

PTHF/HTPBブレンドの熱的挙動と引張り特性

岡本香預子*, 甲賀 誠*†, 蓮江和夫*

*防衛大学校応用化学科 〒239-8686 神奈川県横須賀市走水1-10-20

TEL 0468-41-3810 FAX 0468-44-5901

†Corresponding address: kohga@nda.ac.jp

2008年11月13日 受付 2009年3月30日 受理

要旨

ポリテトラヒドロフラン (PTHF) は繰り返し単位中に酸素を含むため、HTPBと比較して酸素含有量が多く、推進薬の燃焼性向上を期待できる。PTHFの構造はHTPBのそれと似ているため、HTPBとの混和が可能であり、均質なブレンドを調製できると考えられる。また、さまざまな分子量のPTHFが市販され、安価に入手できる。PTHF/HTPBブレンドを推進薬バインダとして用いた場合、PTHFの分子量とブレンド中のPTHF含有率を変化させることによって、推進薬の機械的特性や燃焼特性を調節できると考えられる。本実験では、分子量650, 1400, 2900のPTHFを用いたPTHF/HTPBブレンドの硬化特性、引張り特性及び熱分解性について調べた。硬化特性や引張り特性は、PTHFの分子量とPTHF含有率に依存した。ブレンドの主熱分解の温度範囲は、HTPB単独のものより低温側へシフトした。

1. 緒言

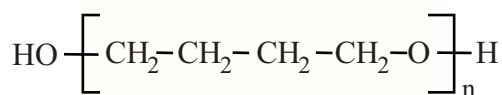
現在コンポジット推進薬として過塩素酸アンモニウム (AP) を酸化剤としたAP系コンポジット推進薬が最も広く用いられている。この推進薬は優れた燃焼特性を有しているが、燃焼生成物として塩化水素を発生する。この塩化水素は酸性雨を引き起こすために、環境破壊の原因の一つとなる。

環境性に優れた推進薬として、酸化剤に硝酸アンモニウム (AN) を用いたAN系コンポジット推進薬が注目されている。また、末端水酸基ポリブタジエン (HTPB) はコンポジット推進薬のバインダとして優れた物性を持っている。そのために、AN系推進薬のバインダとして使用され、AN/HTPB系推進薬に関する研究が行われてきた。しかし、AN/HTPB系推進薬は燃焼速度が小さく、低圧での着火性も悪いため実用化は困難である¹⁾⁻³⁾。これらの欠点を補うための方法の一つとして、高エネルギーバインダであるアジ化ポリマーの使用⁴⁾⁻⁷⁾がある。しかし、高エネルギーバインダは、高価であり、機械的特性など解決すべき課題が多いこともあり、現時点では、実用化にはいたっていない。

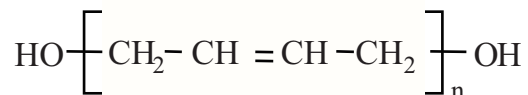
ポリテトラヒドロフラン (PTHF) は、ゴム製品の原料として大量生産されており、さまざまな分子量の試料を安価に入手できる。PTHFとHTPBの構造式をFig. 1に示す。HTPBの構造と比較して、PTHFの構造には不飽和結合がなく、繰り返し単位中に酸素を含んでいるが、PTHFの構造はHTPBのそれと似ている。そのため、PTHFはHTPBとの混和が容易であり、均質なブレンドを調製できると考えられる。それにより、HTPBの優れた機械的特性を生かした推進薬の製造が期待される。

バインダにPTHFを用いたAP/PTHF系推進薬の燃焼速度は、AP/HTPB系推進薬のそれより大きいことが報告されている⁸⁾。上述したように、PTHFは繰り返し単位中に酸素を含んでいるために、AP/PTHF系推進薬中の酸素含有量が、AP/HTPB系推進薬のそれより大きくなり、燃焼性が向上したと考察された。したがって、PTHFをAN系推進薬のバインダとして用いることによって、その燃焼性の向上が期待できる。

更に、PTHFとHTPBを混合したブレンドをバインダとして用いた場合、PTHFの分子量やバインダ中のPTHF含



a) PTHF



b) HTPB

Fig. 1 Structural formulas of PTHF and HTPB

Table 1 PTHF/HTPB blend formulations

Sample	M_n	ξ (-)	Mass fraction(%)			
			PTHF	HTPB	IPDI	Glycerin
PTHF1	650	0	0.0	92.5	7.5	0.0
		0.2	17.4	69.7	12.8	0.0
		0.4	32.9	49.5	17.6	0.0
		0.6	46.9	31.3	21.8	0.0
		0.8	59.5	14.9	25.6	0.0
		1	64.1	0.0	32.9	3.0
PTHF2	1400	0	0.0	92.5	7.5	0.0
		0.2	18.1	72.5	9.4	0.0
		0.4	35.6	53.3	11.1	0.0
		0.6	52.3	34.9	12.8	0.0
		0.8	68.5	17.1	14.4	0.0
		1	79.4	0.0	18.9	1.7
PTHF3	2900	0	0.0	92.5	7.5	0.0
		0.2	18.5	73.8	7.7	0.0
		0.4	36.8	55.3	7.9	0.0
		0.6	55.2	36.8	8.1	0.0
		0.8	73.4	18.4	8.2	0.0
		1	88.9	0.0	10.2	0.9

有率を変化させることで、バイнда中の酸素原子数を変化させることができる。これによって、推進薬の燃焼特性を変化させ、燃焼速度領域を拡大できると考えた。

本研究ではPTHFとHTPBを混合したブレンドを調製し、それらの硬化特性、引張り特性と熱分解性を調べ、AN系推進薬のバイндаとして使用できるか検討した。その結果について報告する。本実験は、PTHFによるAN系推進薬の機械的特性と燃焼性を向上させるための一連の研究の一つである。

2. 実験方法

推進薬バイндаとして、 $M_n=650, 1400, 2900$ の3種類のPTHF (DuPont製)とHTPB R-45Mを用いた。PTHFは、分子量が小さい方から順にそれぞれPTHF1, PTHF2, PTHF3と記す。HTPBのfunctionalityは2.45である⁹⁾。PTHF/HTPB質量割合がブレンドの熱的挙動と引張り特性に及ぼす影響を調べるため、ブレンド中のPTHF含有率(ξ)を変化させた。それぞれの分子量のPTHFについて、 ξ が0, 0.2, 0.4, 0.6, 0.8, 1の6種類のブレンドを調製した。硬化剤であるイソホロンジイソシアナート (IPDI) は、NCO基/OH基=1.2/1 (モル比)となるように添加した。PTHF単独では、IPDIによって十分に硬化しない。前報⁸⁾にしたがって、架橋剤としてglycerinを添加し、PTHF/IPDI/glycerin = 1/1.5/0.33 (モル比)となるように混合した。本実験で調製した試料の組成をTable 1に示す。

当研究室では、推進薬の硬化期間は1週間を基準としている。また、PTHFは353Kより低い温度では硬化しなかった⁸⁾。そこで、Table 1の組成で混合されたブレンドは、353Kの恒温槽に入れて1週間で硬化させた。

バイндаにHTPBとPTHFを用いたAN/PTHF/HTPB系推進薬の比推力(I_{sp})と断熱火炎温度(T_f)をNASA:CEA

プログラム¹⁰⁾を用いて計算した。計算は、AN含有率80%、初期温度298K、燃焼チャンバー内圧力7MPaから海面上(0.1MPa)の大気に噴出された場合について行った。

粘度測定は平行円板型回転粘度計を使用した。センサーは直径60mmの平行プレート、ギャップ長1.00mm、測定温度353K、せん断速度0~1000s⁻¹の条件で測定した。試料は時間の経過とともに硬化が進行し、粘度が高くなる。粘度が高くなった試料では、せん断速度120s⁻¹以上において、試料とセンサーの間にすべりが起こる場合があった。そこで、本実験ではせん断速度100s⁻¹における粘度を用いることとした。

引張り試験はJIS K6251に基づき、ダンベル3号(厚さ約3mm)の試験片を用い、標線距離20mm、引張り速度500mm/min、温度288Kで測定した。

膨潤試験は、長さ20mm、幅20mm、厚さ3mmの試料片を用いて、温度298Kで行った。ビーカーに試料を入れ、試料が十分浸かる量のトルエンを加えて室温で放置した。24時間後、試料の膨潤体を取り出し、表面に付着したトルエンをふき取り、質量を測定した。測定後、再び膨潤体をトルエンに浸し、質量がほぼ一定になるまで同様の実験を繰り返し行った。この値が3回以上続けてほぼ一定の値になったとき、この試料の膨潤平衡と見なし、その平均値を求めた。トルエンの密度は0.86g/cm³、硬化したブレンドの密度は0.91~1.06g/cm³の範囲であった。測定した質量をそれぞれの試料の密度で割って、膨潤前後の試料の体積を求めた。膨潤前の試料の体積を膨潤した試料の体積で割った値を膨潤度(v_s)とした。

TG-DTAは温度範囲室温から873K、窒素雰囲気下、昇温速度20K/min、試料量約5mgで行った。

3. 結果と考察

3.1 推進薬の理論性能

比推力(I_{sp})は推進薬の性能を表す重要なパラメータの一つであり、この値が大きいほど優れた性能を示す。また、断熱火炎温度(T_f)が大きいことは、推進薬が燃焼した時の火炎温度が大きくなり、それによって燃焼速度が増加できる可能性があることを示唆している。

AN/PTHF1/HTPB系推進薬の I_{sp} と T_f の計算結果をFig. 2に示す。バイндаにHTPBのみを用いたAN/HTPB系推進薬($\xi=0$)の I_{sp} は198sであった。 ξ の増加にしたがって I_{sp} は増加し、AN/PTHF1系推進薬($\xi=1$)のそれは205sとなった。 T_f は I_{sp} と同じ傾向を示し、 ξ の増加にしたがって高くなった。AN/PTHF1系推進薬の T_f は1615Kで、AN/HTPB系推進薬のそれ(1352K)より263K高くなった。PTHF2と3を用いた推進薬の理論性能と ξ の関係は、PTHF1を用いた推進薬のそれとほぼ同じ傾向を示した。なお、AN/PTHF2系推進薬($\xi=1$)の I_{sp} と T_f は204sと1588K、AN/PTHF3系推進薬($\xi=1$)のそれらは204sと1570Kであった。

以上の結果から、理論的にはPTHFをバイндаとして用いることによって、AN系推進薬の性能を向上できることがわかった。また、 T_f が増加できたことから、燃焼速度の増加を期待できる。

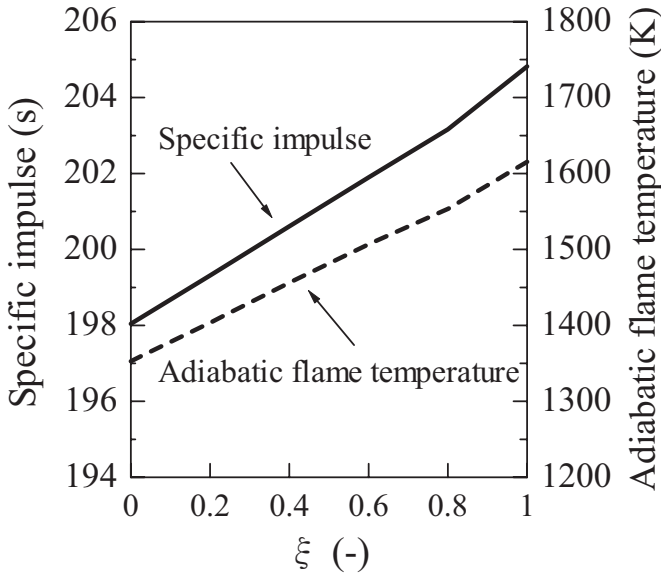


Fig. 2 Influence of ξ on theoretical performance of AN/PTHF1/HTPB propellant at 80% AN

Table 2 Initial viscosity of PTHF/HTPB blend at 5 minutes after addition of IPDI at 353 K

ξ (-)	Initial Viscosity(mPas)		
	PTHF1/HTPB	PTHF2/HTPB	PTHF3/HTPB
0	195.1	195.1	195.1
0.2	179.1	193.7	267.9
0.4	127.6	135.7	297.1
0.6	35.4	84.9	335.9
0.8	29.1	74.3	524.1
1	17.2	70.2	745.0

3.2 ブレンドの硬化特性

コンポジット推進薬は酸化剤とバインダを混合し、未硬化の状態でもータケースに注型する。推進薬を製造する上で、混合と注型における未硬化推進薬の粘度が低く、またポットライフが長いことが望ましい。組成が同じ場合、未

硬化推進薬の粘度は液体の高分子化合物であるバインダの粘度に大きく依存する。すなわち、推進薬を製造する上でバインダの粘度が低く、時間に対する粘度の増加率が小さい方が望ましい。

353KにおけるPTHF1, 2, 3の粘度は、それぞれ26, 92, 605 mPasで、HTPBのそれは224 mPasであった。なお、これらの試料にはIPDIを添加していない。PTHF1と2の粘度はHTPBのそれより小さい。HTPBにPTHF1又は2を添加することで、HTPB単独より粘度を低下できると考えられる。PTHF3の粘度はHTPBのそれより大きい。PTHF3をHTPBに添加しても、粘度は低下しないと予測される。

353KにおけるIPDIを添加してから5分後のブレンドの粘度をTable 2に示す。PTHF1と2を用いたブレンドの初期粘度は、HTPB単独 ($\xi=0$) のそれより低く、 ξ の増加にしたがって小さくなることがわかった。一方、PTHF3を用いたブレンドの初期粘度はHTPB単独のそれよりも大きく、 ξ の増加とともに大きくなることがわかった。

Figure 3に経過時間と粘度の関係を示す。すべての試料の粘度は、時間の経過とともに増加した。HTPBのみを用いた試料 ($\xi=0$) の粘度は、約100min以降から増加し、300min以降では著しく増加している。いずれのPTHFを用いたブレンド ($\xi=0.2\sim 0.8$) でも、 ξ が大きくなるほど経過時間に対する粘度増加率は小さくなった。すなわち、 ξ が大きいほど粘度増加率が減少することがわかった。 ξ が同じ場合、これらの粘度増加率はPTHF1, 2, 3の順、すなわちPTHFの分子量が大きくなると減少した。

$\xi=1$ の場合、PTHF1と2は、400min以降に急激に粘度は増加した。PTHF3の $\xi=1$ の硬化特性は、 $\xi=0.6$ のそれとほぼ同じであり、急激な粘度増加は観察されなかった。いずれのPTHFを用いた場合でも、 ξ の増加にしたがって粘度増加率は減少したが、 $\xi=1$ の試料の増加率は $\xi=0.8$ の試料のそれより大きくなった。PTHF単独の試料 ($\xi=1$) は架橋剤としてglycerinが添加されており、これらの試料 ($\xi=1$) の反応過程がブレンド ($\xi=0.2\sim 0.8$) のそれと異なっているためと考えられる。

以上の結果より、PTHF/HTPBブレンドの粘度増加率

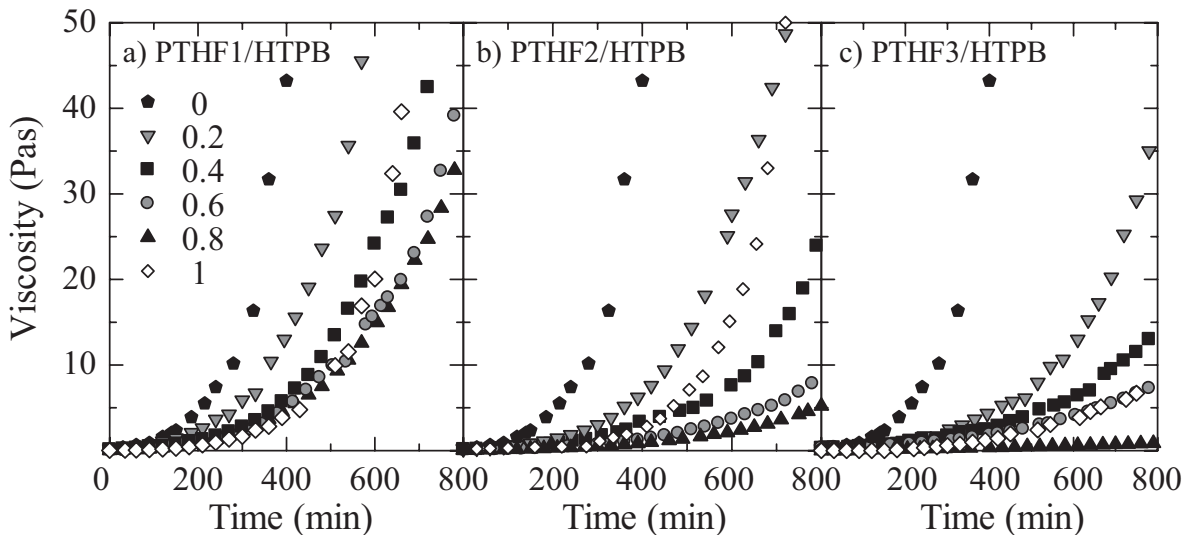


Fig. 3 Relationship between viscosity and time for PTHF/HTPB blend at 353 K

Table 3 Values of V_s and N of PTHF/HTPB blend

Blend	PTHF1/HTPB					
$\xi(-)$	0	0.2	0.4	0.6	0.8	1
$v_s(-)$	0.186	0.222	0.242	0.242	0.171	0.485
N ($\times 10^{-4} \text{molcm}^{-3}$)	1.51	2.22	2.72	2.72	1.25	16.66
Blend	PTHF2/HTPB					
$\xi(-)$	0	0.2	0.4	0.6	0.8	1
$v_s(-)$	0.186	0.181	0.177	0.134	0.082	0.194
N ($\times 10^{-4} \text{molcm}^{-3}$)	1.51	1.42	1.35	0.76	0.28	1.64
Blend	PTHF3/HTPB					
$\xi(-)$	0	0.2	0.4	0.6	0.8	1
$v_s(-)$	0.186	0.182	0.150	0.108	0.068	0.170
N ($\times 10^{-4} \text{molcm}^{-3}$)	1.51	1.44	0.95	1.49	0.20	1.24

はHTPB単独のそれより遅くなるため、ブレンドを推進薬のバインダとして使用した場合、ポットライフが延長し、推進薬の製造性を改善できると考えられる。特にPTHF1と2は初期粘度も低下できる。PTHF3は初期粘度を低下できないが、硬化速度がPTHF1と2に比べて遅いために、ポットライフ延長に対する効果は大きい。

3.3 膨潤試験

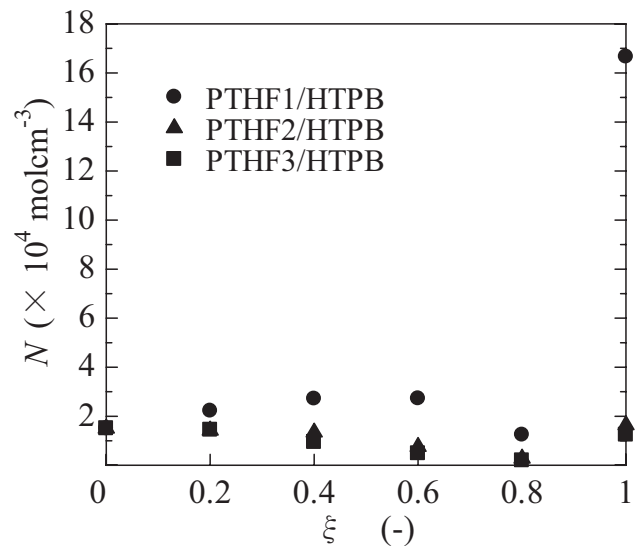
膨潤試験において、架橋することによって網目構造を形成した高分子は、溶剤に溶けず、単に膨潤する。網目構造となった高分子を溶剤に浸漬した時、架橋点間の長さや溶媒-高分子相互作用に応じて、一定の膨潤度に達して平衡になる。その網目構造はこの平衡となった膨潤度 (v_s) によって推察できる¹¹⁾。

各試料の膨潤試験を行った。本実験で硬化させたブレンドは、トルエンには溶解せず膨潤した。試験結果に基づき算出された v_s を Table 3 に示す。架橋密度 (N) と v_s の間には、次式のような関係がある¹²⁾。

$$\ln(1-v_s) + v_s + \chi v_s^2 = -NV_1 \left(v_s^{1/3} - \frac{v_s}{2} \right)$$

ここで、 χ は溶媒とポリマー間の相互作用定数、 V_1 は溶媒の分子容である。トルエンの V_1 は $106 \text{cm}^3 \text{mol}^{-1}$ 、ポリブタジエン/トルエンの χ は 0.35 である¹²⁾。PTHF の構造はポリブタジエンのそれと似ている。したがって、ブレンド/トルエン及び PTHF/トルエンの χ はポリブタジエン/トルエンの値とほぼ同じと考えて、それぞれの試料の N を算出した。その結果を Table 3 に併せ示す。 $\xi = 0$ では $1.51 \times 10^{-4} \text{molcm}^{-3}$ であった。 $\xi = 1$ における PTHF1, 2, 3 の N はそれぞれ 1.66×10^{-3} , 1.64×10^{-4} , $1.24 \times 10^{-4} \text{molcm}^{-3}$ であった。HTPB ($\xi = 0$) の N と比較して、 $\xi = 1$ における PTHF1 の N は約 10 倍大きくなったが、PTHF2 と 3 の値はほぼ同じであった。

Table 3 に基づき、 N と ξ の関係を求めた。その結果を Fig. 4 に示す。PTHF1/HTPB ブレンド ($\xi = 0.2 \sim 0.8$) の N は、 $\xi = 0.5$ 以下において ξ の増加にしたがって大きくな

**Fig. 4** Relationship between N and ξ

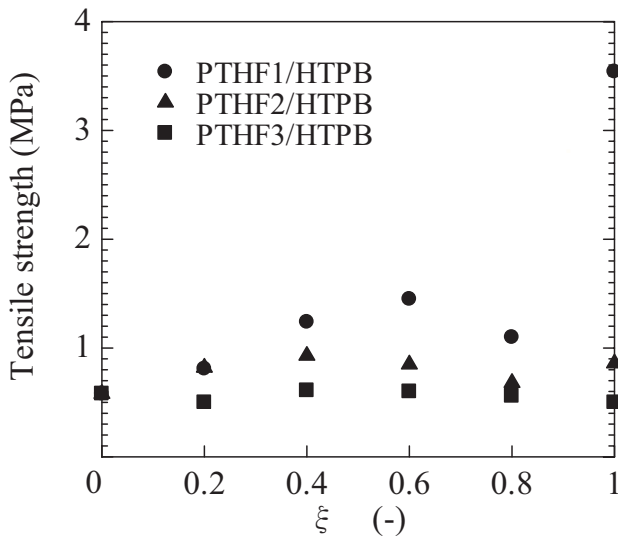
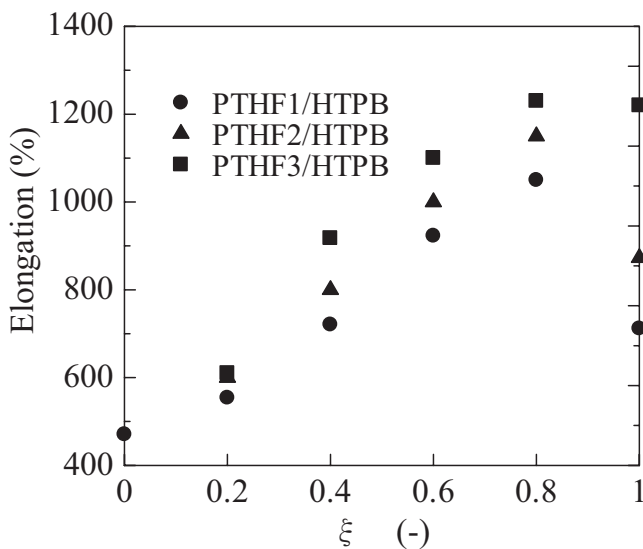
り、それ以上では減少した。PTHF2/HTPBブレンドの N は、 ξ の増加とともにわずかに減少した。その減少量は $\xi = 0.4$ 以下では小さかった。PTHF3/HTPBブレンドの N は、 ξ の増加にしたがってわずかに減少した。

一般的に、 N は網目構造と関係があり、 N が増加すれば、架橋の程度が大きくなることを示唆している¹³⁾。本実験では、PTHFとHTPBの2種類をブレンドし、それらの質量割合を変化させている。 N の値だけで、架橋反応によって形成された網目構造のすべてを比較はできないが、 N の値が大きければ、網目構造は密になっていると考えられる。PTHF1 ($\xi = 1$) の N は、HTPB ($\xi = 0$) のそれより大きい。3官能基の glycerin を含むため、functionality が 2.45 の HTPB と単純な比較はできないが、このことは、PTHF1 の網目構造は、HTPB のそれより密になっていることを示している。一方、PTHF2 と 3 の N は、HTPB のそれとほぼ同じであったことから、それらの網目構造はほぼ同じであると考えられる。

3.4 引張り特性

硬化したブレンドの機械的特性を調べるために、引張り特性を調べた。ひずみの増加にしたがって応力は増加し、破断点における応力が最大となった。引張り試験の結果に基づいて、各試料について引張り強度と伸びを求めた。

引張り強度と ξ の関係を Fig. 5 に示す。 $\xi = 0$ では 0.58 MPa であった。 $\xi = 1$ における PTHF1, 2, 3 の引張り強度はそれぞれ 3.54, 0.86, 0.50 MPa であり、PTHF1 と 2 は HTPB より大きく、PTHF3 はほぼ同じ結果となった。PTHF1 の引張り強度は、HTPB のその約 6 倍大きかった。PTHF1/HTPB ブレンドの引張り強度は、 $\xi = 0.6$ 以下において ξ の増加にしたがって大きくなり、それ以上では減少した。 $\xi = 0.6$ における引張り強度は 1.45 MPa であった。PTHF2/HTPB ブレンドの引張り強度は、 $\xi = 0.4$ 以下では ξ の増加とともにわずかに大きくなり、それ以上では減少した。 $\xi = 0.4$ の引張り強度は 0.85 MPa であった。PTHF3/HTPB ブレンドの引張り強度は、約 0.6 MPa でほぼ一定であった。 ξ が一定の場合、引張り強度は PTHF3, 2, 1 を

Fig. 5 Relationship between tensile strength and ξ Fig. 6 Relationship between elongation and ξ

用いたブレンドの順で大きくなった。

引張り強度と ξ の関係 (Fig. 5) は、 N と ξ の関係 (Fig. 4) によく似た傾向を示している。架橋点において強く結合し、かつ密な網目構造となる場合、その構造を変形させ破断させるために大きい力が必要になり、引張り強度は大きくなる。HTPBとIPDI及びPTHFとIPDIの架橋点はウレタン結合であり、その結合点の強さはほぼ同じであるために、硬化したブレンドの引張り強度は、 N に大きく依存したと考えられる。

例えば、3.2項で述べたように、PTHF1/HTPBブレンドの場合、 $\xi=0.5$ 以下では ξ の増加にしたがって N は大きくなる。その結果、網目構造は密となり引張り強度は大きくなったと考えられる。また、PTHF1を用いた $\xi=1$ の試料の引張り強度は、他の試料のそれより著しく大きい。Figure 4に示したように、PTHF1を用いた試料の $\xi=1$ における N は、他の試料の値より約10倍大きい。すなわち、 $\xi=1$ でPTHF1を用いた試料の架橋密度が大きいために、引張り強度は大きくなったと考えられる。そのために、Figs. 4と5に示した関係は、よく類似していると考えられる。

ξ と伸びの関係をFig. 6に示す。 $\xi=0$ の伸びは470%であった。 $\xi=1$ におけるPTHF1, 2, 3の伸びはそれぞれ720, 870, 1190%であり、いずれも $\xi=0$ のそれより大きくなった。いずれのPTHFを用いたブレンドでも、 $\xi=0.8$ 以下における伸びは ξ の増加とともに大きくなった。PTHF1と2を用いたブレンドの $\xi=0.8$ の伸びは、 $\xi=1$ のそれよりも大きくなったが、PTHF3の場合、 $\xi=1$ とほぼ同じになった。 ξ が一定の場合、伸びはPTHF1, 2, 3を用いたブレンドの順で大きくなった。

上述したように、 $\xi=0\sim0.8$ の試料の伸びは、 ξ の増加にしたがって大きくなっている。HTPBはトランス-1, 4-ポリブタジエン (60%)、シス-1, 4-ポリブタジエン (20%) 及び1, 2-ポリブタジエン (20%) の構造異性体がある⁹⁾。一方、PTHFは直線構造をしている。 ξ が増加するにしたがって、伸びが大きくなったことから、ブレンド中に直線構造のPTHFが増加することによって、伸びは大きくなるのがわかった。これは構造異性体を持つHTPBと比較して、直線構造のPTHFは分子鎖が絡まりにくいと考えられる。また、PTHFの分子量が大きくなるほど、分子鎖長は長くなるために、 ξ が一定における伸びは、PTHF1, 2, 3を用いたブレンドの順で大きくなったと考えられる。

$\xi=1$ の試料ではHTPBは含まれず、PTHFしか用いていないにもかかわらず、それらの伸びは、 $\xi=0.8$ の値と比較して同じもしくは小さくなった。これは、 $\xi=1$ の試料には3官能基のglycerinが添加されているために、その構造は $\xi=0\sim0.8$ の試料のそれらとは異なっているためと考えられる。

3.5 熱分解特性

TG-DTAを行ったところ、いずれのPTHFを用いた試料もほぼ同様の結果が得られた。例として、PTHF2を用いたブレンドのTG-DTA曲線をFig. 7に示す。 $\xi=0$ のDTA曲線では、659Kに発熱ピークが見られた。 $\xi=0.2\sim0.6$ のブレンドのDTA曲線によれば、661~670Kの温度範囲にピークが観察された。 ξ の増加にしたがって、ピークはブロードになり、 $\xi=0.8$ 以上では明確なピークは現われなかった。 $\xi=1$ では590~720Kの温度範囲にブロードな発熱分解が観察された。また、 $\xi=0\sim0.6$ では、730K付近に吸熱ピークが観察された。このピークは、 $\xi=0.8$ 以上では確認できなかった。

TG曲線によると、 $\xi=0\sim0.6$ の試料の分解開始温度は約609K、終了温度は約783Kであった。 $\xi=0.8$ の分解開始温度は586K、終了温度は762Kであり、 $\xi=0.2\sim0.6$ と比べて開始温度と終了温度は約20K低くなった。 $\xi=1$ の分解開始温度は580K、終了温度は728Kであり、 $\xi=0.6$ 以下のそれらの値より開始温度は約30K、終了温度は約55K低くなった。

約700K以下におけるブレンドの質量減少率は、HTPB単独のそれより大きい。質量減少率の変化量を温度で微分して、単位時間当たりの質量減少率の変化量を求めた。その結果、質量減少率の変化量が最も大きくなる温度は、 $\xi=0$ から順に749, 740, 728, 706, 700, 677Kであった。

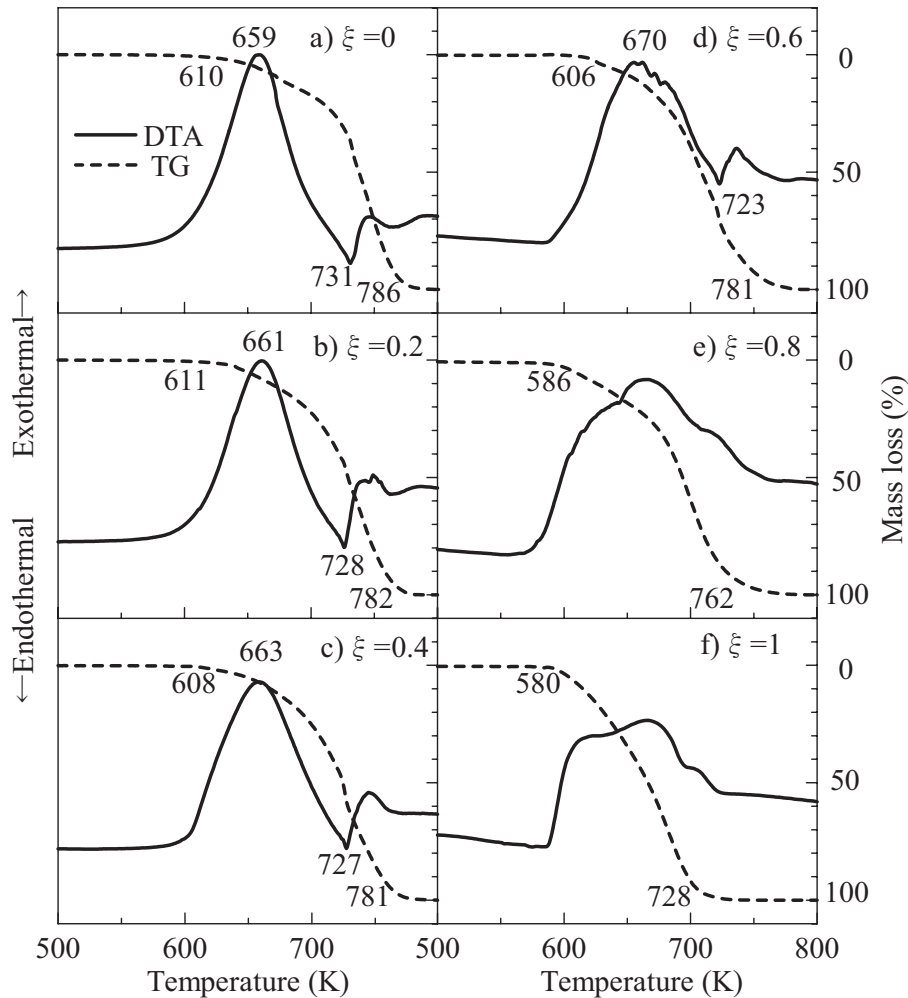


Fig. 7 TG-DTA curves of PTHF2/HTPB blend

質量減少率の変化量が最も大きくなる温度は、 ξ が増加するにしたがって低温側へシフトした。このことは、 ξ すなわちPTHFの含有率が増加するにしたがって、ブレンドの主分解は、PTHFの分解が主分解になっていることを示唆している。

以上の結果より、PTHF/HTPBブレンドを推進薬バインダとして用いた場合、推進薬の熱分解性を向上させ、燃焼速度の増加が期待できる。

4. 結論

分子量650, 1400, 2900のポリテトラヒドロフラン (PTHF) を末端水酸基ポリブタジエン (HTPB) に添加したPTHF/HTPBブレンドがAN系推進薬バインダとして使用可能か検討した。その結果、以下のことがわかった。

(1) PTHF/HTPBブレンドをバインダとして用いたAN系推進薬の比推力と断熱火炎温度は、PTHF含有率の増加にしたがって大きくなった。

(2) 分子量の小さいPTHFを用いることによって、ブレンドの初期粘度を低下できた。一方、分子量の大きいPTHFは粘度増加率を低下させた。PTHF/HTPBブレンドは推進薬スラリーの粘度を低下させ、ポットライフ延長に効果があると予測できる。

(3) ブレンドの引張り強度は、HTPB単独のそれとほぼ同等あるいは強くなり、伸びは大きくなった。

(4) PTHFをHTPBに添加することによって、バインダの主分解は低温側へシフトした。PTHF/HTPBブレンドを用いることによって推進薬の熱分解性を向上させ、推進薬の燃焼性を改善できると考えられる。

以上の結果より、PTHF/HTPBブレンドはAN系推進薬のバインダとして使用可能であると考えられる。次報において、AN/PTHF/HTPB系推進薬の燃焼特性について報告する。

References

- 1) Y. Arakawa, M. Kohga, H. Tsuzuki and Y. Hagihara, *Kayaku Gakkaishi (Sci. Tech. Energetic Materials)*, 58, 76 (1997).
- 2) Y. Arakawa, M. Kohga, H. Tsuzuki and Y. Hagihara, *Kayaku Gakkaishi (Sci. Tech. Energetic Materials)*, 58, 83 (1997).
- 3) C. Ommen, S. R. Jain, *Journal of Hazardous Materials*, 67, 253 (1999).
- 4) K. Kato and G. Nakashita, *Kayaku Gakkaishi (Sci. Tech. Energetic Materials)*, 56, 131 (1995).
- 5) Y. Kazita, T. Saito, T. Yamaya, M. Shimoda and A. Iwama, *Kayaku Gakkaishi (Sci. Tech. Energetic Materials)*, 57, 1 (1996).
- 6) Y. Oyumi and E. Kimura, *Kayaku Gakkaishi (Sci. Tech. Energetic Materials)*, 57, 9 (1996).
- 7) M. Takizuka, *Kayaku Gakkaishi (Sci. Tech. Energetic Materials)*, 59, 181 (1998).

- 8) M. Kohga, W. Miyano, T. Kojima, Journal of Propulsion and Power, 22, 1418 (2006).
9) A. Yokoyama, S. Kiname, J. the Industrial Explosives Society (Sci. Tech. Energetic Materials), 39, 238 (1978).
10) <http://www.grc.nasa.gov/WWW/CEAWeb/>
11) S. Kanbara, "Koubunshi no Busei 3", pp. 66–67 (1959), Kyouritsu Shuppan.
12) F. Rodriguez, "Principles of Polymer Systems", pp. 23–30 (1982), McGraw–Hill.
13) T. Matsuda, H. Tohara, M. Gotoda, S. Garan, "Kobunshi zairyuu", p. 50 (1962), Sangyo Tosho.

Thermal behavior and tensile property of PTHF/HTPB blend

Kayoko Okamoto^{*}, Makoto Kohga^{*†}, and Kazuo Hasue^{*}

Polytetrahydrofuran (PTHF) is a candidate binder ingredient to improve the burning performance of composite propellant because PTHF has one oxygen atom in the repeating unit. The molecular structure of PTHF is similar to that of HTPB. Therefore, PTHF would be easily blended with HTPB and a homogenous blend would be prepared. PTHF is commercially produced in several different molecular weights. It would be expected that the mechanical properties and burning characteristics of composite propellants would be controlled by molecular weight of PTHF and PTHF/HTPB mass ratio when PTHF/HTPB blend would be used as a binder. The curing behavior, the tensile property, and the thermal decomposition characteristics of PTHF/HTPB blends were investigated in this study. The molecular weights of PTHFs were 650, 1400, and 2900. The curing behavior and tensile property depended on molecular weight of PTHF and PTHF/HTPB mass ratio. The temperature range of the main thermal decomposition of the PTHF/HTPB blends was lower compared with that of HTPB alone.

Keywords : Polytetrahydrofuran, Hydroxyl Terminated Polybutadiene, Propellant Binder, Tensile Property, Thermal Decomposition

^{*}National Defense Academy, 1–10–20 Hashirimizu, Yokosuka, Kanagawa 239–8686, JAPAN

TEL +81–0468–41–3810 FAX +81–0468–44–5901

[†]Corresponding address : kohga@nda.ac.jp