

ニトラミン/HTPB コンポジット推進薬の 硬化機構の研究 (第1報)

長谷川邦夫*, 滝塚道則*, 福田孝明*
久保田浪之介**

すぐれた機械的物性を持つ末端水酸基ポリブタジエン (HTPB) コンポジット推進薬を得るために、ボンディングエージェント (BA) が必要であることが知られている。過塩素酸アンモニウム (AP) を含む推進薬の場合、イミン化合物の一種である1,2-トリス〔2-メチルアジリジニル〕ホスフィンオキサイド (MAPO) が有効な BA であることが知られている。

本報告は、イソホロンジイソシアネート (IPDI), MAPO, 粘度の時間による変化を測定することにより、AP と HTPB バインダー間のボンディング機構について考察した。

さらに、トリメチレントリニトラミン (RDX), AP を含む推進薬に対する MAPO の添加効果を比較することにより RDX に対する BA がどうあるべきかを推定した。

結論として次の事が得られた。

- (1) MAPO は、バインダー成分と反応しない。
- (2) MAPO は、RDX と反応しないが、AP と反応する。
- (3) MAPO は、バインダー中、及び RDX を含む推進薬中のウレタン反応を遅延させる。しかし、AP を含む推進薬中のウレタン反応を遅延させない。
- (4) MAPO は、AP を含む推進薬に対して良い BA であるが、RDX を含む推進薬に対しては効果がない。

1. 緒言

末端水酸基ポリブタジエン (HTPB) は、そのすぐれた特性により、末端カルボキシル基ポリブタジエン (CTPB) に代り、推進薬のバインダーとして種々検討されている¹⁾。その一環として、種々の環境条件において、一定基準以上の物性値を保持させるため、バインダー組成等が研究されており、酸化剤として過塩素酸アンモニウム (AP) を用いた場合、CTPB コンポジット推進薬²⁾ において一般的に硬化剤として用いられている1,2-トリス〔2-メチルアジリジニル〕ホスフィンオキサイド (MAPO)³⁾等のイミン類⁴⁾⁵⁾をボンディングエージェント (BA) としてバインダーに添加すると、物性等を改善することが知られている⁶⁾⁷⁾。

一方、最近、無煙高比推力型酸化剤として注目されているニトラミン含有推進薬⁸⁾⁹⁾¹⁰⁾¹¹⁾ に関しては有効な BA が見つかっていない。

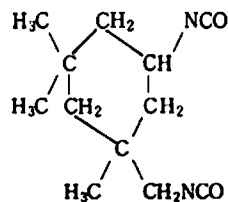
従って、本研究では、AP 含有推進薬における MAPO の BA としての作用機構を考察し、さらに、トリメチレントリニトラミン (RDX) 含有推進薬に対する MAPO の添加効果の有無を含め RDX に対する BA がどうあるべきかを推定した。

2. 実験

2.1 分析方法

(1) 化学分析

イソホロンジイソシアネート (IPDI) は、次に示す構造式をもつ無色の低粘度液体であり、異なる



った位置についている2つのイソシアネート基は異なる反応速度をもっている。このイソシアネート基の定量は、ジ-*n*-ブチルアミンを添加後、塩酸で逆滴定する方法、又は、赤外線吸収スペクトルにおける 2250cm^{-1} のイソシアネート基吸収

昭和55年4月14日受理

*日本油脂(株)武豊工場

〒470-23 愛知県知多郡武豊町字西門82番地

**防衛庁技術研究本部第3研究所

〒190 東京都立川市栄町 1-2-10

を用い定量分析する方法¹²⁾によった。

MAPO のイミン価定量は、チオシアン酸カリウム、p-トルエンスルホン酸を試料に加え、水酸化カリウムで逆滴定する方法によった。

2.2 粘度測定

EHD 型回転粘度計を用い、60°Cにおけるバインダーとスラリーの粘度測定を行なった。

2.2 実験内容

RDX, AP 含有推進薬に対する MAPO の添加効果を考察するため、次の4項目を検討した¹³⁾¹⁴⁾。

- (1) IPDI と他の成分 (HTPB¹⁵⁾, MAPO, AP, RDX) との混合物を 60°C に保ち IPDI のイソシアネート基の時間による変化を測定し、相互間の反応性を確認した。
- (2) MAPO と他の成分 (HTPB, IPDI, AP, RDX) との混合物を 60°C に保ち、MAPO のイミン価の時間による変化を測定し、相互間の反応性を確認した。
- (3) バインダー、及び AP, RDX 含有推進薬における MAPO の添加効果を、イソシアネート反応速度、粘度上昇速度で比較し、さらに MAPO の減少経過をトレースした。
- (4) AP 含有推進薬, RDX 含有推進薬を、60°C × 7 日間キュアし、20°C 引張特性値¹⁶⁾ (弾性率、強度、伸び) 及び硬度を測定した。

3. 実験結果

3.1 IPDI と他の成分との反応

Fig. 1 は IPDI と他の HTPB 推進薬成分とを 60°C に保ち、IPDI のイソシアネート基残量を時間に対して測定したものである。その結果、イソシアネート基は、MAPO, AP, RDX とは反応しないことが認められ

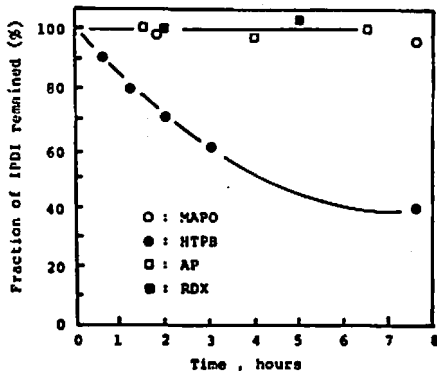


Fig. 1 Rate of reaction of IPDI with MAPO, HTPB, AP, and RDX at 60°C. IPDI/HTPB/DOA=100/6.7/10 (g), IPDI/MAPO=15/15(g), IPDI/AP or RDX/DOA=5/5/9.3(g).

た。MAPO との系では、若干漸減しているが、これは実験を開放状態で行なったため、MAPO の吸湿性により、空気中の水分と反応したと思われる。また、当然ながら HTPB とは反応することが認められた。

3.2 MAPO と他の成分との反応¹⁷⁾

Fig. 2 は MAPO と他の HTPB 推進薬原材料成分とを 60°C に保ち、MAPO のイミン価残量を、時間に対して測定したものである。その結果 MAPO は、IPDI とは反応しないこと、CTPB¹⁸⁾ のようには、HTPB と反応しないこと、及び RDX とは反応しないが、AP とは反応することが認められた。MAPO と反応した AP を取り出すと、淡黄色を帯びており、顕微鏡で観察すると、Fig. 3 の如く、原材料 AP とは異っており、AP 表面上にひげ状のものが認められた。

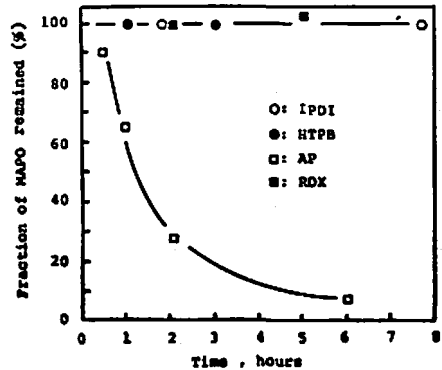


Fig. 2 Rate of reaction of MAPO with IPDI, HTPB, AP, and RDX at 60°C. MAP O/IPDI=15/15(g), MAPO/HTPB/DOA=5/5/5(g), MAPO/AP or RDX/DOA=5/5/9.3(g).

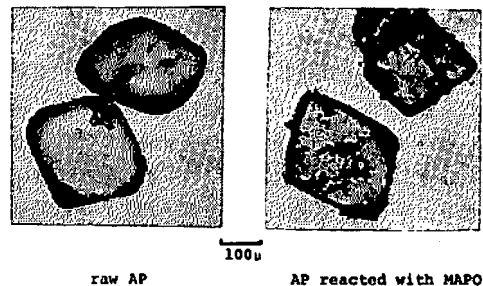


Fig. 3 Microphotographs of AP and AP/MAPO.

3.3 バインダー組成における MAPO, IPDI 分析、及び粘度トレース

Table 1 にバインダー組成と推進薬組成を示す。Fig. 4, 5 は Table 1 のバインダー組成物を 60°C に保ち、それぞれ IPDI 減少経過、及び、粘度上昇経過を

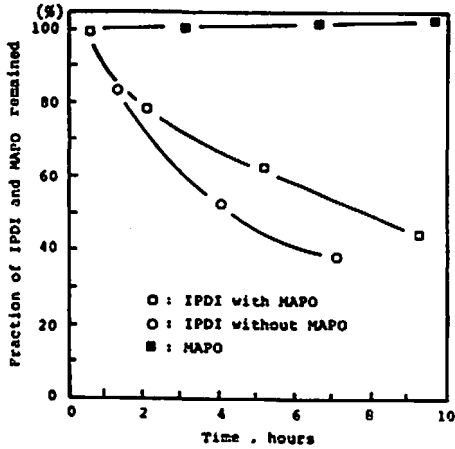


Fig. 4 Reaction rate of IPDI and MAPO in binder compositions with and without MAPO at 60°C.

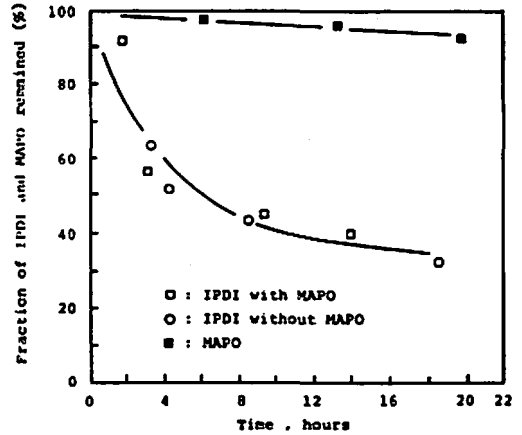


Fig. 6 Reaction rate of IPDI and MAPO in AP containing propellant compositions with and without MAPO at 60°C.

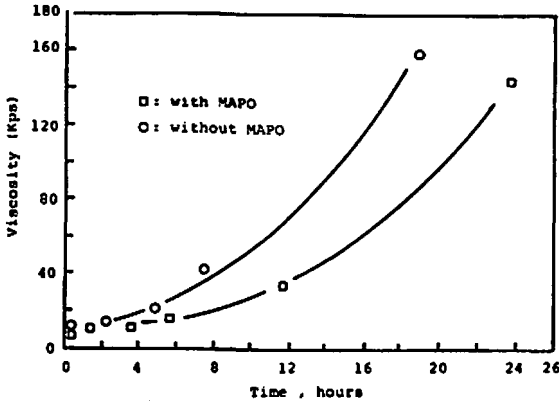


Fig. 5 Viscosity of binders with and without MAPO at 60°C.

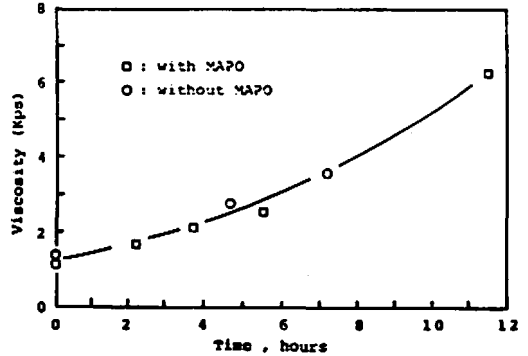


Fig. 7 Viscosity of AP containing propellants with and without MAPO at 60°C.

MAPOの有無で比較したものである。MAPOを添加したものについては、イミン価の減少経過も示している。明らかにMAPOをバインダー成分に添加することにより、IPDIのイソシアネート基の減少速度は遅くなり、ウレタン反応におけるMAPOの遅延効果を示している¹⁰⁾。またMAPOのイミン価は、全く減少しておらず、ウレタン反応に対しては、MAPO自体が負触媒として働いている。

3.4 AP含有推進薬組成におけるMAPO, IPDI分析、及び粘度トレース

Fig. 6, 7は、Table 1のAP含有推進薬組成物を60°Cに保ち、それぞれIPDI減少経過及び粘度上昇経過をMAPOの有無で比較したものである。MAPOを添加したものについては、イミン価の減少経過も示している。バインダー組成ではIPDIのイソシアネート

Table 1 Propellant composition

Binder				
HTPB-3	1eq			
IPDI	1eq			
DOA	10phr			
MAPO	1phr	1phr	—	—
Propellant				
HTPB Binder	20	20	20	20
AP (C)	56	—	56	—
AP (F)	24	—	24	—
RDX (C)	—	56	—	56
RDX (F)	—	24	—	24

*HTPB-3 : poly bd R-45M with AO-2246 1phr
DOA : dioctyl adipate

**AP(C) : $D_m=200\mu$ AP(F) : $D_m=20\mu$
RDX(C) : $D_m=150\mu$ RDX(F) : $D_m=5\mu$

基の減少速度、及び粘度上昇速度がMAPOの添加により遅延したが、AP含有推進薬では、ほぼ同じである。またMAPOのイミン価残量は徐々に減少しており、APとMAPOのイミン環とが反応していることを示している。Fig.2に示したMAPOとAPとの反応より遅いのはMAPOの濃度が、他のバインダー成分により希釈されているからである。

3.5 RDX含有推進薬におけるMAPO, IPDI分析及び粘度トレース

Fig. 8, 9はTable 1のRDX含有推進薬組成物を60°Cに保ち、IPDI減少経過、及び粘度上昇経過をMAPOの有無で比較したものである。MAPOを添加し

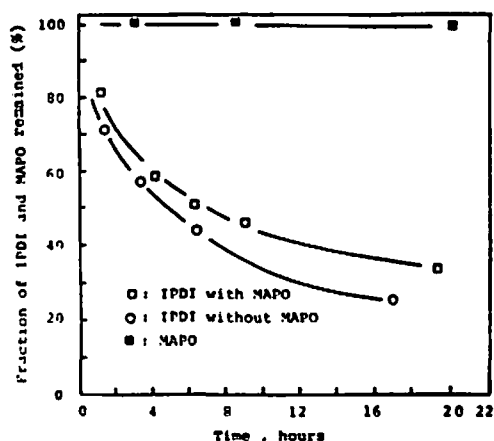


Fig. 8 Reaction rate of IPDI and MAPO in RDX containing propellant compositions with and without MAPO at 60°C.

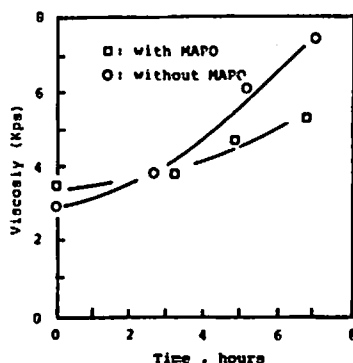


Fig. 9 Viscosity of RDX containing propellants with and without MAPO at 60°C.

たものについては、イミン価の減少経過も示している。バインダー組成の場合と同様IPDIのイソシアネート基減少速度、及び粘度上昇速度がMAPOの添加により遅延している。またMAPOのイミン価は減少し

ておらずRDXとは反応していないことを示している。

3.6 MAPO-AP-IPDI系の反応

APとMAPOとの反応体が、IPDIのイソシアネート基を消費するかどうかを確認するため行なった実験結果をFig. 10に示す。MAPOはAPと反応してイミン環を消費するが、IPDIのイソシアネート基は減少しておらず、APとMAPOの反応体はIPDIを消費しない。APとMAPOの反応が、Fig. 2の場合より

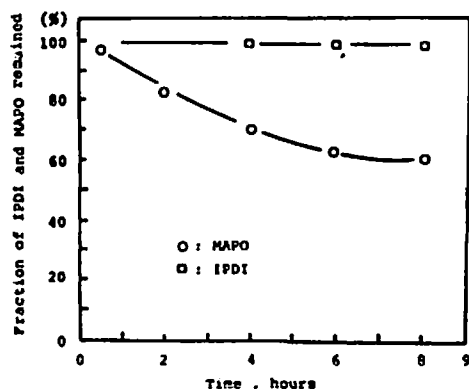


Fig. 10 Reaction rate of IPDI and MAPO in MAPO-IPDI-AP composition at 60°C. MAPO/AP/IPDI/DOA=2/2/1/0.93(g).

遅いのは、IPDIとMAPOの相溶性が関係しているものと考えられる。

3.7 引張試験結果

Table 2はTable 1に示した4種の推進薬を60°C×

Table 2 Mechanical Properties

ADDITIVE	AP80%	AP80%	RDX80%	RDX80%
	MAPO	MAPO	MAPO	MAPO
E(kg/cm ²)	75	40	7.6	29
σ_m (kg/cm ²)	7.6	6.3	3.3	5.1
ϵ_m (%)	15	28	71	30
ϵ_b/ϵ_m	1.3	1.5	2.1	1.6
H _A	75	60	35	52

7日間キュアした後、20°Cで引張試験を行なった結果を示している²⁰⁾²¹⁾。AP含有推進薬ではMAPO添加により伸び(ϵ_m)は少し減少するが、強度(σ_m)、弾性率(E)、硬度(H_A)は増加している。またAPとバインダーとの接着性を示すと考えられる破断時の伸び(ϵ_b)/最高強度における伸び(ϵ_m)は、MAPOを添加することにより1に近づいており、良接着性を示している。RDX含有推進薬ではMAPOを添加することにより ϵ_m は増加しているが、 σ_m , E, H_Aは、かなり減少して

おり、かつ e_b/e_m も 1 から大きく離れており、AP 含有推進薬とは逆の現象を示している。

4. 考察

4.1 MAPO と AP との反応

Fig. 2 で示した MAPO と AP との反応トレースは MAPO/AP=5g(23mMol)/5g(43mMol) で行なっている。もし MAPO のイミン環が AP と、1 対 1 ですべて反応したとしても、38% のイミン環が残るはずであるが、イミン環は数% しか残っていない(6 時間後)。次に MAPO は AP と反応しアンモニアガスを発生すると考えられる。しかし、反応途中アンモニアの臭いがありしなかった。最後に Fig. 3 に示されるように AP と MAPO の反応体として AP 表面上にポリマー状のものが生成している。以上 3 点より、MAPO の消費は MAPO のイミン環と AP が 1 対 1 で反応したのではなく、AP と MAPO が反応した後、MAPO が単独重合したものと考えられる²¹⁾。

また、Fig. 10 に示されるように、AP と MAPO の反応体は IPDI を消費しない。従って AP 含有推進薬に MAPO を添加することにより、イソシアネート基当量/水酸基当量の比率を変化させ、その結果、HTPB と IPDI の反応、即ち、ウレタン反応に影響を及ぼすことはない。

4.2 IPDI と HTPB との反応²³⁾

バインダー、AP 含有推進薬、RDX 含有推進薬における IPDI と HTPB の反応速度が、2 次反応に従うと仮定し、2 次反応速度プロットを行なった結果を Fig. 11 に示す。MAPO を含む AP 含有推進薬を除いて、ほぼ直線関係が得られ、ウレタン反応が 2 次反応

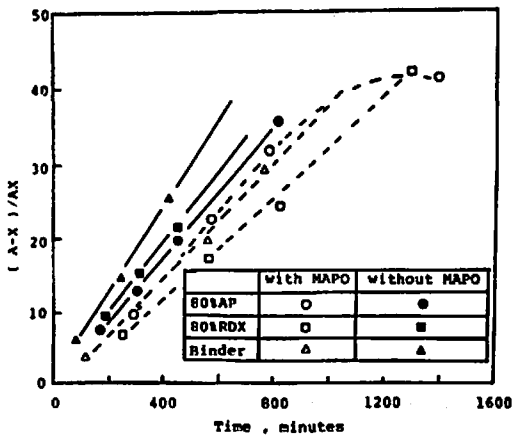


Fig. 11 Second-order IPDI reaction rate plots of AP, and RDX containing propellants, and binder with and without MAPO at 60°C. A: initial concentration, X: concentration of IPDI at each time.

速度則に従うことを示している。MAPO を含む AP 含有推進薬については、AP と MAPO の反応体が、ウレタン反応に影響を与えていることが認められる。

また Fig. 11 の直線の勾配が、ウレタン反応速度定数を示すが、MAPO を含まないバインダー、AP 含有推進薬、RDX 含有推進薬では、ほぼ同等の勾配を示しており、AP 及び RDX の粉体が、表面効果等により反応速度を加速することも遅延させることもないことが判明した²⁴⁾。MAPO を添加することにより、バインダー、RDX 含有推進薬のウレタン反応速度は遅くなっているが、AP 含有推進薬では、特異な現象を示している。

4.3 粘度トレース

Fig. 12 は Fig. 5, 7, 9 の粘度トレース結果を粘度上昇倍率で比較するため、縦軸に粘度上昇比、横軸に

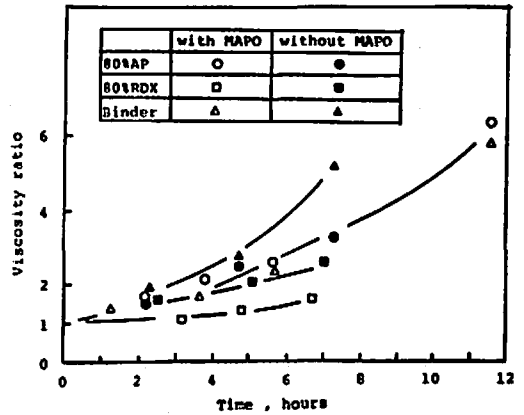


Fig. 12 Viscosity ratio of AP, and RDX containing propellants, and binder with and without MAPO at 60°C.

時間を取り、バインダー及び 4 種の推進薬について、まとめたものである。

MAPO を含まない時は、AP 含有推進薬、RDX 含有推進薬の粘度上昇率がほぼ同等である。しかし MAPO を添加すると、RDX 含有推進薬の粘度上昇率が低く抑えられるにもかかわらず、AP 含有推進薬ではあまり変化していない。Fig. 6 に示されるように、MAPO が残存していることから、AP と MAPO の反応体が、MAPO のウレタン反応に対する負の効果を上まわる正の効果を示している。すなわち、AP と MAPO の反応体がウレタン反応に対して正の触媒となり硬化が進むことになる。なぜなら、AP と MAPO の反応体がウレタン反応に対して不活性ならば、RDX 含有推進薬の場合と同様に、MAPO の添加により、粘度上昇速度が遅くなるはずだからである。

さらに、Fig. 10に示されるように、APとMAPOの反応体がイソシアネートを消費することはなく、この効果による粘度上昇の変化はない。

4.4 引張試験

AP含有推進薬では、MAPOを添加することにより、硬化性²⁵⁾²⁶⁾及び、バインダーとAPとの接着性²⁷⁾²⁸⁾が改善されている²⁹⁾。このことは初期において、APとMAPOの反応体の量が少なく、ウレタン反応加速効果は少ないが、キュア中、APとMAPOの反応体の量が増加するにつれて加速され、キュア終了時では、MAPOの無い場合と比較して反応完結性が良くなっているからである。この考えは前記データとも一致する。したがって、このAPとMAPOの反応体が、AP含有推進薬におけるMAPOのBA作用源である。

しかし、RDX含有推進薬では、MAPOの添加により、硬化性、及び、バインダーとRDXとの接着性に悪影響を及ぼしている。これは、MAPO自体がウレタン反応に終始関与しているからである。従って、RDX含有推進薬に対してMAPOは、BAとして作用していない。

5. 結論

以上のデータより、次の事が導かれた。

- (1) MAPOは、バインダー成分とは反応しない。
- (2) MAPOはAPとは反応するが、RDXとは反応しない。
- (3) MAPOは、バインダー組成、RDX含有推進薬組成のウレタン反応速度、粘度上昇速度を遅延させるが、AP含有推進薬では、そのような効果はなく、逆にAPとMAPOの反応体が、ウレタン反応を加速させる。
- (4) MAPOは、AP含有推進薬に対してBAとして働くが、RDX含有推進薬に対してはBAとして働かない。

従って、MAPOのBA作用は、MAPOとバインダー成分との反応ではなく、MAPOがAP上に引き寄せられ、APとMAPOの反応体を形成することに起因することが判明した。

ただ、APとMAPOの反応は、物理的因子等により、それほど速くないため、初期には、MAPO自身に起因するポットライフ延長効果を発揮し、キュア終了時には、APとMAPOの反応体による触媒効果により、反応完結性が良い。即ち、良好な機械的物性が得られる。

RDX含有推進薬に対しては、RDXに対する親和性、反応性等を考慮したAPに対するMAPO的性質をもつものが有効であると考えられる。

文 献

- 1) 横山 章, 木滑清一, 工業火薬, 39, 238 (1978)
- 2) 松永勝治, 工業火薬, 38, 171 (1977)
- 3) E. L. Lista, U. S. Patent, 4, 115, 166 (1978)
- 4) M. T. Cucksee, U. S. Patent, 4, 070, 213 (1978)
- 5) Tiedtke, H. and Kinne, R. Ger. Offen., 2, 701, 494 (1977)
- 6) M. T. Cucksee, U. S. Patent, 4, 090, 893 (1978)
- 7) A. E. Oberth, U. S. Patent, 4, 000, 023 (1976)
- 8) F. H. Bell, Wafer Gun Propellant, AD 771651 (1973)
- 9) I. R. Johnston, R. H. Weldon, G. M. Hensel, Recrystallisation of RDX at W. R. E., AD/A-047006 (1977)
- 10) R. R. Laverth, U. S. Patent, 4, 065, 529 (1977)
- 11) R. Reed, U. S. Patent 4, 092, 383 (1978)
- 12) M. Pestemer, Angew. Chem., 72, 612 (1960)
- 13) L. H. Layton, Chemical Structural Aging Studies on an HTPB Propellant, AD/A-010731 (1975)
- 14) G. E. Myers, Chemical Structural Aging Effects, TFRPL-TR-74-58 (1974)
- 15) K. Ramey, Characterization of R-45M, AD/A-001669 (1974)
- 16) D. A. Flanigan, Improved Reproducibility of Solid Rocket Propellant, AD/781804 (1973)
- 17) P. E. Fanta, Heterocyclic Compounds with Three- and Four-Membered Rings, Part 1, p. 524 (1960), John Wiley & Sons.
- 18) 松永勝治, 山下忠孝, 工業火薬, 32, 315 (1971)
- 19) M. T. Cucksee, U. S. Patent, 3, 974, 004 (1976)
- 20) 河田幸三, 井田峯人, 本堂 明, 東京大学航空研究所報告, 5, 521 (1969)
- 21) M. Shimizu, Proceedings of the 12th International Symposium of Space Technology and Science, 501 (1977)
- 22) G. D. Jones, J. Org. Chem., 9, 484 (1944)
- 23) R. L. Limoges, HTPB Polymer Improvement, AD-750551 (1972)
- 24) R. Yee and A. Adicoff, J. Appl. Polymer Sci., 20, 1117 (1976)
- 25) S. K. Nema, P. R. Nair, A. U. Francis and V. R. Gowariker, AIAA/SAE 13th Propulsion Conference, AIAA Paper No. 77-932 (1977)
- 26) H. C. Dehm, U. S. Patent, 4, 038, 115 (1977)
- 27) G. Marom, H. Harel and J. Rosener, J. Applied Polymer Science, 21, 1629 (1977)

- 28) A. E. Oberth and R. S. Bruennen, Propellant Manufacture, Hazards, and Testing, p84 (1966), American Chemical Society Publications.
29) L. Avrami, H. J. Matsuguma and R. F. Walker,

Proceeding of the Conference on the Standardization of Safety and Performance Test for Energetic Materials, 1, 223, Special Publication ARLCD-SP-77004 (1977)

Curing Mechanism of Nitramine/HTPB Composite Propellants (I)

by Kunio HASEGAWA*, Michinori TAKIZUKA*
Takaaki FUKUDA* and Naminosuke KUBOTA**

It is known that some bonding agents are needed to obtain superior mechanical properties in hydroxy-terminated polybutadiene (HTPB) propellants. In the case of ammonium perchlorate (AP) containing propellants, MAPO, one of the imine compounds, is known to be a good bonding agent.

This paper describes bonding mechanism between AP and HTPB binder by tracing IPDI decreasing, MAPO decreasing, and viscosity increasing.

Furthermore, by studying the effect of MAPO in the RDX containing propellants and AP containing propellants, a bonding agent of RDX containing propellants is estimated.

The following conclusions were obtained:

- (1) MAPO does not react with binder components.
- (2) MAPO does not react with RDX, but does with AP.
- (3) MAPO retards the urethane reaction of binders and RDX containing propellants, but does not retard that of AP containing propellants.
- (4) MAPO is a good bonding agent for AP containing propellants, but is not for RDX containing propellants.

(*Taketoyo Factory, Nippon Oil & Fats Co., Ltd., Taketoyo, Aichi 470-23, Japan.

**Third Research Center, Technical Research & Development Institute, Japan Defense Agency, 1-2-10 Sakae, Tachikawa, Tokyo 190, Japan.)