

# アジ化ナトリウムの熱安定性

藤本 康弘\*, 安藤 隆之\*, 森崎 繁\*

## Thermal Stability of Sodium Azide

by Yasuhiro Fujimoto, Takayuki Ando, Sigeru Morisaki

**ABSTRACT**; Though chemical accidents have occurred over and over, some part of these accidents are based on unstable chemical substances. These chemicals easily decompose or ignite by heats or mechanical shocks under an atmosphere of not so much high temperature.

In this paper, sodium azide was chosen as an example of unstable chemical substances. Sodium azide is used in the preparation of hydrazoic acid, lead azide, pure sodium or as propellant for inflating automotive safety bags, etc. It is no doubt that sodium azide is more stable than other azides, however, the danger has not been assessed satisfactorily.

Thermal decomposition of sodium azide is shown as follows.



It is known that the decomposition takes place at 300°C. In addition, the heat of decomposition has been reported. However, these results were obtained about half a century ago and the other thermal analytical results, in particular under an adiabatic condition, have seldom been reported ever since.

And sodium azide reacts chemically active organic halides as follows.



But reactions between sodium azide and organic halide polymers have not been reported yet. Hence, this paper describes the results of the following two subjects about thermal stability of sodium azide.

### 1. Thermal decomposition of sodium azide

#### (1) Decomposition temperature and heat of decomposition

The experiments were carried out by DSC in air and argon atmosphere. The decomposition temperatures were about 430°C in air and about 400°C in argon atmosphere. The heats of decomposition were about 90kcal/mol in air and about 10kcal/mol in argon. Obviously, the mechanism of thermal decomposition in air is different from that in argon. This is because metal sodium, which is produced through thermal decomposition of sodium azide, is oxidized by oxygen in air.

#### (2) Weight decrease by thermal decomposition

The experiments were conducted with TG-DTA in the above two different atmospheres. In air, the weight goes back considerably after a decrease in the weight by the decomposition of sodium azide to pure sodium and nitrogen. But in argon, such a phenomenon was not observed.

These results show that the sodium is certainly oxidized in air after decomposing of sodium azide. The following reaction scheme is estimated according to the above results.



\* 化学研究部 Chemical Safety Research Division

## (3) Self-heat rate and pressure under an adiabatic condition

The experiment under an adiabatic condition was carried by ARC only in an inert gas. Beginning of self-heat of sodium azide was observed at around 335°C, and the following decomposition was too fast to follow the increase in the self-heat rate with ARC.

## 2. Reactions between sodium azide and organic halide polymers

## (1) Measurements under programmed temperature

DSC was also used for the experiments in an atmosphere of air. The decomposition temperatures of any organic polymers, such as polyethylene, polypropylene, polyvinylchloride and polytetrafluoroethylene, were not changed in the presence of sodium azide, and no DSC-peaks due to exothermic decomposition were observed.

## (2) Measurements under fixed temperatures

The experiments were carried out by DSC for providing another evidence in confirmation of no reactions between organic halide polymers and sodium azide. No exotherms were observed at the constant temperature of 300°C for 2 hrs which might arise by the reactions between the polymers and the azide. The above results show surely that sodium azide may be thermally stable with organic polymers at relatively high temperature.

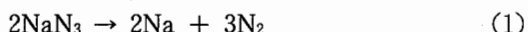
**KEY WORDS;** sodium azide, polyethylene, polypropylene, polyvinylchloride, polytetrafluoroethylene, thermal stability, decomposition, DSC, TG-DTA, ARC

## 1. はじめに

酸素が無い状態でも比較的低い温度で熱、衝撃等により容易に分解または発火、燃焼する不安定物質による事故は昔から数多く知られている。最近では、フェインケミカル分野の発展に伴いその危険性が十分に認識されないまま製造される不安定物質が増えている。

今回は不安定物質の例としてアジ化ナトリウムを取り上げたが、この物質は他の多くのアジドと比べるとかなり安定であり、種々の化学薬品の原料として使用されている。また最近では自動車のエアバッグを膨らませるための爆薬としての用途もある<sup>1)</sup>。しかし、その安全性については必ずしも十分に検討されているわけではなく、取り扱いの不備による事故もこれまでにいくつか報告されている<sup>2),3)</sup>。

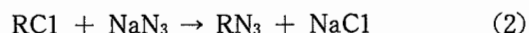
アジ化ナトリウムは加熱により以下の反応式で示される反応で、金属ナトリウムと窒素に分解する<sup>4)</sup>。



この反応の分解温度として300°Cという値が知られているが<sup>5)</sup>、かなり以前に測定されたものである。それ以後はアジ化ナトリウムの熱安定性については発熱開始温度や発熱量の報告例はほとんど無く、また断熱条件下での試験例も見当たらない。

また、アジ化ナトリウムは以下の反応式で示される

反応で活性な有機ハロゲン化合物と反応して有機アジド化合物を生成する<sup>4),6)</sup>。



しかし、例えばポリ塩化ビニルのようなハロゲン含有プラスチックとの相互作用の有無については知られていない。

そこで本報告では示差走査熱量計、熱重量測定装置、および断熱条件下での熱解析として、暴走反応測定装置を用いてアジ化ナトリウムの熱安定性の評価（具体的には、アジ化ナトリウムの熱分解およびアジ化ナトリウムとプラスチックとの反応）を行ったので、その結果を報告する。

実験は、まずアジ化ナトリウムの熱分解について、示差走査熱量計と熱重量測定装置を用いて非断熱条件下での発熱開始温度や発熱量および熱重量変化を測定し、その結果について考察を加えた。さらに、断熱条件下での熱危険性を評価するために暴走反応測定装置を用いて実験を行い、発熱開始温度等を測定した。また、プラスチックとの相互作用についても示差走査熱量計を用いて両者を混合して測定を行い、新たな発熱反応が起こるのかどうかをプラスチック単独のDSC曲線との比較により検討を加えた。その際には通常の昇温測定により発熱開始温度を調べるだけでなく、ポリマーおよびアジ化ナトリウムの単独での分解温度以

下（実際の試験温度は300℃）で一定時間保持して発熱反応が起こるかどうかの実験も行った。

## 2. 実験

### 2.1 実験装置<sup>7)</sup>

以下の熱安定性の実験には、熱流束方式の加圧示差走査熱量計（DSC、デュポン社製910型）、加圧型の熱重量測定装置〔同時に示差熱分析が可能〕（TG-DTA、理学電機株式会社製）、暴走反応測定装置（ARC、CSI社製）を使用した。

#### (1) 示差走査熱量計

この熱量計は示差熱分析装置に似ているが、単位時間当たりの熱量が測定できる。Fig. 1に熱流束方式の示差走査熱量計の概略をあげておく。

この熱量計の特徴は、得られるDSC曲線とベースラインで囲まれた面積が試料の融解や反応における全熱量に対応する点である。また、ベースラインからの高さが発熱（吸熱）速度に等しく、従ってピーク位置が最大の反応速度の位置にはほぼ対応している。また、曲線がベースラインに戻る過程も試料の発熱をそのまま示している。

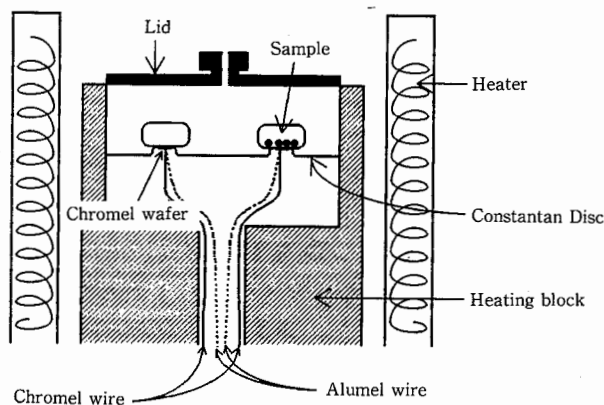


Fig. 1 Structure of heat-flux type DSC  
熱流束方式のDSCの原理の概要

#### (2) 熱重量測定装置

この測定は、反応性物質等の試料が加熱されて分解等の反応を起こして重量減少していく過程を測定するのが目的である。従って、示差走査熱量計等により得られる試料の温度変化や発熱（吸熱）の情報と合わせて比較検討すればより多くの情報を得る事ができる。

ここでは示差熱分析を同時に行った。

ここで用いた熱重量測定装置は熱天秤と呼ばれており、自動式記録天秤、加熱炉、温度制御部、記録計等から成り立っている。自動式記録天秤には零位法が用いられており、試料と分銅をのせたビームの傾きを差動変圧器等で検出し、その出力に応じた電流を試料棒にあるフィードバックコイルに流してビームの傾きを元に戻す。この時の電圧の増減を記録する事で、試料の重量変化をあらわすことができる。

なお同時に行った示差熱分析は、(1)で紹介した示差走査熱量測定と得られる曲線が似ているが、原理的には大きな差がある。これは、熱変化が無い基準物質と測定する物質を同じ条件下で同時に昇温または降温させて、両者の温度差 $\Delta T$ を測定するものである。

#### (3) 暴走反応測定装置

発熱反応を伴う反応性物質の危険性は、反応や分解による熱の発生速度と冷却や放熱による熱の除去速度のバランスの問題である。したがって、熱の除去が全く行われない断熱の状態での熱安定性の測定は、その物質の危険性を評価する上で非常に重要である。いままで述べてきた熱分析は、非断熱状態での試験法であり、これらを断熱下で行えば分解温度等で相当大きな差が出る事が予想される。

ここで用いた暴走反応測定装置は断熱下での反応開始温度等の測定が可能な様に制作されたものである。その概略をFig. 2に示す。ジャケットの中心に内容積約9 mlの球形の試料容器を設置して、試料からの発熱は容器の表面に密着した熱電対によって検出する。そしてその温度上昇に等しいだけの熱をジャケット内のヒーターにより加熱する一方、ジャケット内の温度勾配もできるだけ小さくするように各ヒーターを制御する。これによって系全体を断熱状態にたもつようになっている。自己発熱速度、発生圧力等が精度良く測定でき、各種の熱的および反応速度解析が可能である。

### 2.2 測定試料

測定試料は、下に掲げた商品をそのまま利用した。いず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

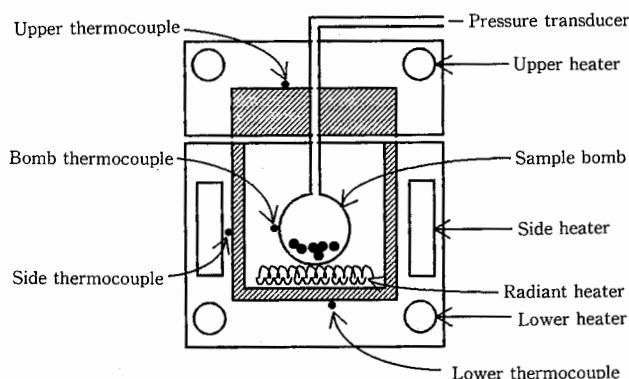


Fig. 2 Structure of the accelerating rate calorimeter  
暴走反応測定装置の概要

## 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物を何ら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) 昇温速度 | 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、市販の物を何ら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の予混合は試料容器の中で、スパチュラにより行った。

示差走査熱量計により、ポリマー単独での熱分解のDSC曲線を求め、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観測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

#### (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. 3は発熱開始温度と試料量の関係、またFig. 4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. 5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. 6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 曲線を空気及びアルゴン雰囲気下とも、それぞれ 2 例ずつ示している。

#### (a) 試料量の影響

Table 1 Decomposition temp. and heats of sodium azide

アジ化ナトリウムの発熱開始温度及び発熱量

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

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ないようになっている。しかし、Fig. 3, および Fig. 4 を見ると mg オーダー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<sup>7)</sup>。

実際、Fig. 3 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<sup>7)</sup>。

ただし、今回の実験では Fig. 4 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。特に雰囲気が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. 5 の DSC 曲線を見ると、(1) の測定の際には分解時の発熱速度が大きい為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にと考えられる。

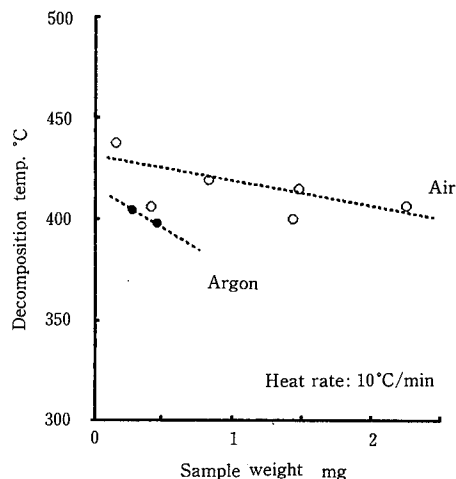


Fig. 3 Variation of decomposition temp. with sample weight

発熱開始温度と試料量の関係

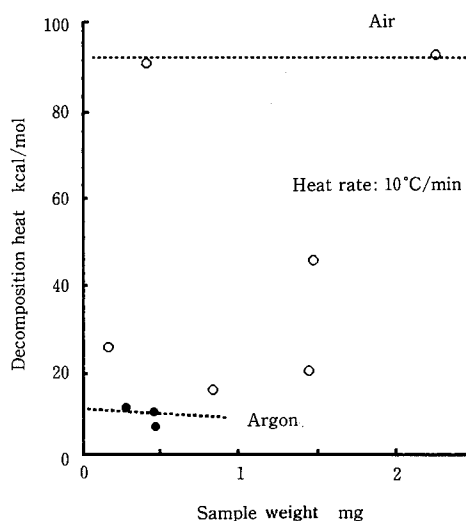


Fig. 4 Variation of decomposition heats with sample weight

発熱量と試料量の関係

#### (b) 雰囲気ガスの影響

Fig. 3 および Fig. 4 に○印で空気雰囲気下での測定値が、また●印でアルゴン雰囲気下で測定値が載せてある。あきらかに、両者には発熱開始温度、発熱量共に違いが見られる。発熱開始温度について言えば、たと

例えば、試料量が0.5mg程度の時に空気雰囲気下での測定値の方が約30℃高い値を示している。また、発熱量では、空気雰囲気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、空気雰囲気下での測定値がアルゴン雰囲気下での測定値の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<sup>4)</sup>。

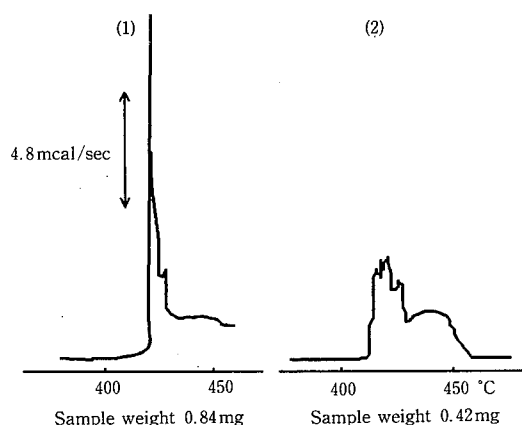
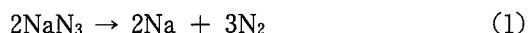


Fig. 5 DSC curves for the decomposition of sodium azide in air (Heat rate 10℃/min)  
空気雰囲気下で測定したアジ化ナトリウムの DSC 曲線

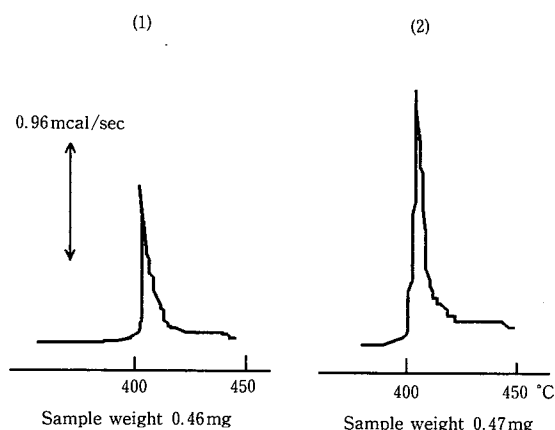
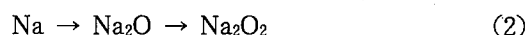


Fig. 6 DSC curves for the decomposition of sodium azide in argon (Heat rate 10℃/min)  
アルゴン雰囲気下で測定したアジ化ナトリウムの DSC 曲線

この反応式をもとに、雰囲気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、空気雰囲気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雰囲気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すぐに起こるためと考えている<sup>8)</sup>。



この酸化反応の反応熱がほぼ同時に発生する為、空気雰囲気下での発熱量がアルゴン雰囲気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<sup>9)</sup>。この値は、前述(1)式で示した分解反応の分解熱に相当する。今回の実験では、アルゴン雰囲気下での分解が(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されている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、今回の実験の空気雰囲気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、今回の実験の空気雰囲気下での分解熱 - 約90kcal/mol という値が妥当な数値であることがわかる。

#### (2) 熱重量測定

Table 2 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分解開始温度及び重量減少比をまとめたものである。Fig.7には空気雰囲気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. 8にはアルゴン雰囲気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) 雰囲気ガスの影響

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温度上昇が大きく、発熱量が多いことが見て取れる。

Table 2 Decomposition temp. and weight loss of sodium azide

アジ化ナトリウムの分解開始温度及び重量減少

| Sample Weight | Atmosphere | Decomposition temp. | Weight loss |       |
|---------------|------------|---------------------|-------------|-------|
|               |            |                     | Max.        | Final |
| 14.9 mg       | Air        | 397°C               | 66.4%       | 53.7% |
| 15.8          | Argon      | 380                 | 64.6        | 62.0  |

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、示差走査熱量計による結果と全く同様に説明がつく。

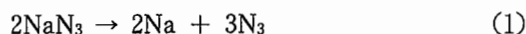
さて、示差走査熱量計による結果の考察で、空気雰囲気下での分解の方がアルゴン雰囲気下での分解よりも分解時の発熱量が多いことの理由として、空気雰囲気下ではアジ化ナトリウムの分解の後、生成した金属ナトリウムの酸化反応が起こるためと考えたが、その違いは熱重量変化曲線に如実に現れてくる筈である。実際、熱重量変化曲線を比較してみると、空気雰囲気下では分解による重量減少の後、明らかな重量の増加が認められる。対して、アルゴン雰囲気下では分解後の重量増加はほとんど認められず、この違いはナトリウムの酸化反応以外には考えられない。Table 3に(1)および(4)式の反応における重量変化の計算値をまとめている。この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 Variation of weight loss of sodium azide in air  
アジ化ナトリウムの空気中での分解における重量変化

| Mol. Formula    | NaN <sub>3</sub> | Na   | Na <sub>2</sub> O | Na <sub>2</sub> O <sub>2</sub> |
|-----------------|------------------|------|-------------------|--------------------------------|
| Weight ratio(%) | 100              | 35.4 | 47.7              | 60.0                           |
| Weight loss(%)  | 0                | 64.6 | 52.3              | 40.0                           |

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<sub>2</sub>O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化学変化の大部分は下の式(3)に示す様なものであると考えられる。

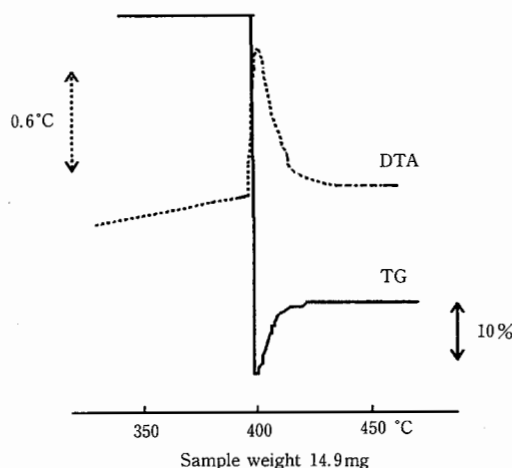
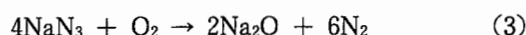
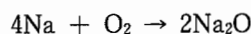
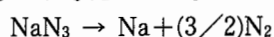


Fig. 7 TG and DTA curves of sodium azide in air  
(Heat rate 10°C/min)

空気雰囲気下で測定したアジ化ナトリウムのTG及びDTA曲線

#### (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.9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.10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。

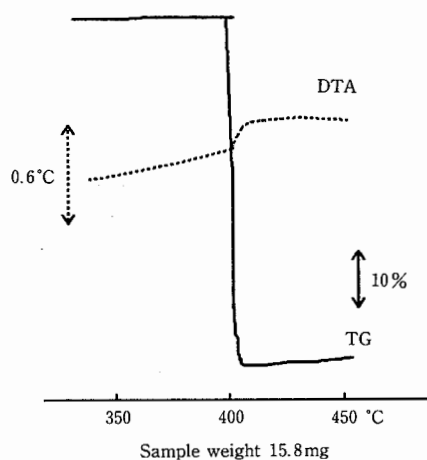


Fig. 8 TG and DTA curves of sodium azide in argon  
(Heat rate 10°C/min)  
アルゴン雰囲気下で測定したアジ化ナトリウムの  
TG 及び DTA 曲線

Table 4 Results of accelerating rate calorimeter of  
sodium azide  
暴走反応測定装置の実験結果

| Temp.(°C) | Self-heat rate(°C/min) | Press.(psi) |
|-----------|------------------------|-------------|
| 343.65    | 1.146                  | 450.5       |
| 344.67    | 1.009                  | 509.7       |
| 345.71    | 0.818                  | 577.5       |
| 346.72    | 0.664                  | 648.8       |
| 347.74    | 0.411                  | 743.2       |
| 348.76    | 0.191                  | 874.1       |
| 348.56    | -0.020                 | 973.6       |

(a) 断熱時における熱分解開始温度

初期設定温度を200℃として5℃ずつ昇温して自己発熱開始を探索した。335℃に昇温後10分間の待ち時間の間に発熱が開始して、検索が始まった時にはすでに反応速度はもはや増加せず、徐々に低下していく段階にはいっている。従って熱分解開始温度は正確ではないが、約335℃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<sup>10)</sup>、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.9 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<sup>10),11)</sup>。

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

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  $E = 27.6 \text{ kcal/mol}$ ， $A = 2 \cdot 1 \times 10^{14} \text{ min}^{-1}$  という値が得られる。

また、Fig.10 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。

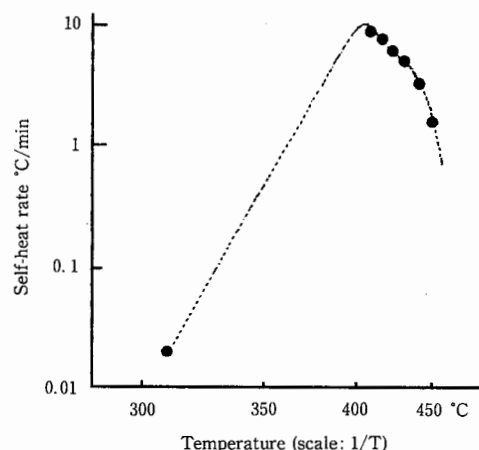


Fig. 9 Self-heat rate of sodium azide  
発熱速度と温度の関係

(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。非断熱時の測定である示差走査熱量計および熱重量測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開始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<sup>5)</sup>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<sup>12)</sup>には  $34.0 \text{ kcal/mol}$  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。

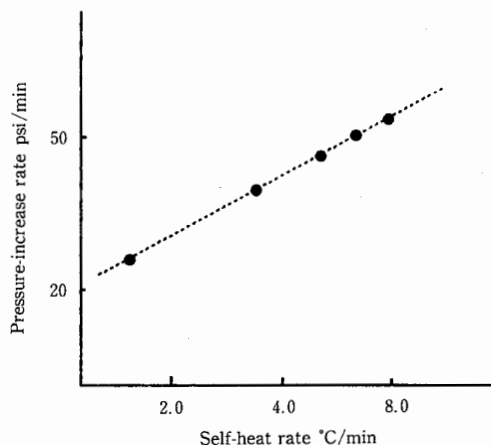


Fig.10 Relationship between self-heat rate and pressure-increase rate  
温度上昇速度と圧力上昇速度の関係

Table 5 Variation of decomposition temp. of sodium azide  
各装置での発熱（分解）開始温度の測定結果

| Atmosphere          | DSC     |         | TG-DTA |       | ARC   | lit. |
|---------------------|---------|---------|--------|-------|-------|------|
|                     | Air     | Argon   | Air    | Argon | Argon |      |
| Decomposition temp. | 406-438 | 398-405 | 397    | 380   | 335   | 300  |

### 3.2 アジ化ナトリウムとポリマーの反応

#### (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. 11, 12, 13および Fig. 14 は、今回測定した4種のポリマー粉末単独、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合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。

#### (2) 定温測定

Fig. 15 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℃で保持した時の DSC 曲線である。

Fig. 15を見ると300℃のところでどちらの 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℃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

Table 6 Decomposition temp. for reactions of sodium azide with polymers  
各ポリマーとアジ化ナトリウムとの混合物の発熱開始温度

| Sample                  | Decomposition temp. |              |
|-------------------------|---------------------|--------------|
|                         | Polymers            | Sodium azide |
| Sodium azide            | —                   | 406-438      |
| Polyethylene            | 208                 | —            |
| + NaN <sub>3</sub>      | 209                 | 445          |
| Polypropylene           | 186                 | —            |
| + NaN <sub>3</sub>      | 204                 | 449          |
| Polyvinylchloride       | 285                 | —            |
| + NaN <sub>3</sub>      | 285                 | 426          |
| Polytetrafluoroethylene | 494                 | —            |
| + NaN <sub>3</sub>      | 497                 | 412          |

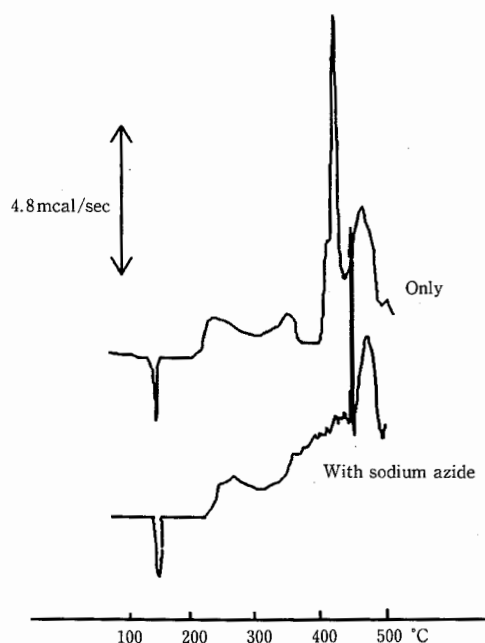


Fig. 11 DSC curves of polyethylene

Heat rate: 10°C/min

ポリエチレンのDSC曲線

|                   |                         |
|-------------------|-------------------------|
| Only              | Sample weight 1.61mg    |
| With sodium azide | Sample weight 1.40mg    |
|                   | NaN <sub>3</sub> 0.36mg |

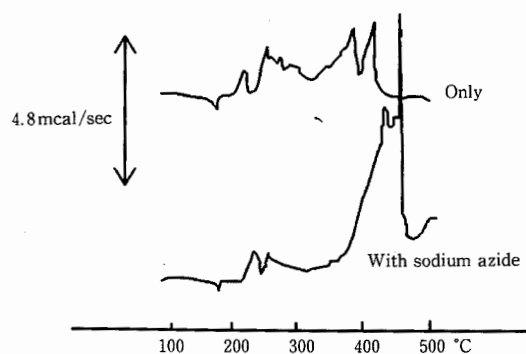


Fig. 12 DSC curves of polypropylene

Heat rate: 10°C/min

ポリプロピレンのDSC曲線

|                   |                         |
|-------------------|-------------------------|
| Only              | Sample weight 2.16mg    |
| With sodium azide | Sample weight 1.41mg    |
|                   | NaN <sub>3</sub> 0.57mg |

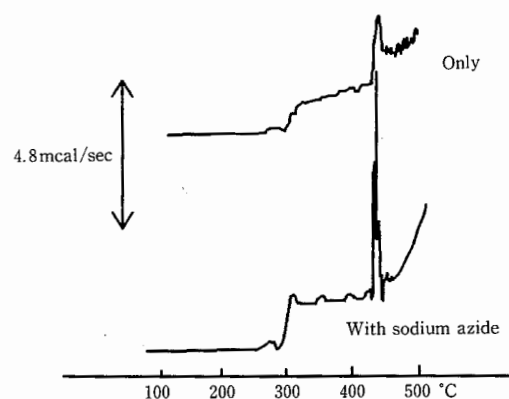


Fig. 13 DSC curves of polyvinylchloride

Heat rate: 10°C/min

ポリビニルクロライドのDSC曲線

|                   |                         |
|-------------------|-------------------------|
| Only              | Sample weight 2.37mg    |
| With sodium azide | Sample weight 2.15mg    |
|                   | NaN <sub>3</sub> 0.74mg |

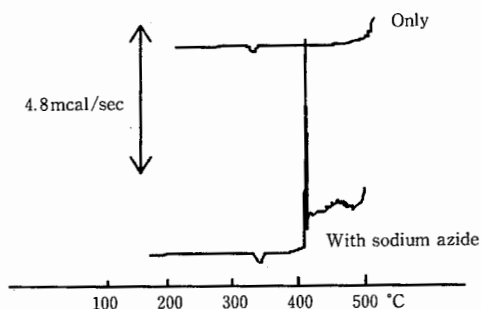


Fig. 14 DSC curves of polytetrafluoroethylene

Heat rate: 10°C/min

ポリテトラフルオロエチレンのDSC曲線

|                   |                         |
|-------------------|-------------------------|
| Only              | Sample weight 1.93mg    |
| With sodium azide | Sample weight 1.90mg    |
|                   | NaN <sub>3</sub> 0.50mg |

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

ついで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。

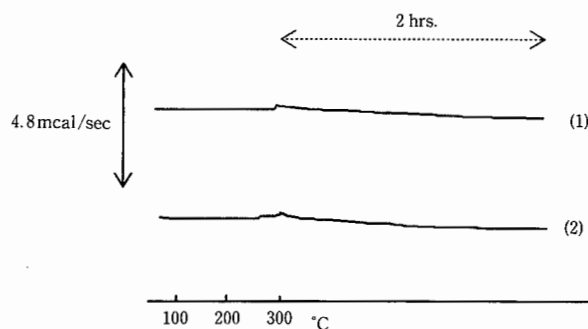


Fig. 15 DSC curves at the constant temp. of 300°C

Heat rate: 5°C/min

300°Cで保持した時のDSC曲線

- |                             |                         |
|-----------------------------|-------------------------|
| (1) Polytetrafluoroethylene | 1.15mg                  |
|                             | NaN <sub>3</sub> 0.80mg |
| (2) Polyvinylchloride       | 1.02mg                  |
|                             | NaN <sub>3</sub> 1.16mg |

(1) 発熱(分解)開始温度

断熱条件下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

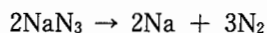
酸素が存在する場合(空気中)

約90kcal/mol

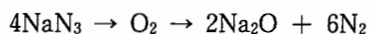
(3) 反応式

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(空気中)



(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。

(平成元年4月17日 受理)

参 考 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