

BAMO系推進薬の研究 (第1報)

— BAMO系重合体の合成と特性評価 —

板東和仁*, 佐藤和夫*, 井神清隆**,

宮崎年雄**, 山崎和宏**, 松本幸起**

高性能コンポジット固体推進薬用バインダーを得ることを目的に, 3,3-ビスアジドメチルオキセタン(BAMO)系重合体, 特にBAMOとテトラヒドロフラン(THF)との共重合体の合成方法について検討した。その結果, 塩化メチレン溶媒でカチオン開環重合することにより, 目的とする共重合体を合成することができた。

さらに, 得られた共重合体の物性, 熱的特性及び燃焼性について検討した。その結果, BAMOの含有率が50モル%の場合, ガラス転移温度が -64°C であること, 熱分解開始温度が 210°C 付近にあること, BAMOの含有率によって線燃焼速度が変わること等が明らかになった。

1. 緒 言

ロケットモータに使用されるコンポジット固体推進薬は, 主成分である酸化剤と燃料結合剤(バインダー)に燃焼助剤を組み合わせたものである。現在は, 酸化剤として過塩素酸アンモニウム(AP)及び硝酸アンモニウム(AN)等, バインダーとして両末端カルボキシル基ポリブタジエン(CTPB)及び両末端ヒドロキシル基ポリブタジエン(HTPB)等, 又, 燃焼助剤としてアルミニウム粉等が実用化されている。

しかし, これらの推進薬を更に発展させるためには, 次のような問題点を挙げることができる。即ち第一は推進薬の比推力がほぼ限界にきていること, 第二に酸化剤としてAPを用いた場合, その燃焼によって発生する塩酸ガスによる公害問題, 第三に防衛用に用いられた場合, 塩酸ガスに起因する白煙とアルミニウム粉による Al_2O_3 の白煙とによるミサイル発射地点の発見等である。

これらのコンポジット固体推進薬のかかえる問題点を解決し, 更に, ロケットモータの性能向上を図るための研究が多く行われている。これらの研究は, 酸化剤に関するものと, バインダーに関するものとに大別できる。

酸化剤に関するものとしては, 高性能化と無煙化を

図ってRDXやHMX等のニトラミン化合物の利用が注目され, 応用面, 理論面の研究が行われると共に新しいニトロ化合物およびニトラミン化合物の合成, 燃焼特性等の研究^{1)~4)}が進められている。

バインダーに関しては各種のアジド系重合体やニトロ系重合体が合成され, その一部は推進薬としての実用化研究に発展している。中でもアジド系重合体の一種であるグリニジルアジドポリマー(GAP)については, 米国及び日本に於いて積極的に研究が進められており, 重合から推進薬製造まで多くの報告^{5)~6)}がなされている。

一方, アジド系重合体の内, 3,3-ビスアジドメチルオキセタン(BAMO)重合体は, モノマー1分子中に2個のアジド基を持つことにより, GAP以上に高いエネルギーを有しており⁷⁾, 推進薬に用いた場合の高性能化が期待され, 又, モノマー1分子中に1個のアジド基を持つ3-アジドメチル-3-メチルオキセタン(AMMO)重合体も特徴ある材料として興味もたれる。これらについては, 1979年頃から米国において研究が開始されている。

即ち, 1980年に, M. B. Frankelらは米海軍の委託により, BAMOが有望な高エネルギー物質であるとしてビックアップし, その合成方法を報告している¹⁸⁾。1982年には同じく, 米海軍の委託によりG. E. Manserらが, BAMOとテトラヒドロフラン(THF)の共重合体の合成方法を研究し¹⁹⁾, BAMO/AMMO共重合体の研究へと発展させた²⁰⁾。更に, 1985年にはLOVA系火薬用バインダーとして3,3-ビスエトキシメチルオキセタン(BEMO)を加えたBAMO/BEMO/

平成2年4月2日

*ダイセル化学工業株式会社 総合研究所
〒671-12 兵庫県姫路市網干区新在家 1239
TEL 0792-74-4064

**ダイセル化学工業株式会社 播磨工場
〒671-16 兵庫県揖保郡揖保川町馬場 805
TEL 0791-72-5408

AMMO重合体を有望視する報告をしている²¹⁾。

近年、これらのBAMO系重合体の物性、燃焼特性更には用途の研究も発表され始めている^{22)~27)}。

筆者らは、高性能バインダー研究の一環としてオキセタン誘導体について一連のアジド化合物の合成研究を行い、系統的にこれらの特性(バインダーとしての安全性、機械的性質及び燃焼性等)を明らかにすることを考えた。

本研究では、アジド基を有するオキセタン類の内、エネルギー(生成熱)の最も大きいBAMOについて、まず、諸特性を調査する為に、BAMO重合体を合成する。この重合体は常温ではワックス状であることが知られている¹⁹⁾。これをコンポジット推進薬のバインダーに適する液状とし、しかも、低温でのエラストマーとしての特性を改善するためにTHFとの共重合体の合成を行い、性能評価を行う。推進薬用バインダーとしては、熱可塑型とHTPBやCTPBのような熱キュア型があり、BAMO系についても適切な共重合の相手と構造を選ぶことによっていずれの型も指向することができる。本研究では、両末端をOH基とすることによってポリウレタン化が可能な後者のリプレポリマーの合成を目標とする。更に比推力の性能向上を期待して、AMMOとの共重合体についても同様の合成を行なう。

本論文では、BAMO並びにBAMOを母体とする共重合体についての合成方法、諸特性について研究して得られた一連の知見を述べる。

2. アジド系重合体の理論燃焼特性

各種アジド系重合体をコンポジット推進薬に適用したときの推進薬の比推力を、酸化剤をHMXまたはANとした場合について、理論的に計算した結果をFig. 1に示す。この計算は純粋なアジド系重合体を用いたときのもので、実際には、イソシアネートと反応させるなどして使用するので、この値から低下(約2~4秒)するが、各種アジド系重合体の相対的な順位は変わらないので、高性能バインダー研究の方向を決めるための有効な指標とすることができる。

両酸化剤について、オキセタンモノマー1分子中に2個のアジド基を持つBAMOは、GAPを上回る最も高い比推力を示し、1個のアジド基を持つAMMOは、これよりも低い比推力を示している。また、BAMO/THF共重合体(BAMO含有率50モル%)は、AMMOの近傍まで比推力が低下し、BAMO/AMMO共重合体(BAMO含有率50モル%)は、GAPの近傍まで比推力を回復していることがわかる。いずれの場合も、現在最も多く使用されているHTPBをバインダーとする推進薬よりも高い比推力を示しており、さ

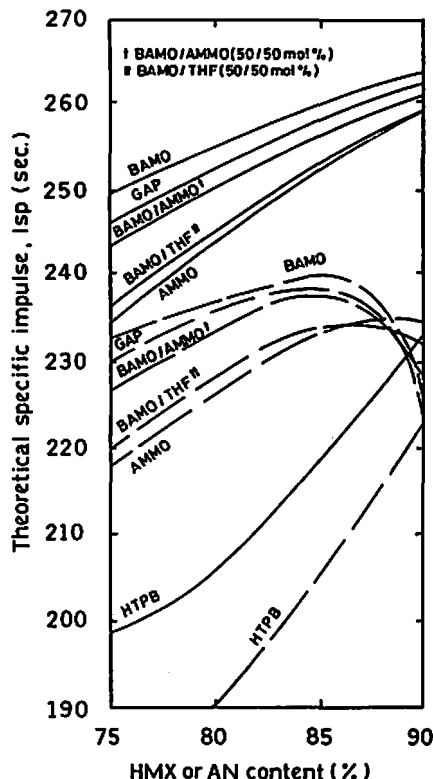


Fig. 1 Theoretical specific impulse at 10MPa of various azidopolymer-HMX propellants and-ammonium nitrate (AN) propellants. — HMX propellant — — AN propellant

らに、共重合体中のBAMO含有率を増やすことにより、より高い比推力が期待される。

3. BAMO系重合体の合成

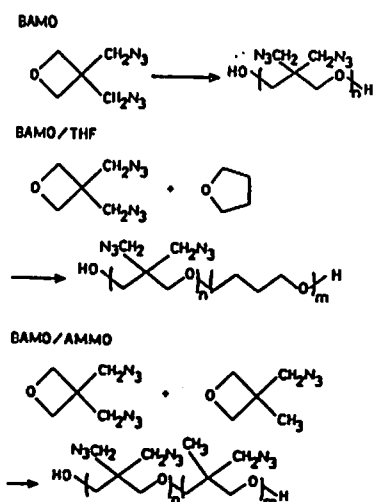
3.1 はじめに

筆者らは、アジド系化合物の内、生成熱等のエネルギー的性質が特に優れた化合物としてBAMOに着目し、推進薬のポリウレタン系バインダーに適するBAMO系プレポリマーの合成研究を行った。

推進薬バインダー用プレポリマーに要求される特性として、特に次の3点が挙げられる。

- (1) 両末端が水酸基であること。
- (2) 室温で液状であり、使用温度における粘度が100 poise以下であること。
- (3) ガラス転移温度(T_g)が低いこと。(ウレタン化時、低温におけるエラストマーとしての特性が優れていること)

これまでに、G. E. Manserらの各種アジド系重合体に関する研究¹⁹⁾により、BAMO重合体は室温で固体であり、推進薬バインダー用プレポリマーとしては



Scheme 1 Syntheses of azido polymers

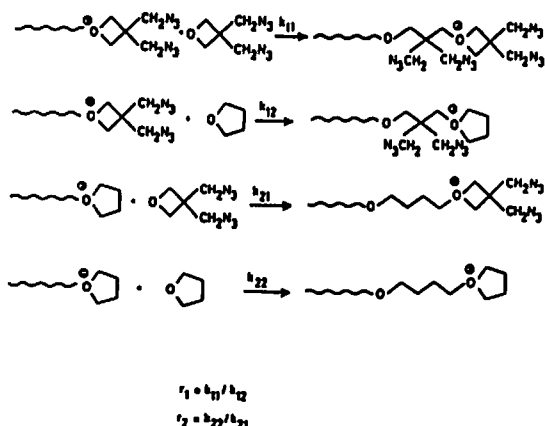
使用できないことが明らかとされていた。しかし、推進薬バインダー用プレポリマーとして重要であるTgや燃焼特性等に関する文献は、従来、ほとんど見られない。

そこでまず、BAMO重合体の特性をより明らかにすることを目的とし、BAMO重合体の合成検討を行った。次にBAMO重合体の液状化を目的としてBAMO/THF共重合体とBAMO/AMMO共重合体の合成研究を行った。前者は、共重合体のTgを低下し、ウレタン化時に低温におけるエラストマーとしての特性の優れることが期待でき、後者は、BAMO/THF共重合体と比較してエネルギー特性(生成熱)を大きくすることができると考えられる。

これらの共重合体およびBAMO重合体の合成方法をScheme 1に示すが、これらはすべて、環状エーテルモノマーを開環重合することにより合成することができる。本研究においても、カチオン開環重合による合成を行った。

ところで、分子量が約2000である、BAMOやTHFの重合体は、融点がいずれも室温以上であり、両者とも結晶性を有することが知られている。そのため、高エネルギー成分であるBAMOの含有率が大きく、しかも、推進薬バインダー用プレポリマーに適する低融点、低粘度であるBAMO/THF共重合体を合成するためには、できる限りブロック性の小さい反応方法で共重合する必要がある。

BAMOやTHFの反応機構は、Scheme 2に示した4つの単位反応から成っていると推定される。この仮定に基づくと、BAMOとTHFの共重合における反応性比は、Scheme 2の r_1 、 r_2 で表すことができる。こ



Scheme 2 Reactivity ratios

こで、 k_{11} は活性種であるBAMOカチオンがBAMOモノマーと反応する速度であり、 k_{12} はBAMOカチオンがTHFモノマーと反応する速度である。ブロック性をできるだけ小さくするためには、 k_{11} よりも k_{12} を大きくする。すなわち、 r_1 の値を1以下にする必要があった。同様に r_2 の値も1以下にする必要があった。しかし、従来、この条件を満たすような重合系に関する研究例は、報告されていない。

そこで、上記の条件を満たす重合系を見いだすことを目的とし、詳細に重合研究を行った。

BAMO/AMMO共重合体も、BAMO/THF共重合体と同様の考え方で、重合研究を行っている。

3.2 実験

3.2.1 原料

3,3-ビスクロルメチルオキセタン(BCMO)をDMF溶媒中、NaN₃でアジド置換し、BAMOモノマーを合成した。同様に、CMMOをDMF溶媒中、NaN₃にてアジド置換し、AMMOモノマーを合成した。これらの、BAMO及びAMMOモノマーは、使用直前に減圧蒸留にて、水分100ppm以下、純度99.9%以上にまで精製したものをを用いた。また、THFモノマーは、市販品を金属ナトリウムを用いて脱水処理した後、蒸留により精製したものをを用いた。

塩化メチレン、1,4-ブタンジオール(1,4-BD)、三フッ化ホウ素エーテル錯体は、市販品を常法により精製したものをを用いた。

3.2.2 重合方法及び分析方法

(1) BAMO重合体

重合は、三フッ化ホウ素エーテル錯体を触媒、1,4-BDを分子量的調節剤、塩化メチレンを溶媒として用い、窒素雰囲気下25℃にて行った。また、反応溶液を少量サンプリングし、ガスクロマトグラフで残存モノマーを分析することにより反応を追跡した。残存モノ

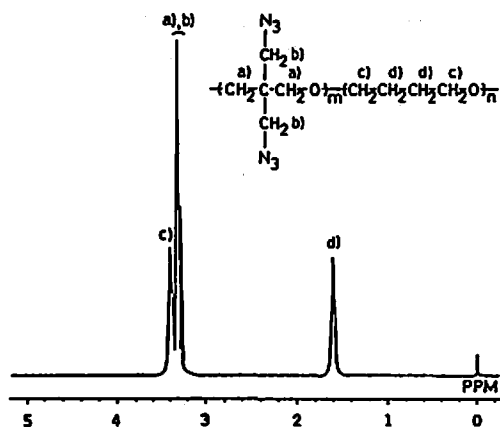


Fig. 2 ^1H -NMR spectrum of BAMO/THF (50/50mol%) copolymer in CDCl_3 at 20 $^\circ\text{C}$ (270MHz)

マーが0.1%以下になった時点で、反応溶液に水を加えて反応を停止した。さらに、アンモニア水溶液を加えて触媒を中和した後、有機層を数回水洗して触媒を完全に除去した。メタノールにて再沈精製し、室温にて24時間減圧乾燥して重合体を得た。得られた重合体はフーリエ変換高分解能核磁気共鳴吸収装置(日本電子製JMR-GX270)を用い270MHzで、 ^1H -NMRスペクトルを、また、同じ装置を用い、67.8MHzで、 ^{13}C -NMRスペクトルを測定した。また、フーリエ変換赤外分光光度計(日本分光製FT/IR-7000)でIRスペクトルを測定した。さらに、元素分析装置(ヤナコ分析工業製MT-3型)にて分析を行い、以上の結果より構造を同定した。

(2) BAMO/THF共重合体

反応系について検討を行った結果、反応温度が30 $^\circ\text{C}$ である以外は、3.2.2(1)と同様の方法で重合及び精製を行った。得られた共重合体は ^{13}C -NMRスペクトルとIRスペクトルで構造を同定した。

また、反応性比(r_1 , r_2)を求めるために、共重合初期に反応を中断し、反応溶液中から共重合体を単離した。この初期生成共重合体中のモノマー含有比率を ^1H -NMRスペクトルから分析した。この分析例をFig. 2に示す。共重合体中のdのメチレンプロトンの特徴ピークと、他のピークとの積分比から、モノマー含有比率を決定した。同様な操作を反応開始時のモノマー仕込み比率を変えて行い、この結果から、反応開始時のモノマー仕込み比率と初期生成共重合体中のモノマー含有比率の関係を求めた。次に、KELEN-TÜDÖSの方法^{28)~29)}により統計処理し、反応性比の値を計算した。

また、官能基数は、水酸基滴定法により測定した水酸基価と、Vapor Pressure Osmometer (KNAUEL社

Table 1 Results of elemental analysis of BAMO polymer.

	Calc. (%)	Obsd. (%)
C	35.5	35.6 $\pm$ 0.2
H	4.8	4.6 $\pm$ 0.1
N	49.6	48.9 $\pm$ 0.1
Cl	0	<0.01

製)を用いトリフェニルメタンを基準物質として測定した絶対分子量とから計算により求めた。

(3) BAMO/AMMO共重合体

反応温度が0 $^\circ\text{C}$ である以外は、BAMO/THF共重合体と同様の方法を適用して、反応及び精製を行った。得られた共重合体は ^{13}C -NMRスペクトルとIRスペクトルで構造を同定した。

また、BAMO/THF共重合体と同様の方法で、反応性比を求めた。

3.2.3 熱的性質及び粘度の評価方法

(1) ガラス転移温度(T_g)及び融点(T_m)

ガラス転移温度(T_g)および融点(T_m)は示差走査熱量測定装置(島津製作所製, DSC-41)を用い、Ar雰囲気下、液体窒素で-120 $^\circ\text{C}$ まで急冷後、昇温速度10 $^\circ\text{C}/\text{min}$. で測定した。 T_g 及び T_m は、それぞれJIS K-7121における補外ガラス転移開始温度及び補外融解開始温度を用いた。また、装置の補正は $\ln(T_m = 429.5\text{K})$ を用いて行った。

(2) 粘度

粘度はB型粘度型(東京計器製 DVH-B型)を用いて測定した。

3.3 結果と考察

3.3.1 重合

(1) BAMO重合体の合成

反応は窒素雰囲気下、25 $^\circ\text{C}$ で速やかに進行し、収率98%以上で白色結晶状の重合体を得た。この重合体は分子量2000の低分子量のものでも固体であった。

この重合体のIRスペクトルには、BAMOモノマーに由来する環状エーテルの吸収(980 cm^{-1})はまったく認められず、BAMO重合体に由来する直鎖エーテルの吸収(1100 cm^{-1})が非常に顕著であったことから、BAMOモノマーのほぼ全量が開環重合したと考えられる。

また、重合体の元素分析結果をTable 1に示す。重合触媒として、強酸である三フッ化ホウ素エーテル錯体を使用したためにアジド基の分解が心配されていたが、この分析結果から、アジド基の分解なしに、BAMO重合体が合成できたものと考えられる。

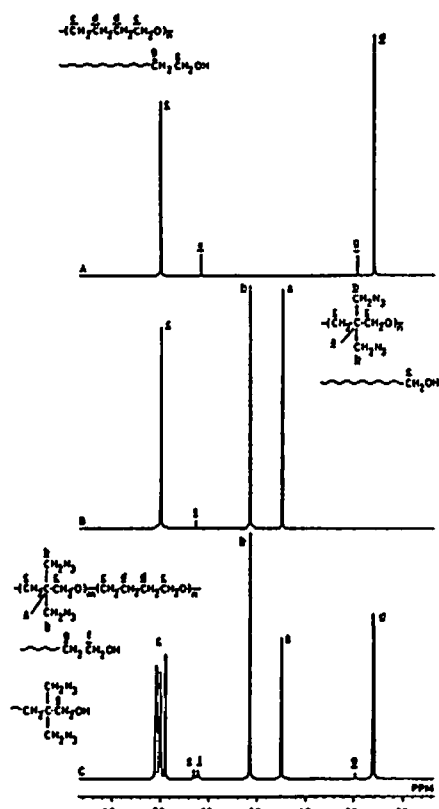


Fig. 3 ^{13}C -NMR spectra of THF polymer, BAMO polymer and BAMO/THF (50/50 mol%) copolymer in CDCl_3 at 20°C (67.8MHz)
A: THF polymer
B: BAMO polymer
C: BAMO/THF (50/50 mol%) copolymer

(2) BAMO/THF 共重合体の合成

反応は窒素雰囲気下、 30°C で速やかに進行し、収率95%以上で液状若しくは固形の重合体を得た。

この重合体のIRスペクトルには、BAMOモノマーに由来する四員環エーテルの吸収(980cm^{-1})とTHFモノマーに由来する五員環エーテルの吸収(1085cm^{-1})はまったく認められず、BAMO/THF共重合体に由来する直鎖エーテルの吸収(1106cm^{-1})が非常に顕著であることから、BAMOモノマーとTHFモノマーのほぼ全量が開環重合したものと考えられる。

また、ここで得られた重合体(C)とTHF重合体(A)およびBAMO重合体(B)の ^{13}C -NMRスペクトルをFig. 3に示す。THF重合体のエーテル炭素(A-c: 70.55ppm)のピークが2本(C-c: 69.57ppm , 70.83ppm)に、メチレン炭素(A-d: 26.46ppm)のピークが3本(C-d: 26.52ppm , 26.57ppm , 26.72ppm)に分裂し、さらに、BAMO重合体のエーテル炭素(B-c:

Table 2 Functionality of BAMO/THF (50/50mol%) copolymer.

Sample No.	$\text{Mn} \times 10^{-3}$ (VPO)	Functionality
1	1.7	2.1
2	2.1	2.0
3	2.8	1.9

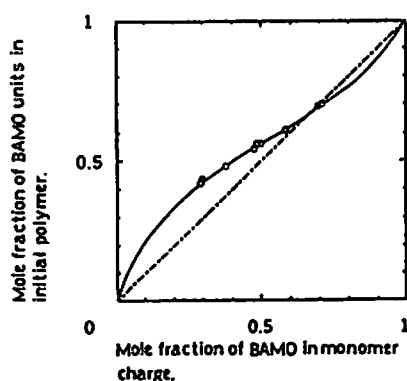


Fig. 4 Instantaneous composition curve of BAMO/THF copolymer

70.18ppm)のピークが2本(C-c: 70.46ppm , 71.50ppm)に分裂していることから、共重合体が合成できたと考えられる。

さらに、BAMOモノマー含有率が50モル%である共重合体を代表例として、共重合体の水酸基数分析結果をTable 2に示す。この結果から、共重合体の実用上の分子量範囲である1700~2800の領域において、目的とする両末端が水酸基である共重合体を合成できることが確認できた。

また、KELEN-TÜDÖSの方法を用いて、本反応系における反応性比の値を求めた結果、 $r_1 = 0.64 \pm 0.02$, $r_2 = 0.31 \pm 0.01$ であり、それぞれ1以下の目的とする値であることが確認できた。さらに、本反応系における、反応開始時のモノマー仕込み比率と、初期生成ポリマー中のモノマー含有比率との関係をFig. 4に示す。本反応系にはBAMOモノマーの仕込み比率が68モル%の場合に、アゼオトロップ組成が存在する。すなわち、本反応系においては、BAMO含有率が60~75モル%の共重合体を得る場合モノマー一括仕込みで合成することができるという、操作上の大きな利点を有することを見いだした。

(3) BAMO/AMMO 共重合体の合成

反応は窒素雰囲気下、 0°C で速やかに進行し、収率95%以上で液状の重合体を得た。反応温度が低いにもかかわらず、BAMO/THF共重合体の場合よりも反応

速度は大きかった。

この重合物のIRスペクトルには、BAMOモノマー、AMMOモノマーに由来する四員環エーテルの吸収

(980cm^{-1})はまったく認められず、BAMO/AMMO共重合体に由来する直鎖エーテルの吸収(1106cm^{-1})が非常に顕著であることから、BAMOモノマーとAMMOモノマーのほぼ全量が開環重合したものと考えられる。

また、ここで得られた重合物(C)とBAMO重合体(A)およびAMMO重合体(B)の ^{13}C -NMRスペクトルをFig. 5に示す。BAMOの重合体のエーテル炭素(A-b: 70.18ppm)のピークが2本(C-b: 69.89ppm , 70.15ppm)に、メチン炭素(A-e: 45.27ppm)のピークが3本(C-e: 45.24ppm , 45.36ppm , 45.50ppm)に分裂し、さらに、AMMO重合体のエーテル炭素(B-a: 74.01ppm)のピークが3本(C-a: 73.95ppm , 74.04ppm , 74.18ppm)に、メチン炭素(B-f: 41.41ppm)のピークが3本(C-f: 41.27ppm , 41.35ppm , 41.44ppm)に分裂していることから、共重合体が合成できたと考えられる。

また、KELEN-TÜDÖSの方法を用いて、本反応系における反応性比の値を求めた結果、 $r_1(\text{BAMO}) = 0.33 \pm 0.08$, $r_2(\text{AMMO}) = 2.74 \pm 0.11$ となった。この値から、本反応系では、生成する共重合体のAMMOのブロック性が高いと考えられる。現在、より低粘度、低Tgの共重合体を得るために、反応系についてさらに検討を続けている。

3.3.2 熱的性質

(1) ガラス転移温度(Tg)

得られたBAMO系重合体と一連のエーテル系重合体のTgの測定結果をTable 3に示す。BAMO重合体のTgは、 -39°C であり、他のエーテル系重合体と比べると高い。これは、BAMOの重合体中の、剛直でシンメトリックなアジドメチル基のためにセグメントの運動が制限され、その結果、Tgが高くなったと考えられる。Tgが高いために、推進薬用バインダーとした場合には低温特性に問題が生じると考えられる。一方、低Tgを目的としたBAMO/THF共重合体のTgは、BAMOの含有率が50モル%の場合、 -64°C と

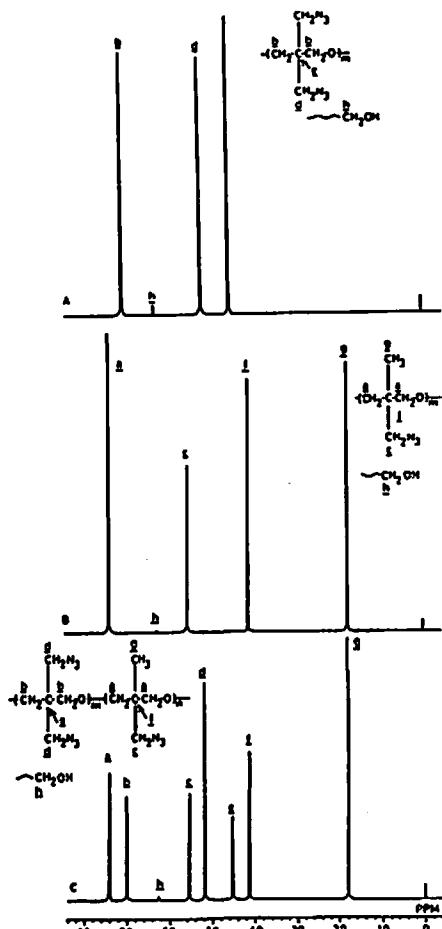


Fig. 5 ^{13}C -NMR spectra of BAMO polymer, AMMO polymer and BAMO/AMMO (50/50 mol%) copolymer in CDCl_3 at 20°C (67.8 MHz)
A: BAMO polymer
B: AMMO polymer
C: BAMO/AMMO (50/50 mol%) copolymer

Table 3 Glass transition temperature of azido polymers and THF polymer.

Sample name	Glass transition temperature($^\circ\text{C}$)
BAMO polymer	-39
AMMO polymer	-55
BAMO/THF copolymer (50/50mol%)	-64
BAMO/AMMO copolymer (50/50mol%)	-52
GAP	-51
THF polymer	-87

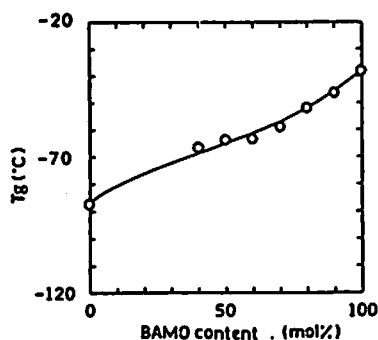


Fig. 6 Effect of BAMO content on glass transition temperature

BAMO重合体のTgと比較して大きく低下しており、目的とした共重合体の低Tg化を達成することができたと考えられる。また、BAMO/THF共重合体中のBAMO含有率とTgの関係をFig. 6に示す。この結果から、共重合体のTgはTHF含有率に比例して低下し、THF含有率が20モル%以上では同種のアジド系重合体であるGAPのTg(-51℃)よりも低いTgとなることがわかった。この結果から、THF含有率が20モル%以上であるBAMO/THF共重合体をウレタン化した場合、GAPのウレタン化物と比較して低温におけるエラストマーとしての特性が優れる可能性があり、また、Tgを一定の温度範囲で変化させること

Table 4 Melting temperature of azido polymers and THF polymer.

Sample name	Melting temperature(℃)
BAMO polymer	61
BAMO/THF copolymer (50/50mol%)	- a)
THF polymer	38

a) < -30℃

ができるので、この共重合体は広い用途範囲に適用可能であると考えられる。また、BAMO/AMMO共重合体のTgについても、AMMO含有率が50モル%である共重合体で-52℃と、BAMO重合体と比較して大きく低下している。この結果から、BAMO/AMMO共重合体も、BAMO/THF共重合体と同様に推進薬用バインダーへの適用が可能であると考えられる。

(2) 融点(Tm)

得られたBAMO系重合体と一連のエーテル系重合体の融点(Tm)をTable 4に示す。BAMO重合体のTmは61℃であり、THF重合体のTm(38℃)と比較して高い。これは、側鎖の影響によりセグメントの運

動が制限されるためである。また、GAPやAMMO重合体のTmは室温以下であり、BAMO重合体やTHF重合体と比較して、非常に低い。これは、前者の構造規則性が非対称な側鎖により乱されているためであると考えられる。BAMO含有率が50モル%であるBAMO/THF共重合体のTmは-30℃以下であり、BAMO重合体と比較して非常に低くなっている。ここで、BAMO/THF共重合体中のBAMO含有率とTmの関係をFig. 7に示す。Tmは共重合により大きく低下し、BAMO含有率が60モル%では約-27℃であった。また、BAMO含量が40~70モル%の範囲である共重合体は、室温で比較的低粘度の液状であった。

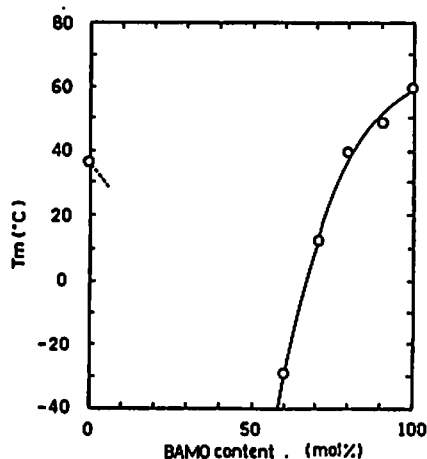


Fig. 7 Effect of BAMO content on melting temperature

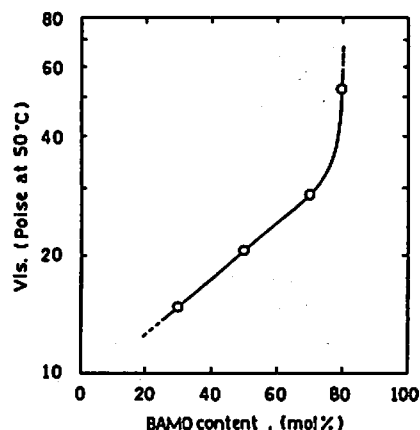


Fig. 8 Effect of BAMO content on viscosity

これは、結晶性を有する成分をランダムに共重合したことにより共重合体分子中の規則性が乱れたためであると考えられる。

(3) 粘度

重量平均分子量が3700であるBAMO/THF共重合体中のBAMO含有率と粘度の関係をFig. 8に示す。この結果から、高エネルギー成分であるBAMOの含量が70%の共重合体でも、粘度的には十分使用可能であることが確認でき、BAMO/THF共重合体はエネルギー的にも有望であることが期待された。

3.4 まとめ

重合研究の結果、目的とした両末端水酸基を有する各種のBAMO系重合体を合成することができた。

特に、BAMO/THF共重合体については、結晶性を有する2つのモノマーを原料とし、高エネルギー成分であるBAMOの含有率が大きく、しかも、推進薬用プレポリマーに適する低融点、低粘度である共重合体を得るために、反応性比を判断基準として重合条件を探索した。その結果、高エネルギー成分であるBAMOモノマーの含有率が70モル%でも、推進薬のバインダー用プレポリマーとしての要求特性を満たす共重合体を得ることができた。この共重合体はTHFモノマーの含有率が20モル%以上であれば、GAPよりもTgが低いために、ウレタン化した場合、GAPのウレタン化物と比較して、低温におけるエラストマーとしての特性が優れる可能性が示唆された。さらに、BAMOモノマーの含有率を変えることによりTgを一定の温度範囲で変化させることができるので、この共重合体は広い用途範囲に適用可能であると思われる。

また、BAMOとAMMOの共重合については、BAMO/THF共重合の反応条件を適用することにより、室温で液状の共重合体を得ることができた。さらに、ブロック性が小さい反応系を探索すべく研究を継続している。

4. BAMO系重合体の熱分解特性と燃焼性

4.1 はじめに

アジド化合物の熱に対する挙動については、GAPが約200℃までは熱的に安定であり、更に加熱すると激しくN₂を放出して自立燃焼することが明らかにされ、その熱分解機構についても久保田らによって報告されている⁴⁾。

ここでは、合成された一連のBAMO系重合体について熱分析を行い、熱分解特性を明らかにすると共に、燃焼性の観察を行った。また、落つい感度試験及び摩擦感度試験によって、取り扱い上の安全性の確認を行った。

4.2 実験

4.2.1 試料

合成によって得られた一連のBAMO系重合体に比較のためのGAP及び関連するエーテル系重合体を加えて、試料とした。尚、GAPは市販のポリエビクロルヒドリンをアジド置換する方法で合成したもの、THF重合体は市販品を試料とし、また、試料の分子量は約2000に統一し、実験の種類によって適宜試料の選択を行った。

4.2.2 方法及び装置

(1) 熱分解特性及び燃焼熱

示差熱・熱重量同時分析装置(島津製作所製DTA-41型)を用い、アルミ製オープンセル、Ar雰囲気下(0.1MPa)、昇温速度10℃/min.で行った。試料重量はアジド系重合体については分解が激しいため、装置の精度上最少量である約1mgとした。その他は約10mgとした。また、装置の補正値はTm=429.5K, Sn(Tm=505.0K), Pb(Tm=600.5K)を用いて行った。

なお、分解開始温度(T₁)は、TG曲線において重量減少率2.5%時の温度、分解終了温度(T₂)はJIS K-7120に規定される終了温度とした。また、BAMO重合体については、燃研式熱量測定装置(吉田製作所製、H型)を用いて燃焼熱を測定した。

Table 5 Propellant compositions.(unit : parts by wt.)

Propellant type Ingredient	BAMO/THF propellant		GAP propellant
	A	B	
BAMO/THF copolymer	BAMO/THF (50/50mol%) copolymer	BAMO/THF (60/40mol%) copolymer	GAP
or GAP	85.2	87.9	92.3
TMP ¹⁾	2.9	1.9	1.2
HMDI ²⁾	11.9	10.2	6.5

1) Trimethylol propane.

2) Hexamethylene diisocyanate.

Table 6 Decomposition temperature of polymers.

Sample name	Decomposition temperature(°C)		Weight loss at T ₂ (%)
	T1	T2	
BAMO polymer	220	260	42
AMMO polymer	210	270	35
BAMO/THF (50/50mol%) copolymer	210	270	65
BAMO/AMMO (50/50mol%) copolymer	210	270	38
THF polymer	190	250	91
BCMO polymer	260	380	88
CMMO polymer	220	380	90
GAP	230	260	88

(2) 燃焼性

BAMO 重合体(加熱熔融後、金型に入れ冷却硬化させたもの)、BAMO/THF 共重合体及びGAP(Table 5に示す組成で金型に入れキュアすることによってウレタン化したもの)を7×7×30mmの大きさにし、それぞれチムニー型ストランド燃焼器(共和技研工業製)を用い、N₂加圧下(0.1~5.0MPa)で燃焼させた。その時の状態を燃焼器の側面の石英ガラスを通して、ビデオカメラによって燃焼性を観察すると共に、燃焼表面の後退速度から燃焼速度を求めた。

(3) 感度

BAMO 重合体、AMMO 重合体、BAMO/THF 共重合体(BAMO含有率50モル%)、BAMO/AMMO 共重合体(BAMO含有率50モル%)及びGAP、更に比較用として前章で合成したBAMOモノマー、AMMOモノマーについて、落つい感度は、落つい感度試験機(蔵持科学機器製作所製 KRS-RG-3725)を用い、1/6爆点をJIS K-4810に準じて、また、摩擦感度は摩擦感度試験機(JULIUS PETERS KG製 BAM型)を用い、1/6爆点を同じくJIS K-4810に準じてそれぞれ試験した。

なお、比較に使ったBAMOモノマーとAMMOモノマーはガラス粉を70wt%含むものを試料とした。

4.3 結果と考察

4.3.1 熱分解特性及び燃焼熱

Table 6にT₁及びT₂並びにT₂での重量減少率(%)を示す。

Fig. 9にBAMO/THF共重合体(BAMO含有率50モル%)のTG-DTA曲線をBAMO系重合体の代表例として示す。Fig. 9からわかるようにBAMO系重合体はGAPの場合と同様に発熱を伴う第1段階の急激な重量減少と、発熱を伴わない第2段階のゆるやかな重

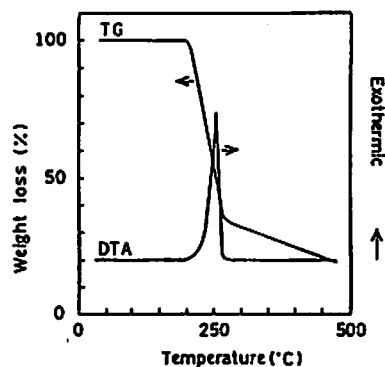


Fig. 9 Results of TG and DTA obtained with BAMO/THF (50/50 mol%) copolymer

量減少が観測された。これは、GAPの分解機構同様、アジド基中の2個の窒素原子が最初にN₂として放出されているものと推察される。また、Table 6に見られるように、BAMO重合体系、AMMO重合体のT₁に大差はなく、約210°Cから分解が始まっており、また、直鎖エーテル系重合体であるTHF重合体が190~250°Cにて91%の重量減少を示していることから、主鎖の切断もアジド基の第1段階分解の時点にて殆ど同時に始まっていると考えられる。

一方、BAMO重合体の燃焼熱は、5026cal/gであった。この数値から生成熱を求めると、578kcal/gとなり文献値¹⁷⁾595kcal/gとよい一致を示した。

4.3.2 燃焼性

BAMO重合体は、空気中(0.1MPa)及び5MPaまでのN₂加圧下に於いて、ニクロム線を用いて加熱した。灼熱したニクロム線に接触した部分は熔融酸化したが燃焼には至らなかった。また、ダブルベース火薬等の高温の燃焼火炎を吹き付けた場合には、断続的に

激しい火炎の生成は認められるが、着火用の火炎を取り去ると燃焼は直ちに中断し、熔融した表面を示した。

GAPのウレタン化したものが自立燃焼するのに比べ、BAMO重合体がこのような燃焼性を示すのは、BAMO重合体の溶解面が密度の高いアジド基の激しい熱分解によって吹き飛ばされて、安定な燃焼表面が形成されないためと推定される。

これと比べて、BAMO/THF共重合体のウレタン化ストランドは極めて安定した状態で燃焼を持続した。これは、アジド基の密度の減少とウレタン化によって固相表面が保持され易くなったことによって安定な燃焼表面が形成されたことによるものであると考えられる。

燃焼速度をFig. 10に示す。GAP推進薬に比べると遅い燃焼速度域にあるが、BAMOモノマーの含有率が増えるに従って燃焼速度が増加する傾向を示している。

4.3.3 感 度

試験結果をTable 7に示す。原料のBAMOモノマーが落つい感度3級、摩擦感度4級と取り扱いに注意を要するのに比べ、重合体また共重合体により感度は、GAPと同程度にまで鈍化し、十分に

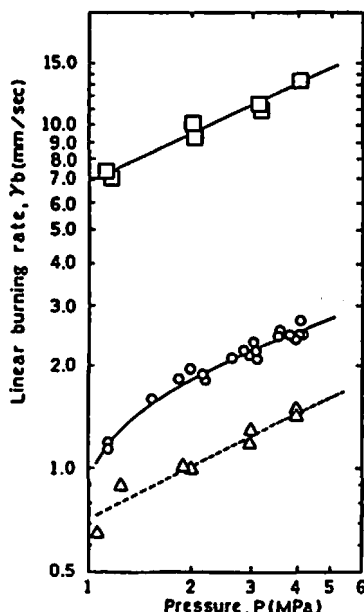


Fig. 10 Linear burning rate of GAP propellant and BAMO/THF copolymer propellants
 -□- : GAP propellant -○- : BAMO/THF (60/40 mol%) propellant ...△... : BAMO/THF (50/50 mol%) propellant

Table 7 Results of sensitivity test

Sample	Impact sensitivity (Class)	Friction sensitivity (Class)
BAMO polymer	7	5
AMMO polymer	8	7
BAMO/THF (50/50mol%) copolymer	8	7
BAMO/AMMO (50/50mol%) copolymer	8	7
BAMO monomer	3	4
AMMO monomer	8	7
GAP	8	7

安全に取り扱うことができる。

また、AMMOモノマーは、モノマー自身の感度が低く、重合体、共重合体もGAPと同等であった。これは、モノマー1分子中のアジド基が1個しかないことに起因するものと推定される。

4.4 まとめ

BAMO系重合体は、GAPと同様の熱分解挙動を示すが、骨格主鎖がGAPよりも熱によって切断し易い傾向が認められた。

BAMO重合体には、自立燃焼性がなかったが、イ

ソシアネートによつてウレタン化したBAMO/THF共重合体は、GAP推進薬と同じように安定に燃焼した。燃焼速度は、GAP推進薬よりも遅いが、BAMO含有率の増加に伴い、増加の傾向が認められた。BAMO系重合体の感度は、GAPと同等であり、安全に取り扱うことができることがわかった。

なお、BAMO重合体の生成熱は578kcal/gであった。

5. 結 言

コンボジット推進薬用バインダーの高エネルギー化のため、単位質量当たりGAPよりも大きな正の生成

熱を持つBAMOに着目し、系統的に合成研究を行い、目的とするBAMO重合体、BAMO/THF共重合体及びBAMO/AMMO共重合体を安全に合成することができた。

得られたこれらの重合体の特性を明らかにすることにより、BAMO/THF共重合体はGAPに比べ低温物性が優れ、BAMOモノマーの含有率を変えることによって燃焼速度を変えることができるという特徴を持つこと、BAMO/AMMO共重合体はBAMO/THF共重合体より更に比推力の向上が期待されることなどが判った。

今後は、GAPと比較しつつ、推進薬への適用と評価を行うことにしている。

謝 辞

本研究において、防衛庁技術研究本部第三研究所久保田室長に御指導、御助言をいただきました。ここに厚くお礼申し上げます。

文 献

- 1) A. M. Helmy, AIAA-84-1434 (1984)
- 2) Y. Oyumi et al, Combustion & Flame 67, 121 (1987), Combustion & Flame 8, 209 (1987), Propellants, Explosives, Pyrotech. 12, 46 (1987)
- 3) M. B. Frankel et al, NTIS R1/RD 86-216 (1986), R-7793, AFRPL-TR-69-85 (1969), USP-4, 432, 815 (1984), USP-4, 419, 285 (1983)
- 4) N. Kubota et al, Propellants, Explosives, Pyrotech. 14, 6 (1989)
- 5) M. B. Frankel et al, AIAA-89-2307 (1989)
- 6) A. Robert et al, USP-4, 486, 351 (1984)
- 7) M. B. Frankel et al, USP-4, 268, 450 (1981), USP-4, 379, 894 (1983)
- 8) J. E. Flanagan et al, USP-4, 288, 262 (1981)
- 9) D. C. Sayles et al, USP-4, 707, 199 (1987)
- 10) A. M. Helmy, AIAA-87-1725 (1987)
- 11) R. Reed, Jr et al, USP-4, 379, 903 (1983)
- 12) S. Y. Ho et al, Polymer 28, 739 (1987)
- 13) J. T. Dickinson et al, J. Appl. Phys. 62, (7), 2965 (1987)
- 14) N. Kubota et al, Propellants, Explosives, Pyrotech. 13, 172 (1988), AIAA-88-3251 (1988), 第26回燃焼シンポジウム講演要旨集. P. 251 (1988)
- 15) A. Yamamoto et al, 工業火薬昭和61年講演要旨集. P. 1 (1986) T. Sonobe, 工業火薬昭和63年講演要旨集. P. 27 (1988), 特開昭62-265192, 特開昭63-248791
- 16) A. Iwama et al, 第27回燃焼シンポジウム講演要旨集. P. 256 (1989)
- 17) R. S. Miller et al, NR-Reviews (1981)
- 18) M. B. Frankel et al, NTIS RI/RD 82-119 (1982)
- 19) G. E. Manser et al, "Synthesis of Energetic Polymers" Final Report (1982)
- 20) G. E. Manser et al, USP-4, 483, 978 (1984)
- 21) G. E. Manser et al, "High Energy Binders" Final Report (1985)
- 22) K. K. Kuo et al, AIAA-88-3041 (1988), AIAA-89-2884 (1989)
- 23) A. Chin et al, Proc. Int. Pyrotech. Seminar 13th (1986)
- 24) C. J. Murphy et al, Polym. Preprints. 29 (1), 190 (1988)
- 25) Y. Oyomi et al, Combustion & Flame 65 (2), 127 (1986)
- 26) Z. P. Tang et al, J. Appl. Phys. 64 (4), 1827 (1988)
- 27) S. T. Peter et al, Compatibility Symp. (ADPA) Proceed. P. 2 (1989)
- 28) T. Kelen et al, J. Macromol. Sci.-Chem., A9 (1), 1 (1975)
- 29) F. Tüdös et al, J. Polym. Sci., 15 3047 (1977)

3,3-Bis (azidomethyl) oxetane (BAMO)-Based Propellants. (1)

Syntheses and Characterization of BAMO-Based Polymers

by Kazuhito BANDO*, Kazuo SATO*, Kiyotaka INOKAMI**
Toshio MIYAZAKI**, Kazuhiro YAMAZAKI**
and Koki MATSUMOTO**

Copolymerization of 3,3-bis (azidomethyl) oxetane (BAMO) with tetrahydrofuran (THF) was carried out by cationic ring-opening polymerization technique in methylene chloride as solvent.

Physical, thermochemical and burning properties of BAMO/THF copolymer obtained were examined.

It is found:

- (1) T_g of BAMO/THF (50/50 mol %) copolymer is -64°C
- (2) Thermal decomposition temperature is about 210°C.
- (3) Linear burning rate is increased with BAMO content.

(*Research Center, Daicel Chemical Industries, Ltd.: 1239 Shinzaike, Aboshiku, Himeji, Hyogo 671-12, Japan

**Harima Plant, Daicel Chemical Industries, Ltd.: 805 Umaba, Ibogawacho, Ibogun, Hyogo 671-16, Japan)