過酸化水素分解反応への触媒活性が $C'-1 > C'-2 > C''-1$ の順序であったという結果から、本研究で見出された高分子リガンドの銅・キレートの異常活性はリガンド・銅間の結合力の強さに関連

があるものと考えられる。

終りに、本研究の一部は三菱油化株式会社の御援助によって行なわれた。記して感謝の意を表する。

エポキシ化ポリブタジエンを燃料結合剤とする混成固体推進剤

(昭和40年8月12日受理)

山崎 毅六^{*1}・得猪 治輔^{*2}

高比推力で、低温特性の良好な固体推進剤をあたえるものと期待される、ポリブタジエン系燃料結合剤を比較的低温で硬化させることを目的とし、エポキシ化ポリブタジエンを、その分子内に保有するエポキシ基を利用して架橋せしめ、また実際に過塩素酸アンモニウムを配合して推進剤を試作した。

架橋剤として酸無水物、硬化触媒として三フッ化ホウ素のモノエチルアミンコンプレックスを使用し70°Cで硬化反応を行ない、得られた弾性体の引張強度の測定と、四塩化炭素による膨潤試験を実施した。また、反応系の粘度を下げ作業性を向上させるのに、液状クマロン樹脂の添加が有効であった。

燃料結合剤自体の物性としては、引張強度 14~20 kg/cm²、切断伸度 200~300% 程度のものが得られ、応力-ひずみの関係は、通常のゴム弾性の式から偏奇することをみとめた。

1 緒 言

ポリブタジエンは固体推進剤の燃料結合性成分として使用した場合、広い温度範囲において使用可能な、高比推力の推進剤をあたえるものと期待され、近年、この分野において重要な地位を占めつつある。

ブタジエン系のポリマーは、既に数多く開発されているが燃料結合性成分としては多量の固体成分の配合が可能であり、また場合によってはねつかした推進剤なりものに注型性を持たすためには当然作業温度において液状であることが要求される。

さらに推進剤の硬化反応時の収縮や温度による体積変化の問題があり、また熱的に不安定な添加剤の使用を余儀なくさせられる場合もあるので、推進剤の硬化温度はできるだけ常温に近い方が好ましいのはいうまでもない。

また、モノマーに重合開始剤と酸化剤粒子とを分散させ加熱して硬化せしめる、いわゆる塊重合法は発生する重合熱の抑制が困難であり、また容積の収縮率も大きいので出発物質としてはあらかじめプリポリマーの形にしておくのが有利である。現在汎用されているポリブタジエン系燃料結合剤、ポリブタジエン-アクリル酸共重合体、ポリブタジエン-アクリル酸-アクリロニトリル三元共重合体、および両末端に官能基を保有するテレキリックポリブタジエンなどはこの条件をある程度満たすものであって、いずれも常温で液状のプレポリマーであり、分子内に保有されるカルボキシル基を利用して架橋を行なわせることにより、比較的低温において硬化を可能にさせることを目的にしたものと考えられる。

通常の、イオウや過酸化物を用いる加リウ方法では比較的高い硬化温度を必要とするので、より低温で硬化を完了させるために

はこのように何らかの官能基の導入が必要であろう。

このような観点から、われわれはエポキシ基を分子内に保有するポリブタジエンに着目し、比較的低温において硬化可能な燃料結合剤の開発を目的として研究を行なった。周知の通り、エポキシ基はアミン化合物や酸無水物に対して強い反応性を持つのでこのような化合物を架橋剤に用いることにより、上記の目的を達成できるものと想像される。

エポキシ基を保有するポリブタジエンとしては、旭電化製品のADK-EP-2002 エポキシドを使用した。硬化温度は、本研究の目的から一応 70°C に限定し予備実験の結果、無水メチルナジック酸を架橋剤とし、硬化触媒として三フッ化ホウ素のモノエチルアミンコンプレックスの組合わせが特に有効であることを確かめた。

2 原 料

2.1 エポキシ化ポリブタジエン

旭電化(株)製、ADK-EP-2002 エポキシドは、ブタジエン-アクリロニトリル共重合体にエポキシ基を導入したもので、そのエポキシ当量は900と発表されている。これをそのまま用いた。数平均分子量は蒸気滲透圧計によって1950と測定された。また、マイクロデュマ法による窒素の分析値は7.39%であった。

2.2 無水メチルナジック酸

International Corporation 製品。次に示す構造式を有し、これをそのまま用いた。

2.3 三フッ化ホウ素モノエチルアミンコンプレックス

Harshaw Chem. Co. 製品。商品名 BF₃-400 を用いた。

2.4 クマロン樹脂

大内新興製品液状クマロン樹脂。商品名クマロン CL を用いた。

*1 Kiroku YAMAZAKI 東京大学宇宙航空研究所：東京都目黒区駒場。

*2 Harusuke TOKUI 大日本セルロイド株式会社：東京都千代田区有楽町。

3 粘結剤の硬化反応

3.1 実験方法

EP-2002, 架橋剤無水メチルナジック酸, 硬化触媒 $\text{BF}_3\cdot 400$, および必要ならば他の添加剤を加え, $80\sim 85^\circ\text{C}$ に加熱しながらスパチュラで十分に混合ねつかする。これを, 表面に離型剤処理をほどこした二枚のガラス板の間に注型し, 70°C で 10 日間加熱して硬化させ, 厚み $2\sim 3\text{ mm}$ のシートに調製した。

得られた弾性体について, JIS-K-6301 “加硫ゴム物理試験方法” にもとづき 3 号ダンベル形試験片を作成して, テンシロン試験機による引張強伸度の測定を, また Asker Durometer J による硬度の測定を行なった。引張速度は 500 mm/min である。

また, 弾性体の架橋度を求める目的で四塩化炭素による膨潤試験をこころみた。上記の方法で調製した試料, 約 0.5 g を四塩化炭素中に 7 日間浸漬して 20°C における膨潤比 q_m を, 式 (1) から計算した。

$$q_m = 1 + (\rho_2/\rho_1)(W'/W_1 - 1) \quad (1)$$

ここで, ρ_1 : 溶媒の密度

ρ_2 : 試料の密度

W' : 膨潤した試料の重量

W_1 : 膨潤前の試料中の, ギル部分の重量

膨潤平衡に達した試料の表面に付着した余分の溶媒を, 乾燥口紙で手早くふきとり共栓付秤量ビン内でその重量を測定して W' を求める。さらにこの試料を, 50°C の空気加熱恒温槽内に保って溶媒を揮散せしめ再び重量を測定することにより W_1 が求まる。

ここで, 膨潤試験開始前の試料の重量 W と W' の差を一応ゾル部分として示した。もちろん, このような簡単な操作ですべてのゾル部分が抽出されることは不可能であり, 厳密なものではないが, 一つの半定量的な目安として使用できる。

網目構造の架橋点間の鎖の平均分子量 M_c と, 弾性体単位容積内に含まれる弾性鎖のモル数 ν は, 式 (2) によって求められる¹⁾。

$$1/M_c \div \nu = [V_R + \mu V_R^2 + \ln(1 - V_R) - \rho_2 V_0 (V_R^{1/3} - V_R/2)] + 2/M \quad (2)$$

ここで, V_R : 膨潤試料中のギル部分の容積分率, q_m の逆数

V_0 : 溶剤の分子容

μ : 試料-溶媒間相互作用係数

M : 未加リウ原料ポリマーの平均分子量

μ は Shvarts が, ナトリウムで重合させたポリブタジエンについて実験した結果から計算し, 0.264 と仮定した²⁾。

試料の比重は比重ビンを用い, 蒸留水を封液として 20°C で測定した。

3.2 実験結果

架橋剤, 無水メチルナジック酸の添加量が弾性体の性質におよぼす影響を表 1 に示す。

硬化触媒としては, $\text{BF}_3\cdot 400$ をエポキシ化ポリブタジエン, EP-2002 に対して $5\text{ wt}\%$ 添加した。

EP-2002 は室温で非常に粘稠な液体であり, これをそのまま使用する場合, あるいは多量の固体成分を配合して固体推進剤の粘結剤として使用するような場合に作業性向上のため, さらに粘度

表 1 架橋剤添加量の物性におよぼす影響

No.	架橋剤 添加量 (当量)	切断強度 (kg/cm^2)	切断 伸度 (%)	硬 度	100% 伸 長時応力 (kg/cm^2)	比 重	M_c	ゾ ル 分 率 (%)
1	0.7	18.9	280	44	6.4	1.045	220	8.97
2	1.4	21.4	290	46	6.9	1.063	230	10.8
3	2.1	16.6	305	38	4.9	1.069	250	14.9

a) EP-2002 に対する値。ただし, 無水メチルナジック酸 1 当量は 90 g とした。

を低下させることが望ましい。予備実験で種々の希釈剤を試験した結果, 液状のクマロン樹脂であるクマロン CL が有望であることを見出した。

反応性希釈剤と考えられる各種の低粘度エポキシ化合物, たとえば Epikote-828 (Shell Chem), Unox-201 (UCC), Unox-205 (UCC), ADK-EP-1000 (旭電化) などはいずれも有効ではあるが, 硬化物は概して硬く, たとえわずかに可撓性ではあっても数百分に達するような伸度を得ることはできなかった。

表 2 は, 表 1 に示した No. 2 (架橋剤 1.4 当量) の組成を基準とし, これに希釈剤としてクマロン CL を添加した場合の物性値を示したものである。

比重ビンによって測定したクマロン CL の比重は, 20°C において 1.095 であった。

なお, M_c の計算に際して試料中のギル部分の比重は測定不可能なため, ギル部分を含む弾性体自体の比重と同一であるものと仮定した。

表 2 クマロン CL 添加 EP-2002 硬化物の物性

No.	クマロン CL 添加 量	切断強度 (kg/cm^2)	切断 伸度 (%)	硬 度	100% 伸 長時応力 (kg/cm^2)	比 重	M_c	ゾ ル 分 率 (%)
4	5	15.7	330	39	4.4	1.061	210	16.2
5	10	14.6	360	36	3.9	1.060	220	20.0
6	15	16.1	220	45	7.0	1.067	290	25.6
7	20	13.8	330	36	4.0	1.063	210	20.9
8	25	17.4	290	41	5.8	1.067	220	26.4

a) EP-2002 100 重量部に対して添加したクマロン CL の重量部

3.3 考 察

表 1 の M_c の測定値に見られるように, その数値はほとんど一定で架橋剤の量を変化させても得られる弾性体の架橋密度は変化していない。すなわち架橋剤の量をエポキシ基に対して当量以下用いても, 架橋反応の割合はその上限に達してしまう。つまり, エポキシ基相互の反応による架橋点の生成が考えられる。

弾性体中に含まれるゾルの分率は, 架橋剤の添加量の増大とともに増加しているが, No. 1 の組成でも十分に架橋されるわけであるから余分の架橋剤は網目構造の生成反応には介入せず, 納得できる結果であろう。

表 2 は希釈剤を加えた場合の実験結果であるが, この場合にはクマロン CL は網目構造に寄与しないと考えられ, M_c は組成 No. 6 の一例を除いてほぼ同一の数値を示している。

クマロン CL が主反応に関与しない, 単なる希釈剤であるということは, ギル分率の測定結果からも推定できる。図 1 はクマロン CL 添加量とギル分率の関係を示したものであるが, 基準組成である No. 2 の試料中にギル部分が 10.8% 含まれるので以下添加したクマロン CL がそのままギル部分として増加していくものと仮定すれば図の実線に示す値となり, 実測値にはほぼ一致する。

弾性体の伸びと応力の間にふつう式 (3) が成立する。

$$S = \nu RT(\alpha - 1/\alpha^2) \quad (3)$$

ここで, S : 当初の断面積を基準とした, 弾性体の引張応力

1) 古川, 山下, 日本ゴム協会誌, 30, 955 (1957)。

2) A. G. Shvarts, *Rubber Chem. and Tech.*, 31, 691 (1958)。

図1 クマロン CL 添加量とゾル分率の関係

ν : 弾性体単位容積中に含まれる弾性鎖のモル数
 R : ガス定数
 T : 絶対温度
 α : 伸長比

図2には、得られた各弾性体について引張応力 S と $(\alpha-1/\alpha^2)$ の関係を示した。式(3)に従うならば、この二つの量は比例関係にあるが、図に見られるように実際には上方に凹の曲線となり、理論からの偏奇を示している。原因は弾性鎖の鎖長が、分子量200程度でふつうの加硫ゴムに比較して非常に短いため、延伸による分子の結晶化やガウス鎖からの偏奇がおこりやすくなっているためと考えられる。

クマロン CL が単なる希釈剤で、反応に関与しないならばその作用としては、式(3)において弾性鎖濃度 ν を希釈しているだけであるから一定伸長比における応力、たとえば100%伸長時応

図2 引張応力と伸長比の関係

JIS-K-6301 3号ダンベル試験片使用、引張速度 100 mm/min

力を比較すると希釈剤添加の容積分率に対応して応力が低下する、いわゆる“希釈効果”が見られるはずである。しかしながら表2からはそのような傾向は認められず、また一般に各物性値の変動の方向がまちまちで、一定の傾向を示していないが、これも同様な理由によるものであろう。

なお、図2の測定は引張速度 100 mm/min を採用したので、表1、表2の結果よりやや低い応力が得られた。

4 推進剤の試作

3にのべたように EP-2002 は非常に高精度で作業性が悪いため、クマロン CL で希釈しこのものを粘結剤として推進剤の試作をおこなった。

酸化剤としてはあらかじめ一定の粒度分布に調整した過塩素酸アンモニウムを配合し、燃焼触媒およびアルミニウム粉末とともに、ジャケット付ステンレス製小型ねっか機を用い、ジャケット温度 75°C で十分に混合する。得られた推進剤ねりものは注型法によって容器に充填し、70°C の空気加熱恒温槽内に 10 日間保って硬化せしめた（ただし、見かけ上 2~3 日で硬化はほぼ完了する）。

推進剤としては、つぎの二種の組成のものを試作した。

(I)	粘結剤-A	25 部
	過塩素酸アンモニウム	75 部
	燃焼触媒-A	3 部
	アルミニウム粉末	7 部
(II)	粘結剤-B	25 部
	過塩素酸アンモニウム	75 部
	燃焼触媒-B	3 部
	アルミニウム粉末	7 部

ここで、粘結剤-A および粘結剤-B はそれぞれ、つぎの組成を持つ。

	粘結剤-A	粘結剤-B
EP-2002	100 部	100 部
無水メチルナジック酸	14 部	7 部
BF ₃ -400	5 部	5 部
クマロン CL	20 部	25 部
界面活性剤	1 部	1 部

試作した推進剤の硬度 (Asker J 硬度計使用) およびシリコンオイルを封液として、比重ビンで測定した比重の測定値を表3に示す。

また、図3にはクロフォード・ポンプ法で測定した推進剤の線燃焼速度の値を示したが、70 kg/cm² における線燃焼速度および圧力指数は、それぞれ組成 (I) で 6.1 mm/sec, 0.40, 組成 (II) では、9.1 mm/sec, 0.46 であった。

表3 試作した推進剤の硬度および比重

組 成	Asker J 硬度計硬度	比重 (20°C)
(I)	92	1.655
(II)	93	1.663

5 結 果

比較的低温で硬化が可能な、ポリブタジエン系燃料結合剤の開発を目的として、エポキシ化ポリブタジエン EP-2002 のエポキシ基を利用し、酸無水物による硬化反応を検討した。

BF₃-400 を触媒として、一応 70°C で硬化できることを確認し、またポリブタジエンの粘度を低下させて作業性を向上させるため、

図3 推進剤線燃速と燃焼圧力との関係

(I): $r_1 = k_1 P^{n_1}$, $n_1 = 0.400$, (II): $r_2 = k_2 P^{n_2}$, $n_2 = 0.462$

希釈剤としてクマロン CL の添加をこころみたが有効であることを認めた。この場合、クマロン CL は非反応性であると推論できる。

生成した弾性体網目構造の弾性鎖の鎖長は、通常の加リウゴムに比較して非常に短いため、応力-ひずみの関係はゴム弾性の式から偏奇し、また組成によって物性値の変化する方向もまちまちである。

クマロン CL を添加して粘結剤の粘度を低下させ、注型法によって推進剤を製造することが可能であるが、本研究で採用した、粘結剤を使用した推進剤はポリブタジエン系推進剤として比重が高いのは一つの特長であろう。

原料ポリブタジエンの分子量の測定に御協力を賜った、工業技術院電気試験所、小沢丈夫氏に感謝致します。

ポリ酢酸ビニルよりのキレート架橋塗料^{*1}

(昭和40年4月26日受理)

竹下 寿雄・宮内 徳之・今井 玲子^{*2}

酢酸ビニルおよび酢酸ビニルにアクリル酸エチルを配合したモノマー成分に 9:1 モル比ないし 39:1 モル比のアセト酢酸アリルを加えて共重合させ線状構造ポリマーを作った。その溶液に当量のアルミニウムトリス(アセト酢酸エチル)およびジブトキシチタンビス(アセト酢酸エチル)などを加えてクリヤワニスとし塗布後 150°C で 30 分焼付けると、キレート交換反応を起し強固なキレート架橋結合による三次元構造塗膜を得ることができた。得られた塗膜のうちすぐれたものは塗膜スオード硬度 40、鉛筆硬度 3H、耐熱湯性 30 分異常なし、耐キシレン性、耐酸性 (10% 硫酸) 3 日異常なし、耐アルカリ性 (5% カセイソーダ) 3 日後少し白化というような性質を示した。

1 緒 言

ポリ酢酸ビニルは塗料としては屋内用エマルジョン塗料の形で用いられているが、ラッカーとか焼付塗料としては耐候性、耐溶剤性など悪く用いられていない。これは主としてその一次元構造に原因があると思われるので、もし塗布後その鎖状ポリマーに何らかの方法で架橋を起すことができればその塗膜物性を改善し溶液型塗料として用い得る可能性がある。

著者らは塗料へ金属を導入することによって種々塗膜の物性を改善し得ることを見出したが^{1,2)}、Me-O-C 結合 (Me は金属) は必ずしも化学的抵抗力がすぐれていないために耐アルカリ性などの点で満足なものではなかった。しかし金属キレート結合は Me-O-C 結合よりも化学的に強くこの結合で架橋をすれば相当丈夫な塗膜を得ることが期待される。

キレート結合によってポリマーを作る、すなわちキレートポリマーの考えはアルミニウムの場合 Patterson ら³⁾がジイソプロポ

キシアルミニウムモノ (アセチルアセトン) とエチレンビスアセト酢酸エステルの反応などで試みたが、分子量 2000 以下のものしか得られなかった。また同じ報告で Patterson らはアルミニウムキレートに他のキレート化剤を加えて加熱することによりキレート交換反応を起こすことができることを見出した。

著者らはこれらの考えに基づき、まず酢酸ビニルにキレート化能力と重合能力を持ったモノマーたとえばアセト酢酸アリルを少量配合して重合させ式 I の線状ポリマーをつくり、これにキレ

ト化部と当量のアルミニウムおよびチタンキレート類を添加してワニスを作り、塗布後焼付けてキレート交換反応またはキレート化反応で架橋を起し三次元構造の不溶性塗膜を得ようとした。たとえば式 I の鎖状ポリマーにアルミニウムトリス(アセト酢酸エチル)^{*3}を加えて焼付けたときの反応はキレート交換反応

3) T. R. Patterson, F. J. Pavlik, A. A. Baldoni, R. L. Frank, *J. Am. Chem. Soc.*, 81, 4213 (1959).

*3 以下 Al(EtAc)₃ と略記する。

*1 この研究を「金属樹脂に関する研究 (第3報)」とする。

*2 Toshio TAKESHITA, Noriyuki MIYAUCHI, Reiko IMAI
鹿児島大学工学部応用化学教室：鹿児島市鴨池町。

1) 竹下, 宮内, 今井, 工化, 68, 1594 (1965).

2) 竹下, 宮内, 工化, 68, 1721 (1965).