

HNFの理化学特性

阿南 敏行*, 原田 忠昌*

分子内にニトロ基を多量に有するヒドラジウムニトロフォルメート(以下HNFという)は、従来の推進薬の酸化剤、過塩素酸アンモニウムに代わるものとして、近年欧州などで研究され始めた酸化剤物質である。

本研究では、このHNFの構造および理化学特性を明らかにすると共に、推進薬としての使用を検討した。

1. 緒言

現在、推進薬の酸化剤は過塩素酸アンモニウム、硝酸アンモニウム、 $-NNO_2$ 結合を有するニトラミン化合物(RDX, HMXなど)が広く用いられている。過塩素酸アンモニウムは、推進薬としての燃焼性能を幅広く保持することや、機械的物性にも優れた点を持つので最も多く使用されている。しかし、分子内に塩素を有するため、燃焼ガス中に発生する塩化水素によって環境汚染を引き起こしたり、あるいは酸性ミストによる煙を発生し軍事上の秘匿性に大きな問題がある。硝酸アンモニウムは前述した問題はないが燃焼性能の点で、過塩素酸アンモニウムに比べてかなり劣り、且つ吸湿性が高く、さらに結晶転移点をもつことから機械的物性に対して改良が必要である。ニトラミン化合物は、高エネルギーではあるが、燃焼速度が低く、また圧力指数も大きいという欠点をもっている。

このような点から現在新しい酸化剤、例えばHNF, ADN(アンモニウムジナイトレート)、キューバンのニトロ化物、カゴ型ニトラミンなどの合成および利用の研究が盛んに行われている^{1)~3)}。

ここで、HNFと従来の酸化剤を用いた推進薬の圧力7MPaにおける理論比推力を比較した結果を図1に示す。理論計算には、JANAF熱化学表を基本としたNASA SP-273, 1971(Gordon, S. and McBride, B. J.)を用い、ノズル内での膨張過程においては凍結平衡を仮定した。従来の酸化剤を用いた推進薬に比べ、HNF系推進薬は最も比推力が大きいことが判る。

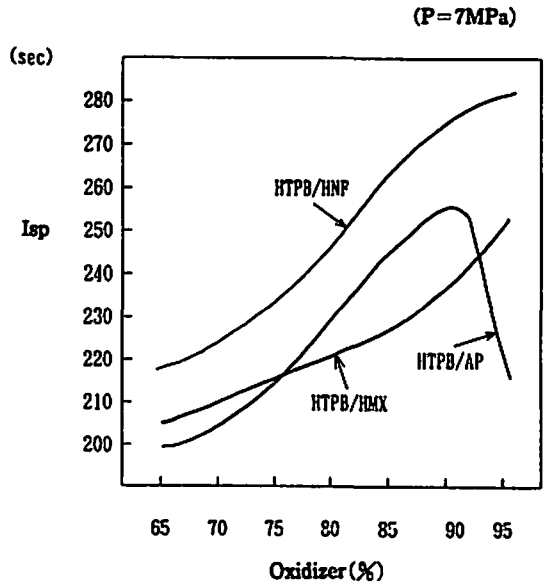


Fig. 1 Theoretical rocket performance of composite propellants

このように、燃焼性能の観点からも有用な酸化剤であると言える。

2. 実験方法

2.1 合成HNF

今回用いたHNFは、細谷火工株式会社⁴⁾で合成された平均粒径約40 μ のものである。

2.2 構造解析

2.2.1 IRおよび元素分析

合成HNFのIR分析には、日本分光工業社製FT-IRを、元素分析には、Heraeus社製元素分析装置を用いた。

2.2.2 酸分解による分析

HNFは、図2に示すようにヒドラジンとトリニト

1995年2月6日受理

*旭化成工業(株)化学研究所プロペラントグループ
〒870-03 大分県大分市大字里 2620番地
TEL 0975-92-2340
FAX 0975-92-9603

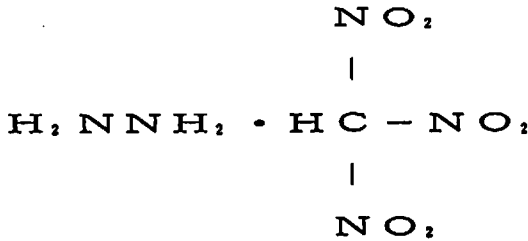


Fig. 2 Structure of HNF

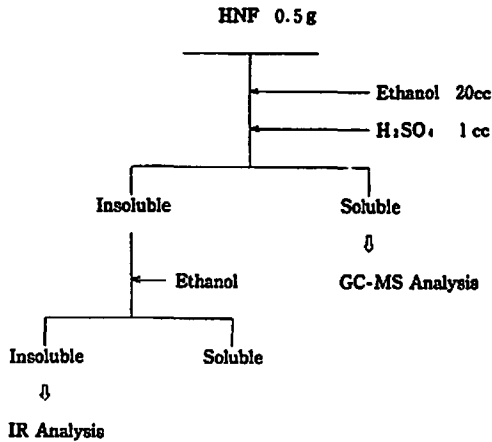


Fig. 3 Flow chart for analysis

ロメタンとの塩であり、標準物質としては存在しないため、それぞれの構造を解析することにより構造決定を行った。図3は、各成分に分離する方法を示したもので、硫酸を用いてエタノールに可溶のニトロメタンと硫酸ヒドラジドに分離した。尚、ガスクロマトグラフ (GC) 装置は、Yokogawa製HP5890で、カラムはGC Sciences Inc.製TC-1(0.25mmφ×60m)を用い、50~200℃で昇温分析法によった。また、質量分析 (MS) はYokogawa製HP5972の四重極型質量分析装置を用いた。

2.3 理化学特性

理化学特性として、密度、燃焼熱について測定した。密度は、東芝ベックマン(株)製空気比較式比重計、燃焼熱は島津製作所製熱研式自動ボンベ熱量計をそれぞれ用いた。また、理学製TG-DTA装置により熱的性質を調べた。

さらに、HNFの吸湿性、および一般溶剤に対する溶解性についても実験を行った。

2.4 取扱感度

HNFの摩擦感度、落錫感度、発火点および雷管起爆感度試験などの取扱感度について実験を行った。尚、試験方法はJIS K4810 および火薬学会規格に従って行った。

Table 1 Propellant formulation

Binder				HNF
HTPB	IPDI	Bonding agent	Plasticizer	
19.0	1.5	0.7	3.8	75

HTPB/OH=0.9^{eq.}

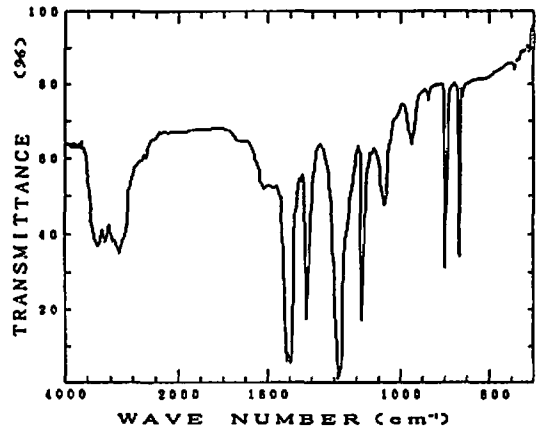


Fig. 4 IR spectrum of HNF

2.5 推進薬としての評価

バインダーとしては、現在広く使用されている末端水酸基ポリブタジエン (以下HTPBという) をイソホロンジイソシアネート (IPDI) で硬化したポリウレタンを用いた。

推進薬の評価を行う前に、このイソシアネートとHNFとの反応性を調べた。推進薬の組成を表1に示す。推進薬はバインダーとHNFを混合したのち、60℃にて7日間加熱硬化させ製造した。評価法としては、硬化性、取扱感度および熱的性質について行った。

3. 結果および考察

3.1 構造解析

3.1.1 IRおよび元素分析

まず図4に示すIRスペクトルには2900~3400cm⁻¹付近にNHの伸縮振動、また1500および1280cm⁻¹にNO₂の伸縮振動、700~800cm⁻¹にC-Nの伸縮振動がそれぞれ認められた。

また、元素分析の結果を表2に示す。実測値が理論値と良く一致していることが判る。

3.1.2 酸分解による分析

エタノール不溶分の白色粉末について、IR分析を行った。その結果、図5に示すIRスペクトルには2500~3500cm⁻¹にNHの伸縮振動、1000~1200cm⁻¹にSO₄²⁻に起因する伸縮振動がそれぞれ見られ、硫

Table 2 Elemental Analysis of HNF (%)

	C	H	N
Theoretical Value	6.56	2.73	38.25
Experimental Value	6.74	2.84	37.68

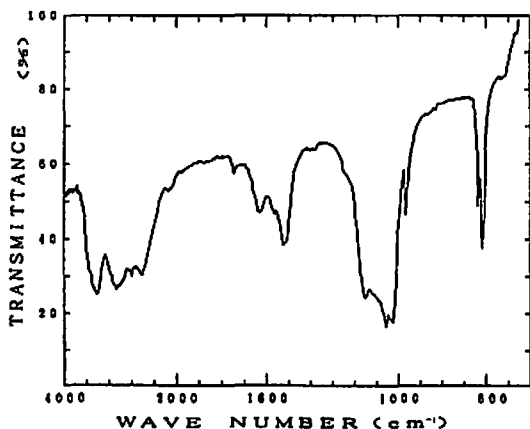


Fig. 5 IR spectrum of insoluble contents in ethanol

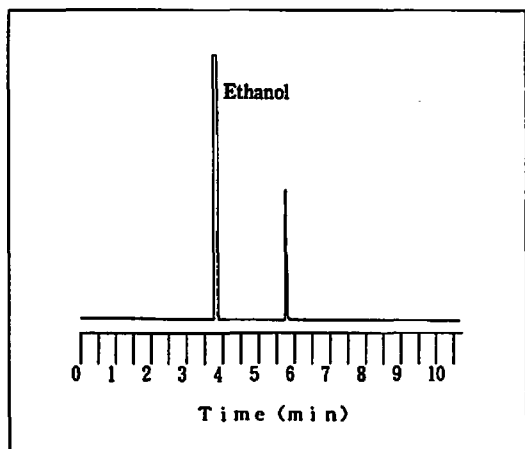


Fig. 6 Gas chromatogram of soluble contents in ethanol

酸ヒドラジドの標準スペクトル⁶⁾に完全に一致した。また、エタノール可溶分についてGC分析を行った。その結果図6に示すガスクロマトグラムには、溶媒であるエタノールの他に1本のピークが認められた。このピークについて、MS分析を行い同定を試みた。EI法⁷⁾(electron impact:電子衝撃法)で測定して得られたMSスペクトル図7には、NO^[30], NO^[46]のフラグメントピークが見られるが、トリニトロメタンの分子イオンピーク[151]は認められなかった。これは、EI法のイオン化エネルギーが大きいためトリニトロメタンの分解に至ったものと推定される。

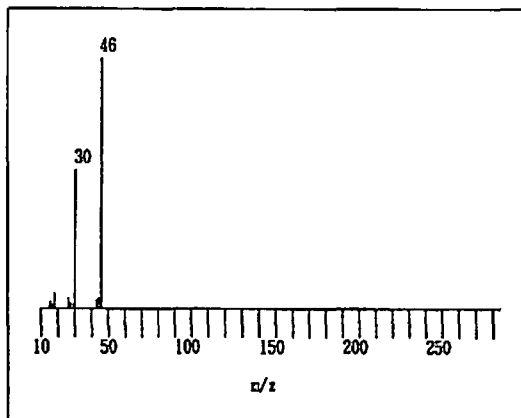


Fig. 7 Mass spectrum of soluble contents in ethanol(EI Method)

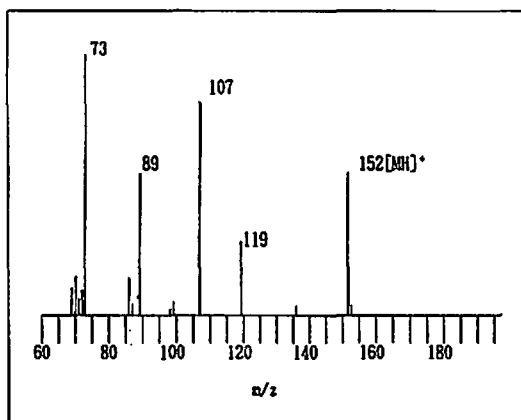
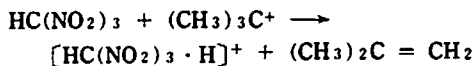


Fig. 8 Mass spectrum of soluble contents in ethanol(CI Method)

そこで、イオン化が比較的マイルドなCI法⁷⁾(chemical ionization:化学イオン化法)により、MS測定を行った。CI法は、反応ガスを一旦イオン化させ、そのイオンを試料分子に衝突させ、主に分子イオンピークを生成させる方法である。ここで、反応ガスとしてイソブタンを用いた場合について以下に示す。



その結果、得られたMSスペクトル図8には、試料の分子量Mに水素(H)を付加しイオン化した時の分子量[MH]⁺が152に認められることから、トリニトロメタンであることが確認された。

以上の構造解析の結果、今回合成されたHNFは図2の構造であることが証明された。

3.2 理化学特性

Table 3 Physicochemical properties of HNF

Density	1.83 g/cc (at 20°C)
Heat of combustion	6.14 kJ/g
TDTA	130°C

TDTA: Onset temperature

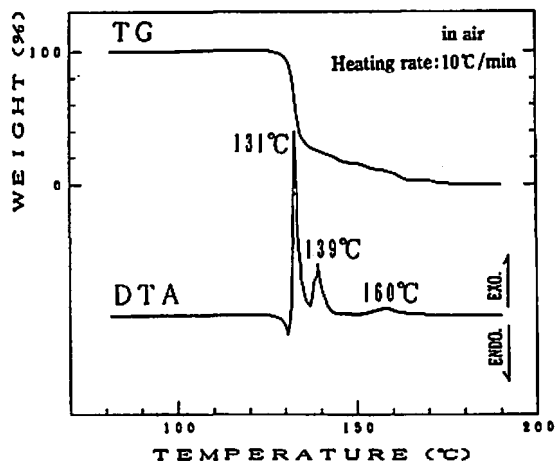


Fig. 9 DTA and TG results of HNF

HNFの密度、燃焼熱および熱分析の結果を表3に示す。TG-DTA曲線を図9に示す。131°Cに激しい発熱を伴った大きい重量減少、139°Cに中程度の発熱を伴った分解の後、160°Cに僅かな発熱を伴った比較的緩やかな分解が認められる。

各分解におけるTGの重量減少から、第1段階はニトロ基3個が放出される反応(約75%減少)、第2段階はトリニトロメタンの部分、第3段階はヒドラジンが分解する過程と推定される。

また、室温20°C、相対湿度40~80%の雰囲気でのHNFの吸湿性および溶解性について、図10および表4に示す。まず、吸湿性については相対湿度80%120時間放置した場合でも僅か0.3%の吸湿であった。溶解性実験で、アセトンはHNFとの反応が認められ、分解物のIRから、ヒドラジンのNH₂とアセトンのC=Oが反応し、(CH₃)₂C=N-N=C(CH₃)₂が生成することが判明した。従って、HNFのケトン系化合物との接触は、注意が必要である。

3.3 取扱感度

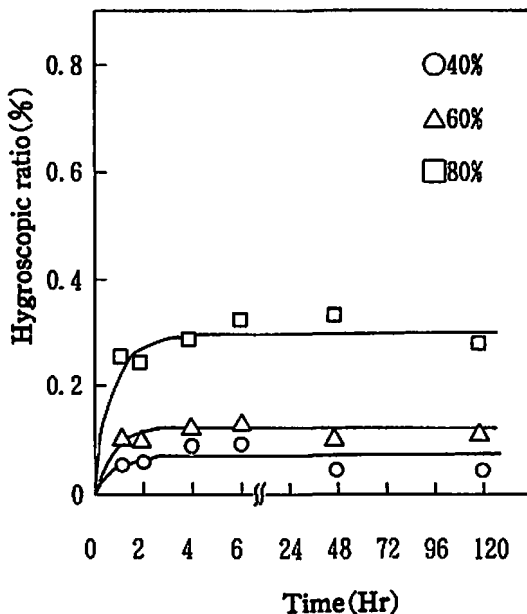


Fig. 10 Hygroscopic characteristics of HNF

Table 5 Evaluation for safety of HNF

Friction sensitivity	class 3
Impact sensitivity	class 3
Ignition temperature	154°C
Detonation test	Det.

HNF単体の感度試験結果を表5に示す。摩擦および落槌感度はいずれも3級であり、また、塩ビ管ケースを用いた雷管起爆感度試験においては完爆することから、爆薬としての取扱いが必要である。

また、クルップ式4秒待ち発火点試験で求めた発火点は、154°Cであり、従来の酸化剤に比べかなり低いことが判った。

3.4 推進薬としての評価

3.4.1 イソシアネートとの反応性

イソシアネートとしては、現在最も広く使用されているイソホロンジイソシアネート(以下IPDIという)を用い、HNFとの反応性を調べた。試料は、HNFとIPDIを当モル比で混合したものを、KBr板にサンド

Table 4 Solubility of HNF

Water	Methanol	Ethanol	Ethyl acetate	Aceton
Readily soluble	Readily soluble	Soluble	Partially Soluble	Reaction

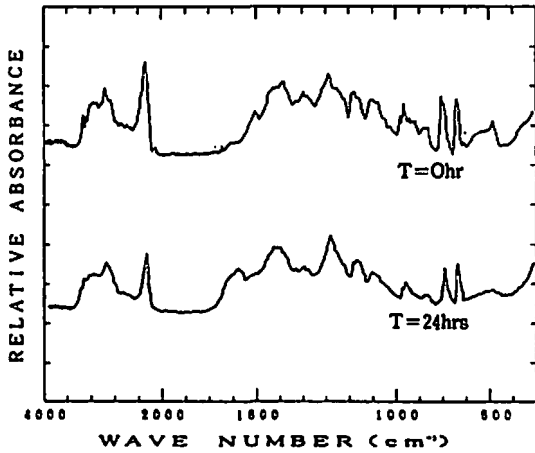


Fig. 11 IR spectra of HNF/IPDI

イッチした。混合直後および60℃加熱4時間、24時間経過後それぞれIR測定を行った。一例として、混合直後と加熱24時間後のIRスペクトルを図11に示す。

その結果、2250 cm^{-1} のN=C=Oの特性吸収が経時と共に減少し、新たに1660 cm^{-1} にウレアと思われるC=Oの伸縮振動の吸収が見られることから、HNF中のNH₂とIPDIのNCOが反応したものと推定された。また、当量比で反応させたが2250 cm^{-1} のN=C=Oの吸収および2900~3400 cm^{-1} のNH₂の吸収が、1280 cm^{-1} のNO₂の吸収に比べて約半分に減少していることから、HNFのNH₂の約半分がIPDIのN=C=Oと反応しているものと考えられた。この反応に要するNCOをバインダー製造時に余分に加える必要がある。またイソシアネートと反応したHNFからは、酸性、酸化性の強いトリニトロメタンが生成している可能性がある。

3.4.2 推進薬評価

1) 硬化状態

60℃7日間硬化させたものは、硬化前の淡黄色から茶褐色に変化していた。硬化後は、ゴム弾性を有することから、バインダー中のNCOは殆どHTPBと反応していると考えられる。従来HTPBバインダーでは、NCO/OHが0.8当量比まではゴム弾性を有する硬化物ができる点から考えて、HTPBのOHの少なくとも0.8当量分は反応しているものと推定され、従ってHNFと反応したNCOは加えた残りのNCOの0.1当量以下であろうと考えられる。これは、IPDI単独との試験結果と差があるが、HNFのバインダーへの溶解度の差と考えられる。

この推進薬0.5gを室温で貯蔵試験したところ、42日目まで自然発火した。従って、HTPBバインダーは室温でHNFと反応性があると考えられ、HNFを推進薬

Table 6 Evaluation for safety of HNF propellant

Friction sensitivity	Curing time 0day	class 4
	Curing time 7day	class 5
Impact sensitivity	Curing time 0day	class 8
	Curing time 7day	class 5
Ignition temperature		209℃

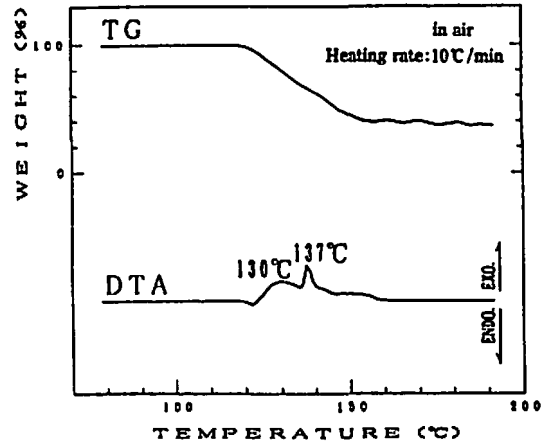


Fig. 12 DTA and TG results of HNF propellant

の酸化剤として使う場合、バインダーの選定に注意を要する。

2) 取扱感度

推進薬の硬化前後における摩擦、落つい感度試験を行った結果を表6に示す。バインダーと混合し推進薬にすることにより、HNF単体に比べ、感度は鈍化され、通常のコンポジット推進薬級の感度を示した。発火点については、209℃で単体に比べ約50℃高くなった。TG-DTA曲線を図12に示す。DTAの結果で分解開始温度は約10℃低い119℃であり、重量減少を伴う発熱ピークは単体に比べ緩やかになった。

4. 結論

本研究で得られた結果をまとめると

- 1) 合成HNFの構造は、IR、元素分析および酸分解法により確認することができた。
- 2) HNFは、取扱感度は極めて高く、起爆感度試験において完爆することから、爆薬としての取扱いが必要である。但し、推進薬にした場合は通常の取扱感度となる。
- 3) HNFは、3段階の熱分解過程を有し、第1段階はニトロ基3個が放出される反応、第2段階はトリニトロメタンの残りの部分、第3段階はヒドラジ

ンの分解する過程であった。

- 4) 推進薬として用いる場合には、バインダーとの反応性があること、HNFの分解開始温度が低いことおよび通常のHTPBバインダーとの混合物が室温放置で自然発火することなどを考慮し、さらに検討が必要と考えられる。

謝 辞

本研究にあたり貴重な御指導、御助言をいただいた防衛庁技術研究本部第三研究所久保田所長に厚く御礼申し上げます。

参考文献

- 1) Robert J. Doyle, Jr, *Org. Mass Spectrom*, **28**, 83 (1993)
- 2) T. P. Russell and P. J. Miller, *J. Phys. chem.* **97**,

1993 (1993)

- 3) M. D. Pace, *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.* **296**, 53 (1993)
- 4) 恩田敏男, 波多野日出男, 椎野和夫, 木滑清一, 工業火薬協会秋季研究発表講演会要旨集, 17~18, 1993.
- 5) 阿南敏行, 原田忠昌, 工業火薬協会秋季研究発表講演要旨集, 71~72, 1993.
- 6) Charles J. Pouchert, *The Aldrich of FT-IR Spectra*, **2**, 1228.
- 7) 泉 美治, 小川雅彌, 加藤俊二, 塩川二郎, 芝哲夫監修, 「機器分析のてびき」第1集, 化学同人, 77~79, 1980.

Physical and chemical properties of HNF

by Toshiyuki ANAN* and Tadamasu HARADA*

Hydrazinium Nitroformate(HNF) has been recently studied in foreign countries as the oxidizer of the propellants and explosives in order to improve the burning characteristics of them. HNF has three nitro groups with much energy in a molecule and is a halogen-free compound in contrast with ammonium perchlorate(AP).

In the paper, chemical structures of the obtained HNF were confirmed by the analysis of infrared spectra, mass spectra and gas chromatogram. Furthermore, physical properties(e. g. solubilities to several solvents, density and hygroscopicity), thermal decomposition properties and impact sensitivities of HNF were discussed. Finally, small amount of HNF/HTPB propellants was prepared and evaluated for the practical use.

The conclusions are as follows: HNF was ①more sensitive than AP, ②detonated by detonator, and ③decomposed with three step above 131 °C. HNF/HTPB propellant ignited spontaneously during aging at room temperature.

(*Propellant Group, Propellants and Explosives Division, Asahi Chemical Industry Co., Ltd. 2620 Oaza-sato, Oita-city, Oita 870-03, Japan)