

HNF (Hydrazinium Nitroformate) の諸特性値

波多野日出男*, 恩田敏男*, 椎野和夫*

Hydrazinium nitroformate (以後 HNF と略記) は分子内にハロゲンを含まず、有効酸素量が多いので無煙で高性能な固体推進薬用の酸化剤として有望視されている。

本報には従来の針状結晶の外に粒状結晶をも合成し、それらの物理化学的特性及び感度が述べてある。

1. 緒言

固体ロケット推進薬は、固体酸化剤を高分子バインダーで固めたコンポジット推進薬と、ニトロセルロース (NC) 及びニトログリセリン (NG) を主成分とするダブルベース推進薬に大別される。現在、コンポジット推進薬の固体酸化剤は過塩素酸アンモニウム (AP) が主流であるが、成分に塩素を含むために燃焼時の生成ガスに塩素水素が含まれ、これが有煙性の原因となっている。そして環境上の観点からもよりクリーンな固体酸化剤が望まれる。

このような事情を背景に既存の硝酸アンモニウム (AN) の高性能化を図る研究が推進される等の対策と相俟って、新規高エネルギー物質の研究開発が欧米各国で行われている。それらの中で、特に有力な候補の1つが HNF である。

HNF は式 $N_2H_5 \cdot C(NO_2)_3$ で判る通り、発煙を誘起するハロゲンを含んでいない。又、酸素バランスは +13.1% と、有効酸素成分が多い事から現用固体推進薬の無煙化及び比推力を著しく増大させる事が可能である。しかしながら、HNF の物理化学的特性については詳細な報告がなく、実用化までに解明すべき項目が多い物質である。

HNF に関する研究は米国及びヨーロッパ、特にオランダにおいて盛んに行われているが^{1)~3)}、十分なデータが発表されていない。著者らは独自の方法で HNF を合成し、その物理化学的特性についてデータを得たので、今回その一端を発表する。

2. 実験

2.1 使用薬品

HNF 合成に使用した薬品は次の通りである。

無水酢酸は和光純薬工業(株)製試薬特級を、焼成した酢酸ナトリウム上で還流し、精製したものを使用した。発煙硝酸 (試薬特級)、水酸化カリウム (試薬特級)、ジエチルエーテル (試薬特級)、抱水ヒドラジン (試薬特級)、グリセリン (試薬特級)、硫酸 (試薬 I 級)、メチルアルコール (試薬特級) はそのまま使用した (いずれも和光純薬工業(株)製)。

2.2 使用機器

熱分析にはリガク(株)製 PTC-10A を、IR 吸収スペクトルには(株)島津製作所製赤外分光光度計 IR-408 を、元素分析には(株)柳本製作所製ヤナコ MT-3 をそれぞれ使用した。

2.3 HNF の合成

HNF は黄色い結晶性化合物であって、構造的にはヒドラジンとトリニトロメタン (ニトロフォルム) の付加化合物であり、この両者を適当な条件下で混合すれば容易に得る事が出来る。ただし、一方の原料であるヒドラジンは現在工業的規模で製造されているので問題はないが、他の原料であるトリニトロメタンは容易には入手出来ない。かつては、このトリニトロメタンを大量に製造する試みがなされたが、爆発事故が何回か発生して製造が中止されてしまった。そこで、従来の大量生産とは異なる方法を採用した。即ち、無水酢酸と発煙硝酸を出発原料とし、テトラニトロメタン^{4),5)} を經由してトリニトロメタン⁶⁾ を合成し、最終的に HNF へ至る方法である。

採用した合成手順を反応式で示すと次のようになる:

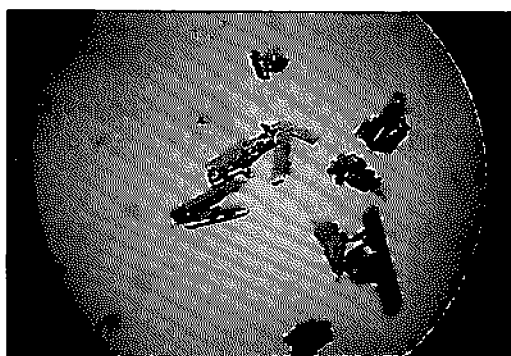
1995年3月17日受理

*細谷火工株式会社 技術開発センター

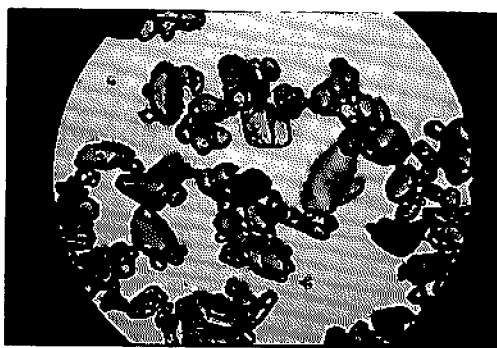
〒197 東京都秋川市菅生大沢 1847

TEL 0425-59-2578

FAX 0425-59-2413



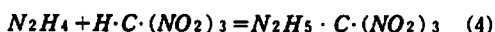
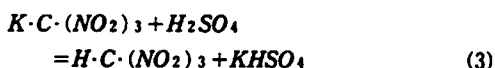
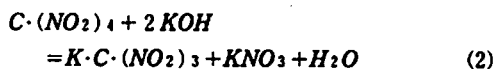
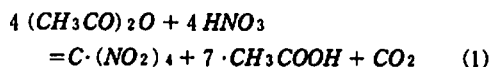
(a) needle type



(b) granular type

100 μm

Fig. 1 Micrograph of HNF



各工程を簡単に説明すると下記ようになる。

温度を25~30℃に制御しながら精製した無水酢酸へ発煙硝酸(比重1.52)を滴下して、反応を終結させてから、水洗を繰り返してテトラニトロメタンを得る[反応(1)]。

グリセリン存在下で水酸化カリウム水溶液にテトラニトロメタンを加え激しく攪拌すると黄色いトリニトロメタン・カリウム塩が析出する[反応(2)]。

攪拌している希硫酸中にトリニトロメタン・カリウム塩を投入して、生成したトリニトロメタン[反応(3)]をエーテルで抽出する。

トリニトロメタンのエーテル溶液を蒸留により濃縮し、冷却下にヒドラジンと混合してHNFとする[反応(4)]。(全工程の収率約30%)

生成物の中で、テトラニトロメタンは毒性の強い物質であり、トリニトロメタン・カリウム塩は自然発火の恐れがある。かつ、トリニトロメタンは危険性の高い化合物である。従ってこれらのものは純粋な単品として取り扱う事は、衛生上、及び災害防止上から回避しなければならず、水或いは有機溶媒で濡らした湿潤状態で手早く処理する必要がある。

HNFの形状に関しては、合成時の条件によって針状結晶と粒状結晶との2種類を得る事が可能である。

Table 1 Elemental analysis of HNF(Wt%)

Elements	Experimental	Theoretical
C	6.68 (0.12)	6.56
H	2.65 (-0.10)	2.75
N	38.24 (-0.01)	38.25

抱水ヒドラジンのメタノール溶液に氷-水冷却下で濃縮トリニトロメタン-ジエチルエーテル溶液を攪拌しながら滴下すると針状の結晶を得る。一方、0℃~15℃の間を温度昇降を行いながら濃縮トリニトロメタン-ジエチルエーテル溶液を滴下すると粒状の結晶を得る。前者は直径10~50μm、長さ50~200μm(平均30×100μm)であり、後者は直径20~200μm(平均80μm)である。酸化剤として利用する立場からすれば、当然粒状結晶の方が作業性に優れている。Fig. 1にそれらの代表例を示す。

2.4 分析ならびに各種物性測定とその結果

HNFの元素分析の結果はTab.1のように理論値と略一致した値を示している。

赤外線吸収スペクトル(Fig.2)は、波数3000cm⁻¹付近にN-H伸縮振動に基づく吸収が、そして波数1500cm⁻¹及び1300cm⁻¹付近にニトロ基の伸縮振動による強い吸収が認められる。

Fig.3にTG-DTA曲線を示す。130~140℃にかけて特徴ある複数の発熱ピークが認められる。これはHNF構造のニトロ基が段階的に順次分解して行くためと思われる。

Tab.2は融点、密度、真空安定度試験並びに燃焼熱等の測定結果を示したものである。真空安定度試験は生成するガス量で当該品の安定性を見るものである

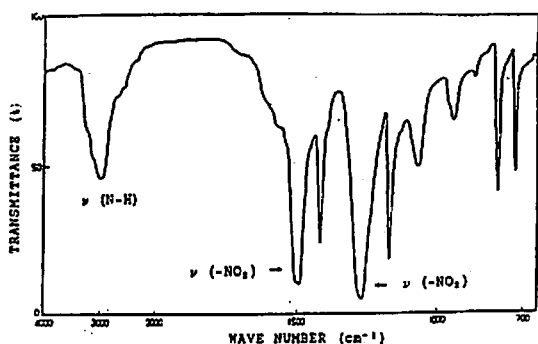


Fig. 2 Infrared spectrum of HNF

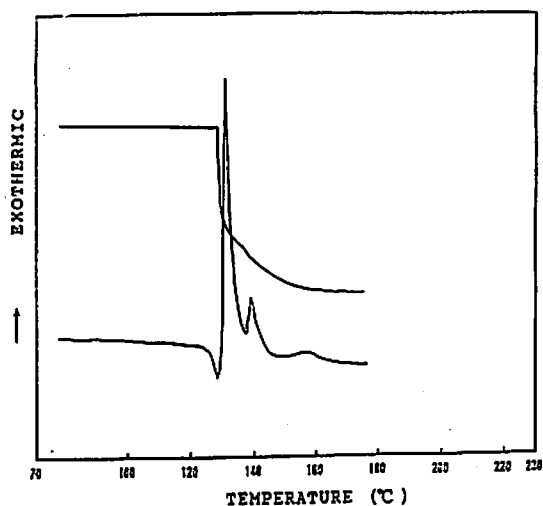


Fig. 3 Typical TG-DTA curve of HNF

が、HNF の場合 5 ml/g 以下であれば実用性があると言われている¹⁾。従って表に示した数値であれば十分使用に供し得るものであり、元素分析の結果を反映しているものと思われる。燃焼熱はボンブ式熱量計で測定したものである。

Tab. 3 は 20°C におけるいくつかの有機溶剤 100 g に対する HNF の溶解量を示したものである。アセト

Table 2 Properties of HNF

Property	Present study
Melting point, °C	119-121
Crystl density, g/ml	1.857
Vacuum stability 48hrs at 60°C, ml/g	0.248
Tdsc, °C	120-124
Heat of combustion, J/g	5.687

Table 3 Solubility of HNF in organic solvents (g in 100 g of solvent)

Solvents	Present study
Benzene	0.01
Methanol	22.28
Ethanol	5.98
2-Propanol	1.14
Chloroform	0.01
Ethyl acetate	1.12
Water	112.21

ン中ではケトンヒドラゾンを生成するため混合媒体としては不适当である。

吸湿性は殆ど認められないが、昇華性があり、60°C に保持した場合、3 週間で 1.5% の減量を観測した。

次に HNF を取り扱うにあたり非常に重要な各種感度について調べた。試験は結晶形状の異なる 2 種類の HNF 試料について行った。Tab. 4 には比較として RDX, HMX も掲げてある。落錘、落球及び電気火花感度試験は Dixon の昇降法⁷⁾ に従って行い、50% 爆点に対するエネルギー値を示してある。更に落球感度試験では間接及び直接打撃法の 2 通りの試験法を試みた。施行回数はいずれの場合も 50 回である。

HNF の形状の違いがどの様に感度に影響するかを見ると、摩擦感度試験、電気火花感度試験では共に差

Table 4 Results of sensitivity test

	HNF		RDX	HMX
	needle	granular		
Friction test ⁸⁾	class 3	class 3	class 5	class 6
Drop hammer test	24.67	11.59	27.55	34.69
Drop ball test (Indirect)	2.75	4.43	>4.70	>4.70
(Direct)	0.25	0.47	0.48	0.49
Electrostatic spark test	1.17	1.81	0.65	2.55

Values are E₅₀ (J)

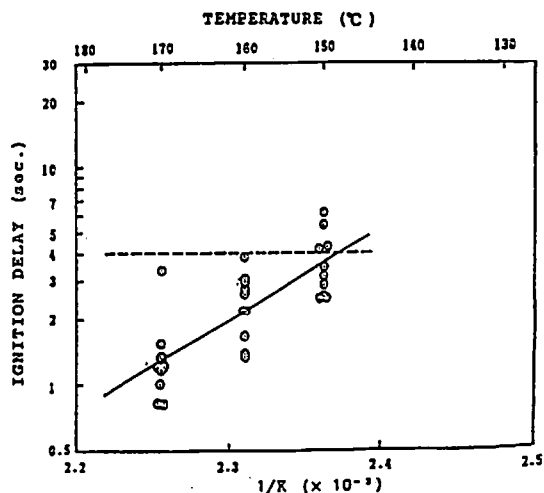


Fig. 4 Measurement of ignition delay

は認められない。落錘感度試験では粒状タイプが針状タイプに比べて鋭感な値を示したが、落球感度では逆の結果が出ている。しかし、各々の場合、その差は僅少なので、総合的には形状による感度は略同程度であると見做して良いと思われる。

HNF と RDX 及び HMX との比較では、摩擦感度は明かに HNF の方が鋭感ではあるが、落錘、落球、電気火花感度試験では序列の傾向がみられない。全般的に見て HNF の方が RDX 及び HMX よりも感度が高いようである。

また、落錘感度試験及び電気火花感度試験で完爆の場合は激しい大きな爆音を発生して威力が大きい事を示唆しているので、HNF の取り扱いには細心の注意が必要である。

次に発火点試験を行い 150, 160, 170℃ の温度に於ける発火待ち時間を測定した。Fig. 4 は発火待ち時間と温度の関係を示したもので、得られたデータから最小自乗法により待ち時間 4 秒で発火する温度を求めると 148℃ となる。

3. 結 論

HNF を合成し、その各種物性を測定したところ次の結論を得た。

- (1) 従来 HNF は針状結晶としてのみ発表されていたが、生成時の条件次第では粒状結晶も得られる。この両者の感度には差が殆ど見られなかった。
- (2) 一般的にみて HNF は RDX 及び HMX よりも高感度の模様である。
- (3) 感度測定の際、HNF の威力は大きい事が示唆されたので取り扱いには細心の注意を必要とする。

謝 辞

本研究実施に当たり多大の御指導と御支援を戴いた防衛庁技術研究本部第 3 研究所所長久保田浪之介技官及び日産自動車(株)宇宙航空事業部研究開発センター鈴木茂第 1 研究課課長に謝意を表します。

文 献

- 1) J.M.Mul, G.M.H.J.L.Gadiot, J.J.Meulenbrugge, P.A.O.G.Korting, A.J.Schnorhk and H.F.R.Schöyer, AIAA, 28th Joint Propulsion Conference, July, 1992, Nashville, TN
- 2) G.M.H.J.L.Gadiot, J.M.Mul, J.J.Meulenbrugge, P.A.O.G.Korting, A.J.Schnorhk and H.F.R.Schöyer, IAF 43th CONGRESS OF THE INTERNATIONAL ASTRONAUTICAL FEDERATION, August, 1992, Washington, DC
- 3) J.M.Mul, P.A.O.G.Korting, and H.F.R.Schöyer, ESA Journal, 14, 253 (1990)
- 4) F.D.Chattaway, Chem. News, 102, 307 (1910)
- 5) F.D.Chattaway, J.Chem. Soc., 97, 2099 (1910)
- 6) A.K.Macbeth and W.B.Orr, J.Chem. Soc., p.542 (1932)
- 7) W.J.Dixon, J.Amer. Statis. Assoc., 43, 109(1948)
- 8) 工業火薬協会規格 ES-22

Properties of HNF (hydrazinium nitroformate)

by Hideo HATANO*, Toshio ONDA*, Kazuo SHIINO*

HNF can be used as an excellent oxidizer for high performance solid propellants because it has much available oxygen. Furthermore, smokeless propellants can be manufactured with HNF since this has no halogen in the molecule.

In this study, granular crystal of HNF has been synthesized as well as needle one. Moreover, many basic data about HNF such as physico-chemical properties and sensitivities are presented.

(*Technology Development Center, Hosoya Kako Co., Ltd. 1847 Osawa, Sugao, Akigawa, Tokyo 197, Japan)
