

グリンジルアジドポリマー(GAP)の合成とその特性

得猪 治輔*, 岩間 彬*

グリンジルアジドポリマー(GAP)は高密度、高エネルギーの燃料結合剤として注目されているが、同時に非塩素系の酸化剤、例えば硝酸アンモニウムやニトラミン化合物と組み合わせて低公害のプロペラントを開発できるものと期待される。本研究はポリエピクロルヒドリンを出発物質とし、これをアジ化ナトリウムでアジドメチル化してGAPジオールを合成し、また、これをGAPエラストマに誘導してその性質について検討したものである。

赤外、 C^{13} NMR、GPC、元素分析、質量分析などによるキャラクタリゼーションで、原料物質および合成されたGAPジオール中には相当量の低分子環状化合物を含むことが確認されたが、この不純物も同様にアジドメチル化合物に転換されており、そのままエラストマに誘導して不都合の起こらないことが確認された。

エラストマの調整にあたってはトリメチロールプロパン(TMP)を架橋剤に、またキュア剤としてはイソホロンジイソシアネート(IPDI)の組み合わせが好適であることを確認した。

また可塑剤としてはジエチルフタレート(DEP)、ジオクチルアジベート(DOA)およびジオクチルセバケート(DOS)などが物性面より見て好ましい結果を示した。

1. はじめに

末端水酸基ポリブタジエン(HTPB)/過塩素酸アンモニウム(AP)系の推進薬は現行固体ロケット用燃料の主流をなすものであり、過去20年以上にもおよぶ実績を有して現在もおおく用いられている。

しかしながら性能的にはほぼ限界に達した感があり、より高度のミッションに応用するには何らかの技術的な革新が期待される所以であるが、同時にAP燃焼によって生ずる多量の塩化水素ガスによる環境保全上の影響も看過することはできない。HTPB/AP系推進薬の燃焼によって、その21wt%の塩化水素ガスが生成することが報告されている¹⁾。

Glycidyl Azide Polymer(GAP)は最近注目されている高密度・高エネルギー物質で、HTPB/AP系では到達し得なかった高比推力が期待できるのみならず、硝酸アンモニウム(AN)やニトラミン化合物と組み合わせて非塩素系の推進薬をつくり得ると期待される。既にGAP系推進薬については一部報告がなされているものの²⁻⁵⁾基本となるGAPの合成、物性等に関する研究は公開されているものは極めて少ない。

我々は市販の両末端水酸基ポリエピクロルヒドリン

を出発物質とし、これをアジド化してGAPプレポリマ(ジオール)を合成した。さらにこれをイソシアネートで架橋しGAPエラストマとする硬化条件を概略把握したので、ここに報告する。この過程は次頁の図式によって示される。

2. 実験

2.1 ポリエピクロルヒドリンよりGAPプレポリマ(ジオール)の合成(1)→(2)

出発原料としてはこの研究メンバに加わったダイソー鋳市販の液状のポリエピクロルヒドリンを使用した。特性値を表-1に示すが、これはエピクロルヒドリンをカチオン性触媒で重合させたオリゴマである。

ポリエピクロルヒドリンと過剰量のアジ化ナトリウム(NaN_3)とをジメチルスルフォキシド(DMSO)中に溶解し100℃で攪拌下8-10時間反応させる。反応で生成した塩化ナトリウム(NaCl)を濾別し、溶媒のDMSOは減圧下で留去する。残分は冷却により再びNaClを析出するので再度これを濾別し、更に減圧蒸留によって褐色液体のGAPプレポリマ(2)を得る。収率は対エピクロルヒドリン60-65%である。

2.1.1 赤外吸収スペクトルと元素分析によるGAPプレポリマの同定

図-1にポリエピクロルヒドリンと誘導されたGAPプレポリマの赤外スペクトルを対比するが、730 cm^{-1} 付近の $-CH_2Cl$ に基づく吸収は完全に消失し、

平成2年2月16日受理

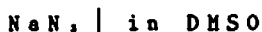
*宇宙科学研究所

〒299 相模原市由野台 3-1-1

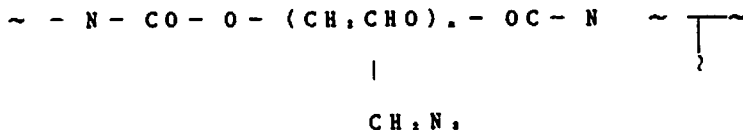
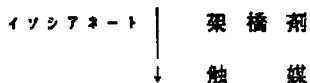
TEL 0427-51-3911



(1) ポリエピクロロヒドリン



(2) GAP プレポリマ (ジオール)



(3) GAP エラストマ

Table 1 Physico-chemical properties of polyepichlorohydrin (Starting material)

Viscosity	cps	175,000 (at 20°C)
Density	g/cm ³	1.367
Molecular Weight	M _N [*] /M _w ^{**}	760/3,200
Chlorine Content	%	38.6
2nd Transition Temp.	°C	-22.3
Hydroxyl Value	KOH mg/g	45 ^{***}

*number average

**weight average

***corresponds to M. W. = 2,493

2100cm⁻¹のアジド基の吸収に置き換わっていることが明らかである。元素分析値は表-2に示す通り、理論値とよい一致を示している。

2.1.2 C¹³ NMR による GAP プレポリマの同定
 ポリエピクロロヒドリン(1)および GAP プレポリマ(2)の分子中に含まれるCHO, CH₂O, CH₂N₃, CH₂Clの各メチン, メチレンを下図のようにそれぞれa, b, c, dとすると, C¹³ NMR スペクトルにおいて低磁場-高磁場側にこの順序でピークを発現する。

Table 2 Elemental analysis of GAP prepolymer(Diol)

Elements	Lot 1	Lot 2	Theoretical
C	36.3	36.3	36.4
H	5.1	5.2	5.1
N	42.5	42.7	42.4
Cl	<0.2	<0.2	-
Ash	<0.05	<0.05	-

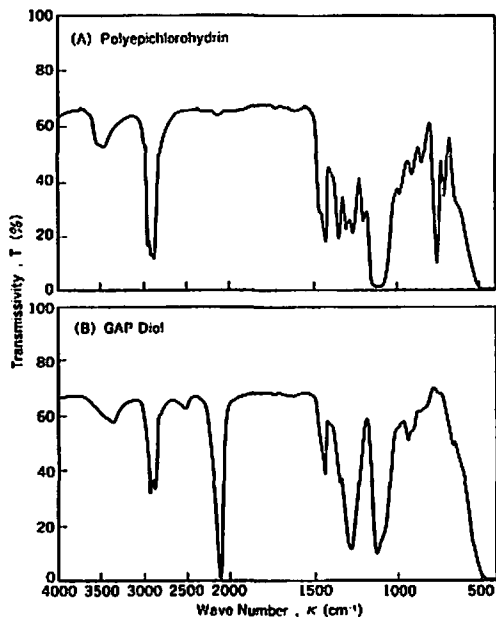


Fig. 1 IR spectra of polyepichlorohydrin and GAP prepolymer (Diol)

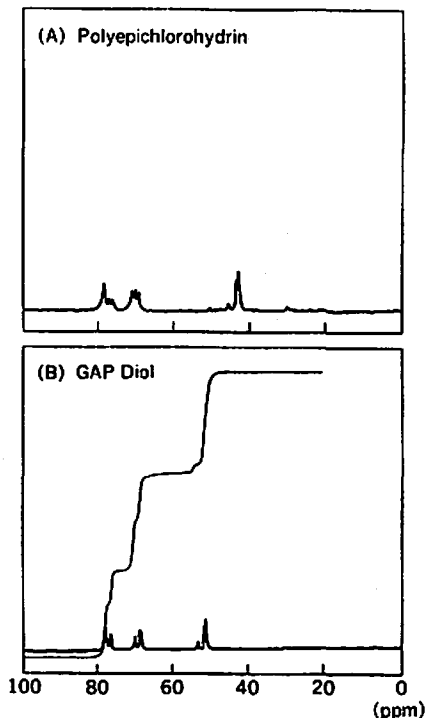


Fig. 2 ¹³C NMR spectra of polyepichlorohydrin and GAP prepolymer (Diol)

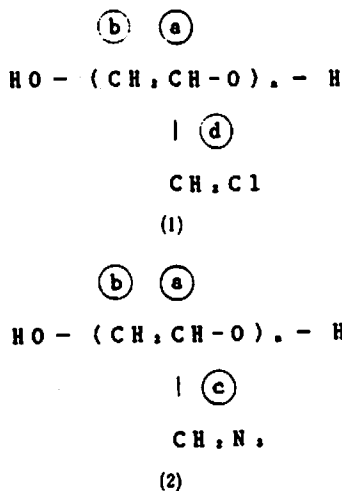


図2にJEOL-FX-200, 定量モードで測定した¹³C NMRスペクトルチャートを示す。ポリエピクロリドリンのCH₂Cl^(d)に基づく44ppmのピークはGAPプレポリマのスペクトルには検出されないで、赤外および元素分析の結果とあわせてアジド化の反応はほぼ完全に行なわれているものと推論できる。

また、53ppm, 72ppm, 77ppmの位置に帰属不明のピークが発現し、(1)(2)以外の不規則構造、不純物の存在も示唆される。

2.1.3 GPCおよび質量分析によるGAPプレポリマの同定

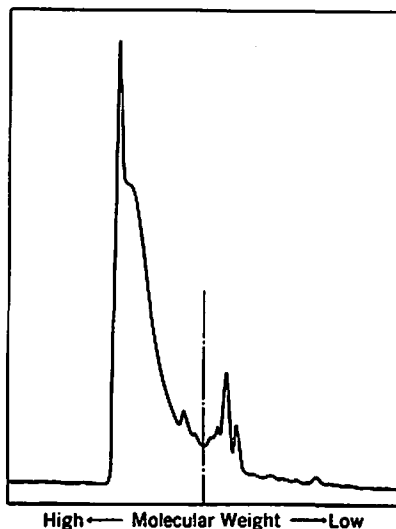


Fig. 3 GPC curve of the GAP prepolymer (Diol)

前節でGAPプレポリマ中に相当量の不純物のあることが推定されたので、GPCによってその分子量分布を求めた。図-3に見られるように主として低分子量側にいくつかのピークが認められるので高分子側のユニモーダルな曲線が減衰した時点で低分子量のフラクション(19.7wt%)と分離するとともに後者を質量

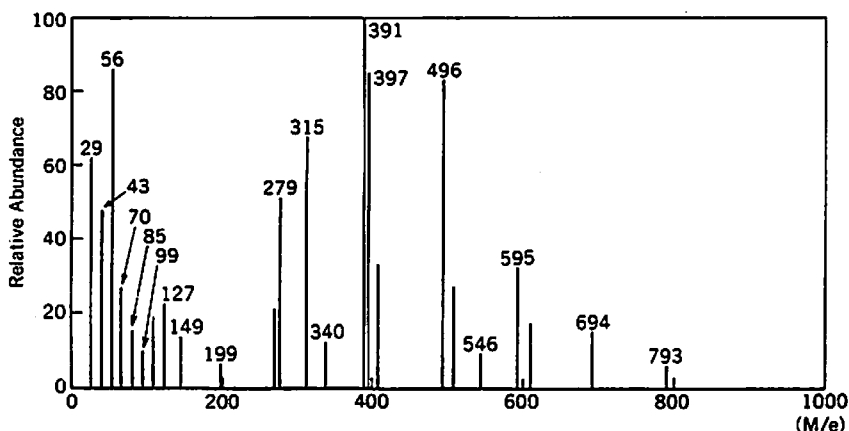
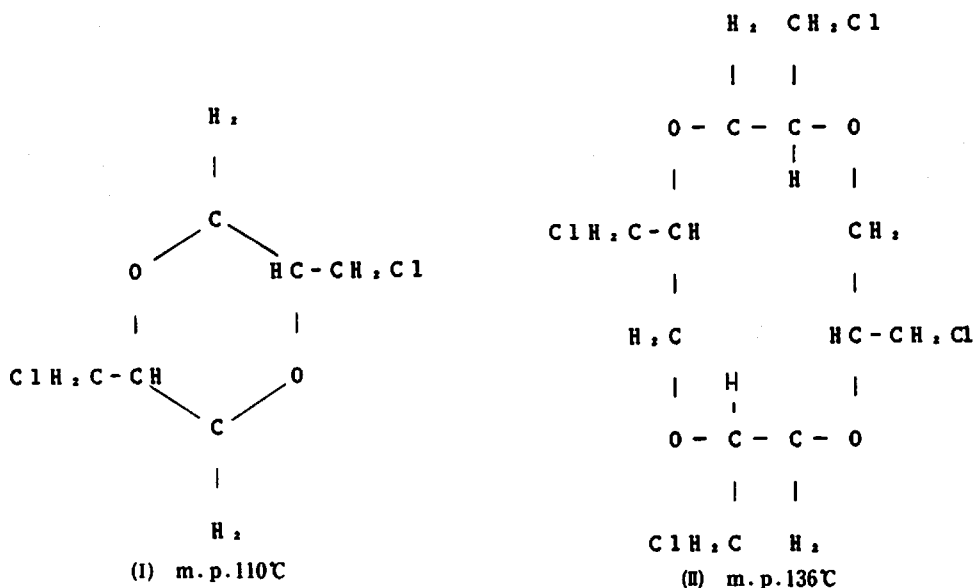


Fig. 4 Mass spectrum of the GAP prepolymer Low M. W. Fraction



分析にかけた。結果は図-4に示されている。

一般に環状エーテルのカチオン開環重合においては環状オリゴマの副生は不可避とされており⁶⁾重合条件に依存するが、例えばエピクロロヒドリンの場合に下記のようなオリゴマの生成が確認されている。

これら環状オリゴマの CH_2Cl はアジド化の過程において同様にアジドメチル- CH_2N_3 に誘導されると考えられるので、その構成ユニット-($\text{CH}_2-\text{CH}(\text{O})-\text{CH}_2\text{N}_3$)

の分子量は99となり、質量分析のチャートにおいて質量が99の倍数、即ち397、496、595、694、793の親ピークはそれぞれ4、5、6、7、8量体からなる環状オリゴマに帰属される。

また、高分子量フラクションを再度 C^{13}NMR スベ

クトル分析にかけると図-2における場合と同様の53、72ppmのピークは少量ではあるが依然存在することにより、これは分子中に存在する不規則構造に由来する可能性が高い。

なお、低分子量フラクションの赤外スペクトルはほぼGAPプレポリマのそれと一致した。

2.1.4 GAPプレポリマの構造と組成について

上述の結果より、得られたGAPプレポリマは約20wt%の環状オリゴマ(エピクロロヒドリンの環状4-8量体のアジドメチル化合物が主成分)を含むGAPのジオールであると考えられる。当然GAPジオール内にも少量の不規則構造の化合物は残る。但し、鎖状ポリエピクロロヒドリンもエピクロロヒドリン環状オリゴマも実験式は同一であるのでアジドメチル化によってオリゴマも同様に転換され、元素分析値は理論値と一致

JIS-K-6301に拠り、No. 3試験片をダイ・カットし引張速度500mm/minで破断強伸度を求めた。また、同様にこのシートより約10×15mmの試料を切り出し、アセトンを用いて20℃における膨潤試験を行ない膨潤比Q（膨潤前の試料容積に対する膨潤後の容積の比）およびゾル分率（膨潤剤に溶出したポリマの重量分率）を求めた。

なお、予備実験で、GAPに対しベンゼン、トルエン系は貧溶媒であることを確認した。

3. 実験結果ならびに考察

3.1 ジイソシアネートの種類と架橋剤(TMP)の効果

ジイソシアネートとジオールの反応では原則的に鎖延長反応が進行するだけで架橋点は生成しないはずであるが、GAPプレポリマ(ジオール)とTDIの2成分のみを量論比に混合し、2.2.1記載の方法でキュアさせると低モジュラスでソフトではあるが一応の硬化物が得られる。これはポリマ分子鎖中のウレタン結合に起因する水素結合か、同じく高凝集エネルギーのウレタンセグメント相互の会合に基づく“弱い”架橋点が生ずるためと考えられケトンやエステル類に溶解してしまうことが確認された。

一方、このGAPプレポリマ/TDI混合物をシートではなくブロックとしてキュアさせると、硬度が若干上昇しケトンやエステル不溶の弾性体が得られるが、低モジュラスで実用性には乏しい。この場合はキュア中に反応熱が蓄積し、ビュレット結合やアロファネート結合が生成して、真の“架橋”が一部形成されたものと考えられるが、燃料兼バインダとしての分子設計を行なう時には多官能化合物(例えばTMP)の使用が必要である。

架橋剤としてTMP、ジイソシアネートとしてIPDIを使用し、架橋剤濃度をパラメータとしてエラストマの破断強伸度および100%モジュラスの値をプロットした結果を図-6に示す。当然、架橋剤濃度(ρ_t)の増加につれてモジュラス、強度は増加する反面、伸度は低下する。

同じく ρ_t に対して膨潤比Qをプロットしたのが図-7であり、 ρ_t の増加につれて架橋点間分子量 M_c も低下していることが明瞭に示されるが、 $\rho_t > 0.4$ においてゾル分率Sの値が一定値に落ち着き、架橋反応が十分に進行していることが示される。このため以後の実験には $\rho_t = 0.4$ を基準として採用した。

GAPプレポリマ(ジオール)とジイソシアネートとの反応性を比較するとTDI>HDI>IPDIとなることが確認された。しかしながら、ジイソシアネートの反応性は一般的にポリイソシアネートに比較して低く、

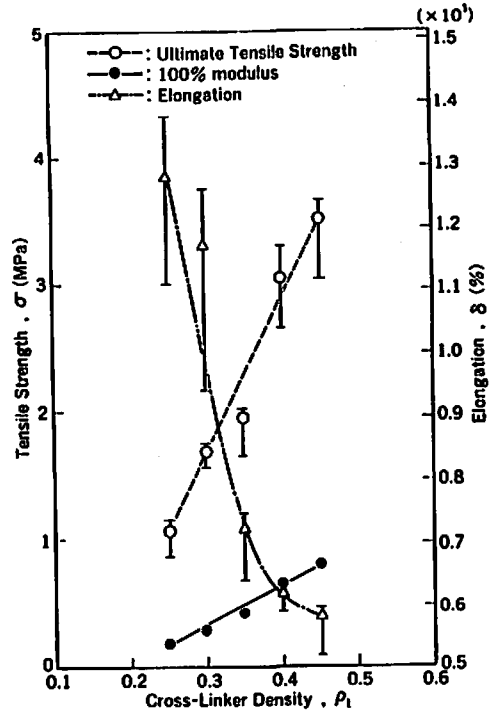


Fig. 6 Tensile properties of IPDI-cured GAP elastomers (TMP as the cross-linker)

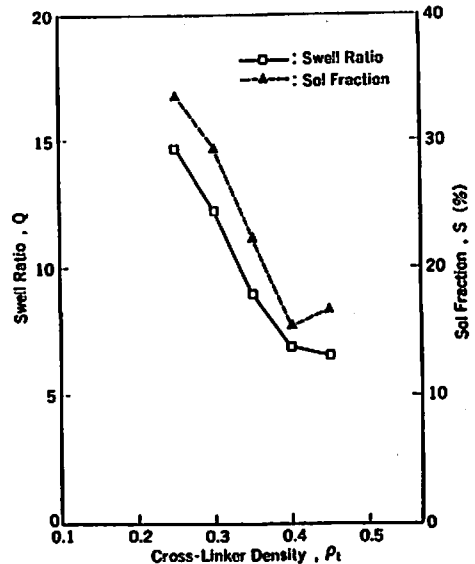


Fig. 7 Swelling test data of IPDI-cured GAP elastomers (TMP as the cross-linker)

促進剤としてDBTDLの存在を必要とする。 $\rho_t = 0.4$ として調整した各GAPエラストマのQ, Sを比較したのが図-8であるが、3種のジイソシアネート硬化物はほぼ同一のQ値を示す。TDIの反応性は高いので、DBTDLを併用しなくても一応のエラストマは得られ

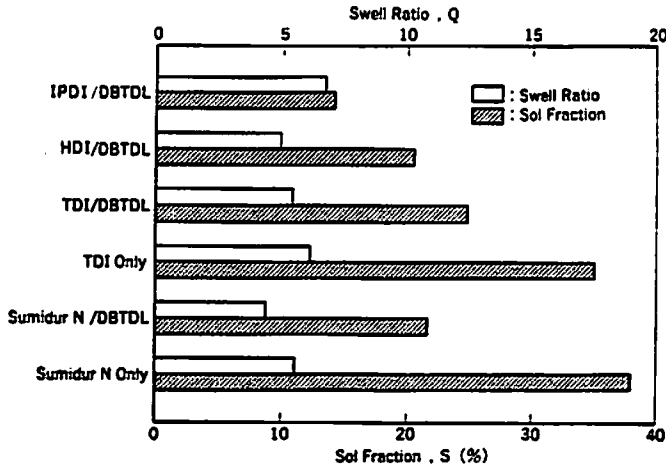


Fig. 8 Effect of isocyanates to the swelling of GAP elastomers

Table 3 Tensile and swelling Data of GAP elastomers

Basic formulation:

GAP Diol (M. W = 2,500)	100
TMP	2.4 ($\rho t = 0.4$)
Antioxidant*	1.0
Isocyanate	Equivalent to total-OH ($R = 1.0$)
(DBTDL)	0.1)

Isocyanate	Antioxidant	DBTDL	Tensile		Swelling (acetone)	
			Strength	Elongation	Swell Ratio	Sol Fraction
			σ MPa	E%	Q	S%
IPDI	—	○	2.87	250	—	—
IPDI	(A)	○	2.88	312	—	—
IPDI	(B)	○	30.3	620	6.91	15.41
HDI	(B)	○	1.98	176	4.97	20.49
TDI	(B)	○	2.21	220	5.39	24.75
TDI	(B)	×	1.69	184	6.08	35.09
**Sumidur N-75	(A)	○	2.46	60.1	4.31	21.61
**Sumidur N-75	(A)	×	1.54	85.8	5.50	37.88

*(A) : 2,2'-Methylenebis-(3-tert-butyl-p-cresol)
 (B) : N, N'-Di- β -naphthyl-p-phenylene diamine

**TMP was omitted from the basic formulation

るが、多量のゾル部分を含み低モジュラスであり、またポットライフの問題で実用に供し難い。HDIも若干ポットライフの点で懸念される面があるとともに、反応性の大きなイソシアネートは硬化物内に気泡が生じ易く、結局IPDIが実用上最適と判定される。

3.2 ポリイソシアネートによる架構

2官能性以上のポリイソシアネートを用いれば無限網目構造の生成は可能であって、TMPは不要である。しかし、その高反応性のためにエラストマの発泡、ポットライフの問題を生じ、Sumidur N^R以外は不適で

あった。Sumidur N^Rは3官能性ではあるが、例外的にエラストマの調整は可能であるものの、表-3に示す通り伸度が不十分であった。

表-3と図-8とより見られるようにTDI、HDI、Sumidur N^Rで硬化させたエラストマのQ値はIPDIで硬化させたもののそれより低いにもかかわらず、ゾル分率の高いことは面白い現象である。これは、イソシアネート中の各N=C=Oの反応性の差とGAPプレポリマ中に含まれる不純物の存在によって説明できよう。

3.3 イソシアネート架構硬化物の物性と膨潤平衡値

各種エラストマの特性値をまとめて表-3に記載する。いずれもイソシアネートは化学量論比を用い、またジイソシアネートを用いた時はTMPを $\rho t=0.4$ になるように配合した。

3.4 可塑剤の効果

GAP推進剤の物性、特に低温特性を改良する手段として可塑剤を配合することが考えられる。可塑剤としては下記の6種の化合物を検討した。

- (a) IDP Isodecylpelargonate
- (b) DOA Di-2-ethylhexyl adipate
- (c) BDNP A/F Bis-dinitropropanol acetal/formal
- (d) DOZ Di-2-ethylhexyl azelate
- (e) DOS Di-2-ethylhexyl sebacate
- (f) DEP Diethyl phthalate

これらを各々、GAPプレポリマ(ジオール)に対し、5wt%、10wt%添加した時の物性を図-9に示した。 ρt は同じく0.4でイソシアネートとしてはIPDIを使用した。

ここでDOA、DOS、DEPは物性面より好適な可塑剤であると判定されるが、BDNP A/F、DOZはエラストマの弾性率を非常に低下させるので硬化物は得られるものの物性面での注意が必要である。

IDPは硬化物表面に一部しみ出す傾向が見られ、また老化防止剤のブルーミングを生じた。各試料の膨潤比 Q とゾル分率 S は図-10に示したが、これよりBDNP A/F、DOZは共にウレタン生成反応の抑制剤として作用し、硬化物の弾性率低下を招いていることが明らかである。

4. まとめ

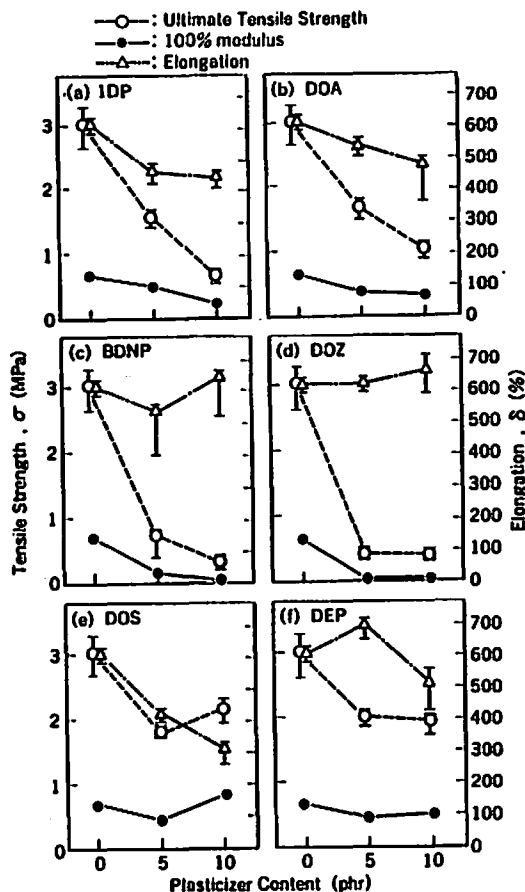


Fig. 9 Effect of plasticizers to the tensile properties of IPDI-cured GAP elastomer (TMP as the cross-linker, $\rho t=0.4$)

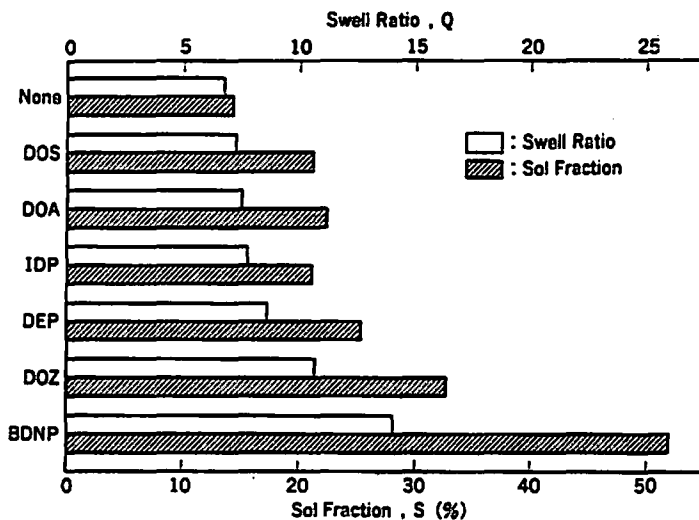


Fig. 10 Effect of plasticizers to the swelling of IPDI-cured GAP elastomer

- i) 市販ポリエピクロロヒドリンを NaN_3 でアジドメチル化し、GAPプレポリマ(ジオール)を合成する条件を確立した。
- ii) 市販ポリエピクロロヒドリンはエピクロロヒドリンのカチオン重合で合成されたものであるが、不純物として約20wt%の不規則構造物を含み、その大部分はエピクロロヒドリンの環状4-8量体で分子中にクロルメチル基を含んでいる。この不純物も容易にアジドメチル化合物に変換される。
- iii) 得られたGAPプレポリマ(ジオール)をイソシアネートと反応させ、バインダとしてのGAPエラストマに導く処方確立した。
- iv) イソシアネートとしてはIPDIが最も好ましいと判定され、ポリイソシアネートは特にポットライフの点で殆ど実用的な価値を有しない。
- v) 可塑剤としてDEP, DOA, DOSなどが好ましいと判定される。ニトロ可塑剤BDNP A/Fは使用可能であるが、ウレタン化反応抑制効果を持つので注意を要する。

文 献

- 1) NASA, Final Environmental Impact Statement Space Shuttle ASRM Program, March 1989.
- 2) N. Kubota et. al., Propellants, Explosives, Pyrotechnics 13, 172(1988)
- 3) A. Frankel, U. S. P. 4, 268, 450
- 4) 加藤他, 工業火薬協会, 平成元年秋季研究発表会 講演要旨集
- 5) 園部他, ibid
- 6) 特開 昭 59-58028

Synthesis and Characterization of Glycidyl Azide Polymer

by Harusuke TOKUI* and Akira IWAMA*

Corresponding to the needs of new fuel-binder and chlorine-free oxidizer combination which generates both high performance and low pollution exhausts and can be replaced for conventional composite solid propellants, this paper presents a synthetic process and characterization of glycidyl azide polymer. Glycidyl azide polymer (GAP) is synthesized through a route of the azidomethylation of a diol type polyepichlorohydrin with sodium azide in the presence of dimethyl sulfoxide and an elaborate refining procedure.

It is witnessed that two cyclic oligomers inherently existing in the raw material, polyepichlorohydrin, do not exert serious influence on the physical properties of cured polymers. The characterization experiments such as elemental analysis, infrared spectroscopy, C^{13} NMR, gel permeation chromatomatograph, swelling test are conducted on the synthesized GAP diol and elastomer. The results showed that GAP preparation and the mechanical properties are performed satisfactorily.

For the applications of GAP to the fuel-binder of composite propellants, isophorone diisocyanate and trimethylolpropane as the cross-linker and extender respectively, and diethyl phthalate, dioctyl adipate and dioctyl sebacate as plasticizers are recommended.

(*The Institute of Space and Astronautical Science, Ministry of Education, Culture and Science. 3-1-1 Yoshinodai Sagamihara, Kanagawa 229 Japan)