

固体ロケット推進薬用ポリウレタンエラストマーの合成

日大生産工 ○吉野 悟 小森谷友絵 坂本恵一

1 はじめに

固体ロケット推進薬は主に燃料結合材兼可燃材であるポリブタジエン(HTPB)および酸化材である過塩素酸アンモニウム(NH_4ClO_4)が用いられている。これらは燃焼時に多大なエネルギーが得られる一方で、ロケット打ち上げ時の環境負荷の低減が課題としてあげられ、非塩素系推進薬の研究が行われている。また、燃焼時のエネルギーが大きいバインダーの開発により、酸化剤である過塩素酸アンモニウムの混合量の低減が期待されることからグリシジルアジドポリマーなどが検討されているが燃焼速度の制御などの課題¹⁾がある。

ポリウレタン(PU, Fig. 1)はポリオールとの柔軟性を与えるソフトセグメントおよび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、原料の選択により物性を調整することが可能である。ポリオール成分に燃焼性の向上が期待される官能基を導入することにより燃焼特性の調整が可能となり、物性および燃焼特性が設計されたバインダーの開発が期待される。

本研究では次世代固体ロケット推進薬の開発のため、高エネルギーを含有したポリウレタンの合成を目的とし、ポリオールにアジド基を有したポリ-3-アジドメチル-3-メチルオキシタン(Poly-AMMO)を合成し、これを用いたPUエラストマー(Poly-AMMO-PU)の合成および熱的特性の把握を行った。また、PUエラストマーの柔軟性の向上のため、イソシアナートにイソホロンジイソシアナート(IPDI)を用いたPUエラストマー(IPDI-PU)の合成を行った。

2 実験

Poly-AMMOの合成はFrankelら²⁾の方法に準じて、3-(クロロメチル)-3-メチルオキシタン(CIMMO)を出発物質として得られたAMMO³⁾およびボロントリフルオリド-エチルエーテルコンプレックスを用いた。構造確認はPerkinElmer社製の赤外分光分析(IR)およびBruker社製のプロトン核磁気共鳴装置(¹H-NMR)を用いた。Poly-AMMO-PUの混合比はPoly-AMMOおよび4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート(MDI)、1,3-プロパンジオール(1,3-PD)を物質量比でそれぞれ3/4/1とした。合成はプレポリマー法によりPoly-AMMOにMDIを加えて90°Cで20分間攪拌したのち、少量の*N,N*-ジメチルホルムアミド(DMF)および1,3-PDを加え2分間攪拌した。生成物を80°Cで3時間以上減圧乾燥し、分析に供した。IPDI-PUの合成は平均分子量2000のポリテトラメチレングリコール(PTMG)とIPDI、1,3-PDを用いてPoly-AMMO-PUと同様の条件で合成した。

熱的特性はPerkinElmer社製の密閉セル-示差走査熱量測定(SC-DSC)およびRigaku社製の示差熱重量測定(TG-DTA)を用いた。DSCの測定条件は試料量1 mg, 昇温速度5°C min⁻¹, 測定範囲50-440°Cとし、TG-DTA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°C min⁻¹, 測定範囲50-500°Cとした。

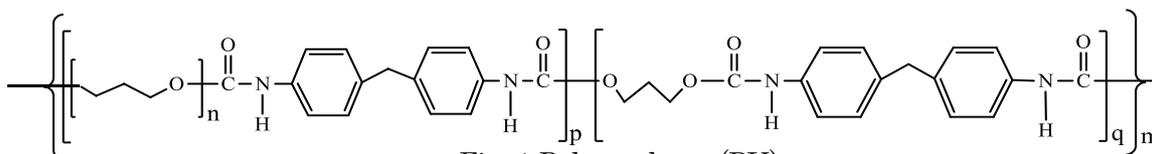


Fig. 1 Polyurethane (PU)

Synthesis of polyurethane elastomer for rocket propellant

Satoru YOSHINO, Tomoe KOMORIYA and Keiichi SAKAMOTO

3 結果および考察

Table 1 に CIMMO および AMMO, Poly-AMMO の IR および $^1\text{H-NMR}$ の結果をまとめた。AMMO および Poly-AMMO の IR スペクトルから 2100 cm^{-1} にアジド基由来の吸収が確認された。 $^1\text{H-NMR}$ では CIMMO の CH_2 由来のプロトンが 3.55 ppm にシフトしたことが確認されたことから生成物は AMMO であると考えられる。Poly-AMMO-PU の IR スペクトルからアジド基由来の吸収およびウレタン基の C=O 伸縮振動, N-H 変角振動に由来する吸収が確認された。また, Poly-AMMO-PU および IPDI-PU の IR スペクトルからイソシアナートに由来する C=O の吸収が確認されなかったため熱分析に供した。

Poly-AMMO-PU の DSC 曲線および TG-DTA 曲線をそれぞれ Fig. 2 に示した。DSC 曲線から 185°C から発熱開始し, 1.2 kJ g^{-1} の発熱が確認された。比較としてポリオールに PTMG を用いた PU では顕著な発熱が確認されなかったことから, この発熱はアジド基に由来すると考えられる。

Poly-AMMO-PU および比較として PTMG, MDI, 1,3-PD により得られた PU の TG-DTA 曲線を Fig. 3 に示した。PU は約 300°C から質量減少が確認されたが, Poly-AMMO-PU は 200°C 付近から 2 段階の質量減少が確認され, $200\text{-}270^\circ\text{C}$ の質量減少では発熱を伴った。Poly-AMMO-PU の DSC 曲線および TG-DTA 曲線のいずれも 200°C 付近で発熱していることからこの発熱はアジド基の脱離および分解に由来すると考えられ, 270°C 以降の質量減少はアジド基が脱離した PU の残留物の分解に由来すると考えられる。

5 まとめ

アジド基を有するポリウレタンの合成および熱的特性の把握を目的とし, PU のソフトセグメントにアジド基有する PU を合成した。また, Poly-AMMO-PU は 200°C 付近で 1.2 kJ g^{-1} の発熱を示すことがわかった。イソシアナートに IPDI を用いた IPDI-PU を同様に合成することができた。

「参考文献」

- 1) M. Takizuka, et al., *Sci. & Tech. Energetic Materials*, 61, 2, 67-73 (2000)
- 2) M. B. Frankel, et al., *Energetic azido compounds*, 9-13 (1979)
- 3) A. Malik, et al., *U. S. Patent*, 5,523,424, 4-6 (1996)

Table 1 IR and $^1\text{H-NMR}$ results of CIMMO, AMMO and Poly-AMMO.

	IR		$^1\text{H-NMR}$	
	ν_{max}	ATR/ cm^{-1}	δ/ppm	$\text{CHCl}_3\text{-}d$ (500 MHz)
CIMMO	2970, 2890	($\nu_{\text{C-H}}$)	1.409 (s, 3H)	3.741 (s, 2H)
	980	($\nu_{\text{C-O-C}}$) 730 ($\nu_{\text{C-Cl}}$)	4.413 (d, 2H)	4.479 (d, 2H)
AMMO	2970, 2890	($\nu_{\text{C-H}}$)	1.345 (s, 3H)	3.550 (s, 2H)
	2100	(ν_{N_3}) 980 ($\nu_{\text{C-O-C}}$)	4.394 (d, 2H)	4.464 (d, 2H)
Poly-AMMO	3200	($\nu_{\text{O-H}}$)		-
	2100	(ν_{N_3}) 1100 ($\nu_{\text{C-O-C}}$)		

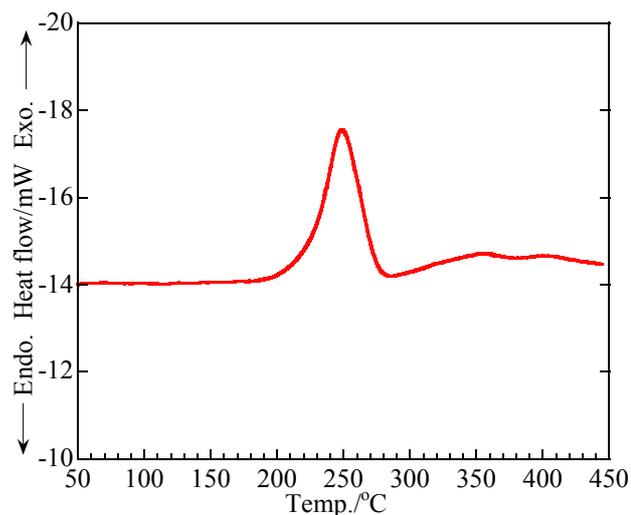


Fig. 2 DSC curve of Poly-AMMO-PU.

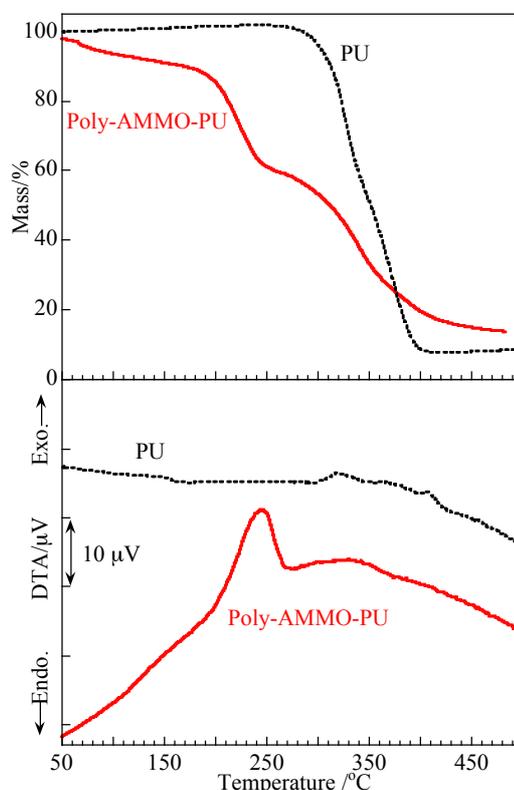


Fig. 3 TG-DTA curves of Poly-AMMO-PU and PU.