

## 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\*\*

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 conducted for elucidation of 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) In thermal decomposition of azodicarbonamide simple substance, it was identified under the radical influence which carries out middle generation that a reaction changes with decomposition temperature, and also the near reaction mechanism was presumed.
- 2) When metal oxide was mixed, the effect which is generated in a reaction and which controls generating of carbon monoxide by the reaction of metal oxide and radical was identified.
- 3) Also in the oxidizer as which an effect was not regarded by the 2 component mixture, when raising the activity in a low temperature region by adding the catalyst, an effect was identified.

Key word: gas evolution, oxidation of carbon monoxide

### 1. 緒 論

発泡剤とは、ゴムやプラスチックに混ぜて加熱分解させ、気泡を発生させることにより人工多孔質物質を生成させるための薬剤である。得られた多孔質物質は、軽量で断熱性、衝撃吸収能力に優れており、広く工業的に用いられている。中でもアゾジカルボンアミド（以下、ADCA）は、比較的

低温で処理されるプラスチック系材料と高温で処理されるゴム系材料の両方に使用でき、最もポピュラーな発泡剤の一つである。

しかし、分解により発生するガスの成分には有害な一酸化炭素やアンモニアを含んでおり、改善の必要性があるにもかかわらず、その分解機構の複雑さ等から有効な対策がなされないまま使用し続けているのが現状である。

\*工学研究科      \*\*物質生命化学科

本研究では、ADCA の熱分解機構の解明及びガス成分改善のために酸化剤を加え、その反応及び効果について検討した。

## 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 RAD III A および日本分光工業(株)製、FT/IR-5000 を使用した。生成ガス成分の分析には柳本製作所製、ガスクロマトグラフィー 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。

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

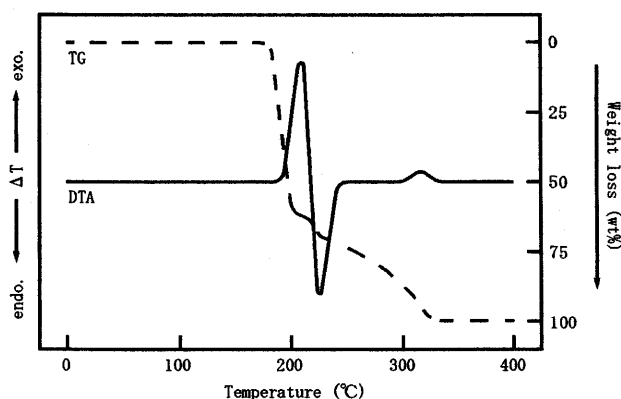
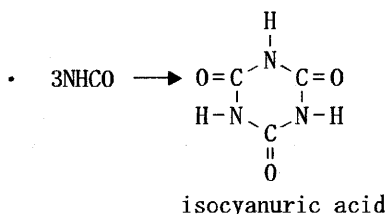
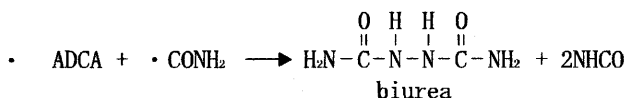
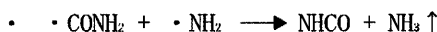
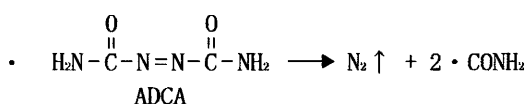


Fig. 1 DTA and TG curves of ADCA (heating ratio 10°C/min)

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 255ml/g であった。

以上の結果と脇、山下<sup>1)</sup>や Reed<sup>2)</sup>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 ADCA-酸化剤混合系の反応

前項の反応式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.2に示す。また分解時の発生ガス成分についてTable1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。これは酸化銅が酸素を供給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

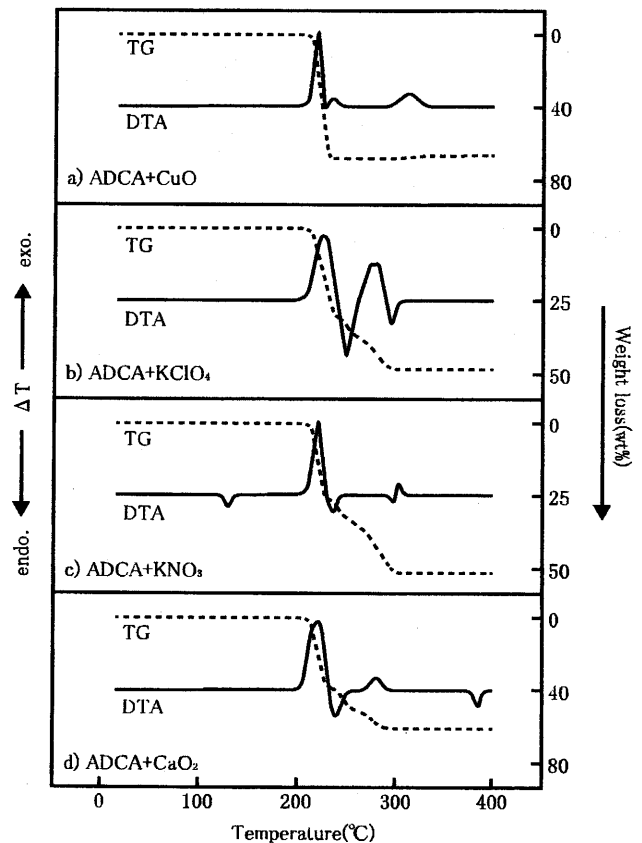


Fig.2 DTA and TG curves of mixtures of ADCA-oxidizer (heating ratio 10°C/min)

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

Table 1 Gas evolution and gas components of mixtures of ADCA-oxidizer

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

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°C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. 3にDTA/TG曲線を、また分解時の発生ガス成分をTable2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分解後も活性炭として存在しており、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の熱分解機構は以下のものである。

まず200°C付近で分解し、窒素が発生する。その際生成するカルボンアミドラジカルは未反応のADCAと反応するか、分解し一酸化炭素を発生さ

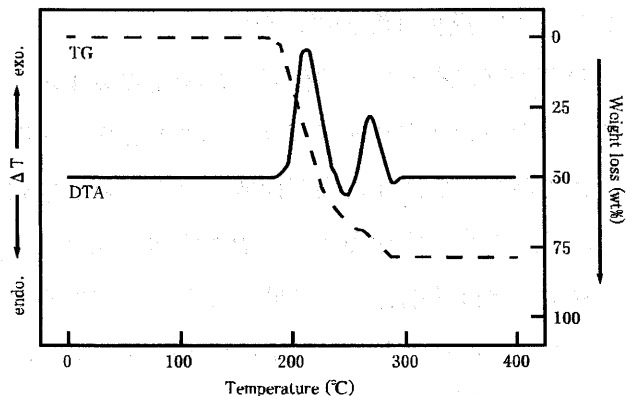


Fig.3 DTA and TG curves of mixtures of ADCA-KClO<sub>4</sub>-C (heating ratio 10°C/min)

Table 2 Gas evolution and gas components of mixtures of ADCA-KClO<sub>4</sub>-C

	gas evolution [ ml/g ]	N <sub>2</sub> [ ml/g ]	CO [ ml/g ]	NH <sub>3</sub> [ ml/g ]	CO <sub>2</sub> [ ml/g ]
ADCA-KClO <sub>4</sub> -C	285	198.9	41.6	9.1	35.3

せる。さらに反応してイソシアヌル酸とビウレアを得るが、両者とも300°Cには気化し、最終的には残渣は無くなる。

(2) 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。

(3) 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) 山下忠孝, 脇国男, 工業火薬協会誌, 2, vol. 36, 1975
- 2) R. A. Reed, "Plastic Progress", Iliffe and Son, Ltd, London, 1955, 51.