

ポリウレタン系低燃焼速度固体推進剤

山 崎 毅 六
岩 間 彬
青 柳 鐘 一 郎
祖 父 江 照 雄
林 実*
岸 和 男*

Polyurethane-Ammonium Perchlorate Base Propellants having High Specific Impulse and Extremely Slow Burning Rate

By

Kiroku YAMAZAKI, Akira IWAMA, Shoichiro AOYAGI,
Teruo SOFUE, Minoru HAYASHI* and Kazuo KISHI*

Abstract: In order to extend available period of thrust generation for the high performance rockets, modified polyurethane-NH₄ClO₄ base propellants are developed.

The main compositions are 22-25 parts of polyurethane and 75-78 parts of NH₄ClO₄, including necessary quantity of additives. The compositions are proved to have easier processing and casting characteristics.

The grains cured at comparatively low temperature show satisfactory mechanical properties in elongation, strength, coefficient of expansion and adhesive ability, in spite of containing high percentage solid fillers.

These propellants stand comparison with polybutadiene base propellants in performance potential and rubbery behaviours even in low temperature range. The linear burning rate and the maximum available specific impulse which are derived from measured pressures and durations of combustion with the sides burning rocket motor loaded with 600 gr. grain are not more than 3 mm/sec and more than 240 kg/kg/sec at 70 kg/cm² abs. combustion pressure, respectively.

The sensitivity of burning rate with combustion pressure is less than the case of the propellants which contain polysulfide or polyester as fuel binder.

* 大日本セルロイド株式会社, 中央研究所

概 要

高比推力をもち、かつ有効燃焼時間の長い、低燃焼速度ポリウレタン \sim NH₄ClO₄を主成分とする推進剤を開発した。その組成はポリウレタン 22~25 部, NH₄ClO₄ 75~78 部および必要量の添加剤を含んでいる。この推進剤はねつ和、注型などの作業性、伸び、引張り切断強度、膨張率、接着性などの機械性質においてすぐれているとともに、比推力ならびに低温における機械性質もポリブタジエン系推進剤に劣っていない。線燃焼速度は 3 mm/sec (@ 70 kg/cm² abs) 以下で、NH₄ClO₄ を酸化主成分とする推進剤では最も低いものであり、同じ条件において比推力は 240 sec 以上を示している。

1. 緒 言

推進剤の性能は直接的には比推力などの値によって表わされるが、飛しょう体の要求するその他さまざまな性質をあわせそなえることが必要である。燃焼速度に対する要望事項を考えると、内面燃焼方式には比較的低いものが、また端面燃焼方式にはふつうの推進剤よりもずっと高い推進剤が望ましい。ここに述べる推進剤は特に前者の用途に適したものである。

一般に内面燃焼の固体推進剤ロケットでは低燃焼速度になるほど燃焼室の長さに対する直径の比 (L/D) を大きくとることができ、したがって推進剤量の全重量に対する比も増加させることが可能である。また、フリーポートとノズル首部との断面積の比 (K_F) を一定とすれば、低燃焼速度になるほど前者の面積を相対的に小さくしても、燃焼面積とノズル首部断面積 (K_N) との比は大きくとれるので、同一燃焼室容積に装填可能な推進剤量はますます増加できる。また、地上より打上げる場合に大気層の濃密なところを高速で通過するほど抵抗は大きくなるので、その付近は比較的低速度で過ぎ稀薄大気圏に入ったところでも有効推力が出せれば、それだけ到達高度を稼げるはずである。もし、力積が一定であれば、到達高度が最大となる燃焼秒時が存在する。これより導びかれる固体推進剤の燃焼速度に対する要求値はふつう使用されている過塩素酸塩系化合物を酸化成分とする推進剤のそれよりもずっと小さい。

しかし、硝酸アンモニウムを酸化成分とする混成系推進剤では、1.7~3 mm/sec 程度の低い線燃焼速度をもっているが、比推力が低く、しかも燃料成分に対し大量を混和しなければならぬので注型に適した粘度が保たれないという欠点がある。過塩素酸アンモニウム系推進剤においてここに述べるものと同程度の燃焼速度のものは殆んど発表されていない現状で、過塩素酸の一部に硝酸グアニジンなどを置換した特許などがあるけれども比推力は著しく低い [1]。

内面燃焼方式ロケットにおいては $I_t \propto C_F^\circ P_c / r_B$ の関係が成立つ [2]。ここに I_t = 力積, C_F° = 特性推力係数, P_c = 燃焼室圧力, r_B = 線燃焼速度である。 C_F° は圧力とともに増加する関数で、 I_t は P_c / r_B が大きいほど高い値をとり、比推力そのものはこの式に入っていない。もちろん P_c / r_B は比推力の高い推進剤になるほど大きくなるが、 r_B の小さく I_t が小さい場合には前述のように L/D を大きくとることによって、高めることができる。

この研究はまず過塩素酸塩および添加物の粉体を相当量含んでも、注型可能な流動性をもつ結合剤を求め、さらに比推力が高く、しかも燃焼速度の低い推進剤が得られる組成につい

て行なわれた。

2. 実験および実験結果

2.1. 推進剤の製造

推進剤の処方表は表1に示すように過塩素酸アンモニウム 75~78部を含み、必要量の添加物を含む A, B, C, D, E および F 処方の6種について実験室規模の推進剤を試製し、機械性質の測定と燃焼実験を行なった。過塩素酸アンモニウムは予め十分に注型流動性が保たれるよう粒度分布を調整した。

表1. ポリウレタン系推進剤の処方 (重量部)

| | A | B | C | D | E | F |
|------------|----|----|----|----|------|----|
| ポリウレタン | 25 | 25 | 22 | 25 | 23.5 | 25 |
| 過塩素酸アンモニウム | 75 | 75 | 78 | 75 | 76.5 | 75 |

2.2. 推進剤の機械的性質

図1は断面が10×5mmの長方形の棒状試料(試料番号B)について-50°C~+100°Cの温度範囲における引張り強度および伸度の測定結果である。Landel [3] らはポリウレタン

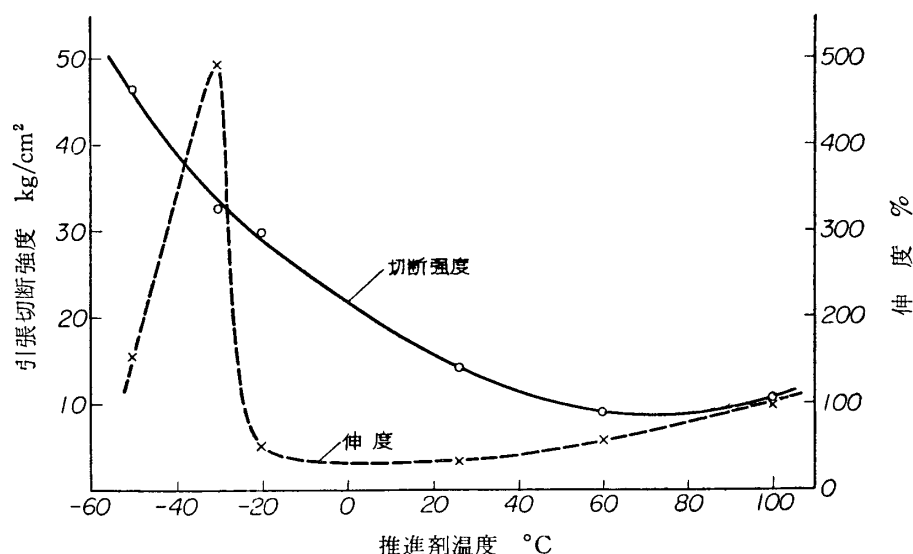


図1. 推進剤温度と引張切断強度および伸度との関係

弾性体の伸度が二次転移点より20°C高い温度で最大となることを報告しているが、このような酸化成分を配合した推進剤についても同じ結果となった。また測定した試料の低温における機械的性質はポリブタジェン系推進剤[4]のそれと比較しても劣っていない。

図2は10mmφ×10mmLの試料につき圧縮強度および圧縮弾性率の温度による変化を計測した結果である。図3は推進剤および結合剤の比容積温度変化をディラトメータによって求めたものを示す。後者からは、体膨張係数を算出できるが、その結果は結合剤に多量の酸化剤が混入されたため、結合剤自身の値より小さい。また、ほかの推進剤と比較しても膨張

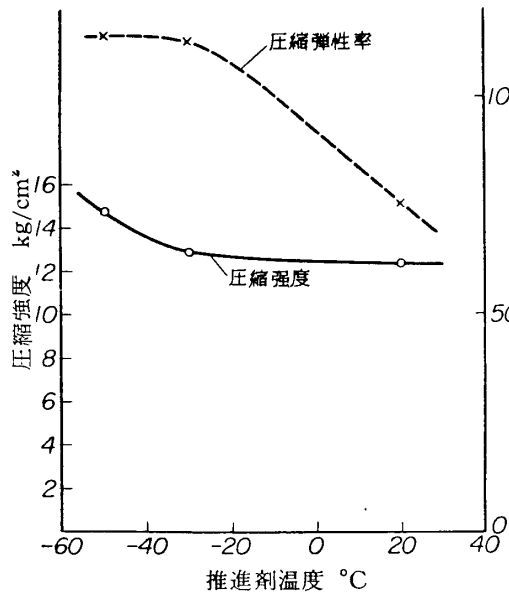


図 2. 推進剤温度と圧縮強度および圧縮弾性率との関係

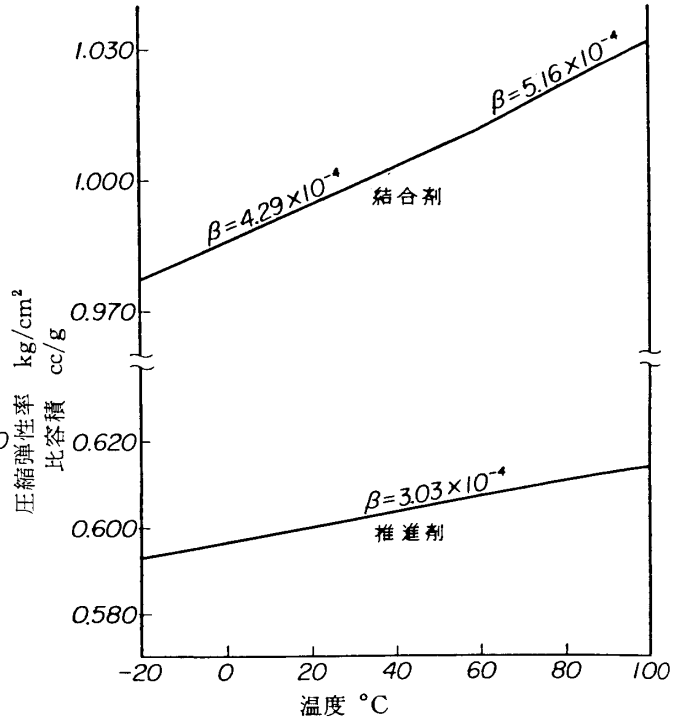


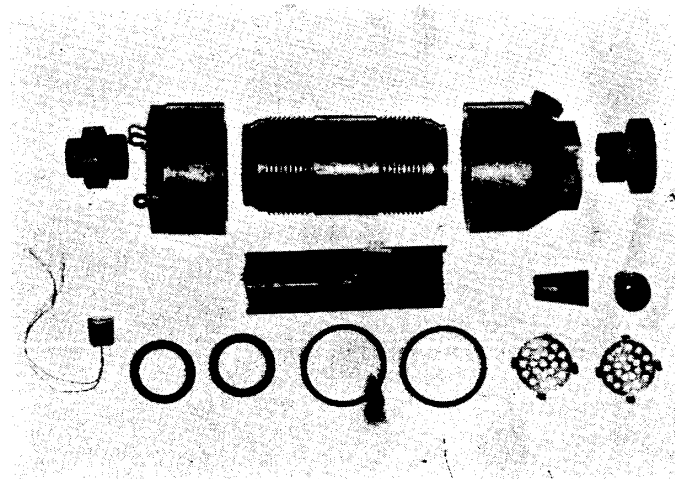
図 3. 温度と比容積との関係 (β : 体膨張係数)

係数は小さく、この点においてもすぐれた貯蔵安定性を示している。

2.3. 燃焼実験

内径 10 mm, 外径 64 mm, 長さ 155 mm, 重量約 600 gr の円筒状の推進剤を燃焼実験に用いた。図 4 は本実験にあてた両面燃焼方式, ノズル部には黒鉛を内張りしたロケットの略図であって, 写真はそれを分解した部品と推進剤を示す。

燃焼室圧力および推力をひずみゲージ圧力計および荷重計により計測し, 図 5 にその計測例を示した。これより平均圧力を求めたが, その結果は図 6 に整理されている。



厚肉ロケット部品および推進剤

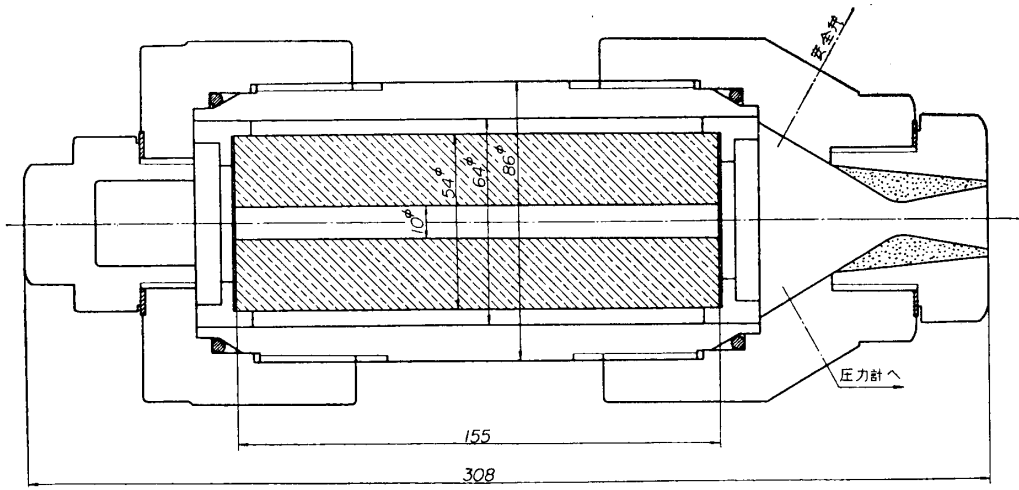


図 4. 小型ロケットモータ略図

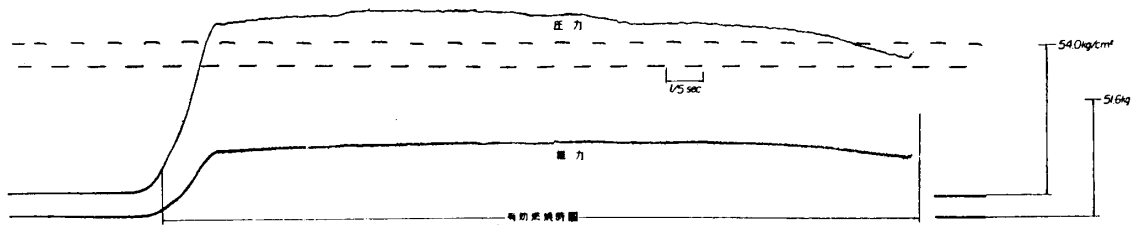


図 5. 代表的な圧力時間および推力時間記録

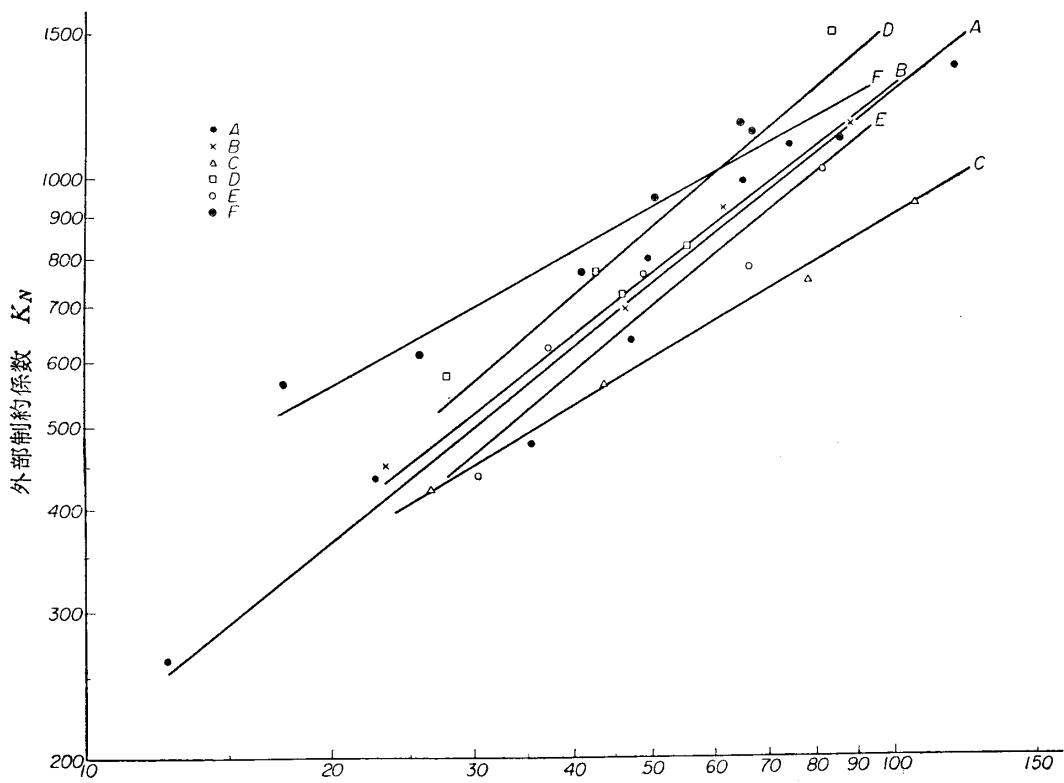


図 6. 燃焼室平均圧力 $\text{Kg/cm}^2 \text{ abs.}$

ただし、図5に示すように点火剤による初期着火ピークを除いた最高圧力の10%の値をとる時間を有効燃焼時間として後述する線燃焼速度、特性推力係数その他を求めた。点火剤は推進剤の前端部に置いて着火させた。

点火は全く失敗なく行なうことができたけれども K_N が小さいほど、いい換えれば平均圧力が小さくなるほど着火遅れは長くなる傾向が認められる。約40回にわたる燃焼において異常燃焼による安全弁の作働、圧力の高振幅変動などは観測されなかった。また同時に観視用テレビおよび録音テープにより燃焼状況を観察したが、特記すべき異常現象は見出されなかった。

図6は平均圧力と燃焼前の K_N との関係を示し、実物ロケットの設計資料とすることができる。推力の計測値はこの燃焼器のノズル開口比が適正値よりも小さいこと、燃焼速度が低く熱損失の割合も無視できないほど大きいことなど、その他多くの理由により、推進剤の燃焼性能を正當に評価する信頼性の高い数値として用いがたい。そこで、計測上の誤差が少ないと考えられる燃焼室圧力に基づいて比推力を求めた。

適正膨張を仮定すれば、特性推力係数は次式で表わされる平均燃焼室圧力 (\bar{P}_c)、ノズル出口圧力 (P_e) および比熱比 (κ) の関数である。

$$C_F^\circ = \Gamma \sqrt{\frac{2\kappa}{\kappa-1} \left[1 - \left(\frac{P_e}{\bar{P}_c} \right)^{\frac{\kappa-1}{\kappa}} \right]}, \quad \Gamma = \sqrt{\kappa \left(\frac{2}{\kappa+1} \right)^{\frac{\kappa+1}{2(\kappa-1)}}}. \quad (1)$$

また、平均推力 \bar{F} 、ノズル首部断面積 A_t とすれば、

$$\bar{F} = C_F A_t P_c. \quad (2)$$

さらに、推進剤重量 W 、有効燃焼時間 t_B とすれば、比推力 I_{sp} は次式で表わされる。

$$I_{sp} = \bar{F} t_B / W. \quad (3)$$

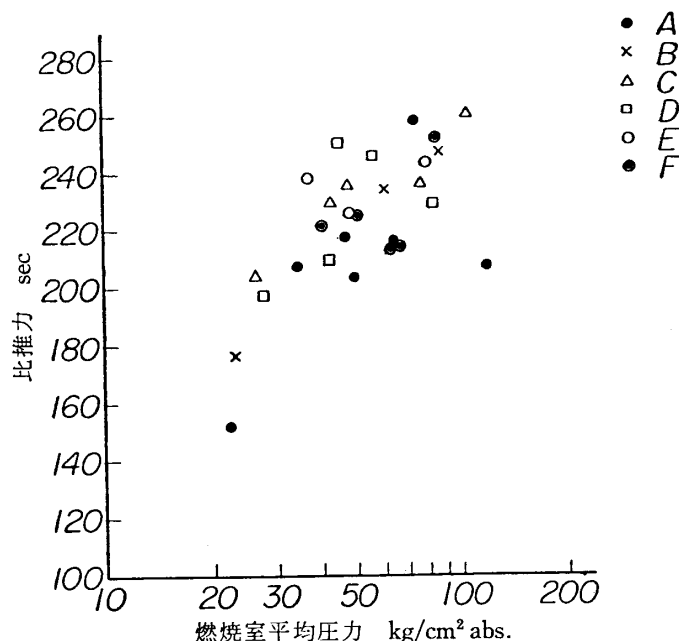


図7. 燃焼室平均圧力と比推力との関係

理想気体と仮定した理論計算値の比熱比を採り、 t_B と P_c に実験値を用いて式 (1), (2) および (3) より比推力を求め、図 7 に示した。これには、ひどいばらつきがみられるが、燃焼途中でノズル首部の断面積が変ることが主な原因であると考えられる。図 7 から少なくとも比推力は 70 kg/cm^2 (abs) において 240 sec 以上であるとしてよいといえる。

表 2. 推進剤の理論性能^{注1)}

| 組 成 | 燃焼温度 °K | 平均分子量 gr/mole | 比 熱 比 | 比 推 力 sec |
|-----|------------|------------------|-------|--------------|
| A | 3,010 | 24.47 | 1.234 | 254 |
| B | 2,980 | 23.45 | 1.234 | 253 |
| C | 3,340 | 24.86 | 1.219 | 263 |
| D | 2,955 | 23.49 | 1.234 | 252 |
| E | 3,100 | 23.94 | 1.230 | 256 |
| F | 2,945 | 23.54 | 1.235 | 251 |

注 1) 燃焼室圧力 70 atm, ノズル出口圧力 1 atm,
適正膨張, 生成物凍結

表 2 は供試推進剤の理論性能を示したもので、その計算方法は著者 [5] らの方式に従って、計算機には OKITAC 5090 を用いて計算をした。熱力学的特性値には Huff [6] らの数値を採用した。図 7 と表 2 とを比較すれば、いろいろの性能低下を起す原因を考えに入れて、推進剤を性能面から評価すれば、ポリサルフェイド、ポリエステル系結合成分を含む混成系推進剤より上位にある。

2.4. 線燃焼速度

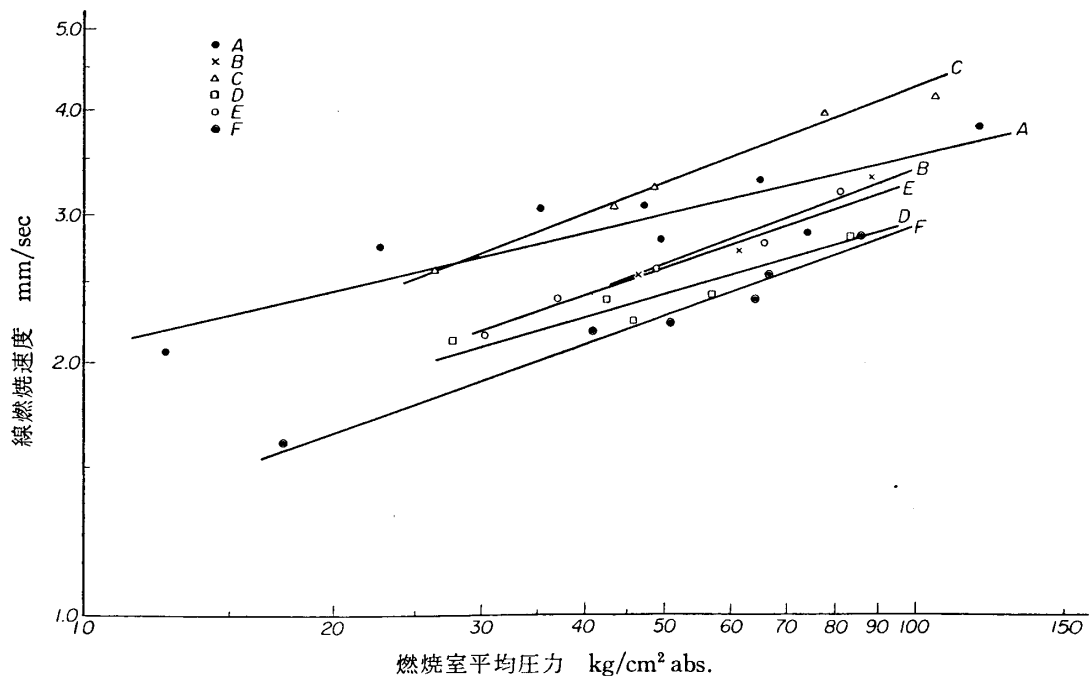


図 8. 燃焼室平均圧力と線燃焼速度との関係

燃焼試料の肉厚 d より平均線燃焼速度 \bar{r}_B は次式より算出され、図 8 にその結果を示す。

$$\bar{r}_B = d/2t_B. \quad (4)$$

ここで、 \bar{r}_B と P_c の関係が $r_B \propto \bar{P}_c^n$ で表わされると仮定して、圧力指数を図 8 より求めると $n=0.22\sim 0.37$ となって、ポリエステル系 [7] の $0.39\sim 0.50$ 、ポリサルファイド系 [8] の 0.49 などと比べて線燃焼速度の圧力感が低い。

また、試料を棒状に切り取って側面に燃焼抑制剤を付着させた推進剤の線燃焼速度を著者 [8] らの方法によって計測した例を図 9 に示す。この場合 4 mm 辺の正方形断面の棒状試料

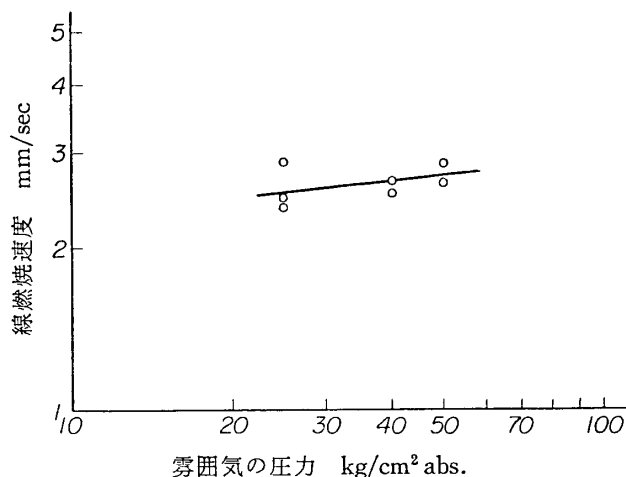


図 9. 改良 Crawford ポンベ法により測定した
霧 Chamber 圧力と線燃焼速度との関係

を着火させているが、高圧になると燃焼途中で立ち消えの傾向が強まる。図示した試料では $70\text{ kg/cm}^2\text{ abs.}$ においては、約 10 回の実験でことごとく立ち消えを起し、それ以下でもこの現象が起り正確な計測値を得ることは容易ではなかった。このような立ち消えは試料量を十分多くすれば、起らないのであって、事実小型ロケットモータにおいて燃焼室圧力の高低にかかわらず一度もこのことを経験していない。図 8 のように実際の燃焼実験から導びき出した線燃焼速度は信頼性が高いと考えられ、この推進剤が高比推力かつ低燃焼速度であるという特徴を示すものである。

結 論

過塩素酸塩を酸化成分とする混成系推進剤においても線燃焼速度 $70\text{ kg/cm}^2\text{ abs.}$ において 3 mm/sec. 程度に下げられるが、それと同時に高比推力化するために、いろいろの問題がある。ポリウレタン系結合剤は他の結合剤と比べて酸化成分などの粉体と混合したときの見掛け粘度が小さく、粉体の重量分率の大きい推進剤の製造に際しての作業性は良好で、その機械性質もすぐれている。ポリウレタン 22-25 部を結合剤とし、 NH_4ClO_4 75-78 部を含有する混成系推進剤を試製し、その 600 gr を装填した燃焼器を用い、線燃焼速度 3 mm/sec 以下、比推力 240 sec 以上となるものができることを認めた。

文 献

- [1] J. Phillipson: U. S. Patent 3,031,347 (1962).
- [2] 池田 健, 古田敏康: ロケット研究ノート, No. 57 (1961).
- [3] R. F. Landel and T. L. Smith: ARS Journal **31**, 599 (1961).
- [4] 角谷 勲, 横山孝夫, 鈴木健一: 宇宙科学技術シンポジウム, 前刷 20-24 (1963/1).
- [5] 岩間 彬, 山崎毅六, 青柳鐘一郎: 工化, **63**, 11, 1886~1890 (1960).
- [6] V. N. Huff, S. Gordon and V. E. Morrel: NACA TN 1037 (1951).
- [7] 倉谷健治, 峯岸安津子: ロケットシンポジウム, 前刷 82-84 (1959/10).
- [8] 岩間 彬, 山崎毅六, 岸 和男, 青柳鐘一郎, 上月 功: 工化, **65**, 8, 1218-1219 (1962).