

## ポリブタジエンの熱反応性

原 泰 毅, 小林久仁臣, 長田 英世\*

末端をカルボキシル化したポリブタジエン (CTPB) とカルボキシル化していないポリブタジエン (PB) の熱反応性を示差熱, 熱天秤, ESR, IR等の方法を用いて検討した。さらに過塩素酸アンモニウム (AP) とPBおよびCTPBを混合した系についても同様な方法を用いて検討した。

PBの初期酸化反応はCTPBより低温で起るが, 分解, 蒸発等の主反応は空気中でも減圧下においても, 両者に差が認められない。

PB, CTPBの酸化反応において, まずパーオキシラジカルが生成し, 次いで共役系のラジカルや, 酸, ケトン, エステル等の酸化生成物が生じる。

またAP-PB, AP-CTPB混合系の反応においてはAPの分解が, PBおよびCTPBの酸化およびラジカル生成を誘起するが, これはAPの分解によつて生じる,  $\text{ClO}\cdot$ ,  $\text{ClO}_2\cdot$  ラジカルや酸素がPB, CTPBの酸化を促進するためだと考えられる。

## 1. 緒 言

ロケットの混合系固体推進に関する物理的および化学的因子の研究は多数見受けられるが<sup>1)</sup>, バインダー単独の熱反応性を検討したものは少ない。

本研究はバインダーの一つとして使用されている末端をカルボキシル化したポリブタジエン (以下CTPB) の熱反応性を熱分析, 赤外分光分析, 電子スピン共鳴吸収, ガスクロマトグラフィーによる分解ガスの分析等の方法を用いて検討し, カルボキシル化していないポリブタジエン (以下PB) の反応性と比較した。さらに酸化剤として過塩素酸アンモニウム (以下AP) を用い, その効果についても比較した。

## 2. 実 験

## 2-1 試 料

PBは旭化成の製品NF-35の製造の途中引き出したもので安定剤は含まれていないものを使用した。またその形状はゴム状の固体である。元素分析値はC: 88.5%, H: 11.3%であつた。

CTPBは米国チョコール社製で Carboxyl content<sup>2)</sup> 重量%で 1.90 のもので抗酸化剤としてフェニルβ-ナフチルアミンが含まれており, その形状は粘ちような液体である。元素分析値はC: 87.4%, H: 11.4%であつた。

APは粒径による反応性の違いが多くの研究者によつて報告されているが<sup>3)</sup>, 本実験では蒸留水を用いて3回再結晶し, 粒度は250メッシュ以下のものを用いた。

ポリブタジエンとAPとの混合方法は, PBの場合にはテトラヒドロフラン (THF) にPBを溶かした後, APを加えてよくかき混ぜて, 減圧下でTHFを除去した。CTPBの場合はCTPBが液体であるから, 直接APを加えよくかき混ぜた。

## 2-2 装 置

熱分析装置は島津製マイクロ示差熱分析 (試料容器は直径 5.8mm×高さ 2.1mmの皿型のものを使用) および長計量器製マイクロ示差熱・天秤TRDA<sub>1</sub>-L型 (試料容器は直径 10.4mm×高さ 4.25mmの皿型を使用した。赤外分析には島津製赤外分光器IR-27S型を用いた。またガス分析には島津製ガスクロマトグラフGC-1C型に熱分解付加装置PYR-1A型を付設して使用し, 電子スピン共鳴吸収は日本電子製JES-ME型を使用した。

## 3. 結果および考察

## 3-1 ミクロ示差熱分析および熱天秤

ポリブタジエンの酸化はまず酸素の吸着が起り, つづいて自動的に酸化が進行する<sup>4)</sup>と言われている。PB, CTPBのミクロに示差熱, 天秤の結果をFig. 1に示す。PBについては空気中では, 180°C付近と300

昭和46年4月2日受理

\* 九州工業大学工業化学科北九州市戸畑区仙水町

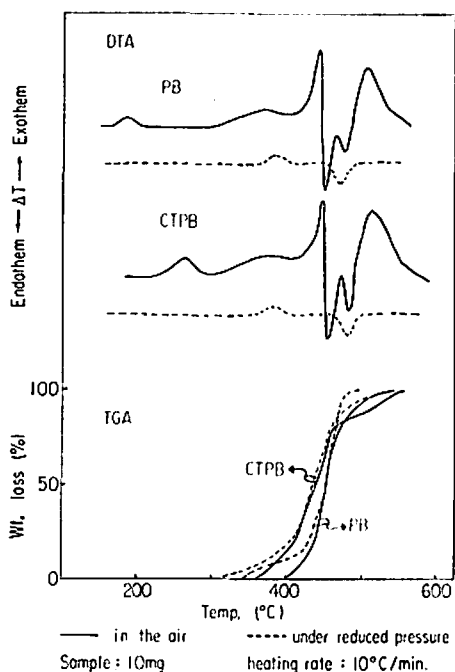


Fig. 1 DTA and TGA curves of PB and CTPB

°Cからの発熱反応が見られ、430°Cからは急激な重量減少を伴う発熱および吸熱反応が見られる。180°C付近の反応については熱天秤では重量増加は認められないが、後述する赤外分光分析 (Fig. 6) では120°Cからのカルボニル基の生成が認められることから、この温度付近から酸素の付加が始まり、180°C付近で頂点に達した後第一段反応が終了する。これは酸化皮膜の生成により、その後の酸素の吸収が抑制されるためだと考えられる。

第二段の酸化は第一段で生成した酸化皮膜がこの温度で分解または軟化することによってPB内部への酸素の拡散が起り酸化が進行するものと考えられる。続いて酸化物やPB主鎖の切断などによる分解および分解ガスの燃焼などが起り、その結果吸熱と発熱の入り混じった熱分解曲線が得られたものと考えられる。500°C以上では黒色で粉末炭素状の分解残渣の燃焼が見られた。

減圧下では(1 mmHg)では180°C付近の酸化による発熱は見られない。370°C付近からの発熱は重合による発熱やこの温度付近から重量減少も認められるのでその蒸発等による吸熱も起り、その相対的な差が発熱として徐々に現われているものと考えられる。続いて420°C付近から急激な重量減少を伴う反応に移り、これは空気中の場合と同様な分解反応および分解

生成物の蒸発等によるものと考えられる。

CTPBについては空気中における反応では、第一段の酸化反応がPBの180°Cに比べて遅く250°C付近に現われた。減圧下における反応では、示差熱ではPBとの相違はほとんど認められず重量減少がPBより少し早く始まる。

一方、Fig. 2に示すようにAPを混合すると、PBの

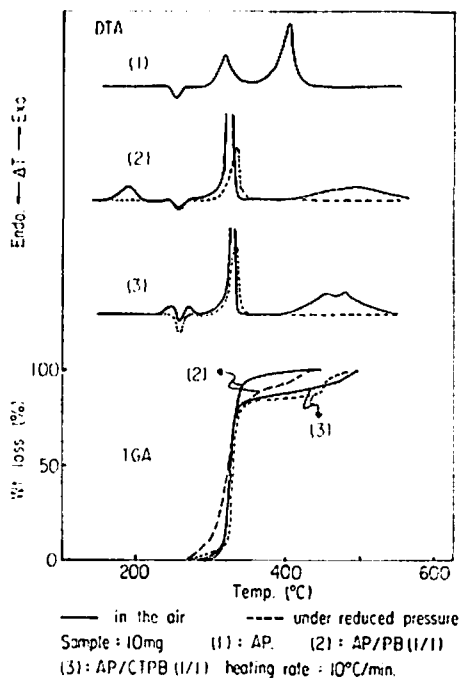


Fig. 2 DTA and TGA curves of AP and AP-polybutadiene mixtures

場合初期の酸化反応は変わらないが、300°Cからの酸化反応がAPの第一段分解反応と同時に起り、急激な酸化を受けて発火にいたる。CTPBの場合初期の酸化がAPの転移による吸熱と重なり、250°C付近に発熱ピークの中に吸熱ピークが現われたものと考えられる。主反応はPBの場合と同様にAPの第一段反応によって誘起されて発火するが、この際約15%程度の燃焼残渣が500°C前後でさらに空気中の酸素によって酸化される。

減圧下においては、PB、CTPBともに主反応は空気中の場合と同じであるが発熱量は小さい。またAPの量を変えてもFig. 3に示すように主反応はほとんど変わらず、AP量を増すと主反応における分解残渣が少なく、従がつて500°C付近の発熱ピークが小さくなった。

### 3-2 一定炉温における熱天秤

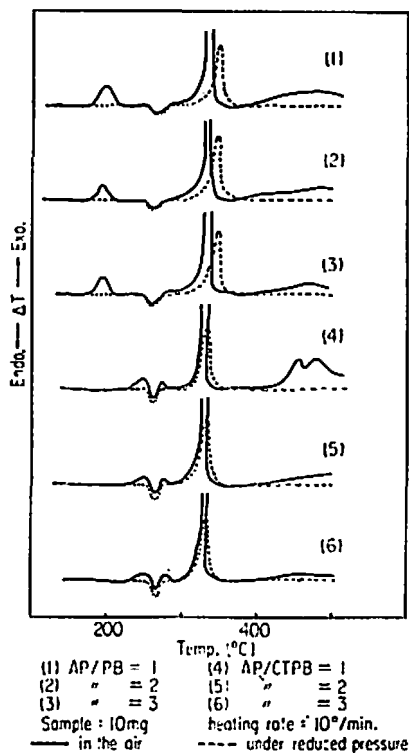


Fig. 3 DTA curves of AP-PB and AP-CTPB mixtures

試料 100mg を直径 8.2mm × 高さ 13.6mm の柱状石英容器に入れ、これを一定温度に保つた炉の中に入れ、空气中で重量減少を測定した。その結果を Fig. 4 に示す。

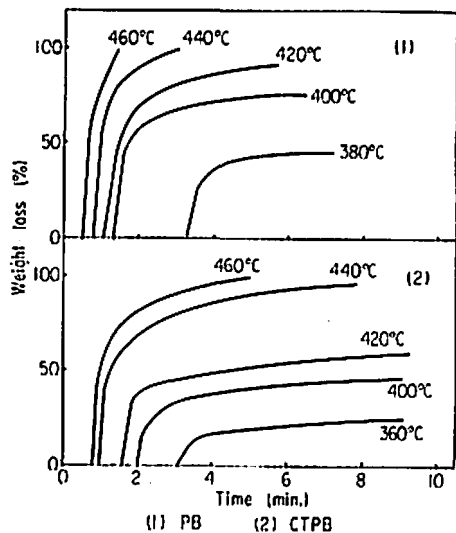


Fig. 4 Decomposition velocity of PB and CTPB at various temperatures

す。試料が加熱されて分解が開始されるまでの時間が誘導期として図に現われているが、PB、CTPBとも夫々の温度である時間後に急激な重量減少を行なう。その後は時間に対する重量減少は緩慢であり、分解量は温度に律せられPBはCTPBより分解し易いと思われる。

### 3-3 発火待ち時間

Krupp 法により空气中で発火待ち時間を測定し  $\log t \sim 1/T$  ( $t$ : 発火待ち時間,  $T$ : 発火温度) の直線関係から活性化エネルギーを求めこれを Fig. 5 に示した。測

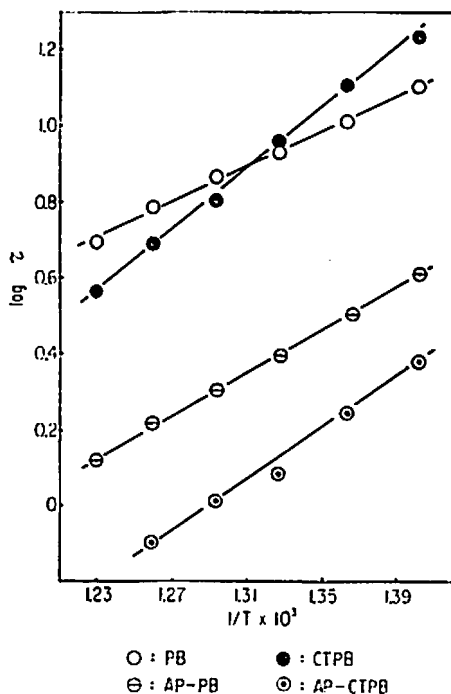


Fig. 5 Activation energy evaluated from Krupp Method

定装置は内径 4cm × 高さ 20cm の円筒石英管を用い、試料はPBの場合は約 5mg で、CTPBの場合は毛细管を使用して一滴(5~10mg)を滴下して行なつた。また測定温度領域は 420°C ~ 540°C の範囲で行なつた。

その結果 480°C ( $1/T = 1.328$ ) で二直線が交わり、480°C 以下ではPBが早く発火し、480°C 以上ではCTPBの方が早く発火した。また発火に要するエネルギーはそれぞれ 12.0kcal/mole (PB), 18.3kcal/mole (CTPB) であった。

またAPを混合すると 13.3kcal/mole (AP-PB), 16.0kcal/mole (AP-CTPB) でポリブタジエン単独の場合とほとんど差が認められず律速段階はPB等の被酸化反応にあるのであろうが、発火待ち時間はかな

り短くなつており、この点にAPの効果、すなわちAPの第一段分解によるPBおよびCTPBの酸化促進作用が認められるものと考えられる。なお、CTPBについては窒素中における分解に必要なEnergyとして、A.M. Varney氏等<sup>2)</sup>は28kcalを示していることから空気中の酸素、およびAP分解の酸素によるCTPBの発火促進がうかがえる。

### 3-4 赤外吸収スペクトル

未酸化ポリブタジエンの赤外吸収の掃風はBauman<sup>6)</sup>やBinder<sup>7)</sup>らによつて研究されているが、本報ではそのうち2925cm<sup>-1</sup>の>CH<sub>2</sub>伸縮、965cm<sup>-1</sup>のトランス-CH=CH-, 910cm<sup>-1</sup>の末端ビニル-CH=CH<sub>2</sub>等の吸収強度の変化を検討し、また酸化されると生成する3500cm<sup>-1</sup>のOH伸縮や1710cm<sup>-1</sup>のC=O伸縮についても吸収強度の測定を行なつた。測定方法はPB 50mgを10mlのテトラヒドロフランに溶かし、これを岩塩板上に塗布して溶媒を減圧下で除去し、容量約350mlの円筒ガラス容器内につるし昇温5°C/minで所定温度まで加熱し、徐冷後室温で測定した。その結果をFig. 6~Fig. 8に示す。

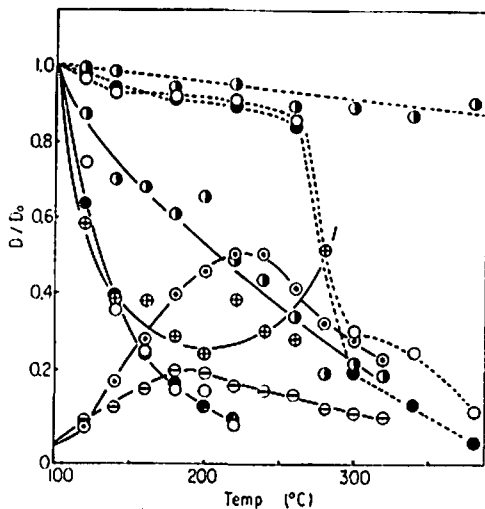


Fig. 6 Change of IR absorbance on heating of PB

PBは空気中においては100°Cより200°C付近まで二重結合が減少し、カルボニル基や水酸基が増加する

ことによりエステル、酸、ケトン、アルデヒド、アルコール、エーテル類が生成し、それにつれて965cm<sup>-1</sup>のトランス1.4および910cm<sup>-1</sup>の末端ビニル等の結合は減少して240°Cではほとんどなくなる。また220°C以上でカルボニル基、水酸基が減少するのは酸化によつて生じたこれらの酸化生成物が分解し、それに伴ない1610cm<sup>-1</sup>の二重結合が再び増加するものと思われる。

一方、減圧下(5mm Hg)ではトランス1.4、末端ビニルの二重結合部分は300°C付近で急激な減少を示すが、伸縮>CH<sub>2</sub>は380°Cまではほとんど減少が見られない。空気中においてもこの伸縮>CH<sub>2</sub>の減少は比較的ゆるやかで、酸化反応が酸素の二重結合への付加によつて生起されることが推定される。

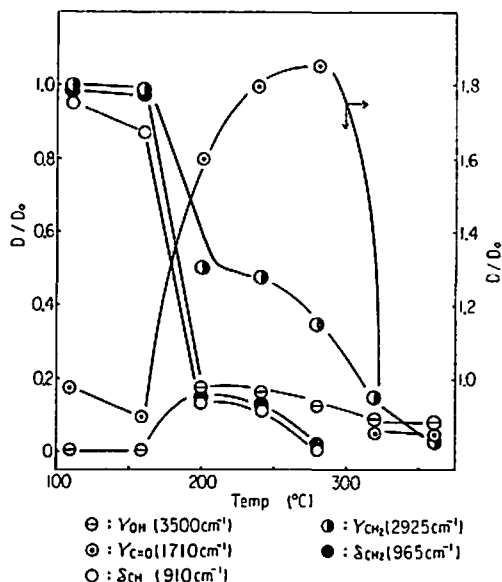


Fig. 7 Change of IR absorbance on heating of CTPB in the air

空気中におけるCTPBの場合、末端カルボキシル基の影響で加熱処理前からカルボニル基が認められるが、これを空気中で加熱することによりさらに増加する傾向が見られる。この増加および伸縮>CH<sub>2</sub>、トランス-1.4、末端ビニル基の減少がPBの場合に比べて50°C高温側にずれている。これは示差熱分析に見られた初期酸化反応の発熱ピークの高温へのずれとほぼ一致している。酸化生成物およびその分解はPBと同じ傾向を示した。

また減圧下におけるCTPBの場合、低温では脱カルボキシル化反応が主で、それに伴い二重結合の減少が

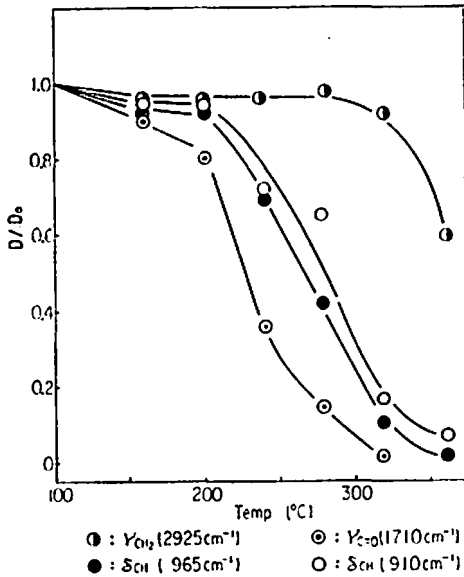


Fig. 8 Change of IR absorbance on heating of CTPB under reduced pressure

見られる。二重結合の減少はPBの場合とほとんど変わりなく、また空気中の方が早い。

### 3-5 ガスクロマトグラフィー

充填剤としてシリカゲルを用い二酸化炭素、メタン、エチレン、エタンの発生を調べた。他のガスの発生もあるが本報ではこの4種について、PB、CTPBの相

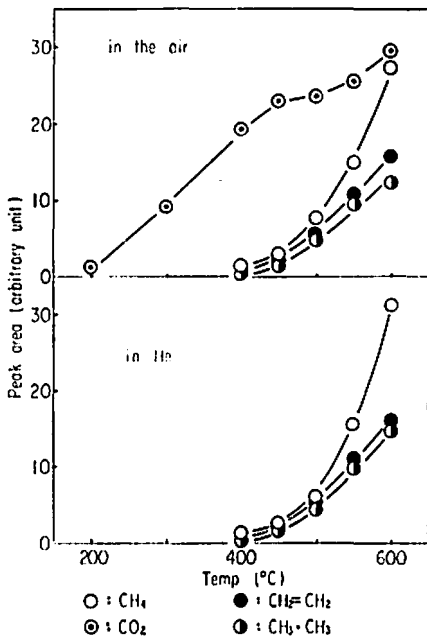


Fig. 9 Amounts of gaseous products on heating of PB

違を比較検討し Fig. 9 および Fig. 10 に示した。

PBの場合、低級炭化水素の発生状態は空気中の場合とヘリウム中の場合とではほとんど差は認められないが、空気中においてはこれらの炭化水素が発生するよりもかなり低い温度で二酸化炭素が発生した。

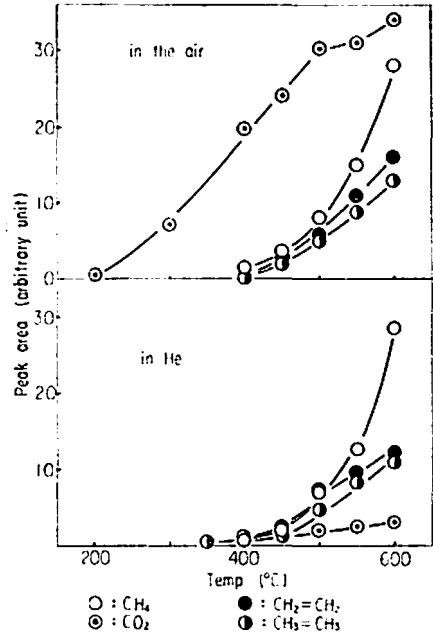


Fig. 10 Amounts of gaseous products on heating of CTPB

CTPBの場合、ヘリウム中でも二酸化炭素の発生が認められるが、これは前にも述べたように脱カルボキシル化反応によるものと思われる。このためか空気中においてもCTPBの方が、PBの場合よりも二酸化炭素の発生量が多い。

またAPを混合した場合を Fig. 11 に示す。これよりヘリウム中でも二酸化炭素が多量に発生しており、発生ガス量は二酸化炭素、エチレンについて言えば300°Cと350°Cで著しく異なり、350°C以上ではほとんど温度による相違は認められなかった。これは前述の示差熱分析で見られたように320°C付近で試料が発火燃焼することにより、雰囲気温度の影響が小さくなったからだと考えられる。なお、多量のメタンの発生も認められたが、この条件では一酸化炭素のピークとの分離が悪く省略した。

### 3-6 電子スピン共鳴吸収

炭化水素の初期酸化反応すなわち自動酸化反応は、ヒドロパーオキシド (ROOH) の生成に始まり、このヒドロパーオキシドの分解によって生成するオキシラジカル (RO·) やパーオキシラジカル (RO

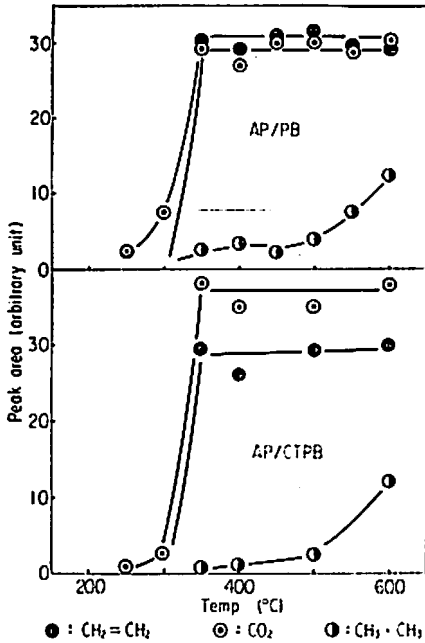
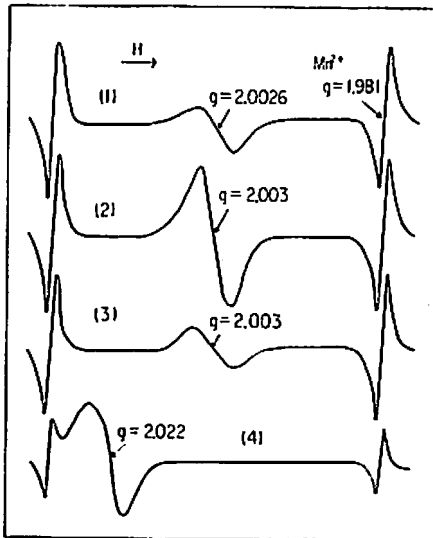


Fig. 11 Amounts of gaseous products on heating of AP-PB and AP-CTPB mixtures in He

O·) による水素引き抜き反応, 特に不飽和化合物はアリルラジカル (-CH<sub>2</sub>-CH=CH-CH<sub>2</sub>-) の生成などによって連鎖反応がつづき, 酸化の進行に伴ない安定な酸化生成物である酸, ケトン等の混合物となる。



- (1) 200°C (2) 290°C  
 (3) under reduced pressure at 410°C  
 (4) AP (320°C)

Fig. 12 ESR signals of heated PB and AP

ポリブタジエンの酸化におけるラジカルの生成を検討した報告<sup>9)・10)</sup>もあるが, 筆者らも PB, CTPB および AP 混合試料を加熱した際に生じるラジカルの同定, 定量を試みた。測定は Xバンドのマイクロ波を電磁波として用いその一次微分形を記録させた。試料は直接 ESR の石英製の試料管の中に入れ空气中, 減圧中 (数 mm Hg) とも 5°C/min で所定温度まで加熱した後, 常温まで徐冷して測定した。ラジカル量は Fig. 13 に示したように  $\Delta H^2 \times h$  に比例する<sup>11)</sup> のでその相対値を縦軸にとつた。

空气中においては, PB, CTPB とも Fig. 12 に示したように 200°C すぎより酸化によるパーオキシラジカルと言われる非対称スペクトルが現われ, それが徐々に変化して 300°C すぎよりポリエニル型ラジカル -CH-(CH=CH)<sub>n</sub>-CH<sub>2</sub>- とと言われる対称型のスペクトルに変る。また減圧下では 320°C 付近よりポリエニル型ラジカルが生成したが空气中に比較して量的には非常に少なかった。

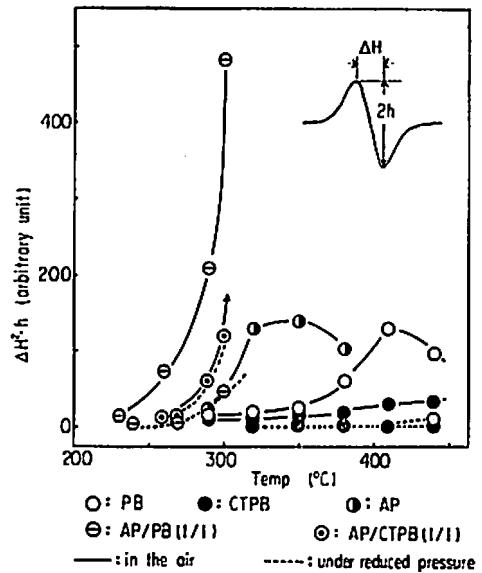


Fig. 13 Amounts of radicals ( $\Delta H^2 \cdot h$ )

AP の分解によって生じるラジカルは寿命が短いため常温での測定は不可能であつた。そこで加熱後, 試料をすぐ液体窒素の中に入れ液体窒素温度で測定し, Cl·ラジカルまたは ClO·や ClO<sub>2</sub>·ラジカルと思われるものが生成していることが確認された。

次に AP 混合系におけるラジカル量は同温度における, PB, CTPB 単独の場合に比べて数十倍ものラジカル発生が認められ, AP の熱挙動が反応を支配している。また空气中においては PB-AP 混合系の方がラ

ジカル量が多いのに対して、減圧下では CTPB-AP 混合系の方がラジカル量が多くなっている。これは一つには示差熱分析に見られたように、PBの空気中の酸素による初期酸化反応が CTPB の場合より低温で開始されるためであり、一つは PB が低温で固体であるのに対して CTPB が粘ちようではあるが、液体であることから AP との接触状態の違い等が影響しているものと考えられる。

#### 4. 結 論

PB, CTPB 単独の熱反応性は空気中では初期酸化が CTPB の方が少し高温で起こるが主反応に差異はなく、また減圧下においても両者に相違はない。その酸化機構は 200°C よりパーオキシラジカルおよびポリエニル型ラジカルの生成、酸化に伴う酸、ケトン、エステル等の生成が考えられる。高温ではさらに酸化が進むと同時にポリブタジエン主鎖の切断などの分解反応が起こり、一酸化炭素、二酸化炭素や低級炭化水素の発生にいたる。

AP-ポリブタジエン混合系では、空気中においてはポリブタジエン単独の場合と同様に初期酸化反応によるラジカルの生成に始まり、続いて酸化剤であるところの AP の分解により生成する酸素および  $\text{ClO}\cdot$  等のラジカルがポリブタジエンに作用してラジカル発生を早める。そして両者のラジカルが相互作用をしてラジカル反応を生起してつづいて生長し、それが燃焼過程

へと移行するがこの際、空気中においては燃焼に酸素が関与するものと考えられる。

#### 文 献

- 1) 例えば岸和男, 山崎養六 工業火薬協会誌 30, 131 (1969)
- 2) 長田英世, 垣野内成光 *ibid.*, 26, 200 (1965)
- 3) Phillips Petroleum Company Method CN-61R Reissued March 7, (1962)
- 4) R.G. Bauman & S.H. Maron, *J. polymer. Sci* 22, 1 (1956)
- 5) A. M. Varney & W. C. Strahle, *Comb. and Flame* 16, 1 (1971)
- 6) R.G. Bauman & S.H. Maron, *J. Polymer. Sci* 22, 207 (1956)
- 7) J.L. Binder *ibid.* Ptal, 47-58 (1963)
- 8) L. I. Avramenko & R. V. Kolesnikova *Akad. Nauk. S.S.S.R. Otdel, khim, Nauk* 7-17 (1955)
- 9) H. Yoshida & B. Ranby (Roy. Inst. Technol. Stockholm) *J. polymer. Sci, Part C No. 16* (pt, 3) 1333-43 (1967)
- 10) E. H. Farmer, *Ind. and Eng. Chem.* 39, 174 (1947)
- 11) 日本化学会編, 実験化学講座 続13 電子スピン共鳴吸収 p. 243

---

## Thermal Reactivity of Polybutadiene

by Y. Hara, K. Kobayashi and H. Osada

The thermal reactivity of polybutadiene (PB) and carboxyl terminated polybutadiene (CTPB) was studied by differential thermal analysis, thermogravimetric analysis, ESR and IR spectroscopy. The reactivity of mixtures of ammoniumperchlorate (AP) with PB or CTPB was investigated by same method.

The main reaction of CTPB and PB has no difference both in the air and under the reduced pressure, though the initial oxidation of CTPB occurs in the higher temperature than PB in the air.

In the Process of the oxidation of PB and CTPB, the peroxy radical appears at first, then oxidation products such as acids, ketones, esters and conjugated radical etc. are formed.

In the case of AP-PB and AP-CTPB, the oxidation of PB and CTPB takes place with the decomposition of AP. It is considered that  $\text{ClO}\cdot$ ,  $\text{ClO}_2\cdot$  radicals and oxygen formed from AP promote the oxidation of PB and CTPB.

(Department of Industrial Chemistry, Kyushu Institute of Technology, Sensui, Tobata, Kitakyushu, Japan)