

熱可塑性樹脂の宇宙輸送推進系への応用

堤明正(総研大・院)

和田豊(秋田大)

加藤信治(型善)

宮川清(IHI エアロスペース)

長谷川宏(日油)

堀恵一(JAXA/ISAS)

1. 初めに

宇宙輸送技術分野においても「低コスト化」は重要な課題であり、推進薬も例外ではない。それを目指して今日までに様々な試みがなされてきたが、包括的な解決策はいまだ示されていない。

現在の一般的なコンポジット推進薬は過塩素酸アンモニウム(AP)、アルミニウム(Al)、および末端水酸基ポリブタジエン(HTPB)から成り、それらはイソシアネート系硬化剤により硬化される。この硬化過程は不可逆なウレタン反応によるものであるためにやり直しがきかず、製造工程は厳密に管理されている。このことは固体ロケットモータ製造費を高止まりさせる一つの要因となっている。

我々はコンポジット推進薬のバインダに低融点熱可塑性樹脂(Low melting point Thermoplastic, LT)を用いることを提案している。それにより化学反応によらずに推進薬を硬化・製造することが可能になり、製造工程の厳密さが緩和される。ひいては製造コストが低減される。

LTを用いた推進薬(Low melting point Thermoplastic Propellant, LTP)は比較的小規模な設備で製造可能である。また、事前に小ピースのLTPを製造し貯蔵しておくなど、LTPの製造スケジュールはロケット打上げ計画とは独立して管理することが可能である。

これまでの熱可塑性樹脂を用いた推進薬の研究からは、推進薬に求められる燃焼速度特性および機械的特性の両方を満足する熱可塑性樹脂を見出すことができなかった[1, 2]。今回、(株)型善製のLTを用いて推進薬を製作し、両特性に関して良好な結果が得

られた。また、同LTをハイブリッドロケットモータの固体燃料として用いたところ、良好な結果が得られた。

2. 樹脂サンプルおよび特性評価方法

ノーパンクタイヤの充填剤として開発されたオリジナルの型善LT[3]は融点が120°C程度であるが、本研究では融点が80°C程度であるLTを新規に開発し、推進薬のバインダに用いた。LTはパラフィンオイル、スチレン樹脂、キシレン樹脂、およびステアリン酸などから成る。本研究で用いた5種類のLTサンプルの組成を表1に、製作したLTPの組成を表2に、LT-1を図1にそれぞれ示す。LT-5は接着性の評価にのみ使用した。5種類のLTの外観はほぼ同一である。



図1 LT-1

LTP-AはLTP-Bよりもバインダ比率が高く製作が容易であり、LTP-Bの組成は実際のコンポジット推進薬のそれに近い。まずLT-1からLT-4を用いて4種類のLTP-Aを製作し、製作性および燃焼速度特性の観点から最適なLTを選定した。次にそのLTを用いてLTP-Bを製作し、燃焼速度特性を評価した。機械的特性とLT比率の関係性を評価するために、LTP-AおよびLTP-Bの両方を用いて単軸引張試験

表1 LT 組成(単位:wt%)

	パラフィンオイル	スチレン樹脂	キシレン樹脂	ステアリン酸
LT-1	81.4	9.5	9.1	0
LT-2	77.8	9.1	8.7	4.3
LT-3	77.8	9.1	13.0	0
LT-4	74.6	8.7	12.5	4.2
LT-5	49.4	6.2	31.3	13.1

表2 LTP 組成(単位:wt%)

	LT	Al	AP
LTP-A	20	15	65
LTP-B	15	20	65

を行った。APは粒径 400 μ m、200 μ m、および 50 μ m のトリモーダル配合である。さらに LT-4 および LT-5 を用いて EPDM-プライマ-LT 間の接着性を評価した。ポリオレフィン系、シリコン樹脂系、およびフェノール樹脂系の 3 種類のプライマを使用した。

線燃焼速度は窒素ガスで加圧したチムニ型ストランドバーナにより測定した。試験条件は圧力範囲 1-7MPa、サンプル初期温度 20 $^{\circ}$ C である。短軸引張試験には物懇型の LTP を用いた。試験条件は引張速度毎分 500mm、サンプル温度 20 $^{\circ}$ C である。結果の評価方法は火薬学規格[4]によった。接着性評価試験の引張速度は毎分 1000mm である。試験片を図 2 に示す。

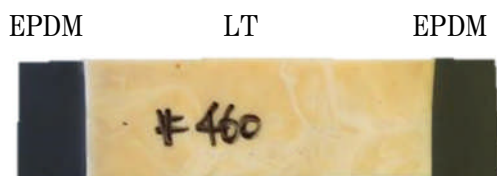


図2 接着性評価試験片

3. 特性評価の結果および考察

3.1 製作性

4 種類の LT を使用して LTP-A を製作した。LT-1 を使用した LTP-A を図3に示す。4種類の LTP-A の外観はほぼ同一である。LT の融点は80 $^{\circ}$ C程度であ

るが、Al および AP との混合攪拌性、また脱泡性も考慮し、90 $^{\circ}$ C に加温して捏和した。4種類の中では LT-1 を用いた LTP-A が最も容易に製作可能であった。これは、LT-1 のパラフィンオイルの比率が他の LT のそれよりも高いことが理由ではないかと思われる。4 種類の LTP-A は全て均質で気泡の混入は認められなかった。



図3 LT-1 を使用した LTP-A

3.2 線燃焼速度特性

4 種類の LT による LTP-A の線燃焼速度を圧力指数とともに図4に示す。これはロケット推進薬として極めて中庸であり、小径の観測ロケット用推進薬に要求される燃焼速度特性を満足するものである。前述の製作性もふまえ、今回用いた LT のの中では LT-1 を最適なサンプルとし、LT-1 を用いて LTP-B を製作した。LTP-B は LTP-A よりもバインダの比率が低く製作性に劣るため、95 $^{\circ}$ C に加温して捏和した。LTP-B の外観は図3 とほぼ同一である。LT-1 による LTP-B の線燃焼速度を圧力指数とともに図5に示す。

LTP-B の線燃焼速度特性も中庸なものであり、圧力指数は0.43から0.33へと改善された。これは、低圧領域において線燃焼速度が増大したためであり、その要因はLTの比率が小さいことであると推測される。LT比率の小さいLTP-Bではバインダ溶融層が薄くなり、AP燃焼による発熱量がLTP-Aのそれよりも大きいと思われる。その結果、線燃焼速度が増大したと推測される。

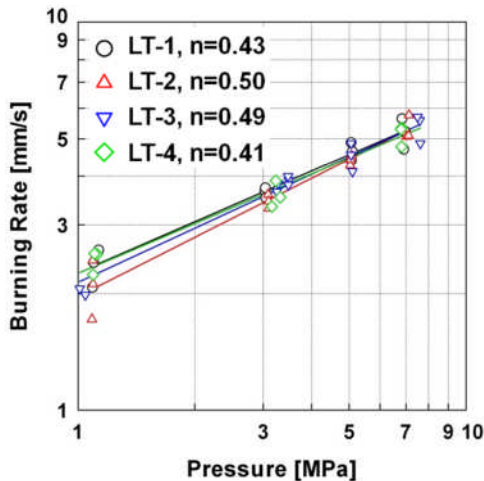


図4 LTP-Aの線燃焼速度

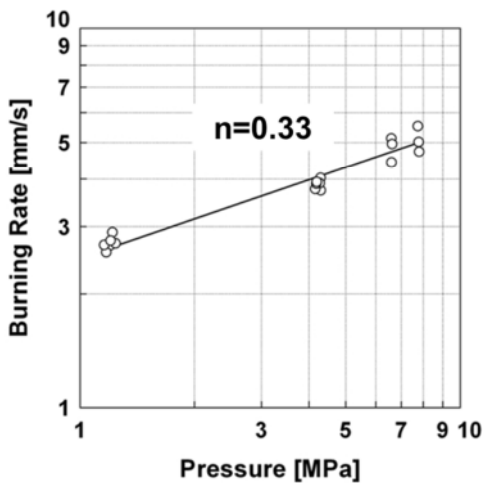


図5 LTP-Bの線燃焼速度

3.3 燃焼様態

LTP-Bとほぼ同様の組成であるHTPB系コンポジット推進薬の燃焼様態を図6aに、LTP-Bのそれを図6bにそれぞれ示す。HTPB系推進薬の燃焼ではAl凝集塊の発光は極めて強いが、LTP-Bのそれは弱い。またLTPにおいてはAl凝集塊の発達それ自体が低



図6a



図6b

HTPB系推進薬およびLTPの燃焼様態

調である。これは、LTPのバインダ溶融層がHTPBのそれよりも厚いことによるものと思われる。

3.3 強度評価

LT-1を用いて、LTP-AおよびLTP-Bを対象に引張強度を評価した。応力-ひずみ線図を図7に、機械的特性を表8にそれぞれ示す。伸びの観点からはLTP-A、Bともに良好な結果であったが、破壊応力の観点からはHTPB系推進薬と比較して低調であった。これはLTとAPの接着性が不十分であることが原因であると推測される。

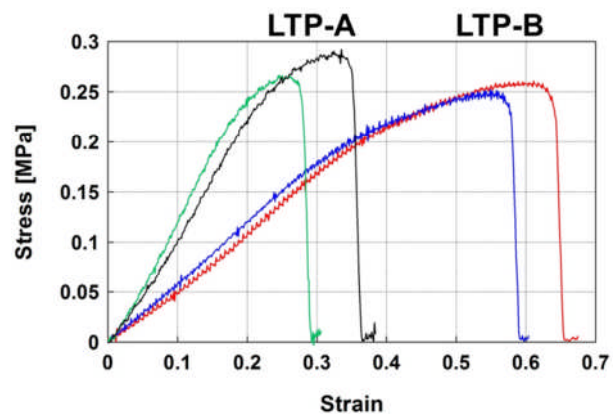


図7 LTPの応力-ひずみ線図

表3 LTPの機械的特性

	最大応力 σ_m , MPa	伸び@ σ_m %	破壊時伸び %
LTP-A	0.27	29.8	31.5
LTP-B	0.25	56.9	63.0

3.4 接着性評価[5]

LT-4 および LT-5 を用いて EPDM-プライマ-LT 間の接着性を評価した。結果を表 4 に、界面破壊の様態を図 8 に、材料破壊の様態を図 9 にそれぞれ示す。LT-5 とポリオレフィン系プライマとの組合せでは EPDM と LT が剥離せずに LT が材料破壊されるに至ったが、それ以外の組合せでは EPDM-LT 界面で剥離・破壊された。これは、ポリオレフィン系プライマに含有されるイソシアネート系成分と LT 中のキシレン樹脂との反応性で説明することができる。ポリオレフィン系プライマには末端に NCO 基を有するイソシアネート(メチレンビス(4, 1-フェニレン)=ジイソシアネート、MDI)が含まれ、LT は末端に OH 基を有するキシレン樹脂を含有する。これらの成分は NCO と OH 間で発生するウレタン反応により縮合する。LT-5 のキシレン樹脂含有率は LT-4 のその約 2.5 倍であり、LT-5 とポリオレフィン系プライマがより強固に接着されたものと推測される。

表 4 接着性評価結果

	LT-4	LT-5
ポリオレフィン系	界面破壊	材料破壊
シリコン樹脂系	界面破壊	界面破壊
フェノール樹脂系	界面破壊	界面破壊



図 8 界面破壊の様態



図 9 材料破壊の様態
(LT-5 およびポリオレフィン系プライマ)

4. ハイブリッドロケット用燃料としての LT[6]

LT は小型ハイブリッドロケットの固体燃料としても有望である。LT-4/GOX 系の燃料後退速度を図 10 に示す。従来型のハイブリッドロケットは燃料後退速度が小さいことが課題点であったが、LT を固体燃料に用いるハイブリッドロケットの燃料後退速度は HTPB/GOX 系のその 3-4 倍程度に達する。これは WAX-GOX 系のそれと同程度である。また、LT/亜酸化窒素系の小型ハイブリッドロケットの飛行試験を実施し、加速度 10-12G 下であっても正常に燃焼が行われることを確認した。飛行試験の様子を図 11 に示す。

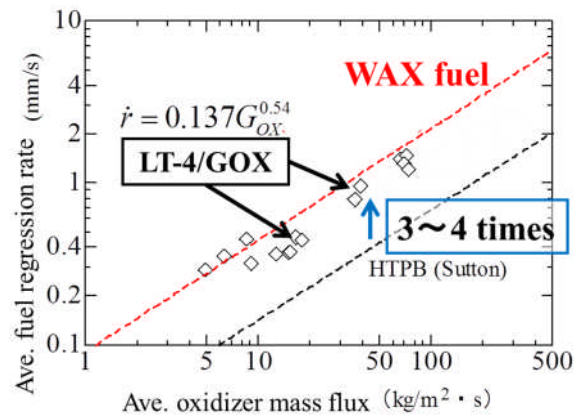


図 10 LT-4/GOX 系の燃料後退速度



図 11 小型ハイブリッドロケット飛行試験の様子

5. まとめ

低コスト化の観点から低融点熱可塑性樹脂(LT)をコンポジット系推進薬のバインダに使用し、線燃焼速度特性および機械的特性を評価した。使用した4種類のLTではパラフィンオイルを81%程度含有しているものがバインダとして最適であった。LTを使用した推進薬の線燃焼速度特性はロケット推進薬として適するものであった。また、LTとEPDMとの接着性を評価し、最適なプライマを見出した。

参考文献

- [1] 低価格固体推進薬の初期検討, 香原健宏 et al., 平成 18 年度宇宙輸送シンポジウム, 2007
- [2] 次世代型固体推進薬の研究-熱可塑性バインダ

とリチウム, 香原健宏 et al., 平成 19 年度宇宙輸送シンポジウム, 2008

[3] タイヤチューブ充填剤用弾性樹脂組成物, 加藤信治 et al., 特開 2007-145923, 2007

[4] 単軸引張計測方法, 火薬学会規格 V(プロペラント計測方法), 30-33

[5] 低融点熱可塑性樹脂燃料の接着性と機械的物性に関する検討, 和田豊 et al., 第 57 回宇宙科学技術連合講演会講演集, 3A07, 2013

[6] Small Rocket Launch Experiment using Low Melting Point Thermoplastic Fuel/N₂O Hybrid Rocket, Yutaka Wada et al., 49th AIAA/ASME/SAE/ASEE Joint Propulsion Conference, AIAA 2013-4050, 2013