

フェロセン誘導体/VFAP系高燃焼速度コンポジット推進薬の研究 (第1報)

福岡大蔵*, 宮崎繁文*, 岡本久夫*

末端水酸基ポリブタジエン (以後HTPBと略) 系コンポジット推進薬の高燃焼速度化を、液状のフェロセン誘導体燃焼速度触媒、微粒過塩素酸アンモニウム、超微粒アルミニウム粉および銀線等を用いた組成物で検討するとともに、燃焼速度向上における各要素単体ならびに各要素を組み合わせた場合の効果を調べた。液状フェロセン誘導体として、2,2 Bis (Ethyl Ferrocenyl) PropaneとDi-nor-mal Butyl Ferrocene (以後di-nBFと略) を試作し、他の試薬フェロセン誘導体および固体の酸化鉄系触媒と、触媒効果や作用機構を比較、検討した。第1報として触媒単体の特性と、過塩素酸アンモニウム (以後APと略) および推進薬の熱分解特性に対する効果を、酸化鉄触媒やフェロセンと比較した。フェロセン誘導体は、酸化鉄触媒同様APの高温分解温度を低温側にシフトするが、この効果は圧力に依存しない。また、フェロセン誘導体触媒は燃焼速度を高めるばかりでなく、推進薬の圧力感度を低下させる効果が認められ、酸化鉄とは異なった触媒作用をすることが推察された。

1. 緒 言

コンポジット系高燃焼速度推進薬の研究としては、金属酸化物系触媒における、酸化物の種類や粒度との相関^{1)~3)}、凍結乾燥法などの特殊な製法で製造した、針状APや多孔性AP等の効果^{4)~11)}、液状フェロセン誘導体の推進薬の製造性にかかわるレオロジー特性¹²⁾、ノルマルブチルフェロセン (以後nBFと略) の触媒作用機構¹³⁾、カーボラン系触媒を用いた組成物の研究等^{14), 15)} がある。実用的な推進薬の高燃焼速度化法としては、APの細粒化や酸化鉄、銅・クロム等の固体触媒の微粒化が一般的であるものの、粉体系の微粒化に伴い、推進薬スラリーの粘度が上昇し注型性が悪化するため、必然的にバインダー量を増加する必要がある。また、バインダー量の増加により推進薬の比推力は低下する。

固体の触媒に替え液体の触媒を用いることによりスラリー粘度を低下し、あわせて低バインダー化により比推力も向上可能なことから、フェロセン誘導体の研究が行われ、米国においてはすでにArapahoe Chemical社がCatoceneを商品化している。この

Catoceneは、2,2 Bis(Ethyl Ferrocenyl) Propane (以後BEFPと略) で、フェロセンの欠点である揮発性もなく、優れた触媒とされている。

筆者らは、このBEFPをシンコー技研㈱で、またdi-nBFを東京化成㈱でそれぞれ試作し、触媒単体の特性を評価する一方、市販の他の液状フェロセン誘導体試薬とともに触媒効果を評価した。最終的には、ジェットミル型粉砕機で製造した、平均粒径1.5μmの微粒AP (以後VFAP: Very Fine APと略) や、平均粒径0.1μmの超微粒アルミニウム粉 (以後UFAI: Ultra Fine Alと略) と組み合わせ、低バインダー量で、しかも直填製造が可能な、高燃焼速度・高エネルギー推進薬の研究開発を行った。さらには、物理的に燃焼速度増加効果がある銀線とも組み合わせ、燃焼速度の増大を図った。第1報として本報告では、試作した液状フェロセン誘導体の特性ならびに、これらの触媒を添加したAPや推進薬の熱分解特性等の評価結果を報告する。

2. 供試試料および実験方法

2.1 供試試料

試験に供したBEFPをはじめとする触媒を、Table 1に示す。試薬のフェロセンおよびフェロセン誘導体は、東京化成㈱のものを用いた。比較用の触媒として、堺化学㈱製の平均粒径0.1μmの酸化鉄・Fe₂O₃も供試した。Fig. 1にフェロセン誘導体の化学構造を示す。

1993年9月10日受理

*日産自動車株式会社 宇宙航空事業部

〒167 東京都杉並区読井3-5-1

TEL 03-3301-6650

FAX 03-3301-6714

2.2 BEFPの合成

試作したBEFPとdi-nBFのうち、BEFPの合成反応のフローを以下に示す。フェロセンを原料とし、

Acetyl Ferrocene, Ethyl FerroceneをへてBEFPを合成する。このBEFPの同定は、赤外分光とガスクロ分析で行われた。

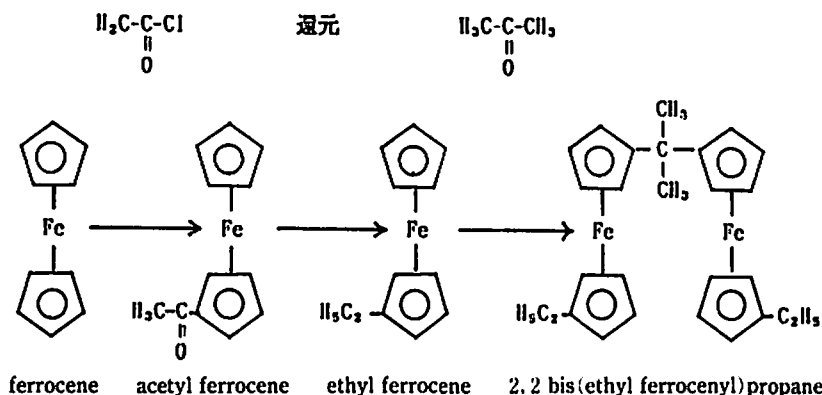


Table 1 Characteristics of ferrocene derivative catalysts

Catalyst (abbreviation)	Molecular formula	State	Supplier
normal amyl ferrocene (nAF)	$C_{15}H_{22}Fe$	Liquid	Tokyo Chemical
tert amyl ferrocene (tAF)	$C_{15}H_{22}Fe$	Liquid	Tokyo Chemical
normal butyl ferrocene (nBF)	$C_{14}H_{20}Fe$	Liquid	Tokyo Chemical
di-normal butyl ferrocene (di-nBF)	$C_{18}H_{28}Fe$	Liquid	Tokyo Chemical
2, 2-bis (ethyl ferrocenyl) propane (BEFP)	$C_{27}H_{36}Fe_2$	Liquid	Sinkoh Giken
ferrocene	$C_{10}H_{10}Fe$	Solid	Tokyo Chemical
iron oxide (Fe_2O_3)	Fe_2O_3	Solid	Sakai Chemical

2.3 触媒単体の熱安定性

液状触媒の熱安定性は、1 gの試料をオープンカップに入れ、400Paの減圧下において60℃（推進薬の硬化温度）で一定時間放置し、揮発による試料の重量減を測定したほか、理学電機製高圧TG・DTA装置（PTC-10A型）で、ヘリウム雰囲気中での熱分解特性を測定し、評価した。

BEFPについては、60℃の恒温槽に40日間放置し老化させ、これを添加した推進薬の燃速を測定することにより、触媒効果の変化の有無も調べた。

2.4 触媒効果の評価

触媒効果は、触媒を添加したAPおよび推進薬の熱分解特性を、ヘリウムガス5MPa加圧下で示差熱分析を行い評価した。またBEFPを試料とし、加圧値を変化して熱分解特性の圧力依存性も評価した。装置は上記のPTC-10A型を用いた。

また推進薬の燃焼速度を窒素ガス加圧気流中で測定し、燃焼速度に対する触媒効果を直接評価したほか、

APの熱分解特性と、推進薬の燃焼速度との相関についても解析した。

2.5 推進薬での評価

供試推進薬の標準組成は、バインダー/AP=20/80（重量比）のベース組成に、外割りで3%の触媒を添加した組成とした。バインダー組成は、三洋化成株式会社製のラジカル重合型HTPBと、イソフロロンジイソシアネート（以後IPDIと略）を当量比で、1.0/0.8に配合したものに、ボンディング剤としてメチルアジディニルフォスフィンオキシドを0.5部添加した。

酸化剤系は、粒状推進薬グレードの平均粒径 $200\mu\text{m}$ の中粒AP(以後APMと略)と、ハンマーミル型粉碎機でAPMを原料として製造した、平均粒径 $25\mu\text{m}$ の細粒AP(以後APFと略)を重量比で50/50に配合した。推進薬の硬化は、 $60^\circ\text{C} \times 150$ 時間とした。

推進薬の燃焼速度はチムニー型ストランドバーナーを用い、窒素ガスで加圧し、さらにガスを流した状態で、 $7 \times 7 \times 70 \text{ mm}$ のストランド試験片で測定した。

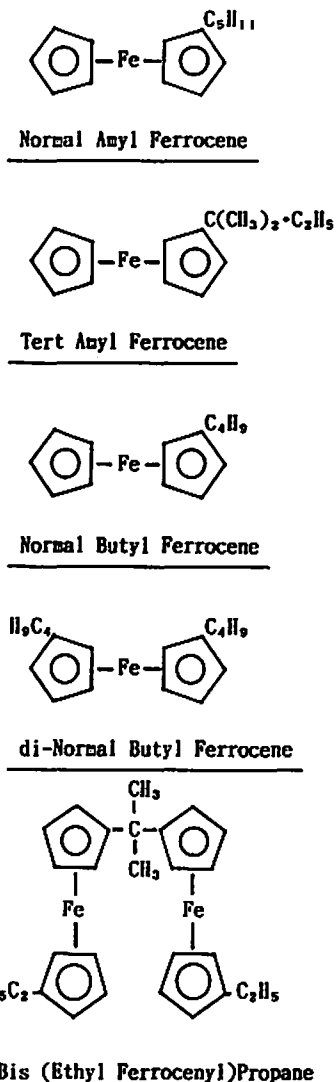


Fig. 1 Chemical formula of ferrocene derivatives

また推進薬の機械的強度を、物コン型試験片で、インストロン型の単軸引っ張り試験機により測定した。

3. 実験結果と考察

3.1 触媒単体と熱安定性

Fig. 2は60℃、400Pa下で、触媒を定温加熱した時の放置時間と触媒の揮発による重量減少を測定した結果を示す。BEFPおよびdi-nBFでは加熱による試料の減量は認められないが、他のtAFやnAFおよびnBFでは、放置6時間後に10%以上の重量減少が観測された。

Fig. 3は、ヘリウム気流中、昇温速度20℃/minで加熱したときのTG・DTAカーブを示す。BEFPの分解

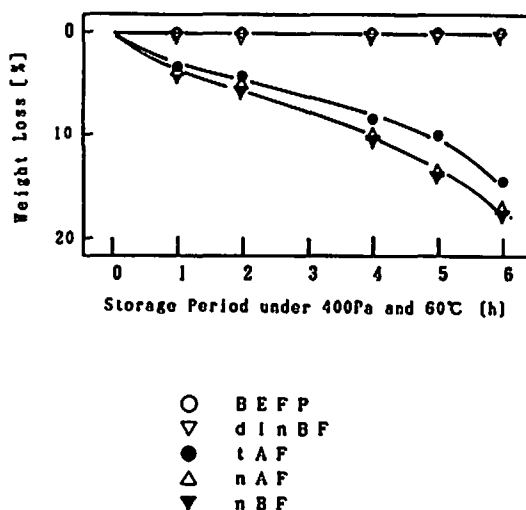


Fig. 2 Thermal and low pressure stability of ferrocene derivatives

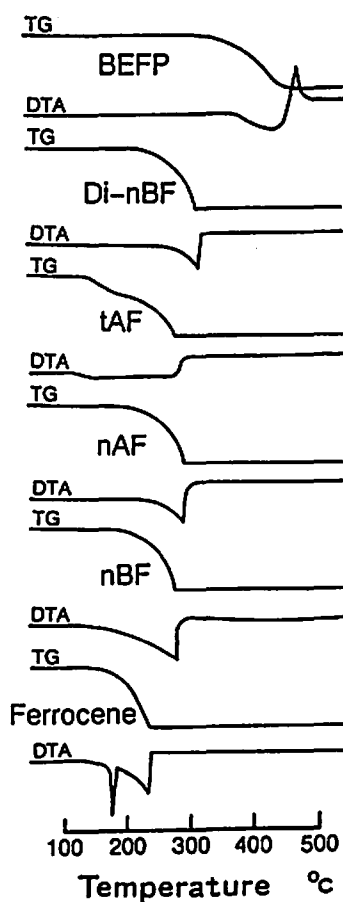


Fig. 3 DTA curves of ferrocene derivatives in He gas condition

温度は他の触媒に比べ高く、熱的に安定であることを

Table 2 Catalytic effect of ferrocene derivatives

Catalyst	r_{5K} [mm/s]	n	r_{5K}/r_0
non catalyst	6.10	0.431	—
nAF	12.66	0.343	2.08
tAF	12.46	0.291	2.05
di-nBF	12.54	0.225	2.06
BEFP	13.91	0.300	2.28
Fe ₂ O ₃	11.44	0.401	1.88

 r_{5K} : Burning rate at pressure 5 MPa

n: Pressure index

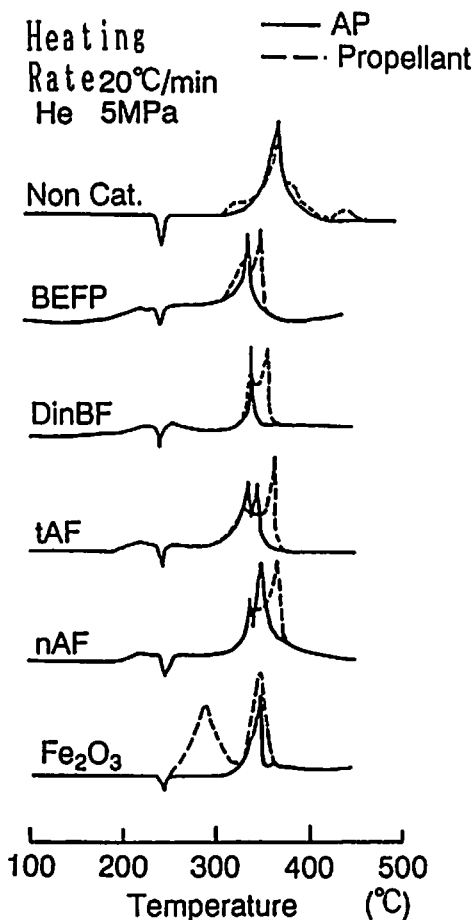
 r_0 : Burning rate of non catalyst propellant (6.10mm/s)

Fig. 4 DTA curves of AP and propellants with and without catalysts

示している。減圧・定温放置試験では変化が見られなかったdi-nBFも、250℃付近で減量を開始しており、他の液状フェロセン誘導体は、これよりさらに低温域で減量、分解している。さらに固体のフェロセンは200℃以下で分解していることから、熱安定性に欠け、推進薬への適用が困難であると考えられる。

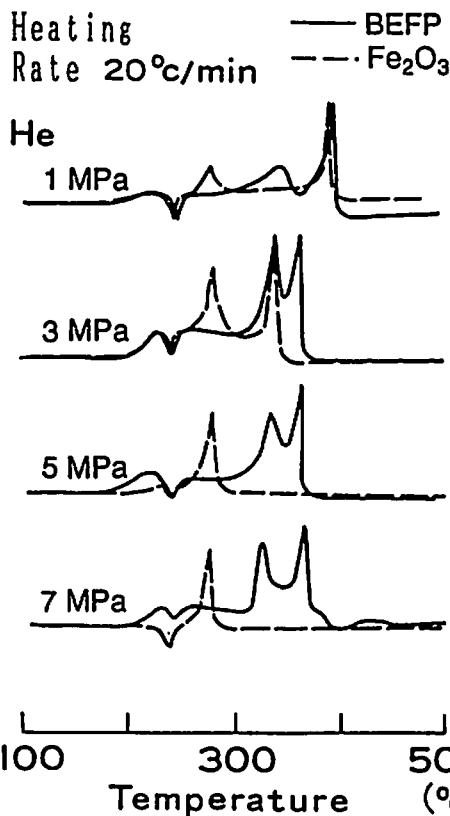


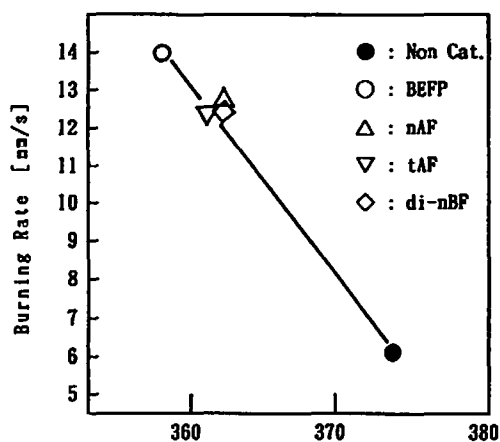
Fig. 5 Pressure dependency of DTA curves of propellants with catalysts

3.2 触媒効果

Table2は、供試組成推進薬の、燃焼圧力5MPaにおける燃焼速度と圧力指数を、触媒無添加の組成の燃焼特性と比較したものである。フェロセン誘導体を用いると燃焼速度は2倍以上増加し、これらの触媒効果が高いことを示している。またフェロセン誘導体を用いた推進薬では、圧力指数が低下しているのが特徴的である。

Fig.4はフェロセン誘導体を添加したAPおよび推進薬の、ヘリウムガス5MPa加圧下でのDTA線図である。APおよび推進薬の高温分解温度は、フェロセン誘導体の添加により低温側にシフトしているが、酸化鉄の効果とは異なっている。また、Fig.5はBEFPと酸化鉄を添加した推進薬の、熱分解特性の圧力依存性を測定した結果である。酸化鉄添加推進薬では、発熱ピーク高さが圧力の増加に比例し増大しているのに対し、BEFPではその傾向は見られない。このことから、BEFPの触媒作用が気相ではなく、固相反応を支配することが推察される。

Fig.3のDTA結果においてフェロセン誘導体は、約



High-Temperature Decomposition Temperature[°C]

Fig. 6 Correlation between high-temperature decomposition temperatures of AP and burning rates of propellants

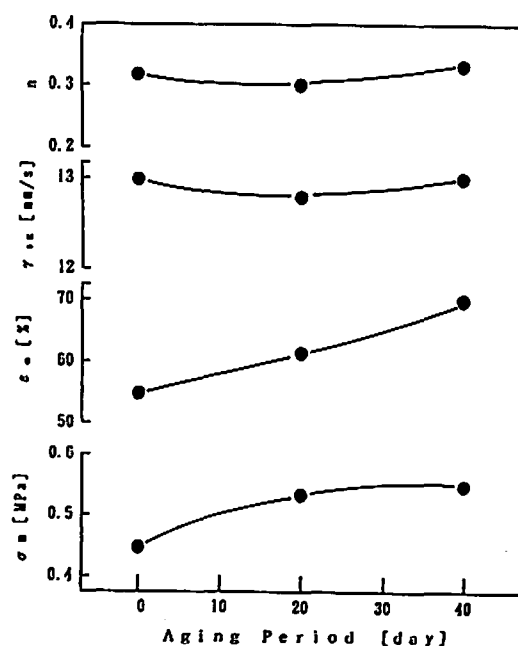


Fig. 7 Effects of aging BEEP on burning and mechanical properties of propellants

300℃でのAPの低温発熱分解温度や、同じく約350～400℃のポリブタジエン系バインダーの分解温度より低温域で分解を開始すること、さらにはHTPB/AP系推進薬でのフェロセン誘導体の触媒作用機構について桑原は、気相での比率が少ないとしていること¹³⁾からも、BEFPの触媒作用についての上記の推察が妥当であることを示している。

一方Fig. 6は、Fig. 4におけるAPの高温分解ピーク

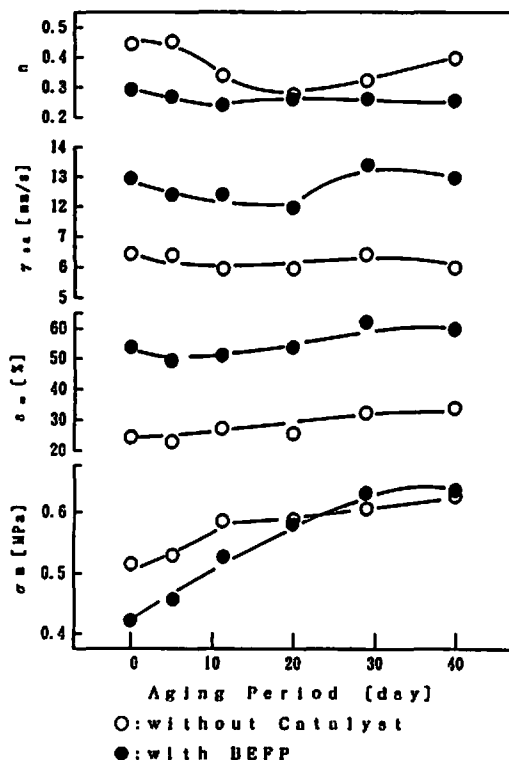


Fig. 8 Aging properties of propellants with BEEP

温度と、推進薬の燃焼速度の相関を示したものである。ピーク温度が低温になるほど燃焼速度が高くなっており、APの高温分解温度が推進薬の燃焼速度に関係するという、筆者らの推察¹⁶⁾とも一致している。

3.3 BEFPの老化特性

60℃で長期間放置したBEFPで推進薬を製造し、放置時間と燃焼速度の関係からBEFPの老化特性を評価した。Fig. 7にその結果を示す。40日間定温放置したBEFPを用いても、推進薬の燃焼速度および圧力指数に変化は見られず、BEFPが熱安定性に優れていることが確認された。

Fig. 8はBEFPを外割りで3%添加した推進薬を、60℃で加速老化したときの燃焼速度の変化を、触媒無添加の組成物と比較したものである。BEFP添加推進薬は、40日間老化しても燃焼速度には何ら変化は認められない。

また同時に推進薬の機械的強度の最大応力(σ_m)と、このときの伸び率(ε_m)の変化も測定したが、推進薬の硬化特性や機械的強度に対するBEFPの影響は見られなかった。

3.4 液状触媒の有効添加限界

触媒液体であることの利点として、推進薬に添加できる細粒APの量が増すこと、バインダー量を減らせ

Table 3 Correlation of amount of liquid catalyst and processability or burning rate of propellants

Propellant composition			Performance of propellants		
Binder[wt%]	di-nBF[wt%]	Fe ₂ O ₃ [wt%]	r _{5K} [mm/s]	n	Processability
16	3.5	—	22.0	0.269	GOOD
14	5.5	—	24.7	0.303	GOOD
12	7.5	—	25.9	0.262	VISCOUS
16	—	3.5	21.1	0.520	VISCOUS

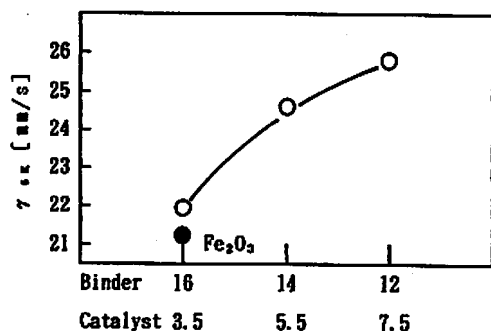


Fig. 9 Correlation between binder(catalyst) content and burning rate of propellant

ることから、推進薬の比推力が低下しないことがある。Table 3は重量比でAPF70.5%, 平均粒径 $7\mu\text{m}$ の球状A110%の粉体系の推進薬において、バインダー量に液状触媒のdi-nBFを加えた液状成分が19.5%の組成物で、di-nBFの量を変化したときの、燃焼圧力5MPaでの燃焼速度 (r_{5K}) と定性的な製造性の評価を行った結果である。比較のために行った酸化鉄を用いた組成では、バインダー量16%が製造上限界と見られるのに対し、di-nBFでは12%までバインダー量を減少できる。

またFig. 9にこのときのバインダー量 (従ってdi-nBFの量) と推進薬の燃焼速度の関係を示した。di-nBFの添加量が5.5%から7.5%に増加しても燃焼速度の増加率は低くなる。5.5%程度がスラリー粘度の低下や燃焼速度増加に対する、液状触媒の有効添加限界と考えられる。

4. 結 論

コンボジット系推進薬の高燃焼速度化触媒として、燃焼速度ばかりでなく固体の触媒に比べ推進薬の製造性に対しても効果がある液状のフェロセン誘導体の特性ならびに燃焼速度への効果を評価した。2,2-Bis(Ethyl Ferrocenyl) Propane (BEFP)を始め、液状のフェロセン誘導体は、酸化鉄と同等以上の触媒効果があることが確認されたほか、以下に述べる知見が得られた。

- (1) フェロセン誘導体は、ジシクロペンタジエン環の両端にアルキル基を配位するか、またはジシクロペンタジエン環を2対有し、対称環にアルキル基を有するものが、蒸気圧が低く熱安定性があり、触媒として有効である。前者にはジノルマルブチルフェロセンが、後者にはBEFPがある。
- (2) 過塩素酸アンモニウム (AP)の熱分解にたいし、フェロセン誘導体は酸化鉄同様APの高温分解温度を低温側にシフトする効果がある。しかしながら、この効果には圧力依存性がなく、酸化鉄触媒には圧力依存性があることから、フェロセン誘導体の触媒作用が固相反応を支配することが推察される。
- (3) フェロセン誘導体を添加した推進薬の、燃焼速度の圧力指数が低下することなどから、この触媒の気相での効果が小さいことが考えられる。
- (4) フェロセン誘導体の中では、BEFPがもっとも熱的に安定でしかも触媒効果も高い。他のフェロセン誘導体は、触媒効果はBEFPとほぼ同等であるものの、揮発性があり実用的でない。di-nBFは60℃では経時変化を示さないが、分解温度がBEFPに比べ低く、熱安定性に劣る。
- (5) BEFPを添加したHTPB系推進薬の硬化特性や機械的強度は、BEFPの添加の影響を受けず、また老化性も良好である。

文 献

- 1) K. Shirota, D. Fukuma, H. Okamoto, M. Noguchi, Proceedings of The 12th International Symposium on Space Technology and Science, 475 (1977)
- 2) 大弓義夫, 辻角信男, 大村 績, 原田忠昌, 安星道宏, 工業火薬, 42, 144 (1981)
- 3) C. W. Fong and B. L. Hamshere, Combustion and Flame, 65, 71 (1986)
- 4) 萩原 豊, 伴木政士, 川村和郎, 伊東 威, 工業火薬, 49, 119 (1988)
- 5) 川村和郎, 工業火薬, 50, 415 (1989)
- 6) 萩原 豊, 市川敏夫, 鈴木正大, 甲賀 誠, 工業

- 火薬, 52, 396 (1991)
- 7) A. Langlet, R. Sanden and H. Ostmark, 22nd International Annual Conference of ICT 1991, 52-1 (1991)
 - 8) 甲賀 誠, 鈴木正大, 荻原 豊, 工業火薬, 53, 285 (1992)
 - 9) S. Krishnan and R. Jeenu, J. Propulsion and Power, 8, (4), 748 (1992)
 - 10) 荻原 豊, 工業火薬, 50, 431 (1989)
 - 11) 甲賀 誠, 鈴木正大, 荻原 豊, 工業火薬, 53, 295 (1992)
 - 12) S. m. Vuga, Propellants, Explosives, Pyrotechnics, 16, 293 (1991)
 - 13) 桑原卓雄, 工業火薬, 47, 61 (1986)
 - 14) R. Fitzgerald and R. B. Steele, AFRPL-TR-72-114 (1972)
 - 15) 加藤一成, 山本昭飛己, 鈴木直久, 福田孝明, 工業火薬, 44, 352 (1983)
 - 16) T. Nagaoka, K. Shirota, D. Fukuma and H. Okamoto, Proceedings of The 10th International Symposium on Space Technology and Science, 201 (1973)

High burning rate composite propellants composed of ferrocene derivative catalysts and VFAP (I)

by Daizo FUKUMA*, Shigefumi MIYAZAKI*
and Hisao OKAMOTO*

The effect of burning rate accelerative factors for HTPB composite propellants was investigated with respect to the liquid ferrocene derivative catalysts and very fine ammonium perchlorate (VFAP).

As the first report on these investigations, catalytic effect of the ferrocene derivatives was summarized. Five of the ferrocene derivatives were evaluated on thermal stability, effect on the thermal decomposition property of ammonium perchlorate and HTPB propellant, burning rate accelerative effect and relation to the processability of propellant.

It was found that 2, 2bis(ethyl ferroceny1) propane (BEFP) had the best catalytic effect on the burning rate acceleration and thermal stability.

Ferrocene derivatives lowered the high temperature decomposition temperature as well as iron oxide but the effect was not affected by pressure condition. Moreover, the ferrocene derivative catalysts had effects not only on the burning rate acceleration but also on the reduction of the pressure index of propellant.

(*Aerospace Division, Nissan Motor Co., LTD., 3-5-1 Momoi,
Suginami-ku Tokyo 167, Japan)