

# 推進薬燃焼触媒としてのフェロセンおよび フェロセン-亜クロム酸銅

森本国雄\*・横山 章\*\*・角 穆\*\*  
後出成公\*\*\*・中村英一\*\*\*

過塩素酸アンモニウム (AP:酸化剤), 末端水酸基含有ポリブタジエン (HTPB:燃料結合剤) およびフェロセン (Fc) またはフェロセン-亜クロム酸銅 (Fc-CC:触媒) を含むコンボジット推進薬の物理的性質および燃焼速度を測定した。

Fc は HTPB 結合剤中に均質に溶解し, 推進薬の機械的性質には変化を与えなかった。一方, CC は HTPB を解重合することにより推進薬の劣化を促進した。Fc は容易に揮発するので DTA や TGA による測定では AP の熱分解を促進しなかったが, クルップ発火点試験では AP の発火温度を下げる触媒となることがわかった。

Fc は, 特に 20~50kg/cm<sup>2</sup> の低圧領域で推進薬の燃焼速度を増加させた。また, Fc-CC は全領域で, 燃焼速度に対する触媒の加成性が認められた。

## 1. まえがき

コンボジット推進薬の燃焼触媒として, 従来金属酸化物が多く用いられるが, これらの粒子は, 細かく分散性の良いものほど促進効果がすぐれると報告されている<sup>1)</sup>。しかし金属酸化物では, 2次凝集が起りやすく, 細かい粒子を作ることは比較的困難であり, したがって分散性も良くない。またロケットモーターから排気ガスと共にこれらが大气中に放出されると, 好ましくない黒色の排気煙を生成する。著者らは有機金属化合物で, コンボジット推進薬中のバインダーに溶解し従って均一に分散し, また比較的低温 (249°C, 760mmHg) で, 簡単に蒸発して気相に出ていくような触媒<sup>2)</sup>としてジシクロペンタジェニル鉄 C<sub>10</sub>H<sub>10</sub>Fe (フェロセン (Fc) と呼ばれる) を用い, 酸化剤として過塩素酸アンモニウム (AP), バインダーとして末端水酸基含有の直鎖状ポリブタジエン (HTPB) を用いた場合の推進薬を試作した。そして, この推進薬の諸性質, 従来から用いられている代表的燃焼触媒である亜クロム酸銅 (CC) との比較およびこれとの併用の場合, また酸化鉄との比較の場合などの諸性質について検討した。

## 2. 実験および結果

### 2-1 試料

Fc: 岸本産業の試作品で, Fe の含量は EDTA 滴定により30%と理論値を示した。融点測定値は 173°C で, IR, UV, NMR で同定を行なった結果, 同一のパターン<sup>3)</sup>を示し Fc であることを確認した。CC: 日揮化学の N203, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: 和光純薬1級品。使用 CC, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> の粒度分布は島津自動粒度測定器 SA-II で測定し

Table 1 Propellant Composition

Ingredients	Parts
HTPB*	19.8
Antioxidant	0.2
AP (coarse)	56.0
AP (fine)	24.0
Catalyst	1, 2, 4

AP (coarse)

{ 35 mesh pass	100.0%
{ 48 mesh pass	91.9%
{ 200 mesh pass	2.4%

AP (fine)

{ 150 mesh pass	98.8%
{ 200 mesh pass	89.5%

\* TDI-80 8.5PHR

昭和48年7月16日受理

\* 京洋大学工学部 川越市榎井字中野台

\*\* 防衛庁技術研究本部第3研究所 立川市栄町1丁目2番地の10

\*\*\* 岸本産業株式会社 東京都中央区日本橋本町4丁目6番地

た。CC の粒子は  $Fe_2O_3$  に比べ細かいものが多かった。推進薬の組成については Table 1 に示す。

## 2-2 実験方法

Fc がバインダーに溶解するか微粒子となって分散している場合は、推進薬の X 線回折には Fc の回折像は現れないものとして島津製 X 線分析装置で、また Fc がバインダーに溶解するか固溶体となっている場合には Fc の UV が現れるものとして島津製 200 型 UV 測定装置を用い Fc のバインダーへの溶解性を調べた。推進薬の経時的物性変化を調べる方法として、引張試験を島津製万能引張試験器で、カタサ試験を Shore A 型カタサ試験器で測定した。Fc を添加した AP および HTPB の熱分解を島津製 DT-10 示差熱分析で測定し、Fc が低沸点であるため AP、HTPB の熱分解の途中での Fc の蒸発を考慮し DT-20B 型熱天秤を用いて調べた。また急速加熱での熱分解を坂下製クルップ発火点試験器で測定し、示差熱分析のような熱平衡を保ちながらの熱分解と比較し、燃焼速度との関連を検討した。燃焼速度は一般に行なわれているストランド式燃焼速度測定装置により測定した。試験試料を推進薬から切取採取すると剝離き裂などにより、物性および燃焼試験結果に異常をきたす恐れがあるので、配合組成物を真空脱和機で 20 Torr, 60°C で 20 分間脱和し、物性試験用には 200×200×3(mm) の型に注型し、ストランド用には 6×6×250(mm) の型に注型した後、70°C、20 時間加熱硬化し、離型後デシケータに入れ 25°C の恒温室に保存した。

## 2-3 Fc のバインダーへの溶解性

Fc を粘ちょうな液体の HTPC に混合したものの UV は、440 m $\mu$  の Fc 特有の吸収があり、325 m $\mu$  の Fc の吸収は、HTPB の吸収スペクトルとかさな

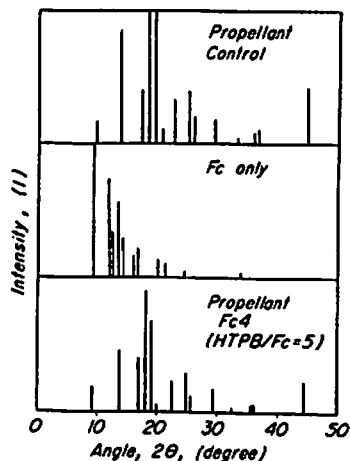


Fig. 1 X-ray diffraction of Fersrocene and propellants

った。Fc がバインダーに溶解しないと、UV で吸収スペクトルが測定できない。また推進薬中の Fc の状態をみるため、Fc 4 部を含む推進薬について製造後 2 ヶ月の試料の X 線回折を行なうと、Fc 特有の 11.4° (2 $\theta$ ) の回折像は Fig. 1 に示すごとくあらわれず AP の回折像のみであった。このことは Fc が溶解あるいは微細な状態で均一に分散していることを示している。しかし Fc 2 部以上含む推進薬の表面が空気にふれるとブルーミングし、表面に結晶が析出する。レストリクターを施すとブルーミングは起らない。推進薬製造のときのスラリー状態において、Fc はバインダーに溶解し均一な分散性を示すのに比べ、市販は  $Fe_2O_3$  は混合物の表面付近において分離沈降する状態が見られ、CC は分離沈降することなく比較的よく分散している。

## 2-4 各種触媒添加推進薬の物性

経時的物性変化を調べるため、JIS-K-6301 加硫ゴム物理試験法に準拠し引張試験を、Shore A 型でカタサ試験を行なった。試料は作成後 1 週間および 2 ヶ月後の試料を用い 25°C で行なった。各試料の引張強さ ( $T_s$ )、伸び ( $E_b$ )、カタサ ( $H$ ) を Table 2 に示す。Control は Table 1 の組成の燃焼触媒を含まぬもの、1, 2, 4 はこれに相当する部数の燃焼触媒が入ったものである。作成 1 週間後の値は  $T_s = 8.7 \pm 0.2$  kg/cm $^2$ ,

Table 2 Physical properties of the propellants (two months after the cure)

Properties Sample	$T_s$ (kg/cm $^2$ )	$E_b$ (%)	$H$ (Shore A)
Control	11.03	8.93	80
Fc 1	9.64	9.12	79
Fc 2	10.49	9.20	79
Fc 4	10.69	9.37	80
CC 1	11.42	10.19	83
CC 2	10.93	13.25	78
CC 4	9.08	28.32	72
Fc-CC 1 1	10.98	10.60	80
Fc-CC 2 1	10.03	11.01	80
Fc-CC 2 2	10.19	15.62	77
$Fe_2O_3$ 1	11.54	10.09	82
$Fe_2O_3$ 2	11.47	9.07	84
Control (a week after the cure)	8.70	20.43	78

$E_b=20.4\pm 0.5\%$ ,  $H=77\pm 1$ であった。Table 2の測定値から、デシケーター中放置2ヶ月の短い期間であるが、CCに添加量が増えると劣化の傾向が増すようであり、Fcは機械的強度および劣化に影響がないようである。また $Fe_2O_3$ は多少補強効果の傾向があるようである。

## 2-5 熱的性質

### 2-5-1 示差熱分析

#### 1) Fc 単独

空気中でのDTA, TGAでは、 $100^\circ\text{C}$ 付近で昇華がはじまり $170^\circ\text{C}$ 付近で融解沸騰する。実験結果をFig. 2に示す。

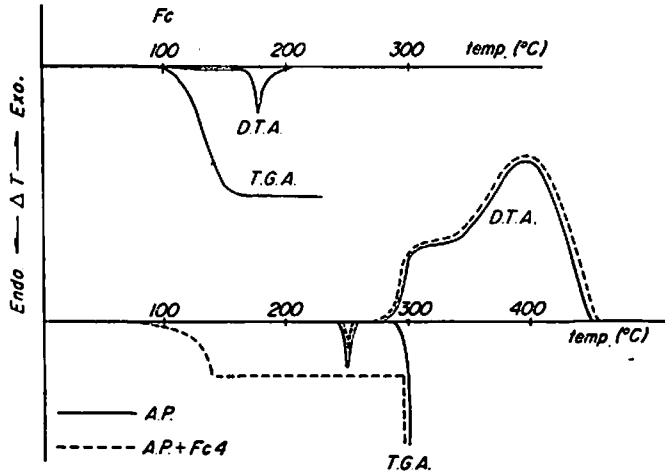


Fig. 2 DTA and TAG curves of Fc and AP-Fc

#### 2) AP+Fc

APにFcを添加したものの、空気中でのDTAはFig. 2のごとくFcの吸熱ピークが現れなかった。これはFcの絶対量が少なくなり、DTAの検出感度以下となったためである。またAPの第1段分解以前に、Fig. 2のTGAに示されるごとくFcが $200^\circ\text{C}$ 迄に揮発してしまい、L. D. Romodanova等の報告のような、 $(C_3H_5)_2Fe$ が熱分解し、 $Fe+2C_3H_5$ となり、Fcが酸化されて $Fe_2O_3$ となる現象が起らず、APの分解にFcの効果は現われなかったと思われる。

#### 3) HTPB+Fc

HTPBにFcを添加したものは空気中でのDTA, TGAでは、 $400^\circ\text{C}$ 付近における酸化反応<sup>9)</sup>が促進される。これはFcがバインダーへ溶解するためFcの揮発がおさえられるためと思われる。

### 2-5-2 クルップ発火点試験

#### 1) AP+Fc

APにFcを4%添加、AP単独、APに $Fe_2O_3$ 4%添加したもの、またFcが燃料として作用するのではないかと考えられるので、APにHTPBを4%、*n*-ヘキサンに溶かしてコーティングしたものの発火点を比較測定した。APにFcを添加したものは最も発火点が低かった。AP単独、APにFcを4%添加したものの発火点は $500^\circ\text{C}$ および $300^\circ\text{C}$ であり、発火の活

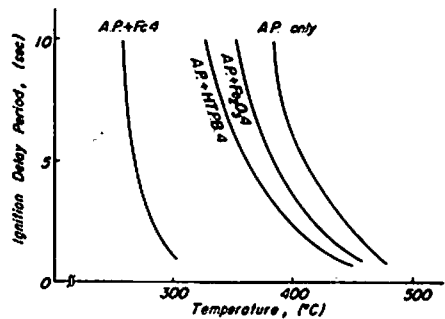


Fig. 3 Induction delay v. s. temp.

性化エネルギーは $32.5\text{kcal/mol}$ および $27.5\text{kcal/mol}$ であった。Fig. 3に示す。ここで使用したAPは200メッシュ以下のものである。

#### 2) Fc 単独

クルップ発火点試験器に試験管を置き、 $250^\circ\text{C}$ 付近でFcを試験管に投入すると、ただちに揮発しながら器壁に付着し、付着物はFcのものとの黄色から茶褐色に変色している。このことはFcが熱分解し生成したFeが空気に酸化されて $Fe_2O_3$ <sup>9)</sup>ができたのでいまいかと思われる。以上のごとく、クルップ発火点試験は熱的に速い現象が調べられ、推進薬の燃焼は熱的には過渡現象なので、DTAのごとく熱的に平衡を保ちながら行なう測定より場合によってはクルップ発火点試

験のほうが適していることもあるように思われる。

### 2-5-3 燃焼速度

筒型から取りはずした  $6 \times 6 \times 60$  (mm) の推進薬試料片の外側にバインダー組成中の軟化剤を除いたものをレストリクターとして塗布硬化させ、上端に  $0.15\phi$  (mm) の銅線を巻付け点火用ヒーターとした。燃焼速度測定の間隔は  $20\text{mm}$  で 2ヶ所とし、細い銅線の融断により (フューズだと燃焼飛散物により早く融断する場合がある) 測定した。測定は窒素ふんい気中において温度  $25^\circ\text{C}$ 、圧力  $20 \sim 100\text{kg/cm}^2$  の範囲で行なった。Fig. 4 に Fc, Fig. 5 に CC, Fig. 6 に  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , Fig. 7 に Fc-CC を添加した推進薬の燃焼結果を示す。 $\text{Fe}_2\text{O}_3$  添加の推進薬は、CC 添加のものと殆ど同じ傾向を示した。Fc 添加のものは、低圧における燃焼速度促進効果が顕著であるが、高圧では含まれる Fc が分解、酸化されて  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  として働くと考えられる値しか促進効果を示さない。Fc-CC の混合系触媒は、Fig. 4, Fig. 5, Fig. 7 の曲線を解析し、Fig. 8 に示すように Fc, CC の添加量対燃焼速度曲線上に、CC, Fc が更に単独で加えられたものとして、得られる燃焼速度の1つの範囲 (図中パッチで示す) を求め、この境界内に実測値が入れば、加成性があるものとして解析した。これらの解析から Fc-CC の混合触媒を添加した推進薬の燃焼速度において加成性が認められる。

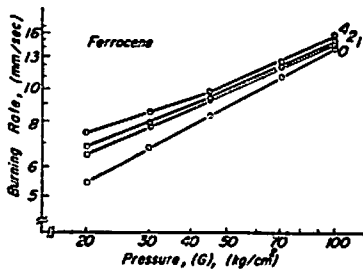


Fig. 4 Burning rate v. s. pressure of propellant containing Ferrocene

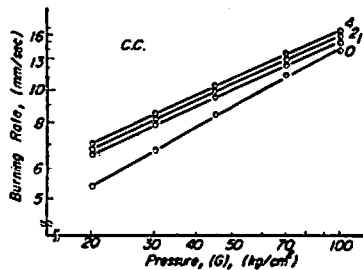


Fig. 5 Burning rate v. s. pressure of propellant containing copper chromite

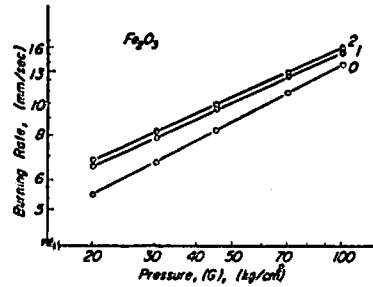


Fig. 6 Burning rate v. s. pressure of propellant containing Iron (III) oxide

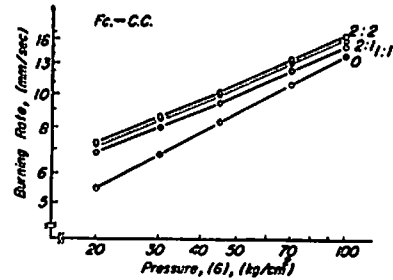


Fig. 7 Burning rate v. s. pressure of propellant containing Ferrocene-Copper chromite

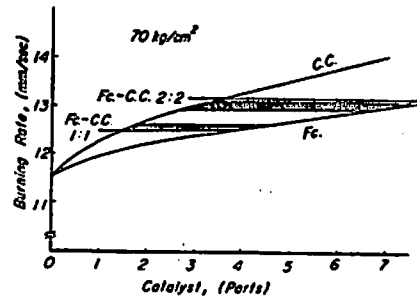


Fig. 8 Ferrocene-Copper chromite additivity effect burning rate

### 3. 考 察

バインダーに溶解する燃焼触媒の報告は見当たらない。Fc はバインダーに溶解するので理想的分散状態を示す。燃焼速度において、Fc は低圧側で促進し、高圧側では  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  と同様の効果を示す。これは、低圧側では Fc が気相中に充分蒸発、拡散して、燃焼触媒効果を高め、高圧側では、Fc の気相中への蒸発が押えられ、また高圧側では反応帯 (気相) が表面 (固相) 反応と考えられる程近接しているため、Fc が揮発し易いのがために示す気相での燃焼触媒効果がないのではないかと考えられ、これは、岩間、祖父江の報告<sup>6)</sup>における、固体推進薬剤の着火と同様な現象と思われる。ゴムの劣化において、銅、マンガンは劣化作

用の副因となる<sup>7)</sup>と云われているごとく、推進薬の物性測定の結果、CC はバインダーの劣化を促進しているようである。また Fc は推進薬の物性に対する影響が認められず、Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> は多少補強効果をもたらすようである。Fc-CC の添加推進薬の燃焼速度において、加成性が認められることは、今後多成分系の燃焼触媒を用いる場合の有力な手がかりとなると思われる。一方、Fc がガンリン等の燃料の減煙剤の作用<sup>8)</sup>があことから、推進薬の発煙を減少することも期待される。

#### 文 献

- 1) 浦田, 森本, 工業火薬協会誌, 30, 166 (1969)  
C. U. Pittman, AIAA, 7, 328 (1969)  
F. Shadman-yazdi, E. E. Petersen, Combust. Sci. Technol. 5, 61 (1972)
- 2) 疋田, 工業火薬協会誌, 26, 244 (1965)
- 3) L. Kaplan, W. L. Kester, J. J. Katz, J. Am. Chem. Soc., 74, 5531 (1952)  
G. Wilkinson, M. Rasenblum, M. C. Whiting, R. B. Woodward, J. Am. Chem. Soc., 74, 2125 (1952)  
R. A. Benkeser, Y. Nagai, J. Hooz, Bull. Chem. Soc. Japan, 36, 482 (1963)
- 4) L. D. Romodanova, V. I. Pepekiw, A. Ya. Apin, P. F. Pokhil, Fiz. Goreniya Vzryva, 6, 419 (1970)
- 5) 原, 小林, 長田, 工業火薬協会誌, 32, 125 (1971)
- 6) 岩間, 祖父江, 第10回燃焼シンポジウム論文集, p. 71 (1972)
- 7) 化学便覧 (応用編), p. 780, 丸善 (昭和40年)
- 8) Ferrocen, A review of published evaluations as a smoke reducing fuel additive, Araphoe Chemicals Division of Syntex Corp.

---

## Ferrocene and Ferrocene-Copperchromite as Burning Catalysts for a Composite Propellant

by Kunio Morimoto\*, Akira Yokoyama\*\*, Kiyoshi Sumi\*\*,  
Narukimi Ushirode\*\*\* and Eiichi Nakamura\*\*\*

The physical properties and burning rates of a composite propellant containing ammonium perchlorate (AP) as an oxidant, hydroxyl terminated polybutadiene (HTPB) as a fuel-binder, and Ferrocene (Fc) or Ferrocene-copperchromite (Fc-CC) as catalysts have been measured.

Fc was uniformly soluble in HTPB binder and gave no change to the mechanical properties of the propellant. While, CC promoted the deterioration of the propellant by depolymerizing HTPB. Fc did not promote the thermal decomposition of AP in DTA and TGA because of its easy volatility, but in the Krupp ignition test a positive catalysis for lowering the ignition temperature of AP was observed. Fc accelerated the burning rate of the propellant, especially, in the low pressure range of 20~50 kg/cm<sup>2</sup>. Fc-CC exhibits an additivity characteristics between the effect of burning catalysts amounts vs. the burningrate throughout the test pressure.

(\*Faculty of Engineering, Tōyō University, Kawagoe, Saitama 350. \*\*Third Research Center, Technical Research and Development Institute, Defence Agency, Sakae-machi, Tachikawa, Tokyo. \*\*\*Research and Development Section, Kishimoto Commercial Pursuit Ltd., Nihonbashi 4-6, Chuo-ku, Tokyo)

## 四塩化炭素中およびベンゼン中での二酸化窒素による 置換ベンズアルデヒドからの水素引抜き

吉田忠雄\*・若林孟茂\*・雌波桂芳\*

四塩化炭素中およびベンゼン中での *o*-, *m*- および *p*-置換ベンズアルデヒドの二酸化窒素に対する相対反応性を80°Cで競争反応および速度法で測定した。*m*- および *p*-置換ベンズアルデヒドに対しては、両溶媒中での極性効果は  $\sigma$ -定数で関係づけられることが示された。四塩化炭素中での反応に対する  $\rho$  値は  $-1.18$  で、ベンゼン中での値  $-0.74$  より負の大きな値を示した。*o*-置換ベンズアルデヒドの相対反応性は *o*-置換ベンゼンのそれと異なり、*p*-異性体の反応性より必ずしも小さくない。すなわち、メトキシル基やメチル基のついた *o*-異性体は対応する *p*-異性体より速く二酸化窒素と反応する。この傾向は四塩化炭素中よりベンゼン中で著るしい。

### 1. はじめに

ベンズアルデヒドは四塩化炭素、ベンゼンなどの溶媒に溶解した二酸化窒素平衡混合物と比較的に容易に反応する。この反応性を置換ベンゼンの反応性<sup>1)</sup>と比較すると、ベンズアルデヒド消費の律速反応は側鎖ホルミル基からの  $\cdot\text{NO}_2$  による水素引抜き反応と考えられる。

ベンゼン溶媒中での反応では、 $\cdot\text{NO}_2$  による置換ベンズアルデヒドからの水素引抜き反応の速度は  $\sigma$  を用いた Hammett 則で相関づけられ、40°Cでの  $\rho$  値は  $-1.10$  であった<sup>2)</sup>。ここでは溶媒として四塩化炭素を用い、 $\cdot\text{NO}_2$  による置換ベンズアルデヒドからの水素引抜き反応の速度に対する核置換基の極性効果、オルト置換基の効果、溶媒効果について検討した結果を報告する。

### 2. 実験

#### 2-1 試薬

四塩化炭素、ベンゼンは特級試薬をそのまま用いた。置換ベンズアルデヒドは一級試薬をガスクロマトグラフィーで調べて用いた。内部標準物質として用いたクロルベンゼン、ニトロベンゼン、*p*-ジクロルベンゼン、*p*-ブロムベンゼンおよび *p*-クロルニトロベンゼンは購入一級試薬を常法により精製して用いた。四酸化窒素は製鉄化学(株)製のものをトラップ間で蒸留して用いた。

#### 2-2 反応

相対反応性はアンプル中での競争反応で測定した。2種の基質および内部標準物質を秤量して四塩化炭素溶液を調整した。溶質の濃度は  $0.02 \sim 0.2\text{M}$  で、この濃度は2種の基質の反応性の差と基質の四塩化炭素への溶解度から決定された。

上記溶液  $5\text{ml}$  を  $10\text{ml}$  容量のアンプル6~12本の各々の中に入れ、それからこのアンプルをドライアイスの入ったデューワービン中で冷却した。冷却固化したアンプル中の溶液に  $0.2\text{ml}$  の四酸化窒素を冷却した精密注射器を用いて加え、アンプルの口を封じた。これらのアンプルは80°Cの湯浴中に浸し、適当な時間間隔で浴から取出し、冷水中に浸して急冷却した。反応混合物は2および  $4\text{ml}$  の  $0.1\text{N}$  NaOH 水溶液で順次洗った。しかし、ブロム、ニトロ、シアノ、およびホルミル基で置換されたベンズアルデヒドはかなり水に溶ける。これらのアルデヒド類は四塩化炭素よりベンゼンに良く溶けるので、反応混合物と10倍量のベンゼンでうすめてから上の処理をして、未反応基質が洗浄の際に水相中に失われることを防いだ。

#### 2-3 分析

上のように処理した反応混合物は水素炎イオン化検出器付きのガスクロマトグラフによりアビエゾン L (10%) を Chromosorb W に担持させた  $3\text{mm}\phi \times 3\text{m}$  のカラムを用いて分析した。用いたガスクロは、柳本 G 800-T および日立 Model 063 である。

#### 2-4 データ処理

昭和48年8月20日受理

\* 東京大学工学部反応化学科 113 東京都文京区本郷 7-3-1