

ソフトセグメントの配合比を調整した Poly-AMMO-PU の合成とその熱的特性

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 緒言

ポリウレタン(PU)は、イソシアネートおよびジオールの重付加反応によって生成する高分子化合物である。PUは接着剤、断熱材およびクッションなど様々な用途に用いられるばかりでなく、固体ロケットの推進薬としても使用されている。固体ロケット推進薬に用いられるPUはソフトセグメントとハードセグメントから成っており、ソフトおよびハードセグメントの構成比および分子構造を調整することで、様々な特性を付与することが可能である。このようなPUはソフトセグメントの濃度が低い場合には硬く弾性率が大きくなり、ソフトセグメントの濃度が高い場合には軟らかく弾性率が小さくなる。

一般的な固体ロケットは酸化剤および粉末の燃料を燃料兼バインダで固めた推進薬を用いる。一般的なPU推進薬はバインダとして末端をヒドロキシ基に置換したポリブタジエン(HTPB)に酸化剤の過塩素酸アンモニウムとアルミニウム粉を混練し、少量のイソシアネートを加えることで製造される。次世代の推進薬のひとつとして燃焼性向上が期待される分子内にアジド基を有するPU推進薬の研究が行われている^{1,2)}。

本研究では、Fig. 1に示した分子内にアジド基を有するポリ-3-アジドメチル-3-メチルオキセタン(Poly-AMMO)を用い、その配合比を調整することで発熱量の調整が期待されるポリウレタン(Poly-AMMO-PU)の合成を行い、熱的特性の検討を行った。

2 実験

Poly-AMMOの合成は、Nakaokaら³⁾の方法に

準じて行った。AMMO 10 g にジクロロメタン 50 mLおよびフルオロ硫酸2.5 gを加えて6時間室温で攪拌し、17 wt%水酸化ナトリウム水溶液 50 gを加え反応を停止させた。有機相からジクロロメタンを留去し、30 wt% NaOH水溶液 100 g および 1-ブタノール 20 gを加え3時間還流し鹼化した。得られた有機相を120°Cで減圧蒸留し生成物を得た。

Poly-AMMO-PUの合成はPoly-AMMOにイソホロンジイソシアネート(IPDI)および1,3-プロパンジオール(1,3-PD)をモル比1:1でとし、ジウラリン酸ジブチルすず触媒を用いた。Poly-AMMOにIPDIを加え80°Cで6.0時間攪拌した後、1,3-PDを加え更に2-3分間攪拌し、減圧下40°Cにて脱泡処理後、80°Cで130時間反応させて行った。Poly-AMMO-PUのソフトセグメントの調整は、Poly-AMMOを原料全体の質量の40 %(SSC40)および70 %(SSC70)とすることで行った。

生成物のヒドロキシ基価(O , mgKOH/g)は、無水酢酸を用いてヒドロキシ基をアセチル化した後、水を加え加水分解させ、生成した酢酸をNaOH水溶液にて滴定し (1) 式より算出した⁴⁾。

$$O = \frac{(V_2 - V_1)c \times 56.1}{m} \quad (1)$$

ここで O は水酸基価(mgKOH/g)、 V_1 は標準試験の滴定に必要なNaOH水溶液(mL)、 V_2 は測定試料の滴定に必要なNaOH水溶液(mL)、 c はNaOH水溶液の濃度(mol/L)、56.1はKOHの分子量および m は試料の質量(g)である。

ついで得られた水酸基価から(2)式より数平均分子量を算出した。

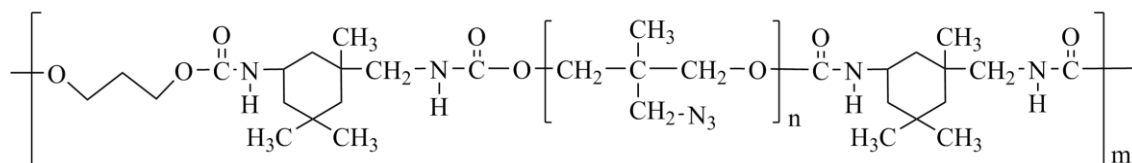


Fig. 1 Atypical molecular structure of Poly-AMMO-PU

Synthesis of the soft segment content ratio changed Poly-AMMO-PUs and their thermal properties

Hiroshi SHIDA, Satoru YOSHINO, Tomoe KOMORIYA and Keichi SAKAMOTO

$$M_n = \frac{56.1 \times f}{O} \quad (2)$$

ここで M_n は数平均分子量、 f は官能基数である。

得られた化合物の熱的特性は、Perkin Elmer社製DSC4000の密閉セル-示差走査熱量計(SC-DSC)およびリガク社製の熱重量・示差熱同時測定(TG-DTA)を用いた。測定条件は試料量(DSC：1.0 mg, TG-DTA：3.5 mg)、昇温速度5 K min⁻¹および温度範囲(DSC：30-400°C, TG-DTA：30-500°C)にて行った。

3 結果および考察

Poly-AMMO はヒドロキシ価が76.3 mgKOH/gと算出され、数平均分子量が1470であった。

SSC40およびSSC70のPoly-AMMO-PUのTG-DTA曲線をFig. 2に示した。質量減少開始温度は、SSC40では203°C、SSC70では193°Cであった。このことからSSC40はSSC70に比べ熱安定性が高いと考えられる。Poly-AMMO-PUの質量減少は、SSC40およびSSC70ではそれぞれ約200-290°Cで発熱が確認され、約300-430°Cでは発熱が確認されなかった。発熱を伴う質量減少は、SSC70がSSC40に比べ明確に発熱のピークが確認され、SSC40は25 %、SSC70は32 %が確認された。これらのことから、Poly-AMMOの配合比が大きいくほど発熱が顕著になり、質量減少が大きくなると考えられる。一方、発熱を伴わない質量減少は、SSC40では63 %、SSC70では42 %となり、SSC40はSSC70に比べ大きく確認された。

SSC40およびSSC70のPoly-AMMO-PUの発熱開始温度(T_0)および発熱量(Q_{DSC})をTable 1に示した。 T_0 においてSSC40はSSC70に比べわずかに高いことが確認された。

Q_{DSC} においてSSC70は1398 J/gの発熱量が確認され、SSC40の748 J/gに比べ約2倍となった。発熱量の値が大きくなったのは、SSC70の配合比がSSC40の約2倍であることから、Poly-AMMOの配合比を調整することで発熱量の調整が期待できることが示唆された。

「参考文献」

- 1) H. Bazaki et al., *Kogyo Kyaku*, 53, 1, 25-30 (1992)
- 2) J. K. Chen et al., *Combustion and Flame*, 87, 157-168 (1991)
- 3) Nakaoka et al., *JP patent*, 1998004369 (1999)
- 4) JIS K 1557-1 (2007) Plastics-Polyols for use in the production of polyurethane-Part 1: Determination of hydroxyl number

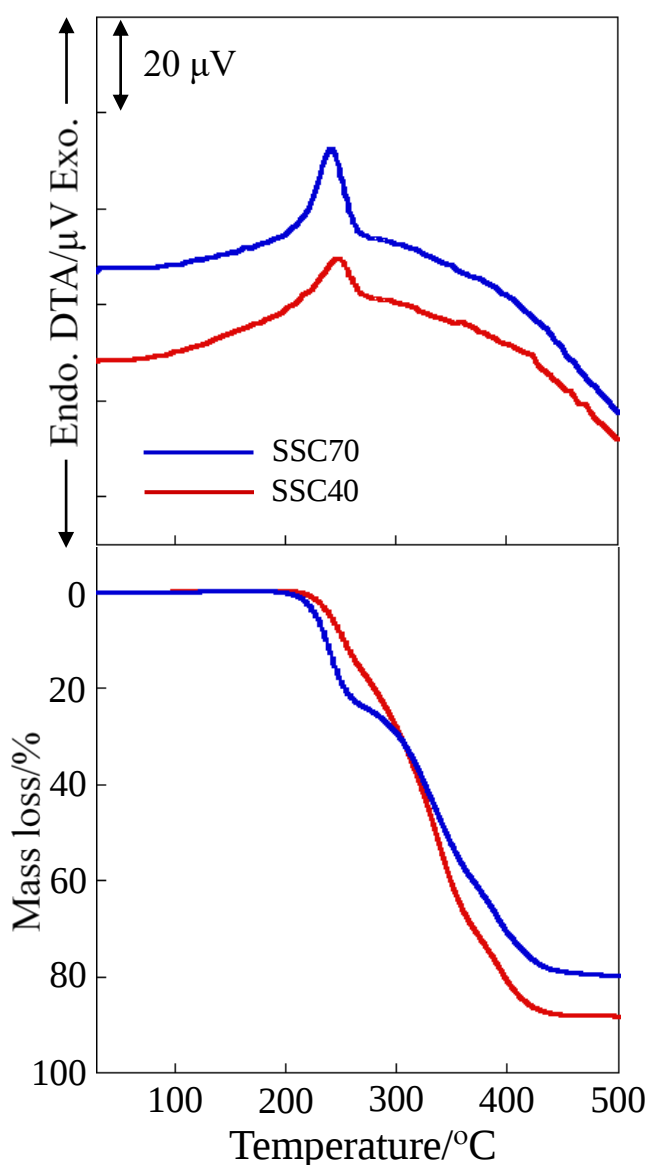


Fig. 2 TG-DTA curves of Poly-AMMO-PU with SSC40 and SSC70

Table 1 DSC results of Poly-AMMO-PU with SSC40 and SSC70

Compound	$T_0 / ^\circ\text{C}$	Q_{DSC} / Jg^{-1}
SSC40	171	748
SSC70	165	1398