

有機溶剤による過塩素酸アンモニウムの晶癖変化

萩原 豊*, 伊東 威*

約0℃に冷却した有機溶剤に、約60℃の過塩素酸アンモニウム(過安)飽和水溶液を加えて、過安を晶出させ、その晶癖変化を調べた。比較には蒸留水を用いて晶出させた正常過安を用いた。なお、晶出過安の結晶学的性質と粒子形状の測定には粉末X線回折法と走査型電子顕微鏡を用いた。

実験結果から、次のような知見が得られた。1) 粉末X線回折の測定結果によれば、晶出過安のいずれも面間隔は一致するが回折強度の一致は見られなかった。このことは、晶出過安はすべて同じ結晶構造を持ち、それらの外形の相違は結晶構造の相違によるものではなく、晶癖変化によることを示す。2) エタノール、ブタノール、1-プロパノール、2-プロパノールと1-ペンタノールは過安に著しい晶癖変化をあたえ、樹枝状の結晶を晶出せる。3) 界面活性剤の影響は小さく、用いた有機溶剤によって過安の外形はほぼ支配される。

1. 緒 言

過塩素酸アンモニウム(以下過安と略記する)はコンポジット・プロペラントの酸化剤として最も広く使用されている。過安系コンポジット・プロペラントの燃焼性と製造操作性は用いられる過安によって支配されると言われている。著者らは、過安をいろいろと処理し、その処理過安を用いることによってプロペラントの燃焼速度をどの程度まで変化させることができるかを調べている。本実験もそれら一連の実験の一つである。本実験においては、約0℃に冷却した有機溶剤に、約60℃の過安飽和水溶液を加えて、過安を晶出させ、晶癖変化**の著しい過安を作った。なお、過安飽和水溶液に約0.2wt%の界面活性剤を添加し、同様に過安を晶出させたが、界面活性剤の影響は小さく、同じ有機溶剤ではほぼ同じ外形の過安結晶を得た。

伊藤ら¹⁾は過安の飽和水溶液を徐冷して晶出させるとき、界面活性剤や染料を添加すると晶癖変化の著しい過安がえられ、その中には、熱分解速度が著しく増加するものと報告している。これらの事から、晶癖変化の著しい過安を用いることによって、高燃焼速度プロペラント開発の可能性があると予測され、晶癖過安に対して大きな関心が持たれる。そこで、有機溶剤による過安の晶癖変化に関する報告は見当らないので、本報においては、それについて報告する。

2. 実 験

2.1 試 薬

本実験で用いられた有機溶剤は市販の特級試薬(関東化学製)であり、界面活性剤は市販品(東京化成工業製)である。

2.2 過安の晶出実験

約300ccの有機溶剤(あるいは蒸留水)を入れたビーカー(1ℓ)を約0℃の恒温槽(40ℓ)に浸し、有機溶剤(あるいは蒸留水)が1℃以下になるまで冷却する。本報においては、これを冷却バスと呼ぶ。冷却バスは実験中約0℃の恒温槽に浸されたままである。一方、約60℃の過安飽和水溶液100ccを、約63℃の恒温槽(12ℓ)中に浸されているビーカー(300cc)に入れ、約1時間放置する。約63℃に加熱したのは、操作中に過安が晶出することを防ぐため、本実験においては過安水溶液中に過安の晶出は認められなかった。この過安水溶液を冷却バス中に注ぎ、約5℃になるまで冷却した。なお、冷却バスは直径4cmの3枚羽を持つ攪拌器で攪拌(攪拌速度300~400rpm)された。約5℃になると、すばやく吸引濾過をおこない、得られた過安は真空乾燥器(圧力0.1~0.05torr)で約72時間乾燥された後、デシケータ内に保存された。

界面活性剤の影響を調べるときは、60℃の過安飽和水溶液100ccに約0.20gのそれを溶解させて、同様

昭和61年12月3日受理

*防衛大学校化学教室

〒239 横須賀市走水 1-10-20

TEL 0468-41-3810

**結晶構造は同じであるが、結晶の外形が異なる時、晶癖変化があると呼ばれる。すなわち、晶癖とは結晶の外形の特徴のみに関するもので、結晶内部構造には関係しない。

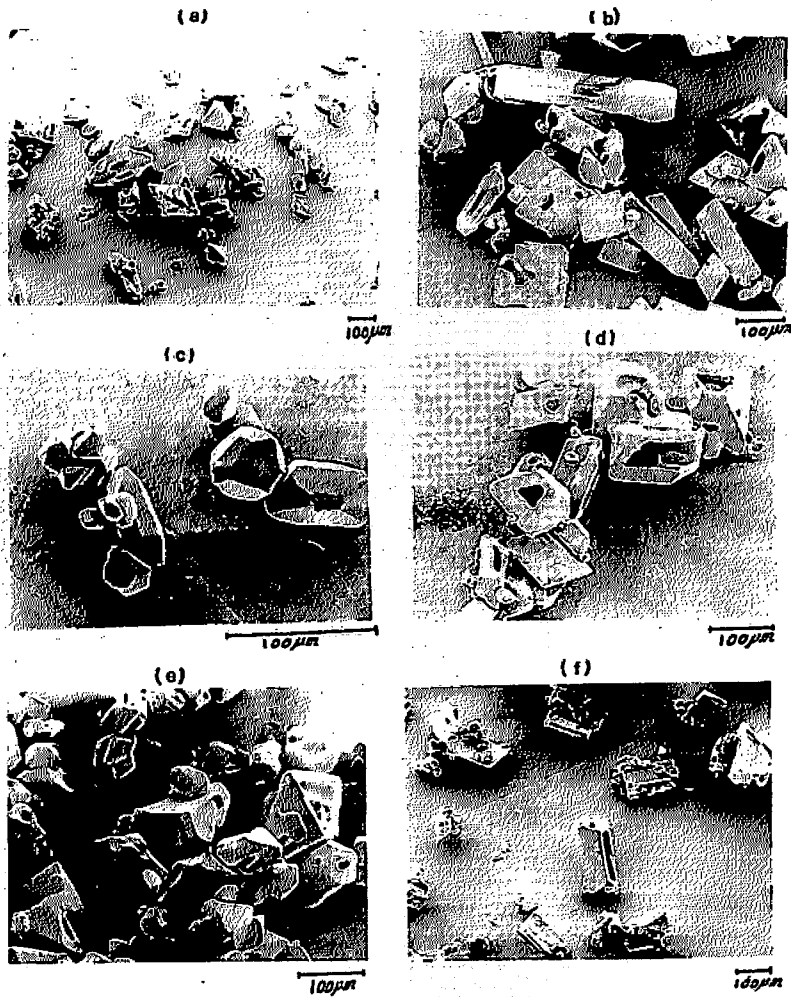


Fig. 1 Scanning electron micrographs of AP crystallized in various cooling baths.

- | | |
|---------------------------|--------------------------|
| a) distilled water bath | b) 1,2-ethanediol bath |
| c) acetone bath | d) methanol bath |
| e) 2-methyl propanol bath | f) 1, 2-propanediol bath |

の操作で過安を晶出させた。なお、界面活性剤の濃度を約0.2wt%にしたのは、伊藤ら⁹⁾の実験で同濃度で晶癖変化をおこすと報告されているからである。

2.3 走査型電子顕微鏡 (SEM) による観察

用いた装置は日本電子製JSM-25S II型である。観察は加速電圧範囲2.5~12.5kVでおこなわれた。なお、試料はサンヨー電子製Quick Coater SC-701型で金コーティングされた。

2.4 粉末X線回折の測定

用いた装置は理学電機製ガイガーフレックスRad III A型である。使用したX線はCuK α 線 ($\lambda=1.5418\text{\AA}$) で $2\theta=36^{\circ}\sim 14^{\circ}$ の範囲で回折強度を自動記録した。測定条件は、管電圧25KV, 管電流10mA., 時定数4,

走査速度 $1^{\circ}/\text{min}$, 記録速度 $1\text{ cm}/\text{min}$ であった。

3. 結果

3.1 SEM観察

最初に、冷却バスに9種の有機溶剤と蒸留水を用いて晶出させた過安をSEMで観察した。この結果、過安の外形は樹枝状とそうでないものと大別できることが分かる。Fig. 1に樹枝状でないものを、Fig. 2は樹枝状であるものを示す。Fig. 1を詳細に観察すれば、(a)と(f)ではやや細長の多面体で、(b), (d)と(e)では錐状の多面体で、それらの結晶面にはくぼみあるいは空洞がある結晶が多く見られる。(c)では球状あるいはやや細長の多面体で、その結晶面にはくぼみ等がない結晶で、上述の結晶は見当たらない。Fig. 2に

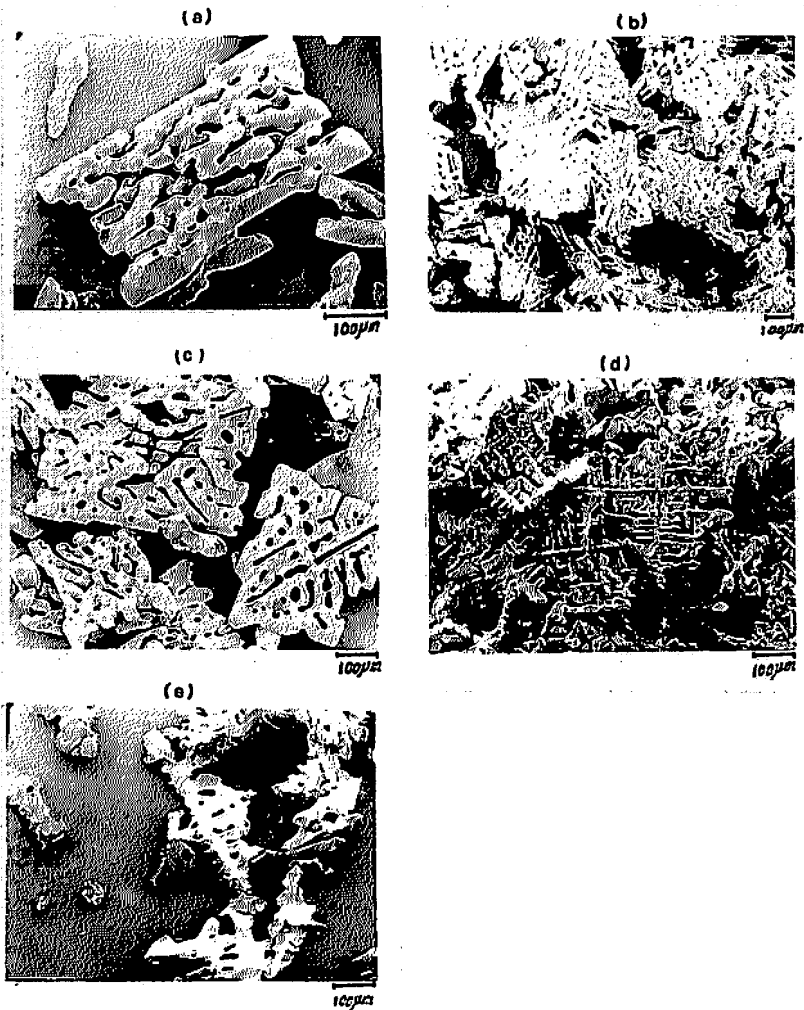


Fig. 2 Scanning electron micrographs of AP crystallized in various cooling baths.

- | | |
|--------------------|--------------------|
| a) ethanol bath | b) 1-butanol bath |
| c) 1-pentanol bath | d) 1-propanol bath |
| e) 2-propanol bath | |

ついて、(b)と(c)では枝が一定方向によく成長しており、(d)と(e)ではその成長は十分でなく、(a)ではその成長は小さいように見える。これらのことから、少し粗い見方であるが、Fig. 1の(a)と(f)および(b)、(d)と(e)、Fig. 2の(a)と(b)および(d)と(e)はそれぞれ似かよった形状の結晶といえる。

次に、界面活性剤の影響を調べた。Fig. 3は蒸留水の、Fig. 4はアセトンの、Fig. 5は2-プロパノールの冷却バスに4種の界面活性剤をそれぞれ約0.2wt%添加した過飽和水溶液(約60℃での)を注ぎ、晶出させた過飽和のSEM写真である。Fig. 3によれば、(a)、(c)と(d)の外形はよく似ているが、(b)は他のものとわず

かに異なっていることがわかる。なお、(a)、(b)と(c)の結晶は、他と比較して、微細化されていることがわかる。一方、有機溶剤の冷却バスを用いたときは(Fig. 4と5)、詳細に観察すれば、その外形は添加された界面活性剤によって、わずかに変化しているが、各冷却バスでかなり似たものであることがわかる。他の有機溶剤冷却バスを用いたときも、それぞれの有機溶剤によって晶出過飽和の外形はかなり似たものであった。

3.2 X線回折の測定

晶出過飽和のX線回折をおこなった。Fig. 1~5に示した過飽和のX線回折図をFig. 6~10に示す。同図によれば、本実験の晶出過飽和についていずれも面間隔は一

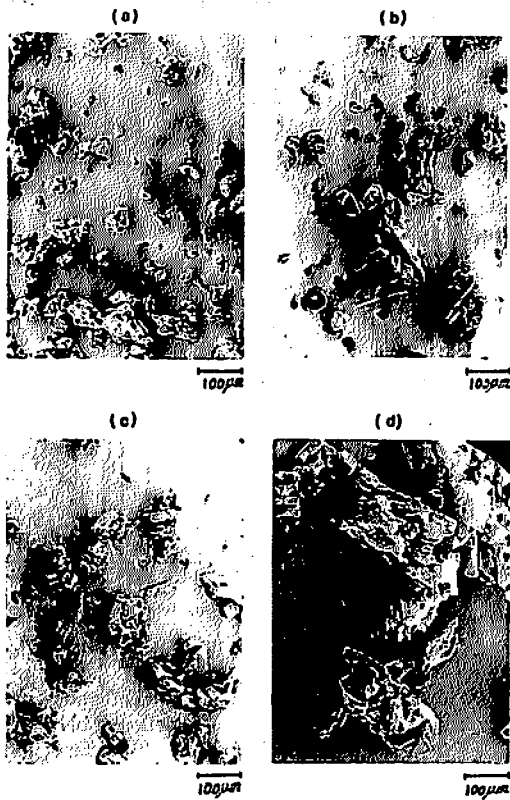


Fig. 3 Effects of surfactants on AP crystallized in cooling bath of distilled water.

- a) laurylamine b) laurylamine acetate
 c) sodium laurylsulfate d) sodium dodecylbenzenesulfonate

致し、ASTMカードとも一致する。しかし、回折強度(I/I_1)(I_1 は最大の回折強度)の一致は見られない。これは過安の各結晶面の成長速度の相違によるものであろう。これらのことから、本実験において、蒸留水および各種の有機溶剤から得られた晶出過安は外形的特徴には関係なくすべて同じ斜方晶系であると考えられる。

4. 考察

冷却バスに蒸留水を用いて晶出させた過安 (Fig. 1-a) を基準として、晶出過安を観察する。Fig. 6によれば、Fig. 1の(b), (d)と(e)のX線回折は、いずれも(210)面での(I/I_1)の値が100で、他の面での値は小さい。このことから、これらの結晶は(210)面が主に成長したもので、その結果、外形がよく似たと考えられる。一方、Fig. 1の(a)と(f)のX線回折図はかなり相違しているが、それらの外形はよく似ている。いずれにせよ、Fig. 1に示した結晶は、(a)と比較して、晶癖変化はわずかであるといえよう。

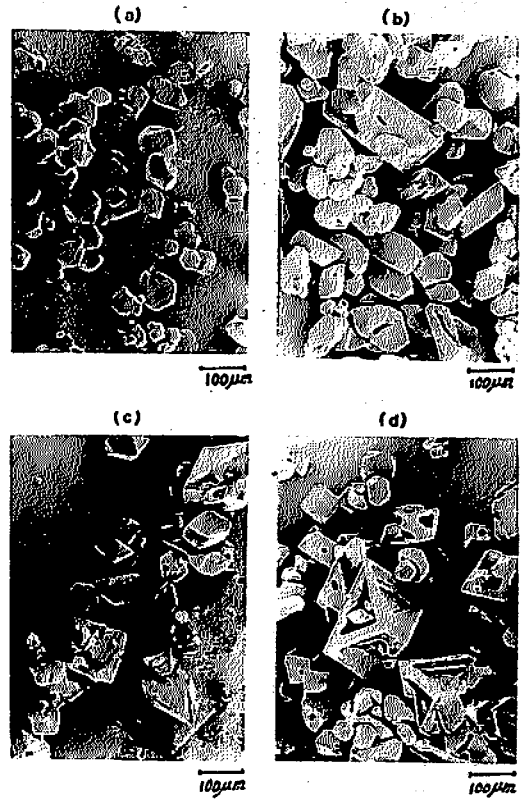


Fig. 4 Effects of surfactants on AP crystallized in cooling bath of actone.

- a) laurylamine b) laurylamine acetate
 c) sodium laurylsulfate d) sodium dodecylbenzenesulfonate

Fig. 2に示した過安はすべて樹枝状で、Fig. 1-(a)と比較して、著しい晶癖変化を示す。これらのX線回折図 (Fig. 7)によれば、いずれも(011)面における(I/I_1)が100で、他の面のそれは小さいことがわかる。

(011)面が主に成長した過安結晶は樹枝状になるといえる。Fig. 2の外形のよく似た結晶のX線回折図をFig. 7で調べると、(d)と(e)のそれはよく似ているが、(b)と(c)のそれはやや異なっている。

次に、Fig. 3~5と8~10に基づき、界面活性剤添加の影響について考察する。冷却バスに蒸留水を用いて晶出させた過安のX線回折図 (Fig. 8)はそれぞれ異なり、用いた界面活性剤によって過安結晶の各面への影響が異なることがわかる。しかし、Fig. 3によれば、(a), (d)と(e)の外形はよく似ている。一方、冷却バスにアセトンと2-プロパノールを用いて晶出させた過安のX線回折図 (Fig. 9と10)によれば、(101)面あるいは(011)面での(I/I_1)の値は100で、他の面での値は小さい。これらのことは界面活性剤を添加しなかつ

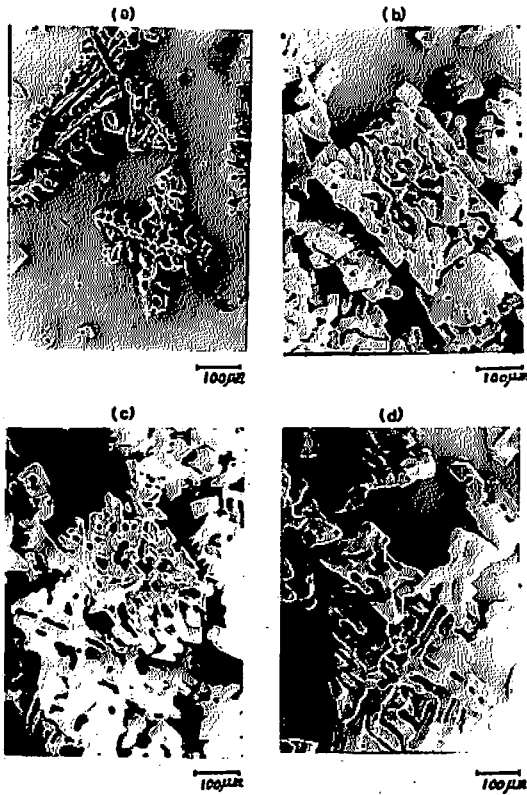


Fig. 5 Effects of surfactants on AP crystallized in cooling bath of 2-propanol.
 a) laurylamine b) laurylamine acetate
 c) sodium laurylsulfate d) sodium dodecylbenzenesulfonate

た場合 (Fig. 5と6)と一致する。すなわち、界面活性剤の添加には関係なく、アセトンバスの場合は(101)面が、2-プロパノールバスの場合は(011)面が主に成長したと考えられる。しかし、詳細に観察すれば、外形はわずかであるが相違している。それは、上述の面以外での(*h*/*k*/*l*)の値がわずかに異なる、すなわち、界面活性剤の添加により各面の成長にわずかな差異が生じたためであろう。このように界面活性剤の影響はあるが、有機溶剤のそれと比較して、小さく、晶出過安の外形は用いた有機溶剤によってほぼ支配されることがわかる。

上述したように、本実験で得られた晶出過安について、外形がよく似たものが数組あった。それらの一部は結晶のある面が主に成長したもので、加えて、それらのX線回折もほぼ一致していることから、よく似た外形を持つと考えた。残りについては、X線回折図は異なるが、似た外形を持つもので、その理由を本実験では説明できない。これは、結晶の外形が複雑な要因

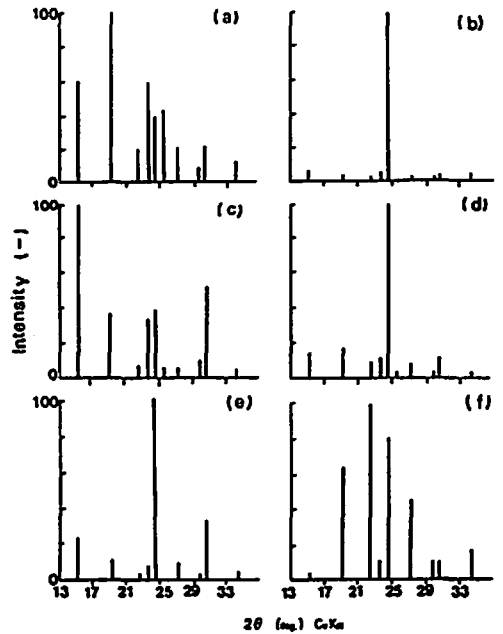


Fig. 6 X-ray diffraction patterns of AP shown in Fig. 1.
 a) distillation water bath b) 1, 2-ethanediol bath
 c) acetone bath d) methanol bath
 e) 2-methyl propanol bath f) 1, 2-propanediol bath

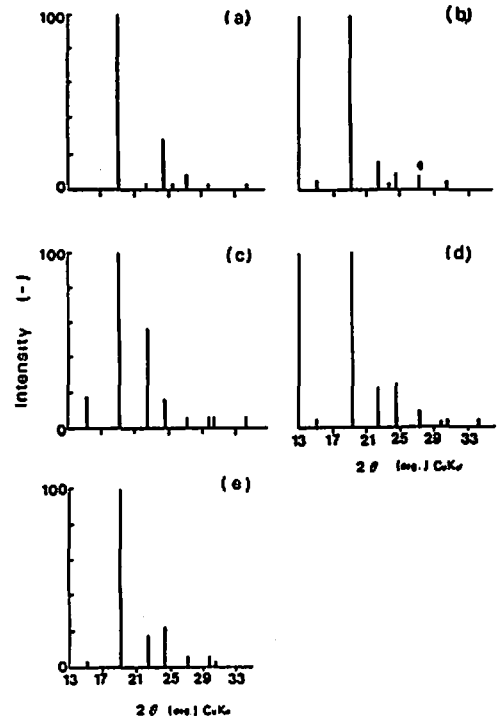


Fig. 7 X-ray diffraction patterns of AP shown in Fig. 2.
 a) ethanol bath b) 1-butanol bath
 c) 1-pentanol bath d) 1-propanol bath
 e) 2-propanol bath

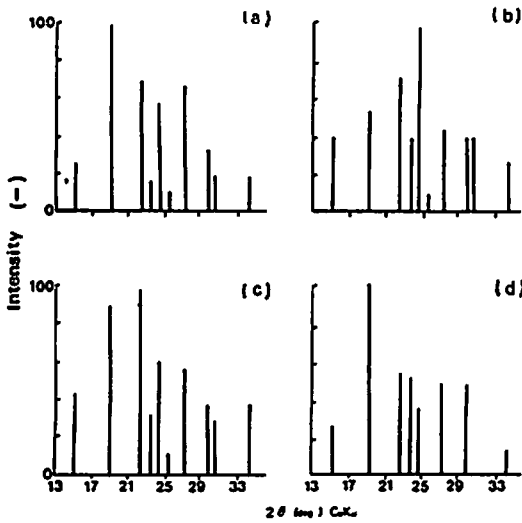


Fig. 8 X-ray diffraction patterns of AP shown in Fig. 3.

- a) laurylamine b) laurylamine acetate
c) sodium laurylsulfate d) sodium dodecylbenzenesulfonate

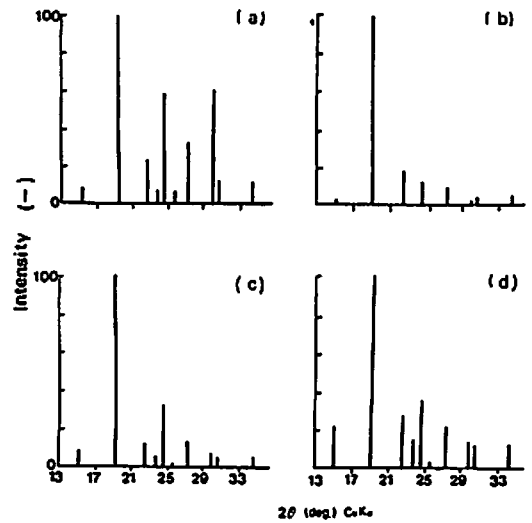


Fig. 10 X-ray diffraction patterns of AP shown in Fig. 5.

- a) laurylamine b) laurylamine acetate
c) sodium laurylsulfate d) sodium dodecylbenzenesulfonate

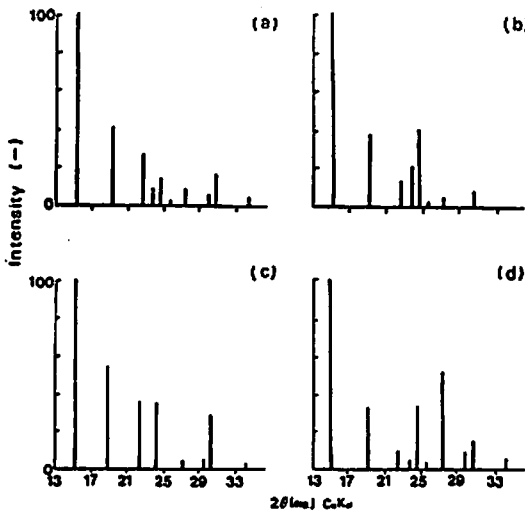


Fig. 9 X-ray diffraction patterns of AP shown in Fig. 4.

- a) laurylamine b) laurylamine acetate
c) sodium laurylsulfate d) sodium dodecylbenzenesulfonate

によって決まるもので、本実験のわずかばかりの実験結果からでは、それを説明することは困難である。晶癖変化に関する研究は多数行われているが、溶液中のある成分がある特定の結晶面に吸着して、その面の成長速度を変化させるために起こると解釈する報告が多い^{2)~6)}。例えば、Garrett³⁾はある成分が結晶面に選択的に吸着して、結晶の成長速度や成長様式を変え、

その結果特定の位置を封鎖して、他の位置への晶出を容易にするために起こると説明している。多数の研究にもかかわらず、晶癖の機構を完全に説明できる理論はいまだに確立されていない。本報ではある種の有機溶剤は過安の(210)面あるいは(011)面のみの成長を促進し、多の面の成長を抑制していることを示した。これらの事柄は、Garrettの考えを支持するものと言える。

5. 結 論

約0℃に冷却されている有機溶剤(冷却バス)に約60℃の過安飽和水溶液を注ぎ、過安を晶出させた。この飽和水溶液に約0.2wt%の界面活性剤を添加し、界面活性剤が晶出過安におよぼす影響を調べた。なお、晶出過安はSEMと粉末X線回折で調べられた。

本実験の結果は次のようにまとめられる。1) 粉末X線回折測定によれば、得られたすべての晶出過安についてX線回折角は一致し、ASTMカードとも一致した。このことから、すべての晶出過安の結晶は斜方晶系と考えられる。2) 冷却バスにアセトン、1,2-エチレンジオール、メタノール、2-メチル-1-プロパノールと1,2-プロパンドオールを用いたとき、晶癖変化はほとんど認められなかった。3) 冷却バスに、エタノール、ブタノール、1-プロパノール、2-プロパノールと1-ペンタノールを用いたとき、晶出過安は樹枝状で、著しい晶癖変化を示した。これらのX線回折の測定結果より、(011)面のみが成長した過安は樹枝状となると考えられる。4) 晶出過安の外形は冷却

バスに用いた有機溶剤できまり、界面活性剤添加の影響はほとんど認められなかった。

文 献

- 1) 伊藤功一, 疋田 強, 工火, 26, 124 (1965)
- 2) J. Whetstone, Trans. Farad. Soc., 51, 973

(1955)

- 3) D. E. Garrett, Brit. Chem. Eng., 4, 673(1959)
- 4) A. S. Michael, J. Phys. Chem., 64, 13(1960)
- 5) 土屋能男, 工火, 22, 138(1961)
- 6) 山田 保, 化学工学, 26, 1277(1962)

Crystal Habit Modification of Ammonium Perchlorate by Organic Solvents

By Yutaka HAGIHARA* and Takeshi ITO*

The saturated solution of ammonium perchlorate (AP) at 60°C was poured into organic solvent cooled to 0~1°C in ice-water bath. In the cool organic solvent AP was crystallized rapidly. The AP crystals produced were compared with a pure AP crystal and an effect of the solvent on crystal habit modification was examined. Crystallographical properties and particle shape of the crystals were measured by means of scanning electron micrograph and x-ray diffractometry. The results are as follows: 1) Diffraction angles for the AP crystals produced coincided exactly with pure AP crystal, though the intensity of diffraction differed on account of preferred orientation. It is shown that the change in appearance of the crystal has no relation to inner structure of the crystals, but to the crystal habit. 2) Crystal habit modifiers to AP crystals are ethanol, 1-butanol, 1-pentanol, 1-propanol, and 2-propanol. In each of the modifiers the respective dendritic crystals are obtained. 3) It appears that the surfactants added to the organic solvents have no effect on the crystal appearance of AP. The crystal appearance of AP is controlled by organic solvent only.

(*Department of Chemistry, The National Defence Academy, Hashirimizu
1-10-20, Yokosuka, 239, Japan)