

Effect of Metal Ion on Orientation of Toluene Nitration

by Tsuneo Ozawa, Tadao Yoshida and Keiho Namba*

Metal catalyzed nitration of toluene has been reinvestigated. In the heterogeneous nitration of toluene by aqueous nitric acid, the salts of sodium, magnesium, aluminium, potassium, calcium, chromium, manganese, iron, cobalt, nickel, copper, zinc, strontium, silver, cadmium, tin, barium, lead, bismuth, and uranium did not have any effect on the acceleration of the reaction and the orientation of the formed nitrotoluene.

Mercuric salt accelerated nitration and gave *p*-rich mononitrotoluene, especially, in dilute nitric acid. The reaction of toluene with nitric acid in the presence of mercuric salt consists of the non-catalytic nitration and the mercury-catalyzed reactions. Among the mercury-catalyzed reaction, there are two paths to nitrotoluene. The one is the successive reaction via tolylmercuric compound and nitrosotoluene and the other is the mercuration of toluene followed by the nitration of the mercurated toluene. The former reaction was found predominant in the dilute nitric acid nitration.

From the experimental results, it was found that the oxidation of nitrosotoluene to nitrotoluene proceeds with nearly same speed for the *p*- and *o*-isomers, and the rate of the diazotization of *p*-nitrosotoluene by nitrogen oxide is much faster than that of *o*-isomer.

* Department of Fuel Technology, Faculty of Engineering, Tokyo University. Hongo, Bunkyo-ku, Tokyo.

ニトロ樹脂の合成

久保田紘二・酒井 洋・福田孝明*

1. 緒 言

コンポジット推進薬の燃料兼結合剤として使用する樹脂中にニトロ基、ニトラト基、パークロレート基等の酸素供給体を含有すると、樹脂の酸素バランスがよくなり、酸化剤の量を少くし燃料を多くすることが出来、その結果比推力の増大を望むことが可能になる。

本研究においては、このような燃料兼結合剤を合成すべく、分子中にニトラト基を含有させたニトロ樹脂を合成した。このニトロ樹脂はグリシドールナイトレート ($\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}-\text{CH}_2\text{ONO}_2$) のエポキシ環の反応性を利用して誘導したグリシドールナイトレート系樹脂の総称であつて次のように分類される。

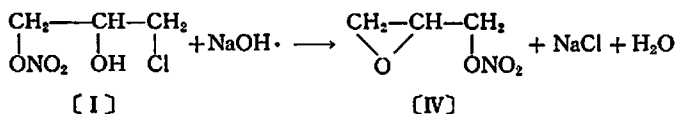
ニトロ樹脂	{	不飽和型ニトロ樹脂	{	ポリニトラトポリエステル型ニトロ樹脂
		ウレタン型ニトロ樹脂		ポリニトラトポリエーテル型ニトロ樹脂
				ウレタン変性ポリニトラトポリエーテル型ニトロ樹脂

2. ニトロ樹脂の合成法と性質

2-1. グリシドールナイトレート

グリシドールナイトレートの合成法は現在までに数多くの文献が知られている¹⁾。本実験に使用したグリシドールナイトレートは次の反応によつて合成した。

* 昭和41年6月18日受理
日本油脂株式会社豊工場 愛知県豊岡町西門82



合成されたグリシドールナイトレート〔IV〕は減圧蒸留により精製され、表1のような性質を有する。

分 子 量	119
密 度 g/cc	1.335
n_D^{20}	1.438
B. P. °C	166.5
窒 素 量 %	11.76
エ ポ キ シ 価 ³⁾ %	13.2
耐 熱 (72°C)	60 min. 以上

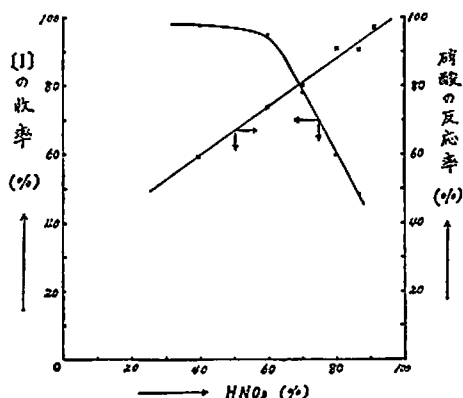
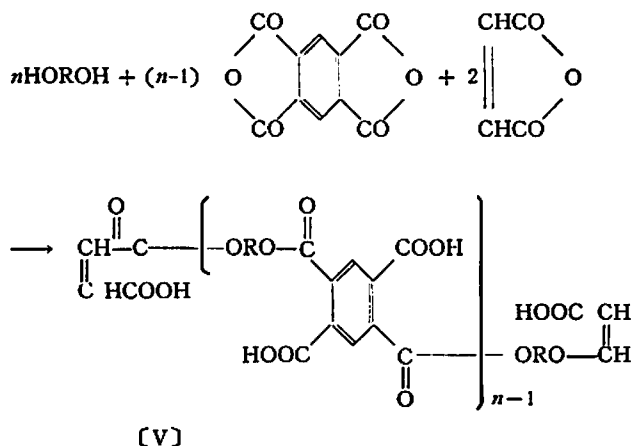


図 1 HNO₃ 濃度と硝酸反応率及び
[I] の収率

2-2-1. ポリニトラトポリエステル型ニトロ樹脂

ポリカルボキシポリエステル[V]はグリドールナイトレートと触媒（例えばピリジン、トリエチルアミン等）の存在のもとに容易に反応しポリニトラトポリエステル[VI]を生成する。





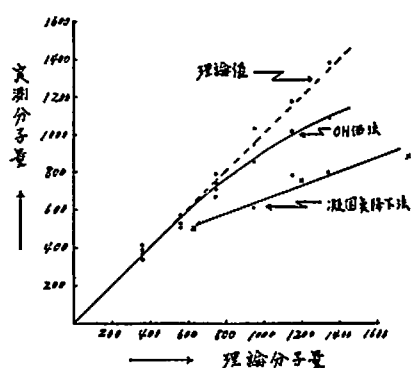
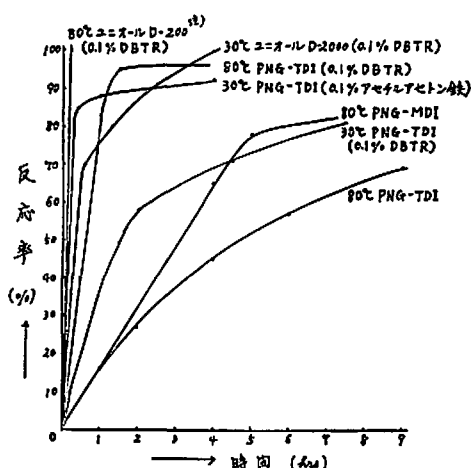


図2 トリエチレングリコールに BF_3O (C_2H_5) を触媒としグリシドールナイトレートに附加した時の理論分子量
・印: OH 価法 ×印: 凝固点降下法



注) 日本油脂製 ポリアリブレンアクリール (MW 2000)

図3 PNG とイソシアナートの反応
 $\text{NCO}/\text{OH}=1$

応においては TDI よりも MDI の方が反応性が良好であつた。(図3参照) PNG に無水不飽和酸を縮合させると不飽和結合を分子中に含有させることが出来、ビニルモノマーとラジカル発生剤の存在の下に常温で共重合させることが出来る。

表3にポリニトラトポリエーテル型ニトロ樹脂の性質を示す。

2-2-3. ウレタン変性ポリニトラトポリエーテル型ニトロ樹脂

さきに合成されたポリニトラトポリエーテルをTDIにより延長し、ビニルモノマーと共重合網状化させる。硬化樹脂の物性はラジカル発生剤の量により左右され1~2 phr の時に最高の性質を示す。(図4参照) 更に

表3 ポリニトラトポリエーテル型ニトロ樹脂の性質

酸素バランス	g/100g	-120~-130
密度	g/cc	1.3~1.4
粘度(硬化前)	(25°C) poise	5~10
H/C		1.36
生成熱	kcal/kg	200~300
引張り強度	(25°C) kg/cm ²	12~20
伸び	(25°C) %	150~400

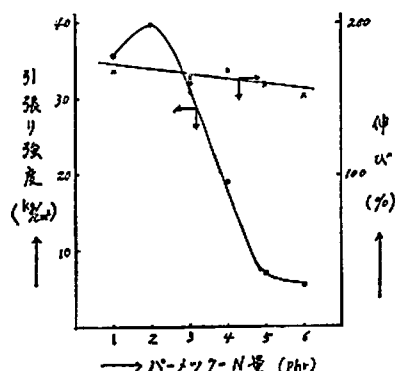


図4 ウレタン変性ポリニトラトポリエーテル樹脂のパーメック-N量による物性変化例
助触媒: 0.28% ナフテン酸コバルトスチレン溶液 1 phr.

表4 ウレタン変性ニトラトポリエーテル型ニトロ樹脂の性質

酸素バランス	g/100g	120~140
密度	g/cc	1.3~1.4
粘度(硬化前)	(25°C) poise	7~15
H/C		1.34
生成熱	kcal/kg	300~400
引張り強度	(25°C) kg/cm ²	20~40
伸び	(25°C) %	150~400

硬化後の経時変化においても 1~2 phr がよい結果を示した。

2-3. ウレタン型ニトロ樹脂

グリコールにグリシドールナイトレートを附加し合成された PNG またはトリオールにグリシドールナイトレートを附加して合成されたポリニトラトトリオールは PEG, PPG と同じくポリウレタンとして用いら

れる。

ロケット燃料兼バインダーとして使用するためには注型温度、酸化剤との反応性の有無その他種々の点で規制されるが、このウレタン型ニトロ樹脂は常温硬化性を持ち、低温特性が良好であり、酸素バランスの良い樹脂である。

3. 結 語

合成された各ニトロ樹脂は単にコンボジット推進薬のバインダー兼燃料として用いるばかりでなく、その

易燃性、比重の大きい樹脂および常温硬化性を利用して一般火薬類のバインダー、可塑剤など多くの点において応用することが出来る。

参 考 文 献

- 1) Hermut, Jacobi & Walter Flemming, Brit, P. 502471, 他
- 2) Frank P. Greenspan et al., Ind. Eng. Chem., 45, 2722 (1953)
- 3) 日本特許, 昭38-18997, 他

Synthesis of Nitro Resins

by Koji Kubota, Hiroshi Sakai and Takaaki Fukuda

A polymer used as binder for composite propellants must be combustible resin containing many oxygen atoms in the molecule. "Nitro resin" is such a polymer and is synthesized from glycidol nitrate. They are classified into following two types;

1) Unsaturated type "Nitro resin."

The "Nitro resin" has double bond in the molecule and was cured easily to obtain the net-work cross-linked by vinylmonomer.

2) Urethane type "Nitro resin."

The "Nitro resin" was cured to form nitrato-urethane by polynitratoglycol, polyol and polyisocyanate. Polynitratoglycol was synthesized by addition polymerization of glycol and glycidolnitrate in the presense of Friedel Craft catalyst.

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

ニ ュ ー ス

厚さ20インチの鋼片を切る爆薬

爆薬を使って厚さ20インチの板用鋼片を何分の1秒かで切る方法が、イギリスのマンチェスター理工科大学で開発された。鋼片に溝を切り、そこへ可塑性のある爆薬をつめて爆発させると、採石所の石切りと同じ安全さで切断出来るという。

(日刊工業 41.5.4 スチール, 2月21日 p.20)

980°C に耐える塗料

980°C までの温度に耐え、常温で硬化して焼きつけの必要がない新無機塗料が、アメリカの Goddard Space Flight Center で開発された。これは珪酸アルカリを下地にして、その上に無機りん酸塩を塗るもので工業用に用途が広いと考えられている。

(日刊工業 41.5.4. アイアン・エージ, 3月3日 p.17)