

フッ素系ポリマーの合成に関する研究

山下忠孝*・笠間恒雄**・清水治昭**・佐野正勝**

1. 結 言

コンポジット系推進薬の燃料結合剤にはポリサルファイド、ポリウレタン、ポリブタジエン系、等が用いられているが、推進薬の燃焼性能、特に比推力を更に向上させるために、新しい燃料結合剤の開発が進められている。例えばニトロアルキルアクリレート¹⁾、ニトラトアルキルアクリレートの重合²⁾、ニトロポリウレタンの合成^{3,4)}の報告もある。更にポリマー中へ NF_2 、 OF 、基等の導入も考えられる。また燃料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、例えば三重結合を有するアセチレニックポリマー⁵⁾に関する研究もなされている。

含フッ素ポリマーも性能向上が期待出来るものの一つであろう。フッ素化合物としてはフルオロカーボン NF_2 、 OF 、に結合を有する化合物等があり推進薬に応用する場合次の様な利点を有する⁶⁾。

(1) フッ素化合物はフッ素の酸化作用のために酸化剤と燃料-結合剤の両作用が考えられる。推進薬成分として Al 、 Mg 、 B 等、高エネルギー燃料の添加が容易になる。

(2) 高密度であるため密度比推力が大きくなる。

(3) フッ化物の気化温度は酸化物に比して低いので、燃焼ガス中で液体または固体粒子を生じにくい。

(4) 平均分子量が比較的小さい。

(5) 熱安定性に優れている。

(6) 機械的特性が優れている。

筆者らは原料の市場性、および反応的立場から、アクリル酸とフッ化アルコールのエステル化反応により、フルオロアルキルアクリレートを合成し、次に重合により液状ポリマーを合成し、固体推進薬の燃料結合剤に応用しようとするものである。本報では、触媒、溶媒および原料組成等エステル化反応の最適条件の決定と生成エステルの重合方法について検討し、さらに推進薬の燃焼特性に関する理論的予測を行なった。

2. フルオロアルキルアクリレートの合成⁷⁾⁻⁹⁾

2.1 原 料

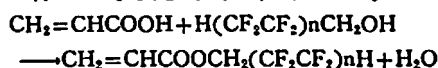
フッ化アルコール

分 子 式	融点(°C)	沸点(°C)
$\text{H}(\text{CF}_2\text{CF}_2)\text{CH}_2\text{OH}$	-15	109
$\text{H}(\text{CF}_2\text{CF}_2)_2\text{CH}_2\text{OH}$	-65>	141
$\text{H}(\text{CF}_2\text{CF}_2)_3\text{CH}_2\text{OH}$	-14	170

アクリル酸：市販一級品を常法により製精

2.2 合 成 法

フルオロアルキルアクリレート（以下 FAA とする）はアクリル酸とフッ化アルコールのエステル化によつて得られる。反応式は次式で示される。



Dean-Stark トラップ、還流冷却器、温度計、および攪拌器を備えた四口フラスコにアクリル酸 1.5 モル、フッ化アルコール 0.5 モルを重合禁止剤（ハイドロキノン）、共沸溶媒（ベンゼン、トルエン）、および硫酸触媒の存在下でエステル化反応を行なう。

反応の進行とともに生成する水は溶媒とともに系外に留出させる。反応は 10~12 hr で終了する。

反応終了後、溶媒を除去し酸分を中和し、蒸留水で繰返し洗浄し、乾燥し FAA を減圧蒸留する。

反応の進行は一定時間ごとに反応溶液をサンプリングして、未反応の原料酸量を中和滴定することにより追跡した。なお硫酸量に相当する分は差引いて算出した。

酸価測定

$$\text{酸価} = \frac{56.1 \times a \times b \times f}{S}$$

ただし

a : KOH 溶液の滴定量 (ml)

b : KOH 溶液の規定度

f : KOH 溶液の力価

S : 試料採取量 (g)

溶媒としてベンゼン、トルエンを用いたときの反応

昭和44年5月26日受達

* 京洋大学 工学部 川越市蔵井字中野台

** 帝國火工品製造(株) 川越工場 川越市内場2036

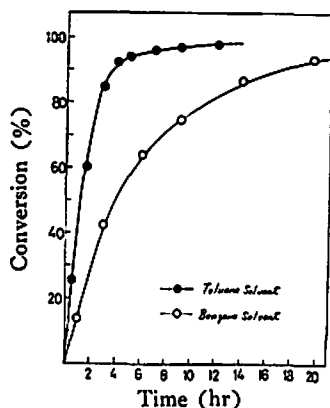


Fig. 1 Conversion-time curves in the synthesis of FAA

率—時間曲線を Fig. 1 に示す。

2.3 結 果

合成最適条件を決定するために、触媒、溶媒、モル比の影響について検討した結果を表1～表3に示す。

表 1. フルオロアルキルアクリレート
収率への触媒の影響

触 媒	反応時間 (hr)	留出水量 (ml)	収 率 (%)
硫 酸	17	4.1*	66.8
P-トルエン スルホン酸	17	2.1*	35.0
ポリリン酸	15	0	—
無 触 媒	15	0.4	—

* 理論留出水量：5.4 ml

表 2 溶 媒 の 影 響

溶 媒	反応時間 (hr)	留出水量 (ml)	収 率 (%)
ベンゼン	17	4.1*	66.8
トルエン	10	4.5*	75.2

* 理論留出分量：5.4 ml

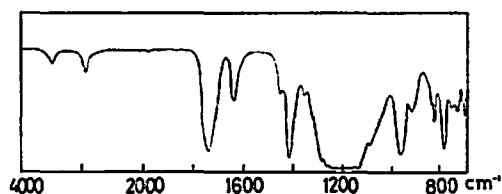


Fig. 2 I.R. Spectrum of fluoro alkyl acrylate ester

表 3 モル比の影響

原料組成 ROH/AA(mol)	反応時間 (hr)	留出水量 (ml)	収 率 (%)
1 : 3	7	7.8	75.1
1 : 2	8	7.1	70.0
1 : 1	10	6.5	67.0
1.2 : 1	8	7.0	71.0
1.4 : 1	8	7.3	74.8
1.6 : 1	7	8.5	84.0
1.8 : 1	7	8.6	83.5

理論留出水量：9.0 ml

ROH: $\text{H}(\text{CF}_2\text{CF}_2)_n\text{CH}_2\text{OH}$

AA: $\text{CH}_2=\text{CHCOOH}$

合成最適条件は、触媒：硫酸、溶媒：トルエン、モル比は ROH, AA 過剰の方が高収率を得る。合成単量体の最高収率、沸点、屈折率、密度を表4に示す。その赤外吸収スペクトルを Fig. 2 に示す。

表 4 フルオロアルキルアクリレート
の収率と性状

FAA*	収率 (%)	沸 点 (°C)	屈折率 (n_D^{25})	密度(d_4^{25})
n = 1	45	55 (20**)	1.3640	1.35
n = 2	65	63~65(10)	1.3450	1.47
n = 3	84	85 (10)	1.3400	1.56
n = 4	72.8	83~85 (3)	1.3370	1.65

* $\text{CH}_2=\text{CHCOOCH}_2(\text{CF}_2\text{CF}_2)_n\text{H}$

** () は mmHg

3. FAA の重合¹⁰⁾⁻¹¹⁾

2. で得られた FAA を推進薬の燃料結合剤（バインダー）に応用するには FAA の液状プレポリマーの製造が望まれ、次の方法が考えられる。

(1) FAA の単独重合

(2) FAA とアクリル酸またはメタクリル酸の共重合

(3) 末端に官能基（カルボキシル基等）を有する FAA の高分子化

(4) FAA とアリルグリシジルエーテルの共重合
推進薬の成型性の立場から粘度 100~200 ポイズ程度の液状ポリマーの合成が望ましく、これらのポリマーはパーオキシド、イミン、アミン、またはエポキシ類で硬化が可能でゴム状物質が得られる。

3.1 モノマー

フッ素含有量と原料の市場性からモノマーとして 1, 1, 7-トリハイドロドデカフルオロヘプテラアクリレート ($\text{CH}_2=\text{CHCOOCH}_2(\text{CF}_2\text{CF}_2)_3\text{H}$) を使用した。

3.2 触 媒

過酸化ベンゾイル（以下 BPO とする）：市販の BPO をクロロホルムおよびメタノールを用い再沈殿法により精製した。

3.3 重合容器

内径 1.3cm の硬質ガラス製試験管をクロム酸混酸で洗浄し、蒸留水で洗浄したのち乾燥した。

3.4 重合方法

モノマーを重合度調節剤（ドデシルメルカプタン）触媒の存在下で密塞置換アンブル中で一定温度恒温槽中で重合させる。一定時間後、重合管をとりだし急冷

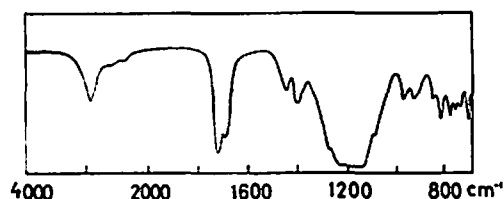


Fig. 3 I. R. Spectrum of copolymer fluoro-alkylacrylate-acrylic acid

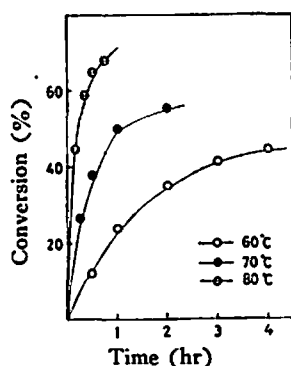


Fig. 4 Conversion-time curves for bulk polymerization of FAA

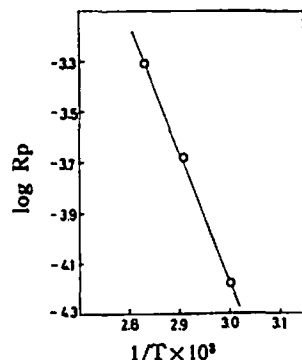


Fig. 5 Relationship between rate of overall polymerization and $1/T$

して反応を停止し、内容物をメチルエチルケトンに投入し溶解させる。次に n -ヘキサンに投入し、重合物を沈殿させる。未反応単量体を除去し、重合物を恒量になるまで真空乾燥し、重量を測定し、最初の単量体に対する百分率より重合率を算出した。

重合率と時間曲線を Fig. 4 に、全重合速度—温度との関係を Fig. 5 に示した。

3.5 液状ポリマーの製造

(1) FAA の単独重合

FAA に BPO を添加し、温度コントロールしながら重合させ液状ポリマーを合成した。

(2) FAA とアクリル酸の共重合

FAA 96.0 部、アクリル酸 4.0 部、ドデシルメルカプタン 0.7 部、BPO 0.4 部の混合物を 65°C 、6 hr 反応させた。得られたポリマーを溶媒に溶解させた後、非溶媒に注ぎ精製した。真空乾燥したポリマーの収率は 75~80% であった。

3.6 結 果

Fig. 5 で示した全重合速度 (R_p) と $1/T$ の直線の傾きから FAA の全重合速度の活性化エネルギーは 23.6 Kcal/mol であった。通常のアクリレートの活性化エネルギーの値 20~30 Kcal/mol とほぼ一致した。

アクリレート中のフッ素の効果は重合反応に特に影響を与えないと考えてもよいであろう。

3.7 ポリマーの性状

液状ポリマーの合成で得られた FAA とアクリル酸の共重合体の赤外吸収スペクトルは Fig. 3 に示す。モノマーの $\text{C}=\text{C}$ 結合の消失により重合の完結しているのがわかる。また分子量、比重、水分、粘度、発熱量、について測定した結果を表 6 に記載する。

表 6 ポリマーの性質

分子量	1000~3500
比重	1.59
水分	0.02%
粘度	130~180 poise
発熱量	2600~2700 cal/g

発熱量は通常のポリマーに比して低いが、これはポリマー中にフッ素を多量に含むので当然と考えられる。比重が大きいため、推進薬のパインダーには有利であると考えられる。

4. 推進薬への応用

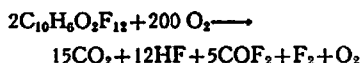
3. で合成した液状ポリマーを推進薬のパインダーに応用してコンボジット推進薬を試作し、その諸物性を表 7 に示す。

表 7 フッ素樹脂をバインダーとした
コンポジット推進薬

密 度	1.93 (g/cm ³)
発 熱 量	1600~1700 cal/g
引張強度	6~8 kg/cm ²
伸 び 率	50~80%

5. 燃焼性能の理論的予測

本研究によるフッ素系推進薬の燃焼性能の理論的予測を試みた。理論計算は凍結法により、計算の基礎データであるバインダーのエンタルピー (-115 Kcal/100g) は、発熱量と次の反応式から求めた。



計算結果は Fig. 6~9 に示す。

Fig. 6, 7 は最適バインダー、酸化剤配合比を推定す

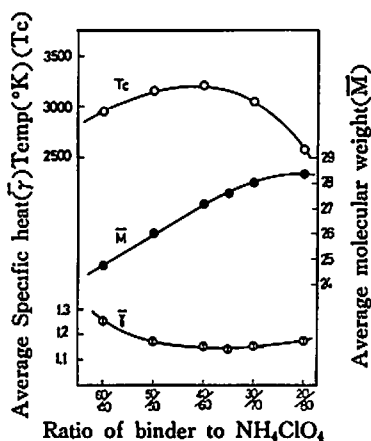


Fig. 6 Temp., average specific heat, average molecular weight of combustion gas

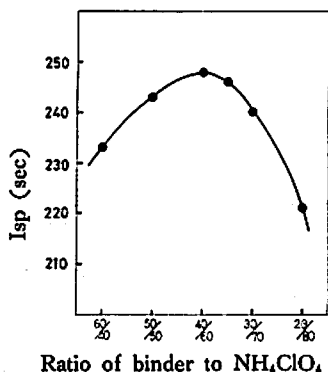


Fig. 7 Theoretical specific impulse of the propellants

るもので、Fig. 6 には配合比と燃焼ガスの温度、比熱比、平均分子量の関係、Fig. 7 に比推力との関係を示す。バインダー/酸化剤が 40/60 附近が最も高い比推力を示している。

Fig. 8, 9 はバインダー/酸化剤 35/65 における最適アルミニウムの添加量を推定するもので Fig. 8 に Al 添加量と燃焼ガス温度、比熱比、平均分子量の関係、Fig. 9 に比推力との関係を示す。

以上の結果からフッ素系推進薬の燃焼性能からみた最適配合組成は バインダー/酸化剤 40/60~30/70 アルミニウムの添加量が 10~20 % (外割) と推定される。この推進薬の最高比推力は汎用コンポジット推進薬より可成り向上する事が期待される。

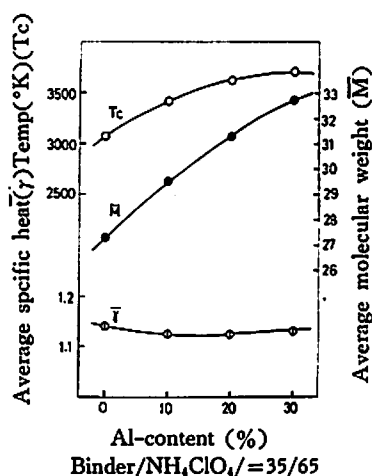


Fig. 8 Temp., average specific heat, average molecular weight of the combustion gas with Al-content

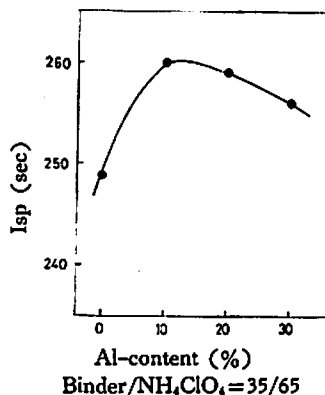


Fig. 9 Theoretical specific impulse of propellant with Al-content

6. 結 論

1) フルオロアルキルアクリレートの合成

エステル化反応によつて、触媒、溶媒、原料組成を適当に選ぶことで、容易に高収率なモノマーを合成出来る。

2) バインダーの合成

フルオロアルキルアクリレートの単独重合、フルオロアルキルアクリレートとアクリル酸の共重合によつて液状ポリマーを得て、過酸化ベンゾイル、イミン、アミン類で硬化出来る。

なお末端にカルボキシル基を有するポリマーの合成については実験中である。

ポリフルオロアルキルアクリレートとバインダーとしたコンボジット推進薬は通常の推進薬と比較して、密度で 15~20% 高く、発熱量も約 20% 高く、高比推力推進薬として有望であろう。

物理的性質もコンボジット推進薬としてほぼ水準に

達している。

文 献

- 1) K. Takahashi, S. Abe, K. Nanba, J. Appl. Polymer. Sci, 12, 1683 (1968)
- 2) 守屋, 山下, 日本化学会 21 年会講演 (1968)
- 3) 米野, 阿部, 難波, 工化, 70, 1442 (1967)
- 4) 米野, 阿部, 難波, 工火協, 28, 414 (1969)
- 5) 清水, 橋本, 笠間, 山下, 工火協, 28, 386 (1969)
- 6) Milton Faber, Astronautics, 5, 34 (1960)
- 7) F. X. Cunningham, Ind. Eng. Chem. 48, 465 (1956)
- 8) P. D. Faurote, Ind. Eng. Chem. 48, 445 (1956)
- 9) P. D. Faurote, Ind. Eng. Chem. 49, 189 (1957)
- 10) D. R. Baer, Ind. Eng. Chem. 51, 829 (1959)
- 11) D. W. Coddling, J. Polym. Sci. 15, 515 (1955)
- 12) F. A. Bovey, J. Polym. Sci. 15, 520 (1955)

Study on Synthesis of Fluorine Containing Polymer as Propellant Binder

by T. Yamashita, T. Kasama, H. Simizu and M. Sano

Fluoro alkylacrylate esters were synthesized by an esterification process through the reaction of an organic acid (acrylic acid) with a fluoro alcohol.

These products were polymerized and used as a binder for a solid propellants.

Theoretical performance of the poly fluoro alkyl acrylate binder-NH₄ClO₄-Al system were calculated.

As the result, it was shown that the maximum specific impulse would be about 260 sec, higher than the value of the usual composite propellants.

(Dep. Appl. Chem., Fac. of Eng., Toyo Univ., Kujirai, Kawagoe, Saitama)