

Fig. 1 Relation between Surface Free Energy and Content of HX-752, MAPO and MT-4

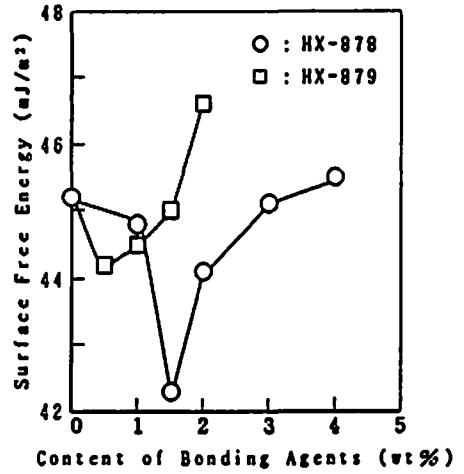


Fig. 2 Relation between Surface Free Energy and Content of HX-878 and HX-879

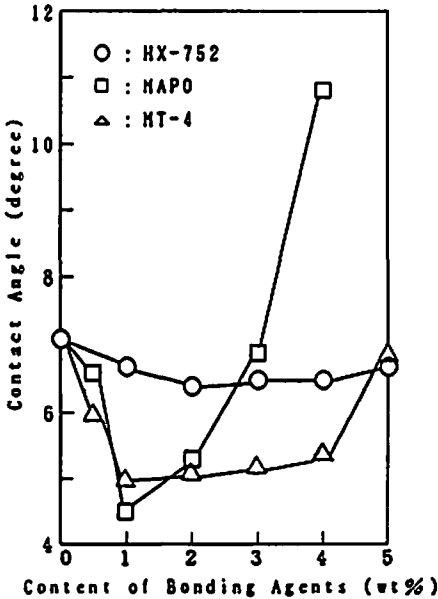


Fig. 3 Relation between Contact Angle and Content of HX-752, MAPO and MT-4

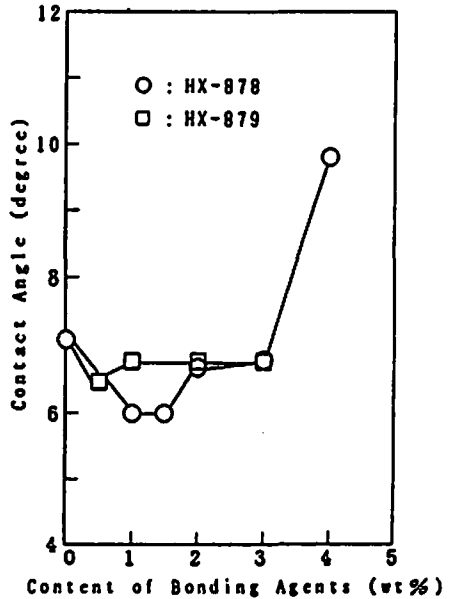


Fig. 4 Relation between Contact Angle and Content of HX-878 and HX-879

25°Cでのバインダ・プレポリマ/AP単結晶間の接触角を接触角測定器(エルマ光学)を用いて測定しボンディング剤の影響を調べた。測定は試料混合後80, 110, 140分間後の計3回, 8点ずつ行ない平均値をとった。結果をFig. 3, 4に示す。表面自由エネルギー同様, 最小値を示す添加量は接着強度で最大値を示す添加量²⁾に一致する。

2.4 FTIRによる観察

ボンディング剤をそれぞれAPの粉末上に滴下し60°Cで48時間加熱したもの(HX-752, MAPO, MT-4は固化する)をKBrの粉末中に混入(HX-752, MAPO,

MT-4は粉碎した後に), 加圧しペレットにしたものを試料とした。FTIR(DIGILAB FTS-15)を用いて透過法で観察したところ, Table 1に示すような変化がHX-752, HX-878, HX-879で見られた。なお, 分解能は 4 cm^{-1} , 積算回数は50回で, 試料室内は水蒸気の影響をさけるために常に窒素ガスでパージした。

3. 考察

3.1 表面自由エネルギーおよび接触角

そもそも, ある液体が固体表面をよくぬらすかぬらさないかは, その固体によく接着するかしないかの第一の重要な分岐点になる。もちろんぬれの問題は最終

Table 1 Shift of Wavenumber

Bonding Agent	Wavenumber (cm ⁻¹)	Assignment
HX-752	1680→1647	C=O Stretching
HX-878	≒3300→≒3400	NH Stretching+OH Stretching
HX-879	3300→≒3450	NH Stretching

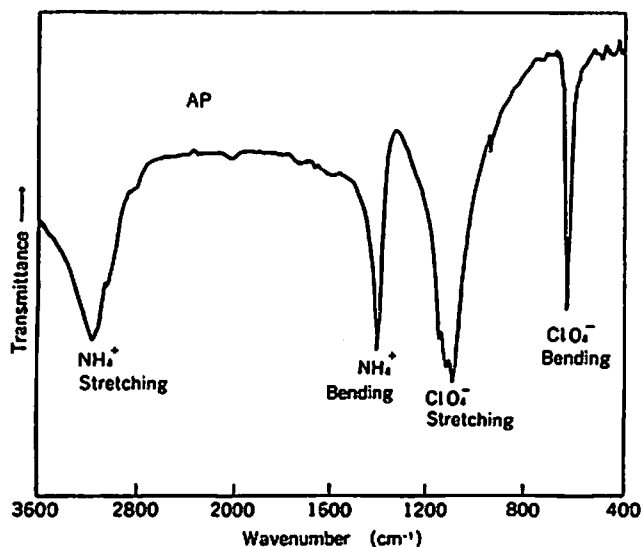


Fig. 5 Infrared Spectrum of AP

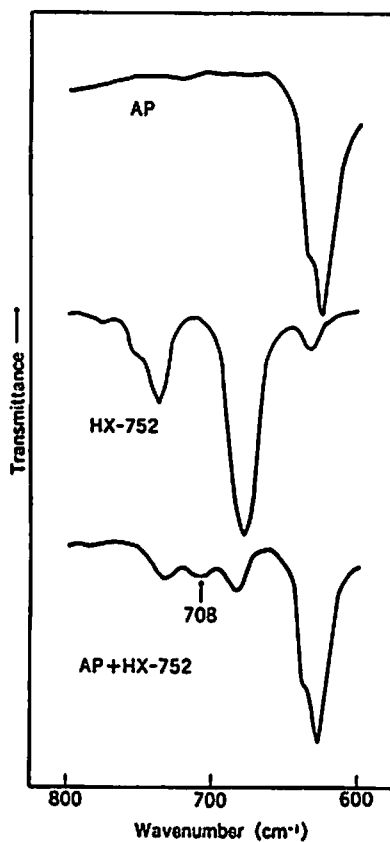


Fig. 7 Infrared Spectra of AP, HX-752 and AP+HX-752 (800~600cm⁻¹)

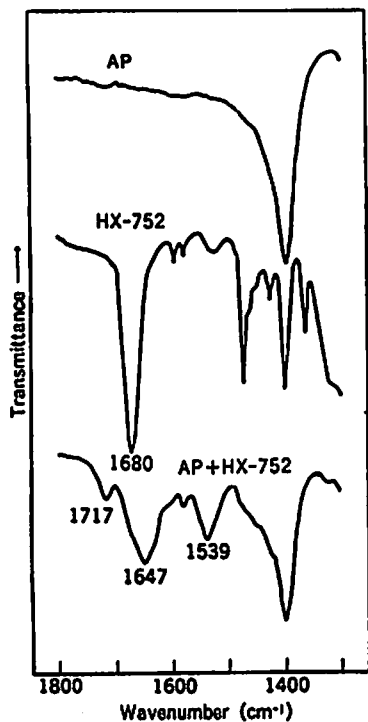


Fig. 6 Infrared Spectra of AP, HX-752 (1800~1300cm⁻¹)

的な接着強度から言えば必要条件の一つにすぎないわけで、ぬれを改善したからといって接着強度が増すとは必ずしも言えない⁶⁾。しかし多くの場合、ぬれの度合いと接着強度は並列関係になり、今回対象としている系でも表面自由エネルギーおよび接触角の測定結果からまさにそのケースであることがわかる。従って、マクロな言い方をすれば、適量のボンディング剤を添加することによりバインダ・プレポリマの表面自由エネルギーは下がり、APとの間のぬれが改善され（接触角が小さくなる）、接着強度が増す、と言えよう。

3.2 AP/ボンディング剤間の相互作用

現在のところ、凝縮相間の界面の状態を *in situ* 測定する方法はない。表面の解析には威力を発揮する

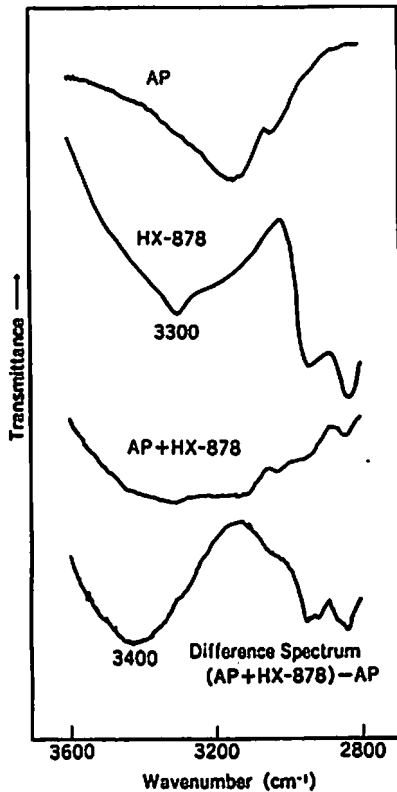


Fig. 8 Infrared Spectra of AP, HX-878 and AP+HX-878 and the difference spectrum

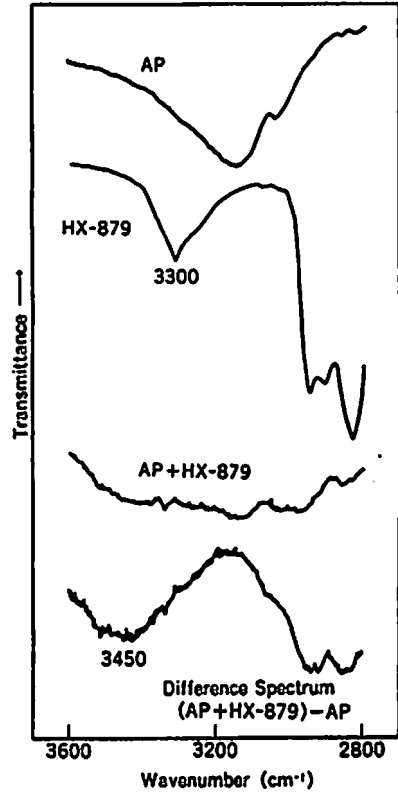


Fig. 9 Infrared Spectra of AP, HX-879 and AP+HX-879 and the difference spectrum

ESCA, オージェ等もその優れた深さ方向の分解能に比べ、横方向の分解能ははるかに劣るため、界面分析には適さない。そこで接着機構の解析に、本来ならバルクの解析にもちいられる FTIR をその高感度を生かして利用するケースが最近出始めている^{7)~19)}。すなわち、バルクの情報に混じって入ってくる微小な界面の情報に FTIR の高感度を生かして拾い出そうというものである。

本報もその主旨で実験を行っており、以下に述べるように HX-752, HX-878, HX-879 について接着機構に関する知見を得ている。

3.2.1 HX-752/AP

Fig. 5 に AP のスペクトルを、Fig. 6, 7 に AP, HX-752 および AP+HX-752 の $1800\sim 1300\text{cm}^{-1}$, $800\sim 600\text{cm}^{-1}$ の代表的なスペクトルを示す。Fig. 6 から $\text{C}=\text{O}$ の伸縮振動の吸収が Table 1 に示すようにシフトしているのがわかる。これは $\text{C}=\text{O}/\text{NH}_4^+$ 間に $\text{O}\cdots\text{H}$ -タイプの水素結合が存在することを意味している。また、Fig. 6 から 1717cm^{-1} , 1539cm^{-1} に、Fig. 7 から 708cm^{-1} に新しい吸収が見られるが、これらはすべて、界面での AP 分子からのプロトン移動によるものである

と考えられる。まず 1539cm^{-1} での吸収は第 2 アミド ($-\text{CO}-\text{NHR}-$) の $\text{N}-\text{H}$ の変革振動に $\text{C}-\text{N}$ の伸縮振動が混合したもので、これは AP 分子からのプロトン移動によってイミンリングが開環し HX-752 がホモポリマ化したことを裏づけている。次に 708cm^{-1} であるがこれは加熱によりベンゼン環とカルボニル基を結ぶ $\text{C}-\text{C}$ 単結合が 1 つ切れ、単置換のものができていることを意味している。この切れた $\text{C}=\text{O}$ が AP 分子のプロトンと結合しアルデヒドとなり 1717cm^{-1} の吸収を示すものと考えられる。

3.2.2 HX-878/AP, HX-879/AP

Fig. 8, Fig. 9 に $3600\sim 2800\text{cm}^{-1}$ での代表的な両者のスペクトルを示す。単一のスペクトルと差スペクトルとの比較からわかるように、HX-878 ではアミン、水酸基の伸縮振動の吸収が重なったピークに 100cm^{-1} 近く、HX-879 ではアミンの伸縮振動の吸収に 150cm^{-1} 近いシフトが見られる。この波数域での吸収の変化は $\text{N}-\text{H}$ に関するものとしか考えられない。そこで HX-878, HX-879 の主成分テトラエチレンペンタミン (以後 TEP と略記) / AP 間の相互作用を調べてみた。試料は AP/ボンディング剤の相互作用を調べた時

と同じ方法で作成し、FTIRを用い透過法で観察した。結果をFig. 10に示す。TEPとAP+TEPのスペクトルを比較してわかるように3300 cm^{-1} 付近のN-Hの伸縮振動の吸収が3450 cm^{-1} 付近にシフトしている。また、1400 cm^{-1} での NH_4^+ の変角振動の吸収がFig. 5との比較よりわかるように非常に弱まっている。この2つの事実と、TEPとAPを混合するとアンモニア臭のする気体の発生が確認され、ネスラ試薬に通じたところ黄褐色を呈したことから、AP/TEP間にはFig. 11に示す反応が起こりTEPはイオン結合により ClO_4^- と結合していると考えられる(3400 cm^{-1} をこえる高波数領域での吸収は $-\text{NH}_3^+$ しか考えられない)。

従って、HX-878およびHX-879とAPとの間の相互作用はイオン結合によるものと考えられる。

4. まとめ

すべてのボンディング剤について

- (1) HTPB プレポリマの表面自由エネルギーを最小にする添加量は接着強度を最高にする添加量に一致する。

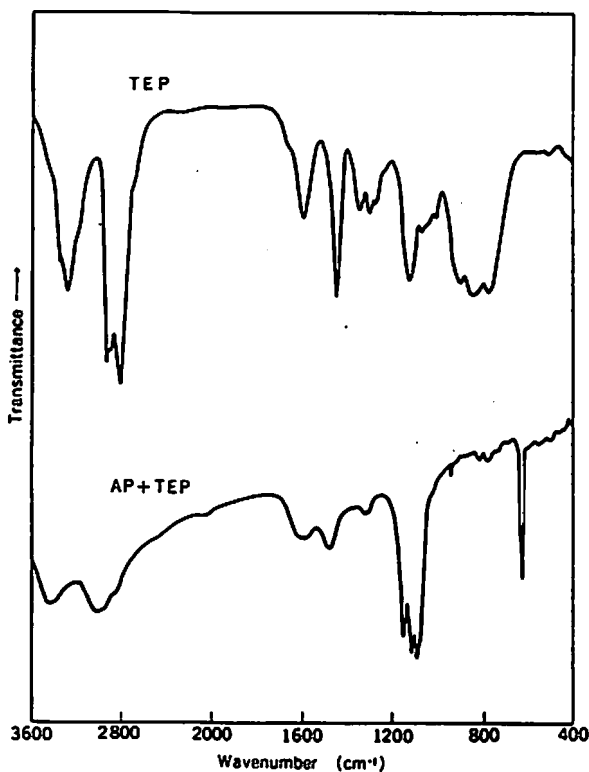


Fig. 10 Infrared Spectra of TEP and AP+TEP

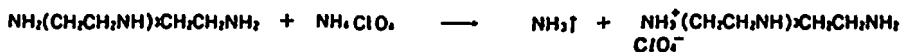


Fig. 11 Reaction between TEP and AP

- (2) HTPB プレポリマ/AP 単結晶間の接触角を最小にする添加量も接着強度を最高にする添加量に一致する。

HX-752, HX-878, HX-879 について

- (3) HX-752/AP間の相互作用は水素結合によるものである。
- (4) HX-878/AP, HX-879/AP間の相互作用はイオン結合によるものである。

尚、MAPO, MT-4 については決定的な情報がつかめておらず、現在接着機構の解明に向けて研究を続行中である。

謝 辞

本研究遂行にあたり、埼玉大学理学部助教柴崎芳夫博士、東京大学工学部境界領域研究施設助教授堀江一之博士から有益な御助言を頂いた。ここに感謝の意を表します。

文 献

- 1) A. E. Oberth and R. S. Bruenner, *Trans. Soc. Rheol.*, 9 (2), 165 (1965).
- 2) K. Hasegawa, M. Takizawa and T. Fukuda, *AIAA Papers* 831199 (1983).
- 3) K. Hori, T. Fukuda, A. Yamamoto, A. Aoyagi and A. Iwama, *Proceedings of Annual Conference (ICT, Karlsruhe)*, 1983, pp. 711.
- 4) K. Hori, A. Iwama and T. Fukuda, *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*, 10, 176 (1985).
- 5) S. Wu, *J. Macromol. Sci.-Revs, Macromol. Chem.*, (10), 1 (1974).
- 6) 例えば、畑、北崎, *日本接着協会誌*, 6 (5), 357 (1970).
- 7) H. Ishida and J. L. Koenig, *J. Colloid Interface Sci.*, 64, 555 (1978).
- 8) H. Ishida and J. L. Koenig, *J. Colloid Interface Sci.*, 64, 565 (1978).
- 9) H. Ishida and J. L. Koenig, *J. Polym. Sci, Phys. Ed*, 17, 1807 (1979).
- 10) C. H. Chiang, H. Ishida and J. L. Koenig, *J. Colloid Interface Sci.*, 74, 396 (1980).

- | | |
|---|--|
| <p>11) H. Ishida and J. L. Koenig, <i>J. Polym. Sci, Phys Ed</i>, 18,1931 (1980).</p> <p>12) W. Farrissey, unpublished data Presented at the First Annual International Symposium on Adhesion and Adhesives for Structural Material held at Pullman, WA, 1981</p> <p>13) H. G. Linde, <i>J. Polym, Sci, Chem, ED.</i>, 20, 1031 (1982).</p> <p>14) H. Ishida, C. H. Chiang and J. L. Koenig, <i>Polymer</i>, 23, 251 (1982).</p> | <p>15) H. Ishida et al., <i>J. Polym, Sci, Phys, Ed.</i>, 20, 701 (1982)</p> <p>16) S. Naviroj, J. L. Koenig and H. Ishida, <i>J. Macromol, Sci.</i>, B22(2), 291 (1983).</p> <p>17) S. Yoshida and H. Ishida, <i>J. Adhesion</i>, 16, 217 (1984).</p> <p>18) S. Naviroj, J. L. Koenig and H. Ishida, <i>J. Adhesion</i>, 18,93(1985).</p> <p>19) S. R. Culler, H. Ishida and J. L. Koenig, <i>J. Colloid Interface Sci.</i>, 109, 1 (1986).</p> |
|---|--|

Interfacial Chemistry between AP and HTPB Fuel-Binder

by Keiichi HORI*, Takaaki FUKUDA** and Akira IWAMA*

Based on the observation of the effect of bonding agents on the surface free energy of HIPB fuel-binder prepolymer and the contact angle between AP and HTPB fuel-binder prepolymer, it is shown that an adhesive force between AP and HTPB fuel-binder depends strongly on the capability of HTPB fuel-binder to wet AP surface. Furthermore, adhesion mechanism between AP and bonding agents has been analyzed by means of Fourier transform infrared spectroscopy. The results indicate that the interfacial force arise from hydrogen bonding force in the case of 1,1'- (phenylene dicarbonyl) bis (2-methyl aziridine), and from ionic bonding force in the case of reaction products of tetraethylenepentamine, acrylonitrile and glycidol and reaction products of tetraethylenepentamine and acrylonitrile.

(*The Institute of Space and Astronautical Science, Ministry of Education, Culture and Science, 6-1, Komaba 4-chome, Meguro-ku, Tokyo 153

**Nippon Oil and Fats Co., Taketoyo-machi, Chita-gun, Aichi-Pref, 470-23)