

アンモニウムジニトラミド / アセトアミド系イオン液体の試製と熱挙動解析

塩田 謙人^{*1}, 伊里 友一朗^{*1}, 板倉 正昂^{*1}, 松永 浩貴^{*2}, 羽生 宏人^{*3}, 三宅 淳巳^{*1,4}

Preparation and thermal behavior studying of ionic liquids based on ammonium dinitramide and acetamide

Kento Shiota^{*1}, Yuichiro Izato^{*1}, Masataka Itakura^{*1}, Hiroki Matsunaga^{*2},
Hiroto Habu^{*3}, Atsumi Miyake^{*1,4}

ABSTRACT

To obtain better understanding composition ratio and thermal behavior of ionic liquids based on ammonium dinitramide (ADN) and acetamide (AA), we trial prepared ADN and AA mixture by various mixing ratio and measured thermal behavior and evolved gas analysis. From the results of test preparation ADN/AA ionic liquid, ADN/AA=5/5 (mass ratio) was more stable at liquid phase at room temperature than other samples whose mixing ratio of 6/4, 7/3, 8/2 and 9/1. For the differential scanning calorimetry (DSC) of the samples, no significant difference was observed in exothermic onset temperature depend on mixing ratio. The thermogravimetry–differential thermal analysis with mass spectrometry (TG-DTA-MS) result of ADN/AA=5/5, the 1% Mass loss was observed at 70°C, and portion of AA in the ionic liquid vaporized instead of decomposition or reaction with ADN.

Keywords: Ammonium Dinitramide, Acetamide, Ionic Liquid, Thermal Behavior

摘 要

アンモニウムジニトラミド (ADN) はアセトアミド (AA) と混合すると著しい融点降下を示し、液体を得ることが出来る。そこで本研究では ADN と AA の二成分系イオン液体 (ILs) の試製および熱特性把握のため、示差走査熱量測定 (DSC)、熱重量 - 示差熱 - 質量分析 (TG-DTA-MS) を用いた熱挙動および生成ガスの解析を行った。組成比を変化させ ADN/AA 系 ILs を試製したところ、ADN の量が最も多く、室温で液体として安定した組成比は ADN/AA=5/5 (重量比) であることが分かった。ADN/AA=5/5 に加え、60°C の加熱によって融解が確認できた ADN/AA=6/4, 7/3

* 平成 27 年 12 月 9 日受付 (Received December 9, 2015)

*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 福岡大学工学部 化学システム工学科
(Department of Chemical Engineering, Fukuoka University)

*3 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)

*4 横浜国立大学 先端科学高等研究院
(Institute of Advanced Sciences, Yokohama National University)

の試料に対して DSC を行った結果、分解開始温度の著しい変化は観測されなかった。室温において最も液体で安定であった試料 ADN/AA=5/5 の TG-DTA-MS から 70°C で重量が 1% 減少し、昇温に伴って AA の一部が分解せずに系外に蒸発していることが分かった。

1. はじめに

今後の液体推進薬には毒性が高く設備や作業の複雑化を招いているヒドラジンに替わる高性能で毒性が低く取り扱いが容易な物質が求められる。その代替物質として高エネルギーなアンモニウムジニトラミド¹⁻¹⁴⁾ (ADN, Fig.1) の ILs に注目した。我々は、アセトアミド (AA, Fig.1) を用いることで、溶媒を用いずに、共融により ADN の融点を大幅に降下させ液体化が可能であることを報告した¹⁵⁾。アセトアミドは硝酸アンモニウムと尿素とも粉末で混合するだけで液体化することが報告されている¹⁶⁾。溶媒を用いない、イオン液体推進剤 (EILPs) は蒸発潜熱などの熱損失がなくなるため性能向上が期待される。

そこで本研究では、今後の ADN 系イオン液体の基礎的知見になり得る、最も単純な二成分系である ADN/AA 系イオン液体の試製と熱安定性の知見を得ること目的とし、最適組成の探索および熱分解挙動の解析を行った。

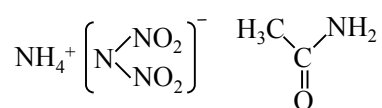


Fig.1 Structure of ADN and AA

2. 実験

2.1 試製

試薬は細谷火工製の ADN、和光純薬工業製の純度 98.0% の AA を用いた。可燃剤かつ融点降下剤である AA の物性を Table 1 に示す。

Table 1 Properties of AA

Chemical formula	CH ₃ CONH ₂
Molecule weight [-]	59.07
Melting point [°C]	81
Density [g cm ⁻³]	1.16
Color	Colorless

イオン液体の試製において、固体の融点降下の理論式である Le Chatelier-Schröder の式¹⁷⁾ から最も低融点な二成分系の組成比を求めると、ADN/AA=63/37 (wt%) となった。また性能面では酸素バランスが 0 に近くなるような混合比で調製が望ましく、ADN と AA の場合、混合比は ADN/AA=85/15 (wt%) となる。そこで、本研究では ADN/AA=9/1, 8/2, 7/3, 6/4, 5/5 の重量比での試製を行った。試料は全量が約 500 mg となるように秤量し、バイアル瓶の中に入れ室温 (15°C), 20%RH 以下の湿度で静置した。24 時間後、完全に液体 (液体中に固体成分が無い) となったものは 1 週間そのままの環境下で保持した。24 時間静置後に液体とならなかった試料は、さらに 60°C で 24 時間保持し、加熱による融解を試みた。加熱により完全に液体となった試料は 1 週間室温, 20%RH 以下の湿度の環境下で保持した。加熱によっても液体化しない試料に対しては液化不可能と判断した。

2.2 熱挙動の把握

ADN/AA 混合系の熱挙動の把握には、TA Instruments 製 DSC Q200 による示差走査熱量測定 (DSC), リガク製示差熱天秤 TG-8120 に島津製作所製ガスクロマトグラフ質量分析計 GCMS-QP2010 を接続した熱重量 - 示差熱 - 質量分析 (TG-DTA-MS) を行った。DSC 測定条件は試料量約 1 mg, SUS303 密閉セル, 測定温度は 30~300°C, 昇温速度 5 K min⁻¹ で行った。TG-DTA-MS は, He をキャリアガスとし 200 mL min⁻¹ で流入させ, 試料約 2 mg を Al の開放セルに入れ, 測定温度は室温 ~350°C, 昇温速度 5 K min⁻¹ の測定条件で行った。

3. 結果と考察

3.1 ADN/AA イオン液体の試製

室温で粉末状の試薬を混合した結果、ADN/AA=5/5 は Fig.2 のように混合 1 時間後には液中に固体成分が存在しない完全な液体状態となった。他の試料は 60°C に加熱することで、ADN/AA=7/3, 6/4 は完全に液体になることが確認でき、ADN/AA=9/1, 8/2 は結晶が残る結果となった (Fig.3)。



Fig.2 ADN/AA=5/5 mixture after 1 hour

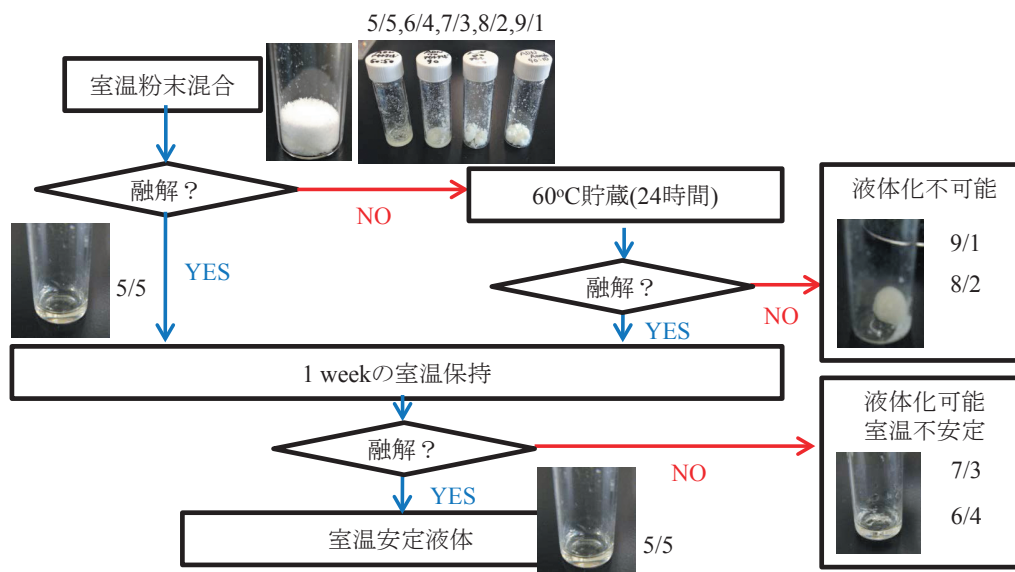


Fig.3 Results of preparation of ADN/AA ionic liquid mixture after 1 hour

液体となった ADN/AA=7/3, 6/4, 5/5 に対して 1 週間以上室温保持した結果, 5/5 は液状を保つことが確認され, ADN/AA=6/4 では液中の一部に結晶の析出した (Fig.4 (a)). ADN/AA=7/3 では衝撃により固化した (Fig.4 (b)) ため, 過冷却状態となっていることが考えられる。Le Chatelier-Schröder の式から求めた理論値では ADN/AA=63/37 (wt%) であるが, ADN/AA=5/5 が室温で液体となり, ADN/AA=6/4 は結晶が析出する結果となった。これは, Le Chatelier-Schröder の式が理想液体を仮定し, 融解エンタルピーのみから組成を予測するのに対し, 実際の系では水素結合などの分子間相互作用が生じ, 理想液体状態が成立しないためであると考えられる。比推力などの性能面を考慮すると ADN 量が多い方が性能の向上が見込まれる。AA に加え第三成分を混合し, 添加剤の量を抑えながら融点を下げることで, ADN の相対的な量を増やすことが出来ると考えられる。

Fig.4 (a) ADN/AA=6/4 mixture after heating at room temperature
(b) ADN/AA=7/3 mixture with impact

3.2 熱挙動の把握

3.1 において室温付近で液体であった ADN/AA=7/3, 6/4, 5/5 に対して DSC を行った結果を Fig.5 に示す。DSC の結果より, ADN の発熱開始温度に著しい変化は観測されなかった。発熱量は ADN の量が増加するにつれ大きくなった。

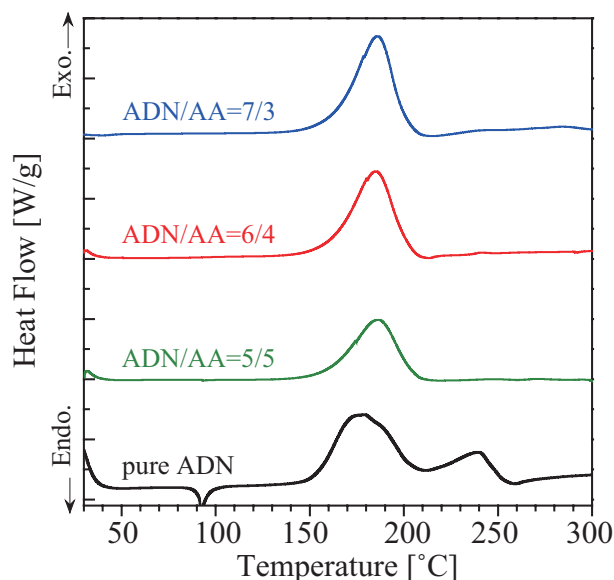


Fig.5 DSC curves of pure ADN and ADN/AA mixtures

次に室温で最も安定であった ADN/AA=5/5 の試料において TG-DTA-MS を行った。TG-DTA-MS の結果を Fig.6 に示す。TG の結果より、2 段階の重量減少が生じ、70°C において約 1% 重量が減少し最終的にガス化率は 95% であることが分かった。また MS の結果から発熱に伴って ADN 由来⁶⁾と考えられる窒素酸化物 (NO , NO_2 , N_2O), HNO_3 や NH_3 , AA 単体もしくは AA 由来の CO_2 , HCNO などと考えられるガスの生成が確認できた。また AA と考えられる $m/z=59$ のガスが分解温度と比較して低温から生成した。このことから AA の一部は分解せずに系外に蒸発していると考えられる。TG-DTA-MS の結果から、ADN/AA=5/5 は高温になると AA が系内からの蒸発することで組成が変化し、相対的な ADN 量の増加による固体の析出などが予想された。

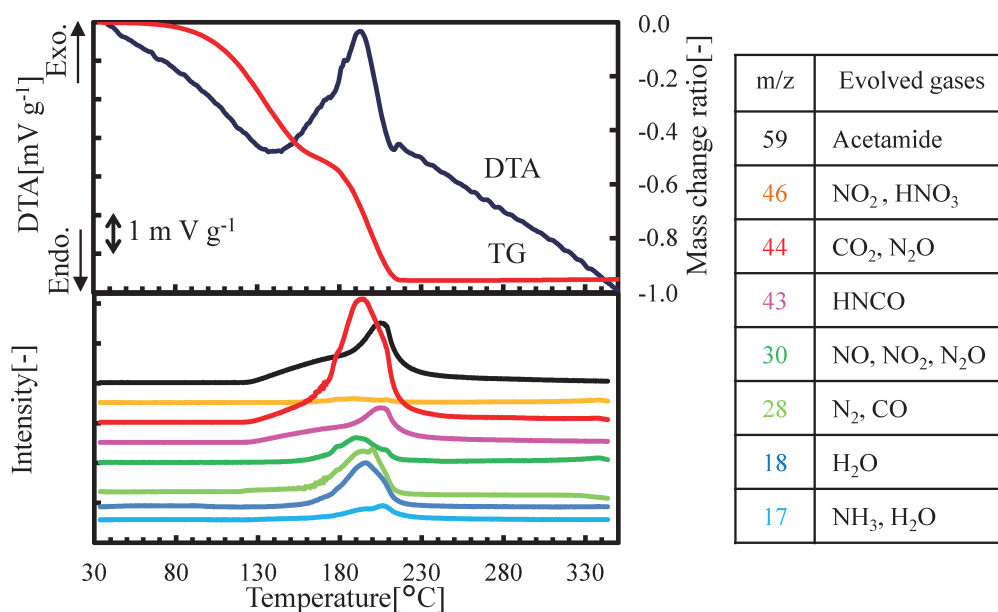


Fig.6 TG-DTA-MS result of ADN/AA mixtures and evolved gases

4. まとめ

アンモニウムジニトラミド (ADN) 系イオン液体推進薬の基礎的知見を得るため、ADN とアセトアミド (AA) の二成分系イオン液体の試製および熱分析による熱挙動の把握を行った。室温において ADN/AA=5/5 が液体として安定な組成であった。共融の最適な組成はある程度、予測式から予想できるが、実験結果と異なった。ADN/AA=5/5 の熱特性把握の結果、AA を添加することによる熱安定性の顕著な低下は観測されないことが予測されたが、最適な貯蔵温度を誤ると組成が変化し、ADN 系イオン液体の固化が起こることが考えられる。

参考文献

- 1) J. C. Bottaro, P. E. Penwell, R. J. Schmitt, 1,1,3,3-tetraoxo-1,2,3-triazapropene anion, a new oxy anion of nitrogen: the dinitramide anion and its salts, *Journal of American Chemical Society*, 119 (1997), pp.9405-9410
- 2) Z. Pak, Some ways to higher environmental safety of solid rocket propellant application, *Proc AIAA/SAE/ASME/ASEE 29th Joint Propulsion Conf and Exhibition.*, (1993), Monterey, CA, USA.
- 3) H. Östmark, U. Bemm, A. Langlet, R. Sanden, N. Wingborg. The properties of ammonium dinitramide (ADN): part 1, basic properties and spectroscopic data. *Journal of Energetic Materials*, 18 (2000), pp.123-128
- 4) J. C. Oxley, J. L. Smith, W. Zheng, E. Rogers, M. D. Coburn, Thermal decomposition studies on ammonium dinitramide (ADN) and ^{15}N and ^2H isotopomers, *The Journal of Physical Chemistry A*, 101 (1997), pp.5646-5652
- 5) V. P. Sinditskii, Y. Egorshv, A. I. Levshenkov, V. V. Serushkin, Combustion of ammonium dinitramide, part1: burning behavior, *Journal of propulsion and power*, 22 (2006), pp.769-776.
- 6) H. Matsunaga, H. Habu, A. Miyake, Thermal decomposition mechanism and decomposition kinetics of ammonium dinitramide, *JAXA Research and Development Memorandum*, JAXA-RM-11-005 (2012), pp.9-24
- 7) H. Matsunaga, S. Yoshino, M. Kumasaki, H. Habu, A. Miyake, Aging characteristics of the energetic oxidizer ammonium dinitramide, *Science and Technology of Energetic Materials*, 72 (2011), pp.131-135
- 8) H. Matsunaga, H. Habu, A. Miyake, Influences of aging on thermal decomposition mechanism of high performance oxidizer ammonium dinitramide, *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 113 (2013), pp.1387-1394
- 9) H. Matsunaga, H. Habu, A. Miyake, Thermal behavior of new oxidizer ammonium dinitramide. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 111 (2013), pp.1183-1188
- 10) H. Matsunaga, H. Habu, A. Miyake, Thermal decomposition of the high-performance oxidizer ammonium dinitramide under pressure. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 116 (2014),

pp.1227-1232

- 11) K. Fujisato, H. Habu, K. Hori, Condensed phase behavior in the combustion of ammonium dinitramide. *Propellants Explosives Pyrotechnics*, 39 (2014), pp.714-722
- 12) K. Fujisato, H. Habu, K. Hori, Role of Additives in the combustion of ammonium dinitramide. *Propellants Explosives Pyrotechnics*, 39 (2014), PP.518-522.
- 13) Y. Sugie, A. Miyake, Effects of temperature on nitration of sulfamates. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 116 (2014), PP.1213-1217
- 14) J. Hall, *Advances in Spacecraft Technologies*, InTech, (2011), pp.139-156
- 15) M. Itakura, H. Matsunaga, H. Habu, A. Miyake, Effect of hydrogen bond donor mixing on eutectic of ammonium dinitramide, *Abstract book of annual conference of Japan Explosive Society*, (2013), pp.55-56
- 16) C. R. Haramagatti, B. V. A. Raj, S. Sampath, Surfactant solubility and micellization in ternary eutectic melt (acetamide + urea + ammonium nitrate), *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 403 (2012), pp.110-113
- 17) K. Karunakaran, Theoretical prediction of eutectic temperature and composition, *Journal of Solution Chemistry*, 10 (1981), pp.431-435