

## Relatório Final

Título do projeto de pesquisa: Comportamento mecânico de poliuretanos obtidos a partir de óleo de mamona em substituição ao PBLH utilizado em propelente sólido

Bolsista: Aron Elizeu Silvestrini

Orientador(a): Luciene Dias Villar

Período a que se refere o relatório: março 2016 a julho 2016

### Resumo

Testou-se a influência de 1,4-butanodiol (BDO) como extensor de cadeia em um *binder* obtido a partir de óleo de mamona (OM), obtendo-se um alongamento máximo 2,3 vezes maior que a formulação sem BDO. Analisaram-se as temperaturas 60, 65 e 70°C para a cura das amostras, observando-se que não ocorreu diminuição do tempo total de cura com a temperatura. Notou-se problema de imiscibilidade entre BDO e OM possivelmente devido à falta de climatização do ambiente de preparação das formulações, levando à absorção de umidade. Disso decorreu um atraso na de preparação das formulações do delineamento fatorial visando avaliar os fatores razão molar NCO/OH e relação mássica BDO:OM.

### 1. Introdução

Um foguete é impulsionado pela propulsão de gases em sentido oposto a de seu deslocamento. A força que o move é dada por (Equação 1):

$$F = q \times V \quad (1)$$

em que,  $F$  é o impulso,  $q$ , a taxa mássica expelida e,  $V$ , a velocidade de saída dos gases (DAVENAS, 1993). O motor do foguete é desenhado de forma a impulsioná-lo com a liberação dos gases gerados na queima do grão propelente, fazendo com que grande parte da energia liberada seja convertida na forma de impulso. É no motor que ocorre a combustão sob pressão do grão propelente (DAVENAS, 1993). Propelente é o combustível que libera gases sob alta pressão durante sua combustão (GABRIEL, 2014).

O propelente é constituído não somente pelo combustível, mas também por oxidantes e aditivos com a finalidade de facilitar o manuseio, controlar a taxa de queima e, conseqüentemente, a taxa de liberação de gases, além de evitar seu envelhecimento precoce (GABRIEL, 2014). Para unir todos estes componentes e garantir a homogeneidade da mistura e das propriedades do grão, garantindo, por exemplo, uma queima uniforme, é utilizada uma espécie de elastômero chamado *binder* (ou matriz do propelente) (DAVENAS, 1993). Ou como pode ser encontrado em Rocha (2013) “O *binder* é a fase contínua que aglomera as partículas sólidas de metal combustível e oxidante”.

O polioliol geralmente utilizado na síntese desta matriz é o polibutadieno líquido hidroxilado (PBLH). Tem-se estudado a aplicação de polióis de fontes renováveis como alternativa ao PBLH na síntese da matriz. (LIMA, 2007; ROCHA et al., 2003; CLEMENTE, 2014). A tentativa não é nova. Bagchi (1986) já analisava um proeminente *binder* à base de óleo de mamona, ao qual denominou ISRO em referência ao Indian Space Research Organization, onde o estudo foi conduzido. Porém, até o momento, há poucos estudos desenvolvidos no Brasil acerca do emprego do óleo de mamona na formulação de propelentes para uso aeroespacial. Segundo Lima (2007), a produção de PBLH no Brasil foi descontinuada, tornando necessária a síntese de um polioliol alternativo como material estratégico que atenda ao mercado nacional.

Devido à diferença estrutural entre a macromolécula de PBLH e o óleo de mamona (OM) esperara-se que a elasticidade do *binder* seja prejudicada pela menor extensão da cadeia do OM. O uso de extensores de cadeia, entretanto, pode tornar as propriedades do *binder* feito a partir do OM mais similares àsquelas do *binder* feito a partir de PBLH.

O projeto em andamento tem como objetivo estudar a influência da substituição de PBLH por OM nas propriedades do *binder*. Será também estudada a influência do uso de extensores de cadeia em sua composição. Para tanto, será utilizada a ferramenta de planejamento fatorial de experimentos de modo a avaliar a influência e significância de algumas variáveis de processo. As propriedades avaliadas incluem resistência mecânica, dureza Shore, teor de ligações cruzadas e propriedades térmicas.

## 2. Materiais e métodos

### 2.1 Materiais

Na síntese do *binder* utilizou-se óleo de mamona, OM (Resinol Exp PU 160/10, lote 11/0016, A. Azevedo Óleos); diisocianato de isoforona, IPDI (SNPE, lote 11/0016,  $I_{NCO} =$ ); 1,4 butanodiol, BDO, como extensor de cadeia (Aldrich, lote 111777) e; dibutil dilaurato de estanho, DBTDL (CESBRA, lote 006/A3) como catalisador de cura. A Tabela 1 apresenta os resultados de análises químicas para o óleo de mamona e o butanodiol utilizados.

Tabela 1. Propriedades físico-químicas do óleo de mamona (OM) e butanodiol (BDO).

Componente	Viscosidade (cP)	Índice de Refração (nD)	Densidade (g/cm <sup>3</sup> )	Massa Específica (g/cm <sup>3</sup> )	Índice de Hidroxila (mmol/g)
OM	686,0*	1,4744 ± 0,0002	0,957*	1,004 ± 0,001	2,75 ± 0,11
BDO	---	---	---	---	1217,06 ± 6,73

\* Amostras analisadas sem replicata.

### 2.2 Testes preliminares

Devido ao fato do uso de OM em formulações de *binder* se tratar de uma prática não realizada anteriormente, foram necessários testes preliminares à realização do delineamento de experimentos, a fim de se delimitar os níveis e fatores de interesse. Para tanto, foram preparadas as seguintes formulações iniciais (Tabela 2). Ambas as formulações apresentavam relação estequiométrica dada por: (Equação 2)

$$R = \frac{[NCO]}{[OH]} = \frac{m_{IPDI} \times I_{NCO_{IPDI}}}{m_{OM} \times I_{OH_{OM}} + m_{BDO} \times I_{OH_{BDO}}} \quad (2)$$

em que, R, razão molar entre os grupos NCO do diisocianato e OH do polioli e do extensor de cadeia;  $m_{IPDI}$ , massa de IPDI;  $m_{OM}$ , massa de OM;  $m_{BDO}$ , massa de BDO;  $I_{NCO_{IPDI}}$ , índice de NCO do IPDI;  $I_{OH_{OM}}$ , índice de OH do OM e;  $I_{OH_{BDO}}$ , índice de OH do BDO. Os valores de índice de OH para OM e BDO foram determinados e encontram-se na Tabela 1. O valor de índice de NCO para o IPDI utilizado foi de 8,97 mmol/g.

Tabela 2. Composição das formulações iniciais.

Componente	Formulação 1		Formulação 2	
	massa (g)	%	massa (g)	%
OM	150,0	76,5	100,0	63,4
BDO	---*	0	7,88	5,0
DBTDL	0,007	$3,6 \times 10^{-3}$	0,007	$4,4 \times 10^{-3}$
IPDI	46,0	23,5	49,7	31,5

\* Refere-se a não utilização do componente na formulação.

Para definir o solvente a ser utilizado no ensaio de inchamento testou-se álcool isopropílico e clorofórmio (OBERTH, 1993). Maiores detalhes sobre a teoria de Florry-Huggins, interações polímero-solvente e inchamento podem ser encontrados em (BRANDRUP, 1999).

Para avaliar a temperatura a ser utilizada durante a cura do *binder*, testaram-se as temperaturas de 60, 65 e 70°C para determinar não somente o tempo de cura, mas também se ocorrem variações nas propriedades do polímero. Para tanto, foi utilizada uma formulação idêntica à formulação 1 (Tabela 2).

### 2.3 Delineamento de experimentos

Com os resultados dos testes preliminares e de trabalhos similares da literatura (LIMA, 2007) definiram-se os fatores e níveis considerados relevantes ao estudo. Montou-se um Delineamento Composto Central Rotacional (DCCR) com dois fatores a dois níveis,  $2^2$  (RODRIGUES & IEMMA, 2009) com 3 repetições no ponto central e quatro pontos axiais, totalizando 11 formulações (Tabela 3). Os fatores escolhidos foram a razão molar NCO/OH e a relação mássica BDO:OM.

Tabela 3. Fatores e níveis de interesse utilizados no delineamento DCCR.

Fator	Nível				
	$-\alpha$	-1	0	+1	$+\alpha$
R ( $x_1$ )	0,85	0,87	0,925	0,98	1
BDO:OM ( $x_2$ )	0	0,02	0,06	0,10	0,12

As formulações foram produzidas seguindo-se uma ordem aleatorizada pelo *software* Minitab<sup>®</sup> 16. Os reagentes foram previamente secos em estufa (National Appliance) por uma semana a fim de se garantir a eliminação de umidade dos reagentes.

O seguinte procedimento foi utilizado para obter as diferentes formulações de *binder*: misturou-se, em agitador mecânico (Marconi MA 259) a quantidade necessária de OM em função da razão estequiométrica escolhida (fator 1) com a quantidade de butanodiol, em função da relação BDO:OM (fator 2). A essa mistura foi acrescentado 0,007g de DBTDL, sendo a agitação mantida por 15 min, após a qual adicionou-se a quantidade requerida de IPDI e agitou-se novamente por mais 5 min. Após o término da agitação, a mistura seguiu para dessecador a vácuo para remoção de bolhas. Preencheu-se os moldes no formato de discos de (i) 210 mm de diâmetro e espessura de 2 mm utilizados para a determinação de propriedades e, (ii) 50 mm de diâmetro e 7 mm de espessura para acompanhamento da cura.

Após 48 h, os discos de acompanhamento de cura foram retirados diariamente da estufa para medida de dureza Shore A (Instron). A estabilização do valor de dureza do *binder* indica o fim da cura, permitindo a retirada dos discos de 510 mm da estufa, o que, em geral, ocorreu após 8 dias de cura. A partir desses discos foram preparados os corpos de prova para ensaio mecânico de tração e ensaio de inchamento em solvente.

#### 2.4 Determinação de propriedades mecânicas e físico-químicas

De cada formulação foram retirados cinco corpos de prova circulares, de massa  $0,25 \text{ g} \pm 0,05 \text{ g}$  (CANEVAROLO, 2007) a serem utilizados no ensaio de inchamento e cinco corpos de prova para ensaio de tração com dimensões definidas pela norma ASTM 412 modelo C.

Os corpos de prova de tração foram ensaiados em máquina de ensaio universal (ZWICK 1474) utilizando-se a norma STANAG 4506-00. O ensaio foi realizado à temperatura ambiente e com velocidade de 500 mm/min.

Para realização do ensaio de inchamento, os corpos de prova circulares foram submersos em solvente, e usou-se uma grade de metal para garantir que permanecessem totalmente

submersos. Após 7 dias, removeram-se os discos do solvente e imediatamente mediu-se a massa acompanhando-se o decréscimo da mesma em intervalos de 30 s até 180 s. Após essa pesagem, colocaram-se os discos em capela para garantir a total evaporação do solvente até massa constante.

Determinou-se o grau de inchamento (Q), que pode ser relacionado à massa molar média da ligação cruzada ( $M_c$ ) e à densidade de ligações cruzadas ( $\nu_e$ ). Para cálculo de Q utilizou-se a Equação 3 descrita por Lourenço (1995).

$$Q = 1 + \frac{\rho_1}{\rho_2} \left( \frac{m_{1,2} - m_2}{m_2} \right) = \frac{1}{V_2} \quad (3)$$

em que,  $\rho_1$ , densidade do solvente;  $\rho_2$ , densidade do gel seco;  $m_{1,2}$ , massa do gel inchado;  $V_2$ , fração volumétrica do gel;  $m_2$ , massa do gel seco.

A densidade do gel seco ( $\rho_2$ ) foi determinada por método hidrostático. A massa do gel inchado ( $m_{1,2}$ ) foi obtida pela extrapolação para tempo zero da regressão linear dos valores de massa decrescentes medidos nos 180 s primeiros segundos após a remoção do corpo de prova do solvente. A massa de gel seco ( $m_2$ ) foi obtida após a evaporação total do solvente até massa constante. A partir de  $V_2$  determina-se  $M_c$  e  $\nu_e$  por (Equações 4 e 5, respectivamente):

$$M_c = - \frac{2V_2(V_2^{1/3} - V_2/2)}{\ln(1 - V_2) + V_2 + V_2^2} \quad (4)$$

$$\nu_e = \frac{M_c}{V_2} \quad (5)$$

em que,  $\chi$  é parâmetro de interação de Florry-Huggins, sendo 0,228 para o par poliuretano/clorofórmio (OBERTH, 1990).

### 3. Resultados

Dos testes das formulações iniciais (Tabela 2) obtiveram-se formulações de *binder* com propriedades mecânicas descritas na Tabela 4. A adição de BDO (Formulação 2) permitiu um alongamento máximo 2,3 vezes maior que a Formulação 1 (300% contra 129%). Um resultado muito promissor ao uso do extensor de cadeia, aliado ao fato de que, apesar do acréscimo no valor da tensão máxima, o módulo de Young permaneceu pouco alterado. O

tempo de cura para a formulação com BDO resultou um pouco mais elevado, sem, no entanto, prejudicar o processo. Diante desses resultados e tendo-se usado uma relação BDO:OM de 7,88% (Tabela 2), estipulou-se o nível mais elevado desse fator (nível +1) em 10% para o delineamento DCCR (Tabela 3).

Tabela 4. Propriedades mecânicas e tempo de cura das formulações preliminares.

Propriedade	Formulação 1	Formulação 2
Tensão máxima (MPa)	1,85 ± 0,17	5,04 ± 1,48
Alongamento máximo (%)	129 ± 14	300 ± 11
Módulo de Young (MPa)	2,08 ± 0,08	1,92 ± 0,19
Tempo de cura (h)	168	192

Para avaliar o solvente a ser utilizado nos testes de inchamento destinados à caracterização do *binder* contendo OM quanto ao teor de ligações cruzadas, foram utilizados os solventes clorofórmio e álcool isopropílico. Os resultados obtidos estão apresentados na Tabela 5. O clorofórmio resultou em um grau de inchamento (Q) 2,4 vezes maior em relação ao álcool, indicando uma maior afinidade desse solvente pelo poliuretano produzido a partir de OM.

Tabela 5. Resultados dos testes de inchamento utilizando álcool e clorofórmio como solvente.

Solvente	Q (adim.)	M <sub>c</sub> (g/gmol)	e x 10 <sup>-3</sup> (mol/mL)
Álcool isopropílico	1,53 ± 0,01	128 ± 4	5,3 ± 0,2
Clorofórmio	3,61 ± 0,02	83,5 ± 0,7	8,06 ± 0,07

Do teste para determinar a temperatura de cura obtiveram-se os resultados de propriedade mecânica mostrados na Tabela 6, na qual é possível observar pequena variação nas propriedades mecânicas em relação à temperatura de cura, levando-se em conta os desvios amostrais. Seria vantajoso utilizar uma temperatura de cura mais elevada, caso o tempo de cura diminuísse. Entretanto, a Figura 1 mostra que, apesar da etapa inicial do processo ser acelerada pelo aumento da temperatura, não há diminuição no tempo total da cura. Então, para evitar possíveis degradações das amostras, optou-se pelo uso da temperatura de 60°C. Analisando estudos similares, encontra-se a opção pela mesma temperatura (BHAGAWAN, 1995).

Tabela 6. Variação das propriedades mecânicas em função da temperatura de cura.

Propriedade	Temperatura de cura (°C)		
	60	65	70
Tensão máxima, $\sigma_{\max}$ (MPa)	1,70 ± 0,16	1,73 ± 0,23	1,89 ± 0,12
Alongamento máximo, $\epsilon$ (%)	125 ± 13	130 ± 19	144 ± 10
Módulo elástico, E (MPa)	2,03 ± 0,04	1,97 ± 0,03	1,95 ± 0,04

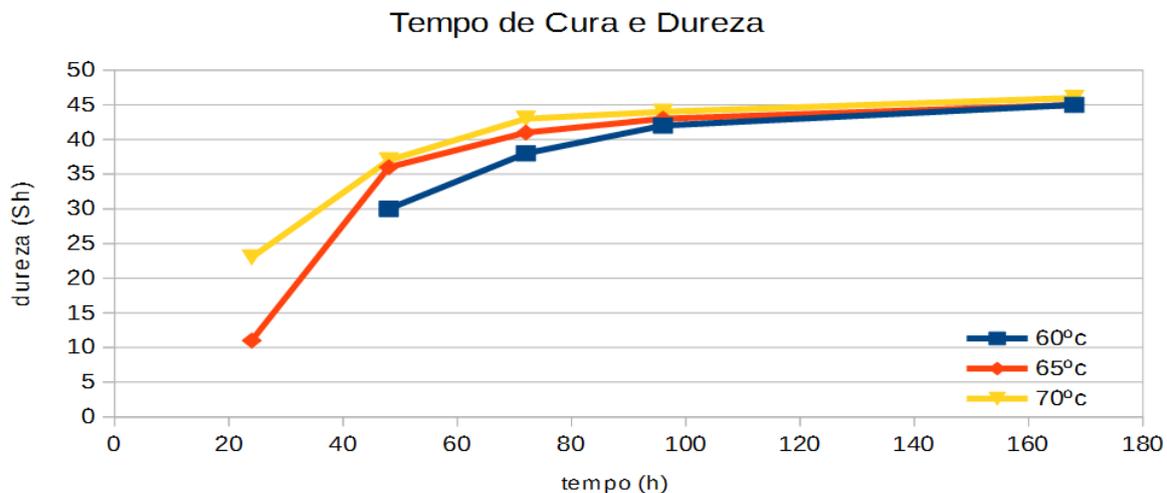


Figura 1. Variação da dureza Shore A com o tempo em função da temperatura de cura.

A Tabela 7 apresenta a matriz do delineamento DCCR e os resultados obtidos até o momento referentes a ensaio mecânico e de inchamento em solvente. Houve atraso no cronograma de preparação das formulações causado pela formação de bolhas, o que impediu a obtenção de corpos de provas com propriedades uniformes, resultando, portanto, na necessidade de repetição de algumas das formulações. Uma possível causa do problema foi devido à mistura das formulações em ambiente não climatizado e à absorção de umidade pela amostra. Após o término da preparação e ensaio das formulações faltantes (-1, +1 e 0, + $\alpha$ ), será possível construir superfícies de resposta e um modelo preditivo para as propriedades estudadas.

#### 4. Conclusões

O uso de BDO permitiu um aumento do alongamento máximo, um resultado muito promissor, haja vista que a substituição do PBLH por OM tem como uma das restrições a menor flexibilidade dada pela cadeia mais curta do OM. Os testes preliminares indicaram que

o clorofórmio se constitui em um solvente apropriado para a realização dos testes de inchamento e que a temperatura de cura de 60°C é adequada para o sistema poliuretânico em estudo.

Com a renovação da concessão da bolsa, será finalizado o delineamento DCCR em andamento, permitindo que sejam elaboradas as superfícies-resposta para as variáveis e a determinação das faixas ótimas para as próximas formulações. Será realizada ainda a análise térmica das amostras para determinar a temperatura de transição vítrea. A partir dos resultados obtidos será preparado o *binder* em duas etapas, com preparação do pré-polímero OM/IPDI para em seguida se adicionar o BDO, garantindo assim um melhor controle das propriedades. Será realizada uma comparação dos resultados com um sistema usando PBLH.

Tabela 7. Propriedades mecânicas e físico-químicas para o delineamento DCCR para os fatores R ( $x_1$ ) e BDO:OM ( $x_2$ ).

Ensaio	Fatores		Propriedades Mecânicas			Propriedades físico-químicas		
	$x_1$	$x_2$	$\sigma_{max}$ (MPa)	$\epsilon$ (%)	<b>E</b> (MPa)	<b>Q</b> (adim)	$M_c$ (g/gmol)	$\epsilon \times 10^{-4}$ (mol/mL)
1	0	0	2,26 ± 0,61	300 ± 28	1,10 ± 0,06	5,96 ± 0,06	3464 ± 74	2,49 ± 0,05
2	-1	-1	1,04 ± 0,11	245 ± 17	0,67 ± 0,02	7,17 ± 0,07	4995 ± 96	1,73 ± 0,03
3	0	$-\alpha$	1,34 ± 0,16	158 ± 14	1,29 ± 0,05	5,08 ± 0,04	2600 ± 45	3,32 ± 0,06
4	0	0	2,33 ± 0,55	313 ± 29	1,05 ± 0,01	6,97 ± 0,22	4731 ± 514	1,84 ± 0,20
5	$-\alpha$	0	0,93 ± 0,14	536 ± 17	0,45 ± 0,07	15,44 ± 1,05	21892 ± 2644	0,40 ± 0,05
6	+1	+1	15,15 ± 2,32	303 ± 5	3,92 ± 0,23	1,32 ± 0,007	71 ± 2	121,0 ± 2,6
7	$+\alpha$	0	9,13 ± 2,02	273 ± 12	2,58 ± 0,06	1,24 ± 0,008	139 ± 3	62,0 ± 1,6
8	+1	-1	3,22 ± 0,45	219 ± 11	1,85 ± 0,03	4,74 ± 0,05	2148 ± 40	4,02 ± 0,08
9	0	$+\alpha$	---	---	---	---	---	---
10	0	0	3,87±0,96	320±24	1,51 ± 0,02	5,88 ± 0,07	4010 ± 299	2,17 ± 0,18
11	-1	+1	---	---	---	---	---	---

## Referências

BAGCHI, S. Ultrasonic and viscometric investigation of ISRO polyol in various solvents and its compatibility with polypropylene glycol. *European Polymer Journal*. v. 22, n. 10. p. 851-857, 1986.

BAGHAWAN, 1995. Viscoelastic behaviour of solid propellants based on various polymeric binders. *Defense Science Journal*. v. 45, n. 1, p. 17-23, 1995.

BRANDRUP, J. *Polymer Handbook*. New York, Wiley. 1999.

CANEVAROLO, S. V. *Ciência dos Polímeros*. 2ª ed. São Paulo, Artliber, 2007.

CLEMENTE, M. *Desenvolvimento de tecnologia de pré-polímeros na síntese de poliuretanos empregados em combustíveis sólidos e híbridos*. 2014. 87 p. Dissertação. Instituto Tecnológico de Aeronáutica, ITA, São Paulo, SP.

DAVENAS, A. *Solid Rocket Propulsion Technology*. 5ª ed. Avon, Bath Press, 1993.

GABRIEL, V. H. *Estudo de modificadores balísticos na formulação de propelentes base dupla visando à otimização de sua velocidade de queima*. 2014. 128 p. Dissertação. Escola de Engenharia de Lorena, SP.

LIMA, J. E. S. *Estudo de uma matriz polimérica modificada por óleo de mamona potencialmente aplicável em formulações de combustíveis sólidos*. 2007. 148 p. Tese. Instituto Tecnológico de Aeronáutica, ITA, São Paulo, SP.

LOURENÇO, V. L. *Avaliação de ligações cruzadas em elastômeros através da depressão de ponto de congelamento de solventes em géis inchado*. 1995. 160 p. Tese. Centro de Ciências Exatas e Tecnologia, Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, SP.

OBERTH, A. E. Equilibrium swelling of polyurethanes elastomers. *Rubber Chemistry and Technology*. v. 63, p. 56-65, 1990.

ROCHA, R. J.; LIMA, J. E. S.; GOMES, S. R.; ROCCO, J. A. F. F. Síntese de poliuretanos modificados por óleo de mamona empregados em materiais energéticos. *Química Nova*, v. 36, n. 6, p. 793-799, 2013.

RODRIGUES, M. I. & IEMMA, A. F. *Planejamento de Experimentos & Otimização de Processos*. Campinas, SP, Carita, 2009.