

# 耐熱性ポリマーをマトリックスとするFRPの アブレーションおよびノズル試験

三田 達・横田 力男・神戸博太郎

## 1. はじめに

芳香環，複素環を主鎖に含むポリマーは優れた耐熱性をもち [1] アブレーション材料としての可能性も大きい [2] . そのうちでも，ポリベンゾイミダゾール (PBI) およびポリイミド (PI) はもっとも耐熱性の高い樹脂である．例として，PBIとPIから代表的なポリマー各一種を選び，その熱重量測定 (TG) 曲線を，フェノール樹脂のTG曲線と比較して図1に示す．PBIとPIは，このような重量減の面のみでなく，そのFRPの力学

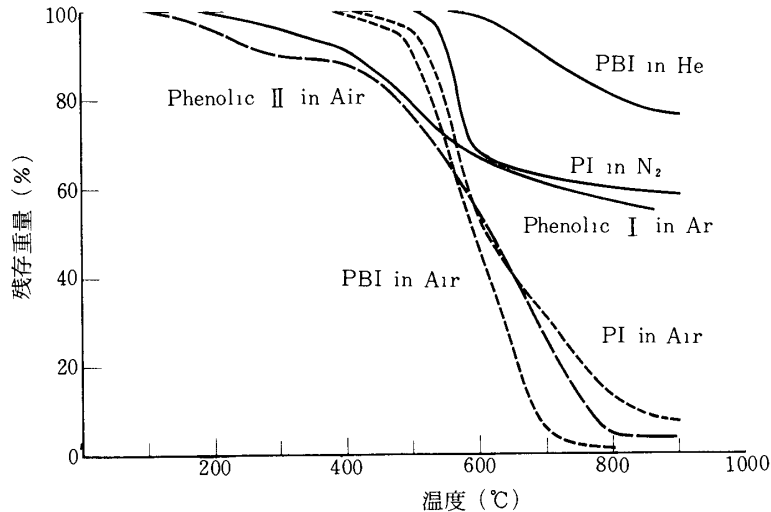
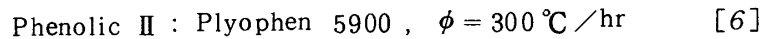
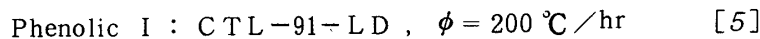
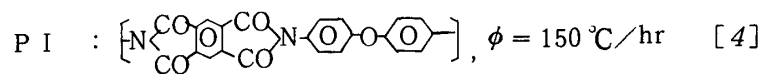
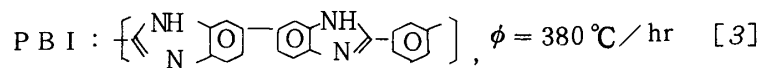


図1 不活性気体および空気中におけるPBI, PI, フェノール樹脂のTG曲線



的性質の耐熱性も高い [7] [8] ので、アブレーション性能の良いことが予想され、事実、空力加熱によるアブレーションテストでも、表 I に示すように、冷却壁アブレーション熱  $H_{Cw}$  は、他の耐熱性樹脂やフェノール樹脂も含めた種々の樹脂の FRP のうちでもっとも大きいことが示された [9] . なお、表の  $I_{275^{\circ}F}$  は試料裏面が  $275^{\circ}F$  に達する時間であり、参考に示した. こうした点から考えて、これらの樹脂の FRP はノズル材料としても優れた性能を示すものと期待できそうである. そこで、まず、PBI について、アセチレン炎によるアブレーション実験を行ってみたところ、事実、良好な結果が得られた. しかし、残念なことに、PBI は、原料のジアミノベンジジンの発がん性その他の理由からメーカーが製造を中止したため、その後のノズル試験に進むことができなくなった. 一方、ポリイミドには、いくつかの市販品があり、これらは、アセチレン炎による予備テストを行わず、直接ノズル試験を行った. 以下にこれらの実験の結果を報告する.

表 I 二、三の耐熱性ポリマーのアブレーション性能 [9]

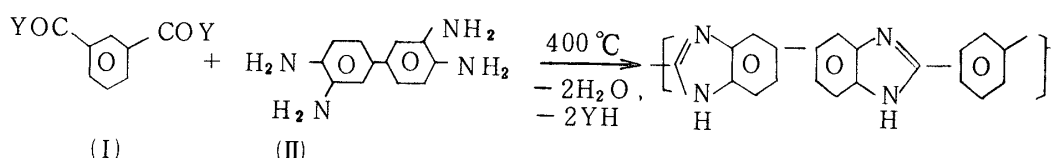
樹 脂	シリカ布FRP		カーボン布FRP	
	$H_{Cw}$ (Btu/lb)	$I_{275^{\circ}F}$ (sec)	$H_{Cw}$ (Btu/lb)	$I_{275^{\circ}F}$ (sec)
ポリイミド	13800	37.5	52000	31.4
ポリベンゾイミダゾール	11900	41.0	34800	31.8
フェノール	10200	31.3	29500	20.0
エポキシノボラック	9800	47.7	27000	19.0
ジフェニルオキシド	10200	40.2	23400	22.6
ポリアミドイミド	9600	43.9	31700	19.0

テスト条件:  $\dot{q}_{Cw} = 1000 \text{ Btu}/\text{ft}^2 \cdot \text{sec}$ , 空気のエントルピー  $9300 \text{ Btu}/\text{lb}$ , 亜音速気流, 試料厚さ  $0.5 \text{ in.}$

## 2. PBI のアセチレン炎によるアブレーション試験

### 2.1 試 料

使用樹脂は Narmco 社の Imidite プレポリマーでありイソフタル酸誘導体 (I) ( $Y = \text{PhO}$ , または  $\text{NH}_2$ ) と 3,3'-ジアミノベンジジン (II) からなり、加熱により、



フェノールまたはアンモニアを放出して PBI となる. TG 測定に用いた #2321 は アンモニア型である. アブレーション試験には、平織りガラス繊維プリプレグの形で市販されているフェノール型の #1850 を用いた.

## 2.2 樹脂のTG

空气中，昇温速度 $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ でのImidite # 2321のTG曲線を図2に示す。200～300 $^{\circ}\text{C}$ の重量減は脱アンモニアによるキュアの過程に相当し，500 $^{\circ}\text{C}$ から熱酸化分解による重量減が見られる。

しかし，800 $^{\circ}\text{C}$ を越すと，重量はむしろ増加し，図1のPBIの空气中の挙動と大きな差がある。不活性気体中では炭化する芳香，複素環系ポリマーでも，空气中では高温で酸化消失するのが普通であり，この異常は他成分の混在を示唆する。事実，残渣は灰白色で，X線マイクロアナライザーによる分析から，かなりのAlを含むことが分った。高温での重量増加は，Alの酸化によるものと考えられる。

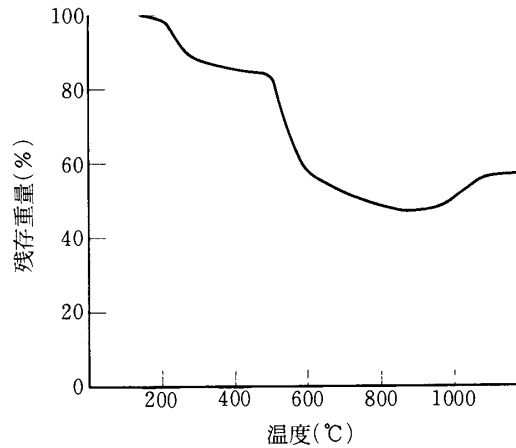


図2 Imidite 2321の空气中でのTG曲線  
( $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ )

## 2.3 PBI・FRPのアブレーション

Imidite のプリプレグ#1850の硬化を種々の条件で行って，アセチレン炎アブレーション用の試験片(20×20×15 mm)を成形した。このプレポリマーは融点が低く流動しやすいため，160～180 $^{\circ}\text{C}$ という低温で，かつ，成形圧もフェノールやメラミン樹脂の100～150 kg/cm<sup>2</sup>に比べずっと低い20～60 kg/cm<sup>2</sup>程度の圧力で，3時間程度かけて成形した。

成形後の熱処理で，はじめて脱フェノールによる重量減を伴って閉環ポリマーが生成する。

その意味で，熱処理が重要な過程であり，図3に示すように，熱処理を高温で長時間行うほど重量減が大きく，360 $^{\circ}\text{C}$ で20～30時間程度行なえば，ほぼ完全にキュアが完了する。

成形ラミネートは銀白色で，#2321と同様，金属が含まれているものと考えられる。

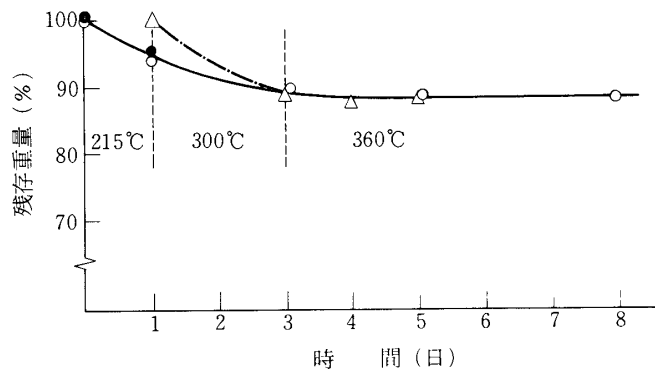


図3 Imidite 1850の成形後の真空下熱処理過程における重量変化

- A系列    △ B系列 (215 $^{\circ}\text{C}$ での処理はなし)  
● C系列

これらの試料について、既に報告した方法 [10] にもとづいて、アセチレン酸素バーナー炎 (ca. 2500°C) によるアブレーションテストを行った。炎は積層面に垂直である。

結果を表 II に示す。B 系列と C 系列の比較から分るように、同じ成形条件でも熱処理が不十分であると、重量減がいちじるしく、また、発生ガスのためか、アブレーション後の厚みも大きく増加する。成形も熱処理も十分行った A 系列では重量減はごくわずかであり、膨脹も小さい。この重量減を、全く同じ条件で行ったフェノール樹脂のアブレーション試験 [10] と比較したのが図 4 である。これから分るように、この PBI・FRP の耐アブレ

表 II PBI・FRP のアセチレン炎によるアブレーション

試料	試料の製造条件		アブレーション時間 (秒)	アブレーション後の	
	成形	熱処理		重量減 (%)	厚み増加 (mm) / 元の厚み (mm)
A-1	20→60kg/cm <sup>3</sup> 160°C, 6時間	1) 215°C, 24時間	300	2.3	+1.8 / 11.9
A-2		2) 310°C, 48時間	600	1.3	+2.2 / 12.2
A-3		3) 360°C, 110時間	600	1.6	+1.9 / 12.0
B-1	20kg/cm <sup>3</sup> 180°C, 3時間	1) 300°C, 48時間	50	4.0	+1.1 / 8.4
B-2		2) 360°C, 48時間	100	5.4	+2.5 / 12.7
B-3			120	4.3	+2.0 / 13.7
C-1	20→40kg/cm <sup>3</sup> 180°C, 3時間	1) 215°C, 24時間	120	6.6	+9.6 / 12.7
C-2			180	8.1	+9.8 / 12.5

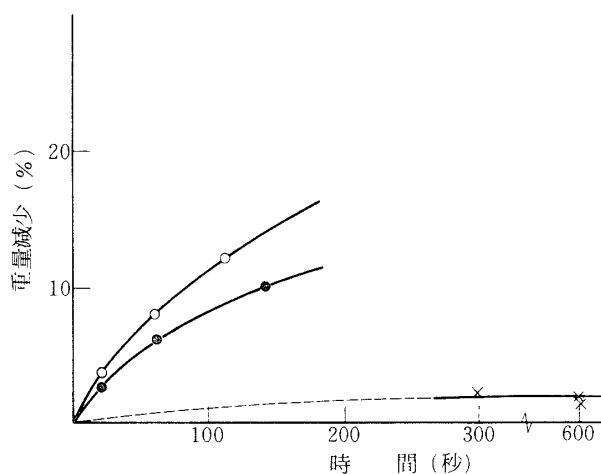


図 4 アセチレン炎 (2500°C) によるアブレーションにおける試料の重量減少  
 × PBI・ガラスクロス (Imidite 1850), 成形, 熱処理は A 条件  
 ○ フェノール-ガラスクロス-カーボンクロス  
 ● フェノール-ガラスクロス-シリカロス

ーション性能は非常に良いと言える。なお、試料の裏から熱電対を入れて、温度上昇を測定したが、たとえば表面から3.2mmの位置で200℃の温度上昇に要する時間は、フェノールFRPではいずれも約20秒程度であるのに対し、PBIラミネートは約10秒で200℃に達した[11]。おそらく金属粉の存在と炭化性能のよい点が伝熱を高めるものと推定される。

### 3. PBIおよびPI・FRPのノズル試験

#### 3.1 ノズル材料

樹脂としては、PBIとしてNarmco:Imidite 2320, PIとして日立:H I 400, 東し:トレニース 1500, 東芝:イミダロイ, TVB 2703, Rhone et Poulenc:Kerimid 601, を用いた。PIは基本的には  $-N \begin{array}{c} \text{CO} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{O} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{CO} \end{array}$  または  $-N \begin{array}{c} \text{CO} \quad \text{CO} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{O} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{CO} \quad \text{CO} \end{array} N-$  の構造を含むが、それ以外の成分の構造は各社毎に異なり、詳細は不明である。比較のため、フェノール樹脂の一種 Plyophen 5900 も用いた。これらの樹脂を、いずれも、日本カーボンのカーボクロスGF20(平織り, 厚さ0.6mm)を強化材に用いてCFRPとした。成形条件および樹脂含有率を表IIIに示す。成形条件は何回かの試行錯誤の結果比較的良好な結果を与えるものを採用した。上記CFRPを、図5のごときスロート径15mmのノズルインサートの形に切削加工し、グラファイト外筒の内側に、アミン硬化エポキシ接着剤を用いて取りつけた。積層面は燃焼ガス流に対し直角である。Imiditeの場合のみ、手持ち樹脂量が少なかつたため、スロート部を中心に前後20mm, 計40mmのみこの樹脂を用い、これをPlyophen CFRPではさんだ。

#### 3.2 ノズルテスト燃焼実験

燃焼実験は、すべて岩間研究室のメンバーの手によって行われた。その詳細については別に報告があるので、ここでは触れない。要点のみ二、三述べると、推進剤の処方名はAP(B)-750E', Al-10, C-2, CuW-10(組成は、ポリブタジエン25, 過塩素酸アンモニウム75, アルミニウム粉10, 亜クロム酸銅2, 銅ファイバ10)で、一次、二次テスト共、共通であるが、二次テストは高圧酸素ガスを吹込み燃焼温度が格段に高い。燃焼秒時は、いずれも、ほぼ10秒である。

表 III ノズルFRPの成形条件

樹脂	成形条件	投入温度 (°C)	キュア温度 (°C)	成形圧力 (kg/cm <sup>2</sup> )	キュア時間	樹脂含有率 (%)
Imidite 2320		130	175-182	225	15 min	48.5
H I 400		156-165	200-210	750	4 h	54.1
トレニース 1500		127-135	175-190	225	20 min	49-50
イミダロイ TVB 2703		140-150	200	300	30 min	62.5
Kerimid 601		140-150	200	300	30 min	57.1
Plyophen 5900		111-120	155-165	1130	15 min	51.8

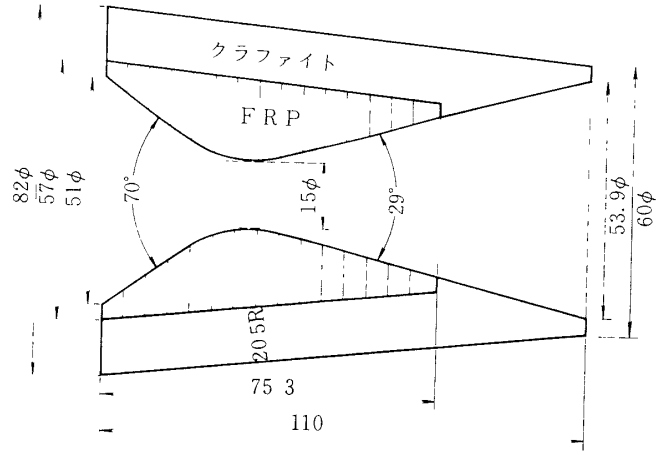


図5 テストノズルの形状

### 3.3 燃焼実験の結果

第一次燃焼実験の結果を表 IV に示す。比較的穏やかな条件での燃焼であるため、いずれのポリマーでもほぼ良好な結果が得られたが、相互に比較すると、PBIがPIにくらべ、スロート径の増加でも重量減少でもはるかに変化が小さく優れている。しかし、参考に用いたフェノール樹脂のCFRPとほぼ同程度であって、とくに耐熱性樹脂としての利点は見られない。もっとも、このフェノールCFRPは非常に高圧で充分成形したものであり、imiditeも成形条件によっては同等以上の結果の得られる可能性は残されている。同じPhyphen, 同じカーボン繊維GF20またはこれとほぼ同等の呉羽KGF200を用い、通常の圧力で成形した河田, 小林研のフェノールCFRPのデータと比較すると、本研究のImidite およびフェノールCFRPの重量減はほぼ半分程度であることも、成形条件の重要性を示唆する。

表 IV 第一次燃焼実験結果

燃焼経過 \ 樹脂	HI 400	トレニス 1500	Imidite 2320	Plyophen 5900
スロート径の増加 $\Delta d$ (mm) *	ca. 0.8	ca. 1.0	0.18	0.05
ノズルの重量減少量 $\Delta W$ (g)**	11.8	11.4	2.7	2.3
最高圧力 $P_{max}$ (kg/cm <sup>2</sup> )	21.0	20.7	14.3	14.3
平均圧力 $\bar{P}$ (kg/cm <sup>2</sup> )	12.5	13.1	10.7	9.4
圧力・時間積 $P \cdot t$ (kg · S/cm <sup>2</sup> )	131.2	137.0	108.2	108.3

\* スロートの原径 15.0 ~ 15.1 mm

\*\* ノズルの原重量 515 ~ 525 g

第二次燃焼実験の結果を表Vにまとめて示す。既に述べたように、この燃焼実験は第一次実験よりはるかに厳しい件条となっている。第一次実験でもっとも有効であったImiditeが、製造中止のため入手できず、実験が行えなくなったのは残念であった。その代り2種の別のポリイミドを追加した。表の最下行に示したように、トレニースとイミダロイは、スロート部が大巾に変形し、単に断面積が相似的に大きく増加し、燃焼圧力が低下しただけではない。したがってこの両者は、本実験条件では全く不適格であった。これに対し、Kerimidはスロート断面の増加や断面の形状の点で非常に良い結果を与えた。HI 400はこの点ではKerimidに劣るが、重量減の少ない点からみて、なお考慮に値する材料と考えられる。河田、小林研でおこなった、フェノール樹脂 Plyophen-GF 20 の2ケのノズルの面積増加率は1.05と2.01、KGF 200を強化材とした6ケの値は、1.02, 1.68, 2.10, 1.74, 1.46, 1.51であり、重量減は12.3gという1ケの例外を別とするとほとんどが20~30gである。これらと比較すると、ポリイミドCFRPノズルが、本条件ではフェノール系のものよりやや優れていると言えよう。

表V 第二次燃焼実験結果

燃焼経過	樹脂	イミダロイ	Kerimid	HI 400	トレニース
スロート面積の増加率 $A/A_0$ *		2.04	0.98	1.15	1.74
ノズルの重量減加 $\Delta W(g)$ **		60.7	27.8	12.0	36.3
最高圧力 $P_{max}$ (kg/cm <sup>2</sup> )		31.3	43.5	36.4	31.3
平均圧力 $\bar{P}$ ( " )		14.4	30.6	27.9	17.7
圧力・時間 $P \cdot t$ (kg・S/cm <sup>2</sup> )		147.1	308.7	284.7	185.7
燃焼後のスロートの形状		著しく変形	ほぼ円形	やや楕円	著しく変形

\*  $A_0 = 1.71 \sim 1.77 \text{ cm}^2$

\*\*  $W_0 = 500 \sim 555 \text{ g}$

上記結果は、それぞれのポリマーについて唯一回のノズル実験を行ったに過ぎず、再現性や、成形条件の効果など、さらに検討を重ねなくてはならないが、耐熱樹脂がノズルFRPマトリックスとしても有効であることは、今回の実験でほぼ示されたものと言えよう。

本研究におけるノズル燃焼試験はすべて岩間研によって行われたものであり、岩間助教授をはじめ、研究室の諸兄に深い感謝の意を表す。また、ノズル製造に協力された富士電機中央研究所の輿石保氏、およびXMA分析をお願いした小原研立沢清彦助手にも感謝する。

1976年8月9日 材料部

## 参 考 文 献

- [1] 三田 達：工業化学雑誌，73 1351 (1970)
- [2] G. F. D'Allelio, J. A. Parker ed.: "Ablative Plastics", Marcel Dekker, New York, 1971.
- [3] W. Wrasidlo, R. Empty: J. Polymer Sci., A-1, 1513 (1967)
- [4] J. H. Freeman, L. W. Frost, G. M. Bower, E. J. Traynor, H. A. Burgman and C. R. Ruffing: Polymer Engg. Sci., 9, 56 (1969)
- [5] H. Lochte, E. L. Strauss and R. T. Conley: J. Appl. Polymer Sci., 9, 2799 (1965)
- [6] 古田敏康；“高分子の耐熱性”（神戸編），培風館 1970, p 386
- [7] H. Lee, D. Stoffey and K. Neville: "New Linear Polymers", McGraw-Hill, New York, 1967.
- [8] 三田 達；“高分子の耐熱性”（神戸編），培風館 1970, p 375
- [9] D. L. Schmidt: "Environmental Effects on Polymeric Materials" (ed. by D. V. Rosato and R. T. Schwartz), Interscience Pub., N. Y., p. 487, 1968.
- [10] 三田 達，稲葉行勇，堀江一之，神戸博太郎；東京大学宇宙航空研究所報告 4 464 (1968)
- [11] 三田 達，稲葉行勇，横田力男，沢田光正，神戸博太郎；第3回宇宙航空工学におけるFRPシンポジウム（1968, 12月），予稲集 p44