

Relatório Final

Título do projeto de pesquisa: Estudo da adesão nas interfaces de proteções térmicas para aplicação em motor-foguete

Bolsista: Ana Paula Nogueira Alves

Orientador (a): Christiane Sales Reis de Souza e Sandra Aparecida Coelho de Mello

Período a que se refere o relatório: Março de 2018 a Julho de 2018

Resumo

A necessidade do estudo da interface borracha/borracha é de grande importância para a proteção térmica do motor-foguete. Este estudo teve como foco avaliar a adesão entre interfaces de borracha nitrílica (NBR) e a borracha etileno-propileno dieno monômero (EPDM), denominados F-8 e F-15, utilizando o solvente n-decano diluído, através do ensaio de *T-Peel* [1]. As configurações utilizadas foram: F8/n-decano (1:5), F8/n-decano (1:8) e F15/n-decano (1:8) para as configurações NBRc x F15v; NBRc x F8v; F8c x F8c; F8c x F8v e F8c x F15v.

A partir dos resultados, constatou-se que diversos fatores podem influenciar diretamente na adesão das borrachas, como: reticulação da borracha pela vulcanização, diferenças de composição e polaridade, cargas de enchimento presentes em cada elastômero, tipo de adesivo e sua diluição. De maneira geral, foi possível concluir que o sistema adesivo F8/n-decano (1:5) é o melhor adesivo para as configurações que contém borracha nitrílica e EPDM (NBRc x F15v e NBRc x F8v), devido aos maiores valores de carga atingidos durante o ensaio T-Peel. Já para as interfaces compostas apenas de EPDM (F8c x F8c, F8c x F8v e F8c x F15v), o melhor adesivo é o F15/n-decano (1:8).

1. Introdução

O setor aeroespacial é um dos pilares do desenvolvimento tecnológico de um país, por isso sempre se busca aprimorar e desenvolver tecnologias nessa área. O Instituto de Aeronáutica e Espaço (IAE), situado no Departamento de Ciência e Tecnologia Aeroespacial (DCTA), tem buscado constantemente contribuir com o avanço tecnológico de nosso país, principalmente nos estudos relacionados a motores-foguete de veículos lançadores de satélite [2].

O motor-foguete tem sua propulsão realizada a partir de um combustível e um oxidante que formam o propelente, o responsável por garantir energia ao motor [2-3]. Durante a propulsão há um aumento muito considerável de temperatura, que pode causar inúmeros danos ao motor. Por isso, com a finalidade de garantir a integridade do motor e seu bom funcionamento, são utilizadas proteções térmicas à base de borracha [2-3]. Dentre os principais tipos de borracha utilizada se destacam a EPDM, que possui alta resistência à radiação UV, O₂ e O₃ [4-5]. Outro material bastante utilizado é a borracha nitrílica (NBR), que possui alta resistência a elevadas e baixas temperaturas, além de boa resistência à abrasão [5], além de elevada resistência aos fluidos apolares, incluindo óleos e solventes [6].

Um aspecto importante na proteção do motor-foguete está na adesão da interface da proteção térmica que pode ser formada por várias camadas de borrachas que podem estar vulcanizadas ou não. Normalmente, a adesão da proteção de borracha é feita com uma camada fina de um sistema adesivo [3] que deve ser escolhido conforme o tipo de proteção térmica. Na sequência, é realizada a cura/vulcanização deste sistema aderido às borrachas para que se consiga maior estabilidade na interface [3]. Essa etapa é de grande importância, pois qualquer descolamento na superfície pode ser fatal, gerando elevação da pressão interna e, conseqüentemente, a combustão do motor [3].

Portanto, no presente trabalho foi avaliada a resistência adesiva em interfaces de borracha de EPDM, sendo elas F8 e F15 e de base nitrílica NBR, tanto vulcanizadas quanto cruas (não-vulcanizadas), utilizando-se as borrachas EPDM F8 e F15 diluídas em n-decano, com diferentes diluições, como adesivos.

2. Materiais e métodos

As matérias-primas necessárias para preparação dos corpos de provas foram:

- Borracha nitrílica NBR não vulcanizadas e vulcanizadas
- Borracha EPDM F-8-1 vulcanizada (F8v – lote: dezembro/ 2016);
- Borracha EPDM F-15-1 vulcanizada (F15v – lote: dezembro/ 2016);
- Borracha EPDM F-8-1 não vulcanizada (F8c – lote: dezembro/ 2016);
- As borrachas F-8-1 e F-15-1 foram diluídas em solvente n-decano.

As borrachas de EPDM foram diluídas no solvente n-decano, na proporção inicial de F15 (1:5) e posteriormente na proporção 1:8 com a EPDM F5 e F8, para a formação do sistema

adesivo. A metodologia utilizada para a avaliação do processo de adesão está em conformidade com a norma ASTM D-1876, ensaio de *T-Peel* [1].

As configurações da borracha estudadas foram: NBRc x F15v, NBRc x F8v, F8c x F8c, F8c x F8v, F8c x F15v. Sendo que c simboliza a borracha crua ou não-vulcanizada e v simboliza a borracha vulcanizada.

O procedimento para a preparação dos corpos de prova se resume em: corte dos corpos de prova, conforme as dimensões especificadas na norma; vulcanização das mantas de borracha foi realizada na autoclave, conforme dados reométricos de cada borracha; Aplicação de uma de mão de adesivo sobre a superfície de cada manta de borracha com pincel e posterior pressão com um rolete sobre as borrachas com adesivo.

Na sequência, foi realizada a cura das mantas em autoclave com os seguintes parâmetros: 140°C, 7 kgf/cm², por 06 horas. Após a cura, os corpos de prova foram cortados conforme as dimensões descritas na norma ASTM D1876 [1].

Os ensaios foram realizados no Laboratório de Propriedades Mecânicas (LAPM/AQI/IAE). A velocidade dos ensaios foi de 254 mm/min, na temperatura ambiente entre 21 e 23°C e umidade relativa entre 35 e 39%. O equipamento de ensaios utilizado é o ZWICK 1474, no método Prq AQI-P-LPM-LE/036 Rev.00, sob a norma ASTM D1876 [1]. Os corpos de prova foram cortados conforme as dimensões descritas na norma, ilustrado na Figura 01.

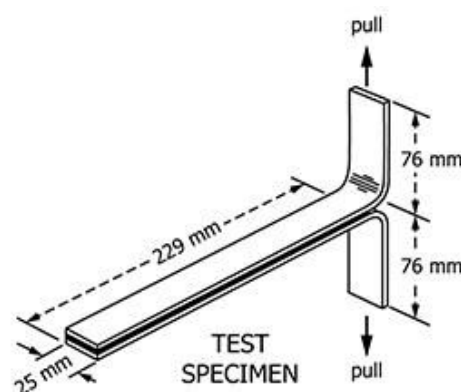


Figura 01: Desenho esquemático de um corpo de prova (CDP). Fonte: ASTM D-1876 [1].

3. Resultados e Discussão

Os resultados referentes ao estudo comparativo entre os adesivos F8/n-decano na proporção 1:8 e 1:5, e F15/n-decano na proporção 1:8 estão resumidos na Tabela 01.

Tabela 01: Resumo dos resultados de carga máxima (kN/m) (em média) atingidas em cada configuração no ensaio *T-peel*.

Configuração	F8/n-decano	F8/n-decano	F15/n-decano
	(1:5)	(1:8)	(1:8)
NBRc x F15v	0,99	0,18	0,41
NBRc x F8v	1,12	0,11	0,41
F8c x F8c	3,26	2,82	3,64
F8c x F8v	2,18	1,97	2,74
F8c x F15v	3,54	2,82	3,93

As Figuras 02 a 06 mostram os gráficos com os resultados de cada configuração referente às cargas máximas alcançadas. O gráfico da Figura 02 mostra os resultados referentes às cargas máximas para a configuração NBRc x F15v:

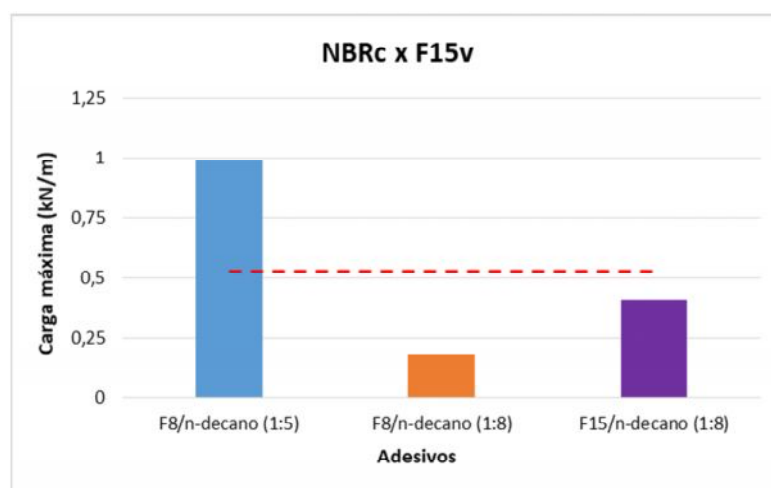


Figura 02: Relação entre os corpos de prova e a carga máxima da configuração NBRc x F15v, comparando os adesivos F8/n-decano 1:8 e 1:5, e F15/n-decano 1:8.

A partir dos resultados da Figura 02, pode-se observar que o melhor sistema adesivo é o F8/n-decano (1:5), uma vez que as cargas atingidas no ensaio são 81,82% superiores à sua diluição em 1:8 e 58,59% maiores que o sistema a base de F15. O gráfico da Figura 03 mostra os resultados referentes às cargas máximas para a configuração NBRc x F8v:

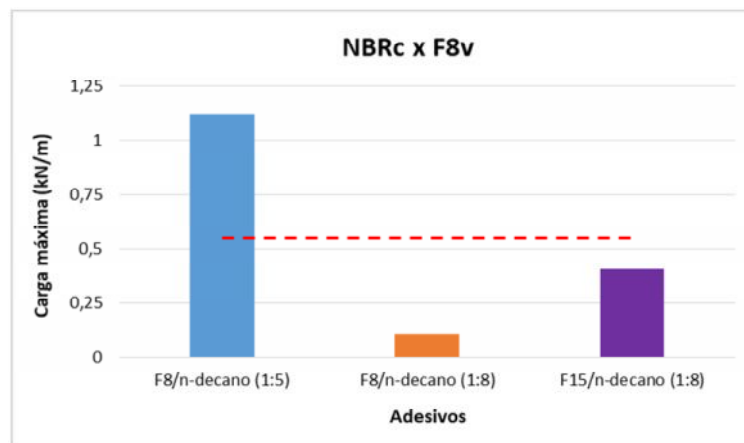


Figura 03: Relação entre os corpos de prova e a carga máxima da configuração NBRc x F8v, comparando os adesivos F8/n-decano 1:8 e 1:5, e F15/n-decano 1:8.

As diferenças entre os resultados do sistema F8/n-decano 1:8 no gráfico da Figura 03 em relação aos demais adesivos mostra que os sistemas F8/n-decano 1:8 e F15/n-decano 1:8 apresentam resultados menores em, respectivamente, 90,18% e 63,39% em relação às maiores cargas obtidas. O gráfico da Figura 04 mostra os resultados referentes às cargas máximas para a configuração F8c x F8c:

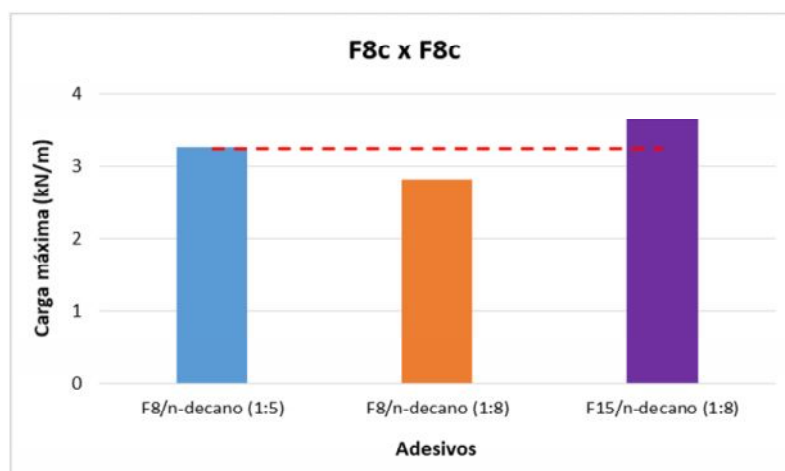


Figura 04: Relação entre os corpos de prova e a carga máxima da configuração F8c x F8c, comparando os adesivos F8/n-decano 1:8 e 1:5, e F15/n-decano 1:8.

O gráfico da Figura 04 mostra os resultados da configuração F8c x F8c, comparando os adesivos F8/n-decano diluídos na proporção 1:8 e 1:5, e F15/n-decano 1:8. Nesta configuração, pode-se observar que o adesivo mais eficiente é o F15/n-decano na diluição 1:8, pois apresenta cargas de 10,44% e 22,53% maiores que os adesivos F8/n-decano nas diluições 1:5 e 1:8, respectivamente. O gráfico da Figura 05 mostra os resultados referentes às cargas máximas para a configuração F8c x F8v:

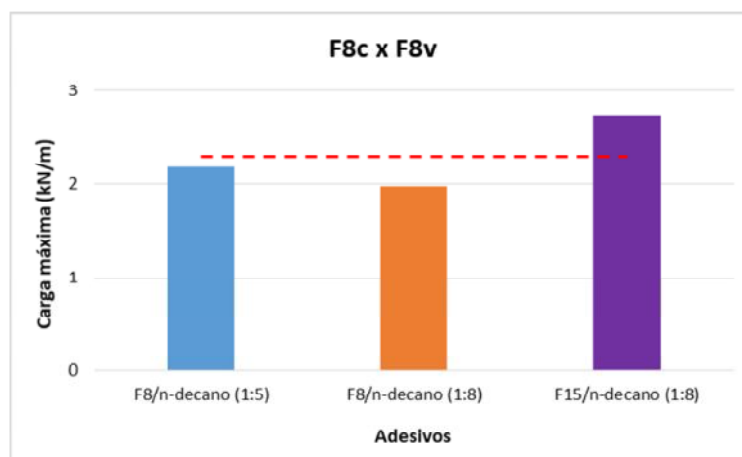


Figura 05: Relação entre os corpos de prova e a carga máxima da configuração F8c x F8v, comparando os adesivos F8/n-decano 1:8 e 1:5, e F15/n-decano 1:8.

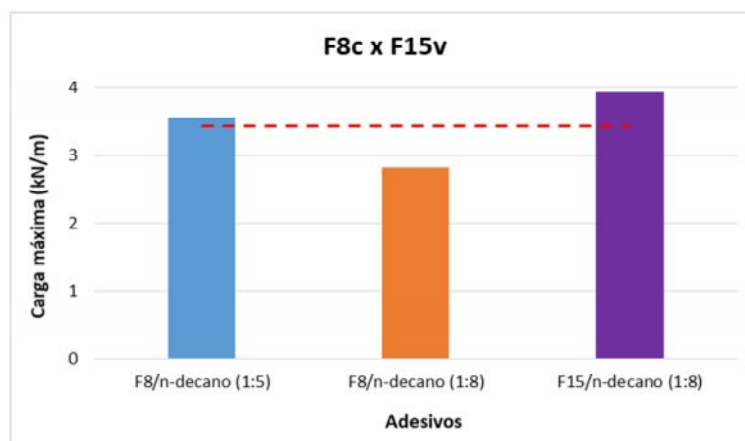


Figura 06: Relação entre os corpos de prova e a carga máxima da configuração F8c x F15v, comparando os adesivos F8/n-decano 1:8 e 1:5, e F15/n-decano 1:8.

No gráfico da Figura 05, nota-se que os resultados de adesão do sistema F15/n-decano 1:8 é superior aos demais adesivos, em valores que chegam a 20,44% e 28,10% a mais do que F8/n-decano 1:5 e F8/n-decano 1:8, respectivamente. O gráfico da Figura 06 a seguir apresenta os resultados referentes às cargas máximas para a configuração F8c x F15v.

O gráfico da Figura 06 mostra que novamente o sistema adesivo a base de F15 atinge valores de cargas máximas superiores aos demais adesivos. Fazendo um comparativo percentual, nota-se que os resultados do adesivo a base de F15 na configuração F8cx F15v é 9,92% e 28,24% superior aos adesivos a base de F8 nas diluições de 1:5 e 1:8, respectivamente.

4. Análise dos Resultados

Comparando os resultados de adesão nas configurações com NBR, é possível observar que o adesivo do sistema à base de F8 diluído na proporção 1:5 apresentou melhores resultados em relação ao adesivo diluído na proporção 1:8. O adesivo F8, na versão mais concentrada (1:5), favorece a junção na interface entre o adesivo e as borrachas em relação à diluição 1:8. Quanto maior a diluição da borracha, menor a sua adesão, possivelmente devido ao excesso de solvente n-decano nas interfaces, o que justifica os resultados obtidos no ensaio de *T-Peel*.

A polaridade da interface e do adesivo são fatores decisivos para a resistência ao rasgamento, uma vez que a adesão é dependente da polaridade da interface [5]. Vale ressaltar que a natureza da NBR é polar [6], enquanto a EPDM é apolar [7]. Em seus estudos, STÖCKELHUBER, K. W. *et al* (2010) [5] calculou e constatou que quando uma carga é inserida a matriz elastomérica e esta possui a mesma polaridade que a borracha, o ângulo de molhamento é otimizado e uma maior aderência entre as partes é garantida. Com base nesses dados, justifica-se o motivo das interfaces NBRc x F8v e NBRc x F15v apresentarem resultados de ensaio *T-peel* consideravelmente inferiores às interfaces que eram constituídas apenas por EPDM.

Para as configurações com apenas borrachas EPDM, as maiores cargas são atingidas quando se utiliza o sistema adesivo a base de F15. Os adesivos a base de F8, nas suas duas proporções (1:5 e 1:8), mostram-se menos eficientes em 19,48% em relação à média geral de todas as interfaces com apenas EPDM. Tais observações mostram que a adesão é maior entre as borrachas com mesma polaridade, como é o caso da EPDM, utilizando-se o adesivo a base de F15. Isto ocorre, pois, a borracha EPDM F-15 contém plastificante de resina hidrocarbônica na sua composição, que promove uma maior ligação entre os substratos e o adesivo, proporcionando uma adesão mais eficiente.

Existem outros fatores que podem influenciar a adesão de elastômeros. Segundo PITTAYAVINAI, P. *et al* (2017) [8], o tipo de carga presente na borracha pode influenciar a adesão das fibras à resistência ao rasgo do compósito. Dessa forma, os tipos e quantidades de carga (nos adesivos e na interface) podem ser um fator determinante na eficiência da adesão, o que justifica a diferença do comportamento dos adesivos em cada configuração. Outro aspecto que pode influenciar a adesão da interface é a quantidade de densidade de ligações cruzadas presente na mesma [9]. Em seus estudos, VALENTINI, L. *et al* (2018) [9] concluiu que há maior adesão no elastômero quando há maior reticulação, ou seja, quando a borracha já está vulcanizada, uma vez que as ligações cruzadas influenciam na interação da interface e proporcionam sua ligação [9]. Tal constatação justifica os valores de carga mais elevados para F8c x F8v e F8c x F15v do que para F8c x F8c, no caso das interfaces apenas a base de EPDM.

A adesão da interface elastomérica também pode sofrer interferência da migração do enxofre, utilizado como agente de vulcanização [10]. A movimentação do enxofre para a superfície da borracha traz redução na incorporação de reforços na matriz, redução de propriedades mecânicas e modificações de sua superfície, como a distribuição heterogênea do enxofre na borracha [10]. Com base nisso, acredita-se que as flutuações nos resultados de todas as configurações na mesma placa podem ter sofrido este tipo de efeito.

Considerando todos os resultados obtidos e suas respectivas análises, pode-se concluir o melhor tipo de adesivo para cada configuração. No caso das configurações que apresentam tanto a borracha NB-7113 quanto a EPDM (NBRC x F15v e NBRC x F8v), o melhor sistema adesivo é o F8/n-decano (1:5). Já para as configurações compostas apenas por EPDM (F8c x F8c, F8c x F8v e F8c x F15v), o adesivo mais eficiente é o F15/n-decano (1:8).

5. Próximas Etapas

Uma avaliação comparativa destes adesivos estudados com outros adesivos, de diferentes formulações, será de grande valia para que se escolha o melhor adesivo de interface entre as borrachas de um motor-foguete.

6. Conclusão

No presente trabalho, foi possível analisar o comportamento dos adesivos F8/n-decano (1:5), F8/n-decano (1:8) e F15/n-decano (1:8) para as configurações NBRc x F15v, NBRc x F8v, F8c x F8c, F8c x F8v e F8c x F15v através do ensaio *T-Peel*.

A partir dos resultados constatou-se que diversos fatores podem influenciar diretamente na adesão das configurações, como: reticulação das borrachas pela vulcanização, diferenças de composição e polaridade, cargas de enchimento presentes em cada elastômero, tipo de adesivo e sua diluição. Com relação ao último aspecto, observou-se que o sistema adesivo a base de F8 quando diluído (na proporção 1:8) apresentou baixa eficiência de adesão quando comparado ao F8/n-decano (1:5) e F15/n-decano (1:8). Dessa forma, conclui-se que a diluição deste sistema, apesar de melhorar a viscosidade e facilitar a sua aplicação na interface, tem um efeito deletério na adesão entre borrachas.

De maneira geral, foi possível concluir que o sistema adesivo F8/n-decano (1:5) é o melhor adesivo para as configurações que contém NBR (NB-7113) e EPDM (NBRc x F15v e NBRc x F8v), devido aos maiores valores de carga atingidos durante o ensaio T-Peel. Já para as interfaces compostas apenas de EPDM (F8c x F8c, F8c x F8v e F8c x F15v), o melhor adesivo é o F15/n-decano (1:8).

Referências

- [1] AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS – ASTM. **Standard Test Method for Peel Resistance Of Adhesives (T-Peel Test)**. ASTM D-1876. West Conshohocken, PA, USA. 2015.
- [2] REIS, R. I.; SHIMOTE, W. K.; PARDINI, L.C.; **Deterioração nos materiais da tubeira de motor-teste em ensaio de queima estática**. Revista da UNIFA, v.29, n.1, p.7-16, Rio de Janeiro, 2016. Disponível em: < <http://dx.doi.org/10.22480/rev.unifa.v29n1.407> >. Acesso em 2 de março de 2018.
- [3] MORAIS, A. M. F.; PINTO, J. A. R.; OLIVEIRA, F. R.; **Desenvolvimento e caracterização de sistema adesivo para motor foguete a propelente sólido**. Anais do 9º Congresso Brasileiro de Polímeros, Campina Grande, 2007.

[4] CANEVAROLLO, S. V.; **Ciência dos Polímeros – um texto básico para tecnólogos e engenheiros**. 2 ed, Artliber Editora, 2006.

[5] STÖCKELHUBER, K. W.; DAS, A.; JURK, R.; HEINRICH, G.; **Contribution of physico-chemical properties of interfaces on dispersibility, adhesion and flocculation of filler particles in rubber**. Polymer, v. 51, p. 1954-1963, Dresden-Alemanha, 2010, doi:10.1016/j.polymer.2010.03.013. Acesso em 14 de abril de 2018.

[6] OLIVEIRA, V.; **Borracha Nitrílica reforçada com fibra de aramida para aplicação em mangotes**. 74f. Dissertação de mestrado – Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2013. Disponível em: <<https://www.lume.ufrgs.br/bitstream/handle/10183/148701/001001861.pdf?sequence=1> >. Acesso em 1 de abril de 2018.

[7] SANTOS, R. P.; JUNIOR, M. S. O.; MATTOS, E. C.; DINIZ, M. F.; DUTRA, R. C. L.; **Caracterização por FT-IR da superfície de borracha EPDM tratada via plasma por micro-ondas**. Revista Polímeros, v.22, n.5, São Carlos, 2012. Disponível em: <http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0104-14282012000500008>.

[8] PITTAYAVINAI, P.; THANAWAN, S.; AMORNSAKCHAI, T.; **Comparative study of natural rubber and acrylonitrile rubber reinforced with aligned short aramid fiber**, Polymer Testing, 2017, doi: 10.1016/j.polymertesting.2017.09.033. Acesso em 12 de abril de 2018.

[9] VALENTINI, L.; BITTOLO BOM, S.; HERNÁNDEZ, M.; LOPEZ-MANCHADO M. A.; PUGNO, N. M; **Nitrile butadiene rubber composites reinforced with reduced graphene oxide and carbon nanotubes show superior mechanical, electrical and icephobic properties**. Composites Science and Technology, 2018, doi: 10.1016/j.compscitech.2018.01.050. Acesso em 12 de abril de 2018.

[10] CHEN, L.; JIA, Z.; GUO, X.; ZHONG, B.; CHEN, Y.; LUO, Y.; JIA, D.; **Functionalized HNTs nanocluster vulcanized natural rubber with high fillerrubber interaction**. Chemical Engineering Journal, n.336, p. 748–756, 2018. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.cej.2017.12.044> >. Acesso em 15 de abril de 2018.