

アンモニウムジニトラミドの共融に及ぼす水素結合供与体の影響

板倉 正昂*¹, 松永 浩貴*¹, 羽生 宏人*², 三宅 淳巳*¹

Effect of hydrogen bond donor mixing on eutectic of ammonium dinitramide

Masataka Itakura*¹, Hiroki Matsunaga*¹, Hiroto Habu*² and Atsumi Miyake*¹

ABSTRACT

In this study we focused Ammonium dinitramide (ADN) based liquid propellant. ADN is one of the high energetic materials. ADN liquid propellant (FLP, LMP) is expected to replace hydrazine, because of its high performance and low toxicity. We made EILs of ADN using eutectic with ADN and additives. They are promising performance increase of propellant since ILs do not use solvents. We focused Hydrogen Bond Donors (HBDs) as one of the additives. It can be prepared by easy method, only mixing both of them and make liquid. To clarify the effect of HBDs on decrease of melting point, melting point of ADN and HBDs mixtures were measured. We found that decreasing of the melting points depend on the HBD's molecular volume.

Keyword : Ionic Liquid Propellants, Ammonium dinitramide(ADN), Eutectic

概 要

本研究では高エネルギー物質の一つであるアンモニウムジニトラミド(ADN)を用いた液体推進剤に着目した。ADN系液体推進剤は高い性能と低い毒性を有することから、既存の液体推進剤であるヒドラジンに替わる代替推進剤として期待されている。我々は、ADNと添加剤との共融現象によって液化することでエネルギーイオン液体(EILs)とした。EILsによる液体化は溶媒を用いないため、推進剤の性能の向上が期待される。本研究では、水素結合供与体(HBDs)をADNへの添加物として注目した。特定のADN/HBDs混合系EILsは混合するのみで融点が下がり容易に液体化するという利点を有していた。HBDsが融点降下に及ぼす影響を把握するために、アミド系、カルボン酸系HBDsを選択してADNに混合し、ADN/HBDs混合系の融点を測定した。混合物の融点は、HBDsの分子体積に依存することがわかった。

* 平成26年12月12日受付(Received 12 December, 2014)

*¹ 横浜国立大学大学院 環境情報研究院・環境情報学府
(Graduate School of Environment and Information Sciences, Yokohama National University)

*² 宇宙科学研究所 宇宙飛行工学研究系
(Division for Space Flight System, Institute of Space and Astronautical Science)

1. はじめに

現在液体推進剤に用いられるヒドラジン毒性が高いため、代替となる推進剤の開発が求められている。低毒性かつ高エネルギーであるアンモニウムジニトラミド(ADN)は液体推進剤としての利用が期待されている。ADNの液体化に関する研究において、ADNを水やアルコールなどの溶媒を用いて溶解させた液体推進剤(FLP, LMP)が報告されている^{1,2)}。

本研究では更なる高性能化のために、ADN液体化の新規手法として共融型エネルギーイオン液体(EILPs)の形成に注目した。イオン液体(ILs)とは、融点が100°C以下の低融点の塩で、低い蒸気圧、高い安定性、広い液体範囲、電位窓と高い溶解性を有する。これらの一般的なアニオンとカチオンから形成されるILsとは異なり、共融現象を用いて得られる共融型ILsは、有機塩、有機酸、有機中性分子、無機塩からなるといった特徴を有する³⁻⁵⁾。

共融とは、2種類以上の物質を混合したとき、混合物の融点が混合前のそれぞれの単体の融点より低くなることである。共融型ILsの例として最も有名なのは塩化コリン/尿素混合系でありその他にも様々な組み合わせが報告されている(第四級アンモニウム塩系 塩化コリン系、複素環窒素含有系 イミダゾリウム系、硝酸系 硝酸アンモニウム)⁶⁾。これらの塩は種々の水素結合供与体(HBDs)を混合することで共融混合物を作り、塩とHBDs間に相互作用が働くことで融点が下がり、ILsに似た性状を有すると考えられる⁷⁾。ADNは代表的なHBDsである尿素を混合することで、融点が下がることが報告されている⁸⁾。一般に、融点を降下させる方法として、塩であればカチオンの半径を大きくする、非対称な構造にする、などしてアニオン-カチオン間の静電力や分子間の格子エネルギーを減少させることが挙げられる^{4,6)}。共融型ILsはHBDsと塩との間の相互作用が働くことで、既存の静電力を弱めることで融点を低下させ、室温で液体の塩を形成する相互作用モデルが報告されている⁷⁾。

しかし、ADNの共融機構は解明されておらず、混合する物質の種類がADNの融点などの物性へ及ぼす影響の予測や、構造の予測は不可能である。共融機構を解明することで、共融型ILsの任意の物性設計が可能となり、多様な要求に応じた推進薬や、低融点推進薬の開発に資する知見となる。

本研究の目的をADN/HBDs共融型EILPsの共融機構の解明とした。ADNに混合するHBDsとして、代表的なHBDsである、アミド系、カルボン酸系HBDsをADNに混合してADNの融点に与える影響を確認した。試料は等モル比で混合して調製し、融点は示差走査熱量計(DSC)と目視観察により測定を行った。

2. 実験方法

2.1. 試薬準備

試薬は ADN(細谷火工製)と HBDs(和光純薬製)を用いた(Fig.1). HBDsには、アミド系4物質(Urea, Acetamide, 2,2,2-trifluoroacetamide, Benzamide)と、カルボン酸4物質(Oxalic acid, Malonic acid, Succinic acid, Adipic acid)を選定した。試料の吸湿を防ぐために、乾燥グローブボックス内(室温 15~25°C, 湿度10%以下)で ADN と HBDs をモル比 1:1 で混合した。

2.2. 融点測定

ADN に HBDs を混合することによる融点の変化を測定するために融点測定を行った。

融点測定は、示差走査熱量計(DSC : DSCQ200 TA Instruments 社製)と、目視観察で行った。セルはアルミニウムパン(TA Instruments 社製)を用いた。試料量を約 10 mg, 冷却速度を 10 K/min で-90°C に 5 分保持した後に、昇温速度を 10 K min⁻¹ で ADN の融点 93°C より高温な 100°C まで測定した。

2.3. 分子体積の計算

HBDs の分子体積を算出するために、Gaussian09 を用いて構造最適化計算(wb97xd/6-311++g)を行った。出力された結果を、計算ソフト Free wheel を用いて格子単位 100[-]の条件で計算し、分子体積を求めた。

3. 実験結果・考察

3.1. 試薬調製

ADN に HBDs を混合したとき、それぞれの挙動は HBDs の種類ごとに異なった。Fig.2 に Acetamide を混合した時の経時変化を示す。Fig.2 (c)のように液中に一部結晶が残るかたちで融解したのは Acetamide 混合系だけであり、液中には(b)のような固体の凝集は見られなかった。得られた融液は粘性が高く、薄黄色の液体であり、一部結晶が観察された(Fig.2 に経時変化を示す)。その他の ADN/HBDs 混合物は室温で固体のままであった。

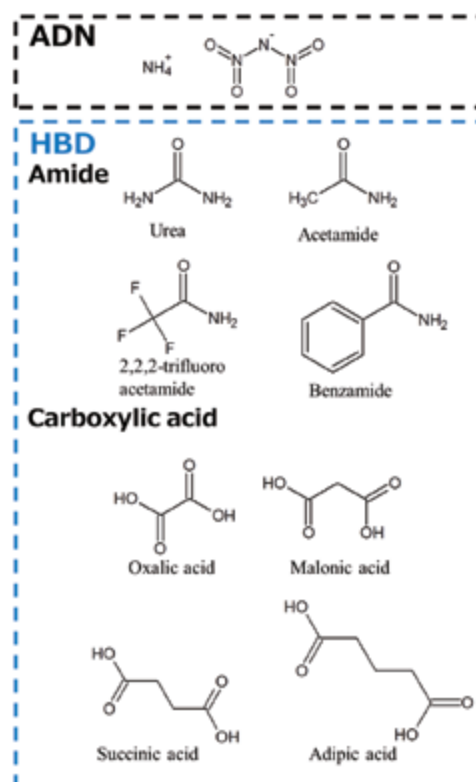


Fig. 1 ADN, HBDs 試薬

ADN の融点である 93°C までそれぞれのサンプルを加熱すると、93°C 以下で融解するものが存在した(Acetamide, Urea, 2,2,2-trifluoroacetamide, Oxalic acid, Malonic acid, Succinic acid). 融解後のサンプルを取り出し、室温で放置した後も固体状態に戻らなかった試料は ADN/Acetamide 混合系のみであった。

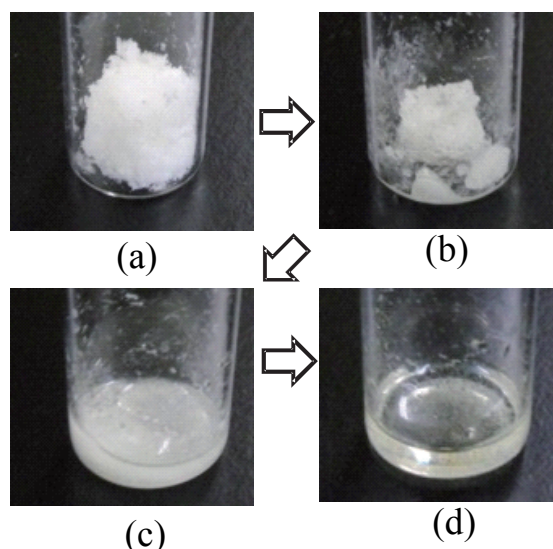


Fig. 2 ADN/Acetamide の経時変化

(a) 0 min, (b) 10 min, (c) 30 min, (d) 2 h

3. 2. DSC を用いた ADN/HBDs 混合系の融点測定

Table2 に、単体、混合物の融点測定結果を示す。 ΔT は ADN 単体の融点(m.p. 93°C)と、各 ADN/HBD の融点との差である。 ΔT が最も大きかったのは Acetamide で、次点で Urea, Oxalicacid であった。

これらの結果から、ADN に HBDs を混合することで融点が下がることが示された。しかし、その融点の降下幅は HBDs の種類により異なる。

混合した HBDs の違いによる融点降下 ΔT の差は、HBDs 単体の融点の違い、電荷の偏り(化学因子)や構造の違い(物理因子)が影響していると考えられる。

本研究では HBDs の選定の際に、アミド基では Urea の構造をもとに、置換基の種類を変えた 4 物質を選定し、カルボン酸では、炭素鎖数を変えることで、分子体積を変化させた。分子体積の違いが、ADN-HBDs 間の相互作用に影響を与えると考え、共融型 ILs 形成因子の検証のため、ADN-HBDs 間の立体障害の影響について考察した。

Table 2 単体および混合物の融点測定結果 (DSC)

試薬	Melting point [°C]			
	単体	ADN/HBDs	ΔT^*	
ADN	93	—	—	
HBDs	Acetamide	82.4	7	86
	Oxalic acid	190	50	43
	Urea	133	52	41
	2,2,2-trifluoroacetamide	74.8	68	25
	Malonic acid	136	70	23
	Benzamide	128	78	15
	Succinic acid	115	79	14
	Adipic acid	152	91	2

※ ΔT : T(ADN の融点) - T(ADN/HBDs の融点)

3.3. 融点降下に影響を与える HBDs の分子体積の影響

3.2 で、HBDs の種類によって ADN の融点に与える影響が異なることを示した。これらの違いは、HBDs の構造の違いによるものだと考えられた。

ADN の融点降下が、ADN と HBDs 間に分子間相互作用が働くことが必要であるとする
と、ADN/HBDs の融点は、ADN-HBDs 間の相互作用の形成しやすさに影響があると考えられる。

分子間相互作用の一つである水素結合の強さは、水素原子を挟んだ A, B 原子の電荷の偏りと、A-B 間の原子間距離に依存する⁹⁾。

今回、HBDs と ADN 間の分子間距離が融点に与える影響を評価するために、HBDs の分子体積と ADN/HBDs の融点の関係を Fig.3 にまとめた。

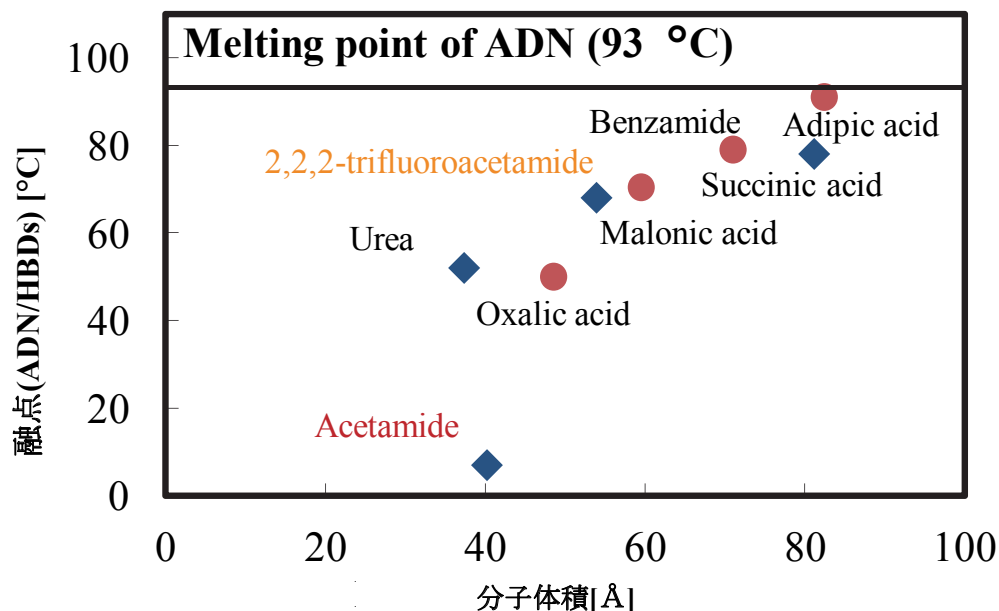


Fig. 3 HBDs の分子体積が ADN/HBDs の融点に与える影響

Fig.3 より、今回の計算条件においては HBDs の分子体積が大きくなるにつれて融点は高く、融点降下の影響が小さいことがわかった。HBDs の分子体積が小さいほど融点降下は大きかったが、分子体積がほぼ同じ Acetamide, Urea で融点は大きく異なった。

これらのことから、ADN/HBDs の融点降下に与える因子の一つとして、HBDs の分子体積の影響が存在することが分かった。また、分子体積が小さく立体障害の影響の小さい分子のほうが共融型 ILs の形成に適していると予測された。しかし、Acetamide, Urea のように酷似した分子体積でありながら、融点降下が大きく異なる組み合わせが存在するため、HBDs が及ぼす ADN の融点降下因子として、立体障害などの物理的な因子のみでなく、電荷の偏りや分子間相互作用力などの化学的な因子や HBDs の融点の影響の把握も必要である。

4. まとめ

ADN 系 EILs 推進薬の利用に向けた ADN の液体化のための手法として、共融現象に着目した。ADN にアミド系とカルボン酸系の種々の HBDs を混合することでの融点降下の把握を行った。その結果 HBDs の種類により ADN との混合物の性状や融点降下度が異なることが分かった。

ADN/HBDs の融点と HBDs の分子体積の関係から、分子体積が小さい HBDs の方がより大きな融点降下度を示すことが分かった。この結果から、分子体積の小さい物質のほうが ADN に与える立体障害の影響が小さく相互作用し易いため、ADN 融点降下剤として適切であると考えられる。今後は、物質間の相互作用を化学的側面から明確にすることで共融現象を捉えて、融点に影響を及ぼす因子を抽出し、ADN における共融機構の解明を目指す。

参考文献

- 1) K. Anflo, 2nd Int'l conference on Green Propellants for Space Propulsion(2004)
- 2) N. Tanaka, T. Matsuo, K. Furukawa, M. Nishida, S. Suemori, A. Yasutake, 宇宙用姿勢制御装置のグリーン化, 三菱重工技報, 48, 4 (2011), pp49-55
- 3) H. F. Hizaddin, A. Ramalingam, M. A. Hashim, K. O. Hadj-Kali, Evaluating the Performance of Deep Eutectic Solvents for Use in Extractive Denitrification of Liquid Fuels by the Conductor-like Screening Model for Real Solvents, J. Chem. & Eng. Data, (2014)
- 4) 高分子学会, イオン液体, 共立出版 (2012)
- 5) Q. Zhang, K. D. O. Vigier, S. Royer, F. Jerome, Deep eutectic solvents : syntheses, properties and applications, Chem. Soc. Rev. ,41 (2012), pp7108-7146
- 6) A. A. Shamsuri, D. K. Abdullah, Ionic Liquids:Preparations and Limitations, MAKARA SAINS, 14, 2 (2010), pp101-106
- 7) Li C, Green Chem. 2013, 15, 2793-2799
- 8) A. B. Andreev, O. V. Anikin, A. P. Ivanov, V. K. Krylov, A. P. Pak, Stabilization of Ammonium Dinitramide in the Liquid Phase, Russ. Chem. Bull., Int. Ed., 49, 12, (2000), pp1974-1976
- 9) J. N. Israelachvili, “分子間力と表面張力 (第二版)”, 朝倉書店 (1996), pp46-78