

ロケット推進薬のウレタン系バインダ合成およびキャラクタリゼーション
寒河江 祐司^{*1}, 吉野 悟^{*2}, 小森谷 友絵^{*2}, 坂本 恵一^{*2}, 羽生 宏人^{*3}

Synthesis and characterization of urethane binder for rocket propellants

by

Yuji Sagae^{*1}, Satoru Yoshino^{*2}, Tomoe Komoriya^{*2}, Keiichi Sakamoto^{*2} and Hiroto Habu^{*3}

ABSTRACT

The purpose of this study is synthesis and thermal characterization of polyurethane containing nitro groups and azide groups using 2,2-Dinitropropan-1,3-diol (DNPD). Structural analysis were used by infrared spectroscopy (IR) and hydrogen nuclear magnetic resonance (¹H-NMR). Thermal properties were used thermogravimetry-differential thermal analysis (TG-DTA) and sealed cell differential scanning calorimetry (SC-DSC).

Synthesis of polyurethane containing nitro groups in following, a mixture of poly tetramethylene ether glycol (PTMG) and 4,4-diphenylmethane diisocyanate (MDI) were stirred at 90 °C for 20 minutes. The mixture were provided in to solvent, *N,N*-dimethylformamide and added DNPD, and then the mixture was stirred at 90 °C for 10 minutes. The products were dried *in vacuo* at 80 °C for 3 hours.

The IR, C=O stretching vibration (1730 cm⁻¹), N-H bending vibration (1530 cm⁻¹)²⁾ appeared in the IR spectrum. The products exhibited exotherm at temperature range of 297-420 °C, and mass loss of 85 % at 500 °C from the TG-DTA curves.

概 要

本研究の目的は、2,2-ジニトロプロパン-1,3-ジオール(DNPD)を用いて、ニトロ基を含むポリウレタンおよびアジド基を有したポリウレタンの合成および熱的特性を検討した。構造解析は、赤外分光分析法(IR)とプロトン核磁気共鳴(¹H-NMR)を用いた。熱的特性は示差熱重量同時測定(TG-DTA)および密閉セル-示差走査熱量測定(SC-DSC)を用いた。合成はポリテトラメチレンエーテルグリコール(PTMG)に 4,4-ジフェニルメタンジイソシアネートを加えて 90 °C で 20 分間攪拌したのち、DNPD、*N,N*-ジメチルホルムアミド(DMF)を加え、更に

* 平成 26 年 12 月 12 日受付(Received 12 December, 2014)

^{*1} 日本大学大学院生産工学研究科(Graduate School of Industrial Technology, Nihon University)

^{*2} 日本大学生産工学部(College of Industrial Technology, Nihon University)

^{*3} 宇宙科学研究所(Institute of Space and Astronautical Science)

10 分間攪拌を続けたのち、80 °C で 3 時間減圧乾燥し生成物を得た。

生成物の IR スペクトルの結果から、1740 cm^{-1} に C=O 伸縮振動、1530 cm^{-1} に N-H 変角振動が確認された。TG-DTA 曲線の結果から生成物は、500 °C で 85 % 質量減少し、297-420 °C で発熱挙動を示した。

1. はじめに

ロケット推進薬のバインダには、末端水酸基ポリブタジエン(HTPB)が汎用である。固体ロケットモータは、固体推進薬の燃焼によって所望の推進性能を獲得する¹⁾²⁾。より高性能化を志向すると、分子内に酸素を含有し、燃焼時のエネルギーが大きいバインダの開発が求められる。近年の研究例として、グリシジルアジドポリマー(GAP)について報告³⁾⁴⁾されている。

本研究では分子内に酸素を含んだ高分子としてポリウレタン(PU, Fig. 1)に着目した。PU は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。また、PU はソフトセグメントとハードセグメントの構成物質の選択により物性を設計することが可能であるという利点がある。PU のソフトセグメントを構成するポリオールおよび鎖延長剤に燃焼効率の向上が期待でき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る。

本研究では高エネルギーポリウレタンの合成のために、ポリオールとして分子内にアジド基を含有したポリ-3-アジドメチル-3-メチルオキシセタン(Poly-AMMO)⁵⁾、鎖延長剤としてニトロ基を含有した 2,2-ジニトロプロパン-1,3-ジオール(DNPD)の合成および熱的特性の把握を目的とした。

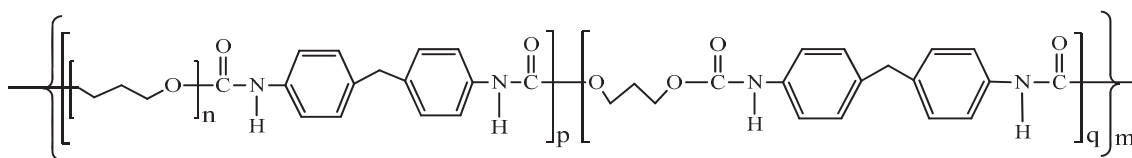


Fig. 1 Polyurethane (PU)

2. 実験

2.1 Poly-AMMO の合成と熱的特性

Poly-AMMO のモノマーである AMMO の合成は Malik ら⁶⁾の方法に準じて、3-(クロロメチル)-3-メチルオキシセタン(CIMMO) 5 g 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 3.2 g, 純水 20 mL を加え 100 °C で 4 時間半加熱攪拌した。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溶媒を留去し, 生成物が得られた。

Poly-AMMO の合成は Frankel ら⁷⁾の方法に準じて, AMMO 2.0 g をジクロロメタン 15 mL に溶解し, 更にボロントリフルオリド-エチルエーテルコンプレックス 1.28 mL を加え窒素流通化において常温で 2 時間半攪拌した。混合物にアンモニア水 0.333 g を加え更に 20 分間攪拌したのち, エバポレーターで濃縮した。液状の物質が得られたため, 純水およびメタノールを用いて洗浄ろ過し, 再度ジクロロメタンに溶解させ, 無水硫酸マグネシウムを用いて脱水し, エバポレーターで濃縮して生成物を得た。

生成物の構造確認のため赤外分光分析(パーキンエルマー社製, Spectrum 65 FT-IR spectrometer; IR)の ATR 法およびプロトン核磁気共鳴法(ブルカー社製, Avance 500; ¹H-NMR)を用いた。また, 熱的特性の把握のため, 示差熱重量測定(リガク社製, TG-8120; TG-DTA)および密閉セル-示差走査熱量測定(パーキンエルマー社製, DSC4000; SC-DSC)を用いた。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 °C min⁻¹, 測定範囲 50-500 °C とした。SC-DSC の測定条件は, 試料量 1 mg, 窒素流量 20 mL min⁻¹, 昇温速度 5 °C min⁻¹, 測定範囲 50-400, 440 °C とした。

2.2 DNPД の合成

DNPД の合成は難波ら⁸⁾の方法に準じて, パラホルムアルデヒド 12 g を溶解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 2.5 g を滴下した。氷冷しながら攪拌したのち静置し, 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 °C の硝酸銀水溶液に NPDNa および亜硝酸ナトリウムを溶解した混合水溶液を滴下した。氷冷したまま 30 分間攪拌し, 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。得られた生成物の構造確認を行った。

2.3 PU, DNPД-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 °C で 20 分間攪拌したのち, DMF, 1,3-PD を加え, 更に 2 分間攪拌を続けたのち, 容器から生成物を取り出し 80 °C で 3 時間減圧乾燥した。同様の実験方法に鎖延長剤として DNPД を用い, DNPД-PU が得られた。得られた生成物を構造確認および熱分析に供した。

3. 結果および考察

3.1 Poly-AMMO の合成および熱的特性

Table 1 に AMMO の IR スペクトルおよび $^1\text{H-NMR}$ の結果をまとめた。IR の結果から AMMO および Poly-AMMO について 2100 cm^{-1} にアジド基由来の伸縮振動が確認された。AMMO の $^1\text{H-NMR}$ の結果から 3.550 ppm に CH_2 由来のプロトンが確認された。AMMO は原料である CIMMO にはないアジド基の吸収が確認されたこと、 3.741 ppm から 3.550 ppm に CH_2 由来の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。

Fig. 2 に CIMMO, AMMO および Poly-AMMO の DSC 曲線を示し、Fig. 3 に CIMMO, AMMO および Poly-AMMO の TG-DTA 曲線、Table 1 に TG-DTA および DSC の結果として質量減少開始温度(T_{TG})、残留率、発熱開始温度(T_{DSC})および発熱量(Q_{DSC})をまとめた。TG-DTA および DSC の結果から原料である CIMMO および AMMO は低温 $30\text{ }^\circ\text{C}$ で大きな質量減少を示し、揮発性物質であることが確認された。

AMMO の DSC 曲線からの $154\text{ }^\circ\text{C}$ での大きな発熱が確認された。DSC は密閉条件で行っていることから、アジド基由来の反応によるものと考えられる。また、Poly-AMMO は $153\text{ }^\circ\text{C}$ で大きな発熱挙動を示した。この要因として分解時に脱離したアジドが残留物または未反応の Poly-AMMO と反応したためと考えられる。Poly-AMMO の T_{TG} は、 185 および、 $263\text{ }^\circ\text{C}$ の2段階で確認された。 $185\text{ }^\circ\text{C}$ における質量減少は DTA 曲線で大きな発熱挙動が確認されたためアジド基の脱離および分解に由来するものと考えられ、 $263\text{ }^\circ\text{C}$ の質量減少は残渣の分解によるものと考えられる。

3.2 DNPД の合成および熱的特性

Table 3 に DNPД に IR スペクトルおよび $^1\text{H-NMR}$ の結果を示した。 3290 cm^{-1} に O-H 伸縮振動、 1580 cm^{-1} に N-O 逆対象伸縮振動、 1300 cm^{-1} に N-O 対象伸縮振動が確認された。 4.298 , 4.310 ppm に CH_2 由来のプロトンと 6.291 ppm に OH 由来のプロトンが確認された。これらの結果から、DNPД は合成されたと考えられる。

3.3 PU および DNPД-PU の合成および熱的特性

Table 4 に PU および DNPД-PU の IR の結果スペクトルをまとめた。PU および DNPД-PU にウレタン結合に由来する C=O 伸縮振動および N-H 変角振動⁹⁾が確認された。DNPД-PU の IR スペクトルにて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. 3 および 4 に PU および DNPД-PU の DSC 曲線および TG-DTA 曲線をそれぞれ示し、DSC 曲線、Table 5 に PU および DNPД-PU の熱分析結果をまとめた。TG-DTA 曲線から、PU は $130\text{-}170\text{ }^\circ\text{C}$ で吸熱を示し、 $286\text{-}400\text{ }^\circ\text{C}$ でわずかな発熱を伴う 91% の質量減少を示した。一方、DNPД-PU は PU と同様に $130\text{-}170\text{ }^\circ\text{C}$ で吸熱を示し、 $297\text{-}420\text{ }^\circ\text{C}$ で発熱を伴う 85% 質量減少を示した。PU と比較して DNPД-PU は DTA 曲線に顕著な変化は確認されな

ったが、一分子中の DNPД の割合が小さいためと考えられる。TG 曲線において DNPД-PU は PU よりもわずかに高温側で質量減少が確認された。これは鎖延長剤のニトロ基の相互作用により、分子間力が大きくなったことまたは同条件での合成において、DNPД-PU が PU よりも重合度が高くなったことに起因していることがと考えられる。

Table 1 IR and ¹H-NMR results of CIMMO, AMMO and Poly-AMMO

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

Table 2 TG-DTA curves of CIMMO, AMMO and Poly-AMMO

Sample	T _{TG} (°C)	Residue(%)	T _{DSC} (°C)	Q _{DSC} (J g ⁻¹)
CIMMO	30	0.3	106	55
AMMO	30	0.6	154, 204	759, 169
Poly-AMMO	185, 263	1.8	154	1680

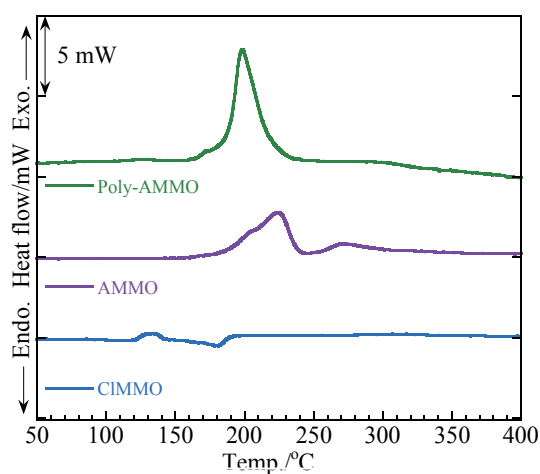


Fig. 2 DSC curves of CIMMO, AMMO and Poly-AMMO

Table 3 IR and ¹H-NMR spectral data of DNPД

	IR	¹ H-NMR
	ν_{\max} ATR/cm ⁻¹	δ /ppm DMSO-d ₆ (500 MHz)
	3290 (ν _{O-H})	4.298 (s, 2H) 4.310 (s, 2H)
DNPД	2970, 2890 (ν _{C-H})	6.291 (s, 2H)
	1580, 1300 (ν _{N-O})	

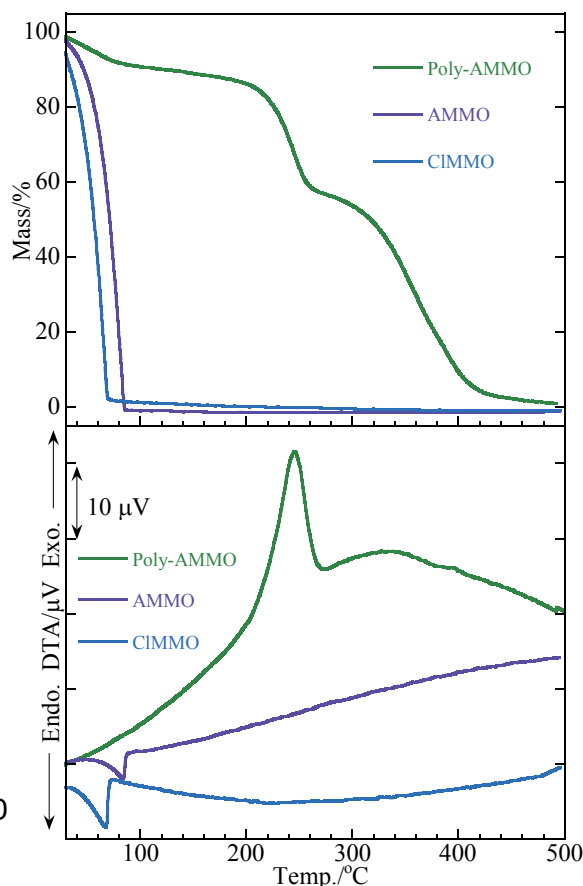


Fig. 3 TG-DTA curves of CIMMO, AMMO and Poly-AMMO

Table 4 IR and spectral data of PU and DNPD-PU

	ν_{\max} ATR/cm ⁻¹		
PU	2940, 2860 (ν _{C-H})	1740 (ν _{C=O})	1530 (ν _{N-H})
	1100 (ν _{C-O-C})		
DNPD-PU	2940, 2860 (ν _{C-H})	1740 (ν _{C=O})	1530 (ν _{N-H})
	1100 (ν _{C-O-C})		

Table 5 DSC and TG-DTA results of PU and DNPD-PU

Sample	T_{TG} (°C)	Residue(%)	T_{DSC} (°C)	Q_{DSC} (J g ⁻¹)
PU	286	9	349	161
DNPD-PU	297	15	120, 360	32, 36

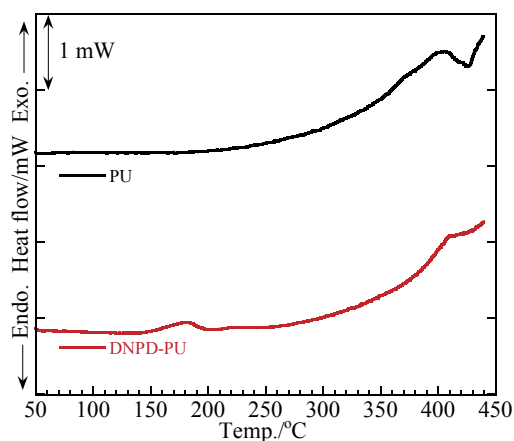


Fig. 3 DSC curves of PU and DNPD-PU

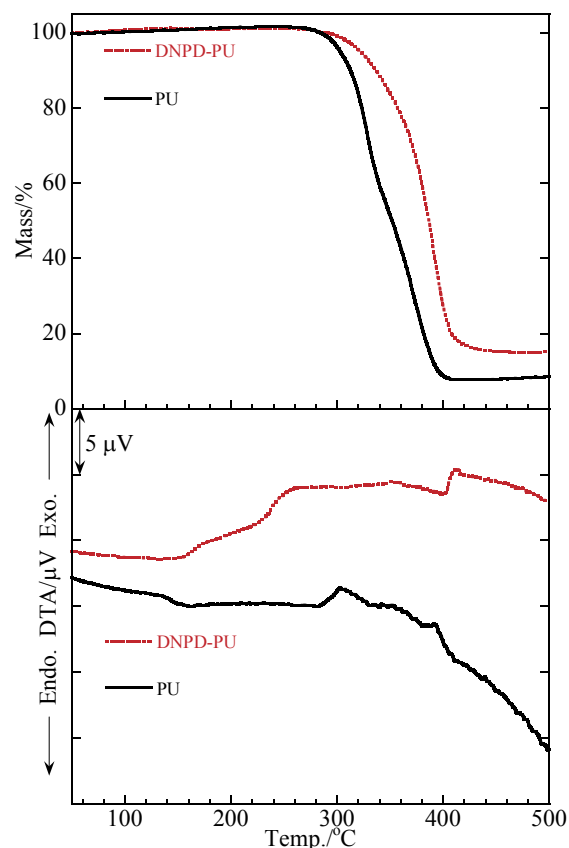


Fig. 4 TG-DTA curves of PU and DNPD-PU

4. まとめ

IRおよび¹H-NMRの結果からDNPDとPoly-AMMOは合成されたと考えられる。DNPD-PUにウレタン基の特徴的な吸収が確認された。DNPD-PUはPUよりも高温で質量減少が確認された。Poly-AMMOは分解時に大きな発熱挙動を示した。

参考文献

- 1) N. Kubota, *EXPLOSION*, **1**, 2, 88-100 (1991)
- 2) N. Kubota, *EXPLOSION*, **5**, 2, 53-56 (1995)
- 3) T. Sonobe, et al., *Journal of the Industrial Explosives Society*, **51**, 4, 216-220 (1990)
- 4) M. Takizuka, et al., *Journal of the Industrial Explosives Society*, **61**, 2, 216-220 (2000)
- 5) H. G. Ang, et al., *Energetic Polymers*, 8-12 (2011)
- 6) A. Malik, et al., *U. S. Patent*, **5,523,424**, 4-6 (1996)
- 7) M. B. Frankel, et al., *ENERGETIC AZIDO COMPOUNDS*, 9-13 (1979)
- 8) K. Nanba, et al., *The Journal of the Society of Chemical Industry, Japan*, **66**, 10, 1446-1448 (1963)
- 9) D. K. Chattopadhyay, et al., *Progress in Polymer Sciences*, **34**, 10, 1068-1133 (2009)