

過塩素酸アンモンを含む推進薬中の バインダーのはしかけ密度の測定

鈴木健一・大村 績・原田忠昌*

1. はじめに

混成系ロケット推進薬は加熱、冷却、運搬、貯蔵、燃焼、加圧、飛ばし、等の状態下に置かれ、種々な外力をうけ、その外力による大変形や破壊に耐えなければその性能を十分に発揮することができない。

推進薬自体はエンジンケースによつて保護されている時が多いが、特に直径が大きいロケットでは、その中の推進薬が良好な機械的性質をもつことが必要となり、燃焼性能ばかりでなく、機械的性質を改良する研究が重要となつて来る。

しかも普通の混成系の推進薬中には固体の無機粉体である酸化剤が 65 Vol % 程度 (約80 wt %) も含まれており、機械的性質が悪くなりやすい。

一般のはしかけ高分子物質では、その機械的性質は、そのはしかけ密度によつて大きく影響をうけることがよく知られている¹⁾²⁾。推進薬でもその燃料兼結合成分 (以後燃料成分と云う) がはしかけ高分子である場合が多く、その機械的性質ははしかけ密度に大きく影響をうけることが示されている³⁾。

推進薬の機械的性質を改良しようとするとき、その燃料成分のはしかけ密度を知ることは有用なことであり、機械的性質の改良を行う上での基礎的な知見を与えてくれるものである。

しかし一般に充填剤を含むはしかけ高分子のはしかけ密度の測定法はいろいろな問題を含み、その解析は複雑で、現在でもはしかけ密度の正確な測定法が見出されていない。

ここではゴム弾性論で導びかれた理論をそのまま推進薬に応用して、引張応力による弾性率、および膨潤度を測定し、ゴム弾性論による式¹⁾⁴⁾、および Beuche のモデルによる充填高分子中のマトリックスの歪の計算式に従つてはしかけ密度を計算した結果を示した。

2. 試料

組成は Table 1 のような7種とした。

燃料成分 (Binder) および酸化剤を混合脱泡後板状

Table 1 Composition of the sample (Vol %)

No.	1	2	3	4	5	6	7
Oxidizer* ¹	0	2.4	10.5	23.9	41.4	52.4	64.8
Binder* ²	100	97.6	89.5	76.1	58.6	47.6	35.2

*¹ Oxidizer = NH₄ClO₄ (average diameter = 32 μ)

*² Binder = polymer + crosslinking agent + cat.

Polymer = carboxy-terminated polybutadien (Mwt. \approx 4,000, density = 0.92)

Crosslinking agent = polyfunctional epoxy resin (Mwt. \approx 1,200)

に成形し、70°C で90時間加熱硬化した。

なお本試料では普通用いられる推進薬の組成とは異なる点がある (例えば酸化剤は普通成形時の流動性をよくするために、平均粒径の異なる大小径を混合して用いる等)。これは解析および試料作成を容易ならしめるためであり、モデル的な組成として上記組成とした。

3. 力学的測定

3.1 試料形状

弾性率の測定には正確を期すために Fig. 1 のような長方形のものをを用い参考データを得るための破断時の物性の測定には JIS K 6301 の1号の dumbbell 形のものを用いた。



Fig. 1 A size of the specimen for measurement of modulus.

3.2 測定装置

測定装置はインストロンタイプの引張試験機 (国産品) を用い弾性率の測定に於いて最も正確さを欠きやすい歪を正確に測定するために 1/100mm を測定可能な腕取顕微鏡を用いた。

3.3 測定法

ゴム弾性論を適用して燃料成分のはしかけ密度を求

昭和42年9月25日受理

*旭化成工業(株)技術研究所 板橋区中台3-27-36

めるためには、推進薬中の燃料成分のみの応力-歪関係を測定しなければならない。

この測定を行う上で注意しなければならないことは酸化剤と燃料成分の歪による剝離現象⁷⁾ (dewetting effect) と酸化剤周囲にある燃料成分の緊張された鎖片の破断現象⁸⁾ (mullins softening effect) のない状態での応力-歪関係を測定することが最も好ましいということである。従ってこれらの現象が少くとも無視できる様な歪領域 (小さな歪領域と考えられる) をまず探す必要がある。鎖片の破断現象は応力-歪をくり返してかけて得られるヒステリシスカブから測定できる⁶⁾。剝離現象 (dewetting effect) も同様に現われるものと考えて、これらのサンプルのヒステリシスカブをまず測定し、更にこの一回のくり返し荷重でおきた残留歪も測定した。

この結果初期歪を燃料成分の 20% とした時 (即ち、酸化剤を含む推進薬中の燃料成分が 20% 歪むまで荷重をかけ、次に荷重を 0 にもどした時) ヒステリシスによる損失は大きく、残留歪も非常に大きいことがわかり、剝離現象鎖片の破断現象が大きく現われ、本測定に適しないことがわかった。初期歪を更に小さくして行き、推進薬中の燃料成分の歪が 10% 以内であるような初期歪を与えれば適当であることが判明した。

推進薬中の燃料成分の歪が 10% であることは、例えば酸化剤が 65 Vol % も含まれる No. 7 の試料 (実用推進薬の組成付近) では、試料全体の歪は 1.35% にすぎない (後に示される(2)式参照)。鎖片の破断現象や剝離現象を小さくするためには、できるだけ小変形領域での測定が好ましいが、あまり小さくしすぎると、測定器の方に問題が出てくる。

この予備的な実験で測定された残留歪を Fig. 2 に示す。なお参考データを得るために行った引張試験に於ける破断時の伸び率と引張強度を同時に Fig. 2 に示す。

推進薬中の燃料成分の歪が 10% であるときの応力歪の測定は次の手順で行った。

①乾燥状態で 20°C に保温された試料中央部に Fig. 1 のような標線を入れ、正確に標線間長さ (l_0)、および断面積を測定後 20°C に保たれた CaCl₂ デシケーター中に約 5 日間放置する。(試料はできるだけ吸湿を防ぐよう取扱う)。
②試料を引張試験器に取付け応力 0 の状態とする。
③試料に一定の歪速度 (0.1 min⁻¹) で指定の歪 (大略) を与え停止する。
④素早く標線間長さ (l) を読取顕微鏡で測定する。(停止後 30 秒以内に測定できる。なお 5 分経過しても l の値は変わらない)

この間の応力は一定速度で流れるチャート上に自動

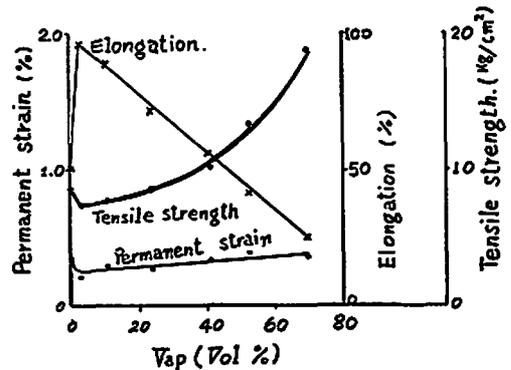


Fig. 2 Results of preliminary tests. (permanent strain: The strain which is remaining after the binder in the propellant is tensiled by 10% and removed.)

記録される。このチャートの時間軸は歪に相当し、応力増加が停止したとき (上記③の操作終了時) の時間軸の長さは上記④で測定された extension ($l-l_0$) に匹敵する (実際には $l-l_0$ の 100 倍に記録するよう調節される)。これから応力-歪曲線を得ることができる。

この応力-歪曲線に於いてゴム弾性論によれば次の関係が成立する¹⁾⁴⁾。なお(2)式は Beuche らのモデルに基くものである⁵⁾⁶⁾。

$$S = RT\nu d(\lambda - 1/\lambda^2) \dots\dots\dots(1)$$

$$\lambda = (\lambda_p - V_{ap}^{1/3}) / (1 - V_{ap}^{1/3}) \dots\dots\dots(2)$$

ここで

S = 歪比 (λ) に於いて示す応力

R = ガス定数 (8.32×10^{-7} erg/°Cmol)

T = 測定温度 (°K)

ν = はしかけ密度 = $1/M_c$ (M_c = はしかけ間分子量)

d = 燃料成分の密度

λ = 燃料成分の歪比

λ_p = 試料の歪比 = l/l_0

V_{ap} = 試料中に含まれる酸化剤の Volume fraction

3. 4 測定結果および考察

測定結果を Fig. 3 に示す。この結果次のことがみられる。

1) 理論的には Fig. 3 の S と $\lambda - 1/\lambda^2$ は直線関係がありその勾配は $RT\nu d$ である。実験結果もよく直線関係を示している。特に酸化剤配合量が少ない領域では測定の全範囲で直線となっている。即ち本推進薬の場合、酸化剤が 0~40 Vol % に於いて、燃料成分の歪が 0~10% の間でゴム弾性理論に従うようにふるまい、酸化剤が 40 Vol % 以上では燃

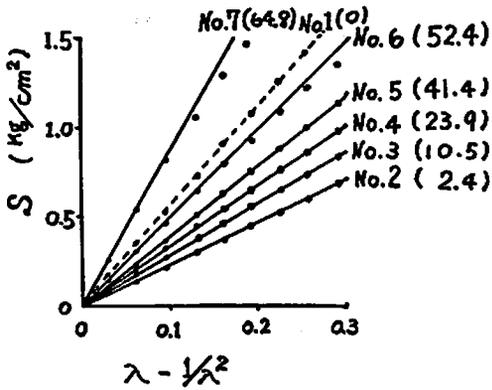


Fig. 3 Relationship between S and $\lambda-1/\lambda^2$
(Volume fraction of the oxidizer is shown in the parentheses.)

料成分の歪が4%以下でゴム弾性理論に従うようにふるまうことがみられる。しかし酸化剤が40 Vol%以上で燃料成分の歪が4%を越えると直線からはずれ、理論に合わなくなる。これは恐らく鎖片の破断現象や剥離現象が現われたためではないかと推定される。

2) 酸化剤を含む組成と含まない組成では極端な差がみられる。Fig. 3に於いて点線は酸化剤がない場合であり、最下位の実線ではわずか2.4 Vol%の酸化剤を含む組成である。

同様に参考データとして得られたFig. 2の破断時の強度、伸び、残留歪についても酸化剤が0%と2.4%で不連続な変化がみられる。

普通のゴム状物質に活性な充填剤を入れて補強した場合、充填剤の量が多くなるとその弾性率、引張強度は大きくなるのが一般的であるが(特に弾性率は充填剤が約0~60 Vol%の範囲ではGuthらの式⁹⁾に従って大きくなる。 $E = E_0(1 + 2.5c + 14.1c^2)$, E_0 =ゴム自体の弾性率, E =充填剤を入れたゴムの弾性率, c =充填剤のVolume fraction) 本試料では2.4 Vol%酸化剤を含んでいる試料の示す弾性率の方が0%のそれより小さくなって普通のゴムの場合と逆の傾向が現われている。

弾性率(以下便宜上 $S/(\lambda-1/\lambda^2)$ を弾性率と云う)がはしかけ密度に比例することを考えれば((1)式参照)少量の酸化剤の添加ははしかけ密度を低下させていると推定されよう。このことは推進薬中の燃料成分のはしかけ密度を知ろうとするとき、酸化剤のない試料で測定して求めても意味がなく、酸化剤の存在する試料からはしかけ密度を測定しなければならないことを示しているものと云えよう。

4. 膨潤試験

4.1 試料

試料の組成はTable 1と同一であり、同時に作成されたものを用いた。試料の形状は厚さ2mm、巾20mm、長さ30mmの長方形のものを用いた。

4.2 測定法

測定法は古川ら⁹⁾によって詳しく述べられていて、これに準じた。その概略は次の通りである。

溶剤はベンゼン(特級)とし、この中のチオフェンを除く操作を行い精留後冷却凍結し脱気する。

予め試料は重量を測定し、Fig. 4のように50mmφのビーカー内に毛髪によってつるされ、20°Cにしておく。この中に20°Cの精製ベンゼンを入れ6~12時間毎に試料を取出し、約10秒以内に汚紙で付着ベンゼンをふき取り、密栓できる秤量瓶中に入れて重量を測定する。

経時的に重量変化が少なくなつた所で(約2日)平衡に達したとみなす。

次に平衡膨潤後膨潤に使つたベンゼンの20ccを秤量瓶に取り、乾燥後その中に含まれる溶出成分重量を測定し、残余のベンゼンの体積を測定し、試料から溶出成分の全量を測定する。

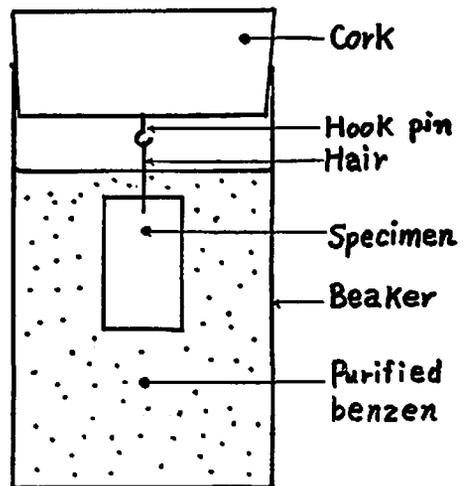


Fig. 4 Schematic graph of the swelling test.

なお燃料成分の密度 d は膨潤前の試料を浮力法によって測定した。

平衡膨潤時に於いて膨潤試料中の燃料成分のVolume fraction (V_f) とはしかけ密度の間に次の関係がある¹⁰⁾。

$$1/\nu = M_c = -V_m \cdot V_f^{1/3} \cdot d / [\ln(1 - V_f) + V_f + V_f^2 u] \dots \dots \dots (3)$$

$$V_f = \frac{\frac{(1-a)m - m_e}{d}}{\frac{m_e - (m - m_e)}{d_0} + \frac{(1-a)m - m_e}{d}} \dots\dots(4)$$

ここで

- ν はしかけ密度 (M_c はしかけ間分子量)
- V_m 溶剤の分子容量
- u ポリマー-溶剤間の適合定数
- a 酸化剤の配合率 (重量率)
- m 膨潤前の試料重量
- m_e 膨潤時試料からの滲出分量
- d_0 ベンゼンの密度
- m_s 平衡膨潤後の試料の全重量

4.3 測定結果

測定結果を Fig. 5 に示す。なお本計算に於いて u は Gee らのデーターによつて 0.40 とした。

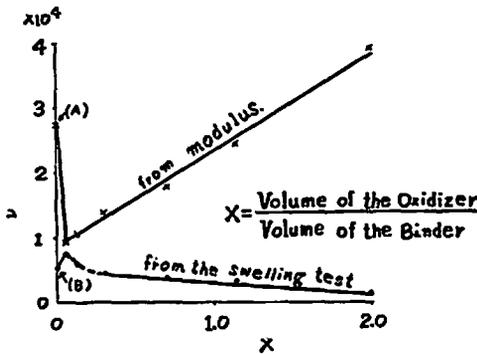


Fig. 5 Crosslinking density obtained from the modulus and the swelling test.

この u によつてはしかけ密度が変つてくるので膨潤テストからはしかけ密度を正確に求めるには u を正確に求めておかなければならない。本測定では u を測定しなかつたのでその絶対値には多少問題が残るが、本データーで u を 0.2~1 の範囲で計算した結果 Fig. 5 にみられる ν と X の間の関係に於いてその直線の傾向は変わらないことが判明した。 $(u=1$ のときは非常な不良溶媒、また $u=0.2$ のときは非常な良溶媒であり、ベンゼンとポリブタジエンの u はこの間に存在すると考えられる)

5. 考 察

1) Fig. 5 に於いて酸化剤が入っていない点の弾性率から求められたはしかけ密度 (A点) と膨潤から求められたそれ (B点) とに大きな差がみられる。この点では酸化剤が含まれていないので、その影響はなくむしろゴム弾性論に全く適合すると考えられる

所である。

一方A点の ν の逆数であるはしかけ間分子量は 4620 であり、硬化前のポリブタジエンの分子量とエポキシ当量の合計は約 4400 である (分子量は末端基法によつて測定、従つて完全にはしかけ反応がおこつていれば、この合計量ははしかけ間分子量にほぼ等しくなると考えられる)。これら両者の分子量はよく一致している。従つて弾性率から求めたはしかけ間分子量からみれば、本燃料は十分はしかけしているのではないかと推定されよう。しかしB点から求められたはしかけ間分子量は、A点からのその約3倍 (従つてはしかけ点数は 1/3) になっている。

このことは本試料の燃料成分のはしかけ構造の中に、小さい応力では離れないが、膨潤によつては離れてしまうような弱い結合、即ち二次的な結合 (一次結合に対して凝集のような結合) が存在するのではないかと推定される。

2) 前にも指摘したように、酸化剤が0%と2.4%の間でそのはしかけ密度の変化も不連続的である。更に弾性率から求めたはしかけ密度は少量の酸化剤の添加によつて大きく減少するのに対して、膨潤から求めたそれは、少量の酸化剤の添加によつてあまり変わらず、むしろ増加している傾向がみられる。

このことは、酸化剤の添加が燃料成分の一次結合によるはしかけ点を減少するのではなく、二次的な結合点を減少する効果を持つているものであると推定されよう。このことはまた酸化剤の添加の本燃料成分への化学的はしかけ反応に及ぼす影響の特徴の一つであらう。

3) 酸化剤を2.4%以上配合した組成では、 ν と ν が直線関係にある。(古川らは⁹⁾この関係が理論的にも直線関係になることを認めている。)

更に弾性率から求めたはしかけ密度は酸化剤の配合量と共に増加し、膨潤からのそれは減少する傾向にある。(古川らによれば、ゴムに於いても同様な現象がみられることを示している⁹⁾)

これらは次のように考えられる⁹⁾。

$$\nu_m = \nu_0 + \nu_{f1} + \nu_{f2} \dots\dots\dots(5)$$

$$\nu_s = \nu_0 + \nu_{f1} \dots\dots\dots(6)$$

$$\therefore \nu_{f2} = \nu_m - \nu_s \dots\dots\dots(7)$$

ここで

ν_m = 弾性率から求めたはしかけ密度

ν_s = 膨潤度 " "

ν_{f1} = 一次結合によるはしかけ密度

ν_{f2} = 二次結合 " "

即ち、(7)式から、弾性率から求めたはしかけ密度と、膨潤から求めたはしかけ密度との差は酸化剤と燃料成分との間の二次的な結合によるはしかけ点の数を表わし、これらは酸化剤表面と燃料成分との相互作用がベンゼン程度の親和力のある溶剤によって離れてしまうような弱い結合、或いは凝集によるものであることを示していると考えられる。このような弱い二次的な結合が実用推進薬付近の組成では多く存在し、その数は一次結合の10倍以上もあると考えられ、大きい応力がかかった場合、これらの二次的な結合は容易に離れてしまい、欠陥部を作りやすいのではないかと推定される。

6. 結 論

ゴム弾性論をもとにして、少変形領域で示す弾性率および平衡膨潤から、酸化剤を含む燃料成分のはしかけ密度を測定し検討を行った。

これらの研究の結果、酸化剤の添加が燃料成分に及ぼす化学的、物理的な影響の一面をつかむことができ、推進薬の機械的性質を支配していると考えられる要因の一部を明確にすることができた。

本研究で得られた結果を要約すると次の三点である。

- 1) 燃料成分が酸化剤を含むときと含まないときでは弾性率やはしかけ密度、その他の機械的性質に不連続的な変化がみられ、酸化剤が少量(2.5%)でも添加されればはしかけ構造に化学的な影響を及ぼす。このことはまた、推進薬のはしかけ密度を測定しよう

とするとき、酸化剤を入れた組成に於いてはしかけ密度を測定しなければならないことを示している。

- 2) 推進薬の少量変形領域での弾性率の挙動は、ゴム弾性論に従い、酸化剤が多く配合された場合は、より小変形領域で測定されることが望ましい。
- 3) 推進薬組成の中には溶剤等の接近で離れてしまうような弱い二次的な結合が多く存在し、酸化剤はこの弱い二次的な結合によって燃料成分に結合されていると考えられる。

本試験で測定されたはしかけ密度では、なおその絶対値には問題が残っている点もあるが、ゴム弾性論の適用による推進薬のはしかけ密度の測定は、有用な知見を与え、推進薬のミクロ的な構造の解析にある程度耐え得るものである。

文 献

- 1) Flory P. J., Principle of Polymer Chemistry
- 2) Landel R. F., Fedors R. F., Polymer letter 1, 539 (1963)
- 3) Landel R. F., Mechanics and Chemistry of Solid Propellant, p. 575
- 4) Treloar L. R. G., The Physics of Rubber Elasticity
- 5) Nielsen L. E., J. Appl. Polymer Sci. 10, 97 (1966)
- 6) Bueche F., J. Appl. Polymer Sci. 4, 107 (1960)
- 7) Beyer R. B., AIAA Paper, No. 65-159 (1965)
- 8) Guth E., J. Appl. Phys. 16, No. 1, 20 (1945)
- 9) Furukawa, Yamashita, Nippon Gomu Kyokai-shi, 30, 955 (1957)

Measurement of Crosslink Density of Propellant Binder Filled by Ammonium Perchlorate

by T. Harada, K. Suzuki and I. Omura

Crosslink density (ν) of a propellant binder was studied in order to obtain best mechanical properties, especially to improve mechanical properties of the propellant. It is well known that ν of a propellant binder affects not only modulus of the propellant but ultimate mechanical properties of the propellant.

Experimentally, crosslink density was measured from swelling test and tensile test at a small strain region using the theory of rubber elasticity. A sample propellant consisted of 20~100 wt% of epoxy cured carboxy terminated polybutadien and 0~80wt% of fine ammonium perchlorate.

Results were summerized as follows;

1. Appreciable differences for propellant components with and without the oxidizer is observed in modulus and other properties of propellant, at least in the case of epoxy-cured polybutadien. Therefore the propellant ingredient must be used as a sample for the purpose of obtaining ν of the propellant binder.
2. The theory of rubber elasticity can be applied at a low oxidizer content and a small strain region.
3. From the obtained results, it is thought that there may be a large amount of secondary crosslinkages in the propellant ingredient and the oxidizer is bonded to the binder by sendary bond.

(Asahi Chemical Industries Company)