

過塩素酸とチオコールの液相酸化反応

長田英世*・石橋哲夫**

過塩素酸アンモニウム (NH_4ClO_4) を酸化剤とした固体混合推進薬の燃焼反応に就ては多数の報告があるが¹⁾、燃焼の律速は NH_4ClO_4 より生成される過塩素酸 (HClO_4) の気相一次分解反応、或は $[\text{NH}_3 \cdot \text{HClO}_4]$ の分解反応であるとしているものが多い。L. L. Bircumshaw等²⁾は200~300°Cに於ては NH_4^+ と ClO_4^- の間の電子移動が律速で電子移動による生成塩の NH_4ClO_4 の固相分解によつて反応が進行すると考え、R. D. Schultz等³⁾は固相分解反応でも複合体 $[\text{NH}_3 \cdot \text{HClO}_4]$ が存在しこれが NH_3 と HClO_4 に分解するのが律速であるとしているには対して、C. M. Barrère等⁴⁾は、ロケットモーターの状態では燃速は気相反応が律速であつて、Smith等⁵⁾は $\text{NH}_4\text{ClO}_4(s) \rightleftharpoons \text{NH}_3(g) + \text{HClO}_4(g)$ の平衡を圧力の函数として考え $\text{HClO}_4(g)$ の気相酸化反応を律速として考えP. W. M. Jacobs⁶⁾等は生成 HClO_4 の触媒による分解反応を考察し、又 $\text{HClO}_4 \rightarrow \text{HO} + \text{ClO}_3$ の分解をその律速としているものもある。又 $\text{HOClO}_3 \rightarrow \text{HO} + \text{ClO}_3$ 、 $\text{ClO}_3 \rightarrow \text{ClO}_2 + \text{O}$ 、 $\text{ClO}_2 \rightarrow \text{ClO} + \text{O}$ の一連の反応から酸化機構の概念が得られ⁷⁾、更に $\text{HClO}_3 \rightarrow \text{HO} + \text{ClO}_2$ 、 $\text{OH} + \text{OHClO}_3 \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{ClO}_3$ 、 $\text{ClO}_4 \rightarrow \text{Cl} + 2\text{O}_2$ 、 $\text{ClO}_3 \rightarrow \text{Cl} + \frac{3}{2}\text{O}_2$ の如き自触反応の機構も提案されている⁸⁾。Inami⁹⁾は $\text{NH}_4\text{ClO}_4(s) \rightleftharpoons \text{NH}_3(g) + \text{HClO}_4(g)$ の解離圧の温度変化より HClO_4 の温度による生成量を求め、又筆者¹⁰⁾は NH_4ClO_4 の初期分解反応に於ては HClO_4 が生成されることを認め、更に HClO_4 の NH_4ClO_4 の分解に対する加速性を考察した。

上述の多数の報告より推察すると NH_4ClO_4 は燃焼反応に於て HClO_4 の発生剤としての役割を行なうもので、生成 HClO_4 と還元剤との気相均一乃至は不均一系の酸化反応が固体混合推進薬の燃焼を律する反応であるとし、更にこの燃焼律速が低温度の緩慢酸化の律速と同一であるならば、推進薬の初期発火反応を高濃度の液体 HClO_4 と還元剤との初期酸化反応に置き換えて反応機構を検討し、燃料としての適応性を考察し得る一つの手段が得られる可能性があると考えた。急激な反応速度を研究する方法として従来使用されている熱解

析法¹¹⁾を用いて低温度で高濃度の HClO_4 溶液とチオコールの液相酸化反応を、その反応熱の発生速度の測定より検討した。また NH_4ClO_4 -チオコール混合系の加熱による熱反応性を示差熱分析を用いて解析し、両反応の反応生成物を赤外分光分析により比較し、又両反応の見掛けの活性化エネルギーを検討して、両反応の機構の類似性を考察し、上述の思考の妥当性を推論した結果に就いて報告する。

I. 実験

(イ) 熱解析理論

この理論の概要を以下に記載する。

本法は堀場氏の考察したものであつて、従来の反応速度の測定法では測定し難い急激な反応速度を示す系を、断熱系で系自体の化学反応や物理変化(溶解、拡散等)による系の熱変化速度を定量的に測定することによつて系の反応機構を解明しようとするもので、ある系の反応による熱の発生及び逸散速度の差が実測の系の温度変化速度であるから、この変化の速度は

$$dT/dt - dT'/dt = Q/W \cdot dx/dt = A \cdot dx/dt \quad (1)$$

で示される。ここに dT/dt :反応系の温度変化、 dT'/dt :反応系と周囲との温度差に依る冷却速度、 dx/dt :反応速度、 Q :反応熱、 W :系の熱容量(水当量)であり、 W 及び dT'/dt は反応装置内に組み込んだヒーターの加熱により測定をする。

又本実験の結果から HClO_4 -チオコール系の見掛けの反応は一次反応に適合するので、その速度式は

$$dx/dt = k(a-x) \dots (2) \quad \therefore (a-x) = ae^{-kt} \dots (3)$$

(1)より

$$\log(dT/dt - dT'/dt) = \log(Q/W dx/dt) \dots (4)$$

(4)式に(2)(3)を順次代入して、

$$\log(dT/dt - dT'/dt) = \log aQk/W - kt/2.303 \quad (5)$$

を得る。即ち $\log(dT/dt - dT'/dt) \sim t$ とは直線関係を示しこの傾きから速度恒数 k を求めることが出来る。但し k は測定中系の温度上昇があるわけで当然変化をする筈であるが、温度上昇度が低い場合温度の補正は考慮に入れず、 $\log k$ と T との関係からArrhenius式を用いて見掛けの活性化エネルギーを得ることも出来る。

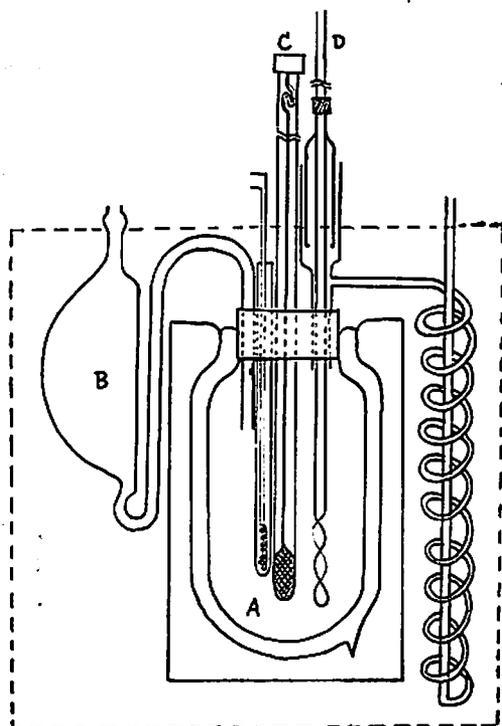
昭和42年10月4日受理

*九州工業大学工業化学教室 北九州市戸畑区仙水町1号

**日本油研K.K. 武豊工場 愛知県知多郡武豊町

(ロ) 試料

HClO₄は市販一級 60% HClO₄溶液をそのまま使用し、チオコールはチオコール社製 ロケット燃料用 Lp 33を使用し、又 NH₄ClO₄は市販一級を再結晶し粉碎 200# を通過したものを使用した。



A : reaction cell
 B : vessel for HClO₄
 C : Beckmann's thermometer
 D : stirrer

Fig. 1. Apparatus for thermal analysis

(ハ) 実験方法

熱解析法は図1の反応容器を用い、チオコール約 5~10grをデューワー壺(A)中に夫々 10°~35°C迄の所定の温度に数時間保ち、これに同温度に保たれた受器(B)中に HClO₄溶液を 50cc 入れ同条件を保ちつつデューワー壺中に滴加し、その際発生する熱量による温度変化をベックマン温度計(C)を用いて測定して熱変化速度を求め、前述の(5)式に代入してそれより速度恒数kを求め、更に見掛けの活性化エネルギーを算出する。

反応溶液を過剰な H₂O を用いて沈澱させ油状の物質を分離して生成物とし島津製簡易型赤外分光分析装置を用いて官能基の変化を測定して酸化の反応を推定し、又比較のため重量比で NH₄ClO₄:チオコール=

4:1に混合したNH₄ClO₄-チオコール系混合薬の加熱速度を変化させ、それによる最高発熱温度の変化を示差熱分析法を用いて測定し、Kissinger¹³⁾の式 $d(\ln \phi / Tm^{-2})/dTm = -E/R$ (ϕ :加熱速度, Tm :示差ピーク温度)より活性化エネルギーを求め、又チオコールを岩塩板上に極めて薄く塗布し、その上に NH₄ClO₄を散布したものを加熱して赤外分光分析を行いチオコールの加熱酸化を検討した。

II. 結果及び考察

(イ) H₂ClO₄-チオコール系の溶液反応

図2に10, 15, 25, 35°Cに於ける温度上昇度(ΔT)と時間との関係を示す。反応は全領域に亘って発熱反

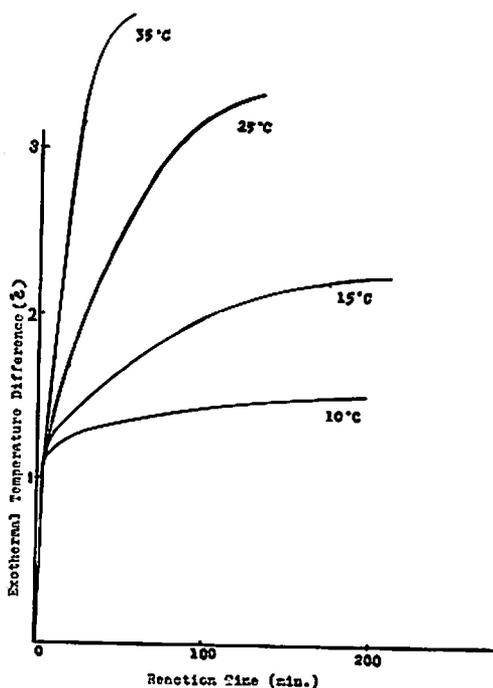


Fig. 2. Temperature difference~time, at various temperature

応であつて、しかも反応初期の発熱は極めて急激であつて追跡し難いが、外温10~35°Cに亘る温度変化があるにもかかわらずその発熱速度及びその発熱量に大きな差がなく、10分程度以後に於て反応は定常的に進行する傾向を示す。即ち反応初期に於いては反応速度の温度依存性が認められないことであつて、所謂活性化エネルギーは0に近いことを示すものであつて、接触時に於ける希釈熱の発生とか、或は接触反応を生起するの不明であるが、35°C定温の変化でも明らかな如く、全反応熱に対してその初期発熱量は約1/4程度で急激上昇を行うが、その後定常反応領域を示すような

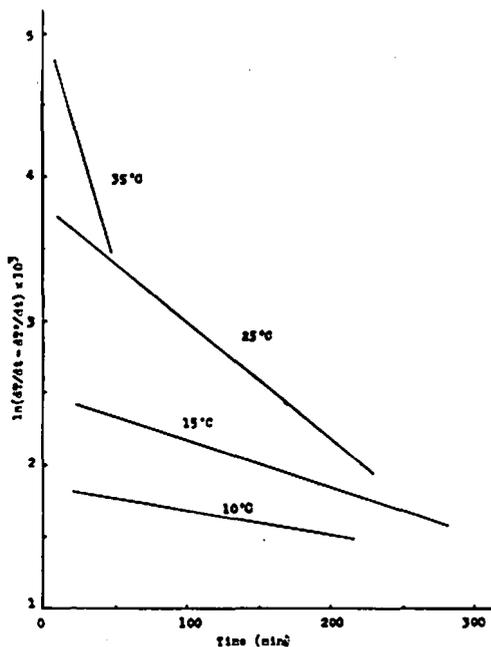


Fig. 3. $\ln(dT/dt - dT'/dt)$ —time at various temperature

るので、定常領域をもつて主反応とした。 $\ln(dT/dt - dT'/dt) \sim t$ の関係を図3に示す。低温では反応は遅くなるが、35°C附近では反応時間も短縮され広い領域に亘つて直線関係が得られ反応速度式としては一次式に適合することがこの関係から認められる。一般に $-d[T]/dt = k[T]^n[\text{HClO}_4]^m$ の速度式 (T : チオコール濃度) で示される筈であるが、 HClO_4 の濃度変化はチオコールの濃度変化に比して殊んど認められず $[\text{HClO}_4] = \text{const}$ として反応式は $-d[T]/dt = k[T]$ で示されるもので、この実験条件では見掛け上一次式はチオコールに就いて得られたものであろう。

前述の式(4)を用いて各温度に於ける直線の傾斜から速度恒数を求めこれを表1に、又 $\log k \sim 1/T$ の関係を図4に示し、これより見掛けの活性化エネルギーは、この温度領域では 19.8Kcal の値が得られた。

Table 1. Reaction velocity constant

Temp(°C)	Reaction Velocity (min ⁻¹)
35	3.48×10^{-2}
25	8.3×10^{-3}
15	3.5×10^{-3}
10	1.6×10^{-3}

(□) NH_4ClO_4 —チオコール混合系の示差熱分析
 NH_4ClO_4 の酸化性が前述の如く律段階が HClO_4

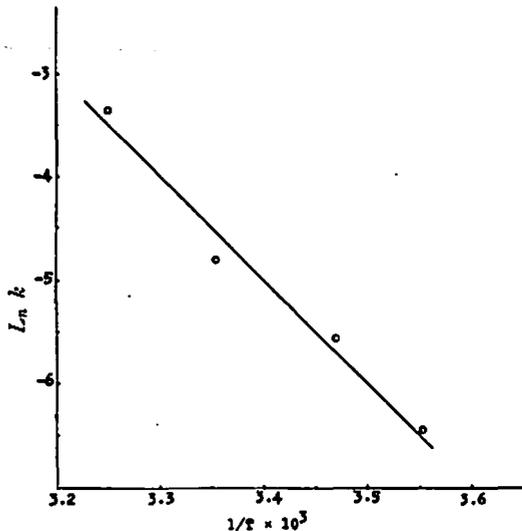


Fig. 4. Reaction velocity constant ~ reaction temperature

の分解酸化にあるとすれば、 NH_4ClO_4 は加熱により 200°C附近より100%濃度の HClO_4 が高温で生成され、これとチオコールとの接触反応が初期発火を律すると思われるので、 HClO_4 —チオコール液相酸化と NH_4ClO_4 —チオコール固態酸化反応を比較するために NH_4ClO_4 : チオコール = 4:1 の混合系の熱挙動を示差熱分析法によつて測定しこれを図5に示した。170°C附近よりのチオコール自体の酸化により徐々に反応が進行し、つづいて NH_4ClO_4 自体の発熱及び生成 HClO_4 と熱劣化のチオコールとの酸化反応による発火反応に入るが(曲線 a)、加熱速度を急激にすると系全体での熱の逸散の減少から反応は 190~200°C 附近で急激となり、(d) の条件では 210°C で爆発的な発熱反応を行う。この加熱速度(ϕ)の変化による第一段の

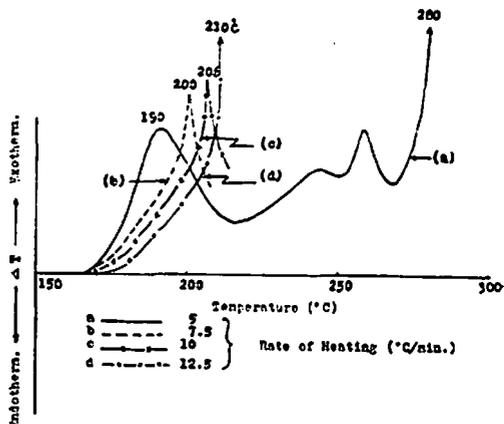
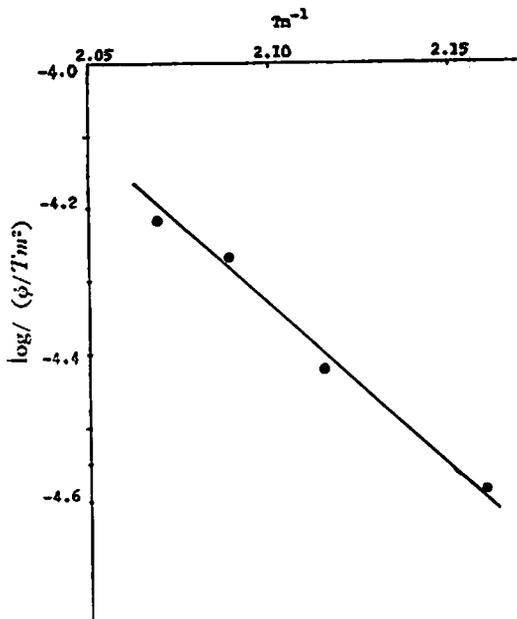


Fig. 5 Differential thermal analysis of thiokol + NH_4ClO_4



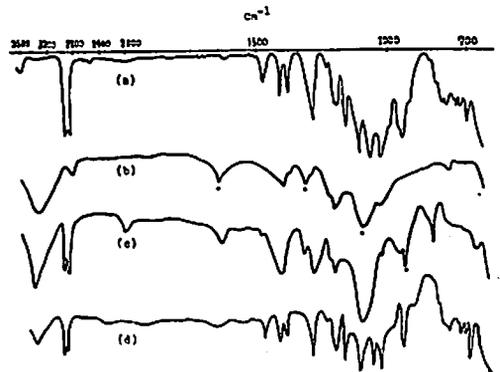
ϕ : heating rate $^{\circ}\text{C}/\text{min}$.
 T_m : peak temperature of D. T. A.

Fig. 6. $\log(\phi/T_m^2) \sim T_m^{-1}$
 (from Kissinger's equation)

反応の最大ピーク温度(T_m)のずれから Kissinger の式 $d \log \phi/T_m^2 \sim T_m^{-1}$ の関係を図示すると図6となりこの直線の傾きから活性化エネルギーを求めると20.1 Kcal/moleとなる。(イ)及び(ロ)の結果の活性化エネルギーはほぼ等しく HClO_4 の液相酸化と NH_4ClO_4 の固態系の酸化反応とでは測定温度領域に相異はあつても、エネルギー的にはほぼ等しいことは両者の律速段階にほぼ類似したものが存在するような推測が成立する。

(ハ) NH_4ClO_4 系固態試料の熱分解生成物

Lp33 の分子式は $\text{HS}-(\text{C}_2\text{H}_4-\text{O}-\text{C}_2\text{H}_4-\text{O}-\text{C}_2\text{H}_4-\text{S}_2)_6-\text{C}_2\text{H}_4-\text{O}-\text{C}_2\text{H}_4-\text{O}-\text{C}_2\text{H}_4-\text{SH}$ といわれ、これを加熱分解しその生成気体をガスクロマトグラフにより定性分析した処¹⁰⁾では S-S, C-S, S-H 等の結合の開裂判断による CS_2 , H_2S , SO_2 等の S 系の気体が低温 250°C 付近で生成され、続いて更に高温に於いては C-C, C-O, C-H 等の開裂による C 系の CO_2 , CO , C_2H_4 等の気体生成物が得られる。又チオコールと NH_4ClO_4 とを岩塩板に薄く塗布し、加熱分解した試料を赤外分光により分析した結果を図7の(b)に示す。 170°C で30分間反応を行わせると、 $\text{CH}_2(2900\text{cm}^{-1})$, $\text{SH}(2580\text{cm}^{-1})$, $\text{CS}(705\text{cm}^{-1})$ 等の吸収は殊んど減少し、逆に $\text{CO}(1640\text{cm}^{-1})$ の吸収が大きく現われる。即ち気体生成物としては S 及び C 系の低分子量気体



a) thiokol, b) NH_4ClO_4 +thiokol,
 c) HClO_4 +thiokol, d) HClO_4 +thiokol
 (at 25°C , reaction time 30 sec.)

Fig. 7. IR spectra

が発生し、そのため、 CH_2 , SH , CS 等の結合は消失し、又残渣は部分的に酸化されている CO , OH の結合が増加した樹脂状物質となる。

(ニ) HClO_4 -チオコールの熱解析の反応生成物

熱解析を行った後の液相を多量の水中に投入し、油状生成物を水中に再沈澱させたものを生成物試料として赤外分析を行いこれを図7の(c)に示した。Lp33が前述の分子構造を示すならば、S-Sの吸収は $400 \sim 500 \text{cm}^{-1}$ にあるので本分析装置では検出し得ないが、実験(ハ)と同様に 2580cm^{-1} の消失による S-H の変化、 1470cm^{-1} , 1155cm^{-1} , 950cm^{-1} の C-C-SH の消失が認められるが、結合エネルギーの大きさからいえば、S-S の結合の開裂も考えられ、又 $\text{C}=\text{O}$ の吸収が 1640cm^{-1} にやはり現われ、 3500cm^{-1} 附近に O-H の吸収もある。但しこの OH については (b) の場合とは相異し附着の H_2O によるとも考えられる可能性がある。

次に図 Fig. 2 に示すように HClO_4 -チオコールはその初期に於ける反応は極めて急激で熱測定では追跡し得ないが、試験管中にチオコールを入れ、これに HClO_4 を滴加後30秒して水で再沈澱したものを試料として赤外分析を行ったものが図7の(d)である。反応体の濃度、温度等の影響もあるが、赤外分析では未反応チオコールとの相異が認められず、反応初期の立ち上りの発熱は化学的な過程だけとは考えられず、希釈等の物理的な現象がこの発熱に存在することが考えられる。

(ホ) 考察

NH_4ClO_4 -チオコール系の初期発火反応が HClO_4 -チオコール系の低温酸化反応に於ける活性化エネルギーに近く類似の反応生成物を生ずることから、両者の酸化反応を HClO_4 とチオコールの反応を夫々の反応

についての全反応過程の律速とすることが考えられ、その機構についての詳細な説明は不明であるが、 NH_4ClO_4 主剤の推薬の初期発火を、低温度の高濃度の HClO_4 と燃料との液相酸化反応に置き換えてその大略の初期発火段階を推測することが出来ると共に、燃料としての適応性についても一つの推論が得られよう

III. 結 論

(1) 過塩素酸とチオコールの低温に於ける液相反応は発熱反応であつて、速度式は(過塩素酸過剰の条件下ではチオコールについて)見掛け上一次である。

(2) 上述の反応の活性化エネルギーは約 20kcal であつて、 NH_4ClO_4 -チオコールの初期発火反応に就いて Kissinger の式から求めた活性化エネルギーの値と等しい。

(3) チオコールに就いては酸化反応過程では分子構造中その結合エネルギーの小さい S-S, S-H, C-S, 等の切断が先づ生じ、つづいて C-H, C-O, 等の切断が行われると共に、酸化により C=O, O-H 等の結合の生成も行われ酸化の進行が認められる。

(4) 分解生成物に就いて赤外分光分析法により分析した結果では NH_4ClO_4 -チオコールの初期発火反応と、 HClO_4 -チオコールの低温酸化とはほぼ同一の結果が与えられる。

(5) 以上の結果 NH_4ClO_4 -チオコール系の初期発

火反応と過 HClO_4 -チオコール系液相酸化とは反応速度の相異はあつてもほぼ同一の律速段階をへるのではないかと思われる。

(6) ロケット推薬の燃料としての適応性を、濃度の高い HClO_4 を用いてその液相酸化により概略検討することが出来そうな可能性が考えられる。

文 献

- 1) 例えば E. Miller: "Comb and Flame" 10 330 ('66)
- 2) L. L. Bircumshaw and B. H. Newman: Proc. Roy. Soc. A227 115 ('54)
- 3) R. D. Schultz and A. O. Dekker: 6th Symp. on Comb. 618 ('57)
- 4) C. M. Barrère and L. Nadaud: 10th Symp. on Comb. 1381 ('65)
- 5) W. A. W. Smith: *ibid* 1373 ('65)
- 6) P. W. M. Jacobs and A. R. Jones: preprint for 11th Symp. on Comb. 1420 ('66)
- 7) I. P. Fisher: Trans. Faraday soc. 63 684 ('67)
- 8) J. B. Levy: J. phys. chem. 66 1092 ('62)
- 9) Inami: *ibid* 67 1077 ('63)
- 10) 長田, 垣野内: 工火協 26 203 ('65)
- 11) 化学実験学(第一部)物理化学 II (河出書房) 1940, P. 198
- 12) H. E. Kissinger: Anal. chem. 29 1702 ('57)

Oxidation Reaction of Thiokol with Perchloric Acid in Liquid Phase

by H. Osada and T. Ishibashi

Recently as it is said that the oxidative effect of NH_4ClO_4 will depend on HClO_4 which is produced from the decomposition of NH_4ClO_4 . So ignition of NH_4ClO_4 fuel mixture may be initiated by the oxidation reaction of HClO_4 . Therefore, the oxidation reaction of thiokol with concentrated perchloric acid in liquid phase at lower temperatures (10—35°C) is studied by the method of thermal analysis, comparing the mechanism of this reaction with that of the reaction of thiokol with NH_4ClO_4 . Several conclusions are as follows.

(1) The reaction of thiokol with HClO_4 is exothermic first order reaction with respect to thiokol concentration at 10~35°C, and its activation energy is about 20 Kcal./mole.

(2) From differential thermal analysis, the activation energy of the reaction of thiokol with NH_4ClO_4 is about 20 Kcal./mole.

(3) By the infra red analysis, the products of both reactions are resulted to be the same.

(4) From the above experimental results, the initiation of ignition reaction of thiokol with NH_4ClO_4 will be the reaction of HClO_4 which is produced from NH_4ClO_4 with thiokol.

(5) An adaptability of fuel for composite propellant will be checked with the oxidation reaction of fuel with concentrated HClO_4 at lower temperatures.

(Kyushu Institute of Technology, Sensui, Tobata, Fukuoka, Japan.)