

過塩素酸アンモニウムと末端カルボキシルポリブタジエン高分子の低放射加熱による低圧一次元熱分解

齊藤猛男*, 岩間 彬*

過塩素酸アンモニウム系固体推進剤の低圧燃焼限界付近での燃焼や低圧着火機構を理解するためには、低圧下における推進剤の酸化剤成分と燃料成分の個々の熱分解特性を知ることが必要である。この研究は、酸化剤としての過塩素酸アンモニウム (AP) の単結晶と、末端カルボキシルポリブタジエン高分子 (CTPB) のストランドを用いアルゴン、ヘリウム各々の雰囲気中の 500Torr 以下の減圧状態で、低熱流束の炭酸ガスレーザーによる放射熱分解実験を行ない、単位表面積当りの熱分解速度を求め、表面後退速度を推算したものである。

熱分解速度は、CTPB, AP ともに雰囲気ガスの影響を強く受け、低熱流束の Ar 雰囲気中では、He 中より数倍大きくなるが、熱流束の増加とともに、その差は小さくなった。また CTPB の後退速度は、Ar 中では圧力の減少とともに増加し、He 中では減少した。AP の場合には、後退速度は両雰囲気中とも圧力の減少とともに増加した。同じ条件下で CTPB と AP の後退速度を比較すると CTPB は AP より数倍大きく、また他のデータを用いて推定した表面温度も、CTPB の方が 60°C 以上高かった。

1. 緒言

過塩素酸アンモニウム (AP) 系固体推進剤は、燃料および結合剤の役割を兼ね備えた高分子マトリックス中に、酸化剤としての AP の結晶質粉末が分散している不均質物質である。この複雑な物質の燃焼現象を理解するために、推進剤それ自体の燃焼研究はもとより、推進剤成分を構成する高分子燃料と固体酸化剤個々の燃焼や熱分解研究が多岐行なわれてきた。定常燃焼を理解するための最も重要なパラメータの一つは、表面後退速度であり、種々の高分子燃料や、AP 単結晶や、AP 粉末を圧縮成型したペレット状試料に対して、熱板法やその他の方法により、後退速度が測定されてきた¹⁻¹⁰⁾。

現在の研究は、AP 系推進剤の低圧における燃焼^{11) 12)}と着火^{13) -15)}現象をより理解するための第一歩として、1 気圧以下の不活性雰囲気中で、CO₂ レーザを加熱源として、末端カルボキシルポリブタジエン (CTPB) と過塩素酸アンモニウム (AP) の熱分解速度を測定し、計算により表面後退速度を求めたものである。

2. 実験

燃料成分としての末端カルボキシルポリブタジエン

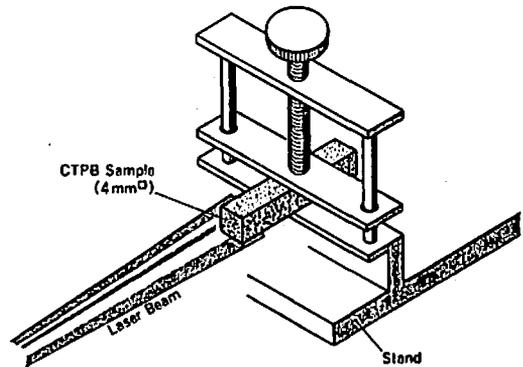


Fig. 1 Schematic diagram of radiant heating technique for pyrolysis rate measurement

(CTPB) 試料は、実験室で重合された厚さ 2mm のシートから、幅 4mm、長さ 10mm に切断したものを二枚貼り合わせ断面 4×4mm とした。また照射表面における放射吸収効果を調べるために、カーボンブラック (CB) 1% を含むシートを造り、同じく断面 4×4mm としたものを、および純粋の CTPB 平板と CB 1% を含む平板を貼り合わせた試料の合計 3 種類を用いた。AP 試料は、AP 飽和水溶液から育成した単結晶を、厚さ約 3mm、幅約 4mm に劈開し、長さ 10mm にしたものである。レーザー照射面としては、AP 単結晶

昭和59年7月25日受理

*宇宙科学研究所

〒153 東京都目黒区駒場 4-6-1

TEL 03-467-1111 内線 437

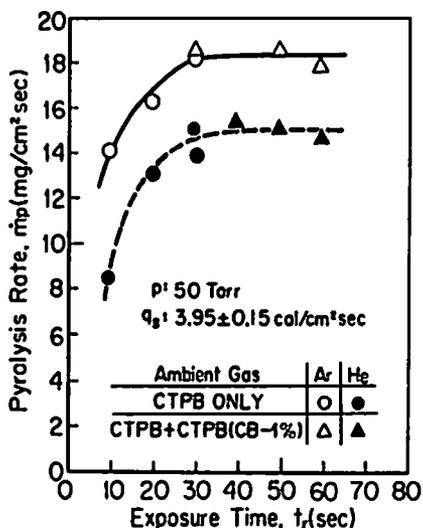
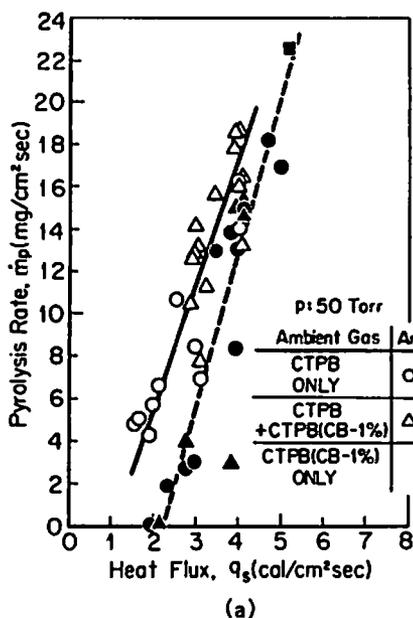


Fig. 2 Variation of pyrolysis rates with exposure time for CTPB in Ar and He gases.



のc面(001)とm面(210)を用いた。APの場合には、試料ごとに厚さと幅が正確に測定された。

実験装置の詳細は文献14に述べられている。遠赤外線領域の10.6 μ mの単一波長をもつCO₂レーザが、加熱源として用いられた。試料は、減圧容器のレーザビーム導入窓に取り付けられたゲルマニウム製凸レンズ(焦点距離125mm)により、いったん集光された後に発散されたビーム中に全後退表面が覆われる様に置かれた(図1)。表面放射強度は、その焦点面からの距離、あるいは、加熱源の強度変化により変えられた。

単位面積当りの熱分解速度 \dot{m}_p (mg/cm²sec) は、化学天秤により秤量された実験前後の重量差を、レーザ照射時間と、試料照射面積で除した値であり、単位面積当りの熱分解ガス生成速度に相当する。表面後退速度 r (mm/sec) は、 \dot{m}_p を試料密度で除した値である。末端カルボキシルポリブタジエンの場合には、熱分解に際し、表面に炭素質物質層(炭化層)が形成したから、それを取り除き秤量し、気化率(X)を重

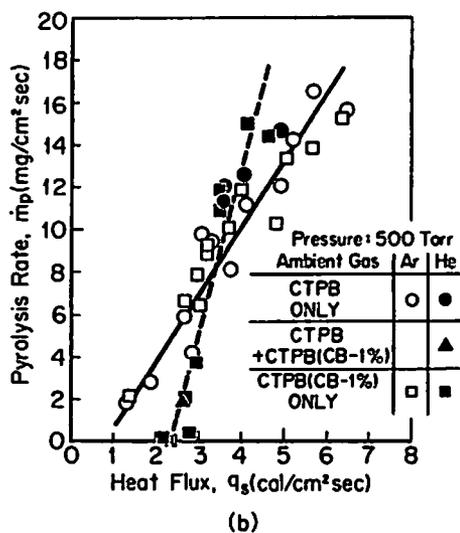


Fig. 3 Effect of surface heat flux on pyrolysis rates for CTPB in Ar and He gases; (a) at 50 Torr and (b) at 500 Torr.

量減少量/(重量減少量+残留炭化物量)により定義した。APの熱分解では、残渣物は生成しなかった。

3. 結果と考察

図2は、圧力50Torrのアルゴンおよびヘリウム雰囲気中における単位面積当りの重量減少速度 (\dot{m}_p)

の照射時間 (t_e) による変化を示す。照射開始後の初期段階は、試料表面が熱分解開始温度に到達する迄の物理的加熱期間を含むから、照射時間が短いと、全照射時間に対するその物理的加熱時間の占める割合が大きく、 t_e が30秒以上でない \dot{m}_p は一定値にならない

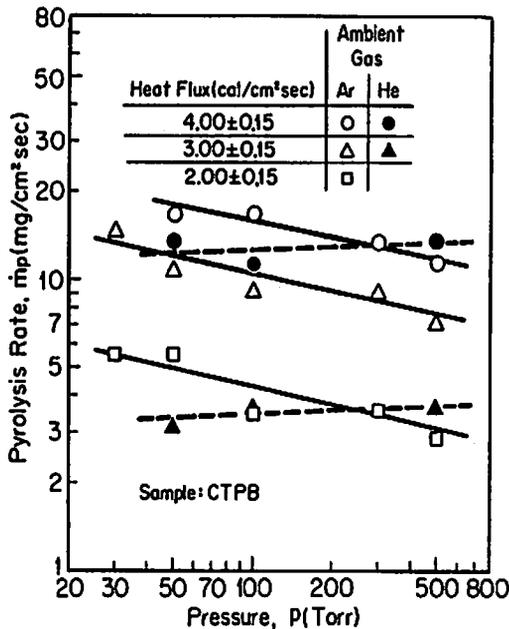


Fig. 4 Effect of ambient pressure on pyrolysis rates for CTPB in Ar and He gases.

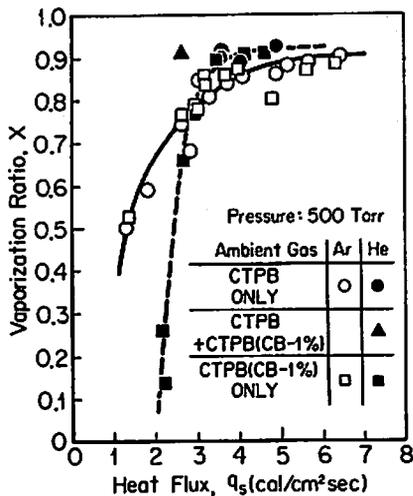


Fig. 5 Effect of surface heat flux on vaporization ratios for CTPB in Ar and He gases.

かった。これより長時間の照射は、分解ガスによる雰囲気圧への影響、写真観察への妨げとなるため、以後の実験において照射時間は約30秒とした。

3.1 末端カルボキシルポリブタジエンの熱分解

図3は、圧力50Torrと500Torrにおける \dot{m}_p と熱流束 q_s との関係を示す。全ての圧力に対し、 q_s がAr

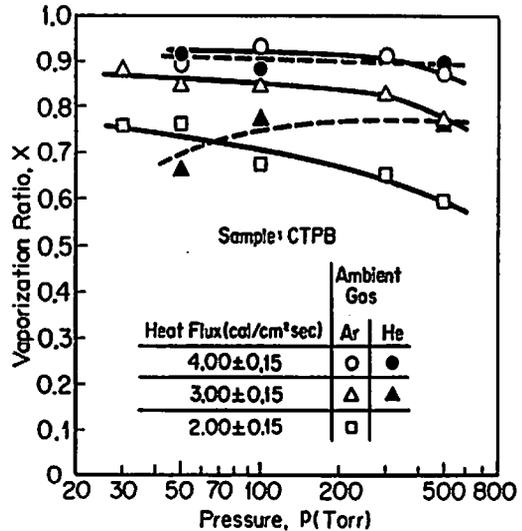


Fig. 6 Effect of ambient pressure on vaporization ratios for CTPB in Ar and He gases

雰囲気中では1 cal/cm\$^2\$sec, He雰囲気中では2 cal/cm\$^2\$sec以上でないと熱分解は開始されない。一定圧力のもとで、 \dot{m}_p は q_s に対し単調に直線的に増加し、その傾きは、圧力の増加に対しHe中ではほとんど変化しないが、Ar中では減少した。低圧では、 \dot{m}_p はAr中の方がHe中より約1.5倍大きい、圧力の増加とともに、低熱流束ではAr中の方が大きくなり、熱流束が大きくなるにつれ、He中の方が大きくなる。また、全ての実験でCB1%混入効果は認められなかった。したがって、10.6 μ mのCO₂レーザー光に対し、CTPBの吸収率は1に近いと考えられる。

図4は、 q_s をパラメータとして、 \dot{m}_p を圧力に対してプロットしたものである。 \dot{m}_p は圧力の増加とともに、Ar中では減少し、He中ではわずかに増加した。両者を比較すると、 $q_s=3$ cal/cm\$^2\$secではAr中の \dot{m}_p が数倍大きい、 $q_s=4$ cal/cm\$^2\$secになると、低圧ではAr中の方が大きく、300Torr以上になるとHe中の方が大きくなっている。

図5は、500Torrにおける炭化率、X、を示す。全ての圧力において、Xは q_s が約4 cal/cm\$^2\$sec以上になると一定値に収束する傾向が現われた。Xは、 \dot{m}_p の q_s に対する傾向と一致し、 q_s が小さい所では、熱分解ガスに比べ、表面に形成される炭素質物質の割合が大きく、 q_s の増加とともに熱分解ガスの占める割合が増加することを示している。従って、 \dot{m}_p の小さい時には、表面に形成される炭化層の割合が大きく、 \dot{m}_p の増加とともに、その割合は小さくなり、分解ガ

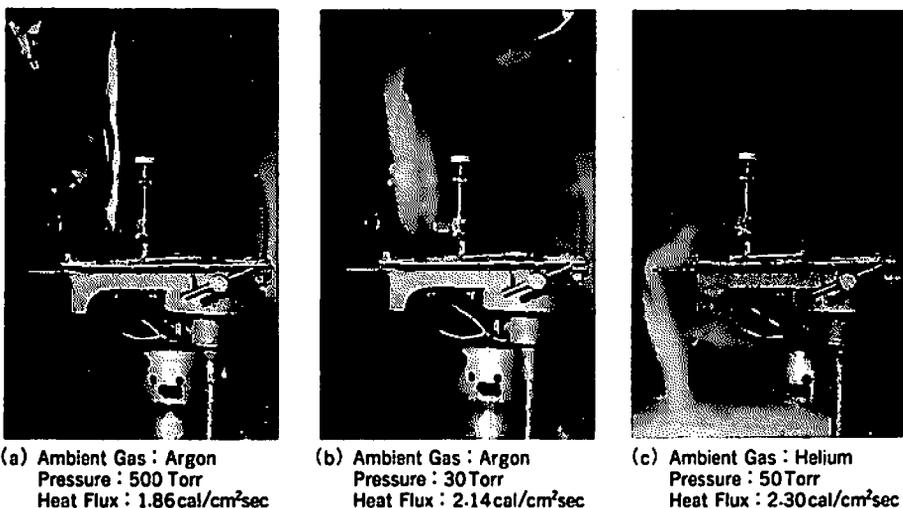


Fig. 7 Direct photographs showing behavior of CTPB pyrolysis gases at various pressures of Ar and He gases.

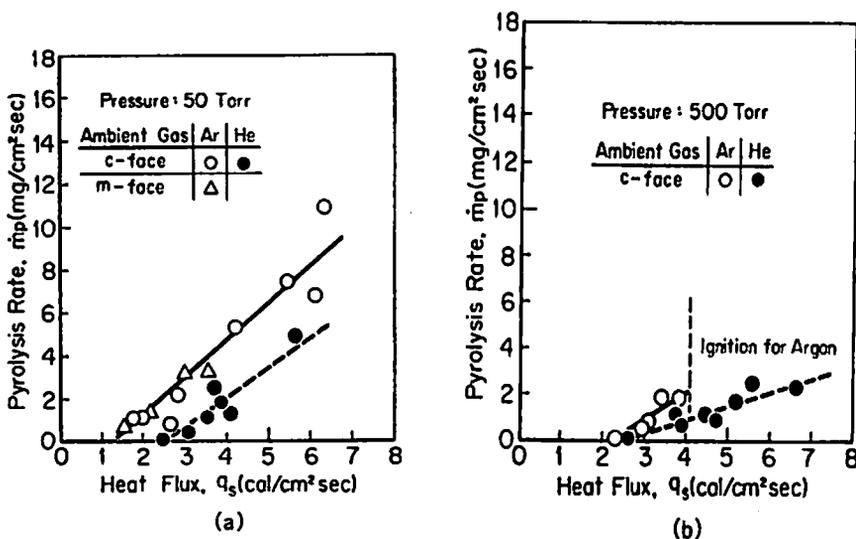


Fig. 8 Effect of surface heat flux on pyrolysis rates for AP in Ar and He gases; (a) at 50 Torr and (b) at 500 Torr.

スの割合が大きくなる。低熱流束では、 X は \dot{m}_p の小さい He 中の方が小さく、 q_s が大きくなると、逆に He 中の方が大きくなった。

図 6 は、 X の圧力依存性を示す。 $q_s = 3$ cal/cm²sec の場合、低圧での X は Ar 中の方が大きい、圧力の増加とともに He 中での X は増加し、500 Torr では同程度になり、 $q_s = 4$ cal/cm²sec では、全ての圧力において、両者の差がほとんど無くなることから、さらに q_s が大きくなると、He 雰囲気中の方が、 X は大き

くなると思われる。

試料表面への入射熱流束が小さい場合には、大きい q_s の時に比べ、定常熱分解中の後退表面温度は低く、熱分解反応に利用される熱量に対し、雰囲気中への熱損失が相対的に大きな割合を占め、Ar に比べ熱伝導係数が 1 桁大きい He 中では、全ての圧力で \dot{m}_p が小さく、 X も小さい。この事実、Ar 中では $q_s = 1$ cal/cm²sec で熱分解が始まるのに対し、He 中では 2 cal/cm²sec 以上の入射熱流束がないと熱分解反

応が開始されないことから証明される。熱流束が大きくなり、表面温度が高くなると、熱分解速度も大きくなり、こんどは熱分解ガスの表面からの拡散速度が \dot{m}_p を律速し、He 中と Ar 中での \dot{m}_p の差が縮まり、500Torr では大きい物質拡散係数をもった He ガス中の方が大きくなる。したがって、He 中に比べ雰囲気ガスへの熱損失の小さい Ar 中では、熱分解ガスの拡散が \dot{m}_p を律速し、拡散係数は圧力に反比例するから、圧力の増加とともに、 \dot{m}_p は小さくなり、 X も減少する。一方熱伝導度、物質拡散係数ともに大きい He 雰囲気中では、雰囲気中への熱損失が \dot{m}_p を律速し、 \dot{m}_p の圧力依存性があまり認められない。

図 7 (a), (b) が示すように、分子量の大きいアルゴンガス中では、雰囲気圧が低いと物質拡散速度が大きく、分解ガス流の幅が広く、濃度も薄く、上昇気流を形成している。一方ヘリウムガス中では、100Torr 以下では、図 7 (c) の様に分解ガスの密度が He ガスの密度より重く、分解ガスは下降流となっている。He 中でも、圧力の増加とともに、Ar 中同様上昇気流となる。

3.2 過塩素酸アンモニウムの熱分解

AP は CTPB と異なり、熱分解反応により、全て酸化し、残渣は生じなかったが、低圧、特に He 中では、昇華後に凝縮した AP が試料支持台付近に付着した。図 8 は、AP の \dot{m}_p が、CTPB 同様、 q_s と直線関係にあることを示す。AP の \dot{m}_p は、50Torr (図 8 (a)) でも、500Torr (図 8 (b)) でも、Ar 中の方が大きく、500Torr では、 q_s が $4 \text{ cal/cm}^2 \text{ sec}$ 以上になる

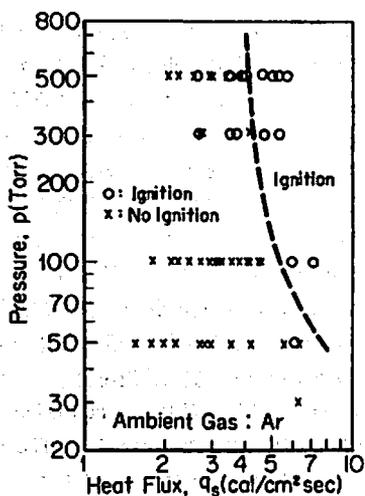


Fig. 9 Relation to AP ignition limit between ambient pressure and surface heat flux in Ar gas.

と AP は着火し、照射中燃焼が持続された。Ar 中では、100Torr でも q_s が $6 \text{ cal/cm}^2 \text{ sec}$ 以上になれば着火することがわかる (図 9)。Levy¹⁰ 等は、大気圧下で、圧縮成型ペレット状 AP が燃焼を持続するのに $10 \text{ cal/cm}^2 \text{ sec}$ を必要とした。又全ての実験を通じ、J. D. Hightower¹⁷⁾ の AP 単結晶の燃焼実験同様、AP の結晶面による \dot{m}_p の差は認められなかった。

各圧力で、図 8 の様な $\dot{m}_p \sim q_s$ 上の近似直線上の各 q_s に対する \dot{m}_p の値を用いて、図 10 を作製した。Ar 中では、 \dot{m}_p は 50—100Torr ではほとんど一定であり、それから圧力の増加とともに減少した。He 中でも、Ar 中と同様の傾向を示すが、両者の値を比較すると、Ar 中の方が数倍大きい。D. M. Watt, Jr.¹⁸⁾ 等の高圧における AP 単結晶の燃焼実験では、 N_2 と He 雰囲気による燃焼速度の差が生じなかった。これは、現在の実験と異なり、火炎からの大熱流束が、試料表面へフィードバックされ、雰囲気ガスとの相互作用が圧倒されて現われなくなると考えられる。

3.3 表面後退速度

一般に、表面後退速度 (r) は、燃焼現象をモデル化する時の境界条件として必要であり、同時に表面温度 (T_s) を測定することにより、 $r \sim 1/T_s$ 直線より活性化エネルギーが求められる。現在の実験では、 T_s は測定していないので、既存のデータを使用して、CTPB

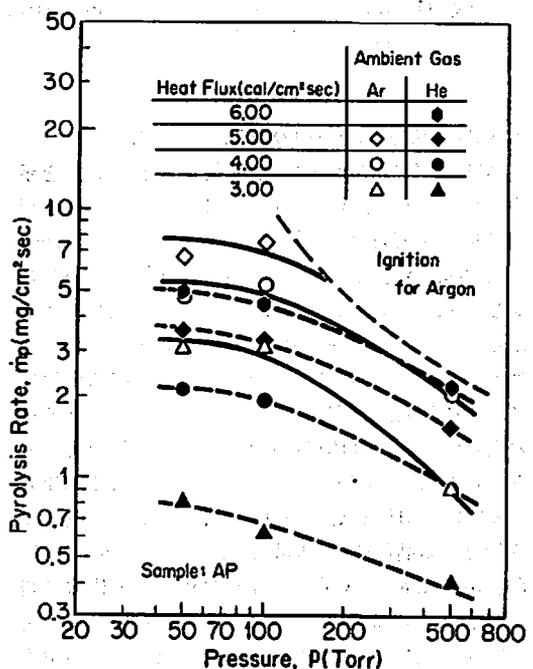


Fig. 10 Effect of ambient pressure on pyrolysis rates for AP in Ar and He gases.

- III, "Linear Pyrolysis of Various Polymers under Combustion Conditions", 14th Symposium (International) on Combustion, Combustion Institute, pp. 1177-1186 (1973).
- 11) J. Steinz and M. Summerfield, "Propellants Manufacture, Hazards, and Testing", pp. 244-295 (1969), American Chemical Society.
 - 12) H. F. R. Schöyer and P. A. G. Korting, "Combustion of Composite Propellant at Extremely Low Pressures", Proceedings Internationale Jahrestagung, I. C. T., Karlsruhe, pp. 207-227 (1982).
 - 13) T. Saito, T. Maruyama, K. Higashi, and A. Iwama, "Ignition of Laminated Composite Propellants Composed of Ammonium Perchlorate Single Crystal and Fuel Binder Slab by Means of CO₂ Laser", Combustion Science and Technology, Vol. 15, pp. 161-168 (1977).
 - 14) 斉藤猛男, 原山美知子, 岩間彬, "ポリブタジエン/過塩素酸アンモニウム推進薬の炭酸ガスレーザーによる低圧着火(第1報)" 工業火薬協会誌, 41, 3 (1980).
 - 15) 斉藤猛男, 青柳鑑一郎, 岩間彬, "ポリブタジエン/過塩素酸アンモニウム推進薬の炭酸ガスレーザーによる低圧着火(第2報)" 工業火薬協会誌, 42, 1 (1981)
 - 16) J. B. Levy and R. Friedman, "Further Studies of Pure Ammonium Perchlorate Deflagration", 11th Symposium (International) on Combustion, Combustion Institute, pp. 663-672 (1967).
 - 17) J. D. Hightower and E. W. Price, "Combustion of Ammonium Perchlorate", 11th Symposium (International) on Combustion, Combustion Institute, pp. 463-472 (1967).
 - 18) D. M. Watt, Jr., and E. E. Petersen, "The Deflagration of Single Crystals of Ammonium Perchlorate", Combustion and Flame, Vol. 14, pp. 297-302 (1970).
 - 19) N. S. Cohen, R. W. Fleming, and R. L. Derr, "Role of Binders in Solid Propellant Combustion", AIAA J., Vol. 12, No. 2, pp. 212-218 (1974).
 - 20) J. Powling and W. A. W. Smith, "The Surface Temperature of Burning Ammonium Perchlorate", Combustion and Flame, Vol. 17, No. 3, pp. 269-275 (1963).
 - 21) S. F. Sarner, "Propellant Chemistry", Reinhold Publishing Corporation, New York, p. 296 (1966)
 - 22) S. H. Inami, W. A. Rosser and H. Wise, "Dissociation Pressure of Ammonium Perchlorate", J. Phys. Chem., Vol. 67, No. 5, pp. 1077-1079 (1963)
 - 23) 斉藤猛男 "高分子燃料の燃焼性に関する研究" 東京大学, 博士論文, p. 44 (1974).
 - 24) S. S. Penner, "The Maximum Possible Rate of Evaporation of Liquids", J. Phys. Colloid Chem., Vol. 52, pp. 367-373 (1948).
 - 25) R. F. Chaiken, D. J. Silbrett, J. E. Sutherland, D. K. Van de Mark, and A. Wheeler, "Rate of Sublimation of Ammonium Halides", J. Chemical Physics, Vol. 37, No. 10, pp. 2311-2318 (1962)

Linear Pyrolysis of Ammonium Perchlorate and Carboxyl-Terminated Polybutadiene Constituents on Low Radiative Heating at Subatmospheric Pressures

by Takeo SAITO and Akira IWAMA

It is necessary to investigate the thermal decomposition of propellant constituents at subatmospheric pressures in order to understand the combustion mechanism near a minimum or lower deflagration limit and the ignition at low pressures for composite solid propellants. Then, linear pyrolysis for each of ammonium perchlorate (AP) single crystals as oxidizer and carboxyl-terminated polybutadiene (CTPB) strands as fuel has been carried out experimentally at pressures below 500 Torr of argon and helium ambient gas at low heat flux levels. Surface heating was produced by means of CO₂ laser of low heat fluxes below 7 cal/cm²sec with 10.6 μm wave length. Pyrolysis rates per unit area for both constituents were measured, surface regression rates for them being calculated based on the results. It was found that the pyrolysis rates or surface regression rates for both constituents are sensitive to the kind of ambient gases, and that linear pyrolysis rates are several times as large in Ar as in He gas at lower heat flux levels. However, as heat flux level increased, the pyrolysis rates in Ar environmental gas showed little difference from those in He. The linear pyrolysis rate of CTPB increased with decreasing pressures in Ar and vice versa in He. In the case of AP the linear pyrolysis rate increased with decreasing pressures in both Ar and He gas. The surface regression rate of CTPB being compared with that of AP, the former was several times as large as the latter and from the pyrolysis data presented by some other authors, it was presumed that the surface temperature of CTPB is over 60 °C higher than that of AP.

(Institute of Space and Astronautical Science Komaba
4-6-1, Meguro-ku, Tokyo 153, JAPAN)