



末端水酸基ポリブタジエン(HTPB)の経時変化について

得猪 治輔*, 岩間 彬*

現行コンポジット固体推進剤の燃料結合剤としては末端水酸基ポリブタジエン(HTPB)が広く使われ、このものは通常分子量3,000—6,000程度の液状プレポリマの態様で市販されている。これと過塩素酸アンモニウム(AP)、過塩素酸カリウムあるいは硝酸アンモニウムなどを酸化剤として、トルエンジイソシアネート(TDI)、イソホロンジイソシアネート(IPDI)などのイソシアネート類を架橋剤に用い、真空中で加温、ねっ和し、さらに加熱硬化過程を経て推進剤を得ている。

我々は老化防止剤を加えないでこのプレポリマを室内に保管しつつ約10年間使用してきた。その間劣化は徐々に進行していたと考えられるものの、実際にはこの保存期間後期に急激な物性の変化が認められ、具体的な例としてはゲル化時間の短縮と架橋硬化物の脆化(伸度の低下)である。

本論文は劣化プレポリマと新品の諸特性値を分析・比較し、架橋硬化物の機械的性質および膨潤平衡特性値を測定して、劣化過程に起こる現象を推定した結果を述べている。概括的にいえば劣化現象はポリブタジエンが空気中の酸素の攻撃により水酸基、カルボニルの生成を伴いつつ、分子の切断よりはむしろ分子間の架橋反応が優先するため分子量、官能性の増加をきたし、反応性の増加および架橋硬化物の伸度低下に結びつくものと考えられる。

また、特に劣化プレポリマをIPDIで架橋硬化させると、硬化物表面には極めて緻密で光沢に富む半面、伸度が極めて低い、薄い膜層の生成することが判った。この現象は空気酸化を強くうけたポリマフラクシオンとIPDIの反応中間生成物が界面に移行することによって起こることが反射型赤外線分光分析により明らかになった。

1. まえがき

ATCHEM Inc. (米)のR-45シリーズに代表される末端水酸基保有ポリブタジエン(HTPB)は加工面、物性面およびエネルギー面より見て種々の優れた長を有し、現在、コンポジット固体推進剤の燃料兼結合剤成分の主流をなしている。しかしHTPBは基本的にブタジエンユニットをもって構成されているだけに二重結合が攻撃され劣化が起り易く、その結果としてイソシアネートとの反応速度が異常に上昇し、推進剤ドウのポットライフに大きく影響を与える例が報告されている¹⁾。

一般に天然ゴム、スチレン/ブタジエンゴム(SBR)のようなジエン系エラストマの老化についてはこれまで広く検討がなされている^{2,3)}。しかしながら加硫ゴム

の劣化と比較した場合、上述のように液状ポリブタジエンプレポリマの老化は生成架橋硬化物やグレインの特性に、より大きく影響すると考えられるが、これに関しては未だ研究も少なく、十分に究明されているとは言いがたい。本報では液状HTPB R-45Mの劣化についての我々の知見を報告するものである。

2. 老化試料

1978年末にドラムで購入したHTPB R-45M(老化防止剤非配合)はそのまま室内に保管し、一旦容量20ℓのステンレス罐に小出しする方法で不都合なく使用してきたが、1989年頃より急激に架橋硬化挙動に変化が認められるようになった。具体的にいえば推進剤グレインの弾性低下、イソシアネート硬化物の黄色化と接着力と伸度の不足、シート表面の硬度の上昇である。さらにこれまで十分な実績のある、HTPB R-45M系バインダ/AP/AI=14/70/16の組成を用いた70φ×960L、内面燃焼ロケットモータの燃焼実験において、図1に示すような従来経験しなかった振動の発現が見

1990年2月16日受理

*宇宙科学研究所

〒229 相模原市由野台 3-1-1

TEL 0427-51-3911

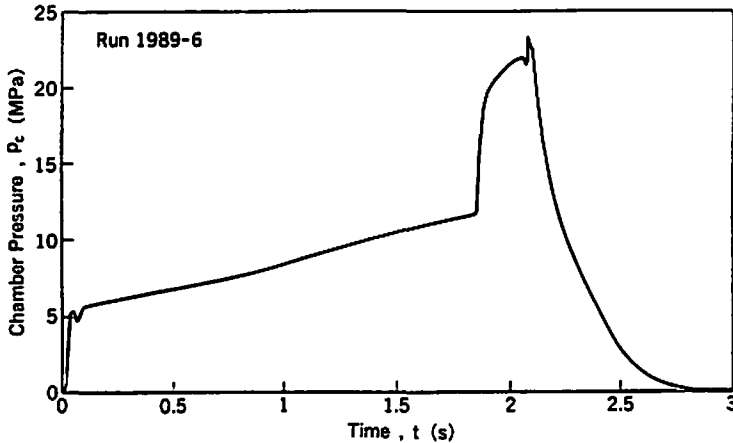


Fig. 1 An Irregular Combustion Example of HTPB/AP/AL (14/70/16) Propellant

られた。Hinney¹⁾が述べているように推進剤ドウのポットライフが短縮化される傾向は貯蔵中に徐々に発現していたと考えられるが、実験室的スケールで消費してきたためにそれまで十分感知するに至らなかった。

まず、貯蔵ドラム罐を点検したところ、ドラム上部自由容積部では蓋および罐壁内面に一面に薄い膜が生成し、かつ罐底部部分にある試料中には微細な部分ゲルの存在が認められた。この部分ゲル生成物では特に上述の異常現象が顕著であった。

3. 実験

老化HTPB R-45Mの部分ゲル不含部分および含有部分を目視で取り分け、それぞれイソホロンジソシアネート (IPDI)、トルエンジソシアネート (TDI, 2, 4-, および2, 6-異性体の比率は80:20)と化学量論比(R-45Mカタログ記載の水酸基当量を基準)に配合し、ガラス板上に約3mm厚に流延、60℃で168時間加熱して硬化シートを得た。この架橋シートの物性はJIS-K-6301の加硫ゴム物理試験法によって引張強伸度および100%モジュラスを求めた。なお、別に20℃におけるベンゼン中の膨潤平衡で膨潤比QとソルフラクションSを求めた。

ここでQは試料の膨潤前と膨潤後の容積比で次式で示される。

$$Q = 1 + \frac{\rho_2}{\rho_1} \left(\frac{W'}{W} - 1 \right)$$

- ただし、 ρ_1 : 膨潤剤の密度
 ρ_2 : 試料密度
 W : 膨潤前の重量
 W' : 膨潤後の重量

液状ブレポリマの化学分析は以下に示すような一般

的な方法で行なった。

- ヒドロキシル価 無酢/ピリジン法
 沃素価 基準油煎分析試験法:
 日本油化学協会編2, 4, 51.-71
 元素分析 柳本. C. H. Nコード
 分子量 GPC. 溶剤 THF, ポリスチレン標準試料にて校正

試料としては下記の3種を準備した。

- A サートマー社* HTPB R-45M (新品) 1989.
 7.28 受入
 B SINCLAIR社 HTPB R-45M (劣化物) 1978.
 11.7 受入
 B-1 部分ゲル不含部分
 B-2 罐底部の部分ゲル含有部分

		カタログ値	検査値 (試料A)
水酸基当量	meq./g	0.75	0.75
非揮発分	Wt. %		99.96
水分	Wt. %		0.02
粘度, ポイズ	30℃	50	42.5
構造			
トランス	1.4	60	53.7
シス	1.4	20	20.1
ビニル	1.2	20	26.2
比重		0.899	0.901
分子量		2,800	-

4. 結果ならびに考察

表1に各試料の特性値を、また表2には各架橋硬化

*製造時期によりメーカーの名は異なるが同一規格品でありカタログ値は上の通りである。

エラストマの特性値を示す。表-2で特に注目されるのは劣化プレポリマをIPDIで硬化させた、B-1/IPDI試料であって、シート表面—特に空気に接触する上面—はプラスチック薄膜を貼り付けたような強い光沢を有する緻密な硬化皮膜を生じ、この部分は殆ど伸長性、弾性を示さない。光沢層は極めて薄く、下層にも上層ほどは顕著ではないが同様の皮膜が生じる。IPDIと劣化プレポリマの混合が不十分である場合にはシート上、下面に皮膜が生じ、中間はゼリー状で未硬化という現象も見られた。

しかし、これと同一の条件でもTDIを用いた場合は、このような特異現象は発現せず、伸度は低下するものの一応の弾性体が得られる。

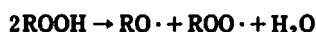
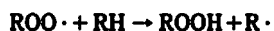
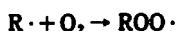
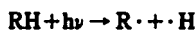
部分ゲル含有劣化プレポリマ/TDI配合物は、より脆化しているが、表面硬化層は生成しない。架橋硬化過程は劣化プレポリマの場合は明らかに早くなり部分

ゲル含有物の場合は特に著しい。なお、生成物着色の度合(黄色)もこの順序で激しくなる。

4.1 酸素含量の増加

元素分析の結果では劣化によってプレポリマ分子中への酸素の取り込みの起こっていることが示される。ジエン高分子の空気中の酸素またはオゾンによる劣化の進行はBuist²⁾やKemp³⁾らによって広く検討されている。

それを要約すると、



となる。

Table 1 Physico-chemical properties of aged and unaged prepolymer HTPB R-45M

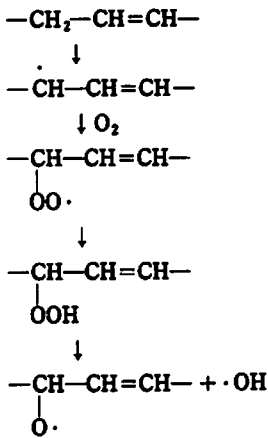
Sample	A	B-1	B-2
Elemental Analysis			
C%	88.35	87.55	—
H%	11.39	11.26	—
O*%	0.26	1.19	—
Iodine Value	449	445	—
Molecular Weight			
M_N (number average)	3,529	3,834	—
M_W (weight average)	7,427	9,763	—
M_W/M_N	2.104	2.547	—
Hydroxyl value meq./g	0.74	0.80	0.93

*100%—(C%+H%)

Table 2 Tensile and swelling test data of cured HTPB elastomers

Sample	A/IPDI	A/TDI	B-1/IPDI	B-1/TDI	B-2/TDI
Tensile Data					
Ultimate Strength kg/cm ²	12.56 (9.5—13.3)	12.27 (9.9—13.1)	6.26 (5.8—6.6)	11.43 (10.6—11.9)	8.24 (7.1—8.5)
Ultimate Elongation %	1,185 (965—1210)	756 (635—803)	36 (28—40)	223 (200—235)	78 (70—80)
100% Modulus kg/cm ²	2.62	3.79	—	6.68	—
Swelling Test Data					
Q	13.69	9.36	5.38	5.73	4.10
S%	20.78	13.54	10.14	9.07	6.97

上記の反応スキームをポリブタジエン分子に適用すると二重結合に隣接したメチレン基のプロトンは特に活性であると考えられるから、次のようになる。



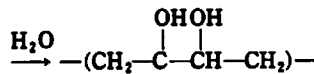
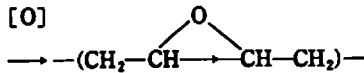
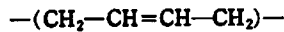
したがってオキシド、ヒドロパーオキシド、ケトン、アルコール等が一部生成することになるが、劣化プレポリマの赤外スペクトルは殆ど新品のそれと一致し、確認するには至らなかった。ただ、2)項で

述べた自然生成硬化薄膜は当該プレポリマの固有吸収帯以外に非常にブロードではあるが1700 cm^{-1} 付近に大きな吸収帯が発現しており、カルボニルの生成を裏づけている。このスペクトルを試料(A)のそれと比較して図-2に示す。

4.2 二重結合の消滅

4.1の機構では二重結合は保存されるわけであるが、実際には沃素価の測定で見られるように約1%の二重結合が消失している。

Hinney¹⁾は二重結合が酸化されてエポキシドになり、さらに加水分解を経てグリコールを生ずる反応様式を推定している。



エポキシドを経由しなくても二重結合がグリコー

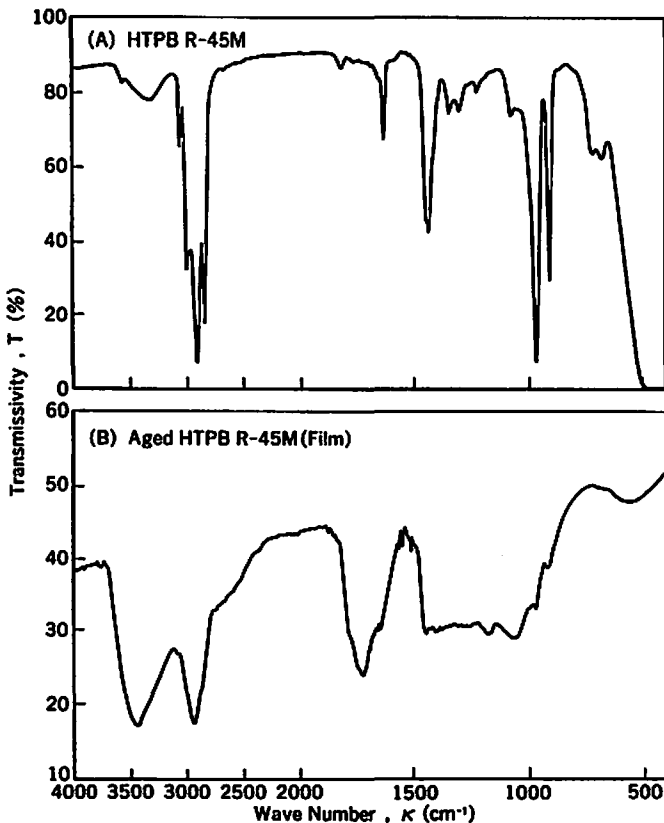
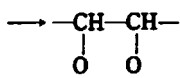
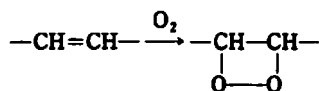
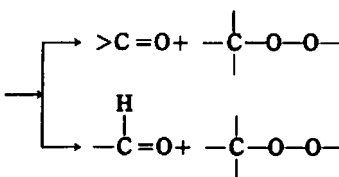
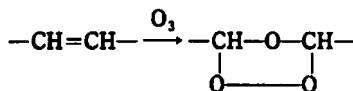


Fig. 2 IR Spectra of Unaged HTPB R-45M and Aged, Film-formed One

ルに変化する様式は十分に考えられる⁹⁾。



オゾンによる直接酸化が起こればケトンあるいはアルデヒドとパーオキサイドが生ずる。



分子内で新しく生じた水酸基はプレポリマの官能基数を高め、ポットライフの短縮を招来するとともに、新しい架橋点として作用する。

4.3 水酸基値の増加

架橋反応により1分子当りの官能基数が上昇するのは当然であるが、劣化によって単位重量当りの官能基数も増加している。上述のように2重結合1個より水酸基2個が生成可能であるが、元素価測定値より二重結合は0.9%減少しており、これが全て水酸基の生成に結びつくとなれば実測値より過大となる。したがってこの様式による水酸基の生成は起こるとしてもその

一部であって、4.1で述べたヒドロパーオキシドの分解による様式も十分考慮に入れる必要がある。

4.4 分子量の変化

表1に数平均および重量平均分子量(M_N , M_W)の変化を示したが、図3は試料のGPC曲線である。一般にジエンポリマの分解劣化に関しては、その条件に応じて解重合と架橋の両方が考えられるが、本例に関しては特に M_W (M_W/M_N)の増加、さらには劣化試料GPC曲線の高分子量側に生じた異常は明確に架橋反応の優先していることを示唆している。架橋のメカニズムは4.1に示した反応様式で説明され、分子鎖中への酸素の取り込みも同時に起こることが首肯される。

試料B-1について水酸基含有量と数平均分子量より求めたC, H元素の組成は、ほぼ測定値に近いが、分析法の精度より見ておそらく偶然の一致であろう。架橋の度合いが進行し、遂に無限網目構造を形成して硬化したと考えられる自然硬化フィルムにはその赤外スペクトルにおいて明らかにカルボニルの生成が認められる(図2)。

4.5 引張強伸度および膨潤平衡値

表2で示した3種の試料A/IPDI, A/TDIおよびB-1/TDIは引張切断強度において、ほぼ類似した値であるが、これは偶然と考えられ、100%モジュラスについて見れば上記の順序で増加していて、架橋点間分子量(M_c)が低下していることを示す。これは膨潤平衡の値と一致する。即ち膨潤比Qは $M_c^{3/5}$ に比例するので、劣化によって分子鎖中に枝分かれ点および架橋点となる水酸基が増加し、 M_c が低下して伸度が低下したと考えられる。IPDIは反応性が低いためにA/IPDIはA/TDIに比較して網目形成が十分ではないが、プレポリマの反応性が増加したB-1/IPDI, B-1/TDIは、Q, Sともほぼ同じ値を示しており、より劣化の進んだB-2/TDIでは、さらに架橋が進んでいる。B-1/IPDIの伸度が低いのは上述の表面硬化層の生成にも起因するもので、引張の過程で、まずこの表面層に“ひび”が入り、切断のトリガーになることも大きく影響している。

4.6 表面硬化層生成原因の推定

Buist²⁾によれば、ゴムの劣化過程において生ずる表皮の生成あるいは表面硬化は、酸素の作用あるいは光の触媒作用による加硫効果、または高温下での表面酸化などによって起きることが報告されている。しかしながら本研究の事例では液状ゴムの架橋硬化した時点において既に表皮が形成されていること、またTDI架橋の場合にはこのような現象は認められないことから、上述の機構では説明しきれない。この表面硬化層は緻密ではあるが非常に脆くて裂け易く、もは

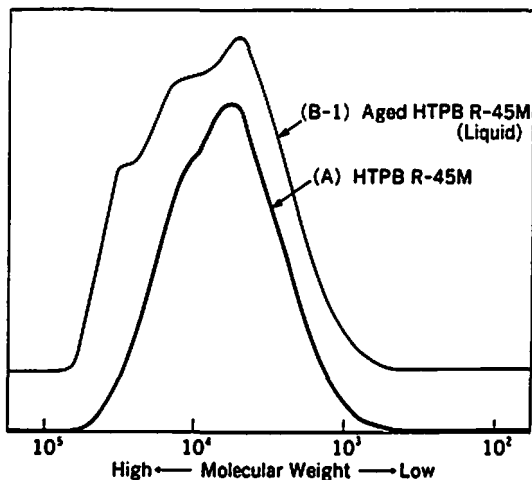


Fig. 3 Differential M. W. Distribution Curves of Unaged and Aged HTPB R-45M

や弾性体としての性質を示さない。また、空気に接触するシート上面には最も顕著に認められるが、ガラス面に接触するシート下面にも程度の差はあるが生成するので、空気存在は表皮形成の絶対条件ではない。

TDIは、IPDIよりも反応性が大きく、HTPB R-45Mと反応した場合の架橋硬化速度も大きい。問題の表面硬化層は生成しない。しかし、IPDIに少量のジブチル錫ジラウレート(DBTDL)を添加して反応速度を早めても、この表皮層は形成される。

IPDIが分子中に保有する2個のイソシアネート基(図4)は各々、反応性には非常に差があり、しかも用いる重合触媒系-無触媒系も含めて-によって反応性が逆転する場合のあることも報告されている⁵⁾⁶⁾。したがって上述の現象を勘案し、ポリブタジエンの劣化過程で生成した活性な含酸素分子がIPDIの活性側のイソシアネート基と反応し、これが加熱硬化の過程でシート表面に移行(Migrate)して表面層を形成するのではないかと考えられる。

表面硬化層を生じた試料B-1/IPDIを図5に示したように①上部表面層、②中心層および③下部表面層の3部分に分割し、それぞれの部分の組成を元素分析によって求めた結果を表3に示す。

試料①、③においてはいずれも②に比較してC、Hに対するNおよびO(酸素)の比率が大であり、シート

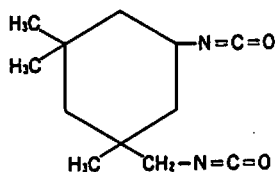


Fig. 4 Structural Formula of Isophoronediiisocyanate (IPDI)

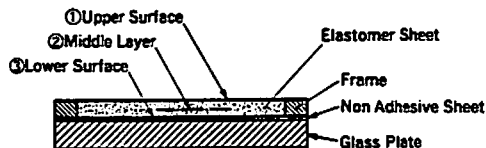


Fig. 5 Schematic View of the Elastomer Preparation

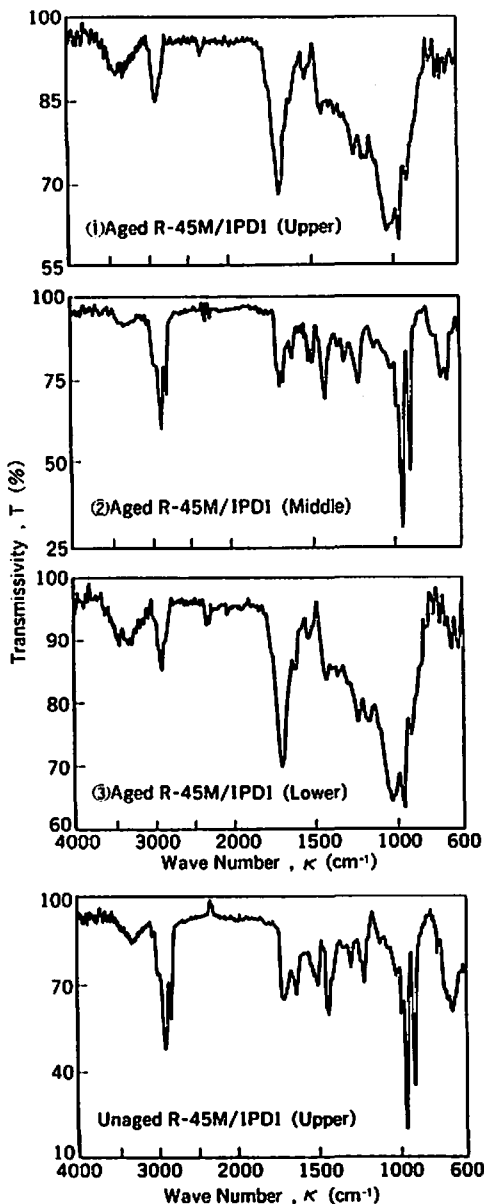


Fig. 6 IR Spectra (attenuated total reflection method) of ①Upper Surface, ②Middle Layer, ③Lower Surface of an Aged HTPB R-45M/IPDI Elastomer in Comparison with Unaged One

Table 3 Difference in the chemical composition of respective ① surface, ② middle, and ③ bottom layers of an aged IPDI-cure HTPB R-45M

Sample	C%	H%	N%	O%*
① Upper layer	81.44	10.46	0.99	7.11
② Middle layer	84.22	10.92	0.99	3.87
③ Bottom layer	83.23	10.84	0.92	5.01

*100% - (C% + H% + N%)

内の各層で組成変化の起きていることが確認される。

さらに図6にはこれら各部分、即ちシート上、中、下層の反射赤外のスペクトルを示した。①、③ではウレタン結合に起因する $1700-1730\text{cm}^{-1}$ 付近、および 1515cm^{-1} の吸収が、 3000cm^{-1} 付近のC-Hの吸収に比較して強く発現している。さらに②のスペクトルは参考のため対比した④A/IPDI(新HTPB R-45M、表面硬化層形成せず)のそれと極めて相似しており、これらの結果はいずれも上述の表皮生成機構の推定を支持するものである。

5. まとめ

劣化したHTPB R-45M(プレポリマ)を分析し、かつそれから生成した架橋硬化物の特性より劣化過程の化学変化について考察を行なった。この過程は次のように要約できる。

- i) 空気中の酸素の作用によりプレポリマ鎖の二重結合およびこれに隣接したメチレン基が攻撃され酸素の取り込みが起こる。
- ii) 一般に知られている機構で分子鎖の切断および分子間の架橋が起こると考えられるが、総括的には後者が優先される。
- iii) 上記の過程で1分子当りの水酸基数は当然増加

するが、酸素の作用によって新しく水酸基が生成し単位量当りの官能基数も増加する。これがゲル化時間の短縮、架橋硬化物のモジュラスの増加、伸度低下を招来する。

- iv) 不飽和結合の、劣化による消失は高々全体の1%弱であるが、分子中の水酸基の増加を説明するには十分な量である。
- v) 劣化プレポリマをIPDIで硬化させると表面に緻密で光沢のある脆い皮膜の生ずる現象が観察された。これはTDIを使った場合には認められない極めて特殊な現象である。この生成原因について考察を行った。

文 献

- 1) H. Hinney et. al., ICT Meeting 1989
- 2) J. Buist, Rubber Chem. and Tech., 28, 230 (1955)
- 3) R. Kemp, Rubber Age 69, 429 (1951)
- 4) 高分子材料の劣化, コロナ社
- 5) H. Ono. et. al., J. Pol. Sci., Letters Ed. 23, 509 (1985)
- 6) O. Lorenz et. al., Angew. Makromol. Chem., 122, 83 (1984)

Aging Characteristics of Hydroxy-Terminated Butadiene Prepolymer

by Harusuke TOKUI* and Akira IWAMA*

An aging problem is discussed for hydroxy-terminated polybutadiene (HTPB) which has been extensively employed as a fuel-binder ingredient of composite propellants. Curing behavior observation, chemical analysis, mechanical properties test, and swelling test, have been conducted on HTPB prepolymer (R-45M) stored for ten years without adding any anti-aging agent. The deterioration proceeds to prefer cross-linking of polybutadiene units rather than chain scission. Some extra hydroxyl and/or carbonyl groups were detected. It was identified by means of infrared spectroscopy (attenuated total reflection method) that more oxidized polymer segments migrate to the boundary during the curing process, and form a transparent, glossy and brittle film on the surface of cured product HTPB/isophrone diisocyanate.

(*The Institute of Space and Astronautical Science, Ministry of Education, Culture and Science 3-1-1 Yoshinodai Sagamihara, Kanagawa 299 Japan.)
