

〔II. 3. 1〕

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

山崎 毅 六・岩間 彬
林 実*・岸 和 男*

Manufacture of Direct-Casting Polyurethane~Ammonium Perchlorate-Based Composite Propellant Grain for a Small Rocket Motor

By

Kiroku YAMAZAKI, Akira IWAMA, Minoru HAYASHI and Kazuo KISHI

Abstract: A preparation method of polyurethane~ammonium perchlorate-based composite propellant and, as its illustrative application, the loading process and inspection method for a rocket motor using case-bonding grain of 100mm diam. \times 2,240mm long, are described. The propellant dough is poured into the motor case directly to make the grain with good uniformity. It has long pot life and exhibits late gelation enough to fit the propellant dough for direct-casting operation. Curing temperature of 50°C is rather so low that excess thermal stress and shrinkage which may lead the separation of the grain periphery from the heat insulator or breakup of the grain matrix, can be avoided. It has been proved by a series of the non-destructive X-ray inspection in the grain-loaded motor and measurement of the mechanical properties on the grain samples that these propellant grains are free from vital mechanical defects and have good tensile elongation.

概 要

グレインの製造能率と均質性の一段の向上が期待できる直填法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の製法を、直径 100mm、長さ 2,240mm のグレインを用いる内面燃焼型ロケットモータの製造工程を例にとって略述する。このグレインの特長は、硬化温度が 50°C と低く、重合収縮や熱応力が最小限度にとどめられることである。モータの X線非破壊検査と、グレインの機械的性質の測定によって、気泡、き裂などの欠陥のない、引張り伸度の高い、燃焼安定性に富むグレインが製造できることが確かめられた。

1. 緒 言

混成系推進剤は、全成分に対し液状燃料成分はわずか 15～25% で、残りの 85～75% は酸化成分、金属粒子、添加剤などの固体粒子が占めているのが普通である。したがって、推

* ダイセル株式会社

進剤ドウは、流動性の乏しい高濃度分散系質で、これをグレインに成型するために高度の技術が必要である。一方、液体成分の粘度が適正であれば、この成型は容易になり、たとえば圧搾成型を直接注型に代えることもできる。

ふつう、比推力が最大となる酸化成分の重量分率は、極端に高い値にかたよっている。したがって燃料結合成分の粘度が低いほど酸化剤を多量に混ぜることが可能となり、グレインの性能も向上できる。ここに述べる混成系推進剤の製法は、ポリウレタン原料の粘度が低い点がいかにされている。

2. ポリウレタン燃料結合成分の特長

ポリウレタン原料は、粘度がポリサルファイドやポリブタジエンなどにくらべて低く、成型工程の作業性がすぐれた燃料結合成分である。現在盛んに使用されている 3 種の燃料結合剤の性能を比較したのが第 1 表である。

第 1 表 燃料結合成分の比較

	ポリウレタン	ポリブタジエン	ポリサルファイド
分子式	$[\text{C}_{19}\text{H}_{24}\text{O}_8\text{N}_2]_n$	$[\text{C}_4\text{H}_6]_n$	$[\text{C}_5\text{H}_{10}\text{O}_2\text{S}_2]_n$
原料粘度 (poise)	2.0	200~275	14~16.5
生成熱 (cal/gr)	-828	+170	-330
燃料/ NH_4ClO_4 (wt.)	17.14/82.86	9.47/90.53	17.23/82.77
比推力 (sec)	239	243	236

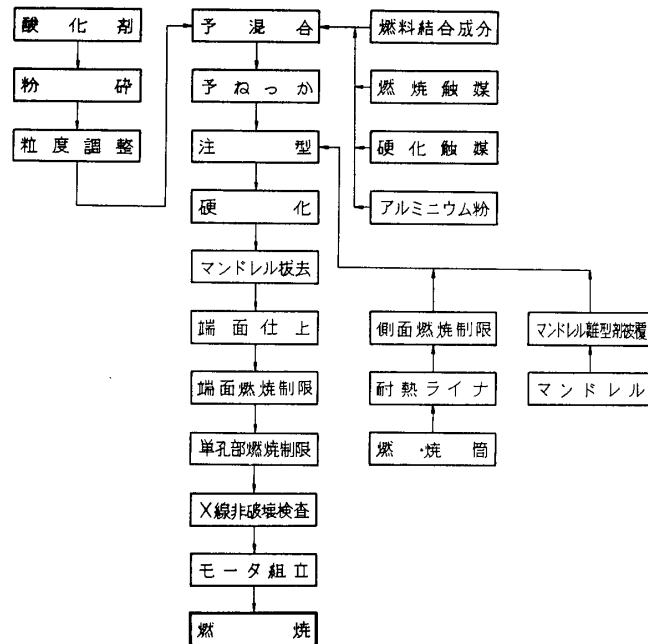
ポリウレタンは発泡体と弾性体の形態で利用されているが、推進剤の対象となるのは、もちろん弾性体である。また接着剤としてもすぐれた性質を持っているので、セグメント方式でモータを組立てるとき、グレインの接着や燃焼制限剤（レストリクタ）にも用いられる。

製造には幾つかの段階を経るが、大別すると prepolymer 法と one-shot 法にわかれる。前者は比較的分子量の低い、末端に水酸基を持つ中間体 (A) とイソシアナート (B) の一部と反応してできた prepolymer に、ジアミン、多価アルコール、アミルアルコール (C) などの展開剤と残りのイソシアナートを作用させて加硫する。後者は (A)、(B) および展開剤を一度に混合、反応させて目的の弾性体を得る方法である。

バッチ式ねっかでは、prepolymer 法によると混合の途中で折角真空に保たれているねっか槽を開いて、(B) と (C) を加えるので、操作が複雑となり、反応物を外気に触れさせることにもなる。ウレタンフォームの製造などにはこの方法が適しているが、推進剤のねっかは危険な作業であるから、あとから原料を追加することはなるべく避けるか、あるいは、ねっか工程を遠隔操作によって行なうことが望ましい。

したがって、この研究においては、ポリウレタンの製造は one-shot 法によったが、将来、ねっか方法が改善されれば、均質なゴム状物質が得られるという prepolymer 法も検討されられると思われる。

第 1 図にグレインの製造とモータのローディング作業の流れ図を示した。この製造法の特



第1図 グレインの製造の流れ図

長は燃焼筒に直接推進剤ドゥを注型する点にある。ここでは、外径 100mm、長さ 2,240mm のグレインを用いる小型内面燃焼型ロケットモータの標準仕様となっている製法を略述する。

3. 製法の概要

3.1. 推進剤の原料

(1) 酸化剤

精製過塩素酸アンモニウムをふん砕，ふるい分けして，規定の粒度分布に調整したもの。

(2) アルミニウム粉

微細りん片状アルミニウム。

(3) ポリエーテルジオール

受入れ検査として，水酸基価を測定し，イソシアナートとの混合比率を求める基準とする。

(4) トリオール

受入れ検査としてイソシアナート基を標定したもの。

(5) イソシアナート

芳香族系

(6) 燃焼触媒 K_1

(7) 添加剤 KD-800

(8) 添加剤 KD-1000

(9) 重合触媒

3.2. 燃焼制限，注型，硬化および離型

ウレタンの原料は，ポリエーテルまたはポリエステルジオール，トリオールおよびイソシ

アナートの3種で、その混合比が弾性体の網目構造、すなわちグレインの機械的性質を決定する重要な因子となる。その尺度は、イソシアナートと水酸基の当量比 R と、全水酸基中のトリオール水酸基の分率 ρ_t によって与えられ、 $R=1.05$, $\rho_t=0.16$ とした。

側面レストリクタ ポリウレタンの R と ρ_t はグレインの値より高くとり $R=1.10$, $\rho_t=0.25$ に選んだ。側面レストリクタ層は被覆工程で大気に暴露される面積が広く、空気中の水蒸気の影響を受け硬化不良となる危険があるため、境界領域を避けたのである。

横型回転加熱炉に、燃焼筒を水平に置き $1\sim 1.5\text{mm}$ のレストリクタ層となる量のポリウレタン原料を入れ両端を閉じて、約 50°C 、24時間燃焼筒を回転し、レストリクタを硬化する。放冷後、ポリエチレン製の袋に包んで燃焼筒への着露を防ぎ成型室へ運ぶ。

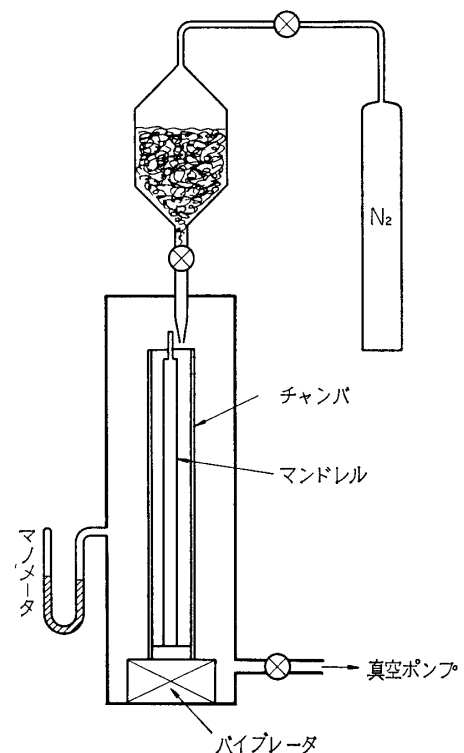
推進剤の組成は、過塩素酸アンモニウム 75部、ポリウレタン原料 25部、アルミニウム粉 7部、燃焼触媒 2.5部、添加剤KD-800 0.4部、および添加剤 KD-1000 0.5部である。KD-800 と KD-1000 はグレインの伸び率の増加をはかることと、注型性向上のため添加した。イソシアナート、KD-800、KD-1000 を除く秤量済みの原料を全部底の浅いステンレス製容器の中で予備混合した後、ねっか機に移し、KD-800 および KD-1000 を加えた。この工程は次のねっか工程の安全を期する意味をもっている。過塩素酸アンモニウムとアルミニウム粉末との混合物は爆薬となり得るもので、直接ねっか機に投入することはきわめて危険性が高いからである。

ねっか槽の付属ジャケットに温水を送り、約 85°C で 90分間予備ねっかを行ない微量水分を除いておく。ねっか槽内は減圧に保ち、加熱温度、ねっか槽内圧力などを遠方から看視、調節する。

次に、冷却水をジャケットに送り、ドウの温度を $25\pm 2^\circ\text{C}$ まで下げ、ねっか槽を開けて、イソシアナートを加え、再び減圧下で約 20分間ねっかの後、ドウは成型室へ移される。

第2図に注型装置の略図を示す。マンドレルをその中心にセットした燃焼筒は、減圧槽の中に垂直に立て、ねっか室から運ばれたポットより、振動を与えた燃焼筒へ推進剤ドウを落とした。このときドウの上方から乾燥窒素によって加圧し、注型速度を高める。

燃焼筒はノズル側を上にして、固体粉末の沈殿の影響によって、ノズル側のグレインの燃焼速度が高くなるよう配慮した。注型が終わった燃焼筒は約 50°C の温風浴のなかで 48時間放置して硬化した。直填法によってグレインを作るときには、重合収縮と熱応力のために、グレイン側面がはく離したり、マトリックスが破壊したりしないよう注意しなければならない。このポリウレタン系推進剤は、硬化温度が 50°C と低いのが特長で、このような障害を

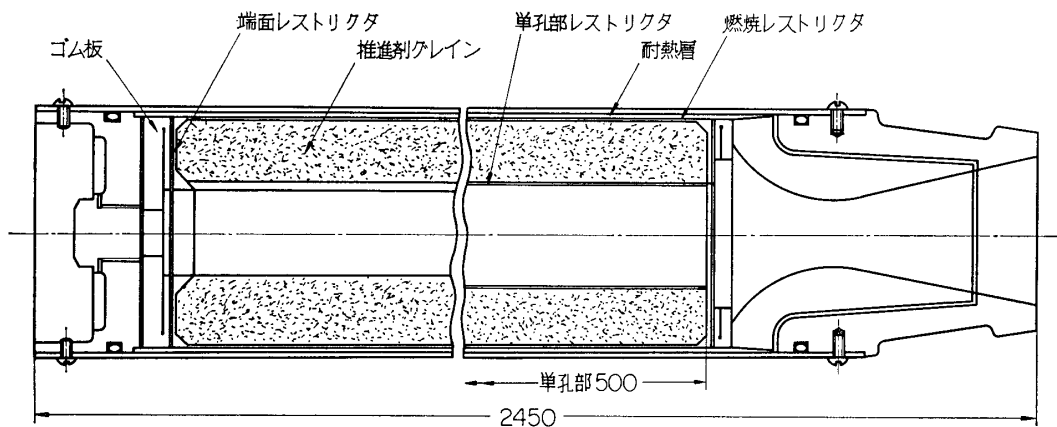


第2図 注型装置略図

生むことが少ない。

硬化浴から取り出したグレインは自然冷却によって室温まで下がるのを待って、マンドレルを抜去する。マンドレルには注型前に離型剤が塗布してあり、2本1組としてロックピンで連結し抜去の際にはノズル側と前頭側の2方向へ引き出され、強い応力がグレインの初期燃焼面にかかるのを防ぐ。

次に、遠隔操作ができる旋盤を使ってグレインの両面を仕上げ、第3図に示すように端面の内側と外側を切り取って、そこに常温硬化性ポリウレタンを流しこみ、端面とゴム板との接着を兼ねて、グレイン側面に火炎がまわるのを防いだ。これが燃焼制限工程の第2である。



第3図 ロケットモータ略図

第3の燃焼制限工程は、自由流路単孔部になされる。その目的は、点火ピークを抑制するため、常温硬化性ウレタンが用いられた。必要量のウレタン原料を、7点星型自由流路をふさいで単孔部に注入し、燃焼筒に回転を与えながら硬化し、約1mm厚さの被膜とした。

3.3. グレインの検査とモータの組立て

成型したグレインは、次節に述べるようにX線による非破壊検査を受け、気泡、裂け目、異物の混入などの発見の資料とした。X線写真から重大な欠陥が見出され燃焼を取りやめた例はほとんどなかったが、添加剤KD-800を含むグレインでは、星点からモータの径方向に走る応力集中面が注目された。この原因は、燃料結合剤と固体粒子の接着力がKD-800を添加すると低くなり、グレインの最も弱いところに応力が集中したためと考えられるが、この問題については別報で詳しく論ぜられるであろう。

前頭鏡板とノズル保持具の取付けを行なうとき、ゴム板との間は、常温硬化性ポリウレタンで接着する。次に点火器、圧力ピックアップを取付けてモータ組立てが終わる。鏡板の取付けには3本ボルトの締め具を用い、おのおののボルトに加えるトルクを80~140kg-cmとする。

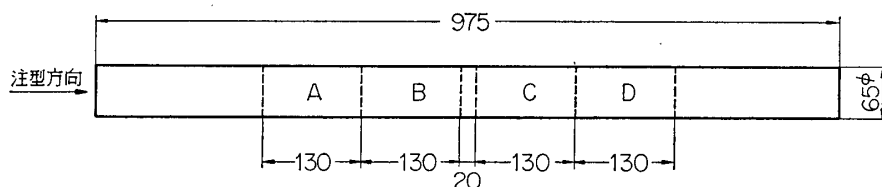
以上の工程は、側面レストリクタの硬化作業を除き、すべて定温、定湿の環境で行なわれる。なお、注型の際に別に内径65mmの円筒の中に推進剤ドウを4~5kg採取し、モータグレインと同一条件で硬化させマスタサンプルをつくり、次に述べる機械的・物理的性質の測定と、1kg側面燃焼型グレインによる地上燃焼実験を行ない、所定の性能が得られることを確かめた上でロケットモータの燃焼試験を行なった。

4. マスタサンプルの物性、燃焼性の試験法およびモータ検査の仕様

4.1. 機械的性質の計測

(1) 試料採取

- a) 試料作製時期 硬化終了後 48 ± 12 時間
- b) 試料採取場所 (第4図)



第4図 試料採取場所

引張り試験	AおよびC部
圧縮試験	B部
硬度試験	B部
線燃焼速度測定	D部
ミゼットモータ燃焼試験	D部

c) 試料寸法

引張り試験……JIS K-6301, ダンベル1号型

圧縮試験……1辺 $d=20$ mm, 高さ $h=2d$ 角柱型

線燃焼速度測定……1辺 $d=10$ mm 角柱型

ミゼットモータ燃焼試験……外径 72 mm, 内径 12 mm, 長さ 180 mm, 重量約 1 kg 環状グレイン

d) 試料数

引張り試験	10
圧縮試験	5
線燃焼速度測定	10
ミゼットモータ燃焼試験	1

(2) 測定条件

a) 測定前試料保存法 $23 \pm 3^\circ\text{C}$ 5 mmHg 以下の真空デシケータ中に保存する.

b) 測定前試料保存時間 48 ± 12 時間

c) 試験温度と湿度 $23 \pm 1^\circ\text{C}$, $60 \pm 10\%$ R. H.

d) 試験機

引張り試験 ショッパー引張り試験機

圧縮試験 アムスラー試験機

e) クロスヘッド変位速度

引張り試験 200 mm/min

圧縮試験 20mm/min

f) 引張り強度と圧縮弾性率の測定

引張り強度は、試験片破断時の荷重を、もとの試料断面積で除した値である。また、圧縮弾性率は、圧縮応力と圧縮ひずみの関係曲線の直線部こう配から求めたものである。

4. 2. 物理的性質の測定

(1) 硬 度

ショア硬度試験機を用い、新鮮な推進剤面で測定する。最大値と最小値を1点ごとに求め、少なくとも5点以上測定する。

(2) 比 重

推進剤グレインを構成する成分と、反応・溶解・膨潤などを起こさない鉱油を媒質として、ピクノメータによって測定する。

4. 3. X 線非破壊検査 (モータ検査)

燃焼筒の軸に対し直角に、2方向からX線による非破壊検査を行ない、推進剤グレインに介在する気泡、き裂、不純物の有無・大きさ、側面レストリクタ・ゴム板・耐熱ライナーとの接着性などを調べ、X線写真の撮影条件、撮影結果に対する所見を報告する。

4. 4. ミゼットモータ燃焼試験

平均燃焼圧力 40~60kg/cm² で、側面燃焼型 1kg 環状グレインの地上燃焼試験を行ない、燃焼圧力と推力を計測する。

なお、打上げ機グレイン試料の燃焼試験結果については第2表に、機械的・物理的性質の測定結果は第3表に例示されている。

第2表 打上げ機グレインのミゼットモータ燃焼試験結果

項 目	HT-110 1号機	HT-110 2, 3号機
グレイン直径 (mm)	64	63.9
グレイン長さ (mm)	325	325
グレイン重量 (gr)	1,680	1,628
最大圧力 (kg/cm ²)	43.5	46.4
平均圧力 (kg/cm ²)	37.0	39.0
作働時間 (sec)	4.84	4.62
燃焼時間 (sec)	4.08	3.88
圧力時間積分値 (kg sec/cm ²)	178.8	180
燃焼速度 (mm/sec)	3.26	3.22
最終制約係数	640	675

第3表 打上げ機の推進剤グレインの物性

	破断伸度 (%)	引張り強度 (kg/cm ²)	圧縮弾性率 (kg/cm ²)	硬 度	比 重
HT-1号機	418	4.75	154	70~75	1.650
HT-2, 3号機	618	2.60	91.8	60~65	1.640

5. 結 び

工場規模でグレインを製造する場合、少量を取扱う実験室と異なって、保安上の問題から予備混合過程が加わったり、ドウの量の影響で硬化触媒量が減るなど、個々にとりあげれば幾つかの問題点が指摘される。また、合成化学に関する興味ある結果を得ているが、これらについては別報で詳細に報告されることになる。

ここに述べたような外径 100mm、長さ 2,240mm と L/D の大きい内面燃焼型グレインを直充填注型法でつくることは、かなりむずかしい問題を含んではいるが、それらもほぼ完全に解決されたとみてよいであろう。しかし、さらに大きいモータを直充填注型法でつくるには、注型法、pot life、ゲル化時間のあり方について、また推進剤グレインに過大な応力がかからないようさらに研究を進めなければならない。

1966 年 6 月 3 日 材料部