色の煙が発生するだけであった。二次着火を起した場合も2g、20g程度のDPMでは製造実験時にみられた黒煙の発生は認められなかったが、燃焼後フラスコ上部に位置した熱電対線が煤で黒くなったので多量のDPM燃焼時には黒煙の発生があると認められる。

#### 4 結 論

DPMの熱分解は200℃以下の温度範囲では顕著に進行しないが、210～220℃で放置すると分解は徐々に進行し、最終的には炭化する。230℃をこすと少量試料でも発熱をともない急速に分解反応が進行し、ガス状分解生成物のため発泡し、発泡層の体積は10倍以上になる。短時間後、温度が260～270℃に達すると急激な分解反応がおこり、ビッチ状生成物を残すのみで分解爆発をおこす。これにともなり最高温度はDPMが0.2gで310℃、2gで430℃、20gで500℃以上であった。分解爆発にともなう二次着火は点火源の有無によるが100g以上の多量のDPMを取扱うときは分解爆発温度が発火点以上に上昇し、点火源が無くとも二次着火の可能性がある。

#### 5 安全対策について

安全対策については、調査、実験を通じて炭素間三重結合を有する不安定な化合物の取扱いについて、技術的に指摘できる点をあげる。

- (1) これら化合物の製造、使用にあたっては分解爆発について可能な範囲で調査、試験を行なってから取扱うこと。
- (2) 加熱源は過熱をさけるよう温度調節された水浴、油浴等を使用した間接加熱が望ましい。
- (3) 減圧蒸留の採用が安全性の面からも、生成物の分解を予防し収率の向上を、はかる面からも、望ましい。
- (4) DPMを多量に保存するときは、例えば分散保管を行なうなど未知の危険性について充分考慮すること。
- (5) DPM等の取扱いに際しては可燃性有機薬品の配置、有機溶剤を入れた洗ビン等の引火につき考慮すること。

- (6) 製造実験時に使用していた2ℓ蒸留フラスコの枝管のガラス製共通ずり止栓の下端面(DPMに接していた面)は左右両者とも黒色に炭化した物質が付着しており、この止栓が吹きとんだ時期と関連して説明困難な点であった。再現実験ではDPM 20g使用時に用いた枝管の先端を封じたアルミホイルは分解爆発にさいしてもそのままであったが内面に一部褐色のビッチ状分解生成物が付着していた。したがって多量のDPMの分解爆発時には温度の相違により栓が飛ぶ前に炭化生成物が付着する可能性は認められたが、栓が吹飛んだ時期については確証は得られない。
- (7) 分解爆発時の煤発生については二次着火を引起さない場合は認められず、単に白色から黄色の煙が発生するだけであった。二次着火を起した場合も2g、20g程度のDPMでは製造実験時にみられた黒煙の発生は認められなかったが、燃焼後フラスコ上部に位置した熱電対線が煤で黒くなったので多量のDPM燃焼時には黒煙の発生があると認められる。

#### 4 結 論

DPMの熱分解は200℃以下の温度範囲では顕著に進行しないが、210~220℃で放置すると分解は除々に進行し、最終的には炭化する。230℃をこすと少量試料でも発熱をともない急速に分解反応が進行し、ガス状分解生成物のため発泡し、発泡層の体積は10倍以上になる。短時間後、温度が260~270℃に達すると急激な分解反応がおこり、ビッチ状生成物を残すのみで分解爆発をおこす。これにともなう最高温度はDPMが0.2gで310℃、2gで430℃、20gで500℃以上であった。分解爆発にともなう二次着火は点火源の有無によるが100g以上の多量のDPMを取扱うときは分解爆発温度が発火点以上に上昇し、点火源が無くとも二次着火の可能性がある。

#### 5 安全対策について

安全対策については、調査、実験を通じて炭素間三重結合を有する不安定な化合物の取扱いについて、技術的に指摘できる点をあげる。

- (1) これら化合物の製造、使用にあたっては分解爆発について可能な範囲で調査、試験を行なってから取扱うこと。
- (2) 加熱源は過熱をさけるよう温度調節された水浴、油浴等を使用した間接加熱が望ましい。
- (3) 減圧蒸留の採用が安全性の面からも、生成物の分解を予防し収率の向上を、はかる面からも、望ましい。
- (4) DPMを多量に保存するときは、例えば分散保管を行なうなど未知の危険性について充分考慮すること。
- (5) DPM等の取扱いに際しては可燃性有機薬品の配置、有機溶剤を入れた洗ビン等の引火につき考慮すること。

- (6) 製造実験時に使用していた2ℓ蒸留フラスコの枝管のガラス製共通すり止栓の下端面(DPMに接していた面)は左右両者とも黒色に炭化した物質が付着しており、この止栓が吹きとんだ時期と関連して説明困難な点であった。再現実験ではDPM 20g使用時に用いた枝管の先端を封じたアルミホイルは分解爆発にさいしてもそのままであったが内面に一部褐色のピッチ状分解生成物が付着していた。したがって多量のDPMの分解爆発時には温度の相違により栓が飛ぶ前に炭化生成物が付着する可能性は認められたが、栓が吹飛んだ時期については確証は得られない。
- (7) 分解爆発時の煤発生については二次着火を引起さない場合は認められず、単に白色から黄色の煙が発生するだけであった。二次着火を起した場合も2g、20g程度のDPMでは製造実験時にみられた黒煙の発生は認められなかったが、燃焼後フラスコ上部に位置した熱電対線が煤で黒くなったので多量のDPM燃焼時には黒煙の発生があると認められる。

#### 4 結 論

DPMの熱分解は200℃以下の温度範囲では顕著に進行しないが、210~220℃で放置すると分解は除々に進行し、最終的には炭化する。230℃をこすと少量試料でも発熱をともしない急速に分解反応が進行し、ガス状分解生成物のため発泡し、発泡層の体積は10倍以上になる。短時間後、温度が260~270℃に達すると急激な分解反応がはじまり、ピッチ状生成物を残すのみで分解爆発をおこす。これにともなう最高温度はDPMが0.2gで310℃、2gで430℃、20gで500℃以上であった。分解爆発にともなう二次着火は点火源の有無によるが100g以上の多量のDPMを取扱うときは分解爆発温度が発火点以上に上昇し、点火源が無くとも二次着火の可能性がある。

#### 5 安全対策について

安全対策については、調査、実験を通じて炭素間三重結合を有する不安定な化合物の取扱いについて、技術的に指摘できる点をあげる。

- (1) これら化合物の製造、使用にあたっては分解爆発について可能な範囲で調査、試験を行なってから取扱うこと。
- (2) 加熱源は過熱をさけるよう温度調節された水浴、油浴等を使用した間接加熱が望ましい。
- (3) 減圧蒸留の採用が安全性の面からも、生成物の分解を予防し収率の向上を、はかる面からも、望ましい。
- (4) DPMを多量に保存するときは、例えば分散保管を行なうなど未知の危険性について充分考慮すること。
- (5) DPM等の取扱いに際しては可燃性有機薬品の配置、有機溶剤を入れた洗ビン等の引火につき考慮すること。

- (6) 人身事故をさけるため作業衣，作業靴等を実験中着用すること，また望ましくは保護具の着用をはかること。
- (7) 蒸留等の実験を行なう時は周囲のものに実験内容を伝達しておくのが望ましい。

## 6 付 記

本専門部会の結論に対し熱心に討論いただいた高崎研安全衛生委員会の諸氏，ならびに調査，実験に対し協力いただいた関係課室長に感謝する。



- (6) 人身事故をさけるため作業衣，作業靴等を実験中着用すること，また望ましくは保護具の着用をはかること。
- (7) 蒸留等の実験を行なう時は周囲のものに実験内容を伝達しておくのが望ましい。

## 6 付 記

本専門部会の結論に対し熱心に討論いただいた高崎研安全衛生委員会の諸氏，ならびに調査，実験に対し協力いただいた関係課室長に感謝する。