

(様式2)

平成30年度 公益財団法人火薬工業技術奨励会研究助成金受給者 概要報告用紙

対象者	個人 グループ 研究機関
-----	--------------------

記載事項	※印欄に記入する。 書き切れない時は補足紙…A4判…使用も可
------	-----------------------------------

提出期限 平成30年 5月31日

※1 受給者

①研究機関名・個人又はグループ名

千葉工業大学：和田 豊
ISAS/JAXA：堀 恵一

②所在地又は現住所

〒275-0016 千葉県習志野市津田沼 2-17-1

③電 話

047-478-0513

④Eメールアドレス

yutaka.wada@p.chibakoudai.jp

※2 研究計画

①件 名 (テーマその他)

GAP/AP系推進薬の消炎メカニズムの解明と計画的消炎再着火技術への応用

②費 用

イ. 申 請 額

100万円

ロ. 受 給 額

100万円

※3 研究報告

①経 過

・ GAP/AP系推進薬においてAPの質量割合を変更し線燃焼速度を測定

本実験において、GAP/AP系推進薬の割合としてGAP30wt%AP70wt%の組成の推進薬を製造し、線燃焼速度の測定を行った。比較のため、GAP単体での実験も実施しその結果を表に示す。

表1 GAP系推進薬の線燃焼速度

GAP/AP	A	n
100/0	12.583	0.1932
30/70	5.851	0.7091
20/80	-	-

GAP20wt%AP80wt%については捏和の段階ですり状の推進薬の製造至らなかった。また、より低AP割合の推進薬も目視でAP粒子の沈殿が観察された。今後、硬化触媒量を調整し、硬化速度を速め均一な分散を目指す

・ プレポリマを用いた低燃焼速度燃料の模擬

GAP30wt%AP70wt%よりも低いAP濃度サンプルの代わりとして、GAPプレポリマにPEGを混ぜ、低燃焼速度燃料を模擬した実験を実施した。その結果、PEGの添加により線燃焼速度が低下することが確認された。

・ 消炎後、再度着火し燃焼の継続性を調査する

端面燃焼中の推進薬が途中で消炎した燃料を対象に再着火を行った。すべてのケースで再着火に至ることが確認された。

また、消炎してしまう推進薬が層状に存在することも確認した。

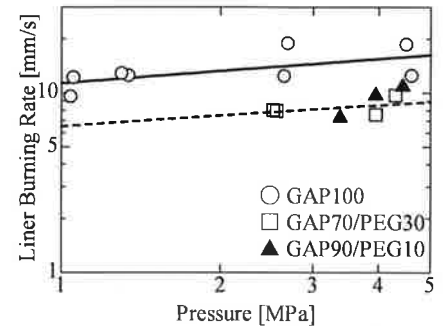


図1 GAP/PEG 線燃焼速度

②結 論

PEGを添加した燃料は、すべて液体GAP単体よりも線燃焼速度が遅くなりGAPに添加するPEGの割合が増えると、それに伴って線燃焼速度が遅くなった。PEGは不活性ポリマであり、GAPと異なり自燃性を持たず、加熱され続けなければ燃えることができない。したがって、GAPに添加するPEGの量を増やすと、単位体積あたりに含まれるPEGの量も増えるため、GAPが燃えた際に生じたエネルギーがGAPの自己燃焼とPEGが燃えるために必要なエネルギーの二つに割かれることになる。そのため、PEGが燃焼する量が増えればその分だけ自己燃焼に割くエネルギーも少なくなり、燃焼速度も遅くなると考えられる。APの場合も同様の現象が生じている可能性が高いと考えられる。APが燃焼に至るまでには融解と蒸発が必要となり、それらに必要なエネルギーは吸熱反応である。GAPの窒素脱離に伴う発熱によってAPも分解され燃焼に寄与するが、AP濃度が低いとGAP/AP火炎からの熱のフィードバック量よりもAPの分解に必要なエネルギーが大きくなるため低濃度AP推進薬の場合は線燃焼速度が低下するものと考えられる。今後、極細熱電対を用いてGAP/PEGとGAP/APの温度場履歴の取得を行い、より詳細なメカニズムの構築を目指す。

③ 所要 費用

- 人 件 費 10万円
- 購入材料費 30万円
- 旅 費 50万円
- そ の 他 5万円

送付先： 〒106-0041 東京都港区麻布台 2-3-22 一乗寺ビル 3 階 A

公益財団法人 火薬工業技術奨励会事務局 (Tel 03-5575-6605)

(Fax03-5575-6607) E-mail : nk4@oak.ocn.ne.jp

受 付	No.	年 月 日	初	継	正 式 報 告

(様式2)

平成30年度 公益財団法人火薬工業技術奨励会研究助成金受給者 概要報告用紙

対象者	個人 グループ 研究機関
-----	--------------------

記載事項	※印欄に記入する。 書き切れない時は補足紙…A4判…使用も可
------	-----------------------------------

提出期限 平成31年 5月31日

※1 受給者

①研究機関名・個人又はグループ名

九州工業大学／北九州工業高等専門学校 橘 武史

②所在地又は現住所

〒802-0985 福岡県 北九州市戸畑区 仙水町 1 番 1 号

〒802-0985 福岡県 北九州市小倉南区志井 5-20-1

③電 話

093-884-3161 / 093-964-7254

④Eメールアドレス

combust@mech.kyutech.ac.jp /

※2 研究計画

①件 名 (テーマその他)

非自燃化固体プロペラントへの酸化剤照射による燃焼制御

②費 用

イ. 申 請 額 1,000,000

ロ. 受 給 額 500,000

※ 3 研究報告

① 経 過

固体プロペラントは、一旦着火させると、急減圧による消炎など非消極的な制御以外の制御が困難であるため、その用途が制限されている。しかし、例えば宇宙用の小型スラスタなどに搭載されている電気推進機で得られるような推力より大きな推力装置があれば、機敏で大きな軌道制御にも対応出来るため、固体プロペラントによる推力制御可能な方法を追求した。具体的には非自燃化固体プロペラントとそれへの酸化剤照射による燃焼制御を提案し、実験によりその可能性を追求・確認している。

基礎的な制御性に関しては、従来のストランド試験方法を拡張し、酸化剤の供給を調節しながら実験が出来る装置に改良して、酸化剤の流量や燃焼圧力をパラメータとして制御性の確認を行った。テストする固体プロペラントは、酸化剤割合を減じ自燃性を排除し酸化剤供給時のみ燃焼出来るものを組成割合を変え数種類準備して用いた。実機としてこの方法を用いる場合を想定して、プロトタイプ小型推進機も試作し、本概念が実証できるものかの確認も行った。

② 結 論

用いた燃料過多とした固体プロペラントは、一定の圧力以下では自燃せず、本概念に適用が可能であることが確認された。ここで大事なことは、用途を小型衛星の姿勢・軌道制御に用いることと限定している点である。宇宙では、外気は空気もなく真空である。従って、地上のような大気空気による後燃えの懸念もなく、又、燃焼圧力を高く設定しなくても圧力比を十分大きくとれ、推力変換も十分となる。この点は、地上利用と大きく異なることが、真空チャンバー内での試験で確認できたことが、第一の結論成果である。

その上で、酸化剤の供給量が燃焼速度をどの程度制御出来るかについては、燃焼器内圧力をパラメータとした改良ストランドバーナ試験で明らかにされている。酸化剤を供給しない場合は、燃焼には至らず、又、酸化剤供給を停止することにより燃焼を停止させることが出来ることを、実験により明らかにした。つまり酸化剤供給のON/OFFで推力のON/OFFが行え、小型ロケットモータ作動に求められる繰り返し作動が確保されることが確認された。推力の大きさに関する制御性は、概略として、酸化剤の供給量ならびに燃焼室圧力の増大に伴い、燃焼速度が増加することが実験結果として確認されたが、現段階では、供給された酸化剤が完全燃焼に至っているとは思えない状況も含まれており、この点は今後、よりC*効率を向上させるという観点で検討が必要である。試作したプロトタイプ小型推進機は、設計上まだ不完全なところが多々あるが、それでも推力レベルの測定にまでは至っている。

本研究により、宇宙用小型スラスタとして固体プロペラントが選択肢の一つとなり得ることが確認されたことは、意義深い結論であろうと考える。今後は用いることの出来るプロペラントの幅を増やし、性能の違いを要求ミッション違いに対応付けた研究も試みたい。

③ 所要 費用	
人 件 費	0
購入材料費	400,000
旅 費	75,000
そ の 他	25,000

送付先： 〒106-0041 東京都港区麻布台 2-3-22 一乗寺ビル 3 階 A

公益財団法人 火薬工業技術奨励会事務局 (Tel 03-5575-6605)

(Fax03-5575-6607) E-mail : nk4@oak.ocn.ne.jp

受	No.	年 月 日	初	継	正 式 報 告
付					

(様式2)

平成30年度 公益財団法人火薬工業技術奨励会研究助成金受給者 概要報告用紙

対象者	個人 グループ 研究機関
-----	--------------------

記載事項	※印欄に記入する。 書き切れない時は補足紙…A4判…使用も可
------	-----------------------------------

提出期限 平成31年 5月31日

※1 受給者

①研究機関名・個人又はグループ名

グループ名称：衝撃成形法による難加工材料の3次元曲面成形加工グループ
代表者 西 雅俊（熊本高専），共同研究者 田中 茂（熊本大学）

②所在地又は現住所

代表者
熊本高等専門学校機械知能システム工学科
〒866-8501 熊本県八代市平山新町2627
TEL. 0965-53-1285 Eメール：nishima@kumamoto-nct.ac.jp

③電 話

代表者
TEL. 0965-53-1285

④Eメールアドレス

代表者
Eメール：nishima@kumamoto-nct.ac.jp

※2 研究計画

①件 名（テーマその他）

常温衝撃塑性加工によるマグネシウム合金板の直角曲げ

②費 用

イ. 申請額 100万円

ロ. 受給額 50万円

※3 研究報告

①経 過

マグネシウム合金板は車などの輸送機器のマルチマテリアル化で最も注目されている材料の一つであるが、結晶構造が最密六方構造であり、常温の加工すべり面が一つしかなくプレス成形しにくい。ため、加工工程中の高温加熱により加工成形性能を向上している。しかし、過熱工程により加工コストがぞうだいするため、本研究グループは常温での加工方法について研究を行っている。これまでの研究では、凸型ダイスの円錐台成形と球面成形を用いて実験・数値解析を行い、円錐台型が比較的良好に成形されることや実験条件、特に円錐台型の傾斜角が大きくなるにつれて、試料へのしわや亀裂が生じることが多いことを明らかにしている（論文1：M. Nishi et.al: Science and Technology of Energetic Materials 79(5) 156-159 2018）。

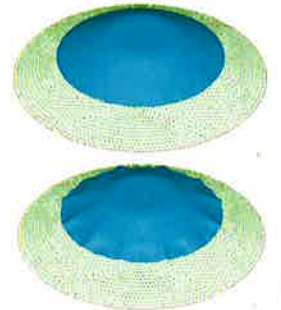
現在の研究では、研究1：この円錐台型の傾斜角が大きくなる場合でも成形可能な条件をあきらかにすること、研究2：直角曲げ用凸型によるマグネシウム合金板の直角（V字）曲げについて検討している。

【研究1】申請者は、円錐台型の傾斜角が大きくなるにつれて、試料へのしわや亀裂が生じることが多い原因としてSEP爆薬では起爆点が一か所であるため、試料全体に均等に圧力が行きわたらないためだと考え、本研究では、新たに導爆線（主要爆薬：粉末状PETN）を使用することを提案する。提案する理由として、導爆線はSEP爆薬に比べ、形状を容易に変えることができるからである。そのため、強い圧力の範囲が広くなり、試料全体に圧力を均等かつ同時に当てることが可能となる。この工夫により型の傾斜角が大きくなった場合でも成形が可能となった。

【研究2】板材の変形は大きく分けて2種類、曲げ加工、成形加工があり、衝撃成形法の活用範囲を広げるには、これらに対応する必要がある。そこで、曲げ加工、成形加工をそれぞれ衝撃成形法による直角曲げ、円錐台形型（研究1）とし、研究を進めている。現在、数値解析手法をベースとして成形条件（試料であるマグネシウム合金板の板厚、導爆線の薬量、導爆線と試料の距離）を検討している。

②結 論

円錐台型（成形加工）の傾斜角が大きくなる場合（右図）では、円形状に設置した導爆線を使うこと（右上図）で、試料全体に均等に圧力が行きわたり良好な成形が可能となる条件を明らかにしている。上述の論文1の続報として、この結果をSTEM誌に投稿予定である。直角曲げ（曲げ加工）では、頂点角度90度、120度、150度で数値解析を進めており、頂点角90度の場合は頂点部分で薄いマグネシウム合金板が破損してしまう場合があるので注意が必要であり、頂点角度120度、150度の場合は成形可能である。数値解析の結果に基づいて、今後実験検討を進めていく。



③ 所要 費用

人 件 費 0
 購入材料費 50万円
 旅 費 0
 そ の 他 0

送付先： 〒106-0041 東京都港区麻布台 2-3-22 一乗寺ビル 3階 A

公益財団法人 火薬工業技術奨励会事務局 (Tel 03-5575-6605)

(Fax03-5575-6607) E-mail : nk4@oak.ocn.ne.jp

受	No.	年 月 日	初	継	正 式 報 告
付					

(様式2)

平成30年度 公益財団法人火薬工業技術奨励会研究助成金受給者 概要報告用紙

対象者	個人 グループ 研究機関
-----	--------------------

記載事項

※印欄に記入する。

書き切れない時は補足紙…A4判…使用も可

提出期限 平成30年 5月31日

※1 受給者

①研究機関名・個人又はグループ名

横浜国立大学 環境情報研究院 熊崎 美枝子

②所在地又は現住所

〒240-8501 神奈川県横浜市保土ヶ谷区常盤台79-7

③電 話

045-339-3994

④Eメールアドレス

kumasaki@ynu.ac.jp

※2 研究計画

①件 名 (テーマその他)

イオン液体を用いたニトロ化反応の危険性評価

②費 用

イ. 申請額 110万円

ロ. 受給額 50万円

※3 研究報告

① 経 過

一般的なイオン性物質が固体であるのに対して、イオン液体は室温において液体であり、蒸気圧が低いことが知られている。このことから、イオン液体は引火の危険性が極めて低く、火災爆発を起こしづらい反応溶媒といえる。一般に熱安定性も高いことから、反応終了後の回収・分離で再生できるためグリーンケミストリーの一翼を担う物質と期待されている。本研究ではエネルギー物質合成へのイオン液体の適用可能性を検討した。具体的には1-ブチル-3-メチルイミダゾリウムトリフルオロメタンスルホナート ([bmin][OTf]) を溶媒として、芳香族ニトロ化反応を対象とした。実験ではトルエンを反応基質として[bmin][OTf]中で硝酸によるニトロ化反応を行った。

合成実験を試みたところ、反応は 110℃の条件下で安定に進行させることが出来た。イオン液体は水分と親和性が高いことから、水分の吸収によって反応性が変化するかどうか検討し、影響が無いことを確認できた。反応後の生成物についてヘキサノール-酢酸エチル (9:1) 混合溶媒を用いた薄層クロマトグラフィーで検証したところ、予想していた生成物である 2-ニトロトルエンが検出された一方で、帰属できない副生成物の生成が示唆された。この副生成物は薄層クロマトグラフィーで Rf 値が 0.05 とかなり低いことから、極性が高いことが予想された。

示差走査熱量計を用いた測定では、生成物として考えられるニトロ化合物よりも低い温度で未反応物質による発熱が検出され、とくに 107.5℃付近に副生成物のものと考えられる 186 J/g の発熱が検出された。わずかな発熱であるが、反応系の蓄熱によって危険な状態になる可能性が示唆された。

プロセスの最適化のために温度・反応時間を変えて反応させ、反応終了後の熱安定性を比較したところ反応温度を下げた方が 107 度付近の発熱の発熱量が増加することがわかった。さらに、硝酸による酸化反応を促す[bmin][OMs] (メタンスルホナート塩) との混合溶媒を用いた合成実験では、硝酸酸化による安息香酸が生成し、並行して反応が進むと考えられた。一方、反応終了後の熱安定性評価では、[bmin][OTf]により生成したニトロトルエンの発熱が低下していた。混合溶媒中で生成した安息香酸を含む副生成物との相互作用によるものと考えられる。

現在、合成実験で得られた副生成物の同定を試み、どの成分が発熱に寄与するのかについて知見を得ることを目指している。

② 結 論

火災爆発の危険が無いと目されているイオン液体について、エネルギー物質合成の反応溶媒として適用可能かどうかを検討するため、芳香族ニトロ化反応を対象として合成実験・熱安定性評価を行ったところ、比較的低温に副生成物による微小な発熱が観測された。断熱状態では温度上昇に至る原因となる可能性がある。

③ 所要 費用
人 件 費
購入材料費
旅 費
そ の 他 50万

送付先： 〒106-0041 東京都港区麻布台 2-3-22 一乗寺ビル 3 階 A
公益財団法人 火薬工業技術奨励会事務局 (Tel 03-5575-6605)
(Fax03-5575-6607) E-mail : nk4@oak.ocn.ne.jp

受	No.	年 月 日	初	継	正 式 報 告
付					

差出人:
送信日時: 2019年5月17日金曜日 15:55
宛先:
CC:
件名: RE: 「概要報告」の提出時期がまもなく(5月末)となっております
添付ファイル: 火薬工業技術奨励会_報告書[YNU伊里].docx

火薬工業技術奨励会 様

ご連絡ありがとうございます。
横浜国立大学の伊里です。

下記メールの件、
貴奨励会より、貴重な研究資金のご援助をいただき、
研究を推進することができました。篤く御礼申し上げます。
得られた成果については、学会発表および論文(正式報告書
含む)にて、海外含めて広く発信予定です。

今後ともよろしく願いいたします。

報告書の提出と御礼まで。

伊里友一朗拝

※3 研究報告

① 経 過

本研究の目的は、電解反応を応用することで熱的高安定性・低蒸気圧のために着火が困難であるイオン液体推進剤の本質的な着火性改善を達成することである。特にアンモニウムジニトラミド(ADN)を基材とするイオン液体推進剤開発促進のため、ADN溶液系に対してサイクリックボルタンメトリー(CV)等の電気化学測定を実施し、その電気化学特性や電解特性を把握した。

図1は0.2 mM ADNのアセトニトリル溶液のサイクリックボルタングラムである。+1.5 Vから-1.8Vへ電位を走査した際、-0.690 V、-1.16 V、-1.52 V付近の3つの還元ピークと0.50 V付近の1つの酸化ピークが得られた。電位走査速度を上げていくと、還元ピーク電位は負の電位方向へ移動した。これは電解が非可逆かつ酸化還元反応による生成物が不安定であるために、電解反応のみならず後続反応まで進展している可能性を示している。一方、水溶液系で同様にCV測定を行ったところ、水の電気分解と考えられる酸化還元ピークのみを検出した。このことから水溶液系においてはADNの電解反応が生じにくいことが示唆される。

CV測定に続いて、定電位電解実験を実施した。0.5 M ADN/アセトニトリル溶液を-1.8 Vで定電位電解した結果、電極に白色固体が析出した。この白色固体に対して分光分析および熱分析を行ったところ、硝酸アンモニウムを主とする混合物であることがわかった。例えば図2は本白色固体の示差走査熱量測定(DSC)結果である。硝酸アンモニウムの特徴的な固相間相転移に伴う吸熱ピーク(60, 99, 129 °C)や熱分解に由来する発熱ピーク(265 °C)が検出された。ただし、硝酸アンモニウム由来とは考えられない発熱ピーク(200 °C)も検出されている。硝酸アンモニウム以外の構成成分については現在検討中である。

電解反応の生成ガス分析を実施した。定電位測定中に発生したガスを捕集し、ガスクロマトグラフィー/質量分析を行った。その結果、生成ガスは亜酸化窒素(N₂O)であることがわかった。

以上の結果より、ADNを電解するとN₂Oと硝酸アンモニウムが生成する。これはADNに関して、よく知られた熱分解反応と同じ生成物である。本反応は多量の熱を発生させる発熱反応である。しかし熱分解の活性化エネルギーは高いため、熱的にこの反応を進行させるには約120 °Cに加熱する必要がある。本研究より、電解を応用すると室温でADNを分解できることが示された。今後は、この電解反応の詳細なメカニズムを検討すると共に、ADN系推進剤を用いた電解着火研究が必要である。

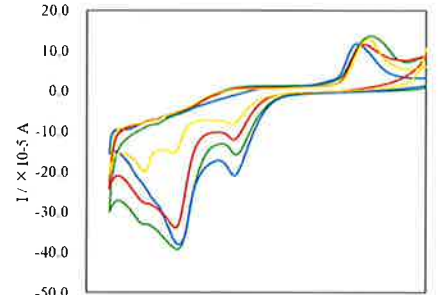


図1 ADN/アセトニトリル溶液の CV 図

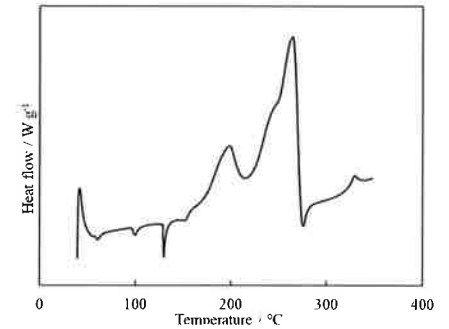


図2 白色固体生成物の DSC 曲線

② 結 論

本研究より、電解反応によってADN溶液を室温から分解させられることが示された。このメカニズムを応用すれば、熱的高安定性・低蒸気圧のために、これまで着火が困難であったADN系イオン液体推進剤も着火可能となることが期待できる。

③ 所要 費用

人 件 費	0千円
購入材料費	900千円
旅 費	100千円
そ の 他	0千円

送付先： 〒106-0041 東京都港区麻布台 2-3-22 一乗寺ビル 3 階 A

公益財団法人 火薬工業技術奨励会事務局 (Tel 03-5575-6605)

(Fax03-5575-6607) E-mail : nk4@oak.ocn.ne.jp

受 付	No.	年 月 日	初	継	正 式 報 告

(様式2)

2019年度 公益財団法人火薬工業技術奨励会研究助成金受給者 概要報告用紙

対象者 個人 グループ 研究機関	記載事項 ※印欄に記入する。 書き切れない時は補足紙…A4判…使用も可	提出期限 2020年 5月31日
---------------------------	---	------------------------

※1 受給者

①研究機関名・個人又はグループ名

福岡大学工学部化学システム工学科
 福岡大学産学官連携研究機関安全システム医工学研究所
 研究代表者：加藤勝美 共同研究者：東英子、松永浩貴

②所在地又は現住所

福岡市城南区七隈8-19-1

③電 話

092-871-6631(内線6426)

④Eメールアドレス

kkatoh@fukuoka-u.ac.jp

※2 研究計画

①件 名 (テーマその他)

硝酸エステルの安定度評価方法に関する研究

②費 用

イ. 申請額 100万円

ロ. 受給額 100万円

※3 研究報告

① 経 過

- (1) 概要：Abel試験は、火薬類取締法で定められるニトロセルロース(NC)を始めとする硝酸エステル類の安定度評価方法である。当該試験は、65°C加熱中に試料から発生するNO_xをヨードカリデンブン紙に接触させ、試験紙が呈色するまでの時間(Abel耐熱時間、 t_A)から安定度を評価する。本研究では、Abel試験の安定度評価方法としての妥当性を検証することを目的として、14種類のNCおよびNCを主原料とするシングルベース無煙火薬(SB)およびダブルベース無煙火薬(DB)の等温貯蔵下における発熱分解挙動を熱流束型反応熱量計により観察し、Abel試験結果と比較した。
- (2) 実験：熱測定は、SETARAM社製C80を用いた。試料量を30 mg、貯蔵温度を100–135°C等温とし、試料容器(SUS製密閉容器、容量3.2 mL)内をO₂に置換して測定を実施した。また、発熱ピークに至るまでの誘導期(t_p)の温度依存性がArrhenius式に従うと仮定し、65°Cにおける予測誘導期 (t_{pca})を算出し安定度の指標として用いた。Abel試験はJIS K4810に準拠して実施した。試料量は、JIS規格に準拠して約13 mLとした。繊維状の原料NCの場合は2 g程度、粒状のSBおよびDBの場合には10 g程度に相当する。また、試料から発生するNO_x発生量をより詳細に検討するため、機器分析によりNO_xを定量した。この試験では、各試料をAbel試験と同じ条件で試料を加熱し、容器内に100 mL min⁻¹にて乾燥空気を流通させ、発生したガスを流通ガスと共にアルミ製のサンプリングバッグに捕集した。捕集ガスをNO_xメータ(島津製作所製NOA-7000)にて分析した。

② 結 論

- (1) 熱測定結果に基づいて算出した t_{pca} およびAbel試験における t_A の関係を検討した結果、両者の間には相関がないことが分かった。また、本研究で使用した試料の中には、 t_{pca} が短く熱測定では不安定と評価される一方で、Abel試験では t_A が長い、即ち安定と評価される試料も複数見受けられた。この結果は、ABEL試験では安定度を過大評価する可能性があることを示すため当該試験は安定度評価方法として適切ではないと判断した。
- (2) 乾燥空気流通下におけるNO_x発生挙動の経時変化を観察すると、ほぼ全ての試料においてNO_x濃度は~60分でピークを迎え、その後、濃度が低下する傾向が見られた。分解由来のNO_xであれば、ある一定濃度でNO_xが発生し続けると考えられるため、Abel試験(測定時間 < 60分)では、分解由来ではなく、単に試料に物理吸着したNO_xの脱着量を測定していると考えられ、このことが熱測定 vs. Abel試験の相関性を喪失させる要因の一つとして考えられる。その他の要因としては、Abel試験では、体積一定の試料を使用するため繊維状試料の試料質量が大幅に小さいことが挙げられる。
- (3) 以上の結果から、硝酸エステル類の安定度を評価するためには、質量一定の試料を用い、Abel試験で採用されている65°Cよりも高い温度で加熱して分解由来の発生NO_xを測定する必要がある。Abel試験の測定原理上、このような試験は実施できないため、今後、抜本的な試験方法の見直しが必要と考えられる。

③ 所要 費用

人 件 費	16万円
購入材料費	53万円
旅 費	16万円
そ の 他	15万円

送付先： 〒106-0041 東京都港区麻布台 2-3-22 一乗寺ビル 3 階 A
 公益財団法人 火薬工業技術奨励会事務局 (Tel 03-5575-6605)
 (Fax03-5575-6607) E-mail : j-kayaku@j-kayaku.jp

受	No.	年 月 日	初	継	正 式 報 告
付					

(様式2)

平成30年度 公益財団法人火薬工業技術奨励会研究助成金受給者 概要報告用紙

対象者	個人 グループ 研究機関	記載事項	※印欄に記入する。 書き切れない時は補足紙…A4判…使用も可	提出期限 平成30年 5月31日
-----	--------------------	------	-----------------------------------	------------------------

※1 受給者

①研究機関名・個人又はグループ名

日本大学生産工学部環境安全工学科

②所在地又は現住所

千葉県習志野市泉町1-2-1

③電 話

047-474-2572

④Eメールアドレス

yoshino.satoru@nihon-u.ac.jp

※2 研究計画

①件 名 (テーマその他)

次世代ガス発生剤の開発のためのトリアゾールオン誘導体の合成および熱的特性

②費 用

イ. 申 請 額

90万円

ロ. 受 給 額

50万円

※3 研究報告

①経 過

- ▶ トリアゾールオン誘導体の安定性エネルギー特性に及ぼす置換基効果を検討することを目的として、数種のトリアゾール誘導体の合成と熱的特性の検討の実施を予定していた。セミカルバジドからトリアゾールオン(TO)の合成を行い、TOをニトロ化してニトロトリアゾールオン(NTO)を合成した。NTOをスズ触媒中で還元することによりアミノトリアゾールオン(ATO)を合成した。ATOの構造確認を行ったところ、合成由来の不純物が確認されたため、ATOの精製方法を検討することとした。分離後のATOは薄層クロマトグラフィー(TLC)赤外分光法(IR)、核磁気共鳴法(NMR)を用いて確認を行った。
- ・ トリアゾールオン誘導体の合成(TO、NTO、ATO)
合成は、Hainseらの方法を参考にし、セミカルバジド塩酸塩とオルトギ酸トリエチルを用いてTOを合成した。得られたTOは混酸を用いてニトロ化によりNTOを得た。スズ触媒中でNTOを還元しATOを得た。TOおよびNTOのIRおよび¹H-NMRの結果は文献値と良好な一致が得られたが、ATOの¹H-NMRスペクトルは一致しなかった。これは副生成物としてSnCl₂などが混入しているためと考えられる。ATO生成のため、次の2通りの分離方法を検討した。
 - ・ ATO分離方法。
 - 1) カラムクロマトグラフィーによる分離
薄層クロマトグラフィーにて10種類の展開溶媒について検討した。ATOはプロトン性極性溶媒に溶解することが確認されたが、いずれもRf値が1であったため極性を下げた混合溶媒を検討する必要がある。
 - 2) 溶媒(エタノールまたは水)を用いた分離
ATOをエタノールに溶解、不純物を濾過後に再結晶したが、合成時のスペクトルと変化がみられなかった。副生成物であるSnCl₂は熱水中で加水分解することから、ATOを水に溶解し、濾過、再結晶により分離した。分離したATOのスペクトル分析から、ATOを分離できたと考えられる。

②結 論

- 1) TOおよびNTO、ATOをそれぞれ合成し、構造確認を行ったところ、ATOは副生成物の混入が考えられた。
- 2) カラムクロマトグラフィーによる分離のため、展開溶媒を検討した結果、プロトン性極性溶媒に可溶であるが、クロマトグラフィーを行うためには混合溶媒を検討する必要があることがわかった。
- 3) ATOと副生成物のSnCl₂を分離するためには、水を溶媒として加熱し、濾過、再結晶によって精製可能であることがわかった。

③ 所要 費用

人 件 費	0円
購入材料費	425,800円
旅 費	49,200円
そ の 他	25,000円

送付先： 〒106-0041 東京都港区麻布台 2-3-22 一乗寺ビル 3 階 A
 公益財団法人 火薬工業技術奨励会事務局 (Tel 03-5575-6605)
 (Fax03-5575-6607) E-mail : nk4@oak.ocn.ne.jp

受	No.	年 月 日	初	継	正 式 報 告
付					