

—バインダ成分の検討—

中村賀津雄*, 中原正二*

1. 緒 論

なおPBXの材料強度における普遍的な目標値は存在しない。またPBXN-106の材料強度の公称値は公表されていない。しかし、著者らの経験から推察すると、引張り強さが0.06MPa以上であるならば実用的取り扱いに問題なく、伸びについては大きい程良いものと考えられる。

2. 实验方法

TEL 0468-41-3810. 内線 2409

2.1 試料

(1) ポリエチレングリコール (PEG)

基準成分はPEG-4000S(平均分子量3000)であったが、本研究においては、次のポリエチレングリコールを使用した。

	平均分子量	外 観
PEG 200	200	透明液体
PEG 300	300	透明液体
PEG 400	400	透明液体
PEG 6000	6000	白色フレーク状固体

(2) 安定剂

基準成分N-フェニル-2-ナフチルアミン
(PNA, 分子量212.29)に対して、次の安定剤を
使用した。

	分子量	外 観
N-メチレン-P-ニトロソア ミン (MNA)	152.15	黄色粉末
2-ニトロジフェルアミン (2 -NDPA)	214.22	黄色粉末
2,2-メチレンビス (4-メチル -6-tert-ブチルフェノール) (Cyanox)	340.50	乳白色粉末

(3) 硬化触媒

基準のアセチルアセトンFe(III) (Fe(III) AA, 分子量353.18) をジブチル錫ラウレート (DBT, 分子量631.55, 透明液体) に変えた。

(4) HMX

前報¹⁾で最大充填密度を得たA級(粗粉)4:E級(細粉)1の混合HMXを専ら使用した。

(5) 配合方法と配合量

配合方法は前報¹⁾と同様であり、HMXとバイソダの配合比は75/25に固定した。これは前報¹⁾にも記したように、この配合割合付近で基準PBXの可塑性が最良だからである。供試物質の

配合比は、基準物質と等重量、及び等モル量の2通りとした。ただし、2-NDPAは分子量が基準物質PNAのそれと近似であるため、等重量≒等モル量とみなし、1通りとした。

なお、基準PBXの組成は次の通りである。

HMX(A級4:E級1)	75.0 g
ビス-2,2-ジニトロプロピルアセタール/ホルマール (BDNPA/F)	18.57 g
ポリエチレングリコール PEG-4000S	4.50 g
架橋剤 1,1,1-トリス(ヒドロキシメチル)プロパン (TMP)	0.49 g
安定剤 PNA	0.25 g
硬化触媒 Fe(III) AA	0.002 g
硬化剤 トルエンジイソシアネート (TDI)	1.19 g

2.2 材料強度試験

前報¹⁾と同じ方法で行った。

2.3 真空安定度試験

基準爆薬の安定剤を変えて試作したPBXにつき、工火協規格ES-14(2)「真空安定度試験」に基づいて試験を行った。試験管は蔵持科学製のもので、内容積は14.94ml、毛細管の容量は 7×10^{-4} ml/mmであった。

加熱温度は $100 \pm 0.5^\circ\text{C}$ と $120 \pm 0.5^\circ\text{C}$ で、試験開始から5時間までは1時間毎に、以後は5～7時間毎に発生ガス量の測定を行い、最終的に、試験開始後40時間における発生ガス量を求めた。加熱開始後90分までに発生したガス量は、吸収ガスや溶剤の放出、および少量の不安定物質に起因するものとして、全体量から差し引いた²⁾。

3. 実験結果と考察

3.1 硬化状態の観察

(1) ポリエチレングリコール (PEG)

基準PBXのPEG4000Sと等重量を使用した場合、PEG200, 300, および400を配合したPBXは全く硬化しなかった。PEG200と300を配合したものは、混合時と同じ泥状のままであり、PEG400の場合は混合時と同じ粉状のままであった。PEG6000の場合は剛性硬化状態となり、基準PBXよりも附着性が強く、試料片として型枠から取り出すことができなかった。

基準PBXにおいてはOH/NCO値が1.02であるのに対し、PEG200, 300, 400, 6000ではそれぞれ4.1, 3.0, 2.5, 0.9であった。この差が硬化状態にそのまま現れたものと考えられ、PEG6000においては基準に比較してOH/NCO値が低いために、剛性硬化になったと考えられる。

基準PBXのPEG4000Sと等モル量を使用した場

合は、4種とも硬化した。しかしPEG200, 300, 400使用の試料は非常に脆く、どれも型枠から試料片を取り出すことができなかった。PEG6000使用の場合は若干の附着性があったものの、試料片として型枠から取り出すことができた。

以上のことから、基準PBXにおけるPEG4000Sを使用した場合に硬化状態が一番優れていることが明瞭となった。

(2) 安定剤

基準物質と等重量を用いた場合、2-NDPA配合PBXは結合性の強い剛性硬化状態となり、型枠からも容易に取り出すことができた。MNA及びCyanox配合のPBXは剛性硬化状態を示すものの結合性が悪く、取扱中により若干の粉状化状態となって形の崩れる傾向が見られた。

等モル量配合の場合、MNAを使用したものはゴム状性質を示すものの、容易に亀裂が入る脆性物であった。Cyanoxを使用したものは柔らかすぎて、PBXとして使用するには困難と考えられた。

いずれの場合も、等重量配合の方が等モル量配合のものより硬化状態が良かった。

(3) 硬化触媒

DBT配合PBXは、基準物質と等重量配合の場合、弾性に乏しく、成型枠からの取り出しが困難であり、さらに成型品は非常に脆いものであった。等モル量配合の場合には、等重量の場合よりも弾性に富むが、やはり脆かった。いずれの場合もFe(III) AA配合のものと比較して、硬化状態において劣っていた。

3.2 材料強度試験

実験結果をTable 1に示す。Table 1より、硬化状態の良否がそのまま引張り強さに反映していることが分

Table 1 Tensile strength of PBXes containing different components compared with the standard PBX

New component		Mean sectional area (mm ²)	Mean max. load (kg)	Tensile strength (MPa)	Elongation (%)
Polyethylene glycole	PEG6000*	6.2×10^{-5}	0.60	0.097	24.7
Catalyst	DBT**	6.6×10^{-5}	0.45	0.068 ($\sigma=0.007$)	6.9 ($\sigma=1.98$)
	DBT*	6.3×10^{-5}	0.44	0.069 ($\sigma=0.003$)	14.5 ($\sigma=2.89$)
Stabilizer	Cyanox**	6.5×10^{-5}	0.33	0.051 ($\sigma=0.001$)	9.1 ($\sigma=2.07$)
	Cyanox*	6.8×10^{-5}	0.20	0.029 ($\sigma=0.001$)	6.4 ($\sigma=2.50$)
	MNA**	6.5×10^{-5}	0.39	0.060 ($\sigma=0.001$)	5.9 ($\sigma=0.14$)
	MNA*	5.7×10^{-5}	0.31	0.055 ($\sigma=0.001$)	5.4 ($\sigma=1.30$)
	2-NDPA	6.9×10^{-5}	0.69	0.101 ($\sigma=0.001$)	5.5 ($\sigma=1.18$)
Standard PBX		6.9×10^{-5}	0.80	0.125 ($\sigma=0.22$)	4.0 ($\sigma=0.90$)

*Same molar % with the standard component

**Same weight % with the standard component

かる。最も硬化状態が良好である安定剤2-NDPAを配合したPBXの引張り強さは0.101MPaであり、実用には十分耐えられるものと判断した。

各種安定剤を配合したものの引張り強さは、2-NDPA, MNA, Cyanoxの順となり、これは硬化状態の良さの順序と同じであるが、Cyanoxは材料特性上実用には不適である。

硬化触媒DBTを配合した場合、基準物質と等モル量の方が等重量のそれよりも良い結果を示したが、2者間の差は微小であった。

一方、引張試験における試料の伸びは、供試PBXの方が基準PBXのそれよりも全て大きかった。試料として結合性の強いPEG6000を配合したPBXは基準物質の6倍もの伸びを示した。これは引張り強さに比べて伸びが大きく、ゴム状性質に秀れていることを示している。

基準PBXの中の安定剤であるPNAは発ガン性物質であり、米国でその代替品の検討がなされた。その結果、MNAと2-NDPAの混合物が材料の強度に有効であるとの報告³⁾がされているので、本研究においても両者の混合物について引張り試験を行った。採用した混合比は、MNA:2-NDPA=1:3, 1:1, 3:1の3種であり、基準PBXの場合と等重量配合とした。

実験結果をTable 2に示した。3種とも引張り強さ

は、MNAのみ、または、2-NDPAのみの強さの間の値となり、2-NDPAの比率が大きいほど、引張り強さが大きくなる傾向にある。しかし実用的には支障がないと考えられる。

試料の伸びはこれとは逆に、MNA比率の大きいもの程大きくなる。

3.3 真空安定度試験

安定剤としてPNA, Cyanox, MNA,あるいは2-NDPAを配合したPBX,および安定剤を配合しないPBXについて、100℃と120℃で実験した結果をFig. 1およびFig. 2に示した。

100℃試験において、配合安定剤の種類による発生ガス量の多い順に並べると、安定剤なし>Cyanox>2-NDPA>MNA>PNAとなった。

120℃試験の場合、20時間加熱における発生ガス量は、安定剤なし≒MNA>Cyanox≒PNA≒2-NDPAの順であり、40時間加熱においては、Cyanox>MNA≒PNA≒安定剤なし>2-NDPAの順となった。

いずれの温度においても、今回新たに試験を行った3種の安定剤の中で、Cyanoxが安定剤としての能力に劣ることが分かった。

100℃試験において、試料PBXは試験後も変色していないが、120℃試験においては試験後全ての試料PBXがこげ茶色に変色しており、これはPBXが変性

Table 2 Tensile strength of PBXes containing mixed stabilizers, MNA and 2-NDPA

Weight ratio of MNA:2-NDPA	Mean sectional area (mm ²)	Mean max. load (kg)	Tensile strength (MPa)	Elongation (%)
1:3	6.4×10^{-5}	0.59	0.093 ($\sigma=0.017$)	3.2 ($\sigma=0.54$)
1:1	6.4×10^{-5}	0.58	0.091 ($\sigma=0.019$)	3.7 ($\sigma=0.33$)
3:1	6.5×10^{-5}	0.52	0.080 ($\sigma=0.001$)	5.3 ($\sigma=0.02$)

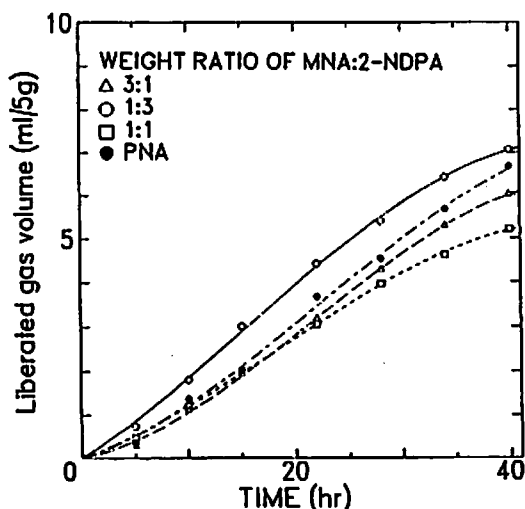


Fig. 1 Relation between heating period and liberated gas volume in vacuum stability tests at 100°C

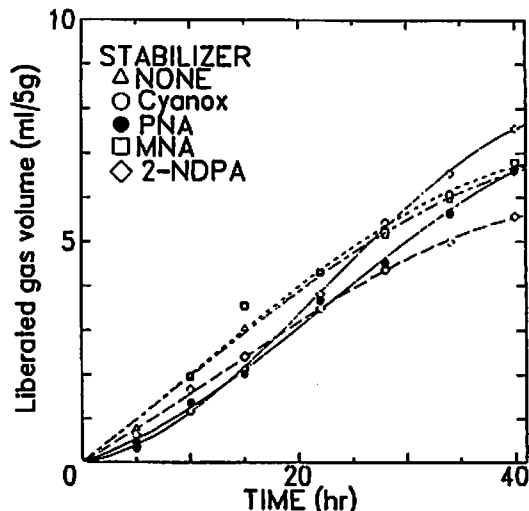


Fig. 2 Relation between heating period and liberated gas volume in vacuum stability tests at 120°C

したことを示している。PBXN-106についての米軍規程⁽⁴⁾で、100°Cを安定度の試験温度としているのは、このような現象に基づくものと考えられる。

次に、MNAと2-NDPAとの混合安定剤を配合したPBXについて、真空安定度試験を行った結果をFig.3およびFig.4に示す。

両者の配合比率による発生ガス量を比較すると、100°C試験においては、20時間加熱の場合、MNA:2-NDPA=1:1≒3:1>PNA>1:3の順であったが、40時間加熱の場合は、MNA:2-NDPA=1:1>3:1>1:3>PNAの順となった。120°C試験においては、加熱時間20時間、40時間ともに発生ガス量は、MNA:2-NDPA=1:3>3:1>1:1の順となり、100°C試験の場合と逆の結果となった。試験温度100°Cと120°Cでは僅かに20°Cの差しかないが、この差はPBXの性質に大きい影響を与えるものと考え、PBXが変性する120°C試験よりも、PBXが変性しない100°C試験におけるデータを重視すべきものと考えら

れる。

MNA:2-NDPA=1:3を用いた場合のガス発生量は、加熱時間が約30時間までは基準物質であるPNA使用のそれよりも低い値を示している。試験温度が100°Cということを考える時、それ以下の温度では耐熱性を十分に有することが推察され、従ってPBX自体の老化は少いであろうと考えられる。

4. 結 論

HMXとBDNPA/Fを含むウレタン系PBXにおいて、A級:E級=4:1の混合比であるHMXを採用したHMX/バインダ=75/25のPBXについて、PBXN-106中のバインダを別種のものに変えた場合の硬化状態、引張り強さ、安定度に関する実験を行い、次のような結論を得た。

- (1) PBXN-106に使用されているバインダが、試作PBXの硬化状態、材料強度においても、良い結果を示したが、試作PBX中でも実用に耐えるものが見られた。

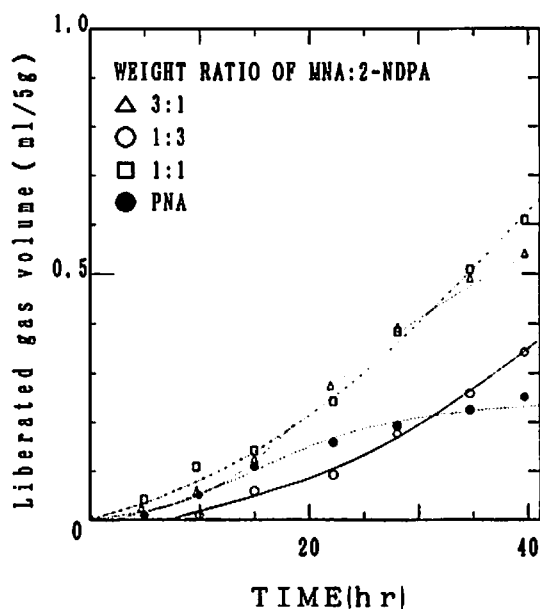


Fig. 3 Relation between heating period and liberated gas volume in vacuum stability tests at 100°C

(2) 硬化状態については、ポリエチレングリコールを用いた場合、PEG4000Sが最も良い硬化を示し、PEG6000がそれに次いだ。安定剤では2-NDPAを使用したものが基準のPNAの場合に近似し、良好な結果を示した。Cyanox使用の場合は硬化しなかった。硬化触媒DBT使用の場合は、基準のFe(III) AA使用の場合よりも劣っていた。

(3) 引張り強さにおいて、安定剤の使用を検討したが、2-NDPAが基準のPNA使用時のそれに近い値を示し、次いでMNAとなり、これらは実用に十分耐えられるものである。PEG6000、およびDBT使用の場合には、ともに基準PBXより劣ったが、実用には差し支えない。

試料PBXの伸びについては、供試PBXは全て基準PBXよりも大きく、特にPEG6000配合PBXの値が大きく、ゴム弾性に富んでいる。

(4) 100°Cにおける真空安定度試験において、MNA:

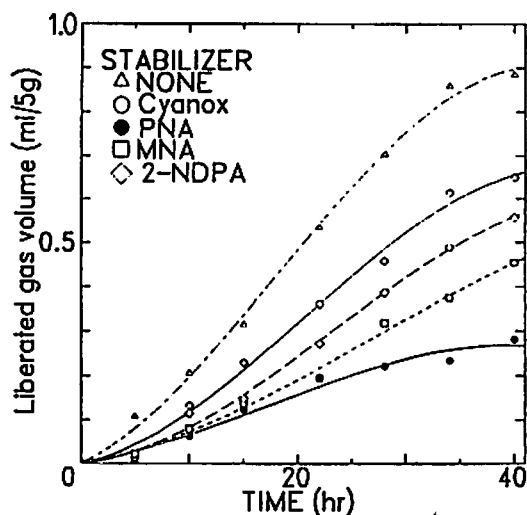


Fig. 4 Relation between heating period and liberated gas volume in vacuum stability tests at 120°C

2-NDPA=1:3で混合した安定剤を使用したPBXは、加熱時間30時間まで基準PBXよりガス発生量が少く、常温では自然分解性の少いことが推察される。

本実験を行なうにあたり、火薬工業技術奨励会の研究助成金を使用させていただき、中国化薬から種々の御援護を賜った。また防衛大学校本科学学生玉井隆司氏と中野聡氏の協力を得た。ここに記して感謝の意を表わす。

文 献

- 1) 佐藤純一、渋谷幹、米村ゆかり、中原正二：工業火薬，53，59（1992）
- 2) 工業火薬協会編：「火薬ハンドブック」，p.231，（1987），共立出版。
- 3) AD-A 192033：「Aging Characteristics of PBXN-106E」，p.13（1987），Naval Surface Weapons Center。
- 4) *ibid*，p.17

**Explosive properties of urethane – based PBXes containing
HMX and BDNPA/F (II)**

Investigation of binder components

**by Jun'ichi SATO*, Miki SHIBAURA*, Yukari YONEMURA*
Katsuo NAKAMURA*, and Shoji NAKAHARA***

In the PBXN-106, a kind of urethane – based PBX, RDX was replaced by HMX, and effects of the binder components on the properties, i.e., cure conditions, tensile strength and stabilities of PBXes, were examined.

The conclusions were then obtained as follows.

Components and compositions of the binder in the PBXN-106 were found to be the best of all binders examined from standpoint of the above properties, except stability. However, in early period of heating in the vacuum stability test at 100℃, the result of a PBX with a mixed stabilizer of 2-NDPA and MNA, which weight ratio was 3 : 1, was better than that of the standard PBX with PNA.

(*The National Defense Academy, Yokosuka, 239 Japan)
