

ADN 系固体推進薬に関する研究

藤里公司^{*1}, 羽生 宏人^{*2}, 三宅 淳巳^{*3}, 堀 恵一^{*2}

Study of ADN-based Solid Propellant

by

Koji Fujisato^{*1}, Hiroto Habu^{*2}, Atsumi Miyake^{*3}, Keiichi Hori^{*2}

Abstract

For the development of green solid propellants with high combustion performance, the composition should be replaced with high energy materials. In this research, Ammonium dinitramide (ADN) was studied to improve the solid rocket motor performance as an oxidizer. The synthesis process of ADN was investigated with the method which has been reported and the crystal shape of products was modified to the spherical to enhance the mass ratio of the oxidizer in solid propellant. This paper reports the results of the experimental estimation of the combustion characteristics of the propellant with ADN include the chemical properties of it.

Keywords: Solid propellant, Ammonium dinitramide (AND), Synthesis, Burning rate

概 要

高性能・低環境負荷の固体推進薬を開発するには、推進薬の組成から見直す必要がある。本研究では高エネルギー酸化剤のひとつであるアンモニウムジニトラミド（ADN）を用いたコンポジット推進薬の検討を行った。ADN の合成方法、粒子形状の制御方法、バインダの選定および混練、ストランド燃焼実験について実験を行い 具体的な設計指針を得た。

1. はじめに

コンポジット推進薬の性能とは高比推力、燃焼安定性、取り扱いの容易さ、耐老化性、良好な機械物性などロケットの使用目的と関連して多岐にわたる。そして、その歴史的な発展をみればおよそこれまで要求されてきた性能が浮かび上がってくる。ポリブタジエンを燃料結合剤とし、これに過塩素酸アンモニウム（AP）とアルミニウム（Al）粉末を配合したコンポジット推進薬は、燃焼性能、物性、原料調達の容易さ、価格等の面から現時点で最高の組み合わせの一つであり、固体推進薬の主流をなすものである。しかしながら、AP/HTPB/Al コンポジット推進薬は技術的には成熟しており、さらなる改善には高エネルギー物質の適用といった根本的な技術革新が必要となる。

近年、特に環境負荷軽減に対する要求が高まっており、固体推進薬もその例外とはいえない。また、無煙または減煙化に対する要求、さらなる高エネルギー化については継続的な課題として

*1 東京大学大学院工学系研究科 (Graduate School of Faculty of Engineering, The University of Tokyo)

*2 宇宙航空研究開発機構 宇宙科学研究所 (Japan Aerospace Exploration Agency)

*3 横浜国立大学大学院 環境情報学府 (Environment and Information Sciences, Yokohama National University)

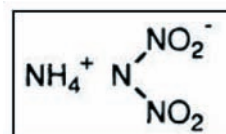
今後改善されてゆくべきである。高性能・低環境負荷型の AP 系固体推進薬の研究は国内外問わず盛んに行われており，AP によって発生する多量の塩化水素（HCl）をいかに減らすかが焦点となってきた。HCl を削減するための添加物としてこれまでマグナリウムや硝酸ナトリウム等が試みられてきたが，添加物を用いる手法では発生する HCl を完全に取り除くことは難しく，また添加物による燃焼性能の劣化という問題もあった。

アンモニウムジニトラミド（ADN）は近年最もよく研究されているニトラミン系化合物のひとつで，高酸素バランスと化学安定性を兼ね備えた物質として注目されている。また，ADN は分子内にハロゲンはおろか炭素原子さえ含んでおらず，燃焼による排ガスは窒素と水から構成されるため環境負荷が非常に小さい。本研究では，ADN を用いることで現行固体推進薬の抱える課題を解決できるものと考え，ADN 系固体推進薬の開発を検討した。

2. ADN 研究の概略

2.1. ADN 研究の意義

近年，世界的に Ammonium dinitramide（ADN：右図構造式）が次世代の酸化剤として注目されている。本節では ADN を固体推進薬の酸化剤として用いた場合の諸物性について述べる。



ADN は分子中にハロゲンを含まず，AP のように燃焼時に塩化水素を発生させることがない。図 2-1 は AP/HTPB，ADN/HTPB 推進薬それぞれの燃焼後ガス組成の平衡計算による比較である。平衡計算には NASA-CAE プログラムを用い，燃焼圧力は 10MPa とした。これらから AP/HTPB はガス成分に 20mol% 近くの HCl を含んでいるのに対し，ADN/HTPB の燃焼ガスにはもちろん塩化水素は含まれず，窒素ガスのモル分率が大幅に増加していることが分かる。燃焼ガスに多量の塩素成分が含まれることは，環境負荷が大きいだけでなく分子量が大きいことによる比推力の低下も懸念される。図 2-2 において ADN，AP，AN 系の比推力の比較を平衡計算により行った。現行固体推進薬は酸化剤含有量をおよそ 20mass% として製造されるが，その場合で 5～6 秒程度 ADN/HTPB の方が AP/HTPB よりも高くなっていることが分かる。また，ADN 同様分子中に塩素原子および炭素原子を含まない酸化剤である硝酸アンモニウム（AN）を用いた推進薬と比較すれば ADN/HTPB は遥かに大きな比推力を生み出している。これらの計算から ADN を固体推進薬に用いることで高性能低環境負荷の固体推進薬の開発が期待される。

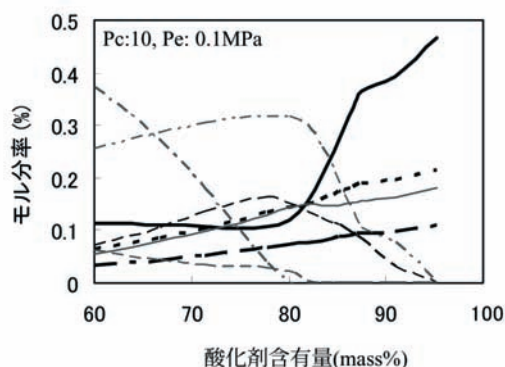


図 2-1a AP/HTPB の燃焼ガス組成

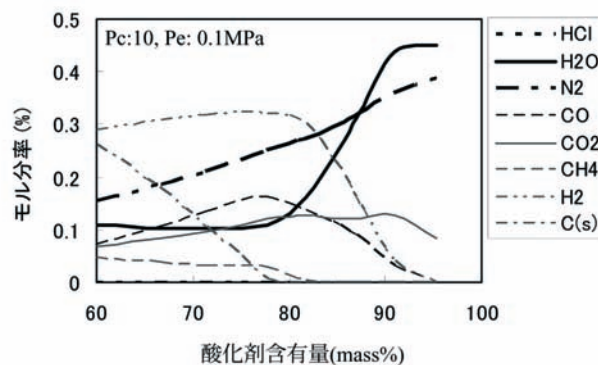


図 2-1b ADN/HTPB の燃焼ガス組成

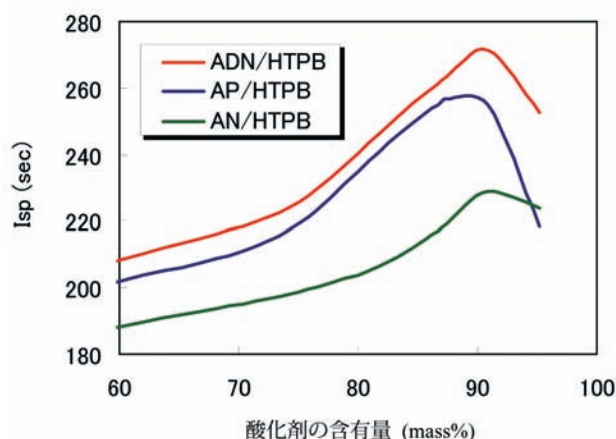


図 2-2 ADN, AP, AN/HTPB の比推力の比較

2.2. ADN コンポジット推進薬の研究動向

ADN の合成は、1970 年代にロシアが最初であったといわれている。その後 1980 年代末にアメリカの J.C. Bottaro らがニトラミン化合物の研究中に独自にジニトラミドイオン ($N(NO_2)_2$) を発見し、後に物質特許を取得している。ロシアでは 1990 年代初頭から ADN の合成研究が再開され、1990 年代半ばには技術が成熟し米露双方とも同様の手法を発表するようになった^[2, 3]。しかし、1990 年代末にスウェーデンの A. Langlet らによって、これまで 2 回のニトロ化が必要だった反応が 1 回のニトロ化反応で合成できることが示された^[4]。また、この手法は高価なニトロ化試薬が必要だったところを安価なもののみで合成している点などから、ADN の大量合成が可能な手法のひとつと考えられる。現在、ADN の合成研究は上述の国に加え、ヨーロッパ全域、インド、中国など各国で行われている。

合成直後の ADN は針状結晶をしており、ロケットの推進薬として用いるにあたって注型性、充填性を向上させなければならず粒子を球状化させる必要がある。ADN の球状化の手法は、ADN の合成手法が明らかになると同時に様々な方法が試されてきた。これらのうち液中で ADN をエマルジョン化する手法^[5]、スプレードライによる手法が主なものである。また、ADN は吸湿性が高く相対湿度 50% 以上の環境では潮解し液体になる。たとえ低湿度環境であっても粒子同士が凝集しバインダとの混和に支障を来すため何らかの処理をする必要がある。ケーキングを防止する手法のひとつとして粒子をコーティング処理する方法が考えられる。これまでに Si 等の蒸着^[6, 7]や超臨界流体中^[8]での処理などが考えられているが、これらの試みは ADN の融点 (93℃) や分解点 (134℃) に制限され、決定的な手法の確立には未だ至っていない。

上述のような手法で合成および加工された ADN 粒子はバインダの役割を果たす液状プレポリマと混合され推進薬となる。推進薬の性能、特に燃焼性能や機械物性はポリマの選択および硬化手法、結合剤の選定によって大きく影響を受ける。そのためこのステップは固体推進薬の開発において非常に重要である。現行固体推進薬に使用される HTPB は ADN と化学的に相性が悪く、硬化させる時点で ADN と反応を生じるため従来の硬化方法での使用は困難である。また、高エネルギーポリマとして知られるグリシジルアジドポリマ (GAP) とは比較的相性がよく添加剤を加えることで硬化させることができるといわれている^[9]。その他のポリマについては現時点でほとんど研究されておらず、燃焼特性を把握するための小試験片を作成するにとどまっている。また、バインダと ADN 粒子界面での接着性評価や、それを改善するための結合剤の選定につい

では今後の研究課題である^[10]。

燃焼特性については比較的広く研究されており、ADN 単体のペレットをはじめ、バインダとしてパラフィン^[11]、PBAN^[12]、HTPB^[13]、ポリカプロラクトン^[14]、GAP^[15]などを用いたストランド燃焼実験が報告されている。ADN の球状化による燃焼挙動の変化^[6, 12]なども研究されている。全般的に燃焼速度、燃焼温度ともに AP を用いた場合よりも高く、また圧力指数も高い傾向にある。しかし、実際のロケットチャンバ内と同等の高圧場での燃焼速度および火炎温度の測定、ガス組成分析などは未だ不十分であり、今後これらの実験を実施し燃焼波の解析やシミュレーションを行うことで燃焼特性を改善（例えば圧力指数を下げるなど）することが期待される。

ADN 系固体推進薬のテストモータによる燃焼実験は現在のところ Swedish Defence Research Agency (FOI) によって ADN/GAP コンボジット推進薬について報告されているのみである^[16]。これは、ポリマと ADN の適合性の問題のみならず、グレイン自体の機械物性の向上や圧力指数の低減などについても解決される必要があるからである。

国内における ADN 研究^[17]は 1990 年代初めより合成研究が続けられ、96 年には合成方法に関する米国特許を取得している。当時提出された手法は、尿素を反応初期物質として用いることで原料の低コスト化と反応の安全性を両立させた手法であった。

3. 合成実験

ADN の合成方法は大きく分けてウレタン法とスルファミン法がある。ウレタン法は 1990 年前後に米露の研究者によって確立された手法で、スルファミン法は 1990 年代後半にヨーロッパで発見された方法である。ウレタン法^[19](図 3-1a ~ c)は合成手順が長くニトロ化の作業を 2 段階で行われなければならない。2 回目のニトロ化に用いるジニトロペントキシドは合成後数日のうちに分解してしまうため、バッチごとに合成しなければならない。利点としては、合成中に水を用いないため精製が簡単であることと、スルファミン法に比べ高純度の結晶をえることができる点である。これに対しスルファミン法^[20](図 3-2)は 1 段階でニトロ化反応が完了し、その際に用いるニトロ化試薬も混酸（硝酸＋硫酸）で済む。反応基材もウレタン法に用いるものより安価で入手しやすい。ただし、酸を中和する際に多量の水を用いるため、ADN と一緒に反応副生成物が溶解し、その後の分離および精製に時間がかかる。いずれの手法にも長所と短所があるが、大量合成可能な手法として反応手順の簡便さとコストの面からスルファミン法が妥当であると判断される。

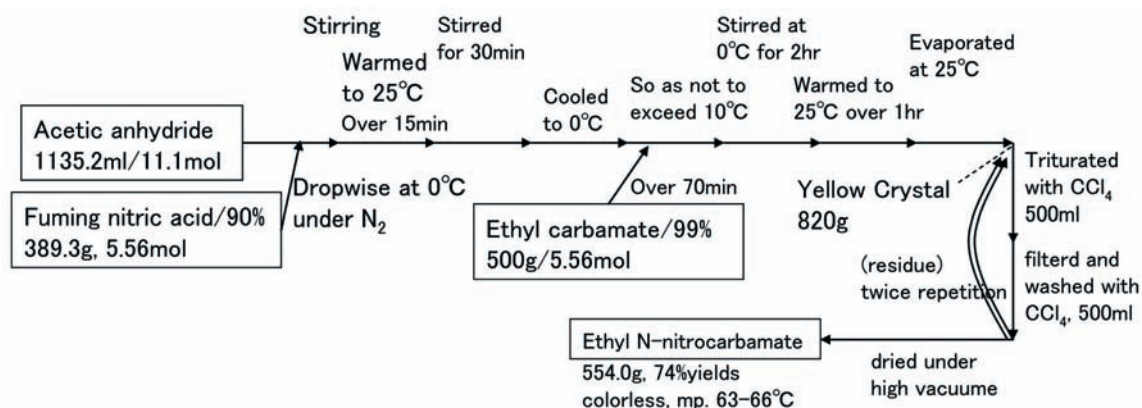


図 3-1a ウレタン法による ADN の合成^[18]

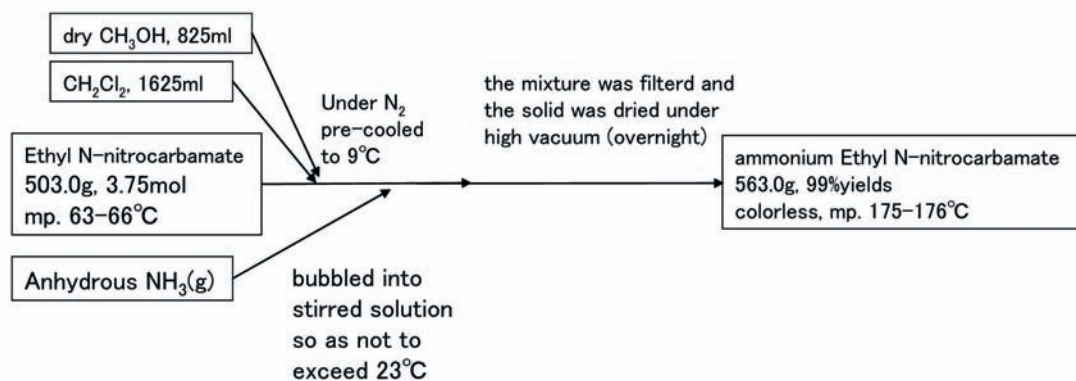


図 3-1b ウレタン法による ADN の合成

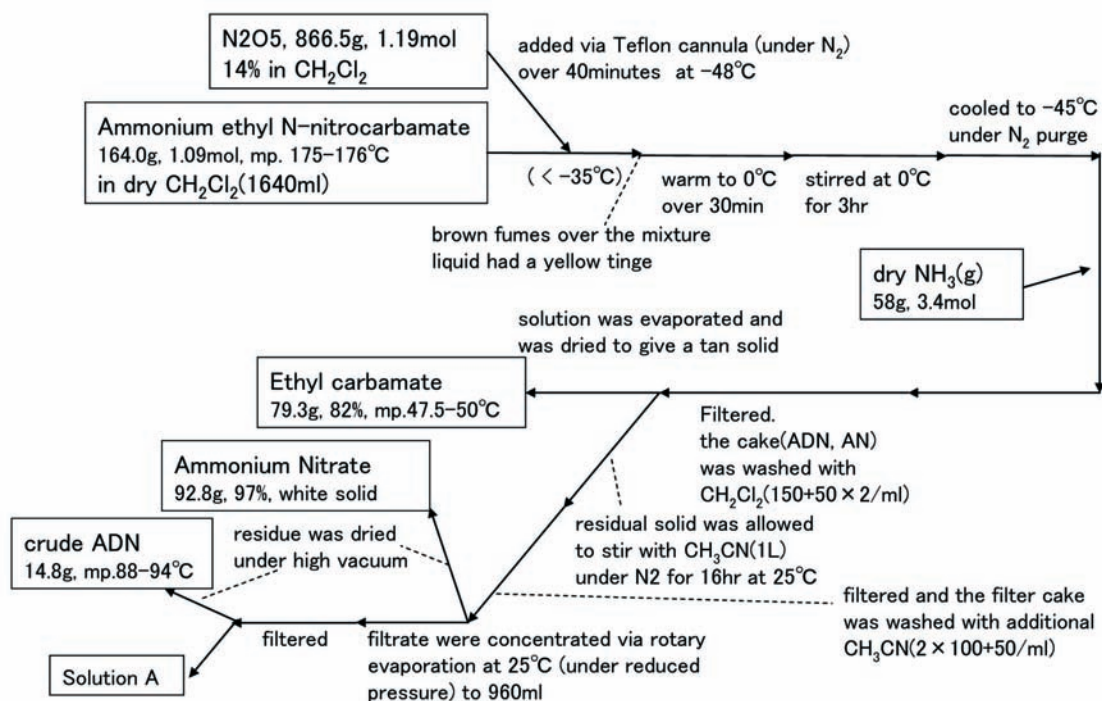


図 3-1c ウレタン法による ADN の合成

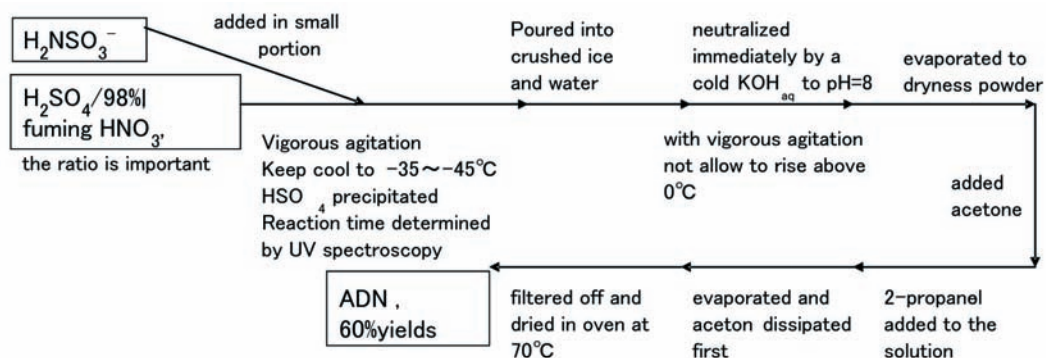
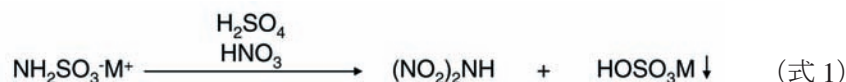


図 3-2 スルファミン法による ADN の合成

3.1. スルファミン法

スルファミン法ではスルファミン酸塩を反応基材として用い、混酸によってニトロ化することでジニトラミド塩が得られる。反応式は式1で表される。スルファミン酸は窒素に電子吸引基であるスルホ基がついた形をしており、ウレタン法で反応基材として使用されたカルバミン酸と類似の構造をしている。但し、カルバミン酸は窒素にカルボキシル基がついた構造をしており、スルホ基よりも電子吸引性は低い。それに伴いアミンの酸性度はスルファミン酸塩の方が高くなっていると考えられる。既往の研究^[1]から電子吸引性の強さが最終的なジニトラミド塩の収率に大きく影響することがわかっている。ウレタン法では比較的強いニトロ化試薬であるジニトロペントキシドが必要であったのに対し、スルファミン法では混酸でニトロ化が完了する点についてアミンの酸性度が大きく影響を及ぼしているものと思われる。



ADNは強酸条件下で分解するため、混酸中では生成すると同時に分解が進む。つまり、本手法では高収率化を検討するに当たり最適条件の存在が想定される。そこで、反応時間、反応温度の収率への影響について調べた。

ADNの生成中はいずれの温度においても同様の傾向を示し、温度によって減少に転じる時間が異なることがわかった。合成開始直後に激しい発熱があり、その後緩やかな発熱反応へ移行した。初期の激しい発熱はスケールアップが困難な理由のひとつである。収率は最高で60%程度であった。

以上の実験からスルファミン法を用いることで高収率かつ反応時間の短い合成が可能なが示された。具体的には小バッチの場合は温度の管理が容易であるから温度を高めにして短時間で反応させる方が良く、また大バッチの場合はより低温でゆっくり反応させることになる。

これらの実験結果から反応機構について考察する。図3-3aにスルファミン酸塩からN-ニトロスルファミン酸塩が生成する反応を示した。スルファミン酸塩の窒素に存在する非共有電子対にNO₂⁺カチオンの求電子置換が起こりモノニトロ化する。1950～60年代にモノニトロアミンの合成法が研究されており、この反応は濃硝酸でも進行することが分かっている^[20]。図3-3bはジニトロアミンの生成過程である。ジニトロアミンの生成過程はスルホ基の脱離が起こるか、酸性度の高まった水素原子の脱離が起こるかの2通りが考えられる。

このような反応機構を考えれば、反応開始直後の激しい発熱はN-ニトロスルファミン酸塩の生成によるものであって、特に窒素原子の塩基性が強いほどより激しく発熱することが推測される。また、反応は強酸条件下でのジニトラミドイオンの分解が同時に進行することで収率の増加する反応時間帯は生成速度とバランスを保つことになる。そのため、温度の上下に関わらず収率のグラフはほぼ同様の値を示すことになる。但し、高い温度の方が速く生成反応が終わるわけであるから当然反応時間は短くなる。また、ジニトラミドイオンの分解速度は両者とも同じなので、反応がより早く進むほうが収率は高くなる。

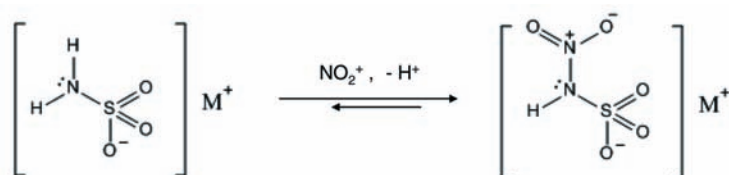


図 3-3a N-ニトロスルファミン酸塩の生成

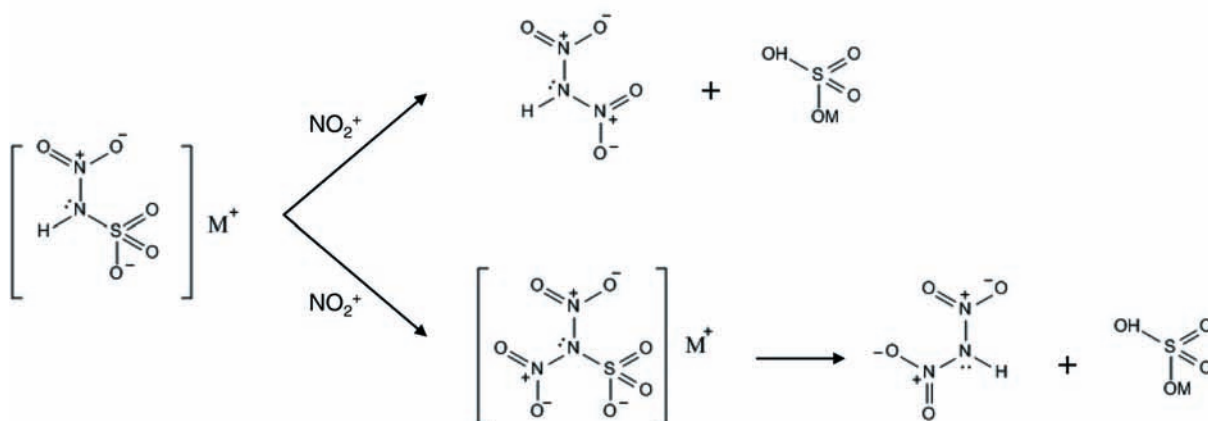


図 3-3b ジニトロアミドの生成

3.2. ADN の精製および純度の測定

手法によらず ADN の合成は硝酸アンモニウム等の多量の副生成物を生成する．特にスルファミン法の場合多量の水を用いるため，水中に溶解した ADN と硝酸アンモニウム等の副生成物の分離が難しく，精製後の純度の評価が重要になる．ADN の純度の測定方法として液体クロマトグラフィ，熱分析（DSC，TG-DTA 等），紫外吸光分析（UV）が考えられる．今回は TG-DTA によって純度に関する定性的な実験を行い，次に比較的簡便で精度が高いとされる UV による定量化を検討した．ADN の NO_2 と中心の N 原子の結合が 284 ～ 285nm で吸光ピークを示すことが知られている．

まず，比較的純度の高い ADN が合成できるといわれるウレタン法で得られた ADN の TG-DTA の結果を図 3-4 に示した．融点は 90.1℃であった．文献^[21]によれば不純物の量が多いほど融点は低く，融点が 90.1℃であれば 96.8%以上の純度であると推測できる．また高速液体クロマトグラフ（HPLC）を用いて精製した純度 99.5%以上の ADN の融点は 93.5℃であったとされる^[22]．

TG-DTA による熱分析では定性的な純度の評価は可能であるが，定量化が困難である．そこで UV による定量化の検討を行った．結果，現時点での ADN の純度は 95% ± 0.5%であることが分かった．

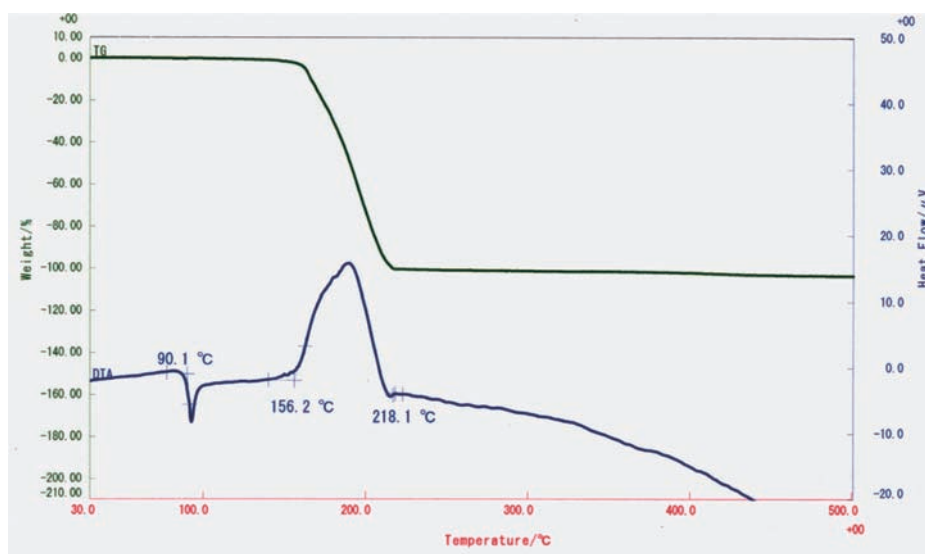


図 3-4 ADN の熱分析（TG-DTA）結果

4. 球状化 ADN の検討

ロケット用推進薬は注型性が必要であり、また酸化剤成分の充填率で大きく性能が左右される。これらの性質を満足させるためには酸化剤成分を球状化させる必要がある。ADN を球状化する手法は主に界面活性剤によって液中分散させる方法とスプレードライの方法が考案されている^[23]。液中分散させる方法では ADN が溶解しない無極性溶剤と W/O 型エマルジョンに適する界面活性剤を用いる。無極性溶剤を約 100℃に加熱後界面活性剤および ADN を投入し攪拌することで融解した ADN を分散させ、十分に分散した後、温度を下げて球状にする。スプレードライによる方法は、ADN を加熱し融解させた後、吹き付けて球状化する。スプレードライによる方法は純粋な ADN を約 100℃まで加熱融解させる必要があり非常に危険であるため、今回は液中分散法による球状化の検討を行った。図 4 に今回行った球状化の一例を示す。

液中分散による球状化は、粒子の大きさ、油と水の比重差、溶剤の粘度、温度、攪拌時間、Ph、界面活性剤の選択、界面活性剤の濃度によって結果が左右される。粒子径は 50 ～ 400 μm のものを任意に作成できる必要があるため、これについては今後の課題である。

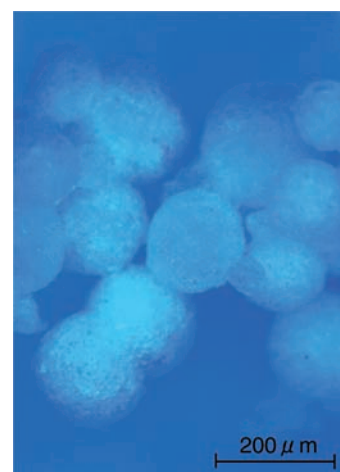


図 4 球状化した ADN 粒子

5. ストランド燃焼実験

5.1. バインダの選定

推進薬の性能はバインダによって大きく左右される。ここでは酸化剤として AP, ADN, 硝酸アンモニウム (AN) を用い、燃結剤にグリシジルアジドポリマ (GAP), ポリエチレングリコール (PEG), ポリブタジエン (HTPB) を用いた場合の、それぞれの推進薬の燃焼特性を比較検討する。化学平衡計算プログラム (NASA-CAE) によれば比推力は酸化剤質量割合を横軸にとり、図 5-1 のように表される。ADN 系の比推力は AP 系より 4 ～ 6 秒程度高い値を示す。これは ADN が AP よりも高い生成熱を持っていること、Cl のような重い原子を含まないことが主因である。また最適 O/F 値を示す酸化剤含有量は AP が最も少なくよく、次に ADN, AN の順になっている。これは酸化剤の密度 AP:1.95, ADN:1.81, AN:1.7 の順番に従っている。バインダに注目すれば、GAP が最も酸化剤を必要とせず、続いて PEG, HTPB の順になっているが、これは各ポリマの酸素バランスが影響している。

実際の推進薬を作成するには、これらのグラフの上下関係だけでは評価できない。つまり、酸化剤とバインダの限界充填比を考慮しなければならない。AP/HTPB の限界充填比である 20:80mass% 即ち 35:65volume% を統一して各推進薬の比推力を算出すれば表 5-1 になる。比推力では ADN 系が AP 系をわずかに上回ることが分かる。またポリマを PEG はじめとするポリエーテル、さらには GAP などの高エネルギーポリマを用いることで大幅な比推力の向上が望める。ただし、ADN のような新規物質、新しい組み合わせを試みる際には互いの化学反応性、推進薬成型後の機械物性の評価、老化特性など多岐に渡るパラメータについて評価・検討し直さなければならない。

本研究では、まず HTPB/ADN による推進薬の作成を試みたが、通常の硬化温度 60 度で ADN とポリマ原料の反応性試験を行ったところ、ヘキサメチレンジイソシアネート (HMDI) との反応性が高く、HTPB とも相互作用を示すことが分かった。

今後、ADN と各ポリマとの反応性について、DSC および XRD を用いた熱分析のほか、反応後ガスを生じるものについてはガス分析等を実施し、相溶性が低いことの具体的な原因を把握し、より適切なポリマを提案および検討する予定である。

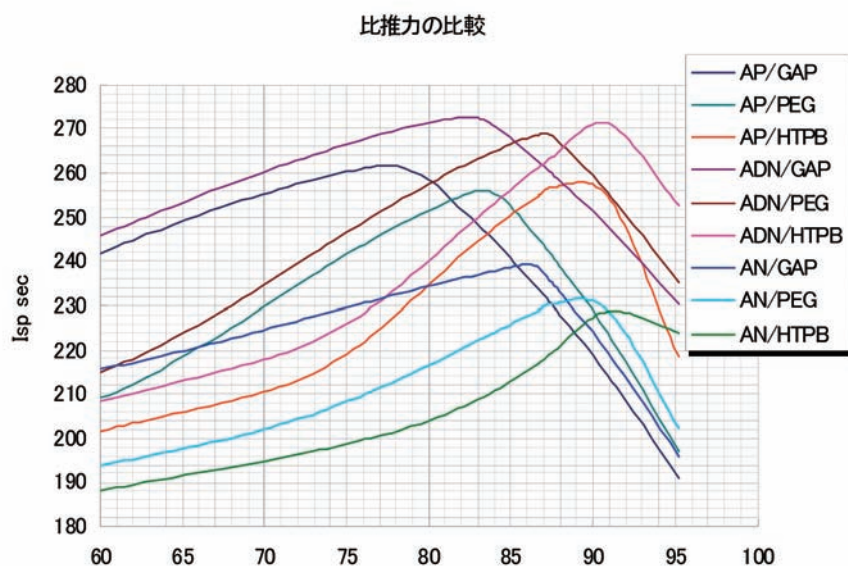


図 5-1 各推進薬の比推力の比較

表 5-1 各推進薬の比推力の比較

	HTPB	PEG	GAP
AP	235	242	259
AN	201	205	225
ADN	236	244	263

単位 (s)

5.2. ストランド燃焼実験

5.2.1. 実験方法

ADN 系コンポジット推進薬の開発を進めるにあたっては、まず推進薬の燃焼特性を把握する必要がある。今回我々は燃料兼バインダとして熱可塑性エラストマ（以下 TP）を用い、酸化剤として ADN および AP を配合したストランドを作成し燃焼速度および燃焼温度の測定を行った。ADN は合成後再結晶により得られた粉末状のものを用いた（(株)細谷火工製）。燃料 / 酸化剤の質量比は ADN, AP 系推進薬ともに 20 : 80 (mass%) とした。燃焼速度は中速度ビデオ映像から算出し、燃焼温度測定にはタングステンレニウム熱電対 (W/Re:5%, W/Re:26%, ϕ 0.1mm) を用いた。図 5-2 に実験装置概略図を示した。

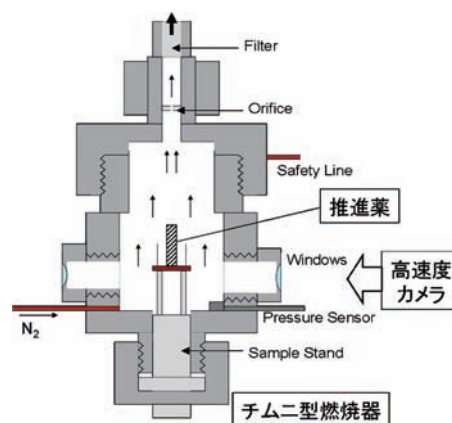


図 5-2 ストランド実験装置の概略

5.2.2. 実験結果および考察

図 5-3 に ADN/TP、AP/TP 推進薬それぞれの燃焼の様子を示した。両推進薬ともに燃焼が下方に進むにつれて燃焼表面近傍に黒い凝縮層が形成された。また、これらの凝縮層から液滴が飛散する様子も観察された。

ADN/TP、AP/TP それぞれの燃焼速度を図 5-4 に示した。ADN/TP の燃焼速度は実用固体推進薬に比べて数倍高く、また圧力指数も 0.96 と AP 系のストランドに比べ大きいことがわかる。この原因としては、通常の推進薬では観察されない厚い凝縮層が観察されたことから化学的要因のみならず液滴の飛散などの物理的要因についても検証する必要がある。

図 5-5、図 5-6 はそれぞれの推進薬における燃焼表面近傍の温度を計測したものである。両推進薬ともに断熱火炎温度である 2000K 程度まで達していることが分かる。燃焼が段階的に進むことが確認されるものの、特に立ち上がり部分においては極細熱伝対などによりさらに解析する必要がある。今後、これらの知見を基にしてさらに燃焼機構の解析を進め、ADN 系コンボジット推進薬でも低い圧力指数を示すようなバインダの検討を行う予定である。

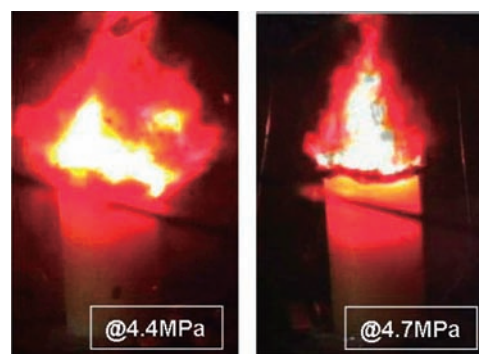


図 5-3 ADN/TP (左), AP/TP (右)
推進薬の燃焼の様子

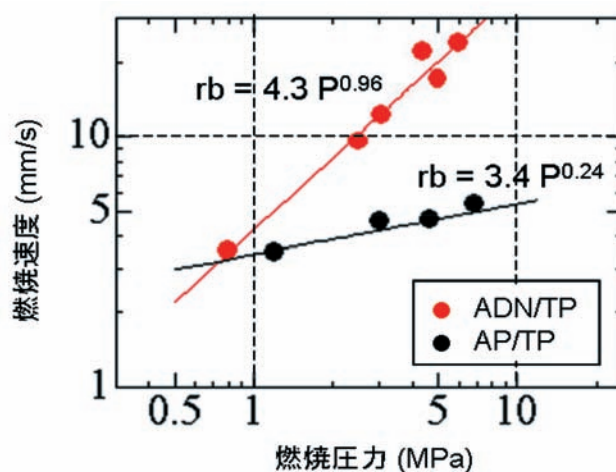


図 5-4 ADN/TP、AP/TP 推進薬の燃焼速度

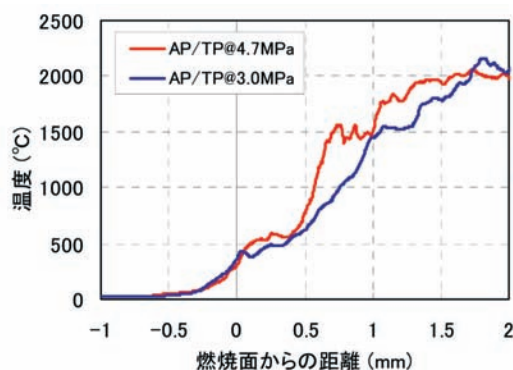


図 5-5 AP/TP 推進薬における
燃焼表面近傍の温度履歴

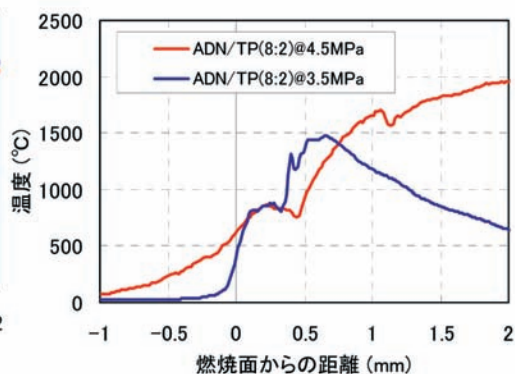


図 5-6 ADN/TP 推進薬における
燃焼表面近傍の温度履歴

6. まとめ

我々は高性能低環境負荷型の固体推進薬を開発するにあたり高エネルギー物質のひとつである ADN に着目した。まず ADN を研究する意義についてロケットの性能面から検討し、世界各国の研究状況を踏まえ今後の課題の整理を行った。ADN 系固体推進薬の開発にあたって、我々は ADN の合成、結晶の球状化、バインダの選択および混合、ストランド燃焼実験といった段階を想定しており、本論文でそれぞれの段階について実験および検討を行った。ADN の合成では高収率・高収量化を目的として、反応条件の最適化をおこなった。これによりスケールアップを実施するための基礎データが得られた。結晶の球状化については、液中分散法を検討した。現時点では数百 μm 程度の大粒子径のものは得られているものの小粒子径の粒子が得られていない。バインダの選択については、酸化剤とバインダの様々な組み合わせについても検討し ADN 系推進薬との違いについて論じた。さらに、燃焼特性を把握するに当たってバインダに熱可塑性エラストマを用い、酸化剤に ADN および AP を配合したストランドについて燃焼速度および燃焼温度の測定を行った。その結果、ADN 系推進薬は燃焼速度、圧力指数ともに AP 系推進薬よりも高いことが示され、また燃焼温度については両推進薬とも断熱火炎温度に近い値を示すことがわかった。今後これらの実験から得られたデータを基にバインダの物性を改良し、実用可能な ADN 系推進薬の開発を進めていく予定である。

謝辞

本研究は多方面からの多大なご支援、ご協力により成り立っておりますこと関係者の皆様方に深く感謝いたします。特に、芝本氏、于氏をはじめ細谷火工（株）の皆様方には合成研究を中心に多大なるご協力を頂きましたこと本稿をまとめるにあたり改めて感謝申し上げます。

参考文献

1. Subbiah Venkatachalam, Gopalakrishnan Santhosh, Kovoov Ninan Ninan: "An Overview on the Synthetic Routes and Properties of Ammonium Dinitramide (ADN) and other Dinitramide Salts, *Propellants. Explos. Pyrotech.*, 29, No.3, 2004
2. Jeffrey C. Bottaro, Paul E. Penwell, and Robert J. Schmitt: 1,1,3,3-Tetraoxo-1,2,3-triazapropene Anion, a New Oxy
3. Anion of Nitrogen: The Dinitramide Anion and Its Salts, *J. Am. Chem Soc.* 119, 9405-9410, 1997
4. O. A. Luk'yanov, I. K. Kozlova, O. P. Shitov, Yu. V. Konnova, I. V. Kalinina, and V. A. Tartakovsky: Dinitramide and its salts 10.* Synthesis of dinitramide salts from N,N-dinitro derivatives of organic amides, *Russian Chemical Bulletin*, Vol.45, No.4, April, 1996
5. Langlet et al.: Method of Preparing Dinitramidic Acid and Salts Thereof, *U. S. Patent*, 5, 976, 483, 1999
6. Thomas Heintz*, Heike Pontius, Jasmin Aniol, Christoph Birke, Karlfred Leisinger, Werner Reinhard: Ammonium Dinitramide (ADN) - Prilling, Coating, and Characterization, *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*, 34, 231-238, 2009

7. A. L. Ramaswamy: Energetic-Material Combustion Experiments on Propellant Formulations Containing Prilled Ammonium Dinitramide, *Combustion, Explosion, and Shock Waves*, Vol. 36. No.1, 2000
8. Highsmith et al.: Thermally Stabilized Prilled Ammonium Dinitramide Particles, and Process for Making the Same, *U. S. Patent*, 6, 136, 115, 2000
9. Sunol et al.: Supercritical Fluid Aided Coating of Particulate Material, *U. S. Patent*, 6,426,116, 2002
10. Klaus Menke, Thomas Heintz, Wenka Schweikert, Thomas Keicher, Horst Krause: Formulation and Properties of ADN/GAP Propellants, *Propellants Explos. Pyrotech.*, 34, 218 - 230, 2009
11. Martin Rahm and Tre Brinck: Novel 1,3-Dipolar Cycloadditions of Dinitraminic Acid: Implications for the Chemical Stability of Ammonium Dinitramide, *J. Phys. Chem. A*, 112, 2456-2463, 2008
12. Volker Weiser, Norbert Eisenreich, Andrea Baier, and Wilhelm Eckl: Burning Behaviour of ADN Formulations, *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*, 24, 163-167, 1999
13. Satyanarayanan R. Chakravarthy, Jeffrey M. Freeman, Edward W. Price and Robert K. Sigman, Combustion of Propellants with Ammonium Dinitramide, *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*, 29, 2004
14. Oleg P. Korobeinichev and Alexander A. Paletsky: Flame Structure of ADN/HTPB Composite Propellants, *Combustion and Flame*, 127, 2059-2065, 2001
15. O. P. Korobeinichev, A. A. Paletsky, A. G. Tereschenko and E. N. Volkov: Combustion of Ammonium Dinitramide /Poly-caprolactone Propellants, *Proceedings of the Combustion Institute*, Volume 29, pp. 2955-2961, 2002
16. Niklas Wingborg, Sten Andreasson, John de Flon, Mats Johnsson, Mattias Liljedahl, Carl Oscarsson, Ake Pettersson and Marita Wanhatalo: Development of ADN-based Minimum Smoke Propellants, 46th AIAA/ASME/SAE/ASEE Joint Propulsion Conference & Exhibit, 25 - 28, July 2010
17. Suzuki et al.: Synthetic Method FOR Forming Ammonium Dinitramide (ADN), *U. S. Patent*, 5, 659, 080, 1997
18. Alfred G. Stern et al: *U.S. Patent* 5, 714, 714 , Feb 1998
19. Nazeri, Gholam Hossein: Synthesis of Ammonium Dinitramide by Nitration of Potassium and Ammonium Sulfamate. The Effect of Sulfamate Counterion on ADN Purity, *Iran. J. Chem.Chem Eng.*, 27-1, 2008
20. 鈴木 仁美 : 窒素酸化物の事典, 丸善, 2008
21. Monika Malesa and Wincenty Skupinski: Separation of Ammonium Dinitramide from Reaction Mixture, *Propellants, Explosives, Pyrotechnics* 24, 83-89,1999
22. H. Östmark a; U. Bemm a; A. Langlet a; R. Sandén a; N. Wingborg: The properties of ammonium dinitramide (ADN) : Part 1, basic properties and spectroscopic data, *Journal of Energetic Materials*, June 2000
23. Carina Eldsäter, John de Flon, Erik Holmgren, Mattias Liljedahl, Tay Maureen, Ake Pettersson, Marita Wanhatalo, Niklas Wingborg and Zhiqiang: ADN PRILLS: PRODUCTION CHARACTERIZATION AND FORMULATION, 40th International Annual Conference of ICT, V24, June 23 - June 26, 2009