

セルロース誘導体に対する鉛化合物の触媒効果

大弓義夫*, 久保田浪之介*

セルロース誘導体に対する鉛化合物の触媒効果の機構を熱分析試験を用いて研究した。また、その効果を応用した低エネルギー成分で構成された推進薬を試製し、燃焼速度特性を求めた。触媒効果によって誘起される初期分解反応の加速、脱ガス量の増加及び立体的炭素形成物(Carbon Structure)の生成に着目し、種々の鉛化合物について試験した。この結果、鉛原子のまわりに酸素原子を持つ鉛化合物だけが触媒効果を示し、この触媒効果は鉛原子単独によるものではなく、Pb-Oカップリングによるものと考えられる。また、この触媒効果によってセルロースアセテートのような低エネルギー物質でもプラトー燃焼特性が認められ、これを推進薬に応用することにより、無煙性、プラトー燃焼特性を有する低燃焼速度の推進薬が達成された。

1. はじめに

ダブルベース推進薬はプラトー燃焼特性という圧力が変動しても燃焼速度が変化しない特性を有している。このプラトー燃焼特性はニトロセルロース(NC)分解機構に対する鉛化合物の触媒効果によって生じている。¹⁾ この特性は低圧域での燃焼速度上昇(Super rate)と高圧域での燃焼速度低下(Plateau and mesa)とから成り立っている。鉛化合物添加推進薬では70~100気圧に圧力不感の領域が存在しており、これはプラトー領域と呼ばれている。プラトー化の機構に関しては多くの研究が行われており¹⁻⁸⁾、NC等のセルロースエステルの熱分解に対して鉛化合物が分解促進や脱ガス反応促進などの作用を行っていることが解明されている。しかし、鉛化合物がどのような形態で作用しているか不明な点が多い。そこで、種々の鉛化合物を使用してセルロースエステルの分解反応促進に対する効果及び八アセチルしょ糖(SOA)の分解機構に対する金属化合物の効果を検討した。また、この効果を応用した低燃焼速度推進薬について報告する。

2. 実験方法

セルロース誘導体として、セルロースアセテート(CA)、NCを使用した。これらに一酸化鉛(PbO)、ステアリン酸鉛(Pb-St)、硝酸鉛(Pb(NO₃)₂)、塩化鉛(PbCl₂)を1wt%程度添加し、溶媒を用いてフィルム状とし、試料とした。これらの試料に対して島津DT-20Bを用いて各種熱分析試験を実施した。なお、試料容器としてアルミ製セル(φ5×2mm)を用いた。

また、SOAの熱分解に対する金属化合物の効果として、PbO、Pb-St、一酸化ニッケル(NiO)、アルミナ(Al₂O₃)、サリチル酸鉛(Pb-Sa)及び各種ステアリン酸塩について同様の試験を実施した。

推進薬ストランド燃焼試験では、プラトー燃焼特性を有する推進薬を基準として、含有NCをCA、SOAと置換した推進薬を試料とした。推進薬試製は日本油脂株式会社、福田孝明、荒木郁夫両氏に依頼した。ストランド試験片は約7×7×70mmとし、チムニー型ストランド燃焼器を用いて窒素雰囲気中で燃焼速度を測定した。

3. 実験結果及び考察

3.1 鉛化合物の作用機構

(i) セルロースアセテート(CA)

試料における鉛化合物濃度を表1に示す。ヘリウム中での熱分析試験の結果、分解残渣に顕著な差が認められた。既に報告されているように、鉛化合物は特有のCarbon Structureを形成させる。¹⁾¹⁰⁾ PbO、Pb-St、Pb(NO₃)₂添加試料ではこのCarbon Structure

Table 1 Lead salt concentration of CA and NC samples (wt%)

	PbCl ₂	Pb(NO ₃) ₂	PbO	Pb-Stearate
CA	1.5	1.5	1.5	1.4
NC	1.2	1.2	1.3	1.2

形成が起こるが、PbCl₂添加試料ではCA単独の熱分解残渣であるタール状を呈していた。これは塩化鉛がCAの分解機構を促進していないことを示している。¹⁾

昭和55年4月7日受理

*防衛庁技術研究本部第3研究所
〒190 立川市栄町 1-2-10

即ち、塩化鉛がプラトー化の燃焼触媒 (BM) として作用しないことを示している。⁶⁾ これらの結果、CA 分解に対して鉛原子単独では効果を及ぼしていないことがわかる。今回使用した鉛化合物は、作用している凝縮相ではかなり励起された状態にあり、分子的にも活性状態となっている。また、これはイオン状態では動けないまでも、その原子間の拘束力はかなり緩やかになっていると考えられる。ここで、PbO、Pb-St、Pb(NO₃)₂ では鉛原子のまわりに酸素原子が存在している。この酸素原子は Pb-St、Pb(NO₃)₂ のように切れやすいものから、PbO のように切れにくいものまでさまざまである。しかし、結合力の強弱にかかわらず、凝縮相のエネルギーレベルでは結合の切断は起こり得ず、Pb...O というカップリングした状態で存在していると考えられる。したがって、CA の分解に対する鉛化合物の効果は鉛原子単独ではなく、鉛原子のまわりに存在している酸素原子とのカップリングによって生じていると考えられる。これは Shu⁴⁾ や Shafizadeh⁹⁾ の報告からも支持される。

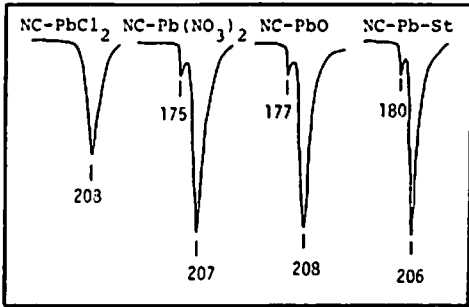


Fig. 1 DTGA results of NC films with lead compound measured at 10°C/min in helium.

(2) ニトロセルロース (NC, 12.6N%)

試料における鉛化合物濃度を表 1 に示す。これらの試料を用いてヘリウム中での熱重量分析試験を実施した。重量減少曲線の微分解結果を図 1 に示す。これより、Pb(NO₃)₂、PbO、Pb-St 添加試料ではより低温で重量減少がもたらされていることがわかる。この重量減少は NO₂ の解離に伴うものである。¹⁾ CA と同様に、NC でも塩化鉛の効果は認められず、推進薬のプラトー化に対して塩化鉛が効かないという事実を裏付けている。⁶⁾ このように NC に対しても塩化鉛は効果を及ぼしておらず、鉛化合物の効果は鉛原子単独ではなく、Pb...O カップリングによるものと考え

られる。NC の場合、より低温での重量減少は可燃性ガスの発生であり、この段階に鉛化合物が作用していることがわかる。したがって、可燃性ガス濃度の増加という現象の結果として super rate が現われていると考えられる。

3.2 硝化度の効果

NC は硝化度によってエネルギーレベルや NO₂ 基の数が異なる。そこで PbO を使って硝化度と触媒効果の関係を調べた。NC として、硝化度 10.51%、12.18%、13.40% の 3 種類を使用し、PbO を 1.5wt% 添加し、アセトン溶媒でフィルム状試料とした。これらの試料の熱重量分析結果の微分解結果を図 2 に示す。図 2 より、硝化度に関係なく PbO の効果が認められる。今回使用した NC は 3 個の官能基のうち NO₂ 基の数は、10.51N% : 1.85 個、12.18N% : 2.35 個、13.40N% : 2.75 個となっている。ここで PbO 無添加試料を比較すると、NO₂ 基の解離しやすさがわかる。NO₂ 基は窒素原子と酸素原子の共役が起こり、周囲に密度の高い電子雲を持ち、かさ高い官能基と言える。窒素原子と酸素原子は同一平面内にあり、立体障害(steric hindrance) も考慮しなければならない。また、NO₂ の誘起効果

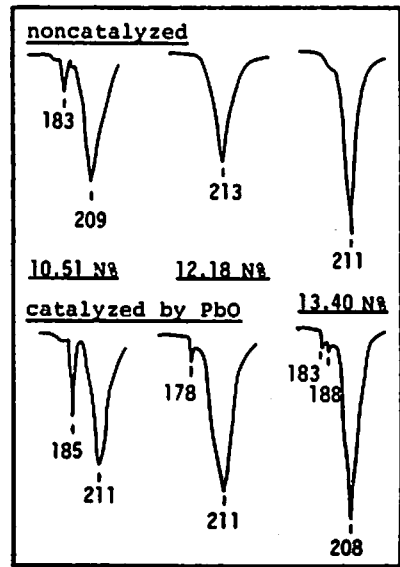


Fig. 2 DTGA results of NC films with and without PbO measured at 10°C/min in air.

(inductive effect, I 効果) と立体障害による自由回転等の自由度を合わせて考えると、硝化度が高いほど I 効果のためにヘテロ環は安定化され、NO₂ は解離されにくい。10.51N% でもほぼ 2 個の NO₂ を持って

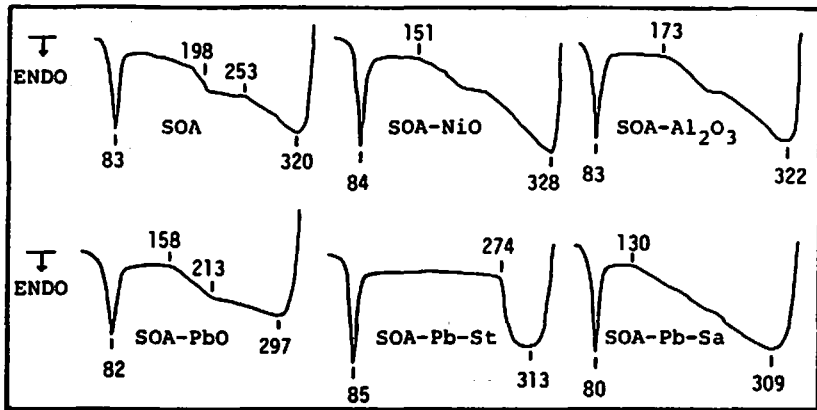


Fig. 3 DTA results of SOA with and without metal salts measured at 10°C/min in air.

いるのでI効果は大きい。しかし、環に直接結合しているNO₂は環の芳香族性 (aromatic character, (4n+2) π電子構造) が高くなるのでより安定化に寄与する。10.51N%では、環に結合するNO₂は1個以下である可能性が高く、硝化度の高いものよりはNO₂を解離しやすい。また、これに加えて立体障害が少ないために各官能基の自由度が高く、これも解離促進に寄与している。エネルギーレベルの点で、エネルギーが高いほど分解に移行する時間が短かいために、NO₂解離という初期反応の開始が誘因となって全体の分解へと短時間に進行すると考えられる。PbO添加によってNO₂解離を示すピークが現われているが、ピーク強度は硝化度の頃になっていない。これはPbO添加によってNCのNO₂基すべてが解離するのではなく、一部のNO₂解離を促進しているにすぎないことを示している。しかし、推進薬ではこの初期濃度の変化が燃焼速度を律速している。(11)

3.3 分子量の効果

試料としてSOAを使用した。SOAは8個のアセチル基を有する低分子物質であり、有機溶媒に対する溶解度も高く、推進薬スラリーの低粘度化に使用される例もある。鉛化合物等の金属塩が単にアセチル基の解離を促進するだけであれば、SOAにおいては大量の可燃性ガスの発生が期待できる。そこで、金属化合物添加試料に対して熱分析試験を実施した。添加物としてNiO, Al₂O₃, PbO, Pb-St, Pb-Saを1.5wt%使用した。

示差熱分析試験結果を図3に示す。SOAは83°C~85°Cに融点を持ち、融解後、除々に分解反応が進行し、それに伴い吸熱現象を示している。この吸熱曲線は200°C~250°Cにかけて平坦部を有し、320°C付近で最大となる。また、SOAはタール状の分解残渣を形成

し、さらに加熱するとこの残渣が燃焼するために発熱ピークを示している。このように、Pb-St添加試料を除いて、示差熱曲線は同様な傾向を示している。鉛化合物添加試料では吸熱ピーク温度が低下しており、分解が促進されていると考えられる。しかし、分解残渣はすべてタール状であり、CAで認められたようなCarbon Structureを形成していない。また、融解過程においても発泡等の脱ガスを示す兆候は認められない。SOAとCAとはミクロ的な分子構造はヘテロ環やアセチル基を有することから類似化合物であるがCAは高分子物質であり、SOAは低分子物質である。このようなマクロ的な立体構造の違いがその分解機構に対して影響していると考えられる。CAとSOAはその分子量、分子構造及び分子特性の違いから生じる熱力学的性質の相違があり、このためにCarbon Structureの形成が阻止された。

次にステアリン酸塩の効果について検討した。Pb-Stは他の試料と比較して著しい違いを示している。そこでカルシウム、亜鉛、マグネシウム、アルミニウムの塩を1.5wt%添加した試料について熱分析試験を実施した。結果を図4に示す。これより、金属によらず同じ傾向にあることがわかる。したがって、吸熱曲線での平坦部を維持させる効果は金属が律速していないことがわかる。SOAに対するステアリン酸塩の効果はCAやNCの場合と比較して著しく特異であるがこれはSOAの低分子性に由来している。

3.4 推進薬への応用

これまでの研究の結果、次のことが確認された。(1)セルロース誘導体への鉛化合物の効果によって、その分解が促進され、可燃性ガスの増加と液状生成物の減少等、残渣の減少が期待できる。(2)特にCAにおいてこの現象は顕著であり、低エネルギー物質にもかかわ

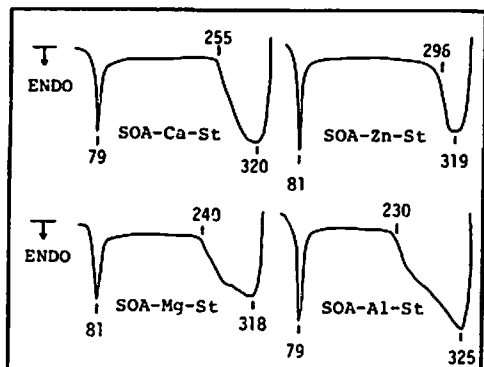


Fig. 4 DTA results of SOA with metal stearate measured at 10°C/min in air.

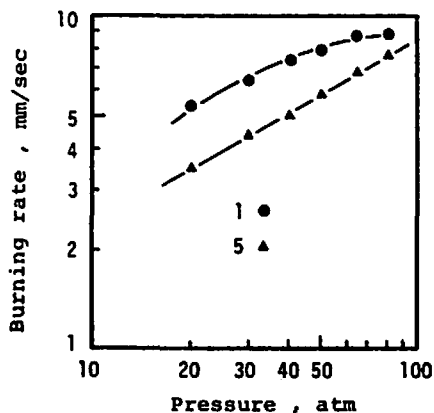


Fig. 5 Burning rate of double-base propellants with and without burning modifier. Sample 1 is catalyzed by lead compounds.

Table 2 Propellant Composition

No	NC	CA	NG	DEP	SA	BM
1	46.5	—	36.9	10.4	3.0	3.2
2	41.5	5.0	36.9	10.4	3.0	3.2
3	31.4	15.1	36.9	10.4	3.0	3.2
4	21.3	25.2	36.9	10.4	3.0	3.2
5	46.5	—	36.9	10.4	3.0	—
6	41.5	5.0	36.9	10.4	3.0	—
7	31.4	15.1	36.9	10.4	3.0	—
8	21.3	25.2	36.9	10.4	3.0	—

NC : nitrocellulose DEP : diethylphthalate
 NG : nitroglycerin SA : surface agent
 CA : cellulose acetate BM : burning modifier

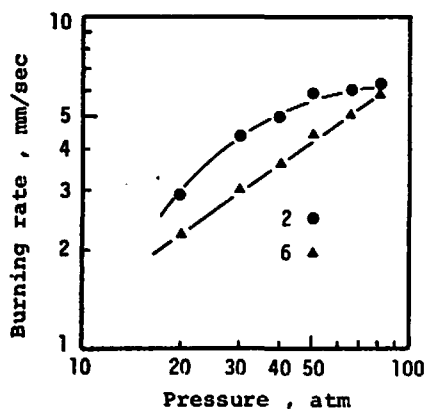


Fig. 6 Burning rate of 5.0wt% CA added samples with and without burning modifier. Sample 2 is catalyzed by lead compounds.

らず鉛化合物存在下ではクリーンな燃焼を行う。(3)NC同様、CAやSOAでもプラトー燃焼特性が期待できる。(4)CA、SOAはNG(nitroglycerin)等の他の推進薬成分との相溶性も良好であり、均質な推進薬が製造可能である。これらの結果、CA、SOAの推進薬への応用は十分可能であることがわかる。そこでプラトー燃焼特性を有する推進薬を基準として、含有NCをそれぞれCA、SOA置換した推進薬を試製した。

3.4.1 CA系ダブルベース推進薬

推進薬組成を表2に示す。これらの試料に対して窒素雰囲気中で20atmから80atmにかけて燃焼速度を測

定した。図5に試料1と試料5のストランド燃焼試験結果を示す。これよりBM添加によるsuper rateの状況がわかる。試料1は60atm~80atmで8.8mm/secの燃焼速度を有し、プラトー燃焼特性を示している。これを基本組成として含有NCを順次CA置換した。図6に試料2と試料6の燃焼速度特性を示す。CA添加によるプラトー燃焼特性の乱れは認められない。試料2は80atmで6.2mm/secの燃焼速度を有している。図7に試料3と試料7、図8に試料4と試料8の燃焼速度特性を示す。CA添加量が増加してもプラトー燃焼特性は維持されている。これはCAがプラトー化機

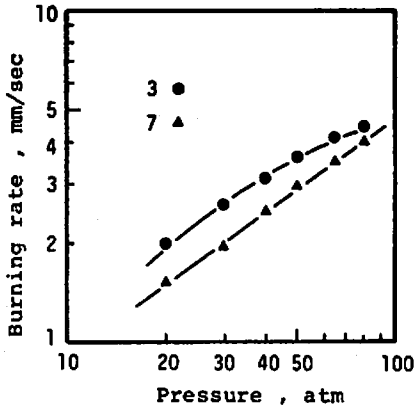


Fig. 7 Burning rate of 15.1 wt% CA added samples with and without burning modifier. Sample 3 is catalyzed by lead compounds.

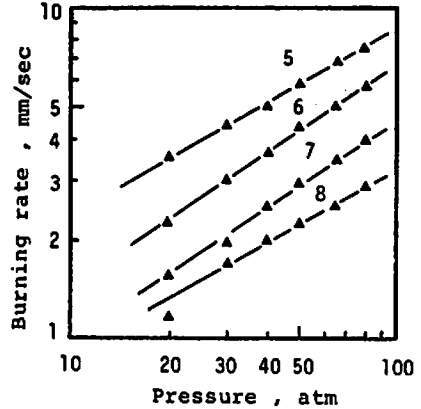


Fig. 9 Burning rate of noncatalyzed propellants containing CA.

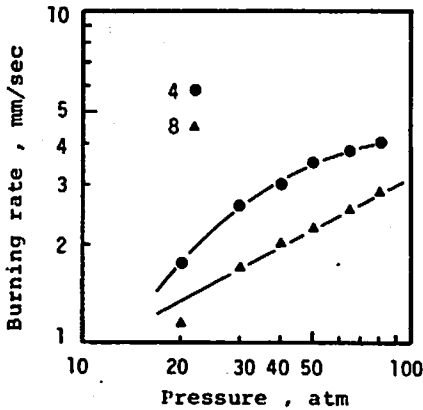


Fig. 8 Burning rate of 25.2 wt% CA added samples with and without burning modifier. Sample 4 is catalyzed by lead compounds.

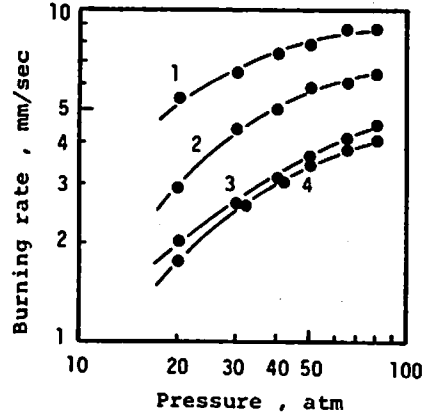


Fig. 10 Burning rate of catalyzed propellants containing CA.

構に参加していることを示している。このように、CAを用いた推進薬でもプラトー燃焼特性が得られることから、温度感度ゼロで燃焼温度も低い低燃焼速度推進薬の達成が予想される。

図9にBM無添加試料を比較した。圧力指数はそれぞれ試料5: 0.58, 試料6: 0.66, 試料7: 0.70, 試料8: 0.51であった。試料7で高い値を示しているがCA添加による差は認められない。また、各試料は良好な直線性を示し、CA添加量の増加とともに燃焼速度は低下している。CA系推進薬はエネルギーレベルによる圧力指数の変動もほとんどなく、CA添加量増

加につれて燃焼速度も低下していることから、NG含有量の調節によって所定の燃焼速度達成が可能である。

図10にBM添加試料を比較した。すべての試料にプラトー燃焼特性が認められる。ここでBMがNCだけに作用していると仮定すると、NC含有量の低下とともにBMの効果も減少すると考えられる。しかし、すべての試料に対してBMの効果が認められるので、既に報告されているように、¹¹⁾¹⁶⁾ CAに対するBMの効果は存在する。また、BMの効果によってNC, CAの分解反応が促進され、可燃性ガス生成を促進し気相反応が活発となり、BM無添加試料より燃焼速度は

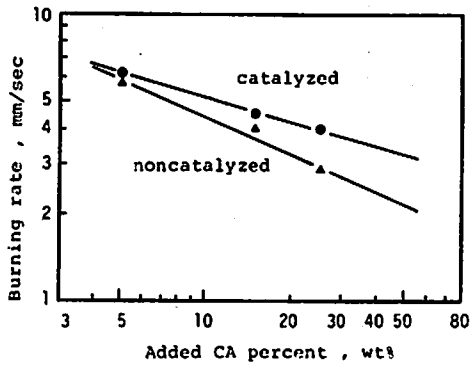


Fig. 11 The correlation between burning rate and added CA percent at 80 atm.

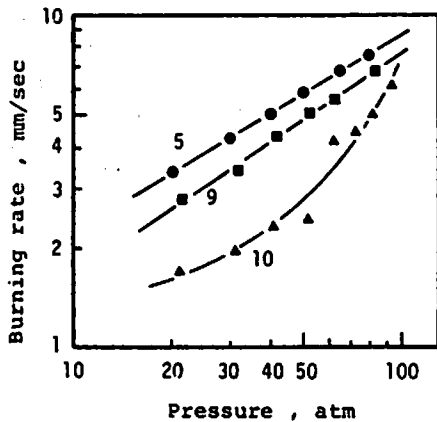


Fig. 12 Burning rate of noncatalyzed propellants containing SOA.

Table 3 Propellant composition

No	NC	SOA	NG	DEP	SA	BM
9	41.5	5.0	36.9	10.4	3.0	—
10	31.4	15.1	36.9	10.4	3.0	—
11	41.5	5.0	36.9	10.4	3.0	3.2
12	31.4	15.1	36.9	10.4	3.0	3.2

SOA: sucrose octaacetate

酸素雰囲気、20 atm から 100 atm にかけて燃焼速度を測定した。図12に BM 無添加試料の燃焼速度特性を示す。SOA 添加量が増すにつれて燃焼速度は低下している。これは SOA がクーラント (coolant) として作用しているためである。SOA は NG に完全に溶解し、推進薬スラリーでは液体成分として挙動するため、添加量によっては製造手順の変更が必要であった。試料10は固液比が製造限界の比率であり、スラリー粘度が低すぎたために推進薬が不均質となり、その結果、燃焼速

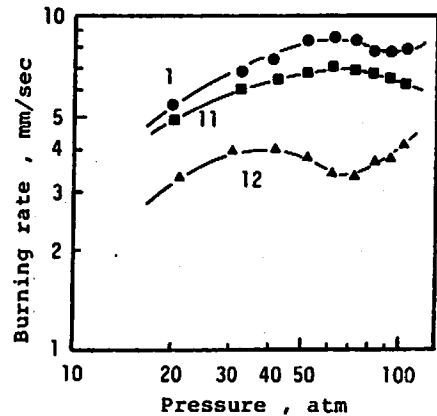


Fig. 13 Burning rate of catalyzed propellants containing SOA.

大きくなっている。

図11に 80 atm における燃焼速度と CA 添加量とを比較した。CA 添加量と燃焼速度は良好な直線性を示している。NG 含有量 36.9 wt% の推進薬では CA 添加量を 46.5 wt% (全 NC 置換) まで増加すると、BM 添加系で 3.4 mm/sec の燃焼速度が期待できる。また、この推進薬は低燃焼速度のみならず、プラトー燃焼特性、燃焼ガスの無煙性などの優れた特性を有する。また、2 mm/sec 以下の低燃焼速度の推進薬は NG 含有量を下げることで達成できる。

3.4.2 SOA 系ダブルベース推進薬

推進薬組成を表3に示す。これらの試料を用いて窒

度がばらついている。圧力指数はそれぞれ試料 5 : 0.58, 試料 9 : 0.59, 試料 10 : 1.32 であった。試料 10 を除いて SOA でも CA と同様に添加による燃焼特性の変化は認められない。図13に BM 添加試料の燃焼速度特性を示す。SOA 添加量が増えてもプラトー燃焼特性は消滅していない。また試料12はメサ燃焼を示している。この結果は鉛化合物が SOA にも作用しプラトー化に関与させていることを示している。したがって、鉛化合物は CA, NC, SOA のエステル結合部に対して作用し、脱ガス等の分解を促進していると言える。この点は Shu⁴⁾の結論と同じであるが、単純なキレート理論だけでなく、基本的な電子の挙動が

触媒作用を律していると考えられる。このことは鉛化合物が鉛原子単独ではなく Pb-O カップリングで作用していることと合致している。つまり、カップリング状態の方が鉛原子のまわりに電子が豊富であり、これが CA, NC, SOA のエステル結合の電子雲と近接することによって安定化し、脱ガス反応を促進している。鉛化合物の初期作用点が固相であることは既に報告されている¹⁾¹⁰⁾

4. おわりに

鉛化合物の CA, NC, SOA に対する触媒作用の作用機構について検討した。鉛化合物は凝縮相 (condensed phase) において鉛原子単独で作用しているのではなく、そのまわりに存在している酸素原子とカップリングした状態で作用している。CA では、この効果によって分解ガス発生が促進されクリーンな燃焼を行うことを確認した。また、ガス発生器 (gas generator) 用の低燃焼速度推進薬への応用の点でも、CA 系及び SOA 系推進薬により、温度感度ゼロ、プラトー燃焼特性 (圧力感度ゼロ) を有し、燃焼ガスのクリーンな推進薬が達成できる見通しを得た。CA, SOA の両者に鉛化合物が作用することが確認されたので、両者を併用した推進薬によって、更に有効な低燃焼速度を得ることができると考えられる。

文 献

- 1) 大弓義夫, 久保田浪之介: 防衛庁技術研究本部技報, 技-788, (1979).
- 2) Hewkin, D. J., Hicks, J. A., Powling, J., and Watts, H., "Combustion of Nitric Ester Based Propellants-Ballistic Modification by Lead Compounds", *Combustion Science and Technology*, 2 (5-6), (1971), pp307-327.
- 3) Eisenreich N., and Pfeil, A., "Thermal Analysis of Double-Base Propellants by Pressure DSC", *Europe Symposium of Thermal Analysis*, (1976).
- 4) Shu, N. P., Adams, G. F., and Lenchitz, C., "Observations on the Role of Lead Modifiers in Super Rate Burning of NC Propellants", *Combustion and Flame*, 22, June (1974), pp289-293.
- 5) Fifer, R. A., and Lannon, J. A., "Effect of Pressure and Some Lead Salts on the Chemistry of Solid Propellant Combustion", *Combustion and Flame*, 24, pp369-380, (1975)
- 6) Kubota, N.: Report No. AMS 1087, Department of Aerospace and Mechanical Sciences, Princeton University, March (1973).
Kubota, N.: Ph. D. Thesis, Princeton University, 1973, or AD 763 786.
- 7) Kubota, N., Ohlemiller, T. J., Caveny, L. H., and Summerfield, M.: Fifteenth Symposium (International) on Combustion, pp529, The Combustion Institute, (1975).
- 8) Kubota, N.: Seventeenth Symposium (International) on Combustion, pp1435-1441, The Combustion Institute, (1979).
- 9) Shafizadeh, F., Lai, Y. Z., and Nelson, C. R., *J. Appl. Polym. Sci.*, 20., pp139, (1976).
- 10) 大弓義夫, 久保田浪之介: 第17回燃焼シンポジウム前刷集, pp318, (1979).
- 11) Dauerman, L. and Tajima, Y. A.: *Solid-Phase Reactions of a Double-Base Propellants*, *AIAA J.*, Vol. 6, No. 4 (1968), pp678-683.

Lead Compound Catalysis on Cellulose Derivatives

by Yoshio OHYUMI* and Naminosuke KUBOTA*

This paper describes the mechanisms of the lead compounds catalysis of double-base propellants, which increase the burning rate, known as super-rate burning and reduce the burning rate pressure sensitivity, known as plateau burning. The experimental investigations have been carried out with cellulose acetate (CA), nitrocellulose (NC), and sucrose octaacetate (SOA) catalyzed with various additives (lead oxide, lead stearate, lead salicylate, lead nitrate, lead chloride, nickel oxide, aluminium oxide, calcium stearate, zinc stearate, magnesium stearate, and aluminium stearate). This study shows lead compounds, except lead chloride, affect the reaction in the condensed phase of these cellulose derivatives, where the lead compounds decompose ultimately into finely-divided metallic lead or lead oxide particles. Since these lead compounds have oxygen atoms coupled with lead atoms, it has been hypothesized that the effect of lead compounds on cellulose derivatives is induced by the oxygen atom/lead atom coupling, and this affects only ester linkage. Thus, low energy double-base propellants containing CA or SOA show significant increased super-rate and plateau burning effects when mixed with lead compounds.

(*Third Research Center, Technical Research & Development Institute, Japan Defense Agency, 1-2-10 Sakae, Tachikawa, Tokyo 190, Japan)

新刊紹介

細谷政夫著「花火の科学」東海大学出版会（1980）
本文 162 頁，1200 円

花火製造会社の社長である筆者が花火に対する情熱で長年にわたって積み重ねられた経験をつづつたものである。花火の歴史、種類、原理、製法、性能などがわかり易く書かれている。第 5 章の花火につ

いてのエピソードは経験者にしか語れない貴重な経験であろう。清水武夫氏の「花火」（一橋書房1957）と「花火の話」（河出書房新社 1976）も非常に興味深く読んだが、花火師と花火学者の間にかなり共通した花火に対する心構えのあることがうかがわれた。

（吉田忠雄）