

## GAP の 合 成

園部 直\*, 中下吾郎\*, 高野義教\*\*

GAP(グリシジルアジドポリマー)をPECH(ポリエピクロルヒドリン)とアジ化ナトリウムとの反応により合成した。GAPを推進薬のバインダに応用した場合、低温物性が悪いがTHF(テトラヒドロフラン)と共重合させることにより改善できる。また、推進薬の理論燃焼特性を検討した結果、従来のコンポジット推進薬より性能が向上することがわかった。

### 1. 緒 言

コンポジット推進薬は、酸化剤とそのマトリックス兼燃料となるバインダを主成分とし、必要に応じて助燃剤として金属粉が添加された組成を有しており、その優れた燃焼特性及び物理的特性により、高性能ロケットモータ用推進薬として広く使用されている。代表的な酸化剤としては、AP(過塩素酸アンモニウム)やニトラミン及びAN(硝酸アンモニウム)等が使用され、同じくバインダとしては、ポリブタジエンやポリウレタン等が使用されている。

コンポジット推進薬の燃焼性能の改善にはこれら各成分に燃焼特性の優れたものを使用することにより達成できる。

しかしながら、酸化剤や助燃剤は、その安定性、安全性及び毒性等の制約により、実用面では上記の種類に限定されている。従って、近年、高エネルギー化したバインダ成分を含有することにより、推進薬の燃焼性能改善の研究が盛んに行われている。例えばニトロ可塑剤のような高エネルギー可塑剤を通常のパインダ成分であるポリウレタン等に添加したバインダを

有する推進薬が検討されているが、この場合可塑剤の量が増大するに従い、推進薬の物性が低下する。

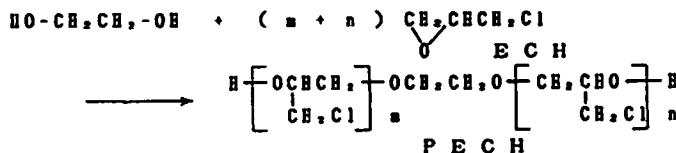
そこで、最近、バインダの主成分となる官能基を持つプレポリマ自体を高エネルギー化した推進薬が検討され、その代表的なプレポリマとして $-N_3$ (アジド基)を保有した末端水酸基ポリエーテルが研究されており、中でも側鎖に $-CH_2N_3$ (メチルアジド基)を持つGAP(グリシジルアジドポリマー)が実用上もっとも有望視されている。

本報告では、GAPを合成し、その化学的特性を把握し、又推進薬のバインダに応用した場合の物性及び理論燃焼特性について検討したので報告する。

### 2. GAPの合成

GAPの合成はECH(エピクロルヒドリン)の重合体であるPECH(ポリエピクロルヒドリン)をアジ化することにより行った。ECHモノマーをアジ化してから重合する方法は爆発の危険性があるため行われていない。

#### 2.1 ECHの重合



### 実 験

ECHの重合方法および重合のフローを以下に示す。反応容器に重合開始剤のエチレングリコール62gと重合触媒の三フッ化ホウ素エーテル錯塩10.4gを取り、さらにECH 2526gを入れ、30~60℃の加温下、窒素ガス雰囲気下で付加反応させる。次に反応生成物を70~90℃に加温し、減圧下で未反応のECHを除去する。

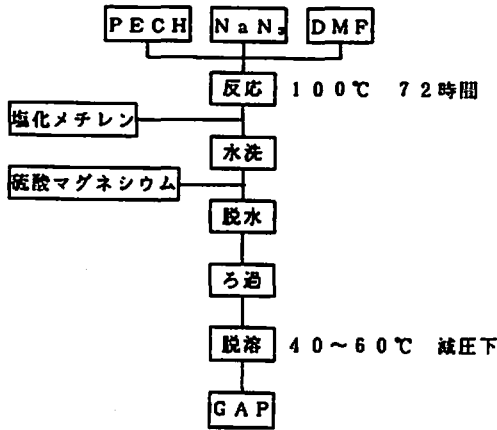
平成2年3月5日受理

\*日本油脂株式会社 武豊工場 化薬研究所  
〒470-23 愛知県武豊町字西門 82  
TEL 0569-72-1954

\*\*日本油脂株式会社 千鳥工場 研究課  
〒210 神奈川県川崎市川崎区千鳥町 3-3  
TEL 044-277-9537

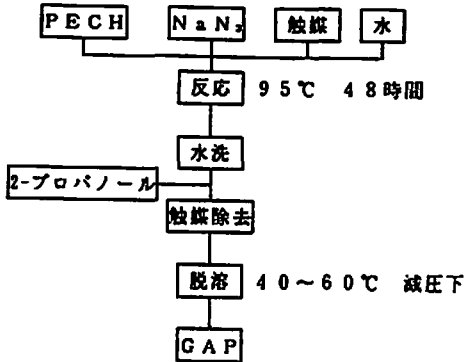


有機溶媒法



反応容器にPECH 2000g, NaN<sub>3</sub>2600g, DMF12lを入れ100℃に加温し, 72時間反応させる。反応後, 反応物を冷却した後, 塩化メチレンを加え, 水で洗浄し未反応のNaN<sub>3</sub>, DMFを除去する。次に硫酸マグネシウムを加え水分を除去した後, ろ過し40~60℃に加温し減圧下で塩化メチレンを除去することによりGAPを得た。

相間移動触媒法



触媒: トリカブリンメチルアンモニウムクロライド

反応容器にPECH2480g, NaN<sub>3</sub>2110g, 相間移動触媒のトリカブリンメチルアンモニウムクロライド510g, 水10lを入れ窒素雰囲気下で95℃, 48時間攪拌反応させる。反応後, 温水で洗浄しナトリウム塩を除去する。さらに2-プロパノールで洗浄し触媒を取り除く。次にポリマーを塩化メチレンに溶解し, シリカゲルカラムに通し精製した後, 40~60℃に加温し減圧下で塩化メチレンを除去しGAPを得た。

結果

Fig. 3の赤外吸収スペクトルからわかるように2100 cm<sup>-1</sup>に-N<sub>3</sub>に相当する吸収が認められ, 又, 750 cm<sup>-1</sup>の-CH<sub>2</sub>Clに相当する吸収が消えていることか

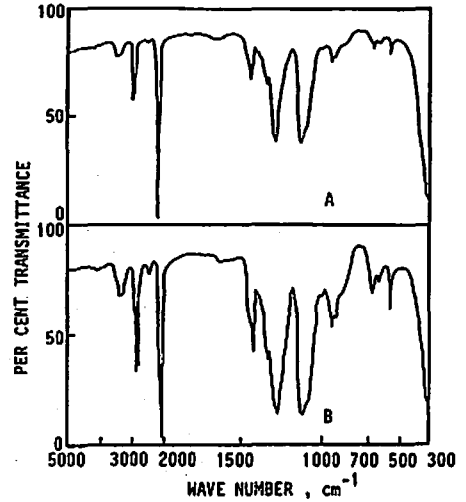


Fig. 3 Infrared spectra of GAP. A is synthesized in the aprotic solvent. B is synthesized in water in the present of the phase transfer catalyst.

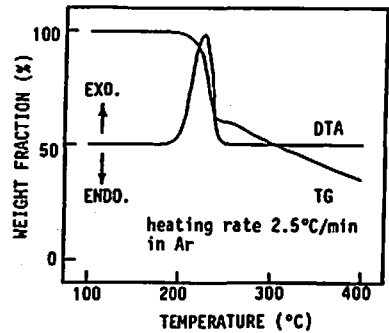


Fig. 4 DTA and TG results for GAP.

Table 2 Analysis results for GAP.

Elementary analysis	
Theoretical Value	C 36.4 H 5.18 N 41.4
Experimental Value	C 35.5 H 5.09 N 41.2
Molecular Weight(kg/kmol)	1968
OH Value(KOH mg/g)	51.3
Functionality	1.8
Viscosity(kps,60℃)	0.3
Water Content(%)	0.02
Density(kg/m <sup>3</sup> )	1.3 × 10 <sup>3</sup>
Heat of Formation(kJ/kg)	1072

ら有機溶媒法, 相間移動触媒法ともGAPが合成されていることを確認した。

有機溶媒法と相間移動触媒法を比較すると相間移動

触媒法の方が反応時間が有機溶媒法より短くてすむ利点があるが、相間移動触媒は高価なものであり、又精製段階で取り除きにくいという欠点もある。

### 3. GAPの性状

GAPの熱分析結果をFig. 4に示す。230℃に発熱ピークを持つ発熱分解することがわかる。Fig. 2のPECHの熱分析結果と比較すると、この発熱分解が-N<sub>3</sub>基によることがわかる。又、分子量、密度、発熱量等の測定結果をTable 2に示す。

ここでGAPを推進薬バインダ用プレポリマとして見た場合、次のような利点、特徴を有している。

- (1) 生成熱が高い。
- (2) 密度が高い。
- (3) 窒素含有量が多い。

(1)は、推進薬の比推力の増大に寄与し、(2)は、同じく密度比推力の増大につながる。又、(3)は、他のバインダに比べ、炭素、水素、の割合が少ないことから、推進薬の酸化剤の量、すなわち、固形分の割合が少なくすみ、したがって、推進薬スラリー粘度が低下することから推進薬の製造性の向上に寄与する。

### 4. 変成GAPの合成

GAPをバインダに使用したGAP推進薬の物理的特性(伸び、強度)を評価するために、GAPバインダ/AP=20/80(%)の組成で推進薬の引張試験を行った。試料は推進薬物性懇談会で規定される型<sup>4</sup>で、20℃、-30℃、50mm/minの引張速度で測定した。Table 3に示すように、GAP推進薬は低温下の物性が著しく低下する(伸びが小さい)問題点がある。そのため、GAPにTHF(テトラヒドロフラン)を共重合させた変成GAPの合成を試みた。

#### 実験

反応容器に重合開始剤のエチレングリコール62gと重合触媒の三フッ化ホウ素エーテル錯塩11.5gを取り、窒素ガス雰囲気下でさらにECHとTHFをECH:THF=8:2(モル比)の比率で混合したものを2263g圧入し、30~60℃の加温下で付加反応させる。次に70~90℃に加温し、減圧下で未反応のECH及びTHFを除去した。さらに10%炭酸ナトリウム水溶液で触媒を中和し、PHを5~7とする。その後80~100℃に加温し減圧下で水を除去し精製しECH-THF共重合体を得た。次にこのECH-THF共重合体を有機溶媒法でアジ化を行いGAP-THF共重合体を得た。

また、このようにして合成したGAP-THF共重合体をバインダに用いて推進薬を製造し、同様に物理的性質を測定した。

#### 結果

得られたポリマーの赤外吸収スペクトルをFig. 5に、

Table 3 Mechanical properties of GAP propellants.

	20℃	-30℃
$\sigma_m$ (kgf/cm <sup>2</sup> )	9.4	63.7
$\epsilon_m$ (%)	26	4
E (kgf/cm <sup>2</sup> )	51	2921

$\sigma_m$  : maximum strength  
 $\epsilon_m$  : elongation at maximum strength  
 E : modulus of elasticity

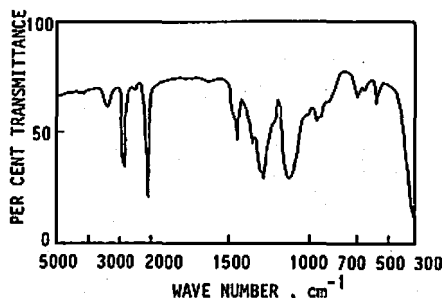


Fig. 5 Infrared spectrum of GAP-THF co-polymer.

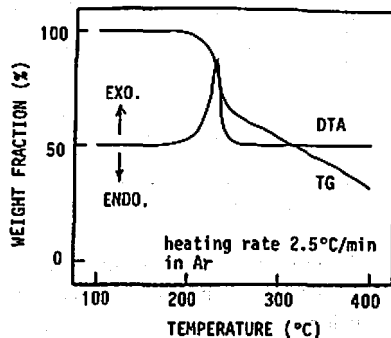


Fig. 6 DTA and TG results for GAP-THF co-polymer.

熱分析結果をFig. 6に、元素分析、分子量測定、水酸基価等の分析結果をTable 4に示す。

このポリマーをバインダに使用したGAP推進薬の物性試験結果をTable 5に示す。推進薬組成は前記と同じである。

THFを共重合させることによりTable 3に比べて低温下の物性が大幅に改善されたことがわかる。

### 5. GAP推進薬の理論燃焼特性<sup>5</sup>

GAPをバインダに使用した推進薬の理論性能計算を行った<sup>6</sup>。計算圧力は10MPaで、比推力は最適開口比での値である。結果をFig. 7~8に示す。又、比較としてHTPB(両末端水酸基ポリブタジエン)系についても示す。

Table 4 Analysis results for GAP-THF co-polymer.

Elementary analysis	
Theoretical Value	C 41.1 H 5.63 N 33.9
Experimental Value	C 41.5 H 5.78 N 33.5
Molecular Weight (kg/kmol)	2239
OH Value (KOH mg/g)	45.2
Functionality	1.8
Heat of Formation (kJ/kg)	406

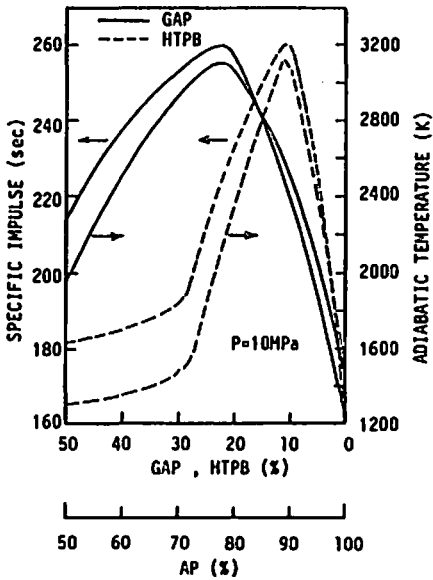


Fig. 7 Theoretical rocket performance assuming equilibrium composition of AP composite propellants.

バインダ/AP系の組成と理論比推力との関係を示したFig. 7よりHTPB系の比推力の極大値がHTPB約12%のところにあるのに対してGAP系はGAP約20%のところ極大値がある。これは3. GAPの性状で述べたようにGAP中の炭素、水素の割合がHTPBに比べて少ないためである。

バインダ/HMX(シクロテトラメチレンテトラニトラミン)系の組成と理論比推力、燃焼ガス温度との関係を示したFig. 8よりGAP系はHTPB系より生成熱が高いため、燃焼温度が高くなり比推力が向上する。

## 6. 結論

### 1) GAPの合成

有機溶媒法、相間移動触媒法によりGAPを合成することができる。

### 2) GAPの性状

Table 5 Mechanical properties of GAP-THF propellants.

	20°C	-30°C
$\sigma_m$ (kgf/cm <sup>2</sup> )	9.5	40.3
$\epsilon_m$ (%)	40	21
E (kgf/cm <sup>2</sup> )	36	693

$\sigma_m$  : maximum strength  
 $\epsilon_m$  : elongation at maximum strength  
 E : modulus of elasticity

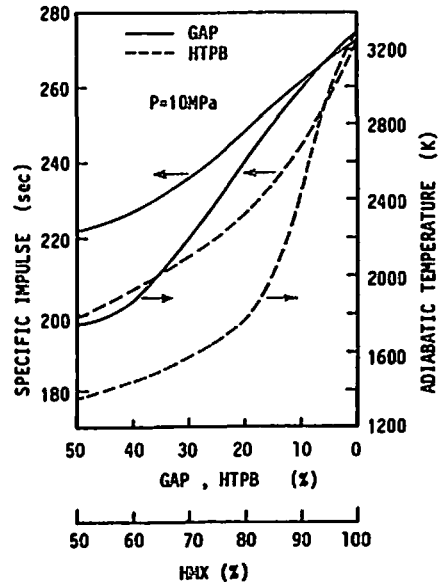


Fig. 8 Theoretical rocket performance assuming equilibrium composition of HMX composite propellants.

GAPは次のような特徴を有している。

- (1) 生成熱が高い
- (2) 密度が高い
- (3) 窒素含有量が多い

### 3) GAP推進薬の物性

GAP推進薬は低温下の物性が悪いが、GAPにTHF等を共重合させることにより改善できる。

### 4) GAP推進薬の理論燃焼特性

GAP推進薬はGAPの生成熱が高いため、従来の推進薬の代表であるHTPB推進薬より燃焼性能が向上する。

## 文献

- 1) A. M. Helmy, AIAA Paper, 84-1434, (1984)
- 2) Flankel et al, USP 4268450, (1981)
- 3) Flankel et al, USP 4379894, (1983)
- 4) 推進薬物性懇談会, 推進薬物性に関するシンポジウム, 東大宇宙研(1969)

5) N. Kubota, T. Sonobe, A. Yamamoto and H. Shimizu, AIAA Paper, 88-3251, (1988)

6) S. Gordon, and B. J. McBride, NASA SP-273, (1971)

---

### Synthesis of GAP

by Tadashi SONOBE\*, Goro NAKASHITA\*, Yoshinori TAKANO\*\*

GAP was synthesized by reaction of PECH with sodium azide. GAP was used as a binder for solid propellants. GAP propellants show inferior mechanical properties at low temperature as compared with the usual composite propellants. Co-polymerization of GAP with THF improves the elongation at low temperature. Theoretical performance of GAP propellants were calculated. As the results, it was shown that the specific impulse of GAP propellants is higher than the value of the usual composite propellants.

(\*Taketoyo Plant, Nippon Oil & Fats Co., Ltd. Taketoyo-Cho, Chita-gun, Aichi, 470-23, Japan

\*\*Chidori Plant, Nippon Oil & Fats Co., Ltd. Chidori-cho, Kawasaki-shi, Kanagawa, 210, Japan)

---