



### 3.1 過安の熱分解に及ぼすニッケロセンの影響

過安は昇温時には240°C付近での相転移の後、低温部および高温部の2段に別れて分解することが知られている。DTAは試料の加熱時の熱挙動を簡単に検討するために有効な方法であるが、反面試料量、加熱速度、試料容器、雰囲気ガスなどの条件によって影響を受ける。過安のDTA曲線は転移による吸熱および2つの発熱ピークが得られるのが普通であるが、上記の条件の差異により発熱ピークは1つしか認められなかったり、その温度も低温分解で258°~313°C、高温分解で320°~450°Cにわたるなど異なった結果が得られており、これらの結果は SOLYMOSI<sup>3)</sup> によって集約されている。

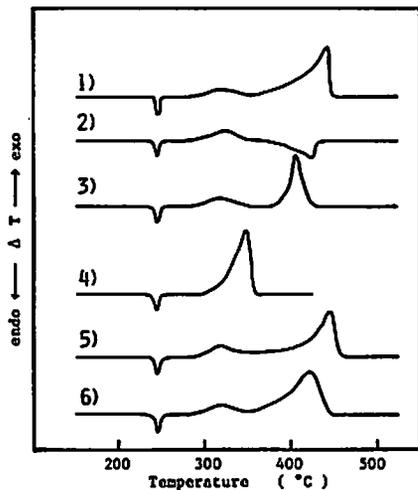


Fig. 1 DTA curves of ammonium perchlorate  
Sample weight; 5mg, heating rate; 10°C/min, atmosphere; in helium, pressure and sample cell; 1) 0kg/cm<sup>2</sup> gauge, Al sealed cell, 2) 0, Al open cell, 3) 0, Pt open cell, 4) 50, Al sealed cell, 5) 50, Al open cell, 6) 50, Pt open cell

Fig. 1の密閉型アルミニウム容器を用いた常圧下での過安のDTA曲線は280°~350°Cで低温分解、350°~444°Cで高温分解による発熱ピークを示すが、開放型の試料容器を用いると低温分解の後に365°~438°Cで昇華が支配的となり、吸熱ピークを示す(Fig.1-2)。50気圧加圧下では、開放型試料容器を用いても290°~350°Cおよび355°~455°Cで分解による2つの発熱ピークを示す。これは、常圧下では試料の昇華が高温分解より優先するが、加圧下では昇華が抑制されて高温分解が起ることによると考えられる。一方、加圧下で

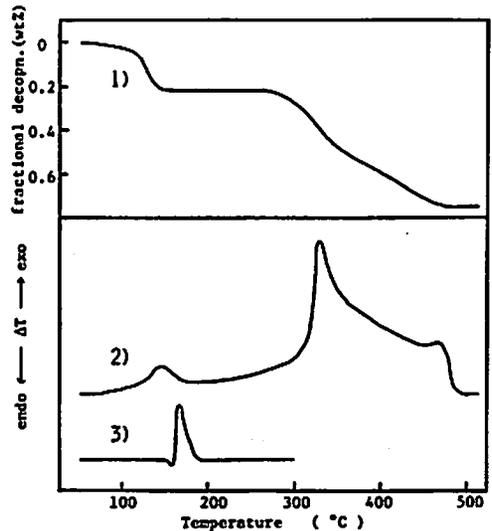


Fig.2 Thermal analysis of nickelocene  
1) TG of nickelocene in air, quartz cell, 2) DTA of nickelocene in air, quartz cell, 3) DTA of nickelocene in helium 50kg/cm<sup>2</sup> gauge, Al sealed cell

密閉型容器を用いると反応は低温分解のピーク温度(320°C)付近から激しく起り、一段で357°Cまでに終了する。白金容器を用いた場合は、開放型試料容器にも係わらず、常圧下でも加圧下でも2つの発熱ピークを持つDTA曲線が得られる。アルミニウム容器を用いた場合の分解温度と比較すると、高温分解温度が372°~422°Cと低温側に移行し、白金の高温分解に対する促進効果が認められた。

ニッケロセンは次の性質を持つことが報告されている<sup>3), 4)</sup>。すなわち、酸化に対してフェロセンより不安定で、空气中に放置すると徐々に酸化され、酸素加圧下では自然発火し、金属ニッケルと酸化ニッケルを生成する。また、昇温時には173°Cで分解し、メタルミラーを生成する。Fig.2の石英皿を用いたニッケロセンのTGおよびDTAより、空气中では60°C付近から緩慢な酸化による発熱を伴いながら、昇華によるゆるやかな重量減少を示したのち、80°C~175°Cおよび235°~495°Cで酸化による大きい発熱ピークを示す。また、反応終了後の500°Cでの重量減少は74.9%であった。ヘリウム常圧下および50気圧下で密閉型アルミニウム容器を用いた場合(Fig.2には50気圧下のDTAの結果のみ示す)は昇華は抑制されて、156°C付近で発熱分解した。

密閉型アルミニウム容器を用いて、種々の圧力下で過安のDTAを行った結果、常圧下では2つの発熱ピークを示すが(Fig.1-1)、10気圧以上では320°C付近

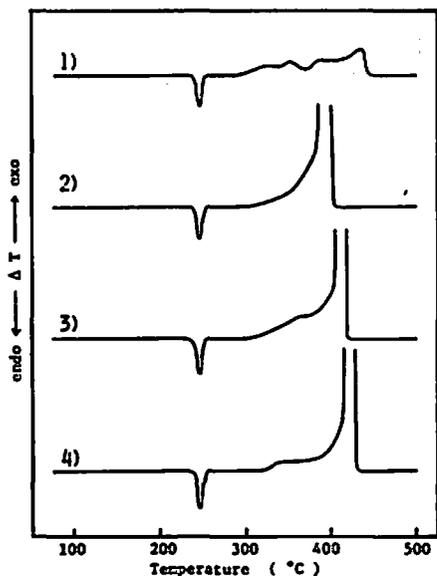


Fig. 3 DTA curves of the mixture of ammonium perchlorate and nickelocene under elevated pressure of helium

Sample; mixture of ammonium perchlorate and nickelocene (10 parts by weight), sample cell; Al sealed cell, pressure(kg/cm<sup>2</sup>); 1) 0, 2) 10, 3) 50, 4) 100.

で1つの発熱ピークを示した (Fig. 1-4 と類似)。Fig. 3に同じ条件下で、ニッケロセンを10%添加した過安のDTAの結果を示す。常圧下のDTA曲線は238°Cから過安の相転移による吸熱ピークにつづいて、285°C~446°Cで複雑な発熱ピークを示す。Fig. 1-1の過安のみの熱分解は280°C~444°Cで起るので、過安の熱分解に及ぼすニッケロセン添加の影響はほとんど認められなかった。10~100気圧下では、発熱ピークの開始温度およびピーク温度とともに雰囲気圧が高くなるにつれてやや高温側に移行する。同一圧力下でのニッケロセン無添加の場合 (過安のみの熱分解) と比較すると、発熱ピークの開始温度およびピーク温度ともに高温側に移行するが、分解が始まると無添加の場合より激しい発熱反応が起る。さらに、雰囲気圧を高くするほど分解ピークは高温側に移行することから、加圧下では発熱反応が抑制されている。

次にニッケロセンの熱分解ではニッケルおよび酸化ニッケルが生成すると報告されているので、これらの過安の熱分解に及ぼす影響を検討した。ニッケルを10wt%添加した過安の熱分解は常圧下で272°C~442°C、50気圧下で285°C~360°Cで、酸化ニッケルを10wt%

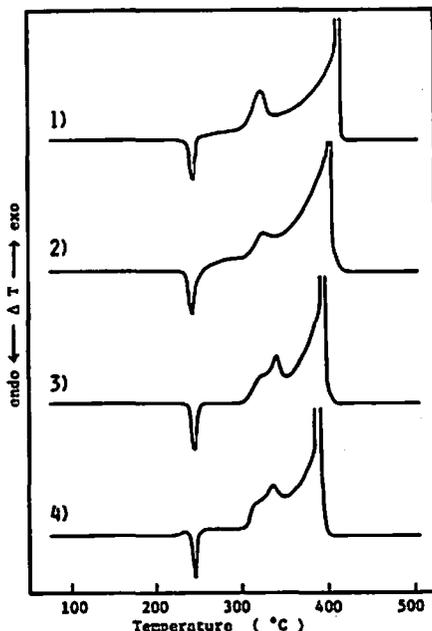


Fig. 4 Effect of nickelocene level on DTA curves of propellant under helium atmospheric pressure

Sample cell; Al sealed cell, propellant consisting of 0 to 10 parts of nickelocenes; 1) 0 parts, 2) 5 parts, 3) 7.5 parts, 4) 10 parts

添加した場合は常圧下で275°C~439°C、50気圧下で285°C~357°Cでそれぞれ起った。このことから、過安の熱分解に対するニッケルおよび酸化ニッケルの促進効果が認められた。

### 3.2 推進薬の熱分解に及ぼすニッケロセンの影響

Fig. 4に推進薬に種々の割合でニッケロセンを添加した試料のDTA曲線を示した。なお、測定はヘリウムガス常圧下で、密閉型アルミニウム容器を用いて行った。いずれの場合も、DTA曲線は過安の低温分解に相当する300°C~350°Cで小さな、350°C以上で大きな発熱ピークの2段階分解を示す。低温部の発熱ピークの開始温度はいずれもほぼ同じであるが、それにつづく大きい発熱ピークは2.5~10%の添加で10~25°C低温側へ移行し、ニッケロセンの若干の熱分解促進効果が認められた。ニッケロセンの添加は常圧下では過安の熱分解に影響を及ぼさなかった (Fig. 3-1) ので、推進薬の熱分解では凝縮相に残存するニッケロセンや加熱過程で生じるその分解生成物が推進薬の燃焼反応に何らかの影響を持つと考えられる。ニッケロセンを10%添加した場合の反応終了後の重量減少率は

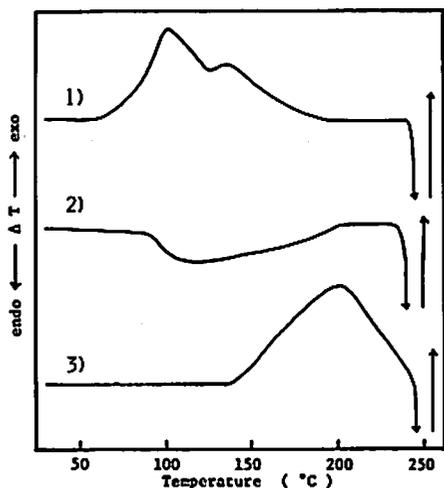


Fig. 5 DTA curves of the propellant containing nickelocene

Sample cell; Al open cell, amount of nickelocene; 7.5 parts by weight; atmosphere and sample weight; 1) in air, 14.4mg, 2) in helium 50kg/cm<sup>2</sup> gauge, 22.6mg, 3) in helium 50kg/cm<sup>2</sup> gauge, 25.0mg

約90%で、残渣のX線回折では金属ニッケルの強い回折線が得られたが、酸化ニッケルに相当する明確な回折線は得られず、ニッケロセンが還元性雰囲気中で分解することがわかる。ニッケロセンを10%添加した場合に、ニッケルのみが不溶性残渣として残るとすれば残渣は3%となり、固体残渣が10%であることは、ニッケルの他にCTPBやニッケロセンの分解による高沸点成分が含まれることを示す。

ニッケロセンは加熱時には156°Cで分解した (Fig. 2-3)が、Fig. 4に示した推進薬に添加した場合のDTAでは、200°C以下ではニッケロセンの昇華や熱分解による吸発熱ピークは検出できなかった。DTAの感度をFig. 4の2.5倍に上げ、試料量を14~25mgと増加させて、常圧下の空気、ヘリウム雰囲気中および50気圧ヘリウム加圧下でのDTAを行った。その結果をFig. 5に示す。常圧の空気中でのDTA曲線は58~188°Cでニッケロセンの空気酸化による発熱と昇華による吸熱とが併った2段のピークおよび243~255°Cで過安の転移による大きな吸熱ピークが認められた。常圧のヘリウム中では60°C附近から除々に、90~200°Cで昇華による大きい吸熱ピークを示したが、ニッケロセンの過安による酸化や熱分解などによる発熱ピークは認められなかった。50気圧のヘリウム中では、136~246°Cで過安によるニッケロセンの酸化に起因する発熱ピークが認められた。

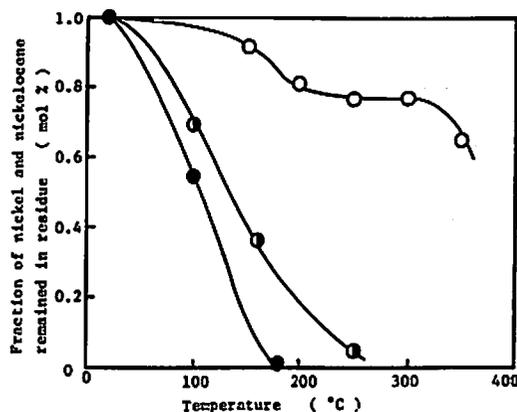


Fig. 6 Amount of nickelocene and nickel remained in the condensed phase in the course of the thermal decomposition of the propellant

Sample; 10-20mg propellant containing 7.5 parts nickelocene, ●; nickelocene in 1 atm helium, ◐; nickelocene in helium 50kg/cm<sup>2</sup> gauge, ○; nickel in 1 atm helium

次にニッケロセンを7.5%含む推進薬を空気中で加熱し、加熱残渣を水および塩酸に溶解して残存するニッケル量を、またメタノールに溶解して未反応のニッケロセン量をそれぞれ定量した。結果の一部をFig. 6に示す。メタノール抽出した試料の紫外吸収スペクトルから、ニッケロセンは常圧下では100°Cでその約50%が、180°Cでは完全に消失するが、50気圧下では250°C附近まで残存している。全ニッケル量は昇華などのために60°C附近から減少し始め、200°Cまでにその約22%が減少し、200~300°Cで減少が停止したのち、300°C以上で再び減少した。反応を通じて、4~10%の水溶性ニッケル化合物が存在した。

可溶成分を溶解した水溶液のpHは無添加の場合が7.5%添加の場合より、150~350°Cの全ての温度範囲内で低かった。これは、過安の加熱過程で生成する過塩素酸<sup>5)</sup>が還元性のニッケロセンにより還元されることによると推定される。以上の結果から、推進薬に添加したニッケロセンは、常圧下では過安による酸化を受ける前に昇華や空気酸化により消失する反面、ヘリウム加圧下ではその昇華などが抑制されて、過安またはその熱分解で生ずる酸化剤を還元すると考えられる。

Fig. 7に50気圧ヘリウム加圧下で、密閉型アルミニウム容器を用いて測定したニッケロセン添加の推進薬のDTAの結果を示す。DTA曲線はいずれの場合も、300

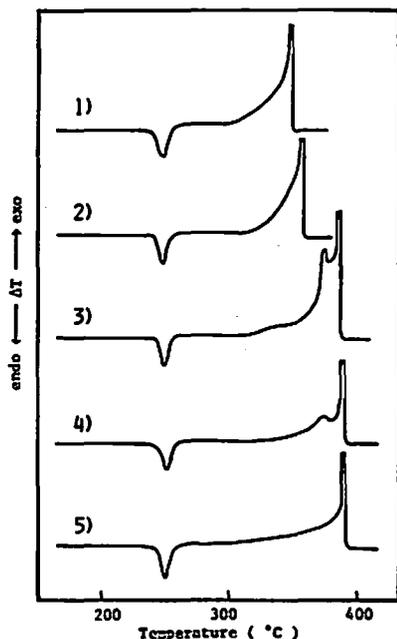


Fig. 7 Effect of nickelocene level on the thermal decomposition of the propellant under elevated pressure of helium  
 Atmosphere; in helium 50kg/cm<sup>2</sup> gauge, sample cell; Al sealed cell, amount of nickelocene; 1) no catalyst propellant, 2) 2.5 parts, 3) 5 parts, 4) 7.5 parts, 5) 10 parts

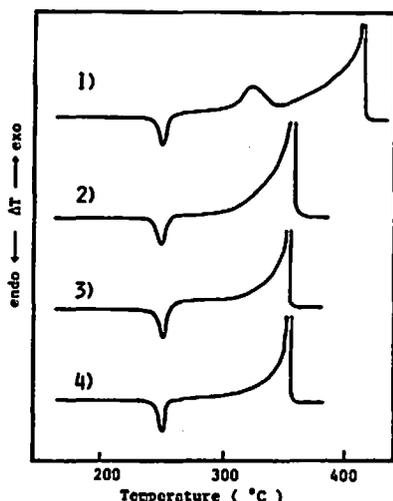


Fig. 8 DTA curves of the propellant under elevated pressure of helium  
 Sample cell; Al sealed cell, pressure (kg/cm<sup>2</sup> gauge); 1) 0, 2) 20, 3) 50, 4) 70

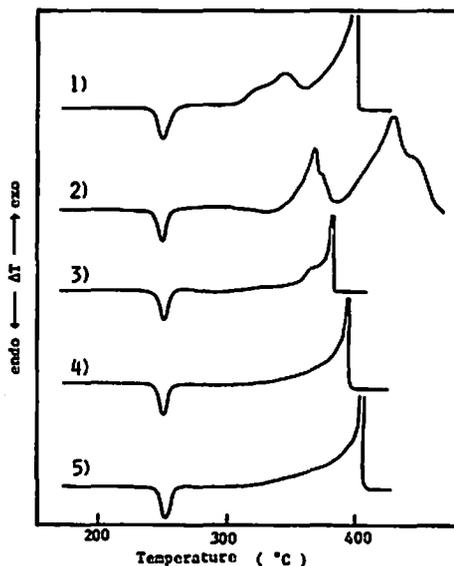


Fig. 9 DTA curves of the propellant containing nickelocene under elevated pressure of helium  
 Sample cell; Al sealed cell; amount of nickelocene; 7.5% by weight, pressure (kg/cm<sup>2</sup> gauge); 1) 0, 2) 30, 3) 35, 4) 50, 5) 100

℃附近の過安の低温分解に相当する温度で発熱を開始するが、急激な発熱ピーク温度は2.5%添加で361℃、5~10%添加で389℃とニッケロセンの添加量とともに高温側に移行し、加圧下でのニッケロセンの熱分解抑制効果が認められた。

推進薬の熱分解は圧力の影響を受けたので、推進薬のみおよびニッケロセンを7.5%添加した試料の種々の圧力下でのDTAを行い、それらの熱分解に及ぼす圧力の効果をさらに検討した。Fig. 8のニッケロセンを添加していない推進薬の場合は、常圧から10気圧まではDTA曲線は300~400℃で1~2個の小さな、420℃付近で大きな発熱ピークを示したものの、20気圧以上では300℃付近から徐々に、350℃で大きな発熱ピークを示し、反応は一段で終了する。このことから推進薬は加圧により分解反応が促進される傾向を示す。

Fig. 9のニッケロセンを7.5%添加した推進薬の場合は、常圧から30気圧までは300~500℃で低温部および高温部の2個の発熱ピークを持つ複雑なDTA曲線が得られたが、35気圧以上では低温部の反応が抑制されて、ただ1個の大きい発熱ピークのみが得られる。この発熱ピーク温度は35気圧下で378℃、50気圧下で389℃、100気圧下で403℃を示し、圧力の増加とともに高温側に移行した。

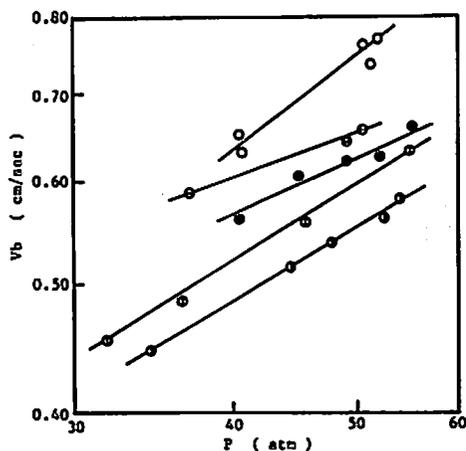


Fig. 10 Effects of nickelocene level on burning rate of propellant

○ ; zero catalyst propellant, ⊙ ; propellant containing 2.5 parts nickelocene, ● ; 5 parts, ⊕ ; 7.5 parts, ⊗ ; 10 parts

以上の結果から、ニッケロセンは推進薬に添加すると常圧下ではその熱分解を促進するが、加圧下では逆に抑制することが判った。先に *n*-ブチルフェロセンやフェロセンは常圧下および加圧下の両方で推進薬の熱分解を促進することを報告した<sup>1)</sup>。このフェロセン類との差異はニッケロセンの還元性に起因すると考えられる。すなわち、常圧下では添加したニッケロセンは酸化を受ける前に一部は昇華し、残りは熱分解することにより消失するが、ニッケルおよびニッケル化合物などの熱分解残渣は凝縮相中に残存して推進薬の熱分解を促進する。一方、加圧下ではニッケロセンはその昇華などが抑制されて、共存する過安の熱分解で凝縮相中に生成する過塩素酸などの酸化性物質を還元することにより抑制効果を持つと推定される

### 3.3 推進薬の燃焼に及ぼすニッケロセンの影響

Fig. 10 に 32~56 気圧の窒素雰囲気中で、推進薬のみおよびニッケロセンを 2.5~10% 添加したそのストランド法により測定した燃焼速度 ( $V_b$ ) と圧力 ( $P$ ) を次の VIEILLE 式に従ってプロットした結果を示す。

$$V_b = bP^n$$

ここで、 $n$  は圧力指数で、 $b$  と  $n$  は推進薬の組成によって異なる定数である。本実験の一定圧力下では、燃焼速度はニッケロセンの添加量に対応して減少し、前述の加圧下におけるニッケロセンの燃焼抑制効果が認められた。また、いずれの添加量の場合でも圧力が増加すると燃焼速度も増加し、その直線の傾きから求めた圧力指数を  $b$  (cm, kg, sec. 単位) の値とともに Fig.

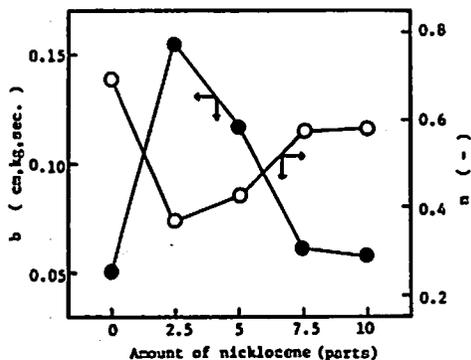


Fig. 11 Relationships between nickelocene level and pressure exponent  $n$  or constant  $b$  in Vieille's equation

11 に示した。

GLASKOVA<sup>6)</sup> は VIEILLE 式中の  $n$  値は推進薬の燃焼反応に対する気相反応の、 $b$  値は凝縮相反応の関与する指標になるとしている。本実験でのニッケロセンの場合は、添加により  $b$  値は大きくなり、 $n$  値は小さくなるので、ニッケロセンの添加は推進薬の燃焼反応の律速過程での凝縮相反応の寄与を大きくすると考えられる。しかし、 $b$  値は 2.5% 添加で最大値を示し、一方  $n$  値はその時最小値を示した。また、7.5% 以上の添加では  $b$  も  $n$  も一定値となった。これはニッケロセンまたはその分解生成物が気相中へ拡散することにより燃料としての作用も生ずるためと考えられる。

Fig. 10 ではニッケロセンを添加した推進薬の燃焼速度は圧力とともに増加したが、Fig. 9 の DTA でのピーク温度は高温側にずれ、その熱分解は加圧により抑制された。これは、ニッケロセンが凝縮相での推進薬の熱分解反応を抑制するが、気相での燃焼反応抑制効果は小さいこと、およびこの推進薬そのものの燃焼反応における気相反応の寄与が凝縮相反応のそれに比較して大きいことによると考えられる。

### 4. 結論

ニッケロセンは加熱時には低温で酸化されたり、放置中に容易に空気酸化を受ける還元性の物質である。過安や過安を酸化剤として、CTPB をバインダーとする推進薬に添加すると、常圧下では過安の熱分解には影響は持たないが、推進薬の熱分解を促進する。一方、加圧下では逆にいずれの場合も抑制効果を持つ。これは、添加したニッケロセンは常圧下では酸化を受ける前に昇華や熱分解により消失するが、凝縮相中に残存する分解生成物が推進薬の熱分解を促進するのに対し、加圧下ではそれらが抑制されて、分解の初期に生成する過塩素酸等の酸化性物質を還元することによると推

定された。

推進薬のストランド法による燃焼速度データから、推進薬のみおよびニッケロセンを添加したその燃焼速度は圧力とともに増加するものの、一定圧力下ではニッケロセンの添加量に対応して減少し、その燃焼抑制効果が認められた。*n*-ブチルフェロセンやフェロセンはその熱分解で生じる活性な鉄酸化物が燃焼促進効果を持つのにに対し、ニッケロセンは推進薬の燃焼過程で生じる酸化性物質を還元することにより抑制効果を持つと考えられる。

#### 謝辞

ストランド燃焼試験は日産自動車(株)宇宙航空事業部に依頼した。ここに深く感謝の意を表します。

#### 文 献

- 1) 前報, 中村英嗣, 畑中修二, 原 泰毅, 長田英世, 工業火薬協会誌, 投稿中
- 2) G. Wilkinson, P. L. Pauson and F. A. Cotton, *J. Amer. Chem. Soc.*, **76**, 1970 (1954)
- 3) F. Solymosi, "Structure and Stability of Salts of Halogen Oxyacids in Solid State", p. 222, John Wiley and Sons (1977)
- 4) A. G. Turnbull, *Aust. J. Chem.*, **20**, 2059 (1967)
- 5) 原 泰毅, 藤次俊彦, 大竹克英, 長田英世, 工業火薬協会誌, **32**, 132 (1971)
- 6) A. P. Glaskova, *Explosivstoffe*, Nr. 4, 137 (1973)

### Effects of Nickelocene on the Thermal Decomposition of a Composite Solid Propellant\*

by Hidetsugu NAKAMURA\*\*, Harunori GOOZI\*\*, Yasutake HARA\*\* and Hideyo OSADA\*\*

The effect of nickelocene, one of the metallocene, on the thermal decomposition of a composite solid propellant consisting of ammonium perchlorate and carboxyl-terminated polybutadiene was studied by the thermal analysis and the burning rate measurement by a strand method et al.

From the thermal analysis, the following results were obtained. Under the atmospheric pressure, nickelocene disappears from the condensed phase with the sublimation or the thermal decomposition before the decomposition of the ammonium perchlorate. On the other hand, these phenomena of nickelocene are suppressed under the pressurized condition and nickelocene is still present about the ammonium perchlorate till its decomposition.

From the burning rate test by a strand method, the following results were obtained. Burning rate of the propellant containing nickelocene increased with increases in pressure. Under a constant pressure between 32 and 56 atm, nickelocene decreased the burning rate of the propellant.

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

\*Studies on the Thermal Decomposition of Ammonium Perchlorate (V)