

## 米田 仁章\*, 林 実\*

1. 緒 言

曳光剤の組成は、通常下記の通りである。

## 2. HTPBバインダー配合成分の決定

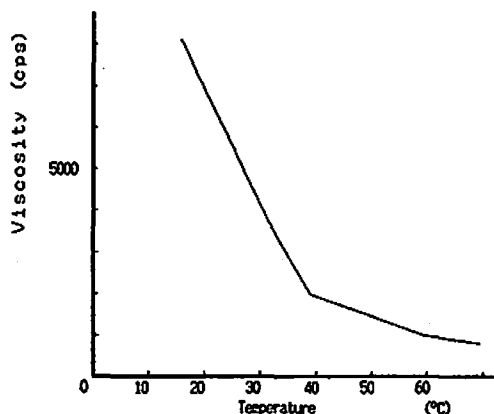
バインダーの基本組成は、次の通りである。

接 着 剂 MAPO

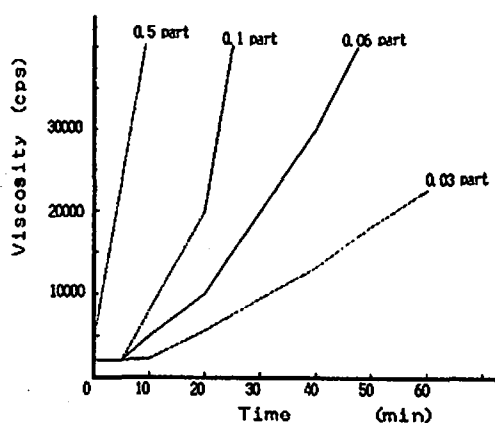
## 2.1 ポリオール量の決定

**TEL 0248-22-3802**

| Polyol<br>(wt %) | Strength<br>(kg/cm <sup>2</sup> ) | Elongation<br>(%) |
|------------------|-----------------------------------|-------------------|
| 0                | 5. 6                              | 250               |
| 1                | 11. 0                             | 295               |
| 3                | 11. 8                             | 341               |
| 5                | 19. 5                             | 330               |
| 7                | 28. 5                             | 250               |
| 10               | 46. 9                             | 455               |



ポリオール量を引っ張り試験の結果より決定した。Table 1にポリオールの含有量と物性の関係を示す。Table 1より、これらのバインダーでは、硬化の度合いによる物性値にバラツキが見受けられるものの、ポリオールを多くすると、強度等の物性が改良されることが分かる。しかし、ポリオールは1当量の分子量が



Numerals on graph line are catalyst value.

Composition of binder  
R45 M 86.5 parts  
IPDI 6.75 parts  
CATALIST 0.03~0.5 parts

Fig. 2 Effect of catalyst for the relation between viscosity and curing time.

Table 2 Composition of solid contents and viscosity of tracers

|    | Binder composition<br>(wt %) |      |      | Solid composition <sup>1)</sup><br>(wt %) |        |      |        |       | Propellant<br>composition |                  | Viscosity<br><br>(cps) |
|----|------------------------------|------|------|-------------------------------------------|--------|------|--------|-------|---------------------------|------------------|------------------------|
|    | Polyol                       | HTPB | IPDI | Sr(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>         |        |      | Mg     |       | Binder.<br><br>(%)        | Solid<br><br>(%) |                        |
|    |                              |      |      | Coarse                                    | Middle | Fine | No. 15 | Din40 |                           |                  |                        |
| 1  | 5                            | 82   | 13   | 40                                        | -      | 30   | 22     | 8     | 17                        | 83               | 104 ×10 <sup>4</sup>   |
| 2  | 5                            | 82   | 13   | 45                                        | 30     | 25   | -      | -     | 17                        | 83               | 72.5 "                 |
| 3  | 5                            | 82   | 13   | 45                                        | -      | 25   | 30     | -     | 17                        | 83               | 105 "                  |
| 4  | 4.6                          | 83.5 | 12.9 | 45                                        | -      | 25   | 30     | -     | 18.2                      | 81.8             | 67.5 "                 |
| 5  | 4.2                          | 84.7 | 11.1 | 45                                        | -      | 25   | 30     | -     | 19.4                      | 80.6             | 40.5 "                 |
| 6  | 4.0                          | 85.8 | 10.2 | 45                                        | -      | 25   | 30     | -     | 20.6                      | 79.4             | 27.8 "                 |
| 7  | 5                            | 82   | 13   | 50                                        | -      | 20   | 30     | -     | 17                        | 83               | 28.6 "                 |
| 8  | 5                            | 82   | 13   | 55                                        | -      | 15   | 30     | -     | 17                        | 83               | 20.7 "                 |
| 9  | 4.5                          | 83.6 | 11.9 | 55                                        | -      | 15   | 30     | -     | 18.2                      | 81.8             | 45 "                   |
| 10 | 4.2                          | 84.8 | 11.0 | 55                                        | -      | 15   | 30     | -     | 19.3                      | 80.7             | 29 "                   |
| 11 | 5                            | 82   | 13   | 47.5                                      | -      | 22.5 | 30     | -     | 17                        | 83               | 41.3 "                 |
| 12 | 5                            | 82   | 13   | 52.5                                      | -      | 17.5 | 30     | -     | 17                        | 83               | 17.5 "                 |

<sup>1)</sup> Particle size of solids Sr(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> Coarse size 0.351~0.485mm Mg No.15 Median size 0.14mm  
Middle size 0.175~0.175mm Din 40 Flake form  
Fine size under 0.044mm

105とHTPBの約1000~2000に較べて極めて小さく、ポリオールを少し増すことにより、硬化剤が多量に必要となる。

その結果、必然的にHTPB量が少なくなってしまう。これによりHTPB本来の物性を消失する恐れが生じてくる。

HTPB系バインダーの物性改良剤の量は5~10%が適当である。

## 2.2 硬化触媒量の決定

HTPB系バインダーは硬化触媒を使用しなければ60℃の高か温度で、硬化完了まで、約7昼夜を要す。

そのため、硬化触媒の使用で、作業の短縮が行えるかどうかの検討を行った。

Fig.1にバインダー粘度の温度変化を示し、Fig.2に触媒量による粘度の時間変化を示す。

使用した触媒は、ジラウリン酸- $\alpha$ -ブチル錫([CH<sub>3</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Sn[OOC(CH<sub>2</sub>)<sub>10</sub>CH<sub>3</sub>]<sub>2</sub>)である。

この表より、バインダーは触媒を外割で0.03~0.06部加えれば、実際の注型作業に支障のない粘度を、約30分保つことが得られた。

## 3. バインダー、及び固形分配合比の決定

### 3.1 粘度測定

Table 3 Properties of gas generator contained  $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ 

| No. | Solid / Binder<br>ratio | $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ |          | Mg<br>(%) | MAPO<br>(Outside %) | Elongation<br>(%) | Strength<br>kg/cm <sup>2</sup> |
|-----|-------------------------|----------------------------|----------|-----------|---------------------|-------------------|--------------------------------|
|     |                         | Coarse (%)                 | Fine (%) |           |                     |                   |                                |
| 1   | 80 / 20                 | 52.5                       | 17.5     | 30        | 0                   | 40.5              | 6.4                            |
| 2   | "                       | "                          | "        | 30        | 1.2                 | 37.0              | 6.2                            |
| 3   | "                       | 56.2                       | 18.8     | 25        | 1.2                 | 21.3              | 4.7                            |
| 4   | "                       | 48.8                       | 16.2     | 35        | 1.2                 | 20.6              | 6.0                            |

ガス発生剤の固形分とバインダーの配合決定は、ポリオールがバインダーの粘度に影響を与えない量(バインダー分の5%以下)で実施した。Table 2はその実験結果である。Table 2より、硝酸ストロンチウムを主とした固形分を83%配合したときの最低粘度は、約 $18 \times 10^4$  cpsであり、注型性の限界点であることが分かる。また、固形分の配合比を変えたときの粘度では、表中の試験No.12が良いことが得られた。

Table 4 Experiments factors and their levels getting physical properties

| Factor |                                   | Expreiment level (wt %) |      |      |      |  |
|--------|-----------------------------------|-------------------------|------|------|------|--|
| A      | $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$        | 0                       | 17.5 | 35   | 52.5 |  |
| B      | $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ (Fine) | 0                       | 2.5  | 17.5 | 20   |  |
| C      | Mg No. 15                         | 10                      |      | 20   |      |  |
| D      | IPDI                              | 17.7                    |      | 19.2 |      |  |
| E      | MAPO                              | 0                       |      | 3    |      |  |

Table 5 Combination of factors for physical properties measurement

| No | Components of solid (%) |                            |      |                           | Components of binder (%) |      |        |           |          |
|----|-------------------------|----------------------------|------|---------------------------|--------------------------|------|--------|-----------|----------|
|    | Mg<br>No. 15            | $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ |      | $\text{NH}_4\text{ClO}_4$ | HTPB                     | IPDI | Polyol | MAPO<br>★ | Catalist |
|    |                         | Coarse                     | Fine |                           |                          |      |        |           |          |
| 1  | 10                      | 15                         | 20   | 55                        | 72.3                     | 17.7 | 10     | 0         |          |
| 2  | 20                      | 35                         | 0    | 45                        | 70.8                     | 19.2 | 10     | 0         |          |
| 3  | 10                      | 17.5                       | 0    | 72.5                      | 72.3                     | 17.7 | 10     | 0         |          |
| 4  | 20                      | 0                          | 17.5 | 62.5                      | 70.8                     | 19.2 | 10     | 0         |          |
| 5  | 10                      | 32.5                       | 20   | 37.5                      | 70.8                     | 19.2 | 10     | 3         | 0.25★    |
| 6  | 20                      | 50                         | 2.5  | 27.5                      | 72.3                     | 17.7 | 10     | 3         |          |
| 7  | 10                      | 0                          | 0    | 90                        | 70.8                     | 19.2 | 10     | 3         |          |
| 8  | 10                      | 0                          | 0    | 90                        | 72.3                     | 17.7 | 10     | 3         |          |

★ outside parts

### 3.2 物 性

3-1項で固形分とバインダーの比を80:20に決定し、その物性を調査した。このときMAPO、マグネシウム量が、物性に与える影響も調べ、その結果をTable 3に示した。この時の引っ張り速度は50mm/minである。

Table 3より、 $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ を主としたガス発生剤の物性値は、 $\text{NH}_4\text{ClO}_4$ に対する物性の値(後述Table 7参照)に比べ、小さい値であった。またMAPOは接着力を示していない。このことにより、 $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ とHTPB、MAPOの接着力は、この組成に $\text{NH}_4\text{ClO}_4$ を加えた組成に比べ、小さいことを得た。

$\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ を使用したガス発生剤で、所望の物性を

得るためには、 $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ の一部を $\text{NH}_4\text{ClO}_4$ に置き換えなくてはならない。

### 4. 固形分組成の決定

#### 4.1 固形分配合組成と物性の概要把握

$\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ を使用したガス発生剤の物性を測定するために、 $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ の一部、または全部を $\text{NH}_4\text{ClO}_4$ に変えて試験を実施した。このとき、バインダーと固形分の接着性を考慮し、Table 4に示す実験因子、水準で数種の組み合わせを選択した。

これらの実験因子の組み合わせをTable 5に示す。この組み合わせで比重、硬度、引っ張り強度、伸び、常温常圧下での燃焼速度の測定を行い、Table 6に示す結果を得た。このデータより、 $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ を用いた

ガス発生剤に  $\text{NH}_4\text{ClO}_4$  を 37.5% 以上添加すれば、 $\text{NH}_4\text{ClO}_4$  のみを酸化剤として使用した場合の強度とほぼ同等であることが得られた。

#### 4.2 $\text{NH}_4\text{ClO}_4$ 添加による物性変化測定

4.1 項より、所望の物性を得るには、 $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$  の一部を  $\text{NH}_4\text{ClO}_4$  に置き換えなくてはならないことが判明した。また、マグネシウムは可能な範囲で多く入れるように考慮し、固形分内比 20% とする。

次に、 $\text{NH}_4\text{ClO}_4$  を  $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$  の代わりに順次、配合量を増加していった時の物性変化を調べた。Table 7 はその配合組成と各種特性値である。

Table 7 Effects of  $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$  for physical and burning characteristics

| No.                            |                                             | 1      | 2      | 3      | 4      |
|--------------------------------|---------------------------------------------|--------|--------|--------|--------|
| Composition of solids          | Mg                                          | 20 (%) | 20 (%) | 20 (%) | 20 (%) |
|                                | $\text{NH}_4\text{ClO}_4$ (Middle)          | 10     | 10     | 10     | 10     |
|                                | $\text{NH}_4\text{ClO}_4$ (Coarse)          | 30     | 20     | 10     | 0      |
|                                | $\text{NH}_4\text{ClO}_4$ (Fine)            | 20     | 20     | 20     | 20     |
| Physical properties            | $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ (Coarse)         | 20     | 30     | 40     | 50     |
|                                | Strength ( $\text{kg}/\text{cm}^2$ )        | 15.2   | 11.0   | 11.0   | 9.2    |
|                                | Elongation (%)                              | 13.1   | 17.03  | 8.03   | 3.63   |
| n Factor                       | Density ( $\text{g}/\text{cm}^3$ )          | 1.670  | 1.685  | 1.706  | 1.715  |
|                                | Pressure 1 ~ 10 ( $\text{kg}/\text{cm}^2$ ) | 0.387  | 0.461  | 0.428  | 0.438  |
|                                | range 0.3 ~ 1 ( $\text{kg}/\text{cm}^2$ )   | 0.610  | 0.682  | 0.573  | 0.791  |
| Burning rate at 1 atm (mm/sec) |                                             | 0.990  | 0.948  | 0.996  | 0.980  |

#### Binder Composition

|          |        |
|----------|--------|
| HTPB     | 68.3 % |
| IPDI     | 18.4 % |
| Polyol   | 9.8 %  |
| MAPO     | 3.0 %  |
| Lecithin | 0.5 %  |

Table 7 より、n 指数と  $\text{NH}_4\text{ClO}_4$  の配合比には相関性が見られないが、ガス発生剤の強度物性をよくするには  $\text{NH}_4\text{ClO}_4$  を多くした方がよいことが分かる。

それ故、固形分内配合組成は Table 7 の No. 1 とした。

#### 5. ガス発生剤物性値測定

前項までにガス発生剤の配合組成を決定したが、ガス発生剤としての物性は、引っ張り強度と燃焼速度の圧力指数を求めたのみである。ここでは、引っ張り強度の温度変化、圧縮強度、ヤング率、ポアソン比などを測定した。

ガス発生剤初期温度を変えた時の引っ張り強度、伸びを Table 9 に示す。Table 8 に圧縮強度、圧縮降伏歪、圧縮弾性率、ヤング率、体積弾性率、ポアソン比を示す。

#### 6. 高衝撃付加、及び回転燃焼試験結果

上記で試作したガス発生剤を用いて密閉ポンプ、12.2m 落下試験の高衝撃及び回転燃焼試験を実施し、結果は次の通りであった。この時の試料は Fig. 3 に示した外径  $\phi 80\text{mm}$ 、内径  $\phi 40\text{mm}$ 、長さ 70mm、3 孔の

Table 6 Effects of  $\text{NH}_4\text{ClO}_4$  for properties

| No | Density ( $\text{g}/\text{cm}^3$ ) | Rubber hardness | Tensile strength ( $\text{kg}/\text{cm}^2$ ) | Elongation (%) | Burning rate (mm/s) |
|----|------------------------------------|-----------------|----------------------------------------------|----------------|---------------------|
| 1  | 1.63                               | 93              | 11.0                                         | 24.9           | 0.73                |
| 2  | 1.62                               | 88              | 16.5                                         | 17             | 1.16                |
| 3  | 1.60                               | 88              | 19.1                                         | 15.6           | 1.05                |
| 4  | 1.56                               | 93              | 25.2                                         | 12.7           | 0.71                |
| 5  | 1.73                               | 92              | 16.0                                         | 22.3           | 0.54                |
| 6  | 1.67                               | 85              | 6.3                                          | 42.6           | 0.72                |
| 7  | 1.56                               | 84              | 26.7                                         | 17.7           | 1.04                |
| 8  | 1.54                               | 92              | 19.7                                         | 26.9           | 1.07                |

Table 8 Physical properties of this gas generator

|                                                   |                   |
|---------------------------------------------------|-------------------|
| Compressive strength ( $\text{kgf}/\text{cm}^2$ ) | 50                |
| Compressive strain (%)                            | 33                |
| Elastic modulus ( $\text{kgf}/\text{cm}^2$ )      | 168               |
| Young's modulus ( $\text{kgf}/\text{cm}^2$ )      | $4.8 \times 10^2$ |
| Bulk modulus ( $\text{kgf}/\text{cm}^2$ )         | $1.2 \times 10^4$ |
| Poisson's number                                  | 0.49              |

Table 9 Effect of temperature for tensile strength and elongation

| Temperature ( $^{\circ}\text{C}$ ) | Strength ( $\text{kg}/\text{cm}^2$ ) | Elongation (%) |
|------------------------------------|--------------------------------------|----------------|
| + 50                               | 10.4                                 | 15.1           |
| + 20                               | 17.1                                 | 13.7           |
| 0                                  | 21.5                                 | 12.6           |
| - 30                               | 32.2                                 | 11.3           |

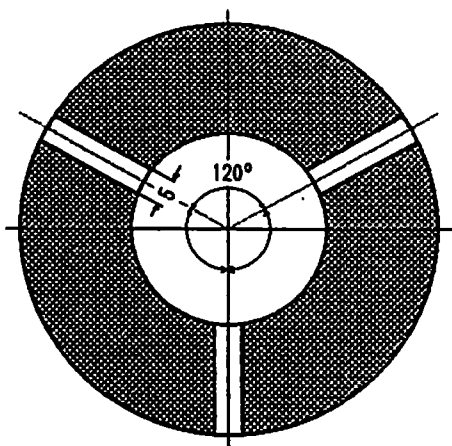


Fig. 3 Sectional schematic of gas generator

ものを使用した。

#### 密閉ポンプ試験

大気圧下で試料を孔方向に3分割し、レストリクター塗布後、圧力容器に入れ、発射薬の燃焼により加圧を行った。この時、2100kg/cm<sup>2</sup>の衝撃圧で、ひび、われ、発火は見られなかった。衝撃圧の目標は、3000kg/cm<sup>2</sup>であったが、試験時の測定圧力は、2100kg/cm<sup>2</sup>であった。

#### 12.2m落下試験

+20℃の雰囲気下で、試料を鉄製の容器に入れて自由落下を実施した。落下地点に厚さ100mmの鉄板を置き、これに試料の入った容器を衝突させ、容器のへこみから加速度の計算を行った。

この付加された試料の加速度計算値、5500～6950Gの条件で試料の、破壊、ひび、われ、発火は見受けられなかった。

#### 回転燃焼試験

+20℃の雰囲気下でエアーグラインダーの回転部分に、ガス発生剤容器の取り付け治具をセットし、供給する窒素ガス圧力の調整で、回転速度のコントロールを行った。試料容器を介した反対側には、ベアリングを取り付け、これにより試料容器の回転を吸収したこの部分に圧力センサーを取り付け、ガス発生剤の燃焼時間を測定した。

この時、6000rpmの回転速度でガス発生剤の燃焼速度は1mm/secであった。

#### 7. 結 論

試作を行ったガス発生剤は、当初、ガス発生剤としての酸化剤をSr(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>で試作したが、Sr(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>はHTPBとの接着性が無く、接着剤にMAPOを使用しても接着性を示さない。この欠点を改良する目的で、酸化剤であるSr(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>の一部を、NH<sub>4</sub>ClO<sub>4</sub>に置き換えれば強度、伸び等の性質が改善され、酸化剤としてNH<sub>4</sub>ClO<sub>4</sub>のみを用いたガス発生剤と物性値が、ほぼ同程度のものが得られることがわかった。

このガス発生剤を、落下試験、高衝撃付加試験を実施しても、これらの条件に耐えることが判明した。また、大気圧下の高速回転試験でも、燃焼速度に大きな変化は見られなかった。

今回の一連の試験で試作したガス発生剤が、今回試験を実施した条件での使用を目的とした要求が生じた際に適用できることを確認した。

## Development of gas generators with a tracer function

by Jinsho YONEDA\* and Minoru HAYASHI\*

Vinyl chloride resin is used for many tracers as a binder. However adding properties of the strong strength to tracers, HTPB is used in this studies. The tracer gets a function of a gas generator, too. This gas generator is tested to get it's physical properties under several conditions.

(\*Shirakawa Research & Development Center, Nippon Koki Co., LTD.,  
Nishigoh-mura, Nishi-shirakawa-gun, Fukushima 961, Japan.)