

凍結乾燥法で調製した過塩素酸アンモニウムを用いた 推進薬 (第1報)

—噴霧器に家庭用スプレーを用いた場合—

萩原 豊*

凍結乾燥法によるUFAP(Ultra Fine Ammonium perchlorate)の調製を試みた。すなわち、AP濃度が約10wt%のAP水溶液をスプレーで液体窒素バスに噴霧し、急速に凍結させ、この凍結物を凍結乾燥させてAP粒子(FD-AP)を調製した。調製されたFD-APは次のような特性を持っていた。1)FD-APはUFAPではなく、0.5~10 μ mの微粒子が数個から数百個直結してできた多孔質状の粒子であった。2)AP水溶液100に対して約0.2部の界面活性剤を添加し、同様にFD-APを調製すると、FD-APを構成している微粒子の粒子径は小さくなった。特に、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウムを添加した場合、微粒子の粒子径は最も小さくなった。3)FD-APの比表面積は2~5 μ mの粒子のそれに相当した。4)酸化剤として、FD-APを用いた場合、推進薬製造時のスラリー粘度はわずかに増加し、そのために、推進薬中のその含有率は78wt%にとどまった。FD-AP100に対してフマル酸第1鉄を2部添加することで、推進薬中におけるFD-APの含有率は82.5wt%まで増加することができた。5)酸化剤として、FD-APを用いた推進薬の燃焼速度は1~5 μ mのAP粒子を用いたそれに相当した。特に、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウムを添加して調製したFD-APを用いた推進薬の燃焼速度は約1 μ mのAP粒子を用いた推進薬のそれに相当した。

1. はじめに

過塩素酸アンモニウム(以下APと略記する)系コンボジット推進薬の燃焼速度は用いたAPの粒径によって支配される。数ミクロン以下になると急激に増加するといわれている¹⁾。高燃焼速度推進薬の開発のために、UFAP(Ultra Fine Ammonium Perchlorate)の開発に力が注がれている²⁾。そこで、著者らは凍結乾燥法によるUFAPの調製を試みた。すなわち、噴霧器に家庭用のスプレーを用いて、AP濃度が約10wt%のAP水溶液を液体窒素バスに噴霧し、急速に凍結させる。この凍結物を凍結乾燥させる方法でUFAPの調製を試みた。しかし、前報³⁾で報告したように、調製されたAP粒子(以下FD-APと記す)は0.5~10 μ mの粒子が数個から数百個直結してできた1種の多孔質状の粒子で、UFAPではなかった。前報³⁾において、真空下(0.1 Torr以下)で加熱処理(310℃で約60分間)する方法で多孔質APを調製した。FD-APは0.5~10 μ mの微粒子の集合体で、加熱処理法で調製された多孔質APとは異なった形状を有している。一方、

BET法で測定した比表面積の値から算出したFD-APの平均粒子径は2~3 μ mであった。このことは、FD-APがUFAPとはほぼ同程度の比表面積を有していることを意味する。これらのことから、酸化剤としてのFD-APはUFAPと同様に高燃焼速度推進薬製造の期待を抱かせる。そこで、酸化剤として、FD-APを用いて推進薬を作り、FD-APの燃焼特性と製造性を調べた。また、本実験では、4種の界面活性剤をAP水溶液100に対して0.2部添加して、同様にFD-APを調製し、FD-APに対する界面活性剤の添加の影響についても調べた。以上の実験と考察の結果について報告する。

2. 実験方法

2.1 FD-APの調製

AP濃度が約10wt%のAP水溶液を調製する。界面活性剤を添加する場合、AP水溶液100に対して約0.2部を添加した。これらの水溶液を噴霧器で、液体窒素バス(ϕ 200mm×250mm)に噴霧し、急速に凍結させる。凍結物を解かすことなく、凍結乾燥させて³⁾、FD-APを調製した。なお、噴霧器としては家庭用のプラスチック製のスプレーを用いた。用いた界面活性剤はラウリルアミン(A)、酢酸ラウリルアミン(B)、ラウリル硫酸ナトリウム(C)とドデシルベンゼンスルホン酸ナト

1990年4月11日受理

*防衛大学校化学教室

〒239 横浜須賀町走水 1-10-20

TEL 0468-41-3810

リウム(D)である。これらを添加して調製したFD-APはカッコ内の記号で、無添加のそれはFD-AP(O)で表示した。

2.2 試料

用いたAPならびに燃焼触媒は試薬1級品である。バインダーにはHTPB(Hydroxyl-terminated polybutadiene)、硬化剤にはisophorone diisocyanateをHTPB100に対して7.0部、燃焼触媒はAP100に対して2.0部、それぞれ添加した。

2.3 燃焼速度の測定

試料推進薬は $\phi 10 \times 50$ mmの大きさに成形された。燃焼速度は密閉型燃焼器を用いて、絶対圧力が5~70 kgf/cm²までの範囲で測定された。加圧には窒素ガスを用い、推進薬初期温度としては $15 \pm 1.5^\circ\text{C}$ でおこなわれた。測定法としてはストランドに線径0.25mmのヒューズを25mm間隔で入れ、この二本のヒューズの切断時の時間間隔をユニバーサルカウンター(岩通5c-7261)で測定する方法を用いた。なお、レストリクタとしてはセロテープを用いた⁵⁾。

2.4 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型によって金コーティングされた。

2.5 粉末X線回折の測定

用いた装置は理学電気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、 $2\theta = 36 \sim 14^\circ$ 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1cm/minであった。

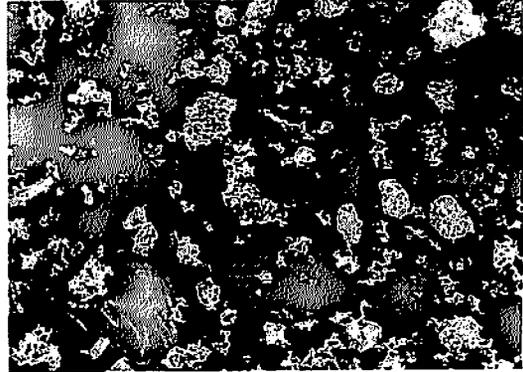
2.6 BET吸着法による比表面積測定

用いた装置は日機装製のベータソープ自動表面積計MODEL 4200である。なお、本装置はガスクロマトグラフィー方式のものである。正確に秤量された試料(約1g程度)を容器に入れて、 150°C 、約30間窒素とヘリウムの混合ガス($\text{He} = 30.7 \text{ vol}\%$)を通しながら、脱ガスをする。測定は混合ガスを3cc/minで流しながら、おこなわれた。

3. 実験結果および考察

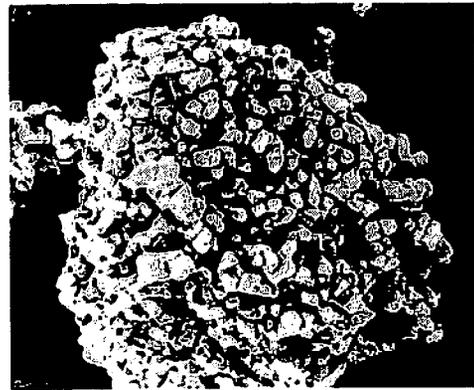
3.1 走査型電子顕微鏡による観察

走査型電子顕微鏡(SEM)でFD-APを観察した。この1例をFig. 1と2に示す。いずれのFD-APについても、Fig. 1と2に示すように、 $10 \sim 300 \mu\text{m}$ の粒子が見られ、これらの粒子は $0.5 \sim 10 \mu\text{m}$ の微粒子が数個から数百個連結してできた1種の多孔質状の粒子であった。本実験は凍結乾燥法でUFAPを作ることを目的としたが、Fig. 1と2に示すようにUFAPではな



100 μm

Fig. 1 Scanning electron micrograph of freeze-dried AP.



10 μm

Fig. 2 Scanning electron micrograph of freeze-dried AP.

くて、多孔質粒子であった。

4種の界面活性剤をそれぞれ添加したAP水溶液を用いて、同様にFD-APを調製した。これらのSEM写真をFig. 3に示す。なお、同図の3-1には、比較のために界面活性剤を添加しなかったFD-AP(O)を示す。同図によれば、界面活性剤添加によって、FD-APを構成している微粒子の大きさに相異が見られた。SEM写真をもとに、微粒子の平均粒子径を求めた。この結果をTable 1に示す。同表によれば、FD-AP(A)、(B)と(C)の平均粒子径はほぼ同じで、FD-AP(O)よりわずかに小さかった。FD-AP(D)のそれは、本実験で調製したFD-AP中、最も小さく、FD-AP(O)の約1/3であった。

3.2 粉末X線回折の測定

FD-APの粉末X線回折をおこなった。この結果は

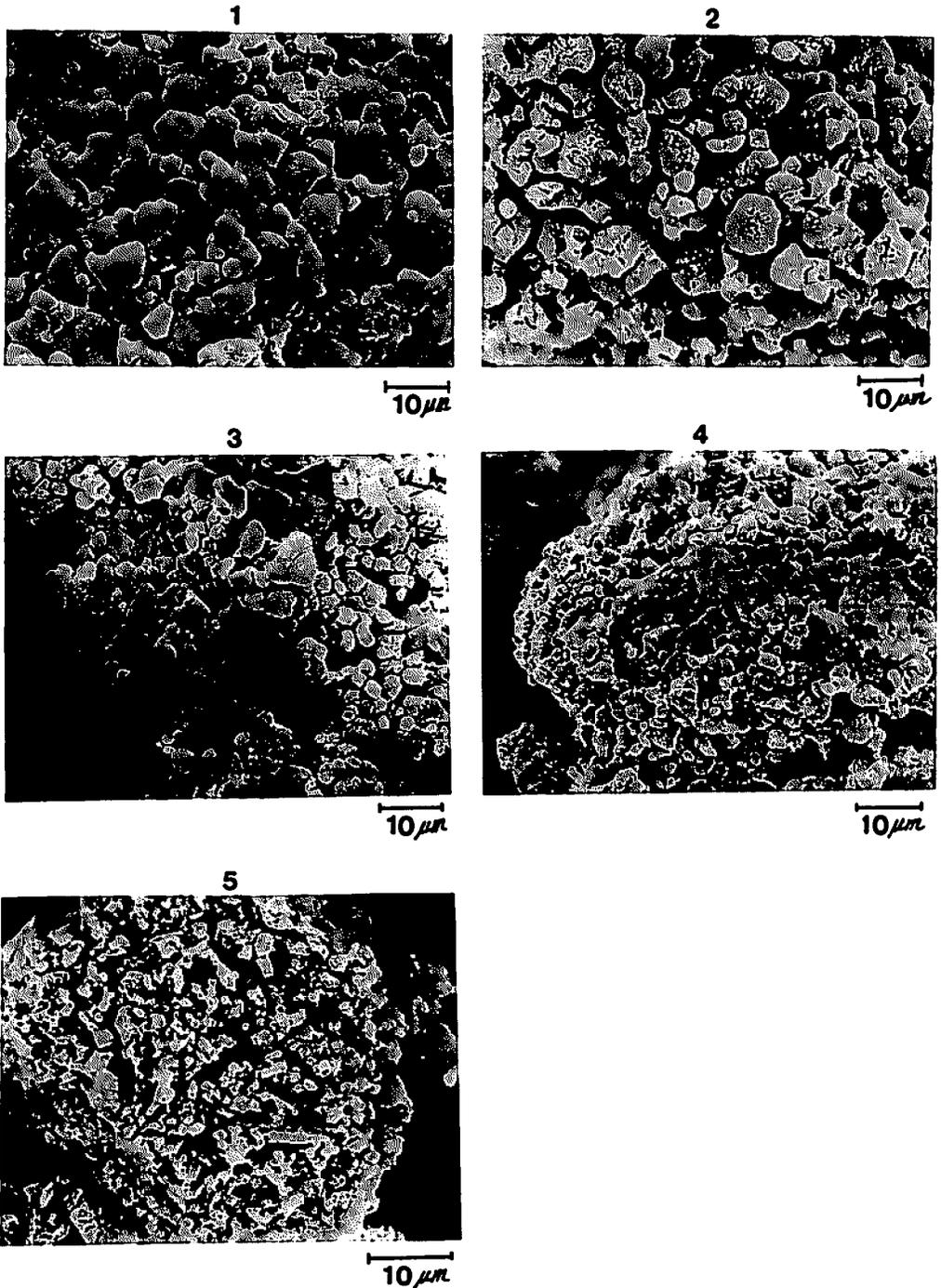


Fig. 3 Effects of surfactants on freeze-dried AP.
 1:nonadditive 2:laurylamine 3:laurylamine acetate
 4:sodium laurylsulfate 5:sodium dodecyl benzene sulfonate

Fig. 4に示す。同図によれば、いずれのFD-APについても、ほぼ同じ回折パターンを示している。各ビー

クの高さや形から判断して、界面活性剤の添加に関係なく、FD-APの結晶性は高いと考えられる。すなわ

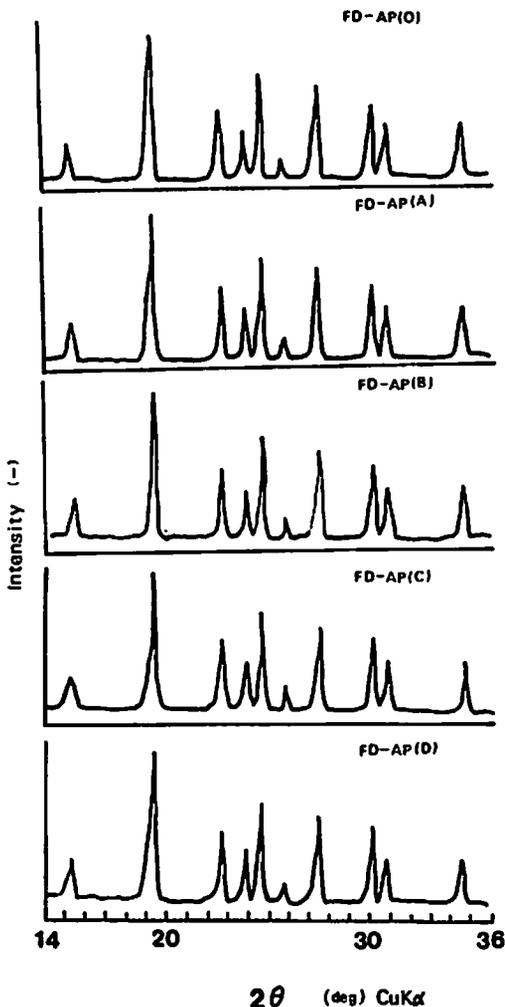


Fig. 4 Effects of surfactants on X-ray diffraction patterns of freeze-dried AP.
(O) : nonadditive (A) : laurylamine (B) : laurylamine acetate (C) : sodium laurylsulfate (D) : sodium dodecyl benzene sulfonate

ち、凍結処理並びに界面活性剤の添加はAPの結晶性に影響を与えないものと考えられる。

3.3 BET法による比表面積測定

FD-APの比表面積をBET法で測定した。測定結果をTable 1に示す。この比表面積の値から、球であると仮定して、平均粒子径を算出した。その結果はTable 1に、併せ示す。同表によれば、BET法で求めた平均粒子径とSEM写真から求めた微粒子の径は粗一致を示すことがわかる。

3.4 酸化剤として、FD-APを用いた推進薬の製造性と燃焼性

3.1項におけるSEM写真(Fig. 1)の観察結果によれ

ば、本実験で調製されたFD-APは $0.5\sim 10\mu\text{m}$ の微粒子が集合してできた多孔質状の粒子で、これらの粒子径は $10\sim 300\mu\text{m}$ であった。3.3項で測定された比表面積の値から求めた平均粒子径(Table 1)は $2\sim 5\mu\text{m}$ であった。このことは、FD-APの粒子径が $10\sim 300\mu\text{m}$ であるにもかかわらず、 $2\sim 5\mu\text{m}$ の微粒子とほぼ同じ比表面積を持つことを意味する。すなわち、FD-APはUFAPとほぼ同程度の比表面積を有していることから、酸化剤として、FD-APを用いた推進薬はUFAPを用いた推進薬と同様に高燃焼速度推進薬であることが期待できる。そこで、酸化剤としてFD-APを用いて、推進薬を作り、FD-APの製造性と燃焼性について調べた。

最初に、酸化剤として、FD-AP(O)を用いた推進薬について調べる。一定量のFD-AP(O)に、鈎込み可能な粘度に達するまで、バインダー(HTPB)を順次増加させて、推進薬を作った。その結果、FD-AP(O)の含有率が78wt%の推進薬が得られた。FD-AP(O)はかさ密度が小さく、そのために推進薬製造時のスラリー粘度を増大させる。その結果、FD-AP(O)の含有率を低下したものと考えられる。この推進薬の燃焼速度を圧力範囲 $5\sim 70\text{kgf/cm}^2$ で求めた。この結果をFig. 5に示す。次に、FD-AP(O)の含有率を大きくするために、すでに、燃焼触媒とスラリー粘度低下の両効果を併せ持つことを確認しているフェル第1鉄(以下Fe・Fと略記する)⁶⁾をAP 100に対して2部添加して、同様にして推進薬を作った。その結果、推進薬中におけるFD-AP(O)の含有率を82.5wt%まで増加することができた。スラリー粘度低下にFe・Fの添加効果が大いことがわかる。この燃焼速度測定結果をFig. 5に示す。同図によれば、FD-AP(O)の含有率が82.5wt%の推進薬はボールミルで粉碎したAPを用いた推進薬では達成できない、大きい燃焼速度を持つことがわかる。これらのことから、本実験で調製されたFD-AP(O)は製造性にいくぶん難があるが、これはFe・Fを添加することで補えた。文献値⁷⁾と比較すると、酸化剤としてFD-AP(O)を用いた推進薬の燃焼速度は $4\sim 5\mu\text{m}$ のAPを用いたそれとほぼ同程度の燃焼速度を示すことがわかり、FD-APを用いることで、期待通りの高燃焼速度推進薬を作ることができた。

次に、4種の界面活性剤をそれぞれ添加したAP水溶液を用いて調製されたFD-APについて調べた。各FD-AP 100に対し2部のFe・Fを添加し、推進薬中におけるFD-APの含有率が80wt%である推進薬を作った。いずれについても、鈎込み可能な粘度を有してい

Table 1 Effects of surfactants on particle characters of freeze-dried AP.

Freeze-dried AP	S_w measured by BET method	d of FD-AP calculated from S_w	d of FD-AP measured by SEM
FD-AP (O)	1.15	2.7	5.7
FD-AP (A)	1.22	2.5	4.7
FD-AP (B)	1.35	2.3	4.0
FD-AP (C)	1.30	2.4	3.9
FD-AP (D)	1.76	1.7	2.0

S_w : specific surface area (m^2/g)
 d: particle diameter (μm)

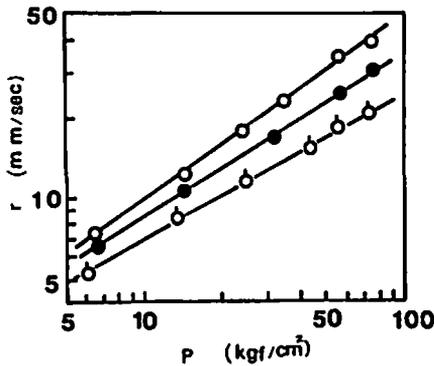


Fig. 5 Burning rate of propellants using freeze-dried AP.
 ○: (FD-AP(O)82.5+HTPB 17.5+Fe·F 1.6+IPDI 1.2) (Parts by weight)
 ●: (FD-AP(O)80.0+HTPB20.0+Fe·F 1.6+IPDI 1.4)
 ○: (FD-AP(O)77.8+HTPB 22.2+IPDI 1.6)

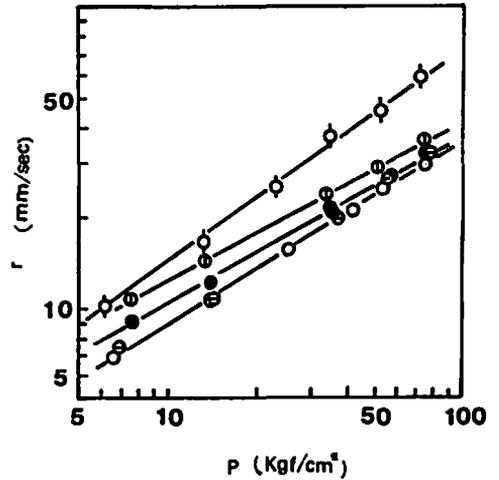


Fig. 6 Effects of surfactants on burning rate
 ○: (FD-AP (O) 80.0+HTPB 20.0+Fe·F 1.6+IPDI 1.4) (Parts by weight)
 ⊖: (FD-AP (A) 80.0+HTPB 20.0+Fe·F 1.6+IPDI 1.4)
 ⊕: (FD-AP (B) 80.0+HTPB 20.0+Fe·F 1.6+IPDI 1.4)
 ●: (FD-AP (C) 80.0+HTPB 20.0+Fe·F 1.6+IPDI 1.4)
 ⊙: (FD-AP (D) 80.0+HTPB 20.0+Fe·F 1.6+IPDI 1.4)

た。これらの燃焼速度を圧力範囲5~70kgf/cm²で測定した。この結果をFig. 6に示す。同図によれば、酸化剤としてFD-AP(A)を用いた推進薬はFD-AP(O)を用いたそれとほぼ同じ燃焼速度を有し、界面活性剤の添加効果がほとんどないことがわかる。FD-AP(B)と(C)を用いた推進薬の燃焼速度はやや大きくなっている。FD-AP(D)を用いた推進薬の燃焼速度は最も大きく、FD-AP(O)の含有率が82.5wt%のそれよりも大きい。文献値¹⁾と比較すると、FD-AP(D)を用いた推進薬の燃焼速度はほぼ1 μm のAPを用いたそ

れに相当する。一方、SEMで求めたFD-APを構成している微粒子の粒子径(Table 1)とFig. 6から求めた70kgf/cm²における燃焼速度の関係を試みにプロットした。その結果をFig. 7に示す。同図によれば、微粒子の平均粒子径が小さいFD-APを用いるほど燃焼

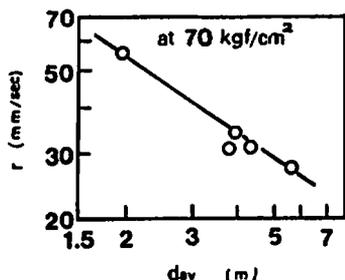


Fig. 7 Relationship between burning rate and average diameters of fine particles which were the constituent of freeze-dried AP.

速度が大きくなることわかった。このことは、酸化剤としてFD-APを用いた推進薬の燃焼速度はFD-APを構成している微粒子の粒子径によって支配されることがわかった。

4. まとめ

AP濃度が約10wt%のAP水溶液を家庭用スプレーで液体窒素バスに噴霧し、急速に凍結させ、これを凍結乾燥させる方法でAP粒子(FD-AP)を調製した。また、4種の界面活性剤をAP水溶液100に対して0.2部添加し、同様にしてFD-APを調製して、FD-APに対する界面活性剤添加の影響についても調べた。FD-APは次の特性を持っていることがわかった。1) FD-APはUFAPではなく、0.5~10 μm の微粒子が数個から数百個直結してできた多孔質状の粒子であった。2) FD-APは数 μm の粒子とほぼ同程度の比表面積を持つ。3) 界面活性剤を添加したAP水溶液を用いてFD-APを調製すると、それを構成している微粒

子の粒子径は小さくなった。特に、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウムを添加した場合、微粒子は最も小さくなった。4) 酸化剤としてFD-APを用いる場合、推進薬製造時におけるスラリー粘度をわずかに増加させ、推進薬中のFD-APの含有率をわずかに低下させた(78wt%)。しかし、フマル酸第1鉄を添加することで、含有率を増加することができた(82.5wt%)。5) 酸化剤としてFD-APを用いた推進薬の燃焼速度はそれを構成している微粒子の粒子径で定まる。ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウムをAP水溶液に添加して、調製されたFD-APはそれを構成している微粒子の粒子径を最も小さくし、これを酸化剤として用いた推進薬の燃焼速度は最も大きかった。この燃焼速度は1 μm のAPを用いた推進薬のそれに相当した。

以上のことから、FD-APは製造性にすこし難があるが、これはフマル酸第1鉄を添加することで補えた。FD-APを酸化剤に用いた推進薬の燃焼速度は、1~5 μm のAP粒子を用いたそれとほぼ同じであった。

文 献

- 1) 辻角信男, 大弓義夫, 大村 毅, 原田忠昌, 安星道弘, 工業火薬協会誌, 41, 287(1980)
- 2) W. D. Flanigan, AFRPL TR 73-67 Sep. (1973)
- 3) Y. Hagihara, Memoirs of The National Defense Academy, 28, 133 (1989)
- 4) 萩原 豊, 工業火薬協会誌, 47, 238 (1989)
- 5) 伊東 威, 工業火薬協会誌, 21, 2 (1960)
- 6) 萩原 豊, 伴木政士, 川村和郎, 伊東 威, 工業火薬協会誌, 49, 119 (1988)

AP-HTPB Composite Propellant Using Freeze-Dried Ammonium Perchlorate (1)

by Yutaka HAGIHARA*

It was tried to prepare ultra fine ammonium perchlorate (UFAP) by freeze-dry method as mention hereunder. Solution containing about 10wt% AP was prepared. This solution was sprayed into liquid nitrogen contained in 25 cm deep tray.

The frozen products were subsequently transferred to freeze-drier. Characters of freeze-dried AP prepared in this work are revealed through investigations as follows. (1) Contrary to our expectation, the freeze-dried AP is not UFAP but porous AP which is made up of fine AP particles (0.5~10 μ m) stucked together. (2) It appears that the surfactants added into AP solution have effect on diameters of fine AP particles which were the constituent parts of freeze-dried AP. When freeze-dried AP was prepared by AP solution containing 0.2wt% sodium dodecyl bebzene sulforate, the diameter of fine particle was minimized. (3) Specific surface areas of freeze-dried AP were approximately equivalent to 2~5 μ m AP particles. (4) When freeze-dried AP was employed as oxidizer, slurry viscosity of AP-HTPB composite propellant slightly increase, and consequently AP content in propellant were reduced to 78wt%. When iron fumarate was added into slurry, slurry viscosity reduced and AP content was increase to 82.5wt%. (5) Burning rate of propellants using freeze-dried AP were approximetely equivalent to those of propellants using 1~5 μ m AP particles. When freeze-dried AP which was prepared by AP solution containing 0.2wt% sodium dodecyl benzene sulforate was employed as oxidizer, burning rate was maiximized.

(*Department of Chemistry, The National Defense Academy, Hashirimizu
1-10-20, Yokosuka, JAPAN)