

STCP-2017-002

# ハイブリッドロケットに用いる 低融点熱可塑性樹脂燃料の熱分解プロセス

○坂野 文菜, 川端 洋, 和田 豊 (千葉工大・院)  
三島 有二 (神戸工業試験場) 加藤 信治 (型善) 堀 恵一 (ISAS/JAXA)

Pyrolytic Process of Low-Melting-Point-Thermoplastics for Hybrid Rockets

Ayana Banno, Yo Kawabata, Yutaka Wada (Chiba Institute of Technology)

Yuji Mishima (Kobe Material Testing Laboratory), Nobuji Kato (Katazen), and Keiichi Hori (ISAS/JAXA)

Key Words: Hybrid Rocket, Low melting point Thermoplastic, Pyrolytic Process

## 1. 緒言

ハイブリッドロケットは、液体酸化剤と固体燃料を推進剤とした化学推進系ロケットである。このロケットは、液体ロケットエンジンよりも構造が単純である点、固体ロケットモータよりも取扱いが安全である点、そして固体燃料にプラスチックを使うため環境負荷が低い点といった、既存の化学推進に比べて優れたメリットを併せ持つ。また、異相の酸化剤と燃料が拡散燃焼を生じさせるため、固体燃料の表面で境界層火炎を形成するといった特徴を持つ。しかし従来の固体燃料は、この火炎形態でそれら自身を相変化させる十分な熱流束が得られず、結果として燃焼速度が低いという問題を抱えていた。これまでの研究は、この低熱流束条件に対応した低融点系燃料の開発や、酸化剤と燃料の混合を促進するための機械的な改良が多く行なわれてきたが、燃料自身の熱物性や化学的性質、そして燃焼プロセスの解明に至る調査は未だ少ない。

低融点熱可塑性樹脂 (Low Melting Temperature Thermoplastic, LT) 燃料は、ハイブリッドロケットの固体燃料<sup>1-8</sup>や固体ロケット推進薬のバインダ<sup>9-11</sup>への適用が期待される株式会社型善製の樹脂である。ベース樹脂にパラフィン系オイルを使用することで HTPB に比べ高い燃料後退速度を達成し<sup>8</sup>、大推力化への寄与が期待される。また、エラストマ樹脂を添加することで燃料の粘弾性体化を実現。キシレン樹脂等の混和により接着性を保持する<sup>8</sup>。パラフィンの弱点である機械的物性や接着性が改善された。さらに、LT 燃料は熱可塑性の性質を持つため、製造時の可逆的な成型が可能となり、製造性の向上も期待できる。

本研究では LT 燃料の詳細な燃焼機構の確立を目

指し、現在、熔融、ガス化、そして燃焼に至るプロセスの解明を目的として、急速加熱環境下における熱分解試験や熱分析を進めている。

これまでに、LT 燃料 2 種と LT 燃料を構成する高分子材料 5 種類を分析試料に、急速加熱環境の模擬にはパイロライザを用いて、5 つの急速加熱条件における熱分解生成物の発生傾向をそれぞれ調査した<sup>12</sup>。その結果、昇温に伴い低分子量の生成物が検出され、熱分解が進行していることを確認した。また、低温域では、 $C_nH_{2n}$  のピークが相対的に高強度に検出されたことから、熱分解によりパラフィンの環化反応が発生、もしくはオレフィン系炭化水素が生成していると考えている。また、中温域では、安定した構造を持つ芳香族炭化水素と考えられる  $m/z$  が多く検出された。高温域では  $C_nH_{2n+2}$  の低分子量成分が相対的に増えていることから、低温域～中温域で検出された環状炭化水素、オレフィン系炭化水素、そして芳香族炭化水素の開裂反応が発生したと考えている。

本研究では、パイロライザーガスクロマトグラフィ質量分析計を用いて、これまでに発生が推定された生成物の同定を行なう。また、LT 燃料の主成分であるパラフィンオイルの熱分解プロセスに着目することで、LT 燃料の熱分解プロセスを調査する。

## 2. 実験装置

### 2.1. Pyrolizer

急速加熱環境を模擬するパイロライザには、キューリーポイントインジェクタ (日本分析工業株式会社製 JCI-22S) を用いた。分析サンプルは、パイロホイルを用いた高周波誘導加熱法により 0.2 秒で目標温度まで昇温され、その後 5 秒間加熱保持される。パイロホイルは F863, F1037, F1313 を使用し、それぞれ

の番号が目標温度[K]を表す。

## 2.2. Pyro-GC/MS

熱分解生成物の同定のため、Pyrolizer-ガスクロマトグラフィ質量分析 (Pyro-GC/MS) を実施した。分析には、LT 燃料とその主成分であるパラフィンオイルの2種類を用いた。GC-MS は日本電子株式会社製の JMS-Q1500GC, カラムは Agilent HP-5,  $\phi 0.32\text{mm} \times L 30\text{m} \times t 0.25 \mu\text{m}$  を用いた。カラムの昇温は、 $40^\circ\text{C}$  (2分保持)  $\rightarrow 10^\circ\text{C}/\text{min} \rightarrow 280^\circ\text{C}$  (5分保持) とした。イオン化には、電子衝撃イオン化 (EI) 法を用いた。

## 3. 結果および考察

### 3.1. パラフィンオイルと LT 燃料の熱分解生成物

図 1 に、熱分解ガスクロマトグラフィ質量分析の結果で得られたパラフィンオイルと LT 燃料の熱分解生成物の存在比を示す。縦軸に存在比、横軸に分子量を、数の小さいものから順番に並べた。パラフィンオイルは昇温の目標温度  $863\text{K}$  (低温域),  $1037\text{K}$  (中温域),  $1313\text{K}$  (高温域) の条件でそれぞれ実施し、LT 燃料は  $1313\text{K}$  (高温域) の条件で行なった。

パラフィンオイルは、低温領域ではプロペン、ブテン等がほとんど検出されず、パラフィン類がもっとも多く発現する結果となった。また、その他の不飽和化合物についても  $5.0 \sim 10.0 \text{ mol\%}$  の間でほぼ同

じ存在比を示した。中温領域では、プロペン、ブテン等の存在比が  $30.0 \text{ mol\%}$  以上となり、高分子量の存在比が低温域の場合に比べ減少した。また、これまでの研究結果<sup>12</sup>で存在が示唆されたベンゼン  $\text{C}_6\text{H}_6$  も本結果により存在が確認された。高温域では、高分子量の存在比がさらに減少し、その反面、プロペン、ブテン等やベンゼン  $\text{C}_6\text{H}_6$ , トルエン  $\text{C}_7\text{H}_8$  の存在比が他の不飽和化合物に比べて多く検出された。これらの結果から、パラフィン類が昇温に伴い熱分解し、低分子量化することが確認された。

LT 燃料では、プロペン、ブテン等とスチレン  $\text{C}_8\text{H}_8$  の存在比が  $20.0 \text{ mol\%}$  以上となり、他の化合物の存在比が  $10.0 \text{ mol\%}$  以下であることに比べて突出して検出される結果となった。このスチレンの発生は、スチレンブロックを持つスチレン系エラストマか芳香族を含むキシレンに起因すると考えられる。

本実験から、パラフィンの熱分解において昇温に伴い不飽和化合物  $\rightarrow$  芳香族の発生  $\rightarrow$  開裂及び低分子量化のプロセスを経ると推測されたこれまでの研究結果<sup>12</sup>を支持する結果が得られた。さらに、熱分解物質として高分子からベンゼンが生成される結果は、HTPB 燃料を用いて Pyro-GC/MS を実施した Chiaverin<sup>13</sup>らの結果とも一致する。

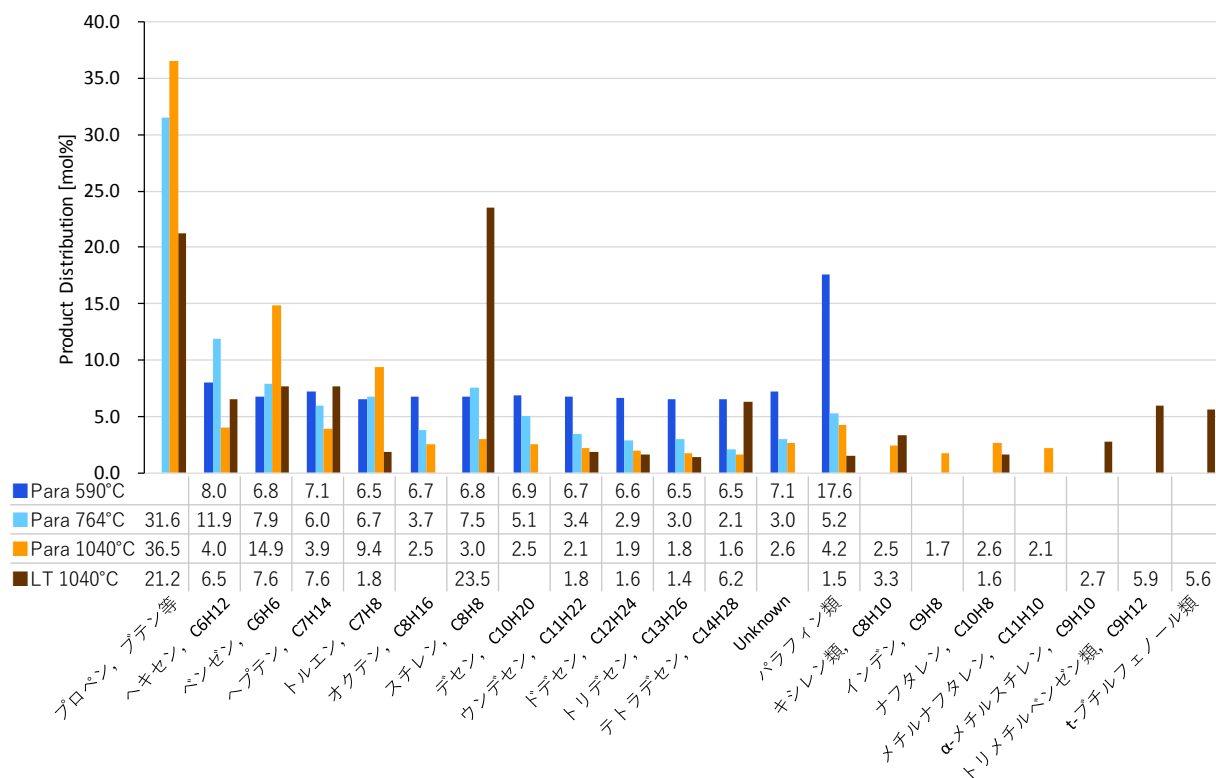


図 1 パラフィンオイルと LT 燃料における熱分解生成物の濃度分布

### 3.2. 芳香族・直鎖飽和炭化水素の発生と昇温

分解プロセスにおいて扱われる芳香族と直鎖飽和炭化水素が昇温に伴いどのような発生傾向を示すか調査した。図 2, 図 3 に、ポリスチレン系エラストマ (PSe) とパラフィンオイルが 1313 K まで急速加熱された場合のイオングラムを示す。高温域において、PSe は  $m/z = 85$  (ベンゼン) 以下がほとんど検出されない。対してパラフィンオイルは、 $m/z = 85$  以下の化学種も検出された。そこで、パラフィンのイオングラムをアルカン低分子量群 (Low) アルカン高分子量群 (Middle) アルカン高分子量群 (High), そして芳

香族群 (A.H.) の 4 つに分け、それぞれの発生比率と昇温条件の関係を調べた。

図 4 にアルカンと芳香族の発生傾向と昇温条件の関係を示す。縦軸に、イオングラムから取得した各分子量群のピーク面積比を、横軸に、昇温条件を示す。芳香族群の発生量は、1037 K で最大となった。このとき、アルカン類の発生量が他の温度の場合と比べ減少した。アルカンに注目すると、昇温に伴い高分子量群が減少し、低分子量群が増加している。以上の結果から、アルカンと芳香族群の発生傾向は昇温条件により変化することが明らかとなった。

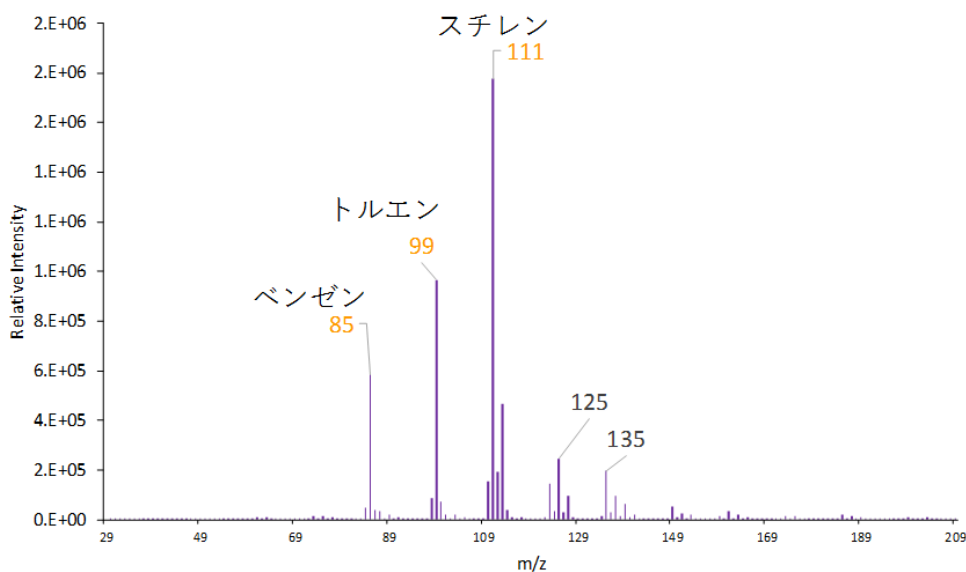


図 2 1313 K まで急速加熱された PSe のイオングラム

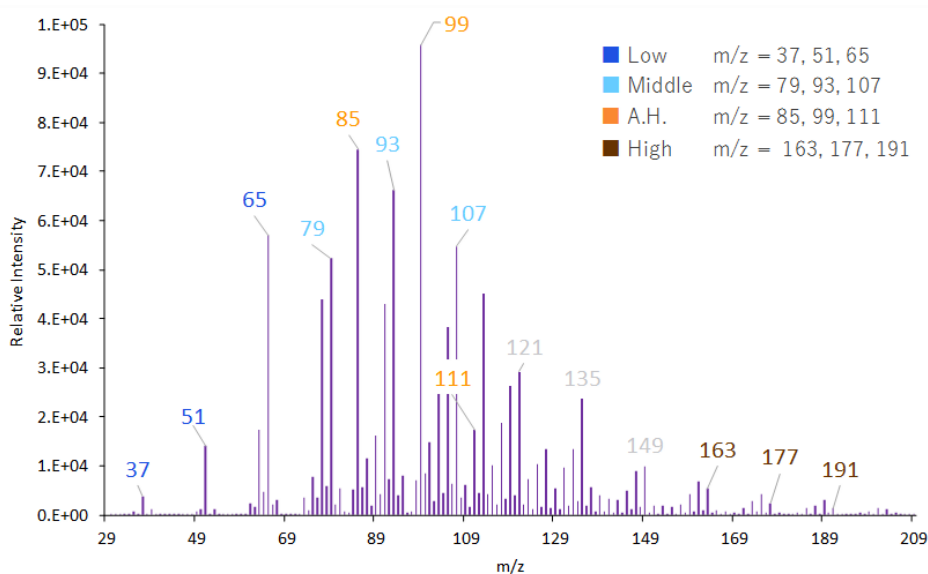


図 3 1313 K まで急速加熱されたパラフィンオイルのイオングラム

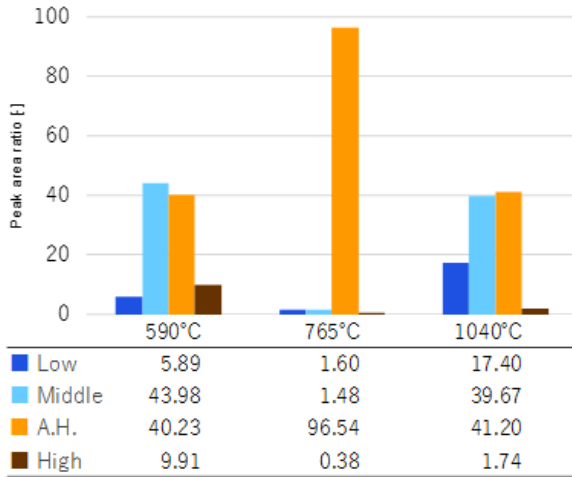


図4 アルカン・芳香族の発生傾向と昇温条件の関係

### 3.3. パラフィンオイルにおける熱分解プロセスの提案

以上の結果から、パラフィンオイルの熱分解プロセスを提案する。図5にその模式図を示す。

高分子の分解は、分子鎖の切断により低分子量の直鎖飽和炭化水素が発生する分解プロセス(①)が一般的に考えられている。しかし本研究により、芳香族炭化水素を経由する分解プロセス(②)が発生していると考えられる。分解のプロセスは以下の通りである。まず高分子の分子鎖が周囲からの熱量により切断される。切断された分子鎖は、不飽和炭化水素や環状飽和炭化水素のような加工物に変化する。さらに熱量が加わると、ベンゼンやフェニル基のついで

た化合物となり、より安定化する。そしてベンゼンの分解エネルギー以上の熱量を受け取ると、開裂が発生し、直鎖飽和炭化水素が生成される。

### 3.4. LT燃料における燃焼機構の提案

LT燃料の主成分はパラフィンオイルである。したがって、LT燃料の温度場にパラフィンオイルの熱分解プロセスを組み合わせることでLT燃料における燃焼機構を把握することが可能であると考えた。

これまでの研究で得られたLT燃料の温度場<sup>14)</sup>に、3.3節で提案したパラフィンオイルの熱分解プロセスをプロットしたものを図6に示す。溶融層-気相の範囲(758 K)では、熱分解による低分子量化は見られず、パラフィン類が多く発生する。溶融層-気相と火炎帯の境界付近(863 K)においては、パラフィン類の分子鎖から切断された化合物が、不飽和炭化水素や環状飽和炭化水素に変化する。火炎帯の温度域(1037 Kや1193 K)では、863 K帯で発生した化合物の安定化が始まり、芳香族炭化水素の発生が顕著となる。さらに温度を上げた1313 Kでは、熱分解による低分子量化が顕著となり、芳香族炭化水素の開裂はじまる。結果として、飽和炭化水素が多量に発生すると考えられる。

火炎帯で発生する熱量は、固体燃料の相変化や熱分解のために使用される。しかし図3.12に示すように、構造的に最も安定である芳香族炭化水素が溶融層-気相の範囲で発生し、火炎帯で開裂することが推測されている。これは、火炎帯で生じる熱量の一部が、安定化した分子の開裂のために消費されるこ

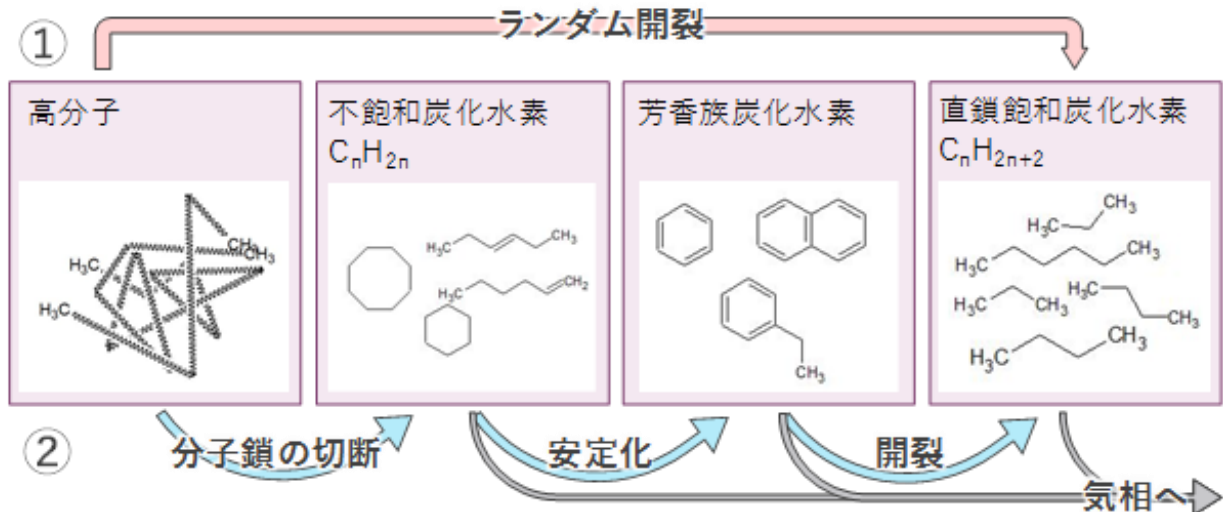


図5 パラフィンオイルにおける熱分解プロセスの模式図

とを意味する。芳香族炭化水素の発生を抑制することで、燃料をより効率よく相変化させることが可能となり、燃焼完結性の向上が期待できる。具体的な対策としては、(1) 発生した芳香族炭化水素を速やかに開裂させるために燃焼器内をさらなる高温高压環境にすること、(2) 環状物質生成帯を速やかに通過させるため、熔融層一気相の範囲を限りなく薄く形成する燃料を使用すること、(3) LT 燃料を構成する高分子材料のうち、環状物質を含む材料の使用は避けること、などが挙げられる。

#### 4. 結語

パイロライザと質量分析装置を用いて、LT 燃料の主成分であるパラフィンオイルの熱分解プロセスの傾向と、LT 燃料の燃焼機構を調査した。

- パラフィンオイルにおいて、昇温の目標温度 863 K では主にパラフィン類が検出されたが、目標温度 1313 K ではプロペン、ブテン等（炭素数 5

以下) の生成物が最も多く検出された。これらの結果より、昇温に伴う熱分解生成物の低分子量化を確認した。

- パラフィンオイルにおいて、「高分子の分子鎖の切断→不飽和炭化水素の発生→芳香族の発生→開裂→飽和炭化水素の発生」という芳香族炭化水素の生成を経由する熱分解プロセスの提案を行なった。高分子材料の熱分解において芳香族が発生する現象は Chiaverin<sup>38</sup> らの研究結果とも一致する。
- LT 燃料の主成分がパラフィンオイルであることから、これまでの研究で得られた LT 燃料の温度場にパラフィンオイルの熱分解プロセスを組み合わせることで LT 燃料における燃焼機構を把握した。その結果、芳香族を経由する熱分解プロセスのために、火炎帯から固相に届く熱流束が減少する可能性を得た。芳香族炭化水素の発生を抑制、もしくは発生範囲を限りなく薄くすることで燃料表面における燃焼完結性の向上に期待できると考えられる。

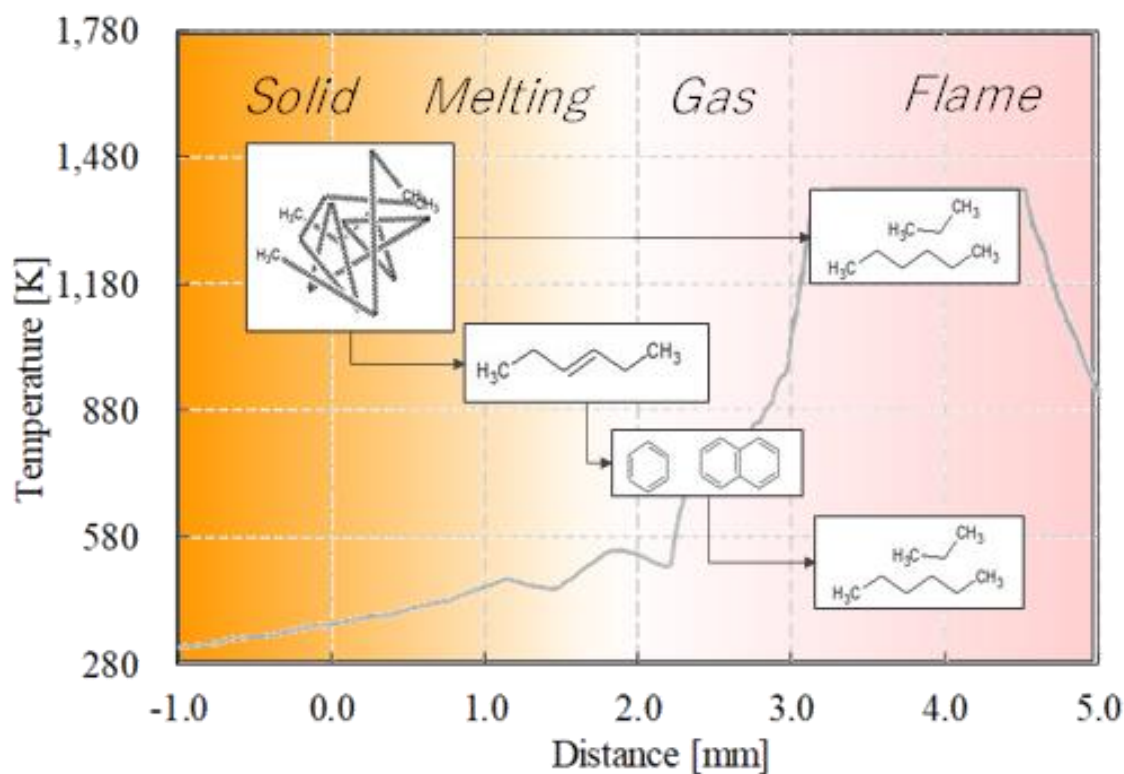


図 6 LT 燃料における熱分解プロセスの傾向

## 参考文献

- <sup>1</sup> Kawabata, Y., Wada, Y., Kato, N., Hori, K., and Nagase, R., "Study on Improvement of Mechanical Characteristics of LT Fuels for Hybrid Rocket," *ICFD*, 2015.
- <sup>2</sup> Kawabata, Y., Yahya, M. Z. Bin, Itagaki, T., Shinnakazaki, K., Seki, K., Kato, R., and Wada, Y., "Observation of the combustion flame of hybrid rocket fuel using double slab motor."
- <sup>3</sup> Wada, Y., Jikei, M., Kato, R., Kato, N., and Hori, K., "Application of Low Melting Point Thermoplastics to Hybrid Rocket Fuel," *Transactions of the Japan Society for Aeronautical and Space Sciences, Aerospace Technology Japan*, vol. 10, 2012, p. Pa\_1-Pa\_5.
- <sup>4</sup> Kawabata, Y., Wada, Y., Kato, N., Hori, K., and Nagase, R., "ハイブリッドロケット用LT系燃料の機械的物性と燃焼特性に関する研究," *MECJ*, 2016.
- <sup>5</sup> Kawamata, Y., Kawabata, Y., Itagaki, T., Shinnakazaki, K., and Kato, R., "Observation of the Boundary Layer Combustion Flame of Hybrid Rocket," *JSASS*, 2015.
- <sup>6</sup> Wada, B. Y., Kawabata, Y., Shinnakazaki, K., Kato, R., Kato, N., and Hori, K., "A study on combustion efficiency improvement of low melting temperature thermoplastics as a hybrid rocket fuel," 2014, pp. 4–8.
- <sup>7</sup> Wada, Y., Kawabata, Y., Ogimoto, K., Co, S. S., and Akiyama, H., "Observation of combustion behavior of low melting temperature fuel for a hybrid rocket using double slab motor," vol. 5, 2016, p. 34997.
- <sup>8</sup> Wada, Y., Kato, R., Kato, N., and Hori, K., "Small Rocket Launch Experiment using Low Melting Point Thermoplastic Fuel/N<sub>2</sub>O Hybrid Rocket," *49th AIAA/ASME/SAE/ASEE Joint Propulsion Conference*, 2013, pp. 1–10.
- <sup>9</sup> 富吉 正太郎, 堀 恵一, 堤 明正, 高田 淳史, 宮川 清, 長谷川 宏, 加藤 信治, 森田 泰弘, and 秋葉 鎌二郎, "次世代固体ロケットに向けた低融点熱可塑性樹脂推進薬の研究."
- <sup>10</sup> Isochi, H., Otabe, H., Uematsu, T., Kato, N., Hori, K., Morita, Y., and Akiba, R., "The low cost rocket with Low Melting Temperature Thermoplastic Propellant," *第60回宇宙科学技術連合講演会論文集*, 2016.
- <sup>11</sup> 長谷川宏, 五十地輝, 大田部晃, 植松努, 加藤信治, 森田泰弘, 堀恵一, and 秋葉鎌二郎, "Erosive Burning of Low Melting Point Thermoplastic Solid Propellant."
- <sup>12</sup> Banno, A., Kawabata, Y., Wada, Y., Mishima, Y., Kato, N., and Hori, K., "Pyrolysis Behavior of Low-Melting-Point-Temperature-Thermoplastics for Rocket Fuels," *第55回燃焼シンポジウム*, pp. 1–2.
- <sup>13</sup> Chiaverini, M. J., Harting, G. C., Lu, Y.-C., Kuo, K. K., Peretz, A., Jones, H. S., Wygle, B. S., and Arves, J. P., "Pyrolysis Behavior of Hybrid-Rocket Solid Fuels Under Rapid Heating Conditions," *Journal of Propulsion and Power*, vol. 15, 1999, pp. 888–895.
- <sup>14</sup> Banno, A., Kawabata, Y., Wada, Y., Kato, N., and Hori, K., "Temperature Field Measurement of Low Melting Point Fuel in Boundary Layer Combustion Type Hybrid Rockets," *日本機械学会2017年度年次大会講演論文集*, 2017.