

PEG を添加した GAP プレポリマーの燃焼メカニズムの推定

○幡野慎太郎¹, 高砂民明¹, 長尾一輝¹, 佐藤秋哉², 和田豊³

馬場開一⁴, 小田達也⁴, 長谷川克也⁵, 堀恵一⁵

¹千葉工業大学大学院工学研究科, ²千葉工業大学工学部, ³千葉工業大学, ⁴日油株式会社,
⁵ISAS/JAXA

Estimating the combustion mechanism of GAP prepolymer with PEG

○Shintaro Hatano¹, Tamiaki Takasago¹, Kazuki Nagao¹, Akiya Sato², Yutaka Wada³

Kaiichi Baba⁴, Tatsuya Oda⁴, Katsuya Hasegawa⁵, Keiichi Hori⁵

¹Graduate school of Chiba Institute of Technology, ²University of Chiba Institute of Technology

³Chiba Institute of Technology, ⁴NOF corporation

⁵Institute of Space Aeronautical Science/ Japan Aerospace Exploration Agency

1. 緒言

近年, 民間企業や大学などの宇宙利用の拡大に伴い, 推力 500 N クラスの小型衛星に搭載するための推進系が要望されている. 小型衛星には軌道マヌーバのような急激な軌道遷移, 母天体への着陸のための減速, そして微小重力場での移動といった要求事項がある. 一方で, 推進系には小型軽量, 着実に着火できること, 短時間で大きな速度増分を達成できること, さらには消炎・再着火性を有するといった要求事項がある¹⁾. そこで, 本研究ではこれらの要求事項を満足する推進系として液体推進システムに注目した.

液体推進システムは, 消炎・再着火性を有しており, 精密な軌道制御が可能であるといった長所がある. 一方で, 燃料が低密度であり, 従来燃料のヒドラジン系燃料は毒性が強く, 不安定なため取り扱い時に大きな危険を孕むといった短所がある. 結果として, 燃料が低密度であるため燃料タンクが大型化し, 構造重量の増加に繋がる. また, 毒性が強いためスケープスーツなどの防護服を着用して作業に充たなければならない. 従って, 高密度かつ低毒性を有する燃料が要望されている. そこで本研究では, これまで固体ロケットの燃料兼結合剤やガスジェネレータ用の燃料として用いられてきたグリシジルアジドポリマー(以下 Glycidyl Azide Polymer: GAP)に注目した.

2. 研究目的

本研究では, プレポリマー状の GAP(以下 Uncured GAP)を用いた液体推進システムの開発を最終目標とし, ストランド燃焼実験および高速度カメラの撮影を実施し, Uncured GAP の燃焼特性を調査した. これらの実験結果を踏まえ, Uncured GAP の燃焼メカニズムの推定を実施した.

3. Tetra-ol GAP について

本研究では, 全ての実験において日油株式会社製の Tetra-ol GAP を用いた. 図 1 に Tetra-ol GAP の構造式を示す. Tetra-ol GAP は, 分子内にアジド基, ヒドロキシ基(以下 OH 基)を有する高分子ポリマーで, OH 基の数によって Di-ol GAP, Tri-ol GAP が存在する. Tetra-ol GAP は高密度($1.29 \times 10^3 \text{ kg/m}^3$)であるため, 単位質量あたりのエネルギー密度が高く, 自己発熱分解特性を有するため, 熱分解によって燃焼が継続する特徴を持つ. また, 化学平衡計算ソフト NASA RP-1311²⁾を用いて理論性能計算を実施したところ, Tetra-ol GAP は最適酸燃比において, 従来燃料であるヒドラジン系燃料と比べて高い密度比推力を有していることが明らかとなった. 図 2 に理論性能の比較結果を示す.

一方で, 長尾らの先行研究(図 3)によると, Uncured GAP は硬化 GAP と比べて, 中低圧域(1~6 MPa)および高圧域(7 MPa 以上)では

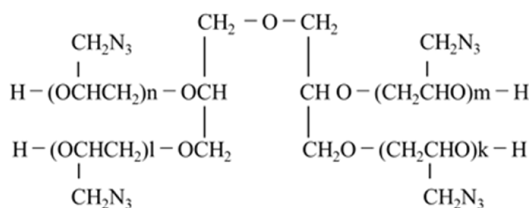


図 1 Tetra-ol GAP の構造式

高燃焼速度を示すことが確認されている³⁾。従って、中低圧域では燃焼速度を抑制し、低燃焼速度化させる必要がある。一方で、高圧域では安全上の観点から高燃焼速度化を防止する必要がある。

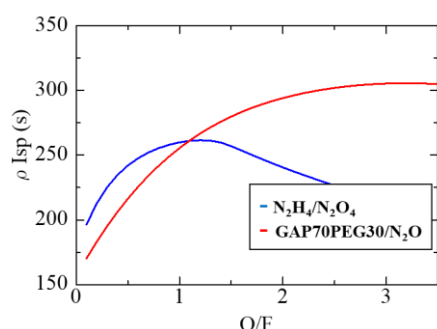


図2 理論性能比較

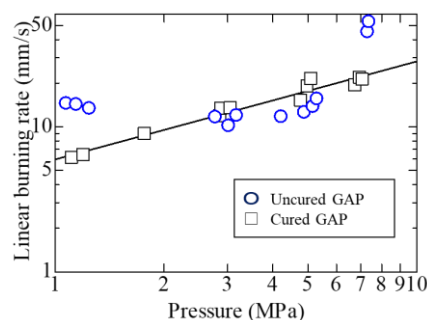


図3 Uncured GAPの燃焼速度比較

4. PEG について

本研究では、Uncured GAP を低燃焼速度化させるために、不活性ポリマとして知られるポリエチレングリコールを一定の割合で添加した。PEG は水とエチレンオキไซด์を付加重合させた水溶性の不活性ポリマであり、医療品や食糧品など様々な分野で使用されている⁴⁾。図4にPEGの構造式を示す。PEGはGAPとの相溶性が良好で、高密度($1.15 \times 10^3 \text{ kg/m}^3$)であることから、燃料タンクの軽量化など構造効率の向上が期待される。また、低毒性であるためハンドリングが容易である。さらに、様々な分子量が存在するため用途に応じた分子量を選択できる。

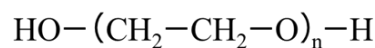


図4 PEG 構造式

5. 実験

5.1. ストランド試験

本実験では Uncured GAP に対し、PEG を 10 wt% 添加したもの(以下 GAP90/PEG10)および 30 wt% 添加したもの(以下 GAP70/PEG30)を使用した。また、分子量は 200 および 400 とし、試料の初期温度は $296.15 \pm 2 \text{ K}$ とした。実験条件を表1に示す。

表1 実験条件

サンプル名	質量比 GAP:PEG	PEG 分子量	燃焼圧力 (MPa)	初期温度 (K)
GAP90/PEG(200)10	9:1	200	1, 3, 5, 7	296.15 ± 2
GAP70/PEG(200)30	7:3	200		
GAP90/PEG(400)10	9:1	400		
GAP70/PEG(400)30	7:3	400		

5.2. 実験結果・考察

図5に燃焼速度の結果を示す。図5より、PEGの質量割合による燃焼速度への影響は大きく、GAPに対するPEGの含有量増加に伴い、燃焼速度の低下が見られた。一方で、PEGの分子量による燃焼速度への影響は殆ど見られなかった。これは、GAP70/PEG30の場合では、発熱源であるGAPの質量割合の減少によって燃焼表面での熱分解が促進されなかったためであると考えられる。

本実験では全ての実験において図6に示す通り、燃焼後に残渣が認められた。残渣についてGAP90/PEG10では、微粒子状の残渣が容器壁面に付着し、低圧時に大きな気泡痕が認められた。一方でGAP70/PEG30では、全ての圧力域において円筒状の残渣が生成された。低圧時には残渣が押し上げ

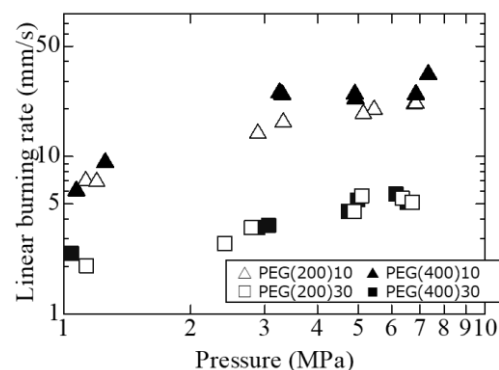


図5 各試料における燃焼速度結果

られ、高圧時には容器内部に留まった。この現象は、分解されなかった GAP/PEG が燃料上部に堆積したものとみられる。また、周囲圧力と窒素脱離時の内圧とのバランス(図 7)によって残渣が押し上げられたとみられる。

実験結果を式(1.1)に適用し、圧力指数を導出したところ GAP90/PEG10 では 0.64 および 0.76, GAP70/PEG30 では 0.41 および 0.56 であった。即ち、GAP の質量割合が高いほど圧力に対して鋭敏であることが示された。従って、相溶性および燃焼安定性の観点から、質量比 GAP70/PEG30, 分子量 400 が燃料として最適である。

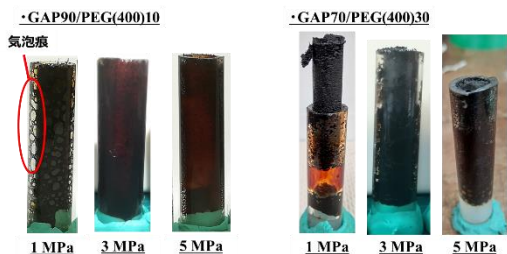


図 6 燃焼後の残渣

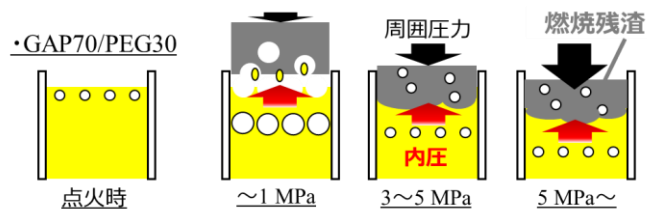


図 7 燃焼残渣の生成過程

$$\dot{r}_b = aP_c^n \quad \dots (1.1)$$

\dot{r}_b : 燃焼速度 (mm/s) P_c : 燃焼圧力 (MPa) a : 定数 n : 圧力指数

5.3. 高速度カメラ撮影

本研究では、高速度カメラを用いて燃焼中の GAP/PEG 混合燃料の燃焼表面を観察し、燃焼メカニズムの推定を実施した。図 8 に実験装置を示す。本実験では、株式会社ナックイメージテクノロジー製カメラ「MEMRECAM HX-3」を用いた。表 2 に実験条件を示す。

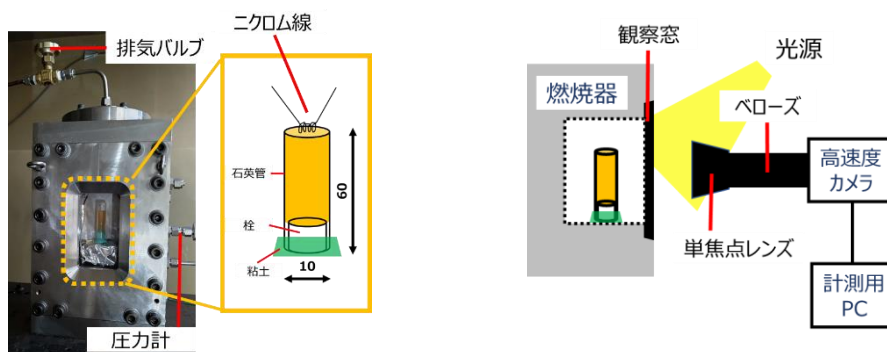


図 8 実験装置および設置の様子

表 2 実験条件

サンプル名	GAP70/PEG(400)30
質量比	7:3
PEG 分子量	400
燃焼圧力 (MPa)	1, 5
撮影速度 (fps)	5000
撮影時間 (s)	3
絞り値	2.8
シャッター速度 (μs)	48

5.4. 実験結果・考察

図 9 に 1 MPa での燃料表面の様子を示す。図 9 より、撮影開始と同時に 1~3 mm オーダーのくぼみの生成が観察された。くぼみは連続的に発生し、0.5 秒後にはくぼみ同士が合体することで 5 mm 程度の新たなくぼみを形成した。さらに、くぼみの発生後直ちに黒い物質が燃料上部に堆積した。これは燃料残渣とみられる。

図 10 に 5 MPa での燃料表面の様子を示す。図 10 より、1 MPa 観察時と同様にくぼみの生成が確認され、くぼみのサイズも殆ど変化が見られなかった。一方で、単位時間あたりのくぼみの発生頻度は高く、1 MPa 燃焼時の約 1.5 倍の頻度で生成された。

くぼみの発生頻度が圧力上昇によって増加した理由について、周囲圧力の上昇とともに窒素の脱離反応が促進され、結果としてくぼみの発生頻度が増加したと推察される。

燃焼開始直後、くぼみから直ちに残渣が発生していることから、凝縮相において残渣が生成される反応過程が含まれている可能性がある。従って、残渣の詳細な成分分析などが必要であると考えられる。

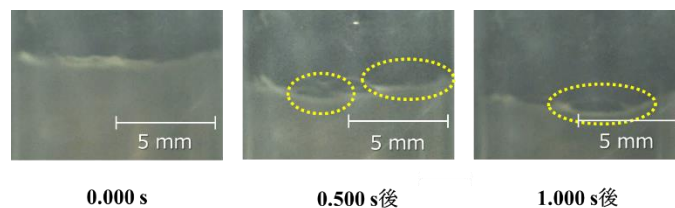


図 9 燃料表面の様子(1 MPa)

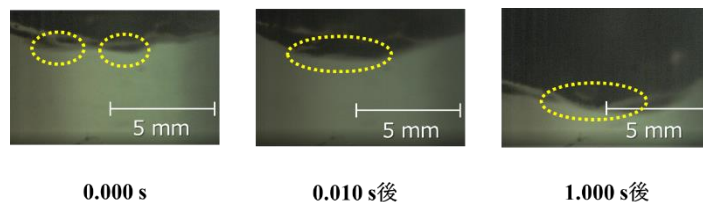


図 10 燃料表面の様子(5 MPa)

6. 結言

本研究では、高密度かつ低毒性を有する新たな液体推進スラスタの開発を目指し、Tetra-ol GAP に注目した。ストランド試験の結果から、燃焼安定性および安全性の観点において、GAP に対し、分子量 400 の PEG を 30 wt% 添加した燃料が最適であることが示された。高速度カメラを用いた燃料表面の光学観察では、中低圧域においてくぼみの生成が認められた。このくぼみは GAP の窒素脱離反応に伴って発生するものであると推察される。くぼみの大きさは 1~5 MPa では変化が見られなかったが、単位時間あたりのくぼみの発生頻度は圧力の上昇に伴って増加した。また、くぼみの発生と同時に残渣が生成されることから、凝縮相において残渣生成過程が含まれている可能性がある。従って、残渣生成における詳細な反応過程を調査する必要がある。

参考文献

- 1) “The Annual Compendium of Commercial Space Transportation”, January 2018, FAA
- 2) S. Gordon and B.J. McBride, “Computer Program for Calculation of Complex Chemical Equilibrium Compositions and Applications”, NASA Reference Publication, NASA RP1311, 1994.
- 3) 長尾 一輝, 他, “ポリエチレングリコールを添加した GAP プレポリマの燃焼メカニズムの推測”第 64 回宇宙科学技術連合講演会, (2020)
- 4) 野田公彦, “水溶性高分子の新展開” シーエムシー出版, pp.3-8, (2004)