

# ポリマーを含有した硝酸アンモニウム/硝酸カリウム微粒子の相安定性および熱分解特性

永山 清一郎<sup>\*1</sup>, 加藤 勝美<sup>\*1</sup>, 東 英子<sup>\*1</sup>, 中野 勝之<sup>\*1</sup>, 羽生 宏人<sup>\*2</sup>

## Crystal structure transformation and thermal decomposition behavior of ammonium nitrate/potassium nitrate particles containing polymers

Seiichiro Nagayama<sup>\*1</sup>, Katsumi Katoh<sup>\*1</sup>, Eiko Higashi<sup>\*1</sup>, Katsuyuki Nakano<sup>\*1</sup>, Hiroto Habu<sup>\*2</sup>

### Abstract

Ammonium nitrate (AN) has problematic properties for industrial application such as high hygroscopicity and crystal structure transformation accompanied by volumetric change. In our previous studies, we prepared spray-dried particles comprising three components: AN, potassium nitrate (PN) as a phase stabilizer, and polymers (e.g. PVA, CMC, Latex), which was confirmed to provide effective moisture proofing. In the present study, the crystal transformation behavior and the thermal decomposition behavior of AN/PN/Polymer particles were investigated by differential scanning calorimetry (DSC).

The results showed that phase-stabilized AN could be successfully prepared by the addition of PN. In addition, an intriguing possibility was identified in that CMCA and PVA, which were both added as polymer components for moisture proofing, also acted as phase stabilizers for AN crystal transformation. When the thermal decomposition behavior was investigated, two exothermic peaks were observed at 190-245°C (first peak) and 272-291°C (second peak) in the result of AN/PN/Polymer. It is possible that the first peaks in the DSC curves for the AN/PN/polymer mixtures result from the reaction of AN with melted PVA, or decomposition products and gases derived from CMC and Latex, and the second peak is due to decomposition of AN on its own.

Keywords: Phase stabilized ammonium nitrate (PSAN), Crystal transformation, Thermal decomposition, Gas generator, Spray dry.

### 概 要

硝酸アンモニウム(AN)は吸湿性を有し、室温近傍においても体積変化を伴う固相間相転移が起こるなど工業利用における課題を有する。我々の既往の研究では、これらの問題を解決するため、AN、相安定化剤である硝酸カリウム(PN)およびポリマー(例：PVA, CMC, Latex)が一体化した微粒子(AN/PN/Polymer)を調製し、ポリマーの効果により防湿性が向上することを明らかにした。本研究では、調製した AN/PN/Polymer 微粒子の相転移および熱分解挙動を DSC を用いて観察した。実験の結果、PN の効果により、室温-100° C の温度領域に AN 由来の相転移が観察されず、相安定化していることが確認された。また、PVA および CMC にも AN に対する相安定化効果がある可能性が示唆された。AN/PN/Polymer の熱分解挙動を観察したところ、190-245°C および

\*1 福岡大学 (Fukuoka University)

\*2 (独)宇宙航空研究開発機構(Japan Aerospace Exploration Agency)

272–291°C に 2 つの発熱ピークが観察された。低温側の発熱は、AN と融解あるいは熱分解したポリマーとの反応が関係している可能性があり、高温側の発熱は AN 自身の発熱分解に由来するものと推察した。

## 1. はじめに

硝酸アンモニウム(AN)は肥料や産業用爆薬に利用される固体酸化性物質である。また、AN は非常に安価であり、また燃焼時に残渣が生成しないため、自動車エアバッグ用ガス発生剤組成物としての利用が期待されている。一方、AN は高い吸湿性および潮解性を有しており、時間の経過と共に粒子同士が凝集し固化を起こす等、取扱い上の課題がある。また、30 °C、80 °C および 125 °C 付近に固相間相転移が起こり、体積変化する性質を有する[1-2]。自動車エアバッグ用ガス発生剤に利用する場合、AN は可燃剤と混合し、ペレット状に加工されるが、相転移による体積変化はペレットの破損の原因となり、表面積の変化により異常燃焼を引き起こすと考えられている。このため、AN の吸湿性および相転移は、工業利用する上で解決すべき課題と言えよう。

これらの問題に対して、著者らは、相安定化剤である硝酸カリウム(PN)および防湿化を目的としたポリマーを AN と混合し、スプレードライ法により 3 成分が一体化した微粒子(AN/PN/Polymer)を調製し、AN の相安定化および防湿化を試みた[3-5]。評価の結果、調製した AN/PN/Polymer 微粒子は、AN よりも防湿性を有していることが確認された。

本研究では、AN/PN/Polymer 微粒子の相転移挙動(相安定性)を評価することを目的とし、示差走査熱量計(DSC)による熱分析を実施した。同時に、より高温領域で起きる熱分解挙動も観察し、当該微粒子の熱分解特性に及ぼすポリマー添加の影響について検討した。

## 2. 実験方法

### 2.1 試料調製

試料として、AN (和光純薬工業(株)社製)、PN (和光純薬工業(株)社製)を用い、ポリマー成分として、ポリビニルアルコール(PVA、和光純薬工業(株)社製)、カルボキシメチルセルロースアンモニウム(CMCA、和光純薬工業(株)社製)、カルボキシメチルセルロースナトリウム(CMCNa、和光純薬工業(株)社製)およびラテックス(Latex、旭化成ケミカルズ(株)提供)をそれぞれ用いた。AN、PN、各種ポリマーをそれぞれ 9:1:0、9:1:0.3 および 9:1:1 の重量比となるように混合した後、4 倍量の milli-Q 水に溶解(あるいは分散)させた。この水溶液をスプレードライヤー(中部熱工業(株)社製)にて乾燥させ、3 成分が一体化した微粒子を得た。スプレードライは、チャンバー内温度 90°C、ディスク回転数 18,000 rpm の条件で実施した。なお、試料調製方法の詳細は既報[3-4]を参照されたい。

### 2.2 熱分析

スプレードライにより調製した微粒子および AN 単独(和光純薬工業(株)社製)の相安定性および熱分解挙動を DSC を用いて観察した。DSC 測定には、マックサイエンス(株)社製 DSC3100 を用い、試料容器には、セイコーインスツル(株)社製のステンレス製密閉型試料容器 15  $\mu$ L)を用いた。昇温速度は 1-10 K/min とした。

## 3. 結果および考察

### 3.1 相安定性の観察

DSC を用いて AN 単独、調製した AN/PN および AN/PN/Polymer の相安定性を評価した。各試

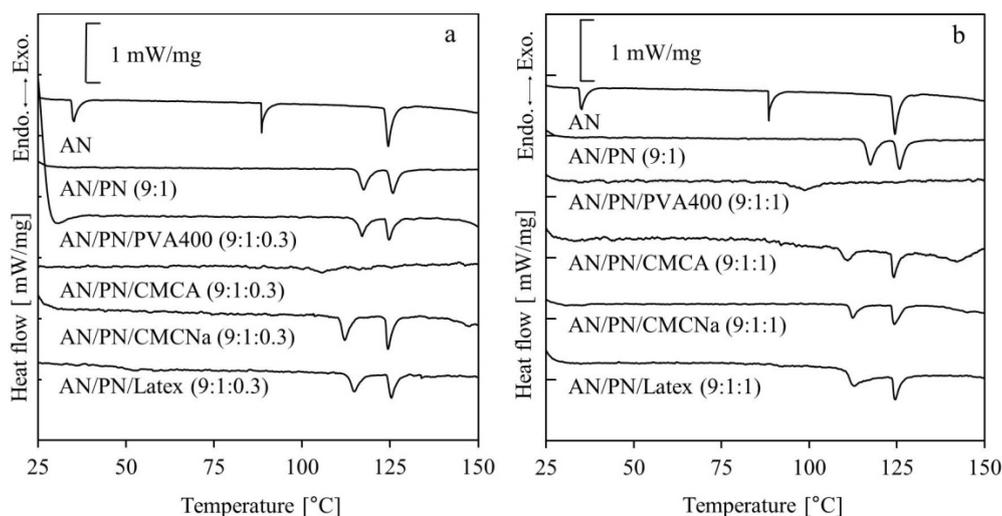
料における室温-150 °C の DSC 曲線を Fig.1 に示した。

AN 単独の測定結果では 30 °C, 80 °C および 125 °C 付近に相転移に由来する吸熱ピークが観察された。既往の研究[1-2]を参照すると、これらの吸熱ピークは AN の IV 相→III 相, III 相→II 相, および II 相→I 相の相転移にそれぞれ対応すると考えられる。

スプレードライにより調製した AN/PN では, AN 単独で観察された 30 および 80 °C 付近の吸熱ピークが観察されず, 110 °C および 125 °C 付近に吸熱ピークが観察された。既往の研究[6]では, PN の添加量が増加するにつれ 30 °C 付近の吸熱ピークは消滅し, 80 °C 付近の相転移は高温側にシフトすることが報告されていることから, 本研究にて観察された 110 および 125 °C 付近の吸熱ピークはそれぞれ III→II および II→I の相転移に由来すると考えられる。AN/PN/Polymer の場合においても, 概ねの試料において AN/PN と同様の傾向が示されていることから, ポリマーによる阻害等はなく, PN の効果により首尾よく相安定化しているものと考えられる。塩田らの研究[7]によると, AN の結晶構造はアンモニウムイオンと原子半径が近いカリウム塩が近傍に存在する場合, 固溶体を形成し相安定化する。本研究でも, 噴霧乾燥の過程で固溶体が形成され, AN が相安定化した可能性がある。

前述のように, 概ねの AN/PN/Polymer の熱的挙動は AN/PN と類似しているが, AN/PN/CMCA (9:1:0.3)(Fig. 1a)および AN/PN/PVA (9:1:1)(Fig. 1b)では, 異なる挙動が観察された。これらの試料では, 100°C 周辺になだらかな吸熱ピークが観察されるのみで, AN/PN で観察された 110 °C および 125 °C 付近の吸熱ピークが観察されていない。この結果は PVA または CMCA の添加によって AN の相転移の挙動が変化する可能性を示唆するものと考えられる。

CMCA と PVA 自体の相安定化効果について検証するため, PN を含まない粒子(AN/CMCA (9:0.3) および AN/PVA (9:1))を調製し熱的挙動を観察した。その結果, Fig.2 に示すように, AN/CMCA では 30 および 80 °C の吸熱ピークが, AN/PVA では 80 °C の吸熱ピークが観察されなかった。この挙動は, AN/PN/CMCA および AN/PN/PVA と異なる挙動ではあるが, PVA と CMCA 自体も相安定化効果を有する可能性がある。



**Fig.1** DSC curves of AN/PN/Polymer (heating rate = 2 K/min)

a: AN/PN/Polymer (9:1:0.3), b: AN/PN/Polymer (9:1:1)

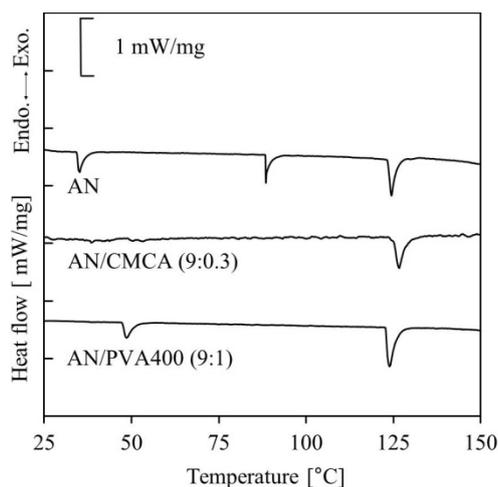


Fig.2 DSC curves of PN-free samples (heating rate = 2 K/min)

### 3.2 熱分解特性の観察

#### 3.2.1 ポリマー添加による熱分解挙動の変化

AN, AN/PN (9:1)および AN/PN/Polymer (9:1:0.3)の熱的挙動を DSC を用いて観察した。昇温速度 2 K/min における各試料の DSC 曲線(150-325°C)を Fig.3 に、その発熱ピーク温度( $T_p$ )、活性化エネルギー( $E_a$ )および発熱量( $Q_{DSC}$ )を Table1 にまとめた。 $E_a$ は異なる昇温速度における DSC のデータ(1, 2, 5, 7 および 10 K/min)を用いて Kissinger 法[8]により算出した。

AN および AN/PN の測定の結果では、264°C に発熱ピークが観察された一方、AN/PN/Polymer では、ポリマーの種類に依らず、190-245 °C (第 1 ピーク) および 272-291 °C (第 2 ピーク)に 2 つの発熱ピークが観察された(Fig.3)。

第 1 ピークは AN/PN/Polymer のみで観察されたことから、AN と Polymer の反応に由来すると考えられる。第 2 ピークの  $T_p$  は、AN 単独の発熱とほぼ同じ温度領域にあり、ピーク形状もそれと似ている。また、AN/PN/Polymer の  $E_a$  は、 $115 \pm 12$  kJ/mol であり、AN 単独(112 kJ/mol)と近い値を示した。この結果より、AN/PN/Polymer で観察された第 2 ピークは、AN の熱分解に由来すると考えられる。

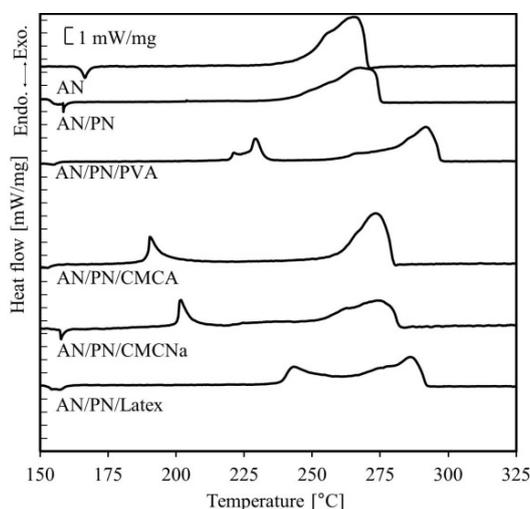


Fig. 3 DSC curves of AN, AN/PN (9:1) and AN/PN/Polymer (9:1:0.3) (Heating rate = 2 K/min)

**Table 1** DSC parameters of AN, AN/PN (9:1) and AN/PN/Polymer (9:1:0.3)

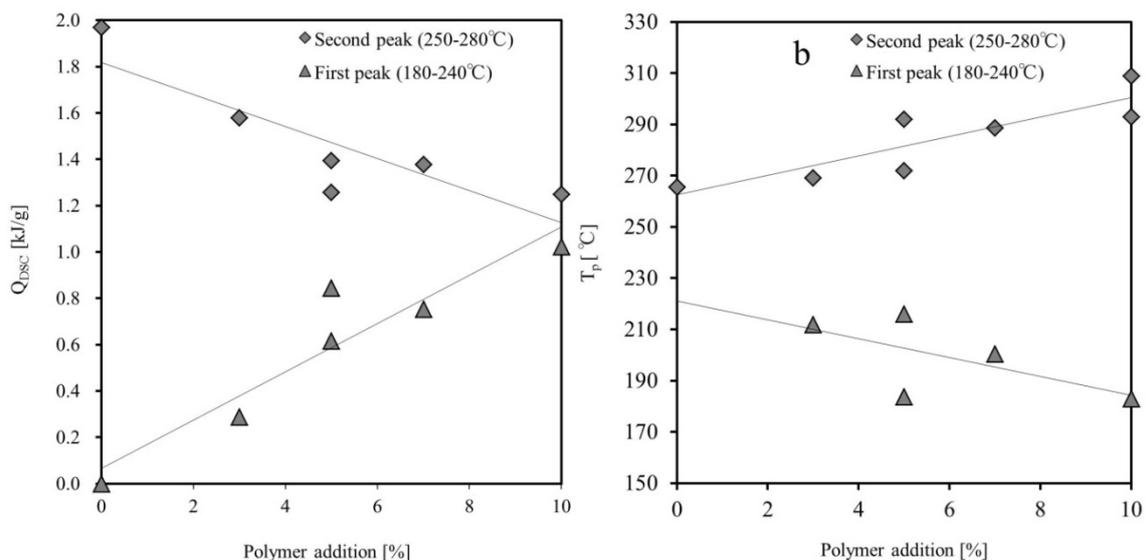
Sample	First peak			Second peak		
	$T_p^*$ [°C]	$Q_{DSC}^*$ [J/g]	$E_a$ [kJ/mol]	$T_p^*$ [°C]	$Q_{DSC}^*$ [J/g]	$E_a$ [kJ/mol]
AN	-	-	-	264.3	1920	112.0
AN/PN(9:1)	-	-	-	266.0	2082	111.4
AN/PN/PVA(9:1:0.3)	223.4	471	163.9	290.6	1570	110.7
AN/PN/CMCA(9:1:0.3)	190.1	288	82.0	271.7	1580	119.9
AN/PN/CMCNa(9:1:0.3)	201.0	399	105.0	272.4	1746	103.8
AN/PN/Latex(9:1:0.3)	244.8	**	97.9	284.7	2147***	127.8

\*Heating rate = 2 K/min

\*\* $Q_{DSC}$  could not calculate because the peaks overlapped.\*\*\*Total  $Q_{DSC}$  of the first and second peaks

### 3.2.2 ポリマー添加量による影響

ポリマー量が異なるスプレードライ試料の DSC 測定 (2 K/min) を実施し、熱的挙動に及ぼすポリマー量の影響について検討した。各種ポリマーを含有した AN/PN/Polymer (9:1:1) は 185-246 °C および 272-311 °C に発熱ピークが観察された。ピークが 2 つ観察されるという点では、前述の AN/PN/Polymer (9:1:0.3) と同じ挙動と言えるが、 $Q_{DSC}$  および  $T_p$  の値はポリマーの添加量に従い変化する傾向があった。例えば、Fig.4 に示すように、CMCA の添加量をより詳細に変化させ DSC 測定を行うと、CMCA が増加するに従い、第 1 ピークの  $Q_{DSC}$  は増加し、 $T_p$  は減少した。第 2 ピークはこの逆の傾向がある。ポリマーの添加量が増加すると化学量論組成に近づくことから、AN とポリマーの反応性が向上し、第 1 ピークにおける  $Q_{DSC}$  が増加、 $T_p$  が低下したと考えられる。一方、AN の熱分解に由来すると考えられる第 2 ピークでは、ポリマー添加量の増加に伴い第 1 ピークにおいて AN がより消費されるため、 $Q_{DSC}$  が減少、 $T_p$  が上昇したと考えられる。

**Fig. 4** Relationship between additive amount of CMCA and  $Q_{DSC}$  (a) and  $T_p$  (b), (Heating rate =2 K/min)

### 3.2.3 ポリマーの種類による影響

Fig.3 および Table 1 に示した AN/PN/Polymer における第 1 ピークの  $T_p$  を比較すると、例えば、AN/PN/CMCA および AN/PN/Latex の第 1 ピークの  $T_p$  は  $190^{\circ}\text{C}$  および  $245^{\circ}\text{C}$  であり、ポリマーの種類によって異なっている。この結果について、著者らはポリマー自身の熱分解性が影響していると考え、各種ポリマーのみに対して DSC 測定を実施し、AN/PN/Polymer と比較した。

測定の結果、PVA 単独では、 $206^{\circ}\text{C}$  に吸熱ピークが観察された(Fig.5)。この吸熱ピークは、PVA の融点とほぼ合致することから融解による吸熱と考えられる。他のポリマー(CMCA, CMCNa および Latex)の結果では、発熱ピークが  $214\text{--}245^{\circ}\text{C}$  に観察された。この結果は、CMCA, CMCNa, Latex が PVA と違い融解せずに分解していることを示している。

ポリマー単独の結果(Table 2)と AN/PN/Polymer (Table 2)の結果を比較すると、観察されたポリマーの融解あるいは熱分解の  $T_p$  と AN/PN/Polymer の第 1 ピークの  $T_p$  は概ね一致している。加えて、各ポリマーの融解および熱分解の  $T_p$  から  $E_a$  を算出したところ、AN/PN/Polymer の  $E_a$  と相関があることが分かった(Fig. 6)。この結果より、AN とポリマーの反応はポリマーの融解または熱分解特性に依存しており、AN/PN/Polymer の第 1 ピークには、AN と融解したポリマーあるいはポリマー由来の熱分解生成物の反応が関係している可能性がある。

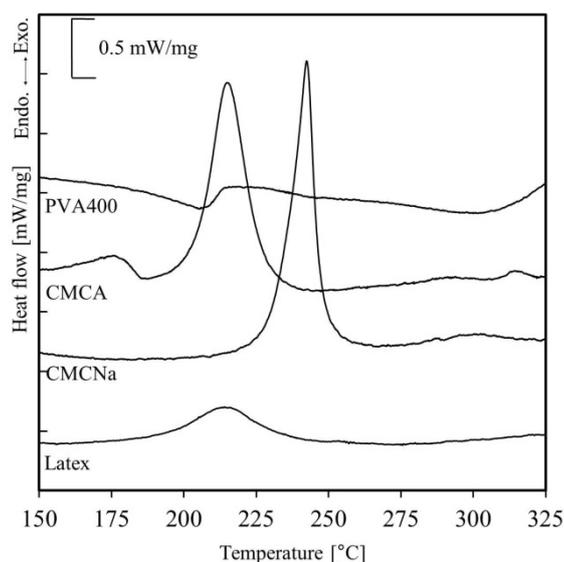


Fig. 5 DSC curves of polymer alone (Heating rate = 2 K/min)

Table 2 DSC parameters of polymer alone

Sample	$T_p$ [ $^{\circ}\text{C}^*$ ]	$Q_{\text{DSC}}$ [ $\text{J/g}^*$ ]	$E_a$ [ $\text{kJ/mol}$ ]
PVA	206.2	-0.054	416.0
CMCA	214.0	0.46	26.0
CMCNa	242.0	0.46	105.0
Latex	245.0	0.065	72.0

Heating rate = 2 K/min

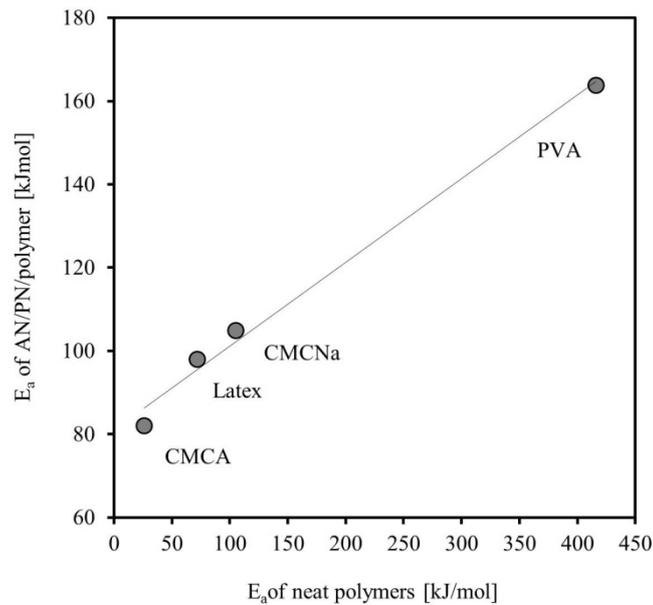


Fig. 6 Relationship of  $E_a$  values between polymer alone and AN/PN/Polymer

#### 4. まとめ

本研究では、スプレードライで調製した AN/PN/Polymer 一体化粒子の相安定性および熱分解特性を DSC を用いて検討し、以下の知見を得た。

- (1) 調製した AN/PN/Polymer の相安定性を評価したところ、室温-100 °C の温度領域に吸熱ピークが観察されず AN の相転移が抑制されていることが確認された。AN/PN/Polymer の多くは、AN/PN (相安定化硝酸アンモニウム)と同様の挙動であったことから、PN の効果により相安定化したものと考えられる。一方、AN/PN/CMCA (9:1:0.3) および AN/PN/PVA (9:1:1)の場合では、AN/PN で見られる 125° C 付近の II→I の相転移が観察されない等、AN/PN とは挙動が異なっており、CMCA および PVA 自体に相安定化効果がある可能性が示唆された。
- (2) 調製した AN/PN/Polymer の熱分解挙動を観察したところ、AN および AN/PN では、AN の熱分解に由来する発熱ピークが 264 °C に観察された一方で、AN/PN/Polymer では 190-245 °C (第 1 ピーク)および 272-291 °C (第 2 ピーク)に 2 つの発熱ピークが観察された。第 1 ピークは AN と融解したポリマーあるいはポリマー由来の熱分解生成物との反応に由来すると考えられ、ポリマーの種類および添加量によって  $T_p$  および  $Q_{DSC}$  が変化した。第 2 ピークの  $T_p$  は、AN 単独の発熱とほぼ同じ温度領域にあり、ピーク形状もそれと似ていること等から、AN の熱分解に由来すると考えられる。

#### 謝辞

本研究は、(財)福岡県産業・科学技術振興財団の研究助成によって実施した。ここに謝意を表す。

## 参考文献

- [1] R. N. Brown et al. On the mechanism of the thermal transformations in solid ammonium nitrate. Proc. R. Soc. Lond. A. 1962; 266(1326): 329-343.
- [2] G. Williams et al. Phase stabilization methods for ammonium nitrate. Abstract book of International pyrotechnic automotive safety symposium 2007. 2007; 163-169.
- [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. 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.
- [5] Nagayama S, et al. Influence of polymer types and polymer addition amount on the thermal reactivity of spray dried particles comprising of ammonium nitrate, potassium nitrate and polymer. J Therm Anal Calorim; (under review).
- [6] Kim J. Preparation of phase stabilized ammonium nitrate (PSAN) by a salting out process. J. Chem. Eng. Jpn. 1997;30(2):336-8.
- [7] Shiota K, et al. Effect of solid solution on the phase transitions of ammonium nitrate. Abstract book of annual conference of Japan Explosive Society. 2013; 21.
- [8] T. Ozawa. saishin netsu bunseki . 1st ed. kodansha scientific. 1st ed. 2005.