

The Burning of Propellant for Rocket (I)

by Susumu Aikawa

In general, the most efficient type of the solid propellant rocket motor is one which has a burning pressure-time curve of rectangular form; pressure is constant during burning. Therefore, it is desirable to reduce initial peak pressure as low as possible.

However, the pressure-time curve of the double base propellant manufactured in the past in Japan had initial peak pressure, which we had been unable to eliminate. Consequently, to obtain the flat pressure-time curve without initial peak, the author studied the theory of the burning of solid propellant, and

investigated the causes of the initial peak. And appropriate compositions of the propellants and design and environmental conditions of rocket motors without initial peak pressure were derived theoretically.

Standard static tests were conducted on several compositions of propellants at various conditions to confirm the aforementioned analysis, and the design criteria to eliminate initial peak pressure of solide double base propellant rockets was obtained.

(Res. & Dev. Institute Hq., Defence Agency)

ニトロオレフィンの合成

山下忠孝* 難波桂芳**

活性水素を有する5種のニトロアルコールを無水フタル酸を用いて脱水し70~96%の収率で相当するニトロオレフィンを得た。その際無水フタル酸は脱水剤としてよりもむしろ脱水触媒として作用する。ニトロアルコールの脱水されやすさは次の順であつた。ニトロエタノール > 2-ニトロプロパノール > 1-ニトロプロパノール > 2-ニトロ-1-ブタノール > 2-ニトロ-2-ブタノール > 3-ニトロ-2-ペンタノール。エステル化または脱水の触媒として用いられる α -トルエンスルホン酸の効果は認められなかつた。脱水中間体の分離には成功しなかつたが、ニトロジオールと無水フタル酸とからはポリエステルがえられたのでフタル酸エステルが中間体として生成する機構が考えられる。

1. 緒言

α -ニトロオレフィンの合成に関し今迄に報告されている方法には次の如きものがある。1) β -ニトロアルコールの脱水。^{1) 2) 3) 4) 5) 6)} 古くは Wieland, Sakellarios¹⁾ が酸性硫酸ソーダによりニトロエチレンを得ており, Buckley と Scaife²⁾ は無水フタル酸を用いて脱水を行なつている。2) アセチルニトロアルコールの分解。Schmidt と Rutz³⁾ はニトロアルコールをアセチル化して後に分解させてニトロオレフィンを得ているが塩基性塩を用いるので高重合性のニトロエチレンの合成には適さない。又アセチルニトロアルコールをアルカリ土類金属の中性塩を触媒として分解させる報告^{4) 5)} もある。3) クロロニトロパラフィンの脱塩酸。重曹を用いて脱塩酸するとニトロオレフィンが生成するが同時に重合する。^{6) 7) 8) 9)} エーテル中で酢酸ソーダサスペンションを用いると重合を防止できる¹⁰⁾。4) ジオレフィンのニトロ化。ブタジエンに

昭和37年9月20日受理

* 東洋大学工学部応用化学科 川越市鶴井

** 東京大工学部燃料工学科 東京都文京区

-30° で濃硫酸を作用させるとニトロオレフィンがえられるが¹²⁾二重結合の位置等は不明である。その他ニトロ化脂肪族アミンからの誘導法。¹³⁾ ジニトロパラフィンのアルカリ処理によるニトロオレフィンポリマーなどの製法¹⁴⁾も報告されている。ニトロアルコールからニトロオレフィンを合成する方法は前記 1) 及 2) であるが、比較的操作が容易でしかも重合の可能性の少ない 1) の方法が最も望ましいと考えられる。ニトロアルコールの脱水剤としては酸性硫酸カリ及びソーダ、磷酸、酢酸及び無水フタル酸などが適当であり、無水磷酸、塩化亜鉛或は濃硫酸の如き強脱水剤は生成するオレフィンを分解させる可能性があり適当ではない。特に無水フタル酸は脱水力が mild で生成するニ

トロオレフィンに殆んど作用しない。固体であるため反応後のオレフィン分離が容易である。高温昇華性のためむしろニトロオレフィンの重合を抑制するなどの利点がある。以下、無水フタル酸を用いてニトロアルコールの脱水性、モル比の効果及び触媒の影響を検討したので報告する。

2. 実験及び結果

2.1 原料

ニトロアルコールはホルムアルデヒド (以下 FA) またはアセトアルデヒド (以下 AA) とニトロメタン (NM), ニトロエタン (NE), 又は 1-ニトロプロパン (NP) とを縮合させ合成したもので¹⁵⁾、精製乾燥したものの性質は次の如くであった。

表 1 ニトロアルコールの性質

ニトロアルコール	原料	沸 臭 (°C)	比 重 D_4^{25}	屈 折 率 n_D^{25}
ニトロエタノール (N. e)	FA+NM	93~4/6 mm	$D_4^{18}=1.300$	1.4391
1-ニトロプロパノール (1-N. p)	AA+NM	89~90/7mm	$D_4^{18}=1.1910$	1.4372
2-ニトロプロパノール (2-N. p)	FA+NE	85~6/6 mm	1.1841	1.4334
3-ニトロ-2-ブタノール (3-N. b)	AA+NE	83/8mm	1.1296	1.4320
2-ニトロ-1-ブタノール (2-N. b)	FA+1-NP	102~4/10mm	1.1332	1.4330
3-ニトロ-2-ペンタノール (3-N. p)	AA+1-NP	102~4/10mm	1.0818	1.4352

2-ニトロプロパンからも夫々ニトロアルコールがえられるが此等は活性水素をもたないので除外した。

無水フタル酸は市販 1 級品を細粉化したものを用いた。

2.2 脱水方法

細粉化した無水フタル酸以下 (P. A) とニトロアルコールとを小精溜管付蒸溜装置をつけたフラスコ中で油浴を用い 140~160° に加熱する。約 30 分で混合物は溶け、液は均一になるから更に 30~40 分同温度で加熱を続ける。次に 80~100mmHg 程度の減圧下に浴

温を 160~180° に上げる。生成したニトロオレフィンが水と共に共沸溜出してくるから水を分離し塩化カルシウムを加へ乾燥後再蒸溜する。但し 2-ニトロプロパンの如くオレフィンが分解し易い時には高温の反応時間を出来る限り短くする。これらの場合には初めから減圧下に加熱し脱水されたオレフィンを直ちに溜出させる方が望ましい。

2.3 結果

2.3.1 1-ニトロプロパンの合成：条件及び結果を表 2 に示した。

表 2 1-ニトロプロパノールの脱水による 1-ニトロプロパンの合成

1-N. p (g)	P. A (g)	モル比	浴 温 (°C)	蒸 溜		収 率 (%)	生成水 (%)
				(mmHg)	(°C)		
53	60	0.80	180~190	68	68	90.1	100
35	25	0.50	185~190	48	55	80.1	"
35	37	0.73	180~190	68	50~70	95.0	"
35	37	0.73	~190	64~69	40~80	67.3	"
52.5	7.7	0.10	170~175	94	100	4.0	0
52.5	15.5	0.20	175~180	72~90	52~67	75.8	83
105	77	0.50	~180	80~100	53~109	83.3	88
105	154	1.00	170~180	80~90	55~70	88.0	80
37	50	0.92	160	165		96.5	—
30	30	0.68	160	170		96.0	—
30	50	1.13	150	170		96.0	—

2. 3. 2 2-ニトロプロペンの合成

表 3 2-ニトロプロパノールの脱水 2-ニトロプロペンの合成

2-Np (g)	PA (g)	モル比	浴 温 (°C)	蒸 溜		収 率 (%)	生成水 (%)
				(mmHg)	(°C)		
53	30	0.40	170~180	55~68	50~64	82.8	100
31.5	5.6	0.12	180~185	89~92	55	78.5	100
31.5	11.1	0.25	180~187	90~92	50~58	88.1	89.0
31.5	15.0	0.33	180~186	70~25	31~58	60.0	100
52.5	29.6	0.40	180~188	75~76	40~54	80.5	100
31.5	22.2	0.50	180~184	90~92	50~58	86.2	100
31.5	46.0	1.00	180~185	90~93	48~51	76.6	70.4
105	154	1.00	180	132	48~64	77.6	—

2-ニトロプロペンは分解しやすいので反応中直ちに 行なつた場合、収率は 50~72% に低下した。
溜出させてしまう方が望ましい。2.3.1 と同様にして

2. 3. 3 ニトロエチレンの合成

表 4 ニトロエタノールの脱水によるニトロエチレンの合成

N.e (g)	PA (g)	モル比	蒸 溜		収 率 (%)
			(mmHg)	(°C)	
106	80	0.52	140~150	150	68.5
31	52	1.40	80~82	140~155	76.0
12	19.5	1.00	70~150	~170	62.5
32.5	55	1.00	500	~140	77.0
20	33	1.00	60~90	~150	65.6
92	74	0.50	~150	~140	70.0

2. 3. 4 2-ニトロ-2-ブテンの合成

表 5 3-ニトロ-2-ブタノールの脱水による2-ニトロ-2-ブテンの合成

3-N.b (g)	PA (g)	モル比	反 応			収 率 (%)	そ の 他
			(mmHg)	(°C)	(分)		
40	50	1.0	100~120	160~200	450	51.5	アトルエンスルホン酸 1g
40	50	1.0	55~50	180~190	480	51.0	
22	25	0.8	46	190	320	29.0	
40	51	1.0	67~52	195	300	13.0	
40	76	1.5	55~65	190	250	54.0	
40	25	0.5	54	185	120	—	

2. 3. 5 2-ニトロ-1-ブテンの合成

表 6 2-ニトロ-1-ブタノールの脱水による2-ニトロ-1-ブテンの合成

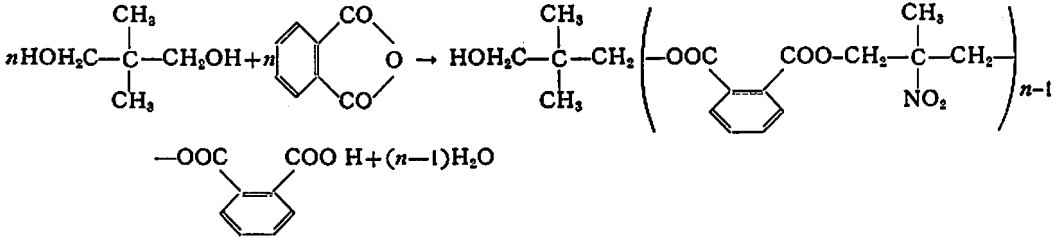
2-N.b (g)	PA (g)	モル比	反 応			収 率 (%)	そ の 他
			(mmHg)	(°C)	(分)		
23.8	30.8	1.0	75~95	160~170	—	70.3	アトルエンスルホン酸 0.5g
31.5	20.0	0.5	75~95	180	—	71.0	
36.0	23.0	0.5	73~80	190	185	65.3	
36.0	12.0	0.25	73~80	190	225	76.8	
40.0	50.0	1.0	70	185	130	88.8	
40.0	50.0	1.0	60~70	195	350	12.3	

2. 3. 6 3-ニトロ-2-ペンタノールの脱水

モル比 0.8~1.5, 反応温度 170~200°, 反応時間 最高 330分 の条件で数回反応を行なつたがニトロオレフィンの生成は認められなかつた。又脱水剤として無水燐酸を用いて行なつた結果も、オレフィン臭を感じるのみで遂には分解を起した。

2. 3. 6 ニトロジオールと無水フタル酸との反応

1-ニトロプロパノール合成時の副生物 2-メチル-2-ニトロ-プロパンジオールと PA とを 0.5 各モルずつ蒸溜装置をつけたフラスコ中で加熱攪拌する。反



2. 3. 7 ニトロオレフィンの赤外吸収スペクトル

液状で測定した前記ニトロオレフィンの赤外特性吸収帯は次表の如くであつた。

表 7 ニトロオレフィンの赤外特性吸収率(cm⁻¹)

ニトロオレフィン	$\nu(\text{C}=\text{C})$	$\nu_{\text{as}}(\text{NO}_2)$	$\nu_{\text{s}}(\text{NO}_2)$
ニトロエチレン	1,635	1,520	1,355
1-ニトロプロペン	1,660	1,510	1,345
2-ニトロプロペン		1,525(1560)	1,345
2-ニトロ-2-ブテン	1,677	1,517	1,340
2-ニトロ-1-ブテン		1,525(1550)	1,345
平均及び標準偏差		1,519±6	1,347±5

注 2-ニトロプロペン及び2-ニトロ-1-ブテンの $\nu(\text{C}=\text{C})$ の吸収は 1,700cm⁻¹ 以上の所にしたがこれらは室温下極めて分解しやすいし、又 1,700cm⁻¹ 辺は $\nu(\text{C}=\text{O})$ の特性吸収のであるので省いた。

3. 結論及び考察

ニトロオレフィンの平均収率, 沸点及び脱水所要時間は次表の如くであつた。

表 8 ニトロオレフィンの収率, 沸点, 脱水時間

ニトロオレフィン	収率 (%)	沸点 (°C/mm)	脱水時間 (sec)
ニトロエチレン	70	38/ 80	60~100
1-ニトロプロペン	90~96	64~5/ 28	180
2-ニトロプロペン	82	66~9/140	100
2-ニトロ-2-ブテン	50~54	65/ 28	450
2-ニトロ-1-ブテン	74	74/ 80	200
2-ニトロ-1-ペンテン	—	—	—

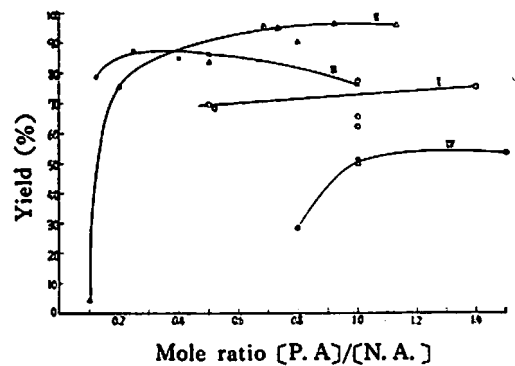
応の進行につれて生じた水その他は系外に溜出させる。185~195° で約5時間反応を続けた結果約8ccの水が溜出した。反応物を冷却すると黒色樹脂がえられた。

次に *p*-トルエンスルホン酸 2g を加えた実験を行なつたが 175°C, 7 時間で黒褐色樹脂がえられた。これらは脱水量から計算すると縮合度 9, 分子量 2,500 のニトロポリエステルである。このものは約 40° で軟化し通常の有機溶媒によくとける。反応式は次の外くであろう。

ニトロアルコールの脱水され易さは次の順になる、
ニトロエチレン>2-ニトロプロパノール>1-ニトロプロパノール>2-ニトロ-1-ブタノール>2-ニトロ-2-ブタノール>3-ニトロペンタノール

異性体間では第一級アルコールの方が脱水されやすい。

ii) ニトロアルコールに対し無水フタル酸量を変化させた結果を Fig. 1 に示した。



curve I. nitroethylene,
II. 1-nitropropene,
III. 2-nitropropene
IV. 2-nitro-2-butene.

Fig. 1 Yield curves of nitroolefins by the dehydration of nitroalcohols.

Fig. 1 の曲線 1, III は第一級アルコールの脱水でありモル比を減少させた影響は殆んど認められない。一方曲線 II, IV は第二級アルコールの脱水であ

~96, 82, 50~54 and 74% respectively. The rate of dehydration of nitroalcohols were in the following order: nitroethanol > 2-nitropropanol > 1-nitropropanol > 2-nitro-1-butanol > 2-nitro-2-butanol (3-nitro-2-pentanol). In the dehydration of primary nitroalcohols, the decrease of molar ratio (phthalic anhydride/nitroalcohol) was not affected on the yields

of nitroolefins.

It was deduced that phthalic anhydride did not show the behavior of dehydration agent, but of dehydration catalyst. Characteristic infrared absorption bands of nitroolefins were as follows:

$$\text{das}(\text{NO}_2) = 1,519 \pm 6 \text{cm}^{-1}$$

$$\text{ds}(\text{NO}_2) = 1,347 \pm 5 \text{cm}^{-1}$$

小径爆薬のメタン着火についての実験的考察

伊藤 功一・小関 英雄*

1. 緒言

爆薬に依るメタン-空気混合ガスの着火に就ての研究は従来より種々なされて居り。多々報告されて居るが、小径の爆薬についての報告は余り見かけない。

筆者等は PETN, RDX の高性能爆薬に依る小径爆薬のメタン-空気混合ガス着火について実験を行ない、消炎剤の効果、爆速の効果等につき、2, 3 の知見を得たので以下に報告する。

此の実験が他の爆薬のメタン着火(以下メタン-空気混合ガスへの着火をメタン着火と記す)試験と大いに異なる点は、小径爆薬の薬量は非常に少ないが、高爆速を有している点である。

2. 装置

装置は Fig. 1 に記す通りの、内径 48.5cm 長さ 79cm の鉄製ドラムを爆発室とし、クラフト紙をはつて、ガスを密閉した。ドラムの中心軸方向に試料を懸吊し、6 号電気雷管で起爆してメタンへの着火を調べた。(メタン%: 9 ± 0.2) 着火率は原則として 5 発中の着火発数で表わし、0/5 を以て不着火量を定めた。試

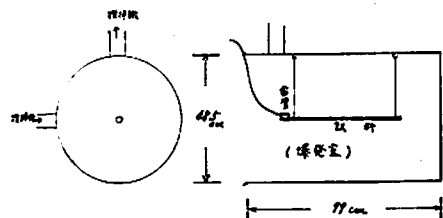


Fig. 1 実験装置

料は内径 3m/m 及 4m/m, 肉厚 1m/m のポリエチレン製パイプに薬を装填したもので、長さは原則として 50cm, 装填比重は底を木製台上で 2・3 回叩いて落ち着いた所で定めた。

3. 着火率に対する種々の塩類の影響

PETN, RDX, に NaCl, NaHCO₃, KNO₃, Na₂SiF₆, KI, KClO₄, タルクを種々の % 添加して、内径 3m/m のポリエチレン管に詰め、このメタン着火性を調べた。その結果を表 1 に掲げる。又 PETN, RDX 及び添加した塩類の粒度は表 2 の通りである。Fig. 2 は添加塩類との爆速、メタン着火の関係を示したものである。

表 1 着火率に対する種々の塩類の影響

添加剤種類 (%)	比重	爆速 (m/sec)	着火率
PETN のみ	0.94	5080	5/5
PETN+NaOI 10%	0.99	4910	2/4
" " 20%	1.04	4600	1/5
" " 30%	1.01	4070	0/5
" NaHCO ₃ 10%	1.00	4940	2/5
" " 15%	1.00	4700	0/5
" " 20%	1.02	4490	0/5
" KNO ₃ 10%	1.05	5280	3/3
" " 20%	1.10	5120	2/4
" " 30%	1.16	4870	0/5
" Na ₂ SiF ₆ 20%	1.18	4810	2/2
" " 30%	1.18	4810	0/5
" KI 20%	1.15	4840	3/4
" " 30%	1.21	4580	0/5
PETN+KCl ₄ 20%	1.10	5170	4/4
" " 30%	1.22	5240	2/2

昭和37年10月11日受理

* 日本カーラット株式会社 保土谷工場 横浜市保土谷区仏向町