

アゾジカルボンアミドと酸化剤の反応

山崎謙一, 古賀道生[†], 津留壽昭

九州産業大学工学部物質生命化学科 〒813-0004 福岡県福岡市東区松香台2-3-1

[†]Corresponding address: m.koga@ip.kyusan-u.ac.jp

2005年11月4日 受付 2006年4月6日 受理

要旨

アゾジカルボンアミドの熱分解機構は明確にされていないが、熱分解すると一酸化炭素とアンモニアガスが発生することはわかっている。本研究では、アゾジカルボンアミドの熱分解機構解明のために熱分析を行い、その反応機構について検討した。また発生ガス成分改善についても検討するため、酸化剤混合系の熱分解について検討し、以下の結果を得た。

- 1) アゾジカルボンアミド単体の熱分解における反応機構を推定した。また熱分解は、分解温度によって反応が変化することが確認された。
- 2) 酸化銅を混合した場合において、反応中に生成するラジカルと酸化銅の反応により一酸化炭素の発生を抑制する効果が得られた。
- 3) 過塩素酸カリウムを混合しても反応に変化が見られなかったが、触媒として活性炭を加えれば効果が得られることが確認された。

1. 緒言

近年、ガス発生剤は、自動車用エアバックの普及もあり、工業的に広く利用されるようになってきている。当初使用されていたアジ化ナトリウムが安全性において問題を抱えていたため、アジ化ナトリウムに替わるガス発生剤が多くの薬剤で研究されている。発泡剤は、人工多孔質物質(主にプラスチック発泡体)生成に用いられ、比較的低温で分解し、発生ガス量が多いことなどが条件で、ガス発生剤と同様な性質を有している¹⁾。中でもアゾジカルボンアミド(以下、ADCA)は、最もポピュラーな発泡剤のひとつであるが、有機系であるため、複雑な熱分解機構により反応機構の解明が困難である^{2), 3)}。また発生ガス成分に問題を抱えており、成分中に一酸化窒素とアンモニアガスを含む。

これら発生ガス成分改善については、生成量が微量であることもあって、アンモニアによる設備の腐食等の事故例がいくつか挙げられているにも関わらず、対策が遅れているのが現状である。

また、ADCAを使用するプラスチック系発泡体は、工業的に反応が低温に制限されるため、反応に用いる適当な酸化剤を選択するのは困難である⁴⁾。

本研究では、熱分析によりADCAの熱分解機構を解析し、また発生ガス成分改善のため、酸化剤との反応についても熱分析およびガス成分分析を用いて検討した。

2. 実験

2.1 試料

ADCAは大塚化学(株)提供の工業品を未処理のまま使用した。酸化剤には過塩素酸カリウム、硝酸カリウム、酸化銅、過酸化カルシウムを選択し、モル比1:1で混合したものを試料とした。また三成分系としては過塩素酸カリウムに触媒として活性炭を20%添加したものを試料とした。

2.2 実験方法

熱分析はセイコー電子工業(株)製、示差熱重量同時測定装置TG/DTA-300, SSC5000TAステーションを用いた。残渣成分の分析には理学電気工業(株)製、粉末X線回折装置ガイガーフレックスRADⅢA, 日本分光工業(株)製、FT/IR-5000および柳本製作所(株)製CHNコーダーMT-3型を使用した。生成ガス成分の分析には柳本製作所(株)製、ガスクロマトグラフィ Model G-1800T型に付属の熱分解装置を取り付けたものを使用し、キャリアーガスにヘリウム、充填剤にはモリキュラシーブ5Aおよび活性炭を使用した。ただし、アンモニアについては別途、水に溶解させた後、インドフェノール法(紫外可視光度計による吸光測定)により分析した。

生成ガス量の測定にはガスビュレット法を用いた。

3. 結果及び考察

3.1 ADCAの熱分解機構

ADCA単体の熱挙動についてFig. 1にDTA/TG曲線(昇温速度 $10^{\circ}\text{C min}^{-1}$)を示す。ADCAは 200°C 付近で発熱とともに約65%の急激な重量減少を示し、続いて 220°C 付近で吸熱、 300°C 付近に発熱を示しながら、緩やかに100%まで重量減少していく。

反応式を考察するために、電気炉において 200°C に熱処理した試料をFT-IRにより同定したところ、ビウレアとイソシアヌル酸が確認された。また 200°C での生成ガス成分を分析したところ、約70%が窒素で、このほか27.5%の一酸化窒素及び2.6%のアンモニアガスが確認された。ガスビュレット法により測定した生成ガス量は、同温度において 255 ml g^{-1} であった。

以上の結果と脇, 山下⁵⁾やReed⁶⁾の報告を元に検討し、ADCAの熱分解における反応式を次のように考察した。

3.2 分解温度による反応の変化

ADCAは分解温度によって生成ガス成分が変化することが工業的に知られている。

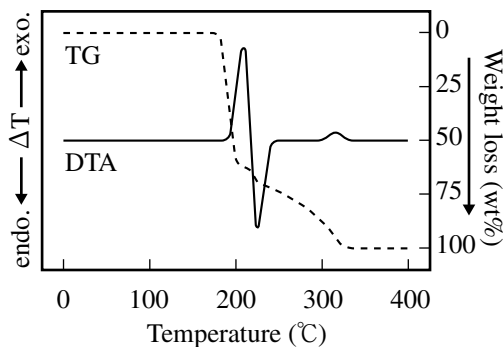


Fig. 1 DTA and TG curves of ADCA. (heating ratio $10^{\circ}\text{C min}^{-1}$)

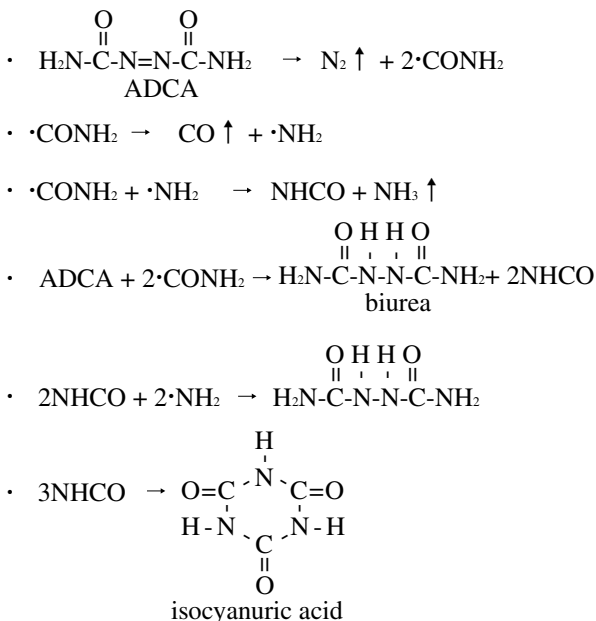


Fig. 2 Reaction of ADCA.

Fig. 2に昇温速度を $50^{\circ}\text{C min}^{-1}$ に設定した場合のDTA/TG曲線を示す。この昇温速度において窒素の発生と考えられるTGの急激な重量減少が65%から75%へと変化した。またDTAにおけるビウレアの融解と考えられる吸熱ピークは小さくなり、逆にイソシアヌル酸の分解酸化と考えられる発熱ピークが大きくなる傾向を示した。

Fig. 3に電気炉において任意の温度で恒温処理して得られた分解温度毎の重量減少率の変化を示す。

得られた分布に見られる 170°C と 180°C 間の変曲については、測定回数を重ねても同様の結果となった。分解温度による反応の変化を見るため、分解温度毎のガス成分の変化をTable 1に示す。

これにより分解温度が 180°C を超えると窒素と一酸化炭素およびアンモニアガスの生成割合が急に増加することがわかる。また残渣成分を確認したところ、同温度以降でビウレアの生成が減少することがわかった。以上の結果より、ADCAの分解反応においては、分解温度により反応が異なり、未分解のADCAとカルボンアミドラジカルの反応が起こるかどうかによって生成物に変化する。つまりカルボンアミドラジカルの分解時の挙動は、自らが分解するよりも未分解のADCAとの反応が優先され、カルボンアミドラジカルは、反応する物質が存在しない場合にかぎって自ら

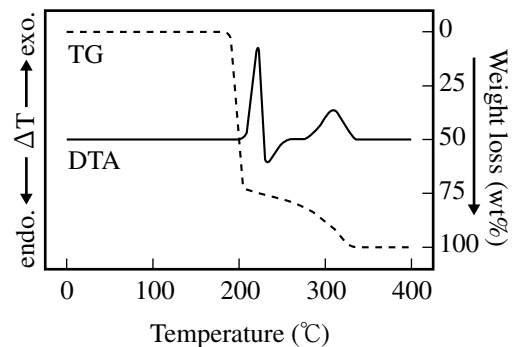


Fig. 3 DTA and TG curves of ADCA. (heating ratio $50^{\circ}\text{C min}^{-1}$)

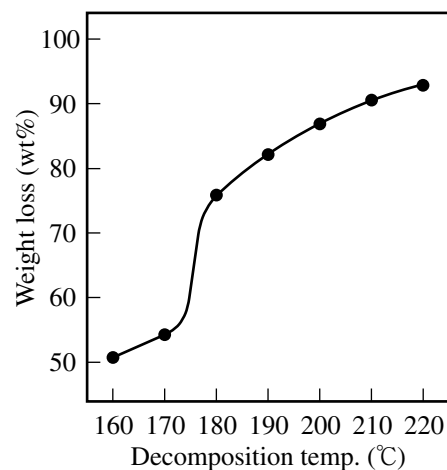


Fig. 4 Relationship between decomposition temperature and weight loss.

Table 1 Gas evolution and gas components of ADCA at various temperatures.

Dicomposition temp. [°C]	Gas evolution [ml g ⁻¹]	N ₂ [ml g ⁻¹]	CO [ml g ⁻¹]	NH ₃ [ml g ⁻¹]	CO ₂ [ml g ⁻¹]
160	216	154.4	59.4	2.2	0.0
170	221	155.4	62.8	2.9	0.0
180	243	169.6	68.3	5.1	0.0
190	249	174.1	69.0	6.0	0.0
200	255	178.2	70.1	6.6	0.0
210	262	183.7	70.5	7.6	0.3
220	271	190.5	68.3	10.8	1.4

が分解すると考えられる。またこの反応の変化の分岐点は170℃と180℃間にあり、これ以降の分解温度では、ガス発生量および窒素の収率は上昇するが、同時に一酸化炭素の発生量も増加する。

3.3 ADCA-酸化剤混合系の反応

前項までの考察により一酸化炭素の抑制にカルボンアミドラジカルが生成する際にADCAよりも活性な物質が存在すれば効果が期待できることが推測される。これが酸化剤からの活性酸素であれば、一酸化炭素は酸化され、二酸化炭素として生成すると考えられる。よって以下に代表的ないくつかの酸化剤を添加した場合について考察した。

ADCAに酸化剤を添加した場合のDTA/TG曲線をFig. 4に示す。また分解時の発生ガス成分についてTable 2に示す。

ADCAに金属酸化物として酸化銅を加えた場合、ADCAの分解ピーク後に現れるビウレアの融解ピークは確認されず、分解も一気に70%近くまで減少している。これはADCAと酸化銅から供給された酸素が完全に反応してガス化したと推測した場合の理論減少率とほぼ一致している。また残渣をX線回折により同定するとCuが確認された。

発生ガス成分においても一酸化炭素の発生量がかなり減少しており、以上の結果からADCAの熱分解において金属酸化物を添加することは非常に有効であることが確認された。酸化銅以外の金属酸化物についてもほぼ同様の結果が得られるが、酸素の供給量が比較的少なく、一酸化炭素の発生量を完全に無くするためには相当量の添加が必要となり、工業的な利用には若干の問題を残す結果となった。

一方、残る3つの酸化剤においては、ADCAの分解温度の低下に影響を与えることは認められるものの、酸化銅に見られるようなビウレアの融解ピークがなくなるといった効果は認められず、残渣の同定においても酸化剤が未反応のまま検出されることより、これらの酸化剤がADCAの分解時に酸素を供給するような反応を起こさないことがわかった。

この3つの酸化剤の特徴は比較的高温で分解して酸素を放

出するタイプの酸化剤であり、一番低温で分解する過酸化カルシウムでも400℃付近である。この酸化剤の低温域での反応性の低さが効果が得られない原因であると推測される。

3.4 ADCA-酸化剤-触媒混合系の反応

前項において効果が得られなかった酸化剤のうち過塩素酸カリウムについて、その低温での反応性を上げるため、活性炭を添加してADCAとの反応を検討した。

Fig. 5にDTA/TG曲線を、また分解時の発生ガス成分をTable 3に示す。

この混合系での反応では、金属酸化物を加えた場合ほど効果は見られないものの、ビウレアの融解ピークはほとんど見られず、残渣のX線回折からは塩化カリウムが検出さ

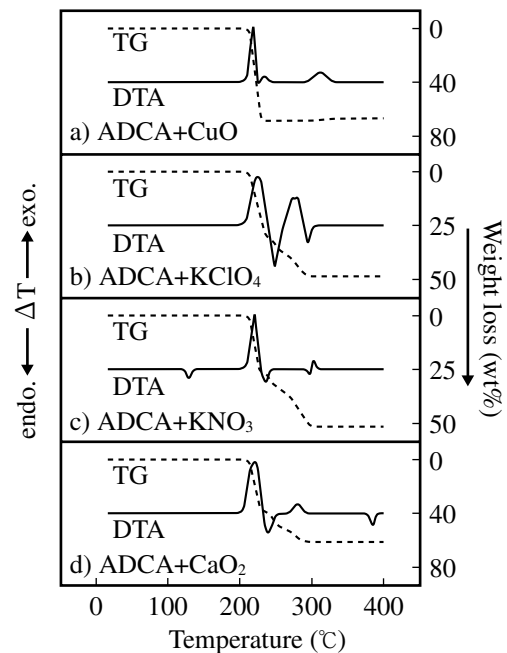


Fig. 5 DTA and TG curves of mixtures of ADCA-oxidizer. (heating ratio 10°C min⁻¹)

Table 2 Gas evolution and gas components of mixtures of ADCA-oxidizer.

	Gas evolution [ml g ⁻¹]	N ₂ [ml g ⁻¹]	CO [ml g ⁻¹]	NH ₃ [ml g ⁻¹]	CO ₂ [ml g ⁻¹]
ADCA-CuO	305	212.9	25.3	9.8	57.0
ADCA-KClO ₄	252	176.1	69.6	6.3	0.0
ADCA-KNO ₃	258	180.7	70.3	7.0	0.0
ADCA-CaO ₂	254	177.3	69.9	6.6	0.0

Table 3 Gas evolution and gas components of mixtures of ADCA-KClO₄-C.

	Gas evolution [ml g ⁻¹]	N ₂ [ml g ⁻¹]	CO [ml g ⁻¹]	NH ₃ [ml g ⁻¹]	CO ₂ [ml g ⁻¹]
ADCA-KClO ₄ -C	285	198.9	41.6	9.1	35.3

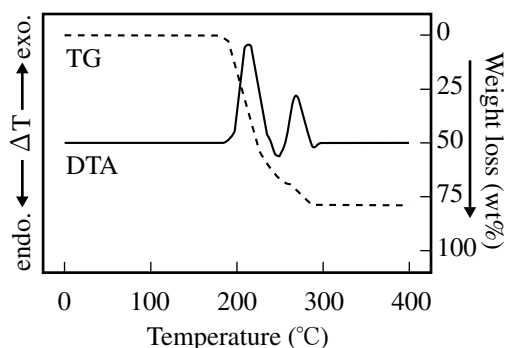


Fig. 6 DTA and TG curves of mixtures of ADCA-KClO₄-C. (heating ratio 10°C min⁻¹)

れ、発生ガス成分においても一酸化炭素が減少し、二酸化炭素が増加する傾向が見られる。ただし、活性炭はADCA分解後もCHNコーダーによる残渣分析から、活性炭が分解反応で消費されずに触媒として機能し、過塩素酸カリウムの酸素供給に影響したことが確認された。

以上のことより二成分系においては効果の見られなかった過塩素酸カリウムにおいても触媒を添加して低温での反応性を高めれば効果が得られることが確認された。

4. 結論

ADCAの熱分解機構および酸化剤との反応において以下のような結論を得た。

- (1) ADCAの熱分解機構は、まず約200°Cで熱分解し、窒素が発生する。このとき生成したカルボンアミドラジカルは未分解のADCAと反応するか、分解して一酸化炭素を発生させる。またADCAの熱分解により生成するのはビウレアとイソシアヌル酸である。
- (2) ADCAの熱分解は、カルボンアミドラジカルの反応により左右され、故に熱分解温度により反応生成物の量が大きく変化する。
- (3) ADCAと酸化剤の反応では、金属酸化物との混合において、一酸化炭素を減少させる効果を得た。
- (4) 二成分系で反応の見られなかった酸化剤においても触媒を添加した三成分系において効果が得られた。

参考文献

- 1) 石川春美著, 「低発泡成形法編」, p. 11 (1971), 丸善.
- 2) 石川陽一郎, 成形加工, 607, vol. 11, No. 7 (1999),
- 3) 桜井雅, プラスチックスエージ, 123, vol. 46, april (2000).
- 4) 高尾敏智, プラスチックス, 42, vol. 52, 9月号 (2001).
- 5) 山下忠孝, 脇国男, 工業火薬協会誌, 2, vol. 36 (1975).
- 6) R. A. Reed, "Plastic Progress", Iliffe and Son, Ltd, London, p. 51 (1955).

Reaction of azodicarbonamide and oxidizer

Kenichi Yamasaki, Michio Koga[†], and Toshiaki Tsuru

Although the thermal decomposition mechanism of azodicarbonamide is not clarified, it is known that evolved of carbon monoxide and ammonia gas from thermal decomposition. By this research, thermal analysis was performed for solved thermal decomposition mechanism of azodicarbonamide, and reaction mechanism was examined. Moreover, in order to also consider evolving gas component improvement, thermal decomposition mechanism of oxidizer mixture was considered and the following results were obtained.

- 1) The reaction of thermal decomposition of azodicarbonamide simple substance was presumed. Moreover, as for thermal decomposition, a reaction changes with decomposition temperature.
- 2) When copper oxide was mixed, generating of carbon monoxide controls by the reaction of copper oxide and radical from thermal decomposition.
- 3) Also the reaction was not change by mixed potassium perchlorate, but the reaction is change when adding active carbon as a catalyst.

Keywords: Gas evolution, Oxidation of carbon monoxide

Faculty of Engineering, Kyusyu Sangyo University, 3-1 Matsukadai 2-Chome, Higashi-ku, Fukuoka 813-0004, JAPAN

[†]Corresponding address: m.koga@ip.kyusan-u.ac.jp