



アジ化ナトリウムと二酸化マンガン混合物の熱反応

原 泰毅*, 岩崎 誠*, 越智弘二**, 中村英嗣*

アジ化ナトリウムと二酸化マンガン 2 成分混合物およびこれに二酸化珪素を加えた 3 成分混合物の熱的性質 (熱分析, 窒素発生量, 反応熱) および燃焼速度を測定し, エアバッグ用のガス発生剤としての基礎的性質を検討した。

いずれの混合物も 400℃ 付近で分解が開始するが, 試料の状態によって分解の激しくなる温度は異なる。組成と分解温度との関係は 3 成分系の一部を除けば大きく変化することはない。

窒素の発生量は理論値に近いが, 2 成分系の場合は, 二酸化マンガン過剰の系で一酸化窒素を含む窒素酸化物が発生する。

発熱量も量論組成付近で最大となるが, 理論計算値よりもやや大きな値を示し, 生成物の分析からも存在が支持される副反応の影響と考えられる。

燃焼速度は, 2 成分系では反応熱との相関性が認められるが, 3 成分系では他の因子の影響を検討する必要がある。

1. 緒 言

自動車用エアバッグのガス発生剤として用いられているアジ化ナトリウム-酸化剤-添加物からなる配合物に関する報告は主として特許関係で, 基礎的な反応性や燃焼性に関する研究報告は少ない。アジ化ナトリウムと組み合わせる酸化剤には硝酸塩, 過塩素酸塩, 金属酸化物など多種多様¹⁾である。本研究では燃焼温度が低く, 発生ガスの温度が比較的低いため, 固体生成物の除去などが容易であるとされている¹⁾二酸化マンガンを用いた。また, アジ化ナトリウムを用いたガス発生剤では, 生成するナトリウム化合物を固定 (安定化) するために二酸化珪素が添加される。

そこでアジ化ナトリウムと二酸化マンガン 2 成分混合物およびこれに二酸化珪素を加えた 3 成分混合物の熱的性質 (熱分析, 窒素発生量, 反応熱) および燃焼速度を測定し, エアバッグ用のガス発生剤としての基礎的性質を検討した。

1994年5月2日受理

*九州工業大学工学部応用化学教室
〒804 北九州市戸畑区仙水町1-1
TEL 093-871-1931 内線446
FAX 093-881-3418

**日本油脂株式会社
〒470-23 愛知県知多郡武豊町字北小松谷61-1
TEL 0569-72-0915

2. 実 験

2.1 試 薬

アジ化ナトリウムは東洋化成工業株式会社²⁾ 99.7% 以上 (ヨード滴定法による), 平均粒子径 8.1 μm (電子顕微鏡法による表面積平均径) を, 二酸化マンガンは東ソー株式会社³⁾ 焼成品, 平均粒子径 2.6 μm を, 二酸化珪素は日本アエロジル株式会社⁴⁾ の平均粒子径約 7 nm (メーカー測定) をそのまま使用した。

試料の混合は空気中の水分や二酸化炭素の影響³⁾ を防ぐために, ドライボックスの中, アルゴン気流中で行った。タブレット状の試料は, 赤外分光器用の錠剤成型器を用いて, 試料量 100 mg を真空中で加圧 (200 kg/cm², 20.4 MPa) して作った。

各混合試料の摩擦感度試験を BAM 式摩擦感度試験機を用いて行ったが, いずれも最大荷重の 36 kgf で不爆であった。

2.2 熱分析および X 線回折

理学電機株式会社⁵⁾ の TAS200 型の熱分析装置を用い, 試料量 2.5~3 mg (アルミナ製容器), アルゴン雰囲気中, 20 K/min の加熱速度で測定した。

反応途中および最終生成物の同定は, 理学電機株式会社⁶⁾ のロータフレックス RU-200 型 X 線回折装置を用いて行った。

2.3 窒素発生量の測定

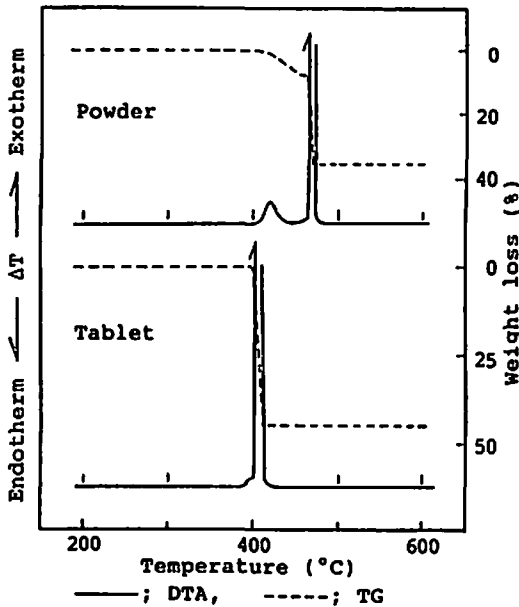


Fig. 1 DTA and TG curves of mixtures; $\text{NaN}_3/\text{MnO}_2=2/1$ (mol/mol) in argon

Yanako製のカクロマトグラフG1800-T型装置の試料導入口の前に熱分解炉とガス検量管を取り付け、MS-5Aカラムを用いて測定した。

2.4 反応熱の測定

神戸製薬所製燃研式自動ポンプ熱量計を用い、試料量0.5g、アルゴン加圧下(20kg/cm² gauge 2.1MPa)で測定した。試料の飛散を防ぐため、試料皿に蓋をした。

2.5 燃焼速度の測定

後方にしんちゅう製のキャップを取り付けた内径6mm、外径15mmのアルミニウム管に、薬長が25mmとなるように5回に分けて試料を充填(充填率:2成分系が0.7,3成分系は0.62)し、着火薬(B/BaCrO₄)で着火した燃焼波が10mmの距離を進む時間を岩崎通信機機製のデジタルストレージスコープDS-6411Cを用いて測定した。

3. 結果および考察

3.1 アジ化ナトリウム-二酸化マンガン混合物の熱分析

アジ化ナトリウムと二酸化マンガンは(1)式に従って反応するとして、モル比で2/1の混合物の熱分析の結果をFig. 1に示した。圧搾したタブレットの場合は400℃で激しい発熱分解となり、重量減少も(1)式に従う理論値38.7%よりも大きく、急激な分解による試料の飛散が考えられる。粉末試料の場合は同じ400℃で開始した発熱反応は緩やかで、これに続いて465℃から激しい発熱反応が起る。重量減少は400℃での分解時

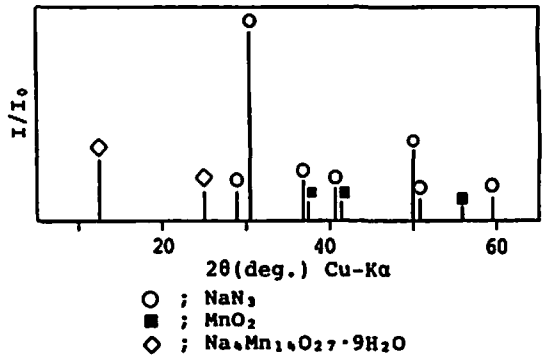


Fig. 2 X-ray diffraction patterns for the reaction residue of powder mixture heated up to 440°C

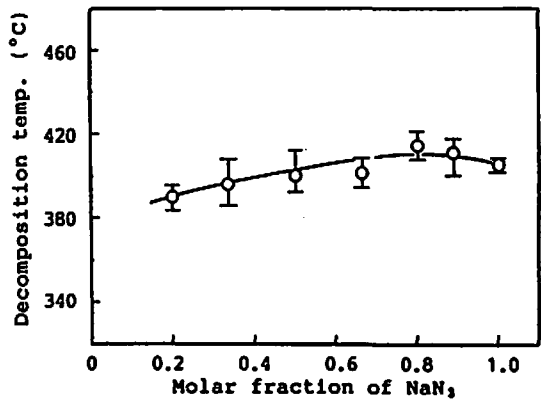
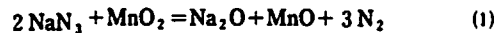


Fig. 3 Relation between composition and decomposition temperature of mixtures; $\text{NaN}_3/\text{MnO}_2$ (Tablet) in argon

には約7.5%、更に465℃の分解で一気に理論減少率に近い35%に到達する。

この緩やかな反応の残留物(440℃)をX線回折で調べると、未反応のアジ化ナトリウムと二酸化マンガンの他に、Fig. 2に示したマンガン酸塩が認められた。結晶水は空気中の水分を吸収したものと考えられる。粉末試料とタブレットとの反応性の相違は、前報に¹⁾述べたように、粉末試料でも加圧下で測定すると分解温度が低下することなどから、分解生成物の拡散の難易の違いによるもので、その原因としては、分解生成物による分解の触媒作用や分解生成ガスによる分解熱の逸散の相違が考えられる。



反応終了時の残留物のX線回折図からは、数多くの生成物が認められる。回折図が複雑であるため正確ではないが、予想される生成物はマンガン酸化物として、MnOの他に Mn_2O_3 や Mn_3O_4 、ナトリウム酸化物とし

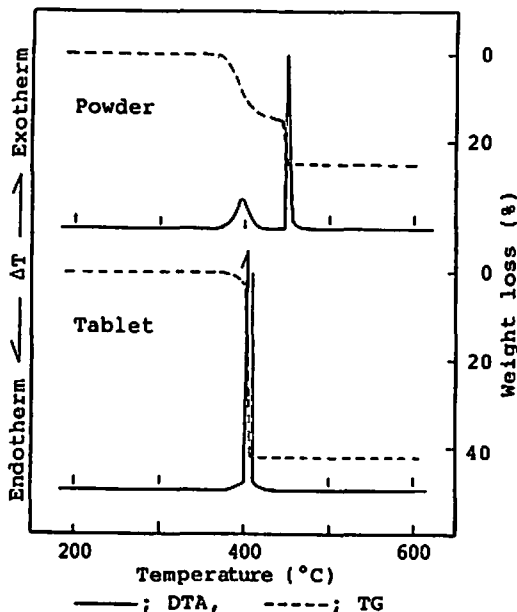


Fig. 4 DTA and TG curves of mixtures; $\text{NaN}_3/\text{MnO}_2/\text{SiO}_2=2/1/1$ (mol/mol) in argon

て Na_2O , Na_2O_2 , NaO_2 , 更にこれらが吸湿して生成した NaOH および Na_4MnO_4 やFig. 2に示すマンガン酸塩である。このように(1)式の反応の他にいくつかの副反応が生起している。

次に、種々の組成の熱分析結果より、組成の違いによる発熱ピーク温度の相違をFig. 3に示した。アジ化ナトリウムの割合が少ない混合物の分解温度が低下する傾向が見られるが、その低下はあまり顕著ではない。反応生成物は、アジ化ナトリウム過剰の系では当然のことながら過酸化ナトリウムや超酸化ナトリウムが比較的多く認められるのに対し、二酸化マンガン過剰の系では MnO , Mn_3O_4 , や Mn_2O_3 などの酸化数の低いマンガン酸化物が多く認められる。二酸化マンガンのみでは、低酸化物への分解は500°C以上で起こるので、ここで得られた低酸化物はアジ化ナトリウムとの反応により生成したものである。

3.2 アジ化ナトリウム-二酸化マンガン-二酸化珪素混合物の熱反応性

二酸化珪素は有害なナトリウム酸化物を珪酸塩として安定化するために添加され、量論反応式として(2)式が考えられる。この比の混合物の熱分析結果をFig. 4に示した。この結果はFig. 1の結果と類似しているが、緩やかな発熱反応が370°C付近から開始し、二酸化珪素の反応への関与が否定できない。

反応生成物は、X線回折図は2成分系の場合と同様であるが、マンガン酸化物およびマンガン酸塩は2成

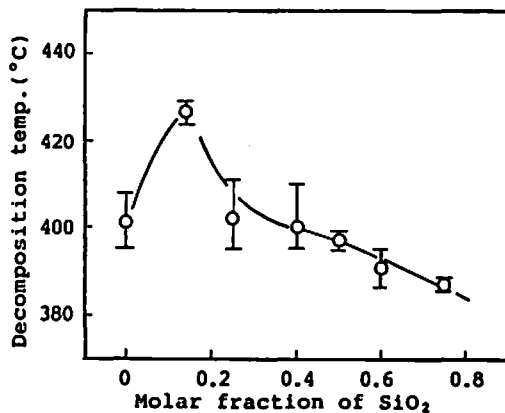


Fig. 5 Relation between composition and decomposition temperature of mixtures; $\text{NaN}_3/\text{MnO}_2/\text{SiO}_2=2/1/x$ (Tablet) in argon

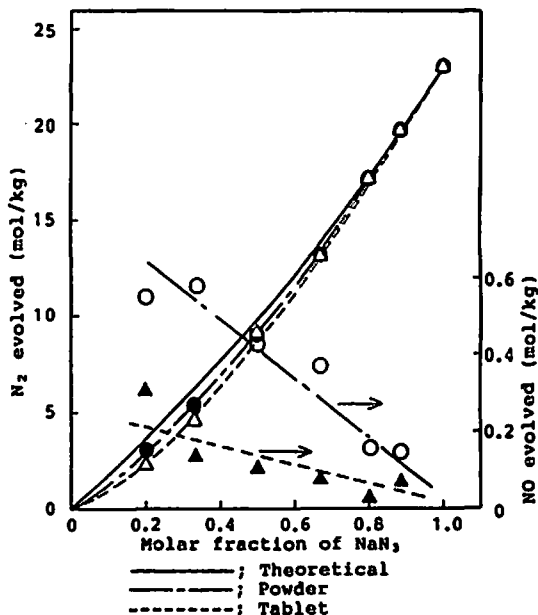
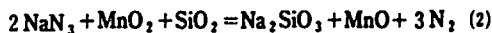


Fig. 6 Relation between composition of mixtures ($\text{NaN}_3/\text{MnO}_2$) and N_2 , NO evolved

分系と同様である。ナトリウム酸化物の生成は抑制され、 Na_2SiO_3 などの珪酸ナトリウム類の生成が認められる。したがって、主反応は(2)式で示されるが、2成分系の反応と同様に副反応も生起している。



次に、アジ化ナトリウムと二酸化マンガンとの比は(1)式の量論比(2:1)で、二酸化珪素の添加量を変えたDTA曲線からそのピーク温度と組成との関係をFig. 5に示した。(1)式の量論組成に0.5molの二酸化

Table 1 Amount of nitrogen evolved for ternary mixtures

Composition	Powder	Tablet	Theoretical
$\text{NaN}_3/\text{MnO}_2/\text{SiO}_2$ (mol/mol)	(mol/kg)		
2 / 1 / 0.5	11.99	11.97	12.14
2 / 1 / 1	10.79	10.91	10.83
2 / 1 / 2	8.70	8.81	8.90
2 / 1 / 3	7.32	7.40	7.55
2 / 1 / 5	5.60	5.67	5.80

珪素を添加した混合物 (SiO_2 のモル分率:0.14) の分解温度が特異的に高くなっており、添加量の増加とともに低下する傾向にある。(2)式に基づく組成の分解温度は2成分系の分解温度と大差はない。

3.3 窒素ガスの発生量

Fig. 6 に2成分混合物より発生する窒素および一酸化窒素の定量結果を示した。窒素発生量の理論値は(1)式に従う値で、アジ化ナトリウムのみの場合は横軸が1.0の値で、23.07mol/kgとなる。アジ化ナトリウム過剰の系ではほぼ理論値に近いが、二酸化マンガン過剰の系では窒素発生量が減少する。その分窒素酸化物になっているものと考えられるが、その一つである一酸化窒素の発生量を測定すると、確かに二酸化マンガンが多くなるほど増える傾向にある。

窒素の発生量をアジ化ナトリウムのモル分率が0.2の混合物と比較すると、理論値が3.63mol/kgに対して、粉末試料で2.76mol/kg、タブレットが2.29mol/kgである。これに対して、NOの発生量は0.55mol/kgと0.3mol/kgであるから、これを加えても理論値より小さい。これは他の窒素酸化物、例えば二酸化窒素や一酸化二窒素などが生成していることを示唆するもので、窒素発生量が理論値より小さくなるのは窒素酸化物の発生が原因であることは確かである。タブレットの方が粉末試料よりも窒素発生量が少なく、かつ一酸化窒素の発生量も少ないのは、熱分析の結果からも、前者の方が分解が激しいので反応温度が高くなり、二酸化窒素などの酸化度の高いガスになっているものであろう。

次に3成分混合物の窒素発生量をTable 1に示した。

いずれの組成においても理論値に近く、酸化窒素系の気体の発生は少ないことが予想される。これは2成分系のように酸化剤過剰系では行っていないからで、二酸化珪素を添加してもガスの発生量には無関係であると言える。

3.4 反応熱

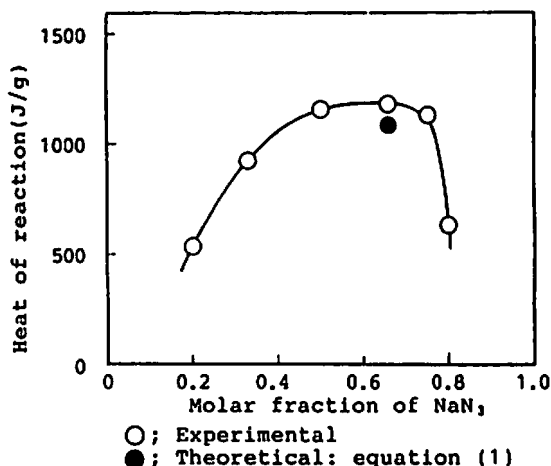


Fig. 7 Heat of reaction for mixtures: $\text{NaN}_3/\text{MnO}_2$

2成分混合物および3成分混合物の反応熱をFig. 7およびFig. 8に示した。2成分混合物では(1)式の量論組成で反応熱が最大となり、(1)式の反応が主反応であると推定できる。ただし、この組成の理論値が1090J/gであるのに対して実測値が1180J/gと約8%ほど大きくなったのは、前にも述べたように、 Na_2O_2 や NaO_2 などの過酸化ナトリウムや超酸化物およびマンガン酸塩の生成が寄与しているからである。

2成分混合物に二酸化珪素を添加することにより反応熱が大きくなり、(2)式の量論組成付近で最大となる。この組成における理論値と実測値は1710と1770kJではほぼ一致しているが、約3.5%の相違は2成分混合物と同様に副反応によるものである。

3.5 燃焼速度

2成分および3成分混合物の燃焼速度の測定結果をFig. 9およびFig. 10に示した。2成分系では(1)式の量論組成の速度が最大となり、発熱量との相関性が認められる。

3成分系の場合は、二酸化珪素を小量添加すること

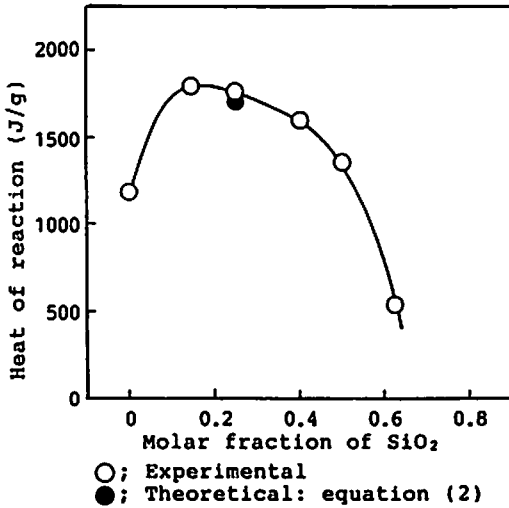


Fig. 8 Heat of reaction for mixtures;
 $\text{NaN}_3/\text{MnO}_2/\text{SiO}_2=2/1/x$

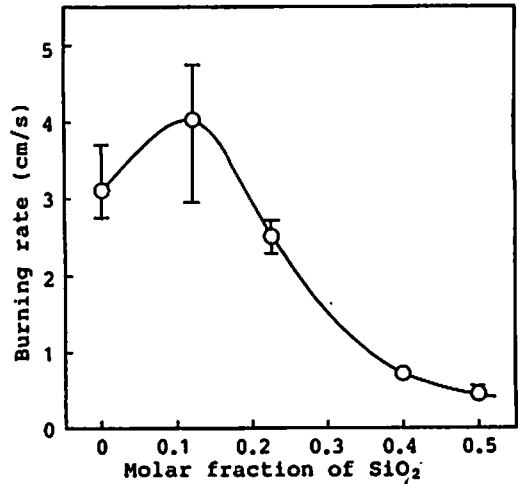


Fig. 10 Relation between composition and burning rate for mixtures;
 $\text{NaN}_3/\text{MnO}_2/\text{SiO}_2=2/1/x$

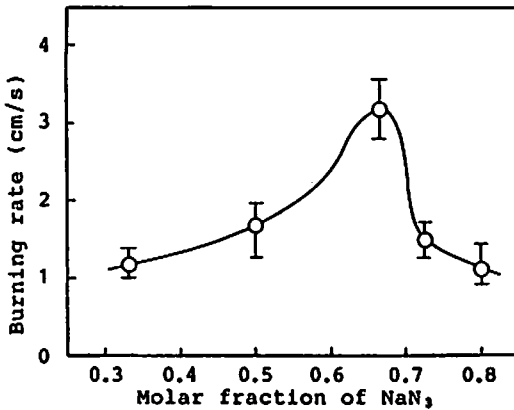


Fig. 9 Relation between composition and burning rate for mixtures; $\text{NaN}_3/\text{MnO}_2$

によって、燃焼速度が大きくなるのは発熱量と同様の傾向であるが、(2)式の量論組成では燃焼速度は最大にならないので、燃焼の伝播は発熱量だけでは決まらない。粉末の燃焼速度については反応熱の他に、試料の熱伝導度や先行ガスの影響などが大きいので、この点については今後の検討課題としたい。

4. 結論

以上の結果より次のような結論が得られる。

- 1) 熱分析の結果は、いずれの混合物も400℃付近で分解が開始し、タブレットの場合はこの温度で激しく分解するが、粉末試料では緩やかな分解

の後に激しい分解に移る。2成分系では組成の違いによる熱分解温度の相違は大きくないが、3成分系の場合は二酸化珪素を少量添加すると特異的に分解温度が高くなった。

- 2) 窒素の発生量は理論値に近いが、2成分系の場合には、二酸化マンガン過剰の系で酸化窒素系の気体が発生する。
- 3) 発熱量の測定値は、いずれの混合物も量論組成付近で最大となるが、理論計算値よりもやや大きな値を示し、生成物の分析からも支持される副反応の存在が影響している。
- 4) 燃焼速度は、2成分系では反応熱との相関性が認められるが、3成分系では他の因子の影響を検討する必要がある。

本研究には平成5年度火薬工業技術奨励会の研究助成金を一部使用させて頂きました。ここに感謝の意を表します。

文 献

- 1) 鹿住 孝, 林 實, 工業火薬, 52, 153 (1991)
- 2) JIS K9501-1976
- 3) Hidetsugu NAKAMURA, Keiji SAKUMOTO, Yasutake HARA and Kohji OCHI, J. Hazardous Materials, 38, 1-12 (1994)
- 4) 原 泰毅, 小田 誠, 中村英嗣, 火薬学会誌, 55, 4-9 (1994)

Thermal reactivity of sodium azide and manganese dioxide mixture

by Yasutake HARA*, Makoto IWASAKI*, Koji OCHI**
and Hidetsugu NAKAMURA*

The thermal reactivity and the combustion characteristics of both sodium azide/manganese dioxide binary mixtures and sodium azide/manganese dioxide/silicon dioxide ternary mixtures were studied by thermal analyses, nitrogen evolved, heat of reaction measurement and burning rate measurement in order to obtain the basic data of gas-generating agents for air bags.

The thermal reaction for all mixtures started at about 400 °C, but the temperature at which the reaction rate reached a maximum was different with the state of samples. Except for certain composition of the ternary mixtures, composition did not affect a decomposition temperature.

The amount of nitrogen evolved agreed approximately with the theoretical value. In binary mixtures, the manganese dioxide rich compositions produced nitrogen oxides such as nitric oxide.

The heat of reaction had a maximum at near the stoichiometric composition, but this value exceeded the theoretical one a little. From these results and the analysis of reaction products, it was concluded that Eqs. (1) and (2) were the main reactions and the other side reactions occurred simultaneously.

In case of the binary mixtures, the burning rate was correlative with the heat of reaction. In the ternary mixtures, other factors except the heat of reaction must also be considered as one which influence on the burning rate.

(*Department of Applied Chemistry, Faculty of Engineering, Kyushu Institute of Technology, 1-1 Sensui, Tobata-ku, Kitakyushu 804, JAPAN

**NOF Corporation, 61-1 Kitakomatsudani, Taketoyo, Chita-gun, Aichi 470-23, JAPAN)