

固体推進剤用ポリウレタンのためのポリ-3-アジドメチル-3-メチルオキシエタンの合成

日大生産工 (院) ○志田 浩

日大生産工 吉野 悟, 小森谷 友絵, 坂本 恵一

1. 諸言

固体ロケットは構造の大半が推進薬であり、可動部分が少なく単純な構造のため信頼性が高く、製造コストが低いことなどから、わが国では多く利用されている。推進薬に酸化剤として含まれている過塩素酸アンモニウムは燃焼時に多量の塩化水素を放出することから、含有量の低減あるいは代替品の採用が求められている。推進薬はポリオールとイソシアネートの反応によって形成されるウレタン化合物を母材とし、ポリオールには末端にヒドロキシ基を有するポリブタジエン(HTBP)が用いられている。近年HTBPに代わる高エネルギー推進薬として、アジド基を有するグリシジルアジドポリマー(GAP)が検討されている^{1,2)}。

GAPは推進薬の燃焼が促進され、酸化剤含有量の低減が期待されているが、その制御が困難であるという欠点を有している^{3,4)}。

ポリウレタン(PU)はポリオールからなるソフトセグメントと、ジイソシアネートと鎖延長剤からなるハードセグメントによって構成されている。PUのソフトおよびハードセグメントはそれぞれ柔軟性と強靭性を与えており、それぞれの合成原料を選択することによって機械的特性の変更および燃焼特性の向上が期待できる。

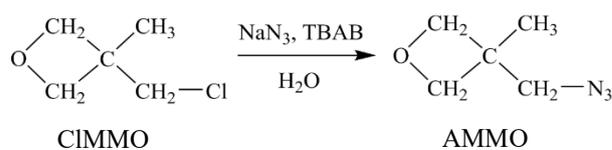
本研究ではPUのポリオール成分として、燃焼特性の向上が期待できる分子内にアジド基を有したポリ-3-アジドメチル-3-メチルオ

キシエタン(Poly-AMMO)の前駆体である3-アジドメチル-3-メチルオキシエタン(AMMO)を合成し、構造解析および熱的特性の検討を行った。

2. 実験

AMMOの合成は、Malikら⁵⁾の方法に準じて、3-クロロメチル-3-メチルオキシエタン(CIMMO)5.00 gを出発物質とし、テトラブチルアンモニウムブロミド(TBAB)0.16 g、アジ化ナトリウム(NaN_3)3.25 gおよび水15 mLを加え、100°Cで4.5時間加熱攪拌することで行った(Scheme 1)。

反応終了後、生成物はジクロロメタンを用いて抽出し、無水硫酸マグネシウムにて脱水したのちジクロロメタンを留去した。得られた化合物は赤外分光法(IR)およびプロトン核磁気共鳴スペクトル($^1\text{H-NMR}$)を用いて構造確認を行った。熱的特性は、Perkin Elmer社製DSC4000の密閉セル-示差走査熱量計(SC-DSC)を用い、試料量1 mg、昇温速度5 K min^{-1} および温度範囲30 - 400°Cにて行った。



Scheme 1

3. 結果および考察

生成物は無色透明の液体で収率66%であった。

Table 1に出発物質および生成物のIRおよ

Synthesis of poly-3-azidemethyl-3-methyloxetan for polyurethane as solid propellant

Hiroshi SHIDA, Satoru YOSHINO, Tomoe KOMORIYA and Keiiti SAKAMOTO

び $^1\text{H-NMR}$ のスペクトルデータを Table 1 に示した。

Table 1 IR and $^1\text{H-NMR}$ spectral data of CIMMO and AMMO

	IR		$^1\text{H-NMR}$	
	ν max ATR/ cm^{-1}		δ/ppm DMSO- d_6 (500MHz)	
CIMMO	2965 ($\nu_{\text{C-H}}$)	2869 ($\nu_{\text{C-H}}$)	1.33 (s, 3H)	3.84 (s, 2H)
	980 ($\nu_{\text{C-O-C}}$)	723 ($\nu_{\text{C-Cl}}$)	4.26 (d, 2H)	4.37 (d, 2H)
AMMO	2964 ($\nu_{\text{C-H}}$)	2869 ($\nu_{\text{C-H}}$)	1.24 (s, 3H)	3.59 (s, 2H)
	2098 (ν_{N_3})	1270 (ν_{N_3})	4.28 (d, 2H)	4.39 (d, 2H)
	977 ($\nu_{\text{C-O-C}}$)			

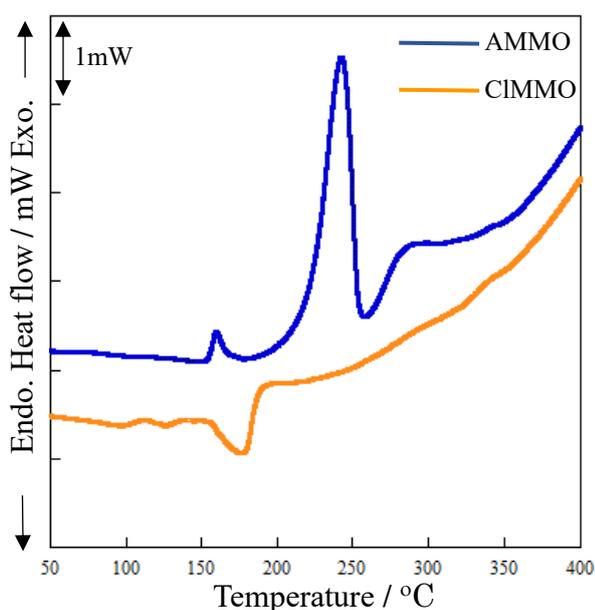


Fig. 2 DSC curves of CIMMO and AMMO

IR スペクトルにおいて、生成物では 2100 および 1270 cm^{-1} にアジド基由来の伸縮振動が確認されたが、出発物質に存在した 723 cm^{-1} 付近に現れていた C-Cl 由来の伸縮振動が消失した。また $^1\text{H-NMR}$ において、CIMMO で 3.84 ppm に現れた CH_2 由来のプロトンが AMMO では 3.59 ppm にシフトしたことが確認された。このことは CIMMO 分子中の塩素原子がアジド基に置換し AMMO になったことによる遮蔽効果の変化に基づいている。これらの結果から CIMMO から AMMO が合成されたこと確認できた。

Fig. 2 に出発物質および生成物の DSC 曲線をに示した。

出発物質の CIMMO は 180°C で吸熱を示し

た。一方、生成物の AMMO は 160 および 240°C で発熱が確認され、それぞれ 41 と 940 J g^{-1} の発熱量であった。AMMO が熱分解時にアジド基に起因すると考えられる大きな発熱を示したことから、Poly-AMMO を原料に用いた PU は燃焼特性の向上が期待できる。

4. 結論

本研究では CIMMO を生成物の出発物質として、AMMO の合成を行った。構造解析の結果、AMMO の合成が確認できた。また DSC 測定の結果、AMMO は大きな発熱を示していた。今後は合成した AMMO を用いて Poly-AMMO の合成を行う予定である。

[参考文献]

- 1) S. Pisharath, et al., *Polymer Degradation and Stability*, **92**, 1365-1377 (2007)
- 2) J. Pei, et al., *Analytical and Applied Pyrolysis*, **112**, 88-93 (2015)
- 3) M. Takizuka, et al., *Sci. & Tech. Energetic Materials*, **61**, 67-73 (2000)
- 4) Y. Wada, et al., *Sci. & Tech. Energetic Materials*, **69**, 143-148 (2008)
- 5) A. Malik, et al., *U.S. Patent*, 5, 523, 424, 4-6 (1996)