

20152



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO

FACULTAD DE QUIMICA

ESTUDIO DE UN PROPELENTE SOLIDO PARA
COHETE A BASE DE POLIURETANO

T E S I S
QUE PARA OBTENER EL TITULO DE
INGENIERO QUIMICO
P R E S E N T A :
LEONOR MARTINEZ OSORIO



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas Tesis Digitales Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS © PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis está protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

I N D I C E

CAPITULO I

1.1 Introducción	3
------------------	---

CAPITULO II

Generalidades

2.1 Antecedentes históricos	6
2.2 Aspectos químicos de los propulsores sólidos	13
2.2.1 Agentes reductores	14
2.2.2 Agentes oxidantes	22
2.2.3 Metales	26
2.3 Química del poliuretano	28
2.3.1 Reacciones químicas	30
2.3.2 Propiedades del poliuretano	34
2.4 Caracterización del propulsor	36
2.4.1 Propiedades mecánicas	37
2.4.2 Propiedades balísticas	41

CAPITULO III

Experimentación

3.1 Formulación base	50
3.2 Poliuretano	51
3.3 Agente oxidante	55
3.3.1 Tratamiento del AP	55
3.3.2 Granulometría	56
3.4 Equipos y reactivos	60

3.5 Primera formulaci3n PU	62
3.6 Segunda formulaci3n PU/AP	63
3.7 Tercera formulaci3n PU/AP/AL	65
3.8 Tiempos de reacci3n	67
3.9 Procedimiento	67
3.10 C3lculos estequiom3tricos	69

CAPITULO IV

Caracterizaci3n

4.1 Pruebas mec3nicas	72
4.2 Pruebas termodin3micas	74
4.3 Pruebas de eficiencia	79

CAPITULO V

Proceso	88
---------	----

CAPITULO VI

6.1 Discusi3n de resultados	95
6.2 Conclusiones	99

Bibliografifa	102
Apendice	105
C3lculos Termodin3micos	106

CAPITULO I

1.1 Introducción.

La tecnología de fabricación de propulsores para cohetes, comprende una gama de conocimientos científicos y tecnológicos en los campos de procesado, mezclado, combustión, etc.

El avance del conocimiento en mezclado y combustión, no es todavía suficiente para dar las respuestas a algunos problemas que se presentan en la fabricación de propulsores, como por ejemplo las teorías para explicar el proceso de descomposición que sufre el perclorato de amonio en la combustión.

El proceso, el equipo y materias primas requeridas son también, por lo especializado de la aplicación altamente costosos y sofisticados.

Por lo extenso de este campo, cualquier tópico a investigar puede ser desarrollado profundamente como se desee. Es por eso que el alcance de este trabajo fué desarrollar una metodología general, para producir un propulsor tomando en consideración las tendencias tecnológicas internacionales, el equipo y materias primas disponibles en el país, a fin de iniciar la asimilación de este tipo de tecnología y su posterior innovación y desarrollo.

El desarrollo de la formulación de un propelente sólido para cohete, base poliuretano, se realizó a nivel laboratorio. Se escogió al poliuretano, debido a su facilidad de obtención, se

trabajo con un poliuretano comercial, su manejo, compatibilidad con otros componentes del propelente y el equipo disponible.

El trabajo experimental está comprendido en tres etapas a fin de obtener la formulación apropiada, de acuerdo con las propiedades mecánicas, termodinámicas y balísticas deseadas. Se presentan los cálculos estequiométricos para cada una de las etapas, así como los parámetros experimentales de interés para la formulación.

Se describen y muestran los resultados de las pruebas mecánicas, termodinámicas y de eficiencia en funcionamiento, que se realizaron para caracterizar al propelente.

Con los parámetros obtenidos en la fase experimental, se propone un proceso de producción acompañado de un diagrama de flujo de los pasos del proceso.

Se incluye también discusión de resultados obtenidos que no son consistentes con lo reportado en la literatura; y algunos aspectos de la formulación, donde es factible mejorar sus características como por ejemplo el uso de catalizadores organometálicos (Sn y Fe) que favorecen la estabilidad del sistema y evita fluctuaciones drásticas.

El uso de la forma y tamaño apropiados de las partículas de perclorato de amonio y aluminio

La selección apropiada del plastificante para dar propiedades mecánicas a bajas temperaturas.

El uso del negro de humo para controlar los efectos de transferencia de calor por radiación.

NOTA: Los términos propelente y propulsor se usaran indistintamente con el mismo significado, en este trabajo.

CAPITULO II

Generalidades.

2.1 Antecedentes históricos.

Los cohetes, como ingenios de guerra (1) fueron usados por los chinos en el siglo XIII. Hacia 1300 empezaron a ser utilizados en Europa, con los conocimientos obtenidos en el oriente. Su uso se intensifico hacia los años 1790 - 1800 en la India contra las tropas inglesas.

En los años de 1805 - 1813 los británicos hicieron uso de los cohetes en diferentes campañas de la Guerra Napoleónica. Por esta misma época, en los Estados Unidos las unidades de cohetes fueron incrementandose hasta llegar a once. Una de estas unidades participó en el sitio de Veracruz y la Batalla de Chapultepec en la guerra contra México, (1846-47).

En la segunda mitad del siglo XIX los cohetes dejaron de ser usados con la aparición de los rifles de artillería que eran más eficientes.

En 1933 los alemanes inician el desarrollo de cohetes militares que culminó con las bombas V-2 que tenían un alcance limitado.

Durante la Segunda Guerra Mundial (2) aparecieron los primeros propulsores sólidos con Impulso específico de 228 seg.

En los años 50s y con la experiencia obtenida se mejoraron los impulsos específicos a 248 seg. Esta mejoría se debió al uso de metales, como por ejemplo el aluminio.

En la decada de los años 60s se obtienen impulsos de 310 seg --

con la utilización de nuevos materiales poliméricos y oxidantes; se inicia la experimentación con metales diferentes al aluminio.

Los primeros esfuerzos en cohetaría se concentraron en cohetes militares, para después continuar con la investigación en cohetes para exploración espacial.

Los propulsores para cohetes se clasifican, como siguen:

LIQUIDOS. Usan componentes líquidos para la -
combustión del propulsor.

SOLIDOS. Sus componentes forman un propulsor
sólido.

HIBRIDOS. Utilizan una combinación de combus-
tibles líquidos y sólidos.

El funcionamiento de los propulsores (3) se evalúa en base al cohete completo, considerando los siguientes parámetros:

En relación al propulsor.

Velocidad de combustión (V_c)

En relación a los gases resultantes de la combustión.

Impulso específico (I_{sp})

Velocidad efectiva de combustión (C)

Velocidad característica de combustión (C^*)

Valor dependiente del impulso específico.

Consumo específico del propulsor (w_s)

La velocidad de combustión es el espesor del propulsor que de-
flagra en la unidad de tiempo. Es función de la presión que existe

en la cámara de combustión y de la composición del propulsor. El espesor y la forma de la superficie de quemado definen la V_c , teniendo en cuenta la densidad del propulsor, la masa del mismo que deflagra en la unidad de tiempo o flujo másico.

El impulso específico mide la eficiencia de un sistema de propulsión y se expresa como:

$$I_{sp} = F/m \dots\dots\dots (1)$$

donde:

F es el empuje del cohete medido en Nw .

m es el peso del propulsor por velocidad de flujo Kg/seg .

El impulso específico también se puede expresar en segundos, mediante la expresión:

$$I_{sp} = C/g \dots\dots\dots (2)$$

donde:

C es la velocidad efectiva de combustión m/seg

g constante gravitacional m/seg^2

El valor ideal $I_{sp} = C/g$, supone la tobera totalmente -- expandida, en la que la presión a la salida es igual a la presión del fluido que la rodea.

La velocidad característica de combustión esta definida como:

$$C' = C/C_f = I_{sp} \cdot g/C_f = \text{m/seg} \dots\dots\dots(3)$$

donde:

C_f coeficiente de empuje.

El coeficiente de empuje es un parámetro dependiente de la expansión de la tobera y de la composición del propulsor através de la relación de calores específicos. Depende pues, principalmente del diseño del motor:

$$C_f = \frac{F}{P_o A^*}$$

donde:

A^* es la sección crítica.

El consumo específico del propulsor esta dado por:

$$ws = 1/I_{sp} = m/F = g/C = \text{Kg/Nw-sec} \dots\dots\dots(4)$$

Estos parámetros estan relacionados directamente con el impulso específico; para obtener un incremento en el I_{sp} , se requiere de un aumento en el flujo de masa, para un mayor empuje.

El empuje se incrementa con una mayor superficie de quemado. La cual se le designa a la zona de combustible en la que comienza y progresa la reacción. La superficie de quemado esta dada (4) por la

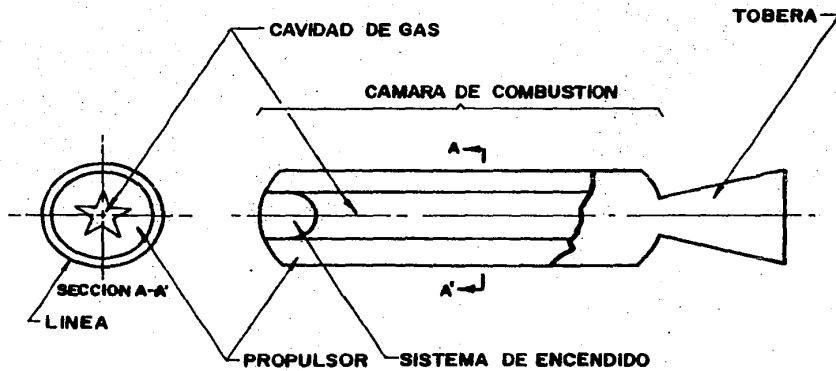
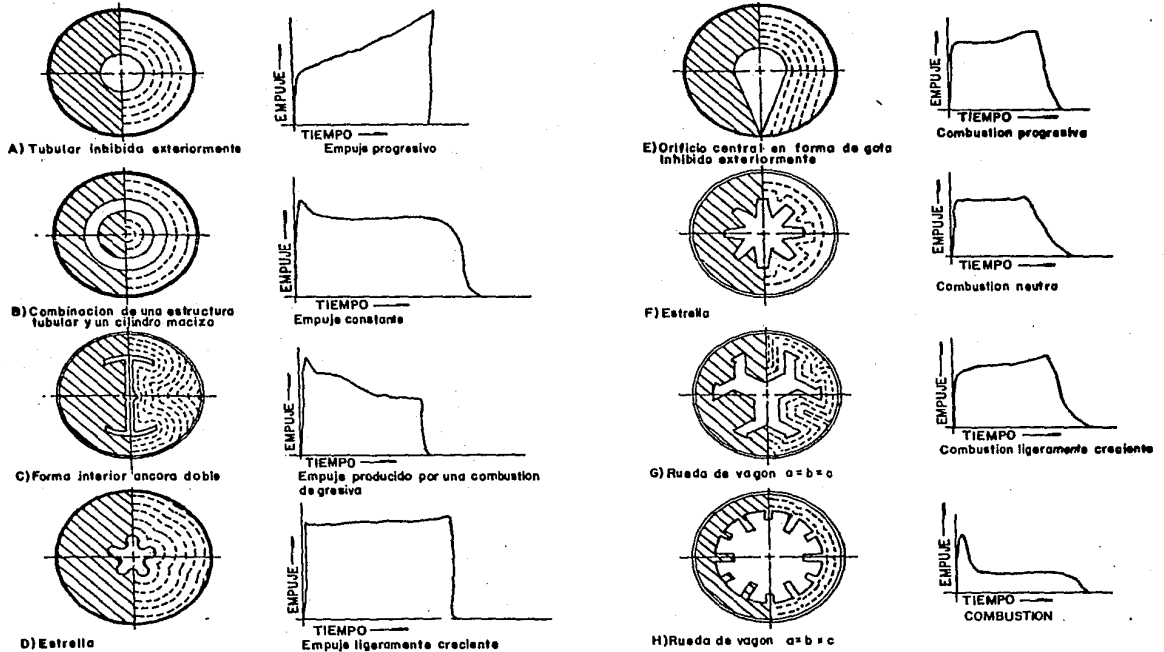


FIG. 2.1 COHETE DE PROPULSOR SOLIDO

cavidad interna formada por el propulsor. El propulsor está colocado en el interior de una cámara de combustión, con un sistema de encendido que está conectado a la caja explosiva de la ojiva y permite el inicio de la combustión. La tobera permite controlar el flujo de los gases fig. 2.1.

Existen varias formas geométricas para la cavidad interna del propulsor, resultando una superficie de quemado constante, progresiva o regresiva; consecuentemente variaciones en la velocidad de combustión y en el empuje. En la fig. 2.2 se muestran las formas más comunes. El empuje dependerá de la superficie de quemado, y la duración de la combustión es función del espesor del propulsor.

FIG. 2.2 FORMAS GEOMETRICAS DE LOS PROPULSORES



2.2 ASPECTOS QUIMICOS DE LOS PROPULSORES SOLIDOS.

La selección de un propulsor se basa en las propiedades que otorguen a éste sus componentes.

Los propulsores sólidos (5) se componen de un agente oxidante cristalino, un agente reductor (polímero), un metal de alta energía y en menor proporción los aditivos, para proporcionar las propiedades mecánicas requeridas según la aplicación.

En la tabla 2.1 (6) se muestra una composición representativa de un propulsor sólido de corto alcance (12-24km):

TABLA 2.1

MATERIAL	% PESO	FUNCION
Oxidante cristalino	60 - 75	Contribuyente de oxígeno
Polímero	11 - 22	Contribuyente de hidrógeno y matriz polimérica.
Metal	14 - 16	Incrementa el impulso y la combustión.
Aditivos	2 - 3	Catalizador de curado, acelerador de la tasa de quemado. Procesamiento.

2.2.1 AGENTE REDUCTOR

La selección del polímero es importante por tener dos funciones primordiales en los propulsores: por ser un reductor y servir de matriz a las cargas. Por lo que es necesario tomar en consideración los siguientes parámetros (7) para la adecuada elección del polímero, por ser determinantes en el proceso de mezclado, vaciado y curado del propulsor.

- Baja viscosidad.
- No tener sólidos sedimentables.
- Mínima reacción exotérmica, en la formación de la matriz.
- Suficiente reactividad para completar el curado a baja temperatura.
- Lenta gelación.
- Mínima reducción en el volumen del polímero.
- Cualidades de adhesión polímero-carga.
- Buenas propiedades mecánicas en función de la temperatura.
- Buena estabilidad durante periodos largos de almacenamiento.

Para satisfacer tales requerimientos en un propulsor, es conveniente utilizar un polímero parcialmente polimerizado, para que el curado se efectue con una mínima reducción de volumen, como del calor liberado (8).

La viscosidad de los polímeros puede modificarse variando el grado de polimerización. Una alta viscosidad dificulta la dispersión uniforme del oxidante en el polímero, y en el vaciado al final del mezclado. Sin embargo la viscosidad no puede ser tan baja como para no permitir fijar rápidamente al oxidante en la mezcla sin curar. La mezcla sin curar (9) debe tener un tiempo de vida suficientemente largo, para dar tiempo al vaciado de la mezcla en el tubo motor.

El curado debe ser a temperaturas relativamente bajas (temperaturas menores de 93.3°C y preferentemente menores de 71.1°C). La reacción de curado no debe producir productos volátiles, ya que pueden producir huecos en el propulsor.

El polímero debe ser químicamente estable en presencia del oxidante, ya que soportará periodos de almacenaje más o menos largos y oscilaciones de temperatura. Por otra parte, la mezcla no ha de tener una sensibilidad alta al choque o a la caída.

Para obtener altas elongaciones en un propulsor (mayor del 20-30%) a bajas temperaturas, el polímero debe tener una baja temperatura de transición. La adición de la carga en el polímero aparentemente aumenta la temperatura de transición, aunque este aumento depende también de la fracción de volumen y del área de superficie del oxidante, y posiblemente de la naturaleza del polímero y la carga.

El esfuerzo de tensión y la elongación en el propulsor usualmente decrecen con el incremento de la temperatura, proxima a la tem

peratura de transición.

Así el polímero se elige con una temperatura de transición - bastante baja para obtener un propulsor con las propiedades mecánicas requeridas para su operación a bajas temperaturas; es decir, si un polímero contiene una cantidad significativa de oxígeno o grupos polares, la temperatura de transición es alta.

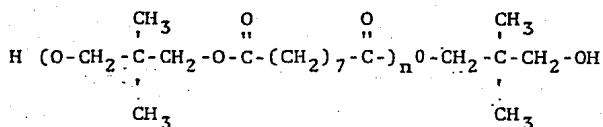
El polímero no debe cristalizar (8) durante su almacenaje o - cuando este sometido a altos esfuerzos, porque esto produce marcas reducciones en la elongación del propulsor.

Por otro lado, la matriz que rodea a las partículas oxidantes debe proporcionar una fase continua (10) para lograr una combustión estable, y en consecuencia debe desaparecer durante la deflagración, para que puedan participar en la reacción, mayor cantidad de granos del oxidante. Los polímeros que arden con dificultad, reducen la velocidad de combustión (tasa de quemado), al disminuir la concentración del oxidante; los que se descomponen con facilidad aumentan la concentración del oxidante en cada fase del proceso. Los componentes que se descomponen exotérmicamente, a bajas temperaturas, aumenta la temperatura superficial, facilitando la descomposición del oxidante, incrementando la velocidad de combustión.

A continuación, se describen las características de algunos polímeros (reductores) importantes, por su uso en la fabricación de propulsores sólidos (11).

POLIESTERES.

De la gran variedad que existe de poliésteres, solamente el polineopentilglicol azelate (NPGA), un material líquido de un peso aproximado de 2000, es usado en los propulsores sólidos. Su estructura química es:



Los poliésteres no son usados frecuentemente, por proporcionar un bajo impulso específico, comparado con los poliéteres o poli-butadienos.

Su alta viscosidad afecta tanto la distribución de la carga, como su manejo, esto es causado en parte por su amplia distribución del peso molecular en el prepolímero. Por lo tanto se obtienen propiedades mecánicas pobres a bajas temperaturas con el NPGA. Solamente la combinación con poliéteres diol se mejoran las propiedades mecánicas a temperaturas altas y ambiental.

POLIETERES.

Son tres, las diferentes estructuras usadas en propulsores: el polipropilenglicol diol (PPG), poli 1,2-oxibutilen diol (B-2000), ambos presentan hidroxilos secundarios en la terminal de la cadena; y el poli 1,4-oxibutilen diol, considerablemente

más reactivo por presentar hidroxilos primarios. De estos, el polipropilenglicol (PPG) se encuentra en un rango amplio de pesos moleculares, (los trioles también se encuentran en un rango amplio de pesos moleculares), dando bajas viscosidades y facilidad de manejo, obteniéndose buenas propiedades mecánicas.

Los poliésteres presentan la ventaja de su disponibilidad y tener una velocidad de curado adecuada.

Con respecto al Isp, los poliésteres se encuentran entre los poliésteres y los polibutadienos; por otro lado, presentan una gran estabilidad al envejecimiento. Aunque los poliésteres absorben oxígeno, formando peróxidos que se descomponen a elevadas temperaturas, causando divisiones en las cadenas; la adición de antioxidantes como las aminas aromáticas, se elimina esta desventaja.

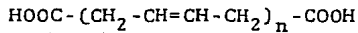
El polipropilenglicol y el poli 1,2-oxibutilen diol tienen una baja temperatura de transición (T_g); por lo tanto son convenientes para la fabricación de propulsores sólidos, los cuales pueden operar en rangos amplios de temperatura. El más ampliamente usado es el PPG con un peso molecular aproximado de 2000.

Los trioles de peso molecular alto, como el iniciador trimetilpropano para obtener polioxipropilenglicol con peso molecular de 5000, son también encontrados en formulaciones para propulsores sólidos. El B-2000 de un peso molecular de 2000, da propiedades mecánicas a bajas temperaturas y no sufre cambios con la humedad.

POLIBUTADIENOS,

Los polibutadienos con grupos hidroxilicos terminales, combinados con los polibutadienos de grupos carboxilicos terminales dan impulso específico alto, con buenas propiedades mecánicas.

La estructura de un polibutadieno con grupos carboxilicos es:



Los polibutadienos con hidroxilos terminales, son prepolímeros preparados especialmente para la fabricación de propulsores sólidos.

Por la alta reactividad de los grupos hidroxilicos en un medio hidrocarbonado, estos materiales tienen que ser procesados cuidadosamente para evitar un prematuro curado.

Los polibutadienos estan sujetos a fuertes oxidaciones causando dureza; esto se resuelve con una hidrogenación parcial o total, pero introduce otros como son las altas viscosidades y un incremento en la temperatura de transición, resultando propiedades pobres a bajas temperaturas.

Dependiendo del catalizador y proceso usado la microestructura del polímero puede ser variado, de un bajo a un alto contenido vinilico (20 - 80 %). Un incremento en el contenido de vinil, aumenta la viscosidad y Tg, (por lo que se debe ser mantenida baja su concentración).

De los polímeros antes mencionados, el poliéster presenta la ventaja de formar un poliuretano con características de elasticidad, fácil procesamiento, así como su facilidad de adquisición en México, contiene grupos hidroxilicos de bajo peso molecular, por lo que son líquidos fluidos; tienen la desventaja de -- presentar altos calores exotérmicos y altas reducciones de volumen en la polimerización. Para diseñar la formulación según su uso, se requiere de reducir ΔT y ΔV por medio de aditivos como son monómeros con grandes residuos inertes, sólidos con alta capacidad calorífica, control de las condiciones de polimerización a través del catalizador y el control de la temperatura.

La función principal de los aditivos es la de estabilizar a la mezcla del propulsor y mantener las propiedades mecánicas deseadas, y asegurar características de procesamiento que faciliten el mezclado y vaciado; así como acelerar el curado o modificar la velocidad de combustión:

- a) Plastificante: proporciona bajas viscosidades en el mezclado y propiedades mecánicas a bajas temperaturas (abajo de T_g). El plastificante tiene como función alargar las cadenas de la red reticulada, facilitando su movimiento y proporcionando una mayor elongación.
- b) Catalizador: permite el curado y endurecimiento del polímero. Debe seleccionarse de acuerdo

con la estructura del polímero deseado.

- c) Acelerador de combustión: modifica la velocidad de combustión; algunas veces actúa también como catalizador en el reticulado del polímero.
- d) Regulador de combustión: estabiliza la velocidad de combustión. Debe ser controlada su proporción porque puede disminuir la estabilidad de la combustión.
- e) Antioxidante y antihidratante: evita las degradaciones mecánicas provocadas por el envejecimiento, y la absorción de humedad producida por la presencia de oxígeno y la humedad en la atmósfera, en el lugar de almacenamiento del propulsor.

2.2.2 AGENTE OXIDANTE.

Las características físicas y químicas del oxidante (14) - afectan las propiedades mecánicas y balísticas, así como el procesamiento del propulsor.

En la selección del oxidante, se deben tomar en consideración los siguientes parámetros:

- Alto contenido de oxígeno disponible
- Alta densidad
- Producir un gran número de moles de gas, en la reacción con el polímero.
- Una reacción altamente exotérmica entre el polímero y el oxidante

La cantidad de oxidante va a determinar la densidad, la temperatura de flama y el impulso específico del propulsor, limitando las propiedades reológicas del polímero. A fin de garantizar las propiedades mecánicas y la velocidad de quemado deseadas, considera Killian (5) necesario determinar en el oxidante los contaminantes, la cantidad de humedad, el tamaño de partícula y la distribución granulométrica, debido a la interacción polímero-carga, que se refleja en una adhesión física del polímero a la superficie de las partículas de carga. Los factores que influyen en la interacción polímero-carga son:

- Geometría de la partícula
- Fracción volumétrica
- Facilidad de incorporación de la carga al polímero
- Facilidad de dispersión de la carga

La geometría del oxidante en el polímero influyen en el endurecimiento, que depende directamente del área superficial del oxidante; que a su vez esta determinada por tres parámetros:

- Tamaño de partícula
- Forma de la partícula
- Porosidad de la partícula

Al variar el arreglo geométrico de la carga en el propulsor se puede incrementar o disminuir la superficie de quemado, modificando el Isp y la tasa de quemado (13).

La fracción de volumen crítico de oxidante que va aceptar un polímero va estar limitado por la concentración crítica de volumen de carga (cpvc). Lo que garantiza una carga suficiente para llenar los huecos de la matriz; un incremento más allá de este límite desestabilizaría al sistema, reduciendo la resistencia a la tensión y el módulo de elasticidad, con un incremento en la porosidad.

Entre las sales inorgánicas utilizadas como oxidantes se encuentran los percloratos y nitratos. En la tabla 2.2 (6,14,15)

se presentan las características de los más utilizados.

El oxidante se debe seleccionar de acuerdo a los parámetros de diseño del propulsor, y además considerar otros factores - como son su higroscopía, su compatibilidad con el polímero a usar y su estabilidad térmica.

TABLA 2.2 Propiedades de algunos oxidantes inorgánicos.

OXIDANTE	DENSIDAD g/cm ³	CALOR DE FORMACION Kcal/mol	CAPACIDAD CALORIFICA Cal/mol-K	CONT. DE O ₂ % PESO	MOLES DE GAS/100g MUESTRA
Perclorato de potasio	2.53	-102.8	26.86	46.0	10.0
Perclorato de amonio	1.95	- 70.73	30.58	54.5	2.55
Perclorato de litio	2.43	- 91.0	24.98	60.6	0.00
Nitrato de amonio	1.72	- 87.27	32.78	50.0	3.75

PERCLORATOS.

Potasio. Se encuentra en forma de cristales blancos rómbicos, que sufren una descomposición a 400°C, siendo ligeramente soluble en agua, (a 0°C tiene una solubilidad de 0.75 y a 100°C es - de 21.8) (16). (La solubilidad es manejada: gr en 100 gr de agua)

En la aplicación a propulsores, proporciona baja velocidad de combustión; consecuentemente un bajo Isp, por su bajo contenido de oxígeno.

Amonio. Se encuentra también en pequeños cristales blancos de forma r6mbica (17), presentando mayor compatibilidad con materia les polim6ricos principalmente; siendo m6s higrosc6pico que el perclorato de potasio (a 0°C es soluble 10.9 y a 100°C es de 46.9)

Se descompone a los 230°C produciendo 6cido clorh6drico y otros compuestos clorados (gases t6xicos y corrosivos).

Presenta un alto potencial de oxidaci6n, lo que proporciona un buen impulso especifico y es de bajo calor de formaci6n.

Litio. Es una sal muy higrosc6pica, con una temperatura de descomposici6n de 430°C. Proporciona un bajo funcionamiento (Isp); -- aunque presenta una alta densidad, no contribuye con el n6mero de moles de gas formado en la combusti6n, que se traduce en un bajo empuje y su higroscopia produce propiedades mec6nicas muy pobres.

NITRATOS.

Amonio. Se encuentra presente en dos formas α y β , siendo tetragonal y r6mbica respectivamente:

α es estable de -16°C a 32°C presentando una solubilidad de 118.3 a 0°C y 241.8 a 30°C.

β es estable de 32°C a 84°C presentando una solubilidad de 356.8 a 35°C y 580.0 a 80°C. La variaci6n en la forma cristalina produce un descenso en la densidad, dando propulsores con grietas que -- afectan la velocidad de combusti6n (18).

Se descompone a 210°C; comparado con los percloratos es de bajo impulso especifico. Se ha usado en algunas aplicaciones, por -- ser economico y generar gases poco t6xicos; por su bajo funcio--

namiento y baja velocidad de combustión, generalmente se usa en generadores de gas para turbinas o iniciadores de emergencia en jet.

De las características de los oxidantes antes mencionados el que mejor propiedades presenta para la aplicación, objeto de este trabajo es el perclorato de amonio.

2.2.3 METALES.

La adición de metales a los propulsores sólidos, proporcionan mejores impulsos específicos; debido a que incrementa el contenido de calor transmitido por conducción, favoreciendo la descomposición exotérmica del oxidante y el polímero a elevadas temperaturas. Al mismo tiempo presenta las siguientes desventajas:

- a) Los productos de combustión de los metales producen, por lo general, gases condensados que disminuyen la cantidad de flujo activo.
- b) Las fases condensadas producen pérdida de calor, por producir un desequilibrio térmico y no mantener la velocidad con la fase gaseosa.
- c) Pueden dar lugar a una combustión incompleta.

Los metales (10) usados en propulsores, se pueden clasificar, de acuerdo con la volatilidad de sus óxidos, característica que

a su vez está relacionada con la temperatura de fusión. Si el punto de fusión del óxido es mayor que el del metal (por ejemplo el aluminio, magnesio, litio, sodio, potasio y berilio), - por lo tanto la presión de vapor del metal forma un burbuja con una envoltura de óxido y este vapor metálico se difunde a través de la superficie oxidada, con lo que la combustión del metal tiene lugar en la fase gaseosa, cuya temperatura es más elevada que la de la superficie sólida, es en esta zona térmica donde transcurre la verdadera reacción de combustión.

Los óxidos de boro, silicio, zirconio, tienen una temperatura de fusión inferior al no metal, la combustión tiene lugar en la superficie sólida del propulsor (siendo esta zona de menor temperatura).

En la tabla 2.3 se muestra las propiedades de algunos metales y no metales.

El aluminio fué seleccionado para incrementar el impulso específico, ya que produce una reacción exotérmica con el oxidante (15). El contenido de aluminio afecta la densidad del propulsor.

La relación estequiométrica óptima del metal-oxidante-reductor aproxima a su máximo a la temperatura de flama y al impulso específico.

El aluminio incrementa el contenido de hidrógeno de los productos de reacción, minimiza la formación de vapor de agua, reduce la energía a un mínimo causada por la disociación del agua a elevadas temperaturas. La presencia del aluminio reduce o elimina una combustión inestable, causada por la formación de presio-

nes ondulante en la cámara, que puede resonar con una o más de las frecuencias acústicas exhibidas por la cámara.

TABLA 2.3 Comparación del aluminio con otros combustibles (6).

COMBUSTIBLE	PESO MOLECULAR	DENSIDAD g/cm ³	PUNTO DE FUSION °C	Isp TEORICO seg. 249 (PU/AP)
Aluminio	26.98	2.70	658.88	263 (PU/AP/AL)
Berilio	9.01	1.8	1276.60	284 (PU/AP/Be)
Boro	10.81	2.3	2300.4	252 (PU/AP/B)
Hidruro de aluminio	30.00	1.42	descompone	282 (PU/AP/ALH ₃)

2.3 QUIMICA DEL POLIURETANO

El poliuretano (19) esta constituido de los siguientes componentes: polioles, extendedor de cadena, catalizadores, agente espumante, regulador de célula, isocianato, etc. Debido a que los polioles juegan un papel muy importante en la formulación, a continuación se hablará de ellos.

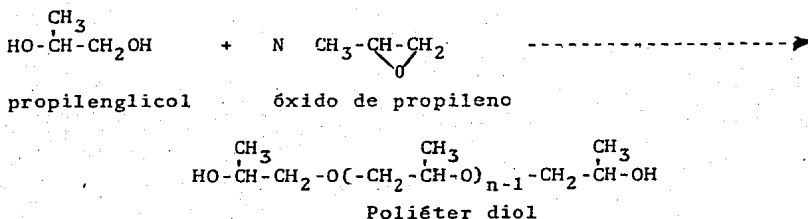
Los polioles que se usan para reaccionar con los isocianatos, son los de tipo poliéster, por su alta producción en México, como su relativo bajo costo, comparado con los polioles de poliéster.

Los polioles de poliéster son compuestos polihidroxilados, obtenidos a partir de óxido de propileno (y en algunas casos a base

de óxido de etileno), con compuestos iniciadores para dar polioles de diferentes pesos moleculares; estos pesos moleculares deben ser previstos antes de producir el poliéster. Se van a caracterizar por la repetición de la estructura lineal.

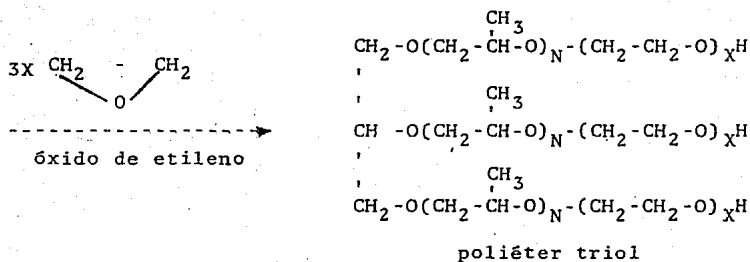
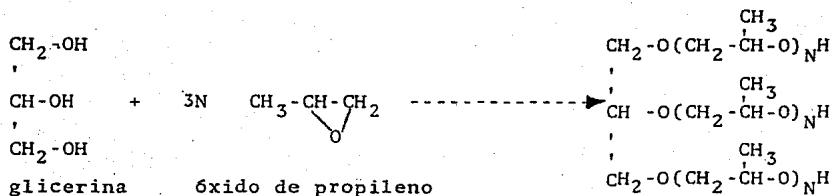
Los polioles de poliéster tienen un rango de funcionalidad de 2 a 8, (número de sitios reactivos).

Los éteres con dos grupos hidroxilos (dioles) (20) nos dará poliésteres de cadenas largas, bastante apartados unos de otros, por lo que su entrecruzamiento es menor, resultando un polímero de poca restricción de movimiento, por ejemplo el de polipropilenglicol, el cual se obtiene apartir del iniciador propilenglicol, como se muestra en la reacción:



Los poliésteres con más de tres sitios reactivos, van a determinar el grado de entrecruzamiento de las moléculas en el polímero.

Cuanto mayor es la funcionalidad(número de grupos OH libres) y menor su peso molecular, mayor será la dureza, como por ejemplo la glicerina que es trifuncional (triol):



otros iniciadores como el penta-eritriol (cuatro), sorbitol (seis), sacarosa (ocho), pueden ser usados para dar polioles con funcionalidad de 4, 6 y 8 grupos hidroxilicos respectivamente.

En el polioliol se debe controlar el grado de entrecruzamiento para obtener las propiedades mecánicas deseadas en el producto terminado.

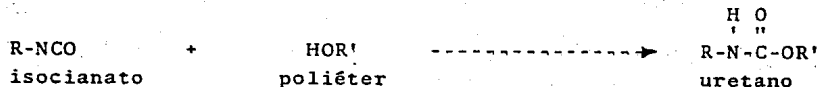
2.3.1 REACCIONES QUIMICAS

La química utilizada en la preparación de una espuma de poliuretano es relativamente simple. Hay dos reacciones (21) importantes y otras secundarias. Las primeras son aquellas entre el isocianato y el polioliol para formar uretano, y la del isocia-

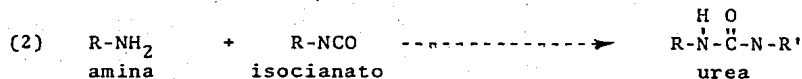
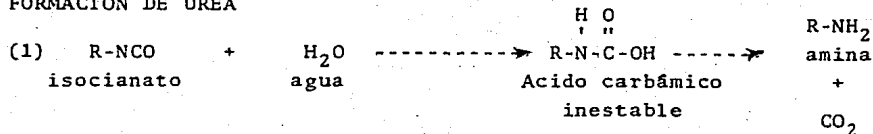
nato con el agua para formar ureas y producir dióxido de carbono

Sus propiedades mecánicas son función de la estructura de los grupos reactivos y la cantidad en que intervienen.

FORMACION DE URETANO



FORMACION DE UREA



La formación de uretanos es la reacción principal en la formación del prepolímero. En el proceso de formación de la espuma, esta reacción debe ser acelerada y mantenida en equilibrio con la reacción de formación de urea para evitar el colapso de la espuma. La velocidad de estas dos reacciones se controlan, con el uso de catalizadores.

En la reacción de uretanos, los poliéteres introducen las cadenas largas y flexibles dentro del polímero en proceso de crecimiento (reacción de extensión de la cadena). La naturaleza del poliéter determinará el grado de entrecruzamiento de las moléculas en el polímero final, esto es, cuanto mayor es la funcionalidad

del poliéster y menor su peso molecular, mayor será la densidad de entrecruzamiento del polímero final. Esta es la diferencia principal entre una espuma rígida y una flexible.

En la espuma rígida (22) el peso molecular del poliol es bajo y el número de hidroxilos libres por molécula es alto. El polímero obtenido tiene moléculas entrelazadas que se encuentran muy cercanas, creando un enrejillado de moléculas muy juntas y por consiguiente muy rígido.

En la espuma flexible las cadenas moleculares del poliéster largas, su entrecruzamiento es menor y están bien separadas de otras, y el polímero resultante es una masa de cadenas enmarañadas con poca restricción de movimiento.

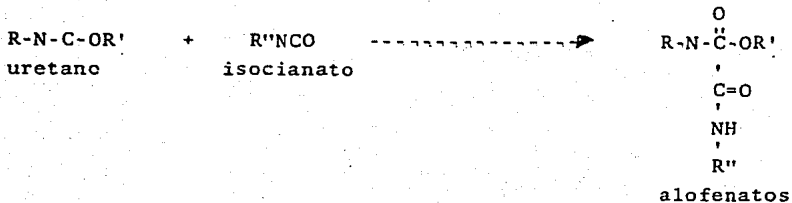
La reacción de formación de urea y la acción de generación del dióxido de carbono tiene dos funciones importantes:

1) El CO_2 que se produce en la degradación del ácido carbámico, crea las pequeñas burbujas en la masa, proceso de polimerización, y da a la espuma su estructura celular.

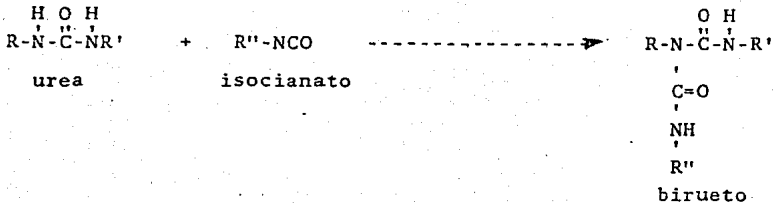
2) Los grupos de urea altamente polares que se forman, son capaces de crear puentes de hidrógeno entre sí mismos, creando a la vez entrecruzamientos adicionales en el polímero. Los grupos urea son los que producen la consistencia de la espuma de poliuretano junto con los grupos uretanos.

De menor importancia (21) son las reacciones de isocianato con los grupos uretanos para producir alofenatos, y con urea para producir compuestos biruetos.

FORMACION DE ALOFENATOS.



FORMACION DE BIRUETOS



Estas reacciones son de menor importancia debido a que son mucho más lentas, que las reacciones catalizadas o reacciones primarias mencionadas anteriormente. A temperaturas elevadas, estas reacciones son reversibles, por ejemplo, se ha reportado que los alofenatos se descomponen formando uretanos y diisocianato aproximadamente a 120°C; mientras que la temperatura de descomposición de los biruetos es ligeramente mayor. Las temperaturas en el centro del pan de la espuma, normalmente alcanzan rangos de 150°C - 180°C durante el proceso de formación de la espuma. Las velocidades de las dos reacciones primarias (23) deben ser controladas, de tal forma que, la velocidad de creci-

miento del polímero sea más o menos el mismo al proceso de desprendimiento del dióxido de carbono. Si, el proceso de formación y crecimiento del polímero ocurre muy rápidamente, la presión del dióxido de carbono no puede romper la pared de la célula y el resultado será, células cerradas. Si el proceso de crecimiento y formación del polímero es muy lenta, no solamente las membranas intercelulares sino también toda la pared de la célula se romperá con la evolución del gas, causando grietas o colapso en la espuma. Cualquier factor que afecte alguna de las reacciones o cambie el polímero, tendrá un efecto final sobre el proceso de la espuma o sus propiedades físicas.

2.3.2 PROPIEDADES DEL POLIURETANO.

Al formarse la espuma, se producirá una estructura homogénea, presentando mayor facilidad de oclusión en la matriz. Por lo tanto, las propiedades mecánicas van a estar establecidas en la forma del proceso y el tipo de poliuretano, lo cual va a dar lugar a una determinada forma de célula abierta o más cerrada.

Simultáneamente el proceso de formación es importante, como el de identificar y controlar el sistema de poliuretano para adaptarse a los diferentes métodos de procesamiento (24).

La identificación y control se basa en sus tiempos de reacción, su densidad libre y su densidad de cuerpo moldeado, --- fig. 2.3.

Terminología:

Tiempo de inicio de reacción: es el tiempo transcurrido entre el inicio de agitación y el inicio de ascensión de la es-

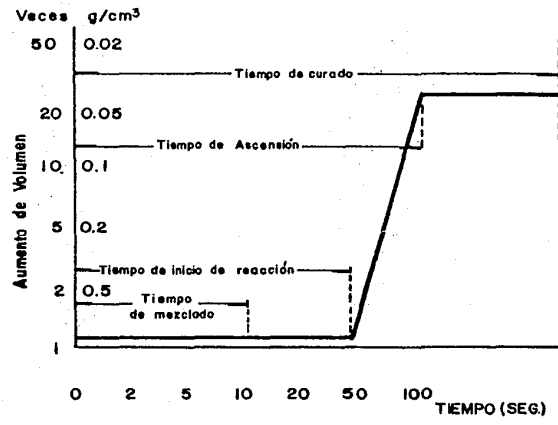


FIG. 2.3 TIEMPOS DE REACCION

puma.

Tiempo de ascenso de la espuma: es el tiempo transcurrido entre el inicio del mezclado y el momento en que la espuma termina de ascender.

Tiempo de curado: es el tiempo desde el inicio del agitado -- hasta que la espuma adquiere cierto grado de resiliencia para ser manejado.

Se debe tener muy en cuenta la temperatura a la que están los componentes (siendo un factor importante en los tiempos de reacción); la cual no debe ser menor de 15°C, por que cristalizaría, cambiando sus tiempos de reacción, dando productos sin curar o productos con baja elongación. (25).

La densidad es otro factor importante en una espuma. Se distinguen dos densidades, la libre donde el peso por metro cúbico de un espumado, se realiza sin ninguna resistencia exterior, y presenta el peso mínimo obtenible; el cuerpo moldeado, es donde la pieza tendrá necesariamente un peso superior a causa de una resistencia exterior.

2.4 CARACTERIZACION DEL PROPULSOR.

Para alcanzar las características de operación deseadas para un motor de cohete sólido (7), es necesario que el propulsor -- mantenga estabilidad dimensional e integridad estructural. Estos requerimientos son a menudo difíciles de obtener debido a que se encuentra sometido a esfuerzos mecánicos a altas temperaturas du

rante el tiempo de combustión, por lo cual el propulsor puede sufrir alteraciones totales o parciales, dando bajos rendimientos de combustión e incluso rotura del tubo motor.

Las características mecánicas tienen una gran importancia, debido a que actúan fuerzas sobre el propulsor durante el vuelo o en almacenajes prolongados de tiempo. Entre ellos esta principalmente la tensión que aumenta debido a:

- a) Gradientes de temperatura y reducción del volumen en el propulsor durante el curado.
- b) Carga gravitacional, fuerzas mecánicas durante la combustión, condiciones de arranque y almacenamiento.

2.4.1 PROPIEDADES MECANICAS.

Las propiedades mecánicas de un propulsor dependen en alto grado de las propiedades viscoelásticas de la matriz, la concentración del oxidante, tamaño de partícula y distribución de la misma, las cualidades de interfase entre partículas y matriz polimérica (11).

MATRIZ POLIMERICA

El parámetro más importante perteneciente a las propiedades mecánicas de un propulsor sólido, es su capacidad de deformación, que depende fuertemente del nivel de entrecruzamiento de la matriz polimérica. Teniendo un incremento en la densidad de entrecruza-

miento, el efecto de deformación (ϵ), se reduce, es decir hay un decremento en la elongación.

Las cadenas de bajo peso molecular pueden reducir la densidad de entrecruzamiento y el módulo de elasticidad (E), pero el efecto de deformación es moderado.

En investigaciones sobre el comportamiento de dilatación en sistemas con carga, se reportan desgarres internos por el incremento en el volumen. Un polímero con carga de baja densidad de entrecruzamiento, presenta mayor resistencia al desgarre, que uno de alto nivel de entrecruzamiento.

Incrementando la velocidad de deformación en un polímero con carga se incrementa el esfuerzo a la tensión hasta un límite donde comienza el desgarre interno, pero su elongación decrece por dilatación. Donde la capacidad de deformación de un propulsor ligada a una alta resistencia al desgarre de la matriz. El óptimo funcionamiento de un sistema polimérico con una estructura química resistente debe caracterizarse por lo bajos niveles de entrecruzamiento.

La naturaleza química del polímero es significativa también con respecto a las propiedades de desgarre interno. Sin embargo existen elastómeros parcialmente cristalinos, con una alta resistencia al desgarre, presentando un alto módulo de elasticidad, que aumenta con el decremento de la temperatura; este tipo de elastómero no es conveniente para propulsores, porque es requisito indispensable mantener la elasticidad de diseño a temperaturas bajas.

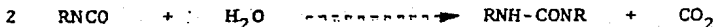
Para obtener propulsores con buena capacidad de deformación, - se requiere que posean un bajo módulo de elasticidad a bajas temperaturas.

La resistencia del elástomero depende del grado de interacción de las cadenas (uniones Van der Waals, uniones hidrógeno, etc.), si está interacción es grande mostrará una alta viscosidad.

EFEECTO DE SOLIDOS

Efecto químico. Una reacción química entre polímero y la carga es indeseable, y se puede evitar con el uso de alcoholes aminicos, que por su reactividad con el preclorato de amonio (AP), permite una buena adsorción (quimisorción) en la superficie del cristal, en donde el polímero envuelve a la partícula.

Algunas reacciones indeseables ocurren durante el desarrollo de un propulsor, como por ejemplo, la reacción entre el aluminio y los hidroxilos, durante mezclados prolongados, bajo ciertas condiciones; la capa de óxido en el aluminio, podría reaccionar formando óxidos de aluminio y liberación de hidrógeno (10). Este agotamiento de la concentración del grupo hidroxilo causa una abundancia del grupo NCO, ocasionando que el propulsor permanezca sin curar, excepto en la superficie expuesta a la humedad, formando urea:



Este problema puede ser superado, cambiando el procedimiento de

mezclado, el tamaño de partícula de los componentes o la adición de oxidantes solubles en el polímero como el $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, el cual oxida de nuevo la superficie del aluminio.

EFEECTO FISICO DE CARGA

La dispersión de las partículas en una matriz genera dos efectos principales, que son: la cantidad de carga y el esfuerzo de dilatación del elástomero con carga.

CANTIDAD DE CARGA.

Comparando el esfuerzo de un propulsor y un polímero sin carga, se reporta que el propulsor tiene diversos tiempos de esfuerzo de tensión que la matriz sin carga. Este reforzamiento de carga, es luego el pensamiento para detener para detener la formación de entrecruzamientos adicionales entre partículas y las cadenas de la matriz. De la teoría clásica (11) de elasticidad, el esfuerzo y/o el módulo de un polímero, es proporcional al número de cadenas efectivas por unidad de volumen. Por lo tanto el efecto más fuerte es el tamaño de partícula, (en el esfuerzo y el módulo), -- porque el número de nuevos entrecruzamientos, depende del área de superficie disponible. El módulo se incrementa más que el esfuerzo a la tensión por la incorporación de partículas sólidas, bajo condiciones de presión. El módulo fué estudiado por varios investigadores como Eirers y Van Dyck (26) siendo adaptada para elástomeros con carga por Smith y Landel.

Una carga con una distribución de tamaño de partícula muy amplia, causa menores incrementos en el módulo que la misma cantidad teniendo un rango limitado de tamaño de partícula.

La predicción de la respuesta mecánica se ve afectada por el fenómeno de dilatación, donde el esfuerzo a la tensión retarda la elongación. El grado de dilatación para un componente es una medida de la desviación de la respuesta mecánica.

La dilatación aumenta con el tamaño de la partícula y la fracción de volumen de la carga (decrece, si la carga está unida a la matriz).

De los efectos causados por la carga en el polímero, mencionados anteriormente, se estudian a través de las siguientes pruebas:

- Esfuerzo a la tracción
- Esfuerzo a la compresión
- Esfuerzos dinámicos.

2.4.2 PROPIEDADES BALISTICAS,

Esta sección considera el comportamiento de un cohete durante la combustión en el motor. Eso incluye la sensibilidad de la velocidad de combustión con respecto a los componentes del propulsor, presión en la cámara, la temperatura máxima alcanzada, la velocidad de los gases a la salida de la tobera, combustiones oscilatorias y fuerzas de aceleración.

La combustión se realiza en la superficie de quemado y progr̄e

sa por capas paralelas en dirección normal a la superficie. Donde la fase que controla la velocidad de deflagración es la descomposición superficial del propulsor producida, por la energía transmitida por el flujo másico gaseoso, mediante un fenómeno - de tipo conductivo, proporcional a la presión, que se asume permanece constante en la zona de reacción (27).

La deflagración es un proceso de reacciones, que se define - como explosiones de pequeña velocidad, donde la velocidad de - reacción es función de la presión, que existe en el interior de la cámara de combustión.

El proceso de combustión del propulsor, supone la existencia de una serie de capas paralelas a la superficie de quemado, que influyen en la transferencia de calor en el interior del sólido, donde se producen las reacciones exotérmicas de descomposición (28). A continuación de esta zona superficial sólida se encuentra la zona efervescente. Se trata de una faja estrecha, donde - el gas se calienta a una temperatura inferior a la de flama, en la que se producen reacciones de segundo orden. Después se localiza la zona oscura, en donde se observa la presencia de productos de reacción como el monóxido de carbono, nitrógeno, agua y - otros. El calor producido por esta zona es aproximadamente la mitad de aquel que se produce en la combustión completa.

Finalmente ocurre la zona de llama o flama , con un fuerte -- gradiente de temperatura, muy luminosa donde tiene lugar la com - bustión, como se muestra en la fig. 2.4.

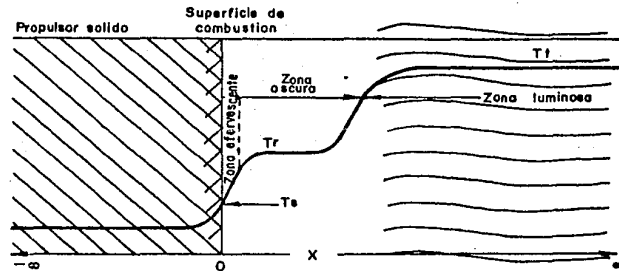


FIG. 2.4 Zonas Teóricas de combustión de un propulsor

EXPRESION DE LA VELOCIDAD DE COMBUSTION

La velocidad de combustión en función de la presión se expresa mediante la ley de Saint-Robert:

$$V_c = a P_c^n \dots\dots\dots (8)$$

donde:

P_c es la presión en la cámara; a es una constante que depende de la temperatura inicial.

n es el índice de combustión.

La teoría muestra que un cohete no puede operar a menos que $n < 1$, porque altos valores marcan una presión susceptible a lo largo de las variaciones; siendo necesario utilizar cámaras de paredes gruesas y pesadas.

El coeficiente a depende de la temperatura según la relación:

$$a = a_0 / T_c - T_i \dots\dots\dots (9)$$

donde:

T_c es la temperatura de combustión del propulsor

T_i es la temperatura inicial en el propulsor.

La variación de la velocidad de combustión con la temperatura, a presión constante, esta dada por:

$$\ln V_c = \ln a + n \ln P_c \dots\dots\dots (10)$$

graficando V_c contra P_c en papel doble logaritmo se obtienen normalmente líneas rectas como se observa en la fig. 2.5.

Los gases dentro del tubo motor ejercen una fuerza sobre cada centímetro cuadrado, siendo está la presión P_c ; está es balanceada por una fuerza igual y opuesta, en el lado contrario de la cámara. Así la fuerza para producir el movimiento del cohete es $P_c A_t$, siendo corregida, variando el área de la tobera A_t ; en la cual se expanden los gases de salida adiabáticamente y convirtiendo la energía térmica en energía cinética (29), por lo tanto:

$$F = C_f P_c A_t \dots\dots\dots (11)$$

donde:

C_f es el coeficiente de empuje.

Para caracterizar el funcionamiento de un cohete es necesario entregar un empuje en un cierto tiempo. El producto del empuje y el tiempo es llamado Impulso total, sin embargo, para cohetes usados en lanzamientos de satélites o vehículos espaciales, es necesario impartir una alta velocidad a un vehículo de masa X por el tiempo que dure la combustión en el motor. El producto de la masa y la velocidad es el momentum; el impulso y el momentum son dimensionalmente equivalentes como podemos ver en la siguiente ecuación:

$$F t = \text{masa} * \text{long} * (\text{tiempo})^{-1} = mv \dots\dots\dots (12)$$

Así para un cohete, el incremento que experimenta el ímpetu de un cuerpo, al que se le comunica un impulso.

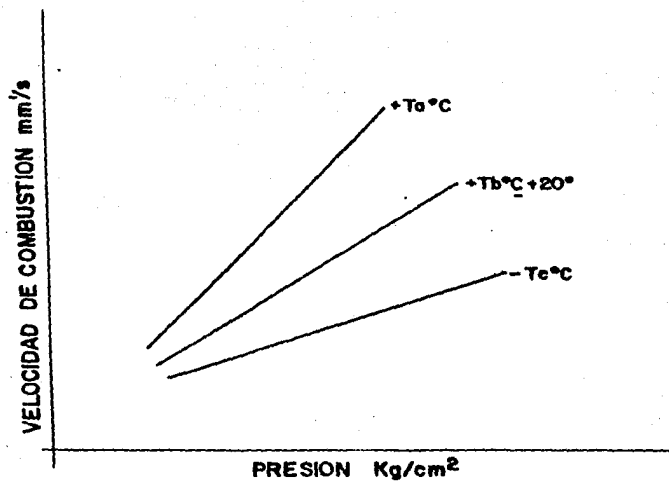


FIG. 2.5 GRAFICAS OBTENIDAS DE LA BOMBA CRAWFORD.

Impulso total = incremento del ímpetu

El impulso por unidad de peso del propulsor o el empuje por unidad de velocidad de flujo es llamado Impulso específico.

Aplicandolo a un propulsor para lanzamiento de un satélite, es importante considerar la velocidad de combustión en el Banco de pruebas realizando el analisis en el vacío, dandonos:

$$V_c = gIsp \ln \frac{1}{1 - m/M} \dots\dots\dots (13)$$

donde:

m es la masa del propulsor

M es la masa total del cohete incluyendo al propulsor.

La importancia del Isp y la densidad del propulsor en el diseño de cohetes depende de la fracción de peso del propulsor y de ciertas suposiciones hechas en el diseño del cohete, como por ejemplo si, la cámara del propulsor es de peso y volumen constante, el analisis muestra que un incremento del 0.6 en la fracción de peso del propulsor, hay un incremento en la densidad del 60%, con un efectivo incremento en la velocidad de combustión y con el mismo porcentaje de incremento en el Isp. Pero con la misma fracción de peso y la suposición del peso constante, el analisis muestra que solamente hay un incremento en la densidad del 10%, con el mismo porcentaje en la velocidad de combustión y el impulso específico.

La teoría muestra que el Isp es una cantidad que depende del número de moles de gas, n, producida por unidad de peso del pro-

pulsor, la temperatura de flama, T_f , la relación de calores específicos $\gamma = C_p/C_v$, la presión en la cámara y la presión de salida P_c y P_e .

$$I_{sp} = \left[0.434 nRT_f (2\gamma/\gamma - 1) (1 - (P_e/P_c)) (\gamma - 1)/\gamma \right] \dots (14)$$

La ecuación muestra que para incrementar I_{sp} es necesario incrementar el volumen de gas y la temperatura de flama, siendo la relación de calor específico decrecido.

La temperatura de flama es proporcional a la exotermia de la reacción química. El calor de reacción en la combustión del propulsor es un máximo si el agente oxidante y reductor están presentes en cantidades estequiométricas, además se debe especificar el tamaño de grano del oxidante, tipo de proceso de curado, la velocidad de curado y la temperatura (30).

Una vez teniendo el control de estos factores que modifican la velocidad de combustión se tendrá una combustión estable, como se muestra en la fig. 2.6a, en caso contrario puede producir cambios bruscos de presión, pudiendo ocasionar una explosión, fig. 2.6b.

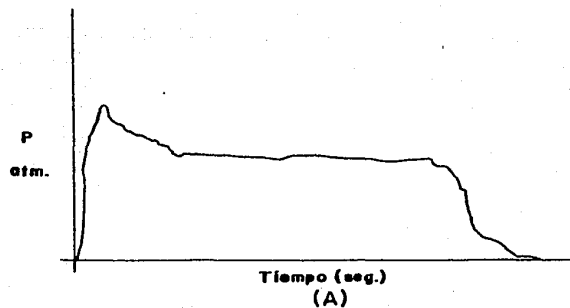
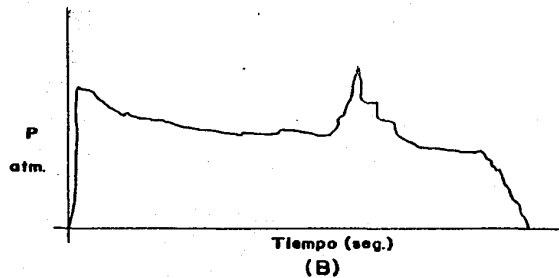


FIG. 2.6 (A) MUESTRA UN DIAGRAMA DE TIEMPO DE COMBUSTION SIN VARIACIONES.
(B) UN DIAGRAMA PRESENTANDO CAMBIOS BRUSCOS DE PRESION.

CAPITULO III

Experimentación.

En el país no existe una industria de propulsores, por lo que uno de los objetivos fué desarrollar una formulación de base que permita la asimilación de este tipo de tecnología.

El trabajo experimental consiste principalmente en obtener una formulación que cumpla con las propiedades mecánicas óptimas según diseño, permitiendo al propulsor soportar las altas presiones y - esfuerzos, a los que será sometido durante el encendido y su combustión.

3.1 FORMULACION BASE

La formulación base se obtuvo de la literatura (31). Se eligió al poliuretano por la facilidad de adquisición de la materia prima, su relativo bajo costo, su reacción por condensación, que permite controlar el peso molecular y la temperatura a la que se realiza la reacción.

La experimentación se desarrollo en tres etapas, a fin de lograr las características de diseño. La formulación inicial se muestra en la tabla 3.1 y los parámetros de diseño de esta formulación se presentan en la tabla 3.2.

TABLA 3.1 Formulación teórica.

SUSTANCIA		‡ PESO TEORICO
Poliuretano	(PU)	22.5
Perclorato de amonio	(AP)	62.0
Aluminio	(Al)	15.0

TABLA 3.2 Propiedades teóricas de diseño del propulsor.

a) PROPIEDADES MECANICAS	UNIDADES	VALOR TEORICO
Resistencia a la tensión	Kg/cm ²	14.06 -28.12
Tensión / elongación	Kg/cm ²	-50°C 82.22/6 +20°C 25.8 /15 +65°C 5.29/33
b) PROPIEDADES TERMODINAMICAS		
Calor de combustión	cal/gr	1085
Calor de formación	cal/gr	590
Temperatura de flama	°C	2577
c) PROPIEDADES BALISTICAS		
Impulso específico (Isp)	Nw-seg/Kg	2400 - 2700
Densidad	gr/cm ³	1.75
Velocidad de combustión	cm/seg	0.68
Presión en la cámara	Kg/cm ²	70.2
Peso molecular de los gases	gr/grmol	24.8

3.2 POLIURETANO

Para el desarrollo del propulsor se utilizaron dos polioles: un difuncional (diol) y un trifuncional (trio1), debido a su baja reactividad y su exotérmia. En la tabla 3.3 se enlistan las propiedades químicas que sirven de base para la selección de los polioles.

TABLA 3.3 Especificaciones de los polioles.

PROPIEDAD	DIOL	TRIOL
Reactividad	2.1	2.4
No de OH	56.0	35.0
Viscosidad cp	285.0	900.0

En el diseño de una formulación propulsiva, es de esperarse que sus propiedades no sólo van a depender del poliol sino también de los otros componentes, que a continuación se describen:

1) EXTENDEDOR DE CADENA

Se utilizó el 1,4 Butanodiol (B-1,4) debido a que posee la propiedad de formar cadenas de uretano perfectamente estructuradas, además de proporcionar excelentes propiedades mecánicas, la cantidad a utilizar de este producto está condicionada a los parámetros de la formulación.

2) CATALIZADORES

La velocidad de reacción se puede acelerar dependiendo del tipo y concentración del catalizador a usar. Los catalizadores utilizados fueron:

- a) Aminicos: Trietilendiamina, son agentes que aceleran la reacción en su inicio, además de aumentar la formación de CO_2 y ayudar en el nivel de entrecruzamiento del polímero.
- b) Organometálico: Dibutil dilaurato de estaño aceler

la reacción en su fase secundaria, en la velocidad de ascenso y gelado.

3) AGENTE SURFACTANTE

El utilizado fué el polidimetil silohexano, tiene las funciones de formar celdas (estructura celular) en la espuma, además de controlar el tamaño y forma de la misma, así como estabilizar la espuma.

4) AGENTE ESPUMANTE

Puede usarse el agua, el cual reacciona con el isocianato formando CO_2 y urea, (proporcionando firmeza a la espuma). La cantidad de agua debe ser bien controlada, por afectar, tanto a la densidad de la espuma, como la consistencia de la misma. Otro agente espumante es el triclorofluorometano, es un agente no reactivo, debido a su bajo punto de ebullición (18°C), y que forma la estructura celular. Otra propiedad es la de reblandecer la consistencia y disminuir la densidad del polímero.

5) ISOCIANATO

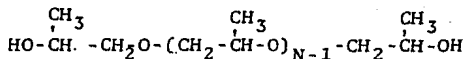
El utilizado fué 4,4-difenil metano diisocianato (MDI) se eligió por estar prepolimerizado, y presentar algunas ventajas sobre el TDI, como son baja toxicidad, y dar excelentes propiedades en el producto terminado. La prepolimerización del MDI (producto semireaccionado con un porcentaje de polioliol (diol),) va a alargar las cadenas moleculares, logrando excelentes propiedades de elongación.

A continuación se presentan las estructuras de los diferentes componentes:

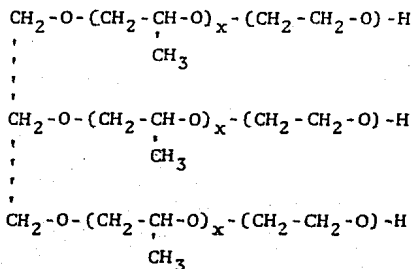
4,4-difenil metano diisocianato.



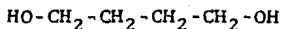
Polipropilenglicol (diol)



Poliglicerol (triol)



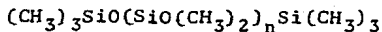
1,4 Butanodiol (extendedor de cadena)



Trietilen diamina. (catalizador, iniciador de la reacción)



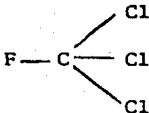
Polidimetil silohexano. (agente surfactante)



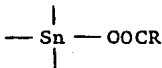
Ciclohexilamina. (catalizador, regulador de la espuma)



Triclorofluorometano. (agente espumante)



Dibutil dilaurato de estaño. (catalizador organometálico)



3.3 AGENTE OXIDANTE

Como se señaló en la sección 2.2.2, el oxidante que otorga mejores propiedades en el propulsor es el perclorato de amonio (AP), debido a que su estructura es estable, su volumen de productos gaseosos en la combustión generan una presión adecuada para obtener un buen Isp. Su contenido de oxígeno frente a otros percloratos es más pequeño, es fácilmente dispersado y la posibilidad de obtenerse en un rango amplio de tamaño de partícula.

3.3.1 TRATAMIENTO DEL PERCLORATO DE AMONIO (AP)

El perclorato de amonio, grado industrial (Baker), fué sometido a pruebas de control de calidad, según el estandar militar, -- MIL-A-192B y el código de regulación federal.

Se muestreó aleatoriamente para determinar propiedades químicas de los factores críticos, que se reportan en la tabla 3.4.

TABLA 3.4 Propiedades químicas para control de calidad de AP

PRUEBAS	VALOR TEORICO	VALOR EXPERIMENTAL	MIL-A-192B PROCEDIMIENTOS
Pureza	99.0	97.9	4.3.6
Humedad	0.08	0.09	4.3.1.2
pH en sol. acuosa	4.3 - 5.3	4.9	4.3.9
Cloruros como NH_4Cl	0.15	0.13	4.3.5
Cloratos como NH_4ClO_3	0.02	0.02	4.3.4
Hierro como Fe_2C_3	0.0036	----	4.3.8
Cenizas, Sulfatos	0.25	0.23	4.3.3

3.3.2 GRANULOMETRIA

Las determinaciones de distribución de tamaño de partícula se realizaron, de acuerdo con la norma militar MIL-STD-1234 código No 16001 metodo 2011 por ser un factor que afecta la reología del polímero.

Debido a su higroscopía fué necesario una molienda y posteriormente un secado a 70°C durante 20 minutos.

Diferentes lotes de perclorato de amonio fueron observados en el microscopio (Rossbach México Kyowa No 78202). La forma promedio es esférica, como se observa en la fig. 3.1 y el tamaño promedio en micrones es de 154, siendo el tamiz de 70 y 100.

FIG. 3.1 Cristales de la partícula oxidante, perclorato de amonio.

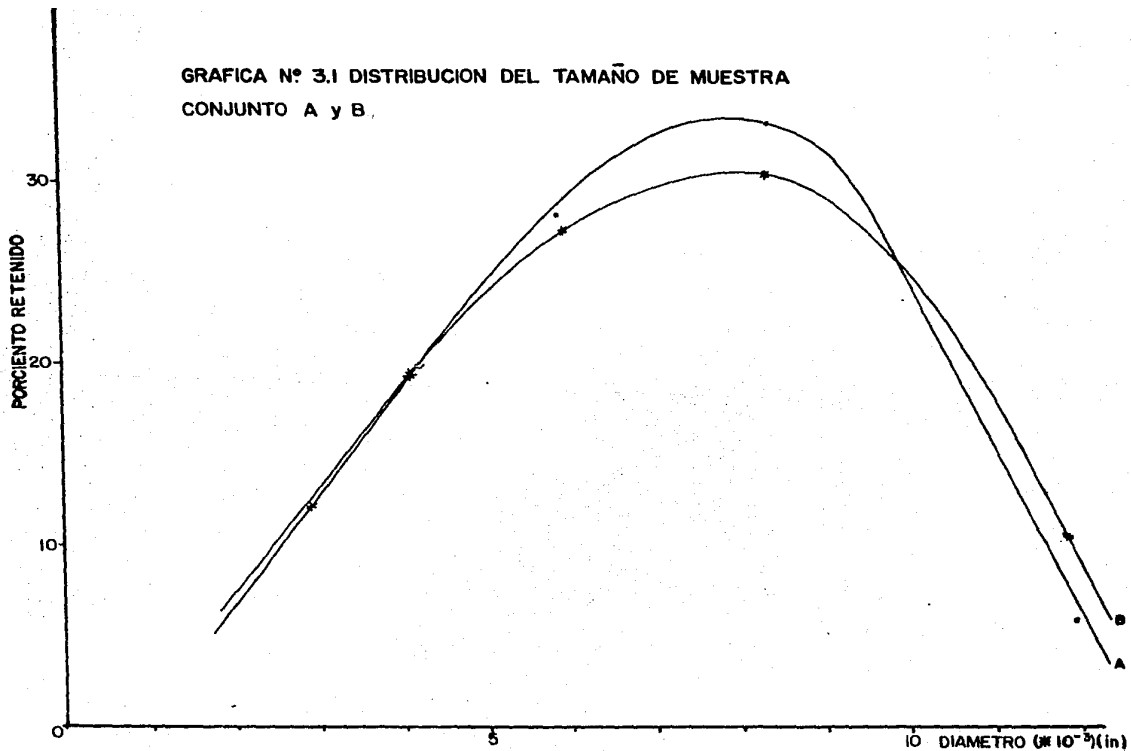


Los valores obtenidos de las determinaciones de distribución de tamaño de partícula, se reportan en las gráficas 3.1 y 3.2.

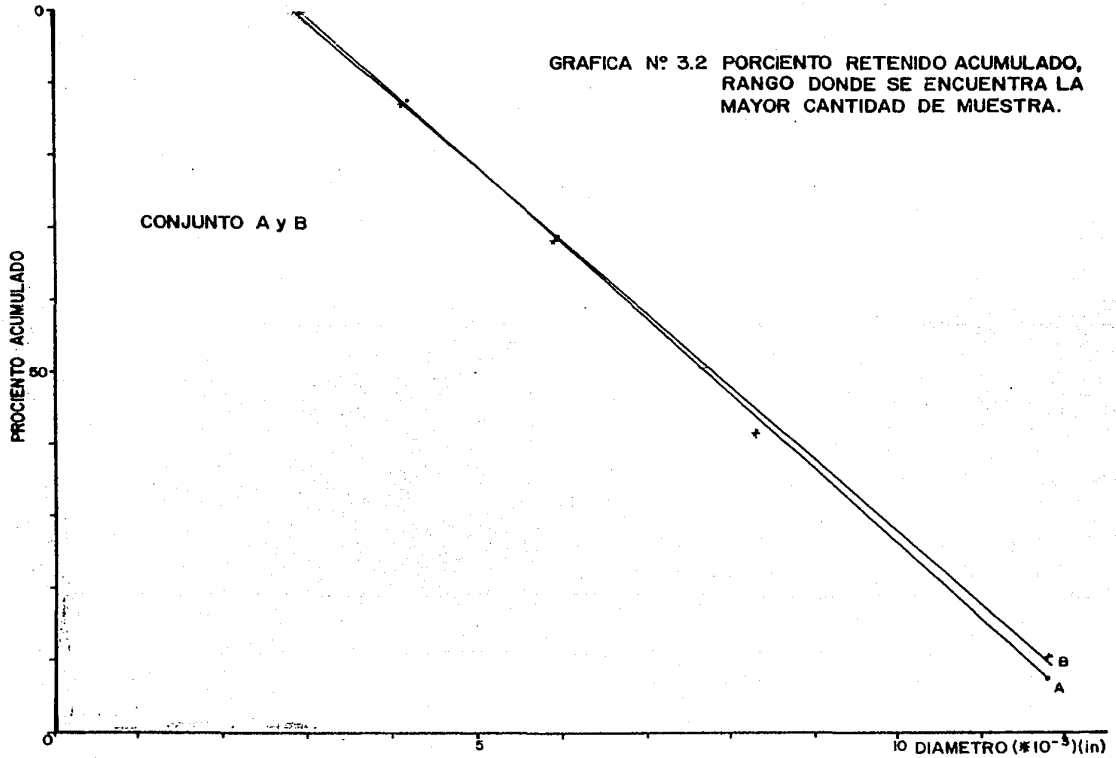
La gráfica 3.1 muestra la frecuencia de los diferentes tamaños de partícula en la muestra de perclorato de amonio y la forma en que están distribuidos estos valores; la mayor cantidad corresponde al rango de partícula de $4 \cdot 10^{-3}$ a $11 \cdot 10^{-3}$ pulg. que corresponde al tamizado de 70, 100 y 140.

La gráfica 3.2 representa el porcentaje acumulado, donde el 50% corresponde a una abertura de malla de 0.0076, que es de un tamiz de 70 y 100. Lo que significa que existe un porcentaje significativo de partículas con una área superficial muy grande, que afecta la velocidad de combustión.

GRAFICA N° 3.1 DISTRIBUCION DEL TAMAÑO DE MUESTRA
CONJUNTO A y B.



GRAFICA N° 3.2 PORCIENTO RETENIDO ACUMULADO,
RANGO DONDE SE ENCUENTRA LA
MAYOR CANTIDAD DE MUESTRA.



3.4 EQUIPOS Y REACTIVOS

Se utilizó un molde de aleación aluminio con dos tapas atornilladas y un eje móvil con forma de estrella. La tapa superior del molde presenta perforaciones para la eliminación del CO_2 generada durante la reacción. Las dimensiones del molde son: diámetro del molde es de 5.2 cm y una longitud de 16.2 cm; la estrella tiene un diámetro de 3.2 cm con una longitud de 17.8 cm, figs. 3.2a y 3.2b.

Un motor con una velocidad de 1500 RPM, con un agitador, su forma se muestra en la fig. 3.2c, ya que se requiere que el agitador abarque toda el área para obtener una mezcla lo más homogénea posible; una balanza analítica, cronómetro, una estufa que alcance una temperatura hasta los 100°C ; recipientes de plástico de 500 ml, para preparar la mezcla de los componentes A y B (siendo A = polioles y aditivos, y el componente B = MDI), vasos desechables para obtener muestras de espumado libre.

Las sustancias utilizadas son de grado industrial, 4,4-difenilmetano diisocianato, polipropilenglicol, poliglicerol, 1,4-butanodiol, trietilendiamina, polidimetil silohexano, dibutil dilaurato de estaño, ciclohexilamina, triclorofluorometano, perclorato de amonio de alta pureza y aluminio.

Las condiciones de trabajo: ambiente.

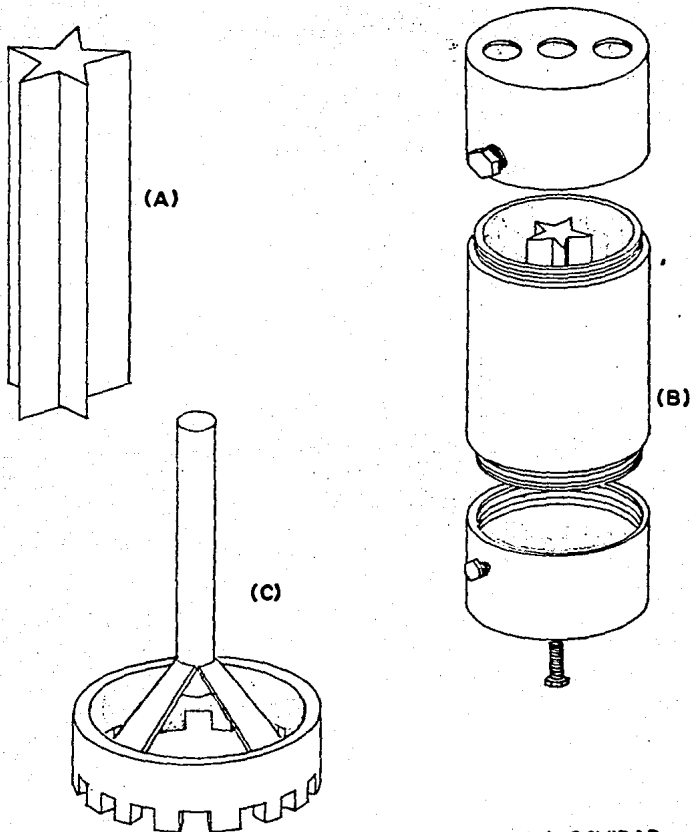


FIG. 3.2 (A) FORMA DE LA ESTRELLA QUE VA A DAR LA CAVIDAD INTERNA DEL PROPULSOR. (B) TIPO DE MOLDE QUE SE UTILIZO PARA LAS PROBETAS. (C) FORMA DEL TIPO DE AGITADOR UTILIZADO.

3.5 PRIMERA FORMULACION (PU)

El sistema de base del cual se parti6 fu6 de una formulaci6n con polioles de peso molecular alto y No de OH bajo, buscandose la optimizaci6n en las propiedades de tensi6n, elongaci6n y flexibilidad apropiadas para el sistema final.

El sistema de poliuretano espumado consistia de dos componentes:

Componente A: polioles y aditivos

Componente B: MDI

La formulaci6n obtenida, se presenta en la tabla 3.5, y sirvi6 de base para agregar la carga.

TABLA 3.5 Formulaci6n de un poliuretano sin carga.

COMPONENTE A	PARTES	% PESO	COMPONENTE B PARTES DE MDI	% PESO MDI
Polipropilenglicol	29.4	19.12	5.45	3.54
Poliglicerol	51.38	33.42	5.95	3.87
1,4-Butanodiol	9.35	6.08	37.78	24.57
Trietilendiamina	1.2	0.78	3.71	2.41
Dibutil dilaurato de estaño	0.02	0.013	----	----
Polidimetil silohexano	0.1	0.06	0.03	0.019
Triclorofluorometano	8.5	5.52	----	----
Agua	0.04	0.026	0.83	0.54

Con una relaci6n de mezcla de 100:53.74 y una densidad libre

de 0.12 g/cm^3 presentando buena respuesta a la resiliencia, siendo reportados en la sección 4.1.

3.6 SEGUNDA FORMULACION (PU/AP)

La formulación anterior obtenida, se cargó con perclorato de amonio (AP), utilizandose el agua, con dos propósitos: uno para producir el CO_2 que da la forma a la célula, al quedar atrapado en la espuma y por otro lado la amina producida reacciona con más isocianato generando urea. Como la urea es altamente polar, es capaz de formar puentes de hidrógeno entre si misma, proporcionando una mayor resistencia al poliuretano. La cantidad de agua debe ser cuidadosamente controlada, ya que un aumento sin control hace que la elongación decrezca.

Esta formulación presentaba el problema de un exceso de agua, que provocaba colapsos, la cantidad de agua se disminuyo hasta - 0.02% en peso de agua, sin dar resultado; por lo que se procedió a eliminarla de la formulación. La reacción era más lenta, menos exotérmica, disminuía el espumado y resultaba una masa más densa.

Se utilizó una mayor cantidad de agente espumante (tricloro-fluorometano), que permitió un mejor control de la densidad.

En la tabla 3.6 se muestran las modificaciones a la formulación original.

TABLA 3.6 Formulación de PU/AP

COMPONENTE A	PARTES	% PESO	COMPONENTE B PARTES DE MDI	% PESO MDI
Perclorato de amonio	62.0	47.16	----	----
Polipropilenglicol	18.0	13.7	3.33	2.5
Poliglicerol	16.0	12.2	1.85	1.4
1,4-Butanodiol	3.5	2.7	14.14	10.75
Trietilendiamina	0.5	0.38	1.54	1.17
Dibutil dilaurato de estaño	0.06	0.045	----	----
Polidimetil silohexano	0.4	0.33	0.15	0.11
Triclorofluorometano	10.0	7.6	----	----

La relación de mezcla fué de 110.4:21.01 y una densidad libre de 0.25 g/cm³. Conforme aumentó la concentración del agente espumante, disminuía la temperatura en la espuma, como consecuencia de la disminución en la velocidad de reacción y el tiempo de ascenso era más largo, necesitando la espuma mayor tiempo de gelado. Debido a estos efectos se aumentó la concentración del catalizador de estaño para mantener la estabilidad de la espuma y también la cantidad de surfactante para bajar la tensión superficial y dar resiliencia a la pared de la célula. Las células elásticas evitan el colapso de la espuma durante su formación y continúan proporcionando estabilidad a la célula, hasta que el proceso de polimerización este lo suficientemente avanzado que permita a la espuma sostenerse por sí misma.

El surfactante controla el tamaño de la célula, estimulando la formación de células finas y uniformes. Las propiedades mecánicas obtenidas están reportadas en la sección 4.1

También fué necesario bajar la concentración del butanodiol debido a que se obtenían espumas muy blandas, sin consistencia.

3.7 TERCERA FORMULACIÓN (PU/AP/A1)

Con los resultados de la formulación dos, en la última etapa se procedió a incorporar el aluminio para completar el sistema.

El aluminio afectó al sistema, desestabilizándolo, al no mantener las velocidades de reacción; por lo que fué necesario adicionar otro catalizador (amínico), el ciclohexilamina, para aumentar el nivel de entrecruzamiento del polímero. Este junto con el organometálico, modificaron las dos reacciones fundamentales, y por lo tanto manteniendo las mismas velocidades de reacción.

Un exceso en la cantidad de catalizador (amínico), producía una disminución en el tiempo de ascenso y el tiempo de gelado aumentaba.

La formulación que presentó mejores propiedades, se muestra en la tabla 3.7

TABLA 3.7 Formulación de PU/AP/A1

COMPONENTE	PARTES	% PESO	COMPONENTE B PARTES DE MDI	% PESO MDI
Perclorato de amonio	64.0	47.0	----	----
Aluminio	0.5	0.37	----	----
Polipropilenglicol	17.0	12.5	3.15	2.3
Poliglicerol	16.0	11.77	1.85	1.4
1,4-Butanodiol	3.5	2.6	16.16	11.9
Trietilendiamina	0.5	0.37	1.54	1.13
Dibutil dilaurato de estaño	0.02	0.014	----	----
Polidimetil silohexano	1.0	0.74	0.38	0.28
Triclorofluorometano	10.0	7.3	----	----
Ciclohexilamina	0.3	0.22	----	----

Teniendo una relación de mezcla de 112.8:25.08 y una densidad empacada de 1.4 g/cm^3 .

En esta formulación fué necesario aumentar la cantidad de butanodiol, para obtener propiedades mecánicas mejores, al dar mayor separación a las moléculas, el poliuretano presentaba mayor flexibilidad. La cantidad de polidimetil silohexano se aumentó para obtener una célula más fina, evitando la formación de cavernas que provocarían una combustión inestable. Los resultados de las pruebas mecánicas se reportan en la sección 4.1.

3.8 TIEMPOS DE REACCION

Los tiempos de reacción permiten el control de proceso del sistema, por medio de la inspección visual de la espuma, en el momento en que adquiera la consistencia para ser manejado. En la tabla 3.8 se muestran los tiempos de reacción de los tres sistemas usados.

TABLA 3.8 Tiempos de reacción de los diferentes sistemas.

SISTEMA	t_{mezclado}	t_{ascenso}	$t_{\text{tacto libre}}$	t_{curado}
PU	14	35	45	60
PU/AP	15	53	150	320
PU/AP/A1	20	120	270	480

La diferencia en los tiempos se debe al aumento de carga que incrementa la viscosidad, lo que se resolvió disminuyendo la concentración de los catalizadores, hasta el límite donde las reacciones se mantuvieron a velocidad constante, permitiendo obtener tiempos más largos para poder efectuar el vaciado en el molde.

3.9 PROCEDIMIENTO

Se preparó el molde con una capa fina de desmoldante y se introdujo a la estufa donde se mantenía a una temperatura de 50°C, mientras se preparaban las mezclas de los componentes A y B, que serán vaciados en el molde.

La preparación del componente A, se realizó en un recipiente de plástico, en donde se agregaron, con la siguiente secuencia, primero los polioles, después aditivos (sin catalizadores) y por

último la carga de aluminio según formulación, para evitar fricciones (explosión). Se agitó intensamente durante 30 min., posteriormente se pesa el AP, agitándose 30 min. más.

Se pesa la cantidad proporcional del componente A para el volumen del molde a llenar. Se adicionó el MDI y finalmente el catalizador, en las proporciones adecuadas al componente A.

El adicionar en último lugar el catalizador, proporciona mayor tiempo para el mezclado y vaciado. El sistema A y el sistema B se mezclan durante 14 seg. en condiciones ambientales (25°C) procurando obtener un mezclado lo más homogéneo posible.

La mezcla se vacía inmediatamente en el molde previamente preparado y se tapa rápidamente para evitar el espumado libre. Las tapas del molde se atornillan fuertemente, para que no sean empujadas por la presión que ejerce la liberación del CO₂. Cuando el polímero ha espumado hasta llenar el molde y comienza a escapar por los orificios de la tapa superior, entonces se tapan dichos orificios ejerciendo presión sobre ellos y se espera cinco minutos para desmoldear.

El desmoldeado se realiza quitando las tapas del molde y se revisa visualmente si el polímero ya presenta cierto grado de resistencia, si es así, se quita el molde y la estrella, posteriormente es almacenado en condiciones controladas de humedad, durante 24 hrs para su curado total, (a pesar de las proporciones adecuadas puede resultar un producto sin curar o no presentar las propiedades mecánicas requeridas).

3.10 CALCULOS ESTEQUIOMETRICOS

Los cálculos estan basados en 100 partes de poliol. Para determinar el isocianato en partes por peso, cuando se conoce su peso equivalente se procede de la siguiente forma:

$$\frac{\text{Partes de isocianato}}{100 \text{ partes de poliol}} = \frac{\sum_{i=1}^n \text{Eq. de Isocianato} * \text{partes de poliol } i}{\text{Eq. de poliol } i}$$

otras formas de calcularlo es:

$$W = \frac{\sum_{i=1}^n \text{No de OH} * \text{partes de poliol } i}{56 \cdot 100} * \text{Eq. de Isocianato}$$

donde:

$$\text{No de OH} = \frac{56 \cdot 100 * (\text{OH} * \text{mol})}{\text{peso molecular}}$$

Cuando se conoce el porcentaje de NCO libre, se emplea la siguiente fórmula:

$$\frac{\text{Partes de Isocianato}}{100 \text{ partes de poliol}} = \frac{\text{No de OH} * F * \text{Indice}}{100}$$

donde:

F = 0.26 cuando NCO libre 29%

F = 0.25 cuando NCO libre 30%

F = 0.24 cuando NCO libre 31%

F = 0.23 cuando NCO libre 32%

y así sucesivamente.

Se puede emplear la fórmula anterior, determinando el equivalente del isocianato de la siguiente forma:

$$\text{Eq. Isocianato} = \frac{4\ 200}{\% \text{ NCO libre}}$$

La determinación del equivalente químico del polioli es:

$$\text{Eq. del Polioli} = \frac{\text{PM KOH} * 1000}{\text{No de OH}}$$

El empleo del agua como agente espumante puede hacerse sustituyendo en la formulación 10 partes de freón por una parte de agua, y calculando la cantidad de isocianato por reaccionar con el agua. El cálculo del isocianato en una formulación que tiene agua como agente espumante es:

$$\text{Partes de Isocianato} = \frac{\text{Eq. Isocianato} * \text{partes de polioli}}{\text{Eq. del agua}}$$

el equivalente del agua se obtiene:

$$\text{Eq. del agua} = \frac{\text{PM agua}}{2}$$

En la tabla 3.9 se resume los cálculos antes mencionados.

TABLA 3.9 Cálculos estequiométricos de la relación de mezcla.

SUSTANCIA	No OH mg KOH/gr	Eq. químico	Viscosidad cp	peso esp.	NCO libre
MDI	----	185.8	800.0	---	22.6
Polipropilenglicol	56.0	1001.79	285	1 ⁺ 0.01	----
Poliglicerol	35.0	1602.86	900	1.01 ⁺ 0.01	----
1,4-Butanodiol	1220.0	45.98	80	1.02 ⁺ 0.01	----
Trietilendiamina	935.0	60.0	118	1.025	----
Polidimetil silohexanol	15.0	488.0	155	1.04	----
Dibutil dilaurato de estaño	-----	-----	----	1.05	----

CAPITULO IV

Caracterización

Los propulsores sólidos, a fin de garantizar su funcionamiento, requieren de un control de calidad de materia prima, proceso y producto terminado, muy estricto.

En esta sección se reportan las pruebas de control de producto terminado, que se discutieron en el capítulo II

4.1 PRUEBAS MECANICAS

Se realizaron en el aparato INSTRON MOD. 1122, de acuerdo con la norma ASTM D412-81 (Test Methods for rubber properties in tension).

Se realizaron con probetas que son sostenidas con las mordazas de la maquina de ensayo, que van provistas de un moleteado adecuado para la buena fijación de las mismas. El resultado de la medi-da será valido siempre que la ruptura de la probeta se verifique en el tercio central de la región en que ha de efectuarse la medi-ción.

En los ensayos de tracción se determina la resistencia máxima a la tensión y el alargamiento máximo a este esfuerzo, fijando la -velocidad de aplicación de la carga y la temperatura a la que se -verificó el ensayo.

Los resultados y propiedades de las formulaciones objeto de este trabajo, se presentan en la tabla 4.1

Para los propulsores es altamente importante que presenten grandes elongaciones y pequeñas resistencias a la tensión, ya que per-

te una buena adhesión a las paredes del tubo motor.

TABLA 4.1 Propiedades mecánicas de las diferentes formulaciones. Velocidad de aplicación de la carga 30 mm/min, a una temperatura de 20°C.

	1a.	2a.	3a.		
Relación de mezcla	FORMULACION 100:53.7	FORMULACION 110.4:21.01	FORMULACION 112.8:23.08		
Densidad empacada (g/cm ³)	0.29	1.4	1.29	1.4	1.72
Elongación hasta la ruptura (%)	320.0	182.0	163.3	163.3	160.2
Resistencia a la tensión (Kg/cm ²)	20.0	5.5	5.24	5.73	6.01
Resistencia al desgarre (Kg/cm)	9.45	2.72	2.66	2.16	1.97

Como se observa, a medida que se incrementa la densidad y la carga, decrecen las propiedades mecánicas, principalmente la elongación.

Comparando con los datos teóricos de diseño, se encontró que el % de elongación esta muy por arriba del valor teórico y por el contrario el esfuerzo a la tensión esta muy bajo; por lo que se puede ver que los sistemas de poliuretano espumado no son convenientes para la fabricación de propulsores sólidos, por su agente espumante.

Debido a los grandes esfuerzos mecánicos a los que es sometido el propulsor durante su combustión, pueden ocasionar bajos rendimientos en el funcionamiento o fisuras en el tubo motor, modificando la velocidad de combustión desfavorablemente y presentando riesgos de explosión.

4.2 PRUEBAS TERMODINAMICAS

La determinación del calor de combustión, se realizó en el -- PROLABO CALORIMETRE TYPE CONTROLE, bajo la norma ASTM D-240-60.

Cálculos:

$$\text{Cal/gr} = \frac{A * \Delta T - (63 * 23 * N * V) - (1.6 * W_a)}{W_m}$$

donde:

A = constante de la bomba calorimétrica.

$\Delta T = (T_2 - T_1)$

N = normalidad de NaOH

V = volumen gastado en la titulación

W_a = peso en miligramos del alambre

W_m = peso de la muestra

Los resultados obtenidos de la formulación tres se presentan en la tabla 4.2

TABLA 4.2 Valores obtenidos en la bomba calorimétrica para la formulación tres.

DENSIDAD g/cm ³	CALOR DE COMBUSTION cal/gr
1.4	537.4
1.72	713.4

Los valores experimentales son muy bajos con respecto a los parámetros de diseño. La reacción de descomposición no alcanza una temperatura de flama alta, debido a la baja cantidad de oxígeno para dar lugar a una reacción altamente exotérmica, y como el aluminio se encuentra en trazas, no contribuye significativamente para incrementar el calor. Por lo tanto, es necesario que la formulación contenga una mayor proporción del oxidante y del metal para obtener el funcionamiento de diseño óptimo.

CALCULO TERMODINAMICO

Se realizó con el programa Fortran del Fraunhofer Institut en Pfinztal Berghausen R.F.A., obteniendo los siguientes resultados:

FORMULACION	OPTIMIZACION	
	§	§
PU	52.63	18.0
AP	47.00	67.0
Al	0.37	15.0

continuación.

	FORMULACION		OPTIMIZACION	
	P A R A M E T R O S			
Isp. equilibrio	637.5	N-s/Kg	2533.0	N-s/Kg
Isp. frozen	592.5	N-s/Kg	2469.0	N-s/Kg
densidad ρ	1.72	g/cm ³	1.75	g/cm ³
Isp. eq. * β	1062.0	N-s/dm ³	4433.0	N-s/dm ³
Isp. Fr. * ρ	1019.0	N-s/dm ³	4320.0	N-s/dm ³

La optimización esta en base a un sistema sin agente espumante.

Procedimiento de cálculo de parámetros termodinámicos.

- 1.- Determinar la fórmula molecular de cada elemento.
- 2.- Se obtiene el peso molecular de cada elemento.
- 3.- Se obtiene la fórmula bruta por Kg de cada una de las sustancias.
- 4.- Determinación de la ecuación y la temperatura a la cual se lleva la descomposición.
- 5.- Determinación del peso molecular de los gases que se originan en la descomposición.
- 6.- Determinación de la relación de calor específico.
- 7.- Determinación de la entalpia de los gases en la cámara de combustión.
- 8.- Evaluar la entalpia y la temperatura de los gases a la salida de la tobera.

- 9.- En función de las entalpías de combustión y las de salida se calcula el Isp.

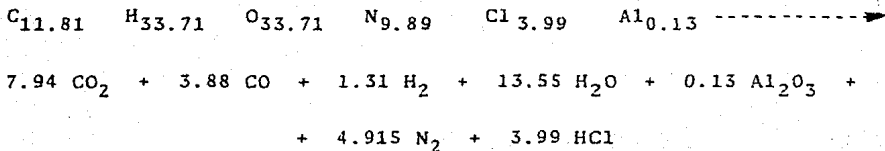
$$Isp = \sqrt{2 (h_c - h_s)}$$

Siguiendo el procedimiento anterior, se realizaron los cálculos para la tercera formulación obtenida, resultando los siguientes datos:

a) Composición:

SUSTANCIA	% PESO
PU	52.62
AP	47.0
Al	0.37

b) Ecuación de reacción, de descomposición:



- c) Temperatura de flama: 2 122.1°C
- d) Peso molecular de los gases: 26.32 Kg/kgmol
- e) Relación de calor específico: 1.09

f) Composición de los gases de reacción:

PRODUCTO	%
CO ₂	22.32
CO	10.88
H ₂	3.68
H ₂ O	38.09
N ₂	13.81
HCl	11.21

g) Calor de combustión: 438.21 cal/gr

h) Calor de formación: 66.47 cal/gr

Debido a que no existe una Bomba Crawford en el país, no se obtuvieron datos experimentales de velocidad de combustión en función de la presión de trabajo.

El cálculo manual aproximado se presenta en el anexo 1

4.3 PRUEBAS DE EFICIENCIA

Esta prueba determina el tipo de combustión que ocurre en el propulsor, debido a una interacción entre el flujo y la llama. Se realizó en un bano de pruebas horizontal, MANUFACTURE THE MACHINE DUMAUTHIN, que consta de un dinamometro que es colocado entre la cámara de combustión y la obra de hormigón, mediante apoyos convenientes, como se esquematiza en la fig. 4.1.

El fundamento de medida se basa en utilizar las propiedades de las cintas dilatometricas que convenientemente unidas a una pieza metálica elástica, que soporta el empuje, se colocan en un dispositivo suficientemente resistente y adecuadamente protegido.

Las cintas, compensadas frente a las variaciones de temperatura, registran los esfuerzos dinámicos producidos por la combustión en el interior del motor de cohete.

El propulsor fué colocado en un tubo motor de una longitud de 23.2 cm usando una tobera con las siguientes características:

La tobera con un inserto de gráfita, para evitar corrosión producida por los gases de combustión y dar mayor resistencia, fig.4.2

El tubo es de Cool Rolled ICI 10/18.

El inserto de gráfita de grado EY 9196 proviene de Morgnrite Carbon Limited, y está especificado para resistir altas temperaturas (fricción) y oxidaciones.

Sus propiedades se presentan en la tabla 4.3

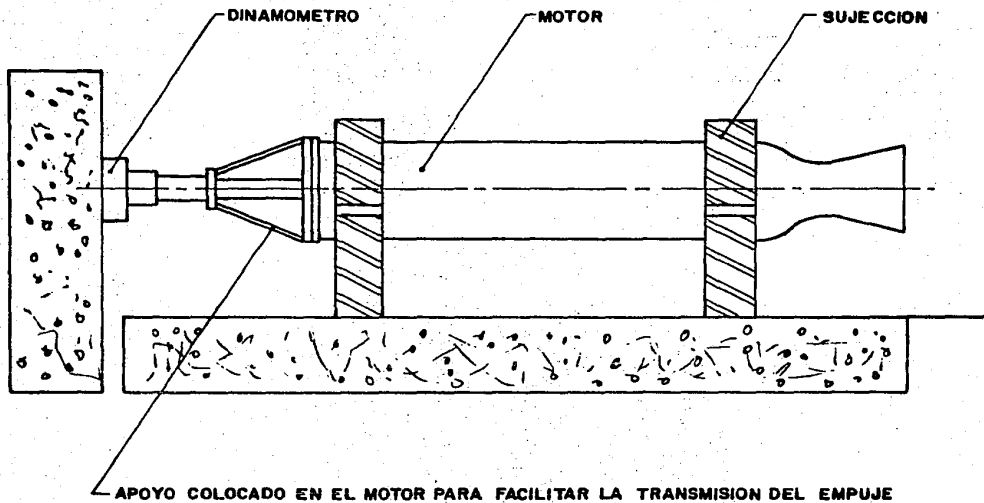


FIG. 4.) BANCO DE PRUEBAS HORIZONTAL.

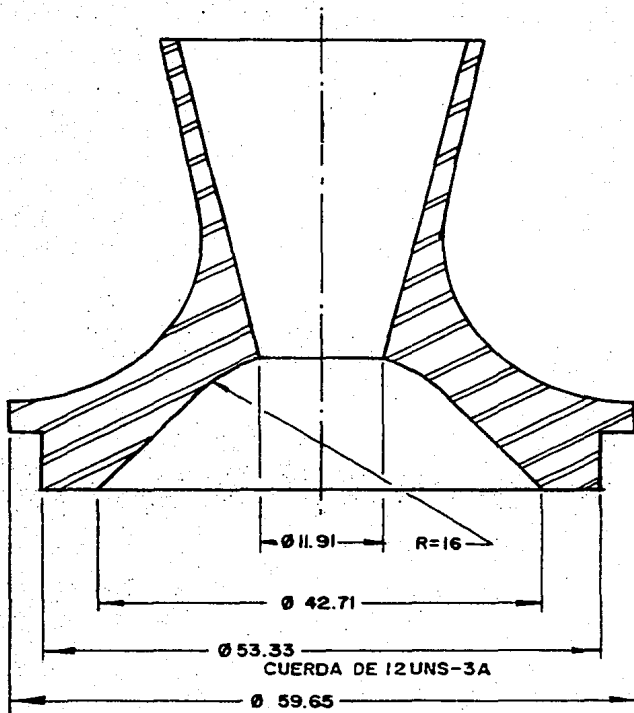


FIG. 4.2 DIMENSIONES DE TOBERA CON INSERTO DE GRAFITO

TABLA 4.3 Propiedades del grafito.

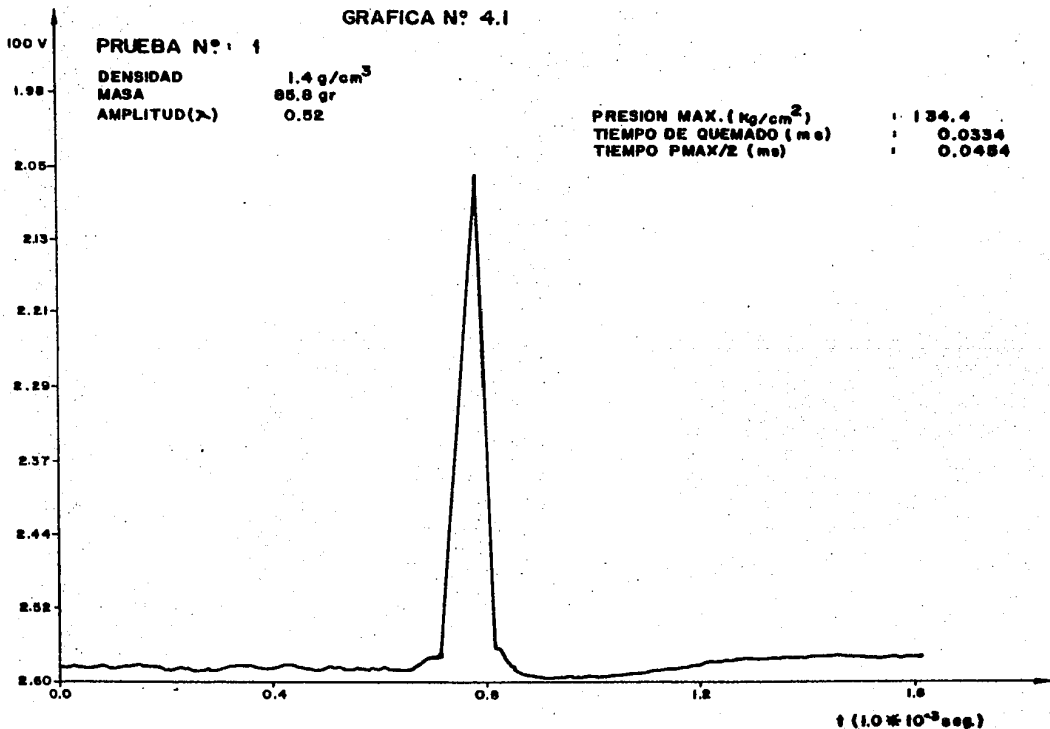
Conductividad térmica	cal/cm-seg°C	0.13
Calor específico	cal/gr	0.2
Porosidad aparente	%	14.0
Densidad	gr/cm ³	1.7

TABLA 4.4 Resultados de la prueba de eficiencia

Densidad	gr/cm ³	1.4	1.72
Amplitud		0.52	0.71
Presión máx. (kg/cm ²)		134.4	265.14
Tiempo de combustión (ms)		0.0334	0.0314
Tiempo de Presión máx./2 (ms)		0.0454	0.03127
Empuje máx. (Nw)		1080.0	1893.5
Tiempo emp. máx./2 (ms)		0.03981	0.02274
Masa (gr)		85.8	95.8

Los resultados de las pruebas de eficiencia y las gráficas de Presión-tiempo y Empuje-tiempo, se presentan en las fig 4.1, 4.2, 4.3 y 4.4; en donde se puede identificar el retardo del encendido y el tiempo de ascenso. El tiempo efectivo de combustión en este caso, no es un parámetro significativo debido a la baja cantidad del oxidante y el rango de distribución tan pequeño que presenta. También se observa la relación de la velocidad de combustión con el empuje y el impulso, por la razón antes mencionada; en el propulsor estudiado el funcionamiento es bajo y tiene tiempos de

GRAFICA N° 4.1



100V

PRUEBA N° : 1

GRAFICA N° 4.2

DENSIDAD: 1.4 g/cm³

MASA: 85.8 gr

AMPLITUD: 0.92

EMPUJE MAX (NW) : 1080.0
TIEMPO DE QUEMADO (ms) : 0.0334
TIEMPO EMAX/2 (ms) : 0.03981

4.64

3.72

2.80

1.88

0.96

0.04

0.88

1.80

0.0

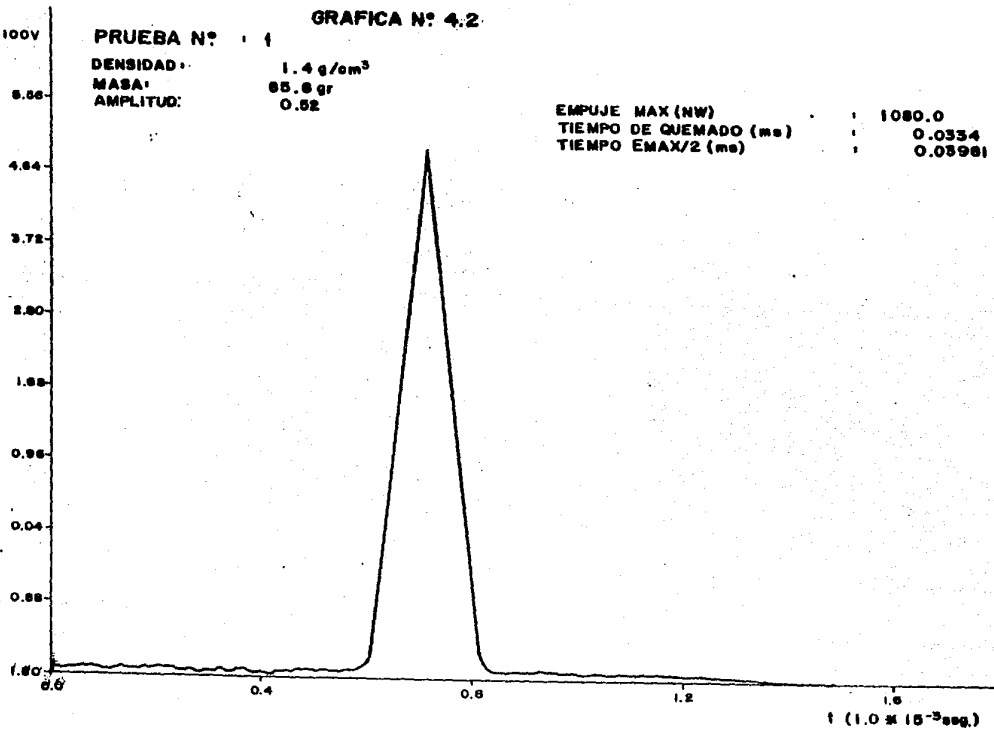
0.4

0.8

1.2

1.6

t (1.0 x 10⁻³ seg.)



100V

GRAFICA N° 4.3

PRUEBA N° 2

DENSIDAD: 1.72 g/cm³
MASA: 95.8 gr
AMPLITUD: 0.71

PRESION MAX (kg/cm²) 265.14
TIEMPO P MAX/2 (ms) 0.03127
TIEMPO DE QUEMADO (ms) 0.0314

0.82

0.4

0.08

0.44

0.86

1.28

1.43
1.70

0.0

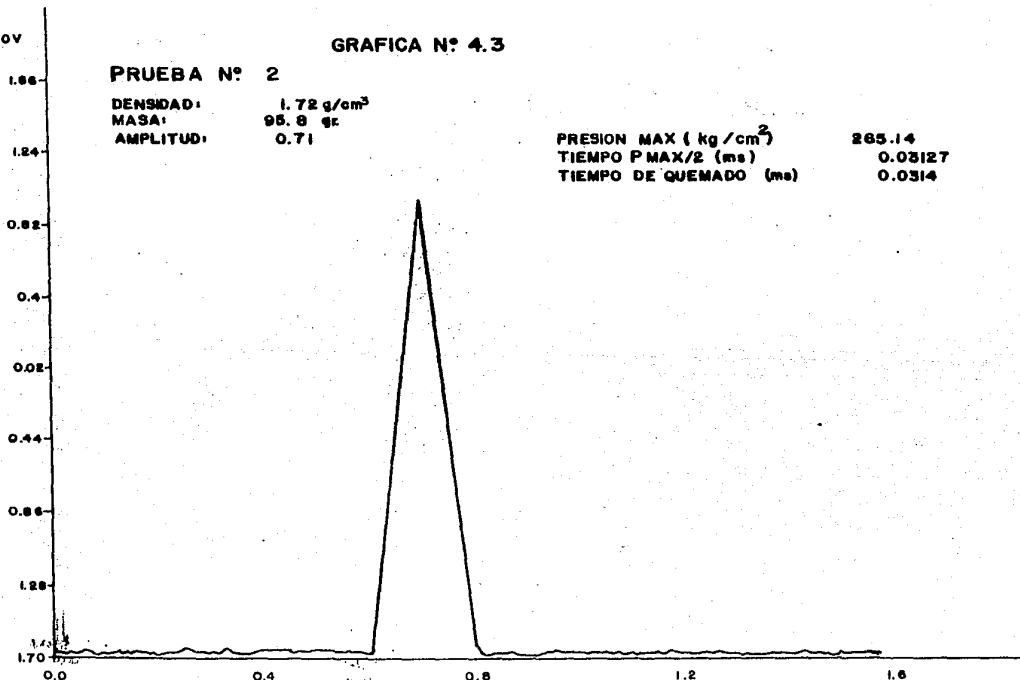
0.4

0.8

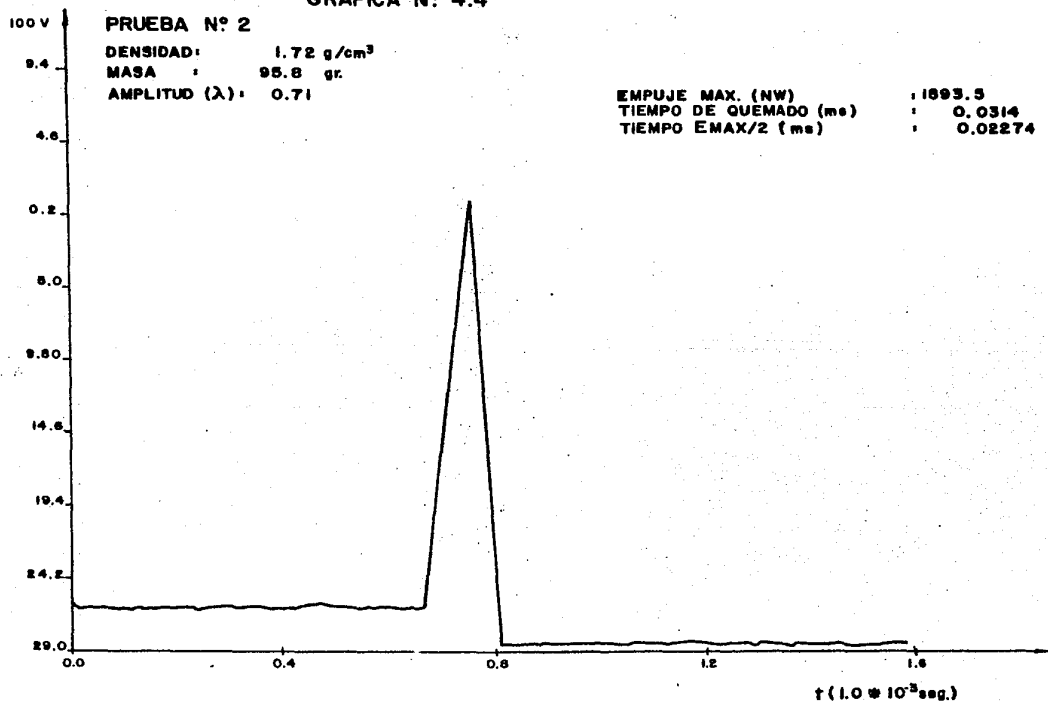
1.2

1.6

t (1.0 * 10⁻³ seg.)



GRAFICA N° 4.4



encendido largos.

A medida que se incrementa la densidad, se obtiene un mayor empuje y se registran funcionamientos más eficientes, pero no se alcanza el óptimo teórico.

De las gráficas de empuje- tiempo figs. 4.2 y 4.4 se puede estimar el Isp en forma aproximada, mediante la ecuación siguiente:

$$I_{sp} = I_t/m = F * t / m = N-s/Kg$$

Los resultados obtenidos de este cálculo, se reportan en la tabla 4.5

TABLA 4.5 Resultados del Banco de pruebas.

DENSIDAD	Isp
gr/cm ³	N-s/Kg
1.4	420.4
1.72	620.62

Los resultados experimentales reportados en la tabla 4.5 son consistentes con los cálculos teóricos correspondientes al programa de Faunhofer Institut.

CAPITULO V

Proceso

Descripción.

En el proceso es importante el control de la materia prima a fin de obtener un propulsor con las propiedades mecánicas y balísticas deseadas, y minimizar riesgos de proceso y uso.

El proceso consta de cuatro etapas:

- a) Preparación del tubo motor
 - b) Preparación de la mezcla propulsiva
 - c) Curado
 - d) Inspección y acabado
- a) Preparación del tubo motor.

Se inicia con la aceptación de las partes metálicas y pasa a la sección de arenado. En la sección de arenado, el tubo motor se le recubren las paredes exteriores, y la cuerda donde será colocado la tobera, a fin de proceder una cuidadosa limpieza de cualquier traza de óxido u otro material extraño.

Esta operación se efectúa mediante un chorro de arena, seguido de un proceso de desengrasado, por medios mecánicos o de vapores de tricloroetileno.

La operación es realizada a control remoto. Terminada esta operación se recubre el motor, interiormente con una capa muy fina de aislante térmico.

Si no es utilizado el tubo motor inmediatamente, se puede almacenar en un lugar seco con condiciones de humedad y temperatura controladas.

Sobre la capa de aislante térmico se aplica otra capa de polimero que sirve de inhibidor, normalmente es del mismo polímero - que se usa en el propulsor.

La aplicación del inhibidor al tubo motor se realiza a 50°C; - simultáneamente se prepara el inhibidor en el recipiente L-60. Su aplicación se realiza en la mesa de rodillos, una vez que el tubo alcanza la temperatura de 50°C, se hacen girar los rodillos para que fluya el inhibidor en el interior, manteniéndose la temperatura constante, hasta que endurezca el inhibidor. Una vez curado se retira de la mesa de rodillos para terminar el curado en un cuarto con control de humedad y temperatura durante doce horas (en caso de no ser utilizado este cuarto sirve como almacén para tiempos pro--longados).

Simultáneamente con la preparación de los tubos, se adecuan las estrellas, estas últimas son las que van a producir la oquedad deseada en el centro del propulsor, adoptando la geometría requerida por su uso. Deben ser previamente desengrasadas y estar secas, para ser posteriormente recubiertas con silicón.

Los tubos acondicionados se envían al área de vaciado.

b) Preparación de la mezcla propulsiva.

La mezcla propulsiva está constituida por siete líneas de alimentación, con las cuales se van a distribuir en las mezcladoras L-54 y L-56.

La mezcladora L-54 debe encontrarse totalmente limpia para preparar la premezcla contando con cuatro líneas de alimentación

a diferentes tiempos de carga. Los pesos de las cargas están en función de su relación estequiométrica.

Las cuatro líneas correspondientes a:

Línea	material
1	Poliol
2	Aditivos
3	Aluminio
4	Perclorato de amonio

Las líneas 5, 6 y 7 son alimentadas en L-56 (según diagrama de bloques fig. 5.1). La operación principia con el pesado de los polioles por las líneas 1 y 2 respectivamente.

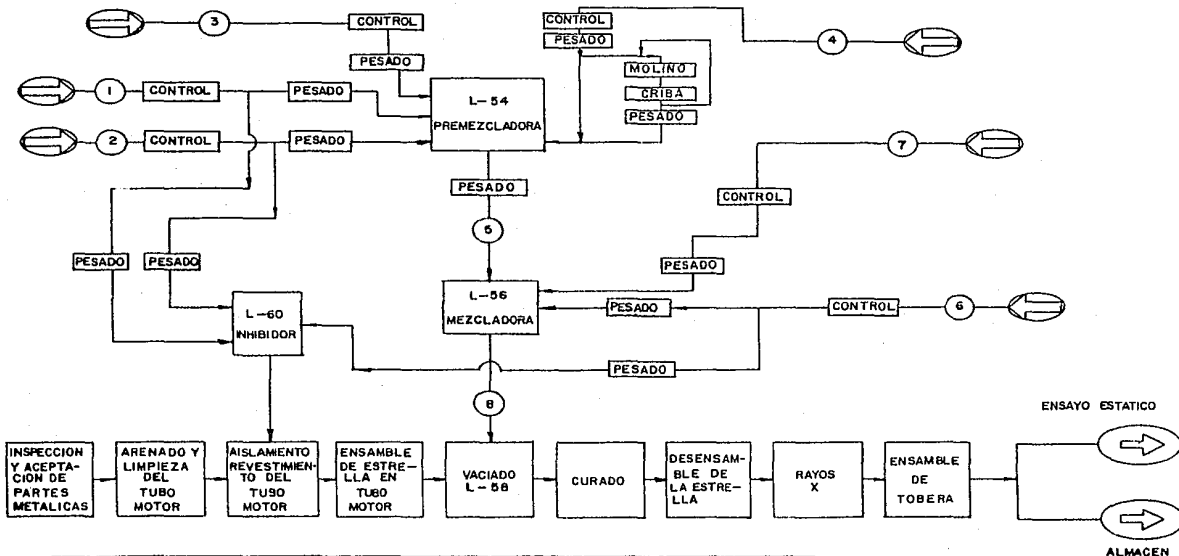
Simultáneamente es preparado el aluminio controlando el tamaño de partícula por medio del cribado, que permite definir el tamaño del mismo, para ser pesado y alimentado por la línea 3; después de tener en el L-54 los polioles y aditivos.

Se procede a mezclar durante 45 min. en condiciones ambientales, mientras es preparada la carga oxidante, perclorato de amonio, mediante una cuidadosa molienda, en atmósfera de humedad y temperatura controlada.

El oxidante se muele en la cantidad precisa para cada fabricación, ya que un largo almacenamiento, el tamaño de partícula que se emplea produce aglomerados por la humedad.

La operación de molienda del perclorato se realiza a control remoto debido a los riesgos de explosión.

El tamaño de partícula determina la velocidad de combustión del propulsor, así como la velocidad del mezclado. Las partícu-



LÍNEA	MATERIALES	EQUIPO PRINCIPAL	# ADITIVOS	CATALIZADORES **
1	POLIOLES	L - 54	8 - 1,4	TRITILEN DIAMINA
2	ADITIVOS (#)	L - 56	POLIDIMETIL	CICLOHEXILAMINA
3	ALUMINIO (AL)	L - 58	SILONEXANO	DIBUTIL DILAURATO
4	PERCLORATO DE AMONIO			DE ESTARÓ
5	PREMEZCLA			
6	M D I			
7	CATALIZADORES (**)			
8	MEZCLA PROPULSIVA			

FIG. 5.1

DIAGRAMA DE BLOQUES
QUIMICO, MECANICO DE LA
FABRICACION DE AP/PU/AL

las gruesas y finas se mezclan en un recipiente de forma V para obtener mejor distribución, para alimentar al recipiente L-54.

La línea 4 se alimenta después de las líneas 1, 2, y 3 ya que esta operación reduce al mínimo los riegos de fricción (explosión), mediante el control de flujo y facilitando el proceso de mezclado.

En el recipiente L-54, el mezclado se realiza durante 45 min.- (condiciones ambientales) lo que constituye la premezcla. Simultáneamente la mezcladora L-56 es calentada a 50°C por medio de una chaqueta de calentamiento.

Transcurridos los 45 min. de mezclado el recipiente L-54 abre el ducto de vaciado para pasar la premezcla y pesar la cantidad de -- isocianato que se va adicionar en la mezcladora L-56.

La mezcladora L-56 será alimentada por las líneas 5 y 6; la cual debe alcanzar una temperatura de trabajo de 50°C, antes de recibir las líneas de alimentación previamente pesadas.

Se pesa el MDI para ser alimentado por la línea 6. Una vez cargado el recipiente L-56, se genera un vacío de 10 mbar a control remoto, dejándose mezclar durante cinco minutos. Apartir de este momento la operación se controla y monitorea por un circuito cerrado de televisión. Mientras termina el mezclado del L-56 se prepara la cámara de vaciado L-58, que está constituida de 6 tubos motores con inhibidor precalentados a 50°C y colocados en el carrusel; el recipiente L-58 debe alcanzar una presión de vacío de 50 mbar aproximadamente. Se desconecta la mezcladora y se deja entrar aire (control remoto). Se conecta la mezcladora L-56 a la cámara de vaciado L-58;

se empieza a generar un vacío de 50 mbar, una vez alcanzado, se abre el ducto de vaciado del L-56 dejando fluir la mezcla propulsiva a los tubos motores con la estrella previamente tratados para evitar que el propulsor se adhiera a la estrella durante el vaciado en los tubos motores debe controlarse la presión de vacío.

Una vez llenos los tubos se cierra el dispositivo de vaciado y se abre el recipiente L-58 para retirar el carrusel con los tubos, los cuales son colocados en un cuarto seco durante dos días a 50°C para completar el curado.

c) Curado.

La estrella es extraída 48 hrs después de salir del recipiente L-58, esto es posible por el cambio de estado líquido-sólido que ocurre en la fase de curado; después de extraída la estrella y a fin de que la reacción de polimerización sea completa, se deja el propulsor por 72 hrs más.

El tiempo y la velocidad de curado deben controlarse adecuadamente con el fin de lograr las características físicas y mecánicas deseadas en el propulsor.

d) Inspección y Acabado.

Se realiza una inspección radiográfica de las condiciones del propulsor con objeto de determinar los elementos extraños o defectos que pueden tener, como son, burbujas, grietas, separaciones entre el inhibidor y la pared del motor, etc.

Una vez efectuada la revisión, una cuchilla rotativa ajusta el peso exacto del propulsor y proporciona la superficie adecuada para ensamblar los otros elementos que componen el cohete.

Para predecir el funcionamiento balístico se extraen muestras de los lotes para las pruebas de encendido estático y velocidad de combustión en las Bombas Crawford, las cuales permiten comparar - las características obtenidas con las óptimas del propulsor.

CAPITULO VI

6.1 Discusión de resultados.

Los catalizadores utilizados fueron organometálico (dibutil dilaurato de estaño) y aminicos (trietilen diamina y ciclohexil amina), observandose que el primero (principalmente Sn y Fe) favorecen la estabilidad del sistema y evitan fluctuaciones muy drásticas de temperatura en la reacción de curado.

Los catalizadores aminicos, regulan la formación de células y evita una alta densidad; también sirve para controlar el tiempo de ascenso y libre al tacto de la espuma, pero presenta la desventaja de incrementar las reacciones laterales (formación de urea y CO_2) aumentando la temperatura de reacción arriba de los 120°C .

Otro factor que afecta es el agua en las mezclas de reacción, por lo que está debe ser mantenida abajo del 0.047% en peso (pag. 63). En la formulación se utilizó agua en 0.04 partes y a pesar de estar por abajo del limite permitido, se colapso el propulsor; debido a que estaba presente una cantidad de agua mayor, que provenia de los polioles que no fueron secados previamente.

La carga al polímero no pudo ser aumentada, por tener un sistema de poliuretano espumado; el cual se desestabilizaba por el agente espumante, produciendo dureza en el producto.

El perclorato de amonio utilizado ha estado almacenado por varios años en condiciones no apropiadas. La pureza y la humedad no cumplen con las especificaciones MIL-A-82667-1 (OS) y en determina

ciones calorimétricas, se observan sus efectos de una combustión inestable.

El perclorato de amonio utilizado no es del tamaño y forma de la partícula apropiada. El rango del tamaño de partícula usada, fué 70 - 100 de tamiz, por lo que la velocidad de combustión es muy lenta, por lo tanto el impulso específico decrece.

El recomendable a utilizar es una mezcla de tamaños de partículas en los rangos 20 - 30 μm y 180 - 200 μm ; variando proporciones de esta mezcla, según la tasa de combustión deseada en el propulsor.

Al cargar el aluminio en la matriz polimérica se observó un rechazo a la partícula, debido a que el aluminio utilizado no es del tamaño de partícula requerido, ni de la forma apropiada.

El aluminio a utilizar debe ser de un rango de 5.5 - 6.0 μm y de forma esférica, a fin de favorecer su oclusión en el polímero.

La comparación de resultados experimentales contra los parámetros termodinámicos teóricos calculados para este propulsor, muestran las siguientes variaciones:

Los valores experimentales de calores de combustión se encuentran por abajo del valor teórico. La explicación a esta desviación se encuentra en no haber podido incrementar la carga del AP, por las razones mencionadas anteriormente.

El aluminio existe en pequeñas cantidades, lo que en lugar de favorecer el incremento en la tasa de combustión, produce el efecto contrario.

Las formulaciones estudiadas, comparadas con la formulación base se encuentran en los límites inferiores, tanto en parámetros, como en componentes. Por lo que es necesario incrementar la carga de perclorato de amonio y de aluminio, a fin de alcanzar los valores de la formulación óptima.

Las propiedades mecánicas experimentales, comparadas con los parámetros de diseño, tabla 3.2, presentan las siguientes desviaciones:

A mayor densidad de empaque, la elongación hasta la ruptura y la resistencia al desgarre decrecen, mientras la resistencia a la tensión se incrementa, dando mayor dureza a la pieza.

Los resultados de la prueba de elongación, tabla 4.1 muestran que la formulación desarrollada no cumple con la especificación de los parámetros de diseño a temperatura ambiente.

La resistencia a la tensión presentada por la formulación tampoco cumple con las especificaciones, por lo que se puede concluir que el sistema de poliuretano espumado no es conveniente para la aplicación de propulsores sólidos.

Las pruebas mecánicas para caracterizar un propulsor, deben realizarse a -50°C , 20°C y 65°C tabla 3.2, a fin de conocer los efectos de los cambios de temperatura, y prolongados tiempos de almacenamiento.

Debido a que se buscaba un polímero termofijo, las pruebas que se realizaron fueron las de elongación, resistencia al desgarre y resistencia a la tensión, a temperatura ambiente. Una vez que el

propulsor sea optimizado, es necesario realizar las pruebas de compresión y las dinámicas (Técnica Kobolsky (33) y Flexión al choque ASTM D-746-57D).

Es importante destacar que la velocidad de aplicación de la carga, debe seleccionarse en el rango de 30 - 90 mm/min.

Los resultados de las pruebas de eficiencia, estan en concordancia con los valores del limite inferior obtenidos en el cálculo - teórico (pag. 75), mostrando que la masa utilizada es suficiente para lograr el Isp de diseño, una vez que se a modificado las cargas de AP y Al.

La masa utilizada en la formulación presenta Isp muy bajo que se traduce físicamente en un ascenso y caída del cohete instántanea.

6.2 CONCLUSIONES.

1.) Se obtuvo una formulación de uretano espumado con carga baja de AP Y Al.

COMPONENTE	% PESO	% PESO MDI
Perclorato de amonio	47.0	----
Aluminio	0.37	----
Polipropilenglicol	12.5	2.3
Poliglicerol	11.77	1.4
1,4-Butanodiol	2.6	11.9
Trietilendiamina	0.37	1.13
Dibutil dilaurato de estaño	0.014	-----
Polidimetil silohexano	0.74	0.28
Triclorofluorometano	7.3	-----
Ciclohexilamina	0.22	-----

2.) La formulación obtenida presenta las siguientes propiedades:

MECANICAS:

Elongación hasta la ruptura (%)	160.2
Resistencia a la tensión (Kg/cm ²)	6.01

Resistencia al desgarre	1.97
(Kg/cm)	

TERMODINAMICAS:

Calor de combustión	438.21
cal/gr	
Calor de formación	66.47
cal/gr	
Temperatura de flama	2122.0
(°C)	

BALISTICAS:

Impulso específico	620.0
(Nw-s/Kg)	
Densidad (g/cm ³)	1.72
Peso molecular de los gases	26.32
(Kg/mol)	
Relación de calor específico	1.09

3.) Dado que sólo se alcanzó el límite inferior de los parámetros de diseño óptimos se requieren las siguientes modificaciones en la formulación:

- a) Para incrementar la carga es necesario eliminar el agente espumante y los catalizadores aminicos.
- b) Agregar un plastificante, por ejemplo el Ftalato de di-

butilo, a fin de que el propulsor funcione eficientemente a bajas temperaturas.

- b) El uso del negro de humo controla los efectos de transferencia de calor por radiación, evitando reacciones - explosivas.
- c) Las propiedades mecánicas pueden mejorarse utilizando un agente de refuerzo, como por ejemplo el azufre.
- d) El AP debe ser de forma aproximadamente esférica y de tamaño de 20 - 30 μm y 180 - 200 μm .
- e) El aluminio debe tener también forma esférica y de tamaño 5.5 - 6.0 μm
- f) Al obtenerse la formulación base, en lo relativo a carga de AP y Al, se alcanzaran los parámetros teóricos de diseño.

4.) El proceso propuesto esta diseñado en función de los resultados obtenidos experimentalmente. Por las características del equipo -- existente en el mercado, en la formulación se debe eliminar el agente espumante, a fin de facilitar el vaciado.

BIBLIOGRAFIA

- 1.-Marvin Hobbs. P. E.: "FUNFAMENTALS OF ROCKETS, MISSILES AND SPACECRAFT". John F. Rider Publisher, Inc. New York 1964
- 2.- James H. Meidl: "EXPLOSIVE AND TOXIC HAZARDOUS MATERIALS". Harvey N. Gruber, General Editor. Beverly Hills, California, 1970.
- 3.- F.J. Hendel: "CHEMICAL ROCKET-PROPULSION SYSTEMS". Chemical Engineering, March 6, 1961, pp. 99 - 114.
- 4.- Richard T. Holzman: "CHEMICAL ROCKET, FLAME AND EXPLOSIVES TECHNOLOGY". Marcel Dekker, New York and London 1969.
- 5.- W. P. Killian: "THE SOLID PROPELLANT ROCKET INDUSTRY". Chemical Engineering Progress 59, 9, 1963, pp. 43-48.
- 6.- Douglas M Considine: "ENERGY TECHNOLOGY HANDBOOK". Mc Graw-Hill-Book Company. New York, 1977.
- 7.- Mishuck and Carleton: "CHEMICAL PRINCIPLES OF SOLID PROPELLANTS". Industrial and Engineering Chemistry 52, 9, 1960, pp. 754 - 760.
- 8.- Smith, Thor: "ELASTOMERIC-BINDER AND MECHANICAL-PROPERTY REQUIREMENTS". Industrial and Engineering Chemistry 52, 9, 1960, pp. 776 - 780.
- 9.- Willoughby and Mastin: "SPECIAL PROBLEMS IN CURING HIGHLY EXOTHERMIC PROPELLANTS". Chemical Engineering Progress -- Symposium Series 62, 61, 1964, pp. 7 - 13.
- 10.-Crussells S. Perez: "ESTUDIO DE PROPULSORES SOLIDOS PARA COHETE". Academia de Artilleria, Segovia 1970.

- 11.- Advances in Chemistry Series 88. American Chemical Society. "PROPELLANTS MANUFACTURE, HARZARDS AND TESTING". Washington D.C. 1969.
- 12.- Harold L. Marsh: "FORMULATIONS AND QUALITY CONTROL IN POLYURETHANE PROPELLANTS". Industrial and Engineering Chemistry 52, 9, 1960, pp. 768 - 771.
- 13.- F.A.Lagos Guzmán: "MUNDO DE LOS PLASTICOS". Instituto Mexicano del Plástico. Industria IMPI. México D.F.
- 14.- Dekker, Albert O: "SOLID PROPELLANTS". Journal of Education 37, 11, 1960, pp. 597 - 602.
- 15.- Kirk-Othmer: "ENCYCLOPEDIA OF CHEMICAL TECHNOLOGY". Interscience Publication. Third Edition Vol. 9. John Wiley & Sons, New York 19 , pp. 634 - 637.
- 16.- Perry y Chilton: "MANUAL DEL INGENIERO QUIMICO". Quinta -- Edición. Mc Graw-Hill, 1982.
- 17.- R.C. Mackenzie: "DIFFERENTIAL THERMAL ANALYSIS". Academic Pres. London and New York. Tomo I, 1970.
- 18.- Meyer, R.: "EXPLOSIVES". Verlag Chemie, New York. 1977.
- 19.- Paul J. Flory: "MOLECULAR SIZE DISTRIBUTION IN THREE DIMENSIONAL POLYMERS". American Chemical Society. Vol. 63, - Nov. 1941, pp. 3083 - 3091.
- 20.- L. Reegen, S.: "ADVANCES IN URETHANE SCIENCE AND TECHNOLOGY". Vol. 3, 265 W. State St., Wesport., Inc. 1974.
- 21.- C.D. Neil, Jr.: "MANUAL BASICO DE ESPUMA FLEXIBLE". Union Carbide. Inter-American, Inc. Technical Center, South Charleston, West Virginia. Enero 1979.

- 22.- The Urethane Division of the Society of the Plastics Industry, Inc. "CELLULAR AND NON CELLULAR POLYURETHANE". International Conference Strasbourg, France. June 1980.
- 23.- Kenneth N. Edwards: "URETHANE CHEMISTRY AND APPLICATIONS". ACS Symposium Series 172. American Chemical Society. --- Washington, D.C. 1981.
- 24.- Frei, Klaus: "ETECOPLAST'85". Basf Mexicana. México D.F. Agosto 1985.
- 25.- Basf Mexicana: "SISTEMAS DE POLIURETANO". México D. F. - Mayo 1978.
- 26.- Margetson and Brokenbrow: "TENSILE FAILURE CHARACTERISTICS OF PROPELLANTS DERIVED FROM FLEXURAL TESTS. Verlag Chemie, Weinheim 1980.
- 27.- Sutton, G.: "ROCKET PROPULSION ELEMENTS". A Wiley Interscience Publication. Quinta Edición. New York 1985.
- 28.- Price and Panyam. "COMBUSTION AND FLAME". Elsevier Science Publishing Co., Inc. 63, 1986, pp. 381 - 413.
- 29.- Zaehring, Alfred J.: "SOLID ROCKET TECHNOLOGY". New -- York Wiley 1967.
- 30.- Mulich, S.: "IGNITION SYSTEMS". Wiley New York, January 1967.
- 31.- Bolz and Tuve: "HANDBOOK OF TABLES FOR APPLIED ENGINEERING SCIENCE". Segunda Edición. CRC Press, Inc. Boca Raton, Flórida. 1976.
- 32.- Janaf: MANUAL DE BALISTICA. Basilea 1962.
- 33.- Kobolsky: "POLYMERS PROPERTIES IN STRUCTURE". N.Y. 1960.

Resultados obtenidos de la parte de granulometria, realizados a) AP

CONJ A

MALLA	ABERTURA	PESO DE MUESTRA	FRECUENCIA RETENIDO	FREC. REL. % RETENIDO	FRECUENCIA ACUMULADA	FREC. REL. AC. % ACUMULADA
50	0.0118	14.7081	1.1014	7.4883	1.1014	7.4884
70	0.0083		4.9298	33.5175	6.0312	41.0059
100	0.0059		4.1057	27.9145	10.1369	68.9205
140	0.0041		2.8095	19.1017	12.9464	88.0222
200	0.0029		1.7522	11.9131	14.7081	100.00

CONJ B

MALLA	ABERTURA	PESO DE MUESTRA	FRECUENCIA RETENIDO	FREC. REL. % RETENIDO	FRECUENCIA ACUMULADA	FREC. REL. AC. % ACUMULADA
50	0.0118	14.6992	1.5425	10.4937	1.5425	10.4938
70	0.0083		4.4891	30.5398	6.0316	41.0336
100	0.0059		4.0789	27.7492	10.1105	68.7827
140	0.0041		2.8125	19.1337	12.9230	87.9164
200	0.0029		1.7762	12.0837	14.6992	100.00

ANEXO I

CALCULO TERMODINAMICO APROXIMADO

Formulación:

	%PESO
PU	52.624
AP	47.00
Al	0.37

Datos del No de atomos/kg de cada sustancia, obtenidos de Explosivos de Meyer, R.; Verlag Chemie, New York 1977.

Para el AP



Para el Al



Para el PU



Cálculo de la fórmula del propulsor/kg de propulsor:

$$Kg = \frac{\text{No de atomo/kg de sust.} * \% \text{ del elemento}}{100}$$

Para el nitrógeno del perclorato de amonio :

$$N_{kg} = \frac{8.51 * 47.0}{100} = 3.99$$

Para el Oxígeno:

$$O_{kg} = \frac{34.04 * 47.0}{100} = 15.99$$

Para el Hidrógeno:

$$H_{kg} = \frac{34.04 * 47.0}{100} = 15.99$$

Para el Cloro:

$$Cl_{kg} = \frac{8.51 * 47.0}{100} = 3.99$$

Para el aluminio:

$$Al_{kg} = \frac{0.37 * 37.08}{100} = 0.137$$

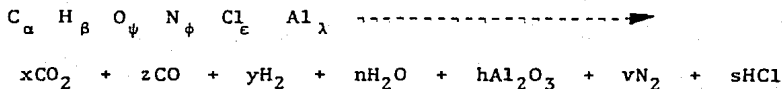
El proceso sería idéntico para el poliuretano. La tabla que sigue a continuación es un resumen de todos los cálculos efectuados:

COMPUESTO	ATOMOS	C	H	O	N	Cl	Al
Perclorato		----	15.9	15.9	3.9	3.9	---
de amonio							
Aluminio		----	----	----	---	---	0.37
Poliuretano		11.8	17.7	17.7	5.9	---	----
Total		11.8	33.7	33.7	9.89	3.99	0.137

Con lo cual la fórmula por Kg de propulsor es:



Determinación de la ecuación de descomposición del propulsor.
Si el proceso de descomposición es de la forma siguiente:



En este caso el Aluminio pasa a formar el óxido de aluminio, en la misma cantidad estequiométrica, por lo que:

$$\lambda = h$$

Si el nitrógeno aparece en forma molecular en el segundo miembro eso significa que:

$$v = \frac{\phi}{2}$$

Puesto que el carbono forma CO_2 y CO la suma del carbono de -

estos dos compuestos ha de ser igual al total:

$$a = x + z$$

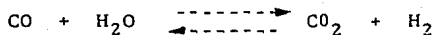
El oxígeno:

$$2x + z + n + h = \psi$$

El hidrógeno:

$$2y + 2n = \beta$$

y finalmente la ecuación del vapor de agua:



cuyo equilibrio se puede expresar en forma de concentraciones o presiones:

$$\frac{(\text{CO}_2) (\text{H}_2)}{(\text{CO}) (\text{H}_2\text{O})} = K_c$$

o bien:

$$\frac{P_{\text{CO}_2} P_{\text{H}_2}}{P_{\text{CO}} P_{\text{H}_2\text{O}}} = K_p$$

La relación entre estas constantes esta dada por:

$$K_p = K_c (\text{RT})^{\Delta n}$$

Δn es la variación del número de moles en la reacción

En caso particular de este trabajo se estableció que la ecua-

ción del vapor de agua. Para otros casos más complejos se requiere de otras ecuaciones que permitan el manejo de la disociación. Sustituyendo valores en las ecuaciones:

$$h = 0.137$$

$$v = \frac{9.82}{2} = 4.915$$

$$x + z = 11.81$$

$$2x + z + n + 0.411 = 33.71$$

$$2y + 2n + s = 33.71$$

$$s = 3.99$$

Finalmente la ecuación del vapor de agua, se escribe como:

$$\text{como } K_p = K_c \text{ ya que } \Delta n = 0$$

Calculando la temperatura por el método de Sherman-Hirschfelder. Obteniendo los datos de tablas (32).

		Cv	E
PU	0.5264	0.4073	800.22
AP	0.47	0.3167	-37.73

El aluminio se considera despreciable por estar tan baja su concentración.

$$Tf = (3000 - 604.6) - (Cv + 0.01185) + (Cv + 0.01185)^2 + [(3.308 * 10^{-4})(E - 500 Cv)]^{1/2}$$

$$T_f = 2395,18 \text{ } ^\circ\text{K}$$

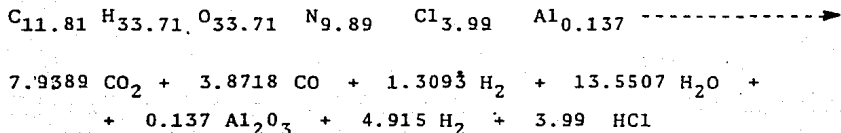
Si, a la temperatura de flama, la constante es de 0.1981

$$K = \frac{x y}{n z} = 0.1981$$

La solución de este sistema de ecuaciones permite encontrar:

$$\begin{aligned} n &= 13.550732 & s &= 3.99 \\ y &= 1.3092678 & h &= 0.137 \\ z &= 3.877322 & v &= 4.943 \\ x &= 7.9382678 \end{aligned}$$

con la cual la ecuación de descomposición se escribe como:



Determinación del peso molecular de los gases que se originaron en la descomposición del propulsor:

GAS	PESO MOLECULAR M_i	FRACCION MOLAR n_i	$n_i M_i$
CO ₂	44.0	0.223142	9.818248
CO	28.0	0.1088346	3.0473688
H ₂	2.0	0.0368038	0.0736076

GAS	PESO MOLECULAR M_i	FRACCION MOLAR n_i	$n_i M_i$
H ₂ O	18.0	0.3809041	6.8562738
N ₂	28.0	0.1381584	2.4868512
HCl	36.0	0.1121571	4.0376556
		<hr/>	<hr/>
		1.00000	26.320005

El peso molecular de los gases es: 26.32 gr/mol

Constante específica de los gases ideales.

En distintas unidades, los valores de R_0 son:

$$\begin{aligned}
 R_0 &= 8.3144 * 10^7 \text{ ergios/ mol } ^\circ\text{K} \\
 &8.3144 * 10^3 \text{ julios/mol}^\circ\text{K} \\
 &0.08056 \text{ atm-litro/mol}^\circ\text{K} \\
 &1.9864 \text{ cal/mol}^\circ\text{K}
 \end{aligned}$$

El caso que nos ocupa es expresada en:

$$R = \frac{8314}{M} = \text{julios/kg } ^\circ\text{K}$$

Siendo M el peso molecular del gas expresado en kg.

$$R = \frac{8314.4}{26.32} = 315.89 \text{ Julios/kg}^\circ\text{k}$$

Determinación de la relación de calores específicos:

$$\gamma = \frac{C_p}{C_v} = \frac{C_p}{C_p - R_0}$$

como este número es adimensional para R_0

$$R_0 = 1.9864 \text{ cal/mol}^\circ\text{K}$$

El propulsor proporciona en su combustión los siguientes gases (la temperatura antes del proceso, es de $T_i = 298^\circ\text{K}$).

Composición de los gases de reacción:

22.314% moles de CO_2
 10.884% moles de CO
 3.684% moles de H_2
 38.095% moles de H_2O
 13.816% moles de N_2
 11.216% moles de HCl

TABLA 4.6 Cálculo de la entalpia de la mezcla gaseosa:

GAS	ENTALPIA Kcal/mol h_i	FRACCION MOL n_i	$n_i h_i$
CO_2	- 94.05	0.2234	20.9865
CO	- 26.42	0.10884	2.875410
H_2	- 16.830	0.03684	0.619408
H_2O	- 57.8	0.380904	22.01626
N_2	0.0	0.1381584	-----
HCl	- 22.06	0.1121571	2.4741856
			<hr/> 48.971766

$$h = 48971.766 \text{ cal/mol.}$$

si la temperatura de flama es de 2395°K . El calor específico

medio, a la temperatura de 2395°K será:

$$C_p = \frac{h}{T_c - T_o} = \frac{48971.766}{2395 - 298} = 23.35 \frac{\text{cal}}{\text{mol}^\circ\text{K}}$$

sustituyendo en la relación de calor específico, se obtiene:

$$\gamma = \frac{C_p}{C_p - R_o} = \frac{23.35}{23.35 - 1.98} = 1.09$$

Cálculo del calor de combustión y formación.

Reactantes	Entalpia de formación Kcal/kg	No de moles	total
PU	- 298.6	0.52	- 155.27
AP	- 602.0	0.47	- 282.94
Al	-----	0.0037	-----
			- 438.21

Productos de combustión	Entalpias de formación Kcal/mol	peso molecular Kg/mol	No de moles	total
CO ₂	- 94.05	44.01	7.94	16.96
CO	- 26.42	28.01	3.88	3.64
H ₂	-----	2.0	1.3	-----

Productos	Entalpia de formación Kcal/mol	Peso molecular Kg/mol	No de moles	total
H ₂ O	- 57.80	18.02	13.55	43.46
N ₂	-----	28.02	4.91	-----
HCl	- 22.06	36.47	3.99	<u>2.41</u>
				-66.47

El impulso específico, en función de las entalpias de combustión y entalpias de los gases a la salida, puede expresarse como:

$$I_{sp} = \sqrt{2 (h_c - h_s)}$$

Esta ecuación se deduce a partir del principio de la conservación de la energía, en un proceso de flujo adiabático.

Suponiendo un flujo al que se le consideran dos puntos x, Y. El descenso de entalpia entre ellos se traduce en un incremento de energía cinética:

$$(h_x - h_y) = 1/2 (V_y^2 - V_x^2)$$

$$V_y^2 - V_x^2 = 2 (h_x - h_y)$$

Considerando que este proceso se produce en el interior de la cámara de combustión y si se supone que el punto x es el punto de estancamiento (donde el flujo tiene una velocidad cero), puede --

establecer que h_x es el máximo y $V_x = 0$, en consecuencia:

$$V_y^2 = 2 (h_x - h_y)$$

Si V_y es la velocidad de salida de los gases al suponer que este punto está en la sección más extrema de la tobera, y que es tá totalmente expandida, resulta entonces:

$$I_{sp} = V_s = C = \sqrt{2 (h_x - h_y)}$$

El flujo másico, la duración de combustión y la temperatura en el interior del motor serán los parámetros requeridos para estudiar y proponer el sistema de aislamiento, de las partes me tálicas del motor.

La temperatura en la sección crítica (tobera), el flujo másico y la duración de combustión permitiran especificar el material - de construcción más conveniente para la tobera, para evitar su corrosión, ya que puede afectar el área de la tobera y ocasionar efectos como inestabilidad en el vuelo, etc.