

ビニル化ウレタン樹脂の合成とその利用

福田孝明*・荒木郁夫*

1. ま え が き

混合系固体ロケット推進に用いる燃料兼結合剤（バインダー）、燃焼抑制剤（レストリクター）としては、すでに多くの樹脂が利用研究されているが、その性能上、製造上の要求を十分に満すものは少ない。

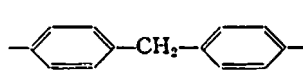
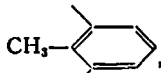
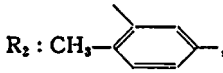
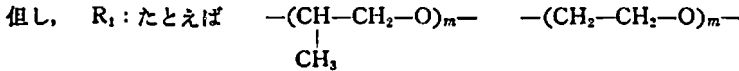
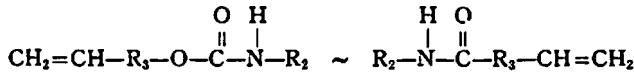
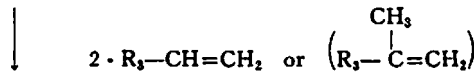
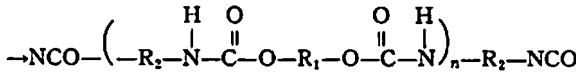
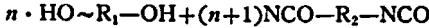
筆者らは、主として容易に注型、硬化の出来る機械的性質良好で、脆化点の低い、経時的にも安定な樹脂を得ることを目的として、ポリウレタン原料およびビニルモノマーを主原料とした不飽和ポリエステル型の樹脂を合成した。

本樹脂は、不飽和ポリエステルに比べ、その主鎖がエーテル結合およびウレタン結合であること、架橋密度が1/4~1/20にすぎないことなどから、伸びのい

じらしく大きい可撓性ある樹脂が得られることが予想され、これをバインダー、レストリクターに用いた場合のコンポジット推進薬について検討したものである。

2. 樹脂の合成

ジオールとジイソシアネートよりイソシアネートプレポリマーを作り、これにイソシアネート当量の活性水素を有する不飽和化合物を附加させて、両末端二重結合の不飽和ポリウレタンプレポリマーとする。このものは室温で1,000~10,000ポイズの粘度をもつため単量体（ビニルモノマー）で希釈すると共に、これを架橋剤とし、ラジカル開始剤を用いて重合、硬化させる。



単量体: MMA, EMA, BMA, Styrene, EA, AN, etc.,

開始剤: メチルエチルケトンパーオキシド-ナフテン酸コバルト

たとえば、ジオールとして市販ポリプロピレングリコール (OH 価55~57, 平均分子量2,000), ジイソシアネートとしては、トリレンジイソシアネート (2,4-TDI)/(2,6-TDI)=80/20 混合物を用いて反応を行い (溶媒ナシ, 反応温度80~100°C), 平均分子量約2,300, 4,500, 9,000の3種のイソシアネートプレポリマーを合成した。

反応の追跡は未反応のイソシアネート基を過剰のジ

-n-ブチルアミンで処理し、残りのアミン量から反応量を求める方法によつた。

このプレポリマーに化学式R₃-CH=CH₂もしくは

$\text{R}_3-\overset{\text{CH}_3}{\underset{|}{\text{C}}}=\text{CH}_2$ で示されるアクリルアミド (AM), 2-ヒドロキシエチルメタアクリレート (2-HEMA), N-メチロールアクリルアミド (N-MAM) 等を附加させ、単量体で希釈後パーメックN (日本油脂製) ナフテン酸コバルト系の開始剤で室温もしくは中温 (40~60°C) で硬化した。

*受理年月日 昭和42年9月20日
日本油脂(株)武庫工場 愛知県知多郡武庫町

3. 硬化樹脂の物性

硬化樹脂の組成、物性について、代表的な例を表1に記す。

表 1

No.	プレポリマー平均分子量	不飽和末端分子	単量体 (PHR)	機械的性質 (20°C)		脆化点 °C
				強度 kg/cm ²	伸び %	
E-1	9,000	AM	MMA ⁵⁰ EMA ³⁰	85	350	-25
E-2	9,000	"	Sty 80	90	500	-20
E-3	4,500	"	Sty 60	45	320	-30
E-4	9,000	"	EA ⁵⁰ AN ³⁰	60	250	<-50
E-5	4,500	"	MMA ¹⁰⁰	100	230	0
E-6	2,300	"	AN ⁵⁰ EA ³⁰	105	130	<-50
E-7	2,300	N-MAM	Sty ⁴⁰ AN ²⁰	90	100	<-50

樹脂の強度一伸び、脆化点その他の物理的性質は不飽和ポリウレタンプレポリマーの組成、モノマーの配合比により大きく影響される。

特に脆化点あるいは強度一伸び関係は、モノマーの種類と配合比によりいちじるしく変化するが、同一モノマーについての配合量に伴う強度一伸びの関係は図1の通りである。

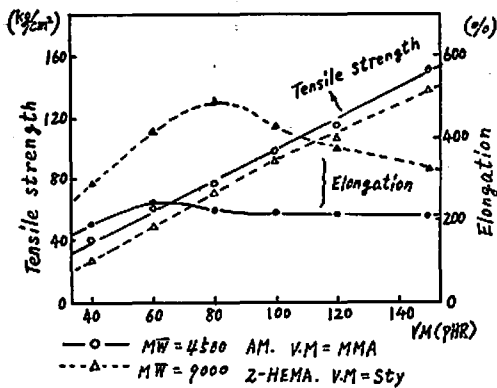


Fig. 1. Curves of the tensile strength and ultimate elongation of polyvinyl-urethane resin.

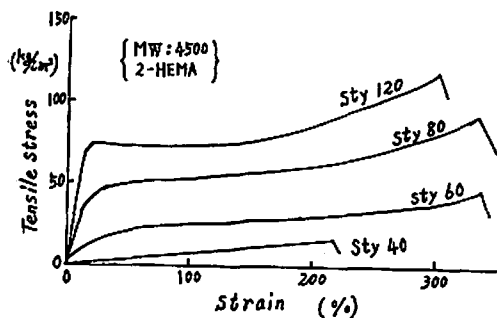


Fig. 2. Effect of styrene monomer on the stress-strain behavior of polyvinyl-urethane resin

また、この時の応力一歪曲線を図2に、モノマー量を一定 (80phr) にした場合のモノマーの種類による応力一歪曲線の変化を図3に記す。

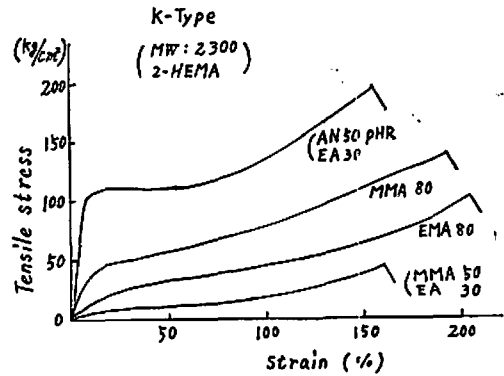


Fig. 3. Effect of various vinylmonomer on the stress-strain properties of polyvinyl-urethane resin.

これに対し不飽和ポリウレタンプレポリマーの平均分子量は樹脂の硬化前の粘度、反応時間等に大きく関係するが、物性自体には若干の効果を与えるにすぎない。

モノマー組成を一定とした時のプレポリマーの平均分子量の増加に伴う強度一伸びの変化を図4に記した。

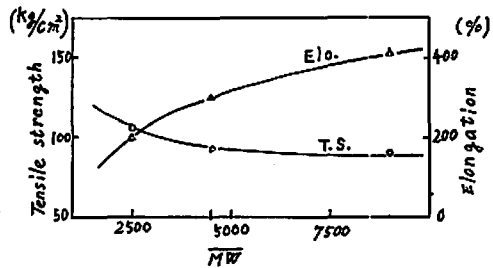


Fig. 4. Relation of MW of prepolymer and mechanical properties.

分子量が減少するにつれて強度が若干減少し、伸びが大きくなるのは、架橋密度から考えても当然であるが、その量は比較的少ない。

プレポリマーに附加せしめる活性水素をもつ不飽和化合物は、その反応性、モノマーとの共重合性、硬化物の物性および経時安定性等に重大な影響を与えるため、その選択は重要である。

以上のごとく、プレポリマーの平均分子量、末端不飽和化合物、モノマーの組合せにより、室温で硬く、伸びの少ない樹脂から、非常に強靱で繰返し折り曲げにも耐え得る脆化点-50°C以下のゴム状樹脂まで任意

に作ることが可能となる。

従つて、バインダー、レストリクターの要求に添う樹脂を試作し、それによるコンポジット推奨について検討した結果を以下にのべる。

4. レストリクター材料への応用

レストリクター用樹脂としては、常温、常圧で注型もしくはライニング可能であり、推奨およびエンジンと完全に接着し、しかも、極低温から高温までゴム状の弾性を有することが望ましい。

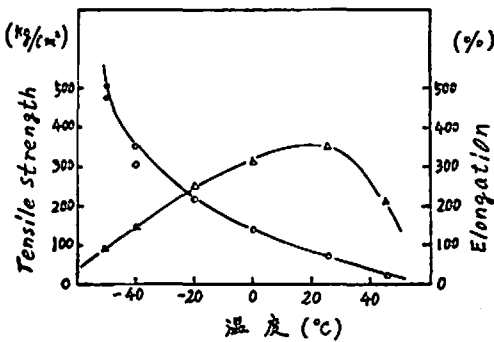
表2はこれに相当するものとして、先にあげた各種組合せの中から、レストリクター材料用に合成した樹脂である。

また温度による強度—伸びの関係を図5に記す。

本樹脂はラジカル発生剤による硬化樹脂、例えば、

表 2. レストリクター材料用ビニル化ウレタン樹脂

		E - 8	E - 9
両末端 ビニル 化ウレ タン樹 脂	平均分子 量	4,500	2,300
	原 料	PPG(MW=2000) TDI AM	PPG(MW=2000) TDI 2-HEMA
	理論分子 式	$C_{240}H_{412}O_{77}N_9$	$C_{133}H_{241}O_{43}N_4$
単量体		Styren 80phr	E A AN 50phr 30phr
白色パラフィン		0.1~0.2%	—
硬化前 樹脂	比重 (25°C)	0.98~0.99	0.97~0.98
	粘度 (25°C)	7~9 poise	4~6 poise
硬化樹 脂	比重 (25°C)	1.07~1.08	1.08~1.10
	強度(°)	80~90kg/cm ²	95~105kg/cm ²
	伸び(%)	320~350	130~150
	衝撃値 (°)	65kg-cm/cm ² 以上	65kg-cm/cm ² 以上
	脆化点	-20°C	<-50°C



△: El. ○: T.S.

Fig. 5. Effect of temperature on the mechanical properties of restrictor resin (E-8).

不飽和ポリエステルにみる様に空気に触れる部分が硬化せず、Air-Curing 型とするため各種の実験を行なつたが、Non-Wax Typeでは、好結果を得られなかつた。これは、不飽和ポリエステルに比べ架橋密度がいちじるしく小さいこと (1/4~1/20)、ゲル化時間が比較的長いことおよびそれに伴つての樹脂表面からのモノマーの揮散が大きいことが、酸素の重合抑制作用と相まつて、Air-Curing を困難なものにしていると考えられる。

しかしながら、表2に示すごとくWax-Typeとして変性することにより、厚さ 0.1mm 程度のものまでライニング等で充分空気乾燥性となり、乾燥面への推奨の接着も完全となる。

5. バインダー材料への応用

樹脂の注型性、粘度、硬化に伴なう発熱、収縮、硬化後の物性その他を考慮に入れて、バインダー用樹脂に適した代表的なものを表3にあげた。

表 3. バインダー材料用ビニル化ウレタン樹脂

		E - 1	E - 10
両末端 ビニル 化ウレ タン樹 脂	平均分子 量	9,000	9,000
	原 料	PPG(MW=2000) TDI AM	PPG IDT HEMA
	理論分子 量	$C_{460}H_{843}O_{146}N_{12}$	$C_{463}H_{850}O_{148}N_{11}$
	酸素バラ ンス	-2.12g/g	-2.12g/g
単量体		MMA 50phr EMA 30 "	E A 50phr AN 30 "
硬化前 樹脂	比重 (25°C)	0.99	0.98
	粘度 (25°C)	12~15poise	10~13poise
硬化樹 脂	酸素バラ ンス	-2.06g/g	-2.09 g/g
	強度 (20°C)	85kg/cm ²	45kg/cm ²
	伸び(%)	350 %	260%
	脆化点	-25 °C	<-50°C
	生成熱	801kcal/kg	—
	燃焼熱	6,670 "	—

硬化開始剤 (MEK PO 60% Sol. 1.2%
ナフテン酸コバルト0.3% Sol. 1.2%)

これらバインダーを使用してコンポジット推進薬を試製したが、その性能および機械的物性は、それぞれ表4、図6、7に記した。

性能、物性共現在のコンポジット推奨として一応の水準に達していると考えられ、非常に注型、硬化が容易なため大型推奨の直填に有利である。

表 4. ビニル化ウレタン樹脂による
コンポジット推進

		Compo. A	Compo. B
Binder		E - 1	E - 1
燃焼特性	圧力指数	$n=0.20$	$n=0.41$
	燃速 30 kg/cm ²	6.0mm	—
	70 kg/cm ²	—	8.2mm
	比推力 30 kg/cm ²	205sec	—
物性	70 kg/cm ²	—	238 sec
	密度 (g/cm ³)	1.67	1.76
	引張強度 (20°C)	4.0kg/cm ²	4.3kg/cm ²
	伸び (%)	107%	52.2%
	圧縮強さ (σ)	19kg/cm ²	14.9kg/cm ²
	縮み率 (σ)	36 %	26 %
	衝撃値 (25°C)	16kg-cm/cm ²	10.6kg-cm/cm ²

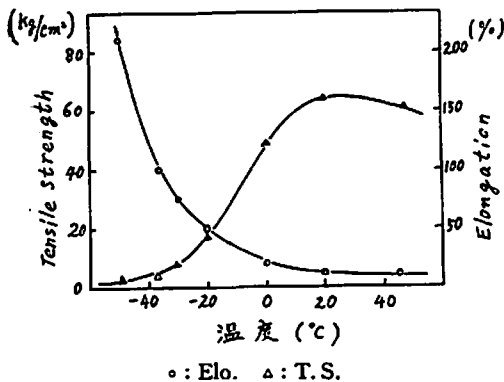


Fig. 6. Effect of temperature on the mechanical properties of composite propellant. (Compo. C)

Synthesis and Application of Polyvinylurethane Resin

by T. Fukuda and I. Araki

Main molecular chain of polyvinylurethane is synthesized from polyalkyleneglycol, diisocyanate and vinyl monomer having active hydrogen. A mixture of polyvinylurethane and vinyl monomers can easily be cast and can be hardened into elastomer by various catalysts.

This elastomer has such properties as great elongation, good tensile strength, low brittle temperature and long life, so it is suitable to use as fuel-binder and restrictor for composite propellants and so on.

(Nippon Oil & Fats Co., Ltd. Taketoyo Plant)

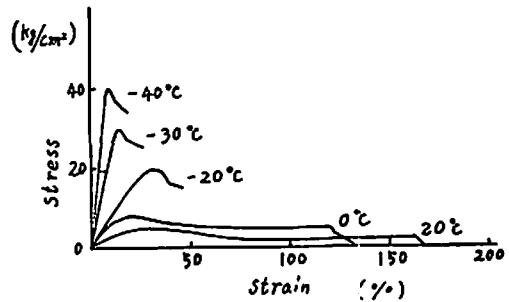


Fig. 7. Effect of temperature on the stress-strain properties of composite propellant (Compo. C)

6. 結 び

筆者らは、ケースボンディングに適し、各種バインダーと接着するレストリクター材料の合成研究を、ポリウレタン原料を主材料として行ない、ほぼ所期の目的物を得た。

即ち、分子屈曲性のすぐれたポリエーテルを主鎖に用いてウレタン結合で延長する方法は、硬化樹脂の物性を決定づけ、架橋密度の稀少なこと、モノマーの自由な撰択組合せは、弾力あるゴム状樹脂を得ることを可能とした。従つて、このすぐれた注型性と物性を応用して、本樹脂をバインダーとしたコンポジット推進は、いずれも室温での伸び50%以上を記録している。

また、NG と完全に相溶する点などから、爆薬類を充填硬化して、シート状爆薬等の成型にも利用され得ると思う。

[本文は、工業火薬協会昭和42年度年会(42.5.8)での発表をまとめたものである。]