

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS

FACULDADE DE ENGENHARIA QUÍMICA

ÁREA DE CONCENTRAÇÃO

CIÊNCIA E TECNOLOGIA DE MATERIAIS

**Estudo do Fenômeno de Difusão de Plastificantes em
Propelente Compósito Sólido à base de Polibutadieno
Hidroxilado Utilizado em Motores Foguete**

Autor: Eng. Juliano Libardi

Orientador: Prof. Dr. Sergio Persio Ravagnani

Tese de Doutorado apresentada à Faculdade de Engenharia Química como parte dos requisitos exigidos para a obtenção do título de Doutor em Engenharia Química

Campinas – São Paulo

Dezembro de 2009

FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA
BIBLIOTECA DA ÁREA DE ENGENHARIA E ARQUITETURA - BAE - UNICAMP

Libardi, Juliano

L614e Estudo do fenômeno de difusão de plastificantes em propelente compósito sólido à base de polibutadieno hidroxilado utilizado em motores foguete / Juliano Libardi. --Campinas, SP: [s.n.], 2009.

Orientador: Sergio Persio Ravagnani.

Tese de Doutorado - Universidade Estadual de Campinas, Faculdade de Engenharia Química.

1. Propelentes. 2. Difusão. 3. Plastificante. I. Ravagnani, Sergio Persio. II. Universidade Estadual de Campinas. Faculdade de Engenharia Química. III. Título.

Título em Inglês: A study of diffusion of plasticizer in a solid propellant based on hydroxyl-terminated polybutadiene

Palavras-chave em Inglês: Propellant, Diffusion, Plasticizer

Área de concentração: Ciência e Tecnologia de Materiais

Titulação: Doutor em Engenharia Química

Banca examinadora: Antônio Pascoal Del'Arco Junior , Ana Marlene Freitas de Moraes, Edison Bittencourt, Leila Peres, José Luis Gomes da Silva

Data da defesa: 17/12/2009

Programa de Pós Graduação: Engenharia Química

Tese defendida e aprovada em 17 de dezembro de 2009 pela Banca
Examinadora constituída pelos Doutores:



Prof. Dr. Sergio Persio Ravagnani



Dr. Antônio Pascoal Del'Arco Junior



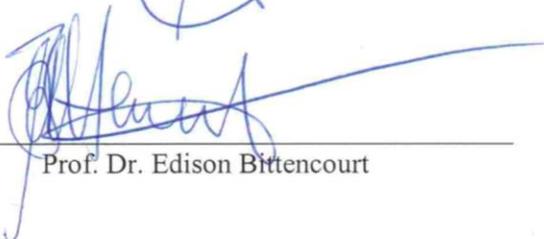
Dra. Ana Marlene Freitas de Moraes



Profa. Dra. Leila Peres



Dr. José Luis Gomes da Silva



Prof. Dr. Edison Bittencourt

Esta versão corresponde à versão final da Tese de Doutorado defendida por Juliano Libardi e aprovada pela banca examinadora em 17 de dezembro de 2009.



Sergio Persio Ravagnani

AGRADECIMENTOS

- Ao meu orientador Professor Dr. Sergio Persio Ravagnani pela confiança, orientação e amizade ao longo desta jornada.
- A Dr^a. Ana Marlene de Moraes do Instituto de Aeronáutica e Espaço (IAE) pela oportunidade de realizar este trabalho.
- Ao Ph.D. Edison Bittencourt pela colaboração para a realização deste trabalho.
- Ao Msc. Antonio Roque Cardoso (ITA/DCTA) por ceder os dados utilizados neste trabalho.
- Aos Professores e amigos do Departamento de Tecnologia de Polímeros (DTP-Unicamp).
- Ao Dr. Luis Claudio Rezende e ao Msc. Juliano Aguiar pelas imagens cedidas.
- Aos meus pais Luiz e Elenice, aos irmãos Silvio e Vitor, a namorada Aleksandra e a amiga Jô pelo suporte.
- A todos que de alguma forma estiveram envolvidos com este trabalho.
- Agradeço ao CNPQ e a UNICAMP pelo suporte financeiro.
- Sobretudo a Deus.

“Temo somente uma coisa: não ser digno do meu tormento.”

Dostoevsky

SUMÁRIO

RESUMO	VIII
ABSTRACT	X
NOMENCLATURA	XII
1. INTRODUÇÃO	1
2. REVISÃO DA LITERATURA	6
2.1. Introdução	6
2.2. Motor foguete a propelente sólido (MFPS)	6
2.3. Interfaces de um MFPS	25
2.4. Envelhecimento acelerado do propelente sólido	29
2.5. Fundamentos teóricos da difusão (Teoria de Fick)	30
2.6. Métodos utilizados na caracterização do propelente compósito	39
2.6.1. Cromatografia gasosa (CG)	39
2.6.2. Dureza Shore A	40
3. METODOLOGIA EXPERIMENTAL	42
3.1. Materiais	42
3.2. Métodos	43
3.2.1. Determinação da dureza Shore A	43
3.2.2. Envelhecimento acelerado a 50°C	45
3.2.3. Envelhecimento acelerado a 80°C	47
3.2.4. Extração dos plastificantes	48
3.2.5. Análise cromatográfica	48
3.2.6. Modelo matemático aplicado para o cálculo do coeficiente de difusão	49
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO	52
4.1. Introdução	52

4.2.	Ensaio de Dureza Shore A	52
4.2.1.	<i>Análises de dureza em corpos de prova envelhecidos a temperatura ambiente</i>	52
4.2.2.	<i>Análise de dureza para as amostras envelhecidas a 80°C</i>	55
4.3.	Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	57
4.4.	Envelhecimento acelerado a 50°C	57
4.4.1.	<i>Determinação das concentrações dos plastificantes presentes no sistema propelente / LHNA / isolante térmico.....</i>	58
4.5.	Envelhecimento acelerado a 80°C	61
4.5.1.	<i>Resultados encontrados na literatura</i>	67
4.5.2.	<i>Cálculo dos coeficientes de difusão das amostras envelhecidas a 80°C.....</i>	68
5.	CONCLUSÕES.....	77
6.	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	79
7.	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	80
	APÊNDICE A	87
	APÊNDICE B.....	93
	APÊNDICE C	94
	APÊNDICE D	99

RESUMO

Os propelentes compósitos à base de polibutadieno líquido hidroxilado (PBLH) utilizados na produção dos motores foguete a propelente sólido (MFPS), desenvolvidos no Instituto de Aeronáutica e Espaço (IAE), podem sofrer alterações em suas propriedades físicas devido ao processo de difusão de plastificantes entre as interfaces das camadas de propelente e de proteção térmica, que reveste a parede interna deste motor. A ocorrência deste fenômeno afeta diretamente a integridade estrutural dos motores e conseqüentemente seu desempenho.

O objetivo deste trabalho foi desenvolver um programa computacional, em linguagem FORTRAN, para calcular os coeficientes de difusão a partir das concentrações dos plastificantes dioctilazelato (DOZ), dibutilftalato (DBF) e dioctilftalato (DOP) presentes nas camadas do propelente sólido, liner e borracha isolante, respectivamente.

Para a realização dos cálculos computacionais foi adotado o modelo matemático proposto pela segunda Lei de difusão de Fick. O coeficiente de difusão foi obtido por meio da solução da equação não linear deste modelo com auxílio de métodos numéricos iterativos.

Os dados de concentração utilizados no software foram obtidos em amostras contendo as interfaces de propelente/liner/borracha envelhecidas a 50°C e a 80°C. Na primeira condição, foi adotado o período de envelhecimento entre 30 a 125 dias após a cura do propelente. As amostras utilizadas nesta etapa foram preparadas com o liner LHNA que é produzido à base do polímero polibutadieno líquido hidroxilado e curado com o tolueno diisocianato. Foi verificado, por meio dos resultados obtidos, que houve pouca variação nos valores das concentrações dos plastificantes ao longo do envelhecimento, indicando que neste período a difusão entre as interfaces estudadas apresentou um estado próximo ao equilíbrio. Neste caso, os coeficientes não foram calculados devido ao modelo adotado executar os cálculos com base nas diferenças de concentração do plastificante na região estudada ao longo do tempo.

Na segunda condição pesquisada as amostras foram envelhecidas a 80°C por um período entre 0 e 31 dias após o término da cura do propelente. Neste caso, os corpos de prova foram preparados com dois tipos diferentes de liner: LHNA e LHNT, este último também é produzido à

base do polímero PBLH, no entanto, o LHNT é curado com o isoforona diisocianato que promove maior do reticulação do liner.

O programa realizou os cálculos com sucesso e os coeficientes obtidos revelaram que a aplicação de um “liner” com maior densidade de ligações cruzadas reduz, como esperado, o processo de difusão dos plastificantes. Os dados experimentais e os simulados pelo programa exibiram bom ajuste entre si, revelando que o modelo aplicado é válido.

Para verificar o efeito da difusão dos plastificantes sobre a dureza do propelente foram realizados testes de dureza *Shore A* em diferentes regiões dos corpos de prova. Alterações nesta propriedade, ao longo do envelhecimento, podem comprometer a integridade estrutural do motor foguete. Os testes foram executados em amostras de propelente envelhecidas a 80°C e a temperatura ambiente por um período máximo de 54 dias após a cura. Para as amostras mantidas à temperatura ambiente foi verificado o aumento dos valores de dureza ao longo de tempo de envelhecimento e para as amostras armazenadas a 80°C os valores diminuíram no mesmo período de análise.

ABSTRACT

The hydroxyl-terminated (HTPB) based solid composite propellant used in the production of solid rocket motors, developed in the Institute of Aeronautics and Space (IAE), can suffer changes of physical properties due to the diffusion process of plasticizers between the interfaces layers of propellant and thermal insulation. The occurrence of this phenomenon affects directly the structural integrity of the rocket motor and consequently its performance.

The aim of this work was to develop a computational program, in FORTRAN language, to calculate the diffusion coefficient, from the concentration data, of plasticizers dioctyl azelate (DOZ), dibutyl phthalate (DBF) and dioctyl phthalate (DOP) contained into layers of propellant, liner and insulation rubber, respectively.

The mathematical model proposed by Fick's second law of diffusion was used in computational calculus. The diffusion coefficient was obtained by solution of non linear equation of this model which is solved with assistance of iterative numeric methods.

The concentration data used by the software were obtained from samples containing the interfaces of propellant/liner/rubber aged at 50°C and 80°C. In the first condition, the aging was executed between 30 and 125 days after the end of cure. From these results was verified that diffusion process practically reached the equilibrium state. In this case, the diffusion coefficients were not calculated once the mathematical model is based on concentration differences of plasticizers over aging.

In the second condition, the samples were aged at 80°C between 0 and 31 days after the end of cure. In this case, the samples were prepared with two different types of liners: LHNA and LHNT, which has higher crosslinking density and is also hydroxyl-terminated polybutadiene based, however, the LHNT is cured with isophorone diisocyanate which is responsible for higher crosslinking.

The program executed the calculus with success and the results obtained revealed that the diffusion process is reduced by the application of the liner with higher crosslinking density. It

was observed good agreement between the experimental and simulated results showing that the model applied is valid.

The Shore A tests was achieved to verify the effects of diffusion on hardness of propellant in different regions of the sample. Changes in propellant hardness over the aging may compromise the structural integrity of the rocket motor. In this study, the analyses were executed in samples aged up to 54 days after the end of cure and submitted to 80°C and room temperature conditions. To samples stored at room temperature the hardness values increased with time while it decreased for samples at 80°C at the same period.

NOMENCLATURA

(A) = Região do propelente com 5 mm de espessura

ASTM = American Society for Testing and Materials

Al = Alumínio em pó

AQI = Divisão de química

(B) = Região do propelente com 15 mm de espessura

C = Concentração em porcentagem em massa

C_{eq} = Concentração em um tempo de equilíbrio

CG = Cromatografia Gasosa

CG/MS = Cromatografia Gasosa associada com Espectroscopia de Massa

C_i = Concentração em um tempo inicial

CTPB = Polibutadieno Carbolixado

DCTA = Departamento de Ciência e Tecnologia Aeroespacial

DBF = Dibutilftalato

DOZ = Dioctilazelato

DOA = Dioctiladipato

DOP = Dioctilftalato

DTP = Departamento de Tecnologia de Polímeros

EAA = Espectroscopia de Absorção Atômica

F = Taxa de Transferência

FEQ = Faculdade de Engenharia Química

FORTTRAN = FORMula TRANslation

FTIR = Espectrofotometria de infravermelho com transformada de Fourier

IAE = Instituto de Aeronáutica e Espaço

ITA = Instituto Tecnológico de Aeronáutica

IPDI = Isoforona diisocianato

l = comprimento da camada analisada

LHNA = Liner adesivo à base de polibutadieno hidroxilado

LHNT = Liner adesivo à base de polibutadieno com promotor de adesão

LPP = Laboratório de pesquisa de propelentes

M_{eq} = Concentração em porcentagem em massa no tempo $t=\infty$

M_t = Concentração em porcentagem em massa num tempo t

MFPS = Motor foguete a propelente sólido

MAPO = Tri-2-metil-1-etil-aziridinil óxido de fosfina

NCO = Grupo isocianato

OH = radical hidroxila

PA = Perclorato de Amônio

(PB) = Região da proteção térmica com 5 mm de espessura

PBAA = Copolímero de Butadieno e Ácido Acrílico

PBCT = Polibutadieno Carboxilado

PBAN = Terpolímero de Ácido Acrílico, Acrilonitrila e butadieno

PBHL = Polibutadieno Líquido Hidroxilado

PNAE = Programa Nacional de Atividades Espaciais

(P1) = Região do propelente entre 0-5 mm após interface

(P2) = Região do propelente entre 10-25 mm após interface

(PT) = Proteção térmica (liner + borracha isolante)

R = Razão estequiométrica entre os grupos NCO e OH.

R1 = Região do propelente entre 0-2 mm após interface

R2 = Região do propelente entre 2-4 mm após interface

R3= Região do propelente entre 4-6 mm após interface

RMN = Ressonância Magnética Nuclear

RX-80 = Produto da reação entre o MAPO e o ácido 12-hidroxiesteárico

TDI = Tolueno diisocianato

TMP = Trimetilolpropano

t = tempo

T_g = Temperatura de transição vítrea

T_m = Temperatura de fusão

x = Direção da coordenada em relação à seção normal.

1. INTRODUÇÃO

O motor foguete a propelente sólido (MFPS) desenvolvido pelo Instituto de Aeronáutica e Espaço (IAE) do Departamento de Ciência e Tecnologia Aeroespacial (DCTA) constitui-se basicamente por um cilindro metálico chamado de envelope motor. Na extremidade superior deste envelope existe um sistema de ignição e na extremidade inferior uma tubeira (bocal), por onde são expelidos os gases da combustão. A parte interna desta câmara é revestida com uma camada de borracha (isolante térmico) e recebe em sua superfície a aplicação um adesivo, chamado de “liner”, que deve fixar quimicamente a camada subsequente de propelente. O combustível preenche praticamente todo interior do motor, com exceção de um canal central utilizado para a ignição do propelente e eliminação dos gases da combustão. A figura 1.1 ilustra o esquema simplificado de um motor foguete (SUTTON (1986), DAVENAS (1993), REZENDE (2001)).

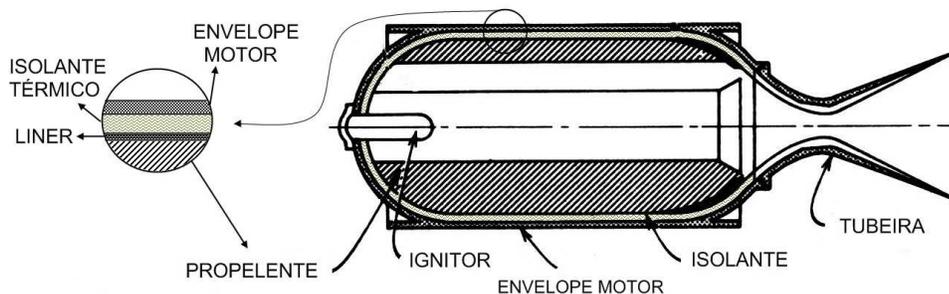


Figura 1.1. Esquema simplificado do motor foguete. No detalhe a interface entre propelente, liner e isolante térmico.

No MFPS do tipo “*moldado-colado*”, a camada de proteção térmica também tem a função de fixar o bloco de propelente, ou grão propelente, na parede interna do casco metálico. Durante a fabricação do motor, o propelente ainda em estado viscoso é introduzido no interior do cilindro e colado na borracha isolante com auxílio de um “liner”. Este adesivo deve estar semi-curado durante o processo de moldagem para que sua cura ocorra simultaneamente com a cura do combustível sólido promovendo assim uma melhor adesão entre as camadas. Ao término desse

processo é formada uma região com as interfaces de propelente, “liner” e borracha (DAVENAS (1993), MORAIS (2000), REZENDE (2001)).

A composição convencional de propelentes compósitos utilizados em motores foguete apresenta entre 60-72 % de perclorato de amônio (PA) como agente oxidante, entre 18-22 % de alumínio (Al) em pó como combustível metálico, entre 8-16 % de um ligante polimérico (polibutadieno líquido hidroxilado – PBLH) e outros 5 % de aditivos, como agente de cura, catalisadores de queima, catalisadores de cura e plastificantes (DAVENAS (1993), NINAN e PANICKER (1997), SUTTON e BLIBARZ (2001), BANDGAR et al (2001), REZENDE (2001), FOLLY e MÄDER (2004)).

O pré-polímero polibutadieno líquido hidroxilado (PBLH) é utilizado na produção do propelente devido à sua capacidade de incorporar alta carga de sólidos, boa compatibilidade com os demais componentes e também servir de combustível. O PBLH apresenta-se, inicialmente, em estado líquido e sua reação com um agente de cura produz uma matriz poliuretânica reticulada que transforma a massa viscosa de componentes num propelente sólido macio (MORAIS (2000), BANDGAR et al (2001), REZENDE (2001)).

A formação da matriz polimérica é obtida por meio da reação dos radicais hidroxilas (OH), presentes nas extremidades das cadeias do PBLH, com os grupos isocianatos (NCO) provenientes do agente de cura: tolueno diisocianato (TDI). A razão molar NCO:OH controla o grau de reticulação da matriz e influencia diretamente as propriedades físicas do propelente (HASKA et al (1998), BANDGAR et al (2002)).

Durante a fabricação do propelente compósito é necessária a adição de plastificantes para reduzir a viscosidade do sistema e melhorar as propriedades reológicas durante o processamento. Este componente atua diretamente nas cadeias poliméricas e provoca o aumento da flexibilidade da cadeia poliuretânica. Por outro lado, o plastificante não se liga quimicamente à matriz e se difunde entre as camadas da interface propelente/“liner”/borracha isolante.

O fenômeno de difusão dos plastificantes promove a deterioração da adesão entre as camadas dessas interfaces e altera propriedades mecânicas importantes do combustível, como: resistência à tração, alongamento na ruptura e dureza. Qualquer outra espécie não ligada quimicamente, como: agentes reticuladores, monômeros residuais não funcionais e catalisadores de queima presentes composição do “liner”, borracha ou propelente também podem se difundir

devido às diferenças de concentrações entre estas regiões (BYRD e GUY (1985), PRÖBSTER e SCHMUKER (1986), BELHANECHÉ-BENSEMRA et al (2002), GOTTLIEB e BAR (2003), GRYPHE e HANSEN (2007)).

O estudo do fenômeno de difusão de plastificantes em matrizes poliméricas é um assunto de fundamental importância devido ao grande número de sistemas nos quais ocorre esse processo (SALEEM et al (1989), PAPASRYDES e TINGA (2001), SIEPMANN e SIEPMANN (2008)). A maioria dos trabalhos experimentais sobre difusão emprega técnicas, como: Ressonância Magnética Nuclear (RMN), Espectrofotometria de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR), Espectroscopia de Absorção Atômica (EAA) e Cromatografia Gasosa associada com Espectroscopia de Massa (CG/MS). Estas técnicas apresentam um alto grau de precisão em relação à quantificação de moléculas difundidas entre as regiões estudadas. Os cálculos dos coeficientes de difusão são, geralmente, realizados com o auxílio de programas computacionais devido à complexidade dos modelos matemáticos existentes utilizados para a execução dos cálculos (KONDILI et al (1992), TONGE et al (2000), BELHANECHÉ-BENSEMRA et al (2002), MARCILLA et al (2004)).

Uma ferramenta confiável para a resolução de modelos matemáticos que descrevem fenômenos físicos, principalmente relacionados à difusão, é a utilização de “softwares”. O desenvolvimento de um “software” ou programa computacional segue alguns princípios, como: definição do problema, escolha do modelo matemático que descreve processo real e, finalmente, sua validação. Este último passo é realizado por meio da comparação entre os resultados simulados e experimentais. Dependendo do modelo matemático é necessário o emprego de métodos numéricos para a solução do problema. Após estudo detalhado, a execução da seqüência de cálculos estabelecida pelo modelo e pelos métodos numéricos é transformada em códigos de linguagem específicos que constituem o “software” (OBERKAMPF et al (2002), CHIVERS e SLEIGHTHOLME (2006)).

A Divisão de Química (AQI) do Instituto de Aeronáutica e Espaço (IAE), desde 2002, vem desenvolvendo pesquisas relacionadas ao fenômeno de difusão de plastificantes utilizados nos propelentes do motor foguete. O início destes estudos foi motivado pelas falhas de adesão entre as camadas das interfaces de propelente e isolante térmico (“liner” e borracha), uma vez

que, a adesão entre estas camadas afeta diretamente a integridade estrutural dos motores foguete e conseqüentemente seu desempenho (MORAIS (2006)).

Os trabalhos da AQI foram iniciados com análises de espectrofotometria de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) em corpos de prova estocados há vários meses. Por meio dos resultados destas análises presumia-se que a difusão do plastificante ocorria somente no sentido da camada de “liner” e borracha para a camada de propelente (MORAIS (2006)). O trabalho desenvolvido nesta tese de doutorado mudou este paradigma, e por meio dos resultados obtidos mostrou que a difusão do plastificante ocorre também no sentido oposto, ou seja, do propelente para as camadas de liner e borracha.

O objetivo deste trabalho foi desenvolver um programa computacional, em linguagem FORTRAN, para calcular os coeficientes de difusão, a partir dos dados das concentrações dos plastificantes dioctilazelato (DOZ), dioctilftalato (DOP) e dibutilftalato (DBF), presentes respectivamente, nas regiões do propelente, borracha e “liner” do MFPS. O desenvolvimento deste programa visa disponibilizar uma ferramenta de cálculo que pode ser aplicada para solucionar problemas relacionados à difusão em propelentes compósitos e, conseqüentemente, a integridade estrutural do motor foguete.

O modelo matemático proposto pela segunda lei de difusão de Fick foi escolhido para calcular os coeficientes de difusão devido às características apresentadas pelo sistema estudado. A equação da difusão, neste caso, apresenta-se como uma equação não linear e requer a aplicação de métodos numéricos para sua solução. A linguagem FORTRAN foi utilizada para na elaboração do programa, por ser uma linguagem específica para a realização de cálculos e simulações matemáticas.

Os dados das concentrações dos plastificantes utilizados no programa para o cálculo do coeficiente de difusão foram obtidos em duas condições distintas de envelhecimento das amostras. A primeira condição foi de um intervalo de envelhecimento entre 30 e 125 dias após o término da cura com amostras submetidas a 50°C. A segunda condição aplicada foi baseada no trabalho realizado por MENKE et al (1999). Nesta etapa os corpos de prova foram envelhecidos a 80°C num período de até 31 dias após o término da cura. No presente trabalho, foram utilizadas amostras preparadas com o liner, denominado de LHNA, com menor grau de reticulação e amostras preparadas com o liner LHNT.

Neste trabalho também foram realizados ensaios de dureza nos corpos de provas do propelente envelhecidas a (80⁰C) e à temperatura ambiente. Estes testes foram executados em diferentes regiões do propelente compósito para verificar o efeito da difusão nestas camadas durante o envelhecimento que, neste caso, compreendeu o período máximo de 54 dias após o término da sua cura.

Ao longo dos últimos quinze anos, o Departamento de Tecnologia de Polímeros (DTP) da Faculdade de Engenharia Química (FEQ) da Unicamp e o Instituto de Aeronáutica e Espaço (IAE) localizado no Departamento de Ciência e Tecnologia Aeroespacial (DCTA) integraram esforços para a realização de pesquisas acadêmicas com interesses comuns. As parcerias foram realizadas, principalmente, por meio do Dr. Edison Bittencourt e resultaram em teses de mestrado e doutorado (JUNIOR (1997), ROSA (1999), MORAIS (2000), DUTRA (2002), LIBARDI (2004)), além de artigos científicos publicados em revistas nacionais e internacionais que auxiliam diretamente em projetos do Programa Nacional de Atividades Espaciais (PNAE).

2. REVISÃO DA LITERATURA

2.1. Introdução

Neste capítulo são apresentadas as principais características do propelente sólido composto utilizado em motores foguete a propelente sólido (MFPS), o processo de fabricação do propelente e os principais componentes da sua formulação. Também são apresentados os principais aspectos do processo de difusão e do modelo matemático aplicado para o cálculo do coeficiente de difusão, assim como as técnicas de caracterização utilizadas neste estudo.

2.2. Motor foguete a propelente sólido (MFPS)

O motor foguete é utilizado no lançamento dos veículos lançadores de satélites (VLS), mísseis ou aeronaves. É projetado para suportar as altas pressões geradas pelos gases produzidos durante a combustão do propelente. A combustão ocorre ao longo de toda extensão do motor no sentido radial de dentro para fora. Os gases gerados são escoados através da tubeira produzindo, assim uma potente força propulsora num intervalo de tempo relativamente curto (DAVENAS (1993), MORAIS (2000), REZENDE (2001)).

Como mencionado anteriormente, o motor foguete a propelente sólido é formado por quatro componentes principais descritos abaixo:

- O envelope motor que tem a função de armazenar o propelente sólido e resistir à pressão interna gerada pela operação do motor.
- O grão propelente que é geralmente aderido à proteção térmica por meio de um liner. Esta proteção, por sua vez, é previamente aderida ao envelope metálico.
- A tubeira é a região final no motor foguete por onde são expelidos os gases da combustão do propelente. A pressão interna da combustão e sua forma afunilada provocam a aceleração dos gases que impulsionam o motor.

- O ignitor tem a função de iniciar a combustão e geralmente entra em operação por meio de sinal elétrico.

O precursor dos modernos combustíveis sólidos é a pólvora. Este material foi descoberto pelos chineses no de 220 AC. No século XV, este composto foi muito usado na fabricação de granadas e munição para armas de pequeno e grande porte. Porém, os explosivos e as munições fabricados com este material eram praticamente imprevisíveis durante o uso e produziam grandes quantidades de gases tóxicos. Estes fatores motivaram o desenvolvimento de materiais mais confiáveis e menos poluentes (DAVENAS (2003) e AKHAVAN (2004)).

No início da década de 1950 houve grande desenvolvimento tecnológico em relação à produção de propelentes compósitos, principalmente, devido à introdução de ligantes poliméricos na formulação deste material. A aplicação desta nova tecnologia criou uma nova classe de propelentes, caracterizada pela presença de uma matriz polimérica que é capaz de aglutinar todos componentes e ser fonte de energia durante a combustão. O domínio das reações de polimerização e o aperfeiçoamento da produção dos polímeros sintéticos foram responsáveis pelo desenvolvimento de novos ligantes utilizados na produção dos propelentes sólidos (KLAGER (1984)).

As diferentes classes de propelente desenvolvidas ao longo do tempo até o desenvolvimento do propelente sólido compósito à base de PBLH são brevemente descritas a seguir:

- **Propelente base simples** – A nitrocelulose é o principal componente deste propelente com 85 a 96% em massa de sua composição. O restante consiste de plastificantes que agem como estabilizadores e moderadores de superfície que tem a função de retardar a taxa de queima inicial, a geração inicial de gases e a temperatura da chama inicial.

- **Propelente base dupla** – É o resultado da combinação entre a nitrocelulose e a nitroglicerina que atua como um plastificante energético. Este propelente foi aplicado em mísseis e motores foguetes com geometrias mais complicadas além de tamanhos cada vez maiores devido ao desenvolvimento de novos tipos de solventes.

- **Propelente compósito base tripla** - É a combinação dos dois tipos citados anteriormente sendo constituído geralmente por um oxidante cristalino (perclorato de amônio) e alumínio em pó (combustível) mantido unidos por uma matriz de nitrocelulose (ROSS (1976)).
- **Propelente compósito sólido** – Geralmente constituído de um agente oxidante (perclorato de amônio), um combustível metálico e um ligante polimérico. Este tipo de propelente é atualmente o mais utilizado na produção de MPFS.

O Departamento de Ciência e Tecnologia Aeroespacial (DCTA) homologou um propelente compósito utilizado nos foguetes tipo Sonda e no Veículo Lançador de Satélites (VLS). O propelente possui em sua composição três principais componentes: perclorato de amônio (PA), alumínio em pó (Al) e resina polibutadieno líquido hidroxilado (PBLH) que correspondem aproximadamente a 95% da massa do propelente. Os outros 5% são os aditivos, sendo o plastificante cerca de 60% de sua massa. A proporção de cada um destes constituintes pode variar de acordo com parâmetros pré-estabelecidos da aplicação final, por exemplo, o oxidante pode variar de um mínimo de 60% a um máximo de 90% da massa total de propelente. Outros, como o catalisador de queima e o agente de processamento, podem ou não ser utilizados (MORAIS (2006)).

Durante a produção do propelente compósito a mistura dos diversos componentes apresenta-se como uma massa pastosa de alta viscosidade, como ilustra as imagens das figuras 2.2.1 (a) e (b).

(a)



(b)



Figuras 2.2.1 (a) e (b). Propelente compósito, em fase viscosa, durante a mistura de componentes.

Na mistura de componentes do propelente são adicionados aditivos específicos como plastificantes, aceleradores ou retardadores de cura ou combustão, agentes de cura e outros que devem conferir ao produto final as propriedades mecânicas, como: resistência à tração, dureza e alongamento adequadas à operação e armazenagem do motor. Após a mistura, o propelente é introduzido sob vácuo e temperatura controlada, no envelope motor, até que a cura ou reticulação da matriz se complete transformando a massa viscosa num produto sólido denominado grão propelente (KLAGER (1984), MORAIS (2000), REZENDE (2001)).

Para assegurar a homogeneidade das propriedades mecânicas e balísticas, os ingredientes são completamente misturados antes de serem moldados e colados dentro do motor foguete. A temperatura de fusão (T_m) do propelente compósito à base de polibutadieno é 364°C e sua temperatura de transição vítrea (T_g) é de -77°C (DILSIZ e ÜNVER (2005)).

A configuração do grão propelente é determinada durante o processo de moldagem do propelente no interior do envelope motor. Durante este processo um mandril é introduzido na parte central do motor antes que o propelente esteja totalmente curado. A configuração mais comum é a do tipo estrela como mostra a imagem da figura 2.2.2 (a) e (b).

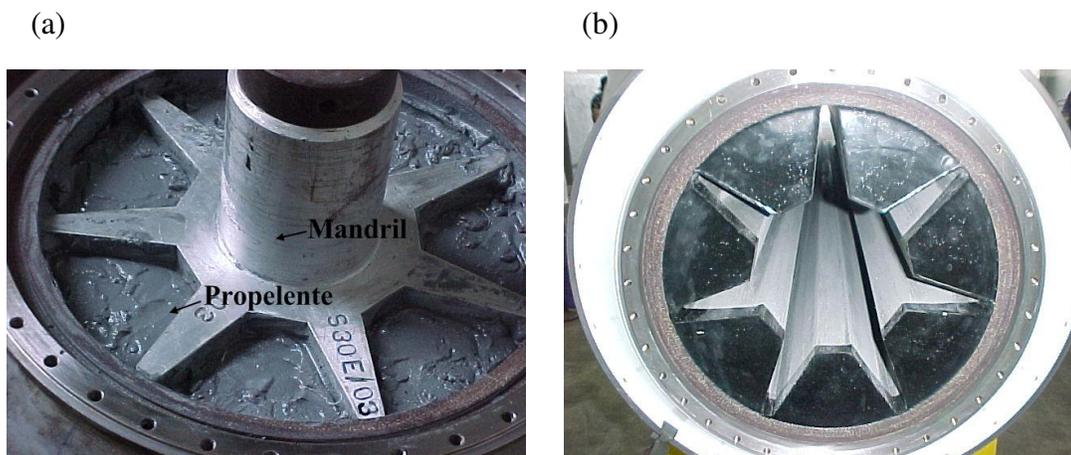


Figura 2.2.2 (a). Ilustração do mandril utilizado para a configuração do grão propelente. (b) Configuração do tipo estrela após a retirada do mandril.

Após a ignição do propelente as reações de combustão que ocorrem são do tipo oxidação, onde o perclorato de amônio é o agente oxidante e os outros componentes funcionam

como agentes redutores. Toda a energia fornecida do motor provém da reação do perclorato de amônio com o alumínio em pó e a resina hidroxilada (SCIAMARELI et al (2002)).

O grão propelente é submetido a uma grande variedade de forças e tensões a partir do momento em que é moldado e colado no interior do motor foguete. São vários os fatores responsáveis por estas tensões, como: diferentes coeficientes de expansão térmica dos materiais, período de estocagem, choques e vibrações durante transporte e uso. Para manter sua integridade e segurança os propelentes devem apresentar as propriedades mecânicas, como resistência à tração, alongamento, dureza, entre outras necessárias para suportar as condições de armazenagem, transporte e uso (DAVENAS (1993)).

As propriedades mecânicas do propelente são predominantemente determinadas pelo grau de reticulação da matriz polimérica. Entretanto, o conteúdo, tamanho de partícula, distribuição de sólidos (homogeneidade de dispersão) e a qualidade das interações entre estas partículas e o ligante polimérico também tem influência sobre suas propriedades (BANDGAR et al (2001)).

Os principais componentes de um MFPS são: do liner, borracha e propelente; e sua composição é exibida na tabela 2.2.1.

Tabela 2.2.1 Alguns dos componentes do liner, borracha e propelente.

	Polímero	Plastificante	Agente de reticulação	Aditivos/Carga
Borracha isolante	NBR7113	Diocilftalato (DOP)	Enxofre	Negro de fumo/sílica
Liner	(PBLH)	Dibutilftalato (DBF)	Tolueno diisocianato (TDI)	Negro de fumo/ Fe(AA) ₃ /Amianto
Propelente sólido	PBLH	Dictilazelato (DOZ)	Isoforona diisocianato (IPDI)	Fe(AA) ₃ /RX-80

O polímero mais utilizado na fabricação do propelente sólido do liner adesivo é o polibutadieno líquido hidroxilado (PBLH) que foi desenvolvido, por volta de 1961, pelo pesquisador Karl Klager. O baixo custo e melhores propriedades mecânicas foram responsáveis pela rápida aceitação deste novo polímero (SUTTON e BLIBARZ (2001)).

Entretanto, antes do PBLH outros ligantes baseados em pré-polímeros de butadieno foram amplamente usados na produção de propelentes, como o copolímero de butadieno e ácido acrílico (PBAA), o terpolímero de butadieno, ácido acrílico e acrilonitrila (PBAN) e o polibutadieno carboxilado (PBCT). Estes ligantes permitiram maior carregamento de sólidos na formulação do combustível e faixas de operação mais amplas, especialmente a baixas temperaturas (DAVENAS (1993)).

O PBLH é um líquido incolor de baixa viscosidade com peso molecular médio que pode variar entre 1.500 a 10.000 g/mol e com temperatura de transição vítrea em torno de 80°C. É usado na produção de espumas, poliésteres insaturados e também pode ser aplicado como aditivo polimérico. Os poliuretanos fabricados a partir do PBLH exibem propriedades como alta resistência à abrasão, alta estabilidade hidrolítica e flexibilidade em baixas temperaturas (VILLAR et al (1994)).

O polibutadieno é obtido a partir do butadieno por meio de um processo de polimerização via radical livre ou polimerização aniônica. São usados neste procedimento iniciadores do tipo peróxido, azo compostos ou iniciadores iônicos (SADEGHI et al (2006)).

Na polimerização via radical livre as reações de adição dominantes são do tipo 1,4 cis e trans, entretanto também ocorre polimerização na posições 1,2 do butadieno produzindo isômeros do tipo vinil. A síntese do PBLH tendo peróxido de hidrogênio como iniciador de reação e o metanol como solvente produz cadeias poliméricas com grupos hidroxilas nas posições terminais do polímero. O tipo de solvente, iniciador e tempo de reação influenciam diretamente nas características finais do produto (SADEGHI et al (2006)).

O PBLH é caracterizado principalmente em relação a sua massa molecular e sua distribuição de funcionalidade (grupos reativos presentes na molécula). A combinação destes parâmetros com o tipo de agente de cura tem ação direta sobre a viscosidade, alongação, dureza e

estabilidade térmica, entre outras propriedades, do propelente sólido formado. Na literatura podem ser encontrados vários trabalhos sobre a estrutura molecular do polibutadieno (BANDGAR et al (2001), HUANG e LAI (1997), LOURENÇO et al (2006) e SASTRI et al (1994)).

VILLAR et al (1994) estudou as características dos grupos hidroxilas presentes no polibutadieno líquido hidroxilado, seu peso molecular, microestrutura e funcionalidade. Com base nessas informações propôs o mecanismo de polimerização do PBLH (figura 2.2.3) usando o peróxido de hidrogênio como iniciador:

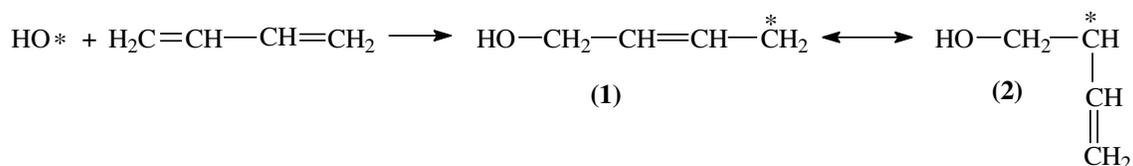


Figura 2.2.3. Reação de iniciação entre a hidroxila do peróxido de hidrogênio e o monômero butadieno. (1) e (2) são os diferentes centros formados. (VILLAR et al (1994)).

As espécies isômeras cis, trans e vinílicas são formadas quando outra molécula do monômero é adicionada aos centros ativos (1) e (2) ilustrados na figura 2.2.4. Estas espécies estão presentes ao longo da cadeia e também na parte terminal da macromolécula de polibutadieno. VILLAR et al (1994) determinaram que elas se distribuem predominantemente nas seguintes proporções: 60% 1,4-trans, 20% 1,4-cis e 20% 1,2-vinil. As configurações isômeras são mostradas na figura 2.2.4.

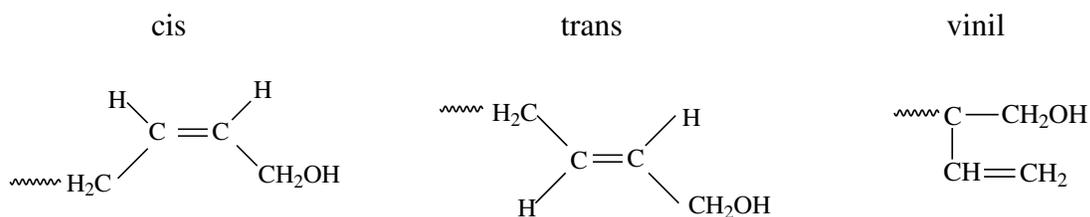


Figura 2.2.4. Radicais monoméricos de butadieno contendo os principais tipos de hidroxilas terminais.

Ainda neste trabalho, VILLAR et al (1994) estudaram a distribuição da funcionalidade ao longo da cadeia do polímero com diferentes distribuições de pesos moleculares, a saber: baixo (400-2.000), intermediário (2.000-7.000) e alto (7.000-30.000). No primeiro caso encontrou moléculas mono e bifuncionais, no segundo caso moléculas bifuncionais e espécies poli funcionais para altos pesos moleculares. A produção de propelentes sólidos utiliza o PBLH com peso molecular na faixa de 2.800 g/mol, portanto, com espécies bifuncionais.

De acordo com VILLAR et al (1994) estes dados indicam que a alta funcionalidade do polibutadieno hidroxilado está relacionada com a ocorrência de ramificações e reações de reticulação em suas cadeias, e não devido à presença de grupos OH distribuídos randomicamente ao longo do polímero. O esquema simplificado da figura 2.2.5 mostra os processos de ramificação e reticulação que o polibutadieno hidroxilado pode sofrer durante a estocagem, pela presença de radicais livres ou quando submetidos a altas temperaturas.

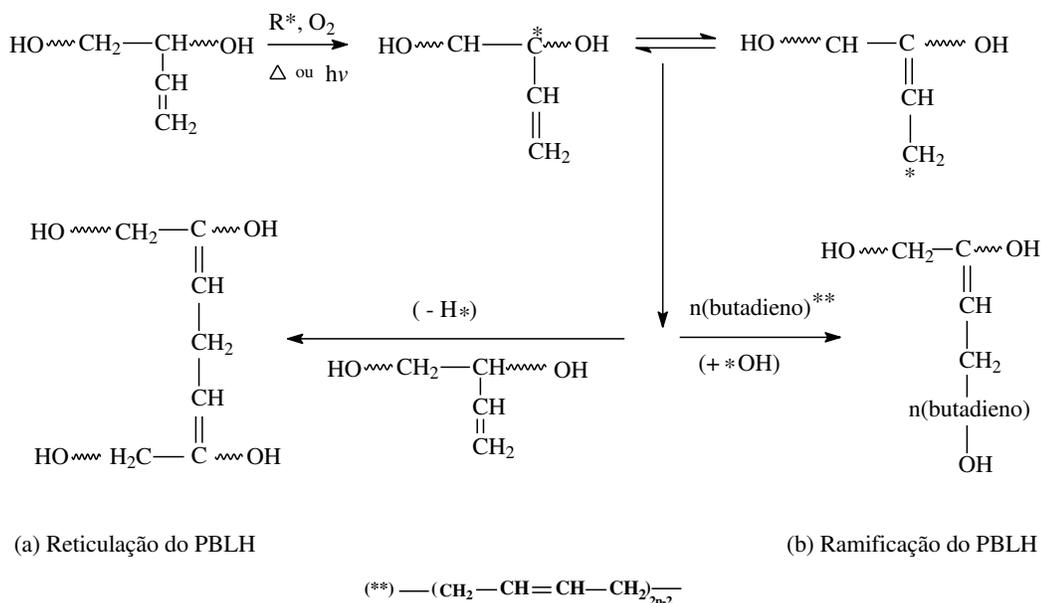


Figura 2.2.5. Ramificações e reticulações do polibutadieno hidroxilado.

LOURENÇO et al (2006) também estudou a distribuição da funcionalidade no polibutadieno hidroxilado e verificou a influência deste parâmetro no comportamento mecânico do poliuretano utilizado no motor foguete fabricado no Departamento de Ciência e Tecnologia

Aeroespacial (DCTA). Nos ensaios de tração realizados constataram que corpos de prova de propelentes preparados com PBLH com maior funcionalidade, e conseqüentemente maior reticulação das moléculas, apresentam maior resistência à tração e menor capacidade de alongamento.

A matriz poliuretânica é produzida por meio da reação de polimerização por adição entre um ligante contendo radicais hidroxilas (OH) nas extremidades das suas cadeias com os radicais (NCO) de um agente de cura. O ácido éster carbâmico resultante desta reação recebe nome de uretano (ORTELL (1985)), cujo grupo característico é mostrado na figura 2.2.6.

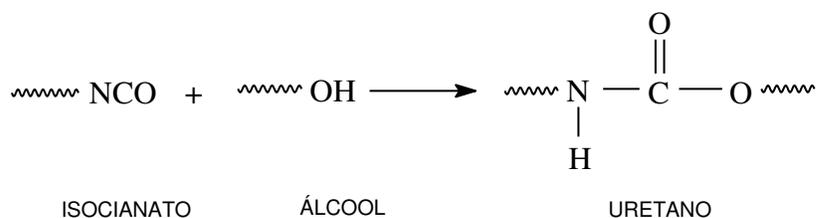


Figura 2.2.6. Representação da reação entre um grupo isocianato e um radical hidroxila.

A formação da macromolécula de poliuretano a partir de um radical diol e um diisocianato seguem o esquema representado na figura 2.2.7. O isocianato também pode se apresentar como um di ou poli isocianato, assim como os compostos que contém os grupos hidroxilas terminais podem ser mono, bi ou poli funcionais.

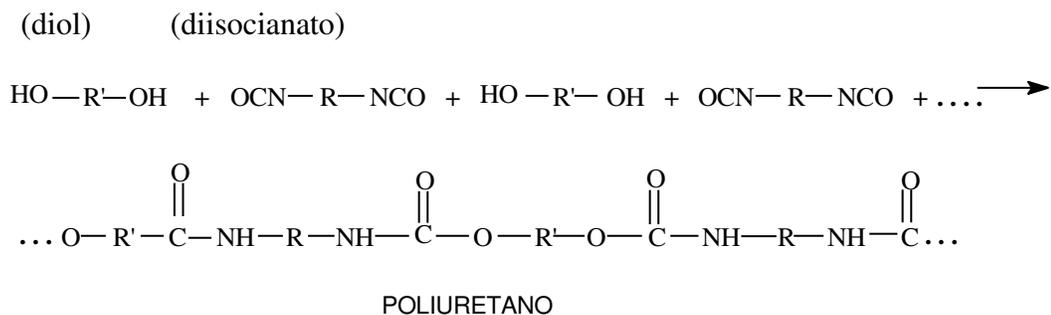


Figura 2.2.7. Formação da macromolécula de poliuretano.

Como pode ser visto na figura 2.2.7 a reação entre um diisocianato e um diol promove a formação do poliuretano com estrutura linear. Porém, a combinação de um triol (três grupos hidroxila) com um polisocianato promove a formação de ramificações e reticulações nas cadeias das macromoléculas como ilustra a figura 2.2.8. A densidade da reticulação depende da *funcionalidade* (OH:NCO) dos compostos precursores. A razão entre estes radicais também é conhecida como (R) e afeta diretamente as propriedades finais do poliuretano (ORTEL (1985)).

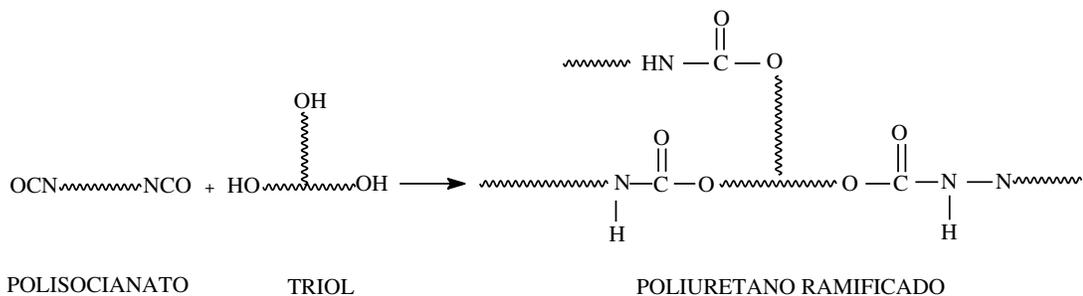


Figura 2.2.8. Esquema simplificado das reações para obtenção do poliuretano ramificado (LIMA (2001)).

Para os propelentes produzidos à base do polibutadieno líquido hidroxilado a elevação do valor de R provoca o aumento da reticulação, e por sua vez, aumenta a dureza, a resistência à tração e o módulo de elasticidade. Por outro lado, a diminuição da razão NCO:OH provoca efeito contrário, ou seja, a redução destas propriedades (BANDGAR et al (2001), HUANG e LAI (1997), LOURENÇO et al (2006), SASTRI et al (1994), HOCAUĞLU et al (2001)).

Os aditivos são produtos sólidos ou líquidos adicionados em pequenas porcentagens durante a fabricação do propelente. A função destes produtos é modificar e melhorar as características do combustível (DAVENAS, 1993). Os detalhes de alguns dos componentes químicos constituintes dos propelentes sólidos são expostos a seguir.

Aceleradores da taxa de queima – São produtos que aceleram a decomposição do perclorato de amônio ou que diminuem sua temperatura de decomposição. Óxidos de ferro e cromito de cobre são alguns tipos sólidos utilizados. Os derivados líquidos de ferro (derivados de

ferroceno) também são usados. A eficiência destes compostos geralmente depende da natureza do agente oxidante.

Retardadores da taxa de queima – Podem ser do tipo que modificam a cinética de decomposição do perclorato de amônio e sua eficiência depende da pressão. Ou podem ser do tipo resfriadores, pois diminuem a temperatura de queima do propelente.

Agentes de ligação – Aumentam a coesão entre o ligante polimérico e a ingredientes sólidos do propelente, conferindo melhor resistência à umidade, melhores características de envelhecimento, maior resistência à tração e ao alongamento. Atuam sobre os sólidos, perclorato de amônio e alumínio, por meio de ligações verdadeiras e/ou por ligações secundárias, adsorção ou atração de cargas (SCIAMARELI et al (2002)).

Catalisadores de cura – Utilizados para reduzir o tempo de cura do propelente. Tem grande influência nas propriedades mecânicas devido a facilitar a reações da formação da matriz polimérica. São geralmente sais orgânicos

Antioxidantes – O ligante está sujeito a degradações que causam mudanças nas cadeias poliméricas e conseqüentemente nas propriedades mecânicas do propelente. Os fenóis e aminas aromáticas são empregados para retardar a ação de oxidação das duplas ligações C=C do ligante polimérico.

Agente de cura – Sua função é possibilitar as ligações entre as moléculas do pré-polímero criando uma rede polimérica reticulada que assegura a coesão do propelente curado. Este aditivo atua diretamente na cinética de reticulação e conseqüentemente nas propriedades mecânicas do propelente.

Plastificantes- Utilizado para melhorar a processabilidade do propelente. Um dos requisitos adicionais exigidos para um bom plastificante é que ele seja inerte às reações químicas de polimerização da matriz polimérica. Estas espécies químicas podem ser usadas para modificar as propriedades físicas principalmente à temperatura ambiente onde são usados normalmente para aumentar a fluidez do propelente que ainda não sofreu totalmente a cura. É necessário que o plastificante seja suficientemente solúvel no polímero que ainda está sob a forma de gel. A adição do plastificante pode diminuir a temperatura de transição vítrea (T_g), reduzir o módulo de

elasticidade, modificar a dureza do material, a resistência à tração e seu comportamento em temperaturas extremas. Sem a aplicação deste aditivo, as propriedades adequadas de estocagem, transporte e utilização do propelente podem não ser atingidas (KRAUSKOPF (1992), RABELLO (2000), DILSIZ e ÜNVER (2005)).

Entretanto, a adição de um plastificante pode interferir negativamente em algumas propriedades, em razão disso alguns parâmetros devem ser observados, como: pureza do material, compatibilidade entre plastificante e produto, não ser tóxico, ser resistente a degradação pela luz, ser resistente a extração por água, não ter cor, gosto ou odor.

Os plastificantes mais usados na formulação dos propelentes são do tipo ésteres, como: Dioctilazelato (DOZ), Dibutilftalato (DBF), Dioctilftalato (DOP) (BANDGAR et al (2001), SCIAMARELI et al (2002)). A tabela 2.2.2 fornece pesos moleculares, massa específica e viscosidade e as figuras de 2.2.9 a 2.2.11 ilustram as formas estruturais destes compostos.

Tabela 2.2.2. Propriedades dos plastificantes (OLIVEIRA (2006)).

Plastificante	Massa Molecular (g/mol)	Massa específica (g/cm ³)	Viscosidade (cps)	
			25°C	60°C
DBF – Dibutilftalato	278	1,044	17,0	6,6
DOP – Dioctilftalato	390	0,984	54,6	14,4
DOZ – Dioctilazelato	412	0,913	15,0	5,4

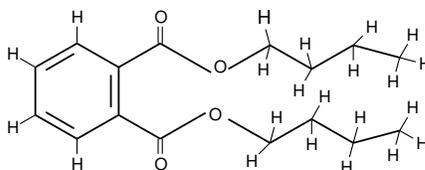


Figura 2.2.9. Dibutilftalato (DBF).

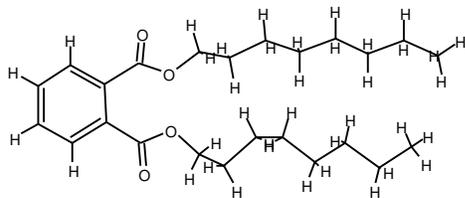


Figura 2.2.10. Diocetilftalato (DOP).

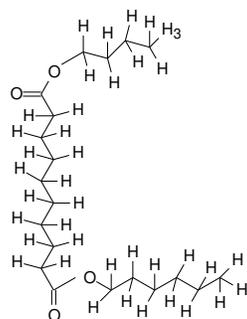


Figura 2.2.11. Dioctilazelato (DOZ).

Há várias teorias que buscam explicar como o plastificante atua sobre características físicas e químicas de um polímero. As principais e mais aceitas são a teoria da lubricidade e teoria gel.

Teoria da Lubricidade ou Lubrificação – assume que a presença do plastificante entre as moléculas de polímero reduz as forças intermoleculares de Van der Waals e facilita o movimento entre as macromoléculas. Ou seja, a resistência à deformação é resultado da fricção molecular, uma vez que o deslizamento entre estas macromoléculas seja facilitado pela ação do plastificante, que age como um lubrificante interno, a rigidez e dureza do material diminuem (RABELLO (2000)).

Teoria Gel - Aplicada predominantemente a polímeros amorfos assume que a rigidez e a resistência à flexibilidade de uma resina devem-se a configuração tridimensional das macromoléculas que aproxima os centros de atração das moléculas e impede sua deformação. Alguns polímeros possuem muitos pontos de interligação devido à proximidade de seus centros de atração. A introdução de um plastificante pode causar o afastamento desses pontos, diminuindo a força intermolecular de atração e produzindo o efeito similar de estruturas mais espaçadas (RABELLO (2000)).

A fim de atender os requisitos, cada vez mais exigentes ditados pela aplicação aeroespacial, aditivos, como: plastificantes, antioxidantes, retardantes de chama, sistema de vulcanização, e outros, vêm sendo desenvolvidos e incorporados à formulação de borrachas

isolantes. A tabela 2.2.3 lista os componentes utilizados na fabricação da borracha nitrílica (NBR7113).

Tabela 2.2.3. Componentes da borracha nitrílica isolante.

Composição básica do Isolante (NB7113)	Phr-(partes /cem partes borracha)
NBR – borracha nitrílica	100,0
DiocilFtalato (DOP)	14,0
Unileve (resina aromática)	13,0
WB 16 (ácido graxo)	2,0
Proquivax (polietileno)	4,0
Ácido esteárico	1,5
Hidroquinona	3,0
ZnO	5,0
TMTD	0,5
MBTS	1,0
Enxofre	2,0
Sílica	55,0
Negro de fumo	2,0

A vulcanização é um processo de reticulação pelo qual a estrutura química da borracha, matéria-prima, é alterada pela conversão das moléculas do polímero independente, numa rede tridimensional onde ficam ligadas entre si. A vulcanização converte um emaranhamento viscoso de moléculas com longa cadeia numa rede elástica tridimensional, unindo quimicamente (reticulação) estas moléculas em vários pontos ao longo da cadeia (HOFMANN (1989)).

Um sistema de vulcanização contém agentes de vulcanização (enxofre, óxidos metálicos, compostos difuncionais e peróxidos) e, se necessário, aceleradores, ativadores, retardadores, etc., usados para produzir as características de vulcanização desejadas e as propriedades do vulcanizado pretendidas (HOFMANN (1989)).

De acordo com DAVENAS (1993) a borracha isolante deve apresentar as seguintes características:

- Boa adesão em toda a faixa de operação do motor foguete;
- Baixa taxa de ablação;
- Baixa condutividade térmica;
- Alto calor específico
- Baixa densidade;
- Resistência mecânica compatível com a deformação do grão propelente durante as várias fases de manufatura e as faixas de temperatura;
- Compatibilidade química com os componentes do motor;
- Baixa absorção de umidade.

Os materiais sólidos da formulação do propelente (PA e Al) são considerados como carga num material compósito. A carga de material oxidante no propelente, deve ser capaz de fornecer oxigênio para a combustão do ligante e de outros combustíveis. Dever possuir grande entalpia de formação, ter estabilidade térmica, compatibilidade com os outros componentes e possuir diferentes tamanhos de partículas. O perclorato de amônio (NH_4ClO_4) é o oxidante cristalino mais utilizado em propelentes sólidos. Os oxidantes ciclometilenotrinitramina (RDX) e ciclometilenotetranitramina (HMX) também são empregados na fabricação de propelentes (DAVENAS (1993)).

O alumínio em pó é utilizado como combustível na formulação do propelente sólido. Este metal possui alto calor de combustão que permite o aumento da temperatura de combustão do propelente. No entanto, uma quantidade suficiente de oxigênio é necessária para sua

combustão, em razão disso, a relação oxidante/alumínio deve ser ajustada para que se obter uma condição ótima de impulso. Sua porcentagem em peso varia de 14% a 18% do total do propelente. Para a fabricação do propelente compósito usam-se geralmente dois tipos de granulação do alumínio em pó, uma com grãos menores e outra maior. Atualmente também se tem utilizado o nano alumínio na composição do propelente (DAVENAS (1993), KEARNS (2004)).

A proteção térmica interna da câmara de combustão de motores foguete é essencial para prevenir falhas de operação causadas por altas temperaturas. O isolante térmico é aplicado de forma a recobrir toda a superfície interna do cilindro (figura 2.2.12). Os primeiros materiais utilizados com a função de proteger termicamente o motor eram muito rígidos e ocasionalmente rachavam com a pressurização da câmara. A introdução de proteções térmicas flexíveis, geralmente produzidas de borracha atendeu principalmente à necessidade de maior capacidade de alongamento exigida durante a operação dos motores foguete (DAVENAS (1993)).

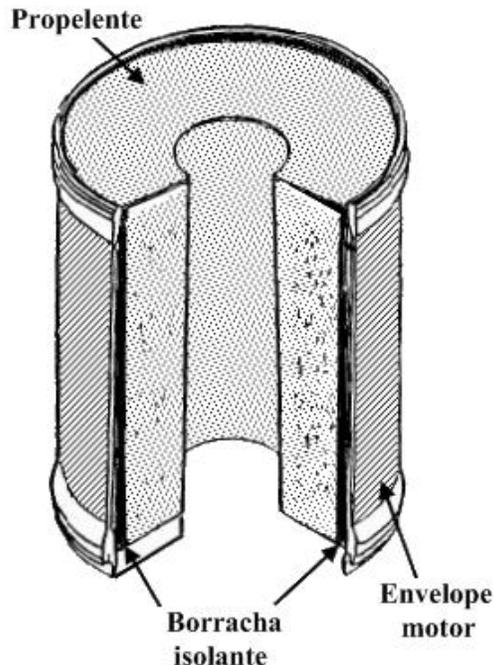


Figura 2.2.12. Esquema simplificado do envelope motor e posicionamento do isolante térmico.

A borracha protege o substrato metálico por meio de um processo conhecido por ablação. Durante o aquecimento a energia térmica é absorvida pelo polímero e a temperatura na superfície aumenta rapidamente até o início do processo de vaporização das substâncias mais voláteis, como: água, solventes residuais e outras moléculas de baixo peso molecular. Com a maior elevação da temperatura os radicais químicos ou grupos funcionais ligados a cadeia polimérica são desconectados ao mesmo tempo em que ocorre a quebra de ligações deste polímero. Neste processo, grande parte do polímero original vai permanecer no local como carbono formando uma camada de carvão “*char*”. Esta camada tem importante função na efetividade do isolamento (DAVENAS (1993)).

O poliuretano foi um dos primeiros materiais utilizados como isolantes térmicos de motores foguete, entretanto, o desenvolvimento e fabricação de mísseis e foguetes, exigem o uso de proteções térmicas flexíveis cada vez mais resistentes em relação à tradicional camada de poliuretano. Os isolantes de borracha de policloropreno (CR), borracha de etileno-propileno (EPR), silicone, borracha de copolímero de butadieno-estireno (SBR) e borracha nitrílica (NBR) são os tipos mais comuns utilizados na produção dos MFPS (DUTRA (2002)).

Neste estudo, a borracha nitrílica (NBR7113) foi utilizada na confecção dos corpos de provas empregados para o estudo do fenômeno de difusão. A camada denominada de proteção térmica corresponde às camadas formadas pela borracha e liner adesivo. Nos motores produzidos no IAE a espessura da camada isolante pode variar entre 3 e 10 mm. O procedimento de fabricação do motor consiste na colagem das camadas de borracha não vulcanizada no envelope motor. Em seguida, numa autoclave é executado o processo de vulcanização. Após esse processo, a superfície da borracha é lixada e limpa com um solvente desengordurante, para então receber a camada do liner e, a seguir, o carregamento com o propelente. Para eliminar este solvente e controlar a umidade é aplicado vácuo a alta temperatura.

O “liner” é utilizado para promover a adesão entre o compósito propelente e a borracha. Alguns requisitos como alta capacidade de alongamento, compatibilidade química com o propelente e efetiva força adesiva são exigidas para este tipo de aplicação (GERCEL et al (2001)).

O “liner” adesivo é geralmente aplicado sobre a superfície do isolante na forma de uma

fina camada. A aplicação pode ser feita por meio de algumas técnicas, como: imersão, pulverização e revestimento. Neste tipo de procedimento são utilizados dispositivos automatizados que garantem a aplicação do “liner” de forma uniforme e com a espessura desejada. A Divisão de Química (AQI) do Instituto de Aeronáutica e Espaço (IAE) desenvolveu um método de aplicação por spray obtendo-se uma película uniforme, com perfeito recobrimento e com a espessura ideal para atuar como adesivo (MORAIS (2006)).

No Instituto de Aeronáutica e Espaço (IAE) são utilizados principalmente dois tipos de “liner”, o LHNA e o LHNT. A composição básica do “liner” LHNA é uma mistura de 10% de material sólido composto por negro de fumo (que atua como reforço) e fibras de amianto (que atua como isolante térmico) em resina de PBLH. Contém 1,35% do plastificante DBF (dibutilftalato) e é curado com TDI (tolueno diisocianato) com a razão estequiométrica $R= 1,05$. Utiliza ainda 0,01% do catalisador de cura $Fe (AA)_3$ (acetil acetato férrico). O mecanismo básico de adesão entre o liner LHNA e o propelente é efetuado por meio das reações uretanas que ocorrem entre os grupos NCO contidos em excesso no “liner” e os grupos OH do propelente (MORAIS (2006)).

A massa de “liner” é adicionada no interior do envelope motor que é submetido à rotação centrífuga sob aquecimento até que atinja o grau de cura definido. Essa tecnologia de revestimento não permite obter uma espessura uniforme devido às deformidades inerentes do envelope motor, e algumas regiões apresentam espessuras maiores que o especificado e com grande massa de “liner”, que exige um grau de cura avançado para evitar o escorrimento, e dessa forma a adesividade é prejudicada. O agente de cura utilizado no adesivo é mais reativo que o utilizado no propelente provocando um desequilíbrio cinético na interface, que também prejudica a adesão. Não existe uma metodologia para se monitorar ou registrar o grau de cura e dessa forma a adesividade não é controlada. Após a aplicação do “liner”, o motor ainda precisa ser submetido a outras etapas de processo e apenas após 24 horas ocorre o carregamento com o propelente (MORAIS (2006)).

O “liner” LHNT foi desenvolvido para se ter maior densidade de ligações cruzadas em relação ao LHNA. Assim, pode atuar como barreira à migração de plastificantes e isocianatos utilizados em formulações de isolante térmico e propelente.

Esse tipo de “liner” tem como base polimérica a resina de PBLH e apresenta as seguintes características:

- É curado com o isoforona diisocianato (IPDI), o mesmo agente de cura utilizado no propelente;
- Apresenta um grau de ligações cruzadas maior, obtido com o uso de um triol de baixo peso molecular, o trimetilolpropano (TMP);
- Na dispersão da carga do negro de fumo no PBLH são utilizadas técnicas especiais para se obter um material perfeitamente disperso com o grau de reforço esperado e com uma viscosidade adequada;
- Contém o promotor de adesão MAPO, numa concentração de 2,0%, que durante a cura do propelente vai formar ligações polares com as partículas de perclorato de amônio e ligações covalentes com grupos ativos do ligante do propelente (MORAIS (2006));
- Utiliza 0,015% de acetil-acetonato férrico ($\text{Fe}(\text{AA})_3$) como catalisador de cura e as razões $R= 1,05$ e $r = 0,25$, onde: $r =$ concentração de grupos OH provenientes do triol para uma concentração de grupos OH total; $((\text{OH})_{\text{triol}} / (\text{OH})_{\text{total}})$;
- É aplicado por spray, diluído com 20% de tricloroetileno. Dessa forma a viscosidade diminui e o tempo para aplicação se torna adequado, obtendo-se uma película uniforme, com perfeito recobrimento e com a espessura ideal para atuar como adesivo;
- Tem o grau de cura definido como “inicial” num ponto muito inferior ao do processo anterior (LHNA). A adesividade é monitorada e o carregamento com o propelente ocorre dentro das melhores condições, antes do ponto de adesividade máxima ser alcançado;
- Antes do carregamento com o propelente, o liner recebe uma camada composta pela mistura do agente de cura IPDI e pelo solvente diclorometano na proporção de 1:1 em massa. Sob condições adequadas, o solvente é completamente eliminado e o excesso de grupos NCO reagirá com os grupos uretana do liner formando ligações alofanato. A espessura do liner e o grau de adesividade são pontos fundamentais no resultado da adesão. A qualidade do recobrimento é um requisito de grande importância, porque falhas podem gerar pontos de descolamento (MORAIS (2006)).

2.3. Interfaces de um MFPS

As interfaces formadas pelas camadas de propelente, liner e borracha são regiões consideradas críticas do motor foguete, principalmente devido ao contato entre materiais com diferentes propriedades, como coeficiente de expansão térmica (Figura 2.3.1). Como mencionado anteriormente, a adesão entre o propelente e a borracha é efetuada por meio de um liner que deve estar semicurado durante o carregamento do motor. Durante a cura do propelente, a cura do liner se completa e a adesão é reforçada através de reações químicas entre os componentes do liner e do propelente. As falhas nestas regiões afetam diretamente a integridade estrutural dos motores foguete e conseqüentemente seu desempenho.

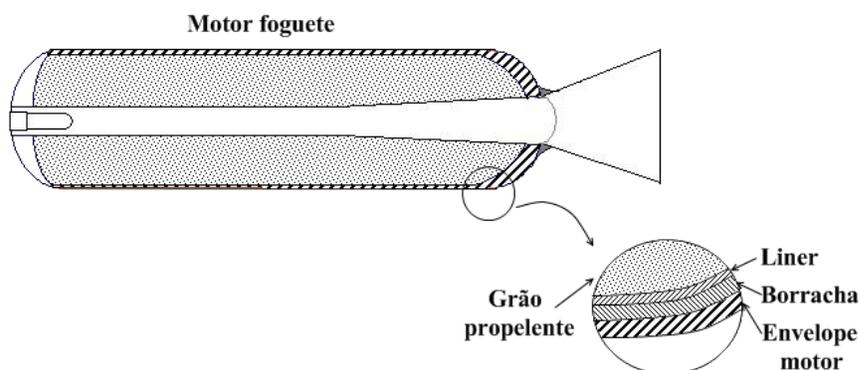


Figura 2.3.1. Esquema simplificado de um motor foguete e no detalhe as interfaces de propéle/liner/borracha.

As interfaces entre o propelente, o liner/isolante térmico e o envelope motor são regiões de alta concentração de tensões e a qualidade da adesão vai definir a confiabilidade desse motor foguete, pois descolamentos criam superfícies de queima extras que elevam a pressão interna da câmara de combustão podendo resultar em uma combustão anormal ou até mesmo numa explosão.

Um fenômeno muito observado na produção de motores foguete a propelente sólido é que mesmo que se obtenha inicialmente (no final da cura) uma boa adesão, durante a estocagem essa pode enfraquecer. Isto é devido principalmente à migração de plastificante e outros

componentes da formulação do propelente para o isolante térmico durante a cura. Na estocagem esse fenômeno persiste sendo uma das causas mais importantes do envelhecimento da adesão e da diminuição da confiabilidade estrutural de um motor foguete (MORAIS (2006)). A figura 2.3.2 ilustra as interfaces do MFPS com a possível aplicação do “liner” LHNT e LHNA. Em cada caso são descritos os seus componentes.

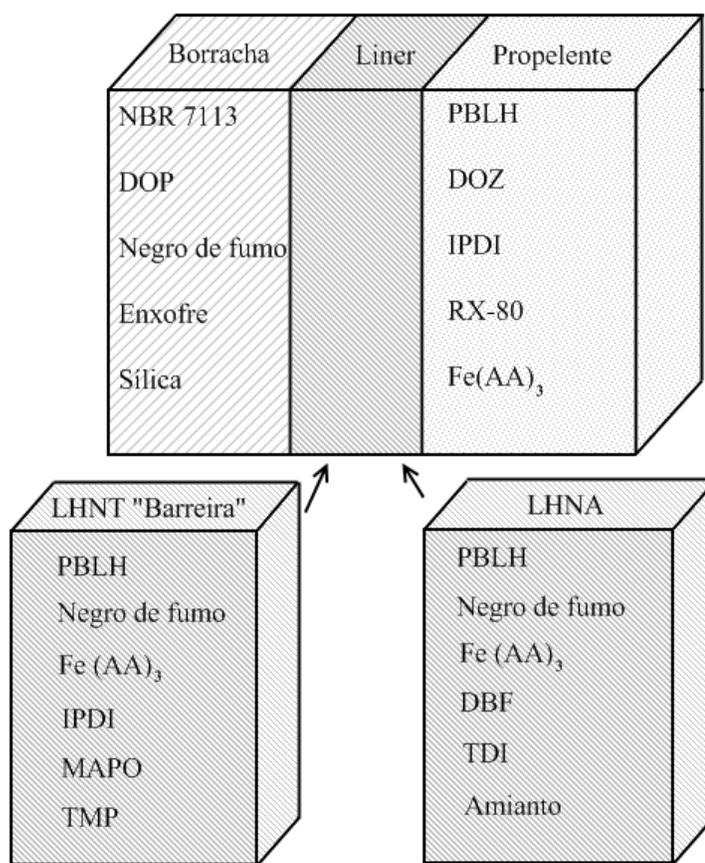


Figura 2.3.2. Esquema simplificado de um corpo de prova e os dois tipos de “liner” que podem ser utilizados.

A migração, por meio do processo de difusão, dos plastificantes entre as camadas de propelente/“liner”/isolante ocorre devido, principalmente, à diferença de concentrações entre estas regiões. As espécies movem-se do propelente para as camadas do liner e isolante e o contrário também pode ocorrer. A figura 2.3.3 ilustra o sentido de difusão das moléculas entre as interfaces. (BYRD e GUY (1985)).

Alguns outros fatores, além da diferença de concentração afetam este processo, como: natureza do polímero e seu grau de reticulação, a temperatura, a concentração, tamanho e forma da molécula que se difunde. Nos propelentes sólidos um fator determinante para a ocorrência do processo de difusão é a mobilidade das espécies químicas que não estão quimicamente ligadas à matriz polimérica. A figura 2.3.3 ilustra uma amostra contendo as interfaces de propelente, “liner” e isolante e indica o sentido de difusão das moléculas de plastificantes em um propelente (SALEEM et al (1989)).

O fenômeno de migração pode afetar as seguintes propriedades:

- Propriedades químicas do isolante térmico e do propelente
- Propriedades mecânicas do isolante térmico e do propelente
- Falhas de adesão entre as interfaces do propelente e do isolante térmico
- Alterações das taxas de queima do propelente
- Alterações nas propriedades balísticas

Estas mudanças causam alterações nos materiais que por sua vez podem causar falhas no motor foguete (BYRD e GUY (1985); (PRÖBSTER e SCHMUCKER (1986) e DILSIZ e ÜNVER (2005)).

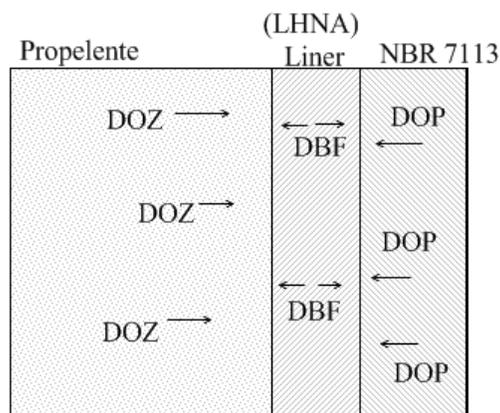


Figura 2.3.3. Sentido da difusão das moléculas de plastificantes presentes nas camadas de propelente, liner e borracha.

Segundo BYRD e GUY (1985) a difusão de espécies não ligadas quimicamente pode interferir no processo de cura do propelente e produzir uma camada macia sem capacidade de

efetuar fortes ligações. A umidade, por exemplo, pode se difundir no propelente e reagir com o agente de cura atrapalhando a reticulação da rede polimérica. Em alguns casos, o próprio agente de cura pode se difundir antes da completa reticulação da rede. Outros componentes do “liner” e do propelente também podem migrar e afetar suas propriedades mecânicas e balísticas.

Uma característica comum aos propelentes sólidos consiste na perda de parte do plastificante da matriz polimérica por meio do processo de difusão para a camada de liner e do isolante do motor foguete. Por meio deste processo o propelente pode sofrer alterações em suas ligações químicas que prejudicam a adesão entre estas interfaces ocasionando degradação nessa área e danos na adesão entre as duas camadas (PRÖBSTER e SCHMUCKER (1986)).

As mudanças químicas nas interfaces do propelente / “liner” / isolante promovidas pela difusão, geralmente ocorrem nos primeiros 5 mm de espessura. Nesta região o propelente pode torna-se macio e pode perder parte de sua capacidade de resistência, ou pode tornar-se duro e perder sua capacidade de alongamento (BYRD e GUY (1985)). A figura 2.3.4 ilustra a falha de adesão na interface entre propelente e borracha isolante.

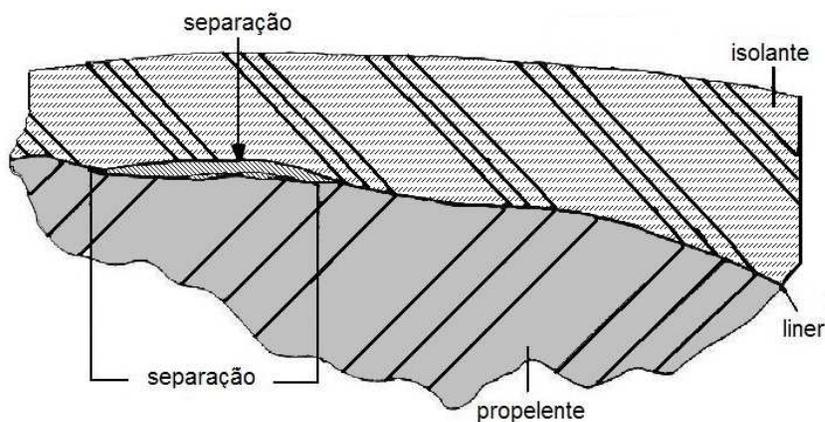


Figura 2.3.4. Separação entre as camadas de propelente e borracha térmica na região da interface propelente/liner/isolante.

GOTTLIEB e BAR (2003) estudaram a migração do plastificante dioctiladipato (DOA) em amostra contendo a interface propelente / “liner” / isolante utilizando o modelo da segunda lei de Fick. Neste estudo foram calculados os coeficientes de difusão do DOA em períodos de

envelhecimento de até 60 dias após a cura em amostras submetidas a 20^oC e a 65^oC. Não foram mencionadas no trabalho as outras condições do envelhecimento.

De acordo com as observações de GOTTLIEB e BAR (2003) o plastificante DOA, presente inicialmente na camada de propelente, se difundiu desta camada para a camada de “liner” / isolante principalmente nos primeiros dias de cura. Por meio dos resultados verificaram que a intensidade do processo foi maior nas amostras envelhecidas a 65^oC e que o equilíbrio foi atingindo próximo aos 60 dias de envelhecimento. Estes autores consideraram que o intervalo de envelhecimento utilizado é mais bem representado por uma equação simplificada de difusão e utilizaram a equação de Fick modificada para pequenos períodos de tempo.

2.4. Envelhecimento acelerado do propelente sólido

Geralmente, os propelentes são estocados por períodos de tempo que podem variar de poucos meses até anos. Durante este tempo ocorre o envelhecimento, ou seja, a perda de suas propriedades. A elevação da temperatura durante a estocagem é uma técnica utilizada para acelerar o processo de envelhecimento. Na fase inicial dos estudos sobre o envelhecimento acelerado as principais dificuldades dos pesquisadores consistiam na interpretação dos dados obtidos no processo, para tentar resolver este problema alguns modelos matemáticos foram desenvolvidos. Entretanto, a maioria deles desprezava as possíveis reações dos componentes do propelente que podiam ser ativadas pelas altas temperaturas e que, conseqüentemente, podiam não ocorrer à temperatura ambiente (LAYTON (1974), CORLEY e WATERMAN (1976), (MYERS (1974), CELINA et al (2000), REZENDE (2001) e JUDGE (2003)).

LAYTON (1974) estudou os fenômenos químicos e físicos que ocorrem durante o envelhecimento dos propelentes à base de PBLH. Em seu trabalho, executou experimentos em diferentes faixas de temperatura e associou o envelhecimento químico ao envelhecimento das propriedades mecânicas por meio da perda de suas características iniciais. Também desenvolveu um modelo matemático capaz de extrapolar as propriedades analisadas, em curtos períodos e a altas temperaturas, para longos períodos à temperatura ambiente. REZENDE (2001) explica

claramente que a função de um modelo para se estudar o envelhecimento é correlacionar os dados do teste acelerado com os reais obtidos durante um longo período de tempo.

Como mencionado anteriormente, o aumento da temperatura pode acelerar a ocorrência de alguns fenômenos que comprometem a integridade do composto propelente, entre os mais comuns pode-se citar a oxidação do ligante polimérico e a migração ou evaporação de plastificantes. A umidade é outro fator que pode degradar as propriedades mecânicas do propelente (CELINA et al (2000) e JUDGE (2003)).

De modo geral a verificação do envelhecimento dos propelentes é realizada por meio do monitoramento de suas propriedades mecânicas, como módulo de Young, tensão de alongamento, tensão na ruptura, força de compressão, dureza entre outras. O conhecimento do comportamento destas propriedades ao longo do tempo é essencial para garantir que o uso deste material seja efetuado com máxima segurança (HOCAOĞLU et al (1999), DILSIZ e ÜNVER (2005)).

2.5. Fundamentos teóricos da difusão (Teoria de Fick)

A definição mais aceita para o processo de difusão diz que os átomos ou moléculas localizados numa área de alta concentração se movimentam para outra área de baixa concentração até que seja atingido o equilíbrio entre estas duas regiões (CRANK (1968)).

Apesar da simplicidade do conceito o estudo do processo de difusão não é tarefa fácil, pois envolve uma série de conhecimentos sobre os tipos de materiais envolvidos, seus estados físicos, sua morfologia, temperatura entre outros parâmetros. A complexidade para se determinar coeficiente de difusão também se deve, em grande parte, à existência de uma infinidade de sistemas no qual o fenômeno pode ocorrer, como: a difusão de gases simples em sólidos metálicos ou em polímeros, ou a difusão de vapores orgânicos em elastômeros ou a difusão de líquidos em materiais sólidos (CRANK (1968)).

Devido às características peculiares de cada sistema de difusão a movimentação das moléculas ocorre por meio de diferentes mecanismos, que dependem de seu estado físico, temperatura, do meio em que se difunde entre outros parâmetros. Estes fatores são responsáveis pela classificação da difusão em diversos fenômenos, como: permeação, sorção, migração e osmose (AJITHKUMAR et al (1998) e KUMAR e SIDDARAMAIAH (2005)).

Com relação aos polímeros CRANK (1968) propôs que moléculas menores podem utilizar espaços livres entre as moléculas para se difundirem de uma região para outra, esta teoria é conhecida com a teoria do volume livre.

A teoria do volume livre é amplamente aplicada para a difusão de moléculas menores em polímeros. Para o caso de difusão das moléculas de plastificante no propelente o movimento para uma região vizinha depende da configuração da cadeia polimérica e da distância entre os pontos, do tamanho das moléculas do plastificante e da temperatura. A elevação da temperatura provoca o aumento da agitação das moléculas e acelera o deslocamento (CANEVAROLO (2002)). Para este trabalho assumiu-se a hipótese de que a migração dos plastificantes obedece à lei segunda de Fick.

Fick (1855) foi o primeiro pesquisador a perceber a analogia dos movimentos randômicos das moléculas que sofriam transferência de calor por condução com as moléculas que sofriam difusão. Baseando seus estudos na equação de condução de calor de Forrier (1822) desenvolveu a teoria matemática da difusão apoiando-se na hipótese de que a taxa de transferência da substância que se difunde por unidade de área é proporcional ao gradiente de concentração medido em relação à normal desta seção (CRANK (1968)):

$$F = -D \frac{\partial C}{\partial x} \quad (2.1)$$

onde F é a taxa de transferência por unidade de área, C é a concentração da substância difusora, x é o espaço da coordenada medida em relação à seção normal e D é o chamado

coeficiente de difusão. Se F e C são ambos expressos na mesma unidade, D é então independente e tem as seguintes dimensões (comprimento². tempo⁻¹) (CRANK (1968)).

Em alguns casos, como na difusão de uma substância em solução diluída, este coeficiente pode ser considerado constante, enquanto que em outras situações, como a difusão em polímeros com alto peso molecular, D vai depender da concentração do meio. (CRANK (1968)).

Levando-se em consideração o balanço de massa de um elemento, a equação pode ser usada para derivar a equação diferencial fundamental da difusão:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \left(\frac{\partial^2 C}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 C}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 C}{\partial z^2} \right) \quad (2.2)$$

Nos sistemas poliméricos não-homogêneos o coeficiente de difusão depende da concentração e pode variar de ponto a ponto na amostra e a equação (2.2) pode ser expressa na seguinte forma:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left(D \frac{\partial C}{\partial x} \right) + \frac{\partial}{\partial y} \left(D \frac{\partial C}{\partial y} \right) + \frac{\partial}{\partial z} \left(D \frac{\partial C}{\partial z} \right) \quad (2.3)$$

Onde D é uma função de x , y , z e C . Na maioria das aplicações a difusão é restrita em apenas uma direção, ou seja, o gradiente de concentração é estudado somente na direção do eixo x , neste caso as equações (2.2) e (2.3) são reduzidas a:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} \quad (2.4)$$

$$\frac{\partial C}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left(D \frac{\partial C}{\partial x} \right) \quad (2.5)$$

As equações (2.4) e (2.5) acima são conhecidas como as equações da segunda lei de Fick da difusão.

Para a realização deste estudo foram aplicadas às condições de contorno para um processo de difusão em placas planas, uma vez que, os corpos de prova são do formato de placas planas. Por outro lado, considerando-se um diâmetro interno do motor bem maior em relação à área de contato da amostra, pode-se fazer uma aproximação desta superfície como sendo plana.

Para processos em placas onde a difusão ocorre somente em uma direção (x) do seu eixo deve-se considerar que a região $-l < x < l$, de um corpo de prova com espessura $2l$, está inicialmente ($t=0$) com uma concentração constante C_0 e as superfícies mantidas a uma concentração C_1 :

condição inicial:

$$p/ t=0 \text{ e } \forall -l < z < l \rightarrow C(l,0)=C_0 \quad (2.6)$$

e

condições de contorno:

$$p/ t > 0 \text{ e } z = 0 \rightarrow \frac{\partial C}{\partial z} = 0 \text{ (simetria)} \quad (2.7)$$

$$p/ t > 0 \text{ e } z = l \rightarrow C(l,t) = C_1 \quad (2.8)$$

Levando-se em conta a primeira e a segunda Lei da Difusão de Fick, as equações (2.1) e (2.4), admitindo que o coeficiente de Difusão D é constante com a concentração e que o sistema é

um placa plana de espessura (l), CRANK (1968) resolveu analiticamente estas equações relacionando a concentração (C) do difusor com o tempo (t) e obteve:

$$\frac{C_t}{C_{eq}} = 1 - \frac{8}{\pi^2} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{(2n+1)^2} \exp\left(\frac{-D(2n+1)^2 \pi^2 t}{l^2}\right) \quad (2.9)$$

onde C_t é a concentração da substância que se difundiu pelo polímero num dado tempo t e C_{eq} é a concentração final difundida até o equilíbrio. Os dados são apresentados por meio de uma curva C_t / C_{eq} versus $(t/l^2)^{1/2}$. Um dos critérios do comportamento fickeano é observado pela linearidade inicial da curva (CRANK (1968)).

Desta forma, considerando-se as condições citadas anteriormente e a equação (2.9), pode-se calcular o coeficiente de difusão por meio de dados experimentais. A realização destes cálculos é efetuada por meio do programa computacional com o emprego de modelos matemáticos iterativos (RUGGIERO e LOPES (1988)). Geralmente o processo de solução de um problema físico (experimental) por meio da aplicação de métodos numéricos é representado pelo esquema simplificado da figura 2.5.1.

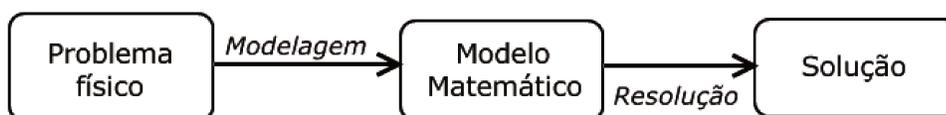


Figura 2.5.1. Processo de solução de um problema físico.

A *Modelagem* é fase de obtenção de um modelo matemático descreve o comportamento do sistema físico e a *Resolução* é a etapa da obtenção da solução do modelo adotado por meio da aplicação de métodos numéricos. Para a resolução do modelo matemático proposto pela segunda lei de Fick foram utilizados os métodos dos Mínimos Quadrados, método de Newton-Raphson e

método de eliminação de Gauss. O Apêndice A exibe o programa computacional desenvolvido em linguagem FORTRAN.

Para algumas equações, como por exemplo, as equações polinomiais, existem fórmulas explícitas que calculam as raízes ou os zeros das equações em função dos coeficientes. No caso de funções mais complexas, como as equações não lineares é praticamente impossível achar os zeros exatamente. Neste caso, são encontradas aproximações das raízes (RUGGIERO e LOPES (1998)).

As equações não lineares não podem ser resolvidas analiticamente e todos os métodos disponíveis para sua solução são métodos iterativos, que partem de uma estimativa inicial do valor da raiz e procedem por aproximações sucessivas até o valor desejado.

O método de Newton-Raphson é amplamente utilizado para encontrar as raízes de equações não lineares, ou seja, encontrar a solução destas equações. Este método combina basicamente duas idéias em suas aproximações: linearização e iteração (RUGGIERO e LOPES (1998)).

Na linearização uma equação complexa é substituída por sua aproximação linear que é facilmente resolvida. A aproximação linear é obtida tomando os dois primeiros termos da série de Taylor da função em estudo.

A expansão em série de Taylor de uma função genérica é representada da seguinte maneira:

$$f(x) = f(x_0) + (x - x_0)f'(x_0) + \frac{(x - x_0)^2}{2!} f''(x_0) + \dots \quad (2.10)$$

Fazendo o truncamento da série na primeira derivada temos:

$$f(x) \approx f(x_0) + (x - x_0)f'(x_0) \quad (2.11)$$

Esta é a equação de uma reta que passa pelo ponto $f(x_0)$ com inclinação $f'(x_0)$, isto é, ela é tangente à curva no ponto x_0 .

O ponto x para o qual a função cruza o zero ($f(x)=0$) será:

$$\begin{aligned} 0 &= f(x_0) + (x - x_0)f'(x_0) \\ -f(x_0) &= (x - x_0)f'(x_0) \\ x &= x_0 - \frac{f(x_0)}{f'(x_0)} \end{aligned} \tag{2.12}$$

Para o método de Newton-Raphson a linearização consiste na substituição de uma curva, por exemplo $y=f(x)$, por sua reta tangente. Desta forma se escolhermos um valor inicial x_0 (estimativa inicial) obtemos a reta tangente no ponto $(x_0, f(x_0))$, também chamada de aproximação linear (figura 2.5.2). O encontro desta reta com o eixo x fornece o primeiro ponto de iteração x_1

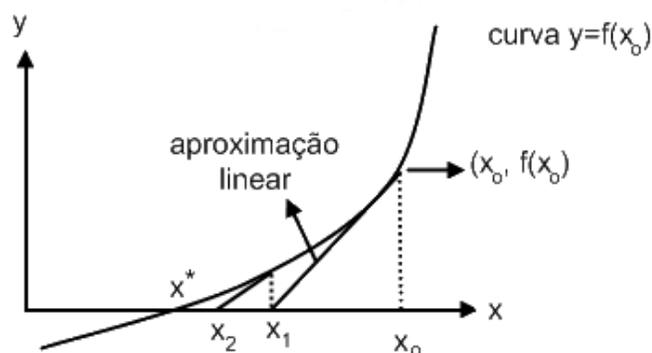


Figura 2.5.2. Método gráfico de Newton-Raphson.

A nova aproximação representada no gráfico pelo ponto x_2 foi calculada a partir da reta tangente no ponto $(x_1, f(x_1))$. A idéia de se usar um valor para gerar outro melhor é chamado de *iteração*.

O processo iterativo consiste na repetição do procedimento até que a precisão desejada seja alcançada, os cálculos são feitos com base na função de iteração obtida pela da série de Taylor e expressa genericamente por:

$$x_{i+1} = x_i - \frac{f(x_i)}{f'(x_i)} \quad (2.13)$$

O método dos mínimos quadrados é utilizado para realizar o ajuste de uma função definida por valores tabelados obtidos experimentalmente. Este método é capaz de ajustar uma função com boa aproximação a partir destes pontos.

O ajuste de curvas para casos onde se tem uma tabela de pontos: $(x_1, f(x_1)), (x_2, f(x_2)), \dots, (x_m, f(x_m))$, com x_1, x_2, \dots, x_m pertencentes a um intervalo $[a, b]$, consiste em escolher n funções $g_1(x), g_2(x), \dots, g_n(x)$, contínuas em $[a, b]$ e obter n constantes $(\alpha_1, \alpha_2, \dots, \alpha_n)$ tais que a função $\varphi(x) = \alpha_1 g_1(x) + \alpha_2 g_2(x) + \dots + \alpha_n g_n(x)$ se aproxime ao máximo de $f(x)$.

Dentro do critério dos Mínimos Quadrados, os coeficientes α_k , que fazem com que $\varphi(x)$ se aproxime ao máximo de $f(x)$, são os que minimizam a função:

$$F(\alpha_1, \alpha_2, \dots, \alpha_n) = \sum_{k=1}^m [f(x_k) - \varphi(x_k)]^2 \quad (2.14)$$

Para se obter um ponto mínimo da função $F(\alpha_1, \alpha_2, \dots, \alpha_n)$ é necessário encontrar seus pontos críticos, ou seja, os valores dos $(\alpha_1, \alpha_2, \dots, \alpha_n)$ tais que:

$$\left. \frac{\partial F}{\partial \alpha_j} \right|_{(\alpha_1, \alpha_2, \dots, \alpha_n)} = 0 \quad (2.15)$$

Neste trabalho o método dos mínimos quadrados é aplicado para minimizar o erro entre os valores das concentrações experimentais e as calculadas pela equação (2.9).

A linguagem FORTRAN foi desenvolvida entre 1954 e 1957 por uma equipe da IBM liderada por John Backus e significa FORmula TRANslation. Esta linguagem é aplicada principalmente para a resolução de simples equações até complexos modelos matemáticos. Após a primeira versão do foram lançadas versões até a mais recente conhecida como FORTRAN 95. Em cada uma delas surgiram inovações e avanços em relação aos tipos de comandos, compiladores e programação (CHIVERS e SLEIGHTHOLME (2006)).

Um programa computacional é um conjunto específico de instruções que executa uma seqüência lógica de ações estruturada por meio de um algoritmo. O algoritmo é uma ferramenta essencial para a programação já que organiza as ações a serem executadas por meio de uma série de passos que irão resolver parte ou todo o problema. Os cálculos são feitos por meio de comandos que caracterizam cada linguagem de programação. No caso do FORTRAN, uma expressão matemática mais complexa pode ser descomposta em equações menores para facilitar a programação (CHIVERS e SLEIGHTHOLME (2006)).

A seguir são descritas algumas definições da linguagem FORTRAN utilizadas no desenvolvimento do programa para o cálculo do coeficiente de difusão:

- *Programa principal* – é uma unidade que pode chamar as outras unidades do programa, mas que não pode ser chamado por estas. O programa principal é responsável pelo controle de execução inicial.
- *Subprograma* – pode ser de dois tipos: subrotina ou função. Usualmente, um subprograma recebe parâmetros de entrada e retorna ao programa principal parâmetros de saídas.
- *Comando executável* – efetua cálculos, testes, altera o fluxo de execução ou atribui valores a variáveis.
- *Comando não executável* – descreve as características de uma unidade de programa, dos dados ou de informações de edição.
- *Unidade de programa* – é uma seqüência de comandos que termina com o comando END (fim).

- *Arquivos de dados* – são unidades de entrada e saída de dados, passíveis de serem lidos/escritos por um programa.
- *Variáveis* – são valores, números ou conjunto de caracteres que ocorrem num programa e podem sofrer alteração durante a execução. Podem ser reais, inteiras ou complexas.

Neste estudo foi elaborado um algoritmo (Apêndice B) que descreve a seqüência de cálculos executadas por meio da aplicação dos métodos numéricos para resolver a equação de difusão de Fick e calcular o coeficiente de difusão dos plastificantes.

2.6. Métodos utilizados na caracterização do propelente composto

2.6.1. Cromatografia gasosa (CG)

A cromatografia gasosa é uma técnica utilizada para separação, identificação e quantificação de compostos termicamente estáveis, como: aditivos utilizados em polímeros, plastificantes, surfactantes catiônicos, monômeros, etc. A separação dos compostos analisados baseia-se em um processo no qual uma fase gasosa que transporta ou arrasta a amostra no interior de uma coluna cromatográfica a qual é carregada ou preenchida um líquido específico para cada tipo de espécie química estudada. A retenção e, conseqüentemente, a separação depende do grau de interação entre a fase líquida e a volatilidade da amostra. Esta coluna é normalmente aquecida com temperaturas de operação que podem variar entre 50 e 300°C e, em razão disso, o conhecimento da pressão de vapor e da estabilidade térmica da amostra são essenciais para a aplicação desta técnica (HANDLEY (1993)). A instrumentação básica de um cromatógrafo gasoso com detector de ionização de chama é mostrada na figura 2.6.1.

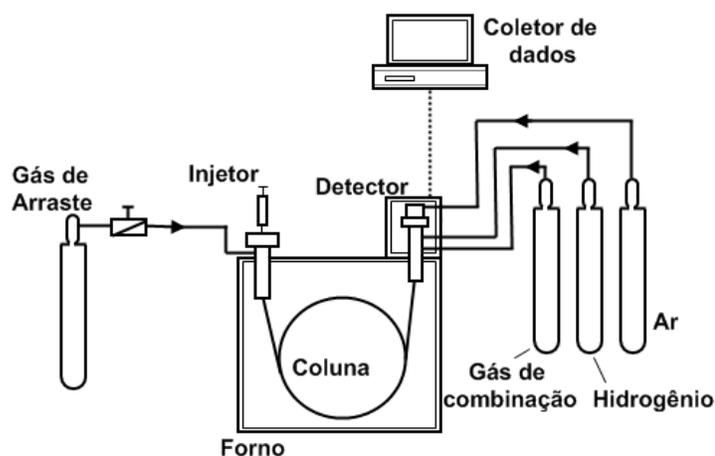


Figura 2.6.1. Esquema simplificado de um cromatógrafo gasoso.

2.6.2. Dureza Shore A

A dureza Shore pode ser definida como a capacidade de resistência que a superfície de um material oferece à penetração de um indentador sob carga de compressão em um período de tempo definido. A determinação desta propriedade é efetuada por meio de um equipamento conhecido como durômetro (NIELSEN e LANDEL (1994)).

O durômetro com escala Shore A é utilizado para determinação da dureza de materiais elastoméricos macios. Este equipamento possui capacidade de aplicar carga de compressão máxima de 1 kg e um indentador com ponta no formato de base plana (figura 2.6.2). Também existem as escalas B, C, D, O, DO, OO e M e os testes são utilizados para termoplásticos, borrachas vulcanizadas, elastômeros (NIELSEN e LANDEL (1994) e ASTM D 2240-05)).

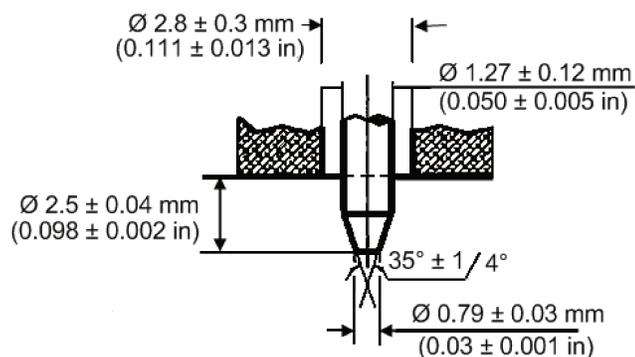


Figura 2.6.2. Identador tipo A (ASTM D 2240).

A dureza do material está inversamente relacionada com a penetração do indentador e depende do módulo elástico e do comportamento viscoelástico do material. Em razão disso, a determinação desta grandeza é geralmente realizada para exercer função de controle dos polímeros.

O durômetro do tipo Shore A possui uma escala que varia entre 0 e 100 e é utilizada para a leitura dos valores obtidos. Desta forma, uma dureza teórica de 100 Shore A implica num material extremamente duro, no outro extremo, valores próximos de 0 *Shore A* implicam num material macio. Se a ponta penetrar completamente a amostra um valor o equipamento registra a leitura do valor 0 e se não ocorrer penetração é registrada uma leitura do valor 100. Os valores obtidos por meios destas leituras são adimensionais.

3. METODOLOGIA EXPERIMENTAL

3.1. Materiais

A produção dos corpos de prova e a extração dos plastificantes foram realizadas no Laboratório de Pesquisa de Propelentes (LPP) da Divisão de Química (AQI) do Instituto de Aeronáutica e Espaço (IAE) em São José dos Campos (SP). As análises de cromatografia gasosa foram realizadas na Escola de Engenharia de Lorena, EEL-USP em Lorena, SP.

Para a obtenção dos dados experimentais, as amostras contendo a interface propelente / “liner” / isolante foram submetidas a duas condições distintas para acelerar o envelhecimento das amostras.

Na primeira etapa deste estudo foi realizado o envelhecimento a 50°C com tempo de estocagem de até 125 dias após o término da cura do propelente sendo os primeiros ensaios realizados após os 30 dias após a cura. Nestas condições verificou-se que o gradiente de concentração dos plastificantes apresentou variação mínima nas regiões analisadas.

Na segunda etapa desta investigação foi realizado o envelhecimento a 80°C com tempo máximo de estocagem de 31 dias e ensaios realizados a partir do primeiro dia após a cura. Os corpos de prova utilizados foram preparados com dois tipos liner denominados LHNA e LHNT (com maior grau de reticulação). A temperatura e o período de estocagem foram escolhidos com base no trabalho realizado por MENKE et al (1999), que estudou a migração do plastificante dioctiladipato (DOA) em propelente a base de PBLH com a técnica de cromatografia gasosa associada à espectroscopia de massa (CG/MS).

Os testes de dureza foram realizados no Laboratório de Caracterização de Materiais do Departamento de Tecnologia de Polímeros (DTP) e no Laboratório de Fluidodinâmica e Secagem do Departamento de Termofluidodinâmica (DTF) da Faculdade de Engenharia Química (FEQ-Unicamp). Devido à dificuldade de obtenção dos corpos de prova foi necessário utilizar um lote diferente, do lote utilizado para os testes de difusão, para realizar os testes de dureza. Os corpos de prova foram divididos em dois grupos de seis amostras cada. Um deles foi submetido ao

envelhecimento acelerado (80°C) e o outro mantido à temperatura ambiente. Em ambos os casos não foi realizado o controle de umidade e nos períodos selecionados foram realizados os testes de dureza.

Os corpos de prova utilizados foram produzidos a partir do carregamento do propelente, liner e borracha em caixas metálicas com dimensões internas de 130 x 65 x 130 mm (comprimento x largura x altura). Na base inferior desta caixa foi colocada a camada de borracha NBR7113. Sobre esta superfície foi aplicada uma camada do adesivo ou “liner” e na seqüência foi adicionado o propelente até seu preenchimento completo. Ao conjunto de camadas formado pela borracha e pelo liner é chamado de isolante térmico.

Após o enchimento da caixa metálica foi realizada a cura em estufa a 50°C por um período de 7 dias. Em seguida, a caixa metálica foi desmontada e obteve-se um bloco de propelente com as interfaces propelente / “liner” / isolante.

O propelente utilizado é do tipo compósito obtido pela mistura de 84% de sólidos (Perclorato de Amônio (PA) e Alumínio (Al)) num ligante poliuretânico baseado em PBLH curado com isoforona diisocianato (IPDI). Contém 3,2% do plastificante dioctilazelato (DOZ) e o agente de ligação RX-80, um derivado do tri-2-metil-1-etil-aziridinil óxido de fosfina (MAPO). A razão estequiométrica $R = (\text{NCO}) / (\text{OH})$ utilizada é 0,85. A cura se completa em estufas a 50°C em 7 dias.

3.2. Métodos

3.2.1. Determinação da dureza Shore A

As amostras utilizadas para o teste de dureza foram preparadas com liner LHNA, que é o “liner” padrão utilizado no IAE. Após o término da cura o bloco de propelente com medidas 130 x 130 x 65 mm foi cortado em seis fatias com espessuras de 10 mm que, por sua vez, foram cortadas ao meio como ilustra a figura 3.1. Os pares obtidos foram divididos em dois lotes com

seis amostras cada. Em seguida, um deles foi levado para estufa a 80⁰C e o outro foi colocado em dessecador a temperatura ambiente.

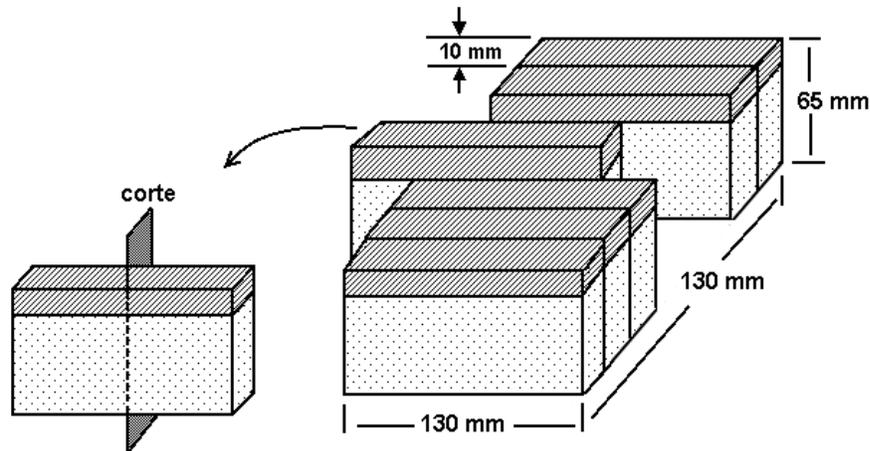


Figura 3.1. Esquema simplificado de execução dos cortes do propelente para se obter os dois lotes de corpos de prova utilizados nas análises de dureza.

Os testes foram realizados nos dias 20, 27, 40 e 54 após o término da cura. No primeiro período (dia 20) todos os corpos estavam à temperatura ambiente. Nesta condição, foi realizado o teste nas amostras separadas para o teste em temperatura ambiente. Desta forma, os dias 27, 40 e 54 correspondem respectivamente a 7, 13 e 27 dias de permanência em estufa. Nestes períodos as determinações da dureza foram realizadas nos dois lotes (com seis amostras cada).

Para os corpos de provas a 80⁰C foi realizado o resfriamento em dessecador até temperatura ambiente. Cada amostra foi posicionada sobre o suporte do durômetro de modo que a ponta do indentador atingisse a região desejada. As determinações foram realizadas em três regiões distintas de cada corpo de prova (figura 3.2) e em cada região foram feitas três medições. Desta forma, considerando os seis corpos de prova foram efetuadas 18 medições para cada região.

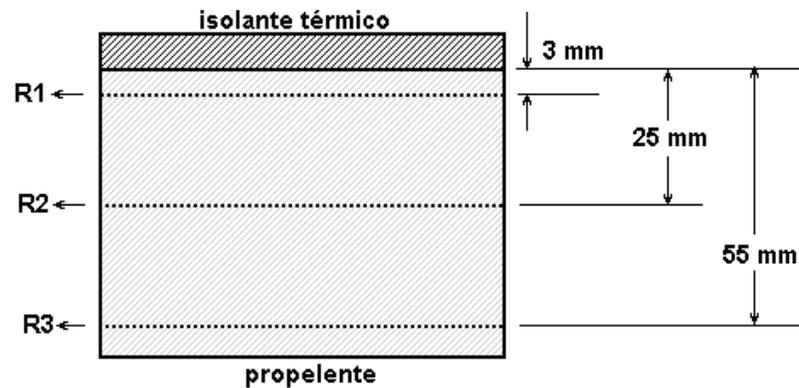


Figura 3.2. Regiões do propelente onde foram realizadas as identações.

Os procedimentos experimentais realizados durante estes testes seguiram a norma ASTM D2240-05.

3.2.2. Envelhecimento acelerado a 50°C

O bloco de propelente foi cortado em fatias com as dimensões 130 x 10 x 130 mm e levadas à estufa a 50°C para acelerar o envelhecimento. A figura 3.3 exibe uma representação do bloco de corpo de prova, suas dimensões e região onde foi cortado.

Nos dias 30, 45, 88, 103 e 125 após o término da cura do propelente foram realizadas as extrações dos plastificantes com o solvente acetato de etila. Os detalhes deste procedimento são descritos nos item 3.2.4.

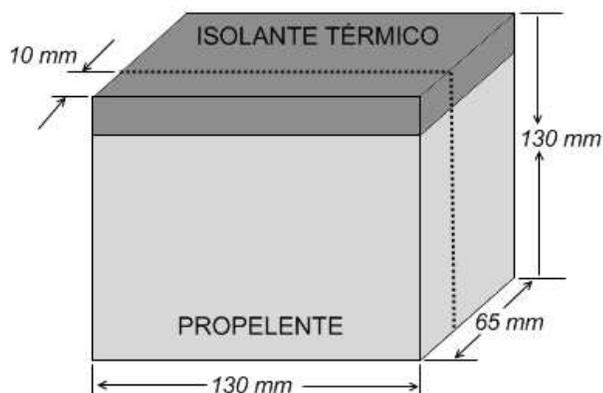


Figura 3.3. Dimensões do bloco de amostra contendo as camadas de isolante térmico (mais escura) e de propelente (mais clara).

Em cada um dos períodos foi retirada uma fatia de amostra da estufa e após o resfriamento, a camada de isolante térmico foi separada da camada de propelente. O liner LHNA (que contém o plastificante DBF em sua composição) foi utilizado na confecção destas amostras. A camada de propelente recém separada foi cortada, a partir da interface, em fatias menores com espessura de 2 mm e receberam as denominações (R1), (R2) e (R3) conforme ilustra a figura 3.4. O isolante térmico (liner + borracha) denominado de (PT). Em seguida, cada porção foi cortada em pedaços menores e submetida ao processo de extração dos plastificantes e caracterização cromatográfica.

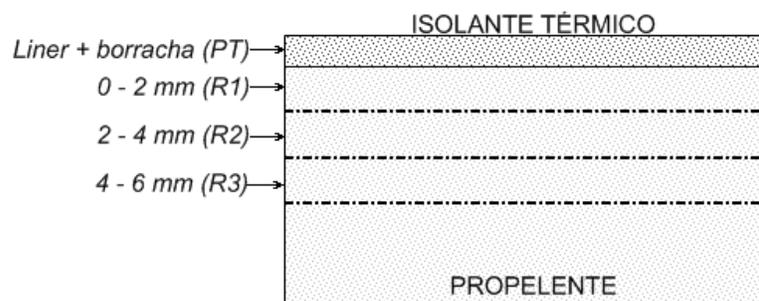


Figura 3.4. Regiões dos corpos de prova submetidos ao processo de extração.

3.2.3. Envelhecimento acelerado a 80°C

Para as amostras envelhecidas a 80°C as extrações dos plastificantes foram realizadas nos dias 0, 3, 7, 12, 20 e 31 após o término da cura.

A execução das análises de extração e quantificação dos plastificantes foi realizada por CARDOSO (2007) que estudou a migração dos plastificantes em propelentes à base de PBLH utilizando amostras preparadas com o “liner” LHNT e LHNA. Os dados de concentração dos plastificantes produzidos em seu trabalho são utilizados na presente investigação.

Nos períodos determinados retirou-se a amostra da estufa e separou-se a camada de isolante (borracha + “liner”) da camada de propelente. A camada isolante recebeu a denominação de (PT). Em seguida, foram realizados dois cortes no propelente, o primeiro entre 0 e 5 mm e o segundo entre 5 e 20 mm a partir da interface que foram denominadas de (P1) e (P2), respectivamente, como mostra a figura 3.5.

Para as amostras analisadas nesta fase foram realizadas extrações em regiões diferentes das amostras envelhecidas a 50°C. Este procedimento foi adotado para se verificar o efeito da difusão em uma região mais afastada da interface.

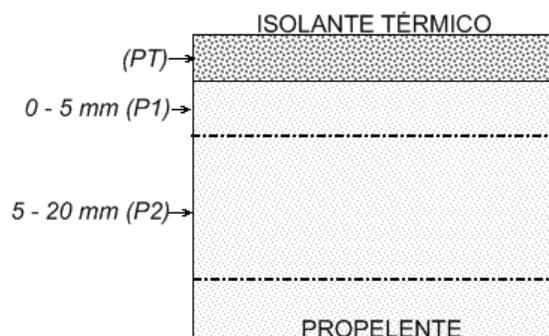


Figura 3.5. Regiões dos corpos de prova submetidos ao processo de extração.

3.2.4. Extração dos plastificantes

A extração dos plastificantes foi realizada utilizando o acetato de etila como solvente devido à compatibilidade com os materiais analisados. O limite de detecção encontrado do método foi de 10 ppm.

As diferentes regiões da amostra que foram escolhidas para análises foram cortadas em pedaços de 5 x 5 mm e transferidas para um vidro de relógio. Em seguida, pesou-se aproximadamente 1g de amostra deste montante sobre papel filtro qualitativo que foi levado ao extrator SOXHLET. Adicionou-se 150 mL de acetato de etila e destilou-se em refluxo por 16 horas a 75°C. Após resfriamento em temperatura ambiente, o material destilado levado ao rotoevaporador para eliminar o excesso de solvente. Em seguida, esse conteúdo foi transferido para um balão volumétrico de 25 mL e completado com acetato de etila. Este procedimento foi realizado em triplicata e para cada replicata foram executadas 10 extrações.

3.2.5. Análise cromatográfica

Os plastificantes foram identificados qualitativamente por meio da cromatografia gasosa associada à espectrometria de massas (GC/MS). O aparelho usado foi um cromatógrafo de gás Hewlett Packard (HP) 5890 Série II, com interface para um sistema de dados HP Chem-Station, e acoplado a um Detetor Seletivo de Massa HP 5972, operado no modo de varredura. A identificação dos compostos foi feita por comparação por computador contra uma biblioteca HP Wiley, contendo 275 000 espectros de massa, combinada com uma interpretação técnica. Os resultados são apresentados como uma lista daqueles compostos identificados seguramente e por tentativa. Espectros que coincidem 90% ou mais com os da biblioteca são assumidos como identificações seguras; identificação por tentativa refere-se a espectros que coincidem entre 51% e 90%. Compostos analisados cujos espectros coincidem 50% ou menos são assumidos como não

identificados. Na etapa quantitativa foi usado o cromatógrafo gasoso com detector de ionização de chama Varian 3400 CX.

A cromatografia gasosa associada à espectrometria de massa (CG/MS) e a cromatografia gasosa com detector de ionização de chama (CG/FID) mostraram-se técnicas quantitativas adequadas para análise dos plastificantes apresentando aceitável exatidão e precisão. O limite de detecção do método desenvolvido foi de 10 ppm (partes por milhão) de plastificante.

3.2.6. Modelo matemático aplicado para o cálculo do coeficiente de difusão

Como mencionado no item 2.4, a concentração em função de tempo, tendo como parâmetro o coeficiente de difusão, é determinada por meio da seguinte equação, aplicada da 2ª Lei de Fick:

$$\frac{C_{t_i}}{C_{eq}} = 1 - \frac{8}{\pi^2} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{(2n+1)^2} \exp\left(\frac{-D_i(2n+1)^2 \pi^2 t_i}{l^2}\right) \quad (3.0)$$

Para a determinação do coeficiente de difusão (D) foram utilizados os métodos matemáticos descritos no item 2.4 e aplicados a seguir. A linguagem de programação Fortran foi utilizada para programar a seqüência de cálculos realizada a partir de uma tabela com o número de pontos, dados de tempo e massa difundida.

Na equação 3.0 os termos C_t/C_{eq} foram substituídos por M_t/M_{eq} , uma vez que o volume da amostra é constante ao longo do tempo.

O primeiro passo utilizado foi a aplicação do método dos mínimos quadrados com a finalidade de garantir que o modelo matemático adotado apresente os menores desvios possíveis entre o valor experimental e o valor simulado, assim:

$$\text{Função: } \sum_{i=1}^{npo} (\text{Valor experimental} - \text{Valor simulado})^2 = \phi \quad (3.1)$$

onde

$$\phi = \sum_{i=1}^{npo} \left[\frac{M_{t_i}}{M_{eq}} - 1 + \sum_{n=0}^{\infty} \frac{8}{(2n+1)^2 \pi^2} \cdot \exp\left(\frac{-D_i(2n+1)^2 \pi^2 t_i}{4l^2}\right) \right]^2 \quad (3.2)$$

admitido a primeira derivada da função ϕ igual a zero, com o objetivo de minimizá-la:

$$F = \frac{\partial \phi}{\partial D} = 0 \quad (3.3)$$

resolvendo a derivada parcial acima, obtemos:

$$F(n) = \frac{\partial \phi}{\partial D} = 2 \sum_{i=0}^{npo} \left(\frac{M_{t_i}}{M_{eq}} - 1 + \sum_{n=1}^{\infty} \frac{8}{(2n+1)^2 \pi^2} \cdot \exp\left(\frac{-D_i(2n+1)^2 \cdot \pi^2}{4l^2} \cdot t_i\right) \right) \quad (3.4)$$

$$\sum_{n=0}^{\infty} \frac{8}{(2n+1)^2 \pi^2} \cdot \exp\left(\frac{-D_i(2n+1)^2 \cdot \pi^2}{4l^2} \cdot t_i\right) \frac{(2n+1)^2 \cdot \pi^2}{4l^2} \cdot t_i = 0$$

No programa computacional a subrotina SUBFUN é utilizada para resolver a equação 3.4. Em seguida é adicionado um incremento (ΔD) à estimativa inicial do coeficiente de difusão e a nova função $F(n+ \Delta D)$ é resolvida pela mesma subrotina.

As equações $F(n)$ e $F(n+ \Delta D)$ são utilizadas no cálculo da derivada numérica F' que é resolvida pela subrotina GAUSS.

A derivada a função utilizada no método de Newton-Raphson foi calculada numericamente, como mostra a equação 3.5.

$$F' = \frac{F(n + \Delta D) - F(n)}{|\Delta D|} \quad \text{onde: } \Delta D = D^{n+1} - D^n \quad (3.5)$$

onde ΔD é o incremento adicionado à estimativa inicial do coeficiente de difusão.

Após a obtenção das funções $F(n)$ e F' é possível calcular o coeficiente de difusão por meio do método de Newton-Raphson :

$$D^{n+1} = D^n - \frac{F}{F'} \quad (3.6)$$

Os cálculos prosseguem até que a precisão desejada seja atingida. Pode-se usar como critério de parada a falta de progresso nos dados: isso ocorre quando a diferença de dois iterados torna-se muito pequena. Outro critério de parada pode ser a comparação do valor obtido com uma variável dada, por exemplo, o erro permitido (RUGGIERO e LOPES (1988), MONÇÃO (1997)).

Os valores do coeficiente de difusão obtidos pelos métodos acima são, na seqüência, utilizados novamente pela expressão 3.2 que fornece as curvas (M_t / M_{eq}) versus tempo.

Como mencionado anteriormente, o programa computacional em linguagem FORTRAN está listado no apêndice A e no apêndice B está ilustrado o algoritmo utilizado no desenvolvimento do software e na seqüência de cálculos.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1. Introdução

Neste capítulo são apresentados os resultados dos coeficientes de difusão dos plastificantes nas diferentes regiões da interface analisadas. Os cálculos foram efetuados pelo programa computacional desenvolvido em linguagem FORTRAN com base no modelo matemático de difusão de Fick. Também são apresentados os resultados dos testes de dureza realizados nas amostras de propelente compósito submetidas a diferentes condições de envelhecimento.

4.2. Ensaio de Dureza Shore A

4.2.1. Análises de dureza em corpos de prova envelhecidos a temperatura ambiente

Os resultados das análises de dureza Shore A em função do tempo e das regiões analisadas, para corpos de provas mantidos à temperatura ambiente, são apresentados na tabela 4.1.

Tabela 4.1. Dureza Shore A obtida nas diferentes regiões do propelente.

Tempo (Dias)	Temperatura Ambiente		
	R1	R2	R3
20	12,00 ± 1,97	31,79 ± 1,78	30,93 ± 1,69
27	18,99 ± 2,70	42,72 ± 1,52	41,01 ± 1,84
40	19,57 ± 2,48	42,13 ± 1,77	41,22 ± 2,44
54	30,23 ± 4,83	42,92 ± 1,61	43,86 ± 1,69

As medições foram realizadas em três regiões do propelente denominadas: R1, R2 e R3 localizadas, respectivamente, a 3 mm, 25 mm e 55 mm da interface com o isolante térmico. Os corpos de prova foram produzidos com liner LHNA que possui o plastificante DBF em sua formulação.

Os dados da tabela 4.1 foram utilizados para construir o gráfico da dureza *Shore A* em função do tempo de envelhecimento (figura 4.1). Pode ser visto neste gráfico que no intervalo entre os dias 20 e 27 após a cura ocorreram aumento dos valores das durezas nas três regiões analisadas. No período entre 27 e 54 dias a dureza nas regiões R2 e R3 permanecem praticamente constantes e os valores encontrados são próximos entre si e maiores em relação aos valores exibidos na região R1. Era esperado encontrar valores de dureza similares em toda a extensão da amostra, entretanto, este resultado indica que ocorreu um “*amolecimento*” do propelente na região da interface.

De acordo com BYRD e GUY (1985), um dos fatores que pode estar associado ao amolecimento do propelente é o processo de difusão de espécies químicas móveis, como por exemplo, o próprio agente de cura, pode ser arrastado pelo plastificante durante a fase de cura prejudicando, assim, a reticulação do ligante e, conseqüentemente, diminuindo sua dureza. Este fenômeno é mais evidente na região adjacente à interface como pode ser verificado no gráfico da figura 4.1.

A difusão do plastificante provoca um desequilíbrio na relação estequiométrica dos componentes do propelente definida previamente. A diminuição da concentração do plastificante provoca a elevação da dureza. Por outro, a redução de sua concentração e a redução da concentração do agente de cura, que pode estar sendo “arrastado” junto com outras espécies químicas, como catalisadores de cura, provocam a diminuição dos valores de dureza.

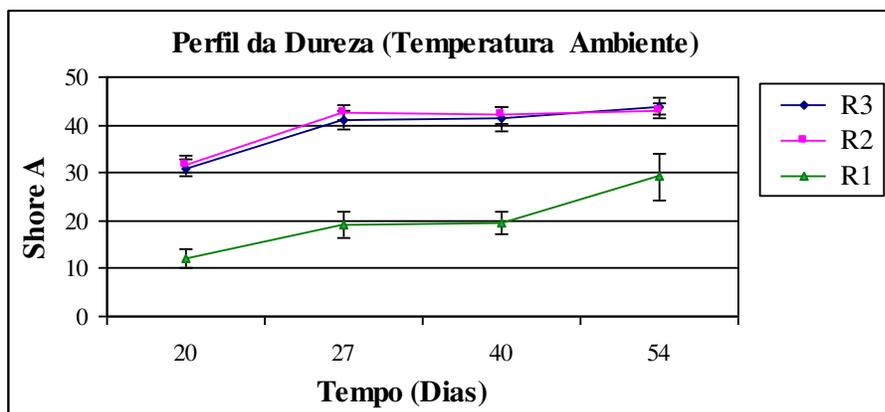


Figura 4.1. Gráfico da dureza Shore A em função do tempo das regiões R1, R2 e R3 do propelente compósito.

Como mencionado no item 2.2 o valor de R (NCO:OH) determina predominantemente as propriedades mecânicas do rede poliuretânica formada. Desta forma se a difusão altera esta relação também pode alterar as propriedades mecânicas do propelente. HOCAUĞLU et al (2001) mostram em seu estudo o efeito da taxa R na dureza amostras de propelente à base de PBLH, os resultados exibidos na tabela 4.2.

Tabela 4.2 Dureza do propelente compósito em função de R.

R (NCO:OH)	Dureza (<i>Shore A</i>)
0,81	48
0,82	38
0,83	51
0,85	47

4.2.2. Análise de dureza para as amostras envelhecidas a 80°C

Na Tabela 4.3 podem ser observados os valores da dureza Shore A obtidos a partir das amostras envelhecidas a 80°C. Como pode ser verificado nesta tabela, no vigésimo dia as amostras foram introduzidas na estufa e os primeiros testes foram realizados somente após sete dias, ou seja, no vigésimo sétimo dia após o término da cura.

Tabela 4.3. Dureza Shore A obtida nas diferentes regiões do propelente.

Tempo (Dias)	Temperatura 80° C		
	R1	R2	R3
20	-	-	-
27	17,26 ± 1,01	29,73 ± 2,42	30,21 ± 2,86
40	16,38 ± 2,21	25,01 ± 1,21	24,71 ± 2,71
54	15,08 ± 1,83	20,91 ± 2,32	19,83 ± 2,22

Os dados da tabela 4.3 foram utilizados para construir o gráfico da figura 4.2, que exibe a dureza Shore A em função do tempo de envelhecimento. Sob efeito da temperatura (80°C) houve redução da dureza do propelente, como pode ser verificado por meio das três curvas obtidas nas regiões R1, R2 e R3 localizadas, respectivamente, a 3 mm, 25 mm e 55 mm da interface com o isolante térmico. Na região R1, foram registrados valores de dureza inferiores em relação aos valores das regiões R2 e R3 que, por sua vez, exibiram valores semelhantes entre si no período analisado.

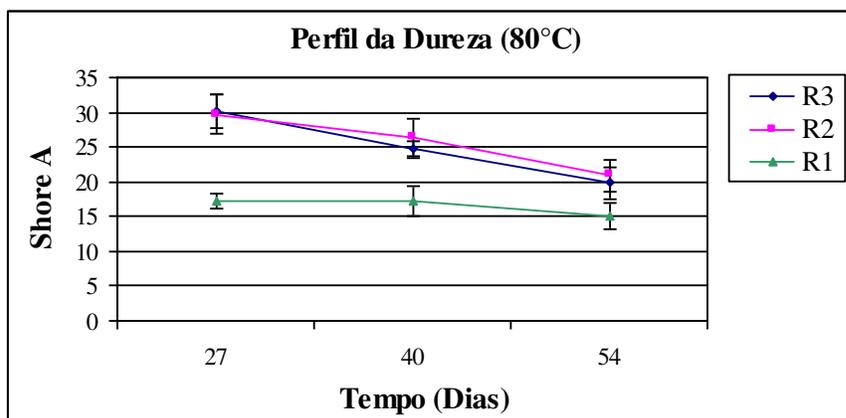


Figura 4.2. Gráfico da dureza Shore A em função do tempo das regiões R1 (3 mm), R2 (25 mm) e R3 (55 mm) do propelente composto.

Pode ser verificado na figura 4.2 que a diminuição da dureza na região R1 é menos acentuada em relação às reduções observadas nas camadas R2 e R3. É possível observar claramente na interface os menores valores de dureza. Entretanto, a perda do plastificante por meio da difusão e provoca o endurecimento do propelente ao longo envelhecimento (DILSIZ e ÜNVER (2006)).

Por outro lado, devido ao caráter higroscópico do perclorato de amônio utilizado na formulação do propelente, e devido à ausência de um controle de umidade durante a execução do envelhecimento é possível considerar o efeito da umidade sobre a dureza do propelente. De acordo com KISHORE (1984) a umidade pode reduzir a resistência a tração e a dureza do propelente. E segundo IQBAL e LIANG (2006) as moléculas de água não reagem com os componentes do propelente à base de PBLH, porém, em altas temperaturas podem prejudicar as interações entre a matriz polimérica e as partículas sólidas da formulação provocando a redução da dureza. Contudo, neste caso, a possível ação da umidade não explica os diferentes valores encontrados nas regiões R2 e R3 em relação à região R1 que deve ser atribuída à difusão dos plastificantes.

A difusão de plastificantes “contaminados” por agente de cura ou aditivos entre as interfaces de propelente, liner e borracha pode explicar às mudanças da dureza observadas no

envelhecimento à temperatura ambiente. Para o envelhecimento a 80°C, o efeito da umidade tem influência sobre a dureza do propelente e pode explicar as diferenças nos valores das durezas obtidas a diferentes temperaturas.

4.3. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

Neste trabalho os corpos de prova do propelente compósito também foram analisados por meio da técnica de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV). Os resultados estão apresentados no Apêndice C.

4.4. Envelhecimento acelerado a 50°C

A Tabela 4.4 exhibe os valores das concentrações em porcentagem em massa (% m/m) dos plastificantes DOZ, DOP e DBF presentes na composição do propelente compósito, borracha isolante e liner, respectivamente. Cada camada foi caracterizada em amostras preparadas separadamente para se evitar o contato e, conseqüentemente, os efeitos da difusão.

Tabela 4.4. Porcentagem em massa iniciais dos plastificantes (CARDOSO (2007)).

Regiões analisadas	DOZ (% m/m)	DOP (% m/m)	DBF (% m/m)
Borracha isolante	0	6,9 ± 0,13	0
Liner puro LHNA	0	0	1,3 ± 0,03
Propelente compósito	3,1 ± 0,04	0	0

Os valores encontrados experimentalmente estão bem próximos dos valores teóricos conhecidos utilizados na formulação de cada camada validando, desta forma, a técnica utilizada na quantificação destes compostos.

4.4.1. Determinação das concentrações dos plastificantes presentes no sistema propelente / LHNA / isolante térmico

As determinações das concentrações dos plastificantes nos corpos de prova envelhecidos a 50°C foram realizadas nos dias 30, 45, 88, 103 e 125 após o término do processo de cura do propelente. Nestes períodos, foram analisadas as camadas do propelente próximas à interface com o isolante térmico. Estas regiões foram denominadas de (R1), (R2) e (R3) e correspondem, respectivamente, às camadas do propelente entre 0 e 2 mm, 2 e 4 mm, 4 e 6 mm medidas a partir da interface com o “liner”. No método utilizado por CARDOSO (2007), extraiu-se e quantificou-se os plastificantes DOZ e DOP presentes nas camadas (R1), (R2) e (R3) do propelente e na camada de proteção térmica (borracha + “liner”). O plastificante DBF, não foi detectado nas camadas do propelente e, embora, presente inicialmente na formulação do “liner”, as análises revelaram apenas traços deste material na camada de proteção térmica. Os valores determinados foram utilizados para a construção dos gráficos das figuras 4.3, 4.4 e 4.5.

A concentração do DOZ na camada (R1), mais próxima à interface é menor em relação as suas concentrações determinadas nas camadas (R2) e (R3) mais afastadas, como pode ser verificado no gráfico da figura 4.3. Neste gráfico, também se pode verificar que o processo de difusão ocorreu de forma mais intensa antes do trigésimo dia, lembrando que a concentração na formulação inicial do DOZ era de 3,1 % m/m. A partir deste período, as variações das concentrações ao longo do envelhecimento nas três camadas analisadas foram muito pequenas, indicando uma condição bem próxima do estado estacionário.

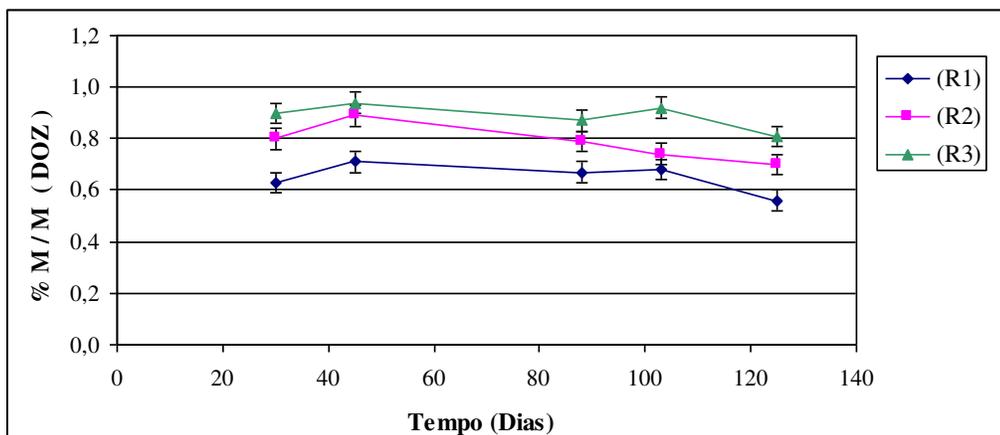


Figura 4.3. Curvas das concentrações em porcentagem em massa do DOZ em função do tempo de envelhecimento a 50°C nas regiões (R1) = 0-2 mm, (R2) = 2-4 mm e (R3) = 5-6 mm.

No gráfico da figura 4.4 as curvas obtidas para o plastificante DOP nas camadas de propelente (R1), (R2) e (R3) exibem comportamento semelhante às curvas de concentração do DOZ (figura 4.3). É evidente que a difusão do DOP também ocorreu de forma mais intensa no período compreendido entre os primeiros trinta dias após o término da cura. No período analisado neste estudo, ou seja, após o trigésimo dia, as concentrações encontradas nas três camadas também indicam uma condição bem próxima ao estado estacionário.

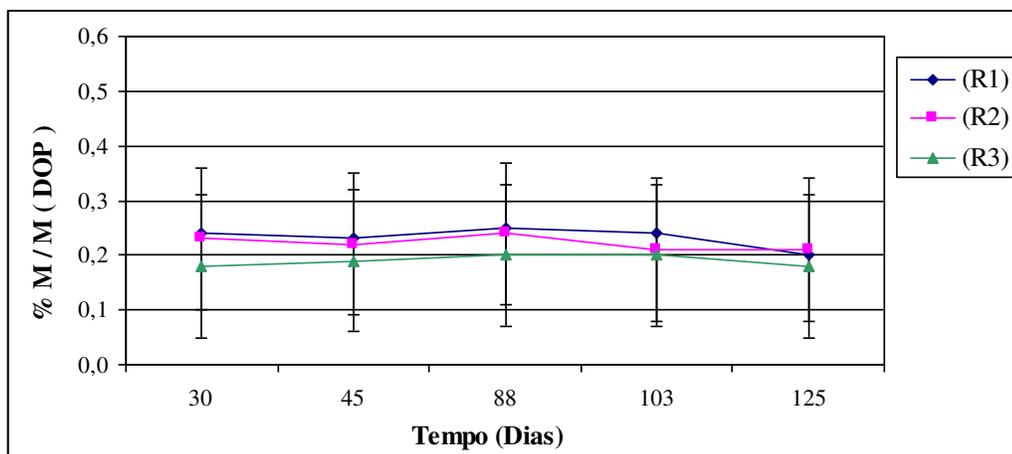


Figura 4.4. Curvas das concentrações em porcentagem em massa do DOP em função do tempo de envelhecimento a 50°C nas regiões (R1) = 0-2 mm, (R2) = 2-4 mm e (R3) = 4-6 mm.

O gráfico da figura 4.5 ilustra as curvas de concentração em porcentagem em massa dos plastificantes DOZ e DOP na região da proteção térmica (borracha + liner). O DOP, presente na formulação inicial na camada de proteção se difunde para a camada de propelente devido à diferença de concentração este processo resulta na diminuição da sua concentração nesta camada ao longo de tempo. Por outro lado, o DOZ que está inicialmente presente na formulação do propelente se difunde no sentido contrário ao DOP, ou seja, da região do propelente para a proteção térmica.

Com base nisso, pode-se verificar que a curva de concentração do DOP provavelmente apresenta um erro experimental no último período analisado, pois, devido ao processo de difusão sua concentração não deveria aumentar como indicado na curva. Para a curva de concentração do DOZ, também é possível verificar um erro experimental no centésimo terceiro dia do envelhecimento, neste período houve redução de sua concentração enquanto, devido ao processo de difusão, era esperado um aumento. Embora, possa ser justificada a dificuldade de se obter corpos de prova deste material é importante que o experimento de extração dos plastificantes seja repetido nas mesmas condições investigadas neste trabalho, uma vez que, os baixos valores de concentração encontrados sugerem a ocorrência de erro experimental nesta fase.

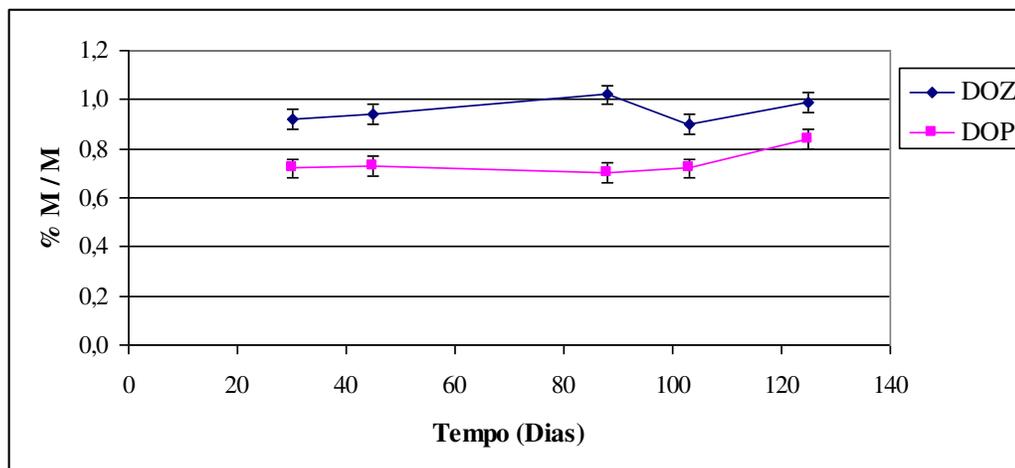


Figura 4.5. Curvas das concentrações em porcentagem em massa do DOZ e DOP, na região da proteção térmica (borracha + liner) obtidas no envelhecimento a 50°C.

Resumidamente, como se pode verificar pelos gráficos 4.3, 4.4 e 4.5, a difusão do DOZ e DOP ocorreu principalmente nos primeiros trinta dias após o término da cura, uma vez que, após este período as variações das suas concentrações observadas no período avaliado neste estudo são relativamente pequenas. O conhecimento deste fenômeno tem influência direta nas decisões em relação à operação do motor foguete, como: a determinação de um período de “maturação”, neste caso, pode-se fazer uma correlação do processo com a temperatura ambiente e fixar um período no qual se deve evitar o uso do motor. É possível também adotar procedimentos para inibir, diminuir ou controlar o processo de difusão.

Devido à ausência de um gradiente de concentração dos plastificantes no período analisado, o modelo matemático adotado não pode ser aplicado, uma vez que, baseia-se na diferença de concentração ao longo do tempo e em uma determinada direção. Desta forma, o coeficiente de difusão nesta fase do estudo não foi calculado.

4.5. Envelhecimento acelerado a 80°C

Os resultados dos testes executados em amostras envelhecidas a 50°C motivaram a realização de uma segunda etapa de análises utilizando períodos de envelhecimento menores. Além destes testes, o trabalho realizado por MENKE et al (1999) em amostras envelhecidas a 80°C em um período máximo de 31 dias foi utilizado como referência. Os resultados obtidos por MENKE et al (1999) são exibidos mais adiante.

As concentrações dos plastificantes DOZ, DOP e DBF foram obtidas em três regiões distintas dos corpos de prova denominadas de (PT), (P1) e (P2), que correspondem, respectivamente, a camada da proteção térmica (borracha+liner), e as camadas do propelente entre 0 e 5 mm e entre 5 e 20 mm, medidas a partir da interface entre propelente e liner. Os corpos de prova utilizados nesta investigação foram preparados com o liner LHNA e com o liner LHNT (mais reticulado em relação ao LHNA).

Os gráficos das figuras 4.6, 4.7 e 4.8 apresentam as concentrações em porcentagem em massa (% m/m) do DOZ nas regiões (PT), (P1) e (P2) obtidas separadamente em corpos de provas preparados com o liner LHNA e LHNT em função do tempo de envelhecimento.

No gráfico da figura 4.6 pode-se verificar que os valores das concentrações do DOZ utilizadas na construção da curva LHNA são maiores em relação aos valores das concentrações utilizadas para a construção da curva LHNT. Evidentemente, o efeito da maior densidade de ligações do liner LHNT provocou a diminuição dos espaços livres e dificultou o deslocamento das moléculas do plastificante, como pode ser visto por meio da comparação entre as curvas. O LHNT atuou como uma barreira provocando redução da difusão dos plastificantes entre as camadas das interfaces.

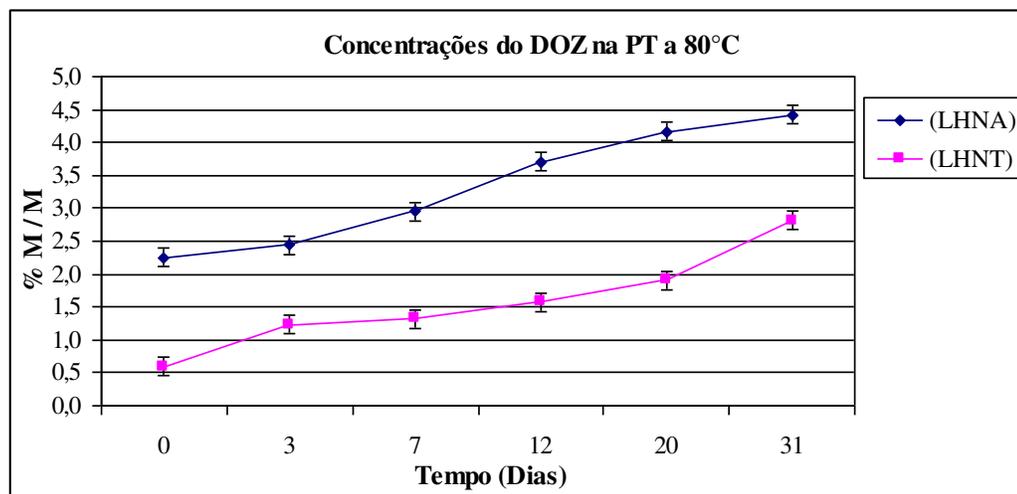


Figura 4.6. Concentrações em porcentagem em massa do DOZ em função do tempo na região da PT a 80°C obtidas a partir de amostras preparadas com o liner LHNA e LHNT.

O gráfico da figura 4.7 exibe as curvas de concentrações do DOZ obtidas em amostras preparadas com o liner LHNA e LNHT na região P1 adjacente à camada de liner. Em ambos os casos é possível observar a redução das concentrações ao longo do envelhecimento indicando o processo de difusão.

Porém, ao contrário do que foi observado na região da proteção térmica (figura 4.6) a concentração do DOZ nas amostras preparadas tanto com o liner LHNT e LHNA são relativamente similares como pode ser observado na figura 4.7. Somente a partir do sétimo dia de envelhecimento é que pode ser verificado que as concentrações obtidas a partir de amostras preparadas com o liner LHNA são menores em relação ao LHNT.

Devido à diferença de reticulação entre estes liners era esperado que as concentrações obtidas com amostras preparadas com o liner LHNA fossem menores em relação às amostras preparadas com o LHNT em ambas as regiões P1 e P2 (figura 4.8). Neste caso, o efeito barreira do liner LHNT não foi observado, uma vez que a transferência da quantidade de massa de plastificante das camadas (P1) e (P2) para a camada de proteção foram relativamente similares.

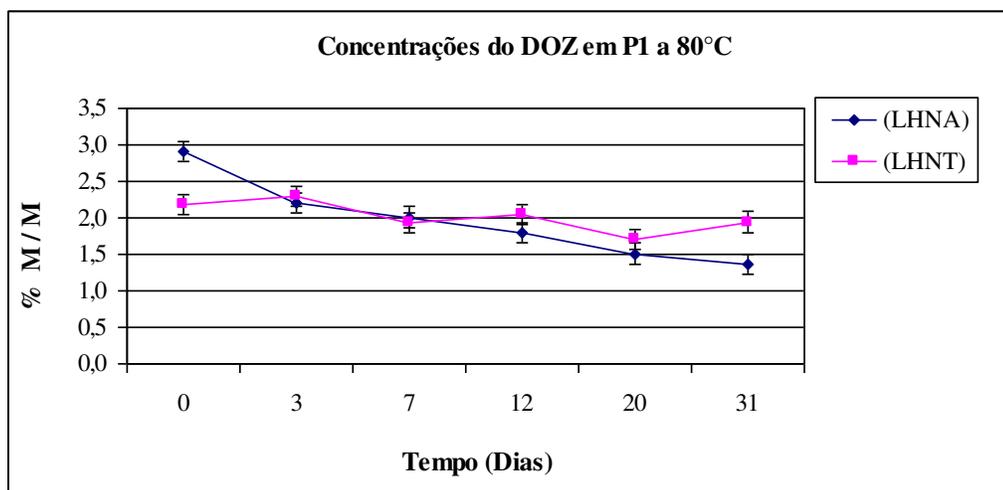


Figura 4.7. Concentrações em porcentagem em massa do DOZ em função do tempo na região P1 obtidas a partir de amostras preparadas com o liner LHNA e LHNT.

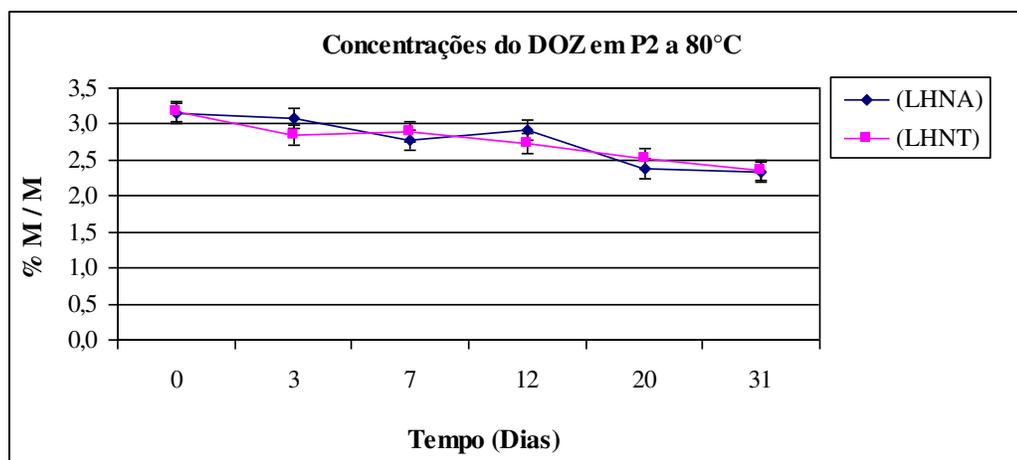


Figura 4.8. Concentrações em porcentagem em massa do DOZ em função do tempo na região P2 obtidas a partir de amostras preparadas com o liner LHNA e LHNT.

Nas figuras 4.6, 4.7 e 4.8 é possível observar que, ao longo do envelhecimento, as concentrações do DOZ diminuíram na camada de propelente e aumentaram na camada de proteção térmica. Este fenômeno foi provocado pelas diferenças de concentrações desta espécie entre as regiões analisadas e os resultados comprovaram a difusão do DOZ entre as interfaces propelente e proteção térmica.

Os gráficos das figuras 4.9 e 4.10 apresentam as concentrações em porcentagem em massa do DOP, obtidas a partir de amostras preparadas com o liner LHNA e LHNT, nas regiões (PT) e (P1).

O gráfico da figura 4.9 exhibe as concentrações do DOP na camada de proteção térmica ao longo do envelhecimento. As concentrações obtidas a partir das amostras preparadas com o liner LHNT são maiores em relação às concentrações obtidas com o liner LHNA. Neste caso, a ação barreira do LHNT reduziu a difusão das moléculas de DOP presentes inicialmente na formulação da borracha para a camada de propelente. Considerando que a concentração inicial do DOP na borracha é de 6,9 % m/m pode-se verificar no primeiro período do envelhecimento exibido no gráfico (figura 4.9) que houve perda significativa do DOP no isolante térmico.

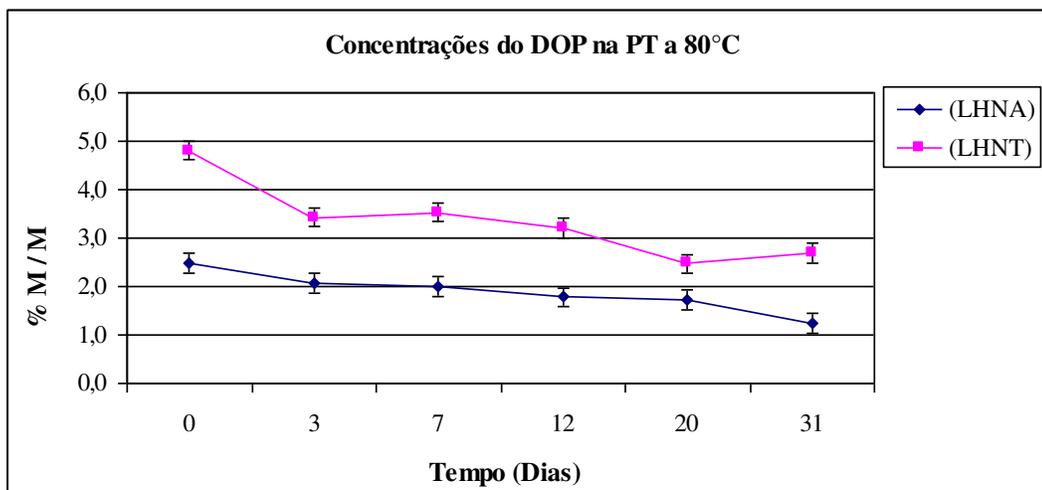


Figura 4.9. Concentrações do DOP em função do tempo na região da PT obtidas a partir de amostras preparadas com o liner LHNA e LHNT.

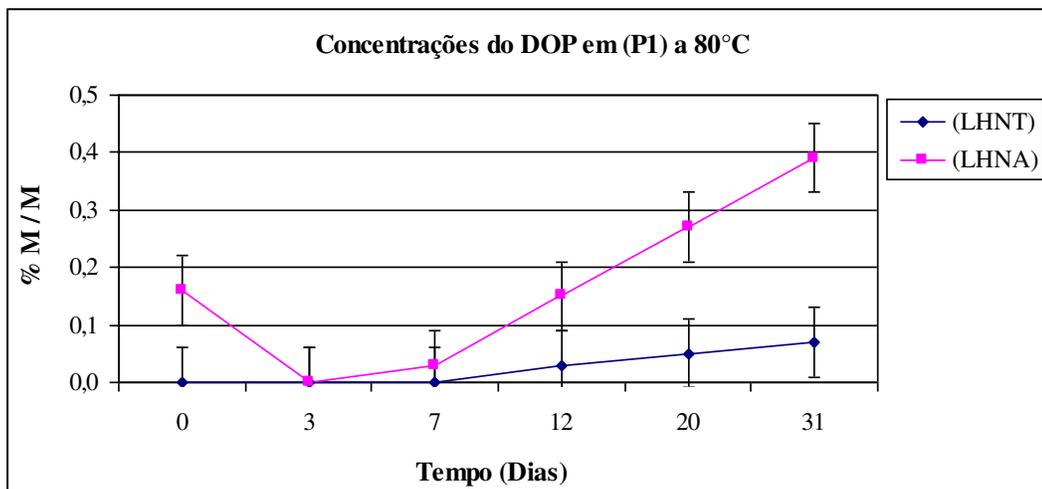


Figura 4.10. Concentrações em porcentagem em massa do DOP em função do tempo na região (P1) obtidas a partir de amostras preparadas com o liner LHNA e LHNT.

O gráfico da figura 4.10 exibe as curvas de concentrações em porcentagem em massa do DOP obtidas na região (P1) do propelente a partir de amostras preparadas com o liner LHNA e LHNT. É possível verificar no gráfico que o ponto que corresponde ao primeiro período do

envelhecimento da curva LNHA apresenta um desvio experimental. Uma vez que a concentração do DOP nessa região deve somente aumentar devido à difusão das moléculas de uma região de alta concentração para outra região de baixa concentração. Novamente, o efeito barreira do liner LHNT pode ser verificado por meio da comparação entre as curvas LHNA e LHNT.

O gráfico da figura 4.11 apresenta as concentrações do DBF na região da proteção térmica. Este plastificante está presente somente nas amostras preparadas com o liner LHNA. No gráfico pode ser verificado que a concentração do DBF na camada de proteção térmica (borracha + liner) diminui ao longo do tempo de envelhecimento. Entretanto, as análises de CG/MS detectaram apenas traços deste plastificante na camada (P1) de propelente. Considerando que a concentração na formulação original do liner é de 1,3 % m/m deve-se executar novas investigações para verificar se houve evaporação deste material durante sua fase de cura.

Além do maior grau de ligações cruzadas outra vantagem do LHNT sobre o LNHA é a ausência do DBF em sua composição.

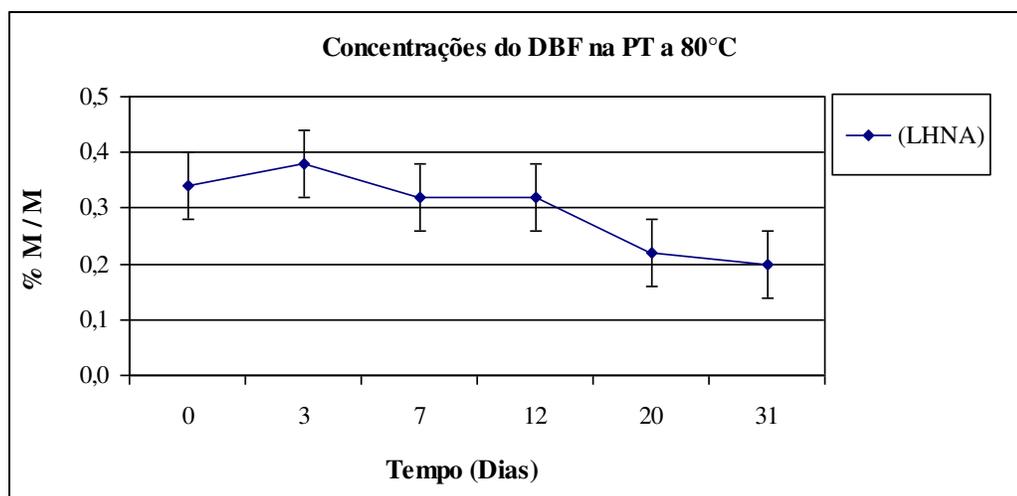


Figura 4.11. Concentrações em porcentagem em massa do DBF em função do tempo na região da proteção térmica obtidas a partir de amostras preparadas com o liner LHNA.

4.5.1. Resultados encontrados na literatura

MENKE et al (1999) realizaram um trabalho sobre a difusão do plastificante dioctiladipato (DOA) em propelente compósito a base de PBLH. Os corpos de prova foram preparados com concentração inicial do DOA de 3,7 % m/m na formulação do propelente.

As amostras utilizadas foram envelhecidas a 80°C por um período de 31 dias após a cura. Os resultados obtidos da concentração de DOA nas camadas de propelente entre 0 e 5 mm, e entre 5 e 20 mm medidas a partir da interface com o liner e denominadas, respectivamente de (A) e (B). A concentração do plastificante também foi determinada na camada proteção térmica (borracha + liner) com comprimento de 5 mm e denominada de (PB). Os valores foram determinados por meio da técnica de cromatografia gasosa associada com espectroscopia de massa (CG/MS) e são exibidos na tabela 4.5 abaixo:

Tabela 4.5. Concentrações em porcentagem em massa do DOA em diferentes regiões das amostras MENKE et al (1999).

Dias	Proteção térmica (PB)	Propelente (A)	Propelente (B)
0	2,18	2,73	4,04
3	2,28	2,09	3,93
7	4,13	1,93	3,92
12	4,31	1,93	3,15
20	4,99	2,04	3,29
31	6,13	1,70	2,92

Os dados da tabela 4.5 foram utilizados para construir o gráfico da figura 4.12 abaixo.

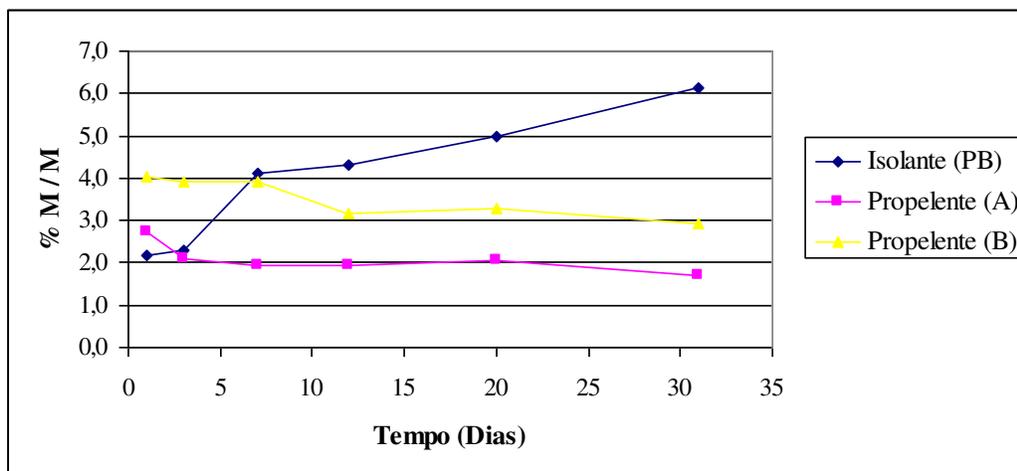


Figura 4.12 Concentrações em porcentagem em massa do DOA ao longo do tempo em amostras envelhecidas a 80°C (MENKE et al 1999).

Neste trabalho também é possível verificar por meio dos valores de concentração do propelente (figura 4.12) determinados logo após o término da cura (primeiro período) que a difusão do plastificante tem início ainda durante o processo de cura do propelente compósito, uma vez que, a concentração inicial do DOA na camada de isolante (PB) era zero na formulação inicial. Evidentemente, o plastificante se difundiu do propelente para a camada de isolante térmico como mostram os valores de concentração da camada adjacente à interface (A) apresentou concentração inferior, logo no primeiro analisado, à concentração da formulação inicial. Observando o comportamento das curvas do gráfico da figura 4.12 é possível verificar que os resultados obtidos nesta tese são coerentes com os resultados apresentados por MENKE et al (1999).

4.5.2. Cálculo dos coeficientes de difusão das amostras envelhecidas a 80°C

A partir do modelo matemático desenvolvido e dos dados experimentais de concentração dos plastificantes foram calculados os coeficientes de difusão para o DOZ, DOP e DBF nas

camadas (PT) e (P1) que correspondem respectivamente à região da borracha e liner, e as camadas de propelente entre 0-5 mm medida à partir da interface. Na tabela 4.6 estão listados os valores obtidos a partir de amostras preparadas com o liner LHNA e na tabela 4.7 os valores dos coeficientes obtidos com as amostras preparadas com o liner LHNT.

Nestas tabelas 4.6 e 4.7 acima, pode ser verificado que não foram calculados os coeficientes de difusão dos plastificantes DOP e DBF nas regiões (P1). Neste caso, o cálculo não executado devido à detecção de apenas traços destas substâncias nestas camadas analisadas.

Tabela 4.6. Coeficientes de difusão obtidos nas amostras preparadas com liner LHNA.

Região da amostra	Coeficiente de Difusão ($D \times 10^7$ (cm ² /s))		
	DOZ	DOP	DBF
(PT) 5 mm	2,01	1,54	0,456
(P1) 0-5 mm	1,09	-	-

Tabela 4.7. Coeficientes de difusão obtidos nas amostras preparadas com liner LHNT.

Região da amostra	Coeficiente de Difusão ($D \times 10^7$ (cm ² /s))	
	DOZ	DOP
(PT) 5 mm	0,703	0,603
(P1) 0-5 mm	2,29	-

Para o DOZ na camada (PT) se pode verificar, por meio da comparação entre os valores exibidos nas tabelas 4.6 e 4.7, que o coeficiente de difusão das amostras produzidas com o liner LHNT é menor em relação ao coeficiente de difusão obtido a partir de amostras preparadas com o liner LHNA. O DOZ se difunde da camada de propelente para a camada de proteção devido às diferenças de concentrações. Assim, o maior grau de ligações cruzadas do liner LHNT reduziu os

espaços entre as moléculas e atuou como uma barreira às moléculas do plastificante, em razão disso pode ser o coeficiente de difusão é menor.

A região da interface é uma região crítica devido ao contato de materiais com propriedades químicas e físicas distintas que podem favorecer a ocorrência de outros fenômenos além da difusão. A aplicação do liner LHNT, por exemplo, que contém um promotor de adesão MAPO utilizado para aumentar a reticulação, pode acelerar a cura e reduzir a difusão nesta camada se este promotor se difundir para região do propelente. Os dados de concentrações dos plastificantes obtidos por cromatografia indicaram que a difusão teve início durante o processo de cura, este processo pode “arrastar” outras espécies químicas não ligadas quimicamente e alterar as propriedades nessa região. Como foi verificado por meios dos testes de dureza que mostraram que esta grandeza é diferente, ou seja, menor nas regiões próximas da interface em relação às regiões mais afastadas.

De acordo com CELINA et al (2000) outro fenômeno que ocorre durante o envelhecimento do propelente é a oxidação da matriz polimérica devido a ação do oxigênio atmosférico. A umidade também pode provocar alterações na estrutura do propelente entre as interações das partículas sólidas com a matriz (HOCAUĞLU et al (2001)). Como pode ser verificado o fenômeno de difusão ocorre simultaneamente com outros fenômenos formando um sistema complexo.

O DOP se difunde da camada de proteção térmica para a região do propelente devido às diferenças de concentrações entre estas regiões. A aplicação do liner LHNT, com maior densidade de ligações cruzadas, atuou como barreira contra a difusão destas moléculas, em razão disso, o coeficiente nas amostras preparadas com este liner é menor em relação ao coeficiente de difusão das amostras preparadas com o liner LHNA.

Os resultados de concentração dos plastificantes obtidos no estudo realizado por MENKE et al (1999) foram utilizados no programa computacional para o cálculo do coeficiente de difusão. Embora, não haja parâmetro de comparação, pois este autor não calculou o coeficiente de difusão do plastificante os resultados exibidos na tabela 4.8 servem para contribuir com validação do modelo aplicado.

Tabela 4.8. Coeficientes de difusão do plastificante DOA em diferentes camadas.

Região da amostra	Coeficiente de Difusão ($D \times 10^7$ (cm ² /s))
	DOA
(PB) 5 mm	1,03
(A) 0-5 mm	1,18
(B) 5-15mm	4,51

No trabalho de GOTTLIEB e BAR (2003) o coeficiente de difusão do plastificante DOA foi obtido na região da proteção térmica (borracha + liner) com espessura de 5 mm e na região do propelente com 18 mm de espessura em amostras envelhecidas a 20°C a 65°C.

O programa desenvolvido neste trabalho calculou o coeficiente de difusão com os dados do trabalho de GOTTLIEB e BAR (2003). Para o envelhecimento acelerado foi encontrado um coeficiente $D = 3,34E-7$ (cm²/s) enquanto que na mesma condição Gottlieb encontrou $D = 1,6E-8$ (cm²/s). É importante lembrar que, embora tenha sido aplicado o modelo de Fick as equações utilizadas no cálculo do coeficiente são diferentes e podem ser responsáveis pelas diferenças observadas nos resultados. GOTTLIEB e BAR (2003) utilizaram a equação de Fick modelada a partir de condições iniciais e de contorno baseadas em curtos períodos de tempo de envelhecimento e pode ser vista no apêndice D.

Os gráficos das figuras 4.13 a 4.21 exibem as curvas de difusão dos plastificantes obtidos nas diferentes camadas com os dois tipos de liner. O comportamento das curvas obtidas representa um processo típico de difusão fickeano, e estão de acordo com as observações realizadas por CRANK (1968) A concordância entre os pontos das curvas experimentais e simuladas indica que o modelo aplicado é válido, ou seja, a difusão dos plastificantes estudados segue o modelo proposto pela 2ª lei de Fick.

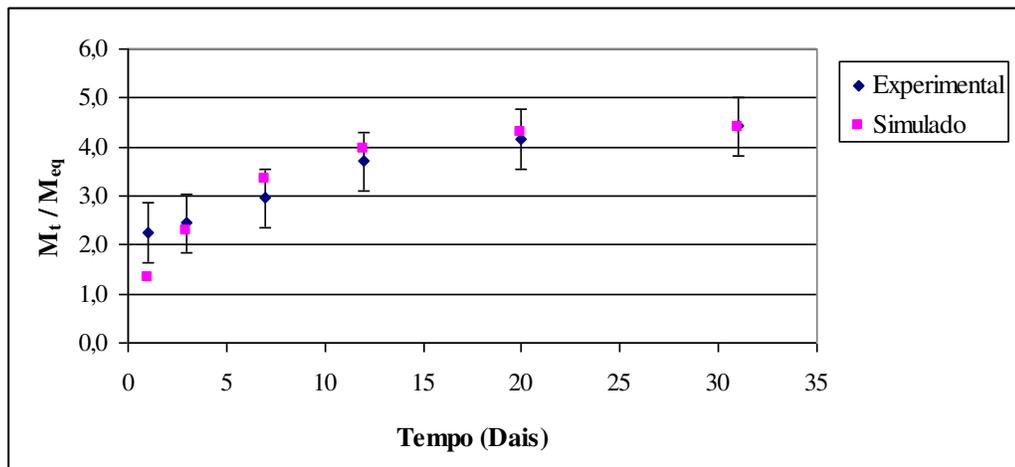


Figura 4.13. Concentrações mássicas experimentais x simuladas do DOZ em função do tempo calculadas na camada (PT) a 80°C (LHNA).

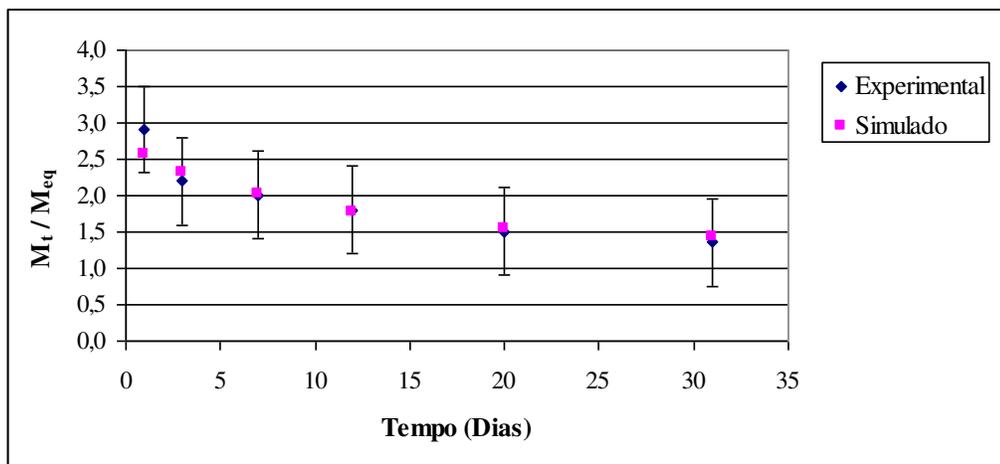


Figura 4.14. Concentrações em porcentagem em massa experimentais x simuladas do DOZ em função do tempo na camada (P1) a 80°C (LHNA).

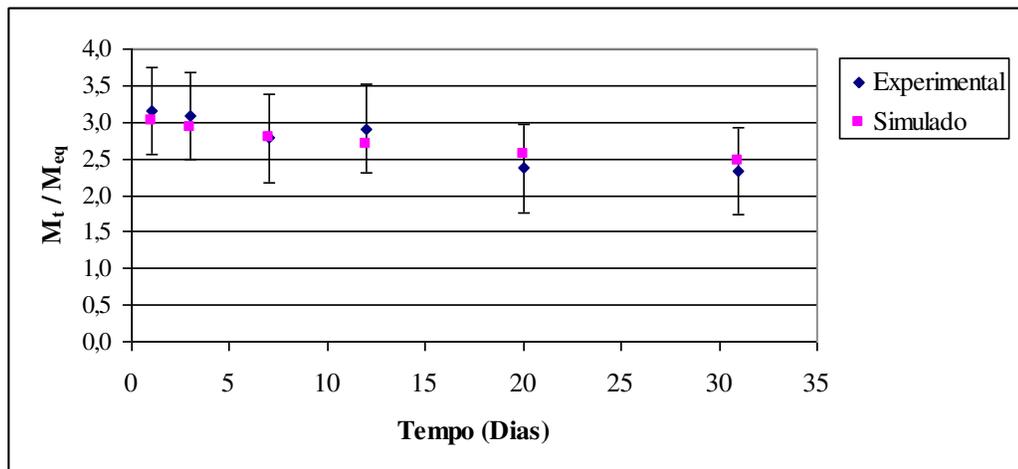


Figura 4.15. Concentrações mássicas experimentais \times simuladas do DOZ em função do tempo na camada (P2) a 80°C (LHNA).

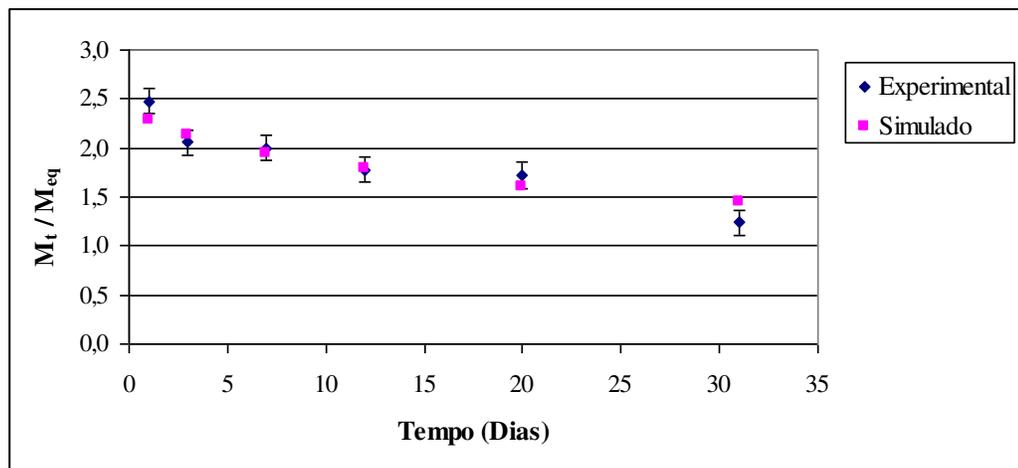


Figura 4.16. Concentrações em porcentagem em massa experimentais \times simuladas do DOP em função do tempo calculada na camada (PT) a 80°C (LHNA).

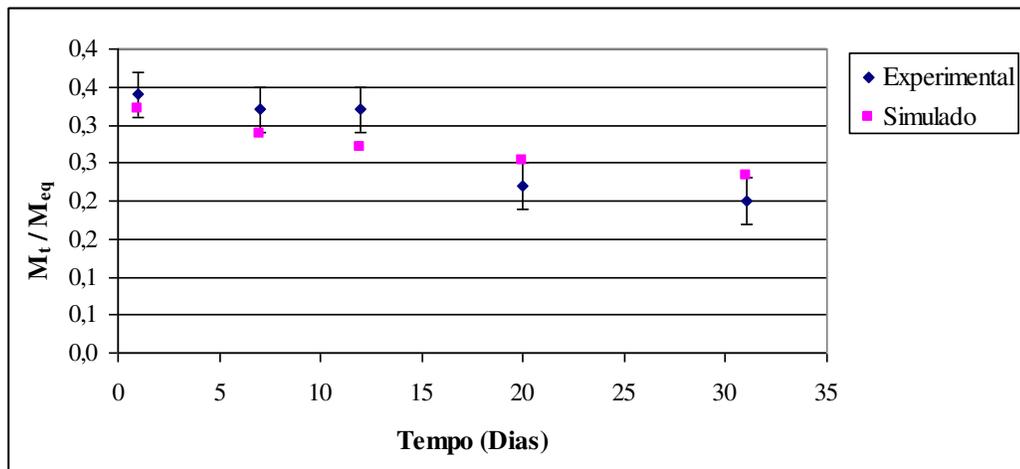


Figura 4.17. Concentrações em porcentagem em massa experimentais x simuladas do DBF em função do tempo calculada na região da proteção térmica a 80°C (LHNA).

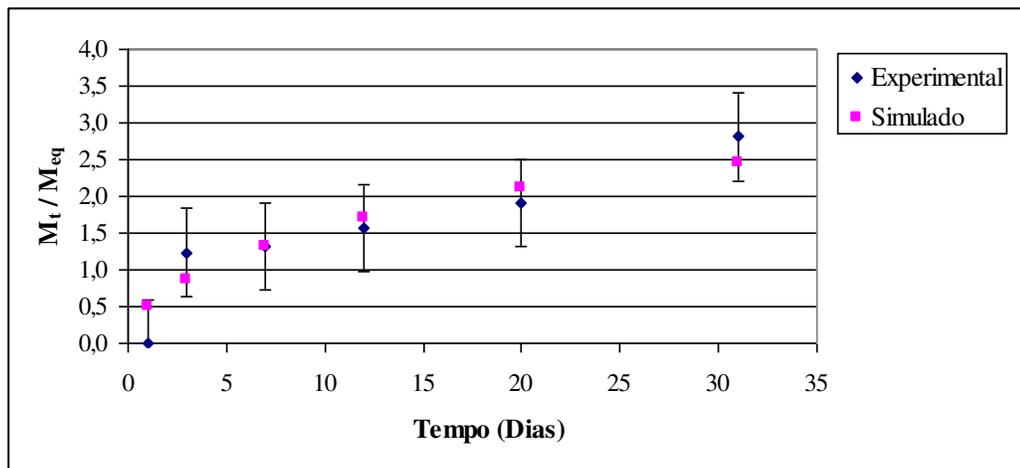


Figura 4.18. Concentrações em porcentagem em massa experimentais x simuladas do DOZ em função do tempo calculadas na (PT) a 80°C (LHNT).

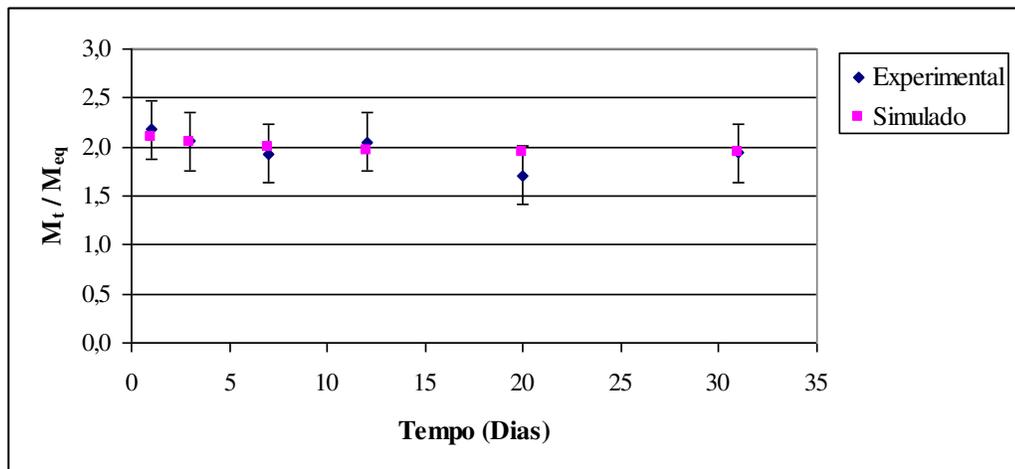


Figura 4.19. Concentrações mássicas experimentais \times simuladas do DOZ em função do tempo na camada (P1) a 80°C (LHNT).

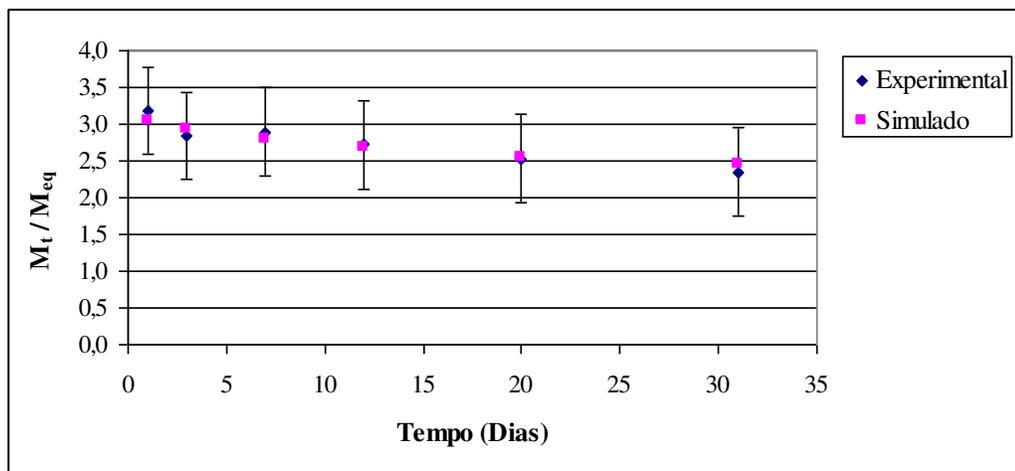


Figura 4.20. Concentrações em porcentagem em massa experimentais \times simuladas do DOZ em função do tempo na camada (P2) a 80°C (LHNT).

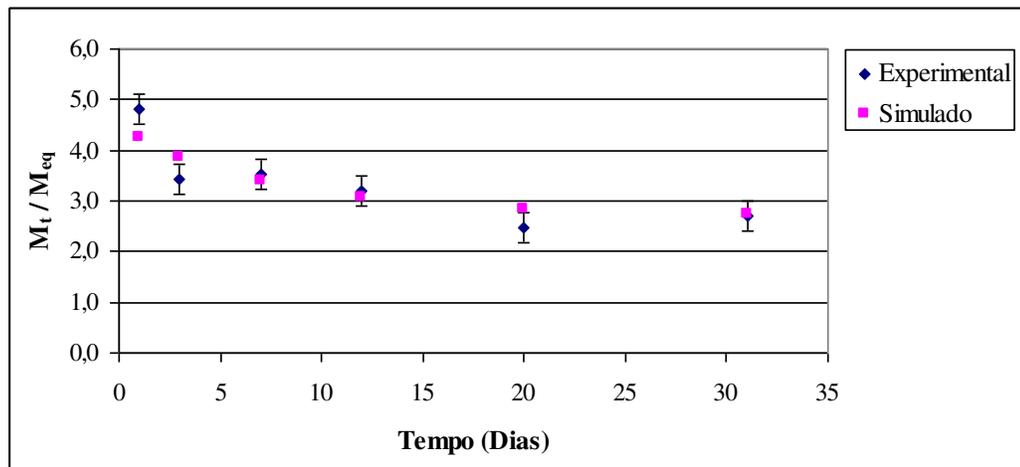


Figura 4.21. Concentrações em porcentagem em massa experimentais \times simuladas do DOP em função do tempo na camada (PT) a 80°C (LHNT).

5. CONCLUSÕES

O programa computacional desenvolvido em linguagem FORTRAN baseado no modelo matemático de Fick em conjunto com os métodos numéricos iterativos, realizou o cálculo dos valores dos coeficientes de difusão com sucesso. O modelo matemático também se mostrou válido devido à concordância entre os valores experimentais e os simulados produzidos pelo software inclusive de dados experimentais da literatura.

Os valores dos coeficientes de difusão dos plastificantes DOZ, DOP e DBF encontrados neste estudo ajudaram a compreender melhor a ocorrência do fenômeno de difusão no propelente compósito sólido utilizado em motores foguetes. Foi observado por meio dos resultados que a difusão dos plastificantes ocorre nos dois sentidos da interface propelente / “liner” / borracha. Antes da realização deste trabalho presumia-se que ocorria difusão apenas no sentido da borracha para o propelente conforme MORAIS (2006).

No envelhecimento a 50°C não foi possível calcular o coeficiente de difusão dos plastificantes devido a pequena variação dos valores das concentrações dos plastificantes ao longo do envelhecimento. Nesta etapa do trabalho, descobriu-se que o processo de difusão ocorreu de forma mais intensa nos primeiros trinta dias após o término da cura. Evidentemente, esses resultados motivaram a realização do envelhecimento a 80°C e determinação das concentrações dos plastificantes já no primeiro dia após a cura, onde se observou que o processo de difusão teve início ainda durante o período de cura do propelente.

O estado transiente observado no envelhecimento a 80°C permitiu que fosse realizado o cálculo dos coeficientes de difusão do plastificante dioctilazelato (DOZ), nas camadas de propelente e borracha. Por outro lado, o dioctiladipato (DOP) e o dibutilftalato (DBF) praticamente não se difundiram para a camada de propelente. Entretanto, foi verificada a difusão destes plastificantes em suas camadas originais permitindo o cálculo dos seus coeficientes de difusão.

A determinação do coeficiente de difusão dos plastificantes em propelentes à base de PBLH tem grande relevância para o campo dos propelentes sólidos, uma vez que fornece informações mais detalhadas sobre o fenômeno de difusão, como: o período do envelhecimento no qual a difusão ocorre com maior intensidade e qual período é atingido o estado estacionário. Com base nestas informações conclui-se que o motor foguete não necessita de um longo período de “maturação” e que pode ser utilizado após o término da cura. Por meio do conhecimento do coeficiente de difusão também é possível desenvolver tecnologias para resolver ou controlar a difusão dos plastificantes.

De acordo com os resultados dos coeficientes de difusão obtidos neste estudo a função de barreira contra difusão do liner LHNT foi positiva, pois reduziu significativamente a transferência de plastificantes entre as camadas do propelente / “liner” / borracha.

A difusão dos plastificantes provocou alterações significativas na dureza do propelente submetido às diferentes condições de envelhecimento. Para aplicação em um motor foguete as modificações verificadas nos valores desta propriedade são críticas e afetam as condições ideais de operação.

6. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- Determinação do coeficiente de difusão (D) dos plastificantes DOZ, DOP e DBF, isoladamente, em suas respectivas camadas.
- Determinação das concentrações dos plastificantes nas camadas de propelente, liner e borracha ainda em processo de cura do propelente.
- Estudo para verificar evaporação dos plastificantes.
- Determinação do coeficiente de difusão (D) em amostras submetidas a controle de umidade.
- Estudar a difusão em amostras submetidas a várias temperaturas de envelhecimento.
- Estudo para determinar a difusão de outras espécies químicas da composição do propelente, liner e borracha.

7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS, 1995, ASTM D 2240 - 05: "Standard Test Method for Rubber Property: Durometer Hardness, 1-13 p

AJITHKUMAR, S. , PATEL, N. K. , KANSARA, A. A. Sorption behavior of interpenetrating polymer networks based on polyurethane and unsaturated polyester. *Polymer Gels and Networks*, v.6, p.137-147, 1998.

AKHAVAN, J. *The chemistry of explosives*, 2.ed. RSC Paperbacks, 2004, 153- 156 p.

BANDGAR, B. M. , KRISHNAMURTHY, V. N. , MUKUNDAN, T. , SHARMA, K. C. Mathematical modeling of rheological properties of hydroxyl-terminated polybutadiene binder and dioctyl adipate plasticizer. *Journal of Applied Polymer Science*, v.85, p. 1002-1007, 2001.

BELHANECHÉ-BENSEMRA, N. , SEDDAM C. , OUAHMED S. Study of the migration of additives from plasticized PVC. *Macromolecules Symposium*, v.180, p.191-201, 2002.

BYRD, J. D. , GUY, C. A. Destructive effects of diffusing species in propellant bond systems, In AIAA/SAE/ASME/ASEE 21st Joint Propulsion Conference, 1985, Monterey California, July 8-10. p.1438.

CARDOSO, ANTONIO ROQUE. *Estudo da migração de plastificantes em matrizes poliméricas usadas em motores-foguete a propelente sólido compósito*, São José dos Campos: Instituto de química, Instituto Tecnológico de Aeronáutica, 2007, p.83-89. Tese (Mestrado)

CANEVROLO Jr, S. V. *Ciência dos polímeros: um texto básico para tecnólogos e engenheiros*. São Paulo. Artliber, 2002, 115 p.

CELINA, M. , GRAHAM, A. C. , GILLEN K, T. , ASSINK R, A. , MINIER, L. M. Thermal degradation studies of a polyurethane propellant binder. *Rubber chemistry and technology*, v.73, n.4, p. 779-797, 2000.

CHIVERS, I. D., SLEIGHTHOLME, J. *Introduction to programming with Fortran*. London: Springer, 2006, 77-103 p.

COHEN, S. M. . Advanced binders for solid propellants – a review, IN 149TH MEETING OF THE AMERICAN CHEMICAL SOCIETY, 1965, Georgia. *Proceedings ... AIAA*, 1965, 93-95 p. Disponível em: < <http://www.dtic.mil/dtic/search/tr/>> Acesso em : 23 març. 2007.

CORLEY, R. C. , WATERMAN, C. S. *Solid Propellant Aging Studies*. Air Force Rocket Propulsion Laboratory, AD Rept. 030335, 1976.

CRANK, J. *Diffusion in Polymers*, Claredon, Oxford, 1968, 85 p.

DAVENAS, A. Development of modern solid propellants, *Journal of propulsion and power*, v. 19, n. 6, p. 1108, 2003.

DAVENAS, A. *Solid rocket propulsion technology*, New York, Pergamom Press, 1993, 329 p.

DILSIZ, N. , ÜNVER, A. Characterization studies on aging properties of acetyl ferrocene containing HTPB-based elastomers. *Journal of Polymer Science*, v.101, p.2538-2545, 2006.

DUTRA, JORGE CARLOS NARCISO, *Modificação da superfície de borracha EPDM tratada por meio de processos a plasma frio*, Campinas: Faculdade de Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas, 2002, 33p. Tese (Doutorado).

FOLLY, P. , MÄDER, P. Propellant chemistry. *Chimia*, v.58, p.374-382, 2004.

GERCEL, B. O. , ÜNER, D. O. , PEKEL, F. , ÖZKAR, S. Improved adhesive properties and bonding performance of htpb-based polyurethane elastomer by using aziridine-type bond promoter. *Journal of Applied Polymer Science*, v.80, p.806-814, 2001.

GOTTLIEB, L. , BAR, S. Migration of plasticizer between bonded propellant interfaces. *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*, v.28, n.1, p.12-17, 2003

GRYTHER, K. F. , HANSEN, F. K. Diffusion rates and the role of diffusion in solid rocket motor adhesion, *Journal of Applied Polymer Science*. v.103, p.1529-1538, 2007.

HANDLEY, A. J. *Polymer characterization, Chapman & Hall, 1993, Cap VI: Chromatographic methods, p.162-164.*

HASKA, S. B. , BAYRAMLI, E. , PEKEL, F. , ÖZKAR, S. Mechanical properties of htpb-ipdi-based elastomers. *Journal of Applied Polymer Science*, v. 64, p.2747-2354, 1998.

HOCAUĞLU, Ö. , ÖSBELGE, T. , PEKEL, F. , ÖZKAR, S. Aging of HTPB/AP-based composite solid propellants, depending on the nco/oh and triol/diol ratios. *Journal of Applied Polymer Science*, v.79, p.959-964, 2001.

HOCAUĞLU, Ö. , ÖSBELGE, T. , PEKEL, F. , ÖZKAR, S. Fine-tuning the mechanical properties of hydroxyl-terminated polybutadiene/ammonium perchlorate-based composite solid propellants by varying the nco/oh and triol/diol ratios. *Journal of Applied Polymer Science*, v.84, p.2072-2079, 2002.

HOFMANN, W. *Rubber technology handbook*. New York: Hanser Publisher, 1989, 183 p.

<http://www.aeb.gov.br/download/PDF/pnae_web.pdf> Acesso em: 23 nov. 2009.

HUANG, S. , LAI, J. Structure-tensile properties of polyurethanes. *European Polymer Journal*, v.33, p.1563-1567, 1997.

IQBAL, M. M. , LIANG, W. Modeling the moisture effects of solid ingredients on composite propellant properties. *Aerospace Science Technology*, v.10, pp.695-699, 2006.

JUDGE, M. D. An investigation of composite accelerated ageing mechanism and kinetics. *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*, v.28, p.114-129, 2003.

JUDGE, M. D. The application of near-infrared spectroscopy for the quality control analysis of rocket propellant fuel pre-mixes. *Talanta*, v.62, p.675-679, 2004.

JUNIOR, ANTONIO PASCOAL DEL'ARCO, *Análise e desenvolvimento do processo de obtenção de fibras de carbono a partir da estabilização oxidativa das fibras de poliacrilonitrila*, Campinas: Faculdade de Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas, 1997. Tese (Doutorado).

KEARNS, M. Development an application of ultrafine aluminum powders. *Materials Science and Engineering A*, p.120-126, 2004.

KLAGER, K. Polyurethanes, the most versatile binder for solid composite propellant. IN JOINT PROPULSION CONFERENCE, 20TH, 1984, Cincinnati, *Proceedings...* AIAA, 1984, v.3, p. 9.

KRAUSKOPF, G. L. *Plastics Additives and Modifiers Handbook*. 2.ed. Enderbaum, 1992, Cap. XXIII: Monomers for polyvinyl chloride (phthalates, adipates and trimellitates), p.359.

KONDILI, E. , KONTOMINAS, M. , KOSMAS, M. The effect of stirring on the diffusion of small molecules from a polymer matrix into a solution. *Polymer*, v. 34, p.2592-2596, 1993.

KUENTZMANN P., Introduction to Solid Rocket Propulsion. IN INTERNAL AERODYNAMICS IN SOLID ROCKET PROPULSION, 2002, Rhode-Saint-Genèse, Belgium. *Proceedings...* Belgium, 2002. Disponível em: <
<http://www.rta.nato.int/Pubs/Rdp.asp?Rdp=Rto-En-023>> Acesso em: 23 març. 2007.

KUMAR, H. , SIDDARAMAIAH, A. Study of sorption/desorption and diffusion of substituted aromatic probe molecules into semi interpenetrating polymer network of polyurethane/polymethyl methacrylate. *Polymer*, v.46, p.7140-7155, 2005.

LAYTON, H. L. , *Chemical structural aging studies effects*. US. National Technical Information Service Service, AD/A-002 836, October, 1974 (Technical Report AFRPL-TR-74-77).

LIMA, J. E. S., Estudo e desenvolvimento de argamassa elastomérica com base poliuretânica. São José dos campos: Instituto de química, Instituto Tecnológico de Aeronáutica, 2001, 3-6p. Tese (Mestrado).

LOURENÇO, V. L. , KAWAMOTOM, A. M. , SCIAMARELI, J. , REAZENDE, L. C. , PIRES, D. C. , TAKAHASHI, M. F. K. , BERDUGO, A. V. , CRUZ, S. M. , DUTRA, R. C. L. Determinação da distribuição da funcionalidade de HTPB e verificação de sua influência no comportamento mecânico de poliuretano utilizado em motor-foguete. *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, v.16, p.66-70, 2006.

MARCILLA, A. , GARCÍA, A. , GARCÍA-QUESADA, J. C. Study of the migration of PVC plasticizers. *Journal of Analytical Applied Pyrolysis*, v.71, p 457-463, 2004.

MARSH JR, H. E., *Polymers in Space research*. Editors: Charles L. Segal, Mitchel Shen, Frank N. Kelley, New York, 1970, Cap III: Recent developments in solid-propellant binders, p. 363-367.

MENKE, K. , HÜLS, A., BUNTE, G. , GEIBLER, E. Characteristic properties of an end burning grain with smoke reduced ferrocene containing composite propellant. *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*, v.24, p. 126-133, 1999.

MONÇÃO, ANA PAULA DOS SANTOS. *Síntese de hidrogéis de pHEMA para liberação controlada de drogas em meios ácido e neutro e estudo da difusão*. Campinas: Faculdade de Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas, 1997. 18-20 p. Tese (Mestrado).

MORAIS, ANA MARLENE FREITAS, *Caracterização do comportamento mecânico do propelente sólido compósito como material estrutural*. Campinas: Faculdade de Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas, 2000, 5 p. Tese (Doutorado).

MORAIS, ANA MARLENE FREITAS. *Revestimento Interno de MPFS*. Instituto de Aeronáutica e Espaço – Divisão de Química (Relatório Técnico), DOC.AQI- 011- RP/06, 2006.

MYERS, G. E. . *Chemical Structural aging effects*. Air Force Rocket Propulsion Laboratory AD Rept. 000538/9GA F2, 1974.

NIELSEN, L. E., LANDEL, R. *Mechanical properties of polymers and composites*, Marcel Dekker Inc., New York, 1994, 363 p.

OLIVEIRA, FÁBIO ROGÉRIO. *Efeito do aumento da densidade de ligações cruzadas em formulações de liner*. Instituto de Aeronáutica e Espaço – Divisão de Química (Relatório Técnico), DOC.AQI- 011- RP/06, 2006.

OBERKAMPF, W. L., DELAND, S. M. , RUHTERFORD, B. M. , DIEGERT, K. V. , ALVIN, K. F. Error and Uncertainty in Modeling and Simulation. *Reliability Engineering and System Safety*, v.75, p.333-357, 2002.

ORTEL, G. *Polyurethane Handbook*, Hanser Publisher, New York, 1985, 8-14 p.

PANICKER, S. S. , NINAN, K. N. Influence of molecular weight on the thermal decomposition of hydroxyl terminated polybutadiene. *Thermochimica Acta*, v.290, p.191-197, 1997.

PAPASPYRIDES, C. D. , TINGAS, S. G. Effect of Thermal Annealing in Plasticizer Migration in Poly(Vinyl Chloride)/Diocetyl Phthalate System. *Journal Of Applied Polymer Science*, v.79, p.1780-1786, 2001.

PRÖBSTER, M. , SCHMUCKER, R. M. Ballistic anomalies in solid rocket motors due to migration effects. *Acta Astronautica*, v.13, p.599-605, 1986.

RABELLO, S. M. *Aditivação de Polímeros*. São Paulo: Artliber, 2000, 63 p.

REZENDE, LUÍS CLÁUDIO. *Envelhecimento de propelente compósito à base de polibutadieno hidroxilado*. Campinas: Instituto de Química, Universidade Estadual de Campinas, 2001. 1-5 p. Tese (Doutorado).

ROTHMUND C. Forty years of French-German cooperation in space propulsion. *Acta Astronautica*, v. 55, p. 707-715, 2004.

ROSA, ANDREA MILENE APOLINÁRIO, *Modelagem e simulação da etapa de estabilização termo-oxidativa de fibras de poliácrlonitrila (PAN) percussoras na fabricação de fibras de carbono*, Campinas: Faculdade de Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas, 1999. Tese (Mestrado).

RUGGIERO, M. A. G., LOPES, V. L. R. *Cálculo numérico: aspectos teóricos e computacionais*. São Paulo: McGraw-Hill, 1988, 57 p.

SALEEM, M. , ASFOUR, A. A. , DE KEE, D. Diffusion of Organic Penetrants through Low Density Polyethylene (LPDE) Films: Effect of Size and Shape of the Penetrant Molecules. *Journal of applied polymer science*, v.37, p.617-625, 1989.

SIEPMANN, J. , SIEPMANN, F. Mathematical Modeling of Drug Delivery. *International Journal of Pharmaceutics*, v.364, p.328-343, 2008.

SADEGHI G. M. M. , MORSHEDIAN J. , BARIKANI M. The effect of solvent on the microstructure, nature of hydroxyl end groups and kinetics of polymerization reaction in synthesise of hydroxyl terminated polybutadiene. *Reactive & Functional Polymers*, v.66, p. 255–266, 2006

SASTRI, K. S. , RAMA RAO, M. , SINGH, M. Modeling the effect of functionality distribution on the crosslinking characteristics of hydroxyl-terminated polybutadiene liquid prepolymers. *Polymer*, v.35, p.4555-4561, 1994.

SCIAMARELI, J. , TAKAHASHI, K. F. M. , TEIXEIRA, M. J. Propelente compósito polibutadiênico: I - Influência do agente de ligação. *Química Nova*, v.25, n.1, p.107-110, 2002.

SEARS, J. K., TOUCHETTE, N. W., DARBY, J. R. *Applied Polymer Science*, 2.ed. Washington, 1985. Cap II: Plasticizer, p 127.

SEKKAR, V. , BHAGAWAN, S. S. , PRABHAKARAN, N. , RAMA RAO, M. , NINAN, K. N. Polyurethanes based on hydroxyl terminated polybutadiene: modeling of network parameters and correlation with mechanical properties. *Polymer*, v.41, p.6773-6786, 2000.

SUTTON, G. P., BLIBARZ, O. *Rocket Propulsion Elements: an introduction to the engineering of rockets*, New York: John Wiley and Sons, 7^a.ed. 2001, 475-487 p.

SUTTON, G. P. *Rocket Propulsion elements*, New York: John Wiley and Sons, 1986, 132-256 p.

TONGE, M. P. , STUBBS, J. M. , SUNDBERG, D. C. , GILBERT, R. G. Penetrant Diffusion in Poly(Methyl Methacrylate) Near Tg: Dependence on Temperature and Polymer Weight Fraction. *Polymer*, v. 41, p.3659-3670, 2000.

VARGHESE A. , SCARIAH K. J. , BERA S. C. , RAMA RAO M. , SASTRI K. S. Processability characteristics of hydroxy terminated polybutadienes. *European Polymer*, v.32, p.19-83, 1996.

VILLAR, W. D. , MENEZES, S. M. C. , AKCELRUD, L. Characterization of hydroxyl-terminated polybutadiene. *Polymer Bulletin*, v. 33, p.557-561, 1994.

APÊNDICE A

Programa para Cálculo do Coeficiente de Difusão

```
C Este programa aplica o método de Newton Raphson para resolução
C de sistemas de equações não lineares.
```

```
C
```

```
C NOME E FUNÇÃO DAS VARIÁVEIS
```

```
C
```

```
C EX - Erro permitido
```

```
C E - Erro calculado
```

```
C X - Vetor que contem os valores das variáveis das equações
```

```
C VA - Valor que multiplica o valor de uma variável
```

```
C
```

```
C
```

```
Implicit Real*8 (A-H,O-Z)
```

```
Common t(50),Xmt(50),Xmeq,xl,npo
```

```
DIMENSION X(10),F(10),E(10),AM(20,21)
```

```
C
```

```
IC=0
```

```
VA=1.001
```

```
NP=1
```

```
C
```

```
open(unit=7,file='arq.dat',status='old')
```

```
read(7,*)Xmeq,xl,npo
```

```
do 5 i=1,npo
```

```
5 Read(7,*) t(i),Xmt(i)
```

```
C
```

```
X(1)=1.0d-08
```

```
WRITE(*,20) X(1)
20  FORMAT(2X,' D',' = ',E12.5)
    EX=0.001
    WRITE(*,'(/,2X,A,2X,F5.2)') 'Erro porcentual permitido',EX
C
C  Determinação dos valores das funções
35  CALL SUBFUN (NP,X,F)
    DO 40 I=1,NP
        AM(I,NP+1)=-F(I)
40  CONTINUE
    DO 50 J=1,NP
        X(J)=X(J)*VA
C
C  Determinação dos novos valores das funções
    CALL SUBFUN (NP,X,F)
    X(J)=X(J)/VA
    DO 50 I=1,NP
C  write(*,*) x(j),f(i),am(i,np+1)
    AM(I,J)=(F(I)+AM(I,NP+1))/((VA-1.0)*X(J))
50  CONTINUE
C
C  Resolução do sistema de equações lineares
    CALL GAUSS (NP,1,AM)
    IC=IC+1
    WRITE(*,*)
    DO 70 I=1,NP
        E(I)=AM(I,NP+1)*100.0/X(I)
        X(I)=X(I)+AM(I,NP+1)
        WRITE(*,60) I,X(I),E(I),F(I)
60  FORMAT(2X,I2,' X = ',E12.5,3X,'E = ',E12.5,3X,'F = ',E12.5)
70  CONTINUE
```

```
      DO 80 I=1,NP
      IF(ABS(E(I)).GT.EX) GO TO 35
80   CONTINUE
      WRITE(*,90) IC
90   FORMAT(/,2X,' Convergiu em ',I3,' interacoes',/,/,2X,
      * ' Valores obtidos: ')
      DO 110 I=1,NP
      WRITE(*,100) I,X(I)
100  FORMAT(2X,I2,' X' = ',e12.5)
110  CONTINUE
      Call valor (X)
      END
C
C
      SUBROUTINE GAUSS(N,NS,A)
      DOUBLE PRECISION A(20,21),X
      N1=N+1
      NT=N+NS
      IF(N.EQ.1) GO TO 50
      DO 40 I=2,N
      IP=I-1
      I1=IP
      X=DABS(A(I1,I1))
      DO 10 J=I,N
      IF(DABS(A(J,I1)).LT.X) GO TO 10
      X = DABS(A(J,I1))
      IP=J
10   CONTINUE
      IF(IP.EQ.I1) GO TO 30
      DO 20 J=I1,NT
      X = A(I1,J)
```

```
      A(I1,J) = A(IP,J)
20  A(IP,J) = X
30  DO 40 J=I,N
      X = A(J,I1)/A(I1,I1)
      DO 40 K=I,NT
40   A(J,K) = A(J,K)-X*A(I1,K)
50   DO 70 IP=1,N
      I = N1-IP
      DO 70 K=N1,NT
      A(I,K) = A(I,K)/A(I,I)
      IF (I.EQ.1) GO TO 70
      I1 = I-1
      DO 60 J=1,I1
60   A(J,K) = A(J,K)-A(I,K)*A(J,I)
70   CONTINUE
      RETURN
      END
```

SUBROUTINE SUBFUN (NE,XN,FC)

C

Implicit Real*8 (A-H,O-Z)

Dimension xn(10),fc(10)

Common t(50),Xmt(50),Xmeq,xl,npo

C

aux=3.141522*3.141522

aux1=4.0*xl*xl

somat=0.0

do 100 i=1,npo

n=0

soma=0.0

10 aux2=(2.0*n+1.0)*(2.0*n+1.0)*aux

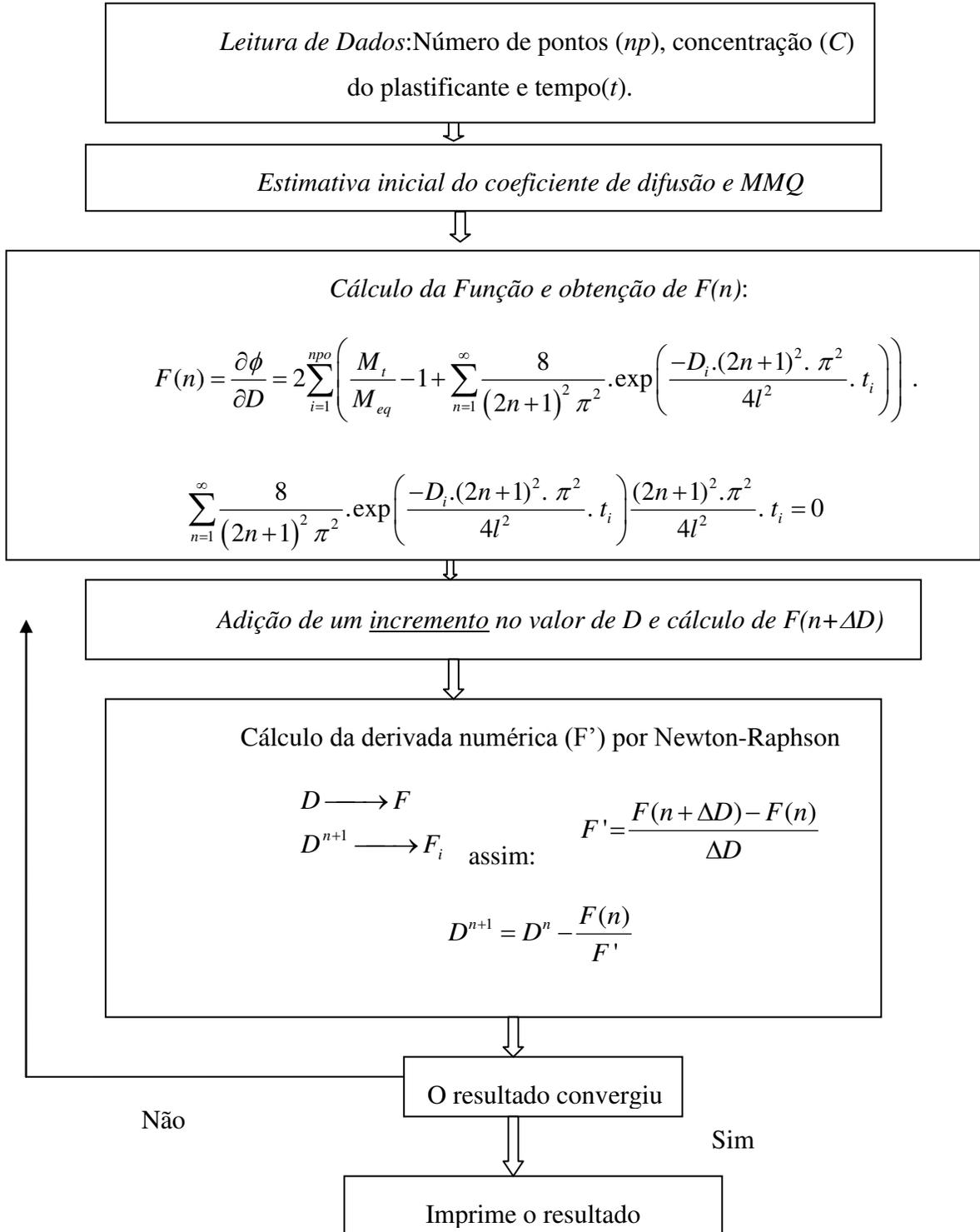
```
    aux3=8.0/aux2*exp(-xn(1)*t(i)*aux2/aux1)*t(i)*aux2/aux1
    soma=soma+aux3
    n=n+1
    if(abs(aux3/soma)*100.gt.0.001) go to 10
C
    n=0
    soma1=0.0
20  aux2=(2.0*n+1.0)*(2.0*n+1.0)*aux
    aux3=8.0/aux2*exp(-xn(1)*t(i)*aux2/aux1)
    soma1=soma1+aux3
    n=n+1
    if(abs(aux3/soma1)*100.gt.0.001) go to 20
C
    aux4=(Xmt(i)/Xmeq - 1.0 + soma1)
C
100 somat=somat+aux4*soma
C
    fc(NE)=somat
    return
    end

SUBROUTINE VALOR (XN)
C
    Implicit Real*8 (A-H,O-Z)
    Dimension xn(10)
    Common t(50),Xmt(50),Xmeq,xl,npo
C
    open(unit=8,file='sai.dat',status='unknown')
    aux=3.141516*3.141516
    aux1=4.0*xl*xl
    do 100 i=1,npo
```

```
C
  n=0
  soma1=0.0
20  aux2=(2.0*n+1.0)*(2.0*n+1.0)*aux
    aux3=8.0/aux2*exp(-xn(1)*t(i))*aux2/aux1
    soma1=soma1+aux3
    n=n+1
    if(abs(aux3/soma1)*100.gt.0.1) go to 20
C
  aux4=1.0 - soma1
  write(8,*)t(i),Xmt(i),Xmeq*aux4
100 continue
C
  return
end
```

APÊNDICE B

Algoritmo do cálculo do coeficiente de difusão



APÊNDICE C

MEV das amostras envelhecidas a temperatura ambiente

A técnica de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) foi utilizada para verificar as alterações nas superfícies das amostras de propelente compósito mantido a temperatura ambiente e a 80°C durante um determinado período de envelhecimento. As amostras utilizadas neste teste foram preparadas com o liner LHNT

As micrografias das figuras 1 a 4 foram obtidas nas regiões da interface entre o propelente e liner / borracha, nos dias 20, 27, 40 e 54, respectivamente, após a cura. Na interface entre as regiões é possível verificar alguns “buracos” que foram originados devido ao processo de corte dos corpos de prova.

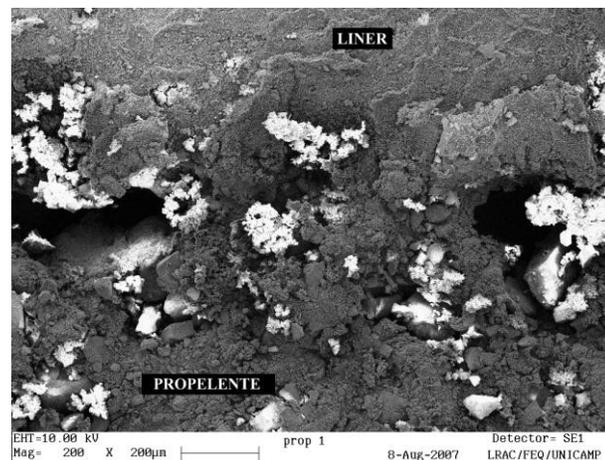


Figura 1. Imagem da interface entre propelente compósito e liner (acima) obtida por meio da técnica de MEV no vigésimo dia após a cura.

Nas micrografias das figuras 1 a 4 podem ser observadas pequenas regiões de coloração branca. Estes pontos podem ser formados de óxido de alumínio (Al_2O_3) devido à oxidação do alumínio presente na composição do propelente. Neste caso, uma outra técnica deve ser utilizada junto ao MEV para determinar a composição destas regiões.

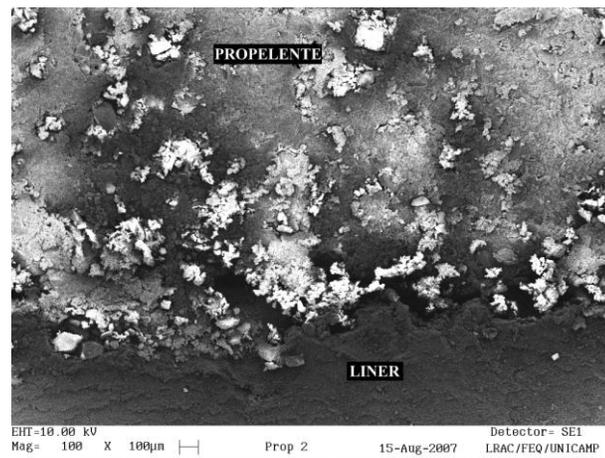


Figura 2. Imagem da interface entre propelente compósito e liner obtida por meio da técnica de MEV no vigésimo sétimo dia após a cura do propelente.

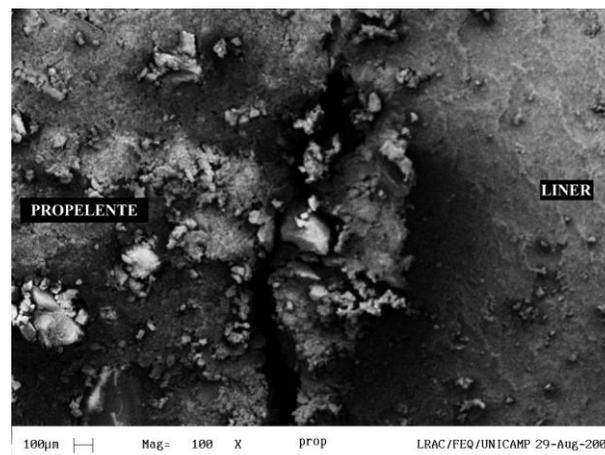


Figura 3. Imagem da interface entre propelente compósito e liner obtida por meio da técnica de MEV no quadragésimo dia após a cura do propelente.

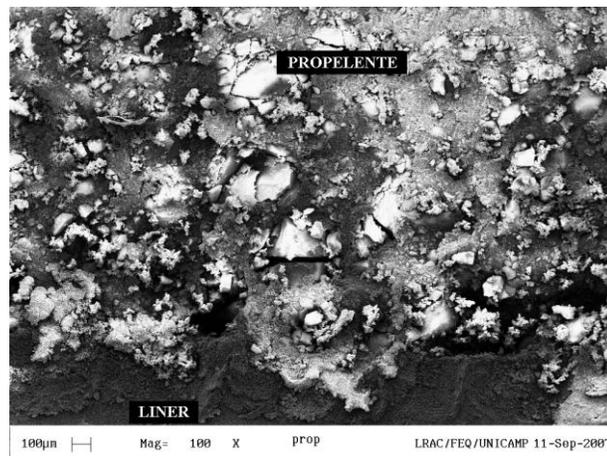


Figura 4. Imagem da interface entre propelente composto e liner obtida por meio da técnica de MEV no quinquagésimo quarto dia após a cura.

É possível observar por meio da comparação entre as micrografias das figuras 1 a 4 que a superfície do propelente composto sofreu modificações ao longo do período de envelhecimento. Estas modificações superficiais são resultantes das alterações das características mecânicas e químicas do propelente.

MEV das amostras envelhecidas a 80°C

As micrografias dos corpos de prova envelhecidos a 80°C estão ilustradas nas figuras 5 a 7. As análises foram realizadas nos dias 27, 40 e 54 após a cura do propelente e foram obtidas na região do propelente próximas a interface com o liner.

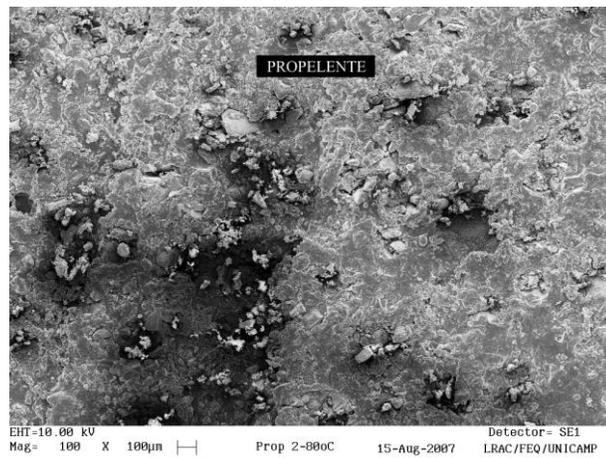


Figura 5. Micrografia do propelente composto obtida por meio da técnica de MEV no vigésimo sétimo dia após o término da cura.

A ação da temperatura de 80°C na estrutura do propelente tem efeitos na reticulação das suas cadeias poliméricas, na viscosidade do propelente e no processo de difusão (BANDGAR et al (2003) GOTLIEB e BAR (2003)). A presença destes fenômenos são alguns dos fatores responsáveis pelas alterações na morfologia das superfícies do propelente composto verificadas nos testes realizados.

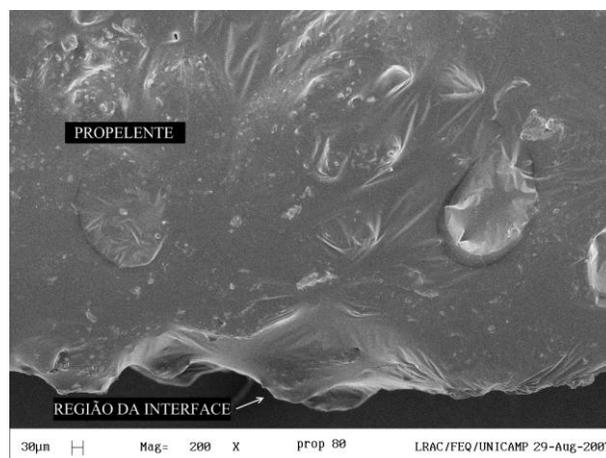


Figura 6. Micrografia do propelente composto obtida por meio da técnica de MEV no quadragésimo dia após o término da cura.

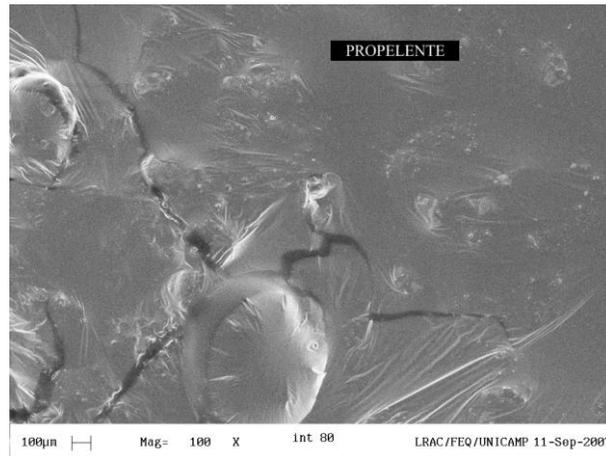


Figura 7. Micrografia do propelente composto obtida por meio da técnica de MEV quinquagésimo quarto dia após o término da cura.

A partir do sétimo dia de envelhecimento a 80°C as superfícies do propelente sofreram modificações expressivas em relação a sua morfologia inicial como pode ser verificado por meio da comparação entre a imagem da figura 5 e as imagens das figuras 6 e 7, estas últimas, apresentaram características de uma superfície muito mais homogênea em relação à imagem obtida no primeiro período.

APÊNDICE D

Equação de difusão de Fick utilizada por GOTTLIEB e BAR (2003) para o cálculo do coeficiente de difusão do plastificante dioctiladipato (DOA) em propelentes compósito à base de polibutadieno líquido hidroxilado (PBLH).

Partindo da equação da segunda lei de Fick para placa plana com espessura l :

$$\frac{C_{t_i}}{C_{eq}} = 1 - \sum_{n=1}^{\infty} \frac{8}{(2n+1)^2 \pi^2} \exp\left(\frac{-D_i(2n+1)^2 \pi^2 t_i}{l^2}\right) \quad 2^{\text{a}} \text{ Lei de Fick}$$

Após aplicação de condições de contorno para curtos períodos de envelhecimento é obtida a seguinte equação:

$$\frac{M_t}{M_{eq}} = 4l^{-1}(D_t / \pi)^{1/2}$$