

アセチレン系推進薬に関する研究 第I報 アセチレニックポリホルマルの合成

清水治昭*・橋本正敏*・笠間恒雄*・山下忠孝**

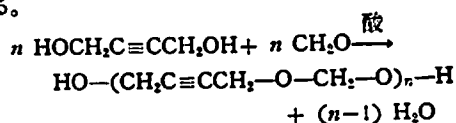
1. 序 文

我が国におけるコンポジット系推進薬は、高分子化学の進歩にともなつて、ポリサルファイド系、ポリウレタン系、ポリブタジエン系と、燃焼性能と物性ととの両面にわたり着実に性能向上がなされてきた。最近とくに燃焼性能を飛躍させようという要求があり、それに対応する試みが各方面で行なわれている。燃焼性能とくに比推力の向上に関しては、理論的には燃焼温度をあげ、燃焼生成ガスの平均分子量をさげれば良いのであるから、燃料結合剤の立場からみれば、次の三方向が考えられる。(1)結合剤の成分分子中に、 $-\text{NO}_2$ 、 $-\text{NO}$ 、 $-\text{ClO}_2$ 、 $-\text{F}$ 基など、有効酸素または酸化性原子を有する基を導入し、酸素バランスを改良する。たとえばニトロポリマー、ニトロ可塑剤、フロロカーボンポリマー等である。(2)結合剤成分分子内に単結合より生成熱の小さい不飽和結合、たとえば $\text{C}\equiv\text{C}$ 三重結合を導入し、燃焼性を向上させる。アセチレニックポリマーがこれにあたる。(3)ボロン、ベリリウム、アルミニウム、マグネシウム等の高発熱原子の導入により燃焼性を向上させる。たとえばAl-含有ポリマー等である。

これらのうち(1)に関しては、従来からかなりの研究開発が進められているが、(2)に関する研究は殆んど行なわれていない。(1)のニトロポリマー等に関しては、燃焼熱の増加に伴つて、生成ガスの平均分子量をも増加させ、比推力に対する寄与は期待以下になる場合もある。一方アセチレン系ポリマーでは、平均分子量の増加を伴わない燃焼熱の増加が考えられ、比推力への寄与も大きいことが期待される。

筆者らはポリウレタン系燃料結合剤の原料である高分子ジオールの代りに、分子内に多量の三重結合を有する高分子ジオールを合成し、ポリウレタン系推進薬に応用しようとするもので、三重結合含有高分子ジオールとしては、原料および反応面から比較的容易と思われるアセチレニックポリホルマルを合成した。

アセチレニックポリホルマル(以下APFと略記する)は2-ブチン-1,4-ジオール($(\text{HOCH}_2\text{C}\equiv\text{CCH}_2\text{O})_n\text{H}$)とパラホルムアルデヒドのポリ縮合(ポリホルマル化)により合成される。反応式は次式で示す通りである。



$\text{C}\equiv\text{C}$ 結合を含む高分子ジオールとしては、ブチンジオールを出発原料とするポリエステル系の合成研究が行われており³⁾、ポリエーテル系の合成は特許に見出される⁴⁾。またこのポリホルマル化反応は古くはカローザス一派により研究されているが⁵⁾、以来系統的研究は少ない。最近、ポリホルマル化は、高分子ジオールの生成反応として、分子内エーテル結合が可撓性を高め、粘度を低下させる効果を有するため着目されている⁶⁾。

2. 実 験

2.1 原 料

2-ブチン-1,4-ジオール: Antara Chem. Corp. 製品40gを酢酸エチレートトルエン溶媒(80:20)100mlに加熱溶解させ、活性炭0.25gを加え、加温濾過する。20°Cに冷却するとブチンジオールが析出してくるので濾別し乾燥する。融点58°Cの葉状結晶である。

パラホルムは市販一級品(純度95%以上)を使用。

2.2 アセチレニックポリホルマルの合成

Dean-Stark トラップ付き 300ml 四口フラスコに、ブチンジオール 21.5g (0.25モル)、トルエン 65g、 α -トルエンスルホン酸0.25g入れ、115°Cの油浴上におく。パラホルム8.3g (0.28モル)を3~3.5時間で加え終るような速度で添加する。添加速度が早すぎるとアルデヒドが未反応で冷却器上から逃散する。添加後約5mlの水がトラップに集められるまで反応を続ける(1~2時間)。反応物を冷却するとポリマーが下層に固化するから濾別する。次に100~110°C/3~7mmHgでこのポリマーを加熱し、残存する少量の水を除去し反応を完結させる。収量約23g、この粗ポリマーをジク

昭和42年10月9日受稿
*帝國火工品製造株式会社川越工場 川越市大学の町
**東洋大学工学部 川越市隠井字中野台

ロルエタン200mlにとかし、純水で3回洗浄し、溶媒も減圧下に留出させ、さらに80~100°/5~10mmHgで数時間乾燥させる。収率 84%、融解温度 64~65° (DTA法による) の黒褐色樹脂である。

以上の方法で合成する場合の最適条件を決めるためポリホルマルに速度、モル比、触媒の影響等について実験を行なった。なお反応および乾燥等の操作は三重結合の酸化を防止するため、全て窒素気流中で行なった。

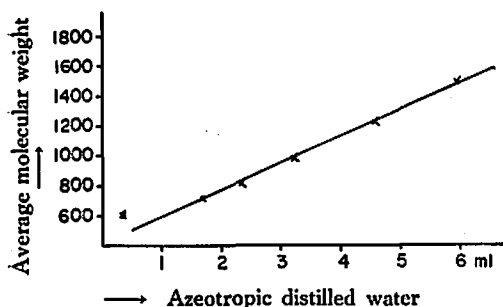


Fig. 1. M. W. control curve

2.3 分析および性質測定

2.3.1 赤外吸収スペクトル

日立EPI-2型赤外分光光度計を用い、錠剤法により測定した。スペクトルは Fig. 2 に示す。

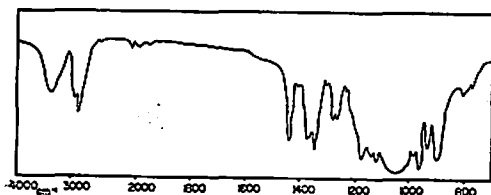


Fig. 2. IR. spectrum of acetylenic polyformal

2.3.2 分子量測定

a) 末端基定量法

通常のアセチル化法はばらつきが多かったので、フタル化法によつた。フタル化法の精度は標準偏差で±2%であつた。試料4~6gをアセチレーションフラスコに精秤し、無水フタル酸-ピリジン混合物(1:3) 25 mlを加え、120°±3°の油浴中で、1時間反応させる。時々フラスコを振り反応物を混合する。反応終了後 N/2 水酸化カリウム溶液 50ml を加えビーカーにうつす。次に N/2 水酸化カリウム標準液で電位差滴定する。OH価および分子量は次式で決定する。

$$\text{OH価} = \frac{(B-A) \times 28.05 \times f}{S}$$

ただし

B: 空試験に要した N/2 KOH 標準液の ml

A: 本 " " " " "

S: 試料採取量 (g)

f: N/2 KOH 標準液の力価

$$\text{分子量} = \frac{56.1 \times 2 \times 1000}{\text{OH価}}$$

b) 氷点降下法

溶媒として臭化エチレンを使用

c) 蒸気圧法

日立 115型分子量測定装置によつた。

これら三法を比較すると末端基定量法による分子量が他の二者の10~20%高めであつた。b), c)法が低分子量体の影響を受けやすいため、以下a)法の値を採用した。

2.3.3 酸価

溶媒にアセトン-水 (2:1)、指示薬にプロムチモールブルーを用い N/10 水酸化カリウム KOH 標準メタノール溶液で中和滴定により決定した。

2.3.4 水分

カールフィッシャー法によつた。

2.3.5 溶解性

A. P. F. の Solubility Parameter & Small の分子索引力恒数 G を用い算出した⁷⁾。S. P.=9.78 溶解性は試料 0.5g を溶媒 5ml に加え、室温で2時間放置、さらに加温して溶解の程度を観察した。結果を表4に示した。

2.3.6 熱安定性試験

島津 DT-10 型示差熱分析装置により昇温速度 10°C/分、サンドイッチ法、空气中で測定した、結果を Fig. 3 に示した。

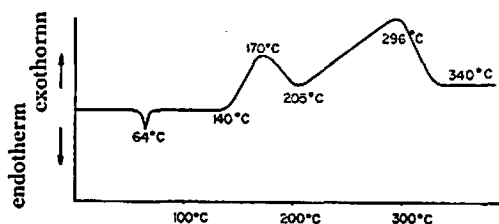


Fig. 3. DTA curve of acetylenic polyformal

2.3.7 燃焼熱

燃研式ポンプカロリメーターにより測定した。

2.4 A. P. F. のポリウレタン化

A. P. F. をポリウレタン系推進薬に 応用するための予備試験として、ジイソシアネートによる硬化反応を行なった。一例をあげると、A. P. F., トリメチロールプロパンおよび触媒を約 60° で加熱溶解させ、つぎに 2,4, および 2,6-トリレンジイソシアネート (80:20)

を加え、減圧脱泡させ60°で17~20時間反応させた。

3. 結果および考察

3.1 ポリホルマル化反応

表 1. ポリホルマル化の反応時間と分子量

反応時間(分)	留出水量(ml)	分子量
20	0.3	630
45	3.2	970
120	4.6	1,270
270	6.0	1,475
540	6.2	1,670
270+270 *	6.2	2,000
270+600 *	6.2	2,400

*真空加熱

ポリウレタン原料としてのジオールの適当な分子量は通常 2,000~4000 とされている。反応生成水を共沸混合物として除去する方法では、生成物の分子量は、1600~1700であった。これをさらに減圧下で加熱して残存水分を除去し、目的とする2000をこえる分子量にまで増加させることができた。

表 2. 反応条件とポリマー分子量

モル比 (BD:FA)	時間 (hr)	溶媒	触媒	留出水 (ml)	分子量
1:0.9	3.5+4.5	トルエン	p-T.S. (1%)	4.1	1,000
1:1.0	3.5+4.5	"	"	5.0	1,200
1:1.1	3.5+4.5	"	"	5.4	2,000
1:1.1	5.0	"	"	6.0	1,600
1:1.1	5.0	"	—	0	—
1:1.1	5.0	ベンゼン	p-T.S.	0.3	610

* 真空加熱時間

表 2 から明らかな様に、パラホルムの添加量が少ないと分子量は減少する。従つてこの反応系ではアルデヒドの逃散を考慮して10~20%過剰に加える分がよいように思われる。触媒はp-トルエンスルホン酸がよく、添加量は反応系全重量の 0.5~1% が最適で、過剰に加えても効果は認められなかつた。またこの生成物は Fig. 3 に示されるごとく高温で不安定であるので、ポリホルマル化反応もできる限り低温で行なう必要があり、過熱しすぎたり、無溶媒反応を行なつた際にはしばしば分解を起した。脱水溶媒としては、トルエン(110°)、ベンゼン(80°)、イソプロピルエーテル(70°)を検討したが、ベンゼン以下では反応速度がおそすぎで実用化には不適當であつた。

分子量の調節は、反応時間によるよりも留出水量によつて行なう方が便利である。Fig. 1 に留出水量と分

子量をプロットしたが、ほぼ直線的関係のあることが示される。それ故希望の分子量の物が留出水量から判断できることになる。

3.2 ポリマーの性質

表 3. APFの性質

分子量	2,000~2,400
比重	1.26
O H 価	51~56
酸 価	0.2
水分	0.01 %
融 解 温 度	64~65°C
分 解 温 度	140°C
燃 焼 熱	6,730cal/g
Solubility Parameter	9.78

熱安定性はFig. 3 のDTA曲線で示されるごとく悪い。140°辺で発熱分解が始まり170°Cと296°Cに発熱ピークをもつ。ポリウレタン化反応の際、またとくに酸化剤含有の推進薬硬化中に、発火分解の危険性が大になると予想されるので、低温硬化が必要となろう。燃焼熱はかなり高く、ポリウレタン系推進薬での発熱量は通常のものに比し20~30%高く、比推力に対する寄与も大きいことが予期される。

表 4. APF ($\delta=9.78$)の各種溶媒に対する溶解性

溶媒	δ	溶解性	溶媒	δ	溶解性
n-ヘキシン	7.25	不 溶	塩化エチレン	9.27	可 溶
エーテル	7.70	"	クロロホルム	9.40	"
キシレン	8.81	熱時可溶	アセトン	9.89	可 溶
トルエン	8.94	"	シクロヘキサノン	9.92	可 溶
酢酸エチル	9.08	可 溶	二硫化炭素	10.1	不 溶
ベンゼン	9.21	熱時可溶	ジオキサン	10.15	可 溶
酢 酸	9.24	"	n-ブタン	11.25	不 溶
			ノール		

3.3 アセチレン系ポリウレタン推進薬の燃焼性能

2-1 で合成したアセチレン系ポリウレタンに、過塩素アンモニウムおよびアルミニウムを加えた推進薬に於て、試行錯誤法によつて理論計算を行うと、燃焼温度、比熱比、平均分子量に於ては、Fig. 6, 7 の如き数値が得られる。これを次式に代入して FSP を求めた。

$$I_{sp} = \sqrt{\left(\frac{2\bar{r}}{\bar{r}-1}\right)\left(\frac{1}{g}\right)\left(\frac{T}{M}\right)R\left[1-\left(\frac{P_c}{P_c}\right)^{\frac{\bar{r}-1}{\bar{r}}}\right]}$$

g : 重力加速度 980.6cm/sec²

R : ガス定数 82.05cc, atm/mole, °K

\bar{r} : 燃焼ガスの平均比熱比

M : " の平均分子量

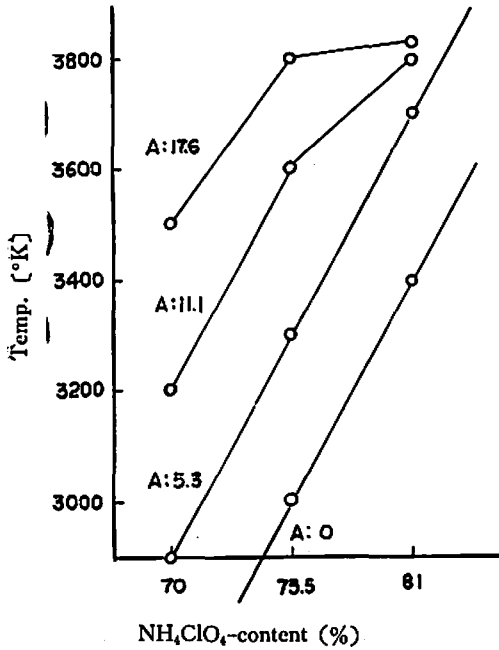


Fig. 4. Combustion temp. in chamber
[A: Al-content (%)]

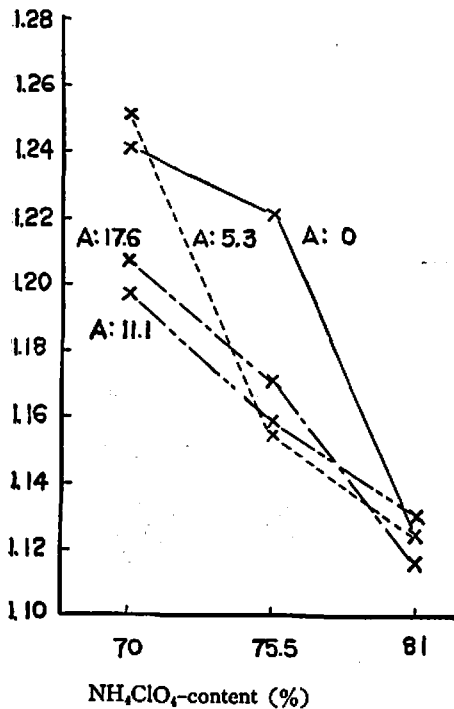


Fig. 5. Average specific heat of the combustion gas
[A: Al-content (%)]

T : の温度
 P_e : ノズル出口圧力 1atm
 P_c : チャンバー内圧力 50atm

その結果を Fig. 7 に示す。Fig. 7 に示されるごとく、推進薬の最適配合比は酸化剤75部、バインダー25部、アルミニウム16部であり、この推進薬の比推力は260秒であつて、従来のものに比し5~10%高い。この増加は三重結合の効果であると考えてよいであろう。

生成熱の小さい三重結合を結合剤分子中に多量に導入することにより、生成ガスの平均分子量の増加を伴

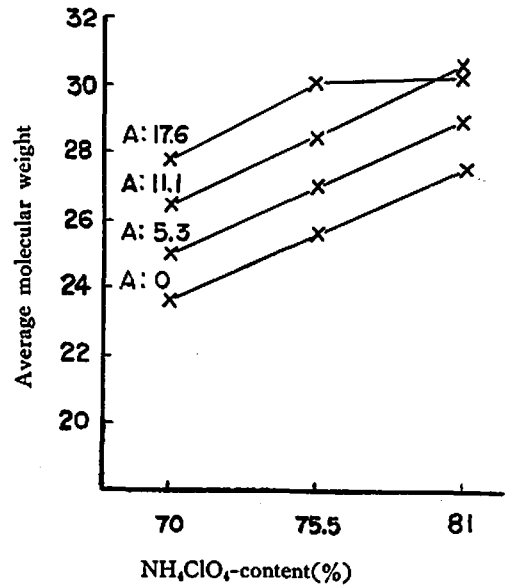


Fig. 6. Average molecular-weight of the combustion gas
[A: Al-content (%)]

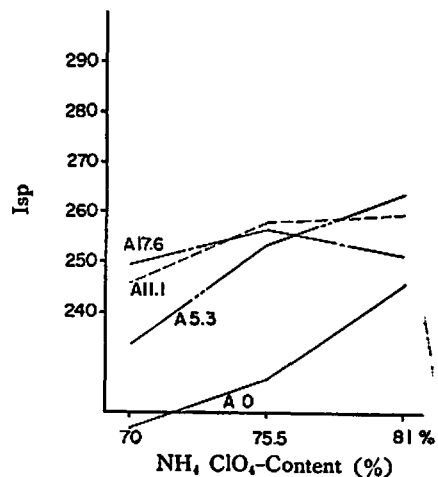


Fig. 7. Theoretical specific impulse of the propellants (A:Al-content)

うことなく、推進薬系の発熱量を増加させ、その結果比推力を向上させようとする方向は理論計算上からは期待された通りであつた。比推力、燃速等の実測値に関しては後報でのべる問題があり、これらに関する検討は更に必要である。

文 献

- 1) C. S. Marvel, J. H. Johnson: J. Am. Chem. Soc. 72, 1674~7 (1950)
- 2) B. Feit, D. Raucher, A. Zilkha: J. Appl. Polymer Sci. 9, 2379~2391 (1965)
- 3) D. D. Perry, R. M. Dudak: U.S.P. 3, 145, 192 (1964)
- 4) P. F. Schaeffer, D. D. Perry: V. S. 3 086, 895 (1963)
- 5) J. W. Hill, W. H. Carothers: J. Am. Chem. Soc. 57, 925 (1935)
- 6) E. Schovfeld: J. Polymer Sci. 59, 277 ~ 282 (1961)
- 7) P. A. Small: J. Appl. Chem. 3, 71, (1953)

Studies on Acetylenic Propellants Part 1. Synthesis of Acetylenic Polyformal

by H. Shimizu, M. Hashimoto, T. Kasama and T. Yamashita.

Hydroxy-terminated acetylenic polyformals were synthesized by p-toluene-sulfonic acid catalyzed reaction of 2-butyne-1,4-diol with paraformaldehyde. These products were resinous solid, melting at about 64° and ranging from 2,000 to 2400 of the average molecular weight. These polymers could be cured to rubbery solid binders by the reaction with tolylene diisocyanate. Combustion characteristics of the acetylenic polyurethane-NH₄ClO₄-Al system were calculated. As the result, it was shown that the maximum specific impulse would be 260 sec, and be 5~10% higher than the value of the usual polyurethane popellant.

ニ ュ ー ス

協同アンホの増産認可

協同アンホ製造（社長高野太治郎全国銃業協同組合理事長）は、大館工場のアンホ増産に関する申請を通産省当局へ出していたが、近く認可されることになった。

協同アンホ製造では、出資会社および協同組合加盟会社銃山のアンホ需要増大から、同社産アンホの供給制限をしなければならなくなったため。大館工場の許可生産量1日当たり3トンを5トンに増やして欲しいと通産省へ申請していた。また同時に産業火薬業界とも増産に対しての了解をうるための話し

合いをすすめていたが産業火薬業界もこの間の事情を納得したものの火薬業界側の生産状況などからみて、大館工場での生産量を現行より1トン増の4トンにして欲しい旨の申し入れがあつたため、協同アンホ側は不十分なながらもこれを受け入れ、改めて日産4トンの増産申請書を提出していた。

大館工場のアンホ増産には認可された日から入れるが、現在の急激な需要増の傾向から早晚供給不足になるとみられている。

（資源産業新聞 昭42.10.18 秋田一雄）