

ロケット推進薬用含窒素ポリマーの合成

日大生産工(院) ○寒河江 祐司

日大生産工 吉野 悟 坂本 恵一

1. 緒言

ロケットは固体燃料型と液体燃料型の2種類がある。固体燃料ロケットは総質量9割以上が推進薬で構成されているため、多量のエネルギーを放出すること、ロケット製造が容易でコスト削減などの利点から、日本では固体燃料ロケットを使用されることが多い。燃料兼燃料結合剤である推進薬の主成分となるバインダは、耐圧性や老化性などに優れた性質を有することが求められる。多用されるロケット推進薬のバインダは両末端にヒドロキシ基を有したポリブタジエン(HTPB)が主流であり、燃焼時に多量のエネルギーが得られる。しかしバインダは自燃性を有しないため多量の酸化剤を用いて燃焼性を向上させるが、ロケットの製造コストの増加や塩化水素の放出による環境影響が懸念されている。そこで酸化剤の低減が可能な燃焼性に優れたバインダによる新たな推進薬の開発が求められている。

新規バインダの研究において含窒素ポリマーであるグリシジルアジドポリマーが注目されている。アジド基を有するポリマーであるため多量のエネルギーを得られることから酸化剤の低減に期待できる一方、燃焼速度の制御が難しいため推進薬に適応しにくいなどの改善点も報告¹⁾されている。そこで本研究はポリビニルテトラゾールの合成を目的とし、生成物の構造解析および熱分析の知見について検討した。

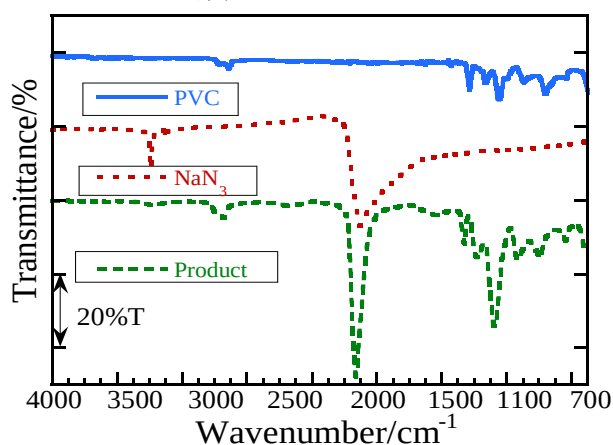
2. 実験

今回の実験はポリビニルテトラゾールの合成のために森ら²⁾の方法を参考に、ポリ塩化ビニル(PVC)およびアジ化ナトリウム(NaN_3)を用いてアジ基含有のポリマーを合成した。

PVC1.0 g に NaN_3 1.5 g および *N,N*-ジメチルホルムアミド(DMF)水溶液 20 mL を加え、90°C で 24 時間攪拌を行った。その後ろ過して得られた残留物を純水およびエタノールを用いて洗浄、乾燥し、生成物が得られた。生成物の構造解析に Perkin Elmer 製 Spectrum 65 FT-IR spectrometer を用いた。また PVC, NaN_3 , PVC/ NaN_3 混合物および生成物熱的特性を検討するために Perkin Elmer 製 DSC4000 の密閉セル-示差走査熱量計(SC-DSC)および Rigaku 製の TG-8120 を用いて示差熱重量測定(TG-DTA)を行った。SC-DSC の測定条件は、試料量 1 mg を SUS 製の密閉容器に秤量し、昇温速度 5°C min⁻¹、測定範囲 50-400°C とした。TG-DTA の測定条件は、試料量 2 mg をアルミセルに秤量し、窒素流量 100 mL min⁻¹、昇温速度 5°C min⁻¹、測定範囲 50-400°C とした。

3. 結果および考察

Fig. 1 に PVC, NaN_3 および生成物の IR スペクトルを示した。生成物の IR スペクトルから 2100 cm⁻¹ にアジド基由来の伸縮振動が確認された。また PVC の C-Cl 伸縮振動由来の吸収が 750 cm⁻¹ に確認された。これらのことから生

Fig. 1 IR spectra of PVC, NaN_3 and Products

Synthesis of rocket propellant nitrogen-containing polymer

Yuji SAGAE, Satoru YOSHINO and Keiichi SAKAMOTO

成物には PVC およびアジド基が含有していると考えられる。

Fig. 2 に PVC, NaN_3 , PVC/ NaN_3 混合物および生成物の TG-DTA 曲線を示し, Table 1 に熱分析結果として質量減少開始温度(T_{TG}), 吸熱開始温度(T_{end})および発熱開始温度(T_{DSC})を示した. PVC は 250°C - 350°C で吸熱を伴い, 67%質量減少した. NaN_3 は 380°C で発熱を伴う質量減少が確認された. PVC/ NaN_3 混合物は 240 - 300°C で吸熱を伴い, 70%質量減少した. PVC の質量減少に伴う吸熱は分解に由来すると考えられる. 同様に PVC/ NaN_3 混合物と PVC は質量減少開始の挙動が類似していることから PVC/ NaN_3 混合物の吸熱は主に PVC の分解に由来し, 380°C 付近の発熱は未反応の NaN_3 に由来すると考えられる. 生成物は 160 - 240°C で発熱を伴い, 50%質量減少したことから分解により発熱し, 質量減少したと考えられる.

Fig. 3 に PVC, NaN_3 , PVC/ NaN_3 混合物および生成物の DSC 曲線を示した. PVC は 280°C で吸熱を示し, NaN_3 の T_{DSC} は 380°C で確認され, 発熱量は 575 J g^{-1} であった. PVC/ NaN_3 混合物の発熱は 260°C および 370°C に確認され, 発熱量はそれぞれ 354 J g^{-1} , 582 J g^{-1} であった. 生成物は 170°C で発熱を示し, 発熱量は 1475 J g^{-1} であった.

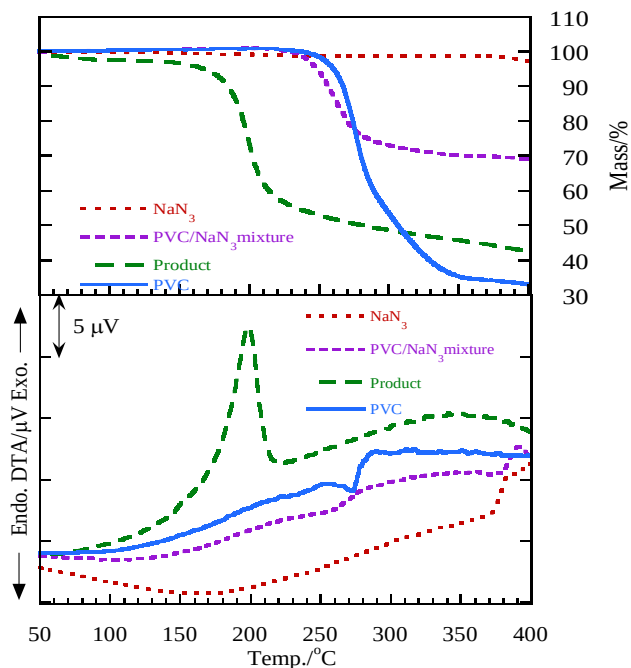


Fig. 2 TG-DTA curves of PVC, NaN_3 , PVC/ NaN_3 mixture and products

密閉条件である DSC において PVC/ NaN_3 混合物の 260°C の発熱は, 開放条件の TG-DTA では確認されなかったことから, PVC の分解により生成されたガスと NaN_3 の反応に由来すると考えられる. 一方, 生成物は DSC および TG-DTA において 160 - 170°C で大きな発熱を示していることから PVC/ NaN_3 混合物とは異なり, 凝縮相の状態分解反応が起きていると考えられる.

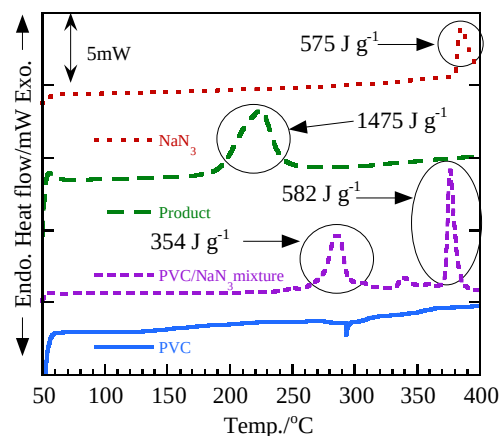


Fig. 3 DSC curves of PVC, NaN_3 , PVC/ NaN_3

Table 1 TG and DSC result of PVC, NaN_3 , PVC/ NaN_3 mixture and products

Sample	T_{TG} $^\circ\text{C}$	T_{end} $^\circ\text{C}$	T_{DSC1} $^\circ\text{C}$	T_{DSC2} $^\circ\text{C}$
PVC	250	280	-	-
NaN_3	380	-	380	-
PVC/ NaN_3 混合物	240	-	260	370
生成物	160	-	170	-

4. 結言

生成物は, PVC および NaN_3 を用いた合成により, PVC にアジド基を含有したポリマーが得られたと考えられる. また熱分析において生成物は PVC/ NaN_3 混合物より質量減少が大きく, 発熱量の増加が確認され, 凝縮相で分解することがわかった.

参考文献

- 1) 瀧塚道則ら, *Sci. & Tech. Energetic Materials*, 61, 2, p67-73 (2000)
- 2) 森 邦夫ら, *Polymer Chemistry*, 25, 284, p775-780 (1968)