

# 次世代固体ロケットに向けた低融点熱可塑性樹脂推進薬の研究

○東海大学大学院 富吉 正太郎  
JAXA/ISAS 堀 恵一  
総合研究大学院大学 堤 明正  
株式会社 IHI エアロスペース 高田 淳史  
株式会社 IHI エアロスペース 宮川 清  
日油株式会社 長谷川 宏  
株式会社型善 加藤 信治  
JAXA/ISAS 森田 泰弘  
JAXA/ISAS 秋葉 鎌二郎

## 1, はじめに

現在、一般的に用いられている固体推進薬には、バインダとして末端水酸基ポリブタジエン (HTPB) が使用されている。しかし、これは硬化成形に数日かかるとともに、硬化後に形状変化できないため、製造コストを押し上げる一因となっている。そこで、本研究では 100℃以下で融解し、常温付近で凝固するような物理的性質を持つ低融点熱可塑性樹脂 (LT) に注目した。LT より作成した低融点熱可塑性樹脂固体推進薬 (LTP) は LT の性質を持つことから、加熱による融解、冷却による凝固が可能であることが知られている<sup>[1-3]</sup>。これは推進薬の製造プロセスにおいて現行の推進薬が HTPB と硬化剤による化学的硬化のため、非可逆的製造プロセスであるのに対し、LTP は熱的凝固のため小規模設備による少量製造プロセスが可能であり、抜本的な低コスト化が期待できる。また、LTP はこの性質により、従来の推進薬なら燃すしかなかった残薬の再利用や、成形日数の短縮が可能となる。

一方、これまで研究してきた LT では LTP を試作する際に 90℃以上の温度が必要で

あり、現行の推進薬の製造温度が 60℃前後であるのと比べると、かなり高い温度となっている<sup>[1-3]</sup>。

本研究では (株) 型善製の LT を使用し、推進薬の融解温度に着目した試作と、試作した推進薬の燃焼特性と機械的物性の特性評価を行った。

また、本研究では新しい推進薬の攪拌方法の検討として、(株) シンキーの自転・公転真空ミキサーを用いて、LT と模擬材料で模擬推進薬の試作を行った。この装置は少量バッチ方式のため、LTP の製造に適しており、新たな製造方法として期待できる。

## 2, 樹脂サンプル

(株) 型善がノーパンクタイヤの充填剤として開発したオリジナルの LT は熔融温度が 160℃である<sup>[4]</sup>。本研究では融点が 80℃以下の LT を新規開発し、推進薬のバインダに使用した。これにはパラフィンオイル、ナフタレン系オイル、スチレン系樹脂、キシレン系樹脂などが使用されている。今回用いた 3 種類の LT サンプルの組成を表 1 に示す。

表 1 LT 組成 [wt%]

サンプル	パラフィンオイル	ナフテン系オイル	スチレン系樹脂	ペンテン系樹脂	キシレン系樹脂	溶解助剤
A	71	-	13	-	12	4
B	-	75	9	-	12	4
C	-	75	9	12	-	4

## 2.1, バインダの選定

表 1 に示した各 LT サンプルの融解性を確認するために、それぞれ約 1.7cm<sup>3</sup>に切り 70℃の恒温槽に入れ、30 分間放置した。その結果、すべて融解性を示した。図 1 に各サンプルの加熱前後の状態を示す。

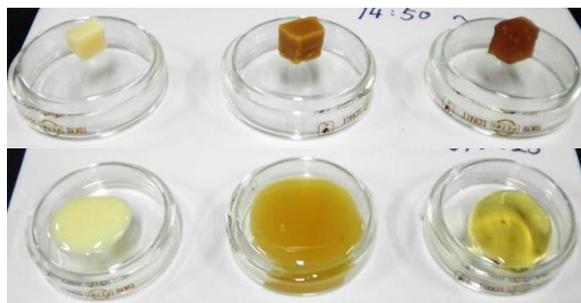


図 1 各サンプルの状態  
(上:加熱前、下:加熱後、左からサンプル A, B, C)

それぞれのサンプルに固体推進薬で使用するアルミニウム(A1)、過塩素酸アンモニウム(AP)を LT/A1/AP=2:1:1 90℃で混合した。できたサンプルを 60℃で 7 日間放置し、色変化などの反応性と状態変化を確認した。その結果を図 2 に示す。

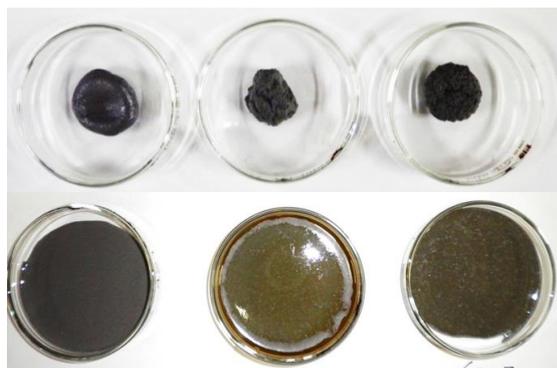


図 2 各サンプルの状態  
(上:加熱前、下:加熱後、左からサンプル A, B, C)

図 2 からそれぞれのサンプルで重量の変化や変色等は見受けられなかった。しかしサンプル A, B において、放置後に分離や沈殿が確認された。サンプル C は使用した粉成分に対し、良好な分散性を示した。そこで、本研究ではサンプル C を使用し、LTP

の試作および試作 LTP の特性評価を行った。

## 2.2, 推進薬の試作

サンプル C (以下 LT-C) を使用した LTP の試作に当たり、酸化剤にトリモーダル配合の粉状 AP (粒径 400μm, 200μm, 50μm)、金属粉に A1 (粒径 30μm) を用いた。また、LT-C と AP、A1 の配合比率は表 2 の通りで、A1 の量は固定し、LT と AP の量を変化させた。

表 2 推進薬組成 [wt%]

LT-C	AP [Tri-modal]	A1 (30μm)	捏和可能 温度
15%	70%	15%	88℃
16%	69%	15%	85℃
17%	68%	15%	86℃
18%	67%	15%	87℃
19%	66%	15%	88℃
20%	65%	15%	83℃

試作手順は、まず LT-C をバッチ内で融解させ、A1 を加えて、手混ぜした後、AP を加えて良く手混和した。その後、捏和可能温度で、専用ミキサーを使用し、真空下で 1 時間捏和した。最後に、できた泥状の試料を型に挿入して高温で再び真空脱泡し、脱泡完了後に常温で凝固させた。この時試作した LTP を図 3 にあげる。

LTP の試作では LT-C 比率が 16%以下になると図 3 下のように気泡が残り、脱泡が難しかった。そのため、特性評価は本試作条件で良好な製作性を示した、LT-C 比率が 17%~20%の LTP で行った。

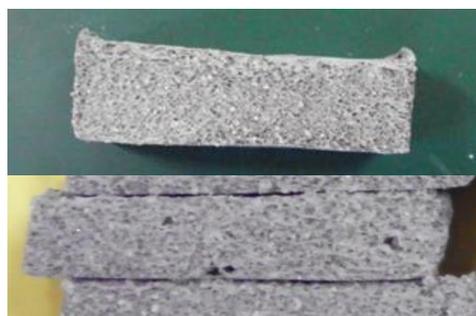


図 3 試作後の状態  
(上:LT-C 20%、下:LT-C 16%)

### 3, 燃焼速度特性

#### 3.1, 実験方法

燃焼試験はチムニ型燃焼器を使い、加圧およびパージガスには窒素を用いた。試験サンプルは初期温度が室温で、LT-C 比率が 17%と 20%の 2 サンプルのみで行った。加圧範囲は 1-8MPa であった。また、燃焼速度の測定では試料が側面燃焼をしないようにエポキシ樹脂でコーティングした上で、ワイヤーブレイク法を用いた。

#### 3.2, 結果と考察

各組成の LTP の燃焼速度と圧力指数を図 4 に示す。燃焼速度は 5MPa で LT-C 比率が 17%で 4.91[mm/s]であり、20%で 4.78[mm/s]であった。これは中庸の速度を示している。また、圧力指数は LT-C 比率が 17%で 0.35、20%で 0.44 となり、実用推進薬に比べやや高めの値となった。これらの値は小径観測ロケット用推進薬に用いられる燃焼速度特性を満足するものである。

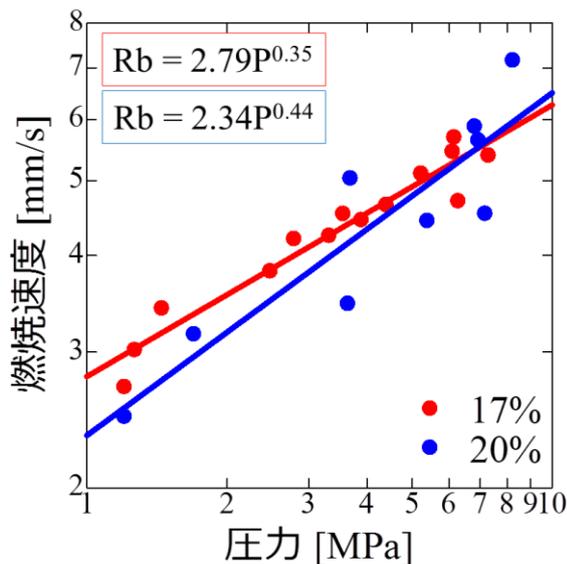


図 4 燃焼速度

結果から、本実験の LTP では LT-C の添加量における影響の差が低圧力下で燃焼速度に出るが、高圧力になるにつれ、差が小さくなっていることが分かった。つまり、LT-C の比率が少なくなることで圧力指数が改善された。これは LT-C の組成に関係していると推測される。また、燃焼試験中の火炎は同圧力下において、LT-C が高比率の方が弱

い上に、燃焼後残渣は高比率の LTP の方が多くなった。残渣量は LT-C の添加量が増えることにより、LTP の炭素成分が多くなり、より Fuel Rich の状態で燃焼してしまっていたため、多くなったに他ならない。ロケットへの導入を考慮すると LT-C の添加量は低い方が良いと考えられる。

### 4, 強度評価

#### 4.1, 実験方法

試験条件は試験サンプルに LT-C 比率が 17%~20%の 4 サンプルを使用し、引張速度は毎分 500mm、サンプル温度は 23°Cであった。結果の評価方法は火薬学会規格<sup>[5]</sup>に沿って行った。

#### 4.2, 結果と考察

機械的特性を図 5 に示す。歪の値は最大応力(引張強度)の時の値である。

結果から、歪の値は LT-C 比率が 20%の場合やや低くなったが、それ以外は現行の推進薬に近く、良好な値を示した。一方、引張強度の値は著しく低く、過去行われた LTP の値<sup>[1-3]</sup>よりも低い値となった。これは LP-C そのものが応力に弱く、LT-C が AP や Al との接着性が低かったことが伺える。

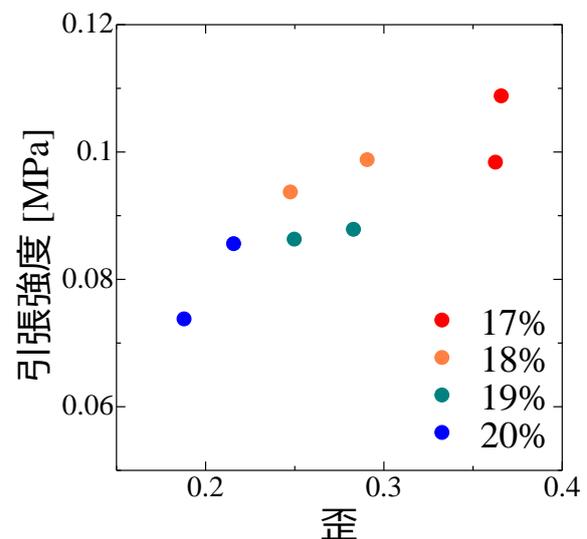


図 5 機械的物性

## 5, 粘度

### 5. 1, 実験方法

測定装置は回転式の BL 形粘度計を使い、挿入ロッドは最大粘度測定用のものを用いた。測定の際、試料の関係上スリーブが使用できなかったため、乗数補正を行った。また、サンプルは LT-C 比率が 17%~20%の試料と硬化剤無添加の HTPB 系推進薬のサンプルであった。これらを 50℃から 100℃の温度範囲で温め、各温度の粘度を測定した。

### 5. 2, 結果と考察

測定結果を図 6 に挙げる。また、測定に不安定性があり、確実性を欠くため物理量を消した。しかし、温度変化における粘度の動きがグラグから読み取れるため、結果として記した。

結果から、HTPB 系推進薬と同等の値になるためには、それぞれのサンプルを 100℃近くにする必要があることが分かった。しかし、85℃程度で混和・捏和できたことを考慮すると、製作性に関しては LT-C 比率の影響を受けにくかったと思われる。実際には、この比率の LT-C では脱泡が難しかったことから、混和・捏和よりも注型・成形といった操作性に影響があるが伺えた。

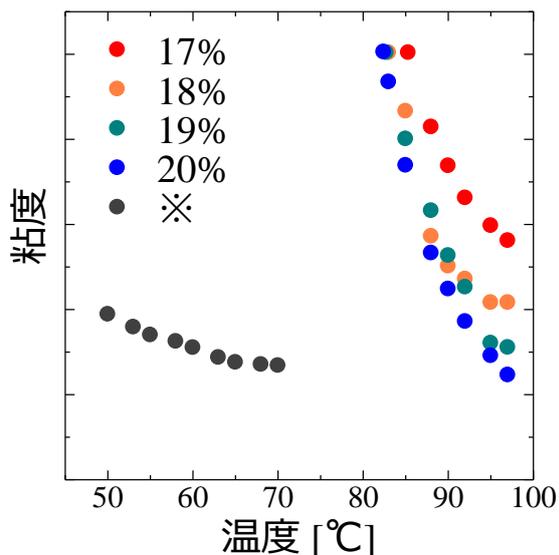


図 6 粘度

※:HTPB 系推進薬

(HTPB+DOA)/A1/AP=15/15/70

## 6, 新規捏和装置の検討

### 6. 1, 装置について

本検討では(株)シンキーの自転・公転真空ミキサーを使用した。図 7 に写真を示す。

現行の推進薬の製造はバッチ方式で、スパイラルフックを使用して捏和が行われている。一方、近年新たな攪拌方法として、物を入れた入れ物自体を回転させることで、内容物を攪拌するという技術が注目されている。本検討で使用した自転・公転ミキサーは、容器が時計方向に公転すると同時に、容器自体が反時計方向に自転する機構を持つ。この方法ではプロペラ式ミキサーやスターラーでは混ぜることが難しい高粘度材料の混合が可能であり、強力な遠心力により、数百万 mPa・s の材料の混合もできる。一般の推進薬の粘度が数十万 mPa・s 程度なので十分攪拌可能な範囲だといえる。加えて、現在は推進薬の捏和にせん断力を利用しているが、自転・公転ミキサーでは、材料をせん断することなく攪拌ができるため、材料本来の物性を保ったまま安全に、均一混合を行うことが出来る。



図 7 自転・公転真空ミキサー (ARV310)

### 6. 2, 実験方法

試験は模擬材料を使用した。バインダにブタジエン系熱可塑性樹脂 (60℃程度で融解)、粉成分としてガラスビーズを大粒径 (400μm)・中粒径 (200μm)、ポリ塩化ビニルを小粒径 (10μm)、金属粉として Al (30μm) を使った。装置に自転・公転ミキサー (ARV310) を使用し、装置内初期温度を室温にして、回転比は自転:公転=2:1 に設定した。

条件1は大粒径を添加しなかった。実験の流れを表3に示す。

条件2は大粒径を使用した。実験の流れを表4に示す。

どちらの条件も最終 Step 終了後にレオメータ (Anton Parr 社製 MCR302) で粘度測定を行った。条件はφ25mm パラレルプレート、ギャップ1mm で設定温度が70℃と90℃であった。

### 6.3, 結果と考察

条件1,2共にStep1の段階で試料温度がそれぞれ80℃と72℃で樹脂が全て融解した。条件1のStep2の段階で公転速度を1600rpmで行った際、遠心力不足で試料温度が56℃と低く、固体粒子が塊って残り、固練してしまった。しかし、公転速度を1700rpmにすることで内容物の温度が上がり、LTが溶け、粒子が分散したため、ダマなどが見受けられなかった。この時の温度は90℃であった攪拌後の時の写真を図8に示す。そして、条件2では大粒径を添加したが、見た目は条件1と同じでダマなどがなかった。しかしStep2終了時の温度が107℃と比較的高い値となった。これらの結果から、きわめて短い攪拌時間にかかわらず、温度調整は公転速度と攪拌時間により操作可能であることが分かった。

試作終了後に測定した粘度測定の結果を図9に示す。この結果から、ずり速度を上げることによって総じて粘度の値が急激に減少することが分かった。また温度を70℃に設定した試料の方が粘度変化の大きかった。この理由は、90℃に比べ温度が低いので、LT自体の粘度が高く、高いずり速度に弱くな

ったことで、粒子成分の影響をさらに受けやすかったからだと考えられる。また、大粒径を加えた影響は小さかった。



図8 攪拌後の推進薬の状態(条件1)

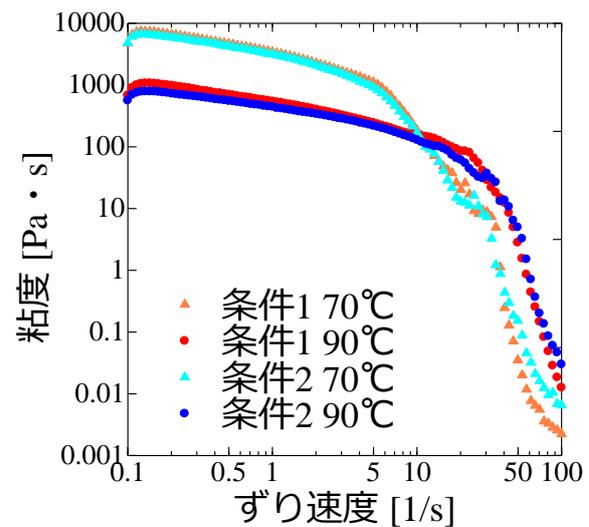


図9 模擬推進薬の粘度

表3 条件1の流れ

Step	LT	A1	P (大)	P (中)	P (小)	公転速度	時間	真空
	[g]	[g]	[g]	[g]	[g]			
1	20.4	15.3	-	-	-	2000	120	-
2	-	-	-	53.2	13.3	1600	60	-
	-	-	-	-	-	1700	120	0.6

表4 条件2の流れ

Step	LT	A1	P (大)	P (中)	P (小)	公転速度	時間	真空
	[g]	[g]	[g]	[g]	[g]			
1	20	15	-	-	-	2000	120	-
2	-	-	26.1	26	13	1700	60	-
	-	-	-	-	-	1700	120	0.6

## 7, まとめ

今回の研究では、過去行われた LT よりも低い温度で融解性を示すものを使用し、LTP 製作の低温度化を目的に、推進薬の試作と評価を行った。本研究で使用した LT-C は粒子に対する分散性が良く、低い温度で融解することから、推進薬の製作に適していた。しかし、脱泡の段階で LT-C 比率が低いと泡が内部に残ってしまう結果となった。そのため、推進薬のバイнда量としては多めな 17%~20% のサンプルで特性評価を行った。

特性評価では、燃焼速度特性が良好な値

を示した。引張試験は良い歪値とは反対に引張強度が低い値となった。粘度は LT-C 比率が低いと値が高くなることが分かり、温度変化の影響も受けることを確認した。

新規攪拌装置の検討では、良好な混和性を確認できたとともに、温度調整などの最適化を行うことで、短時間で推進薬の製造ができる可能性を見いだせた。

## 8, 参考文献

- [1] 堤明正, 和田豊, 加藤信治, 宮川清, 長谷川宏, 堀恵一, “熱可塑性樹脂の宇宙輸送推進系への応用”, 平成 25 年度, 宇宙輸送シンポジウム, 2014
- [2] 長谷川宏, 佐々木啓史, 加藤信治, 堤明正, 堀恵一, 森田泰弘, 秋葉鏝二郎, “次世代固体ロケット用低融点熱可塑性推進薬の実験的研究(その 3)”, 第 54 回宇宙科学技術連合講演会
- [3] 福地亜宝郎, 宮崎繁文, 松浦新, 丸泉春樹, 是木武正, 堀恵一, 森田泰弘, 秋葉鏝二郎, “低融点推進薬の研究試作”, 平成 20 年度, 宇宙輸送シンポジウム, 2009
- [4] 加藤信治, “タイヤチューブ充填材用弾性樹脂組成物”, 特開 2007-145923, 2007
- [5] 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