

Relatório Final

Título do projeto de pesquisa: **ESTUDO DA ADESÃO NA INTERFACE
PROTEÇÃO TÉRMICA/PRIMER/PROPELENTE**
Bolsista: Bárbara Nadine L. C. Monteiro
Orientador(a): Sandra A. Coelho de Mello
Período a que se refere o relatório: Março de 2018 a Julho de 2018

Resumo

Neste trabalho avaliou-se a adesão entre um propelente, cujo plastificante é o dioctilazelato (DOA) à proteção térmica de borracha nitrílica que tem na sua formulação um plastificante tipo dioctilftalato (DOP), utilizando-se um primer a base isoforona diisocianato (IPDI) como promotor de adesão entre as duas interfaces. Técnicas de análises por Infravermelho (FTIR) foram utilizadas para analisar a difusão dos plastificantes nas duas interfaces. Nos ensaios de adesão, as falhas foram adesivas na interfase e não coesiva no propelente. As análises por FTIR demonstraram a migração dos plastificantes entre a proteção térmica e o propelente, o que pode ser apontado como um dos motivos para uma baixa compatibilidade entre as interfaces.

1. Introdução

A adesão entre a proteção térmica que reveste internamente um motor-foguete ao propelente é de extrema importância e de grande complexidade, visto que pode ser influenciada pela constituição química de cada um deles e pelo o processo de cura do propelente, entre outros. A migração do plastificante entre a proteção térmica e o propelente é apontada como uma das grandes responsáveis pela causa do descolamento entre as interfaces. Assim, neste trabalho propõem-se avaliar a adesão e a migração ou difusão de plastificante ou outros aditivos entre a proteção térmica a base de borracha nitrílica (NBR) com dioctilftalato (DOP), com um propelente que tem como plastificante o Dioctilazelato (DOA), utilizando-se um promotor de adesão a base de diisocianato que se constituem como componentes de um motor-foguete. No Setor Espacial, o elastômero é usado, principalmente, como revestimento interno de motor-foguete, protegendo-o das extremas condições durante as operações de lançamento.

Durante a queima do propelente sólido, o envelope-motor e toda a estrutura é submetida a altas temperaturas (aproximadamente 4000°C) [1] e pressão resultantes da combustão e do arraste das partículas e gases quentes na combustão do propelente [2,3]. Assim, as propriedades da proteção térmica devem ser tais que suportem os esforços mecânicos sofridos pelo conjunto durante o carregamento, estoque transporte e voo, tenha estabilidade térmica e proporcione a dissipação do calor, além de suportar os efeitos ablativos resultantes da combustão [3].

Além das propriedades mecânicas e térmicas, a proteção térmica deve ter boa aderência ao propelente, o que sugere a necessidade de propriedades de superfície adequadas às do propelente [4,5].

Entre os elastômeros que apresentam estabilidade térmica e podem ser usados para esta aplicação podem ser citados a borracha nitrílica e o EPDM, sendo que a borracha nitrílica é a mais utilizada nos projetos atuais do IAE.

Em um motor-foguete, a importância do estudo da interface proteção térmica/propelente sólido está em garantir uma boa adesão entre a borracha, que atua como proteção térmica, e o propelente sólido, utilizado como combustível. A adesão nessa interface pode ser melhorada utilizando-se um adesivo entre as superfícies. Dessa forma, o sistema adesivo promove uma maior interação entre os componentes dos materiais, visando impedir a ocorrência de fenômenos como ruptura ou descolamento, responsáveis pela ocorrência de falhas no funcionamento do motor-foguete, podendo levar a uma explosão [5]. No desenvolvimento da proteção térmica, a proposta do elastômero-base é um dos primeiros itens a serem propostos, assim como os ingredientes da formulação. Os mais utilizados são a borracha nitrílica (NBR) e a borracha de etileno propileno dieno monômero (EPDM) proposta em substituição à NBR [6]. A presença de plastificante pode interferir na qualidade da adesão, sendo prejudicial na ocorrência da migração do plastificante – processo termodinamicamente estável – que será mais acentuada em sistemas que não utilizam o adesivo na interface [5].

Propelentes sólidos têm em sua composição basicamente resina polibutadiênica (PBLH), perclorato de amônio (PA) e pó de alumínio.

2. Materiais e métodos

2.1 Materiais

- Proteção térmica de nitrílica (NBR) com 60 phr de sílica;
- Propelente sólido compósito à base de polibutadieno líquido hidroxilado (PBLH) com 10 % de alumínio e 74 % de perclorato de amônio (AP), em massa;
- Primer (solução de isoforona diisocianato (IPDI)/Diclorometano (DCM)) na proporção de 1:3(v/v).

2.2 Métodos

2.2.1 Preparação da proteção térmica

Para ser utilizada como proteção térmica, a borracha nitrílica precisa ser previamente vulcanizada, de acordo com as etapas observadas na Figura 1.



Figura 1. Fluxograma da preparação da proteção térmica.

2.2.2 Preparação dos corpos de prova para ensaio de tração e dureza do propelente

Durante o carregamento dos corpos de prova, com propelente, foi carregada uma caixa com o mesmo propelente para avaliação do processo de fabricação, pela avaliação das propriedades mecânicas. Os 06 corpos de prova (CDPs), para esses ensaios mecânicos, são preparados de acordo com as normas ASTM D412 [7] e ASTM D2204 [8].

O ensaio de tração foi realizado, após sete dias de estocagem dos CDPs, na Máquina de Ensaios ZWICK 1474, em temperatura ambiente de 22 °C com 42% de umidade relativa. E o ensaio de dureza, sob as mesmas condições, foi realizado no durômetro INSTRON S1.

2.2.3 Preparação para o ensaio de adesão proteção térmica / propelente

Foram preparados 10 CDPs para análise da interface NBR/propelente utilizando-se o *primer* para promover a adesão. As etapas de preparação desses CDPs de modelo cilíndrico (Figura

2) estão de acordo com a metodologia de ensaio desenvolvido pela Societé Nationale des Poudres et Explosifs – Materiaux Energetiques (SME). Antes do processo de colagem, a peça metálica que recebe a borracha deve ser jateada com granalha de aço, para colagem da proteção térmica, como apresentado na Figura 3.

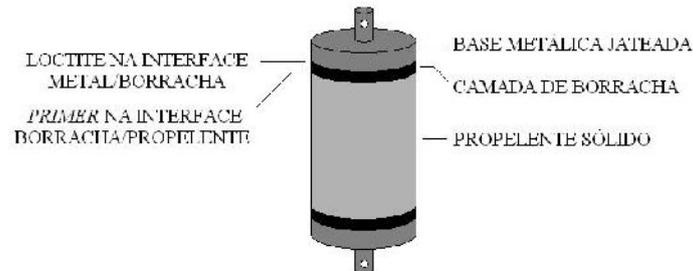


Figura 2. Modelo corpo de prova cilíndrico para ensaio de adesão.



Figura 3. Fluxograma de preparação dos CDPs para o ensaio de adesão.

Após serem submetidos às condições de cura (aproximadamente 160 h a 50 °C), os 10 corpos de prova foram ensaiados de acordo com a norma técnica ICRPG, em temperatura ambiente de 22 °C e 37% de umidade relativa, na Máquina de Ensaio ZWICK 1474.

2.2.4. Análise por FTIR (Transformada de Fourier por Infravermelho)

Após o ensaio de adesão, três corpos de prova foram recolhidos para serem analisados por FTIR, para identificação do efeito de migração do plastificante presente na borracha NBR

para o propelente e vice-versa. Essa análise foi realizada por filme líquido para a borracha e para partes do propelente (cortado em fatias), utilizando-se como solventes o metanol e o tolueno.

Inicialmente, adicionou-se em um béquer o metanol com a borracha, sob aquecimento (cerca de 100 °C) e agitação. A seguir, transferiu-se somente a parte solúvel no metanol para um vidro de relógio e, sob as mesmas condições, adicionou-se o tolueno. Após a evaporação dos solventes, parte do filme líquido restante foi colocado no equipamento para obtenção do espectro. As mesmas etapas foram realizadas para a análise do propelente.

3. Resultados e Discussão

3.1. Ensaio de Tração e Dureza em Propelente

A dureza obtida para o propelente ensaiado, com 1 segundo de tempo de contato com o cdp, foi de 73 ± 1 ShA.

A partir dos dados de tensão, alongamento e módulo inicial secante (E_0), obtidos para as seis amostras de propelente, foram obtidas as médias exibidas na Tabela 1, onde s é o desvio padrão e cv é o coeficiente de variação, e o Gráfico 1 de alongamento por tensão.

Tabela 1. Resultados para o Ensaio de Tração do propelente.

	Tensão (MPa)					Along (%)		E_0 (MPa)	
	$n = 6$	4%	8%	12%	Máx	Rup	Máx		Rup
Média		0,27	0,48	0,57	0,59	0,50	16	22	6,37
s		0,01	0,01	0,01	0,01	0,02	1	1	0,16
cv (%)		2,55	1,84	1,64	1,52	3,66	3	3	2,51

3.2. Ensaio de Adesão

As informações de carga máxima, tensão máxima e quanto ao tipo de falha estão dispostas na Tabela 2. Todos os corpos de prova ensaiados apresentaram mesmo comportamento com falha adesiva na interface borracha/propelente (FAI P/B), onde a tensão máxima média é de $0,36 \pm 0,03$. Em todos os casos, observa-se uma pequena camada de propelente aderida à proteção térmica, como pode ser observado na Figura 4. Nos ensaios de tração, a ruptura do

propelente ocorreu a $0,50 \pm 0,02$ MPa (Tabela 1) que corresponde ao valor esperado para uma falha coesiva no propelente, diferente do valor obtido. Esta adesão, inferior ao esperado, pode estar associada a migração de plastificante entre o propelente e a proteção térmica, o que foi avaliado por FTIR.



Figura 4. Corpo de prova após romper no ensaio de adesão.

Tabela 2. Resultados do Ensaio de Adesão

CDP n°	Carga Máxima (N)	Tensão Máxima (MPa)	Tipo de Falha
1	298,39	0,38	100% FAI P/B
2	271,53	0,34	100% FAI P/B
3	277,70	0,35	100% FAI P/B
4	303,33	0,39	100% FAI P/B
5	304,42	0,38	100% FAI P/B
6	286,01	0,36	100% FAI P/B
7	269,10	0,34	100% FAI P/B
8	280,88	0,35	100% FAI P/B
9	269,36	0,34	100% FAI P/B
10	258,08	0,33	100% FAI P/B

3.3. Análise por FTIR

A adição de metanol e, em seguida, de tolueno permitiu extrair os componentes da borracha NBR e do propelente, realizar a análise qualitativa da migração do plastificante utilizado na formulação da NBR para o propelente e verificar o alcance dessa migração. Ao analisar o espectro da superfície da borracha são identificadas nas bandas marcadas, na Figura 5, semelhanças com o espectro do IPDI, componente presente no *primer* que promove a adesão.

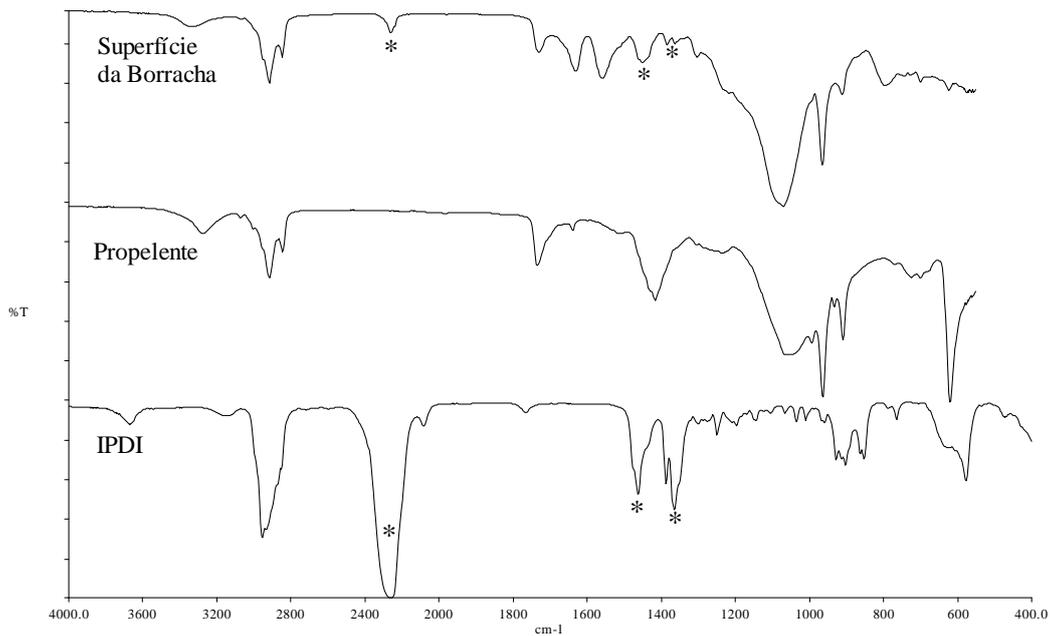


Figura 5. Espectros da superfície da borracha, do propelente e do IPDI.

Observando-se os espectros apresentados na Figura 6, há semelhança de parte do espectro do plastificante extraído da borracha NBR utilizada no corpo de prova de adesão com o espectro do plastificante puro que a compõe. Entretanto, as bandas marcadas sugerem que houve migração do plastificante do propelente para a borracha. Ao serem analisados os espectros dos resíduos obtidos após tratamento com metanol e tolueno, as bandas marcadas na Figura 7 sugerem que houve migração do plastificante da borracha para o propelente. Esse efeito da migração de plastificantes interfere na adesão, enfraquecendo-a. A intensidade dessa migração diminui ao longo do propelente, como pode ser visto na Figura 8.

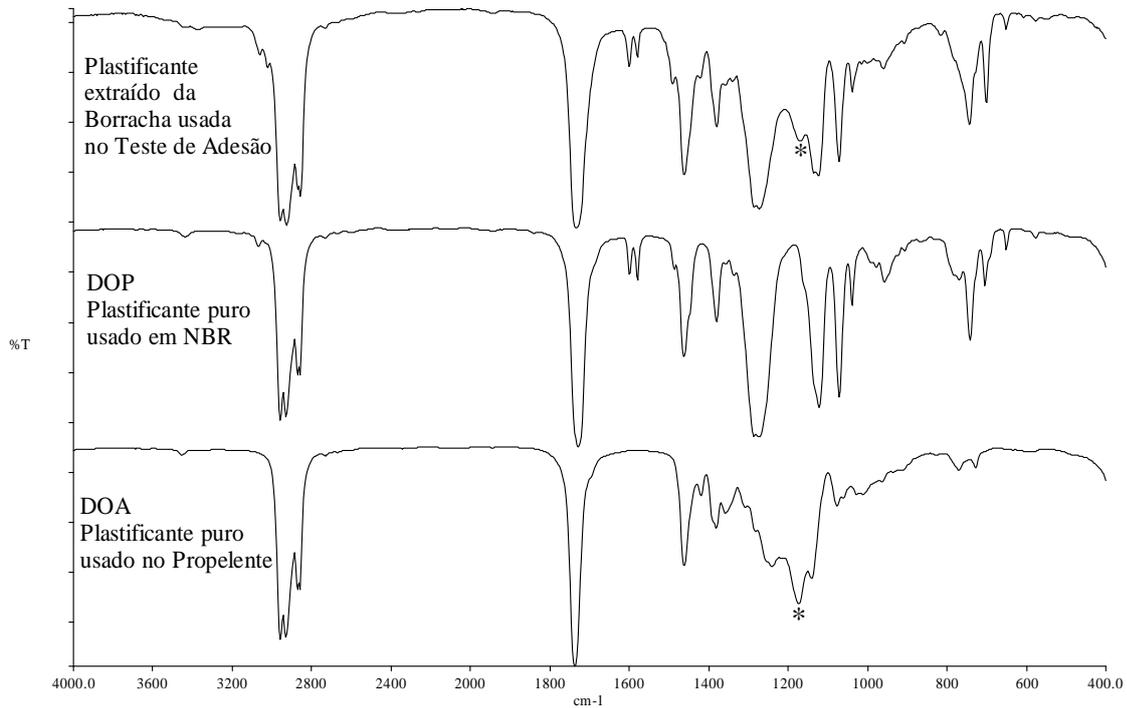


Figura 6. Espectros do plastificante extraído da borracha, do DOP puro e do DOA puro.

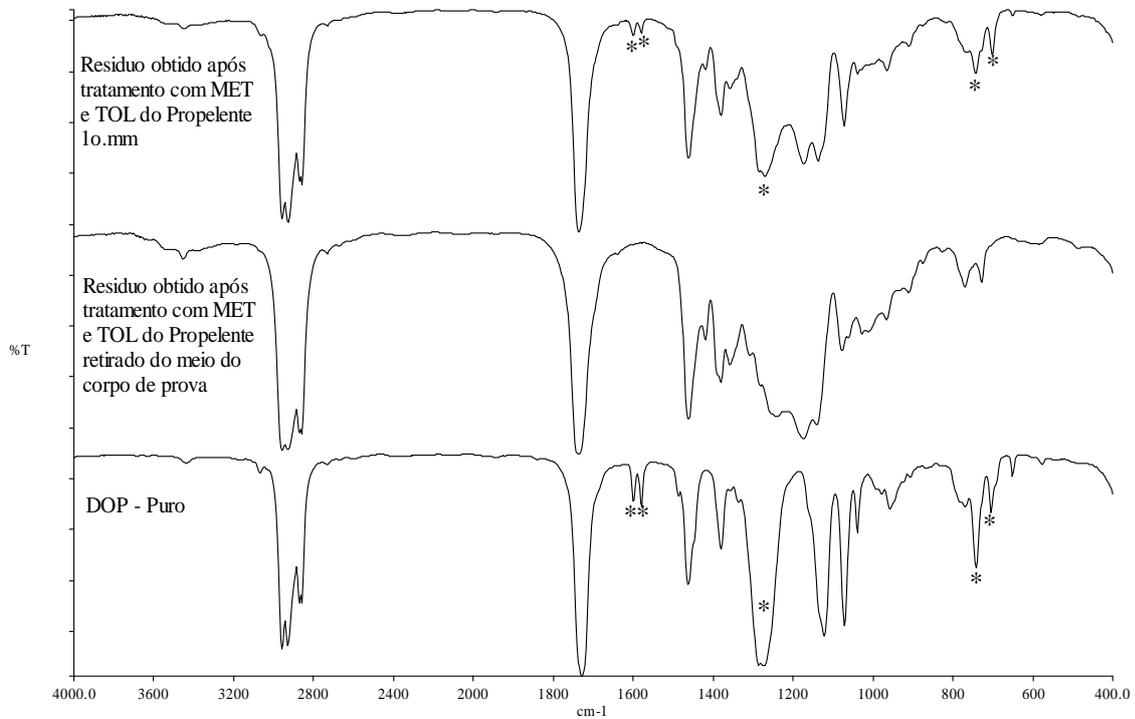


Figura 7. Espectros do resíduo extraído no 1ºmm do propelente e no meio do corpo de prova.

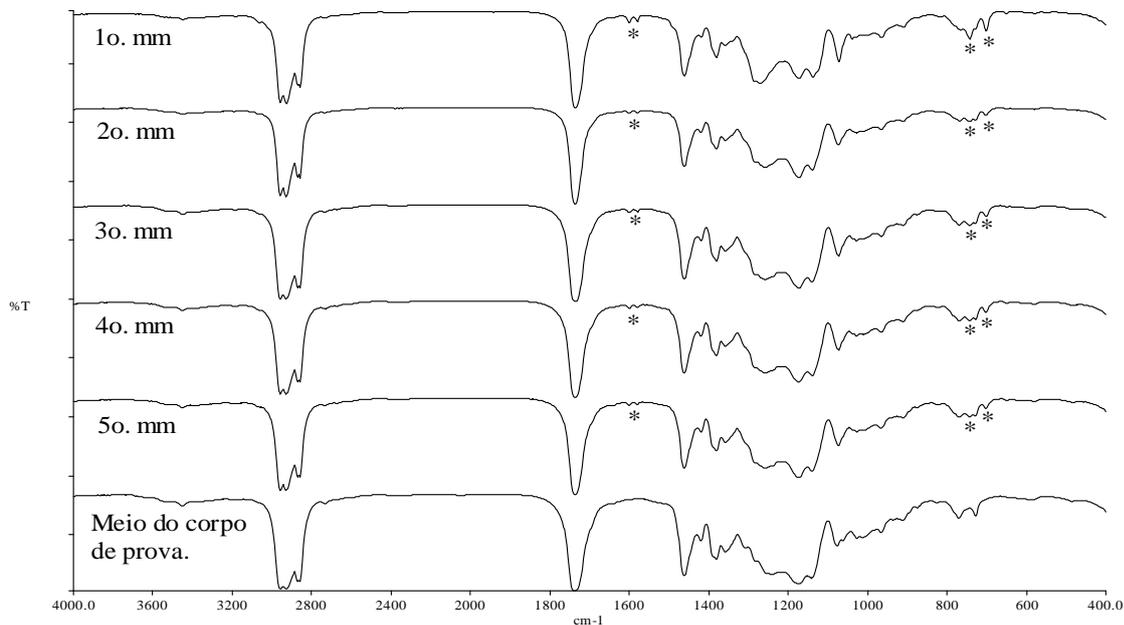


Figura 8. Espectros do propelente retirado ao longo do corpo de prova

4. Próximas Etapas

Devido a problemas com infraestrutura, pela manutenção do misturador de propelente, não foi possível atingir todos os objetivos deste trabalho. Assim, deverá ser dada continuidade a este trabalho avaliando-se a adesão da proteção térmica em EPDM, sem plastificante e carregada com aramida na sua formulação, ao mesmo propelente, com o mesmo primer. Uma outra linha, deste mesmo trabalho, é avaliar a interferência da dissolução do primer como promotor de adesão.

5. Conclusões

A resistência adesiva média entre a proteção térmica nitrílica e o propelente, utilizando-se o primer IPDI/DCM (1:3) v/v é de $0,36 \pm 0,03$ MPa, tendo sido observada uma pequena camada de propelente aderida na proteção térmica, que é usual nestes ensaios. Portanto, apesar de a falha não ter sido coesiva no propelente, na sua tensão de ruptura, o resultado é satisfatório. A análise por FT-IR demonstrou, através dos espectros obtidos, que estão presentes traços do plastificante que compõe a NBR nas amostras extraídas ao longo do propelente, indicando a migração desse plastificante. Pode-se então afirmar que a migração do plastificante da proteção térmica para o propelente interfere na adesão, tornando a região da interface mais suscetível à ruptura.

Referências

- [1] KYRIADES, S.; CASE, S. W. Processing Mechanical test specimens of charred solid rocket motor insulation materials. **Journal of Spacecraft and Rockets**, v. 46, n. 6, p. 1318- 1320, 2009.
- [2] BHUVANESWARI, C.M.; SURESHKUMAR, M.S.; KAKADE, S.D.; GUPTA, M. Ethylene-propylene diene rubber as a futuristic elastomer for insulation of solid rocket motors. **Defense Science Journal**, v.56, n. 3, p.309, 2006.
- [3] YOUREN, J. W. Ablation of elastomeric composites for rocket motor insulation. **Composites**, v. 2, n. 3, p. 180-184, 1971.
- [4] PALMERIO, A. F. **Introdução à Tecnologia de Foguetes**. 1. ed. São José dos Campos: SindCT, 2016. 302 p.
- [5] MORAIS, A. M. F.; PINTO, J. A. R. Desenvolvimento e Caracterização de um Sistema Adesivo para Motor Foguete a Propelente Sólido. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE POLÍMEROS, 9, 2007, Campina Grande Paraíba. **Anais...** São José dos Campos: Instituto de Aeronáutica e Espaço do CTA, 2007. p. 1-3.
- [6] CAETANO, M. J. L. **Ciência e Tecnologia da Borracha**. 2014. Disponível em: <http://ctborracha.com/?page_id=3532> Acesso em: 08 de Maio de 2018.
- [7] AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **ASTM D412**: standard teste methods for vulcanized rubber and thermoplastic elastomers: tension. 2006.
- [8] AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **ASTM D2240**: standard test method for rubber property: durometer hardness. 2010.