

づれも粉末試料である。

アジ化ナトリウム

MERCK, ART. 6688 Gehalt >99%

ポリエチレン

ポリプロレン

SCIENTIFIC POLYMER PRODUCTS, INC.

No. 65

ポリビニルクロライド

和光純薬工業株式会社 重合度 1100

ポリテトラフルオロエチレン

2.3 実験方法

2.3.1 アジ化ナトリウムの熱分解

アジ化ナトリウムは市販の試薬を何らかの前処理すること無く以下の実験に用いた。また、測定雰囲気アルゴンにする際は、測定容器内をアルゴンによって所定の圧力に加圧した後、排気して大気圧に戻すという操作を3~4回繰り返して装置内部の残留空気を充分置換した後、測定を行った。

(1) 示差走査熱量計による実験での主な実験条件は以下の通りである。

- | | |
|----------|---------------|
| (a) 雰囲気 | 空気又はアルゴン 1 気圧 |
| (b) 試料量 | 1 mg以下 |
| (c) 昇温速度 | 10℃/分 |
| (d) 試料容器 | 平行容器 (アルミ製) |

(2) 熱重量測定装置による実験での主な実験条件は以下の通りである。

- | | |
|----------|---------------|
| (a) 雰囲気 | 空気又はアルゴン 1 気圧 |
| (b) 試料量 | 10~20mg |
| (c) 昇温速度 | 10℃/分 |
| (d) 試料容器 | 開放容器 (アルミ製) |

(3) 暴走反応測定装置による実験での主な実験条件は以下の通りである。

- | | |
|-----------------|-----------|
| (a) 雰囲気 | アルゴン 1 気圧 |
| (b) 試料量 | 0.52 g |
| (c) 試料容器 | ハステロイ C |
| (d) 待ち時間 | 10分間 |
| (e) 自己発熱
判定値 | 0.02℃/分 |

2.3.2 アジ化ナトリウムとポリマーの反応

アジ化ナトリウム及び各ポリマーは、市販品を何らかの前処理すること無く以下の実験に使用した。アジ化ナトリウムと各ポリマーは試料容器の中で、スパチュラにより混合した。

示差走査熱量計により、まず、ポリマー単独での熱分解のDSC曲線を測定し、次にアジ化ナトリウムと混合した場合のポリマーの熱分解のDSC曲線を測定し、両者の比較を行った。

また、高温下でのアジ化ナトリウム共存下でのポリマーの変質を見る為に、アジ化ナトリウムと混合したポリマーを一定温度で保持して発熱が測定されるかどうかを調べた。

この示差走査熱量計による実験での主な実験条件は以下の通りである。

- | | |
|----------|---------------------------------------|
| (1) 昇温測定 | |
| (a) 雰囲気 | 空気 1 気圧 |
| (b) 試料量 | 1 mg以下
(アジ化ナトリウム)
約 2 mg (ポリマー) |
| (c) 昇温速度 | 10℃/分 |
| (d) 最高温度 | 500℃ |
| (e) 試料容器 | 平行容器 (アルミ製) |

- | | |
|----------|---------------------------------------|
| (2) 定温測定 | |
| (a) 雰囲気 | 空気 1 気圧 |
| (b) 試料量 | 1~2 mg
(アジ化ナトリウム)
1~2 mg (ポリマー) |
| (c) 昇温速度 | 5℃/分 |
| (d) 最高温度 | 300℃ |
| (e) 保持時間 | 2時間 |
| (f) 試料容器 | 平行容器 (アルミ製) |

3. 実験結果及び考察

3.1 アジ化ナトリウムの熱分解

3.1.1 示差走査熱量計

Table 1 は、空気及びアルゴン雰囲気下で測定したアジ化ナトリウムの発熱開始温度及び発熱量をまとめたものである。Fig. 1 は発熱開始温度と試料量の関係を、またFig. 2 は発熱量と試料量の関係をあらわしたものである。さらに、Fig. 3 には空気雰囲気下で測定したアジ化ナトリウムのDSC曲線を、およびFig. 4 にはアルゴン雰囲気下で測定したアジ化ナトリウムのDSC曲線をそれぞれ2例ずつ示している。

(a) 試料量の影響

今回の実験で使用した示差走査熱量計は、試料量が数mgでよく、試料内部の温度勾配についてはあまり考慮しなくてよいようになっている。しかし、Fig. 1 およびFig. 2 を見るとmgオーダーでも試料量の影響が若干現れている。

一般に、一定の昇温速度の条件のもとで試料量を増加させると試料からの熱の放散が少なくなり、より低温で反応を開始する事が考えられる⁷⁾。

実際、Fig. 1 で明らかな様に、今回の実験でも空気及びアルゴン雰囲気下で測定したアジ化ナトリウムの発熱開始温度は、どちらも試料量の増加と共に低温

Table 1 Decomposition temperature and heats of sodium azide.

Sample (mg)	Atmosphere	Decomposition temp. (°C)	Decomposition heats (kcal/mol)
1.47	Air	415	45.5
2.26	"	407	93.6
1.44	"	400	20.2
0.84	"	419	16.0 Fig. 3, (1)
0.17	"	438	26.1
0.42	"	406	91.6 Fig. 3, (2)
0.29	Argon	405	11.8
0.46	"	398	10.7 Fig. 4, (1)
0.47	"	398	7.4 Fig. 4, (2)

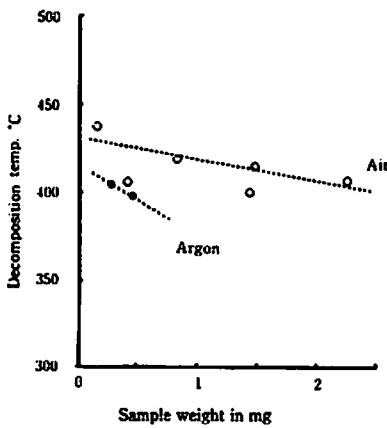


Fig. 1 Variation of decomposition temp. with sample weight.
Heat rate: 10°C/min

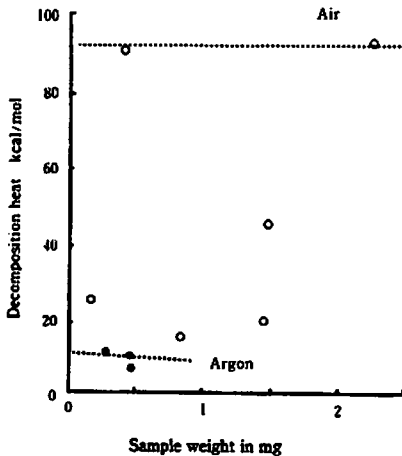


Fig. 2 Variation of decomposition heats with sample weight.
Heat rate: 10°C/min

側にシフトしているのが認められる。
また、発熱量に関しては、試料量が多くなると分解時

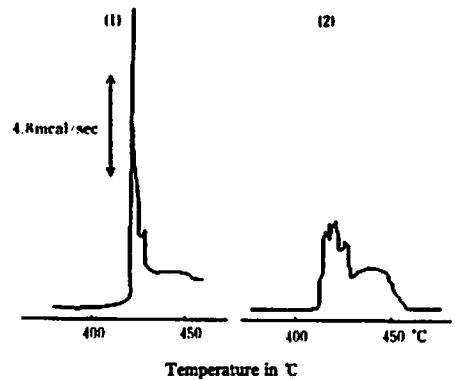


Fig. 3 DSC curves for the decomposition of sodium azide in air.
Heat rate: 10°C/min

に試料が容器からあふれ出したり、発生した熱が上方に逃げ出したりして、検出されない割合が大きくなる為、単位質量当たりの発生熱量が小さくなる傾向があると考えられる。

ただし、今回の実験ではFig. 2で示しているように、発熱量の値は非常にばらついていて試料量の影響は明らかではない。特に雰囲気は空気である場合にばらつきが激しい。この原因は測定後の試料容器の状態から判断してアジ化ナトリウムの分解があまりにも激しく、分解時に内容物があふれだしたり容器が変形するため分解で発生した熱量が完全に検出されないからと推測される。

実際、Fig. 3のに示した実験の場合、(1)の測定の際には分解時の発熱速度が大きいため熱の外部への流出等により測定値が小さくなっている。この場合の反応後に容器の状態を見ると、平行容器の蓋が吹き飛んでいた。

空気雰囲気下でのアジ化ナトリウムの分解熱は、したがって今回得られた実験値の中で、その最大値が最も実際の発熱量に近いと考えられる。

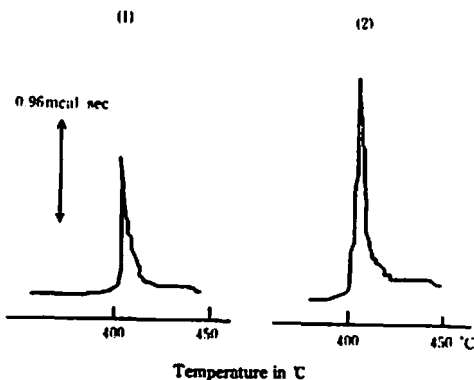


Fig. 4 DSC curves for the decomposition of sodium azide in argon.
Heat rate: 10°C/min

(b) 窒素ガスの影響

Fig. 1 および Fig. 2 に○印で空気窒素下での測定値が、また●印でアルゴン窒素下での測定値が載せてある。あきらかに、両者には発熱開始温度、発熱量共違いが見られる。発熱開始温度について言えば、たとえば、試料量が0.5mg程度の時に空気窒素下での測定値の方が約30°C高い値を示している。また、発熱量では、空気窒素下での測定値がばらついているが、前述の議論から、最大値が最も実際の発熱量に近いとすれば、空気窒素下での測定値がアルゴン窒素下での測定値の9倍となる。アジ化ナトリウムは加熱により以下の反応式で示される反応で、金属ナトリウムと窒素に分解する⁴⁾。



この反応式をもとに、窒素の影響を考えてみると以下の説明が可能になる。

まず発熱開始温度の違いについては、以下のように考えている。アジ化ナトリウムの分解で窒素が発生することから、空気窒素下ではこの分解反応は空気中に存在する窒素によって解離平衡の関係で抑制されていることが推測できる。それゆえ窒素の存在しないアルゴン窒素下に比べて反応開始が遅い、すなわち発熱開始温度が高いと考えられる。

次に、発熱量の違いについては、空気窒素下ではアジ化ナトリウムの分解の後、生成した金属ナトリウムの酸化反応がすぐに起こるためと考えている⁵⁾。



この酸化反応が、分解直後におこる為、空気窒素下での発熱量がアルゴン窒素下での発熱量よりも著しく大きくなると考えられる。

(c) 文献値との比較

分解開始温度については暴走反応測定装置による実験の項にゆずり、ここでは、アジ化ナトリウムの分解熱についての比較を行う。

P. Gray等は、アジ化物の水への溶解熱とそれぞれの水和物の生成熱から計算によりアジ化物粉体の生成熱を幾つかの金属塩について報告しておりアジ化ナトリウムについても生成熱として5.08kcal/molの値が報告されている⁶⁾。この値は、前述(1)式で示した分解反応の分解熱に担当する。今回の実験では、アルゴン窒素下での分解が(1)式の反応で進行していると推定されるが、実験値として7.4~11.8kcal/molの値が得られている。この値は、試料が微量であるが故の誤差を考慮に入れたとしても報告計算値よりかなり大きい。

また、前述の分解熱(生成熱)は、分解生成物として金属単体を考えているが、今回の実験の空気窒素下での分解ではナトリウムの酸化が分解熱に含まれていると考えられる。同じ文献の中にはアジ化ナトリウムの値こそ出していないもののリチウム、カルシウム等のアジ化物について酸化反応を含む場合の分解熱が示されており、例えばリチウムの場合は分解生成物として金属単体の時2.6kcal/molに対して金属酸化物が分解生成物である場合74.3kcal/molと示されており、今回の実験の空気窒素下での分解熱—約90kcal/molという値が妥当な数値であることがわかる。

3.1.2 熱重量測定

Table 2は、空気及びアルゴン窒素下で測定したアジ化ナトリウムの分解開始温度及び重量減少比をまとめたものである。Fig. 5には空気窒素下で測定したアジ化ナトリウムの重量変化曲線、示差熱曲線を、さらにFig. 6にはアルゴン窒素下で測定したアジ化ナトリウムの重量変化曲線、示差熱曲線を示している。

(a) 窒素ガスの影響

示差熱分析の結果は先に述べた示差走査熱量計による結果と良く相関していて、空気窒素下での分解の方がアルゴン窒素下での分解よりも分解時の温度上

Table 2 Decomposition temperature and weight loss of sodium azide.

Sample (mg)	Atmosphere	Decomposition temp.(°C)	Max. weight loss (%) (Final)
14.9	Air	397	66.4 (53.7)
15.8	Argon	380	64.6 (62.0)

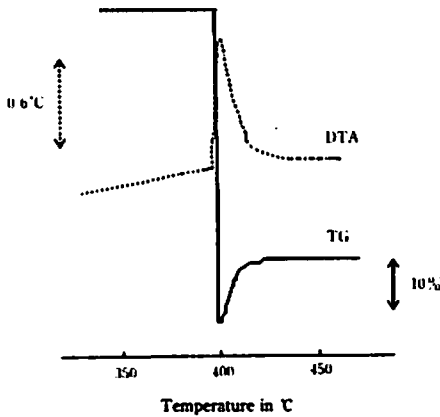


Fig. 5 TG and DTA curves of sodium azide in air. Heat rate:10°C/min

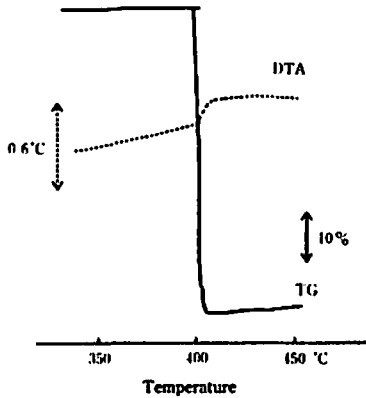


Fig. 6 TG and DTA curves of sodium azide in argon. Heat rate:10°C/min

昇が大きく、発熱量が多いことが見て取れる。

また、分解開始温度についても示差走査熱量計による結果と比べ、試料量や試料容器の形状の違いにより絶対値の比較はできないものの空気雰囲気下での分解の方がアルゴン雰囲気下での分解よりも分解開始温度が高いという傾向は同じである。

以上の実験事実は、示差走査熱量計による結果と全く同様に説明がつく。

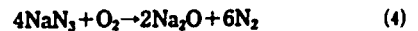
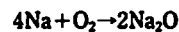
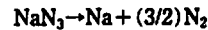
さて、示差走査熱量計による結果の考察で、空気雰囲気下での分解の方がアルゴン雰囲気下での分解よりも分解時の発熱量が多いことの原因として、空気雰囲気下ではアジ化ナトリウムの分解の後、生成した金属

ナトリウムの酸化反応が起こるためと考えたが、その違いは熱重量変化曲線に如実に現れてくる筈である。実際、熱重量変化曲線を比較してみると、空気雰囲気下では分解による重量減少の後、明らかな重量の増加が認められる。対して、アルゴン雰囲気下では分解後の重量増加はほとんど認められず、この違いはナトリウムの酸化反応以外には考えられない。Table 3に(1)および(3)式の反応における重量変化の計算値をまとめている。この値と実験結果を示したTable 2の重量変化の比較により、空気雰囲気下では、アジ化ナトリウムの分解により金属ナトリウムが生成した後、酸化ナトリウムが生成すると仮定すれば重量変化の実験値が良く一致することがわかる。

すなわちTable 2によれば、空気雰囲気下でもアルゴン雰囲気下でも重量減少の最大値は65~66%である。Table 3の計算値からこれはちょうど下記の反応に相当する。



アルゴン雰囲気下ではこの分解の後には重量変化がほとんど観測されないのに対して空気雰囲気下ではこの後重量の増加が見られ重量減少値が54%まで戻る。これが金属ナトリウムの酸化によるものと考えられ、Table 3の計算値から酸化ナトリウム Na_2O が生成すると考えればその重量減少値の変化を良く説明できる。以上をまとめると、少なくともこの熱重量測定において、空気雰囲気下でアジ化ナトリウムが加熱された時に起こる反応は下の式(4)に示す様なものであると考えられる。



3.1.3 暴走反応測定

Table 4に暴走反応測定装置による実験結果を、また、Fig. 7には試料容器の補正を行った温度と発熱速度の関係を、Fig. 8には試料容器の補正を行った発熱速度と圧力上昇速度の関係を示す。

(a) 断熱時における熱分解開始温度

初期設定温度を200°Cとして5°Cずつ昇温して自己発熱開始を探索した。335°Cに昇温後、10分間の待ち時間の中に発熱が開始して、検索が始まった時にはす

Table 3 Calculation of weight loss of sodium azide in air.

	NaN_3	Na	Na_2O	Na_2O_2
Weight ratio (%)	100	35.4	47.7	60.0
Weight loss (%)	0	64.6	52.3	40.0

Table 4 Results of accelerating rate calorimeter of sodium azide.

Temp. (°C)	Self-heat rate (°C/min)	Pressure (MPa)
343.65	1.146	3.106
344.67	1.009	3.514
345.71	0.818	3.982
346.72	0.664	4.473
347.74	0.411	5.124
348.76	0.191	6.027
348.56	-0.020	6.713

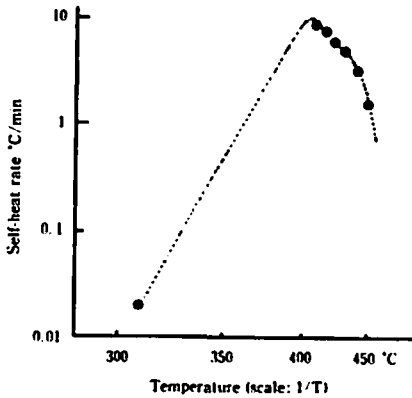


Fig. 7 Self-heat rate of sodium azide.

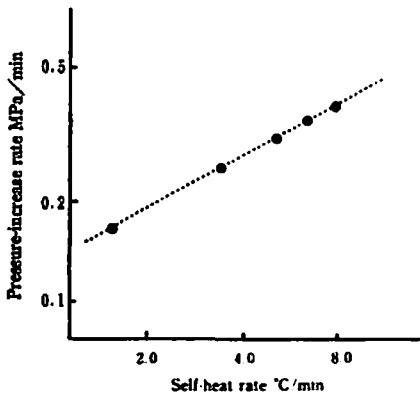


Fig. 8 Relationship between self-heat rate and pressure-increase rate.

でに反応速度はもはや増加せず、除々に低下していく段階にはいつている。従って熱分解開始温度は正確ではないが、約335°Cとなる。

さて、ここで得られた値は、試料容器による補正を必要とする。いま仮にアジ化ナトリウムの分解時の比熱を0.5と仮定して熱補正係数を求めると¹⁰⁾、この実験では試料量が少なかったため、 $\Phi = 8$ とかなり大きな値になる。この値を用いて補正を行った温度と発熱速度の関係がFig. 7に示されている。断熱下における発熱速度と温度の関係は、Arrheniusの反応速度式と一次反応を仮定すると次の式であらわす事ができる^{10) 11)}。

$$\ln \frac{dT}{dt} \cdot \frac{1}{T_f - T} = \left(-\frac{E}{RT} \right) + \ln A$$

T : 絶対温度, t : 時間, T_f : 断熱到達温度, E : 活性化エネルギー

R : ガス定数, A : 頻度因子

反応開始時のデータが得られていないのであまり正確では無いが、この式から $E = 27.6 \text{ kcal/mol}$, $A = 2.1 \times 10^{14} \text{ min}^{-1}$ という値が得られる。

また、Fig. 8の発熱速度と圧力上昇速度の関係からはこの反応において自己発熱速度にほぼ比例した速度で圧力が増加していくのがわかる。

(b) 発熱開始温度等の文献値との比較

これまでの実験で得られたアジ化ナトリウムの発熱(分解)開始温度を一覧表にしたものをTable 5に示す。非断熱測定である示差走査熱量計および熱重量測

Table 5 Variation of decomposition temp. of sodium azide

Atmosphere	DSC		TG-DTA		ARC	literature ⁵⁾
	Air	Argon	Air	Argon	Argon	
Decomposition temp.	406~438	398~405	397	380	335	300

Table 6 Decomposition temperature for reactions of sodium azide with polymers.

Sample	Decomposition temp.	
	Polymers	Sodium azide
Sodium azide (NaN_3)	—	406–438
Polyethylene	208	—
" + NaN_3	209	445
Polypropylene	186	—
" + NaN_3	204	449
Polyvinylchloride	285	—
" + NaN_3	285	426
Polytetrafluoroethylene	494	—
" + NaN_3	497	412

定装置の測定結果に比べて断熱測定である暴走反応測定装置の結果ではかなり低い温度から発熱が始まっているのがわかる。ただ、いずれにしても今回の実験値は過去に文献⁵⁾で報告されている分解温度(300℃)に比べかなり高いので、必要に応じて一層の検討が必要となるかもしれない。

アジ化ナトリウムの分解の活性化エネルギーは今回の実験では $E=27.6\text{kcal/mol}$ の値が得られているが、文献¹²⁾には 34.0kcal/mol の値が記されておりかなり近い値である。今回の実験では反応開始時のデータが

得られておらずデータが不十分だった事を配慮すれば、妥当な値といえる。

3.2 アジ化ナトリウムとポリマーの反応

3.2.1 昇温測定

Table 6はポリマー粉末を、あるいはポリマーとアジ化ナトリウムの混合物を空気雰囲気下において示差走査熱量計で測定した時のポリマーおよびアジ化ナトリウムの発熱開始温度をまとめたものである。参考値として、3.1.1で測定したアジ化ナトリウムの空気雰囲気下での発熱開始温度も載せてある。Fig. 9, 10, 11およびFig. 12は、今回測定した4種のポリマー粉末単独、およびそれぞれポリマーとアジ化ナトリウムとの混合物のDSC曲線である。

ポリエチレン、ポリプロピレン、およびハロゲン含有ポリマーであるポリビニルクロライド、ポリテトラフルオロエチレンの4種につき単独での熱分解

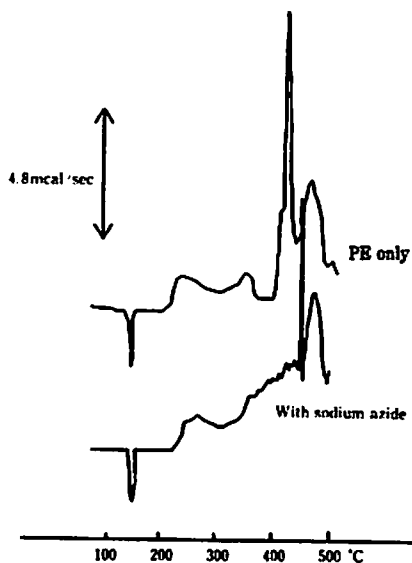


Fig. 9 DSC curves of polyethylene.
Heat rate : 10°C/min

PE only : 1.61mg
PE with sodium azide : 1.40mg + NaN_3 0.36mg

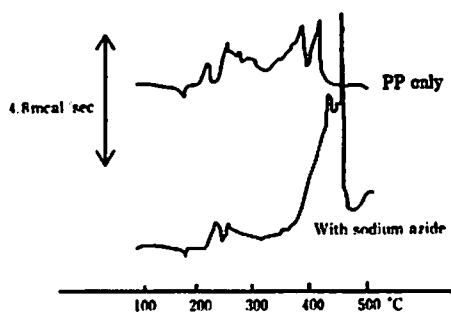


Fig. 10 DSC curves of polypropylene.
Heat rate : 10°C/min

PP only : 2.16mg
PP with sodium azide : 1.41mg + NaN_3 0.57mg

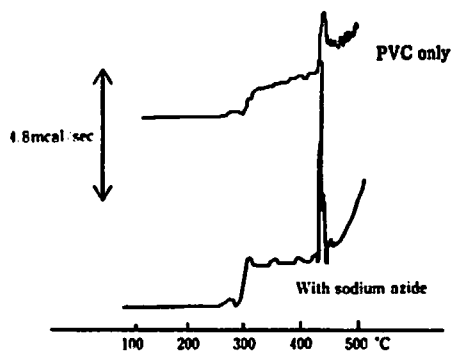


Fig. 11 DSC curves of polyvinylchloride.
Heat rate : 10°C/min

PVC only : 2.37mg
PVC with sodium azide : 2.15mg + NaN_3 0.74mg

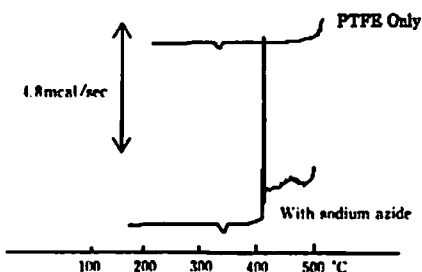


Fig. 12 DSC curves of polytetrafluoroethylene.
Heat rate : 10°C/min
PTFE only : 1.93mg
PTFE with sodium azide : 1.90mg + NaN₃ 0.50mg

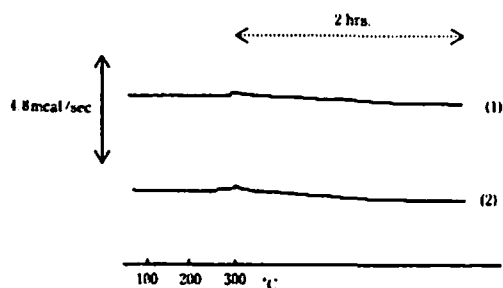


Fig. 13 DSC curves at the constant temp. of 300°C.
Heat rate : 5°C/min
(1) PTFE 1.15mg + NaN₃ 0.80mg
(2) PVC 1.02mg + NaN₃ 1.16mg

とアジ化ナトリウムと混合した時の熱分解の様子を比較すると、ポリエチレン、ポリプロピレンではポリマー粉末単独、およびそれらポリマーとアジ化ナトリウムとの混合物のDSC曲線のパターンに多少の違いが見られるが、ポリマーの発熱開始温度については4種共、明白な違いは見られない。また低温側に新しい発熱ピークも観測されず、たとえば、下記に示すようなハロゲン化物との反応による有機アジド化合物の生成等はおきていないと考えられる。



なおポリマーに混合したアジ化ナトリウムの分解温度に注目した時、特にポリエチレンとポリプロピレンに混合した場合に単独での分解温度よりかなり高くなっているが、これは比較的低温で両ポリマーが融解しアジ化ナトリウムの粉末がポリマー中に溶け込む形になり、溶け込んだ内部のアジ化ナトリウムに熱が十分に伝わらなかったため分解温度がみかけ上高くなったものと推定される。ポリビニルクロライド、ポリテトラフルオロエチレンの両者は融解はしないのでこのような現象が見られないと考えられる。

3.2.2 定温測定

Fig. 13は、ハロゲン化ポリマーであるポリビニルクロライドおよびポリテトラフルオロエチレン粉末をアジ化ナトリウムと混合して、300°Cで保持した時のDSC曲線である。

Fig. 13を見ると300°CのところではどちらのDSC曲線にも小さなピークが見られるが、これはDSCの温度プログラムが昇温から保温に切り替わることによる電気的なノイズと考えられる。それ以外には300°Cで2時間保持してもいずれの混合物も明瞭な発熱（もちろん吸熱も）は観測されなかった。

昇温測定でもアジ化ナトリウムの混合による新たな発熱は観測されていないので、今回試験した4種のポリマーはアジ化ナトリウムと反応していないと考えら

れる。

4. まとめ

以上、アジ化ナトリウムの熱安定性の評価として、それ自身の熱分解およびプラスチック粉体との反応についての実験結果について考察を加えてきた。ここで得られた結果をまとめると次のようになる。

(1) 発熱（分解）開始温度

断熱条件で測定したアジ化ナトリウムの発熱開始温度は約335°Cである。

(2) 分解熱

アジ化ナトリウムの分解熱は以下の通りである。

酸素が存在しない場合（アルゴン中）

約10kcal/mol

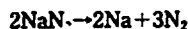
酸素が存在する場合（空气中）

約90kcal/mol

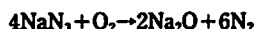
(3) 反応式

アジ化ナトリウムの分解は以下のように進行する。

酸素が存在しない場合（アルゴン中）



酸素が存在する場合（空气中）



(4) プラスチックとの反応

ポリエチレン、ポリプロピレン、およびハロゲン含有ポリマーであるポリビニルクロライド、ポリテトラフルオロエチレンとはアジ化ナトリウムは300°Cで2時間おかれても反応しない。

謝 辞

本研究は、日本化学会防災専門委員会防災指針「アジ化ナトリウム」審議小委員会よりの依頼で行ったものであり、御指導を頂いた当該審議委員長である東京大学工学部の田村昌三助教授に対して深謝の意を表する次第です。

文 献

- 1) Merck Index 10ed. Merck & Co., Inc., 1230

- (1983)
- 2) J. O. Wear, *J. Chem. Educ.*, 52 (1), A23 (1975)
 - 3) *C & EN*, August 30, 6 (1976)
 - 4) J. C. Bailar Jr., etc., "Comprehensive Inorganic Chemistry", Pergamon Press, New York, 228 (1973)
 - 5) Moles, *J. Chim. Phys.*, 16, 401 (1918)
 - 6) T. Urbanski, "Chemistry and technology of Explosives, 3" Pergamon Press, New York., 161, (1967)
 - 7) 森崎, 駒宮, 内藤, 「反応性物質の熱安定性に関する研究」, 産業安全研究所特別研究報告, RIIS-SR-R-83-1.
 - 8) 日本化学会編, 化学防災指針5, 丸善, 165
 - 9) P. Gray, T. C. Waddington, *Proc. Roy. Soc (London)*, A235, 106 (1956)
 - 10) D. I. Townsend, J. C. Tow, *Thermochim. Acta*, 1, 37 (1980)
 - 11) W. R. Dammers, W. Frankvoort, M. Tels, *Thermochim. Acta*, 3, 133 (1971)
 - 12) W. e. Garner, D. J. B. Mark, *J. Chem. Soc.*, 1936, 657

Thermal Stability of Sodium Azide

by Yasuhiro FUJIMOTO*, Takayuki ANDO* and Sigeru MORISAKI*

Sodium azide is used as propellant for inflating automotive safety bags, or in the preparation of hydrazoic acid etc. In this paper, results of both thermal stability (decomposition temperature, etc) and reaction with some organic polymers (polyvinylchloride, etc) of sodium azide are shown with some calorimeters (ARC, DSC, TG-DTA).

(*Research Institute of Industrial Safety. Kiyose—branch, Chemical Safety Research Division, 1—4—6 Umezono, Kiyose, Tokyo 204, Japan)
