

## 過酸化ベンゾイルの性質

Properties of Benzoyl peroxide

高見 治 樹\*

佐々木 豊 彦\*

## 概 要

消防法の危険物の分類が、平成2年5月23日から大幅に改正され施行された。その4日後に、東京都板橋区の化学薬品工場で第5類の有機過酸化物に該当する「過酸化ベンゾイル(以下「BPO」という)」が爆発を起こし、9名という尊い犠牲者を出す火災が発生した。

東京消防庁管内で有機過酸化物に起因して多くの犠牲者を出した火災としては、昭和39年7月に品川区で発生した「メチル・エチル・ケトン・パーオキサイド」が爆発し、19名の殉職者を出した火災以来の大惨事である。今回は、このうちBPOの基本的性質及び燃焼性状等について実験を行った。

## 結 果

- (1) BPOは各種濃度品が存在し、このうち何種類かは「第1種、第2種の自己反応性物質」に該当するものがある。
- (2) 発火点は98%品では105°C前後であるが、摩擦感度試験及び打撃感度試験で発火することはなかった。
- (3) 98%品にタバコの種火を接触させた場合には白煙を発生しながら分解するが、裸火を接触させた場合には着火燃焼し、その燃焼速度は非常に速い。

## Outline

The category of Hazardous Materials of the Fire Service Law has greatly revised on May 23,1990. Just after 4 days,Benzoyl peroxide(BPO) which is classified as an organic peroxide exploded at a chemical plant in Itabashi of Tokyo,killing 9 employees.

The explosion was the second largest organic peroxide-related fatality fire within the area of the Tokyo Fire Department since July 1964 incident in Shinagawa of Tokyo,in that incident Methyl Ethyl Keton peroxide exploded and killed 19 firefighters.

We have examined on properties and characteristics of combustion of BPO.

## Results

- (1) There are several products of BPO with different purity,and some of them are defined as type 1 and type 2 self-reaction substances.
- (2) The ignition point of BPO with 98% purity is around 105°C and the BPO is not ignited by any friction test and impact test.
- (3) Bringing smoking materials into contact with the 98%BPO causes decomposition of BPO with white smoke. Bringing flame into contact with it causes ignition and rapid rate combustion.

## 1. はじめに

消防法の規制上、過酸化物は、平成2年の法改正前では第1類に該当し指定数量が50kgであった

が、改正後は「無機過酸化物は第1類の酸化性固体」、「有機過酸化物は第5類の自己反応性物質」、「過酸化水素は第6類の酸化性液体」の3つに分離され、指定数量は、第1類は第一種から第三種の50、300、1000kg、第5類は第一種及び第二種の10、100kg、そして第6類は300kgとなり、第5類

\*第二研究室

の第一種自己反応性物質に該当した場合は、指定数量から考えると5倍に強化されたことになる。

「BPO」はジアシル系の有機過酸化物で、重合用触媒、漂白に使用され、当庁管内では事故のあった化学工場を除き約630kgが貯蔵・保管あるいは使用されている。

BPOは色々な濃度で市販されているが、通常「ドライ」といわれる98%以上の乾燥品は、火災のあった当該工場でのみ製造されていた製品である。

今回は、下記に示す各濃度のBPOを使用し、発火点等の基本的性質や燃焼性状について研究を行ったので、以下にその内容を記述する。

## 2. 使用したBPOの種類

第一化成製の次の濃度品

98wt%：乾燥品

75wt%：水湿体，メチルアルコール湿体，シリコンオイル湿体

50wt%：ジ・シクロ・ヘキシル・フタレイト（DCHP）混合品

25wt%：硫酸カルシウム，炭酸マグネシウム混合品

で、98wt%及び75wt%品にあっては、外観上大きさや形の異なる「針状結晶」、「顆粒状」及び「粉末状」の3種類が含まれている。

## 3. 実験内容

- (1) BPOの純度
- (2) 圧力容器試験
- (3) 摩擦感度試験
- (4) 打撃感度試験
- (5) 発火点
- (6) タバコの種火による接触
- (7) 裸火による接触
- (8) 燃焼性状
- (9) 異物との混合

## 4. 実験方法及び実験使用機器

- (1) BPOの純度

試料の0.3g前後を精秤してコニカルビーカーに入れ、クロロホルムをそれに加えて試料を溶解し、酢酸酸性にしてからヨウ化カリウムとメチルアルコールを加え10分間冷暗所

に放置する。

既知濃度の0.1N-チオ硫酸ナトリウム水溶液で、溶液の色が無色となるまで滴定する。

【0.1N-チオ硫酸ナトリウム1ml=0.01211g BPO】の関係から、滴定量より含有BPOの重量を求め純度を計算する。

- (2) 圧力容器試験

蔵持科学器械製作所製 KR-RG-6035型圧力容器試験器を用い、危険物の試験及び性状に関する省令（平成元年2月1日自治省令第1号）第5条第2項に定める、同省令別表第13の方法により測定する。

この測定で、破裂板が「破裂した」場合には続けて9mm径のオリフィス板で最高10回まで測定を行い、その間の破裂板の破裂回数を測定する。1回目の測定で破裂板が「破裂しなかった」場合には、オリフィス板の細孔径を1mmに変えて測定し、破裂板の破裂回数を測定する。

破裂板の破裂回数が5回認められた場合には再度9mm径のオリフィス板に変え、連続9回（計10回）測定を行い、破裂板の破裂回数を測定する。

なお、1mm径のオリフィス板で測定して、破裂板の破裂回数が5回未満の場合には、DSC（セイコー電子工業製 DSC-220型示差走査熱量計）により危険性を判定する。

圧力容器試験の測定条件は次の通りである。

オリフィス板：ステンレス製の細孔径9及び1mm

破裂板：アルミニウム製厚さ0.1mm

パッキン：銅製

試料容器：アルミニウム製

試料量：5g

- (3) 摩擦感度試験

「JIS・K・4810 火薬類性能試験方法3.2.3摩擦感度試験」に定める、蔵持科学器械製作所製 RG-2030型BAM式摩擦感度試験機を用い、試料の形状は、針状結晶、顆粒状及び粉末状並びに湿気を含む試料であってもそのままの状態で行った。

判定基準は、JISを参考にして次頁の表1に示すように区分し、その他についてはJISの基準に基づき実施し、同一荷重で最大連続6回行い、1回だけ爆又は1回だけ爆と推定され

る荷重の範囲を『1/6爆点』として求める。

表1 摩擦感度の判定基準

区分	判定基準
爆	A 「音」と「煙」あり
	B 「音」のみあり
	C 「煙」のみあり
不爆	D 「変色」のみあり
	E 「変化なし」

(4) 打撃感度試験

蔵持科学器械製作所製 KRS-RG-1006型落球式打撃感度試験機を用い、試料の形状は、針状結晶、顆粒状及び粉末状並びに湿気を含む試料であってもそのままの状態で行った。

ころの上面に試料約2mgを載せ、その上にもう一つのころを載せ、1800gの鋼球を上部のころに落下させ「爆・不爆」を判定する。判定基準は、下の表2に示すように区分した。

表2 打撃感度の判定基準

区分	判定基準
爆	A 「音」と「炎」あり
	B 「音」と「煙」あり
	C 「煙」のみあり
不爆	D 「変化なし」

「爆・不爆」の判定は、高さが求まる場合には連続6回測定し、1回だけ爆となるかまたは1回だけ爆となると推定される範囲を『1/6爆点』とし、本試験器での最大の高さ(60cm)においても「判定基準の『D』の不爆」となるものにあつては、連続3回測定して終了した。

試料に微量の錆(酸化第二鉄)を載せた場合についても測定した。

(5) 発火点

セイコー電子工業製 TG/DTA320型 示差熱重量同時測定装置(以下「TG/DTA」という)

(6) タバコの種火による接触

断熱板上に、約10gの試料を幅、高さとも約1cm、長さ20cmの帯状にならべ、一端にタバ

コの種火を最大10秒間接触させる。

(7) 裸火による接触

断熱板上に、約10gの試料を幅、高さとも約1cm、長さ20cmの帯状にならべ、一端に裸火(ライター)を最大10秒間接触させる。

(8) 燃焼性状

300g及び2kgの98%品のBPO(外観上大きさや形の異なる針状結晶、顆粒状、粉末状の3種類)をほぼ満杯になるような円柱形の容器をクラフト紙で作成し、上部より電気火花で強制的に着火させた。

(9) 異物との混合

98%品のBPO(外観上大きさや形の異なる針状結晶、顆粒状、粉末状の3種類)並びに75%水湿体の顆粒状に次の物質を混合あるいは太陽光線をあて、BPOの変化を測定あるいは観察した。

ア 水酸化ナトリウム(粒)

水酸化ナトリウム1gを蒸発皿に採取し、その上にかぶさるように98%品のBPO各2gを加え放置した。

イ 水酸化ナトリウム水溶液

98%品のBPO各2gを蒸発皿に採取し、40, 20, 10, 5及び1%の各水酸化ナトリウム水溶液10mlを加え攪拌してから放置した。

ウ 安息香酸メチル

98%品のBPO各2gを蒸発皿に採取し、斜めに溜めておいて安息香酸メチルを2ml滴下してから攪拌する。さらに滴下して全量を10mlとしてから攪拌して7日間放置する。

エ 鉄粉及び鉄錆(酸化第二鉄)

98%の針状結晶と顆粒状並びに75%水湿体(顆粒状)を試験管に入れて、それに標準の鉄粉及び酸化第二鉄をそれぞれ加え、攪拌してからシリコンゴムで密栓して7日間放置した。

オ 太陽光線

三角フラスコに約10gの98%のBPO(針状結晶)を入れ太陽光線(昼間のみ)に10日間さらした。

なお、内部に熱電対を挿入し、温度変化をレコーダーで記録した。

(10) その他

成分を分析するため、次の機器を用いた。

- ア 島津製作所製 IR-435型赤外線分光光度計 (以下「IR」という)
- イ 日立製作所製 163型ガスクロマトグラフ (以下「GC」という)
- ウ 島津製作所製 XD-610型X線回折装置 (以下「X線」という)

5. 結 果

(1) BPOの純度

各試料をヨウ素滴定法により測定した結果、種々の濃度が得られた。

純度98wt%濃度以上のBPOを除く試料については、BPOの他に何が含まれているかを、水あるいはクロロホルムを使用して分離してから、IR、GC及びX線により測定した。その結果を表3に示す。

表3 BPOの純度

通常濃度名	測 定 結 果
98%	99.8% 1種類, 99.9% 3種類
75%	水 湿 体: 69.4~78.3%の4種類 メチルアルコール湿体: 77.0% シリコンオイル湿体: 71.3%
50%	ジ・シクロ・ヘキシル・フタレイト混合: 51.5%
25%	硫酸カルシウム, 炭酸マグネシウム混合: 22.1~30.4%の4種類

99.9%のBPOの「X線回折の測定データ」及び「IRスペクトル」を図1及び2に示す。

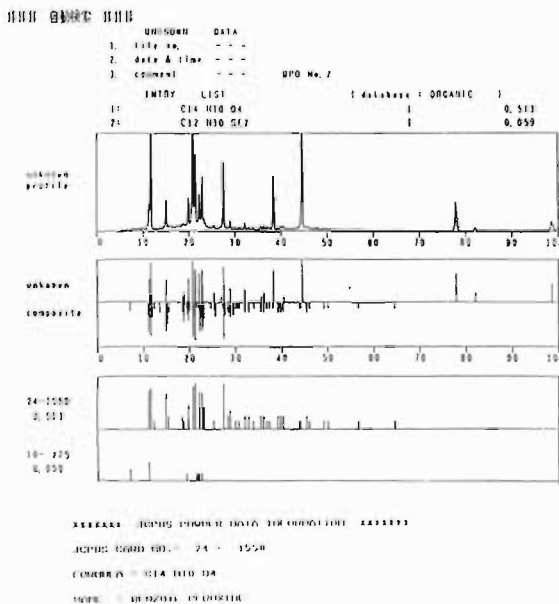


図1 X線回折測定データ

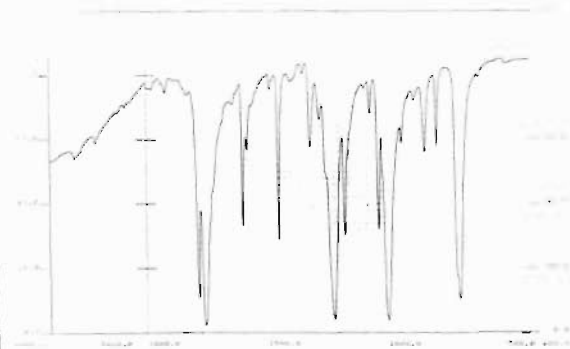


図2 IRスペクトル

(2) 圧力容器試験

ア 98%品は、9mm径のオリフィス板で5回ともすべて破裂板が破裂した。

イ 水湿体は、9mm径のオリフィス板で1回目に破裂板が破裂しないものと破裂したものとに分かれた。

破裂板が破裂しないものは1mm径のオリフィス板で行ったところすべて破裂したので、9mm径のオリフィス板に再度変え行った。

1回目で破裂板が破裂したものはそのまま9mmのオリフィス板で測定を行う。

9mm径のオリフィス板で測定した結果は、1物件は6回行って一度も破裂板が破裂しないもの、1物件は7回行って1度のみ破裂板が破裂したものの、2物件は破裂する・しないを繰り返し5回以上破裂板が破裂したものの3種類に分かれた。

ウ DCHPとの混合品(50%)及び硫酸カルシウムと炭酸マグネシウムとの混合品(25%)にあつては、1mm径のオリフィス板であっても一度も破裂板が破裂することがなかった。

この5物件の混合品をDSCにかけて危険性を判定したところ、「危険性なし」と判定された。

### (3) 摩擦感度試験

各試料を測定し、JISに示す等級により濃度別に表示すると、次の通りである。

98%品 : 3~4級

75%品 : 4~5級

50%品 : 7級

25~30%品 : 6~7級

となり、概ねBPOの濃度に比例して感度は高くなっているが、最大荷重(36.0kgf)で実施した場合であっても、音や煙を発生するものの発火には至らなかった。

### (4) 打撃感度試験

各試料を測定してBPOの濃度別の「錆なし」と「錆あり」を、1/6爆点の高さで表示すると下の表4の通りである。

表4 濃度別の爆高さ

濃度	爆の高さ (cm)	
	錆なし	錆あり
98%品	5~7	3~7
75%品	なし	なし
50%品	7	7
25%品	5~7	5~7, 10

### (5) 発火点

TG/DTAにより測定した結果、減量及び発熱がほぼ同一でどちらが先の現象かは一概にはいえない。99.9%品(針状結晶)のチャー

トを図3に示し、各濃度別の発火点、発熱点並びに急激な減量温度を下の表5に示す。

表5 発火点等(°C)

濃度	発熱温度等	減量温度
98%	◎104~107, 116 ○480~530	103~105
75%	◎104~108 ○360~510	103~116
50%	△54 ○88 ○470	95
25%	◎106~108 ○106 ○474~488	105~109

◎：発火点 ○：発熱 △：吸熱(融点)

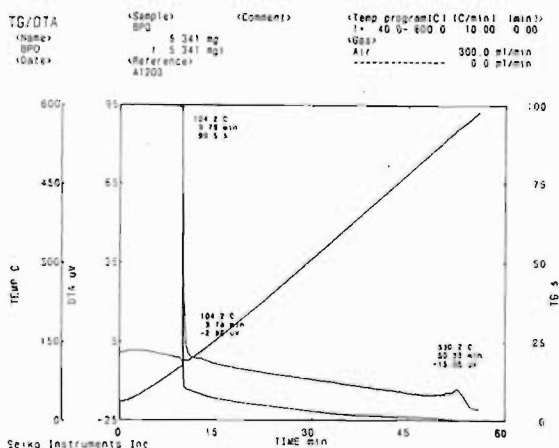


図3 99.9%品のTG/DTA

### (6) タバコの種火による接触

ア 98%品は白煙を上げ激しく分解し、その速度は10cmの長さを約0.5秒ぐらいと極めて速いが、行った条件では燃焼へ移行するものはなかった。(写真1参照)

燃焼後、断熱板上には、黄色くべとついた粉末状の物質が僅かに残った。

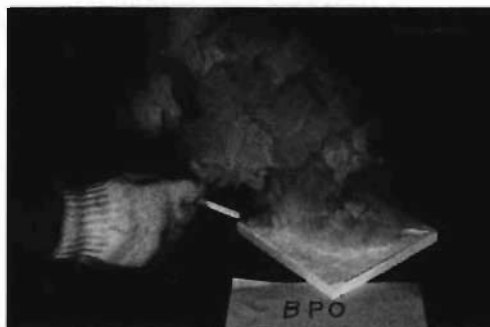


写真1 98%品

イ シリコンオイル湿体については、やや黄色の煙を上げ、10cmの長さを約3秒で分解し、試料そのものは白色から黄色に変色し膨張して断熱板上に残った。(写真2参照)

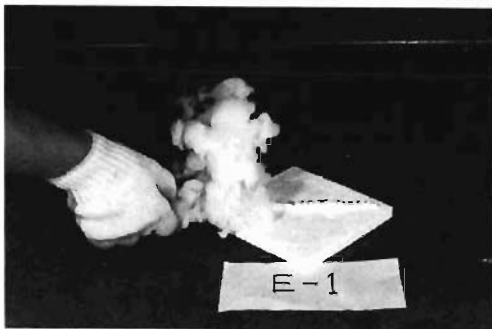


写真2 シリコンオイル湿体

ウ 他の試料にあっては、タバコの種火を接触した時に「ジュー」という音を発する場合、接触時のみ白煙を発する場合、接触場所のみ溶融するが分解や白煙の発生が認められない場合等があるが、これらの現象はタバコの種火を接触した部分のみの現象であって、それ以外の部分では変化がなく、全てが分解することはない。

このうち、硫酸カルシウムと炭酸マグネシウムとの混合品の状況を写真3に示す。

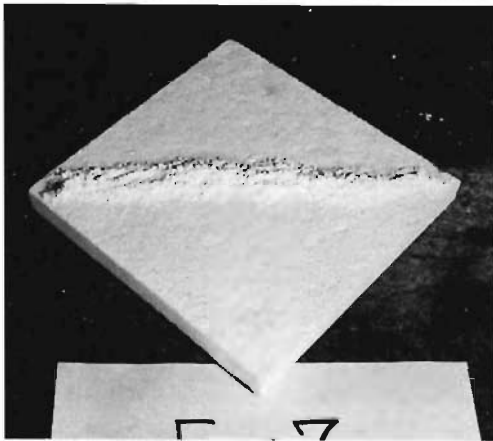


写真3 硫酸カルシウムと炭酸マグネシウム混合品

(7) 裸火による接触

ア 98%品にあっては、黒煙を上げ激しく燃焼し、その速度は20cmの長さを約0.5秒ぐらいと極めて速く、タバコの種火を接触させた場合の分解速度とほぼ同じである。(写真4参照)



写真4 98%品

イ 75%水湿体にあっては、ライターを接している10秒間では、パチパチ音がしたり黒煙や白煙が時々発生し、ライターの炎が接触していた部分が黄色く溶融したり変色した程度で、燃焼長さは最大でも2cmぐらいで全く燃焼しなかったものもある。(写真5参照)

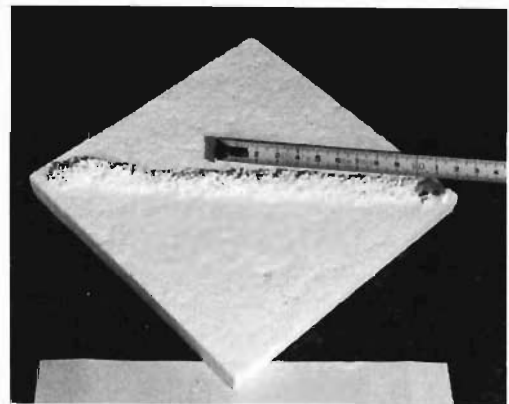


写真5 75%水湿体

ウ メチルアルコール湿体にあっては、ライターを接触して反対側までの20cmを延焼していくのは速いが、その後も燃焼が継続している。しかし、燃焼の激しさは98%品よりも穏やかである。

エ シリコンオイル湿体にあっては、ライターを接触して反対側まで延焼していくのは約3秒で、10秒後にライターを離しても試料は黄色く変色し膨張しながら燃焼を継続する。

約1分後に鎮火し、試料は黒くなって残っている。(写真6参照)

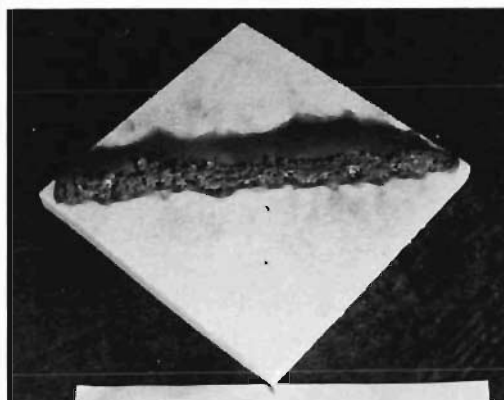


写真6 シリコンオイル液体の鎮火後

オ DCHP混合品にあつては溶融しながら燃焼し、10秒後にライターを離しても燃焼は継続し、約50秒で反対側まで延焼し、その後も継続して燃焼し約2分で鎮火した。

断熱板上は黒く焦げて、試料は何も残っていない。

カ 硫酸カルシウムと炭酸マグネシウム混合品にあつては、ライターを接している10秒間では、白煙に若干黒煙が混ざっている。10秒後にライターを離しても白煙の発生は20~30秒間その状態は継続するが、試料そのものはライターの接していた部分が約5cmにわたって表面が黄色く変色したが、燃焼した形跡はない。(写真7参照)

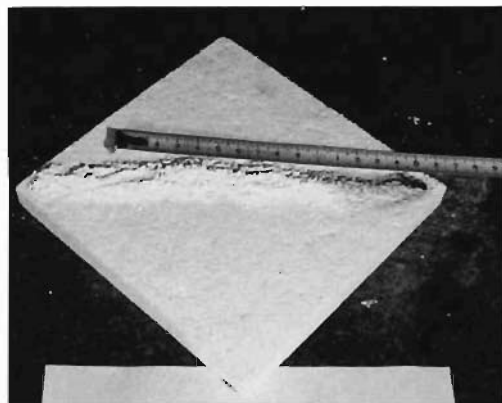


写真7 硫酸カルシウムと炭酸マグネシウム混合品

## (8) 燃焼性状

ア 外観上大きさや形の異なる3種類(針状結晶、顆粒状、粉末状)について、300gの場合には、すべて着火して燃焼に移行し、炎は高さ5mぐらいまで上昇した。

下方への圧力は、0.03~0.04kgf/cm<sup>2</sup>で形状の違いはない。

この時の温度を赤外線により測定した結果、最高1150~1200°Cである。

イ 98%品の針状結晶で行った2kgでは、地面にズシンという感じが認められ、炎の高さは15m近くまで上昇したが、爆発までには至らない。

下方への圧力は2.9kgf/cm<sup>2</sup>である。

この時の温度を赤外線により測定した結果、最高1730°Cである。(写真8参照)



写真8 2kgの燃焼状況

## (9) 異物との混合

ア 水酸化ナトリウム(粒)

一部に塊が見られるものの、中央部は内部が膨らんでいるようにふわつとした山盛りとなっている。この部分を薬匙で崩したところ、水酸化ナトリウムの粒は見られなかった。

また、98%品の3種類に違いは見られなかった。針状結晶との混合品のIRスペクトルを図4に示す。

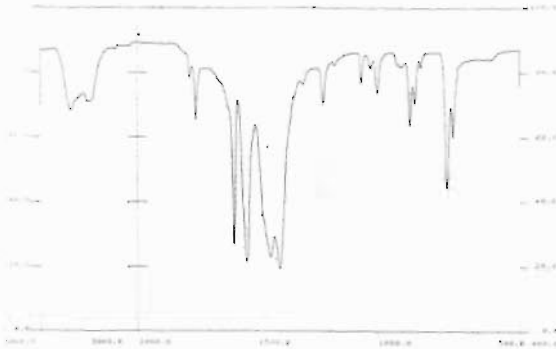


図4 水酸化ナトリウムとの混合物

イ 水酸化ナトリウム水溶液

水溶液を加えたときの針状結晶及び粉末は、表面にBPOが広がり膜のようになった。

顆粒状は表面に浮くことはなかった。

水分が蒸発した7日後に観察したところ、3種類の外観上の形はすべて粉末状となっている。

「40、20及び10%の水溶液」を加えたものは、中央部は盛り上がり、蒸発皿の外周に溢流したBPOが付着しているが、蒸発皿の周辺に飛散した形跡は見られない。

「5及び1%の水溶液」を加えたものは、針状結晶は光沢は認められるが外観上の形は粉体となり、顆粒状は一部粉体となっており、その傾向は5%の水溶液の方が強い。粉末状では、もとの粉末の状態で蒸発皿内側の周囲に付着している。

7日間放置したもののうち、代表として針状結晶と40又は1%の水酸化ナトリウム水溶液との混合品のIRスペクトルを図5及び6に示す。

ウ 安息香酸メチル

2 mlを加えて攪拌したところ、外観上顆粒状が粉末となった以外の変化はなく、全てがどろろとして均一となった。更に8 mlを加え合計10 mlとしてから攪拌したところ、針状結晶は僅かに底部に残っているが、顆粒及び粉末品は完全に溶解した。

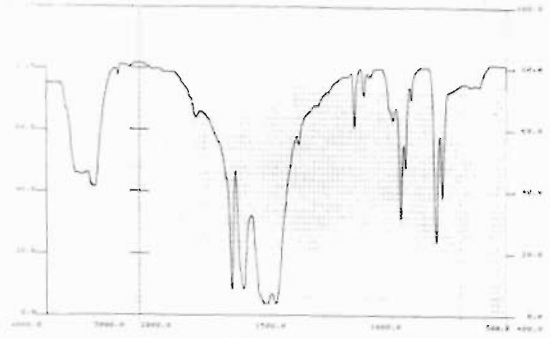


図5 40%水溶液との混合物

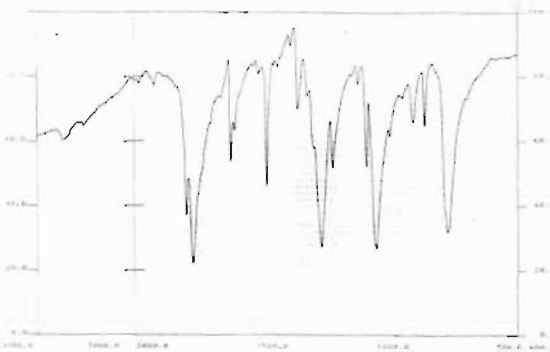


図6 1%水溶液との混合物

7日間放置後には、安息香酸メチルが蒸発し、各蒸発皿ともに底部には白色の結晶、内側周囲には黄色くなった結晶がそれぞれ析出し、もとの粉末、顆粒の形はなくなっている。

各蒸発皿の白色及び黄色の結晶のうち、代表として針状結晶から得られた黄色結晶のIRスペクトルを図7に示す。

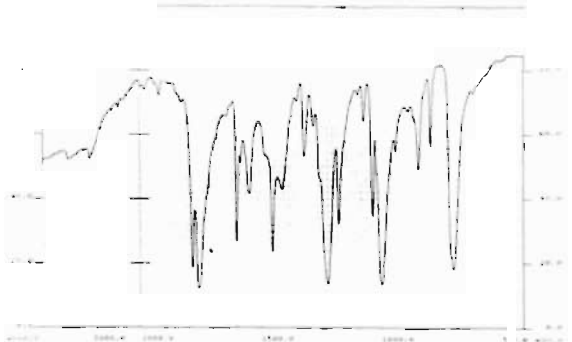


図7 針状品の黄色結晶



## エ 鉄粉及び鉄錆(酸化第二鉄)

1日後、『75%水湿体』と「鉄粉」と混合したものはBPOが一部黒褐色に変色し、「酸化第二鉄」と混合したものはBPOに付着している酸化第二鉄の赤銅色がやや濃くなった。『98%品』は共に、「鉄粉」と混合したものは灰色のまま、「酸化第二鉄」と混合したものは酸化第二鉄の色に変化はない。

7日後、『75%水湿体』と「鉄粉」と混合したものは、殆どのBPOが黒色となり、「酸化第二鉄」と混合したものは赤銅色がかなり濃くなった。『98%針状結晶品』との混合物は、1日後と同様で外観上の変化は認められない。『98%顆粒状』との混合物では、「鉄粉」の場合BPOの表面がほとんど灰色に変色したが、「酸化第二鉄」の場合には変化が認められなかった。

『75%水湿体』の「鉄粉」及び「酸化第二鉄」との混合物のIRスペクトルを図8及び9に示す。

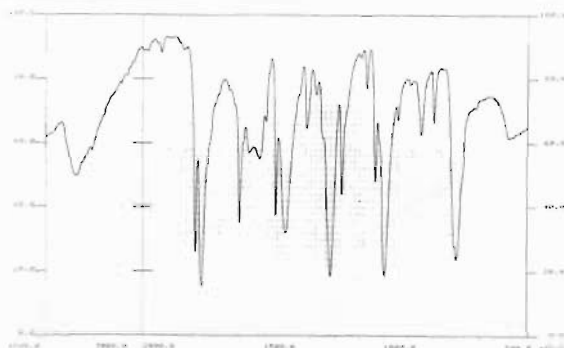


図8 鉄粉との混合物

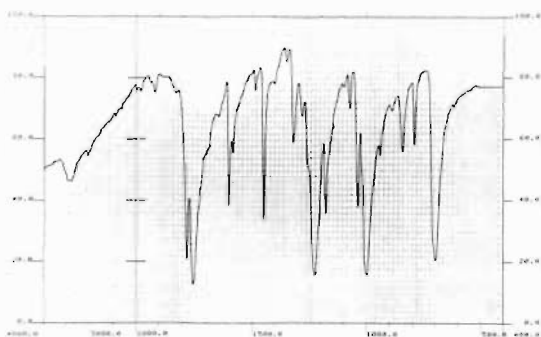


図9 酸化第二鉄との混合物

## オ 太陽光線

半日たって観察すると、表面が淡黄色に変色していたので、フラスコを振って内部を見たところ白色のままであった。

その後、1日ごとに攪拌しながらBPO全てを黄色く変色させた。

熱電対で内部の温度を測定したところ、最高42°Cであった。

10日後の黄色くなった結晶のIRスペクトルを図10に示す。

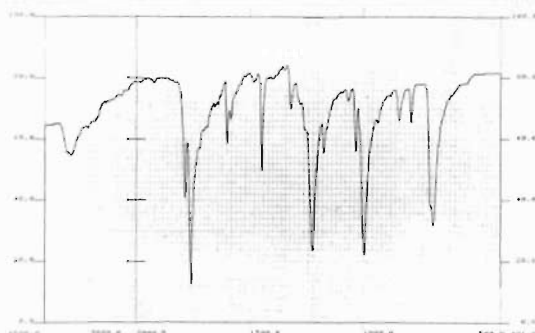


図10 太陽光線による淡黄色変化品

## 6. 考 察

### (1) BPOの純度について

ヨウ素滴定法は、試料(この場合はBPO)の酸化力を利用してヨウ化カリウムをヨウ素に遊離( $I_2^-$ )させ、この時、遊離しやすいように酢酸で弱酸性にする。

酸化剤の量に比例して遊離されたヨウ素を、還元剤であるチオ硫酸ナトリウム水溶液で滴定すれば、どれだけの量のヨウ素があったか、すなわち間接的に酸化剤の量が求まる。

0.1N-チオ硫酸ナトリウムの滴定量よりBPOの重量が計算により求まり、採取した試料の重量で割れば、含有量すなわち純度が算出できる。

表3は各試料とも3回測定して平均した結果である。

98%品は殆ど純品に近い濃度であり、水湿体は通常75%といわれているが、かなりバラツキがあり、メチルアルコール湿体については、試料の重量を測定中にもメチルアルコールは蒸発しているので、実際にはもう少し低

い濃度である。

## (2) 圧力容器試験について

ア 9mm径のオリフィス板で5回以上破裂板が破裂した場合には「ランク1」、5回未満かつ1mm径のオリフィス板で5回以上破裂板が破裂した場合には「ランク2」となり、1mm径のオリフィス板で破裂板の破裂が5回未満の場合には、DSCにより測定を行い危険性を判定し、その判定結果が危険性ありとなった場合には「ランク2」、危険性なしとなった場合には「第5類の危険物に該当しない」となる。

イ 98%品は、すべて「ランク1」である。

ウ 水湿体の4つは、「ランク1」と「ランク2」が半々になった。

このランク1となった2物件は、BPOの含有量が他の2物件よりも多いものである。

エ メチルアルコール及びシリコンオイル湿体は、9mm径のオリフィス板では、シリコンオイル湿体が1回のみ破裂板が破裂しただけで、残りは破裂しなかった。

1mm径のオリフィス板では、すべて破裂板が破裂したので「ランク2」である。

オ 50及び25%品については「ランク3」であった。

この5物件をDSCにより測定した結果、危険性がないので「第5類の危険物でない」ことになった。

## (3) 摩擦感度試験について

ア 判定基準は、JISに規定されているものと異なり、前記表1に記したような判定基準とした。

イ 判定区分「A」の「音」と「煙」あり、と判定されたものが測定結果の中に一回でも測定されたものは、98%品の1物件及び75%水湿体のうちの2物件の計3物件である。

他の98%品及び75%の水湿体、メチルアルコール湿体、シリコンオイル湿体については、「A」と判定されたものは測定した中ではない。

50wt%以下で「A」と判定されたものはなかった。

ウ 「A」又は「B」と判定されたものは、

摩擦板に必ず変色が認められるため、BPOが摩擦によって受ける変化は、変色→音→発煙という順序になり、本装置の最大荷重よりも更に大きな力により摩擦が発生した場合、発火に移行することは考えられるが、確かめることはできなかった。

エ BPOの濃度による感度は、先に記した通りであるが、例外として、シリコンオイル湿体は、他の75%品と比較して7級と低い値となった。これは、含まれているシリコンオイルにより抵抗が小さくなったためと思われる。

オ BPOの含有量が少ない試料(22~30%)に、最大荷重(おもり番号と位置が9-VI:36kgf)を加えた場合、全く変化が認められない『E』と判定されたものはなく、僅かではあるが変色(D)が認められる。

このことは、BPOがある程度の濃度以上含有されていれば、摩擦によって何らかの変化があることを示している。

カ すべてについて「音」と「煙」は認められるものの、摩擦により着火してBPOが延焼していくことはなかった。

このことから、1/6爆点は最高3級と測定されているが、摩擦のみでは着火することは少ないものと思料される。

## (4) 打撃感度試験について

ア 危険物第1類の判定試験に使用する落球式打撃感度試験器を使用し、一定の重量の鋼球の落下高さのみを変化させ、表2の判定基準に従って「爆・不爆」を判定した。

イ 鋼球が1800gと大きいため、あまり落下の高さを高くすると「ころとの打撃音」と「試料の爆の音」との区別がつきずらいので、ある程度の高さでは、音よりも主に煙の有無(判定基準『B』)又は落下後、ころとの間にある試料の変化により判定した。

それは、「ライフマーク(腔せん痕)」が認められた場合を「爆」、BPOが押しつぶされたようになって変色や腔せん痕が認められない場合を「不爆」とした。

錆を混入した物で爆と判定されたものは、試料は全体が茶褐色に変色し腔せん痕も認

められ、「不爆」の場合には白色粉末の中に茶褐色の粉末が認められる状況である。

ウ 打撃感度に対して錆の有無による違いはほとんど認められず、かえって錆を含むと感度が鈍るものもある。

エ 「爆の高さがなし」ということは、本試験器での最大の高さ(60cm)で鋼球を落下させてもBPOに腔せん痕が認められないもので、水、メチルアルコール及びシリコンオイルの各湿体が該当し、BPOに何らかの液体が含む場合には、打撃に関して感度が激減される。

オ BPOの含有量の多少に係わらず、湿体でないものはいずれも「爆」となり、硫酸カルシウムと炭酸マグネシウムの混合品のうち1物件は98%品と殆ど同じかそれ以上に危険なものもある。

カ 判定基準の「A」と判定されたものは、行った落高及び重量では判定されず、この条件では発火することはなかった。

#### (5) 発火点について

ア 図3に示した各温度は、機械的に求めたものである。BPOのように減量または発熱が急激であるため、機械的に接線から求めることは3°C前後の誤差は必ずといっていいほどある。

図3の104.2°C前後では、減量とほぼ同時に発熱が認められ、その減量の量も試料のほとんどであるため、発火点と認めても差し支えないと思われる。

98%品では、4種類のうち3つが105°C前後、あと一つが116°Cで発火があり、どちらもその後500°C前後で小さいが発熱が認められる。

イ 水湿体、メチルアルコール湿体及びシリコンオイル湿体は、98%品とほぼ同じ温度で発火し、後半の小さい発熱は若干低い温度に移行する。

ウ DCHPとの混合品では、DCHPの融点が54°Cで認められる。

88°Cの発熱は小さいものであるため発火とはいわずらい。

エ 硫酸カルシウムと炭酸マグネシウムとの混合品は、107°C前後で減量かつ発熱が認め

られている。この発熱はハッキリと発火として認められるもの(BPOの含有量の多い物)と、含まれている不燃性物質の影響でかなり抑えられているものに分かれた。

#### (6) タバコの種火による接触について

ア 98%品とシリコンオイル湿体のみが白煙を発生しながら分解した。特に98%品の分解速度は非常に速く、ひとたび分解が始まればそれを止めることは不可能に近い。

メチルアルコール湿体であっても、接触した部分に変化が起きているものの、そこから分解に移行する事はなかった。

水湿体や硫酸カルシウム等の不燃性物質との混合物にあっても分解することはなかった。

イ 行った条件では発火に移行することはなかったが、仮に山積みとなっている98%品のBPOにタバコの種火を接触させた場合については、発火に至るかどうかは、これだけの実験からでは不明である。

#### (7) 裸火による接触について

ア ライターによる接炎については、98%品は点火後0.5秒で20cmの長さを黒煙を上げ激しく燃焼した。

イ 75%のうち、水湿体にあつては10秒間の接炎であっても、殆ど燃焼することはない。メチルアルコール湿体については、メチルアルコールに引火燃焼してからBPOが燃焼する。シリコンオイル湿体では、黄色く変色し膨張しながら燃焼する。この黄色い物質をIRで測定したところ、シリコンゴムであった。

ウ DCHPとの混合品は、かなりゆっくりではあるが全てが燃焼する。

エ 不燃性物質との混合品では、10秒間の接炎では燃焼することはない。

オ 以上から、裸火を接炎したときには、98%品及び可燃性物質との混合品にあつては燃焼するが、水湿体や不燃性物質との混合品では10秒間の接炎では殆ど燃焼することはない。

#### (8) 燃焼性状について

ア 上部から電気火花で強制的に着火させたところ、量の多少に係わらず点火直後に炎

を立ち上げて燃焼した。この現象は、外観上大きさや形の異なる3種類による違いは殆どなく、燃焼性状はどれも同じと思われる。

イ 300gの場合と2kgの場合とでは、炎の高さ(大きさ)や下方への圧力は明らかに異なり、これらの現象は量の多少にほぼ比例するものと思われる。

#### (9) 異物との混合について

BPOの製造工程は、概ね次の通りである。「50%水酸化ナトリウム水溶液」と「35%過酸化水素水」とを反応させ過酸化ナトリウムを製造し、その中に「塩化ベンゾイル」を滴下して「粗BPO」を製造する。

これを水洗してから「安息香酸メチル」で溶解させ、「メチルアルコール」を加え遠心分離して「結晶BPO」として乾燥工程を経て製品とする。

そこで、製品のBPOの中に、製造工程で使用される物質が製品のBPOの中に最後まで残っていた場合に、これらがどのような反応を起こすかを調べるため、危険性を有すると思われる「水酸化ナトリウム」、「安息香酸メチル」との混合及び製造中に混入すると思われる「鉄粉」、「鉄錆」との混合並びに「太陽光線」が当たった場合について行った。

#### ア 水酸化ナトリウム(粒)

混合してから暫くして水分を吸収し、べとついていたが、7日間で乾燥し水酸化ナトリウムの粒はなくなりすべてが粉末となった。

この物質をIRで分析したものが図4で、X線で分析した結果と合わせると、炭酸ナトリウムと安息香酸ナトリウムの他にBPOが少量検出されている。

従って、BPOに水酸化ナトリウム(粒)が含まれた場合には、安息香酸ナトリウムになり、水酸化ナトリウムは空気中の二酸化炭素を吸収して炭酸ナトリウムになる。

#### イ 水酸化ナトリウム(水溶液)

水酸化ナトリウムの水溶液を加えて数日間放置すると殆どが粉末となり、この変化は濃度が濃いほどハッキリと認められる。

「40%水酸化ナトリウム水溶液」と混合したものを分析したものが図5で、BPOの主なピークはほとんどなくなり、安息香酸ナトリウムと炭酸ナトリウムのピークが合わさったものである。

「1%水酸化ナトリウム水溶液」と混合したものを分析したものが図6で、BPOの他に安息香酸ナトリウムのピークが若干検出されている程度である。

「20, 10, 5%の水酸化ナトリウム水溶液」と混合した物も同様にIRにより測定したところ、安息香酸ナトリウムと炭酸ナトリウムとの混合物となり、水酸化ナトリウムの濃度が薄ければBPOのピークが増加、すなわちBPOが安息香酸ナトリウム等に変化している量が少ないことがわかる。

以上から、水酸化ナトリウム水溶液と混合すると、安息香酸ナトリウム及び炭酸ナトリウムが生成され、その度合いは水酸化ナトリウムが濃いほど顕著である。

また、1%以上の水酸化ナトリウム水溶液であれば、この反応は認められる。

なお、水酸化ナトリウムの粒では、40%水溶液と比較して安息香酸ナトリウムに変化する率が少ない。これは、この反応には水が必要であることを示している。

ウ 安息香酸メチル針状結晶、顆粒状及び粉末状の3種類に安息香酸メチル2mlを滴下したところ、顆粒状のものが粉末となって外観上の変化が認められた。攪拌後は3種類ともに濃厚な砂糖溶液みたいにドロドロとなった。

更に安息香酸メチルを加え合計10mlとしたところ、針状結晶は底部にやや残っているが、顆粒状及び粉末状のものは完全に溶解した。

なお、これまでの反応では発熱は認められない。

この時点で、この溶液をIRで分析したところ、BPOと安息香酸メチルのピークを足した物と等しい結果となった。

この混合液を1日そのまま放置した物を分析した結果、混合直後と全く変化が認められない。

安息香酸メチルを自然蒸発させ、溶解しているBPOを再結晶させるのに7日間要した。

再結晶されたものは、全てが外観状結晶となり、顆粒及び粉末の形はなくなっていた。

蒸発皿内には、底部が白色、周囲が黄色くなって再結晶されたので、そのうち、針状結晶から得られた黄色の結晶を分析したものが図7で、BPOのピーク以外には検出されていない。また、白色の結晶を分析したが(チャートは省略)BPO以外のピークは検出されなかった。

以上から、安息香酸メチルで自然に再結晶させたものは、外観上黄色くなっている物もあるが、BPOには何等化学変化を与えない。

エ 鉄粉及び酸化第二鉄(75%水湿体)と「鉄粉」とを混合した物は、BPOは次第に黒褐色に変化していき、「酸化第二鉄」と混合したものは、BPOの表面に付着した酸化第二鉄の色がだんだんと濃くなってきた。

98%品のうち『針状結晶品』と「鉄粉」及び「酸化第二鉄」とを混合したものは、よく混ざった状態で7日間たっても何等外観上の変化は認められない。

『98%の顆粒状品』と「鉄粉」とを混合したものは、7日間でBPOの表面は灰色に変色した。「酸化第二鉄」との混合では、酸化第二鉄がBPOの表面に付着しているのみで、BPOには外観上変化は認められない。

外観上、一番変化が観察された『75%水湿体』と「鉄粉」及び「酸化第二鉄」との混合物をIRにより分析したものが図8及び9である。

図8は、75%水湿体と「鉄粉」の混合物で、BPOと比較して1410、1515及び1560カイザーのピークが新たに検出されている。

75%水湿体と「酸化第二鉄」との混合物は、図9に示すように1400カイザーに僅かにピークが検出されている程度で、BPOに殆ど変化は認められない。

他の4つの組み合わせのBPOも全てIR

により測定した結果、『98%針状結晶品』+「鉄粉」及び『98%顆粒状品』+「鉄粉」にあつては変化がなかったが、他は少なからずピークが新たに検出されている。

これより、IRによる測定では、水分を含むと錆の有無に係わらず何らかの変化が認められ、水分が含まないと鉄粉よりも酸化第二鉄と混合した方が変化が認められる。

オ 太陽光線

1日で淡黄色に変色するものの、10日後の充分に変色したBPOをIRにより測定したところ、図10に示すようにBPOと何等変化がないので、外観上変色は認められるが成分に変化は認められない。

熱電対で内部の温度を測定したところ、太陽光線にさらしていた昼間は数度の上下があるものの殆ど一定で、最大42°Cで、BPOは日光によって発熱することはない。

(10) その他

「水酸化ナトリウムと混合した物」、「安息香酸メチルによるBPOの再結晶品のうち黄色い物」「酸化第二鉄と混合した物」及び「太陽光線により黄色く変色した物」を、TG/DTAにより発火点を測定したところ、次のようになった。

ア 水酸化ナトリウムと混合したものは、その濃度が濃いものほど105°C前後での発熱は認められず、500°C前後にその最高発熱が移動している。

特に、40%水酸化ナトリウム水溶液にあつては105°C前後のBPOの発熱は認められず、ほとんど安息香酸ナトリウム及び炭酸ナトリウムに変化していることを示している。

濃度が10%以下になると、105°C前後で明瞭な減量及び発熱が認められ、反応に寄与しなかったBPOが残っていることを示している。

イ 安息香酸メチルからの再結晶品は、減量温度、発熱開始温度とも数度上昇するが、他の変化は認められない。

ウ 鉄粉または酸化第二鉄との混合物にあつては、75%水湿体と鉄粉の場合には、100°Cの減量及び発熱温度はBPOとさほど変わ

らないが、530°Cの発熱は371°Cと低くなりかつ明瞭な発熱が認められる。

しかし、75%水湿体と酸化第二鉄の混合物にはまったくこの発熱はなくなっている。

エ 太陽光線により黄変したものは、BPOとほとんど変わりなく、単に色が変わったのみといえる。

## 7. ま と め

(1) BPOの98%品は、発火点が105°C前後と低く、裸火により容易に着火し、ひとたび着火すれば燃焼速度が非常に速いため消火することは不可能である。

また、貯蔵量や貯蔵形態によっては、着火燃焼すれば爆発する可能性はある。

(2) タバコの種火を98%品に接触させた場合は激しく分解し、その速度は燃焼速度とほぼ同じである。

行った条件では燃焼に移行することはなかったが、貯蔵形態や貯蔵量によっては分解から燃焼に移行することは考えられる。

(3) 摩擦感度及び打撃感度試験の結果から、行った条件では発火することはなかったが、更に大きな負荷がかかれば発火の可能性はある。

(4) 化学反応

ア BPOに水酸化ナトリウムが混合すれば、安

息香酸ナトリウム及び炭酸ナトリウムに変化し、その度合いは、水を含んで濃度が濃いほど顕著である。

イ 安息香酸メチルで再結晶させたBPOは、外觀上黄色く変色するが、化学変化は起きていない。

ウ BPOと鉄粉または酸化第二鉄とは、水が含まれていると何らかの変化が認められ、水が含まれていないと鉄粉よりも酸化第二鉄と混合した方が変化が認められる。

エ BPOが太陽光線に当たると、色が黄色く変色するが成分に変化がなく、その間に太陽光線による特別な発熱もない。

(5) 第5類の有機過酸化物のうち、メチル・エチル・ケトン・パーオキシドについては、その「燃焼性状について」と題して消防科学研究所報第18及び19号にすでに発表となっているので参考とされたい。

## 8. 謝 辞

最後になりましたが本研究のうち「摩擦感度試験」にあつては、自治省消防庁消防研究所の長谷川 和俊氏の指導のもと行いました。

また、多くの研究項目を行うに当たり、第二研究室の研究員の協力を得たことをここに感謝いたします。