

AMMO系ポリマーの物理化学的物性

御手洗善昭*, 阿南 敏行*, 入江 朱美*

大内 俊二**, 田村 亘弘**

酸化反応に依存することなく、燃焼を継続させることのできるアジ化ポリマーは、次世代プロペラントの高性能化、LOVA (Low Vulnerability ammunition) 化などの要求を満たすと考えられる代表的な高エネルギー物質である。

本研究ではオキセタン骨格をベースとする N_3 化合物の3-アジドメチル-3-メチルオキセタン (AMMO) を用い、重合条件、低温下の物理特性、および光との反応性について検討を行った。

1. はじめに

現在広く固体推進薬の燃料成分 (バインダー) として硝酸エステルを基剤とするニトロセルロースのような分子内酸化還元反応を行う自然性高分子物質や、ポリブタンジエンのような自然性のない高分子樹脂が用いられている。自然性のない高分子物質は過塩素酸アンモニウム (AP) のような酸化剤成分と組み合わせる用いられる。これらの物質により構成された推進薬は現状においては理論的に期待できる燃焼性能の約95%を達成しこれ以上の性能向上の余地は少ない。

プロペラントの高性能化のためにいくつかの高エネルギー物質の応用が検討されるようになってきた。HMX (cyclotetramethylene tetranitramine) に代表されるニトラミンも高分子物質と混合することによりプロペラントにすることができ、燃焼速度の制御も可能となってきた。しかしながら、より一層の燃焼速度領域の拡大が次世代プロペラントに要求される。ニトラミン系推進薬は組成が不均一であるにもかかわらず、気相は均質であり、このためにニトラミン結晶粒子の大きさに燃焼速度はほとんど依存しない。また環状ニトラミンは化学量論比の物質のためバインダーを酸化しないので燃焼速度特性はバインダーの熱的特性に依存する。そのため、自然性を有し、かつ高エネルギーを有するバインダーの研究が求められてきた。アジド

基を有するポリマーは熱分解により、 $C-N_3 \rightarrow C=N+N_2$ で示されるように窒素分子を生成して多量の反応熱を放出するとともにアジ化ポリマーを燃料成分とし、AN (Ammonium nitrate) を酸化剤としたコンジット推進薬は環境破壊の原因となるような燃焼生成物をつくらないためにきわめて有望な推進薬と考えられている。またAPを使用する場合においても理論計算 (JANAF 熱化学表を基本とした NASA SP-273, 1971 (Gordon, S. and Mc Bridge, B. J.)) を用

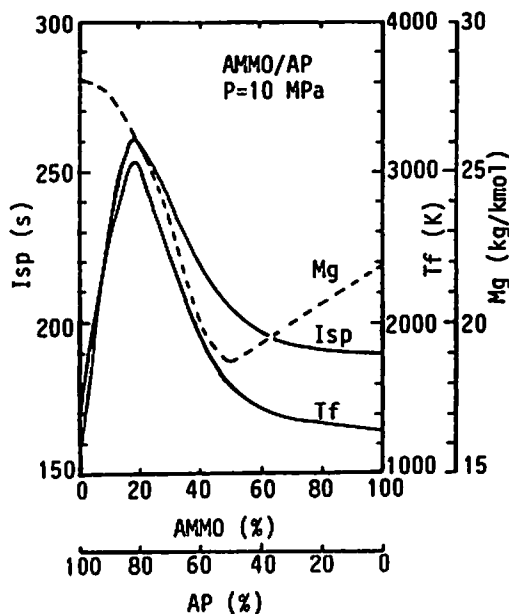


Fig. 1 Theoretical performance of AP/AMMO propellant.

平成2年3月2日 受理

*旭化成工業 (株) 化学研究所開発第1グループ

〒870-03 大分県大分市大字里 2620

TEL 0975-92-2340

**旭化成工業 (株) 解析センター

〒416 静岡県富士市岐島 2-1

TEL 0545-62-3151

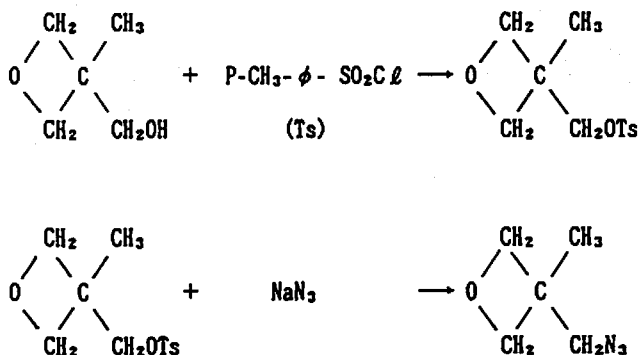


Fig. 2 Synthetic route of AMMO monomer.

いノズル内での膨張過程においては熱平衡状態にあるとした)によればAP 82% AMMO 18%で最大のIspとなり(図1), 従来プロペラントより固体酸化剤成分を減ずることが可能となり, 爆ごう限界圧が高まりLOVA化がはかれる。このような理由により, 酸化反応に依存することなく燃焼を継続させることのできるN₃化ポリマーに対する期待は大きい。従来研究対象となっているN₃ポリマーの中心はpoly epichlorohydrineをN₃化して得られるGlycidyl azido polymer(GAP)であった¹⁾。

しかし, 推進薬用バインダーとして応用する場合, 特に低温物性の改良に必要となる共重合化等を考えた場合, オキセタン系化合物をN₃化したモノマーを用いる意義は大きい。また, 4員環エーテルのオキセタンは5員環エーテル(テトラヒドロフラン)とともに重合能があり, カチオン重合により重合される特性を活

かし, 環状エーテルの置換体は数多く合成され, 重合機構およびポリマー特性が調べられている。

それらのうち, 3, 3-ビス(クロルメチル)オキセタンのポリマーは耐薬品性や耐酸化性, ならびに, 寸法安定性にすぐれ, 成形品やライニング剤として工業的に生産されている。当社においては, ファンデーション, ストッキング, 水着, スポーツウェアなどの伸縮性や弾力性が要求される分野で, ウレタン系弾性繊維(スパンデックス)の生産を行っている。この弾性繊維の伸縮性や弾力性のもとになる重要な原料であるPTMG(poly oxyteramethylene glycol)は, テトラヒドロフランの開環(カチオン)重合により合成された一級水酸基を両末端にもつ直鎖のポリエーテルグリコールである。最近では, スパンデックスやエラストマーの物性向上のために高純度でかつ分子量のシャープな高品位PTMGが要求され, 当社では新規な製法を用い²⁾, 需要に対応しているとともに, 現在までに開環(カチオン)重合をとともうオキセタン系化合物についてもかなりの技術蓄積を行っており工業化をはかるうえでメリットは大きい。

現在, 当社においてはAMMO(3-Azidomethyl 3-methyl oxetane), BAMO(3, 3-Bis azidomethyl oxetane)を中心として研究を進めている。

本報告ではAMMOポリマーの基礎特性, および有機アジド化合物の光分解に関する成果を記す。使用し

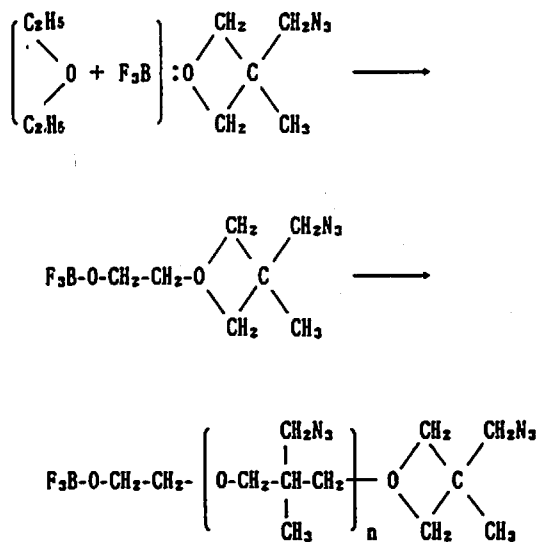


Fig. 3 Polymerization scheme.

Table 1 Controlled Polymerization of AMMO.

RUN	Reactant mole Ratio			Molecular weight
	monomer	BF ₃ Et ₂ O	B. D. O	
A	100	12	—	6700
B	100	4	1	3600
C	100	25	5	2800

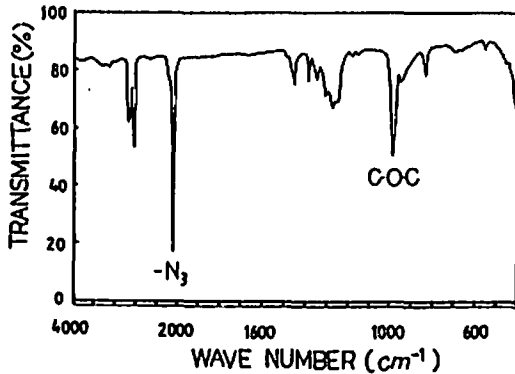


Fig. 4 IR Spectrum of AMMO monomer.

たAMMOポリマーは単位分子内に一個の $-N_3$ 基をもち常温で液状であり、感度的には鈍く取り扱う上では安全であるとともに、自燃性を有することから³⁾推進薬用バインダーとして使用に供しやすい物質である。

2. 実験方法

2.1 合成試料

AMMOモノマーは、3-メチル-3-オキセタン-メタノールを出発物質とし、数段階の反応により得たのち、蒸留精製したものを使用した。合成ルートの概略を図2に示す。

重合反応については重合開始剤に三フッ化ホウ素エーテル錯体を使用し、ジクロルメタン中10℃以下の条件で重合を行った。種々の触媒より、比較的低温(室温以下)で重合するため BF_3 錯体を選択した。重合の機構については図3に示す。分子量のコントロールは、開始剤および、1, 4-ブタンジオールの量の調整により行った。

2.2 分析

2.2.1 構造解析

モノマー、ポリマーの構造解析には、元素分析装置

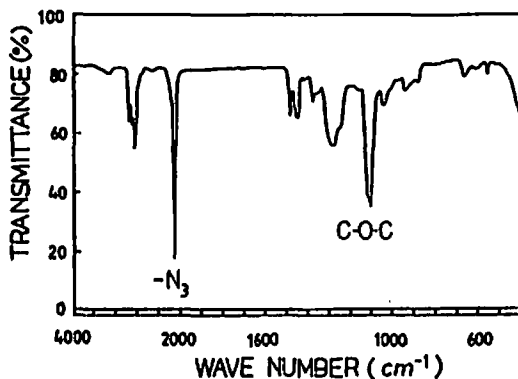


Fig. 5 IR Spectrum of AMMO polymer.

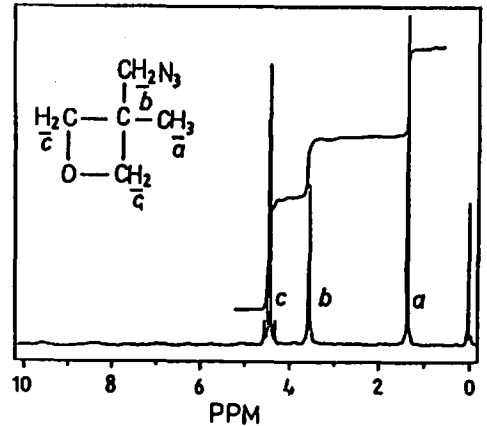


Fig. 6 1H NMR Spectrum of AMMO monomer.

(HERAEUS 社製), FT-NMR(核磁気共鳴装置;日立製作所製), FT-IR(赤外分光器;日本分光工業社製)を用いた。

2.2.2 分子量測定

得られたポリマーの分子量はGPC(Gel permeation Chromatography)(Waters 社製)を用いて求めた。使用したカラムは 10^4 , 10^3 , 500であり、移動相にテトラヒドロフランを用い、ポリプロピレングリコール(PPG)M. W. 800, 1200, 2000, 4000を標準とした。

2.2.3 ガラス転移点

密封DSC-210(セイコー電子製)を使用し, liq N_2 により冷却したのち10℃/minで昇温し, その変曲点より求めた。

2.2.4 光との反応性

200-20型ダブルビーム分光光度計(日立製作所製)により各波長の吸光度を測定した。光分解した試料に

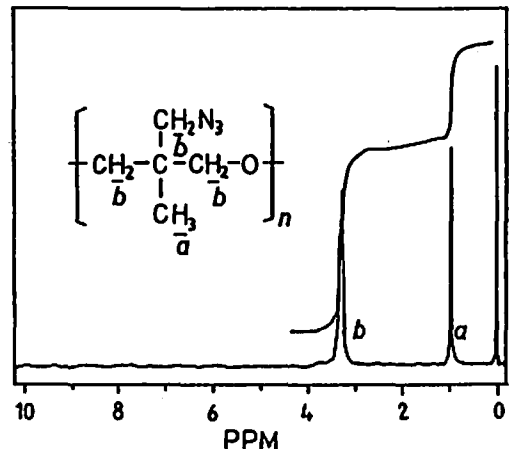


Fig. 7 1H NMR Spectrum of AMMO polymer.

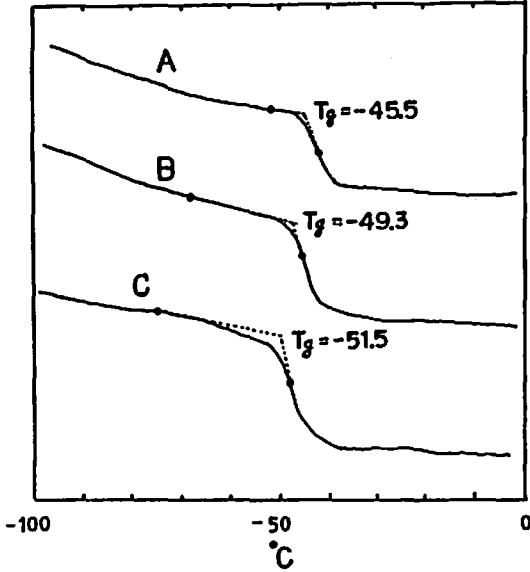


Fig. 8 DSC Thermograms of AMMO polymer.

についてはFT-IRを使用し、解析を行った。

3. 結果

3.1 重合および分子量調整

ポリマー分子量コントロール表1の如き組成比にて行い、性状の異なる3種を得た。得られた粘稠物とモノマーのIR, NMRのデータを図4~7に示す。

モノマーはオキセタン骨格を有し、ポリマーはオキセタン骨格を利用したカチオン重合体という点に特徴的な差異が生じる。

IRにおいてはC—O—Cのエーテル結合の伸縮に伴う吸収が 979.7cm^{-1} → 1108.9cm^{-1} へシフトし環状エー

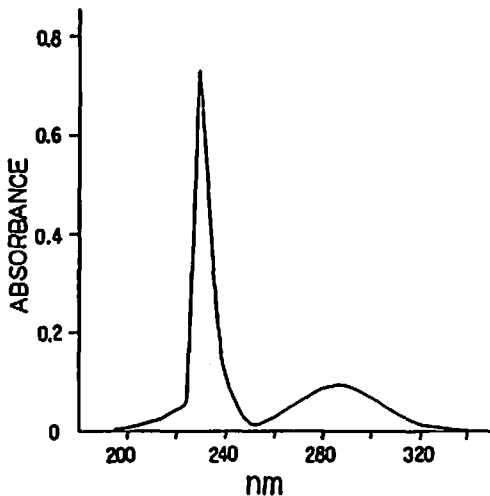


Fig. 9 UV Spectrum of AMMO polymer.

テルが鎖状エーテルへ変化したことが確認できる。

NMRチャートから、オキセタン環中のメチレン基のプロトンがアジドメチル基のプロトンと等価な挙動をしていることにより、オキセタンの開環が推定される。また N_3 基によるIR吸収に大きな変化は認められない。

上記よりオキセタン環開裂による重合が N_3 基に影響を及ぼすことなく進行したと考えられる。

3.2 ポリマー分子量とガラス転移点

分子量の差異によるポリマーの低温特性を評価するため密封DSCを用いて測定を行った。結果を図8に示すが、 -45°C ~ -50°C 付近にガラス転移点を示し、融点は検出されないことから非晶性であると考えられる。3, 3-ジメチルオキセタンポリマー⁽¹⁵⁾と比較し極めて低い転移点を示すことはバルキーなアジド側鎖に帰因すると考えられる。また重合度による差は少ない。

3.3 光との反応性

有機アジドAMMOの取り扱い安全性を調べる過程において、日光にさらされたAMMOポリマーが泡だつとともに粘度上昇することが観察された。

AMMOの光との反応性を調べるため、紫外領域に

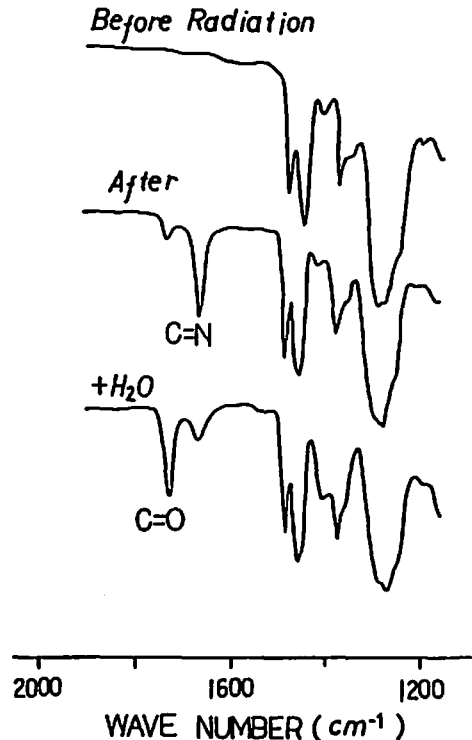


Fig. 10 IR Spectra of U.V. decomposition of azide.

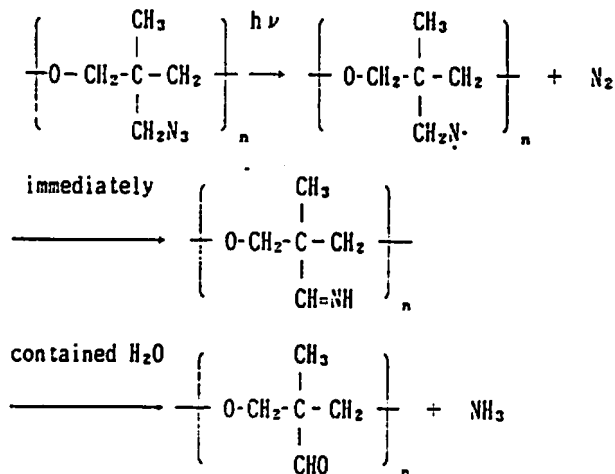


Fig. 11 Decomposition mechanism of azide by U. V. radiation.

おける吸光度測定を行った結果、229.3nmに強い吸収と284nmをピークとするブロードな吸収が認められた(図9)。

光による分解機構を調べるためポリマーに紫外線照射(水銀灯 254nm)を行った。その結果、照射にともないC=N(1666 cm^{-1})吸収ピークが出現し、また1732 cm^{-1} にカルボニルのピークらしきものが認められた。

カルボニルについては測定条件の違いにより変動がみられたため、水分との反応が考えられた。予め微量の水分を添加した試料について紫外線照射を行ったところ、カルボニルのピークが強くなることが確認された。強い反応性を持つイミンが空気中の微量水分と反応することによるカルボニル生成といえる。

これらの結果(図10)から、図11の機構が推察される。

4. 結論

固体推進薬用バインダーとして用いられる樹脂に必要な特性として、低温物性が良好なこと、および取り扱い上安全であることが要求される。

今回の報告は上記観点に立ったものであり、AMMOポリマーはかなり有望であると考えられる。

4.1

今回の結果から、オキセタン骨格を有する有機アジドの重合については従来から知られているオキセタンの重合と同様の方法⁶⁾⁷⁾により行なうことができることを確認し、また分子量のコントロールについてはプレポリマー法による熱硬化性的使用、および熱可塑的使用が可能な範囲の重合度が得られた。

AMMOの低温特性については、極めて低い温度に二次相転移(ガラス転移点)を有している。

[-(CH₂)_m-O-]型ポリエーテルは、mの増加に

伴ない性質の著しい変化を示すとともに、分子のコンフォーメーションによっても著しい性質の相違を示す。

3, 3-ジメチルオキセタンポリマー(m. p: 47°C), 3, 3-ビスクロルメチルオキセタンポリマー(m. p: 180°C)などの対称性オキセタンポリマーが結晶性であり、かつ高融点を示すことと比較すると、AMMOにおいてはメチル基の一方のアジド化による対称性の低下に帰因すると考えられる。

4.2

取り扱い上の安全性については、落錐感度(8級)、摩擦感度(7級)、発火温度(584K)などからみてかなり高いと考えられるが、熱分解とともにアジド化物については光による分解に注意することが必要である。またその機構の解明を行うことは応用を考える上で有意義である。

今回の結果から紫外線に吸収が認められ、水銀灯(254nm)により同様の分解が生じることから高波長側で分解がおこると推定される。

分解に機構についてはNitreneを生成したのち数msecのオーダーでimineに変化し、このimineによる副反応として重合反応が進行すると考えられる。

ただ通常の取り扱い上(室内)においては上記反応は観察されない。

謝 辞

本研究において、防衛庁技術研究本部第3研究所久保田室長に、御指導、御助言を頂きました。ここに厚く御礼申し上げます。

文 献

- 1) N.Kubota and T.Sonobe, "Combustion Mechanism of Azido polymer", Propellants, Explosives, pyrotechnics, 13, 172-177, 1988.

- 2) PETROTECH, 第11卷, 11号(1988) 青島
淳
- 3) 工業火薬協会秋季研究発表講演会要旨 1989年10
月 p.73. 馬崎 運, 御手洗 善昭
- 4) J. B. Rose, J. Chem. Soc., 1956, 542
- 5) A.C. Farthing, J. Chem. Soc., 1955, 3648
- 6) 三枝武夫ら, 工業化学雑誌 65巻 5号
p.700~(1962)
- 7) Kirk Othmer Encyclopedia 3rd Ed. Vol.18
P.645~
-

Physicochemical Properties of AMMO Polymer

by Yoshiaki MITARAI*, Toshiyuki ANAN*, Akemi IRIE*
Shunzi OHUCHI**, and Nobuhiro TAMURA**

Polymers which contain azide group and maintain self-burning, independently of oxidation reaction, typical high energetic material considered to be able to meet the requirements of increased specific impulse and low vulnerability of future propellant. This paper relates the condition for polymerization, physical property at low temperature and reaction to the light, of 3-azidomethyl-3-methyl oxetane. this work shows AMMO is a suitable propellant binder, as it possesses low glass transition (point) and chemical stability.

(*R & D Section First Group, Explosive Division, Asahi Chemical Industry Co.,
Ltd. 2620 Oaza-Sato, Oita, 870-03, Japan

**Analytical Research Center, Asahi Chemical Industry Co., Ltd. 2-1
Samejima, Fuji, 416, Japan)
