

## コンジット推進の経時的物性変化

鈴木健一\*, 大村 績\*, 飯塚智洋\*, 原田忠昌\*

### 1. 緒 言

ロケット推進の機械的性質が良好でなければならないことは衆知の通りである。推進の燃焼性能の改良につながる 理論的、実験的研究が多く行なわれているが、それと同等といつても過言ではないほど固体推進の機械的性能に関連した研究も多く行なわれている。

しかし、推進の力学的特性が経時的にどのように変化するかということを実験的に示した文献は少ない。

ここではまず推進が自然条件下に置かれたとき、経時的に力学的特性がどのように変わってゆくかという問題を取上げ、次に推進の経時的な力学的特性の変化を与える主要因は何かという問題について研究を行なったのでその結果の一部を報告する。

### 2. 試料組成

試験試料はバインダーをポリブタジエン、ポリエーテル、ポリサルファイドの3通りとし、酸化剤を、いずれも過塩素酸アンモニウムとし、その重量比は、バインダー 14~28%、酸化剤 65~80% アルミニウム粉末 7~9% であり、一部のものには燃焼触媒 1~3% を混合した。

#### 2.2 試験条件

予備試験の結果、① 長期自然放置試験、② 乾燥老化試験、③ 吸湿乾燥試験、の3種を行なうことが適当であることが判明した。各試験条件は次の通りである。

1) 長期自然放置試験; 5 mmの板を 屋外の百葉箱に入れ1ヵ月ごとにサンプルを裏返し、自然条件下で3年間放置し、この間で一定期間ごとに取り出して引張り試験を行なう。引張り試験は JIS K 6301 に準拠し 20°C 65% RH において引張り試験を行なう。

2) 乾燥老化試験; CaCl<sub>2</sub> を入れた容器に厚さ5 mmの板を入れ空気または、N<sub>2</sub> ガスを封入し、室温または 80°C の温度で経時させ、一定期間ごとに取り出し引張り試験(同上)を行なう。

3) 吸湿乾燥試験; 50°C 80% RH の条件下で12日間吸湿させた後、3 mm Hg CaCl<sub>2</sub> 存在の容器中で乾

燥させる。吸湿、乾燥工程で一定期間ごとに取り出し引張り試験(同上)を行なう。

### 3. 実験結果および考察

長期自然放置試験の結果を Fig. 1, 2 に示す。

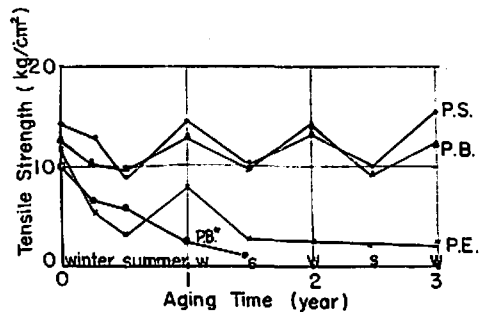


Fig. 1 Aging phenomena of propellants (P.S. is polysulfide, P.B. is polybutadiene, P.E. is polyether.)

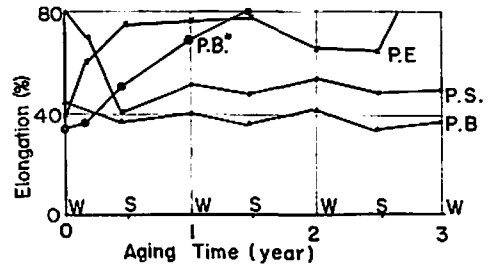


Fig. 2 Aging phenomena of propellants (P.S. is polysulfide, P.B. is polybutadiene, P.E. is polyether.)

図中 PS はポリサルファイドをバインダーとするものであり、PB はポリブタジエン(耐老化防止対策を組成的に行なつたもの)をバインダーとするものであり、PE はポリエーテル(末端エポキシ化ポリエーテルをアミン硬化したもの)をバインダーとするものであり、PB\* はポリブタジエンをバインダーとするが耐老化防止対策を組成的に施さないものである。

PS, PB, は夏は強度、伸び率とも低下し、冬は回復する傾向があり、3年間同等の変化をくり返してい

昭和44年5月16日受理

\* 旭化成工業(株) 坂ノ市工場 大分市大字里2620

る。

しかし PE は強度で1年半、伸び率で2年半後にはもはや回復しなくなり、定性的にみても粘土状になってしまう。また PB\* も約1年半で同等の事柄がみられる。

予備試験の結果推察は吸湿によつてかなり物性が悪くなることがみられたので、ここでさらにこれを確認するために、同時に取り出されたサンプルを3 mm Hgで乾燥した後引張り試験を行なつてみた。この結果が Fig. 3, 4である。予想通り、PS, PB では季節や経

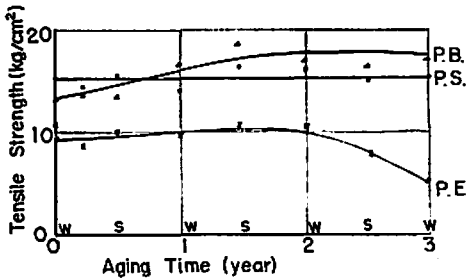


Fig. 3 Mechanical properties of dried propellants

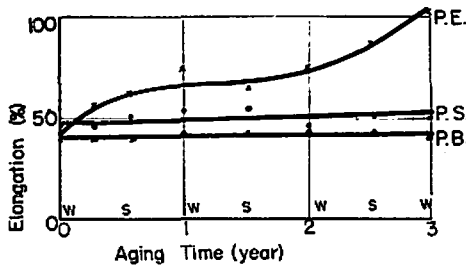


Fig. 4 Mechanical properties of dried aged propellants

時の影響がなくなり、夏期の物性低下が吸湿によるものであることが示され、この間にバインダーの本質的な解重合はおこっていないと推定されるデータを得

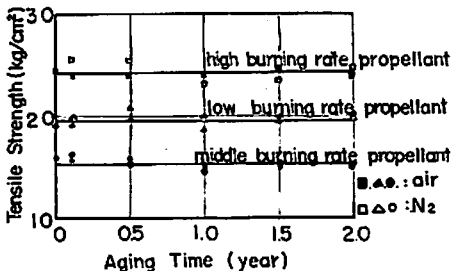


Fig. 5 Aging phenomena of propellants exposed to dry condition (air and N<sub>2</sub> at room temperature)

た。しかし PE では2~2.5年後物性回復はおこらなくなり、バインダーの解重合がおこっているのではないかと推定される。

乾燥老化試験の結果を Fig. 5~8 に示す。Fig. 5, 6

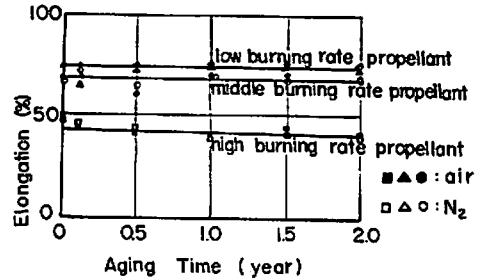


Fig. 6 Aging phenomena of propellants exposed to dry condition (air and N<sub>2</sub> at room temperature)

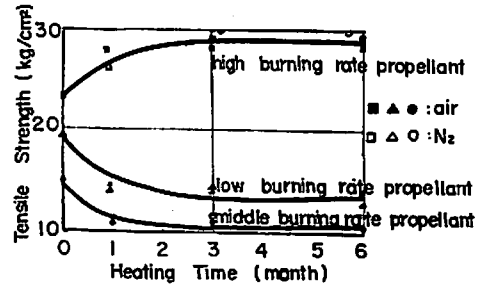


Fig. 7 Aging phenomena of propellants exposed to hot dry condition (air and N<sub>2</sub> at 80°C)

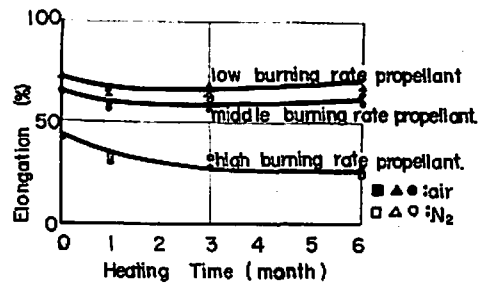


Fig. 8 Aging phenomena of propellants exposed to hot dry condition (air and N<sub>2</sub> at 80°C)

は室温で乾燥条件下に放置された PB の2年間に亘る経時テストの結果であり、強度および伸び率の経時的変化はほとんどみられない。また特に N<sub>2</sub> ガス中に放置しても空気中のものとほとんど変わっていない。しかし、Fig. 7, 8 にみられるように 80°C に放置す

れば、若干の物性変化がみられ、伸び率は小さくなり、強度は加えられる燃焼触媒の種類によつて挙動を異にする。

吸湿乾燥試験の結果を Fig. 9, 10 に示す。推薬を

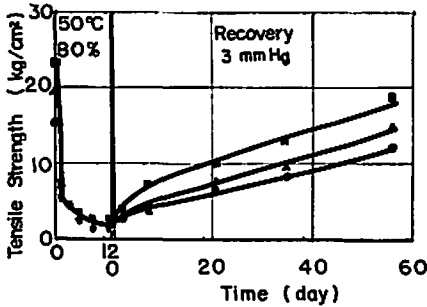


Fig. 9 Effects of moisture and redrying on mechanical properties of propellants

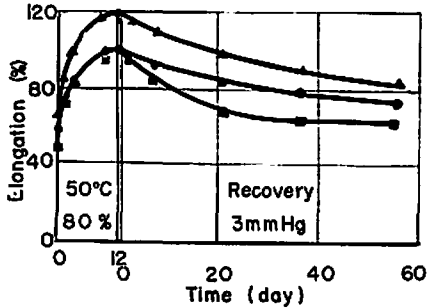


Fig. 10 Effects of moisture and redrying on mechanical properties of propellants

故意に短期間に吸湿させると約 10 日で吸湿平衡に達し、引張り強度は急激に減少し、伸び率は急激に増大する。しかし再び乾燥すると強度、伸び率とも回復し、約 60 日後初期値の 80% 程度に回復する。これらの試験と同時に吸湿水分量を重量変化の測定によつて求めたが、吸湿量は 0.2% 内外であり、吸湿量と力学的特性の関係は明確につかめなかつた。この吸湿乾燥試験の結果と長期自然放置の関係をみると、強度は随かに吸湿あるいは夏期に低下するが、伸び率は別の挙動を示す。すなわち短期間の吸湿では伸び率が増大し、長期自然放置試験における夏期の伸び率は低下している。この原因は、不明であるが、長期自然放置の条件を簡便化して短期間の試験で代替えることは、推薬の吸湿に関しては誤つた情報を得る可能性があることを示しているといえよう。

同様な事柄が乾燥老化試験においてもみられる。ゴ

ムの試験においては加熱することによつて常温の経時に代替えて試験しているが、推薬においては、Fig. 5 と Fig. 7, および Fig. 6 と Fig. 8 とはその傾向がまったく異なり、ゴムのように加熱によつて短時間に経時の状況をみるという試験は推薬において成立していない。

すなわち、推薬の経時的な力学的特性の変化を短時間の試験で代替えることはかなり困難な様相を呈しているといえよう。

しかしながら、比較的吸湿しにくいと考えられるポリブタジエン推薬でも自然条件下で吸湿し、可逆的に回復可能ではあるにしても吸湿が力学的特性に変化をもたらすために推薬の取り扱いの上で乾燥条件下での保管が望まれる。ポリブタジエン推薬より吸湿しやすいポリエーテルを主鎖とする推薬や、吸湿しやすい添加剤を含む推薬においてはさらにこの面での厳重な取り扱いが必要であらう。

推薬の吸湿はその力学特性に大きく影響することを示したが、その吸湿現象を把握する意味で、ポリブタジエンのバインダーのみの吸湿現象を観測した。

まずポリブタジエンのバインダーの板 (厚さ 2 mm 1 辺 20~30 mm 正方形サンプル) を作り、20°C で湿度が異なる雰囲気 (20, 47, 67, 80, 95% RH) にサンプルを置き、その平衡水分量を測定した。

Potts<sup>1)</sup> らはこの平衡水分量からバインダーの吸湿現象が Henry の法則に従う吸着現象か、Flory-Huggins<sup>2,3)</sup> の式に従う水分による膨潤現象か、という点を検討している。ここでもこれに準じて同様な検討を行なつた。

Flory-Huggins の膨潤を示す式は 1) 式の通りである。

$$\ln P/P_0 = \ln S + (1-S) + \mu(1-S)^2 \dots\dots\dots 1)$$

気体の等温吸着は一般に Langmuir の式があるが Potts らの実験と比較するために、Henry の法則から Dole<sup>4)</sup> らが導びいた式を参考にした。その式は、

$$P_0/P = K_1 + K_2/S \dots\dots\dots 2)$$

で表わされる。ここで、

$P$  = 雰囲気の水の分圧

$P_0$  = 雰囲気温度における水の蒸気圧

$S$  = 吸湿度 (重量率とする。普通は容積率を用いるが吸湿が小さいため重量率  $\approx$  容積率と仮定)

$\mu$  = 水-バインダーの適合定数

$K_1 K_2$  = 定数

実験の結果を Fig. 11, 12 に示す。

Fig. 11 は 1) 式に対するプロットで、実線は理論値である。実測値 (プロット) 特に高温における吸湿現象は、Flory-Huggins の式に従わない。

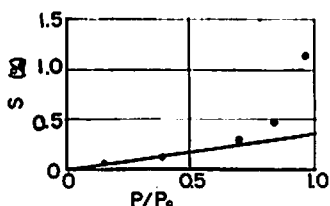


Fig. 11 Relationship between  $S$  and  $P/P_o$  (solid line is based on Flory Huggin's theoretical value and plotted points are experimental results.)

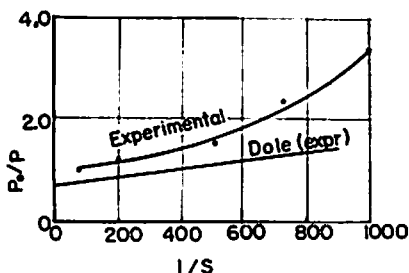


Fig. 12 Relationship between  $1/S$  and  $P_o/P$  (Comparison between Henry's law and experimental results)

Fig. 12は2)式に対するプロットで、Henryの法測に従うならば $P_o/P-1/S$ の関係は直線になるが、実験では曲線となりHenryの法測に従うような等温吸着現象でもないことが示された。なお参考までにLangmuirの式の検討も行なつたが、これにも従わないことが示された。また、Fig. 12にDole<sup>4)</sup>らの実験結果(同じくポリブタジェンの吸湿に関する実験結果)を示したが、Doleらはポリブタジェンバインダーの吸湿現象が、Henryの法測に従う等温吸着現象であるとし、本実験とは異なつた結論を得ている。

もしバインダーの吸湿現象が、1)式、2)式に従わないとすれば、両者共通の仮定である水分の分子的な均質吸着あるいは分散というもの成立していないとも考えられ、本実験で用いたポリブタジェンは組成的に、水分を局在せしめるような要因を含み不均質分散

がおこり、Doleらのものは均一な吸着がおこつたと考えることもできよう。バインダーを水に浸しておくと白濁がおこるが、この白濁は水分の不均質分散によることを示しているのではないかと考えられ、確証はつかんでいないが、これらの例証の一つではないかと推定される。

#### 4. 結 論

ポリブタジェン、ポリサルファイド、ポリエーテルをバインダーとする推薬について、長期自然放置試験、乾燥老化試験、および吸湿乾燥試験を行なつた結果、次の結論を得た。

1. ポリサルファイド、ポリブタジェンをバインダーとする推薬は耐老化防止対策を組成的に行なえば、本質的な老化はおこさない。しかし夏は、強度伸び率が低下し、冬期あるいは夏期でも乾燥すれば回復する。
2. ポリエーテルをバインダーとする推薬は、吸湿がはげしく、さらに解重合を伴う。
3. ポリブタジェン推薬は、室温乾燥条件下では経時的物性変化はほとんどみられない。しかし80°Cでは乾燥雰囲気でも若干の物性変化がみられる。
4. ポリブタジェン推薬は高温度条件下では、急激な吸湿がおこり、強度は低下し、伸びは増大する。しかし乾燥によつて回復する。この吸湿現象の解明のために、バインダーのみの吸湿状況を測定した結果Henryの等温吸着式にも従わず、Flory-Hugginsの膨潤現象にも従わないことが示された。

以上から推薬は吸湿させないで取り扱うことが重要であること。さらに、推薬の経時的な力学的特性の変化をみるために短期間の代替え試験を行なうことは困難ではないかと考えられること、などを得ることができた。

#### 文 献

- 1) Potts J. C., J. Applied Polymer Sci 9, 1841 (1965)
- 2) Flory D. J., Principle of Polymer Chemistry
- 3) Treloar, Physics of Ruffer Elasticity
- 4) Dole, M. J., J. Chem. Phys., 16, 25 (1948)

## Aging Effects on Mechanical Properties of Composite Propellants

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

Mechanical properties of composite propellants exposed to outdoor air, dry  $N_2$ ,

dry air, hot dry air and high moisture air were studied. Polysulfide, polybutadiene and polyether were used as propellant binders.

Following results were obtained :

1) In summer, elongation and tensile strength of polysulfide and polybutadiene propellant were decreased in outdoor air, but in winter or under dry conditions, they were recovered.

2) Degradation of the binder was observed for polyether propellant.

3) No Change of mechanical properties was observed in polybutadiene propellants at room temperature in the dry condition, but at 80 °C in the dry condition some change were observed.

4) In the case of polybutadiene, moisture was absorbed, and elongation was increased and tensile strength was decreased at high humidity, but they were recovered upon redrying. The absorption of moisture followed neither Henry's absorption law nor Flory-Huggin's equation on swelling phenomena.

---