

Estudio de distintas cargas minerales sobre formulaciones poliuretánicas utilizadas como de inhibición en vectores con propulsante compuesto

Quagliano J.^{1,2}, Ross P.^{1,2}, y Sevilla G.¹.

1. Escuela Superior Técnica (EST), Facultad de Ingeniería del Ejército, Universidad Nacional de la Defensa. Av. Cabildo 15, CABA.
2. 2. Departamento de Química Aplicada, Instituto de Investigaciones Científicas y Técnicas para la Defensa (CITEDEF). Av. Juan Bautista de La Salle 4397 B1603ALO Villa Martelli, Buenos Aires.

Introducción

Las pastas de inhibición se utilizan para lograr buena adhesión entre el propulsante y el motor cohete mientras que al mismo tiempo contribuyen a aislar el mismo de las elevadas temperaturas generadas al quemar el propulsante. De esa forma se evita que se generen altas presiones en el cuerpo del motor-cohete. Las pastas o formulaciones de inhibición, o directamente inhibición, está basada en un ligante o “binder” de polibutadieno al cual se le agrega una carga mineral, que es la que confiere la alta resistencia térmica. La inhibición debe formar una fuerte unión con el propulsante, minimizar la migración de sustancias, mantener buenas propiedades físicas y ser adaptables a aplicación por *spray*.

Las cargas tienen el fin principal de lograr resistencia a las altas temperaturas de los gases desarrollados cuando el propulsante se está quemando. Los óxidos refractarios como el dióxido de titanio, óxido de aluminio, dióxido de zirconio y dióxido de silicio son utilizados como modificadores de la velocidad de combustión. El dióxido de titanio es preferido dado que tiene mejor capacidad para adecuar la velocidad de quemado y la presión de operación para que haya quemado tipo Plateau en un amplio rango de tamaño de partícula de perclorato de amonio (Giants 1991; Ide 2003).

Ciertas cargas también pueden reducir la permeabilidad a través de la red del poliuretano. Cargas tales como óxido de hierro reducen significativamente la permeabilidad al agua, evitando el deterioro prematuro de la inhibición (De Pree et al., 1982). Otros sistemas basados en carbón (o Negro de Humo) fueron usados en la proporción HTPB/MDI/carbón 87%/12.5%/0.5%, respectivamente. Esta proporción dio buen curado y dureza a estos autores (Withmore et al., 2011).

En esta contribución presentamos los resultados de estudiar el efecto de las cargas minerales sobre formulaciones poliuretánicas basadas en polibutadieno hidroxiterminal (PBHT) como ligante, curadas con tolueno diisocianato.

Resultados

Para la preparación de la mezcla de inhibición, se siguió el siguiente procedimiento. Se incorporó el dióxido de titanio en el PBHT por una hora bajo vacío de al menos 4 mm de Hg a temperatura ambiente, con un agitador con paletas semicirculares (5 cm de diámetro) a 200 rpm. A continuación se curó con el isocianato utilizado (tolueno diisocianato, TDI), agregándolo junto con el catalizador dibutil laureato de estaño, DBTL y continuando la agitación por otros 10 minutos en las mismas condiciones. Se prepararon probetas para medición de las propiedades mecánicas, luego de 7 días de curado a temperatura ambiente.

Efecto de las cargas minerales sobre la cinética de curado (curvas de viscosidad)

Se estudiaron cuatro cargas minerales diferentes, aparte del dióxido de titanio, que se utiliza normalmente en la formulación base. Estas cargas minerales fueron: carbonato de calcio (CaCO_3), Litopón (mezcla de sulfato de bario y sulfuro de cinc), Negro de Humo y dióxido de cinc (ZnO). Se midió el aumento de la viscosidad durante el tiempo de curado.

Se confirmó que la carga mineral de dióxido de titanio es la que confirió la mayor parte de la viscosidad a la formulación, como es conocido que actúan en general las cargas minerales sobre las formulaciones poliméricas.

Las viscosidades máximas y el tiempo al cual son alcanzadas se muestran en la siguiente Figura:

<i>Carga mineral</i>	<i>Viscosidad máxima (cps)</i>	<i>Tiempo para alcanzar viscosidad máxima (min)</i>
Dióxido de titanio	450.000	140
Negro de Humo	800.000	60
Litopón	375.000	120
Óxido de zinc	750.000	90

Tabla 1: Viscosidades máximas alcanzadas para la Formulación en base a TiO_2 y con distintas otras tres cargas minerales.

El efecto de aumento de la viscosidad es más notorio con el agregado de Negro de Humo e intermedio con carga de ZnO . Con Litopón se obtuvieron viscosidades similares a las obtenidas con TiO_2 . Es previsible el aumento de viscosidad con el agregado de una carga mineral, pero en nuestras formulaciones no puede obviarse el agregado dado que de otro modo la formulación curada no podría resistir altas temperaturas.

En la siguiente Tabla puede observarse el efecto de las distintas cargas sobre las propiedades mecánicas de la inhibición,

Muestra	Módulo de Young (MPa)	Elongación a ruptura (%)
TiO_2	1,08	300
ZrO_2	1,33	185
ZnO	1,81	240
$\text{BaSO}_4\text{-ZnS}$ (Litopón)	1,68	250
CaCO_3	2,17	260
Negro de Humo	2,82	200

Tabla 2: Efecto de distintas cargas minerales sobre las propiedades mecánicas de formulaciones poliuretánicas utilizadas como inhibición.

Se observó que el efecto más notorio sobre las propiedades mecánicas fue el del agregado de Negro de Humo, aumentando a casi tres veces la resistencia a la tracción o tensión de ruptura comparada con la formulación base en uso.

Conclusiones

Se determinó que el Negro de Humo fue la carga mineral más efectiva para obtener mayor resistencia mecánica de las inhibiciones, aunque el aumento de la viscosidad durante el curado previene su utilización. Adicionalmente, su utilización no ayudaría a reducir el rastro de los tubos motor, ya que su combustión generaría gran cantidad de residuos carbonosos. El Litopón aumentó la resistencia mecánica sin aumentar la viscosidad durante el curado (es decir, manteniendo el “pot life” respecto de la formulación actualmente en uso). Sin embargo, debe seguir estudiándose si su agregado no afecta la velocidad de combustión del propulsante.

Referencias

De Pree D., Kizakian A., Klier J. y Steele R. Liner Technology. Liner Development Methodology Manual. Aerojet Strategic Propulsion Company, Sacramento, California, (1982).

Giants T. Case Bond Liner Systems for Solid Rocket Motors. Aerospace Command, AD-A242 297, DTIC, EE.UU. (1991).

Ide K. Composite Propellants with Bi-plateau Burning Behaviour. Defence Science and Technology Organisation (Australia), DSTO-GD-0344 (2003).

Whitmore S., Peterson Z. y Shannon D. Eilers Analytical and Experimental Comparisons of HTPB and ABS as Hybrid Rocket Fuels. 47th IAA/ASME/SAE/ASEE Joint Propulsion Conference & Exhibit, 31 Julio al 2 de agosto, San Diego, California (2011).