



例する。このように、高エネルギー物質をあらたに開発しようとするための理論的背景としては常に物質の火炎温度、密度、それに燃焼生成物の性質を予測していなければならない。

## 2. 高エネルギー物質の研究開発の背景

第2次大戦前まではTNTとして知られているトリニトロトルエンが最も強力な高エネルギー物質として爆薬に用いられていた。TNTは硝酸と硫酸、それにトルエンを原材料として容易にかつ安価に製造されてきた。特にTNTは室温では結晶状の物質であるが、約80℃で融解することから、高温水あるいは蒸気を用いて加温して融解させ、比較的安全に弾頭などの所定の形状に注型できる利点を有している。したがって、現在でも軍事用及び産業用に広く用いられている。

第2次大戦に突入する頃にはTNTとニトログリセリン(NG)の需要がヨーロッパにおいて増大し、TNT及びNGの代替品が必要とされるようになった。英国とドイツはそれぞれ独立にアンモニア、ホルムアルデヒド、それに硝酸を用いてTNT以上に強力な爆薬の製造に成功した。この爆薬は研究開発の結果によって取得されたことから、英国によってResearch and Development eXplosive(研究開発爆薬)の頭文字をとってRDXと命名された。正式な化学名称はシクロトリメチレン・トリニトラミン(cyclotrimethylene trinitramine)であるが、防衛庁規格(NDS)及びJIS規格によってもRDXとして登録されている。我が国では第2次大戦中に製造が行われ、実用化されているが、本格的に製造が開始されたのは1960年代に入ってからであり、現在は防衛用爆薬の主成分となりつつある。

RDXの製造が開始された当時には、不純物としてHMXが同時に製造されていることが見いだされた。HMXはRDXよりも高エネルギーであるにもかかわらず、感度が低く取り扱いが安全であることが知られてからは、HMXの製造方法に力点が向けられ、HMX単体を効率よく製造するための技術が第2次大戦後に開発された。HMXはHigh Melting-point eXplosive(高融点爆薬)ともよばれ、頭文字をとってHMXと命名された。正式な化学名称はシクロテトラメチレン・テトラニトラミン(cyclotetramethylene tetranitramine)であり、RDXと同様にNDS規格及びJIS規格によってもHMXとして登録されている。我が国ではHMXはRDXと同様に1960年代より大量生産が行われるようになった。

RDX及びHMXは爆薬の原料として開発されてきたが、現在では火砲用発射薬及びロケット用推進薬の原材料としても用いられている。特にニトログリセリ

ン及びTNTを基材としてきた爆薬は、1960年代以降の高分子材料の発達に支えられて、RDXあるいはHMXの微粒子をポリマーと混合することにより成型された高性能爆薬であるPBX(Plastic Bonded eXplosive)を可能にした。したがって、将来の目標としてはRDXあるいはHMXを凌ぐ高エネルギー物質を出現させることにより、さらに高性能な爆薬、発射薬、及び推進薬を開発することにある。特に、次世代高エネルギー物質については米国においてエネルギー省の管轄下にあるローレンス・リバモア国立研究所(LLNL)が大規模な研究開発計画を有している。

## 3. 次世代高エネルギー物質の研究開発

RDXあるいはHMXに代わる高エネルギー物質には次に示すような物理化学的特性が要求される。

1. 単位質量当たり含有されているエネルギーの増大
2. 摩擦感度及び衝撃感度の低下
3. 耐熱性の向上
4. 経時変化しにくいこと
5. 製造過程における安全性の向上
6. 価格の低減

これらの特性は爆薬、発射薬、推進薬のそれぞれについて要求される値は異なるが、本質的な要求条件は同一である。ただし、高エネルギー物質の衝撃感度あるいは摩擦感度などについては、現在では予測技術が確立されていないために高エネルギー物質を合成した後に実験的に検証して評価しなければならない。

理論的に予測された高エネルギー物質が実験的に合成できる可能性は極めて少ない。すなわち、合成が完結するためには数十にもおよぶ過程が介在し、それぞれに反応を進行させるための条件が存在する。それらの条件は非現実的な場合も多く、反応が中断することも多い。現在の反応理論では説明できない機構も含まれてくる。合成が成功した場合においても、理論で予測した性質とは異なった性質が現れる場合も多く、実用化が放棄されることもある。さらに、理論で予測した性質が現れた場合においても、理論では予測不可能な衝撃感度あるいは摩擦感度が著しく高く、そのために実用化が放棄されることもある。

このようないくつかの例をLLNLの研究開発の場合で紹介してみることにする。基本的な考えかたとしては、実用化されているHMXあるいはRDXよりもエネルギーが大きく、かつ安全性に優れており、衝撃及び摩擦についてより不感であることを目標としている。数多くの試作段階において失敗した例も多く、最初にそのいくつかについて示す。

図1に示す高エネルギー物質は近年合成された高エネルギー物質であるが、それぞれについて実用化するには

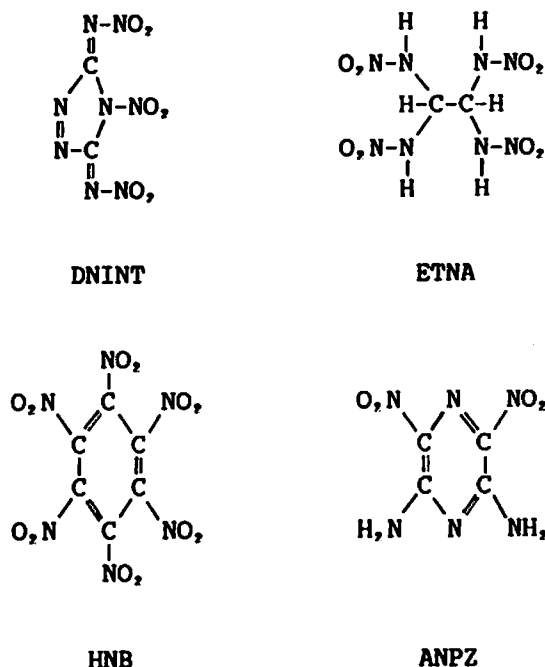


Fig. 1 LLNLにおいて研究試作された代表的な高エネルギー物質ではあるが、実用化には至らなかった。

突破したい障壁が存在していることが明らかとなった。DNINT及びETNAはHMXと同様に $\text{-N-NO}_2$ で代表されるニトラミンであり、その含有エネルギーは極めて大きい、衝撃感度及び摩擦感度が高い難点を有している。HNBは1970年代に成功したヘキサニトロベンゼンであり、ベンゼン環の $\text{C-H}$ 結合を $\text{C-NO}_2$ 結合に置き換えた物質である。HNBは大気中の水分と反応して燃焼するために極めて取り扱いの危険な物質であり、研究が中断されたいきさつがある。ANPZはTATB(トリアミノトリニトロベンゼン)を凌ぐ性能を持つことが期待されて合成されたが、実測された密度( $1.84 \times 10^{-3} \text{ kg/m}^3$ )が予測された値( $1.95 \times 10^{-3} \sim 2.00 \times 10^{-3} \text{ kg/m}^3$ )よりも小さかったために実用化するための優位性を保持していないことが明らかになった。

試作に成功した例として1987年に合成されたK-56とよばれる高エネルギー物質がある。図2に示すように2個の $\text{N-NO}_2$ を含有するベンゼン環に2個の $\text{N-NO}_2$ を有する5員環を付けた物質である。理論的な予測では $1.82 \times 10^{-3} \sim 1.86 \times 10^{-3} \text{ kg/m}^3$ であったが、実測された密度は約7%高い $1.97 \times 10^{-3} \text{ kg/m}^3$ を示した。すなわち、5員環を組み合わせることにより密度を大きくさせることができることから、次世代の高エネルギー物質の形態を示すものと判断された。

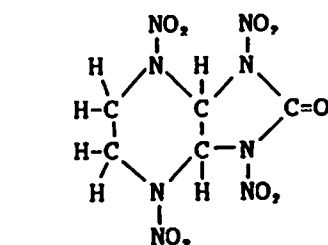


Fig. 2 密度が高いことから将来有望な高エネルギー物質として期待されているK-56。

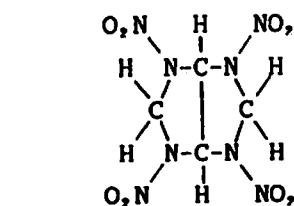


Fig. 3 HMX環を2重環として生成熟を増加させ、高エネルギー化させたビスクロHMXの分子構造。

実用化されているエネルギー物質のうち最高のエネルギーを有しているHMX及びRDXに注目して、さらにこれらを5員環化させることにより高エネルギー化させることが考えられる。図3に示すビスクロHMXは8員環の相対する炭素原子を互いに結合させた構造であり、これによってHMXに比較して生成熱が増加して、含有エネルギーを増大させる。

#### 4. 新しい概念に基づいてつくられた推進薬

固体推進薬に用いられる燃料成分(一般にバインダと呼ばれる)はニトロセルロース、ニトロポリマなどのように自然性高分子物質とポリウレタン、ポリブタジエンなどのように自然性のない高分子物質とに分けることができる。自然性のない高分子物質を用いた推進薬の燃焼性能は酸化剤成分との組み合わせによって決定されるが、自然性高分子物質を用いた場合には燃料成分自体の物理・化学特性に強く依存する。

自然性バインダは炭化水素系高分子物質に $\text{-O-NO}$ 、 $\text{O-NO}_2$ 、 $\text{-C-NO}_2$ 、 $\text{-N-NO}_2$ などの酸化剤成分を付加することにより得られる。すなわち、これらの自然性バインダはNOあるいは $\text{NO}_2$ を酸化剤とし、炭化水素を燃料として燃焼する。特に、 $\text{-O-NO}_2$ は硝酸エステル化合物としてニトロセルロース、ニトログリセリンを形成し、 $\text{-N-NO}_2$ はニトラミン化合物としてニトラミンポリマを形成する。

酸化剤として用いられる物質は1分子内に多量の酸素原子を含み、その酸素原子が炭化水素物質あるいは

金属と反応して発熱することが必要な条件である。それらの代表的物質としては結晶状の過塩素酸アンモニウム、硝酸アンモニウムなどであり、熱分解によって酸素を放出する。これに対して、酸化剤と燃料成分の両特性を有した結晶状物質がHMX、RDXであり、ともに炭化水素系物質に-N-NO<sub>2</sub>結合を持たせた代表的なニトラミンである。炭化水素の部分が燃料成分として作用し、NO<sub>2</sub>が酸化剤成分として作用して自己持続燃焼することができる。HMXとRDXは化学量論比で構成されていることに特徴があり、HMX、RDXのそれぞれは



のように燃焼生成物をCO、H<sub>2</sub>O、N<sub>2</sub>とすると、余剰な酸化剤成分も燃料成分も生成されない。理論計算による燃焼火炎温度は圧力10MPaにおいて3270Kにも達する高温になる。

#### 4.1 ニトラミン系コンボジット推進薬の燃焼

高エネルギー物質であるHMX、RDXは結晶体であるためにそれ自体を推進薬にすることはできないが、高分子樹脂と混合成型することにより推進薬にすることができる。この種の推進薬はニトラミン系コンボジット推進薬とよばれ、物理的組織が不均質であるために過塩素酸アンモニウム系コンボジット推進薬と同様に不均質系推進薬である。しかしながら、過塩素酸アンモニウムは酸化剤過剰の物質のために、熱分解によって多量な酸性性ガスを生成して、高分子樹脂の熱分解によって生成される炭化水素ガスを燃焼させることができる。ニトラミンは熱分解によって酸化剤成分

を生成しないため高分子樹脂の生成した炭化水素ガスは酸化されることはなく、燃焼反応は起こらない。ただし、ニトラミン自体は熱分解によって多量な熱を放出するために高分子樹脂を熱分解させて多量のガスを生成させることができる。

図4にHMX系コンボジット推進薬の燃焼温度(T<sub>f</sub>)と比推力(I<sub>sp</sub>)をHMXと高分子樹脂との混合比率をパラメータとして示す。高分子樹脂の混合比率が増加するにつれて、燃焼温度は低下するが、同時に分子量も低下するために、式(2)で定義される比推力の低下は僅かである。すなわち、高分子樹脂を構成している多量の水素原子が熱分解することによって酸化されることなく、低分子量である水素分子を生成するためである。したがって、高分子樹脂は過塩素酸アンモニウム系の場合とは異なり、燃料成分として作用することなく、水素発生源として作用することがわかる。

#### 4.2 GAP 推進薬

近年になって、酸素原子の酸化力に依存しない高エネルギーを有する高分子バインダが考えられてきた。それらの代表的なものとして炭化水素系高分子内に-N<sub>3</sub>を付加してエネルギーを含有させたアジ化高分子物質がある。アジ化高分子物質の一種であるアジ化グリシジルポリマ(Glycidyl Azide Polymer: GAP C<sub>3</sub>H<sub>5</sub>O N<sub>3</sub>)はポリエピクロロヒドリンを原材料として製造されるポリマーであり、C-N<sub>3</sub>結合を持っている。GAPの生成熱は957kJ/kgであり、生成熱が正の値を有していることが他の高分子樹脂とは大きく異なった特徴でもある。GAPは熱分解により

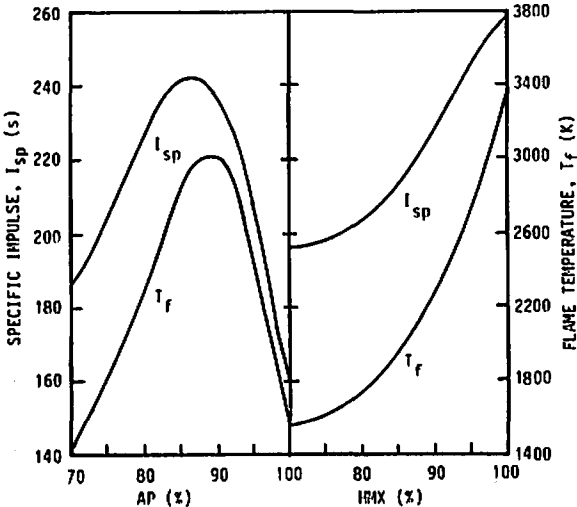
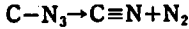


Fig. 4 HMX系コンボジット推進薬の燃焼性能：過塩素酸アンモニウム(AP)系コンボジット推進薬の燃焼性能と比較して示す。

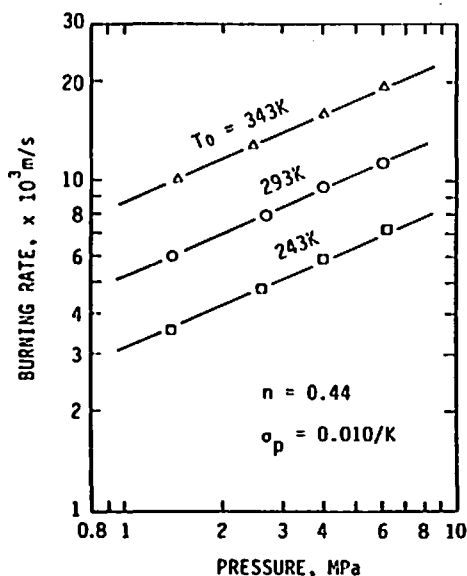


Fig. 5 GAP推進薬の燃焼速度特性

で示されるように $N_2$ ガスを放出することにより発熱して自立燃焼する。したがって、酸化剤による燃焼反応を伴わないにもかかわらず、その燃焼速度が大きく、燃焼温度(10MPaにおいて1473K)が低いことに特徴がある。

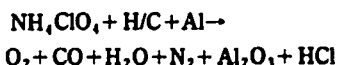
GAPは現用のコンポジット推進薬のバインダとして広く用いられているHTPB(末端水酸基ポリブタジエン)に比較すると、生成熱が大きく、密度が大きい高エネルギーバインダの性質を有している。GAPは常温での粘度が小さいことから、結晶状の酸化剤微粒子や金属微粒子との混合も容易である。GAPのポリマーはGAP分子構造の末端を形成するOHを-NCO基を有するイソシアネート、たとえば、HMDI(ヘキサメチレンジイソシアネート: hexamethylene diisocyanate)、を架橋剤として添加することによりゴム弾性の高いバインダとして硬化することができる。さらに、ニトログリセリンなどのニトロ化合物との相溶性にもすぐれており、 $-O-NO_2$ を持つ可塑剤との混合も可能である。これらの性質を利用して高エネルギー推進薬の製造が可能となり、燃焼速度特性が現用のダブルベース系あるいはコンポジット推進薬とは異なった特性を持つ推進薬を得ることができる。

図5に示すように、GAPの燃焼速度は他の推進薬に比較すると極めて大きく、圧力指数は0.44の特性を有する。ただし、燃焼速度はGAPの架橋剤の種類あるいは添加量によって大きく変化する。初期温度の変化によって燃焼速度は大きく変化し、その温度感度は1%/Kであり、一般に用いられている推進薬の温度

感度0.3%/Kに比較すると極めて大きな値を有している。このような特異な燃焼特性は燃焼機構の観点より理解されねばならない。

#### 4.3 ロケット噴出ガスによる環境破壊とその対応技術

ロケット推進薬の燃焼が酸化剤成分と燃料成分との反応に依存することから、現用の大型ロケットモータの推進薬は過塩素酸アンモニウムを酸化剤とし、炭化水素系の高分子樹脂とアルミニウム微粒子を燃料成分としたコンポジット推進薬によって構成されている。したがって、燃焼反応によって



で示されるような燃焼生成物をつくりだす。すなわち、燃焼によって多量の塩化水素ガスを生成する。ロケットモータのノズルより噴出された塩化水素ガスは空気中の水分と作用して凝縮し、塩酸の微粒子を生成する。これらの塩酸の微粒子は酸性雨となり地表に落下して森林、農作物などを枯死させる原因をつくりだす。

スペースシャトルの発射時に用いられる2基の大型ブースタの例では、酸性雨の降雨量と領域が

1%塩酸溶液×降雨量1mm:  $5 \times 10^3$ ヘクタール

0.1%塩酸溶液×降雨量1mm:  $5 \times 10^4$ ヘクタール

であることが求められている。すなわち、スペースシャトルのような大型の固体ロケットが内陸で発射されると広大な地域に酸性雨の影響を及ぼすものと考えられる。幸いにも、我が国においてはロケットの発射数が少ないこと、発射地点が海岸に位置しているために噴出ガスが偏西風によって太平洋上陸へ運び去られること、などにより将来とも大きな問題となることはない。これに対して、ヨーロッパ及び大陸に位置している国々にとっては多国籍の問題としても取り上げられるようになってきた。

大型固体ロケットの発射による大量の塩酸の生成を防止するためにいくつかの開発プログラムが進展中である。その代表的な例が、酸化剤として用いられている過塩素酸アンモニウムを硝酸アンモニウムで置き換えることである。硝酸アンモニウムは $NH_4NO_3$ の化学式で示されるように窒素、酸素、水素より構成されているために、塩酸を生成することはない。理論的には窒素は $N_2$ ガスとなり、窒素酸化物の生成はほとんどない。したがって、噴出ガスの観点よりすると硝酸アンモニウムは極めて有効な酸化剤であることがわかる。特に硝酸アンモニウムは低価格であり、大量に使用する大型ブースタ用の推進薬には有望であるが、実用化するのにはいくつかの難点がある。燃焼に関しては、(1)硝酸アンモニウムは低燃焼速度である、(2)理

論燃焼性能が達成されず不完全燃焼となる。

硝酸アンモニウム系コンポジット推進薬の燃焼速度を増大させるために、燃料成分として用いられる高分子樹脂の特性に注目した研究が行われている。高分子樹脂は不活性で自立燃焼することができないために推進薬の燃焼速度を低減する。したがって、高分子樹脂を高速度で燃焼させる技術が求められる。その代表的な例として、アジ化高分子樹脂は酸化反応に依存することなく熱分解によって発熱し、自立燃焼の可能な燃焼速度の大きな炭化水素系高分子樹脂である。このような燃焼特性を有するアジ化高分子樹脂と硝酸アンモニウムを組み合わせることにより、現用の硝酸アンモニウム系コンポジット推進薬の燃焼速度を増加させることができる。この種のアジ化高分子樹脂を燃料成分とした硝酸アンモニウム系コンポジット推進薬は噴出ガスによる酸性雨の生成を著しく低減させ、大型ブースタの設計に必要な燃焼速度と比推力を確保できるものとして注目される技術である。

#### 5. あとがき

合成化学の急速な発展により多種多様な高分子が登場してきた。これらの技術は社会生活を変革させるところまで発達し、日常生活で無くてはならないものが数知れず我々を取り囲んでいる。このような合成化学は高エネルギー物質の開発にも同様に作用し、従来の考え方を打破するところまで達している。特に、高速コンピュータによる性能の予測、物質合成の可能性の検討がそれらの開発の効率化を高めてきた。さらに、分析測定値の精密さ及び高速化が高エネルギー物質の合成に寄与しており、小規模実験による性能評価技術も開発のテンポを促進している。

高エネルギー物質は防衛技術に特にかかわりがあることから、先進諸国において大規模な研究計画が進行し

ている。近年になって、LOVA(Low Vulnerability Ammunition)とよばれる耐火災性及び耐被弾性を有する弾火薬の開発が進められている。ホークランド紛争の際にエグゾセミサイル1発で撃沈されたとされているシェフィールド艦は、搭載していたミサイル等の弾火薬の周辺で火災が発生し、それによって弾火薬が次々とさく裂して、それによって沈没したと報告されている。これを機に、英国のみならず世界的にLOVA性を有するロケットなどの弾火薬の研究開発が行われるようになってきた。したがって、高エネルギー物質の位置付けもより広い観点より定義されるようになってきた。

本解説では数多くの技術論文あるいは報告書などを参考にした。その代表的な資料を下記に示す。

#### 文 献

- 1) Energy and Technology Review, Lawrence Livermore National Laboratory, January-February 1988.
- 2) Proceedings for The Joint International Symposium on Compatability of Plastics and Other Materials with Explosives, Propellants, Pyrotechnics and Processing of Explosives, Propellants and Ingredients, American Defense Preparedness Association, 1 B-2 C April 1988.
- 3) 大弓義夫:高エネルギー物質の研究, デラウェア大学ブリル研究室
- 4) 久保田浪之介:ロケット推進薬の燃焼研究と技術の展望, 燃焼研究第77号, 1988年7月, 日本燃焼研究会。
- 5) 高エネルギー密度物質, 防衛技術, Vol.10, No.6, 1990, 防衛技術協会。

## High Energy Materials

by Naminosuke KUBOTA\*

The combustion products of HMX and RDX are stoichiometrically balanced and the adiabatic flame temperature reaches 3000 K. The technology to develop high energy materials which exceed the energy densities of HMX and RDX is considered to be highly difficult. However, a new challenge to improve and to synthesize energetic materials has been carried out. Typical examples are caged nitramines and energetic cubenes.

On the other hand, the shock and friction sensitivities of high energy materials are increased as the energy density is increased. Thus the reduction of the sensitivities is needed, the so called "LOVA" Low Vulnerability technology. This report presents the recent R&D activities of high energy materials and some related future technologies.

(\*Third Research Center, Technical Research and Development Institute, Japan  
Defense Agency, Sakae 1—2—10, Tachikawa, Tokyo 190, Japan)

---