

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調製 および吸湿性の評価

永山 清一郎^{*1}, 加藤 勝美^{*1}, 東 英子^{*1}, 中野 勝之^{*1}, 林 政彦^{*1}, 熊谷 恒佑^{*2},
羽生 宏人^{*3}, 和田 有司^{*4}, 新井 充^{*5}

Preparation of ammonium nitrate/potassium nitrate particles containing polymers
and evaluation of its hygroscopicity

Seiichiro Nagayama^{*1}, Katsumi Katoh^{*1}, Eiko Higashi^{*1}, Katsuyuki Nakano^{*1},
Masahiko Hayashi^{*1}, Kosuke Kumagae^{*2}, Hiroto Habu^{*3}, Yuji Wada^{*4}, and Mitsuru Arai^{*5}

Abstract

Ammonium nitrate (AN) shows promise as a gas generator component because of its affordable price. However, handling this compound is problematic because it is highly hygroscopic and hence undergoes aggregation and solidification. In this study, in order to prevent the hygroscopicity of phase-stabilized ammonium nitrate (AN/KN), we prepared particles from a combination of AN/KN and a polymer (moisture-proof agent) by the spray drying technique and investigated the hygroscopicity. A white powder with a particle diameter of about 20–40μm was successfully prepared by spray drying water solutions (or water dispersions) containing AN/KN and each of the three types of polymers. The results of elemental analysis by Scanning Electron Microscope/Energy Dispersive X-ray spectrometry (SEM/EDX) indicated that each component was homogeneously distributed in the particles. Particle aggregation was hardly observed, and the moisture absorption amount was lower than that in the case of the polymer-free (blank) sample. Even under high-moisture conditions, the particles did not deliquesce immediately and retained their original shape, unlike the blank sample.

Keywords: Ammonium nitrate, Spray dry, hygroscopicity, SEM/EDX

概 要

硝酸アンモニウムは非常に安価な酸化剤であり、ガス発生剤などへの工業的利用が期待される一方、高い吸湿性を有し凝集や固化するなど取扱い上の課題を有する。本研究では、相安定化硝酸アンモニウム(AN/KN)の防湿化を目的とし、AN/KN と防湿化剤(ポリマー)が一体化した粒子を調製し、吸湿性を評価した。粒子の調製では、AN/KN および 3 種類のポリマーをそれぞれ含む水溶液(あるいは水分散液)に対してスプレードライ処理を施し、粒径約 20–40μm の白色の粒子を得た。SEM/EDX 分析等の結果から、同粒子は、各組成物が均一に混合した粒子であることが確認された。また、何れのポリマーを含む試料でも粒子同士の凝集が少なく、かつ、ポリマー未添加の試料と比較して吸湿量が低下し、高湿度雰囲気下においても即座に潮解することなく粒子形状を留めることが確認された。

*1 福岡大学 (Fukuoka University)

*2 旭化成ケミカルズ(株) (Asahi Kasei Chemicals Corporation)

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

*4 (独)産業技術総合研究所(National Institute of Advanced Industrial Science and Technology)

*5 東京大学(The University of Tokyo)

1. はじめに

硝酸アンモニウム(AN)は、酸化剤としての機能を有する白色粉状の物質であり、非常に低価格での入手が可能ことから、肥料から産業用爆薬まで幅広く用いられている。また、燃焼時に金属残渣が発生しない等の理由から、近年、従来自動車エアバッグ用ガス発生剤として使用されてきた硝酸ストロンチウムなどの酸化剤の代替材料として注目を集めている。一方で、AN は、100℃以下の比較的低温領域で体積変化を伴う相転移を起こす、あるいは、高い吸湿性を有しているため粒子同士が凝集し固化するなどの課題がある。また、燃焼性も必ずしも高くはないため、硝酸グアニジンなどの可燃剤や、金属酸化物と混合することで燃焼性を向上させる方法¹⁻³⁾、あるいは推進薬の分野では、過塩素酸アンモニウムなどの酸化剤と併用する方法などが検討されており、着火性や燃焼速度に与える粒径の影響などの研究が行われている³⁻⁶⁾。また、相転移に関しては、硝酸カリウムや酸化銅などを添加することによって抑制することができ⁷⁻¹⁰⁾、AN をガス発生剤等の用途に使用する場合には、これらを添加したANである相安定化ANを用いることになる。一方で、試料の吸湿や固化を防止する方法に関しては、既往の研究がほとんどなく、近年発表された大気圧グローブプラズマによる AN 粒子をコーティングする方法¹¹⁾以外に関連する研究が見当たらない。

我々の研究グループでは、この AN の吸湿性に関する問題に対して種々検討を重ね、ポリマー等と AN が一体化した粒子を作成することで、吸湿性を抑制できるのではないかという着想に至った。そこで本研究では、AN の防湿化を目的とし、スプレードライにより AN およびポリマーが一体化した粒子を調製し、調製した粒子の基礎物性ならびに防湿効果について検討を行なった。

2. 実験方法

2.1 試料調製

粒子の調製にはスプレードライを用いた。スプレードライは溶媒中に試料を溶解または分散させ、それを高速で高温雰囲気中に噴霧し乾燥させ微粒子を得る方法である。実験装置には中部熱工業(株)社製のスプレードライヤー(Fig.1)を用いた。熱風温度は 170℃、装置内部温度は 90℃ 一定とし、ディスク回転数は基本的に 18000rpm とし、溶液の粘度が高い場合のみ 24000rpm とした。

上記条件下において、AN(和光純薬工業(株)社製)、相安定化剤である硝酸カリウム(KN, 和光純薬工業(株)社製)、およびポリマーを溶解(あるいは分散)させた水溶液に対してスプレードライを行った。AN、KN、各種ポリマーの重量比は、9:1:0.3 および 9:1:1 とした。ポリマーには、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)、Latex(旭化成ケミカルズ(株)提供)の 3 種類をそれぞれ用いた。また、ブランク試料としてポリマーを含まない試料(AN:KN=1:9)を調製した。

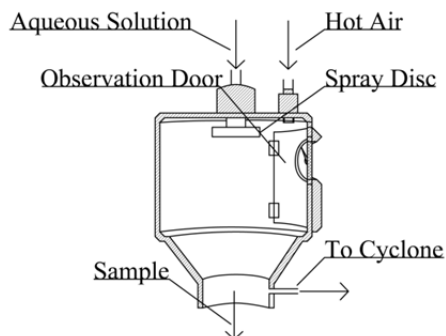


Fig.1 Structural aspect of spray dryer

2.2 表面観察および元素組成分析

スプレードライ後の粒子(スプレードライ試料)の表面状態を走査型電子顕微鏡(SEM, JEOL DATUM Ltd. 社製)を用いて観察した。得られた SEM 画像から粒子径を計測し、スプレードライ試料の粒度分布を算出した。粒子表面の元素分布をエネルギー分散型 X 線分析(SEM/EDX, SEM 部分:FEI 社製, EDX 部分:EDAX 社製)を用いて観察した。何れの分析も加速電圧は 10kV とした。

2.3 吸湿性の観察

一定湿度に保持したデシケーター内にスプレードライ試料を貯蔵し、貯蔵前後における重量変化から吸湿量を評価した。塩飽和水溶液の存在する密閉された空間では、一定の相対湿度を取ることが知られることから¹²⁾、本研究では炭酸カリウムおよび塩化ナトリウムをそれぞれ用いてデシケーター内を湿度 40%rh および 70%rh に調整した。

また、試料が潮解する過程を走査型電子顕微鏡(ESEM, FEI 社製, Quanta FEG-200F)を用いて視覚的に観察した。同実験は、装置内の雰囲気圧力を 400Pa、装置内温度を-3.3℃に調整し、相対湿度 83.55%rh の条件下で行なった。

3. 結果および考察

3.1 表面観察

スプレードライの結果、何れのポリマーを用いた場合でもさらさらとした白色の粒子を造粒することができた。また、時間の経過とともにポリマー未添加の試料では、Fig.2 に示すように、時間の経過とともに固化する一方、ポリマーを含む試料では、このような固化は観察されなかった。

調製した試料の表面状態を SEM により観察したところ、Fig.3 に示すように、全てのスプレードライ試料の粒子形状は、概ね球状であった。また、ポリマーを含まない試料では粒子同士が凝集し塊となっている部分が多く観察されたのに対し、ポリマーを含む試料ではこのような凝集はほとんど観察されなかった。ポリマーを含む試料では、AN の表面の潮解が抑制されたために粒子の凝集が少ないものと推察した。

調製した粒子を、含まれるポリマーの種類毎に比較すると、CMCNa の場合では内部が中空である一方、CMCA や Latex を含む試料では、内部は中空となっておらず、密な断面を有していることが分かった(Fig.4)。

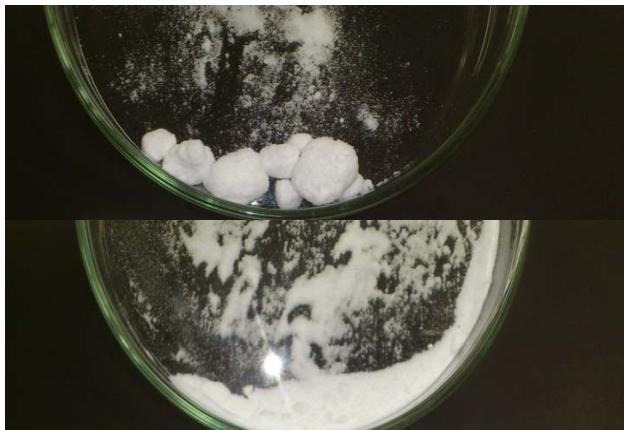


Fig.2 Picture of the prepared sample

Upside: polymer-free sample (AN/KN (9:1)), Downside: polymer-containing sample (AN/KN/CMCA (9:1:0.3))

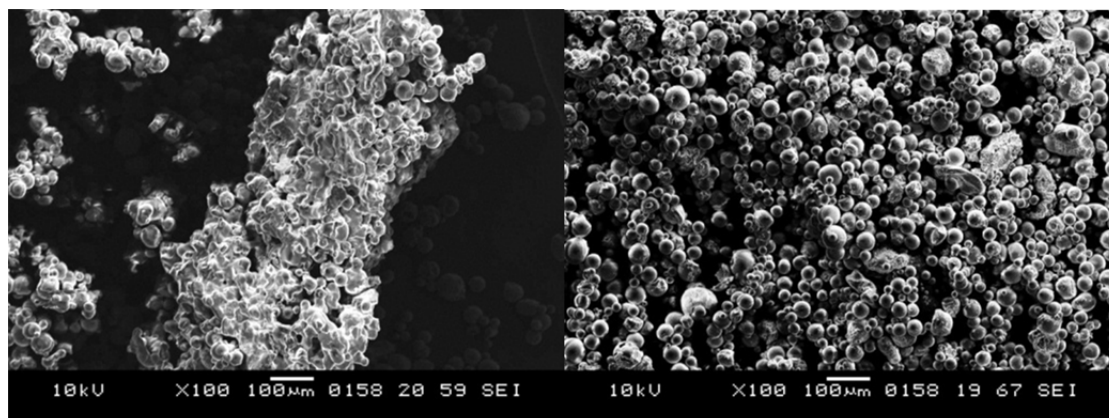


Fig.3 SEM image of the prepared sample

Left side: polymer-free sample (AN/KN (9:1)),

Right side: polymer containing sample (AN/KN/CMCA (9:1:0.3)).

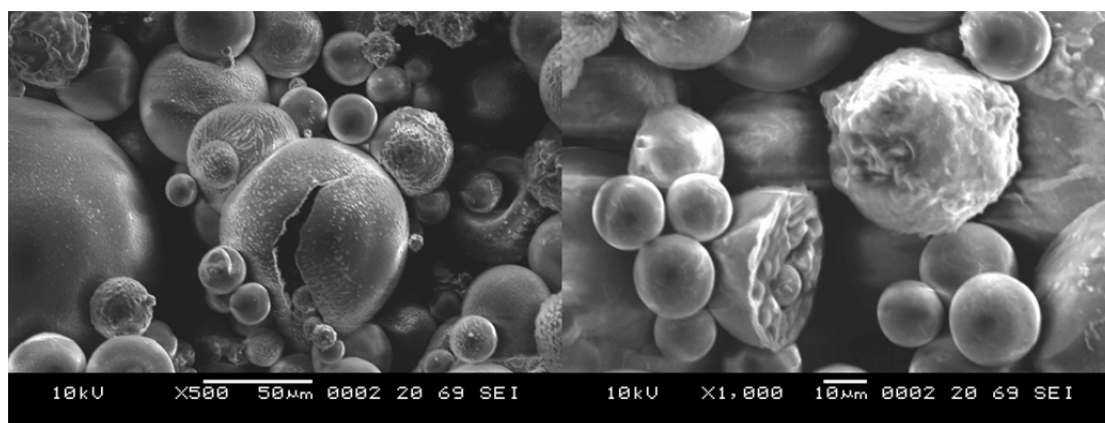


Fig.4 SEM image of the prepared sample

Left side: AN/KN/CMCNa (9:1:0.3), Right side: AN/KN/CMCA (9:1:0.3).

3.2 粒子径

表面観察で得られた SEM 画像を元に粒子(任意の 500 個)の粒径を測定し粒度分布を算出した(Table1).この結果,各スプレードライ試料は,概ね粒径 20~40 μm の範囲内に最も多く存在することが分かった.一方,ポリマーに CMCNa を用いた試料の粒径は,他の試料よりも小さい傾向があるが,これは CMCNa 水溶液の粘度が高く,他の試料と同じディスクの回転数(18000rpm)では造粒できなかったため,回転数を 24000rpm に上げたことにより噴霧時の液滴が小さくなったことによるものと考えられる.

3.3 元素組成分析

SEM/EDX を用いて粒子表面の元素分布を観察した.測定結果を Table2 に示した.表中の理論値はスプレードライ試料中の各組成物の分子式と組成比から推算した値である.Latex のみ分子式が不明であったため,Latex 単独の元素分布を EDX により分析し,その値を元に推算した値となっている.この表から,ポリマーが含まれていない AN/KN でも炭素が検出され,ポリマーを含む試料でも同様に炭素の割合が理論値よりも高いことが分かる.これは,測定時に試料を台座に固定する際にカーボンテープを用いており,この影響により,見かけ上炭素の割合が高く見積もられている可能性がある.ポリマーを含む試料の炭素(mol%)から AN/KN で観察され

た炭素(mol%)を差し引くと,全ての試料で概ね理論値と近い値を示すことから,スプレードライ試料は AN,KN およびポリマーが一体化した粒子であると考えられる.

Table1 Particle diameter of the prepared sample

Sample (Weight ratio)	Median size[μm]	Modal diameter[μm]
AN/KN(9:1)	38	40
AN/KN/CMCA(9:1:0.3)	29	21
AN/KN/CMCA(9:1:1)	33	33
AN/KN/CMCNa(9:1:0.3)	25	16
AN/KN/CMCNa(9:1:1)	19	11
AN/KN/Latex(9:1:0.3)	30	38
AN/KN/Latex(9:1:1)	29	27

Table2 Element distributions of the prepared sample

Sample (Weight ratio)		C [mol%]	N [mol%]	O [mol%]	Na [mol%]	K [mol%]
AN/KN(9:1)	Theoretical value	8.2	39.3	49.4	0.1	2.9
	Experimental value	0.0	38.4	60.0	0.0	1.6
AN/KN/CMCA(9:1:0.3)	Theoretical value	11.7	34.0	47.6	0.1	6.5
	Experimental value	1.6	37.4	59.5	0.0	1.6
AN/KN/CMCNa(9:1:0.3)	Theoretical value	8.5	42.1	47.0	0.3	2.1
	Experimental value	1.6	37.2	59.5	0.2	1.6
AN/KN/Latex(9:1:0.3)	Theoretical value	9.1	42.1	46.8	0.1	1.9
	Estimated value	3.2	37.3	58.0	0.0	1.6

3.4 吸湿性

スプレードライ試料を一定湿度 40%rh に保持したデシケーター内に 8 時間貯蔵し,貯蔵前後の重量変化から試料の吸湿性を評価した.結果を Fig.5(左図)に示した.この図から,ポリマーを添加した全てのスプレードライ試料では,ポリマー未添加の試料と比較して,吸湿が抑制されることが分かる.特に Latex を用いた試料では,ポリマー未添加の試料の 1/10 程度まで吸湿量が低下しており,高い防湿効果が確認された.Latex 以外のポリマーは全て水溶性であるのに対し,Latex は不溶性であるため,空気中の水分を吸収しにくく,吸湿量が小さくなった可能性がある.一方,湿度 70%rh の条件下(Fig.5, 右図)では,ポリマーの有無に関係なく全ての試料で吸湿性が高く,かつ,再現性にも乏しい結果となった.AN は,湿度 65%rh 付近から潮解するが,このような高湿度条件下では,今回実施したデシケーターによる貯蔵実験では実験誤差が大きく吸湿性は評価できないと考えられる.

このため,ESEM を用いて高湿度条件下(83.55%rh)における潮解過程を視覚的に観察し,ポリマーの有無による吸湿性の比較を行った. Figure 6 に潮解過程の観察結果を示した.ポリマーが含まれていない試料では,実験開始後すぐに潮解を開始し,5 分後には液滴となった(Fig.6, 上段).Latex を含む試料では,時間の経過に伴い,粒子表面の形状がわずかに変化し,粒子同士が凝集する様子が観察された(Fig.6 下段).しかしながら, 少

なくとも実験開始 15 分後も粒子としての形状を留めており、ポリマーを含まない試料とは明らかに異なり、ポリマー添加による優位性が確認された。

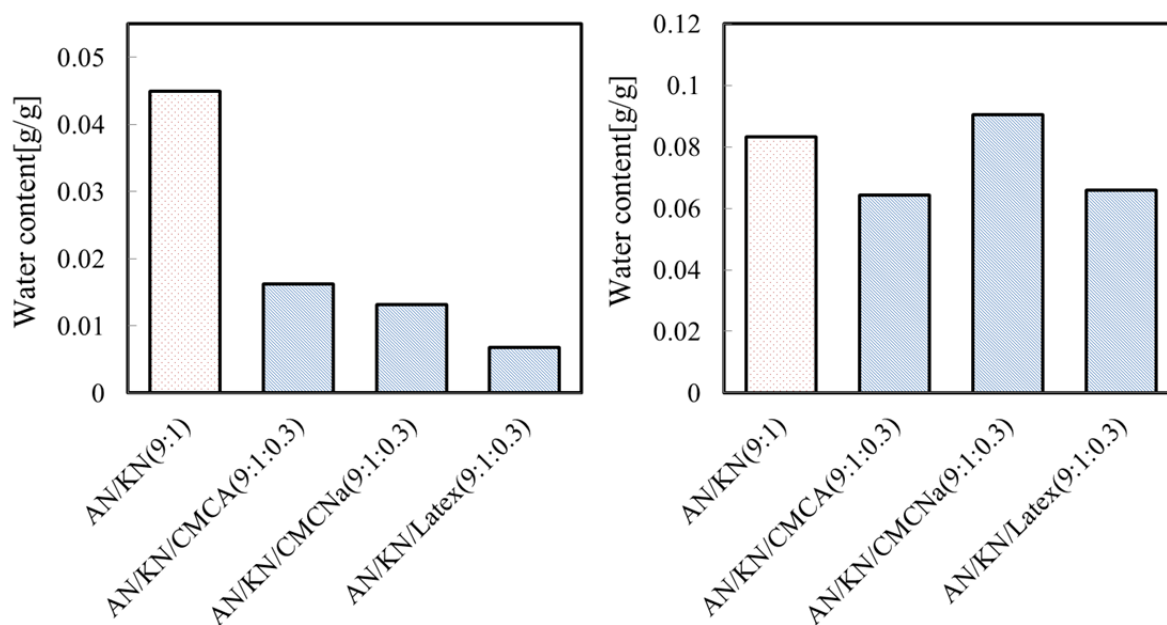


Fig.5 Water absorption amount after storage for 8 h

Left side: 40%rh, Right side: 70%rh

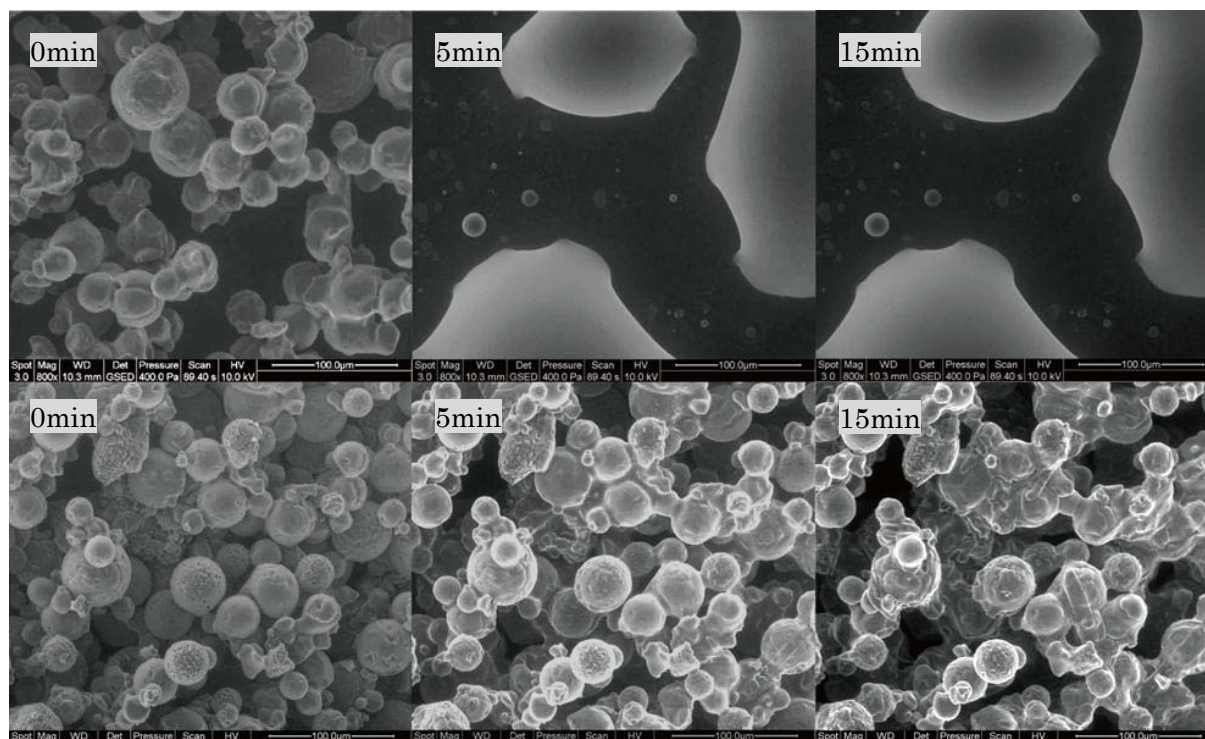


Fig.6 SEM image of deliquescence progress

Upside: polymer-free sample (AN/KN(9:1)), Downside: polymer-containing sample (AN/KN/Latex(9:1:0.3))

4. まとめ

本研究では,AN の防湿化を目的とし,スプレードライにより AN/KN とポリマー(CMCA, CMCNa, Latex)が一体化した粒子を調製し, 調製した粒子の基礎物性ならびに防湿効果について検討を行なった.その結果,以下の知見が得られた.

- (1) スプレードライの結果,何れのポリマーを用いた場合でもさらさらとした, 粒径 20-40 μ m の白色の粒子を造粒することができた.
- (2) ポリマーを含まないスプレードライ試料では粒子同士の凝集が観察されたのに対して,ポリマーを含む試料では凝集がほとんど起こらなかった.
- (3) 粒子表面の元素分析から, 各組成物が均一に分散した粒子であることが確認された.
- (4) 湿度 40%rh のデシケーター内に試料を貯蔵し,重量変化から吸湿性を評価したところ, ポリマー添加により防湿性が向上することが確認された.
- (5) 湿度 83.55%rh の雰囲気中では,ポリマーを含まない試料の場合, 即座に潮解したのに対し,Latex が含まれる試料では少なくとも 15 分以上, 潮解せずに粒子形状を留めた.

謝辞

本研究は,(財)福岡県産業・科学技術振興財団(ふくおかIST)の研究助成によって行われた.ここに謝意を表す.

参考文献

1. Yusuke Wada,M.Arai, A study on ammonium nitrate-metal nitrate double salts as oxidizers for gas generation agent, Sci.Tech.Energetic Materials, Vol.71,No,2, 2010,39-43
2. Yusuke Wada, K.Hori, M.Arai, Combustion mechanism of mixtures of guanidine nitrate, ammonium nitrate, and basic copper nitrate, Sci.Tech.Energetic Materials, Vol.71, No4, 2010, 83-87
3. P.Carvalho, Thermal decomposition of phase-stabilized ammonium nitrate (PSAN), hydroxyl-terminated poly butadiene (HTPB) based propellants, The effect of iron(III)oxide burning-rate catalyst, Thermochemica Acta, Vol.269/270, 1995, 273-293
4. Takuo Kuwahara, Ignition characteristics of ammonium nitrate/ammonium perchlorate composite propellants, Sci.Tech.Energetic Materials, Vol.60, No2, 1999, 66-69
5. Saeko Yosida and Makoto Kohga, Burning characteristics of AN/AP-based composite propellants prepared with fine and coarse AP particles, Sci.Tech.Energetic Materials, Vol.67 ,No4, 2006, 117-123
6. Takuo Kuwahara, Burning mechanism of ammonium nitrate/aluminum composite propellants, Sci.Tech.Energetic Materials, Vol.53, No.3, 1992, 131-136
7. Coates,R.V.and G.D.Woodard, X-ray Powder Diffraction for Solid Solution and double salts occurring in Granular compound fertilisers, J.Sci. food Agric, Vol.14, issues 6, 1963, 398-404
8. Jun-Hyung kim, Preparation of phase stabilized ammonium nitrate (PSAN) by a salting out process, Journal of Chemical Engineering of Japan, Vol.30, No.2, 1997, 336-338

9. Indu B Mishra, Potassium fluoride stabilized ammonium nitrate, US Patent 4552736
10. A.O.Remya Sudhakar, Suresh Mathew, Thermal behavior of CuO doped phase-stabilized ammonium nitrate, Thermochemica Acta, Vol.451, issues1-2, 2005, 5-9.
11. Kunihiro Tanaka, Moisture Prevention Layer Formation on Ammonium Nitrate Surface by Atmospheric Pressure Glow Plasma, JAXA-RR-11-005, 2012, 33-38.
12. JISB7920 01 Hygrometers-Test method.