

次世代ロケット推進薬用ウレタン系ポリマーのキャラクタリゼーション

日大生産工(院) ○寒河江 祐司

日大生産工 吉野 悟 小森谷 友絵 坂本 恵一

1. 緒言

固体燃料ロケットは多量のエネルギーを放出すること、ロケットの製造が容易であるなどの利点から、次世代ロケットの発展の可能性として注目されている。ロケット推進薬のバインダーはヒドロキシ基を有したポリブタジエン(HTPB)が用いられ酸化剤には過塩素酸アンモニウム(NH_4ClO_4)が主に使用されている。これらは燃焼時に膨大なエネルギーが得られる反面、大量の塩化水素が発生する欠点を有している。そこで推進薬の燃焼効率向上と塩化水素発生を低減を目標に新たなバインダーの可能性として、ポリウレタン(PU)に着目した。

PU はポリオールと柔軟性を与えるソフトセグメントと鎖延長剤およびイソシアネートからなる強靱性を与えるハードセグメントから構成され、伸縮性・熱硬化性等の性質を有する。ポリオールとイソシアネートを用いた PU エラストマーは優れた弾性特性を有し、燃えやすい樹脂であることから、燃焼効率の向上が期待される。PU の原料を選択することにより物性を設計することが可能である。

本研究ではエネルギー含有のポリウレタンの合成のため、ポリオール成分にポリ-3-アジドメチル-3-メチルオキシタン(Poly-AMMO)、鎖延長剤として 2,2-ジニトロプロパン-1,3-ジオール(DNPD)に着目した。Poly-AMMO はアジド基を有したポリオールで、DNPD はニトロ基を有したジオール化合物であるためこれらを用いた PU は、燃焼特性の向上が期待される。

今回の実験では Poly-AMMO のモノマーである 3-(アジドメチル)-3-メチルオキシタン(AMMO)および DNPD の合成、ポリウレタンの合成および熱的特性を目的とし、得られた生成物の構造解析、熱的特性を検討した。

2. 実験

2.1 AMMO 合成

Poly-AMMO のモノマーである AMMO の合成は Malik ら¹⁾の方法に準じて、3-(クロロメチル)-3-メチルオキシタン(CIMMO)にテトラブチルアンモニウムブロミド、アジ化ナトリウム、

純水を加え 100℃ で 4 時間半加熱撹拌した。混合物にジクロロメタンを加え分液後エバポレーターで生成物を得た。

2.2 DNPD の合成

DNPD の合成は難波ら²⁾の方法に準じて、パラホルムアルデヒドを溶融した水酸化ナトリウムメタノール混合溶液にニトロメタンを滴下した。氷冷しながら撹拌したのち静置し、ろ過後 2-ニトロプロパン-1,3-ジオールナトリウム塩(NPDNa)を得た。0℃ の硝酸銀水溶液に NPDNa および亜硝酸ナトリウムを溶融した混合水溶液を滴下した。氷冷したまま 30 分撹拌し、1 時間室温で静置したのちジエチルエーテルを用いて数回抽出した。抽出した溶液を凝縮し、ベンゼンで再結晶し生成物が得られた。

2.3 PU, DNPD-PU の合成および熱的特性

ポリテトラメチレンエーテルグリコール(PTMG)、4,4-ジフェニルメタンジイソシアネート(MDI)および鎖延長剤に 1,3-プロパンジオール(1,3-PD)をそれぞれモル比 3/4/1 として行った。

PTMG に MDI を加えて 90℃ で 20 分間撹拌したのち、1,3-PD を加え、更に 2 分間撹拌を続けたのち、容器から生成物を取り出し 1 日減圧乾燥した。同様の実験方法に鎖延長剤として DNPD を用いた生成物(DNPD-PU)を得た。

生成物の構造解析に赤外分光分析(IR)法およびプロトン核磁気共鳴法($^1\text{H-NMR}$)を用いた。また、示差熱重量測定(TG-DTA)を用いて PU の熱的特性を検討した。

TG-DTA の測定条件は、試料量 2 mg をアルミニウムセルに秤量し、窒素流量 100 mL min⁻¹、昇温速度 5℃ min⁻¹、測定範囲 50-500℃ とした。

Characterization of Urethane Polymer for the Next Generation of Rocket Propellants

Yuji SAGAE, Satoru YOSHINO, Tomoe KOMORIYA and Keiichi SAKAMOTO

3. 結果および考察

3.1 AMMO の合成

Table 1 に AMMO の IR スペクトルおよび ^1H -NMR の結果を示した。結果から 2100 cm^{-1} に -N_3 伸縮振動が確認された。3.550 ppm に CH_2 由来のプロトンが確認された。CIMMO と比較すると新たにアジド基の吸収が確認されたことや、3.741 ppm から 3.550 ppm にピークがシフトしたことから AMMO は合成されたと考えられる。

Table 1 IR and ^1H -NMR spectral data of CIMMO and AMMO

IR ν_{max} ATR/ cm^{-1}	^1H -NMR δ/ppm $\text{CHCl}_3\text{-d}$ (500 MHz)
2970, 2890 ($\nu_{\text{C-H}}$)	1.409 (s, 3H)
CIMMO 980 ($\nu_{\text{C-O-C}}$)	3.741 (s, 2H)
730 ($\nu_{\text{C-Cl}}$)	4.413 (d, 2H), 4.479 (d, 2H)
2970, 2890 ($\nu_{\text{C-H}}$)	1.345 (s, 3H)
AMMO 2100 ($\nu_{\text{-N}_3}$)	3.550 (s, 2H)
980 ($\nu_{\text{C-O-C}}$)	4.394 (d, 2H), 4.464 (d, 2H)

3.2 DNPД の合成

Table 2 に DNPД の IR スペクトルおよび ^1H -NMR の結果を示した。N-O 逆対象伸縮振動、および N-O 対象伸縮振動、4.298 ppm に CH_2 由来のプロトンと 6.921 ppm に OH 由来のプロトンが確認された。このことから DNPД は合成されたと考えられる。

Table 2 IR and ^1H -NMR spectral data of DNPД

IR ν_{max} ATR/ cm^{-1}	^1H -NMR δ/ppm $\text{DMSO-}d_6$ (500 MHz)
3290 ($\nu_{\text{O-H}}$)	4.298 (d, 4H)
DNPД 2970, 2890 ($\nu_{\text{C-H}}$)	6.291 (s, 2H)
1580, 1300 ($\nu_{\text{N-O}}$)	

3.3 PU および DNPД-PU の合成および熱的特性

Table 3 に PU および DNPД-PU の IR スペクトルの結果を示した。C=O 伸縮振動および N-H 変角振動によりウレタン結合に由来する吸収³⁾が確認されたことから PU は合成されたと考えられる。PU の特徴的な吸収を DNPД-PU にて確認されたが、ニトロ基の吸収が確認されなかった。この要因として分子中における DNPД の割合が小さいためと考えられる。

Fig. 1 に PU および DNPД-PU の TG-DTA 曲線を示した。PU は $130\text{--}170\text{ }^\circ\text{C}$ で吸熱を示した。これは PU の軟化点であると考えられる。286–400 $^\circ\text{C}$ で発熱を伴い、91 %質量減少した。DNPД-PU は $297\text{--}420\text{ }^\circ\text{C}$ で発熱を伴い 85 %質量減少した。PU と比較して DNPД-PU は DTA 曲線の変化は見られなかったが、TG 曲線において PU よりも高温側で質量減少が確認された。これは

DNPД-PU が PU よりも重合度が高いことに起因していると考えられる。

Table 3 IR spectral data of PU and DNPД-PU

	ν_{max} ATR/ cm^{-1}
PU	2940, 2860 ($\nu_{\text{C-H}}$) 1740 ($\nu_{\text{C=O}}$) 1530 ($\nu_{\text{N-H}}$) 1100 ($\nu_{\text{C-O-C}}$)
DNPД-PU	2940, 2860 ($\nu_{\text{C-H}}$) 1740 ($\nu_{\text{C=O}}$) 1530 ($\nu_{\text{N-H}}$) 1100 ($\nu_{\text{C-O-C}}$)

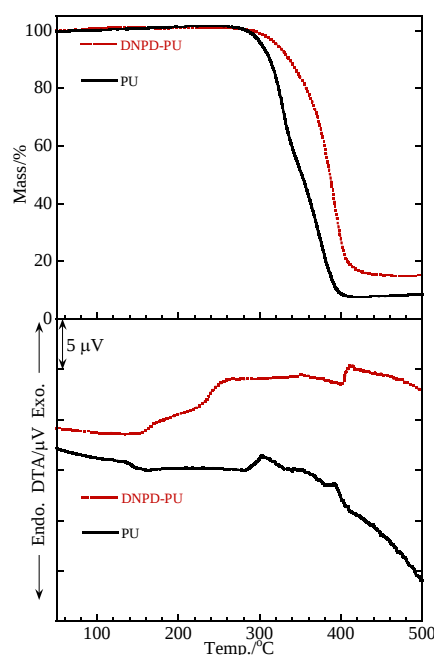


Fig. 1 TG-DTA curves of PU and DNPД-PU

4. 結言

IR スペクトルおよび ^1H -NMR の結果から AMMO および DNPД は合成されたと考えられる。PU と DNPД-PU を合成した。TG 曲線において DNPД-PU は PU より高温側で質量減少が確認された。

参考文献

- 1) A. Malik, et al., U. S. Patent, 5,523,424, 4-6 (1996)
- 2) K. Nanba, et al., The Journal of the Society of Chemical Industry, Japan, 66, 10, 1446-1448 (1963)
- 3) D. K. Chattopadhyay, et al., Progress in Polymer Sciences, 34, 10, 1068-1133 (2009)