

ニトラミン／HTPB コンポジット推進薬の
硬化機構の研究（第2報）

長谷川邦夫*, 滝塚道則*, 福田孝明*, 久保田浪之介**

本報告は、ニトラミン系コンポジット推進薬の製造性と物性^{1) 2) 3)}を改良するために行なったいくつかの実験に関するものであり、次のような結果を得た。(1)トリエタノールアミン (TEA) を、ニトラミン系コンポジット推進薬に添加すると、製造性は極端に悪くなるが、物性は著しく改良される。(2)末端無水マレイン化ポリブタジエン (MPB)はニトラミン系コンポジット推進薬及びAP系コンポジット推進薬の製造性を著しく改良する。(3)MPBとTEAをニトラミン系コンポジット推進薬に添加すると、製造性及び物性が共に改良される。(4)TEAをバインダー組成に添加することにより、バインダー物性が改良される。(5)TEAをバインダー組成に添加すると、RDX系コンポジット推進薬の物性は著しく改良されるが、AP系、ガラスビーズ (G. B.) 系はあまり改良されない。

1. 緒言

末端水酸基ポリブタジエン (HTPB)は、そのすぐれた物理的特性により、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開発されている。その一環として低温あるいは高温の環境条件下において、一定基準以上の物性値を保持させるためにHTPBバインダー組成が検討されている。

酸化剤がAPである場合 1,2 トリス〔2-メチルアジリジニル〕ホスフィンオキシド (MAPO)等のイミン類をボンディングエージェント (BA)として推進薬に添加すると、物性等を改善することが知られている。

また、最近、推進薬酸化剤としてニトラミン類が種々の理由により注目をあびている。1番目として、高比推力化を得るため、従来のHTPB/AP/Al系推進薬中のAPの一部をニトラミン系酸化剤に置きかえる方法⁴⁾ 2番目として、無煙及び低燃焼温度を目的としてHTPB/ニトラミン系推進薬のように、酸化剤の全てにニトラミンを使用する方法等⁵⁾がある。

しかし、酸化剤がニトラミン系である場合、上記MAPOを推進薬に添加すると、かえって物性が悪くなることは、前報で報告した⁶⁾。

ニトラミン系コンポジット推進薬の燃焼性能上の利点のため、その利用価値については種々報告されているが、物性の改良剤については、未だ報告されていない。

本研究は、ニトラミン系コンポジット推進薬に有効な物性改良剤について検討したもので、その結果および作用機構についての考察を報告する。

2. 実験

RDX系コンポジット推進薬の物性の向上、特に、強度を上げ、且伸び率を上げることを目的として、IPDI添加量、ウレタン硬化触媒添加および架橋剤添加が推進薬物性に及ぼす影響を検討した。そのためRDX系コンポジット推進薬を混和し、60℃で7日間キュアし、20℃引張特性（弾性率、強度、伸び率）を測定した。

次にRDX系コンポジット推進薬の製造性、特に混和終了時のスラリー流動性を改善するため、界面活性剤および極性基含有ポリブタジエン添加が混和終了時スラリー流動性へ及ぼす影響を検討した。

スラリーの流動性は、チキソトロピーの効果もあり、見掛け粘度だけでは評価できず、目視により判断した。

更に、前記の実験で得られた物性改良剤TEAとスラリー流動性改良剤MPBの両方を添加し、双方の特性が消失しないかどうかを検討した。

更に、作用機構解明のため、次の項目を検討した。

- (1) 20℃でのバインダー成分間の相溶性。
- (2) RDXおよびRDX-TEAのIRスペクトル (KBr法) 測定によるRDX-TEA相互作用。
- (3) RDX, APおよびガラスビーズ (G. B.) 充填剤の物性への影響、さらに、TEA有無での物性へ

昭和56年10月9日受理

*日本油脂㈱ 武豊工場 化学研究所
〒470-23 愛知県知多郡武豊町字西門82
TEL 05697-2-1221

**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
TEL 0425-24-2411

Table 1 Propellant compositions

Exp. No.	1	2	3	4	5	6	7	8
Binder	100 (1.0eq)							
HTPB-3	10							
DOA (phr)								
IPDI (eq)	1.0	1.1	1.2	1.2	1.0	1.0*	1.0*	1.0*
Additives (phr)	—	—	—	DBTDL 0.02	Triethyl amine 2.0	TEA 2.0	TMP 2.0	TG-300 4.1
Propellant (%)								
HTPB BDR	20							
RDX (C)	56							
RDX (F)	24							

○ HTPB-3: poly bd R-45M with AO-2246 1 phr.

○ RDX (C): $D_m = 150\mu$, RDX (F): $D_m = 5\mu$.

○ 1.0* eq show adjustment of IPDI content according to hydroxyl group content.

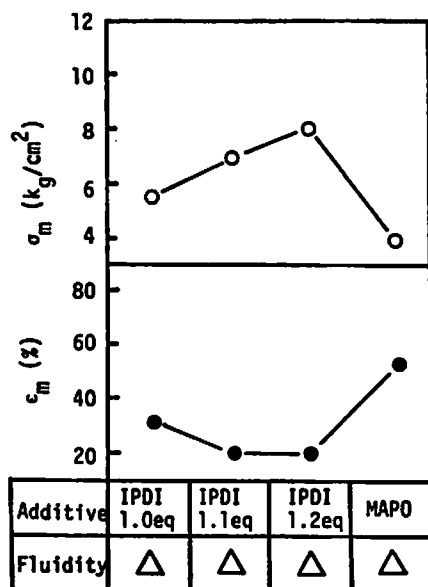


Fig. 1 Dependence of IPDI on mechanical properties of composite propellants.

への影響。

(4) 60℃における RDX, AP および G.B. と TEA との反応性の追跡

3. 結果

3.1 IPDI 添加量の物性

IPDI の最適添加量を求めるために、Table 1, Exp. No. 1~3 に示す如く IPDI 添加量を HTPB の末端水

酸基に対して 1eq から 1.2eq まで変化させ推進薬の物性への影響を検討した。20℃引張試験の結果を Fig. 1 に示す。縦軸の σ_m は最高強度を示し、 ϵ_m は最高強度における伸び率を示している。

第 1 報に示した様に、RDX 系は AP 系コンポジット推進薬と比較して、同一バインダー組成で強度が下がる傾向がある。本実験では IPDI が RDX 粉体により消費されていることが予測されるので、IPDI の添加量を増加して物性への影響を検討した。

それらの結果は Fig. 1 に示すように、IPDI の添加量を増加することにより強度は上がる。しかし、伸び率は低下し、要求性能にはほど遠く、IPDI 添加量の最適値を見出すだけでは不十分である。さらに、スラリー流動性は、IPDI の添加量によってあまり変化しない。スラリー流動性の評価は、種々の鉤型に注型するために充分な流動性をもつものを○印、少し悪い場合△印、全く流れない場合×印で示した。

3.2 ウレタン硬化触媒と物性

推進薬物性に及ぼすウレタン硬化触媒の効果を求めるために Table 1, Exp. No. 4, 5 に示す組成の推進薬を製造し 20℃引張試験による物性を測定した。

本実験では、RDX 系コンポジット推進薬の強度が低いのは、ウレタン反応の完結性が悪いのではないかと考えて、ウレタン反応に対する正触媒である、ジブチルチンジラウリレート (DBTDL)、トリエチルアミンを添加した。

その結果を Fig. 2 に示すが、DBTDL は推進薬の強度を上げるが伸び率を低下させ、推進薬の要求に対し

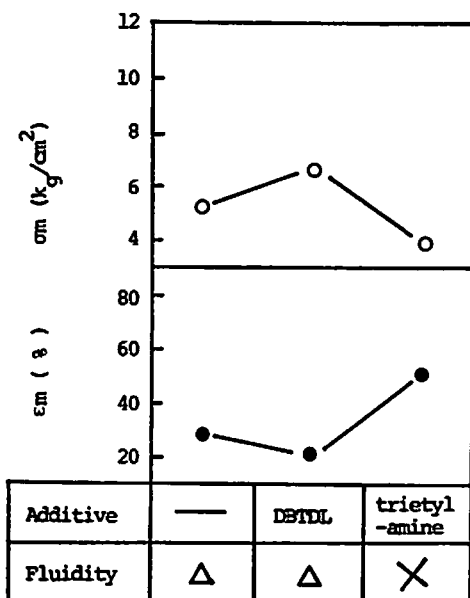


Fig.2 Dependence of curing catalysts on mechanical properties of composite propellants.

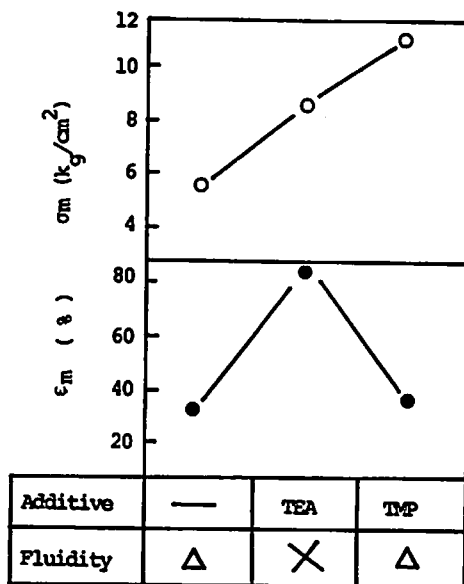


Fig.3 Dependence of three functional-hydroxyl compounds on mechanical properties of composite propellants.

ては不充分である。しかし、トリエチルアミンの場合は、無添加の場合より強度が低下している。スラリー流動性は、トリエチルアミンを添加することにより著しく低下している。

3.3 3 官能水酸基をもつ添加剤と物性

推進薬物性に及ぼす3官能水酸基をもつ添加剤の効果を求めるために Table 1, Exp. No. 6~8に示す組成の推進薬を製造し、20℃引張試験による物性を測定した。本実験では、3官能水酸基をもつものを添加し、

さらに、その水酸基に応じて IPDI 量を補正した。3官能水酸基をもつものの添加量は、IPDI 補正量が一致するように調整した。

その結果を Fig.3に示す。分子量 300 のポリエーテルトリオール (TG-300) の場合は、推進薬が発泡し、引張試験が行えなかった。トリメチロールプロパン (TMP)、トリエタノールアミン (TEA)の場合は、強度及び伸び率とも改善されたが、その中で、TEAの改善効果が大きく $\sigma_m \approx 8 \text{ kg/cm}^2$, $\epsilon_m \approx 80\%$ で

Table 2 Propellant compositions

Exp. No.	1	9	10	11	12
Binder					
HTPB-3	100 (1.0eq)				
DOA (phr)	10				
IPDI (eq)	1.0				
Additives(phr)	—	HTBN-17 2.0	HTBN-10 2.0	HTBS-20 2.0	MPB 2.0
Propellant (%)					
HTPB BDR	20				
RDX (C)	56				
RDX (F)	24				

HTBN-17, -10: Bound Acrylonitril 17% and 10%

HTBS-20 : Bound Styrene 20%

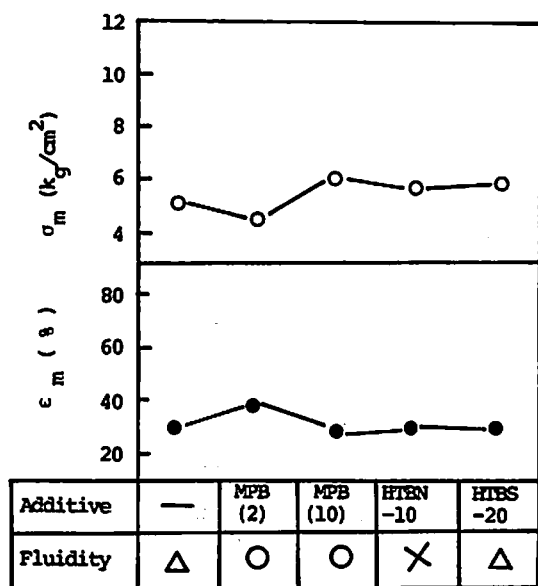


Fig.4 Dependence of polybutadiene with functional groups on mechanical properties of composite propellants.

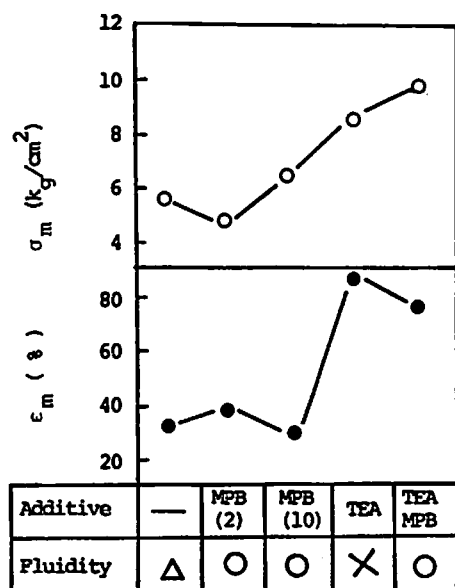


Fig.5 Dependence of processability modifiers on mechanical properties of composite propellants.

Table 3 Propellant compositions

Exp. No.	1	12	13	6	14
Binder	100 (1.0eq)				
HTPB-3	10				
DOA (phr)					
IPDI (eq)	1.0	1.0	1.0	1.0*	1.0*
Additives(phr)	—	MPB (2.0)	MPB (10)	TEA (2.0)	TEA (2.0) MPB (2.0)
Propellant (%)					
HTPB BDR	20				
RDX (C)	56				
RDX (F)	24				

あった。スラリー流動性はTEAを添加した場合に著しく低下するが、他の2種の場合は、無添加とあまり差はなかった。

3.4 界面活性剤とスラリー流動性

スラリーの流動性を改善するため界面活性剤を添加した。ポリオキシエチレンソルビタンモノラウレート(ノニオン-LT)、グリシジルメタクリレート(プレナー-G)、ポリオキシエチレンモノステアレート(ノニオン-S)を、2phr添加すると、無添加のものより

見掛け粘度は低い流動性はわずかに低下する。

3.5 極性基含有ポリブタジエン添加剤とスラリー流動性

スラリー流動性を改良させるため、末端水酸基ブタジエン-スチレン共重合体(HTBS-20)、末端水酸基ブタジエン-アクリロニトリル共重合体(HTBN-10又は17)、末端無水マレイン化ポリブタジエン(MPB)を添加した。その組成をTable 2に示す。スラリー流動性はHTBNの場合は悪くなり×印、HTBSの場合は変化

Table 4 Solubility between binder compositions

A \ B	MAPO	TEA	MPB	IPDI	DOA	NFPB	HTPB
HTPB	△ △	△ △	○ ○	○ ○	○ ○	○ ○	
NFPB	△ △	× ×	○ ○	○ ○	○ ○		
DOA	○ ○	× ×	○ ○	○ ○			
IPDI	○ ○	× ×	○ ○				
MPB	○ ○	× ×					
TEA	○ ○						
MAPO							

left : A/B=15/15 (g/g)

right : A/B=25/5 (g/g)

○ : good solubility △ : partial solubility

× : bad solubility

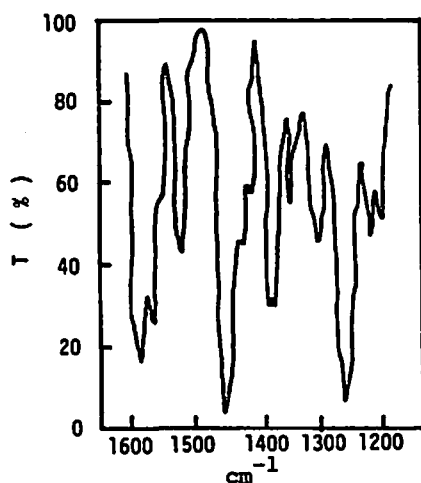


Fig. 6 IR spectrum of RDX

せず△印, MPB の場合は改善され, ○印となった。20℃引張試験結果とスラリー流動性についてはFig. 4に示す。

3.6 TEA と MPB 両方添加系と物性

検討した組成を Table 3に示す。結果については Fig. 5に示す。それぞれの添加剤は物性及び流動性を改良するものであり, 両方添加することにより物性と流動性を共に改善することができる。特に TEA は添加することにより著しく低下したスラリー流動性は, MPB を添加することにより物性改良効果を保持したままスラリー流動性を上昇できることがわかった。

3.7 バインダー成分間の相溶性

この試験は, バインダー成分間の相溶性を検討したもので, Table 4にその結果を示す。HTPB, DOA, IPDI の相互間にはすべて相溶性がある。TEA は HTPB と部分溶解するが, 他の成分とは相溶性を示さず, 本質的に, TEA はバインダー成分中に存在し難いものであることを示している, また MPB は濃緑色

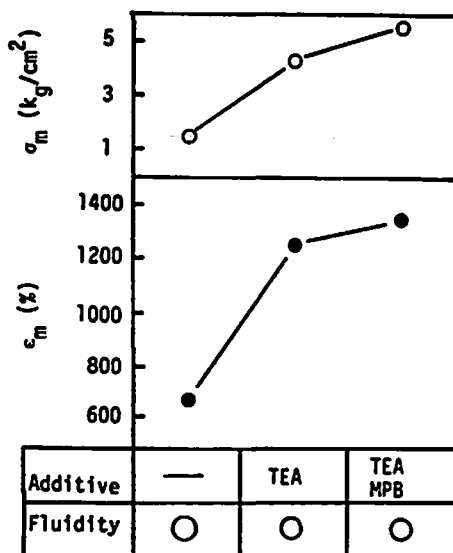


Fig.7 Binder properties with and without TEA

の液体であるが, IPDI, MAPO 等と混合すると茶褐色透明となり, 何らかの相互作用があるものと考えられる。さらに, MPBをTEAと混合すると濁った粘稠液となる。

3.8 RDX 及び RDX-TEA の赤外線吸収スペクトル

RDX は活性基としてニトロ基と, 活性メチレン基をもっている。従って TEA の物性改良因子として RDX と TEA の相互作用が考えられるかどうかを確認するために赤外スペクトルを利用した。RDX 単体の赤外吸収スペクトルを Fig. 6に示す。特に RDX のニトロ基の吸収 ($1630 \sim 1550 \text{ cm}^{-1}$: N-O非対称伸縮振動, $1300 \sim 1250 \text{ cm}^{-1}$: N-O対称伸縮振動) に注目したが, TEA の添加前後で, 吸収波長, 吸収強度は変化しなかった。また 3100 cm^{-1} のメチレン基非対

Table 5 Propellant compositions

Exp. No.	1	6	15	16	17	18
Binder	100 (1.0eq) 10					
HTPB-3 DOA (phr)						
IPDI (eq)	1.0	1.0*	1.0	1.0*	1.0	1.0*
TEA (phr)	—	2.0	—	2.0	—	2.0
Propellant (%)	20		20		20	
HTPB BDR	80 (RDX)		80 (AP)		80 (G. B.)	
Filler						

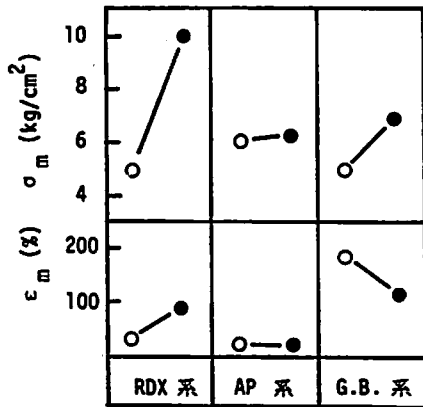


Fig. 8 Propellant properties with and without TEA

(● : with TEA, ○ : without TEA)

称伸縮振動についても変化が認められなかった。

3.9 TEA 添加剤系における充填剤(RDX, AP, G. B.) と物性の関係

この試験は、RDX 系コンポジット推進薬の物性改善効果が、バインダーに起因しているのか、充填剤である RDX に起因しているのかを吟味するために行なった。それぞれの組成を Table 5 に示す。バインダー物性については Fig. 7 に示す。充填剤の添加したものの物性は Fig. 8 に示す。Fig. 7 に示される様に、TEA を添加することにより強度及び伸び率も上がっており、バインダーの物性が改善されていることを示している。Fig. 8 に示される様に、RDX 系に TEA を添加すると強度及び伸び率は大幅に改良されるが、AP 系に TEA を添加しても強度及び伸び率はあまり改善されない。G. B. 系では TEA を添加すると、逆に伸び率が低下する傾向である。物性の改良割合をグラフ化したものを Fig. 10 に示す。

3.10 RDX, AP, G. B. と TEA との反応

TEA をベンゼンに希釈し、その中に RDX, AP, G.

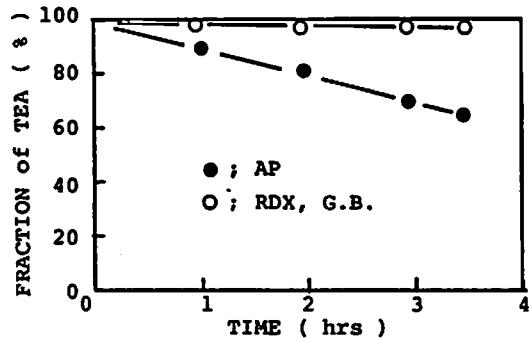


Fig. 9 Reaction of TEA with RDX, AP and G. B.

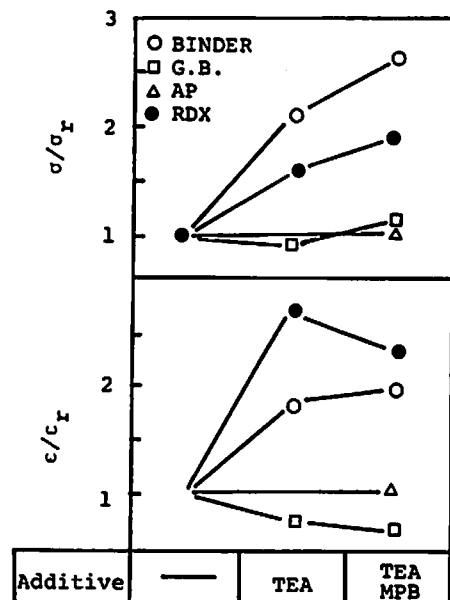


Fig. 10 Effects of TEA and MPB on mechanical properties of composite propellants

B. を混ぜ60℃にセットする。その後、時々サンプリングを行い、化学分析により TEA の活性窒素を測定し

た。その結果を Fig. 9 に示す。TEA は AP と反応するが、RDX, G. B. とは反応しないことが明らかとなった。

4. 考 察

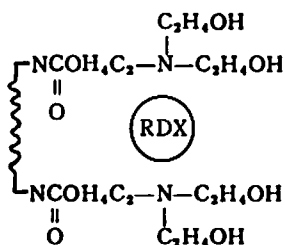
4.1 3 官能水酸基をもつ添加剤と物性

3 官能水酸基をもつものを添加し、さらに IPDI 量を補正することによりバインダーのはしかけ密度は上がるはずである。その結果確かに強度は上がるが、一般に伸び率は下がる傾向になる。TMP 添加の場合はその傾向があるが、TEA 添加の場合は、強度も伸び率も上がった。TEA の物性改善効果の要因として考えられるのは、1 番目として、3 官能水酸基によるはしかけ密度増加効果、2 番目として、TEA の 3 級窒素と RDX との相互作用である。

RDX と TEA の相互作用については、赤外線吸収スペクトルで検出出来なかったが、トリエチルアミン添加推進薬のスラリー流動性が極端に低下すること、種々の充填剤 (RDX, AP, G. B.) 含有推進薬の物性が TEA の有無で異なること、及びバインダ成分間の相溶性試験により TEA はバインダー中に存在し難い成分であることより、TEA が充填剤の界面で作用していると考えられる。

RDX, AP, G. B. と TEA の反応性より、TEA は、AP とは反応するが、RDX, G. B. とは反応しないこと、TEA はバインダー自体の物性を改良するのに有効であることより、TEA は充填剤の界面で作用するが、バインダーの物性改善に悪影響を及ぼす効果がないことが必要条件である。

従って、以上の考察により、次の模式図の如く、RDX の周囲に移行した TEA の末端水酸基が、イソシアネートと反応することにより、RDX の周囲のはしかけ密度が高くなり、バインダーと RDX の間の緩衝剂的役割を果たしているものと考えられる。



4.2 種々の添加剤とスラリー流動性

ポリブタジエンにアクリロニトリル基の付いたものを添加するとスラリー流動性は著しく低下するが、スチレン基の付いたものの場合、あまり変化しない。しかし末端無水マレイン化ポリブタジエンを添加した場合は、スラリー流動性が改善される。この様に、官能基の種類によりスラリー流動性を大きく変化させる。

添加剤の種類と充填剤との相互作用、及びスラリー流動性との関係を、さらに詳細に検討すれば原因がつかめるものと思われる。

5. 結 論

以上の実験結果より、次の事が導かれた。

- (1) ニトラミン系コンボジット推進薬に TEA を添加すると、スラリー流動性は悪くなるが、物性（引張強度及び伸び率）は著しく改善される。
- (2) ニトラミン系コンボジット推進薬に MPB を添加すると、物性は改善されないが、スラリー流動性は改善される。
- (3) ニトラミン系コンボジット推進薬に TEA と MPB を添加することにより、スラリー流動性と物性が共に改善される。

又、物性改善効果の作用機構については、未知の部分もあるが、TEA は RDX とバインダーの界面で作用し、さらに、充填剤との相互作用については、バインダーの物性改善に悪影響を及ぼす作用がないことが必要である。スラリー流動性の作用機構については、今後さらに検討が必要と考えられる。

文 献

- 1) Russell Reed, Jr., U. S. Patent, 4,092,383 (1978).
- 2) Richard E. Hoffman, U. S. Patent, 4,043,850 (1977)
- 3) Henry C. Dehm, U. S. Patent, 4,038,115 (1977).
- 4) N. Kubota, M. Takizuka, T. Fukuda, AIAA/SAE/ASME 17th Joint Propulsion Conference, AIAA Paper No. 81-1582 (1981).
- 5) E. S. Sutton, C. W. Vriesen, AIAA/SAE/ASME 15th Joint Propulsion Conference, AIAA Paper No. 79-1325 (1979).
- 6) 長谷川邦夫, 滝塚道則, 福田孝明, 久保田浪之介, 工業火薬, 41, 262 (1980).
- 7) 長谷川邦夫, 滝塚道則, 特願, 昭55-139348.

Curing Mechanism of Nitramine/HTPB Composite Propellants (Part 2)

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

It has been reported that MAPO is a good bonding agent for AP containing propellants, but is not for RDX containing propellants.

In this paper the process and the results for searching the good bonding agents and good processability modifiers for HTPB/Nitramine composite propellants have been described.

The following conclusions were obtained.

- (1) For nitramine composite propellants, triethanolamine (TEA) is a good mechanical property modifier, but makes worse the processability.
- (2) For nitramine composite propellants, maleic anhydride-terminated polybutadiene (MPB) is a good processability modifier.
- (3) Improved mechanical properties and good processability are obtained by adding TEA and MPB in nitramine composite propellants.

(* Chemicals & Explosives Laboratory 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.)