

# デニトロソペンタメチレンテトラミンの 防火防爆について

若 園 吉 一・安藤直次郎

## ON THE PREVENTION OF THE FIRES AND EXPLOSIONS OF DINITROSOPENTAMETHYLENETETRAMINE

by Dr. Eng. Yoshikazu WAKAZONO and Naojiro ANDO

### Synopsis

Dinitrosopentamethylenetetramine (D.P.T.) often causes the fires and explosions due to the spontaneous combustion. On the causes of the above, we made researches on the stability and the ignition temperature of the D.P.T. As a result, it became clear that the D.P.T. with sodiumnitrite and oxides of nitrogen as its impurities has many possibilities of spontaneous combustion.

### 1. 緒 言

ニトロソ化合物中には火薬類として使用されるもの以外に、わずかのエネルギーで発火し時には爆発に至るような不安定な化合物がある。たとえばスポンジの製造に発泡剤として使用される dinitrosopentamethylenetetramine (D.P.T. と以後略称), trinitrosotrimethylenetriamine および trinitrosotrimethyltrimethylenetriamine (Table 1 参照) は不安定であるため、その製造工程においてあるいは発泡剤として取り扱う場合にしばしば発火、爆発事故を起こし、ゴム工場の火災の大半はこれらのニトロソ化合物が原因となつていような状態である。このうち最も広く用いられている D.P.T. について、産業防災の立場からその防火防爆を検討した。

### 2. D.P.T. の 性 状

D.P.T. は hexamethylenetetramine をジアゾ化して製造されるものであり、淡黄色を帯びた白色結晶性粉末で 202~203°C で分解する。極めて燃えやすく燃焼時  $N_2$ ,  $CH_2O$ ,  $CO_2$ ,  $H_2O$  などのガスを放出する。また酸に対してはとくに不安定で濃厚な塩酸、硝酸、硫酸によつて爆発的燃焼(爆燃)を行ない、稀薄な無機酸では白煙をあげて分解し暫くして発火するに至る。また有機酸に対しても同様に反応しやすく、発熱して分解しガスを発生する。それ故ゴム工業においてはこの性質を利用し D.P.T. に 1~3% のサリチル酸またはステアリン酸を作用させて発泡助剤とするものである。

### 3. D.P.T. の 事 故

われわれが D.P.T. に関する事故の原因を調査した結果は次の通りである。

- (i) ゴム練機に基剤をかけ発泡剤として D.P.T. を加えて練る工程中にゴムローラに生じた摩擦熱により発火したもの。
- (ii) D.P.T. を 50~70°C に加温して乾燥する工程において自然発火したもの。

Table 1

| Name                                     | Structural formula                                                                                                                                                                                                                                                                               | Decomposition temperature (°C) | Decomposed gas                      |
|------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|--------------------------------|-------------------------------------|
| Dinitrosopentamethylene-tetramine        | $  \begin{array}{c}  \text{H}_2\text{C}-\text{N}-\text{CH}_2 \\    \quad   \\  \text{ON}-\text{N} \quad \text{CH}_2-\text{N}-\text{NO} \\    \quad   \\  \text{H}_2\text{C}-\text{N}-\text{CH}_2  \end{array}  $                                                                                 | 202~203                        | $\text{N}_2, \text{CH}_2\text{O}$   |
| Trinitrosotrimethylene-triamine          | $  \begin{array}{c}  \text{NO} \\    \\  \text{N} \\  / \quad \backslash \\  \text{H}_2\text{C} \quad \text{CH}_2 \\    \quad   \\  \text{ON}-\text{N} \quad \text{N}-\text{NO} \\  \backslash \quad / \\  \text{C} \\    \\  \text{H}_2  \end{array}  $                                         | 106~107                        | $\text{N}_2, \text{CH}_2\text{O}$   |
| Trinitrosotrimethyl-trimethylenetriamine | $  \begin{array}{c}  \text{NO} \\    \\  \text{N} \\  / \quad \backslash \\  \text{H}_3\text{C}-\text{HC} \quad \text{CH}-\text{CH}_3 \\    \quad   \\  \text{ON}-\text{N} \quad \text{N}-\text{NO} \\  \backslash \quad / \\  \text{C} \\    \\  \text{H} \\    \\  \text{CH}_3  \end{array}  $ | 160                            | $\text{N}_2, \text{CH}_3\text{CHO}$ |

(iii) 作業員が塩酸の付着したゴム靴で乾燥室に立入り、床にこぼれていた D.P.T. を踏んだ瞬間に発火したもの。

(iv) D.P.T. に稀硫酸の飛沫がかかり発火したもの。

これらのうち (iii), (iv) は特異な例であつて、事故の過半は (ii) の乾燥工程中における自然発火が原因となつている。故に自然発火を起こす原因を解明することが事故防止の対策となると考え、その検討を行なつた。

#### 4. 爆発性能および安定性

さきに述べたように D.P.T. は易燃性の物質であり、燃焼時に多量のガスおよび高熱を発生するから爆発性物質とも考えられる。また極めて不安定でしばしば自然発火を起こす危険があるので、爆発性能および安定性を火薬類の試験法に準じて検討した<sup>1)</sup>。次に述べる実験にはすべて分解点 202°C の D.P.T. を試料とした。

##### (1) 発火温度測定

発火温度の測定は次の方法によつた。すなわち開放炉に試料 0.5 g を投入し、徐々に温度を上げて試料が発火したときの温度を熱電対を用いて測定した。試料 D.P.T. の発火温度は 152°C~166°C であつて、いずれも発火の際には爆鳴を発することが認められた。

##### (2) 落槌感度試験<sup>1)</sup>

この試験法は爆発物の打撃、衝撃に対する爆発性を試験するもので、5 kg の鋼製のハンマーを  $h$  cm の高さより試料 (0.1 g) の上に落し爆発するか否かを試験する方法である ( $h$  の値の大きいものほど、爆発しにくいことを表わす)。D.P.T. の落槌感度試験の結果は Table 2 の通りである。比較のため T.N.T. および桜ダイナマイトの試験結果を掲げた。この試験結果から明らかなように D.P.T. は落高 50 cm ですべて

分解を起こすが爆発 (detonation) しない。

### (3) 摩擦感度試験<sup>1)</sup>

この試験法は爆発物の摩擦に対する発火性および爆発性を試験するもので落槌感度試験とともに爆発物の製造、運搬その他の取り扱いにおける安全性を示すために必要な試験である。わが国では山田式摩擦感度試験器が用いられているが、この試験器は2個のコランダム摩擦片の間に試料を挟み一定 (100 kg/cm<sup>2</sup> 前後) の荷重をかけて摩擦し、その際の爆発の有無を試験するものである。試料の D.P.T. および比較のための T.N.T.、桜ダイナマイトの摩擦感度試験の結果を Table 3 に示した。この結果より D.P.T. は摩擦に対して安定であることが明らかである。

### (4) 弾動臼砲試験<sup>1)</sup>

爆発威力の試験であつて小型臼砲を振子としてこれに 10 g の試料を装填しさらに重量 15 kg の弾丸を挿入、試料を雷管で起爆して弾丸を発射させる。その反動で臼砲が後へ振れたときの後退角  $\theta$  よりエネルギーを計るものである。試料 D.P.T. の試験結果は Table 4 の通りである。比較値として T.N.T. の成績をも示した。これより D.P.T. は 8 号雷管で起爆した場合では T.N.T. の約45%、6号雷管では

Table 2 Fall hammer test

| Sample    | Height (cm) | Reactions/Tests | Note       |
|-----------|-------------|-----------------|------------|
| D.P.T.    | 10          | 0/10            | decomposed |
|           | 12          | 0/10            |            |
|           | 15          | 2/10            |            |
|           | 20          | 4/10            |            |
|           | 30          | 7/10            |            |
|           | 40          | 9/10            |            |
|           | 50          | 10/10           |            |
| T.N.T.    | 110         | 10/10           | detonated  |
| Gelignite | 55          | 10/10           | detonated  |

Table 3 Yamada's friction sensitive test

| Sample    | Load (kg/cm <sup>2</sup> ) | Explosion          |
|-----------|----------------------------|--------------------|
| D.P.T.    | 296                        | no explosion       |
|           | 591                        |                    |
|           | 739                        |                    |
| T.N.T.    | 100                        | complete explosion |
| Gelignite | 80                         | complete explosion |

Table 4 Ballistic mortar test

| Sample | Detonator | Pendulum deflection ( $\theta$ ) | Energy (kg·m) | Relative value |
|--------|-----------|----------------------------------|---------------|----------------|
| D.P.T. | No. 6     | 4°30'                            | 112           | 18             |
|        | No. 6     | 4°50'                            | 129           |                |
|        | No. 8     | 9°00'                            | 449           | 46             |
|        | No. 8     | 8°35'                            | 408           |                |
| T.N.T. | No. 6     | 12°35'                           | 876           | 100            |
|        | No. 6     | 13°15'                           | 971           |                |
|        | No. 8     | 13°15'                           | 971           | 104            |
|        | No. 8     | 13°10'                           | 959           |                |

T.N.T. の約15%の爆発威力を示している。なお桜ダイナマイトは T.N.T. 100 に対して比較値 119 の威力を持つ。

### (5) 爆速試験<sup>1)</sup>

爆発速度は爆発物の破壊力を示すものである。試験方法としてドウトリッシュ法を用いた。すなわち試料の D.P.T. を鉄管に充填し、一定の長さの導爆線の両端を保持した 2

Table 5 Velocity of detonation

| Sample    | Velocity of detonation (m/sec) |
|-----------|--------------------------------|
| D.P.T.    | 1410                           |
| T.N.T.    | 6700                           |
| Gelignite | 4000                           |

個の6号雷管をこの鉄管に一定距離をおいて装着、試料を8号雷管で起爆し、導爆線のデトネーションが衝突した場所を鉛板に刻印させて、その位置から試料の爆発速度を求めた。試料 D.P.T. の爆発速度および比較のための T.N.T. と桜ダイナマイトの値を Table 5 に示した。

#### (6) 安定度試験<sup>1)</sup>

安定度とは火薬類の自然分解、自然発火に対する抵抗性であつて、安定度が大であることは自然分解の速度が遅く、自然発火の危険も少なく、したがつて貯蔵保存性が良好であることを示すものである。安定度の試験法として遊離酸試験および耐熱試験を行なつた。

遊離酸試験は規定のガラス試験管様の試験器に試料を入れ、青色リトマス試験紙をつるした栓を施して放置し、試験紙の赤変するまでの時間（遊離酸試験時間）をはかるものであつて、火薬類として使用されるニトロソ化合物では4時間以上のものが良質と認められるが、試料 D.P.T. の遊離酸試験時間はわずかに20分であつた。これは自然分解によつて生じた遊離酸ばかりではなく不純物として試料中に遊離酸が存在するためであると考えられる。

耐熱試験は加熱分解によつて生じた過酸化窒素ガス  $\text{NO}_2$  を水にとかして亜硝酸とし、これをヨードカリウム KI に働かせてヨードを遊離させ、ヨードが澱粉に吸着されて発する色調の出現から分解過程の進行を判断するものである。実際には試験管中に試料をとり、ヨードカリ澱粉紙をつるした栓を施して  $65^\circ\text{C}$  に保ち、試験紙が標準色調に変色するまでの時間（耐熱試験時間）をはかる。この耐熱試験時間が8分以上のものは良品であると判定されるが、試料の D.P.T. の試験結果は3分であつた。

以上の実験の結果、試料 D.P.T. の安定度は不良であることが認められた。

#### (7) 酸性物質の影響

発火温度  $152^\circ\text{C}$  の D.P.T. を試料としてこれに弱い有機酸および亜硝酸ソーダの一定量を混合したものについて発火温度を測定した（測定法は前述の発火温度測定による）。その結果は Table 6 および Table 7 の通りで有機酸の酸度、亜硝酸ソーダの混入率を増すにしたがつて発火温度が著しく低下することが認められた。これらの実験結果は酸性物質の接触あるいは不純物としての亜硝酸塩の存在が、D.P.T. の自然発火の原因となり得ることを意味するものである（亜硝酸塩は常温では徐々に、温時は速やかに分解して窒素の酸化物を発生する）。

また別に試料の D.P.T. をピーカー中にとり、これに亜硝酸ソーダと稀硫酸によつて発生させた窒素の酸化物 ( $\text{NO}_2$ ,  $\text{N}_2\text{O}_3$ ,  $\text{NO}$ ) を導入すると、D.P.T. は発熱して白煙を生じた後、爆燃するに至つた。この実験結果は窒素の酸化ガスの接触および亜硝酸ソーダの混在は、常温下でも D.P.T. が自然発火を起す危険をもたらす事実をさらに証明するものである。

### 5. 考 察

以上の実験の結果、D.P.T. に関して次のことが考えられる。まず性能試験の成績から、D.P.T. は打撃、

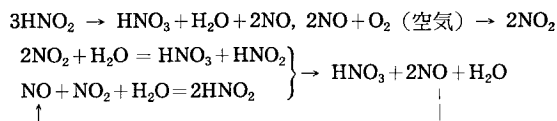
Table 6 Ignition temperature of D.P.T. when mixed with organic acid ( $^\circ\text{C}$ )

| Organic acid \ %   | 1.0  | 2.0 | 4.0 | 6.0 | 8.0 | 10.0 |
|--------------------|------|-----|-----|-----|-----|------|
| Salicylic acid     | 145  | 143 | 75  | 73  | 71  | 71   |
| Stearic acid       | 152  | 151 | 150 | 141 | 139 | 135  |
| Oxalic acid        | 63   | 63  | 57  | 56  | 55  | 51   |
| Phthalic anhydride | 93.5 | 90  | 87  | 67  | 65  | 64   |

Table 7 Ignition temperature of D.P.T. when mixed with sodiumnitrite (°C)

| %             | 0.1 | 0.25 | 0.5 | 1.0 | 5.0 |
|---------------|-----|------|-----|-----|-----|
| Sodiumnitrite | 140 | 125  | 116 | 108 | 85  |

摩擦に対しては安全であるが爆力、爆速より考えて弱い爆薬とみなされるものである。また安定度試験の結果から、安定性は非常に悪く、水分および熱の影響を受けて容易に分解することが明らかである。遊離酸試験時間が非常に短かく、試料中にかなりの遊離酸が含まれていることが明らかになったが、これは D.P.T. 自体の自然分解によつて生じた遊離酸ではなく、D.P.T. の製法に原因するところの不純物からくる遊離酸によるものであると考えられる。すなわち D.P.T. は hexamethylenetetramine と亜硝酸ソーダの混合水溶液を氷で冷却し、攪拌下に稀鉍酸を滴加しジアゾ化して製造されるが、反応生成物 (D.P.T.) の一部がコークス状の塊となつて析出するために、内部に窒素の酸化物や亜硝酸ソーダが包含される。これは水洗の際に除去することが困難であるから、水洗の程度によつては純度に多少の差異を生ずることも止むを得ないものと考えられる。この不純物として混在する亜硝酸ソーダや窒素の酸化物は次の反応式のように自動酸化作用と自触作用を行なつて硝酸を生じる<sup>1,2,3)</sup>。



この硝酸が遊離酸試験において遊離酸として検出されるものと考えられる。2. において述べたように D.P.T. は酸とは容易に反応して発火するから、遊離酸試験および耐熱試験の結果は市販の D.P.T. が空気中の酸素、水分、あるいは熱などの影響により容易に自然発火を起こす危険性を有することを示している。また (7) の実験結果も純度の低い D.P.T. が発火、爆発事故を起こし易い事実を裏付けるものである。

## 6. 結言および対策

以上の実験結果より次のことが明らかになった。すなわち D.P.T. が自然発火を起こす原因は不純物として混在する亜硝酸ソーダおよび窒素の酸化物にあつて、これらの混入により D.P.T. の安定度が低下するものである。また自然発火すれば爆燃を起こし、その威力は弱い爆薬に匹敵する。したがつて D.P.T. の防火防爆対策として次の事項があげられる。

- 1) 火薬類に準じた取扱いをすること。
- 2) 取扱者はその性質を熟知した者に限定すること。
- 3) 貯蔵、運搬時には火気および酸性物質との接触を厳禁すること。
- 4) 貯蔵時には湿度、温度に注意すること、また直射日光を避けること。
- 5) ゴム工場においては練機で配合の際、ロールの熱に注意すること。
- 6) 製造に際しては水洗を完全に行なうこと。
- 7) 乾燥温度は 50°C 以下とすること。
- 8) 製品については、安定度試験 (または純度試験) の規格を定めて、その規格に合格したものとする。
- 9) 製品には不活性剤、たとえばクレーなどを混じて希釈することが望ましい。\*

本研究を行なうにあたり、試料の提供を受けた永和化成株式会社亀田工場長および爆発性能試験につき援

\* DuPon't より Unicel ND として市販されているものは60%のカオリンが、またイギリス製品には特殊安定剤が混入されている。

助を受けた日本油脂株式会社武豊工場研究課友石係長に深く感謝する。

#### 参 考 文 献

- 1) 山本祐徳：一般火薬学，1961，pp. 125--198.
- 2) 下山順一郎：製薬化学，上巻，1930，p. 118.
- 3) 長田捷二：無機化学，1942，p. 116.