

可塑剤としてPolytetrahydrofuranを用いたAP/HTPB系推進薬の機械的特性と燃焼特性

甲賀 誠^{*†}

^{*}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

2010年5月29日受付 2010年8月25日受理

要旨

少量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) に添加することによって、HTPBの硬化特性、機械的物性と熱分解性を改善できると報告された。本実験では、可塑剤としてPTHFを添加されたAP/HTPB系推進薬の硬化特性、機械的特性と燃焼特性について調べた。PTHFを添加することによって、未硬化推進薬の粘度増加率を低下できることがわかった。推進薬の硬度に対するPTHFの影響は小さかった。引張り特性はPTHFの添加によって変化させることができた。引張り強度と伸びはAP含有率とPTHFの分子量にほとんど依存しなかった。理論的には、推進薬の比推力はPTHFを添加することによって増加できることがわかった。一方、推進薬の熱分解性と燃焼速度は、PTHF添加の影響をほとんど受けなかった。

1. 緒言

コンポジット推進薬は、酸化剤、バインダ、硬化剤、その他の添加剤を混合した後に、ロケットモータに注型・硬化して製造される。硬化前の推進薬すなわち、未硬化推進薬の粘度が低く、ポットライフが長いほど、混合と注型の操作が容易となる。また、硬化した推進薬は、燃焼による燃焼室内の高圧力、加速や回転時に生じる応力に耐えられる機械的特性を持たなければならない。そのために、推進薬には可塑剤が添加されており、さまざまな可塑剤に関する研究が行われている¹⁻⁷⁾。

ゴム製品の材料として広く用いられているポリテトラヒドロフラン (PTHF) の構造は、バインダとして用いられているHTPBの構造とよく似ており、また、その繰り返し単位に酸素原子を含んでいる。そのために、PTHFをバインダとして用いたAP系推進薬の燃焼速度はAP/HTPB系推進薬のそれより大きくなることが報告されている⁸⁾。

前報⁹⁾において、PTHFを添加したHTPBの硬化特性、熱的特性と機械的特性を調べた。その結果、少量のPTHFをHTPBに添加することによって、HTPBの粘度増加率は減少することがわかった。また、硬化したHTPBの硬度や引張り特性のような機械的特性が改善されただけでなく、主分解の温度範囲が低温側にシフトすることがわかった。これらのことから、PTHFはHTPB系推進薬の可塑剤として有効であると考えられる。

本実験では、可塑剤としてPTHFを用いたAP/HTPB系推進薬の機械的特性と燃焼特性について調べた。その結果

について報告する。

2. 実験方法

2.1 試料

本実験ではバインダにHTPBを、可塑剤としてPTHFを用いた。硬化剤としてイソホロンジイソシアナート (IPDI) を用いた。IPDIはHTPBに対し1.22のモル比で添加した。

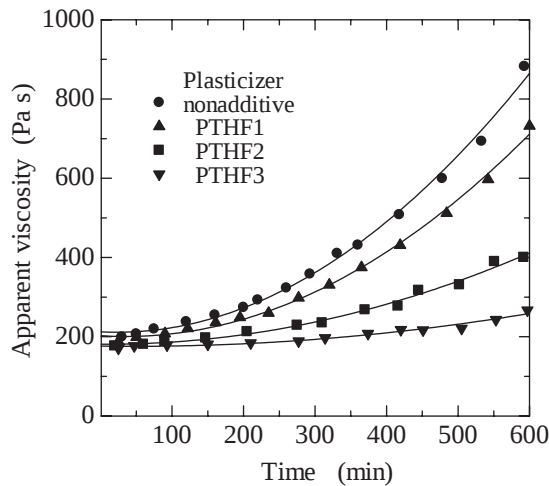
数種類の分子量が異なるPTHFが市販されている。PTHFの分子量による機械的特性及び燃焼特性への影響を調べるために、平均分子量が650, 1400, 2900のPTHFを使用した。平均分子量が小さいPTHFから順にPTHF 1, PTHF 2 と PTHF 3 と記す。前報⁹⁾の結果に基づき、PTHFはHTPBに対し0.16のモル比で添加した。AP含有率は70と80%とした。本実験で製造した推進薬の組成をTable 1に示す。

未硬化推進薬の粘度は定荷重細管式レオメータを用いて、 $\phi 1.0 \times 1.0$ mmのダイ、温度333 K、荷重2.94 MPaの条件で測定した。機械的特性を調べるために、硬度測定と引張り試験を行った。硬度はデュロメータタイプOOを用いて、253, 278, 293, 333 Kの温度で測定した。硬度測定はASTM D2240に基づいて行った。引張り試験は火薬学会規格PT-008に基づいて、温度293 K、試験片つかみの移動速度5 mm min⁻¹で測定した。

TG-DTAは窒素雰囲気下、昇温速度20 K min⁻¹で測定した。燃焼速度はチムニー型ストランド燃焼器を用いて、窒素ガスで加圧し、燃焼圧力0.5~7 MPaで測定した。

Table 1 Propellant formulations of propellant.

Plasticizer	AP (%)	HTPB (%)	PTHF (%)	IPDI (%)	AP (%)	HTPB (%)	PTHF (%)	IPDI (%)
Nonadditive		27.78	0	2.22		18.52	0	1.48
PTHF1	70	26.92	0.85	2.23	80	17.95	0.57	1.48
PTHF2		26.06	1.78	2.16		17.37	1.19	1.44
PTHF3		24.50	3.47	2.03		16.33	2.32	1.35

**Fig. 1** Influence of PTHF on curing characteristics of uncured propellant at 80% AP.

3. 実験結果と考察

3.1 硬化特性

AP含有率80%で製造された未硬化推進薬の硬化特性をFig. 1に示す。時間の経過とともに粘度は増加している。PTHFを含む未硬化推進薬の時間に対する粘度の増加率は、PTHFを含まない推進薬のそれより小さかった。また、粘度増加率はPTHFの分子量が大きいものほど小さくなっている。加熱開始から600分後の見かけの粘度をTable 2に示す。PTHFを添加していない推進薬の粘度は882 Pa sであった。添加したPTHFの分子量が大きくなるにしたがって、粘度は減少している。PTHF 3を添加した推進薬のそれは267 Pa sであった。PTHF 3を添加することに

Table 2 Apparent viscosity of uncured propellant at 600 minutes.

Plasticizer	Apparent viscosity (Pa s)
Nonadditive	882
PTHF1	732
PTHF2	399
PTHF3	267

よって、加熱開始から600分後の未硬化推進薬の粘度を約1/3に減少させることができた。

AP含有率70%で製造した推進薬の場合、PTHFを添加した推進薬とHTPB単独の推進薬の間には、80%で製造した推進薬の場合と同様の差異が現れた。しかし、PTHFの分子量による硬化特性の違いは、80%で製造した推進薬と比較して小さかった。これは、AP含有率70%で製造した推進薬のバインダ量が、AP含有率80%で製造した推進薬のそれより多いためと考えられる。

以上のことから、PTHFを添加することによって、未硬化推進薬の粘度増加率を減少させ、ポットライフを延長できることがわかった。

3.2 機械的特性

3.2.1 硬度

推進薬の硬度の測定結果をTable 3に示す。AP含有率70%で製造した推進薬の硬度は80%で製造した推進薬のそれらよりわずかに小さくなっている。これは、AP含有率70%で製造した推進薬のバインダ量が、AP含有率80%で製造した推進薬のそれより多いためである。AP/HTPB系推進薬の硬度は、温度によってほとんど変化していない。一方、PTHFを添加した推進薬では、添加したPTHFの分子量が大きいほど、また温度が高いほど、推進薬の硬度はわずかに小さくなった。

前報⁹⁾で述べたように、HTPBの硬度はPTHFの添加によって、また温度の増加にしたがって顕著に減少した。しかし、PTHFを添加したAP/HTPB系推進薬の硬度に及ぼす温度やPTHFの添加の影響は、HTPB単独の場合と比較して小さかった。これは、推進薬中に固体成分であるAPが多く含まれているためと考えられる。

3.2.2 引張り特性

引張り試験の結果から求めた引張り強度と伸びをTable 4に示す。PTHFを含まないAP/HTPB系推進薬では、AP含有率80%の引張り強度はAP含有率70%のそれより大

Table 3 Influence of temperature on hardness.

Plasticizer	Hardness (N)							
	70 % AP				80 % AP			
	253 K	278 K	293 K	333 K	253 K	278 K	293 K	333 K
Nonadditive	0.99	0.99	1.00	0.99	1.05	1.04	1.04	1.05
PTHF1	0.98	0.96	0.98	0.97	1.05	1.04	1.04	1.03
PTHF2	0.96	0.94	0.92	0.92	1.05	1.01	1.01	1.02
PTHF3	0.95	0.91	0.89	0.88	1.04	1.00	0.98	0.97

Table 4 Influence of PTHF molecular weight on σ_m and ϵ_m

Plasticizer	70 % AP		80 % AP	
	σ_m (MPa)	ϵ_m (%)	σ_m (MPa)	ϵ_m (%)
Nonadditive	0.15	69	0.62	11
PTHF1	0.31	16	0.25	19
PTHF2	0.28	10	0.30	18
PTHF3	0.31	12	0.34	13

きく、一方伸びは小さかった。これは、AP含有率が高い、すなわちバインダ成分の割合が少ないために伸びが小さくなり、一方AP粒子の割合が大きいために引張り強度が増加したと考えられる。一般的に、高分子材料に粉体を混入すると、引張り強度は増加する¹⁰⁾。AP/HTPB系推進薬の引張り強度に及ぼすAP含有率の影響は、一般的な高分子材料のそれと同じであることがわかった。

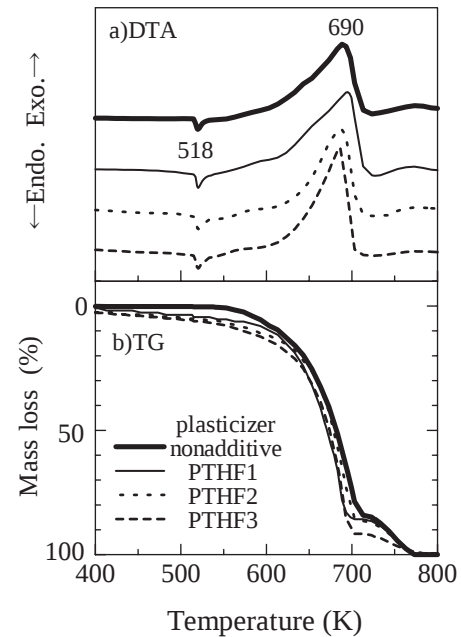
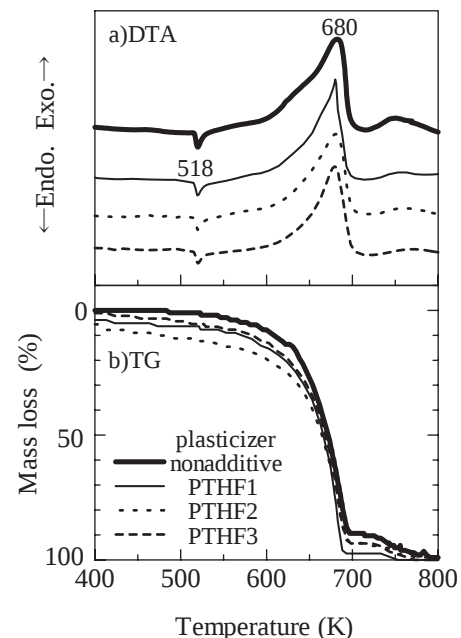
前報⁹⁾では、PTHFを添加したHTPBの引張り強度と伸びは、PTHFの分子量による差異はほとんどなく、HTPB単独のそれらより大きかった。したがって、PTHFを添加したHTPBをバインダとして用いた推進薬の引張り強度と伸びは、PTHFを添加しない推進薬のそれらより大きくなると予想した。AP含有率70%で製造した推進薬の引張り強度と80%で製造した推進薬の伸びは、PTHFを添加することによって大きくなったが、AP含有率70%の伸びと80%の引張り強度は小さくなった。また、PTHFを含む推進薬の引張り強度と伸びは、AP含有率及びPTHFの分子量にほとんど依存せず、ほぼ同じであった。

推進薬の破断機構として、次の二つが考えられる。一つは、バインダ内に亀裂が生じて、そこから破断が進行する場合である。もう一つは、バインダとAPの接着面が剥離し、そこから破断が進行する場合である。前者の場合、バインダとAP粒子は一体化しており、バインダ内から破断が進行する。そのため、推進薬の引張り特性はバインダのそれに大きく依存すると考えられる。後者の場合、推進薬の引張り特性は、AP粒子とバインダと接着性に大きく依存し、バインダの引張り特性による影響は小さいと考えられる。そのため、APとバインダの接触面から破断が進行する場合、AP粒子が少量でも推進薬中に存在すれば、そこから破断が進行するために、推進薬の引張り特性に及ぼすAP含有率の影響は小さいと考えられる。

上述したように、PTHFを含むAP/HTPB系推進薬では、引張り強度も伸びもそれぞれ顕著な変化がなく、AP含有率とPTHFの分子量にほとんど依存しなかった。このことから、PTHFが添加されることで、HTPBバインダとAP粒子との接着強度が低下したために、ある程度伸ばされるとAP粒子とバインダが剥がれて、そこから破断が進行したと考えられる。

3.3 熱分解性

AP含有率70%と80%で製造された推進薬のTG-DTA曲線をFig. 2と3にそれぞれに示す。DTA曲線によれば、いずれのAP含有率においても、518KにおけるAPの結晶

**Fig. 2** TG-DTA curves of propellant at 70% AP.**Fig. 3** TG-DTA curves of propellant at 80% AP.

転移による吸熱ピークから高温になると発熱が起きている。AP含有率70%の発熱ピークは約690Kで、80%で製造した推進薬は約680Kであった。AP含有率70%の発熱ピークは、80%のそれと比べて10Kほど高温側にシフトしていた。それぞれのAP含有率で製造された推進薬のDTA曲線はほぼ同じであり、PTHF添加の影響を受けないことがわかった。

TG曲線によれば、AP/HTPB系推進薬では発熱分解の開始温度から高温になると質量減少が起きている。一方PTHFを添加した推進薬では、発熱分解開始温度より低温においてもわずかな質量減少が起きている。なお、この少量の質量減少の原因はわからなかった。推進薬の質量減少が大きい、すなわち主分解の温度範囲は、600~700Kでほぼ同じであった。700~780Kにおいて、約10%の質量減少が観察された。前報⁹⁾によれば、HTPBとPTHFを添加

Table 5 Theoretical performance.

Plasticizer	Adiabatic flame temperature (K)		Specific impulse (Ns kg ⁻¹)	
	70 % AP	80 % AP	70 % AP	80 % AP
Nonadditive	1474	2393	2014	2267
PTHF1	1478	2400	2014	2269
PTHF2	1482	2407	2015	2272
PTHF3	1491	2419	2017	2276

されたHTPBの分解による質量減少は、650～800 Kの間にあった。したがって、この温度範囲における質量減少は、推進薬の主分解で残留したバインダの分解によるものと考えられる。以上の結果から、AP/HTPB系推進薬の熱分解性は、PTHFを添加しても顕著な変化は現れないことがわかった。

3.4 燃焼特性

3.4.1 理論性能

AP含有率80%において、AP/PTHF系推進薬の理論比推力はAP/HTPB系推進薬のそれより大きかった⁸⁾。なお、PTHFをバインダとして用いる場合、PTHFはIPDIだけではゴム状態にならない。PTHFをゴム状態にするためには、グリセリンを架橋剤として添加する必要がある。前報⁸⁾では、グリセリンが添加されたAP/PTHF系推進薬の理論計算が行われている。本実験において可塑剤としてPTHFを用いた場合、グリセリンは推進薬に添加されていない。

NASA SP273 熱平衡計算プログラム¹¹⁾を用いて、可塑剤としてPTHFを添加したAP/HTPB系推進薬の断熱火炎温度と比推力を算出した。その結果をTable 5 に示す。計算は、初期温度 298K、燃焼室内圧力 7 MPaから海面上(0.1 MPa)の大気に最適膨張で噴出された場合について行った。

いずれのAP含有率でもPTHFを添加することによって、断熱火炎温度と比推力は大きくなった。また、分子量が大

きなPTHFを添加した方がそれらの増加量は大きくなっている。PTHF 3 を添加した場合、AP含有率70%と80%の推進薬の比推力は、それぞれ 3 Ns kg⁻¹と 9 Ns kg⁻¹増加し、断熱火炎温度はそれぞれ 17 Kと 26 K増加した。わずかなPTHFを添加することによって、推進薬の性能を向上できることがわかった。

理論計算によって算出された燃焼生成ガスのモル分率をTable 6 に示す。AP含有率70%では、グラファイトが生成されている。PTHFを添加することによって、グラファイトのモル分率は減少し、CO₂とH₂Oは増加している。その他の生成物についてはほとんど差異がなかった。AP含有率80%ではグラファイトは生成されていない。そして、PTHFを添加することによって、COとH₂のモル分率が減少し、H₂Oは増加している。以上の結果は、PTHFを添加することによって、バインダ中にわずかに増加した酸素は、水素および炭素と反応していると考えられる。これによって、火炎温度を増加させ、推進薬の燃焼性向上に寄与できることを示唆している。

3.4.2 燃焼速度特性

AP含有率70%と80%で製造された推進薬の燃焼速度特性をFig. 4と5それぞれ示す。AP含有率80%で製造された推進薬の燃焼速度は、70%で製造された推進薬のそれらより大きい。本実験の範囲内では、いずれのAP含有率においても燃焼速度はほぼ同じであり、PTHFの添加による差異を確認できなかった。

3.4.1項で述べたように、わずかに添加されたPTHFによって、推進薬の燃焼性向上が示唆されたが、推進薬の燃焼速度を増加させるまでには至らなかった。しかし、前項で述べたように、PTHFを可塑剤としてわずかに添加することによって、理論的には比推力を増加できることがわかった。

4. 結論

可塑剤としてPTHFを添加したAP/HTPB系推進薬の機

Table 6 Theoretical mole fraction of combustion products.

Plasticizer	70%AP							
	Mole fraction (–)							
	CH ₄	CO	CO ₂	HCl	H ₂	H ₂ O	N ₂	graphite
Nonadditive	0.0279	0.1761	0.1013	0.1146	0.3282	0.0938	0.0611	0.0970
PTHF1	0.0280	0.1761	0.1025	0.1150	0.3285	0.0946	0.0612	0.0941
PTHF2	0.0282	0.1759	0.1037	0.1152	0.3288	0.0956	0.0613	0.0913
PTHF3	0.0286	0.1756	0.1059	0.1158	0.3292	0.0974	0.0613	0.0862
Plasticizer	80%AP							
	Mole fraction (–)							
	CH ₄	CO	CO ₂	HCl	H ₂	H ₂ O	N ₂	graphite
Nonadditive	0.0005	0.1742	0.1347	0.1512	0.2891	0.1718	0.0785	0
PTHF1	0.0004	0.1725	0.1351	0.1514	0.2866	0.1754	0.0786	0
PTHF2	0.0004	0.1707	0.1353	0.1517	0.2842	0.1791	0.0786	0
PTHF3	0.0003	0.1676	0.1359	0.1521	0.2797	0.1857	0.0787	0

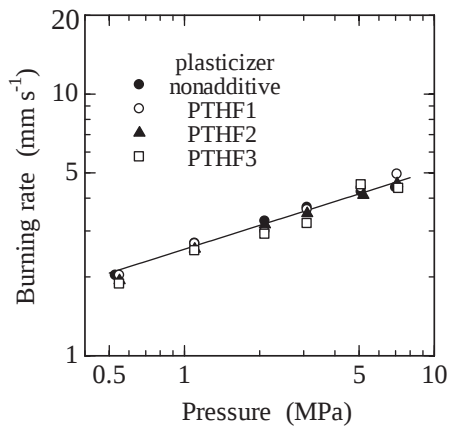


Fig. 4 Burning rate characteristics of propellant at 70% AP.

械的特性と燃焼速度を調べたところ次のことがわかった。少量のPTHFを添加することによって、未硬化推進薬の粘度を低下させ、ポットライフを延長できることがわかった。推進薬の硬度に対するPTHFの影響は小さかった。引張り特性はPTHFの添加によって変化した。特にAP含有率70%で製造した推進薬の引張り強度とAP含有率80%で製造した推進薬の伸びを増加できた。また、PTHFを添加した推進薬の引張り特性は、AP含有率とPTHFの分子量に依存しなかった。理論計算によれば、推進薬の比推力は、PTHFを添加することによって増加できることがわかった。推進薬の熱分解性と燃焼速度は、PTHF添加の影響をほとんど受けなかった。

参考文献

- 1) M. Kohga, Propellants Explosives Pyrotechnics, 34, 436 (2009).
- 2) K. Menke, T. Heintz, W. Schweikert, T. Keicher, H. Krause, Propellants Explosives Pyrotechnics, 34, 218 (2009).
- 3) H. Abou-Rachid, L. Lussier, S. Ringuette, X. Lafleur-Lam-

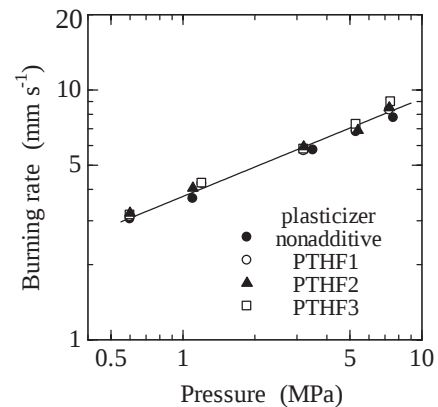


Fig. 5 Burning rate characteristics of propellant at 80% AP.

bert, M. Jaidann, J. Brisson, Propellants Explosives Pyrotechnics, 33, 301 (2008).

- 4) B. S. Min, Propellants Explosives Pyrotechnics, 33, 131 (2008).
- 5) C. S. Pant, R. M. Wagh, J. K. Nair, G. M. Gore, M. Thekkekkara, S. Venugopalan, Propellants Explosives Pyrotechnics, 32, 461 (2007).
- 6) C. S. Pant, R. M. Wagh, J. K. Nair, G. M. Gore, M. Thekkekkara, S. Venugopalan, Propellants Explosives Pyrotechnics, 31, 477 (2006).
- 7) Q. Shaojun, F. Huiqing, G. Chao, Z. Xiaodong, G. Xiaoxian, Propellants Explosives Pyrotechnics, 31, 205 (2006).
- 8) M. Kohga, W. Miyano, and T. Kojima, J. Propuls. Power, 22, 1418 (2006).
- 9) M. Kohga, Sci. Tech. Energetic Materials, 71, 77 (2010).
- 10) K. Yokota, "An Introduction to Polymer Materials", p.95 (2002), Kagaku Dojin.
- 11) S. Gordon and B. J. McBride, NASA SP-273 (1971), NASA Lewis Research Center.

Mechanical properties and burning characteristics of AP / HTPB composite propellant using polytetrahydrofuran as a plasticizer

Makoto Kohga*

It was reported that the curing behavior, mechanical properties, and thermal decomposition behavior of HTPB binder was improved by a small amount addition of polytetrahydrofuran (PTHF) to HTPB. In this study, the curing behavior, mechanical properties and burning characteristics of the AP / HTPB composite propellant using PTHF as a plasticizer. PTHF had a little effect on the hardness of the propellant. The tensile properties were changed by the addition of PTHF and these properties of propellants added with PTHF were not influenced by the AP content and the molecular weight of PTHF. The specific impulse and adiabatic flame temperature are theoretically increased by the use of PTHF as a plasticizer. On the other hand, the thermal decomposition behavior and the burning rates of the AP / HTPB propellant were not improved by the small amount addition of PTHF.

Keywords : polytetrahydrofuran, plasticizer, hydroxyl-terminated polybutadiene, composite propellant

*Department of Applied Chemistry, 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