

1. Classificação <i>INPE-COM.4/RPE</i> <i>C.D.U.: 62-66 629.78</i>		2. Período	4. Distribuição interna ☐ externa ☒
3. Palavras Chaves (selecionadas pelo autor) <i>POLÍMEROS</i> <i>VEÍCULOS ESPACIAIS</i> <i>PROPELENTE</i> <i>COMBUSTÍVEL SÓLIDO</i> <i>IMPULSO ESPECÍFICO</i>			
5. Relatório nº <i>INPE-1473-RPE/024</i>	6. Data <i>Abril, 1979</i>	7. Revisado por <i>V. B.</i> <i>Luiz A. Vieira Dias</i>	
8. Título e Sub-Título <i>UTILIZAÇÃO DE UM POLÍMERO NACIONAL NA OBTENÇÃO DE COMBUSTÍVEL SÓLIDO PARA VEÍCULOS ESPACIAIS</i>		9. Autorizado por <i>Parada</i> <i>Nelson de Jesus Parada</i> <i>Diretor</i>	
10. Setor <i>DEE</i>	Código	11. Nº de cópias <i>10</i>	
12. Autoria <i>Wilson A. Almeida</i>		14. Nº de páginas <i>19</i>	
13. Assinatura Responsável <i>Wilson A.</i>		15. Preço	
16. Sumário/Notas <i>Neste trabalho, estudam-se as influências de vários polímeros nas propriedades balísticas de propelentes do tipo "composite". Tal estudo visa a obtenção de combustível sólido efetivo e inteiramente nacional, para uso em sistemas de propulsão de veículos espaciais. A escolha dos ligantes apropriados baseia-se na composição otimizada a qual fornece impulso específico máximo ao propelente.</i>			
17. Observações			

ÍNDICE

ABSTRACT	<i>iv</i>
LISTA DE FIGURAS	<i>v</i>
LISTA DE TABELAS	<i>vi</i>
1. INTRODUÇÃO	1
2. BUSCA DE OUTROS LIGANTES	2
3. BREVE RECAPITULAÇÃO SOBRE IMPULSO ESPECÍFICO	5
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO	5
BIBLIOGRAFIA	15

ABSTRACT

This work describes a preliminary investigation on the effects of polymer binders on composite solid propellant ballistic behaviour. Such a study is directed to the development of an effective solid fuel for space applications. The choice of some binders is based on the propellant optimized compositions corresponding to maximum specific impulse.

LISTA DE FIGURAS

1 - Curvas de desempenho teórico dos ligantes tipo plastisol como função de carga de oxidante	6
2 - Curvas de desempenho teórico dos ligantes poliésteres como função da carga de oxidante	7
3 - Curvas de desempenho teórico dos ligantes poliéteres como função da carga de oxidante	8
4 - Curvas de desempenho teórico dos demais ligantes como função da carga de oxidante	9

LISTA DE TABELAS

1 - Ligantes efetivos	1
2 - Ligantes do tipo plastisol	2
3 - Ligantes poliésteres	3
4 - Ligantes poliéteres	3
5 - Grupo dos demais ligantes	4
6 - Quantidade de ligante, tipo plastisol que fornece impulso específico máximo ao propelente	10
7 - Quantidade de ligante poliéster que fornece impulso específico máximo ao propelente	11
8 - Quantidade de ligante poliéter que fornece impulso específico máximo ao propelente	11
9 - Quantidade de outros ligantes que fornece impulso específico máximo ao propelente	12

1. INTRODUÇÃO

O objetivo deste trabalho é a escolha de um sistema polimérico estável para uso como ligante de propelentes sólidos, aplicáveis a sistemas de propulsão de veículos espaciais. Tal sistema deve satisfazer os requisitos de estabilidade mecânica e dimensional, de fornecer alto impulso específico e de ainda ser útil em outras aplicações não espaciais. Os principais polímeros, empregados com sucesso na confecção de combustíveis sólidos efetivos, estão relacionados na Tabela 1. Esta tabela foi construída com base nas referências [1] e [2].

TABELA 1

LIGANTES EFETIVOS

PRÉ-POLÍMERO	DENOMINAÇÃO COMERCIAL	FABRICANTE
Polibutadieno Carboxilado	HC-434	Thiokol (USA)
Polibutadieno Hidroxilado	CN-15	Arco Chemical (USA)
Polibutadieno Hidroxilado	R - 45M	Arco Chemical (USA)
Polibutadieno Hidroxilado	R - 15M	Arco Chemical (USA)
Polibutadieno Hidroxilado	R-45HT	Arco Chemical (USA)
Polibutadieno Hidroxilado	CS - 15	Arco Chemical (USA)
Polibutadieno Hidroxilado	Hycar HTB	B.F. Goodrich (USA)
Polibutadieno Hidroxilado	Butarez HTS	Phillips Petroleum (USA)
Polibutadieno Hidroxilado	Telagen S	GT & R (USA)
Polibutadieno/Ac. Acrílico/Acrilonitrila	PBAN	Am. Synthetic (USA)
Polissulfeto	LP - 33	Thiokol (USA)
Polipropilenoglicol	PU	Union Carbide (USA)
Fluorcarbono	FC	Du Pont (USA)
-	Dexsil-202	Lockhead (USA)

A falta de produtos como os citados no mercado brasileiro, cria grandes dificuldades ao desenvolvimento de projetos de sistemas de propulsão química e de geração de gases.

2. BUSCA DE OUTROS LIGANTES

Na tentativa de minorar esse problema, definiu-se no INPE um programa de atividades dirigido à pesquisa de um ligante que proporcione a fabricação de um propelente efetivo e inteiramente nacional. Este trabalho relata a primeira parte do programa, a qual envolve o estudo comparativo do desempenho balístico teórico de um grupo de 26 ligantes previamente escolhidos. As Tabelas 2 - 5 mostram os compostos estudados, os quais foram separados em 4 grupos, com propriedades funcionais distintas.

TABELA 2

LIGANTES DO TIPO PLASTISOL

LIGANTE	FÓRMULA	ENTALPIA DE FORMAÇÃO (KCAL/MOL)
Asfalto	$C_{10}H_{14.283}N_{0.181}S_{0.128}$	-17.00
Celulose	$C_6H_{10}O_5$	-230.30
Diacetato de Celulose	$C_{9.83}H_{13.830}O_{6.915}$	-322.99
Triacetato de Celulose	$C_{11.786}H_{15.786}O_{7.593}$	-373.40
Poliacetileno	$\frac{1}{n} (C_2 H_2)_n$	+8.60
Paraformaldeído	$\frac{1}{8} [(C H_2 O)_8 OH_2]$	-42.70
Polietileno	$\frac{1}{700} (C_2 H_4)_{700}$	-14.00
Polietilhidrazina	$\frac{1}{n} [C_2 H_6 N_2]_n$	-24.98
Polivinilálcool	$\frac{1}{n} [C_2 H_4 O]_n$	-56.45
Cloreto de Polivinila	$\frac{1}{n} [C_2 H_2 Cl]_n$	-19.75
Nitrato de Polivinila	$\frac{1}{n} (C_2 H_3 O_3 N)$	-28.58

TABELA 3

LIGANTES POLIÉSTERES

LIGANTE	FÓRMULA	ENTALPIA DE FORMAÇÃO (KCAL/MOL)
Poliacrilhidrazina	$\frac{1}{n} (C_3 H_6 ON_2)_n$	-35.90
Polietilmetacrilato	$\frac{1}{n} (C_6 H_{10} O_2)_n$	-110.00
Polibutilmetacrilato	$\frac{1}{n} (C_8 H_{14} O_2)_n$	-124.00
Polimetilacrilato	$\frac{1}{n} (C_4 H_6 O_2)_n$	-98.50
Polimetilmetacrilato	$\frac{1}{n} (C_5 H_8 O_2)_n$	-102.90
Polineopentilglicolazela	$C_{10} H_{17.328} O_{2.950}$	-168.10
Acetato de Polivinila	$\frac{1}{n} (C_4 H_6 O_2)_n$	-105.54

TABELA 4

LIGANTES POLIÉTERES

LIGANTE	FÓRMULA	ENTALPIA DE FORMAÇÃO (KCAL/MOL)
Polivinilmetileter	$\frac{1}{n} (C_3 H_6 O)_n$	-51.61
Poliviniletileter	$\frac{1}{n} (C_4 H_8 O)_n$	-58.59
Polipropilenoglicol	$C_{10} H_{20.195} O_{9.431}$	-173.50
Poli - (1,4 - Butilenoglicol)	$C_{10} H_{20.367} O_{2.684}$	-155.10

TABELA 5

GRUPO DOS DEMAIS LIGANTES

LIGANTE	FÓRMULA	ENTALPIA DE FORMAÇÃO (KCAL/MOL)
Poliestireno	$\frac{1}{n} (C_6 H_5 C_2 H_3)_n$	+ 4.40
Poli-isobutileno	$\frac{1}{n} (C_4 H_8)_n$	-23.00
Poli-isopreno	$\frac{1}{n} (C_5 H_8)_n$	- 5.17
Polibutadieno	$C_{10} H_{14.975} O_{0.100}$	-19.1

Os dados constantes nessas tabelas foram fornecidos pelo Institut Für Chemie Der Treib-Und Explosivstoffe (ICT) e fazem parte da referência [3].

O primeiro grupo (Tabela 2) contém ligantes do tipo plastisol, isto é, aqueles nos quais todas as reações de polimerização ocorrem antes do início da fabricação do propelente. Ao ligante, liquefeito por aquecimento ou por meio de um solvente, incorpora-se uma carga sólida de oxidante, em geral perclorato de amônio, e deixa-se solidificar.

A Tabela 3 mostra o grupo de ligantes tipo poliéster. Esses compostos, em geral, são líquidos, apresentam-se previamente com baixo peso molecular e, após misturados com a carga oxidante, são polimerizados por meio de agentes de cura tipo peróxidos.

Os poliéteres (Tabela 4) são também ligantes líquidos de baixo peso molecular, porém de baixa viscosidade e que são polimerizados após a adição da carga de oxidante, por meio de isocianatos.

3. BREVE RECAPITULAÇÃO SOBRE IMPULSO ESPECÍFICO

As entalpias de formação e as fórmulas mínimas, presentes nas Tabelas 2 - 5, são os dados termoquímicos usualmente empregados [4] na determinação do impulso específico, I_{sp} , dos propelentes (não metalizados) formados pelo ligante e por perclorato de amônio. No projeto de um sistema de propulsão o *impulso específico* constitui um parâmetro balístico de grande importância, pois está ligado diretamente à velocidade do veículo, como mostra a equação:

$$V_b = g I_{sp} \ln \left(\frac{M}{M - m} \right), \quad (1)$$

Nessa expressão, V_b é a velocidade do veículo no final da queima do propelente, g é a constante gravitacional, M é a massa total inicial do veículo e m a massa inicial de propelente do veículo.

Por outro lado, o impulso específico de um propelente é função de parâmetros químicos e pode ser calculado através da expressão:

$$I_{sp} = K \sqrt{T_c / M}$$

onde T_c é a temperatura adiabática de chama, M é o peso molecular médio dos produtos gasosos de combustão e K uma constante.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

O desempenho balístico teórico dos ligantes foi conseguido através do cálculo [4], em computador, dos impulsos específicos dos propelentes, resultantes da mistura dos ligantes com perclorato de amônio (PA).

As Figuras 1, 2, 3 e 4 mostram as curvas do impulso específico, obtido para os vários sistemas Ligante/P.A., como função da proporção em peso, da componente oxidante, no peso total da mistura.

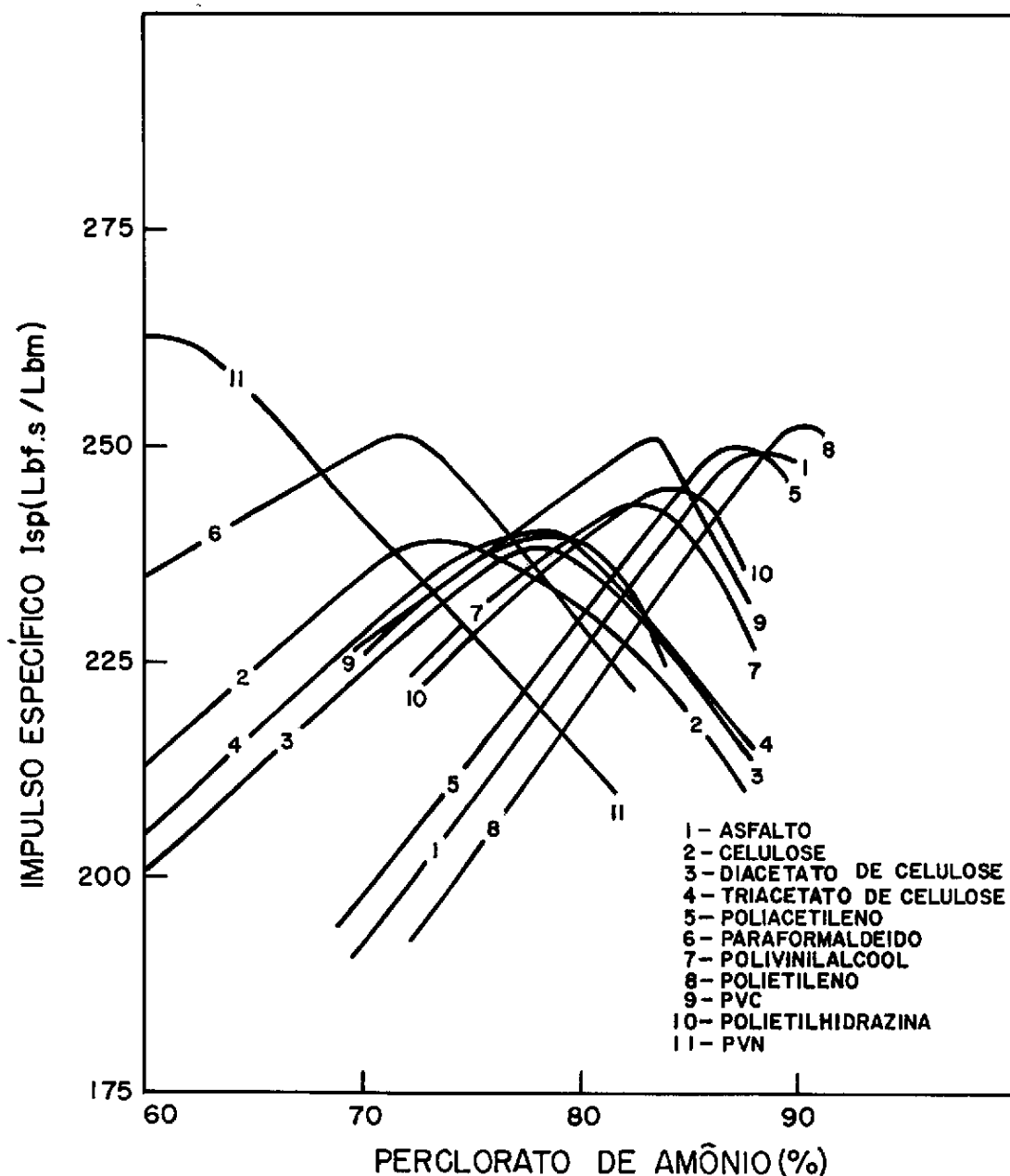


Fig. 1 - Curvas de desempenho teórico dos ligantes tipo plastisol como função da carga de oxidante.

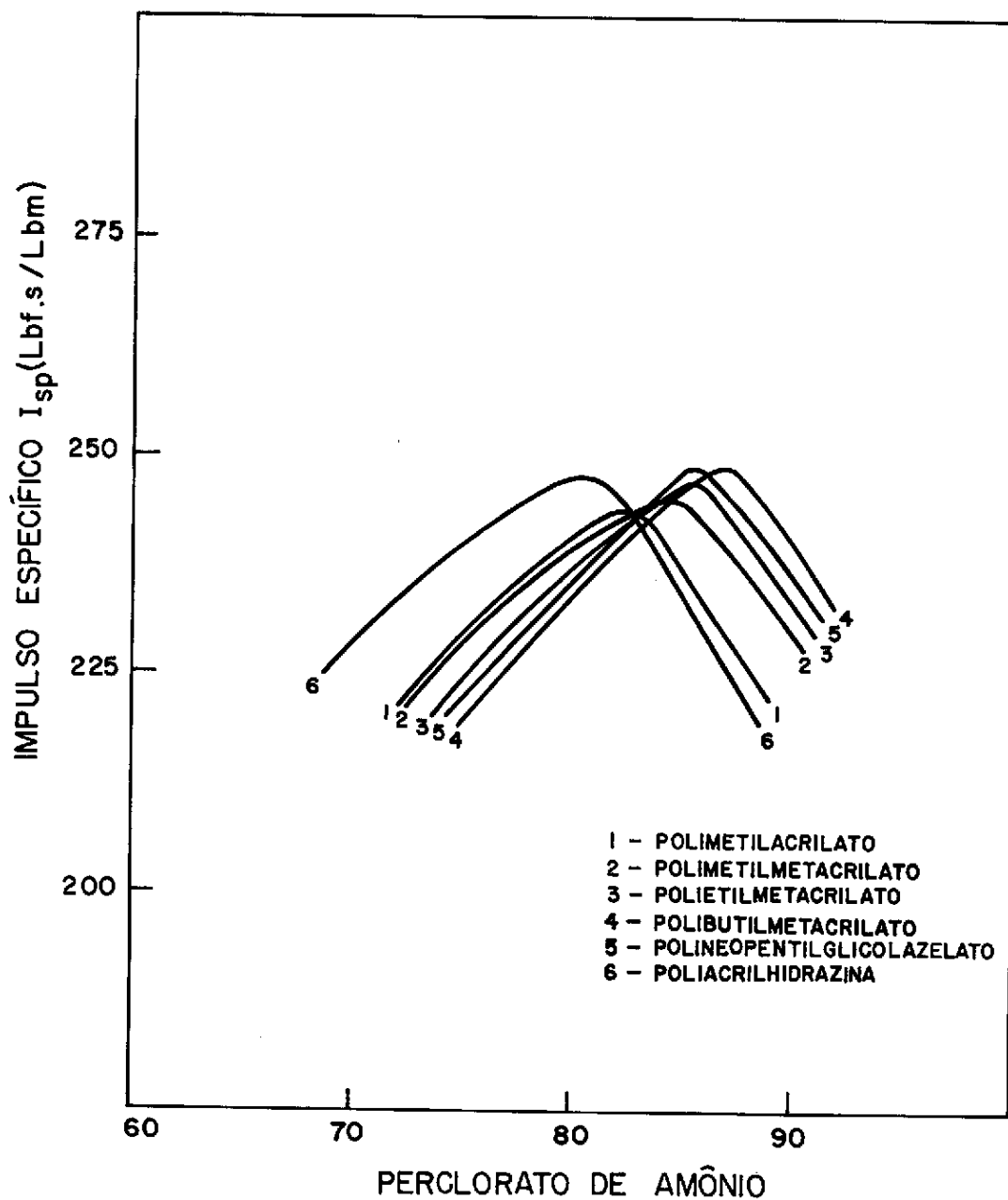


Fig. 2 - Curvas de desempenho teórico dos ligantes poliêsteres como função da carga de oxidante.

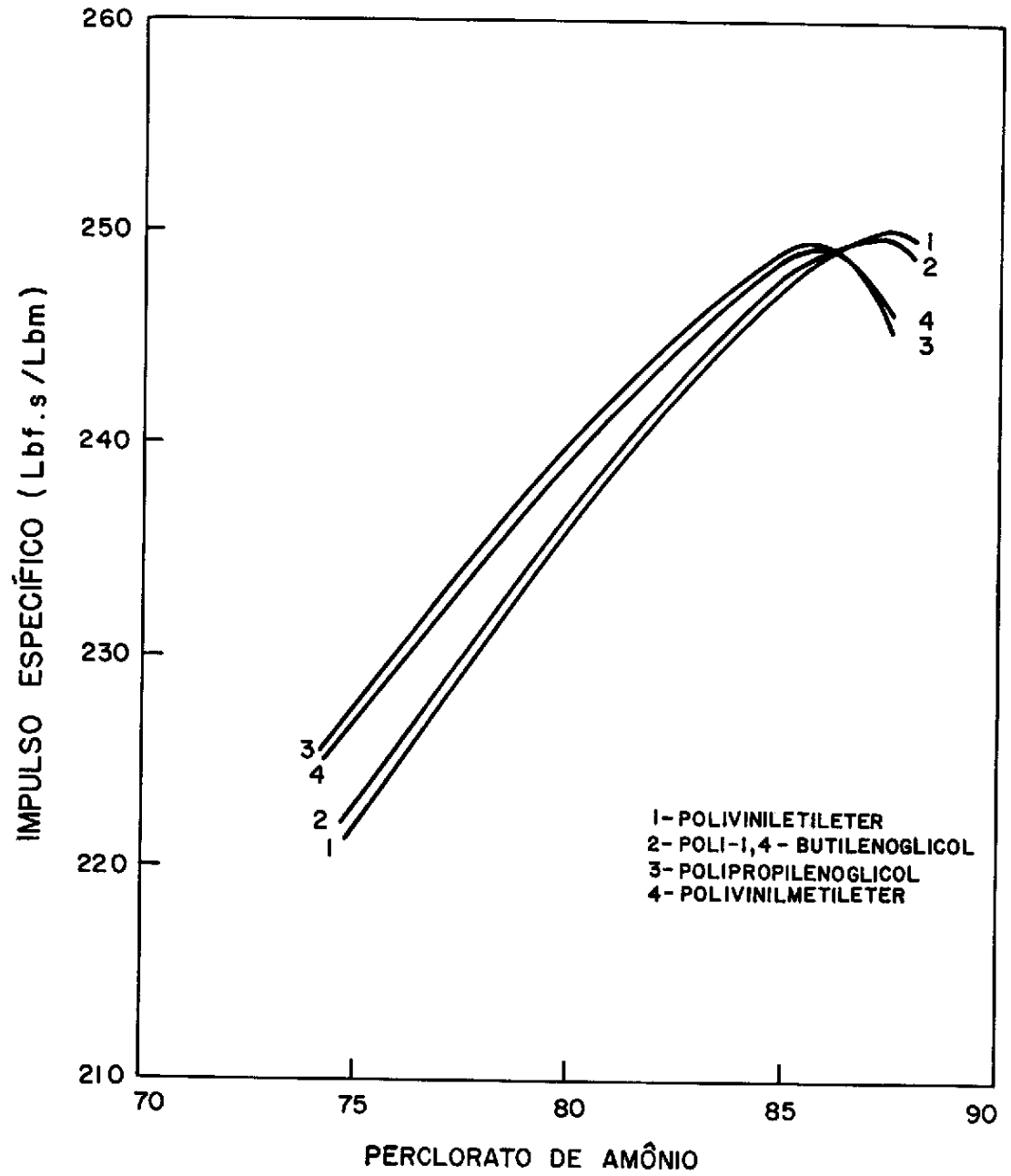


Fig. 3 - Curvas de desempenho teórico dos ligantes poliêteres em função da carga oxidante.

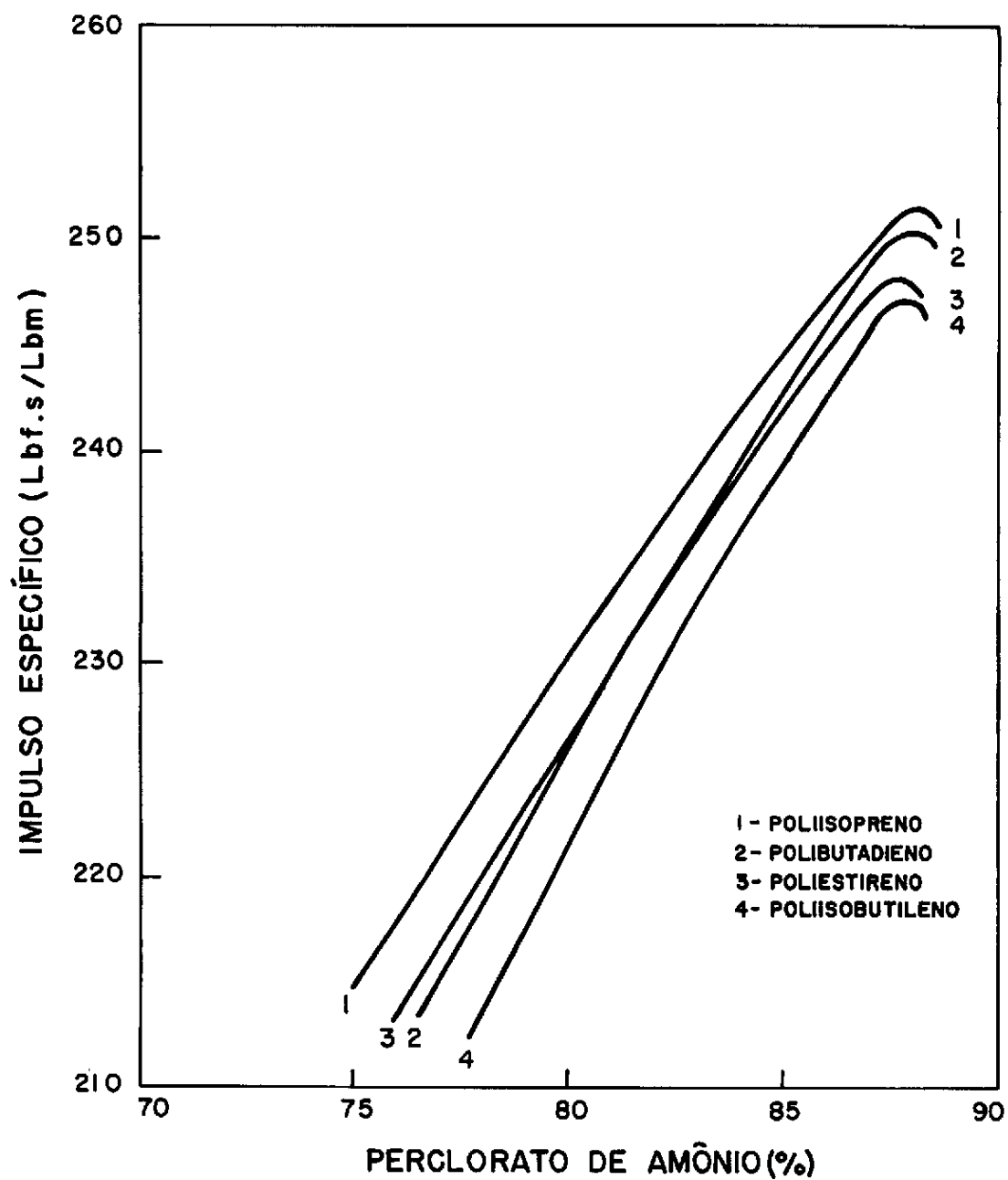


Fig. 4 - Curvas de desempenho teórico dos demais ligantes como função da carga de oxidante.

O impulso específico alcançado é bastante dependente da quantidade de ligante presente na composição do propelente. Isto pode ser visto nas Tabelas 6 - 9.

TABELA 6

QUANTIDADE DE LIGANTE, TIPO PLASTISOL QUE FORNECE IMPULSO
ESPECÍFICO MÁXIMO AO PROPELENTE

LIGANTE	$(I_{sp})_{max}$	(%) DE LIGANTE
Nitrato de Polivinila	262.5	40.0
Polietileno	252.5	9.5
Paraformaldeído	251.5	28.0
Cloreto de Polivinila	251.0	17.0
Poliacetileno	249.5	13.0
Asfalto	249.0	12.0
Polietilhidrazina	245.5	16.0
Polivinilálcool	243.0	17.0
Triacetato de Celulose	240.0	22.0
Diacetato de Celulose	239.0	22.5
Celulose	238.0	26.5

TABELA 7

QUANTIDADE DE LIGANTE POLIÉSTER QUE FORNECE IMPULSO
ESPECÍFICO MÁXIMO AO PROPELENTE

LIGANTE	(I_{sp}) max	(%) DE LIGANTE
Polineopentilglicolazelato	249.0	14.5
Polibutilmetacrilato	248.0	13.0
Poliacrilhidrazina	247.5	19.5
Polietilmetacrilato	247.0	14.5
Polimetilmetacrilato	245.0	15.5
Polimetilacrilato	244.0	17.0

TABELA 8

QUANTIDADE DE LIGANTE POLIÉSTER QUE FORNECE IMPULSO
ESPECÍFICO MÁXIMO AO PROPELENTE

LIGANTE	(I_{sp}) max	(%) DE LIGANTE
Poliviniletileter	251.0	12.5
Polipropilenoglicol	249.5	14.3
Poli-(1,4 - Butilenoglicol)	249.4	12.8
Polivinilmetileter	248.5	14.6

TABELA 9

QUANTIDADE DE LIGANTE POLIÉSTER QUE FORNECE IMPULSO
ESPECÍFICO MÁXIMO AO PROPELENTE

	(I _{sp}) MAX	(%) DE LIGANTE
Poliisopreno	251.4	11.8
Polibutadieno	249.8	12.5
Poliestireno	247.9	12.5
Polisobutileno	246.8	12.5

Observam-se vários fatos, a saber:

- O ligante plastisol PVN fornece o maior impulso específico (262.5);
- Do grupo dos ligantes tipo plastisol, pode-se considerar como interessantes os seguintes: PVN, PE, PARAFORMALDEIDO, PVC;
- No grupo dos poliésteres, o ligante polineopentilglicolazelato é o mais energético e vem confirmar o seu vasto emprego pois confere também boas propriedades mecânicas [4] ao propelente;
- Os ligantes poliéteres são mais energéticos que os poliésteres. Além disso, conferem aos propelentes propriedades mecânicas muito boas [5] e por isso são mais usados que os poliésteres. Nesse grupo o mais considerável vem a ser o polipropilenoglicol;
- No quarto grupo o polibutadieno é, sem dúvida, (apesar de não ser o mais energético), o que confere excelentes propriedades

mecânicas ao propelente. É também o mais usado. O poliestireno é bastante conhecido comercialmente, porém, dificilmente resultará em propelente mecânicamente macio.

BIBLIOGRAFIA

- [1] COHEN, N.S.; FLEMING, R.W.; DERR, R.L. Role of binders in solid propellant combustion. *AIAA Journal*, 12 (2): 212-218, Feb., 1974.
- [2] HUMPHREY, M.F. Solid propellant burning-rate modification. *JPL Quarterly Technical Review*, 1 (1): 29-34, Apr., 1971.
- [3] VOLK, F., BATHELT, H.; KUTHE, R. Thermodynamische Daten. S.S., Berghausen, 1972. V. 2.
- [4] GORDON, S.; McBRIDE, B.J. *Computer Program for Calculation of Complex chemical equilibrium compositions, rocket performance and chapman-youguet detonations*. Washington, D.C., 1972. (NASA SP-273).
- [5] GOULD, R.F. *Propellants manufacture, hazards, and testing*. Washington, D.C., ACS, 1969. (Advances in Chemistry Series, 88).