

熱分析とその場観察および分光分析に基づく FOX-12 の 熱分解特性解析

塩田 謙人^{*1}, 伊里 友一郎^{*1,2}, 三宅 淳巳^{*1}

Study on Thermal Decomposition Characteristic of FOX-12 based on Thermal Analysis with in-situ Observation and Spectroscopic Analysis

SHIOTA Kento^{*1}, IZATO Yu-ichiro^{*1,2} and MIYAKE Atsumi^{*1}

Abstract: Guanylurea dinitramide which is usually called FOX-12 is typical dinitramide salts. To obtain better understanding of thermal decomposition characteristic of FOX-12, this paper focused on analysis of initial decomposition of FOX-12 using in situ measurement with differential scanning calorimetry (DSC) and sample observation or Raman spectrometry for understanding decomposition characteristic of FOX-12. We conducted Raman spectroscopic analysis and sample observation during thermal analysis at 1 and 8 °C min⁻¹. The experiment results found that thermal behavior of FOX-12 was different by heating rate and formed condensed phase before sharp exotherm at high heating rate. For DSC/Raman result indicated guanidium nitrate (GN) and cyanuric acid formed during thermal decomposition of FOX-12. From observation results, GN and cyanuric acid formed with solid phase reaction of initial decomposition. And the molten GN affects the precipitous exothermal reaction of FOX-12.

Keywords: FOX-12, Decomposition, Differential Scanning Calorimetry, Raman Spectrometry

1. はじめに

ジニトラミド塩はエネルギーが高いことからロケット推進剤や爆薬として研究開発が進められている。ジニトラミド塩の代表的な物質の一つであるグアニルウレアジニトラミドは、FOX-12(以下、グアニルウレアジニトラミドを FOX-12 と表記する)とも呼ばれ、機械的な感度が低く、吸湿性が無いため既存の推進剤やガス発生剤の代替エネルギー物質として期待されている^{1,2)}。FOX-12 は急峻な発熱分解挙動を示し、それらに関する反応速度論や熱分析から総括的な反応機構が提案されている¹⁻⁶⁾。一方で、急峻な発熱反応を引き起こす分解初期に関しては議論の余地があり、ジニトラミド塩の反応を整理する上で重要な知見となると考えられる。分解初期の反応を理解するには凝縮相中の反応を解析することが求められる。そこで、本研究では FOX-12 の分解初期の反応解析を目的とし、熱分析、分解挙動の観察、分光分析から急峻な発熱を示す要因の特定を試みた。

2. 実験方法

2.1 FOX-12 の DSC およびその場観察

FOX-12 は細谷火工製の試薬を使用した。昇温速度の違いによる発熱挙動の変化を把握するため、メトラー・トレド製の示差走査熱量計(DSC) HP827e を用いた熱量測定を行った。測定は開放系アルミナ容器に FOX-12 を約 1 mg 入れ、Ar 100 mL min⁻¹ 流通下で 20-350 °C の温度範囲を 1, 8 °C min⁻¹ の定速昇温で行った。また、分解過程の挙動を観察するために、DSC で昇温測定中の FOX-12 の撮影を行った。分解挙動を観察しやすくするために、容器を SUS304 の解放セルに、試料量を 2.6-2.7 mg に測定条件を変更して DSC 測定を実施した。分解挙動の撮影には DSC に可視化窓付きの蓋を装着し、デジタルマイクロスコープを用いた。デジタルマイクロスコープは ANMO Electronics Corporation 社製の Dino-Lite Premier E DINOAM3103 を使用した。

* 2020 年 11 月 30 日受付 (Received November 30, 2020)

^{*1} 横浜国立大学先端科学高等研究院
(Institute of Advanced Sciences, Yokohama National University)

^{*2} 横浜国立大学大学院環境情報研究院
(Faculty of Environment and Information Sciences, Yokohama National University)

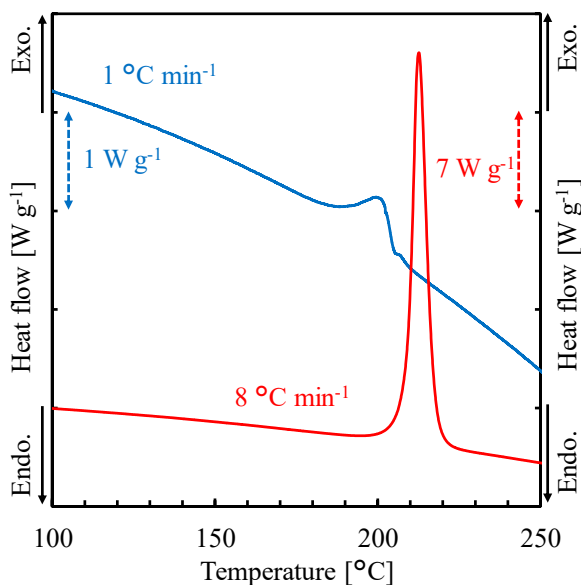
2.2 FOX-12のDSC/ラマン分光分析による凝縮相反応解析

昇温測定中の組成を解析するために、DSCとラマン分光分析の同時測定を行った。ラマン分光分析にはカイザー製RXNを用い、のぞき窓のついたDSCの蓋からレーザーを昇温中の試料に照射することで分解過程のFOX-12のラマンスペクトルを取得した。レーザー強度200 mW、照射時間2 s、積算回数1回、測定間隔約6 sで測定を行った。DSC測定の条件は、デジタルマイクロスコープを用いたその場観察と同様の条件で実施した。また、分解生成物として考えられた硝酸グアニジン(GN)およびシアヌル酸に対して、FOX-12の分解開始温度付近まで昇温し、同様の条件でラマンスペクトルを取得した。GNおよびシアヌル酸は富士フィルム和光純薬工業製の試薬を使用した。GNは純度98%、シアヌル酸は含有率95-103%の試薬を用いた。

3. 結果および考察

3.1 昇温速度によるFOX-12の熱挙動の変化

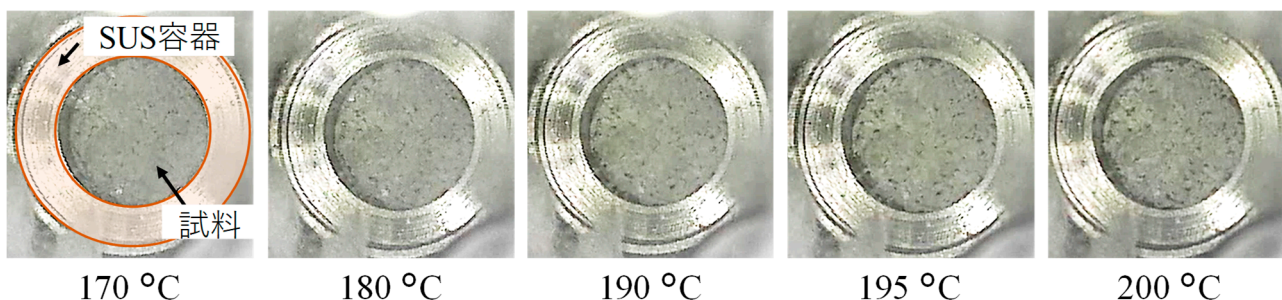
第1図にFOX-12の昇温速度の異なる $1\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$ と $8\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$ におけるDSC曲線を示す。 $1\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$ の低速昇温で行った測定結果が左軸、 $8\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$ の熱流束が右軸に対応している。 $8\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$ で昇温測定した場合には鋭い立ち上がりを示す発熱挙動が観測された。この結果は、既往の報告²⁾と同様な挙動である。一方で、 $1\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$ での測定結果は $8\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$ の結果と比較して急峻な発熱ピークを示さず、緩やかな発熱挙動が観測された。それぞれのFOX-12の分解時における発熱量は $1\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$ で約 300 J g^{-1} 、 $8\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$ で約 1200 J g^{-1} となった。



第1図 FOX-12の大気圧・開放系におけるDSC曲線(青: $1\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$ 、赤: $8\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$)

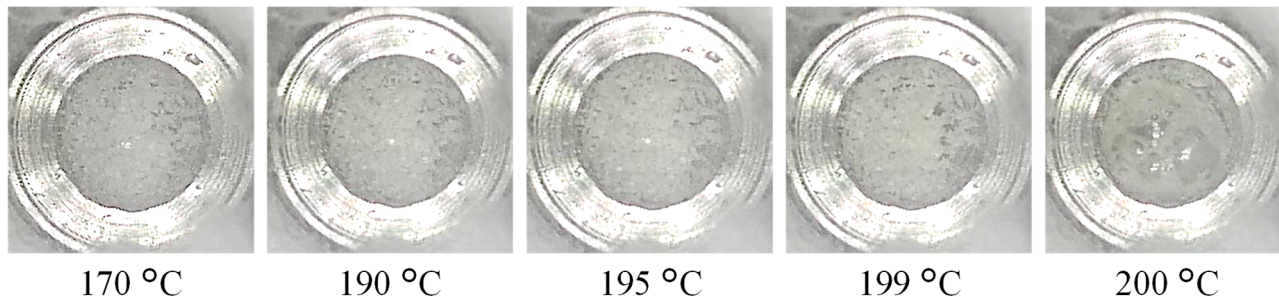
3.2 DSC/その場観察による凝縮相の可視化

第2図にFOX-12の $1\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$ のDSC測定における分解過程の様子を示す。発熱が開始される $180\text{ }^{\circ}\text{C}$ 付近から試料の色が白色からわずかながら淡黄色へ変化し、 $190\text{ }^{\circ}\text{C}$ では $170\text{ }^{\circ}\text{C}$ と比較してその変化が濃く表れた。形状については発熱が終わる $200\text{ }^{\circ}\text{C}$ 付近においても粉末状態を保っていた。一方で粉末の形状については $170\text{ }^{\circ}\text{C}$ と $200\text{ }^{\circ}\text{C}$ では異なるため、固相での反応が進行していることが考えられる。



第2図 DSC測定の $1\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$ におけるFOX-12の分解挙動

第3図に $8\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$ における DSC 測定時の様子を示す。 $1\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$ の結果と同様に温度が上がるに連れて試料の色が変化し、固相での反応が進行していることが予想される。一方で、 $199\text{ }^{\circ}\text{C}$ 付近では試料の面積が減少しはじめ、 $200\text{ }^{\circ}\text{C}$ には液相および気泡を生成した。液相と気相を生成したあとに、試料は急激にガス化し、生成ガスによって DSC の蓋のぞき窓のガラスが曇ったため観察が不可能となった。急激なガス化と DSC の急峻なピークが同じ温度域であることから、急激な発熱の前に形成された液相および気泡が FOX-12 の急峻な熱分解反応に関与していることが推察された。

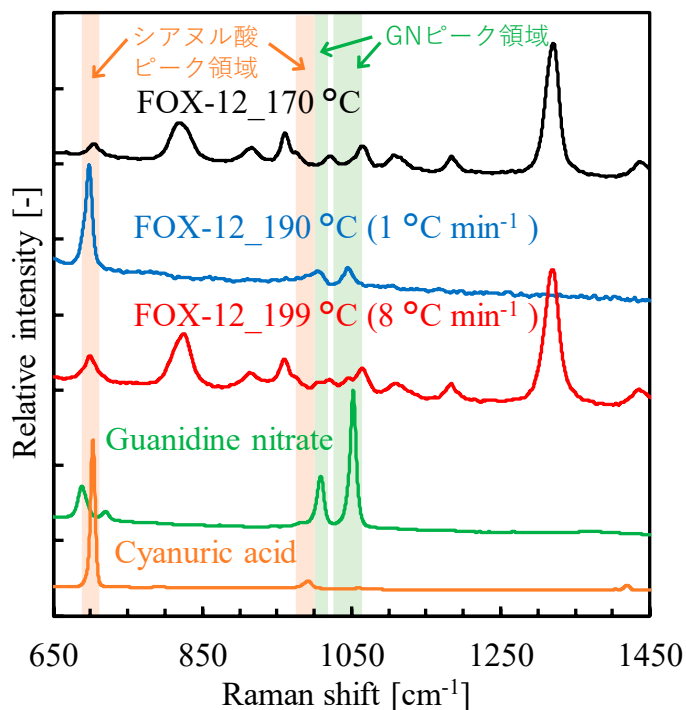


第3図 DSC 測定時の $8\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$ における FOX-12 の分解挙動

3.3 DSC/ラマン分光分析の複合測定による凝縮相反応解析

第4図に FOX-12 の DSC 測定時におけるラマンスペクトルおよび GN とシアヌル酸のラマンスペクトルを示す。 DSC 測定におけるラマンスペクトルは、その場観察から両昇温速度ともに反応が開始する前と考えられる $170\text{ }^{\circ}\text{C}$ と、 $1\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$ の測定で特徴的だった $190\text{ }^{\circ}\text{C}$ ($1\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$ 測定時)および $199\text{ }^{\circ}\text{C}$ ($8\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$ 測定時)を FOX-12 のラマンスペクトルとして図中に表示した。

$190\text{ }^{\circ}\text{C}$ ($1\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$)の結果から $170\text{ }^{\circ}\text{C}$ で観測された FOX-12 に特徴的な 1320 cm^{-1} 付近のピークが観測されていないことから、 $1\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$ の昇温測定では FOX-12 は $190\text{ }^{\circ}\text{C}$ で完全に分解していることが分かった。さらに、 $190\text{ }^{\circ}\text{C}$ ($1\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$)の特徴的なラマンスペクトルが図中の帯で示す GN とシアヌル酸のピーク領域と類似していることから固相反応によって GN とシアヌル酸が生成していることが考えられる。シアヌル酸は分子間の相互作用によって 700 cm^{-1} のピークが低波数側にシフトすることが報告⁷⁾されている。 FOX-12 の $190\text{ }^{\circ}\text{C}$ ($1\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$)の 700 cm^{-1} のラマンシフトがシアヌル酸と比較して低波数側にシフトしているのは、シアヌル酸が固相間で相互作用しているためだと考えられる。 GN のグアニジウムイオン、硝酸イオンは FOX-12 のそれぞれのカチオン、アニオンから生成したと推測される。シアヌル酸については、 FOX-12 の分解生成物とされる尿素やシアヌ酸³⁾からの生成と考えられる。



第4図 DSC 測定時における FOX-12 および硝酸グアニジン、シアヌル酸のラマンスペクトル

また、199 °C(8 °C min⁻¹)では170 °CのFOX-12のラマンスペクトルが観測されていることから、未反応のFOX-12が存在していることが分かる。一方で、約1000, 1050 cm⁻¹に170 °Cでは観測されなかった新たなピークが出現していることから、8 °C min⁻¹の測定においても硝酸グアニジンの固相反応での生成が考えられた。このことから、その場観察における200 °Cの液相の形成および気泡生成は213 °Cに融点を有する硝酸グアニジンに由来するものだと推察される。融点よりも低い温度で液相を形成した理由としてはFOX-12との共融による融点降下が考えられる。199 °C (8 °C min⁻¹)においては、190 °C (1 °C min⁻¹)と比較してシアヌル酸に由来するピークが顕著に観測されなかったことから、8 °C min⁻¹の昇温測定におけるシアヌル酸の生成割合は低速昇温時と比較して少ないことが示唆された。

以上の結果より、FOX-12は昇温速度によって発熱挙動が変化し、昇温速度が比較的速い場合は、分解過程で生成する硝酸グアニジンに由来する液相および気泡生成が起因した急峻な発熱を示すことが分かった。また、昇温速度が遅い場合は、硝酸グアニジンとともにシアヌル酸を生成し、シアヌル酸を生成する反応経路、反応割合が緩やかな発熱を示すことに関与していることが考えられた。

4. 結 論

本検討ではFOX-12の凝縮相反応解析を目的として、DSCとその場観察およびラマン分光分析の複合測定を行った。その結果、昇温速度によって反応挙動が異なり、低速昇温の場合には固相反応のみで緩やかな発熱だったのに対し、高速昇温測定時には急峻な発熱を示し、その直前には液相および気泡が生成していることが分かった。さらに、DSC/ラマン分光分析の結果から、液相と気泡形成は分解過程で生じる硝酸グアニジンによるものであると考えられた。

参 考 文 献

- 1) Östmark, H., Bemm, U., Bergman, H., Langlet, A.: N-Guanylurea-Dinitramide: a New Energetic Material with Low Sensitivity for Propellants and Explosives Applications, *Thermochim. Acta.*, **384** (2002), pp. 253-259.
- 2) Li, C., Ma, F., Sun, J., Sui, H., Yu, Q., Zhao, L., Yin, Y.: Thermal Hazard Evaluation of N-Guanylurea Dinitramide (GUDN) by using Kinetic-based Simulation Approach, *J. Therm. Anal. Calorim.*: **141** (2020), pp. 905-913.
- 3) Santhosh, G., Soumyamol, P.B., Sreejith, M., Reshmi, S.: Isoconversional Approach for The Non-isothermal Decomposition Kinetics of Guanylurea Dinitramide (GUDN), *Thermochim. Acta.*, **632** (2016), pp. 46-51.
- 4) Santhosh, G., Tien, R.P.C., Ghee, A.H.: Thermal decomposition Kinetics of Ammonium Dinitramide-Guanylurea Dinitramide Mixture Analyzed by Isoconversional Methods, *Thermochim. Acta.*, **480** (2008), pp. 43-48.
- 5) Qi, Z.F., Pei, C., An, Y.H., Li, G.S., Zu, H.R., Zhen, S.Q.: Thermochemical Properties and Non-isothermal Decomposition Reaction Kinetics of N-Guanylurea Dinitramide (GUDN), *Chinese J. Chem.*, **22** (2004), pp. 136-141.
- 6) Huang, Q., Jin, B., Guo, Z., Luo, L., Chu, S., Peng, R.: Isothermal Decomposition and Mechanism of N-Guanylurea Dinitramide, *J. Therm. Anal. Calorim.*, (2020), doi: 10.1007/s10973-020-10333-6.
- 7) He, L., Liu, Y., Lin, M., Awika, J., Ledoux, D.R., Li, H., Mustapha, A.: A New Approach to Measure Melamine, Cyanuric Acid, and Melamine Cyanurate using Surface Enhanced Raman Spectroscopy Coupled with Gold Nanosubstrates, *Sensing and Instrumentation for Food Quality and Safety*, **2** (2008), pp. 66-71.