

AP-HTPB 固体推進薬の熱分解特性に 対する鉄化合物の効果

大弓義夫*, 辻角信男*, 大村毅**
原田忠昌**, 安屋道宏**

AP-HTPB 固体推進薬の分解機構に対する鉄化合物の効果を経験分析によって検討した。鉄化合物として酸化鉄とフェロセン誘導体を使用した。両者ともに燃焼促進の効果を示しているが、その効果の内容は異なっている。酸化鉄は分解温度を下げる効果が大きく、添加によって 64°C 程度も低下している。また、フェロセン誘導体はフェロセンの蒸気圧を下げるために置換基を導入したものであるが、分解の活性化エネルギーを下げる効果が大きく、DnBF を添加した試料は 32kcal/mole である。このように触媒効果の内容が異なる理由として、寄与している分解の素反応が異なるためと、燃焼触媒の HTPB バインダー中での分解度の違いが考えられる。

1. はじめに

過塩素酸アンモニウム (ammonium perchlorate, AP) 一末端水酸基ポリブタジエン (hydroxy terminated polybutadiene, HTPB) 固体推進薬の燃焼触媒として種々の金属酸化物が使用されている。なかでも、鉄化合物が最も汎用されており、酸化鉄 (Fe_2O_3) が主に使用されている。これらの燃焼触媒は粒子が細かくて分散性の良好なものほど触媒として優れている¹⁾²⁾。しかし、これらの金属酸化物は 2 次凝集やスラリー粘度上昇の点から推進薬製造に関して難点があり、金属酸化物の分散性のカギとなる微細粒製造に関しても限界があり、このために新しい燃焼触媒の研究が進められている。常温で液体の燃焼触媒を使用することにより、スラリー粘度の低下や推進薬中での分散度は著しく改善されている。これらの燃焼触媒は有機鉄化合物のフェロセン誘導体であり、最新の AP-HTPB 固体推進薬には多種にわたる有機鉄化合物が使用されている。本研究では、これらの鉄化合物の AP-HTPB 固体推進薬の熱分解、および、燃焼速度に及ぼす効果を検討した。

2. 実験方法

昭和 55 年 9 月 6 日受理

*防衛庁技術研究本部第 3 研究所
〒190 東京都立川市栄町 1-2-10
TEL 0425-24-2411 EXT. 309

**旭化成工業株式会社大分工場
〒870-03 大分県大分市大字里 2620
TEL 09759-2-2111

AP-HTPB 固体推進薬に 2.7wt% の鉄化合物を添加したものを試料として熱分析試験を実施した。鉄化合物として、酸化鉄 (Fe_2O_3 と光純薬試薬一級)、ノルマルブチルフェロセン (nBF)、ジメチルフェロセン (DMF)、ジノルマルブチルフェロセン (DnBF) を使用し、また、アルミニウムは ALCAN BRITISH Co. 製、平均粒径 12.3 μm を使用した。熱分析装置として、島津製作所製マイクロ熱分析装置 (DT-20B) を使用し、アルミセル ($\phi 5 \times 2 mm$) に試料 (約 2mg) を入れて測定した。

3. 実験結果および考察

3.1 鉄化合物の効果

大粒 (coarse, 200 μm) と小粒 (fine, 6 μm) の AP を酸化剤とした推進薬を試製し、その推進薬組成を Table 1 に示す。Fig. 1 に示すように鉄化合物の添加によって AP-HTPB 固体推進薬の示差熱分析図 (DTA) のピーク形状は変化している。ここで、240°C 付近の吸熱ピークは AP の相転移を示すものであり、触媒添加により 3° 温度低下が認められる。発熱ピーク形状の相違は鉄化合物の存在によって AP-HTPB 分解反応に変化を生じていることを示している。しかし、鉄化合物が AP の分解か、AP と HTPB との反応のいずれの反応に効果を及ぼしているかは断定できない。nBF, DMF, DnBF などのフェロセン誘導体添加試料はほぼ類似した DTA ピーク形状を示しているが、酸化鉄の場合とは明らかにピーク形状が異なり、酸化鉄とは効果の及ぼし方が異なることがわかる。 Fe_2O_3 の

Table 1 AP-HTPB composite propellant composition, wt%

| No. | HTPB | AP (C) | AP (F) | Al | Fe ₂ O ₃ | nBF | DMF | DnBF |
|-----|------|--------|--------|-----|--------------------------------|-----|-----|------|
| 1 | 15.4 | 37.7 | 37.7 | 9.2 | — | — | — | — |
| 2 | 15.0 | 36.7 | 36.7 | 8.9 | 2.7 | — | — | — |
| 3 | 15.0 | 36.7 | 36.7 | 8.9 | — | 2.7 | — | — |
| 4 | 15.0 | 36.7 | 36.7 | 8.9 | — | — | 2.7 | — |
| 5 | 15.0 | 36.7 | 36.7 | 8.9 | — | — | — | 2.7 |

HTPB : hydroxyterminated polybutadiene Al : aluminium, 12.3 μ m
 AP : ammonium perchlorate, C (coarse 200 μ m), F (fine 6 μ m)
 nBF : normal-buthyl ferrocene DMF : dimethy ferrocene
 Fe₂O₃ : ferric oxide DnBF : di-normal-buthylferrocene

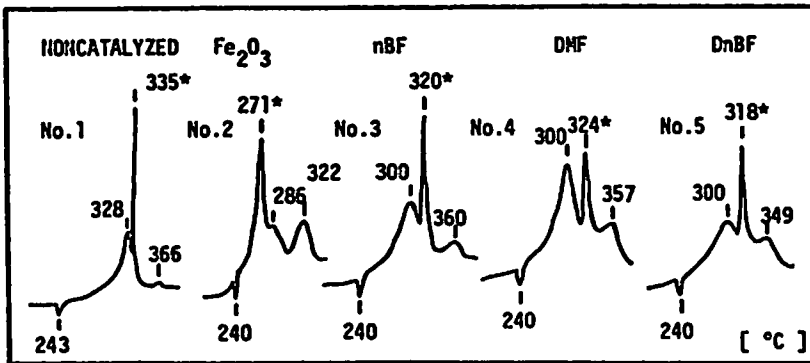


Fig.1 DTA results of AP-HTPB composite propellants with and without iron compounds measured with a heating rate of 10°C/min in air. These 5 blends are made from two different particle sized AP. These size fractions are 200 and 6 micron. The blend compositions are shown in Table 1.

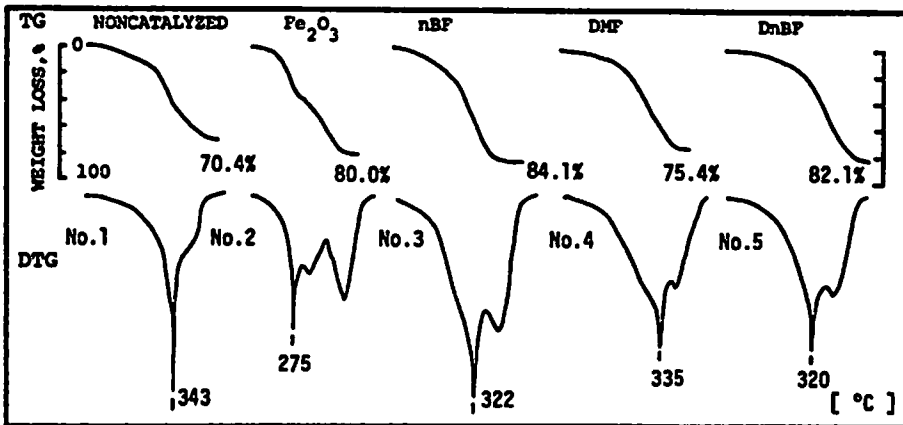


Fig.2 TG results of AP-HTPB composite propellants with and without iron compounds measured with a heating rate of 10°C/min in air.

鉄は3価であり、燃焼触媒として効果を示すのは3価の鉄イオンとされている²⁾。フェロセン誘導体に含まれている鉄イオンは2価であり、鉄イオンが2つの環状化合物にはさまれているのでサンドイッチ化合物と呼ばれている⁴⁾⁵⁾。Fig. 1 に示すようなDTA ピーク形状の違いは鉄イオンの作用している分解の素反応が異なること、及び作用点における鉄イオンの価数の違いなどを示していると考えられる。

Fig. 1 に示すDTA ピークにおいて星印をつけたピークに注目すると、酸化鉄を添加した場合 (No. 2)、無添加の場合 (No. 1) よりも 64℃ も分解温度が低下している。なお、星印のピークは熱重量測定における重量減少率最大の温度領域に相当するピークである (Fig. 2参照)。推進薬の燃焼表面温度はあまり高温でないことから (約500℃)、この分解温度の低下は燃焼表面に近接した気相のガス組成を変化させると言っても大きな間違いはない。燃焼促進剤としては、少量の添加では酸化鉄が最も効果があり、フェロセン誘導体は少量添加では劣っている⁶⁾。しかし、フェロセン誘導体は nBF や DnBF のように常温で液体であるので 5 wt% 以上の添加も可能であり、酸化鉄が 5 wt% 以下でしか使用できないことと比較すると、あながち劣っているとも言えない⁶⁾。

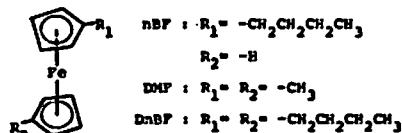


Fig. 3 Stereochemical formula of ferrocene derivatives.

Table 2 Activation energies of AP-HTPB composite propellants with and without iron compounds, kcal/mole

| No. | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 |
|----------------|------|------|------|------|------|
| E _T | 53.4 | 46.6 | 38.1 | 37.5 | 32.7 |

フェロセン誘導体にはその置換基をアルキル基やアミノアルキル基、スルホニル基とした多様多岐のものがあるが、入手性や安全性の点で nBF、DMF、DnBF を使用した。その立体構造を Fig. 3 に示す。シクロペンタジエニルπ 電子雲におおわれていて、これらのつくる平面に垂直に鉄イオンは存在し、Fe-C の結合距離はすべて等しい。フェロセン自体も燃焼促進剤と

Table 3 AP-HTPB composite propellant composition, wt%

| Fe ₂ O ₃ | Prop. No. | | | AP [μm] | | | | | HTPB | Al | Cat. |
|--------------------------------|-----------|-----|------|---------|------|------|------|------|------|-----|------|
| | nBF | DMF | DnBF | 200 | 90 | 65 | 20 | 6 | | | |
| 2 | 3 | 4 | 5 | 36.7 | — | — | — | 36.7 | 15.0 | 8.9 | 2.7 |
| 6 | 9 | 12 | 15 | — | 36.7 | — | — | 36.7 | 15.0 | 8.9 | 2.7 |
| 7 | 10 | 13 | 16 | — | — | 36.7 | — | 36.7 | 15.0 | 8.9 | 2.7 |
| 8 | 11 | 14 | 17 | — | — | — | 36.7 | 36.7 | 15.0 | 8.9 | 2.7 |

しての効果を及ぼすが、常温で固体であることや蒸気圧が高く昇華しやすく経時変化しやすい等の懸点がある。これに置換基を導入することにより、液体となり、また昇華性も著しく改善されている。Fig. 1 において、300℃のピークと320℃前後のピークの高さを比較すると、300℃のピークの高さは相対的に DMF > nBF ≧ DnBF の順序になっている。これは置換基の電子供与性の小さな順序になっている。つまり、フェロセン誘導体のシクロペンタジエニル電子雲の電子密度が高いほど、300℃のピークは320℃と比較して小さく出現している。この事実と推進薬の燃焼速度の関係が求められれば、フェロセン誘導体選択に関して重要な意味を持つてくると考えられる。

分解の主反応を示すと考えられるピークについて、Kissinger の方法⁷⁾ (昇温速度 1~30℃/min) に基づいて分解の活性化エネルギーを求めた (Table 2)。鉄化合物の添加により活性化エネルギーが小さくなっている。これは推進薬の分解が促進されていることを示している。酸化鉄、フェロセン誘導体ともに分解温度を下げる効果、及び活性化エネルギーを下げる効果を有しているが、分解温度を下げる効果は酸化鉄が大きく、活性化エネルギーを下げる効果はフェロセン誘導体大きい。ここで、DMF 添加試料 (No. 4) の活性化エネルギーは実際の値より大きいと考えられるが、これは DMF の bleeding 性による触媒添加量の変動のためであろう。この事実と DTA ピーク形状の違い

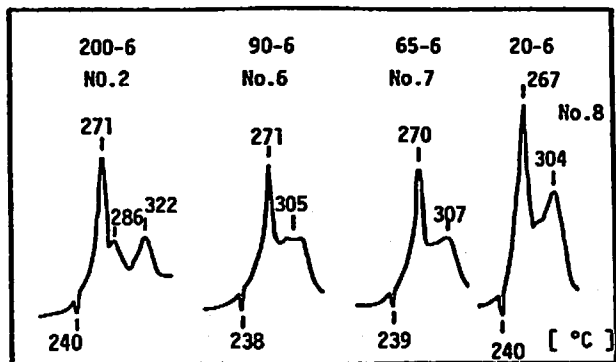


Fig. 4 DTA results of AP-HTPB composite propellants catalyzed by Fe_2O_3 measured with a heating rate of $10^\circ\text{C}/\text{min}$ in air. The blend compositions are shown in Table 3.

Table 4 Activation energies of the decomposition of the AP-HTPB composite propellants, kcal/mole

| Cat. | AP PARTICLE SIZE, μm | | | |
|-------------------------|---------------------------------|------|------|------|
| | 200-6 | 90-6 | 65-6 | 20-6 |
| Fe_2O_3 | 46.6 | 42.0 | 40.5 | 37.2 |
| nBF | 38.1 | 37.3 | 37.3 | 38.6 |
| DMF | 37.5 | 34.0 | 35.7 | 35.2 |
| DnBF | 32.7 | 29.6 | 32.7 | 31.9 |

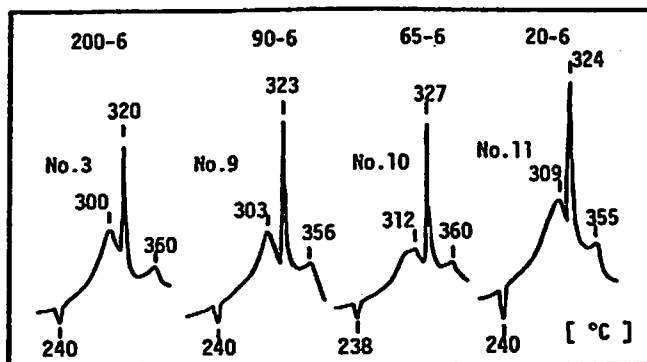


Fig. 6 DTA results of AP-HTPB composite propellants catalyzed by nBF measured with a heating rate of $10^\circ\text{C}/\text{min}$ in air. The blend compositions are shown in Table 3.

から、酸化鉄とフェロセン誘導体とは推進薬分解に対する効果が異なると考えられる。分解の活性化エネルギーはその値が小さいほど、その分解反応は生じやすくなる。この分解反応促進は燃焼速度増大と密接な関係にあり、この活性化エネルギーは小さいほど高燃

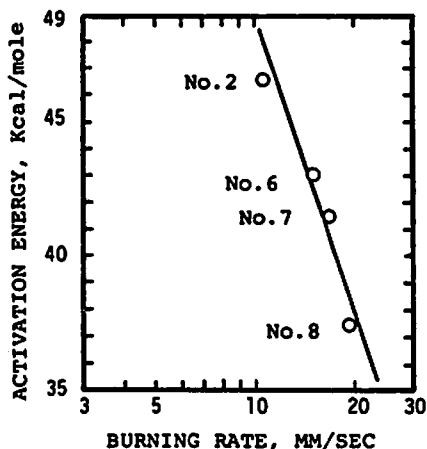


Fig. 5 Relationship between burning rate and activation energy of decomposition in AP-HTPB composite propellants.

焼速度が期待できる。Table 2より、DnBF添加試料 (No. 5) の値が最も小さく、AP粒径が $200\text{-}6\mu\text{m}$ の系では DnBF が燃焼触媒として最も効果的であると考えられる。

3. 2 AP 粒径の効果

鉄化合物の効果に及ぼす AP 粒径の影響を検討した。AP 大粒として、200, 90, 65, $20\mu\text{m}$ 、小粒として $6\mu\text{m}$ を等量混合し酸化剤とした。試料組成を Table 3 に示す。

酸化鉄添加試料 (No. 2, 6, 7, 8) の DTA を Table 4 に示す。発熱ピークは AP 粒径が小さくなるると低温側にシフトしている。特に高温側のピーク (No. 2 における 322°C の発熱ピーク) のシフトは大きく、発熱ピーク間の温度差は小さくなっている (No. 2 : 51° , No. 6 : 34° , No. 7 : 37° , No. 8 : 37°)。ここで重量平均径は 200-6 系 : $182.39\mu\text{m}$, 90-6 系 : $82.38\mu\text{m}$, 65-6 系 : $59.65\mu\text{m}$, 20-6 系 : $18.73\mu\text{m}$ である。ここで主反応を示すと考えられるピークの Kissinger 法⁷⁾に基づく分解の活性化エネルギーを Table 4 に示す。酸化鉄系では、AP 粒径が小さくなるにつれて値も小さくなって

いる。これは AP 小粒が酸化剤の分解または AP と HTPB との反応を律速していることを示しており、Sammons の結果⁸⁾と合致している。一般に AP 粒径が小さくなるにつれて AP-HTPB 推進薬の燃焼速度は速くなる⁹⁾。Fig. 5 に示すように酸化鉄添加試料 (No. 2, 6, 7, 8) の

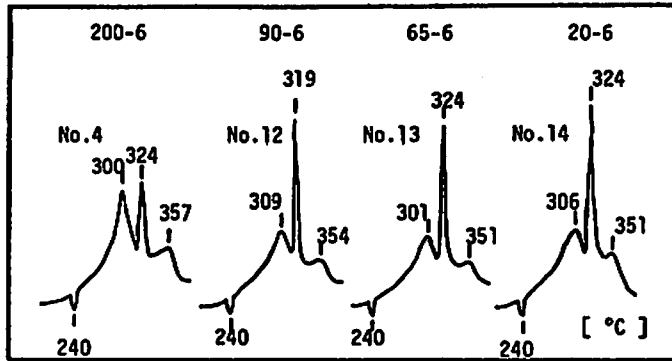


Fig. 7 DTA results of AP-HTPB composite propellants catalyzed by DMF measured with a heating rate of 10°C/min in air. The blend compositions are shown in Table 3.

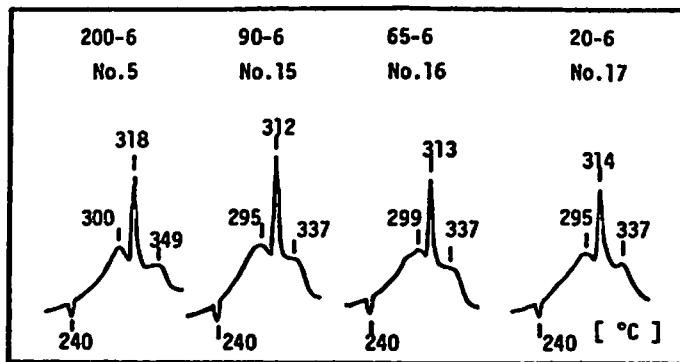


Fig. 8 DTA results of AP-HTPB composite propellants catalyzed by DnBF measured with a heating rate of 10°C/min in air. The blend compositions are shown in Table 3.

場合の燃焼速度と活性化エネルギーの関係はほぼ直線関係になる。(ただし、横軸(燃焼速度)は対数目盛)。また、酸化鉄の触媒効果(特に分解温度を下げる効果)は粒径によらずすべての試料に認められる。SammonsによるとAP小粒の分解または固相に近接したガス相の反応が推進薬分解の律速過程であり、触媒効果もこの部分に作用していると考えられる。

nBF添加試料(No. 3, 9, 10, 11)のDTAをFig. 6に示す。3本の発熱ピークが認められ、熱重量分析によると、真中のピークが主反応であり、酸化鉄系とは異なっている。またピーク形状はNo. 3, 9, 10, 11ともに差がなく、発熱ピーク間の温度差はNo. 3: 60°, No. 9: 53°, No. 10: 48°, No. 11: 46°となっている。これは酸化鉄系と同じであり、AP粒径の効果であろう。しかし、活性化エネルギーの値はAP粒径の影響をほとんど受けていない(Table 4参照)。また、燃焼速度はNo. 3 < No. 9 < No. 10 < No. 11の順になるが、

活性化エネルギーの値は対応していない。

DMF添加試料(No. 4, 12, 13, 14)のDTAをFig. 7に示す。nBF系同様、真中のピークが主反応であり、No. 4を除いてピーク形状も同じである。また、活性化エネルギーもAP粒径の影響を受けていない。ここで値のバラツキはDMFのbleeding性による触媒添加率の変動などによると考えられる。

DnBF添加試料(No. 5, 15, 16, 17)のDTAをFig. 8に示す。発熱ピーク形状はフェロセン誘導体に共通したものであり、AP粒径の変化による影響もほとんど受けていない。発熱ピーク間の温度差はNo. 5: 49°, No. 15: 42°, No. 16: 38°, No. 17: 42°であり、活性化エネルギーとともに、フェロセン誘導体に共通した傾向にある。

4. 結論

鉄化合物はAP-HTPB推進薬の分解反応に対して触媒作用を及ぼしているが、酸化鉄とフェロセン誘導

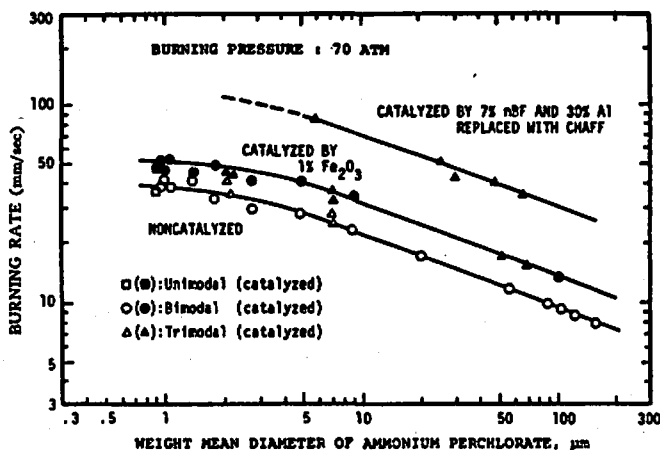


Fig. 9 Relationship between burning rate and weight mean diameter of ammonium perchlorate.

体とでは、その効果が異なっている。酸化鉄は分解の主反応の温度領域を低温側にシフトさせる作用が大きく、フェロセン誘導体は主反応の活性化エネルギーを下げる効果大きい。Fig. 9 に AP 粒径と燃焼速度との関係を示す⁹⁾。Fig. 9 より AP 粒径が小さくなるにつれて燃焼速度は大きくなり、触媒効果も粒径が小さくなくても認められる。このような燃焼速度の増大と分解温度及び活性化エネルギーの関係を整理すると、酸化鉄の場合、対応しているが (Fig. 5)、フェロセン誘導体の場合、活性化エネルギーは AP 粒径によらずほぼ一定であり、燃焼速度とは対応していない。この点からも、酸化鉄とフェロセン誘導体との触媒作用機構の違いが予想される。

Fig. 9 及び文献 6 より、常温で液体であるフェロセン誘導体は推進薬製造性の点からも優れた触媒であるが、経年変化の点で問題があるとされている⁹⁾。これは触媒濃度の変動によるためであるが、APPENDIX からわかるように蒸気圧そのものは高くなく、bleeding 性などのバインダーとの相溶性、親和性に注目して改善されるべきである。

APPENDIX

フェロセン誘導体の蒸気圧

燃焼触媒を推進薬に添加する場合、触媒効果の経年変化、つまり、燃焼速度の変化が問題となる。特に、フェロセン化合物はその蒸気圧に懸点があると予想され、蒸気圧を抑えたり、推進薬バインダーとの相溶性の改善のためにフェロセンの誘導体の研究がなされている。そこで、フェロセン誘導体の蒸気圧測定を行った。測定法は U 字管圧力計を使用する方法で実施した¹⁰⁾。実験結果を Table 5 に示す。測定温度は推進薬

Table 5 Vapor pressure of ferrocene derivatives, mmHg

| Temp. [°C] | nBF | DnBF |
|------------|------|------|
| 15 | 1.3 | 0.9 |
| 28 | 2.3 | 1.9 |
| 70 | 12.0 | 8.0 |

加速劣化試験との関係から 70°C までとした。この結果、蒸気圧はそれほど高くないことがわかる。したがって、触媒作用の経年変化に対する対策は、単に蒸気圧を抑えるだけでなく、むしろ、推進薬との相溶性、親和性に重点を置くことが必要と考えられる。これには、フェロセン骨核を可塑剤などに取り込む方法などが検討されている⁹⁾。

文献

- 1) 浦田常治, 森本国雄: 工業火薬協会誌, 30, 166, 1969
- 2) C. U. Pittman: AIAA, 7, 328, 1969
- 3) F. Shadman, E. E. Petersen: Combust. Sci. Technol., 5, 61, 1972
- 4) 上野泉平: 入門キレート化学, 1969
- 5) 井本稔: 有機電子論解説, 195, 1971
- 6) 辻角信男, 大弓義夫, 大村績, 原田忠昌, 安星道宏: 工業火薬協会誌, 41, 287, 1980
- 7) H. E. Kissinger: Anal. Chem., 29, 11, 1702, 1957
- 8) G. P. Sammons: AIAA, 7, 504, 1969
- 9) 大村績, 原田忠昌, 安星道宏, 楠浦末己, 辻角信男, 大弓義夫: 昭和 55 年工業火薬協会秋期研究発表講演要旨集
- 10) 土井孝一郎: 計測と制御, 3, No. 5, 327~331, 1964

Effects of Iron Compounds on the Decomposition of AP-HTPB Composite Propellants

by Yoshio OHYUMI*, Nobuo TSUJIKADO*, Isamu OHMURA**,
Tadamasa HARADA**, and Michihiro ABOSHI**

Decomposition temperature have been measured with DTA for the films of AP-HTPB (ammonium perchlorate-hydroxyterminated polybutadiene) composite propellants with and without catalysts, which are ferric oxide and ferrocene derivatives. Although the catalyses of iron compounds appear in the decomposition process of AP or AP-HTPB clearly, the catalytic effects on the decomposition of the AP-HTPB composite propellants are different between ferric oxide and ferrocene derivatives. The catalysis of ferric oxide is accompanied by a marked decrease in the decomposition temperature (about 64 degree) and ferrocene derivatives decrease the activation energy of the decomposition. Activation energy of the decomposition of the AP-HTPB composite propellant catalyzed by DnBF (dinormalbutylferrocene) is 32 Kcal/mole while the noncatalyzed is 53 Kcal/mole. Clearly, the preceding results indicate a significant difference in the mechanism of the catalyzed AP-HTPB composite propellants decomposition.

(*Third Research Center, Technical R & D Institute, Japan Defense Agency
1-2-10 Sakae-cho, Tachikawa, Tokyo 190.

**Asahi Chemical Industry Co., Ltd., Ohita Factory, 2620 Ohaza Sato, Ohita
870-03)