

Research Report of the Research Institute of
Industrial Safety, RIIS-RR-86, 1986.
UDC 662.612 : 661.73 : 541.126.2

有機化合物の発火温度の体系化についての研究 (第2報)
——鎖式飽和1価エステルおよび酸の発火温度——

柳 生 昭 三*

Systematization of Spontaneous Ignition Temperatures of
Organic Compounds (2nd Report)
—Spontaneous Ignition Temperatures of Alkyl Esters and Alkyl Acids—

by Shōzō YAGYŪ*

Abstract ; Ignition temperatures of combustible substances have ever been determined mainly by experiments. However, only a limited number of substances has been considered in this connection in the past, among a wide variety of combustible substances. Therefore, still more sufficient number of data should be accumulated from the practical safety engineering point of view.

The author has intended since some years ago to systematize ignition temperatures of combustible substances, mainly organic compounds, in order to estimate the ignition temperature of a compound without actual experiments on the bench. For this aim, it may be necessary in the first place to investigate the relation between ignition temperatures and molecular structures of various organic compounds.

M.G.Zabetakis¹⁾ reported a relationship between the ignition temperature and average carbon chain length for the paraffin hydrocarbon homologues.

In the previous report⁴⁾, the application and improvement of his method to alkyl alcohol homologues was described. In this report, the method is applied to the alkyl esters and alkyl acids. As the result, similar correlations to those of the alcohols and hydrocarbons are given, as shown in Figs.11 to 13 which show that the relation between the spontaneous ignition temperature and average carbon chain length (index-number) is plotted on a reverse-S pattern curve. The estimation of the spontaneous ignition temperatures of the alkyl esters and acids would now be possible with aids of those figures.

Keywords ; Spontaneous ignition temperature, Alkyl acids, Alkyl esters.

1. 緒 言

発火温度は物質の発火に対する難易の程度を温度の尺度で表わす数値で、物質それ自身の発火危険防止に

用いられるだけでなく、物質の危険性の分類や比較などにもしばしば利用され、安全上重要な数値である。しかし、可燃性物質全般については、その種類の多さに較べて実測値が知られている物質は比較的僅かであ

* 化学研究部 Chemical Safety Research Division

り、また適切な予測方法もないので、現状では未測定物質に対するその予知は一般に困難である。しかも、発火温度は測定法の相違による影響が大きいので、実測値を比較する場合でも、同じ測定法によるものでなければ比較の意味が薄いという性格がある。

このような現状を考えれば、個々の物質の発火温度データを実測により追加してゆくことも必要ではあるが、それよりも可燃性物質の主体である有機化合物全般の発火温度の体系化をはかることの方が急務であると考えられる。この目的をいくらかでも果たすために、著者はまず基礎的物質の発火温度を同一方法で系統的に実測し、ここに得られたデータを利用して、物質の種類別あるいは分子構造別に発火温度との関連性を追求することを試みた。このような研究の結果として、発火温度が物質の一般的特性値とグラフ上に関係づけられたり、あるいはなんらかの経験的法則が見出されれば、未測定多くの物質に対する発火温度の予知が容易になると思う。また、発火温度の正確な予知は困難で、最終的には実測に頼るとしても、ある程度の予測手段があれば実測の手間をかなり省くことができる。さらに、発火温度が実験条件に大きく影響を受けるものだとすれば、得られた測定値の妥当性をなんらかの方法でチェックしたいという希望も生ずる。実験誤差が比較的大きく作用する物性データの測定値は、測定後に既存の法則にもとづく適応性の検定を行なうことが現今では常識になっている（たとえば気液平衡データなど）。これらの目的のためにも、発火温度に関連する経験的法則を見出すことが早急に望まれるわけである。

しかし、この分野における研究は従来きわめて少なく、著名なものには僅かに Zabetakis ら¹⁾のものがある程度であった。

もともと発火温度は他の物性との関連に乏しいとされ、たとえば物質の物理恒数的数値と発火温度を関係づけた例は見当たらない。ただ、炭化水素の同族体については、炭素数と発火温度の関係が種々検討されている²⁾。この場合、直鎖のパラフィンやオレフィン類だけを最低発火温度と炭素数の両軸でプロットすると、ある一定の曲線上に乗るが、側鎖のあるものはこの曲線から大きく外れる。そこで、Zabetakis ら¹⁾は直鎖パラフィンと側鎖のあるパラフィンが同一尺度で扱えるようにするために、炭素数の代わりに平均炭素鎖長という考え方を導入した。Fig. 1 にこの関係を示す。ここで平均炭素鎖長 L は、 i 個の炭素原子をもつ炭素鎖の数を g_i 、メチル基（炭素鎖末端の炭素原子）の数を M ($M \geq 2$)

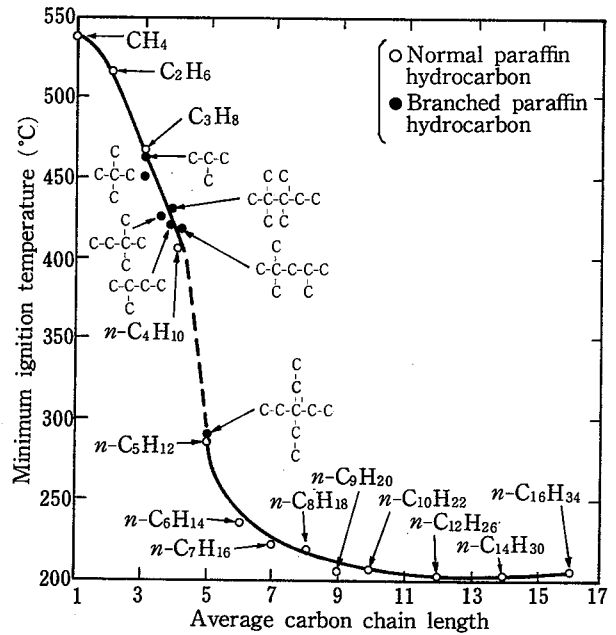


Fig. 1 Minimum ignition temperatures of paraffin hydrocarbons in air as function of average carbon chain length.

パラフィン系炭化水素の平均炭素鎖長と最低発火温度の関係

とすれば、次式で与えられる数値である。

$$L = \frac{2 \sum_{i=2}^{\infty} i \cdot g_i}{M(M-1)} \quad (1)$$

Fig. 1 で分るように、直鎖パラフィンでは炭素数の増加につれて最低発火温度が急激に低下し、炭素数 9 付近でほぼ一定になり、曲線全体としては逆 S 字状を示している。側鎖のあるパラフィンとは同一炭素数の直鎖パラフィンより発火温度が一般にかなり高くなる。Zabetakis らはこの考え方をパラフィン系炭化水素だけでなく、側鎖をもつ芳香族炭化水素にも適用して、パラフィン類と類似の関係があることを示している³⁾。

著者は Fig. 1 に見られるような関係が、少なくとも鎖式化合物ではパラフィン類以外のアルコール類、エステル類などの他の同族体間でも成立するであろうと考えた。そこで、まず鎖式飽和 1 価アルコールの同族体について検討した結果、アルコール類の分子構造をアルキル基の平均炭素鎖長で表わすことにより、Fig. 1 の関係と類似の逆 S 字状曲線で示されることを明らかにした⁴⁾。

今回は同族体に鎖式飽和 1 価のエステルと酸を選び、実測でえた発火温度と分子構造の関係を検討したので、

ここに報告する。

2. 実験方法

発火温度の測定装置および測定方法は著者の他の報告⁵⁾に詳述してあるので、ここでは測定法を簡単に述べるにとどめる。

電気炉中で一定温度に加熱した 200 ml のテレックスガラス製三角フラスコ中に一定量の試料を注入して、発火の有無を観察し、発火する場合には発火おくれ時間を計測する。炉の温度を変化させてこの操作を繰り返し、ある一定の試料量における発火の有無の限界温度を求める。つぎに試料量を変えて同様に行ない、試料量と発火限界温度の関係を求めてグラフ上に記録する。このうちの最低の限界温度をその試料の最低発火温度と定める。つぎに、この最低発火温度を与える試料量により、温度と発火おくれ時間の関係を求めてグラフ上に記録する。

試料は市販の特級または1級試薬をそのまま使用した。

3. 実験結果

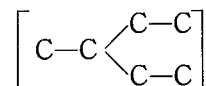
72種のエステルおよび17種の酸について、実測で得られた試料量-発火限界温度線図、および温度-発火おくれ時間線図から、最低発火温度とその時の試料量および発火おくれ時間、おくれ時間2 secの温度、および瞬間発火温度を読みとり、これらの結果をまとめて、エステル類についてTable 1に、酸類についてTable 2に示した。なお、個々の物質の測定における詳しいデータは、著者による他の報告*を参照されたい。これらの表中には、後の検討で必要なため、試料物質の分子構造、アルキル基の平均炭素鎖長、分子構造を表わす指数などの数値も同時に記入した。

4. 分子構造と発火温度の関係の考察

4.1 分子構造の数値化

分子構造と発火温度の関係を定量的にしらべるためには、まず分子構造をなんらかの方法で数値化しなければならない。はじめにエステル類について考えてみると、鎖式飽和1価エステルはR-COO-R' (RおよびR'はアルキル基)の構造を持つが、COO基は共通であるから、その同族体間の性状の違いはRおよびR'の2個のアルキル基の構造の違いに原因する。そこで、これらのアルキル基の構造を表わすのに、さきの鎖式飽

和1価アルコール類で行なったのと同様に⁴⁾, Zabetakisらの提案による平均炭素鎖長を用いることにした。この場合、アルキル基の結合するCOO基を、単純化のために水素原子とみなせば、炭化水素と同じ扱いができる。例えば、2-エチルブチル基は



であるから、その平均炭素鎖長はさきの(1)式より

$$L = \frac{2(4 \times 2 + 5)}{3(3-1)} = 4.3$$

となる。このようにしてRおよびR'の平均炭素鎖長の値LおよびL'を計算し、これらの2個の数値でエステル類および酸類の分子構造を代表させた。結果はTable 1およびTable 2中に示してある。ただ、H-COO-R'の構造を持つ酸エステルの系列はアルキル基が1個のため、L=0となる。一方において、R-COOHの構造を持つ酸の系列もアルキル基は1個で、L'=0となる。

表中のLおよびL'の値を見れば分るように、直鎖のアルキル基では炭素数と平均炭素鎖長の値は同一であるが、側鎖のあるアルキル基では炭素数より平均炭素鎖長が小さくなり、しかも小数点以下に端数がつく場合がある。

4.2 R'の平均炭素鎖(L')の増大の影響

最初に、R'の構造の変化に伴う発火温度の変動を知るために、R'には炭素数1~10の物質、すなわちメチル基からデシル基までを、またRには炭素数の比較的少ない0~2の物質、すなわちギ酸、酢酸およびプロピオン酸のエステルを選び、それらを組合せた計34種のエステル(Table 1中の資料番号1~34)について、R'の平均炭素鎖長L'と発火温度の関係を検討した。

ここでは、Rの平均炭素鎖長Lの変化は0~2の範囲で比較的小さいので、とりあえずはその変動を無視し、R'の平均炭素鎖長L'のみでエステルの分子構造を表わすものとして、L'と発火温度の関係をグラフにプロットし、その結果をFig. 2, Fig. 3およびFig. 4に示した。発火温度としては最低発火温度、おくれ時間2 secの温

* 柳生：“発火温度データ(第1集)”産業安全研究所技術資料, RIIS-TN-75-3 (1975) 中の測定物質番号33~66; 柳生：“発火温度データ(第2集)”産業安全研究所技術資料, RIIS-TN-75-7 (1976) 中の測定物質番号101~155

Table 1 A summary of ignition temperatures of esters
エステル類の発火温度の測定結果一覧

No. of Sample	Ester	Molecular structure (R-COO-R')	No. of carbon atoms of R	No. of carbon atoms of R'	Average carbon chain length of R [L]	Average carbon chain length of R' [L']	Index number for showing molecular structure	Minimum ignition temperature			Temp. of 2 sec time lag (°C)	Momentary ignition temp. (°C)
								Temp. (°C)	Sample quantity (ml)	Time lag (sec)		
1	Methyl formate	COO-C	0	1	0	1.0	1.0	450	0.275	11	520	575
2	Ethyl formate	COO-C-C	0	2	0	2.0	2.0	435	0.2	24	535	585
3	n-Propyl formate	COO-C-C-C	0	3	0	3.0	3.0	435	0.15	16	530	575
4	iso-Propyl formate	COO-C-C C	0	3	0	3.0	3.0	440	0.2	50	575	630
5	n-Butyl formate	COO-C-C-C-C	0	4	0	4.0	4.0	285	0.1	22	370	425
6	iso-Butyl formate	COO-C-C-C C	0	4	0	3.0	3.0	425	0.1	9	500	560
7	n-Amyl formate	COO-C-C-C-C-C	0	5	0	5.0	5.0	265	0.1	23	355	415
8	iso-Amyl formate	COO-C-C-C-C C	0	5	0	3.7	3.7	320	0.1	8	420	505
9	n-Hexyl formate	COO-C-(C) ₄ -C	0	6	0	6.0	6.0	250	0.1	34	325	370
10	Methyl acetate	C-COO-C	1	1	1.0	1.0	1.0	475	0.175	13	575	630
11	Ethyl acetate	C-COO-C-C	1	2	1.0	2.0	2.0	455	0.125	15	560	610
12	n-Propyl acetate	C-COO-C-C-C	1	3	1.0	3.0	3.0	435	0.1	7	520	600
13	iso-Propyl acetate	C-COO-C-C C	1	3	1.0	3.0	3.0	425	0.1	22	600	660
14	n-Butyl acetate	C-COO-C-C-C-C	1	4	1.0	4.0	4.0	380	0.1	2.3	395	500
15	iso-Butyl acetate	C-COO-C-C-C C	1	4	1.0	3.0	3.0	420	0.1	4	495	590
16	sec-Butyl acetate	C-COO-C-C-C C	1	4	1.0	4.0	4.0	410	0.1	12	530	600
17	tert-Butyl acetate	C-COO-C-C C	1	4	1.0	3.0	3.0	435	0.15	50	610	660
18	n-Amyl acetate	C-COO-C-(C) ₃ -C	1	5	1.0	5.0	5.0	290	0.1	3.2	325	390

Table 1 (続き-1)

No. of Sample	Ester	Molecular structure (R-COO-R')	No. of carbon atoms of R	No. of carbon atoms of R'	Average carbon chain length of R [L]	Average carbon chain length of R' [L']	Index number for showing molecular structure	Minimum ignition temperature			Temp. of 2 sec time lag (°C)	Momentary ignition temp. (°C)
								Temp. (°C)	Sample quantity (ml)	Time lag (sec)		
19	iso-Amyl acetate	C-COO-C-C-C-C C	1	5	1.0	3.7	3.7	370	0.1	4.3	450	545
20	sec-Amyl acetate	C-COO-C-C-C-C C	1	5	1.0	5.0	5.0	390	0.1	4.0	455	540
21	tert-Amyl acetate	C C-COO-C-C-C C	1	5	1.0	3.7	3.7	410	0.1	10	510	570
22	n-Hexyl acetate	C-COO-C-(C) ₄ -C	1	6	1.0	6.0	6.0	255	0.075	9	310	370
23	2-Ethylhexyl acetate	C-COO-C-C-C-C-C C C	1	6	1.0	4.3	4.3	285	0.075	5	350	430
24	n-Octyl acetate	C-COO-C-(C) ₆ -C	1	8	1.0	8.0	8.0	220	0.1	28	275	305
25	2-Ethylbutyl acetate	C-COO-C-C-(C) ₃ -C C C	1	8	1.0	5.7	5.7	230	0.075	10	275	330
26	n-Decyl acetate	C-COO-C-(C) ₈ -C	1	10	1.0	10.0	10.0	215	0.1	40	265	295
27	Methyl propionate	C-C-COO-C	2	1	2.0	1.0	2.0	455	0.15	50	555	600
28	Ethyl propionate	C-C-COO-C-C	2	2	2.0	2.0	2.0	445	0.125	32	560	600
29	n-Propyl propionate	C-C-COO-C-C-C	2	3	2.0	3.0	3.0	430	0.125	20	540	580
30	iso-Propyl propionate	C-C-COO-C-C C	2	3	2.0	3.0	3.0	425	0.125	21	575	630
31	n-Butyl propionate	C-C-COO-C-(C) ₂ -C	2	4	2.0	4.0	4.0	385	0.15	2.5	420	570
32	iso-Butyl propionate	C-C-COO-C-C-C C	2	4	2.0	3.0	3.0	435	0.125	16	535	580
33	iso-Amyl propionate	C-C-COO-C-C-C-C C	2	5	2.0	3.7	3.7	395	0.15	3.4	470	560
34	n-Hexyl propionate	C-C-COO-C-(C) ₄ -C	2	6	2.0	6.0	6.0	260	0.075	7	325	400
35	Methyl n-butyrate	C-C-C-COO-C	3	1	3.0	1.0	3.0	455	0.125	24	550	600
36	Ethyl n-butyrate	C-C-C-COO-C-C	3	2	3.0	2.0	3.0	440	0.1	15	545	600
37	n-Propyl n-butyrate	C-C-C-COO-C-C-C	3	3	3.0	3.0	3.0	420	0.1	9	525	585
38	iso-Propyl n-butyrate	C-C-C-COO-C-C C	3	3	3.0	3.0	3.0	435	0.1	12	550	605

Table 1 (続き-2)

No. of Sample	Ester	Molecular structure [R-COO-R']	No. of carbon atoms of R	No. of carbon atoms of R'	Average carbon chain length of R [L]	Average carbon chain length of R' [L']	Index number for showing molecular structure	Minimum ignition temperature			Temp. of 2 sec time lag (°C)	Momentary ignition temp. (°C)
								Temp. (°C)	Sample quantity (ml)	Time lag (sec)		
39	n-Butyl n-butyrate	C-C-C-COO-C(C) ₂ -C	3	4	3.0	4.0	4.0	350	0.15	3.0	400	525
40	iso-Amyl n-butyrate	C-C-C-COO-C-C-C-C C	3	5	3.0	3.7	3.7	335	0.1	4.0	410	520
41	n-Hexyl n-butyrate	C-C-C-COO-C(C) ₄ -C	3	6	3.0	6.0	6.0	255	0.075	16	320	380
42	n-Octyl n-butyrate	C-C-C-COO-C(C) ₆ -C	3	8	3.0	8.0	8.0	230	0.1	55	290	320
43	Methyl iso-butyrate	C-C-COO-C C	3	1	3.0	1.0	3.0	450	0.15	30	540	585
44	Ethyl iso-butyrate	C-C-COO-C-C C	3	2	3.0	2.0	3.0	440	0.125	25	545	590
45	iso-Propyl iso-butyrate	C-C-COO-C-C C C	3	3	3.0	3.0	3.0	465	0.075	16	540	590
46	iso-Amyl iso-butyrate	C-C-COO-C-C-C-C C C	3	5	3.0	3.7	3.7	390	0.15	3.0	435	540
47	Methyl n-valerate	C-(C) ₂ -C-COO-C	4	1	4.0	1.0	4.0	420	0.1	10	525	575
48	Ethyl n-valerate	C-(C) ₂ -C-COO-C-C	4	2	4.0	2.0	4.0	395	0.1	2.8	425	535
49	n-Propyl n-valerate	C-(C) ₂ -C-COO-C-C-C	4	3	4.0	3.0	4.0	370	0.1	2.4	390	485
50	Ethyl iso-valerate	C-C-C-COO-C-C C	4	2	3.0	2.0	3.0	420	0.1	6	515	590
51	iso-Amyl iso-valerate	C-C-C-COO-C-C-C-C C C	4	5	3.0	3.7	3.7	310	0.075	8	400	500
52	n-Octyl iso-valerate	C-C-C-COO-C(C) ₆ -C C	4	8	3.0	8.0	8.0	235	0.1	95	305	335
53	Methyl n-Caprate	C-(C) ₄ -COO-C	5	1	5.0	1.0	5.0	255	0.075	28	390	480
54	Ethyl n-Caprate	C-(C) ₄ -COO-C-C	5	2	5.0	2.0	5.0	255	0.075	8	320	400
55	n-Butyl n-Caprate	C-(C) ₄ -COO-C(C) ₂ -C	5	4	5.0	4.0	5.0	240	0.075	25	295	345
56	Methyl n-heptanoate	C-(C) ₅ -COO-C	6	1	6.0	1.0	6.0	245	0.075	40	325	375
57	Ethyl n-heptanoate	C-(C) ₅ -COO-C-C	6	2	6.0	2.0	6.0	250	0.05	6	290	340
58	Ethyl n-Caprylate	C-(C) ₆ -COO-C-C	7	2	7.0	2.0	7.0	235	0.075	9	275	315

Table 1 (続き-3)

No. of Sample	Ester	Molecular structure {R-COO-R'}	No. of carbon atoms of R	No. of carbon atoms of R'	Average carbon chain length of R [L]	Average carbon chain length of R' [L']	Index number for showing molecular structure	Minimum ignition temperature			Temp. of 2 sec time lag (°C)	Momentary ignition temp. (°C)
								Temp. (°C)	Sample quantity (ml)	Time lag (sec)		
59	n-Butyl n-Caprylate	C-(C) ₆ -COO-C-(C) ₂ -C	7	4	7.0	4.0	7.0	230	0.125	26	280	310
60	iso-Butyl n-Caprylate	C-(C) ₆ -COO-C-C-C C	7	4	7.0	3.0	7.0	240	0.075	30	300	330
61	Ethyl n-Caprate	C-(C) ₈ -COO-C-C	9	2	9.0	2.0	9.0	220	0.075	31	270	295
62	n-Butyl n-Caprate	C-(C) ₈ -COO-C-(C) ₂ -C	9	4	9.0	4.0	9.0	225	0.125	47	270	290
63	n-Decyl n-Caprate	C-(C) ₈ -COO-C-(C) ₈ -C	9	10	9.0	10.0	10.0	240	0.1	13	265	285
64	Ethyl laurate	C-(C) ₁₀ -COO-C-C	11	2	11.0	2.0	11.0	220	0.125	33	265	290
65	n-Butyl laurate	C-(C) ₁₀ -COO-C-(C) ₂ -C	11	4	11.0	4.0	11.0	225	0.125	48	270	295
66	iso-Amyl laurate	C-(C) ₁₀ -COO-C-C-C-C C	11	5	11.0	3.7	11.0	230	0.125	45	280	300
67	Methyl myristate	C-(C) ₁₂ -COO-C	13	1	13.0	1.0	13.0	225	0.125	90	275	300
68	Ethyl myristate	C-(C) ₁₂ -COO-C-C	13	2	13.0	2.0	13.0	220	0.15	25	260	285
69	Methyl palmitate	C-(C) ₁₄ -COO-C	15	1	15.0	1.0	15.0	225	0.3	95	275	295
70	Ethyl palmitate	C-(C) ₁₄ -COO-C-C	15	2	15.0	2.0	15.0	230	0.3	23	260	280
71	Ethyl stearate	C-(C) ₁₆ -COO-C-C	17	2	17.0	2.0	17.0	230	0.25	45	265	285
72	n-Butyl stearate	C-(C) ₁₆ -COO-C-(C) ₂ -C	17	4	17.0	4.0	17.0	240	0.35	55	265	285

Table 2 A summary of ignition temperatures of acids
酸類の発火温度の測定結果一覧

No. of Sample	Acid	Molecular structure (R-COO-H)	No. of carbon atoms of R	Average carbon chain length of R [L]	Index number for showing molecular structure	Minimum ignition temperature			Temp. of 2 sec time lag (°C)	Momentary ignition temp. (°C)
						Temp. (°C)	Sample quantity (ml)	Time lag (sec)		
1	Formic acid	COO	0	0	0	510	0.2	3.0	545	605
2	Acetic acid	C-COO	1	1.0	1.0	480	0.175	11	570	620
3	Propionic acid	C-C-COO	2	2.0	2.0	440	0.15	36	545	585
4	n-Butyric acid	C-C-C-COO	3	3.0	3.0	445	0.125	32	545	590
5	iso-Butyric acid	$\begin{array}{c} \text{C-C-COO} \\ \\ \text{C} \end{array}$	3	3.0	3.0	460	0.125	17	535	580
6	n-Valeric acid	C-C-C-C-COO	4	4.0	4.0	390	0.125	20	510	570
7	iso-Valeric acid	$\begin{array}{c} \text{C-C-C-COO} \\ \\ \text{C} \end{array}$	4	3.0	3.0	425	0.1	28	530	570
8	Pivalic acid	$\begin{array}{c} \text{C} \\ \\ \text{C-C-COO} \\ \\ \text{C} \end{array}$	4	3.0	3.0	450	0.1	75	550	590
9	n-Capronic acid	C-C-C-C-C-COO	5	5.0	5.0	330	0.075	5	415	520
10	2-Ethyl butyric acid	$\begin{array}{c} \text{C-C-C-COO} \\ \\ \text{C} \\ \\ \text{C} \end{array}$	5	5.0	5.0	390	0.075	9	510	560
11	n-Heptanoic acid	C-(C) ₅ -COO	6	6.0	6.0	275	0.075	11	350	405
12	n-Caprylic acid	C-(C) ₆ -COO	7	7.0	7.0	245	0.1	28	315	360
13	n-Capric acid	C-(C) ₈ -COO	9	9.0	9.0	230	0.175	54	295	330
14	Lauric acid	C-(C) ₁₀ -COO	11	11.0	11.0	230	0.15g	60	285	315
15	Myristic acid	C-(C) ₁₂ -COO	13	13.0	13.0	235	0.2g	45	280	315
16	Palmitic acid	C-(C) ₁₄ -COO	15	15.0	15.0	240	0.2g	16	285	320
17	Stearic acid	C-(C) ₁₆ -COO	17	17.0	17.0	245	0.2g	55	275	320

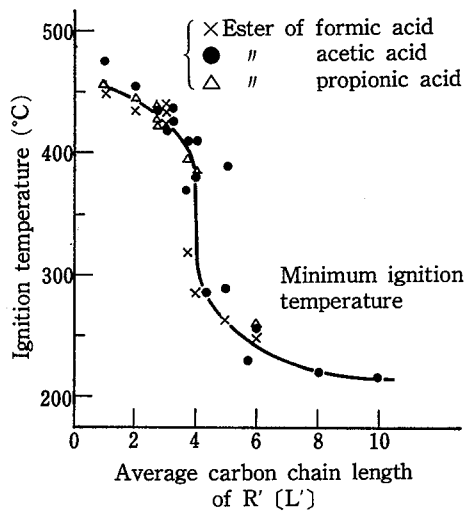


Fig. 2 Relation between L' of esters of lower acids and their minimum ignition temperatures
低級酸エステルの L' と最低発火温度の関係 (34 物質)

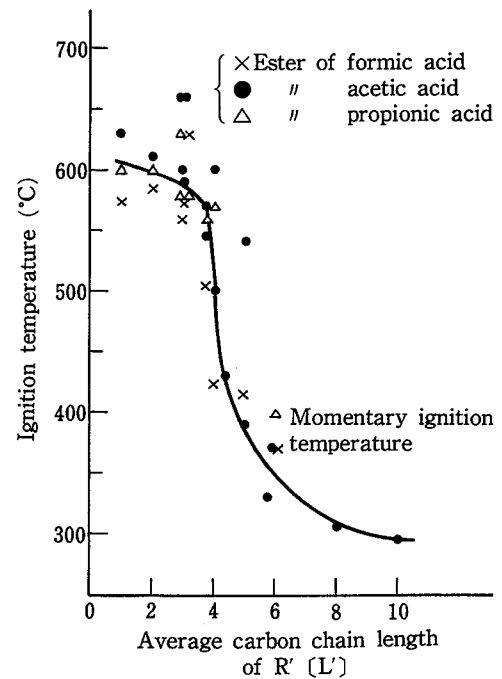


Fig. 4 Relation between L' of esters of lower acids and their momentary ignition temperatures.
低級酸エステルの L' と瞬間発火温度の関係

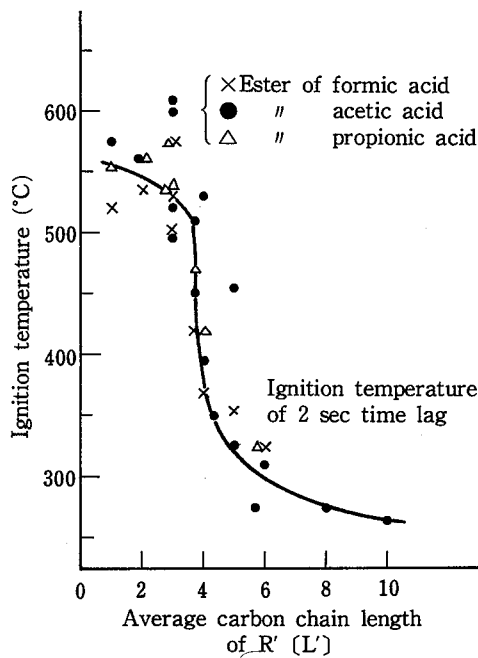


Fig. 3 Relation between L' of esters of lower acids and their ignition temperatures of 2 sec time lag.
低級酸エステルの L' と発火おくれ時間 2 sec の温度の関係

度、および瞬間発火温度の3種を用いた。

これらの図に見られるように、ギ酸、酢酸およびプロピオン酸のいずれの系列のエステルも L' と発火温度の間には、既に知られている鎖式飽和の炭化水素類およびアルコール類の場合とほぼ類似した逆S字曲線

示される関係が認められる。さらに、このような関係は最低発火温度だけでなく、同一の発火おくれ時間を示す他の温度にも適応することが分る。

つぎに、 L の値が0~2の範囲内では、その変化にもかかわらず、発火温度はほぼ L' のみによって決定されることが同じ図から分る。このことから、このようなエステル類の発火温度を決める因子は、 R か R' のいずれか一方の影響が強く、その平均炭素鎖長の値の大きい方が支配的作用を持つであろうことが推察される。そこで次に、 L の値が更に大きくなった場合、すなわち酪酸以上の高級酸エステルについて検討してみよう。

4.3 R の平均炭素鎖長 (L) の増大の影響

これまでの検討によって、一般に鎖式飽和化合物の同族体間では、炭化水素もアルコールもエステルも共に、アルキル基の平均炭素鎖長の増大につれて発火温度の低下することが明瞭になった。

ところで、エステルの場合には分子中に R と R' の2個のアルキル基が存在するので、そのどちらが発火温度に大きい影響を及ぼすかが問題となる。これについては、既に前節である程度推察したように、平均炭素鎖長の大きい方のアルキル基の影響が強いと考えられたので、少数の試料によって予備的検討を行

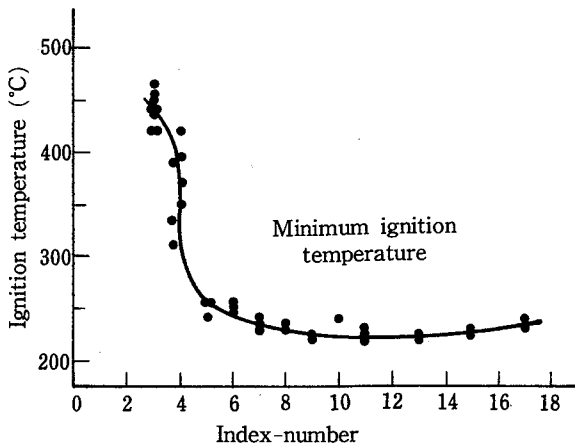


Fig. 5 Relation between index-number of esters of higher acids and their minimum ignition temperatures.
高級酸エステルの指数と最低発火温度の関係 (38 物質)

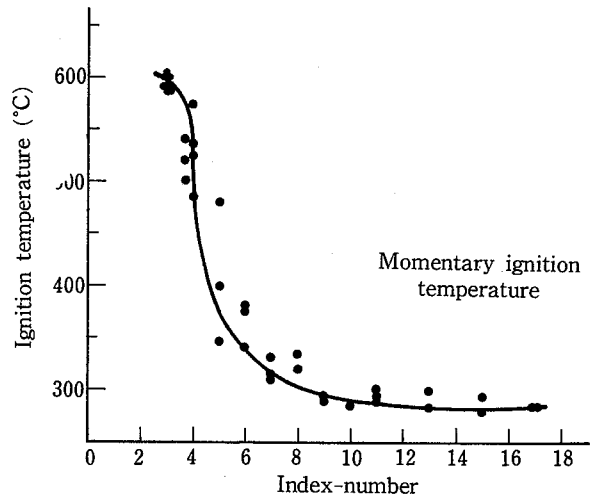


Fig. 7 Relation between index-number of esters of higher acids and their momentary ignition temperatures.
高級酸エステルの指数と瞬間発火温度の関係

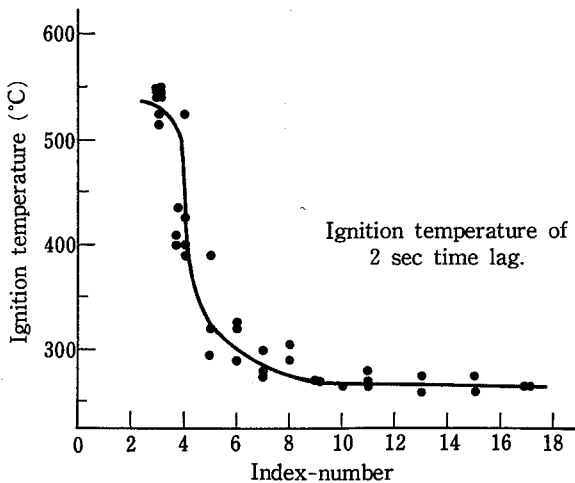
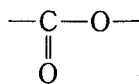


Fig. 6 Relation between index-number of esters of higher acids and their ignition temperatures of 2 sec time lag.
高級酸エステルの指数と発火おくれ時間 2 sec の温度の関係

った結果、この事実がほぼ確認された。すなわち、2 個のアルキル基のうち平均炭素鎖長の大きい方が支配的影響を持つのである。その理由としては、エステル的高温下における分解、酸化の過程で、まず



の部分が CO または CO₂ として分断されて R と R' が遊離し、そのうちの低温度で発火しやすい方、すなわち平均炭素鎖長の大きい方が支配的に作用するものと考えられる。

従って、以下の酪酸からステアリン酸に至る高級酸のエステル (Table 1 中の試料番号 35~72) の検討では、分子構造を表わすのに *L* と *L'* のうちの大きい方を採用し、この数値を指数と呼ぶこととした。

発火温度には最低発火温度、おくれ時間 2 sec の温度、および瞬間発火温度を用い、指数とこれらの発火温度の関係を示したものが Fig. 5, Fig. 6 および Fig. 7 である。これらの図に見られるように、各物質の測定点は夫々の曲線の近くに分布し、しかもその曲線はさきの Fig. 2~4 の曲線とほぼ同位置に存在することが分る。

以上の結果から、上記の規約に基づく指数によって、エステル全体の分子構造を表わすことが、ほぼ妥当であることがここに明らかになった。

4.4 一塩基酸の場合

エステルのうちでもギ酸エステルの系列は *L*=0 であったが、一方において *L'*=0 の物質は酸がそれに相当するから、一塩基酸の系列に対してもエステルと同じ分類として扱えるであろうと予想される。そこで、ギ酸からステアリン酸に至る酸の系列を検討し、*L* (指数も同じ値) と発火温度の関係として Fig. 8, Fig. 9 および Fig. 10 に示す結果を得た。

この関係は、さきのエステルについての Fig. 2~4, および Fig. 5~7 の関係とよく類似し、しかも両者の曲線は比較的近い位置に存在している。従って、分子構造をこのような方法で表わした場合、発火温度に関してはエステルと酸は同一の分類に属し、後者は前者の

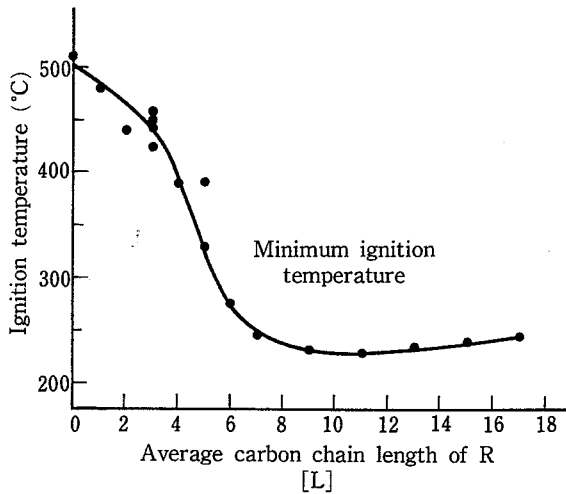


Fig. 8 Relation between L of acids and their minimum ignition temperatures.
酸の L と最低発火温度の関係 (17 物質)

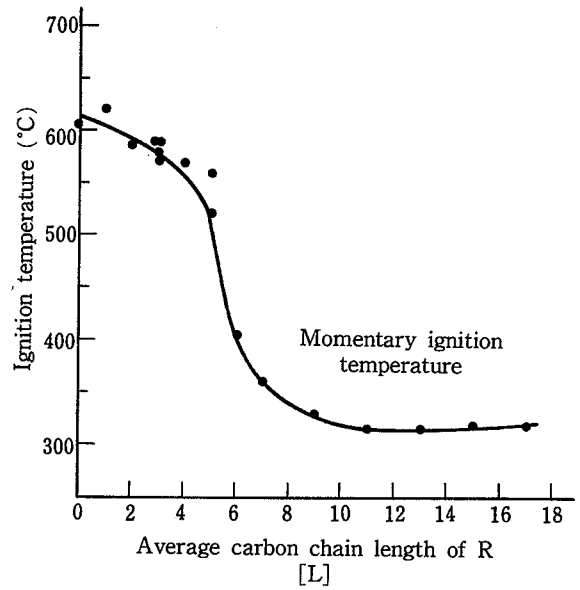


Fig. 10 Relation between L of acids and their momentary ignition temperatures.
酸の L と瞬間発火温度の関係

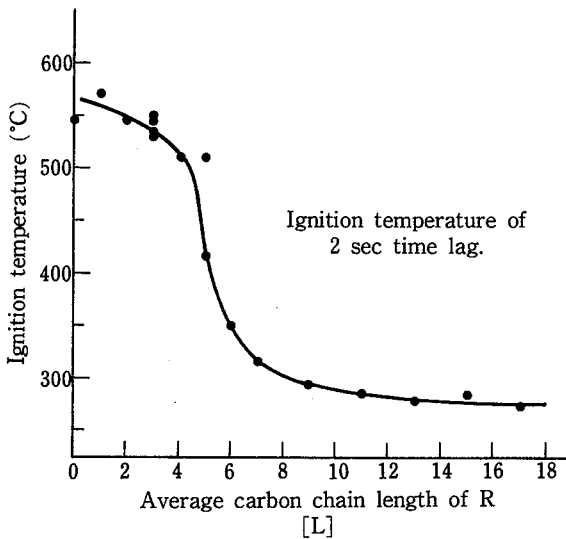


Fig. 9 Relation between L of acids and their ignition temperatures of 2 sec time lag.
酸の L と発火おくれ時間 2 sec の温度の関係

1 ケースとして扱えることになる。

なお、両者の発火温度を比較した場合、同一指数に対して酸の方がエステルより全般にやや高いが、この事実はさきにエステルを検討した時点で、既にある程度予見されたことであった。すなわち、 $L > L'$ の場合、発火温度は主に L に支配されるが、 L が同一でも L' が異なる物質間では、 L' の増大につれて発火温度は一般に僅かずつ低下する傾向があるからである。その数例を Table 3 に示した。酸は $L' = 0$ であるから、一般にメチルエステルよりも更に発火温度がやや高くなる傾

向を持つのであろう。

4.5 エステルおよび酸全般の発火温度

以上の諸結果から、鎖式飽和 1 価のエステルおよび酸について、その分子構造を L と L' の大きい方の数値 (指数) で表わすことにより、この数値と発火温度の間にほぼ一定の逆 S 字状曲線で示される関係のあることが明らかになった。今回の実測で得た 72 種のエステル

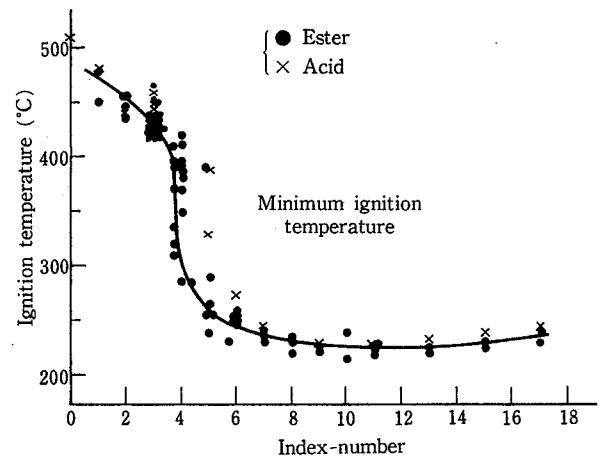


Fig. 11 Relation between index-number of alkyl esters and alkyl acids and their minimum ignition temperatures.
鎖式飽和 1 価のエステルおよび酸の指数と最低発火温度の関係 (89 物質)

Table 3 Effect of variation of L' on ignition temperatures (L=const.)
発火温度に及ぼすL'の変化の影響 (Lが一定の場合)

Acid and Ester	Average carbon chain length of R (L)	Average carbon chain length of R' (R')	Index number for showing molecular structure	Minimum ignition temp. (°C)	Temp. of 2 sec time lag (°C)	Momentary ignition temp. (°C)
n-Butyric acid	3.0	0	3.0	445	545	590
Methyl n-butyrate	3.0	1.0	3.0	455	550	600
Ethyl n-butyrate	3.0	2.0	3.0	440	545	600
n-Propyl n-butyrate	3.0	3.0	3.0	420	525	585
n-Capronic acid	5.0	0	5.0	330	415	520
Methyl n-Caproate	5.0	1.0	5.0	255	390	480
Ethyl n-Caproate	5.0	2.0	5.0	255	320	400
n-Butyl n-Caproate	5.0	4.0	5.0	240	295	345
n-Capric acid	9.0	0	9.0	230	295	330
Ethyl n-Capratoe	9.0	2.0	9.0	220	270	295
n-Butyl n-Capratoe	9.0	4.0	9.0	225	270	290
Palmitic acid	15.0	0	15.0	240	285	320
Methyl palmitate	15.0	1.0	15.0	225	275	295
Ethyl palmitate	15.0	2.0	15.0	230	260	280

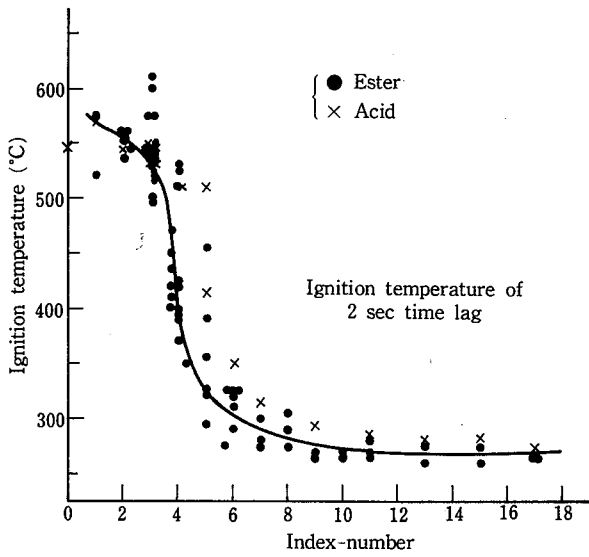


Fig. 12 Relation between index-number of alkyl esters and alkyl acids and their ignition temperatures of 2 sec time lag.
鎖式飽和1価のエステルおよび酸の指数と発火おくれ時間2 secの温度の関係

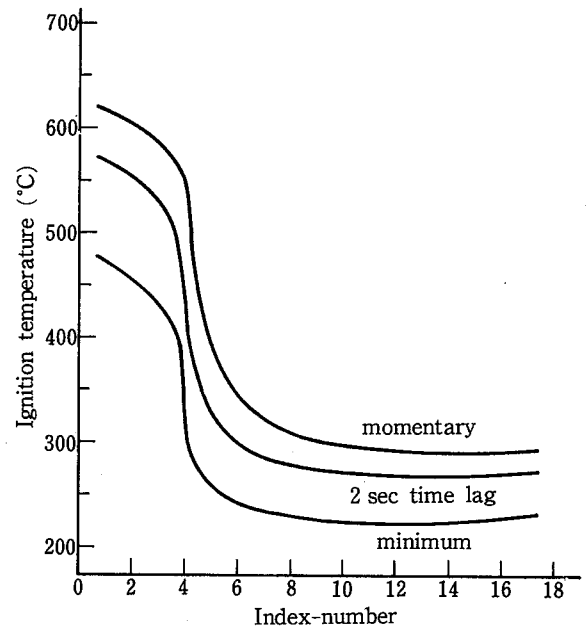


Fig. 14 Distribution chart of ignition temperatures of alkyl esters and alkyl acids.
鎖式飽和1価のエステルおよび酸の発火温度の分布図

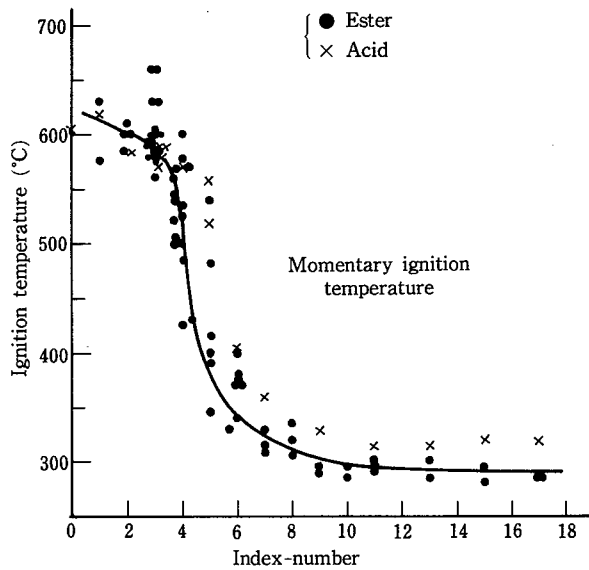


Fig. 13 Relation between index-number of alkyl esters and alkyl acids and momentary ignition temperatures.
鎖式飽和1価のエステルおよび酸の指数と瞬間発火温度の関係

と17種の酸の全体を一つの図にまとめて、上記の関係を示したものが Fig. 11, Fig. 12 および Fig. 13 である。

これらの図における各物質の測定点の曲線からの偏倚は、Fig. 11の最低発火温度では比較的小さいが、さらに温度が上昇して同じ発火おくれ時間を示す Fig. 12

および Fig. 13 ではやや大きくなっている。しかし、安全面でとくに重要な最低発火温度が、その発火おくれ時間は各物質まちまちであるにもかかわらず、ばらつきの少ない結果を示していることはきわめて好都合である。従って、これらの同族体の発火温度未知の物質の最低発火温度を、この曲線から予測することが可能であろう。この場合、指数が3.7~5の範囲では、温度が急激に低下するので、予測性が不良であるが、他の部分での誤差は±25°C以内である。

なお、曲線からの偏倚が比較的大きい物質は、側鎖のあるアルキル基を持つ場合であるから、これらの偏倚を更に小さくする方法として、さきのアルコール類⁴⁾で行なったのと同様に、平均炭素鎖長に代えて補正平均炭素鎖長を用いる方法があるが、煩雑になるため、ここでは省略した。

つぎに、Fig. 14は最低発火温度から瞬間発火温度に至る各曲線を同一グラフ状に記入したものである。この図からは、最低発火温度と瞬間発火温度の温度差が指数によって変化することなどが分る。要するに、Fig. 14はこれらの同族体全体の発火温度の概略の温度分布を示すものとみなせるであろう。

5. 結論

前報⁴⁾での鎖式飽和1価アルコールについての検討に続き、本報では鎖式飽和1価のエステルおよび酸の分子構造と発火温度の関係を検討した結果、次の事実が明らかになった。

1) 鎖式飽和化合物では、一般に炭化水素基の平均炭素鎖長の増大につれて発火温度は低下するが、エステル(R-COO-R')のようにRとR'の2個の炭化水素基を持つ物質では、それらの平均炭素鎖長の大きい方が支配的に作用することが明らかになった。この場合、大きい方の平均炭素鎖長を指数と呼び、この数値でエステルの分子構造を表わせば、指数と発火温度の間にFig.11~13に見られるような逆S字状曲線の関係が認められる。

2) 酸(R-COO-H)の場合は炭化水素基が1個であるが、エステルの場合の特例として、ほぼ同様な扱いができることが明らかになり、その関係もFig.11~13

中に示した。これらの関係の利用によって、エステルおよび酸の同族体の未知発火温度のおおよその予測が可能であろう。

(昭和62年1月22日受理)

参考文献

- 1) M.G.Zabetakis, A.L.Furno, G.W.Jones : Ind. Eng. Chem., 46, 2173 (1954)
- 2) たとえば L.C.Gibbons, H.C.Barnett : Ind. Eng. Chem., 46, 2150 (1954)
- 3) M.G.Zabetakis : "Flammability Characteristics of Combustible Gases and Vapors" U.S. Bur. Mines, Bull. 627, p.64 (1965)
- 4) 柳生昭三 : 有機化合物の発火温度の体系価についての研究(第1報), 産業安全研究所研究報告, RIIS-RR-26-5 (1978)
- 5) 柳生昭三 : 発火温度データ(第1集), 産業安全研究所技術資料, RIIS-TN-75-3 (1975)