

トリニトロエチルオルトカーボネートを添加した 無煙推進薬について

森本国雄*, 岩間 彬**

トリニトロエチルオルトカーボネート(TNEOC) $C[OCH_2C(NO_2)_3]_4$ を添加したダブルベース推進薬は良好な貯蔵安定性と無煙性を兼ね備えた高比推力推進薬になり得る。本報はこの推進薬の物性と燃焼性について取得した若干のデータを記述し、大方の参考に供する。

1. 緒言

TNEOC は、ダブルベース推進薬に使われている可塑剤、たとえばジエチルフタレート (DEP) やトリアセチン (TA) などへの溶解度が高く、ニトログリセリン (NG) にもかなり溶けるので、コンポジット変性ダブルベース推進薬 (CMDDB) への適用に際して、さまざまな局面における保全確保の見地から好ましい性質を有しており、ダブルベース推進薬本来の均質性が維持できる。また、その添加により、老化安定性が劣化したり、燃料結合剤の重合を妨げるなどの問題を惹起することがなく、無煙性も損なわれない。これを立証するために TNEOC を含むダブルベース推進薬について行なったごく基礎的な実験結果をここに述べる。

2. 実験結果および考察

2.1 TNEOC の合成と性質

TNEOC は無水塩化第一鉄の存在下においてニトロエタノールと四塩化炭素との反応¹⁾によって得られる、

外観が白色の結晶である。Table 1 には TNEOC の一般的性質が他のコンポジット推進薬の酸化剤と比較、列記されている。TNEOC 自身は負の大きな生成熱をもつが、化学的には安定な爆薬であり、酸素バランスはシクロテトラメチレンテトラミン (HMX)、過塩素酸アンモニウムの中に位置して酸化剤としての役割を燃料成分に対して担っている。

TNEOC の感度は Table 1 に示すように単独ではかなり高いが、後述するように可塑剤に良く溶けるので減感化は容易である。また重合反応を妨げないので、HTPB や CTPB などのコンポジット推進薬の燃料・結合剤と適合性も良く、架橋型 CMDDB の成分としても使用可能である。Fig. 1 の示差熱曲線によれば TNEOC は 169°C で融解し、約 200°C で分解を始める。

2.2 推進薬の物性と燃焼性

2.2.1 推進薬の試作

基本組成が Table 2 に示されている JPN ダブルベ

Table 1 Properties of Oxidizer

Symbol	Chemical Structure	Molecular Weight	Melting Point (°C)	Density (g/cm ³)	Impact Sensitivity (cm)	Heat of Formation (kcal/mol)	Heat of Explosion (cal/g)	Oxygen Balance (g/g)
AP	NH ₄ ClO ₄	117	—	1.95	30~40	-69	1629	+0.340
AN	NH ₄ NO ₃	80	170	1.66	50~	-87	1426	+0.200
RDX	(CH ₂) ₃ (NNO ₂) ₃	222	204	1.86	12~18	-21	1300	-0.216
HMX	(CH ₂) ₄ (NNO ₂) ₄	296	273	1.87	25~30	-18	1356	-0.216
TNEOC	C[OCH ₂ C(NO ₂) ₃] ₄	732	169	1.84	5~10	-183	1387	+0.131

*東洋大学工学部
〒350 埼玉県川越市鯨井中野台 2100
TEL 0492-31-1211

**宇宙科学研究所
〒153 東京都目黒区駒場 4-6-1
TEL 03-467-1111

ース推進薬へ、AP, HMX を添加したもの各 1 種類、TNEOC 添加量を異にする 2 種類と、合計 4 種類のグレインを次の方法で試作した。ただし、試料 D では TNEOC を 30 wt% と多量に添加して結晶を一部折出させるため、基本成分の含有量を減らしてある。

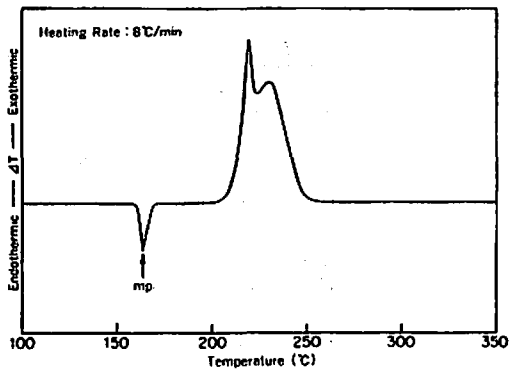


Fig. 1 DSC Curve of TNEOC

先ず, NGにTAを加えて感度を減じ, これに酸化剤およびエチルセントラリット1wt%, 2-2'ジニトロフェニルアミン0.5wt%からなる安定剤を混合する。次に直径10 μ mの微粒状ニトロセルロース(NC)を加え約10分間ねつ和後, 注型を真空下で行なう。注型推進薬スラリーは50 $^{\circ}$ Cにて120時間静置して硬化させる。

2. 2. 2 可塑剤への溶解度

Table 3に示すようにTNEOCはTAやDEPなど不揮発性可塑剤への溶解度が高く, 代表的なニトロ可塑剤であるNGにもかなり溶ける。したがって, TNEOC添加量を15wt%以下にとどめるならば, Fig. 2の

Table 2 CMDB Composition

Propellant Type	Composition Ratio (parts)				
	NC	NG	TA	Stabilizer	Oxidizer
A	37.5	35.0	11.0	1.5	TNEOC [15.0]
B	37.5	35.0	11.0	1.5	HMX [15.0]
C	37.5	35.0	11.0	1.5	AP [15.0]
D	31.0	28.5	9.0	1.5	TNEOC [30.0]

Table 3 Solubility of Oxidizer to Plasticizer (at 20 $^{\circ}$ C)

Oxidizer / Plasticizer	TNEOC	AP	AN	HMX
TA	91	< 1	< 1	< 1
DEP	64	< 1	< 1	< 1
NG	4.5	< 1	< 1	< 1
TA/NG=1/2	32	< 1	< 1	< 1
TA/NG=1/3	25	< 1	< 1	< 1

Solubility : Oxidizer (g) / Plasticizer (100g)

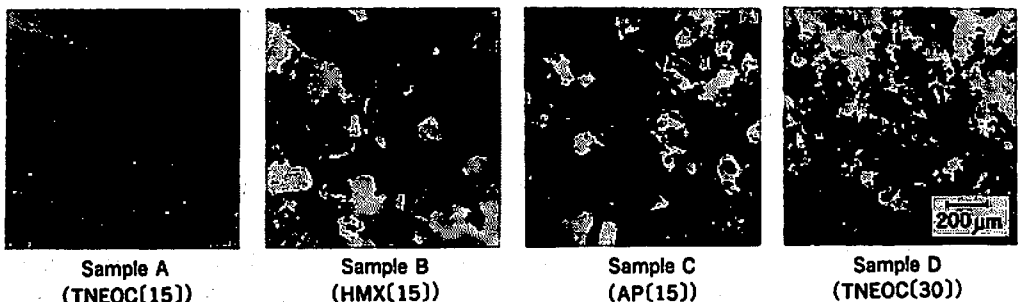


Fig. 2 Micro Photographs of CMDB

顕微鏡写真(サンプルA)が示すようにグレイン組成はコンポジットではなく均質系である。一方, TNEOC

を30wt%添加したDは可塑剤への溶解度を越えているため, 結晶の一部が析出している。このことによっ

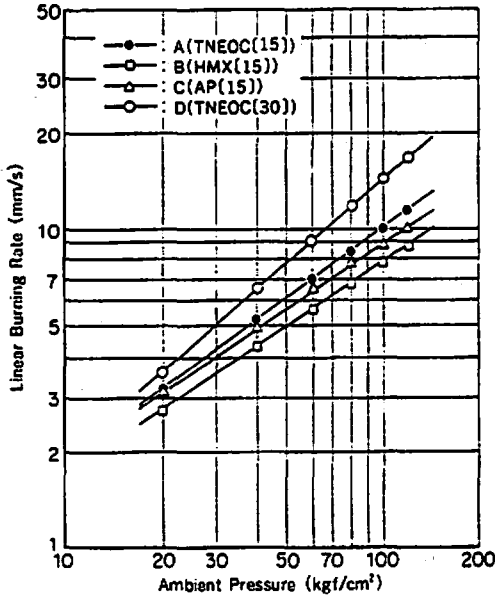


Fig. 3 Burning Rate vs. Pressure of CMDB

て、TNEOCの添加量を高めたダブルベース推進薬は低添加量の場合とは異なった燃焼メカニズムをもつと予想される。

HMXとAPはダブルベース推進薬の各成分にほとんど溶けないので、たとえそれらの含有量が少なくても不均質系である。

2. 2. 3 燃焼特性

チムニ型ストランド燃焼器で測定した線燃焼速度データがFig. 3にまとめられている。基本組成のダブルベース推進薬の燃焼速度はこの図には示してはいるが、BとCの燃焼速度値の中間に位置している。APとHMXの粒径は200~300 μ mである。

一般に、ダブルベース推進薬へのAPの少量(0~15wt%)の添加は線燃焼速度を増加させ、その傾向はAPの粒径が小さくなる程著しい。HMXの添加はダブルベース推進薬の燃焼速度を抑える効果をもたらすが²⁾、粒径の影響は少ない³⁾。これに対し、TNEOCの添加はAPと同様燃焼速度を増加させる方向に作用する。その原因は、TNEOC自身の分解温度が既述のように約200 $^{\circ}$ Cと、基本組成ダブルベース推進薬の燃焼表面温度270 $^{\circ}$ C⁴⁾より低いこと、燃焼速度はダブルベース推進薬より高いこと、そして表面に接する気相中におけるTNEOCの発熱反応が活発であることなどのため、燃焼表面の温度こう配をより大きくしている結果であろう。

圧力指数はTNEOC添加量の多いDが0.77とやや高くなっているが、添加量15wt%のAは0.67で基本

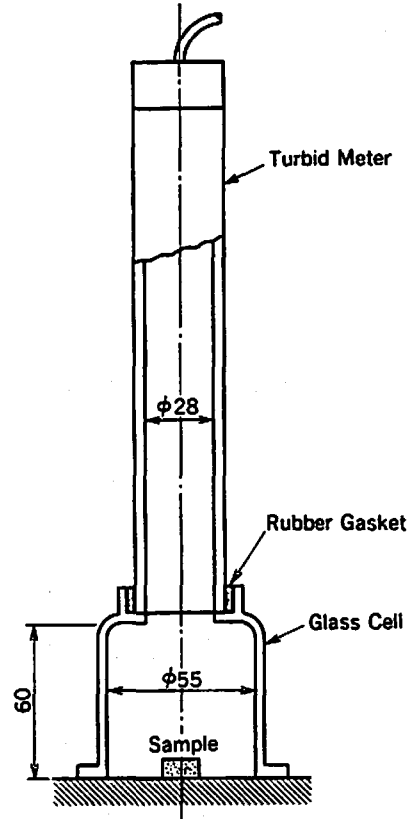


Fig. 4 Smoke Concentration Meter

組成ダブルベースの0.68とほとんど変わらない。HMXも少量添加にとどめれば圧力指数には影響しないが、多量(20~60wt%)添加すれば上昇するので、この点に関してはTNEOCとHMXは同じ傾向をもつ。

2. 2. 4 衝撃感度

JIS K 4810にもとずき測定した推進薬の落錘衝撃感度は、HMXを含むBが6級であるのに対し、TNEOCの含有率が高いDでさえもそれより低い8級であった。TNEOCが不揮発性可塑剤によく溶けるので、それが低い衝撃感度に反映され、取扱上の危険性を著しく緩和している。

2. 2. 5 発煙性

Fig. 4に示した容量240mlの汚染ガス採集管のなかで推進薬を1気圧、室温、相対湿度65%の空气中で燃焼させ、濁度計(京都電子、PC-05型)で煙濃度を調べた。煙濃度の評定は燃焼直後に、汚染ガス採集管の中を透過した光の強さをCdSセンサで測定した値を、標準浮遊物質、白陶土の濃度へ換算して行なった。

TNEOCを15および30wt%添加したダブルベース推進薬はAP15wt%添加のものより発煙性がやや高い

が、そのレベルは HMX 15wt% のものよりずっと低い。しかし、AP は高温環境で白煙を発生する原因物質であるが、燃焼ガス中に HCl を含まない A、B および D 組成はいずれも白煙を発生しない。

3. 結論

TNEOC は酸素バランスが AP と HMX の中間にある。耐老化性は AP 系 CMDB のように悪くなく、HMX 系 CMDB に近い。HMX 系 CMDB は基本組成ダブルベース推進薬の燃焼速度を減少させるが、TNEOC 添加は燃焼速度に対しては中立ないしは上昇効果がある。グレイン組織は TNEOC の添加量を増して溶解度を越すと不均質系へ移り、燃焼機構が変わる。またダブルベースの無煙性は TNEOC の添加により損なわれない。

この興味ある CMDB 推進薬は燃焼学の分野でも新しい課題を提供しており、筆者らは現在 HMX 系 CMDB と対比しながらその燃焼特性の解明に取り組んでいるところである。

謝 辞

この実験には椎野和夫、日本油脂の荒木郁夫、宇宙科学研究所の青柳鐘一郎と霜田正陸氏の協力を受けた。ここに感謝の意を表する。

文 献

- 1) 椎野和夫、藤原修三、日下部正夫：工火誌 35, 113 (1974)
- 2) Kubota, N. and Masamoto, T.: Sixteenth Symposium (International) on Combustion, p. 1201, The Combustion Institute (1977)
- 3) Cohen-Nir, E.: Eighteenth Symposium (International) on Combustion, p. 195 The Combustion Institute (1981)
- 4) Williams, F. A., Barrère, M. and Huang, N. C.: "Fundamental Aspects of Solid Propellant Rocket" p. 266 (1969) Technivision Services, Slough, England

Minimum Smoke Propellant Containing Trinitroethylorthocarbonate

by Kunio MORIMOTO* and Akira IWAMA**

A solid propellant consisting of the slurry cast double-base and Trinitroethyl-orthocarbonate (TNEOC) was produced and evaluated as a new smokeless composition. This propellant is characterized by indicating either homogeneous or composite nature due to the TNEOC loading ratio. In contrast to HMX, TNEOC increases the linear burning rate as its concentration increases. A comparison among several different propellants in the smoke emission was presented. The property of both minimum white and black smoke generation is effectively retained, enhancing the ballistic performance by loading TNEOC in double-base grains.

(*Faculty of Engineering, Toyo University, 2100 Kujirai, Nakano-dai, Kawagoe City, Saitama Prefecture 350, Japan

**The Institute of Space and Astronautical Science, 6-1, Komaba 4-chome, Meguro-ku, Tokyo 153 Japan.)