

## コンポジット・ダブルベース (CDB) 推進薬の物性に関する研究

大弓 義夫\*, 久保田 浪之介\*, 荒木 都夫\*\*, 福田 孝明\*\*

本報告はダブルベース推進薬の短所である低温度下における物性を改良する目的で製造した CDB 推進薬に関するものである。CDB 推進薬はダブルベース推進薬に高分子バインダーを添加した新しい形態の推進薬で、低温度での伸びが著しく増大できることに特長がある。CDB 推進薬の物性はバインダーの種類や添加量ばかりでなくニトログリセリン、ニトロセルロース、可塑剤、それに酸化剤の混合比率によっても大きく変化する。ニトログリセリン添加量の増大によって、比推力の増大ばかりでなく低温 (-40℃) での伸び特性を改良することができるが、これによって高温 (60℃) での破断強度は低下する。ダブルベース推進薬を CDB 化することによって物性は改良され、燃焼速度特性もほとんど変化することはない。

### 1. 緒言

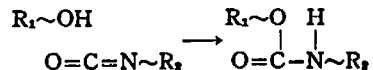
ダブルベース推進薬はプラト-燃焼の特性を有し、これによって推進薬燃焼速度の温度感度を著しく減少させるという極めて優れた特長を有している<sup>1)</sup>。また、燃焼ガスが無煙性であり、腐食性のないことにも大きな特長がある。しかしながら、コンポジット推進薬に比べて比推力が低く、低温度における物理的性質が劣っているという弱点も有している。最近になって、ダブルベース推進薬の高比推力化を目的としてダブルベース推進薬に過塩素酸アンモニウムやニトラミン等の固体酸化剤を添加して、比推力を増強した推進薬、いわゆるコンポジット化ダブルベース (COMPOSITE MODIFIED DOUBLE-BASE, CMDB) 推進薬が実用化されるようになった<sup>2)~4)</sup>。しかし、CMDB 推進薬においても低温における物性は改良されていない。

このようなダブルベース系推進薬の物性を改良すべくコンポジット推進薬で用いられている高分子バインダーをダブルベース推進薬に導入したコンポジット・ダブルベース (COMPOSITE DOUBLE-BASE, CDB) 推進薬の研究開発が行われるようになった。CDB 推進薬は既に著者らによって報告されているように<sup>5)</sup>、ダブルベース推進薬あるいは CMDB 推進薬に高分子バインダー成分を添加して物性強化をはかった推進薬であり、従来の CMDB 推進薬とは極めて異なった考え方に基づいている推進薬である。すなわち、高分子バ

インダーとダブルベース推進薬組成の一部であるニトロセルロースとが架橋して、強度の増大が可能となり (方式 I)、あるいは高分子バインダーがやはり推進薬組成の一部であるニトログリセリンに溶け込んで重合し、推進薬の強度および伸びを増大させることが可能となる (方式 II)。したがって、CDB 推進薬は従来のダブルベース推進薬とコンポジット推進薬の両性質を保有していることになる。本報告では CDB 推進薬の開発に必要な高分子バインダーの基本的条件を方式 I と方式 II について求め、温度変化による機械的強度および伸び特性を求めた。

### 2. 基礎試験

高分子バインダーとして、水酸基との反応性、接着性及び無煙性を考慮して、ポリウレタン (PU) を選択した。まず、イソシアナートや PU プレポリマーを添加したニトロセルロース・アセトン希薄溶液より作成した極めて薄い試験片を使用して、バインダーの反応性を赤外分析法により定性的に調べた。すなわち、水酸基とイソシアナート基が反応することにより、



のような第二級アミン基を生成することが予測できる。図 1 より、ニトロセルロースの水酸基は消費され、それに比例して第二級アミン基が生成していることがわかる。これは水酸基とイソシアナートが反応することを示している。

次に高分子イソシアナートとして、ポリエステル系 PU プレポリマーを試験した。この場合プレポリマー自体が第二級アミン基を持つため、この吸収の増加に

昭和54年4月17日 受理

\*防衛庁技術研究本部第3研究所

〒190 立川市栄町1-2-10

\*\*日本油脂株式会社武蔵工場

〒470-23 愛知県知多郡武豊町字西門82

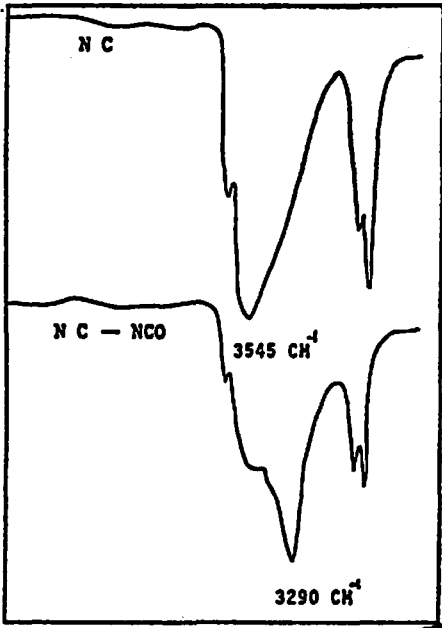


Fig. 1 Infrared spectra of 12.6% NC film. The peak of  $3545\text{cm}^{-1}$  is the hydroxyl group of the NC and the peak of  $3290\text{cm}^{-1}$  is the secondary amino group. NCO is toluene diisocyanate.

よる判定は困難であるが、ニトロセルロースの水酸基が消費されることから上記の反応が進行していることがわかる。このように、水酸基と反応することにより、ニトロセルロースを網状構造化し、バインダー成分が架橋の役割をはたしていることは明らかである。ただし、ニトロセルロースの水酸基とイソシアナート基の過剰の反応はニトロセルロース間の架橋点の増加を促進して破断強度のみを増加させ、伸びを減少させることが考えられるため、方式 I による CDB 化ではイソシアナートの添加量が重要なパラメータとなる。また高分子バインダーの選択についてはプレポリマーとニトログリセリンとの相溶性が極めて重要であり、CDB 推進薬の開発に要求される基本的事項であることがわかる。例えば、プレポリマーとニトログリセリン (NG) との相溶性が低い場合、硬化した推進薬はクラック、割れ等が発生し、また相溶性が著しく低い場合には製造不良であった。NG と末端水酸基ポリブタジエン (HTPB) とは相溶性が無く、HTPB を用いた CDB 薬の製造はできなかった。

### 3. CDB 推進薬の物理的性質

CDB 推進薬の物理的性質 (伸び, 強度) に及ぼす推進薬組成の影響を求めた。引張り試験機は島津オートグラフ P-100 (チャック・圧縮型) を使用し、推進薬の試料形状は推進薬物性懇談会で規定されている規格

Table 1 Propellant Composition

	PNC	NG	DEP	C-4076
1	45.0	45.0	10.0	0
2	45.0	45.0	8.3	1.7
3	45.0	45.0	5.0	5.0
4	45.0	45.0	0	10.0

PNC : plastizol nitrocellulose ( 12.2 %N )

NG : nitroglycerin

DEP : diethylphthalate

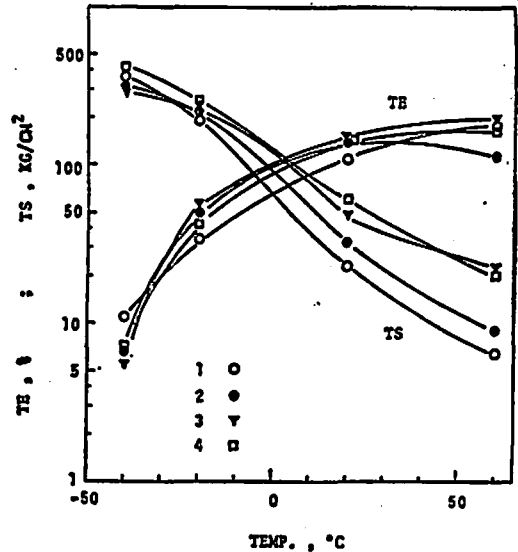


Fig. 2 The correlation between tensile strength (TS) and tensile elongation (TE) against sample temperature.

型<sup>9)</sup>とし、 $-40, -20, 20, 60^{\circ}\text{C}$ の温度において  $50\text{mm}/\text{min}$  の引張り速度で測定した。

### 3.1 可塑剤とバインダーの効果

可塑剤をバインダー (C-4076) に置換した 3 種の推進薬について伸びと強度の特性を求めた。推進薬組成を表 1 に、引張り試験結果を図 2 に示す。伸び特性は  $-30^{\circ}\text{C}$  付近まではバインダーの置換によって改良されるが、さらに低温になると逆転する。強度特性はバインダーの置換によって高温側で改良されている。これらの測定結果から、CDB 化することによってコンポジット推進薬程度の高物性を得ることが可能であり、バインダーの置換量は 5% 程度が最高と考えられる。ここで、C-4076 は末端イソシアナートのエステル系プレポリマーで、ニトロセルロースの水酸基と反応して三次元網状構造のエラストマーを形成する方式 I のバインダーとして用いられた。すなわち、ニトロセルロースとの架橋密度を変えることにより推進薬の物性も変化することがわかる。

### 3.2 ニトロセルロースとニトログリセリンの混吟

Table 2 Propellant Composition

	PNC	NG	DEP	C-4076
1	45.0	45.0	5.0	5.0
2	35.0	55.0	5.0	5.0
3	25.0	65.0	5.0	5.0

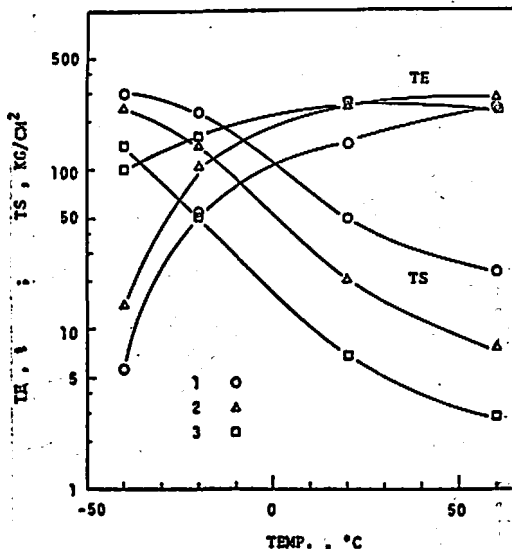


Fig. 3 The correlation between tensile strength (TS) and tensile elongation (TE) against sample temperature.

比の効果

ニトロセルロース (PNC) をエラストマーの構成成分と考えると、その含有量を変えることにより物性は影響を受けると考えられる。PNC と NG の混合比を変化させた3種の推進薬の組成を表2に、これらの引張り試験結果を図3に示す。

NG の混合比が増加するほど低温での伸びは増加しているが、強度はそれにつれて減少している。表2に示す試料3は-40℃で100%の伸びを持つが、60℃の高温では強度が著しく低下して約3kg/cm<sup>2</sup>になる。したがって、この比率では低温物性の優れた推進薬は製造できても、高温域で使いものにならない。しかし、PNC/NG=35.0/55.0の試料2は-40℃で14%の伸び、60℃で8kg/cm<sup>2</sup>の強度を有しており、推進薬形状設計の点からは適当なものである。

このように、CDB 化することにより NG 含有量を増加せしめることが可能となり、従来のダブルベース推進薬をはるかにしのぐ比推力を得ることができる。CDB 化によって燃焼速度特性が変化することも考えられるために、チムニー型ストランド燃焼器<sup>7)</sup>によって燃焼速度と圧力の関係を求めた。測定結果を図4に示す。表2に示す推進薬の組成では、いずれの場合で

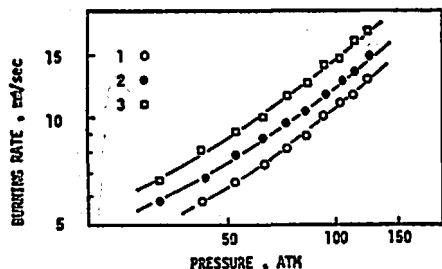


Fig. 4 Effect of nitroglycerin concentration on burning rate of CDB propellants.

も圧力を増加するにつれて燃焼速度が増加し、一般に見られるダブルベース推進薬の性質が保存されている<sup>8)</sup>。また、NG 含有量の増加に伴い、燃焼速度が増加するが、この特性もダブルベース推進薬に見られる特性であり<sup>9)</sup>、CDB 化によって燃焼速度特性は変化しないと言える。

3.3 プレポリマーの効果

プレポリマーにはC-4076のような末端イソシアナートのもものと、D-2200のような末端水酸基のもものとがあり、前者はPNCの水酸基と反応することによりキュアされ(方式I)、後者はヘキサメチレンジイソシアナート(HMDI)等のジイソシアナート、あるいはトリイソシアナートによりキュアされ、エラストマー

Table 3 Propellant Composition

	PNC	NG	DEP	C-4076	H-4010	D-2200	D-2264	HMDI
1	25.0	65.0	5.0	5.0	0	0	0	0
2	25.0	65.0	5.0	0	4.28	0	0	0.72
3	25.0	65.0	5.0	0	0	4.24	0	0.76
4	25.0	65.0	5.0	0	0	0	4.34	0.66

H-4010, D-2200, D-2264 : polyurethane polyol  
HMDI : hexamethylene diisocyanate

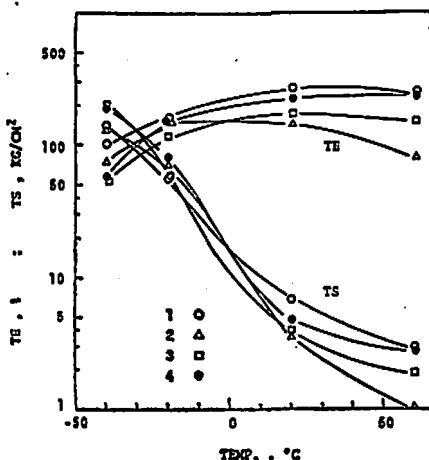


Fig. 5 The correlation between tensile strength (TS) and tensile elongation (TE) against sample temperature.

を形成する。これらのプレポリマーの違いによる物性の変化を求めた。推進薬組成を表3に、引張り試験結果を図5に示す。

いづれの推進薬の場合でも60°Cで強度が5kg/cm<sup>2</sup>以下であり、実用上強度が不足であると考えられる。この特性はHMDIでキュアした試料2, 3, 4で顕著である。この原因として、推進薬に含有されている水分(一般に0.05~0.8%重量率)によりHMDIが消費され、有効にエラストマーが形成されないためであると考えられる。これに対して、PNCの水酸基でキュアする方式IのC-4076では含有水分の影響は少ない。しかし、この方式では既に述べたように水酸基との架橋密度の増加に基づく伸び特性の低下が懸念される。

### 3.4 酸化剤の効果

ダブルベース推進薬の比推力増加を目的として過塩素酸アンモニウム(AP)や環状ニトラミン化合物(例えば、RDX, HMX)がダブルベース推進薬に添加される。これら添加剤の燃焼特性に及ぼす効果については現在まで数多い研究結果が報告されている<sup>11-14)</sup>。したがって、RDB推進薬についてもこれらの添加が考えられ、本研究ではこれら添加剤の物性に及ぼす影響についても検討された。推進薬の組成を表4に、引張り試験結果を図6に示す。

酸化剤無添加系(試料1)と添加系(試料2~5)

Table 3 Propellant Composition

	PNC	H G	DEP	C-4076	ECL	u-NC	Pb-Sa	A P	RDX
1	36.4	48.6	5.0	6.2	1.0	0.3	2.5	0	0
2	35.4	48.6	5.0	6.2	1.0	0.3	2.5	12.5	0
3	35.4	48.6	5.0	6.2	1.0	0.3	2.5	24.9	0
4	35.4	48.6	5.0	6.2	1.0	0.3	2.5	12.5	24.9
5	36.4	48.6	5.0	6.2	1.0	0.3	2.5	24.9	27.7

u-NC : u-nitrocellulose  
ECL : ethyl centralite  
Pb-Sa : lead salicylate  
A P : ammonium perchlorate  
RDX : cyclic nitramine, hexogen

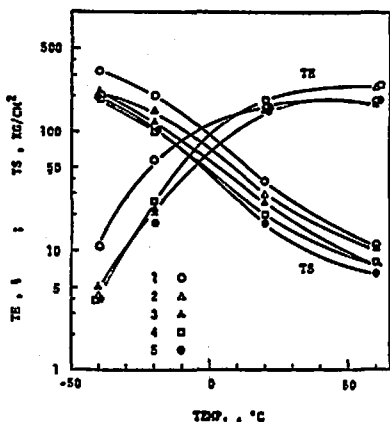


Fig. 5 The correlation between tensile strength (TS) and tensile elongation (TE) against sample temperature.

添加系は-40°Cでの伸びは半減している。これはPNC架橋型バインダー(方式I)の固形分包含力の乏しさを示す。しかし、AP添加系相互間で比較すると、添加量が二倍となっても-40°Cでの伸びはほとんど変わらず、これらは他の温度領域でも近似する。すなわち、APとバインダーの接着性が良いために、この程度の添加では差がでなかったものと考えられる。ただし、中高温域では添加による伸びの変化はわずかであるが、破断強度は添加量を増すにつれて減少している。これらの短所はPNCを架橋しないバインダー(方式II)を用いるか、バインダー量を増加することによって解決されるものと考えられる。

固形分の増加による推進薬物性の低下をのべたが、更にPNC含有量の増加による物性の変化をしらべた。推進薬組成を表5に、引張り試験結果を図7に示す。

Table 5 Propellant Composition

	PNC	H G	DEP	C-4076	ECL	u-NC	Pb-Sa	A P	RDX
1	27.4	55.6	5.7	7.1	1.1	0.3	2.8	0	0
2	27.4	55.6	5.7	7.1	1.1	0.3	2.8	28.5	28.5
3	36.4	48.6	5.0	6.2	1.0	0.3	2.5	0	0

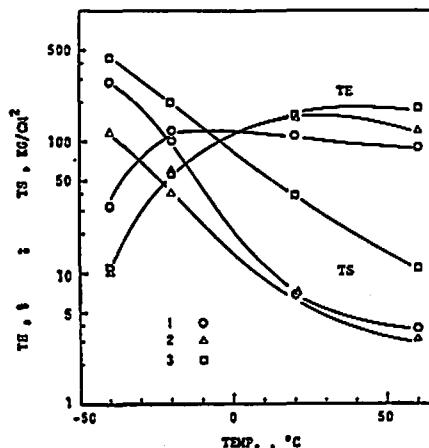


Fig. 7 The correlation between tensile strength (TS) and tensile elongation (TE) against sample temperature.

酸化剤添加による-40°Cでの伸びは低下しているが、中高温での破断強度の低下はほとんどない。これに対して、PNC量を増加すると、低温域での伸びは酸化剤添加の場合と同様に低下するが、破断強度はあらゆる温度領域で三倍程度増加している。すなわち、PNC量の増加によってPNCの水酸基とバインダーによる架橋密度が増加して破断強度が増加することがわかる。これらの著しい破断強度の増加は酸化剤の添加量増加によっては得ることはできない。

### 4. まとめ

ダブルベース推進薬の物性を改良するためにダブルベース推進薬に高分子バインダーを添加した推進薬を試製した。この推進薬はコンポジット・ダブルベース (COMPOSITE DOUBLE-BASE, CDB) 推進薬と呼ばれ、低温度下での伸び特性を増大しうることの特長がある。この特長は、(1)高分子バインダーとニトロセルロースの水酸基とを架橋して強度を増大する方式、(2)高分子バインダーがニトログリセリンに溶け込んで重合し、強度および伸びを増大する方式の二方式によって実現しうることを提示した。

CDB 推進薬ではニトログリセリンの含有量を増加するにつれて、比推力の増大ばかりでなく、低温度下での伸びも著しく増大するが、高温下での強度の低下する傾向が見られた。CDB 推進薬の実用化に対しては、低温度での伸びと高温での強度を考慮しつつ、最適なニトログリセリン、ニトロセルロース、バインダー、可塑剤等の混合比率を決定する必要がある。また、CDB 推進薬の高比推力化のために酸化剤を添加することも可能であり、さらに CDB 化によって燃焼速度特性がほとんど変化しないことを確認した。

## 文 献

- 1) 久保田浪之介, 日本航空宇宙学会誌, 26, 293, pp. 308-317 (1978)
- 2) Muso, R. C. and Grigor, A. F., AIAA Paper No. 68-495 (1968).
- 3) Sumi, K. and Kubota, N., Proceedings of the Eleventh International Symposium on Space Tech. and Science, AGNE Inc., pp. 157-166 (1975).
- 4) Kubota, N. and Masamoto, T., Sixteenth Symposium (International) on Combustion, The Combustion Institute, pp. 1201-1209 (1977)
- 5) 大弓義夫, 久保田浪之介, 防衛庁技術研究本部技報, 739 (1978).
- 6) 推進物性懇談会, 推進物性に関するシンポジウム, 東大宇宙研 (1969).
- 7) Kubota, N., et al., Princeton University, AMS Report 1087 (1973).
- 8) Aoki, I. and Kubota, N., AIAA Paper, et al., to be published.

## Mechanical properties of composite double-base (CDB) propellants

by Yoshio OHYUMI\*, Naminosuke KUBOTA\*  
Ikuro ARAKI\*\*, and Takaaki FUKUDA\*\*

This paper describes the effects of the ingredients, such as nitroglycerine, nitrocellulose, binders, plasticizers, and oxidizers, on the mechanical properties of composite double-base (CDB) propellants. The CDB propellants developed in this study show superior mechanical properties at low temperature as compared with conventional double-base propellants. Increased concentration of nitroglycerine in a CDB propellant improves the elongation at low temperature ( $-40^{\circ}\text{C}$ ), but loses the break strength at high temperature ( $60^{\circ}\text{C}$ ). It was found that the mechanical properties of the CDB propellants are largely dependent not only on the nature of the binder but also on the mixture ratio of nitrocellulose to nitroglycerine. In addition to the mechanical properties of CDB propellants, the effects of the binder addition on the burning rate characteristics were discussed in this paper.

(\*Third Research Center, Technical Research and Development Institute, Japan Defense Agency, 1-2-10 Sakae, Tachikawa, Tokyo 190, Japan.

\*\*Nippon Oils and Fats Co. Ltd., Taketoyo Factory, 82 Nishmon, Chita, Aichi 470-23, Japan.)