

アンモニウムジニトラミドの熱分解特性(第1報)

滝下幸男*, 寺本康博*

塩素を含まない新高エネルギー酸化剤であるアンモニウムジニトラミド(ADN)について、熱分解反応の機構を解明するため、示差熱分析・熱重量分析(DTA/TG)および質量分析計による測定を行い、以下の知見を得た。

DTA/TG測定結果から、ADNの分解の活性化エネルギーは、分解の初期では110 kJ/mole、分解の終期では150 kJ/moleと求められた。熱分解ガスの質量分析の結果から、ADNとしては、92℃での融解後、 NO_2 、 NH_2OH 、 NH_3 を発生して分解する。

1. 緒言

現在、固体推進薬の酸化剤は、防衛用、宇宙用ともに過塩素酸アンモニウム NH_4ClO_4 (AP)が主流である。APは分子内に酸素を多く含み、製造性及び価格の面から見ても優れた酸化剤である。しかし、分子内に塩素を含むので、AP系推進薬は多量の塩化水素ガス； HCl を発生する。例えば、スペースシャトルは打ち上げの際、2つの固体ロケットブースタから数百トンにも及ぶ HCl を放出する。近年、化石燃料の使用による酸性雨及びフロンガスによるオゾン層破壊などの環境問題が先進国を中心とする各国で議論されており、それを受けて環境に及ぼす影響の少ない推進薬組成が各国で研究開発されている。

塩素を含まない酸化剤としては硝酸アンモニウム NH_4NO_3 (AN)が古くから知られている。ANはAPより低価格で安全性が高いという利点があるが、大きな欠点は比推力が低いことである。さらに、AN系推進薬は燃焼速度がAP系推進薬より小さく、燃焼温度が低いためアルミニウムを効率的に燃焼させることができない。そのためにアルミニウムの代わりにマグネシウムを用いたAN系推進薬の研究も報告されている。また、AN系推進薬ではあるが、高エネルギー物質のアジ化ポリマーをバインダーとしANを酸化剤に用いた推進薬の燃焼特性についての報告もある。

塩素を含まない高エネルギー物質にHMX、RDX等のニトラミン化合物がある。ニトラミン系推進薬についても多くの報告があるが、燃焼特性の面等にいま

ADN AMMONIUM DINITRAMIDE

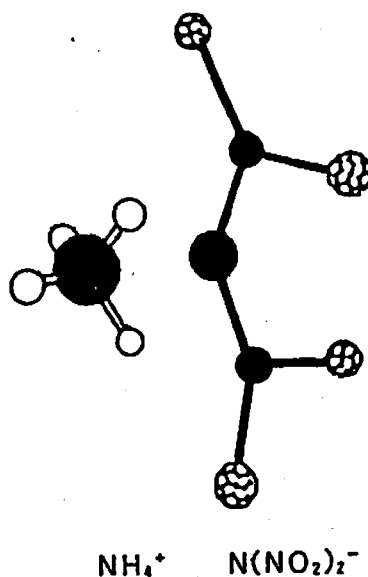


Fig. 1 Molecular structure of ADN

だ問題点は多い。

ここに、塩素を含まない新しい高エネルギー酸化剤としてアンモニウムジニトラミド $\text{NH}_4\text{N}(\text{NO}_2)_2$ (ADN)が登場した。このADNは米国のSRIにより1989年に合成され、同研究所はADNについて物質特許を取得した。

アンモニウムジニトラミド $\text{NH}_4\text{N}(\text{NO}_2)_2$ は、Fig. 1に示す構造¹⁾をした錯塩で、+の電荷を帯びたアンモニウム基と-の電荷を帯びたジニトラミド基がイオン結合しているとみなされている。

ADNの比推力はAPと同等であるといわれており、推進薬の酸化剤として、高比推力を維持したまま、秘

1996年6月26日受理

*防衛庁技術研究本部第3研究所

〒190 東京都立川市栄町1-2-10

TEL 0425-24-2411(内240)

FAX 0425-24-2432

匿性の向上(無煙化)及び無公害化の要求を同時に解決できる物質として期待されている。

しかし、わが国においては、ADNに関する研究はほとんどなされていない。ADNの固体ロケット推進薬への応用を目指すに当たって、ADN自体の熱反応性機構の解明が必要である。

そこで、本研究ではロケット推進薬化を検討するための第1段階として、ADNの熱分解特性を調べるものである。

2. 実験

2.1 試料

本研究で使用したADNは新しい合成経路²⁾により合成された細谷火工(株)製のものである。

2.2 熱分析

熱分解の様相を調べる熱分析実験は、セイコー電子工業(株)製SSC 5200シリーズ示差熱・熱重量分析装置(DTA/TG)を用いて、ヘリウム雰囲気(約200 ml/min)、昇温速度5℃~20℃/minの条件でADNの融解、熱分解温度および重量減少を測定した。1回の実験で使用した試料の重量は約2 mgである。なお、試料容器は、開放型のアルミニウム容器(直径5 mm, 高さ3 mm)を使用した。

活性化エネルギーの算出には、小沢の式を用いた。

2.3 質量分析

質量分析は(株)島津製作所製の質量分析計GCMS-QP 1100 EXを用いた。測定は、分解の経過と対応させつつ分解ガスの質量数を測定する目的のため、(株)島津製作所製の熱重量分析装置TGA-50に約2 mgのADN試料を入れ、ヘリウム雰囲気中、昇温速度10℃/minで室温から加熱し、発生した分解ガスを質量分析計のセパレータ部より質量分析計に導入するという方法により行った。イオン化電圧は70 eVであった。

3. 実験結果および考察

3.1 アンモニウムジニトラミドの熱反応性

熱分析データの一例として、Fig. 2に昇温速度10.0℃/minのDTA/TG曲線を示す。TGでは、160℃付近から重量減少が始まり、220℃付近で終了する。重量減少は1段である。DTAでは、92.3℃に吸熱ピークが見られるが、これはADNの融解によるものである。また、約160℃から210℃の間で、ADNの発熱分解が起こっている。分解発熱のピークは190.1℃である。分解発熱ピークは2段階になっている。220℃付近に吸熱ピークがあるが、この温度付近では、ADNはほとんど分解しており、重量がほとんどないことから、装置上の問題と思われる。

昇温速度を5.0℃/min, 7.0℃/min, 9.0℃/min,

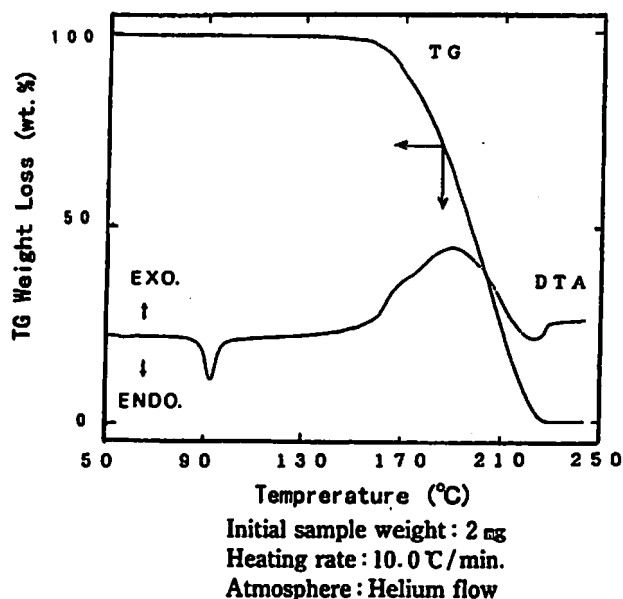


Fig. 2 Typical TG/DTA curve of ADN

12.5℃/min, 15.0℃/min, 20.0℃/minと変化させて測定した結果は、TG曲線では大きな相違はなく、ゆっくりした昇温速度の方が重量減少開始温度が低温側にシフトするという変化のみであった。DTA測定では、9.0℃/min~12.5℃/minで2段に見えていた肩状ピークが速い昇温速度では全く見られず1段となり、遅い昇温速度(5.0℃/min及び7.0℃/min)でも予想に反して1段の発熱カーブとなり、肩状ピークは現れなかった。

昇温速度 β を変化させた際の、融解による吸熱ピーク温度 T_m 、TG曲線より重量減少が開始し始めた温度 T_s (TG)、DTA曲線の分解発熱ピーク温度 T_d (DTA)およびTGで50%重量減少した温度 T_{50} (TG)のシフトをTable 1にまとめた。

Table 1のデータを「小沢プロット」し、Fig. 3に示す。

分解発熱ピーク(重量減少の観点から見れば、ほぼ30%重量減少温度に相当)温度 T_d (DTA)から得た活性化エネルギー E_a は117 kJ/moleであり、重量減少開始温度 T_s (TG)から得た活性化エネルギー E_{a1} は105 kJ/mole、50%重量減少温度 T_{50} (TG)から得た活性化エネルギー E_{a2} は151 kJ/moleであった。 E_{a1} と E_{a2} はほぼ似通った値とみなせるので、ADNの初期の分解活性化エネルギーは105~117 kJ/moleであり、平均的にみると、 ≈ 110 kJ/moleとなる。50%重量減少温度 T_{50} (TG)から得られた分解の終末期の活性化エネルギー E_{a3} は前2者より大きく終期分解反応の活性化エネルギーの値と考えられる。

アンモニウム基とのイオン結合という分子構造上の類似性が考えられる硝酸アンモニウムの分解活性化エ

Table 1 Summary of temperatures by TG/DTA analysis

| β (°C/min.) | T_m (°C) | T_d (DTA) (°C) | T_s (TG) (°C) | T_{50} (TG) (°C) |
|----------------------|---------------|-----------------------|----------------------|-----------------------|
| 5.0 | 91.2 | 178.0 | 159.6 | 187.7 |
| 7.0 | 92.1 | 180.7 | 160.6 | 192.4 |
| 9.0 | 92.5 | 188.8 | 163.2 | 195.1 |
| 10.0 | 92.3 | 190.1 | 162.2 | 196.9 |
| 12.5 | 92.6 | 191.0 | 167.4 | 199.2 |
| 15.0 | 92.2 | 193.2 | 168.7 | 200.9 |
| 20.0 | 92.6 | 196.0 | 176.5 | 203.5 |
| E_a | — | ↓ .117 (kJ/mol) | ↓ 105 (kJ/mol) | ↓ 151 (kJ/mol) |

T_m : The temperature of melting point
 T_d (DTA) : The peak temperature by DTA
 T_s (TG) : The temperature of weight loss starting by TG
 T_{50} (TG) : The temperature of 50% weight loss by TG
 E_a : The activation energy from Ozawa's plotting

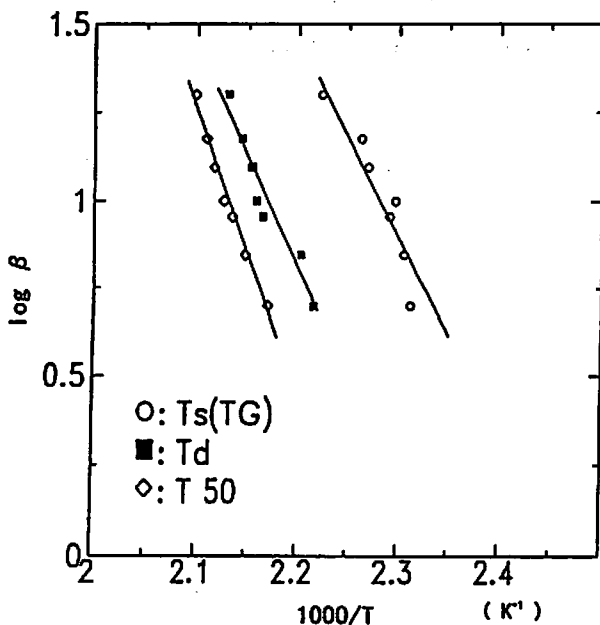


Fig. 3 Ozawa's plots

エネルギーと比較してみると、長田等³⁾が $n = 1/2$ 次を仮定し適合するとした硝酸アンモニウムの分解活性化エネルギー66.9~83.6 kJ/mole(原論文では、16~20 kcal/mole)よりもADNの初期分解反応の活性化エネルギーの値は大きく、硝酸アンモニウムの分解に対し $n = 1$ 次を仮定したCook⁴⁾やWood⁵⁾の160 kJ/mole(原論文では、38.3 kcal/mole)や131 kJ/mole(原論文では、31.4 kcal/mole)の値は、ADNの終期の活性化エネルギーの値に近い。一方、HMX等のニトラミン化合物の分解について一連の研究を報告した木村等⁶⁾によるHMXの分解活性化エネルギーは、N-N

結合の解離が律速であるという論証とともに、223 kJ/moleとしており、ADNとHMXとでは、分子式上、形式的に同じN-N結合を有していてもその律速過程は異なると考えられる。

3.2 アンモニウムジニトラミドの熱分解生成物

昇温過程での分解生成ガスを質量分析した結果をFig. 4~Fig. 6に示す。各データは全てバックグラウンドを取り除いてある。また、ピーク強度は最大を100%として相対的に表示している。

Fig. 4は170°C付近の分解ガスの質量分析結果である。Fig. 2のTG/DTA分析からわかるようにこの温度ではADNの発熱分解が始まった直後である。質量数46を最大ピークに、その約40%程度で質量数33が、また、約25%程度で質量数15のピークが、約20%程度で質量数18のピークが示されている。その他、わずかであるが、質量数48、20、19の存在を示している。

Fig. 5は190°C付近の結果である。190°C付近は発熱分解ピーク付近であるが、計測データは前図とおおむね似た様子を示しており、分解ガスの最大ピークは質量数46、次に約50%程度の質量数33が、約25%の質量数20が、約15%の質量数15が、約10%の質量数18が計測されており、その他わずかであるが、質量数48と19が見られる。

Fig. 6は220°C付近の結果である。この温度付近では分解はほとんど終了の時期と見ることもできるが、凝縮相内部を考えると熱の蓄積が進み、それ以前に比べ激しい酸化・還元も起こり得る。このFig. 6では、Fig. 4およびFig. 5で15%~25%の割合で計測され

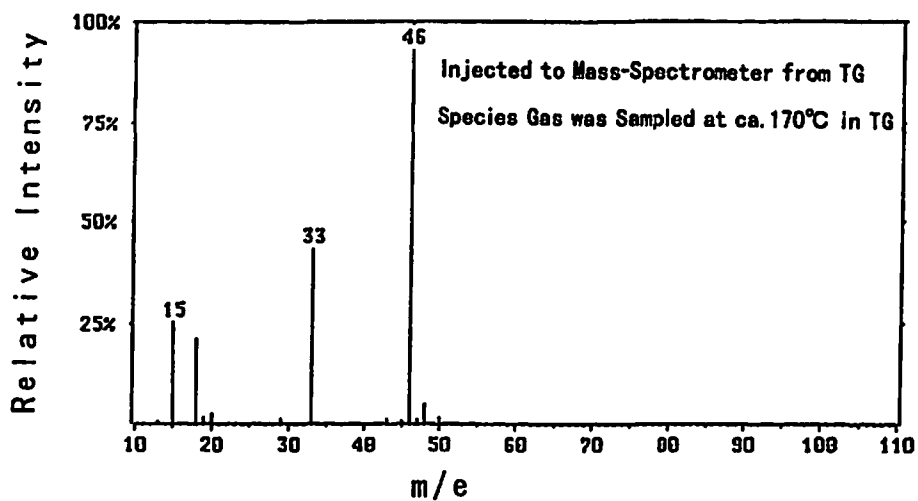


Fig. 4 Mass spectrum of decomposition gas of ADN at initial stage of decomposition

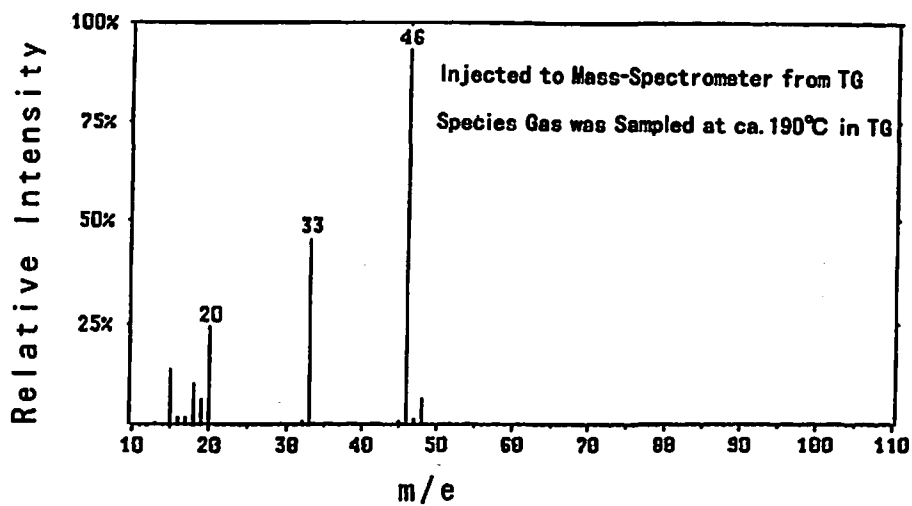


Fig. 5 Mass spectrum of decomposition gas of ADN at the decomposition peak

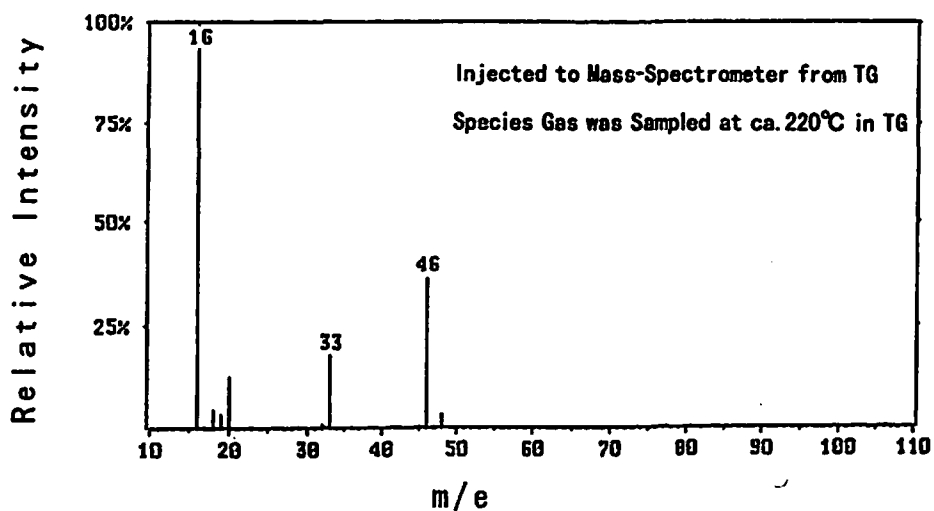
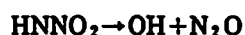
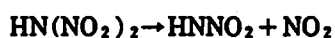
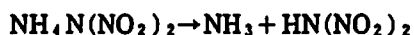


Fig. 6 Mass spectrum of decomposition gas of ADN at last stage of decomposition

ていた質量数15に替わって質量数16が現れ、最大ピークとなり、次に約40%程度の質量数46が、更に、約20%程度の質量数33及び質量数20が計測され、以下、質量数18, 19, 48が見られる。

これらのデータの考察に当たり、ADNが単純に解裂していきそれらの中間生成物が順に凝縮相から気相に次々と飛び出し気相においてさらに酸化・還元反応が進むと考えると、データ中に存在していても不思議でない中間生成物が気相に存在していないという事実をこれらデータは示している。

すなわち、単純な解裂としては、



が想定され、それらが気相に飛び出して反応するとすると、これらのラジカル状態分子および2次生成物、そして、最終的には N_2 や O_2 の存在までも、可能性として、予想されるところであるが、計測データはこれら単純に想定した解裂物質の NO_2 に相当する質量数46が計測されているのみである。

測定された質量数を、熱分解によって生成したラジカルによる酸化及び還元反応による生成物という観点から、検討してみると、Fig. 4, Fig. 5, の分解初期の最大ピーク46は NO_2 であり、33は NH_2OH ; ヒドロキシルアミン、15は NH , 18は NH_4 であり、Fig. 6の分解終期の最大ピークの16は NH_2 であると考える。46, 33, 18については、それ以前の時期と同様に、それぞれ、 NO_2 , NH_2OH , NH_4 であると考える。

計測データ中の質量数(20)および微量質量数(19), (48)については、今回の測定に使用した機器から得られるデータだけでは推定が困難である。

ただし、質量数(20)については、比較的多量に放出されていることから、さらに検討する必要があると考えている。

3.3 アンモニウムジニトラミドの熱分解機構

アンモニウムジニトラミド $\text{NH}_4\text{N}(\text{NO}_2)_2$ は、既に述べたようにアンモニウム基とジニトラミド基がイオン結合しているとみなされている。この構造はアンモニウム基と硝酸基がイオン結合している硝酸アンモニウム(AN)に類似したものと考えられる。物性的にも、ADNはANと同様強い吸湿性がある。

ANの分解については、長田等による一連の綿密な研究³⁾が報告されており、吸熱反応であるアンモニウムと硝酸への解離反応および蒸発並びに発熱を伴う分解反応が起こるとしている。

ADNについて、ANとの構造上の類似性から、ANとはほぼ似たような過程で分解が進行するとの基本的認識の下に、以下の分解過程を提示するものである。

(a) $\text{N}(\text{NO}_2)_2^-$ から NH_4^+ への電子移動に基づく低温反応

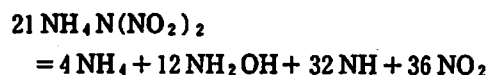
(b) NH_4^+ から $\text{N}(\text{NO}_2)_2^-$ へのプロトン移動に基づく NH_3 と $\text{HN}(\text{NO}_2)_2$ の生成

(c) 比較的低融点の物質であることから、融点以降では液状となり、液相における発熱を伴う本格的な熱分解反応

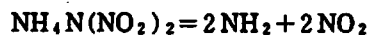
(d) 熱分解によって生成したラジカルによる酸化及び還元反応

という過程を経ると考える。

しかしながら、今回実施した、昇温速度 $10^\circ\text{C}/\text{min}$ 程度の加熱状況では、上に述べた過程(c)および(d)の多くは凝縮相内で起こり、反応として、Fig. 4およびFig. 5の時点では、



もしくは、Fig. 6の時点では、一挙に、



が考えられる。

これらの反応が凝縮相内で進行した後、気相に飛び出すとすれば、ADNの解裂による中間生成物が計測されていないことに対して説明が見つかる。

4. 結 論

新高エネルギー酸化剤であるADNの熱分析および質量分析結果から以下のことが判った。

(1) TG測定では、昇温速度 5.0 から $20.0^\circ\text{C}/\text{min}$ の範囲で重量減少はおおよそ 160°C から 180°C にかけて始まり、 210°C から 240°C で終了する。昇温速度が大きいほど重量減少開始/終了温度は高温側にシフトする。また、1段の重量減少である。

(2) DTA測定では、 92.5°C 付近に融解に対応する吸熱ピークが見られると共に、昇温速度 5.0 から $20.0^\circ\text{C}/\text{min}$ の範囲で、 150°C から 160°C にかけて発熱が始まり、 180°C から 200°C にかけて分解発熱ピークがある。分解発熱ピークは2つのピークが重なっているように見える場合もある。 210°C から 240°C にかけて吸熱ピークがある。分解発熱ピークは昇温速度が大きいほど高温側へシフトする。

(3) TG曲線から求めた分解開始温度(重量減少開始温度)、DTA曲線の分解発熱ピーク温度、TG曲線の50%重量減少温度から、速度論的解析によ

り算出した活性化エネルギーは、それぞれ、105 kJ/mole, 117 kJ/mole 及び 151 kJ/mole であった。ここに、分解発熱ピークの時点を重量減少の観点から見ると約30%程度の重量減少が生じているが、重量減少開始から約30%程度の重量減少が生じるまでの間をADNの初期の分解過程とみなし、初期の分解活性化エネルギーは ≈ 110 kJ/moleであり、50%重量減少以降を終期の分解とみなし、終期の分解活性化エネルギーは ≈ 150 kJ/moleであると考えられる。

- (4) 分解ガスの質量分析結果より、ADNの解裂により生じる中間生成物が気相に次々と飛び出し互いに反応するのではなく、凝縮相内でラジカル状態分子による酸化・還元反応が進行しそれらの反応の結果の生成物が気相に飛び出すという過程を経るのではないかと推定する。測定された生成物としては、量的に最も多い質量数46のNO₂の他、質量数33のNH₂OH；ヒドロキシルアミン、質量数15のNH、質量数18のNH₃、および質量数16のNH₂が測定された。

測定された分解生成物に関しても、分解前半と分解後半では生成物の生成比率に差異が見られることから、活性化エネルギーの項でも考察したように、2段の分

解過程を経るものと考えられる。

これらの結果を含めより詳細なADNの分解機構について、さらに、研究し報告する予定である。

謝 辞

本研究の実施に当たり、装置の提供及び助官等お世話になった防衛庁技術研究本部第1研究所弾薬第4研究室木村潤一氏、林英之氏、清水俊彦氏の皆様および試料の提供を受けた細谷火工(株)開発技術センター瀧塚道則氏、波多野日出男氏他の方々に厚く感謝します。

文 献

- 1) Richard Miller, Solid Propellant Technical Committee, - 4 January, (1994)
- 2) H. Hatano, T. Onda, K. Shiino, S. Kiname, S. Miyazaki and S. Suzuki, Europyro 95 6 e Congres International de Pyrotechnie, 23, (1995)
- 3) 原泰毅, 長田英世, 工業火薬協会誌, 31, 4, 236 (1970)
- 4) M. A. Cook and A. Taylor, Ind. Eng. Chem., 48, 1090 (1956)
- 5) B. J. Wood and H. Wise, J. Chem. Phys., 23, 693 (1955)
- 6) J. Kimura and N. Kubota, Propellants, Explosives, 5, 1 (1980)

Thermal decomposition characteristics of ammonium dinitramide (I)

by Yukio TAKISHITA* and Yasuhiro TERAMOTO*

Ammonium dinitramide (ADN) is a new none-chlorine energetic oxidizer of solid rocket propellant. The reaction mechanism of thermal decomposition of ADN is not fully understood. In this paper, we described the thermal decomposition characteristics of ADN obtained by TG and DTA, and MS (Mass Spectroscopy).

The DTA/TG data exhibited that the activation energy was 110 kJ/mole in initial stage, and 150 kJ/mole in terminal stage. Based on analysis of the mass spectra of decomposition products, ADN evolved NO₂, NH₂OH and NH₃ above the melting point (92 °C).

(*Third Research Center, TRDI, Japan Defense Agency 1-2-10, Sakae, Tachikawa, Tokyo 190, Japan)