

博士論文

重合性モノマーの反応解析に基づく  
熱暴走危険性評価に関する研究

*Thermal runaway hazard assessment  
based on reactivity analysis of polymerizing monomers*

国立大学法人 横浜国立大学大学院  
環境情報学府

藤田 道也  
*Michiya FUJITA*

2021年3月



## 摘要

本研究の目的は、重合性モノマーの反応機構解明および反応解析に基づく想定プロセス内の異常反応・熱暴走の現象理解である。目的達成に向け反応解析とリスクシナリオ抽出を繰り返し実施するフレームを考案した。特定の化学プロセスにおける重合性モノマーが引き起こす種々反応による熱暴走開始の条件を評価し熱暴走後の現象を理解することで、重合性モノマー取り扱いプロセスにおける高効率・高品質・高安全性の確保に資する。重合性モノマーは、化学物質の中で複雑過程を有する反応を容易に引き起こす物質群のひとつである。特に、単独で引き起こす自己開始による自発熱重合は熱暴走による爆発、火災、漏洩等の災害を引き起こしてきた。近年では、国連や GHS などの国際機関にてその熱危険性が懸念され評価法の確立が求められているが、その反応機構や熱力学的変化、反応速度に関する理解は十分とは言えない状況である。重合性モノマーをはじめとする反応性化学物質を取り扱うプロセスの最適化および安全性向上には、分析技術と化学反応理論に基づく現象理解の追究と、特定のプロセス環境下を想定した起こり得るシナリオの特定・評価が不可欠である。

本研究は大きく三つの検討を実施した。重合性モノマーの中でもより複雑な反応を示すことが知られるアクリル酸(AA)、および AA とは対照的に単純な反応を示すアクリル酸メチル(MA)を解析対象として選定した。第一に、AA および MA が呈する化学反応を実験および計算により解析し、熱暴走の発端となる発熱速度に関する情報を得た。特に AA は、自発熱重合の他にイオン反応であるマイケル付加反応を呈することが知られている。そのため、AA を対象とした解析・評価を行うことは複雑反応系の熱暴走危険性を理解する上で重要である。第二に、得られた発熱速度に基づき貯蔵プロセスにおける品質限界および熱暴走限界を定量的に評価した。本論文では、品質限界および熱暴走限界を反応解析結果から定量的に予測されるプロセス運転の停止を判断する温度、圧力、流量、液高、組成などのプロセスパラメータの値と定義した。重合性モノマー貯蔵プロセスは熱暴走に起因する災害事例が多いため、危険性を評価する上で重要である。また、反応や蒸留プロセスと異なり系内を加熱する操作が存在せず、化学反応が熱収支を支配するため化学反応の複雑性に着目する点で有効である。第三に、熱暴走後の現象把握のために熱重合物の生成・熱分解機構に関する解析を実施した。最終的には上記で抽出されたすべてのリスクシナリオとその限界条件の定量情報、防御層を整理し全体としての有効性を検証した。

第一章では、緒論として研究目的および本論文構成について述べ、関連する既往研究について整理した。

第二章では、AA および MA 反応生成物やその発熱量、kinetics 情報を取得するため発熱反応解析を実施した結果について述べた。反応解析により発熱量と反応速度を取得し、これ

らの積で表される発熱速度式を求めた。取得した発熱速度より、熱および物質収支に基づき任意プロセスにおける最適条件の推定が可能となる。解析においては複数のアプローチを簡易手法から段階的に検討することで複数の反応に対し発熱速度を把握した。密閉セル示差走査熱量測定(SC-DSC)結果からは、AA および MA の自己開始による自発熱重合反応、禁止剤および酸素との反応による誘導期を観測し、Friedman plot によりそれぞれ反応速度を算出した。AA と MA を比較すると、酸素との反応に差異があると推測され、酸素は AA ではより反応抑制の方向に、MA では反応開始後に促進する方向に作用すると考えられた。AA に関してはマイケル付加反応を解析する目的で、実験試料としてラジカル禁止剤を過剰に添加したものを再設定して等温試験を実施し速度式を算出した。速度式はフィッティングにより頻度因子  $2.41 \times 10^8 \text{ s}^{-1}$ 、活性化エネルギー  $98 \text{ kJ mol}^{-1}$  を示す 2.5 次反応と算出された。また高感度熱量測定により広範な温度条件において AA マイケル付加が示す反応挙動を捉えることに成功し、発熱量を  $100 \text{ J g}^{-1}$  と実測した。速度式はフィッティングにより頻度因子  $3.45 \times 10^5 \text{ s}^{-1}$ 、活性化エネルギー  $78.8 \text{ kJ mol}^{-1}$  を示し、反応次数は温度の関数  $n(T) = 3.0 - 750/T$  となった。上記二つの速度式の比較により、高感度熱量測定から得た速度式がより広範な温度条件で良い予測を与えた。さらに、純理論的な詳細反応モデリングにより、AA マイケル付加をシミュレーションし、実験値で検証した結果、速度定数は実験値を再現したが、熱力学データには改善の余地が見られた。結果に基づく AA マイケル付加反応機構は、AA アニオンが起点となることを示した。AA アニオンを捕捉安定化させる添加剤を加えることで、プロセス中における高温逸脱時の AA マイケル付加の緊急停止が可能になる可能性を見出した。このように詳細反応機構解析は、リスクシナリオ特定および対策の考案が可能となるため、化学反応の熱危険性評価に有効であると考えられる。

第三章では、第二章で取得した AA、MA の自発熱重合、および AA マイケル付加の発熱速度より貯蔵プロセスにおける品質限界および熱暴走限界を定量した。本研究では、生産効率および品質の観点でプロセス運転の停止を判断する品質限界と、熱暴走が開始することで安全性の観点でプロセス運転の停止を判断する熱暴走限界といった二つの限界を定義した。AA マイケル付加により貯蔵温度  $25 \text{ }^\circ\text{C}$  から  $5 \text{ }^\circ\text{C}$  逸脱した状態( $30 \text{ }^\circ\text{C}$ )が 1 か月継続すると、プロセス運転の停止を判断する品質基準として設定した 2% の劣化が生じることが予測された。AA の熱暴走限界を定量するため、自発熱重合およびマイケル付加の発熱速度を連成した断熱下での温度上昇シミュレーションを実施した。その結果、 $74 \text{ }^\circ\text{C}$  で熱暴走開始までの猶予時間が 24 時間となることが分かった。同様の発熱速度式に基づき自己加速重合温度を予測した結果、 $62 \text{ }^\circ\text{C}$  となった。アクリル酸工業会の指針ではアクリル酸輸送時に  $60 \text{ }^\circ\text{C}$  になった場合、輸送容器から退避することが警告されている。よって、この指針の根拠がマイケル付加と自発熱重合の併発による熱暴走であることが示された。また、MA に関しては十分なラジカル禁止剤を添加すれば、MA 沸点  $80 \text{ }^\circ\text{C}$  以下では熱暴走に至るまでに 100 時間以上の猶予があることが分かり、熱暴走開始の危険性はラジカル禁止剤含む AA に比べ低

いことが分かった。このように、発熱速度式の算出により任意温度の品質劣化限界や熱暴走限界の定量が可能となることが示された。加えて第二章では、より簡易に発熱反応解析やプロセス限界条件定量を実施する手法について検討した。ここでは重合性モノマーに加えて熱危険性が懸念される合計 9 種の化学物質を対象に、測定コストを要する断熱測定法の Accelerating Rate Calorimetry (ARC)における発熱開始温度を簡易的に予測する手法を考案し、有効性を検証した。提案した予測手法では ARC 発熱開始温度の保守的な予測が可能となり有効性が示された。本予測法は、ARC をはじめとする断熱測定法による検討の前段階を行う簡易試験法として利用することが有効であると考えられる。

第四章では、熱暴走限界までの安定状態への復帰に失敗し、熱暴走が生じた際の現象を解析しリスクシナリオを特定した。はじめに小規模熱暴走試験により熱暴走時の自己発熱速度や圧力上昇速度等を測定し、起こりうる熱暴走シナリオを特定した。解析結果に基づいて条件を再設定することで、AA においては容器内の充填率とマイケル付加物の蓄積量が大きいほど自己発熱速度、圧力上昇速度が増大し、熱暴走後のリスクを増大させることが分かった。また、充填率の増大は放圧ラインの閉塞を引き起こすことも予想された。一方 MA においては、AA に比して高蒸気圧を有するため熱暴走による未反応モノマー蒸気の圧力上昇による容器破壊シナリオが特定された。複数のシナリオが推定された AA 熱暴走における圧力上昇の原因となる生成物を定性および定量把握するために発生ガス分析、水生成量の定量を実施し、リスクシナリオを特定した。その結果、過熱水の気液平衡破綻型蒸気爆発 (BLEVE)が発生するシナリオに関してマイケル付加物の蓄積がリスク増大につながるということが明らかとなった。最終的に第二章、第三章、第四章で実施した反応解析結果を総括し AA および MA 貯蔵プロセスにおける品質限界、熱暴走限界およびリスクシナリオをイベントツリー形式で整理した。

以上より、代表的な重合性モノマーである AA、MA に対し、貯蔵プロセスにおける異常反応・熱暴走に関する現象理解およびリスクシナリオ特定を、考案した反応解析フレームに則り実施した。発熱反応解析による反応理解に基づきプロセス限界条件を定量し貯蔵プロセスにおける熱暴走危険性を評価し、熱暴走現象解析により熱暴走後のリスクシナリオを特定した。

## 目次

|                                   |    |
|-----------------------------------|----|
| 第一章 緒論 .....                      | 1  |
| 1.1 緒言 .....                      | 1  |
| 1.2 研究目的 .....                    | 2  |
| 1.3 論文の構成 .....                   | 2  |
| 1.4 化学プロセスと独立多重防御層.....           | 4  |
| 1.5 熱爆発理論に基づく反応プロセス設計.....        | 6  |
| 1.6 化学物質の熱危険性解析.....              | 11 |
| 1.7 重合性モノマー .....                 | 16 |
| 1.7.1 アクリル酸.....                  | 18 |
| 1.7.2 アクリル酸メチル.....               | 19 |
| 1.8 重合性モノマーの化学反応.....             | 19 |
| 1.8.1 自己開始による自発熱重合.....           | 19 |
| 1.8.2 過酸化物生成・分解による開始反応.....       | 26 |
| 1.8.3 ラジカル禁止剤.....                | 27 |
| 1.8.4 マイケル付加反応.....               | 29 |
| 1.8.5 重合物熱分解反応.....               | 30 |
| 1.9 まとめ .....                     | 33 |
| 第一章 参考文献 .....                    | 34 |
| <br>                              |    |
| 第二章 重合性モノマーの発熱反応解析.....           | 39 |
| 2.1 自発熱重合速度解析.....                | 40 |
| 2.1.1 手法 .....                    | 40 |
| 2.1.2 結果および考察.....                | 41 |
| 2.1.2.1 アクリル酸.....                | 41 |
| 2.1.2.2 アクリル酸メチル .....            | 43 |
| 2.2 マイケル付加反応速度解析.....             | 45 |
| 2.2.1 手法 .....                    | 45 |
| 2.2.2 結果および考察.....                | 47 |
| 2.2.2.1 等温保持試験および濃度変化測定 .....     | 47 |
| 2.2.2.2 高感度熱量測定 .....             | 48 |
| 2.3 純理論計算による詳細反応解析に基づく発熱反応解析..... | 53 |
| 2.3.1 手法 .....                    | 53 |
| 2.3.1.1 反応速度定数算出 .....            | 53 |
| 2.3.1.2 熱力学データ算出 .....            | 54 |

|  |     |
|--|-----|
| 2.3.1.3 詳細反応シミュレーション .....                       | 55  |
| 2.3.2 結果および考察.....                               | 55  |
| 2.4 まとめ .....                                    | 60  |
| 第二章 参考文献 .....                                   | 61  |
| <br>   |     |
| 第三章 重合性モノマーのプロセス限界条件定量.....                      | 63  |
| 3.1 想定プロセスにおける限界条件定量.....                        | 64  |
| 3.1.1 想定プロセス選定.....                              | 64  |
| 3.1.2 限界条件定量手法.....                              | 65  |
| 3.1.3 結果および考察.....                               | 65  |
| 3.1.3.1 アクリル酸.....                               | 65  |
| 3.1.3.2 アクリル酸メチル .....                           | 68  |
| 3.2 発熱反応解析および限界条件定量における簡易手法に関する検討.....           | 70  |
| 3.2.1 理論 .....                                   | 70  |
| 3.2.2 実験手法 .....                                 | 72  |
| 3.2.3 結果および考察.....                               | 74  |
| 3.3 まとめ .....                                    | 76  |
| 第三章 参考文献 .....                                   | 77  |
| <br>   |     |
| 第四章 重合性モノマーの熱暴走現象解析.....                         | 78  |
| 4.1 小規模熱暴走試験.....                                | 80  |
| 4.1.1 実験手法 .....                                 | 80  |
| 4.1.2 結果および考察.....                               | 80  |
| 4.1.2.1 アクリル酸およびマイケル付加物 .....                    | 80  |
| 4.1.2.2 アクリル酸メチル .....                           | 84  |
| 4.2 熱暴走時における反応生成物分析.....                         | 86  |
| 4.2.1 手法 .....                                   | 87  |
| 4.2.1.1 重合性モノマーの重合熱測定および自発熱重合物の取得.....           | 87  |
| 4.2.1.2 自発熱重合物の発生ガス分析 .....                      | 87  |
| 4.2.1.3 アクリル酸マイケル付加物の重合熱の推算 .....                | 88  |
| 4.2.1.4 アクリル酸熱暴走における水生成量の定量 .....                | 89  |
| 4.2.2 結果および考察.....                               | 90  |
| 4.2.2.1 アクリル酸、アクリル酸メチル、メタクリル酸メチル熱重合物の発生ガス分析..... | 90  |
| 4.2.2.2 アクリル酸マイケル付加物熱重合物の発生ガス分析 .....            | 105 |
| 4.2.2.3 アクリル酸熱暴走における水生成量の定量 .....                | 110 |
| 4.3 重合性モノマーの熱暴走リスクシナリオ特定.....                    | 112 |

|                  |     |
|------------------|-----|
| 4.4 まとめ .....    | 115 |
| 第四章 参考文献 .....   | 116 |
| 第五章 結論 .....     | 117 |
| 4.1 本研究の成果 ..... | 117 |
| 4.2 今後の課題 .....  | 119 |
| 論文および学会発表業績..... | 120 |
| 謝辞               |     |



## 第一章 緒論

### 1.1 緒言

化学プロセスは反応や分離等の単位操作により化学物質を変化させることで目的の製品を得る工学システムであり、系内のエネルギー、特に熱収支および物質収支に基づき高効率、高品質、高安全性を目指し設計される。近年では、その制御体系の高度化・自動化が加速する一方で、自然災害の激甚化、設備の高経年化も進展し、度重なる経済危機や社会情勢の変化による人材育成、技術伝承の遅れといった課題を抱えている。取り扱う化学物質の異常反応をはじめとする設計条件逸脱に端を発し系内熱収支制御に失敗すると、生産効率、品質を損なうだけでなく熱暴走による爆発、火災、漏洩等の化学災害を引き起こし社会に甚大な負の影響を及ぼす。これまで、この化学物質、人、機器等から成る複雑な工学システムに対し、独立多重防御層の概念が発達し災害防止、安全性向上に利用されてきた。化学物質の観点では、物質が引き起こす反応の速度や放出エネルギーの定量化により防御層設定が可能となる。本分野においては、単一過程で進行する化学反応に対しては十分に有効性が示されているが、複数の反応が逐次、競争的に進行する複雑過程を有する反応では限界条件定量や防御層設定が困難な状況にある。

重合性モノマーは、無数にある化学物質の中で複雑過程を有する反応を容易に引き起こす物質群のひとつである。重合性モノマーは内部に不安定な炭素-炭素二重結合(ビニル結合)を有しており、この結合を起点に多様な反応を示す。特に、単独で引き起こす自己開始による自発熱重合は発熱によって熱暴走に起因する爆発、火災、漏洩等の災害を世界中で引き起こしてきた。近年では、国連やGHSなどの国際機関にてその熱危険性が懸念され評価法の確立が求められているが、その反応機構や熱力学変化、速度に関する理解は十分とは言えない状況である。ラジカル重合の自己開始、成長、停止過程のメカニズムだけでなく、他の反応が重合を誘発させる可能性や、それらを抑制、防止する手段を明らかとする反応理解が求められる。また、これらの現象が重合性モノマー取扱プロセスでどのように発現、進展し生産効率・品質・安全性に影響を及ぼすかを事前に把握する必要がある。重合性モノマーをはじめとする反応性化学物質を取り扱うプロセスの最適化および安全性向上には、分析技術と化学反応理論に基づく現象理解の追究と、特定のプロセス環境下を想定した起こり得るシナリオの特定・評価が不可欠である。

本研究は、重合性モノマーの反応機構解明および反応解析に基づく想定プロセス内の異常反応・熱暴走の現象理解を目的とした。実験化学、計算化学手法を用いた反応解析結果に基づき、想定プロセスの進展現象およびリスクシナリオを特定した。熱および物質収支の観点で設計条件を決定するための発熱反応解析、設計条件逸脱時に軌道修正が不可能となる限界を定めるプロセス限界条件定量、熱暴走後の現象を理解する熱暴走現象解析の三つを実施した。一連の解析・評価結果から、化学反応論に基づく物質安全の視点から特定プロセス情報に基づくプロセス安全を検討するフレームを考案した。

## 1.2 研究目的

本研究の目的は、重合性モノマーの反応機構解明および反応解析に基づく想定プロセス内の異常反応・熱暴走の現象理解である。これによりプロセス安全のための事前の反応解析・リスクシナリオ抽出・防御層設定といった一連の取り組みに対するフレームを考案する。これらの達成により、ある化学プロセスにおける重合性モノマーが引き起こす種々反応による熱暴走危険性を評価し、重合性モノマー取り扱いプロセスにおける高効率・高品質・高安全性の確保に資する。

本研究は大きく三つの検討を実施する。第一に、代表的な重合性モノマーであるアクリル酸(以下、AA と略記)、アクリル酸メチル(以下、MA と略記)が呈する化学反応を実験および計算により解析し、発熱反応が起因する発熱速度に関する情報を得る。これらの物質は、ラジカル重合の他にイオン反応であるマイケル付加反応や自動酸化反応などを呈する、複数の反応機構を有しており複雑反応系の熱危険性評価の要点に関し理解する上で重要である。第二に、得られた発熱速度に基づき貯蔵プロセスにおける品質管理限界条件や熱暴走限界条件を算定した。貯蔵プロセスでの検討は、重合性モノマーの熱危険性に起因する災害事例が多く重要であり、加熱・放熱現象が少なく熱収支式が最も単純であるため化学反応の複雑性に着目する点で有効である。第三に、熱暴走後の現象把握のために熱重合物の生成・熱分解機構に関する解析を実施する。最終的には上記で抽出されたすべてのリスクシナリオとその限界条件の定量情報、防御層を整理し全体としての有効性を考察する。

## 1.3 論文の構成

本論文では、ある条件において化学物質が示す性質は自然法則(真理)により決定されると考える。経験のない化学災害を未然に防止するには、取り扱う化学物質が広範かつ多様な条件において示す性質を予め理解することが求められる。一方、個別の工学システム最適化やある災害の再発防止においてはシステム固有の条件において化学物質が示す性質を優先的に理解することが求められる。本研究では、これら二方向の要求事項に対し効果的に取り組むことを目指した。ある化学プロセスの生産効率・品質・安全性の向上について考えるとき、特定のリスクシナリオを考え発現する化学反応を把握することが求められる。一方で、リスクシナリオ特定にはプロセス内で存在する化学物質が広範な条件で生じ得る現象を理解しなければならない。研究室等における事前の化学反応解析では、ある条件での解析結果が新たなシナリオ特定に有効に働く場合がある。そこで、反応解析によるリスクシナリオ特定とリスクシナリオ進展を想定した反応解析条件の再設定といったサイクルが有効であると考えた。Figure 1.3.1 に考案した反応解析およびリスクシナリオ特定フレームと本論文の構成を示す。本反応解析フレームは、実験室をはじめとする研究開発施設(ラボ)におけるプロセス設計の事前検討においてを前提として考える。プロセス系内に存在し得る物質、例えば原料、溶媒、中間体、副生成物、触媒、安定剤などが示す性質に基づきリスクシナリオが決定する。これらの物質と外部の金属錆、水、空気、熱媒など、外部から混入し得る物質を特定

することで一部の外部要因によるリスクシナリオ特定が有効に実施できる。

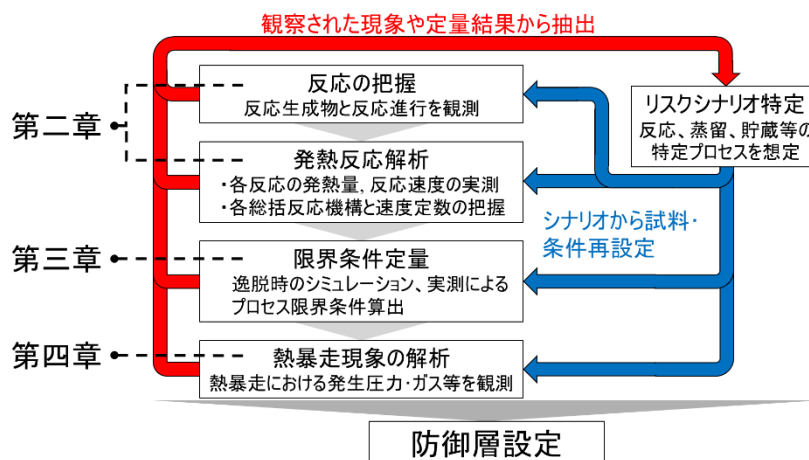


Figure 1.3.1 反応解析およびリスクシナリオ特定フレームと本論文の構成

本論文は大きく三つの構成に分かれる。第一に、物質収支・熱収支に基づき適切な設計条件を探索するための発熱反応解析、第二に、プロセス運用中における異常あるいはその兆候を早期に検知し軌道修正するための時間的猶予や、軌道修正が不可能となる条件を特定する限界条件定量、第三に、熱暴走に至った後のシナリオを特定・評価しその緩和・軽減策を検討するための熱暴走現象解析、である。これらを考案したフレームに則り実施することでリスクシナリオ特定・評価に対するフレームの有効性を検証した。

第一章では、緒論として研究目的および本論文構成について述べ、関連する既往研究や技術について整理した。

第二章「重合性モノマーの発熱反応解析」では、研究対象である重合性モノマーに対して、自己開始による自発熱重合や AA マイケル付加反応などの熱量測定、反応速度解析を実施し、反応速度を定式化した。反応解析の温度条件によって観測される発熱反応が異なることが分かったため、必要に応じて実験試料や条件を再設定した解析を実施した。また AA マイケル付加反応に関しては純理論的な反応解析も実施し、反応メカニズムの理解とそれに基づく熱暴走の予防対策を提案した。

第三章「重合性モノマーのプロセス限界条件定量」では、第二章で取得した発熱反応の発熱量および反応速度から設計条件から逸脱時に軌道修正が不可能となる限界条件を定量した。対象プロセスは、重合性モノマーにおいて最も災害が懸念され、化学物質の発熱が熱収支を支配する、貯蔵プロセスとした。本研究では、生産効率および品質の観点で軌道修正が不可能と判断する品質限界と、安全性の観点で熱暴走による軌道修正が不可能となる熱暴走限界といった二つの限界を定量化した。また、本研究における解析手法より簡易に発熱反応解析やプロセス限界条件定量を実施する手法について検討した。ここでは重合性モノマーに加えて熱危険性が懸念される化学物質を対象に手法の有効性を検証した。

第四章「重合性モノマーの熱暴走現象解析」では、防御層が突破されて熱暴走が生じた際

の現象に関し解析した。はじめに小規模熱暴走試験により熱暴走時の自己発熱速度や圧力上昇速度等を測定し、起こりうる熱暴走シナリオを特定した。その後、圧力上昇の原因となる生成物を定性および定量把握するために発生ガス分析、水生成量の定量を実施し、さらなるリスクシナリオを特定した。最終的に第二章、第三章での結果を総括して AA および MA 貯蔵プロセスにおけるリスクシナリオをイベントツリー形式で整理した。

第五章では得られた成果と今後の課題について総括し、本論文の結論とした。

#### 1.4 化学プロセスと独立多重防御層

化学プロセスは化学物質に対し、運転員、機器を介し反応、分離等の複数の単位操作により変化させることで目的の製品を得る工学システムであり、系内のエネルギー、特に熱収支および物質収支に基づき高効率、高品質、高安全性を目指し設計される。その内部は、反応、蒸留、結晶化、ろ過、貯蔵等の複数の単位操作で構成され、化学物質、人、機器等から成る複雑なシステムである。このシステムに対し、独立多重防御層(Independent Protection Layers)の概念が進歩してきた。はじめは防御層(Layers of protection)という概念を Drake と Thurston [1]が考案し、米国 Center for Chemical Process Safety (CCPS)が化学プラントに適用した[2]ものである(Figure 1.4.1)。

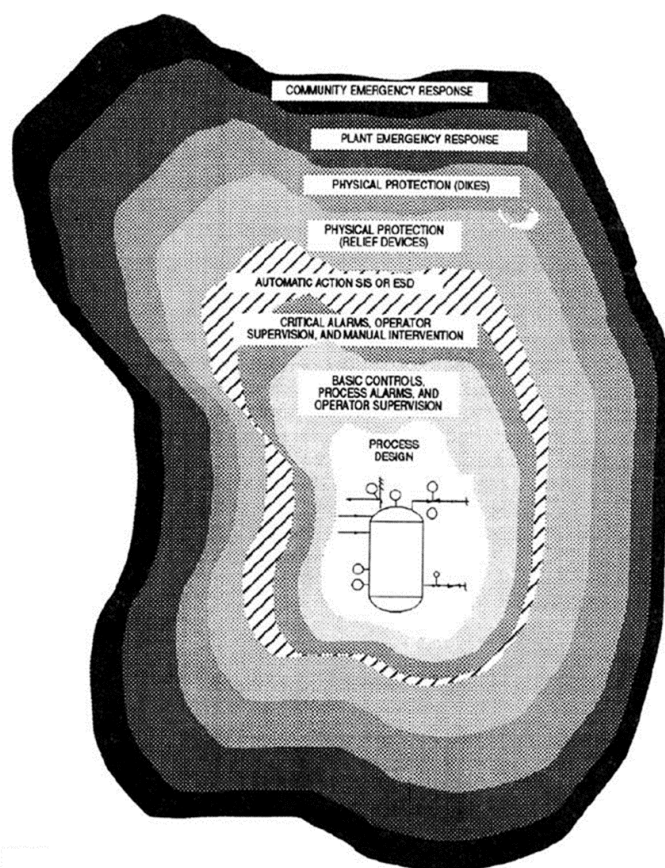


Figure 1.4.1 独立多重防御層(米国 CCPS[2])

各防御層は下記のとおりである。

- IPL1: 本質安全設計 (Inherent Safer Design)  
プロセス設計における本質安全の領域
- IPL2: 基本プロセス制御システム (Basic Process Control System)  
Distributed Control System (DCS)など通常運転時のプラント監視を主目的とするシステムで、プロセス値が設定値から逸脱した際に警報を発生し、運転員の介入等を要求する領域
- IPL3: 警報・運転員による介入  
軌道修正のための運転員の介入に必要な時間が十分にある領域
- IPL4: 安全計装システム  
計装によるインターロックシステムなどの緊急停止措置が行われる領域(運転員の介入に必要な時間がなく、自動的にプラント停止に至る)
- IPL5: 物理的防御(安全弁)  
安全弁や破裂版などの過圧防御システムが作動し、装置外へ化学物質が放出される領域
- IPL6: 物理的防御(防液堤)  
防液堤、防油堤などにより装置外へ漏洩した液を局所化する措置が行われる領域
- IPL7: プラント敷地内緊急対応計画  
プラント運転員など、敷地内の人員が退避をはじめとする緊急時対応が行われる領域(事業所内で予め計画をたてる)
- IPL8: 地域防災計画  
プラント敷地外の地域住民が避難をはじめとする緊急時対応が行われる領域(事業所と行政とで予め計画をたてる)

IPL4 までは化学物質をプロセス系内に封じ込められている状態であり、IPL5 以降の防御層では系外放出された化学物質による急性毒性、大気汚染、着火爆発等の負の影響を緩和・軽減(Mitigate)する領域となる。

欧州の研究グループにおいては、CCPS IPL1 の本質安全設計と類似の概念である QFS [3] (Quick onset, Fair conversion, Smooth temperature profile (近年では Safety と表される)) design が提案されている。QFS design とは生産効率、品質、安全性に関する三要素が十分に満たされている設計を意味する。また、Steensma と Molga [4]はより独立防御層の概念を化学反応器の視点で再構成し、三つの防御線(Three lines of defense)と表している。それらは、下記の三つである。

1. プロセス設計における最適な運転条件の選択
2. プロセス運転における異常およびその兆候の早期発見システムの構築
3. 熱暴走時の適切な対応システムの構築

防御層設定のための化学物質の特性評価においては、反応速度および放出エネルギーの把握が重要である。これは現象の速度や伝播エネルギーの大きさにより、防御層における対策実施の猶予時間が限定され、防御層が有効である限界が決定されるからである。現象の速度と放出エネルギーが著しく大きい現象は爆轟や爆燃があり、これらに対して防御層を設定するのは困難である。一方で、凝縮物質の発熱反応による熱暴走は爆轟現象に比べれば防御可能となる余地が大きい。以上の現象における進展およびエネルギー伝播に関する基本理論としては、熱爆発理論がある。1.6 および 1.7 では、熱爆発理論に基づく反応プロセス設計および物質の反応速度と放出エネルギーを把握する熱危険性解析に関する既往研究、技術をまとめて述べる。

### 1.5 熱爆発理論に基づく反応プロセス設計

反応メカニズムと熱暴走が理論的にどのような関係にあり、それを既往研究者らがどのように解析してきたかについて述べる。反応プロセスで検討がなされてきており、その理由は化学品製造の根幹を担うプロセスであり、かつ目的に応じて複雑な操作を要求する場合があることが挙げられる。なんらかの理論に基づいて熱暴走が発生する条件を特定、予測する技術に関して以下に概説した。

熱暴走が起こり得るか否か、またどのように進展していくかを理論的に計算する技術は欧州の研究グループを中心に、反応プロセスのバッチ・セミバッチ・連続槽型反応器を対象とした研究により発達した。Westerterp と Molga はそれらの研究と安全設計や熱暴走防止技術に関する研究に関しレビュー[4]している。

冷却速度が反応の発熱速度よりも低い場合、系の温度が上昇する。高温では反応速度が上昇し、発熱速度もさらに増加する。反応の発熱速度は指数関数的に増加する一方、反応器の冷却能力は温度に対して線形であるため、冷却能力は温度上昇に伴って不十分となる。その結果、熱爆発あるいは熱暴走が進行する。本分野において最も古典的な理論は Semenov [5, 6]が唱えた熱爆発理論である。熱収支の発熱速度は温度の指数関数であり、放熱速度はニュートン冷却則に従い温度に対し線形に変化する。直線の傾きは容器および物質の総括熱伝達係数  $U$  と伝熱面積  $S$  の積で表され、冷却速度がゼロのときの温度が冷媒温度と等しくなる。この熱収支は Figure 1.5.1 に示されるような Semenov 図であり熱収支は発熱速度( $q_1$ )と除熱速度( $q_2$ )が等しい時、すなわち蓄熱速度がゼロとなる釣り合いが取れる。これは Semenov 図では発熱曲線(1)と除熱直線による二つの交点を意味する。低温側の交点  $T_1$  は安定な平衡点である。 $T_1$  から温度が高温側にずれると除熱が支配的になるため温度は発熱速度と除熱速度が等しくなる点まで下がり、系は平衡点  $T_1$  に再び達する。逆に  $T_1$  から低温側にずれば、発熱が支配的になり温度が上昇して同様に平衡点  $T_1$  に達する。発熱速度が小さい反応であれば発熱速度を示す直線は左側に平行移動し、発熱曲線(2)と除熱直線が接するときの冷媒温度( $T_2$ )を臨界温度  $T_c$  と呼ぶ。系の温度が臨界温度より高い場合、冷却直線は発熱曲線との交点を持たず熱暴走を避けることはできない。

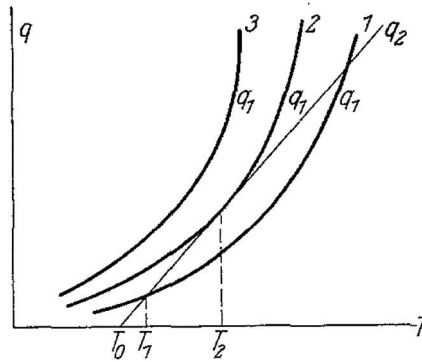


Figure 1.5.1 Semenov 図 (N. N. Semenov, (1928)[5])

(i) 0 次反応、バッチ反応器

ここでは系を最も簡略に考え、定常 0 次反応のバッチ反応器における熱収支[7]を考える。発熱速度  $q_{ex}$  を温度の関数で表すと、次式(1.1)となる。

$$q_{ex} = A \cdot \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) Q \quad (1.1)$$

ここで、 $A$  は頻度因子 [ $s^{-1}$ ],  $E_a$  は活性化エネルギー [ $kJ \cdot mol^{-1}$ ],  $R$  は気体定数 [ $J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$ ],  $Q$  は反応熱 [ $J$ ] である。臨界温度を考えると次式(1.2)のとおり反応の発熱速度は反応器の冷却速度  $q_{cool}$  と等しい。

$$q_{ex} = q_{cool} \Leftrightarrow A \cdot \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) Q = UA(T_c - T_0) \quad (1.2)$$

このとき、発熱曲線と冷却直線は接しており温度微分値も一致し次式(1.3)となる。

$$\frac{dq_{ex}}{dT} = \frac{dq_{cool}}{dT} \Leftrightarrow \frac{E_a}{RT_c^2} A \cdot \exp\left(-\frac{E_a}{RT_c}\right) Q = UA \quad (1.3)$$

式(1.2), (1.3)より臨界温度  $T_c$  から冷媒温度  $T_0$  の温度差を次式(1.4)で表わすことができる。

$$\Delta T_c = T_c - T_0 = \frac{RT_c^2}{E_a} \quad (1.4)$$

よって、この系において  $T - T_0 \leq RT^2/E$  ならば熱暴走が起こらないことを意味する。Barkelew [8]は一次反応のバッチプロセス反応器で実験的に  $T - T_0 \leq RT^2/E$  ならば熱暴走が起こらないことを、Van Welsenaere と Froment [9]は  $T - T_0 \leq RT^2/E$  の場合でも熱暴走が起こらないことを検証した。また、臨界温度は次式(1.5)から求まる。

$$T_c = \frac{E_a}{2R} \left( 1 \pm \sqrt{1 - \frac{4RT_0}{E_a}} \right) \quad (1.5)$$

ただし、一般的な反応において二つの解のうち一方は計算結果が 10000 K を越え、非現実的であるため次式(1.6)の一解を得る。

$$T_c = \frac{E_a}{2R} \left( 1 - \sqrt{1 - \frac{4RT_0}{E_a}} \right) \quad (1.6)$$

(2)  $n$  次反応、バッチ反応器

0 次反応を考えるとということは、反応における反応物の消費を考えないということである。Balakotaiah は Adler と Enig [10] は反応物消費を考慮したバッチ反応器における熱爆発理論に基づく臨界条件を考えた。物質および熱収支式は、次式(1.7), (1.8)となる。

$$C_p \rho \frac{\partial T}{\partial t} = -\frac{\lambda}{r^2} h_{eff} (T - T_0) + Q \times c_A^n \times A \cdot \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) \quad (1.7)$$

$$\frac{dc_A}{dt} = -c_A^n \times A \cdot \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) \quad (1.8)$$

ここで、 $C_p$  は比熱容量 [ $J g^{-1} K^{-1}$ ],  $\rho$  は密度 [ $g m^{-3}$ ],  $\lambda$  は熱伝導率 [ $W m^{-1} K^{-1}$ ],  $r$  は代表長さ [ $m$ ],  $h_{eff}$  は熱伝達と熱伝導の比を示す有効熱伝達係数[-],  $c_A$  は反応物の濃度 [ $mol m^{-3}$ ] である。式(1.7), (1.8)は種々の無次元数により次式(1.9), (1.10)で表される。

$$\frac{d\theta}{d\tau} = \delta(1 - \alpha)^n \exp\left(-\frac{\theta}{1 + \varepsilon\theta}\right) - h_{eff}\theta \quad (1.9)$$

$$\frac{d\alpha}{d\tau} = -\frac{\delta}{B}(1 - \alpha)^n \exp\left(-\frac{\theta}{1 + \varepsilon\theta}\right) \quad (1.10)$$

ここで  $B$ : は無次元断熱温度上昇(または反応数)[-],  $\theta, \theta_c$  は無次元温度, 臨界無次元温度 [-],  $\alpha$  は反応率または無次元濃度(物質質量)[-],  $\eta$  は無次元熱伝達係数[-],  $\varepsilon$  は無次元活性化エネルギー[-],  $n$  は反応次数[-] である。

$$B = \frac{E_a}{RT_0^2} \times \frac{Q}{C_p \rho}, \quad \theta = \frac{E_a}{RT_0^2} (T - T_0),$$

$$\alpha = 1 - \frac{C_A}{C_{A0}}, \quad \eta = \frac{h_{eff}}{\delta} = \frac{(j+1) \frac{hr}{\lambda}}{\frac{E_a}{RT_0^2} Q (1 - \alpha)^n \frac{r^2}{\lambda} \times A \exp\left(-\frac{E_a}{RT_0}\right)}, \quad \varepsilon = \frac{RT_0}{E_a}$$

ここで  $j$  は熱移動形状係数[-] であり、無限平板で  $j=1$ , 円筒で  $j=2$ , 球で  $j=3$  である。式(1.9), (1.10)より次式(1.11)を得る。

$$\frac{\phi}{B} \frac{d\theta}{d\alpha} = 1 - \frac{\eta(\theta - \theta_c)}{B(1 - \alpha)^n \exp\left(-\frac{\theta}{1 + \varepsilon\theta}\right)} \approx 1 - \frac{\eta\theta e^{-\theta}}{B(1 - \alpha)^n} \quad (1.11)$$

$\phi$  は phi 値[11] またはルイス数[12] [-] である。

$$\phi = \frac{(mC_p)_{Reactor}}{(mC_p)_{Fluid}} = 1 + \frac{(mC_p)_{Vessel}}{(mC_p)_{Fluid}} \quad (1.12)$$

添え字はそれぞれ反応器全体、流体、反応容器を示す。式(1.11)の積分曲線である無次元温度-反応率の曲線から蓄熱速度が 0 となる領域を熱暴走境界と考える (Figure 1.5.2)。Balakotaiah らは Adler と Enig の研究を進展させ、0 次反応と 1 次反応で無次元断熱温度上昇と無次元熱伝達係数の関係を表わす平面で表した (Figure 1.5.3)。この予測結果は Heiszwolf と Fortuin[13] により 1 次反応において実験的に検証されている。



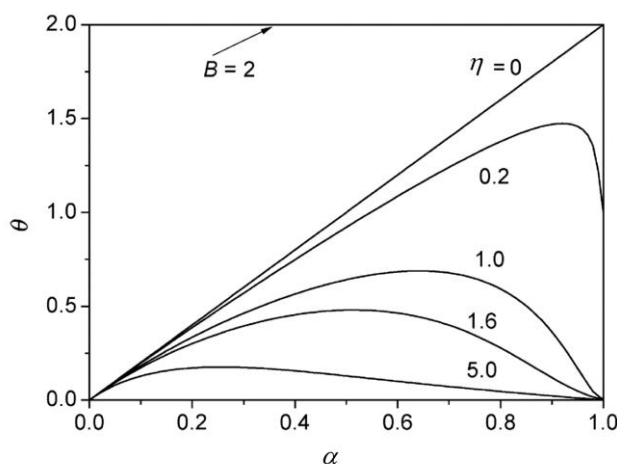


Figure 1.5.2 Adler と Enig [10]の熱暴走境界図( $\phi=1, B=2, n=1, \theta_c=0, \varepsilon=0.05$ )

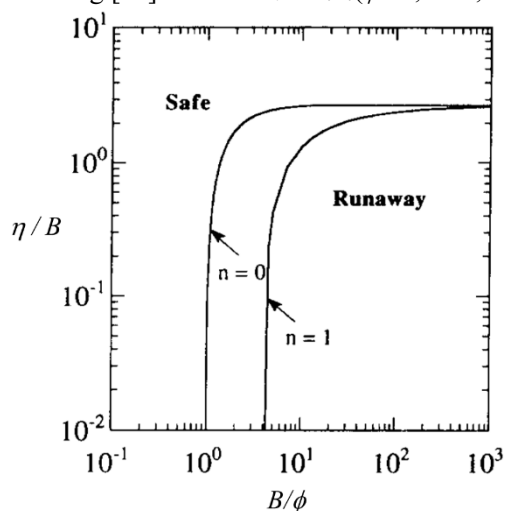


Figure 1.5.3 Balakotaiah ら[12]の0次および1次反応における熱暴走境界図( $\theta_c=0, \varepsilon=0$ )

### (3) $n$ 次反応、セミバッチ反応器

セミバッチ反応器においては、Hugo と Steinbach [14-16]が低温での投入原料の蓄積が後の熱暴走の要因になることを観測した。彼らは均一系のセミバッチ反応器における熱暴走条件と投入原料の蓄積が小さく円滑に運転できる条件を線図によって示した。熱暴走領域と非熱暴走領域の境界条件では経験的に、反応速度と投入速度の比であるダムケラー数  $Da$  が投入原料の熱容量と熱伝達量の比である修正 Stanton 数  $St$  以上になることを示した。Steensma と Westerterp は液-液非均一系セミバッチ反応器における分散相と連続相それぞれにおける熱暴走境界図を作成した。反応速度の遅い反応[17]と速い反応[18]で研究され、反応速度が速い反応でも、供給された反応物が懸濁液滴の内部で蓄積が起これば熱暴走を引き起こし得ることが示された。彼らが示した境界図は反応性を示す関数  $R_y$  と発熱性を示す関数  $Ex$  を縦軸と横軸となっており (Figure 1.5.4)、それらは次式(1.13), (1.14)のように無次元数で定義される。

$$Ex = \frac{\Delta T_{ad,0} E_a / R}{T_c^2 (R_H + U * \times Dale) e} \quad (1.13)$$

$$Ry = \frac{\Delta(v_A/v_B) m Da_c}{(R_H + U * \times Dale) e} \quad (1.14)$$

境界図には蓄熱や顕著な反応、着火が起こらない領域も図示されており、冷却能を示す関数  $Co$  (修正 Stanton 数に類似) および発熱反応が分散相と連続相のいずれで起こるかに依存する。

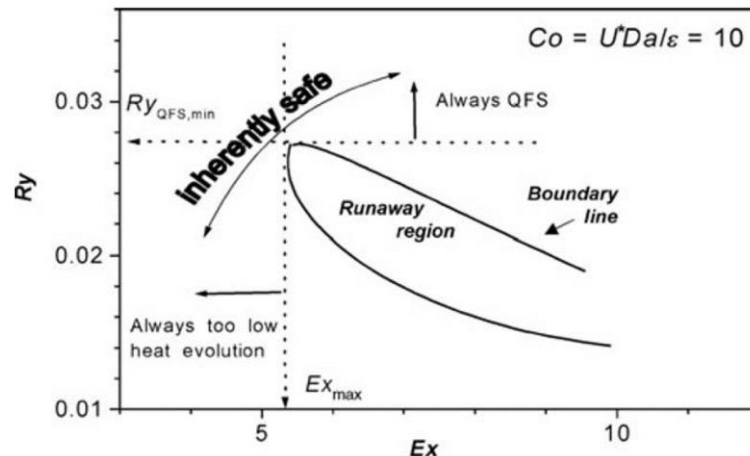


Figure 1.5.4 セミバッチ式反応器における熱暴走境界図(Steensma, Westerterp, (1991) [17, 18])

van Woezik と Westerterp[19, 20]は非常に発熱性の高いニトロ化反応システムにおける連続反応に関する実験結果を発表した。彼らは系内の反応速度を正確に定量し、Westerterpらが連立微分方程式によって記述した反応器内の熱暴走境界を検証した。一方で熱暴走防止や安全運転条件には Steensma と Westerterp が唱えた冷却数  $Co$  よりも大きな値が必要であり、本質安全のための運転条件に関する概念を提案した。

本分野における最新のレビュー記事[21]では、上記のダイアグラムをはじめとする、既往の評価基準を温度推移の安定性に基づく基準(Stability-based criteria)、温度曲線の形状に基づく基準(Geometry-based criteria)の二つに分類し解説している。

反応の kinetics と熱暴走境界の関係について、Maestri と Rota[22, 23]は Hugo や Westerterpらが研究対象としたものとは異なる kinetics を有する反応系に対し熱暴走境界を計算している。境界図は kinetics の影響により異なっていることが示されたが、時間的空間的にどの部分に kinetics の影響が生じているかに関する議論はなされていない。また Hugo は 2 次反応に関して熱暴走境界を計算し、良い結果を与えることを示したが、複数の反応が逐次、競争的に生じそれらが相互影響するような自触媒反応には適用できないことも示された。以上のように単一の反応に対しては、kinetics 情報から最適な設計条件を選択する技術が確立されているが、自触媒反応を含む複合反応系では検証されていないのが現状である。

Maestri らおよび Guo らはファインケミカルや製薬業界のセミバッチ反応プロセス設計に

において反応 kinetics を決定せずに反応モデルフリーで熱安全性の高い条件を探索する方法の開発を試みている[24-27]。これにより、特に kinetics 情報の取得に時間を要する当該分野において短期間で安全設計を目指すものである。しかし、現状としては課題も多く、一部の反応系のみでの有効性が示されている。一方で最近では、詳細反応モデルとそれに基づくシミュレーションと熱暴走境界の考え方を組み合わせた研究も Pao により気相反応を対象に実施されている[28, 29]。

プロセス運転条件を適切に選択しても、熱暴走からプラントを完全に防御することはできない。設計における事前検討に加えて、プラント運転中の熱暴走シナリオにつながる予期せぬ事態を検知するための対策が必要である。これに関しては、Zaldivar、Strozzi およびその共同研究者によって開発された早期異常検知システム[30-40] (Early Warning Detection System; EWDS)がある。これに関しても事前の反応 kinetics の理解は重要である。

## 1.6 化学物質の熱危険性解析

化学プロセスで取り扱う化学物質に対する事前の熱危険性解析は不可欠であり、その検討フローは国際的に認知された複数の試験法を組み合わせたものである。本項では、ドイツ Hoechst AG 社の Grewer が提案した熱危険性解析フロー[41]と、米国 CCPS の反応性解析ガイドライン[42]の二つについて述べる。

### (1) ドイツ Hoechst AG 社 T. Grewer の熱危険性解析法

Grewer は 1980 ~ 1990 年代において化学プロセス設計のための熱危険性解析法について述べており、現在においてもその概念や考え方は広く採用されている。著書[41]では Gygax と Stoessel が提案した反応プロセスの冷却喪失シナリオ[7]における目的反応と二次反応に分け解析フローを示している。目的反応に関する熱危険性解析については 1.5 での記述内容と共通する部分が多いため、ここでは二次反応の解析フローに関し概説する。

Figure 1.6.1 に二次反応に対する熱危険性解析フローを示す。二次反応および発熱分解反応は、反応プロセス条件から逸脱した条件で生じるため、一般的な反応を考えなければならない。まずは対象の物質または混合物が発熱反応を引き起こすかを調査するために示差熱分析(DTA)や示差走査熱量測定(DSC)などを実施する。続いて DSC 結果における発熱量を評価する。熱危険性がないとされる発熱量の基準として一般に合意されるものは存在しないが、統計的に 50 K 以下の断熱温度上昇を示す現象は、反応速度を上昇させることは稀であることが示されている。断熱温度上昇が 50 K となる発熱量は、液体物質の平均的な比熱  $2 \text{ J g}^{-1} \text{ K}^{-1}$  を考慮すると、 $100 \text{ J g}^{-1}$  であるといえる。1.5 で述べた無次元断熱温度上昇  $B$  がより良い基準となるが、これは調査の予備段階ではわからない。二次反応に関しては、発熱量(図中  $-\Delta U$ )が  $100 \text{ J g}^{-1}$  未満であれば、熱危険性に関する追加試験はほとんどの場合、必要性は低い。

熱危険性が存在する物質の場合は、続いて爆発性に関し評価する。ここにおいても DSC 発熱量を基準とする。爆発性を有することが知られている物質として発熱分解の発熱量が  $500 \text{ J g}^{-1}$  未満のものは存在しない。これに対し、国連危険物輸送委員会は、自己反応性試験の発熱量の基準値として  $300 \text{ J g}^{-1}$  を定義しており、この値を超える場合に爆発性を評価する試験が必要である。発熱量が  $300 \text{ J g}^{-1}$  未満あるいは爆発性を示さない物質に関しては可燃性や燃焼性に関する試験を実施する。

発熱量が  $100 \sim 200 \text{ J g}^{-1}$  以上の物質は二次反応の開始温度を特定する必要がある、この判定は通常は断熱試験に基づくが、ここではまず DSC における発熱開始温度から判定する方法を述べる。判定では DSC 発熱開始温度が設計反応温度より  $100 \text{ K}$  以上低い場合は安全であると判断する経験的な“ $100 \text{ K}$  ルール”を採用する。これは、DSC 結果と断熱測定結果との比較から導き出された相関に基づいている。ただし、反応の活性化エネルギーが著しく低い場合“ $100 \text{ K}$  ルール”を採用できず、活性化エネルギーの評価は異なる昇温速度を用いた DSC 試験で実施する。少なくとも 2 回の DSC 試験を行い、昇温速度の対数に対する発熱開始温度をプロットし直線の傾きを評価する。また、“ $100 \text{ K}$  ルール”[43]での開始温度は昇温速度  $10 \text{ K min}^{-1}$  の DSC 結果を指すため、例えば昇温速度が  $1 \text{ K min}^{-1}$  の場合は約  $70 \text{ K}$  に減少して評価する必要がある。

二次反応の開始温度を判定する試験について、続いて断熱測定に関し述べる。測定装置としては Accelerating Rate Calorimeter (ARC) や Vent Sizing Package (VSP) などの試験装置、Dewar 瓶などが用いられる。温度上昇速度が最大となるまでの誘導時間(TMR)とその温度依存性を測定するため、複数の試験を実施し、TMR が 24 時間となる温度( $\text{ADT}_{24}$ )を決定する。基準時間を 24 時間とするのは一般論であり、基準時間はプロセスにおける物質の滞留時間で決定する。反応プロセスにおける二次反応が開始しない限界温度は  $\text{ADT}_{24}$  から  $20 \text{ K}$  低い温度として検討する。このとき、温度は反応や蒸留のような加熱源がある場合、内容物の温度ではなく容器内壁面温度で評価する。長期間の貯蔵を想定する場合は、 $\text{ADT}_{24}$  による評価は不可能なため Brogli ら[44]が提案しているように、貯蔵時間に対応した長時間の等温試験による長期安定性の評価が必要である。また、輸送プロセスにおける物質を対象とする場合は自己加速分解温度(SADT)を決定しなければならない。

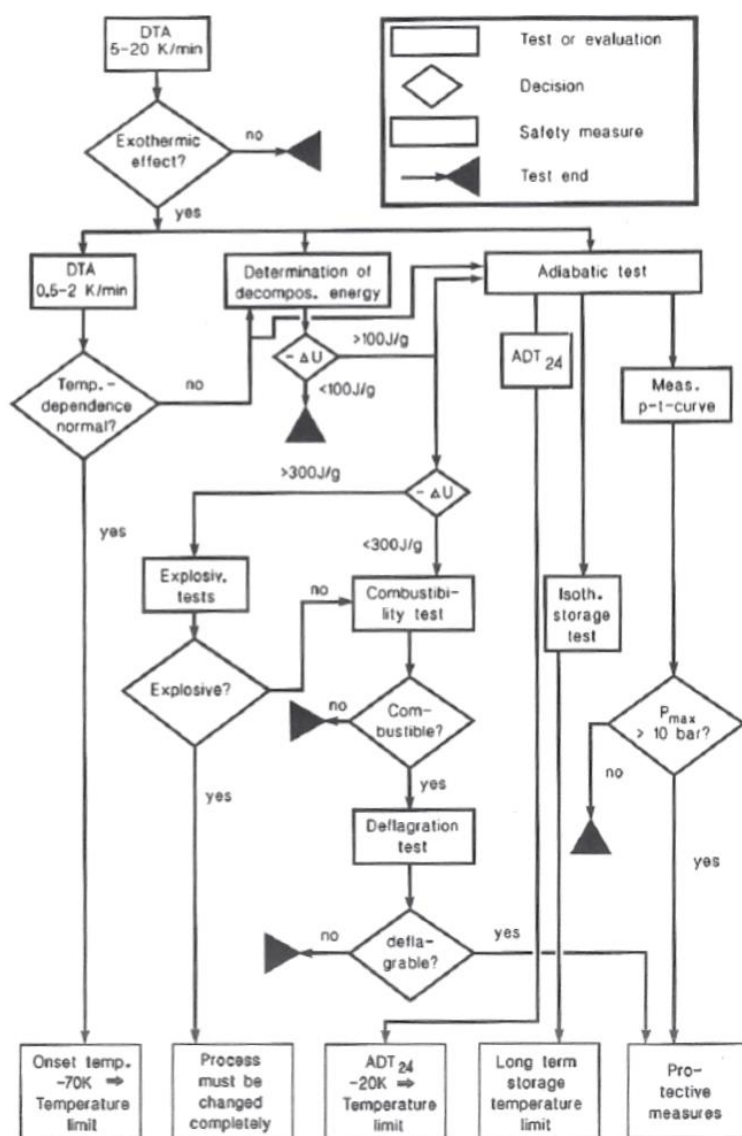


Figure 1.6.1 反応プロセスの二次反応に対する熱危険性解析フロー(Grewer (1994) [41])

## (2) 米国 Center for Chemical Process Safety (CCPS)反応性解析ガイドライン

Figure 1.6.2 に CCPS 反応性解析ガイドラインにおける熱危険性解析フローを示す。まず、Box 2 の理論的評価を実施し対象化学物質の分子構造に基づいて理論的にハザード評価を行う。文献調査により物質の物理化学的性質、熱力学データ、災害事例などの関連データを収集しデータが不足している場合、以下の三つを実施する。

1. 不安定な化学結合や官能基の特定
2. 潜在的な放出エネルギーの算出

分子構造から酸素バランスと分解熱を算出し、酸素バランスが-240 未満または +160 以上、かつ分解熱が  $100 \text{ cal g}^{-1}$  ( $420 \text{ J g}^{-1}$ )未満であれば、爆燃または爆轟を発生させる可能性が非常に低いとみなす。

### 3. プロセス内の他物質との反応性に関する推定

分子構造に基づきプロセス内の空気、水、酸化剤、可燃物、酸、アルカリ、触媒、微量金属、プロセスユーティリティーの物質と接触して反応することがないかを推定する。

続いて DTA や DSC などの熱安定性スクリーニング試験(Box 3 および 5)を実施することで発熱分解の可能性と発熱量を得る。これらのデータと Box 2 で評価したハザード情報は後の判断(Box 4, 7, 8 および 10)に利用する。スクリーニング試験では、熱分解と酸素との反応による発熱を区別するために、空気の存在下は非存在下で実施することが推奨される。

Box 4 における潜在的危険性に関しては以下 4 点を検討する。

1. 発熱量が  $50 \sim 70 \text{ cal g}^{-1}$  ( $200 \sim 300 \text{ J g}^{-1}$ )以上である
2. 構造式に有害な官能基が含まれる
3. 酸素バランスが爆発性を示す
4. 文献調査により危険な熱特性が明らかとなる

上記のいずれにも該当しない場合は、取扱危険性が低いと認められる可能性がある。

ここでは Box 7 における爆轟性、爆燃性に関して詳細は述べないが、摩擦感度試験や衝撃感度試験などの各種爆発性評価試験等により判定する。

Box 10 において、プロセス条件での熱安定性に関し検討する。蒸留塔、乾燥機、押出機、および混合装置のようなプロセス機器内の物質については、熱安定性に加えてガス発生量およびガス発生速度に関するデータが必要である。特に以下の三つに関し検討する。

1. プロセスにおける滞留時間、温度、圧力、化学組成の条件下で十分に安定であるか
2. (安定でない場合、)熱分解開始までの時間、発熱量、断熱温度上昇、自己発熱速度、圧力上昇速度、ガス化率(対象物質 1 mol あたりの熱分解生成ガスの物質質量)などの値はいくらか
3. プロセスにおいて放圧システムとして重要な特性は何か

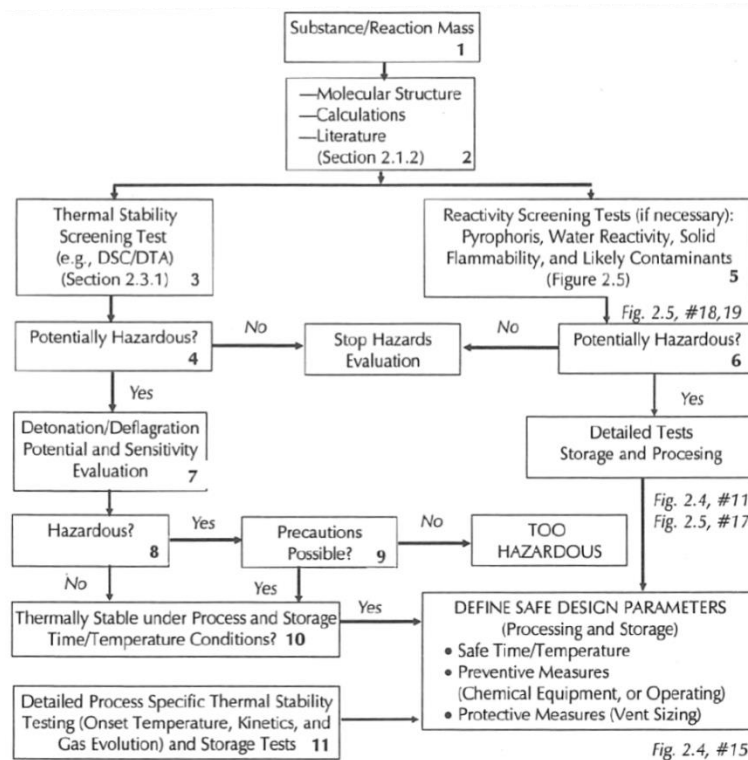


Figure 1.6.2 化学物質の反応解析・熱危険性解析フロー (CCPS, (1995) [42])

Box 11 に関しては、Figure 1.6.3 に詳細フローを示す。Box 13 および 14 においては、以下の 6 点に関し検討する。

1. 触媒および自触媒成分、阻害成分、液-液混合系における均一性を含むより詳細な熱安定性
2. 発熱分解の開始を防ぐための温度
3. 反応速度が最大になるまでの時間
4. 断熱温度上昇
5. 熱分解または熱暴走によるガス生成量およびガス生成速度
6. 外部加熱による物質のふるまい

試験装置としては、対象物質を取り扱うプロセス系のスケール、温度、材質などの条件に応じて選択する。例としては ARC、Advanced Reactive System Screening Tool (RSST)、Thermal Activity Monitor (TAM)、デュワー瓶、等周温型の反応熱量計などがある。これらの装置による試験は、発熱分解開始までの誘導時間や、微量金属、添加剤、不純物との混触危険性を評価するためにも利用できる。

ガイドラインでは、上記以外にもプロセス系内の酸素や水、酸化性物質と激しく反応する物質群に対する危険性解析フローについても述べている。

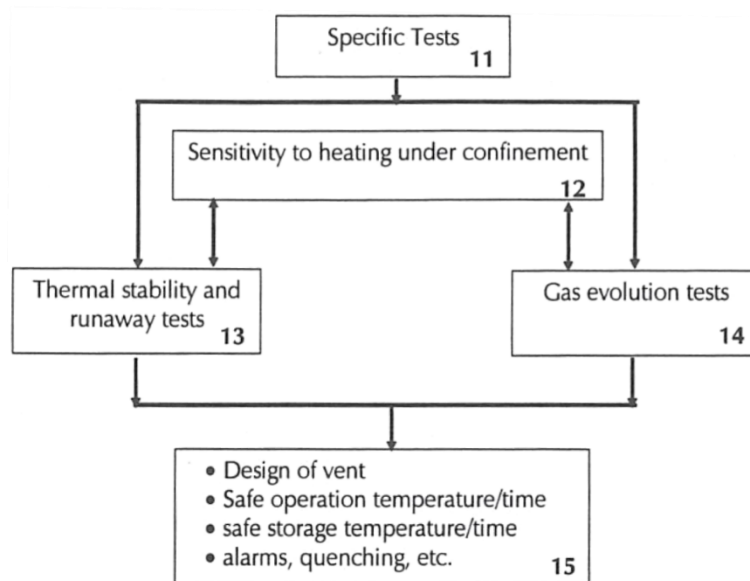


Figure 1.6.3 化学物質の熱危険性詳細解析フロー(CCPS, (1995) [42])

### 1.7 重合性モノマー

モノマーは重合反応を起こす基質となる化学物質で、合成樹脂や合成繊維、接着剤、塗料、プラスチックなど我々の身の回りのあらゆる材料の原料に用いられる。本研究における重合性モノマーとはモノマーの中でも主にフリーラジカル重合を引き起こしやすい性質を有するものを指す。重合性モノマーはビニル結合を有するため、単独で発熱反応であるラジカル重合を呈し、熱や光の作用によりラジカル開始反応が引き起ると発熱を伴いながら急速に高分子(ポリマー)を生成する。高分子生成に伴って系内の物質流動性や熱伝導性が大きく変化し、より断熱状態に近づくため放熱や冷却が著しく困難となるため、ひとたびラジカル開始に至ると温度上昇の制御ができないまま熱暴走を引き起こす可能性が高い。そのため、一般に流通する重合性モノマーにはラジカル開始を防ぐためラジカル禁止剤が添加され、禁止剤はモノマー種に合わせて数十～数百 ppm オーダーで作用し、重合反応プロセスにて目的の高分子を得る際に除去される。これは禁止剤自体が高分子化に際しては原料であるモノマーの不純物として品質を下げるためであり、重合性モノマーへのラジカル禁止剤添加は、品質と意図しないラジカル開始に対するトレードオフの関係にある。Table 1.7.1 に代表的な重合性モノマーの重合熱[45-48]と工業的に添加されるラジカル禁止剤を示す。



Table 1.7.1 代表的な重合性モノマーの重合熱とラジカル禁止剤

| Polymerizing monomers | Heat of polymerization                              | Inhibitor                        |
|-----------------------|---|----------------------------------|
| Styrene               | 20 kcal mol <sup>-1</sup> (800 J g <sup>-1</sup> )  | Tert-butyl catechol              |
| Acrylonitrile         | 17 kcal mol <sup>-1</sup> (1300 J g <sup>-1</sup> ) | Monomethylether hydroquinon      |
| Vinyl acetate         | 21 kcal mol <sup>-1</sup> (1000 J g <sup>-1</sup> ) | Hydroquinone                     |
| Acrylic acid          | 18 kcal mol <sup>-1</sup> (1100 J g <sup>-1</sup> ) | Monomethylether hydroquinone     |
| Methyl acrylate       | 20 kcal mol <sup>-1</sup> (1000 J g <sup>-1</sup> ) | Monomethylether hydroquinone     |
| Methyl methacrylate   | 13 kcal mol <sup>-1</sup> (500 J g <sup>-1</sup> )  | 2-tert-butyl-4,6-dimethyl phenol |

重合性モノマーが示す重合反応による熱暴走は古くから典型的な事故パターンの一つである。Barton と Nolan [49]は 1962 年から 1987 年に英国における反応プロセスで発生した 134 件の災害事例を反応種で分類したところ、最大件数である 64 件が重合反応プロセスにおける災害だったと示した。また、Saada [50]らは 1988 年から 2013 年の英国における 30 件の災害事例を FACTS や Loss Prevention Bulletin, 論文等に基づき調査した。単位操作別で分類すると 30 件中の 1/3 にあたる 10 件が重合反応プロセスによるもので、次いで分解プロセスによるものが 4 件(13.3%)となっている。近年では 2012 年に日本・兵庫県姫路市アクリル酸製造所爆発・火災事故[51]、2020 年にインド・ヴィシャーカーパトナムスチレン製造工場漏洩事故[52]が発生しておりそれぞれ死者 1 名および負傷者 36 名、死者 12 名および負傷者 1000 名以上の甚大な被害をもたらしている。これらの災害はいずれもラジカル禁止剤を含むモノマー中間貯蔵および貯蔵プロセスに発生している。

また近年では、国際連合危険物輸送勸告(UN-DTG)や化学品の分類および表示に関する世界調和システム(GHS)などの国際機関において重合性モノマーの熱危険性に対応について議論された。2015 年には UN-DTG(第 19 改訂版[53])に“重合性物質(Polymerizing substances)”に関する規定を取り入れることが承認され、自己加速重合温度(Self Accelerating Polymerizing Temperature; SAPT)が 75 °C 以下、反応熱が 300 J g<sup>-1</sup>を示す、クラス 1~8 に分類されない、これらを満たす場合に区分 4.1 の重合性物質とみなされる。SAPT を判定する試験は、従来の自己加速分解温度(SADT)と同様で、蓄熱貯蔵試験や熱分析などによって実施する。その中でも信頼性が高いとされる蓄熱貯蔵試験(国連 H-1 テスト)は 500 mL のデュワー瓶に 400 mL の試料を入れ、恒温槽で任意温度に加熱後、試料の発熱に伴って内温が上昇するのに合わせ、恒温槽温度を上昇させていく試験である。この試験にて 7 日間に 6 °C 上昇するような初期温度を SAPT と判定するが、相当量の時間、コストを要する試験であり、重合性物質に対する試験方法自体が未だ確立されておらず、熱や温度以外にも検討する必要性もあるといった課題がある。

複雑な反応機構を有する反応性化学物質に対する熱暴走危険性を評価するためには、反応機構に関する学理を整備する必要がある。以下に基本的な重合性モノマーで、本研究の解析対象として選択したアクリル酸およびアクリル酸メチルについて概説した。

### 1.7.1 アクリル酸

アクリル酸(以下、AA と略記)は、ビニル結合とカルボキシ基からなる単純な構造を有しており、AA を重合させたポリマーもカルボキシ基を多数持つため親水性が高く、多量の水を抱え込むことから高吸水性ポリマー原料として年間 100 万 ton 以上生産される。

AA はラジカル禁止剤等により適切に抑制されない限り、容易にフリーラジカル重合する。また、適切なラジカル禁止剤添加時においても不純物や過熱が原因でラジカル重合することがある。このような意図しないラジカル重合は急激で激しく大量の発熱を伴って密閉容器の圧力を上昇させることがあり、圧力上昇が深刻な場合は高温の蒸気や生成したポリマーが噴出し、それら可燃性物質が引火・着火することがある。過去に複数の重大事故を引き起こしており、いくつかの事例では容器の過熱によって引き起こされた。このような過熱は融点 13 °C である AA が冬期に凝固した場合に、解凍する際の不適切な手順が原因であることが多い[54, 55]。

適切なラジカル禁止剤が添加された AA は、推奨された条件で保存・処理された場合、製造日から 1 年まで安定している。温度、禁止剤、溶存酸素やコンタミネーションに関する推奨条件に従わないと、この貯蔵寿命は著しく短くなる。市販の AA にはラジカル禁止剤として 180~220 ppm のモノメチルエーテルヒドロキノン(Monomethyl ether hydroquinone; MEHQ, 別名:*p*-methoxyphenol)が添加されており、これにより自然重合が起こる時間が延長される。MEHQ のラジカル禁止作用が活性となるためには酸素が必要であり、酸素を媒介するため添加量が数百 ppm で効果を発揮する。しかし、貯蔵温度が推奨温度である 25 °C を超えると貯蔵寿命が温度に対し指数関数的に減少する。また、AA はすべての推奨保管条件が満たされている場合でも溶存酸素により自動酸化され過酸化物が蓄積することが知られており、1 年を越えて貯蔵されるべきではない[54, 55]。

AA はマイケル付加反応を引き起こすことが知られており、推奨貯蔵温度である 25 °C では AA 二分子が付加する二量化反応が主である。マイケル付加反応は、ビニル結合とカルボキシ基を起点とする求核イオン反応で、ラジカル禁止剤では抑制することができない。二量体は 25 °C において 1 時間あたり約 10 ppm 生成することが知られている。水はマイケル付加反応を促進することが報告されており、10%の水を含む AA は高純度 AA に比して約 6 倍の速度(1 時間あたり約 60 ppm)で二量体が生成する。一般的な条件で 25 °C の貯蔵温度ではマイケル付加反応が高い熱危険性を有することはなく、品質を低下させる反応として留意すべきであるという認識があるが、Levy ら[56]はヒーターなどで 100 °C 以上に過熱された AA は加熱源からの入熱以外にマイケル付加反応の発熱による自己加熱によって温度上昇が進行することを示した。マイケル付加反応の熱危険性解析・評価が AA 安全利用に関する

重要課題の一つである。

### 1.7.2 アクリル酸メチル

アクリル酸メチル(以下、MA と略記)は、アクリル酸エステル的一种であり、主に塗料、接着剤、合成繊維、プラスチック、エラストマーの原料として年間 1 万 ton 以上生産される。MA は AA と同様、ラジカル禁止剤等により適切に抑制されない限り、容易にフリーラジカル重合する。また、適切なラジカル禁止剤添加時においても不純物や過熱が原因でラジカル重合することがある。このような意図しないラジカル重合は急激で激しく大量の発熱を伴って密閉容器の圧力を上昇させることがあり、圧力上昇が深刻な場合は高温の蒸気や生成したポリマーが噴出し、それら可燃性物質が引火・着火することがある。市販の MA にはラジカル禁止剤として 10~20 ppm の MEHQ が添加されており、これにより、自然重合が起こる時間が延長される。また、MA はすべての推奨保管条件が満たされている場合でも溶存酸素により自動酸化され過酸化物が蓄積することが知られている[57, 58]。

次節には重合性モノマーが示す複数の化学反応における反応機構に関する既往研究について概説する。

## 1.8 重合性モノマーの化学反応

本項では、解析対象である AA、MA をはじめとする重合性モノマーの自己開始による自発熱重合、過酸化物生成・分解による開始反応、ラジカル禁止剤との反応、マイケル付加反応、重合物熱分解反応に関する既往報告をレビューする。

### 1.8.1 自己開始による自発熱重合

重合性モノマーのフリーラジカル重合に関する反応機構は高分子合成の分野で古くから研究されており、ラジカル開始、成長、停止といった機構は当該分野の教科書に記載がある通り、広く認知されている。本研究で対象とする意図しないラジカル重合では、高分子合成とは異なりラジカル開始過程で有機過酸化物やアゾ化合物などの開始剤の熱分解およびラジカル生成を考えず、重合性モノマーの自己開始(Self-initiation)によるラジカル生成、開始反応を考える必要がある。塗料製造の分野では、製品中の揮発性有機物含有量に対する国際的な規制が厳しくなったことで、製造するポリマー溶液の液体成分を減少させつつそれによる粘度の増加を抑える要求が高まった。そのため、低分子量で固形分含有量が大きなポリマー溶液を合成する目的で、ラジカル開始剤を用いない熱重合反応が求められた[59, 60]。よって本分野における自己開始の研究例が非常に多く、アクリル酸エステルをモノマーとした自己開始機構は実験と計算に基づき研究が進んでいる。

重合性モノマーの自己開始機構に関しては、古典的に二つの反応機構が提案されており、それぞれ Flory [61]と Mayo [62]が提案している。Flory 機構では、エチレン、スチレン、メ

タクリル酸メチルをモノマーとしたメカニズムが最初に報告された。スチレンにおいては、スチレン二分子が 1,4-ジラジカルを形成し、他のスチレン分子がジラジカルの水素原子を引き抜くことで、スチレン三分子から、モノラジカルが二つ形成される機構を提案している。これらが開始ラジカルとなってラジカル重合が進展する。一方で、Mayo 機構はスチレン二分子が Diels-Alder 反応により付加し、他のスチレン分子が Diels-Alder 付加体の水素原子を引き抜くことで、スチレン三分子から、モノラジカルが二つ形成される機構を提案した。後に実験的にスチレンの熱重合開始機構は Mayo 機構であることが示された[63]。

熱重合開始機構の研究としてスチレンと同時にメタクリル酸メチルを対象とした報告がなされた。はじめはスチレンと同様に Mayo 機構が試行されたが、実験においていかなる Diels-Alder 付加体も生成することはなかった。したがって、メタクリル酸メチルの熱重合開始機構はジラジカルを経由する Flory 機構であると考えられ、Pryor と Lasswell [64]はスチレン以外の重合性モノマーでは、Flory 機構で熱重合開始に至ると述べた。ジラジカルを経由する Flory 機構では、一重項モノマーから三重項ジラジカルが生成する過程がスピン禁制過程となるため、解析が困難であった。実験的には三重項ジラジカルが存在を定性的にのみ示すことができたが、直接的な根拠がなかったためメタクリル酸メチルの自動酸化による過酸化物を經由する機構も検討された[65]。理論計算では、非断熱過程に対する計算手法が確立された後にスピン禁制過程に対し詳細解析が行われた。

アクリル酸エステルに関しては、アクリル酸 *n*-ブチルで最も研究が実施されており[66-68]、詳細反応機構は下記のとおり(a)自己開始反応、(b)成長反応、(c)バックバイティング、(d) $\beta$ 開裂、(e)ポリマー分子間連鎖移動、(f)高分子成長反応、(g)モノマー連鎖移動、(h)溶媒連鎖移動、(i)再結合停止反応、(j)不均化停止反応、の素反応群で示される。

(a) 自己開始反応:

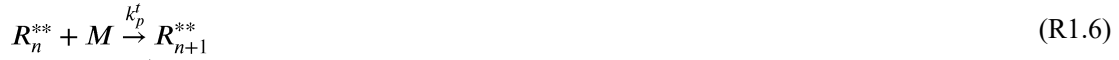


総括反応式:



ここで、M はモノマー、\*MM\*<sub>s</sub> は一重項ジラジカルダイマー、\*MM\*<sub>t</sub> は三重項ジラジカルダイマー、MM\*はモノラジカルダイマー、M\*はモノラジカルモノマー、R<sub>n</sub>\*は二級 *n* 量体ラジカル(二級ポリマーラジカル)である。

(b) 成長反応:



ここで、 $R_n^{**}$ は三級  $n$  量体ラジカル(三級ポリマーラジカル),  $R_n^{***}$ はバックバイティング生成物である。

(c) バックバイティング ( $n > 2$ ):



(d)  $\beta$  開裂 ( $n > 3$ ):



ここで  $U_n$  は  $n$  量体末端不飽和結合ポリマーである。

(e) ポリマー分子間連鎖移動:



ここで  $D_n$  は  $n$  量体ポリマー(飽和結合のみ) である。

(f) 高分子成長反応:



(g) モノマー連鎖移動:



(h) 溶媒連鎖移動:



ここで  $S$  は溶媒分子である。

(i) 再結合停止反応:



(j) 不均化停止反応:



Table 1.8.1 に Nitikin らが報告した開始剤を含むアクリル酸ブチルのラジカル重合における速度定数[69]を、Table 1.8.2 に Shamsabadi らが報告したアクリル酸- $n$ -ブチルの自発熱重合における速度定数[66]を、Table 1.8.3 に Riazi らが報告した MA の速度定数[70]を示す。これらの速度定数は Figure 1.8.1 ~ 1.8.3 に示した通り、実験値を良好に再現するものとなっている。

Table 1.8.1 アクリル酸ブチルのラジカル重合(開始剤含)における各素反応の速度定数  
(Nitikin et al., (2010) [69])

| Parameter         | Frequency factor  | Activation energy                 |
|-------------------|---|-----------------------------------|
|                   | $\text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ or $\text{s}^{-1}$ | $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ |
| $k_{d\_VAZO52}$   | $1.26 \times 10^{16}$   | 129.6                             |
| $k_{d\_TBPOC}$    | $4.1 \times 10^{14}$  | 129.2                             |
| $k_{d\_TBPA}$     | $6.78 \times 10^{15}$   | 147.3                             |
| $k_{d\_DTBP}$     | $7.5 \times 10^{14}$  | 150.0                             |
| $f_{\text{init}}$ | 0.5   |                                   |
| $k_p$             | $2.21 \times 10^7$  | 17.9                              |
| $k_{bb}$          | $7.41 \times 10^7$  | 32.7                              |
| $k_p^t$           | $1.2 \times 10^6$   | 28.6                              |
| $k_{trM}$         | $2.9 \times 10^5$   | 32.6                              |
| $k_t$             | $3.89 \times 10^9$  | 8.4                               |
| $k_t^t$           | $5.3 \times 10^9$   | 19.6                              |
| $\delta_s$        | 0.1   |                                   |
| $\delta_{st}$     | 0.7   |                                   |
| $\delta_t$        | 0.9   |                                   |
| $k_{mac}/k_p$     | 0.5   |                                   |
| $k_\beta$         | $1.49 \times 10^9$  | 63.9                              |
| $k_{trP}$         | $4.01 \times 10^3$  | 29.0                              |
| $C_{trS}$         | 107   | 35.4                              |

Table 1.8.2 アクリル酸-*n*-ブチルの自発熱重合における各素反応の速度定数  
(Shamsabadi et al., (2016) [66])

| Parameter  | Frequency Factor   |  | Activation Energy ( $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ) |
|------------|--------------------|--|---|
| $k_p$      | $2.21 \times 10^7$ | $\text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ | 17.9  |
| $k_p^t$    | $1.20 \times 10^6$ | $\text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ | 28.6  |
| $k_{bb}$   | $7.41 \times 10^7$ | $\text{s}^{-1}$                                      | 32.7  |
| $k_{trM}$  | $2.90 \times 10^5$ | $\text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ | 32.6  |
| $k_t$      | $3.89 \times 10^9$ | $\text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ | 8.4   |
| $k_t^{tt}$ | $5.30 \times 10^9$ | $\text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ | 19.6  |
| $k_\beta$  | $1.49 \times 10^9$ | $\text{s}^{-1}$                                      | 63.9  |
| $k_{trP}$  | $4.01 \times 10^3$ | $\text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ | 29.0  |
| $C_{trS}$  | $1.07 \times 10^2$ |  | 35.4  |

Table 1.8.3 アクリル酸メチルの自発熱重合における各素反応の速度定数  
(Riazi et al., (2019) [70])

| <i>k</i> ; Rate constants of MA |   | <i>k</i> at 200 °C [L mol <sup>-1</sup> s <sup>-1</sup> ] |
|---------------------------------|---|---|
| $k_i$                           | Initiation  | $7.87 \times 10^{-11}$                                    |
| $k_p$                           | Propagation of secondary radicals                       | $1.74 \times 10^5$  |
| $k_t$                           | Termination of secondary radicals                       | $3.31 \times 10^8$  |
| $k_{td}$                        | Termination of secondary radicals by disproportionation | $2.98 \times 10^8$  |
| $k_{tc}$                        | Termination of secondary radicals by combination        | $3.31 \times 10^7$  |
| $k_p^t$                         | Propagation of tertiary radicals                        | $1.74 \times 10^2$  |
| $k_{tr, M}$                     | Chain transfer to monomer of secondary radicals         | $5.43 \times 10^2$  |
| $k_{tr, M}^t$                   | Chain transfer to monomer of tertiary radicals          | $5.43 \times 10^{-1}$                                     |
| $k_{mac}$                       | Propagation of secondary radicals with dead polymer     | $8.68 \times 10^4$  |
| $k_{bb}$                        | Backbiting [s <sup>-1</sup> ]                           | $4.67 \times 10^4$  |
| $k_\beta$                       | $\beta$ -Scission [s <sup>-1</sup> ]                    | $5.71 \times 10^3$  |
| $k_{tr, P}$                     | Chain transfer to polymer of secondary radicals         | 1.87  |
| $k_t^{tt}$                      | Termination of tertiary radicals                        | $4.51 \times 10^8$  |
| $k_{td}^{tt}$                   | Termination of tertiary radicals by disproportionation  | $4.06 \times 10^8$  |
| $k_{tc}^{tt}$                   | Termination of tertiary radicals by combination         | $4.51 \times 10^7$  |
| $k_{td}^t$                      | Termination of tertiary radicals by disproportionation  | $2.71 \times 10^8$  |
| $k_{tc}^t$                      | Termination of tertiary radicals by combination         | $1.16 \times 10^8$  |



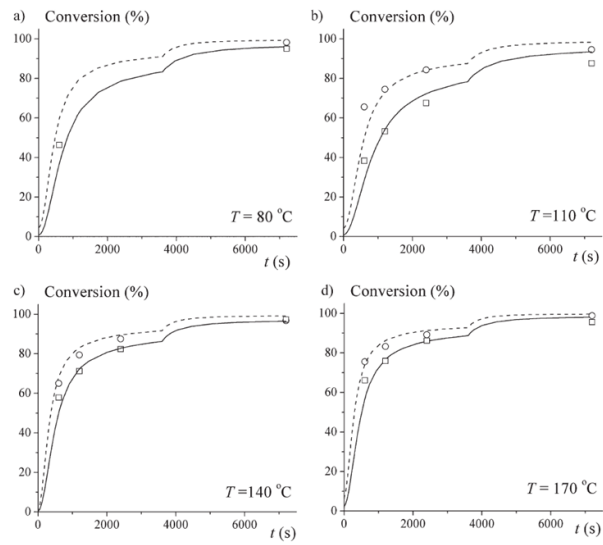


Figure 1.8.1 アクリル酸ブチルのラジカル重合(開始剤含)における反応速度モデル検証結果  
(Nitikin et al., (2010) [69])

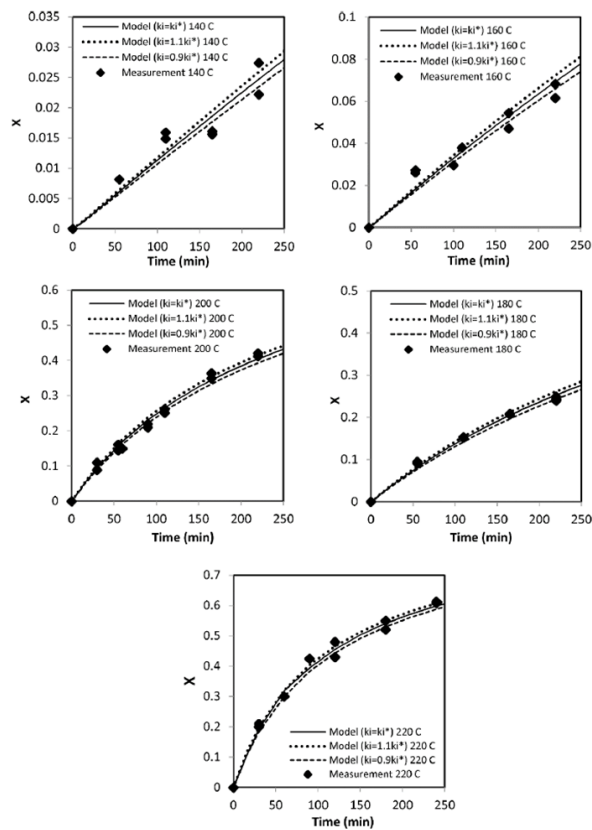


Figure 1.8.2 アクリル酸-*n*-ブチルの自発熱重合に反応速度モデル検証結果  
(Shamsabadi et al., (2016) [66])

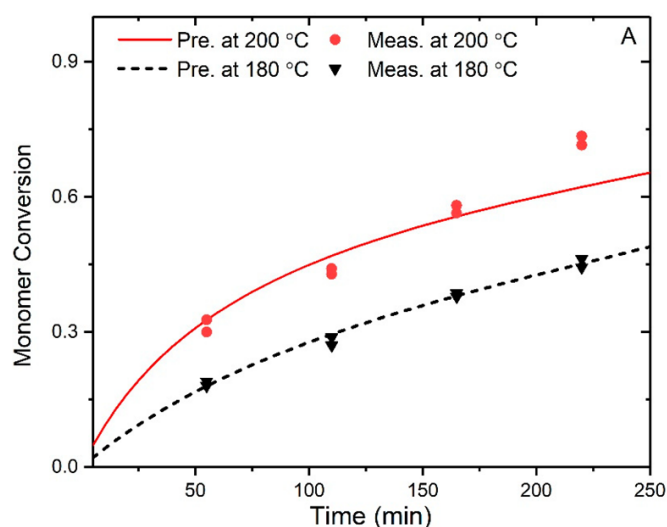


Figure 1.8.3 アクリル酸メチルの自発熱重合における反応速度モデル検証結果  
(Riazi et al., (2019) [70])

### 1.8.2 過酸化生成・分解による開始反応

スチレンの自己開始反応の検討と並行して、メタクリル酸メチル(以下、MMA と略記)に対し自己開始反応の研究がなされてきた[71-74]。複数の検討の中で、MMA は系内から酸素を排除したときの自発熱重合速度がスチレンに対し著しく低いことが分かった。同条件のスチレンの自発熱重合速度に対し、MMA は1%程度の速度である。したがって、MMA の場合では、上述の重合性モノマーの自己開始ではなく、酸素が介在する反応によって自発熱重合に至ることが推定され、過酸化生成に関し研究が実施された。実験により自発的なラジカル開始までの誘導期に MMA とペルオキシ基(-O-O-)が交互に結合した多量体(分子量: 1,000~5,000 g mol<sup>-1</sup>)が生成し、それが分解して生成するラジカルが MMA のラジカル重合を開始させることが明らかとなった。Figure 1.8.4 にスキームを示す。さらに Liu らは Figure 1.8.5 のように複数の段階に分かれて過酸化分解およびラジカル生成することを報告した。

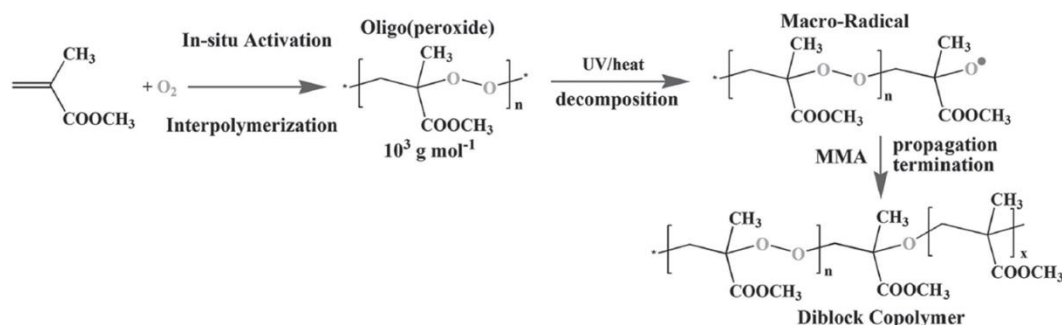


Figure 1.8.4 メタクリル酸メチルの過酸化物ポリマー形成機構  
(X. Liu and G. Zhai, (2015) [73])

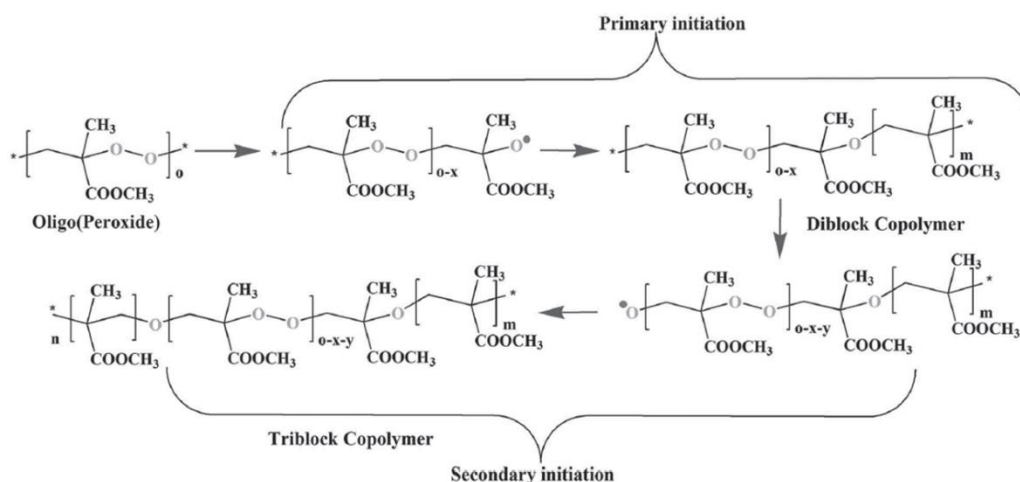


Figure 1.8.5 メタクリル酸メチルの過酸化ポリマー成長とペルオキシラジカル生成機構  
(X. Liu and G. Zhai, (2015) [73])

### 1.8.3 ラジカル禁止剤

ラジカル禁止剤は、自発熱重合を防ぐためにモノマーの自己開始により生成した開始ラジカルまたは成長ラジカルと優先的に反応し安定な化合物を生成する作用を持つ。禁止剤には、2,2,6,6-tetramethyl-1-piperidinyloxy (TEMPO)などの安定ラジカル、ニトロフェノールなどのニトロ芳香族、フェノチアジンなど、さまざまな種類がある[75]が、ここではアクリル酸、アクリル酸エステルに用いられるモノメチルエーテルヒドロキノン(MEHQ)をはじめとするキノン類および酸素の禁止剤効果について述べる。

キノン類は開始ラジカルと直接反応して安定化させることもあるが、開始ラジカルが酸素と反応した後のペルオキシラジカル( $\text{RO}_2\cdot$ )と反応することが多い。これは、種々のラジカルが未反応モノマーと反応する速度よりも酸素と反応する速度が速いためである。Table 1.8.4 にいくつかのカルボラジカルとアクリレートモノマーとの反応速度定数および酸素との反応速度定数を示す。モノマーに比してラジカルと酸素の反応速度定数が 100 倍以上大きいことがわかる。酸素自体のラジカル重合禁止、抑制機構に関しては Ligon らが光重合分野の研究レビュー[76]にて Figure 1.8.6 のように整理している。Figure 1.8.6 の緑矢印がラジカル成長反応、赤矢印が酸素による禁止反応、青矢印が抑制反応を表わす。

Table 1.8.4 アクリレートモノマーとカルボラジカルおよび酸素との反応速度定数  
(Ligon et al, (2014) [76])

| radical                   | $k_{\text{acrylate}}$<br>( $\text{L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$ ) | $k_{\text{oxygen}}$<br>( $\text{L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$ ) | comment <sup>a</sup>             |
|---------------------------|---|---|----------------------------------|
|                           | $13 \times 10^6$  | $66 \times 10^8$  | BA in MeCN                       |
|                           | $11 \times 10^6$  | $54 \times 10^8$  | BA in MeCN                       |
|                           | $29 \times 10^6$  | $63 \times 10^8$  | BA in MeCN                       |
|                           | $18 \times 10^6$  | $45 \times 10^8$  | BA in MeCN                       |
|                           | $0.1 \times 10^6$   | $23 \times 10^8$  | BA in MeCN                       |
|                           | $6.1 \times 10^6$   | $43 \times 10^8$  | BA in MeCN                       |
| $\text{H}_3\text{C}\cdot$ | $0.34 \times 10^6$  | $41 \times 10^8$  | MA in MeCN/ $\text{H}_2\text{O}$ |
|                           | $1.1 \times 10^6$   | $66 \times 10^8$  | MA in MeCN/ gas phase            |

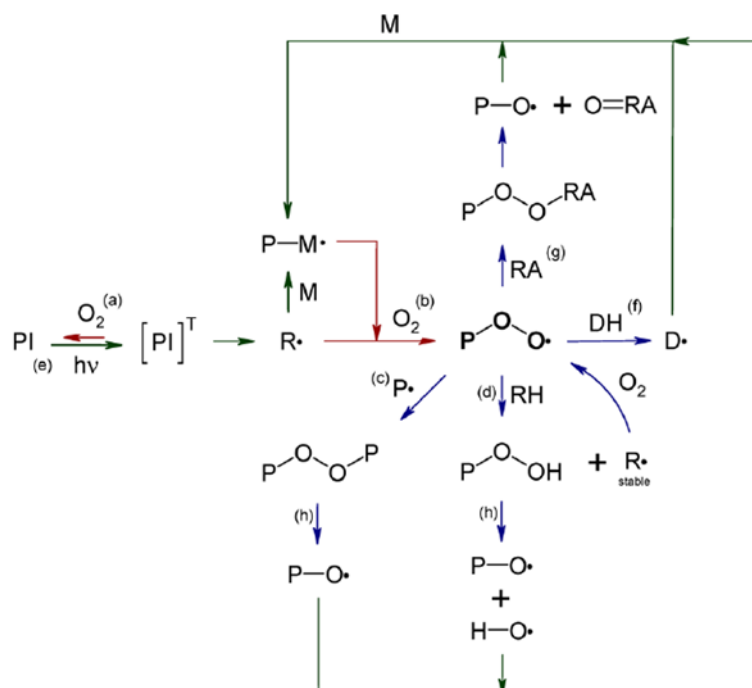
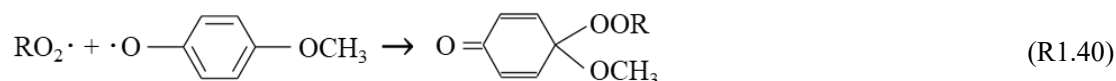
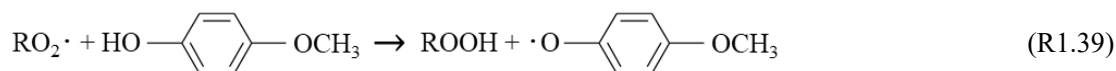


Figure 1.8.6 酸素のラジカル重合禁止および抑制機構 (Ligon et al, (2014) [76])

Kurland [77]は AA の重合禁止剤である MEHQ と酸素のラジカル禁止機構を下記のように報告した。

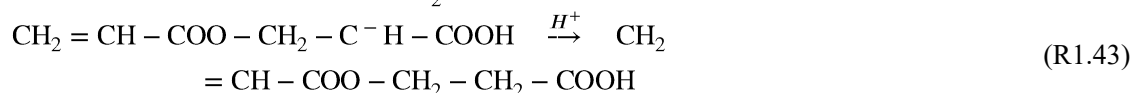
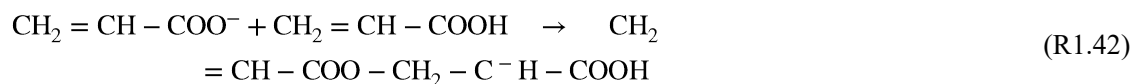
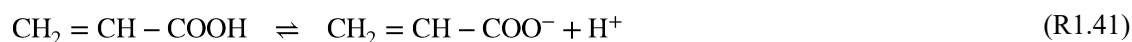


MEHQ は複数のモノマー分子と酸素で生成されたポリペルオキシラジカルを二つ分安定化させることができるため、数十～数百 ppm の少量添加でラジカル禁止作用を発揮できる。

前述した過酸化生成および分解と併せると、重合性モノマーに及ぼす酸素の作用は自発熱重合の開始、禁止のいずれにも働き得ることがわかる。したがって、各重合性モノマー種に対し活性となるラジカル禁止剤種や条件を整理することも重合性モノマーの安全利用における重要課題の一つである。

#### 1.8.4 マイケル付加反応

AA(CH<sub>2</sub>=CH-COOH)のマイケル付加反応による二量体(CH-COO-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-COOH, DAA)生成機構は下記のとおりであることが知られている[54]。



最終的にはエステル結合を有する多量体、すなわちポリエステル類が生成するため、エステル化反応と呼ぶこともある。マイケル付加反応は、ビニル結合とカルボキシ基などの電子吸引器をもつ物質で引き起りやすいため、AA と類似構造を有する重合性モノマーであるメタクリル酸(CH<sub>2</sub>=CH-COOH)でも起こり得る。イオン反応であるため前述のラジカル禁止剤によって抑制することができない。Osman らの研究[78]によって、AAの方がメタクリル酸に比して、反応過程で生成するカルボアニオンが 3 kcal mol<sup>-1</sup>程度安定であり、反応性が高いことが分かっている。また、Levy らは DAA および多量体の生成熱がそれぞれ約 5 kcal mol<sup>-1</sup>、7 kcal mol<sup>-1</sup>と述べており[56]、重量当たりに換算するといずれも 100~150 J g<sup>-1</sup>程度である。反応速度は室温付近のものが報告されており、0 次反応の次式(1.15)で表される[54]。

$$-\frac{d[\text{AA}]}{dt} = \frac{d[\text{DAA}]}{dt} [s^{-1}] = 1.404 \times 10^7 \times \exp \left( -\frac{10808}{T} \right) \quad (\text{1.15})$$

さらに、より DAA 生成が進行した場合(全重量に対し 2%以上)には、次式の反応次数が 1.5 次である速度式(1.16)となる[54]。

$$-\frac{d[AA]}{dt} = \frac{d[DAA]}{dt} [s^{-1}] = 3.243 \times 10^7 \times \exp \left( -\frac{11027}{T} \right) [AA]^{1.5} \quad (1.16)$$

Levy らの式は 1 次反応を仮定したもので、次式(1.17)を提案している[56]。

$$-\frac{d[AA]}{dt} = \frac{d[DAA]}{dt} [s^{-1}] = 3.53 \times 10^8 \times \exp \left( -\frac{2825}{T} \right) [AA] \quad (1.17)$$

水の存在下で促進されることも知られており、Wampler [79]は加水分解によって DAA から アクリレートイオンが生成すると報告している。また、水の濃度と DAA 生成速度の関係式を次式(1.18)のように示した。

$$\begin{aligned} \frac{d[DAA]}{dt} [s^{-1}] &= 1.675 \times 10^{-4} \times \exp(1.561W^2 - 7.776W + 39.73) \\ &\times \exp \left( -\frac{4.063W^2 - 21.04W + 127.7}{RT} \right) [AA]^2 \end{aligned} \quad (1.18)$$

ここで  $W$  は系内の水含有量[wt%]である。以上のように、AA マイケル付加反応の速度式は複数の式が提案されており、その kinetics を十分に理解しているとは言えない状況にある。

### 1.8.5 重合物熱分解反応

ポリマーの熱分解は主に三つに大別される。それらは解重合、ランダム分解、側鎖分解である。場合によっては、分解中に架橋や環化につながる組換え反応が起こることもあり、通常は 2 つ以上の分解機構が同時に起こることが知られている[80]。

解重合 (Unzipping) は、ポリマー鎖が高温でモノマー、二量体、または多量体(オリゴマー)に分解される、ラジカル重合の逆反応となるフリーラジカル過程である。この反応は、一般にフリーラジカルが形成される鎖末端から始まり(ラジカル開始)、その後解重合段階でモノマーが主鎖から順次離脱していく(ラジカル成長の逆反応)。解重合は抑制できない反応過程でポリマー鎖が完全に解重合するまで続く(ラジカル停止)。熱による解重合は、解重合過程を経ない重縮合ポリマーとは対照的に、ラジカル重合によって得られるいくつかのポリマーであるポリメタクリル酸メチル (PMMA)、ポリスチレン、ポリオキシメチレンに特徴的な熱分解パターンである。


第二の熱分解メカニズムであるランダム分解は多段階で生じ、フリーラジカルがポリマーの主鎖に沿ってランダムに生成され、ポリマーがより小さな分子に分解する。これらの分子は鎖の長さが異なり、そのうちのいくつかの分子は揮発性を有するほど十分に小さい。ランダム分解以外に、鎖の末端からモノマーが効果的に除去される解重合プロセスが同時に引き起こることもある。これらの解重合、ランダム分解は、主鎖を分裂させるためポリマーの分子量や機械的強度を大幅に低下させる熱分解パターンである。ランダム分解はポリオレフィンに典型的な熱分解機構である。

第三の熱分解機構は、側鎖分解である。この反応では、側鎖と主鎖の結合がほぼ同時に切断される。離脱した側鎖は互いに反応し、場合によっては、遊離した側基が互いに反応して

環状構造に変換される。側鎖分解で形成された分子は、通常低分子量を有するため熱分解により揮発する。

Tsuge ら[81]が収集した熱分解ガスクロマトグラフ質量計による種々のポリマーのパイログラムに基づきポリマー構造と構成モノマー種、熱分解型のまとめを Table 1.8.5 に示す。

Table 1.8.5 主要なホモポリマーの熱分解機構型式 (Tsuge et al, (2011) [81])

| Mechanisms          |                  | Monomer          | Side chain X, Y<br>(X-CY=CH <sub>2</sub> )  | Evolved gasses (expected)  |
|---------------------|------------------|------------------|---|--|
| Side chain scission |                  | <b>AA</b>        | -COOH, -H   | CO <sub>2</sub> , H <sub>2</sub> O, CH <sub>4</sub> , C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> , Benzene... |
|                     |                  | Acrylamide       | -CONH <sub>2</sub> , -H   | CO <sub>2</sub> , H <sub>2</sub> O, Acrylonitrile...   |
|                     |                  | Vinyl chloride   | -Cl, -H   | HCl, Benzene...  |
|                     |                  | Vinyl acetate    | -OCOCH <sub>3</sub> , -H  | Acetic acid, Benzene, Ethyl acetate...   |
| Main chain scission | Depolymerization | <b>MMA</b>       | -CH <sub>3</sub> , -COOCH <sub>3</sub>  | Monomer, 2,3-Pentanedione...   |
|                     |                  | a-Methyl styrene | -CH <sub>3</sub> , -C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>                                   | Monomer...   |
|                     |                  | Styrene          | -C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> , -H   | Monomer, Dimer, Trimer...  |
|                     |                  | Isoprene         | -C=CH <sub>2</sub> (-CH <sub>3</sub> )  | Monomer, Dimer...  |
|                     |                  | Ethylene oxide   |  | Monomer...   |
|                     |                  | Acrylonitrile    | -C≡N, -H  | Monomer, Methacrylonitrile, Dimer...   |
|                     |                  | Propylene        | -CH <sub>3</sub> , -H   | Trimer, Pentamer...  |
|                     |                  | Butadiene        | -CH(=CH <sub>2</sub> ), -H  | Monomer, Dimer...  |
|                     | Random scission  | <b>MA</b>        | -COOCH <sub>3</sub> , -H  | Trimer, Dimer, MeOH, MA, MMA ...   |

※酸化エチレンは化学構造を示す。

ポリアクリル酸の熱分解機構に関しては複数の研究例がある[82-86]。初期の研究において、水と二酸化炭素が主な熱分解生成物であり、初期の分解は 160 °C 以下で起こることが知られていた。Figure 1.8.7 にポリアクリル酸の熱分解機構を示す。Eisenberg らはポリアクリル酸の分解速度を研究し、無水物の生成はほとんどが分子内反応を介して起こると結論づけた[83]。彼らは、脱水反応と脱炭酸反応の両方が一次反応であり、脱炭酸は脱水に比べはるかに反応速度が小さいことを実験的に明らかとした。また、無水物の含有量が増えると、ポリアクリル酸のガラス転移温度が上昇することも示された。Roux ら[87]は、ポリアクリル酸およびポリメタクリル酸の分解反応を研究し、160~240 °C の範囲で揮発性の熱分解生成物は水と二酸化炭素のみであることを発見した。彼らは、脱水反応と脱炭酸反応の間に競争があると考えていた。Otsu と Quach は、head-to-head (h-h)構造と head-to-tail (h-t)構造のポリアクリル酸の分解を比較した結果、h-h 構造は h-t 構造とは異なるメカニズムで、やや低

い温度で分解することを明らかとした[88]。彼らは、h-t 構造の熱分解は 154 °C以下で始まり脱水、脱炭酸と鎖分裂の二段階にて進行することを発見した。Maurer らは、アタクチック (A) とシンジオタクチック (S) のポリアクリル酸を比較し、そのガラス転移温度と熱挙動の違いに注目した[84]。水の損失は、どちらのポリマーでも検出できた。ポリアクリル酸 (A)では 170 °C以下で脱水、230 °C以下で、脱炭酸がそれぞれ最大となることを、ポリアクリル酸(S)では 200 °C以下で脱水、260 °C以下で脱炭酸がそれぞれ最大となることを明らかとした。また、Fyfe らは、NMR 分光法を用いてポリアクリル酸およびポリメタクリル酸の熱分解を調べた[89]。彼らは、初期の無水物のほとんどは 6 員環で発生し、分解が続くにつれバックボーンからの水素と無水物からの COOH の損失が発生し、より高温でフェノール環を含む芳香族炭化水素が形成されると結論づけたさらに McNeill と Sadeghi は、熱揮発性分(TVA)と熱重量測定を用いて ポリアクリル酸の分解に関する研究を行った[90-92]。熱分解が観察されたのは 175 °C 以上であり、分解の 3 つの段階である脱水、脱炭酸、鎖切断を示した。初期は脱水が、250 °C以上では脱炭酸が主要な反応機構となった。彼らの実験結果においては分解生成物として AA モノマーが初めて観測されたが微量しか検出されなかった。他の鎖切断生成物は、ほとんどが脱水された AA オリゴマーであった。ポリアクリル酸とそのアルカリ塩の熱分解に関してはポリアクリル酸とは対照的に、ポリアクリル酸のナトリウムおよびカリウムの塩は 400°Cまで熱的に安定であることがわかった。

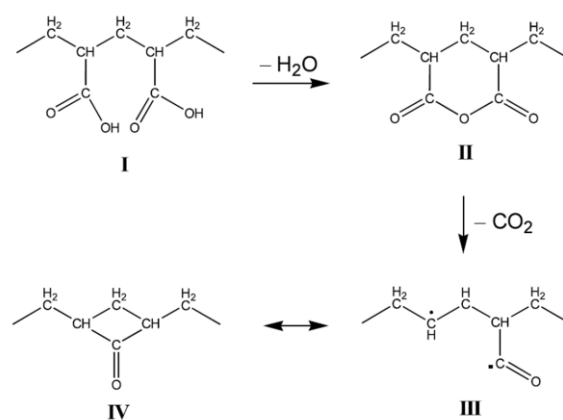


Figure 1.8.7 ポリアクリル酸の熱分解機構 (Lattimer, (2003) [85])

ポリアクリル酸メチルの熱分解機構は、複数の研究において一連の分子内および分子間移動反応に続いて、ランダム分解が引き起こることが提案されている[93-103]。熱分解生成物としては低分子ガス、アルコール、アクリル酸メチルモノマー、および少量のメタクリル酸エステルが観測されている。また、Lehre らの熱分解 MS による一連の研究[93-95]により、ポリメタクリル酸の熱分解は大きく二段階の分解生成物を生じさせ、一段階目の分解生成物が相互に反応することで二段階目の生成物を発生させることが提案されている (Figure 1.8.8)。



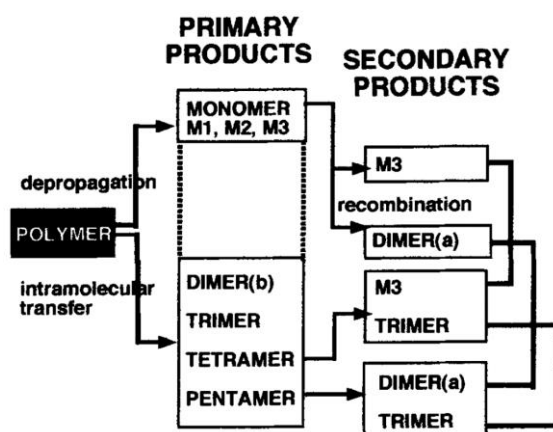


Figure 1.8.8 ポリアクリル酸メチルの熱分解生成物 (Lehrle and Place, (1997) [95])

## 1.9 まとめ

本章では研究目的および論文構成について示した。化学プロセスにおける独立多重防御層の概念と反応 kinetics による本質安全設計、QFS 設計および防御層設定に関連する研究の状況について既往研究を基に整理した。また、既往の熱危険性解析法についても概説し、本研究で検証する解析フレームの特徴を示した。

さらに、本研究で対象とする重合性モノマーの基礎情報と各種反応機構に関し研究動向を整理した。化学プロセスで熱危険性が懸念されるシナリオとして、大量貯蔵したラジカル禁止剤を含む重合性モノマーの自己開始による自発重合がある。反応機構として自己開始による自発熱重合の反応進行に関する現象理解は途上の段階であり、さらにラジカル禁止剤を含めた複雑系となると現象理解への壁は大きいと考えられる。まずは、ラジカル禁止剤を含む自発熱重合を総括的に捉える分析による定性および半定量的な理解から取り組む必要がある。また自発熱重合により生成した重合物の熱分解に関しては、熱暴走後のシナリオを支配するため現象理解が求められる。既往研究として存在する合成高分子の熱分解機構解析を参考にさらなる現象理解の追求のためにエネルギー放出量とその速度、およびメカニズムを理解することが求められる。

## 第一章 参考文献

- [1] E. M. Drake, C. W. Thurston, A safety evaluation framework for process hazards management in chemical facilities with PES - based controls, *Process Safety Progress*, 12 (1993) 92-103.
- [2] Center for Chemical Process Safety, *Guidelines for safe automation of chemical processes*, Center for Chemical Process Safety of the American Institute of Chemical Engineers, New York, (1993).
- [3] M. A. Alos, F. Strozzi, J. M. Zaldivar, A new method for assessing the thermal stability of semibatch processes based on Lyapunov exponents, *Chemical Engineering Science*, 51 (1996) 3089-3094.
- [4] K. R. Westerterp, E. J. Molga, Safety and runaway prevention in batch and semibatch reactors—a review, *Chemical Engineering Research and Design*, 84 (2006) 543-552.
- [5] N. N. Semenov, Zur Theorie des Verbrennungsprozesses, *Zeitschrift für Physik*, 48 (1928) 571-582.
- [6] N. N. Semenov, Thermal theory of combustion and explosion, *Progress of Physical Science (U.S.S.R.)*, 23 (1940) 251-292.
- [7] F. Stoessel, *Thermal safety of chemical processes: risk assessment and process design*, John Wiley & Sons, Weinheim, (2020).
- [8] C. H. Barkelew, Stability of chemical reactors, *Chemical Engineering Progress Symposium Series*, 55, 25 (1959) 37-46.
- [9] R. J. van Welsenaere, G.F. Froment, Parametric sensitivity and runaway in fixed bed catalytic reactors, *Chemical Engineering Science*, 25 (1970) 1503-1516.
- [10] J. Adler, J. W. Enig, The critical conditions in thermal explosion theory with reactant consumption, *Combustion and Flame*, 8 (1964) 97-103.
- [11] D. I. Townsend, J. C. Tou, Thermal hazard evaluation by an accelerating rate calorimeter, *Thermochimica Acta*, 37, 1 (1980) 1-30.
- [12] V. Balakotaiah, D. Kodra, D. Nguyen, Runaway limits for homogeneous and catalytic reactors, *Chemical Engineering Science*, 50, 7 (1995) 1149-1171.
- [13] J. J. Heiszwolf, J. M.H. Fortuin, Runaway behaviour and parametric sensitivity of a batch reactor—an experimental study, *Chemical engineering science*, 51 (1996) 3095-3100.
- [14] P. Hugo, J. Steinbach, Praxisorientierte darstellung der thermischen Sicherheitsgrenzen für den indirekt gekühlten semibatch-reaktor, *Chemie Ingenieur Technik*, 57 (1985) 780-782.
- [15] P. Hugo, J. Steinbach, A comparison of the limits of safe operation of a SBR and a CSTR, *Chemical Engineering Science*, 41 (1986) 1081-1087.
- [16] P. Hugo, J. Steinbach, F. Stoessel, Calculation of the maximum temperature in stirred tank reactors in case of a breakdown of cooling, *10th International Symposium on Chemical Reaction Engineering*, Pergamon, (1988).
- [17] M. Steensma, K. R. Westerterp, Thermally safe operation of a semibatch reactor for liquid-liquid reactions. Slow reactions, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 29 (1990) 1259-1270.
- [18] M. Steensma, K. R. Westerterp, Thermally safe operation of a semibatch reactor for liquid-liquid reactions—fast reactions, *Chemical Engineering & Technology*, 14 (1991) 367-375.
- [19] B. A. A. Van Woezik, K. R. Westerterp, The nitric acid oxidation of 2-octanol. A model reaction for multiple heterogeneous liquid-liquid reactions, *Chemical Engineering and Processing*, 39 (2000) 521-537.
- [20] B. A. A. Van Woezik, K. R. Westerterp, Runaway behavior and thermally safe operation of multiple liquid-liquid reactions in the semi-batch reactor: The nitric acid oxidation of 2-octanol, *Chemical Engineering and Processing*, 41 (2002) 59-77.
- [21] A. Kummer, T. Varga, What do we know already about reactor runaway?—A review, *Process Safety and Environmental Protection* (2021). Online published: <https://doi.org/10.1016/j.psep.2020.09.059>
- [22] F. Maestri, R. Rota, Thermally safe operation of liquid-liquid semibatch reactors. Part I: Single kinetically controlled reactions with arbitrary reaction order, *Chemical Engineering Science*, 60 (2005) 3309-3322.

- [23] F. Maestri, R. Rota, Thermally safe operation of liquid–liquid semibatch reactors Part II: Single diffusion controlled reactions with arbitrary reaction order." *Chemical Engineering Science*, 60 (2005) 5590-5602.
- [24] F. Maestri, R. Rota, Kinetic-free safe optimization of a semibatch runaway reaction: Nitration of 4-chloro benzotrifluoride, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 55 (2016) 12786-12794.
- [25] Z. Guo, W. Feng, S. Li, P. Zhou, L. Chen, W. Chen, facile approach to design thermally safe operating conditions for isoperibolic homogeneous semibatch reactors involving exothermic reactions, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 57 (2018) 10866-10875.
- [26] Z. Guo, W. Feng, L. Chen, W. Chen, Simple approach to designing safe and productive operation of homogeneous semibatch reactors involving autocatalytic reactions, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 57 (2018) 17356-17364.
- [27] Z. Guo, L. Chen, W. Chen, A kinetics – free approach to safely and productively scale up isoperibolic homogeneous semibatch reactors. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 58 (2019) 10759-10767.
- [28] G. Pio, E. Salzano, Implementation of gas-phase kinetic model for the optimization of the ethylene oxide production, *Chemical Engineering Science*, 212 (2020) 115331.
- [29] G. Pio, E. Salzano, Gas-phase thermal explosions in catalytic direct oxidation of alkenes. *Journal of Loss Prevention in the Process Industries*, 65 (2020) 104097.
- [30] J. M. Zaldivar, C. Barcons, H. Hernandez, E. Molga, T. J. Snee, Modelling and optimization of semibatch toluene mononitration with mixed acid from performance and safety viewpoints, *Chemical Engineering Science*, 47 (1992) 2517-2522.
- [31] F. Strozzi, J. M. Zaldivar, A general method for assessing the thermal stability of batch chemical reactors by sensitivity calculation based on Lyapunov exponents, *Chemical Engineering Science*, 49 (1994) 2681-2688.
- [32] J. M. Zaldivar, H. Hernández, C. Barcons, Development of a mathematical model and a simulator for the analysis and optimisation of batch reactors: Experimental model characterisation using a reaction calorimeter, *Thermochimica acta*, 289 (1996) 267-302.
- [33] F. Strozzi, J. M. Zaldivar, A. E. Kronberg, K. R. Westerterp, On-line runaway detection in batch reactors using chaos theory techniques, *AIChE journal*, 45 (1999) 2429-2443.
- [34] C. M. Bosch, E. Velo, F. Recasens, Safe storage temperature of peroxide initiators: prediction of self-accelerated decomposition temperature based on a runaway heuristics, *Chemical Engineering Science*, 56 (2001) 1451-1457.
- [35] J. M. Zaldivar, J. Cano, M. A. Alos, J. Sempere, R. Nomen, D. Lister, G. Maschio, T. Obertopp, E. D. Gilles, J. Bosch, F. Strozzi, A general criterion to define runaway limits in chemical reactors, *Journal of Loss Prevention in the Process Industries*, 16 (2003) 187-200.
- [36] J. Bosch, F. Strozzi, T. J. Snee, J. A. Hare, J. M. Zaldivar, A comparative analysis between temperature and pressure measurements for early detection of runaway initiation, *Journal of Loss Prevention in the Process Industries*, 17 (2004) 389-395.
- [37] J. Bosch, F. Strozzi, J. P. Zbilut, J. M. Zaldivar, On-line runaway detection in isoperibolic batch and semibatch reactors using the divergence criterion, *Computers & Chemical Engineering*, 28 (2004) 527-544.
- [38] J. Bosch, D. C. Kerr, T. J. Snee, F. Strozzi, J. M. Zaldivar, Runaway detection in a pilot-plant facility, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 43 (2004) 7019-7024.
- [39] J. Bosch, F. Strozzi, D. G. Lister, G. Maschio, J. M. Zaldivar, Sensitivity analysis in polymerization reactions using the divergence criterion, *Process Safety and Environmental Protection*, 82 (2004) 18-25.
- [40] J. M. Zaldivar, J. Bosch, F. Strozzi, J. P. Zbilut, Early warning detection of runaway initiation using non-linear approaches, *Communications in Nonlinear Science and Numerical Simulation*, 10 (2005) 299-311.
- [41] T. Grever, *Thermal hazards of chemical reactions*, Elsevier Science, Amsterdam, (1994).
- [42] Center for Chemical Process Safety (CCPS), *Guidelines for chemical reactivity evaluation and application to process design*, Center for Chemical Process Safety of the American Institute of Chemical Engineers, New York, (1995).

- [43] T. C. Hofelich, R. C. Thomas, The use/misuse of the 100 degree rule in the interpretation of thermal hazard tests, *Proceedings of the International Symposium on Runaway Reactions*, AIChE, CCPS, Cambridge, (1989) 74-85.
- [44] F. Brogli, P. Grimm, M. Meyer, H. Zubler, Hazards of self-accelerating reactions, *Proceedings of 3rd International Symposium Loss Prevention Safety Promotion in the Process Industries*, (1980) 681-682.
- [45] L. K. J. Tong, W. O. Kenyon, Heats of polymerization of some unsaturates, *Journal of the American Chemical Society*, 69 (1947) 2245-2246.
- [46] A. G. Evans, E. Tyrrell, Heats of polymerization of acrylic acid and derivatives, *Journal of Polymer Science*, 2 (1947) 387-396.
- [47] D. E. Roberts, Heats of polymerization. A summary of published values and their relation to structure, *Journal of Research of the National Bureau of Standards*, 44 (1950) 221-32.
- [48] R. M. Joshi, Heats of polymeric reactions. Part I. Construction of the calorimeter and measurements on some new monomers, *Journal of Polymer Science*, 56 (1962) 313-338.
- [49] J. A. Barton, P. F. Nolan, Incidents in the chemical industry due to thermal runaway chemical reactions, *Hazards X: Process Safety in Fine and Speciality Chemical Plants*, 115 (1989) 3-18.
- [50] R. Saada, B. Saha, Causes and consequences of thermal runaway incidents—will they ever be avoided? *Process Safety and Environmental Protection*, 97 (2015) 109-115.
- [51] 株式会社日本触媒事故調査委員会、株式会社日本触媒姫路製造所アクリル酸製造施設爆発・火災事故調査報告書、2013.
- [52] The High-Power Committee, *The Report of the High-Power Committee on the Styrene Vapour Release. accident at M/s LG Polymers India Pvt. Ltd.* (2020). Accessed 12/28/2020: <https://www.ap.gov.in/wp-content/uploads/2020/07/The-High-Power-Committee-Report.pdf>
- [53] United Nations, Committee of Experts on the Transport of Dangerous Goods. *Recommendations on the transport of dangerous goods-model regulations*, 19<sup>th</sup> revised edition., United Nations; New York and Geneva, (1995).
- [54] Basic Acrylic Monomer Manufacturers, Inc., *Acrylic acid - a summary of safety and handling*, 4th ed, Basic Acrylic Monomer Manufacturers, Inc., (2013). Accessed 12/28/2020: <http://static1.1.sqspcdn.com/static/f/1048690/24660399/1396448145210/ACRYLIC+ACID+a+Summary+of+Safety+and+Handling++4th+Edition+-+BAMM.pdf?token=G6aWMpeMXYhtDLrZgp3S7wz2FHI%3D>
- [55] European Basic Acrylic Monomer group, *Safe handling and storage of acrylic acid*, 3rd ed, European Basic Acrylic Monomer group, (2012). Accessed 12/28/2020: [https://www.petrochemistry.eu/wp-content/uploads/2018/04/EBAM\\_AASafe\\_ScreenVersion.pdf](https://www.petrochemistry.eu/wp-content/uploads/2018/04/EBAM_AASafe_ScreenVersion.pdf)
- [56] L. B. Levy, J. D. Penrod, The anatomy of an acrylic acid runaway polymerization, *Plant/Operations Progress*, 8 (1989) 105-108.
- [57] Basic Acrylic Monomer Manufacturers, Inc., *Acrylic esters - a summary of safety and handling*, 4th ed, Basic Acrylic Monomer Manufacturers, Inc., (2020). Accessed 12/28/2020: <http://static1.1.sqspcdn.com/static/f/1048690/28279427/1585770744960/Acrylic+Esters+Safe+ty+Manual+4th+edFINAL4-1-20.pdf?token=vcsvbOZTJyYBtoveN7pj7hzc9CM%3D>
- [58] European Basic Acrylic Monomer group, *Safe handling and storage of acrylic esters*, 3rd ed, European Basic Acrylic Monomer group, (2015). Accessed 12/28/2020: <https://www.petrochemistry.eu/wp-content/uploads/2018/04/AE-guidelines-final-01-2016-blocked-version-2.pdf>
- [59] S. Srinivasan, *Computational and experimental study of spontaneous thermal polymerization of alkyl acrylates*, PhD thesis, Drexel University (2009)
- [60] S. Srinivasan, M. W. Lee, M. C. Grady, M. Soroush, A. M. Rappe, Computational study of the self-initiation mechanism in thermal polymerization of methyl acrylate, *The Journal of Physical Chemistry A*, 113 (2009) 10787-10794.
- [61] P. J. Flory, The mechanism of vinyl polymerizations, *Journal of the American Chemical Society*, 59 (1937) 241-253.

- [62] F. R. Mayo, Chain transfer in the polymerization of styrene. VIII. Chain transfer with bromobenzene and mechanism of thermal initiation, *Journal of the American Chemical Society*, 75 (1953) 6133-6141.
- [63] F. R. Mayo, The dimerization of styrene, *Journal of the American Chemical Society*, 90 (1968) 1289-1295.
- [64] W. A. Pryor, L. D. Lasswell, *Advances in free radical chemistry*, Elek Science, London, (1975).
- [65] R. S. Lehrle, A. Shortland, A study of the purification of methyl methacrylate suggests that the "thermal" polymerisation of this monomer is initiated by adventitious peroxides, *European Polymer Journal*, 24 (1988) 425-429.
- [66] A. A. Shamsabadi, N. Moghadam, S. Srinivasan, P. Corcoran, M. C. Grady, A. M. Rappe, M. Soroush, Study of *n*-butyl acrylate self-initiation reaction experimentally and via macroscopic mechanistic modeling, *Processes*, 4 (2016) 15.
- [67] H. Riazi, A. A. Shamsabadi, P. Corcoran, M. C. Grady, A. M. Rappe, M. Soroush, On the thermal self-initiation reaction of *n*-butyl acrylate in free-radical polymerization, *Processes*, 6 (2018) 3.
- [68] X. Yu, L. J. Broadbelt, Kinetic study of 1, 5-hydrogen transfer reactions of methyl acrylate and butyl acrylate using quantum chemistry, *Macromolecular Theory and Simulations*, 21 (2012) 461-469.
- [69] A. N. Nikitin, R. A. Hutchinson, The effect of intramolecular transfer to polymer on stationary free radical polymerization of alkyl acrylates, *Macromolecules*, 38 (2005) 1581-1590.
- [70] H. Riazi, A. A. Shamsabadi, M. C. Grady, A. M. Rappe, M. Soroush, Method of moments applied to most-likely high-temperature free-radical polymerization reactions, *Processes*, 7 (2019) 656.
- [71] P. Nising, *High-temperature radical polymerization of methyl methacrylate in a continuous pilot scale process*, PhD thesis, École Polytechnique Fédérale de Lausanne (2006).
- [72] P. Nising, T. Meyer, R. Carloff, M. Wicker, Thermal initiation of MMA in high temperature radical polymerizations, *Macromolecular Materials and Engineering*, 290 (2005) 311-318.
- [73] X. Liu, G. Zhai, Thermally induced aerobic autopolymerization of methyl methacrylate in amide-type solvents: simultaneous polymerization during induction via direct in situ O<sub>2</sub> activation." *Macromolecular Chemistry and Physics*, 216 (2015) 1201-1211.
- [74] X. Liu, Xiang, B. Jiang, G. Zhai, Catalytic aerobic radical polymerization of methyl methacrylate in N, N-dimethylformamide: Stepwise in situ activation of dioxygen to peroxides and further to oxyl radicals, *Journal of Catalysis*, 339 (2016) 292-304.
- [75] T. E. Newby, *Study of Spontaneous Polymerisation Inhibition*, PhD thesis, University of York, (2014).
- [76] S. C. Ligon, B. Husár, H. Wutzel, R. Holman, R. Liska, Strategies to reduce oxygen inhibition in photoinduced polymerization, *Chemical Reviews*, 114 (2014) 557-589.
- [77] J. J. Kurland, Quantitative aspects of synergistic inhibition of oxygen and p-methoxyphenol in acrylic acid polymerization, *Journal of Polymer Science: Polymer Chemistry Edition*, 18 (1980) 1139-1145.
- [78] R. Osman, K. Namboodiri, H. Weinstein, J. R. Rabinowitz, Reactivities of acrylic and methacrylic acids in a nucleophilic addition model of their biological activity, *Journal of the American Chemical Society*, 110 (1988) 1701-1707.
- [79] F. M. Wampler III, Formation of diacrylic acid during acrylic acid storage, *Plant/Operations Progress*, 7 (1988) 183-189.
- [80] K. Król-Morkisz, K. Pielichowska, Thermal decomposition of polymer nanocomposites with functionalized nanoparticles, *Polymer Composites with Functionalized Nanoparticles*, Elsevier, Chapter 13 (2019) 405-435. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-814064-2.00013-5>
- [81] S. Tsuge, H. Ohtani, C. Watanabe, *Pyrolysis-GC/MS data book of synthetic polymers: pyrograms, thermograms and MS of pyrolyzates*, Elsevier, Amsterdam, (2011).
- [82] M. C. McGaugh, S. Kottle, The thermal degradation of poly (acrylic acid), *Journal of Polymer Science Part B: Polymer letters*, 5 (1967) 817-820.
- [83] A. Eisenberg, T. Yokoyama, E. Sambalido, Dehydration kinetics and glass transition of poly (acrylic acid), *Journal of Polymer Science Part A-1: Polymer Chemistry*, 7 (1969) 1717-1728.

- [84] J. J. Maurer, D. J. Eustace, C. T. Ratcliffe, Thermal characterization of poly (acrylic acid), *Macromolecules*, 20 (1987) 196-202.
- [85] R. P. Lattimer, Pyrolysis mass spectrometry of acrylic acid polymers, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 68 (2003) 3-14.
- [86] S. Dubinsky, G. S. Grader, G. E. Shter, M. S. Silverstein, Thermal degradation of poly (acrylic acid) containing copper nitrate, *Polymer Degradation and Stability*, 86 (2004) 171-178.
- [87] F. X. Roux, R. Audebert, C. Quivoron, Etude de la pyrolyse a temperature moderee des acides polyacrylique et polymethacrylique, *European Polymer Journal*, 9 (1973) 815-825.
- [88] T. Otsu, L. Quach, Head-to-head vinyl polymers. III. Preparation and characterization of head-to-head poly (acrylic acid) and its esters, *Journal of Polymer Science: Polymer Chemistry Edition*, 19 (1981) 2377-2389.
- [89] C. A. Fyfe, M. S. McKinnon, Investigation of the thermal degradation of poly (acrylic acid) and poly (methacrylic acid) by high-resolution carbon-13 CP/MAS NMR spectroscopy, *Macromolecules*, 19 (1986) 1909-1912.
- [90] I. C. McNeill, S. M. T. Sadeghi, Thermal stability and degradation mechanisms of poly (acrylic acid) and its salts: Part 1—Poly (acrylic acid), *Polymer Degradation and Stability*, 29 (1990) 233-246.
- [91] I. C. McNeill, S. M. T. Sadeghi, Thermal stability and degradation mechanisms of poly (acrylic acid) and its salts: Part 2—Sodium and potassium salts, *Polymer degradation and stability*, 30 (1990) 213-230.
- [92] I. C. McNeill, S. M. T. Sadeghi, Thermal stability and degradation mechanisms of poly (acrylic acid) and its salts: Part 3—magnesium and calcium salts, *Polymer degradation and stability*, 30 (1990) 267-282.
- [93] R. S. Lehrle, E. J. Place, Degradation mechanisms of poly (methyl acrylate)—I. An assessment of the participation of random chain scissions, *Polymer Degradation and Stability*, 56 (1997): 215-219.
- [94] R. S. Lehrle, E. J. Place, Degradation mechanisms of poly (methyl acrylate)—II. The contribution of depropagation with intramolecular transfer, *Polymer Degradation and Stability*, 56 (1997): 221-226.
- [95] R. S. Lehrle, E. J. Place, Degradation mechanisms of poly (methyl acrylate)—III. An assessment of the participation of secondary reactions from the dependence of pyrolysis yields on sample thickness, *Polymer Degradation and Stability*, 57 (1997) 247-253.
- [96] G. G. Cameron, D. R. Kane, The thermal degradation of poly (methyl acrylate), *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Letters*, 2 (1964) 693-696.
- [97] G.G. Cameron, D. R. Kane, The thermal degradation of poly (methyl acrylate). Part II. The mechanism of chain breaking, *Die Makromolekulare Chemie: Macromolecular Chemistry and Physics*, 109 (1967) 194-203.
- [98] G.G. Cameron, D. R. Kane, The thermal degradation of poly (methyl acrylate). III. The mechanism of volatile formation, *Die Makromolekulare Chemie: Macromolecular Chemistry and Physics*, 113 (1968) 75-84.
- [99] G.G. Cameron, D. R. Kane, The thermal degradation of poly (methyl acrylate). IV. Gel formation, *Die Makromolekulare Chemie: Macromolecular Chemistry and Physics*, 135 (1970) 137-144.
- [100] J. K. Haken, D. K. M. Ho, E. Houghton, Identification of the principal high molecular weight fragments in the thermal degradation of poly (methyl acrylate), *Journal of Polymer Science: Polymer Chemistry Edition*, 12 (1974) 1163-1171.
- [101] L. Gunawan, J. K. Haken, The mechanisms of thermal degradation of polymethyl acrylate using pyrolysis gas chromatography mass spectrometry, *Journal of Polymer Science: Polymer Chemistry Edition*, 23 (1985) 2539-2555.
- [102] S. L. Madorsky, Rates and activation energies of thermal degradation of styrene and acrylate polymers in a vacuum, *Journal of Polymer Science*, 11 (1953) 491-506.
- [103] J. P. Mahalik, G. Madras, Effect of the Alkyl Group Substituents on the Thermal and Enzymatic Degradation of Poly (n-alkyl acrylates), *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 44 (2005) 4171-4177.

## 第二章 重合性モノマーの発熱反応解析

反応性化学物質のプロセス中での最適運用や安全利用可能な条件の理解には、物質が示す反応の生成物やその発熱量、kinetics 情報を取得する必要がある。発熱反応解析においては、複数のアプローチが重要であるが本研究では示差走査熱量測定、等温保持中の濃度変化測定といった比較的簡易な手法から検討を開始した。その後、これらの解析結果から再度解析条件を設定し、高感度熱量測定や純理論的量子化学計算による詳細解析を実施した。得られた解析結果は第三章で後述する、特定のプロセスを想定したプロセス限界条件定量に利用する。

### Nomenclature

|             |            |  |
|-------------|------------|--|
| $A$         | : 頻度因子     | $[\text{s}^{-1} \text{ or } \text{L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}]$ |
| $\alpha$    | : 反応率      | $[-]$  |
| $B$         | : ベースライン   | $[\text{W g}^{-1}]$  |
| $E_a$       | : 活性化エネルギー | $[\text{kJ mol}^{-1}]$   |
| $f(\alpha)$ | : 反応モデル    | $[-]$  |
| $R$         | : 気体定数     | $[\text{J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}]$                           |
| $S$         | : エントロピー   | $[\text{J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}]$                           |
| $S_g$       | : 熱特性シグナル  | $[\text{W g}^{-1}]$  |
| $t$         | : 時間       | $[\text{s, min, h, or day}]$                                   |
| $T$         | : 温度       | $[\text{°C or K}]$   |

### Chemical species

|                 |  |
|-----------------|--|
| AA              | : アクリル酸  |
| AA <sup>-</sup> | : アクリル酸アニオン ( $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{COO}^-$ )                   |
| AA <sup>+</sup> | : アクリル酸カチオン ( $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{C}^+(\text{OH})\text{OH}$ ) |
| DAA             | : アクリル酸マイケル付加二量体   |
| MA              | : アクリル酸メチル   |
| MEHQ            | : モノメチルエーテルヒドロキノン  |
| QAA             | : アクリル酸マイケル付加四量体   |
| TAA             | : アクリル酸マイケル付加三量体   |

## 2.1 自発熱重合速度解析

本項では、AA および MA の自発熱重合反応に対し熱分析を用いた反応速度解析を実施し、発熱量および kinetics 情報を得た結果について述べる。

### 2.1.1 手法

#### 反応速度解析法

本研究では、各種熱分析結果に基づき等変化率法(Friedman 法またはモデルフリー法)による反応速度解析を実施した。等変化率法は次式(2.1)の Arrhenius 式に基づく。

$$\frac{d\alpha}{dt} = A(\alpha)\exp\left(-\frac{E_a(\alpha)}{RT(t)}\right) f(\alpha) \quad (2.1)$$

両辺の対数を取り、変形すると次式(2.2)を得る。

$$\ln \frac{d\alpha}{dt} = \ln A - \frac{E_a}{RT} + \ln f(\alpha) \quad (2.2)$$

異なる条件における等温測定、もしくは非等温測定データより、温度と時間に対する変化率(反応率)の時間微分( $d\alpha/dt$ )の関係を取得しプロットすると、等変化率を与える温度とそのときの  $d\alpha/dt$  の傾きから見かけの活性化エネルギーを求めることができる。等変化率法は特定の反応モデル  $f(\alpha)$  を決定する必要がなく、比較的簡易に反応速度を求めることができる。

熱測定データから、反応率および  $d\alpha/dt$  を求める方法は次のとおりである。

$$\alpha(t) = \frac{\int_{t_0}^t (Sg(t) - B(t)) dt}{\int_{t_0}^{t_f} (Sg(t) - B(t)) dt} \quad (2.3)$$

$$\frac{d\alpha}{dt} = \frac{Sg(t) - B(t)}{\int_{t_0}^{t_f} (Sg(t) - B(t)) dt} \quad (2.4)$$

$Sg(t)$  は熱測定で得られる微分型熱特性シグナル(ヒートフロー、重量減少速度など)であり、 $B(t)$  はそのベースラインである。したがって、式(2.3)および(2.4)右辺の分母は熱特性シグナルとベースラインで囲われた面積である。本研究では、反応速度解析に用いる微分型熱特性シグナルとしてヒートフローを用いた。実験結果の解析には AKTS Thermokinetics software を利用した。

#### 実験方法

試料は AA(ラジカル禁止剤 MEHQ 200 ppm 含, 関東化学)および MA(ラジカル禁止剤 MEHQ 300 ppm 含, 純正化学)を用いた。測定装置は示差走査熱量計(Mettler Toledo HP DSC827e, 以下、DSC と略記)を純度 99.99%のインジウムの融点、融解熱により校正し用いた。本 DSC は熱流束型である。AA では試料量約 3 mg をアルミニウム製試料容器に入れ、大気中で密封した後に DSC にて温度範囲 50 から 400 °C、昇温速度 0.5, 1, 2 および 4 K min<sup>-1</sup> の 4 昇温速度で測定を実施した。MA では試料量約 4 mg をステンレス(SUS303)製容器に



入れ、大気中で密封した後に DSC にて温度範囲 50 から 400 °C、昇温速度 1, 2, 4 および 8 K min<sup>-1</sup> の 4 昇温速度と温度 160 および 175 °C の 2 等温温度、合計 6 温度条件で測定を実施した。すべての測定において、参照側には空の SUS303 製容器を設置し測定した。

## 2.1.2 結果および考察

### 2.1.2.1 アクリル酸

Figure 2.1.1 に AA の SC-DSC 結果を示す。AA は加熱によって単一の発熱ピークを示し、定義したベースラインとの面積から発熱量を算定した結果、いずれの昇温速度においてもおよそ 1100 J g<sup>-1</sup> の発熱量となった。これらの発熱量は重合熱の既往実験結果[1]と一致したため、AA の自発熱重合反応による発熱が観測されたと判断できる。一方で、より低温で生じ得るマイケル付加反応による発熱は観測できなかった。これは昇温速度に比してマイケル付加反応の発熱速度が極めて小さいためと考えられる。ベースラインの定義においては、自発熱重合の自己開始までに発生していると予想される、AA とラジカル禁止剤との反応を考慮すべきである。よって、発熱ピークが観測された時間或いは温度以前からベースラインの定義を実施した。

Figure 2.1.2 に、SC-DSC 結果と等変化率法に基づき算出した反応率に対する活性化エネルギー  $E_a$  および頻度因子と反応モデルとの積の対数  $\ln\{A(\alpha) \cdot f(\alpha)\}$ 、それぞれの変化(Friedman plot と呼ぶ)を示す。この Friedman plot に基づき任意の温度条件における反応速度およびヒートフローを予測できる。得られた Friedman plot の妥当性を確認するために、Figure 2.1.1 において予測値を破線で実験値と重ねて比較した結果を示す。予測値は良好に実験結果を再現しており、広い温度条件でよい予測を得る Friedman plot が取得できたと考えられる。Figure 2.1.2 の Friedman plot において、活性化エネルギーは反応開始時に 250 kJ mol<sup>-1</sup> 以上であり、その後急激に 100 kJ mol<sup>-1</sup> 程度まで減少後、反応率 0.7 程度のとき再び上昇して 140 kJ mol<sup>-1</sup> 程度で極大となった。このような活性化エネルギーの動的変動は複数の温度感度を持つ素反応が生じているためと考えられる。反応開始時の高活性化エネルギー帯では酸素および MEHQ が開始ラジカルを捕捉・安定化し、自己開始からラジカル成長までに誘導期が生じたものと推測される。また、酸素と MEHQ が自己開始後のラジカル成長を抑制している可能性も考えられる。その後の急激な活性化エネルギーの減少は AA の自己開始、ラジカル成長およびゲル効果[2-4]によるものと推測できる。ゲル効果とは Norrish-Trommsdorff 効果とも呼ばれるラジカル重合における反応率(重合率)の加速現象であり、重合進行に伴い系内粘度が上昇しラジカル停止反応速度が拡散律速となって低下することで引き起こる。また、重合末期では更なる粘度の増大によって停止反応だけでなく開始と成長も抑制されるため総括反応速度が低下することが知られており、反応率 0.7 以降における活性化エネルギーの上昇を引き起こしたと考えられる。

以上のように、複数の反応が生じる場合は化学反応式に基づき反応速度式を定式化することは困難であるが、等変化率法を用いれば反応速度を把握することができ、これにより

プロセス限界条件を決定することができる。上記結果に基づくプロセス限界条件定量結果に関しては第三章で述べる。本結果でマイケル付加反応の発熱が観測できなかったように、実験条件によって複数の反応の一部が観測される場合も多い。そのため、反応解析結果をプロセス限界条件定量などのプロセス設計に利用する際は、実験にて観測できない反応は想定し得ないことを留意しなければならない。本実験で観測できなかったマイケル付加反応を解析するために、AA を等温保持し濃度変化を経時測定する反応解析を実施した。この結果については後の 2.2.2.1 にて述べる。

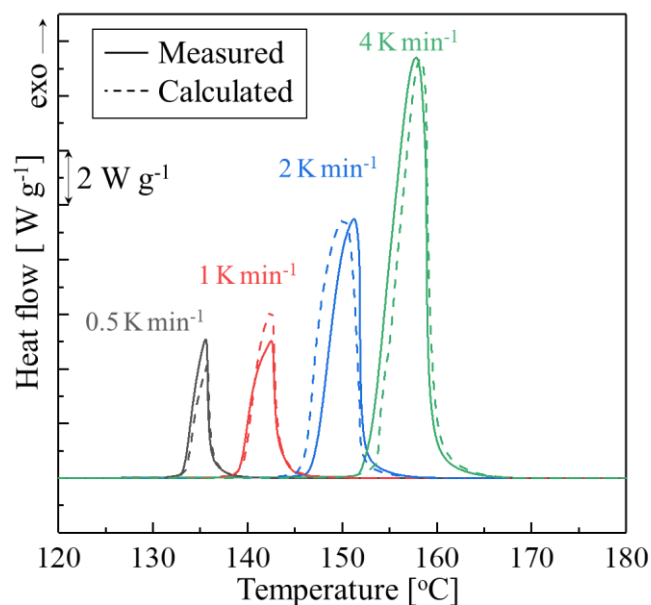


Figure. 2.1.1 アクリル酸 SC-DSC 結果(実線: 実験値, 破線: 予測値)

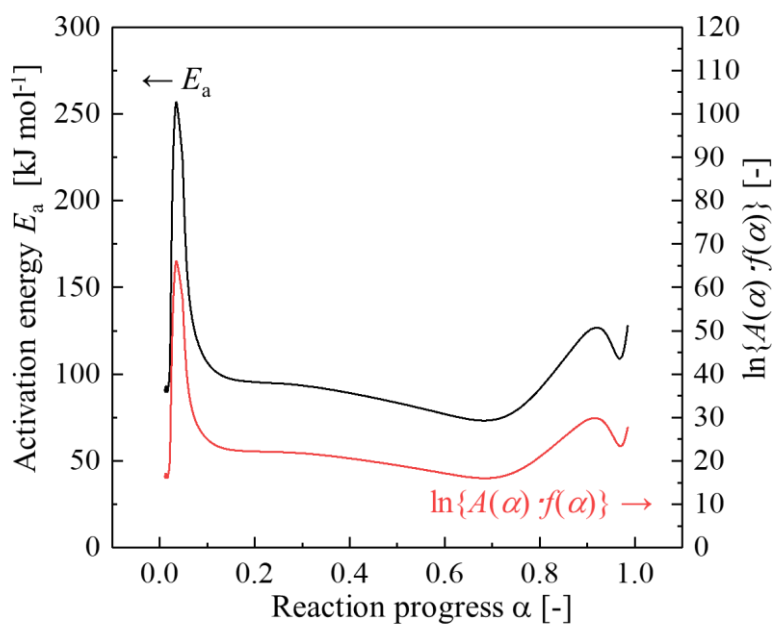


Figure. 2.1.2 アクリル酸 SC-DSC 結果に基づく Friedman plot

### 2.1.2.2 アクリル酸メチル

Figure 2.1.3(a)に MA の SC-DSC 結果を示す。MA は加熱によって単一の発熱ピークを示し、定義したベースラインとの面積から発熱量を算定した結果、いずれの昇温速度においてもおよそ  $900 \text{ J g}^{-1}$  の発熱量となった。これらの結果は重合熱の既往実験結果と一致したため、MA の自発熱重合反応による発熱が観測されたと判断できる。MA は、上述の AA と比較すると発熱開始から非常に大きな発熱速度を示した。特に昇温速度 1 および  $2 \text{ K min}^{-1}$  の結果は、試料の自己発熱速度が昇温速度に比して非常に大きく制御温度を超過したため、反応速度解析に用いることができない結果となった。そこで、等温試験結果と昇温試験結果を組み合わせた 4 温度条件での DSC 結果から速度解析を実施した。4 温度条件における MA の SC-DSC 結果を Figure 2.1.3(b)に示す。等温測定において、 $160, 175 \text{ }^\circ\text{C}$  ではそれぞれ 15, 85 min 後に発熱開始し、誘導期を有する自触媒型の kinetics を有することが分かった。このように等温測定は自触媒型反応の特定に有効である一方で、 $n$  次反応の特定には不向きである。観測された誘導期は、酸素や MEHQ などのラジカル禁止成分が枯渇するまでの期間であると推測される。4 温度条件の結果は反応進行挙動に良い相関が得られ、結果に基づいて反応速度解析を実施できる。

DSC より得られた Friedman plot を Figure 2.1.4 に示す。Friedman plot に基づくヒートフロー予測結果を Figure 2.1.3(b)の破線で示す。予測値は概ね実験結果を再現しており、広い温度条件でよい予測を得る Friedman plot が取得できたと考えられる。

Figure 2.1.5 の Friedman plot において、活性化エネルギーは反応開始時から反応率 0.6 付近まで  $55 \text{ kJ mol}^{-1}$  前後を推移しており、反応率 0.6 以降は緩やかに上昇し反応率 0.9 付近で約  $80 \text{ kJ mol}^{-1}$  で極大となった後に反応終了まで再び減少した。この結果を AA と比較すると反応全体を通し活性化エネルギーが小さく、発熱開始後の反応速度が大きい。活性化エネルギーの動的変動に着目すると、AA の結果で存在した反応開始時の高活性化エネルギー帯が MA では見られなかった。この差異は、自発熱重合における酸素の作用の差異によるものと推測され、AA では酸素が自己開始後にラジカル成長を抑制・阻害しやすく、MA では酸素が自己開始後にラジカル成長を促進・助長しやすいと考えられる。酸素は開始ラジカルと結合して生成する過酸化物は、比較的安定であるがペルオキシ基のホモリシス解離によりラジカル生成に至る。過酸化物生成による安定化とその後のラジカル生成過程の差異により、自発熱重合開始後の発熱速度が変化すると考えられる。反応率 0.6 までの活性化エネルギーの減少では AA と同様、自己開始、ラジカル成長およびゲル効果が生じていると推測される。また、反応率 0.6 以降における活性化エネルギーの上昇は AA と同様、重合末期の系内粘度増大に伴う拡散速度の低下によるものと考えられる。

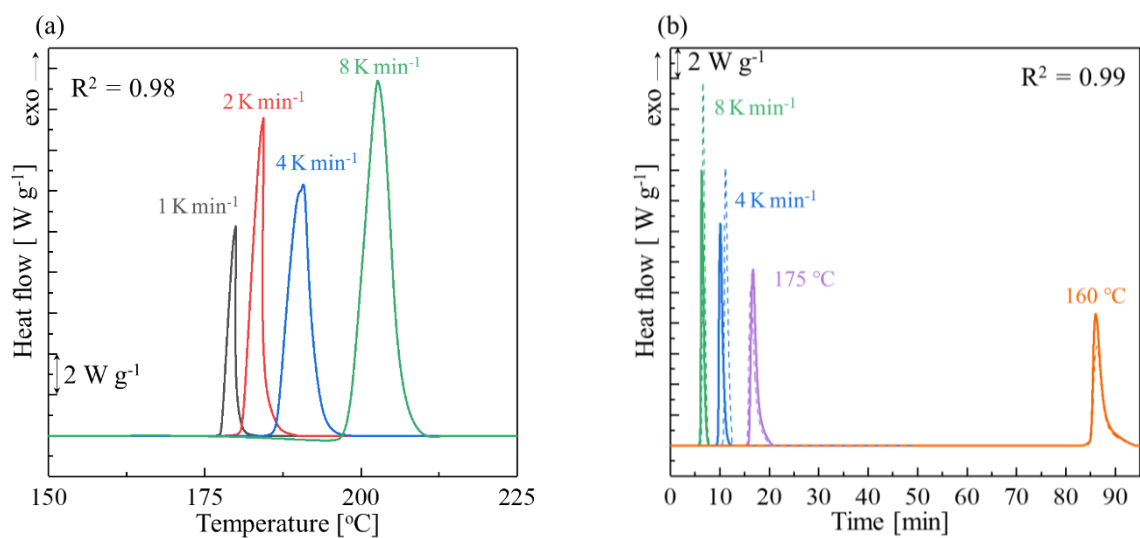


Figure. 2.1.3 アクリル酸メチル SC-DSC 結果(a)非等温 4 点,  
(b)非等温/等温 2 点ずつ(実線: 実験値, 破線: 予測値)

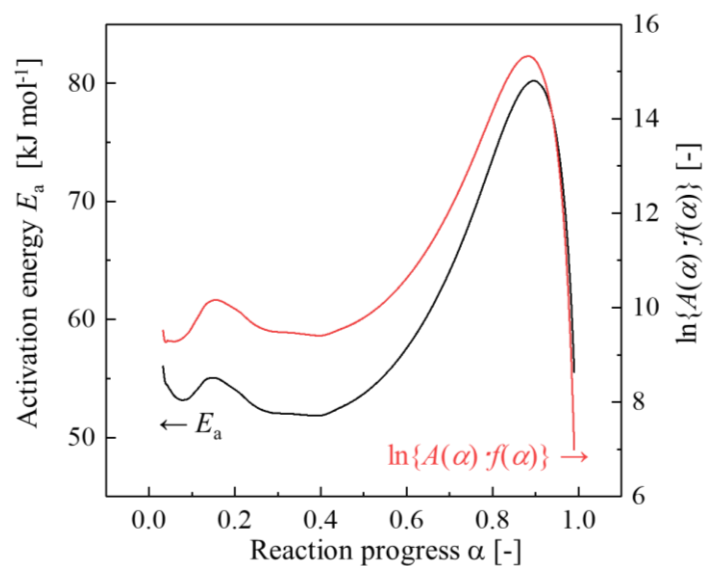


Figure. 2.1.4 アクリル酸 SC-DSC 結果(b)に基づく Friedman plot

## 2.2 マイケル付加反応速度解析

本項では、AA の等温保持試験および濃度変化測定、高感度熱量測定の実験結果に基づく反応速度解析を実施し、マイケル付加反応の発熱量および kinetics 情報を得た結果に関し述べる。

### 2.2.1 手法

#### 反応速度解析法

AA マイケル付加反応の速度式は次式(2.5)で表される。

$$-\frac{d[AA]}{dt} = k[AA]^n = A \cdot \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) [AA]^n \quad (2.5)$$

ここで、[AA]: アクリル酸濃度[-]である。この微分方程式を積分すると次式(2.6)を得る。

$$\begin{aligned} \ln \frac{[AA]}{[AA]_0} &= -kt & (n = 1) \\ \frac{1}{n-1} \left\{ \frac{1}{[AA]^{n-1}} - \frac{1}{[AA]_0^{n-1}} \right\} &= kt & (n \neq 1) \end{aligned} \quad (2.6)$$

ここで、[AA]<sub>0</sub>: 初期アクリル酸濃度[-]である。以上の式(2.5)および(2.6)より、AA 濃度変化を実験的に取得し、 $t \cdot \ln([AA]/[AA]_0)$ のプロットもしくは、 $t \cdot (1/(n-1)) \{1/[AA]^{n-1} - 1/[AA]_0^{n-1}\}$ のプロットにフィッティングすることで反応次数を特定できる。また、実験を複数温度で実施し反応速度定数を求める。

高感度熱量測定に基づく反応速度解析法は 2.1.1 と同様の方法を利用した。

#### 実験方法

##### 等温保持試験

試料は AA(MEHQ 200 ppm 含、関東化学)と MEHQ(関東化学)を重量比 98:2 となるように混合して用いた。これは、MEHQ を過剰に含有させラジカル禁止を促進させることで AA の熱重合反応を阻害し、マイケル付加反応のみを観測するためである。試験装置の概略図を Figure 2.2.1 に示す。等温保持試験装置はパーソナル有機合成装置(EYELA Process Reactor React Master MAX DDS-1410)を用いた。試料約 50 g をガラスフラスコに入れ、ニッケル基合金 Hastelloy C-246 製の熱電対を用いて温度監視し、アルミブロックバスで加熱した。また、等温保持中の試料はポリテトラフルオロエチレン製の攪拌翼を用い速度 250 rpm で攪拌した。制御温度は、120, 125, 130 および 135 °C の 4 温度とし、試料を経時サンプリングして 20 h 以上において AA 濃度測定を実施した。発生する試料蒸気は排気口に装着したコンデンサによってガラスフラスコ内に還流した。

経時サンプリングした AA の濃度測定にはゲル浸透クロマトグラフィー(GPC)を利用した。装置は高速液体クロマトグラフィー装置(Shimadzu HPLC Prominence)を、カラムは GPC カラム(Shodex GPC KF-802)を用いた。溶離液であるテトラヒドロフラン(THF、純度 99.9% 安

定剤不含有、和光純薬)を流速  $1.0 \text{ mL min}^{-1}$  で送液し、測定溶液であるサンプリング液の THF100 倍希釈溶液  $50 \mu\text{L}$  を注入し、UV 検出器(波長:  $254 \text{ nm}$ )で分析した。生成物が未知の測定溶液と AA マイケル付加反応生成物標準試料(2-カルボキシエチルアクリレート二量体および多量体、Sigma-Aldrich)の GPC 保持時間を比較することで生成物を特定したのち、測定溶液中の AA 濃度を定量した。濃度定量方法は AA/THF 混合液を標準物質とした外部標準法(絶対検量線法)を用いた。

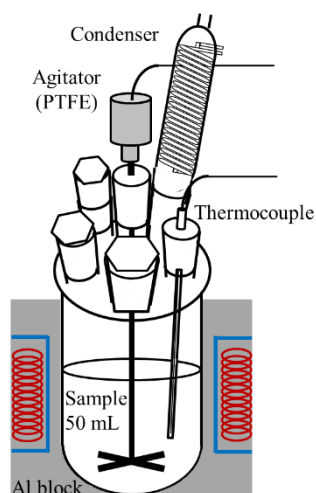


Figure 2.2.1 アクリル酸等温保持試験装置概略図

#### 高感度熱量測定

試料は前述の等温保持試験と同様、AA(MEHQ 200 ppm 含、関東化学)と MEHQ(関東化学)を重量比で 98:2 となるように混合して用いた。測定装置は高感度測定かつ長期間の温度制御が可能な Thermal Activity Monitor IV (TAM IV, TA Instruments)を用いた。概略図を Figure 2.2.2 に示す。試料約  $3 \text{ g}$  をガラスバイアルに入れステンレス製のサンプルホルダに挿入した後、TAM IV のサーモスタットにて温度範囲  $60$  から  $150 \text{ }^\circ\text{C}$  まで昇温速度  $25, 50, 100$  および  $200 \text{ mK h}^{-1}$  の 4 昇温速度で測定を実施した。これらの昇温速度は  $0.0033 \text{ K min}^{-1}$  以下であり、上述の DSC 試験における昇温速度の  $1/1000$  である。また、 $200 \text{ mK h}^{-1}$  のみ温度範囲  $25$  から  $150 \text{ }^\circ\text{C}$  までの測定も実施した。TAM IV 装置は校正により、ヒートフロー誤差に関する標準仕様であるドリフト  $200 \text{ nW day}^{-1}$  以下、偏差  $100 \text{ nW}$  以下、誤差  $150 \text{ nW}$  以下の状態で使用した。

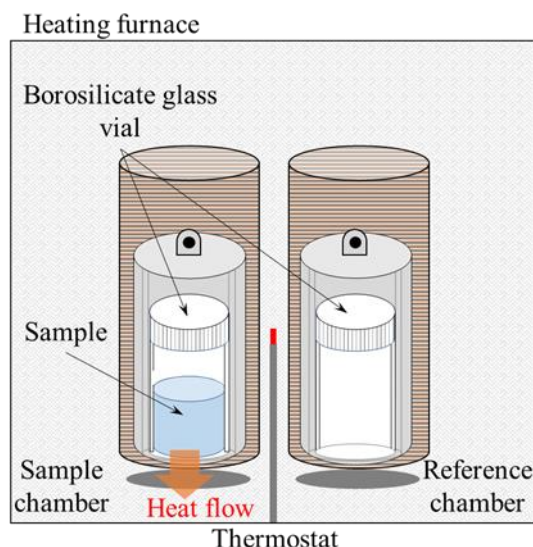


Figure 2.2.2 高感度熱量測定装置(Thermal Activity Monitor)概略図

## 2.2.2 結果および考察

### 2.2.2.1 等温保持試験および濃度変化測定

Figure 2.2.3 に等温保持試験および濃度変化測定における実験結果を示す。AA 濃度変化挙動は測定開始初期において減少速度が最も大きくなっており、 $n$  次反応による濃度変化であることがわかる。Figure 2.2.4 に 135 °C 等温保持した試料の GPC 結果を示す。1172 分後の試料から 6 量体までのマイケル付加オリゴマーが観測された。測定試料の GPC 保持時間はマイケル付加反応生成物の標準物質と概ね一致したため試験での生成物はマイケル付加物であり、マイケル付加反応による AA 濃度変化が観測されたと考えられる。また、従って、マイケル付加反応は  $n$  次反応と考えられ、本実験結果を式(2.6)にフィッティングして  $k$  および  $n$  を求める。フィッティング結果を Figure 2.2.5 に、フィッティングから定式化した AA マイケル付加の反応速度式を式(2.7)に示す。

$$-\frac{d[\text{AA}]}{dt} = k[\text{AA}]^n = 2.41 \times 10^8 \times \exp\left(-\frac{9.80 \times 10^4}{RT}\right) \times [\text{AA}]^{2.5} \quad (2.7)$$

フィッティングにより頻度因子は  $2.41 \times 10^8 \text{ s}^{-1}$ 、活性化エネルギーは  $98 \text{ kJ mol}^{-1}$  反応次数  $n$  は 2.5 であり、マイケル付加は 2.5 次反応で進行することが示された。反応次数は経験的に反応系の分子数に依存し、理想的な 2 分子反応の素過程は 2 次反応となる。ゆえに、2.5 次反応は見かけ上 2 分子以上が関与することを示し、AA マイケル付加では次式(R2.1)~(R2.3)の反応が起こることと矛盾しない。



...

ここで、DAA: AA 二量体、TAA: AA 三量体、QAA: AA 四量体である。

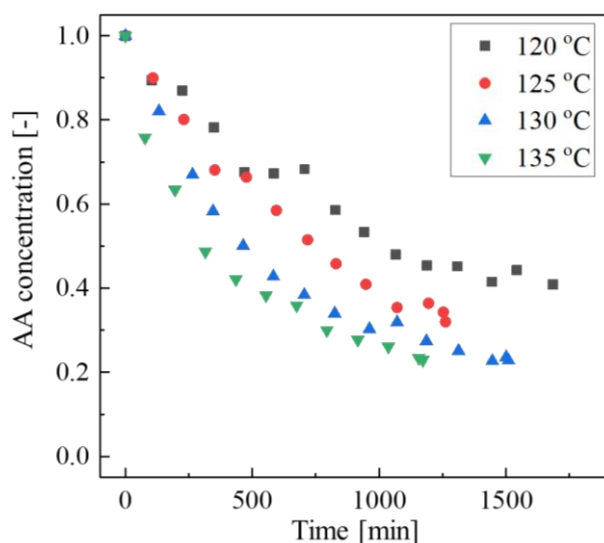


Figure 2.2.3 アクリル酸等温保持試験における濃度変化

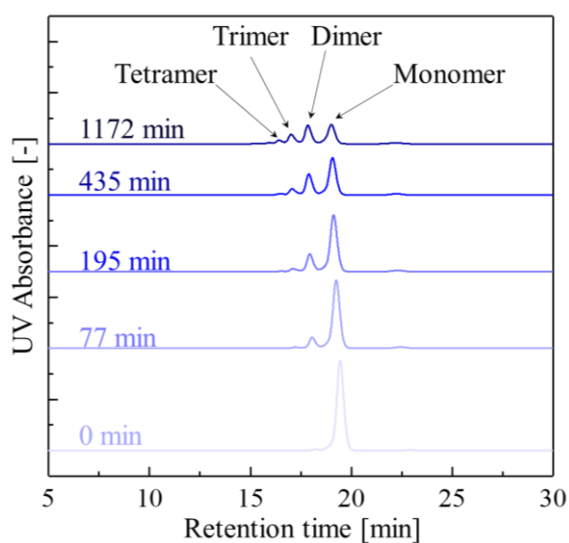


Figure 2.2.4 135 °C 等温保持したアクリル酸の GPC 結果

#### 2.2.2.2 高感度熱量測定

Figure 2.2.5(a)に 25 から 150 °C の温度範囲で 200 mK min<sup>-1</sup> の昇温速度で実施した TAM IV 結果を示す。発熱量は 100 J g<sup>-1</sup>であった。また、Figure 2.2.5(b)に 60 から 150 °C の温度範囲で 25, 50, 100 および 200 mK min<sup>-1</sup> の 4 昇温速度で実施した TAM IV 4 昇温速度において単一の発熱ピークを観測し、発熱量は約 80 J g<sup>-1</sup>であり、マイケル付加反応熱によるものと推測する。TAM IV より得られた反応率に対する活性化エネルギー $E_a$ および頻度因子と反応モデルとの積の対数  $\ln\{A(\alpha) \cdot f(\alpha)\}$  それぞれの変化(Friedman plot)を Figure 2.2.6 に示す。得られた Friedman plot を用いて任意の温度条件における反応速度およびヒートフローを予測することができる。ヒートフロー予測結果を Figure 2.2.5 の破線で示す。予測値は概ね実験結果を再現しており、広い温度条件でよい予測を得る Friedman plot が取得できたと考えられる。



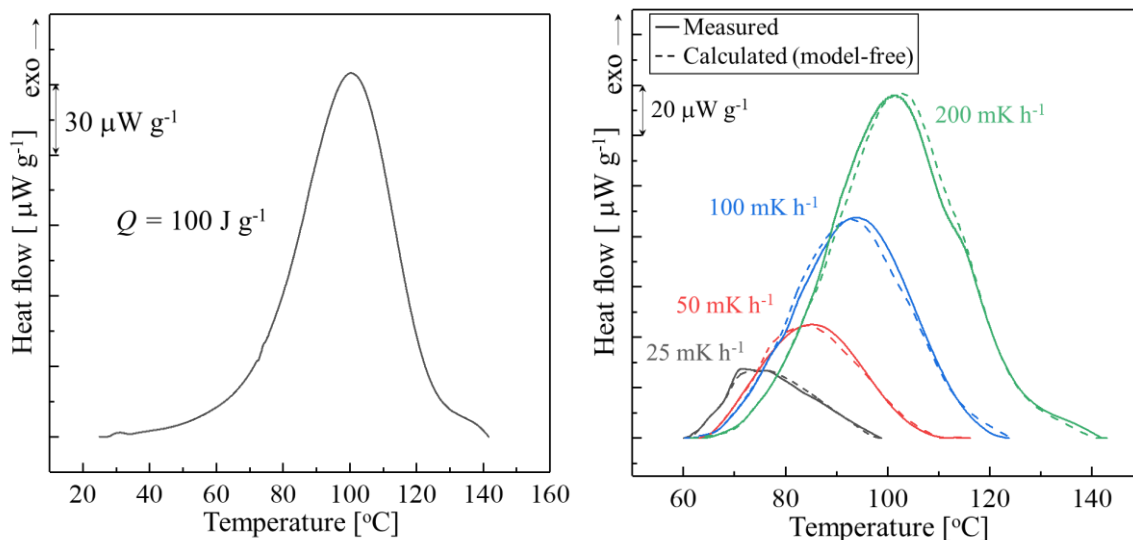


Figure 2.2.5 アクリル酸の TAM IV 結果(a) 25~150 °C, 200 mK min<sup>-1</sup>, (b) 60~150 °C, 200, 100, 50, 25 mK min<sup>-1</sup> (実線: 実験値, 破線: 予測値)

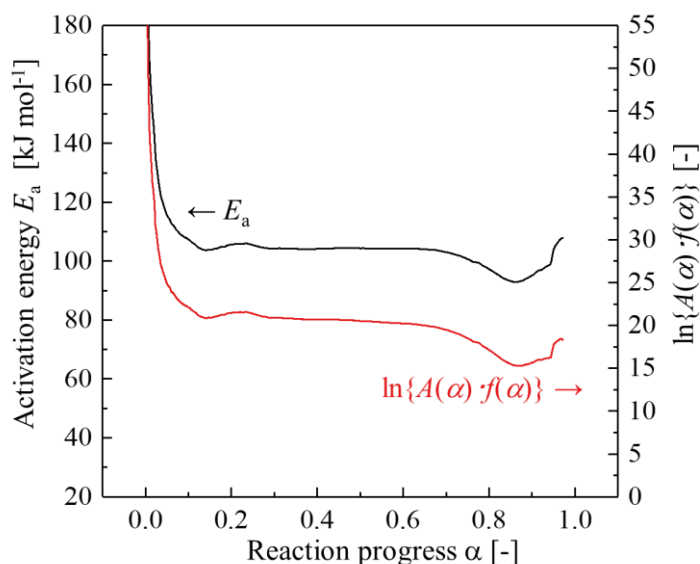


Figure 2.2.6 アクリル酸の TAM IV 結果(b)に基づく Friedman plot

得られた Friedman plot に基づき、90, 100, 110, 120, 130 °C 等温時の反応進行を予測した結果を Figure 2.2.7 に示す。本研究ではマイケル付加反応の kinetics のより良い理解を目指し、Fig. 2.2.7 に基づき反応モデルを特定する。Fig. 2.2.7 より、反応開始初期において反応速度が最も大きくなっているため、総括的には  $n$  次反応であることが分かり、このことは上述の濃度変化測定結果と一致する。よって次式 (2.8) にフィッティングし、フィッティングに基づき取得したアレニウスプロットおよび反応次数の温度依存性を Figure 2.2.8 に示す。

$$\frac{d\alpha}{dt} = A \cdot \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) f(\alpha) = A \cdot \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) (1 - \alpha)^n \quad (2.8)$$

フィッティングの結果、速度定数だけでなく本来一定である反応次数も温度依存性を有す

ることが示され、得られたパラメータ( $A, E_a, n(T)$ )を式(2.8)に代入し次式(2.9)を得る。

$$\frac{d\alpha}{dt} = A \cdot \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) (1-\alpha)^{n(T)} = 3.45 \times 10^5 \times \exp\left(-\frac{78821}{RT}\right) \times (1-\alpha)^{3.0-\frac{750}{T}} \quad (2.9)$$

前述の通り、一般に  $n$  は反応系の分子数に関連する値であることから式(2.9)は AA 分子同士がイオン反応により付加する過程において、温度上昇に伴い付加する反応系の AA 分子数が増加していくことを意味する。これは濃度変化測定結果と一致する。以上より、式(2.9)のとおり、 $A = 3.45 \times 10^5 \text{ s}^{-1}$ ,  $E_a = 78.8 \text{ kJ mol}^{-1}$ ,  $n(T) = 3.0 - 750/T$  となる反応速度式を算出した。

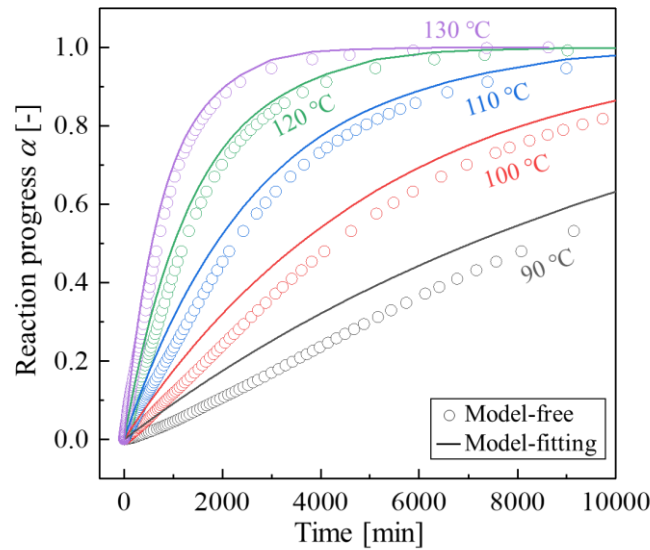


Figure 2.2.7 Friedman plot に基づく等温予測結果(プロット: モデルフリー法による予測値、実線: フィッティング結果)

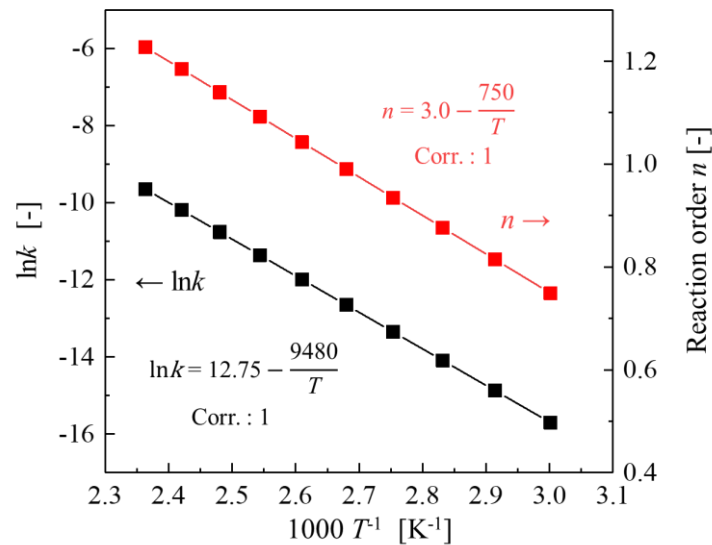


Figure 2.2.8 フィッティング結果に基づく Arrhenius plot および反応次数の温度依存性

Figure 2.2.9 に、式(2.9)に基づき算出した発熱速度(ヒートフロー= 発熱量  $100 \text{ J g}^{-1} \times d\alpha/dt [\text{s}^{-1}]$ )と実験結果の比較を示す。発熱ピークの温度や最大発熱速度をよく再現しているが、発熱開始点に相違がみられる。これは、測定開始温度  $60 \text{ }^\circ\text{C}$  では反応がすでに開始・進行しており反応中途からの熱量が実測されたためと考えられる。今回の解析ではモデルフリー法によるシミュレーションを利用して極低速昇温測定での測定時間を合理化するねらいで、比較的高温の  $60 \text{ }^\circ\text{C}$  から測定開始した。発熱量の実測値である  $80 \text{ J g}^{-1}$  は反応による発熱量を過小評価することになるため、式(2.9)に基づき計算したヒートフローから、発熱量を求めたところ  $100 \text{ J g}^{-1}$  であった。これは Figure 2.2.5(a)の結果と一致する。

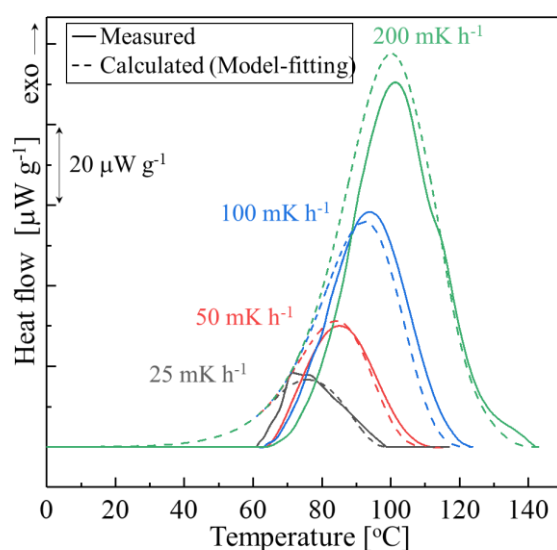


Figure 2.2.9 反応速度式(2.9)に基づくヒートフロー予測結果(実線: 実験値、破線: 予測値)

AA マイケル付加反応はこれまで複数グループが速度式を提案しており、既往速度式において反応次数は 0 次[5,6]、1 次[7]、1.5 次[5]のように様々である。加えて、本研究では上述の AA 濃度変化定量結果から 2.5 次の反応速度式(2.7)を得ている。Figure 2.2.10 に AA 濃度変化の実測値と式(2.7), (2.9)および既往速度式に基づく予測値を示す。既往速度式の多くはアクリル酸の品質保持を目的とした室温付近における速度式であり、熱暴走を引き起こすような高温での速度は予測できていない。一方で、本研究で得られた  $n$  を温度の関数として表現した速度式(2.9)は、高温においても良好に実測値を再現する。次に TAMIV における昇温測定結果と式(2.7)および式(2.9)に基づくヒートフロー計算結果の比較を Figure 2.2.11 に示す。式(2.9)は昇温測定においても 25 から  $140 \text{ }^\circ\text{C}$  の範囲でよりよく再現する速度式であることがわかる。

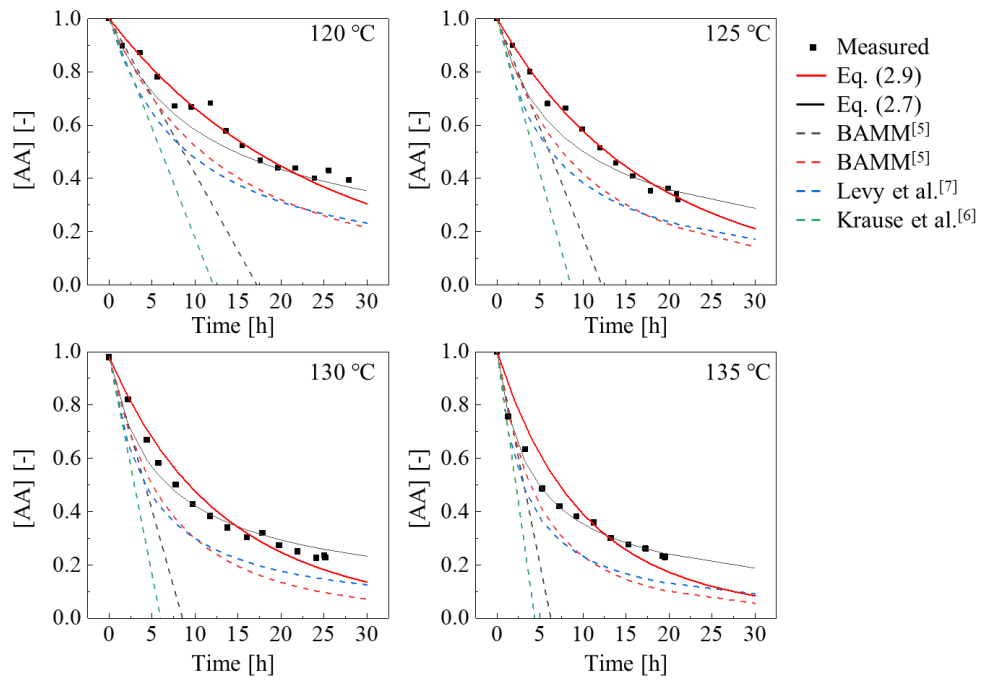


Figure 2.2.10 等温における式(2.7), (2.9)および既往速度式に基づく予測値と実験値の比較

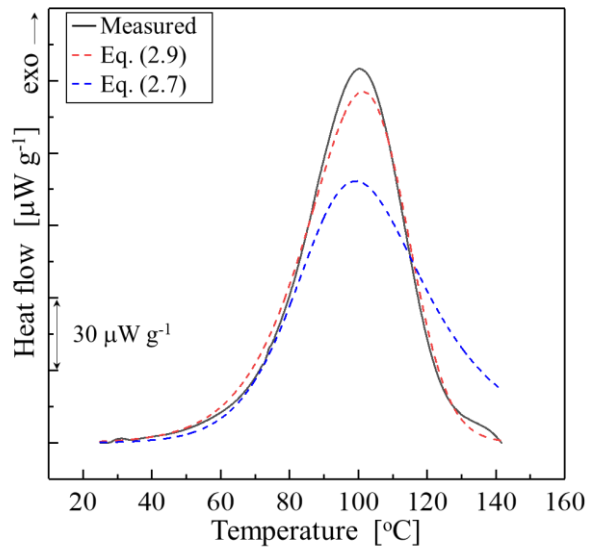


Figure 2.2.11 式(2.7), (2.9)に基づくヒートフロー予測結果(実線: 実験値、破線: 予測値)

## 2.3 純理論計算による詳細反応解析に基づく発熱反応解析

反応性化学物質のプロセス中での最適運用や安全利用可能な条件を理解するためには、物質が示す反応の生成物やその発熱量、kinetics 情報を取得する必要がある。本研究の対象物質である重合性モノマーの AA マイケル付加反応に対し量子化学計算を用いて純理論的に素反応機構および反応速度、熱力学パラメータをモデリングした。モデリング結果に基づき、詳細反応シミュレーションを実施し、実験結果と比較することでモデルの妥当性を検証した。

### 2.3.1 手法

計算は Gaussian 社量子化学計算ソフト Gaussian 09 [8]を用いた。密度汎関数法 M06-2X/6-311++G(d,p)レベルで反応系、生成系における分子の構造最適化および振動解析を行った。ゼロ点エネルギーおよび振動のスケールリングファクターを Alecu らの方法[9]により算出し、それぞれ 0.970、0.943 として計算に用いた。同様に遷移状態(Transition State; TS)の探索を行い、TS は固有反応経路(Intrinsic Reaction Coordinate; IRC)計算により反応系、生成系にそれぞれ収束することを確認した。エネルギーに関してはより高精度な手法である Gaussian-4 (G4)法[10]および CBS-QB3 法[11]を利用し、最適化構造を上述した密度汎関数法で計算した後、構造を固定した状態でこれらの高精度エネルギー計算手法により求めた。

AA 溶液中の反応を計算するために Solvation Model of Density (SMD)[12]のオプションを用いて自己無撞着反応場(SCRF)計算を実施した。SMD オプションでは、中性分子の溶媒和エネルギーにおける計算結果において通常 5 kJ mol<sup>-1</sup>以下の誤差が実験値との間に生じることが知られている。SCRF 計算において、AA の誘電率は Basic Acrylate Monomer Manufacturers [5]が報告している 20 °C における値 6.0 を、動的誘電率は酢酸の値である 1.88 を用いた。また AA の密度および分子半径はそれぞれ 0.01079Å<sup>-3</sup>, 3.52Å とし、これらは密度汎関数法 M06-2X/6-311++G(d,p)レベルにおける”volume”オプションを用いて推定した。

#### 2.3.1.1 反応速度定数算出

一般的な反応  $A + B \rightarrow P$  の速度定数  $k_{TST}$  は、次式(2.10)の遷移状態理論に基づき計算できる。

$$k_{TST} = \frac{k_B T}{h} \frac{Q_{TS}}{\Pi Q_{react}} \exp\left(-\frac{\Delta E_0}{RT}\right) \quad (2.10)$$

ここで、 $k_B$  はボルツマン定数、 $h$  はプランク定数、 $Q_i$  は反応系および TS の分子分配関数、 $\Delta E_0$  は活性化へのエネルギー障壁である。活性化エネルギー障壁がない解離反応の解析には、変分型遷移状態理論(VTST)を適用した。これらの計算は、Miyoshi が開発した Gaussian Post Processor (GPOP)ソフトウェア[13]を用いて実施し、得られた速度定数を次式(2.11)の修正アレニウス式にフィッティングした。

$$k(T) = AT^n \exp\left(-\frac{\Delta E_a}{RT}\right) \quad (2.11)$$

一般に、気相における単分子反応速度に関しては圧力依存性を考慮すべきであるが、液相では、一つの化学種が多く分子に囲われているため、高圧極限であると考えられる。そこで本研究ではカチオン-アニオン再結合や単純なプロトン移動などのエネルギー障壁のない二分子反応過程に関し、素反応速度を溶液中の拡散速度である  $10^{12} \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$  オーダーの速度としてモデル化した。この仮定は Notre Dame 放射線研究所の溶液 kinetics データベースにおけるラジカル再結合反応の値に準拠している[14, 15]。また、これらの速度定数の推定は二分子の拡散性に依存する衝突頻度と AA 溶液に関するストークス-アインシュタイン式に基づいた。溶媒効果は IEF-PCM および SMD オプションを用いた前述と同様の SCRF 計算を実施することで考慮した。

### 2.3.1.2 熱力学データ算出

化学種の熱力学データは密度汎関数法 M06-2X/6-311++G(d,p)レベルにおける構造最適化および振動解析結果と G4 法、CBS-QB3 法によるエネルギー計算を介し求めた。溶媒効果は SMD オプションを用いた前述と同様の SCRF 計算を実施することで考慮した。

気相化学種の生成エンタルピーは量子化学計算結果に基づき原子化熱法 (ARM-1: Atomization Reaction Method)[16]を用いて求めた。ここで ARM-1 法の手順について述べる。汎用分子  $C_xH_yO_z$  の 0 K における原子化エネルギー  $\sum D_0(C_xH_yO_z, 0 \text{ K})$  は次式(2.12)で計算される。

$$\sum D_0(C_xH_yO_z, 0 \text{ K}) = xE_0(\text{calc}, C) + yE_0(\text{calc}, H) + zE_0(\text{calc}, O) - E_0(\text{calc}, C_xH_yO_z) \quad (2.12)$$

ここで  $E_0$  は 0 K におけるゼロ点エネルギーで補正した全電子エネルギーである。0 K における化学種の生成エンタルピー  $\Delta_f H(C_xH_yO_z, 0 \text{ K})$  は文献で報告されている 0 K における構成原子それぞれの生成エンタルピーの合計から原子化エネルギーを差し引くことにより、式(2.13)のように求まる。

$$\begin{aligned} \Delta_f H(C_xH_yO_z, 0 \text{ K}) &= x\Delta_f H(C, 0 \text{ K}) + y\Delta_f H(H, 0 \text{ K}) + z\Delta_f H(O, 0 \text{ K}) \\ &\quad - \sum D_0(C_xH_yO_z, 0 \text{ K}) \end{aligned} \quad (2.13)$$

標準生成エンタルピー  $\Delta_f H^\circ$  は、次式(2.14)より温度依存性を考慮して求めた。

$$\sum \Delta_f H^\circ = \Delta_f H(C_xH_yO_z, 0 \text{ K}) + T_c(C_xH_yO_z) - (xT_c(C) + yT_c(H) + zT_c(O)) \quad (2.14)$$

ここで  $T_c(C_xH_yO_z)$  は、量子化学計算によって決定された 0 と 298 K でのエンタルピー差であり、 $T_c$  は経験的な値[15]を採用している。

熱補正值、エントロピーおよび比熱容量の計算では GPOP ソフトウェアを利用し、統計力学に基づき分子分配関数を求めることで算出した。エントロピーと熱容量に与える分子の振動、並進、回転の寄与は、調和振動子近似を用いて計算した。

また、イオンとなる化学種のエンタルピーに関しては、プロトンの標準生成エンタルピーを

考慮する必要がある。プロトンの標準生成エンタルピーの実験値は 0 を仮定しているため、計算値には AA 中のプロトンの標準生成エンタルピーの計算値 $\Delta_f H(H_{sol}^+)$ をアニオンの場合は加算し、カチオンの場合は減算する必要がある。 $\Delta_f H(H_{sol}^+)$ は AA へのプロトン溶解エンタルピーから次式(2.15)のとおり計算する。

$$\Delta_f H^\circ(H_{sol}^+) = \Delta_{sol} H^\circ(H^+) + \Delta_f H^\circ(H_{gas}^+) \quad (2.15)$$

また AA へのプロトン溶解エンタルピーを次式(2.16)で求める。

$$\Delta_{sol} H^\circ(H^+) = \{H(AA_{sol}^+) + H(AA_{sol})\} - H(H_{sol}^+) \quad (2.16)$$

$\Delta_f H(H_{sol}^+)$ は式(2.16)に基づき G4//M06-2X/6-311++G(d,p)/SCRF(SMD)レベルで計算した 505.2 kJ mol<sup>-1</sup>を用いた。

溶液中の化合物の標準生成エンタルピーは、気相における標準生成エンタルピーと 298.15 K における溶解エンタルピーから次式(2.17), (2.18)により求めることができる。

$$\Delta_f H_{liq}^\circ = \Delta_f H_{gas}^\circ + \Delta_{sol} H^\circ \quad (2.17)$$

$$\Delta_{sol} H^\circ = H_{liq,calc} - H_{gas,calc} \quad (2.18)$$

ここで  $\Delta_{sol} H^\circ$ は溶解エンタルピー、 $H_{liq,calc}$ ,  $H_{gas,calc}$  は G4 法および CBS-QB3 法による 298.15 K における生成熱の計算値である。

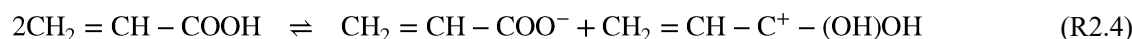
### 2.3.1.3 詳細反応シミュレーション

化学反応の本質理解には、素反応群とそれらの kinetics および化学種の熱力学データから構成される詳細反応機構を理解することが有効である。詳細反応機構に基づけば、任意条件における各化学種の生成速度および消費速度を記述した連立微分方程式を数値積分し、反応物、中間体、生成物の濃度をシミュレーションすることができる。本研究では構築した詳細反応機構に基づき高感度熱量測定の実験条件におけるヒートフロー曲線をシミュレーションした。シミュレーションは化学反応解析ソフトウェア CHEMKIN-PRO (ANSYS) [17]を用いて実施した。反応器モデルは予混合断熱反応器を採用し、初期密度を AA の密度である 1.05 g cm<sup>-3</sup> に設定し、温度範囲 60 から 150 °C、昇温速度 25, 50, 100 および 200 mK h<sup>-1</sup> の 4 昇温速度で計算した。ヒートフロー曲線は計算結果における混合系のエンタルピー値の時間導関数を求めることで算出した。

### 2.3.2 結果および考察

#### (1) AA 解離反応の速度定数算出

マイケル付加反応はイオン反応であることから、反応の起点となる AA のヘテロリシス解離反応を次式(R2.4)のようにモデル化した。



以下、 $\text{CH}_2 = \text{CH} - \text{COO}^-$ を AA<sup>-</sup>、 $\text{CH}_2 = \text{CH} - \text{C}^+ - (\text{OH})\text{OH}$ を AA<sup>+</sup>と略記する。密度汎関数法 M06-2X/6-311++G(d,p)レベルにて TS 構造を探索したが、特定には至らなかった。Figure 2.3.1 に AA 二分子のファンデルワールス錯体をモデルとして、一方の AA カルボキシ基における炭

素原子と水素原子の原子間距離と M06-2X/6-311++G(d,p)レベルのポテンシャルエネルギー計算結果を示す。Fig. 2.3.1 は、活性化エネルギー障壁のないバリアレスな反応であることを示しており、速度定数は VTST を用いて算出した。VTST は複数の TS 候補のうち、順方向の反応速度が最小となる構造を決定し、その TS 構造での反応速度を求める。G4/M06-2X/6-311++G(d,p)/SCRF(SMD)に基づく AA ヘテロリシス解離反応の速度定数を次式(2.19)のとおり算出した。

$$k = 3.06 \times 10^5 \times T^{1.36} \exp\left(-\frac{5.18 \times 10^4}{RT}\right) \quad (2.19)$$

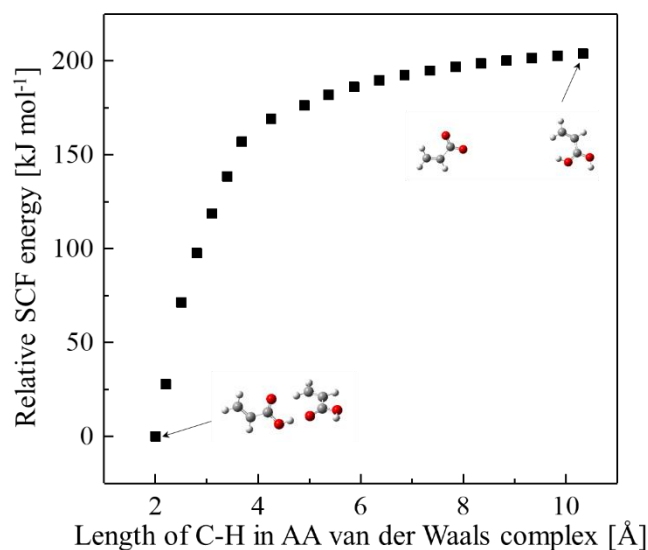


Figure 2.3.1 AA カルボキシ基における炭素-水素原子間距離に対するポテンシャルエネルギー計算結果(M06-2X/6-311++G(d,p)レベル)

この反応に引き続いてマイケル付加反応が進行すると考えられる。他の素反応についても TST により速度定数を算出した結果を Table 2.3.1 に示す。マイケル付加反応は AA 分子が整数倍に高分子化していく反応であるため、ほとんど一連の反応であることが予想され、AA<sub>N</sub> 量体アニオン(N=1, 2, ...)が周囲の AA 分子と付加して N+1 量体アニオンが生成していく素反応群をモデル化した。最終的に AA<sub>N</sub> 量体アニオンは未反応 AA 分子の水素を引き抜いて中性の AA マイケル付加 N 量体を生成する。式(R2.4)の逆反応をはじめとするこれらのアニオンが中性化される過程は、すべて活性化エネルギー障壁がなく拡散律速過程であると推測される。そのため、ここでは AA の粘度とストークス-アインシュタイン式から求めた速度  $5.0 \times 10^{12} \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$  としてモデル化した。AA マイケル付加三量体以上の原子数で構成される分子(電子数 100 以上)に対しては、G4 法に基づく計算負荷が過大となり計算不能であった。そのため、これらの分子の計算は CBS-QB3 法を実施した。



Table 2.3.1 アクリル酸マイケル付加反応における各素反応の速度定数

| #  | Reaction                              | $A$ [mol cm s<br>K]   | $n$<br>[-] | $\Delta E_a$<br>[kJ/mol] | Level of theory       |
|----|---------------------------------------|-----------------------|------------|--------------------------|-----------------------|
| R1 | $2AA \rightarrow AA^- + AA^+$         | $3.06 \times 10^5$    | 1.36       | 51.8                     | G4 <sup>※1</sup>      |
| R2 | $AA^- + AA^+ \rightarrow 2AA$         | $5.00 \times 10^{12}$ | 0.00       | 0.0                      | -                     |
| R3 | $AA^- + AA \rightleftharpoons DAA^-$  | $5.57 \times 10^1$    | 2.95       | 47.8                     | G4                    |
| R4 | $DAA^- + AA \rightarrow DAA + AA^-$   | $5.00 \times 10^{12}$ | 0.00       | 0.0                      | -                     |
| R5 | $2AA \rightleftharpoons DAA$          | $1.43 \times 10^1$    | 2.69       | 112.1                    | G4                    |
| R6 | $DAA + AA^- \rightleftharpoons TAA^-$ | 3.62                  | 2.85       | 53.6                     | CBS-QB3 <sup>※2</sup> |
| R7 | $TAA^- + AA \rightarrow TAA + AA^-$   | $5.00 \times 10^{12}$ | 0.00       | 0.0                      | -                     |
| R8 | $TAA + AA^- \rightleftharpoons QAA^-$ | $9.88 \times 10^{-1}$ | 2.78       | 51.6                     | CBS-QB3               |
| R9 | $QAA^- + AA \rightarrow QAA + AA^-$   | $5.00 \times 10^{12}$ | 0.00       | 0.0                      | -                     |

※1 G4// M06-2X/6-311++G(d,p)/SCRF(SMD)

※2 CBS-QB3// M06-2X/6-311++G(d,p)/SCRF(SMD)

## (2) 熱力学データ算出

モデル化した Table 2.2.の素反応における各化学種の標準生成エンタルピー、生成エントロピー、300, 500, 1000 および 1500 K における比熱の値を Table 2.3.2 に示す。速度定数の計算と同様に、AA マイケル付加三量体以上の原子数で構成される分子(電子数 100 以上)に対しては、G4 法に基づく計算負荷が過大となり計算不能であった。そのため、これらの分子の G4 レベルの標準生成エンタルピー計算結果 $\Delta_f H^\circ_{\text{mol}(G4)}$ に関しては DAA の G4 法および CBS-QB3 法レベルの計算結果に基づき次式(2.20)により近似した。

$$\Delta_f H^\circ_{\text{mol}(G4)} = \Delta_f H^\circ_{\text{DAA}(G4)} + (\Delta_f H^\circ_{\text{mol}(CBS-QB3)} - \Delta_f H^\circ_{\text{DAA}(CBS-QB3)}) \quad (2.20)$$

Table 2.3.1 アクリル酸マイケル付加反応における各化学種の熱力学データ

| #  | Species          |                 | $\Delta_f H^0_{\text{calc}}$<br>[kJ/mo<br>l] | $S^0_{\text{sol,calc}}$<br>[J/mol<br>K] | $C_p$ [J/mol K] |       |           |           |
|----|------------------|-----------------|--|---|-----------------|-------|-----------|-----------|
|    |                  |                 |  |   | 300<br>K        | 500 K | 1000<br>K | 1500<br>K |
| 1. | AA               | G4              | -328.2                                       | 308.2                                   | 82.7            | 117.4 | 161.2     | 180.7     |
|    |                  | CBS             | -329.8                                       |   |                 |       |           |           |
| 2. | AA <sup>-</sup>  | G4              | -1142.1                                      | 305.4                                   | 76.5            | 107.1 | 145.9     | 162.1     |
|    |                  | CBS             | -1143.6                                      |   |                 |       |           |           |
| 3. | AA <sup>+</sup>  | G4              | 686.0  | 308.1                                   | 86.5            | 126.3 | 176.7     | 199.7     |
|    |                  | CBS             | 685.6  |   |                 |       |           |           |
| 4. | DAA <sup>-</sup> | G4              | -1434.6                                      | 439.6                                   | 167.0           | 236.3 | 322.5     | 359.0     |
|    |                  | CBS             | -1440.1                                      |   |                 |       |           |           |
| 5. | DAA              | G4              | -710.3                                       | 442.2                                   | 165.3           | 239.7 | 336.2     | 377.6     |
|    |                  | CBS             | -725.7                                       |   |                 |       |           |           |
| 6. | TAA <sup>-</sup> | G4 <sup>*</sup> | -1824.2                                      | 564.8                                   | 249.6           | 358.7 | 497.5     | 555.8     |
|    |                  | CBS             | -1334.6                                      |   |                 |       |           |           |
| 7. | TAA              | G4 <sup>*</sup> | -1097.1                                      | 567.2                                   | 247.9           | 362.0 | 511.1     | 574.4     |
|    |                  | CBS             | -1112.7                                      |   |                 |       |           |           |
| 8. | QAA <sup>-</sup> | G4 <sup>*</sup> | -1701.8                                      | 696.4                                   | 332.7           | 481.4 | 672.5     | 752.7     |
|    |                  | CBS             | -1717.4                                      |   |                 |       |           |           |
| 9. | QAA              | G4 <sup>*</sup> | -2207.0                                      | 700.3                                   | 331.7           | 485.3 | 686.5     | 771.5     |
|    |                  | CBS             | -2222.6                                      |   |                 |       |           |           |

## (3) 詳細反応シミュレーションと詳細反応機構の検証

Figure 2.3.2 に上記にて構築した詳細反応モデルに基づく AA マイケル付加のシミュレーション結果を示す。シミュレーション結果は 50 mK h<sup>-1</sup> における実験結果のヒートフローの立ち上がりやピークトップを良好に再現した。一方で、25, 100 および 200 mK h<sup>-1</sup> における実験結果を再現することはできなかった。以上より、改善の余地はあるが一部の温度条件にお

けるヒートフローを予測可能なモデルが構築できた。詳細反応モデルにて幅広い温度条件の反応進行やエネルギー発生を再現するにはより多くの素反応の定式化が必要である。特に反応の起点となる R1 のような AA アニオンが生成する反応を抽出する必要がある。また、AA 3 分子以上が関与する化学種は構造異性体についても網羅的に検討して最安定構造にてエネルギー計算を実施する必要があることが課題の一つであると考えられる。

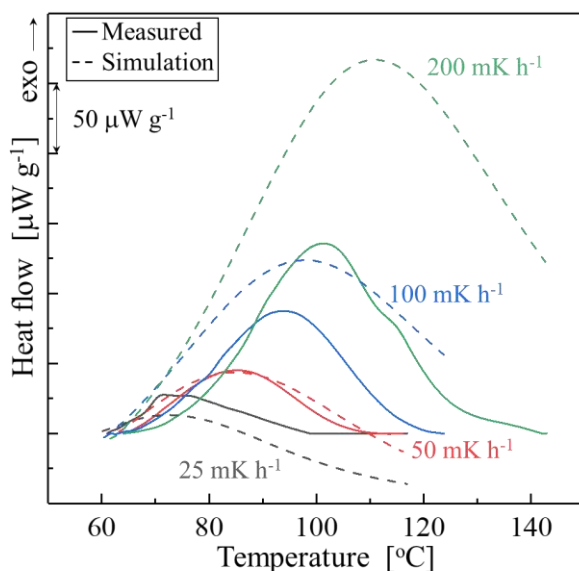


Figure 2.3.2 アクリル酸マイケル付加の詳細反応シミュレーション結果

Figure 2.3.3 に AA マイケル付加の詳細反応機構を示す。AA 二分子のヘテロリシス解離により生成した  $AA^-$  が起点となって反応進行することが明らかとなった。Wampler[18]が報告しているように水が混入するとマイケル付加が促進されるのは、この  $AA^-$  の生成が水により促進されるためと考えられる。一方で、 $AA^-$  を捕捉安定化させる添加剤を加えることで、プロセス中における高温逸脱時の AA マイケル付加の緊急停止が可能になる可能性を見出せる。候補物質としてはアニオンを安定化する Al イオンや B イオンを含む化学種等が考えられる。

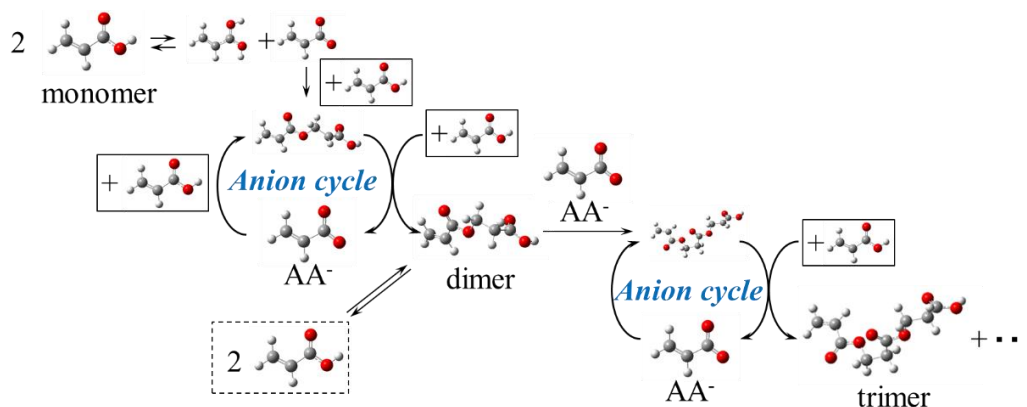


Figure 2.3.3 アクリル酸マイケル付加の詳細反応機構

## 2.4 まとめ

本章では、研究における解析対象である AA および MA の反応の生成物やその発熱量、kinetics 情報を取得するため発熱反応解析を実施した。これにより、得られた発熱量と反応速度式の積である発熱速度式から熱および物質収支に基づきプロセスにおける最適条件の推定が可能となる。

解析において複数のアプローチを比較的簡易な手法から検討した。SC-DSC 結果からは、AA および MA の自己開始による自発熱重合反応および禁止剤との反応による誘導期を観測し、Friedman plot によりそれぞれ反応速度を算出した。AA と MA を比較すると、酸素との反応に差異があると推測され、酸素は AA ではより反応抑制の方向に、MA では反応開始後に促進する方向に作用すると考えられる。酸素量は SC-DSC における気相体積に依存するため、気相体積を変化させた測定を事前実施することで酸素の作用に関し定量的な考察が可能となると考えられる。

AA に関しては実験試料としてラジカル禁止剤が過剰に添加したものを再設定して、等温試験を実施した。この試験で AA は自発熱重合を引き起こさずマイケル付加物を生成し、結果に基づきマイケル付加反応速度式を算出した。速度式はフィッティングにより頻度因子  $2.41 \times 10^8 \text{ s}^{-1}$ 、活性化エネルギー  $98 \text{ kJ mol}^{-1}$  を示す 2.5 次反応と算出された。また高感度熱量測定により AA マイケル付加の広範な温度条件における反応挙動を捉えることに成功し、発熱量を  $100 \text{ J g}^{-1}$  と実測できた。速度式はフィッティングにより頻度因子  $2.41 \times 10^8 \text{ s}^{-1}$ 、活性化エネルギー  $98 \text{ kJ mol}^{-1}$  を示す 2.5 次反応と算出された。頻度因子  $3.45 \times 10^5 \text{ s}^{-1}$ 、活性化エネルギー  $78.8 \text{ kJ mol}^{-1}$  を示し、反応次数は温度の関数  $n(T) = 3.0 - 750/T$  となった。上記二つの速度式の比較により、高感度熱量測定から得た速度式がより広範な温度条件で良い予測を与えることがわかった。

純理論的な詳細反応モデリングにより、AA マイケル付加をシミュレーションし、実験結果で検証した結果、一部の温度条件にて実験結果を再現する値を得たが、改善の余地が見られた。また、結果に基づく AA マイケル付加反応機構は、 $\text{AA}^-$  が起点となることを示した。 $\text{AA}^-$  を捕捉安定化させる添加剤を加えることで、プロセス中における高温逸脱時の AA マイケル付加の緊急停止が可能になる可能性を見出した。この結果は、詳細反応機構解析によりリスクシナリオ特定や防御層の対策設定が可能になることを示している。

## 第二章 参考文献

- [1] G. Evans, E. Tyrrell, Heats of polymerization of acrylic acid and derivatives, *Journal of Polymer Science*, 2 (1947) 387-396.
- [2] G. Maschio, C. Moutier, Polymerization reactor: The influence of “gel effect” in batch and continuous solution polymerization of methyl methacrylate, *Journal of Applied Polymer Science*, 37 (1989) 825-840.
- [3] W. Y. Chiu, M. G. M. Carratt, D. S. Soong, A computer model for the gel effect in free-radical polymerization. *Macromolecules*, 16 (1983) 348-357.
- [4] G. D. Verros, D. S. Achilias, Modeling gel effect in branched polymer systems: Free-radical solution homopolymerization of vinyl acetate. *Journal of Applied Polymer Science*, 111 (2009) 2171-2185.
- [5] Basic Acrylic Monomer Manufacturers, Inc., *Acrylic acid - a summary of safety and handling*, 4th ed, Basic Acrylic Monomer Manufacturers, Inc., (2013). Accessed 12/28/2020: <http://static1.1.sqspcdn.com/static/f/1048690/24660399/1396448145210/ACRYLIC+ACID+a+Summary+of+Safety+and+Handling++4th+Edition+-+BAMM.pdf?token=G6aWMpeMXyhtDLrzgp3S7wz2FHI%3D>
- [6] G. Krause, K. D. Wehrstedt, M. Malow, K. Budde, J. Mosler, Safe Transport of Acrylic Acid in Railroad Tank Cars. Part 1: Determination of the Self - Accelerating Decomposition Temperature, *Chemical Engineering & Technology*, 37 (2014) 1460-1467.
- [7] L. B. Levy, J. D. Penrod, The anatomy of an acrylic acid runaway polymerization, *Plant/Operations Progress*, 8 (1989) 105-108.
- [8] M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, B. Mennucci, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Caricato, X. Li, H. P. Hratchian, A. F. Izmaylov, J. Bloino, G. Zheng, J. L. Sonnenberg, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, T. Vreven, J. A. Montgomery, J. E. Peralta, F. Ogliaro, M. Bearpark, J. J. Heyd, E. Brothers, K. N. Kudin, V. N. Staroverov, T. Keith, R. Kobayashi, J. Normand, K. Raghavachari, A. Rendell, J. C. Burant, S. S. Iyengar, J. Tomasi, M. Cossi, N. Rega, J. M. Millam, M. Klene, J. E. Knox, J. B. Cross, V. Bakken, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R. E. Stratmann, O. Yazyev, A. J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J. W. Ochterski, R. L. Martin, K. Morokuma, V. G. Zakrzewski, G. A. Voth, P. Salvador, J. J. Dannenberg, S. Dapprich, A. D. Daniels, O. Farkas, J. B. Foresman, J. V. Ortiz, J. Cioslowski, D. J. Fox, Gaussian 09, Revision C.01, Gaussian, Inc., Wallingford CT (2010)
- [9] I. M. Alecu, J. Zheng, Y. Zhao, D. G. Truhlar, Computational thermochemistry: scale factor databases and scale factors for vibrational frequencies obtained from electronic model chemistries, *Journal of Chemical Theory Computation*, 6 (2010) 2872-2887.
- [10] L. A. Curtiss, P. C. Redfern, K. Raghavachari, Gaussian-4 theory, *Journal of Chemical Physics*, 126 (2007) 1-12.
- [11] J. A. Montgomery, M. J. Frisch, J. W. Ochterski, G. A. Petersson, A complete basis set model chemistry. VI. Use of density functional geometries and frequencies, *Journal of Chemical Physics*, 110 (1999) 2822-2827.
- [12] A. V. Marenich, C. J. Christopher, D. G. Truhlar, Universal solvation model based on the generalized born approximation with asymmetric descreening, *Journal of Chemical Theory and Computation*, 5 (2009) 2447-2464.
- [13] A. Miyoshi, GPOP software, rev. 2013.07.15m7, available from the author. See <http://akrmys.com/gpop/>. (Accessed 12/28/2020).
- [14] R. W. Ashcraft, S. Raman, W. H. Green, Predicted reaction rates of H x N y O z in- intermediates in the oxidation of hydroxylamine by aqueous nitric acid, *Journal of Physical Chemistry A*, 112 (2008) 7577-7593.
- [15] J. I. Steinfeld, J. S. Francisco, W. L. Hase, *Chemical Kinetics and Dynamics*, Second ed., Prentice Hall, Upper Saddle River, N.J., (1998).
- [16] J. W. Ochterski, Thermochemistry in Gaussian, Gaussian, Inc., Wallingford CT, (20 000) [http://www.lect.jussieu.fr/manuels/Gaussian03/g\\_whitepap/thermo/thermo.pdf](http://www.lect.jussieu.fr/manuels/Gaussian03/g_whitepap/thermo/thermo.pdf). (Accessed 12/28/2020).

- [17] CHEMKIN PRO: A chemical kinetics package for the analysis of gas-phase chemical kinetics, Reaction Design, (2008).
- [18] F. M. Wampler III, Formation of diacrylic acid during acrylic acid storage, *Plant/Operations Progress*, 7 (1988) 183-189.

### 第三章 重合性モノマーのプロセス限界条件定量

第二章で得た、発熱速度すなわち発熱量と kinetics に基づき特定プロセスを想定した重合性モノマーの最適運用あるいは安全な取り扱いが可能な限界条件を定量する。また、実運用に向け限界条件定量における簡易手法の検討も実施する。

#### Nomenclature

|             |                            |  |
|-------------|----------------------------|--|
| $A$         | : 頻度因子                     | $[s^{-1} \text{ or } L \text{ mol}^{-1} s^{-1}]$ |
| $\alpha$    | : 反応率                      | $[-]$  |
| $B$         | : ベースライン                   | $[W g^{-1}]$                                     |
| $\beta$     | : 昇温速度                     | $[K \text{ min}^{-1}]$                           |
| $\theta$    | : 一般化時間                    | $[s]$  |
| $C$         | : 物質濃度                     | $[mol L^{-1} \text{ or } wt\%]$                  |
| $C_p$       | : 比熱容量                     | $[J g^{-1} K^{-1}]$                              |
| $E_a$       | : 活性化エネルギー                 | $[kJ mol^{-1}]$                                  |
| $f(\alpha)$ | : 反応モデル                    | $[-]$  |
| $j$         | : 形状係数(平板: 1, 円筒: 2, 球: 3) | $[-]$  |
| $k$         | : 反応速度定数                   | $[s^{-1} \text{ or } L \text{ mol}^{-1} s^{-1}]$ |
| $n$         | : 反応次数                     | $[-]$  |
| $Q$         | : 発熱量                      | $[J g^{-1}]$                                     |
| $R$         | : 気体定数                     | $[J mol^{-1} K^{-1}]$                            |
| $t$         | : 時間                       | $[s, \text{ min, h, or day}]$                    |
| $T$         | : 温度                       | $[^{\circ}C \text{ or } K]$                      |

#### Chemical species

|      |                             |
|------|-----------------------------|
| AA   | : アクリル酸                     |
| AcrN | : アクリロニトリル                  |
| ADCA | : アゾジカルボンアミド                |
| AN   | : 硝酸アンモニウム                  |
| CHP  | : クメンヒドロペルオキシド              |
| DMSO | : ジメチルスルホキシド                |
| DTBP | : ジ- <i>tert</i> -ブチルペルオキシド |
| MA   | : アクリル酸メチル                  |
| VA   | : 酢酸ビニル                     |

### 3.1 想定プロセスにおける限界条件定量

本論文においては化学物質を取り扱う、反応、蒸留、結晶化、ろ過、貯蔵等の単位操作をプロセスと呼称する。プロセスにおいて、状態を監視または制御するパラメータ(プロセスパラメータ)として、温度、圧力、流量、液高、組成、から一つ以上が選択される。プロセスパラメータに関し、本質安全設計(ISD)条件または QFS (Quick onset, Fair conversion, Smooth temperature profile) 条件で運用され、それらの条件から逸脱したときはプロセスパラメータを修正しなければならない。プロセス運用中において ISD または QFS 条件から逸脱し、プロセス運転を停止しなければならないプロセス限界条件を考える。本論文では、プロセス運転の停止を判断する生産効率あるいは品質上の基準を品質基準と定義する。また、品質限界を品質基準と反応解析結果から定量的に予測されるプロセスパラメータの値と定義する。さらに、反応解析結果に基づき系内で熱暴走が発生し得るプロセスパラメータの値を熱暴走限界と定義する。本論文で考えるプロセス限界に関する概念を Figure 3.1.1 に示す。プロセスパラメータの逸脱が進行するほど、化学品製造における経済損失、プラント敷地内あるいは敷地外に人的被害をもたらす災害などのより影響度の大きなシナリオが発生し得る。これらの限界を化学反応解析の視点から予め定量化することは、プロセスパラメータ逸脱後のシナリオ進展の防止や災害発生時の避難の判断などに有効である。

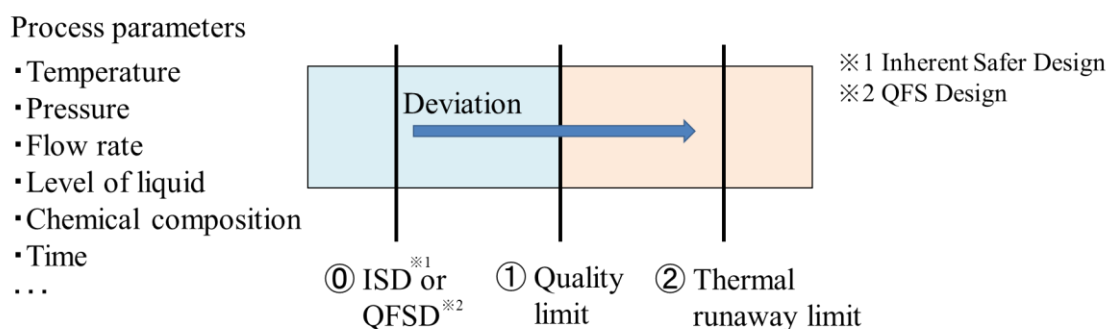


Figure 3.1.1 本論文におけるプロセス限界に関する概念図

#### 3.1.1 想定プロセス選定

本項では、2.1 および 2.2 で明らかとした AA および MA が示す発熱反応の反応速度や発熱量の情報から限界条件を定量する。重合性モノマーは単独で熱暴走に至るため、いかなるプロセスにおいて熱暴走による災害を引き起こし得る。近年では、特に大量の重合性モノマーを取り扱う貯蔵プロセスにおける災害が発生しており、さらには輸送中の熱危険性が懸念されることから国連危険物輸送に関する勧告[1] (UN-TDG)にて新たに規制が追加されている。また、これら貯蔵や輸送プロセスと対照的に、反応や蒸留プロセスは加熱操作に加えて混合、蒸発、還流、攪拌等による放熱が起こるため、熱収支式が複雑である。熱収支がより単純なプロセスを想定することで、化学物質および化学反応の複雑性に焦点を当てた検討が実施できると考えられる。以上より、本研究では AA および MA といった重合性モノ



マーの貯蔵・輸送プロセスを想定し、プロセス限界条件を定量する。

文献[2,3]より QFS 条件における温度は AA, MA いずれにおいても 25 °C とする。この温度条件から逸脱した場合を前提とする。

### 3.1.2 限界条件定量手法

系内熱収支式(3.1)、物質収支式(3.2)に基づき、温度上昇および物質質量変化をシミュレーションした。

$$\frac{\partial T}{\partial t} = \frac{\lambda}{\rho C_p} \left( \frac{\partial^2 T}{\partial r^2} + \frac{j}{r} \frac{\partial T}{\partial r} \right) + \frac{Q}{C_p} \frac{\partial \alpha}{\partial t} \quad (3.1)$$

$$\frac{d\alpha}{dt} = \frac{d}{dt} \left( \frac{C_0 - C}{C_0} \right) = A \exp \left( -\frac{E_a}{RT} \right) f(\alpha) \quad (3.2)$$

貯蔵・輸送プロセスを想定するため、熱収支式において加熱操作や他の物質との混合、蒸発および還流による熱移動を考えない。よって、式(3.1)のとおり、熱伝導による放熱と物質の反応による発熱のみから系内の蓄熱に伴う温度上昇に関し議論する。また、蒸発や混合などによる物質の出入りを考えないため物質収支式(3.2)は反応速度式と同義となり、第二章の反応速度解析にて取得した反応速度情報を利用できる。

品質限界条件の定量では AA および MA とともに、100 %のうちの 2 %化学変化により劣化した純度 98%を品質基準とし、品質限界を定量した。品質基準とした 98 %の値は、高吸水性樹脂を製造するための原料として利用できる一般的な AA の純度を参考としている。貯蔵タンクにて等温条件での劣化を想定した場合、式(3.2)を利用し任意温度における品質限界までの時間を算出する。式(3.1)および(3.2)から成る連立微分方程式の解析には、4 次のルンゲ=クッタ法を用いた。

重合性モノマーの貯蔵プロセスにおける熱暴走条件の定量では、断熱状態における最大温度上昇速度となるまでの時間(TMR<sub>ad</sub>)を定量した。また、化学物質の滞留時間が比較的長い輸送プロセスを想定し、UN-TDG のテストシリーズ H における H-1 および H-4 の自己加速重合温度(SAPT)の基準となる「6 日間に 7 °C 上昇する初期温度」を限界条件とした定量も実施した。SAPT の算出では、完全断熱状態を想定した計算と、一般的な反応器やタンクの放熱速度を想定し熱伝導率を 0.166 W m<sup>-1</sup> K<sup>-1</sup>、熱伝導形状を無限円筒(j = 2)とした計算を実施した。温度上昇を考える際は温度分布を有する系内における最高温度部を想定して計算した。TMR<sub>ad</sub>および SAPT の算出には 4 次のルンゲ=クッタ法および AKTS Thermokinetics software を用いた。

### 3.1.3 結果および考察

#### 3.1.3.1 アクリル酸

##### (1) 品質限界

Figure 3.1.2 に AA マイケル付加反応速度式(2.9)に基づく濃度変化のシミュレーション結

果および品質限界までの猶予時間を示す。

$$\frac{d\alpha}{dt} = 3.45 \times 10^5 \times \exp \left( -\frac{78821}{RT} \right) \times (1 - \alpha)^{3.0} \frac{750}{T} \quad (2.9)$$

QFS 条件である 25 °C を 5 °C 脱した 30 °C では、マイケル付加反応によって AA は 25.7 日で 2 %劣化し品質基準に至る。そのため、品質限界は温度 30 °C で 25.7 日となる。一方で、QFS 条件から 35 °C 逸脱した 90 °C においては約 9 時間で品質限界に至る。この結果に基づくと AA(融点 13 °C)の冬季融解操作において、操作時間を短縮するために 90 °C 以上の伝熱コイルやスチームなどの熱源を用いることは望ましくないといえる。マイケル付加反応はたとえラジカル禁止剤を添加しても抑制することはできないため、品質限界に対する有効な防御層としては温度の監視・制御が最優先に考えられる。前章で得られたマイケル付加反応の kinetics と想定放熱速度に基づき温度挙動の異常を早期に発見する Early Warning Detection System [4]に類似するシステムの構築も非常に有効である。以上のような限界条件定量は、反応解析により得た kinetics 情報に基づき任意品質および任意温度で可能である。

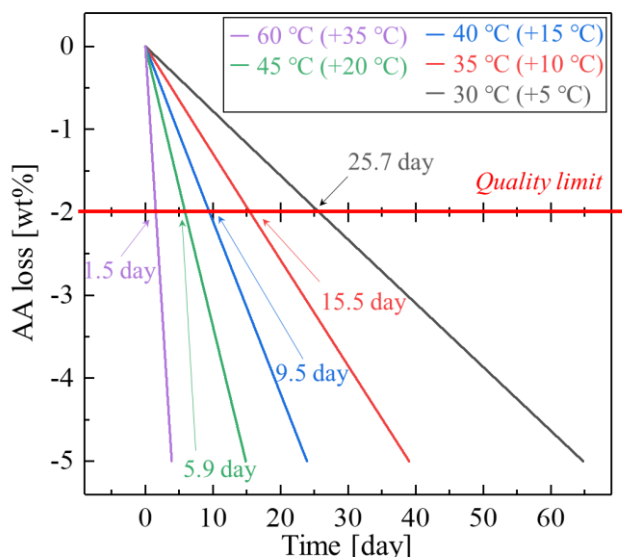


Figure 3.1.2 逸脱温度におけるアクリル酸濃度変化シミュレーション

## (2) 熱暴走限界

Figure 3.1.3 に 2.1.2.1 で得た AA 自発熱重合の発熱量、Friedman plot (Figure 2.1.2)および AA マイケル付加の発熱量、反応速度式(2.9)に基づく断熱温度上昇シミュレーション結果を示す。断熱状態での温度上昇速度を表す熱収支式は次式(3.3)のとおりである。

$$\begin{aligned} \frac{dT}{dt} = & \frac{1100}{2.01} \times A(\alpha) \exp \left( -\frac{E_a(\alpha)}{RT} \right) f(\alpha) \\ & + \frac{100}{2.01} \times 3.45 \times 10^5 \times \exp \left( -\frac{78821}{RT} \right) \times (1 - \alpha)^{3.0} \frac{750}{T} \end{aligned} \quad (3.3)$$

Table 3.1.1 に AA の自発熱重合およびマイケル付加反応の複合反応による断熱下における熱

暴走限界までの猶予時間を示す。自発熱重合のみの発熱による温度上昇速度が最大となる時間が 24 時間となる初期温度(ADT<sub>24</sub>)は 74 °C であった。これらの結果は熱伝導による放熱を考慮しない断熱状態における算出結果であり、保守的な評価を与える。AA(融点 13 °C)に対する冬季融解操作において、融解時間短縮のために 100 °C 以上の伝熱コイルやスチームを利用するシナリオを考えると、AA が容器壁面などの局所的には数時間で熱暴走に至り得る。以上のように、反応速度式が取得できれば任意温度で断熱温度上昇のシミュレーションが可能である。反応解析により得た反応速度情報から熱暴走シナリオを想定し、限界条件定量を行うことで温度アラームおよび温度制御システム等の防御層の検討が可能である。

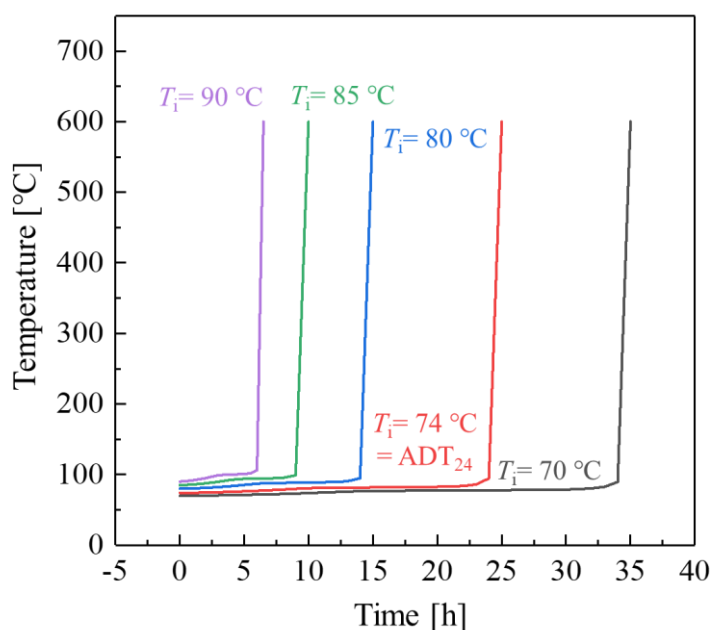


Figure 3.1.3 アクリル酸自発熱重合、マイケル付加による断熱温度上昇シミュレーション

Table 3.1.1 逸脱温度におけるアクリル酸熱暴走限界までの猶予時間

| Temperature [°C]<br>(deviation from QFS condition) | Time to thermal runaway<br>limit [h] |
|--|--------------------------------------|
| 70 (+45)   | 34                                   |
| 74 (+49)   | 24                                   |
| 80 (+55)   | 14                                   |
| 85 (+60)   | 9                                    |
| 90 (+65)   | 6                                    |

続いて Figure 3.1.4 に式(3.3)に基づく SAPT 予測結果を示す。SAPT 予測結果は 49 °C となり、Krause らの国連 H-2 テスト(AA 1084 g デュワー瓶試験)の既往結果である 45 °C [5]と概ね一致する結果となった。したがって、第二章で取得した反応速度式および式(3.3)は AA 貯

蔵プロセスだけでなく、AA 輸送プロセスにおける温度基準の一つである SAPT の予測に利用できるものと考えられる。ただし、本研究における SAPT は 0 次元空間の完全断熱状態において、反応物の消費による反応速度の低下を考慮した結果であり、Krause らの検討では、デュワー瓶試験結果に基づき反応物の消費を無視した算出値となっている。さらに、Krause らが三次元熱拡散を考慮した SAPT の算出結果は 65 °C であり、上述の 45 °C および本研究における 49 °C はより保守的な値であるといえる。実際の危険性評価や防御層の検討においては、想定シナリオと矛盾しない前提条件で定量化できているか、防御層が突破された場合のシナリオを想定した時の影響度からどの程度保守的の評価が必要か、について分析する必要があると考えられる。

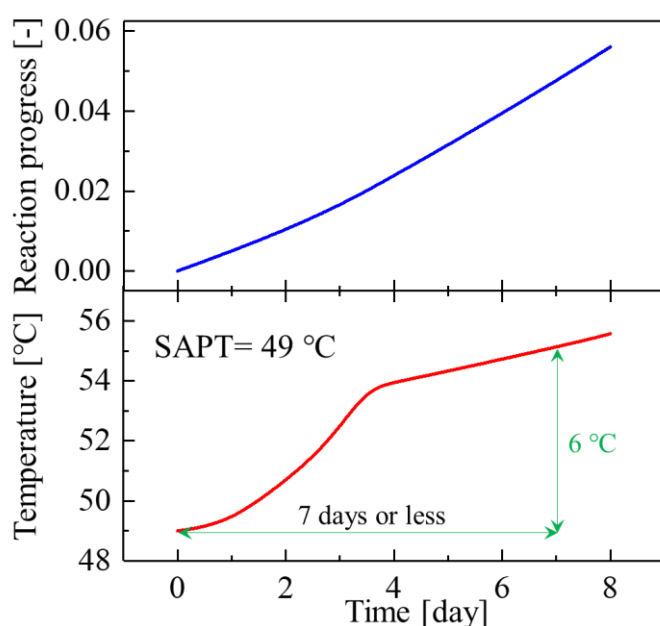


Figure 3.1.4 アクリル酸自発熱重合、マイケル付加による SAPT 予測結果

### 3.1.3.2 アクリル酸メチル

#### (1) 品質限界

2.1.2.2 で得た MA 自発熱重合の Friedman plot (Figure 2.1.4) と純度 98 % の品質基準に基づき品質限界を定量した結果、80 °C において 12000 日以上と算出された。MA の沸点は 80 °C であるため、品質劣化が進行する前に蒸発や蒸気圧による貯蔵容器の内圧上昇などのシナリオが生じることが分かった。Friedman plot は 300 ppm のラジカル禁止剤モノメチルエーテルヒドロキノンを含む MA を試料とした試験に基づき取得している。よって、十分なラジカル禁止剤が含まれていれば、貯蔵プロセスにおいて MA が品質基準まで劣化することは考えにくい。

## (2) 熱暴走限界

Figure 3.1.5 に 2.1.2.2 で得た MA 自発熱重合の Friedman plot (Figure 2.1.4)に基づく断熱温度上昇シミュレーション結果を示す。Table 3.1.2 に逸脱温度と自発熱重合による熱暴走限界までの猶予時間を示す。自発熱重合のみの発熱による  $ADT_{24}$  は  $138\text{ }^{\circ}\text{C}$  であったが、MA の沸点は  $80\text{ }^{\circ}\text{C}$  であるため熱暴走に至る前に、蒸発や蒸気圧による貯蔵容器の内圧上昇などのシナリオが生じることが分かった。したがって品質限界の定量と同様、十分なラジカル禁止剤が含まれていれば、貯蔵プロセスにおいて MA が熱暴走に至ることは考えにくい。

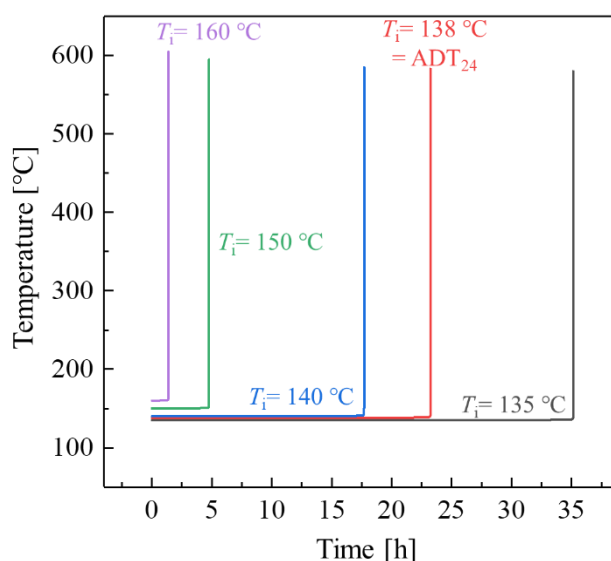


Figure 3.1.5 アクリル酸メチル自発熱重合による SAPT 予測結果

Table 3.1.2 逸脱温度におけるアクリル酸メチル熱暴走限界までの猶予時間

| Temperature [ $^{\circ}\text{C}$ ]<br>(deviation from QFS condition) | Time to thermal runaway<br>limit [h] |
|--|--------------------------------------|
| 135 (+110)   | 41                                   |
| 138 (+113)   | 24                                   |
| 140 (+115)   | 17                                   |
| 150 (+125)   | 4                                    |
| 160 (+135)   | 1                                    |

続いて Figure 3.1.6 に MA 自発熱重合の Friedman plot に基づく SAPT 予測結果を示す。SAPT に関しても MA 沸点以上の  $120\text{ }^{\circ}\text{C}$  となり、輸送プロセスにおいてもラジカル禁止剤を適切に管理すれば熱暴走の可能性は低いことが分かった。ただし、MA は AA に比して自発熱重合開始後の速度が非常に速く SAPT 予測結果における温度挙動も急峻な温度上昇を示している。そのため、ひとたび熱暴走に至ればより影響度の大きなシナリオを生じさせる

可能性はあることには留意する必要がある。

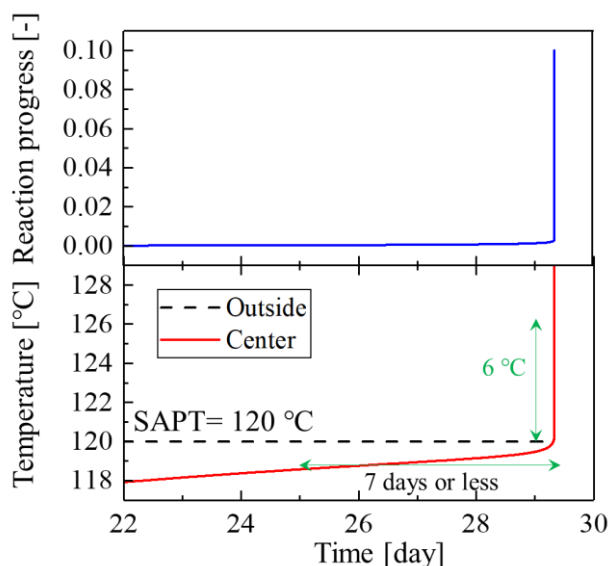


Figure 3.1.6 アクリル酸メチル自発熱重合による SAPT 予測結果

### 3.2 発熱反応解析および限界条件定量における簡易手法に関する検討

本研究で実施した解析は高感度熱量測定や高度な反応論に基づく詳細反応解析など、現状要する技術的コストを鑑みるとすべての化学プロセス、事業所に即実用できるものではないと考えられる。本項では、発熱反応解析として実施した手法に比してより簡易に詳細解析の方針を決定する方法、もしくは保守的に限界条件を定量する方法に関し、化学反応と熱分析の理論に基づき検討した。検討方針として、熱暴走限界条件に関し、発熱反応の開始から熱暴走に至り温度制御不能となる過程において、より保守側で防御層を設定する。熱分析で測定した化学物質の発熱速度がある基準を超えたときを限界条件として、熱暴走限界に対して相当の安全マージンを取り、簡易に定量する。実用性の一般性を拡充するため対象物質は AA および MA に加え、重合性モノマーの VA および AcrN、その他有機過酸化化物やアゾ化合物、硝酸塩、スルホキシドとした。

#### 3.2.1 理論

化学物質による熱暴走の発端は発熱反応の開始であるといえる。DSC をはじめとする熱分析における定速昇温測定での発熱開始温度は、ベースラインと発熱ピークの最大勾配の接点との交点  $T_{DSC}$  や、発熱シグナルがベースラインから乖離する点  $T_a$  が考えられる。DSC では参照温度と試料温度が乖離する点を  $T_a$  とみなすことができ、試料の発熱速度が測定における昇温速度を上回った点と同義となる。一方、Accelerating Rate Calorimeter(ARC)のような断熱型測定装置の Heat-Wait-Search(HWS)測定では、試料発熱による温度上昇速度が基準となる温度上昇速度を上回る点を発熱開始温度とする。ARC 装置の温度検出感度より、測定において一般的に基準とされる温度上昇速度は  $0.02 \text{ K min}^{-1}$  である。よって、測定試料が DSC と ARC において同一の反応速度で進行する同一の反応を示すと仮定すると、 $0.02 \text{ K}$

$\text{min}^{-1}$  の昇温 DSC での発熱開始温度は ARC での発熱開始温度と同値になるはずである。

反応速度論の観点では反応速度  $d\alpha/dt$  は式(3.2)で表され、頻度因子  $A$ 、活性化エネルギー  $E_a$ 、反応率  $\alpha$  に依存する反応モデル  $f(\alpha)$  の三つが重要因子であり、kinetics triplet と呼ばれる。

$$\frac{d\alpha}{dt} = \frac{d}{dt} \left( \frac{C_0 - C}{C_0} \right) = A \exp \left( -\frac{E_a}{RT} \right) f(\alpha) = kf(\alpha) \quad (3.2)$$

等温下であれば温度  $T$  および速度定数  $k$  は定数となるため、式(3.2)は変形、両辺積分を経て次式(3.3)のようになる。

$$\int \frac{d\alpha}{f(\alpha)} = \int k dt \Leftrightarrow F(\alpha) = kt \quad (3.3)$$

一方、DSC のような定速昇温下においては、温度  $T$  が時間  $t$  の関数となるので、式(3.2)を変形・両辺積分すると次式(3.4)のようになる。

$$\int \frac{d\alpha}{f(\alpha)} = \int k dt \Leftrightarrow F(\alpha) = A \int \exp \left( -\frac{E_a}{RT} \right) dt \quad (3.4)$$

定数である  $A$  が速度定数  $k$  と対応し、積分項が式(3.3)の時間  $t$  に対応することから、式(3.5)のように表される  $\theta$  を一般化時間と呼ぶ[6]。

$$\theta = \int \exp \left( -\frac{E_a}{RT} \right) dt \quad (3.5)$$

$$T(t) = \beta t + T_0 \quad (3.6)$$

任意の発熱反応の発熱開始温度  $T_{\text{DSC}}$  あるいは  $T_a$  においては、反応率  $\alpha$  は昇温速度  $\beta$  によらず等しいと考えられる。特に  $T_a$  に関しては  $\beta$  によらず反応開始  $\alpha = 0$  を示す。一般化時間  $\theta$  は昇温速度  $\beta$  によらず反応率  $\alpha$  が同じ点であれば等しいため、任意の  $\theta$  のときの  $T_a$  と  $\beta$  の関係を式(3.4)から導出することができる。ここで  $E_a$  の値が  $100 \text{ kJ mol}^{-1}$  である発熱反応 X を考える。反応 X は、温度  $280 \text{ K}$  ( $\approx 7^\circ\text{C}$ ) のときはほとんど進行せず、昇温速度  $\beta$  が  $10 \text{ K min}^{-1}$  の DSC 試験において発熱開始温度  $T_a$  が  $167^\circ\text{C}$  となり、このときの一般化時間  $\theta$  は  $2 \times 10^{-12} \text{ s}$  となる。上記の理論より、反応 X は如何なる昇温速度においても  $\theta$  が  $2 \times 10^{-12} \text{ s}$  のとき発熱開始が観測される。 $\beta$  に対する反応 X の理論的な発熱開始温度  $T_a$  を、式(3.4)を数値積分(4 次のルンゲ=クッタ法)することで求めた結果を Figure 3.2.1 に示す。破線の理論曲線に対し、近似曲線は相関係数 0.99 以上となり、熱分析の発熱開始温度の誤差  $\pm 5^\circ\text{C}$  以内において  $\beta$  の対数と発熱開始  $T_a$  は直線関係とみなせる。

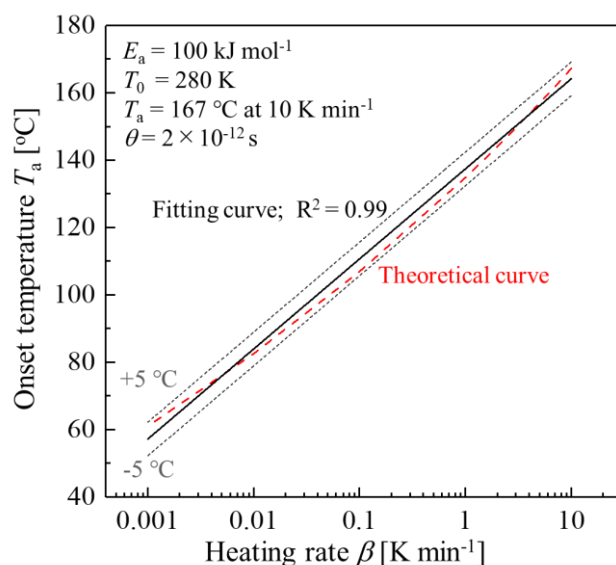


Figure 3.2.1 反応 X における昇温速度と発熱開始温度の関係

以上より、 $T_a$  と  $\beta$  の対数が直線関係となることから、比較的大きな昇温速度の DSC 試験結果における  $T_a$  を複数プロットし得られた直線  $T_a = a \ln \beta + b$  の外挿から  $0.02 \text{ K min}^{-1}$  における発熱開始温度  $T_{\text{predict}}$  を算出する。 $T_{\text{predict}}$  と ARC 試験結果の発熱開始温度  $T_{\text{ARC}}$  を比較し、本手法の妥当性を検証した。実験手法に関し、次項で述べる。

### 3.2.2 実験手法

試料は合計 9 種の化学種を使用し、それぞれ市販品を使用した。重合性モノマーである AA, MA, AcrN, および VA の 4 種、有機過酸化物である CHP および DTBP の 2 種、アゾ化合物である ADCA、硝酸塩である AN、スルホキシドである DMSO を対象とした。DTBP に関しては 20 wt% トルエン溶液として調製後使用した。ADCA は DSC 試験のみ実施し、ARC 結果は発熱分解エネルギー測定標準化データベース[7]の結果を用いた。

SC-DSC 試験では、測定装置とし HP-DSC827e (Mettler Toledo) および DSC Q200 (TA Instruments) を用いた。いずれも熱流束型 DSC である。それぞれの装置は純度 99.99 % のインジウムの融点、融解熱により校正し用いた。Table 3.2.1 に各試料の試験条件を示す。試料容器は、AA 以外に対しては SUS303 製密封セルを用い、SUS303 と反応することが確認された AA では Al 製密封セルを用いた。試料を容器に入れ、CHP および DMSO 以外では大気中で密封し、CHP および DMSO はアルゴン中で密封した。試料量は 1~4 mg の間で同一試験体では一定とした。昇温速度は 0.5~20 K/min の間で 4 昇温速度を設定した。AKTS Thermokinetics software を用い昇温速度によらず反応進行が同一と見なせることを確認し、ベースラインを定義し発熱シグナルから反応率を算出した。以上より、発熱シグナルがベースラインから乖離する温度、すなわち反応率  $\alpha=0$  のときの温度  $T_a$  を測定した。



Table 3.2.1 SC-DSC 測定条件

| SC-DSC test       | Sample cell        | Sealed gas | Sample weight<br>[mg] | Heating rate<br>[K min <sup>-1</sup> ] |
|-------------------|--------------------|------------|-----------------------|--|
| AA                | Al sealed cell     | Air        | 3.0                   | 0.5, 1, 2, 4                           |
| MA                | SUS303 sealed cell | Air        | 3.5                   | 1, 2, 4, 8                             |
| AcrN              | SUS303 sealed cell | Air        | 3.2                   | 1, 2, 4, 8                             |
| VA                | SUS303 sealed cell | Air        | 2.7                   | 1, 2, 4, 8                             |
| CHP               | SUS303 sealed cell | Argon      | 3.0                   | 2, 8, 10, 20                           |
| DTBP <sup>※</sup> | SUS303 sealed cell | Air        | 1.4                   | 2, 8, 10, 20                           |
| ADCA              | SUS303 sealed cell | Air        | 1.0                   | 2, 8, 10, 20                           |
| AN                | SUS303 sealed cell | Air        | 1.0                   | 0.5, 1, 2, 4                           |
| DMSO              | SUS303 sealed cell | Argon      | 2.0                   | 2, 4, 5, 10                            |

※ 20 wt% Toluene solution

ARC 試験では測定装置として New ARC (TIAX)を、校正により装置標準仕様である温度ドリフト $\pm 0.02 \text{ K min}^{-1}$ 以内、温度オフセット再現性 $\pm 0.2 \text{ }^\circ\text{C}$ 以内の状態として用いた。Figure 3.2.2 に装置概略図を、Table 3.2.2 に各試料の試験条件を示す。試料容器は重合性モノマー4種に対しチタン製 9 mL 球形耐圧容器を、その他 5 種に対しニッケル合金 Hastelloy C-276 製 9 mL 球形耐圧容器を用いた。試料容器内のガスについては、CHP および DMSO 以外の試料は大気とし、CHP および DMSO はアルゴンガスでパージして測定した。試料量は、0.4~2.5 g とし、その際の試料容器および圧力変換機までのヘッドスペースを約 5 ~ 9 mL とした。ARC は Heat-Wait-Search(HWS)モードで制御し、発熱検知感度を  $0.02 \text{ K min}^{-1}$ 、温度ステップ幅を  $5 \text{ }^\circ\text{C}$ 、ステップ間昇温速度を  $5 \text{ K min}^{-1}$ 、待機時間を 15 min とした。これらの設定値はすべて装置のデフォルトである。

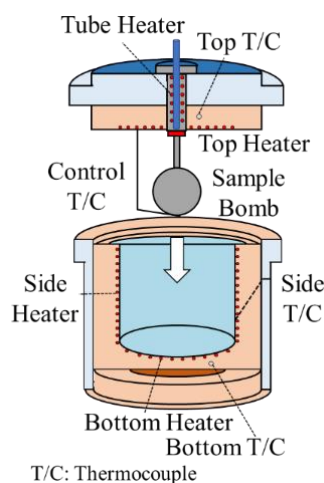


Figure 3.2.2 ARC 装置概略図

Table 3.2.2 ARC 測定条件

| ARC test          | Bomb material       | Sealed gas | Sample weight [g] | Phi factor [-] |
|-------------------|---------------------|------------|-------------------|----------------|
| AA                | Ti                  | Air        | 2.5               | 2.0            |
| MA                | Ti                  | Air        | 2.2               | 2.1            |
| AcrN              | Ti                  | Air        | 0.5               | 5.6            |
| VA                | Ti                  | Air        | 1.2               | 3.1            |
| CHP               | Hastelloy C-276     | Argon      | 1.2               | 4.4            |
| DTBP <sup>※</sup> | Hastelloy C-276     | Air        | 2.4               | 3.4            |
| ADCA              | Hastelloy C-276 [7] | Air[7]     | 1.7[7]            | 3.4[7]         |
| AN                | Hastelloy C-276     | Air        | 0.4               | 10.2           |
| DMSO              | Hastelloy C-276     | Argon      | 2.0               | 3.1            |

※ 20 wt% Toluene solution

### 3.2.3 結果および考察

Figure 3.2.3 に SC-DSC 試験に基づく  $T_a$  予測直線と ARC 測定における実測値を示す。また Table 3.2.3 に DSC 試験に基づく  $0.02 \text{ K min}^{-1}$  の発熱速度を示す温度の予測値  $T_{\text{predict } 0.02}$  と  $\phi$  補正しない実測値  $T_{\text{ARC}}$  の比較を示す ( $\phi$  補正は式(1.12)より実施する)。また Table 3.2.3 には ARC 測定結果を  $\phi$  補正したときの自己発熱速度  $(dT/dt)_{\text{cor}}$  とその時の SC-DSC 結果に基づく予測値  $T_{\text{predict at } (dT/dt)_{\text{cor}}}$  を示す。いずれの試料においても ARC 実測値 ( $\phi$  補正なし) を保守的に予測する結果となり、予測法の有効性が示された。

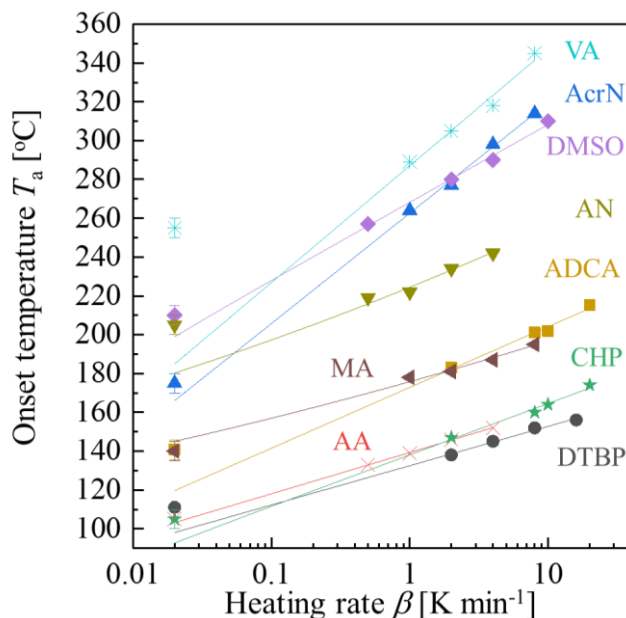


Figure 3.2.3 SC-DSC 試験に基づく  $T_a$  予測直線と ARC 測定における実測値

Table 3.2.3 SC-DSC および ARC 測定結果

|                   | Without phi correction          |                       | With phi correction                           |  |
|-------------------|---------------------------------|-----------------------|---|--|
|                   | $T_{\text{predict } 0.02}$ [°C] | $T_{\text{ARC}}$ [°C] | $(dT/dt)_{\text{cor}}$ [K min <sup>-1</sup> ] | $T_{\text{predict at } (dT/dt)_{\text{cor}}}$ [°C] |
| AA                | 103                             | 105                   | 0.040   | 109  |
| MA                | 145                             | 140                   | 0.043   | 151  |
| AcrN              | 166                             | 175                   | 0.11  | 209  |
| VA                | 185                             | 255                   | 0.062   | 220  |
| CHP               | 93                              | 105                   | 0.089   | 110  |
| DTBP <sup>※</sup> | 98                              | 111                   | 0.068   | 128  |
| ADCA              | 120                             | 141[7]                | 0.069   | 137  |
| AN                | 179                             | 205                   | 0.20  | 207  |
| DMSO              | 199                             | 210                   | 0.061   | 219  |

※ 20 wt% Toluene solution

つづいて ARC 測定における発熱速度 $\phi$ 補正值とその時の発熱開始温度  $T_a$  の予測値の比較を Figure 3.2.4 に示す。概ね良い予測が得られているが、一部の試料(AcrN および VA)で 35 °C の誤差が生じた。本予測法は、ARC をはじめとする断熱試験による詳細検討の前段階に行う簡易試験法として利用することが有効であると考えられる。

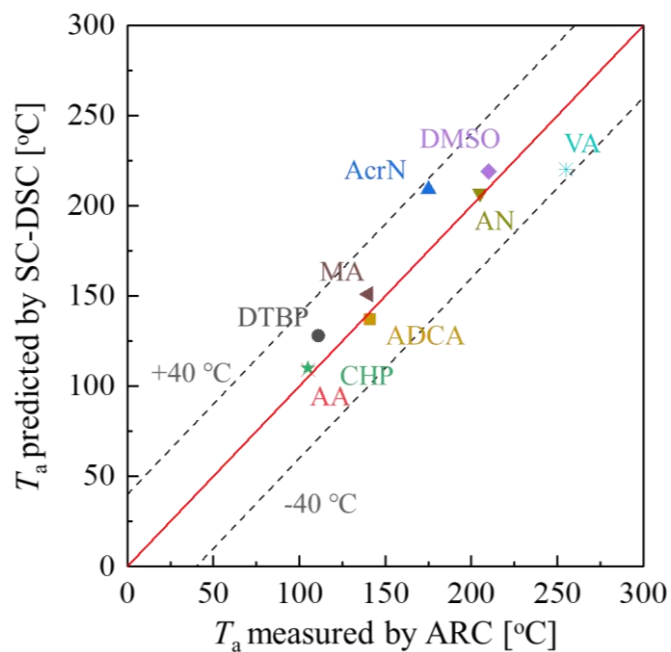


Figure 3.2.4 ARC 測定における $\phi$ 補正発熱速度における発熱開始温度  $T_a$  の予測値

### 3.3 まとめ

本章では、第二章で取得した AA、MA の自発熱重合、および AA マイケル付加の発熱速度より貯蔵プロセスにおける温度逸脱時に軌道修正が不可能となる限界条件を定量した。

本研究では、生産効率および品質の観点で軌道修正が不可能と判断する品質限界と、安全性の観点で熱暴走による軌道修正が不可能となる熱暴走限界といった二つの限界を定量化した。AA マイケル付加により 5℃ 逸脱が 1 か月継続すると、品質基準である 2%劣化することが予測された。AA の熱暴走に関して、マイケル付加および自発熱重合の発熱速度に基づけば 74℃ で猶予時間が 24 時間となることが分かった。また、MA に関しては十分なラジカル禁止剤を添加すれば、沸点 80℃ 以下では熱暴走に至るまでに 12000 時間以上の猶予があることが分かり、熱暴走開始の危険性は比較的低いことが分かった。このように、発熱速度式が取得できれば任意温度の品質劣化や熱暴走限界を定量することができる。一方で、想定するプロセスの限界条件を予測する発熱速度式の根拠となる発熱反応解析条件の妥当性は都度確認が必要である。

本研究における解析手法より簡易に発熱反応解析やプロセス限界条件定量を実施する手法について検討した。ここでは重合性モノマーに加えて熱危険性が懸念される合計 9 種の化学物質を対象に手法の有効性を検証した。ARC 測定において  $\phi$  補正をしない発熱開始温度であれば、提案した予測手法では保守的な予測が可能となり有効性が示された。一方で ARC 測定に  $\phi$  補正を実施した発熱開始温度を予測すると、相当の誤差が生じた。本予測法は、ARC をはじめとする断熱試験による詳細検討の前段階に行う簡易試験法として利用することが有効であると考えられる。

### 第三章 参考文献

- [1] United Nations, Committee of Experts on the Transport of Dangerous Goods. *Recommendations on the transport of dangerous goods-model regulations*, 19<sup>th</sup> revised edition., United Nations; New York and Geneva, (1995).
- [2] Basic Acrylic Monomer Manufacturers, Inc., *Acrylic acid - a summary of safety and handling*, 4th ed, Basic Acrylic Monomer Manufacturers, Inc., (2013). Accessed 12/28/2020: <http://static1.1.sqspcdn.com/static/f/1048690/24660399/1396448145210/ACRYLIC+ACID+a+Summary+of+Safety+and+Handling++4th+Edition+-+BAMM.pdf?token=G6aWMpeMXyhtDLrzgp3S7wz2FHI%3D>
- [3] Basic Acrylic Monomer Manufacturers, Inc., *Acrylic esters - a summary of safety and handling*, 4th ed, Basic Acrylic Monomer Manufacturers, Inc., (2020). Accessed 12/28/2020: <http://static1.1.sqspcdn.com/static/f/1048690/28279427/1585770744960/Acrylic+Esters+Safety+Manual+4th+edFINAL4-1-20.pdf?token=vcsvbOZTJyYBtoveN7pj7hzc9CM%3D>
- [4] J. M. Zaldívar, J. Bosch, F. Strozzi, J. P. Zbilut, Early warning detection of runaway initiation using non-linear approaches, *Communications in Nonlinear Science and Numerical Simulation*, 10 (2005) 299-311.
- [5] G. Krause, K. D. Wehrstedt, M. Malow, K. Budde, J. Mosler, Safe Transport of Acrylic Acid in Railroad Tank Cars. Part 1: Determination of the Self - Accelerating Decomposition Temperature, *Chemical Engineering & Technology*, 37 (2014) 1460-1467.
- [6] 小澤丈夫, 非定温速度論(1)単一素過程の場合, 熱測定, 31 (2004) 125-132.
- [7] National Institute of Advanced Industrial Science and Technology (AIST), Standardized database for exothermic decomposition energy measurement, <http://explosion-safety.jp/Dfact/MATERIAL/standardization.html> (Accessed 12/28/2020).

## 第四章 重合性モノマーの熱暴走現象解析

反応性化学物質の熱暴走による災害防止には、意図しない反応によるプロセス条件逸脱の軌道修正を適切に実施するための限界条件の事前評価に加えて、軌道修正が不能となった場合の熱暴走現象を理解する必要がある。本研究の対象物質である重合性モノマーのアクリル酸とそのマイケル付加物、アクリル酸メチルに対し断熱型反応熱量計を用いた小規模熱暴走試験を実施した。また、より詳細な現象理解のために重合性モノマーの自発熱重合物の熱分解反応機構解析を実施した。

### Nomenclature

|                   |                    |  |
|-------------------|--------------------|--|
| $C_p$             | : 比熱容量             | [J g <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup> ]   |
| $E_a$             | : 活性化エネルギー         | [kJ mol <sup>-1</sup> ]                |
| $\phi$            | : Phi 値            | [-]                                    |
| $FL_{th}$         | : 基準充填率            | [%]                                    |
| $G$               | : ギブズエネルギー         | [kJ mol <sup>-1</sup> ]                |
| $M$               | : 試料または容器の重量       | [g]                                    |
| $MW$              | : モル質量             | [g mol <sup>-1</sup> ]                 |
| $n$               | : 物質量              | [mol]                                  |
| $P$               | : 圧力               | [MPa]                                  |
| $P_v$             | : 蒸気圧              | [MPa]                                  |
| $p$               | : 分圧               | [MPa]                                  |
| $Q$               | : 発熱量              | [J g <sup>-1</sup> ]                   |
| $R$               | : 気体定数             | [J mol <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup> ] |
| $r_g$             | : ガス化率             | [mol mol <sup>-1</sup> %]              |
| $t$               | : 時間               | [s, min, h, or day]                    |
| $T$               | : 温度               | [°C or K]                              |
| $\Delta T_{cor}$  | : 試料の発熱による温度上昇の補正值 | [°C]                                   |
| $\Delta T_{meas}$ | : 試料の発熱による温度上昇の実測値 | [°C]                                   |
| $\Delta T_{ad}$   | : 断熱温度上昇           | [°C]                                   |

## Chemical species

|       |   |                                   |
|-------|---|-----------------------------------|
| 1BT   | : | 1-ブテン                             |
| 2MBM  | : | 2-メチレンブタン酸メチル                     |
| 2MGD  | : | 2-メチルグルタル酸ジメチル                    |
| 2PT   | : | 2-ペンテン                            |
| 3MCP  | : | 3-メチルシクロペンテン                      |
| AA    | : | アクリル酸                             |
| AcOH  | : | 酢酸                                |
| BHT   | : | 2-tert-ブチル-4,6-ジメチルフェノール          |
| BNZ   | : | ベンゼン                              |
| CyPr  | : | シクロプロパン                           |
| CyHex | : | シクロヘキセン                           |
| DAA   | : | アクリル酸マイケル付加二量体                    |
| DMA   | : | アクリル酸メチル二量体                       |
| DMG   | : | グルタル酸ジメチル                         |
| EtOH  | : | エタノール                             |
| MAO   | : | アクリル酸マイケル付加多量体( $1 \leq n < 10$ ) |
| MA    | : | アクリル酸メチル                          |
| MAc   | : | 酢酸メチル                             |
| MB    | : | 酪酸メチル                             |
| MCr   | : | クロトン酸メチル                          |
| MIB   | : | イソ酪酸メチル                           |
| MMA   | : | メタクリル酸メチル                         |
| MPr   | : | プロピオン酸メチル                         |
| PrA   | : | プロピオン酸                            |
| PAA   | : | アクリル酸自発熱重合体                       |
| PD    | : | 2,3-ペンタンジオン                       |
| PMAO  | : | アクリル酸マイケル付加多量体自発熱重合体              |
| PMA   | : | アクリル酸メチル自発熱重合体                    |
| PMMA  | : | メタクリル酸メチル自発熱重合体                   |
| MEHQ  | : | モノメチルエーテルハイドロキノン                  |
| TOL   | : | トルエン                              |

#### 4.1 小規模熱暴走試験

AA, DAA, MAO および MA の熱暴走現象に対し断熱型暴走反応熱量計(Accelerating Rate Calorimeter; ARC)により自己加速的な温度上昇と圧力上昇挙動を把握し、リスクシナリオを特定した。

##### 4.1.1 実験手法

試料は AA(ラジカル禁止剤 MEHQ 200 ppm 含、関東化学)に MEHQ(関東化学)を添加して濃度 1000 ppm としたもの、および DAA(ラジカル禁止剤 MEHQ 1000 ppm 含、Sigma-Aldrich)を用いた。また、MA(ラジカル禁止剤 MEHQ 300 ppm 含、純正化学)を用いた。測定装置は New ARC (TIAX)を校正により装置標準仕様である温度ドリフト  $\pm 0.02 \text{ K min}^{-1}$  以内、温度オフセット再現性  $\pm 0.2 \text{ }^\circ\text{C}$  以内の状態として用いた。試料 2~4 g をチタン製 9 mL 球形耐圧容器に入れ測定を実施した。また圧力変換器までのヘッドスペースを 4.4 mL に設計したため、試料は 13.4 mL の密閉空間に存在する状態となる。MEHQ のラジカル禁止作用を活性とするため空気中で測定した。ARC は Heat-Wait-Search(HWS)モードで制御し、加熱ステップを  $5 \text{ }^\circ\text{C}$ 、ステップ間昇温速度を  $5 \text{ K min}^{-1}$ 、発熱検知感度を  $0.02 \text{ K min}^{-1}$  とした。待機時間 15 分間に試料の発熱による  $0.02 \text{ K min}^{-1}$  以上の温度上昇が検知された場合、断熱制御に切り替わり、加熱炉温度を試料温度と同値に制御する。測定開始温度は  $50 \text{ }^\circ\text{C}$  とした。

##### 4.1.2 結果および考察

###### 4.1.2.1 アクリル酸およびマイケル付加物

Figure 4.1.1 に AA 試料量 2 g および 4 g の ARC 結果を示す。上段のプロットは $\phi$ 値補正をしない自己発熱速度を、下段の実線は圧力値を、プロットは圧力上昇速度を示す。AA 試料量 2 g の結果では、試料の自己発熱を  $156\text{--}202 \text{ }^\circ\text{C}$  の温度範囲で観測したが、この温度範囲での圧力上昇は観測されなかった。つまり、ガス生成による圧力上昇を伴わない発熱反応が起こったことを示し、AA などの液体物質が固体へと変化する重合反応に伴う発熱が生じたと推測される。したがって、AA の自発熱重合およびゲル効果による自己発熱速度の上昇が観測されたと判断できる。また、自己発熱が観測されず装置加熱炉によって温度上昇した  $265 \text{ }^\circ\text{C}$  付近(図中朱塗り部)で圧力上昇速度が最大となり、比較的大きなガス生成が生じたことを示す。 $280 \text{ }^\circ\text{C}$  での到達圧力は  $2.2 \text{ MPa}$  となった。AA の重合体であるポリアクリル酸は  $180 \text{ }^\circ\text{C}$  以上で熱分解により水や二酸化炭素および一酸化炭素を生成することが知られている[1-3]ため、この圧力上昇は AA の自発熱重合で生成した PAA の熱分解によるものと推測される。AA 試料量 2 g の結果では、 $156 \text{ }^\circ\text{C}$  まで自己発熱は観測されず、試料の発熱反応により温度上昇が引き起っても圧力上昇する温度までは到達せず、容器破壊の可能性は低いと想定される。これは容器中の充填率が低く、試料による発熱が試料自体への温度上昇だけでなく試料容器の温度上昇に消費されたこと、さらに容器内気相部への気化による潜熱で奪われたことが要因として考えられる。ここで試料容器の温度上昇分の発熱量を自己発熱



に含めるよう  $\phi$  値にて補正した場合の温度上昇を次式(4.1)のように計算する。

$$\begin{aligned} \Delta T_{cor} = \phi \Delta T_{meas} &= \left( 1 + \frac{M_b C_{p,b}}{M_s C_{p,s}} \right) \times \Delta T_{meas} \\ &= \left( 1 + \frac{10.1 \text{ g} \times 0.54 \text{ J g}^{-1} \text{ K}^{-1}}{2.1 \text{ g} \times 2.1 \text{ J g}^{-1} \text{ K}^{-1}} \right) \times (202 \text{ }^\circ\text{C} - 156 \text{ }^\circ\text{C}) = 103 \text{ }^\circ\text{C} \end{aligned} \quad (4.1)$$

観測された自己発熱を  $\phi$  値補正した最高到達温度は 259 °C (=156 °C +103 °C) となった。以上より、AA の小規模熱暴走試験では試料充填率が增大すれば測定における断熱性が上昇し高温側の PAA 熱分解によるガス生成および圧力上昇までの進展過程を観測できると考えられる。

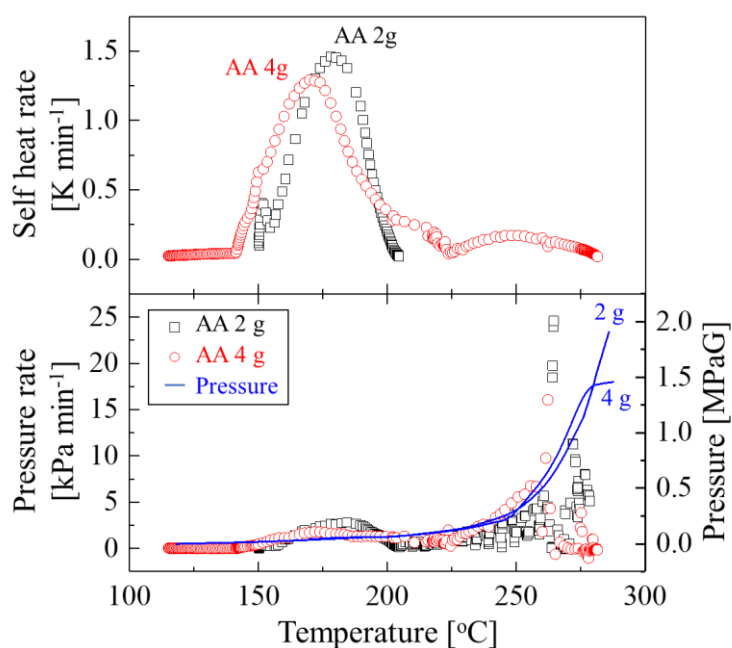


Figure 4.1.1 アクリル酸 ARC 測定結果

一方 AA 試料量 4 g の結果では、自己発熱が 115~280 °C で観測された。前述した充填率の増大による断熱性の上昇により 115~141 °C における比較的小さな自己発熱の検出につながったと考えられる。この発熱は AA マイケル付加による自己発熱であると推測され、これが 141 °C 以降の自発熱重合の自己発熱とみられる現象へ遷移したと考えられる。Krause らが実施した AA 断熱貯蔵試験[4]では、試験開始時の 25 °C から生じるマイケル付加の自己発熱によって約 30 日後におよそ 75 °C に到達し、自発熱重合に至った過程が観測されている。よって、試料充填率をさらに増大させれば今回観測した 115 °C より低温で自己発熱の開始が検出されると予想できる。また、この試験では低温側のマイケル付加による自己発熱から、自発熱重合、および高温側の PAA 熱分解によるガス生成および圧力上昇までの進展過程を観測することができた。熱暴走によって 280 °C まで温度が到達することが分かり、熱暴走後の防御層設定には AA および PAA が 280 °C に到達するまでのシナリオを検討する

必要がある。圧力値に関しては、260 °C 以上の温度で圧力上昇が観測されず、1.5 MPaG 付近で一定となっている。これは生成した AA 重合物が圧力変換器までの配管で閉塞したためであり、260 °C 以上で重合物熱分解のガス発生により容器上方へ飛散した重合物が閉塞を引き起こしたと推測される。実プロセス中において固体重合物の閉塞が安全弁などの放圧ラインや緊急停止用添加剤の投入ラインにて発生すると、これらの災害防止策、減災措置が不可能となる高リスクなシナリオ進展が考えられる。

ARC 試験で取得した試験終了および冷却後の試験開始温度における圧力値  $P_f$  と、試験開始時の圧力値  $P_i$  との差  $\Delta P$  より、試料のガス化により上昇した圧力を把握できる。ARC 試験中における圧力上昇が液体試料の蒸気圧のみによる場合、蒸気圧は同一温度で一定となるため  $P_f$  と  $P_i$  は同値になる。 $\Delta P$  より、試料モル量当たりの生成ガスモル量であるガス化率  $r_g$  を次式(4.2)より算出した。

$$r_g \left[ \text{mol mol}^{-1} \% \right] = \frac{n_g}{n_s} = \frac{\left( \frac{\Delta PV}{RT} \right)}{\frac{M_s}{MW_{AA}}} \times 100 = \frac{(P_{f,T} - P_{i,T}) \times (V_c - M_s / \rho)}{\frac{RT}{M_s}} \times 100 \quad (4.2)$$

$$= \frac{(2.85 \text{ MPa} - 0.10 \text{ MPa}) \times (13.4 \text{ mL} - 2.1 \text{ g} / 1.05 \text{ g mL}^{-1})}{\frac{8.31 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1} \times 316.15 \text{ K}}{72.06 \text{ g mol}^{-1}}} \times 100 = 42 \%$$

AA 試料量 2 g の結果では、ガス化率は 42 % であった。試料量 4 g の結果では上述のとおり閉塞により圧力上昇が測定途中で計測不能となったためガス化率は算出できなかった。試料量 4 g のガス化率が試料量 2 g と同値の 42 % だと仮定して試験にて閉塞が生じなかった場合の 280 °C における到達圧力を計算する。次式(4.3)より、

$$P = \frac{nRT}{V} = \frac{\frac{M_s}{MW_{AA}} \times \frac{r_g}{100} \times RT}{(V_c - M_s / \rho)} = \frac{\frac{4 \text{ g}}{72.06 \text{ g mol}^{-1}} \times \frac{42}{100} \times 8.31 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1} \times 553.15 \text{ K}}{(13.4 \text{ mL} - 4 \text{ g} / 1.05 \text{ g mL}^{-1})} \quad (4.3)$$

$$= 11.2 \text{ MPaG}$$

となり、試料量 2 g の試験における 2.2 MPaG に比して 5 倍近い値となり、閉塞が起きない場合は容器破壊の可能性が大きいことが分かる。以上のように、ガス化率算出により任意容積の容器における熱暴走発生時の到達圧力を推定することができる。

ARC 試験により、AA がマイケル付加による自己発熱を観測することができた。マイケル付加の自己発熱と考えられる断熱温度上昇と第二章で実測したマイケル付加反応熱  $100 \text{ J g}^{-1}$  からマイケル付加物の生成量を次式(4.4)より計算することができる。

$$C_{\text{MAR}} = \frac{\Delta T_{AB} / \phi}{\Delta T_{\text{ad}}} = \frac{\Delta T}{\frac{Q}{C_{p,s}}} = \frac{(141 \text{ }^\circ\text{C} - 115 \text{ }^\circ\text{C})}{\frac{100 \text{ J g}^{-1}}{2.1 \text{ J g}^{-1} \text{ K}^{-1}}} = 55 \% \quad (4.4)$$

よって、AA 試料がマイケル付加の自己発熱によって 141 °C まで到達し、自発熱重合の開始前に AA 試料のうちの 55% がマイケル付加物に変化していると推測できる。ゆえに 141 °C 以上においては容器内に AA と DAA などのマイケル付加物の混合系が形成されており、こ

の混合系における現象が観測されている。よって、AA 熱暴走現象把握には DAA が高温に曝されたときの現象理解が重要である。そこで試料を DAA に再設定し ARC を実施した。

Figure 4.1.2 に DAA 試料量 2 g と AA 試料量 2 g の ARC 結果比較を示す。DAA 試料では、150 °C で微小な自己発熱を検出し、260 °C で比較的大きな自己発熱を検出した。その後、自己発熱速度は 283 °C で最大となり、圧力上昇速度は最大到達温度である 290 °C で最大値約 25 kPa min<sup>-1</sup> となった。150°C 以降の微小な発熱は、圧力上昇を伴わないため DAA の更なるマイケル付加反応あるいは自発熱重合によるものと考えられる。一方で 260 °C 以降では、圧力上昇を伴う自己発熱が検出されており、この温度までで生成した重合物の熱分解が進行していると考えられる。AA 試料と比較すると、最大到達圧力値が大きく、自己発熱検知温度が高温であった。DAA でのガス化率を式(4.2)と同様に算出すると次式(4.5)のようになる。

$$r_g [\text{mol mol}^{-1} \%] = \frac{(3.82 \text{ MPa} - 0.11 \text{ MPa}) \times (13.4 \text{ mL} - 2.3 \text{ g} / 1.21 \text{ g mL}^{-1})}{8.31 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1} \times 316.15 \text{ K}} \times 100 = 103 \% \quad (4.5)$$

$$\frac{2.3 \text{ g}}{144.12 \text{ g mol}^{-1}}$$

DAA の熱暴走時のガス化率は 103 % と推算された。これは AA 2 g における 42 % の 2.5 倍であり、マイケル付加物の蓄積は、熱暴走後のガス生成量を増大させ、これによる容器破壊の可能性を増大させることが明らかとなった。マイケル付加物は AA 単体と同様、自己加速的にガス生成反応に至り、より大きな圧力上昇をもたらすことが分かった。したがって、AA の取扱いプロセス中でのマイケル付加反応は、品質低下や温度上昇による自発熱重合の誘起だけでなく、熱暴走後の容器破壊リスクを増大させ得る。AA マイケル付加物が熱暴走後にどのようにガス発生を引き起こすかに関する現象理解が重要であるため、マイケル付加物の自発熱重合の可能性や発生ガスに関して検討する。これらの結果は 4.3 で述べる。

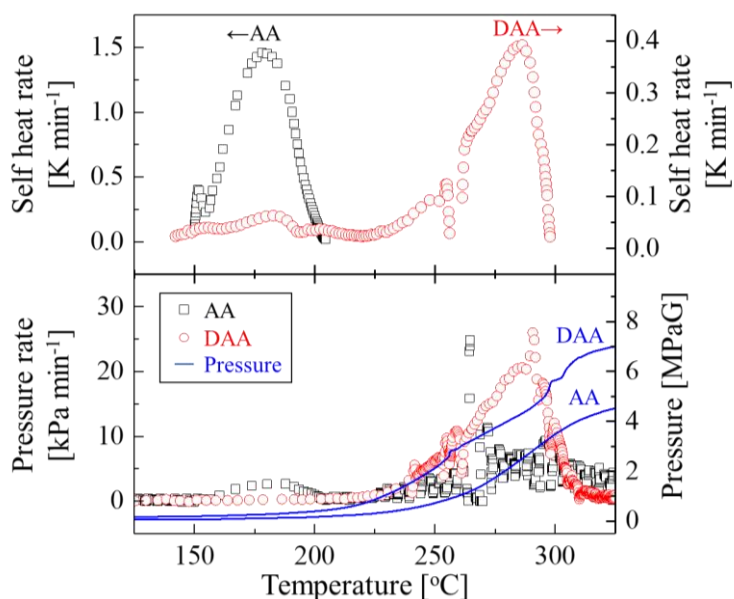


Figure 4.1.2 アクリル酸およびアクリル酸マイケル付加二量体の ARC 測定結果

#### 4.1.2.2 アクリル酸メチル

Figure 4.1.3 に MA(MEHQ 300 ppm) 試料量 2 g の ARC 結果を示す。試料の自己発熱が 140 から 268 °C の範囲で観測されたが、自己発熱速度が非常に大きく断熱制御が不能となった。試料温度の上昇に加熱炉温度が追従できていないため、反応速度が低下した 240 °C 付近では試料温度と炉内温度に生じた温度差による冷却が起こり、試料が温度低下している。このような発熱速度の大きな反応としては自発熱重合のみが考えられ、第二章での MA の DSC 昇温試験で観測された発熱速度が ARC でも同様に観測されたと考えられる。自己発熱と同時に膨大な圧力上昇速度が観測されたが、これは試料温度が瞬時に温度上昇したことによる蒸気圧の急上昇によるものである。自発熱重合と並行して未反応 MA の蒸気圧とみられる圧力上昇が生じ、これにより 240 °C 付近において最大到達圧力は 1.9MPa となった。240 °C 以降では圧力減少が観測された。試験終了後に、試験開始温度における圧力値  $P_f$  と、試験開始時の圧力値  $P_i$  との差  $\Delta P$  を算出したところ、 $\Delta P$  は -18 kPa とわずかに負の値となった。この結果は、測定において試料のガス化が起こっていないことを示す。よって測定において試料は、液体成分の気液平衡を保った蒸発と、自発熱重合が生じたと推測される。また自己発熱速度が低下した 240 °C 以降においてもわずかな自己発熱が検出されたため自発熱重合が継続していると考えられる。以上より、240 °C までは MA の自発熱重合と並行して未反応 MA 蒸気により圧力が増加したが、重合末期においては未反応 MA 量の著しい減少により、蒸気成分も減少することで圧力減少が観測されたと考えられる。ガス化が生じていないことから、自発熱重合による自己発熱で到達した 268 °C まででは生成した重合物の熱分解は生じないと考えられる。実測した自己発熱による温度上昇値は、断熱制御が不能であったため、実際の断熱温度上昇に比べ低いものになる。さらに容器温度上昇の熱損失も考慮すると、実際の熱暴走時はより高温まで到達する。ここで試料容器の温度上昇分の発熱量を自己発熱に含めるよう  $\phi$  値にて補正した場合の温度上昇を次式(4.6)のように計算する。

$$\begin{aligned}\Delta T_{cor} &= \phi \Delta T_{meas} = \left(1 + \frac{M_b C_{p,b}}{M_s C_{p,s}}\right) \times \Delta T_{meas} \\ &= \left(1 + \frac{10.0 \text{ g} \times 0.54 \text{ J g}^{-1} \text{ K}^{-1}}{2.2 \text{ g} \times 2.0 \text{ J g}^{-1} \text{ K}^{-1}}\right) \times (268 \text{ }^\circ\text{C} - 140 \text{ }^\circ\text{C}) = 287 \text{ }^\circ\text{C}\end{aligned}\tag{4.6}$$

観測された自己発熱を  $\phi$  値補正した最高到達温度は 427 °C (=140 °C + 287 °C) となった。断熱制御が不能であったことを踏まえるとさらに高温に到達し得るが少なくとも 400 °C には到達し、このとき重合物の熱分解が生じる可能性がある。そこで、MA に対し再度 ARC 測定を実施し自己発熱速度を観測した後、そのまま炉内にて 400 °C まで加熱することで圧力値を観察した。本試験の MA(MEHQ 300 ppm) 試料量 2 g に比して自発熱重合により観測される自己発熱速度を下げるために、含有 MEHQ 濃度を 100 ppm に、試料量を 1 g として測定を実施した。

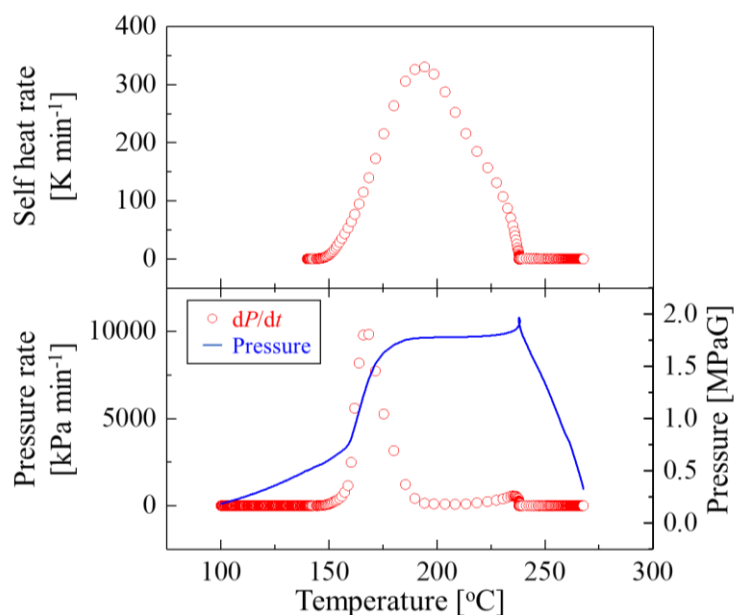


Figure 4.1.3 アクリル酸メチル試料量 2 g の ARC 測定結果

Figure 4.1.4 に MA(MEHQ 100 ppm)試料量 1 g の ARC 結果を示す。試料の自己発熱が 120 から 189 °C の範囲で観測され、MEHQ 濃度を 300 ppm から 100 ppm 低くしたため発熱開始温度が 140 °C から 120 °C に低下した。自己発熱速度も最大で 15 K min<sup>-1</sup> であり、測定を通して加熱炉が試料温度上昇に追従している。自己発熱過程である 134 °C にて 65kPa min<sup>-1</sup> の大きな圧力上昇速度が観測されたが、ここでは 300 °C 以上における圧力上昇速度に着目するため、自己発熱過程における圧力上昇速度は表示していない。試料の自己発熱が終了し 189°C 以上では炉内加熱による圧力変化を観測できる。圧力値は自己発熱開始に伴い上昇し、自己発熱速度が減少した 166 °C 以上において減少した。これは前述の ARC 測定と同様、未反応 MA 量の減少に伴う蒸気圧の低下によると考えられる。圧力は 189 °C 以上において 0.14 MPaG 付近で推移しており、270 °C 以上で上昇していることから前述の MA の ARC 測定で観測できなかった圧力上昇現象が観測されたと考えられる。

測定終了後に、試験開始温度における測定前後における圧力差よりガス化率  $r_g$  を次式(4.7)より算出した。

$$r_g [\text{mol mol}^{-1} \%] = \frac{n_g}{n_s} = \frac{\left(\frac{\Delta PV}{RT}\right)}{\frac{M_s}{MW_{AA}}} \times 100 = \frac{\frac{(P_{f,T} - P_{i,T}) \times (V_c - M_s/\rho)}{RT}}{\frac{M_s}{MW_{AA}}} \times 100 \quad (4.7)$$

$$= \frac{\frac{(1.23 \text{ MPaG} - 0.00 \text{ MPaG}) \times (13.4 \text{ mL} - 1.0 \text{ g} / 0.96 \text{ g mL}^{-1})}{8.31 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1} \times 295 \text{ K}}}{\frac{1.0 \text{ g}}{86.09 \text{ g mol}^{-1}}} \times 100 = 51 \%$$

MA のガス化率は 51% であり、これは AA の 42% よりも大きい。MA は AA と同様、自発熱重合による熱暴走の後に自己加速的に重合物熱分解に至り、そのガス化による圧力上昇値

および容器破壊可能性は AA の場合と同等以上である。また、AA と比して MA は蒸気圧が大きく、熱暴走後のシナリオが異なることがそれぞれの ARC 結果における圧力挙動からわかる。Figure 4.1.1 の AA 試料量 2 g における結果では、重合物のガス化に至るまでの圧力上昇値は小さく、自発熱重合と並行した未反応 AA の蒸気圧上昇が大きくない。一方で、Figure 4.1.3 の MA 試料量 2 g における結果では、上述のとおり自発熱重合と並行した未反応 MA の蒸気圧上昇が非常に大きく、AA と比べて自発熱重合の開始と同時に蒸気圧による設備破壊の可能性が大きく、未反応モノマー蒸気の放出シナリオが想定される。自発熱重合が開始する温度にも依存するが、これらの結果はモノマー自体の物性差で異なるシナリオが想定される例であるといえる。

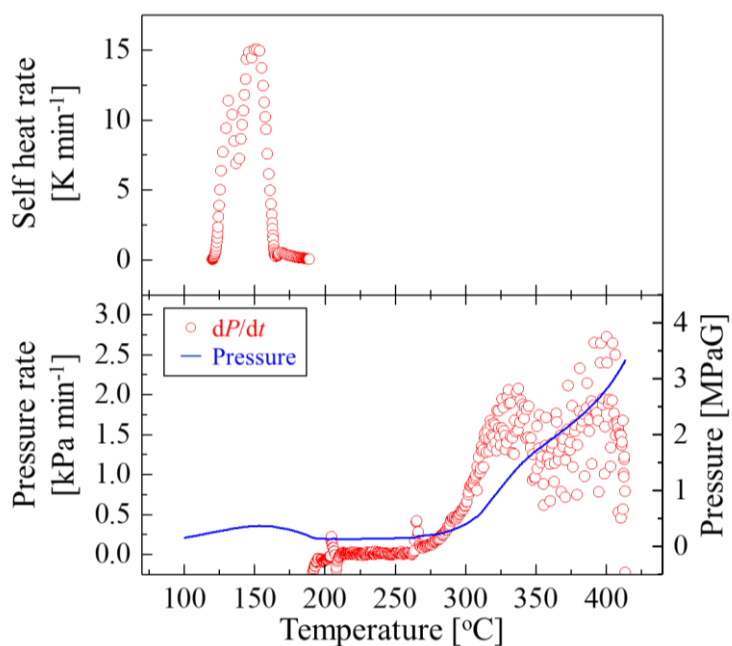


Figure 4.1.4 アクリル酸メチル試料量 1 g の ARC 測定結果

#### 4.2 熱暴走時における反応生成物分析

反応性化学物質のプロセス中での最適運用のためには、意図しない反応によるプロセス条件逸脱の軌道修正を適切に実施するための限界条件の事前評価に加えて、軌道修正が不能となった場合の熱暴走現象を理解する必要がある。本研究の対象物質である重合性モノマーの AA および MA、また比較対象としてメタクリル酸メチル(以下、MMA と略記)に対し、各種分析装置により生成物を把握しリスクシナリオを特定した。

#### 4.2.1 手法

##### 4.2.1.1 重合性モノマーの重合熱測定および自発熱重合物の取得

試料は AA(ラジカル禁止剤 MEHQ 200 ppm 含、関東化学)、MA(ラジカル禁止剤 MEHQ 300 ppm 含、純正化学)、MMA(ラジカル禁止剤 BHT 5ppm 含、東京化成)、MAO(ラジカル禁止剤 MEHQ1000~2000 ppm 含、Sigma-Aldrich)を用いた。測定装置はカルベ式熱量計 C80 (Setaram)を純度 99.99%のインジウムの融点および融解熱で校正して用いた。試料 600~1000 mg をガラス内筒に入れ内筒を SUS304 製耐圧容器に挿入し、空气中で密閉した後に耐圧容器を C80 サーモスタットに設置し加熱した。温度範囲 50 から 150 °C もしくは 200 °C、昇温速度 0.05 から 0.5 K min<sup>-1</sup> で 1 試料につき 1 昇温速度で測定を実施した。参照側には空のガラス内筒を挿入した試料容器と同型の SUS304 製耐圧容器を設置し測定した。

##### 4.2.1.2 自発熱重合物の発生ガス分析

試料は上記で得た AA, MA, MMA および MAO(混合組成における GPC 面積比を Table 4.2.1 に示す)の自発熱重合物を用いた。自発熱重合物の熱分解生成ガス分析では、試料 200 mg をチタン製 9 mL 球形耐圧容器に入れ密封し、容器内を真空ポンプで減圧した後に電気環状炉にて AA, MA, MMA では 450 °C(昇温速度 > 50 K min<sup>-1</sup>)で 1 時間、MAO では 300 °C で 5 時間加熱した。加熱後の耐圧容器内のガスをシリンジにて採取し、分析した。測定装置はガスクロマトグラフ質量分析計 GCMS-QP2010 (Shimadzu)を用い、カラムは長さ 30m、内径 0.32 mm、膜厚 5 μm の CP-Sil 5 CB for Sulfur(Agilent)を用い、カラムオープン温度範囲 50 から 150 °C、昇温速度 5 K min<sup>-1</sup> で測定した。注入口温度を 250 °C に、インターフェース温度および検出器である MS 温度をいずれも 200 °C に設定し、キャリアガスとして He を流速 5 mL min<sup>-1</sup> でフローした。MS イオン化法は電子イオン化法を採用し、イオン化エネルギー 70 eV、スキャンモードで測定した。

発生ガス分析では、測定装置として熱重量示差走査熱量計 STA2500 Regulus (Netzsch)に質量分析計 QMS403D Aeolos (Netzsch)と赤外分光光度計 Tensor II (Bruker)を組み合わせた複合分析装置(以下、TG-DSC-MS-IR と略記)を用いた。測定装置の概略図を Figure 4.2.1 に示す。自発熱重合物試料約 3 mg をアルミニウムパンに入れ、TG-DSC-MS-IR にて温度範囲 50 から 500 °C、昇温速度 5 K min<sup>-1</sup> で測定した。キャリアガスとして He を、分析装置間のトランスファーライン温度は 200 から 230 °C で温調し、MS イオン化法は電子イオン化法を採用し、イオン化エネルギー 70 eV、スキャンモードおよび選択イオン検出モード(SIM)で測定した。

Table 4.2.1 MAO の組成

| Compound | GPC Area [%] |
|----------|--------------|
| Monomer  | 9            |
| Dimer    | 38           |
| trimer   | 25           |
| tetramer | 14           |
| pentamer | 7            |
| hexamer  | 4            |
| heptamer | 3            |

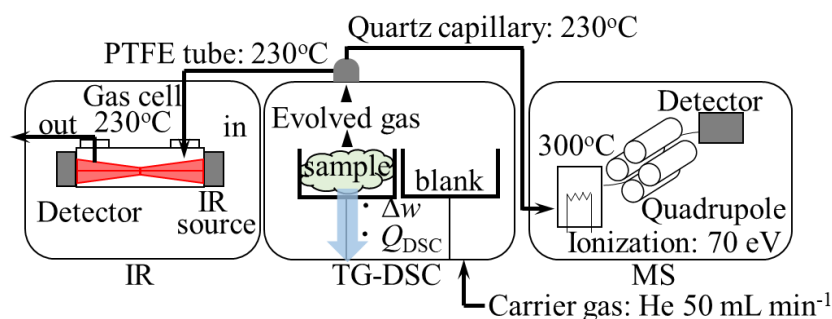


Figure 4.2.1 TG-DSC-MS-IR 装置概略図

#### 4.2.1.3 アクリル酸マイケル付加物の重合熱の推算

計算は Gaussian 社量子化学計算ソフト Gaussian 09 を用いた。密度汎関数法 M06-2X/6-311++G(d,p) レベルで分子の構造最適化および振動解析を行った。ゼロ点エネルギーおよび振動のスケーリングファクターを Alecu らの方法[5]により算出し、それぞれ 0.970、0.943 として計算に用いた。同様に遷移状態の探索を行い、TS は固有反応経路(Intrinsic Reaction Coordinate; IRC)計算により反応系、生成系にそれぞれ収束することを確認した。エネルギーより高精度な CBS-QB3 法により求めた。アクリル酸溶液中の反応を計算するために連続誘電体モデル(IEF-PCM)[6]と密度に基づく溶媒和モデル(SMD)[7]のオプションを用いて自己無撞着反応場(SCRF)計算を実施した。SMD オプションでは、中性分子の溶媒和エネルギーにおける計算結果において通常  $5 \text{ kJ mol}^{-1}$  以下の誤差が実験値との間に生じることが知られている。量子化学計算にて MAO の成長反応などのラジカル重合を計算する場合は、高分子を簡略化したモデルを利用することが有効であると考えられている。また、一般的に二量化、三量化など、比較的初期の数段階で速度定数が大きく変化することが知られており、既往研究では二量体または三量体ラジカルなどの構造で成長反応速度を計算している。MAO は分子が巨大なため、計算コストが過剰にならないようマイケル付加二量体の末端炭素原子上に水素原子を付加したラジカルを開始ラジカルとしてモデル化して計算を実施した。



#### 4.2.1.4 アクリル酸熱暴走における水生成量の定量

上述の解析結果より AA の熱暴走現象において自発熱重合により生成した PAA が高温で側鎖分解し AA より低分子の CO<sub>2</sub> やメタンが生成することが確認された。既往研究[1-3]では、AA のポリマーからは水の生成が報告されているが、上記の実験条件では観測できなかった。そのため、AA に対しては水生成による平衡破綻型蒸気爆発などのシナリオを検討する手間に水生成量を把握するための解析を実施した。

試料は AA(ラジカル禁止剤 MEHQ 200 ppm 含、関東化学)に MEHQ(関東化学)を添加して濃度 1000 ppm としたもので、および DAA(ラジカル禁止剤 MEHQ 1000 ppm 含、Sigma-Aldrich)を用いた。試料の重量は 2 g および 4 g である。Figure 4.2.2 に実験装置概略図を示す。ARC 測定に使用したチタン製 9 mL 球形耐圧容器に試料を入れ、ステンレス配管とバルブおよび圧力変換機で組立てた試験装置に接続する。このとき、配管内のステンレス製熱電対が試料の温度を計測できるように液浸させ密閉した後、耐圧容器を電気環状炉の中に挿入した。試料容器および圧力変換器までの配管の合計容積は 25 mL であった。まず、試料を 150 °C で 3 時間加熱することで自発熱重合を引き起こさせ、その後 ARC の最大到達温度である 280 °C (AA)および 290 °C (DAA)にて 8 時間加熱した。試料容器を急冷した後、容器内の液成分を真空トラップにて採取後、重量を測定した後カールフィッシャー滴定装置を用いて水分量を分析した。その後、採取液のうち水以外の成分重量が加熱前試料の 20%以下であることを確認した。これにより、試料の 80%以上が自発熱重合により重合物になった、またはその後熱分解により水を生成した、ことを把握できる。カールフィッシャー滴定装置として電量滴定装置 AQ-2100 (Hiranuma)を用い、カールフィッシャー試薬として HYDRANAL water-in-methanol 5.0 (Sigma-Aldrich)を用いた。

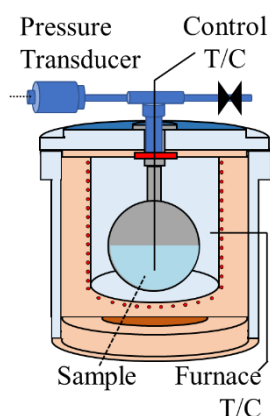


Figure 4.2.2 密閉容器加熱試験装置の概略図

## 4.2.2 結果および考察

### 4.2.2.1 アクリル酸、アクリル酸メチル、メタクリル酸メチル熱重合物の発生ガス分析

Figure 4.2.3 に C80 結果を示す。AA, MA, MMA それぞれで単一の発熱ピークを観測し、発熱量はそれぞれ  $800, 900, 580 \text{ J g}^{-1}$  であり、MA および MMA では既往の重合熱測定結果と概ね一致した。AA では、実験結果が既往結果より若干小さかったが、測定後の試料の固化が確認されたため、3 種すべての重合性モノマーの自発熱重合物が取得できたと判断した。

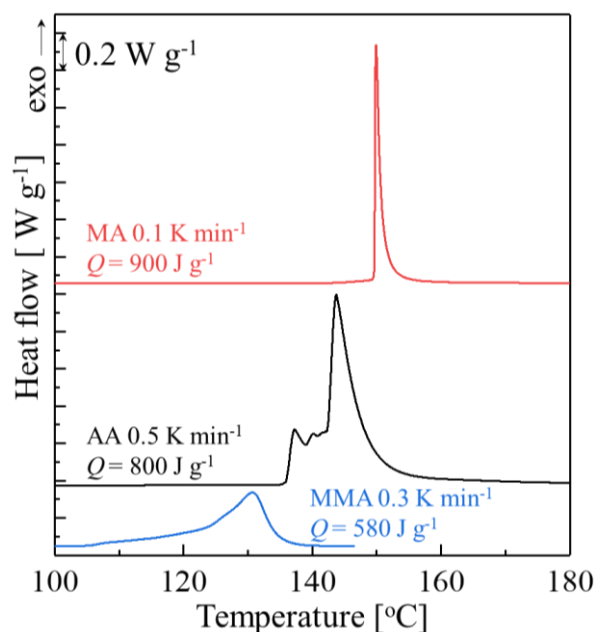


Figure. 4.2.3 アクリル酸、アクリル酸メチル、メタクリル酸メチルの C80 結果

Figure 4.2.4 ~ 4.2.6 および Table 4.2.2 ~ 4.2.4 に GC-MS 結果を示す。PAA の熱分解生成物の主成分は二酸化炭素(35.8 %)であり、次いでメタンやエタンなどのアルカン(28.2 %)、水(2.7 %)が観測された。これらのガス種が 4.1 で述べた ARC 試験における熱暴走後の圧力上昇を引き起こすものと考えられる。既往結果では、二酸化炭素、水、一酸化炭素が観測されており、異なる結果となったが、これは高分子の生成過程の差異に加え、熱分解過程での昇温速度における差異が考えられる。一方で、水の生成が観測されなかった要因として、AA から C80 で PAA が生成される過程ですでに  $150^\circ \text{C}$  以上で生じる脱水反応による水の減少も考えられる。既往結果と同様にベンゼン(BNZ)の微量生成が確認された。BNZ は大気汚染物質として規制される化合物であり、AA の熱暴走によりプロセス系内物質の放出が生じた際に、BNZ の生成量でリスクシナリオにおける影響度が大きく変化するものと考えられる。

PMA の熱分解生成物の主成分は MA 二量体(DMA, 34.5 %)であり、次いで MA 二量体誘導体 DMG(21.1 %)、水の順で生成していることがわかる。PMA についても同様にこれらのガス種が熱暴走後の容器内圧力上昇を引き起こすと考えられる。Tsuge ら[8]が収集した合成されたアクリル酸メチルポリマーの熱分解 GC-MS 結果では、熱分解生成物の主成分は MA

三量体であり、AA と同様の高分子生成過程および熱分解過程での昇温速度の差異が生成物の相違の原因であると推測される。

PMMA では主成分である MMA モノマー(55.3 %)に加えアルコールやエステル類が全体の 35 %を占めた。既往結果では、ほぼ 100 %が MMA モノマーであるのに対し、異なる結果となった。これは、AA, MA と同様の高分子生成過程および熱分解過程での昇温速度の差異が生成物の相違の原因であると推測される。

続いて、これらの分解生成ガスが発生する温度を把握するための TG-DCS-MS-IR 分析結果について述べる。

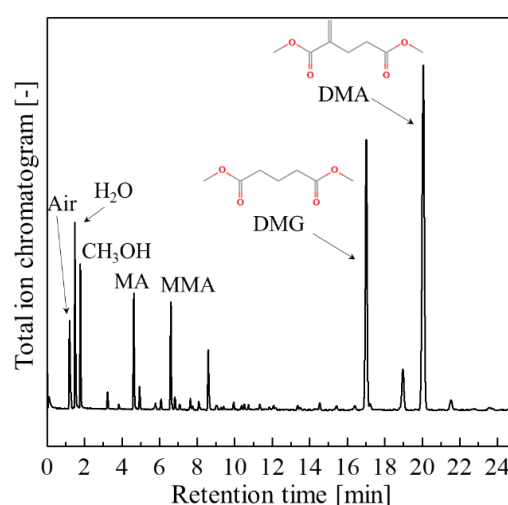
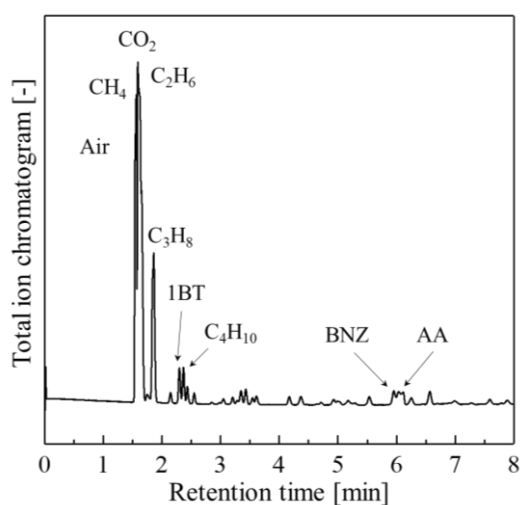


Figure 4.2.4 PAA の密閉加熱 GC-MS 結果

Figure 4.2.5 PMA の密閉加熱 GC-MS 結果

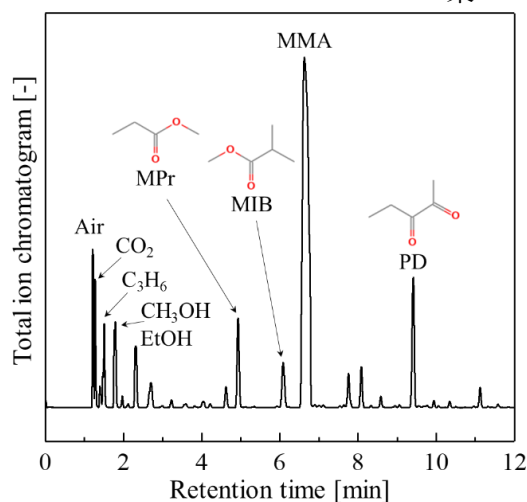


Figure 4.2.5 PMMA の密閉加熱 GC-MS 結果

Table 4.2.2 PAA の密閉加熱 GC-MS 結果

| Peak# | Ret. time [min] | Conc. [%] | Gas species                    |
|-------|-----------------|-----------|--------------------------------|
| 1     | 1.55            | 9.0       | Air                            |
| 2     | 1.56            | 10.5      | CH <sub>4</sub>                |
| 3     | 1.59            | 35.8      | CO <sub>2</sub>                |
| 4     | 1.65            | 10.4      | C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>  |
| 5     | 1.84            | 2.7       | H <sub>2</sub> O               |
| 6     | 1.84            | 1.1       | C <sub>3</sub> H <sub>6</sub>  |
| 7     | 1.86            | 7.3       | C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>  |
| 9     | 2.30            | 2.4       | Isobutene                      |
| 10    | 2.37            | 2.3       | C <sub>4</sub> H <sub>10</sub> |
| 16    | 3.43            | 1.2       | 2PT                            |
| 22    | 5.95            | 1.4       | 3MCP                           |
| 23    | 6.03            | 1.7       | BNZ                            |
| 24    | 6.12            | 1.2       | AA                             |

Table 4.2.3 PMA の密閉加熱 GC-MS 結果

| Peak# | Ret. time [min] | Conc. [%] | Gas species        |
|-------|-----------------|-----------|--------------------|
| 2     | 1.20            | 4.1       | Air                |
| 4     | 1.48            | 7.0       | H <sub>2</sub> O   |
| 5     | 1.77            | 4.6       | CH <sub>3</sub> OH |
| 6     | 3.22            | 0.7       | MAc                |
| 7     | 3.83            | 0.2       | AcOH               |
| 8     | 4.62            | 4.7       | MA                 |
| 9     | 4.93            | 0.9       | MPr                |
| 10    | 5.78            | 0.4       | AA                 |
| 12    | 6.59            | 4.6       | MMA                |
| 19    | 8.59            | 3.0       | 2MBM               |
| 40    | 17.0            | 21.1      | DMG                |
| 42    | 19.0            | 4.0       | 2MGD               |
| 43    | 20.1            | 34.5      | DMA                |

Table 4.2.3 PMMA の密閉加熱 GC-MS 結果

| Peak# | Ret. time [min] | Conc. [%] | Gas species                   |
|-------|-----------------|-----------|-------------------------------|
| 1     | 1.21            | 5.6       | Air                           |
| 2     | 1.27            | 3.3       | CO <sub>2</sub>               |
| 4     | 1.47            | 0.9       | H <sub>2</sub> O              |
| 5     | 1.51            | 2.1       | C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> |
| 6     | 1.79            | 4.5       | CH <sub>3</sub> OH            |
| 8     | 2.31            | 3.4       | EtOH                          |
| 9     | 2.70            | 1.9       | Propionaldehyde               |
| 11    | 4.62            | 1.0       | MA                            |
| 12    | 4.93            | 4.9       | MPr                           |
| 13    | 6.08            | 3.1       | MIB                           |
| 14    | 6.62            | 55.3      | MMA                           |
| 18    | 9.41            | 7.5       | PD                            |

Figure 4.2.7 ~ 4.2.9 に TG-DSC-MS-IR 結果を示す。PAA では 200 °C および 350 °C において吸発熱を伴わない二段階のガス発生が観測され、500 °C における重量減少率は 80 % を越えた。PMA、PMMA では 300、350 °C 以上でそれぞれ吸熱を伴うガス発生が観測され、500 °C において 100 % ガス化した。

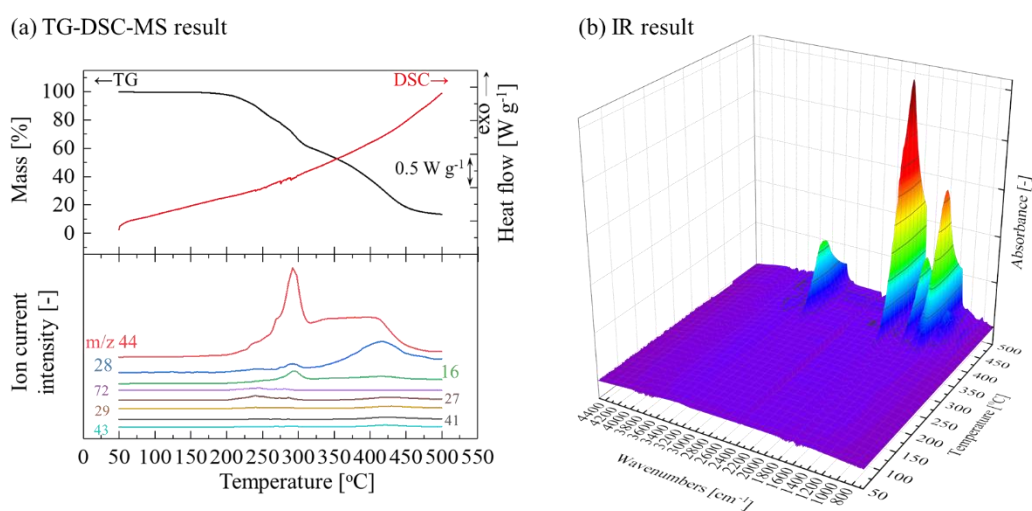
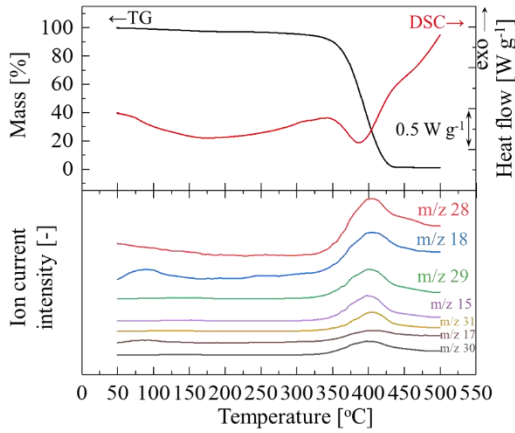


Figure 4.2.7 PAA の TG-DSC-MS-IR 結果 (a)TG-DSC-MS 結果, (b)IR 結果

(a) TG-DSC-MS result



(b) IR result

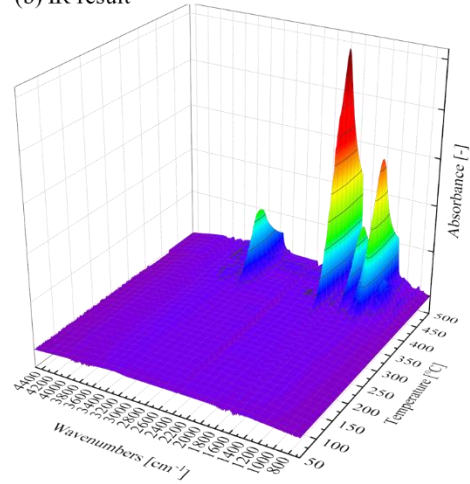
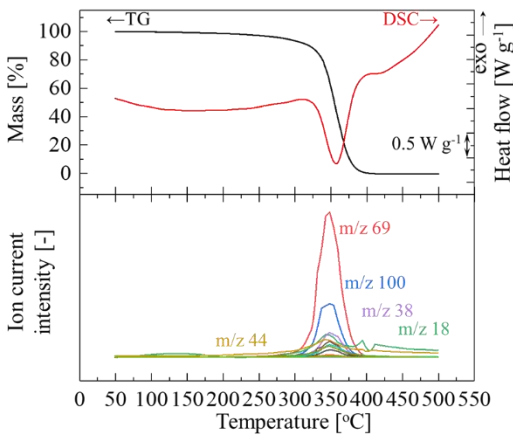


Figure 4.2.8 PMA の TG-DSC-MS-IR 結果 (a)TG-DSC-MS 結果, (b)IR 結果

(a) TG-DSC-MS result



(b) IR result

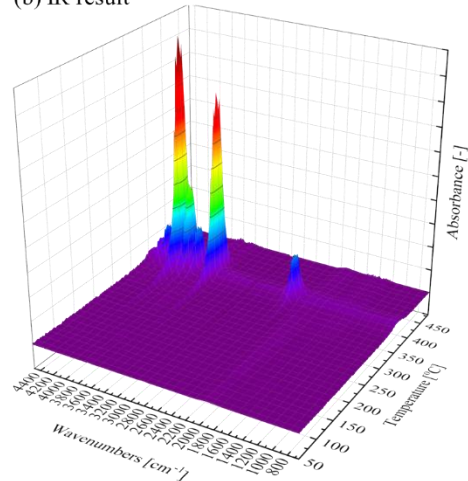


Figure 4.2.9 PMA の TG-DSC-MS-IR 結果 (a)TG-DSC-MS 結果, (b)IR 結果

MS イオン強度の結果から生成ガスを特定する場合は、質量電荷比が同一の異なるガスを区別しなければガス量を見誤ってしまう。そこで、上述の GC-MS 分析にて特定した生成ガスが発生ガス分析でも発生していると仮定して、それぞれのマスフラグメント比率[9]を基に以下の式(4.8)~(4.48)より、MS イオン強度からガス生成挙動を算出した。

PAA:

$$I_{TOL}^{total} \cong I_{TOL+}^{92} + I_{C7H7+}^{91} + I_{C5H5+}^{65} = \frac{9999}{7769} I_{TOL+}^{92} + I_{C7H7+}^{91} + \frac{1219}{7769} I_{C5H5+}^{65} \quad (4.8)$$

$$\begin{aligned} I_{3MCP}^{total} &\cong I_{3MCP+}^{82} - I_{CyHex+}^{82} + I_{C5H7+}^{67} + I_{C3H5+}^{41} + I_{C3H3+}^{39} \\ &= I_{3MCP+}^{82} - \frac{3466}{6679} I_{C4H6+(CyHex)}^{54} \\ &\quad + \frac{2059 + 1879 + 9999}{1799} I_{3MCP+}^{82} - \frac{3466}{6679} I_{C4H6+(CyHex)}^{54} \end{aligned} \quad (4.9)$$

$$\begin{aligned} I_{BNZ}^{total} &\cong I_{BNZ+}^{78} + I_{C6H5+}^{77} + I_{C4H4+}^{52} + I_{C4H3+}^{51} + I_{C4H2+}^{50} \\ &= I_{BNZ+}^{78} + \frac{2837}{9999} I_{BNZ+}^{78} + \frac{1884}{9999} I_{BNZ+}^{78} + \frac{2211}{9999} I_{BNZ+}^{78} + \frac{2082}{9999} I_{BNZ+}^{78} \end{aligned} \quad (4.10)$$

$$\begin{aligned} I_{AA}^{total} &\cong I_{AA+}^{72} - I_{C5H12+}^{72} + I_{C2H3CO+}^{55} + I_{COOH+(C2H6)}^{45} + I_{CO2+(C2H6)}^{44} + I_{C2H3+}^{27} \\ &\quad + I_{C2H2+}^{26} \\ &= I_{AA+}^{72} - \frac{1290}{1990} I_{C4H9+(C5H12)}^{57} \\ &\quad + \frac{8789 + 3880 + 1940 + 5549 + 2870}{9999} I_{AA+}^{72} - \frac{1290}{1990} I_{C4H9+(C5H12)}^{57} \end{aligned} \quad (4.11)$$

$$\begin{aligned} I_{C4H10}^{total} &\cong I_{C4H10+}^{58} + I_{C3H7+}^{43} + I_{C3H5+}^{41} + I_{C3H3+}^{39} + I_{C2H5+}^{29} + I_{C2H4+}^{28} + I_{C2H3+}^{27} \\ &= I_{C4H10+}^{58} + \frac{9999}{1221} I_{C4H10+}^{58} + \frac{2853}{1221} I_{C4H10+}^{58} + \frac{1361}{1221} I_{C4H10+}^{58} \\ &\quad + \frac{4334}{1221} I_{C4H10+}^{58} + \frac{3213}{1221} I_{C4H10+}^{58} + \frac{3873}{1221} I_{C4H10+}^{58} \end{aligned} \quad (4.12)$$

$$\begin{aligned} I_{C5H12}^{total} &\cong I_{C5H12+}^{72} + I_{C4H9+}^{57} + I_{C3H7+}^{43} + I_{C3H6+}^{42} + I_{C3H5+}^{41} + I_{C3H3+}^{39} + I_{C2H5+}^{29} \\ &\quad + I_{C2H3+}^{27} \\ &= \frac{1290}{1990} I_{C4H9+}^{57} + I_{C4H9+}^{57} + \frac{9999}{1990} I_{C4H9+}^{57} + \frac{6119}{1990} I_{C4H9+}^{57} + \frac{5759}{1990} I_{C4H9+}^{57} \\ &\quad + \frac{1930}{1990} I_{C4H9+}^{57} + \frac{1360}{1990} I_{C4H9+}^{57} + \frac{1890}{1990} I_{C4H9+}^{57} \end{aligned} \quad (4.13)$$

$$\begin{aligned} I_{1BT}^{total} &\cong I_{1BT+}^{56} + I_{C4H7+}^{55} + I_{C3H5+}^{41} + I_{C3H3+}^{39} + I_{C2H5+}^{29} + I_{C2H4+}^{28} + I_{C2H3+}^{27} \\ &= I_{1BT+}^{56} + \frac{1812}{3883} I_{1BT+}^{56} + \frac{9999}{3883} I_{1BT+}^{56} + \frac{3393}{3883} I_{1BT+}^{56} + \frac{1251}{3883} I_{1BT+}^{56} \\ &\quad + \frac{2702}{3883} I_{1BT+}^{56} + \frac{2512}{3883} I_{1BT+}^{56} \end{aligned} \quad (4.14)$$

$$\begin{aligned}
I_{2PT}^{total} &\cong I_{C4H7+(2PT)}^{55} - I_{C4H7+(1BT)}^{55} - I_{C2H3CO+(AA)}^{55} + I_{2PT+}^{70} + I_{C3H6+}^{42} + I_{C3H5+}^{41} \\
&\quad + I_{C3H3+}^{39} + I_{C2H5+}^{29} + I_{C2H3+}^{27} \\
&= I_{C4H7+}^{55} - \frac{1812}{3883} I_{1BT+}^{56} - \frac{8789}{9999} I_{AA+}^{72} - \frac{1290}{1990} I_{C4H9+(C5H12)}^{57} \\
&\quad + \frac{3859 + 4179 + 2569 + 2229 + 2039 + 1369}{9999} I_{C4H7+}^{55} - \frac{1812}{3883} I_{1BT+}^{56} \\
&\quad - \frac{8789}{9999} I_{AA+}^{72} - \frac{1290}{1990} I_{C4H9+(C5H12)}^{57}
\end{aligned} \tag{4.15}$$

$$\begin{aligned}
I_{CyHex}^{total} &\cong I_{CyHex+}^{82} + I_{C5H7+}^{67} + I_{C4H7+}^{54} + I_{C4H7+}^{53} + I_{C3H5+}^{41} + I_{C3H3+}^{39} + I_{C2H3+}^{27} \\
&= \frac{3466}{6679} I_{C4H7+}^{54} + \frac{9999}{6679} I_{C4H7+}^{54} + I_{C4H7+}^{54} + \frac{1463}{6679} I_{C4H7+}^{54} + \frac{3051}{6679} I_{C4H7+}^{54} \\
&\quad + \frac{4436}{6679} I_{C4H7+}^{54} + \frac{2270}{6679} I_{C4H7+}^{54}
\end{aligned} \tag{4.16}$$

$$I_{CO2}^{total} \cong I_{CO2+}^{44} - I_{CO2+(AA)}^{44} - I_{C3H7+(C3H8)}^{44} = I_{CO2+}^{44} - \frac{1940}{9999} I_{AA+}^{72} - \frac{2742}{9999} I_{C2H5+(C3H8)}^{29} \tag{4.17}$$

$$\begin{aligned}
I_{C3H6}^{total} &\cong I_{C3H6+}^{42} + I_{C3H5+}^{41} + I_{C3H4+}^{40} + I_{C3H3+}^{39} + I_{C3H2+}^{38} + I_{C3H1+}^{37} + I_{C2H3+}^{27} \\
&= \frac{7036}{2913} I_{C3H4+}^{40} + \frac{9999}{2913} I_{C3H4+}^{40} + I_{C3H4+}^{40} + \frac{7257}{2913} I_{C3H4+}^{40} + \frac{1942}{2913} I_{C3H4+}^{40} \\
&\quad + \frac{1271}{2913} I_{C3H4+}^{40} + \frac{3873}{2913} I_{C3H4+}^{40}
\end{aligned} \tag{4.18}$$

$$\begin{aligned}
I_{C2H6}^{total} &\cong I_{C2H6+}^{30} + I_{C2H5+}^{29} + I_{C2H4+}^{28} + I_{C2H3+}^{27} + I_{C2H2+}^{26} \\
&= I_{C2H6+}^{30} + \frac{2152}{2622} I_{C2H6+}^{30} + \frac{9999}{2622} I_{C2H6+}^{30} + \frac{3323}{2622} I_{C2H6+}^{30} + \frac{2322}{2622} I_{C2H6+}^{30}
\end{aligned} \tag{4.19}$$



$$\begin{aligned}
I_{C_3H_8}^{total} &\cong I_{C_2H_5+(C_3H_8)}^{29} - I_{C_2H_5+(C_4H_{10})}^{29} - I_{C_2H_5+(C_5H_{12})}^{29} - I_{C_2H_5+(1BT)}^{29} - I_{C_2H_5+(2PT)}^{29} \\
&\quad - I_{C_2H_5+(C_2H_6)}^{29} + I_{C_3H_8+}^{44} + I_{C_3H_7+}^{43} + I_{C_3H_5+}^{41} + I_{C_3H_3+}^{39} + I_{C_3H_2+}^{38} \\
&\quad + I_{C_2H_4+}^{28} + I_{C_2H_3+}^{27} \\
&= I_{C_2H_5+(C_3H_8)}^{29} - \frac{4334}{1221} I_{C_4H_{10}+}^{58} - \frac{1360}{1990} I_{C_4H_9+}^{57} - \frac{1251}{3883} I_{C_4H_8+}^{56} \\
&\quad - \frac{2039}{9999} I_{C_4H_7+}^{55} - \frac{1812}{3883} I_{C_4H_8+}^{56} \\
&\quad - \frac{8789}{9999} I_{AA+}^{72} - \frac{1290}{1990} I_{C_4H_9+(C_5H_{12})}^{57} - I_{C_2H_6+}^{30} \\
&\quad + \frac{2742 + 2312 + 1341 + 1892 + 5875 + 4194}{9999} I_{C_2H_5+(C_3H_8)}^{29} \\
&\quad - \frac{4334}{1221} I_{C_4H_{10}+}^{58} - \frac{1360}{1990} I_{C_4H_9+}^{57} - \frac{1251}{3883} I_{C_4H_8+}^{56} \\
&\quad - \frac{2039}{9999} I_{C_4H_7+}^{55} - \frac{1812}{3883} I_{C_4H_8+}^{56} \\
&\quad - \frac{8789}{9999} I_{AA+}^{72} - \frac{1290}{1990} I_{C_4H_9+(C_5H_{12})}^{57}
\end{aligned} \tag{4.20}$$

$$I_{H_2O}^{total} \cong I_{H_2O+}^{18} + I_{OH+}^{17} = I_{H_2O+}^{18} + \frac{2122}{9999} I_{H_2O+}^{18} \tag{4.21}$$

$$I_{CH_4}^{total} \cong I_{CH_4+}^{16} + I_{CH_3+}^{15} + I_{CH_2+}^{14} = I_{CH_4+}^{16} + \frac{8879}{9999} I_{CH_4+}^{16} + \frac{2042}{9999} I_{CH_4+}^{16} \tag{4.22}$$

PMA:

$$\begin{aligned}
I_{DMG}^{total} &\cong I_{C_6H_9O_3+}^{129} + I_{C_6H_8O_3+}^{128} + I_{C_5H_9O_2+}^{101} + I_{C_5H_8O_2+}^{100} + I_{C_4H_7O_2+}^{87} + I_{C_3H_6O_2+}^{74} \\
&\quad + I_{CH_3COO+}^{59} + I_{C_2H_3CO+}^{55} + I_{CH_3CO+}^{43} + I_{C_3H_6+}^{42} + I_{C_3H_5+}^{41} + I_{C_3H_3+}^{39} \\
&\quad + I_{C_2H_5+}^{29} + I_{C_2H_3+}^{27} + I_{CH_3+}^{15} \\
&= I_{C_6H_9O_3+}^{129} + \frac{1591}{3773} I_{C_6H_9O_3+}^{129} + \frac{3743}{3773} I_{C_6H_9O_3+}^{129} + \frac{5435}{3773} I_{C_6H_9O_3+}^{129} \\
&\quad + \frac{1631}{3773} I_{C_6H_9O_3+}^{129} + \frac{901}{3773} I_{C_6H_9O_3+}^{129} + \frac{9999}{3773} I_{C_6H_9O_3+}^{129} + \frac{4454}{3773} I_{C_6H_9O_3+}^{129} \\
&\quad + \frac{1932}{3773} I_{C_6H_9O_3+}^{129} + \frac{3083}{3773} I_{C_6H_9O_3+}^{129} + \frac{2432}{3773} I_{C_6H_9O_3+}^{129} + \frac{1111}{3773} I_{C_6H_9O_3+}^{129} \\
&\quad + \frac{1401}{3773} I_{C_6H_9O_3+}^{129} + \frac{1121}{3773} I_{C_6H_9O_3+}^{129} + \frac{5285}{3773} I_{C_6H_9O_3+}^{129}
\end{aligned} \tag{4.23}$$

$$\begin{aligned}
I_{2MGD}^{total} &\cong I_{C_7H_{11}O_3+}^{143} + I_{C_7H_{10}O_3+}^{142} + I_{C_6H_{11}O_2+}^{115} + I_{C_6H_{10}O_2+}^{114} + I_{C_5H_9O_2+}^{101} + I_{C_5H_7O_2+}^{99} \\
&\quad + I_{C_4H_8O_2+}^{88} + I_{C_4H_7O_2+}^{87} + I_{C_4H_7CO+}^{83} + I_{C_3H_6O_2+}^{74} + I_{C_3H_5O_2+}^{73} \\
&\quad + I_{C_3H_5CO+}^{69} + I_{CH_3COO+}^{59} + I_{C_2H_5CO+}^{57} + I_{C_2H_4CO+}^{56} + I_{C_2H_3CO+}^{55} \\
&\quad + I_{CH_3CO+}^{43} + I_{C_3H_6+}^{42} + I_{C_3H_5+}^{41} + I_{C_3H_3+}^{39} + I_{C_2H_5+}^{29} + I_{C_2H_4+}^{28} \\
&\quad + I_{C_2H_3+}^{27} + I_{CH_3+}^{15} \\
&= \frac{3243}{4504} I_{C_6H_{11}O_2+}^{115} + \frac{1021}{4504} I_{C_6H_{11}O_2+}^{115} + I_{C_6H_{11}O_2+}^{115} + \frac{7767}{4504} I_{C_6H_{11}O_2+}^{115} \\
&\quad + \frac{1271}{4504} I_{C_6H_{11}O_2+}^{115} + \frac{2162}{4504} I_{C_6H_{11}O_2+}^{115} + \frac{2853}{4504} I_{C_6H_{11}O_2+}^{115} \\
&\quad + \frac{1371}{4504} I_{C_6H_{11}O_2+}^{115} + \frac{3163}{4504} I_{C_6H_{11}O_2+}^{115} + \frac{1041}{4504} I_{C_6H_{11}O_2+}^{115} \\
&\quad + \frac{5695}{4504} I_{C_6H_{11}O_2+}^{115} + \frac{991}{4504} I_{C_6H_{11}O_2+}^{115} + \frac{7517}{4504} I_{C_6H_{11}O_2+}^{115} \\
&\quad + \frac{951}{4504} I_{C_6H_{11}O_2+}^{115} + \frac{2682}{4504} I_{C_6H_{11}O_2+}^{115} + \frac{9999}{4504} I_{C_6H_{11}O_2+}^{115} \\
&\quad + \frac{2452}{4504} I_{C_6H_{11}O_2+}^{115} + \frac{1862}{4504} I_{C_6H_{11}O_2+}^{115} + \frac{2562}{4504} I_{C_6H_{11}O_2+}^{115} \\
&\quad + \frac{1371}{4504} I_{C_6H_{11}O_2+}^{115} + \frac{2422}{4504} I_{C_6H_{11}O_2+}^{115} + \frac{1732}{4504} I_{C_6H_{11}O_2+}^{115} \\
&\quad + \frac{2412}{4504} I_{C_6H_{11}O_2+}^{115} + \frac{6176}{4504} I_{C_6H_{11}O_2+}^{115}
\end{aligned} \tag{4.24}$$

$$\begin{aligned}
I_{DMA}^{total} &\cong I_{C7H9O3+}^{141} + I_{C7H8O3+}^{140} + I_{C6H9O2+}^{113} + I_{C6H8O2+}^{112} + I_{C6H5O2+}^{109} + I_{C4H6CO+}^{82} \\
&\quad + I_{C4H5CO+}^{81} I_{CH3COO+}^{59} + I_{C2H3CO+}^{55} + I_{C2H2CO+}^{54} + I_{C4H5+}^{53} + I_{CH3CO+}^{43} \\
&\quad + I_{C3H5+}^{41} + I_{C3H3+}^{39} + I_{C2H3+}^{27} \\
&= \frac{3920}{9999} I_{C6H8O2+}^{112} + \frac{6279}{9999} I_{C6H8O2+}^{112} + \frac{3840}{9999} I_{C6H8O2+}^{112} + I_{C6H8O2+}^{112} \\
&\quad + \frac{920}{9999} I_{C6H8O2+}^{112} + \frac{2200}{9999} I_{C6H8O2+}^{112} + \frac{3360}{9999} I_{C6H8O2+}^{112} + \frac{3720}{9999} I_{C6H8O2+}^{112} \\
&\quad + \frac{1520}{9999} I_{C6H8O2+}^{112} + \frac{1440}{9999} I_{C6H8O2+}^{112} + \frac{3280}{9999} I_{C6H8O2+}^{112} + \frac{1000}{9999} I_{C6H8O2+}^{112} \\
&\quad + \frac{1400}{9999} I_{C6H8O2+}^{112} + \frac{1440}{9999} I_{C6H8O2+}^{112} + \frac{1920}{9999} I_{C6H8O2+}^{112}
\end{aligned} \tag{4.25}$$

$$\begin{aligned}
I_{MIB}^{total} &\cong I_{MIB+}^{102} + I_{C3H7COO+}^{87} + I_{C3H7CO+}^{71} + I_{CH3COO+}^{59} + I_{CH3CO+}^{43} + I_{C3H6+}^{42} + I_{C3H5+}^{41} \\
&\quad + I_{C2H3+}^{27} + I_{CH3+}^{15} \\
&= I_{MIB+}^{102} + \frac{2229}{1629} I_{MIB+}^{102} + \frac{4199}{1629} I_{MIB+}^{102} + \frac{2309}{1629} I_{MIB+}^{102} + \frac{9999}{1629} I_{MIB+}^{102} \\
&\quad + \frac{1349}{1629} I_{MIB+}^{102} + \frac{2999}{1629} I_{MIB+}^{102} + \frac{1609}{1629} I_{MIB+}^{102} + \frac{1219}{1629} I_{MIB+}^{102}
\end{aligned} \tag{4.26}$$

$$\begin{aligned}
I_{MPr}^{total} &\cong I_{MPr+}^{88} - I_{C4H8O2+(2MGD)}^{88} + I_{CH3COO+}^{59} + I_{C2H5CO+}^{57} + I_{C2H5+}^{29} + I_{C2H4+}^{28} \\
&\quad + I_{C2H3+}^{27} + I_{CH3+}^{15} \\
&= I_{MPr+}^{88} - \frac{2853}{4504} I_{C6H11O2+}^{115} \\
&\quad + \frac{3075 + 8416 + 9999 + 1636 + 3416 + 2571}{4963} I_{MPr+}^{88} \\
&\quad - \frac{2853}{4504} I_{C6H11O2+}^{115}
\end{aligned} \tag{4.27}$$

$$\begin{aligned}
I_{MCr}^{total} &\cong I_{C3H5COO+(MCr)}^{85} - I_{C3H5COO+(MA)}^{85} + I_{MCr+}^{100} + I_{C3H5CO+}^{69} + I_{C3H5+}^{41} + I_{C3H3+}^{39} \\
&\quad + I_{CH3+}^{15} \\
&= I_{C3H5COO+(MCr)}^{85} - \frac{1460}{940} I_{CH2COO+}^{58} \\
&\quad + \frac{1529 + 9999 + 5079 + 2849 + 959}{2049} I_{C3H5COO+(MCr)}^{85} \\
&\quad - \frac{1460}{940} I_{CH2COO+}^{58}
\end{aligned} \tag{4.28}$$

$$\begin{aligned}
& I_{2MBM}^{total} \\
& \cong I_{C_4H_7CO+(2MBM)}^{83} - I_{C_4H_7CO+(2MGD)}^{83} + I_{2MBM+}^{114} + I_{C_4H_7COO+}^{99} + I_{C_4H_6CO+}^{82} \\
& + I_{CH_3OCO+}^{59} + I_{C_4H_7+}^{55} + I_{C_4H_6+}^{54} + I_{C_4H_5+}^{53} + I_{C_3H_3+}^{39} + I_{C_2H_5+}^{29} + I_{C_2H_3+}^{27} \\
& = I_{C_4H_7CO+(2MBM)}^{83} - \frac{3163}{4504} I_{C_6H_{11}O_2+}^{115} \\
& + \frac{4774 + 2712 + 2102 + 2482 + 9999 + 1862 + 2002 + 2983 + 3143 + 3033}{7086}
\end{aligned} \tag{4.29}$$

$$\begin{aligned}
& \times I_{C_4H_7CO+(2MBM)}^{83} - \frac{3163}{4504} I_{C_6H_{11}O_2+}^{115} \\
& I_{AA}^{total} \cong I_{AA+}^{72} + I_{C_2H_3CO+}^{55} + I_{COOH+(C_2H_6)}^{45} + I_{CO_2+(C_2H_6)}^{44} + I_{C_2H_3+}^{27} + I_{C_2H_2+}^{26} \\
& = I_{AA+}^{72} + \frac{8789}{9999} I_{AA+}^{72} + \frac{3880}{9999} I_{AA+}^{72} + \frac{1940}{9999} I_{AA+}^{72} + \frac{5549}{9999} I_{AA+}^{72} \\
& + \frac{2870}{9999} I_{AA+}^{72}
\end{aligned} \tag{4.30}$$

$$\begin{aligned}
& I_{MB}^{total} \\
& \cong I_{C_3H_7CO+(MB)}^{71} - I_{C_3H_7CO+(MIB)}^{71} + I_{C_3H_7COO+}^{87} + I_{C_3H_6O_2+}^{74} + I_{CH_3COO+}^{59} + I_{C_2H_3CO+}^{55} \\
& + I_{CH_3CO+}^{43} + I_{C_3H_6+}^{42} + I_{C_3H_5+}^{41} + I_{C_3H_3+}^{39} + I_{C_2H_5+}^{29} + I_{C_2H_3+}^{27} + I_{CH_3+}^{15} \\
& = I_{C_3H_7CO+(MB)}^{71} - \frac{4199}{1629} I_{MIB+}^{102} \\
& + \frac{1929 + 7666 + 2607 + 1246 + 9999 + 2168 + 3831 + 2037 + 1393 + 3152 + 2252}{5509}
\end{aligned} \tag{4.31}$$

$$\begin{aligned}
& \times I_{C_3H_7CO+(MB)}^{71} - \frac{4199}{1629} I_{MIB+}^{102} \\
& I_{MMA}^{total} \cong I_{C_3H_5CO+(MMA)}^{69} - I_{C_3H_5CO+(MCR)}^{69} - I_{C_3H_5CO+(2MGD)}^{69} + I_{MMA+}^{100} + I_{C_5H_7O_2+}^{99} \\
& + I_{CH_3COO+}^{59} + I_{C_3H_5+}^{41} + I_{C_3H_4+}^{40} + I_{C_3H_3+}^{39} \\
& = I_{C_3H_5CO+(MMA)}^{69} - \frac{991}{4504} I_{C_6H_{11}O_2+}^{115} \\
& - \frac{9999}{2049} I_{C_3H_5COO+(MCR)}^{85} - \frac{1460}{940} I_{CH_2COO+}^{58} \\
& + \frac{1529 + 9999 + 5079 + 2849 + 959}{2049} I_{C_3H_5CO+(MMA)}^{69} \\
& - \frac{991}{4504} I_{C_6H_{11}O_2+}^{115} - \frac{9999}{2049} I_{C_3H_5COO+(MCR)}^{85} - \frac{1460}{940} I_{CH_2COO+}^{58}
\end{aligned} \tag{4.32}$$

$$\begin{aligned}
I_{AcOH}^{total} &\cong I_{AcOH+}^{60} + I_{COOH+(C2H6)}^{45} + I_{CH3CO+}^{43} + I_{CH2CO+}^{42} + I_{CH3+}^{15} \\
&= I_{AcOH+}^{60} + \frac{9039}{7479} I_{AcOH+}^{60} + \frac{9999}{7479} I_{AcOH+}^{60} + \frac{1309}{7479} I_{AcOH+}^{60} \\
&\quad + \frac{1709}{7479} I_{AcOH+}^{60}
\end{aligned} \tag{4.33}$$

$$\begin{aligned}
I_{MA}^{total} &\cong I_{C3H5COO+}^{85} + I_{CH2COO+}^{58} + I_{C2H3CO+}^{55} + I_{CH2CO+}^{42} + I_{C2H3+}^{27} \\
&= \frac{1460}{940} I_{CH2COO+}^{58} + I_{CH2COO+}^{58} + \frac{9999}{940} I_{CH2COO+}^{58} + \frac{980}{940} I_{CH2COO+}^{58} \\
&\quad + \frac{2270}{940} I_{CH2COO+}^{58}
\end{aligned} \tag{4.34}$$

$$\begin{aligned}
I_{MAc}^{total} &\cong I_{CH3CO+(MAc)}^{43} - I_{CH3CO+(DMG)}^{43} - I_{CH3CO+(2MGD)}^{43} - I_{CH3CO+(DMA)}^{43} \\
&\quad - I_{CH3CO+(MIB)}^{43} - I_{CH3CO+(MB)}^{43} - I_{CH3CO+(AcOH)}^{43} + I_{MAc+}^{74} \\
&\quad + I_{CH3COO+}^{59} + I_{CH2CO+}^{42} \\
&= I_{CH3CO+(MAc)}^{43} - \frac{1932}{3773} I_{C6H9O3+}^{129} - \frac{2452}{4504} I_{C6H11O2+}^{115} - \frac{1000}{9999} I_{C6H8O2+}^{112} \\
&\quad - \frac{9999}{1629} I_{MIB+}^{102} - \frac{9999}{5509} I_{C3H7CO+(MB)}^{71} - \frac{4199}{1629} I_{MIB+}^{102} - \frac{9999}{7479} I_{AcOH+}^{60} \\
&\quad + \frac{2530 + 1120 + 1250}{9999} I_{CH3CO+(MAc)}^{43} - \frac{1932}{3773} I_{C6H9O3+}^{129} \\
&\quad - \frac{2452}{4504} I_{C6H11O2+}^{115} - \frac{1000}{9999} I_{C6H8O2+}^{112} - \frac{9999}{1629} I_{MIB+}^{102} \\
&\quad - \frac{9999}{5509} I_{C3H7CO+(MB)}^{71} - \frac{4199}{1629} I_{MIB+}^{102} - \frac{9999}{7479} I_{AcOH+}^{60}
\end{aligned} \tag{4.35}$$

$$\begin{aligned}
I_{CH3OH}^{total} &\cong I_{CH3OH+}^{32} + I_{CH3O+}^{31} + I_{HCO+}^{29} + I_{CH3+}^{15} \\
&= \frac{7439}{9999} I_{CH3O+}^{31} + I_{CH3O+}^{31} + \frac{4459}{9999} I_{CH3O+}^{31} + \frac{1239}{9999} I_{CH3O+}^{31}
\end{aligned} \tag{4.36}$$

PMMA:

$$\begin{aligned}
I_{PD}^{total} &\cong I_{PD+}^{100} - I_{MMA+(MMA)}^{100} + I_{C_2H_5CO+}^{57} + I_{CH_3CO+}^{43} + I_{CH_2CO+}^{42} + I_{C_2H_5+}^{29} + I_{C_2H_4+}^{28} \\
&\quad + I_{C_2H_3+}^{27} + I_{C_2H_2+}^{26} + I_{CH_3+}^{15} \\
&= I_{PD+}^{100} - \frac{3723}{8938} I_{C_3H_5CO+(MMA)}^{69} \\
&\quad + \frac{3285 + 9999 + 1241 + 6081 + 984 + 2580 + 928 + 1433}{1116} I_{PD+}^{100} \\
&\quad - \frac{3723}{8938} I_{C_3H_5CO+(MMA)}^{69}
\end{aligned} \tag{4.37}$$

$$\begin{aligned}
I_{MP+}^{total} &\cong I_{MP+}^{88} + I_{CH_3COO+}^{59} + I_{C_2H_5CO+}^{57} + I_{C_2H_5+}^{29} + I_{C_2H_4+}^{28} + I_{C_2H_3+}^{27} + I_{CH_3+}^{15} \\
&= I_{MP+}^{88} + \frac{3075}{4963} I_{MP+}^{88} + \frac{8416}{4963} I_{MP+}^{88} + \frac{9999}{4963} I_{MP+}^{88} + \frac{1636}{4963} I_{MP+}^{88} \\
&\quad + \frac{3416}{4963} I_{MP+}^{88} + \frac{2571}{4963} I_{MP+}^{88}
\end{aligned} \tag{4.38}$$

$$\begin{aligned}
I_{MIB}^{total} &\cong I_{MIB+}^{102} + I_{C_3H_7COO+}^{87} + I_{C_3H_7CO+}^{71} + I_{CH_3COO+}^{59} + I_{CH_3CO+}^{43} + I_{C_3H_6+}^{42} + I_{C_3H_5+}^{41} \\
&\quad + I_{C_2H_3+}^{27} + I_{CH_3+}^{15} \\
&= \frac{1629}{4199} I_{C_3H_7CO+}^{71} + \frac{2229}{4199} I_{C_3H_7CO+}^{71} + I_{C_3H_7CO+}^{71} + \frac{2309}{4199} I_{C_3H_7CO+}^{71} \\
&\quad + \frac{9999}{4199} I_{C_3H_7CO+}^{71} + \frac{1349}{4199} I_{C_3H_7CO+}^{71} + \frac{2999}{4199} I_{C_3H_7CO+}^{71} + \frac{1609}{4199} I_{C_3H_7CO+}^{71} \\
&\quad + \frac{1219}{4199} I_{C_3H_7CO+}^{71}
\end{aligned} \tag{4.39}$$

$$\begin{aligned}
I_{MMA}^{total} &\cong I_{MMA+}^{100} + I_{C_5H_7O_2+}^{99} + I_{C_3H_5CO+}^{69} + I_{CH_3COO+}^{59} + I_{C_3H_5+}^{41} + I_{C_3H_4+}^{40} + I_{C_3H_3+}^{39} \\
&= \frac{3723}{8938} I_{C_3H_5CO+}^{69} + \frac{1932}{8938} I_{C_3H_5CO+}^{69} + I_{C_3H_5CO+}^{69} + \frac{1121}{8938} I_{C_3H_5CO+}^{69} \\
&\quad + \frac{9999}{8938} I_{C_3H_5CO+}^{69} + \frac{1141}{8938} I_{C_3H_5CO+}^{69} + \frac{5085}{8938} I_{C_3H_5CO+}^{69}
\end{aligned} \tag{4.40}$$

$$\begin{aligned}
I_{C_3H_6O}^{total} &\cong I_{C_3H_6O+}^{58} + I_{C_3H_5O+}^{57} + I_{C_2H_5+}^{29} + I_{C_2H_4+}^{28} + I_{C_2H_3+}^{27} + I_{C_2H_2+}^{26} \\
&= I_{C_3H_6O+}^{58} + \frac{2970}{9999} I_{C_3H_6O+}^{58} + \frac{8809}{9999} I_{C_3H_6O+}^{58} + \frac{5779}{9999} I_{C_3H_6O+}^{58} \\
&\quad + \frac{4730}{9999} I_{C_3H_6O+}^{58} + \frac{1590}{9999} I_{C_3H_6O+}^{58}
\end{aligned} \tag{4.41}$$

$$\begin{aligned}
I_{MA}^{total} &\cong I_{C_3H_5COO^+}^{85} + I_{CH_2COO^+}^{58} + I_{C_2H_3CO^+}^{55} + I_{CH_2CO^+}^{42} + I_{C_2H_3^+}^{27} \\
&= \frac{1460}{9999} I_{C_2H_3CO^+}^{55} + \frac{940}{9999} I_{C_2H_3CO^+}^{55} + I_{C_2H_3CO^+}^{55} + \frac{980}{9999} I_{CH_2COO^+}^{58} \\
&\quad + \frac{2270}{9999} I_{CH_2COO^+}^{58}
\end{aligned} \tag{4.42}$$

$$\begin{aligned}
I_{EtOH}^{total} &\cong I_{EtOH^+}^{46} + I_{C_2H_5O^+}^{45} + I_{C_2H_3O^+}^{43} + I_{CH_2OH^+}^{31} + I_{C_2H_5^+}^{29} + I_{C_2H_3^+}^{27} + I_{C_2H_2^+}^{26} \\
&= \frac{2163}{5149} I_{C_2H_5O^+}^{45} + I_{C_2H_5O^+}^{45} + \frac{1144}{5149} I_{C_2H_5O^+}^{45} + \frac{9999}{5149} I_{C_2H_5O^+}^{45} \\
&\quad + \frac{2985}{5149} I_{C_2H_5O^+}^{45} + \frac{2241}{5149} I_{C_2H_5O^+}^{45} + \frac{985}{5149} I_{C_2H_5O^+}^{45}
\end{aligned} \tag{4.43}$$

$$I_{CO_2}^{total} \cong I_{CO_2^+}^{44} + I_{CO^+}^{28} + I_{O^+}^{16} = I_{CO_2^+}^{44} + \frac{981}{9999} I_{CO_2^+}^{44} + \frac{961}{9999} I_{CO_2^+}^{44} \tag{4.44}$$

$$\begin{aligned}
I_{C_3H_6}^{total} &\cong I_{C_3H_6^+}^{42} + I_{C_3H_5^+}^{41} + I_{C_3H_4^+}^{40} + I_{C_3H_3^+}^{39} + I_{C_3H_2^+}^{38} + I_{C_3H^+}^{37} + I_{C_2H_3^+}^{27} + I_{C_2H_2^+}^{26} \\
&= \frac{7036}{1942} I_{C_3H_2^+}^{38} + \frac{9999}{1942} I_{C_3H_2^+}^{38} + \frac{2913}{1942} I_{C_3H_2^+}^{38} + \frac{7257}{1942} I_{C_3H_2^+}^{38} + I_{C_3H_2^+}^{38} \\
&\quad + \frac{1271}{1942} I_{C_3H_2^+}^{38} + \frac{3873}{1942} I_{C_3H_2^+}^{38} + \frac{1051}{1942} I_{C_3H_2^+}^{38}
\end{aligned} \tag{4.45}$$

$$\begin{aligned}
I_{CH_3OH}^{total} &\cong I_{CH_3OH^+}^{32} + I_{CH_3O^+}^{31} + I_{HCO^+}^{29} + I_{CH_3^+}^{15} \\
&= \frac{7439}{9999} I_{CH_3O^+}^{31} + I_{CH_3O^+}^{31} + \frac{4459}{9999} I_{CH_3O^+}^{31} + \frac{1239}{9999} I_{CH_3O^+}^{31}
\end{aligned} \tag{4.46}$$

$$I_{HCHO}^{total} \cong I_{HCHO^+}^{30} + I_{HCO^+}^{29} + I_{CO^+}^{28} = I_{CH_3O^+}^{31} + \frac{9999}{5800} I_{HCHO^+}^{30} + \frac{2400}{5800} I_{HCHO^+}^{30} \tag{4.47}$$

$$I_{H_2O}^{total} \cong I_{H_2O^+}^{18} + I_{OH^+}^{17} = I_{H_2O^+}^{18} + \frac{2122}{9999} I_{H_2O^+}^{18} \tag{4.48}$$

補正後のガス強度の変化を Figure 4.2.10 ~ 4.2.12 に示す。PAA (Figure 4.2.10)においては、200 °C 以上で CO<sub>2</sub> および AA の発生、250 °C 以上でメタンの発生、400 °C 以上で炭素数 2~4 の炭化水素ガスの発生を観測した。また BNZ は 300 °C 以上で炭化水素の 1/10 の強度で観測された。4.1 における AA の ARC 試験最高到達温度は 290 °C 付近であるため、熱暴走のみによる温度上昇では、400 °C 以上における炭化水素ガスの発生に至る可能性は高くない。以上より、熱暴走後の容器破壊の要因となる発生ガスは CO<sub>2</sub> およびメタンが主であると推測される。

PMA (Figure 4.2.11)においては、350 °C 以上で水、メタノール、MA、MMA などのガスが観測され、微量の DMA および DMG 等の発生が観測された。4.1 における MA の ARC 試験最高到達温度の推算値は 420 °C であるため、熱暴走のみによる温度上昇でこれらのガス生成および圧力上昇に至ることが予想される。熱暴走後に容器破壊、物質の系外放出が引き起る場合には、MA 蒸気以外にメタノールの放出が考えられ、さらに、水を含めた液体成分の

平衡破綻型蒸気爆発(BLEVE)が生じるシナリオも考えられる。

PMMA(Figure 4.2.12)においては、300 °C 以上で MMA をはじめとするガス発生が観測された。MMA 以外のガス種としてはペンテンやホルムアルデヒド、水の微量な発生が観測された。Casson ら[10]は MMA に対し ARC 試験を実施し、重合反応によって 260 °C に到達すると報告している。

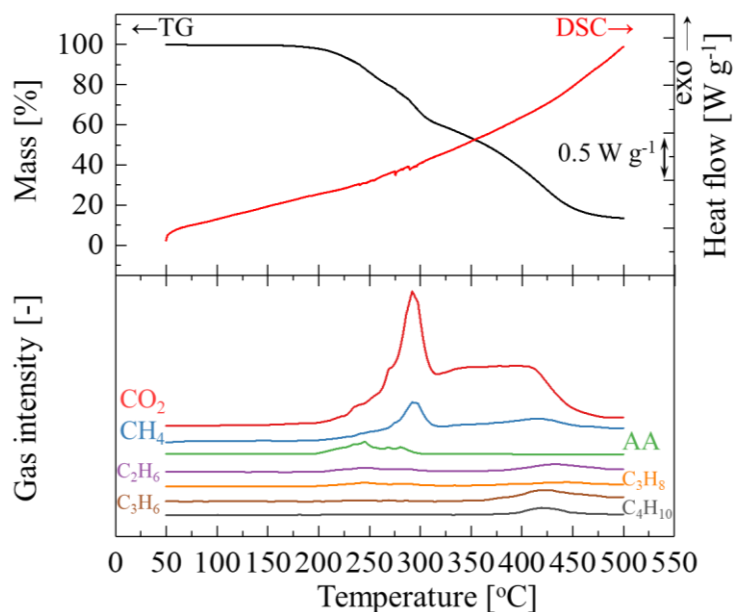


Figure 4.2.10 PAA の TG-DSC および発生ガス強度補正結果

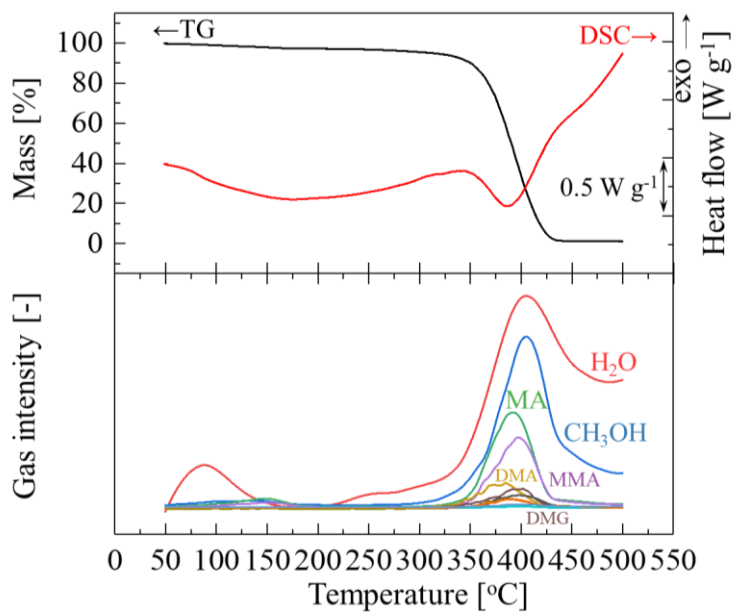


Figure 4.2.11 PMA の TG-DSC および発生ガス強度補正結果



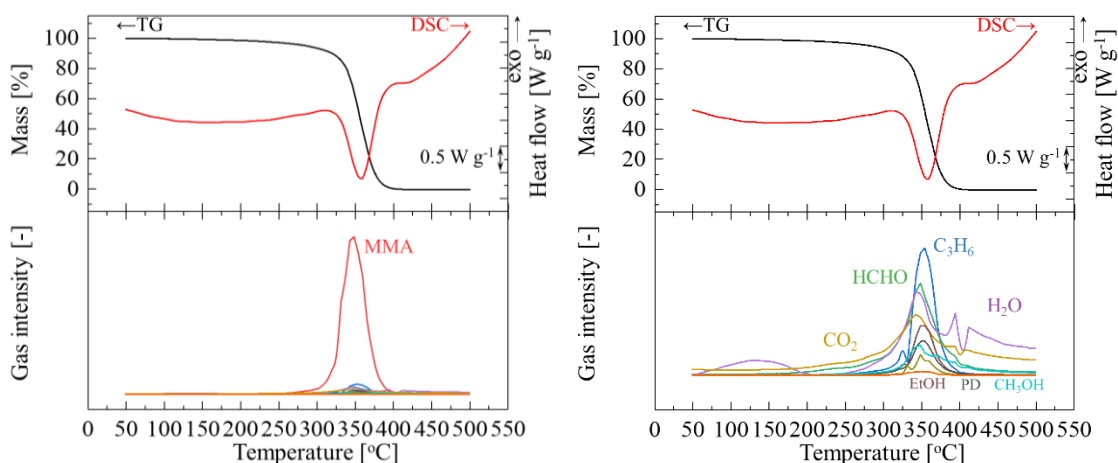


Figure 4.2.12 PMMA の TG-DSC および発生ガス強度補正結果

#### 4.2.2.2 アクリル酸マイケル付加物熱重合物の発生ガス分析

Figure 4.2.13 に C80 結果を示す。MAO においても 200 から 270 °C において単一の発熱ピークを観測し、発熱量は  $840 \text{ J g}^{-1}$  となり、測定後の試料は固化していた。この発熱量の実測結果と量子化学計算によりマイケル付加物多量体のモデルとして二量体(DAA)の重合熱を計算した結果を比較し、生成物を考察する。計算における反応系を DAA と DAA の末端炭素に水素原子を付加したラジカル(hDAAr)として、生成系をこれらがラジカル成長により炭素-炭素間で結合した成長ラジカル(hQAAr)とした。hQAAr に関しては、Table 4.2.5 に示す通り 7 つの構造異性体を特定し、その中で最も安定な構造を生成系としてエンタルピー変化を計算した。その結果、CBS-QB3 法によるエンタルピー変化は  $-765 \text{ J g}^{-1}$  となり、発熱量としては  $765 \text{ J g}^{-1}$  となった。AA の重合熱  $1056 \text{ J g}^{-1}$  やマイケル付加反応熱  $100\sim 150 \text{ J g}^{-1}$  と比較すると、MAO の C80 結果  $840 \text{ J g}^{-1}$  とよく一致している。以上より、C80 にて観測された発熱は MAO の自発熱重合によるものであり、MAO 自発熱重合物(以下、PMAO と略記)を取得できたと判断した。

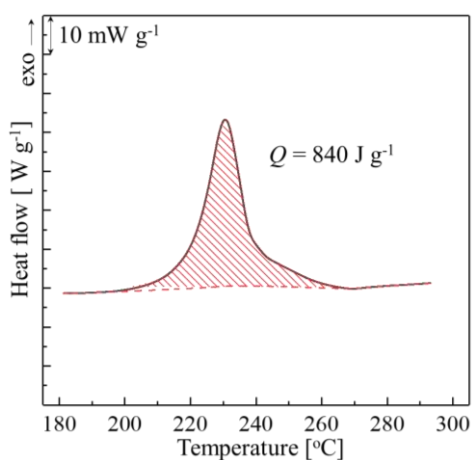


Figure 4.2.13 アクリル酸マイケル付加物の C80 結果

Table 4.2.5 PMAO の異性体およびギブズエネルギー変化

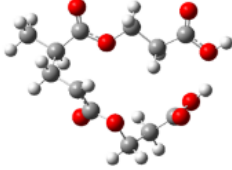
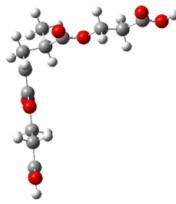
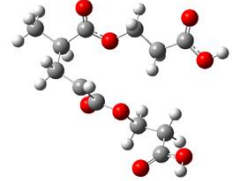
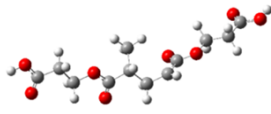
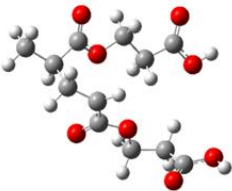
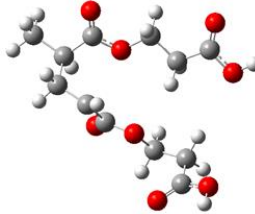
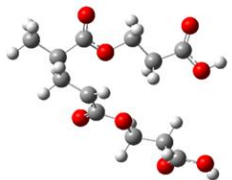
|   | $\Delta G_0$<br>[kJ mol <sup>-1</sup> ] |  | $\Delta G_0$<br>[kJ mol <sup>-1</sup> ] |
|---|---|--|---|
| Reactant (DAA + hDAAr)  | 0                                       | Reactant (DAA + hDAAr)   | 0                                       |
| Product<br>(hQAAr)  |   | Product<br>(hQAAr)   |   |
|    | -49.5                                   |   | -38.0                                   |
| Conformer 1   |   | Conformer 5  |   |
|    | -43.6                                   |    | -33.6                                   |
| Conformer 2   |   | Conformer 6  |   |
|  | -39.1                                   |  | -35.6                                   |
| Conformer 3   |   | Conformer 7  |   |
|  | -34.2                                   |  |   |
| Conformer 4   |   |  |   |

Figure 4.2.14 に MAO を 300 °C で 5 時間加熱した生成ガス分析した GC-MS 結果を示す。観測されたガス種は二酸化炭素、エチレン、微小なメタン、エタンおよびシクロプロパンであった。これらのガスはすべて非凝縮性ガスであり、これは加熱後に室温まで冷却し、未反応 MAO や分解生成した AA などの凝縮成分はシリンジ採取できなかつたためと考えられる。前述の C80 結果を考慮すると、MAO は 300 °C に加熱される過程において密閉容器内で自発熱重合に至っていると推測される。

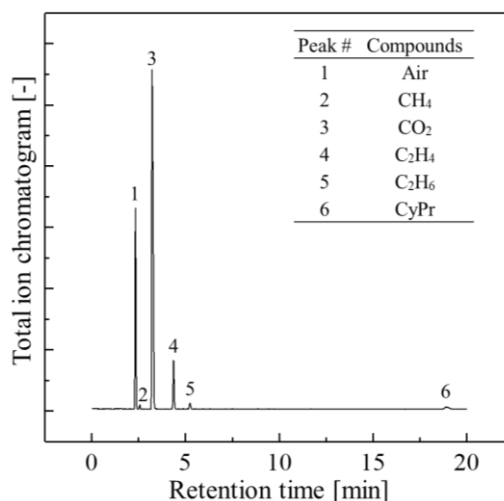


Figure 4.2.14 MAO の密閉加熱 GC-MS 結果

Figure 4.2.15 に PMAO を試料とした TG-DSC-MS-IR 結果を示す。TG-DSC より、195 から 240 °C および 390 から 460 °C の二段階でガス生成および重量減少が観測され、最終的に 500 °C において重量減少率は 76% となった。DSC シグナルから吸発熱を判断することはできなかった。IR スペクトルからは、プロピオン酸(3570, 1780, 1140 および 820 cm<sup>-1</sup>)、二酸化炭素(2350 cm<sup>-1</sup>)および水(3750, 3650 および 1520 cm<sup>-1</sup>)の生成を観測し、MS スペクトルからは質量電荷比(*m/z*) 16(CH<sub>4</sub><sup>+</sup>, O<sup>+</sup>), 28(C<sub>2</sub>H<sub>4</sub><sup>+</sup>, CO<sup>+</sup>, N<sub>2</sub><sup>+</sup>), 42(CyPr<sup>+</sup>), 44(CO<sub>2</sub><sup>+</sup>)および 74(PrA<sup>+</sup>)を観測した。本研究では、窒素を含む化合物を取り扱っていないため、*m/z* 28 のイオン種に関しては C<sub>2</sub>H<sub>4</sub><sup>+</sup> および CO<sup>+</sup> と特定することができる。MS 分析では *m/z* 18(H<sub>2</sub>O<sup>+</sup>)も観測されたが強度が非常に小さくバックグラウンドの水蒸気と区別できなかった。IR 結果から特定した凝縮成分および前述の GC-MS 結果より特定した非凝縮性ガスに基づき、TG-DSC-MS-IR 結果における発生ガスを推測する。発生ガスは、水(H<sub>2</sub>O; IR: 3750, 3650 および 1520 cm<sup>-1</sup>, MS: 観測不可)、メタン(CH<sub>4</sub>; IR: 観測不可, MS: *m/z* 16)、エチレン(C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>; IR: 観測不可, MS: *m/z* 26, 27 および 28)、エタン(C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>; IR: 観測不可, MS: *m/z* 26, 27, 28, 29 および 30)、シクロプロパン(CyPr; IR: 観測不可, MS: *m/z* 26, 27, 39, 40, 41 および 42)、二酸化炭素(CO<sub>2</sub>; IR: 2350 cm<sup>-1</sup>, MS: *m/z* 16, 28 および 44)、プロピオン酸(PrA; IR: 3570, 1780, 1140 および 820 cm<sup>-1</sup>, MS: *m/z* 26, 27, 28, 30, 45, 57, 73 および 74)である。

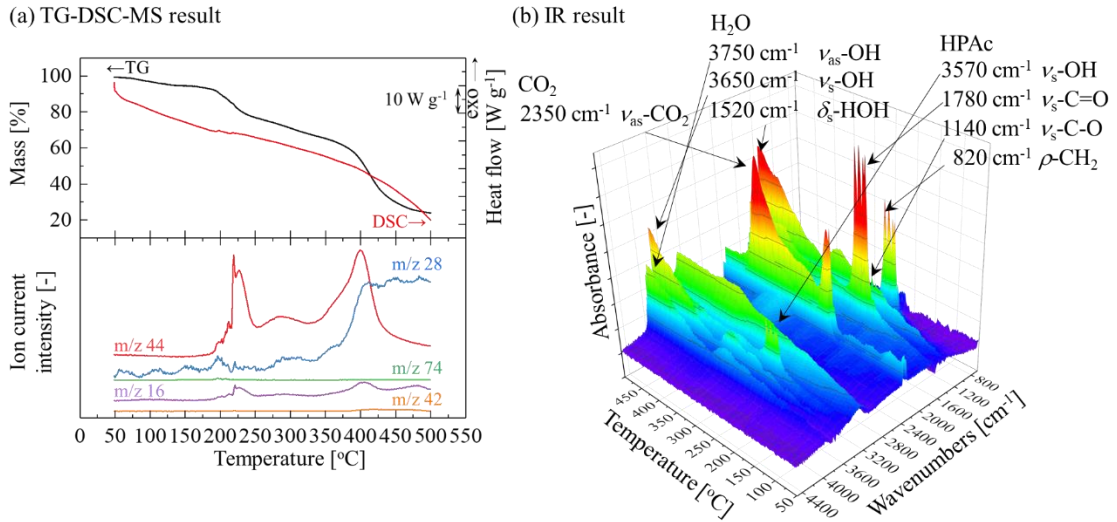


Figure 4.2.15 PMAO の TG-DSC-MS-IR 結果 (a)TG-DSC-MS 結果, (b)IR 結果

特定した生成ガスそれぞれのマスフラグメント比率を基に以下の式(4.49)~(4.54)より、ガス生成挙動を算出した。補正後の TG-DSC-MS 曲線を Figure 4.2.16 に示す。

$$\begin{aligned}
 I_{HPAc}^{total} &\cong I_{HPAc+}^{74} + I_{C_2H_5COO+}^{73} + I_{C_2H_5CO+}^{57} + I_{COOH+}^{45} + I_{C_2H_6+(HPAc)}^{30} + I_{CO+(HPAc)}^{28} \\
 &\quad + I_{C_2H_3+(HPAc)}^{27} + I_{C_2H_2+(HPAc)}^{26} \\
 &= I_{HPAc+}^{74} + \frac{6472}{9999} I_{HPAc+}^{74} + \frac{4667}{9999} I_{HPAc+}^{74} + \frac{9022}{9999} I_{HPAc+}^{74} \\
 &\quad + \frac{1458}{9999} I_{HPAc+}^{74} + \frac{8357}{9999} I_{HPAc+}^{74} + \frac{9307}{9999} I_{HPAc+}^{74} + \frac{6383}{9999} I_{HPAc+}^{74}
 \end{aligned} \tag{4.49}$$

$$I_{CO_2}^{total} \cong I_{CO_2+}^{44} + I_{CO+(CO_2)}^{28} + I_{O+(CO_2)}^{16} = I_{CO_2+}^{44} + \frac{976}{9999} I_{CO_2+}^{44} + \frac{956}{9999} I_{CO_2+}^{44} \tag{4.50}$$

$$\begin{aligned}
 I_{CyPr}^{total} &\cong I_{CyPr+}^{42} + I_{C_3H_5+}^{41} + I_{C_3H_4+}^{40} + I_{C_3H_3+}^{39} + I_{C_2H_3+(CrPr)}^{27} + I_{C_2H_2+(CrPr)}^{26} \\
 &= I_{CyPr+}^{42} + \frac{8880}{9999} I_{CyPr+}^{42} + \frac{3139}{9999} I_{CyPr+}^{42} + \frac{6732}{9999} I_{CyPr+}^{42} + \frac{3512}{9999} I_{CyPr+}^{42} \\
 &\quad + \frac{1268}{9999} I_{CyPr+}^{42}
 \end{aligned} \tag{4.51}$$

$$\begin{aligned}
 I_{C_2H_6}^{total} &\cong I_{C_2H_6+(C_2H_6)}^{30} - I_{C_2H_6+(HPAc)}^{30} + I_{C_2H_5+(C_2H_6)}^{29} + I_{C_2H_4+(C_2H_6)}^{28} + I_{C_2H_3+(C_2H_6)}^{27} \\
 &\quad + I_{C_2H_2+(C_2H_6)}^{26} \\
 &= I_{C_2H_6+(C_2H_6)}^{30} - \frac{1458}{9999} I_{HPAc+}^{74} \\
 &\quad + \frac{2151 + 9999 + 3315 + 2316}{2618} I_{C_2H_6+(C_2H_6)}^{30} - \frac{1458}{9999} I_{HPAc+}^{74}
 \end{aligned} \tag{4.52}$$

$$\begin{aligned}
I_{C_2H_4}^{total} &\cong I_{C_2H_2+(C_2H_4)}^{26} - I_{C_2H_2+(HPAc)}^{26} - I_{C_2H_2+(C_7Pr)}^{26} - I_{C_2H_2+(C_2H_6)}^{26} + I_{C_2H_4+(C_2H_4)}^{28} \\
&\quad + I_{C_2H_3+(C_2H_4)}^{27} \\
&= I_{C_2H_2+(C_2H_4)}^{26} - \frac{2266}{9999} I_{HPAc}^{74} - \frac{1268}{9999} I_{CyPr}^{42} - \frac{2316}{2618} I_{C_2H_6+(C_2H_6)}^{30} \\
&\quad + \frac{9999 + 6229 + 5280}{5280} I_{C_2H_2+(C_2H_4)}^{26} - \frac{2266}{9999} I_{HPAc}^{74} - \frac{1268}{9999} I_{CyPr}^{42} \\
&\quad - \frac{2316}{2618} I_{C_2H_6+(C_2H_6)}^{30}
\end{aligned} \tag{4.53}$$

$$I_{CH_4}^{total} \cong I_{CH_4+(CH_4)}^{16} - I_{O+(CO_2)}^{16} = I_{CH_4+(CH_4)}^{16} - \frac{956}{9999} I_{CO_2}^{44} \tag{4.54}$$

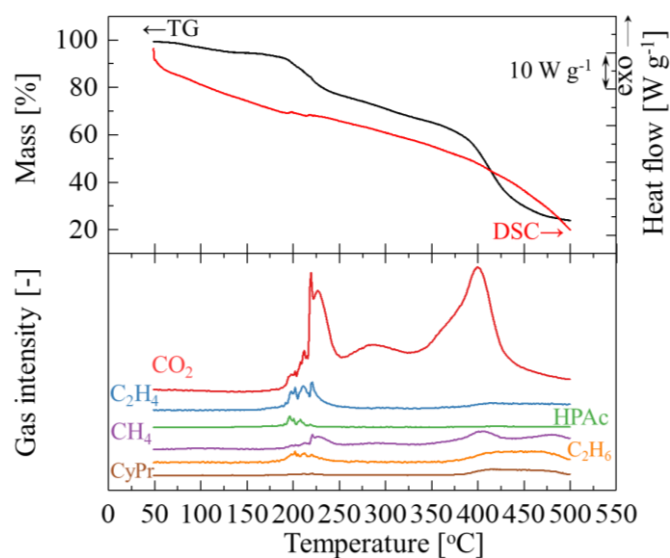


Figure 4.2.16 PMAO の TG-DSC および発生ガス強度補正結果

Figure 4.2.17 に MAO を 180 °C 以上に加熱したときに起こり得る反応機構を示す。説明の簡略化のために本スキームは反応物である MAO を DAA として表す。まず初めに 200 °C 以下で MAO は自己開始に至ることで自発熱重合を引き起こし、側鎖にカルボキシエチル構造を有する重合体 PMAO を生成する(Fig. 4.2.16 (a))。その後、195 °C 以上において PMAO の熱分解生成ガスの主成分は二酸化炭素およびエチレンであり、側鎖からプロピオン酸、エチレンおよび二酸化炭素を、もしくは水、一酸化炭素、エチレン、二酸化炭素を分解生成する(Fig.4.2.16 (b))。IR スペクトル強度に基づくと、生成ガス中のプロピオン酸は水よりも強度が大きいため、PMAO 側鎖からはプロピオン酸、エチレンおよび二酸化炭素の生成量が多いことが推測される。また、390 °C 以上において PMAO は熱分解により二酸化炭素、メタン、シクロプロパンを生成する(Fig.4.2.16 (c))。PMAO と Fig. 4.2. の PAA の熱分解生成ガスを比較すると、いずれも側鎖分解による熱分解機構であり、側鎖構造のより大きな PMAO

でより大きなガス発生および圧力発生が生じることが推測される。

AA の熱暴走リスクに関し考察すると、AA マイケル付加反応は、自己発熱による自発熱重合を引き起こすだけでなく、側鎖構造が大きくなった PMAO の熱分解による大きな圧力発生により、熱暴走後の容器破壊リスクを増大させる。4.1 で述べた AA と DAA の ARC 結果に基づくと、実際に最大到達圧力値に関して DAA の方がより大きい。マイケル付加反応が激しく進行した AA の熱暴走後のガス発生過程は、195 °C以上での MAO 重合体の熱分解(Fig.4.2.16 (b))であると考えられる。

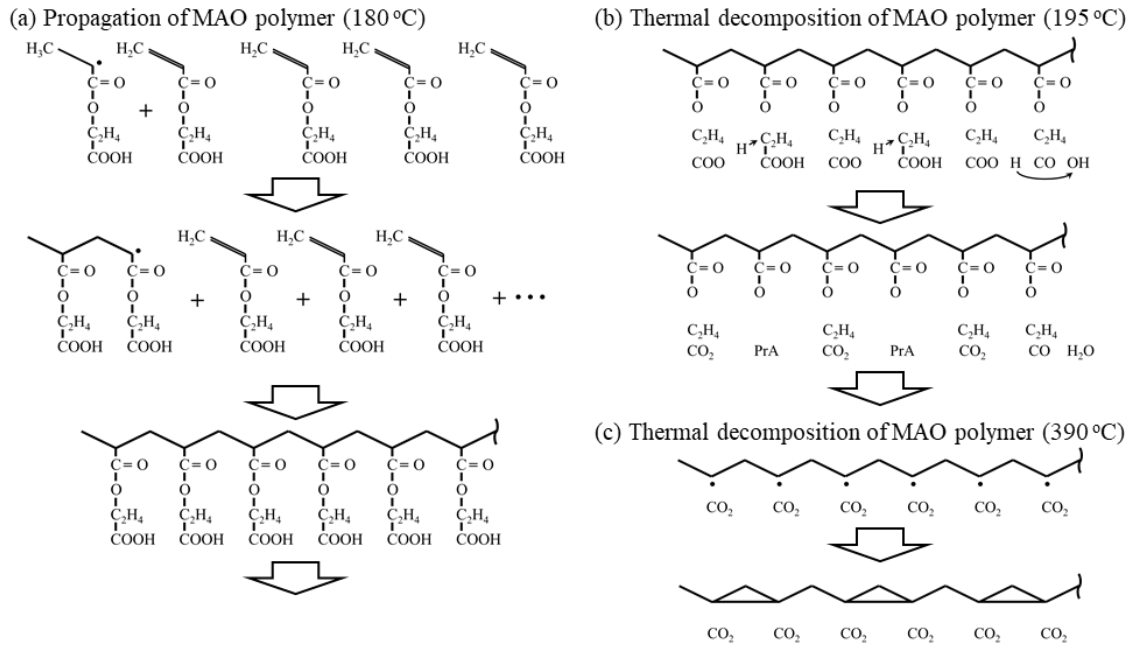


Figure 4.2.17 PMAO の熱分解反応機構

#### 4.2.2.3 アクリル酸熱暴走における水生成量の定量

Table 4.2.6 に結果を示す。加熱時の最大到達圧力は AA と DAA でそれぞれ 1.62、2.20 MPaG であった。ARC 試験と同様、次式(4.55), (4.56)よりガス化率をそれぞれ算出すると、

$$r_g [\text{mol mol}^{-1} \%] \text{ of AA} = \frac{n_g}{n_s} = \frac{\left(\frac{\Delta PV}{RT}\right)}{\frac{M_s}{MW_{AA}}} \times 100 = \frac{(P_{f,T} - P_{i,T}) \times (V_c - M_s / \rho)}{RT} \times \frac{MW_{AA}}{M_s} \times 100 \quad (4.55)$$

$$= \frac{1.62 \text{ MPa} \times (25 \text{ mL} - 4.1 \text{ g} / 1.05 \text{ g mL}^{-1})}{8.31 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1} \times 553 \text{ K}} \times \frac{72.06 \text{ g mol}^{-1}}{4.1 \text{ g}} \times 100 = 13 \%$$

$$r_g [\text{mol mol}^{-1} \%] \text{ of DAA} = \frac{2.20 \text{ MPa} \times (25 \text{ mL} - 2.2 \text{ g} / 1.21 \text{ g mL}^{-1})}{8.31 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1} \times 563 \text{ K}} \times \frac{144.12 \text{ g mol}^{-1}}{2.2 \text{ g}} \times 100 = 71 \% \quad (4.56)$$

となり、ARC 試験と同様 DAA が AA に比して大きい結果となった。試料 1 g あたりの水生

成量は AA、DAA それぞれ 1.2 %、9.1 % となり、水生成量も DAA が AA に比して大きい。これは、PAA よりも PMAO の側鎖構造が H<sub>2</sub>O を生成しやすい可能性があることを示している。

Table 4.2.6 アクリル酸熱暴走における水生成量の定量結果

|   | AA   | DAA  |
|---|------|------|
| Sample weight [g]   | 4.1  | 2.2  |
| Heating temperature [°C]  | 280  | 290  |
| Maximum Pressure at heating temperature [MPaG]                      | 1.62 | 2.20 |
| Gasification ratio $r_g$ [mol mol <sup>-1</sup> %]                  | 13   | 71   |
| Weight of the liquid after heating test [g]                         | 0.70 | 0.45 |
| Weight of water in the liquid [g]                                   | 0.05 | 0.20 |
| Amount of water produced per weight of sample [g g <sup>-1</sup> %] | 1.2  | 9.1  |

熱暴走後において系内物質の放出が引き起こるかは影響度評価に重要であり、現象としては配管継手などからの微量な漏洩、系内物質の熱分解・燃焼によるガス量の増大による急激な圧力上昇による破裂、気液平衡破綻型蒸気爆発(BLEVE)などがある。熱暴走における水生成は、これらの現象の中でも BLEVE において特に重要である。King は重合性モノマーの熱暴走において、熱暴走後の未反応液体モノマーの蒸気爆発すなわち BLEVE が影響度の大きな災害をもたらすと述べている。また、Casal らの BLEVE に関する一連の研究[12]では水の BLEVE による放出エネルギーが同量のいかなる物質よりも圧倒的に大きいことを報告している。BLEVE が生じるには、高温高圧の密閉容器に亀裂発生する直前に容器内に過熱液体、水の場合は過熱水が存在することが必要である。そこで、試験において得られた水生成率およびガス化率からそれぞれの物質が加熱温度・最高到達圧力において過熱水が存在し得るか検討した。凝縮性物質が密閉容器内にて液体で存在するかは、物質量と蒸気圧および容器気相部の体積で決定される。ある温度での蒸気圧と気相部体積から算出される蒸気物質より全体の物質量が大きければ、その物質は液体として存在し得る。重合性モノマー貯蔵容器を想定すると、熱暴走による生成物量は元のモノマー貯蔵量に比例するため、容器内の充填率が重要である。充填率が大きい貯蔵容器が熱暴走に至る場合は、生成凝縮性物質が液体で存在する可能性は大きくなる。本研究では、実験で得た水生成率、ガス化率および蒸気圧に基づき、過熱水が生成し得る密閉容器中の基準充填率  $FL_{th}$  を算出することで水の BLEVE が引き起こるシナリオを特定した。 $FL_{th}$  が小さいほど、小さい充填率の密閉容器においても水の BLEVE が生じ、密閉容器内で同じ充填率においては液体における水の比率が大きくなり BLEVE の放出エネルギーが増大する。実験条件および結果に基づく  $FL_{th}$  は次式(4.57)より算出される。

$$FL_{th} [\%] = 1 - \frac{n_s \times \frac{r_g}{100} \times RT}{P_v \times V} \times 100 \quad (4.57)$$

また蒸気圧  $P_v$  は熱暴走後に生成した水と AA の混合溶液の値を Raoult 則に基づき次式(4.58)より求めた。

$$P_v(T) = \left\{ \frac{r_w \times M_s}{MW_w} \times p_w(T) + x_{AA} \times \frac{1}{MW_{AA}} \times p_{AA}(T) \right\} \times \left\{ \frac{r_w \times M_s}{MW_w} + x_{AA} \times \frac{1}{MW_{AA}} \right\}^{-1} \quad (4.58)$$

ここで、添え字  $w$  は水、 $AA$  はアクリル酸の値であることを表わす。各蒸気圧の分圧はそれぞれの Antoine 定数[13]より求めた。以上より、AA および DAA の  $FL_{th}$  は次式(4.59), (4.60)にて

$$FL_{th} [\%] \text{ of AA} = 1 - \frac{n_s \times \frac{r_g}{100} \times RT}{P_v \times V} \quad (4.57)$$

$$= 1 - \frac{\frac{4.1 \text{ g}}{72.06 \text{ g mol}^{-1}} \times \frac{13}{100} \times 8.31 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1} \times 553 \text{ K}}{2.9 \text{ MPa} \times 25 \text{ mL}} \times 100 = 25 \%$$

$$FL_{th} [\%] \text{ of DAA} = 1 - \frac{\frac{2.2 \text{ g}}{144.12 \text{ g mol}^{-1}} \times \frac{71}{100} \times 8.31 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1} \times 563 \text{ K}}{4.4 \text{ MPa} \times 25 \text{ mL}} \times 100 = 15 \% \quad (4.58)$$

となった。DAA の  $FL_{th}$  は AA に比して小さく、より小さい充填率の密閉容器においても水の BLEVE が生じ、AA と DAA で同じ充填率の密閉容器においてはより大きなエネルギーを放出する BLEVE が生じることが分かった。

#### 4.3 重合性モノマーの熱暴走リスクシナリオ特定

これまでの反応解析結果に基づき、本研究における対象物質である AA および MA の熱暴走におけるリスクシナリオを整理した。Figure 4.3.1 に AA および MA 貯蔵プロセスにおけるリスクシナリオおよび防御層をイベントツリー方式で整理した図を示す。

結果系シナリオにおける影響度の程度を「品質限界」、「熱暴走限界」、「制御不能」の 3 つに区分して表現した。貯蔵プロセスの温度監視は必須であり、温度監視がない場合、タンク内のすべてのシナリオが「制御不能」の領域と判断せざるを得ない。リスクシナリオは、プロセス温度が最適温度である 25 °C を逸脱したときを起点として考える。

第三章で述べた品質基準(純度 98%)までに逸脱した温度の軌道修正が不可能であれば影響度は「品質限界」の領域内の経済的損失となる。防御層として温度検知と逸脱温度の軌道修正である冷却が考えられ、これが第一の防御層と考えられる。品質限界が定量できていれば、DCS (Distributed Control System)における容器内温度履歴から品質限界を予測できるため、より具体的な対応の検討が可能である。また、反応解析で得られた反応 kinetics と貯蔵容器の想定放熱速度に基づき温度挙動の異常を早期に発見する Early Warning Detection System に類似するシステムの構築も非常に有効である。

AA の場合は品質限界からさらにマイケル付加により温度逸脱がさらに進行し、熱暴走限



界の状態に至る時点でほとんどの内容物がマイケル付加物や重合物等になる。そのため、たとえ熱暴走後の貯蔵容器からの物質放出を防御できたとしても著しい経済損失を被る。

MA の場合は第三章で述べた通り、十分なラジカル禁止剤を含んでいれば品質限界および熱暴走限界に至る可能性を極小化できる。一方で比較的蒸気圧が高い物質であるため温度逸脱によるタンク内圧上昇によるリスクシナリオを想定する必要がある。

さらに温度逸脱による内容物の蒸発または熱分解により内圧が設備耐圧を超えると物質放出が起これ、プラント敷地内対応や地域防災計画による対応を要する。ここでの設備耐圧とは、設備設計時の許容圧力値ではなく設備の経年劣化を加味した値や、溶接部などの脆弱部の限界圧力値を指す。「設備耐圧までの反応停止」の防御層が突破される可能性を増大させる現象としては、内容物沸点以上の温度逸脱による容器内部が正圧となること、重合物による緊急停止剤注入ラインの閉塞がある。これらの現象により冷却水や希釈剤、停止剤などの注入が不可能となり反応停止が困難となる。さらに放圧した場合に系外周辺に着火源があれば、可燃性蒸気による火炎形成や爆発が引き起これ放射熱や爆風圧による影響度を局所化する対応が必要になる。放出物質の毒性・放射熱・爆風圧などの影響度は発生ガス分析などの反応解析により特定した暴走反応の生成物に基づき推定できる場合がある。一方、放圧に失敗した場合は容器破裂および BLEVE が発生する可能性があり、プラント敷地内の運転員は冷却や反応停止の操作より、貯蔵容器からの退避を優先する必要がある。

Basic Acrylic Monomer Manufacturers (BAMM) の指針[14]では、AA 温度が 60 °C に達する場合、運転員は貯蔵容器、タンクおよびトレーラーから少なくとも 0.5 マイル (約 800 m) は退避する必要があると述べている。また、European Basic Acrylate Manufacturers (EBAM) の指針[15]では、AA 温度が 50 °C に達した場合、貯蔵容器には近づかないように注意を促している。これらの避難基準である 60 または 50 °C は、本論文第三章で算出したマイケル付加と自発熱重合の発熱速度に基づく SAPT 予測結果 49 °C と概ね一致している。したがって、反応解析により明らかとしたマイケル付加および自発熱重合の kinetics が、上記指針における避難基準となる温度の根拠となる。実際に Krause らの国連 H-2 試験[4]では、AA マイケル付加により 20 °C から徐々に温度が上昇し熱暴走に至ることが実証されている。

アクリル酸・アクリル酸メチル貯蔵プロセス

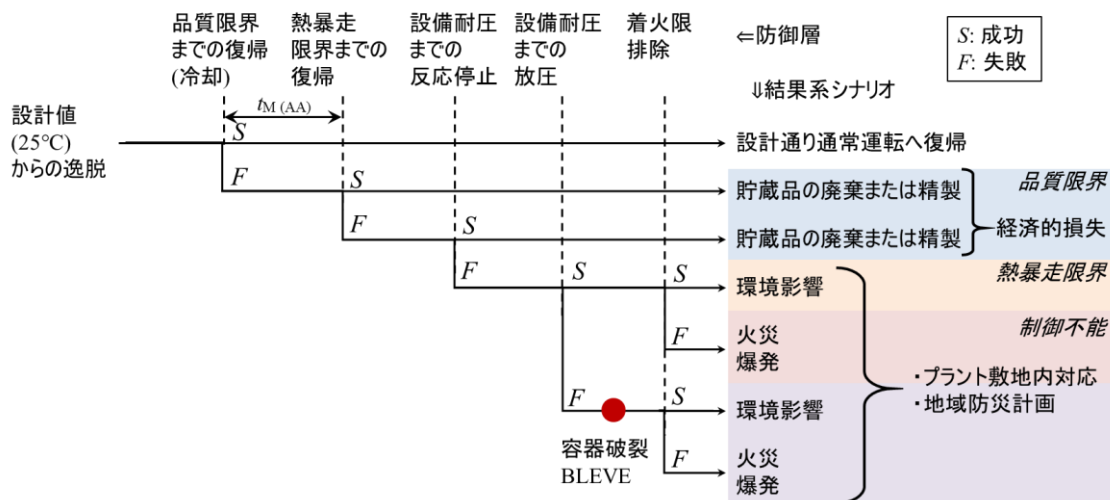


Figure 4.3.1 アクリル酸およびアクリル酸メチル貯蔵プロセスにおけるリスクシナリオ

AA 貯蔵プロセスに関しては、AA の高融点(13 °C)に起因する冬季融解操作に起因するリスクシナリオを検討した。融解操作に用いる熱源温度の差異によって下記 2 パターンのシナリオが想定される。

(1) AA を 150 °C 以上の熱源を用いて過熱した場合

本シナリオでは AA モノマーがマイケル付加をほとんど引き起こさずに自発熱重合に至ると考えられる。シナリオの影響度は 4.2.2.1 および 4.2.2.3 の結果から、タンクの充填レベルに依存する。充填率が大きい場合、自発熱重合による自己加速的な重合物熱分解を引き起こす可能性は大きくなり、タンクが破壊される危険性も増大する。また、充填レベルが 25% より大きいと、ポリマーの熱分解により発生した水が過熱液体として存在し、タンク内に亀裂が発生した後の BLEVE の放出エネルギーが増大することでの影響度が大きくなる。

(2) AA を 100 °C 以下の熱源(スチームなど)を用いて過熱した場合

本シナリオでは、AA マイケル付加が進行することで温度が更に上昇し、MAO が蓄積した状態で自発熱重合が開始する。このとき、マイケル付加物は重合して発熱を引き起こした後、PMAO の熱分解が生じる。これにより、4.2.2.3 の結果から、より大きな圧力が発生し、シナリオ(1)よりも低い充填率 15% で過熱水による BLEVE が生じ得る。シナリオ(1)と(2)の比較に戻ると貯蔵温度を逸脱してからマイケル付加反応が進行し、熱暴走に至るまでの時間  $t_M$  が長期間であるほど、過熱水 BLEVE によりシナリオの影響度が増大することが予測される。このシナリオが AA 貯蔵・輸送プロセスにおける最悪シナリオだと想定される。

以上のように、事前の反応解析により過酷なシナリオを特定し、最終的には最悪シナリオを特定することでプロセス制御システム設計やプラント敷地内対応および地域防災計画などの防御層設定における意思決定を支援することができると考えられる。

#### 4.4 まとめ

本章では、防御層が突破されて熱暴走が生じた際の現象に関し解析した。

はじめに小規模熱暴走試験により熱暴走時の自己発熱速度や圧力上昇速度等を測定し、起こり得るリスクシナリオを特定した。AAにおいては、容器内の充填率とマイケル付加物の蓄積量が大きいほど自己発熱速度、圧力上昇速度が増大し、それに伴い熱暴走リスクも増大することが分かった。また、充填率の増大は放圧ラインの閉塞を引き起こす危険性を増大させることも予想された。MAにおいては、MAが高蒸気圧を有しているため、熱暴走による未反応モノマー蒸気の圧力上昇による容器破壊シナリオが想定された。充填率やマイケル付加物蓄積量などの解析条件再設定し解析することでリスクシナリオ特定に有効な結果が得られた。

熱暴走における圧力上昇の原因となる生成物を定性および定量把握するために発生ガス分析、水生成量の定量を実施し、さらにリスクシナリオを特定した。重合物熱分解はモノマー構造により三つに大別でき、それぞれで異なるシナリオを特定した。またAAに対しては熱暴走における水生成量を定量することで、BLEVEの放出エネルギーを増大させる可能性について検討した。過熱水のBLEVEが発生するリスクに関してもマイケル付加物の蓄積がリスク増大につながる事が明らかとなった。

最終的に第二章、第三章での結果を総括してAAおよびMA貯蔵プロセスにおけるリスクシナリオをイベントツリー形式で整理し、品質限界、熱暴走限界、制御不能の三つの領域に分け、リスクシナリオおよび防御層を検討した。反応解析により取得した情報は、シナリオ進展が生じる温度や充填率などの基準定量化に有用であることが示された。シナリオが進展する基準を定量化することで、プロセス制御システム設計やプラント敷地内対応および地域防災計画などの防御層をより具体的に設定することが可能となる。

#### 第四章 参考文献

- [1] J. J. Maurer, D. J. Eustace, C. T. Ratcliffe, Thermal characterization of poly (acrylic acid), *Macromolecules*, 20 (1987) 196-202.
- [2] R. P. Lattimer, Pyrolysis mass spectrometry of acrylic acid polymers, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 68 (2003) 3-14.
- [3] S. Dubinsky, G. S. Grader, G. E. Shter, M. S. Silverstein, Thermal degradation of poly (acrylic acid) containing copper nitrate, *Polymer Degradation and Stability*, 86 (2004) 171-178.
- [4] G. Krause, K. D. Wehrstedt, M. Malow, K. Budde, J. Mosler, Safe Transport of Acrylic Acid in Railroad Tank Cars. Part 1: Determination of the Self - Accelerating Decomposition Temperature, *Chemical Engineering & Technology*, 37 (2014) 1460-1467.
- [5] I. M. Alecu, J. Zheng, Y. Zhao, D. G. Truhlar, Computational thermochemistry: scale factor databases and scale factors for vibrational frequencies obtained from electronic model chemistries, *Journal of Chemical Theory Computation*, 6 (2010) 2872–2887.
- [6] B. Mennucci, E. Cancès, J. Tomasi, Evaluation of solvent effects in isotropic and anisotropic dielectrics and in ionic solutions with a unified integral equation method: theoretical bases, computational implementation, and numerical applications, *Journal of Physical Chemistry B*, 101 (1997) 10506–10517.
- [7] A. V. Marenich, C. J. Christopher, D. G. Truhlar, Universal solvation model based on the generalized born approximation with asymmetric descreening, *Journal of Chemical Theory and Computation*, 5 (2009) 2447-2464.
- [8] S. Tsuge, H. Ohtani, C. Watanabe, *Pyrolysis-GC/MS data book of synthetic polymers: pyrograms, thermograms and MS of pyrolyzates*, Elsevier, Amsterdam, (2011).
- [9] P. J. Linstrom, W. G. Mallard, NIST Chemistry WebBook. NIST standard reference database number 69. Eds. National Institute of Standards and Technology. <http://webbook.nist.gov>. (Accessed 12/28/2020.)
- [10] V. Casson, T. Snee, G. Maschio, Investigation of an accident in a resins manufacturing site: The role of accelerator on polymerisation of methyl methacrylate, *Journal of hazardous materials*, 270 (2014) 45-52.
- [11] R. King, King's Safety in the Process Industries. Butterworth-Heinemann Ltd (1990).
- [12] B. Hemmatian, J. Casal, E. Planas, D. Rashtchian, BLEVE: the case of water and a historical survey, *Journal of Loss Prevention in Process Industries*, 57 (2019) 231–238.
- [13] C. L. Yaws, H. C. Yang, To estimate vapor pressure easily. Antoine coefficients relate vapor pressure to temperature for almost 700 major organic compounds, *Hydrocarbon Processing*, 68 (1989) 65-68.
- [14] Basic Acrylic Monomer Manufacturers, Inc., *Acrylic acid - a summary of safety and handling*, 4th ed, Basic Acrylic Monomer Manufacturers, Inc., (2013). Accessed 12/28/2020: <http://static1.1.sqspcdn.com/static/f/1048690/24660399/1396448145210/ACRYLIC+ACID+a+Summary+of+Safety+and+Handling++4th+Edition+-+BAMM.pdf?token=G6aWMpeMXyhtDLrzgp3S7wz2FHI%3D>
- [15] European Basic Acrylic Monomer group, *Safe handling and storage of acrylic acid*, 3rd ed, European Basic Acrylic Monomer group, (2012). Accessed 12/28/2020: [https://www.petrochemistry.eu/wp-content/uploads/2018/04/EBAM\\_AA\\_Safe\\_ScreenVersion.pdf](https://www.petrochemistry.eu/wp-content/uploads/2018/04/EBAM_AA_Safe_ScreenVersion.pdf)

## 第五章 結論

本論文の結論として研究目的である「重合性モノマーの反応機構解明および反応解析に基づく想定プロセス内の異常反応・熱暴走の現象理解」に対してこれまでに得た研究成果について述べる。また、目的達成に向けた課題を抽出、整理した。

### 4.1 本研究の成果

本研究の目的は重合性モノマーの反応機構解明および反応解析に基づく想定プロセス内の異常反応・熱暴走の現象理解である。これによりプロセス安全のための事前の反応解析・リスクシナリオ抽出・防御層設定といった一連の取り組みに対するフレームを考案する。研究における解析対象の重合性モノマーであるアクリル酸(以下、AA と略記)およびアクリル酸メチル(以下、MA と略記)が示す反応に対し解析に基づき、特定プロセスにおけるリスクシナリオ特定および防御層設定を実施した。これらの複雑過程を有する反応を容易に引き起こす重合性モノマーに対して、反応解析結果やプロセス限界条件定量結果から推定したリスクシナリオに基づき解析条件を再設定した解析を実施した。事前の反応解析による現象理解が有する、リスクシナリオ特定と防御層設定における有効性を示した。

第二章では、AA および MA 反応生成物やその発熱量、kinetics 情報を取得するため発熱反応解析を実施した結果について述べた。反応解析により発熱量と反応速度を取得し、これらの積で表される発熱速度式を求めた。取得した発熱速度より、熱および物質収支に基づき任意プロセスにおける最適条件の推定が可能となる。解析においては複数のアプローチを簡易手法から段階的に検討することで複数の反応に対し発熱速度を把握した。密閉セル示差走査熱量測定(SC-DSC)結果からは、AA および MA の自己開始による自発熱重合反応、禁止剤および酸素との反応による誘導期を観測し、Friedman plot によりそれぞれ反応速度を算出した。AA と MA を比較すると、酸素との反応に差異があると推測され、酸素は AA ではより反応抑制の方向に、MA では反応開始後に促進する方向に作用すると考えられた。AA に関してはマイケル付加反応を解析する目的で、実験試料としてラジカル禁止剤を過剰に添加したものを再設定して等温試験を実施し速度式を算出した。速度式はフィッティングにより頻度因子  $2.41 \times 10^8 \text{ s}^{-1}$ 、活性化エネルギー  $98 \text{ kJ mol}^{-1}$  を示す 2.5 次反応と算出された。また高感度熱量測定により広範な温度条件において AA マイケル付加が示す反応挙動を捉えることに成功し、発熱量を  $100 \text{ J g}^{-1}$  と実測した。速度式はフィッティングにより頻度因子  $3.45 \times 10^5 \text{ s}^{-1}$ 、活性化エネルギー  $78.8 \text{ kJ mol}^{-1}$  を示し、反応次数は温度の関数  $n(T) = 3.0 - 750/T$  となった。上記二つの速度式の比較により、高感度熱量測定から得た速度式がより広範な温度条件で良い予測を与えた。さらに、純理論的な詳細反応モデリングにより、AA マイケル付加をシミュレーションし、実験値で検証した結果、一部の温度条件では実験値を再現したが、改善の余地が見られた。結果に基づく AA マイケル付加反応機構は、AA アニオンが起

点となることを示した。AA アニオンを捕捉安定化させる添加剤を加えることで、プロセス中における高温逸脱時の AA マイケル付加の緊急停止が可能になる可能性を見出した。このように詳細反応機構解析は、リスクシナリオ特定および対策の考案が可能となるため、化学反応の熱危険性評価に有効であると考えられる。

第三章では、第二章で取得した AA、MA の自発熱重合、および AA マイケル付加の発熱速度より貯蔵プロセスにおける温度逸脱時に軌道修正が不可能となる限界条件を定量した。

本研究では、生産効率および品質の観点で軌道修正が不可能と判断する品質限界と、安全性の観点で熱暴走による軌道修正が不可能となる熱暴走限界といった二つの限界を定量化した。AA マイケル付加により 5°C 逸脱が 1 か月継続すると、品質基準である 2%劣化することが予測された。AA の熱暴走に関して、マイケル付加および自発熱重合の発熱速度に基づけば 74 °C で猶予時間が 24 時間となることが分かった。また、MA に関しては十分なラジカル禁止剤を添加すれば、沸点 80 °C 以下では熱暴走に至るまでに 12000 時間以上の猶予があることが分かり、熱暴走開始の危険性は比較的低いことが分かった。このように、発熱速度式が取得できれば任意温度の品質劣化限界や熱暴走限界の定量が可能となる。

本研究における解析手法より簡易に発熱反応解析やプロセス限界条件定量を実施する手法について検討した。ここでは重合性モノマーに加えて熱危険性が懸念される合計 9 種の化学物質を対象に手法の有効性を検証した。ARC 測定において  $\phi$  補正をしない発熱開始温度であれば、提案した予測手法では保守的な予測が可能となり有効性が示された。本予測法は、ARC をはじめとする断熱試験による詳細検討の前段階に行う簡易試験法として利用することが有効であると考えられる。

第四章では、防御層が突破されて熱暴走が生じた際の現象に関し解析しリスクシナリオを特定した。はじめに小規模熱暴走試験により熱暴走時の自己発熱速度や圧力上昇速度等を測定し、起こりうる熱暴走シナリオを特定した。AA においては、容器内の充填率とマイケル付加物の蓄積量が大きいほど自己発熱速度、圧力上昇速度が増大し、リスクを増大させることが分かった。また、充填率の増大は放圧ラインの閉塞を引き起こすことも予想された。MA においては、MA が高蒸気圧を有しているため、熱暴走による未反応モノマー蒸気の圧力上昇による容器破壊シナリオが想定された。充填率やマイケル付加物蓄積量などの解析条件再設定し解析することでリスクシナリオ特定に有効な結果を得られた。

熱暴走における圧力上昇の原因となる生成物を定性および定量把握するために発生ガス分析、水生成量の定量を実施し、さらにリスクシナリオを特定した。重合物熱分解はモノマー構造により三つに大別でき、それぞれで異なるシナリオを特定した。また AA に対しては熱暴走における水生成量を定量することで、BLEVE の放出エネルギーを増大させる可能性について検討した。過熱水の BLEVE が発生するリスクに関してもマイケル付加物の蓄積がリスク増大につながるということが明らかとなった。

最終的に第二章、第三章での結果を総括して AA および MA 貯蔵プロセスにおけるリスクシナリオをイベントツリー形式で整理し、品質限界、熱暴走限界、制御不能の三つの領域に分け、リスクシナリオを特定し防御層を検討した。

#### 4.2 今後の課題

##### ・自発熱重合の反応速度モデリングおよび熱力学データ取得

本研究では熱分析を用いて、自発熱重合の総括的な反応速度式を得た。一方で、より広範な温度条件、組成条件における自発熱重合の進展を予測し、反応制御に繋げるためには、自己開始やラジカル成長など素反応レベルでの理解に基づくモデリングが必須である。自己開始に関しては非断熱過程でのスピン禁制反応モデリングが必要であり、成長反応等の生成物に関しても厳密には無限大の化学種(単量体～無限大量体)を取り扱う必要がある。これらのモデリング技術は最新の研究において取り組まれているが、ラジカル禁止剤や酸素との反応に関して素反応レベルで考慮することが課題である。また、重合物のような巨大分子の高精度エネルギー計算にはコストが過剰になるため、新規計算法の開発が必要である。

##### ・流体モデリングとの連成に基づくプロセス限界条件定量

本研究では化学反応に焦点を当て解析を実施した。プロセス限界条件定量においても、特定の温度、圧力などの分布が一切ない様な系を想定して限界条件を定量した。実際の化学プロセスにおいては、3次元的に分布が存在するため化学反応モデリングと流体现象モデリングとの連成によって現象を予測する必要がある。

##### ・理論に基づく熱暴走危険性解析手法の開発

化学品製造企業や事業所では組織が有する限られたリソースで熱暴走危険性解析を実施しなければならない。よりコストの小さい解析法から、断熱測定などの比較的大きなコストを要する解析法の必要性を明確化させ詳細検討を着実に遂行する解析フローを理論に基づいて構築していく必要がある。本研究で提案した SC-DSC による ARC 測定結果の予測はその足掛かりである。小スケール短期間の解析法に基づき、より大スケール長期間の減少を良好に再現する解析フローを構築するには、それぞれの試験条件(試料量や気相体積など)と結果の関係をより精緻に整理する必要がある。

##### ・防御層設定のための分析

本研究で理解した化学物質の異常反応および熱暴走現象に基づきどのように防御層を設定すべきかに関しては残課題となった。防御層設定のためには、イベントツリーにおいて、どのような操作や過程によって  $F$ (失敗)のイベントへ進展するかを現実的に分析する必要がある。防御層を考える上では、たとえば、設備耐圧までの反応停止はどのような場合に可能/不可能かを明確にするための論理的な分析が必要である。

## 論文および学会発表業績

学術雑誌に発表した論文(査読有り)

1. **M. Fujita**, Y. Izato, A. Miyake, Kinetics analysis of spontaneous thermal polymerization of acrylic acid, *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*. (Online published)
2. **M. Fujita**, Y. Izato, A. Miyake, Thermal and evolved gas analyses of Michael addition oligomers of acrylic acid. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*. (Online published)
3. **M. Fujita**, Y. Izato, Y. Iizuka, A. Miyake, Thermal hazard evaluation of runaway polymerization of acrylic acid, *Process Safety and Environmental Protection*, 129, 339-347 (2019)
4. **M. Fujita**, Y. Iizuka, A. Miyake, Thermal and kinetic analyses on Michael addition reaction of acrylic acid. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 128, 1227-1233 (2017)
5. M. Ando, **M. Fujita**, Y. Izato, A. Miyake, Autocatalytic reaction mechanism of nitric acid and formic acid mixtures based on thermal and in-situ Raman spectroscopic analyses, *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*. (Online published)

国際会議発表論文

1. **M. Fujita**, Y. Izato, A. Miyake, Kinetics analysis of spontaneous thermal polymerization of acrylic acid, International Conference on Loss Prevention, Process Safety, and Thermal Analysis in Chemical and Coal Industries, Yunlin, Taiwan, November 2019  
**【Best Paper Award / Student Travel Grant 受賞】**
2. **M. Fujita**, Y. Izato, A. Miyake, Kinetic analysis of spontaneous thermal polymerization of polymerizing substances, 5th Central and Eastern European Committee for Thermal Analysis and Calorimetry, Rome, Italy, August 2019
3. **M. Fujita**, Y. Izato, A. Miyake, Evolved Gas Analysis of Acrylate Polymers Formed by Thermal Polymerization, The Seventh International Symposium the New Frontiers of Thermal Studies of Materials, Kanagawa, Japan, November 2019
4. **M. Fujita**, Y. Izato, A. Miyake, Kinetic analysis of spontaneous thermal polymerization of polymerizing substances, International Conference for Young Researchers and Students on Thermal Analysis and Calorimetry, Rome, Italy, August 2019
5. **M. Fujita**, Y. Izato, A. Miyake, Ab initio modeling for Michael addition reaction of acrylic acid, The 4th International Symposium on Process Chemistry, Kyoto, Japan, July 2019
6. **M. Fujita**, Y. Izato, A. Miyake, Thermal hazard analysis of polymerizing substance, 2nd J. Thermal Analysis and Calorimetry Conference, Budapest, June 2019
7. **M. Fujita**, Y. Izato, Y. Iizuka, A. Miyake, Thermal hazard analysis on an acrylic acid runaway polymerization, 12th European Symposium on Thermal Analysis and Calorimetry, PS2.055, Brasov, Romania, September 2018
8. **M. Fujita**, Y. Izato, Y. Iizuka, A. Miyake, Evolved gas analysis on Michael addition oligomers of acrylic acid, 12th European Symposium on Thermal Analysis and Calorimetry, PS2.056, Brasov, Romania, September 2018



9. M. Ando, **M. Fujita**, K. Shiota, Y. Izato, A. Miyake, Kinetic analysis of oxidation reaction of nitric acid/ formic acid, LPPSTA, Yunlin, Taiwan, November 2019
10. M. Ando, **M. Fujita**, Y. Izato, A. Miyake, In situ analysis of liquid phase oxidation of nitric acid/formic acid mixtures using thermal and Raman spectroscopic analyses, The 4th International Symposium on Process Chemistry, Kyoto, Japan, July 2019

#### 国内会議発表論文

1. **藤田道也**, 塩田謙人, 伊里友一郎, 飯塚義明, 三宅淳巳, 微小発熱反応を呈する化学物質の熱危険性解析に関する研究, 第 53 回安全工学研究発表会, 11-14, Online (2020)
2. **藤田道也**, 塩田謙人, 伊里友一郎, 三宅淳巳, アクリル酸熱重合反応の速度論解析, 火薬学会 2020 年度春季研究発表会, 1, Online (2020)
3. **藤田道也**, 伊里友一郎, 三宅淳巳, 重合性モノマー熱重合物の熱分解生成ガス分析, 第 52 回安全工学研究発表会, 新潟 (2019)
4. **藤田道也**, 小泉勇斗, 安藤真歩子, 塩田謙人, 伊里友一郎, 飯塚義明, 三宅淳巳, 熱量計測における反応性化学物質の発熱開始温度に関する研究, 第 52 回安全工学研究発表会, 新潟 (2019)
5. **藤田道也**, 伊里友一郎, 三宅淳巳, 重合性モノマー熱重合反応速度解析, 化学工学会横浜大会, C116, 横浜(2019) 【学生奨励賞受賞】
6. **藤田道也**, 伊里友一郎, 三宅淳巳, アクリル酸マイケル付加反応の詳細反応機構, 火薬学会 2019 年度春季研究発表会, 26, 東京 (2019) 【優秀講演賞受賞】
7. **藤田道也**, 飯塚義明, 伊里友一郎, 三宅淳巳, アクリル酸マイケル付加オリゴマーの暴走反応危険性解析, 第 54 回熱測定討論会, 162, 横浜 (2018)
8. **藤田道也**, 飯塚義明, 伊里友一郎, 三宅淳巳, アクリル酸重合暴走危険性評価, 第 51 回安全工学研究発表会, 91-92, 金沢 (2018)
9. 安藤真歩子, **藤田道也**, 伊里友一郎, 三宅淳巳, 硝酸/ギ酸混合系の自触媒反応機構解析に基づく誘導期の予測, 第 53 回安全工学研究発表会, 17-18, Online (2020)
10. 渡辺結起乃, 出口義国, 河野雅史, 小泉勇斗, **藤田道也**, 伊里友一郎, 三宅淳巳, ジメチルスルホキシドの酸による自触媒反応機構, 第 53 回安全工学研究発表会, 15-16, Online (2020)
11. 安藤真歩子, **藤田道也**, 伊里友一郎, 三宅淳巳, 硝酸/ギ酸混合系の酸化反応機構解析, 火薬学会 2019 年度秋季研究発表会, 3, 沖縄 (2019)
12. 小泉勇斗, **藤田道也**, 塩田謙人, 伊里友一郎, 飯塚義明, 三宅淳巳, 蒸留プロセスにおけるプロセスハザード分析法, 第 52 回安全工学研究発表会, 新潟 (2019)
13. 安藤真歩子, **藤田道也**, 伊里友一郎, 小泉勇斗, 三宅淳巳, 熱分析-ラマン分光同時測定による硝酸/ギ酸混合系の液相反応解析, 火薬学会 2019 年度春季研究発表会, 25, 東京 (2019)
14. 鈴木理沙, **藤田道也**, 伊里友一郎, 三宅淳巳, 産業廃液処理施設におけるプロセスハザード分析法, 83-84, 金沢 (2018)

## 謝辞

本研究の進捗は多くの方々のご指導、ご支援、ご協力によるものです。ここに記して深く感謝の意を表します。

責任指導教員である横浜国立大学先端科学高等研究院 三宅淳巳教授には研究だけでなく研究生活のすべてにおいてご指導いただきました。多くのご高配、激励を賜り、ここまで学究の道を歩むことができました。

審査委員である横浜国立大学リスク共生社会創造センター 野口和彦客員教授には本論文の対象のより外側の視点からリスクマネジメントの考え方をご指導いただき、激励いただきました。

横浜国立大学環境情報研究院 大谷英雄教授、大矢勝教授、澁谷忠弘教授には審査会において貴重なご意見、ご助言を賜りました。

越光男教授には計算化学および化学反応論に関し貴重なご指導をいただきました。

半井豊明教授にはプロセス安全の国際標準や指針に関しご指導いただきました。

伊里友一朗助教には本論文をはじめ、研究成果に関し多くのご意見、激励をいただきました。

塩田謙人助教、稗貫峻一助教、中山穰助教には本論文執筆において多くのご助言や激励を賜りました。

横浜国立大学三宅研究室の学生、研究員および職員の方々には研究において多大なるご協力をいただきました。

家族と友人には研究生生活を心身ともに支えていただきました。

故飯塚義明博士には全身全霊で洗練されたプロセス安全論を惜しみなく叩き込んでいただきました。反応解析の基礎から真理を探究する姿勢など、議論を通じて学ぶことができました。感謝とともにこの論文を捧げます。