

# GAP/PEG プレポリマーの燃焼特性

○高砂 民明<sup>1</sup>, 和田 豊<sup>1</sup>, 内田 雄大<sup>1</sup>, 小池 寿郎<sup>1</sup>, 幡野 慎太郎<sup>1</sup>,  
坂野 文菜<sup>1</sup>, 川端 洋<sup>1</sup>, 小田 達也<sup>2</sup>, 馬場 開一<sup>2</sup>, 堀 恵一<sup>3</sup>,  
1:千葉工業大学大学院, 2:日油株式会社, 3:宇宙航空研究開発機構

## Combustion characteristics of polyethylene glycol and glycidyl azide Polymer mixture prepolymer

○Tamiaki Takasago<sup>1</sup>, Yutaka Wada<sup>1</sup>, Yuudai Uchida<sup>1</sup>, Toshiro Koike<sup>1</sup>, Shintarou Hatano<sup>1</sup>,  
Ayana Banno<sup>1</sup>, Yo Kawabata<sup>1</sup>, Tatsuya Oda<sup>3</sup>, Kaiichi Baba<sup>3</sup>, Keiichi Hori<sup>4</sup>  
1:Chiba Institute of Technology, 2:NOF Corporation,  
3: Japan Aerospace Exploration Agency

### 概要

液体ロケット燃料の高密度化, 高エネルギー化を狙い, Glycidyl Azido Polymer (GAP)プレポリマーの液体燃料ロケットへの適用を試みた. GAP は周囲圧力が 7 気圧以上で連鎖的な自己発熱分解性を有する. そこで, 安全な運用のためには自燃性の抑制が必要であり, ここでは, GAP と相溶性が良い液状 Polyethylene Glycol (PEG)を添加した GAP/PEG 液体混合燃料を製作した. ここでは, GAP/PEG 燃料のストランド試験を行い, 線燃焼速度測定と温度場測定より, 液状 PEG の添加量を増やすと燃焼速度が抑制されることを明らかとした他, GAP90/PEG10 の燃料においては燃焼速度が GAP プレポリマーより速いという結果を得て, その原因を考察した.

### 記号の説明&頭文字/略語

Glycidyl Azido Polymer(GAP)	:グリシジアジドポリマー
Polyethylene Glycol(PEG)	:ポリエチレングリコール
Specific Impulse(Isp)	:比推力
Density Specific Impulse( $\rho$ Isp)	:密度比推力
Oxidizer/Fuel(O/F)	:酸燃比

## 1. 研究背景

ゲル化された燃料および酸化剤は, 液体推進剤に比べて漏れにくい, 揮発性が低い, 燃料のクラックが起きない, 長期保存能力が優れている, 偶発的流出が起きてもゲル化された推進薬は燃料と酸化剤が混ざりにくく爆発する恐れが液体推進剤より低いという長所を有する. また毒性のある液体を用いた場合, ゲル化推進剤は液体推進剤に比べて揮発性が低いので有毒ガスが生じにくい. 以上より固体ロケットと液体ロケット両方の利点を有したゲルロケットエンジンが期待されているが, 液体ロケットと同様, 固体ロケットに比べて推進剤が低密度である欠点を持つ<sup>1)</sup>. また, ゲル推進剤は同じ液体状態の燃料より低燃焼速度であることが判明している<sup>1)</sup>. それを改善するためにインジェクタからゲル化構造をせん断力

により破壊し, 微細化する必要がある. また, ゲル化推進剤は液体推進剤に比べて粘度が高いため, ガスジェネレータや高圧ガスを利用した高圧力供給システムや, ゲル化推進剤をインジェクタに押し出すピストン機構等が必要になる<sup>2)</sup>. そこで, ゲル化推進剤より流動性が高く, 高密度・高エネルギーな推進剤を用いることで, 推進剤の供給圧を低下させつつ, ゲル化推進剤のメリットを有するロケットシステムの実現が可能であると考えた. 本研究では, これら条件を持つ推進剤として自己発熱分解特性により燃焼性の向上が見込まれる GAP に注目した. しかし, GAP 単体では, タンク内にて連続的な自己発熱分解が生じてタンクが破裂される恐れがある. そこで本研究では GAP の自己発熱分解特性を抑制する働きを有する PEG を添加した GAP/PEG 混合

燃料を提案する。しかし、GAP/PEGの詳細な燃焼メカニズム不明であり、その燃焼メカニズムの解明を試みるため基礎的な燃焼実験を実施し燃焼モデルについて検討を行った。

## 2. 先行研究

堀らによる硬化させた GAP 単体の燃料 (curedGAP) 及び硬化させた GAP / PEG の燃焼速度測定試験では、PEG 添加量が 40 wt% までは自己発熱分解特性を有しつつ燃焼速度が低下し、PEG が 50 wt% 以上では非自燃性になった<sup>3)</sup>。PEG 単体は HTPB よりも高密度であり、酸化剤にガス酸素を用いた GAP100, GAP60 / PEG40, GAP20/PEG80, PEG100 と HTPB100 での性能計算では、 $\rho I_{sp}$  は GAP 単体、GAP/PEG 混合、PEG 単体ともに HTPB より高いことが示された。また GAP は分子構造式内に酸素を有するため、HTPB の最適 O/F が約 2.3 に対して GAP の最適 O/F は 0.93 から 0.98 程度と酸化剤搭載量を約半分に軽減可能である<sup>4)</sup>。

## 3. 研究目的

高密度かつ高エネルギーな GAP プレポリマを用いた高粘度液体燃料ロケットの実現を最終目標とし、uncuredGAP 燃料に液状 PEG を混ぜた GAP/PEG の燃焼メカニズムの解明を目的とする。本研究ではまず GAP/PEG の燃焼状況を調査するため、自己発熱分解特性を有する割合で調整された GAP/PEG の線燃焼速度の調査と温度場計測を実施した。

## 4. GAP/PEG 燃料作成

PEG の分子量を #200, #600 と 2 種類用意し、GAP との相溶性を 24 h, 48 h と経過観察したところ、#600 は 24 h で相分離を確認した。本研究では相溶性に優れた分子量 #200 の PEG を用いた。

## 5. 実験手法

用意したサンプルは uncuredGAP, GAP90/PEG10, GAP70/PEG30,

GAP50/PEG50 である。チムニ型燃焼器内を 1~5 MPa の  $N_2$  ガスで加圧し、線燃焼速度測定実験を行った。本実験では圧力上昇開始点から圧力上昇終了点までを燃焼時間として燃料長さから燃焼速度を算出した。温度場測定ではサンプル内に素線径 25  $\mu m$  の Pt/PtRh13% の R 型熱電対を挿入した。いずれも接合部直径は素線径の 3 倍 (75  $\mu m$ ) 以下のものを使用した。実験時は金属線の影響を受けないよう、燃焼速度測定と温度場測定は別々に実施した。

## 6. 線燃焼速度測定結果

先行研究<sup>3)</sup>と同じように、PEG の質量割合が 50 % 以上では GAP の自己発熱分解特性が抑制され、ニクロム線加熱時だけ燃焼した。PEG#200 の質量割合を 0 %, 10 %, 30 % と添加した時の燃焼速度結果と Chang ら<sup>5)</sup>による PEG#400 を 0 %, 5 %, 10 % と添加時の線燃焼速度結果を図 1 と図 2 に示す。3 MPa 以上の領域においては両実験とも PEG が質量割合 10 % の際、uncuredGAP と同等かそれ以上の線燃焼速度という結果が得られ、PEG を添加した際の GAP/PEG は PEG の分子量よりも添加量が線燃焼速度に与える影響が大きいことが分かった。また、GAP30/PEG70 は燃焼後の他サンプルに比べ、黒い残差物量が多かった。

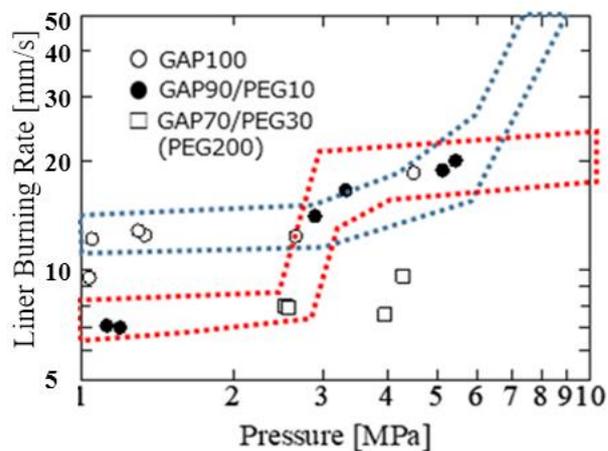


図 1. 各 GAP/PEG の各圧力における線燃焼速度

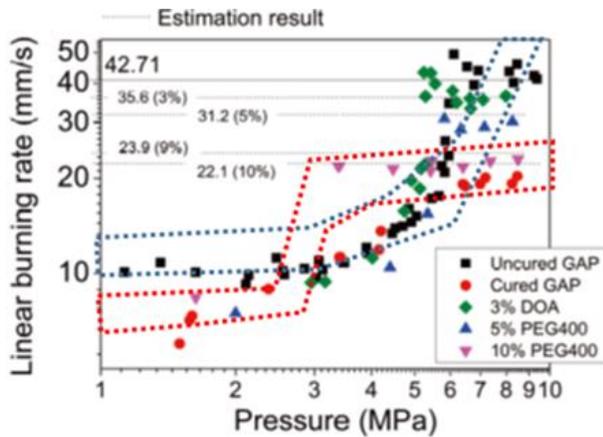


図 2. Chang らの線燃焼速度結果<sup>5)</sup>

## 7. 温度場測定結果

本実験は前項の線燃焼速度測定結果より得られた GAP90/PEG10 が uncuredGAP の燃焼速度よりも大きくなるメカニズムを調査する目的で GAP/PEG の温度場履歴を測定した結果を図 3 に示す。また、Akshy<sup>6)</sup>によって得られた uncuredGAP 内部の温度場を図 4 に示す。GAP90/PEG10 の最終到達温度は、uncuredGAP サンプルよりも約 100 K 低くなった。また、どの圧力でも急激な温度上昇の勾配に変化は観察されなかった。

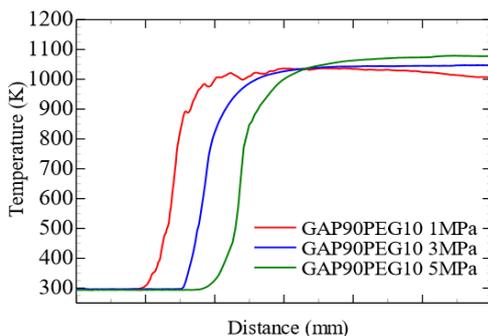


図 3. GAP90/PEG10 の温度場履歴

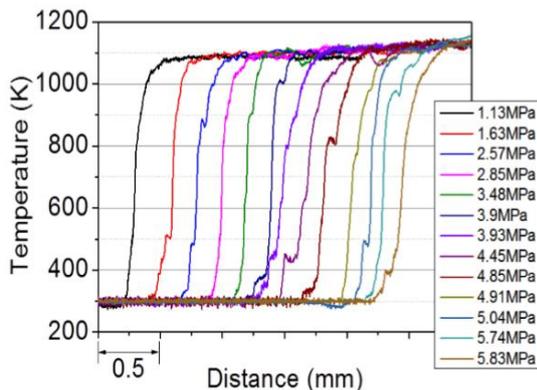


図 4. Akshy ら uncuredGAP の温度場履歴<sup>6)</sup>

## 8. 考察

線燃焼速度測定の結果より、GAP/PEG の燃焼速度は PEG 添加量に依存し、分子量による影響は弱いことが明らかとなった。温度場測定では GAP に比べて GAP90/PEG10 の最終到達温度は約 100 K 低い。両実験とも、どの圧力においても燃料内温度 300 K から最終到達温度まで約 0.5 mm で昇温されており、それぞれの温度勾配に変化は観察されなかった。これら線燃焼速度測定と温度場測定より、uncuredGAP と GAP90/PEG10 の自己発熱分解した熔融相から内部の燃料へ伝わる熱のフィードバック量が各圧力で同程度であることが分かった。GAP90/PEG10 の線燃焼速度が uncuredGAP の燃焼速度より高くなる理由として GAP90/PEG10 と uncuredGAP の燃焼メカニズムの違いがあることが推察された。図 5 に本研究より推察される GAP, GAP/PEG サンプルの燃焼メカニズムを示す。

uncuredGAP サンプルは 5 MPa 以上の圧力で高い燃焼速度を示した。過去に行われた研究から、curedGAP では熔融相にて窒素脱離反応が開始されていることが判明しており<sup>7)</sup>、uncuredGAP でも同様の窒素脱離反応が燃料内部で連続的に発生し、窒素脱離反応に伴うバブルが、はじける際に周囲の未燃 GAP を吹き飛ばし、線燃焼速度が増加したと考えられる。

GAP90/PEG10#200 サンプルは 1 から 3 MPa までの範囲では燃焼速度は低いが、3~5 MPa では uncuredGAP より到達温度が低く線燃焼速度が高かった。これは、PEG を添加したことで uncuredGAP より低粘度な燃料となり、窒素脱離反応に伴いバブルがはじけやすくなったことで未燃焼燃料が uncuredGAP より早い段階で吹き飛び、結果 GAP90/PEG10 の線燃焼速度が uncuredGAP より速くなったことが推察された。

GAP30/PEG70#200 サンプルは各圧力にて他サンプルより多くの残渣物がチューブ内に堆積していた。この残渣物に

より燃料の吹き飛びが抑制されたことで燃焼速度が低下したことが推察された。

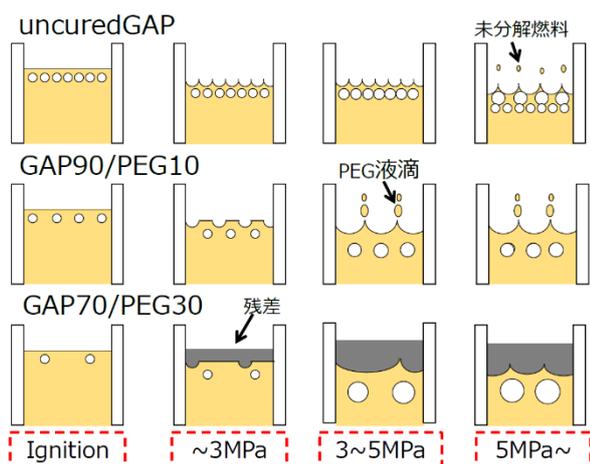


図 10. GAP,GAP/PEG サンプル燃焼メカニズム

## 9. 結論

- ◇ GAP90/PEG10 サンプルは Chang ら<sup>5)</sup>による線燃焼速度と同じ傾向を示し、PEGの分子量よりも質量割合が燃焼速度に大きな影響を与えることが確認された。
- ◇ GAP70/PEG30 サンプルは残渣物の堆積により燃料の吹き飛びが抑えられ、低い燃焼速度になることが分かった。
- ◇ GAP90/PEG10 サンプルの最終温度は uncuredGAP サンプルよりも低くなり、各圧力での急激な温度上昇の勾配に変化は観察されなかった。
- ◇ GAP90/PEG10 サンプルの線燃焼速度は N<sub>2</sub> ガスの放出により GAP/PEG の未燃焼液滴が吹き飛んだことで燃焼速度が速くなると考えられる。

## 10. 参考文献

1. Natan, Benveniste et.al. (2002) “The status of gel propellants in year 2000”, International Journal of Energetic Materials and Chemical Propulsion, v5, pp.172-194
2. K.W. Naumann, H.K. Ciezki, R. Stierle et al. (2011) “ROCKET PROPULSION WITH GELLED PROPELLANTS FOR SOUNDING ROCKETS”, European Rocket and Balloon Programmes and Related Reserch, Proc.of

20th ESA Symposium

3. Hori et. al. (2011) “Combustion Characteristics of Hybrid Rocket Motor Using GAP as a Solid Fuel”, AIAA2011-5819, Proc.of 47<sup>th</sup> Joint Propul
4. Hori, K. (2009) “Application of Glycidyl Azide Polymer to Hybrid Rocket Motor”, AIAA 2009, Proc. of 45th Joint Propul
5. Chang et. al. (2015), “COMBUSTION AND PERFORMANCE STUDIES OF GLYCIDYL AZIDE POLYMER AND ITS MIXTURES AS HYBRID ROCKET FUEL”, International Journal of Energetic Materials and Chemical Propulsion, v14(3), pp. 221–239
6. Garg.Akshy, “A Study on Combustion Characteristics of Hybrid Rocket”, Master course thesis, The University of Tokyo,2015.
7. Keiichi Hori, Motoyasu Kimura. (1996) “Combustion Mechanism of Glycidyl Azide Polymer”, Propellants, Explosives, Pyrotechnics, v21, pp.160-165