

CTPB 推進薬の老化特性について

第1報 老化と橋かけ特性

横山 章*, 角 稔*, 木滑清一*

CTPB 推進薬の加速老化におよぼす硬化剤と劣化防止剤の影響について研究した。硬化剤をカルボキシル当量以上に用いると、過剰の硬化剤は推進薬中の充填剤との橋かけ剤として作用し、その反応速度はバインダーの硬化速度に比べはるかに遅い。CTPB バインダーの安定剤であるフェニレンジアミン類は、橋かけ速度を減じ、また橋かけ密度も減ずる。推進薬中の少量の水分は、充填剤とバインダーとの間の橋かけ点を一次反応で切断し、さらにポリマーを解重合させる。CTPB 推進薬の橋かけ密度は約 $1 \times 10^{-3} \text{ mole/cm}^3$ であり、これはバインダーの橋かけ密度より1桁高い値である。

1. 緒 言

コンボジット推進薬は一般に自己発熱分解を起す成分を含まないから、経時により自然発火、発泡あるいは亀裂を生ずることはない。従ってコンボジット推進薬においては機械的性質の低下が、実質上の使用寿命を決定すると考えてよい。

末端カルボキシルのブタジエン（以下 CTPB と略す）は良好な物性を有するので推進薬のバインダーとして多用されているが、オリゴマーのマイクロ構造、官能基数、および硬化系等により、経時的に硬化するものもあれば、逆に軟化するものもある¹⁾²⁾。このため実用組成は、硬化と軟化の傾向を相殺させた複合硬化系を用いたものがほとんどである¹⁾⁴⁾。また推進薬は通常の複合材料と異なり、親水性の強い酸化剤粒子を80%程度含むので、雰囲気、特に水分の影響が内部深くにおよぶことが予想され、水と酸化剤の反応による水素イオン濃度の増加は、マトリックスの CTPB を加水分解し、軟化流動させることも考えられる。

このように同一推進薬中において硬化と軟化の両反応が同時に起り、これらは表面の影響を受けやすい小薬厚の推進薬を有するロケットでは特に問題となるので、これらについて実験研究を行ない、2~3 の劣化防止対策を試みた結果について報告する。

2. 実 験

2.1 方 法

硬化系および劣化防止系の異なる試料を加速老化さ

せた後、物理試験を行ない、各組成の劣化特性について評価を行なった。老化方法は高温高温老化と70℃の加熱老化の2種類を採用した。

試験片のひとつは、雰囲気の影響を受けやすい厚さ10mmのものを加速老化させたものであり、他は雰囲気の影響を受けないように、薬厚が十分に大きい推進薬ブロック(150φ×300l)を加速老化させた後、その中心部より厚さ10mmに切り出したものを使用した。

2.2 推進薬組成および製造

硬化は工場におけるパッチシステムによる製造という点を考慮し、ポットライフは3時間以上、硬化時間は60℃以下で1~7日、また確実な成形のため、推進薬強度は10kg/cm²以上が得られるような硬化系を目標とした。現在容易に入手でき、かつこれらの条件に合う硬化系は、アジリジンとしては MAPO のみであり、またエポキシとしては汎用ビスフェノール型が条件に適している。これらの理由から硬化系は MAPO とエポキシの混合系を選び、主硬化剤の三官能 MAPO を0.9~1.1当量、副硬化剤として二官能エポキシ EPON-828 を0.2~0.5当量とし、カルボキシル基に対する全硬化剤の当量を1.0~1.6とした。バインダーは米国 Thiokol 社の HC-434 オリゴマーを使用した。当量の低い組成には硬化触媒として三級アミンを、また劣化防止剤としてフェニレンジアミン類を使用した。推進薬の基本組成は比推力および工場生産という実用性を考慮して Table 1 のものを選んだ。この組成は固体成分が多く、注型可能限界に近いものである。Table 1 のうちバインダー組成の

昭和53年2月10日受理

* 防衛庁技術研究本部第3研究所 東京都立川市栄町 1-2-10

Table 1 Propellant formulation

Ingredients	wt. %
Binder	15.32
NH ₄ ClO ₄	74.77
Al powder	9.01
Burning Catalyst	0.90

詳細を示したものが Table 2 である。使用した薬品はすべて規格化され、かつ実用化されている工業薬品である。推進薬の製造条件は工場生産スケールですべて同一であり、硬化は 60℃ において 170 時間行なった。

Table 2 Binder formulations

Composition	1	2	3	4	5	6
Ingredients						
CTPB	100	100	100	100	100	100
MAPO (eq)	0.9	0.9	1.0	1.0	1.1	1.1
EP (eq)	0.2	0.2	—	0.2	0.5	0.5
Process oil (phr)	30	30	30	30	30	30
C. C. (phr)	0.2	0.2	0.2	0.2	—	—
A. O. (phr)	—	1.5	1.5	1.5	—	1.5

CTPB : Thiokol HC-434, Carboxyl terminated polybutadiene

MAPO : Tris [1-(2-methyl) aziridiny] phosphine oxide

EP : EPON-828, Bisphenol A type epoxy resin

C. C. : Trie [2, 4, 6 dimethyl amino methyl] phenol, polymerisation accelerator

A. O. : p-phenylene diamines mixture, antioxidant

(eq) : equivalent

(phr) : parts per hundred parts of rubber

2.3 物理試験

推進薬の引張試験は、推進薬物性懇談会法(44.6.2)に従い実施した。使用した試験機は新興通信工業(株)製 TOM-500 万能引張試験機で、つかみ間隔、80mm、引張速度 50mm/min で行なった。

カタサ試験は JIS-K-6301 に従い、JIS スプリング式カタサ試験器を用いた。本第 1 報で報告する試験はすべて環境条件を与えた後 20℃ で実施したものである。

2.4 環境条件

多湿試験は 50℃ において臭化カリウムの飽和溶液を封入した容器の中で実施した。50℃ における相対湿度は 79.2% である。

加熱老化は大型恒温槽を 70℃ に保ち条件を付与した。相対湿度は 6~8% であった。老化試料は厚さ 10mm のもの(以下 10mm 試料という)と、推進薬ブロック試料である。

2.5 水分分析

推進薬中の水分はカールフィッシャー法で測定した。

2.6 赤外線分光分析

島津製作所製 ATR-2A 型多重全反射赤外分光光度計を用い、KRS-5 プリズムを使用して赤外分析を行った。環境条件を与えたことにより表面が軟化した試料は良いスペクトルが得られるが、剛性の高い試料は過塩素酸アンモニウムの結晶により、バインダーとプリズムの接触が妨げられ、かつ干渉が起るので明確なスペクトルを得にくい。従ってこの種の試料は、あらかじめ 70℃ の温水中に約 10 秒間浸漬し、表面の過塩素酸アンモニウムを溶解させた後濾紙で表面を拭い、直ちに 1mm Hg. 70℃ で 90 分間乾燥させることにより、良好なスペクトルを得ることができた。

3. 実験結果

3.1 引張試験

3.1.1 引張強さ

加熱老化後の 20℃ における引張強さの変化を Fig. 1 に示した。試験片は老化後ブロック試料から切り出

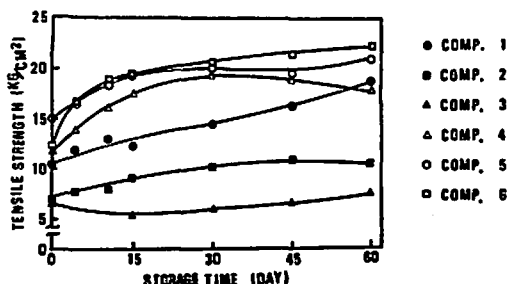


Fig. 1 Effect of 70℃ storage on the tensile strength at 20℃ (Block sample)

し製作したものである(以下ブロック試料という)。組成 3 を除いては、いずれも強さが増大するが、組成 4 および 2 はそれぞれ 30 日および 45 日老化時に極大値を示している。組成 3 は 15 日老化までは逆に強さが低下するがその後上昇している。これに対し 10mm 試料を用いた試験結果を Fig. 2 に示した。

組成 5, 6 は 30 日老化に極大値を示し以後漸減する。組成 1~4 は強さが一様に減少しており、また組成 1, 2, 3 の 60 日老化試料は表面が軟化していた。

3.1.2 伸び

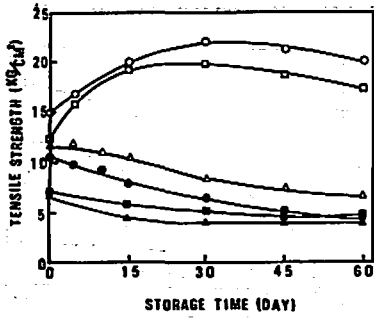


Fig. 2 Effect of 70°C storage on the tensile strength at 20°C (10mm sample)

Fig. 3 および 4 にブロックおよび 10mm 試料の伸びの変化を示した。ブロック試料において組成 1 およ

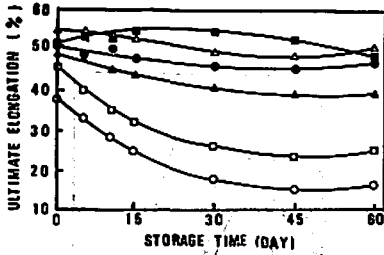


Fig. 3 Effect of 70°C storage on the ultimate elongation at 20°C (Block sample)

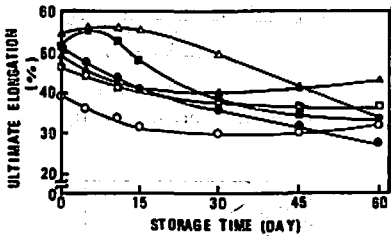


Fig. 4 Effect of 70°C storage on the ultimate elongation at 20°C (10mm sample)

び 3~6 は経時に伴い伸びが低下するが、45日を過ぎるとやや上昇を開始する。組成 5, 6 の伸びの低下は引張強さの変化と同様に著しい。組成 2 だけは30日老化までは伸びが増し以後減少する。

10mm 試料の組成 2 は 5 日、組成 4 は 10 日後に極大値を示し以後急激に低下する。組成 1 は一様に伸びが低下しその割合が最も大きい。組成 3, 5 は 30 日後に極小値を示す。

3.1.3 橋かけ密度

無定形で橋かけ密度が小さい場合、引張応力 σ と歪 ϵ の間にエントロピー弾性論から次の関係が成立す

る⁵⁾。

$$\sigma = NRT \left[\alpha - \left(\frac{1}{\alpha} \right)^2 \right]$$

ただし α は相対長さで $\alpha = \epsilon + 1$

ここで N は橋かけ密度、 R は気体常数、 T は絶対温度を示す。5% 歪時の応力から上式に従い橋かけ密度の加熱老化による変動を示したものが Fig. 5 である。橋かけ密度の変動を表わすパラメータとして初期

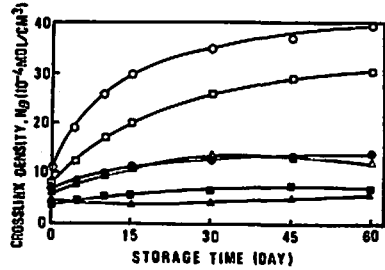


Fig. 5 Effect of 70°C storage on crosslink density (Block sample)

と経時後の橋かけ密度比という概念を新しく導入し、これを換算橋かけ密度として経時との関係を示したものが Fig. 6 である。組成 5, 6 の橋かけ密度は初

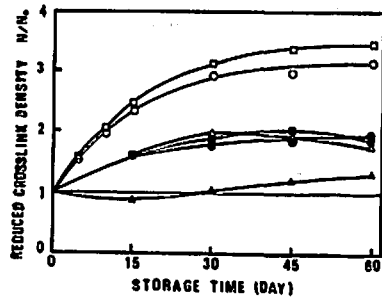


Fig. 6 Effect of 70°C storage on the reduced crosslink density (Block sample)

期値に対し約 3 倍、組成 1, 2 および 4 は約 2 倍、組成 3 は約 1.3 倍に達する。組成 2, 4 はそれぞれ 45 日、30 日に極大値を示し、組成 3 は 15 日までは橋かけ密度が減少する。Fig. 5 から求めた橋かけ速度を橋かけ密度に対しプロットすると Fig. 9 となる。組成 3 以外はいずれも橋かけ密度が高くなるに従い橋かけ速度は急激に低下する。組成 3 のみは、極小点以後橋かけ密度に関係なく一定速度で橋かけが進行している。

3.1.4 橋かけ点切断

10mm 試料の換算橋かけ密度を Fig. 8 に示した。組成 5 および 6 は 30~45 日に約 2 倍に達し以後低下する。組成 2 は 10 日に極大値を示し後漸減する。組成

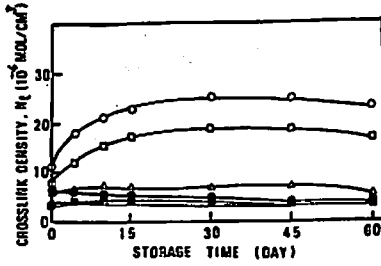


Fig. 7 Effect of 70°C storage on crosslink density (10mm sample)

1, 3 および 4 は減少を続けるが, 組成 3 は 45 日以後漸増する点が特異である。

10mm 試料の橋かけ密度 N_c の時間変化を Fig. 7 に示し, このグラフと Fig. 5 N_B との差 N_d を橋かけ点切断であると考え, Fig. 10 に示した。またこの

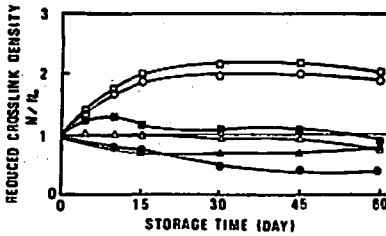


Fig. 8 Effect of 70°C storage on the reduced crosslink density (10mm sample)

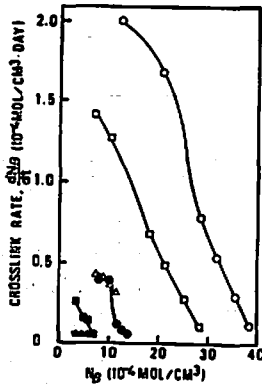


Fig. 9 Dependence of crosslink rate on crosslink density (Block sample)

図から橋かけ点切断速度を N_d に対してプロットしたものが Fig. 11 である。組成 2 の場合は Fig. 10 の 10 日附近に変曲点があるために, 速度曲線は山形となる。他の組成はどれも初期に一定速度で橋かけ点が切断され, その後切断速度は急激に低下する。

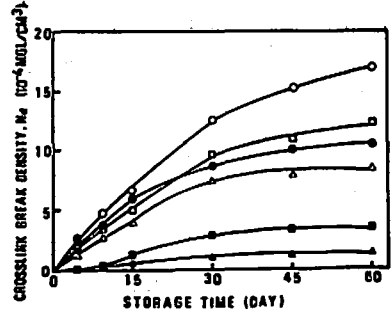


Fig. 10 Effect of 70°C storage on the crosslink break density

3.2 多湿試験

10mm 試料を用いた多湿試験の結果を Fig. 12 に示す。引張強さおよび伸びの変化は Fig. 2 および Fig. 4 の結果に比べ著しい。

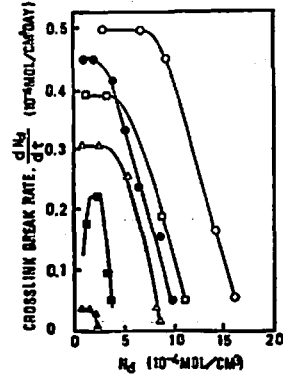


Fig. 11 Dependence of crosslink break rate on crosslink break density

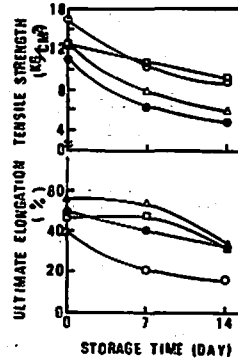


Fig. 12 Effect of moisture on 20°C tensile properties of the 10mm thickness specimen exposed for 14 days to 50°C, 79.2% R.H. environment.

3.3 推進薬水分量

ブロックで 70°C, 90 日間老化し, [表面が酸化した

推進業中の水分量を組成1について測定したものが Fig. 13 である。老化前¹⁾の推進業中の水分は 0.04~0.06% である。表面から 30mm までの水分は増加しており、濃度勾配を求めてみると次の式に従う。

$$W = 0.142 - 2.73 \times 10^{-2} \ln x$$

ここで x は表面から中心部への距離 (mm) で W は水の濃度 (%) である。この試料で水分測定を行った点のカタサを測定した結果を Fig. 14 に示した。含水量とカタサは良い相関性を示している。

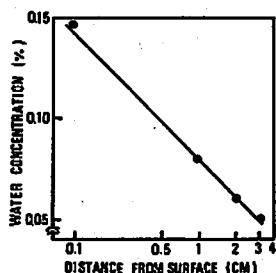


Fig. 13 Water concentration of aged propellant

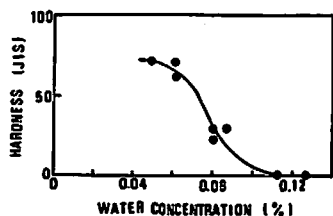


Fig. 14 Relation between hardness and water concentration

3.4 赤外線分光分析

70°C, 90日間老化し表面が軟化した組成1の試料表面について多重全反射赤外線分光分析を行った結果を Fig. 15 に示す。老化前後のスペクトルと比較すると 3250cm⁻¹ の水酸基の吸収が増大したのみで、他はほとんど変化がない。ベースライン法⁶⁾で 2900cm⁻¹ メチレンの吸収を内標準とした 3250cm⁻¹ の吸光度比 E_{OH}/E_M は老化前後で 82% の増大を示している。

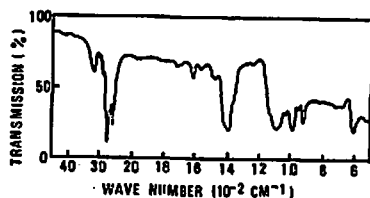


Fig. 15 ATR spectrum of aged propellant

4. 考 察

老化前後において試料の赤外線吸収スペクトルはほとんど変化を示さない。1708cm⁻¹ 吸収のカルボキシル二量体と、内標準として用いた 1638cm⁻¹ 吸収の炭素二重結合の吸収度比 E_C/E_D ⁶⁾ の値は、組成および環境条件に関係なく [0.45~0.6] の値にばらついているが有意差は認められず、また老化による新しい吸収ピークの出現はない。従ってすべての組成においてカルボキシル基は本実験の硬化条件で最終反応率に達していると推定される。

バインダーゴムの架橋反応は上述のように飽和しているにもかかわらず、経時によりマトリックスの CT PB と充填剤との間の橋かけが起っているということが推定される。すなわち MAPO およびエポキシを当量以上に含む組成は Fig. 6 示すように、硬化剤 1.6 当量用いたものは初期値に対し約 3 倍の、1.1~1.2 当量のものでは約 2 倍の橋かけ密度に達している。過剰のアジリチンが過塩素酸アンモニウムと橋かけを起すことは推定されていたが¹⁰⁾、活性水酸基を多くもつエポキシが、過塩素酸アンモニウム、アルミニウムまたは無機触媒と橋かけを起すことも十分考えられる。しかしその反応速度は Fig. 9 に示すごとく非常に遅く、多くの場合は老化現象として観測される。

MAPO 1.0 当量のみで硬化した組成 3 で、70°C で 15 日まで橋かけ密度が低下しているのは、すでに報告されているごとく¹¹⁾¹²⁾、P-N 結合の耐熱性の弱さから架橋点切断を起しているものと思われる。しかしそれ以後橋かけ密度が一定の上昇を続けるのは、汎用ブタジエンゴムと同様に二重結合 β 位炭素の活性に基づく加熱架橋を起す¹³⁾¹⁴⁾ためであろう。

Fig. 5 から、当量付近での MAPO 0.1 当量の増加は No. 2, No. 4 組成の比較から 7×10^{-4} 、およびエポキシ 0.2 当量の増加は、No. 3, No. 4 組成の比較から $8 \sim 9 \times 10^{-4} \text{ mol/cm}^3$ の橋かけ密度の増加につながる。一方劣化防止剤の 1.5phr は $6 \sim 8 \times 10^{-4} \text{ mol/cm}^3$ 相当の橋かけ密度阻害を起す。劣化防止剤を含む組成が老化後半に橋かけ密度を下げるのは、ブタジエンの二重結合に基づく加熱橋かけを阻害するためと思われる。同一硬化剤当量においても劣化防止剤は橋かけ速度を低下させることが Fig. 9 からわかる。橋かけ密度に対し橋かけ速度は、初期を除きほぼ 1 次反応を示すが、MAPO 1.0 当量の組成のみは 0 次反応を示している。

一方雰囲気の影響を受ける試料は挙動がかなり異なる。橋かけ剤が不足で、橋かけ阻止剤を含む組成 2 は、加熱経時による物性向上が初期に目立つが、橋かけ剤が 1.2 当量以下のものは一様に物性低下を示す。

橋かけ剤 1.6 当量のもは引張強さ、伸びともにブロック試料より大きな値を示している。これはブロック試料のように雰囲気の影響を受けずに老化したものは橋かけ密度が増大し、内部歪が大きくなっているが、雰囲気の影響で橋かけ点切断して歪が解放され、破壊強度を増すためであろうと考えられる。

Fig. 11 で橋かけ点の切断速度は初期は 0 次であるが以後 1 次反応の形を示している。橋かけ点切断速度勾配 $d(dNd/dt)/dNd$ はすべての組成ともほぼ同一である。劣化防止剤は橋かけ点切断速度を 20~40% 低下させる。エポキシで充填剤と橋かけさせた結合は雰囲気の影響を非常に受け易く橋かけ点切断が激しい。一方ブタジエン二重結合の加熱橋かけ結合は雰囲気の影響を受けにくい。

Fig. 12 に示す 50°C で相対湿度 79.2% は、70°C にすると 40% の湿度に相当する。このような多湿環境下では、70°C で数% の湿度より、強度の低下が大きい。これはエポキシと充填剤との橋かけ結合が水分に弱いことを示し、その結合が主に水素結合に起因している証拠とも思われる。

老化して表面が軟化した試料の含水量と距離の関係は $W=A-Blnx$ の実験式で示せることを前に述べた。水が表面から単に拡散透過したとするならば $W=-D^{4w}/dx$ の拡散式に従うはずであるが、測定した内部水分が拡散による推定値より低くなっていることから、水がバインダーの加水分解のため消費されたものと推定される。Fig. 14 に示すごとく水分とカタサとの相関性が良いことから、推進薬中に含まれる水分はバインダー主幹の加水分解、充填剤との橋かけ点切断、および遊離水として準平衡状態で存在しているものと思われる。

表面水分 0.10% と水分 0.06% の試料の ATR スペクトルにおいて、 3250cm^{-1} 吸収の水酸基吸光度比 $E_{OH}/E_M^{(0)}$ は 82% の差を生じているので Lambert-Beer の法則が成り立つとして、これはほぼ水濃度を示すものと考えられるが、遊離水の吸収は 3450cm^{-1} にあるのでシフトするか否かについては更に検討を必要とする。

老化後の物性について、高温および低温で求めた結

果については次報で報告する。

5. 結 論

(1) CTPB 推進薬において当量以上に用いた硬化剤のアジリジンおよびエポキシは、充填剤との橋かけ剤として作用し、その反応速度は遅いので経時における物性値の変化に注意しなければならない。

(2) エポキシで充填剤を橋かけした結合は、微量の水で切断を受け易い。

(3) 推進薬の大気による橋かけ点切断速度は 1 次反応である。

(4) 推進薬の最適橋かけ密度は $1 \times 10^{-3} \text{mole/cm}^3$ 付近にあり、 $2 \times 10^{-3} \text{mole/cm}^3$ を越すと内部歪を起す。

(5) フェニレンジアミン類は橋かけを阻害しその切断速度を低下させる。

本研究を行うに当たり、実験に協力していただいた旭化工業(株)大分工場の 大村 頼氏、狭間明三氏および藤沢俊彦氏ならびに日産自動車(株)宇宙航空部の 城田賢正氏に厚く御礼申し上げます。

文 献

- 1) D. M. French, L. Rosborough; J. Appl. Polymer Sci., 10, 273 (1966)
- 2) C. Boyars, K. Klager; "Propellants Manufacture, Hazard, and Testing", Amer. Chem. Soc., 1969, p139~
- 3) 角谷勤, 鈴木健一; 特許公報, 昭41-1438
- 4) 木滑清一, 角穆, 横山章; 日本特許第 884540 号 (1977)
- 5) 鈴木健一, 大村 頼, 原田忠昌; 工火誌, 28, 398 (1967)
- 6) 松永勝治, 山下忠孝; 工火誌, 32, 315 (1971)
- 7) M. Shorr and A. J. Zaehring; "Solid Rocket Technology" John Wiley & Sons, Inc., New York, 1967, p. 47
- 8) M. A. Salimov; Rubber Chem. Technol., 36, 747 (1963)
- 9) H. P. Brown; *ibid.*, 36, 931 (1963)
- 10) H. C. Allen; US Patent 3,745,074, July 10 (1973)

Aging properties of carboxyl-terminated polybutadien propellants

Part 1 Aging and Crosslink Characteristics

A. Yokoyama, K. Sumi and S. Kiname

Effects of curing agents and antioxidant quantity on the heat aging properties of CTPB propellants were investigated. It is found that an excess curing agent to its carboxyl equivalent acts as a crosslink agent on fillers in the propellant during aging stage. This crosslink rate is significantly low compared with the polymerization rate of the binder. P-phenylenediamines, stabilizers for CTPB binder, decrease not only the crosslinking rate but also the crosslink density. A small amount of water in the propellants breaks the fillers-binder crosslinkage in the first order reaction. It is estimated that an optimum crosslink density of CTPB propellants is approximately 1×10^{-3} mole/cm³, whereas the optimum density of CTPB binder is an order of 1×10^{-4} mole/cm³.

(Third Research Center, Technical Research & Development Institute, Japan Defense Agency, Sakae, Tachikawa, Tokyo, Japan 190.)

ニュース

事故情報—NG 洗滌汚過工室の爆発事故

南阿連邦ヨハネスブルグ AE & CI 社火薬工場にて、1977年10月20日、8時34分、作業中、当日の気象、全面曇、雲高 240m、雷鳴なし、無風、16.3℃、気圧 632mmHg、湿度 80%

パッチ式硝化設備の洗滌汚過工室内の洗滌槽 1 パッチ 1370kg×2 槽、A 槽は NG、B 槽は NG/Ng 50:50、合計 2740kg が爆発した。A 槽は 2 回目のアルカリ洗滌を終り、ソーダ溶液のスキミング中、B 槽は 1 回目のソーダ溶液空気攪拌洗滌中と思われる作業中であった。

被害、死者 3 重傷 2 軽傷 2、洗滌工室全壊、半径 600m 以内の他の工室は、建物は距離に応じて相当の損害を受けたが、設備には被害なく負傷者もない。120m の最短距離の一時置場の 250kg NG 及び 130m の距離にある硝化工室の 1370kg の NG

には異常なし。

爆発の飛散物は、コンクリートの破片、鉛製タンク、波型銅板パイプ、および人体の肉片等が半径 800m 以内に飛散、曲った鋼製パイプは長さ 1m のものもあったが、大部分は径 250mm 以内の小片であった。

原因は不明であるが、a) 作業員が NG のこぼれたものを処理しようとしたか、b) 雷による電撃ショック (1911年より1969年まで洗滌汚過工室は過去 7 回、雷による電撃ショックを受けている) と推定。

処置：すべてのパッチ式 NG 装置を NAB 式連続遠隔操縦装置に切り替えることを決定した。

出典：国際爆薬事故情報交換会 Accident Report No. 333 (田中俊二訳)