

過塩素酸アンモニウムの熱分解に及ぼす *n*-ブチルフェロセンおよびフェロセンの影響*

中村英嗣, 畑中修二, 原 泰毅, 長田英世**

n-ブチルフェロセン (*n*-BuFc) およびフェロセン (Fc) を添加した過塩素酸アンモニウム (過安) および末端カルボキシルポリブタジエン (CTPB) をバインダーとする固体推進薬の熱分解と燃焼反応を主として熱分析やストランド燃焼試験によって検討した。

過安および固体推進薬に *n*-BuFc または Fc を添加すると, 常圧下および加圧下でそれらの熱分解は促進される。昇温条件下では, 添加したこれらのメタロセンは低温で熱分解するが, その分解生成物は凝縮相中に残存して触媒作用を行う。

固体推進薬に添加すると, *n*-BuFc は添加量に比例して燃焼速度を増加させ, 一方 Fc の添加は燃焼速度を増加させるが, その効果は 2.5% 添加時に最大であった。

n-BuFc および Fc 添加の固体推進薬の燃焼速度データと熱分析の結果は対応があり, これらのメタロセンの添加は凝縮相反応の律速過程への寄与を大きくすることが判った。

1. 緒言

メタロセンはシクロペンタジエン環 2 個と各種の遷移金属とで構成されているビスシクロペンタジエニル錯塩の総称である。フェロセン (Fc) などある種のメタロセンはアンチノック剤として有効であることから¹⁾, 固体推進薬に添加した場合は燃焼抑制効果が期待でき, 一方その熱分解生成物は構成金属の酸化物となるので, この酸化物の触媒効果が期待でき, 燃焼促進および抑制の両面からその添加効果を検討するのは興味がある。またメタロセンは過塩素酸アンモニウム(以後, 過安と略記)を酸化剤とする固体推進薬に添加するとバインダーへの良好な分散性を示し, 樹脂の可塑剤, 燃焼触媒, 燃料, 減煙剤などとして種々の効果を持つことが知られている²⁾。

本報告では, メタロセンとして *n*-ブチルフェロセン (*n*-BuFc) およびフェロセンを選び, これらを添加した場合の過安および末端カルボキシルポリブタジエン (CTPB) をバインダーとする固体推進薬の熱分解と燃焼に及ぼす影響について検討した。

2. 実験

2.1 試料

昭和56年1月12日受理

*この報文を“過塩素酸アンモニウムの熱分解反応に関する研究(第4報)”とする。

**九州工業大学環境工学科

〒804 北九州市戸畑区仙水町 1-1

TEL 093-871-1931 内線 447

過安: 市販 1 級試薬を純水から二度再結晶し, 粉碎して, 粒度 150~200 メッシュのものを用いた。

メタロセン; ARAPHOR Co. LTD 製市販品を用いた。

固体推進薬; *n*-BuFc の場合は過安 80% と CTPB 20% (重量) の混合物に, Fc の場合は過安 75% と CTPB 25% の混合物にメタロセンをそれぞれ外割で所定の割合に添加した。

2.2 実験方法

熱分析; 示差熱分析 (DTA) と熱重量分析 (TG) は理学電機製の標準型示差熱天秤および高圧示差熱分析装置 R-1 型で行い, 試料容器は直径 5 mm, 深さ 5 mm の白金皿を用いた。試料量は特に断わらない限り 5 mg, 昇温速度 10°C/min の条件で, ヘリウム, 窒素, 酸素ガスの常圧下および加圧下で測定した。

燃焼速度; 窒素ガス雰囲気下でストランド法によって測定した。

加熱試料の分析; 電気炉中で, ガラス管に試料を入れて, 10°C/min の速度で加熱し, 所定の温度で取出して急冷した後, 粉碎して, X線回折, X線光電子分光分析 (ESCA), 化学分析, KBr 法による赤外吸収スペクトル (IR), メタノール溶解して可視吸収スペクトルなどの測定を行ない。加熱後の固体残渣中の過安, 金属または金属酸化物, メタロセンなどの定性および定量分析を行った。

ガス分析; 電気炉中で, 試料 10mg をヘリウムを流通させながら加熱し, 発生する酸素と窒素は MS5 A を, 二酸化炭素は活性炭をそれぞれ充填剤として, カ

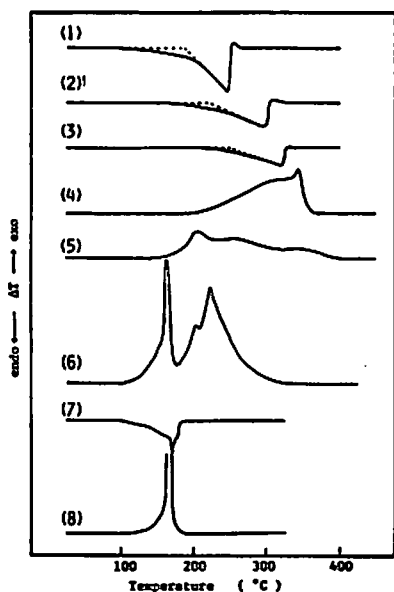


Fig. 1 DTA curves of *n*-butyl ferrocene and ferrocene under various atmospheres
n-BuFc; 1) He, 1atm, 2) He, 30atm, 3) He, 50atm, 4) He, 100atm, 5) O₂, 1atm, 6) O₂, 50atm, Fc; 7) O₂, 1atm, 8) O₂, 50atm

カラム温度80°Cでガスクロマトグラフィーにより定量した。

質量分析; 島津製作所製ガスクロマトグラフ質量分析計 LKB-9000型を用い、イオン化電圧20eV および70eVで、直接導入法により測定した。

3. 結果および考察

3.1 *n*-BuFc およびFcの熱分解

n-BuFcおよびFcの種々の雰囲気下でのDTAの結果をFig. 1に示す。*n*-BuFcは褐色の粘性ある液体で、ヘリウムガス中でのDTA曲線は圧力によって異なり、50気圧以下では蒸発による吸熱ピークのみが認められた。常圧下でのDTA曲線は108°Cからのゆるやかな、200°Cからの急激な蒸発による吸熱ピークを示す。この温度は圧力とともに高温度側へずれた。Fig. 1の(1)~(3)に示すように、急激な発熱ピークの開始温度を外挿法によって求め、その圧力下での沸点とする。この方法で求めた沸点は、常圧下で183°C、30気圧下で215°C、50気圧下で240°Cであった。

n-BuFcのDTA曲線は、100気圧下では試料の蒸発が抑制され熱分解と蒸発が同時に起こるので210°C付近から複雑な発熱ピークを示す。酸素雰囲気中ではヘリウムガス中とは異なり、蒸発と並行して酸化反応が起る。常圧下でのDTA曲線は150°C~320°Cで幅広い

発熱ピークを示し、50気圧下では108°C~175°Cの低温部および175°C~310°Cの高温部で酸化による発熱ピークを示す。

Fcの場合、酸素中でも常圧下のDTA曲線は酸化による発熱ピークは示さず、96°C付近から昇華による吸熱ピーク、179°Cでの融解による鋭い吸熱ピークおよび179°C以上での蒸発による吸熱ピークを示す。50気圧のヘリウムガス雰囲気中では、昇華や蒸発は抑制され、179°Cで融解後、除々に分解する。酸素の50気圧下では164°Cで酸化による急激な発熱ピークを示す。

n-BuFcの常圧、空気中で、210°Cおよび250°Cまで加熱した試料中には、そのX線回折からは鉄や鉄酸化物の有無は確認できなかったが、500°Cで2時間加熱した試料には酸化鉄(III)の生成が認められた。空气中、210°Cで2時間加熱した*n*-BuFcのKBr法によるIRスペクトルでは、ペンタジエニル環のC-H結合による吸収とアルキル基のC-H結合による弱い吸収は認められるが、その他の特徴的な吸収はほとんど消失した。この結果は、熱分解過程が側鎖アルキル基の開裂やペンタジエニル環の脱離を含むことを予想させるが、分解生成物を同定し、その過程を推定することはできなかった。

n-BuFcおよびFcの質量スペクトル測定から次の結果が得られた。イオン化電圧20eVでの*n*-BuFcの質量スペクトルでは、*m/e*が242の分子イオンピークの他に199 (Fc-CH₂⁺), 185 (Fc⁺), 148 (Fe-C₅H₄(C H₂)₂⁺), 121 (Fe-C₅H₃), 56 (Fe)のフラグメントイオンピークが、70eVの場合は上記に加えて213 (Fe-(CH₂)₂⁺)と134 (Fe-C₅H₄-CH₂⁺)のフラグメントイオンピークが得られた。70eVでのFcの質量スペクトルは*n*-BuFcに比較してフラグメントイオンのピーク数は少なく、*m/e*が186の分子イオンピークの他に、ペンタジエニル環と鉄の脱離による121および56のフラグメントイオンピークが認められた。質量分析は高真空下(10⁻⁷Torr)で加熱した試料分子の開裂を行う点で熱分解とは異なる。しかし、異なるイオン化電圧での質量スペクトルおよび*n*-BuFcとFcの質量スペクトルは構成元素間の結合の相対強度の差異を示唆すると考えられる。従って、上述の質量スペクトルおよびIRスペクトルの結果を参考にして、*n*-BuFc(またはFc)の熱分解過程を以下のように推定した。すなわち、*n*-BuFcの熱分解はペンタジエニル環の側鎖アルキル基のαおよびβ解離により始まり、つづいてアルキル基の脱離、さらにはペンタジエニル環および鉄の脱離を経て進行し、最終的には酸化鉄(III)になると考えられる。

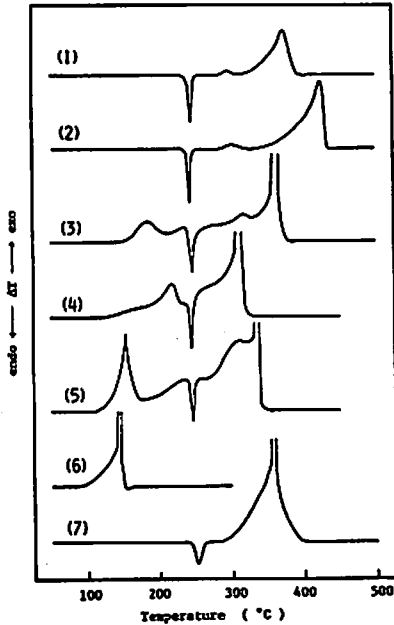


Fig. 2 DTA curves of ammonium perchlorate and its mixture with *n*-butyl ferrocene under various atmospheres
 AP only; 1) He, 1atm, 2) He, 50atm,
 AP — *n*-BuFc (20wt%) mixture; 3) He, 1atm,
 4) He, 50atm, 5) O₂, 1atm, 6) O₂, 50atm,
 AP — oxidation product of *n*-BuFc (20wt%)
 mixture; 7) He, 1atm, *n*-BuFc; heated up
 to 260°C in air

DYAGILEVA ら³⁾は減圧中の *n*-BuFc の熱分解は反応過程で生成する鉄と炭素によって加速されるとしているが、本実験の空气中、210°または250°Cでの加熱試料中にはこれらの生成物は確認できなかった。

3.2 過安の熱分解に及ぼす *n*-BuFc および Fc 添加の影響

3.2.1 *n*-BuFc の効果

Fig. 2 に過安および過安に *n*-BuFc を添加して、種々の雰囲気下で測定した DTA 曲線を示す。過安の昇温時の熱分解は低温部および高温部の 2 段に別れて起ることが知られているが⁹⁾、本実験での常圧下における過安の熱分解の開始温度は 294°および 320°C であった。ヘリウムガス加圧下 (50気圧) では、低温分解の開始は 290°C で常圧下と余り変わらないが、高温分解の開始は 340°C と約 30°C 高温側にずれ、分解は抑制された。

n-BuFc を 20 wt% 添加した過安のヘリウムガス中における DTA 曲線は、常圧下では 155°~210°C の発熱ピーク、240°C の過安の相転移による吸熱ピーク、

300°C の過安の低温分解に相当する発熱ピークおよび 330°C で大きい発熱ピークを示した。155°~210°C の発熱ピークは *n*-BuFc と過安を混合した時のみ認められ、過安による *n*-BuFc の酸化が生じているものと考えられる。TG では、発熱反応の始まる温度より 45°C 低い 110°C から、*n*-BuFc の蒸発による重量減少が認められ、210°C の反応終了時の重量減少率は 16% であり、添加量の約 80% である。この重量減少量は *n*-BuFc の添加量に比例した。酸化反応終了後の残渣の X 線回折では鉄化合物の明確な回折線は得られなかったが、ESCA スペクトルでは鉄酸化物の存在が確認できた。この酸化反応生成物の過安の熱分解に及ぼす影響を検討するために、*n*-BuFc を 10°C/min、酸素雰囲気中で 260°C まで加熱して得られた生成物を過安に 20 wt% 添加して DTA を行ない、結果を Fig. 2 の (7) に示す。DTA 曲線は 246°C の過安の相転移による吸熱ピークにつづいて、291°C から緩やかな、356°C で急激な発熱ピークを示し、この急激な発熱ピーク温度は (3) の *n*-BuFc を添加した場合とほぼ同じであった。従って、添加した *n*-BuFc の酸化反応で生成した活性な鉄酸化物が過安の熱分解を促進すると考えられる。次にヘリウムガス加圧下 (50気圧) では過安の相転移以後の反応が促進され、反応は一段で進行する。

常圧の酸素雰囲気中では、先に述べた *n*-BuFc の過安による酸化にもとづく発熱ピークは、ヘリウムガス中より低温の 116°C から始まり、かつピークも大きくなる。さらに、過安の相転移以後の発熱反応もヘリウムガス中よりも促進されている。50気圧の酸素加圧下では *n*-BuFc の酸化が 80°C から始まり、過安との激しい発熱反応により、150°C までに反応は 1 段で終了する。

過安に *n*-BuFc を 20 wt% 混合して、空气中で 10°C/min の速度で加熱した試料の IR スペクトルでは、810 cm⁻¹ の *n*-BuFc の特徴的ピークは 200°C で消失し、200°C 以上では過安のみのスペクトルと同じであった。加熱試料から得られた試料の可視吸収スペクトルから、*n*-BuFc は 210°C 以上では完全に消失することが判った。また、加熱試料を水に溶解した溶液の pH は試料の加熱温度が 150°C 以上で徐々に低下し、210°C 以上で急激に低下するので、*n*-BuFc が酸化される時期には酸性物質 (例えば過塩素酸など) の生成が推定される。

過安のみを 10mg および *n*-BuFc を 20 wt% 添加した試料 12mg を、ヘリウムガス流通下で、10°C/min の速度で加熱した時に発生する窒素、酸素および二酸化炭素をガスクロマトグラフィーで定量して、次の結果が得られた。窒素の発生は、添加系の方が低温で始まり、

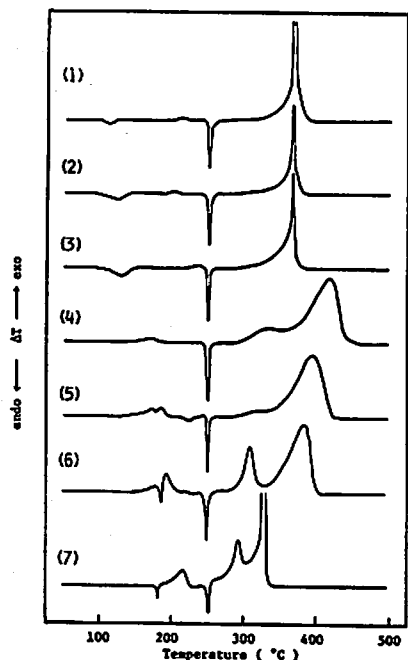


Fig. 3 DTA curves of ammonium perchlorate and its mixture with ferrocene under various pressures of helium
 Sample weight of (1)–(6); 5mg, 7); 10mg, content of Fc and pressure; 1) 5wt%, 1 atm, 2) 10wt%, 1atm, 3) 20wt%, 1atm, 4) 5wt%, 50atm, 5) 10wt%, 50atm, 6) 20wt%, 50atm, 7) 20wt%, 50atm

熱分析との対応が認められた。酸素は窒素と逆に混合系の方が高温で発生し始め、*n*-BuFcの反応に酸素が消費されることを示す。二酸化炭素の発生は添加系のみで認められ、DTAで*n*-BuFcの発熱反応が終了する温度に近い200°Cより発生し始め、400°C以上までつく。

3.2.2 Fcの効果

Fig. 3のFcを10wt%添加した過安の常圧下でのDTA曲線は、100°C~120°CでのFcの昇華による吸熱ピーク、200°C~220°Cでの残存するFcまたはその分解生成物と過安の反応による小さな発熱ピークおよび過安の転移による吸熱ピークを示す。過安の熱分解は、単独の場合の低温分解に相当する温度(285°C)で開始して、365°Cにピークを示す1段で終了し、添加量を変えてもDTA曲線に著しい相違は認められなかった。TGから、200°C~220°Cでの発熱終了後の重量減少量は添加したFc量に比例し、10wt%添加の場合、Fcは240°C以下では昇華や過安による酸化のためにその重量の88%失なわれるが、残りは分解生成物として

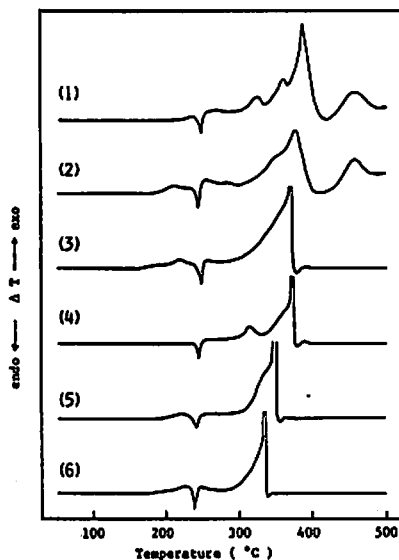


Fig. 4 DTA curves of solid propellant-*n*-butyl ferrocene mixture under various pressures of nitrogen
 1) 0 parts (solid propellant), 1 atm,
 2) 5 parts *n*-BuFc, 1 atm,
 3) 10 parts, 1 atm, 4) 0 parts, 50 atm,
 5) 2.5 parts, 50 atm, 6) 5 parts, 50 atm

残存し、過安の分解触媒として作用すると考えられる。

Fcの昇華が抑制される加圧下(50気圧)のDTA曲線は、150°C~220°Cでその酸化による発熱ピークおよび融解による吸熱ピーク、過安の転移による吸熱ピークにつづき、280°C以上で2つの発熱ピークを示す。Fcを20wt%添加し、5mgの試料を用いたDTA曲線(Fig. 3の6)では、この280°C以上の発熱ピーク温度は306°Cと384°Cであるが、10mgの試料ではそれぞれ290°Cと322°Cで、低温側に移行している。Fc添加の場合の過安の転移以後の発熱反応はいずれも280°C附近から開始するが、常圧下では1段で進行するのに対し、加圧下では2段で進行するなど、DTA曲線に及ぼす雰囲気圧や試料量などの実験条件の影響が認められた。

3.3 固体推進薬の熱分解に及ぼす*n*-BuFcおよびFcの影響

Fig. 4に固体推進薬および*n*-BuFcを添加した固体推進薬の窒素ガス下での熱分析の結果を示す。固体推進薬のみの常圧下でのDTA曲線は、過安の転移による吸熱ピーク、300°Cからの低温分解による発熱ピークおよび335°C以上での過安の高温分解を含む数個の発熱ピークを示した。*n*-BuFcを添加すると、DTA曲線の形はその添加量によって著しく異なり、5%以上

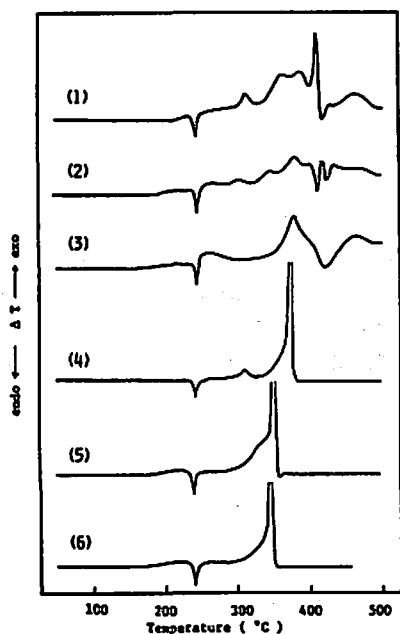


Fig. 5 DTA curves of solid propellant ferrocene mixture under various pressures of nitrogen

- 1) 0 parts (solid propellant only), 1 atm, 2) 5 parts Fc, 1 atm, 3) 10 parts, 1 atm, 4) 0 parts, 50 atm, 5) 2.5 parts, 50 atm, 6) 5 parts, 50 atm

の添加では、180°C附近からバインダーの酸化による発熱ピークが認められ、10%添加では過安の低温分解に相当する300°Cから徐々に発熱し、368°Cで急激な発熱反応を起した。この急激な発熱反応の温度は無添加の場合に比較して低温で終了して、常圧下では添加による反応促進効果が認められた。反応終了後の試料の残渣は始めの約10%である。

50気圧下では固体推進薬のみの場合は304°Cの低温部の反応および370°Cの激しい高温部の反応の2段に別れて進行するなど、常圧下の場合とは著しく異った。低温分解に及ぼす圧力の影響は認められなかったが、加圧により高温分解の温度は低下した。*n*-BuFcを添加した場合には、バインダーの酸化反応に及ぼす圧力の影響は認められなかったが、10気圧以上の加圧下では高温分解の温度は低下し、反応は1段で進行した。すなわち、5%添加で50気圧下でのDTA曲線では、発熱反応は280°Cから徐々に始まり、330°Cで急激に進行した。この急激な反応の開始温度は添加量を増すことにより低温側に移行した。

Fig. 5に固体推進薬のみおよびFc添加の固体推進薬の窒素ガス下でのDTA曲線を示す。常圧下での5%以

下の添加ではFcの昇華のためのその効果は認められず、10%添加では350°C~420°Cおよび420°C以上で発熱反応が起った。加圧により反応は促進され、50気圧下ではFcを添加した試料の熱分解は1段で進行した。5%添加の場合には反応は280°Cから徐々に、338°Cから急激に発熱分解を起し、この急激な分解のピーク温度は無添加の場合に比較して約30°C低くなる。しかし、50気圧下では*n*-BuFcがその添加量とともに分解のピーク温度を低下させるのに対して、Fcは2.5~10%の添加では分解温度の低下はその量にはよらずわずかであった。

3.4 固体推進役の燃焼に及ぼす*n*-BuFcおよびFcの影響

Fig. 6に窒素の種々の圧力下でストランド法で測定した燃焼速度 (V_b) と*n*-BuFcの添加量との関係を示す。常圧下では燃焼に及ぼす添加の効果は認められなかった。しかし、10~50気圧下では燃焼速度は添加量に比例して増加し、同一添加量では雰囲気気圧とともに大きくなった。Fcの場合も添加により燃焼速度は増大し、加圧効果も認められたが、添加による燃焼速度の増加は2.5%の時が最大で、少量での添加効果に特徴があった。

推進薬の燃焼速度に及ぼす圧力効果を表わす式は種々提出されているが⁹⁾、圧力範囲がせまく、低圧でのロケット推進薬の燃焼速度 (V_b) はVIEILLEの法則として知られる経験式で良く表わされる。

$$V_b = bP^n$$

ここで、 P は圧力で、 n は圧力指数と呼ばれ、 b とともに

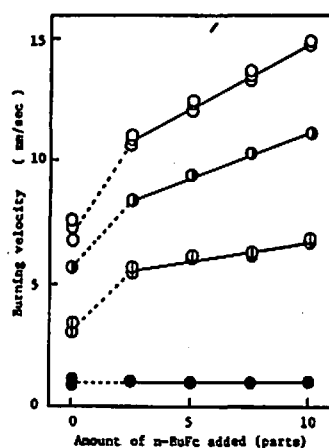


Fig. 6 Effect of addition of *n*-butyl ferrocene on the burning velocity of solid propellant by strand method in nitrogen

○; 50 atm, ●; 30 atm, ◻; 10 atm, ●; 1 atm

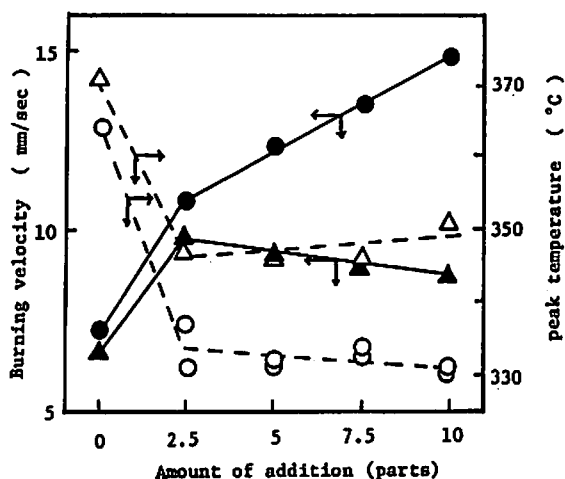


Fig. 7 Relationships between amount of addition and burning velocity or DTA peak temperature under the pressure of 50 atm in nitrogen

	n-BuFc	Fc
burning velocity	●	▲
DTA peak temperature	○	△
AP : binder	80:20	75:25

推進薬の組成によって異なる定数がある。固体推進薬のみおよび *n*-BuFc を添加したその燃焼速度の対数を圧力の対数に対し、プロットした結果は良い直線性を示し、傾きから求めた *n* は無添加の場合で 0.51 で、2.5~10% 添加で 0.42~0.49 といずれも小さくなった。定数 *b* (cm, kg, Sec 単位) は無添加の場合で 0.10 で、添加した場合はこの約 2 倍の 0.21~0.23 となった。

GLASCOVA[®] は VIELLE 式中の *n* 値が大の場合は推進薬の燃焼反応の律速過程が気相反応であり、*b* が大の時は凝縮相反応であるとしている。従って、本実験の *n*-BuFc および Fc の添加はその律速過程での凝縮相反応の寄与を大きくするものと考えられる。

Fig. 7 に 50 気圧下で測定した *n*-BuFc または Fc の添加量と燃焼速度および DTA 曲線のピーク温度との関係を示した。*n*-BuFc の場合は添加量が増加すると燃焼速度は増加し、逆に DTA でのピーク温度は低温側へ移行した。Fc の添加では、燃焼速度は増加する

が、その最大値は 2.5% 添加の時、DTA のピーク温度は 2.5% 添加の時が最低であった。DTA でのピーク温度は昇温条件下で反応速度が最大を示す温度で、反応速度の指標と考えられる。上述のように燃焼速度と DTA ピーク温度間の対応関係の存在から、固体推進薬の燃焼反応と熱分解反応の類似性が推定できる。*n*-BuFc や Fc は燃焼触媒として効果は大きい昇温条件下での熱分解反応では主反応の前にすでに分解していることから、触媒作用を行うものは鉄酸化物などの分解生成物であると考えられる。

4. 結論

過安および過安を酸化剤として、CTPB をバインダーとする固体推進薬に、*n*-BuFc または Fc を添加すると、常圧下および加圧下でその熱分解を促進させる。昇温条件下では添加したこれらのメタロセンは低温で熱分解するが、その分解生成物は凝縮相中に残存し、触媒作用を及ぼす。

固体推進薬に添加した場合には、*n*-BuFc は添加量に比例して燃焼速度を増加させ、Fc は少量の添加の時に燃焼速度増加の極大値を持つ。

燃焼速度データと熱分析の結果から、*n*-BuFc および Fc 添加の固体推進薬の燃焼反応と熱分解反応の対応が認められた。これらの燃焼触媒の添加は凝縮相反応の律速過程への寄与を大きくした。

文献

- 1) 例えば、高橋猛夫、内燃機関、11 (2), 119 (1972)
- 2) 森本国雄、横山章、角 穆、後出成公、中村英一、工業火薬協会誌、34 (6), 329 (1973)
- 3) Dyagileba L. A., B. Ya. Andreev, V. A. Slep-anov and G. I. Feklisov, Tr. Khim. Teknol., (2), 166 (1969); Chem. Abstr., 73 (1970), 98254r
- 4) 例えば、Yacobs, P. W. M. and H. M. Whitehead, Chem Rev., 69, 551 (1969)
- 5) 例えば、久保田浪之介、工業火薬協会誌、41 (2), 63 (1980)
- 6) Glaskova, A. P., Explosivstoffe, Nr 4, 137 (1973)

Effect of *n*-Butyl Ferrocene or Ferrocene on the Thermal Decomposition of Ammonium Perchlorate

by Hidetsugu NAKAMURA*, Syuzi HATANAKA*,
Yasutake HARA* and Hideyo OSADA*

The effect of the addition of *n*-butyl ferrocene (*n*-BuFc) or ferrocene (Fc) on the thermal decomposition of ammonium perchlorate and solid propellant using CTPB as a binding agent was studied mainly by thermal analysis. The burning rate measurements by strand method were carried out in order to elucidate the effect of these metallocenes on the burning rate of solid propellants.

Addition of *n*-BuFc or Fc to ammonium perchlorate and solid propellant accelerated the thermal decomposition under normal and elevated pressure. Although on heating at a constant rate metallocene added was decomposed at lower temperature, the reaction product was remained in the condensed phase even after the decomposition and had a catalytic effect. When *n*-BuFc was added to solid propellant in a quantity of up to 10 % by weight, the burning rate increased according to its amount. On the other hand, although the addition of Fc increased the burning rate, its maximum was obtained in a quantity of addition of 2.5 % by weight.

Considering the results of the thermal analysis and the burning rate data, it was shown that there was a good correlation between the thermal decomposition and the combustion. From the above results, it was inferred that the addition of these metallocenes, especially *n*-BuFc, increased the contribution of the condensed phase reaction to the propellant combustion.

(*Department of Environmental Science, Kyushu Institute of Technology ;
Sensui-machi, Tobata-ku, Kitakyushu-shi, Japan)

Studies on the Thermal Decomposition of Ammonium Perchlorate (IV)