

Ammonium dinitramideの新合成法とその物理化学的特性

波多野日出男*, 恩田敏男*, 椎野和夫*

宮崎繁文**, 松浦 新**

出発物質として安価で入手し易い尿素を使い、中間体ニトロ尿素を経て、Ammonium dinitramide(以後ADNと略記する)を合成することが出来た。この方法によるとニトロ尿素を元にして約15%の収率であった。確認は元素分析、熱分析、IR吸収スペクトル等で行った。物性はいくつかの有機溶剤に対する溶解度、吸湿性、密度及び生成熱などを測定した。最後に4種類の結晶形状による感度を測定したところ、BAM摩擦感度、静電気火花感度等は大きな差は見られなかったが、落槌感度では有意差が観測されて、針状結晶を避ければより安全に取り扱えることが判った。

1. 緒 言

固体推進薬用酸化剤としては、硝酸アンモニウム(AN)が考えられてきたが、ANには結晶転移点が存在すること、及び推進薬の性能向上をはかるため等の理由から現在は過塩素酸アンモニウム(AP)が主として利用されている。しかしながら、APは分子内に塩素原子を含んでいるため、燃焼時の生成ガス中に塩化水素が含まれるので多くの不都合をもたらしている。

これに対して、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は無煙性である。従って環境汚染の恐れはないが、更なる性能向上が望まれている。それに平行して、従来のAN系推進薬も高性能化が要望されている。

このような事情から、現在新しい高性能酸化剤に関する研究が世界各国で行われているが、その中の一つがADNである。

ADNは式 $\text{NH}_4\text{N}(\text{NO}_2)_2$ で判るように、燃焼の際に発煙の原因となるハロゲン原子を分子内に含まず、その上、酸素バランスは+25.8%と、大量の有効酸素成分を抱えているので、高性能で且つクリーンな固体推進薬用の有望な酸化剤として注目されて、現用固体

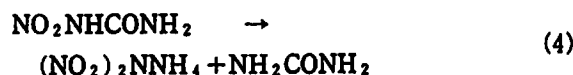
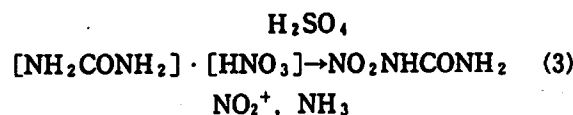
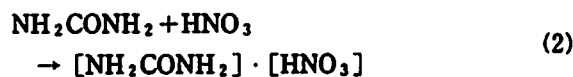
推進薬の無煙化及び比推力を著しく増大させることが期待できる。

ADNの合成には、ニトラミド又はジニトラミンを経る方法^{1, 2)}、及びアンモニウム-N-ニトロウレタンのニトロ化による方法³⁾などが知られている。前者はニトラミドを得るまで煩雑なそして長い工程を経なければならず⁴⁻⁶⁾、収率も悪い。後者の方法は前者の改良法ではあるが、それでも操作がやはり煩雑である。一方、Davis等⁷⁾はニトロ尿素が下記のようにニト



ラミドとイソシアン酸に分解することを示している。このニトラミドは前述のようにADN合成の中間体となるものであるから、ニトロ尿素に適切な条件下で NO_2^+ 試薬を作用させれば、ジニトラミンが生成する可能性がある。然る後にアンモニアと反応させればADNを得ることが予想される。

ニトロ尿素は、尿素を出発原料とし、硝酸尿素を経て合成できる。これら一連の反応を示すと次のようになる：



式(4)において、例えば NO_2^+ 試薬にテトラフルオロ

1996年6月3日受理

*細谷火工株式会社 技術開発センター
〒197 東京都あきる野市菅生大沢1847
TEL 0425-59-2578
FAX 0425-59-2413

**日産自動車株式会社 研究開発センター
〒350-11 埼玉県川越市市場新町21-1
TEL 0492-31-1112
FAX 0492-31-1116

ほう酸ニトロニウム (NO₂BF₄) を使えば



となる。

NO₂⁺試薬としては無水硝酸 (NO₂·NO₃) の使用も可能である。

2. 実験

2.1 合成

2.1.1 使用薬品

ADN合成に使用した薬品は次の通りである。

アセトニトリルは五酸化リンを加えて蒸留を繰り返す、五酸化リンが着色しなくなるまで続け、次いで炭酸カリウムを加えて蒸留し、更に再度蒸留した。

ジクロロメタンは硫酸、水酸化ナトリウムで洗浄し、次いで水洗後に無水塩化カルシウムで乾燥し、更に無水塩化カルシウムで還流後蒸留して使用した。

酢酸エチルは炭酸ナトリウム飽和水溶液、次いで塩化ナトリウム飽和水溶液で洗浄し、炭酸カリウムで乾燥蒸留し、最後に五酸化リンで乾燥、蒸留した。

尿素、硝酸 (比重1.38)、硫酸、五酸化リン、炭酸カリウム、水酸化ナトリウム、無水塩化カルシウム、塩化ナトリウムはそのまま使用した。

以上いずれも和光純薬工業(株)製の試薬特級である。

テトラフルオロほう酸ニトロニウム (Aldrich Chemical社製 純度: 85%) はそのまま使用した。

2.1.2 原料の合成

硝酸尿素: 100mlのビーカーに硝酸 (33%) 50g をとり、激しく攪拌しながら、これに尿素14g を少しずつ加えて溶解させる。この時、容器内温度は殆ど上昇しないので、反応は室温で行うことが出来、冷却も不要である。直ちに白い結晶が析出するので、添加10分後に濾過して結晶を集め、十分液を除きシリカゲルの入った減圧デシケーター中で乾燥する。収量23.8g, 収率83%, m. p. 162°C。

ニトロ尿素: 温度計、攪拌機をつけた200mlの三口フラスコに濃硫酸84mlをとり-3°Cに冷却し、攪拌しながら上で得た硝酸尿素23.8gを少しずつ加えて溶解し、30分攪拌後に砕いた氷150g上に反応物を注ぐ。ニトロ尿素は白い結晶となって析出するので、これを濾過して集め、少量の冷水で2回洗い、シリカゲル入りの減圧デシケーター中で乾燥する。収量16.2g, 収率80%, m. p. 159°C。

2.1.3 ADNの合成

温度計、攪拌機をつけた200mlの三口フラスコに

精製したアセトニトリル130mlを入れ、よく乾燥したニトロ尿素5gを加えてメタノール・ドライアイス浴中で-40°Cに冷却し、激しく攪拌して懸濁液とする。これにテトラフルオロほう酸ニトロニウムを8.2g (純度85%として理論量の1.1倍) 加える。この際発熱は殆ど認められない。テトラフルオロほう酸ニトロニウムの吸湿をなるべく防ぐため、添加時間は5分程度とした。

添加終了後10分程度で、懸濁していたニトロ尿素は殆ど溶解し、液は透明となる。さらに-40°Cに保って3.5時間攪拌するが、この間反応液が外気と接触するのを防ぐためアルゴンガスをフラスコ中に流す。

反応終了後約4.8ℓ (計算量の約1.5倍) のアンモニア・ガスを導入するが、最初は温度の上昇を防ぐため、ややゆっくり加えるようにする。アンモニア・ガスを導入し終わったら、フラスコからパスを外し、攪拌とアルゴンガス導入を継続させながら反応混合物が室温になるまで放置したのち、濾別して多量に生成している白い結晶を分離する。この結晶は25mlのアセトニトリルで洗い、この洗液は、前の母液と合わせ、減圧で40°C以下で濃縮して約15mlとする。

濃縮液に100mlの酢酸エチルを加えてかきまぜ、沈

Table 1 Elementary analysis of ADN (wt%)

Elements	Experimental	Theoretical
C	0.00 (0.00)	0.00
H	3.09 (-0.16)	3.25
N	45.10 (-0.06)	45.16

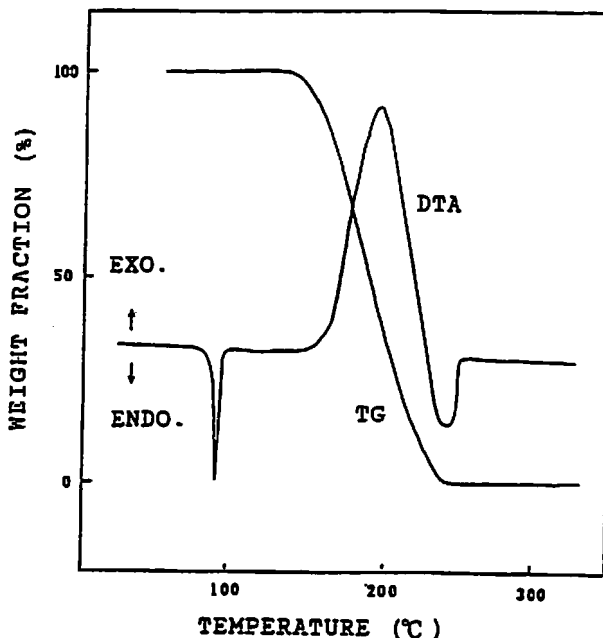


Fig. 1 Typical TG-DTA curve of ADN

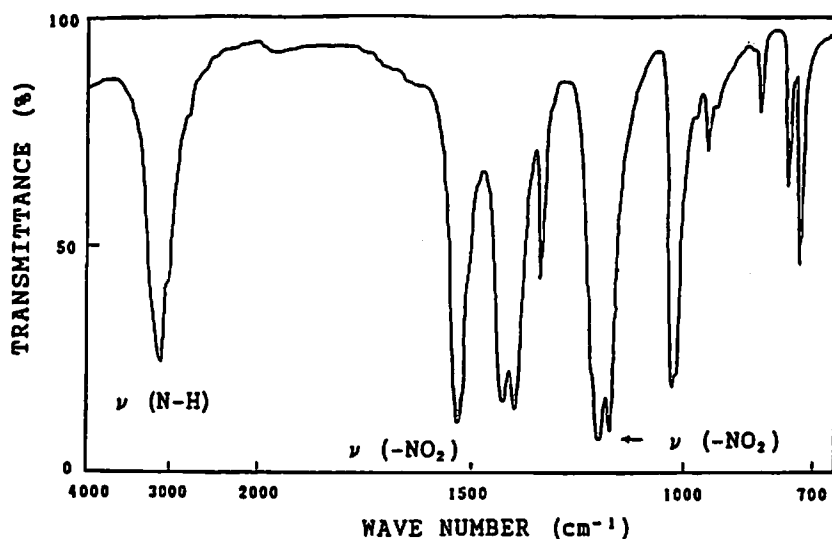


Fig. 2 Infrared spectrum of ADN

Table 2 Solubility of ADN in organic solvents
(g in 100 g of solvent)

Solvents	
Dichloromethane	0.00
Acetonitrile	17.30
Ethyl acetate	0.12
Ethanol	28.55
Methanol	90.53
2-Propanol	21.24
Benzene	0.00
Acetone	84.97

酸物があれば濾過して取り除き、液は再び減圧で約10mlに濃縮する。

最後にこの濃縮液にジクロロメタン30mlを加えると、粗ADNが析出する。濾過してこれを集めシリカゲルの入ったデシケター中にて減圧で乾燥する。

得られた粗ADNは淡黄褐色で、m. p. 87℃、収量0.9g、ニトロ尿素に対する収率は15%である。少量のアセトニトリルに溶かし、ジクロロメタンを加えて沈殿させると、殆ど無色のm. p. 92℃の細かい針状結晶となる。また、結晶析出の際に、この細かい針状結晶がマリモのように集まった凝集体となる場合がある。結晶の形状と感度との関係は後述する。

前に述べた反応例は、現時点で最も適当と思われたもので反応温度は-30℃~-40℃程度の低温がよく、反応時間は1.5~3.5時間が適当と考えられる。温度が高く、時間が長いと、得られる粗ADNの着色の度合いが著しく、純度が悪い。低温ほど粗ADNの収率はやや劣る傾向があるがその純度は高温の場合に比べると良くなる。

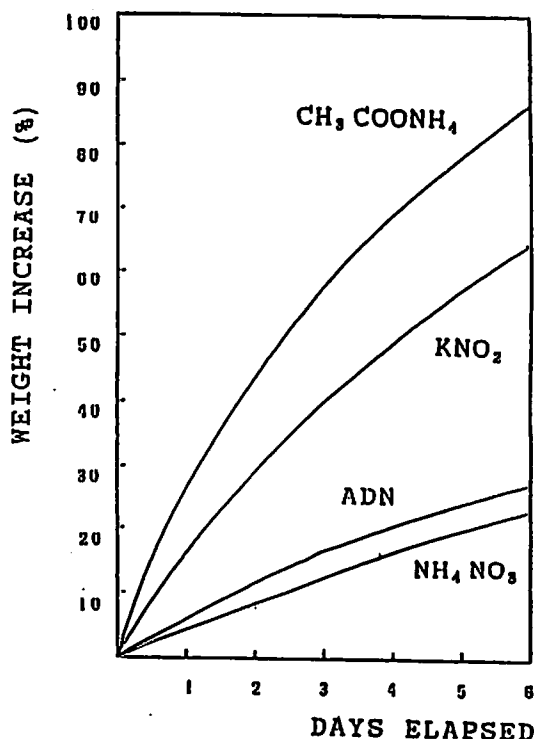


Fig. 3 Hygroscopicity test

粗ADNの収率が20%を越える場合もあったが、低純度のため、精製品の収率はその2分の1近くに落ちる場合もあった。

2.2 分析

このようにして得たADNを(株)柳本製作所ヤナコMT-3の使用で元素分析をするとTable 1のような結果となった。表から判るように測定値は理論値と略一致した値を示している。

リガク(株)製PTC-10Aを使ったADNの代表的なTG-DTA曲線(昇温速度20℃)をFig. 1に示す。92℃に融点を示す鋭い吸熱があり、分解発熱は150℃付近

Table 3 Observed properties of energetic materials

Substance(Mw)	ADN(124)	HNF(183)	RDX(222)	HMX(296)
Crystal density (g/ml)	1.812	1.857	1.800	1.893
Heat of formation (Kj/mol)	-146	-69.1	+49.8	+66.9

で開始して197℃辺りで発熱のピークとなっている。この分解開始及び発熱ピークの温度はHNF⁸⁾のそれらよりは高温側である。

KBr錠剤法によるIR吸収スペクトル (Fig. 2) (使用機器: (株)島津製作所製赤外分光光度計IR-408) は、波数3100 cm^{-1} 付近にアミノ基の伸縮振動に基づく吸収が、そして波数1200 cm^{-1} 及び1530 cm^{-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。

2.3 物 性

溶解度: Table 2は20℃におけるいくつかの有機溶剤100gに対するADNの溶解量を示したものである。アルコール類及びアセトンには溶解性はあるが、沈殿剤に使用しているジクロロメタン、及び非極性のベンゼンには殆ど溶解せず、小数点以下3桁目に低位の数値が表れるに過ぎなかった。

吸湿性: ADNの吸湿性を調べるために次のような実験を行った。デシケーター底部に塩化ナトリウム飽和水溶液の容器を置き、中板の上には硝酸アンモニウム、ADN、亜硝酸カリウム、酢酸アンモニウムの4種類の物質を各々1.5gずつ計量した秤量ビンを置く。このデシケーターを20℃に保持して(相対湿度75%に相当⁹⁾)経過日数と吸湿量の関係を調べた。Fig. 3はその結果をグラフ化したものである。図から、ADNは硝酸アンモニウムよりは少し吸湿性が強いことが判る。経験則から言えば、相対湿度70%を越えると潮解性を示す。そのため、相対湿度50%以下での環境で取り扱うことが望ましい。

密度及び生成熱: Table 3は結晶密度(20℃)と生成熱を示す。表には同一の方法で測定した他の高エネルギー物質の測定値を比較としていくつか掲げている。密度の測定には内容積5mlのピクノメーターを、分散剤にはデカヒドロナフタレンを使用し、約1gの試料量で測定した。表から判るようにADNは他の高エネルギー物質に比べて遜色のない高密度を示している。

生成熱についてはポンプ式の内容積300mlの熱量計を用い、5気圧の酸素雰囲気中で約2.8gのADNを燃

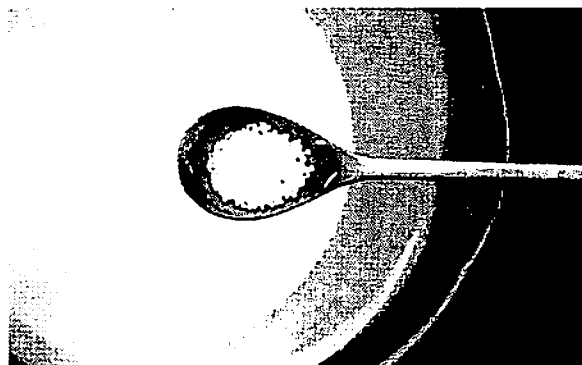


Fig. 4 A photograph of coagulated ADN (wet state)

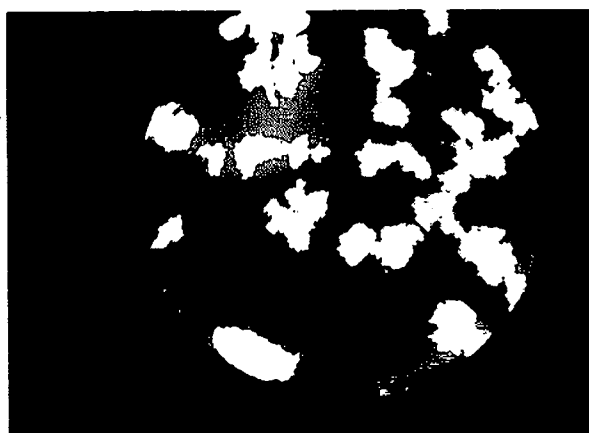


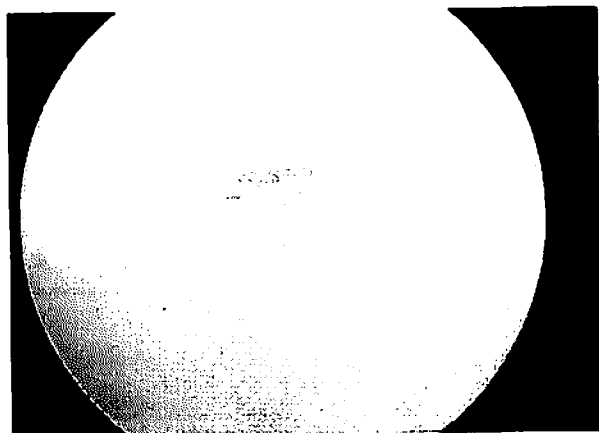
Fig. 5 A micrograph of coagulated ADN

焼させて測定したものを基にして計算した。この表で、RDXとHMXの構成部分であるメチレン・ニトラミンを1つのセグメントと考えると、それぞれのセグメント数と同じように、それらの生成熱が丁度3:4の比率になっていることは興味深い。

2.4 感 度

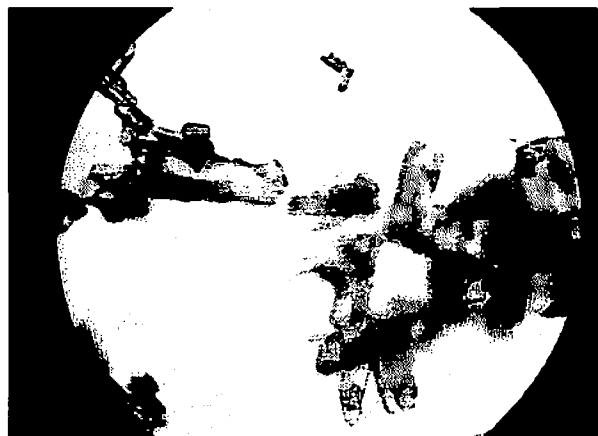
次にADNを取り扱うに当たり非常に重要な各種感度について調べた。

前述のADN凝集体 (Fig. 4, Fig. 5) を解体すると本来の針状結晶 (Fig. 6) となる。一方、ADNを取り出す濾過の際に、湿润状態のうちに強く押しつけると、これらの針状も壊されて粉末となる。また、



↔
100 μm

Fig. 6 A micrograph of ADN (needle type)



↔
100 μm

Fig. 7 A micrograph of ADN (prismatic type)

ADN 溶液に沈殿剤を添加して析出させる際に温度の昇降を行うと柱状の ADN (Fig. 7) を得ることが出来る。これら 4 種類の結晶形状の感度を調べたのが

Table 4 である。

発火点試験：10℃間隔の複数の温度で発火遅れ時間を測定し、最小二乗法によって 4 秒待ち発火温度に外挿した。凝集体と柱状とは同じ数値であった。凝集体を解体した針状の場合は、230℃で殆ど瞬間的に発火したが、210℃では徐々に分解するのみで、発火の現象は見られなかった。220℃では約 1 秒の発火遅れを記録したので、この温度を括弧内に記載してある。

落槌感度試験：判定は火薬学会規格¹⁰⁾による。この結果から見ると針状結晶を含むものは 1 級となり、非針状結晶であれば 3 級となる。即ち針状結晶を避ければより安全に取り扱う事が出来ると言える。

BAM 摩擦感度試験：判定は火薬学会規格¹¹⁾による。ADN の結晶は意外と軟らかく、摩擦による危険性はさほど考慮する必要はない模様である。

静電気火花感度試験：この試験は既に報告されている静電気火花感度試験機¹²⁾を用いて行った。試行回数 50 回の up & down 法¹³⁾を採用し、その時の 50% 爆点のエネルギー値を示してある。この結果から、結晶形状によって感度の大きな相違はないことが判る。

3. 結 論

ADN の合成を新しい方法で試みて、その各種物性を測定したところ次の結論を得た。

- (1) 安価な原料である尿素から出発して ADN を合成出来ることを確認した。
- (2) ADN の針状結晶は衝撃には鋭感であるが、針状結晶を避ければより安全に扱うことが出来る。
- (3) ADN は吸湿性があるので相対湿度 50% 以下での取り扱いが望ましい。

謝 辞

本研究実施に当たり多大の御指導を戴いた防衛庁技術研究本部第 3 研究所久保田浪之介所長に謝意を表します。

Table 4 Results of sensitivity test

Test	coagulated	needle	powder	prismatic
Ignition temperature for 4sec. delay (°C)	194	(220)	202	194
Drop hammer test (class)	1	1	3	3
Friction test (class)	6	6	7	7
Electrostatic spark test (E ₅₀ : J)	3.5	4.3	2.7	3.7

文 献

- 1) J.C.Bottaro, R.J.Schmitt, P.E.Penwell and D.S.Ross, "Dinitramide Salts and Method of Making SAME", WO91/19669
- 2) J.C.Bottaro, R.J.Schmitt, P.E.Penwell and D.S.Ross, "Method of Forming Dinitramide Salts", WO91/19670
- 3) R.J.Schmitt, J.C.Bottaro, P.E.Penwell and D.C.Bomberger, "Process for Forming a Dinitramide Salt or Acid", WO93/16002
- 4) J.Thiele und A.Lachman, *Ann.*, 288,267 (1895)
- 5) *Inorganic Synthesis*, I, 68 (1939)
- 6) Sylvaine Tellier-pollon et Joseph Heubell, *Revue de chimie minérale*, 4, 413 (1967)
- 7) T.L.Davis and K.C.Blanchard, *J.Am.Chem. Soc.*, 51,1790 (1929)
- 8) 波多野日出男, 恩田敏男, 椎野和夫, *火薬学会誌*, 56,143 (1995)
- 9) *International Critical Tables Vol. I*, p67, McGraw-Hill BOOK Co.
- 10) 火薬学会規格, ES-21 (1)
- 11) 火薬学会規格, ES-22
- 12) Hideo Hatano, *Pyrotechnica*, X V, 29 (1993)
- 13) W.J.Dixon, *J.Amer.Statis.Assoc.*, 43, 109 (1948)

New synthetic method and properties of ammonium dinitramide

by Hideo HATANO*, Toshio ONDA*, Kazuo SHIINO*
Shigefumi MIYAZAKI** and Shin MATSUURA**

Ammonium dinitramide (hereafter called ADN) can be used as an excellent oxidizer for high performance solid propellants, because it has much available oxygen. Furthermore, this propellant is smokeless, since ADN has no halogen resulting in generation of smoke on burning. ADN can be obtained by a new synthetic method which uses urea as starting substance and acquires nitrourea as intermediate product. According to this method, the yield is about 15% based on the amount of nitrourea. And the physical properties of ADN has been determined. The hygroscopicity of this ADN is slightly higher than that of ammonium nitrate. So, it is recommended to handle this substance at 50% of relative humidity or below. Moreover, sensitivity test of the ADN has been carried out on four types of crystal. As the result, it has been found out that powder and prismatic types of the ADN are more insensitive than coagulated and needle types.

(*Technology & Development Center, Hosoya kako Co. Ltd., 1847 Osawa, Sugao, Akiruno, Tokyo 197, Japan

**Research & Development Center, Nissan Motor Co. Ltd., 21-1 Matobashinmachi, Kawagoe, Saitama 350-11, Japan)