

Relatório Final

Título do projeto de pesquisa: Pesquisa e desenvolvimento de grãos-combustíveis para motores-foguetes híbridos à base do polímero Glycidyl-Azida e partículas de parafina esféricas

Bolsista: Jessica Santos Gomes

Orientador(a): Marcio Yuji Nagamachi

Período a que se refere o relatório: Agosto de 2016 a Julho de 2017

Resumo

O emprego do GAP em grãos combustíveis de motores foguetes híbridos apresenta muitas vantagens quando comparado com o HTPB. Porém, alguns problemas de cura têm sido observados por diversos pesquisadores, os quais também foram encontrados no GAP sintetizado pela AQI-LASI e utilizado neste trabalho. Vários testes de compatibilidade química e de cura foram realizados e os resultados indicam que, embora haja compatibilidade do GAP, a sua reatividade com o agente de cura é baixo e propenso à formação de gases e bolhas. Além disso, há ainda indicativos de instabilidade e formação de resíduos nesse GAP. Apesar dos problemas de cura, as avaliações das amostras com o catalisador de degradação CuAA e as partículas de parafina PP indicaram que há boa compatibilidade do GAP com esses compostos. Dessa forma, o desenvolvimento do grão combustível à base de GAP/partículas de parafina dependerá de mais estudos visando solucionar os problemas de cura do GAP sintetizado pela AQI-LASI.

1. Introdução

A propulsão híbrida tem sido vista como uma alternativa aos tradicionais propulsores sólidos e líquidos empregados na indústria aeroespacial. Esse tipo de propulsor possibilita o ajuste e o controle da intensidade do empuxo, o que não ocorre com os propulsores sólidos, e, diferentemente dos propulsores líquidos, ele apresenta uma construção bem mais simples, o que o torna mais barato, leve e confiável. Entretanto, o maior problema nesse tipo de propulsor tem sido a baixa taxa de queima do seu grão combustível. Recentemente, um

grande avanço tem sido feito com a utilização de parafina nesses grãos [1] [2]. A parafina sofre liquefação na superfície de queima, razão pela qual ela recebe a denominação de *Liquefying Fuel*. A ausência de ligações cruzadas entre as suas moléculas explica esse fenômeno, o qual também em parte justifica as elevadas taxas de queima e o maior desempenho nesse tipo de propulsor. Uma nova abordagem vem sendo desenvolvida por nosso grupo de pesquisa, visando o emprego de partículas esféricas de parafina aglutinadas com poliuretano de HTPB [3] e complexos metálicos catalisadores. Entretanto, as altas temperaturas de degradação desse poliuretano afetam negativamente tanto a queima do grão quanto o desempenho do propulsor. Para contornar esse problema, foi sugerido o emprego do polímero aglutinante energético *Glycidyl azide polymer* (GAP), cuja temperatura de degradação é bem mais baixa quando comparadas com o poliuretano de HTPB [4] [5]. Porém, algumas dificuldades de cura do GAP têm sido apontadas por diversos pesquisadores [7][8], embora não por todos. Essa contradição pode ser explicada pelas diversas rotas empregadas para a síntese do GAP, as quais podem resultar em diferentes isômeros e subprodutos. Entre as dificuldades apontadas está a formação excessiva de gases, bolhas, cura incompleta ou propriedades mecânicas insuficientes. Algumas tentativas para contornar esses problemas têm sido o emprego de copolímeros multifuncionais, a combinação de HTPB com GAP [6] e o emprego de catalisadores à base de TPB e DBTDL.

Neste trabalho, são realizados testes com amostras contendo HTPB e GAP de modo a verificar a influência do HTPB no processo de cura. Amostras com diferentes proporções de TPB e DBTDL também são avaliadas a fim de verificar a sua efetividade na redução da formação de gases e bolhas. A influência da concentração do agente de cura também é testada a partir de amostras com diferentes concentrações de IPDI. A compatibilidade do GAP com o catalisador de cura CuAA e as partículas de parafina também são avaliados.

2. Materiais e métodos

2.1 Materiais

Os reagentes de grau técnico empregados na preparação foram: o *Glycidyl Azide Polymer* (GAP) (AQI-LASI) como aglutinante ou *binder*, partículas esféricas de parafina (Cardoso et al. [3]), acetilacetato de cobre II – CuAA (AQI-LAOX) como catalisador de degradação do

binder, dibutil estanho dilaurato - DBTDL (CESBRA - PQ-00904/A8) como supressor de gás, trifenil bismuto - TPB (Alfa Aesar - F30K26), óxido de ferro III – Fe₂O₃ (01/UCA/10), acetilacetonato de ferro III – FeAA (AQI_LASI) como catalisadores de cura e de queima, diisocianato de isoforona - IPDI e o diisocianato de tolueno - TDI como agentes de cura, e de grau analítico o IPDI (Hülls - 11/0016).

2.2 Métodos de preparação das amostras de grão combustível

Todas as amostras foram preparadas a vácuo e à temperatura ambiente. O processo de cura foi conduzido a 50 °C em moldes de alumínio e sem tampa por um período de 7 a 15 dias. O complexo CuAA e o GAP foram submetidos à secagem prévia por 48 horas em estufa a 80 °C, e as partículas de parafina por 48 horas em estufa a 40°C.

2.3 Métodos de caracterização

A caracterização do GAP e das amostras foram realizadas por FT-IR através de um espectrômetro, modelo Spectrum One, da Perkin Elmer a 25 °C e com 48 % de umidade. A técnica aplicada foi a de reflexão por UATR.

O calor de combustão foi obtido com uma bomba calorimétrica, modelo 1266, da Parr. As amostras continham aproximadamente 0,1 g e a ignição foi feita por meio de fio metálico aquecido.

3. Resultados e Discussão

3.1 Avaliação da combinação de HTPB com GAP

Testes anteriores feitos com amostras contendo GAP (AQI-LASI) resultaram na cura incompleta ou na formação excessiva de gases e bolhas. Dessa forma, buscou-se inicialmente avaliar se a combinação de HTPB com o GAP produziria resultados de cura mais satisfatórios, conforme indica Mohan [6]. Várias amostras com diversas composições foram preparadas com a combinação de GAP e HTPB, conforme mostra a Fig. 1. As amostras apresentaram cura incompleta e diversas imperfeições, o que levou a descartar o emprego dessa combinação, pois o problema é intrínseco do GAP, conforme indica Hagen [7].



Fig. 1 - Amostras de GAP/HTPB após a preparação (alto) e após sete dias de cura (baixo)

3.2 Avaliação da cura do GAP como *binder*

Devido aos resultados insatisfatórios obtidos com a utilização da combinação GAP/HTPB, buscou-se novamente empregar apenas o GAP nas amostras a fim de testar outras opções para solucionar os problemas da cura. Dessa forma, foram preparadas algumas amostras contendo o GAP, nas quais foram alteradas apenas as proporções dos catalisadores de cura TPB e DBTDL e a composição do agente de cura IPDI. As composições das três amostras preparadas para os testes de cura estão apresentadas (em gramas) na Tab. 1.

Tab. 1 – Composição das amostras com GAP (em gramas) para os testes de cura.

Amostra	I	II	III
GAP	60,0	60,0	60,0
DBTDL	0,28	0,28	0,28
TPB	2,90	3,92	3,92
IPDI	16,0	16,0	17,7

* valores em gramas

A Fig. 2 mostra três estágios de cura das amostras I, II e III com GAP. A primeira linha corresponde às amostras logo após a sua preparação, a segunda mostra uma fase intermediária e a terceira corresponde ao material após o período de cura.

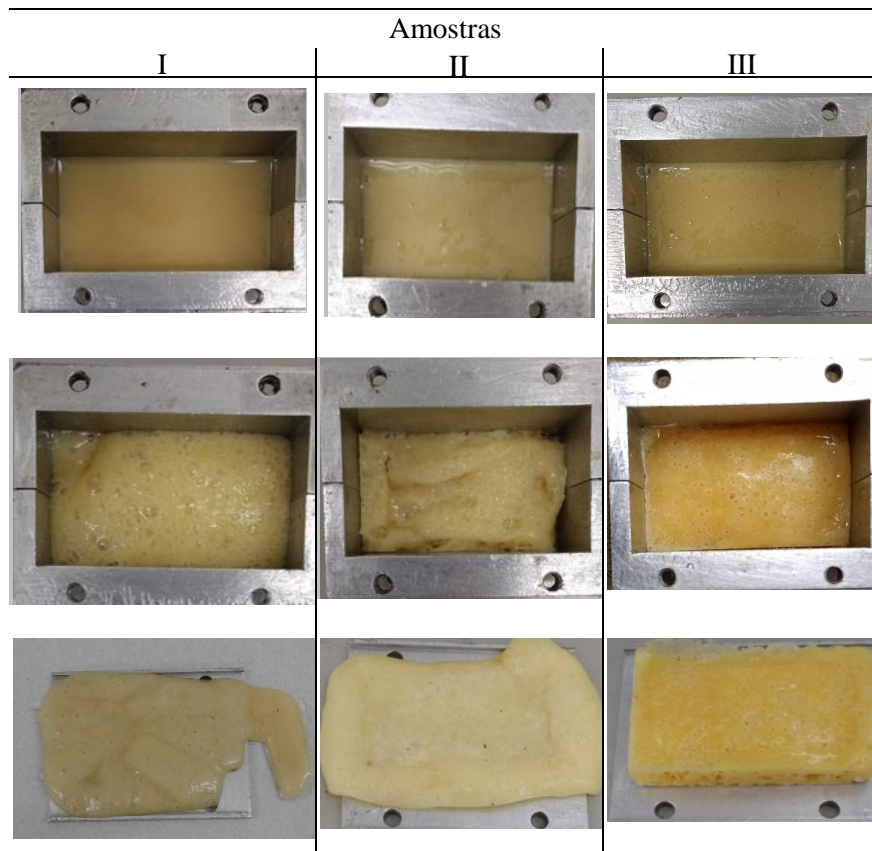


Fig. 2 – Três estágios de cura das amostras I, II e III com GAP.

3.2.1 Avaliação da variação na proporção de TPB e DBTDL na cura do GAP.

As amostras I e II da Tab. 1 foram formuladas de modo que tivessem uma pequena diferença na proporção de DBTDL e TPB, sendo de 1:10 na amostra I e 1:14 na amostra II. O processo de cura das duas amostras ocorreu com grande formação de bolhas nos primeiros três dias, o que contraria a afirmação de Hagen [7] de que o TPB/DBTDL previne a sua ocorrência. Porém, essas bolhas migraram para a superfície e desapareceram da amostra, conforme mostra a Fig. 2. A cura das duas amostras foi incompleta e muito semelhante, embora a amostra II se apresentasse ligeiramente melhor, o que levou a preservar a mesma proporção 1:14 na amostra III.

3.2.2 Avaliação da variação na concentração de IPDI na cura do GAP.

As amostras II e III da Tab. 1 foram formuladas de modo que tivessem uma pequena diferença na concentração de IPDI. Observou-se que o aumento na concentração de IPDI favorece a extensão da cura e reduz o seu tempo para três dias, embora não seja capaz de

evitar completamente a formação de bolhas, conforme mostra a Fig. 2. Apesar da melhora na cura ela não é suficiente, e a contradição desses resultados com a literatura indica que o GAP utilizado apresenta particularidades que demandam um estudo mais aprofundado.

3.3 Avaliação da resina de GAP e das amostras I, II e III.

Diante dos resultados conflitantes com a literatura, optou-se por caracterizar a resina de GAP fornecida pela AQI – LASI e das amostras parcialmente curadas I, II e III.

3.3.1 Caracterização da resina de GAP.

Foram observadas variações no odor e na coloração em diferentes lotes do GAP, conforme podem ser observados na Fig. 3a e 3b. Além disso, a coloração do GAP se altera para uma tonalidade mais escura, com a formação de um sedimento escuro, após a sua secagem em estufa a 80 °C por 48 h, conforme mostra a Fig. 3c. Essas alterações não deveriam ocorrer devido à ausência de qualquer evento de degradação térmica nessa faixa de temperaturas.

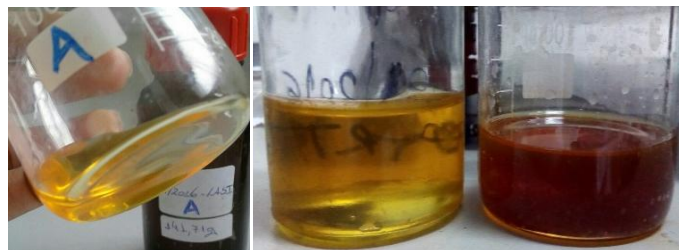


Fig. 3 – GAP mais claro (esquerda), GAP menos claro (meio)
GAP mais escuro após aquecimento (direita).

Devido à possibilidade da presença de impurezas no GAP, foram realizadas análises por FT-IR de três amostras de GAP, sendo duas de dois lotes distintos (A e B), e uma terceira obtida após a secagem da amostra do lote B (degradado), conforme mostra a Fig. 4. Os três espectros são muito semelhantes e apresentam absorção característica intensa em 2100 cm^{-1} (grupo azida C-N_3) e 1110 cm^{-1} (grupo éter) [8][9]. Essas análises não foram capazes de

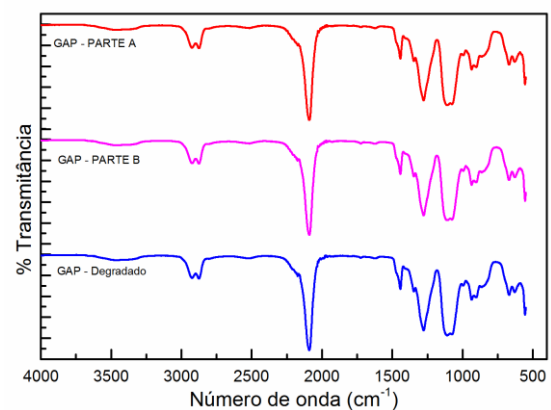


Fig. 4 - Espectros de FT-IR do GAP de diferentes lotes.

indicar alterações significativas do GAP, apesar das alterações de cor e odor observadas nessas amostras.

3.3.2 Caracterização das amostras I, II e III.

Análises por FT-IR também foram realizadas nas amostras I, II e III. Apesar das diferenças nas composições das três amostras, há pouca variação nos seus espectros, conforme mostra a Fig. 5. É possível observar uma absorção característica em 3324 cm^{-1} (NH poliuretano) e em 1711 cm^{-1} e em 2265 cm^{-1} , referentes aos grupos C=O (poliuretano) e NCO (agente de cura), respectivamente. Essas bandas são características do processo de cura do material, mas não fornecem informações sobre a sua extensão.

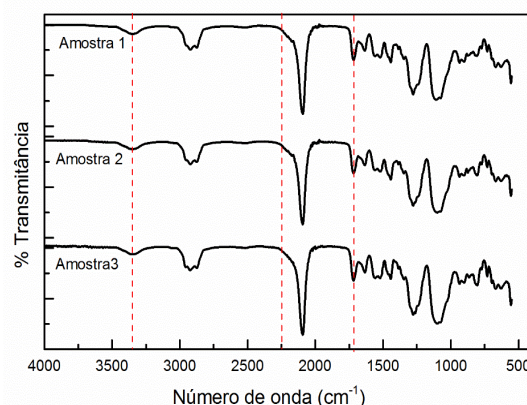


Fig. 5 - Espectros no FT-IR das amostras I (1), II (2) e III (3).

3.4 Avaliação das amostras com CuAA e partículas de parafina.

A composição dos componentes da amostra III foram mantidas e acrescidas do catalisador de degradação CuAA na amostra IV e ainda de partículas de parafina PP na amostra V, conforme ilustra a Tab. 2.

Tab. 2 – Composição (em gramas) da amostra III com CuAA e partículas de parafina PP.

Amostra	IV	V
GAP	56,46	56,46
DBTDL	0,28	0,28
TPB	3,92	3,92
CuAA	3,54	3,54
PP	-	40,0
IPDI	17,7	17,7

A Fig. 6 mostra na parte superior as amostras IV (esquerda) e V(direita) em seus moldes logo após o preparo, e na parte inferior são mostradas as amostras desmoldadas após sete dias de cura. Os mesmos problemas observados anteriormente com a amostra III se apresentam nas

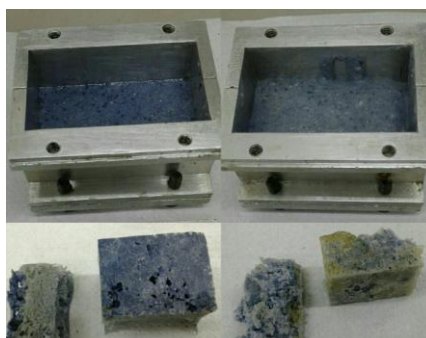


Fig. 6 – Amostras IV (esquerda) e V (direita).

amostras IV e V, indicando que tanto o CuAA quanto o PP são compatíveis química e físico-quimicamente com os demais componentes, não afetando significativamente o processo de cura. O calor de combustão da amostra IV e V também foram obtidos a fim de compará-los, conforme mostra a Tab. 3.

Tab. 3 - Calor de combustão das amostras IV e V.

Amostra	Poder calorífico (J/g)
VI	24.221
V	42.497

A adição de partículas de parafina eleva significativamente o calor de combustão, pois a parafina possui alto valor de entalpia de formação, e, por isso, desempenha a função de combustível nessa mistura.

4. Conclusões

Os resultados obtidos mostram que o GAP (AQI-LASI) apresenta os mesmos problemas de cura apontados na literatura, mas, diferentemente destes, as recomendações de utilização de HTPB com GAP ou de TPB/DBTDL não surtiram os mesmos efeitos positivos. A falta de estabilidade térmica notada pelo seu escurecimento e pela formação de um sedimento escuro são os principais indicativos das características particulares desse GAP. Porém, análises por FTIR não foram capazes de mostrar nenhuma alteração significativa do espectro, o que indica que a possibilidade maior é a da ocorrência de isômeros pouco reativos, e de subprodutos ou resíduos mais propensos à degradação térmica. Por essa razão, o estudo não pôde avançar para testes de queima em banco até que o problema de cura seja resolvido.

5. Divulgação dos Resultados

Os resultados alcançados até o momento ainda não são suficientes para uma publicação, mas eles farão parte de trabalhos futuros, os quais serão divulgados através de congressos ou revistas científicas.

Referências

- [1] M. J. Chiaverini, N. Serin, D. K. Johnson, Y.-C. Lu, K. K. Kuo, and G. a. Risha, “Regression Rate Behavior of Hybrid Rocket Solid Fuels,” *J. Propuls. Power*, vol. 16, no. 1, pp. 125–132, 2000.
- [2] M. a Karabeyoglu, B. J. Cantwell, and D. Altman, “Development and testing of Paraffin-based hybrid rocket fuels,” *Jt. Propuls. Conf. Exhib.*, no. c, pp. 1–24, 2001.
- [3] K. P. Cardoso, L. F. A. Ferrão, E. Y. Kawachi, T. B. Araújo, R. F. Nunes, and M. Y. Nagamachi, “Preparation of Paraffin-Based Solid Combustible for Hybrid Propulsion Rocket Motor,” *J. Propuls. Power*, pp. 1–8, Dec. 2016.
- [4] S. K. Manu, T. L. Varghese, S. Mathew, and K. N. Ninan, “Studies on structure property correlation of cross-linked glycidyl azide polymer,” *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 114, no. 6, pp. 3360–3368, 2009.
- [5] H. Arisawa and T. B. Brill, “Thermal decomposition of energetic materials 71: Structure- decomposition and kinetic relationships in flash pyrolysis of glycidyl azide polymer (GAP),” *Combust. Flame*, vol. 112, no. 4, pp. 533–544, 1998.
- [6] Y. M. Mohan and K. M. Raju, “Synthesis and characterization of HTPB-GAP cross-linked co-polymers,” *Des. Monomers Polym.*, vol. 8, no. 2, pp. 159–175, 2005.
- [7] T. H. Hagen, T. L. Jensen, E. Unneberg, Y. H. Stenstrøm, and T. E. Kristensen, “Curing of Glycidyl Azide Polymer (GAP) diol using isocyanate, isocyanate-free, synchronous dual, and sequential dual curing systems,” *Propellants, Explos. Pyrotech.*, vol. 40, no. 2, pp. 275–284, 2015.
- [8] J. Sciamareli, J. R. da Costa, M. F. K. Takahashi, M. F. Diniz, V. L. Lourenço, L. H. David, K. Iha, M. H. Miyano, and C. Ferreira, “Síntese e caracterização do polímero



energético Metil Azoteto de Glicidila (GAP) via análises instrumentais TT - Characterization of energetic Methyl Glycidyl Azide Polymer,” *Polímeros*, vol. 19, no. 2, pp. 117–120, 2009.

- [9] S. P. Ribeiro, D. G. Santiago, and A. dos S. Vianna Jr., “Poli (metil azoteto de glicidila) - GAP. I: síntese e caracterização TT - Glycidyl azide polymer (GAP). I: syntheses and characterization,” *Polímeros*, vol. 22, no. 5, pp. 407–413, 2012.