

[論文]

POM の熱分解と酸化剤との反応について

小川 俊*、佐野 洋一**、永石 俊幸**

Thermolysis of POM and reaction with the oxidizer
Suguru OGAWA, Youichi SANO and Toshiyuki NAGAISHI

Abstract: Experimental work has been studied for the reaction of polyoxymethylene(POM)/ Ammonium nitrate(NH_4NO_3) mixture as a gas generating agent airbag inflators. Altering the reducer/oxidizer ratio, ignition lag test, thermal analysis and qualitative and quantitative analyses of the combustion gases of the mixtures have been carried out.

The decomposition rate of POM obeyed an expression of AVRAMI-EROFEEV equation. It is suggested that the reaction mechanism of POM were different from that of NH_4NO_3 -POM mixture.

key words: NH_4NO_3 , polyoxymethylene, thermal analysis, ignition test

1.緒言

現代社会において自動車は輸送・交通の手段として必要不可欠なものであるが、その一方で交通事故により乗員が死亡するケースも少なくない。そのため交通事故の際の乗員への衝撃を軽減して乗員を保護するためエアバッグシステムが標準装備されている。エアバッグ用ガス発生剤には、大きな燃焼速度や生成ガスの無害性など様々な性能が要求される。従来はアジ化ナトリウムと金属酸化物の組成物が用いられていたが、物質自身に毒性があり、また取り扱い上の危険性がある。また、当研究室では、静的破砕剤の研究として酸化剤-AI-POM 系でガスが発生することがわかっている¹⁾。そのため酸化剤-POM 系はエアバッグとして利用できると考えている。しかし、POM と NH_4NO_3 -POM 系の熱挙動については詳細な報告は

少ない。そこで、本実験では POM の熱的性質と NH_4NO_3 -POM 系の熱挙動を熱分析などにより明らかにすることを目的とし、実験を行った。

2.実験

2.1.試料

本実験で使用した試料は、A 社提供の粉末の POM と酸化剤として市販 1 級の NH_4NO_3 を使用した。混合の際は、重量比により混合した。

2.2.実験方法

2.2.1.各試料の熱分析

Seiko Instruments の TG/DTA6300 を使用し、昇温 $10\sim 40^\circ\text{C}/\text{min}$ で、雰囲気を空気もしくは窒素気流中で行った。

2.2.2.各試料の熱天秤測定

CHINO の KP1000 デジタルプログラム調節計を使用し、等温(250°C 、 260°C 、 270°C 、 280°C 、 290°C 、 300°C 、 310°C 、 320°C)で 30mg の POM の重量減少を測定し

*九州産業大学大学院工学研究科工業化学専攻

**九州産業大学工学部物質生命化学科

POM の熱分解速度と活性化エネルギーを求めた。

2.2.3.各試料の発火待ち試験

試料 30mg でペレットを作り、そのペレットを 280°C ~500°C の間で 10°C 間隔で電気炉に投入し、発火遅れ時間および最小発火温度を求めた。発火速度と発火エネルギーを求めた。

3.結果と考察

3.1 熱分析

Fig.1 に昇温速度 10°C/min、空気中で行った POM と NH_4NO_3 の熱分析(DTA/TG)の結果を示す。Fig.1 より、POM は 175°C 付近に融解による吸熱ピーク、270°C 付近に分解による吸熱ピークがみられた。それに伴い TG では 100% 重量減少が確認できた。Fig.1 より、 NH_4NO_3 は 133°C 付近に転移による吸熱ピーク、170°C 付近に融解による吸熱ピーク、283°C 付近に分解 ($\text{NH}_4\text{NO}_3 \rightarrow \text{N}_2\text{O} + 2\text{H}_2\text{O}$) による吸熱ピークがみられた。それに伴い TG では 100% の重量減少が確認できた。これらより NH_4NO_3 と POM の TG は 250°C 付近から分解し 100% 分解していることがわかった。

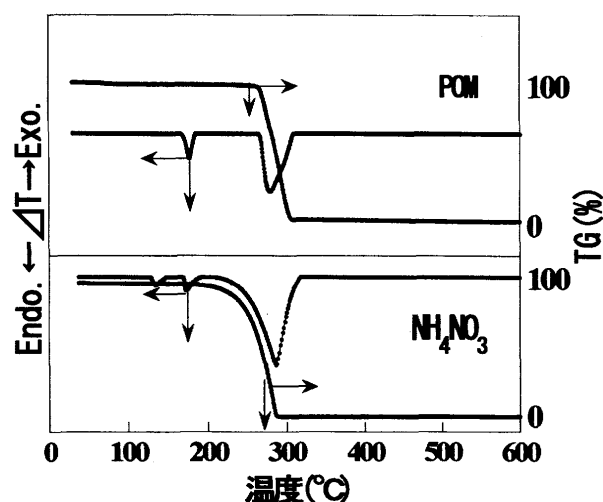
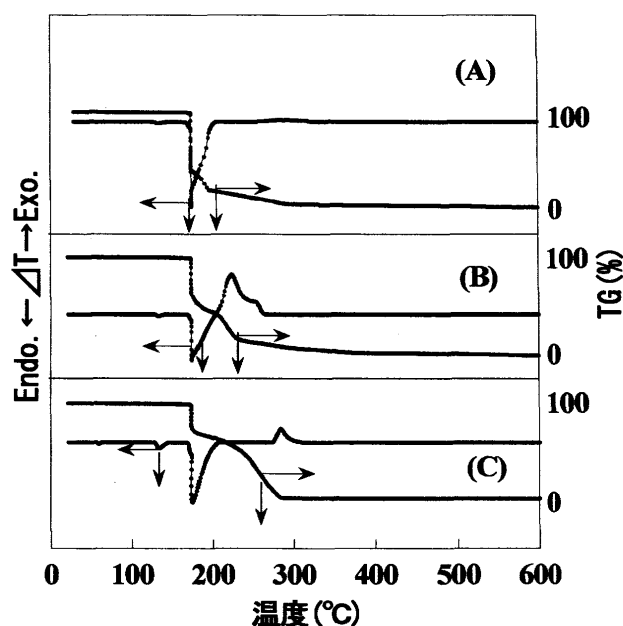


Fig.1 POM と NH_4NO_3 の DTA/TG

Fig.2 に昇温速度 10°C/min、空気中で行った NH_4NO_3 -POM 混合系の熱分析(DTA/TG)結果を示す。

Fig.2(A)より、 NH_4NO_3 :POM=3:7 は 130°C 付近に POM と NH_4NO_3 の融解による吸熱ピークと 170°C 付近に分解による吸熱ピークが確認できた。また、290°C 付近に発熱ピークが確認できた。TG は 100% の重量減少が確認できた。Fig.2(B)より、 NH_4NO_3 :POM=5:5 は 130°C 付近に POM と NH_4NO_3 の融解による吸熱ピークと 170°C 付近に分解による吸熱ピークが確認できた。また、220°C 付近に発熱ピークが確認できた。TG は 100% の重量減少が確認できた。Fig.2(C)より、 NH_4NO_3 :POM=7:3 は 130°C 付近に POM と NH_4NO_3 の融解による吸熱ピークと 170°C 付近に分解による吸熱ピークが確認できた。また、280°C 付近に発熱ピークが確認できた。TG は 100% の重量減少が確認できた。



(A) NH_4NO_3 :POM=3:7

(B) NH_4NO_3 :POM=5:5

(C) NH_4NO_3 :POM=7:3

Fig.2 NH_4NO_3 -POM 系の DTA/TG

Fig.1 では、POM と NH_4NO_3 単体はそれぞれ 250°C 付近から分解し始めているが、Fig.2 から NH_4NO_3 と POM の混合物は 180°C 付近から分解し始めその後すぐに発熱反応が確認でき NH_4NO_3 と POM との反応が起こっていると考えられる。このことは NH_4NO_3 単体では $\text{NH}_4\text{NO}_3 \rightarrow \text{N}_2\text{O} + 2\text{H}_2\text{O}$ ($\Delta H = 8.84 \text{ kcal/mol}$) の反応を行う

が、NH₄NO₃-POMの混合系ではNH₄NO₃とPOMが同時に分解することで、NH₄NO₃→2H₂O+N₂+1/2O₂(ΔH=-201.96kcal/mol)の反応が起き、NH₄NO₃の急激な分解反応によって生成されるO₂がHCHOの分解を助け、燃焼したため分解開始温度が速くなり発熱ピークが確認できたと考えられる。

3.2 熱天秤測定

Fig.3にPOMの250℃から320℃等温でのPOMの熱分解の結果を示す。POMはいずれの温度でも5分から20分で100%の分解が確認できた。また、温度が高くなるにつれて分解速度が速くなっていることがわかった。

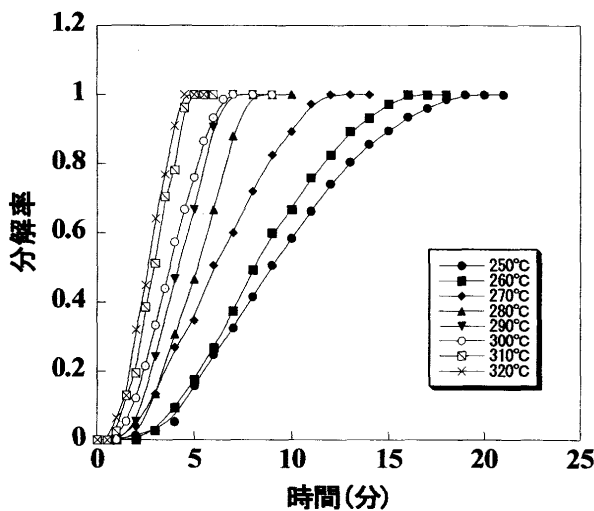


Fig.3 POMのTGの時間と分解率の関係

Fig.4にPOMのAVRAMI-EROFEEVの式におけるt³と-ln(1-α)の関係を示す。良い直線が得られ、これよりAVRAMI-EROFEEVの式に良く適合していることがわかる。

Fig.5にPOMのlnkと1/T(K⁻¹)との関係を示す。Fig.5より、直線の傾きから活性化エネルギーを求めると、156.5(kJ/mol)が得られた。よって、速度定数(k)は $k = 28.5 \exp\left(\frac{-156.5(\text{kJ/mol})}{RT}\right)$ となった。

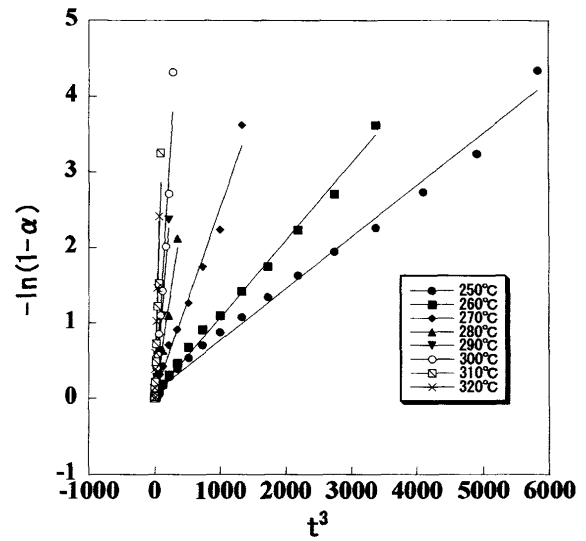


Fig.4 POMのAVRAMI-EROFEEVの式におけるt³と-ln(1-α)の関係

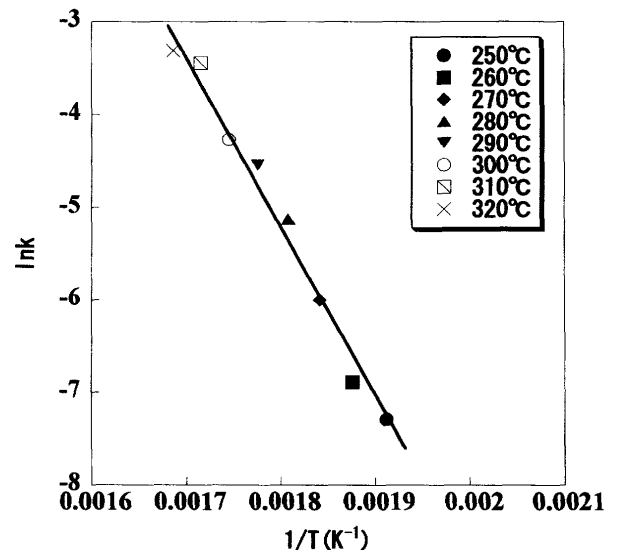


Fig.5 POMの1/T(K⁻¹)とlnkの関係

3.3 発火待ち試験

Fig.6にNH₄NO₃とPOMの比率を3:7、5:5、7:3で混合したときの発火待ち試験の結果を示す。Fig.6より、最低発火温度は、3:7では280℃、5:5では290℃、7:3では320℃となった。これより、NH₄NO₃の比率が高くなるにつれて最低発火温度は高くなったことがわかる。

Fig.7にNH₄NO₃とPOMの発火待ち試験の結果をアレニウスプロットしたものを示す。この直線の傾きよ

り活性化エネルギーを求めたところ 3:7 では 49.7kJ/mol、5:5 では 54.6kJ/mol、7:3 では 61.0kJ/mol となった。

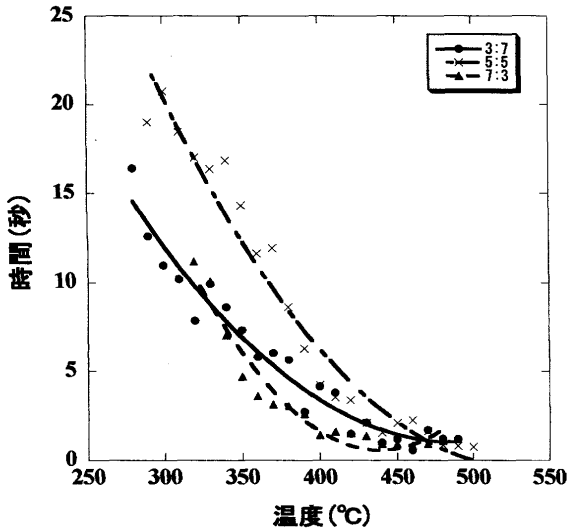


Fig.6 NH₄NO₃-POM 系の発火温度と発火遅れ時間の関係

Fig.8 に NH₄NO₃-POM 系の前指数因子と活性化エネルギーの関係を示す。Fig.8 より混合比を変えても 1/T と lnA の関係が直線状にあることから、これらの熱反応は同じであると考えられる。

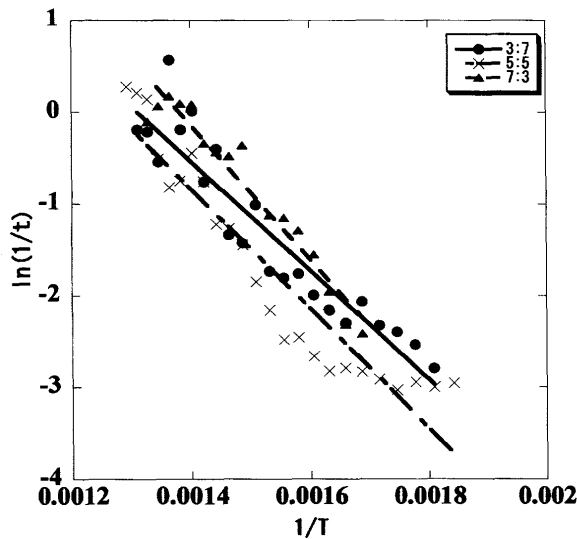


Fig.7 NH₄NO₃-POM 系の 1/T と ln(1/t) の関係

Fig.9 に粉末と粒状の POM と NH₄NO₃-POM 系の活性化エネルギーと lnA の関係を示す。Fig.9 より、POM 単体における熱反応と NH₄NO₃ が混合されたときの熱反応は異なることが考えられる。

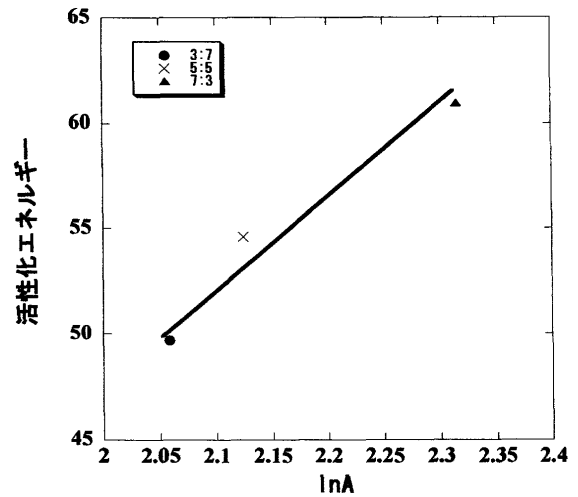


Fig.8 NH₄NO₃-POM 系の lnA と活性化エネルギーの関係

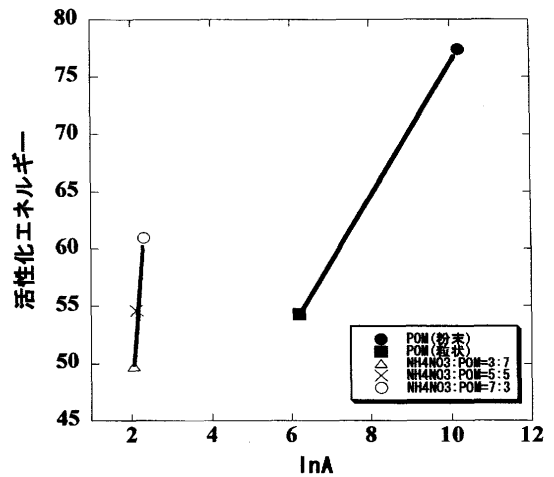


Fig.9 活性化エネルギーと lnA の関係

4. 結言

POM の熱分析は 250°C 付近から起こり分解速度は AVRAMI-EROFEEV の式に適合した。速度定数(k)は

$$k = 28.5 \exp\left(\frac{-156.5(kJ/mol)}{RT}\right)$$

が得られた。

熱分析と発火待ちと燃焼試験の結果より POM と POM-NH₄NO₃ 系では異なった反応が起こっていることがわかった。

参考文献

- 1) 園田 真也, 平成 17 年度九州産業大学工学研究科修士論文 (2006)