



ISSN 1349-1113
JAXA-RR-14-005

宇宙航空研究開発機構研究開発報告

JAXA Research and Development Report

高エネルギー物質研究会 平成26年度研究成果報告書

宇宙科学研究所
羽生 宏人 編

2015年3月

宇宙航空研究開発機構

Japan Aerospace Exploration Agency

宇宙航空研究開発機構研究開発報告

JAXA Research and Development Report

高エネルギー物質研究会 平成26年度研究成果報告書

宇宙科学研究所
羽生 宏人 編

2015年3月
March 2015

宇宙航空研究開発機構

Japan Aerospace Exploration Agency

高エネルギー物質研究会

研究者一覧

羽生 宏人	宇宙航空研究開発機構	(研究会座長)
三宅 淳巳	横浜国立大学大学院	
和田 有司	産業技術総合研究所	
熊崎 美枝子	横浜国立大学大学院	
小駒 益弘	上智大学	
田中 邦翁	上智大学	
桑原 卓雄	日本大学	
高橋 賢一	日本大学	
吉野 悟	日本大学	
加藤 勝美	福岡大学	
和田 英一	宇宙航空研究開発機構	

参加大学院生／学部学生

松永 浩貴	横浜国立大学大学院	
松本 幸太郎	日本大学大学院	
伊里 友一朗	横浜国立大学大学院	
永山 清一郎	福岡大学大学院	
井出 雄一郎	総合研究大学院大学	
塩田 謙人	横浜国立大学大学院	
岩崎 祥大	総合研究大学院大学	○
板倉 正昂	横浜国立大学	
田中 公基	福岡大学	
寒河江 祐司	日本大学	○
大貫 学	日本大学	○

○ 平成 26 年度から参加

まえがき

高エネルギー物質研究会は、エネルギー物質に関する研究の基盤強化および利用促進を図るべく平成21年度より精力的かつ継続的に活動を推進している。

本年度は平成24年度から検討を進めてきた高エネルギーイオン液体推進剤の研究成果が新たに取り込んだ。これまで本研究会で取り扱ってきた主要物質のアンモニウムジニトラミド (ADN) については、主に固体推進薬向けの基礎的な燃焼特性や熱分解特性について調査してきた。固体での取扱いにこだわる一方、ADN のもつ強い吸湿性と潮解性に直面している。潮解性は固体での応用を阻むため、防湿コーティング技術の研究など、不利な点を抑え込むような技術についても研究を進めてきた。他方でこの ADN の強い潮解性を考慮するなら、水溶液等にして液体推進剤への適用が自ずと見えてくるわけであるが、この方法はすでに欧州で実用化されているため、ここで ADN 水溶液に関する研究を取り扱うことはしてこなかった。しかし、我々は ADN について新たな研究の方向性をイオン液体の分野において見出すに至った。

一般に、固体3成分系で共融液体を生成する系が存在する。我々は、この知見を活用して高エネルギー物質を適用した共融液体、すなわち溶媒を使わない手法による液化に着目して高エネルギー物質を液体で取り扱う“高エネルギーイオン液体推進剤 (Energetic Ionic Liquid Propellants/EILPs)”を考案した。本報告書は、EILPs について研究例をまとめており、主には ADN を基材とした EILPs に関する本格的な実験研究の報告を含んでいる。また、EILPs に加え、新たなバインダに関する研究として高エネルギーポリマに関する研究や、固体推進薬やガス発生剤の低コスト化を強く志向した酸化剤の研究、ロボティクス分野と接することにより生み出された新たな固体推進薬の製造技術に関する研究報告が含まれている。

本研究会は、設立以来常に新たな発想や着眼点に基づく挑戦的な研究を推進しており、大学院生をはじめとした若者がその力をいかんなく発揮している。次年度からはロケットに関して新たな研究開発計画が立ち上がる見通しであり、ここで扱う研究は実用化につながる可能性を秘めたものばかりである。

平成 27 年 2 月

宇宙航空研究開発機構 宇宙科学研究所

羽生 宏人

目 次

1. 高エネルギー物質を用いたイオン液体推進剤の研究 1
松永 浩貴, 羽生 宏人, 三宅 淳巳
2. 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 11
板倉 正昂, 松永 浩貴, 羽生 宏人, 三宅 淳巳
3. スプレードライ法により調製したAN/AP粒子の表面状態および熱的挙動の観察
..... 19
永山 清一郎, 加藤 勝美, 田中公基, 東 英子, 中野 勝之, 羽生 宏人
4. ロケット推進薬のウレタン系バイнда合成およびキャラクタリゼーション
..... 27
寒河江 祐司, 吉野 悟, 小森谷 友絵, 坂本 恵一, 羽生 宏人
5. 1,2,4-トリアゾール-3-オン銅錯体硝酸塩の熱的特性および燃焼特性 33
大貫 学, 吉野 悟, 三宅 淳巳, 富山 昇吾, 羽生 宏人,
小森谷 友絵, 坂本 恵一
6. 人工筋肉アクチュエータによる固体推進薬の捏和 41
岩崎 祥大, 伴 遼介, 吉浜 舜, 中村 太郎, 羽生 宏人

高エネルギー物質を用いたイオン液体推進剤の研究

松永 浩貴*^{1,2}, 羽生 宏人*³, 三宅 淳巳*¹

Study on ionic liquid propellants using high energetic materials

Hiroki Matsunaga*^{1,2}, Hiroto Habu*³, and Atsumi Miyake*¹

ABSTRACT

The liquefaction of high energetic materials without solvents can lead to increase of performances liquid propellants. We focused on energetic ionic liquids (EILs) and their applicability was investigated. In this study, we were able to prepare energetic ionic liquid propellants (EILPs) based on high energetic oxidizer ammonium dinitramide (ADN) by forming eutectic systems with monomethylamine nitrate (MMAN) and Urea. Chemical equilibrium computation results showed that the ADN-based EILPs have higher performance than existing propellant, hydrazine. From the thermal behavior of the ADN-based EILPs with constant rate heating, all of them decomposed to gas and generate N_2O , NO_2 , N_2 , NH_3 , $HNCO$, CO_2 , and H_2O . We have studied about their physical properties, decomposition mechanism and combustion mechanism, and aimed at solving the problems for realization such as viscosity, ignition method, and at designing EILPs.

Keywords: ammonium dinitramide, solid propellant, thermal decomposition mechanism

概 要

高エネルギー物質を溶剤なしで液体化することができれば、液体推進剤のさらなる高性能化が期待される。火薬学会高エネルギー物質研究会ではエネルギーイオン液体(EILs)に着目し、次世代高性能液体推進剤としての適用可能性を検討することとした。本研究では高エネルギー酸化剤アンモニウムジニトラミド (ADN) の液化手法について探索し、モノメチルアミン硝酸塩 (MMAN)、尿素との共融により、室温で安定な ADN 系エネルギーイオン液体推進剤 (EILPs) を得ることができた。化学平衡計算による性能計算によれば、現行のヒドラジンを上回る性能が期待される。熱分解挙動の検討の結果、ADN 系 EILPs は加熱によりほぼすべてがガス化し、 N_2O 、 NO_2 、 N_2 、 NH_3 、 $HNCO$ 、 CO_2 、 H_2O を生成することがわかった。現在は実用化に向け、物性、性能を実験的に把握し、必要に応じてそれらの改善

* 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 日本学術振興会 特別研究員
(Research Fellow of Japan Society for the Promotion of Science)

*³ 宇宙科学研究所 宇宙飛翔工学研究系
(Division for Space Flight Systems, Institute of Space and Astronautical Science)

を進めている。また、構成する物質の特性が EILPs の物性 (融点, 密度, 粘度など) に与える影響を把握し, EILPs のデザインを可能にすることおよび蒸気圧の低いイオン液体への着火方法が課題である。

1. はじめに

2013 年 9 月のイプシロンロケット打ち上げ成功を皮切りに, 多様な宇宙科学ミッションの計画が進行している。中でもロケットや衛星の軌道調整や姿勢制御は, スラスタと呼ばれる小型のロケットエンジンにおける推進剤の分解・燃焼により行われる。ヒドラジンは貯蔵性に優れ, 触媒により容易に分解することから, スラスタ用液体推進剤として広く用いられている。しかし, ヒドラジンは毒性が高く発がん性を有するため, 設備や作業の複雑化を招いており, 高性能(高比推力, 高密度)かつ無毒または低毒性な推進剤への代替が求められている。現在はヒドロキシルアミン硝酸塩 (HAN)¹⁻³⁾ やアンモニウムジニトラミド (ADN)⁴⁻⁶⁾ を水やメタノールといった溶媒に溶解させた液体推進剤の研究が世界中で進行しており, 実用化に近い段階にある。

一方で先進性を追求する宇宙科学分野では, 現状の技術に留まらずに先進性を追求し, 全く新しい液体推進剤を研究, 開発していく必要がある。そこで火薬学会高エネルギー物質研究会ではエネルギーイオン液体 (EILs) に着目し, 次世代高性能液体推進剤としての適用可能性を検討することとした。

2. エネルギーイオン液体

イオン液体とは一般に「融点 100 °C 以下の塩」のことを指す⁷⁾。特に室温で液体として存在できるものは, 新たな液体として主に有機合成の溶媒や電池の電解質として用いられている。これはイオン液体の多くが持つ特徴「低蒸気圧で難燃性である」ことを利用したものである。筆者らは高エネルギー物質でイオン液体を構成し, 燃焼させることが可能となれば, イオン液体の長所を持ち溶媒フリーである新しい液体推進剤「高エネルギーイオン液体推進剤 (EILPs)」が実現すると考えた。EILPs は, 溶媒を用いないため高性能な推進剤であることが期待できる。さらに EILPs は低蒸気圧であることが見込まれ, システムの簡略化も可能となる。

EILs は 2003 年ごろから報告があり, アゾール系のカチオンと体積の小さい無機アニオン [NO₃⁻, ClO₄⁻, N(NO₂)₂⁻] のイオン化合物に関するものが多い⁸⁻¹⁰⁾。これらはカチオン半径増大に伴う表面電荷密度の低下や, 立体障害などの効果を用いて融点を降下させている。筆者らは本研究では共融型イオン液体に着目した。共融型イオン液体は, 物質混合時の凝固

点降下を利用しており、その大きな特徴は合成が容易なことである。Fig.1 のように試料を混合すれば作製できる。さらに、共融させる組み合わせを変えることで多様な性能および特性を有した液体を得ることができる。代表例として塩化コリン/尿素系溶媒¹¹⁾があるが、推進剤をはじめエネルギーデバイスへ適用された系は報告されていない。そこで、ロケット推進剤向け共融型 EILs を探索し、適用性検討のためにエネルギー発生挙動に関する検討を行った。

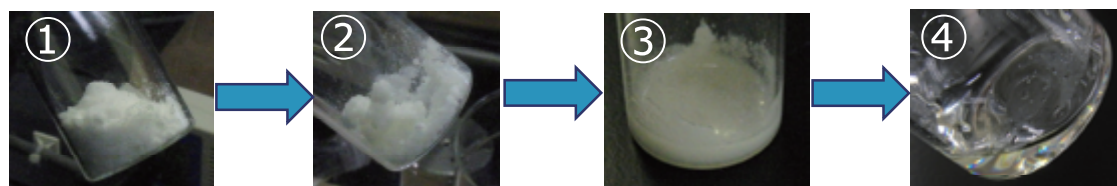


Fig. 1 共融型イオン液体調製の様子

3. イオン液体推進剤の調製

一液式スラスタへの適用を考え、酸化剤、可燃剤で EILPs を構成することとし、まずはターゲットとする組成の探索を行った。高エネルギー、低融点を実現するためには、より高エネルギー物質で、混合時に共融する組み合わせであることが必要である。現在候補となる主な酸化剤を Fig.2 に示す。

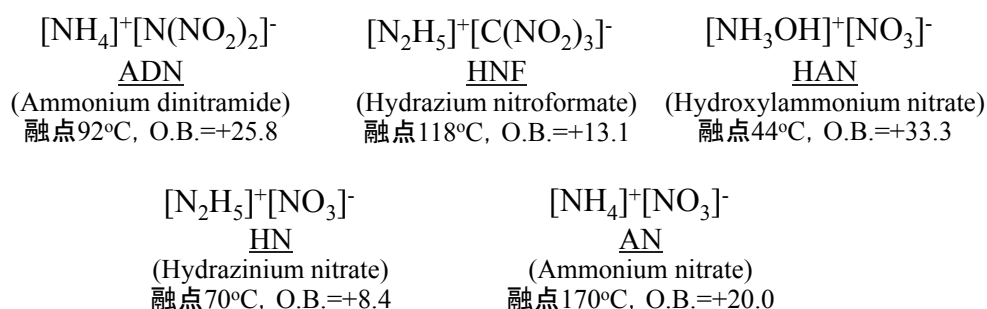


Fig. 2 推進剤の候補となる主な酸化剤

本研究ではアンモニウムジニトラミド (ADN) に着目した。ADN の主な物性を Table 1 に示す。ADN は高エネルギー、高酸素バランス、毒性はヒドラジンより低く、比較的低い融点 (92 °C) を有する物質である。ADN は硝酸アンモニウム (AN), 硝酸カリウム, 硝酸ナトリウムといった無機硝酸塩と約 60 °C で共融する^{12,13)}。可燃剤については 2 成分系の共融点の算出式 (Le Chatelier-Schröder の式¹⁴⁾) を用いて探索した。

$$T = \left(\frac{1}{T_{f-ADN}} - \frac{R}{\Delta H_{f-ADN}} \ln X_{ADN} \right)^{-1} \quad (1)$$

$$T = \left(\frac{1}{T_{f-fuel}} - \frac{R}{\Delta H_{f-fuel}} \ln(1 - X_{ADN}) \right)^{-1} \quad (2)$$

ΔH_f は融解エンタルピー、 T_f は凝固点、 R は気体定数、 X はモル分率であり、(1)式と(2)式の交点が共融点である。これらの式によれば、融解熱が低く、ADNと融点に近い物質が共融による凝固点降下の大きい添加剤となる。本研究ではモノメチルアミン硝酸塩 (MMAN) ($\Delta T_f = 111$ °C, $\Delta H_f = 4.5$ kJ mol⁻¹, O.B. = -34.0 %), 尿素 ($\Delta T_f = 134$ °C, $\Delta H_f = 15$ kJ mol⁻¹, O.B. = -79.9 %) に着目した。MMAN, 尿素はANと混合すると凝固点が顕著に低下することが報告されている¹⁵⁾。

Table 1 ADNの主な物性

Property	Ref.	
Molecular formula	N ₄ H ₄ O ₄	
Appearance	Colorless crystal	
Molecular weight /-	124	
Melting point /-	93.5	16
Heat of formation /kJ mol ⁻¹	-148	16
Density, solid (25 °C) /g cm ⁻³	1.82	16
Density, liquid (100 °C) /g cm ⁻³	1.56	16
Water solvent (20 °C) /wt.%	78.1	17

ADN, MMAN, 尿素を混合し、融点を観測した。ADNは細谷火工製、尿素は和光純薬工業製をそのまま用いた。MMANについては和光純薬工業製40%メチルアミン水溶液と硝酸(1.42 g cm⁻³)を混合し、減圧乾燥することで得た。2成分系についてはLe Chatelier-Schröderの式で求めた共融点における組成、3成分系については質量比1:1:1で混合した試料を用いた。融点測定には示差走査熱量測定(DSC)を用いた。試料約1mgをSUS303セルに秤量して密封し、温度範囲-30~350 °Cとして5 K min⁻¹で昇温した。

Fig.3にADN, MMAN, 尿素的単体および混合物のDSC測定結果を示す。ADN/MMANで約4 °C, ADN/尿素で約53 °C, MMAN/尿素で約17 °Cに融解に由来する吸熱ピークが観測され、各単体と比較して融点が顕著に低下することがわかった。ADN/MMAN/尿素についてはDSC測定で吸熱は観測できなかったが、室温で混合すると直ちに融解を始め、Fig.4に示すように室温で黄色の液体を得ることができた。特に質量比40/40/20の混合物は-30 °Cでも液体状態が保たれた。

ADN/MMAN/尿素的性能を予測するため、化学平衡計算ソフトNASA-CEA¹⁸⁾を用いてス

ラスタの真空比推力 I_{vac} を算出した。燃焼室圧 0.7 MPa, ノズル開口比 50 とした際の計算結果を Fig.5 に示す。ADN/MMAN/尿素では現行のヒドラジンを上回る I_{vac} 値となり、スラスタの高性能化が期待できることが示された。ADN/MMAN/尿素=40/40/20 では比推力が約 20 %向上することが算出された。そこで筆者らは ADN/MMAN/尿素を高エネルギーイオン液体推進剤のターゲットとした (ADN 系 EILPs)。現在、火薬学会高エネルギー物質研究会では、ADN 系 EILPs の物性、安全性、安定性、分解・燃焼特性について研究を進めている¹⁹⁻²³⁾。筆者らはこれまでに、ADN 単体の分解機構、分解速度について検討してきた^{12, 13, 24, 25)}。本報告では ADN 系 EILPs の熱分解挙動についての検討結果について報告する。

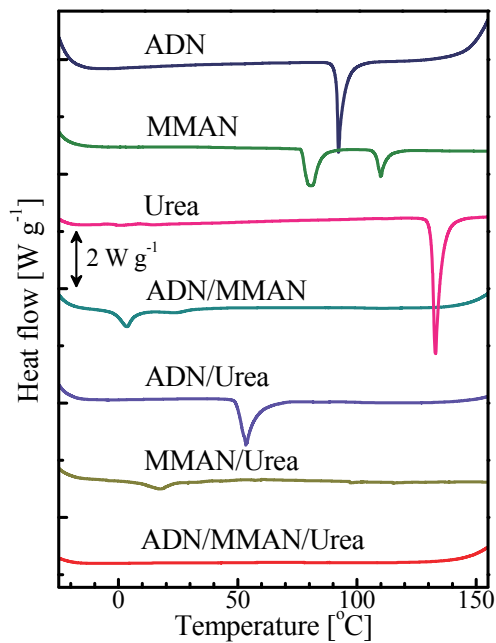


Fig. 3 ADN/MMAN/尿素の DSC 測定結果

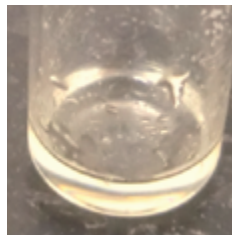


Fig. 4 液化した ADN/MMAN/Urea (1/1/1) 混合物

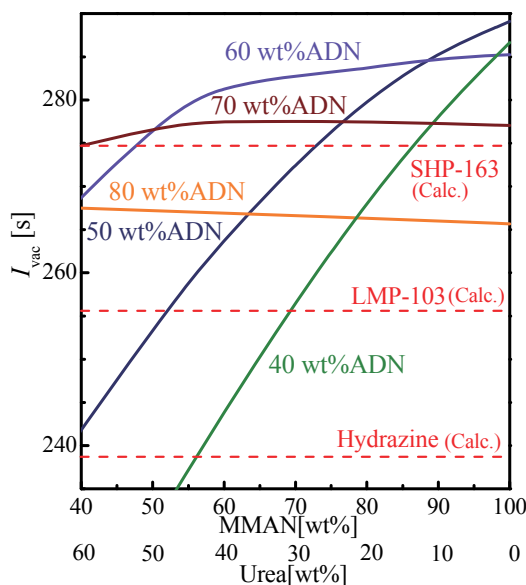


Fig. 5 ADN系EILPsの比推力計算結果

4. ADN系EILPsの熱分解挙動

4.1 実験方法

ADN系EILPsの熱分解挙動について知見を得るため、ADN系EILPsを定速昇温し、熱挙動、重量減少、生成ガス組成の同時分析を行った。試料の組成は特に低融点であったADN/MMAN/尿素=40/40/20 (EILPs442)とした。測定には示差熱-熱重量-赤外分光分析 (TG-DTA-IR) および示差熱-熱重量-質量分析 (TG-DTA-MS) を用いた。TG-DTA-IRについては島津製作所製示差熱天秤DTG-60に島津製作所製赤外分光光度計IRPrestige-21を200°Cに温調された配管で接続して用いた。試料量約3mgをアルミニウム開放セルに秤量し、昇温速度5K min⁻¹、到達温度300°C、Ar (100 mL min⁻¹) 雰囲気中で測定した。TG-DTA-MSはリガク製示差熱天秤TG8120に島津製作所製ガスクロマトグラフ質量分析計GCMS-QP2010を200°Cに温調された配管で接続して測定を行った。試料約3mgをアルミニウム開放セルに秤量し、昇温速度5K min⁻¹、到達温度300°C、He (200 mL min⁻¹) 雰囲気中で測定した。質量分析は電子イオン化 (EI) 法を用いた。

4.2 実験結果および考察

ADN系EILPs442のTG-DTA測定結果をFig.6に示す。約135°Cから発熱および重量減少が開始し、250°Cまでに重量減少率が100%となった。したがって、分解による残留物が無く、高効率な推進剤であることが示された。生成ガスのIRスペクトルをFig.7に示す。N₂O, NO₂, NH₃, HNCO, CO₂, H₂Oの生成が確認された。

TG-DTA-MS の結果、主生成ガスの質量電荷比 (m/z) は 16, 17, 18, 28, 29, 30, 43, 44, 46 であった (Fig.8). 以上より, ADN 系 ILPs は加熱によりほぼすべてがガス化し, N_2 ($m/z=28$), N_2O ($m/z=44, 30$), NO_2 ($m/z=30, 46$), NH_3 ($m/z=17, 16$), $HNCO$ ($m/z=43, 29$), CO_2 ($m/z=44$), H_2O ($m/z=18, 17$) を生成することがわかった.

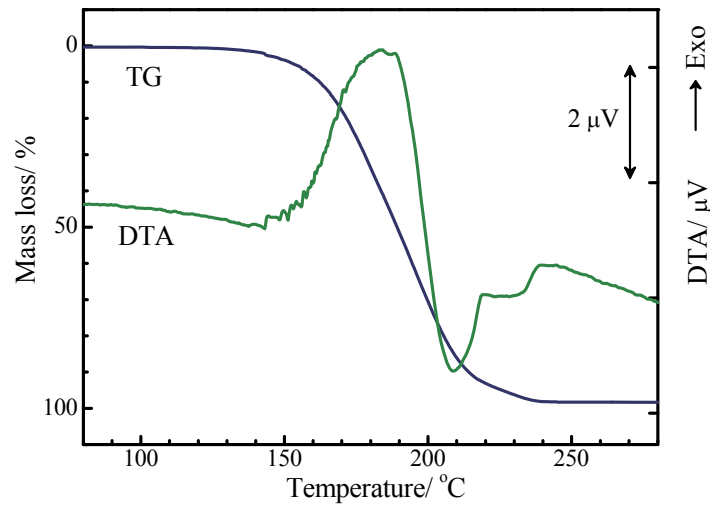


Fig. 6 ADN 系 EILPs442 の TG-DTA 測定結果

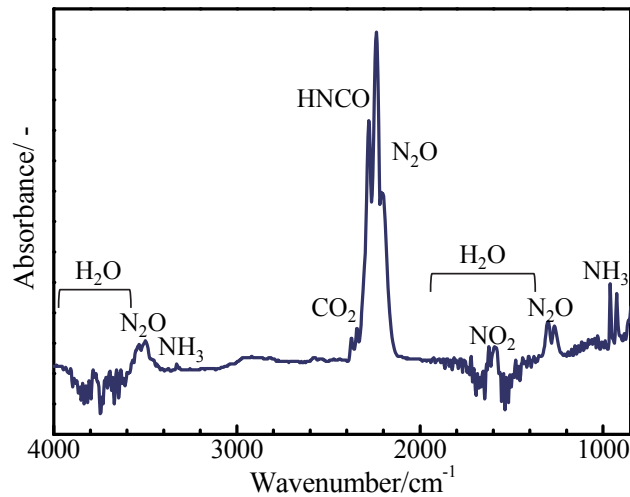


Fig. 7 ADN 系 EILPs442 の熱分解生成ガスの赤外スペクトル

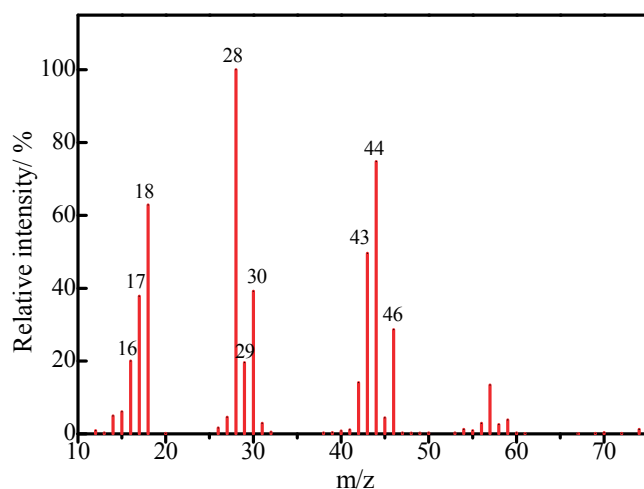


Fig. 8 ADN系 EILPs442 の熱分解生成ガスの MS スペクトル

5. まとめと今後の展望

次世代高性能液体推進薬開発に向け、共融型の EILs に着目した。EILPs の実現により、今後の宇宙利用のさらなる拡大が期待できる。これまでに、最適な組成の探索を行い、室温で液体となる ADN 系 EILPs (ADN/MMAN/尿素) をターゲットとして選定した。ADN 系 EILPs が実用できれば推進性能の大幅な向上が期待できる。火薬学会高エネルギー物質研究会では、ADN 系 EILPs の物性、安全性、安定性、分解・燃焼特性について研究を進めてきた。

本報告では熱挙動および分解生成ガスの測定により ADN 系 EILPs の熱分解挙動を把握した。ADN 系 EILPs は加熱によりほぼすべてがガス化し、 N_2O 、 NO_2 、 N_2 、 NH_3 、 $HNCO$ 、 CO_2 、 H_2O に分解することがわかった。

EILPs の実用化に向けた現在の課題としては物性の改善、着火方法の検討、スラスタ材料の探索、そして新たな EILPs の開発が挙げられる。物性に関する大きな課題は粘度の高さである。EILPs は溶媒を用いずに液化させているため、粘度が高い。そのため燃焼機内への噴射に高い圧力が必要となる。粘度を低下させる添加剤、または高圧に対応したシステムが必要である。着火手法については、イオン液体は低蒸気圧という特徴を持ち、既存の着火方法での着火は困難である。したがって、EILPs に向けた新しい着火手法の検討が必要とされる。また、高比推力な推進剤であることから、燃焼温度が高いことが見込まれる。NASA-CEA での計算の結果、ADN 系 EILs442 の断熱火炎温度は 2017 K であった。現状のスラスタシステムでは対応できない温度域であり、新たな耐熱性の高い材料の開発が望まれる。そしてさらなる先進性追求のためには新たな組成の開発が不可欠である。原料の特性が EILPs の物性 (融点、密度など) に与える影響を把握し、EILPs の設計を可能

にすることで、ミッションに見合った EILPs を調製することができるようになると考えられる。現在は ADN 系 EILPs の実現に向けた分解、燃焼特性の把握および上記の課題を解決していくことを目標として、研究を進めている。

参考文献

- 1) E. J. Wucherer, S. Christofferson, Assessment of high performance HAN-Monopropellants, Proc. 36th AIAA/ASME/SAE/ASEE Joint Propulsion Conference (2000).
- 2) L. Courthéoux, R. Eloirdi, S. Rossignol, C. Kappenstein, D. Duprez, N. Pillet, Catalytic decomposition of HAN-water binary mixtures, Proc. 38th AIAA/ASME/SAE/ASEE Joint Propulsion Conference (2002).
- 3) T. Katsumi, T. Inoue, K. Hori, Mechanism of high burning rate of HAN-based solution. Sci. Tech. Energ. Mater. 74 (2013), pp.1-5.
- 4) K. Anflo, T. A. Grönland, N. Wingborg, Development and testing of ADN-based monopropellants in small rocket engines. Proc. 36th AIAA/ASME/SAE/ASEE Joint Propulsion Conference (2000).
- 5) N. Wingborg, C. Eldsäter, H. Skifs, H. Formulation and characterization of ADN-based liquid monopropellants, Proc. 2nd International Conference on Green Propellants for Space Propulsion (2004).
- 6) N. Wingborg, J. de Flon, J. Characterization of the ADN-based liquid monopropellant FLP-106, Proc. Space Propulsion 2010 (2010).
- 7) J. S. Wilkes, A short history of ionic liquids—from molten salts to neoteric solvents, Green Chem., 4 (2002), pp.73-80.
- 8) G. Drake, T. Hawkins, A. Brend, L. Hall, M. Mckey, A. Vij, I. Ismail, Energetic, low-melting salts of simple heterocycles, Propel. Explos. Pyrotech., 28 (2004), 174-180.
- 9) R. P. Singh, R. D. Verma, D. T. Meshri, J. M. Shreeve, Energetic nitrogen-rich salts and ionic liquids, Angew. Chem. Int. Ed., 45 (2006), pp.3584-3601.
- 10) M. Smiglak, A. Metlen, R. D. Rogers, The second evolution of ionic liquids: from solvents and separations to advanced materials—energetic examples from the ionic liquid cookbook, Acc. Chem. Res., 40 (2007), 1182-1192.
- 11) A. P. Abbott, G. Capper, D. L. Davies, R. K. Rasheed V. Tambyrajah, Novel solvent properties of choline chloride/urea mixtures, Chem. Commun. (2003), pp.70-71.
- 12) H. Matsunaga, S. Yoshino, M. Kumasaki, A. Miyake, H. Habu, Aging characteristics of the energetic oxidizer ammonium dinitramide, Sci. Tech. Energ. Mater., 72 (2011), pp.131-135.
- 13) H. Matsunaga, H. Habu, A. Miyake, Influences of aging on thermal decomposition mechanism

- of high performance oxidizer ammonium dinitramide, *J. Therm. Anal. Calorim.*, 113 (2013), pp.1187-1194.
- 14) K. Karunakaran, Theoretical prediction of eutectic temperature and composition, *Journal of Solution Chemistry*, 10 (1981), pp.431-435.
 - 15) M. Klunsch, P. Lingens, H. Ratz, Explosive composition and eutectic mixture therefor, US Patent, US3996078 A (1976).
 - 16) A. Hahma, H. Edvinsson, H. Östmark, The properties of ammonium dinitramide (ADN): part 2: melt casting, *J. Energ. Mater.*, 28 (2010), pp.114-138.
 - 17) N. Wingborg, Ammonium dinitramide-water: interaction and properties, *J. Chem. Eng. Data*, 51 (2006), pp.1582-1586.
 - 18) S. Gordon, B. J. McBride, Computer program for calculation of complex chemical equilibrium compositions and applications, NASA Reference Publication, 1311 (1994).
 - 19) 松永浩貴, 羽生宏人, 三宅淳巳, 高エネルギーイオン液体推進薬に関する研究, 火薬学会 2014 年度年会 (2014), pp.53-54.
 - 20) 板倉正昂, 松永浩貴, 羽生宏人, 三宅淳巳, 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, 火薬学会 2014 年度年会 (2014), pp.55-56.
 - 21) 高橋拓也, 秦啓晃, 岩井啓一郎, 野副克彦, 井出雄一郎, 羽生宏人, 徳留真一郎, アンモニウムジニトラミド系イオン液体推進剤の物性, 火薬学会 2014 年度年会 (2014), pp.57-58.
 - 22) 井出雄一郎, 高橋拓也, 岩井啓一郎, 野副克彦, 羽生宏人, 徳留真一郎, ADN 系イオン液体の燃焼特性に関する研究, 火薬学会 2014 年度年会 (2014), pp.59-60.
 - 23) 塩田謙人, 伊里友一朗, 板倉正昂, 松永浩貴, 羽生宏人, 三宅淳巳, 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合成と熱安定性評価, 火薬学会 2014 年度年会 (2014), pp.60-61.
 - 24) H. Matsunaga, H. Habu, A. Miyake, Thermal behavior of new oxidizer ammonium dinitramide, *J. Therm. Anal. Calorim.*, 111 (2013), pp.1183-1188.
 - 25) H. Matsunaga, H. Habu, A. Miyake, Thermal decomposition of the high-performance oxidizer ammonium dinitramide under pressure, *J. Therm. Anal. Calorim.*, 116 (2014), pp.1227-1232.

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.

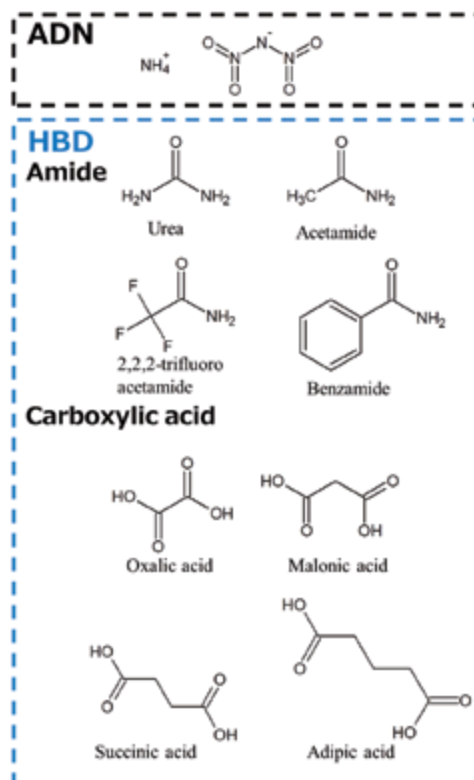


Fig. 1 ADN, HBDs 試薬

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。

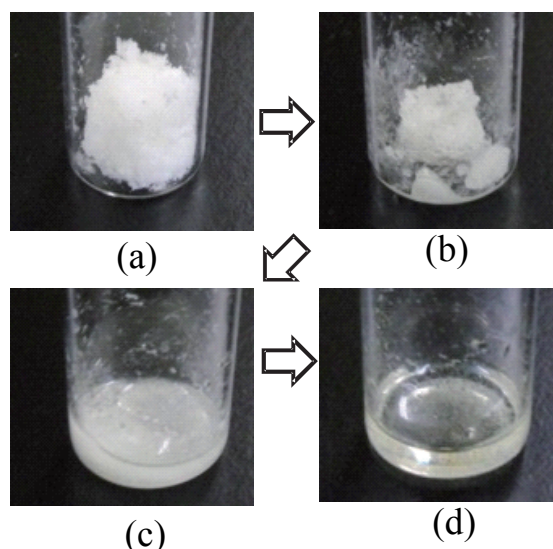


Fig. 2 ADN/Acetamide の経時変化

(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 acide	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、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。

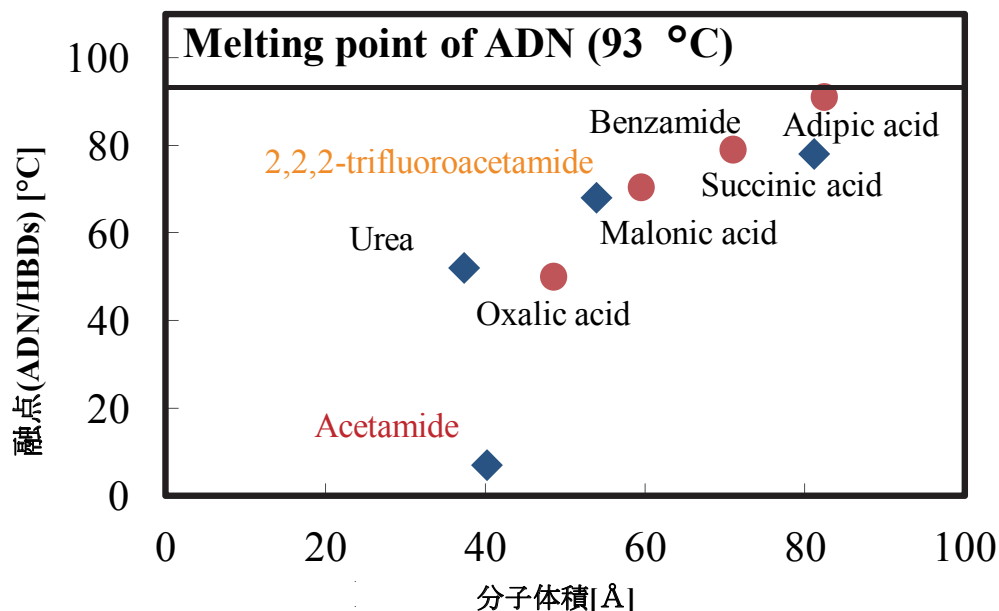


Fig. 3 HBDs の分子体積が ADN/HBDs の融点に与える影響

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

スプレードライ法により調製した AN/AP 粒子の表面状態および熱的挙動の観察
永山 清一郎^{*1}, 加藤 勝美^{*1}, 田中公基^{*1}, 東 英子^{*1}, 中野 勝之^{*1}, 羽生 宏人^{*2}

Preparation of ammonium nitrate/ammonium perchlorate particles by spray drying
and investigation of their surface properties and thermal behavior

Seiichiro Nagayama^{*1}, Katsumi Katoh^{*1}, Koki Tanaka^{*1}, Eiko Higashi^{*1},
Katsuyuki Nakano^{*1}, Hiroto Habu^{*2}

ABSTRACT

In this study, we prepared ammonium nitrate (AN)/ ammonium perchlorate (AP) mixed particle using spray drying for the fundamental study on AN/AP-based propellants. We investigated their surface properties and thermal behavior by scanning electron microscopy (SEM) and thermogravimetry/differential thermal analysis (TG/DTA) respectively. In the result of SEM analysis, the shape of the AN/AP particles was almost spherical. In some cases, particle partially aggregated because of moisture absorption by AN. The average particle diameter was approximately 36-38 μm . In the result of TG/DTA, endothermic peaks were observed around 130-230 and 280-375 $^{\circ}\text{C}$ and exothermic peak was observed around 230-280 $^{\circ}\text{C}$. From the comparison with the result of AN and AP, it is considered that endothermic peaks were caused by each thermal decomposition. On the other hand, we suggest that the exothermic peak may result from the reaction between AP and AN because it is only observed in the curves of AN/AP. Endothermic peaks derived from crystal structure transformation of AN were observed around 43, 90 and 125 $^{\circ}\text{C}$ by thermal analysis of AN and AN/AP. The peak around 90 $^{\circ}\text{C}$ of AN/AP was extremely smaller than that of AN, and this suggested that crystal structure of AN might be changed.

Keywords: AN, AP, Spray drying, DSC, TG-DTA.

概 要

本研究では AN/AP 系推進薬に関する基礎研究として、スプレードライにより AN および AP が一体化した粒子を調製し、SEM による表面状態の観察および TG-DTA による熱分析を実施した。SEM 観察の結果、AN の吸湿に由来する凝集が観察されたものの、概ね球状の粒子が観察された。平均粒子径は 36-38 μm であった。TG-DTA 測定の結果では、重量減少を伴う吸熱が 130-230 および 280-375 $^{\circ}\text{C}$ 付近に観察され、280-375 $^{\circ}\text{C}$ 付近に発熱が観察された。AN および AP 単独との比較から、吸熱ピークは、それぞれの熱分解に由来することが示唆された。一方、発熱ピークは AN および AP 単独では観察されず、AN/AP 混合粒子

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

*1 福岡大学 (Fukuoka University)

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

のみで観察されることから、AN と AP の反応に由来すると考えられる。また、AN 単独の場合、相転移に由来する吸熱ピークが 43、90 および 125 °C 付近に観察されるが、AN/AP 混合粒子では、90°C のピークが AN と比較して非常に小さくなる等、結晶構造の変化を示唆する結果が得られた。

1. はじめに

ロケット推進薬は主に過塩素酸アンモニウム(AP)、アルミニウムおよび末端水酸基ポリブタジエン等のバインダによって構成されている。JAXA で開発されたイプシロンロケットでは補助推進系として主にロール制御用の推進薬が用いられている。システム要求から燃焼温度を主推進系の推進薬よりも低減する（約 1400 K）ことが求められるため、組成には高価な材料（燃焼温度抑制剤）が添加されている。このように、固体ロケットシステムは、コスト面の課題だけでなく、環境負荷、すなわち打上げ時に AP 由来の HCl ガスが環境に与える影響などが目下の解決すべき課題として挙げられ、ロケット推進薬の分野における技術的な問題意識に繋がっている⁽¹⁾。

これら課題の解決策として、我々はロケット推進薬の原料の一部を硝酸アンモニウム(AN)で代替することを考えた。AN は肥料から産業用爆薬まで幅広く利用されている酸化剤である。非常に低価格での入手が可能であり、助燃性も AP より低いことから、燃焼温度抑制剤の代替として期待できる。また、酸素、水素および窒素しか含有しないため、AN/AP 系推進薬を実用化できれば、AP 中の塩素に由来する有害な燃焼生成物(塩化水素等)を低減できる可能性もある。

既往の研究では、AN 系自動車エアバッグ用ガス発生剤に関する研究において、スプレードライ法により AN と水溶性ポリマーを含有する微粒子を調製した⁽²⁻⁴⁾。この研究により、組成物が均一に分散した球状の粒子を調製することに成功している。同様の技術は水溶性の物質に対して応用可能であり、AN/AP 混合粒子の調製に関しても応用できるものと考えられる。

このため、著者らは、AN/AP 系推進薬に係る研究の初手として、その主剤となる AN/AP 混合粒子を調製し、粒子の表面観察および熱分析による物性評価を実施し、その内容を学術雑誌 *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry* に投稿している⁽⁵⁾。本報告は、当該論文の概要を紹介するものである。

2. 実験方法

2.1 試料調製

ロール制御用のロケット推進薬では 1400K 以下の断熱火炎温度が求められる⁽⁶⁾。試料組成を決定するにあたり、AN/AP 混合粒子(以下 AN/AP と表記)の断熱火炎温度を NASA

computer program Chemical Equilibrium with Applications (NASA-CEA)⁽⁷⁾を用いて計算した。計算では、燃料として HTPB を仮定した。燃料と酸化剤(AN/AP)の重量比はそれぞれ 0.25:0.75 で固定し、AN/AP の重量比を変化させた。計算の結果、断熱火炎温度は AN の量が増加するにつれて減少した(Fig. 1)。これは AN の添加量により断熱火炎温度を制御できることを示している。また、概ね 40wt%以上の AN を添加した際には断熱火炎温度が 1400K 以下となったことから、後述の実験で調製する AN/AP の重量比は 0.4:0.6、0.45:0.55 および 0.6:0.4 に決定した。

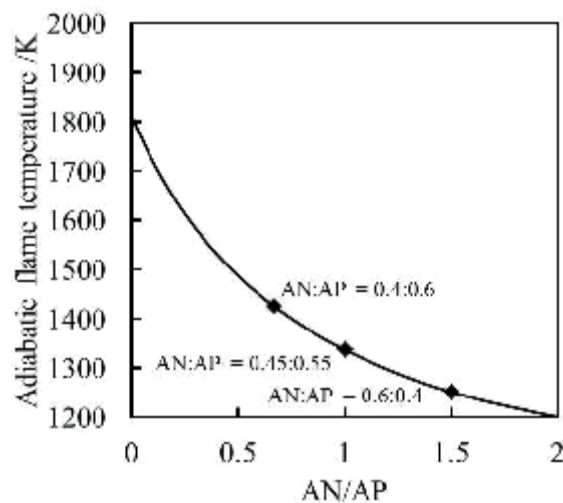


Fig. 1 NASA-CEA による断熱火炎温度の計算結果

2.2 AN/AP 粒子の調製

AN/AP (重量比 0.4:0.6、0.45:0.55、0.6:0.4)、およびリファレンスとして AN あるいは AP のみから成る粒子 (以後、AN 単独あるいは AP 単独と表記) をスプレードライ法により調製した⁽²⁾。実験試料には和光純薬工業(株)社製の AN (純度 99%) および AP (純度 98%) を用いた。試薬をそれぞれ 4 倍量の Milli-Q 水に溶解させて水溶液を調製し、噴霧乾燥に用いた。装置は、中部熱工業(株)社製スプレードライヤー (チャンバー内径: 1.1 m、高さ: 0.8 m、噴霧方式: 遠心噴霧方式) を用いた。チャンバー内部温度は 170°C の熱風により 90°C に調整した。熱風の流速は 16 m s^{-1} (熱風挿入口における速度) とし、ディスク回転数は 18,000 rpm とした。

2.3 表面観察

噴霧乾燥により調製した粒子の表面状態を走査型電子顕微鏡 (SEM、JOEL DATUM Ltd. 社製) を用いて観察した。加速電圧は 10kV とした。

2.4 熱分析

噴霧乾燥により調製した粒子の熱分解および相転移挙動を示差熱-熱重量同時測定装置 (TG-DTA) により観察した。測定には、セイコーインスツル(株)製 TG-DTA220 を用い、試料容器には、同社製のアルミ製開放型試料容器 (容量 50 μ L) を用いた。昇温速度は 2K/min とした。試料量は約 10mg とした。測定は窒素雰囲気下で実施した。

3. 結果および考察

3.1 表面観察

AN/AP、AN 単独および AP 単独の表面状態を、SEM を用いて観察した。AN/AP (AN:AP = 0.6:0.4) の結果から、概ね球状の粒子が造粒されていることがわかる(Fig. 2a)。わずかに粒子同士の凝集が観察されるが、これは AN の吸湿に由来すると予想される。また、粒子表面は滑らかであり、AN 単独の表面状態に近い(Fig. 2c)。一方で、AN/AP (AN:AP = 0.45:0.55) では凝集がほとんど観察されなかった(Fig. 2b)。表面は細かな凹凸があり、AP 単独に近い表面状態であった(Fig. 2d)。これらの結果から、粒子の表面状態は AN と AP の比に影響を受けると予想される。

任意の 500 個の粒子の SEM 画像を元に AN/AP の粒子径を計測したところ、平均粒子径(モード径)は、AN と AP の比によらず 36-38 μ m であった。

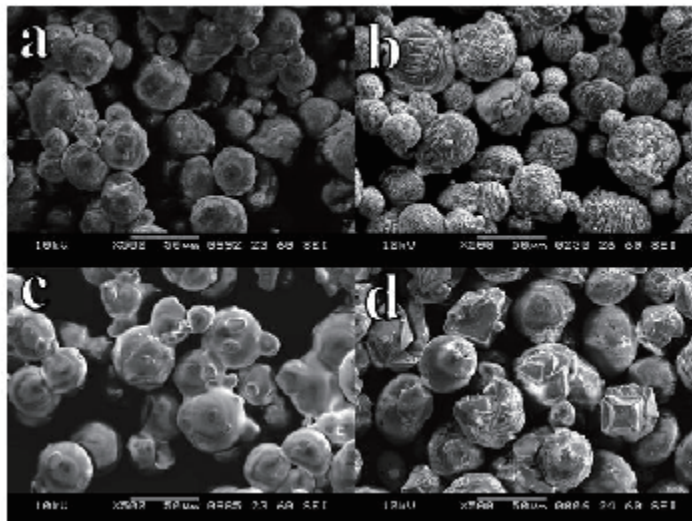


Fig. 2 調製した粒子の SEM 画像

a: AN/AP (AN:AP = 0.6:0.4), b: AN/AP (AN:AP = 0.45:0.55), c: AN 単独, d: AP 単独

3.2 熱分析

3.2.1 熱分解挙動

TG-DTA 測定の結果を Fig.3 に示した。AN 単独および AP 単独の場合、試料重量は 150 および 250 $^{\circ}$ C 付近からそれぞれ減少した。これらの重量減少は DTA 曲線中の吸熱ピークと

対応しており、AN および AP それぞれの昇華分解によるものと考えられる。一方、AN/AP の TG 測定結果では、130-230°C (Fig. 3,a)、 230-280 °C (Fig. 3,b) および 280-375 °C (Fig. 3,c) の 3 段階で重量減少が観察された。それぞれの重量減少は DTA 曲線中の吸熱および発熱温度と対応している。130-230°C の反応(Fig. 3, a)、 AN 単独の分解温度に近い為、AN の昇華分解に由来すると考えられる。一方で、230-280 °C の反応(Fig. 3, b) は、AN 単独および AP 単独では観察されないため、AN と AP を混合した場合にのみ起こる特有の反応であると考えられる。また、AN 単独および AP 単独と異なり発熱ピークであることから、凝縮相で AN の分解生成物と AP が反応している可能性がある。280-375 °C の反応(Fig. 3, c)では、2 段階目の反応で消費されなかった AP の昇華分解によるものと考えられる。

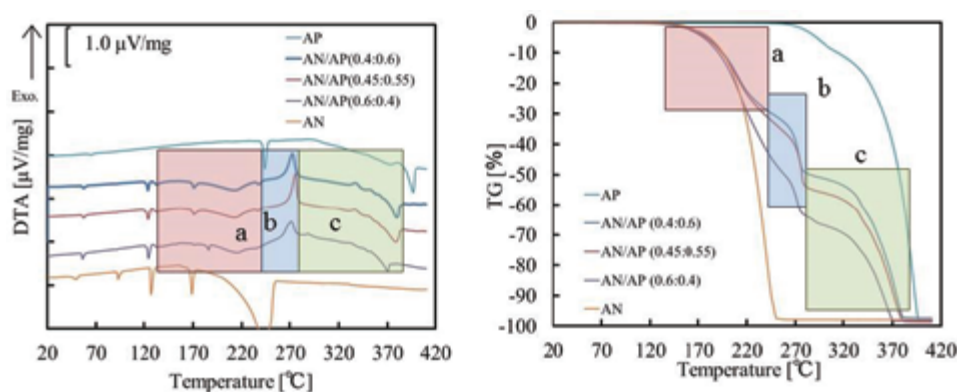


Fig. 3 TG-DTA 測定結果

3.2.2 相転移挙動

AN は 30 (phase IV→III)、80 (phase III→II) および 125 °C (phase II→I) 付近で相転移(結晶構造が変化)し、体積が変化する^(8,9)。本研究における AN/AP の DTA 測定においても相転移に由来する吸熱ピークが 43、90、および 125 °C で観察された(Fig. 3)。

Table 1 吸熱ピークの積分値

試料	吸熱ピーク積分値/ $\mu\text{V} \cdot \text{s} \cdot \text{mg}^{-1}$		
	43 °C	90 °C	125 °C
AN	-18.0	-17.0	-53.0
AN/AP (0.6:0.4)	-20.0	-1.0	-53.0
AN/AP (0.45:0.55)	-19.0	-1.0	-49.0
AN/AP (0.4:0.6)	-19.0	-1.0	-46.0
AN/AP (0.4:0.6) ※	-20.5	-10.9	-45.3

※蒸発乾固物

しかしながら、各吸熱ピークの積分値から単位 AN 重量あたりの吸熱量を算出すると、AN/AP の 90°C 付近の吸熱ピークは AN 単独と比較して非常に小さくなった(Table 1)。既往

の研究では、AN に硝酸カリウムや酸化銅(II)を添加すると、共晶を生成して相転移が抑制されると報告されている^[10-14]が、本研究で調製した AN/AP 粒子においても同様の現象が起きている可能性がある。

調製方法によらず AP の添加により同様の現象が起こる可能性もあるため、60°C に保持した恒温槽で AN/AP 混合水溶液を蒸発乾固させ、同乾固物に対して DTA 測定を実施した。その結果、90°C の吸熱ピーク積分値はスプレードライで調製した AN/AP よりも大きくなった。この結果より、AP による相安定化効果はスプレードライ等により AN がよく混合された際にのみ発現する可能性が示唆された。

まとめ

本研究では、スプレードライにより AN/AP 粒子を調製し、SEM および TG-DTA を用いて物性を評価した。その結果、以下の知見が得られた。

- (1) スプレードライで調製した粒子は何れもほぼ球状で、平均粒子径は約 36-38 μm であった。また、表面状態は AN と AP の比により変化した。
- (2) AN/AP 粒子の TG-DTA 測定の結果、AN および AP の昇華分解由来の吸熱の他に発熱ピークが観察された。この発熱は AN および AP 単独では観察されないことから、AN の分解生成物と AP の反応に由来すると考えた。
- (3) スプレードライで調製した AN/AP 粒子では、AN の III \rightarrow II 相の相転移に由来する吸熱ピークが、AN 単独と比較して小さくなった。この結果より、AN はスプレードライにより AP とよく混合した場合、結晶構造が変化する可能性がある。

参考文献

- 1) Hiroto H. Future Prospects of the Research on Solid Rocket Propellants. JAXA Research and Development Memorandum. 2013; JAXA-RM-10-015:1-7.
- 2) Nagayama S, et al. Preparation of ammonium nitrate/potassium nitrate particles containing polymers and evaluation of its hygroscopicity. JAXA Research and Development report. Collaborative research activity on energetic materials research report, fy2012. 2013; JAXA-RR-12-005:33-40.
- 3) Nagayama S, et al. Preparation of spray dried particles comprising ammonium nitrate/potassium nitrate/polymer aimed at damp-proofing ammonium nitrate. Propellants Explos. Pyrotech. Under review.
- 4) Nagayama S, et al. Differential scanning calorimetry analysis of crystal structure transformation in spray-dried particles consisting of ammonium nitrate, potassium nitrate, and a polymer. J. Therm. Anal. Calorim.; In press.
- 5) Nagayama S, et al. Preparation of ammonium nitrate/ammonium perchlorate particles by spray drying and investigation of their surface properties and thermal behavior, J. Therm. Anal. Calorim.; Under review.
- 6) Hiroto H. Low cost gas generator solid propellant. JAXA Research and Development Report. Collaborative research activity on energetic materials research report fy2012. 2013; JAXA-RR-12-005:41-44.
- 7) Zehe MJ. Chemical Equilibrium with applications. In: NASA Glenn Research Center. 2010. <http://www.grc.nasa.gov/WWW/CEAWeb/>. Accessed 24 Sep 2014.
- 8) Brown RN, et al. On the mechanism of the thermal transformations in solid ammonium nitrate. Proc. R. Soc. Lond. A. 1962;266 (1326):329-343.
- 9) Williams G, et al. Phase stabilization methods for ammonium nitrate. Abstract book of IPASS 2007. 2007; 163-169.
- 10) Coates RV, et al. X-ray powder diffraction data for solid solutions and double salts occurring in granular compound fertilizers. J. Sci. Food Agric. 1963;14:398-404.
- 11) Kim J. Preparation of phase stabilized ammonium nitrate (PSAN) by a salting out process. J. Chem. Eng. Jpn. 1997;30:336-338.
- 12) Mishra IB. Potassium fluoride stabilized ammonium nitrate. US patent 4,552,736;1983.
- 13) Remya Sudhakar AO, et al. Thermal behavior of CuO doped phase-stabilized ammonium nitrate. Thermochim. Acta. 2005;451:5-9.
- 14) Hasue K. The mixture of the phase stabilized ammonium nitrate containing potassium nitrate and 1ht as the new gas generate composition. Sci. Technol. Energ. Mater. 2013;74:66-72.

ロケット推進薬のウレタン系バインダ合成およびキャラクタリゼーション
寒河江 祐司^{*1}, 吉野 悟^{*2}, 小森谷 友絵^{*2}, 坂本 恵一^{*2}, 羽生 宏人^{*3}

Synthesis and characterization of urethane binder for rocket propellants

by

Yuji Sagae^{*1}, Satoru Yoshino^{*2}, Tomoe Komoriya^{*2}, Keiichi Sakamoto^{*2} and Hiroto Habu^{*3}

ABSTRACT

The purpose of this study is synthesis and thermal characterization of polyurethane containing nitro groups and azide groups using 2,2-Dinitropropan-1,3-diol (DNPD). Structural analysis were used by infrared spectroscopy (IR) and hydrogen nuclear magnetic resonance (¹H-NMR). Thermal properties were used thermogravimetry-differential thermal analysis (TG-DTA) and sealed cell differential scanning calorimetry (SC-DSC).

Synthesis of polyurethane containing nitro groups in following, a mixture of poly tetramethylene ether glycol (PTMG) and 4,4-diphenylmethane diisocyanate (MDI) were stirred at 90 °C for 20 minutes. The mixture were provided in to solvent, *N,N*-dimethylformamide and added DNPD, and then the mixture was stirred at 90 °C for 10 minutes. The products were dried *in vacuo* at 80 °C for 3 hours.

The IR, C=O stretching vibration (1730 cm⁻¹), N-H bending vibration (1530 cm⁻¹)²⁾ appeared in the IR spectrum. The products exhibited exotherm at temperature range of 297-420 °C, and mass loss of 85 % at 500 °C from the TG-DTA curves.

概 要

本研究の目的は、2,2-ジニトロプロパン-1,3-ジオール(DNPD)を用いて、ニトロ基を含むポリウレタンおよびアジド基を有したポリウレタンの合成および熱的特性を検討した。構造解析は、赤外分光分析法(IR)とプロトン核磁気共鳴(¹H-NMR)を用いた。熱的特性は示差熱重量同時測定(TG-DTA)および密閉セル-示差走査熱量測定(SC-DSC)を用いた。合成はポリテトラメチレンエーテルグリコール(PTMG)に 4,4-ジフェニルメタンジイソシアネートを加えて 90 °C で 20 分間攪拌したのち、DNPD、*N,N*-ジメチルホルムアミド(DMF)を加え、更に

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

^{*1} 日本大学大学院生産工学研究科(Graduate School of Industrial Technology, Nihon University)

^{*2} 日本大学生産工学部(College of Industrial Technology, Nihon University)

^{*3} 宇宙科学研究所(Institute of Space and Astronautical Science)

10 分間攪拌を続けたのち、80 °C で 3 時間減圧乾燥し生成物を得た。

生成物の IR スペクトルの結果から、1740 cm^{-1} に C=O 伸縮振動、1530 cm^{-1} に N-H 変角振動が確認された。TG-DTA 曲線の結果から生成物は、500 °C で 85 % 質量減少し、297-420 °C で発熱挙動を示した。

1. はじめに

ロケット推進薬のバインダには、末端水酸基ポリブタジエン(HTPB)が汎用である。固体ロケットモータは、固体推進薬の燃焼によって所望の推進性能を獲得する¹⁾²⁾。より高性能化を志向すると、分子内に酸素を含有し、燃焼時のエネルギーが大きいバインダの開発が求められる。近年の研究例として、グリシジルアジドポリマー(GAP)について報告³⁾⁴⁾されている。

本研究では分子内に酸素を含んだ高分子としてポリウレタン(PU, Fig. 1)に着目した。PU はポリオールとイソシアネートを用いた PU エラストマーは優れた弾性特性を有し、燃えやすい樹脂であることから、燃焼効率の向上が期待される。また、PU はソフトセグメントとハードセグメントの構成物質の選択により物性を設計することが可能であるという利点がある。PU のソフトセグメントを構成するポリオールおよび鎖延長剤に燃焼効率の向上が期待できる官能基を導入することにより、燃焼特性の調整が可能となる。

本研究では高エネルギーポリウレタンの合成のために、ポリオールとして分子内にアジド基を含有したポリ-3-アジドメチル-3-メチルオキシタン(Poly-AMMO)⁵⁾、鎖延長剤としてニトロ基を含有した 2,2-ジニトロプロパン-1,3-ジオール(DNPD)の合成および熱的特性の把握を目的とした。

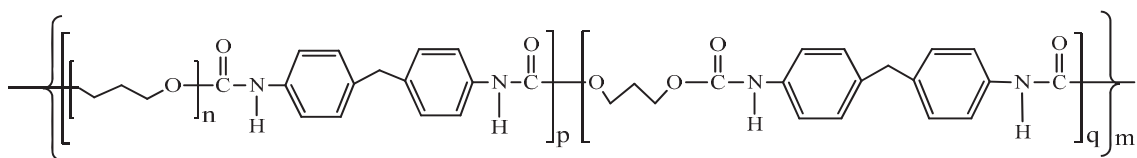


Fig. 1 Polyurethane (PU)

2. 実験

2.1 Poly-AMMO の合成と熱的特性

Poly-AMMO のモノマーである AMMO の合成は Malik ら⁶⁾の方法に準じて、3-(クロロメチル)-3-メチルオキシタン(CIMMO) 5 g にテトラブチルアンモニウムブロミド、アジ化ナト

リウム 3.2 g, 純水 20 mL を加え 100 °C で 4 時間半加熱攪拌した。混合物にジクロロメタンを加え、分液後エバポレーターで溶媒を留去し、生成物が得られた。

Poly-AMMO の合成は Frankel ら⁷⁾の方法に準じて、AMMO 2.0 g をジクロロメタン 15 mL に溶解し、更にボロントリフルオリド-エチルエーテルコンプレックス 1.28 mL を加え窒素流通化において常温で 2 時間半攪拌した。混合物にアンモニア水 0.333 g を加え更に 20 分間攪拌したのち、エバポレーターで濃縮した。液状の物質が得られたため、純水およびメタノールを用いて洗浄ろ過し、再度ジクロロメタンに溶解させ、無水硫酸マグネシウムを用いて脱水し、エバポレーターで濃縮して生成物を得た。

生成物の構造確認のため赤外分光分析(パーキンエルマー社製, Spectrum 65 FT-IR spectrometer; IR)の ATR 法およびプロトン核磁気共鳴法(ブルカー社製, Avance 500; ¹H-NMR)を用いた。また、熱的特性の把握のため、示差熱重量測定(リガク社製, TG-8120; TG-DTA)および密閉セル-示差走査熱量測定(パーキンエルマー社製, DSC4000; SC-DSC)を用いた。TG-DTA の測定条件は、試料量 2 mg をアルミニウムセルに秤量し、窒素流量 100 mL min⁻¹, 昇温速度 5 °C min⁻¹, 測定範囲 50-500 °C とした。SC-DSC の測定条件は、試料量 1 mg, 窒素流量 20 mL min⁻¹, 昇温速度 5 °C min⁻¹, 測定範囲 50-400, 440 °C とした。

2.2 DNPД の合成

DNPД の合成は難波ら⁸⁾の方法に準じて、パラホルムアルデヒド 12 g を溶解した水酸化ナトリウム-メタノール混合溶液にニトロメタン 2.5 g を滴下した。氷冷しながら攪拌したのち静置し、ろ過後 2-ニトロプロパン-1,3-ジオールナトリウム塩(NPDNa)を得た。0 °C の硝酸銀水溶液に NPDNa および亜硝酸ナトリウムを溶解した混合水溶液を滴下した。氷冷したまま 30 分間攪拌し、1 時間室温で静置したのちジエチルエーテルを用いて数回抽出した。抽出した溶液を凝縮し、ベンゼンで再結晶し生成物が得られた。得られた生成物の構造確認を行った。

2.3 PU, DNPД-PU の合成および熱的特性

ポリテトラメチレンエーテルグリコール(PTMG), 4,4-ジフェニルメタンジイソシアネート(MDI)および鎖延長剤に 1,3-プロパンジオール(1,3-PD)をそれぞれモル比 3/4/1 として行った。PTMG に MDI を加えて 90 °C で 20 分間攪拌したのち、DMF, 1,3-PD を加え、更に 2 分間攪拌を続けたのち、容器から生成物を取り出し 80 °C で 3 時間減圧乾燥した。同様の実験方法に鎖延長剤として DNPД を用い、DNPД-PU が得られた。得られた生成物を構造確認および熱分析に供した。

3. 結果および考察

3.1 Poly-AMMO の合成および熱的特性

Table 1 に AMMO の IR スペクトルおよび $^1\text{H-NMR}$ の結果をまとめた。IR の結果から AMMO および Poly-AMMO について 2100 cm^{-1} にアジド基由来の伸縮振動が確認された。AMMO の $^1\text{H-NMR}$ の結果から 3.550 ppm に CH_2 由来のプロトンが確認された。AMMO は原料である CIMMO にはないアジド基の吸収が確認されたこと、 3.741 ppm から 3.550 ppm に CH_2 由来のピークがシフトしたことから AMMO は合成されたと考えられる。

Fig. 2 に CIMMO, AMMO および Poly-AMMO の DSC 曲線を示し、Fig. 3 に CIMMO, AMMO および Poly-AMMO の TG-DTA 曲線、Table 1 に TG-DTA および DSC の結果として質量減少開始温度(T_{TG})、残留率、発熱開始温度(T_{DSC})および発熱量(Q_{DSC})をまとめた。TG-DTA および DSC の結果から原料である CIMMO および AMMO は低温 $30\text{ }^\circ\text{C}$ で大きな質量減少を示し、揮発性物質であることが確認された。

AMMO の DSC 曲線からの $154\text{ }^\circ\text{C}$ での大きな発熱が確認された。DSC は密閉条件で行っていることから、アジド基由来の反応によるものと考えられる。また、Poly-AMMO は $153\text{ }^\circ\text{C}$ で大きな発熱挙動を示した。この要因として分解時に脱離したアジドが残留物または未反応の Poly-AMMO と反応したためと考えられる。Poly-AMMO の T_{TG} は、 185 および、 $263\text{ }^\circ\text{C}$ の 2 段階で確認された。 $185\text{ }^\circ\text{C}$ における質量減少は DTA 曲線で大きな発熱挙動が確認されたためアジド基の脱離および分解に由来するものと考えられ、 $263\text{ }^\circ\text{C}$ の質量減少は残渣の分解によるものと考えられる。

3.2 DNPД の合成および熱的特性

Table 3 に DNPД に IR スペクトルおよび $^1\text{H-NMR}$ の結果を示した。 3290 cm^{-1} に O-H 伸縮振動、 1580 cm^{-1} に N-O 逆対象伸縮振動、 1300 cm^{-1} に N-O 対象伸縮振動が確認された。 4.298 , 4.310 ppm に CH_2 由来のプロトンと 6.291 ppm に OH 由来のプロトンが確認された。これらの結果から、DNPД は合成されたと考えられる。

3.3 PU および DNPД-PU の合成および熱的特性

Table 4 に PU および DNPД-PU の IR の結果スペクトルをまとめた。PU および DNPД-PU にウレタン結合に由来する $\text{C}=\text{O}$ 伸縮振動および N-H 変角振動⁹⁾が確認された。DNPД-PU の IR スペクトルにてニトロ基の吸収が確認されなかった。この要因として分子中における DNPД の割合が小さいためと考えられる。

Fig. 3 および 4 に PU および DNPД-PU の DSC 曲線および TG-DTA 曲線をそれぞれ示し、DSC 曲線、Table 5 に PU および DNPД-PU の熱分析結果をまとめた。TG-DTA 曲線から、PU は $130\text{-}170\text{ }^\circ\text{C}$ で吸熱を示し、 $286\text{-}400\text{ }^\circ\text{C}$ でわずかな発熱を伴う 91% の質量減少を示した。一方、DNPД-PU は PU と同様に $130\text{-}170\text{ }^\circ\text{C}$ で吸熱を示し、 $297\text{-}420\text{ }^\circ\text{C}$ で発熱を伴う 85% 質量減少を示した。PU と比較して DNPД-PU は DTA 曲線に顕著な変化は確認されな

ったが、一分子中の DNPД の割合が小さいためと考えられる。TG 曲線において DNPД-PU は PU よりもわずかに高温側で質量減少が確認された。これは鎖延長剤のニトロ基の相互作用により、分子間力が大きくなったことまたは同条件での合成において、DNPД-PU が PU よりも重合度が高くなったことに起因していることがと考えられる。

Table 1 IR and ¹H-NMR results of CIMMO, AMMO and Poly-AMMO

	IR	¹ H-NMR
	ν_{\max} ATR/cm ⁻¹	δ /ppm CHCl ₃ -d (500 MHz)
	2970, 2890 (ν _{C-H})	1.409 (s, 3H)
CIMMO	980 (ν _{C-O-C})	3.741 (s, 2H)
	730 (ν _{C-Cl})	4.413 (d, 2H), 4.479 (d, 2H)
	2970, 2890 (ν _{C-H})	1.345 (s, 3H)
AMMO	2100 (ν _{N-H})	3.550 (s, 2H)
	980 (ν _{C-O-C})	4.394 (d, 2H), 4.464 (d, 2H)
	3200 (ν _{O-H})	
Poly-AMMO	2100 (ν _{N-H})	-
	1100 (ν _{C-O-C})	

Table 2 TG-DTA curves of CIMMO, AMMO and Poly-AMMO

Sample	T _{TG} (°C)	Residue(%)	T _{DSC} (°C)	Q _{DSC} (J g ⁻¹)
CIMMO	30	0.3	106	55
AMMO	30	0.6	154, 204	759, 169
Poly-AMMO	185, 263	1.8	154	1680

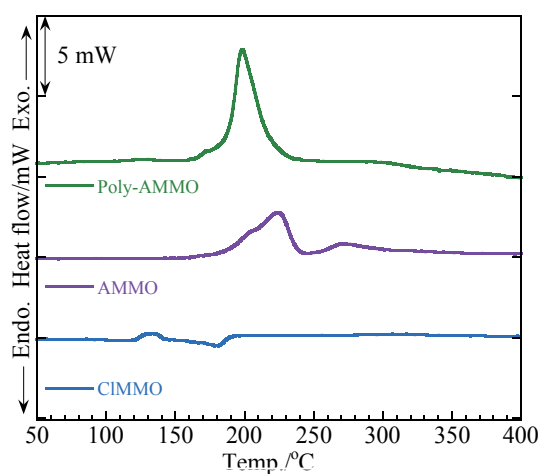


Fig. 2 DSC curves of CIMMO, AMMO and Poly-AMMO

Table 3 IR and ¹H-NMR spectral data of DNPД

	IR	¹ H-NMR
	ν_{\max} ATR/cm ⁻¹	δ /ppm DMSO-d ₆ (500 MHz)
	3290 (ν _{O-H})	4.298 (s, 2H) 4.310 (s, 2H)
DNPД	2970, 2890 (ν _{C-H})	6.291 (s, 2H)
	1580, 1300 (ν _{N-O})	

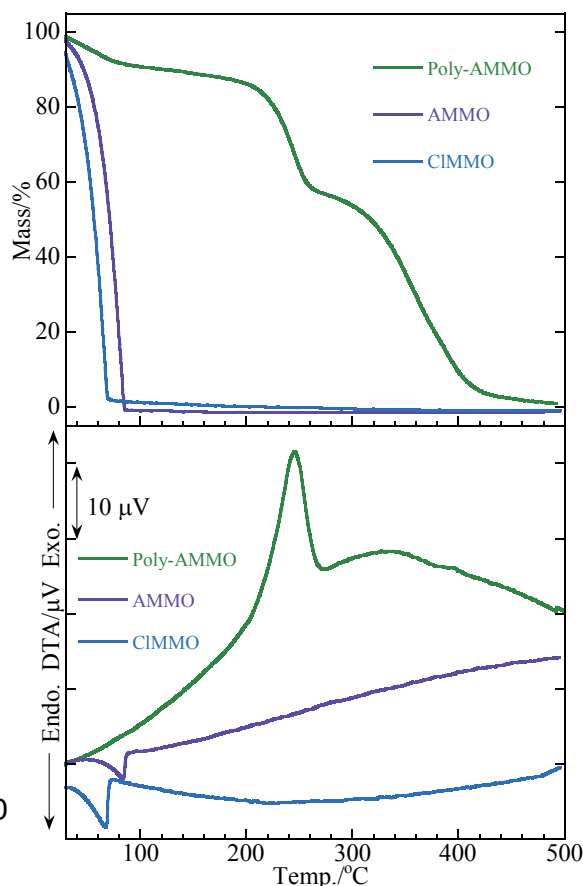


Fig. 3 TG-DTA curves of CIMMO, AMMO and Poly-AMMO

Table 4 IR and spectral data of PU and DNPD-PU

	ν_{\max} ATR/cm ⁻¹		
PU	2940, 2860 (ν _{C-H})	1740 (ν _{C=O})	1530 (ν _{N-H})
	1100 (ν _{C-O-C})		
DNPD-PU	2940, 2860 (ν _{C-H})	1740 (ν _{C=O})	1530 (ν _{N-H})
	1100 (ν _{C-O-C})		

Table 5 DSC and TG-DTA results of PU and DNPD-PU

Sample	T_{TG} (°C)	Residue(%)	T_{DSC} (°C)	Q_{DSC} (J g ⁻¹)
PU	286	9	349	161
DNPD-PU	297	15	120, 360	32, 36

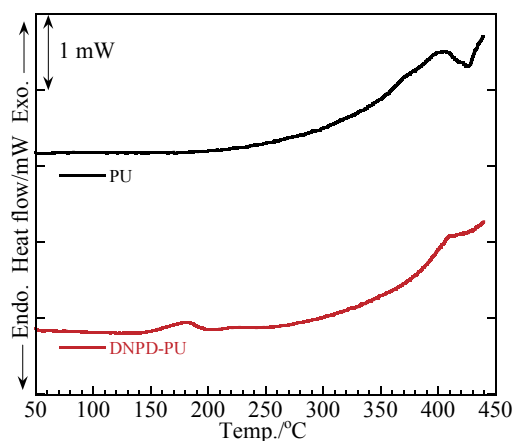


Fig. 3 DSC curves of PU and DNPD-PU

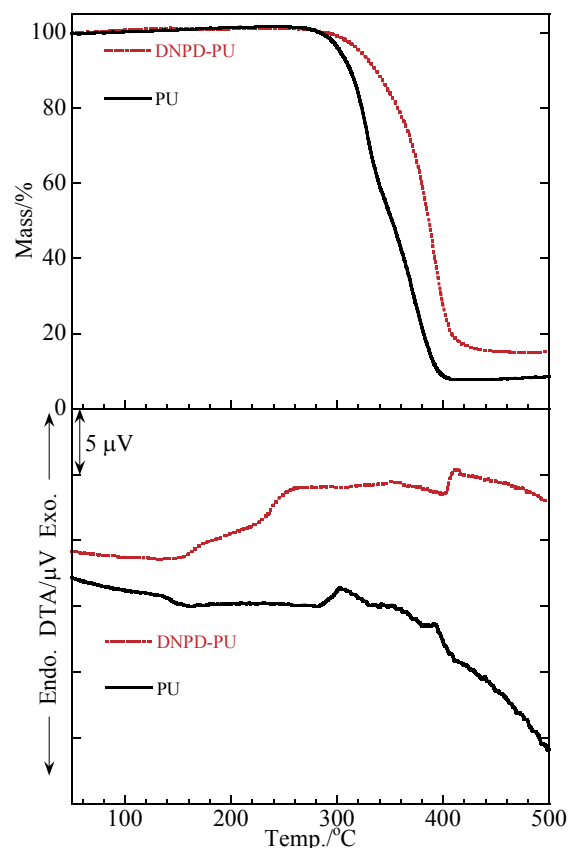


Fig. 4 TG-DTA curves of PU and DNPD-PU

4. まとめ

IRおよび¹H-NMRの結果からDNPDとPoly-AMMOは合成されたと考えられる。DNPD-PUにウレタン基の特徴的な吸収が確認された。DNPD-PUはPUよりも高温で質量減少が確認された。Poly-AMMOは分解時に大きな発熱挙動を示した。

参考文献

- 1) N. Kubota, *EXPLOSION*, **1**, 2, 88-100 (1991)
- 2) N. Kubota, *EXPLOSION*, **5**, 2, 53-56 (1995)
- 3) T. Sonobe, et al., *Journal of the Industrial Explosives Society*, **51**, 4, 216-220 (1990)
- 4) M. Takizuka, et al., *Journal of the Industrial Explosives Society*, **61**, 2, 216-220 (2000)
- 5) H. G. Ang, et al., *Energetic Polymers*, 8-12 (2011)
- 6) A. Malik, et al., *U. S. Patent*, **5,523,424**, 4-6 (1996)
- 7) M. B. Frankel, et al., *ENERGETIC AZIDO COMPOUNDS*, 9-13 (1979)
- 8) K. Nanba, et al., *The Journal of the Society of Chemical Industry, Japan*, **66**, 10, 1446-1448 (1963)
- 9) D. K. Chattopadhyay, et al., *Progress in Polymer Sciences*, **34**, 10, 1068-1133 (2009)

1,2,4-トリアゾール-3-オン銅錯体硝酸塩の熱的特性および燃焼特性

大貫 学*¹, 吉野 悟*², 三宅 淳巳*³, 富山 昇吾*⁴,
羽生 宏人*⁵, 小森谷 友絵*², 坂本 恵一*²

Thermal and combustion characteristics of 1,2,4-triazole-3-one copper complex nitrate
by

Manabu Ohnuki*¹, Satoru Yoshino*², Atsumi Miyake*³, Shogo Tomiyama *⁴, Hiroto Habu*⁵,
Tomoe Komoriya*² and Keiichi Sakamoto*²

ABSTRACT

In order to obtain a better understanding of the thermal characteristics and combustion characteristics of 1,2,4-triazole-3-one copper complex (TOCu), elemental analysis, infrared spectrometry (IR), X-ray diffraction(XRD), sealed cell-differential scanning calorimetry (SC-DSC), thermogravimetry-differential thermal analysis-mass spectrometry (TG-DTA-MS) and burning test were performed.

TOCu was synthesized from 1,2,4-triazole-3-one (TO) and trihydrated copper nitrate ($\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$). TOCu was obtained as $[\text{Cu}^{2+}(\text{C}_2\text{N}_3\text{H}_3\text{O})_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}]$. From the DSC results, the heat of reaction of TOCu was larger than those of pure TO and TO/ $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ mixtures. The exothermic peak of TOCu sharply became compared with those of pure TO and TO/ $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ mixtures. It was found that the reactivity of TOCu was improved to compared with those of pure TO and TO/ $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ mixtures. TG-DTA-MS curves of TOCu were showed from 3 steps of mass loss, exothermic peak and decomposition gases in the temperature ranges were 100-180 °C, 200-260 °C and 300-360 °C. From the results of TG-DTA-MS, the gases evolved from TOCu were determined as N_2 , H_2O , HNCN, HCN, CO_2 , CO, NO_x and NH_3 at 100-360 °C. From burning test results, the burning rate of TOCu was calculated by pressure exponent 0.6451 based on Vieille's law.

Keywords: gas-generating agents, 1,2,4-triazole-3-one copper complex, combustion characteristics, thermal characteristics

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

*¹ 日本大学大学院 生産工学研究科 応用分子化学専攻
(Department of Applied Molecular Chemistry, Graduate School of Industrial Technology, Nihon University)

*² 日本大学 生産工学部 環境安全工学科
(Department of Sustainable Engineering, College of Industrial Technology, Nihon University)

*³ 横浜国立大学大学院 環境情報研究院
(Graduate School of Environment and Information Sciences, Yokohama National University)

*⁴ 株式会社 ダイセル
(Daicel Corporation)

*⁵ 宇宙科学研究所 宇宙飛翔工学研究系
(Division for Space Propulsion and Propellants, Institute of Space and Astronautical Science)

概要

本研究の目的は、ガス発生剤として1,2,4-トリアゾール-3-オン銅錯体硝酸塩(TOCu)を合成し、熱的特性および初期分解機構の検討から TOCu の反応性に及ぼす Cu の影響を検討することである。ガス発生剤としての性能評価は燃焼試験により行った。TOCu は、1,2,4-トリアゾール-3-オン(TO)および硝酸銅(II)・3水和物($\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$)を用いて合成した。元素分析の結果から TOCu は、 $\text{Cu}^{2+}\text{-bis}[(\text{C}_2\text{H}_3\text{N}_3\text{O})(\text{NO}_3)] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ として合成された。

TOCu の熱的特性を検討し、発熱量および発熱ピークの鋭さから TO および $\text{TO}/\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ のそれらより反応性が向上されたことがわかった。生成ガス分析から TOCu は、 N_2 , H_2O , HNCO , HCN , CO_2 , CO , NO_x , NH_3 のガスが生成されることがわかった。TOCu の燃焼特性の検討し、Vieille's の式に従い圧力指数を算出し、0.6451 であることがわかった。

1. はじめに

エネルギー物質は、ロケット推進薬やエアバック用のガス発生剤に使用されている。エネルギー物質のひとつであるガス発生剤は、様々な用途での利用が期待されるためにそれらに適した物質の開発が必要である。そこで、新規のエネルギー物質に求められる性能は、ガス化率の向上および用途に適した燃焼速度、感度特性などがある。

ガス発生剤として期待される物質に1,2,4-トリアゾール-3-オン(TO)があり、TO 誘導体である5-ニトロ-1,2,4-トリアゾール-3-オン(NTO)は、高性能爆薬と同等な威力を有しており感度が低い物質である。¹⁻⁵⁾TO は熱安定性が高く、また硝酸に対する反応性が高いことが報告⁶⁻⁸⁾されているため、ガス発生剤としての燃料成分として着目した。既往の研究で1,2,4-トリアゾール(TA)が硝酸錯塩として錯体が合成したことを報告されている。^{9,10)}これらを参考に新規のエネルギー物質として TO の分子内で発熱反応が期待される硝酸塩を含む銅(Cu)錯体に着目した。金属として Cu は、燃焼速度を促進させる効果があるために TO 錯体の金属にそれを用いた。

本研究の目的は、1,2,4-トリアゾール-3-オン銅錯体硝酸塩(TOCu)を合成し、熱的特性および初期分解機構の検討から TOCu の反応性に及ぼす Cu の影響を調査することである。ガス発生剤としての性能評価は燃焼試験にて実施した。

2. 実験

TOCu の合成は、Kumasaki⁹⁾らの方法を参考に行った。TO の合成は、Haines^{6,11)}らの方法に従い合成した。TOCu の合成方法は、TO および関東化学製の(純度:硝酸銅として 77-80%)硝酸銅(II)・3水和物($\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$)を用いて、水を溶媒とし 55 °C で 5 時間攪拌した。溶媒を留去、冷却し再結晶した。得られた生成物の構造確認は、島津社製 FT-IR8100A 型の赤外分光法(IR)の KBr 法を用い、Rigaku 製の X 線回折格子(XRD)、元素分析を用いて検討した。

TOCu の熱的特性は、Perkin Elmer 製 DSC4000 の密閉セル-示差走査熱量計(SC-DSC)を用いた。測定条件は、試料約 1mg を SUS 密閉容器に秤量し、昇温速度 5 K min⁻¹、測定温度 30-400 °C とした。TOCu との比較のために TO/Cu(NO₃)₂ · 3H₂O は質量比 3/7, 5/5, 6/4, 7/3 として調整した。

TOCuの熱分解生成ガスは、示差熱-熱重量--質量分析(TG-DTA-MS)を用いて検討した。TG-DTA-MS はリガク製示差熱天秤TG8120 に島津製作所製ガスクロマトグラフ質量分析計 GCMS-QP2010 を接続し行った。TGの測定条件は、試料約3 mg をアルミニウム開放セルに秤量し、昇温速度5 K min⁻¹、測定温度範囲30-400 °Cとした。MSはEI法、イオン化電圧を70 eVとし、キャリアーガスをHe(200 mL min⁻¹)を用いて行った。

TOCuおよびTOの感度特性は、火薬学会のJIS規格に基づき落迫感度試験および静電気感度試験、摩擦感度試験を用いて検討した。

TOCuの燃焼特性は、チムニー型のストランドバーナー試験を用いて検討した。試料は約2 gを用いてペレットを作成した。ペレットは、加圧成型器を用いて長さ約15.8 mm、直径約9.5 mm、重さ約1.8 g、密度約1.59 g cm⁻³のものを使用した。TOCuの燃焼試験は、窒素雰囲気5, 7, 9 MPaで室温にて実験を行った。TOCuを燃焼させる際には、作成したペレット上端に加熱されたニクロム線を用いて着火させた。TOCuの燃焼速度は、高速度カメラを用いて得られた画像から測定した。また、燃焼の状態も高速度カメラを用いて観察した。

3. 結果および考察

3.1 TOCuの合成

Table に TOCu および TO の IR スペクトルおよび元素分析の結果を示した。TOCu は緑色固体の粉末で得られた。IR スペクトルの結果より 1750cm⁻¹に C=O 結合の伸縮振動、1390cm⁻¹に硝酸塩に由来する伸縮振動の吸収が確認された。これらから TOCu は硝酸塩として合成されたと考えられる。元素分析の結果から TOCu は、Cu²⁺-bis[(C₂H₃N₃O)(NO₃)]·2H₂O として合成されたと考えられる。

Fig.1,2 に TOCu および TO, TO/Cu(NO₃)₂ · 3H₂O の XRD の結果を示した。TOCu の結晶構造は、TO とは明らかに異なることがわかった。TOCu およ

Table 1 IR and elemental analysis results of TOCu and TO

Sample	ν _{max} KBr/cm ⁻¹	Elemental analysis (%)		
		Found(upper)		Cal.(below)
		C	H	N
TOCu	3150(ν _{N-H}), 2850(ν _{C-H})	12.08	2.59	28.26
	1750(ν _{C=O}), 1570(ν _{C-N}), 1390(ν _{N=O})	12.19	2.54	28.46
TO	3100(ν _{N-H}), 2850(ν _{C-H})	28.54	3.56	49.65
	1700(ν _{C=O}), 1570(ν _{C-N})	28.24	3.54	49.40

び TO/Cu(NO₃)₂ · 3H₂O の結晶構造は、よく似ているが、TOCu では 28-32 °の所でわずかにピークが異なることから混合物とは、異なる結晶構造を有していることが考えられる。

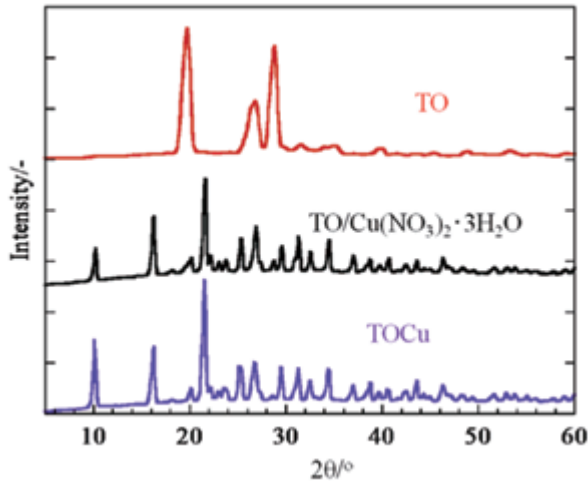


Fig. 1 XRD patterns of TOCu, TO and TO/Cu(NO₃)₂·3H₂O mixtures.

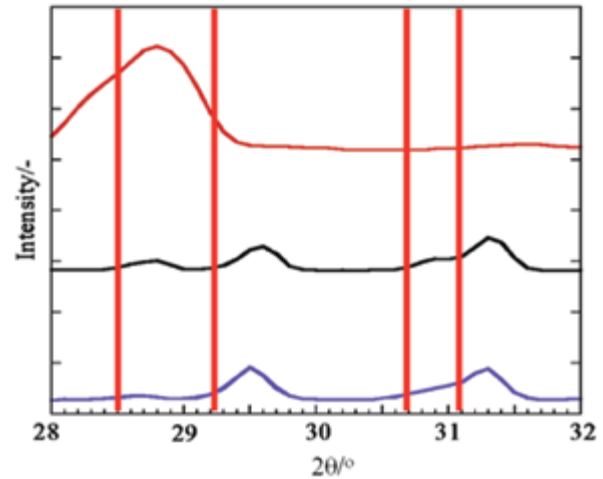


Fig. 2 XRD patterns of TOCu, TO and TO/Cu(NO₃)₂·3H₂O mixtures the range of 28–32 °.

3.2 TOCuの熱的特性

Fig.3にTOCuおよびTO, TO/Cu(NO₃)₂·3H₂OにSC-DSC曲線を示した。熱的特性として発熱開始温度(T_{DSC})および発熱量(Q_{DSC})を図の中に示した。TOCuのDSC曲線から吸熱は確認されず160°Cで発熱が確認され、発熱量(Q_{DSC})が1.1 kJ g⁻¹であった。TOはDSC曲線から吸熱が237°Cで発熱が303°Cで確認され、 Q_{DSC} が0.8 kJ g⁻¹であった。TOCuおよびTOでそれぞれ異なる挙動を示したので、TOCuと比較のためにTO/Cu(NO₃)₂·3H₂Oの熱的特性を検討した。DSC曲線からTOCuは、TO/Cu(NO₃)₂·3H₂Oより T_{DSC} が高くなり、 Q_{DSC} が増加した。^{9,10}金属とTOとの相互作用が錯体を形成したことにより、混合物よりも熱安定性が向上したと考えられる。

TOCuの Q_{DSC} は、錯体の形成によりそれぞれの混合物より Q_{DSC} が増加したと考えられる。TOCuの発熱ピークは、混合物より鋭くなった。分解時に金属および硝酸塩の影響により反応が促進されたために発熱ピークが鋭くなったと考えられる。

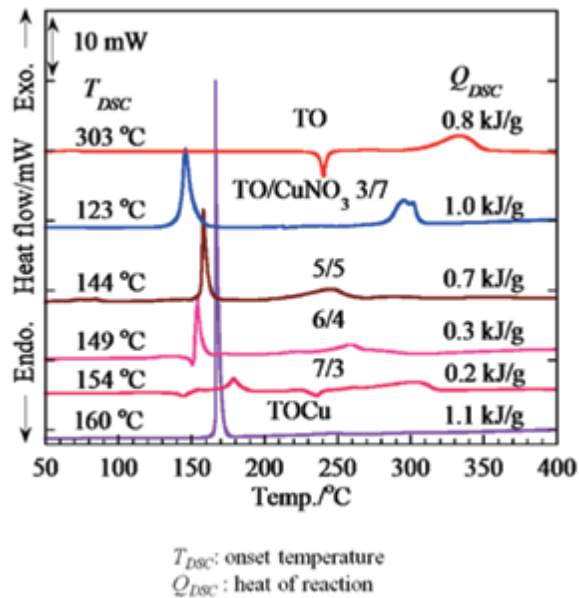


Fig. 3 DSC curves of TOCu and TO, TO/Cu(NO₃)₂·3H₂O.

3.3 TOCuの生成ガス分析

Fig.4にTOCuのTG-DTA-MS曲線を示した。TG-DTA曲線からTOCuは100-180°C, 200-260°Cおよび300-360°Cで3段階による質量減少および発熱が確認された。MSのフラグメント曲線から $m/z=16$ (NH₃, H₂O), 17(NH₃, H₂O), 18(H₂O), 26(HCN), 27(HCN), 28(N₂, CO), 30(NO, N₂O, NO₂), 43(HNCO), 44(CO₂, N₂O), 46(NO₂)が確認され、¹²生成ガスはTG-DTAと同様に3段階のピークが観測された。

100-180 °C では、発熱を伴う 40 % の急激な質量減少が起き、主な生成ガスは N₂, CO₂, H₂O, NO_x が確認された。SC-DSC および TG-DTA の結果から、開放条件においても発熱開始温度がほぼ一致しており、TOCu は硝酸塩として形成されているために凝縮相において分子内の TO と硝酸塩の酸化還元反応が起きたと考えられる。

200-260 °C では、緩やかな質量減少に伴う発熱が確認され、生成ガスは 100-180 °C と同様であった。300-360 °C では、緩やかな質量減少に伴う発熱が確認され、H₂CO 由来のフラグメントピークが顕著に確認された。

Fig. 5 に TOCu の各温度における固体分解生成物の IR スペクトルを示した。TOCu は、発熱前(120 °C)までスペクトルに変化が確認されなかった。180 °C の発熱直後の IR スペクトルから、TO の骨格構造に由来する吸収帯のピークが小さくなり、イソシアネート基に由来する 2200 cm⁻¹ 付近の吸収帯が確認された。このことから 100-180 °C で TO の骨格構造が分解されたと考えられる。260 °C における固体生成物の IR スペクトルから、イソシアネート基に由来する吸収が顕著に確認された。

これらの結果から、TOCu は 100-180 °C において酸化還元反応にて分解し、イソシアネート基を有する固体生成物を生成すると考えられる。

3.4 TOCuの感度特性

TOCu および TO の感度特性について検討した。火薬学会の規格に基づき実験を行いその結果から、TO の感度特性として静電気感度および摩擦感度、落迫感度は、それぞれ 5 級、7 級、8 級となった。静電気感度および摩擦感度、落迫感度は、最も鈍感であったのに対して、TOCu は、静電気感度および摩擦感度、落迫感度がそれぞれ 5 級、7 級、2 級となった。

3.5 TOCuの燃焼特性

ガス発生剤としての性能評価として TOCu を用いて燃焼試験を行った。Fig. 6 に TOCu の燃焼速度と圧力依存性の関係を示した。これは、Vieille's の式(1)に基づいており

$$r = aP^n \quad \dots (1)$$

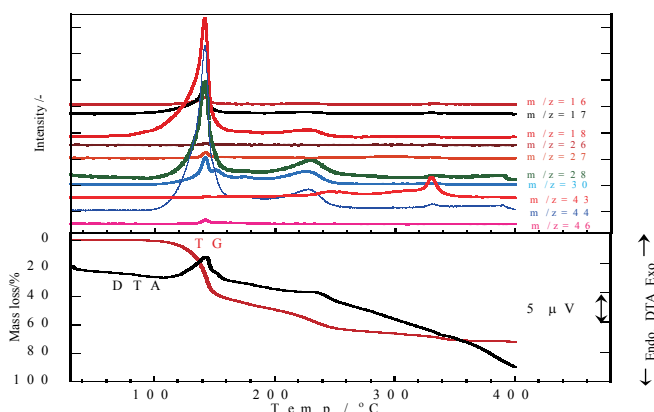


Fig. 4 TG-DTA-MS curves of TOCu

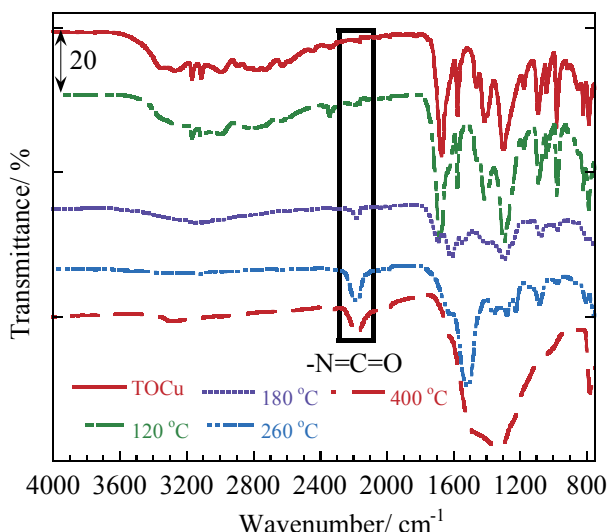


Fig. 5 IR spectra of TOCu at each temperature

で表せる。Rおよびa, P, nはそれぞれ燃焼速度, 定数, 圧力, 圧力指数である。TOCuの燃焼速度はVieille'sの式に従い, 圧力が増加するに伴い, 燃焼速度も増加することがわかった。TOCuの圧力指数は, 0.6514となったことからエアバック用ガス発生剤としての性能と同等であることがわかった。TOCuの燃焼は, 実験で行った各圧力に対して火炎の形成が確認されなかった。テトラゾール誘導体の燃焼およびエネルギー物質の燃焼は凝縮相で進行していることが報告されている。¹³⁻¹⁵⁾TOCuの燃焼は, 凝縮相にて反応が進行していると考えられる。

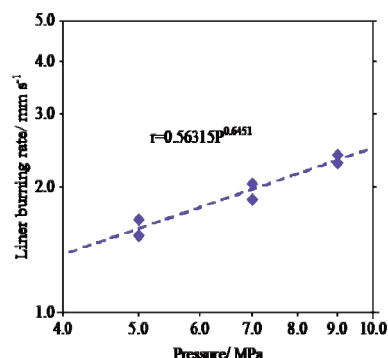


Fig. 6 Pressure dependence of burning rate for TOCu

4. まとめ

新規エネルギー物質のガス発生剤としてTOCuを合成し, 熱的特性および初期分解機構の検討からTOCuの反応性に及ぼすCuの影響を検討し, ガス発生剤としての性能評価を目的に, TOCuの合成および熱的特性, 生成ガス, 感度特性, 燃焼特性について検討した。

1. TOCuは, $\text{Cu}^{2+}\text{-bis}[(\text{C}_2\text{H}_3\text{N}_3\text{O})(\text{NO}_3)]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ として合成されたと考えられる。
2. TOCuの熱的特性として Q_{DSC} および発熱ピークがTOおよび $\text{TO}/\text{Cu}(\text{NO}_3)_2\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ のそれらより向上した。
3. TOCuの生成ガス分析の結果から, 凝縮相において分子内で酸化還元反応が起こっていることが考えられる。
4. TOCuの感度特性として静電気感度および摩擦感度, 落迫感度は, それぞれ5級, 7級, 2級となった。
5. TOCuの燃焼特性として圧力指数が0.6514であることから実用化されているガス発生剤と同等な値であった。

以上のことからTOCuは, 新規のガス発生剤として実用化の可能性を示した。

参考文献

- 1) Sinditskii V.P, Smirnov S.P, Egorshev V.Y. Thermal decomposition of NTO: an explanation of the high activation energy. Propellants, Explosives, Pyrotechnics. 2007;32:277-87.
- 2) Thangadurai S, Karatha K.P.S, Sharma D.R, Shukla S.K. Review of some newly synthesized high energetic materials. Sci. Technol. Energ. Mater. 2004;65:215-26.
- 3) Hara Y, Taniguchi H, Ikeda Y, Takayama S, Nakamura H. The thermal decomposition and hazards evaluation for 3-nitro-1,2,4-triazol-5-one. Sci. Technol. Energ. Mater. 1994;55:183-7.
- 4) Lee K.Y, Chapman L.B, Coburn M.D., 3-Nitro-1,2,4-triazol-5-one: a less sensitive explosive, J. Energy Mater. 1987;5:27-33.

- 5) Kulkarni P.B, Reddy T.S, Nair J.K, Nazare A.N, Talawar M.B, Mukundan T, et al. Studies on salts of 3-nitro-1,2,4-triazol-5-one (NTO) and 2,4,6-trinitroanilino benzoic acid (TABA): potential energetic ballistic modifiers. *J. Hazard. Mater.* 2005;123:54–60.
- 6) Yoshino S, Ihara S, Matsunaga K, Miyake A. Synthesis and thermal behavior of 2,4-diaryl-3H-1,2,4-triazole-3-ones. *Sci. Technol. Energ. Mater.* 2009;70:16–22.
- 7) Yoshino S, Miyake A, Thermal behavior and evolved gases analysis of 1,2,4-triazole-3-one derivatives • *J. Them. Anal. Calorim.*, 2010;100: 247-251.
- 8) Yoshino S, Miyake A, Thermal decomposition properties of 1,2,4-triazole-3-one and guanidine nitrate mixtures *J. Them. Anal. Calorim.*, 2010;102:513-516.
- 9) Kumasaki M, Miyasaka R, Kiuchi H, Wada Y, Arai M and Tamura M, The properties ofazole-copper complexes, *Sci. Tech. Energetic Mater.*, 2001;62: 3,109-116.
- 10) Kowhakul W, Miyasaka R, Kumasaki M, Wada Y, Arai M and Tamura M, A study on the characteristics ofazole-metal complexes, *Sci. Tech. Energetic Mater.*, 2002;63: 6,362-366.
- 11) Haines D.R, Leonard NJ, Wiemer D.F. Syntheses and structure assignments of six azolinone ribonucleosides. *J Org Chem.* 1982; 47:474–82.
- 12) NIST Chemistry Webbook Standard Reference Database. 2005. p. 69
- 13) Miyata Y, Hasue K, Combustion Mechanism of Consolidated Mixtures of 5-amino-1H-tetrazole with Potassium Nitrate or Sodium Nitrate, *Propellants, Explosives, Pyrotechnics* 2004;29:4,247-252
- 14) Miyata Y, Hasue K, A Thermal Decomposition Model of Aminoguanidium5,5'-Azobis-1H-Tetrazolate and the Effect of Pressure and Particle Size on the Rate of Decomposition, *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*, 2004; 34: 498-505
- 15) Sinditskii V. P., Yu V., Egorshev V, Serushkina V., and Filatova S. Aa, Combustion of Energetic Materials Controlled by Condensed-Phase Reactions, *Combustion, Explosion, and Shock Waves*, 2012; 48: 1, 81–99.

人工筋肉アクチュエータによる固体推進薬の捏和
岩崎 祥大*¹, 伴 遼介*², 吉浜 舜*², 中村太郎*², 羽生 宏人*³

The mixing of solid propellant by an artificial muscle actuator
Akihiro Iwasaki*¹, Ryosuke ban*², Shun Yoshihama*², Hiroto Habu*³, Taro Nakamura*²

ABSTRACT

This research aims to reduce the cost of the solid rocket motor production, mainly solid propellant. The production process of the solid rocket propellant are usually employed the multi-batch mixing. However, this study using a peristaltic pump as a mixer will lead to the continuous process. The pump system can mix the powder materials for propellant and we consider that it will make the slurry of the solid propellant efficiently by the mechanism of the fluid dynamics in the pump.

概 要

本研究は固体ロケットの製造プロセスからの抜本的な低コスト化を目標としている。その低コスト化へ繋がるアイデアとしてプロセスの連続プロセス化を目指し、特に固体ロケット推進薬捏和工程に注目した。捏和機に蠕動運動ポンプを用いることでロケット推進薬スラリの流動性を用いた捏和が可能となるだけでなく、安全な捏和を行うことができる。

Keywords: Solid Rocket Propellant, Mixing, Slurry, Artificial Muscle, Peristaltic Pump

1. はじめに

ロケットの打ち上げ費用を大幅に低減させることにより、これまでは輸送コストの面で採算に合わなかった宇宙空間利用の促進が予測される。固体ロケット推進においても、そのシンプルで低コストなロケットシステムを生かした新たな宇宙輸送の形態が期待される。例えば、低コストな固体ロケットによって小型衛星を高頻度に打ち上げるなどが考えられる。近年民間企業や大学教育において、小型衛星による宇宙利用や若手技術者・学生の技術教育が積極的に勧められている。このように小型衛星製作が広く行われる一方で、その衛星を希望の軌道に投入するためのロケットは存在せず、主には相乗り衛星として主衛星

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

*¹ 総合研究大学院大学
(The Graduate University for Advanced Studies)

*² 中央大学
(Chuo University)

*³ 宇宙科学研究所 宇宙飛行工学研究系
(Division for Space Flight Systems, Institute of Space and Astronautical Science)

の軌道や打ち上げ日時に合わせたロケットでの打ち上げを余儀なくされている。大きく打ち上げコストを低減したロケットを用いた高頻度な小型衛星の宇宙輸送システムは今後更に強く求められる。また高頻度な宇宙輸送がシステムとして成立することによって、ロケットや宇宙機全般に関わる技術の発展が加速するであろう。さらに、小型衛星の宇宙輸送に限らず、M-V ロケットのような惑星探査が可能な固体ロケットであったり、液体ロケットのブースタであったり、多様な宇宙輸送に対応した様々な形で固体ロケットの需要と低コスト化の要求はこれからも増していくと考えられる。

高頻度の宇宙輸送に対応する形であれ、惑星探査や大規模ペイロードに対応する形であれ、求められる低コスト化のレベルは高い。2013年夏に打ち上げられたイプシロンロケットにおいては、低コスト化に資する技術として例えばモバイル管制システムが開発された。モバイル管制システムとはパソコン2台程度で打ち上げ管制を行う革新的なシステムである。更なる低コスト化を図る場合、固体ロケットモータの製造プロセスの段階からの検討が有効である。なぜなら、打ち上げの高頻度化にせよ、深宇宙探査軌道等への投入や大型ペイロード輸送への対応にせよ、今後は低コスト化と両立して固体ロケットモータ・推進薬の製造量増加が予想されるからである。一方で、固体ロケットモータ製造プロセスの信頼性は原材料のロットから製造、モータの非破壊検査など一連の工程を管理しているため、製造プロセスを検討する場合、新しい概念に基づいた製造プロセスを提案することが必要となる。



図1 推進薬捏和機

2. 研究目的

固体ロケットモータは従来バッチプロセスと呼ばれる原料投入・製品製造・取り出しが順番に行われるプロセスで製造されている。図1に示される捏和機に推進薬原料として酸化剤の過塩素酸アンモニウム(AP)粒子・燃料のアルミニウム(Al)粒子・燃料兼結合剤のバインダ・その他架橋剤などを投入、捏和して推進薬スラリを1バッチずつ製造する。次にそ

のスラリをロケットモータケースに注型して、バインダ(燃料兼結合剤)の重合反応により硬化させる。

一般にバッチごとの製造では質の精確な製品が得られるが、製造装置の設計や装置の稼働面でプロセスは非効率的であるとされている。他方、連続プロセスでは定常的な装置稼働を前提として、装置内流体の流動性など物理的特性を生かした装置設計を行うため、効率が良く製造量変化に対して柔軟に対応できるプロセスが可能であるとされている。固体推進薬の製造量増加と低コスト化に対応できるプロセスを考えるうえで、以上の理由からプロセスの連続化検討は効果的である。

プロセスの連続化において、問題となるのが数万 $\text{mPa}\cdot\text{s}$ を超える固体推進薬スラリの高粘性である。固体推進薬スラリは大半が AP・Al 粒子の固体成分であり、それらを少量かつ高粘度のバインダに分散させている。M-V ロケット用の推進薬の場合、バインダはたったの 12% である。連続プロセス化には装置内流体の流動性を考慮した設計が必要だが、特に難しいのは連続的に高粘性固体推進薬スラリを捏和できるような装置である。ロケットモータ内での燃焼が安定するように、粒子成分が十分に分散したスラリの製造が必要とされるからである。

加えてモータ製造プロセスの連続化へ障害となっているのは推進薬の危険性である。従来の捏和機では金属容器と金属棒を用いて、せん断力によって捏和している。金属同士の接触による火花、強いせん断力非常に繊細な工程管理が必要となり、装置の定常運用を前提とする連続プロセス化へ障害となっている。

以上の点から、固体ロケットモータ製造の連続プロセス化を達成可能で安全な固体推進薬捏和手法の導入を目指す。本研究では人工筋肉アクチュエータを用いた蠕動運動ポンプによる捏和手法について検討を行っている。この手法は、金属棒によるせん断を用いた従来の捏和とは全く違う、推進薬スラリの流動特性を用いた捏和であるため連続プロセスへの適用が可能である。

3. 人工筋肉アクチュエータを用いた捏和

本研究で取り扱う人工筋肉は図 2 に示されるものである。空気を送り込むと空気の圧力によって膨張し、軸方向へ収縮する。さらに軸方向へは炭素繊維で強化されているので、高出力密度を得ることができる。

この人工筋肉をアクチュエータとして用いたポンプが蠕動運動ポンプ(図3)である。蠕動運動ポンプは外側の黒い人工筋肉と内側のゴムチューブで構成されている。人工筋肉とゴムチューブの間のチャンバに空気を送り込むことで駆動する。図3の蠕動運動ポンプを1ユニットとして、図4のようにこのポンプを複数接続させることで人の腸管のような蠕動運動を模擬している。摂取した食物は蠕動運動によって送り出されるが、同時に消化液を

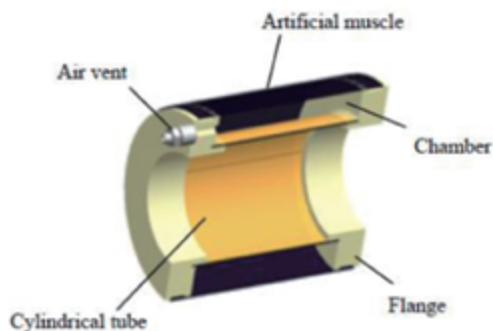


図3 蠕動運動ポンプ (1ユニット)

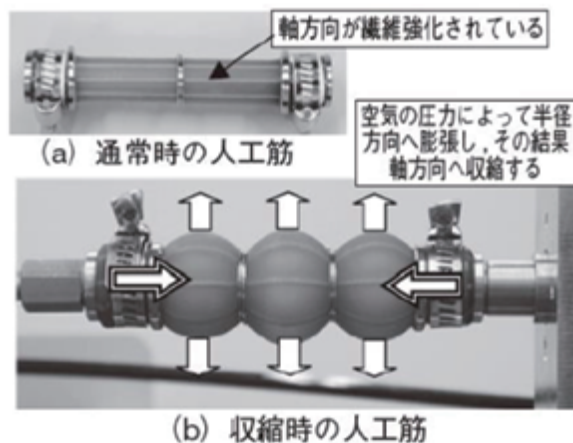


図2 人工筋肉

食物と混合させている。このような食物の輸送と消化液との混合を両立した消化プロセスと同様のことを、蠕動運動ポンプによって固体推進薬製造プロセスに適用する検討を行うことが本研究の特色である。

4. 蠕動運動ポンプによる捏和の利点

蠕動運動ポンプは既に高粘性液体の輸送に関しては実証済みであるため、固体推進薬スラリの流動特性を用いた捏和機の装置設計は十分に実現可能である。またそれだけに限らず様々な利点が得られる。以下にこの捏和機を固体ロケット連続製造プロセスに適用した場合に得られる利点を述べる。

a. 安全性



図4 蠕動運動ポンプ(複数ユニット)

連続プロセスに求められるものは、装置を定常運転・自動制御できるだけの安全性である。固体推進薬は火薬であるため、引火の危険性から安全管理は繊細に行わなければならない。その点が連続プロセス化への障害となっていた。本ポンプは基本的にゴムで構成され、空気圧で駆動しているため、そもそもの着火源が無く危険性は大幅に下げられる。

捏和の仕組みに関しても、攪拌棒によるせん断力を用いないので局所的に強まるせん断力もなく、温度管理も容易である。

b. 廃棄量低減

バッチプロセスでの捏和の場合、攪拌棒や攪拌容器壁に付着した推進薬は廃棄せねばならない。連続プロセスであれば、定常運転しているため廃棄量が削減できる。推進薬を初めとして火薬の保管・処理は安全で広い土地の確保等コストや労力がかかるが、本ポンプはその点に関しても低コスト化・効率化に寄与できる。

c. ロケーションフリー

本ポンプは、前章で述べたように複数のユニットを組み合わせて運転させる。ユニットごとに分解させれば、小さなコストでポンプ自体を輸送することができる。先に述べた安全性も合わせて考えると、本ポンプは安全にどこでも固体推進薬捏和が可能となる。推進薬充填後のロケット機体輸送も大きなコストとなっているため、ロケーションフリーな点は固体ロケット製造の効率化・低コスト化をさらに促進できる。

5. 本研究の展望と今後の計画

本研究において、既に高粘性流体と粉体の捏和は可能となっている。捏和後のスラリを図5に示す。ポリアクリル酸ナトリウムとガラスビーズのスラリを3時間蠕動運動ポンプで捏和した。

今後の目標はまず固体推進薬スラリを実際に捏和することである。その際、重要なのは捏和した推進薬スラリが実際に硬化させれば推進薬として使用可能かどうかを定量的に示すことである。具体的には粒子成分の分散評価に注目する。評価方法の例を以下に示す。

- ・作製した推進薬を実際に燃焼させて燃焼速度を測定する。
- ・スラリを加圧濾過させ、堆積した粒子成分(ケーキ)のケーキ厚さを評価する。
- ・作製した推進薬の薄い試験片を光学顕微鏡や走査線顕微鏡で観察、評価する。

などが考えられる。評価手法の妥当性検討を含め、今後は捏和と粒子分散評価を行っていく。

6. まとめ

固体ロケット推進薬の低コスト化を目標に、本研究では固体ロケットモータ製造プロセスの連続プロセス化を提案した。その連続プロセス化を可能にする推進薬スラリ捏和機として蠕動運動ポンプの適用を検討した。このポンプにより、既存の捏和棒を用いたバッチ方

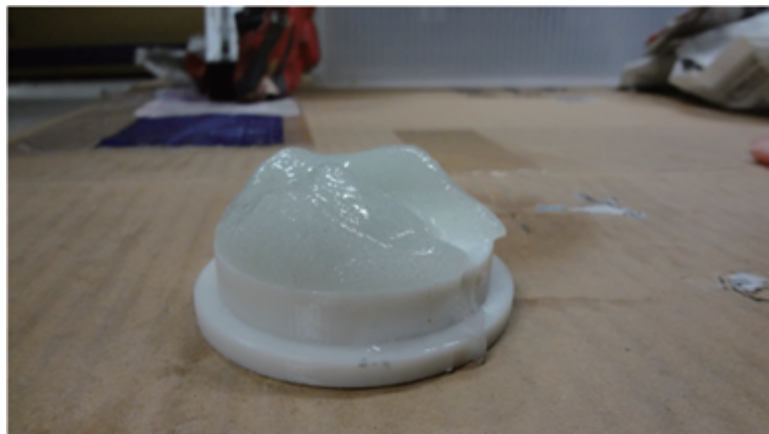


図5 蠕動運動ポンプによって捏和した高粘度スラリ

式の捏和とは全く違う、スラリの流動特性を用いた捏和が可能となった。加えて、本ポンプの材質や動力源には着火源もなく、安全性の高いプロセスを達成でき、連続プロセス化

に必要な定常運転，自動制御も安全に行える．さらに廃棄量の低減，ロケーションフリーなどの利点も提案でき，非常に将来性のある推進薬捏和手法である．

今後は推進薬中の粒子分散評価方法を確立し，さらに本手法のプロセス適用，ポンプの最適設計へ向けての検討を行っていく計画である．

参考文献

- (1) K. Suzuki et al., The 2010 IEEE / RSJ International Conference, 2010

平成 26 年度 研究発表実績一覧

表彰 (4 件)

- 1) 松永 浩貴, Excellent Poster Award at 5th International Symposium on Energetic Materials and their Applications (ISEM2014), "Preparation and thermal decomposition behavior of ammonium dinitramide-based energetic ionic liquid propellant"
- 2) 永山 清一郎, Excellent Poster Award at 5th International Symposium on Energetic Materials and their Applications (ISEM2014), "Thermal stability of AN/PN/Polymer particles prepared by spray drying" (2014).
- 3) 井出 雄一郎, Excellent Poster Award at 5th International Symposium on Energetic Materials and their Applications (ISEM2014), "Solvent-free ADN-based ionic liquid propellant"
- 4) 板倉 正昂, Excellent Poster Award at 5th International Symposium on Energetic Materials and their Applications (ISEM2014), "Structural analysis of ammonium dinitramide based ionic liquids"

査読付投稿論文 (4 報)

- 1) H. Matsunaga, H. Habu, A. Miyake, Thermal decomposition of the high-performance oxidizer ammonium dinitramide under pressure, Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, vol.116, pp. 1227-1232 (2014)
- 2) Seiichiro Nagayama, Katsumi Katoh, Eiko Higashi, Katsuyuki Nakano, Kosuke Kumagae, Hiroto Habu, Yuji Wada, Mitsuru Arai, Differential scanning calorimetry analysis of crystal structure transformation in spray-dried particles consisting of ammonium nitrate, potassium nitrate, and a polymer, Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, In press, (2014).
- 3) Seiichiro Nagayama, Katsumi Katoh, Eiko Higashi, Katsuyuki Nakano, Hiroto Habu, Effect of polymer addition amount and type on thermal decomposition behavior of spray-dried particles comprising ammonium nitrate, potassium nitrate, and polymer, Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, In press (2014).
- 4) H. Matsunaga, Y. Izato, H. Habu, A. Miyake, Thermal decomposition characteristics of mixtures of ammonium dinitramide and copper (II) oxide, Journal of Thermal Analysis and Calorimetry (査読中)

国際会議発表 (13 件)

- 1) H. Matsunaga, H. Habu, A. Miyake, Thermal decomposition mechanism of ammonium dinitramide under high pressure using product analysis, New Energetics Workshop, No.8, Stockholm, Sweden, 14-15 May 2014
- 2) H. Matsunaga, Y. Izato, H. Habu, A. Miyake, Thermal decomposition characteristics of ammonium dinitramide and copper (II) oxide mixture, The 11th European Symposium on Thermal Analysis and Calorimetry (ESTAC 11), Espoo, Finland, 17-21 August, 2014
- 3) H. Matsunaga, H. Habu, A. Miyake, Gas generation behavior during thermal decomposition of high performance oxidizer ammonium dinitramide, The 15th IUMRS-International Conference in Asia (IUMRS-ICA 2014), Fukuoka, Japan, 24-30 August, 2014
- 4) H. Matsunaga, H. Habu, A. Miyake, Condensed-phase thermal decomposition of ammonium dinitramide, The 5th International Symposium on Energetic Materials and their Applications (ISEM 2014), Fukuoka, Japan, 12-14 November, 2014
- 5) H. Matsunaga, H. Habu, A. Miyake, Preparation and thermal decomposition behavior of ammonium dinitramide-based energetic ionic liquid propellant, The 5th International Symposium on Energetic Materials and their Applications (ISEM 2014), Fukuoka, Japan, 12-14 November, 2014 [Poster]
- 6) Yuichiro Ide, Takuya Takahashi, Keiichiro Iwai, Katsuhiko Nozoe, Hiroto Habu, Shinichiro Tokudome, “Potential of ADN-based ionic liquid propellant for spacecraft propulsion”, 2014 Asia-Pacific International Symposium on Aerospace Technology (APISAT2014), Shanghai, China, 24-26 September (2014)
- 7) Yuichiro Ide, Takuya Takahashi, Keiichiro Iwai, Katsuhiko Nozoe, Hiroto Habu, Shinichiro Tokudome, “Solvent-free ADN-based ionic liquid propellant”, The 5th International Symposium on Energetic Materials and their Applications (ISEM2014), Fukuoka, Japan, 12-14 November (2014) [Poster]
- 8) Masataka Itakura, Hiroki Matsunaga, Hiroto Habu, Atsumi Miyake, “Structural analysis of ammonium dinitramide based ionic liquids”, pp-37, The 5th International Symposium on Energetic Materials and their Applications (ISEM2014), Fukuoka, 12-14 November, (2014) [Poster]
- 9) Koki Tanaka, Katsumi Katoh, Seiichiro Nagayama, Eiko Higashi, Tatsuya Kawano, Katsuyuki Nakano, Hiroto Habu, “Thermal behavior of an ammonium nitrate/ammonium perchlorate mixture”, 27th International Symposium on Chemical Engineering (ISChE), p.26 (2014)

- 10) Koki Tanaka, Seiichiro Nagayama, Katsumi Katoh, Eiko Higashi, Katsuyuki Nakano, Hiroto Habu, “Preparation of ammonium nitrate/ammonium perchlorate mixed particles and their thermal behavior”, 5th International Symposium on Energetic Materials and their Applications (ISEM2014), p.9 (2014)
- 11) Seiichiro Nagayama, Yurie Eto, Katsumi Katoh, Eiko Higashi, Katsuyuki Nakano, Masaru Noda, Youichi Sano, Hiroto Habu, “Crystal transformation behavior of AN/PN/Polymer particles prepared by spray drying”, International Symposium of Energetic Materials and their Applications (ISEM2014), p.102 (2014).
- 12) Seiichiro Nagayama, Katsumi Katoh, Eiko Higashi, Katsuyuki Nakano, Masaru Noda, Hiroto Habu, “Thermal stability of AN/PN/Polymer particles prepared by spray drying”, 5th International Symposium of Energetic Materials and their Applications (ISEM2014), p.104 (2014).
- 13) Seiichiro Nagayama, Katsumi Katoh, Koki Tanaka, Eiko Higashi, Katsuyuki Nakano, Masaru Noda, Hiroto Habu, “Preparation of ammonium nitrate/ammonium perchlorate particles by spray drying and investigation of their surface condition and thermal behavior”, 11th European Symposium on Thermal Analysis and Calorimetry (ESTAC11), p.101 (2014)

国内学会発表 (17 件)

- 1) 松永浩貴, 羽生宏人, 三宅淳巳, “アンモニウムジニトラミドの熱分解ガス生成挙動”, 火薬学会 2014 年度年会, No.3, 日吉 2014.5
- 2) 松永浩貴, 羽生宏人, 三宅淳巳, “高エネルギーイオン液体推進薬に関する研究”, 火薬学会 2014 年度年会, No.20, 日吉 2014.5
- 3) 松永浩貴, 板倉正昂, 羽生宏人, 三宅淳巳, “イオン液体試製に係る物性研究”, 安全工学シンポジウム 2014, OS-12-3, 東京 2014.7
- 4) 松永浩貴, 羽生宏人, 三宅淳巳, “固体ロケット向け酸化剤アンモニウムジニトラミドの加圧下熱分解生成ガス解析”, 第 50 回記念熱測定討論会, 大阪 2014.9
- 5) 松永浩貴, 板倉正昂, 塩田謙人, 伊里友一朗, 羽生宏人, 三宅淳巳, “宇宙機用アンモニウムジニトラミド系イオン液体推進剤のエネルギー発生特性”, 第 5 回イオン液体討論会, 2020, 横浜 2014.10
- 6) 井出雄一郎, 高橋拓也, 岩井啓一郎, 野副克彦, 羽生宏人, 徳留真一郎, “ADN 系イオン液体の燃焼特性に関する実験研究”, 講演番号 2 3, 平成 2 6 年度火薬学会春季研究発表会, 慶応大学日吉キャンパス, 2014.5
- 7) 井出雄一郎, 高橋拓也, 岩井啓一郎, 野副克彦, 羽生宏人, 徳留真一郎, “アンモニ

- ウムジニトラミド系イオン液体の推進剤としての特性”，平成 26 年度宇宙輸送シンポジウム，JAXA 相模原キャンパス，2015.1
- 8) 松永浩貴，羽生宏人，三宅淳巳，“アンモニウムジニトラミドの熱分解に及ぼす酸化銅(II)の影響”，宇宙輸送シンポジウム，2015.1
 - 9) 松永浩貴，羽生宏人，三宅淳巳，“アンモニウムジニトラミド系高エネルギーイオン液体推進剤の化学安定性に関する研究”，宇宙輸送シンポジウム，(2015.1)
 - 10) 板倉正昂，松永浩貴，羽生宏人，三宅淳巳，“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”，講演番号 21，火薬学会春季年回講演会，慶応大学日吉キャンパス，2014.5
 - 11) 高橋拓也，秦啓晃，岩井啓一郎，野副克彦，山口容史，井出雄一郎，羽生宏人，徳留真一郎，“イオン液体推進剤の基礎物性評価”，安全工学シンポジウム，OS-12-4，建築会館，東京，2014.7
 - 12) 岩崎祥大，羽生宏人，堀恵一，“人工筋肉アクチュエータによる固体推進薬の混合”，1S14，第 58 回宇宙科学技術連合講演会，長崎，2014.11
 - 13) 岩崎祥大，伴遼介，吉浜舜，中村太郎，羽生宏人，“蠕動運動ポンプを用いた固体推進薬の連続捏和プロセス”，宇宙輸送シンポジウム，相模原，2015.1
 - 14) 藤里公司，羽生宏人，芝本秀文，于秀超，三宅淳巳，堀恵一，“ADN の燃焼機構”，講演番号 2，平成 26 年度火薬学会春季研究発表会，慶応大学日吉キャンパス，2014.5
 - 15) 羽生宏人，津田雄一，徳留真一郎，三宅淳巳，堀恵一，森田泰弘，“イプシロンロケット開発と今後の惑星探査計画”，講演番号 1，平成 26 年度火薬学会春季研究発表会，慶応大学日吉キャンパス，2014.5
 - 16) 羽生宏人，阿部琢美，山本真行，渡部重十，山本衛，野副克彦，“熱圏大気観測用トレーサ物質噴射装置の開発”，安全工学シンポジウム，OS-12-5，建築会館，東京，2014.7
 - 17) 羽生宏人，松永浩貴，伊里友一朗，野副克彦，三宅淳巳，“高エネルギー物質を含むイオン液体の宇宙推進への応用”，第 5 回イオン液体討論会，講演番号 2019，横浜シンポジア，2014.11

