

**UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS**

**INSTITUTO DE QUÍMICA**



**ENVELHECIMENTO DE PROPELENTE COMPÓSITO À BASE DE  
POLIBUTADIENO HIDROXILADO**

**Tese de Doutorado**

**Autor: LUÍS CLÁUDIO REZENDE**

**Orientador: Prof. Dr. MARCO-AURELIO DE PAOLI**

**Tese apresentada ao Instituto de Química da  
Universidade Estadual de Campinas como parte dos  
requisitos à obtenção do título de Doutor em  
Química, área de concentração Química Inorgânica**

**Campinas, 14 de Agosto de 2001**

## AGRADECIMENTOS

Ao Prof. Dr. Marco-Aurélio De Paoli pela orientação, amizade e paciência dedicados na orientação de um aluno dividido entre a tese e as atividades do emprego.

Ao Centro Técnico Aeroespacial/Instituto de Aeronáutica e Espaço/Divisão de Química pelo desenvolvimento profissional e pela oportunidade de realização desse trabalho.

À minha esposa Mirabel pelo incentivo nos momentos de desânimo.

Às minhas filhas Natália e Isabela por terem sido privadas de algumas horas de lazer durante o desenvolvimento desse trabalho.

À Dra Marta F. K. Takahashi e ao técnico Milton Faria Diniz pelas inúmeras análises de FTIR e interpretação dos respectivos resultados.

À Dra Vera Lúcia Lourenço e aos técnicos Margarete F.P. Azevedo e Luis Humberto David pelas análises térmicas DSC, TGA e DMA, e discussão dos resultados.

Aos técnicos Sandra Maria da Cruz e Edmilson Nogueira pela preparação de corpos-de-prova e execução dos inúmeros ensaios mecânicos de tração.

Aos técnicos Hélio José de Souza e Domingos Alves de Castro pelo auxílio na preparação das amostras dos materiais estudados nessa tese.

À secretária Solange pelo auxílio na preparação de diversos documentos relativos ao meu doutorado bem como na formatação e impressão dessa tese.

A todos aqueles que contribuíram direta ou indiretamente para a realização deste trabalho.

A Deus, por me dar saúde e disposição.

## **RESUMO**

**Título:** Envelhecimento de propelente sólido compósito à base de polibutadieno hidroxilado.

**Autor:** Luís Cláudio Rezende.

**Orientador:** Marco-Aurelio De Paoli.

**Palavras-chave:** propelente compósito, polibutadieno hidroxilado, envelhecimento.

No presente trabalho, foi estudado o efeito da atmosfera no envelhecimento do poliuretano à base de polibutadieno hidroxilado (PBLH) e diisocianato de isoforona (IPDI), contendo perclorato de amônio como carga. Primeiramente, foi verificado o efeito da umidade, na temperatura ambiente, em amostras do poliuretano carregado com perclorato de amônio. Em seguida, amostras do poliuretano, com e sem o antioxidante BHT (2,6-di-terc-butil-p-hidroxitolueno), foram submetidas a envelhecimento acelerado a 60 e 70 °C, respectivamente, nas atmosferas de ar seco, nitrogênio seco e ar a 70 % de umidade relativa. As técnicas de espectroscopia no infravermelho, análise térmica, ensaios mecânicos de tração e inchamento em solventes foram utilizadas para avaliar os efeitos do envelhecimento. Além disso, medidas do tempo de indução oxidativa (OIT) foram utilizadas para avaliar a eficiência dos antioxidantes, IRGANOX 1010, CALCO 2246 e BHT, em retardar a oxidação do poliuretano. Verificou-se que as propriedades mecânicas do poliuretano carregado com perclorato de amônio são bastante afetadas quando o material é estocado sob umidade relativa acima de 70 %. Entretanto, as propriedades são recuperadas quando o material umedecido é estocado sob umidade relativa abaixo de 20 %. Nos testes de envelhecimento acelerado observou-se que, independente da atmosfera, o poliuretano obtido do PBLH contendo o antioxidante BHT não sofre alterações significativas em suas propriedades, após estocagem de 120 dias a 60 °C. Por outro lado, o poliuretano obtido a partir do PBLH sem antioxidante teve suas propriedades bastante alteradas com apenas um dia de estocagem a 70 °C, sendo as mudanças mais acentuadas em ar seco que ar úmido. Medidas de OIT mostraram que o antioxidante CALCO 2246 é mais eficiente que IRGANOX 1010 e BHT em retardar o processo de oxidação dos poliuretanos. O perclorato de amônio, usado como carga, não participa da oxidação do poliuretano.

## **ABSTRACT**

**Title:** Aging of composite propellant based on hydroxy-terminated polybutadiene.

**Author:** Luís Cláudio Rezende.

**Supervisor:** Prof. Dr. Marco-Aurelio De Paoli.

**Key words:** composite propellant, hydroxylated polybutadiene, aging.

The effects of different environments in the aging behavior of a polyurethane based on hydroxy-terminated polybutadiene (HTPB) and isophoron diisocyanate (IPDI), filled with ammonium perchlorate, were evaluated. Initially, was evaluated the effect of moisture, at room temperature, on the properties of the polyurethane filled with ammonium perchlorate. Afterwards, polyurethane samples, pure and containing the anti-oxidant BHT (2,6-di-*tert*-butyl-*p*-hydroxytoluene), were subjected to accelerated aging at 70 and 60 °C, respectively, under dry air, dry nitrogen and air at 70 % of relative humidity. FTIR spectroscopy, thermal analysis, mechanical and swelling tests were used to analyze the aging effects. Moreover, oxidation induction time (OIT) measurements were used to study the effect of different antioxidants like IRGANOX 1010, CALCO 2246 and BHT, on retarding polyurethane oxidation. Polyurethane filled with ammonium perchlorate had its mechanical properties strongly affected when stored under relative humidity higher than 70 %, however, the mechanical properties are recovered after storage of the moist samples under relative humidity below 20 %. Concerning the accelerated tests, polyurethanes synthesized from BHT-containing HTPB do not present significant changes in their properties after storage for 120 days at 60 °C, regardless the environment. On the other hand, the polyurethanes synthesized from HTPB, without BHT, had their properties strongly altered after only one day of storage at 70 °C, with the changes under dry air being more noticeable than under humid air. OIT measurements showed that the antioxidant CALCO 2246 is more efficient than IRGANOX 1010 and BHT in the stabilization of the polyurethanes against oxidation. From our results we also concluded that the ammonium perchlorate filler does not take part in the polyurethane oxidation.

## CURRÍCULUM VITAE

### **1- Formação Acadêmica**

#### Graduação:

Bacharel em Química com Atribuições Tecnológicas.

Instituto de Química – UNESP – Araraquara, SP – 1980.

#### Pós-graduação:

- Mestrado em Ciência e Tecnologia de Polímeros, Instituto de Macromoléculas – UFRJ – Rio de Janeiro, RJ. Título da tese: “Estudo Cinético da Reação entre Polibutadienos Hidroxilados e Diisocianatos” – 1984.
- MSc Degree in Welding and Adhesive Bonding of Engineering Materials, Department of Materials Technology, Brunel University, Londres, Inglaterra. Dissertation: “Cyanate Ester Containing Epoxy Resin Adhesive System” – 1989.

### **2 - Publicações em Revistas Internacionais**

- “Kinetic study of reaction between hydroxylated polybutadienes and Isocyanates: I – Reaction with tolylene diisocyanate (TDI)”, *Journal of Polymer Science, Polymer Chemistry*, v. 24, 727-735, 1986.
- “Kinetic study of reaction between hydroxylate polybutadienes and Isocyanates: II – Reaction with 3-isocyanatomethyl-3,5,5-trimethylcyclohexylisocyanate (IPDI) and dimer diacid diisocyanate (DDI)”, *Journal of Polymer Science, Polymer Chemistry*, v. 24, 3021-3032, 1986.

### **3 - Publicações em Revistas Nacionais**

- “Efeito da concentração do catalisador acetilacetonato férrico na cura do poliuretano à base de polibutadieno hidroxilado e diisocianato de isoforona”, *Química Nova*, no prelo.

### **4 - Trabalhos Apresentados em Congressos e Simpósios Internacionais**

- “Kinetic study of the reaction between hydroxylated polybutadienes and dimer diacid diisocyanate (DDI)” – IV Japan-Brazil Symposium on Science and Technology, Vol. I, p. 253, Rio de Janeiro, 1984.

- “Novel Curing Agents for Epoxy Resin Adhesives” – Adhesion 90 Conference, Cambridge, Inglaterra, 1990.

#### **5 - Trabalhos Apresentados em Congressos e Simpósios Nacionais**

- “Estudo cinético da reação entre polibutadienos hidroxilados e isocianato alifático” – III Congresso Brasileiro de Petroquímica, Rio de Janeiro, 1984.
- “Estudo cinético da reação entre polibutadienos hidroxilados e diisocianato de tolieno” – 2º Encontro de Química, Regional Rio de Janeiro da SBQ, Rio de Janeiro, 1984.
- “Estudo cinético da reação entre polibutadienos hidroxilados e diisocianatos” – 37ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira para o Progresso da Ciência, Belo Horizonte, 1985.
- “Efeito da Umidade nas Propriedades Mecânicas de Propelente Compósito à base de Polibutadieno Hidroxilado” – I Encontro de Química Militar, Instituto de Pesquisas da Marinha, Rio de Janeiro, 2000.

#### **6 – Relatórios Técnicos**

- “Estudo de adesão entre aço/ambatex” – RT-004/91, Divisão de Química, Instituto de Aeronáutica e Espaço, Centro Técnico Aeroespacial, São José dos Campos, SP, 1991.
- “Estudo de adesão do sistema borracha/liner/propelente” – RT-002/91, Divisão de Química, Instituto de Aeronáutica e Espaço, Centro Técnico Aeroespacial, São José dos Campos, SP, 1991.
- “Tratamento superficial do revestimento interno de borracha do motor S-44” – Doc. 590.0000/D2008, Divisão de Química, Instituto de Aeronáutica e Espaço, Centro Técnico Aeroespacial, São José dos Campos, SP, 1991.
- “Substituição do perclorato de amônio importado pelo similar nacional em formulações de propelente compósito à base de PBLH” - Divisão de Química do Instituto de Aeronáutica e Espaço do Centro Técnico Aeroespacial, São José dos Campos, SP, 1992.

## ÍNDICE GERAL

ÍNDICE DE FIGURAS.....	xvii
ÍNDICE DE TABELAS.....	xxiii
SÍMBOLOS E ABREVIATURAS.....	xxv
<b>1 INTRODUÇÃO.....</b>	<b>1</b>
1.1 Motor-foguete.....	1
1.2 Propelente sólido.....	2
1.3 Envelhecimento de propelente sólido compósito.....	5
<b>2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....</b>	<b>8</b>
2.1 Polibutadieno líquido hidroxilado (PBLH).....	8
2.2 Cura de propelente à base de PBLH.....	10
2.3 Propriedades mecânicas de propelente à base de PBLH.....	12
2.4 Envelhecimento de Propelente Compósito.....	14
2.5 Efeito da umidade em propelente compósito.....	18
2.6 Degradação oxidativa de polibutadieno.....	19
2.7 Objetivos da Tese.....	22
<b>3 PARTE EXPERIMENTAL.....</b>	<b>23</b>
3.1 Materiais.....	23
3.2 Equipamentos.....	23
3.3 Métodos experimentais.....	24
3.3.1 Secagem do PBLH.....	24
3.3.2 Secagem do perclorato de amônio.....	24
3.3.3 Índice de hidroxilas do PBLH.....	24
3.3.4 Microestrutura do PBLH.....	25

3.3.5	Caracterização dos reagentes por FTIR.....	26
3.3.6	Caracterização da cura dos poliuretanos à base de PBLH.....	26
3.3.6.1	Escolha da técnica de análise.....	27
3.3.6.2	Preparação dos poliuretanos.....	29
3.3.7	Efeito da umidade em propelente compósito.....	31
3.3.7.1	Formulação real de propelente compósito.....	32
3.3.7.2	Poliuretano carregado com perclorato de amônio.....	32
3.3.8	Envelhecimento acelerado dos poliuretanos.....	33
3.3.8.1	Atmosferas empregadas nos testes de envelhecimento acelerado.....	33
3.3.8.2	Preparação dos poliuretanos.....	34
3.3.8.3	Formato das amostras.....	34
3.3.9	Caracterização do envelhecimento por FTIR: escolha da técnica de preparação da amostra.....	34
3.3.10	Determinação do tempo de indução oxidativa (OIT).....	36
3.3.10.1	Poliuretanos obtidos de PBLH contendo o antioxidante BHT.....	37
3.3.10.2	Poliuretanos obtidos de PBLH sem antioxidante.....	39
3.3.11	Extração com solvente.....	41
3.3.12	Inchamento em solvente.....	44
3.3.13	Ganho de massa durante o envelhecimento.....	44
3.3.14	Ensaio mecânicos de tração.....	45
3.3.15	Medidas de dureza.....	45
3.3.16	Análise dinâmico-mecânica (DMA).....	46
<b>4</b>	<b>RESULTADOS.....</b>	<b>47</b>
4.1	Caracterização da configuração do PBLH.....	47
4.2	Caracterização dos reagentes por FTIR.....	48
4.3	Determinação do final da cura dos poliuretanos.....	49

4.3.1	Poliuretano Puro (PU) .....	50
4.3.1.1	Cura in situ versus cura na estufa.....	50
4.3.1.2	Conversão <i>versus</i> teor de gel.....	54
4.3.1.3	Determinação do final da cura pela técnica de extração com solvente.....	55
4.3.1.4	Correlação entre isocianato residual e propriedades mecânicas do poliuretano puro	57
4.3.2	Poliuretano carregado com perclorato de amônio (PU-NH <sub>4</sub> ClO <sub>4</sub> ).....	60
4.3.2.1	Sedimentação das partículas de perclorato de amônio.....	60
4.3.2.2	Determinação do final da cura da formulação PU-NH <sub>4</sub> ClO <sub>4</sub> .....	63
4.3.2.3	Correlação entre isocianato residual e propriedades mecânicas da composição PU-NH <sub>4</sub> ClO <sub>4</sub> .....	64
4.4	Efeito da Umidade.....	65
4.4.1	Efeito da umidade numa formulação típica de propelente compósito.....	65
4.4.2	Efeito da umidade na formulação PU-NH <sub>4</sub> ClO <sub>4</sub> .....	72
4.5	Envelhecimento acelerado dos poliuretanos.....	75
4.5.1	Poliuretanos contendo o antioxidante BHT.....	75
4.5.2	Poliuretanos sem o antioxidante BHT.....	85
4.5.2.1	Poliuretano puro.....	85
4.5.2.2	Poliuretano carregado com perclorato de amônio.....	92
4.6	Determinação do tempo de indução oxidativa (OIT) dos poliuretanos.....	99
4.6.1	Poliuretanos obtidos a partir de PBLH contendo BHT.....	99
4.6.1.1	Efeito da atmosfera e do perclorato de amônio.....	99
4.6.1.2	Efeito do tipo de antioxidante.....	100
4.6.1.3	Determinação do tempo de indução oxidativa (OIT).....	106
4.6.2	Poliuretanos obtidos a partir de PBLH sem o antioxidante BHT.....	108
4.6.2.1	Curvas DSC / Efeito do Antioxidante.....	109
4.6.2.2	Determinação do tempo de indução oxidativa (OIT).....	112

<b>5</b>	<b>CONCLUSÃO.</b> .....	<b>118</b>
5.1	Com relação à cura do poliuretano.....	118
5.2	Com relação ao efeito da umidade relativa. ....	118
5.3	Com relação ao envelhecimento acelerado. ....	118
5.4	Com relação ao tempo de indução oxidativa (OIT). ....	119
5.5	Com relação ao uso do propelente na prática.....	119
<b>6</b>	<b>SUGESTÕES PARA FUTUROS TRABALHOS.</b> .....	<b>121</b>
6.1	Com relação à cura do poliuretano.....	121
6.2	Com relação ao efeito da umidade. ....	121
6.3	Com relação ao envelhecimento acelerado. ....	121
6.4	Com relação ao tempo de indução oxidativa (OIT). ....	122
<b>7</b>	<b>REFERÊNCIAS.</b> .....	<b>123</b>
<b>ANEXO 1.</b>	.....	<b>131</b>
<b>ANEXO 2.</b>	.....	<b>132</b>
<b>ANEXO 3.</b>	.....	<b>133</b>

## ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1 - Esquema de um motor-foguete a propelente sólido.....	2
Figura 2 - Fórmula molecular básica do Polibutadieno Líquido Hidroxilado. ....	9
Figura 3 – Formação do PBLH por polimerização via radicais livres.....	10
Figura 4 - Estrutura dos três tipos principais de hidroxilas do PBLH obtido por diferentes processos de polimerização.....	10
Figura 5 – Esquema da formação de poliuretano a partir de PBLH e diisocianato. ....	11
Figura 6 - Esquema geral do mecanismo de oxidação de polímeros, onde P representa a cadeia polimérica .....	20
Figura 7 - Esquema de ação de antioxidantes primários e secundários na estabilização de polímeros.....	22
Figura 8 - Espectros FTIR de: (A) PBLH, (B) IPDI, (C) Fe(AcAc) <sub>3</sub> , (D) NH <sub>4</sub> ClO <sub>4</sub> , (E) PU (PBLH + IPDI + Fe(AcAc) <sub>3</sub> ).....	49
Figura 9 - Espectros FTIR da mistura PBLH + IPDI + Fe(AcAc) <sub>3</sub> após vários tempos de reação <i>in situ</i> a 50 °C.....	51
Figura 10 - Espectros FTIR dos extratos da mistura PBLH + IPDI + Fe(AcAc) <sub>3</sub> após vários tempos de reação em estufa a 50 °C.....	52
Figura 11 - Comparação entre os espectros FTIR: (F) mistura de PBLH, IPDI e Fe(AcAc) <sub>3</sub> curada <i>in situ</i> e (G) extrato dessa mistura curada em estufa. ....	53
Figura 12 - Razão A <sub>2266</sub> /A <sub>3075</sub> e teor de gel em função do tempo de cura de poliuretano à base de PBLH de dois lotes diferentes. ....	55
Figura 13 - Espectros FTIR dos extratos do poliuretano após (A) 4, (B) 6, (C) 8, (D) 11 e (E) 14 dias de cura a 50 °C.....	59
Figura 14 - Curvas de tração x alongamento do poliuretano puro em função do tempo de cura a 50 °C.....	60

Figura 15 - Espectros FTIR dos extratos de (A) poliuretano puro e (B) poliuretano com perclorato de amônio.....	63
Figura 16 - Efeito do ambiente de estocagem nos valores de tensão máxima do propelente PC01, após (A) 10 e (B) 30 dias. FE= fatia externa; FI= fatia interna.....	66
Figura 17 - Efeito da atmosfera de estocagem nos valores de alongamento do propelente PC01, após (A) 10 e (B) 30 dias. FE= fatia externa; FI= fatia interna.....	67
Figura 18 - Variação da curva tração/alongamento do propelente composto PC 01 com o tempo de estocagem sob umidade relativa de 80 %.....	68
Figura 19 - Variação da curva tração/alongamento do propelente PC 01 umedecido e estocado sob umidade relativa abaixo de 20 %.....	68
Figura 20 - Variação da curva tração/alongamento do propelente PC 01 umedecido e estocado sob umidade relativa abaixo de 20 %.....	71
Figura 21 - Variação da curva tração/alongamento da composição PU-NH <sub>4</sub> ClO <sub>4</sub> em função do tempo de estocagem sob umidade relativa de 80 %.....	72
Figura 22 - Variação da curva tração/alongamento da composição PU-NH <sub>4</sub> ClO <sub>4</sub> umedecida, com o tempo de estocagem sob umidade relativa abaixo de 20 %.....	74
Figura 23 - Variação da curva tan delta do poliuretano carregado com perclorato de amônio em função das condições de estocagem.....	74
Figura 24 - Ilustração do amarelamento do poliuretano carregado com perclorato de amônio, após 30 dias de estocagem: (A) início, (B) nitrogênio seco, (C) ar seco e (D) ar úmido.....	76
Figura 25 - Espectros FTIR/PAS do poliuretano puro, contendo o antioxidante BHT: (A) após a cura e (B) após 120 dias sob ar seco a 60 °C.....	76
Figura 26 - Curvas de tração do poliuretano puro em função do tempo de estocagem sob ar seco a 60 °C.....	78
Figura 27 - Curvas de tração do poliuretano puro em função do tempo de estocagem sob nitrogênio seco a 60 °C.....	78

Figura 28 - Curvas de tração do poliuretano puro em função do tempo de estocagem sob ar a 70 % UR e 60 °C. ....	79
Figura 29 - Comparação das curvas de tração do poliuretano puro após 90 dias de estocagem em diversas atmosferas a 60 °C.....	79
Figura 30 - Variação das curvas de tração da composição PU-NH <sub>4</sub> ClO <sub>4</sub> em função do tempo de estocagem sob ar seco a 60 °C.....	82
Figura 31 - Variação das curvas de tração da composição PU-NH <sub>4</sub> ClO <sub>4</sub> em função do tempo de estocagem sob nitrogênio seco a 60 °C. ....	82
Figura 32 - Variação das curvas de tração da composição PU-NH <sub>4</sub> ClO <sub>4</sub> em função do tempo de estocagem sob ar a 70% UR e 60 °C. ....	83
Figura 33 - Comparação das curvas de tração da composição PU-NH <sub>4</sub> ClO <sub>4</sub> após 30 dias de estocagem em várias atmosferas a 60 °C. ....	83
Figura 34 - Variação da curva de tração do poliuretano sem antioxidante em função do tempo de estocagem sob ar seco a 70 °C.....	87
Figura 35 – Variação da curva de tração do poliuretano sem antioxidante em função do tempo de estocagem sob nitrogênio seco a 70 °C. ....	88
Figura 36 - Variação da curva de tração do poliuretano sem antioxidante em função do tempo de estocagem sob ar a 70 % UR e 70 °C. ....	88
Figura 37 - Efeito da atmosfera nas curvas de tração do poliuretano sem antioxidante após 1 dia a 70 °C. ....	89
Figura 38 - Espectros FTIR/PAS do poliuretano sem BHT: (A) início, (B) após 5 d em N <sub>2</sub> seco, (C) após 1 d em ar úmido, (D) após 3 d em ar úmido, (E) após 1 d em ar seco, (F) após 3 d em ar seco.....	90
Figura 39 - Variação da curva de tração da composição PU-NH <sub>4</sub> ClO <sub>4</sub> , sem antioxidante, com o tempo de estocagem sob nitrogênio seco a 70 °C. ....	94
Figura 40 - Variação da curva de tração da composição PU-NH <sub>4</sub> ClO <sub>4</sub> , sem antioxidante, com o tempo de estocagem sob ar seco a 70 °C.....	94

Figura 41 - Variação da curva de tração da composição PU-NH <sub>4</sub> ClO <sub>4</sub> , sem antioxidante, com o tempo de estocagem sob ar a 70 % UR e 70 °C. ....	95
Figura 42 - Espectros FTIR/PAS do poliuretano envelhecido na presença de perclorato de amônio a 70 °C: (A) início, (B) após 5 d em N <sub>2</sub> seco, (C) após 1 d em ar seco, (D) após 3 d em ar seco, (E) após 5 d em ar úmido. ....	96
Figura 43 - Espectros FTIR/PAS da parte interna de uma amostra do poliuretano envelhecida na presença de perclorato de amônio a 70 °C: (A) início, (B) após 5 d em ar seco, (C) após 5 d em ar úmido. ....	98
Figura 44 - Curvas DSC das formulações (A) PU e (B) PU-NH <sub>4</sub> ClO <sub>4</sub> , obtidas em ar ou nitrogênio a 20 °C/min. ....	101
Figura 45 - Curvas DSC das formulações PU e PU-NH <sub>4</sub> ClO <sub>4</sub> obtidas em ar a 20 °C/min. ....	102
Figura 46 - TGA expandido do poliuretano puro, em ar ou nitrogênio a 20 °C/min. ....	102
Figura 47 - Curvas DSC em ar a 20 °C/min do poliuretano puro contendo diferentes tipos de antioxidantes: (A) normal e (B) expandido. ....	103
Figura 48 - Curvas DSC em ar a 20 °C/min da formulação PU-NH <sub>4</sub> ClO <sub>4</sub> , contendo diferentes tipos de antioxidantes: (A) normal e (B) expandido. ....	104
Figura 49 - Efeito de diversos antioxidantes nas curvas de OIT a 150 °C do poliuretano puro obtido de PBLH contendo BHT. ....	107
Figura 50 - Efeito de diversos antioxidantes nas curvas de OIT a 150 °C do poliuretano carregado com perclorato de amônio, obtido de PBLH contendo BHT. ....	107
Figura 51 - Curvas DSC em ar a 20 °C/min do poliuretano puro contendo diferentes tipos de antioxidantes: (A) normal e (B) expandido. ....	110
Figura 52 - Curvas DSC em ar a 20 °C/min da formulação PU-NH <sub>4</sub> ClO <sub>4</sub> contendo diferentes tipos de antioxidantes: (A) normal e (B) expandido. ....	111
Figura 53 - Comparação das curvas de DSC isotérmicas a várias temperaturas para o poliuretano puro contendo o antioxidante BHT/IRGAFOS 168. ....	113
Figura 54 - Comparação das curvas de DSC isotérmicas a várias temperaturas para PU-NH <sub>4</sub> ClO <sub>4</sub> contendo o antioxidante CALCO/IRGAFOS 168. ....	114

Figura 55 - Curvas de DSC isotérmicas a 120 °C para poliuretano puro contendo diferentes antioxidantes.....	116
Figura 56 - Curvas de DSC isotérmicas a 120 °C para PU-NH <sub>4</sub> ClO <sub>4</sub> contendo diferentes antioxidantes.....	116

## ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 1 - Características básicas dos isocianatos mais utilizados na cura de propelentes compósitos à base de PBLH.....	12
Tabela 2 - Coeficientes de absorção molar ( $\epsilon$ ) utilizados na análise quantitativa dos isômeros configuracionais do PBLH por meio da técnica FTIR de filme líquido (HASLAM et al., 1981).....	25
Tabela 3 - Composição dos poliuretanos para estudo da cura.....	30
Tabela 4 - Antioxidantes utilizados para determinação do tempo de indução oxidativa (OIT) dos poliuretanos.....	39
Tabela 5 - Composição (m/m) dos poliuretanos, obtidos de PBLH contendo BHT, utilizados na determinação do OIT <sup>(a)</sup> .....	42
Tabela 6 - Composição (m/m) dos poliuretanos, obtidos de PBLH sem BHT, utilizados na determinação do OIT <sup>(a)</sup> .....	43
Tabela 7 - Distribuição de isômeros configuracionais do PBLH, obtida por FTIR de filme líquido.....	47
Tabela 8 - Tabela 8 - Teor de gel <i>versus</i> tempo de cura a 50 °C dos poliuretanos obtidos de PBLH proveniente de 2 lotes diferentes <sup>(*)</sup> .....	56
Tabela 9 - Evolução do teor de gel e FTIR com o tempo de reação entre PBLH 63/96 e IPDI, em diferentes condições.....	56
Tabela 10 - Efeito do tempo de cura a 50 °C nas propriedades do poliuretano puro.....	58
Tabela 11 - Efeito da sedimentação nas propriedades mecânicas da composição PU-NH <sub>4</sub> ClO <sub>4</sub> , curada num molde tipo C6 (160x160x145 mm).....	62
Tabela 12 - Comparação da Cura de PU e PU-NH <sub>4</sub> ClO <sub>4</sub> a 60 °C.....	64
Tabela 13 - Evolução das propriedades mecânicas da composição PU-NH <sub>4</sub> ClO <sub>4</sub> com o tempo de cura a 50 ou 60 °C.....	65
Tabela 14 - Efeito da umidade relativa nas propriedades mecânicas do propelente compósito PC 01.....	69

Tabela 15 - Variação das propriedades do poliuretano puro, contendo o antioxidante BHT, com o tempo de estocagem a 60 °C. ....	80
Tabela 16 - Variação das propriedades do poliuretano carregado com perclorato de amônio e contendo o antioxidante BHT, com o tempo de estocagem a 60 °C. ....	81
Tabela 17 - Variação das propriedades do poliuretano puro, sem antioxidante, com o tempo de estocagem a 70 °C sob várias atmosferas. ....	86
Tabela 18 - Variação nas propriedades do poliuretano contendo perclorato de amônio, sem antioxidante, com o tempo de estocagem sob várias atmosferas a 70 °C. ....	93
Tabela 19 - Efeito de antioxidantes nas temperaturas de início ( $T_o$ ), máximo ( $T_p$ ) e na entalpia da exoterma de oxidação dos poliuretanos obtidos de PBLH contendo BHT. ....	105
Tabela 20 - Efeito de diferentes antioxidantes no tempo de indução oxidativa a 150 °C de poliuretanos à base de PBLH contendo BHT. ....	108
Tabela 21 - Temperatura de início ( $T_o$ ) e entalpia da exoterma de oxidação dos poliuretanos obtidos de PBLH com diferentes antioxidantes <sup>(*)</sup> . ....	112
Tabela 22 - Efeito de diferentes antioxidantes no tempo de indução oxidativa a 120 °C de poliuretanos obtidos de PBLH. ....	117

## SÍMBOLOS E ABREVIATURAS

<b>CVLA</b>	Célula vertical líquida aquecível.
<b>DMA</b>	Análise dinâmico-mecânica.
<b>DSC</b>	Calorimetria de varredura diferencial.
$\Delta_m$	Ganho de massa (%).
<b>e</b>	Espessura em milímetros.
$\epsilon_m$	Alongamento na tensão máxima.
<b>Fe(AcAc)<sub>3</sub></b>	Acetil acetato férrico, utilizado como catalisador de cura.
<b>FTIR</b>	Espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier.
<b>FTIR/PAS</b>	Espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier, equipado com detector fotoacústico.
$\phi$	Diâmetro em milímetros.
<b>h</b>	Altura em milímetros.
<b>IAE</b>	Instituto de Aeronáutica e Espaço.
<b>IPDI</b>	Diisocianato de isoforona, utilizado com agente de cura.
<b>MDI</b>	4,4'-difênol metano diisocianato.
<b>OIT</b>	Tempo de indução oxidativa ("Oxidative-Induction Time").
<b>PBCT</b>	Polibutadieno líquido carboxilado.
<b>PBLH</b>	Polibutadieno líquido hidroxilado.
<b>PU</b>	Poliuretano puro, contendo PBLH, IPDI e Fe(AcAc) <sub>3</sub> .
<b>PU-AP</b>	Poliuretano carregado com perclorato de amônio 200 $\mu\text{m}$ .
<b>Q</b>	Grau de inchamento.
$\sigma_m$	Tensão máxima (MPa).
<b>T<sub>0</sub></b>	Temperatura de início da exoterma.
<b>T<sub>p</sub></b>	Temperatura de máximo da exoterma.

<b>TDI</b>	Diisocianato de tolileno.
<b>TGA</b>	Análise termogravimétrica.
<b>UR</b>	Umidade relativa.

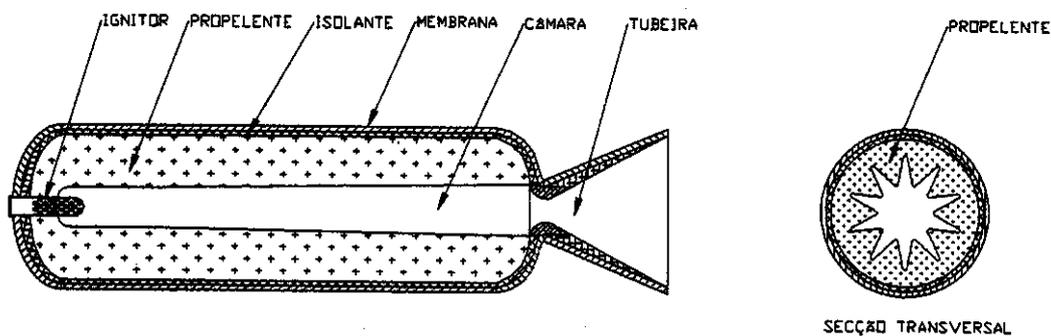
# 1. INTRODUÇÃO.

## 1.1 Motor-foguete.

Um motor-foguete movido a propulsão química consiste basicamente de uma câmara cilíndrica dentro da qual ocorre uma reação de combustão, gerando grandes quantidades de gases com altas temperaturas. Estes, ao serem expelidos através de um estreitamento denominado de tubeira, provocam a propulsão do foguete no sentido oposto. A mistura reagente, comumente denominada de propelente, pode ser líquida ou sólida, dando origem às tecnologias de motor-foguete a propulsão líquida ou motor-foguete a propulsão sólida, respectivamente (BARRÈRE, 1960).

Na propulsão líquida, combustível (reductor) e comburente (oxidante) são armazenados separadamente, sendo injetados e misturados continuamente dentro da câmara de combustão, no momento da utilização do motor-foguete. Por outro lado, na propulsão sólida, combustível e comburente são previamente misturados, sendo a mistura resultante estocada dentro da câmara de combustão por tempo indeterminado, somente entrando em combustão após ser estimulada pela energia liberada na combustão de um outro componente chamado de ignitor (BARRÈRE, 1960).

A Figura 1 apresenta um esquema contendo os componentes básicos de um motor-foguete a propelente sólido. A membrana cilíndrica, normalmente à base de aço, alumínio ou compósito polimérico, é revestida internamente com uma camada de um material isolante que tem também a função de aderir o bloco de propelente à parede interna da membrana. A câmara de combustão é o espaço interno no qual ocorre a reação de combustão, permanecendo cheia de gases quentes e com pressão na faixa de 70 a 100 bar, durante o tempo em que durar a combustão. O bloco de propelente sólido, também denominado de grão, pode apresentar várias configurações internas, sendo bastante comum a configuração na forma de estrela. A queima, ou seja, o consumo do propelente, ocorre no sentido radial, de dentro para fora, ao longo de toda a extensão da câmara de combustão. A tubeira é a região estrangulada através da qual são expelidos os gases formados dentro da câmara (SMITH, 1960).



**Figura 1 – Esquema de um motor-foguete a propelente sólido.**

## **1.2 Propelente Sólido.**

Um propelente sólido é uma mistura complexa e estável de ingredientes oxidantes e redutores que, ao entrarem em ignição, reagem entre si, formando uma grande quantidade de gases de baixa massa molar e altas temperaturas. As principais aplicações de um propelente sólido estão no lançamento de foguetes, mísseis e projéteis de armamentos. Podem também ser aplicados no acionamento de turbinas, na movimentação de pistões, na partida de motores de aeronaves, na ejeção de assentos e como fonte de calor em outras aplicações (KLAGER and DI MILO, 1970).

Os primeiros propelentes sólidos utilizados na propulsão de motores-foguetes eram constituídos de uma mistura homogênea de nitrocelulose impregnada com nitroglicerina, sendo mais conhecidos como propelentes base-dupla. O polímero de nitrocelulose contém, na mesma molécula, os grupos redutores e oxidantes. Por outro lado, os propelentes sólidos mais modernos são misturas heterogêneas de vários ingredientes, sendo denominados de propelentes compósitos. São constituídos basicamente de uma matriz polimérica (aglutinante) contendo uma alta porcentagem de partículas sólidas, tais como um oxidante, um aditivo metálico e outros aditivos (DAVENAS, 1993). Durante sua queima, que consiste numa reação rápida e altamente exotérmica entre o oxidante e a matriz polimérica/aditivo metálico, o propelente libera uma grande quantidade de gases com altas temperaturas, que são expelidos em alta velocidade, ocasionando a impulsão do foguete (SARNER, 1966).

O agente oxidante é o componente de mais alta porcentagem (60 - 80 % m/m) na mistura e tem a função de fornecer o oxigênio necessário para a reação de combustão, permitindo que esta ocorra mesmo na ausência de oxigênio. Como exemplos típicos temos nitrato de potássio, nitrato de amônio, perclorato de potássio e perclorato de amônio, sendo este último o mais largamente empregado. O aditivo metálico mais comum é o alumínio em pó, sendo utilizado para aumentar a temperatura dos gases da combustão através da reação exotérmica de formação de óxido de alumínio. Como aditivos podem ser considerados os plastificantes, antioxidantes, catalisadores, etc (DAVENAS, 1993). Uma formulação típica de um propelente sólido compósito é constituída basicamente de: matriz polimérica 11 %, perclorato de amônio 68 %, alumínio em pó 18 % e aditivos 3 % em massa.

A matriz polimérica tem a dupla função de atuar como ligante, aglutinando as partículas sólidas, e como combustível durante a queima do propelente. A estrutura molecular básica e algumas propriedades dos polímeros desenvolvidos mais recentemente para serem utilizados como aglutinantes na manufatura de propelente sólido compósito são apresentadas na literatura (DAVENAS, 1993; KLAGER et al, 1970). Para favorecer energeticamente a combustão do propelente, a entalpia de formação do polímero deve ser a mais alta possível ou, melhor dizendo, a menos negativa possível, e está diretamente relacionada à energia das ligações químicas entre os átomos da cadeia polimérica, que são normalmente C, H, O e N (SARNER, S.F., 1966).

Considerando o processo de mistura para fabricação de propelente compósito, o polímero deve apresentar algumas características básicas, que são enumeradas a seguir (RASTOGI and KISHORE, 1973; STUTCHBURY, 1970):

- deve ser líquido no estágio inicial do processo, permitindo uma boa molhabilidade das partículas sólidas, porém, não muito volátil a fim de suportar o nível de vácuo empregado durante a mistura e carregamento dos moldes;
- deve ser compatível com os demais ingredientes da formulação, sem causar evolução de calor durante o processo de mistura;
- deve ser capaz de incorporar uma alta porcentagem volumétrica de sólidos (80 - 90 %) e ainda permitir que a mistura resultante tenha fluidez adequada para carregamento dos mais diversos tipos de moldes;

- deve propiciar o endurecimento da mistura através de uma reação de poliadição, isto é, sem a eliminação de voláteis, lenta o suficiente para permitir o carregamento de grandes moldes e pouco exotérmica para evitar uma possível auto-ignição do propelente; e
- conferir boas propriedades mecânicas ao propelente após o endurecimento.

Após o endurecimento, um propelente sólido deve apresentar propriedades mecânicas adequadas às condições de manuseio, estocagem e uso do motor foguete. Essas estão diretamente relacionadas às propriedades mecânicas do polímero e também à natureza, granulometria e conteúdo das partículas sólidas incorporadas. Um bom polímero é aquele que permite manter a integridade geométrica do bloco de propelente quando o motor-foguete é sujeito a condições tais como: extremos de temperatura de -60 a 70 °C, rápida pressurização na ignição, vibração no transporte, aceleração no lançamento, diferenças entre os coeficientes de expansão térmica do propelente e da membrana do foguete, etc (DAVENAS, 1993; RASTOGI and KISHORE, 1973; STUTCHBURY, 1970).

Os primeiros propelentes sólidos compósitos usavam como ligantes polímeros termoplásticos, tais como, asfalto, poli(cloreto de vinila) e poliisobutileno. Estes necessitavam ser amolecidos ou fundidos para incorporação das partículas sólidas durante o processamento. A demanda para a fabricação de blocos de propelentes cada vez maiores, levou ao desenvolvimento de ligantes termorrígidos para atender as exigências de propelentes com melhores propriedades mecânicas. Assim, surgiram os primeiros ligantes líquidos, como polissulfetos, poliésteres e poliuretanos, que eram posteriormente solidificados através da reação com um segundo componente, denominado de agente reticulador, agente de cura ou simplesmente endurecedor (RASTOGI, 1973; KLAGER and DI MILO, 1970). A partir de 1965 começou a surgir uma nova classe de polímeros líquidos, constituídos da cadeia principal do polibutadieno contendo grupos carboxílicos pendentes e reativos. Em ordem cronológica foram desenvolvidos o copolímero de butadieno e ácido acrílico (PBAA), o terpolímero de butadieno, ácido acrílico e acrilonitrila (PBAN) e o homopolímero de polibutadieno carboxilado (PBCT). Esses polímeros propiciaram um grande impulso no desenvolvimento de propelentes com melhores propriedades mecânicas, visto que os mesmos possuem uma grande capacidade de incorporação de cargas sólidas e podem operar numa faixa mais ampla de temperatura, conferindo ao propelente melhores propriedades mecânicas a baixas temperaturas. A cura, ou seja, o endurecimento do propelente, é realizada através da reação das carboxílicas do

polímero com compostos (agentes de cura) contendo grupos epóxi ou aziridinas. Como a funcionalidade do polímero é próxima de 2 (dois), existe a necessidade do emprego de agentes de cura polifuncionais de tal forma a se obter uma matriz polimérica com um certo grau de reticulação (GOULD, 1969).

Ainda dentro da família dos polímeros de polibutadieno, o último a ser desenvolvido foi o polibutadieno líquido hidroxilado (PBLH), em substituição aos carboxilados, sendo atualmente o polímero mais utilizado na fabricação de propelente sólido do tipo compósito (ARCO, 1973). A cura, ou seja, o endurecimento dos propelentes à base de PBLH, ocorre pela reação das hidroxilas deste polímero com compostos (agentes de cura) contendo grupos isocianatos, formando uma matriz polimérica de poliuretano. A ausência de subprodutos e de reações colaterais constituem as principais vantagens do polibutadieno hidroxilado em relação ao similar carboxilado. PBLH é o polímero utilizado no desenvolvimento deste trabalho e mais detalhes sobre o mesmo são apresentados no item 2.1.

### **1.3 Envelhecimento de propelente sólido compósito.**

Um motor-foguete carregado com propelente sólido compósito pode permanecer estocado por longos períodos de tempo até a sua utilização. Na maioria das vezes, o motor-foguete permanece selado, mantendo-se o propelente sob atmosfera de ar ou nitrogênio, com umidade relativa a mais baixa possível. Pelo fato de ser uma matriz polimérica contendo uma alta porcentagem de ingredientes energéticos, os propelentes compósitos estão sujeitos a alterações nas suas propriedades com o tempo de estocagem, normalmente denominadas de envelhecimento. Este pode reduzir o tempo de vida útil do motor-foguete ou mesmo comprometer o seu desempenho como um todo (CUNLIFFE et al, 1993; DAVENAS, 1993). O envelhecimento é normalmente causado por fatores, tais como: adsorção de umidade pelas partículas sólidas, migração e/ou evaporação de algum componente da formulação, reações químicas envolvendo a matriz polimérica, etc, sendo este último considerado o mais relevante (BUNYAN et al, 1993).

Estudos sobre envelhecimento de propelentes são importantes com a finalidade de se descobrir suas causas, estabelecendo meios de eliminá-las ou amenizá-las, e também para se obter uma estimativa da vida útil do material durante a estocagem.

A maioria dos trabalhos sobre envelhecimento de propelente composto trata dos sistemas à base de polibutadieno. Os primeiros trabalhos foram realizados com os propelentes baseados no polibutadieno carboxilado (LAYTON, 1973 e 1974; MAYERS, 1974; SCHDELBAUER, 1972) e, posteriormente, com aqueles baseados no polibutadieno hidroxilado (LAYTON, 1975). Devido à semelhança estrutural entre os dois polímeros, vários resultados obtidos com o sistema carboxilado foram extrapolados para o hidroxilado. Como o processo de envelhecimento é muito lento quando realizado na temperatura ambiente, os testes de envelhecimento são realizados em temperaturas mais altas, constituindo-se no chamado envelhecimento acelerado. O envelhecimento tem sido avaliado por meio de ensaios mecânicos de tração e, de uma maneira geral, tem sido verificado um endurecimento do propelente, ou seja, aumento da resistência à tração, módulo e dureza, e uma conseqüente redução do alongamento com o tempo de estocagem. Esse endurecimento tem sido atribuído ao aumento da reticulação da matriz polimérica através das insaturações da cadeia do polibutadieno. Esta hipótese foi assumida com base nos trabalhos sobre oxidação de elastômeros de polibutadieno, devido à semelhança entre os dois polímeros. Um outro fenômeno que pode contribuir para o endurecimento do propelente é a migração e evaporação do plastificante, podendo ocorrer simultaneamente com a reticulação da matriz polimérica. Entretanto, dentro do levantamento bibliográfico desta tese, não foi encontrado trabalho tentando separar os dois efeitos.

Nos primeiros trabalhos sobre envelhecimento acelerado de propelente à base de polibutadieno, chama a atenção o fato de não ter sido especificada a natureza da atmosfera sob a qual o material foi envelhecido. Considerando que o mecanismo mais provável de envelhecimento seja através da oxidação das insaturações, um parâmetro importante a ser considerado é a natureza da atmosfera de estocagem. Dessa forma, nos trabalhos mais recentes, tem havido a preocupação em especificar a natureza da atmosfera de estocagem, sendo na maioria das vezes ar ou nitrogênio secos (BUNYAN, 1993; KEIZERS, 1995). Quando o envelhecimento é realizado sob nitrogênio, considerado atmosfera inerte, admite-se que a oxidação da matriz polimérica seja provocada pelo perclorato de amônio (SBRICCOLI et al, 1989; KISHORE et al, 1983; SCHDELBAUER, 1972; MAYERS, 1974). Por outro lado, quando na presença de ar, acredita-se que o efeito preponderante seja a oxidação pelo oxigênio do ar (BUNYAN et al, 1993; VILLENEUVE, 1994; KEIZERS, 1995). Nesta segunda condição, porém, pode haver um efeito somatório dos dois oxidantes.

Entretanto, até o presente momento este fato ainda não se encontra devidamente esclarecido.

A ausência de trabalhos tentando separar o efeito oxidativo do oxigênio daquele do perclorato de amônio se deve à complexidade das formulações de propelente compósito. Por essa razão, a maioria dos trabalhos tem se limitado a medir as variações ocorridas nas propriedades mecânicas, sem caracterizar as mudanças estruturais que possam estar ocorrendo na matriz polimérica. Com a idéia de facilitar a caracterização de tais mudanças, alguns trabalhos têm sido realizados com composições poliméricas mais simples que o propelente real, com o objetivo de isolar e estudar separadamente as reações envolvidas no envelhecimento (CHEN & SO, 1989; MIN & KELLEY, 1990; STACER & HUSBAND, 1990; DON & CHIU, 1991). Essas composições mais simples contêm basicamente os dois principais componentes da formulação, quais sejam, a matriz polimérica e a carga oxidante de perclorato de amônio. Misturas contendo cargas inertes como NaCl, KCl e sílica são normalmente empregadas como referência.

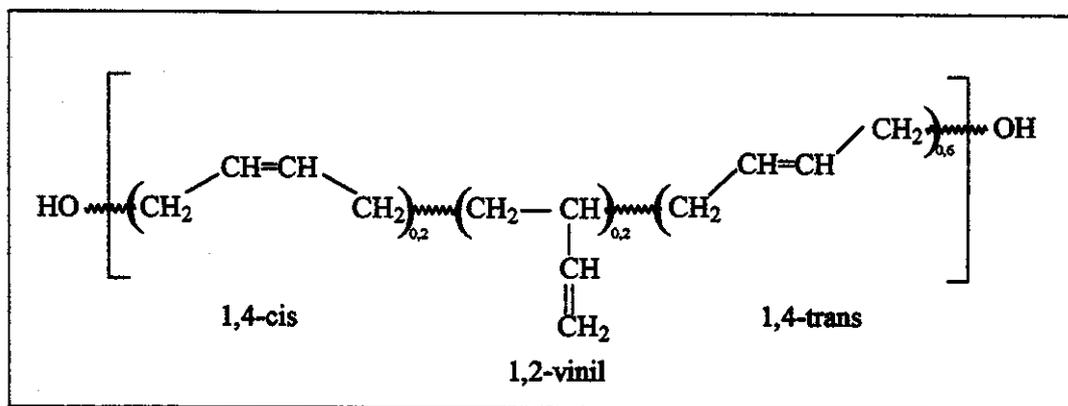
## **2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.**

### **2.1 Polibutadieno líquido hidroxilado (PBLH).**

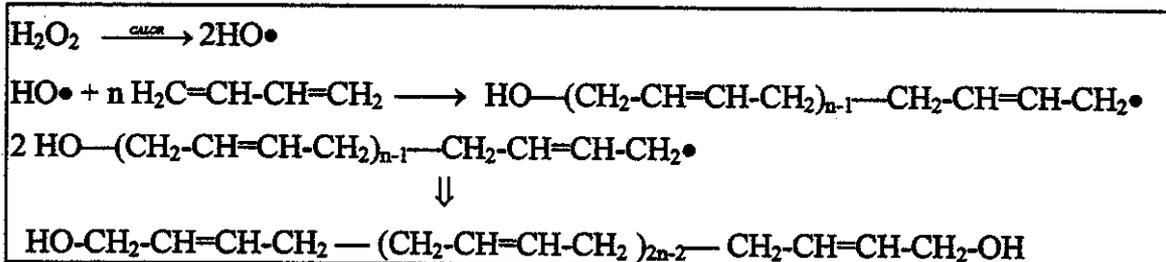
O polibutadieno líquido hidroxilado (PBLH) é um homopolímero do butadieno, contendo grupos hidroxilas terminais e reativos, também conhecido como polímero telequérico. Foi desenvolvido inicialmente para ser utilizado como ligante em formulações de propelente sólido compósito, sendo atualmente utilizado em inúmeras outras aplicações (HEPBURN, 1991; NEMA et al, 1979; PETROFLEX,1991). A fórmula molecular básica do PBLH utilizado na fabricação de propelente compósito, com sua distribuição mais freqüente de isômeros configuracionais, é apresentada na Figura 2. Outras características básicas são: massa molar em torno de 2.800 g/mol, índice de hidroxilas em torno de 0,75 mmol de OH/g de PBLH, funcionalidade (f) em torno de 2,2, viscosidade de 5-7 Pa.s a 25 °C e temperatura de transição vítrea em torno de - 80 °C (ARCO, 1974 e PETROFLEX, 1991). Polímeros telequéricos de PBLH podem ser preparados através de polimerização aniônica (JOHNSON e DIMILLO,1966; SCHNEIDER et al, 1981), através de polimerização via radicais livres (ARCO, 1974 e PETROFLEX, 1991) ou por degradação de polímeros de mais alta massa molar (STEPHENS et al, 1968). VILAR (1995) apresenta uma revisão histórica dos principais processos de síntese do PBLH, destacando algumas vantagens do processo nacional, que consiste em polimerização via radicais livres. Nesse processo, considerado atualmente o mais empregado, um peróxido ou azo-composto é utilizado como iniciador da reação de polimerização do monômero de butadieno (FRENCH, 1969). Nas condições normais de processo, estes compostos se dissociam e, ao iniciarem ou terminarem a reação de polimerização, introduzem os grupamentos reativos terminais na cadeia polimérica. Na polimerização iniciada por peróxido de hidrogênio se forma basicamente polibutadieno difuncional com hidroxilas terminais do tipo alílica, bastante reativas, como mostrado na Figura 3 (VILAR, 1976, 1993). Como a polimerização do butadieno envolve tanto adição 1,4- como 1,2-, aparecem também grupos vinílicos, e o polímero resultante apresenta uma distribuição de isômeros configuracionais, constituída basicamente de 60 % 1,4-trans, 20 % 1,4-cis e 20 % 1,2-vinil (Figura 2). Pela mesma razão, o polímero possui vários tipos de hidroxilas terminais, sendo que as principais são do tipo trans, cis e vinílica, dependendo do tipo de insaturação à qual esteja ligada, como esquematizado na Figura 4. A técnica de RMN de  $^1\text{H}$  e/ou  $^{13}\text{C}$  tem sido utilizada em vários trabalhos, visando uma melhor caracterização dos diversos tipos de hidroxilas do PBLH

(VILAR, 1995; RAMEY et al, 1973; PHAM et al,1981). Tem sido verificado que cerca de 90 % das hidroxilas são primárias e alílicas. Além disso, existe também um pequeno percentual de hidroxilas secundárias e terciárias, como resultado de reações paralelas envolvendo o solvente utilizado na síntese (VILAR, 1994). Entretanto, a caracterização exata da natureza de algumas hidroxilas ainda é motivo de controvérsia entre alguns autores.

Devido à natureza aleatória do processo de polimerização via radicais livres, sempre ocorre a formação de ramificações contendo hidroxilas, fazendo com que a funcionalidade do polímero seja ligeiramente maior que 2 (dois). Na realidade, o polímero apresenta uma distribuição de funcionalidade e contém moléculas mono-, bi-, tri- e polifuncionais e até mesmo moléculas não-funcionais. Essa distribuição de funcionalidade afeta diretamente as propriedades mecânicas do poliuretano/propelente obtido a partir do PBLH (NINAN et al, 1991). O PBLH utilizado nesse trabalho é de procedência nacional, sintetizado por polimerização via radicais livres, utilizando peróxido de hidrogênio como iniciador e etanol como solvente (VILAR, 1976).



**Figura 2 – Fórmula molecular básica do Polibutadieno Líquido Hidroxilado.**



**Figura 3 - Formação do PBLH por polimerização via radicais livres.**

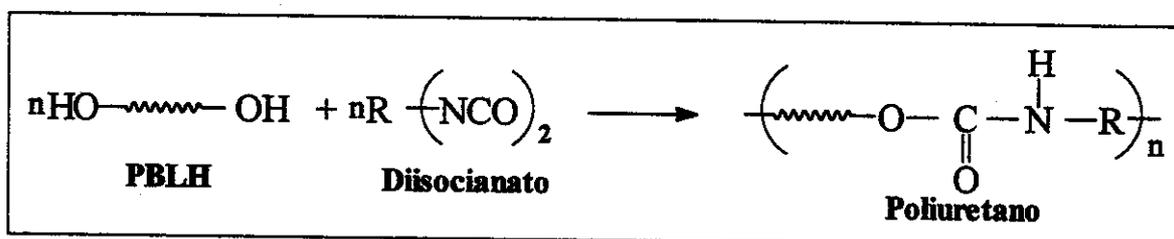
	PBLH via radical livre	PBLH Aniónico
$  \begin{array}{c}  \text{HO}-\text{CH}_2 \quad \quad \text{CH}_2-\text{R} \\  \quad \quad \quad \diagdown \quad \diagup \\  \quad \quad \quad \text{CH}=\text{CH} \\  \text{1,4-cis}  \end{array}  $	20 %	18 %
$  \begin{array}{c}  \text{HO}-\text{CH}_2 \quad \quad \text{CH}_2-\text{R} \\  \quad \quad \quad \diagdown \quad \diagup \\  \quad \quad \quad \text{CH}=\text{CH} \\  \text{1,4-trans}  \end{array}  $	60 %	27 %
$  \begin{array}{c}  \text{HO}-\text{CH}_2 \quad \quad \text{CH}-\text{CH}_2-\text{R} \\  \quad \quad \quad   \\  \quad \quad \quad \text{CH}=\text{CH}_2 \\  \text{1,2-vinil}  \end{array}  $	20 %	55 %

**Figura 4 – Estrutura dos três tipos principais de hidroxilas do PBLH obtido por diferentes processos de polimerização.**

## 2.2 Cura de propelente à base de PBLH.

Durante o processamento de uma formulação de propelente à base de PBLH, a mistura dos diversos ingredientes apresenta-se líquida até a adição do agente de cura. Após a adição deste, inicia-se a reação de cura do propelente, transformando a massa fluída e altamente viscosa num produto sólido. Como já mencionado, a reação de cura ocorre entre as hidroxilas do PBLH e os grupos isocianatos ( $\text{N}=\text{C}=\text{O}$ ) do agente de cura, formando um poliuretano reticulado e elastomérico, como esquematizado na Figura 5. A reação de formação de poliuretanos a partir de polímeros hidroxilados e isocianatos tem sido bastante estudada, visto que os poliuretanos constituem uma classe de polímeros de grande

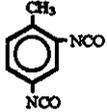
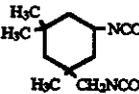
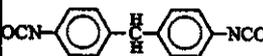
importância comercial (OERTEL, 1985; SAUNDERS and FRISCH, 1962; VILAR, 1993). Considerando o uso dos poliuretanos em diversas aplicações, como na fabricação de espumas, adesivos, tintas, revestimentos, etc, vários isocianatos são disponíveis comercialmente (OERTEL, 1985; VILAR, 1993). Entretanto, quando se trata da fabricação de propelente composto à base de PBLH, um número reduzido de isocianatos tem sido utilizados, sendo que os principais são apresentados na Tabela 1 (VILAR, 1993).



**Figura 5 - Esquema da formação de poliuretano a partir de PBLH e diisocianato.**

A estrutura do isocianato afeta não só as propriedades mecânicas do propelente curado, mas também a cinética da reação de cura do propelente. A massa de propelente, inicialmente fluida, vai se tornando cada vez mais viscosa após a adição do isocianato, devido ao início da reação com o PBLH. Nesta fase, é desejável que a velocidade da reação seja lenta o suficiente para manter a viscosidade da mistura num nível adequado durante o tempo necessário para o carregamento do motor-foguete. Por outro lado, após o carregamento é desejável que a reação de cura não seja tão lenta para não acarretar em tempo de cura prolongado. O nível adequado de velocidade de cura para satisfazer essas duas condições tem sido ajustado com o uso de catalisadores, sendo que os mais utilizados são complexos de metais de transição como dibutil dilaurato de estanho, octoato de chumbo, acetil acetato de cobre e acetil acetato férrico, sendo este último o catalisador utilizado na cura dos poliuretanos estudados nesta tese (DAVENAS, 1993; GUPTA et al, 1995).

**Tabela 1 - Características básicas dos isocianatos mais utilizados na cura de propelentes compósitos à base de PBLH.**

Isocianato	Estrutura Química	Massa Molar (g/mol)	Viscosidade (cP) a 20 °C	Ponto de Ebulição(°C)	Densidade Relativa
TDI <sup>(a)</sup>		174	7	117 a 10 mm Hg	1,22
IPDI <sup>(b)</sup>		222	15	158 a 10 mm Hg	1,058
HDI <sup>(c)</sup>	OCN - (CH <sub>2</sub> ) <sub>6</sub> - NCO	168	-----	127 a 10 mm Hg	1,047
MDI <sup>(d)</sup>		250	-----	208 a 10 mm Hg	1,183/ 50 °C
DDI <sup>(e)</sup>	OCN-[D]-NCO <sup>(f)</sup>	600	170	296 <sup>(g)</sup>	0,924

(a) 2,4-tolueno diisocianato.

(b) 3-isocianatometil-3,5,5-trimetil-ciclohexil-isocianato (diisocianato de isoforona).

(c) Hexametileno diisocianato.

(d) 4,4'-difenilmetano diisocianato.

(e) dímero diácido diisocianato.

(f) D = - C<sub>36</sub>H<sub>72</sub>-

(g) Ponto de fulgor.

### 2.3 Propriedades mecânicas de propelente à base de PBLH.

Após o término da cura, o propelente sólido compósito deve apresentar propriedades mecânicas adequadas às condições de manuseio, estocagem e uso do motor-foguete. Se o propelente for muito rígido, ou seja, com alto módulo de elasticidade, pode tornar-se quebradiço quando usado em baixas temperaturas, por exemplo, ao não suportar o aumento brusco de pressão durante a ignição. Por outro lado, um baixo valor de módulo pode fazer com que grandes blocos de propelente sofram escoamento (fluência) sob o próprio peso, causando deformações geométricas irreversíveis durante a estocagem do motor-foguete (DUERR et al, 1995).

As propriedades mecânicas do propelente dependem principalmente das propriedades mecânicas da matriz polimérica utilizada como ligante, bem como da

natureza, teor e granulometria das partículas sólidas incorporadas (RASTOGLI, and KISHORE, 1973; SMITH, 1960). Para uma determinada formulação de propelente, para a qual já tenham sido definidos os teores de partículas sólidas para satisfazer os requisitos de propulsão, as propriedades mecânicas são determinadas pelo grau de reticulação da matriz polimérica. Um aumento no grau de reticulação do polímero acarreta aumento da resistência à tração, da dureza e do módulo de elasticidade, e um decréscimo no alongamento do propelente. Por outro lado, uma redução no grau de reticulação afeta esses mesmos parâmetros em ordem inversa. No caso de poliuretano à base de PBLH, o grau de reticulação depende das características do PBLH, como massa molar, distribuição de massa molar, índice de hidroxilas, distribuição de funcionalidade; da funcionalidade do isocianato e da proporção PBLH:isocianato, sendo esta estabelecida pela razão molar NCO:OH (HEPBURN, 1991; MANJARI et al, 1993).

Como mencionado anteriormente, o PBLH obtido por polimerização via radicais livres apresenta uma distribuição de funcionalidade, inerente ao processo de síntese deste polímero. Durante a reação de cura do propelente, as moléculas monofuncionais terminam o crescimento das cadeias, as bifuncionais contribuem para a extensão das cadeias, enquanto que as moléculas tri- ou polifuncionais contribuem para a formação de reticulação. Considerando o aspecto prático da fabricação de propelente composto a partir deste tipo de PBLH, o ajuste das propriedades mecânicas é quase sempre feito variando-se a razão molar NCO:OH. Como o PBLH já contém um certo percentual de moléculas polifuncionais, trabalha-se normalmente com razão NCO:OH na faixa de 0,8 – 0,9, de tal forma que o poliuretano resultante contenha algumas moléculas de PBLH não incorporadas no retículo, mantendo-se o grau de reticulação em níveis desejáveis (BUNYAN et al, 1993). Por outro lado, caso o PBLH seja basicamente bifuncional, como é o caso daquele obtido por polimerização aniônica, existe a necessidade do emprego de isocianatos trifuncionais ou uma certa quantidade de trióis, que funcionam como agentes reticuladores. Além disso, pode-se trabalhar com razão NCO:OH mais próxima de 1 (um) para aumentar o grau de reticulação (FUKUNA et al, 1980). Diante do exposto, conclui-se que, variando a razão NCO:OH, o tipo e funcionalidade de isocianatos e agentes reticuladores, bem como o tipo, teor e granulometria das partículas sólidas incorporadas, é possível obter propelentes com uma ampla faixa de propriedades mecânicas.

## 2.4 Envelhecimento de Propelente Compósito.

Apesar de ser considerado um fenômeno lento, o envelhecimento de propelentes sólidos compósitos pode tornar-se indesejável dependendo do tempo de estocagem do motor-foguete. Programas de testes sobre envelhecimento de propelentes sólidos têm sido realizados desde o surgimento desses materiais. Como o processo de envelhecimento é muito lento quando realizado na temperatura ambiente, os testes são quase sempre realizados em temperaturas acima da ambiente, constituindo-se no chamado envelhecimento acelerado. Trabalha-se com temperaturas moderadas (40 a 70 °C) com a finalidade de apenas acelerar algum mecanismo de envelhecimento que possa ocorrer na temperatura ambiente, sem alterar o mecanismo do processo (LAYTON, 1973; SBRICCOLI et al, 1989). LAYTON foi um dos pioneiros no estudo de envelhecimento de propelente compósito, tendo proposto um modelo dado pela seguinte equação:

$$P = P_0 + k \ln (t/t_0)$$

onde:

- $P$  é o valor de alguma propriedade no tempo  $t$ ,
- $P_0$  é o valor dessa propriedade no tempo  $t_0$ , e
- $k$  é a taxa de variação da propriedade, sendo  $k$  função da temperatura.

Os valores de  $k$  obtidos em várias temperaturas são tratados segundo a equação de Arrhenius:

$$k = A \cdot \exp(-E_a/RT),$$

onde:

- $k$  é a constante de envelhecimento, ou seja, a inclinação da curva da variação da propriedade em função do tempo,
- $E_a$  é a energia de ativação,
- $R$  é a constante dos gases, e
- $T(K)$  é a temperatura absoluta.

A linearidade do gráfico de  $\log k$  versus  $1/T$  indica que o mecanismo de degradação é o mesmo para toda a faixa de temperatura estudada. Desta forma, pode-se estimar o tempo de

vida do propelente em qualquer temperatura de envelhecimento. Entretanto, não é recomendável extrapolar o uso da equação de Arrhenius para temperaturas fora da faixa estudada. Além disso, deve-se ter em mente que a previsão feita por esta equação somente é válida quando se trata apenas de uma única reação ou, na melhor das hipóteses, quando se tem reações competitivas ou simultâneas com aproximadamente as mesmas constantes de velocidade e energias de ativação. Por essa razão, essa técnica tem sido usada com ressalvas, pois, temperaturas mais elevadas podem acelerar outras reações de envelhecimento que não ocorrem na temperatura ambiente. Caso isso ocorra, torna-se difícil o uso dos dados obtidos no curto período do teste acelerado para prever o comportamento do propelente quando estocado por longos períodos na temperatura ambiente. Ou, em outras palavras, torna-se difícil correlacionar os dados do teste acelerado com dados reais obtidos durante um longo período de tempo na temperatura ambiente.

O modelo proposto por LAYTON foi utilizado em alguns estudos de envelhecimento de propelente compósito. SBRICOLLI et al (1989) aplicaram este modelo no estudo do envelhecimento acelerado de um propelente à base de PBLH e perclorato de amônio. Trabalhando sob atmosfera de nitrogênio seco em várias temperaturas, verificaram que 10 semanas de estocagem a 65 °C correspondem a aproximadamente 5,5 anos de estocagem a 25 °C. KEIZERS (1995), usando o mesmo modelo, estudou o envelhecimento acelerado de um propelente à base de PBLH e perclorato de amônio. Realizando estocagem sob ar seco, verificou que 1 semana a 70 °C corresponde a 3 semanas a 60 °C, a 14 semanas a 40 °C e a 2 anos a 20 °C.

Entretanto, o modelo proposto por LAYTON não se aplica de forma generalizada para qualquer formulação de propelente compósito. HUSBAND (1992), estudando o envelhecimento acelerado de um propelente compósito através de análise dinâmico-mecânica (DMA), verificou que ocorre uma relação linear entre  $\log G'$  (módulo de armazenamento) e o tempo de envelhecimento, indicando que a constante de envelhecimento aumenta sensivelmente com o tempo, isto é, quanto maior o tempo de estocagem, mais rápido é o processo de degradação do propelente. Dessa forma, foi constatada uma não linearidade no gráfico de Arrhenius ( $\log k$  versus  $1/T$ ), sendo o mesmo dividido em três regiões distintas, cada uma associada a um mecanismo diferente de degradação. Entretanto, segundo o autor, essas suposições carecem de mais evidências a respeito dos mecanismos sugeridos. Além disso, o trabalho não informa o tipo de matriz

polimérica utilizada na formulação do propelente, nem a atmosfera sob a qual foram realizados os testes de envelhecimento.

Os primeiros relatos da literatura sobre envelhecimento de propelente sólido compósito são referentes aos sistemas baseados no polibutadieno carboxilado (SCHDELBAUER, 1972; MAYERS, 1974; LAYTON, 1973; KISHORE et al, 1983). De uma maneira geral, foi constatado um endurecimento do propelente, atribuído a um aumento na reticulação da matriz polimérica, ocasionada por um ataque oxidativo do perclorato de amônio às insaturações da cadeia do polibutadieno. Em um desses estudos, foi utilizada pela primeira vez a técnica de  $^{13}\text{C}$ -RMN, em solução, na tentativa de caracterizar alguma mudança estrutural responsável pelo envelhecimento do propelente (LAYTON, 1973). Foi constatado, durante a fase final da cura, uma redução na concentração das insaturações 1,2-vinílicas da cadeia do polibutadieno. Esta constatação levou a autor a sugerir que o mecanismo de envelhecimento deste tipo de propelente se dá através das insaturações do polibutadieno. Porém, a análise não foi realizada no polímero envelhecido, mas em seu estágio final de cura.

De maneira semelhante, foi realizado teste de envelhecimento acelerado de um propelente compósito à base de PBLH (LAYTON, 1975; CHRISTIANSEN et al, 1981), sendo verificado que tanto a resistência à tração quanto o conteúdo de gel aumentam com o envelhecimento, e que a reação de cura não interfere no processo de envelhecimento do propelente. Como o PBLH contém uma cadeia polimérica insaturada semelhante ao polibutadieno carboxilado, foi admitido o mesmo mecanismo de envelhecimento para ambos, ou seja, reticulação da matriz polimérica devido ao ataque oxidativo do perclorato de amônio às insaturações da cadeia do polibutadieno.

Nesses primeiros trabalhos sobre envelhecimento acelerado de propelente à base de polibutadieno, chama a atenção o fato de não ter sido especificada a natureza da atmosfera sob a qual o material foi estocado. Quando se trata de oxidação pelo oxigênio do ar, deve-se levar em consideração a espessura do corpo-de-prova e a extensão da penetração do oxigênio no material. BUNYAN et al (1993) verificaram que à medida que a superfície do propelente vai se oxidando, a camada oxidada dificulta a penetração do oxigênio para dentro do corpo-de-prova. Dessa forma, é possível estabelecer um gradiente de oxidação ao longo da espessura do corpo-de-prova, variável de acordo com a velocidade de oxidação da superfície da amostra. A velocidade de oxidação depende, principalmente,

da temperatura de estocagem e do teor de antioxidante da amostra. Villeneuve (1994) estudou o envelhecimento acelerado de um propelente à base de PBLH e perclorato de amônio, sob ar seco a 60 °C, sendo o propelente estocado sob a forma de fatia e bloco. Usando análise dinâmico-mecânica, o autor verificou que o material estocado na forma de fatia é mais susceptível ao envelhecimento que aquele estocado na forma de bloco, devido ao fato de na primeira condição existir uma maior superfície exposta ao oxigênio do ar.

Em quase todos os trabalhos, o envelhecimento dos propelentes compósitos tem sido acompanhado por medidas de propriedades mecânicas. Por se tratar de uma mistura heterogênea de vários componentes, torna-se difícil o uso de técnicas analíticas para caracterizar o(s) mecanismo(s) de envelhecimento do material. Dessa forma, alguns trabalhos têm sido realizados com composições poliméricas mais simples que o propelente real, com o objetivo de isolar e estudar separadamente as reações envolvidas no envelhecimento (CHEN & SO, 1989; MIN & KELLEY, 1990; STACER & HUSBAND, 1990; DON & CHIU, 1991). Estas composições mais simples contêm basicamente os dois principais componentes da formulação, quais sejam, a matriz polimérica e a carga oxidante de perclorato de amônio. Pelos motivos mencionados, composições de propelente mais simples serão utilizadas nessa tese com o objetivo de facilitar a caracterização do(s) mecanismo(s) de envelhecimento da matriz polimérica propelente à base de PBLH.

Como apresentado a seguir, no item 2.5, um fator que afeta de forma acentuada as propriedades mecânicas dos propelentes compósitos é o teor de umidade desses materiais. Devido a esse fato, a maioria dos testes de envelhecimento acelerado desses materiais tem sido realizada sob atmosferas de ar ou nitrogênio secos. Alguns autores até justificam a realização dos testes acelerados em ambiente seco afim de evitar a inclusão de mais um fator que poderia dificultar ainda mais a interpretação do envelhecimento (LAYTON, 1973; SBRICCOLI et al, 1989). Apesar disso, alguns trabalhos tem sido realizados sob atmosfera úmida. TRONG-MING et al. (1991) realizaram envelhecimento acelerado, sob ar a 50 % de umidade relativa, de um poliuretano à base de PBLH e MDI, contendo carga inerte de cloreto de sódio. Através de ensaios mecânicos e espectroscopia por infravermelho, verificaram que na temperatura de 60 °C ocorre apenas um ligeiro amolecimento do material, reduzindo suas propriedades mecânicas, sem alterações espectrais perceptíveis. Por outro lado, na temperatura de 80 °C, foi verificado um endurecimento do material, atribuído à reticulação do poliuretano. Nesta temperatura mais alta, foram verificadas

alterações significativas no espectro de infravermelho, sendo uma redução das absorções relativas às insaturações do polibutadieno e um aumento das absorções relativas aos grupos carbonila e hidroxila. TORRY et al (2000) realizaram testes de envelhecimento acelerado sob atmosfera de ar úmido em composições de propelente à base de PBLH e IPDI, sendo o único trabalho do gênero encontrado no levantamento bibliográfico dessa tese. De uma maneira geral, foi verificado um envelhecimento heterogêneo do poliuretano puro, variável com a composição e a espessura do corpo-de-prova, sendo que as taxas de reticulação e oxidação aumentaram com o aumento do teor de umidade. Foi verificado também que o poliuretano contendo perclorato de amônio se oxida mais rapidamente que o poliuretano puro. Porém, parece não haver uma participação direta do perclorato de amônio na oxidação do poliuretano. Foi sugerido que este sal acelera a decomposição do antioxidante, deixando o poliuretano mais susceptível à oxidação.

## **2.5 Efeito da umidade em propelente compósito.**

A maioria dos oxidantes utilizados nas composições de propelentes compósitos, são sais altamente higroscópicos, como é o caso do perclorato de amônio. Por esta razão, o propelente está sujeito à adsorção de umidade durante as etapas de preparação, cura, estocagem e manuseio (OBERTH and BRUENNER, 1969). A umidade afeta principalmente as propriedades mecânicas do propelente, podendo comprometer o seu desempenho. O efeito depende, entre outros fatores, da natureza da matriz polimérica. Há casos em que a matriz polimérica é capaz de dissolver o perclorato quando na presença de umidade, causando o fenômeno de endurecimento do propelente (KELLEY, 1969). Entretanto, de uma maneira geral, a umidade provoca um amolecimento do propelente, reduzindo a resistência à tração, o módulo e o alongamento, mesmo que a exposição seja na temperatura ambiente e por um curto período de tempo (LEE, 1989; HARNIV, 1984; KISHORE, 1984). Considera-se que, na temperatura ambiente, as moléculas de água não reagem quimicamente com os componentes da formulação. Porém, ao dissolver a superfície das partículas de perclorato de amônio, afetam a interface polímero/partícula, causando uma redução drástica nas propriedades mecânicas do propelente. Entretanto, tem sido verificado que as propriedades mecânicas do propelente podem ser restauradas aos valores iniciais se o propelente umedecido for estocado em ambiente com umidade relativa abaixo de 30 % (LEE et al, 1989). Todavia, ainda não está bem esclarecido se uma exposição mais

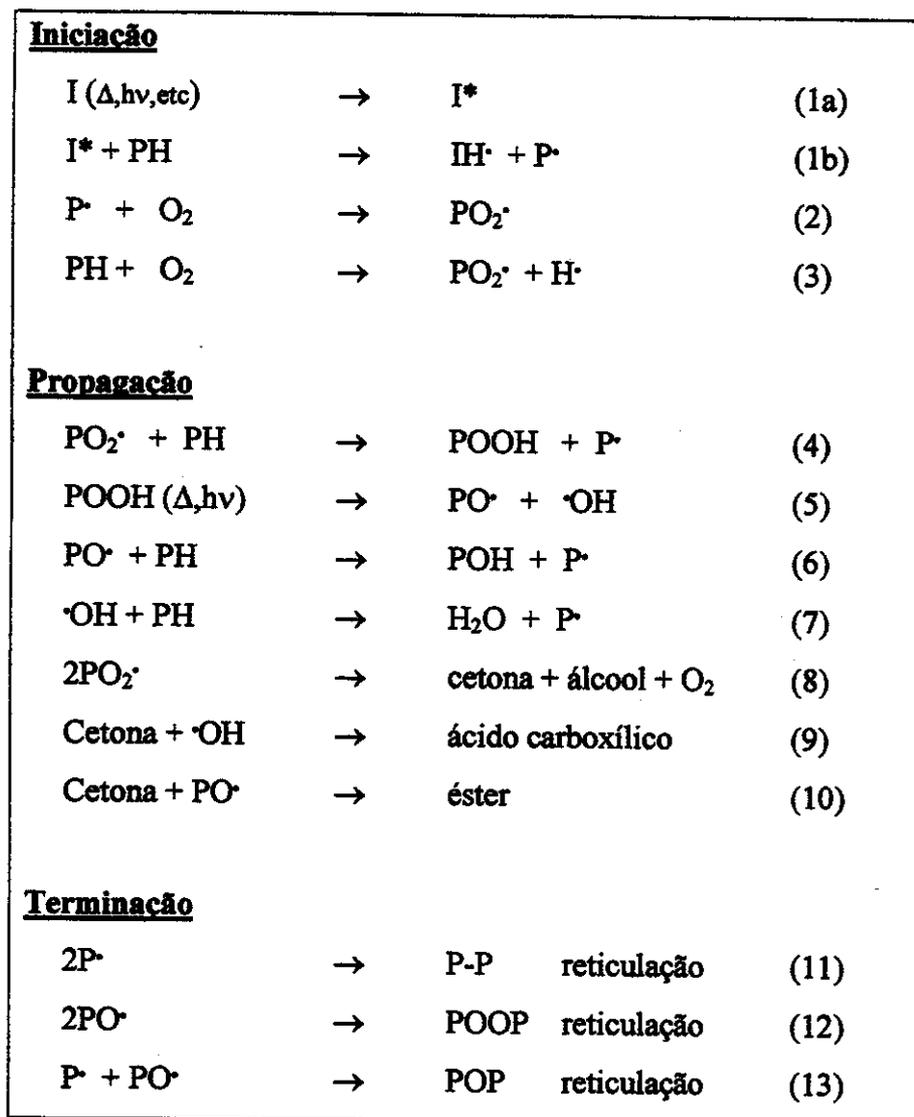
prolongada a ambientes úmidos causa somente uma degradação reversível, ou se pode causar mudanças irreversíveis nas propriedades mecânicas do material.

O efeito da umidade tem também sido estudado em poliuretanos à base de PBLH, contendo cargas não oxidantes como esfera de vidro ou cloreto de sódio (CHIU et al, 1991; SO and CHEN, 1992). Foi verificado que as propriedades mecânicas como resistência à tração, módulo e alongamento são reduzidas quando o material é estocado sob umidade relativa acima de 70 %. O efeito é mais acentuado nas composições contendo cloreto de sódio, visto que este sal sofre deliquescência, acarretando até mesmo perda de massa do material.

## **2.6 Degradação oxidativa de polibutadieno.**

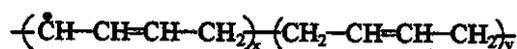
Conforme exposto no item 2.4, o mecanismo mais aceito como responsável pelo envelhecimento de poliuretano/propelente à base de PLBH é a reticulação da matriz polimérica através das reações das insaturações da macromolécula do polibutadieno. Esta proposição foi feita com base nos vários estudos sobre degradação oxidativa de elastômeros de butadieno, como o homopolímero de polibutadieno e os copolímeros de poli(butadieno-estireno), poli(butadieno- acrilonitrila) e poli(butadieno-estireno-acrilonitrila). Todos estes polímeros, assim como o poliuretano de PBLH, contêm um alto teor de insaturações, fazendo com que os mesmos fiquem susceptíveis à oxidação pelo oxigênio do ar, mesmo quando estocados na temperatura ambiente. A sensibilidade à oxidação se deve aos átomos de hidrogênio situados no carbono alílico (posição alfa em relação à dupla), considerados lábeis devido à presença da dupla ligação vizinha (KELEN, 1983; GRASSIE, 1985).

A Figura 6 apresenta um esquema geral e simplificado sobre o mecanismo da degradação oxidativa dos polímeros de uma maneira geral (KELEN, 1983; GRASSIE, 1985). Com relação à degradação oxidativa de elastômeros de polibutadieno, esquemas mais específicos e detalhados são apresentados em vários trabalhos (DE PAOLI, 1983; LUCKI et al, 1979; RABEK et al, 1979; ADAM, 1989; ADAM, 1991). Esse esquema constitui um conjunto de reações em cadeia por radicais livres, dividido em três etapas básicas: iniciação, propagação e terminação. Porém, outras etapas podem estar envolvidas dependendo da estrutura química do polímero, bem como da natureza e teor de aditivos e contaminantes.



**Figura 6 – Esquema geral do mecanismo de oxidação de polímeros, onde P representa a cadeia polimérica.**

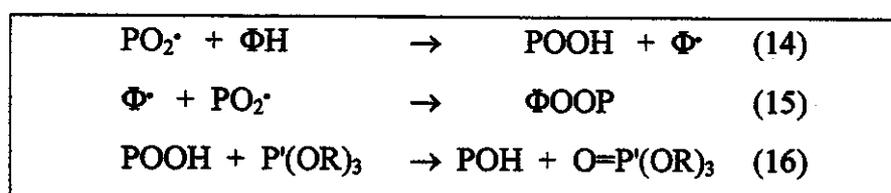
A iniciação pode ocorrer, por exemplo, por resíduo de iniciadores, provenientes da síntese do polímero, que são capazes de abstrair hidrogênio lábil do polímero (PH), formando um radical polimérico ( $P^{\cdot}$ ) (reação 1b). Este, por sua vez, reage rapidamente com o oxigênio, considerado um diradical, formando o radical peroxila ( $PO_2^{\cdot}$ ), sendo considerada a etapa de maior consumo de oxigênio pelo polímero (reação 2). Dependendo da natureza dos hidrogênios lábeis, a iniciação pode também se dar por reação direta do polímero com o oxigênio do ar (reação 3). Se o polímero em questão for o polibutadieno, o radical polimérico  $P^{\cdot}$  pode ser representado pela fórmula a seguir, como resultado da abstração de hidrogênio alílico.



A etapa da propagação é considerada a etapa mais importante do processo de oxidação. O radical peroxila, formado na iniciação, é bastante reativo e pode abstrair hidrogênio lábil do polímero, formando hidroperóxido (**POOH**) e um outro radical polimérico (reação 4). Os hidroperóxidos, quando na presença de radiação, íons de metais de transição ou calor, são decompostos em radicais alcoxila (**PO•**) e hidroxila (**•OH**) (reação 5). O radical alcoxila pode extrair hidrogênio do polímero, formando álcool e um radical polimérico (reação 6). De forma similar, o radical hidroxila pode extrair hidrogênio, formando água e um outro radical polimérico (reação 7). Os radicais peroxilas (**PO<sub>2</sub>•**) podem combinar-se entre si, formando cetonas e álcoois (reação 8). As cetonas, por suas vezes, podem reagir com os radicais hidroxila e alcoxila, formando ácidos carboxílicos (reação 9) e éster (reação 10), respectivamente. Desta forma, considera-se que a decomposição do hidroperóxido é a principal fonte de radicais livres num processo de oxidação, fazendo com que este seja autocatalítico. Na etapa de terminação, os vários radicais formados podem combinar-se entre si, formando polímero reticulado (reações 11, 12 e 13).

O processo de oxidação dos polímeros de uma maneira geral pode ser retardado pelo uso dos chamados antioxidantes. Estes podem ser utilizados para garantir a estabilidade do polímero puro durante a estocagem e/ou durante o processamento de alguma mistura contendo o referido polímero. Podem também ser incorporados em alguma formulação contendo o referido polímero para aumentar a estabilidade e, conseqüentemente, o tempo de vida útil da mesma. Os antioxidantes são normalmente classificados como primários e secundários. Os primários agem como capturadores de radicais livres, interrompendo o processo em cadeia da oxidação. Os secundários, por outro lado, reagem com hidroperóxidos, transformando-os em produtos estáveis, evitando que a decomposição dos mesmos produza radicais livres. Os primários são normalmente à base de fenóis estericamente impedidos ou aminas aromáticas secundárias. Como antioxidantes secundários existem tioéteres, fosfitos e fosfonitos. A Figura 7 apresenta um esquema muito simplificado da ação dos dois tipos de antioxidantes. Esquemas bem mais detalhados podem ser encontrados na literatura (KELEN, 1983; GRASSIE, 1985). **ΦH** representa, por exemplo, um antioxidante fenólico e funciona como um doador de hidrogênio, competindo com o polímero pelos radicais **PO<sub>2</sub>•** (reações 14 e 15). O antioxidante secundário **P'(OR)<sub>3</sub>**

representa um fosfito, que reage com o hidropéroxido formando álcool (POH) e fosfato (O=P'(OR)<sub>3</sub>), considerados produtos estáveis (reação 16). Por meio dessas reações, os antioxidantes vão sendo lentamente consumidos, até se atingir o ponto em que o polímero deixa de ser estabilizado. Um outro mecanismo que pode reduzir a concentração dos antioxidantes numa determinada composição polimérica é a migração e evaporação de antioxidantes de baixa massa molar, que pode ocorrer durante a estocagem, processamento e uso da composição polimérica (PARRA, 2000). Este efeito tem sido reduzido com o uso de antioxidantes polifuncionais e de alta massa molar, cuja difusão é mais lenta.



**Figura 7 - Esquema de ação de antioxidantes primários e secundários na estabilização de polímeros ( $\Phi\cdot$  = radical fenóxido, P = cadeia polimérica e P' = fósforo).**

## 2.7 Objetivos da Tese.

É objetivo dessa tese estudar o envelhecimento acelerado do poliuretano à base de polibutadieno hidroxilado (PBLH) e diisocianato de isoforona (IPDI), contendo perclorato de amônio como carga. Uma composição mais simples que o propelente real será empregada com o objetivo de facilitar a caracterização de possíveis alterações estruturais da cadeia do polibutadieno, tentando diferenciar o efeito oxidativo do oxigênio daquele do perclorato de amônio, em função da estocagem nas atmosferas de ar seco, nitrogênio seco e ar úmido. Além disso, serão testados três antioxidantes fenólicos de diferentes massas molares, em conjunto com um antioxidante à base de fosfito, para verificar a eficiência dos mesmos em estabilizar os poliuretanos à base de PBLH quanto à oxidação pelo ar. Como etapas preliminares aos testes de envelhecimento, é feita a determinação do final da cura dos poliuretanos bem como a verificação do efeito da umidade no poliuretano carregado com perclorato de amônio.

### **3. PARTE EXPERIMENTAL.**

#### **3.1 Materiais.**

Acetil acetato Férrico (Merck), usado como recebido. Antioxidantes BHT (Ciba-Geigy), CALCO 2246 (Cyanamid), IRGANOX 1010 (Ciba-Geigy) e IRGAFOS 168 (Ciba-Geigy), usados como recebidos. As estruturas químicas dos antioxidantes são apresentadas na Tabela 4, pg 39. Cloreto de Sódio (Merck), usado como recebido. Diclorometano (B.Herzog), destilado. Diisocianato de Isoforona (IPDI) (Veba Chemie, 36,7 % NCO livre), usado como recebido. Nitrogênio N-50UP (99,999 %) da Air Liquid, usado como recebido. Perclorato de amônio 200 µm (AG Química), seco a 100 °C durante 16 horas. Polibutadieno Líquido Hidroxilado (PBLH) lote 43/92, Tb 10, índice de hidroxilas de 0,72 mmol OH/g (Petroflex), seco sob vácuo a 40 °C durante 8 h. Polibutadieno Líquido Hidroxilado (PBLH) lote 63/96, Tb 9, índice de hidroxilas de 0,72 mmol OH/g (Petroflex), seco sob vácuo a 40 °C durante 8 h. Polibutadieno Líquido Hidroxilado (PBLH) lote 070/00, sem antioxidante, índice de hidroxilas de 0,72 mmol OH/g (Petroflex), seco sob vácuo a 40 °C durante 8 h.

#### **3.2 Equipamentos.**

- Analisador dinâmico-mecânico (DMA), modelo 983, da TA Instruments.
- Balança Mettler/Toledo, modelo AB 204, com quatro casas decimais.
- Balança Filizola, modelo HF 3000, com duas casas decimais.
- Durômetro, marca ZWICK, modelo 7206
- Espectrofotômetro de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR), modelo 1750 da PERKIN- ELMER, equipado com manta de aquecimento e célula vertical líquida aquecível (CVLA).
- Espectrofotômetro de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR), SPECTRUM 2000, da PERKIN- ELMER, equipado com acessório de detecção fotoacústica.
- Estufa com circulação de ar, marca FANEM, modelo 320-SE.
- Misturador (macerador) horizontal, tangencial, da marca INCO, capacidade 6 L, equipado com camisa de aquecimento e conexão para linha de vácuo.

- Máquina de ensaios de tração, marca INSTRON, modelo 1130.
- Rota-evaporador marca Büchi, equipado com banho de aquecimento.
- Termohigrômetro marca Data Logger, modelo DL 200K, da firma CPS Incorporation.
- Termobalança TGA 951, acoplada a analisador térmico TA 2100 da DuPont.

### **3.3 Métodos Experimentais.**

#### **3.3.1 Secagem do PBLH.**

O PBLH foi seco em estufa a vácuo a 40 °C por cerca de 8 h, atingindo-se teor de umidade abaixo de 0,05 % m/m, determinado em titulador Karl-Fisher.

#### **3.3.2 Secagem do perclorato de amônio.**

O perclorato de amônio foi seco a 100 °C por cerca de 16 horas, atingindo-se teor de umidade abaixo de 0,05 % m/m, determinado em titulador Karl-Fisher.

#### **3.3.3 Índice de hidroxilas do PBLH.**

O índice de hidroxilas expressa a concentração de grupos hidroxilas do PBLH. Foi determinado de acordo com o procedimento CAQ/ME/PBHT/23-1 da Divisão de Química do IAE, desenvolvido com base na literatura (ARCO, 1973; URBANSKY et al, 1977). O método consiste basicamente na acetilação dos grupos hidroxilas com excesso de anidrido acético. O anidrido excedente é hidrolisado e determinado por titulação com solução alcalina padrão. Para os três lotes de PBLH utilizados nessa tese foi encontrado o valor médio de 0,72 mmol de OH por grama de PBLH, para análise feita em triplicata.

### 3.3.4 Microestrutura do PBLH.

Entende-se por microestrutura do PBLH a distribuição dos isômeros configuracionais do tipo 1,4-trans, 1,4-cis e 1,2-vinil, como já apresentados anteriormente na Figura 2. Nessa tese foi adotada a técnica de FTIR de filme líquido utilizada por TAKAHASHI (1996), tendo como base o trabalho de HASLAM et al (1981) com polibutadienos não funcionais. Os autores empregam coeficientes de absorção calculados a partir de dados para hidrocarbonetos monoméricos (Tabela 2).

**Tabela 2 - Coeficientes de absorção molar ( $\epsilon$ ) utilizados na análise quantitativa dos isômeros configuracionais do PBLH por meio da técnica FTIR de filme líquido (HASLAM et al., 1981).**

Grupo Insaturado	Posição da Banda cm <sup>-1</sup>	Coefficiente de Absorção ( $\epsilon$ )*
1,4-trans	966	86
1,2-vinil	910	120
1,4-cis	735	25

$\epsilon$  = absorvância de uma camada de 1 cm de amostra contendo 1 mol de grupo CH=CH por litro.

Considerando-se que o total de grupos insaturados é igual a 100 %, as porcentagens em peso dos três isômeros são calculados pelas seguintes equações:

$$\% \text{ 1,4-trans} = \frac{A_{1,4\text{-trans}} \cdot \epsilon_{1,4\text{-trans}}}{A_{1,4\text{-trans}} \cdot \epsilon_{1,4\text{-trans}} + A_{1,2\text{-vinil}} \cdot \epsilon_{1,2\text{-vinil}} + A_{1,4\text{-cis}} \cdot \epsilon_{1,4\text{-cis}}} \times 100 \%;$$

$$\% \text{ 1,2-vinil} = \frac{A_{1,2\text{-vinil}} \cdot \epsilon_{1,2\text{-vinil}}}{A_{1,4\text{-trans}} \cdot \epsilon_{1,4\text{-trans}} + A_{1,2\text{-vinil}} \cdot \epsilon_{1,2\text{-vinil}} + A_{1,4\text{-cis}} \cdot \epsilon_{1,4\text{-cis}}} \times 100 \%;$$

$$\% \text{ 1,4-cis} = \frac{A_{1,4\text{-cis}} \cdot \epsilon_{1,4\text{-cis}}}{A_{1,4\text{-trans}} \cdot \epsilon_{1,4\text{-trans}} + A_{1,2\text{-vinil}} \cdot \epsilon_{1,2\text{-vinil}} + A_{1,4\text{-cis}} \cdot \epsilon_{1,4\text{-cis}}} \times 100 \%;$$

sendo:  $A_{1,4\text{-trans}}$ ,  $A_{1,2\text{-vinil}}$  e  $A_{1,4\text{-cis}}$  = absorbância nos máximos de absorção das estruturas 1,4-trans, 1,2-vinil e 1,4-cis, respectivamente, e  $\epsilon_{1,4\text{-trans}}$ ,  $\epsilon_{1,2\text{-vinil}}$  e  $\epsilon_{1,4\text{-cis}}$  os respectivos coeficientes de absorção da Tabela 2.

A análise por FTIR, feita em triplicata, foi realizada na região de 4000-500  $\text{cm}^{-1}$ , resolução 4  $\text{cm}^{-1}$ , ganho 1, 40 varreduras, num FTIR modelo 1750 da Perkin Elmer. O filme líquido foi preparado espalhando-se uma gota de PBLH sobre um cristal de KBr. Os valores de absorbância no máximo dos picos de interesse foram calculados por meio do comando "calc" do espectrofotômetro. Foi adotado o mesmo ponto de linha base em 1.134,5  $\text{cm}^{-1}$  para as bandas 1,4-trans e 1,2-vinil e o ponto de linha base em 794  $\text{cm}^{-1}$  para a banda 1,4-cis.

### 3.3.5 Caracterização dos reagentes por FTIR.

Os reagentes utilizados na síntese dos poliuretanos, isto é, polibutadieno hidroxilado (PBLH), acetil acetato férrico (catalisador), diisocianato de isoforona (IPDI) e perclorato de amônio, foram caracterizados por FTIR. O espectro do PBLH e do IPDI, ambos líquidos, foram obtidos pela técnica de filme líquido sobre cristal de KBr, sendo que a espessura do filme foi ajustada empiricamente até obtenção de um espectro de boa qualidade. Os espectros do acetil acetato férrico e do perclorato de amônio, ambos sólidos, foram obtidos em pastilha de KBr, na concentração de 1 mg de amostra para 400 mg de KBr.

### 3.3.6 Caracterização da cura de poliuretano à base de PBLH.

O estabelecimento do ponto final de cura de poliuretanos à base de PBLH e isocianatos é necessário para a estabilização das propriedades do material antes de sua utilização. No caso dessa tese, a determinação precisa do final da cura se faz necessária como uma etapa preliminar ao estudo de envelhecimento desses materiais. Caso a cura esteja incompleta, a mesma pode evoluir durante o período de envelhecimento, alterando as propriedades do material e mascarando as possíveis mudanças devidas somente ao envelhecimento.

### 3.3.6.1 Escolha da técnica de análise.

Considerando o aspecto prático da fabricação de propelentes/poliuretanos à base de PBLH e isocianatos, a evolução do processo de cura é quase sempre acompanhada por medidas periódicas da dureza do material, que aumenta com o tempo de cura. O término da cura é estabelecido com a obtenção de valores constantes de dureza após um certo período de cura numa determinada temperatura. Entretanto, mesmo após a estabilização dos valores de dureza, não se tem certeza do consumo total dos grupamentos químicos responsáveis pela reação de cura, ou seja, hidroxilas e isocianatos. Para isso, seria necessário o uso de técnicas capazes de acompanhar o consumo desses grupos.

A técnica mais antiga e clássica para determinação de isocianatos é por análise via úmida, por meio da reação desses grupos com excesso de dibutilamina, também conhecido como método da dibutilamina (REZENDE, 1984; WRIGHT, 1969). Porém, a técnica somente se aplica para amostras solúveis e onde não haja interferência do meio com a mudança de cor do indicador. No caso dessa tese, a insolubilidade do poliuretano e a baixa concentração dos grupos isocianatos próximo ao final da cura, constituem as principais limitações ao uso dessa técnica. Uma outra maneira para se determinar o ponto final de cura de poliuretanos é através do acompanhamento do consumo dos grupos isocianatos por espectrofotometria no infravermelho (IVANOV, A.I. et al, 1969). A banda de absorção no infravermelho devida ao estiramento dos grupos NCO ( $2266\text{ cm}^{-1}$ ) é normalmente escolhida como banda analítica, por ser uma banda intensa e isolada, ou seja, livre de interferências de bandas vizinhas. Os problemas associados ao uso dessa técnica estão na preparação da amostra, visto que, no estágio final da cura, o poliuretano se encontra quase que totalmente reticulado e insolúvel, além de conter um baixo teor de grupos isocianato.

Na Divisão de Química do IAE, foi estudada a cinética da reação entre PBLH e IPDI através de FTIR de filme líquido ( $\approx 25\text{ }\mu\text{m}$  de espessura), usando o acessório conhecido como célula vertical líquida aquecível (CVLA) acoplada ao FTIR (TAKAHASHI, M.F.K., 1996). O método consiste em acompanhar, *in situ*, a diminuição de intensidade do pico relativo aos grupos isocianato, com a evolução da reação de formação do poliuretano. A alteração espectral significativa é a formação da ligação carbamato, tendo como decorrência: (a) a diminuição das absorções relativas ao estiramento dos grupos OH livres do PBLH (em torno de  $3300\text{ cm}^{-1}$ ) e dos grupos NCO livres do IPDI (em torno de  $2266\text{ cm}^{-1}$ ) e (b) o aumento das absorções características de estiramento dos grupos uretano,

em torno de  $3300\text{ cm}^{-1}$  (grupo NH) e  $1726\text{ cm}^{-1}$  (grupo carbonila amídica). Foi constatado que, após 72h a  $50\text{ }^{\circ}\text{C}$ , não mais se observa a presença da absorção referente ao isocianato, levando à conclusão de que o poliuretano pode estar totalmente curado nessa condição. Entretanto, na prática são necessários de 7-8 dias para se atingir os valores máximos desejáveis de propriedades, tanto do poliuretano puro quanto do propelente, quando estes são moldados e curados a  $50\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Essa diferença entre os tempos de cura obtidos por FTIR e por medidas de dureza tem sido atribuída à diferença de espessura entre as amostras e/ou ao fato de que, após 72 h de cura a  $50\text{ }^{\circ}\text{C}$ , a concentração dos grupos isocianato se encontra num valor muito baixo para ser detectado por FTIR, mas ainda suficiente para dar prosseguimento à cura e alterar as propriedades do material.

Dessa forma, nessa tese foram experimentadas outras técnicas de FTIR na tentativa de identificação do isocianato residual existente próximo ao final da cura dos poliuretanos. A limitação comum a todas as técnicas experimentadas foi a baixa concentração dos grupos isocianatos próximo ao final da cura. A técnica de refletância total atenuada (ATR) possui a vantagem de se trabalhar com a amostra sem nenhuma preparação prévia, porém, apresenta a dificuldade em se conseguir um alinhamento perfeito do acessório e um bom contato entre a amostra e o cristal de germânio. A técnica de transmitância direta apresenta a dificuldade em se conseguir uma amostra com espessura na faixa de  $20 - 80\text{ }\mu\text{m}$ , a partir de um material elastomérico, como o poliuretano em questão. A transmitância em pastilha de KBr apresenta como desvantagens a dificuldade de incorporação do elastômero no sal e a alta diluição necessária para obtenção de um bom espectro.

Diante dos problemas expostos acima, foi adotada a técnica de extração do poliuretano com um solvente apropriado, seguido da evaporação do solvente e análise do extrato obtido por FTIR de filme líquido. Consiste em extrair a fração não reticulada e solúvel do poliuretano, contendo o isocianato não reagido, de tal forma a aumentar a concentração dos grupos isocianato, melhorando a identificação pelo FTIR. Assim, após determinados períodos de cura em estufa, amostras do poliuretano foram retiradas e extraídas conforme descrito no item 3.3.11, sendo os respectivos extratos analisados por FTIR na forma de filme líquido. Devido à dificuldade em se conseguir a mesma espessura de filme para os vários tempos de reação, foi escolhida como padrão interno a banda em  $3.075\text{ cm}^{-1}$  (estiramento CH olefínico do PBLH) a fim de facilitar a comparação entre os

espectros (TAKAHASHI, 1996). Para cada espectro, correspondente a cada tempo de reação, a absorção devida aos grupos NCO ( $A_{2266}$ ) é dividida pela absorção dos grupos CH ( $A_{3075}$ ), resultando na razão ( $A_{2266}/A_{3075}$ ), que serviu como um parâmetro para acompanhar a evolução da reação.

No caso do poliuretano puro (sem carga) foi também realizado o acompanhamento da cura por FTIR *in situ* (filme  $\approx 25 \mu\text{m}$  de espessura) em comparação ao processo de cura em estufa (disco de 2 mm de espessura), seguido da extração com solvente. No processo de cura *in situ*, uma gota da mistura contendo PBLH, IPDI e  $\text{Fe}(\text{AcAc})_3$  foi espalhada entre os cristais de NaCl de uma célula vertical líquida aquecível (CVLA), formando um filme com a espessura desejada. O primeiro espectro, correspondente ao tempo “zero” de reação, foi obtido na temperatura ambiente, com a mistura ainda líquida. Em seguida, a CVLA foi aquecida e mantida a  $50 \text{ }^\circ\text{C}$ , obtendo-se espectros a diferentes tempos de reação.

### 3.3.6.2 Preparação dos poliuretanos.

No estudo da cura, foram preparadas três formulações, sendo duas de poliuretano puro (PU-A e PU-B), e uma de poliuretano carregado com perclorato de amônio (PU- $\text{NH}_4\text{ClO}_4$ ). A composição de cada uma dessas formulações é apresentada na Tabela 3.

As formulações PU-A e PU-B são constituídas de PBLH, acetil acetato férrico (catalisador) e IPDI. A diferença entre elas está na razão NCO/OH, definida como a razão molar entre os grupos isocianatos do IPDI e os grupos hidroxilas do PBLH. Essas formulações foram preparadas da seguinte maneira:

Pesar o catalisador  $\text{Fe}(\text{AcAc})_3$  num pequeno pedaço de papel alumínio, em balança com quatro casas decimais, e transferir para um bequer de 250 ml. Com auxílio de uma pipeta, lavar o resíduo de  $\text{Fe}(\text{AcAc})_3$  do papel alumínio com cerca de 2 ml de diclorometano, transferindo o produto de lavagem para dentro do bequer. Agitar o bequer vagarosamente até que o  $\text{Fe}(\text{AcAc})_3$  se dissolva no solvente. Pesar sobre essa mistura a quantidade de PBLH e misturar cerca de 5 min, usando um bastão de vidro. Aquecer a mistura em estufa a vácuo a  $50 \text{ }^\circ\text{C}$ , por cerca de 1 hora, para eliminação do solvente e das bolhas de ar. Pesar sobre a mistura, ainda quente, a quantidade de IPDI, misturar cerca de 5 min e submetê-la a vácuo em dessecador até eliminação das bolhas de ar. Carregar um

molde na forma de disco ( $\phi = 220$  mm,  $e = 2$  mm) e curar em estufa com circulação de ar a 50 ou 60 °C. Periodicamente, retirar corpos-de-prova para ensaios de tração e amostras para extração com solvente e posterior análise do extrato por FTIR.

O poliuretano carregado com perclorato de amônio (PU-NH<sub>4</sub>ClO<sub>4</sub>) é constituído de PBLH, acetil acetonato férrico (catalisador), IPDI e 70 % m/m de perclorato de amônio com diâmetro médio de partículas de 200  $\mu$ m. Esta mistura é considerada um propelente de composição mais simples que uma formulação convencional de propelente compósito e foi preparada com o objetivo de facilitar a interpretação de possíveis mecanismos de envelhecimento da matriz polimérica. Uma formulação típica de um propelente compósito contém cerca de 70 % em massa de perclorato de amônio, dividido em três frações, com tamanho médio de partículas de 400, 200 e 45  $\mu$ m. Nesse trabalho, após testes preliminares, optou-se por trabalhar com misturas contendo apenas perclorato 200  $\mu$ m, na proporção de 70 % m/m do total. Misturas contendo um percentual de perclorato abaixo desse valor apresentaram sedimentação das partículas durante a cura. Esse problema será posteriormente discutido no item 4.3.2.1.

**Tabela 3 - Composição dos poliuretanos para estudo da cura.**

Constituintes	PU-A (g)	PU-B (g)	PU-NH <sub>4</sub> ClO <sub>4</sub> (g)
<b>PBLH</b>	100,0	100,0	100,0
<b>Fe(AcAc)<sub>3</sub><sup>(*)</sup></b>	0,0080	0,0076	0,0076
<b>NH<sub>4</sub>ClO<sub>4</sub> 200 <math>\mu</math>m</b>	-----	-----	251,0
<b>IPDI</b>	8,0	7,6	7,6
<b>NCO/OH</b>	1,0	0,95	0,95

<sup>(\*)</sup> Fe(AcAc)<sub>3</sub>: acetilacetionato férrico (catalisador de cura).

A formulação carregada com perclorato de amônio (PU-NH<sub>4</sub>ClO<sub>4</sub>) foi preparada em misturador (macerador) horizontal, tangencial, da marca INCO, da seguinte maneira:

Seguir o procedimento de preparação do poliuretano puro até a adição do PBLH, utilizando bequer de 4 L, 0,131 g de Fe(AcAc)<sub>3</sub>, 4 ml de diclorometano e 1.727,6 g de

PBLH. A seguir, transferir a mistura para o macerador, adicionar 1.450 g de perclorato e misturar sob vácuo durante 10 min a 50 °C; adicionar uma segunda porção de 1.450 g de perclorato e misturar sob vácuo por mais 10 min a 50 °C; adicionar mais 1.440 g de perclorato e misturar sob vácuo por mais 1 hora a 50 °C. Carregar molde (160 x 160 x 145 mm) e curar em estufa com circulação de ar a 50 ou 60 °C. Periodicamente, retirar corpos-de-prova para ensaios de tração e amostras para extração com solvente e posterior análise do extrato por FTIR.

### **3.3.7 Efeito da umidade em propelente compósito.**

Conforme apresentado no item 2.5, os propelentes compósitos contendo perclorato de amônio estão sujeitos à adsorção de umidade devido ao caráter higroscópico desse sal. Por mais cuidado que se tenha, durante as fases de fabricação, estocagem e preparação de corpos-de-prova, o propelente está sujeito à adsorção de umidade. O teor de umidade pode constituir-se num fator complicador durante os testes de envelhecimento acelerado do propelente, visto que a perda da umidade pela amostra pode mascarar os efeitos do envelhecimento. Assim, paralelamente ao estudo da cura, foram realizados alguns testes para verificar o efeito da umidade nas propriedades mecânicas do poliuretano carregado com perclorato de amônio. Os testes foram realizados com uma formulação típica e real de propelente compósito e com a formulação PU-NH<sub>4</sub>ClO<sub>4</sub>, sendo esta última empregada no estudo da cura e nos testes de envelhecimento acelerado. O propelente, codificado de PC 01, constitui-se numa formulação típica, empregada nos foguetes do Veículo Lançador de Satélites (VLS). Difere da formulação PU-NH<sub>4</sub>ClO<sub>4</sub> por conter alumínio em pó, plastificante e maior teor de antioxidante.

Os testes foram realizados com os seguintes objetivos:

- verificar o efeito da umidade nas propriedades mecânicas do poliuretano contendo perclorato de amônio.
- verificar o nível de recuperação das propriedades mecânicas quando o material umedecido é estocado em ambiente com umidade relativa abaixo de 20 %.
- estabelecer um período de condicionamento prévio do poliuretano carregado com perclorato de amônio, antes dos testes de envelhecimento acelerado.

### **3.3.7.1 Formulação real de propelente compósito.**

Numa primeira etapa de testes, amostras do propelente PC01, na forma de bloco (160x145x80 mm), foram estocadas em quatro diferentes condições: (1) nitrogênio seco - câmara contendo nitrogênio ultra-puro (99,999 %) e sílica; (2) ar seco - dessecador sem vácuo, contendo sílica, com umidade relativa abaixo de 20 %; (3) ar úmido - dessecador contendo recipiente com água, com umidade relativa acima de 95 %; (4) ambiente natural, protegido da luz, onde o bloco de propelente foi deixado sobre a bancada do laboratório, com umidade relativa variável entre 60-80 %. Após 10 e 30 dias de estocagem, em cada uma das condições acima, foram retirados corpos-de-prova para ensaio de tração. Em cada tempo de estocagem foram retiradas duas fatias de cada bloco, obtendo-se 6 corpos de prova da primeira fatia (fatia externa), diretamente exposta ao meio especificado, e 6 corpos-de-prova da segunda fatia (fatia interna subsequente).

Numa segunda etapa, amostras do propelente PC 01 foram estocadas na forma de corpos-de-prova de tração, sob duas condições de umidade relativa (UR). Após o ensaio de tração inicial (tempo zero), todos os demais corpos-de-prova foram estocados em ambiente úmido (80 % UR), retirando-se um conjunto de cinco corpos-de-prova após 1, 3, 7, 10 e 17 dias de estocagem. Logo após a retirada do último conjunto, os corpos-de-prova restantes e umedecidos foram transferidos para dessecador contendo sílica (UR < 20 %) e retirados para ensaio na mesma periodicidade anterior. A condição de 80 % UR foi obtida, colocando-se dentro de uma câmara um recipiente contendo a mistura glicerina/água (55/45 % m/m).

### **3.3.7.2 Poliuretano carregado com perclorato de amônio.**

Esta etapa foi realizada com amostras do poliuretano carregado com perclorato de amônio (PU-NH<sub>4</sub>ClO<sub>4</sub>), de forma similar à etapa anterior. Os corpos-de-prova foram retirados do ambiente úmido após 1, 3 e 7 dias, e do ambiente seco após 1, 2, 3, 7, 30 dias. Além dos ensaios de tração, foi também empregada análise dinâmico-mecânica (DMA) como uma técnica alternativa.

### **3.3.8 Envelhecimento acelerado dos poliuretanos.**

Os testes de envelhecimento acelerado foram realizados em amostras de poliuretano puro e poliuretano carregado com perclorato de amônio, preparadas a partir de dois tipos de PBLH: o PLBH (lote 63/96) contendo 0,5 % em massa do antioxidante BHT (2,6-di-terc-butil-p-hidroxitolueno) e o PBLH (lote 070/00) sem antioxidante. Os poliuretanos provenientes do PBLH contendo BHT foram envelhecidos durante 30, 60, 90 e 120 dias, na temperatura de 60 °C, sob atmosferas de ar seco, nitrogênio seco e ar a 70 % de umidade relativa (ar úmido). Aquelas provenientes do PBLH sem antioxidante foram envelhecidas durante 1, 3 e 5 dias, na temperatura de 70 °C, sob as mesmas atmosferas. As temperaturas, bem como a periodicidade dos ensaios, foram escolhidos com base em trabalhos da literatura e na norma MIL-STD 2100. As técnicas utilizadas para avaliar o processo de envelhecimento foram: inspeção visual da mudança de coloração, variação de massa, inchamento em solvente, ensaios de tração, medidas de dureza, análise dinâmico-mecânica (DMA) e FTIR.

#### **3.3.8.1 Atmosferas empregadas nos testes de envelhecimento acelerado.**

Os testes de envelhecimento acelerado foram realizados sob atmosferas de ar seco, nitrogênio seco e ar úmido, nas temperaturas de 60 ou 70°C.

A atmosfera de ar seco a 60 ou 70 °C foi obtida com um dessecador contendo sílica, colocado dentro de uma estufa com circulação de ar a 60 ou 70 °C. A torneira do dessecador foi mantida aberta e conectada a um tubo contendo sílica para permitir a troca de ar com o ambiente. Dentro do dessecador foi mantida uma umidade relativa abaixo de 10 %, medida com um termohigrômetro, marca Data Logger (CPS Inc.), modelo DL 200K. A sílica do dessecador foi trocada a cada 30 dias, quando da retirada de corpos-de-prova para ensaio.

A atmosfera de nitrogênio seco a 60 ou 70 °C foi obtida dentro de uma câmara cilíndrica ( $\phi = 300$  mm;  $h = 450$  mm) de aço inoxidável, hermeticamente fechada, contendo nitrogênio (99,999 %) e sílica, mantida dentro de uma estufa com circulação de ar a 60 ou 70 °C. A câmara, equipada com uma válvula de esfera e um manovacuômetro, foi preparada e carregada da seguinte maneira: inicialmente colocou-se no fundo da câmara um

recipiente contendo sílica e sobre este os corpos-de-prova, distribuídos em bandejas perfuradas e sobrepostas. A câmara foi fechada, evacuada por 30 minutos e, em seguida, carregada com nitrogênio até uma pressão em torno de 0,3 kgf/cm<sup>2</sup>. Este processo de vácuo, seguido de carga com nitrogênio, foi repetido três vezes, até que na última etapa a câmara foi mantida com uma pressão positiva em torno de 0,5 kgf/cm<sup>2</sup>. Toda vez que a câmara foi aberta para retirada de corpos-de-prova, foi trocada a sílica e repetido o processo de vácuo e carga com nitrogênio.

A atmosfera de ar úmido a 60 ou 70 °C foi obtida dentro de uma câmara semelhante à descrita anteriormente. No fundo da câmara foi colocado um recipiente contendo solução saturada de NaCl e sobre este os corpos-de-prova, distribuídos em bandejas perfuradas e sobrepostas. A câmara foi fechada e colocada dentro de uma estufa com circulação de ar a 60 ou 70 °C. A umidade relativa dentro da câmara foi mantida em torno de 68 %, medida com um termohigrômetro, marca Data Logger (CPS Inc.), modelo DL 200K. O uso da solução aquosa saturada de NaCl para controle da umidade relativa baseia-se na norma ASTM E 104-85. Após envelhecimento acelerado sob ar úmido, as amostras de poliuretano carregado com perclorato de amônio foram secas durante 7 d em dessecador com sílica antes de serem avaliadas quanto ao envelhecimento.

### **3.3.8.2 Preparação dos poliuretanos.**

Os poliuretanos utilizados para realização dos testes de envelhecimento acelerado foram preparados e curados conforme procedimento descrito anteriormente no item 3.3.6.2.

### **3.3.8.3 Formato das amostras.**

As amostras dos poliuretanos foram envelhecidas na forma de corpos-de-prova de tração para os ensaios mecânicos. Também na forma de disco ( $\phi = 6$  mm,  $e = 2$  mm) para medidas de variação de massa, inchamento em solvente e análise FTIR.

### **3.3.9 Caracterização do envelhecimento por FTIR: técnica de preparação da amostra.**

A técnica de espectroscopia no infravermelho tem sido bastante utilizada para caracterização da degradação oxidativa de elastômeros de polibutadieno (RUAYA et al., 1994; ADAM et al., 1991; De PAOLI, 1983; PECSOK et al., 1976). Devido ao fato do poliuretano estudado nessa tese conter a cadeia do polibutadieno, decidiu-se pelo uso desta técnica para verificar possíveis alterações estruturais devidas ao envelhecimento. De acordo com os estudos envolvendo os elastômeros de polibutadieno, as alterações espectrais mais prováveis são a redução das bandas relativas às insaturações 1,4-trans, 1,4-cis e 1,2-vinil e/ou o aparecimento de bandas relativas a grupos oxigenados, tais como, carbonila, hidroxila, hidroperóxido, etc.

A exemplo da caracterização da cura (item 3.3.6), o principal problema associado ao uso do FTIR para caracterizar o envelhecimento dos poliuretanos reside na escolha da técnica de preparação da amostra. Na maioria dos trabalhos sobre a oxidação de elastômeros de polibutadieno, tem sido empregada a análise FTIR por transmitância, na qual a amostra é envelhecida e analisada na forma de filme com espessura da ordem de 30 a 100  $\mu\text{m}$ . Estes são preparados a partir de soluções do elastômero não reticulado, obtendo-se uma espessura adequada para que a análise possa ser feita por transmitância. No caso dos poliuretanos estudados neste trabalho, a técnica de transmitância poderia ser empregada em duas situações de preparação de amostra: pela obtenção de um filme a partir do poliuretano líquido, onde o filme seria vazado, curado e envelhecido sobre cristal de KBr; ou pela obtenção de filme pela técnica de microtomia, a partir de uma amostra de poliuretano curado, mais espessa. Porém, as duas técnicas apresentam desvantagens. A primeira apresenta a desvantagem de estar limitada ao poliuretano puro, visto que o perclorato de amônio apresenta bandas de absorção na região de interesse do espectro. Além disso, como a amostra é envelhecida na forma de filme, poderia acarretar efeito da espessura da amostra no envelhecimento. Um outra limitação seria a impossibilidade de se trabalhar com cristal de KBr durante o envelhecimento sob atmosfera úmida. Por sua vez, a segunda técnica apresenta a dificuldade em se obter um filme de espessura uniforme, ao se fatiar um material elastomérico. Este problema, porém, pode ser contornado pelo corte da amostra sob resfriamento com nitrogênio líquido (TORRY, 2000). Diante desses problemas, foram experimentadas outras técnicas de FTIR na tentativa de caracterizar o envelhecimento dos poliuretanos: transmitância em pastilha de KBr, refletância total atenuada (ATR),

refletância difusa (DRIFT) e detecção fotoacústica (FTIR/PAS). Após análise das vantagens e desvantagens de cada técnica, foram escolhidas as técnicas de pastilha de KBr e FTIR/PAS (TAKAHASHI, 2000). A primeira fornece espectros de ótima qualidade, porém, apresenta a dificuldade de homogeneização do poliuretano com o sal. Foi utilizada para confirmar alguns resultados obtidos pela técnica de FTIR/PAS. Esta última tem a vantagem de permitir que a amostra seja analisada sem nenhuma preparação prévia. Baseia-se no princípio de que a radiação infravermelho absorvida pela amostra é convertida em calor dentro da mesma. Este calor difunde-se para a superfície da amostra e para a atmosfera gasosa adjacente, gerando sinal acústico que é detectado por um microfone. É uma técnica que analisa basicamente a superfície da amostra, com uma profundidade de penetração da radiação da ordem de micrometros a centenas de micrometros (McCLELLAND et al, 1992).

No caso do poliuretano carregado com perclorato de amônio, a caracterização por FTIR é dificultada pelo fato deste sal possuir bandas de absorção coincidentes com algumas bandas de absorção utilizadas para avaliar o envelhecimento do poliuretano (ver espectros da Figura 8). Por essa razão, o uso das técnicas de pastilha de KBr e FTIR/PAS, somente foi possível após a remoção do perclorato de amônio. Para isso, após o envelhecimento, uma pequena amostra do poliuretano carregado com perclorato de amônio foi deixada em bequer contendo água destilada durante uma noite. Em seguida, o poliuretano resultante, sem perclorato, foi enxaguado com água destilada, seco por 1 h sob vácuo a 40 °C e encaminhado para análise.

### **3.3.10 Determinação do Tempo de Indução Oxidativa (OIT).**

O tempo de indução oxidativa (OIT) foi determinado para avaliar a eficiência de alguns antioxidantes em retardar o processo de oxidação dos poliuretanos. Foi determinado por meio da técnica de calorimetria exploratória diferencial (DSC), utilizando o Analisador Térmico TA 2100 (módulo DSC-910), da TA Instruments, e tendo como base a norma ASTM D 3895-94. A técnica consiste basicamente em determinar o tempo necessário para início da degradação oxidativa do material, quando uma amostra do mesmo é aquecida sob ar numa determinada temperatura. Inicialmente, é feito o DSC (varredura dinâmica) de cada uma das composições estudadas, sob ar e a uma taxa de aquecimento de 20 °C/min,

para se determinar a temperatura na qual se inicia a oxidação de cada composição ( $T_i$ ). Em seguida, é realizada uma segunda análise DSC, com uma outra amostra de cada composição, da seguinte maneira: a amostra é aquecida, sob atmosfera de nitrogênio seco, da temperatura ambiente até uma determinada temperatura, a uma taxa de 20 °C/min; neste ponto, interrompe-se o aquecimento e troca-se a atmosfera de nitrogênio por ar, mantendo-se a amostra à temperatura constante até o aparecimento do pico referente à oxidação do material. O OIT é determinado como sendo o tempo decorrido entre a troca da atmosfera e o início da exoterma de oxidação. A isoterma é estabelecida empiricamente como sendo aproximadamente 20 °C abaixo do menor valor de  $T_i$ , sendo este referente a uma determinada composição.

Os testes do OIT foram realizados em duas etapas. Na primeira etapa (item 3.3.10.1), os testes foram realizados com seis formulações de poliuretano, contendo diferentes antioxidantes, preparadas com o PBLH do lote 63/96, já contendo 0,5 % do antioxidante BHT. Após análise dos resultados da primeira etapa, decidiu-se pela realização de uma segunda etapa de testes (item 3.3.10.2), com outras seis formulações de poliuretano obtidas a partir de um PBLH sem antioxidante (lote 070/00). Os testes da primeira etapa foram realizados na isoterma a 150 °C e os da segunda etapa na isoterma a 120 °C. A escolha dessas temperaturas será discutida posteriormente no item 4.6.1.3.

A escolha dos antioxidantes empregados nos testes de OIT foi feita com base na semelhança de estrutura química e na diferença da massa molar. A Tabela 4 apresenta a fórmula química e a massa molar dos antioxidantes utilizados. Conforme apresentado no item 2.6, os antioxidantes BHT, CALCO 2246 e IRGANOX 1010 são considerados antioxidantes primários da família dos fenóis estericamente impedidos. Por outro lado, o antioxidante IRGAFOS 168 é considerado um antioxidante secundário, do tipo fosfito, cuja função é reagir com hidroperóxidos, interrompendo o processo em cadeia da oxidação (GRASSIE, 1985).

### **3.3.10.1 Poliuretanos obtidos de PBLH contendo o antioxidante BHT.**

Nesta primeira etapa de testes, as medidas de OIT foram feitas com seis formulações de poliuretano, cujas composições são apresentadas na Tabela 5. Em nenhuma dessas formulações foi adicionado o antioxidante BHT. Porém, como já mencionado, o

PBLH utilizado já vem de fábrica com cerca de 0,5 % desse antioxidante. Acredita-se que parte desse antioxidante possa ser consumida durante a estocagem do PBLH e/ou durante a cura dos poliuretanos. Dessa forma, não se sabe qual a real concentração desse antioxidante nas seis formulações antes da determinação do OIT.

As formulações PU e PU-NH<sub>4</sub>ClO<sub>4</sub>, contendo somente o antioxidante BHT, foram preparadas como descrito anteriormente no item 3.3.6.2, sendo as mesmas empregadas no estudo da cura e nos testes de envelhecimento acelerado. As outras quatro formulações, contendo diferentes tipos de antioxidantes, além do BHT, foram preparadas como descrito abaixo. Devido à dificuldade em dissolver o antioxidante IRGANOX 1010 no PBLH, o mesmo foi inicialmente dissolvido em diclorometano, juntamente com o IRGAFOS 168 e o catalisador de cura, seguido da adição do PBLH, removendo-se o diclorometano numa etapa posterior. Para efeito de padronização, essa técnica foi também empregada para as formulações contendo CALCO 2246/IRGAFOS 168.

**a) Poliuretano puro contendo os antioxidantes CALCO 2246/IRGAFOS 168 (código PU-CALCO) ou IRGANOX 1010/IRGAFOS 168 (código PU-IRGANOX).**

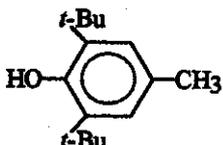
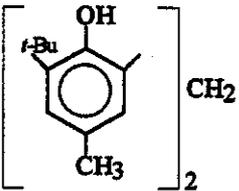
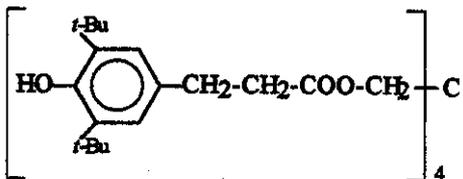
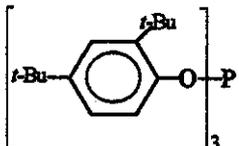
Pesar os antioxidantes e o catalisador de cura (acetil acetato férrico) num bequer de 100 ml. Adicionar cerca de 2 ml de diclorometano e agitar o bequer vagorosamente até que os pós se dissolvam no solvente. Pesar sobre essa solução a quantidade de PBLH e misturar cerca de 5 min, usando um bastão de vidro. Deixar a mistura em estufa a vácuo a 50 °C, por cerca de 1 h, para evaporação do diclorometano e eliminação das bolhas de ar. Pesar sobre a mistura, ainda quente, a quantidade de IPDI, misturar cerca de 5 min e submetê-la a vácuo em dessecador até eliminação das bolhas de ar. Carregar pequeno molde de alumínio (70x50x10 mm) e curar durante 7 dias a 50 °C.

**b) Poliuretano contendo perclorato de amônio e os antioxidantes CALCO 2246/IRGAFOS 168 (código PU/AP/CALCO) ou IRGANOX 1010/IRGAFOS 168 (código PU/AP/IRGANOX).**

Seguir o procedimento a) até obtenção da mistura contendo PBLH, catalisador e os dois antioxidantes. Adicionar o perclorato e misturar com auxílio de um bastão de

vidro por cerca de 5 min. Fazer vácuo em dessecador até a eliminação das bolhas de ar e adicionar o IPDI. Misturar por cerca de 5 min, fazer vácuo, carregar molde de alumínio (70x50x10 mm) e curar durante 9 dias a 60 °C.

**Tabela 4 - Antioxidantes utilizados para determinação do tempo de indução oxidativa (OIT) dos poliuretanos (\*).**

Fórmula Química	Massa Molar (g/mol)	Nome Comercial	Nome Químico
	220	BHT	2,6-di-terc-butil-p-hidroxitolueno
	340	CALCO 2246	Bis(3-terc-butil-2-hidroxi-5-metilfenil) metano
	1.178	IRGANOX 1010	Pentaeritritol tetrakis(3-(3,5-di-terc-butil-4-hidroxi-fenil) propionato)
	647	IRGAFOS 168	Tris(2,4-di-terc-butilfenil) fosfito

(\*)  $t\text{-Bu} = -\text{C}(\text{CH}_3)_3$

### **3.3.10.2 Poliuretanos obtidos de PBLH sem antioxidante.**

Após a análise dos resultados obtidos na primeira etapa de testes, foram preparadas mais seis formulações de poliuretano, a partir do PBLH sem o antioxidante BHT, cujas composições são apresentadas na Tabela 6. O fato do PBLH não conter o antioxidante BHT, permitiu que as seis formulações fossem preparadas com quantidades conhecidas de antioxidantes. Uma outra modificação foi com relação à preparação das formulações. Nesta etapa, os antioxidantes não foram dissolvidos em diclorometano para facilitar a homogeneização dos mesmos no PBLH. Ao contrário, foram pesados diretamente sobre a mistura do PBLH/catalisador e dispersados, conforme procedimento descrito a seguir.

#### **a) Preparação da solução de PBLH e catalisador acetil acetato férrico.**

Primeiramente, foi preparado cerca de 200 g da mistura de PBLH contendo 76 ppm do catalisador acetil acetato férrico, conforme procedimento descrito no item 3.3.6.2. Em seguida, dividiu-se 150 g dessa mistura em três bequers de 250 ml (BEQUER I, II e III), sendo 50 g em cada bequer.

#### **b) Adição dos antioxidantes BHT, CALCO 2246, IRGANOX 1010 e IRGAFOS 168.**

Pesar nos bequers os seguintes antioxidantes, empregando balança de quatro casas decimais:

- BEQUER I: 0,027 g de BHT + 0,043 g de IRGAFOS 168
- BEQUER II: 0,027 g de CALCO 2246 + 0,043 g de IRGAFOS 168
- BEQUER III: 0,027 g de IRGANOX 1010 + 0,043 g de IRGAFOS 168

Homogeneizar cada bequer durante 5 min e deixar descansar durante uma noite.

#### **c) Adição do agente de cura (IPDI) e do perclorato de amônio.**

Transferir 30 g do BEQUER I para bequer de 100 ml, adicionar 2,22 g de IPDI, misturar durante 5 min e fazer vácuo em dessecador até eliminação das bolhas de ar. Carregar molde de alumínio (70x50x30 mm) e curar em estufa a 50 °C durante 7 dias. Transferir 15 g do BEQUER I para bequer de 100 ml, adicionar 35 g de perclorato de amônio 200 µm, misturar durante 5 min e fazer vácuo em dessecador até eliminação das bolhas de ar. Pesar 1,11 g de IPDI, misturar durante 5 min e fazer vácuo em dessecador até

eliminação das bolhas de ar. Carregar molde de alumínio (70x50x30 mm) e curar em estufa a 60 °C durante 9 dias. Repetir o procedimento acima para os BEQUER II e III.

### 3.3.11 Extração com Solvente.

A extração por solventes é uma técnica muito utilizada para determinação do teor de gel de polímeros reticulados, como os poliuretanos estudados nessa tese. Estes podem ser divididos em duas frações, uma insolúvel e reticulada, denominada de gel, e outra solúvel, denominada de sol, que pode ser extraída com um solvente apropriado. A técnica foi empregada com o objetivo de acompanhar a variação no teor de gel dos poliuretanos, tanto durante a cura como durante o envelhecimento desses materiais.

As extrações foram realizadas em extrator Soxhlet acoplado a balão de 250 ml, usando diclorometano como solvente, por um período de 24 h. Foram utilizados cerca de 1,5 g de amostra no caso do PU puro e cerca de 3 g para o PU-NH<sub>4</sub>ClO<sub>4</sub>. As amostras foram cortadas em pedaços cúbicos (~2mm), embrulhadas em papel de filtro e colocadas dentro do copo do extrator. Após a extração, a parte insolúvel da amostra foi seca sob vácuo a 50 °C por cerca de 1 h, resfriada em dessecador e pesada, obtendo-se a massa final que serviu para cálculo do teor de gel do poliuretano, por meio da seguinte equação:

$$\% \text{ Gel} = (m_f/m_i) \cdot 100$$

onde,  $m_i$  é a massa inicial da amostra antes da extração e  $m_f$  é a massa final, após a extração e secagem.

Durante o acompanhamento da cura, além da determinação do teor de gel, a porção solúvel da amostra foi analisada por FTIR para identificação do isocianato não reagido (item 3.3.6). Para isso, o balão contendo a parte solúvel da amostra foi acoplado a um rotaevaporador, com banho de água a 50 °C, e o solvente evaporado até secar, obtendo-se um extrato amarelado e viscoso, que foi analisado por FTIR na forma de filme líquido para identificação do isocianato não reagido.

Tabela 5 - Composição (m/m) dos poliuretanos obtidos de PBLH contendo BHT, utilizados na determinação do OIT (a).

CONSTITUINTES	PU	PU/NH <sub>4</sub> ClO <sub>4</sub>	PU/CALCO	PU/AP/CALCO	PU/IRGANOX	PU/AP/IRGANOX
PBLH	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00
Fe(AA) <sub>3</sub>	71 ppm	71 ppm	71 ppm	71 ppm	71 ppm	71 ppm
NH <sub>4</sub> ClO <sub>4</sub> 200 µm	-----	251,0	-----	251,0	-----	251,0
CALCO 2246	-----	-----	500 ppm	500 ppm	-----	-----
IRGANOX 1010	-----	-----	-----	-----	500 ppm	500 ppm
IRGAFOS 168	-----	-----	800 ppm	800 ppm	800 ppm	800 ppm
IPDI	7,60	7,60	7,60	7,60	7,60	7,60

(a) - as concentrações em ppm são em relação ao PBLH.  
(nd) - percentual de BHT não definido.

**Tabela 6 - Composição (m/m) dos poliuretanos, baseados em PBLH sem antioxidante, utilizados na determinação do OIT (a).**

CONSTITUINTES	PU-BHT	PU/AP/BHT	PU-CALCO	PU/AP/CALCO	PU-IRGANOX	PU/AP/IRGAN
PBLH (b)	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00
Lote 070/00						
Fe(AA) <sub>3</sub>	71 ppm	71 ppm	71 ppm	71 ppm	71 ppm	71 ppm
NH <sub>4</sub> ClO <sub>4</sub>	-----	251,0	-----	251,0	-----	251,0
200 µm						
BHT	500 ppm	500 ppm	-----	-----	-----	-----
CALCO 2246	-----	-----	500 ppm	500 ppm	-----	-----
IRGANOX 1010	-----	-----	-----	-----	500 ppm	500 ppm
IRGAFOS 168	800 ppm	800 ppm	800 ppm	800 ppm	800 ppm	800 ppm
IPDI	7,60	7,60	7,60	7,60	7,60	7,60

(a) as concentrações em ppm são em relação ao PBLH.

(b) PBLH sem o antioxidante BHT.

### 3.3.12 Inchamento em Solvente.

A técnica de inchamento (intumescimento) em solvente é muito utilizada para determinação do grau de reticulação, ou seja, da densidade de ligações cruzadas de polímeros reticulados, como os poliuretanos estudados nessa tese. O grau de reticulação é definido como o número de moles de ligações cruzadas existentes em um centímetro cúbico do polímero. Se um determinado solvente for capaz de dissolver o polímero linear (não reticulado), irá provocar o inchamento do polímero reticulado, de tal forma que quanto maior o grau de reticulação menor o grau de inchamento, ou seja, menor a quantidade de solvente incorporada pelo polímero. Esta técnica foi utilizada para acompanhar o aumento no grau de reticulação dos poliuretanos com o tempo de cura e, principalmente, com o tempo de envelhecimento.

As amostras de poliuretano, na forma de disco ( $\phi = 6$  mm;  $e = 5$  mm), foram imersas em diclorometano durante 3 dias e pesadas em balança com duas casas decimais, obtendo-se a massa da amostra inchada ( $m_1$ ). Em seguida, as amostras foram secas em estufa a vácuo a 50 °C, por cerca de 1 hora, resfriadas em dessecador e pesadas, obtendo-se a massa da amostra seca ( $m_s$ ). O grau de inchamento ( $Q$ ) foi calculado pela razão ( $m_1 / m_s$ ). As medidas foram feitas em triplicata e com base em procedimento da norma ASTM D 471-95.

### 3.3.13 Ganho de massa durante o envelhecimento.

Durante o envelhecimento dos poliuretanos na presença de ar, existe a possibilidade de aumento de massa das amostras devido à absorção de oxigênio. As medidas foram realizadas com os mesmos corpos-de-prova preparados para teste de inchamento (item 3.3.12). Antes do envelhecimento, as amostras foram pesadas, obtendo-se a massa inicial ( $m_0$ ). Após um certo período de envelhecimento, as amostras foram resfriadas em dessecador com sílica e pesadas, obtendo-se a massa  $m_e$ . O percentual de ganho de massa ( $\Delta_m$ ) foi calculado pela razão  $[(m_e - m_0) / m_0] \cdot 100$ .

### 3.3.14 Ensaio Mecânicos.

Ensaio mecânicos de tração foram utilizados para acompanhar a evolução da resistência mecânica dos poliuretanos, durante a cura e, principalmente, durante o envelhecimento desses materiais.

No caso do PU puro, os corpos-de-prova (modelo F) foram cortados a partir de um disco ( $\phi = 220$  mm,  $e = 2$  mm) e submetidos a ensaio de tração num equipamento marca INSTRON, modelo 1130, a uma velocidade de 500 mm/min e na temperatura ambiente, de acordo com a norma NBR 7462 (ou ASTM D-412). Os parâmetros medidos foram a tensão de ruptura ( $\sigma_r$ ), em MPa, e o alongamento na ruptura ( $\epsilon_r$ ), expresso como o aumento percentual no comprimento do corpo-de-prova. O resultado final de cada ensaio foi a média de 5 corpos-de-prova.

Os corpos-de-prova de PU-NH<sub>4</sub>ClO<sub>4</sub> foram preparados a partir de um bloco (160x160x145 mm) e ensaiados no mesmo equipamento INSTRON a uma velocidade de 50 mm/min, na temperatura ambiente, conforme a norma NBR 9717. Para contornar o efeito da sedimentação das partículas de perclorato de amônio (item 4.3.2.1), os corpos-de-prova foram cortados no sentido longitudinal ao sentido de carregamento e posição de cura do molde (anexo 1). Os parâmetros obtidos foram a tensão máxima ( $\sigma_m$ ), em MPa, e o alongamento na tensão máxima ( $\epsilon_m$ ), expresso como o aumento percentual no comprimento do corpo-de-prova. O resultado final de cada ensaio foi a média de 5 corpos-de-prova. O anexo 2 apresenta uma curva típica de ensaio de tração de propelente composto, contendo os principais parâmetros determinados.

### 3.3.15 Medidas de dureza.

Medidas de dureza Shore A foram utilizadas como um parâmetro complementar aos ensaios de tração, para avaliar a evolução das propriedades mecânicas dos poliuretanos durante a cura e também durante o envelhecimento. Foram realizadas de acordo com a norma ASTM D 2240. O resultado foi a média de 5 medidas feitas em diferentes pontos da superfície do corpo-de-prova.

### **3.3.16 Análise dinâmico-mecânica (DMA).**

Foi utilizada como uma técnica alternativa aos ensaios de tração para avaliar o efeito da umidade e do envelhecimento nas propriedades mecânicas da formulação contendo perclorato de amônio. As medidas foram realizadas sob esforço cíclico de flexão, utilizando o analisador térmico DuPont, modelo 983, na faixa de temperatura de -130 a 60 °C, frequência de 1 Hz, taxa de aquecimento de 3 °C/min, em corpos-de-prova medindo 60x10x5 mm. Os parâmetros obtidos foram o módulo de armazenamento ( $E'$ ), módulo de perda ( $E''$ ) e tangente de perda ( $\tan \delta$ ), em função da temperatura.

## 4. RESULTADOS E DISCUSSÃO.

### 4.1 Caracterização da configuração do PBLH.

A caracterização do teor de isômeros configuracionais dos PBLH utilizados nesse trabalho foi realizada conforme descrito no item 3.3.4. Os resultados obtidos são apresentados na Tabela 7 e comparados com PBLH proveniente de outros lotes do mesmo fabricante. Verifica-se que existe uma boa semelhança entre os diversos lotes analisados, incluindo o PBLH sem antioxidante (lote 070/00) e aquele importado (R 45M). A tabela também apresenta o teor de isômeros do poliuretano proveniente do PBLH 63/96, determinado por espectroscopia de infravermelho. A semelhança entre o teor de isômeros do PBLH puro com o do respectivo poliuretano indica que, durante a estocagem do PBLH e/ou preparação do poliuretano, não ocorre alteração na microestrutura da cadeia de polibutadieno.

**Tabela 7 - Distribuição de isômeros configuracionais do PBLH, obtida por FTIR de filme líquido.**

PBLH	Teor de Isômeros			OBS
	1,4-trans	1,4-cis	1,2-vinil	
PBLH, lote 43/92	59,3 ± 0,4	19,8 ± 0,3	20,7 ± 0,4	esta tese
PBLH, lote 63/96	58,0 ± 0,8	21,0 ± 0,4	21,0 ± 0,5	esta tese
PBLH, lote 70/00	59,2 ± 0,5	20,8 ± 0,2	20,1 ± 0,4	esta tese
PBLH, lote 12/91	59,1 ± 0,1	20,5 ± 0,1	20,1 ± 0,1	Takahashi (1996)
PBLH, lote 66/95	59,1 ± 0,4	19,7 ± 0,1	20,1 ± 0,3	Takahashi (1996)
R 45M lote 102/55 <sup>(a)</sup>	60,5 ± 0,2	19,7 ± 0,1	19,7 ± 0,1	Takahashi (1996)
Poliuretano do PBLH 63/96	59,7	19,9	20,8	esta tese (FTIR- pastilha)

(a) R 45M = PBLH proveniente da firma Atochem.

## 4.2 Caracterização dos reagentes por FTIR.

Os reagentes utilizados na síntese dos poliuretanos, ou seja, PBLH, IPDI, acetil acetato férrico (catalisador) e perclorato de amônio, foram caracterizados por FTIR conforme descrito no item 3.3.5. A Figura 8 apresenta os espectros dos quatro reagentes utilizados, juntamente com o espectro da mistura contendo PBLH, IPDI e catalisador. Esta mistura se refere ao poliuretano puro, logo após a mistura dos reagentes.

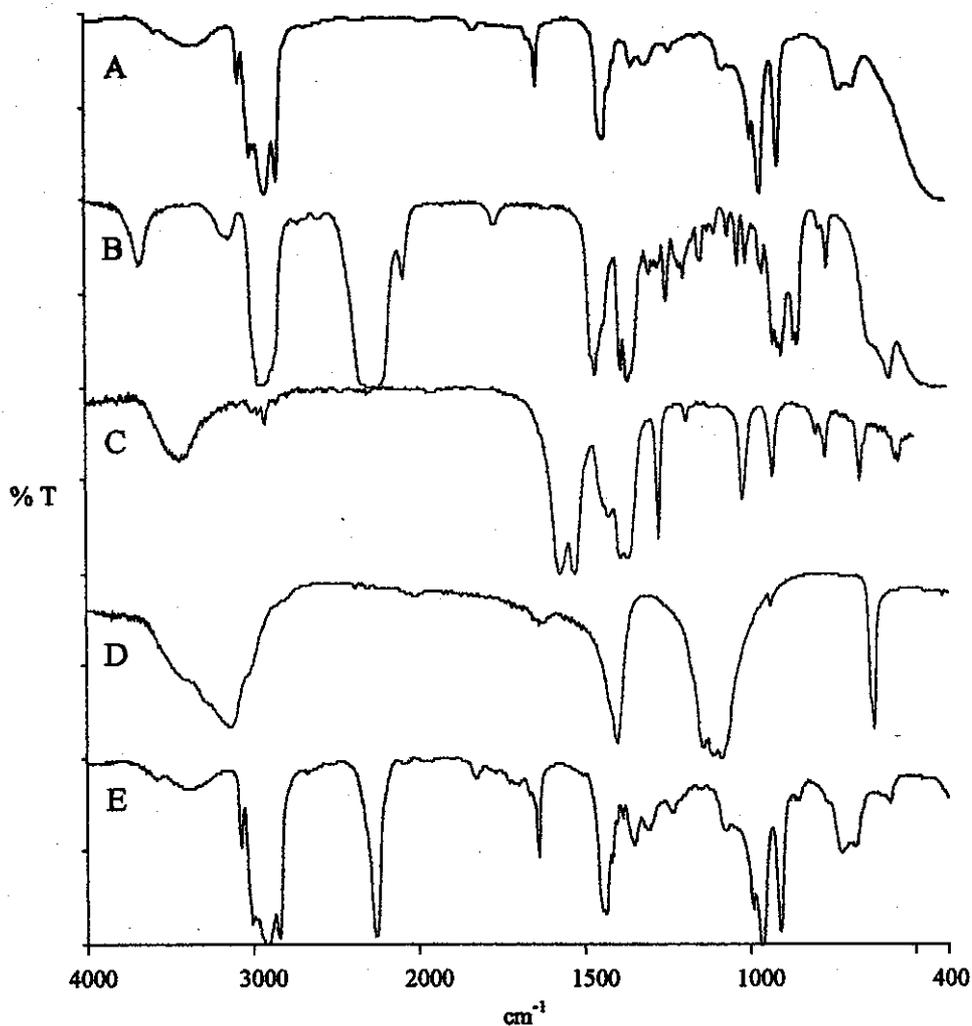
Com relação ao espectro do PBLH, as principais absorções e suas prováveis atribuições são: estiramento OH ( $3300\text{ cm}^{-1}$ ), estiramento CH olefínico ( $3075\text{ cm}^{-1}$ ), estiramento CH em  $\text{CH}_2$  ( $2850\text{-}2900\text{ cm}^{-1}$ ), estiramento C=C olefínico ( $1640\text{ cm}^{-1}$ ), deformação angular  $\text{CH}_2$  ( $1450\text{ cm}^{-1}$ ), deformação angular CH-trans ( $967\text{ cm}^{-1}$ ), deformação angular CH-vinil ( $912\text{ cm}^{-1}$ ) e deformação angular CH-cis ( $720\text{ cm}^{-1}$ ) (TAKAHASHI, 1996). A banda referente aos grupos OH é larga e pouco intensa, devido à baixa concentração desses grupos em relação ao esqueleto da cadeia polimérica insaturada, constituída basicamente de grupos CH olefínico e  $\text{CH}_2$  alílico.

Com relação ao IPDI, a banda mais importante para efeito dessa tese é a absorção referente ao estiramento assimétrico dos grupos isocianatos ( $2270\text{ cm}^{-1}$ ). É considerada uma banda intensa e isolada, sendo, por isso, utilizada para acompanhamento da reação entre o PBLH e o IPDI (itens 3.3.6 e 4.3).

O espectro do poliuretano puro (espectro E), referente à mistura de PBLH, IPDI e catalisador, na proporção de 100:7,6:0,0076 (m/m), respectivamente, contem todas as absorções do PBLH (espectro A) e mais aquela referente ao grupo isocianato do IPDI ( $2270\text{ cm}^{-1}$ ). Os picos referentes ao catalisador não são identificados devido à baixa concentração desse componente na mistura.

O espectro do perclorato de amônio (espectro D) apresenta absorções intensas em  $3130\text{ cm}^{-1}$  (estiramento de grupos  $\text{NH}_4^+$ ),  $1400\text{ cm}^{-1}$  (deformação de grupos  $\text{NH}_4^+$ ) e em torno de  $1100$  e  $635\text{ cm}^{-1}$  (estiramento de grupos  $\text{ClO}_4^-$ ) (NYQUIST, 1971). Como a banda em  $3130\text{ cm}^{-1}$  é larga e situa-se na região de grupos hidroxilas, pode dificultar a caracterização por FTIR desses grupos durante o envelhecimento do poliuretano carregado com perclorato de amônio. Da mesma forma, a banda larga em torno  $1100\text{ cm}^{-1}$  pode se sobrepor à banda em  $970\text{ cm}^{-1}$  dos grupos 1,4-trans do PBLH. Desta forma, após o

envelhecimento, o perclorato de amônio foi removido antes da análise por FTIR, como discutido no item 3.3.9.



**Figura 8 – Espectros FTIR de: (A) PBLH, (B) IPDI, (C) Fe(AcAc)<sub>3</sub>, (D) NH<sub>4</sub>ClO<sub>4</sub>, (E) PU (PBLH + IPDI + Fe(AcAc)<sub>3</sub>).**

#### **4.3 Determinação do final da cura dos poliuretanos.**

Neste item são apresentados os resultados do estudo da cura do poliuretano puro e do poliuretano contendo perclorato de amônio, como uma etapa preliminar ao estudo de envelhecimento desses materiais. O poliuretano puro é constituído de PBLH, IPDI e catalisador acetil acetato férrico nas proporções indicadas na Tabela 3. O poliuretano contendo perclorato de amônio é constituído desta mesma mistura carregada com 70 %

em massa de perclorato de amônio 200 µm. Esta etapa foi realizada conforme descrito no item 3.3.6.

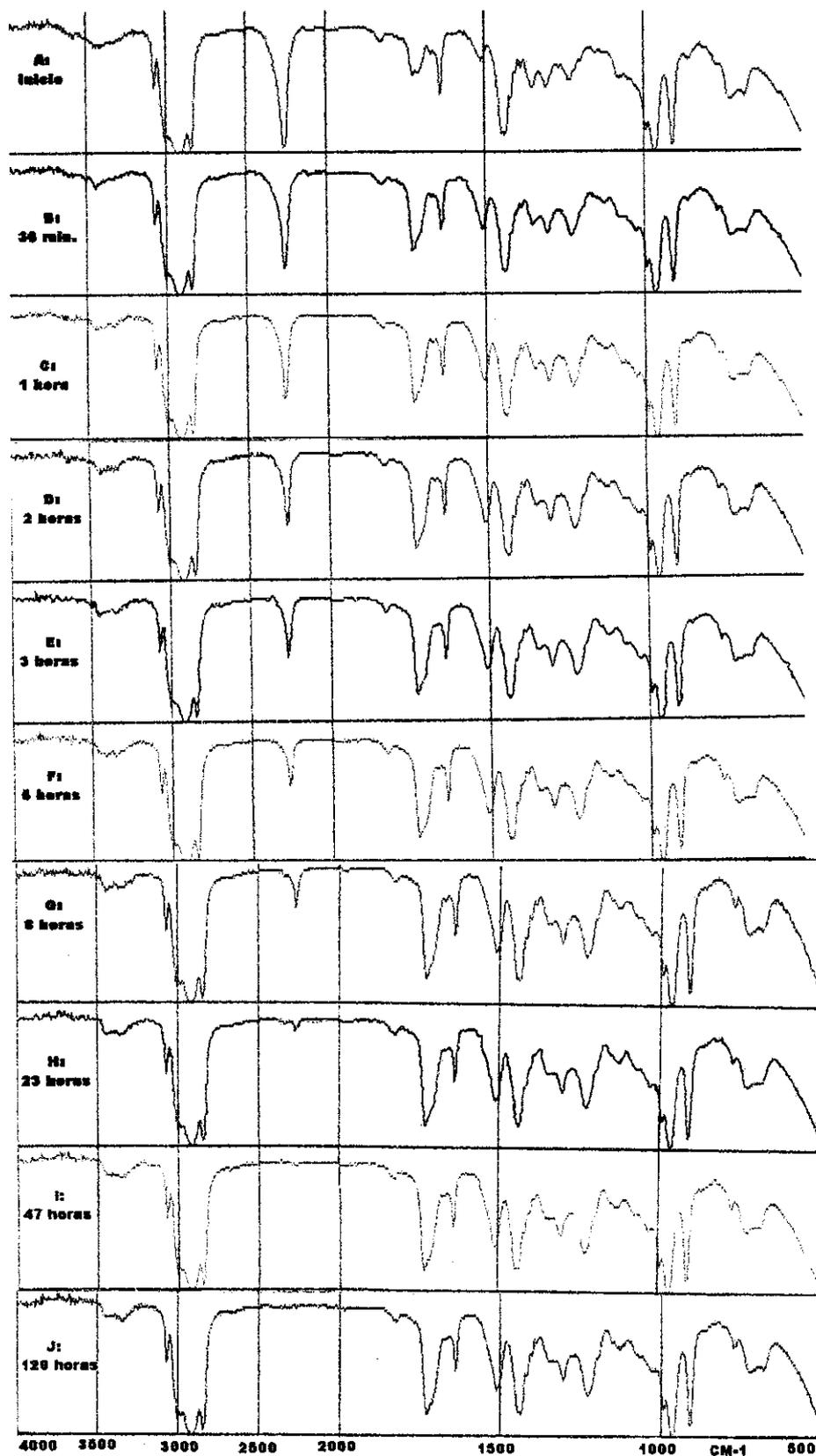
#### 4.3.1 Poliuretano Puro (PU).

##### 4.3.1.1 Cura *in situ* versus cura na estufa.

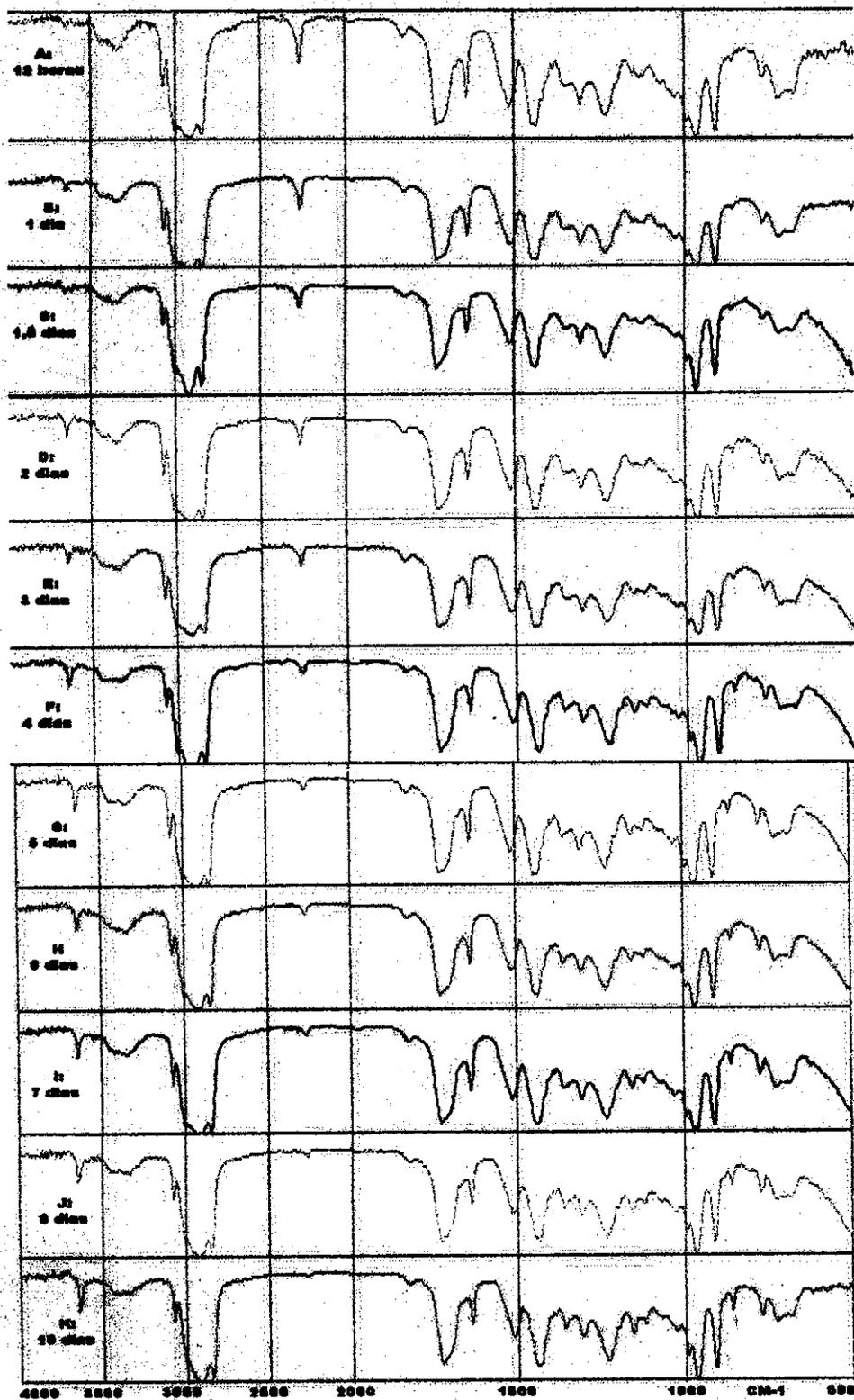
Os primeiros testes foram realizados com a finalidade de comparar o acompanhamento por FTIR da reação realizada *in situ* (CVLA) com aquela realizada na estufa. No primeiro caso usou-se um filme de cerca de 0,025 mm de espessura, analisando-se o poliuretano sólido e reticulado. Na cura em estufa usou-se um disco com 2 mm de espessura, analisando-se os extratos, ou seja, a porção solúvel do poliuretano. Nesses primeiros testes, foi utilizado um PBLH proveniente de um lote mais antigo ( lote 43/92), visto ser a matéria-prima disponível na época.

A Figura 9 apresenta a seqüência de espectros obtidos *in situ* até cerca de 120 h de reação a 50 °C. Como esperado, esses espectros apresentam as bandas de absorção características de poliuretano à base de PBLH (TAKAHASHI, M.F.K. 1996). À medida que decorre o tempo de reação, ocorre uma redução da absorção em 2266 cm<sup>-1</sup>, relativa aos grupos isocianatos do agente de cura, devido à reação destes com as hidroxilas do PBLH, praticamente desaparecendo após 48 h de reação. A ausência do pico do isocianato, após este período, poderia levar à conclusão de que o poliuretano estivesse totalmente curado. Entretanto, a prática tem mostrado que 48 h não são suficientes para atingir o final da cura a 50 °C, visto que as propriedades mecânicas somente atingem um patamar depois de 7 a 8 dias nesta condição.

Essa diferença entre o tempo para desaparecimento do isocianato por FTIR e o tempo de cura obtido na prática fez com que se experimentasse a cura do poliuretano em estufa a 50 °C, seguida de extração com solvente e análise dos extratos. A Figura 10 apresenta uma série de espectros FTIR relativos a esta condição. Da mesma forma que a reação *in situ*, neste caso também se observa uma redução da absorção dos grupos NCO (2266 cm<sup>-1</sup>) com o tempo de reação. A grande diferença é a presença deste pico para tempos de reação acima de 48 h, desaparecendo por completo somente após cerca de 10 dias de reação a 50 °C. Essa diferença é atribuída ao fato de que, na cura *in situ*, a concentração de grupos NCO na mistura reacional é muito baixa para ser detectada pela



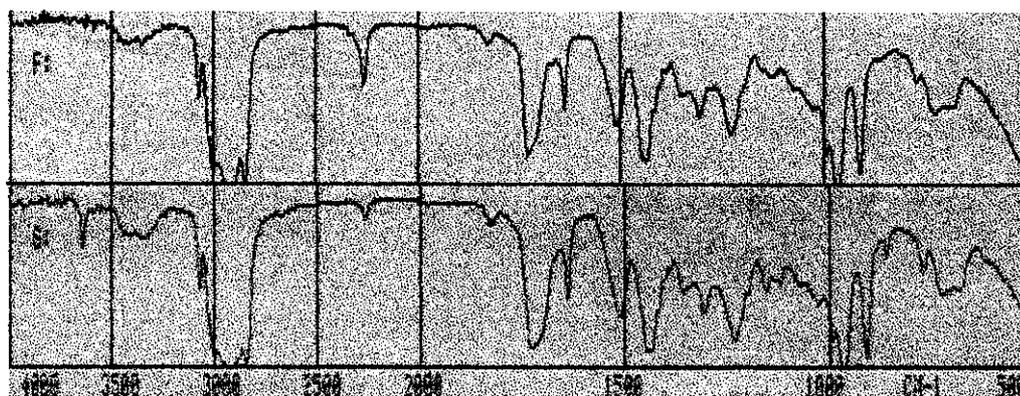
**Figura 9 – Espectros FTIR da mistura PBLH + IPDI + Fe(AcAc)<sub>3</sub> após vários tempos de reação *in situ* a 50 °C.**



**Figura 10 – Espectros FTIR dos extratos da mistura PBLH + IPDI + Fe(AcAc)<sub>3</sub> após vários tempos de reação em estufa a 50 °C.**

técnica de FTIR após 48 h de reação, devido à diluição provocada pela cadeia hidrocarbônica do PBLH, em sua maior parte já reticulada como poliuretano. Vale ressaltar que o teor inicial de grupos NCO da mistura já é relativamente baixo, em torno de 2,8 % em massa para razão NCO/OH igual a 1(um). Por outro lado, a extração com solvente separa a parte solúvel (sol) da parte insolúvel (gel) do poliuretano, fazendo com que o extrato contenha uma maior concentração de grupos isocianato, o que melhora a identificação pelo FTIR para períodos de cura acima de 48 h a 50 °C. Por essa razão, o processo de extração com solvente mostra-se mais adequado para o estabelecimento do final de cura do poliuretano, antes dos testes de envelhecimento deste material.

Um outro fato que chama a atenção é a semelhança entre os espectros obtidos *in situ* e aqueles referentes à reação realizada na estufa, como mostra a Figura 11. Isto indica que os extratos são constituídos de poliuretano solúvel, qualitativamente igual ao poliuretano reticulado e insolúvel dos quais foram extraídos. A única diferença constatada é uma banda em  $3650\text{ cm}^{-1}$  nos espectros dos extratos, que aumenta de intensidade com o tempo de reação. Com base na literatura (HUMMEL et al.,1981), esta banda foi atribuída aos grupos hidroxila do antioxidante BHT (2,6-di-terc-butil-p-hidroxitolueno), presente no PBLH na proporção de 0,5 % (m/m). Por ser solúvel no solvente de extração, a concentração de BHT no extrato aumenta à medida que a quantidade de extrato, i.e., a porção solúvel do poliuretano, diminui com o tempo de reação.



**Figura 11 – Comparação entre os espectros FTIR: (F) mistura de PBLH, IPDI e  $\text{Fe}(\text{AA})_3$  curada *in situ*, (G) extrato desta mistura curada em estufa.**

#### **4.3.1.2 Conversão *versus* teor de gel.**

Como apresentado no item 3.3.6, a técnica de extração com solvente, seguida da análise por FTIR, permite acompanhar a evolução do teor de gel do poliuretano juntamente com o consumo dos grupos isocianatos. Isto é feito pelo cálculo da razão  $A_{2266}/A_{3075}$  para cada tempo de reação, sendo uma maneira de acompanhar a diminuição de absorção da banda do isocianato, independente da espessura do filme analisado. A Figura 12 apresenta as curvas correspondentes aos dois parâmetros analisados em função do tempo de cura, para PBLH proveniente de dois lotes diferentes. Como esperado, com o prosseguimento da reação de cura, ocorre um decréscimo na razão  $A_{2266}/A_{3075}$ , resultante do consumo do isocianato, e um aumento correspondente no teor de gel, devido à reticulação do poliuretano. Observa-se que, a partir do quinto dia de cura atinge-se um patamar no teor de gel, enquanto que a razão  $A_{2266}/A_{3075}$  decresce continuamente até valores próximos de zero. Isso indica que, a partir desse tempo de cura a concentração do isocianato é muito baixa para provocar mudanças significativas no teor de gel, porém, o suficiente para ser identificada pelo FTIR, devido ao alto coeficiente de absorção do grupo isocianato. Observa-se que, o PBLH mais antigo (lote 43/92) aparenta ser mais reativo que o PBLH mais novo (lote 66/95), visto que, para o mesmo tempo de reação, o primeiro apresenta teor de gel mais alto e absorvância relativa mais baixa, sendo esta diferença mais acentuada no início da reação. Essas diferenças podem ser significativas considerando-se que os dois PBLH apresentam praticamente o mesmo teor de insaturações (Tabela 7), ou seja, o mesmo teor de grupos CH vinílicos utilizados como referência interna para cálculo da razão  $A_{2266}/A_{3075}$ . Essas diferenças são também apresentadas na Tabela 8. Enquanto que para o PBLH de 1992 o pico de absorção do isocianato desaparece após cerca de 8 dias de reação, para o PBLH de 1995 isso só ocorre após 13 dias. Este aparente aumento da reatividade do PBLH com o tempo de estocagem está de acordo com o apresentado num único trabalho da literatura (HINNEY, H.R. & MURPHY, J.R., 1989), e não será mais detalhado porque foge do objetivo dessa tese.

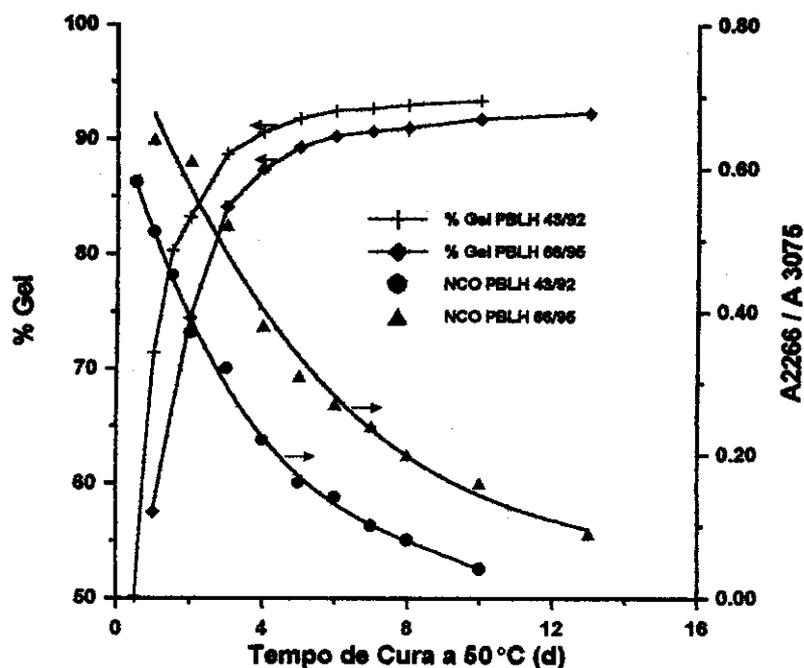


Figura 12 – Razão  $A_{2266}/A_{3075}$  e teor de gel em função do tempo de cura de poliuretano à base de PBLH de dois lotes diferentes.

#### 4.3.1.3 Determinação do final da cura pela técnica de extração com solvente.

Diante das diferenças observadas no item anterior, nesta etapa foi escolhido um novo lote de PBLH (lote 63/96), mais novo que os anteriores, em quantidade suficiente para atender toda a demanda da tese, desde o estudo da cura até o envelhecimento. Como o objetivo principal é verificar o ponto final de cura do poliuretano, as extrações foram realizadas somente a partir do quarto, ao contrário dos testes anteriores onde as extrações foram realizadas desde o início. A Tabela 9 apresenta os resultados da cura realizada em três condições diferentes com o PBLH 63/96. Comparando com os resultados da Tabela 8, para o mesmo tempo de cura e razão NCO/OH = 1, foram encontrados valores bem mais altos para a razão  $A_{2266}/A_{3075}$ , mesmo aumentando a temperatura de cura para 60 °C. Um pico relativamente intenso referente ao isocianato aparece no espectro FTIR, mesmo após 20 dias de cura a 50 °C ou 12 dias de cura a 60 °C. Chama a atenção que o valor de razão  $A_{2266}/A_{3075} = 0,64$ , obtido após 12 dias de cura a 60 °C com o PBLH 63/96 (Tabela 9), foi encontrado logo no início da cura a 50 °C com os PBLH 10/92 e 66/95 (Tabela 8). Esses resultados reforçam a idéia discutida anteriormente, de que o PBLH pode tornar-se mais reativo com o tempo de estocagem.

**Tabela 8 - Teor de gel versus tempo de cura a 50 °C dos poliuretanos obtidos de PBLH proveniente de 2 lotes diferentes (\*).**

Tempo de Cura/d	PBLH lote 43/92		PBLH lote 66/95	
	% Gel	A <sub>2266</sub> /A <sub>3075</sub>	% Gel	A <sub>2266</sub> /A <sub>3075</sub>
0,5	50,1	0,58	----	-----
1	71,4	0,51	57,5	0,64
1,5	80,3	0,45	----	-----
2	83,2	0,37	74,4	0,61
3	88,7	0,32	84,1	0,52
4	90,6	0,22	87,4	0,38
5	91,8	0,16	89,3	0,31
6	92,5	0,14	90,3	0,27
7	92,7	0,10	90,7	0,24
8	93,0	0,08	91,0	0,20
10	93,4	0,04	91,8	0,16
13	----	-----	92,3	0,09

(\* ) = valores médios de 2 medidas em replicata.

**Tabela 9 - Evolução do teor de gel e FTIR com o tempo de reação entre PBLH 63/96 e IPDI, em diferentes condições.**

Tempo de Cura/d	NCO/OH = 1,0 a 50 °C		NCO/OH = 1,0 a 60 °C		NCO/OH = 0,95 a 60 °C	
	% Gel	A <sub>2266</sub> /A <sub>3075</sub>	% Gel	A <sub>2266</sub> /A <sub>3075</sub>	% Gel	A <sub>2266</sub> /A <sub>3075</sub>
5	-----	-----	89,3	0,81	-----	-----
7	86,3	0,85	91,8	0,76	95,8	(a)
10	89,5	0,77	93,8	0,68	96,0	~ zero
12	90,8	0,67	95,2	0,64	96,0	~ zero
20	93,1	0,47	-----	-----	-----	-----

(a) - Pequeno pico de NCO, sem medida da absorvância relativa

Diante da dificuldade em se atingir o consumo total do isocianato, mesmo com a cura sendo efetuada a 60 °C, decidiu-se pela redução da razão NCO/OH para 0,95. Isso foi feito na tentativa de reduzir, ou mesmo eliminar, a possibilidade de se estar utilizando um ligeiro excesso de isocianato, devido ao erro experimental existente na determinação do índice de hidroxilas do PBLH. Vale destacar que o emprego de razão NCO/OH abaixo de um é bastante comum em formulações de propelente à base de PBLH, tendo o objetivo de se atingir níveis desejáveis de propriedades mecânicas. Com essa modificação, foi verificado um pico muito pequeno de isocianato após 7 dias e a ausência do mesmo após um período de 10 dias a 60 °C (última coluna da Tabela 9). Além disso, parece que o consumo total do isocianato ocorre quando o percentual de gel atinge valores em torno de 96 %. Diante desses resultados, a razão NCO/OH de 0,95 foi adotada como padrão na preparação das formulações de poliuretano para os testes de envelhecimento.

#### **4.3.1.4 Correlação entre isocianato residual e propriedades mecânicas do poliuretano puro.**

Como uma última etapa no estudo da cura do poliuretano puro, verificou-se o efeito do isocianato residual nas propriedades mecânicas de um poliuretano com razão NCO/OH igual a 0,95 e curado a 50 °C. Após determinados períodos de cura, amostras foram retiradas para análise por FTIR (após extração com solvente), ensaios de tração e inchamento em solvente. A Figura 13 apresenta os espectros FTIR, onde se pode observar a redução do pico do isocianato com o tempo de cura, praticamente desaparecendo após 11 dias a 50 °C. Os valores de razão  $A_{2266}/A_{3075}$ , relativos ao FTIR, juntamente com os dados de teor de gel, grau de inchamento e ensaios mecânicos são apresentados na Tabela 10. As curvas dos ensaios de tração são mostradas na Figura 14. Os parâmetros identificados como  $\sigma_r$ ,  $\epsilon_r$  e  $E_{200}$  representam, respectivamente, a tensão de ruptura, o alongamento na ruptura e a tensão a 200 % de alongamento. Este último, também chamado de módulo a 200 %, foi escolhido como uma medida da diferença de uma curva para outra.

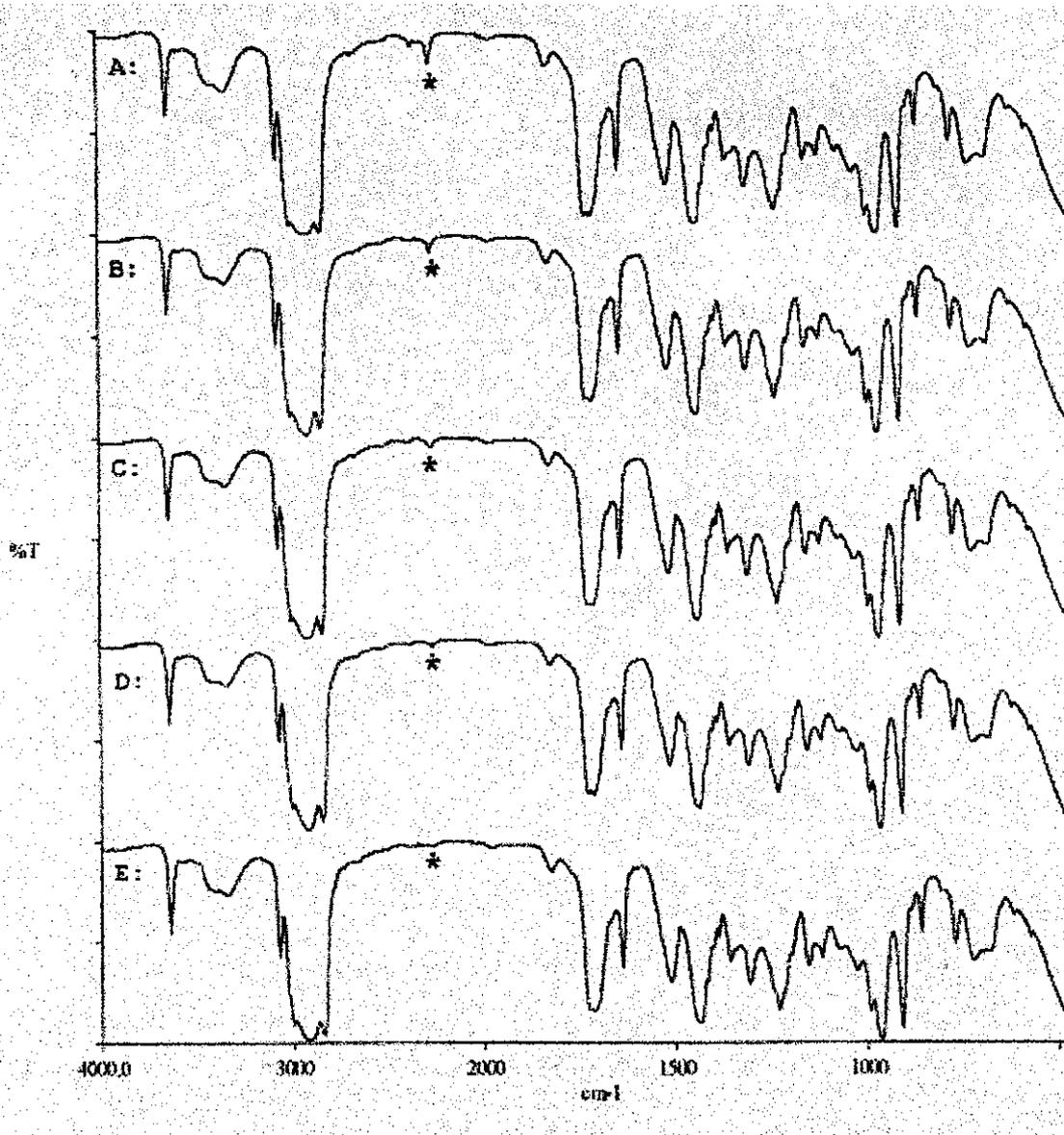
**Tabela 10 – Efeito do tempo de cura a 50 °C nas propriedades do poliuretano puro.**

Cura (d)	% Gel	A <sub>2266</sub> /A <sub>3075</sub>	Q <sup>(a)</sup>	$\sigma_r$ (MPa)	$\epsilon_r$ (%)	E <sub>200</sub> (MPa)	Dureza (Shore A)
4	91,1	0,18	10,5	1,1 ± 0,1	420 ± 20	0,78 ± 0,02	31
6	92,5	0,11	10,3	1,3 ± 0,1	415 ± 22	0,86 ± 0,02	33
8	92,7	0,06	9,4	1,2 ± 0,1	388 ± 18	0,87 ± 0,02	33
11	93,2	0,04	9,3	1,1 ± 0,1	333 ± 19	0,91 ± 0,03	34
14	93,5	0,02	9,6	1,1 ± 0,1	313 ± 17	0,91 ± 0,03	34
(b)	—	—	—	1,2 ± 0,1	320 ± 20	0,98 ± 0,03	35

(a) Q = grau de inchamento em CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>

(b) Pós-cura de 7 dias a 60 °C

A Tabela 10 mostra que os valores de razão A<sub>2266</sub>/A<sub>3075</sub>, teor de gel, grau de inchamento, tensão de ruptura e dureza praticamente não se alteram a partir do oitavo dia de cura, sendo que valores praticamente constantes de tensão de ruptura foram obtidos já a partir do quarto dia. Observa-se apenas uma ligeira redução no alongamento na ruptura e um ligeiro aumento no módulo a 200 %, Figura 14. Essas pequenas variações poderiam, a princípio, ser atribuídas à reação do isocianato residual e/ou ao efeito do início de um processo de envelhecimento do poliuretano. Este último pode ser responsável pelo pequeno aumento no valor de E<sub>200</sub> obtido com a pós-cura, visto que praticamente não há isocianato residual após 14 dias de cura. Esses resultados parecem confirmar o fato discutido anteriormente, de que 8 dias de cura a 50 °C são suficientes para completar a cura de poliuretano à base de PBLH e IPDI. Porém, as pequenas variações observadas nos valores de  $\epsilon_r$  e E<sub>200</sub>, após este período, podem ser significativas caso esses parâmetros sejam utilizados para acompanhar o envelhecimento desse material.



**Figura 13 – Espectros FTIR dos extratos do poliuretano após (A) 4, (B) 6, (C) 8, (D) 11 e (E) 14 dias de cura a 50 °C.**

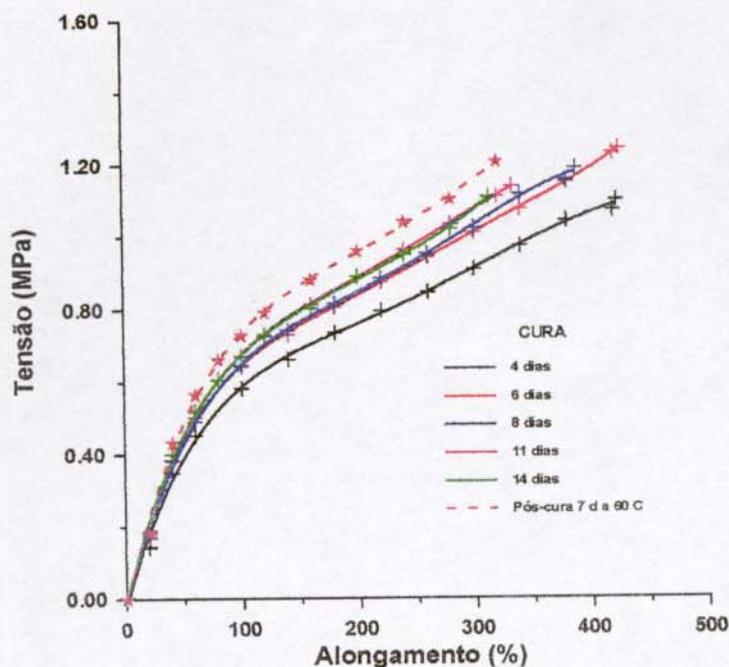


Figura 14 - Curvas de tração/alongamento do poliuretano puro em função do tempo de cura a 50 °C.

#### 4.3.2 Poliuretano carregado com perclorato de amônio (PU-NH<sub>4</sub>ClO<sub>4</sub>).

O estabelecimento do final da cura do poliuretano carregado com perclorato de amônio foi realizado de forma semelhante ao poliuretano puro, ou seja, correlacionando a variação nas propriedades mecânicas com o consumo do isocianato. Este último foi também acompanhado por FTIR após a extração com diclorometano. Testes preliminares mostraram que este solvente não dissolve o perclorato de amônio, mas apenas o poliuretano não reticulado.

##### 4.3.2.1 Sedimentação das partículas de perclorato de amônio.

Um dos problemas que pode surgir quando se trabalha com misturas contendo partículas suspensas em meio líquido a possível sedimentação dessas partículas. No caso das misturas de PBLH com perclorato de amônio, a sedimentação pode ocorrer no estágio inicial da cura, onde a mistura ainda se encontra fluida, levando a uma heterogeneidade no bloco de propelente curado, dificultando a preparação de corpos-de-prova para determinação das propriedades do material.

Como apresentado no item 3.3.6.2, após testes preliminares foi escolhida a composição PU-NH<sub>4</sub>ClO<sub>4</sub> contendo 70 % m/m de perclorato de amônio. Para verificar o efeito da sedimentação do perclorato de amônio, foi preparada uma mistura com carregamento de um molde C6 (160/160/145 mm), para realização de ensaios de tração. Após a cura, o bloco foi dividido ao meio, sendo cada metade transformada em 6 (seis) fatias de 9 mm de espessura. Do primeiro conjunto de 6 fatias, numeradas de 1 a 6, os corpos-de-prova foram retirados no sentido longitudinal ao sentido do carregamento e cura do molde, obtendo-se 6 corpos-de-prova por fatia. Do segundo conjunto de fatias, numeradas de 7 a 12, os corpos-de-prova foram retirados no sentido transversal, obtendo-se 5 corpos-de-prova por fatia (ver Anexo 1). Os resultados dos ensaios de tração para os corpos-de-prova cortados nos dois sentidos são apresentados na Tabela 11. Analisando esses resultados observa-se que ocorre uma ligeira sedimentação das partículas de perclorato de amônio, a julgar pelos valores mais baixos de tensão máxima ( $\sigma_m$ ) e mais altos de alongamento na tensão máxima ( $\epsilon_m$ ), para o primeiro e segundo corpos-de-prova retirados no sentido transversal. Ou seja, com a sedimentação, o poliuretano fica ligeiramente mais duro e com menor elasticidade à medida que se vai do topo para o fundo do bloco. Por outro lado, quando os corpos-de-prova são cortados no sentido longitudinal, os valores desses parâmetros não são afetados pelo efeito da sedimentação. Isto ocorre porque, neste caso, a porção central de todos os corpos-de-prova corresponde a uma mesma região (altura) do bloco, contendo a mesma concentração de perclorato de amônio, apesar das extremidades serem diferentes. A partir desses resultados, os corpos-de-prova para ensaios de tração, tanto para o estudo da cura quanto do envelhecimento, foram cortados no sentido longitudinal ao do carregamento e cura do molde C6. Além disso, para outros tipos de análise (DMA, FTIR, dureza, etc), é conveniente que as amostras sejam retiradas da região do bloco correspondente à porção central dos corpos-de-prova de tração.

**Tabela 11 - Efeito da sedimentação nas propriedades mecânicas da composição PU-NH<sub>4</sub>ClO<sub>4</sub>, curada como um bloco medindo 160x160x145 mm.**

**Corpos-de-prova cortados no sentido longitudinal.**

	FATIA 1		FATIA 2		FATIA 3		FATIA 4		FATIA 5		FATIA 6	
CDP	$\sigma_m$ (MPa)	$\epsilon_m$ (%)										
1	0,72	22	0,72	20	0,72	22	0,72	22	0,72	22	0,72	22
2	0,73	22	0,72	20	0,72	22	0,70	20	0,69	22	0,71	22
3	0,74	22	0,71	22	0,72	20	0,71	20	0,71	20	0,72	20
4	0,71	23	0,74	22	0,73	18	0,71	20	0,72	20	0,73	20
5	0,72	23	0,73	20	0,75	22	0,74	20	0,73	22	0,71	22
6	0,70	24	0,68	24	0,71	22	0,73	22	0,74	22	0,73	22
<b>Média 1</b>	$0,72 \pm 0,01$	$23 \pm 1$	$0,72 \pm 0,02$	$21 \pm 2$	$0,73 \pm 0,02$	$21 \pm 2$	$0,72 \pm 0,01$	$21 \pm 1$	$0,72 \pm 0,02$	$21 \pm 1$	$0,72 \pm 0,01$	$21 \pm 1$

**Corpos-de-prova cortados no sentido transversal.**

	FATIA 7		FATIA 8		FATIA 9		FATIA 10		FATIA 11		FATIA 12	
CDP	$\sigma_m$ (MPa)	$\epsilon_m$ (%)										
1	0,59	36	0,59	36	0,59	36	0,62	30	0,64	26	0,65	26
2	0,69	24	0,68	24	0,68	22	0,68	20	0,68	20	0,69	20
3	0,70	22	0,70	20	0,71	20	0,70	20	0,72	20	0,70	22
4	0,73	20	0,73	20	0,74	18	0,74	20	0,74	18	0,73	20
5	0,72	20	0,73	20	0,74	20	0,74	20	0,74	20	0,72	20
<b>Média 2</b>	$0,69 \pm 0,06$	$24 \pm 7$	$0,69 \pm 0,06$	$24 \pm 7$	$0,69 \pm 0,06$	$23 \pm 7$	$0,70 \pm 0,05$	$22 \pm 4$	$0,70 \pm 0,04$	$21 \pm 3$	$0,70 \pm 0,03$	$22 \pm 3$
<b>Média 3</b>	$0,71 \pm 0,02$	$22 \pm 2$	$0,71 \pm 0,02$	$21 \pm 2$	$0,72 \pm 0,03$	$20 \pm 2$	$0,72 \pm 0,03$	$20 \pm 0$	$0,72 \pm 0,03$	$20 \pm 1$	$0,71 \pm 0,02$	$20 \pm 1$

Média 1 = média de 6 cdps longitudinais

Média 2 = média de 5 cdps transversais

Média 3 = média de 4 cdps transversais (excluindo cdp n° 1)

#### 4.3.2.2 Determinação do final da cura da formulação PU-NH<sub>4</sub>ClO<sub>4</sub>.

Uma vez verificada a sedimentação das partículas e definida a preparação de corpos-de-prova a partir de um bloco C6, foram feitos os primeiros testes para acompanhamento da cura do poliuretano contendo perclorato de amônio. A Figura 15 compara os espectros FTIR dos extratos do poliuretano puro e do poliuretano contendo perclorato de amônio. Observa-se que há uma boa semelhança entre os mesmos, indicando que as frações solúveis são qualitativamente iguais, ou seja, compostas basicamente de poliuretano solúvel de baixa massa molar. Indica também que o perclorato de amônio não é extraído, pois, o espectro FTIR não mostra suas absorções características, algumas das quais relativamente intensas. A Tabela 12 compara os resultados obtidos com a composição contendo perclorato de amônio com aqueles do poliuretano puro, ambos com razão NCO/OH = 0,95 e curados a 60 °C. Para o mesmo tempo de cura, a composição contendo perclorato de amônio apresenta um valor maior de  $A_{2266}/A_{3075}$ , indicando que a reação de cura na presença de perclorato é mais lenta, atribuída à diluição provocada pelo alto conteúdo das partículas sólidas. Além disso, o teor de gel máximo (88,5 %) obtido com mistura com carga é menor que o obtido com o poliuretano puro (96 %). Isto indica que a reticulação do poliuretano está influenciada pela presença das partículas sólidas. Medidas de massa molar dos extratos, por meio de Cromatografia de Exclusão em Gel (GPC) ou por Osmometria de Pressão de Vapor (VPO), poderiam confirmar este fato.

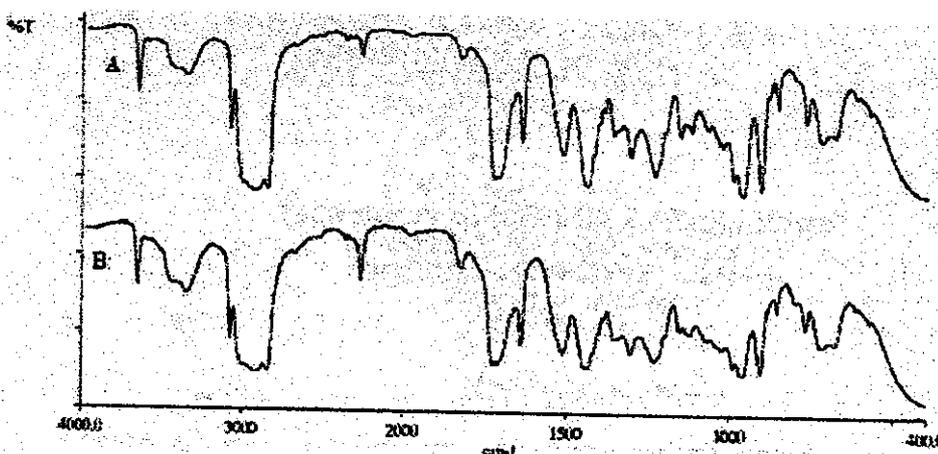


Figura 15 – Espectros FTIR dos extratos de (A) poliuretano puro e (B) poliuretano com perclorato de amônio.

**Tabela 12 – Comparação da Cura de PU e PU-NH<sub>4</sub>ClO<sub>4</sub> a 60 °C.**

Tempo de Cura/d	PU		PU-NH <sub>4</sub> ClO <sub>4</sub>	
	% Gel	A <sub>2266</sub> /A <sub>3075</sub>	%Gel <sup>(b)</sup>	A <sub>2266</sub> /A <sub>3075</sub>
7	95,8	(a)	86,7	0,17
9	-----	-----	87,0	0,14
10	96,0	~ zero	87,3	0,13
12	96,0	~ zero	88,0	0,09
15	-----	-----	88,3	0,06

(a) Pequeno pico de NCO, sem medida da absorvância relativa

(b) Percentual de gel em relação à massa de poliuretano, excluindo o perclorato

#### 4.3.2.3 Correlação entre isocianato residual e propriedades mecânicas da composição PU-NH<sub>4</sub>ClO<sub>4</sub>.

A exemplo do realizado com o poliuretano puro, foi feita também a tentativa de correlacionar o efeito do isocianato residual nas propriedades mecânicas do poliuretano carregado com perclorato de amônio. A Tabela 13 apresenta os resultados obtidos com uma composição curada a 50 ou 60 °C. Comparando a variação dos valores da razão A<sub>2266</sub>/A<sub>3075</sub> e das propriedades mecânicas com o tempo de cura, observa-se que a reação efetuada a 60 °C é ligeiramente mais rápida que a 50 °C. Vale lembrar que para o poliuretano puro foi observada uma diferença mais acentuada na evolução da cura entre essas duas temperaturas. Para a cura efetuada a 50 °C, ocorre uma variação contínua dos vários parâmetros medidos, não sendo possível estabilizar completamente as propriedades mecânicas num período de 15 dias. Por outro lado, na cura a 60 °C, as propriedades mecânicas são estabilizadas após 9 dias, apesar de o FTIR ainda acusar isocianato residual após este período. Isto significa que o teor de isocianato, correspondente a uma razão A<sub>2266</sub>/A<sub>3075</sub> abaixo de 0,13, é insuficiente para alterar as propriedades mecânicas do material, e que o aparecimento do pico no FTIR se deve à alta absorvância do grupo isocianato no infravermelho. Vale destacar que, após 15 dias de cura a 50 °C, atinge-se razão A<sub>2266</sub>/A<sub>3075</sub> igual a 0,12 e praticamente os mesmos níveis de propriedades mecânicas da cura efetuada por 9 dias a 60 °C. A única diferença é que o material curado a 50 °C

apresenta valores de alongamento ligeiramente mais altos que o curado a 60 °C. Desta forma, antes dos testes de envelhecimento da composição PU-NH<sub>4</sub>ClO<sub>4</sub>, esta será considerada curada após 9 dias a 60 °C, com valores de resistência à tração em torno de 0,78 MPa, dureza em torno de 70 Shore A e razão A<sub>2266</sub>/A<sub>3075</sub> abaixo de 0,12.

**Tabela 13 – Evolução das propriedades mecânicas da composição PU-NH<sub>4</sub>ClO<sub>4</sub> com o tempo de cura a 50 ou 60 °C.**

Tempo Cura/d	Cura a 50 °C					Cura a 60 °C				
	% Gel	A <sub>2266</sub> /A <sub>3075</sub>	σ <sub>m</sub> (MPa)	ε <sub>m</sub> (%)	Dureza (Shore A)	% Gel	A <sub>2266</sub> /A <sub>3075</sub>	σ <sub>m</sub> (MPa)	ε <sub>m</sub> (%)	Dureza (Shore A)
5	81,3	0,39	0,68	29	64	----	----	----	----	----
7	86,3	0,22	0,68	22	66	86,7	0,17	0,76	20	66
9	----	----	----	----	----	87,0	0,14	0,78	16	70
10	87,0	0,16	0,74	24	66	87,3	0,13	0,79	16	71
12	87,6	0,14	0,76	24	68	88,2	0,09	0,78	17	71
15	88,0	0,12	0,77	25	69	88,4	0,06	0,77	17	71

#### 4.4 Efeito da Umidade.

Discute-se neste ponto o efeito da umidade relativa nas propriedades mecânicas do poliuretano carregado com perclorato de amônio, referentes a cada uma das etapas descritas no item 3.3.7. No item 4.4.1 são apresentados os resultados dos testes realizados com uma formulação típica de propelente compósito à base de PBLH, perclorato de amônio e alumínio, e no item 4.4.2 os resultados obtidos com a composição PU-NH<sub>4</sub>ClO<sub>4</sub>, utilizada nos testes de envelhecimento acelerado.

##### 4.4.1 Efeito da umidade numa formulação típica de propelente compósito.

Numa primeira etapa de testes, amostras de propelente compósito na forma de bloco (160, 160, 80 mm) foram estocadas em 4 diferentes condições e ensaiadas após 10 e 30 dias. Em cada um desses períodos, foram retiradas duas fatias de cada bloco de propelente: a fatia externa, diretamente em contato com o meio, e a fatia interna subsequente. De cada fatia foram retirados seis corpos-de-prova para ensaios de tração. As

Figuras 16 e 17 apresentam os dados de tensão máxima ( $\sigma_m$ ) e alongamento na tensão máxima ( $\epsilon_m$ ), respectivamente, para as várias condições estudadas. Os dados são apresentados como valores individuais para cada corpo-de-prova, com a finalidade de mostrar o efeito da posição da fatia (externa ou interna), bem como da posição do corpo-de-prova dentro de uma determinada fatia. Para cada conjunto de seis pontos, o primeiro e o sexto (da esquerda para a direita) se referem aos corpos-de-prova das extremidades da fatia. Os valores médios de tensão máxima e alongamento na tensão máxima, calculados a partir dos valores mostrados nas Figuras 16 e 17, são apresentados no Anexo 3.

Após 10 dias observa-se que os valores de tensão praticamente não se alteram quando o propelente é estocado sob nitrogênio seco ou ar seco. Porém, neste curto período, já é possível verificar uma ligeira redução nos valores de tensão relativos à fatia externa do propelente estocado no ambiente natural e uma drástica redução nos valores da fatia externa mantida em ambiente úmido (UR > 95%). Esta drástica redução nos valores de tensão foi acompanhada por uma redução nos valores de dureza de 62 para 20 Shore A. Os valores do alongamento (Figura 17) se mantiveram em torno de 35 % neste período, independente da fatia e da condição de estocagem.

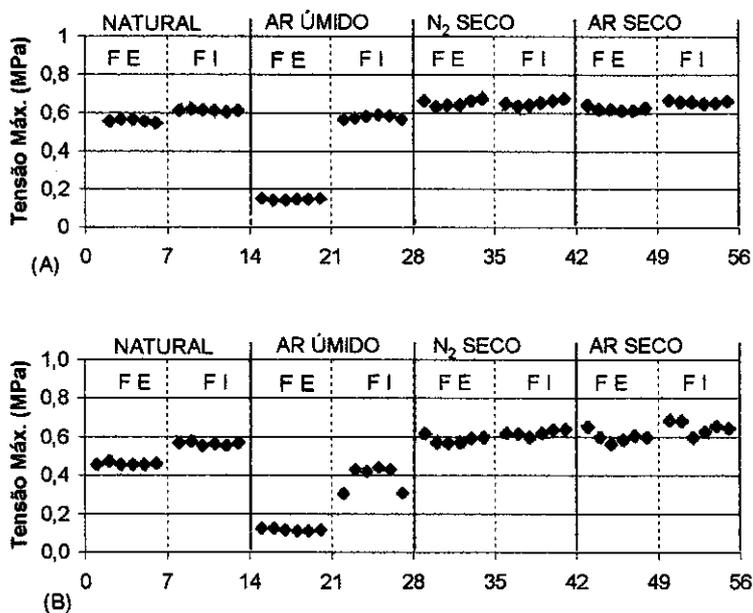
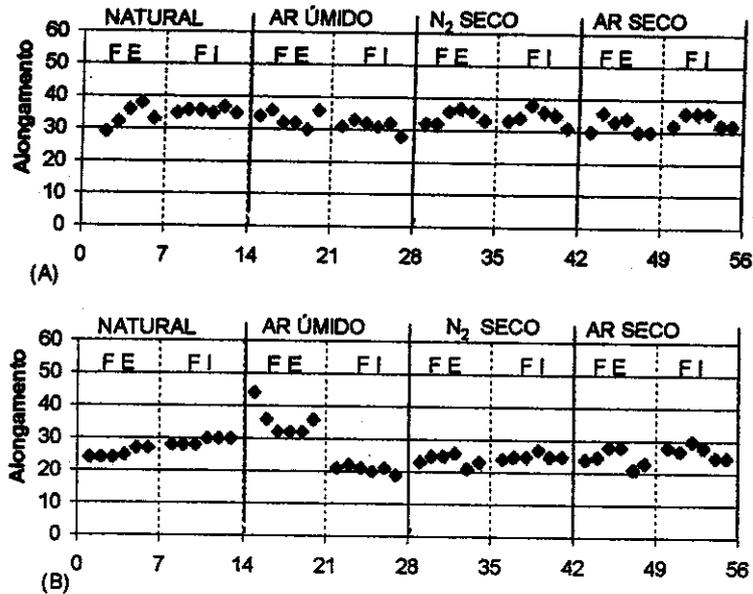


Figura 16 - Efeito do ambiente de estocagem nos valores de tensão máxima do propelente PC01, após (A) 10 e (B) 30 dias. FE= fatia externa; FI= fatia interna.



**Figura 17 - Efeito da atmosfera de estocagem nos valores de alongamento do propelente PC01, após (A) 10 e (B) 30 dias. FE= fatia externa; FI= fatia interna**

Após 30 dias os valores de tensão continuaram inalterados quando o propelente foi estocado sob nitrogênio seco ou ar seco. Entretanto, para o propelente estocado no ambiente natural, observa-se uma redução mais acentuada nos valores de tensão da fatia externa e uma ligeira redução nos valores da fatia interna. No caso da estocagem em ambiente com umidade acima de 95 %, chama a atenção os valores de tensão relativos à fatia interna, onde se observa que os corpos-de-prova das extremidades da fatia são mais afetados que os do centro.

O efeito acentuado da umidade sobre as propriedades mecânicas do propelente, estocado na forma de bloco, levou à realização de uma segunda etapa de testes, na qual o material foi estocado na forma de corpos-de-prova de tração, sob dois ciclos, conforme descrito no item 3.3.7.2. A Figura 18 apresenta as curvas dos ensaios de tração em função do tempo de estocagem sob umidade relativa de 80 %. Observa-se que ocorre uma redução tanto nos valores de tensão máxima ( $\sigma_m$ ) quanto nos valores de alongamento na tensão máxima ( $\epsilon_m$ ) com o tempo de estocagem. O efeito é mais acentuado nos valores de tensão, obtendo-se uma redução de mais de 30 % com apenas um dia e atingindo-se um patamar por volta do sétimo dia. Após atingir valores constantes de propriedades sob 80 % de umidade relativa, os corpos-de-prova restantes e umedecidos foram transferidos para

dessecador contendo sílica, com umidade relativa abaixo de 20 %. A Figura 19 apresenta as curvas dos ensaios de tração correspondentes a esta condição. Ao contrário do ocorrido no ciclo úmido, neste caso ocorre um aumento nos valores de  $\sigma_m$  e  $\epsilon_m$ , praticamente recuperando os valores obtidos antes da exposição ao ambiente úmido.

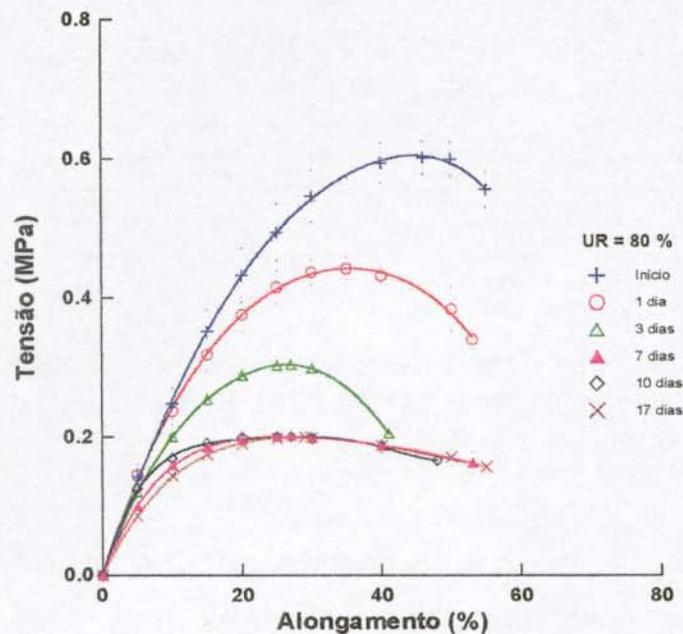


Figura 18 - Variação da curva tensão/alongamento do propelente composto PC 01 com o tempo de estocagem sob umidade relativa de 80 %.

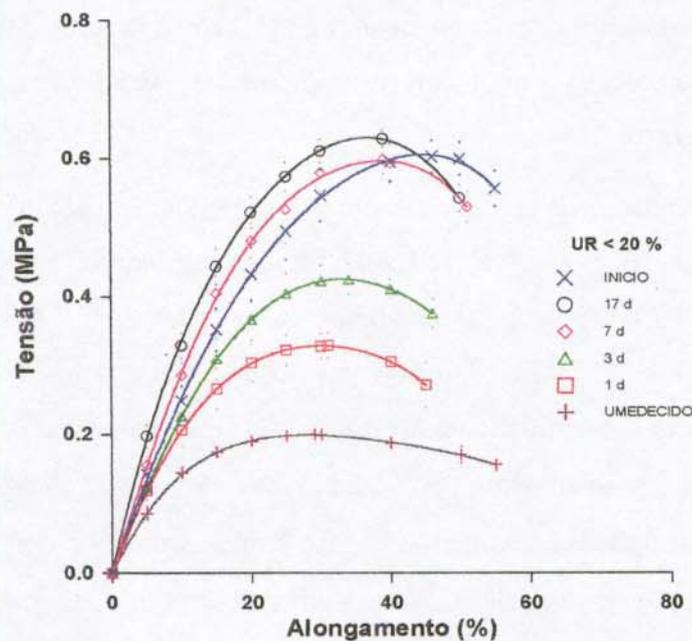


Figura 19 – Variação da curva tensão/alongamento do propelente PC 01 umedecido e estocado sob umidade relativa abaixo de 20 %.

A variação das propriedades mecânicas do propelente é atribuída à adsorção de umidade pelas partículas de perclorato de amônio, afetando a interface destas com a matriz polimérica e enfraquecendo mecanicamente o material. A adsorção de umidade foi determinada pelo aumento da massa de corpos-de-prova estocados juntos com os corpos-de-prova de tração. Amostras de poliuretano puro (sem perclorato), utilizadas como referência, não apresentaram nenhuma variação de massa no período considerado. A Tabela 14 apresenta os resultados das medidas de propriedades mecânicas, juntamente com o percentual de variação de massa ( $\Delta_m$ ), obtidos nos dois ciclos de estocagem. É interessante notar que, apenas um pequeno percentual de água adsorvida, abaixo de 0,1 % em massa, é capaz de alterar drasticamente as propriedades mecânicas do propelente. Por ora, não se sabe se a adsorção de água é apenas superficial ou se é homoganeamente distribuída pelo corpo-de-prova. Mesmo que seja apenas superficial, a fragilidade do propelente umedecido pode ser justificada pelo fato do rompimento do corpo-de-prova iniciar-se na superfície do mesmo e se propagar ao longo da seção transversal. A recuperação das propriedades está associada à perda de umidade pelo propelente, mostrada pelo decréscimo de  $\Delta_m$  até retornar à massa inicial do corpo-de-prova.

**Tabela 14 – Efeito da umidade relativa nas propriedades mecânicas do propelente composto PC 01.**

Tempo de Estocagem/d	UR = 80 %				UR < 20 %		
	$\sigma_m$ (MPa)	$\varepsilon_m$ (%)	$\Delta_m$ (%)	mol H <sub>2</sub> O/ mol NH <sub>4</sub> ClO <sub>4</sub>	$\sigma_m$ (MPa)	$\varepsilon_m$ (%)	$\Delta_m$ (%)
0	0,62 ± 0,02	46 ± 2	---	---	0,21 (*)	29 (*)	0,092 (*)
1	0,45 ± 0,02	35 ± 2	0,024 ± 0,002	2,2 x 10 <sup>-3</sup>	0,34 ± 0,02	30 ± 2	0,048 ± 0,002
3	0,31 ± 0,02	27 ± 1	0,048 ± 0,003	4,4 x 10 <sup>-3</sup>	0,43 ± 0,02	34 ± 3	0,023 ± 0,002
7	0,21 ± 0,01	27 ± 2	0,074 ± 0,002	6,8 x 10 <sup>-3</sup>	0,61 ± 0,02	39 ± 2	~ zero
10	0,20 ± 0,01	27 ± 1	0,083 ± 0,003	7,7 x 10 <sup>-3</sup>	0,64 ± 0,01	39 ± 1	~ zero
17	0,21 ± 0,01	29 ± 2	0,092 ± 0,002	8,5 x 10 <sup>-3</sup>	0,60 ± 0,01	40 ± 2	~ zero

(\*) Valores relativos a 17 dias a 80 % UR

A Figura 19 mostra que, após 10 dias de estocagem sob umidade relativa abaixo de 20 %, o propelente passa a apresentar um valor de resistência à tração ligeiramente maior que o valor inicial. Isto foi atribuído à possibilidade dos corpos-de-prova mantidos nessa condição estarem ligeiramente mais secos que aqueles do teste inicial. Esta pequena adsorção de umidade pode ter ocorrido durante a fase de usinagem do propelente para preparação dos corpos-de-prova de tração. Esta hipótese levou à realização de uma outra série de testes, na qual todos os corpos-de-prova foram submetidos a um condicionamento prévio em dessecador com sílica, durante quatro dias, antes do ensaio inicial e do ciclo úmido. Além disso, um conjunto de corpos-de-prova, considerado como controle, permaneceu estocado no dessecador durante todo o tempo. Como esperado, o comportamento do propelente no ciclo sob 80 % de umidade relativa foi bem semelhante ao obtido anteriormente e já apresentado na Figura 18, ou seja, redução nas propriedades mecânicas com o tempo de estocagem, atingindo-se um patamar mínimo por volta de uma semana. A Figura 20, por outro lado, mostra a variação das propriedades mecânicas do propelente umedecido quando estocado sob baixa umidade relativa. Como verificado anteriormente (Figura 19), a estocagem nesta última condição leva a uma recuperação nas propriedades mecânicas do propelente umedecido. Entretanto, desta vez, o propelente não teve suas propriedades restauradas ao nível do ensaio inicial, mesmo após um período de 14 dias. Considerando que, nesta etapa os corpos-de-prova foram pré-condicionados em dessecador antes do ensaio inicial, pode ser necessário um tempo mais longo para que o propelente umedecido recupere o valor de tensão máxima inicial. Outra observação interessante da Figura 20 é o fato dos corpos-de-prova do controle apresentarem valores de tensão máxima ligeiramente mais altos que os do ensaio inicial. Como os corpos-de-prova do controle foram mantidos sob baixa umidade relativa durante 28 dias, enquanto que os do ensaio inicial somente 4 dias, a diferença pode ser devida ao fato dos primeiros estarem ligeiramente mais secos que os últimos.

Esses resultados mostram a dificuldade em se estabelecer qual a condição em que o propelente pode ser considerado como controle, ou seja, qual o tempo de condicionamento prévio necessário, antes do ensaio inicial e da estocagem em ciclo úmido. O estabelecimento dessa condição é necessário para verificar se as propriedades mecânicas do material podem ou não ser restauradas após a exposição ao ciclo úmido e, também, para se obter um referencial para ensaios de envelhecimento acelerado. Neste último caso, onde

a estocagem é feita sob baixa umidade relativa e temperaturas mais altas que a ambiente, caso o propelente esteja ligeiramente umedecido, pode ter suas propriedades alteradas em função da perda de umidade para o meio, mascarando os efeitos devido ao envelhecimento da matriz polimérica.

O condicionamento prévio de amostras de propelente compósito, antes de testes de envelhecimento, tem sido realizado em alguns trabalhos. SO et al (1992), estudando o efeito da umidade em poliuretano à base de PBLH, carregado com cloreto de sódio, realizou um condicionamento prévio das amostras durante 15 dias em dessecador com sílica, antes da estocagem em ambiente úmido. CHIU et al (1991), trabalhando com este mesmo tipo de poliuretano e em condições semelhantes, realizou um condicionamento prévio de 7 dias. TOD (1989) efetuou uma estocagem prévia de 14 dias em dessecador com sílica, antes dos testes de envelhecimento acelerado de um propelente à base de PBLH e perclorato de amônio.

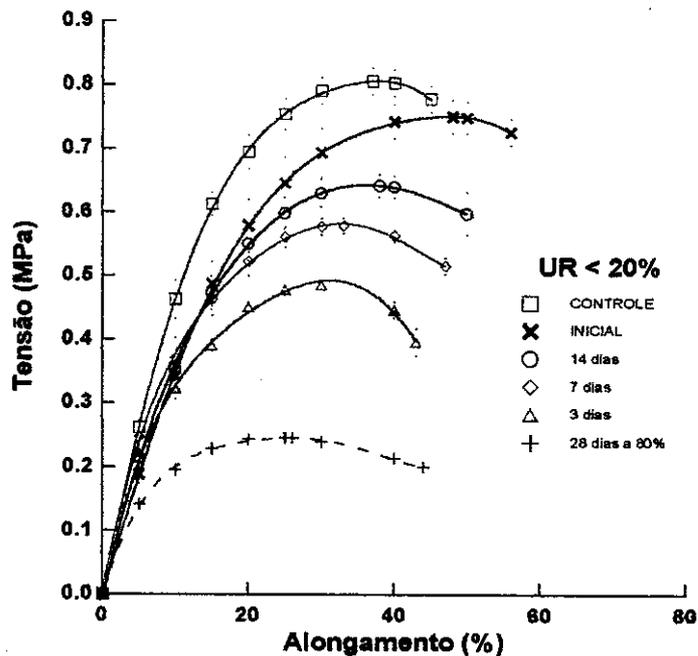


Figura 20 – Variação da curva tensão/alongamento do propelente PC01 umedecido e estocado sob umidade relativa abaixo de 20 %.

#### 4.4.2 Efeito da umidade na formulação PU-NH<sub>4</sub>ClO<sub>4</sub>.

De modo similar ao realizado com o propelente PC01, amostras da formulação PU-NH<sub>4</sub>ClO<sub>4</sub>, na forma de corpos-de-prova de tração, foram também submetidas às duas condições de umidade relativa: 80 e 20 %. A Figura 21 apresenta as curvas de tração *versus* alongamento em função do tempo de estocagem sob umidade relativa de 80 %. Como já observado para o propelente, ocorre uma redução nos valores de tensão e alongamento com o tempo de estocagem. Porém, no caso da formulação PU-NH<sub>4</sub>ClO<sub>4</sub>, o efeito é ainda mais acentuado, pois, com apenas 3 dias de exposição se atinge os valores mínimos, contra 7 a 10 dias para o propelente real. Essa diferença pode ser atribuída às diferenças de composição entre as duas misturas. Além de poliuretano e perclorato de amônio, a formulação real do propelente contém também alumínio, plastificante e um aditivo conhecido como agente de ligação (“bonding agent”). Este último funciona como um revestimento das partículas de perclorato, melhorando a adesão destas com a matriz polimérica (OBERTH and BRUENNER, 1969). Dessa forma, pode atuar no sentido de retardar a ação da umidade sobre as partículas de perclorato de amônio, fazendo com que a adsorção de umidade seja mais lenta na formulação do propelente que na formulação PU-NH<sub>4</sub>ClO<sub>4</sub>.

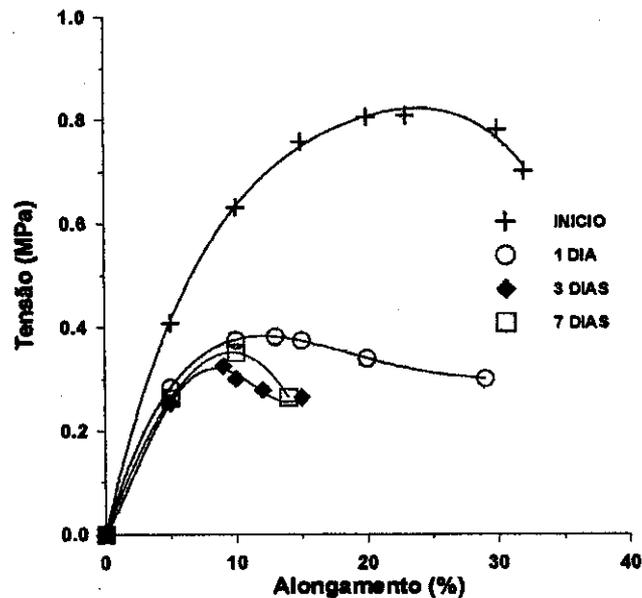


Figura 21 – Variação da curva tensão/alongamento da composição PU-NH<sub>4</sub>ClO<sub>4</sub> em função do tempo de estocagem sob umidade relativa de 80 %.

Após o período de uma semana sob umidade relativa de 80 %, os corpos-de-prova umedecidos foram colocados em dessecador com sílica. A Figura 22 apresenta as curvas de tração *versus* alongamento obtidas em função do tempo de estocagem nesta condição. Como já observado para o propelente (Figura 20), ocorre uma recuperação das propriedades mecânicas em 7 dias, com a curva referente a este período praticamente se sobrepondo à curva do teste inicial. Este tempo de recuperação é mais curto que aquele encontrado para o propelente PC 01. Conclui-se que, tanto a adsorção quanto a perda de umidade pela formulação PU-NH<sub>4</sub>ClO<sub>4</sub> é mais rápida que no caso do propelente PC 01.

A recuperação das propriedades mecânicas do poliuretano carregado com perclorato de amônio foi também avaliada por análise mecânico-dinâmica (DMA), analisando amostras em três diferentes condições: (1) teste inicial, após condicionamento prévio de 7 dias em dessecador com sílica; (2) amostra umedecida durante 7 dias a 80 % de umidade relativa; e (3) amostra estocada durante 7 dias a 80 % de umidade relativa, seguido de mais 7 dias em dessecador com sílica. As curvas relativas ao módulo de armazenamento (E') e módulo de perda (E'') não são apresentadas, pois praticamente se sobrepõem uma às outras, independente das condições de estocagem da amostra. A Figura 23 apresenta as curvas da tangente de perda ( $\tan \delta$ ) para a amostra estocada nas três condições. Observa-se que a amostra úmida apresenta um maior amortecimento que as demais, indicando que as moléculas de água atuam como plastificante entre as partículas de perclorato e a matriz polimérica. É interessante observar que, mesmo com a escala do gráfico expandida, a curva da amostra submetida aos dois ciclos (80/20 % UR) praticamente se sobrepõe à curva do teste inicial, indicando que a amostra umedecida recuperou suas propriedades após ser estocada no ambiente de baixa umidade.

Este tempo de uma semana para recuperação das propriedades mecânicas do poliuretano carregado com perclorato de amônio será considerado como condicionamento prévio nos testes de envelhecimento acelerado deste material.

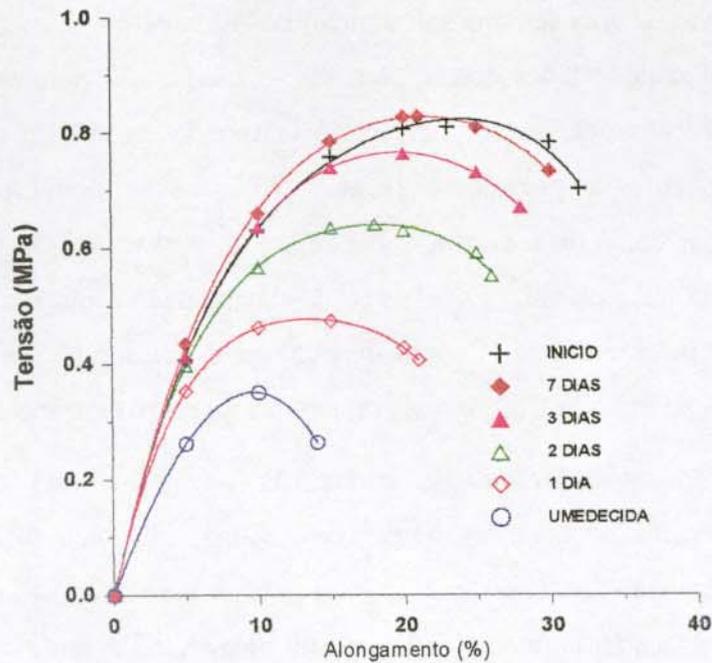


Figura 22 – Variação da curva tração/alongamento da composição PU-NH<sub>4</sub>ClO<sub>4</sub> umedecida, com o tempo de estocagem sob umidade relativa abaixo de 20 %.

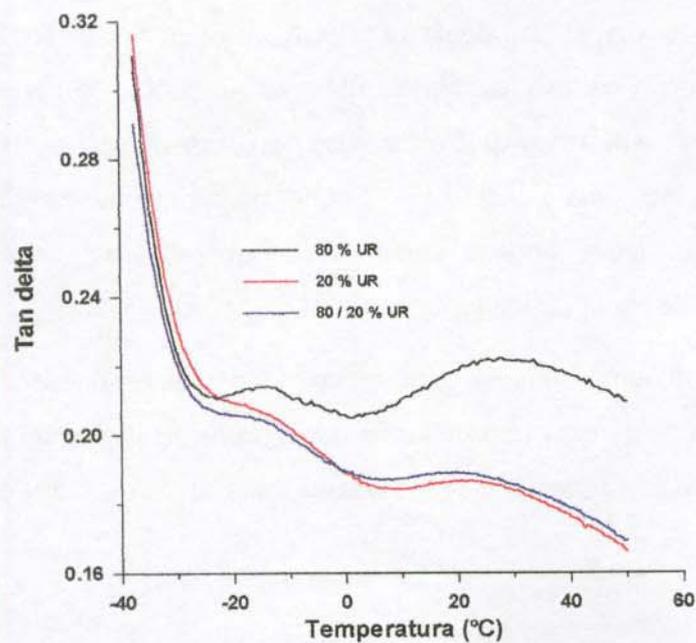


Figura 23 – Variação da curva tan delta do poliuretano carregado com perclorato de amônio em função das condições de estocagem.

#### **4.5 Envelhecimento acelerado dos poliuretanos.**

Neste item são apresentados os resultados dos testes de envelhecimento acelerado do poliuretano puro e daquele carregado com perclorato de amônio, realizados conforme descrito no item 3.3.8. Numa primeira etapa serão apresentados os resultados do envelhecimento dos poliuretanos obtidos com o PBLH do lote 63/96, contendo o antioxidante BHT. Numa segunda etapa, os resultados referentes aos poliuretanos obtidos com o PBLH do lote 070/00, sem antioxidante.

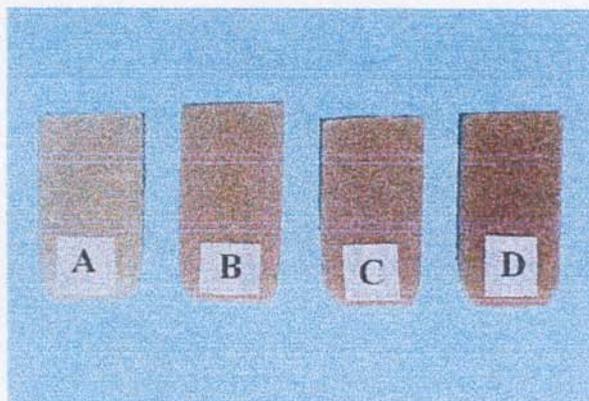
##### **4.5.1 Poliuretanos contendo o antioxidante BHT.**

Amostras de poliuretano puro e carregado com perclorato de amônio foram envelhecidas a 60 °C, em diversas atmosferas, por até 120 dias, conforme descrito no item 3.3.8. Após períodos de tempo pré-determinados, foram retiradas amostras para avaliação de ganho de massa, inchamento, ensaios mecânicos e análise por infravermelho. Os testes foram realizados com o objetivo de correlacionar as mudanças nas propriedades mecânicas com alterações no espectro de infravermelho.

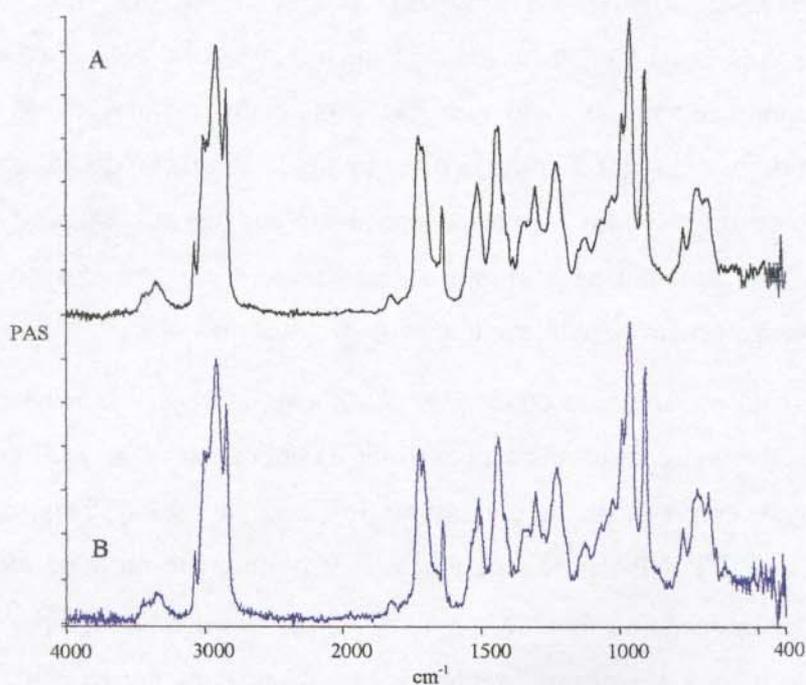
O primeiro sinal do processo de envelhecimento dos poliuretanos estudados neste trabalho foi o amarelamento das amostras, perceptível já nos primeiros 15 dias de estocagem nas três condições estudadas. O amarelamento é mais visível nas amostras contendo perclorato de amônio, visto que estas são inicialmente mais claras que as amostras do poliuretano puro. A Figura 24 mostra o gradiente de coloração do poliuretano carregado com perclorato de amônio após 30 dias de estocagem nas três atmosferas. Observa-se que a intensidade da cor aumenta na seguinte ordem: início < nitrogênio seco < ar seco < ar úmido. Esta mesma ordem se manteve após 60, 90 e 120 dias.

Apesar da mudança de coloração, não houve alteração de massa das amostras e nenhuma mudança perceptível nos espectros de FTIR, mesmo após 120 dias em qualquer das três condições empregadas. Para efeito de ilustração, a Figura 25 compara os espectros FTIR/fotoacústico (FTIR/PAS) de uma amostra de poliuretano puro, obtidos após a cura e após 120 dias de estocagem sob ar seco a 60 °C. Os espectros obtidos sob nitrogênio seco e ar úmido, bem como aqueles referentes às amostras contendo perclorato de amônio, possuem exatamente o mesmo perfil e, por isso, não são apresentados. A técnica de FTIR/PAS analisa principalmente a superfície da amostra. Como o processo de oxidação se

inicia pela superfície da amostra, qualquer mudança devida ao envelhecimento deveria ser detectada, desde que ocorresse dentro dos limites de sensibilidade da técnica. Amostras de poliuretano foram também estocadas na forma de filme suportado sobre cristal de KBr, e analisadas periodicamente por FTIR de transmitância. Também neste caso, nenhuma alteração espectral foi detectada após 90 dias.



**Figura 24 – Ilustração do amarelamento do poliuretano carregado com perclorato de amônio, após 30 dias de estocagem: (A) início, (B) nitrogênio seco, (C) ar seco e (D) ar úmido.**



**Figura 25 – Espectros FTIR/PAS do poliuretano puro, contendo o antioxidante BHT: (A) após a cura e (B) após 120 dias sob ar seco a 60 °C.**

Paralelamente às medidas de variação de massa e análise FTIR, foram também realizadas medidas de dureza, inchamento em diclorometano e ensaios mecânicos de tração. A Tabela 15 apresenta os valores de dureza, ganho de massa ( $\Delta_m$ ), grau de inchamento (Q), tensão de ruptura ( $\sigma_r$ ) e alongamento na ruptura ( $\epsilon_r$ ), referentes ao poliuretano puro. As Figuras 26 a 28 apresentam as curvas dos ensaios de tração realizados após vários períodos de estocagem a 60 °C em diversas atmosferas. O resultado esperado seria aumento de tensão e redução no alongamento com o tempo de estocagem, principalmente nas atmosferas de ar seco e ar úmido, como resultado da reticulação do poliuretano (KEIZERS, 1995). Entretanto, analisando as Figuras 26 a 28, não é possível identificar qualquer tendência definida de mudança dos parâmetros avaliados, sendo que as diferenças entre as curvas estão dentro do erro experimental. A Figura 29 compara as curvas de tração/alongamento do poliuretano puro, após 90 dias de estocagem nas três atmosferas. A partir desta figura e da Tabela 15, observa-se que não há mudança significativa das propriedades mecânicas, do grau de inchamento e da dureza, em função da atmosfera de estocagem.

De forma similar, a Tabela 16 apresenta os valores de dureza, ganho de massa ( $\Delta_m$ ), grau de inchamento (Q), tensão máxima ( $\sigma_m$ ) e alongamento na tensão máxima ( $\epsilon_m$ ), referentes ao poliuretano carregado com perclorato de amônio, após vários períodos de estocagem nas três atmosferas. Os valores de  $\sigma_m$  e  $\epsilon_m$  foram obtidos das curvas apresentadas nas Figuras 30 a 32. Ao contrário do observado com o poliuretano puro, as mudanças são ligeiramente mais significativas. Considerando a estocagem sob ar seco e nitrogênio seco, observa-se que as alterações mais significativas ocorrem nos primeiros 30 dias, sendo uma redução em torno de 30 % no alongamento e um aumento de 5 % na tensão máxima, acompanhados do aumento da dureza de 70 para 75 Shore A e pela redução no grau de inchamento de 5,9 para 5,2. Estas alterações podem indicar aumento no grau de reticulação da matriz polimérica. A princípio, este não pode ser atribuído à oxidação pelo oxigênio, visto que as curvas dos ensaios de tração, referentes à estocagem em ar e nitrogênio, praticamente se sobrepõem, como mostrado na Figura 33. Pode ser uma pós-cura do poliuretano ou envelhecimento do mesmo provocado pelo perclorato de amônio. Porém, como já discutido, nenhuma alteração foi detectada no espectro FTIR do poliuretano. Contrariando o esperado, após os primeiros 30 dias de estocagem as

propriedades mecânicas praticamente não variam, sendo que as diferenças entre as curvas estão praticamente dentro do erro experimental (Figuras 30 e 31).

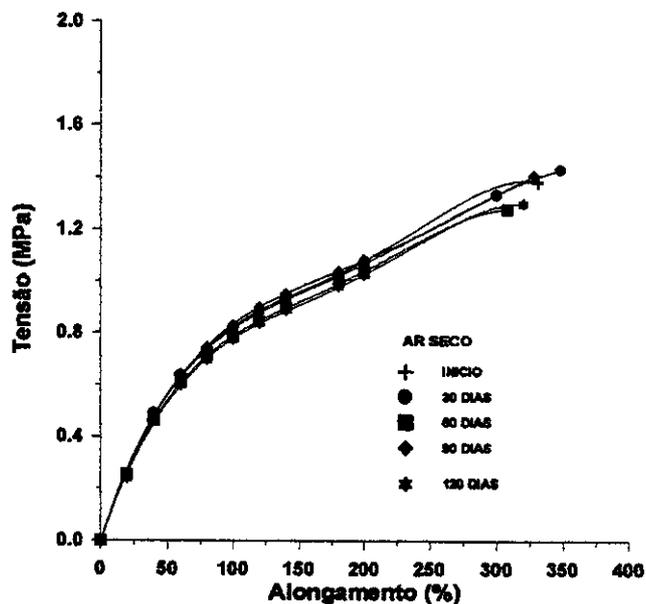


Figura 26 – Curvas de tração do poliuretano puro em função do tempo de estocagem sob ar seco a 60 °C.

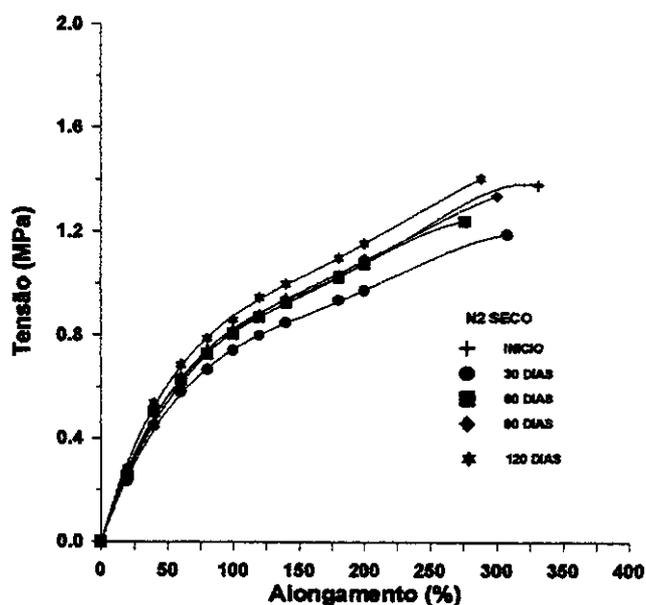


Figura 27 – Curvas de tração do poliuretano puro em função do tempo de estocagem sob nitrogênio seco a 60 °C.

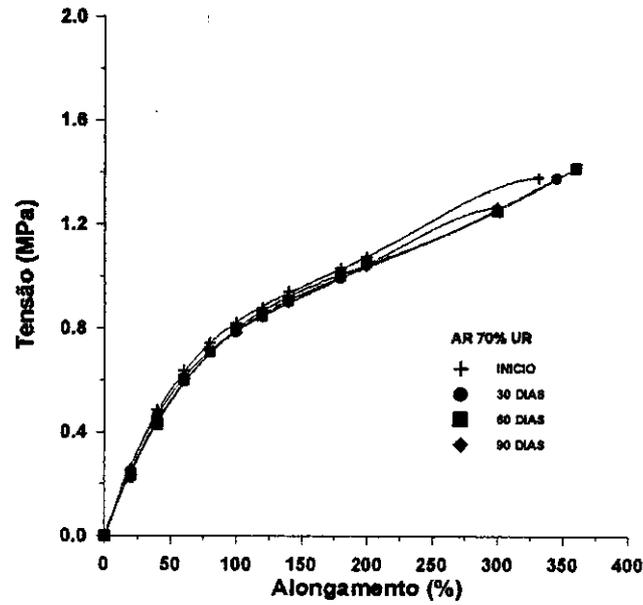


Figura 28 - Curvas de tração do poliuretano puro em função do tempo de estocagem sob ar a 70 % UR e 60 °C.

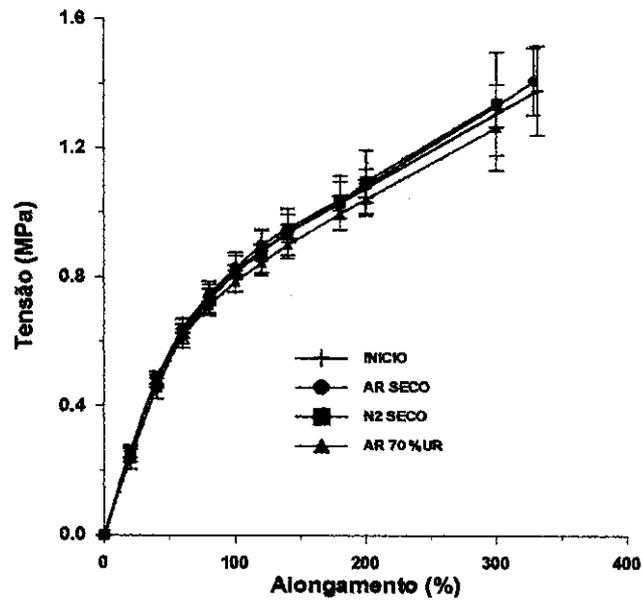


Figura 29 – Comparação das curvas de tração do poliuretano puro após 90 dias de estocagem em diversas atmosferas a 60 °C.

**Tabela 15 - Evolução das propriedades do poliuretano puro, contendo o antioxidante BHT, com o tempo de estocagem a 60 °C.**

TEMPO (d)	PARÂMETRO	AR SECO	N <sub>2</sub> SECO	AR ÚMIDO
0	Q	8,4 ± 0,1	8,4 ± 0,1	8,4 ± 0,1
	$\sigma_r$ (MPa)	1,38 ± 0,14	1,38 ± 0,14	1,38 ± 0,14
	$\epsilon_r$ (%)	330 ± 20	330 ± 20	330 ± 20
	Dureza (Shore A)	37	37	37
30	$\Delta m$ (%)	0	0	0
	Q	8,2 ± 0,1	8,4 ± 0,1	8,6 ± 0,1
	$\sigma_r$ (MPa)	1,43 ± 0,16	1,19 ± 0,15	1,38 ± 0,16
	$\epsilon_r$ (%)	350 ± 22	310 ± 25	345 ± 23
	Dureza (Shore A)	37	38	37
60	$\Delta m$ (%)	0	0	0
	Q	8,2 ± 0,1	8,1 ± 0,1	8,7 ± 0,1
	$\sigma_r$ (MPa)	1,28 ± 0,14	1,24 ± 0,14	1,42 ± 0,15
	$\epsilon_r$ (%)	310 ± 16	280 ± 23	360 ± 25
	Dureza (Shore A)	36	38	36
90	$\Delta m$ (%)	0	0	0
	Q	8,3 ± 0,1	8,0 ± 0,1	9,5 ± 0,2
	$\sigma_r$ (MPa)	1,41 ± 0,10	1,34 ± 0,16	1,27 ± 0,13
	$\epsilon_r$ (%)	330 ± 18	300 ± 20	300 ± 18
	Dureza (Shore A)	36	38	35
120	$\Delta m$ (%)	0	0	-----
	Q	8,6 ± 0,1	8,0 ± 0,1	-----
	$\sigma_r$ (MPa)	1,30 ± 0,18	1,41 ± 0,14	-----
	$\epsilon_r$ (%)	320 ± 23	290 ± 17	-----
	Dureza (Shore A)	36	37	35

Por outro lado, sob atmosfera de ar úmido (Figura 32), observa-se uma redução contínua tanto da tensão máxima quanto do alongamento com o tempo de estocagem. Chama a atenção o baixo valor de tensão máxima após o período de 90 dias. Como não houve alteração correspondente, tanto no FTIR como no grau de inchamento, esta redução foi atribuída à presença de umidade nos corpos-de-prova de tração, tendo como base os

resultados discutidos anteriormente no item 4.4.2. Por alguma razão, o condicionamento de 7 dias em dessecador com sílica, após a retirada da câmara úmida, pode não ter sido suficiente para secar os corpos-de-prova.

**Tabela 16 – Variação das propriedades do poliuretano carregado com perclorato de amônio e contendo o antioxidante BHT, com o tempo de estocagem a 60 °C.**

TEMPO (d)	PARÂMETRO	AR SECO	N <sub>2</sub> SECO	AR ÚMIDO
0	Q	5,9 ± 0,1	5,9 ± 0,1	5,9 ± 0,1
	σ <sub>m</sub> (MPa)	0,81 ± 0,02	0,81 ± 0,02	0,81 ± 0,02
	ε <sub>m</sub> (%)	22 ± 1	22 ± 1	22 ± 1
	Dureza (Shore A)	69	69	69
30	Δm (%)	0	0	0
	Q	5,3 ± 0,1	5,2 ± 0,1	5,6 ± 0,1
	σ <sub>m</sub> (MPa)	0,86 ± 0,02	0,86 ± 0,02	0,77 ± 0,01
	ε <sub>m</sub> (%)	16 ± 1	16 ± 2	18 ± 2
	Dureza (Shore A)	75	74	72
60	Δm (%)	0	0	0
	Q	5,1 ± 0,1	5,2 ± 0,1	5,3 ± 0,1
	σ <sub>m</sub> (MPa)	0,77 ± 0,02	0,79 ± 0,01	0,75 ± 0,01
	ε <sub>m</sub> (%)	15 ± 1	14 ± 2	15 ± 1
	Dureza (Shore A)	71	72	72
90	Δm (%)	0	0	0
	Q	5,1 ± 0,1	5,1 ± 0,1	5,6 ± 0,1
	σ <sub>m</sub> (MPa)	0,72 ± 0,03	0,82 ± 0,02	0,56 ± 0,01
	ε <sub>m</sub> (%)	13 ± 1	14 ± 1	14 ± 1
	Dureza (Shore A)	71	72	71
120	Δm (%)	0	0	-----
	Q	5,0 ± 0,1	5,0 ± 0,1	-----
	σ <sub>m</sub> (MPa)	0,81 ± 0,03	0,81 ± 0,02	-----
	ε <sub>m</sub> (%)	14 ± 1	14 ± 1	-----
	Dureza (Shore A)	74	74	-----

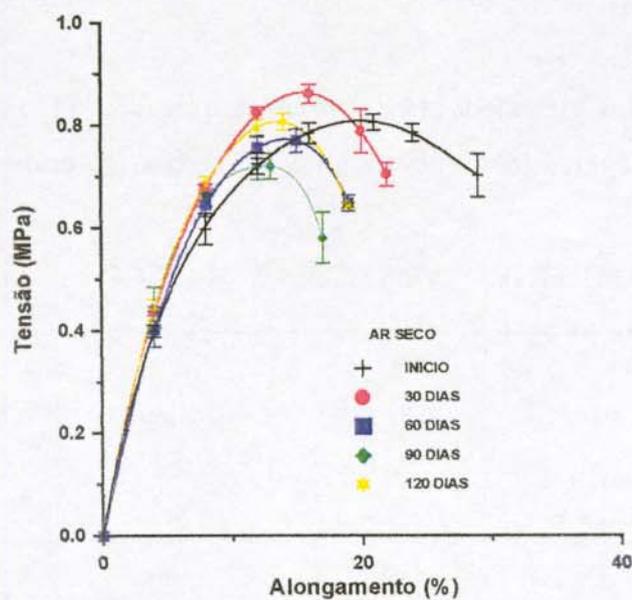


Figura 30 – Variação das curvas de tração da composição PU-NH<sub>4</sub>ClO<sub>4</sub> em função do tempo de estocagem sob ar seco a 60 °C.

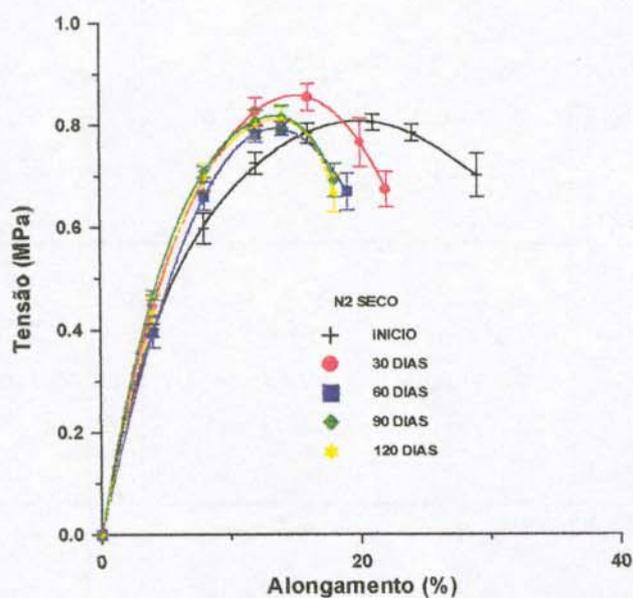


Figura 31 – Variação das curvas de tração da composição PU-NH<sub>4</sub>ClO<sub>4</sub> em função do tempo de estocagem sob nitrogênio seco a 60 °C.

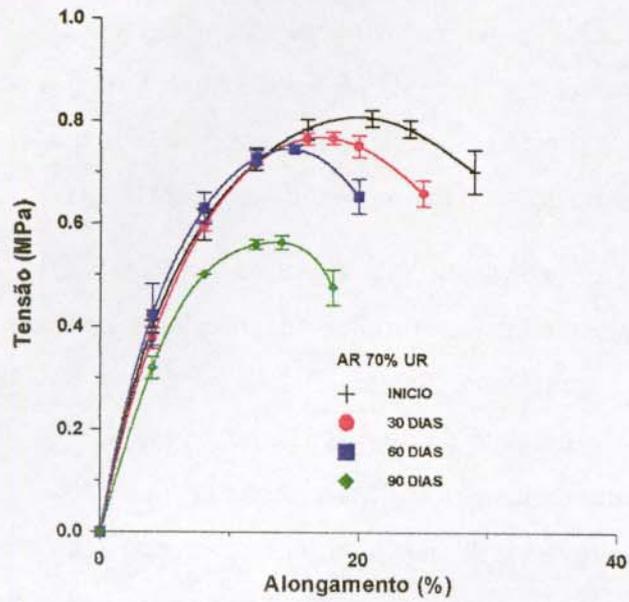


Figura 32 – Variação das curvas de tração da composição PU-NH<sub>4</sub>ClO<sub>4</sub> em função do tempo de estocagem sob ar a 70% UR e 60 °C.

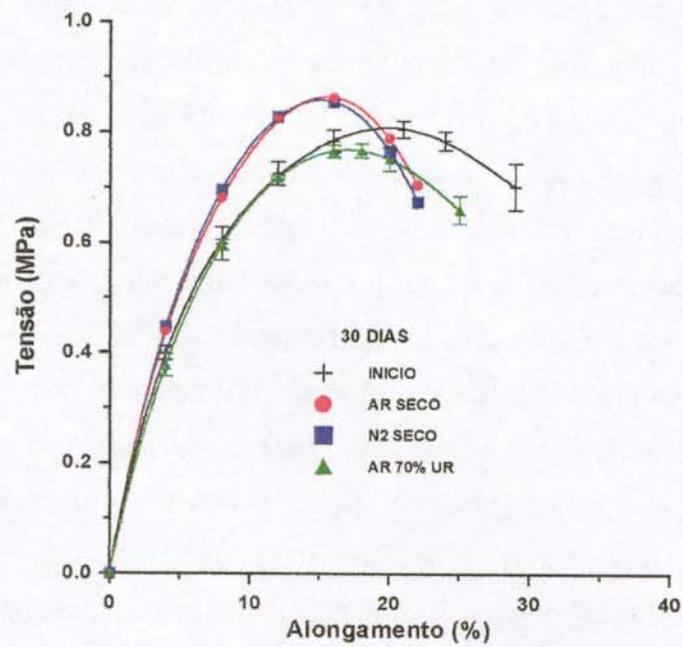


Figura 33 – Comparação das curvas de tração da composição PU-NH<sub>4</sub>ClO<sub>4</sub> após 30 dias de estocagem em várias atmosferas a 60 °C.

A ausência de mudanças significativas nas propriedades dos poliuretanos, observadas nesta etapa do trabalho, foi atribuída ao antioxidante BHT. A presença deste antioxidante, em quantidade suficiente para estabilizar o poliuretano, foi também confirmada nos testes para determinação do tempo de indução oxidativa (OIT) (item 4.6.1).

Como já mencionado, a condição de estocagem de 120 dias a 60 °C foi adotada com base em trabalhos realizados com formulações de propelente compósito à base de PBLH, cuja matriz polimérica é semelhante àquela utilizada nesta tese. KEIZERS (1995), por exemplo, estudando o envelhecimento de um propelente à base de PBLH e perclorato de amônio, verificou um aumento de mais de 100 % na resistência à tração e uma redução em torno de 80 % no alongamento, após 90 dias de estocagem sob ar seco a 60 °C. Porém, na estocagem sob nitrogênio, na mesma temperatura, ocorreu um aumento de apenas 2 % na resistência à tração e uma redução em torno de 25 % no alongamento. Entretanto, a formulação utilizada por esse autor contém, além da matriz polimérica e perclorato de amônio, outros componentes, tais como, alumínio em pó e, principalmente, plastificante. Segundo o autor, as mudanças nas propriedades mecânicas do propelente podem ser devidas não somente à oxidação da matriz polimérica, mas também à perda de plastificante. TORRY et al (2000), estudando o envelhecimento de um propelente semelhante, verificaram que, juntamente com a oxidação da matriz polimérica, ocorre também uma redução de massa da amostra, atribuída à perda de plastificante. HUSBAND et al (1992), realizando envelhecimento acelerado de um propelente compósito, sugeriram que a perda de plastificante prevalece em temperaturas mais baixas. Conclui-se que, dependendo da formulação estudada, as mudanças nas propriedades do material podem ser devidas aos dois fatores atuando simultaneamente, ou seja, oxidação da matriz polimérica (processo químico) e perda de plastificante (processo físico). Como os poliuretanos estudados no presente trabalho não contêm plastificante, talvez seja necessário um tempo mais longo e/ou temperatura mais alta para que ocorram mudanças mais acentuadas nas propriedades.

Deve ser ressaltado que, no início desse trabalho, foi especulado a respeito do uso de PBLH sem antioxidante na preparação dos poliuretanos. Porém, o único PBLH disponível na época era aquele contendo cerca de 0,5 % m/m do antioxidante BHT. Entretanto, durante o andamento da tese, PBLH sem antioxidante passou também a ser disponível. Assim, uma amostra foi adquirida para a realização de uma segunda etapa de testes de envelhecimento, cujos resultados são apresentados no item a seguir.

#### 4.5.2 Poliuretanos sem o antioxidante BHT.

Neste item são apresentados os resultados dos testes de envelhecimento acelerado referentes ao poliuretano sem antioxidante. O objetivo principal é verificar sob que condições de envelhecimento aparecem as alterações no espectro FTIR. Para efeito de clareza de apresentação, os resultados referentes ao poliuretano puro e carregado com perclorato de amônio são apresentados separadamente.

##### 4.5.2.1 Poliuretano puro.

Alguns testes preliminares foram realizados, nos quais amostras do poliuretano puro foram estocadas sob ar seco a 60 e 70 °C, avaliando-se periodicamente a massa da amostra, grau de inchamento e mudanças no FTIR. Apesar da ausência de antioxidante, nenhuma mudança foi observada na temperatura de 60 °C, mesmo após um período de 60 dias. Por outro lado, na temperatura de 70 °C, com apenas 1 dia de estocagem foram observadas mudanças significativas, como: aumento de 2 % na massa da amostra, redução no grau de inchamento e alterações significativas no espectro FTIR/PAS.

Diante desses resultados, decidiu-se pela realização de testes de envelhecimento acelerado a 70 °C com os poliuretanos sem antioxidante, nas atmosferas de: ar seco, nitrogênio seco e ar a 70 % de umidade relativa (conforme já descrito no item 3.3.8). A Tabela 17 apresenta os resultados de variação de massa ( $\Delta_m$ ), grau de inchamento (Q), tensão de ruptura ( $\sigma_r$ ) e alongamento na ruptura ( $\epsilon_r$ ) de amostras de poliuretano puro, após envelhecimento nessas condições. Os valores de  $\sigma_r$  e  $\epsilon_r$  foram obtidos das curvas apresentadas nas Figuras 34 a 36. Ao contrário do poliuretano contendo antioxidante, neste caso as alterações foram bem mais significativas e ocorreram num período de tempo bem mais curto.

Considerando a estocagem sob ar seco, observa-se um aumento de massa da amostra como resultado da absorção de oxigênio e reações de oxidação. Analisando a Figura 34, observa-se um aumento acentuado no módulo de elasticidade (inclinação inicial da curva tração *versus* alongamento) e uma drástica redução no alongamento. Após 3 dias de estocagem, a amostra tornou-se tão endurecida e quebradiça que não foi possível a realização do ensaio de tração. Esta fragilidade é confirmada pela redução correspondente

no valor da tensão de ruptura. O aumento do módulo, associado à redução do alongamento, caracteriza aumento no grau de reticulação do material. Entretanto, não houve uma redução tão acentuada no grau de inchamento. Isto pode sugerir uma reticulação heterogênea do material, sendo mais acentuada na superfície exposta ao oxigênio que no interior da amostra (BUNYAN et al, 1993; RUAYA et al, 1994; TORRY et al, 2000). A superfície altamente reticulada pode explicar as fortes mudanças nas propriedades mecânicas. Por outro lado, o interior da amostra menos reticulado pode contribuir para uma redução menos acentuada no grau de inchamento.

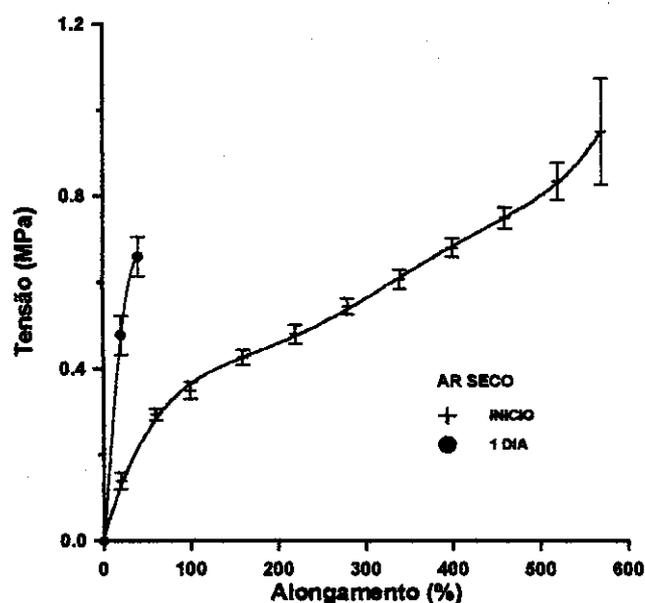
**Tabela 17 - Variação das propriedades do poliuretano puro, sem antioxidante, com o tempo de estocagem a 70 °C sob várias atmosferas.**

TEMPO (d)	PARÂMETRO	AR SECO	N <sub>2</sub> SECO	AR a 70% UR
0	Q	15,4 ± 0,2	15,4 ± 0,2	15,4 ± 0,2
	σ (MPa)	0,95 ± 0,12	0,95 ± 0,12	0,95 ± 0,12
	ε (%)	570 ± 45	570 ± 45	570 ± 45
1	Δm (%)	1,6 ± 0,1	0	0,7 ± 0,1
	Q	13,5 ± 0,6	13,8 ± 0,2	15,0 ± 0,1
	σ (MPa)	0,66 ± 0,05	0,86 ± 0,06	0,53 ± 0,06
3	ε (%)	40 ± 3	450 ± 30	120 ± 9
	Δm (%)	1,8 ± 0,1	0	1,2 ± 0,1
	Q	12,3 ± 0,2	13,1 ± 0,1	12,0 ± 0,3
5	σ (MPa)	n.d. <sup>(a)</sup>	0,81 ± 0,05	0,73 ± 0,06
	ε (%)	n.d. <sup>(a)</sup>	380 ± 20	115 ± 7
	Δm (%)	2,2 ± 0,1	0	2,6 ± 0,2
5	Q	10,0 ± 0,2	12,4 ± 0,1	11 ± 0,1
	σ (MPa)	—	—	—
	ε (%)	—	—	—

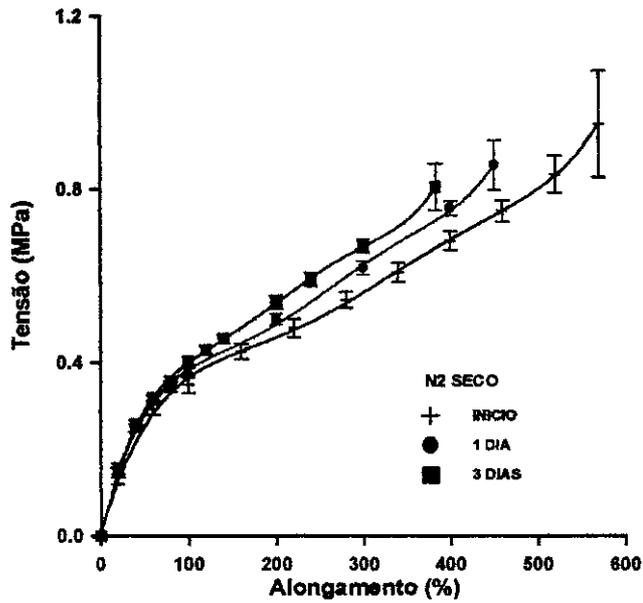
(a) - o ensaio não foi realizado, pois a amostra estava vitrificada

Com relação à estocagem sob nitrogênio seco, considerado atmosfera inerte, as alterações são praticamente desprezíveis quando comparadas com a estocagem sob ar seco ou ar úmido. Como esperado, não foi detectada nenhuma alteração de massa da amostra. As propriedades mecânicas (Figura 35), bem como o grau de inchamento, foram apenas ligeiramente alterados. A ligeira redução, tanto do alongamento na ruptura ( $\epsilon_r$ ) quanto do grau de inchamento, pode estar associada a uma pós-cura do material.

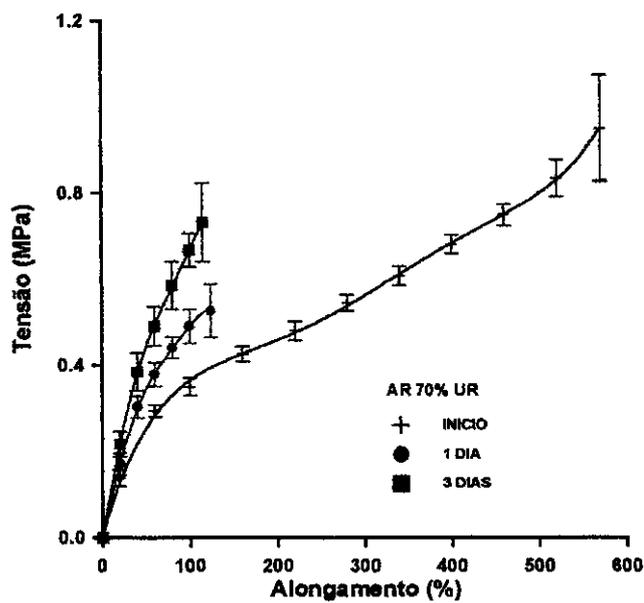
Com relação à estocagem sob ar a 70 % de umidade relativa, as alterações ocorridas situam-se, de modo geral, num nível intermediário entre aquelas observadas sob ar seco e nitrogênio seco. O aumento de massa da amostra, após 1 e 3 dias, é menor que o verificado sob ar seco, porém, após 5 dias é maior. A redução no alongamento é menor que a verificada sob ar seco, sendo que a redução no grau de inchamento é praticamente a mesma. Estes resultados indicam que o processo de oxidação em ar úmido é mais lento que em ar seco. A diferença pode ser melhor visualizada na Figura 37, que compara as curvas de tração *versus* alongamento do poliuretano puro após 1 dia de estocagem nas três atmosferas. Observa-se que, tanto em ar seco quanto em ar úmido, ocorre uma drástica redução do alongamento. Entretanto, o módulo de elasticidade (inclinação da curva) é maior em ar seco que ar úmido.



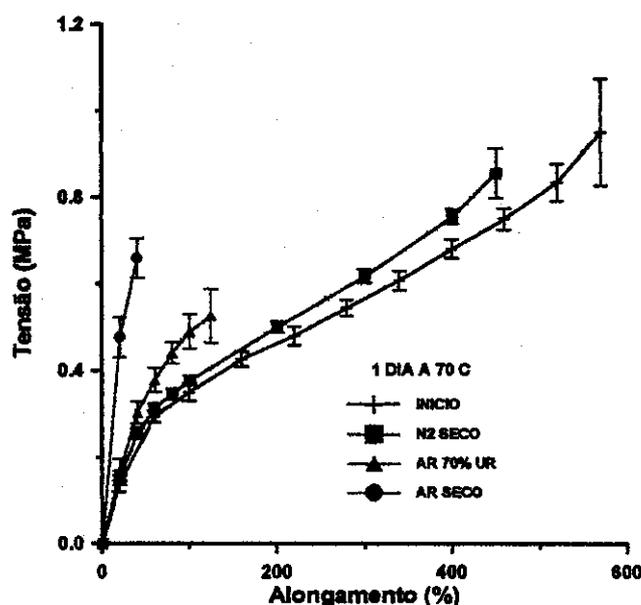
**Figura 34 – Variação da curva de tração do poliuretano sem antioxidante em função do tempo de estocagem sob ar seco a 70 °C.**



**Figura 35 – Variação da curva de tração do poliuretano sem antioxidante em função do tempo de estocagem sob nitrogênio seco a 70 °C.**

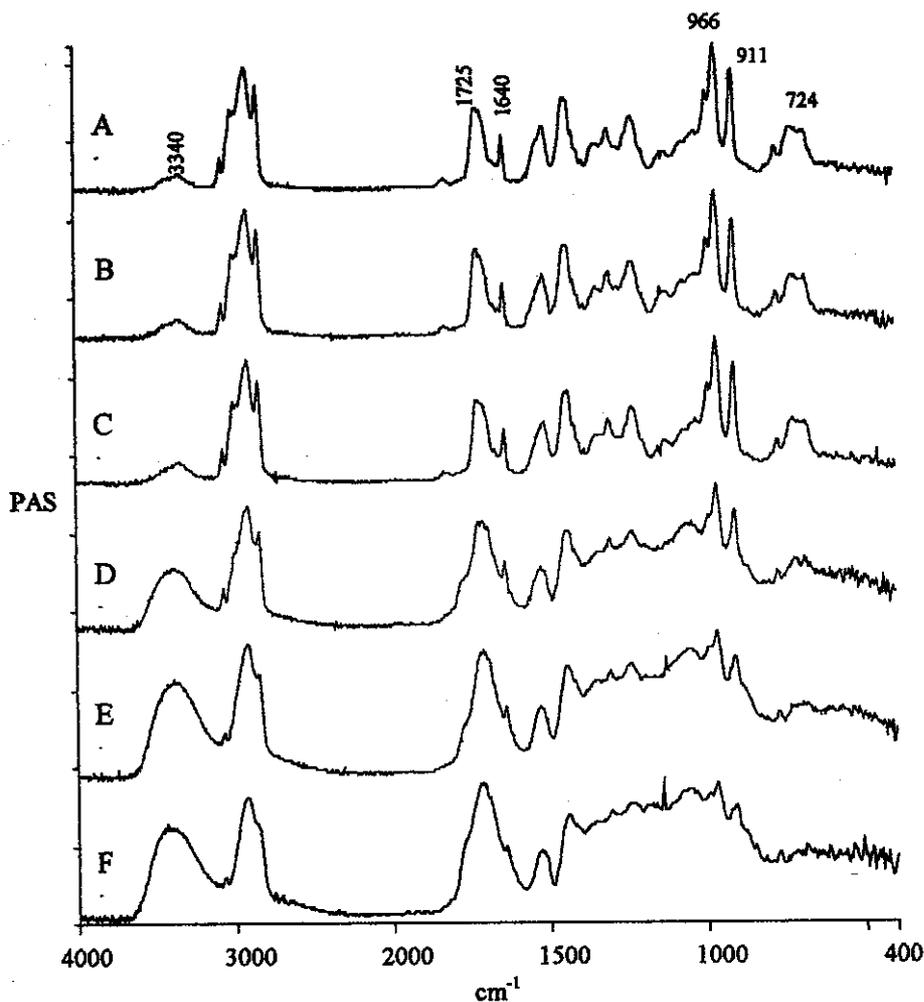


**Figura 36 – Variação da curva de tração do poliuretano sem antioxidante em função do tempo de estocagem sob ar a 70 % UR e 70 °C.**



**Figura 37 - Efeito da atmosfera nas curvas de tração do poliuretano sem antioxidante após 1 dia a 70 °C.**

Paralelamente à avaliação das propriedades apresentadas na Tabela 17, o envelhecimento dos poliuretanos foi também acompanhado por espectroscopia FTIR/PAS. Essa técnica apresenta a vantagem de se poder analisar qualquer parte da superfície da amostra, sem nenhuma preparação prévia. Nesse caso, foi analisada a superfície das mesmas amostras empregadas para avaliação do ganho de massa (disco 5x2 mm). A Figura 38 apresenta alguns espectros FTIR/PAS do poliuretano puro estocado a 70 °C nas diversas atmosferas. Em conformidade com os resultados de propriedades mecânicas, nenhuma alteração espectral é verificada nas amostras estocadas sob nitrogênio seco, mesmo após 5 dias (espectro B). Além disso, as alterações espectrais ocorridas sob ar seco são mais acentuadas que aquelas ocorridas sob ar úmido, apesar de ambas serem qualitativamente iguais. Nota-se que, com 1 dia de estocagem, o espectro referente a ar seco (espectro E) já se apresenta bastante alterado, enquanto que aquele referente a ar úmido (espectro C) ainda é praticamente igual ao espectro inicial. Após o período de 3 dias sob ar úmido (espectro D) ainda aparece o pico referente às insaturações 1,4-cis ( $\sim 720 \text{ cm}^{-1}$ ), e as alterações em torno de  $2900 \text{ cm}^{-1}$  são menos acentuadas.



**Figura 38 – Espectros FTIR/PAS do poliuretano sem BHT: (A) início, (B) após 5 d em  $N_2$  seco, (C) após 1 d em ar úmido, (D) após 3 d em ar úmido, (E) após 1 d em ar seco, (F) após 3 d em ar seco.**

As principais alterações verificadas nos espectros FTIR/PAS, após estocagem em ar seco ou ar úmido são:

- aumento de intensidade da banda larga em torno de  $3340\text{ cm}^{-1}$ , indicando a formação de compostos hidroxilados como álcoois e, principalmente, hidroperóxidos. Observar que o espectro inicial (espectro A) já apresenta um pequeno pico nesta região devido a estiramento dos grupos NH do poliuretano;
- aumento de intensidade da banda na região de  $1700\text{ cm}^{-1}$ , indicando a formação de compostos contendo grupos carbonila (aldeídos, cetonas e ácidos). Observar que o

espectro inicial já apresenta um pico intenso nesta região, devido aos grupos carbonila do poliuretano. Nota-se que esta banda vai se tornando mais larga, sobrepondo-se à banda em  $1640\text{ cm}^{-1}$  (C=C). Em alguns espectros esta banda encontra-se dividida em duas bandas,  $1725$  e  $1700\text{ cm}^{-1}$ . Essas duas bandas foram também identificadas em estudos sobre oxidação de cis-1,4 polibutadieno, como sendo devidas a aldeídos saturados e insaturados, respectivamente (PECSOK et al, 1976; SHELTON et al, 1979). Observa-se, também, o aparecimento de um ombro em torno de  $1740\text{ cm}^{-1}$ , atribuído a carbonila de cetonas.

- redução de intensidade das bandas referentes às insaturações 1,4-trans ( $970\text{ cm}^{-1}$ ), 1,2-vinil ( $910\text{ cm}^{-1}$ ) e 1,4-cis ( $720\text{ cm}^{-1}$ ), indicando um aumento da reticulação do material. Notar que a banda referente à dupla ligação 1,4-cis desaparece por completo, enquanto ainda persistem as bandas referentes às duplas 1,4-trans e 1,2-vinil;
- redução da intensidade da banda em  $1640\text{ cm}^{-1}$ , referente a estiramento C=C. Além disso, esta banda vai sendo recoberta pelo alargamento da banda da carbonila.
- fusão das três bandas situadas em torno de  $2900\text{ cm}^{-1}$ , referentes a estiramento de grupos  $\text{CH}_2$ . Primeiro, ocorre o desaparecimento da banda em  $2970\text{ cm}^{-1}$  e, em seguida, o desaparecimento da banda em  $2850\text{ cm}^{-1}$ , parecendo que ambas são incorporadas pela banda central e mais intensa;
- alargamento das bandas situadas na região de  $1000$  a  $1400\text{ cm}^{-1}$ , denominada de região de impressão digital do espectro.

Quando se trata de comparar os resultados da análise FTIR obtidos nesse trabalho com os existentes na literatura, a dificuldade reside na escassez de dados sobre degradação de poliuretanos à base de PBLH. Ao contrário, vários estudos têm sido realizados a respeito da degradação de elastômeros de polibutadieno (De PAOLI, 1983; PECSOK et al, 1976; RUAYA et al, 1994; SHELTON et al, 1979; ADAM et al (1989) ), considerados os similares mais próximos ao poliuretano estudado nesse trabalho. De um modo geral, as alterações mais significativas verificadas nos espectros dos poliuretanos são bem similares àquelas observadas para os elastômeros de polibutadieno. Entretanto, uma comparação mais precisa somente pode ser feita em se tratando do mesmo material. TRONG-MING et al (1991) realizaram envelhecimento acelerado a  $80\text{ }^\circ\text{C}$ , sob 50 % de umidade relativa, de um poliuretano à base de PBLH e MDI, contendo carga inerte de cloreto de sódio.

Verificaram, por meio de FTIR de transmissão, uma redução das absorções relativas às insaturações do polibutadieno e um aumento das absorções relativas aos grupos carbonila e hidroxila. TORRY et al (2000) realizaram testes de envelhecimento acelerado sob atmosfera de ar úmido em poliuretanos à base de PBLH e IPDI. De uma maneira geral, as alterações identificadas por FTIR de transmissão são qualitativamente as mesmas encontradas nesta tese, empregando-se a técnica de FTIR/PAS.

#### **4.5.2.2 Poliuretano carregado com perclorato de amônio.**

Os testes de envelhecimento com o poliuretano carregado com perclorato de amônio foram realizados nas mesmas condições utilizadas para o poliuretano puro. A Tabela 18 apresenta a variação nas propriedades com o tempo de estocagem a 70 °C nas três atmosferas. O aumento percentual de massa ( $\Delta_m$ ) foi calculado em relação à massa de poliuretano da amostra (30 % m/m). Os valores de tensão máxima ( $\sigma_m$ ) e alongamento na tensão máxima ( $\epsilon_m$ ) foram obtidos das curvas apresentadas nas Figuras 39 a 41.

Como verificado para as amostras de poliuretano puro, na estocagem sob nitrogênio seco não ocorre variação de massa. São também desprezíveis as variações nas propriedades mecânicas (Figura 39) e no grau de inchamento. Também não foi verificada alteração no FTIR. Por outro lado, a estocagem sob ar seco provoca as mudanças mais acentuadas. A Figura 40 mostra aumento do módulo e da tensão máxima, e redução no alongamento com o tempo de estocagem sob ar seco a 70 °C. Associados a essas mudanças tem-se aumento de dureza e redução no grau de inchamento. O aumento percentual de massa de 3,2 %, após 5 dias, é maior que para o poliuretano puro. Com relação à estocagem sob ar úmido, observa-se novamente que as mudanças são menos acentuadas que aquelas ocorridas sob ar seco, exceto o grau de inchamento, cuja redução é ligeiramente mais acentuada. O aumento de massa da amostra é, de modo geral, maior que o observado para o poliuretano puro. Entretanto, no período de 5 dias é menor, provavelmente devido à deliquescência do perclorato de amônio no ambiente úmido.

**Tabela 18 - Variação nas propriedades do poliuretano carregado com perclorato de amônio, sem antioxidante, com o tempo de estocagem sob várias atmosferas a 70 °C.**

TEMPO (d)	PARÂMETRO	AR SECO	N <sub>2</sub> SECO	AR a 70% UR
0	Q	9,0 ± 0,1	9 ± 0,1	9 ± 0,1
	σ <sub>m</sub> (MPa)	0,55 ± 0,01	0,55 ± 0,01	0,55 ± 0,01
	ε <sub>m</sub> (%)	30 ± 2	30 ± 2	30 ± 2
	Dureza (Shore A)	60	60	60
1	Δ <sub>m</sub> (%)	2,2 ± 0,1	0	1,2 ± 0,1
	Q	6,5 ± 0,1	8,1 ± 0,2	5,8 ± 0,1
	σ <sub>m</sub> (MPa)	0,60 ± 0,02	0,58 ± 0,01	0,59 ± 0,01
	ε <sub>m</sub> (%)	23 ± 1	28 ± 1	23 ± 1
	Dureza (Shore A)	72	61	66
3	Δ <sub>m</sub> (%)	3,0 ± 0,1	0	2,1 ± 0,1
	Q	5,6 ± 0,1	7,4 ± 0,1	5,0 ± 0,1
	σ <sub>m</sub> (MPa)	0,66 ± 0,01	0,59 ± 0,01	-----
	ε <sub>m</sub> (%)	11 ± 1	28 ± 2	-----
	Dureza (Shore A)	75	61	-----
5	Δ <sub>m</sub> (%)	3,2 ± 0,1	0	1,4 ± 0,1
	Q	5,4 ± 0,1	7,2 ± 0,1	5,0 ± 0,1
	σ <sub>m</sub> (MPa)	-----	-----	-----
	ε <sub>m</sub> (%)	-----	-----	-----
	Dureza (Shore A)	-----	-----	-----

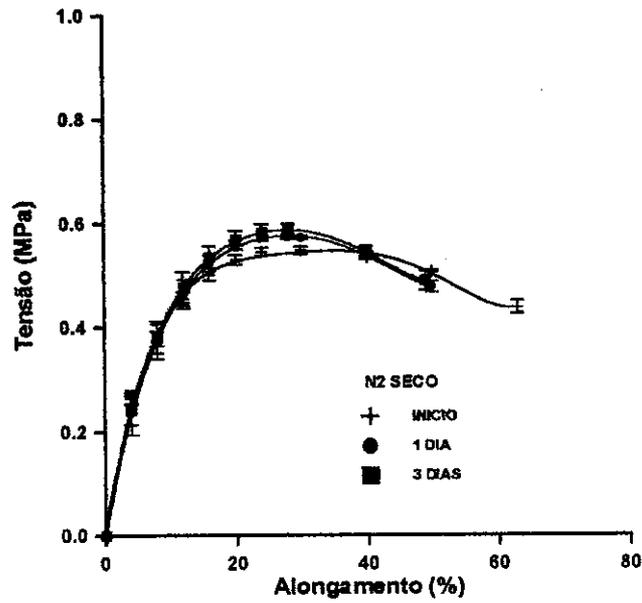


Figura 39 - Variação da curva de tração da composição PU-NH<sub>4</sub>ClO<sub>4</sub>, sem antioxidante, com o tempo de estocagem sob nitrogênio seco a 70 °C.

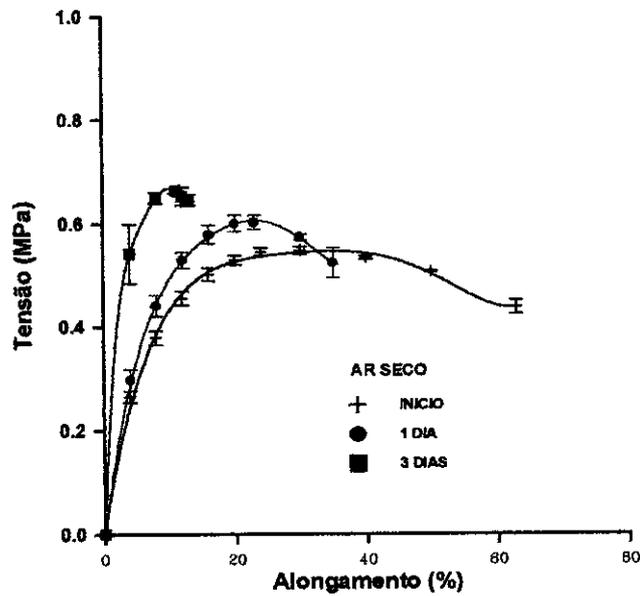
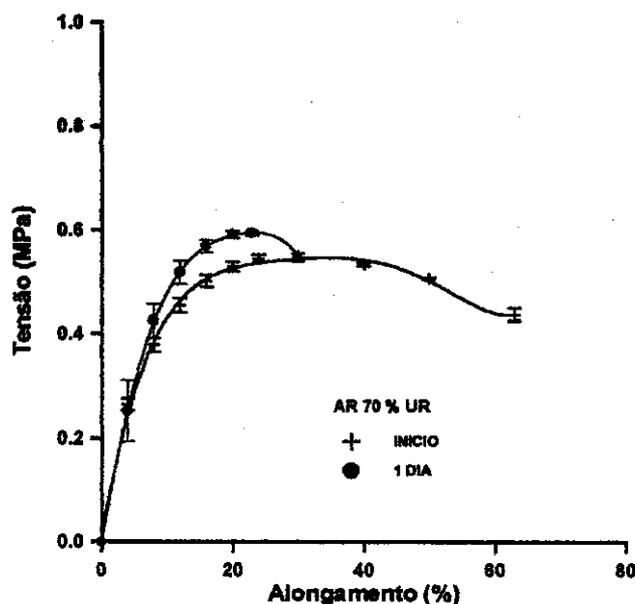
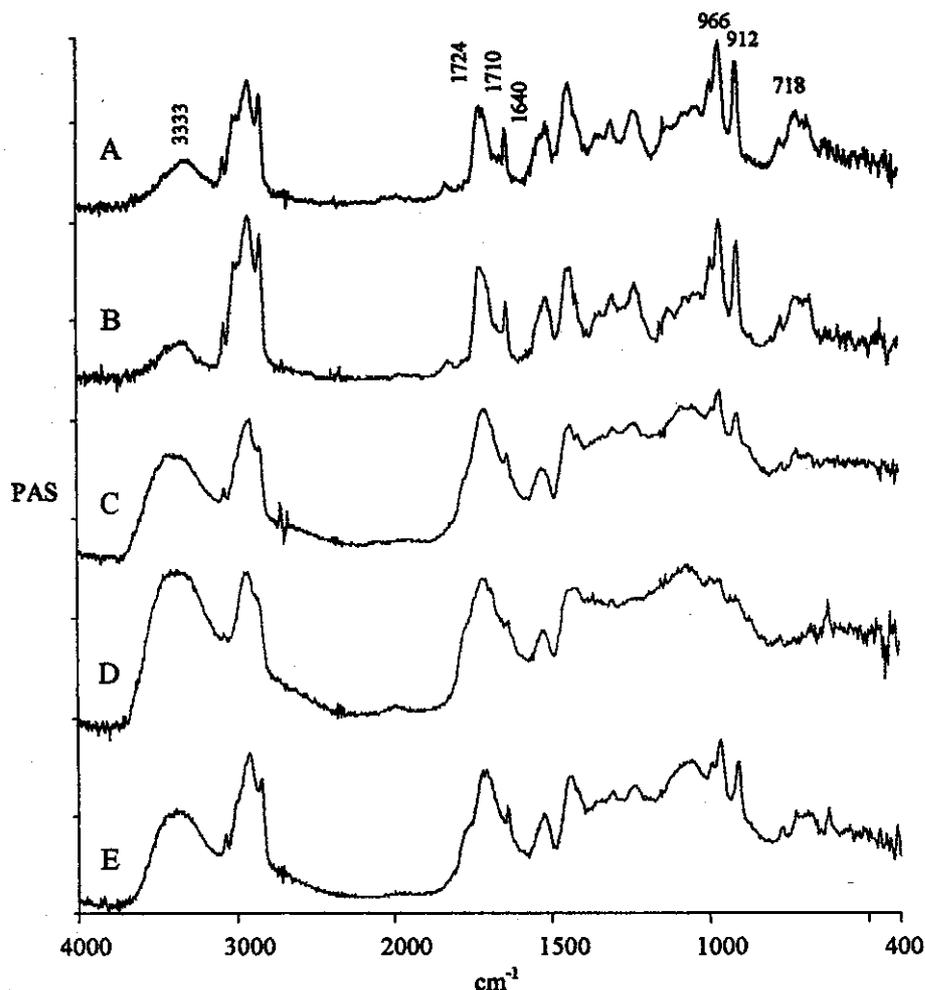


Figura 40 - Variação da curva de tração da composição PU-NH<sub>4</sub>ClO<sub>4</sub>, sem antioxidante, com o tempo de estocagem sob ar seco a 70 °C.



**Figura 41 - Variação da curva de tração da composição PU-NH<sub>4</sub>ClO<sub>4</sub>, sem antioxidante, com o tempo de estocagem sob ar a 70 % UR e 70 °C.**

A análise FTIR/PAS foi também utilizada para caracterizar alterações estruturais nos poliuretanos carregados com perclorato de amônio. A Figura 42 compara, de forma qualitativa, os espectros obtidos após 3 dias de estocagem a 70 °C nas três atmosferas. De um modo geral, os espectros são qualitativamente iguais àqueles obtidos com o poliuretano puro, sugerindo que o perclorato de amônio não interfere no mecanismo de oxidação do poliuretano. A exemplo do ocorrido com o poliuretano puro, nenhuma alteração é verificada na estocagem sob nitrogênio, mesmo após um período de 5 dias. As alterações espectrais verificadas, tanto sob ar seco quanto sob ar úmido, são qualitativamente iguais àquelas verificadas para o poliuretano puro e já discutidas anteriormente: aumento de intensidade das bandas referentes a grupos hidroxila e carbonila, redução das bandas referentes às insaturações e fusão de bandas referentes a grupos CH<sub>2</sub>. Conforme observado com as propriedades mecânicas, as alterações espectrais sob ar seco são mais acentuadas que aquelas sob ar úmido. Observa-se que, após 5 dias de estocagem sob ar úmido (espectro E), ainda aparecem as bandas referentes às insaturações 1,4-trans (966 cm<sup>-1</sup>), 1,2 vinil (912 cm<sup>-1</sup>) e 1,4-cis (718 cm<sup>-1</sup>) do polibutadieno. Por outro lado, essas mesmas bandas não são identificadas no espectro obtido após 3 dias sob ar seco (espectro D).



**Figura 42 – Espectros FTIR/PAS do poliuretano envelhecido na presença de perclorato de amônio a 70 °C: (A) início, (B) após 5 d em N<sub>2</sub> seco, (C) após 1 d em ar seco, (D) após 3 d em ar seco, (E) após 5 d em ar úmido.**

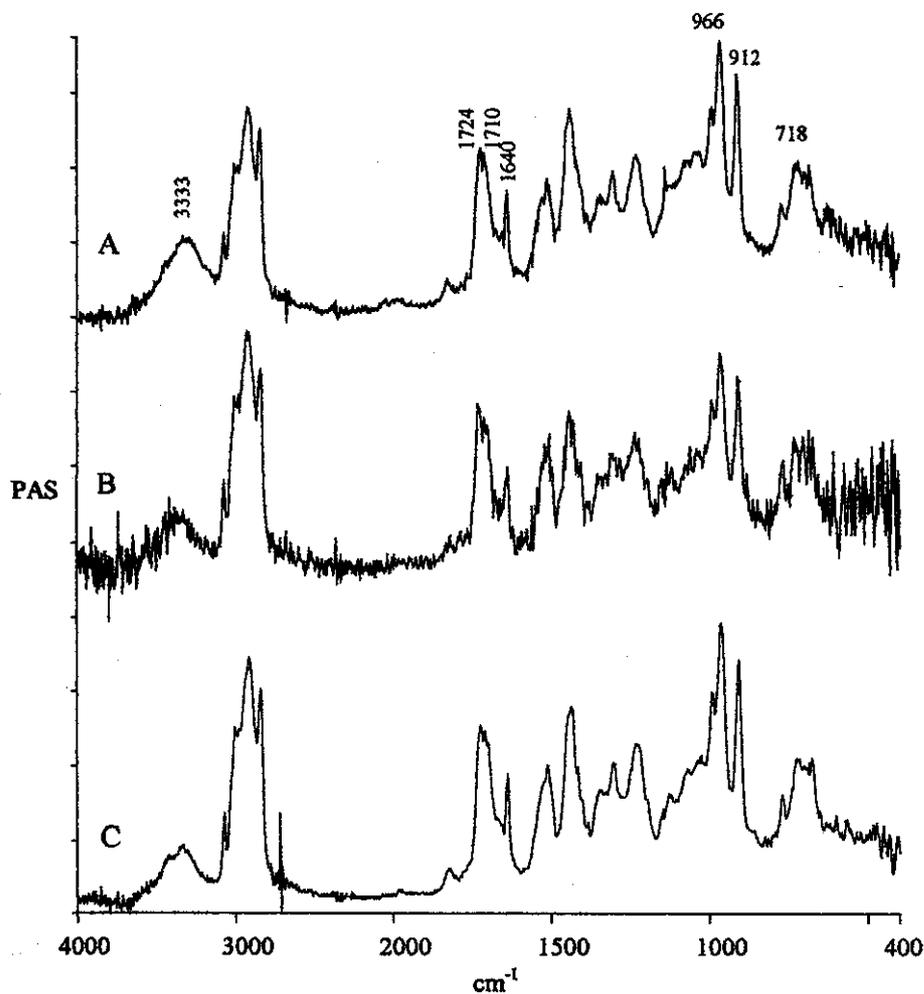
Um fato interessante, verificado com os poliuretanos contendo perclorato de amônio, é a diferença de coloração entre a superfície e o interior da amostra após envelhecimento sob ar seco ou ar úmido. A amostra em questão é um corpo-de-prova cilíndrico utilizado para medidas de variação de massa. Antes da análise FTIR, o corpo-de-prova foi cortado ao meio e lavado com água para remoção do perclorato de amônio. Verificou-se que, tanto em ar seco quanto em ar úmido, a superfície do corpo-de-prova apresenta-se mais amarelada que a parte interna do mesmo. Esta diferença se reflete, também, na análise FTIR. A Figura 43 compara os espectros FTIR/PAS obtidos da parte interna de uma amostra de poliuretano, após 5 dias de estocagem sob ar seco ou ar úmido a

70 °C. Observa-se que os espectros B e C são bem semelhantes ao espectro inicial (A), indicando que, ao contrário da superfície, o interior da amostra não foi oxidado nas condições empregadas. Esse resultado é de certa forma esperado, sendo característico da oxidação de polímeros de uma maneira geral (GRASSIE and SCOTT, 1985). Ocorre porque o processo de oxidação se inicia pela superfície da amostra, devido ao contato direto com o oxigênio do ar. À medida que a superfície do material vai se oxidando, vai dificultando a difusão do oxigênio para o interior do mesmo. Assim, quanto mais rápida for a oxidação da superfície, menor será a penetração do oxigênio e, conseqüentemente, a oxidação do interior da amostra, criando-se um gradiente de oxidação. Esse gradiente foi verificado em alguns trabalhos sobre envelhecimento de poliuretano à base de PBLH (BUNYAN et al, 1993; TORRY et al, 2000).

Considerando os resultados apresentados anteriormente nos itens 4.5.1 (PU com antioxidante) e 4.5.2 (PU sem antioxidante) verifica-se que, para uma determinada temperatura de estocagem, existe um período de tempo abaixo do qual o poliuretano não sofre variações significativas em suas propriedades. Esse período de tempo é mais conhecido como período de indução, sendo característico de processos de oxidação de polímeros de uma maneira geral (KELEN, 1983; GRASSIE, 1985). No caso dos poliuretanos contendo o antioxidante BHT, como já discutido, nenhuma mudança significativa das propriedades foi verificada após 120 dias a 60 °C. Mesmo com o aumento da temperatura para 70 °C, não se observou nenhuma variação de massa e nenhuma alteração dos espectros de FTIR após um período de 60 dias sob ar seco. Entretanto, na temperatura de 80 °C, observou-se um aumento de massa em torno de 2 % e consideráveis alterações no espectro de FTIR com apenas 2 dias de estocagem. Comportamento semelhante foi observado com o poliuretano sem antioxidante. Na temperatura de 60 °C, a análise FTIR não mostrou qualquer alteração após 60 dias. Por outro lado, na temperatura de 70 °C, foram observadas fortes alterações no espectro de FTIR com apenas 1 dia de estocagem. Esses resultados sugerem que, para uma determinada composição de poliuretano, existe um limite estreito de temperatura abaixo do qual o processo de oxidação do material ocorre de forma muito lenta. TORRY et al (2000), estudando o envelhecimento de poliuretano à base de PBLH por análise FTIR, verificaram que o processo de oxidação do polímero pode ser dividido em três fases: indução, oxidação rápida e oxidação lenta. Durante o período de indução, a oxidação do poliuretano é extremamente lenta, porém,

segundo os autores, é possível identificar a formação de produtos de oxidação, como os hidroperóxidos. Quando se atinge uma certa concentração de hidroperóxidos, o processo de oxidação ocorre de forma muito rápida, por um processo autocatalítico (KELEN, 1983; GRASSIE, 1985).

Uma outra observação interessante, a respeito dos poliuretanos estudados nesse trabalho, é que as alterações identificadas pelo FTIR, bem como as alterações nas propriedades mecânicas, estão fortemente associadas ao aumento de massa da amostra. Dos vários testes realizados, foi verificado que o FTIR acusa alguma mudança somente quando se tem um aumento de massa da amostra de pelo menos 1 %.



**Figura 43 – Espectros FTIR/PAS da parte interna de uma amostra do poliuretano envelhecida na presença de perclorato de amônio a 70 °C: (A) início, (B) após 5 d em ar seco, (C) após 5 d em ar úmido.**

#### **4.6 Determinação do tempo de indução oxidativa (OIT) dos poliuretanos.**

Nessa etapa do trabalho, são apresentados os resultados das análises térmicas realizadas para verificar o efeito relativo de alguns antioxidantes em retardar a degradação oxidativa dos poliuretanos à base de PBLH. Primeiramente, são apresentados os resultados referentes aos poliuretanos obtidos a partir do PBLH 63/96, que já vem de fábrica com 0,5 % em massa do antioxidante BHT. Em seguida, são apresentados os resultados dos poliuretanos obtidos a partir do PBLH 070/00, produzido sem antioxidante.

##### **4.6.1 Poliuretanos obtidos a partir de PBLH contendo BHT.**

###### **4.6.1.1 Efeito da atmosfera e do perclorato de amônio.**

Primeiramente, foram realizadas varreduras dinâmicas de DSC dos poliuretanos com e sem perclorato de amônio, em ar e nitrogênio, para se ter uma avaliação prévia do efeito da atmosfera e do perclorato de amônio, Figura 44. Para o poliuretano puro (Figura 44A), aquecido sob ar, observa-se três exotermas com máximo em torno de 197 , 320 e 380 °C, respectivamente. A primeira é atribuída à oxidação da cadeia do polibutadieno, visto que a mesma não aparece na curva referente ao aquecimento sob nitrogênio. Resultado semelhante foi verificado em DSC de polibutadieno líquido carboxilado (KISHORE et al, 1984). A exoterma em 320 °C é atribuída à degradação da amostra na presença de oxigênio, visto que a mesma também não aparece na curva obtida sob nitrogênio. A exoterma em 380 °C é atribuída à decomposição do material, independente da atmosfera utilizada.

A Figura 44 B apresenta as curvas DSC do poliuretano carregado com perclorato de amônio. A curva obtida sob ar apresenta duas exotermas com máximos em torno de 190 e 375 °C, respectivamente. Como no caso do poliuretano puro, a primeira exoterma é atribuída à oxidação do polibutadieno, visto que a mesma não aparece na curva obtida sob nitrogênio. Porém, o pico situa-se numa temperatura ligeiramente mais baixa que no caso do poliuretano puro. Esse efeito é melhor visualizado na Figura 45, que compara as curvas DSC das duas composições obtidas em ar. Essa pequena diferença pode ser devida a uma aceleração da oxidação pelo perclorato de amônio ou a uma maior condutividade térmica da amostra contendo perclorato. A exoterma intensa na faixa de 260 a 420 °C é atribuída à decomposição do perclorato de amônio juntamente com a decomposição do polímero,

sendo bem similares nas duas atmosferas utilizadas. A endoterma em 247 °C é atribuída à transição cristalina do perclorato de amônio, de ortorrômbica para cúbica, que não se altera com a atmosfera utilizada (SANTACESARIA, 1973).

Análise termogravimétrica (TGA) foi também realizada para um melhor esclarecimento da exoterma referente à oxidação. A Figura 46 apresenta os termogramas do poliuretano puro em ar e nitrogênio, na faixa de 50 a 350 °C. Observa-se que, quando o polímero é aquecido sob ar, ocorre um ligeiro aumento de massa da amostra. Este aumento é atribuído à absorção de oxigênio e ocorre na mesma faixa de temperatura correspondente à exoterma do DSC (Figuras 44 e 45). Comportamento similar foi também verificado no caso do poliuretano contendo perclorato de amônio, porém, com menor intensidade devido à menor concentração de polímero nessa formulação.

#### **4.6.1.2 Efeito do tipo de antioxidante.**

Diante da confirmação da oxidação do poliuretano na temperatura correspondente à primeira exoterma, foram obtidas as curvas DSC com as demais formulações apresentadas na Tabela 5, Figuras 47 e 48. Na Figura 47A observa-se que o perfil genérico das curvas não se altera em função da presença dos diferentes tipos de antioxidantes. As formulações contendo os antioxidantes IRGANOX 1010/IRGAFOS 168 e CALCO/IRGAFOS 168 apresentam temperaturas de início e de máximo da exoterma de oxidação ligeiramente mais altas, quando comparadas com a amostra contendo o antioxidante BHT. Comportamento semelhante foi observado para as misturas contendo perclorato de amônio, Figuras 48A e 48B.

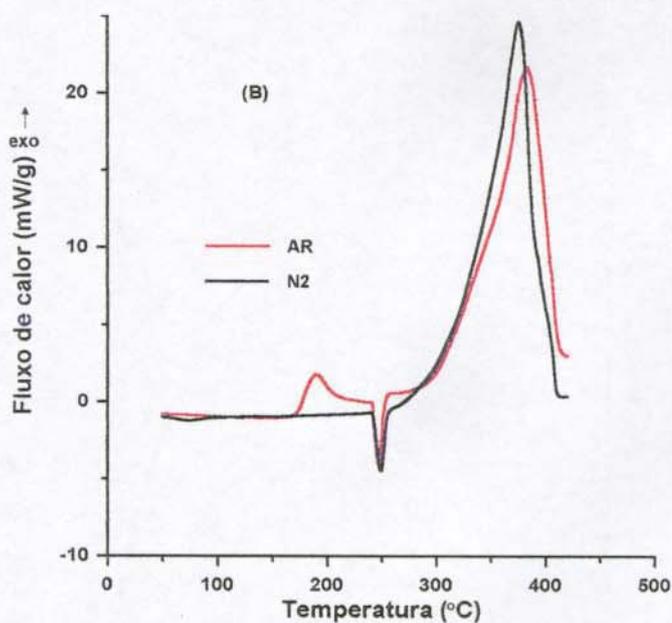
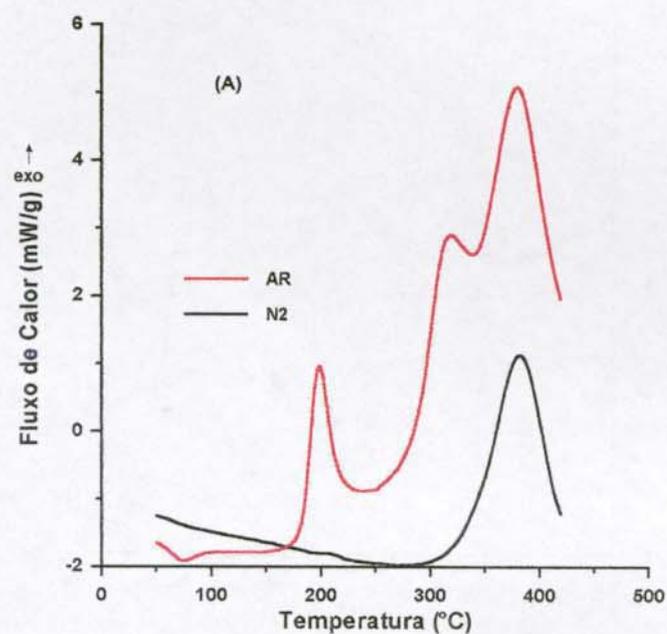


Figura 44 – Curvas DSC das formulações (A) PU e (B) PU-NH<sub>4</sub>ClO<sub>4</sub>, obtidas em ar ou nitrogênio a uma taxa de aquecimento de 20 °C/min.

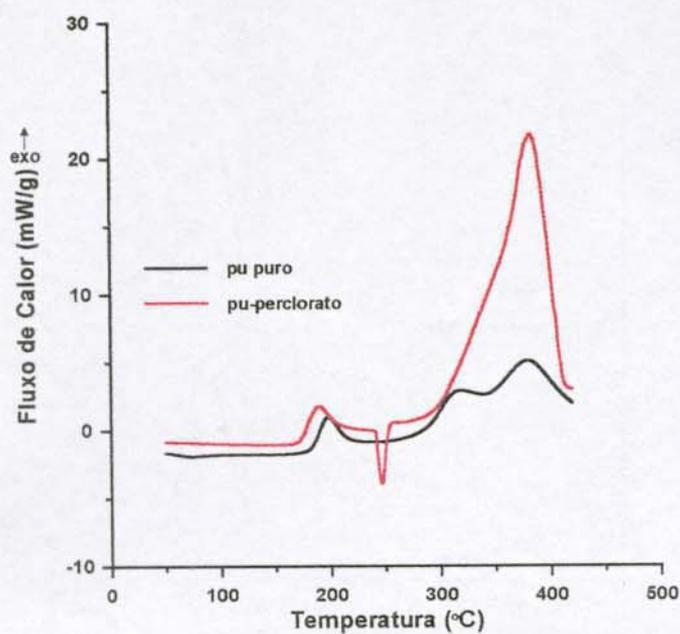


Figura 45 - Curvas DSC das formulações PU e PU-NH<sub>4</sub>ClO<sub>4</sub> obtidas em ar a uma taxa de aquecimento de 20 °C/min.

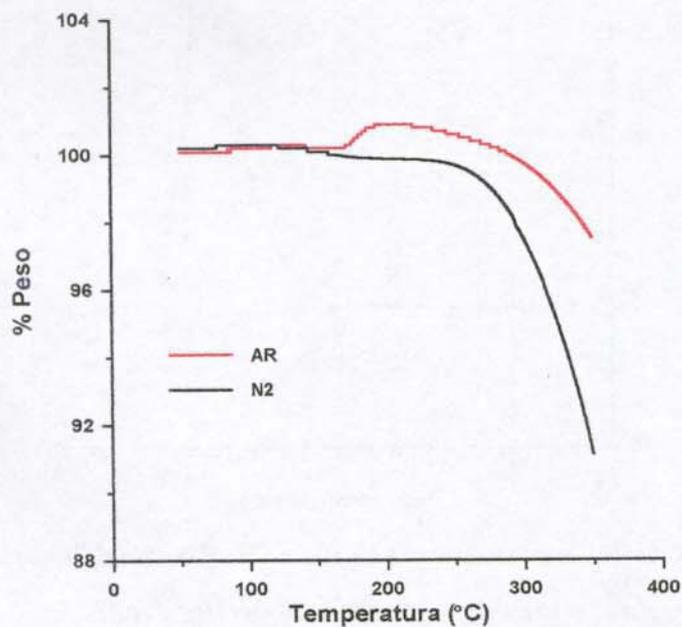


Figura 46 – Curvas expandidas das medidas de TGA do poliuretano puro, em ar ou nitrogênio a uma taxa de aquecimento de 20 °C/min.

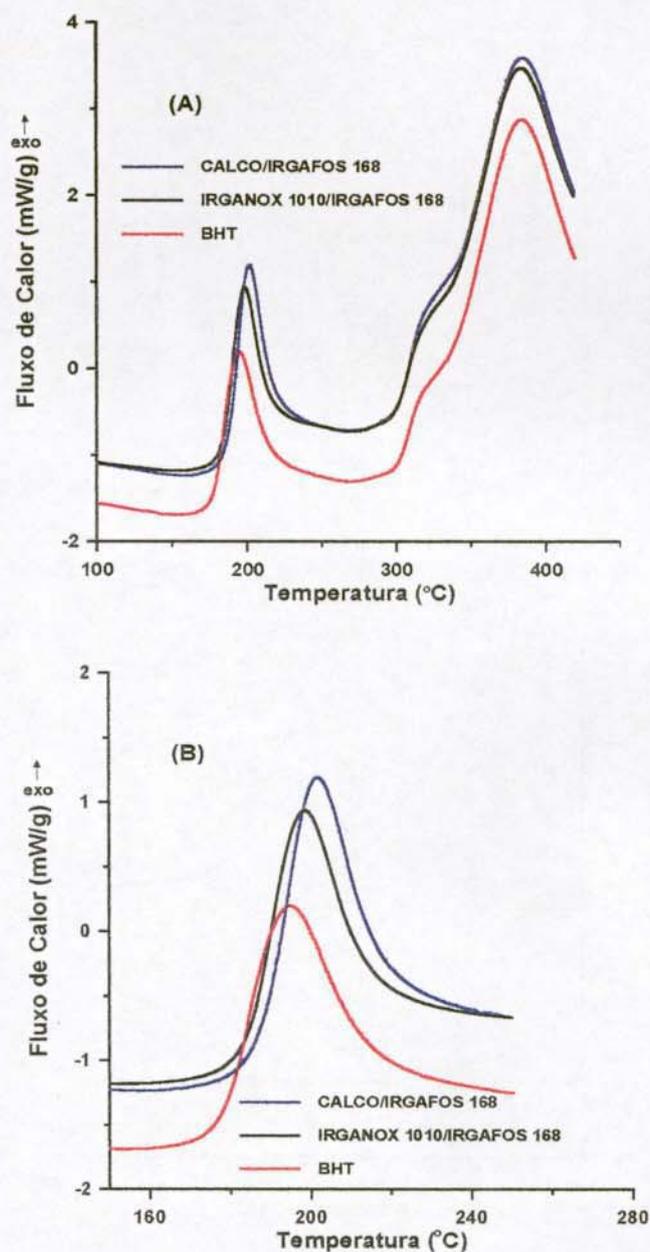


Figura 47 – Curvas DSC em ar, sob aquecimento de 20 °C/min, do poliuretano puro contendo diferentes tipos de antioxidantes: (A) normal e (B) expandido.

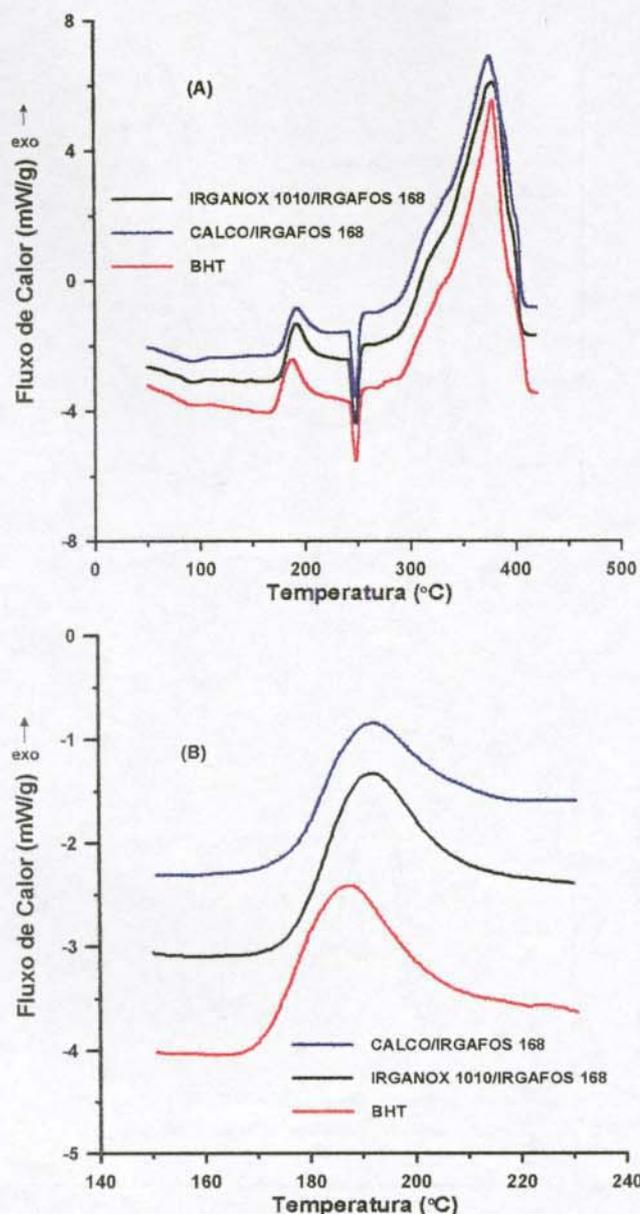


Figura 48 – Curvas DSC em ar, a uma taxa de 20 °C/min, da formulação PU-NH<sub>4</sub>ClO<sub>4</sub>, contendo diferentes tipos de antioxidantes: (A) normal e (B) expandido.

A partir das medidas de DSC mostradas nas Figuras 47 e 48, foram calculadas a temperatura de início ( $T_o$  = temperatura “onset”), a temperatura de máximo ( $T_p$ ) e a entalpia das exotermas de oxidação das seis formulações estudadas, Tabela 19. Pode ser observado que as composições do poliuretano puro contendo os antioxidantes BHT, IRGANOX 1010/IRGAFOS 168 e CALCO/IRGAFOS 168 apresentam temperaturas de início da

oxidação ( $T_o$ ) de 180, 184 e 185 °C, respectivamente. Essas pequenas diferenças podem ser representativas, considerando-se a boa repetitividade das medidas feitas em replicata. O mesmo não se pode dizer dos valores de entalpia, que apresentam grande dispersão entre as duas medidas, à exceção da formulação contendo BHT.

**Tabela 19 – Efeito de antioxidantes nas temperaturas de início ( $T_o$ ), máximo ( $T_p$ ) e na entalpia da exoterma de oxidação dos poliuretanos obtidos de PBLH contendo BHT (\*).**

Formulação	Antioxidante	$T_o$ (°C)	$T_p$ (°C)	$\Delta H$ (J/g)
PU	BHT	180 ± 1	195 ± 1	106 ± 1
PU-NH <sub>4</sub> ClO <sub>4</sub>	BHT	172 ± 1	188 ± 1	98 ± 1
PU	CALCO / IRGAFOS 168	185 ± 1	201 ± 1	148 ± 18
PU-NH <sub>4</sub> ClO <sub>4</sub>	CALCO / IRGAFOS 168	178 ± 1	191 ± 1	217 ± 22
PU	IRGANOX1010 / IRGAFOS 168	184 ± 1	198 ± 1	117 ± 10
PU-NH <sub>4</sub> ClO <sub>4</sub>	IRGANOX1010 / IRGAFOS 168	177 ± 1	190 ± 1	138 ± 35

(\*) – média de 2 medidas em replicata.

O deslocamento do pico da exoterma para temperaturas mais altas significa que o processo de oxidação do poliuretano está sendo retardado pela ação do antioxidante. Assim, em ordem decrescente temos BHT < IRGANOX 1010/IRGAFOS 168 < CALCO/IRGAFOS 168. As pequenas diferenças entre as três composições podem ser atribuídas ao fato das mesmas ainda apresentarem alto teor de BHT (proveniente do PBLH) quando comparado aos teores dos antioxidantes adicionais (CALCO, IRGANOX 1010 e IRGAFOS 168). Supondo que o BHT não tenha sido consumido durante a estocagem do PBLH e cura do poliuretano, as três composições analisadas diferem muito pouco entre si em relação ao teor total de antioxidante: PU (0,46 % BHT), PU-CALCO (0,46 % BHT + 0,05 % CALCO + 0,08 % IRGAFOS 168, total = 0,59 %) e PU-IRGANOX (0,46 % BHT + 0,05 % IRGANOX 1010 + 0,08 % IRGAFOS 168, total = 0,59 %).

As pequenas diferenças entre os três antioxidantes são também verificadas para as composições contendo perclorato de amônio. Porém, como já mostrado na Figura 45, o

perclorato de amônio reduz a temperatura de início da exoterma, sendo esta redução de 8, 7 e 7 °C para as composições contendo BHT, CALCO/IRGAFOS 168 e IRGANOX 1010/IRGAFOS 168, respectivamente, Tabela 19.

#### 4.6.1.3 Determinação do tempo de indução oxidativa (OIT).

A partir das temperaturas de início da exoterma de oxidação ( $T_o$ ), apresentadas na Tabela 19, foi escolhida a temperatura de 150 °C para a determinação do OIT dos poliuretanos. Para isso, cada amostra foi aquecida a 20 °C/min da temperatura ambiente até 150 °C sob atmosfera de nitrogênio. Neste ponto, a atmosfera foi mudada para ar, determinando-se o tempo necessário para início da oxidação na isoterma a 150 °C. As Figuras 49 e 50 apresentam as curvas para o poliuretano puro e poliuretano com perclorato de amônio, respectivamente, contendo os diferentes antioxidantes. O valor de OIT para cada composição foi calculado a partir da respectiva curva, sendo obtido pela diferença entre o tempo de início extrapolado do pico ( $t_{onset}$ ) e o tempo no qual foi trocada a atmosfera de nitrogênio para ar (8 min). Os valores para todas as composições estudadas, obtidos de 2 medidas em replicata, são apresentados na Tabela 20. Observa-se que, para o poliuretano puro, os valores de OIT aumentam na seguinte ordem: PU-0 < BHT < IRGANOX 1010/IRGAFOS 168  $\cong$  CALCO/IRGAFOS 168, com valores de 0; 8; 14 e 14 min, respectivamente. O aumento do OIT significa que o antioxidante está sendo mais eficiente em retardar o processo de oxidação do poliuretano. Chama a atenção o valor de OIT para a amostra contendo o antioxidante BHT. Como já mencionado, este antioxidante é adicionado ao PBLH durante a sua síntese e deveria ser consumido durante a estocagem do PBLH e/ou durante a cura do poliuretano. Entretanto, comparando os valores de OIT da amostra com BHT e da amostra de referência (PU-0), conclui-se que o poliuretano ainda deve conter um teor considerável de BHT, mesmo após a cura.

Com relação às formulações de poliuretano contendo perclorato de amônio, observa-se uma redução nos valores de OIT em comparação ao poliuretano puro. Entretanto, é difícil afirmar se o perclorato de amônio participa da oxidação do poliuretano, atuando como um oxidante adicional ao oxigênio do ar, ou se simplesmente acelera o processo de oxidação. Essa redução nos valores de OIT está de acordo com a redução nas temperaturas de início da exoterma de oxidação, observadas para as amostras contendo

perclorato de amônio e apresentadas na Tabela 19. Uma outra observação é que, ao contrário do poliuretano puro, o sistema CALCO/IRGAFOS 168 parece ser mais eficiente que IRGANOX 1010/IRGAFOS 168, tendo este último apresentado um valor de OIT próximo ao da composição contendo BHT.

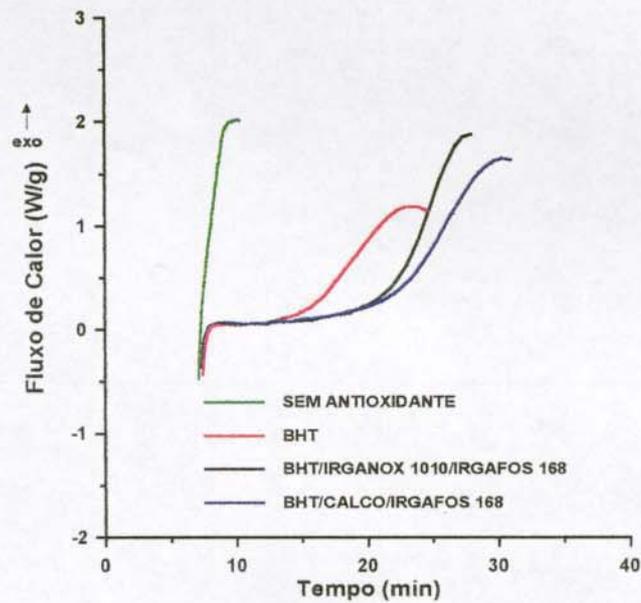


Figura 49 – Efeito de diversos antioxidantes nas curvas de OIT a 150 °C do poliuretano puro obtido de PBLH contendo BHT.

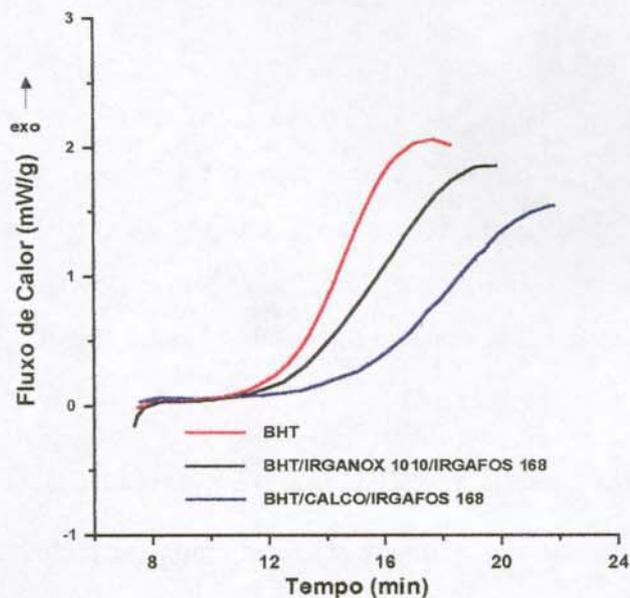


Figura 50 – Efeito de diversos antioxidantes nas curvas de OIT a 150 °C do poliuretano carregado com perclorato de amônio, obtido de PBLH contendo BHT.

**Tabela 20 – Efeito de diferentes antioxidantes no tempo de indução oxidativa a 150 °C de poliuretanos à base de PBLH contendo BHT <sup>(a)</sup>.**

Formulação	Antioxidante	OIT (min)	Tempo no Máximo do Pico (min)	Entalpia (J/g)
PU-0 <sup>(b)</sup>	SEM ANTIOXIDANTE	0	2	147
PU	BHT	8	15	126
PU	CALCO/IRGAFOS 168	14	23	207
PU	IRGANOX 1010/ IRGAFOS 168	14	20	195
PU-NH <sub>4</sub> ClO <sub>4</sub>	BHT	5	10	195
PU-NH <sub>4</sub> ClO <sub>4</sub>	CALCO/IRGAFOS 168	7	14	177
PU-NH <sub>4</sub> ClO <sub>4</sub>	IRGANOX 1010/ IRGAFOS 168	5	12	208

(a) – média de 2 medidas em replicata.

(b) – amostra extraída com solvente para eliminação do BHT.

Diante dos resultados apresentados acima, torna-se difícil comparar a eficiência dos antioxidantes, uma vez que é desconhecido o teor real de BHT nas diversas composições estudadas. Dessa forma, foi realizada uma segunda etapa de testes, utilizando-se um lote de PBLH sem o antioxidante BHT, conforme descrito no item 3.3.9. Os resultados obtidos são apresentados e discutidos no item 4.6.2 a seguir.

#### 4.6.2 Poliuretanos obtidos a partir de PBLH sem o antioxidante BHT.

Conforme apresentado no item anterior, esta etapa foi realizada com objetivo de comparar a eficiência dos três antioxidantes selecionados, sem a interferência do BHT residual. O uso do PBLH sem antioxidante permitiu a preparação de diversas formulações de poliuretano contendo quantidades conhecidas dos diversos antioxidantes, principalmente do próprio BHT. A exemplo do caso anterior, foram estudadas três composições de poliuretano puro e três de poliuretano com perclorato de amônio, contendo os antioxidantes

BHT/IRGAFOS 168, CALCO/IRGAFOS 168 e IRGANOX 1010/IRGAFOS 168, conforme descrito no item 3.3.9 e na Tabela 6.

#### 4.6.2.1 Curvas DSC / Efeito do Antioxidante.

A Figura 51A apresenta as curvas DSC referentes às formulações do poliuretano puro contendo diferentes antioxidantes e a Figura 51B as respectivas curvas expandidas na região da exoterma de oxidação. Cada curva representa a média de duas varreduras feitas em replicata. Observa-se que as curvas apresentam basicamente o mesmo perfil, semelhante ao verificado anteriormente para os poliuretanos obtidos do PBLH contendo BHT (item 4.6.1). Comportamento semelhante foi observado para as formulações contendo perclorato de amônio, Figura 52.

A partir das curvas das Figuras 51B e 52B foram calculadas a temperatura de início extrapolado ( $T_0$  = temperatura “onset”) e a entalpia das exotermas de oxidação das seis formulações estudadas, Tabela 21. Analisando os dados, observa-se que os valores de  $T_0$  para as seis formulações analisadas são mais baixos que aqueles encontrados anteriormente, Tabela 19. Isso se deve ao menor teor total de antioxidante utilizado nesta etapa (0,13 %) em comparação à etapa anterior (0,59 %). Além disso, o valor de  $T_0$  para a amostra PU-0 é bem mais baixo do que observado anteriormente com a matéria prima que já vem de fábrica com um certo teor de BHT (comparar com a Tabela 20). Nota-se também que, tanto para o poliuretano puro quanto para aquele carregado com perclorato de amônio, as diferenças entre os três sistemas de antioxidantes são mais acentuadas que aquelas observadas anteriormente. Entretanto, a ordem crescente nos valores de  $T_0$  é a mesma verificada anteriormente, ou seja, BHT/IRGAFOS 168 < IRGANOX 1010/IRGAFOS 168 < CALCO/IRGAFOS 168, tanto para o poliuretano puro quanto para aquele carregado com perclorato de amônio. O aumento no valor de  $T_0$  indica que o sistema antioxidante está sendo mais eficiente em retardar a oxidação do material. Como o teor de antioxidante é o mesmo para as três formulações, conclui-se, com base nos valores de  $T_0$ , que o sistema CALCO/IRGAFOS 168 é o mais eficiente. Este par de antioxidantes apresenta, também, o menor valor de entalpia de oxidação. Isto indica que o processo de oxidação na presença deste antioxidante, além de mais lento, é também menos exotérmico. É interessante notar que o valor de  $T_0$  para o sistema BHT/IRGAFOS 168 é praticamente igual ao obtido com a

amostra sem antioxidante. Este fato será discutido posteriormente no item 4.6.2.2. Uma outra observação é que o efeito do perclorato de amônio em reduzir o valor de  $T_0$  é menos acentuado que o observado anteriormente.

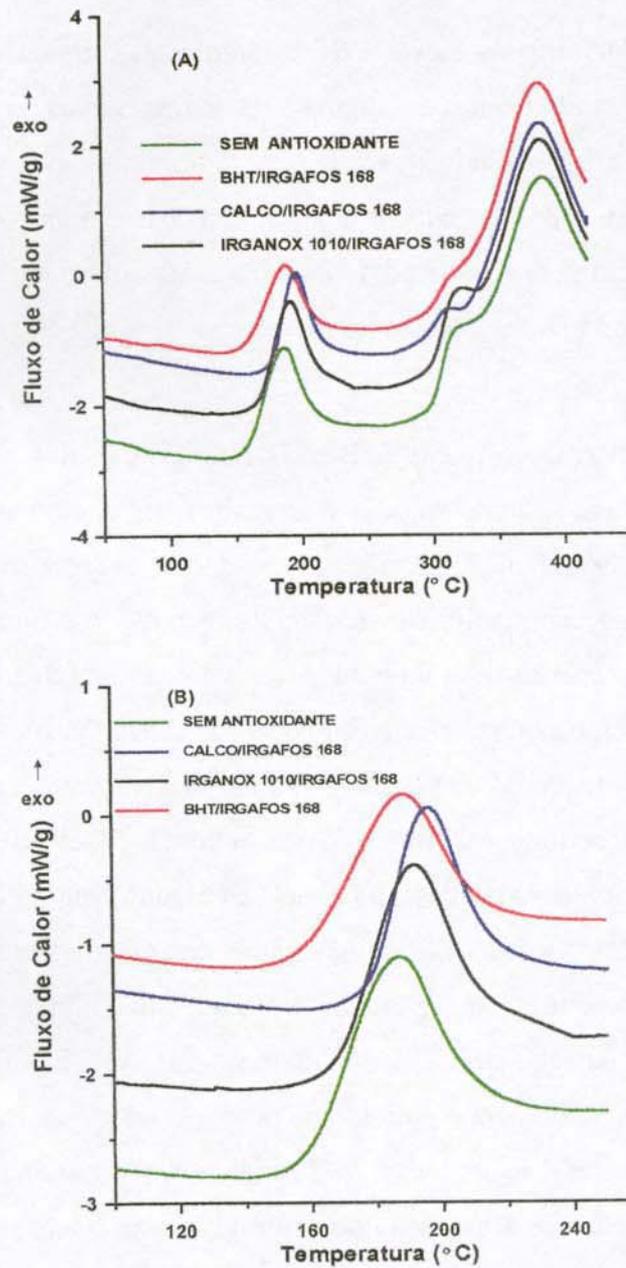


Figura 51 – Curvas DSC em ar, sob taxa de aquecimento de 20 °C/min, do poliuretano puro contendo diferentes tipos de antioxidantes: (A) normal e (B) expandido.

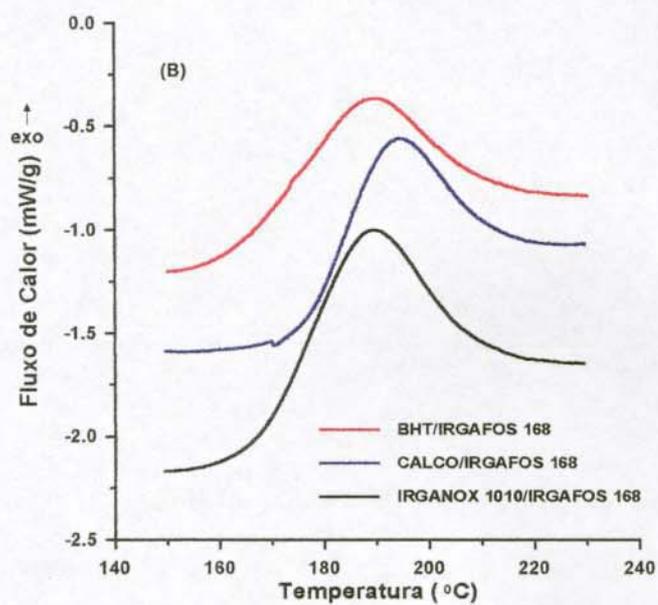
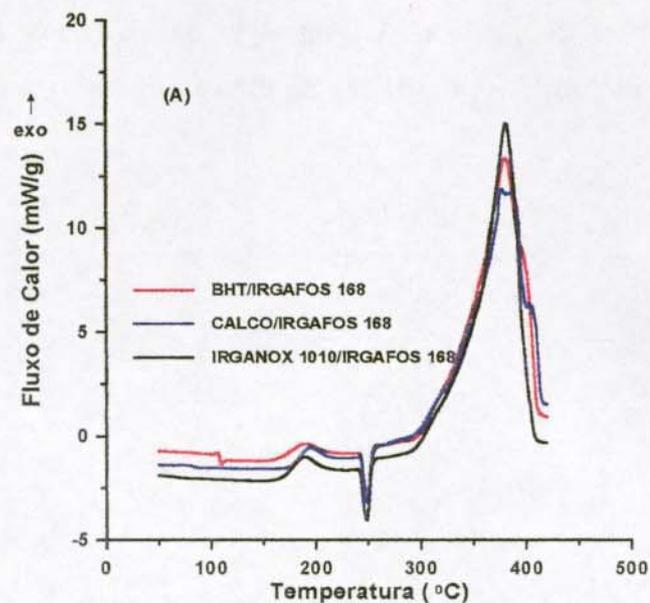


Figura 52 – Curvas DSC em ar, sob taxa de aquecimento de 20 °C/min, da formulação PU-NH<sub>4</sub>ClO<sub>4</sub> contendo diferentes tipos de antioxidantes: (A) normal e (B) expandido.

**Tabela 21 – Temperatura de início ( $T_0$ ) e entalpia da exoterma de oxidação dos poliuretanos obtidos de PBLH com diferentes antioxidantes (\*).**

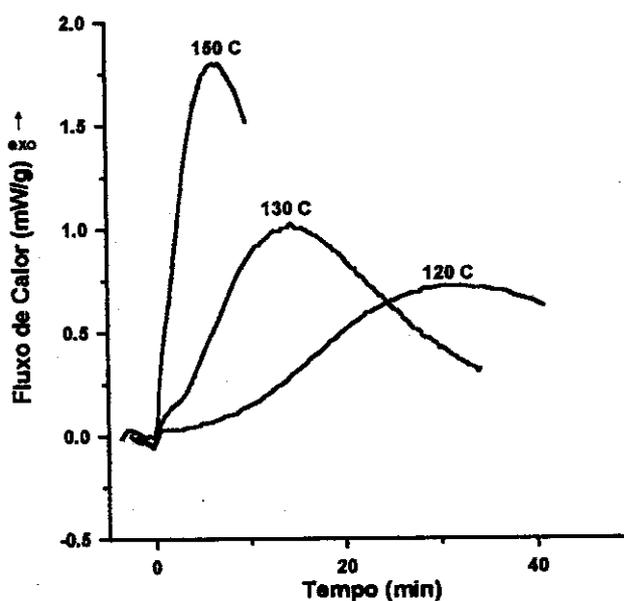
Formulação	Antioxidante	$T_0$ (°C)	$\Delta H$ (J/g)
PU-0	Sem Antioxidante	158 ± 1	145 ± 15
PU	BHT + IRGAFOS 168	157 ± 1	112 ± 13
	IRGANOX 1010 + IRGAFOS 168	168 ± 1	115 ± 14
	CALCO + IRGAFOS 168	178 ± 1	95 ± 10
PU- $\text{NH}_4\text{ClO}_4$	BHT + IRGAFOS 168	161 ± 1	54 ± 8
	IRGANOX 1010 + IRGAFOS 168	166 ± 1	61 ± 7
	CALCO + IRGAFOS 168	175 ± 1	41 ± 6

(\*)- média de 2 medidas em replicata.

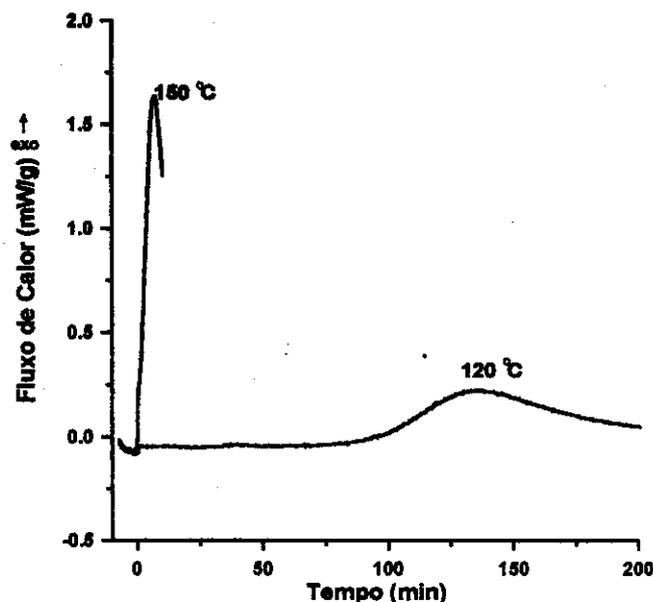
#### 4.6.2.2 Determinação do tempo de indução oxidativa (OIT).

Com base nas medidas anteriores de OIT (item 4.6.1.3), nesta etapa também foi usada a temperatura de 150 °C para a realização das medidas. Porém, devido à menor concentração de antioxidante, esta temperatura não mostrou-se adequada, visto que o processo de oxidação se inicia imediatamente após a troca da atmosfera de nitrogênio para ar. Assim, após várias tentativas com outras formulações e temperaturas mais baixas, foi adotada a temperatura de 120 °C para a realização das medidas. De modo geral, foi observado que, com a redução da temperatura, a reação de oxidação torna-se mais lenta, reduzindo o sinal medido pelo aparelho. Com isso, as curvas obtidas a 120 °C estão mais sujeitas a ruídos.

O efeito da temperatura sobre a medida do tempo de indução oxidativa dos poliuretanos pode ser observado nas Figuras 53 e 54. A Figura 53 se refere a uma amostra de poliuretano puro contendo o antioxidante BHT/IRGAFOS 168 e a Figura 54 se refere ao poliuretano carregado com perclorato de amônio e contendo o antioxidante CALCO/IRGAFOS 168. Nos dois casos, observa-se que na temperatura de 150 °C ocorre o aparecimento do pico exotérmico imediatamente após a troca da atmosfera (tempo = zero). O mesmo foi observado com o sistema IRGANOX 1010/IRGAFOS 168. Observa-se também que o aumento da temperatura provoca um aumento na inclinação da curva e na altura do pico, indicando um aumento na velocidade da reação de oxidação do poliuretano. Isto é esperado e mostra a validade da técnica empregada.



**Figura 53 – Comparação das curvas de DSC isotérmicas a várias temperaturas para o poliuretano puro contendo o antioxidante BHT/IRGAFOS 168.**



**Figura 54 - Comparação das curvas de DSC isotérmico em duas temperaturas para PU-NH<sub>4</sub>ClO<sub>4</sub> contendo o antioxidante CALCO/IRGAFOS 168.**

A Figura 55 apresenta as curvas obtidas na isoterma de 120 °C para as composições do poliuretano puro contendo os diferentes antioxidantes e a Figura 56 apresenta as curvas referentes ao poliuretano carregado com perclorato de amônio. Cada curva representa a média de duas medidas feitas em replicata. Todas as curvas foram normalizadas, de tal forma que o tempo “zero” corresponde ao tempo de troca da atmosfera de nitrogênio para ar. Em cada uma das curvas foi determinado o tempo de indução oxidativa (OIT) de cada formulação, sendo que os valores obtidos são apresentados na Tabela 22. Cada valor de OIT representa a média de duas curvas, desprezando-se as casas decimais.

Observa-se que, tanto para o poliuretano puro quanto para aquele carregado com perclorato de amônio, os valores de OIT são crescentes na seguinte ordem: BHT/IRGAFOS 168 < IRGANOX 1010/IRGAFOS 168 < CALCO/IRGAFOS 168. Ao contrário dos resultados anteriores, referentes aos poliuretanos obtidos do PBLH contendo BHT (item 4.6.1.3), as amostras contendo perclorato de amônio apresentam valores de OIT mais altos que aqueles do poliuretano puro. Isto contraria a hipótese estabelecida anteriormente de que o perclorato de amônio possa, de alguma forma, acelerar a oxidação do poliuretano, reduzindo o valor do OIT. Essa diferença pode ser atribuída às diferentes temperaturas, 150

e 120 °C, utilizadas nas medidas, podendo estar relacionada à sublimação ou decomposição do perclorato de amônio.

Conforme mostrado na Tabela 4 (página 39) os antioxidantes BHT, CALCO 2246 e IRGANOX 1010 são considerados fenóis estericamente impedidos. Como apresentado anteriormente no item 2.6, o efeito estabilizante desses produtos se deve à reação dos grupos hidroxilas com os radicais peróxidos, Figura 7. Para as medidas de OIT realizadas nesse trabalho, foi utilizada a mesma concentração em massa para os três antioxidantes. Como eles diferem em estrutura química e massa molar, a concentração de grupos hidroxilas no poliuretano é diferente para cada um dos antioxidantes utilizados. Assim, com a finalidade de comparar a eficiência dos antioxidantes, foi calculada a concentração de grupos hidroxilas da cada formulação, cujos valores são apresentados na Tabela 22. Apesar de apresentar uma maior concentração de grupos hidroxilas, o antioxidante BHT apresenta o menor valor de OIT. Isso foi atribuído ao fato do BHT apresentar a menor massa molar. Durante o aquecimento, este produto é evaporado mais facilmente, deixando de atuar de forma eficiente. Dessa forma, o IRGANOX 1010 deveria ser o mais eficiente de todos por possuir a maior massa molar. Entretanto, apresenta OIT menor que o CALCO, atribuído ao fato do IRGANOX 1010 apresentar a menor concentração de grupos hidroxilas. Além disso, sua massa molar mais alta pode dificultar sua difusão para a superfície da amostra (PARRA, 2000). Vale lembrar que o processo de oxidação ocorre, em grande parte, na superfície da amostra, pela reação com o oxigênio do ar. Conclui-se, então, que no caso dos poliuretanos estudados nesse trabalho, o antioxidante CALCO mostrou-se o mais eficiente por apresentar a mais alta concentração de grupos hidroxilas e, também, por possuir uma massa molar intermediária entre o BHT e o IRGANOX 1010.

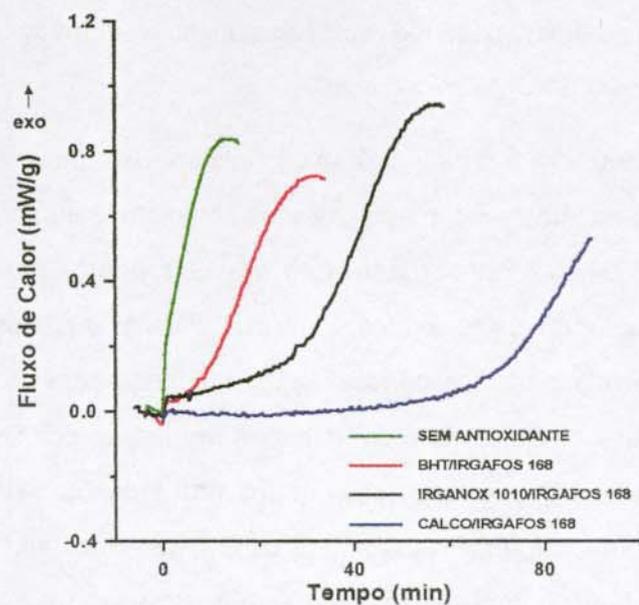


Figura 55 – Curvas de DSC isotérmicas a 120 °C para poliuretano puro contendo diferentes antioxidantes (PBLH sem BHT).

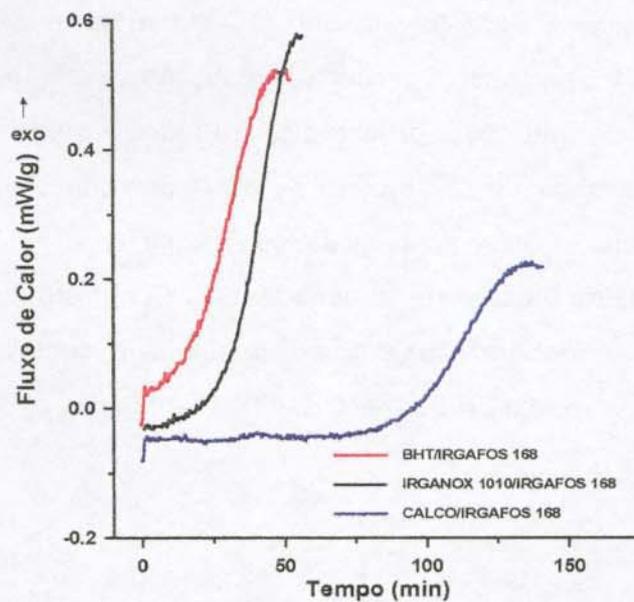


Figura 56 - Curvas de DSC isotérmicas a 120 °C para PU-NH<sub>4</sub>ClO<sub>4</sub> contendo diferentes antioxidantes (PBLH sem BHT).

**Tabela 22 – Efeito de diferentes antioxidantes no tempo de indução oxidativa a 120 °C de poliuretanos obtidos de PBLH.**

<b>Formulação</b>	<b>Antioxidante</b>	<b>OIT (min)</b>	<b>[OH] (ppm)</b>	<b>OIT/[OH]</b>
PU-0	SEM ANTIOXIDANTE	0	0	0
PU	BHT/IRGAFOS 168	10	40	0,3
PU	IRGANOX 1010 / IRGAFOS 168	25	30	0,8
PU	CALCO/IRGAFOS 168	68	50	1,4
PU-NH <sub>4</sub> ClO <sub>4</sub>	BHT/IRGAFOS 168	18	40	0,5
PU-NH <sub>4</sub> ClO <sub>4</sub>	IRGANOX 1010 / IRGAFOS 168	32	30	1,1
PU-NH <sub>4</sub> ClO <sub>4</sub>	CALCO/IRGAFOS 168	92	50	1,9

Um fato que chamou a atenção durante as medidas de OIT, foi a obtenção de valores variáveis de OIT para a amostra de poliuretano contendo o antioxidante IRGANOX 1010. Valores crescentes de 8, 12, 20, 25 e 30 min foram encontrados para medidas realizadas no intervalo de uma semana. Essa variação no OIT foi atribuída à baixa miscibilidade do IRGANOX 1010 no poliuretano. Ao contrário dos demais antioxidantes, o IRGANOX 1010 não se dissolve no PBLH, permanecendo disperso no poliuretano. Suspeita-se que, com o passar do tempo, este antioxidante vai se dissolvendo no poliuretano, aumentando com isso a sua eficiência, ou seja, os valores de OIT. Contudo, para confirmar essa hipótese, esses testes teriam que ser repetidos, experimentando outras técnicas de incorporação do IRGANOX 1010 no PBLH. Deve ser salientado que, na primeira etapa de testes para determinação do OIT (item 3.3.9.1), este antioxidante foi dissolvido em diclorometano e misturado ao PBLH, obtendo-se um poliuretano homogêneo. Porém, devido ao alto teor de BHT residual em relação ao IRGANOX 1010, não é possível concluir se essa técnica de preparação da amostra afeta o valor de OIT.

## **5. CONCLUSÃO.**

### **5.1 Com relação à cura do poliuretano.**

A técnica de extração com solvente, combinada com análise por FTIR, possibilita a identificação de isocianato residual presente no estágio final da reação. O espectro FTIR do extrato do poliuretano puro é qualitativamente igual ao do poliuretano carregado com perclorato de amônio. A reação de cura do poliuretano carregado com perclorato de amônio é mais lenta que a do poliuretano puro. O primeiro atinge o término da cura após 10 dias a 60 °C, enquanto que o segundo após 7 dias. O valor máximo do teor de gel obtido com o poliuretano carregado com perclorato de amônio é menor que o do poliuretano puro. O aumento no teor de gel bem como a redução dos grupos isocianato mostram que a reatividade do PBLH aumenta com o tempo de estocagem deste produto.

### **5.2 Com relação ao efeito da umidade relativa.**

As propriedades mecânicas do poliuretano à base de PBLH e perclorato de amônio são bastante sensíveis ao teor de umidade desse material. Um baixo teor de água adsorvida, abaixo de 0,1 % m/m, é suficiente para causar uma drástica redução das propriedades mecânicas. A princípio, as propriedades podem ser restauradas aos valores originais se o material úmido for estocado sob umidade relativa abaixo de 20 %.

### **5.3 Com relação ao envelhecimento acelerado.**

Os poliuretanos obtidos de PBLH contendo o antioxidante BHT não sofreram alterações significativas em suas propriedades, quando submetidos a envelhecimento acelerado por até 120 dias a 60 °C nas atmosferas de ar seco, nitrogênio seco ou ar úmido. Ao contrário, os poliuretanos obtidos de PBLH sem antioxidante tiveram suas propriedades bastante afetadas quando submetidos a envelhecimento acelerado a 70 °C nas mesmas atmosferas. A atmosfera de nitrogênio seco mostrou-se neutra, enquanto que as alterações verificadas sob ar seco são mais acentuadas que sob ar úmido. A superfície do corpo-de-prova é mais afetada que a parte interna, quando estocado sob ar seco ou ar úmido. Aparentemente, o perclorato de amônio parece não afetar a oxidação da matriz polimérica na faixa de temperatura estudada.

#### **5.4 Com relação ao tempo de indução oxidativa (OIT).**

As curvas DSC (varredura dinâmica), tanto do poliuretano puro quanto daquele carregado com perclorato de amônio, apresentam o mesmo perfil, independente do tipo de antioxidante empregado. A temperatura de início da oxidação do poliuretano aumenta na seguinte ordem: BHT/IRGAFOS 168 < IRGANOX 1010/IRGAFOS 168 < CALCO 2246/IRGAFOS 168, tanto para o poliuretano puro quanto para o carregado com perclorato de amônio. A carga de perclorato de amônio causa um ligeira redução na temperatura de início da oxidação do poliuretano.

As medidas de OIT (DSC isotérmico) mostraram que o sistema antioxidante CALCO 2246/IRGAFOS 168 é mais eficiente que os sistemas BHT/IRGAFOS 168 e IRGANOX 1010/IRGAFOS 168 na estabilização dos poliuretanos contra a oxidação. O efeito do perclorato de amônio sobre os valores de OIT é dependente da temperatura na qual os testes são realizados.

#### **5.5 Com relação ao uso do propelente na prática.**

Um dos motivos que levou à realização dessa tese foi a redução de propriedades mecânicas que, às vezes, se verificava com uma formulação típica de propelente compósito à base de PBLH, num período de cerca de 20 dias. A princípio, cogitou-se da possibilidade de estar ocorrendo um envelhecimento precoce da matriz polimérica, em decorrência de alguma impureza presente no PBLH, como por exemplo, resíduos de peróxidos oriundos da síntese. Entretanto, as medidas de OIT realizadas nesse trabalho mostraram que o poliuretano obtido de PBLH com BHT ainda contem um teor razoável desse antioxidante. A presença do BHT foi também sentida nos testes de envelhecimento acelerado, que mostraram que o poliuretano contendo BHT é bastante estável à oxidação pelo ar. Além disso, durante o processamento de uma formulação de propelente compósito, é comum o emprego de antioxidante adicional, normalmente o CALCO 2246, que se mostrou mais eficiente que o BHT. Considerando, então, o efeito conjunto de BHT residual e CALCO adicional, é de se esperar que o propelente compósito seja bastante estável à oxidação pelo ar, principalmente se estocado na temperatura ambiente.

Por outro lado, os testes sobre o efeito da umidade mostraram que as propriedades mecânicas do propelente compósito são bastantes sensíveis ao teor de umidade do meio,

mesmo num curto período de exposição. Conclui-se, então, que a redução nas propriedades mecânicas do propelente, verificada de forma eventual e num curto período de estocagem, é devida provavelmente à presença de umidade na amostra, e não a envelhecimento provocado por oxidação da matriz polimérica.

## **6 - SUGESTÕES PARA FUTUROS TRABALHOS.**

### **6.1 Com relação à cura do poliuretano.**

- Construir curva de calibração para determinação quantitativa do isocianato residual durante cura em estufa. Esta curva poderia ser construída com misturas de PBLH não funcional (sem hidroxilas) contendo teores variáveis de IPDI. No lugar de PBLH não funcional poderia ser usado o produto da reação do PBLH hidroxilado com um isocianato monofuncional.

### **6.2 Com relação ao efeito da umidade.**

- Verificar se as propriedades do poliuretano carregado com perclorato de amônio podem ser restauradas após exposição a ambientes úmidos por períodos de tempo mais longos que aqueles empregados no presente trabalho.
- Analisar, por meio de técnicas de microscopia ótica e eletrônica de varredura, se ocorre alguma alteração na interface poliuretano/perclorato de amônio após exposição do material a ciclos de alta e baixa umidade relativa.

### **6.3 Com relação ao envelhecimento acelerado.**

- Estudar o envelhecimento acelerado de amostras de poliuretano contendo como carga o alumínio em pó, avaliando se este metal tem alguma participação no processo de oxidação.
- Estudar o envelhecimento acelerado de amostras de poliuretano contendo plastificante, avaliando qual a contribuição da migração/evaporação deste produto para o envelhecimento do poliuretano.
- Algumas formulações de propelente compósito contêm óxidos de metais de transição como catalisadores de queima. Estudar o efeito desses catalisadores sobre o envelhecimento do propelente.
- Avaliar o emprego da técnica de microtomia sob resfriamento para obtenção de filmes de poliuretano com espessura apropriada para acompanhar a oxidação por FTIR de transmissão. Como a oxidação é mais acentuada na superfície da

amostra, esta técnica pode permitir avaliar a profundidade da oxidação na amostra.

- Avaliar outras técnicas de análise capazes de caracterizar o envelhecimento do poliuretano, tais como,  $^{13}\text{C}$ -RMN de sólidos e espectroscopia Raman.

#### **6.4 Com relação ao tempo de indução oxidativa (OIT).**

- Empregar a técnica de dissolução num solvente apropriado para melhorar a homogeneização do antioxidante IRGANOX 1010 no poliuretano. Se possível, usar como solvente um plastificante normalmente utilizado em formulações de propelente compósito. Efetuar medidas de OIT e comparar com os resultados obtidos quando este antioxidante é incorporado por simples dispersão.

## 7. REFERÊNCIAS.

- ADAM, C.; LACOSTE, J. ; LEMAIRE, L. Photo-oxidation of elastomeric materials. Part 1. Photo-oxidation of polybutadienes. *Polymer Degradation and Stability*, v.24, p.185-200, 1989.
- ADAM, C.; LACOSTE, J. ; LEMAIRE, J. Mécanismes de photo-oxydation d'élastomères diéniques non transformés. *L'actualité Chimique*, p.85, Mars-Avril, 1991.
- ARCO Poly-bd-Liquid Resins. Philadelphia: ARCO, 1973. (Catálogo Técnico).
- BUNYAN, P.; CUNLIFFE, A.V.; DAVIS, A.; KIRBY, F.A. The degradation and stabilization of solid rocket propellants. *Polymer Degradation and Stability*, v.40, p.239-250. 1993.
- CONSAGA, J.P. Bonding agent for composite propellants. U.S. Patent 4.944.815, 31 Jul. 1990.
- CHEN, U.D. ; SO, H. Statistical model for predicting the strength of solid-filled rubbers, *Polymer Engineering and Science*, v. 29 (22), p.1614-1617. 1989.
- CHRISTIANSEN, A.G.; LAYTON, L.H.; CARPENTER, R.L. HTPB propellant aging. *Journal of Spacecraft*, v.18 (3), p. 211-215. 1981.
- CUCKSEE, M.T. ; ALLEN, H.C. Bonding agent system for improved propellant aging and low temperature physical properties. U.S. Patent 4.090.893, 23 May 1978.
- CUNLIFFE, A.V.; DAVIS, A.; KIRBY, F.A.; TOD, D.A. Life prediction of composite propellant motors. *Polymer Preprint (American Chemical Society, Division Polymer Chemistry)*, v.34(2), p.193. 1993.
- DAVENAS, A. (Ed.) Solid rocket propulsion technology. Oxford: Pergamon Press, 1993. p.415.
- DE PAOLI, M.-A. The chemical effects of photo-oxidation on butadiene rubber. *European Polymer Journal*, v.19, p.761-768. 1983.
- DON, T.M.; CHIU, W.Y. ; HSIEH, K.H. The thermal aging of filled polyurethane. *Journal of Applied Polymer Science*, v.43, p.2193-2199. 1991.
- DUERR, T.H.; MARSH, B.P. Solid propellant grain structural behavior and service life prediction. In: Tactil Missil Propulsion. 1995. p. 115-135

- FRENCH, D.M. Functionally terminated butadiene polymers. *Rubber Chemistry and Technology*, v.42, p. 71-107. 1969.
- FUKUNA, D.; SUZUKI, S.; SHIROTA, K.; HARADA, K.; SHIMIZU, H. Development of HTPB. *Kogyo Kayaku Kyokai Shi*, v.41, p.156-163.1980.
- GRASSIE, N. and SCOTT, G. Polymer degradation and stabilization. Cambridge: University Press, 1985. p. 86.
- HASLAM, J.; WILLIS, H.A.; SQUIRREL, D.C.M. Identification and analysis of plastics. London: Butterworth, 1981. p. 441-445.
- HEPBURN, C. Trends in Polyurethane Elastomer Technology. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE POLÍMEROS, 1, São Paulo. *Anais...*São Paulo: ABPOL,1991. p. 156.
- HINNEY, H.R. ; MURPHY, J.R. Suppression of Reactivity Changes in Poly BD R-45M Resin. In: INTERNATIONAL ANNUAL CONFERENCE OF ICT, 20<sup>th</sup>, 1989, Karlsruhe. *Proceedings...*Karlsruhe:ICT, 1989. P.49.
- HORI, K.; IWAMA, A. ; FUKUDA, T. On the adhesion between HTPB fuel-binder and ammonium perchlorate. Performance of bonding agents. *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*, v.10, p.176-180. 1985.
- HORI, K.; FUKUDA, T. ; IWAMA, A. Interfacial chemistry between AP and HTPB fuel binder. *Kogyo Kayaku*, v.48(2), p. 65-70. 1987.
- HORI, K.; IWAMA, A.; FUKUDA, T. Enhancement of matrix/filler adhesion in HMX/AP/HTPB composite propellant. In: INTERNATIONAL ANNUAL CONFERENCE OF ICT, 18<sup>th</sup>, 1987, Karlsruhe. *Proceedings...*Karlsruhe: ICT, 1987. p. 38.
- HORI, K.; IWAMA, A.; FUKUDA, T. FTIR spectroscopic study on the interaction between AP and bonding agents. *Propellants, Explosives and Pyrotechnics*, v.15(3), p.99-102. 1990.
- HUMMEL, D.O.; SCHOLL, F. Atlas of polymer and plastics analysis. Weinheim: Verlag Chemie GmbH, 1981. v.3 (espectro 5904).

- HUSBAND, D.M. Use of dynamic mechanical measurements to determine the aging behavior of solid propellant. *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*, v.17, p.196-201. 1992.
- JOHNSON, D.E.; DIMILLO, A.J. The development and evaluation of a hydrocarbon binder for high energy solid propellants. 1966. (Solid Rocket Operations. Final Technical Report, AFRPF-TR-66-40)
- KEIZERS, H.L.J. Accelerated aging of AP/HTPB propellants and the influence of various environmental aging conditions. In: ADPA Internatinal Symposium on Energetic Materials Technology, 1995, p. 200-205.
- KELEN, T. Polymer degradation. New York: Van Nostrand Reinhold Company, 1983, p. 107.
- KISHORE, K.; PAI VERNEKER, V.R.; GAYATHRI, V.; SHUBHA, K.R.; SRIDHARA, K. Aging studies on CTPB binder and propellant. *Journal of Spacecraft*, v.20(4), p.371-375. 1983.
- KISHORE, K.; PAI VERNEKER, V.R.; VARGHESE, G. DTA studies on the thermal oxidation and crosslinking reactions of carboxyl-terminated polybutadiene. *Journal of Polymer Science: Polymer Chemistry Edition*, v.22, p. 1481-1486. 1984.
- KLAGER, K.; DI MILO, A.J. Rocket propellants. In: Kirk-Othmer. Encyclopedia of Polymer Science and Technology, New York: John Wiley & Sons, 1970. v.12 p. 105.
- LAYTON, H.L. Chemical structural aging effects. U.S. National Technical Information Service, AD-759 564, April, 1973. (Technical Report AFRPL-TR-73-27).
- LAYTON, H.L. Chemical structural studies on ANB-3066 and TP-H1011 propellants, U.S. National Technical Information Service, AD-781 198, June, 1974 (Technical Report AFRPL-TR-74-16).
- LAYTON, H.L. Chemical structural aging effects. U.S. National Technical Information Service, AD/A-002 836, October, 1974 (Technical Report AFRPL-TR-74-77).
- LAYTON, H.L. Chemical structural studies on an HTPB propellant. U.S. National Technical Information Service, ADA-010 731, April, 1975. (Technical Report AFRPL-TR-75-13).

- LUCKI, J.; RANBY, B.; RABEK, J.F. Comparative studies of reactions of commercial polymers with molecular oxygen, singlet oxygen, atomic oxygen and ozone – II- Reactions with 1,2-polybutadiene. *European Polymer Journal*, v.15, p. 1101-1110. 1979.
- MANJARI, R.; JOSEPH, V.C.; PANDURENG, L.P. and SRIRAM, T. Structure-property relationship of HTPB-based propellants. I. *Journal of Applied of Polymer Science*, v.48, p.271-278. 1993.
- MANJARI, R.; SOMASUNDARAN, U.I.; JOSEPH, V.C.; SRIRAM, T. Structure-property relationship of HTPB-based propellants. II. *Journal of Applied Polymer Science*, v.48, p.279-289. 1993.
- MASTROLIA, E.J.; KLAGER, K. Solid Propellants Based on Polybutadiene Binders. In: GOULD, R.F. (Ed.). *Propellants manufacture, hazards, and testing*. Washington: American Chemical Society, 1969. Cap. 6, p.122 (Advances in Chemistry, Series 88).
- MAYERS, G.E. Chemical structural aging effects. AD Rept. 000538/9GA F2, 1974. (U.S. Nat. Tech. Inform. Ser.) (Relatório Técnico).
- McCLELLAND, J.F.; JONES, R.W.; LUO, S.; SEAVERTSON, L.M. A practical guide to FTIR photoacoustic spectroscopy. In: COLEMAN, P.B., (Ed.) *Practical Sampling Techniques for Infrared Analysis*. [S.l.]: Center for Advanced Technology Development, 1992.
- MIN, K.J.; KELLEY, F.N. Structure-property relationships of highly filled elastomeric composites as model solid propellants. In: INTERNATIONAL ANNUAL CONFERENCE OF ICT, 21<sup>th</sup>, 1990, Karlsruhe. *Proceedings...Karlsruhe: ICT, 1990*. p.28/1-28/17.
- MUTHIAH, R.M.; KRISHNAMURTHY, V.N.; GUPTA B.R. Rheology of HTPB propellant. I. *Journal of Applied Polymer Science*, v. 44, p.2043-2052. 1992.
- NEMA, S.K.; NAIR, P.R.; FRANCIS, A.U.; GOWARIKER, V.R. The effects of oxidizer bonding agents on the low temperature properties of HTPB propellants, *AIAA Pap.*, v.77, p.932-938, 1977.
- NEMA, S.K.; NAIR, P.R.; FRANCIS, A.U.; NARENDRANATH, P.K.; RAO, K.V.C. Liquid hydroxy terminated prepolymers - Recent development and applications.

- Polymers & Radiation Symposium - Board of Research Nuclear Science Industry, Gujarat, 1979, *Proceedings...*, p.7-26, India.
- NINAN, K.N.; BALAGANGADHARAN, V.P.; CATHERINE, K.B. Studies on the functionality distribution of hydroxyl-terminated polybutadiene and correlation with mechanical properties. *Polymer*, v. 32, n.4, p. 628-635. 1991.
- NYQUIST, R.A.; KAGEL, R.O. Infrared Spectra of Inorganic Compounds (3800-45  $\text{cm}^{-1}$ ). New York: Academic Press, 1971.
- OBERTH, A.E; BRUENNER, R.S. Polyurethane-based propellants. In: GOULD, R.F. (Ed.) Propellants Manufacture, Hazards, and Testing. Washington: American Chemical Society, 1969. p. 122.(Advances in Chemistry Series 88).
- OBERTH, A.E.; BRUENER, R.S. Bonding agents for polyurethane. U.S. Patent 4.000.023, 28 Dec. 1976.
- OERTEL, G. (Ed.). Polyurethane handbook. Munich: Hanser Publishers, 1985.
- PARRA, D.F.; FREIRE, M.T.A.; DE PAOLI, M.-A. Diffusion of amine stabilizers in vulcanized natural rubber compositions used in tires. *Journal of Applied Polymer Science*, v.75, p. 670-676. 2000.
- PECSOK, R.L.; PAINTER, P.C.; SHELTON, J.R.; KOENIG, J.L. Fourier transform infrared studies of the mechanism of oxidation of cis-1,4-polybutadiene. *Rubber Chemistry and Technology*, v.49, p. 1010-1018. 1976.
- PETROFLEX Liquiflex. Liquid Hydroxyl-Terminated Polybutadiene. 1991. (Catálogo Técnico).
- PHAM, Q.T. et all. Polybutadienes hydroxytélchéliques. 4. Microstructure des polybutadiènes hydroxytélchéliques radicalaires observée par HNMR à 350 MHz et mécanismes de propagation. *Makromol. Chem.* v. 182, p.1167-76, 1981.
- RABEK, J.F.; LUCKI, J.; RANBY, B. Comparative studies of reactions of commercial polymers with molecular oxygen, singlet oxygen, atomic oxygen and ozone – I- Reactions with cis-1,4-polybutadiene. *European Polymer Journal*, v.15, p. 1089-1100. 1979.

- RASTOGI, R.P.; KISHORE, K. Polymers as fuel binders in composite solid propellants. *Journal of Scientific & Industrial Research*, v. 32, n.6, p.279-299. 1973.
- REZENDE, L.C. Estudo cinético da reação entre polibutadieno líquido hidroxilado e diisocianatos. 1984. Tese (Mestrado) - Instituto de Macromoléculas, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro.
- RUAYA, A.; SHAW, M.T.; GARTON, A. Oxidation of elastomers in aqueous environments. *Rubber Chemistry and Technology*, v. 67, p. 775-785. 1994.
- SANTACESARIA, E. A. Thermal decomposition of ammonium perchlorate in the presence of manganese dioxide. *La Rivista dei Combustibili*, XXVII , n.10, p. 468-473.1973.
- SARNER, S.F. Propellant chemistry. New York: Reinhold Publishing Corporation, 1966, p. 59.
- SAUNDERS, J.H.; FRISCH, K.C. Polyurethanes - Chemistry and Technology. Part I: Chemistry. New York: John Wiley, 1962.
- SBRICCOLI, E.; SALTARELLI, R.; MARTINUCCI, S. Comparison between accelerated and natural aging in HTPB composite propellants. In: INTERNATIONAL ANNUAL CONFERENCE OF ICT, 20<sup>th</sup>, 1989, Karlsruhe. *Proceedings...Karlsruhe: ICT, 1989.* part15. p.1-19.
- SCHDELBAUER, F. Report on the problems concerning the determination of the life of composite solid propellants and recent experimental results. In: INTERNATIONAL ANNUAL CONFERENCE OF ICT, 3<sup>th</sup>, 1972, Karlsruhe. *Proceedings...Karlsruhe: ICT, 1972.* p.275-303.
- SCHNEIDER, N.S.; BRUNETT, C.M.; HSU, S.L.; MCKNIGHT, W.J. *Structure and properties of polybutadienes polyurethanes. Advanced in Urethane Science and Technology*, v.8, p.49-74. 1981.
- SCHWARZL, F.R.; BREE, H.W. Mechanical properties of highly filled elastomers in relation to shape and nature of filler particles. U.S. National Technical Information Service AD Rept. No.900454, 1972. (Relatório Técnico).
- SHELTON, J.R.; PECSOK, R.L.; KOENIG, J.L. Fourier transform IR studies of the uninhibited autoxidation of elastomers. In: Durability of Macromolecular Materials.

- Cleveland: American Chemical Society, 1979, Cap. 6, p.75. (American Chemical Society Symposium Series 95)
- STACER, R.G.; HUSBAND, D.M. Small deformation viscoelastic response of gum and highly-filled elastomers. In: INTERNATIONAL ANNUAL CONFERENCE OF ICT, 21<sup>th</sup>, 1990, Karlsruhe. *Proceedings...*Karlsruhe: ICT, 1990. p.75/1-75/17.
- STEPHENS, W.D.; MCINTOSH, C.R.; TAYLOR, C.O. Synthesis of low molecular weight hydroxyl terminated cis-1,4 polybutadiene. *Journal of Polymer Science, Part A-1*, v.6, p.1037-1043. 1968.
- STUTCHBURY, J.E. Polymers as fuel-binders for solid rocket propellants. In: Proceedings of the R.A.C.I., 1970. *Proceedings...* Brisbane: University of Queensland, 1970. v.37(6), p.145-149.
- TAKAHASHI, M.F.K. Sobre a caracterização e utilização de polibutadieno hidroxilado, diisocianatos e pré-polímeros na síntese de poliuretanos: para aplicações como propelente e proteção térmica de sistemas de propulsão de foguetes. 1996. Tese (Doutorado) - Instituto de Química, Universidade de São Carlos, São Carlos.
- TAKAHASHI, M. F. K. Avaliação da melhor técnica FTIR para acompanhamento da cura e envelhecimento de poliuretanos à base de PBLH e IPDL. São José dos Campos: CTA/IAE/AQI, 2000. (Relatório Técnico N<sup>o</sup> IR/M10/00)
- TORRY, S. and CUNLIFFE, A. Humid ageing of polybutadiene based propellants. In: INTERNATIONAL ANNUAL CONFERENCE OF ICT, 31<sup>th</sup>, 2000, Germany. *Proceedings...*Germany: ICT, 2000. p.25/1-25/11.
- URBANSKY, J.; CZERWINSKI, W.; JANICKA, K.; MAJEWSKA, F.; ZOWALL, H. Handbook of Analysis of Synthetic Polymers and Plastics. Chichester: Ellis Horwood, 1977. p.57.
- VILAR, W.D. Obtenção de polibutadieno líquido pelo processo de radicais livres. Petrobrás, 1976. (Relatório CENPES-123).
- VILAR, W.D. Química e Tecnologia dos Poliuretanos. Rio de Janeiro: Vilar Consultoria Técnica, 1998, 2<sup>nd</sup> ed.
- VILAR, W.D.; MENEZES, S.M.C.; AKCELRUD, L. Characterization of hydroxyl-terminated polybutadiene, II. Determination of hydroxylated structures and

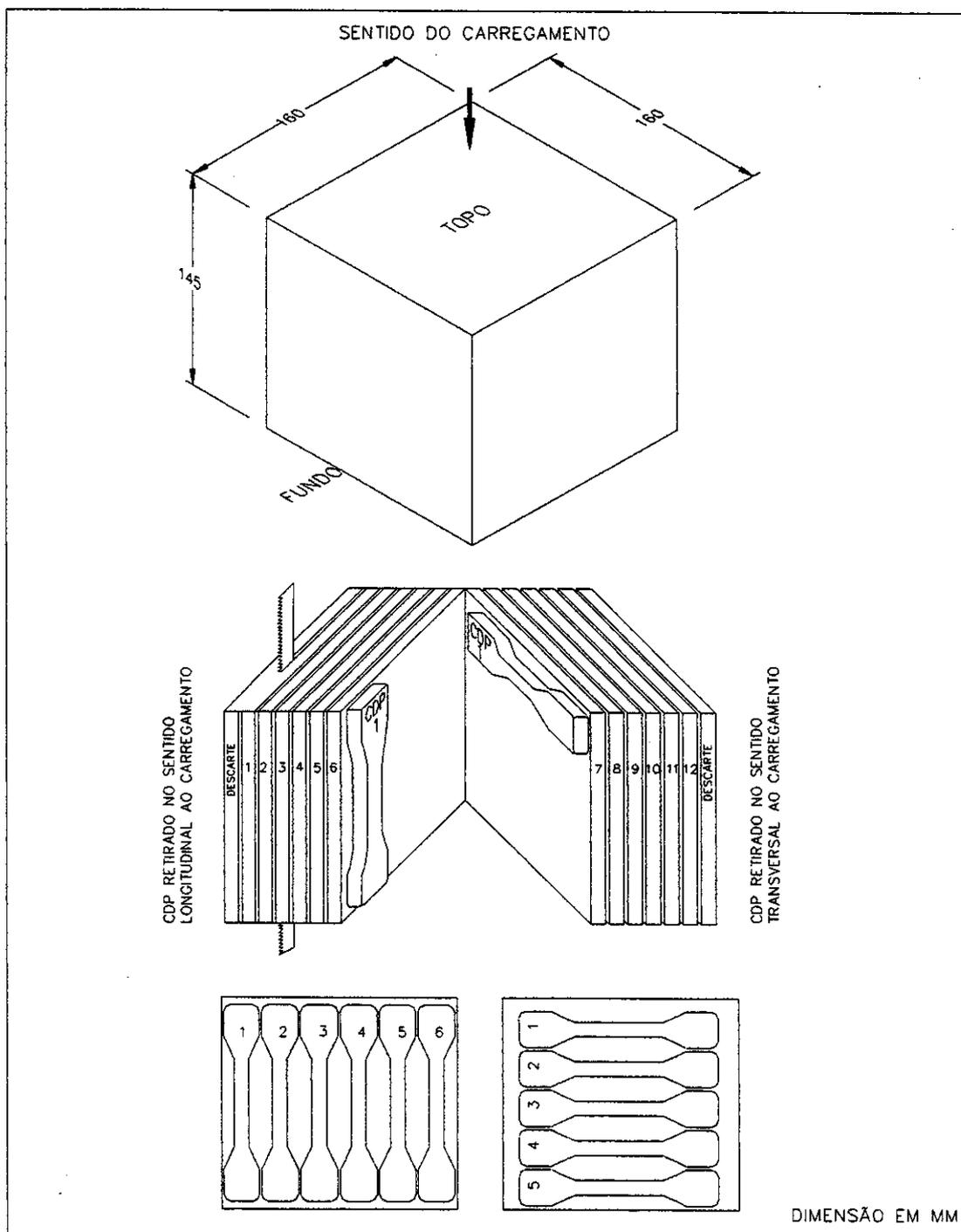
mechanistic approach for the polymerization. *Polymer Bulletin*, v.33, p.563-570. 1994.

VILLENEUVE, S.; LESSARD, P. Correlation of tensile and dynamic mechanical analysis results in ageing studies of rocket propellants. In: INTERNATIONAL ANNUAL CONFERENCE OF ICT, 25<sup>th</sup>, 1994, Karlsruhe. *Proceedings...*Karlsruhe: ICT, 1994. p.15/1-15/13.

WRIGHT, P.; CUMMING, A.P.C. Solid Polyurethane Elastomers. New York: Gordons Breach Science Publishers. 1969, p. 84.

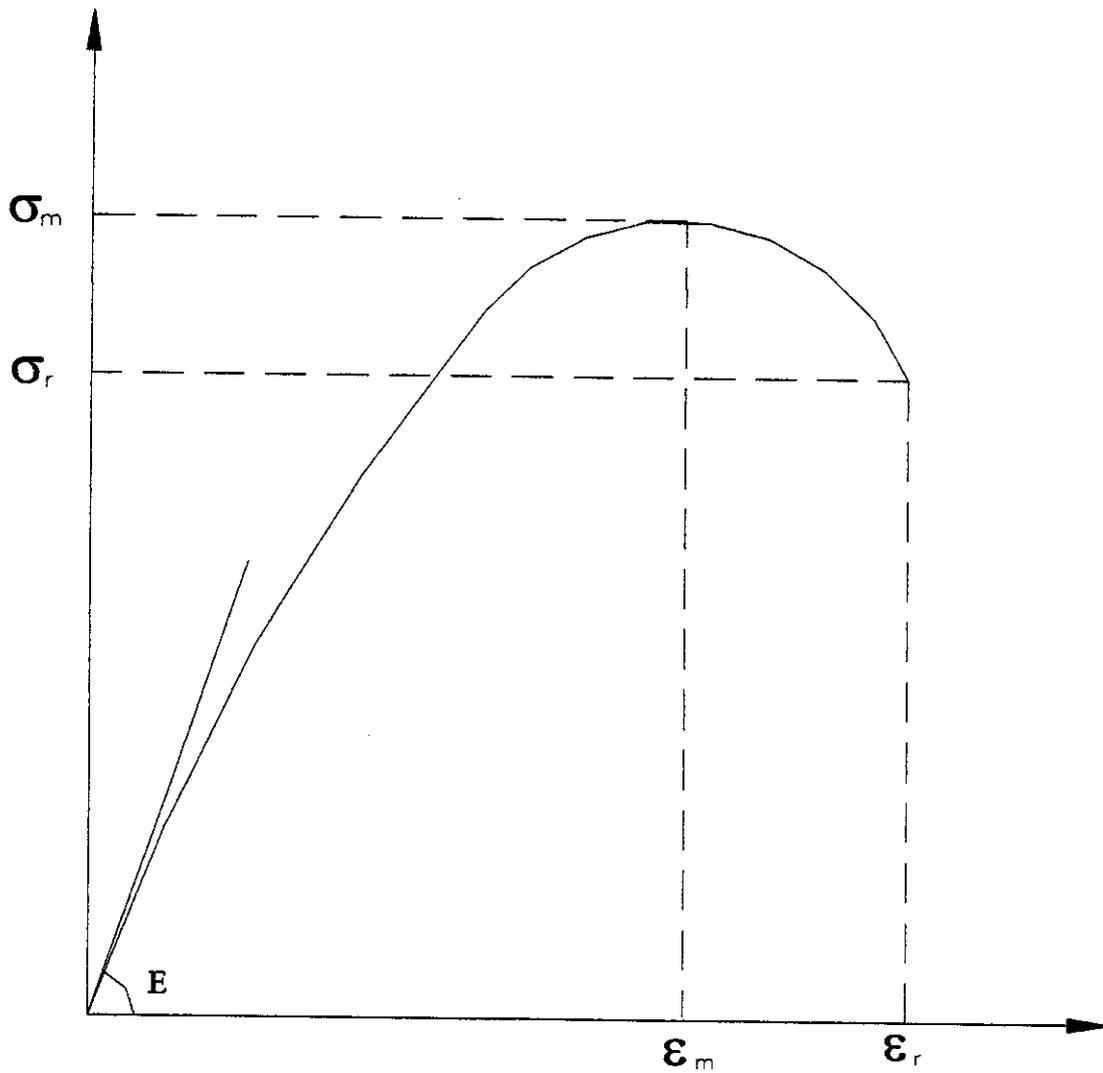
## ANEXO 1

**Preparação de corpos-de-prova para ensaio de tração para verificar a sedimentação do perclorato de amônio na formulação PU-NH<sub>4</sub>ClO<sub>4</sub>.**



## ANEXO 2

Curva típica de ensaio de tração de propelente composto, mostrando os principais parâmetros determinados.



$\sigma_m$  = Tensão máxima

$\sigma_r$  = Tensão de ruptura

$\epsilon_m$  = Alongamento na tensão máxima

$\epsilon_r$  = Alongamento na ruptura

E = Módulo de elasticidade

## ANEXO 3

**Efeito da atmosfera de estocagem nas propriedades mecânicas de propelente composto à base de polibutadieno hidroxilado.**

MEIO	N <sub>2</sub> SECO (< 20 % UR)				AR SECO (< 20 % UR)				AR NATURAL (60-80 % UR)				AR ÚMIDO (> 95 % UR)			
	9 dias		30 dias		9 dias		30 dias		9 dias		30 dias		9 dias		30 dias	
	F <sub>ext</sub>	F <sub>int</sub>	F <sub>ext</sub>	F <sub>int</sub>	F <sub>ext</sub>	F <sub>int</sub>	F <sub>ext</sub>	F <sub>int</sub>	F <sub>ext</sub>	F <sub>int</sub>	F <sub>ext</sub>	F <sub>int</sub>	F <sub>ext</sub>	F <sub>int</sub>	F <sub>ext</sub>	F <sub>int</sub>
$\sigma_m$ (MPa)	0,64	0,67	0,61	0,66	0,67	0,67	0,64	0,64	0,57	0,63	0,47	0,58	0,15	0,59	0,12	0,40
$\epsilon_m$ (%)	32	34	25	27	34	35	24	25	34	36	25	29	33	31	35	21
Dureza (Shore A)	63	63	63	64	63	65	63	64	61	62	54	62	23	63	24	56

F<sub>ext</sub> = fátia externa, diretamente em contato com o meio

F<sub>int</sub> = fátia interna subsequente

$\sigma_m$  = tensão máxima

$\epsilon_m$  = alongamento na tensão máxima