東海大学紀要工学部
Vol. 60, No. 1, 2020, pp. 97-104
DOI: 10.18995/24343633.60-1.97

燃料過多推進薬を用いたハイブリッドロケットの酸燃比の時間履歴を推定するための再現法

阿部　宗生[*1]　森田　貴和[*2]　海老原　大祐[*3]

Reconstruction Technique for Estimating Time Histories of Oxidizer-to-Fuel Mass Ratio of Hybrid Rocket Motors Using a Fuel-rich Solid Propellant

by

Hiroki ABE[*1], Takakazu MORITA[*2] and Daisuke EBIHARA[*3]

(Received on Mar. 31, 2020 and accepted on Jul. 24, 2020)

Abstract

The oxidizer-to-fuel mass ratio (O/F) of a hybrid rocket motor changes over time as the cross-sectional area of the fuel port increases. This is called O/F shift, which reduces the engine performance of hybrid rockets. To reduce the O/F shift, one of the authors proposed using multi-layered propellant grains with a different fuel regression rate for each layer. In order to evaluate the improvement of O/F shift, it is necessary to obtain the time history of O/F. We developed a new reconstruction technique applicable to fuel-rich solid propellants to determine the time history of O/F.

Keywords: Hybrid rocket, Oxidizer-to-fuel mass ratio, Reconstruction technique, Fuel-rich solid propellant

記号一覧

A_b: 燃焼面積, m^2
A_p: グレインポート断面積, m^2
A_t: ノズルスロート面積, m^2
a: 燃料後退速度の係数
c^*: 特性排気速度, $\mathrm{m/s}$
c_{th}^*: 理論特性排気速度, $\mathrm{m/s}$
D_j: インジェクター・オリフィス径, mm
D_p: グレインポート径, mm
D_t: ノズルスロート径, mm
G: 質量流束, $\mathrm{kg/(m^2 \cdot s)}$
L: 燃料長さ, mm
$\dot{M}$: 質量流量, $\mathrm{kg/s}$
m: 質量流束指数 (mass flux exponent)
n: 圧力指数 (pressure exponent)
O/F: 酸燃比
p: 圧力, MPa
r: グレインポート半径, mm
$\dot{r}$: 燃料後退速度, mm/s
$\dot{r}_{\mathrm{exp}}$: 燃焼時間で平均化した燃料後退速度, mm/s
T_{fl}: 断熱火炎温度, K
t_a: 全燃焼時間, s
t_b: 燃焼時間, s
ΔM: 消費質量, g
η_{c^*}: c^*効率
ρ: 密度, $\mathrm{kg/m^3}$
φ: 燃料過多推進薬内の AP の割合$(= \Delta M_{\mathrm{AP}}/\Delta M_P)$

添字

AP: 過塩素酸アンモニウム
c: 燃焼器
F: 燃料
i: 燃焼前，または燃焼開始時
OX: 酸化剤
P: 燃料過多推進薬

1. 緒言

昨今多くの大学や研究機関でハイブリッドロケットの燃焼特性に関する基礎研究やその実現へ向けての性能向上が行われてきた．しかしながら，ハイブリッドロケットが実用化された例は他と比べて非常に少ない．その理由は，ハイブリッドロケットにいくつかのデメリットが存在しているためである．例を挙げると低燃料後退速度や *O/F* シフト，低燃焼効率，振動燃焼，機軸方向の燃料後退速度の変化がある．機軸方向に燃料後退速度が変化する要因として，輻射熱伝

*1 工学研究科機械工学専攻修士課程
*2 工学部航空宇宙学科准教授
*3 工学部航空宇宙学科航空宇宙学専攻学部生

熱が対流熱伝達の効果より十分小さいとすると，Marxman らの境界層燃焼モデルより燃料後退速度は次式で表すことができる [1].

$$\dot{r} = aG^m x^{-0.2} \tag{1}$$

このような機軸方向の燃料後退速度の非一様性により，燃焼末期のスライバ燃焼域での内圧変化および推力変動が大きくなる傾向がある．そこで，この問題を改善するために固体酸化剤を量論混合比よりも低い割合で含有させた燃料過多推進薬を用いて，自立燃焼の度合いを高めることで境界層燃焼の影響を低下させる研究が行われてきた [2]．一方，著者らは燃料後退速度の異なる固体燃料や燃料過多推進薬でグレインを多層化し，ハイブリッドロケットの *O/F* シフトを低減させる取り組みを行ってきた [3,4]．この *O/F* シフトの改善を評価するためには *O/F* 値の時間履歴を求めなければならないが，これを簡単に評価するために再現法の利用を考えた．しかし，従来の再現法は固体酸化剤の使用を前提にしておらず，燃料過多推進薬に直接適用できなかった．そこで，本研究では従来の再現法を拡張して燃料過多推進薬を用いたハイブリッドロケットの *O/F* の時間履歴について計算できるようにした．

2. 実験装置

2.1 燃焼器と燃料過多推進薬

実験で用いた燃焼器を Fig. 1，およびその概略図を Fig. 2 に示す．この燃焼器では円筒型の燃料を使用する（Fig. 3）．酸化剤としては，気体酸素（GOX）と過塩素酸アンモニウム（AP，カーリットホールディング株式会社）を用いた．燃料過多推進薬は平均粒径 200 μm と 50 μm の AP を 1：1 の割合で混合し，燃料兼バインダーとして不飽和ポリエステル樹脂（UP）を用いて成型した．同製品はリファインテック株式会社製で，主剤が品番 27-751 で，主成分として不飽和ポリエステル約 65 %，スチレンモノマー（SM）約 35 % で構成されている．硬化剤は同社の製品で，主にメチルエチルケトンパーオキサイド，ジメチルフタレートで構成されている．品番は 27-752 である．燃料カートリッジにはアクリルパイプを用い，UP に AP を含有した燃料過多推進薬（AP/UP=10/90 および AP/UP=20/80）を製作した．

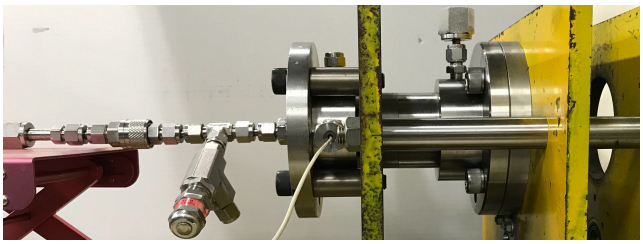

Fig. 1 Experimental setup.

酸化剤供給系および点火系は，プログラマブルロジックコントローラ（PLC）により制御し，燃焼実験を行った．

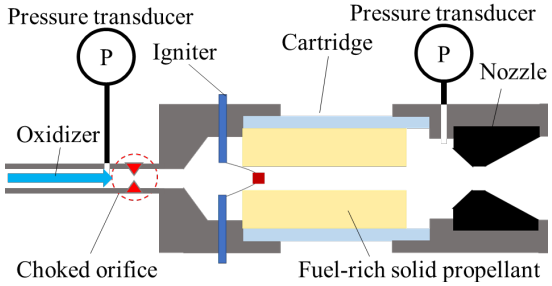

Fig. 2 Schematic of the combustor.



Fig. 3 Fuel-rich solid propellant.

Table 1 Experimental condition.

Fuel	Unsaturated Polyester resin (UP)
Oxidizer	Gaseous Oxygen (GOX) Ammonium Perchlorate (AP)
D_p	19, 25
D_j	2.286
D_t	8, 10
L	60, 70

2.2 燃料過多推進薬の役割

式(1)より，ハイブリッドロケットは軸方向に対して燃料後退速度が変化するため，機軸方向に一様に燃料を燃やすことが困難であり，燃え残りやスライバ燃焼による燃焼末期の圧力変化が大きくなるような問題が生じる．これを解決する方法として，燃料が自立燃焼することで燃料後退速度の境界層拡散燃焼への依存度を低下できると考えられる．

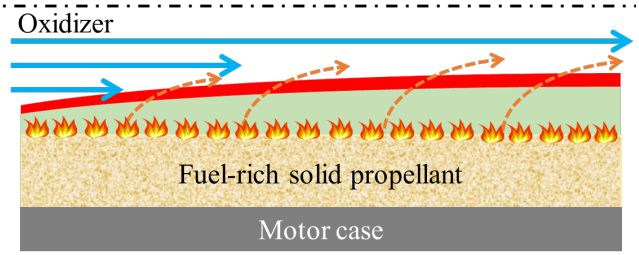

Fig. 4 Combustion model of a fuel-rich solid propellant.

3. 燃料過多推進薬への再現法の応用

3.1 再現法の原理

再現法（Reconstruction Technique）は，$\dot{M}_{ox}$ と p_c から燃料の質量流量をはじめとして様々な諸量を推定する手法である．国外では Osmon[5]や Carmicino[6]らの研究があり，国内では CAMUI ロケットの開発に関連して永田らの研究 [7]や未燃ワ

ックス燃料の排出量およびそのη_{c^*}への影響を調べた例 [3]やノズルエロージョン [8]，ノズル壁面温度の推定 [9]などの研究がある．次に，再現法の原理について簡単に説明する．まず，c^*_{th}は O/F とp_cの関数で表され，化学平衡計算を用いて求めることができる．c^*はこのc^*_{th}とη_{c^*}から次のようになる．

$$c^* = \eta_{c^*} c^*_{th}(O/F, p_c) \tag{2}$$



Fig. 5 Mass conservation in a combustion chamber.

一方，燃焼室全体についての連続の式は次式で表される．

$$\dot{M}_{OX} + \dot{M}_P = \dot{M}_{OX} + \dot{M}_{AP} + \dot{M}_F = \frac{A_t p_c}{c^*} \tag{3}$$

O/F と燃料過多推進薬の混合比φを以下のように定義する．

$$\varphi = \frac{\dot{M}_{AP}}{\dot{M}_P} = \frac{\dot{M}_{AP}}{\dot{M}_{AP} + \dot{M}_F} \tag{4}$$

$$O/F = \frac{\dot{M}_{OX} + \dot{M}_{AP}}{\dot{M}_F} = \frac{\dot{M}_{OX}}{\dot{M}_F} + \frac{\varphi}{1-\varphi} = \frac{\varphi}{1-\varphi}\left(\frac{\dot{M}_{OX}}{\dot{M}_{AP}} + 1\right) \tag{5}$$

従来の再現法では，燃料に固体酸化剤が含まれていない場合を対象としていたため，固体酸化剤を含む燃料過多推進薬では，式(5)に示すようにその効果を O/F に含める必要がある．以上より式(2), (4), (5)を式(3)に適用して変形すると，次式を得る．

$$\dot{M}_{OX}\left(1 + \frac{\dot{M}_{AP} + \dot{M}_F}{\dot{M}_{OX}}\right) - \frac{A_t p_c}{\eta_{c^*} c^*_{th}} = 0$$

$$\dot{M}_{OX}\left[1 + \frac{1}{(1-\varphi)\,O/F - \varphi}\right] - \frac{A_t p_c}{\eta_{c^*} c^*_{th}} = 0 \tag{6}$$

式(6)において$\dot{M}_{OX}$とp_cは測定値を使用し，η_{c^*}の値は燃焼時間を通じて一定と仮定した上でニュートン・ラプソン法を用いて O/F の時間履歴を計算することができる．ただし，η_{c^*}が適切な値でないと，式(7)の計算で得られた質量流量についての時間積分ΔM_Pと実験で得られた消費燃料の質量ΔM_Pが一致しない．そこで，一致するまでη_{c^*}の値を逐次調節して，解が収束するまで式(6)について繰り返し計算を行うことで正しい O/F の時間履歴が得られる．

$$\dot{M}_P = \dot{M}_F + \dot{M}_{AP} = \frac{\dot{M}_{OX}}{1-\varphi}\left(\frac{\dot{M}_F}{\dot{M}_{OX}}\right) = \frac{\dot{M}_{OX}}{(1-\varphi)\,O/F - \varphi} \tag{7}$$

$$\Delta M_P = \int_0^{t_a} \dot{M}_P dt \tag{8}$$

3.2　化学平衡計算プログラムによる計算結果

計算の簡略化の為に，離散的な O/F とp_cの値に対するc^*_{th}の一連のデータ（ルックアップテーブル）から，個々のケースのc^*_{th}値を読み込んで再現法の計算を行った．燃料過多推進薬の場合，固体酸化剤が加わるため，その分を考慮しなければならず，従来型ハイブリッドロケットにおける再現法の取り扱い方とは一部異なる．まず，酸化剤全体に対する GOX の質量分率を$\chi_{OX} = \dot{M}_{OX}/(\dot{M}_{OX} + \dot{M}_{AP})$，同じく AP の質量分率を$\chi_{AP} = \dot{M}_{AP}/(\dot{M}_{OX} + \dot{M}_{AP})$とおくと，式(5)より

$$\frac{\chi_{OX}}{\chi_{AP}} = \frac{1-\varphi}{\varphi} O/F - 1 \tag{9}$$

が得られる．$\chi_{AP} = 1 - \chi_{OX}$の関係があるので，これと上式を用いて$\varphi = 10\,\%$と$\varphi = 20\,\%$の時の酸化剤全体に対する GOX と AP の質量分率を Table 2 に示す．また，その結果を用いて化学平衡計算（NASA CEA）を行った結果を Fig. 6, Fig. 7 に示す．

Table 2 Mass fractions of GOX and AP.

	$\varphi = 10\,\%$		$\varphi = 20\,\%$	
O/F	GOX, wt%	AP, wt%	GOX, wt%	AP, wt%
0.6	81.48	18.52	58.33	41.67
0.8	86.11	13.89	68.75	31.25
1.0	88.89	11.11	75.00	25.00
1.2	90.74	9.26	79.17	20.83
1.4	92.06	7.94	82.14	17.86
1.6	93.06	6.94	84.38	15.63
1.8	93.83	6.17	86.11	13.89
2.0	94.44	5.56	87.50	12.50
2.2	94.95	5.05	88.64	11.36
2.4	95.37	4.63	89.58	10.42
2.6	95.73	4.27	90.38	9.62
2.8	96.03	3.97	91.07	8.93
3.0	96.30	3.70	91.67	8.33
3.2	96.53	3.47	92.19	7.81
3.4	96.73	3.27	92.65	7.35
3.6	96.91	3.09	93.06	6.94
3.8	97.08	2.92	93.42	6.58
4.0	97.22	2.78	93.75	6.25

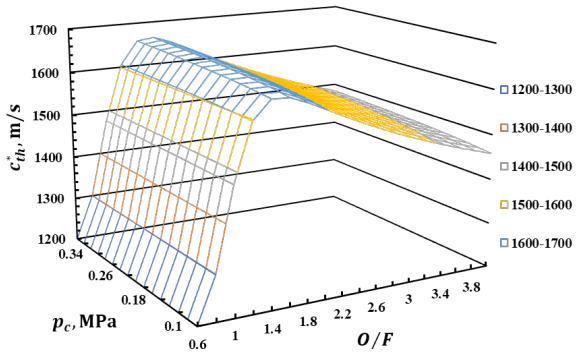

Fig. 6 Characteristic exhaust velocity given as a function of O/F and p_c ($\varphi = 10\,\%$).

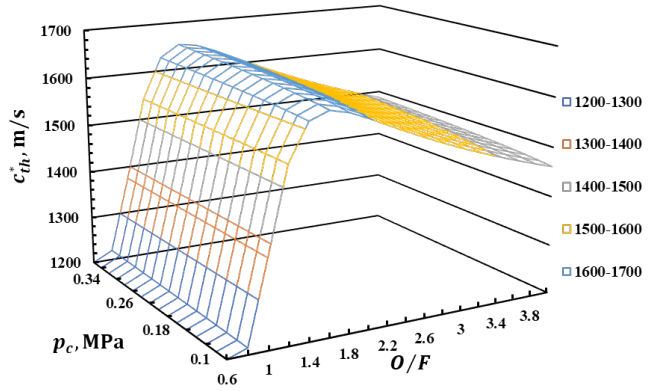

Fig. 7 Characteristic exhaust velocity given as a function of *O/F* and p_c ($\varphi = 20$ %).

以上の結果を用いて，本再現法は Fig. 8 に示す一連の手順で計算を進める．

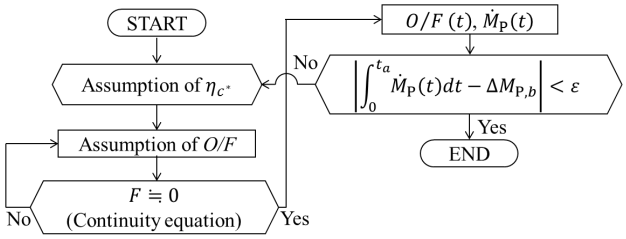

Fig. 8 Calculation of internal ballistic parameters using the reconstruction technique.

固体燃料，または燃料過多推進薬を用いたハイブリッドロケットの燃焼実験と NASA CEA の化学平衡計算による結果を Table 3 に示す．

Table 3 Experimental and calculated results of the GOX/UP and GOX/AP /UP hybrids.

AP/UP	0/100	10/90	20/80
c^*	1417.0	1292.2	1399.1
c^*_{th}	1491.7	1363.5	1506.4
$D_{p,i}$	19.5	25.3	19.7
D_t	8	10	8
G_{OX}	25.1	25.3	20.9
L	70.1	58.9	60.0
O/F	3.58	5.19	3.39
p_c	0.31	0.27	0.28
$\dot{r}_{exp}$	0.43	0.48	0.55
η_{c^*}	95.0	94.8	92.9
ρ_P	1280.0	1325.5	1374.4

3.3 再現法による計算結果

固体燃料（AP/UP=0/100）の燃焼実験により得られた燃焼圧とインジェクター上流圧の履歴を各々Fig. 9，Fig. 10 に，再現法を適用して得られた *O/F* の時間履歴を Fig. 11 に示す．

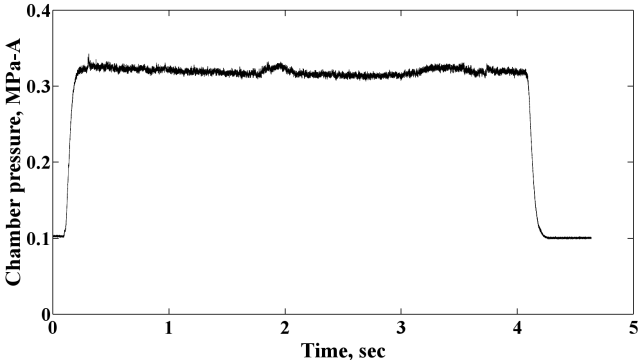

Fig. 9 Time history of the chamber pressure (AP/UP=0/100).

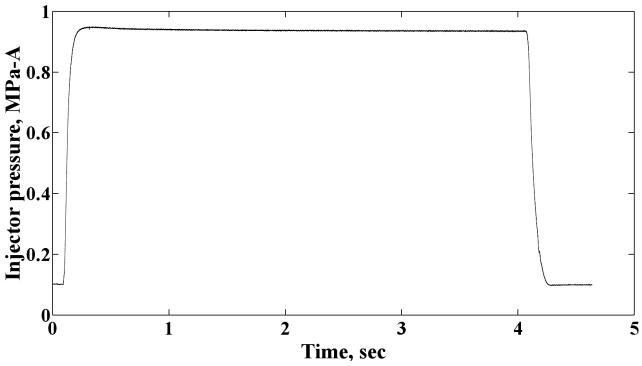

Fig. 10 Time history of the injector pressure (AP/UP=0/100).

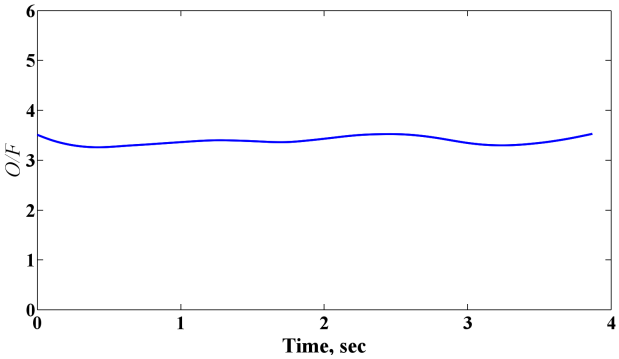

Fig. 11 Time history of the *O/F* (AP/UP=0/100).

一方，同燃料の定常燃焼実験の結果より得られた$\dot{r}_{exp}$とG_{OX}の両対数グラフを Fig. 12 に示し，それから求められた実験式を式(10)に示す．

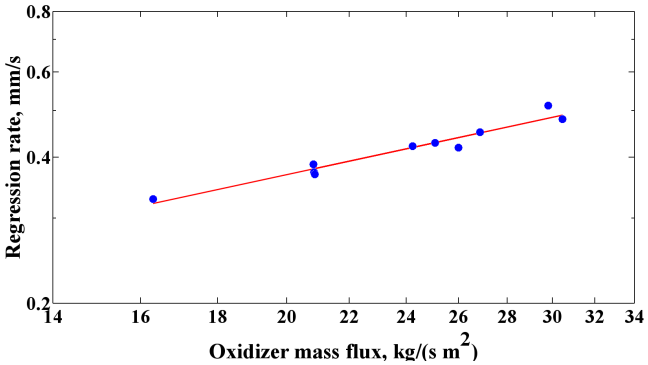

Fig. 12 Effect of oxidizer mass flux on the fuel regression rate (AP/UP=0/100).

$$\dot{r}_{\mathrm{exp}} = aG_{\mathrm{OX}}^{m} = 0.0493G_{\mathrm{OX}}^{0.671} \tag{10}$$

式(10)の結果を用いて，燃料流量の時間履歴を計算した．定常燃焼実験の結果を用いて燃料流量を求める際に，G_{OX}は次式で求めることができる．

$$G_{\mathrm{OX}} = \frac{\dot{M}_{\mathrm{OX}}}{A_p} = \frac{4\dot{M}_{\mathrm{OX}}}{\pi D_p^2} \tag{11}$$

式(10)に式(11)を代入して積分すると，次式が得られる．

$$r(t) = r_i\left[1 + (2m+1)\frac{\dot{r}_i t}{r_i}\right]^{\frac{1}{2m+1}} \tag{12}$$

さらに式(12)をtで微分すると，$\dot{r}(t)$を求めることができる．

$$\dot{r}(t) = \dot{r}_i\left[1 + (2m+1)\frac{\dot{r}_i t}{r_i}\right]^{-\frac{2m}{2m+1}} \tag{13}$$

ここで，$\dot{r}_i = a\left(\dot{M}_{\mathrm{OX}}/\pi r_i^2\right)^m$である．式(12)，(13)の結果を用いると，直ちに燃料流量の時間履歴を求めることができる．

$$\begin{aligned}\dot{M}_{\mathrm{P}}(t) &= \rho_{\mathrm{P}} A_b(t)\dot{r}(t) \\ &= \rho_{\mathrm{P}} 2\pi r_i L\dot{r}_i\left[1 + (2m+1)\frac{\dot{r}_i t}{r_i}\right]^{-\frac{2m-1}{2m+1}}\end{aligned} \tag{14}$$

なお式(12)から式(14)まで導出する際に，酸化剤質量流量は時間的に一定と仮定した．式(14)で求めた$\dot{M}_{\mathrm{P}}$の時間履歴と再現法で得られた$\dot{M}_{\mathrm{P}}$の時間履歴の比較を Fig. 13 に示す. Fig. 13 の赤い実線は，定常燃焼実験により得られた燃料後退速度式を用いて計算された燃料流量の時間履歴を，青い実線は再現法で得られたものを表している．

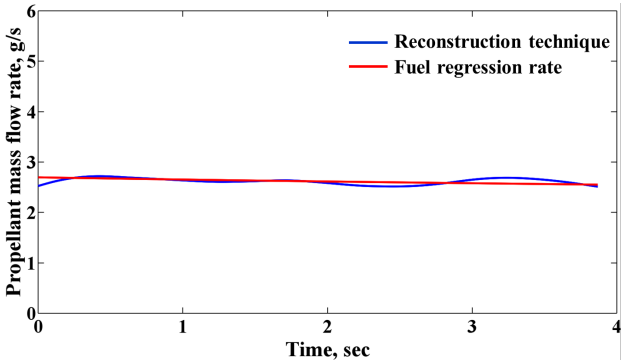

Fig. 13 Time histories of the propellant mass flow rate (AP/UP=0/100, $G_{\mathrm{OX},i} = 29.6\ \mathrm{kg/sm^2}$).

以上の結果より，燃料流量の誤差評価を行ったところ，誤差が 2.86 %であった．前出した通り，赤い実線のケースは酸化剤質量流量を一定と仮定しているので，その分を考慮しても誤差は比較的少なかった．なお誤差評価は，再現法による燃料流量と定常燃焼実験で得られた燃料流量の差の絶対値の時間積分を燃料消費量で割ったものとした．

次に，燃料過多推進薬について調べた．燃料過多推進薬の$\dot{r}$は，次式のような実験式で与えられることが多い． ただし，今回 AP の質量分率が低いため，燃料過多推進薬の燃料後退速度は圧力に対してほぼ不感であると仮定した．

$$\dot{r} = aG_{\mathrm{OX}}^{m}p_c^{n} \approx aG_{\mathrm{OX}}^{m} \tag{15}$$

AP/UP=10/90 の場合について，p_c，インジェクター上流圧，*O/F* の時間履歴をそれぞれ Fig. 14，Fig. 15，Fig. 16 に示す．またG_{OX}を色々変えて行った定常燃焼実験の結果を Fig. 17 に示す．その時の燃料後退速度式を式(16)に示す．

$$\dot{r}_{\mathrm{exp}} = aG_{\mathrm{OX}}^{m} = 0.1124G_{\mathrm{OX}}^{0.458}\ \text{(AP/UP=10/90)} \tag{16}$$

式(16)で求めた$\dot{M}_{\mathrm{P}}$の時間履歴と再現法で得られた$\dot{M}_{\mathrm{P}}$の時間履歴の比較を Fig. 18 に示す．燃料流量の誤差評価を行った所，誤差が 3.66 %と少なく，今回拡張した再現法の有効性を示している．

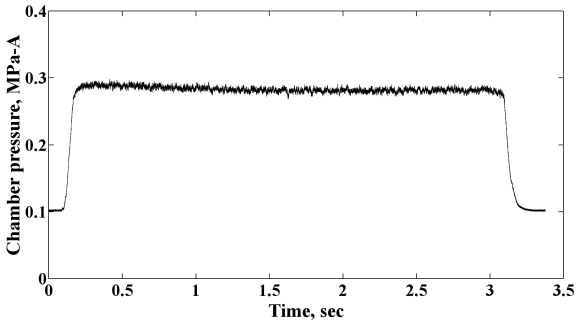

Fig. 14 Time history of the chamber pressure (AP/UP=10/90).

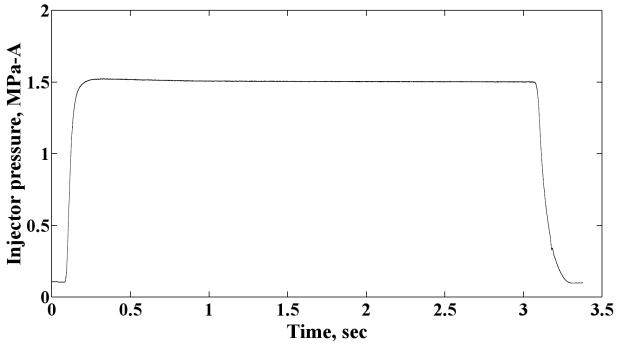

Fig. 15 Time history of the injector pressure (AP/UP=10/90).

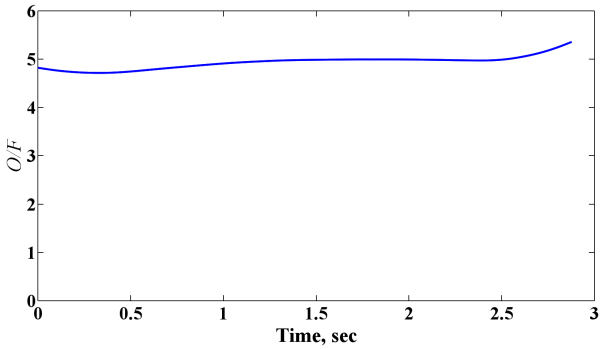

Fig. 16 Time history of the *O/F* (AP/UP=10/90).

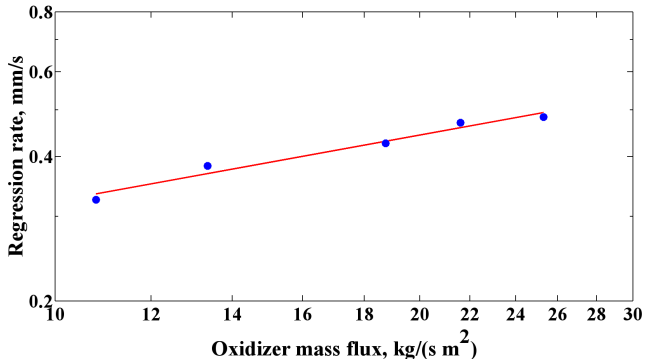

Fig. 17 Effect of oxidizer mass flux on the fuel regression rate (AP/UP=10/90, $p_c = 0.27$ MPa).

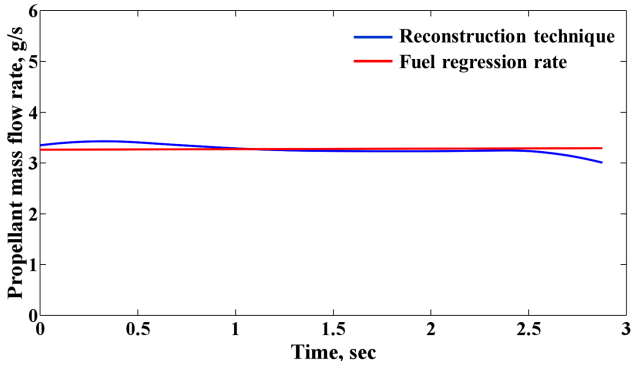

Fig. 18 Time histories of the propellant mass flow rate (AP/UP=10/90, $G_{\mathrm{OX},i} = 28.3$ kg/sm^2).

AP/UP=20/80 の場合，p_c，インジェクター上流圧，O/F，$\dot{M}_{\mathrm{P}}$ の時間履歴をそれぞれ Fig. 19，Fig. 20，Fig. 21，Fig. 22 に示す．

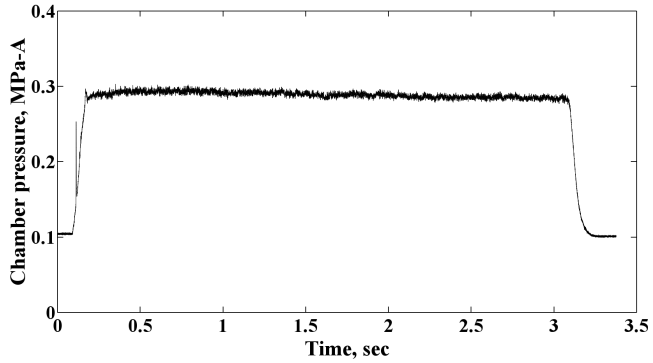

Fig. 19 Time history of the chamber pressure (AP/UP=20/80).

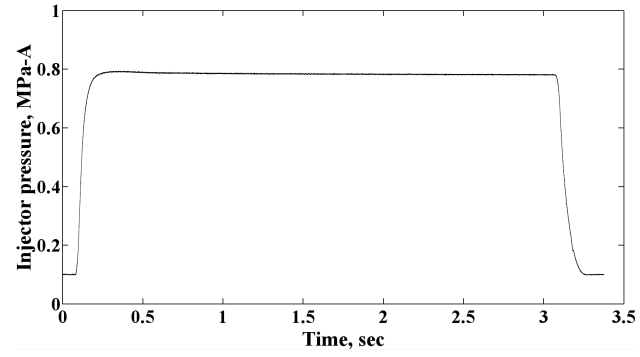

Fig. 20 Time history of the injector pressure (AP/UP=20/80).

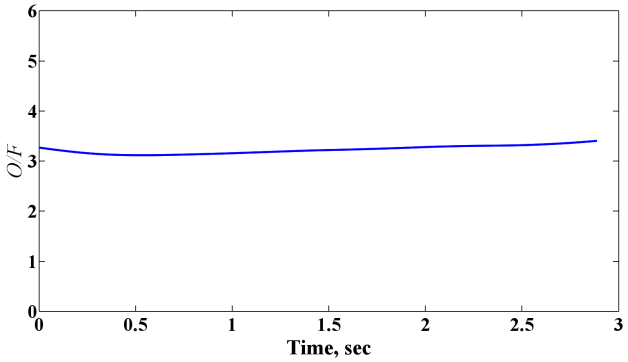

Fig. 21 Time history of the O/F (AP/UP=20/80).

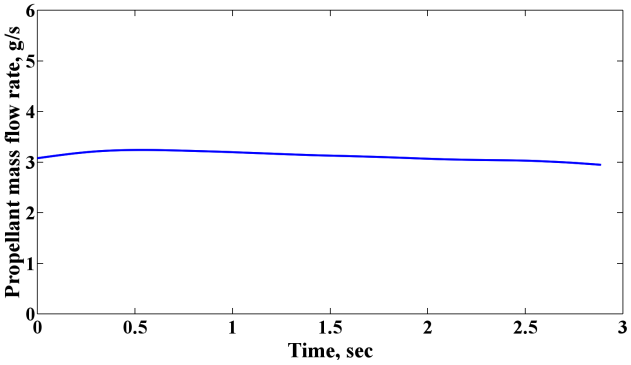

Fig. 22 Time history of the propellant mass flow rate (AP/UP=20/80, $G_{\mathrm{OX},i} = 24.5$ kg/sm^2).

次に，燃料過多推進薬の混合比φを横軸に取り，指数 m を縦軸に取ったグラフを Fig. 23 に示す．ここで，他の燃料を使った研究や理論により得られた指数mについても合わせて記載した [1,10]．Fig. 23 より，φが増加するにつれ指数mが減少することが見られ，従来の知見との一致を確認した．これは，主流の酸化剤質量流束に対して不感となる傾向が強くなったことによる．

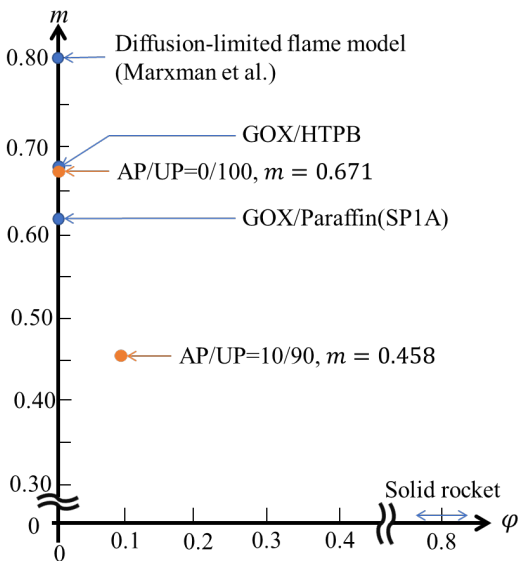

Fig. 23 Effect of φ on mass flux exponent.

指数 m については本再現法からも算出したが，複数回の定常燃焼実験から求める従来の方法との差がまだ無視で

きないため，その原因と解析法の改良を進めているが，それらに関しては別の機会に譲る．

4. 結言

燃料過多推進薬を用いたハイブリッドロケットの燃焼に適用できるように従来の再現法を拡張した．実験室規模の燃焼実験を行い，上記の再現法を用いて O/F の時間履歴および固体燃料，または燃料過多推進薬の質量流量を求め，有効性を確認した．また，定常燃焼実験で得られた指数mについては，φが増大するにつれてmの値が減少するという従来の知見と一致することが確認された．また，過塩素酸アンモニウムの含有率が高い場合には，燃料後退速度の圧力依存性が無視できなくなるが，このような場合に対しても本研究で検討した内容を拡張する予定である．

謝辞

過塩素酸アンモニウムは，カーリットホールディング株式会社より提供して頂いた．ここに謝意を表します．

参考文献

1) G. A. Marxman, C. E. Wooldridge and R. J. Muzzy, Fundamentals of Hybrid Boundary Layer Combustion, Heterogeneous Combustion, Progress in Astronautics and Aeronautics, Vol. 15, AIAA, Reston, VA, pp.485-521 (1964).
2) 福田浩一，矢野裕，燃料過多推進薬の燃焼についての研究，防衛庁技術研究本部技報，第 6677 号, ISSN0916-2852 (1998).
3) 松木彩，川井寛量，藤原桂，土田達也，近藤泰介，高橋拓巳，山口滋，森田貴和，ワックス系燃料ハイブリッドロケットの定常燃焼に関する実験的研究，平成 23 年度宇宙輸送シンポジウム, STCP-2013-043 (2014).
4) 阿部宗生，森田貴和，多層化したグレインを持つ実験室規模のハイブリッドロケットモータの燃焼特性と再使用型固体ロケットの概念，東海大学紀要工学部，Vol.59, No.1, pp.31-38 (2019).
5) R. V. Osmon, An Experimental Investigation of Lithium Aluminum Hydride-Hydrogen Peroxide Hybrid Rocket, Journal of Aerospace Engineering, Vol.62, No.61, pp.92-102 (1966).
6) C. Carmicino and A. R. Sorge, Influence of a conical axial injector on hybrid rocket performance, Journal of Propulsion and Power, Vol.22, pp.984-995 (2006).
7) H. Nagata, M. Ito, T. Maeda, M. Watanabe, T. Uematsu, T. Totani and I. Kudo, Development of CAMUI Hybrid Rocket to Create a Market for Small Rocket Experiments, Acta Astronautica, Vol.59, pp.253-258 (2006).
8) Y. Saito, T. Uematsu, H. Isochi, M. Wakita, T. Totani and H. Nagata, Estimation of Hybrid Rocket Nozzle Throat Erosion History, Transactions of the Japan Society for Aeronautical and Space Sciences, Vol.14, pp.145-151 (2015).
9) L. Kamps and H. Nagata, Estimation of Nozzle Throat Wall Temperature History in Hybrid Rockets, 第 1 回ハイブリッドロケットシンポジウム講演集, HR-2018-019 (2018).
10) G. Zilliac and M. A. Karabeyoglu, Hybrid Rocket Fuel Regression Rate Data and Modeling, 42nd AIAA/ASME/SAE/ASEE Joint Propulsion Conference & Exhibit, AIAA 2006-4504 (2006).
11) N. Cohen, Revised Group Additivity Values for Enthalpies of Formation (at 298 K) of Carbon-Hydrogen and Carbon-Hydrogen-Oxygen Compounds, Thermochemical Kinetics Research, Vol. 25, No. 6, pp. 1411-1481 (1996).
12) 津田健, FRP 構成素材入門第 1 章 FRP とその構成素材，日本複合材料学会誌，第 33 巻，第 4 号, pp.11-20 (2007).
13) 下影卓二，奥本佐登志，日高優，中川尚治，不飽和ポリエステル樹脂の硬化構造解析法と架橋度評価法，パナソニック電子技法, Vol.58, No.1, pp.10-15 (2010).

付録

標準生成エンタルピー

標準生成エンタルピーとは，標準状態で安定な単体の物質が化学反応または化学変化することで，標準状態から 1 mol の化合物を生成する際に生じる反応熱を表したものである．また，Hess により反応熱は反応前後の状態のみにより決まり経路によらず一定であることが実験的に確認されている（ヘスの法則）．これは一般的に次のように表される．

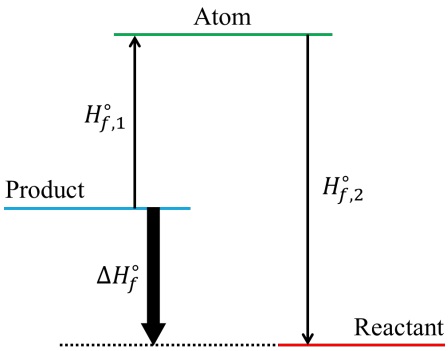

Fig. A.1 Estimation of enthalpy.

ここで，H°_fは生成エンタルピーを表しており，各径路の差から反応物から生成するためのエンタルピー$\Delta H^\circ_f = H^\circ_{f,2} - H^\circ_{f,1}$が推定できる．

NASA-CEA を用いて化学平衡計算を行うに際し，燃料の標準生成エンタルピーの値が必須となってくるが，一部の高分子材料以外の標準生成エンタルピーは必ずしも明らかではない．本研究では標準生成エンタルピーに構造的な加成性が成り立つと仮定した Benson の提案した手法を用いて計算を行った．この手法では，燃料分子の構造式内にある原子をグループ化し，そのグループに応じた標準生成エンタルピーを用いて計算する手法である（Group Additivity Values of Enthalpy of Formation=GAV）[11]．初めに，実験で使用した燃料（不飽和ポリエステル: 65 %，スチレンモノマー: 65 %）の構造式を以下に示す[12]．ここで，SM はスチレンモノマーの略とする．

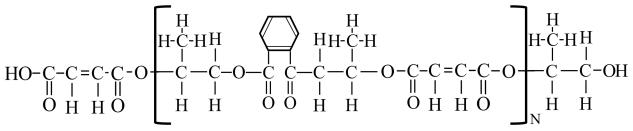

Fig. A.2 Structural formula of unsaturated polyester resin.

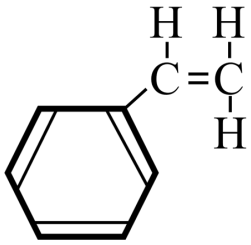

Fig. A.3 Structural formula of SM.

ここで，不飽和ポリエステルの数平均分子量は1.3×10^4 g/molとして計算を行った[13]．また，末端基はカルボキシル基と脱水縮合反応していると仮定した．繰り返し単位の分子量が 346，末端の分子量が 174 なので，重合度（重合している分子の数）N は次式から求めることができる．

$$1.3 \times 10^4 = 174 + 346N$$
$$N = 37.06\cdots \fallingdotseq 37 \quad \text{(A.1)}$$

Table A.1 Group additivity values of unsaturated polyester resin.

	Solid GAV, kJ/mol
C-(C)(H)3	-42.3
C-(C)(H)2(O)	-20.9
C-(C)(H)2(CO)	-61.1
C-(C)2(H)(O)	4.2
CO-(Cd)(O)	-163.2
CO-(O)(Cb)	-170.7
Cb-(CO)	18.8
Cb-(H)	6.3
Cd-(C)(H)	25.5
Cd-(H)(CO)	25.1
O-(C)(CO)	-184.1
O-(C)(H)	-209.2
O-(H)(CO)	-256.9

Table A.1 から不飽和ポリエステルの重合部分の標準生成エンタルピーは −1259.9 kJ/mol となった．また，末端基の標準生成エンタルピーは重合度 N で割った値を用いて計算を行うと，不飽和ポリエステルの標準生成エンタルピーは次のように計算することができる．

$$\Delta H_f^\circ = -1259.9 + \frac{-985.4}{37} = -1286.5 \text{ kJ/mol} \quad \text{(A.2)}$$

不飽和ポリエステルと同様にスチレンモノマーを構成する各原子団の標準生成エンタルピーは以下のように与えられている．

Table A.2 Group additivity values of styrene monomer.

	Solid GAV, kJ/mol
Cb-(Cd)	24.3
Cb-(H)	6.3
Cd-(H)2	25.1
Cd-(Cb)(H)	12.6

したがって，スチレンモノマーの標準生成エンタルピーは以下のようになる．

$$\Delta H_f^\circ = 93.5 \text{ kJ/mol} \quad \text{(A.3)}$$