

SÍNTESE DE POLIURETANOS MODIFICADOS POR ÓLEO DE MAMONA EMPREGADOS EM MATERIAIS ENERGÉTICOS

Roberta Jachura Rocha, José Eduardo Salgueiro Lima, Susane Ribeiro Gomes, Koshun Iha e José Atilio Fritz Fidel Rocco*
Departamento de Química, Instituto Tecnológico de Aeronáutica, 12228-900 São José dos Campos - SP, Brasil

Recebido em 8/8/12; aceito em 7/1/13; publicado na web em 21/3/13

SYNTHESIS OF MODIFIED POLYURETHANES BASED ON CASTOR OIL EMPLOYED IN ENERGETIC MATERIALS. The aim of this work was to synthesize a polyurethane polymer matrix using castor oil as a polymer chain modifier, whose characteristics can be adjusted for use as a binder in the manufacture of energetic materials such as propellant and pyrotechnics for aerospace use. We attempted the partial substitution of hydroxyl-terminated polybutadiene (HTPB), a pre-polymer commonly used as a starting polyol in obtaining energetic matrix composites. Thermoanalytical techniques were employed to characterize the material based on castor oil and the unmodified HTPB. The results showed similar behaviors, confirming the possibility of their use as polymer matrix composites through the proposed adaptations.

Keywords: hydroxyl terminated polybutadiene; castor oil; energetic materials.

INTRODUÇÃO

Um grão propelente sólido empregado em motores-foguete deve apresentar características balísticas adequadas e comportamento mecânico pré-definido em projeto, o que impõe o emprego de matérias-primas e processos de fabricação específicos para a formulação do combustível em função do projeto do motor.

As formulações de propelentes e combustíveis sólidos do tipo compósito caracterizam-se como elastômeros altamente carregados, aglomerados por um *binder* polimérico.¹ O *binder*, ou matriz elastomérica, é a fase contínua que aglomera as partículas sólidas de metal combustível e oxidante. Além disso, fornece as propriedades mecânicas adequadas para que o grão resultante seja capaz de resistir às solicitações mecânicas e térmicas durante as fases de voo, transporte, manuseio e combustão. É importante o *binder* apresentar afinidade com as partes constituintes do motor-foguete, tais como proteção térmica e os componentes metálicos.²

Para a obtenção do *binder*, utiliza-se o polioliol, que é uma resina de alta massa molar. Atualmente, o principal polioliol (ou pré-polímero) de partida usado na obtenção da matriz polimérica de combustíveis e propelentes sólidos de motores-foguete e artefatos militares² é o polibutadieno líquido hidroxilado (PBLH), cuja fórmula estrutural é $(\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}_2)_n(\text{OH})_2$. Esse polioliol possui a característica de suportar altos carregamentos de materiais particulados sem alterar significativamente suas propriedades mecânicas originais. Além disso, o elastômero nele baseado apresenta T_g igual a -55°C ,^{3,4} compatível com as condições de operação às quais o grão pode vir a encontrar durante a trajetória do voo de motores propulsores.

No Brasil, resinas do tipo PBLH eram produzidas pela Petroflex S/A sob as marcas Liquiflex, Liquiflex H e Liquiflex P. O tipo utilizado para aplicações em propelentes e combustíveis sólidos era o Liquiflex H, devido ao seu maior teor de hidroxila, o que possibilita o aumento de ligações cruzadas por exigir uma maior quantidade de diisocianato. Porém, a produção de PBLH no Brasil foi descontinuada, tornando necessária a síntese de um polioliol alternativo como material estratégico que atenda ao mercado nacional. Com isso, buscou-se a formulação

adequada na tecnologia de pré-polímeros de uretana que ofereça um substituto parcial do PBLH.

Na manufatura de poliuretanos é possível a utilização de diversos polióis. Um composto natural que vem se destacando entre os polióis existentes, bastante utilizado na síntese de polímeros entrecruzados devido à presença de grupos hidroxilas em sua estrutura, é o óleo de mamona, que representa uma vantagem em termos de fonte renovável do polioliol.

No século 16, a mamona foi importada da Índia a fim de se obter um óleo de custo inferior ao de baleia, usado como combustível de lamparinas na época. O Brasil se tornou o maior produtor mundial da mamona devido à sua fácil adaptação, e seu cultivo é feito principalmente nas lavouras do nordeste do país devido à sua resistência a longos períodos de estiagem, tornando-se de grande importância para a economia local.⁵⁻⁷

O óleo de mamona é um líquido amarelo, viscoso e de forte odor, comumente obtido por prensagem direta da semente ou extração com solvente. Na fabricação de poliuretanos, vem sendo usado em diversas aplicações como lubrificantes e óleos de processo, matéria-prima para combustíveis, espumas poliméricas, revestimentos e tintas,⁸⁻¹⁰ na indústria cosmética e farmacêutica^{11,12} e na medicina com a confecção de próteses de ossos com reduzida rejeição.^{13,14} Além disso, o poliuretano obtido a partir da mamona possui a vantagem de ser um produto biodegradável.⁷ A Índia foi a nação pioneira em utilizá-lo na obtenção do grão propelente sólido como um polioliol alternativo ao usual PBLH.¹⁵ Porém, até o momento, não há disponíveis na literatura estudos desenvolvidos no Brasil acerca do emprego do óleo de mamona na formulação de propelentes para uso aeroespacial.

Quimicamente, o óleo de mamona é um triglicerídeo e aproximadamente 90% da massa do ácido graxo que constitui sua molécula é ácido ricinoléico $(\text{R}-(\text{CH}_2)_7-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CHOH}-(\text{CH}_2)_5-\text{CH}_3)$, o qual apresenta um grupamento hidroxila secundário que pode ser empregado diretamente como matéria-prima alternativa.¹⁶ Os 10% restantes são ácidos graxos não hidroxilados, como ácidos oléicos (3,1 a 5,9%) e linoléicos (2,9 a 6,5%).¹⁷ O grupo hidroxila presente na ricinoléina confere ao óleo de mamona a propriedade exclusiva da solubilidade em álcool, possibilitando o uso do álcool como combustível sem causar grandes danos aos motores à explosão.⁶ A funcionalidade do óleo de mamona é de 2,7, o que proporciona

*e-mail: friz@ita.br

reações cruzadas e aumento na rigidez do polímero obtido. O valor de hidroxilas médio do óleo de mamona é de 163 mg de KOH/g com grande pureza, recomendado para uso em poliuretanos.¹³

Com isso, este trabalho buscou adequar o polioli baseado em óleo de mamona para a síntese de um elastômero com as características necessárias para compor a matriz polimérica do combustível/propelente sólido. Para a caracterização dos *binders* formulados, fez-se o uso da análise térmica,¹⁸ ferramenta amplamente utilizada nos estudos dos mecanismos de combustão e decomposição térmica de compósitos¹⁹ e explosivos.²⁰ Essa análise é útil no trato de propelentes e combustíveis formulados com base em PBLH e outros pré-polímeros, devido à estrutura física heterogênea desses compósitos. Foram utilizadas as técnicas de termogravimetria (TG), calorimetria exploratória diferencial (DSC) e a análise térmica dinâmico-mecânica (DMTA).

A análise DMTA permite a obtenção de vários parâmetros, sendo um deles a relação (E''/E') entre o módulo elástico ou de módulo de armazenamento (E'), e o viscoso ou módulo de perda (E''), conhecido como $\tan \delta$ (ou fator de perda), cujo valor máximo está relacionado com a temperatura de transição vítrea, T_g . O $\tan \delta$ também se caracteriza como índice de viscoelasticidade e capacidade de amortecimento,²¹ que fornece informações sobre as contribuições relativas dos componentes elástico e viscoso do material viscoelástico.² Os materiais que apresentem valores de $\tan \delta$ menores do que 1 exibem comportamento mais elástico e, em geral, módulo de armazenamento relativamente mais alto.²²

O comportamento viscoelástico de polímeros possibilita a caracterização de seu desempenho mecânico nas condições apropriadas de tempo e temperatura. Em baixas temperaturas, o material polimérico apresenta um comportamento vítreo caracterizado por sua rigidez. Na região vítrea, seu módulo não varia de forma significativa com a temperatura ou tempo, pois sua energia térmica não é suficiente para promover qualquer translação/rotação de segmentos na cadeia polimérica. Com o aumento da temperatura, pode-se observar a transição vítrea (T_g), caracterizada por uma expressiva mudança nas propriedades mecânicas do polímero (o módulo de armazenamento dos elastômeros, em alguns casos, pode ser reduzido em três vezes). Essa mudança pode ser atribuída ao movimento dos segmentos poliméricos que geram o "amolecimento" do polímero e, conseqüentemente, uma redução no módulo de armazenamento (E') e aumento no módulo de perda (E'').²³ Por fim, em uma região de temperatura ainda mais alta, o polímero adquire o comportamento de borracha. Os domínios das transições vítreas e borrachosas caracterizam o comportamento viscoelástico do polímero e determinam a aplicabilidade dos elastômeros.

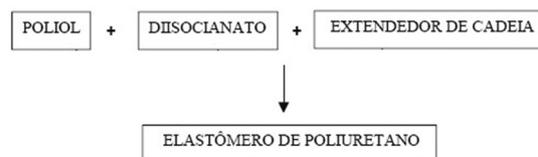
Foram selecionadas as formulações dos elastômeros de poliuretano com base em óleo de mamona tendo em vista comparar seus resultados aos de matrizes poliméricas que possuem o PBLH como base. O processo de obtenção pode ser realizado em uma etapa ou em duas etapas de síntese.

PARTE EXPERIMENTAL

Os elastômeros de poliuretano podem ser sintetizados de duas formas: pelo processo de uma etapa ("one shot"), ou pelo processo de duas etapas, também conhecido como de pré-polímeros. Neste trabalho, utilizaram-se as duas formas. Em geral, a via de uma etapa é a mais utilizada na formulação de propelentes e combustíveis sólidos, porém, o processo em duas etapas gera uma cadeia polimérica mais bem organizada em termos de propriedades, principalmente mecânicas, devido ao pré-arranjo gerado na primeira etapa com a formação do pré-polímero. Para um melhor entendimento, os próximos itens descrevem ambas as vias de obtenção.

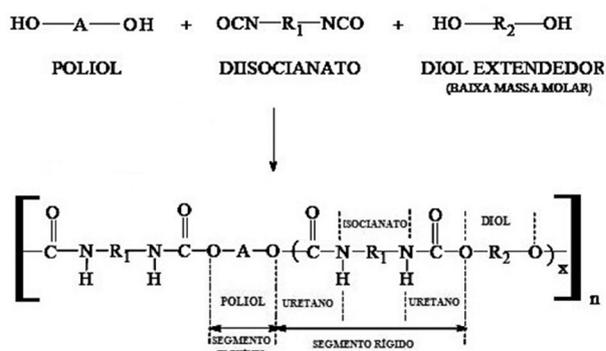
Sistemas de uma etapa ("One-Shot")

Um dos meios de obtenção de elastômeros de poliuretanos é pela reação de um diisocianato-tolueno (TDI) ou diisocianato-difenil-metano (MDI) com um polioli e um extensor de cadeia (diol ou amina) numa única etapa, denominada "one-shot". Esse método é efetivo com o TDI, devido a sua baixa reatividade. A adição do MDI proporciona que a reação ocorra de forma muito rápida, o que dificulta seu controle. Além disso, o MDI puro é sólido e deve ser aquecido, criando um empecilho a mais no processo. A exotermia da reação nos processos de uma etapa é alta, podendo ser controlada acrescentando-se cargas minerais que absorvam parte da energia liberada. As reatividades dos compostos hidroxilados (polióis e dióis) devem ser similares às dos diisocianatos ou poliisocianatos. O Esquema 1 mostra o sistema de uma etapa.

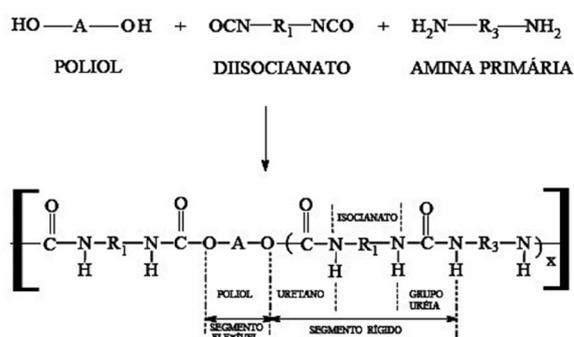


Esquema 1. Obtenção de elastômeros de poliuretano através do sistema de uma etapa

Os elastômeros de poliuretano obtidos pelo sistema de uma etapa podem ser estendidos através de dois tipos de extensores de cadeia: um diol de cadeia curta com baixa massa molar ou uma amina primária, conforme mostrado nos Esquemas 2 e 3, respectivamente.



Esquema 2. Obtenção de elastômeros de PU via uma etapa com diol extensor



Esquema 3. Copolímero de uretano segmentado com extensão por amina primária

Síntese em uma etapa de binder de óleo de mamona e IPDI (BOMI1 e BOMI2)

Para a síntese de 100 partes do binder BOMI1, foram tratadas 53,00

partes de óleo de mamona com 99% de pureza grau PU e valor de hidroxilas 163 mg KOH/g, durante 3 h a 120 °C sob pressão reduzida. Em seguida, foram incorporadas 16,00 partes do plastificante dipropileno glicol dibenzoato (DBDPG, valor de hidroxila 4 mg KOH/g), junto a 4,80 partes de 1,4-BDO e 0,15 partes do catalisador organometálico dibutil dilaurato de estanho (DBTD). Após homogeneização dos componentes, acrescentaram-se 26,20 partes de IPDI (teor NCO = 37,50%). Em um molde de alumínio, a mistura foi vertida e levada à estufa a 70 °C, curada por 16 h e desmoldada após esse período.

Empregou-se o mesmo procedimento na síntese de 100 partes do *binder* BOM12, porém, com o uso de 41,80 partes de óleo de mamona; 33,50 partes de plastificante DBDPG; 3,80 partes de 1,4 BDO; 21,00 partes de IPDI e 0,15 partes de DBTD.

Síntese em uma etapa de *binder* de óleo de mamona e Desmodur W (BOMW)

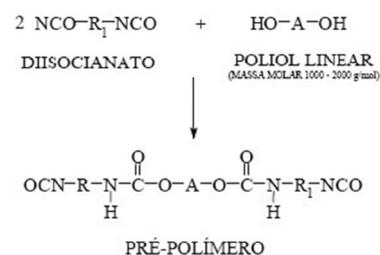
Para a síntese de 100 partes deste *binder*, 46,80 partes do óleo de mamona foram tratadas durante 3 h a 120 °C e, em seguida, incorporaram-se 18,70 partes do DBDPG, valor de hidroxila 5 mg KOH/g, com 4,70 partes de 1,4-butano diol (1,4 BDO), 1,50 partes do antiespumante e 0,50 partes do catalisador DBTD. Os componentes foram homogeneizados a 70 °C e foram acrescentadas 27,80 partes de Desmodur W (H12MDI com % NCO = 31,80). Realizou-se nova agitação e a mistura foi vertida em moldes de alumínio colocados em estufa a 70 °C, onde permaneceu por 16 h em processo de cura e desmolde após esse período.

Sistema de pré-polímeros de poliuretano – processo em duas etapas

Os pré-polímeros são, em geral, líquidos viscosos produzidos pela reação de um di ou poliisocianato com um polioliol, formando uma mistura homogênea. Inicialmente, faz-se a adição, a frio, do diisocianato, seguida da adição do polioliol nas proporções apropriadas para a obtenção do teor de NCO livre desejado. O teor de NCO livre mostra a porcentagem de [-NCO] em situação reativa na cadeia do pré-polímero, proporcional à sua massa molar total e monitorado através de titulação por dibutilamina (conforme norma ASTM 4274). O teor de NCO de um pré-polímero se relaciona às propriedades finais do elastômero; por exemplo, em pré-polímeros obtidos a partir de um mesmo diisocianato e polioliol, o aumento do teor de NCO livre acarreta um aumento na dureza final do respectivo elastômero.

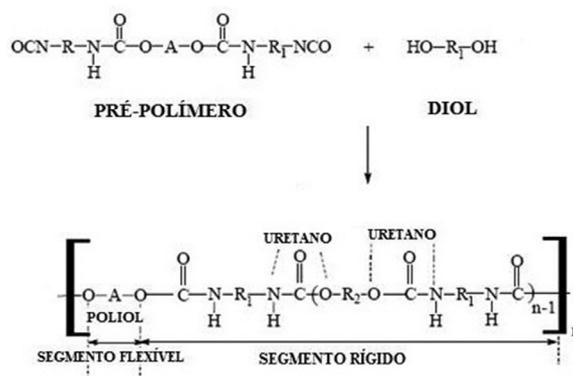
A reação de obtenção de pré-polímeros é efetuada em atmosfera inerte e em ausência de água, na faixa de temperaturas entre 70–80 °C. Acima de 80°C, podem ocorrer reações secundárias colaterais, como a formação das ligações cruzadas de alofanato e biureto que acarretam o aumento da viscosidade e consequente formação de gel do pré-polímero. O reator empregado é constituído de aço inox 316, devido a alguns diisocianatos, como o TDI, apresentarem pequenas quantidades de ácido. Durante a reação, deve-se manter a agitação entre 100 e 200 rpm. O modelo de reação que ocorre no reator pode ser visto no Esquema 4.

A obtenção dos elastômeros se torna efetiva a partir da reação com um agente de cura, cuja escolha depende dos reagentes empregados e das propriedades desejadas para o produto final. Os mais utilizados são os dióis ou diaminas aromáticas de cadeias curtas. Os dióis, por serem menos reativos que as diaminas, são usados em sistemas mais reativos, como aqueles à base de MDI. Por outro lado, a extensão dos pré-polímeros com diaminas, principalmente em sistemas fabricados com TDI, propicia reações entre uretano e ureia que acarretam propriedades mecânicas importantes para variadas aplicações, tais como: dureza, resistência à tração, baixa deformação permanente e excelente comportamento dinâmico-mecânico.



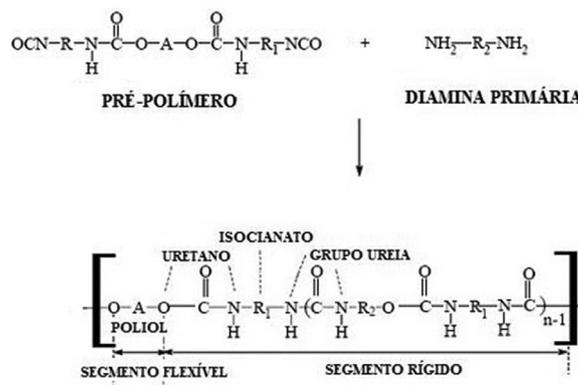
Esquema 4. Obtenção de pré-polímero através da reação de um polioliol e diisocianato

Devido ao emprego desses dois tipos de agentes de cura (ou extensores) do pré-polímero, a obtenção de elastômeros de poliuretano via pré-polímeros pode ser efetuada através de duas rotas diferentes, conforme os Esquemas 5 e 6, que mostram a reação utilizando o diol de baixa massa molar e a diamina aromática, respectivamente.



Esquema 5. Obtenção do elastômero via pré-polímeros e um diol de baixa massa molar

O Esquema 6 mostra uma importante rota de obtenção de elastômeros de poliuretano de alto desempenho, pois os grupos ureia formados nesta estrutura propiciam a formação de ligações cruzadas biureto na pós-cura do elastômero por aquecimento. Conforme já dito, essas ligações cruzadas aumentam o módulo e a dureza do poliuretano, proporcionando ao elastômero uma melhoria em suas propriedades mecânicas finais.



Esquema 6. Obtenção do elastômero de PU via pré-polímero com diamina aromática

Síntese em duas etapas de *binders* de pré-polímero de uretano com óleo de mamona, PPG e TDI 80/20 (BPG100MTM e BPG200MTM)

Para a síntese de 100 partes do *binder* BPG200MTM, parte-se do

pré-polímero com base em óleo de mamona (com 99% de pureza grau PU, valor de hidroxilas 163 mg KOH/g) e polipropileno glicol (PPG, de nome comercial Voranol® 2120 produzido pela Dow Química). Pesa-se 49,59 partes de Voranol® 2120 e 21,25 partes de óleo de mamona que são, em seguida, misturados e tratados durante 1 h, a 100 °C sob pressão reduzida. A mistura é resfriada a 50 °C e adiciona-se 17,67 partes de tolueno diisocianato (TDI 80/20 produzido pela Isopol) sob agitação constante. A temperatura é mantida a 70 °C sob atmosfera inerte. Após medição do teor de NCO livre por titulação com dibutilamina (4,3%), o produto é acondicionado em recipiente hermeticamente fechado. O pré-polímero formado é reagido com 11,49 partes de 4,4'-metileno bis-orto-cloroanilina (MOCA®). Vertese a mistura em moldes de alumínio, seguindo-se à cura em estufa a 70 °C por 16 h e desmolde após este período.

A síntese do *binder* BPG100MTM, baseado no polioliol polipropileno glicol Voranol® 2110 (Dow Química) e óleo de mamona, foi realizada de maneira similar ao BPG200MTM, utilizando-se 47,0 partes de Voranol® 2110 em vez do Voranol® 2120; 20,20 partes de óleo de mamona, 21,30 partes de TDI 80/20 e 11,50 partes de MOCA®.

Síntese de *binder* PBLH com Desmodur W e plastificante DBDPG (BPBW)

Para esta síntese, 72,70 partes do polibutadieno líquido hidroxilado (PBLH, valor típico de hidroxila 45 mg KOH/g) foram tratadas por 3 h a 100 °C sob pressão reduzida e, em seguida, incorporaram-se 18,90 partes do plastificante dipropileno glicol dibenzoato (DBDPG, valor de hidroxila 5 mg KOH/g) com 0,50 partes do catalisador organo-metálico dibutil dilaurato de estanho (DBTD). Os componentes foram homogêneos em um recipiente hermético e, para a obtenção das 100 partes, posteriormente misturados com 7,90 partes do agente de cura Desmodur W (H12MDI, teor de NCO = 31,80%). A mistura foi despejada em moldes de alumínio colocados em uma estufa a 70 °C, sendo desmoldada após 16 h de cura.

Obtenção dos combustíveis sólidos ativos CSBOMW e CSPBW

Também foram realizadas as análises térmicas dos combustíveis sólidos ativos carregados com cargas minerais oxidantes e combustíveis, de forma a comparar o desempenho do *binder* com base em óleo de mamona ao do *binder* com base em PBLH.

A Tabela 1 apresenta as formulações dos combustíveis sólidos CSPBW e CSBOMW, desenvolvidos a partir dos *binders* BPBW (PBLH/Desmodur W) e BOMW (Óleo de Mamona/Desmodur W).

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Para a determinação das temperaturas de transição vítrea (T_g) das amostras dos *binders* obtidos neste trabalho, empregaram-se técnicas de DMTA, DSC, TG e termogravimétrica diferencial (DTG).

Resultados DMTA para os *binders* baseados em propileno glicol e óleo de mamona (BPG100MTM e BPG200MTM)

Para os *binders* BPG100MTM e BPG200MTM, as curvas dos gráficos DMTA apresentam as variações do módulo de armazenamento (E'), do módulo de perda (E'') e de $\tan \delta$ (razão E''/E') com a temperatura. A temperatura de transição vítrea (T_g) foi determinada pelo máximo das curvas de E'' em função da temperatura. Os gráficos das Figuras 1 e 2 foram obtidos com uma razão de aquecimento de 3° C/min, frequência de 1 Hz e amplitude de oscilação igual a 0,80 mm.

Tabela 1. Partes em massa dos componentes do combustível sólido CSPBW

Componentes	CSBOMW CSPBW		
	(% em massa)		
BOMW	Óleo de mamona	17,97	-
	1,4 DBO	1,80	-
	Desmodur W	12,26	-
BPBW ¹	PBLH	-	29,30
	Desmodur W	-	3,17
DBDPG		7,19	7,60 ¹
Perclorato de amônio		40,00	40,00
Alumínio		15,00	15,00
Antiespumante		2,59	2,50
Sequestrante de umidade		3,00	2,50
DBTD		0,20	0,50
Total		100	100
Agente de ligação (% sobre o total)		2	2

¹Para as amostras utilizadas nas análises térmicas, utilizou-se uma formulação contendo DOP como plastificante.

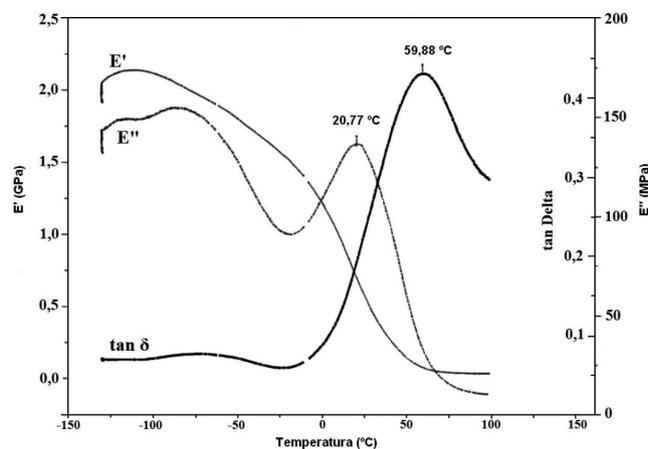


Figura 1. Curvas DMA para o *binder* BPG200MTM

A Figura 1 apresenta as curvas DMA para o *binder* BPG100MTM. Observando-se a curva para o módulo de amortecimento (E''), seu pico apresenta T_g de aproximadamente 21 °C. Este resultado era esperado, pois o poliuretano que possui como base o óleo de mamona puro com MDI apresenta T_g igual a 44 °C. O maior valor na T_g indica que as cadeias poliméricas perderam mobilidade com a adição de óleo de mamona ao pré-polímero. Desta forma, o óleo de mamona deve ser copolimerizado com um polioliol que possua maior mobilidade na cadeia, de forma a aumentar os segmentos flexíveis. Assim, substituiu-se o Voranol 2110 da formulação, cuja massa molar é de 1000 g/mol, pelo Voranol 2120, de massa molar 2000 g/mol. A região de transição vítrea se caracteriza pelo aumento no módulo de perda (E'') ou na tangente de perda ($\tan \delta$). O módulo de perda (E'') apresenta um pico máximo em temperaturas menores do que o pico máximo de atrito interno ($\tan \delta$). O máximo de dissipação de calor por unidade de deformação ocorre na temperatura em que E'' é máximo. Esta temperatura está mais próxima ao valor de temperatura de transição vítrea determinada por outros métodos, como o DSC. Com isso, pode-se utilizar o módulo de perda para se determinar a temperatura e/ou a região de transição vítrea dos materiais poliméricos,²⁴ e a determinação da temperatura de transição vítrea neste trabalho foi realizada adotando-se o máximo do módulo de perda (E''). Com o aumento da massa molar, a mobilidade na cadeia molecular é maior, levando à diminuição da T_g .⁵ No entanto, observa-se um elevado valor de $\tan \delta$ (aproximadamente 60 °C), indicando que o *binder* considerado não

tem boa capacidade de recuperação da deformação após a retirada da sollicitação térmico-mecânica.

A Figura 2 apresenta as curvas DMA para o *binder* BPG200MTM.

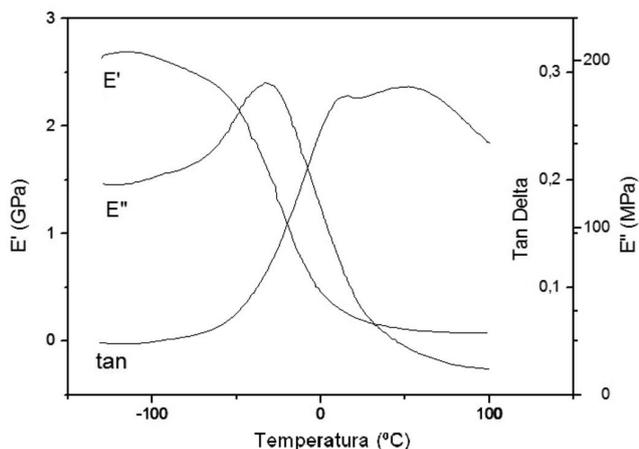


Figura 2. Curvas TG/DTG obtidas para a amostra 1 (sem aditivo)

Nota-se que o pico da curva de E'' encontra-se a $-32\text{ }^{\circ}\text{C}$, o que mostra a esperada redução na T_g , cujo valor para *binders* e compósitos baseados no polibutadieno líquido hidroxilado (PBLH) varia de -55 a $-70\text{ }^{\circ}\text{C}$, segundo a literatura. O valor de $-32\text{ }^{\circ}\text{C}$ aproxima-se à faixa de T_g indicada para *binders* e compósitos com aplicações em combustíveis e propelentes sólidos, de -40 a $-54\text{ }^{\circ}\text{C}$.^{25,26} Da mesma forma que foi observado para o *binder* BPG100MTM, o elevado valor de $\tan \delta$ ($52\text{ }^{\circ}\text{C}$) mostra que o *binder* BPG200MTM não tem boa capacidade de recuperação da deformação após a retirada da sollicitação térmico-mecânica.

Determinação da temperatura de transição vítrea (T_g) por DSC para os *binders* BOMI1, BOMI2 e BOMW

Amostras dos *binders* baseados em óleo de mamona e IPDI (BOMI), e em óleo de mamona e Desmodur W (BOMW), foram submetidas à análise DSC, em que o monitoramento é realizado com a variação da entalpia em função da temperatura ou tempo.²⁷ Para isso, empregou-se o analisador térmico TA2100 da TA Instruments, módulo DSC-Q910. As corridas foram realizadas com cerca de 10-20 mg de massa de amostra para a determinação da T_g em função de uma razão programada de aquecimento sob atmosfera de nitrogênio seco, na vazão de 50 mL/min.

Na Figura 3, estão apresentadas as curvas DSC para os *binders* BOMI1 e BOMI2.

Observa-se para o *binder* BOMI1 uma T_g de, aproximadamente, $-23\text{ }^{\circ}\text{C}$. Para o *binder* BOMI2, a curva DSC mostra o valor de $T_g = -32,7\text{ }^{\circ}\text{C}$. Esses resultados mostram que ocorre uma sensível queda em relação à T_g dos *binder* baseados em óleo de mamona e MDI, que é isento de plastificantes e apresenta o valor de aproximadamente $44\text{ }^{\circ}\text{C}$. Essa diminuição nas temperaturas de transição vítrea deve-se, provavelmente, à adição do plastificante reativo DBDPG em BOMI1 e BOMI2, que foram formulados com adição de 16,0% e 33,5% em massa de DBDPG, respectivamente. Pode-se notar que a diferença na quantidade do plastificante permitiu uma queda de aproximadamente 10°C na T_g do elastômero.

A T_g foi considerada como parâmetro decisivo na escolha do agente de cura, o diisocianato, de forma a substituir o IPDI pelo Desmodur W, escolhido por proporcionar elastômeros com propriedades mecânicas diferenciadas,²⁶ obtendo-se o *binder* BOMW. Na Figura 4, apresentam-se suas curvas TG, DSC e DTG.

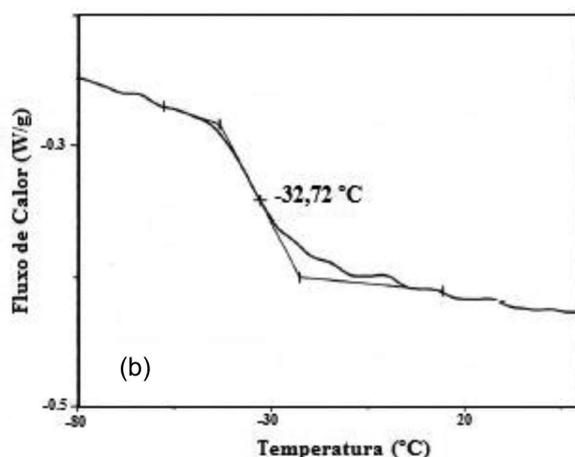
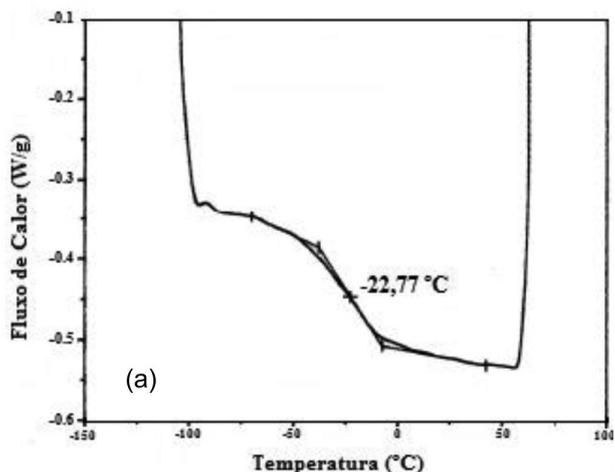


Figura 3. Curvas DSC para a) BOMI1 e b) BOMI2, com razão de aquecimento $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$

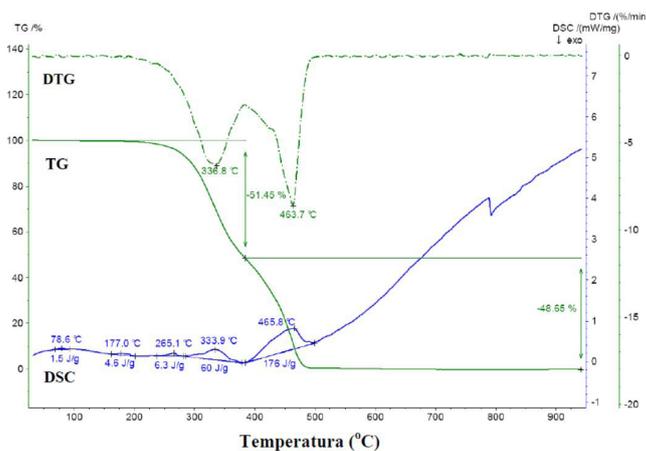


Figura 4. Curvas DSC, TG e DTG para o *binder* BOMW, na razão de aquecimento de 10°C e fluxo de nitrogênio de 50 mL/min

Foi determinada uma T_g igual a $-33,5\text{ }^{\circ}\text{C}$ para o *binder* BOMW, valor reduzido em relação ao BOMI2. Apesar de essa redução ser pequena, a proporção de plastificante para o BOMW é de 19,05%, quantidade bastante reduzida em relação ao BOMI2 (33,45%), com a vantagem de apresentar propriedades mecânicas superiores.

A curva TG (verde) apresenta uma decomposição térmica em duas etapas, sendo que a primeira ocorre entre 285 a 385 °C, com uma perda de massa de 51,45% e representa a quebra da cadeia carbônica

do polímero. A segunda etapa ocorre entre 380 a 485 °C, com uma perda de massa de 48,65%, e representa a repolimerização parcial das cadeias cuja cisão se deu na primeira etapa. Esse fato é evidenciado pela curva DTG e pode ser explicado pela ocorrência da quebra de ligações cruzadas (*decrosslinking*).^{28,29}

Análises por DSC, TG e DTG para os compósitos com base em óleo de mamona (CSBOMW) e polibutadieno líquido hidroxilado (CSPBW)

Para a determinação da temperatura de transição vítrea do compósito sólido CSBOMW, foi empregada a técnica DSC, cuja curva está representada na Figura 5.

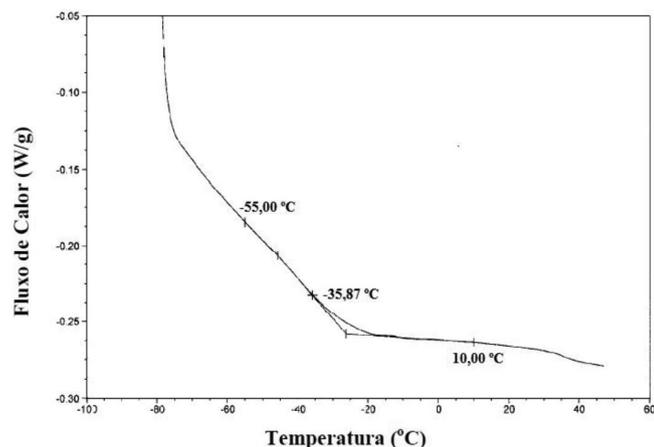


Figura 5. Curva DSC para o compósito combustível sólido CSBOMW, na razão de aquecimento de 10 °C e fluxo de nitrogênio 50 mL/min

Observa-se uma T_g de aproximadamente -36 °C para CSBOMW. Esse valor é um pouco mais alto do que o apresentado por compósitos sólidos com base em PBLH (que é de -55 °C), mas próximo da faixa recomendada na literatura, entre -40 a -54 °C.^{26,30}

A Figura 6 apresenta as curvas DSC, TG e DTG para a decomposição térmica do compósito combustível sólido CSBOMW, que tem como base o óleo de mamona. Na curva TG, para temperaturas abaixo de 800 °C, são observadas três etapas bem definidas de perdas de massa: de 23,31% entre 210 a 320 °C; de 48,98% entre 320 a 430 °C; e de 3,79% entre 490 a 690 °C. A curva mostra que as máximas velocidades de perda de massa ocorrem nas temperaturas de 286 °C, 357 °C e 394 °C.

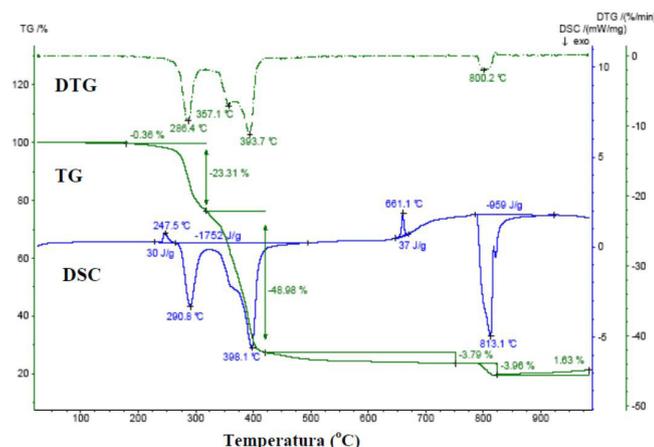


Figura 6. Curvas DTG, TG e DSC para o compósito combustível sólido CSBOMW, na razão de aquecimento de 10 °C e fluxo de nitrogênio de 50 mL/min

Na curva DSC, durante as etapas de decomposição térmica, observam-se diversos picos endotérmicos e exotérmicos. O pico endotérmico, que ocorre na temperatura de 247,5 °C está relacionado com a entalpia de 30 J/g e indica a mudança na fase cristalina do perclorato de amônio, de monoclinica para cúbica.^{13,28,31,32}

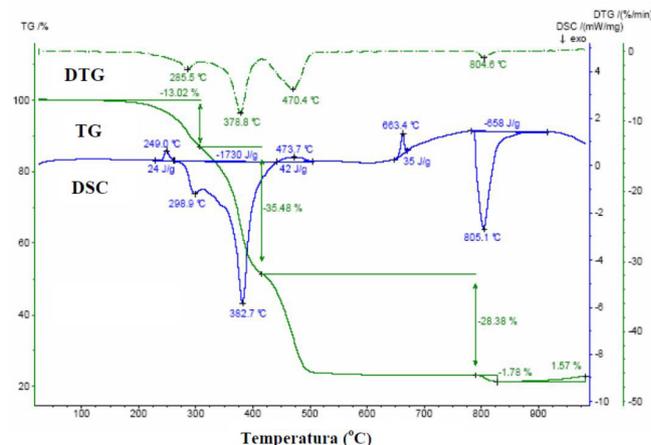


Figura 7. Curvas DTG, TG e DSC para o compósito combustível sólido CSPBW, na razão de aquecimento de 10 °C e fluxo de nitrogênio de 50 mL/min

Notam-se dois picos exotérmicos da Figura 6 relacionados à entalpia de -1752 J/g. O primeiro pico, a 291 °C, provavelmente corresponde ao início da combustão do perclorato de amônio e à combustão dos componentes do *binder*, tais como o óleo de mamona, o 1,4-butanodiol e o plastificante DBTBD, correspondendo na curva TG a uma perda de massa de 23,31%. Essa perda de massa está relacionada com a saída do plastificante da composição. O segundo pico exotérmico, a 398 °C, corresponde ao final da combustão do perclorato e do *binder*, relativo a uma perda de massa de 48,93% demonstrada na curva TG, que ocorre devido à cisão do próprio polímero. Observa-se outro pico endotérmico a 663 °C, com uma entalpia de 35 J/g. Isso possivelmente ocorre devido à fusão de componentes aditivos do *binder*, tais como antiespumantes e agente de ligação, que têm como base compostos de silicone e silânicos, correspondendo a uma perda de massa de -3,79% apresentada na curva TG com a saída desses aditivos e da carga mineral (quartzo) utilizada no polímero. Após a conexão com o ar atmosférico, a 800 °C, ocorre mais uma etapa de perda de massa de -3,96%, provavelmente devido à combustão de carbono do aditivo sequestrante de umidade.³¹⁻³³ O pico exotérmico a 813 °C na curva DSC reforça esta interpretação.

Na Figura 7, encontram-se as curvas DSC, TG e DTG para amostras do combustível sólido CSPBW, formulado com base em PBLH.

Na curva TG, abaixo da temperatura de 800 °C, é possível observar três etapas principais de perdas de massa: de 13,0%, a cerca de 300 °C, relativo à perda do plastificante; de 35,5% entre 300 a 400 °C que configura a cisão do polímero; e de 28,4% entre 400 a 500 °C, devido à saída dos aditivos empregados na composição do *binder*. Na curva DTG, nota-se que as máximas velocidades de mudança de massa ocorreram nas temperaturas de 286 °C, 379 °C e 470 °C.

Na curva DSC, observam-se diversos eventos ou “picos” endotérmicos e exotérmicos durante as etapas de decomposição térmica das amostras. O pico endotérmico que ocorre a 249 °C está relacionado à entalpia de 24 J/g, indicando uma mudança na fase cristalina do perclorato de amônio, de monoclinica para cúbica.^{13,28} Os picos exotérmicos de 249 °C e 383 °C estão relacionados com a entalpia de -1730 J/g. O primeiro, a 249 °C, deve-se à combustão de componentes do *binder* tais como o PBLH, Desmodur W e parte do perclorato de amônio. O segundo pico exotérmico, a 383 °C, corresponde à combustão do

perclorato de amônio. O pico endotérmico a 474°C, relativo à entalpia de 42 J/g, representa a combustão do di-octil ftalato (DOP) utilizado nesta formulação.³³ Observa-se, com uma entalpia de 35 J/g, outro pico endotérmico a 663°C que provavelmente ocorre devido à fusão de aditivos do *binder*, tais como antiespumantes e agente de ligação, baseados, respectivamente, em compostos de silicone e silânicos, que correspondem à perda de massa de 1,80% observada na curva TG. Após conexão com o ar atmosférico, a 800 °C, nota-se mais uma etapa de perda de massa de 1,80%, provavelmente devido à combustão de carbono do aditivo sequestrante de umidade.³¹⁻³³ O pico exotérmico a 805 °C na curva DSC vai de acordo com essa informação.

A semelhança entre as curvas DSC e TG dos combustíveis sólidos CSBOMW e CSPBW é um indício de que a combustão de ambos ocorrerá de maneira equivalente, demonstrando a possibilidade de *binders* modificados com óleo de mamona compor compósitos combustíveis sólidos em substituição àqueles que utilizam o PBLH.

CONCLUSÕES

Os ensaios iniciais realizados com amostras produzidas com poliuretanos baseados no óleo de mamona mostram a possibilidade de introduzir modificações nos sistemas descritos, de forma a adequá-los ao uso como combustíveis ou propelentes em compósitos sólidos para foguetes e mísseis táticos.

A formulação BOMI1 pôde ser modificada ao alterar o agente de cura de IPDI para Desmodur W, mantendo-se o 1,4-BDO como extensor de cadeia. A simples adição de mais plastificante reativo, conforme a formulação BOMI2, proporcionou uma diminuição significativa na T_g , de -22 °C para -32 °C. Esse baixo valor demonstra que o elastômero é adequado para ser utilizado em condições ambientes, sem que haja perda de suas características elastoméricas.

A decomposição térmica apresentada na curva DSC demonstra picos endotérmicos para a decomposição do *binder* formulado com base em óleo de mamona BOMW, diferentemente da curva DSC para o *binder* BPBW, com base em PBLH. Porém, o comportamento das curvas BPBW e CSBOMW se mostrou similar, inclusive os seus valores de entalpias, o que implica dizer que o *binder* de óleo de mamona, formulado como compósito combustível sólido, apresentará um comportamento em sua combustão similar ao de *binders* baseados em PBLH.

Desta forma, os resultados mostram que, por meio das modificações propostas, os sistemas de poliuretano com base no óleo de mamona, sejam eles produzidos através do processo *one-shot* ou com formação de pré-polímero, podem ser empregados como matriz polimérica de propelentes e combustíveis para compósitos sólidos de foguetes e mísseis táticos.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem ao CNPq e à AEB pelo apoio financeiro.

REFERÊNCIAS

- Akhavan, J.; *Polymer* **1998**, *39*, 215.
- Klager, K.; *Polyurethanes, the Most Versatile Binder for Solid Composite Propellants*, AIAA/SAE/ASME 20th Joint Propulsion Conference, Ohio, 1984.
- Vilar, W. D.; *Química e Tecnologia de Poliuretanos*, Ed. ABPol: São Paulo, 1992.
- Desai, S.; Thakorei, I. M.; Sarawarebe, B. D.; Devi, S.; *Eur. Polym. J.* **2000**, *36*, 711.
- Scholz, V.; Silva, J. N.; *Biomass Bioenergy* **2008**, *32*, 95.
- Ribeiro, F. J.; *Cultura de Mamoneira*, Universidade Federal de Viçosa, UFV: Viçosa, 1966.
- Cangemi, J. M.; Santos, A. M.; Neto, S. C.; *Química Nova na Escola* **2010**, *32*, 3.
- Belgacem, M. N.; Gandini, A.; *Monomers, Polymers and Composites from Renewable Resources*; Belgacem, M. N.; Gandini, A., eds.; Elsevier: Amsterdam, 2008.
- Petrovic Z. S.; *Polym. Rev.* **2008**, *48*, 109.
- Dwivedi, M. C.; Sapre, S.; *J. Synth. Lubr.* **2002**, *19*, 229.
- Mutlu, H.; Meier, M. A. R.; *Eur. J. Lipid Sci. Technol.* **2010**, *112*, 10.
- Gunstone, F. D.; *The Chemistry of Oil and Fats*, 1st ed., Blackwell: New York, 2004.
- Callister Jr., W. D.; *Ciência e Engenharia de Materiais: Uma Introdução*, 5th ed., LTC Editora: Rio de Janeiro, 2002.
- Nacer, R. S.; Poppi, R. R.; Carvalho, P. T. C.; Silva, B. A. K.; Odashiro, A. N.; Silva, I. S.; Delben, J. R. J.; Delben, A. A. S. T.; *Acta Cirúrgica Brasileira* **2012**, *27*, 56.
- Singh, H.; *J. Propul. Power* **1995**, *11*, 848.
- Suarez, P. A. Z.; Meneghetti, S. M. P.; Meneghetti, M. R.; Wolf, C. R.; *Quím. Nova* **2007**, *30*, 667.
- Weiss, E.A.; *Oilseed Crops*, Longman: London, 1983.
- Bazaki, H.; Kubota, N.; *Propellants, Explos., Pyrotech.* **2000**, *25*, 312.
- Stankovic, M.; Kapor, V.; Petrovic, S.; *J. Therm. Anal. Calorim.* **1999**, *56*, 1383.
- Jones, D. E. G.; Feng, H. T.; Augsten, R. A.; Fouchard, R. C.; *J. Therm. Anal. Calorim.* **1999**, *55*, 9.
- Lourenço, V. L.; *Introdução à Análise Térmica*, CTA-IAE-Divisão de Química: São José dos Campos, 1999.
- Rocco, J. A. F. F.; Lima, J. E. S.; Lourenço, V. L.; Batista, N. L.; Botelho, E. C.; Iha, K.; *J. Appl. Polym. Sci.* **2012**, *126*, 1461.
- Kwon, S. J.; Kim, T. Y.; Lee, B. S.; Lee, T. H.; Kim, J. E.; Suh, K. S.; *Synth. Met.* **2010**, *160*, 1092.
- Murayama, T.; *Dynamic Mechanical Analysis of Polymeric Material*, Elsevier Scientific Publishing Company: Amsterdam, 1982.
- Sutton, G. P.; *Rocket Propulsion Elements*, 7th ed., Wiley & Sons: New York, 2001.
- Winborg, N.; *Tese de Doutorado*, Royal Technology Institute of Stockholm, Suécia, 2004.
- Andrade, J.; Iha, K.; Rocco, J. A. F. F.; Bezerra, E. M.; Suarez-Iha, M. E. V.; Pinheiro, G. F. M.; *Quím. Nova* **2007**, *30*, 952.
- Brill, T. B.; Budenz, B. T.; *Flash Pyrolysis of Ammonium Perchlorate Hydroxyl-Terminated-Polybutadiene Mixtures Including Selected Additives*, American Institute of Aeronautics and Astronautics, Charles Stark Draper Laboratory, Inc.: Massachusetts, 2000.
- Prashantha, K.; Pai, V. K.; Sherigara, B. S.; Prasannakumar, S.; *Bull. Mater. Sci.* **2001**, *24*, 535.
- Cohen, N. S.; Fleming, R. W.; Derr, R. L.; *AIAA J.* **1974**, *12*, 212.
- Rocco, J. A. F. F.; Lima, J. E. S.; Iha, K.; Frutuoso, A. G.; Suárez-Iha, M. E. V.; Ionashiro, M.; Matos, J. R.; *J. Therm. Anal. Calorim.* **2004**, *75*, 551.
- Rocco, J. A. F. F.; Lima, J. E. S.; Iha, K.; Frutuoso, A. G.; Suárez-Iha, M. E. V.; Ionashiro, M.; Matos, J. R.; *J. Therm. Anal. Calorim.* **2004**, *77*, 803.
- Lu, Y. C.; Kuo, K. K.; *Thermochim. Acta* **1996**, *275*, 181.