

{II. 3. 3}

ポリウレタン～過塩素酸アンモニウム系推進剤 グレインの物理的・機械的性質におよぼす燃料 結合成分および添加剤の影響

山崎 毅 六・岩間 彬・林 実*
岸 和 男*・得猪 治 輔*

Effect of Fuel-Binders Ingredients, and Additives upon the Physico-Mechanical Properties of Polyurethane～Ammonium Perchlorate-Based Propellant Grains

By

Kiroku YAMAZAKI, Akira IWAMA, Minoru HAYASHI, Kazuo KISHI
and Harusuke TOKUI

Abstract: The important propellant grain property associated with the improvement of the combustion instability is the elongation which has a correlation with the fuel-binder network structure. A optimum recipe of equivalence ratio of isocyanate to hydroxyl in starting mixture, R , and fraction of OH from triol, ρ_i , for specifying polyurethane-based propellant formulation was determined and applied to SSR motors using the grains of 100 mm in diameter and 550～2,240 mm in length.

However, it was difficult to obtain sufficient elongation of the grains only with changing these polymer network parameters. The use of some additives was very effective in suppressing the combustion instability as the result of the corresponding increase in the grain elongation.

概 要

固体ロケットモータの燃焼の安定化をはかるためには、グレインの機械的性質、とくに破断伸度の改善が必要であることはひろく知られている。ポリウレタン系混成系推進剤については、プラスチック燃料結合成分の網目構造と関連したパラメータ R と ρ_i を適当な値に選ぶことによって、破断伸度はかなりの程度まで増加させることができるが、まだ十分ではない。そこで、グレインの機械的性質の改良のために添加剤を用いると、飛躍的に伸度が上昇し、不安定燃焼が抑制される。

1. 緒 言

固体ロケットモータにおける最も深刻な問題は、モータの幾何学的形状によって決定され

* ダイセル株式会社

る音響振動数で振動をする燃焼ガスが、燃焼面からエネルギーを受け自らの振幅を増大するとともに、振動エネルギーの一部を燃焼面へフィードバックして燃焼速度を高め、平均燃焼室圧力の急上昇をもたらす駆動力となり、ついにはモータの破壊へも至らしめる異常燃焼である。振動燃焼の発生に対しては、ゴム質の推進剤グレインが強い抵抗性を示すことは、ここ十数年間、ゴム弾性に富む高性能の燃料結合剤が続々と登場したことからうかがえる。すなわち、混成系推進剤の主力は、ポリサルファイドから次第に、破断伸び率がさらに高いポリウレタン、ポリブタジエンへと移ってきた。

ARIS~SSR モータには、低燃焼速度の混成系推進剤が用いられ、その燃料結合成分は3種の原料から合成されるポリウレタンが用いられている。これらの比率によってグレインの機械的性質は強く影響を受ける。ARIS 計画においては、当初、硬化を確実にこなうため、ポリウレタン原料組成は破断伸度の低い領域の配合比を選んだ結果、異常燃焼の発生をしばしば経験した。なぜならば、同一成分からなるグレインは、破断伸度が低いほど硬く、かつもろくなり、音響振動に対するダンピング効果は低下し、またき裂、側面はく離なども起こりやすいからである。径 100mm、長さ約 1,700mm のグレインを用いた 3/4 サイズ・モータの 24 回にわたる初期の地上燃焼試験において、モータの爆発または燃焼圧力に大スパイクの発生をみたのが、9 回にも及んだのは、グレインの物理的・機械的性質に欠陥があったためと考えられる。

そこで、防振効果を上げるために、単軸引張り応力による破断伸度の高いグレインが要請され、この問題をめぐって、次の二つの改善方法が検討された。

その案は、第1がポリウレタンを構成する3成分の混合比を変更する、第2がグレインの物性改良剤を添加する、という内容からなっている。

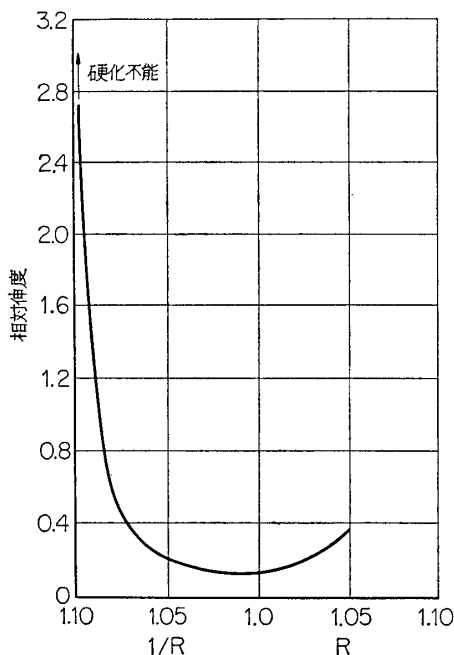
2. 実験方法と結果

2.1. R と ρ_i の影響

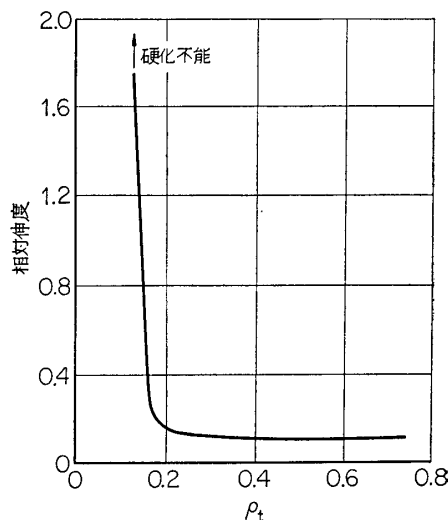
ポリウレタンの原料は、長鎖ポリエーテルジオール、低分子量トリオール、およびイソシアナートからなる。このうち、トリオールは三次元網目構造のエラストマをつくる展開剤の役割を果たす結節点となり、結節点間の長さを決定するのがポリエーテルジオールと3種原料の配合比である。そしてトリオールは、水酸基と縮合して三次元的なひろがりをつくる。

エラストマの機械的性質へ影響を及ぼす最も重要な網目構造パラメータは、出発原料中のイソシアナート基と水酸基の当量比 R と、トリオールの水酸基が全水酸基の中で占める分率 ρ_i である[1]。これらのパラメータとグレインの破断伸度に焦点を合わせて、相互の関係を求めると、第1図および第2図のようになる。いずれも配合比が硬化不能領域に近づくと、伸度が飛躍的に増大することがわかる。したがって破断伸度を重視すれば、硬化可能なぎりぎりの線で R と ρ_i を決めたいところであるが、一面、もしこのような R と ρ_i を選ぶと、グレインが硬化不良を起こす危険性が高まる点に注意すべきである。特に、ポリウレタン推進剤グレインの原料受入れと製造管理に、ゆきとどいた配慮が要求される理由はここにある。

たとえば、水酸基価、イソシアナート基価、過塩素酸アンモニウムの含有水分などの規制、作業環境の調整などが満足に行なわれない限り、ポリウレタン推進剤グレインの品質は大幅



第1図 NCO/OH 量論比に対する相対伸度の依存性 $\rho_t=0.255$

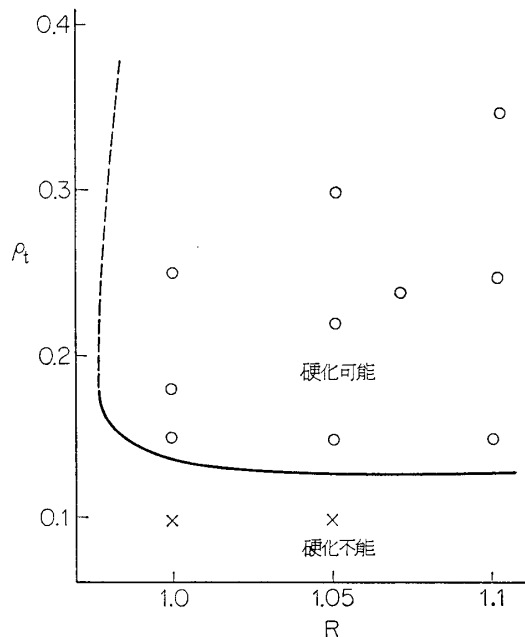


第2図 架橋密度に対する相対伸度の依存性 $R=1.0$

にばらつくことは避けられない。

あらたに推進剤グレインに適した R と ρ_t を決定するために、まず実験室で R と ρ_t を種々変えて、ポリウレタンエラストマの硬化試験を行ない、第3図に示すような硬化領域を決定した。この中からモータへ適用する推進剤グレインの候補として、処方 No. 5 ($R=1.05$, $\rho_t=0.13$) と処方 No. 2 ($R=1.05$, $\rho_t=0.16$) を選び、実機モータの製造条件に合わせて、第1表に示すように3バッチのポリウレタン～過塩素酸アンモニウム系推進剤グレインが試作された。その組成は、ポリウレタン25部、過塩素酸アンモニウム75部、アルミニウム粉7部と燃焼触媒2.5部(記号Y-2)からなる。

1バッチから、SSR 3/4 実機モータ1本と同寸法の裸推進剤1本、計2本が得られる。前者の製造には、燃焼筒に厚さ2mmの耐熱ライナと約1mmのレストリクタ層が施され、推進剤ドウはその中へ直接注填、硬化される。注型と硬化作業のとき、燃焼筒はノズル側を上にして垂直に立てる。その理由は、酸化成分の粗粒分と金属粉が沈降して、相対的に下部の線燃焼速度が高くなることを懸念したからで



第3図 ポリウレタンの硬化領域

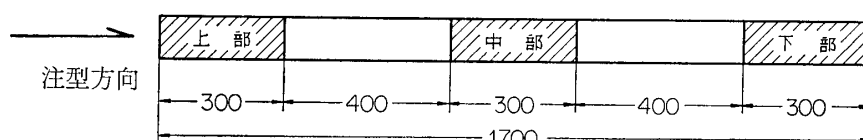
第1表 試作推進剤グレインの燃料結合成分

バッチ番号	ポリウレタン処方番号	R	ρ_i	備 考
A(イ)-1	No. 5	1.05	0.13	裸推進剤グレイン1本, 燃焼筒注型1本
A(イ)-2	No. 5	1.05	0.13	裸推進剤グレイン1本, 燃焼筒注型1本
A(イ)-3	No. 2	1.05	0.16	裸推進剤グレイン1本

ある。すなわち、ノズル側は侵食燃焼のために、見かけの線燃焼速度はどうしても高くなるので、ウェブの後退速度をなるべく均一にしたいという希望を表わしている。

裸推進剤グレインに対しては、引張り破断伸度と強度、圧縮弾性率、硬度、比重、線燃焼速度の測定、ミゼットモータ燃焼試験、およびX線非破壊検査の7項目の試験が行なわれた。燃焼筒に注填したグレインは、側面レストリクタとの接着性の検討とX線検査が実施された。

試験片の採取位置は第4図に示すとおりで、試験片の寸法、数、試験機および試験方法については、植村[2]、山崎[3]、および岩間の報告[4]に述べてあるので、ここでは省略する。



第4図 試験片採取位置

第2表は、3バッチの推進剤グレインの物理的・機械的性質の測定結果を、試料採取位置を分けて示したものである。いずれも採取位置によって多少のばらつきがみられるが、それにも増して No. 5 のバッチ間のばらつきは大きい。No. 5 は R と ρ_i が硬化不能領域に近く、よほど原料と製造管理に注意しないと物性が定着しないことを裏書きしている。しかも A(イ)-1 バッチの中で、燃焼筒へ注型したグレインは、硬化後の検査で側面レストリクタ(燃料結合剤成分と同種の $R=1.10$, $\rho_i=0.25$ のポリウレタン)との接着性も不良であった。

第2表 試作グレインの物理的・機械的性質

バッチ番号	R	ρ_i	試験片採取位置	引張り強さ (kg/cm ²)	破断伸度 (%)	圧縮弾性率 (kg/cm ²)	比重	硬度
A(イ)-1	1.05	0.13	上	7.87	79.5	122.7	1.672	63
			中	8.67	136.0	132.0	1.671	66
			下	8.67	39.5	119.1	1.671	67
A(イ)-2	1.05	0.13	上	8.58	360.5	109.7	1.656	61
			中	8.83	333.0	106.2	1.656	63
			下	9.01	322.1	110.4	1.656	66
A(イ)-3	1.05	0.16	上	8.02	194.4	100.8	1.662	58
			中	7.74	220.5	109.9	1.662	66
			下	8.32	167.4	118.4	1.663	64
ARIS-LW17, 18	1.10	0.23		14.6	11.9	124.7	1.670	80

これに対し No. 2 は、比較的、機械的性質の再現性がよく、製造条件も緩和される。しかし、破断伸度は元来 No. 5 より劣るはずである。

第 2 表から得られる重要事項を次に列記する。

(1) 引張り破断伸度が大きくなると、ほぼ直線関係で圧縮弾性率は低下する (第 7 図参照)。

(2) 圧縮弾性率と引張り強さは、グレインの硬度が高いものほど高くなる。また逆に、破断伸度は、硬度が高いものほど小さくなる。

(3) 破断伸度は各バッチとも、上部から下部へいくにしたがって、A(イ)-1 バッチの中部を除き、低下する。一方、比重、硬度および圧縮弾性率は増加している。

この原因は酸化剤粗粒子と金属粉の沈降によるものと考えられる。

裸推進剤グレインと、燃焼筒へ注型したグレインの X 線検査の結果、A(イ)-1 バッチは双方とも、中部に小気泡または不純物の存在が認められた。第 2 表に示すように、この付近の破断伸度と圧縮弾性率に異常が認められたのは、これらが原因となっていると思われる。不純物は、混合操作の不良のため固体粒子と混合せずに残った燃料結合成分であることが多い。

ボンベ法による線燃焼速度の測定は、この種の低燃速型推進剤の棒状試料が高圧において立消えを起こす性質をもつので、ほとんど不可能である[5]。わずかに、雰囲気圧力 25 kg/cm² において次のデータが得られたのみである。

上 部	2.55 mm/sec
中 部	2.74 mm/sec
下 部	2.83 mm/sec

これも先述のように固体粒子の沈降の影響を受けて、幾分、下部の方が線燃焼速度は高い。もちろん、ミゼットモータによれば線燃焼速度は高圧でも求められる (第 3 表)。

第 3 表 ミゼットモータ燃焼試験による線燃焼速度の測定値

バッチ番号	制約係数	平均燃焼圧力 (kg/cm ²)	線燃焼速度 (mm/sec)
A(イ)-1	628	46.7	3.10
A(イ)-2	748	55.2	3.23

2. 2. 物性改良剤 KD-800 と KD-1000 の影響

KD-800 と KD-1000 は、推進剤ドウの混合効率、注型性の向上などグレイン製造に関する作業性と、グレイン自身の破断伸度、低温性を改善する二つの役割を担っている。固体推進剤の機械的性質のあり方についての議論は別にして、これらは、圧縮弾性率と硬度の低下を伴うとはいえ、破断伸度の増加に多大の寄与をし、燃焼安定性を高める。

大型ロケットになれば、グレインにかかる荷重が大きくなるため、グレインのクリープ現象やマトリックスの破壊が問題となる可能性もあるが、少なくとも、小型ロケットでは、あ

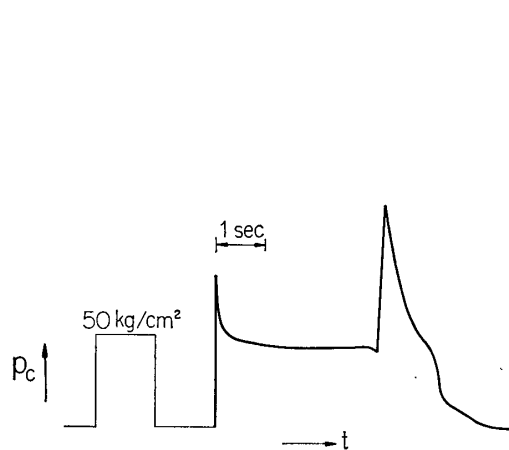
まり圧縮強度や硬度の低下に注意しなくてもよさそうである。

第4表は、KD-800 と、さらに KD-1000 を加えたときの、グレイン破断伸度と圧縮弾性率を比較している。KD-800 によって破断伸度は著しく増加するのに、圧縮弾性率はそれほど低下していないのが目立つ。これに対し KD-1000 は、伸度の向上への貢献度は KD-800

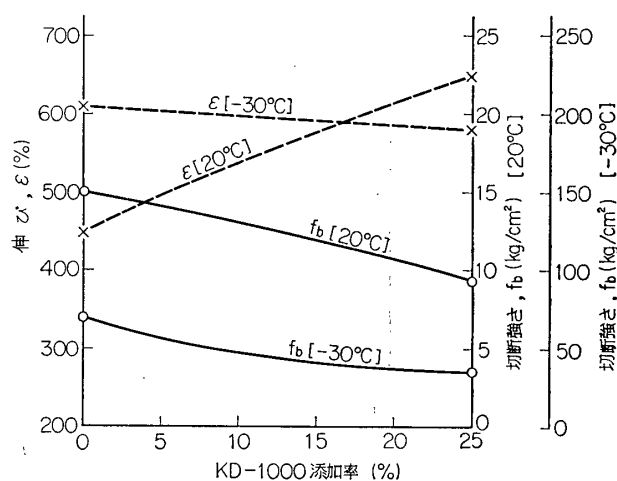
第4表 グレインの機械的性質におよぼす KD-800 および KD-1000 の影響

グレイン番	R	ρ_t	KD-800	KD-1000	引張り強さ (kg/cm ²)	伸度 (%)	圧縮弾性率 (kg/cm ²)
A	1.05	0.23	0.4部	—	6.7~7.8	311~395	110~119
B	1.05	0.23	0.4	0.5部	4.6~5.3	219~291	82.0~87.7
C	1.05	0.16	0.4	—	4.7~5.5	431~518	82.9~94.9
D	1.05	0.16	0.4	0.5	4.3~4.7	358~390	68.2~74.4
E	1.05	0.16	—	0.5	10.9~12.1	36.3~65.0	120.4~139.4

よりも薄い、後述するように低温性の改善に役立っている。KD-800 は、固体粒子と結合剤との接着性を低下させ、降伏点を下げる性質をもつといわれている。A-15 薄肉実機モータは、第4表の組成Aのポリウレタンを燃料結合成分としているが、モータのX線写真を観察すると、自由流路の谷から径方向に放射状の応力集中面が見出された。またこのモータは地上燃焼実験において、第5図に示すように tail-off において燃焼圧力にスパイクを生じた。このようなグレイン内部の応力集中面の存在が、異常燃焼の発生と直接関係をもっているかどうかは明らかではないが、KD-800 を含まぬそれ以前のグレインにはみられなかった現象であり、注目に値する。



第5図 A-15 モータの燃焼圧力-時間曲線



第6図 ポリウレタン弾性体の機械的性質におよぼす KD-1000 の影響 (R=1.05, $\rho_t=0.16$)

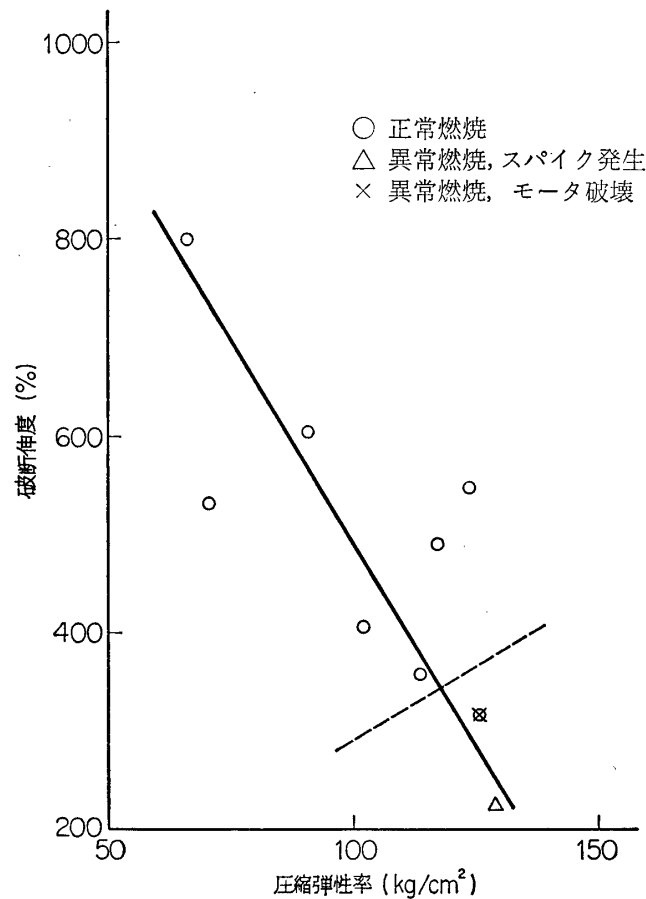
第6図は KD-1000 添加量が、破断伸度と圧縮弾性率におよぼす影響を示している。このポリウレタンの機械的性質は、破断伸度は温度が低下すると減少するが、 $-20\sim-30^\circ\text{C}$ 付近で急上昇して最大値をもつことで特長づけられる[5]。KD-1000 は $0\sim30^\circ\text{C}$ の温度領域に

おける伸度の低下を防ぎ，エラストマのガラス転移点を下げて，低温性を改善する。

3. 結 び

ポリウレタンの破断伸度におよぼす R と ρ_i の役割は非常に重要であることは，第 1 図および第 2 図からも十分納得されよう。処方 No. 5 ($R=1.05$, $\rho_i=0.13$) は，破断伸度の点からいって処方 No. 2 ($R=1.05$, $\rho_i=0.16$) よりもすぐれているけれども，品質管理が困難であるし，また物性改良剤の添加によって，破断伸度を十分高くすることが可能であるから，無理に No. 5 を採用する必要はないと考えられる。No. 2 ポリウレタンは，ARIS 計画後期，A(ロ)，A(ハ) および B 計画を通じて採用された。

もちろん，破断伸度は No. 2 処方では不十分であることは，第 7 図に示す異常燃焼の発生と機械的性質との相関からもわかるであろう。この不足分は，KD-800 と KD-1000 の添加



第 7 図 グレインの機械的性質と燃焼安定性との相関

によって補なわれ，SSR A-16 薄肉実機 1/1 モータから，第 3 表の D 組成のポリウレタンが採用され，打上げ機の推進剤にも使用された。

すなわち，ポリウレタン ($R=1.05$, $\rho_i=0.16$) 25 部，過塩素酸アンモニウム 75 部，アルミニウム粉 7 部，燃焼触媒 2.5 部，KD-800 0.4 部と KD-1000 0.5 部が最終決定組成と

なったのである。

1966 年 6 月 3 日 材料部

参 考 文 献

- [1] H. E. Marsh Jr.: Ind. Eng. Chem., **52**, 9, pp. 768~771 (1960)
- [2] 植村, 林, 阿部: ポリウレタン固体推進剤の力学的物性について, 本特集号. [II.3.7]
- [3] 山崎, 岩間, 林, 岸: 直填方式によるポリウレタン~過塩素酸アンモニウム系混成推進剤グレインの製造, 本特集号[II.3.1]
- [4] 岩間, 青柳, 祖父江, 山崎, 林: 固体推進剤の基本的性能の計算と, 物性および燃焼性の測定法について, 本特集号[II.3.6]
- [5] 山崎毅六, 岩間彬, 青柳鐘一郎, 祖父江照雄, 林 実, 岸和男: 航研集報, **3**, 6(A), pp. 381~389 (1963)