

# アンモニウムジニトラミドを主剤としたイオン液体系ゲル推進剤

塩田 謙人<sup>\*1,2</sup>, 伊里 友一朗<sup>\*1,3</sup>, 松永 浩貴<sup>\*4</sup>, 羽生 宏人<sup>\*3,5</sup>, 三宅 淳巳<sup>\*3</sup>

## Study on gel propellant of ionic liquid system based on ammonium dinitramide

Kento Shiota<sup>\*1,2</sup>, Yuichiro Izato<sup>\*1,3</sup>, Hiroki Matsunaga<sup>\*4</sup>, Hiroto Habu<sup>\*3,5</sup>, and Atsumi Miyake<sup>\*3</sup>

### ABSTRACT

Ammonium dinitramide (ADN) based energetic ionic-liquid propellants (EILPs) are expected to be used as replacements of hydrazine derivatives because the derivatives have high toxicity and volatility. For gel propellants (GPs), the propellants have been studied as future propulsion systems. Since GPs use liquid fuels such as hydrazine derivatives, GPs have same problem as liquid propellants. Therefore, we have focused on use the EILPs for ionic liquid gel propellants (ILGPs). Here, ADN based ILGPs were prepared and their thermal analysis of these samples were conducted to obtain a better understanding of their thermal properties.

**Keywords:** Ammonium Dinitramide, Energetic Ionic Liquid, Gel Propellants

### 摘要

我々は、ヒドラジンに替わる液体推進剤として、アンモニウムジニトラミド (ADN) から構成される高エネルギーイオン液体系推進剤 (EILPs) に着目している。一方で、液体推進剤と固体推進薬の特長を有する推進剤として期待されるゲル推進剤においても、ヒドラジン誘導体がゲル化する液体推進剤として用いられている。そこで本研究では、ADN系 EILPs のゲル推進剤への適用に向け、ADN系 EILPs からなるイオン液体ゲル推進剤 (ILGPs) の調製と熱分析による熱特性の取得を行った。熱分析には示差走査熱量計 (DSC) を用い、ゲル化剤混合による熱挙動への影響を把握した。

---

doi: 10.20637/JAXA-RR-17-008/0007

\* 平成 29 年 11 月 27 日受付 (Received November 27, 2017)

<sup>\*1</sup> 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)

<sup>\*2</sup> 日本学術振興会 特別研究員  
(Research Fellow of Japan Society for the Promotion of Science)

<sup>\*3</sup> 横浜国立大学 先端科学高等研究院  
(Institute of Advanced Sciences, Yokohama National University)

<sup>\*4</sup> 福岡大学工学部 化学システム工学科  
(Department of Chemical Engineering, Fukuoka University)

<sup>\*5</sup> 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

我々は現在までヒドラジンに替わる一液推進剤として、アンモニウムジニトラミド (ADN) を主剤とした高エネルギーイオン液体系推進剤 (EILPs) の研究開発を行っている<sup>1-3)</sup>。ADN系 EILPs は、ヒドラジンと比較して性能が高いだけでなく、蒸気圧が低いため吸引毒性の面での改善が期待される。一方でゲル推進剤は、液体と固体の長所が合わさった推進薬である。ゲルは固相の骨格の中に液相を有したもので、液体推進薬と比較して金属を燃料の中に含有することができるため、エネルギー密度を高くすることが可能である。また、タンクに亀裂や穴が開いた場合、液体では漏出し爆発に至る危険性があるのに対して、ゲルプロペラントはその可能性が極めて低い<sup>4-5)</sup>。二液式推進剤の場合は、燃料と酸化剤をそれぞれゲル化する。燃料にはジェット燃料やケロシン、ヒドラジン誘導体など、酸化剤には赤煙硝酸、過酸化水素など、金属燃料としてアルミニウムやマグネシウム等が用いられる<sup>4)</sup>。ゲル化剤はセルロース誘導体、シリカなどが用いられている<sup>6-9)</sup>。ヒドラジン誘導体である非対称ジメチルヒドラジンは、アガロース、エチルセルロース、ヒドロキシメチルセルロース、メチルセルロースのそれぞれのゲル化剤を 7-17% 混合しゲル化することが報告されている<sup>9)</sup>。液体推進剤の分野と同様にゲル推進剤においても、燃料として毒性の低いエタノールアミンにアガロースを混合しゲル化することが報告されている<sup>10)</sup>。そこで本研究では、我々が液体推進剤として研究開発を進める ADN系 EILPs のゲル推進剤への適用に向け、ADN系 EILPs からなるイオン液体ゲル推進剤 (ILGPs) の調製と熱分析による熱特性の取得を行った。熱分析には示差走査熱量計 (DSC) を用い、ゲル化剤混合による熱挙動への影響を把握した。

## 2. 実験

### 2.1 試料調製

液体試料として、ADN系 EILPs で低融点組成を形成する三成分系 ADN/モノメチルアミン硝酸塩 (MMAN)/尿素 = 4/4/2 (質量比)<sup>2)</sup>(AMU442) および、二成分系 ADN/アセトアミド (AA) = 1/1 (質量比)<sup>3)</sup>(ADN/AA) の混合物を選定した。ADN は細谷火工製を用い、尿素、AA は和光純薬工業製を用いた。MMAN は、和光純薬工業製のメチルアミン水溶液 (40 wt%) と硝酸 (60 wt%) から合成した。ゲル化剤は、ゲル推進薬の既往研究<sup>4, 10)</sup> で使用されているアガロース (agarose) およびセルロース誘導体であるヒドロキシプロピルセルロース (hpc) を用いた。ゲル化剤はすべて和光純薬工業製を使用した。ゲルの調製は、AMU442 および ADN/AA に対して外割 10 wt% を添加し、本検討では推進剤とゲル化剤の混合しやすさを把握するため、攪拌を行わない混合方法を選定した。50 °C の恒温槽で 24 時間静置した後試料を取り出し室温に戻し、試料のバイアル瓶を横に倒し流動性を観察することで試料のゲル化を確認した。

## 2.2 熱特性解析

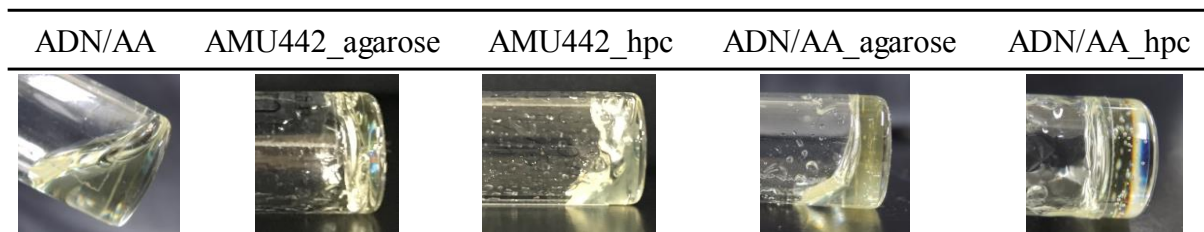
調製した試料の熱挙動の把握には、TA instrument 製 示差走査熱量計DSC Q200を用いた定速昇温試験を行った。測定条件は、試料量約1.5 mgをSUS303密閉セルに秤量し、昇温速度10 K min<sup>-1</sup>、測定温度範囲を-30~400 °Cとした。

## 3. 結果と考察

### 3.1 ADN 系 ILGPs の調製

AMU442 および ADN/AA の液体に agarose, hpc の粉末試料を外割で 10 wt% 添加した際、agarose はどちらの液相にも分散したが、hpc は ADN/AA の液中には分散し、AMU442 では液上に浮き、液中に分散しなかった。すべての試料において、混合直後は粉末のゲル化剤が液中で溶けることはなかった。Table1 にゲル化剤を混合し 50 °C の恒温槽で 24 時間静置した後、試料バイアル瓶を横に倒した際の写真を示す (AMU442\_hpc は攪拌後の写真)。50 °C の恒温槽で 24 時間貯蔵した後に室温に戻した結果、AMU442 の agarose 混合系 (AMU442\_agarose), ADN/AA\_agarose, ADN/AA\_hpc の試料は透明となり、AMU442\_hpc は透明な層と白濁相を形成した。ゲル化剤を混合する前は、Table1 の左端に示した ADN/AA のように流動性を示した試料は、ゲル化剤を加え加熱したことでバイアル瓶を横に倒しても流動性を示さなくなった。AMU442\_hpc 以外のサンプルはガラス棒で攪拌したところイオン液体よりも粘性が高くなっており、ゲル化していることが分かった。しかし、AMU442\_hpc は攪拌したところ白濁層は膜状となっており、Table1 に示すように透明な相は ADN 系イオン液体のような流動性を保持していた。hpc と接触した AMU442 界面のみゲル化したと考えられる。従って、今回 ADN 系 EILPs がゲル化すること明らかとなった。一方で、各 ADN 系 EILPs の構成成分に適したゲル化剤の選定や、ゲル化剤の混合方式については検討の余地があることが分かった。

Table1 Appearance of AMU mixtures and ADN/AA mixtures



### 3.2 熱特性解析

Fig.1 に AMU442, ADN/AA とそれぞれのゲル化試料の DSC 曲線を示す。AMU442\_hpc は薄膜を形成しゲル化した箇所からサンプルを秤量した。それぞれの ADN 系イオン液体ゲル試料において、-30 °C から測定を行ったが、結晶化や融解などに伴う吸熱・発熱は、観測されなかった。

従って今回用いた有機物系のゲル化剤混合によって、ADN系 EILPs の構成成分の固体が析出するようなことは無いと考えられる。ゲル化試料の発熱挙動においても、ADN系 EILPs 単体と同様に 150 °C 付近から発熱が観測されたことから、ゲル化剤混合による大幅な熱安定性の低下は生じないことが示唆された。150 °C より高温側の挙動は、EILPs 単体と比較して異なるため、ゲル化剤が反応に寄与していると考えられた。

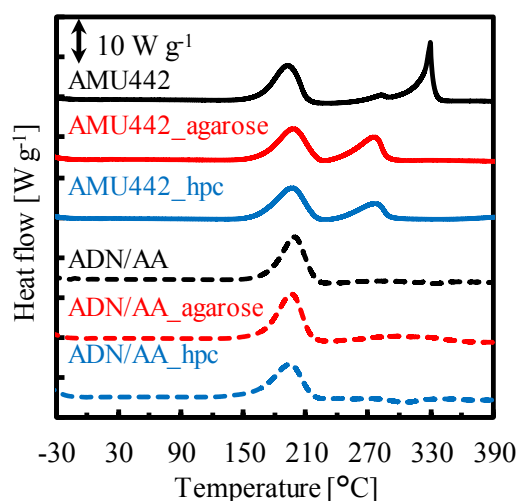


Fig.1 DSC curves of ADN, MMAN and Urea mixtures

#### 4. まとめ

ADN系 EILPs の ILGs への適用検討のため、本研究では ADN系 EILPs にゲル化剤を混合し ILGs の試製を行った。有機物系のゲル化剤である agarose と hpc を用い、ADN系 EILPs を ILGs 化できることが明らかになった。また、ゲル化した試料の熱分析を行い、ゲル化剤による ADN系 EILPs の結晶の析出や熱安定性の大幅な低下が生じる可能性は低いと考えられた。今後は、ADN系 EILPs に適したゲル化剤の選定や ILGs の調製方法に関する知見およびゲル推進剤の重要な特性となる粘性データの取得が必要となる。

#### 参考文献

- 1) H. Matsunaga, Habu, A. Miyake, Preparation and thermal decomposition behavior of ammonium dinitramide-based energetic ionic liquid propellant, *Sci. Tech. Energetic Materials*, 78, (2017), pp. 65-70
- 2) H. Matsunaga, Habu, A. Miyake, Study on ionic liquid propellants using high energetic materials, JAXA Research and Development Report, JAXA-RR-14-005 (2015), pp.1-10

- 3) K. Shiota, Y. Izato, M. Itakura, H. Matsunaga, H. Habu, A. Miyake, Preparation and thermal behavior studying of ionic liquids based on ammonium dinitramide and acetamide, JAXA Research and Development Report, JAXA-RR-15-004 (2016), pp.33-40
- 4) B. Natan, S. Rahimi, The status of gel propellants in year 2000, *Int. J. Energetic Materials Chem. Prop.*, 5, (2002), pp.172-194
- 5) S. Rahimia, D. Durbanb, S. Khosida, Wall friction effects and viscosity reduction of gel propellants in conical Extrusion, *J. Non-Newtonian Fluid Mech*, 165, (2010), pp.782–792
- 6) M. Padhwal, D.P. Mishra, Synthesis of Jet A1 gel fuel and its characterization for propulsion applications, *Fuel Processing Technology*, 106, (2013), pp.359-365
- 7) S. Feng, B. He, H. He, L. Su, Z. Hou, W. Nie X. Guo, Experimental studies the burning process of gelled unsymmetrical dimethylhydrazine droplets under oxidant convective conditions, *Fuel*, 111, (2013), pp.367–373
- 8) S. Rahimi, A. Peretz, On shear rheology of gel propellants, *Propellants Explosives Pyrotechnics*, 32, (2007), pp.165-174
- 9) T.L. Varghese, S.C. Gaindhar, D. John, J. Josekutty., Rm. Muthiah, S.S. Rao, K.N. Ninan, V.N. Krishnamurthy, Developmental studies on metallised UDMH and kerosen gels, *Defense Science Journal*, 45, (1995), pp.25-30
- 10) B.V.S.Jyoti, S.W. Baek, Preparation and rheological characterization of ethanolamine gel propellant, *Proc. Asian Joint Conference on Propulsion and Power*, AJCPP2014-0087 (2014)