

飽和炭化水素系固体推進薬の熱分解と燃焼

斉藤猛男*, 霜田正隆*, 山谷寿夫*

盤若幸香**, 岩間 彬***

新しい飽和炭化水素系バインダーHHTPIを用いた推進薬の熱分解と燃焼特性が現用のバインダーHTPB系推進薬と比較検討された。

HHTPI系推進薬は常にHTPB系推進薬に比べ20~30℃低温で熱分解反応を生ずる。HHTPIは吸熱分解を行うのに対し、HTPBは環化や架橋反応が吸熱分解に優り、発熱性を示す。AP含有量の増加とともにHHTPI系推進薬の発熱量も増加し、HTPB系推進薬の発熱量に近づく。熱分解および燃焼中断後の表面物質の分析より、熱分解の初期の段階で、HTPBはまず二重結合が急激に減少すると同時に大部分のウレタン結合の解裂、環化や架橋反応によりタール状になる。一方、HHTPIは側鎖のメチル基のついた第3級炭素原子と主鎖中の隣り合った炭素原子との間の結合が切れ、液状になるのが特徴的である。火災伝播の実験から、HHTPI系ではAP含有量が少ない試料は、表面を覆う液状ポリマーにより燃焼が妨害され、持続燃焼できない。最密充填構造に近いAP80%になると持続燃焼が可能となり、HTPB系推進薬と同等の伝播速度に達する。このことは、燃焼表面中断SEM写真からも推測された。

1. はじめに

現在、コンポジット系固体推進薬の燃料兼結合剤は、末端水酸基ポリブタジエン(HTPB; Hydroxyl-Terminated Polybutadiene)が主流であり、酸化剤としての過塩素酸アンモニウム(AP)および燃料成分としてのアルミニウム(Al)粉末からなるHTPB/AP/Al推進薬は、高い燃焼性能と燃焼信頼性、優れた機械的性質およびよりよい製造性を有している。しかし、HTPBはその主鎖中に二重結合を含むため、そこに空気中の酸素や水分が付加し、推進薬グレインが劣化し易い。そこで、HTPBの二重結合に水素原子を添加した水添ポリブタジエン(HHTPB; Hydrogenated Hydroxyl-Terminated Polybutadiene)が過去において研究されたが、プレポリマーの粘度が高く、物性も推進薬のバインダーとしては不十分であり注目されなかった。

最近、天然ゴムの主成分として使用されているポリ

イソプレンの末端を水酸基で置き換えた末端水酸基ポリイソブレン(HTPI)がイソブレンモノマーのラジカル重合により合成され、さらにその二重結合部分に水素原子を添加した水素添加末端水酸基ポリイソブレン(HHTPI; Hydrogenated Hydroxyl-Terminated Polyisoprene)バインダーが開発された。そのプレポリマーの室温での粘度は、一般のバインダーに比較してやや高く、それをバインダーとして用いた推進薬の着火性は悪いが、HHTPIは二重結合を持たないので耐老化性や耐バルネラビリティには優れている。製造性や着火性の悪さは、適当な可塑剤の選択により改善可能であり、将来性のあるバインダーとして有望である。HHTPI/AP系推進薬に関しては、小型ロケットモータでの燃焼実験結果から、同組成のHTPB/AP系推進薬と性能の点では劣らないことが実証されている¹⁾。また、理論的には、モノマーあたりの水素原子数と炭素原子数の比は、HTPBでは1.5なのに対し、HHTPIでは2.0と大きいので、HHTPI/AP系推進薬は燃焼生成物の平均分子量が小さくなり、比推力(Isp)を高める傾向にある。

本研究は、新バインダーHHTPIおよびHHTPI/AP系推進薬の熱分解と燃焼特性を従来のHTPB/AP系推進薬のそれと比較検討するのを目的とする。

1997年7月31日受理

*宇宙科学研究所 宇宙推進研究系

〒229-0022 神奈川県相模原市由野台3-1-1

TEL 0427-51-3911 (内線2827)

FAX 0427-51-1183

** (株)テクノ・セブン

〒221-0863 神奈川県横浜市神奈川区羽沢町1656

*** 日本工機(株)

〒961-8021 福島県西白河郡西郷村長坂字土生2-1

Table 1 Physical and chemical properties of prepolymer TH-21 and P-41

Prepolymer	TH-21	P-41
Molecular structure	$\text{HO} \left(\text{CH}_2 - \overset{\text{CH}_3}{\underset{ }{\text{CH}}} - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 \right)_n \text{OH}$	$\text{HO} \left(\text{CH}_2 - \text{CH} = \text{CH} - \text{CH}_2 \right)_n \text{OH}$
Density at 289K [kg/m ³]	860	900
Number averaged molecular weight	2700	2730
OH value [mgKOH/g]	56.1	44.6
Functionality	2.6	2.18
Viscosity at 303K [Pa·s]	40	3.6
Heat of formation ΔH_f [kJ/kg]	-560	-230
Glass transition temperature [K]	218	194

Table 2 Composition of propellants

Propellant	Ingredient		
	HHTPI	HTPB	AP
HHTPI-0	100	0	0
HHTPI-20	80	0	20
HHTPI-30	70	0	30
HHTPI-50	50	0	50
HHTPI-55	45	0	55
HHTPI-65	35	0	65
HHTPI-80	20	0	80
HTPB-0	0	100	0
HTPB-30	0	70	30
HTPB-65	0	35	65

2. 実験

2.1 バインダーおよび推進薬試料

バインダーHHTPIは、プレポリマーTH-21((株)クラレ)のOH基と当量のNCO基量を持つ架橋剤IPDI(イソフォロンジイソシアナート)((株)ヒュルス(ドイツ))により、またHTPBバインダーはプレポリマーP-41((株)日本油脂)とIPDIにより硬化された。Table 1に、両プレポリマーの物性を表示する。試料としては、上記2種類のバインダー単体と粒子径50 μm 級のAP((株)日本カーリット)酸化剤からTable 2のような組成の推進薬を実験室規模で製造したものをを用いた。HTPB/AP系推進薬ではボンディング剤としてMEBAPO(火薬爆薬公社(SNPE)(フランス))を1%添加した。

2.2 熱分析および熱分解残留物と燃焼残留物の分析

各試料を0.3~0.5MPaのアルゴンガスで満たされた圧力容器中で熱分解および燃焼中断させ、試料表面の融解部分をKBr粉末と練り合わせたものの赤外吸収分析をFTIR(日本分光(株)FT-230型)装置にて行なった。また、熱重量測定TG(ULVAC真空理工(株)TGD-5000型)、示差走査熱量測定DSC(島津製作所(株)DSC-500型)等により熱的性質を測定し、熱分解機構の考察を行った。熱的測定に用いた試料量は、各々約10mg、2mgである。

2.3 火炎伝播速度の測定および燃焼状態の観察

さらに、燃焼性の比較のために、大気中で各試料の火炎伝播速度の測定を行った。火炎伝播速度の測定は、スケール効果がほとんどなくなる最小の大きさである幅10mm、厚さ6mm、長さ70~80mmの試料ブロックの一端から電気ヒーターにより点火し、定常状態に達する試料の中程に30mm間隔で張った二本のフューズ線の融断時間の差により伝播速度を測定した。また、火炎伝播の状態をビデオカメラにより観察し、さらに火炎基部の燃焼表面の状態を燃焼中断試料の走査電子顕微鏡(SEM)(日立製作所(株)S450-DX型)写真により推測した。

3. 結果と考察

3.1 HHTPI/APおよびHTPB/AP系推進薬の熱反応性

Fig. 1 (a)にHHTPI/AP系推進薬の、Fig. 1 (b)にHTPB/AP系推進薬のN₂雰囲気中でのTGによる、重量減少曲線を示す。酸化剤を含まないHHTPIバインダー(HHTPI-0)は約220℃から、重量減少が始まり、温度

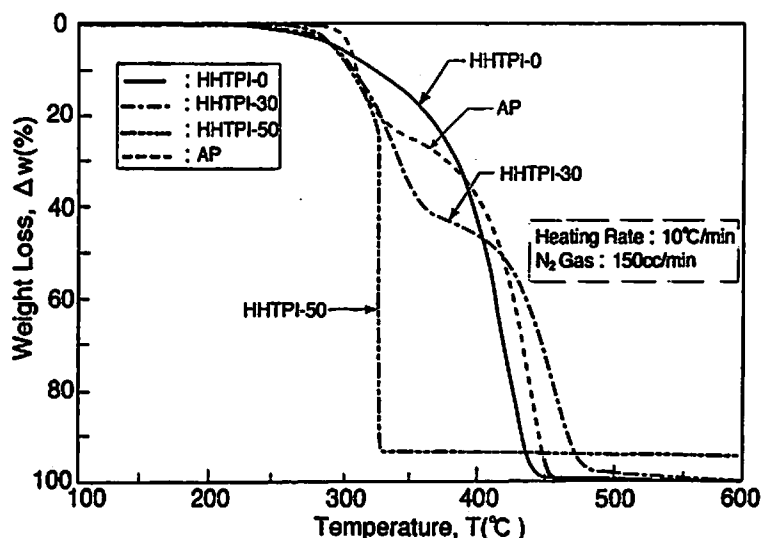


Fig. 1(a) TG curves for HHTPI-0, HHTPI-30, HHTPI-50 and AP

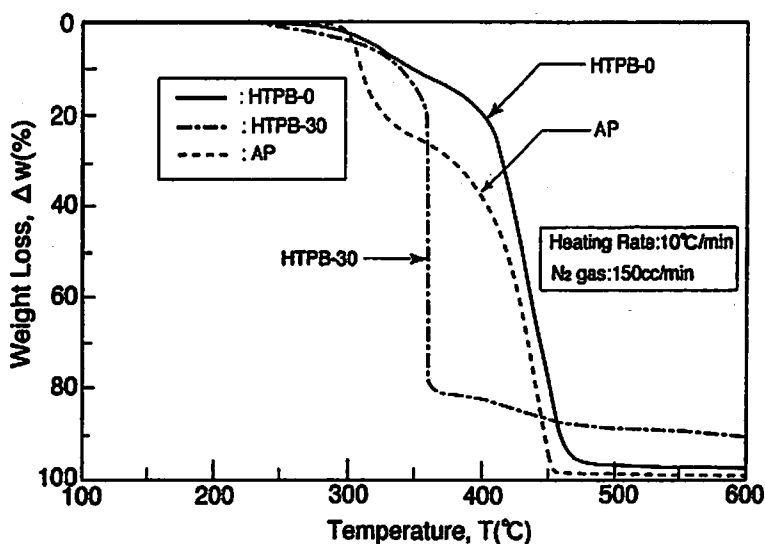


Fig. 1(b) TG curves for HTPB-0, HTPB-30 and AP

の上昇とともに割合なだらかに減少していく。他方、HTPBバインダー(HTPB-0)は、235°C位から重量減少が始まり、常にHHTPIより20~30°C高温側にずれた熱分解重量減少曲線を示す。7~8%減少した辺りに変曲点が現れ、2段階減少を示す。これは、主にHTPBバインダーの解重合により、架橋剤として用いられているIPDIが蒸発した(1.3kPaで沸点158°Cである)重量減少と考えられる²⁾。また、HHTPI-0はほとんど残留物を生じないが、HTPB-0では3~4%の残留物が形成される。Fig. 1(a)から、HHTPI/AP系推進薬はAPの量の増加とともに分解現象が2段階になる。これは、APによる低温熱分解と高温熱分解に対応すると考えられる。APが50%添加されると重量が約30%減少した325°C付近で発火に至る。一方、Fig. 1(b)に示すようにHTPB/AP系では、APが30%添加されると重量が約20%減少した365°C付近で発火に至り、発火温度は

高いが、HHTPI/AP系に比べAPの低含有量で発火する。両推進薬ともAP量が増加する時、発火点の温度は低下し、その時の重量減少割合はともに減少して、反応性が高まるのが分かる。熱分解中断試料の直接観察から、HHTPI-0は重量減少が20%位進んだ350°C迄に完全に液体状に変化している。一方、HTPBは320°C付近で一旦解重合する。その後直ぐに環化や架橋反応により炭化し、重量減少が50%位になる430°C迄は固体状である。重量減少が80%になる450°Cではタール状に変化している。

Fig. 2(a)と(b)に各々HHTPI/AP系とHTPB/AP系推進薬のDSCを示す。Fig. 2(a)が示すように、HHTPI-0は炭化水素骨格に不飽和性を持たないため、骨格に関係した架橋反応や環化反応は起こらない。従って、約290°Cで始まり316°Cにピークを持つ第一段目、約380°Cで始まり434°Cにピークを持つ第二段目と二つの吸

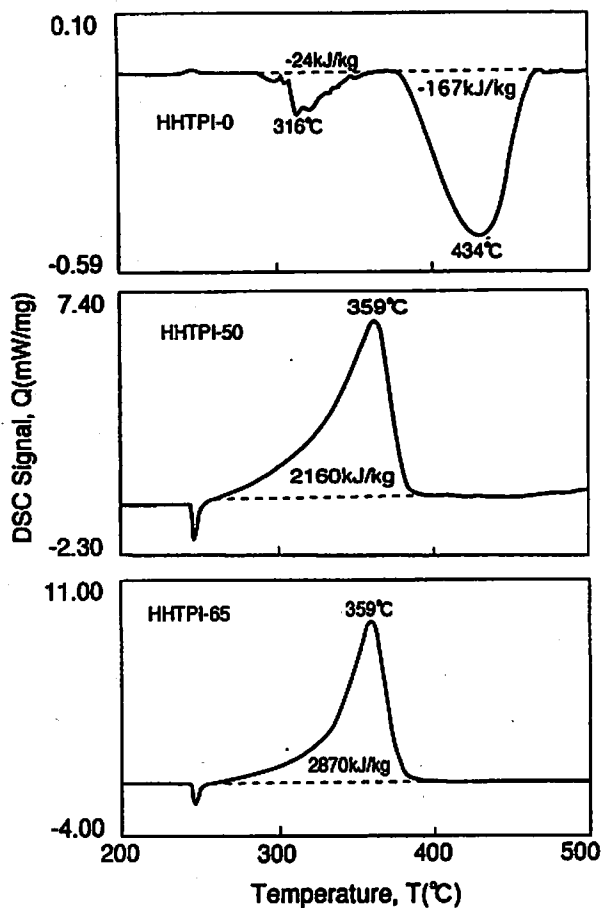


Fig. 2(a) DSC curves of HHTPI-0, HHTPI-50, and HHTPI-65
Heating rate: 10°C/min; Ambient gas: N₂ gas at 35ml/min; Sample weight: ca.2.0mg

熱反応が起こり、全体として約190kJ/kgの吸熱性を示す。しかし、APの添加量の増加とともに発熱分解へと変化していく。Fig. 2(b)のHTPB-0は、骨格に2重結合を持つため、吸熱反応である解重合によるIPDIの気化や分解反応と同時に、発熱反応である架橋反応や環化反応が起こり、固体状の炭素質物質(C₈H₁₆)となり、全体として367°C付近にピークを持つ約860kJ/kgの発熱分解を示す。その後、約450°Cから始まり二つの小さいピークを示す吸熱反応では、炭素質物質から脱水素等の反応により230kJ/kgの吸熱性を持ち、C-C骨格も短くなりタール状に変化する。

Fig. 3にAP含有量に対するHHTPI/APとHTPB/AP推進薬の発熱量を示す。両推進薬ともAP含有量の増加とともに発熱量が増加するが、同じAP含有量に対しHTPB系の方がHHTPI系より発熱量が大きい。しかし、HHTPI系のAP量に対する発熱量の増加割合が、HTPB系に比べ大きく、AP80%で約3500kJ/kgとなり、HTPB系推進薬の発熱量に接近してくる。AP単体の発熱量は約940kJ/kgであるので、両推進薬とも凝縮相でのバインダーと酸化剤の間での発熱反応の存在を

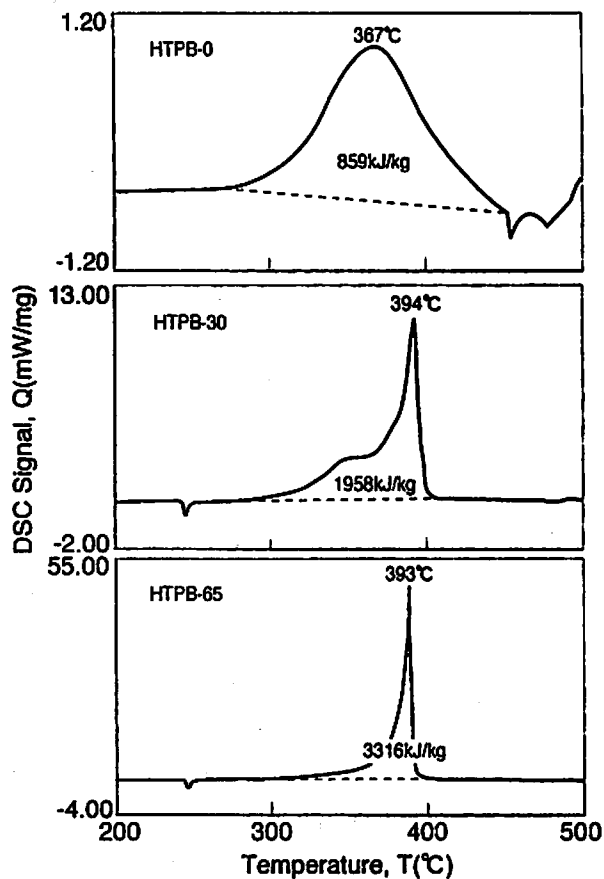


Fig. 2 (b) DSC Curves of HTPB-0, HTPB-30 and HTPB-65
Heating rate: 10°C/min; Ambient gas: N₂ gas at 35ml/min; Sample weight: ca.2.0mg

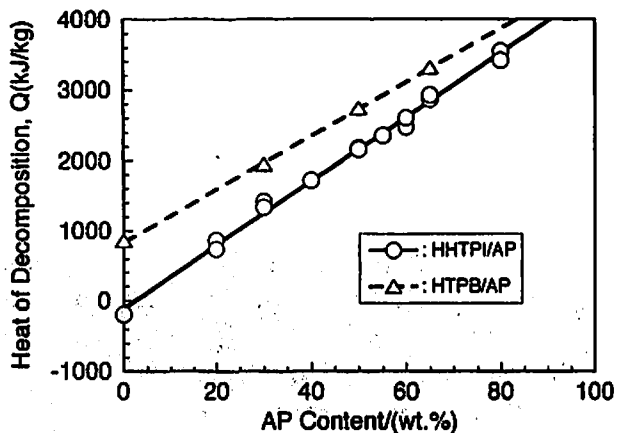


Fig. 3 Heat of decomposition of HHTPI/AP and HTPB/AP propellants

示している。

3.2 HHTPI/APおよびHTPB/AP系推進薬の燃焼反応

Fig. 4に大気中での火炎伝播速度を示す。HTPB系推進薬は、APが30%でも火炎伝播は持続した。一方、HHTPI系推進薬は、AP65%までは火炎伝播は持続しなかったが、AP80%で初めて持続燃焼し、HTPB系と同等の伝播速度を持った。HHTPI-55以下の火炎伝播

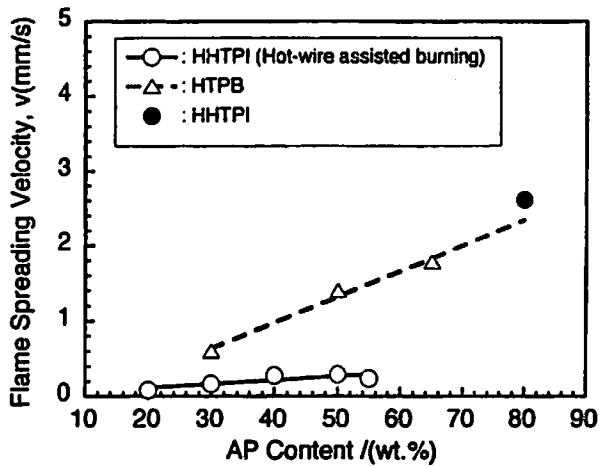


Fig. 4 Dependence of flame spreading velocities of HHTPI- and HTPB-based propellants on AP content

速度は、点火用電気ヒーターを加熱し続けることにより伝播速度を測定した。HHTPI-65の試料は電気ヒーターによる加熱を持続したにも関わらず定常状態に至らず測定不可能であった。HTPB系推進薬の伝播速度は、HHTPI系より大きく、AP量の増加とともに急激に増加している。これに対し、HHTPI系推進薬は燃焼表面が液状になっているために、APの量の効果があまり現れない。しかし、現在の実験で使用したAPは50 μm 級の球状粒子である。今、全てが直径50 μm の球状粒子で最密充填されていると仮定すると、AP粒子により占められる体積は74%で、隙間の26%をバインダーが占めるとすると、APの密度は1.95g/cm³、HHTPIの密度はTable 1 から0.86g/cm³であるから、APの重量割合は86%となる。従って、HHTPI-80はAP粒子の不揃い性を考慮するとほぼ最密充填に近く

なり、AP粒子が燃焼表面で液状HHTPI中に埋もれなくなり、HTPBと同等の伝播速度を示すようになると思われる。

Fig. 5 (a), (b), (c)にHHTPI系とHTPB系推進薬の火炎伝播中断試料の表面SEM写真を示す。Fig. 5 (a)はHHTPI-55の写真である。液状のHHTPIの厚い層が表面全体を覆い、AP粒子はHHTPI下に埋没しているのが分かる。直径50 μm 位の空洞は、一部が表面に現われて燃焼していたAP粒子が、消炎操作により燃焼中断し除去された痕跡であると考えられる。また、ビデオカメラの観察から、HHTPI系推進薬の火炎が持続伝播できない試料の実験で、火炎基部の楔状になった試料部分から液状のバインダーが流れ落ちるのが観察された。従って、融けたHHTPIがAP粒子表面を覆い、APの分解を阻害し持続燃焼が出来なくなると考えられる。AP粒子の占める体積割合が最密充填構造に近いHHTPI-80試料(Fig. 5 (b))では、一部熱分解されたAP粒子が表面にも現われている。また、消炎操作により除去されたAP粒子の痕跡である空洞の数が多くは、それだけ燃焼表面上に現われていたAP粒子の量が多いことを示す。さらに、燃焼表面下に埋もれたAP粒子を覆うHHTPI層の厚さも薄くなっている。以上のことにより、AP含有量の多いHHTPI-80では燃焼性が改善され持続燃焼に移行したと考えられる。一方、HTPB系推進薬HTPB-65の表面SEM写真を示すFig. 5 (c)では、底部が滑らかなバインダー層で覆われたクレータは、燃焼中断されたAP粒子が消炎操作により除去された痕跡と考えられる。また、分解ガスが抜け出した孔も多数観察される。HTPB系推進薬の燃焼では、燃焼表面に現われないAP粒子が通気性の良い

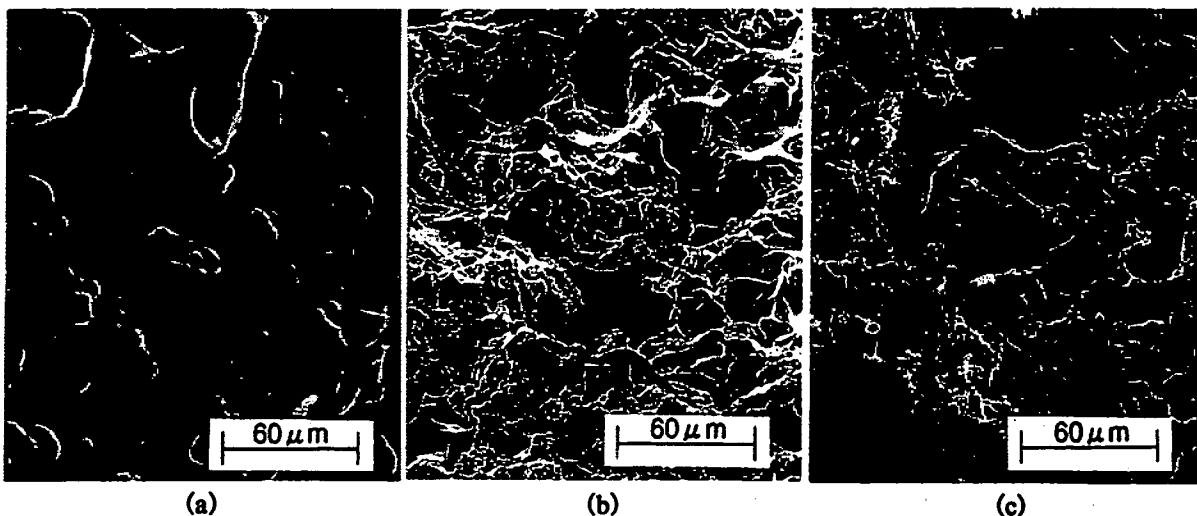


Fig. 5 Scanning electron micrographs of the quenched surface layers during flame spreading for: (a) HHTPI-55, (b) HHTPI-80 and (c) HTPB-65

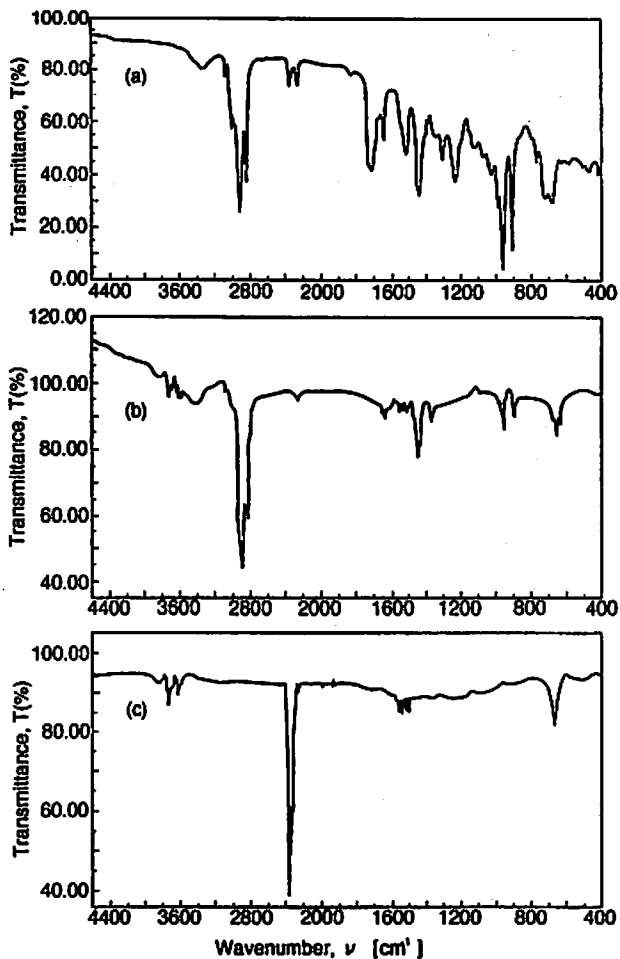


Fig. 6 FTIR spectra of : (a) virgin HTPB-0, (b) the surface residue of pyrolysis-interrupted HTPB-0 and (c) the surface residue of quenched HTPB-30

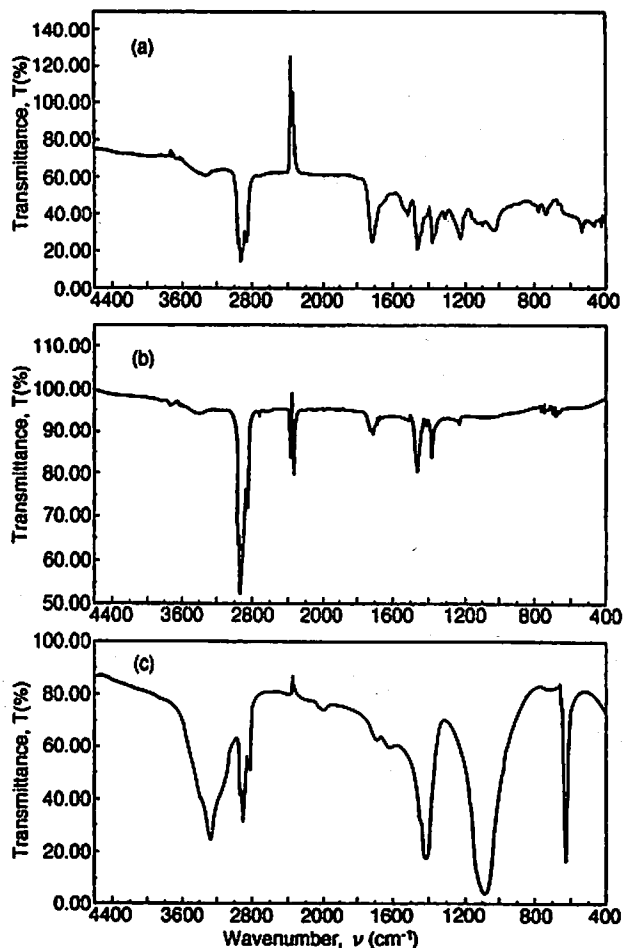


Fig. 7 FTIR spectra of : (a) virgin HHTPI-0, (b) the surface residue of quenched HHTPI-20 and (c) the surface residue of quenched HHTPI-50

多孔質の炭素質物質により覆われているためAP含有量の少ない試料でも持続燃焼が可能となると考えられる。

3.3 HHTPIとHTPBおよびそれらを含む推進薬の熱分解および燃焼反応過程

Fig. 6 (a)は熱分解実験を行なう前のHTPBバインダー(HTPB-0)を粉末状にし、KBr粉末と混合した試料の、Fig. 6 (b)はHTPBバインダー試料をニクロム線で加熱し、熱分解ガスが定常的に発生した後に、加熱を中断した試料表面のタール状部分の赤外吸収スペクトルを示す。HTPB-0の特徴は、プレポリマーP-41のマイクロ構造が、シス、トランス、ビニル各々、22, 52, 26%であるので、熱分解実験前の試料にはそれらに相当する吸収スペクトル721cm⁻¹のcis, 909, 991 cm⁻¹のvinyl, 963cm⁻¹のtrans, 1637cm⁻¹の一般C=C二重結合のスペクトルの吸収が現われているが、熱分解後にはそれらの吸収スペクトルは急激に減少する。また、架橋剤IPDIによるウレタン結合の1690~1740 cm⁻¹や1232, 1704cm⁻¹のC=Oによる吸収が、熱分解後

は消滅し、早い段階でのウレタン結合の解裂によるIPDIの気化の可能性を示唆している。また、1470, 2850cm⁻¹の-CH₂-, 3001, 3072cm⁻¹の=CH₂も減少する。従って、HTPBの熱分解に関するC. W. Fong等やK. Kishore等の見解のように、HTPBでは最初大部分のウレタン結合の解裂により割合分子量の小さいものが生成されると同時に二重結合による環化や、骨格どうしの架橋反応や共役二重結合の生成が起こり炭素質物質になり^{3,4)}、その後で、我々の実験から推測出来るように、割合ランダムな主鎖の切断や脱水素反応等により、炭素質物質からタール状に変化すると考えられる。Fig. 6 (c)の燃焼中断後のHTPB-30に見られるように、APが添加されると表面は、乾いた炭素質物質で覆われ吸収スペクトルは現れなくなる。2300~2400cm⁻¹に現れるピークは空気中のCO₂によるものである。

Fig. 7 (a)はHHTPI-0の熱分解実験開始前の、(b)と(c)はそれぞれHHTPI-20とHHTPI-50の燃焼中断後の赤外吸収スペクトルを示す。HTPB-0と対照的に

HHTPI試料は、熱分解や、燃焼中断後の試料表面に 1380cm^{-1} の CH_3 や 1460 や 1470 , $2850\sim 3000\text{cm}^{-1}$ のメチル基 CH_3 やメチレン基 CH_2 の吸収がAPの添加量にあまり依存せず残っていること、また 1700cm^{-1} 近辺のウレタン結合や $\text{C}=\text{O}$ 結合も残っている事が特徴的である。従って、HTPBと異なりHHTPIは初期の段階でのウレタン結合の解重合ではなく、むしろポリプロピレンの熱分解同様⁵⁾、側鎖の CH_3 基の付いた第3級炭素原子と主鎖中の隣り合った炭素原子との間の結合が他に比べ弱く、そこがまず最初に切断され液体状になると考えられる。APが50%添加されたHHTPI-50の燃焼中断後の表面には $1390\sim 1430\text{cm}^{-1}$ と $3030\sim 3300\text{cm}^{-1}$ での NH_4^+ の吸収が現れる。これは、燃焼表面上において酸化剤 NH_4ClO_4 が、液状になったHHTPIバインダー中に NH_4^+ として融け出すと考えられる。 $2300\sim 2400\text{cm}^{-1}$ 付近に現れる逆向きのピークは、 CO_2 の補正誤差にもとづくものである。

4. 結 論

- (1) 熱重量測定より、HHTPI系推進薬の熱分解反応は、HTPB系に比べ常に $20\sim 30^\circ\text{C}$ 低温で生ずる。また、HHTPI系推進薬は、HTPB系より低温で着火するが、その時のAP含有率は高い。
- (2) 熱分解中断時の表面の凝縮相物質のFTIRスペクトルより、HTPBでは先ず二重結合の消滅とウレタン結合の解重合が生じるが、直ぐに架橋反応により炭素質物質が形成されタール状になる。一方、HHTPIはポリプロピレンの熱分解同様メチル基の付いた第三級炭素原子の主鎖上のC-C切断により液状を呈する。

- (3) 従って、火炎伝播実験において、酸化剤含有率の低いHHTPI推進薬では、燃焼表面が液状バインダーで覆われ、APの分解反応が妨げられ、燃焼性が悪い。しかし、酸化剤粒子が最密充填構造に近いAP80%のHHTPI系推進薬は、HTPB系推進薬と同等の燃焼性能を示す。HTPB系推進薬では表面が空隙を有する炭素質物質で覆われるためAP含有率の小さい時でも持続燃焼が可能である。
- (4) 上記の燃焼機構は燃焼中断表面SEM写真の観察からも裏付けられた。

従って、固体充填物が80%以上を占める実際の固体推進薬のバインダーとしてHHTPIを使用した推進薬は、HTPB系推進薬に比べ耐老化性に優れ、低いバルネラビリティを有し、さらに燃焼生成物の平均分子量が小さい等の長所を持っているので、将来の固体推進薬のバインダーとしての可能性を秘めている。

文 献

- 1) A. Iwama, K. Hasue, T. Takahashi, K. Matui, and K. Ishiura, *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*, 21, 43(1996)
- 2) J. K. Chen and T. B. Brill, *Combustion and Flame*, 87, 217(1991)
- 3) C. W. Fong and B. L. Hamshere, *Combustion and Flame*, 65, 61(1986)
- 4) K. Kishore and R. Nagarajan, *J. Polymer Engineering*, 7, 319(1987)
- 5) C. F. Cullis, "Oxidation and Combustion Reviews", Vol. 5, P83(1971), Elsevier Publishing Company.

Thermal decomposition and combustion of saturated hydrocarbon-based solid propellants

by Takeo SAITO*, Masataka SHIMODA*, Toshio YAMAYA*
Yukika HAN-NYA** and Akira IWAMA***

New developed saturated-hydrocarbon-polymeric binder, Hydrogenated Hydroxyl-Terminated Polyisoprene (HHTPI), has been investigated on its thermal decomposition and burning characteristics in comparison with the present working hydroxyl-terminated polybutadiene (HTPB) as the binder of solid propellants.

It has been found thermogravimetrically that HHTPI-based propellants always indicate weight loss curves shifted to lower temperature side by 20–30°C as compared with those of HTPB. HHTPI polymer performs endothermic reaction. On the other hand, HTPB shows the exothermicity resulting from the cyclization and crosslinking reactions overriding the endothermic decomposition. The exothermic quantities of HHTPI-based propellants increase and approach those of HTPB-based propellants, when AP contents in HHTPI propellants are increased.

Results gained from the FTIR-spectra of the condensed material on the surface of quenched samples show that the rapid disappearance of double-bonds and the depolymerization of most of urethane bond in the early stage of decomposition are typical for HTPB polymer, and finally HTPB polymer becomes tar-like through the cyclization and crosslinking reactions. On the other hand, HHTPI polymer with the tertiary C–C bonds is prone to the scission due to the presence of methyl groups and it changes into liquid-like material. In the flame spreading experiments where HHTPI contains relatively smaller amount of AP, the liquid layer covering the propellant surface prevents AP from vaporization into the gas phase and the propellant could not sustain combustion. But, when HHTPI-propellants with 80% of AP possess nearly closest-packed structure concerning solid charges, they could cause sustained-combustion because AP particles are not buried under liquid layers of HHTPI, therefore, obtaining similar flame spreading rates to HTPB. The above descriptions could also be concluded by the examination of the SEM pictures for surface morphology of quenched HHTPI propellants.

(*The Institute of Space and Astronautical Science, 3 – 1 – 1 Yoshinodai Sagami-hara, Kanagawa 229-0022, Japan

**Techno Seven Cop., Ltd., 1656 Hasawa Kanagawaku, Yokohama, Kanagawa 221-0863, Japan

***Nippon Koki Co., Ltd., 2 – 1 , Nagasaka Dobu, Nishigomura, Fukushima 961-8021, Japan)