

## 混合系固体ロケット推進の初期発火反応

長田 英世・垣野内 成光\*

混合系固体ロケット推進の燃焼速度に及ぼす種々の物理及び化学的因子に就ての研究発表は多致あるが、推進の初期発火性や組成物質自体の個々の熱反応性を検討し、これらが燃速に対して如何に影響を与えるかを検討したものは少い。本報告はロケット推進の設計基準を得るため、過塩素酸アンモニウムを酸化剤とし、ポリブタジエン及びポリサルファイドを燃料とし、触媒として酸化ニッケルを用い、これら各組成の個々の性質がロケット推進の初期反応乃至は燃速に及ぼす影響に就て検討したものである。

### 1. 実験

過塩素酸アンモニウム (APCI), ポリブタジエン (PB) ポリサルファイドのチオコールは市販品を用い、PB 及びチオコールは硬化剤を加えて樹脂化したものを試料とした。熱分解は通常の熟天秤法を用い、示差熱分析は主として島津製示差熱分析装置を用い、X線分析は理学電機製及び島津製ガイガー型X線分析装置を用い又ガス分析は主として島津製ガスクロマトグラフを加熱装置を附設して使用し、更に CEC 社製質量分析装置を用いて分析し、又湿潤熱測定は手製のデューワー槽中で試料を溶媒中に投入し、その際の温度上昇を、一定電流を一定時間通した際の溶媒の温度上昇を基準にして測定する。APCI は蒸留水により3回再結晶したものをボールミル及び手粉碎し篩粉して一定粒度とする。

### 2. 過塩素酸アンモニウムの性質

APCI の種々な熱的性質に就ては既にその一部を報告した<sup>1)</sup> が特に推進の燃速に及ぼす粒度の効果及び生成 HClO<sub>4</sub> の性質に就て考察する。

#### 2.1 APCI の粉碎効果

APCI の粒度を適当に選択することによつて混合系推進の燃速を制御する方法は現在採用されている事である。粒子を小さくすれば同一重量当りの APCI の表面積は増大し燃料との接触面積が増加すると共に推進組成内での分布も均一化し燃速は増加定常化することは自明である。然し乍ら粉碎時に於ける機械的

Energy は単に粉碎に使用されるのみでなく一部分は APCI 自体内の Energy 状態の変化にも用いられる。

市販 APCI を3回蒸留水を用いて再結晶し、これを一定時間 Ball mill で粉碎し、その平均粒径を島津製直視平均粒度計を用いて測定し、又この一定量の酸量を 3/100 N の NaOH 溶液で滴定した結果を表 1 にそのX線回折図を Fig. 1 に示す。

表 1 APCI の粉碎効果

粉碎時間 (hr)	0	1	3	5	7.5
平均粒径 ( $\mu$ )	120	31.5	21.0	19.4	18.5
附着酸量(cc/gr)	0.035	—	0.043	—	0.06

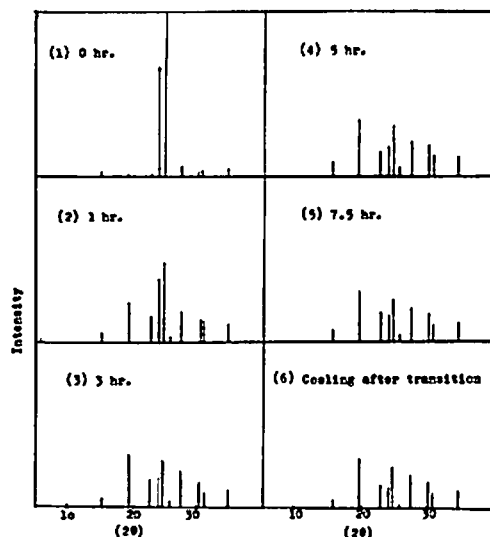


Fig. 1 X-Ray Diffraction patterns (Effect of powdering)

粉碎を行えば附着酸量は増加し APCI の結晶状態は徐々に変化することが認められる。図 1 の 6 は APCI を転移温度迄加熱し冷却したもので面強度は ASTM<sup>2)</sup> の記載とは一致する。然し乍ら粉碎時間 0~3 hr ではその構造は ASTM とは相異し正規構造は示さず至或

昭和40年8月10日受理

\*九州工業大学燃焼工学教室 北九州市戸畑区中原

は不整の構造を示して、粉碎が進行するに従つて ASTM や転移冷却の構造に近づき結晶は次第に正規化する傾向を示す。結晶歪や面欠陥に就て高柳<sup>3)</sup>や梅田<sup>4)</sup>の報告にある  $\beta \frac{1}{2} \cos \theta = A/D + B \sin \theta$  ( $\beta \frac{1}{2}$ : ピークの半値巾,  $D$ : 結晶子の大きさ,  $\theta$ : 回折角  $A$  及び  $B$  は恒数) の式より  $\beta \frac{1}{2} \cos \theta \sim \sin \theta$  の関係をとると粉碎時間の短いものはこの直線の傾きが大きく不整の大きいことが認められる。又附着酸は  $\text{Ag}^+$  で沈澱せず,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{NO}_2^-$  イオンの定性分析にも検出されず  $\text{HClO}_4$  と考えられる。従つて粉碎効果は APCI の結晶不整を除去すると共に微量の  $\text{HClO}_4$  の生成を行う効果があると考えられる。

これら粉碎試料を用いて  $290^\circ\text{C}$  に於ける熱分解性を熱天秤で測定した結果を Fig. 2 に示す。粉碎時間が長いものは分解速度が大きく、又その第一段の反応率も高いことが認められる。従つて推薬の燃速制御に粒径の相異したものを使用し、粒子の小さなものが燃速が大きいことは単に表面積増加のみならず結晶構造及び附着の  $\text{HClO}_4$  の効果をも併せて考える必要がある。

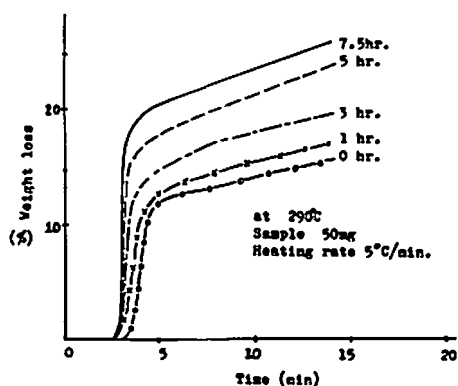


Fig. 2 Weight loss of APCI (Effect of powdering)

## 2. 2 APCI の結晶析出条件

化合物が結晶化する際に析出母液の pH 等によつて結晶の形態が相異なる。APCI を (I) 蒸留水中, (II) pH=2.8 の  $\text{CH}_3\text{COOH}-\text{CH}_3\text{COONa}$  の Buffer solution 中, (III) pH=12.2  $\text{NH}_4\text{OH}$  の溶液中より析出させ、析出結晶の洗滌液の pH が 7 に近くなる迄水で洗滌した APCI を乾燥し 60~100 $\mu$  の粒度にそろえ、これら 3 種を X 線回折を行った結果を Fig. 3 に、又  $\beta \frac{1}{2} \cos \theta \sim \sin \theta$  との関係を図. 4 に、更に示差熱分析及び熱天秤により加熱分解を行った結果を Fig. 5 に示す。Fig. 3 より (III) のアルカリ側で析出した結晶は ASTM の値に近いが、中性及び酸性側

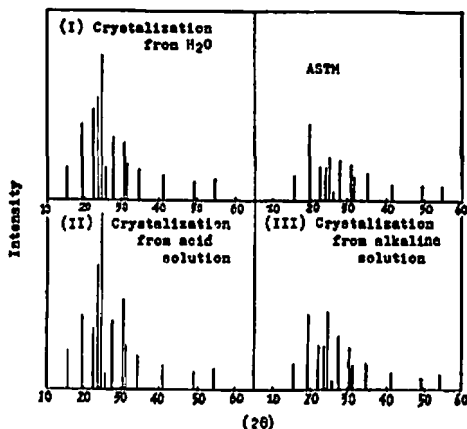


Fig. 3 X-Ray Diffraction patterns

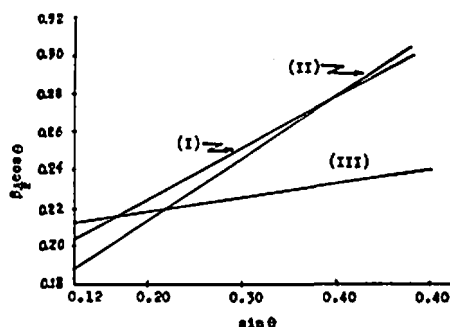


Fig. 4  $\beta \frac{1}{2} \cos \theta \sim \sin \theta$

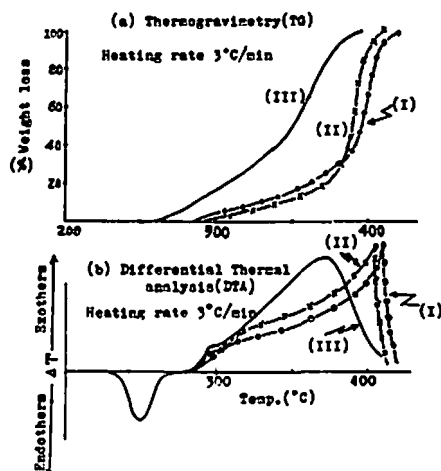


Fig. 5 Thermal decomposition of APCI

で析出したものは (002) 面及び (210) 面が大きく発達し、(011) 面の成長は余り認め難い状態を示す、又 Fig. 4 より  $\beta \frac{1}{2} \cos \theta \sim \sin \theta$  の関係より求めた直線の傾斜は (III) が最小で (I) 及び (II) は同程度に大きく Fig. 3 及び Fig. 4 よりアルカリ側で析出し

た結晶には不整や歪がすくないと考えられる。

同一粒度に於てはほぼ見掛けの表面積は等しく従つて表面 Energy も等しいと考えられるが Fig. 5 に示す如く(Ⅲ)の試料は(Ⅰ), (Ⅱ)に比してその熱分解速度は極めて大きいことが示され、以上の結果より APCI の熱分解性はその結晶構造の影響を受け正規構造に近いものは分解速度が大であつて、APCI が転移後発熱分解に入る場合結晶不整部の是整への寄与 Energy はすくなく APCI 自体の分解に使用させる Energy が多くなるため分解速度は大となると考えら

れる。粉碎効果により不整部除去に粉碎 Energy が使用され粉碎された APCI は正規構造に近づくため分解速度が大なることを考えることが必要である。

### 2. 3 加熱による結晶の変化

結晶不整度により APCI の反応性の変化が考えられるので、加熱過程に於ける結晶状態の変化を CaCO<sub>3</sub> を基準物質として(Ⅱ)の試料に添加し、加熱状態で X線回折を行ない、X線図の強度変化を求めそれより不整状態の変化を推論し分解機構を解明する。結果を表 2 に示す。

表 2 加熱に於ける APCI の結晶変化

面指数	温度 強度	常 温		220°C		加 熱 冷 却		A S T M	
		I/I <sub>0</sub>	d (Å)	I/I <sub>0</sub>	d (Å)	I/I <sub>0</sub>	d (Å)	I/I <sub>0</sub>	d (Å)
101		52	5.769	60	5.856	28	5.637	26	5.88
011		100	4.585	100	4.660	100	4.623	100	5.58
201		80	3.914	57	3.978	60	3.945	43	3.922
002		162	3.717	110	3.761	—	—	33	3.724
210		257	3.700	112	3.658	95	3.633	61	3.611
102		18	3.453	—	—	—	—	9	3.455
211		88	3.247	84	3.297	72	3.263	51	3.249
112		112	2.963	57	2.936	63	2.986	42	2.970
202		57	2.893	—	—	34	2.916	26	2.899
121		34	2.592	27	2.637	32	2.665	29	2.595
401		24	2.201	20	2.242	22	2.212	12	2.205

APCI を加熱すると強度比は次第に変化して ASTM の値に近づき不整や欠陥は次第に除去される方向に変化すると共に面間隔  $d$  は大となり体積は膨脹する。220°C 迄加熱冷却すると不整は減少し体積は再び収縮する。即ち APCI は加熱するに従つて体積を増加しつつ不整部は減少して欠陥は除去されると共に微量の HClO<sub>4</sub> を生成しつつ転移し、続いて発熱分解に入るものであることが確認された。

### 2. 4 生成酸の影響

APCI を長時間粉碎すると酸量は増加することは前述の通であるが、この酸に就て Heath<sup>2)</sup>等は 120~200°C に於ける APCI の質量分析より HClO<sub>4</sub> であることを示し、又 Inami<sup>3)</sup>は NH<sub>4</sub>ClO<sub>4</sub>→NH<sub>3</sub>(g)+HClO<sub>4</sub>(g) の解離圧として  $\log P = -6283.7/T + 10.56$  の式を示し筆者等も低温熱分解に於ける生成酸は主として HClO<sub>4</sub> であることを推論した<sup>1)</sup>。Inami の式によれば HClO<sub>4</sub> は 500°K で 10<sup>-2</sup>mmHg, 600°K では 1.23 mmHg の分圧を示し、HClO<sub>4</sub> は 200°C 近くより生成すると考えられる。APCI の熱分解は転移後急激に第一段分解が行なわれることを考え

て、各粉碎試料の転移前後に於ける生成 HClO<sub>4</sub> を測定した結果を表 3 に示す。CC数は 3/100 N の NaOH の量である。

表 3 HClO<sub>4</sub> の生成量 (cc/1gr NH<sub>4</sub>ClO<sub>4</sub>)  
(指示薬: Methyl Red)

試 料	転移前	転移中	転移直後	増加量
未 粉 碎	0.035	0.080	0.215	0.180
粉 碎 3 hr	0.043	0.110	0.475	0.432
粉 碎 7.5 hr	0.060	0.200	0.730	0.670

粉碎が進行したものは同一温度に於ては HClO<sub>4</sub> の生成量は大きく、粉碎が進行したものは第一段分解が速いので生成 HClO<sub>4</sub> の発熱分解性が APCI の熱分解に影響を及ぼすことが考えられる。

HClO<sub>4</sub> に就ては Inami<sup>3)</sup>は 620°K 以上で分解するといひ、又 Cumings<sup>4)</sup>は 210~439°C で HClO<sub>4</sub>→0.5Cl<sub>2</sub>+0.5H<sub>2</sub>O+1.75O<sub>2</sub>+28 kcal. HClO<sub>4</sub>→HCl+2O<sub>2</sub>+21 kcal に従ひ発熱分解することを示している。

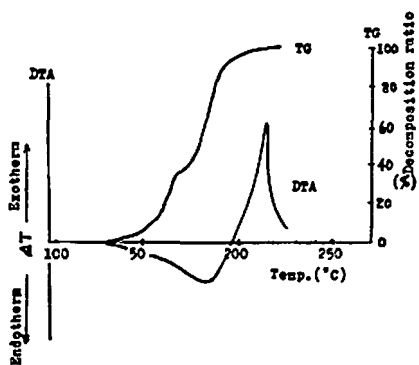


Fig. 6 Decomposition of  $\text{HClO}_4$

試薬一級  $\text{HClO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  を用いてこれを示差熱分析及び熱分解を行った結果を Fig. 6 に示す。  $\text{HClO}_4$ 、

$3\text{H}_2\text{O}$  は 2 段の分解を行ない、 $140 \sim 170^\circ\text{C}$  では 3 分子の  $\text{H}_2\text{O}$  の脱水反応が行なわれ続いて  $200^\circ\text{C}$  附近より急激な発熱分解を行なう。  $\text{NH}_4\text{ClO}_4$  は転移前に微量の  $\text{HClO}_4$  を生成し、温度が上昇するに従って  $\text{HClO}_4$  の生成量も次第に大きくなると共に  $\text{HClO}_4$  自体が発熱分解を行なう温度領域になれば  $\text{HClO}_4$  は発熱分解し未分解  $\text{NH}_4\text{ClO}_4$  を熱的に励起し分解を促進する傾向を有する。

APCl に  $\text{HClO}_4$  を添加した系の熱的挙動を Fig. 7 に示す。  $\text{HClO}_4$  を添加するに従い、  $\text{NH}_4\text{ClO}_4$  の第一段反応の発熱傾斜は急となり反応は促進されると共に第二段の反応も低温側に移行し  $\text{HClO}_4$  の添加量が多くなると反応は一段で爆発的である。以上の実験より APCI 単独の熱分解過程で  $\text{HClO}_4$  を生成し、これにより APCI 自体の熱分解はある程度自発的に促進されると考えられる。

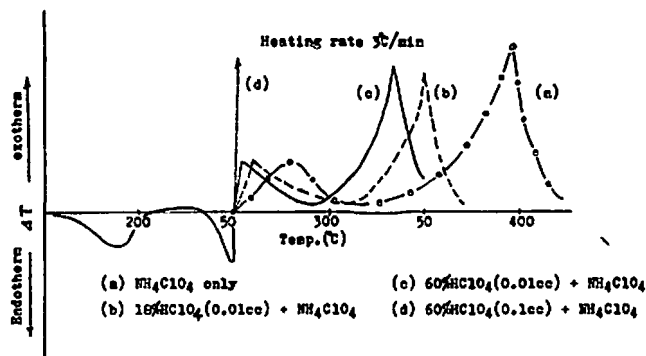


Fig. 7 Effect of  $\text{HClO}_4$

APCl が  $\text{HClO}_4$  を生成する場合、外界雰囲気によつては APCI 及び  $\text{HClO}_4$  の昇華や拡散が行なわれ、系の残存量は減少し又昇華や拡散による Energy 吸収から系の温度変化も生ずるので反応様式が変化することが考えられる。 APCI を大気中減圧中 ( $1\text{mm Hg}$ ) 及び加圧下 ( $20\text{ kg/cm}^2$ ) に於ける場合の熱変化を Fig. 8 に示す。減圧下では第一段の反応終了後大きな吸熱を示し、続いて  $400^\circ\text{C}$  附近より第二段の反応に入る。この吸熱は主として  $\text{NH}_4\text{ClO}_4$  の昇華が支配的なものであろう。加圧すると反応は第一段で爆発的に進行するがこれは APCI 及び生成  $\text{HClO}_4$  の系外への昇華や拡散は抑制され、従つて吸熱による系の温度低下もすくなく温度上昇が行なわれるので、多量の残存  $\text{HClO}_4$  の熱分解により  $\text{NH}_4\text{ClO}_4$  の自発分解が急激に行なわれて爆発的に反応は進行することになる。

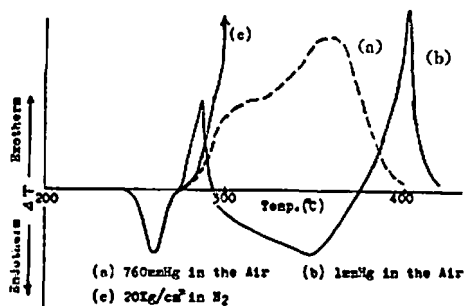


Fig. 8 DTA trace of APCI in various atmospheres

### 3. APCI と $\text{NiO}$ の反応

APCl に酸化物を触媒として添加すると APCI の分解が促進されることに就ては多数の報告があり、その効果として APCI の結晶不完全より正孔を生成し

これと酸化物金属イオンとの電子授受による分解促進性を論じたり<sup>9)</sup>、酸化物自体加熱により発熱分解し、それによつて APCI の熱分解が促進されることを示したり<sup>9)</sup>、或は半導体の思考による carrier の性質よりその反応性を論じているが<sup>10)</sup>、末だにその機構を解明し得ず、ZnO, Cu<sub>2</sub>O, MgO, NiO, Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, MnO<sub>2</sub>, Co<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 等種々なものが提案されている。これら酸化物は *n* 型或は *p* 型の半導体に属するが APCI は両型によつて事実上分解が促進されるので、どちらか一つの型を指定することも出来ず、又推葉系ではこれら触媒が固相或は気相のいつれで効果的であるかも明確ではない。触媒は半導体的思考のみでなく、勿論表面積、表面酸度、或は表面 Energy の因子でも解明されるので、NiO に就て特にその表面 Energy を湿潤熱測定より推論しその影響を考察する。湿潤熱は純 C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH を溶媒として C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH 中に NiO<sup>11)</sup> を分散させその際発生する熱量を通電電量を基準として測定し<sup>11)</sup>、これを表 4 に示す。試料は一級試葉 NiO を 500°C 及び 1,000°C に 1 時間加熱したものである。相対表面 Energy は NiO 一粒子の半径を *r* とし、その密度は温度の影響はなく  $\rho$  とすれば一粒子の重量は  $4\pi r^3 \rho / 3$ 、従つて 1gr 当りの箇数は  $1/4\pi r^3 \rho / 3$ 、表面積は  $4\pi r^2$  であるし又表面 Energy は湿潤熱 *E* に比例するものとすれば  $1/4\pi r^3 \rho / 3 \times 4\pi r^2 \times \Delta E = kE$ 。但し  $\Delta E$  は単位表面積当りの相対表面 Energy である。 $\Delta E = K \times r \times E$  で示される。但し  $K = \frac{k \times \rho}{3}$ 。

表 4 NiO の表面函数

焼成温度	500°C	1,000°C
平均粒径 ( $\mu$ )	3.08	5.00
湿潤熱 cal/gr	1.28	0.30
相対表面 Energy	3.94	1.50

これら NiO を試料として APCI に混合した系の熱挙動を Fig. 9 に示す。相対表面 Energy の大きい NiO は APCI への分解促進効果も大きく、又 NiO の量が増加するに従つて分解速度は大となる。更にこの NiO を用いて PB~NH<sub>4</sub>ClO<sub>4</sub> 系推葉の燃焼速度を測定した結果を Fig. 10 に示す。NiO を添加すると燃焼速度は大きくなり、又同一 NiO も焼結が進行しない NiO を使用すると燃焼速度は大となることが認められる。

以上の結果触媒は単に半導体的思考や表面積のみではなく単位表面当りの Energy が問題ともなり、触媒選択には単なる表面積のみでなく表面 Energy 密度を

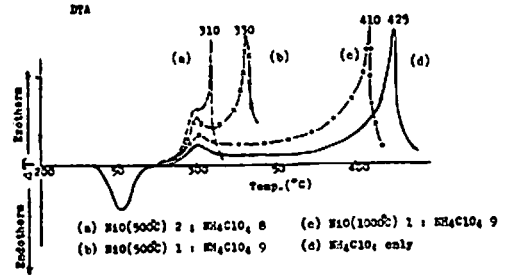


Fig. 9 Effect of NiO

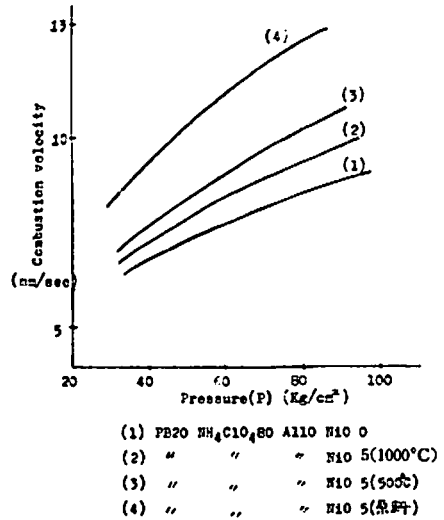


Fig. 10 Combustion velocity ~ pressure

考慮することも必要であり、又燃焼速度もある程度 APCI 単体及至は混合体の熱分解性によつて影響を受けると考えられる。従つて APCI 単体への熱分解促進の存否が推葉の触媒としての適応性を考察する際の一つの基準となり得よう。

#### 4.1 チオコール樹脂の熱反応性

サルファイド系推葉の燃料として主として使用されるチオコール樹脂はチオコール (Lp33)、パラキノンジオキシム (PQD)、ZnO、S、ジフェニルグアニジン (DPG) を適当な割合で混合したものを適温で数日間加熱樹脂化したものである。Lp33 及び PQD がこの系の主成分で大気中で示差熱分析を行なうと、Lp33 は 200°C 附近より吸熱分解を行ない、240°C 附近で反応は終り、PQD は 200°C 附近より発熱分解を行ない、DPG は 140°C 附近より融解し続いて 200°C 及び 250°C で 2 段の吸熱分解を行ない、S は 120°C で融解し 210°C 附近より吸熱分解を行ない、288°C に沸点があり、又 ZnO は 500°C 迄は熱的に変化はない。これら 5 成分を混合樹脂化したチオコール樹

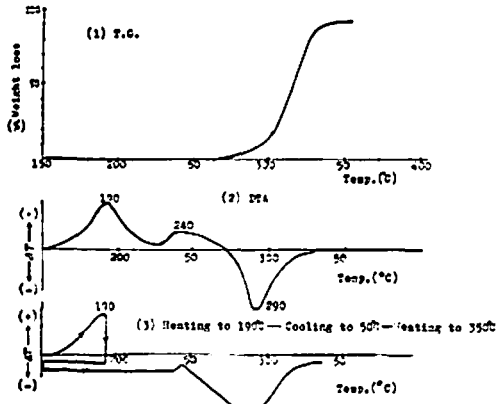


Fig. 11 Thermal Behavior of Thiokol Resin

脂の示差熱分析及び熱天秤減量及び 190°C 迄加熱し冷却後再び加熱した試料の示差熱分析を Fig. 11 に示す。樹脂は 160~190°C に於て第一段の発熱を行ない、続いて 240°C 付近で僅かな発熱に続き大きな吸熱分解を行なうが、190°C 迄加熱後冷却し再度これを加熱すると第一段の発熱は再現せず又 190°C では重量変化も無いことからこの第一段反応は after cure による樹脂内反応である。

次に充填剤として DOP, MS5A を使用し各温度領域に於ける分解ガスをガスクロマトによつて半定性分析した結果を表 5 に示す。

表 5 チオコール樹脂の分解ガス

温度 (°C)	ガス成分
210~230	なし
230~250	なし
250~270	SO <sub>2</sub> , H <sub>2</sub> S, CS <sub>2</sub> , CO <sub>2</sub> , CO, C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>
270~290	SO <sub>2</sub> , H <sub>2</sub> S, CS <sub>2</sub> , CO <sub>2</sub> , CO, C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>

分解ガスは 250°C 付近より検出され低温では SO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>S, CS<sub>2</sub>, のような S 系の気体の生成量が多く、高温になるに従い CO<sub>2</sub>, CO, C<sub>2</sub>H<sub>6</sub> のような C 系の気体生成量が多くなる。Lp 33 の分子式は HS-(C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>-O-C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>-O-C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>-S<sub>2</sub>)<sub>6</sub>-C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>-O-C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>-O-C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>-SH といわれ、これら各構成の Bond の Bond Energy は C-H > C-O > C-C > S-H > C-S > S-S の順に大であるから<sup>12)</sup>、加熱により S-S, C-S, S-H の Bond の切断が先づ行なわれて CS<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>S, SO<sub>2</sub>, の生成が低温で行なわれ、続いて Bond Energy の大きい C-C, C-O, C-H 等の切断が行なわれて C 系の気体生成物が高温では増加するものと考えられる。

#### 4.2 チオコール樹脂と APCI との反応

樹脂と APCI の各粒度に於ける初期発火を Fig. 12 に示す。この場合系は 180°C 附近より徐々に発熱し 200°C 付近より急激な発火反応に入り、又 APCI の粒子径が小さい程発火反応は低温で生ずる。Fig. 13 にチオコール樹脂を空气中で夫々所定の温度迄加熱し冷却後 APCI と混合した系の熱挙動を示す。Fig. 11 に示した如く樹脂は加熱により第一段の発熱反応は消失するが Fig. 13 では 240°C 迄加熱を行なつたものは

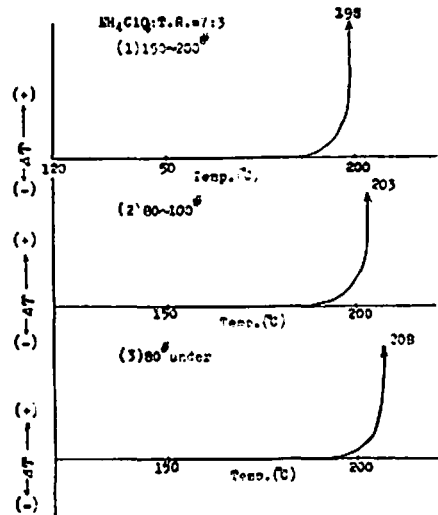


Fig. 12 DTA of NH<sub>4</sub>ClO<sub>4</sub>+T.R. (Effect of particle sizes of APCI)

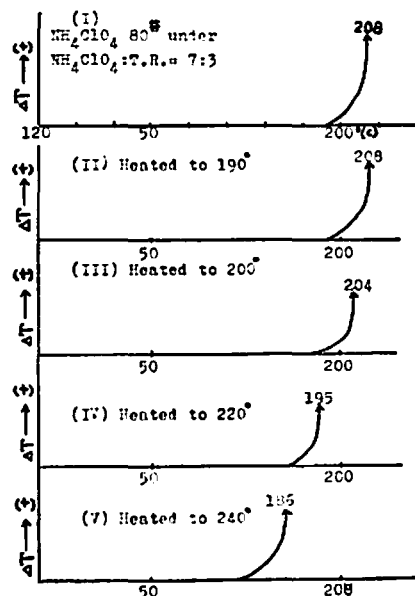


Fig. 13 DTA of NH<sub>4</sub>ClO<sub>4</sub>+Thiokol Resin (Effect of Thiokol Resin)

末処理に比較して約 20°C 低温で発火する。従つて APCI との混合系の発火反応には樹脂自体内の第一段の発熱反応は影響を及ぼさず加熱により樹脂内は次第に反応性に当んだ状態へと変化し、APCI 自体の分解を促進する作用を行ない発火に到ると考えられ、チオコール～APCI 混合系推葉の発火性は樹脂の熱性質に支配されるもので APCI 自体の活性状態は樹脂の化学反応性に導かれて生成され続いて分解をうるものであると考えられる。

#### 4.3 チオコール樹脂内の状態変化

チオコール推葉の発火は樹脂の熱的性質に支配されるので樹脂内の熱挙動を検討するために電気伝導度の温度依存性を検討し、 $\log R(\text{抵抗}) \sim 1/T$  の関係を Fig. 14 に示す。大気中及び減圧中に於ける伝導度の差は殆んどなく樹脂内変化は外界雰囲気の影響を受けることなく 105°C 附近以上の真性領域での活性化 Energy は 19 kcal/mole である。この値からチオコールは加熱により系内に Radical 或は Positive hole の生成を行なうものと考えられ、混合推葉の発火は加熱によりチオコール樹脂内に反応性に当む Radical を生成し、この Radical と APCI 或は活性状態の  $\text{NH}_3 \cdot \text{HClO}_4$  との反応によつて発火するものと考えられる。

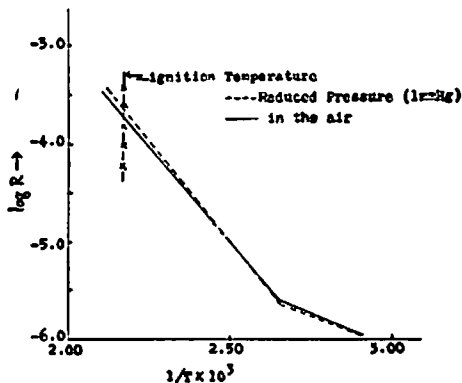


Fig. 14 Electric Conductivity of Thiokol Resin

#### 5.1 ポリブタジェン樹脂の反応性

ポリブタジェン (PB) は空気中で 50°C で約 60 時間程度処理すると  $\text{O}_2$  の吸着が生じ、この結果自動酸化により酸化反応は促進され<sup>13)</sup>、この過程で ester, acid, aldehyde, ketone, ether, alcohol 類が生成され<sup>14)</sup>、続いてこれら中間生成物は 380~395°C で熱分解を行なつて重量減少を行ない、反応は一次で活性化 Energy は 62 kcal/mole である<sup>15)</sup> といわれている。

平均分子量 4,500 程度の PB を硬化剤を用いて 70°C で 6 日間硬化した樹脂 (PBR) を細断したものを

試料としその熱的特性を測定した結果を Fig. 15 に示す。空気中では 340~350°C 附近より分解ガスを発生しつつ酸化発熱分解を行ない、つづいて 450°C 附近で分解生成物の融解による吸熱分解が生ずる。分解ガスをガスクロで分析すると  $\text{CH}_4$ ,  $\text{C}_2\text{H}_6$ ,  $\text{C}_3\text{H}_8$ , 及び C 数 4 の Hydrocarbon 類、及び  $\text{H}_2$ ,  $\text{CO}$  等が得られ PBR の C-C Bond は無秩序に切断され酸化をうけると考えられるが、He 気流中ではガスクロの充填剤に MS 5A, DOP, TCP を用いても 400°C 迄は気体生成物を検出出来ず、空気中の  $\text{O}_2$  により分解は促進すると考えられる。 $\text{O}_2$  中では 240°C 附近より大きな発熱分解を行ない空気中より約 100°C 程低温で酸化が進み、特に試料の量によつては上記分解ガスの気相爆発が認められる。

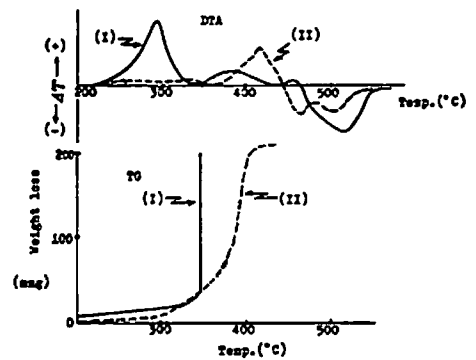


Fig. 15 Thermal Behavior of PBR  
(I) in  $\text{O}_2$  (II) in the Air

#### 5.2 PBR と $\text{HClO}_4$ 及び APCI との反応

APCI は分解によつて  $\text{NH}_4\text{ClO}_4 \rightleftharpoons \text{NH}_3 \cdot \text{HClO}_4 \rightleftharpoons \text{NH}_3 + \text{HClO}_4$  の過程を通り酸化剤である  $\text{HClO}_4$  を生ずることは前述の通であるから  $\text{PBR} + \text{HClO}_4$ ,  $\text{PBR} + \text{NH}_4\text{ClO}_4$  の反応性を検討しこれを Fig. 16 に示す。 $\text{HClO}_4$  は APCI に比較して約 100°C 低温で発火し APCI に比して酸化速度は大である。これら混合系はいつも  $\text{HClO}_4$  及び  $\text{NH}_4\text{ClO}_4$  の第一段発熱分解曲線にそつて発火する傾向を示し、又  $\text{N}_2$  中 1 気圧に於ては発火は高温側につれることから外界  $\text{O}_2$  分圧も初期発火には影響を与えることが認められる。APCI は伝移前後に於て微量の  $\text{HClO}_4$  を生成し高温になるに従いその生成量は増加して来る。この生成  $\text{HClO}_4$  は酸化性が強く PBR と反応を行なえば上式の平衡は右に移行し、一定温度に於ても  $\text{HClO}_4$  の生成量は増加する上に微量  $\text{HClO}_4$  と PBR との反応によつて系の温度上昇が起れば平衡は増々右に移行し  $\text{HClO}_4$  の生成が単位時間当り限界量を越えれば次に

表 6 PBR+APCI 発火点

PBR : APCI		発火温度 (°C)
9	1	発火せず
8	2	発火せず
6	4	320
5	5	300
4	6	298
2	8	290
0	10	発火せず

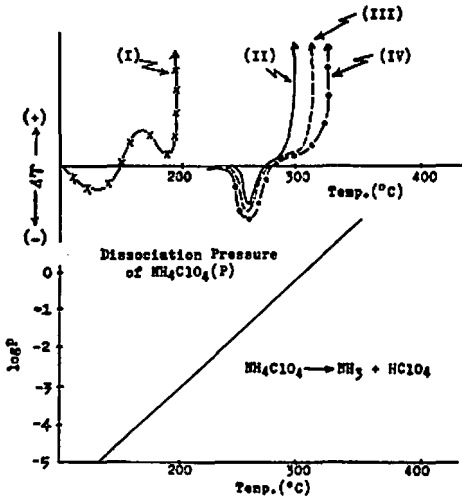


Fig. 16 DTA of HClO<sub>4</sub>+PBR & APCI+PBR

- (I) HClO<sub>4</sub>+PBR in the Air
- (II) APCI+PBR in the Air
- (III) APCI+PBR in N<sub>2</sub>
- (IV) APCI+PBR in Reduced pressure (8mmHg)

は急激な反応核の生成が行なわれ発火に到る。減圧になれば生成 HClO<sub>4</sub> の拡散量が增大するため HClO<sub>4</sub> の生成量が多くと PBR との反応機会は減少しそのため反応核の生成が高温側にずれ又気相 O<sub>2</sub> との初期反応の減少によつて高温側で発火することになるが、PBR は 240°C 附近に於て Fig. 15 に示す如く潜在的に被酸化性があるので PBR 推葉の発火は APCI の加熱過程に於て生成される中間の活性 NH<sub>3</sub>·HClO<sub>4</sub> の或は生成 HClO<sub>4</sub> と PBR の反応によつて生成されるもので NH<sub>4</sub>ClO<sub>4</sub> からの HClO<sub>4</sub> の生成が発火を支配するものである。即ちチョコレート推葉はチョコレート樹脂の熱挙動が発火に対して支配的であり、ポリブタジエン推葉では APCI の熱挙動が反応を支配するものである。

### 5. 3 PBR と APCI の混合比

PBR と APCI との反応が HClO<sub>4</sub> 生成によりその初期反応が決定されるとすれば、APCI の量が増加すれば推葉の単位重量当りの HClO<sub>4</sub> の生成量は増加し、従つて混合割合に比例して発火温度は低下する。PBR~APCI の重量割合変化による発火点の示差熱分析で測定した結果を表 6 に示す。

APCI の量が増加するに従い発火温度は低下することが認められる。又 HClO<sub>4</sub> と PBR との発火反応は HClO<sub>4</sub> の量によらずほぼ 190°C 附近で発火する量が增加すれば反応は爆発的な傾向を示す。

### 5. 4 添加物の影響

NiO は APCI の熱分解を促進し又 Al 粉は酸化反応性が大きく又反応の際多量の熱を発生するので、これらを PBR~APCI 推葉に NiO 5, Al 10 の重量割合で添加し、その効果を示差熱分析で測定して Fig. 17 に示す。いずれも 290°C 附近で発火し本方法では NiO 及び Al 粉の効果は全く認められない。これらはいずれも Binder の PBR にくるまれ相互の接触も減少し発火は PBR と APCI の反応性に支配され示差熱分析精度ではその効果を検出出来ない。

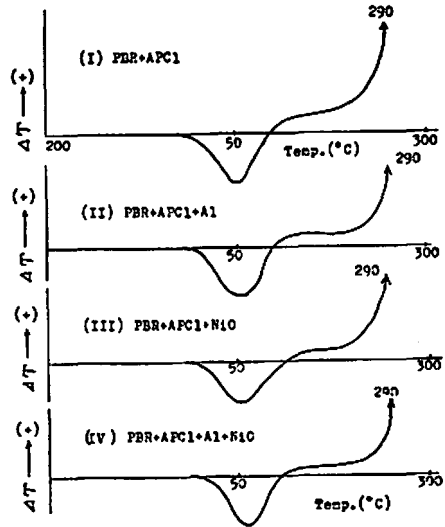


Fig. 17 Effect of Al and NiO

### 5. 5 発火待時間

示差熱分析は加熱速度の影響を受け、又感熱部の試料との接触状態等が問題となり、又ある程度の熱平衡を保ちつつその変化を検討するものであるから添加物による微小の変化は検出し得ないので、急激な加熱を与える意味で発火待時間を測定する。試料は (a); PBR+APCI, (b); PBR+APCI+Al, (c); PBR+APCI+Al+NiO (試葉), (d); PBR+APCI+Al+NiO (500°C 処理), (e); PBR+APCI + Al + NiO



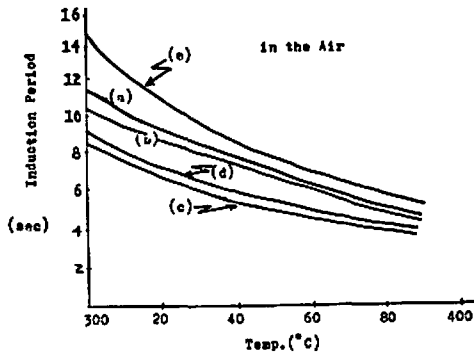


Fig. 18 Induction Period ~ Temp.

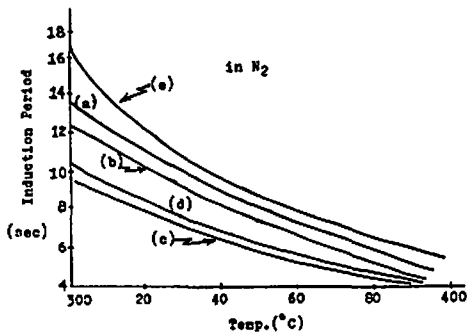


Fig. 19 Induction Period ~ Temp.

(1,000°C 処理) の 5 種類で、空気中及び N<sub>2</sub> 中に於ける発火待時間測定しこれを Fig. 18 及び Fig. 19 に示す。(c) がいずれの場合も最も発火し易く、Al 効果は若干あるが NiO の影響は大きく、NiO の処理条件により発火性は左右され、1,000°C 処理したものは稀釈剤的な作用を示し待時間は最長となる。又 N<sub>2</sub> 中ではいずれも空気中に比較して発火待時間は長く発火は外界雰囲気の影響を受ける。log  $\frac{1}{t} \sim \frac{1}{T}$  (t : 発火待時間, T : 発火温度) の直線関係より活性化 Energy を求めこれを表 7 に示す。Energy 的な差は余りないが (c), (d) は比較的小さな値で NiO の促進性が認められる。又 N<sub>2</sub> 中及び空気中での各種類についての Energy 差はなく発火の律速は雰囲気の影響を受けることなく同一である。従つて発火には外界

表 7 活性化 Energy (kcal/mole)

試料	空気中	N <sub>2</sub> 中
a	10.5	10.4
b	10.1	10.2
c	6.8	7.2
d	6.6	7.7
e	9.8	10.0

O<sub>2</sub> の影響は認められるが律速段階には影響を示さないと考えられる。Fig. 10 とこの結果を対照すると、燃焼速度と急速加熱による初期発火反応とは関連性があることが認められる。

### 5. 6 外圧と発火待時間

Fig. 20 に示す装置を用いて外圧の影響を検討する。減圧になると火焰は認め難く試料中より数箇の火点が飛散する状態となりこれを発火と見做す。結果を表 8 に示す。

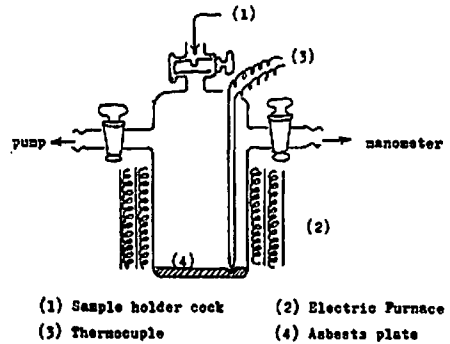


Fig. 20 Apparatus for Induction Period measurement

表 8 減圧下の発火待時間

圧力 (mmHg)	試料	温 度						活性化 Energy (Kcal)
		300	320	340	360	380	400	
760	c	9.0	7.0	5.7	4.8	4.1	3.5	6.8
	d	9.3	7.3	6.0	5.1	4.4	3.7	6.6
	e	14.7	11.2	8.8	7.0	5.8	4.8	9.8
450	c	10.0	7.4	6.0	5.2	4.5	3.8	7.0
	d	14.6	11.2	8.6	6.6	5.4	4.6	7.8
	e	20.0	14.5	10.5	7.8	6.3	5.6	9.6
200	c	10.6	7.6	6.3	5.5	4.9	4.3	6.6
	d	16.3	12.3	9.5	7.6	6.1	4.9	8.0
	e	20.8	15.3	11.3	8.7	6.8	5.6	9.4
100	c	10.8	8.1	6.8	5.8	5.0	4.3	6.6
	d	18.2	14.0	10.7	8.5	7.0	5.6	9.0
	e	∞	19.8	12.3	9.4	7.5	6.2	10.0
20	c	∞	∞	13.7	10.5	8.3	6.9	7.8
	d	∞	∞	20.2	15.9	13.0	10.8	9.6
	e	∞	∞	∞	20.6	16.6	13.6	10.8

20 mmHg 程度になると NiO の影響は大きく現われる。発火待時間は O<sub>2</sub> 分圧の影響を若干受けるようであるが、加熱は試料表面より進行するから表面層に近い APCI よりの HCO<sub>2</sub> 等の生成物の系外への拡

散速度は減圧になると PBR との化学反応速度より大となり大部分は反応前に系外へ拡散し特に低温では表面よりの反応核の生成が困難となり発火は行なわれず、発火は試料内部で Closed された状態での酸化反応に支配され試料内部より飛散する火点によって認識される。この発火待時間の傾向も Fig. 10 と同様な傾向である。

### 5.7 ガス分析

更に NiO の影響を検討するため島津製ガスクロに加熱装置を附設し、He 気流中で 380~400°C に加熱した電気炉中で熱分解を行ない、分解生成ガスを AC, DOP, MS5A を充填剤として直接ガスクロに導入しガス分析を行なうと、多量の CO 及び CO<sub>2</sub> と H<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>6</sub> が得られ近似的にその面積比をガス量比として特に CO 及び CO<sub>2</sub> に就て求めた結果を表 9 に示す。

表 9 CO 及び CO<sub>2</sub> の生成量

試料	CO <sub>2</sub> (cm <sup>3</sup> /1mg試料)	CO (cm <sup>3</sup> /1mg試料)	CO/CO <sub>2</sub>
a	1.21	1.99	1.64
b	1.27	2.44	1.92
c	1.20	3.06	2.55
d	1.20	3.08	2.57
e	1.25	2.61	2.09

CO<sub>2</sub> の量は変化ないが CO は NiO を添加すると増加し特に (c), (d) では多量に発生する。又 (a) 及び (c) を 2 gr 採りこれを He 置換したポンプ内で燃焼させ気体生成物を CEC 社製 103C 型質量分析装置で分析すると、CO 及び CO<sub>2</sub> が合計 90% 以上得られ他に少量の H<sub>2</sub>O, HCl, Cl<sub>2</sub>, C<sub>1</sub>~C<sub>6</sub> の酸、C<sub>2</sub>H<sub>2</sub><sup>+</sup>, C<sub>2</sub>H<sub>3</sub><sup>+</sup>, C<sub>2</sub>H<sub>4</sub><sup>+</sup>, C<sub>2</sub>H<sub>5</sub><sup>+</sup>, CH<sub>2</sub>O<sup>+</sup>, 微量の C<sub>3</sub>H<sub>3</sub><sup>+</sup>, C<sub>3</sub>H<sub>7</sub><sup>+</sup>, 極微量の C<sub>4</sub>H<sub>3</sub><sup>+</sup>, C<sub>4</sub>H<sub>7</sub><sup>+</sup>, C<sub>4</sub>H<sub>9</sub><sup>+</sup> 等が検出された。又含 Cl 化合物及び NO, NO<sub>2</sub> が存在する可能性が考えられる。(a) 及び (c) の CO/CO<sub>2</sub> はそれぞれ 2.3 及び 4.0 であつて燃焼ガスも NiO が存在すれば CO 含量は大となる。NiO は初期発火反応及び燃焼反応いづれに対しても CO の生成量を増加し、而も Fig. 10 に示す如く燃速増大効果を示す。従つて燃速の傾向は推葉の発火点以上に於ける発火待時間及至は熱分解によるガス分析等を行なつて得られた傾向と同一であつて、これら 2 つの方法を用いてその熱分解性を検討することによつて、推葉の燃速を推定する可能性があることが、ポリブタジエン系推葉に就ては考えられる。

NiO の作用に就ては明確な理論が得られないが、

上述の結果を基礎に考えると、PBR と APCI との酸化反応を推進して反応量を増加しその結果 CO の生成量は増大して燃焼温度は高く燃速が大となるか、燃焼温度が高くなる為 NiO→Ni+1/2O<sub>2</sub> の解離が生じ Ni+CO<sub>2</sub>→NiO+CO の反応や CO<sub>2</sub>→CO+1/2O<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>+CO<sub>2</sub>→CO+H<sub>2</sub>O, CO<sub>2</sub>+C→2CO の如き高温解離反応を生じその結果気体生成物の平均分子量は低下し比推力が大となるため燃速が大となる可能性も考えられるが目下の処推論の域を出ない。

### 6. 結 論

以上の実験結果を総合すれば次のような結果が得られる。

(1) NH<sub>4</sub>ClO<sub>4</sub> でアルカリ性溶液より析出したものは比較的結晶構造に欠陥や不整がすくないが、酸性或は水からの析出は欠陥が多い。

(2) 粉碎は結晶構造を正規化すると共に微量の HClO<sub>4</sub> を生成する。粉碎が進んだものは分解速度は大となる。

(3) 結晶不整のすくないものは熱分解速度は大きく、又 HClO<sub>4</sub> は NH<sub>4</sub>ClO<sub>4</sub> の分解を促進する。

(4) NH<sub>4</sub>ClO<sub>4</sub> は加熱すると次第に体積を増加しつつ結晶構造は正規化し、又少量の HClO<sub>4</sub> を生成しつつ転移し第一段の発熱分解に入るが、この分解過程では相当量の NH<sub>4</sub>ClO<sub>4</sub> が昇華し、その残存量が高温側で第二段の発熱分解に入る。従つて加圧を行なえば NH<sub>4</sub>ClO<sub>4</sub> は第一段のみの急激な発熱分解を行なうし、減圧にすれば第一段の発熱過程に於て吸熱現象が現われ、残量は更に高温側で第二段の発熱反応に入る。

(5) NiO は NH<sub>4</sub>ClO<sub>4</sub> の分解を促進するが、NiO の触媒性は NiO の表面 Energy に相当して促進効果が現われ、又推葉の燃焼もこの NiO の性質の影響を受ける。

(6) チオコール樹脂は加熱により樹脂内に Radical を生成しつつ 250°C 附近より S-S, C-S 等の Bond の崩壊により S 系の CS<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>S, SO<sub>2</sub> 等の気体生成物を発生し、総いて C-C, C-O, C-H 等の Bond の崩壊による C 系分解生成物を発生しつつ分解する。

(7) チオコール樹脂と NH<sub>4</sub>CO<sub>3</sub> 混合系推葉の熱分解はチオコール樹脂内の生成 Radical と NH<sub>4</sub>ClO<sub>4</sub>、或は NH<sub>3</sub>·HClO<sub>4</sub> の反応によつて生起される。

(8) ポリブタジエンは HClO<sub>4</sub> によつて 190°C で発火し、NH<sub>4</sub>ClO<sub>4</sub> とは 290°C で発火する。ポリブタジエン + NH<sub>4</sub>ClO<sub>4</sub> 系推葉の発火は主として NH<sub>4</sub>ClO<sub>4</sub> より生成される活性 NH<sub>3</sub>·HClO<sub>4</sub>、或は NH<sub>4</sub>ClO<sub>4</sub> によつて初期反応は生起される。

(9) ポリサルファイド系推葉の発火はチオコール

の熱性質に、ポリブタジェン系推薬の発火は  $\text{NH}_4\text{ClO}_4$  の熱性質によつて支配される。

(10) ポリブタジェン系推薬の初期発火に及ぼす  $\text{NiO}$  や  $\text{Al}$  の影響は示差熱分析では検出されないが、発火待時間測定やガス分析により検出される。

(11) 推薬に影響を及ぼす触媒の効果は  $\text{NH}_4\text{ClO}_4$  と触媒との熱反応性から推察出来、又推薬の燃速設計には発火待時間や熱分解ガスの分析より大略の基準が得られる。

本研究に当り御指導賜つた九州工大吉田教授、御協力を得た旭化成技術部、坂の市工場の方々、実験補佐の久松徳市、田中邦彦、中島宏二、常賀啓弘、早田雅敏の諸君に感謝し、又実験の一部は文部省科学研究費によつて行なつたもので併せて謝意を表します。

#### 文 献

- 1) 長田, 坂本, (火協 24, 236 (1961))
- 2) ASTM 8~451
- 3) 高柳, 日本金属学会誌 25, 44 (1961)
- 4) 梅田, 多羅間, 水産 日化, 84, 557 (1963)
- 5) Heath. G. A. & Majer J. R. Trans. Farad. Soc. 60, 1783~91 (1964)
- 6) Inami J. Phys. Chem. 67, 1077 (1963)
- 7) G. A. Mcd. Cumings & G. S. Pearson Comb and flame, 8, 199 (1964)
- 8) A. Hermoni & A. Salmon 8th symp. on comb. 656 (1962)
- 9) P. W. M. Jacobs & A. R. Tariq Kureisky ibid, 672 (1962)
- 10) F. Solymosi & L. Révész Nature, 192, 64 (1961)
- 11) 角田光雄, 化学と工業, 16, 41 (1963)
- 12) Pauling 化学結合論, 72, (1963)
- 13) R. G. Bauman & S. H. Maron J. Poly sci 22, 1 (1956)
- 14) R. G. Bauman & S. H. Maron ibid, 22, 203 (1956)
- 15) S. Straus & S. L. Madorsky J. Research of National Bureau of standard 61, 77 (1958)

## Initiation of Ignition of Solid Composite propellant

H. Osada & S. Kakinouchi

Initiation of ignition of solid composite propellant was studied by means of thermogravimetry, differential thermal analysis, Xray diffraction method, gaschromatography and mass spectrum. From our experimental data, we obtained various conclusions as follows.

(1) The crystal structure of  $\text{NH}_4\text{ClO}_4$  which is recrystallized from alkaline solution, is normal, but that of  $\text{NH}_4\text{ClO}_4$  which is recrystallized from acid solution or  $\text{H}_2\text{O}$ , is defect structure.

(2) When the sizes of  $\text{NH}_4\text{ClO}_4$  are same, the rate of thermal decomposition of normal structure of  $\text{NH}_4\text{ClO}_4$  is faster than that of defect structure.

(3)  $\text{HClO}_4$  accelerates the thermal decomposition of  $\text{NH}_4\text{ClO}_4$ .

(4) Powdering  $\text{NH}_4\text{ClO}_4$ , its defect structure changes to normal, and small quantities of  $\text{HClO}_4$  are produced in  $\text{NH}_4\text{ClO}_4$ . So the effects of powdering are not only to increase the contact surface area but to change the crystal structure and to produce  $\text{HClO}_4$  in  $\text{NH}_4\text{ClO}_4$ .

(5) When  $\text{NH}_4\text{ClO}_4$  is heated, the defect crystal structure of it gradually changes to normal, and its volume increases, and the production of  $\text{HClO}_4$  occurs. After transition, the first exothermal decomposition occurs but on the way of this decomposition, the sublimation of  $\text{NH}_4\text{ClO}_4$  occurs and then the remainder of  $\text{NH}_4\text{ClO}_4$  decomposes exothermally at higher temperatures. So the decomposition of  $\text{NH}_4\text{ClO}_4$  is

affected by the surrounding atmosphere. At high pressure the sublimation of  $\text{NH}_4\text{ClO}_4$  or  $\text{HClO}_4$  is suppressed, then the [rate of decomposition is faster than at reduced pressures.

(6) NiO accelerates the thermal decomposition of  $\text{NH}_4\text{ClO}_4$  and combustion velocity of Polybutadiene~ $\text{NH}_4\text{ClO}_4$  propellant in [the order of its specific surface energy.

(7) At  $190^\circ\text{C}$ , thiokol resin occurs exothermal curing reaction and produces radicals in itself. At  $250^\circ\text{C}$ , the bonds of S-S and C-S of thiokol break and  $\text{CS}_2$ ,  $\text{H}_2\text{S}$  and  $\text{SO}_2$  are produced in gas phase. after that, bonds of C-C, C-O and C-H break and carbonaceous gases are evolved.

(8) Initiation of ignition of thiokol and  $\text{NH}_4\text{ClO}_4$  propellant is occurred by the reaction of thiokol resin with  $\text{NH}_4\text{ClO}_4$  and is only affected by the chemical nature of thiokol resin, not by the reactivity of  $\text{NH}_4\text{ClO}_4$ .

(9) At  $190^\circ\text{C}$  polybutadiene resin reacts exothermally with  $\text{HClO}_4$ , but at  $290^\circ\text{C}$ . reacts with  $\text{NH}_4\text{ClO}_4$ ,  $\text{NH}_4\text{ClO}_4$  produces  $\text{HClO}_4$  in it, so the initiation of ignition of this propellant is mainly occurred by  $\text{HClO}_4$  which is produced from  $\text{NH}_4\text{ClO}_4$ .

(10) From differential thermal analysis, the effects of NiO and Al to polybutadiene resin -  $\text{NH}_4\text{ClO}_4$  propellant are not detected, but is detected from induction period of ignition and gas analysis. NiO accelerates the ignition reaction but Al a little.

(11) In reduced pressure or in  $\text{N}_2$ , induction period of ignition is longer than in the air, and is affected by the surrounding atmosphere.

(12) We can see the tendency of combustion reaction of polybutadiene propellant from induction period and gas analysis of its thermal decomposition reaction.

## 低圧環境下での固体ロケットの燃焼

望 月 昌\*

### 1. はじめに

ここに発表する報告は、まだ補足実験の必要な点があり、考察も充分なされていない。しかし、標題のごとく、低圧環境下における固体ロケットの燃焼での推力の増加に関する報告としては、わが国では数少ない資料かと考えるので、全般にわたる検討が不充分のまま、速報の意味で、敢えて発表させていただくこととした。

この実験は、航空宇宙技術研究所ロケット部固体ロケット研究室において、昭和39年9月より、昭和40年5月にかけておこなわれた結果をまとめたもので、現

在、なお続行中である。

### 2. 実験の目的

ロケットエンジンの推力は、エンジンの形状と、使われる推進薬の形状および種類、性能から、次のように表わされる。

$$F = A_1 p_1 \sqrt{\frac{2\gamma^2}{\gamma-1} \left(\frac{2}{\gamma+1}\right)^{\gamma+1/\gamma-1} \left[1 - \left(\frac{p_2}{p_1}\right)^{\gamma-1/\gamma}\right]} + (p_2 - p_3) A_2 \quad (1)$$

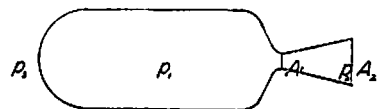


Fig. 1 Diagram of rocket

昭和40年8月26日受理

\* 航空宇宙技術研究所 東京都調布市深大寺町