

[論文]

ADCAの熱分解

白川 弘和*、古賀 道生**、津留 壽昭**

Thermal analysis of ADCA (Ⅲ)

Hirokazu SHIRAKAWA, Michio KOGA and Toshiaki TSURU

ADCA occurs with ammonia in thermolysis. This ammonia rusts a pipe of factory and it is harmful. This study used various addition medicines in order to restrain ammonia and I compared it and examined it. In addition, a quantity of gas evolution examined quantity of gas evolution increase for a purpose, too.

Citric acid I recorded about 5.5time 6.6ml about quantity of gas outbreak increase and ammonia restraint showed about 50% effects was the most effective addition medicine.

Key word: gas evolution ,decomposition of ammonia

1. 緒論

アゾジカルボンアミド（以下 ADCA）は発砲剤として使用されている。発砲剤とはベースになるゴムやプラスチックの中に他の配合剤と加え、加熱分解し、窒素ガス、炭酸ガスなどを発生させて、細胞構造を形成するための薬剤である。しかし、製造段階で分解しアンモニアを放出してしまう。この時に発生するアンモニアが導管に錆を与えるという報告されている。さらに ADCA を使用したプラスチックが夏場の熱により分解を起こしたという報告もある。アンモニアは人体に有害であり、このアンモニアの発生を減らすため酸化剤を添加することによってアンモニアを水と窒素とに分解することを検討する。

また、現在 ADCA は、1g を熱分解すると、約 230ml の発生ガスを得ることが出来る。これは、工業的に多く用いられている。本研究では発生ガスをさ

らに増加させることを目標に、試料純度の向上や添加物による熱伝導率の上昇などを検討し、1g 当たり約 320ml のガス発生をえることを検討した。

2. 実験

2.2 試料

アンモニアの抑制の研究には硝酸カリウム、硝酸ナトリウム、クエン酸、ニクロム酸カリウム、塩基性硝酸銅の 5 種類を使用した。

ガス発生量の研究にはクエン酸、マグナリウム、アルミニウム、コーティングアルミ、マグネシウムの 5 種類を使用した。

2.2 実験方法

アンモニア抑制には硝酸カリウム・硝酸ナトリウムを・クエン酸・ニクロム酸カリウム・塩基性炭酸銅を ADCA に 10%・20%・30% と割合を変え添加してアンモニアの抑制度合いを検討した。アンモニアの測定にはネスラー試験及びイオンクロマトグラフィーを使用した。

*工学研究科

**物質生命化学科

ガス発生量増加の検討はクエン酸・マグナリウム・アルミニウム・コーティングアルミニウム・マグネシウムを ADCA に添加し 180℃・200℃・220℃・240℃でガス発生量の検討を行った。

熱分析においては、示差熱重量同時測定装置(TG/DTA—SSC5000TA)ステーションを、X線回折には多機能 X線構造解析装置(RINT)を使用した。

3. 結果及び考察

3.1 熱分析

図 1)の a)は、ADCA 単体、b)は ADCA に硝酸カリウムを 30%の割合で添加したもの、c)は ADCA に硝酸ナトリウムを 30%の割合で添加したもの、図 2)の a)は ADCA にクエン酸を 30%の割合で添加したもの、b)は ADCA にニクロム酸カリウムを 30%の割合で添加したもの、c)は ADCA 塩基性炭酸銅を 30%の割合で添加したものの DTA/TG 結果を示す。図 1、a)の ADCA の結果は、170℃～340℃でほぼ 100%の重量減少が確認でき、それに伴う発熱、吸熱ピークが確認できた。次に b)の ADCA に硝酸カリウムを 30%の割合で添加したものの結果は、170℃～230℃で約 70%の重量減少が確認でき、それに伴う発熱ピークが確認できた。次に c)の ADCA に硝酸ナトリウムを 30%の割合で添加したものの結果は、170℃～240℃で約 70%の重量減少が確認でき、それに伴う発熱、吸熱ピークが確認できた。

図 2、a)の ADCA にクエン酸を 30%の割合で添加したものの結果は、まず、50℃～70℃で約 10%の重量減少が確認でき、次に 140℃～280℃で約 70%程度の重量減少が確認でき、それに伴う発熱、吸熱ピークが確認できた。次に b)の ADCA にニクロム酸カリウムを 30%の割合で添加したものの結果は、170℃～340℃で約 80%の重量減少が確認でき、それに伴う発熱ピークが確認できた。また、300℃付近で単斜晶系による発熱ピークが確認でき

た。次に c)の ADCA に塩基性炭酸銅を 30%の割合で添加したものの結果は、170℃～300℃で約 70%の重量減少が確認でき、それに伴う発熱、吸熱ピークが確認できた。

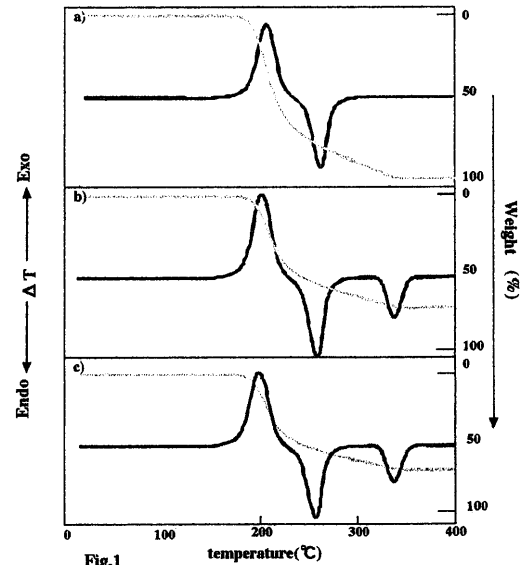


Fig.1
DTA and TG curves of various samples
Sample weight ;5mg and atmosphere ;in air
and heating rate; 10 °C/min.

a)ADCA
b)ADCA:KNO₃=10:3(wt.ratio)
c)ADCA:NaNO₃=10:3(wt.ratio)
.....;TG———;DTA

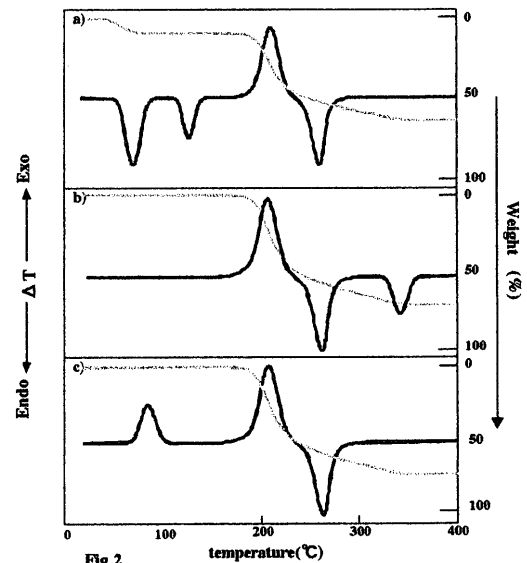


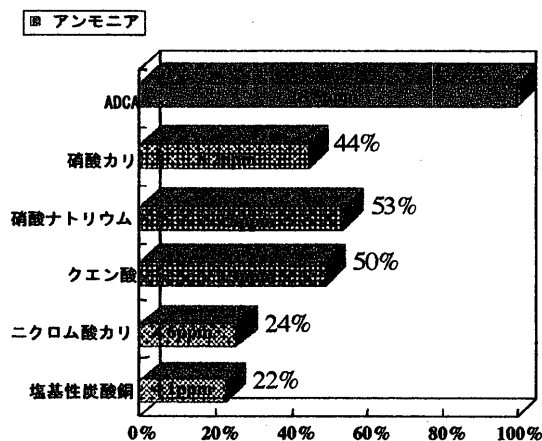
Fig.2
DTA and TG curves of various samples
Sample weight ;5mg and atmosphere ;in air
and heating rate; 10 °C/min.

a)ADCA:C₃H₄(OH)(COOH)₃=10:3(wt.ratio)
b)ADCA:K₂Cr₂O₇=10:3(wt.ratio)
c)ADCA:CuCO₃·Cu(OH)₂=10:3(wt.ratio)
.....;TG———;DTA

3-2 イオンクロマトグラフ

図 3、は ADCA に硝酸カリウム、硝酸ナトリウム、クエン酸、ニクロム酸カリウム、塩基生炭酸銅をそれぞれ 30%の割合で添加したもののイオンクロマトグラフの結果を示す。実験では 10%、20%、30%それぞれの割合で添加したが 30%添加したものが、全ての結果において最も抑制でき、この中で比較検討した。ADCA は単体で 18.5ppm のアンモニアの発生量があり、上記添加剤を添加して ppm 及び抑制効果を比較した場合、硝酸カリウムは 56%、硝酸ナトリウムは 47%、クエン酸は 50%、ニクロム酸カリウムは 76%、塩基生炭酸銅は 78%のアンモニアの発生を抑制できた。これは酸化剤がアンモニアを水と窒素に分解させた為、アンモニアの発生を抑制したものである。また ADCA の分解温度付近で分解し、酸素を放出するものもしくは ADCA の分解熱により分解し、酸素を放出するものが抑制効果のあるものと思われる。またクエン酸についてはアンモニアと中和反応し、クエン酸アンモニウムとなったため抑制効果が得られたものと考えられる。

Fig.3 Effect of Chromatography for NH₄⁺ (30% addition)



3.3 アンモニアの分解構造

ADCA の熱分解時に発生するアンモニアは添加

剤(酸化剤)を添加する事によって分解される。図 4、にアンモニアの分解反応式を示す。

図 4 より ADCA の分解熱に発生したアンモニアは酸化剤が分解する時に発生する酸素により分解され窒素と水になり抑制されたものと考えられる。

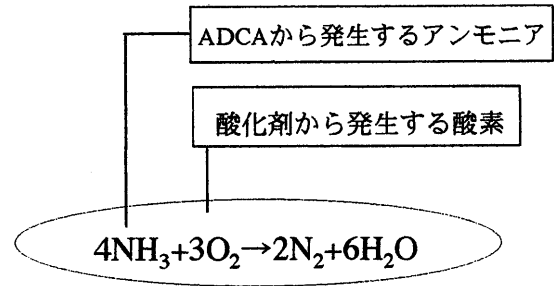


Fig.4 アンモニアの分解について

3.4 クエン酸によるアンモニアの分解構造

図 5 にクエン酸とアンモニアとの反応構造を示す。クエン酸とアンモニアの反応は他の添加剤(酸化剤)と違い、中和反応によりアンモニアを抑制したものである。

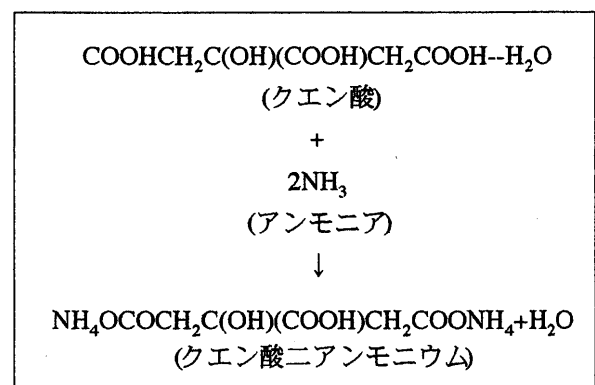


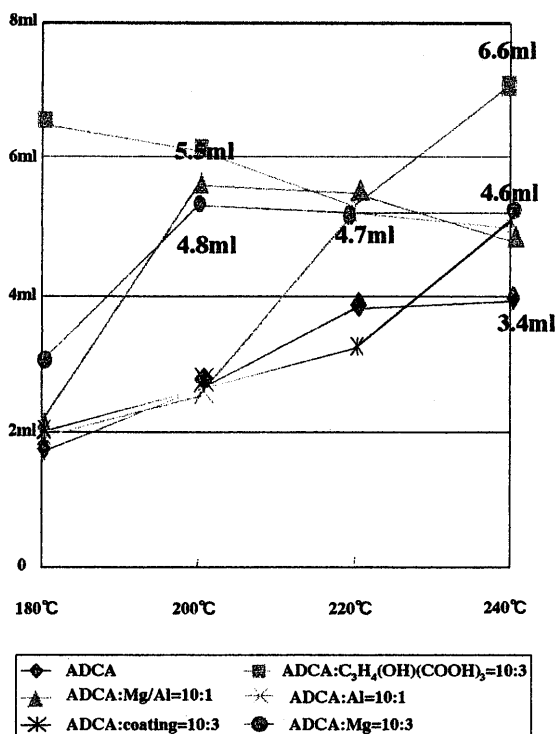
Fig.5 クエン酸とアンモニアの中和反応

3.5 ガス発生量

図 6 は ADCA 単体と、ADCA にクエン酸、マグネシウム、アルミニウム、コーティングアルミ、マグネシウムを 10%、20%、30%の割合で添加し

たときの最もガス発生量の多い結果を示す。ADCA は 180℃、200℃、220℃、240℃でそれぞれ 1.2、2.1、3.3、3.4ml のガス発生量を示した。ADCA にクエン酸を 30%の割合で添加したものの結果は、180℃では 6.0ml、200℃では 5.6ml、220℃では 4.8ml、240℃では 6.6ml を示した。ADCA にマグナリウムを 10%の割合で添加したものの結果は、180℃では 1.6ml、200℃では 5.1ml、220℃では 5.0ml、240℃では 4.3ml を示した。ADCA にアルミニウムを 10%の割合で添加したものの結果は、180℃では 1.4ml、200℃では 2.0ml、220℃では 4.7ml、240℃では 4.5ml を示した。ADCA にコーティングアルミを 30%の割合で添加したものの結果は、180℃では 1.5ml、200℃では 2.1ml、220℃では 2.7ml、240℃では 4.6ml を示した。ADCA にマグネシウムを 30%の割合で添加したものの結果は、180℃では 2.5ml、200℃では 4.8ml、220℃では 4.7ml、240℃では 4.7ml を示した。

Fig.6 Quantity of gas evolution
(NTP240℃換算)



4. 結論

アンモニアの抑制では ADCA に塩基生炭酸銅を 30%添加することで ADCA から分解発生するアンモニアを最大で 78%程度抑制できた。これによりアンモニアを抑制する事ができる添加剤として ADCA 熱分解時の温度約 180℃~380℃の間で分解を起こす物質、もしくは ADCA の分解熱(発熱)により添加剤自身も分解され酸素を放出するものが効果的である。また、アンモニアの抑制する方法として中和反応を起こさせ、中和する方法もありクエン酸もアンモニアの抑制に効果があった。

ガス発生については ADCA にクエン酸を 30%添加することにより 240℃付近でガス発生量が最も高い結果を示した。また、最も効率な添加剤の条件として、クエン酸を 10:3 の割合で温度 180℃の時であった。これよりガス発生量を増加させるためには、熱伝導率を上げる添加剤(金属酸化物)の使用、もしくは添加剤自信からもガス発生をし、ADCA からのガス発生を妨げないものが効果的である事が分かった。

今回使用した添加剤の中でアンモニアの抑制に効果が見られ、またガス発生量を増加させるクエン酸が最も効果的な添加剤であった。

参考文献

- 1) 大木道則、大沢利昭、田中元治、千原英昭編集
“化学大事典”、第一版東京化学同人
p30.94.123.370.675.676.
- 2) 庄野利之、脇田久伸編著、入門危機分析化学
共立出版、p26.53.54.89
- 3) 北川徹三 “化学安全工学”、11 版 p.60.61