

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO DE JANEIRO – UFRJ
INSTITUTO DE MACROMOLÉCULAS PROFESSORA ELOISA MANO – IMA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E TECNOLOGIA DE
POLÍMEROS

MAURÍCIO FERRAPONTOFF LEMOS

FUNCIONALIZAÇÃO DE POLIBUTADIENO HIDROXILADO E LÍQUIDO
(PBLH) COM AZIDO-OCTANO

Rio de Janeiro
2018

MAURÍCIO FERRAPONTOFF LEMOS

**FUNCIONALIZAÇÃO DE POLIBUTADIENO HIDROXILADO E LÍQUIDO
(PBLH) COM AZIDO-OCTANO**

Tese submetida ao Instituto de Macromoléculas Professora Eloisa Mano da Universidade Federal do Rio de Janeiro, como parte para obtenção do grau de Doutor em Ciências, em Ciência e Tecnologia de Polímeros.

Orientador: Professor Luis Claudio Mendes

Coorientador: Doutor Manfred August Bohn

Rio de Janeiro

2018

CIP - Catalogação na Publicação

L557f Lemos, Maurício Ferrapontoff
FUNCIONALIZAÇÃO DE POLIBUTADIENO HIDROXILADO E
LÍQUIDO (PBLH) COM AZIDO-OCTANO / Maurício
Ferrapontoff Lemos. -- Rio de Janeiro, 2018.
114 f.

Orientador: Luis Cláudio Mendes.
Coorientador: Manfred August Bohn.
Tese (doutorado) - Universidade Federal do Rio
de Janeiro, Instituto de Macromoléculas Professora
Eloisa Mano, Programa de Pós-Graduação em Ciência e
Tecnologia de Polímeros, 2018.

1. PBLH. 2. modificação química. 3. azida. 4.
propelente. 5. matriz plástica. I. Mendes, Luis
Cláudio, orient. II. Bohn, Manfred August,
coorient. III. Título.

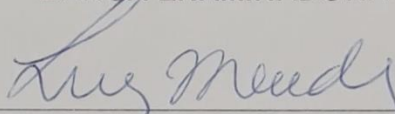
MAURÍCIO FERRAPONTOFF LEMOS

**FUNCIONALIZAÇÃO DE POLIBUTADIENO HIDROXILADO E LÍQUIDO
(PBLH) COM AZIDO-OCTANO**

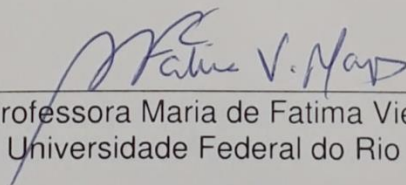
Tese submetida ao Instituto de Macromoléculas Professora Eloisa Mano da Universidade Federal do Rio de Janeiro, como parte dos requisitos para obtenção do grau de Doutor em Ciências, em Ciência e Tecnologia de Polímeros.

Aprovada em: 13/12/2018

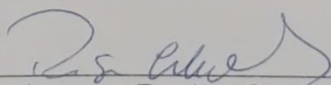
BANCA EXAMINADORA



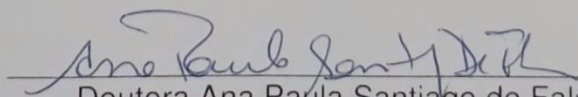
Professor Luis Claudio Mendes
Universidade Federal do Rio de Janeiro



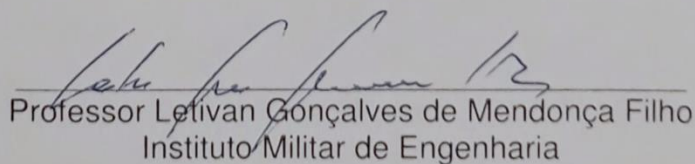
Professora Maria de Fatima Vieira Marques
Universidade Federal do Rio de Janeiro



Professora Regina Celia Reis Nunes
Universidade Federal do Rio de Janeiro



Doutora Ana Paula Santiago de Falco
Instituto de Pesquisas da Marinha



Professor Letivan Gonçalves de Mendonça Filho
Instituto Militar de Engenharia

Dedico este trabalho a todos os contribuintes e as pessoas de bem, que constroem no seu dia-a-dia um país melhor.

AGRADECIMENTOS

Essa monografia só é “mono” porque o trabalho de escrevê-la foi meu, mas a construção dos alicerces de meu conhecimento e da pessoa que sou hoje dependeram de muitas pessoas queridas com quem tive o privilégio de conviver e interagir.

Tenho um profundo agradecimento aos meus queridos pais. Vocês sempre me apoiaram e me amaram de maneira incondicional. Sempre me proporcionaram todo suporte possível e necessário para que eu me tornasse o profissional que sou hoje. Agradeço também a todos das famílias Ferrapontoff e Lemos. Obrigado pelo exemplo!

Gratidão à minha querida família, Paola e Catarina. As meninas que iluminam meus dias. Fonte de inspiração para alcançar o inalcançável e a fazer o impossível. Ao lado de vocês encontro a paz e o amor que me deu sentido à vida. Paola, minha esposa e companheira, gratidão pela paciência, pelo suporte essencial e pelo incentivo diário para alcançar esse objetivo e subir mais esse degrau na nossa caminhada juntos.

Agradeço ao Prof Luis Mendes pela orientação e pelo direcionamento correto que tive durante a pós-graduação no IMA. Obrigado pela grande parceria! Gratidão pelo acolhimento que tive no Instituto, em especial no seu laboratório J-113. Obrigado por me receber de braços abertos e de me possibilitar conhecer pessoas e fazer amizades que levarei para o resto da vida. Agradeço a todos os colegas do J-113!

Agradeço a todo corpo social do IMA pelo profissionalismo e companheirismo.

Agradeço ao Eduardo Miguez B. da Silva pelas análises e interpretações de NMR. Obrigado pelo seu tempo e pelos ensinamentos.

Agradeço ao meu coorientador Manfred. Se não fosse pela sua orientação no Fraunhofer ICT em 2014, pelo acolhimento que você me proporcionou e à minha família, e pela oportunidade de trabalhar ao seu lado, com certeza eu

hoje não teria realizado um trabalho semelhante a esse. Obrigado por me proporcionar o acesso ao conhecimento de vanguarda na área de propelentes.

Agradeço ao Dr. Thomas Keicher pela sempre atenciosa disponibilidade com que sempre me recebeu. Obrigado pela contribuição valerosa e muito importante para essa Tese.

Agradecimento aos membros do corpo social do Fraunhofer ICT pelo profissionalismo, parceria e acolhimento com que me receberam.

Agradeço ao IPqM, extensivo à Marinha do Brasil como um todo, em especial o setor de Ciência e Tecnologia, por me proporcionar a liberdade necessária e o apoio para execução desse trabalho. Graças a oportunidade no exterior que o IPqM, a Marinha do Brasil e o Programa Ciência sem Fronteiras do CNPq me proporcionaram, tive acesso a conhecimentos que nunca teria no Brasil. Esse trabalho é fruto desse investimento feito em mim, que retribuo em parte para a sociedade brasileira.

Agradeço a todos os colegas do IPqM. Em especial ao Grupo de Tecnologia de Materiais. Meus amigos e parceiros da batalha diária: Luciene, Felipe, Priscila Richa, Ananda, Neide, Milech, Taísi, Alexandrina, Carlos Alberto, Guaracy, Mário, Constança, Roberto, Tadeu, Cida, Regina, Arnaldo, Jairo, Priscila e todos que já passaram pelo grupo. Sem a parceria de vocês esse trabalho não seria possível. Me orgulho de trabalhar com servidores comprometidos. Um agradecimento especial ao Sineiro e a Ana de Falco, ambos encarregados que me auxiliaram muito na caminhada profissional no IPqM até aqui.

Gratidão aos colegas do EB e da FAB pela parceria. Especialmente agradeço ao Letivan pela amizade leal, entusiasmo e companheirismo.

Agradeço a contribuição divina que me iluminou até aqui. Agradeço por me dar saúde e motivação para alcançar os objetivos.

Muito Obrigado!

*"A revolução chamada
mudança inspira a evolução
chamada crescimento"*

Lori Giovannoni

RESUMO

Polibutadieno líquido e hidroxilado (PBLH) foi funcionalizado por meio da reação em massa com azido-octano (OAz), usando dois tipos de PBLH e razões mássicas de PBLH:OAz de 20:1, 6:1 e 4:1. A caracterização estrutural por ressonância magnética nuclear usando núcleos de hidrogênio e carbono (^1H e ^{13}C NMR) e espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FT-IR) confirmaram ter havido a formação de grupamentos funcionais imina, aziridina e amina ao longo da cadeia de PBLH. A análise elementar indicou que o teor de nitrogênio incorporado ao produto reacional aumentou na mistura com maior teor de OAz. O teste de estabilidade a vácuo (P-VST) revelou a evolução de gás nitrogênio do meio reacional em concordância ao mecanismo proposto de formação de imina, aziridina e amina. A análise reológica indicou que a viscosidade do PBLH e dos produtos reacionais estão compatíveis para aplicação como propelente sólido do tipo compósito (PSC). Foi verificado o aumento de massa molar do PBLH confirmando a ocorrência de reação entre os precursores. Os valores de T_g dos produtos de reação foram superiores ao do PBLH precursor, confirmando a ocorrência da modificação química da cadeia do PBLH. De uma forma geral, as análises indicaram que os resultados das avaliações dos produtos de reação estão dentro de faixa aceitável para aplicação como matriz polimérica de PSC.

Palavras-chave: PBLH; modificação química; azida; propelente; matriz plástica.

ABSTRACT

Hydroxyl terminated polybutadiene (HTPB) was functionalized by the bulk reaction with octyl-1-azide (OAz) using two types of HTPB and mass ratios of 20:1, 6:1 and 4:1 of HTPB:OAz . The chemical structure of the products were characterized by Fourier transformed infrared spectroscopy (FT-IR), as well as proton ^1H and carbon ^{13}C nuclear magnetic resonance (^1H and ^{13}C NMR). They confirmed the formation of the chemical groups imine, aziridine and amine along the HTPB chains. Elemental analysis indicated that nitrogen content incorporated into the final product increased when using higher mass ratio of OAz in the reaction. The gas uptake from the reaction bulk was followed by vacuum stability test (P-VST), which corroborated to the proposed reaction mechanisms of imine, aziridine and amine formation. Rheological analysis indicated that viscosity of HTPB and the reaction products are compatible with what is expected for the application in composite solid propellant (CSP). Increase in molar mass of HTPB confirmed the reaction between the precursors. The values of T_g from the products of reaction were higher than the ones from the precursors, confirming the chemical modification of the HTPB. In general, all parameters and properties of the reaction products are in the range which is required for application as binder in CSP.

Keywords: HTPB, chemical modification, azide; propellant; binder.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1: Representação esquemática de uma câmara para propulsão de foguetes.	17
Figura 2: Representação esquemática das possíveis configurações isoméricas do PBLH: 1,4-cis (20%), 1,2-vinil (20%) e 1,4-trans (60%).	23
Figura 3: Diagramas de propriedades mecânicas de poliuretanos não carregados, curados com isocianatos H12MDI ou IPDI, usando quantidades crescentes de extensores de cadeia butanodiol (BDO) e dimetanol ciclohexano (CHDM): (a) alongamento máximo (%) e (b) resistência à tração (MPa).	25
Figura 4: $\text{Log}(G')$, $\text{Log}(G'')$ e $\tan(\delta)$ de compósito de base poliuretânica em função da T (°C) em ensaio de torção no DMA a uma frequência de 1Hz.	26
Figura 5: Representação esquemática do enxerto de grupamento azida no PBLH.	30
Figura 6: Representação esquemática do polibutadieno hidroxilado e líquido modificado por reação de nitração.	31
Figura 7: Conversão do copolímero PECH-PB-PECH em GAP-PB-GAP.	32
Figura 8: Representação esquemática da estrutura química do 1-cloro-3,5-diazido-2,4,6 triazól (CDT) (a) e do PBLH modificado com o CDT (HTPB-DT) (b).	33
Figura 9: Esquema de modificação do PBLH para obter o PTPB e então reagir com o GAP por reação de cicloadição de Huisgen entre a $-N_3$ e $-C\equiv CH$.	35
Figura 10: $\tan(\delta)$ versus temperatura dos produtos da reação entre GAP e PTPB, em razões crescentes.	35
Figura 11: Representação esquemática da reação entre o PB terminado em propargil (PrTPB) e o PB terminado em azida (AzTPB), resultando estrutura anéis triazóis e triazolinas terminais.	36
Figura 12: Representação esquemática da estrutura do IPN à base de Acyl-GAP e PBLH.	37
Figura 13: Avaliação de (a) resistência à tração e alongamento e (b) temperatura de transição vítrea do IPN de Acyl-GAP e PBLH curados, em função da porcentagem de Acyl-GAP em massa no polímero final.	38
Figura 14: Esquema de reação para obtenção do 1-azido-octano (OAz).	41
Figura 15: Fotografia do aparato utilizado no meio reacional na modificação do PBLH com 1-azido-octano, com fluxo do argônio e conexão central para titulação do no PBLH, a 60°C, sob agitação.	44
Quadro 1: Informações técnicas dos polibutadienos utilizados e experimentos realizados.	45
Figura 16: (a) Representação esquemática da aparelhagem utilizada na reação, (b) espectro de NMR 1H do precursor 1-bromo-octano e (c) espectro de NMR 1H do produto 1-azido-octano.	52
Figura 17: Espectros de FT-IR do 1-bromo-octano e do OAz.	53
Figura 18: Imagens fotográficas da avaliação visual do comportamento do meio reacional do PBLH BR com 1-azido-octano (OAz BR) em razão mássica 4:1. Após a mistura (a), após 30 min (b), 2 h 30 min (c), 17 h (d), 72 h (e) e 120h (f).	54
Figura 19: Espectro ATR/FT-IR de PBLH DE e OAz DE, da mistura de ambas em razão mássica de 4:1, 6:1 e 20:1, no início da reação e após 552 horas, a 60°C, em atmosfera não inerte.	55
Figura 20: Espectros FT-IR de PBLH BR e OAz BR, da mistura de ambas em razão mássica de 4:1, durante 240 horas, a 60°C sob agitação e em atmosfera de argônio.	55
Figura 21: Espectros FT-IR entre 1800-1550 cm^{-1} : (a) PBLH DE:OAz DE, em razão mássica de 4:1, 6:1 e 20:1, no início da reação e após 552 horas; (b) PBLH BR : OAz BR, mistura em razão mássica de 4:1, no início da reação e após 240 horas.	56
Figura 22: Espectro 1H NMR de polibutadieno hidroxilado líquido do Brasil (PBLH BR).	59

Figura 23: Representação esquemática de uma seção de cadeia do polibutadieno, mostrando os arranjos geométricos possíveis: 1,2-vinila butadieno (em azul); trans-1,4 butadieno (em verde) e; 1,4-cis butadieno (em amarelo).	60
Figura 24: Representação esquemática da ligação do grupamento hidroxila aos meros terminais de cadeia do PBLH: (a) ligada ao grupamento 1,2 vinila; (b) ligada ao arranjo geométrico 1,4-trans; (c) ligada ao arranjo geométrico 1,4-cis.	61
Figura 25: Espectro ^{13}C NMR de polibutadieno hidroxilado líquido do Brasil (PBLH BR).	61
Figura 26: Espectro de APT NMR ^{13}C do PBLH BR.	62
Figura 27: Comparativo dos espectros MNR ^1H do polibutadieno hidroxilado líquido do Brasil (PBLH BR, ou PBLH-seco como identificado na análise) e do modificado.	63
Figura 28: Espectros ^1H NMR do PBLH-BR x MOD-PBLH, na região de 8,5–7,2 ppm.	64
Figura 29: Espectros NMR ^1H do PBLH-BR x MOD-PBLH, na região de 4,2–2,2 ppm.	64
Figura 30: Espectros NMR ^1H do PBLH-BR x MOD-PBLH, na região de 1,8-0 ppm.	65
Figura 31: Possíveis rotas reacionais propostas na reação entre o grupamento azida e alqueno.	66
Figura 32: Predição 1. Espectro de NMR ^1H simulado do produto de reação entre PBLH e OAz BR formando imina (-CH=N).	67
Figura 33: Predição 2. Espectro NMR ^1H simulado do produto de reação entre PBLH e OAz BR formando anel aziridinico.	68
Figura 34: Predição 3. Espectro NMR ^1H simulado do produto de reação entre PBLH e OAz BR formando amina. Foi respeitada a razão molar da reação do OAz com PBLH e considerada que toda reação ocorreu na dupla vinílica do polibutadieno.	68
Figura 35: Espectros NMR ^{13}C do PBLH-BR x MOD-PBLH, na região de 185–0 ppm.	71
Figura 36: Espectros NMR ^{13}C do PBLH-BR x MOD-PBLH, nas regiões de 175–135 e 70–40 ppm.	71
Figura 37: Predição 1. Espectro de NMR ^{13}C simulado do produto de reação entre PBLH e OAz BR, formando imina (-CH=N).	72
Figura 38: Predição 2. Espectro de NMR ^{13}C simulado do produto de reação entre o PBLH e OAz BR, formando anel aziridinico.	72
Figura 39: Predição 3. Espectro de NMR ^{13}C simulado do produto de reação entre PBLH e o OAz BR, formando grupamento amina.	73
Figura 40: Avaliação da evolução de gás na mistura PBLH:OAz (6:1), a 60, 70 e 80°C, normalizada a condições de 0°C e 1 atm.	75
Figura 41: Avaliação da cinética de evolução gasosa da mistura de PBLH:OAz (razão mássica 6:1).	76
Figura 42: Evolução de gás do PBLH DE, do OAz e da mistura PBLH:OAz (6:1), a 60, 70 e 80°C.	76
Figura 43: Curva de distribuição de massa molar do PBLH DE, a 60°C, em função do tempo, com e sem purga com argônio.	78
Figura 44: Curva de distribuição da massa molar do PBLH BR.	79
Figura 45: Curvas de distribuição da massa molar (hm) do produto reacional da mistura de PBLH DE:OAz, na razão mássica de 4:1, a 60°C, em diferentes tempos.	80
Figura 46: Curvas de distribuição da massa molar (hm) do produto reacional da mistura de PBLH DE:OAz, na razão mássica de 6:1, a 60°C, em diferentes tempos.	80
Figura 47: Curvas de distribuição da massa molar (hm) do produto reacional da mistura de PBLH DE:OAz, na razão mássica de 20:1, a 60°C, em diferentes tempos.	80
Figura 48: Curvas de distribuição da massa molar (hm) do PBLH BR e da mistura reacional de razão mássica PBLH BR:OAz BR de 4:1, a 60°C, em 343 horas de reação.	81

Figura 49: Viscosidade <i>versus</i> taxa de cisalhamento do PBLH BR e PBLH DE, em diferentes temperaturas.	83
Figura 50: Viscosidade <i>versus</i> taxa de cisalhamento, do produto da reação PBLH:OAz DE na razão mássica 20:1, em diferentes temperaturas.	84
Figura 51: Viscosidade <i>versus</i> taxa de cisalhamento, do produto da reação PBLH:OAz DE na razão mássica 4:1, em diferentes temperaturas.	85
Figura 52: Viscosidade <i>versus</i> taxa de cisalhamento, do produto da reação PBLH:OAz BR, na razão mássica 4:1, em diferentes temperaturas.	85
Figura 53: Módulo de armazenamento (G') em função da temperatura, do PBLH DE puro.	87
Figura 54: Módulo de armazenamento (G') em função da temperatura, do PBLH BR puro.	87
Figura 55: Módulo de perda (G'') e tangente de perda ($\tan\delta$) do PBLH DE puro.	88
Figura 56: Módulo de perda (G'') e tangente de perda ($\tan\delta$) do PBLH BR puro.	88
Figura 57: Módulo de armazenamento G' do produto da reação 20:1 PBLH:OAz DE.	89
Figura 58: Módulo de armazenamento G' do produto da reação 4:1 PBLH:OAz DE.	89
Figura 59: Módulo de armazenamento G' do produto da reação 4:1 PBLH:OAz BR.	89
Figura 60: Módulo de perda G'' e tangente de perda $\tan\delta$ do produto da reação 20:1 PBLH:OAz DE.	90
Figura 61: Módulo de perda G'' e tangente de perda $\tan\delta$ do produto da 4:1 PBLH:OAz DE.	90
Figura 62: Módulo de perda G'' e tangente de perda $\tan\delta$ do produto da reação 4:1 PBLH:OAz BR.	90
Figura 63: Curvas de TG e DTG do produto de reação da mistura PBLH:OAz DE na razão 20:1.	93
Figura 64: Curvas de TG e DTG do produto da mistura PBLH:OAz DE na razão 4:1.	93
Figura 65: Curvas de TG do PBLH BR precursor.	94
Figura 66: Curvas de TG e DTG do produto da mistura PBLH:OAz BR na razão 4:1.	94
Figura 67: Curvas de DSC do PBLH DE e dos produtos de reação da mistura PBLH DE:OAz, em diferentes razões mássicas.	96
Figura 68: Curvas de DSC dos produtos da mistura 4:1 PBLH:OAz DE, antes e após remoção das moléculas residuais de OAz.	97
Figura 69: Curvas DSC do PBLH BR precursor e do produto de reação da mistura PBLH:OAz BR, 4:1.	98

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Deslocamentos químicos (δ , ppm) relacionados ao NMR ^1H do 1-bromo-octano e do OAz.	52
Tabela 2: Determinação quantitativa da variação da absorção característica do grupamento azida (2100 cm^{-1}) em função do tempo, relacionada a absorção invariável em 2920 cm^{-1} .	57
Tabela 3: Deslocamentos químicos (δ , ppm) do PBLH BR através de ^1H NMR.	60
Tabela 4: Deslocamentos químicos (δ , ppm) do PBLH BR por NMR ^{13}C .	62
Tabela 5: Deslocamentos químicos novos e os respectivos assinalamento no espectro NMR ^1H do MOD-PBLH2, comparados com as previsões simuladas com auxílio do programa MestReNova [®] .	69
Tabela 6: Deslocamentos químicos e os respectivos assinalamentos no espectro NMR ^{13}C do MOD-PBLH2.	74
Tabela 7: Massa molar numérica média relativa (M_n) e dispersidade (ρ) do PBLH DE, a 60°C , em função do tempo, com e sem purga com argônio.	78
Tabela 8: Massa molar numérica média relativa (M_n) e dispersidade do produto reacional da mistura de PBLH DE:OAz, em diferentes razões mássicas, a 60°C , em diferentes tempos.	81
Tabela 9: Valores de viscosidade (faixa $10\text{-}300\text{ s}^{-1}$) dos PBLH DE e BR, em diferentes temperaturas.	84
Tabela 10: Valores de viscosidade em 10 s^{-1} dos produtos de reações na razão mássica 20:1 (PBLH:OAz DE) e 4:1 (PBLH:OAz DE e BR), em diferentes temperaturas.	85
Tabela 11: Temperatura de transição vítrea (T_g) determinadas a partir da curva de tangente de perda em função da frequência de deformação, em amplitude de 0,001.	91
Tabela 12: Eventos de degradação na análise TG/DTG.	95
Tabela 13: Análise elementar do PBLH DE e do produto das misturas 20:1, 6:1 e 4:1.	98

SUMÁRIO

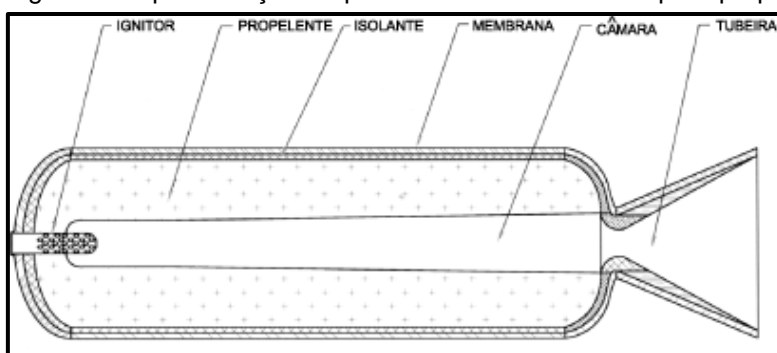
1.	INTRODUÇÃO	17
2.	OBJETIVOS	20
2.1.	Objetivo principal	20
2.2.	Objetivos secundários	20
3.	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	20
3.1.	Matrizes poliméricas aplicadas em Propelentes Sólidos Compósitos	21
3.2.	Polióis à base de polibutadieno e suas propriedades	22
3.3.	Novas tecnologias para propelentes compósitos, com foco no desenvolvimento de matrizes poliméricas.	26
4.	METODOLOGIAS	39
4.1.	Materiais e Equipamentos	39
4.2.	Métodos	41
4.2.1.	Síntese do 1-azido-octano (OAz)	41
4.2.2.	Reação do 1-azido-octano (OAz DE) com PBLH DE	42
4.2.3.	Reação do 1-azido-octano (OAz BR) com PBLH BR	43
4.2.4.	Espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FT-IR)	46
4.2.5.	Ressonância magnética nuclear	46
4.2.6.	Interpretação dos espectros NMR ^1H e ^{13}C	47
4.2.7.	Teste de estabilidade à vácuo – evolução gasosa (P-VST)	48
4.2.8.	Cromatografia por exclusão de tamanho e permeação em gel (SEC/GPC)	48
4.2.9.	Reologia	49
4.2.10.	Análises térmicas	50
4.2.11.	Análise elementar	51
5.	RESULTADOS E DISCUSSÕES	51
5.1.	Síntese e caracterização dos 1-azido-octanos	51
5.2.	Análise visual da reação do 1-azido-octano (OAz BR) com o PBLH BR	53
5.3.	Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier (FT-IR)	54
5.4.	Ressonância Magnética Nuclear de alta resolução (NMR)	58
5.4.1.	NMR do PBLH-BR	59
5.4.2.	NMR do produto da reação entre PBLH-BR e OAz.	63
5.5.	Evolução gasosa da reação medida por P-VST	74
5.6.	Cromatografia por exclusão de tamanho (SEC/GPC)	77

5.6.1.	SEC/GPC do PBLH	77
5.6.2.	SEC/GPC do meio reacional PBLH:OAz	79
5.7.	Reologia	82
5.7.1.	Regime contínuo	83
5.7.2.	Regime oscilatório	86
5.8.	Análises térmicas	92
5.8.1.	Termogravimetria/termogravimetria derivativa (TG/DTG)	92
5.8.2.	Calorimetria de varredura diferencial (DSC)	96
5.9.	Análise elementar	98
6.	CONCLUSÕES	99
7.	SUGESTÕES DE TRABALHOS FUTUROS	101
	REFERÊNCIAS	102

1. INTRODUÇÃO

Um sistema de propulsão de foguetes é constituído de um combustível (gasoso, líquido ou sólido) que sofre ignição dentro de uma câmara de combustão e queima de maneira controlada. A geração de gases aumenta a pressão e a temperatura dentro da câmara. O calor gerado no processo provém da decomposição exotérmica das substâncias combustíveis e da consequente formação de compostos de menor entalpia de formação que as substâncias reagentes. A Figura 1 mostra esquematicamente uma câmara para propulsão de foguetes cujos componentes são ignitor, propelente sólido, câmara de combustão e uma tubeira convergente-divergente. Os produtos gasosos são pressionados através da garganta da tubeira e expandem em alta velocidade, gerando, portanto, uma diferença de pressão e empuxo (CERRI, 2011; DOLL; DAWLEY, 2018; KUBOTA, 2002).

Figura 1: Representação esquemática de uma câmara para propulsão de foguetes.



Fonte: SCIAMARELI et al. (2002, p. 1)

Propelentes são materiais energéticos que apresentam a característica específica de liberar alta quantidade de energia durante a sua ignição. Em consequência, há a geração de um volume de gases quentes, quando exposto a estímulo térmico, elétrico ou em decorrência de um impacto. As principais aplicações de propelentes sólidos são como combustíveis no lançamento de foguetes, mísseis e projéteis. Também podem ser utilizados como gerador de gás para turbinas e motores – com a finalidade de geração de energia e transformação de movimento – para geração de calor, em sistemas de ejeção ou em sistemas de *air bags*, dentre outros (ANDRADE et al., 2007b; CLEMENTE et al., 2014; KUBOTA, 2002; SCIAMARELI et al., 2002).

Os propelentes podem ser classificados como homogêneos e heterogêneos. A partir dessa classificação, o material energético subdivide-se de acordo com sua

composição básica. Os homogêneos podem ser, por exemplo, de base simples – contendo nitrocelulose plastificada, como fonte de energia, e aditivos; ou de base dupla – contendo nitrocelulose gelatinizada com um éster nitrado, geralmente a nitroglicerina. Os propelentes compósitos são classificados como heterogêneos (ANDRADE et al., 2007a, 2007b; BECKSTEAD *et al.*, 2007; REZENDE, L.C., 2001).

Um propelente compósito é basicamente formado por um polímero - matriz aglutinante - contendo alta porcentagem de partículas sólidas (60 a 90%) – fase dispersa - tais como oxidantes, aditivos metálicos e outros. O agente oxidante, geralmente de base nitrato e/ou perclorato, é o componente de maior porcentagem nas composições, pois tem a função de fornecer o oxigênio necessário para a reação de combustão do material, mesmo em atmosfera ausente desse gás. O aditivo metálico mais comum é o alumínio em pó. Tem a função de ser o combustível na reação de combustão. Atua para aumentar o impulso específico em sistemas de propulsão e também aumentar a temperatura dos gases formados, considerando que a reação de formação do óxido de alumínio é altamente exotérmica. Outros tipos de aditivos, tais como estabilizantes, catalisadores, plastificantes também são utilizados. A matriz polimérica possui duas funções principais no propelente compósito. Aglutinar as partículas sólidas e também atuar como combustível durante a queima do material (BOHN; MUSSBACH; CERRI, 2012; CLEMENTE et al., 2014; CUMMING, 2009; GETTWERT; BOHN; WEISER, 2015; HOFFMAN et al., 1994; LEMOS; BOHN, 2018; NAIR et al., 2010; OBERTH, 1996).

Até os anos 40, as matrizes plásticas de compósitos aplicados como propelentes eram basicamente de asfalto. Porém, a necessidade de dimensionar propelentes estáveis, de alto desempenho balístico, boa processabilidade e propriedades mecânicas e térmicas superiores, levou à substituição para poliacrilatos, poliésteres e poliuretanos. Desenvolvido na década de 60, o propelente à base de poliuretano tendo o polibutadieno hidroxilado líquido (PBLH) como poliól se tornou o mais importante (DE FLON et al., 2011; GUERY et al., 2010; KUBOTA, 2002; MAHANTA; PATHAK, 2012; NAIR et al., 2010).

O poliuretano resultante da reação do PBLH com um diisocianato é o material que melhor atende aos requisitos para aplicação como matriz polimérica de propelente-compósito. Nesta aplicação, o poliól deve proporcionar boa processabilidade e apresentar reduzida contração durante a cura. Para preservar suas características

flexíveis, mesmo em ambientes polares, estabilidade e manuseio seguro após a cura, o poliuretano deve possuir temperatura de transição vítrea (T_g) muito abaixo de 0°C . Por conter partículas em até 90% em massa, o PBLH é misturado com plastificantes para aumentar a flexibilidade (diminuir a T_g) e diminuir a viscosidade da mistura antes da cura. Os plastificantes mais utilizados são ftalato de dioctila (DOP), adipato de dioctila (DOA) e o azelato de dioctila (DOZ) (BOHN; MUSSBACH; CERRI, 2012; DOLL; DAWLEY, 2018; LEMOS; BOHN, 2018; MAHANTA; PATHAK, 2012; NARDAI; BOHN, 2016; REZENDE, 2001; SBEGUE; VILLAR, 2016)

As atuais formulações de propelente compósito constituídas de PBLH, plastificante, partículas de alumínio e perclorato de amônio, possuem algumas desvantagens que vêm sendo estudadas pela comunidade científica. O acionamento deste propelente libera grande quantidade de fumaça branca e também de compostos clorados (DELUCA et al., 2013; GETTWERT; BOHN; WEISER, 2015; GETTWERT et al., 2014; KUBOTA, 2002). A formação de ácido clorídrico (HCl) nos produtos de combustão do perclorato de amônio é considerada potencialmente danosa para as pessoas e equipamentos (GUERY et al., 2010). Adicionalmente, estudos mostraram que o processo de produção de perclorato de amônio tem contaminado água potável em algumas regiões nos Estados Unidos e representam um perigo à saúde pública e ambiental (U.S. ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY, 2005). Em relação ao uso tático desses propelentes (em mísseis, por exemplo), a emissão de fumaça pela formação de óxido de alumínio (Al_2O_3), permite a detecção do ponto de origem do lançamento (assinatura) e também o rastreamento do objeto voador (GOŁOFIT; ZYŚK, 2015). As características inerte e apolar são consideradas desvantagens do PBLH. A inércia química limita o desenvolvimento de propelentes de maior energia – ou elevados valores de impulso específico (ABUSAIDI et al., 2016; GUERY et al., 2010); e polaridade reduzida limita a compatibilidade com o perclorato de amônio nos atuais compósitos, conduzindo à necessidade do uso de agentes de compatibilização matriz-carga (GOPALA KRISHNAN; AYYASWAMY; NAYAK, 2013; NARDAI; BOHN, 2016, 2015; SCIAMARELI et al., 2002).

Atualmente há muito investimento direcionado à investigação de novos polímeros e plastificantes para uso em propelente compósito. Basicamente, a pesquisa por novos produtos e o desenvolvimento de novos compostos tem seguido a modificação das formulações atuais - essencialmente constituído da mistura

PBLH/alumínio/perclorato de amônio.

Nesta Tese, é indicada a funcionalização de polibutadieno hidroxilado líquido (PBLH) com azido-octano visando à aplicação como matriz polimérica de compósitos aplicados como propelente sólido considerando que haja incremento energético, mas que preserve as características mecânicas do polímero.

2. OBJETIVOS

A proposta apresenta um objetivo principal e outros secundários.

2.1. Objetivo principal

O objetivo principal deste trabalho foi proceder a modificação química do polibutadieno hidroxilado líquido (PBLH) através da reação com azido-octano, visando aplicação como matriz de compósitos aplicados em propelente sólido.

2.2. Objetivos secundários

- > Sintetizar o 1-azido-octano e caracterizar o produto obtido;
- > Avaliar a compatibilidade de compostos contendo azida com o PBLH;
- > Reagir o PBLH com o 1-azido-octano e caracterizar o produto obtido, buscando quando possível correlacionar com requisitos das propriedades desse produto para aplicação em formulações de compósitos aplicados em propelentes sólidos.

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Nesta seção será feita uma breve descrição sobre matrizes poliméricas utilizadas em compósitos para propelentes sólidos, características de polibutadieno como polioli, e matrizes poliméricas de poliuretano formulado com polibutadieno empregadas em compósitos para propelente sólido.

3.1. Matrizes poliméricas aplicadas em Propelentes Sólidos Compósitos

Os poliuretanos empregados como matriz plástica de compósitos para propelentes sólidos devem atender certos requisitos para assegurar a correta operação desses combustíveis. Apesar de representarem somente de 10 a 15% da massa do compósito, suas propriedades e desempenho são imprescindíveis tanto durante a manufatura quanto durante o uso do propelente. Dentro desse contexto, sua importância para as propriedades mecânicas é de grande preocupação. Em tradução livre de Kubota, N. (2007) o autor afirma que “Durante o processo de aumento de pressão em um motor foguete, como no transiente da ignição do combustível ou durante uma queima instável dentro da câmara de combustão; ou ainda nas altas pressões de mais de 1 GPa que são gerados dentro de um tubo alma de armamento, os grãos propelentes são submetidos a tensões mecânicas muito altas” (KUBOTA, N. 2007, p.90).

A matriz plástica deve assegurar a integridade estrutural do grão propelente, uma vez que a maior parte dos problemas de instabilidade de combustão está relacionada à matriz. A iniciação e propagação de trincas em grãos propelentes devem ser evitadas e controladas. Uma trinca gera duas novas superfícies no propelente, que deflagram simultaneamente quando da ignição do combustível sólido. Esse aumento súbito de área de queima gera um incremento na taxa de geração de gases e, por conseguinte, da pressão dentro da câmara de combustão. O aumento de pressão pode levar a falhas catastróficas do motor foguete e à explosão (KUBOTA, 2002; WINGBORG, 2002).

Em relação às propriedades mecânicas, alguns valores de parâmetros mecânicos são requeridos para o projeto de motor foguete. O propelente deve ter resistência à tração máxima de pelo menos 1 MPa, alongamento máximo em torno de 50% e módulo elástico (módulo de *Young*) entre 3 e 5 MPa. De modo a permitir ao compósito atingir tal valor de alongamento, a matriz plástica (pura) deve apresentar alongamento da ordem de 300% ou maior, quando submetida a ensaios de tração com taxa de deformação de 50 mm/min, em temperatura ambiente (DE FLON et al., 2011; KAWAMOTO et al., 2010; KUBOTA, 2002; MAHANTA; PATHAK, 2012; WINGBORG, 2004).

As propriedades mecânicas de compósitos com matriz polimérica dependem

fortemente da temperatura. Especialmente no que tange a propriedades a baixas temperaturas, o propelente que está submetido à carga mecânica (estática e/ou dinâmica) deve estar sempre acima de sua temperatura de transição vítrea (T_g), para proporcionar capacidade de deformação suficiente para uma operação segura. A matriz polimérica deve permitir ao compósito ter propriedades mecânicas mínimas requeridas para operar na faixa de temperatura de -50°C até $+70^{\circ}\text{C}$ (BOHN; MUSSBACH; CERRI, 2012; CERRI et al., 2014a; KUBOTA, 2002; TANVER et al., 2015).

Considerando os requisitos de propriedades mecânicas, os polióis utilizados para matriz poliuretânica de compósitos para propelentes geralmente possuem massa molar relativamente baixa, em torno de $3000\text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$. A funcionalidade pode variar de 1,8 a 8 [$\text{OH}^{\cdot}\cdot\text{mol}^{-1}$], porém é preferível que esteja na faixa mais baixa, entre 1,8 e 3. Tais parâmetros relacionados a matrizes elastoméricas macias e flexíveis são de interesse para aplicação em compósitos para propelentes. O diisocianato também deve possuir funcionalidade próxima a 2 (dois). Valores crescentes de funcionalidade estão relacionados à maior densidade de ligações cruzadas, e à produção de poliuretanos mais rígidos (CLEMENTE et al., 2014; DOLL; DAWLEY, 2018; KNIFTON; MARQUIS, 1992; MAHANTA; PATHAK, 2012; WINGBORG, 2002).

A estrutura química do poliól pode variar acentuadamente. Os poliuretanos mais frequentemente utilizados como matriz plástica de compósitos para propelentes podem ser obtidos com polióis do tipo poliéster, poliéter ou polibutadieno. Devido a maior relevância, o foco desta pesquisa está centrado nos polibutadienos.

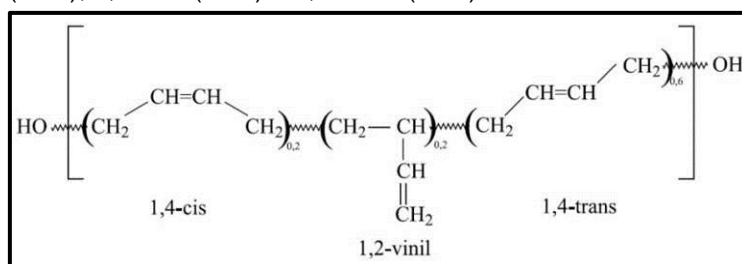
3.2. Polióis à base de polibutadieno e suas propriedades

O desenvolvimento de polióis com base polibutadiênica para aplicação em compósitos para propelentes começou na década de 1960, com o uso de polibutadieno (PB) tendo grupamentos carbonila terminais reativos. Alguns exemplos de polióis desenvolvidos na época são o copolímero de butadieno e ácido acrílico (PBAA), o polibutadieno com carboxilas terminais (CTPB) e o terpolímero de butadieno, ácido acrílico e acrilonitrila (PBAN). Por volta da década de 1980, o polibutadieno hidroxilado e líquido (PBLH) foi sintetizado industrialmente e colocado no mercado. Ainda hoje, tem larga utilização nos combustíveis sólidos e em

explosivos compósitos (DING et al., 2014; KNIFTON; MARQUIS, 1992; SANKAR; ROY; JANA, 2011; SARAVANAKUMAR et al., 2011; SCIAMARELI et al., 2002; TANVER et al., 2015).

O PBLH é definido como um oligômero inerte telequérico caracterizado por possuir hidroxilas terminais reativas. Normalmente possui massa molar em torno de 2800 g/mol e viscosidade ao redor de 6 Pa.s, a 25°C. Apresenta funcionalidade ligeiramente maior que 2 e temperatura de transição vítrea em torno de -75°C, quando curado com diisocianatos. É considerado não tóxico. As configurações isoméricas mais comuns estão representadas esquematicamente na Figura 2. (CERRI, 2011; MAHANTA; PATHAK, 2012; NAIR et al., 2010; VILAR; MENEZES; AKCELRUD, 1994a, 1994b; VILAR; MENEZES; SEIDL, 1997).

Figura 2: Representação esquemática das possíveis configurações isoméricas do PBLH: 1,4-cis (20%), 1,2-vinil (20%) e 1,4-trans (60%).



Fonte: elaborado pelo autor

De uma maneira geral, o PBLH de melhores propriedades para a aplicação em matriz plástica de propelente sólido apresenta uma porcentagem molar aproximada de 60% de grupamentos 1,4-trans e 20% de ambos 1,4-cis e 1,2-vinil. O PBLH com essas características promove excelentes propriedades mecânicas, eficiência de reação uretânica e também permite um alto carregamento de partículas durante o processamento do compósito utilizado como propelente sólido (CERRI, 2011; CERRI et al., 2014a; DE FLON et al., 2011; DELUCA et al., 2013; MAHANTA; PATHAK, 2012; REZENDE, 2001; WINGBORG, 2004).

O PBLH é uma molécula hidrocarbônica e apolar. Antes de curar, possui boa processabilidade mesmo quando carregado de partículas com até 90% em massa. Quando curado com diisocianatos, proporciona ao poliuretano ótima combinação de rigidez e capacidade de alongamento sob tração. Tal propriedade se deve principalmente à natureza da estrutura final do poliuretano, que pode ser definida

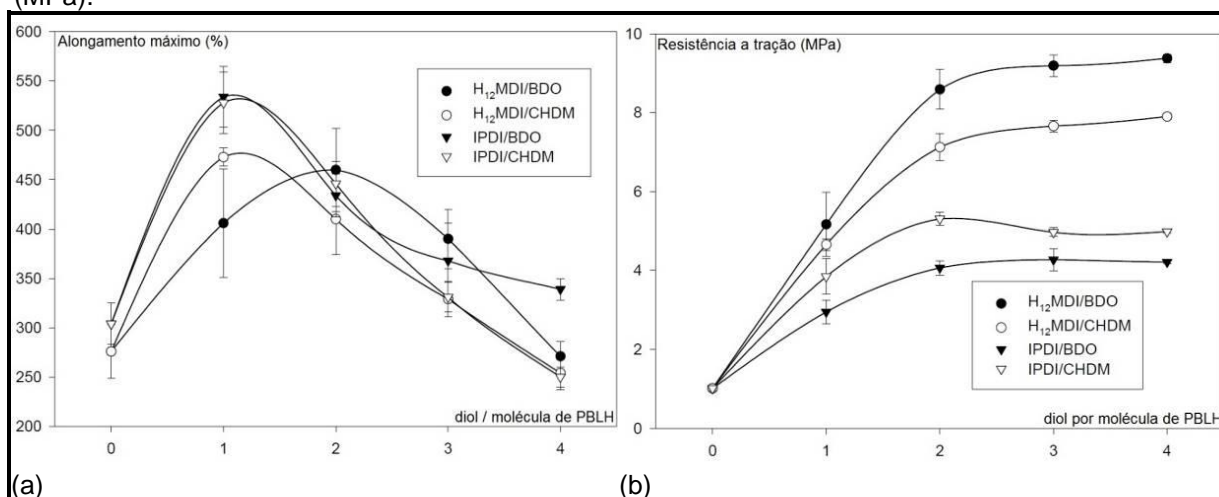
como uma rede que contém segmentos rígidos e flexíveis. Os segmentos rígidos estão associados às regiões onde ocorrem as ligações cruzadas e são responsáveis pela rigidez do material. Os segmentos flexíveis estão associados à porção linear (alifática) das cadeias do PBLH, e conferem ao poliuretano flexibilidade e maior capacidade de deformação sob tração (AZOUG; NEVIÈRE; CONSTANTINESCU, 2015; BOHN; MUSSBACH; CERRI, 2012; CERRI, 2011; DELUCA et al., 2013; KUBOTA, 2002; MAHANTA; PATHAK, 2012).

A seguir, estão apresentados alguns estudos relacionados às propriedades de poliuretanos sintetizados com PBLH, sem e com carregamento de partículas.

Mahanta e Pathak (2012) apresentaram estudo sobre as propriedades mecânicas de poliuretanos baseados em PBLH, carregados e não carregados, contendo extensores de cadeia - trimetilol propano (TMP) e butanodiol (BDO). Estas substâncias de baixa massa molar contêm grupamentos hidroxila (-OH) terminais que competem com o PBLH na reação com o diisocianato, atuando como pequenas pontes entre os segmentos rígidos. A adição dos extensores de cadeia proporciona um aumento na densidade de ligações cruzadas com uma diminuição do tamanho das pontes alifáticas entre elas. O plastificante adipato de dioctila (DOA) foi usado no compósito, com porcentagem em massa na formulação não informada. Os autores registraram o aumento da resistência mecânica e do módulo elástico, e a diminuição do alongamento máximo em ensaios de tração.

Wingborg, N. (2004) em seu trabalho também preparou poliuretano com a adição de extensores de cadeia. O autor demonstra a versatilidade de propriedades mecânicas que são possíveis de serem atingidas ao formular poliuretanos com PBLH. Na Figura 3 (a) e (b) são mostrados os resultados de alongamento máximo na ruptura (%) e de resistência à tração máxima (MPa) de poliuretano com teores crescentes de butanodiol (BDO) e de dimetanol ciclohexano (CHDM). Também foi variado o tipo de diisocianato. Os resultados mostraram que é possível obter um aumento simultâneo da resistência e do alongamento máximo à tração do poliuretano até uma razão de extensor de cadeia no valor de 2.

Figura 3: Diagramas de propriedades mecânicas de poliuretanos não carregados, curados com isocianatos H12MDI ou IPDI, usando quantidades crescentes de extensores de cadeia butanodiol (BDO) e dimetanol ciclohexano (CHDM): (a) alongamento máximo (%) e (b) resistência à tração (MPa).



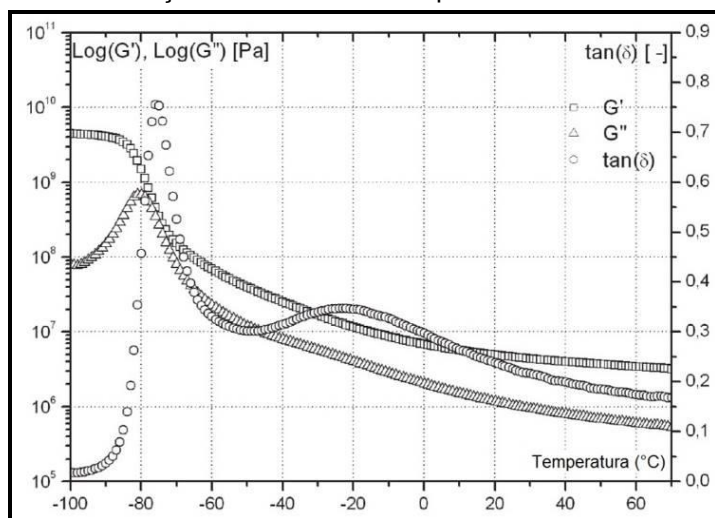
Fonte: (WINGBORG, 2004). Adaptado.

Cerri *et al.* (2011) avaliaram as propriedades dinâmico-mecânicas e balística de compósitos para aplicação como propelente sólido, à base de PBLH com perclorato de potássio e alumínio, e plastificante DOA. A razão de NCO/OH foi de 0,85. Os valores de impulso específico e temperatura de combustão resultaram em torno de 255 segundos e 3050 Kelvin, respectivamente. A avaliação da resposta viscoelástica do material com a variação da frequência de aplicação do esforço mecânico é muito importante para o emprego de poliuretano como matriz plástica de compósito para aplicação em propelente sólido. A temperatura de transição vítrea do compósito está mostrada na Figura 4. A T_g principal obtida por ensaio dinâmico-mecânico (DMA) variou entre -60 e -80°C, dependendo da frequência de aplicação da deformação (BOHN; MUSSBACH; CERRI, 2012; CERRI *et al.*, 2014a; LEMOS; BOHN, 2018; SBEGUE; VILLAR, 2016).

Um grão propelente é submetido a diversos esforços mecânicos e dinâmicos durante o transporte, a ignição e também durante a estocagem, em ampla faixa de temperatura. Como já mencionado anteriormente, a variação da frequência de aplicação de carga ou de deformação impõe alterações na resposta mecânica do compósito de matriz viscoelástica aplicado como propelente. Desde a década de 70 a NASA vem estudando as propriedades viscoelásticas sob influência de frequências

de aplicação de carga de 0,1 a 110Hz, em temperaturas de -40°C a 50°C (HUFFERD; FITZGERALD, 1976).

Figura 4: Log(G'), Log(G'') e $\tan(\delta)$ de compósito de base poliuretânica em função da T (°C) em ensaio de torção no DMA a uma frequência de 1Hz.



Fonte: (CERRI, 2011). Adaptado

De acordo com os parâmetros mecânicos, balísticos e de processamento demonstrados pelos estudos até agora apresentados, foi percebido que, em geral, os poliuretanos à base de PBLH atendem aos requisitos para aplicação como matriz polimérica (*binder*) de compósito para aplicação como propelente. Sua versatilidade nas formulações é muito útil para os projetistas e cientistas nas áreas de foguetes e mísseis, pois permite a adaptação do compósito para propelente a praticamente qualquer exigência de projeto para aplicações aeroespaciais e táticas. Entretanto, apesar de todas as vantagens, o PBLH vem sendo objeto de estudo considerando a substituição por matriz polimérica mais energética. Isto se deve pela necessidade de incrementar gradativamente o desempenho e também atender a questões ambientais.

3.3. Novas tecnologias para propelentes compósitos, com foco no desenvolvimento de matrizes poliméricas.

As características de compósitos de base poliuretânica para aplicação como propelente dependem tanto do poliól PBLH quanto do oxidante. Embora o perclorato de amônio tenha um potencial oxidante bastante considerável quando comparado a

outros oxidantes, na literatura são citadas algumas desvantagens relacionadas a esse sal.

Estudos com simulação de dinâmica molecular foram aplicados para determinar a compatibilidade entre o PBLH e o perclorato de amônio. Os autores relataram que a energia coesiva entre o PBLH e o oxidante, era muito baixa. A simulação considerou como parâmetros iniciais a estrutura cristalina do oxidante e a morfologia molecular do elastômero, em determinadas condições de pressão e de temperatura. Na sequência, uma quantidade representativa de cristais foi carregada em uma massa de moléculas representativas do PBLH, ou de outras substâncias orgânicas de interesse. Como resultado, o estudo extraiu valores de energia de interação, que poderiam ser comparados em experimentos utilizando micro calorímetro com titulação, visando à determinação do calor de solução. Outros estudos realizados através de análise mecânico-dinâmica confirmaram essa diferença de interação química superficial do PBLH com partículas de perclorato e de alumínio, refletindo nas propriedades mecânicas (LEMOS; MUSSBACH; BOHN, 2017; NARDAI; BOHN, 2016).

A compatibilidade entre a partícula e a matriz polimérica em compósito para uso como propelente é determinante nas propriedades mecânicas. Por conta dessa menor energia superficial de contato, geralmente é utilizado um agente compatibilizante (*bonding agent*) em formulação de compósito para propelente, visando incrementar consideravelmente as propriedades mecânicas. Os agentes de ligação são moléculas que contém grupos nitrogenados. Um exemplo clássico é a aziridina: no propelente os anéis se abrem e polimerizam sobre o sal oxidante, recobrando-o e permitindo a maior interação com a matriz polimérica (PIRES et al., 2009a, 2009b).

Uma característica adicional relacionada ao uso do perclorato de amônio em formulação de compósito para propelente é a liberação de compostos clorados durante a combustão, e a posterior formação de ácido clorídrico quando reagido com a umidade da atmosfera. Além disso, os produtos de decomposição desse propelente sólido geram também alumina (Al_2O_3) pela oxidação do combustível metálico (Al). O conjunto desses produtos leva à geração de uma fumaça esbranquiçada. Para aplicação tática a fumaça é indesejável, pois denuncia não somente a posição do objeto voador, como também a posição do ponto de origem

de lançamento (GETTWERT; BOHN; WEISER, 2015; GOŁOFIT; ZYŚK, 2015; KUBOTA, 2002).

Nos Estados Unidos (EUA) e Europa há um enorme investimento na procura por substitutos do perclorato de amônio devido também aos problemas relacionados à sua produção. Estudos compilados pela agência de proteção ambiental do EUA mostram que foram encontrados resíduos da produção de perclorato de amônio em fontes de água potável em algumas regiões daquele país. Isso representa um risco não somente ambiental como também de saúde humana. Estudos mostram que o ânion perclorato compete com o iodo iônico na glândula tireoide e pode levar a complicações sérias e risco de câncer (U.S. ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY, 2005).

Um compósito para propelente à base de PBLH com menor geração de fumaça e menos tóxico é possível, considerando a redução ou substituição do perclorato de amônio e do alumínio na formulação. No entanto, a redução do teor destes aditivos irá inevitavelmente prejudicar as propriedades balísticas. Portanto, a questão não é simples e vem sendo motivo de estudos no mundo inteiro. Para se alcançar esta meta tem sido estudado não somente a substituição dos aditivos, mas também alternativas no que tange à matriz polimérica.

Atualmente, estão disponíveis comercialmente oxidantes alternativos, o ADN (dinitramida de amônio) e o HNF (nitroformato de hidrazina) que têm se mostrado promissores. O ADN já é utilizado em algumas formulações de aplicações táticas. Estudos tem mostrado que a substituição de perclorato de amônio por ADN em formulação de compósito para propelente de foguete resulta em um ganho de cerca de 3% no impulso específico, acompanhado de uma redução de 4% na temperatura dentro da câmara de combustão. Além disso, estudos de compatibilidade realizados através de análise térmica demonstraram relativamente boa interação entre o PBLH e o ADN. No entanto, como desvantagem, foi observado que o ADN apresenta problemas de compatibilidade com diisocianatos utilizado na produção dos poliuretanos. Adicionalmente, o ADN é muito sensível à umidade e mostra severo envelhecimento e perda de propriedades com o tempo se não forem apropriadamente protegidos ou recobertos (BOHN, 2015; CERRI et al., 2014b; DE FLON et al., 2011; SANTHOSH; ANG, 2010).

A questão da substituição dos aditivos não é, portanto, um assunto encerrado. Não há ainda uma alternativa ao perclorato de amônio. Um exemplo disso é que até atualmente as formulações à base de PBLH com esse sal são usadas em inovações financiadas por empresas internacionalmente reconhecidas, Universidades e inclusive pelo governo dos Estados Unidos (DOLL; DAWLEY, 2018; PETERSEN et al., 2012).

Portanto, outro aspecto a ser observado nas novas formulações com maior desempenho balístico e mecânico, e de menor toxicidade e assinatura, está relacionado também ao uso de novas matrizes poliméricas.

Dentro desse contexto, a natureza inerte do PBLH apresenta-se como um empecilho para o desenvolvimento de compósito para propelentes de alta energia e alto desempenho. Um aumento nas propriedades balísticas é desejável para que seja possível alcançar um patamar de desempenho elevado nos combustíveis, e permitir um aumento de carga útil em foguetes e mísseis. O futuro da exploração espacial depende diretamente dessa questão. Um caminho possível para a obtenção de compósito para propelente à base de PBLH que seja mais energético, e que após a queima libere menos fumaça e produtos tóxicos, seria a modificação química do PBLH (ABUSAIDI et al., 2016; CERRI, 2011; DELUCA et al., 2013; GOHARDANI et al., 2014).

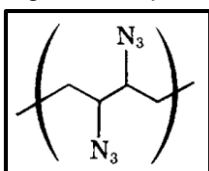
Portanto, a inserção de grupamento com alto conteúdo energético – azida ($-N_3$) e ésteres nitratos ($-O-NO_2$) - na massa elastomérica é desejável. Em relação à azida, sua química é conhecida e vem tendo especial atenção desde os estudos de Huisgen e colaboradores (1962, 1967). Atualmente, esse grupo funcional tem sido utilizado na síntese de polímeros biocompatíveis e hidrogéis, polímeros funcionais de uma maneira geral, na funcionalização e graftização de elastômeros à base de dienos e também na obtenção de materiais energéticos. A sua versatilidade de aplicações se deve ao fato de que é um grupo funcional que reage muito rapidamente para formar heterociclo nitrogenado por meio da cicloadição 1,3-dipolar de Huisgen. Em relação a materiais energéticos, outra vantagem da azida (e derivados) está relacionada à formação de grande quantidade do gás inerte nitrogênio (N_2) nos produtos de decomposição. Além disso, compostos nitrogenados possuem alta entalpia de formação e, portanto, liberam maior quantidade de energia quando decompostos (BADGUJAR et al., 2008a; FRANKEL; FLANAGAN, 1981;

HOFFMAN et al., 1994; HUISGEN et al., 1962; KLAPÖTKE, 2017; MARKS et al., 2004; MATMOUR; NGO; SEEBOTH, 2015; OBERTH, 1996; PILUSO et al., 2018; SANKAR; ROY; JANA, 2011; SCHOYER; KORTING; MUL, 1990; ZHANG et al., 2018).

Compostos químicos contendo grupamentos energéticos nitrogenados podem ser enxertados à cadeia do PBLH, ou alternativamente serem misturados ao PBLH na formulação do compósito, em aditivo energético ou plastificante. Neste último caso, a compatibilidade química entre a natureza apolar do PBLH e a natureza polar do plastificante energético pode ser um empecilho. Dentro desse contexto, a modificação química do PBLH é preferível não somente por tornar o PBLH mais energético, mas também por melhorar a compatibilidade com plastificantes energéticos e com os sais oxidantes. Portanto, serão apresentados estudos relacionados à modificação química do PBLH com foco na aplicação em materiais energéticos.

Em 1982, foi relatada a modificação química de polibutadieno (PB) e de PBLH através da reação de azidiodação. Os polímeros foram reagidos com iodeto de azida (IN_3) em uma solução de diclorometano e acetonitrila. Em seguida, o iodo foi retirado para inserção do grupamento azida às duplas ligações da cadeia. O produto resultante revelou a presença de grupamento azida enxertado à cadeia de PBLH, como demonstrado na Figura 5. Apesar de considerável propriedade energética, o polímero se tornou extremamente sensível ao choque, frágil e menos estável (LILLYA et al., 1982).

Figura 5: Representação esquemática do enxerto de grupamento azida no PBLH.

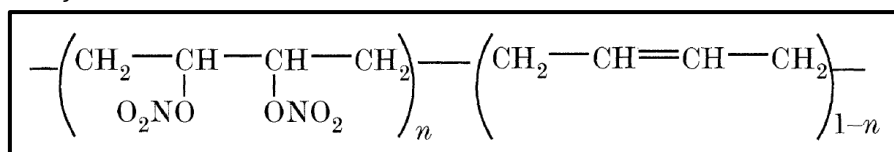


Fonte: LILLYA et al. (1982, p. 1513).

PBLH contendo grupos dinitrados vicinais também foram obtidos por diversos autores, tendo uma estrutura esquematicamente mostrada na Figura 6. Uma possibilidade de obter PBLH nitrado é pela conversão das duplas ligações em ésteres dinitrados, pelo uso do processo de nitromercuração (catálise por

transferência de fase). Uma grande vantagem do enxerto de grupamentos nitrato no PBLH é o possível incremento no desempenho pelo aumento da energia liberada na decomposição, em comparação ao PBLH original. Porém, as propriedades mecânicas depreciadas e a baixa estabilidade térmica são algumas desvantagens adquiridas. Mais recentemente, parâmetros cinéticos e termodinâmicos de PBLH nitrado e resultados de degradação térmica foram publicados. O estudo de parâmetros como a temperatura de decomposição, predição de meia-vida e temperatura crítica de explosão indicaram que este poliól energético possui estabilidade térmica baixa, sendo comparável inclusive à estabilidade de compostos altamente instáveis, como a nitrocelulose (ABUSAIDI et al., 2016; LI, 2018; LUGADET; DEFFIEUX; FONTANILLE, 1990; MILLAR et al., 1992; WANG et al., 2009).

Figura 6: Representação esquemática do polibutadieno hidroxilado e líquido modificado por reação de nitração.



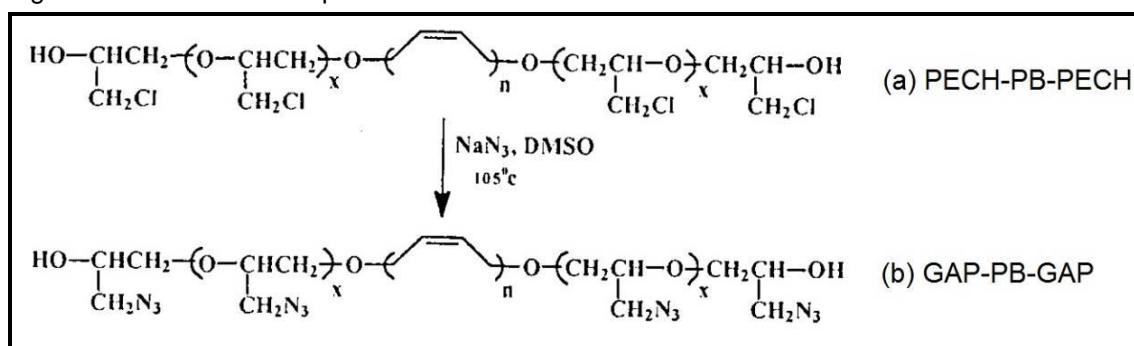
Fonte: MILLAR et al (1992, p. 315).

Em 1996, Eroglu, Hazer e Güven publicaram resultados de caracterização de um copolímero formado entre o PBLH e um poliéter contendo grupos azida pendentos [poli (glicidil azida), *glycidyl azide polymer*, GAP]. Este foi um dos primeiros aglutinantes alternativos ao PBLH que foi disponibilizado comercialmente. Os autores informaram que o produto modificado apresentou duas temperaturas de transição vítrea (do bloco do PBLH e do bloco de GAP), o que indica a incompatibilidade entre os blocos de PBLH e GAP. O resultado de TGA indicou um T_{onset} de 230°C. Não foram realizadas análises mecânicas ou balísticas (FRANKEL; FLANAGAN, 1981; SCHOYER; KORTING; MUL, 1990).

Já em 1999, Vasudevan e Sundararajan apresentaram resultados da síntese de copolímero tribloco de PBLH com GAP. Por meio do uso das técnicas de espectrometria FT-IR e ^1H e ^{13}C -NMR os autores mostraram a modificação do PBLH por meio da reação com moléculas de epícloridrina, que reagem com hidroxilas terminais do PBLH formando um tribloco de poli (epícloridrina) e PBLH (PECH-PB-

PECH). Por fim foi realizada reação com azida de sódio para substituir os cloros do copolímero por azida, resultando no tribloco GAP-PB-GAP. O autor afirmou que essa reação foi acompanhada por FT-IR: conversão da ligação C-Cl (pico em 744 cm^{-1} que desaparece) em C-N₃ que aparece em 2100 cm^{-1} . A Figura 7 apresenta o esquema da conversão (VASUDEVAN; SUNDARARAJAN, 1999).

Figura 7: Conversão do copolímero PECH-PB-PECH em GAP-PB-GAP.



Fonte: (VASUDEVAN; SUNDARARAJAN, 1999). Adaptado.

Foram fabricados propelentes contendo 20% em massa desse copolímero em bloco como um aditivo na matriz polimérica à base de PBLH puro. Resultados experimentais foram apresentados e demonstraram que o propelente aditivado com o GAP-PB-GAP apresentou melhores propriedades mecânicas e balísticas, quais sejam uma maior constante de taxa de queima e menor expoente de pressão. Em suma, o propelente seria capaz de fornecer uma mesma taxa de queima a pressões menores e melhor resistência a esforços mecânicos do que comparado com propelentes tradicionais à base de PBLH (VASUDEVAN; SUNDARARAJAN, 1999).

Mais recentemente Filippi e colaboradores (2017) sintetizaram copolímeros e também misturas desses polímeros. Resultados de massa molar relativa foram apresentados, obtidos em análise de GPC: o PBLH utilizado possui M_n igual a 5350 g/mol e M_w/M_n (dispersidade - δ) de 2,2; o GAP usado como reagente possui uma baixa massa molar relativa de 1100 g/mol com um δ de 2,3. Os produtos (copolímeros e mistura) possuem em torno de 1800 g/mol e δ variando entre 3,9 e 8,9 (FILIPPI et al., 2017).

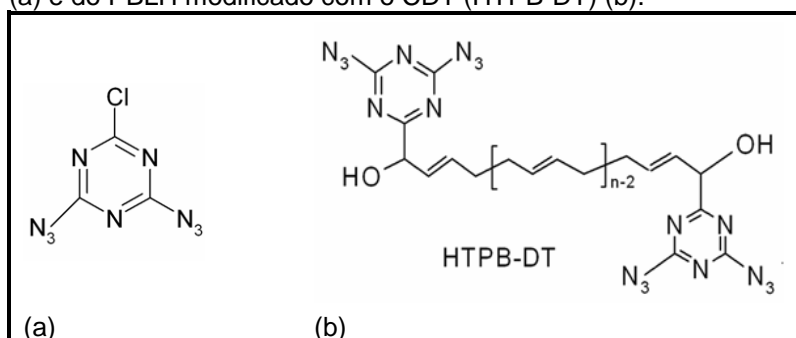
Além desses estudos, outros foram publicados sobre a síntese de copolímeros de GAP com o polibutadieno (hidroxilado ou não) (CAPPELLO et al., 2016; MATHEW;

MANU; VARGHESE, 2008; MOHAN; RAJU, 2005; YANG; XIN-PING; QING-XUAN, 2013).

Tal fato demonstra o grande interesse da comunidade científica na obtenção desse copolímero. No entanto, surpreendentemente nenhum trabalho apresenta avaliações experimentais de ensaios de estabilidade ou envelhecimento desses materiais, de modo a prever de alguma forma o comportamento deles ao longo do tempo.

Foi reportada por Sankar, Roy e Jana (2011) a modificação de PBLH com 1-cloro-3,5-diazido-2,4,6 triazol. A modificação ocorreu nos carbonos terminais das cadeias do poliál, sem afetar as hidroxilas terminais. O produto modificado recebeu a sigla de HTPB-DT, cuja estrutura é mostrada na Figura 8.

Figura 8: Representação esquemática da estrutura química do 1-cloro-3,5-diazido-2,4,6 triazol (CDT) (a) e do PBLH modificado com o CDT (HTPB-DT) (b).



Fonte: (SANKAR; ROY; JANA, 2011). Adaptado

A massa molar média (M_n) medida em GPC foi de 5400 g/mol com $\bar{\nu}$ igual a 1,5. A viscosidade a 27°C foi medida como sendo 2360 cp (2,36 Pa.s). As propriedades de desempenho em detonação foram calculadas por simulação em programa computacional sendo comparáveis ao explosivo trinitrotolueno (TNT). Ou seja, sua aplicação mais provável seria como matriz polimérica de explosivos, ao invés de propelentes. Não foram apresentadas possibilidades de reação das duplas ligações da cadeia polibutadiênica com a azida do grupo pendente (SANKAR; ROY; JANA, 2011).

Krishnan e colaboradores (2013) apresentaram uma revisão bibliográfica acerca dos processos de modificação química do PBLH para diversas aplicações. Especificamente, no que tange à aplicação em materiais energéticos, foram apresentadas modificações do PBLH para obtenção de aglutinantes mais

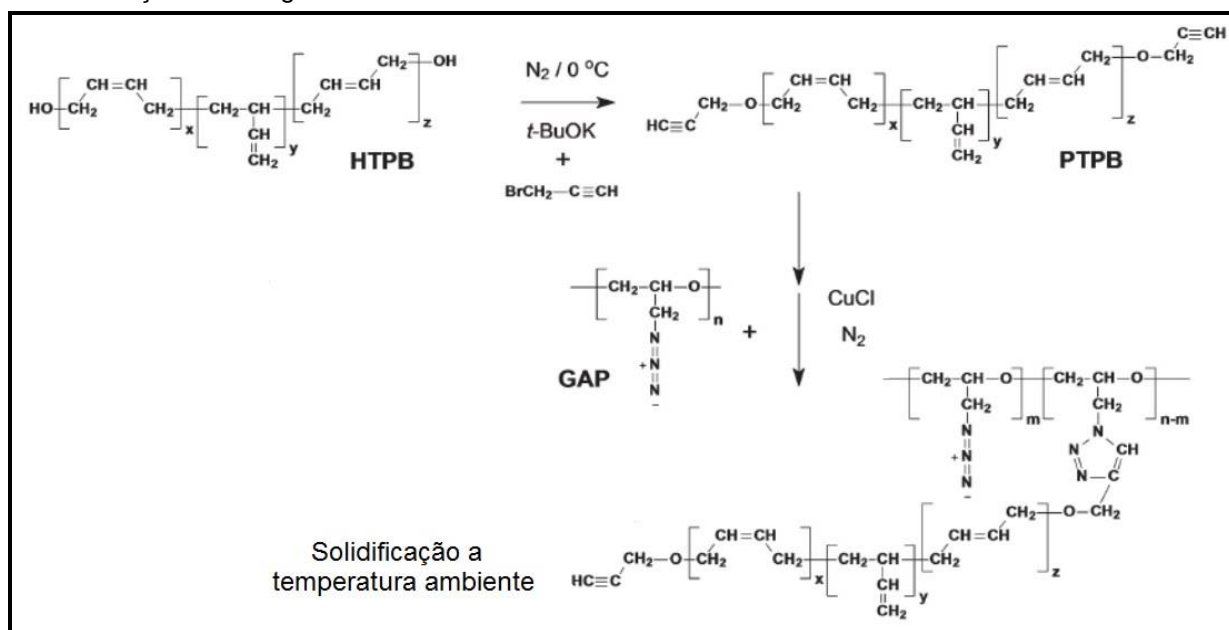
energéticos – por meio da reação com as duplas ligações da cadeia ou pela reação com as hidroxilas terminais (GOPALA KRISHNAN; AYYASWAMY; NAYAK, 2013).

Em 2015 foi publicada a modificação química de PBLH com grupamentos azida pendentos (*Azide-HTPB*). Os autores seguiram a rota da abertura das duplas ligações do PBLH através de reação com bromo, e posterior reação com azida de sódio (NaN_3). O PBLH com 10% de azidação, ou seja, 10% das duplas foram abertas para inserção de grupo azida pendente, foi caracterizado por análise termogravimétrica (TG), calorimetria de varredura diferencial (DSC), reologia e osmometria de pressão de vapor (VPO). O material sintetizado apresentou menor estabilidade térmica do que o PBLH puro: iniciou a decomposição em 200°C , ao invés de 350°C do polibutadieno. A temperatura de transição vítrea aumentou para -66°C (*versus* -76°C do PBLH). A viscosidade também teve um incremento significativo, partindo de 5 para 11 Pa.s. Sua massa molar absoluta (determinada no VPO) aumentou de 2550 para 3050 g/mol (PANT et al., 2015).

Ding e colaboradores (2014) também modificaram PBLH através de reação com o GAP (poli(glicidil azida). O PBLH foi tornado um polibutadieno alquil-terminado, ou propargil-terminado (PTPB), pela substituição da hidroxila. Após esta etapa, houve a reação com GAP, visando produzir ligações cruzadas usando a reação entre a azida e o alquino, chamado de cicloadição 1,3-dipolar de Huisgen (BRÄSE et al., 2005). Diisocianatos não foram usados no processo de cura. O esquema básico da rota de síntese está mostrado na Figura 9.

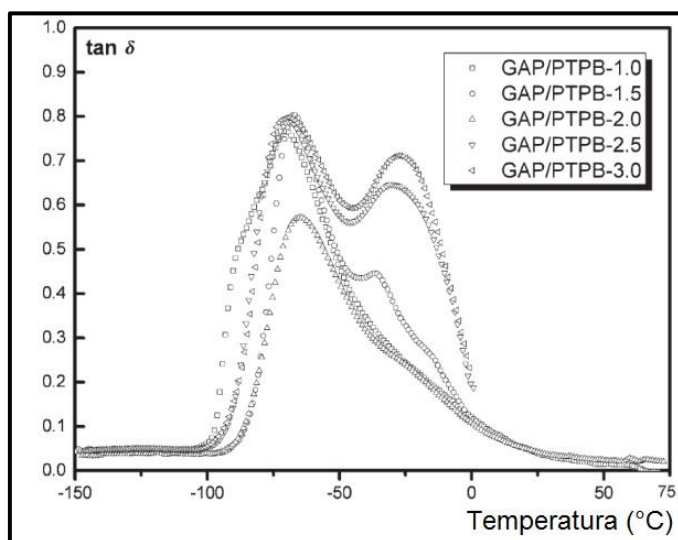
A análise por DMA do produto sólido final (Figura 10) mostrou duas transições vítreas, sendo a menor em torno de -65°C . A medida que a razão de GAP/PTPB aumenta, as curvas de $\tan\delta$ evidenciam as duas transições bastante distintas (DING et al., 2014).

Figura 9: Esquema de modificação do PBLH para obter o PTPB e então reagir com o GAP por reação de cicloadição de Huisgen entre a -N₃ e -C≡CH.



Fonte: (DING et al., 2014). Adaptado

Figura 10: tan(δ) versus temperatura dos produtos da reação entre GAP e PTPB, em razões crescentes.

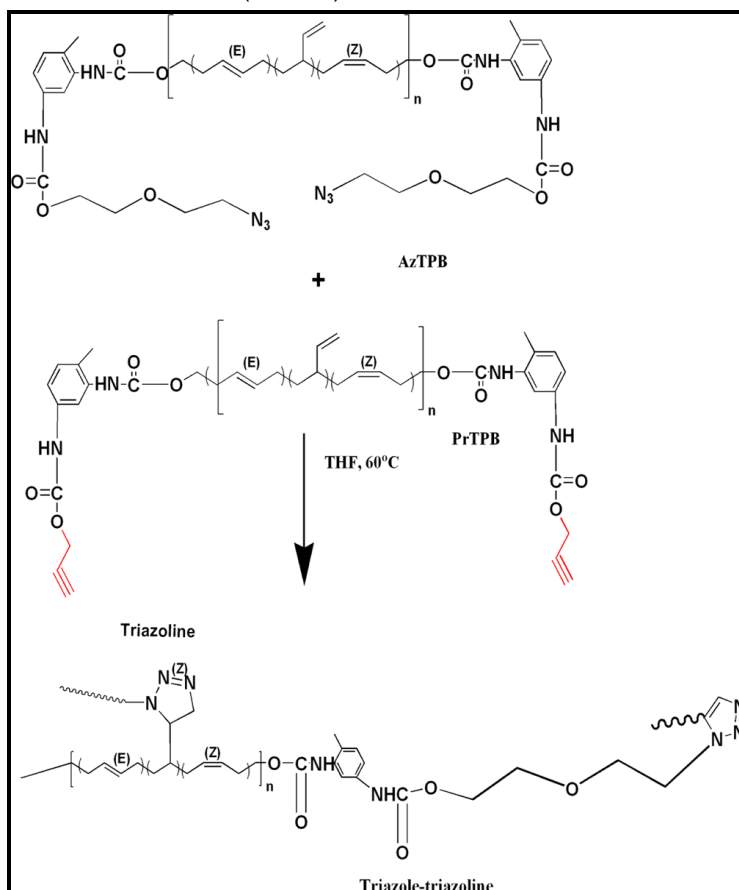


Fonte: (DING et al., 2014). Adaptado

Reshmi, Arunan e Nair (2014) sintetizaram aglutinantes por meio da reação de polibutadienos terminados em azida (*azide terminated PB*, AzTPB) com polibutadienos terminados em grupos propargil (*propargyl terminated PB*, PrTPB), cuja rota de síntese e estrutura estão representadas esquematicamente na Figura 11. Análises em GPC relativas indicaram valores de massa molar média (M_n) de

3450 (PBLH precursor), 6330 (PrTPB) e 7460 g/mol (AzTPB). Ambos (AzTPB e prTPB) foram reagidos entre si através da cicloadição 1,3-dipolar, formando anéis triazóis e triazolinas como ligações cruzadas¹. A T_g determinada foi de -56°C .

Figura 11: Representação esquemática da reação entre o PB terminado em propargil (PrTPB) e o PB terminado em azida (AzTPB), resultando estrutura anéis triazóis e triazolinas terminais.



Fonte: (RESHMI; ARUNAN; NAIR, 2014). Adaptado.

O compósito para aplicação em propelente formulado com esta matriz plástica, carregado com 79% em massa de sólidos (perclorato de amônio e alumínio) apresentou resistência mecânica de 1,28 MPa, com alongamento na ruptura de

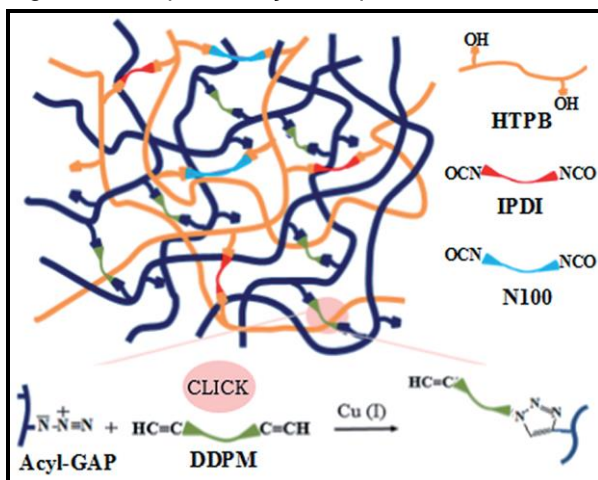
¹ Um ponto interessante a ser salientado aqui é acerca da formação do anel triazolina. Esse é um típico caso de trizenos não estável, que se decompõe liberando nitrogênio gasoso e resultando em ligações carbono-nitrogênio (BRÄSE et al., 2005). Porém, nenhum trabalho abordou essa questão da formação do anel e sua posterior decomposição. Portanto, esse assunto será abordado posteriormente nessa Tese.

81%. O resultado de velocidade de queima não apresentou alteração significativa quando comparado àquele obtido com as formulações contendo o PBLH original (RESHMI; ARUNAN; NAIR, 2014).

Em 2016, Reshmi e colaboradores publicaram outros estudos mostrando os mecanismos de decomposição térmica desse aglutinante com ligações cruzadas à base de formação de anéis triazol e triazolina, dando continuidade ao estudo publicado em 2014. O efeito da decomposição térmica na taxa de queima do compósito foi investigado. Foi demonstrado que a natureza dos compostos de baixa massa molar, liberados durante a decomposição do novo aglutinante, aumentou sensivelmente a taxa de queima principalmente em pressão mais baixa, mantendo um expoente de pressão parecido com o compósito tradicional com PBLH (RESHMI et al., 2016).

Tanver e colaboradores (2015) desenvolveram uma rede de polímeros interpenetrantes (*Interpenetrating Polymer Network, IPN*) contendo o PBLH e o GAP. Diferentemente dos trabalhos até então publicados, o IPN produzido nesse trabalho não envolveu a ligação química entre o PBLH e o GAP. Ambos foram polimerizados isoladamente e depois misturados, visando que as ligações cruzadas individuais realizassem um entrelaçamento entre as cadeias, formando uma estrutura de rede interpenetrante (Figura 12).

Figura 12: Representação esquemática da estrutura do IPN à base de Acyl-GAP e PBLH.

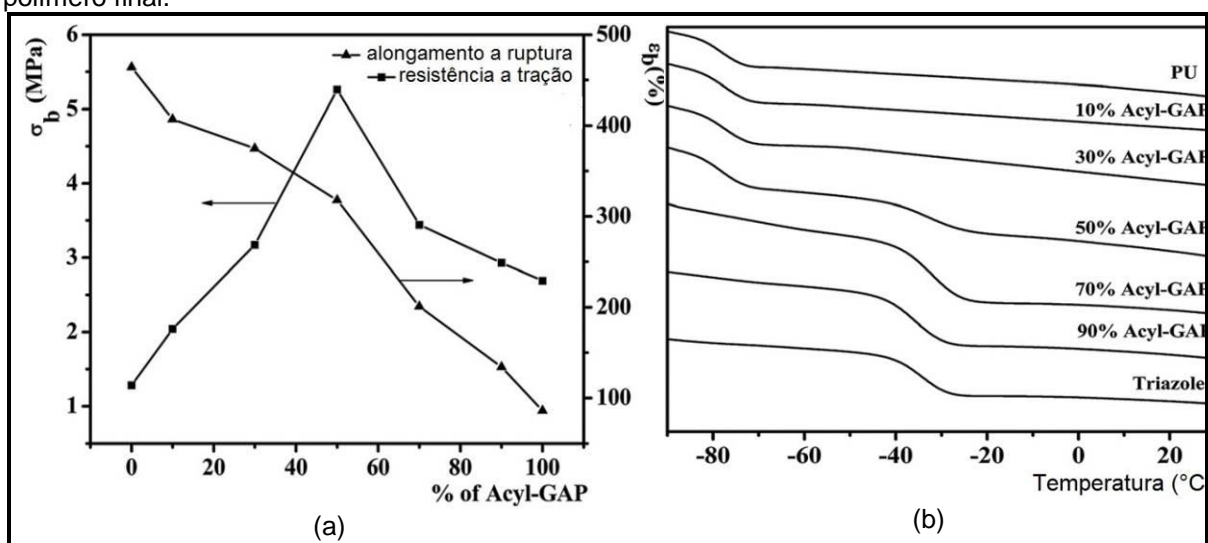


Fonte: (TANVER et al., 2015). Adaptado

A hidroxila terminal do GAP foi neutralizada por acetilação prévia à mistura,

produzindo o Acyl-GAP, visando evitar a competição com a hidroxila do PBLH pelo grupamento isocianato. O PBLH foi curado com dois tipos de diisocianato (IPDI e N100); o GAP teve suas ligações cruzadas pela cicloadição 1,3-dipolar de *Huisgen* com Dimetil di(2-propin-1-il)malonato (DDPM). Os resultados de propriedades mecânicas e de temperatura de transição vítrea (T_g) em função da porcentagem de GAP acetilado (Acyl-GAP) no IPN podem ser observados na Figura 13 (a) e (b).

Figura 13: Avaliação de (a) resistência à tração e alongamento e (b) temperatura de transição vítrea do IPN de Acyl-GAP e PBLH curados, em função da porcentagem de Acyl-GAP em massa no polímero final.



Fonte: (TANVER et al., 2015). Adaptado.

Os autores relataram que a melhor relação de resistência mecânica *versus* alongamento foi obtida com o polímero de redes interpenetrantes contendo 50% de Acyl-GAP. A determinação da T_g mostrou duas transições nessa razão de Acyl-GAP:PBLH. O uso de até 30% em massa do Acyl-GAP em PBLH aparentemente resultou em sistemas com propriedades de transição vítrea similares à do PU produzido somente com o PBLH. Além disso, a ausência de duas transições é indicativa de melhor miscibilidade, apesar de não haver resultados de DMA que pudessem avaliar a questão da miscibilidade com maior sensibilidade. Esse polímero apresentou-se com propriedades bastante promissoras para aplicação como matriz plástica de propelentes (TANVER et al., 2015).

Nessa revisão da literatura foram apresentados os principais desenvolvimentos na área de modificação/aditivação do poliuretano à base de polibutadieno hidroxilado e

líquido, para utilização como matriz plástica de compósito para aplicação como propelente sólido. Diante do exposto nessa revisão, a modificação química do PBLH para incrementar seu desempenho, porém mantendo suas características que o destacam frente aos demais polióis para essa aplicação, parece ser o melhor caminho na formulação de novos compósitos para aplicação como propelentes de alta energia.

Entretanto, mais uma vez reforça-se a ausência de estudos relativos à estabilidade e comportamento ao longo do tempo, dos materiais apresentados pelos autores supracitados, que tratam da presença de grupamentos azida e alquenos (como o polibutadieno). Não há avaliações detalhadas e sistemáticas acerca da reação entre a azida e as ligações duplas do PBLH para formação de anéis triazolininas, que decompõem-se para formar ligações carbono-nitrogênio e liberam nitrogênio gasoso (BRÄSE et al., 2005).

Diante desse contexto, a presente pesquisa propõe a modificação química do PBLH por meio da reação direta com o azido-octano (OAz). O objetivo principal foi obter um novo aglutinante contendo ligações carbono-nitrogênio, que sejam capazes de promover a criação de grupos pendentes alifáticos lineares ligados à cadeia do polibutadieno. Com isso espera-se atingir os seguintes objetivos secundários: 1 – demonstrar experimentalmente que moléculas contendo azida em um meio com PBLH reagem com esse, estudando o consumo dos reagentes e avaliando os grupos funcionais novos dos produtos; 2 – sintetizar um PBLH modificado por meio da formação de ligações $-C=N$ e anéis aziridina, para incrementar as propriedades balísticas do PBLH, promover maior compatibilidade com sais oxidantes e melhoria de propriedades mecânicas devido à inserção do grupo alifático linear.

4. METODOLOGIAS

Nesta seção, serão relatados os materiais e equipamentos usados para o desenvolvimento da pesquisa, e as técnicas de caracterizações dos materiais.

4.1. Materiais e Equipamentos

Os principais materiais que serão utilizados nesta tese estão listados a seguir:

1. Polibutadieno hidroxilado líquido (PBLH) do tipo R45 HTLO fornecido

pela antiga Sartomer (agora TOTAL), Polybd, Oakland, USA;

2. PBLH do tipo Liquiflex-H, proveniente da AVIBRAS, fabricado pela Petroflex;
3. Antioxidante Vulkanox™ BKF da Bayer AG, Leverkusen, Alemanha;
4. 1-Bromo-octano, fornecido pela Sigma Aldrich;
5. Azida de sódio, fornecida pela Merck.
6. Gás argônio pureza 4.5, fornecido pela White Martins.

Os equipamentos utilizados na execução das análises do trabalho estão relacionados a seguir, estando localizados no Fraunhofer ICT (Alemanha)^a, IMA/UFRJ^b e Instituto de Pesquisas da Marinha (IPqM)^c:

1. Cromatógrafo de Permeação em Gel da marca Agilent (Série 1100), com detector por índice de refração 1100RID^a.
2. Espectrômetro de Infravermelho por Transformada de Fourier (FT-IR), da marca Thermo Scientific Nicolet 6700 (FTIR-Spectrometer)^a;
3. Teste de estabilidade a vácuo STABIL VI® do fabricante OZM Research™, da República Tcheca^a;
4. Ressonância magnética nuclear (NMR) em um equipamento da Varian, modelo Mercury VX 300^b;
5. Analisador elementar vaio EL cube da ELEMENTAR Analysensysteme^a;
6. Reômetro de placas paralelas (placa-placa), Rheoplus, modelo MCR501^a;
7. Analisador Termogravimétrico, TA Instruments, modelo TGA Q-500^b;
8. Calorímetro de Varredura Diferencial, TA Instruments, modelo DSC Q-1000^b;
9. Espectrômetro de Infravermelho por Transformada de Fourier (FT-IR), da marca Thermo Scientific Nicolet iS10^c;
10. Calorímetro de Varredura Diferencial, SHIMADZU, modelo DSC-60^c;

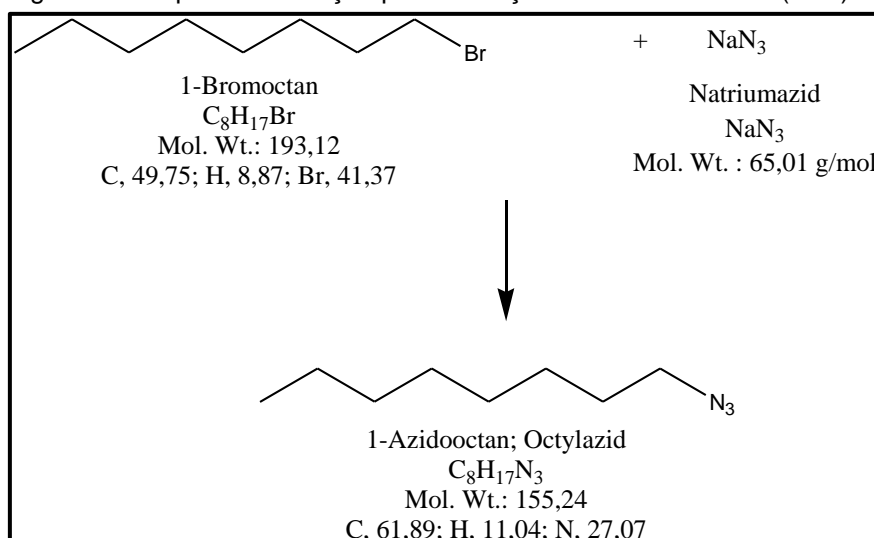
4.2. Métodos

A seguir, estão descritas as etapas do desenvolvimento do trabalho bem como as caracterizações. Primeiramente, é descrito a metodologia de síntese e caracterização do 1-azido-octano. Em seguida, as descrições das metodologias foram separadas de acordo com o PBLH que foi modificado: R45 HTLO da Sartomer (chamado como PBLH DE, ou HTPB DE); e Liquiflex-H da Petroflex (chamado aqui como PBLH BR ou HTPB BR).

4.2.1. Síntese do 1-azido-octano (OAz)

A cem gramas (0,52 mol) de 1-bromo-octano, dissolvido em 20ml de metanol, foram adicionadas 50 g (0,77 mol) de azida de sódio, dissolvidos em 150 ml de água destilada, sob agitação magnética, a 70°C, por 72 horas. Esquemáticamente, a Figura 14 ilustra a reação.

Figura 14: Esquema de reação para obtenção do 1-azido-octano (OAz).



Fonte: elaborado pelo autor.

Ao final, o óleo sobrenadante (produto) foi separado em funil separador. A fase líquida foi retirada sob vácuo e aquecimento a 60°C. Precipitados, constituídos de uma mistura de NaBr e NaN_3 foram filtrados e lavados com diclorometano. O filtrado aquoso foi vertido em funil de separação e o óleo sobrenadante mais uma vez

separado. Lavou-se a solução aquosa 3 (três) vezes com 50 ml de diclorometano sendo todo o óleo extraído juntado ao produto. Por fim, o produto final foi colocado sob vácuo e aquecimento para extração do diclorometano e purificação. O método de síntese foi baseado na literatura (BROWN et al., 1957; DREES et al., 1999).

O produto da reação foi caracterizado por espectroscopia na região do infravermelho (FT-IR) e ressonância magnética nuclear (NMR). A síntese do OAz foi realizada da mesma maneira tanto na Alemanha quanto no Brasil, porém serão nomeados como OAz DE e OAz BR para diferenciar na apresentação dos resultados, quando for necessária a diferenciação.

4.2.2. Reação do 1-azido-octano (OAz DE) com PBLH DE

Misturas em massa entre o HTPB R45 HTLO (Polybd, Sartomer) e o 1-azido-octano foram preparadas em razões mássicas de 20:1, 6:1 e 4:1, no equipamento 1 - misturador centrífugo do Fraunhofer ICT. As condições operacionais usadas foram: velocidade de rotação de 1600rpm, 30kPa de vácuo durante 3 minutos de tempo de mistura, e temperatura mantida abaixo de 40°C. A mistura foi vazada em diferentes ampolas e colocadas em repouso, em estufa a 60°C. Em determinados intervalos de tempo uma ampola era retirada da estufa e analisada no que tange a sua distribuição de massa molar e por espectroscopia na região do infravermelho, no GPC (equipamento 2) e no FT-IR (equipamento 3). O PBLH DE não modificado foi usado como referência.

Uma mistura adicional entre os dois componentes na razão mássica de 6:1 foi realizada para teste de estabilidade à vácuo (equipamento 4). A análise consiste no seguinte procedimento:

- Após a batelada feita no misturador centrífugo, a mistura líquida foi vazada em 9 tubos de ensaio específicos e um transdutor de pressão é acoplado na abertura superior do tubo, selando o mesmo.
- Os tubos de ensaio foram submetidos a alto vácuo, a 60, 70 e 80°C, sendo 3 tubos a cada temperatura;
- Os dados da evolução da pressão no interior do tubo em função do tempo foram registrados e apresentados;

- Tendo prévio conhecimento do volume interno do tubo de ensaio (conhecido), da quantidade exata de amostra vazada no interior do tubo (em volume e massa), e da evolução da pressão em função do tempo, foi possível obter dados da cinética de evolução de gás da amostra.

Os tempos de reação foram de 552 horas para as misturas em razões mássicas de 4:1, 6:1 e 20:1. Os produtos finais foram caracterizados em termos de estrutura química usando espectroscopia na região do infravermelho (equipamento 3) e análise elementar CHNOS (equipamento 6). As propriedades físico-químicas dos produtos foram obtidas com análise de cromatografia de permeação em gel / exclusão por tamanho (GPC, equipamento 2), análise das propriedades reológicas e dinâmico-mecânicas usando equipamento 7 e análises das propriedades térmicas usando termogravimetria (TGA, equipamento 8) e o calorímetro de varredura diferencial (DSC, equipamento 9).

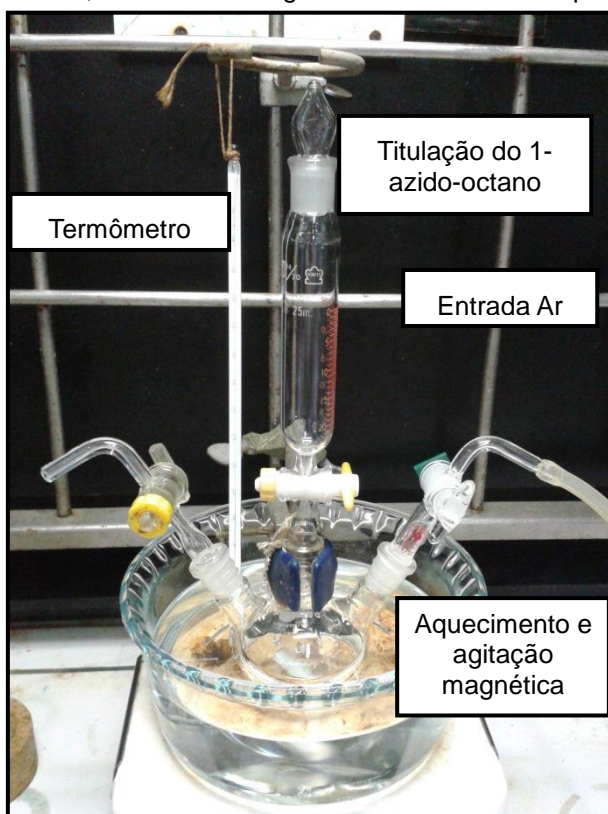
4.2.3. Reação do 1-azido-octano (OAz BR) com PBLH BR

A mistura em massa do PBLH BR com 1-azido-octano (OAz BR) foi realizada em uma razão mássica de 4:1. A mistura foi feita em frasco reacional com 3 bocas para titular o OAz BR no centro e permitir entrada e saída de gás argônio (pureza > 99,9%) com válvulas nos dois orifícios diagonais (Figura 15). O PBLH foi pesado e então vazado no frasco reacional. O gotejamento do OAz BR foi realizado enquanto o meio reacional era mantido sob agitação constante e temperatura em banho de silicone, controlado a 60°C.

O tempo de reação foi de 240 horas (determinado pela estabilização do pico característico da azida em medidas realizadas em FT-IR). O produto foi caracterizado em termos de estrutura química usando o equipamento 5, de ressonância magnética nuclear, para obter espectros de próton (H^1) e de carbono 13 e espectroscopia na região do infravermelho (equipamento 3). As propriedades físico-químicas dos produtos foram obtidas com análise de cromatografia de permeação em gel / exclusão por tamanho (GPC, equipamento 2), análise das propriedades reológicas e dinâmico-mecânicas usando equipamento 7 e análises das propriedades térmicas usando termogravimetria (TGA, equipamento 8) e o

calorímetro de varredura diferencial (DSC, equipamento 9).

Figura 15: Fotografia do aparato utilizado no meio reacional na modificação do PBLH com 1-azido-octano, com fluxo do argônio e conexão central para titulação do no PBLH, a 60°C, sob agitação.



Fonte: elaborado pelo autor.

O Quadro 1 apresenta um sumário de todas as propriedades físico-químicas dos polibutadienos utilizados, de modo a demonstrar que as diferenças entre ambos não foram significativas. Os parâmetros foram obtidos anteriormente (KAISER et al., 2016).

Os valores encontrados de propriedades físico-químicas foram coerentes com os produtos encontrados comercialmente. Além disso, o quadro resume o esforço experimental de síntese e as técnicas de caracterização empregadas.

Quadro 1: Informações técnicas dos polibutadienos utilizados e experimentos realizados.

Informação	PBLH usado para reagir com 1-azido-octano		
	PBLH DE	PBLH BR	
Fabricante	Sartomer (agora TOTAL)	Petroflex	
Fornecedor	Fraunhofer ICT - Alemanha	AVIBRAS Aeroespacial	
Propriedades físico-químicas			
I-OH (mmKOH/g)	48	48	
Massa molar média (Mn em g/mol) absoluta	2945	3081	
Funcionalidade	2,28	2,26	
Unidades de Buteno estimadas por mol de PBLH	53,72	56,24	
Estimativa de duplas ligações	%vinil	21,3	20,9
	%cis	23,7	23,2
	%trans	55	55,9
Esforço experimental			
Tipo de recipiente para mistura em massa	Rotocentrífuga e posterior descanso do meio reacional em estufa.	Balão reacional em banho termostático	
Atmosfera	Argônio e ar, mas sem controle de fluxo	Fluxo controlado de gás Argônio	
Temperatura	60°C	60°C	
Razão mássica PBLH:OAz	4:1 ; 6:1 ; 20:1	4:1	
Razão molar PBLH:OAz	0,21:1 ; 0,32:1 ; 1,05:1	0,20:1	
# de duplas ligações de PBLH por mol de OAz	11 ; 17 ; 56	11	
Técnicas de caracterização aplicadas			
Estrutura química	Espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier em acessório de refletância total atenuada (ATR/FT-IR); Análise elementar (CHNOS)	Espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FT-IR); Ressonância magnética nuclear usando fonte de prótons (H^1) e Carbono 13 (C^{13}) (NMR)	
Propriedades físico-químicas	Cromatografia de permeação em gel / exclusão por tamanho (GPC/SEC); Reômetro; Evolução gasosa durante reação medida por teste de estabilidade a vácuo (P-VST)	Cromatografia de permeação em gel / exclusão por tamanho (GPC/SEC); Reômetro;	
Propriedades térmicas	Termogravimetria (TGA) e calorimetria diferencial de varredura (DSC)	Termogravimetria (TGA) e calorimetria diferencial de varredura (DSC)	

Fonte: elaborado pelo autor.

4.2.4. Espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FT-IR)

A espectroscopia na região do infravermelho médio (4000 a 600 cm^{-1}) foi feita usando o equipamento Thermo Scientific Nicolet 6700 visando a caracterização da estrutura química do PBLH DE e do OAZ DE, antes e após as reações entre ambos, bem como do bromo-octano antes e depois da reação com NaN_3 para acompanhar síntese do OAZ. As amostras foram analisadas na forma líquida sobre cristal de brometo de potássio (KBr) recoberto com diamante e o espectro obtido pela técnica de refletância total atenuada (ATR), considerando 16 varreduras e resolução de 4 cm^{-1} .

As amostras de PBLH BR e OAZ BR, puros e após a reação, bem como do bromo-octano antes e após reação com NaN_3 , foram caracterizadas na região do infravermelho médio (4000 a 400 cm^{-1}) usando o equipamento Thermo Scientific Nicolet i-50. As amostras foram analisadas por modo transmissão na forma líquida sobre cristal brometo de potássio (KBr), considerando 16 varreduras e resolução de 4 cm^{-1} .

O consumo de grupos funcionais durante a reação foi avaliado por meio da redução relativa da intensidade dos picos, considerando a comparação percentual com picos que não sofrem alteração. Portanto, a absorção relativa do pico característico da azida, na banda variável de 2100 cm^{-1} (N_3), foi comparada com a banda invariável em 2920 (CH_2 olefínico), por meio do acompanhamento da alteração da razão entre ambos (SOCRATES, 2004).

4.2.5. Ressonância magnética nuclear

As amostras de PBLH BR e OAZ BR, puros e após a reação, bem como do bromo-octano antes e após reação com NaN_3 , tiveram suas estruturas químicas caracterizadas também por ressonância magnética de alto campo de núcleos de próton e de carbono. A intenção foi determinar a formação de novas ligações considerando as reações desenvolvidas nesse trabalho. As análises foram realizadas por um NMR da Varian, modelo Mercury VX 300, usando uma sonda de 5

mm universal e clorofórmio deuterado como solvente. Os espectros foram tratados no programa MestReNova[®].

4.2.6. Interpretação dos espectros NMR ¹H e ¹³C

Os espectros NMR foram analisados e interpretados seguindo o seguinte protocolo:

- a) Considerar os valores obtidos por Kaiser e colaboradores (KAISER et al., 2016) de massa molar média absoluta (3081 g/mol), número de butenos por molécula (56,24) e porcentagem molar de duplas cis, trans e vinil (23,2, 55,9 e 20,9%, respectivamente) do PBLH-BR para estimar o número de duplas por cada molécula de OAz no meio reacional (considerando a razão molar OAz:PBLH de 4,96).
- b) Com base no item anterior, considerar a razão de 2 duplas vinílicas por cada molécula de OAz.
- c) Construir uma molécula representativa do PBLH em escala de 5:1, usando o programa *freeware ACD/ChemSketch*. Ou seja, desenhar uma molécula de PBLH com massa molar em torno de 600 g/mol (aproximadamente 1/5 da massa molar média absoluta), que contenha 10 unidades de duplas ligações distribuídas proporcionalmente: 2 (duas) cis, 2 (duas) vinílicas e 6 (seis) trans.
- d) Simular a reação de uma molécula de OAz com a cadeia representativa de PBLH, na proporção molar do meio reacional. Considerar que a reação ocorre em uma dupla vinílica, pela maior disponibilidade.
- e) Gerar espectros NMR ¹H e ¹³C teóricos (“*predictions*”) utilizando o programa MestReNova[®] para comparar com o espectro obtido experimentalmente. Para o ¹H NMR foram considerados os seguintes parâmetros: deslocamento químico entre 0 e 10 ppm, 32.000 pontos, frequência de 300MHz, largura de 0,11Hz, solvente clorofórmio deuterado (CDCl₃), valor de constante de acoplamento (J) de 0,3 Hz. Para o ¹³C os parâmetros foram: deslocamento de 0 a 200 ppm, 64.000 pontos, frequência de 75 MHz, largura 0,11Hz e o mesmo solvente CDCl₃.
- f) Obter o espectro experimental e referenciar os deslocamentos químicos (δ) pelo valor teórico e esperado do solvente utilizado, no caso o CDCl₃ em δ = 7,27 ppm.
- g) comparar o espectro obtido experimentalmente com os espectros teóricos dos

possíveis produtos de reação, auxiliando no assinalamento dos novos deslocamentos químicos.

4.2.7. Teste de estabilidade à vácuo – evolução gasosa (P-VST)

O teste de estabilidade a vácuo foi conduzido para avaliar a taxa de evolução de gases da mistura reacional na razão 6:1 de PBLH:OAz DE. Devido à disponibilidade do equipamento, não foi possível realização de análises das outras amostras. O equipamento usado foi o STABIL VI[®] do fabricante OZM Research[™], da República Tcheca. Consiste em dois blocos de aquecimento fabricados em alumínio; cada um apresenta 10 compartimentos individuais para inserção dos tubos de ensaio com as amostras. Os blocos possuem sistema de controle de temperatura independente, com variação máxima e resolução de $\pm 0,1^\circ\text{C}$. Os sensores de pressão encaixam-se como cabeçote nos tubos de ensaio com as amostras e cada um dos tubos de ensaio é monitorado independente e remotamente por meio de software.

O ensaio foi conduzido da seguinte forma: primeiramente, a mistura 6:1 foi realizada no misturador centrífugo do Fraunhofer ICT; em seguida uma massa de $1\text{ g} \pm 10\%$ da mistura 6:1, do PBLH DE e do OAz puro é vazada em tubos de ensaio (específicos do equipamento), em triplicata; cada tubo foi selado com um cabeçote que possui sensor de pressão e canal de saída para vácuo; os tubos contendo as amostras foram posicionadas nos orifícios dos blocos de aquecimento em temperatura estabilizada, o vácuo foi aplicado e a análise foi iniciada. Como são dois blocos de aquecimento, com 10 orifícios cada, é possível realizar ensaios simultâneos em duas temperaturas distintas por vez. Uma terceira temperatura foi testada em outra batelada de mistura reacional.

4.2.8. Cromatografia por exclusão de tamanho e permeação em gel (SEC/GPC)

Nesta análise foi utilizado o cromatógrafo de permeação em gel da marca Agilent (Série 1100), com detector por índice de refração 1100RID. A quantidade de amostra analisada foi de 100 μl , diluída em solvente tetrahidrofurano (THF) a uma concentração de 0,5 a 3 mg/ml. Foram utilizadas 4 colunas de separação com 8 mm

diâmetro e 300 mm de comprimento, e tamanhos de poro de 50 Å, 100 Å, 1000 Å e 100 000 Å, com recheio de copolímero estireno-divinilbenzeno. Uma pré-coluna de mesmo diâmetro, porém de comprimento de 50 mm, é utilizada para proteger as colunas principais. A temperatura foi mantida a 35°C e o fluxo em 1 ml/min. Os resultados foram avaliados em função de padrões de poliestireno. A calibração do equipamento foi realizada com padrões de massas molares no intervalo entre 162 e 1210000 g/mol, que resultou em um intervalo de volume de eluição entre 40,84 a 21,72 ml (limites de exclusão de tamanho).

Foram obtidos valores de massa molar média M_n e ponderal média M_w , bem como a dispersidade, considerada como sendo a razão de M_w/M_n .

4.2.9. Reologia

O comportamento reológico do PBLH e dos produtos das reações foi avaliado em reômetro Rheoplus MCR 501 com geometria de placas paralelas, de 25 mm de diâmetro. As medidas foram efetuadas em atmosfera inerte a diferentes temperaturas, tanto em regime contínuo (crescimento linear da taxa de cisalhamento a temperatura constante) para avaliação da viscosidade e do comportamento reológico das amostras líquidas; quanto em regime oscilatório (ou dinâmico, com varredura de temperatura e frequência, a deformação em cisalhamento fixa) para avaliação das propriedades viscoelásticas.

A fim de se observar a viscosidade das substâncias, os ensaios a regime contínuo consistiram na varredura de taxa de cisalhamento entre 1 a 1000s⁻¹ (crescimento na faixa linear de tensão *versus* deformação em cisalhamento), a temperaturas de 25, 40 e 60°C.

O ensaio a regime oscilatório consistiu na varredura de frequência e temperatura, com o intuito de obter os seguintes parâmetros: módulo de armazenamento em cisalhamento G' ; módulo de perda em cisalhamento G'' ; e a tangente de perda $\tan\delta$, que consiste na razão G''/G' . As medidas foram realizadas de -90 a -30°C a uma taxa de aquecimento de 1°C/min com um tempo de homogeneização de temperatura de 30 segundos e frequências de aplicação de deformação a 0,1; 1; 5; 10; 20; 30 Hz. A deformação fixa em cisalhamento de 0,001 foi escolhida por estar dentro da faixa linear de viscoelasticidade, avaliada por ensaio de varredura de deformação a

temperatura de -90°C a 0,1 e 30 Hz. O roteiro da análise consistiu no seguinte:

- 1) Conduzir a temperatura até -90°C ;
- 2) Realizar varredura de deformação para determinar valor de deformação em cisalhamento que esteja na faixa da viscoelasticidade linear a 0,1 e 30Hz;
- 3) Iniciar aquecimento a $1^{\circ}\text{C}/\text{min}$, deixar a amostra homogeneizar 30 segundos na temperatura e realizar a varredura de frequências;
- 4) A cada passo de 1°C repetir o tempo de 30 segundos de homogeneização e a varredura de frequência até -30°C para avaliar a região de transição T_g do material. A partir dessa temperatura a amostra se tornou líquida o suficiente para não responder na taxa de deformação escolhida de 0,001 e os dados não foram representativos e consistentes.

4.2.10. Análises térmicas

A estabilidade térmica das amostras de PBLH DE após a modificação com OAz DE foi determinada através de termogravimetria/termogravimetria derivativa (TG/DTG), em equipamento da TA Instruments, modelo Q5000, sob atmosfera de nitrogênio, entre $30-700^{\circ}\text{C}$, a $3^{\circ}\text{C}/\text{min}$ em cadinho de platina com cerca de 2mg de amostra.

A amostra de PBLH BR, antes e após a modificação com OAz BR, foi analisada de modo semelhante, porém usando um equipamento da TA Instruments modelo Q500, sob atmosfera de nitrogênio, entre 30 e 800°C a taxa de $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$, e quantidade de amostra em torno de 22,5 mg.

A calorimetria de varredura diferencial (DSC) foi realizada para avaliação da temperatura de transição vítrea. A avaliação das amostras de PBLH DE antes e após as reações foi conduzida em calorímetro da TA Instruments modelo Q2000 em dois ciclos. A amostra do produto da reação da mistura 4:1 tratado para remoção do OAz residual, bem como o PBLH BR antes e após modificação na mistura 4:1 com OAz BR foram analisados no calorímetro da Shimadzu modelo DSC-60, também em dois ciclos. O primeiro consistiu no resfriamento até -110°C a uma taxa de $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ em atmosfera de nitrogênio. Em seguida, iniciou-se o ciclo de aquecimento até 30°C a $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ usando também atmosfera de N_2 . A T_g foi determinada como o ponto médio da mudança de linha de base característica da alteração de capacidade

térmica que a amostra experimenta durante essa transição de segunda ordem, no ciclo de aquecimento.

4.2.11. Análise elementar

A técnica se baseia na combustão da amostra por meio de sua ignição em um ambiente saturado e pressurizado de oxigênio. Os produtos de combustão são separados por colunas cromatográficas e então detectados por diferença de condutividade térmica ou por espectroscopia no infravermelho. A análise elementar de PBLH DE e dos produtos modificados teve por objetivo determinar porcentagem molar dos elementos carbono (C), hidrogênio (H) e nitrogênio (N), utilizando equipamento foi vario EL cube, da empresa Elementar Analysensysteme.

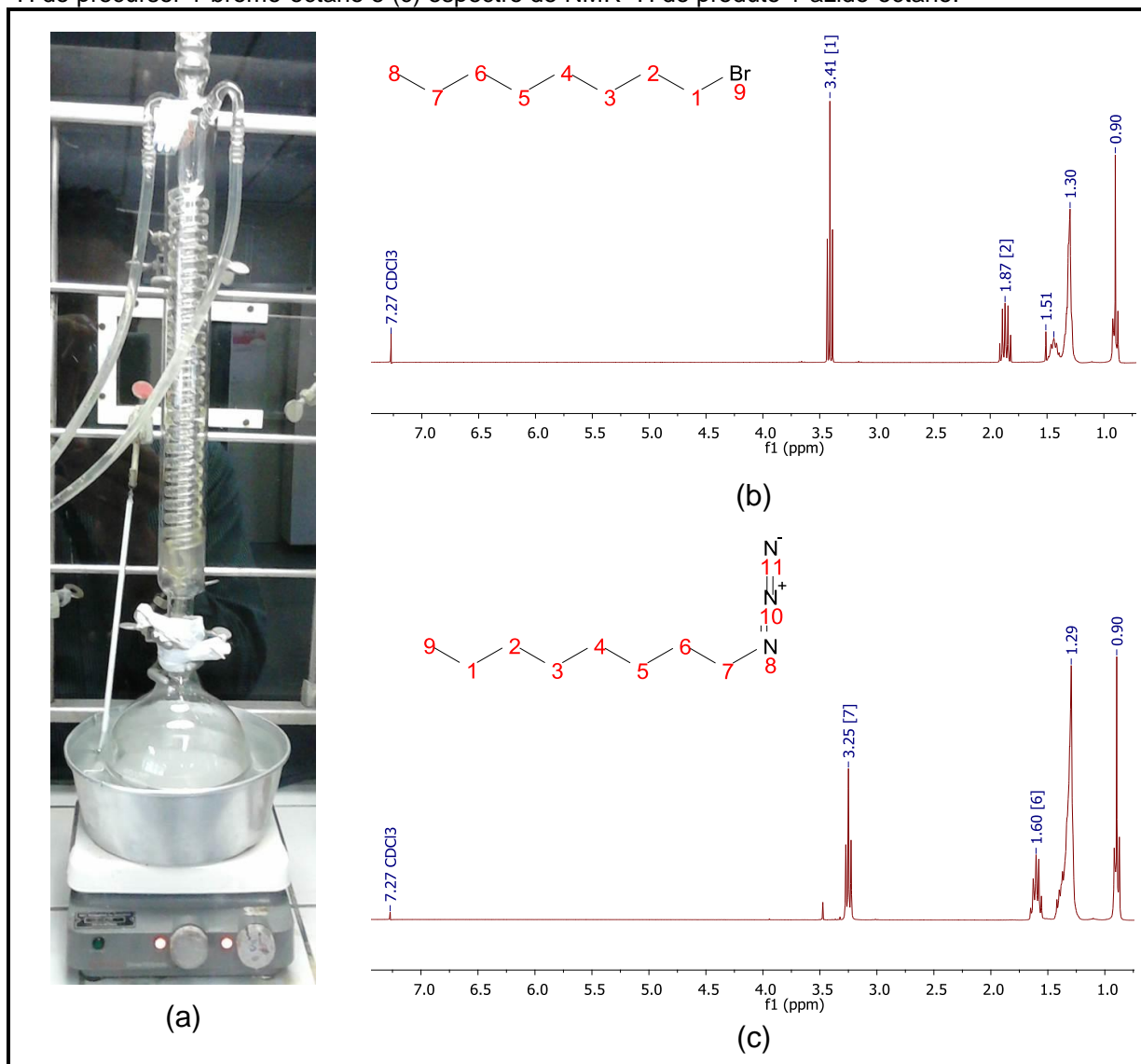
5. RESULTADOS E DISCUSSÕES

Nesta seção, serão apresentados os resultados e a discussão das análises conduzidas nos materiais precursores e nos produtos deste trabalho de Tese.

5.1. Síntese e caracterização dos 1-azido-octanos

As sínteses do OAz DE e BR foram realizadas, tendo um rendimento de conversão na ordem de 85%. Na Figura 16 (a) está mostrada a aparelhagem utilizada; na Figura 16 (b) está o espectro de NMR ^1H do precursor 1-bromo-octano, e na Figura 16 (c) o espectro de NMR ^1H do produto obtido. A Tabela 1 lista os deslocamentos químicos observados, que diferenciam ambas as substâncias químicas. Os deslocamentos em torno de 3,41 e 1,87 ppm diferenciam o espectro do 1-bromo-octano. O primeiro deslocamento (*triplet*) se refere aos hidrogênios ligados ao carbono-1, que está ligado ao bromo; o segundo deslocamento (*multiplet*) diz respeito aos prótons do carbono-2. O espectro do OAz - Figura 16 (c) - mostrou os deslocamentos em torno de 3,25 ppm (relativo aos hidrogênios vizinhos ao carbono ligado ao grupo azida $-\text{CH}_2\text{-N}_3$) e em 1,6 ppm (prótons vizinhos ao carbono-6). Nesse espectro, também apareceram deslocamentos em torno de 3,4 ppm, relativos a resíduos de metanol oriundo do processo de síntese.

Figura 16: (a) Representação esquemática da aparelhagem utilizada na reação, (b) espectro de NMR ^1H do precursor 1-bromo-octano e (c) espectro de NMR ^1H do produto 1-azido-octano.



Fonte: elaborado pelo autor

Tabela 1: Deslocamentos químicos (δ , ppm) relacionados ao NMR ^1H do 1-bromo-octano e do OAz.

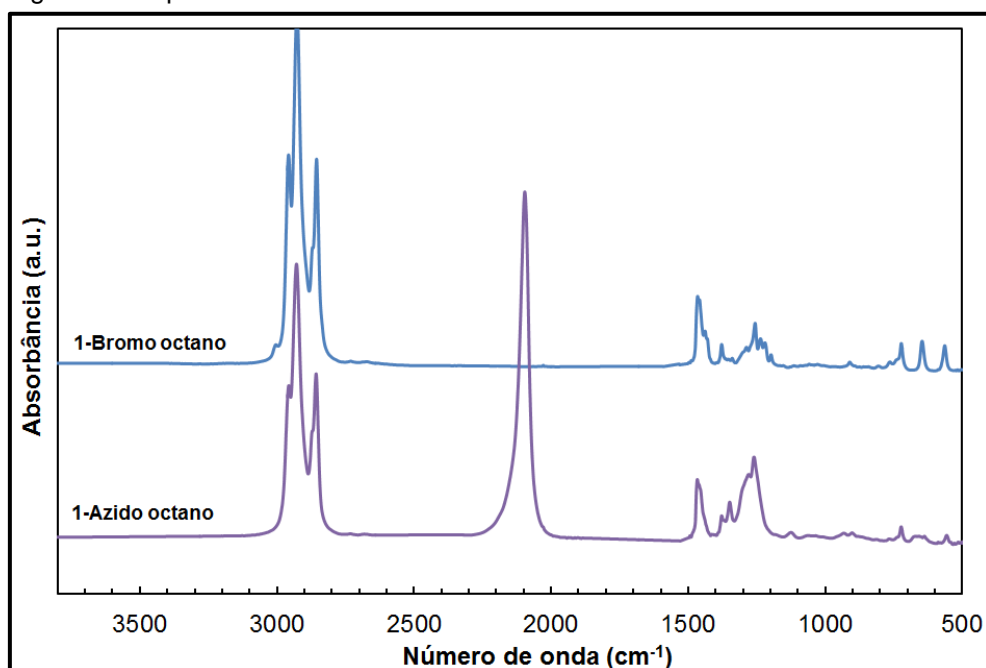
(δ , ppm)	Atribuições
3,41	Hidrogênios do carbono ligado ao bromo, no 1-bromo-octano. Multiplicidade três (<i>triplet</i>).
1,87	Hidrogênios do carbono-2 do 1-bromo-octano. Multiplicidade cinco (<i>multiplet</i>).
3,25	Hidrogênios do carbono ligado a azida, no 1-azido-octano. Multiplicidade três (<i>triplet</i>).
1,60	Hidrogênios do carbono-6 do 1-azido-octano. Multiplicidade cinco (<i>multiplet</i>).

Fonte: elaborado pelo autor

Na Figura 17 estão dispostos os espectros FT-IR do 1-bromo-octano e do OAz obtido após a reação. No espectro do precursor, foi verificada a absorção relativa ao estiramento da ligação C-Br (bromo-alcanos), em 645 cm^{-1} e 561 cm^{-1} (SOCRATES, 2004).

Após a reação, o produto 1-azido-octano não apresentou estas absorções; foram observadas absorções do grupamento azida em torno de 2100 cm^{-1} , referente ao estiramento assimétrico, em 1260 cm^{-1} , relacionada ao estiramento simétrico (SOCRATES, 2004). A presença dessas absorções foi indicativa de que houve a substituição nucleofílica do bromo pelo grupamento azida, corroborando os resultados de NMR.

Figura 17: Espectros de FT-IR do 1-bromo-octano e do OAz.



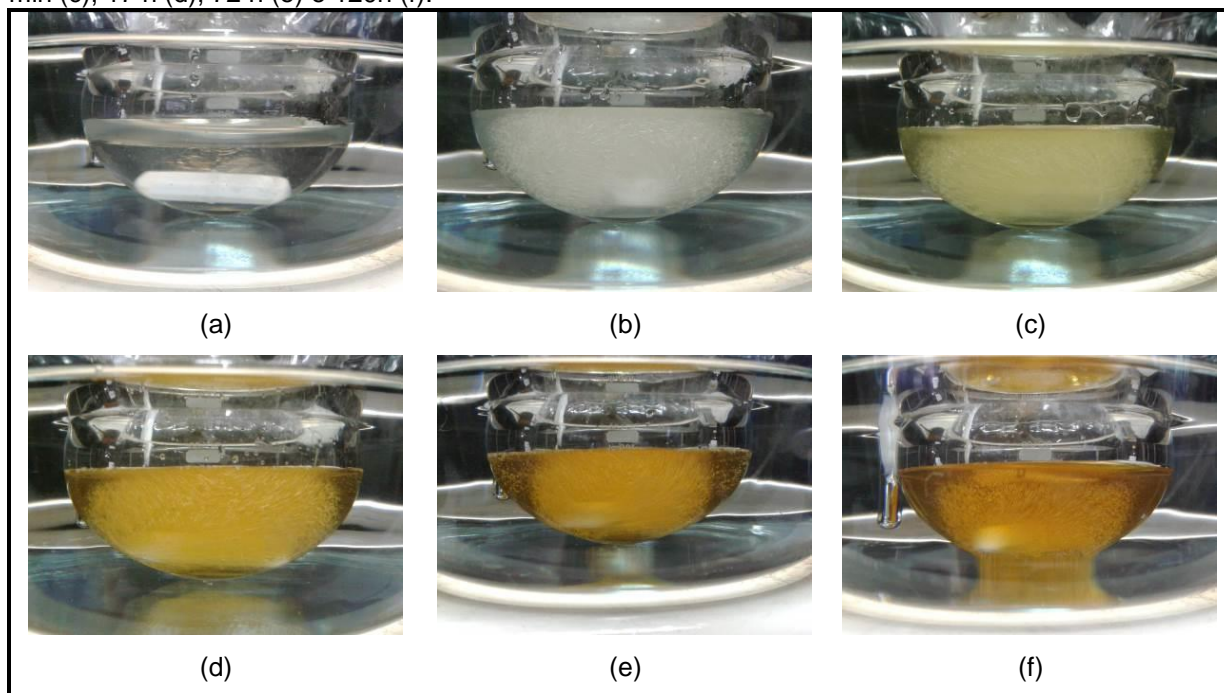
Fonte: elaborado pelo autor.

5.2. Análise visual da reação do 1-azido-octano (OAz BR) com o PBLH BR

As alterações visuais e de coloração do meio reacional contendo o PBLH BR e o 1-OAz BR, em razão mássica de 4:1 são evidenciadas na sequência de imagens da Figura 18 (a-f). Ao serem misturados, os líquidos ainda estão transparentes e claros (a); após 30 minutos, a mistura se torna fosca e branca, sendo observada a evolução de bolhas (b). À medida que o tempo avançou (c-f), o meio reacional mostrou coloração alaranjada e menor intensidade de evolução de bolhas,

possivelmente, uma indicação de formação de um novo composto e o esgotamento dos reagentes precursores.

Figura 18: Imagens fotográficas da avaliação visual do comportamento do meio reacional do PBLH BR com 1-azido-octano (OAz BR) em razão mássica 4:1. Após a mistura (a), após 30 min (b), 2 h 30 min (c), 17 h (d), 72 h (e) e 120h (f).



Fonte: elaborado pelo autor.

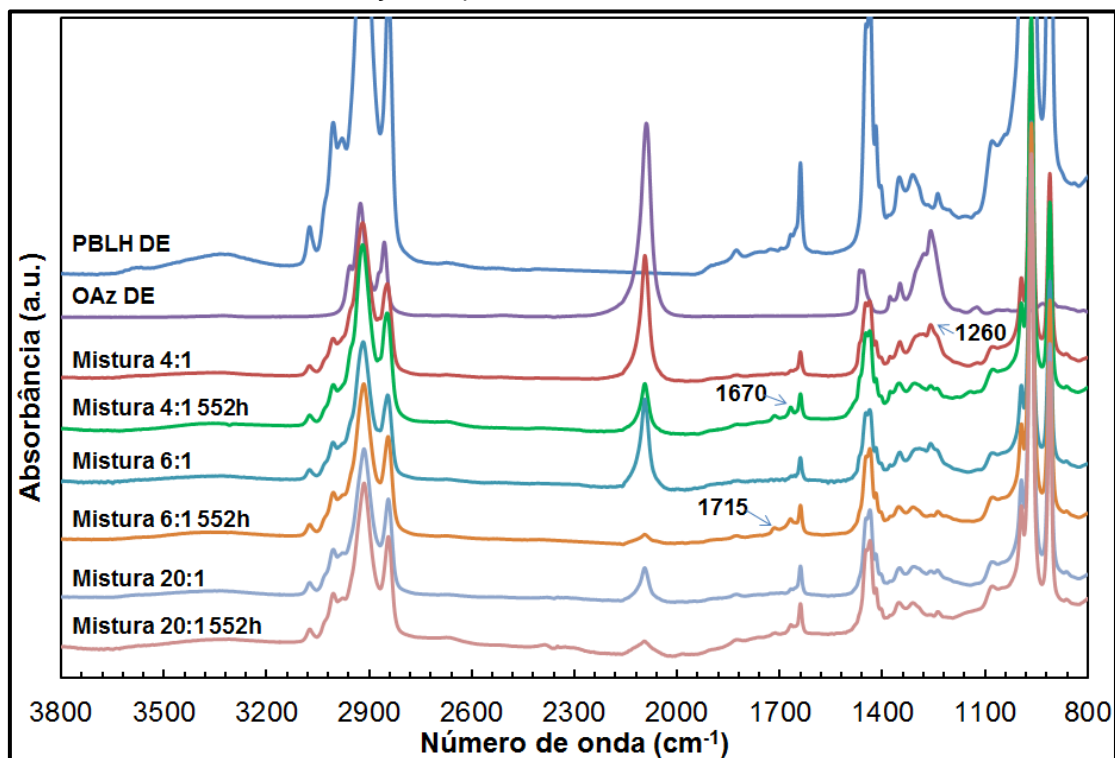
5.3. Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier (FT-IR)

A espectroscopia no infravermelho é útil para identificar o desaparecimento gradual das vibrações relativas ao grupo químico consumido durante a reação, bem como o surgimento e incremento da intensidade das vibrações relacionadas aos grupos presentes nos produtos.

Na Figura 19 são comparados os espectros ATR/FT-IR dos precursores (PBLH DE e OAz DE) com os espectros de FT-IR de cada meio reacional, quando recém realizada (misturas 4:1, 6:1, 20:1) e após 552 horas de reação, a 60°C, em atmosfera não inerte (não controlada). Os espectros foram cortados para melhorar visualização, porém sem comprometimento das regiões importantes.

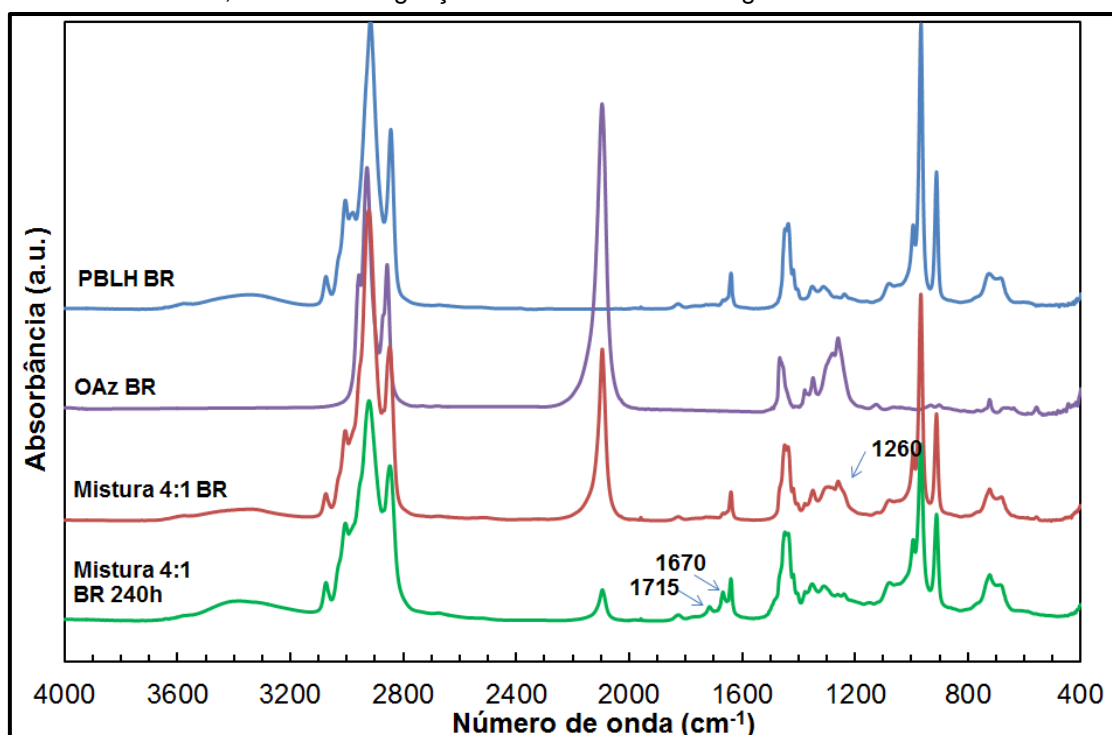
A reação do PBLH BR com o OAz BR também foi acompanhada por análises FT-IR. Para comparação, na Figura 20 estão dispostos os espectros de PBLH BR, OAz BR, do meio reacional após início da reação e após cerca de 240 horas, a 60°C.

Figura 19: Espectro ATR/FT-IR de PBLH DE e OAz DE, da mistura de ambas em razão mássica de 4:1, 6:1 e 20:1, no início da reação e após 552 horas, a 60°C, em atmosfera não inerte.



Fonte: elaborado pelo autor.

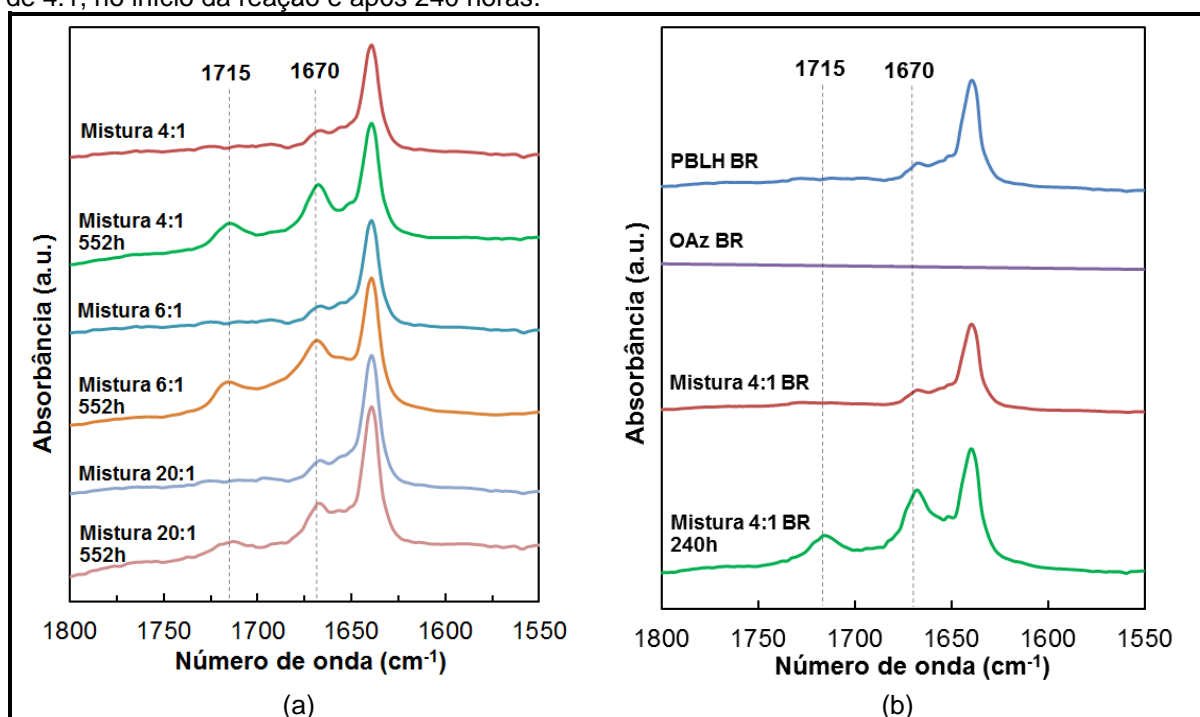
Figura 20: Espectros FT-IR de PBLH BR e OAz BR, da mistura de ambas em razão mássica de 4:1, durante 240 horas, a 60°C sob agitação e em atmosfera de argônio.



Fonte: elaborado pelo autor.

Na Figura 21 (a) e (b) são mostradas em detalhe as regiões de interesse. Tanto na reação com PBLH DE quanto na reação com o PBLH BR foram observados o desaparecimento da absorção em 1260 cm^{-1} e o surgimento de absorções em 1670 e 1715 cm^{-1} . No espectro (b) - reação utilizando PBLH BR, após 240 horas – foi visível a diminuição da absorção em 1260 cm^{-1} , relacionada ao estiramento simétrico do grupamento azida (SOCRATES, 2004).

Figura 21: Espectros FT-IR entre $1800\text{-}1550\text{ cm}^{-1}$: (a) PBLH DE:OAz DE, em razão mássica de 4:1, 6:1 e 20:1, no início da reação e após 552 horas; (b) PBLH BR : OAz BR, mistura em razão mássica de 4:1, no início da reação e após 240 horas.



Fonte: elaborado pelo autor.

Diferentemente dos experimentos realizados na Alemanha, as reações desenvolvidas nos laboratórios do Brasil envolveram o uso de balão reacional, banho termostático, agitação constante, em ambiente de inerte, utilizando gás argônio. Essa condição experimental pode ter favorecido a velocidade de reação, permitindo conversão maior. A reação foi monitorada pela diferença relativa da absorção característica da azida em 2100 cm^{-1} , comparado a uma absorção invariável, em 2920 cm^{-1} . Os resultados numéricos de absorção relativa do grupamento azida são apresentados na Tabela 2. Decidiu-se interromper a reação

PBLH BR e OAz BR em 240 horas pois, entre 188 horas e o final da reação, não foi observada redução significativa da absorção do grupamento azida.

Tabela 2: Determinação quantitativa da variação da absorção característica do grupamento azida (2100 cm^{-1}) em função do tempo, relacionada a absorção invariável em 2920 cm^{-1} .

Reagentes	Razão mássica	Tempo de reação (h)	(Abs 2100 / Abs 2920)
PBLH DE e OAz DE	4:1	0	81,39 %
		552	22,35 %
	6:1	0	64,90 %
		552	5,49 %
	20:1	0	22,94%
		552	8,97%
PBLH BR e OAz BR	4:1	3	55,48%
		240	14,56%

Fonte: elaborado pelo autor.

Em todas as misturas aplicadas nesta Tese, as absorções em 1290 cm^{-1} e 2170 a 2080 cm^{-1} praticamente desapareceram ou diminuíram consideravelmente de intensidade. A primeira absorção foi relacionada ao estiramento simétrico do grupamento azida ($1345\text{-}1175\text{ cm}^{-1}$) enquanto a segunda, mais intensa, ao seu estiramento assimétrico (SOCRATES, 2004; STUART, 2004).

Portanto, a diminuição da absorbância do grupamento azida ($-\text{N}_3$) nas misturas reacionais mostrou a efetividade da modificação química do PBLH.

O aparecimento das absorções em 1670 e 1715 cm^{-1} são indicativos da formação de novas ligações iminas ($-\text{C}=\text{N}-$). Absorções de baixa intensidade na região de $1690\text{-}1640\text{ cm}^{-1}$ podem estar relacionadas ao estiramento da ligação $\text{C}=\text{N}$ nos grupamentos $\text{R}-\text{CH}=\text{N}-\text{R}$ (SOCRATES, 2004; STUART, 2004). Entretanto, a proximidade dessas absorções àquelas relacionadas ao estiramento da instauração $\text{C}=\text{C}$ do PBLH (superposição de região no espectro), impõe restrições à avaliação.

Está disseminado que a reação entre alquenos e substâncias contendo grupamento azida geram novas substâncias contendo ligações nitrogênio-carbono (BRASE; BANERT, 2009; CHIBA, 2012; HUISGEN; SZEIMIES; MÖBIUS, 1967).

Conforme demonstrado pela análise de FT-IR, após a reação com grupamento azida, as absorções referentes à ligação $\text{C}=\text{N}$ foram detectadas em ambos

polibutadienos (DE e BR). É projetado que a cada ligação C=N, atrelada à cadeia principal do PBLH, há formação de uma cadeia lateral de oito átomos de carbono.

Considerando as condições experimentais desse trabalho, a seguir, está sucintamente descrito como ocorre a incorporação do grupamento imina a cada mero do PBLH: o grupamento azida reage com a ligação dupla, C=C, do mero do PBLH através de uma cicloadição [3+2], formando um composto intermediário, heterocíclico, do tipo 1,2,3-triazol (triazolina). Este intermediário é instável e se decompõe liberando nitrogênio. No produto final há a formação da ligação imina mas há a possibilidade de formação de aziridina e amina, dependendo das condições experimentais e dos substituintes do grupo. O anel aziridínico possui absorções pouco intensas em $1285-1185\text{ cm}^{-1}$, $925-885\text{ cm}^{-1}$ e $890-820\text{ cm}^{-1}$. A formação de aziridina seria especialmente importante para melhorar a compatibilização química entre as partículas (perclorato de amônio) e a matriz à base de PBLH, em propelentes do tipo compósito (AZOUG et al., 2014; PIRES et al., 2009b; SCIAMARELI et al., 2002).

Outra rota de reação que poderia ocorrer possibilitando a formação de ligação carbono-nitrogênio seria através da decomposição da azida. A partir da formação de nitrogênio radicalar, haveria a liberação de nitrogênio, com a cisão da dupla ligação presente em cada mero do PBLH. Tal rota seria uma alternativa à formação do anel triazol. Porém, esse tipo de rota reacional requer temperatura elevada e substituinte com eletronegatividade mais acentuada (CHIBA, 2012; PATAI, 1971; WLADKOWSKI; SMITH; MICHEJDA, 1991).

Segundo a análise de FT-IR, neste trabalho, não ficou evidente a formação de outros grupamentos, apenas imina. Isto pode ter ocorrido provavelmente devido à baixa concentração e intensidade da absorção – dificulta a detecção – ou de fato o grupamento não foi formado nas condições reacionais.

5.4. Ressonância Magnética Nuclear de alta resolução (NMR)

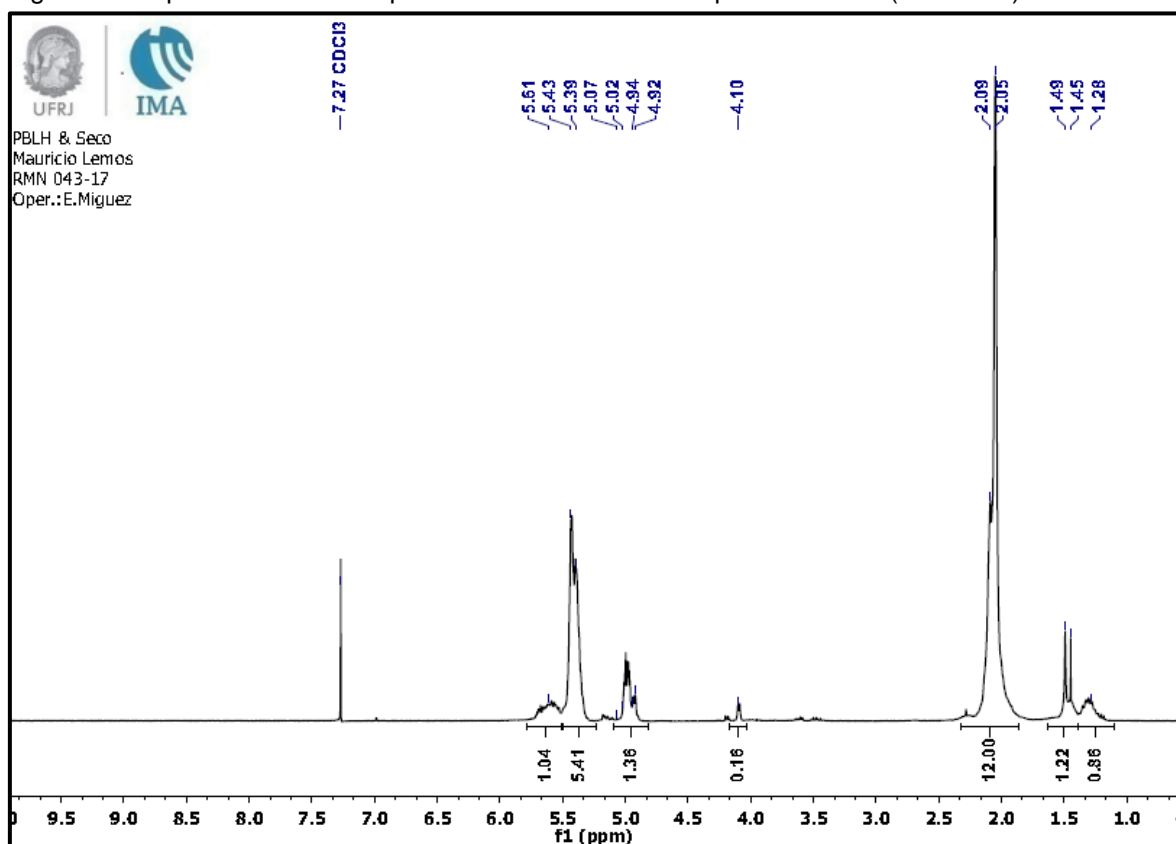
A técnica de NMR foi aplicada somente no produto da reação do PBLH-BR com o OAz, na razão mássica de 4:1 (razão molar de 0,2:1). A seguir, serão apresentados os resultados da avaliação por NMR do PBLH-BR e do produto da reação.

5.4.1. NMR do PBLH-BR

O espectro NMR ^1H do PBLH BR possui 3 (três) regiões de interesse: a) prótons ligados aos carbonos alifáticos, com deslocamentos químicos (δ) entre 1 a 2,5 ppm; b) prótons ligados aos carbonos hidroxilados, com deslocamentos químicos (δ) entre 3,2 a 4,3 ppm e c) prótons ligados aos carbonos insaturados, com deslocamentos químicos (δ) entre 4,7 a 5,8 ppm.

Na Figura 22 e na Tabela 3 estão apresentados o espectro NMR ^1H do PBLH BR e as atribuições associadas a cada intervalo de deslocamento químico, respectivamente, conforme verificado em trabalhos científicos sobre PBLH (KAISER et al., 2016; VILAR; MENEZES; AKCELRUD, 1994a; VILAR; MENEZES; SEIDL, 1997).

Figura 22: Espectro ^1H NMR de polibutadieno hidroxilado líquido do Brasil (PBLH BR).



Fonte: elaborado pelo autor.

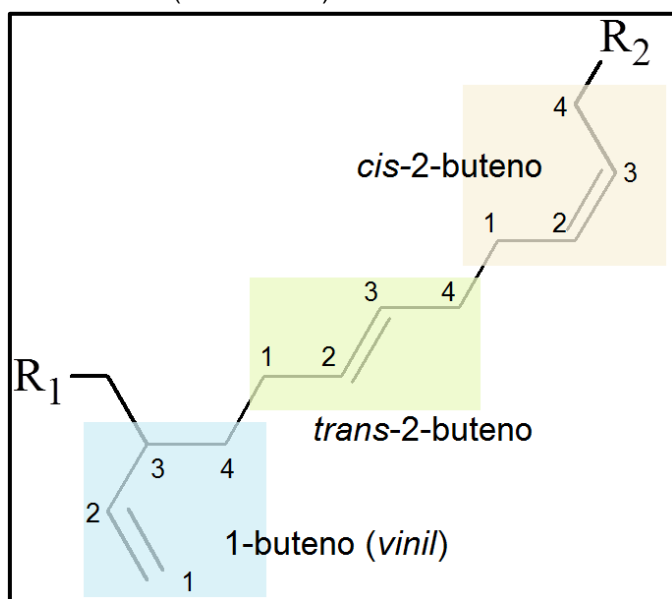
Tabela 3: Deslocamentos químicos (δ , ppm) do PBLH BR através de ^1H NMR.

(δ , ppm)	Atribuição
1,10 – 1,70	Grupamento $-\text{CH}_2$ ligado a 1-buteno alifáticos
1,75 – 2,25	Grupamento $-\text{CH}_2$ ligado a <i>cis</i> -2 e <i>trans</i> -2 buteno (C_1 e C_4); Superposição de sinais grupamento $-\text{CH}$ da insaturação (carbono 3) e $-\text{CH}_2$ (carbono 4)
3,40 – 3,70	Hidrogênio da hidroxila ligada ao carbono-vinila terminal ($-\text{CH}_2\text{-OH}$)
4,00 – 4,14	Hidrogênio da hidroxila ligada ao carbono- <i>trans</i> terminal ($-\text{CH}_2\text{-OH}$)
4,14 – 4,22	Hidrogênio da hidroxila ligada ao carbono- <i>cis</i> terminal ($-\text{CH}_2\text{-OH}$)
4,84 – 5,08	Grupamento $=\text{CH}_2$
5,08 – 5,50	Grupamento $=\text{CH}-$ das estruturas <i>cis</i> e <i>trans</i>
5,50 – 5,80	Grupamento $=\text{CH}-$ da estrutura 1,2 vinila

Fonte: elaborado pelo autor.

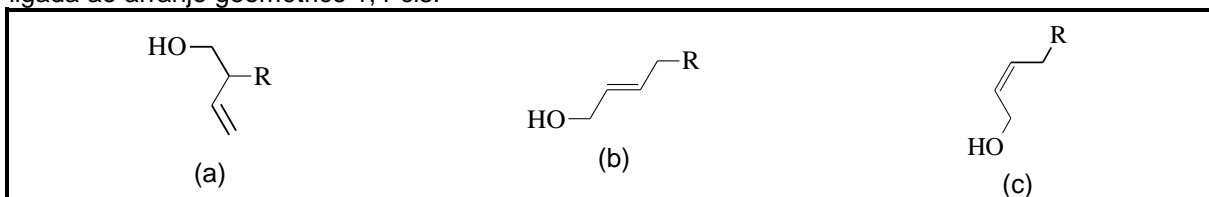
Na Figura 23 estão apresentadas as possíveis estruturas geométricas observadas no polibutadieno. Em consequência, o grupamento hidroxila terminal do PBLH pode estar ligado a qualquer dos arranjos geométricos, conforme mostrado esquematicamente na Figura 24.

Figura 23: Representação esquemática de uma seção de cadeia do polibutadieno, mostrando os arranjos geométricos possíveis: 1,2-vinila butadieno (em azul); *trans*-1,4 butadieno (em verde) e; 1,4-*cis* butadieno (em amarelo).



Fonte: elaborado pelo autor.

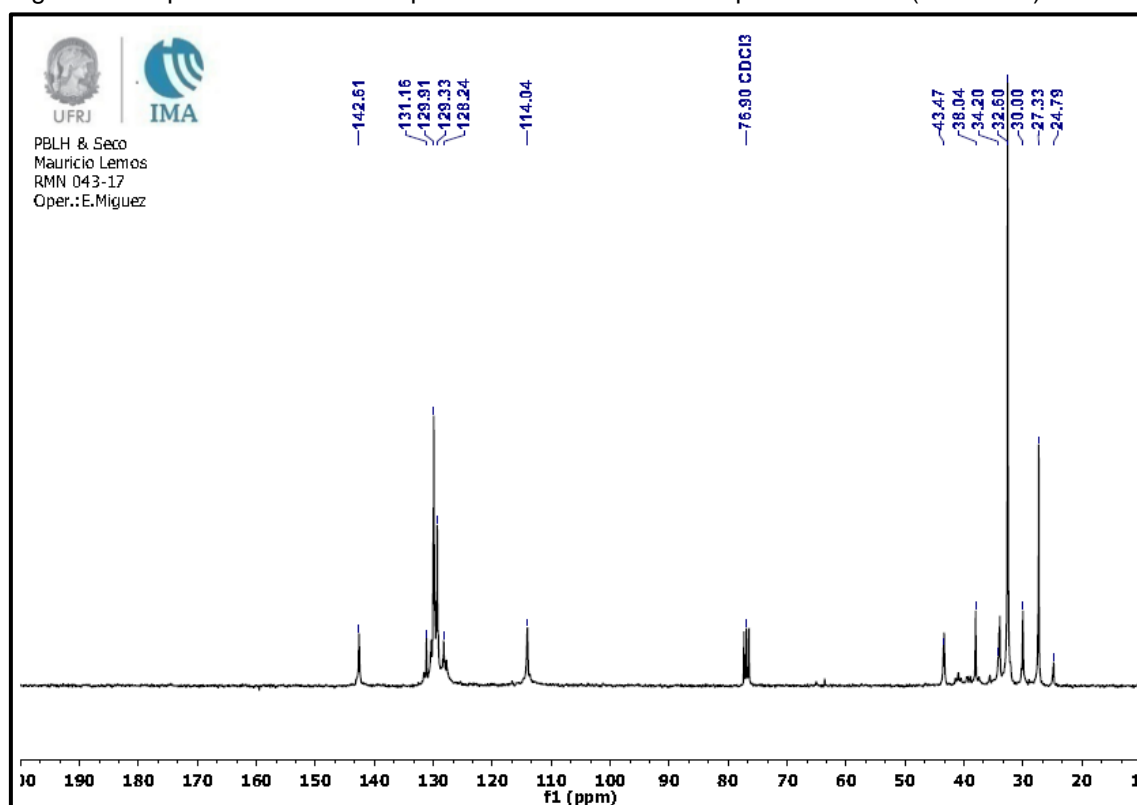
Figura 24: Representação esquemática da ligação do grupamento hidroxila aos meros terminais de cadeia do PBLH: (a) ligada ao grupamento 1,2 vinila; (b) ligada ao arranjo geométrico 1,4-trans; (c) ligada ao arranjo geométrico 1,4-cis.



Fonte: elaborado pelo autor.

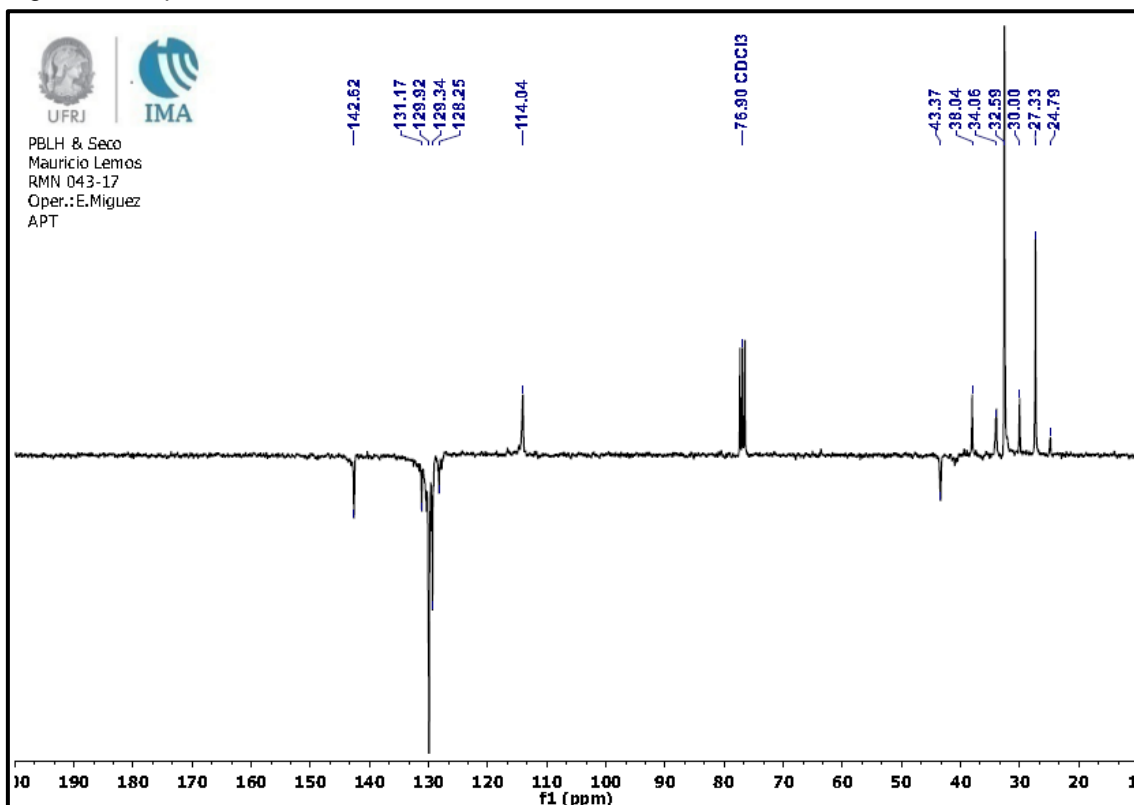
O espectro de NMR ^{13}C do PBLH está apresentado na Figura 25 enquanto na Figura 26 é mostrado o espectro de NMR utilizando a técnica de APT, em que os prótons estão acoplados (APT-NMR ^{13}C). Essa técnica permite determinar a hibridização do carbono que origina o sinal. Quando o sinal está direcionado para cima (positivo), o carbono possui hibridização sp^3 ou sp (grupamentos $-\text{CH}_3$ ou $-\text{CH}$). Ao contrário, quando sinal está direcionado para baixo, trata-se de hibridização s ou sp^2 (carbono quaternário ou grupamento $-\text{CH}_2$). O deslocamento químico e o respectivo assinalamento de cada pico estão discriminados na Tabela 4, em consonância com trabalhos científicos (KAISER et al., 2016; MAHANTA; PATHAK, 2012).

Figura 25: Espectro ^{13}C NMR de polibutadieno hidroxilado líquido do Brasil (PBLH BR).



Fonte: elaborado pelo autor.

Figura 26: Espectro de APT NMR 13C do PBLH BR.



Fonte: elaborado pelo autor.

Tabela 4: Deslocamentos químicos (δ , ppm) do PBLH BR por NMR ^{13}C .

(δ , ppm)	Atribuição
24,79 e 27,33	Carbonos C_1 e C_4 (Figura 23), grupamentos $-\text{CH}_2$ ligados à estrutura <i>cis</i> -2-butadieno
30,00 e 32,6	Carbonos C_1 e C_4 (Figura 23), grupamentos $-\text{CH}_2$ ligados à estrutura <i>trans</i> -2-butadieno
34,2; 38,04	Carbono C_4 referente ao grupamento $-\text{CH}_2$ ligado à estrutura 1-butadieno (Figura 23)
Ao redor de 43,5	Carbono C_3 referente ao grupamento $-\text{CH}$ ligado à estrutura com ramificação vinílica (Figura 23)
58 - 68	Carbonos terminais ligados à hidroxila ($-\text{CH}_2\text{-OH}$) (Figura 24)
114,04	Carbono C_1 do grupamento $=\text{CH}_2$ terminal da dupla ligação da estrutura 1-butadieno
128-131	Carbonos 2 e 3 dos grupamentos $=\text{CH}$ da dupla ligação das estruturas <i>cis</i> -2 e <i>trans</i> -2-butadieno (estruturas <i>cis</i> e <i>trans</i> na Figura 23)
142,61	Grupamento $=\text{CH}$ ligado às estruturas 1-butadieno (vinila) (Figura 23)

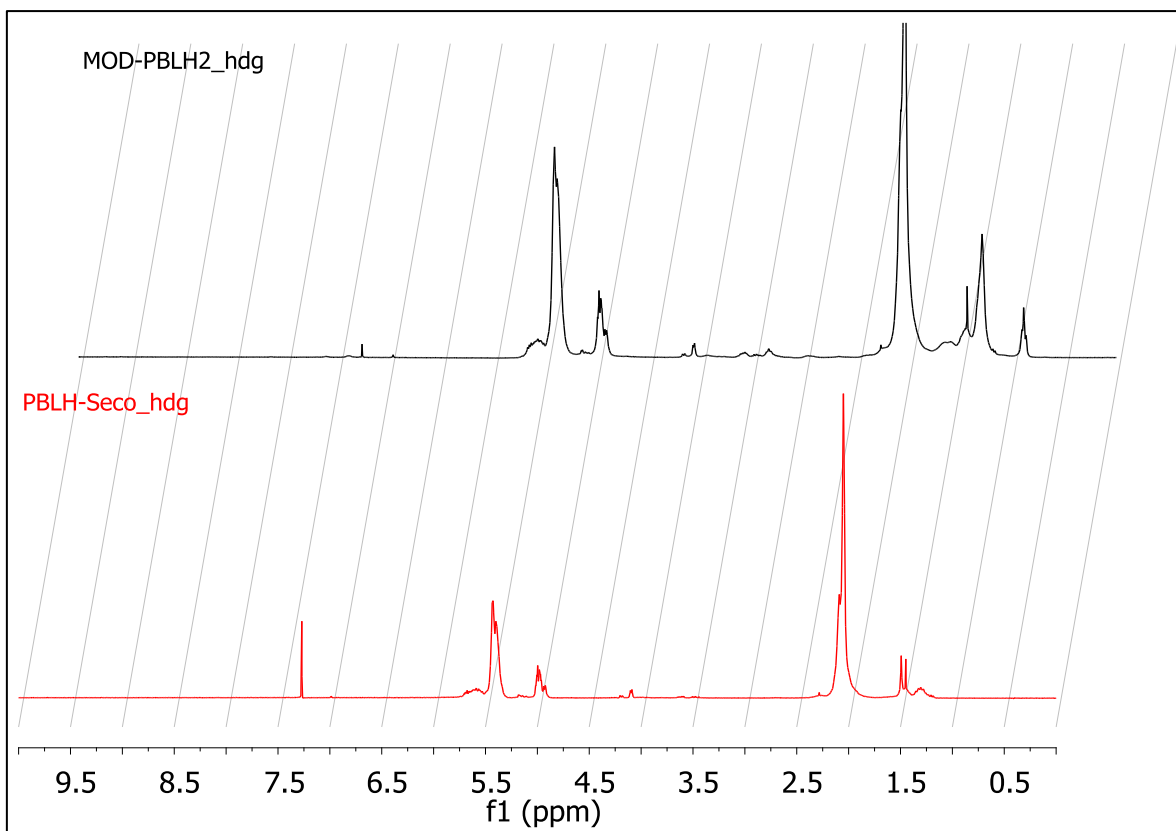
Fonte: elaborado pelo autor.

5.4.2. NMR do produto da reação entre PBLH-BR e OAz.

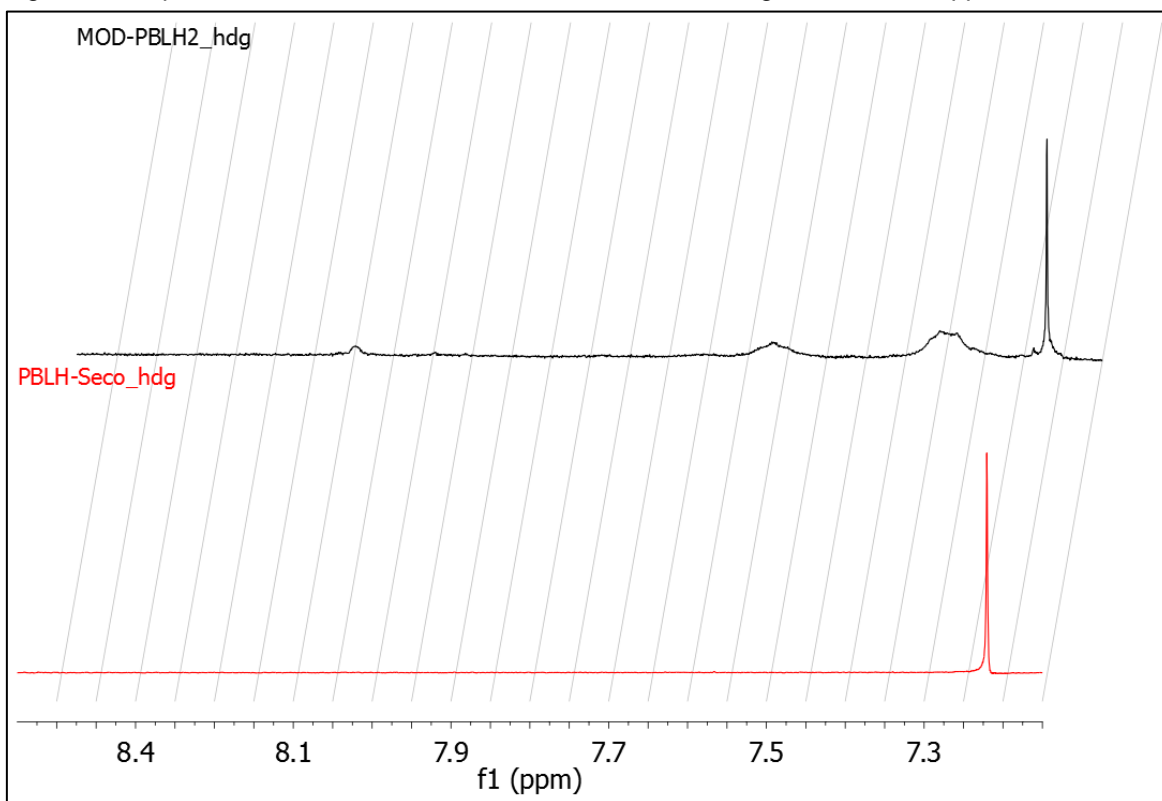
O produto da reação de PBLH BR com OAz, na razão mássica de 4:1, denominado no espectro de MOD-PBLH2, foi caracterizado por NMR ^1H e NMR ^{13}C usando as mesmas condições das análises do PBLH-BR. Os espectros ^1H NMR em escala total (de 0 a 10 ppm) do PBLH-BR sem e com modificação (PBLH-seco_hdg e MOD-PBLH2_hdg) estão comparados na Figura 27. Nas Figuras 28-30 estão mostrados os espectros nas regiões de interesse entre 8,5-7,2, 4,2-2,2 e entre 1,8-0 ppm. As comparações foram realizadas com auxílio do programa MestReNova[®].

Os seguintes deslocamentos químicos 8,15; 7,62; 7,4; 3,85 – 4; 3,3 – 3,4; 2,85 – 3,05; 2,3 – 2,5; 1,54 – 1,77; 1,44; 0,8 – 1,0 ppm foram evidenciados no MOD-PBLH2 e não foram encontrados no espectro do PBLH-Seco. As possíveis atribuições serão apresentadas e discutidas ainda nessa seção.

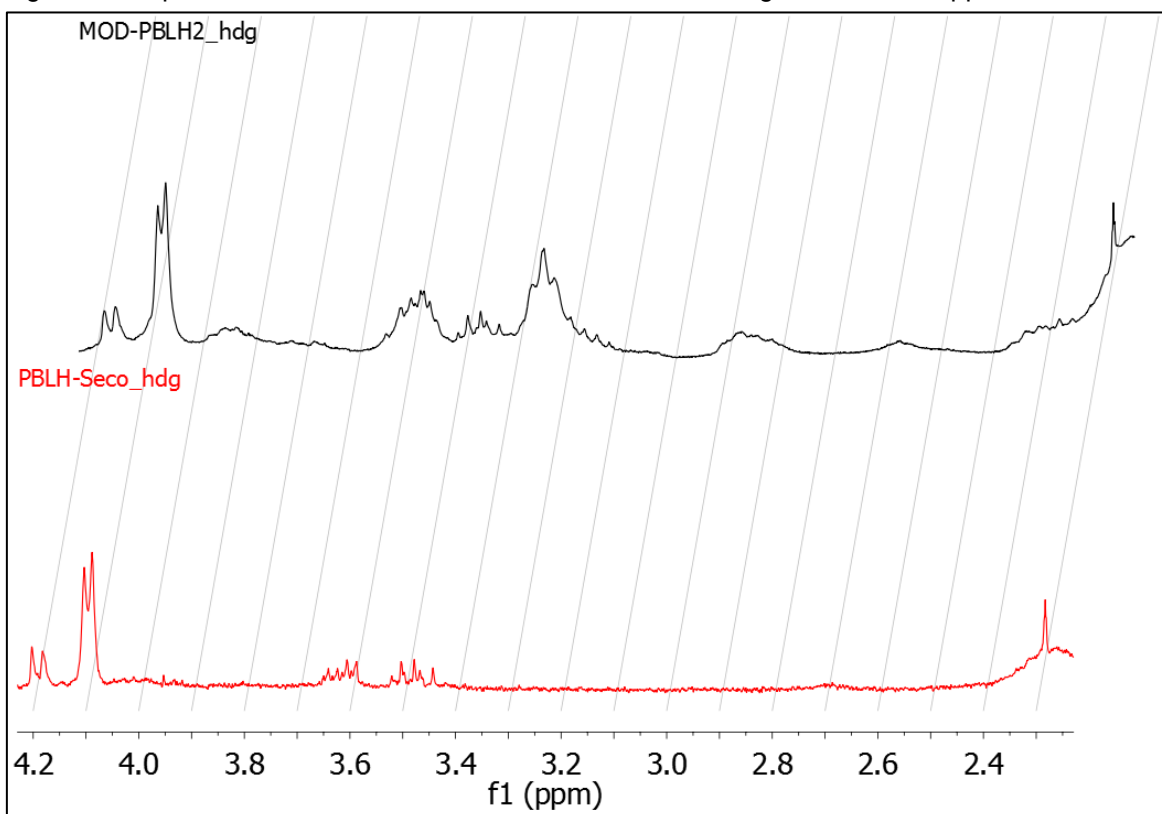
Figura 27: Comparativo dos espectros MNR ^1H do polibutadieno hidroxilado líquido do Brasil (PBLH BR, ou PBLH-seco como identificado na análise) e do modificado.



Fonte: elaborado pelo autor.

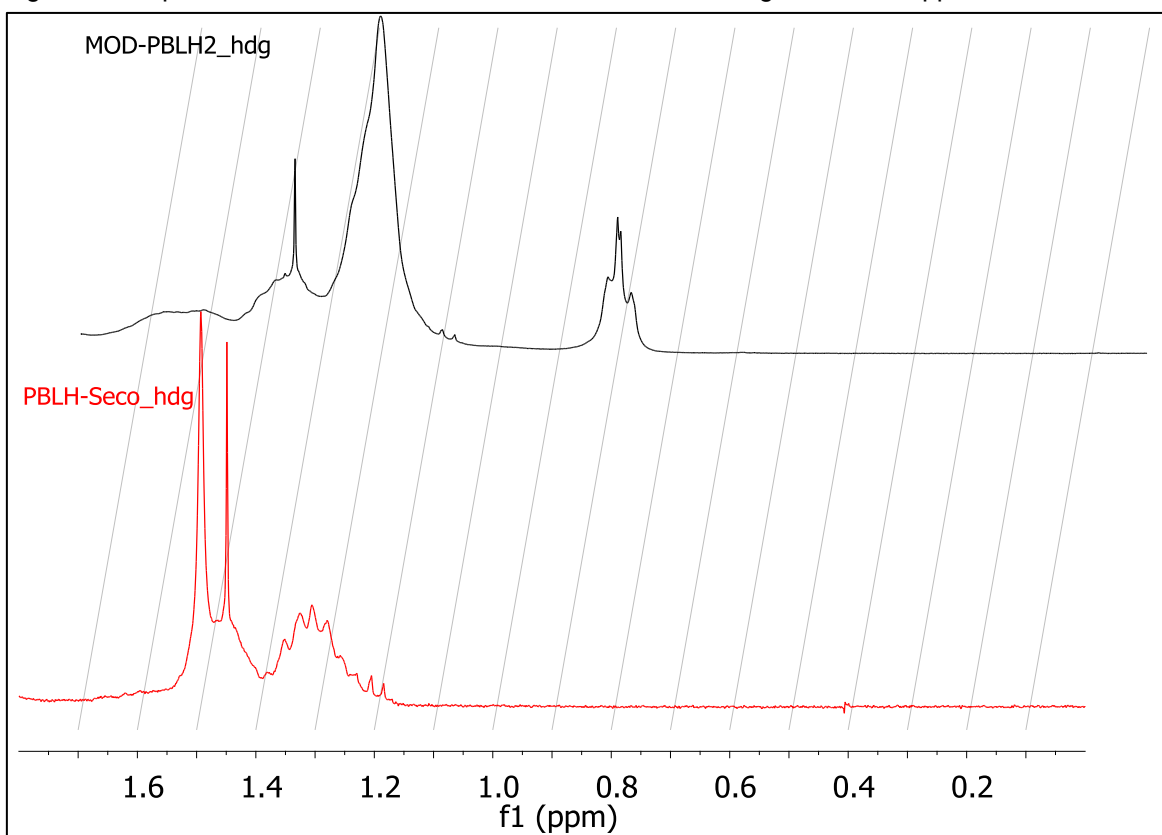
Figura 28: Espectros ^1H NMR do PBLH-BR x MOD-PBLH, na região de 8,5–7,2 ppm.

Fonte: elaborado pelo autor.

Figura 29: Espectros NMR ^1H do PBLH-BR x MOD-PBLH, na região de 4,2–2,2 ppm.

Fonte: elaborado pelo autor.

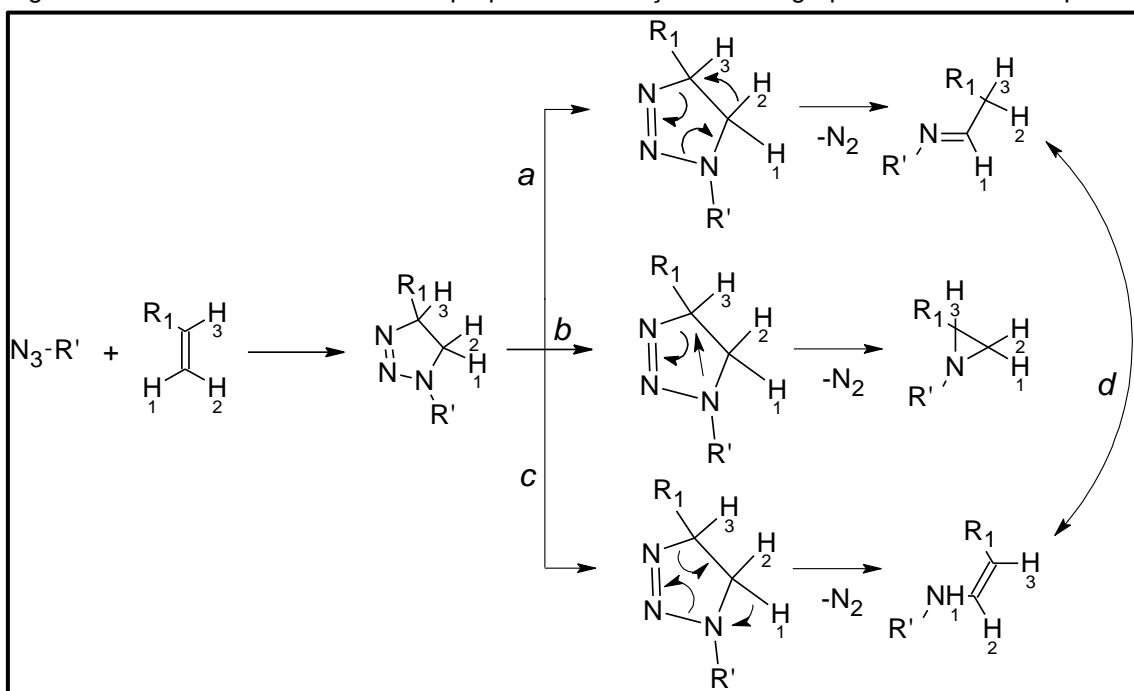
Figura 30: Espectros NMR ^1H do PBLH-BR x MOD-PBLH, na região de 1,8-0 ppm.



Fonte: elaborado pelo autor.

A interpretação do espectro do MOD-PBLH2 seguiu a metodologia descrita na seção 0. Antes de apresentar a construção dos modelos reduzidos de cadeias esperadas como produtos, bem como de seus espectros teóricos para buscar comparações com o espectro do MOD-PBLH, foram analisadas as rotas reacionais esperadas considerando a literatura especializada e também com base nos resultados de NMR. Como já mencionado na análise de FT-IR, o anel triazolina (1,2,3-triazól), formado na reação do grupamento azida com a dupla ligação do PBLH, não é estável nas condições reacionais empregadas. Esse se decompõe formando e eliminando nitrogênio, gerando diferentes espécies mais estáveis (BRASE; BANERT, 2009). Com base nos resultados de FT-IR, foi verificada a formação de grupamento imina ($\text{C}=\text{N}$). Através dos espectros de NMR foi verificado que a decomposição do anel triazolina pode resultar em 3 grupos funcionais distintos: imina, aziridina e amina. Na Figura 31 estão mostradas as rotas de reação possíveis para a formação desses grupamentos.

Figura 31: Possíveis rotas reacionais propostas na reação entre o grupamento azida e alqueno.



Fonte: elaborado pelo autor.

A primeira rota de reação, (a), mostra a formação da imina, envolvendo a transferência de próton entre os carbonos (o hidrogênio 2 se liga ao carbono adjacente ao da imina formada). Os resultados de NMR corroboram com os de FT-IR, que indicam o grupo imina como o produto preponderante. Portanto, essa rota da reação é a preferencial.

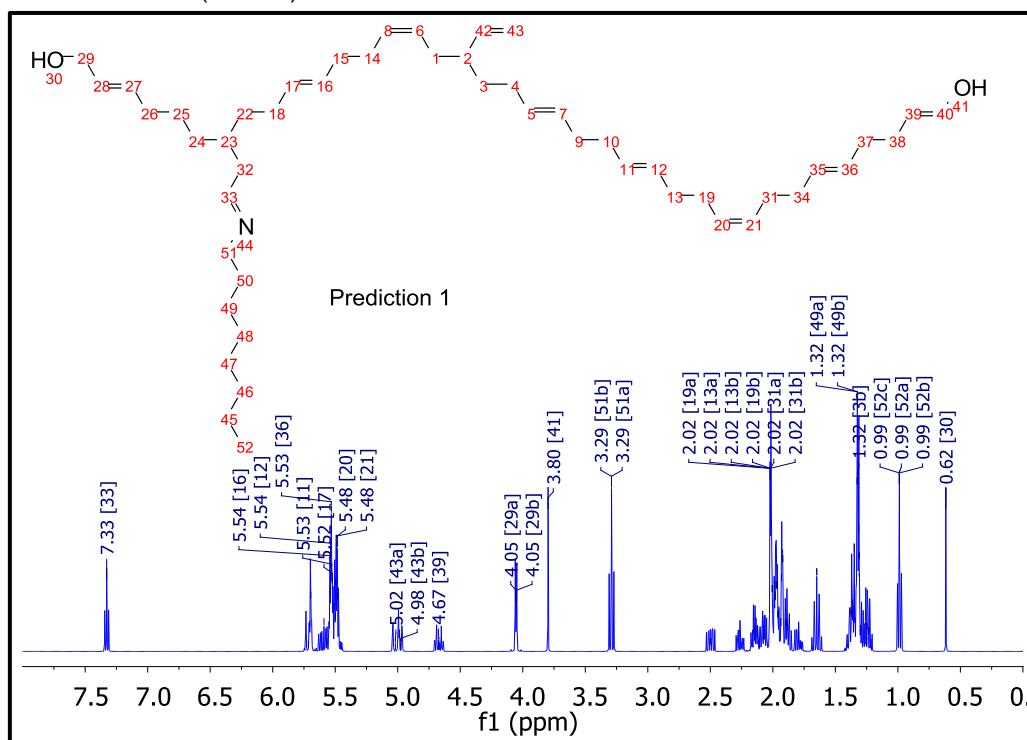
A segunda, (b), indica a possível formação do grupamento aziridina; esse é um produto de difícil estabilização e por isso sua concentração no meio reacional é muito pequena e de difícil detecção (BRASE; BANERT, 2009; CHIBA, 2012; HERMES; MARSH, 1972).

A terceira, (c), está relacionada a formação de uma amina provavelmente envolvendo a transferência do próton número 1 (um) do carbono para o nitrogênio, após a decomposição do anel pela liberação de nitrogênio. Finalmente, há uma quarta possibilidade, (d), que advém da possibilidade de reação intramolecular da imina. Na literatura consultada acerca das reações do grupamento azida com alqueno, são também demonstradas possibilidades de rearranjos intramoleculares dos produtos que podem levar a geração desse grupo funcional. Bräse *et al.* (2005), em trabalho de revisão, cita o artigo de Hermes e Marsh (1972) em que há possibilidade da imina transformar-se em amina por deslocamento da dupla ligação

por reação intramolecular sigmatrópica.

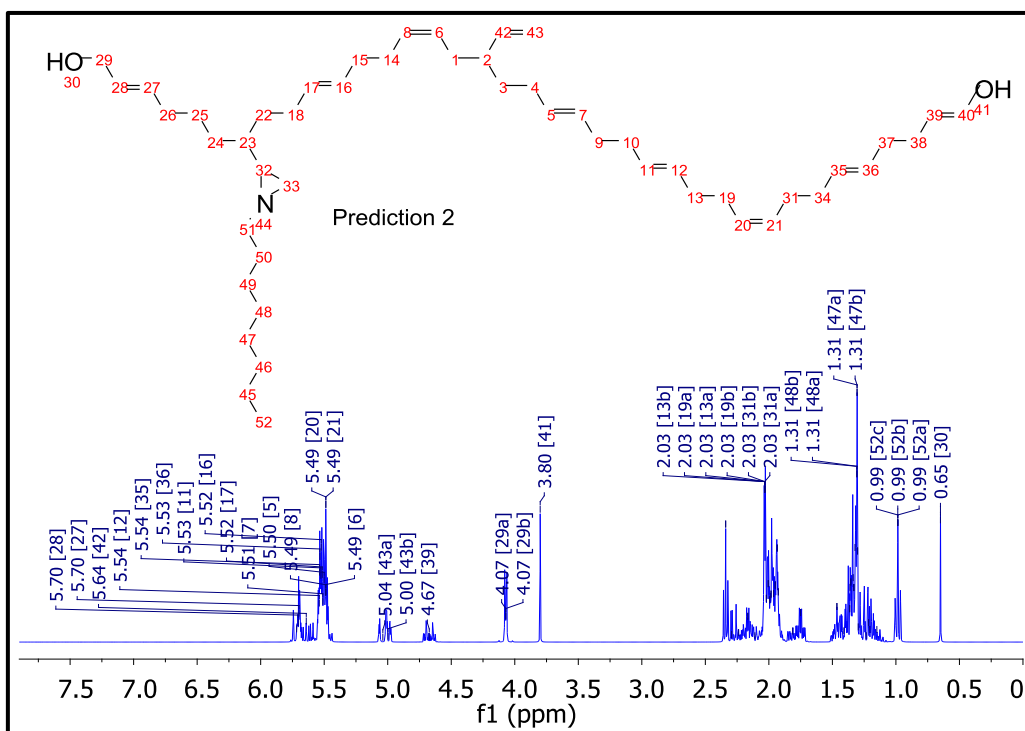
Portanto, tendo como premissa que os grupamentos imina, aziridina e amina podem se formar no meio reacional, foram desenhados modelos reduzidos de cadeias simulando os possíveis produtos da reação. As cadeias foram construídas em modelo reduzido, escala 5:1 de tamanho da molécula, usando o programa *freeware* ACD/ChemSketch. Foi considerada a razão molar da reação do OAz com PBLH no meio reacional, calculada como sendo de uma molécula do reagente OAz para cada duas duplas vinílicas, aproximadamente. Somente foi considerada a reação com a dupla vinílica devido ao seu menor impedimento estérico. Os espectros teóricos construídos pelo programa MestReNova[®] e as moléculas desenhadas com o programa *freeware* ACD/ChemSketch são mostrados nas Figuras 32-34. As duas primeiras predições foram simuladas levando em consideração a ligação entre PBLH e OAz pela formação do grupamento imina (predição 1 – Figura 32) ou aziridina (predição 2 – Figura 33). A terceira predição (Figura 34) se refere a possível formação de amina como o grupo funcional que liga a cadeia alifática do OAz ao PBLH.

Figura 32: Predição 1. Espectro de NMR ¹H simulado do produto de reação entre PBLH e OAz BR formando imina (-CH=N).



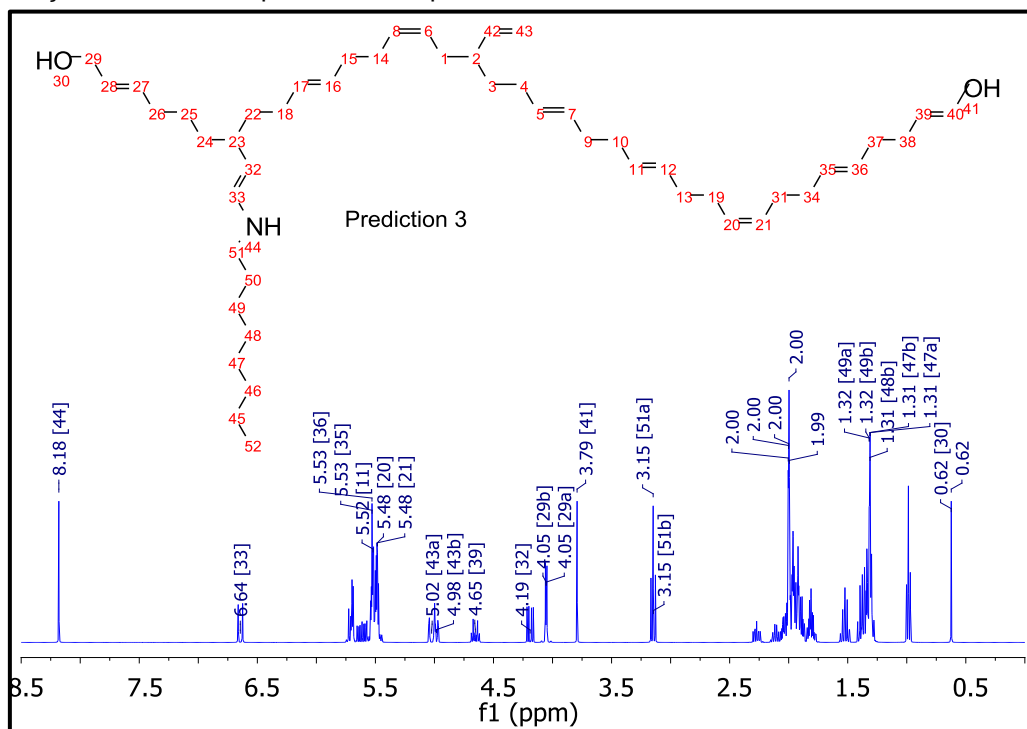
Fonte: elaborado pelo autor.

Figura 33: Predição 2. Espectro NMR ^1H simulado do produto de reação entre PBLH e OAz BR formando anel aziridinico.



Fonte: elaborado pelo autor.

Figura 34: Predição 3. Espectro NMR ^1H simulado do produto de reação entre PBLH e OAz BR formando amina. Foi respeitada a razão molar da reação do OAz com PBLH e considerada que toda reação ocorreu na dupla vinílica do polibutadieno.



Fonte: elaborado pelo autor.

Na Tabela 5 são apresentados todos os novos deslocamentos químicos relativos ao MOD-PBLH2, que apareceram em função das reações ocorridas, bem como as prováveis atribuições, corroboradas com as informações dos deslocamentos químicos esperados em cada predição (espectros teóricos das simulações).

Tabela 5: Deslocamentos químicos novos e os respectivos assinalamento no espectro NMR ^1H do MOD-PBLH2, comparados com as predições simuladas com auxílio do programa MestReNova[®].

MOD-PBLH2 (δ , ppm)	Atribuições	Deslocamentos químicos teóricos (simulação no MestReNova [®])		
		Predição 1 (imina)	Predição 2 (aziridina)	Predição 3 (amina)
8,15	Hidrogênio ligado a grupamento amina (OAz-NH-CH=CH-PBLH). Multiplicidade pouco definida			8,18
7,62 e 7,4	Hidrogênio ligado ao carbono da dupla com nitrogênio (grupamento imina (OAz-N=CH-CH ₂ -PBLH). Multiplicidade no espectro; está pouco definida para confirmar o triplete esperado.	7,33		
3,85 – 4	Hidrogênio de carbonos insaturados (OAz-NH-CH=CH-PBLH). Multiplicidade no espectro; está pouco definida para confirmar o triplete esperado (cada carbono vizinho com um hidrogênio em sua esfera de ligação).			4,19
3,3 – 3,4	Hidrogênio ligado ao primeiro carbono do OAz, ligado ao nitrogênio da imina (OAz-CH ₂ -N=CH-CH ₂ -PBLH). Multiplicidade 3 (triplete); coerente com quantidade de H vizinhos.	3,29		
2,85 – 3,05	Hidrogênio ligado ao primeiro carbono do OAz, ligado ao nitrogênio da amina (OAz-CH ₂ -NH-CH=CH-PBLH). Multiplicidade pouco definida.			3,15
2,3 – 2,5	Hidrogênio ligado ao carbono saturado da dupla vinílica (OAz-CH ₂ -N=CH-CH ₂ -PBLH). Multiplicidade pouco definida.	2,5		
	Hidrogênio ligado ao carbono saturado, ligado ao grupo aziridina (OAz-CH ₂ -N<). Multiplicidade pouco definida.		2,34	
	-CH ₂ -N<CH ₂ -		2,29	
1,54 – 1,77	-CH ₂ -CH ₂ -CH ₂ -N=C-	1,65		
	-CH ₂ -CH-NH-			1,52
1,44	-CH ₂ -CH ₂ -N<		1,46	
	-CH ₂ -CH ₂ -N< ^{CH}		1,41	
0,8 – 1,0	Hidrogênio de metila terminal (-CH ₃) da cadeia lateral ligada a cadeia de PBLH.	0,99	0,99	0,99

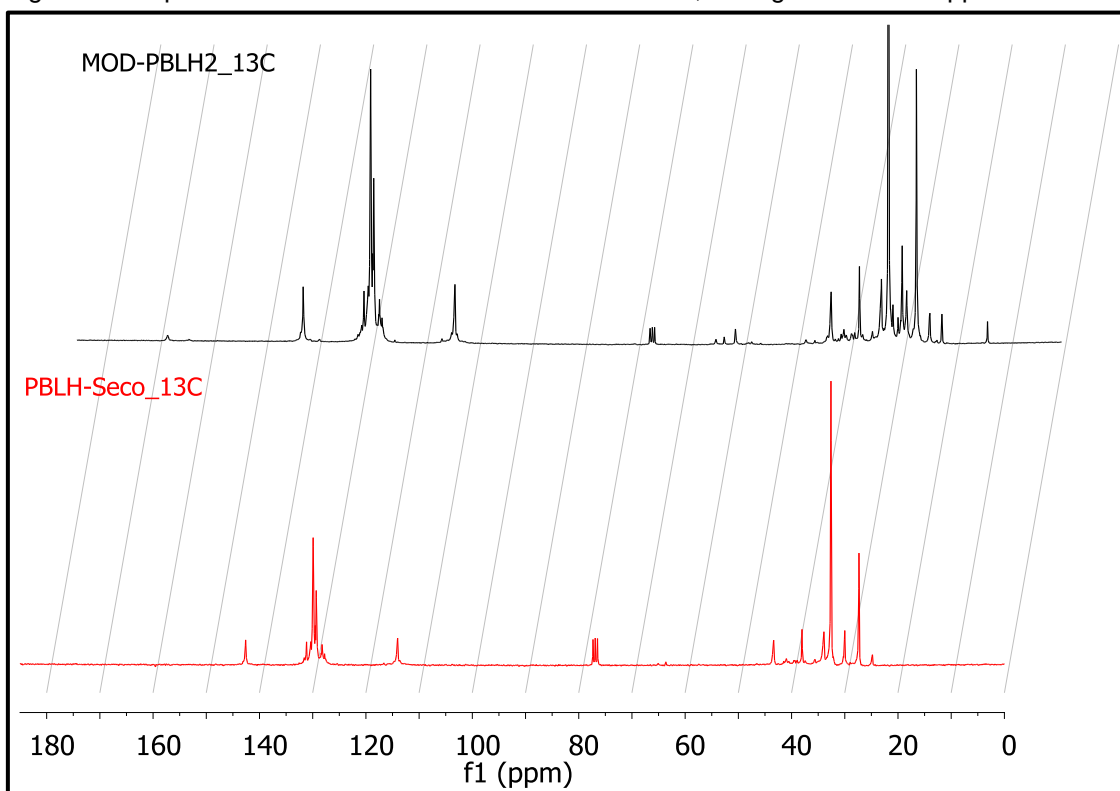
Fonte: elaborado pelo autor.

Pode-se verificar que todos os novos deslocamentos químicos são relacionados com alguma das três predições avaliadas. São verificados, porém, alguns desvios de deslocamento entre o simulado e o experimental, por conta principalmente das diferentes interações que podem existir numa amostra quando comparada com uma molécula isoladamente, desenhada em simulação computacional. A blindagem magnética dos núcleos nas cadeias poliméricas pode ser influenciada pelas diferentes configurações e conformações que o polímero pode assumir (BOGGIONI; LOSIO; TRITTO, 2018). Em uma simulação computacional, considerações devem ser realizadas e isso leva a pequenos desvios dos valores experimentais.

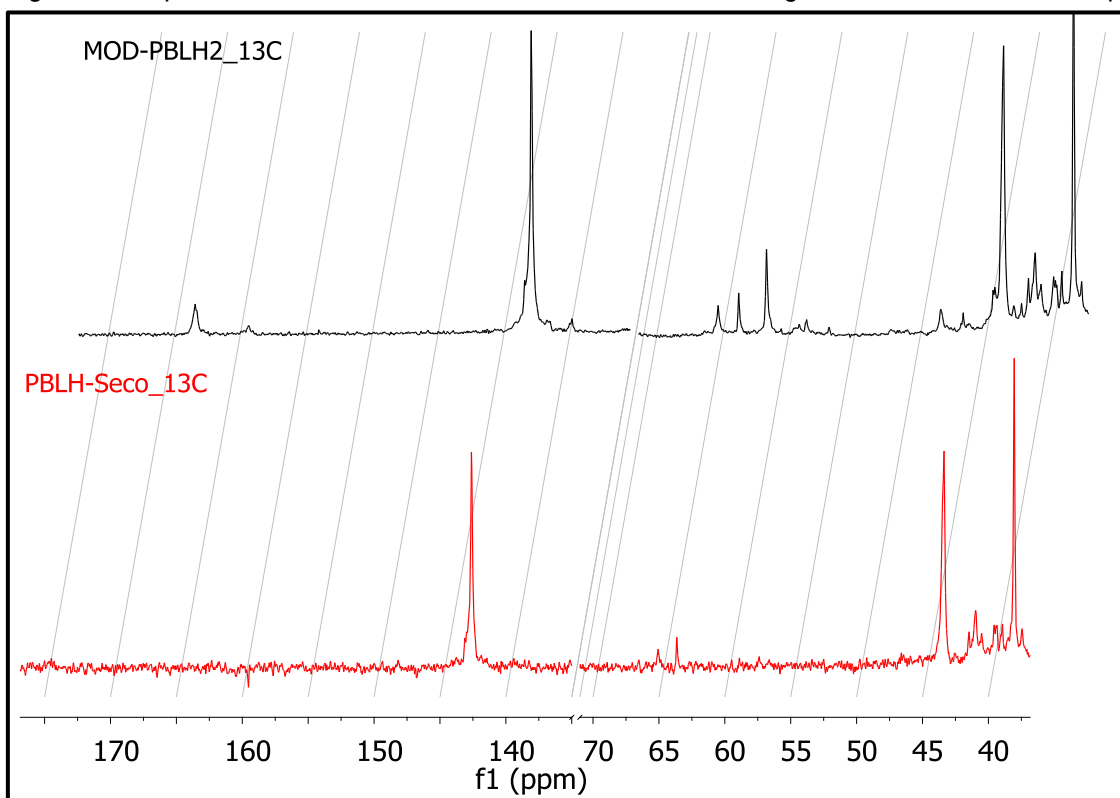
Destaca-se, ainda, que muitos dos novos deslocamentos observados no espectro do produto (MOD-PBLH1) são de baixa intensidade e por vezes podem passar despercebidos. Isso se deve ao fato de que a concentração e abundância deles são baixas quando comparado à concentração dos sinais relativos da cadeia do PBLH como um todo, com suas insaturações e hidroxilas. Esse parece ser o caso para os deslocamentos relativos à identificação dos grupamentos aziridina e amina. Portanto, diferentemente da análise dos resultados de FT-IR, os resultados de NMR permitiram estimar que possivelmente há a formação desses grupos, ainda que em concentrações reduzidas no produto final da reação entre o PBLH BR e o OAZ BR.

Para corroborar os resultados de NMR com núcleo de hidrogênio, também são apresentados os espectros NMR ^{13}C , em escala total (0-185 ppm), do PBLH sem e com modificação na Figura 35. Em seguida, o espectro da Figura 36 demonstra em detalhe as regiões de interesse entre 175-135, e 40-70 ppm. Foram evidenciados no MOD-PBLH2 os deslocamentos químicos em 168,02; 139,42; 61,28; 58,2; 56,5; 48,22; 46,35; 44,09 – 43,96; 42,52; 31,68 – 22,48; 13,90 ppm, que não foram encontrados no espectro do PBLH-Seco. As possíveis atribuições serão ainda apresentadas e discutidas nessa seção.

Similarmente, considerando os mesmos produtos de reação, foram realizadas 3 predições a partir de espectros teóricos de NMR ^{13}C . Nas Figuras 37-39 estão apresentados os espectros simulados teóricos, respectivamente, da predição 1 - formação do grupo imina (-CH=N) -, da predição 2 – formação de anel aziridínico – e da predição 3 – formação de grupamento amina.

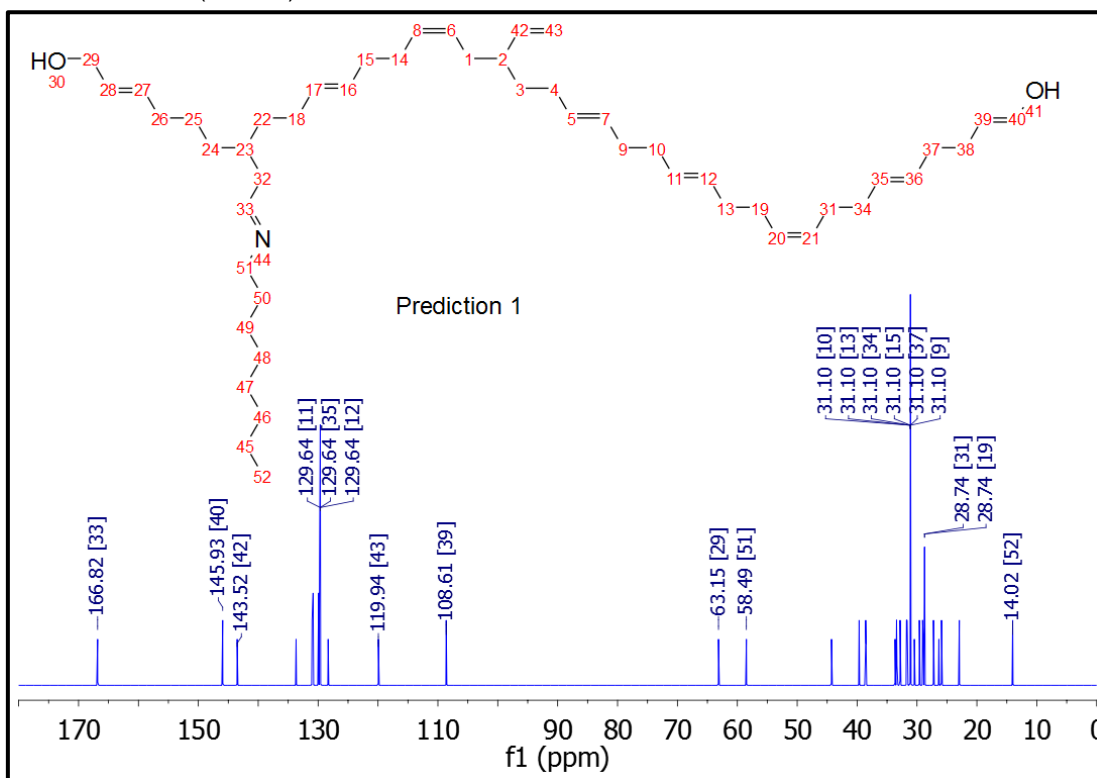
Figura 35: Espectros NMR ^{13}C do PBLH-BR x MOD-PBLH, na região de 185–0 ppm.

Fonte: elaborado pelo autor.

Figura 36: Espectros NMR ^{13}C do PBLH-BR x MOD-PBLH, nas regiões de 175–135 e 70–40 ppm.

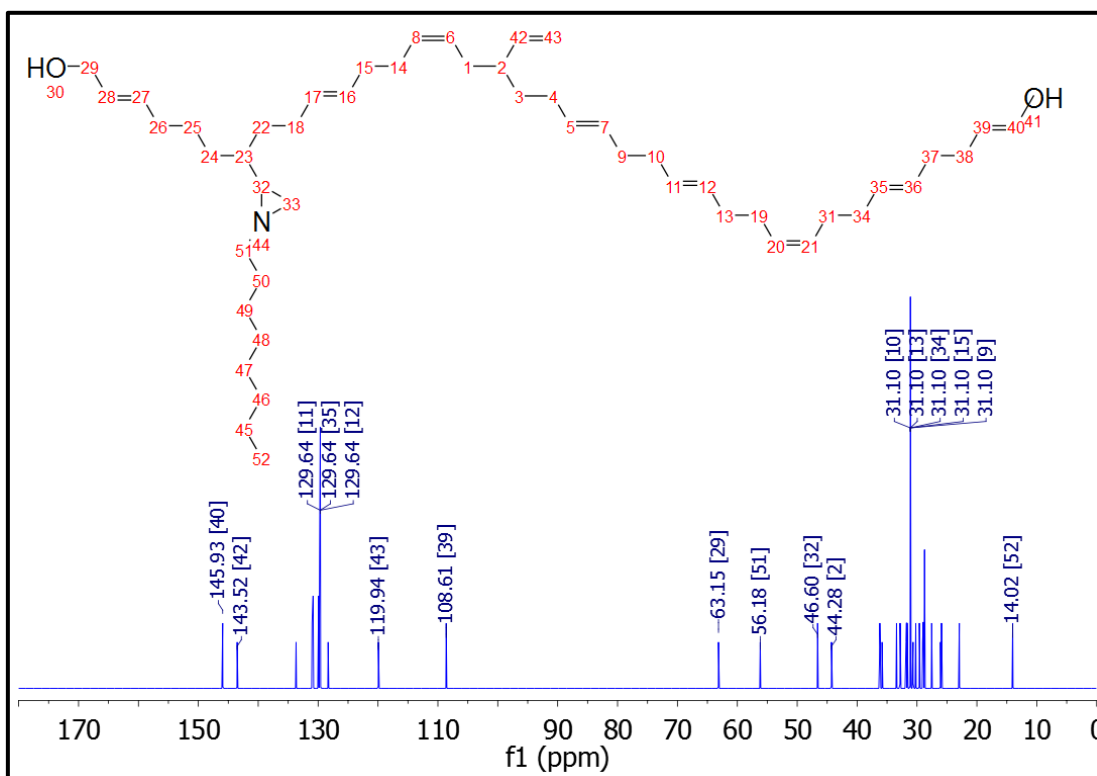
Fonte: elaborado pelo autor.

Figura 37: Predição 1. Espectro de NMR ^{13}C simulado do produto de reação entre PBLH e OAz BR, formando imina (-CH=N).



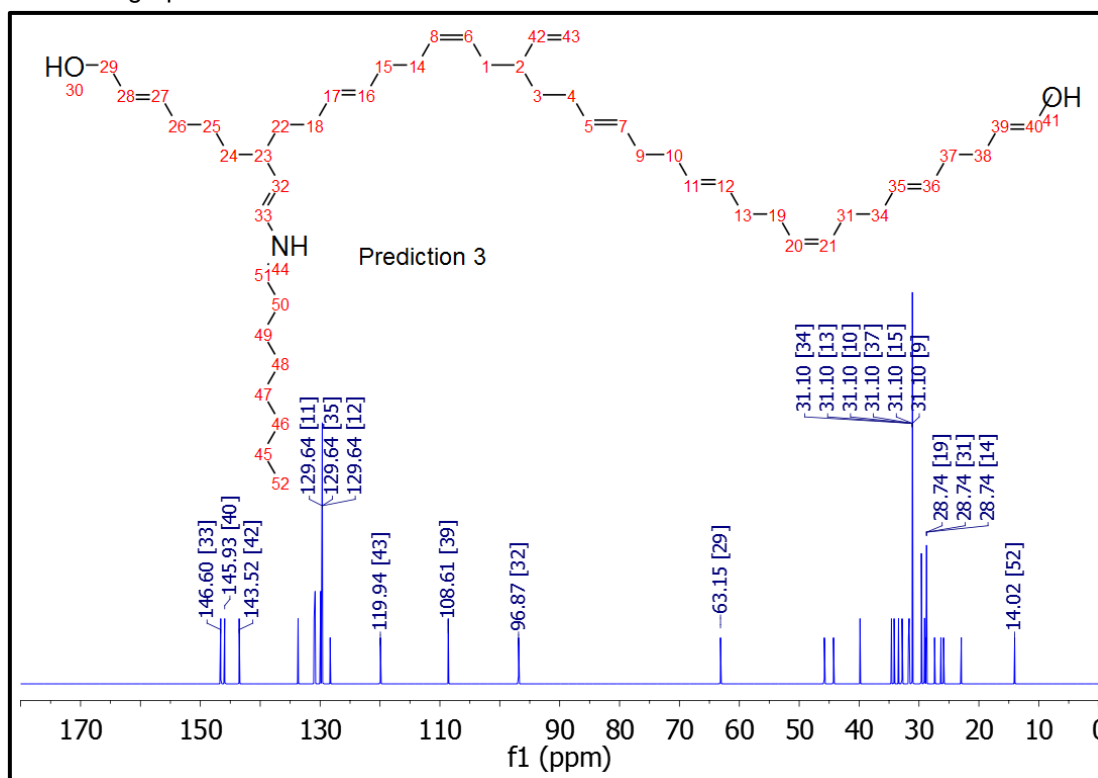
Fonte: elaborado pelo autor.

Figura 38: Predição 2. Espectro de NMR ^{13}C simulado do produto de reação entre o PBLH e OAz BR, formando anel aziridínico.



Fonte: elaborado pelo autor.

Figura 39: Predição 3. Espectro de NMR ^{13}C simulado do produto de reação entre PBLH e o OAz BR, formando grupamento amina.



Fonte: elaborado pelo autor.

Na Tabela 6 são apresentados os novos deslocamentos químicos e os respectivos assinalamentos relativos ao MOD-PBLH2, que foram revelados no espectro NMR ^{13}C , em função das reações ocorridas, corroborando as informações dos deslocamentos químicos esperados em cada predição - deslocamentos químicos teóricos das simulações de espectro NMR.

O deslocamento químico do carbono do grupamento imina ($-\text{N}=\text{CH}$) foi observado a 168,02 ppm. No espectro de APT, o posicionamento do deslocamento químico para baixo, em relação ao eixo x, confirmou tratar-se de um carbono terciário.

Os deslocamentos químicos – numerados conforme descrito na Figura 16 (c) - referentes a: C^1 δ 58,20; C^2 δ 31,68; C^3 δ 30,73; C^4 - C^6 δ 29,10; C^7 δ 22,48 e C^8 δ 13,90 ppm foram atribuídos aos átomos de carbonos da estrutura química da OAz que se encontra ligada à cadeia do PBLH pelo grupamento imina. Através da técnica de APT, os átomos numerados de 1-7 foram atribuídos ao grupamento $-\text{CH}_2$ e o oitavo átomo de carbono ao grupamento $-\text{CH}_3$.

Tabela 6: Deslocamentos químicos e os respectivos assinalamentos no espectro NMR ^{13}C do MOD-PBLH2.

MOD-PBLH2 (δ , ppm)	Atribuições	Deslocamentos químicos teóricos (simulação no MestReNova [®])		
		Predição 1 (imina)	Predição 2 (aziridina)	Predição 3 (amina)
168,02	Carbono ligado ao nitrogênio no grupamento imina -N=CH-	166,82		
139,42	Carbono insaturado ligado ao grupamento amina -CH=CH-NH-			146,6
58,2	Carbono C ¹ da cadeia lateral da OAz, ligado ao nitrogênio do grupamento imina (-CH ₂ -N=CH-).	58,49		
56,5	Carbono de anel aziridínico -CH ₂ -N<		56,18	
46,35	Carbono de anel aziridínico -CH ₂ -N< ^{CH} -		46,6	
31,68 – 22,48	Carbonos da estrutura química da OAz: C ² δ 31,68; C ³ δ 30,73; C ⁴ a C ⁶ δ 29,10; C ⁷ δ 22,48.	31,65; 31,03; 29; 27,25; 22,94	31,65; 29; 27,25; 22,94	31,65; 29; 27,25; 22,94
13,90	Carbono C ⁸ , terminal da estrutura química da OAz.	14,02	14,02	14,02

Fonte: elaborado pelo autor.

5.5. Evolução gasosa da reação medida por P-VST

A avaliação da evolução gasosa em experimentos realizados no P-VST é muito útil para investigar a estabilidade e reatividade de substâncias químicas em função da temperatura. Pela técnica, o aumento de pressão é medido através da geração de gás dentro de uma ampola fechada e selada, submetida a diferentes temperaturas (ZEMAN et al., 2017). Se na mistura há geração gás por conta de reação entre os componentes, essa evolução gasosa poderá ser quantificada. Quando um líquido ou uma mistura é estável, ou não se decompõe nas condições do teste, não é esperada evolução de gás no vácuo e, portanto, nenhum aumento de pressão é verificado. Por outro lado, mistura reativa que envolve a liberação de gás irá resultar em aumento de pressão na ampola que é medido pelo sensor.

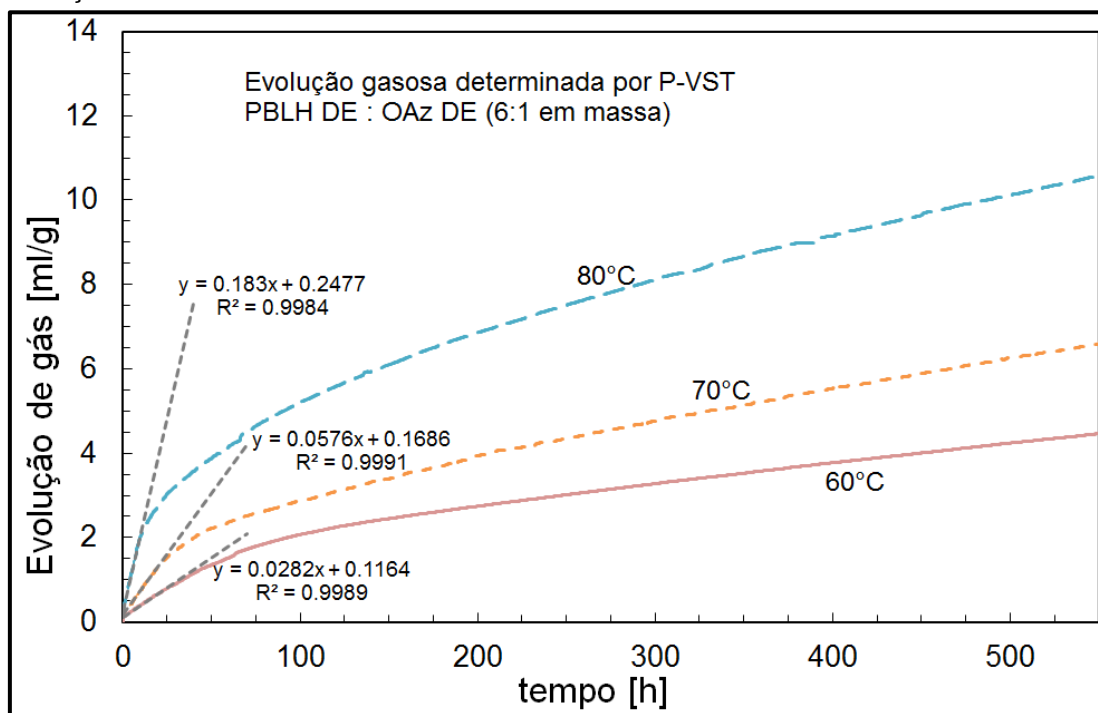
O aumento de pressão em um ambiente confinado e de volume constante pode ser convertido em evolução de gás, em ml/g, a partir dos valores de pressão medidos no P-VST, sendo posteriormente normalizados a condições de 0°C e 1 atm. A equação de ordem zero (Equação 1) é integrada à equação 2 e ajustada aos pontos de medição nos estágios iniciais de evolução gasosa, em cada temperatura. Na Figura

40 é mostrada a evolução de gás da mistura 6:1 de PBLH DE e OAz, sob vácuo, a 60, 70 e 80°C.

$$\left(\frac{dGE(t, T)}{dt} \right) \Big|_T = +k_{GE}(T) \quad (\text{Equação 1})$$

$$GE(t, T) = GE(0, T) + k_{GE}(T) \cdot t \quad (\text{Equação 2})$$

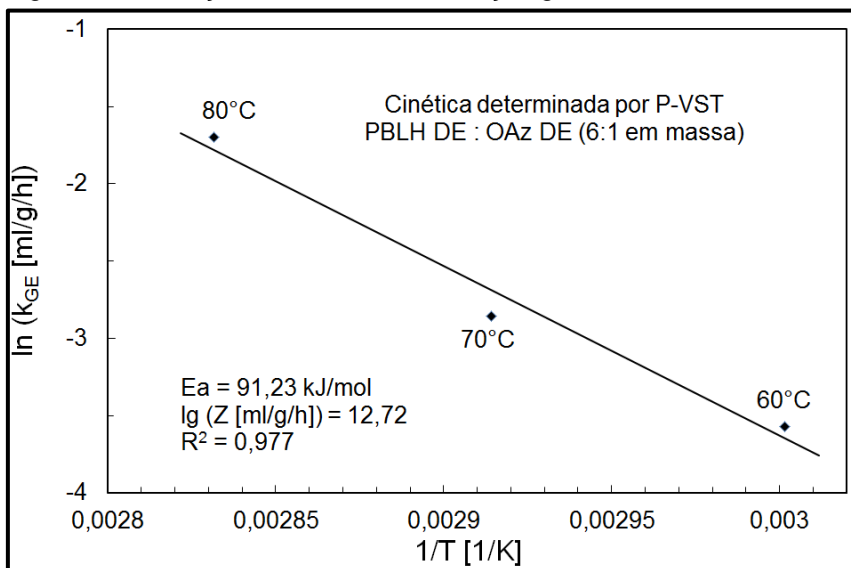
Figura 40: Avaliação da evolução de gás na mistura PBLH:OAz (6:1), a 60, 70 e 80°C, normalizada a condições de 0°C e 1 atm.



Fonte: elaborado pelo autor.

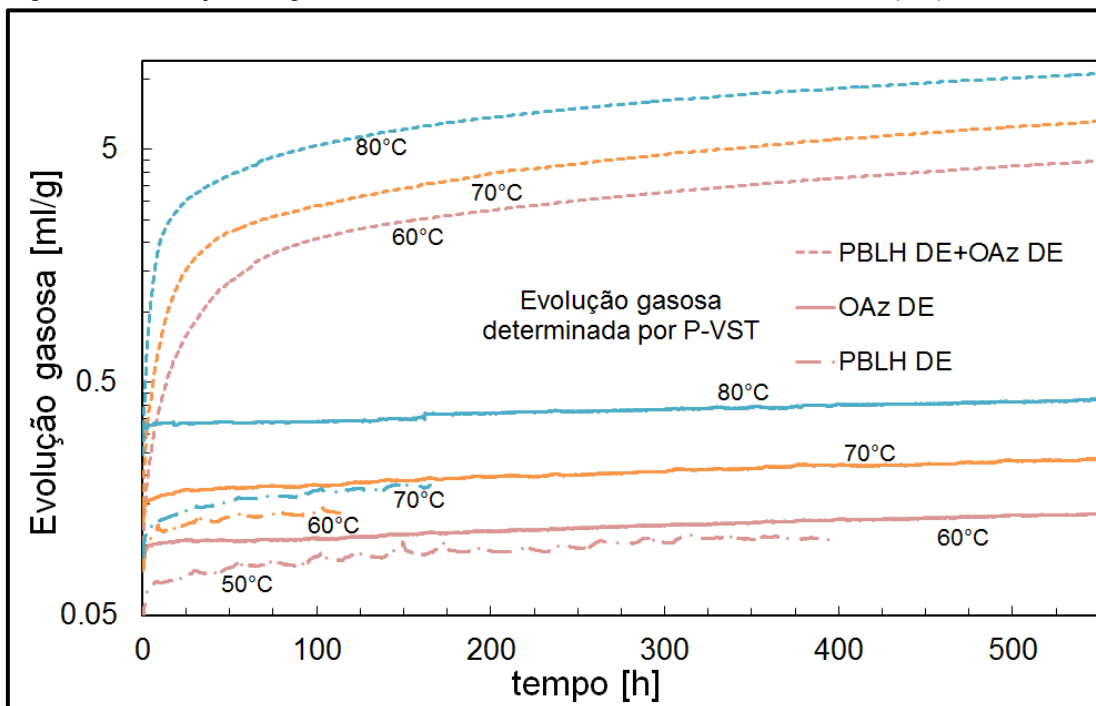
Os parâmetros cinéticos de Arrhenius são obtidos da curva do inverso da temperatura *versus* o logaritmo natural da constante da taxa de geração de gás (k_{GE}). Na Figura 41 é revelado o valor obtido de energia de ativação da reação - 91,23 kJ/mol. Para fim comparativo, na Figura 42 é apresentada a evolução gasosa dos precursores. A evolução gasosa da mistura é quase duas ordens de magnitude maior do que dos precursores.

Figura 41: Avaliação da cinética de evolução gasosa da mistura de PBLH:OAz (razão mássica 6:1).



Fonte: elaborado pelo autor.

Figura 42: Evolução de gás do PBLH DE, do OAz e da mistura PBLH:OAz (6:1), a 60, 70 e 80°C.



Fonte: elaborado pelo autor.

Em razão de disponibilidade do equipamento, o PBLH DE foi avaliado a 50, 60 e 70°C e em tempos inferiores ao da mistura e do precursor OAz. É esperado que a tendência da evolução gasosa do PBLH DE permaneça bem reduzida quando comparada a mistura, PBLH:OAz. Deve ser salientado que o eixo da ordenada está em logaritmo e as magnitudes de evolução gasosa são diferentes em cerca de 100

vezes. Devido à limitação de disponibilidade do equipamento, não foi possível realizar as medições nas misturas de razão mássica 4:1 e 20:1.

Como mencionado anteriormente, o grupamento azida do OAz reage com as duplas ligações do PBLH tendendo a formar um anel triazolínico, instável, que se decompõe para formar a ligação carbono-nitrogênio do tipo imina, aziridina ou amina, detectáveis pelas técnicas espectroscópicas de FT-IR e NMR. A avaliação da liberação gasosa - gás nitrogênio – obtida pela técnica de P-VST, vem complementar os resultados analíticos obtidos anteriormente e referendar a proposição de que há liberação de gás nitrogênio, conforme as rotas reacionais mostradas na Figura 31. Não foi encontrado qualquer trabalho científico que tenha utilizado a técnica de P-VST com a finalidade de medir a evolução do gás nitrogênio a partir da decomposição do anel triazolínico, no tipo de reação investigada nesta Tese.

Os resultados de evolução gasosa da mistura PBLH DE com OAz corroboram os obtidos por FT-IR e NMR.

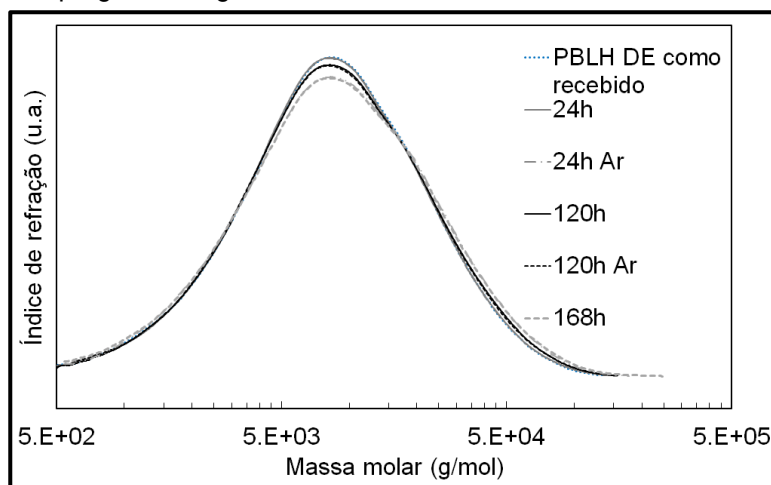
5.6. Cromatografia por exclusão de tamanho (SEC/GPC)

A caracterização da massa molar e sua distribuição dos precursores e das misturas PBLH DE: OAz DE 4:1, 6:1 e 20:1 foi realizada sendo que nas misturas levado em consideração o tempo reacional.

5.6.1. SEC/GPC do PBLH

Na Figura 43 são mostradas as curvas de distribuição da massa molar do PBLH DE, submetido a 60°C, em função do tempo, com e sem controle purga com argônio, conforme recebida. O intuito dessa análise é de verificar primeiramente os valores iniciais de massa molar numérica média relativa (M_n) dos PBLH precursores. Também é o objetivo desses experimentos verificar se esses valores para o PBLH DE apresentam alteração significativa, em função do tempo, na temperatura em que o meio reacional é aquecido. Bem como, avaliar se o efeito da atmosfera (oxidante ou não) leva a formação de compostos de maior massa molar no polibutadieno precursor.

Figura 43: Curva de distribuição de massa molar do PBLH DE, a 60°C, em função do tempo, com e sem purga com argônio.



Fonte: elaborador pelo autor.

A Tabela 7 mostra os valores numéricos de massa molar média relativa aos padrões de poliestireno (M_n em g/mol). Não houve influência da presença ou não de argônio na avaliação da massa molar. Houve uma pequena variação do valor da M_n relativa, em função do tempo.

Tabela 7: Massa molar numérica média relativa (M_n) e dispersidade (\mathfrak{D}) do PBLH DE, a 60°C, em função do tempo, com e sem purga com argônio.

Tempo (h)	M_n (g/mol) atm não controlada	Desvio padrão	\mathfrak{D}	Desvio padrão	M_n (g/mol) atm inerte (Ar)	Desvio padrão	\mathfrak{D}	Desvio padrão
0	5025	28,1	2,45	0	5025	28,1	2,45	0
24 h	5256	174,8	2,41	0,07	5123	0,70	2,45	0
120 h	5169	61,5	2,49	0,02	5135	94	2,48	0,05
168 h	5258	98,3	2,63	0,06	5204	116	2,63	0,07

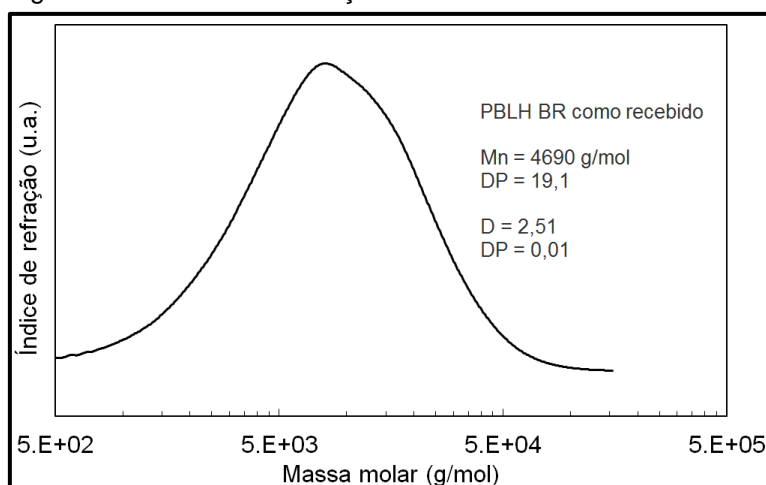
Fonte: elaborado pelo autor.

A curva de distribuição da massa molar do PBLH BR está mostrada na Figura 44. Os valores de massa molar média (M_n em g/mol) e dispersidade (\mathfrak{D}), inseridos na mesma figura, foram ligeiramente inferiores aos calculados para o PBLH DE.

Tanto Kaiser e colaboradores (2016) quanto Mahanta e Pathak (2012) caracterizaram PBLH, oriundos de fabricantes distintos, utilizados mundialmente para produção de compósitos empregados em propelentes sólidos. Reportam

valores de M_n na faixa de 4000 e 6100 g/mol. Cabe salientar que Kaiser e colaboradores (2016) utilizaram o mesmo equipamento e métodos de SEC/GPC e encontraram valores comparáveis aos apresentados nesta Tese. Outros trabalhos também reportaram valores de massa molar dentro dessa faixa (FILIPPI et al., 2017; KNIFTON; MARQUIS, 1992; RESHMI; ARUNAN; NAIR, 2014).

Figura 44: Curva de distribuição da massa molar do PBLH BR.



Fonte: elaborado pelo autor.

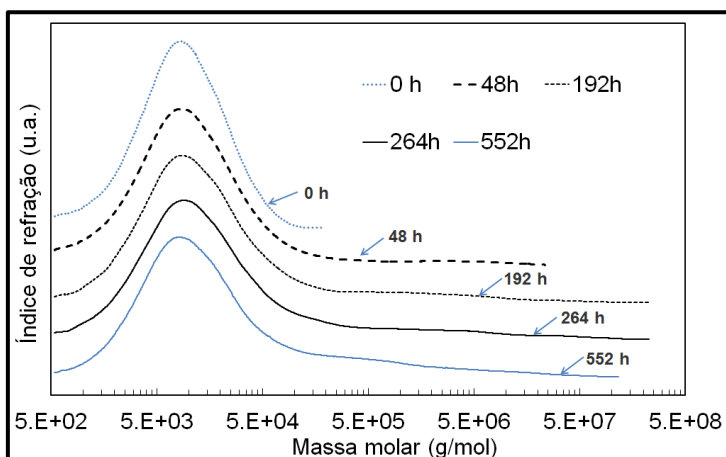
Devido à limitação de disponibilidade de equipamento, o PBLH BR não foi analisado da forma sistemática como foi o PBLH DE. Considerando a similaridade de natureza química de ambos e os resultados da avaliação da massa molar, foi concluído que o PBLH BR é similar ao PBLH DE.

5.6.2. SEC/GPC do meio reacional PBLH:OAz

Nas Figuras 45-47 estão dispostas as curvas de distribuição de massa molar dos produtos reacionais da mistura PBLH DE com o OAz DE, nas razões mássicas de 4:1, 6:1 e 20:1, reagidas a 60°C, em diferentes tempos.

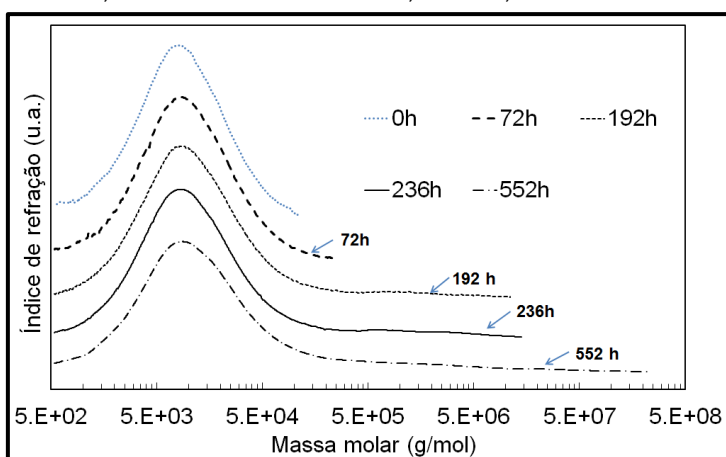
Na Tabela 8 estão listados os valores de massa molar numérica média relativa (M_n) e da dispersidade dos produtos reacionais, em diferentes tempos. Os valores crescentes de massa molar dos produtos de reação indicaram que ocorreu a reação de graftização das cadeias de PBLH com o OAz.

Figura 45: Curvas de distribuição da massa molar (hm) do produto reacional da mistura de PBLH DE:OAz, na razão mássica de 4:1, a 60°C, em diferentes tempos.



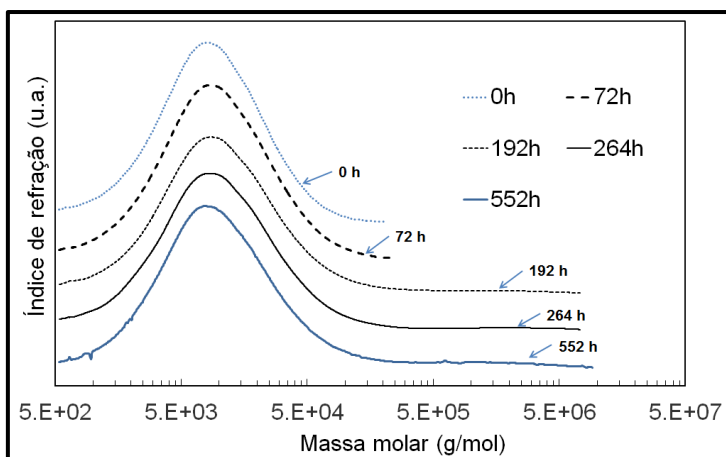
Fonte: elaborado pelo autor.

Figura 46: Curvas de distribuição da massa molar (hm) do produto reacional da mistura de PBLH DE:OAz, na razão mássica de 6:1, a 60°C, em diferentes tempos.



Fonte: elaborado pelo autor.

Figura 47: Curvas de distribuição da massa molar (hm) do produto reacional da mistura de PBLH DE:OAz, na razão mássica de 20:1, a 60°C, em diferentes tempos.



Fonte: elaborado pelo autor.

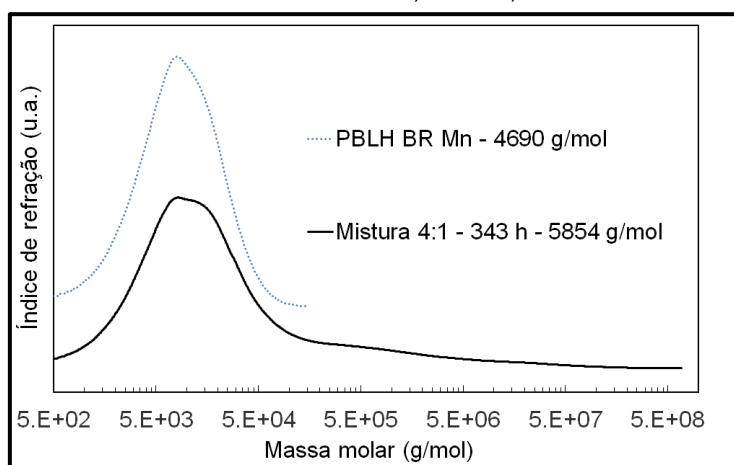
Tabela 8: Massa molar numérica média relativa (M_n) e dispersidade do produto reacional da mistura de PBLH DE:OAz, em diferentes razões mássicas, a 60°C, em diferentes tempos.

.Amostra	Tempo reação (h)	M_n (g/mol)	Desvio padrão	\bar{D}	Desvio padrão
Mistura 4:1	0	5107	15,56	2,51	0,11
	192	6111	575,5	100,4	54,3
	264	6281	543,8	104,7	25,4
	552	6810	123,0	70,17	8,07
Mistura 6:1	0	4920	22,63	2,47	0,07
	192	5948	168,3	16,13	3,19
	236	6052	51,62	33,43	6,67
	552	6147	45,96	141,1	4,04
Mistura 20:1	0	5038	147,00	2,49	0,08
	192	5567	35,00	23,90	7,63
	336	5700	202,00	16,71	0,23
	552	5846	52,00	13,28	0,26

Fonte: elaborado pelo autor.

A Figura 48 mostra a comparação entre as curvas de distribuição de massa do produto de reação da mistura PBLH com OAz BR, 4:1, e PBLH BR. Os valores de massa molar numérica média estão registrados na mesma figura, e foi possível determinar a dispersidade (121,61) e o desvio padrão (20,19).

Figura 48: Curvas de distribuição da massa molar (M_n) do PBLH BR e da mistura reacional de razão mássica PBLH BR:OAz BR de 4:1, a 60°C, em 343 horas de reação.



Fonte: elaborado pelo autor.

O valor de M_n do PBLH BR aumentou em quase 28%, ao passo que no caso do PBLH DE o aumento foi de 35%. Os valores de massa molar dos produtos de reação ainda estão dentro de uma faixa razoável para aplicação como matriz plástica de compósitos aplicados em propelentes sólidos (KAISER et al., 2016; KUBOTA, 2002; MAHANTA; PATHAK, 2012), bem como estão comparáveis com valores de M_n de novos polímeros reportados.

A dispersidade, excessivamente elevada demonstrou que não houve controle de seletividade no processo de graftização, isto é, há cadeias com índice de graftização mais elevado do que outras. Os produtos de reação na mistura PBLH:OAz, 4:1, apresentaram maiores valores de M_n e dispersidade.

Sankar, Roy e Jana (2011) modificaram um PBLH com 1-cloro-3,5-diazido-2,4,6 triazól, no carbono terminal, conforme mostrado na Figura 8, com massa molar numérica média de 5400 g/mol.

Reshmi, Arunan e Nair (2014) também modificaram PBLH. Produziram dois polímeros diferentes (PrTPB e AzTPB), conforme mostrado na Figura 11, que podem formar uma matriz plástica sólida, tipo compósito, para uso em propelente sólido. O M_n do primeiro foi apresentado como sendo 6330 g/mol enquanto o M_n foi 7460 g/mol.

Um PBLH nitrado, apresentado na Figura 6, foi sintetizado e caracterizado por diversos autores, tendo o valor de M_n próximo a 8440 g/mol (ABUSAIDI et al., 2016; LI, 2018; LUGADET; DEFFIEUX; FONTANILLE, 1990; MILLAR et al., 1992; WANG et al., 2009).

O M_n dos produtos das reações PBLH:OAz obtidos nesta Tese encontram-se na faixa de 5800 a 6800 g/mol e assim dentro da faixa de valores encontrados na literatura para esse tipo de aplicação em materiais energéticos.

5.7. Reologia

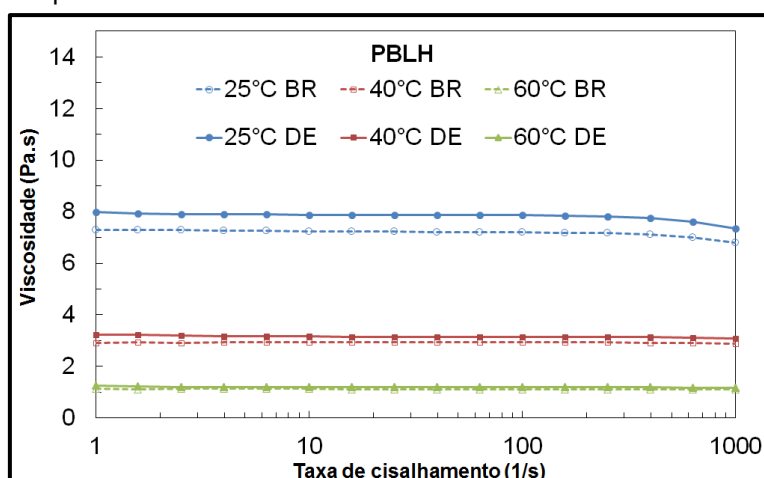
O processamento de propelentes envolve a mistura do PBLH (ou outro polímero precursor) com as cargas em um misturador vertical, com pás tipo sigma, em vasos com controle de temperatura entre 40 e 60°C. A temperatura de processamento varia conforme o fabricante e a formulação. É importante ter conhecimento dos

valores de viscosidade nessa faixa de temperatura. O comportamento reológico dos PBLH precursores e dos produtos da mistura de PBLH/azida foi investigado em reômetro rotacional, com geometria placa-placa, em regimes contínuo e oscilante, com varredura de frequência e temperatura.

5.7.1. Regime contínuo

A viscosidade foi determinada com varredura de taxa de cisalhamento linearmente crescente de 1 até 1000s^{-1} , a 3 diferentes temperaturas fixas (25, 40 e 60°C). A Figura 49 mostra as curvas de viscosidade em função da taxa de cisalhamento para ambos os polibutadienos hidroxilados. De acordo com os valores mostrados na Tabela 9, os materiais mantiveram um regime constante em cada temperatura até cerca de 300s^{-1} , evidenciando um comportamento newtoniano.

Figura 49: Viscosidade *versus* taxa de cisalhamento do PBLH BR e PBLH DE, em diferentes temperaturas.



Fonte: elaborado pelo autor.

À medida que a temperatura aumentou, foi verificada a diminuição da viscosidade. Nas temperaturas de 25 e 40°C , a viscosidade do PBLH BR é levemente menor que a do PBLH DE. Os valores de viscosidade medidos estão em concordância com os encontrados em trabalhos científicos. Vilar e colaboradores (1994) caracterizaram PBLH, de diferentes procedências, usando viscosímetro Brookfield, a 25°C , e relataram valores de 7100 cP (7,1 Pa.s) para a matéria prima proveniente do EUA, e cerca de 6000 cP (6 Pa.s) para aquele fabricado no Brasil (VILAR; MENEZES;

AKCELRUD, 1994b). Outros trabalhos mencionaram valores de 8 Pa.s, a 23°C; de 5 Pa.s e 6,2 Pa.s a 30°C; valores de 3,2 e 1,2 Pa.s para 40°C e 60°C (BANDGAR et al., 2002; FILIPPI et al., 2017; MAHANTA; PATHAK, 2012; WINGBORG, 2004).

Portanto, os valores encontrados nesse trabalho estão dentro da faixa de viscosidade esperada para essa aplicação em propelente sólido.

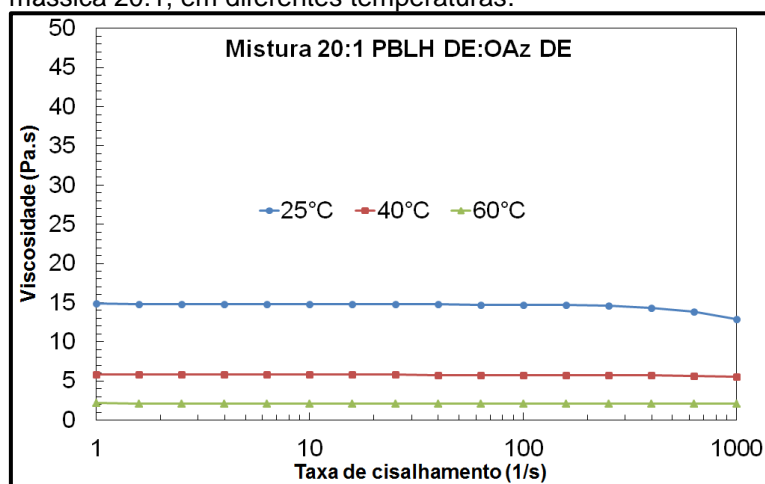
Tabela 9: Valores de viscosidade (faixa 10-300 s⁻¹) dos PBLH DE e BR, em diferentes temperaturas.

Temperatura (°C)	Viscosidades na faixa de 1 a 300 s ⁻¹ (Pa.s)	
	PBLH DE	PBLH BR
25	7,8	7,2
40	3,2	2,9
60	1,2	1,1

Fonte: elaborado pelo autor.

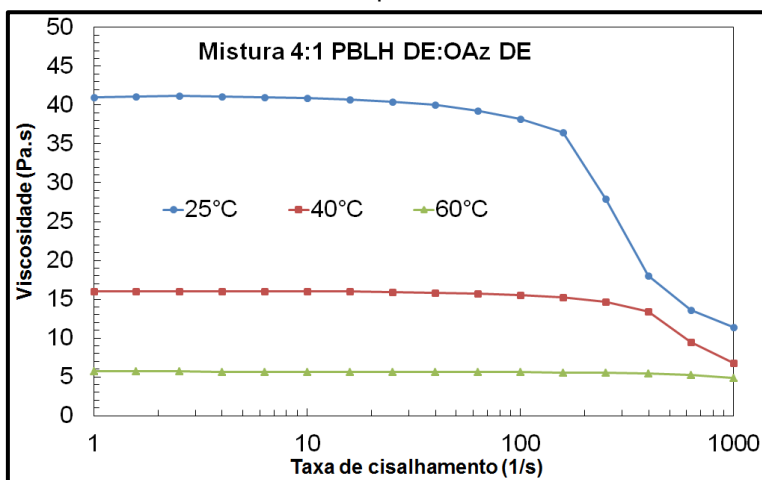
Em relação aos produtos da reação do PBLH:OAz DE, somente os produtos das reações em razão mássica de 20:1 e 4:1 foram caracterizados por reologia. A viscosidade em função da taxa de cisalhamento do produto de reação da mistura PBLH:OAz DE 20:1 está apresentada na Figura 50. A viscosidade dos produtos de reação da mistura PBLH:OAz DE e PBLH:OAz BR, com razão mássica de 4:1, estão mostradas nas Figuras 51 e 52, respectivamente. Os valores de viscosidade na taxa de cisalhamento de 10 s⁻¹ estão descritos na Tabela 10.

Figura 50: Viscosidade *versus* taxa de cisalhamento, do produto da reação PBLH:OAz DE na razão mássica 20:1, em diferentes temperaturas.



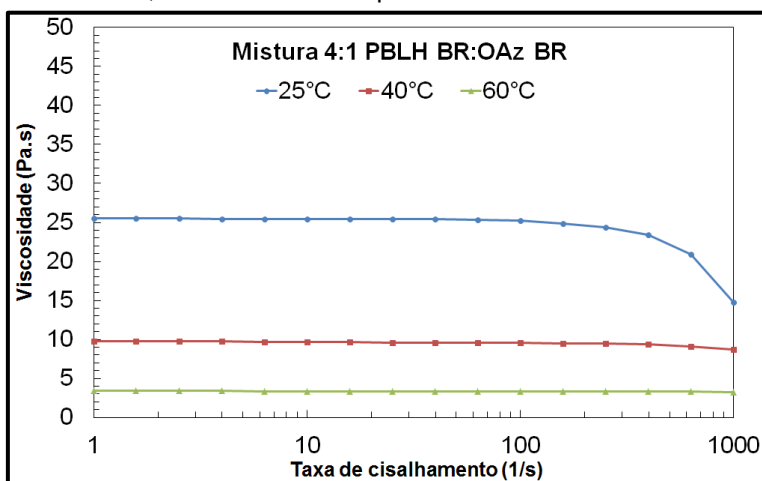
Fonte: elaborado pelo autor.

Figura 51: Viscosidade *versus* taxa de cisalhamento, do produto da reação PBLH:OAz DE na razão mássica 4:1, em diferentes temperaturas.



Fonte: elaborado pelo autor.

Figura 52: Viscosidade *versus* taxa de cisalhamento, do produto da reação PBLH:OAz BR, na razão mássica 4:1, em diferentes temperaturas.



Fonte: elaborado pelo autor.

Tabela 10: Valores de viscosidade em 10 s^{-1} dos produtos de reações na razão mássica 20:1 (PBLH:OAz DE) e 4:1 (PBLH:OAz DE e BR), em diferentes temperaturas.

Temperatura (°C)	Viscosidades a taxa de cisalhamento de 10 s^{-1} (Pa.s)		
	PBLH:OAz DE 20:1	PBLH:OAz DE 4:1	PBLH:OAz BR 4:1
25	14,8	40,9	25,4
40	5,78	16	9,66
60	2,11	5,68	3,36

Fonte: elaborado pelo autor.

Todos os produtos de reação se comportaram como fluidos não newtonianos, pois, a

altas taxas de cisalhamento a viscosidade diminui. No caso do produto da reação PBLH:OAz DE, 4:1, a queda foi verificada a partir de taxa de cisalhamento a 100s^{-1} ocorrendo de forma abrupta a $25\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Considerando a temperatura de processamento de propelentes, comumente $60\text{ }^{\circ}\text{C}$, a viscosidade dos produtos de reação permaneceu em ótima faixa: 2 a 6 Pa.s. Avaliando razão mássica similar, foi verificado que o produto de reação PBLH:OAz BR, conduzida no balão reacional, sob agitação, em atmosfera inerte, apresentou menor viscosidade quando comparada àquela obtida através da mistura PBLH:OAz DE realizado em misturador centrífugo. A diferença de comportamento pode ser justificada pela diferença de viscosidade dos PBLH precursores e também ao método de reação adotado.

O PBLH modificado (HTPB-DT) através dos carbonos terminais por Sankar; Roy; Jana (2011), mostrado na Figura 8, apresentou valor de viscosidade de 2,36 Pa.s a $27\text{ }^{\circ}\text{C}$. Pant e colaboradores (2015), relatou que um PBLH contendo 10% de ligações duplas reagidas com azida apresentou viscosidade na ordem de 11 Pa.s, a $30\text{ }^{\circ}\text{C}$. Assim, os valores de viscosidade mostrados nesse trabalho, principalmente aqueles obtidos nas reações 20:1 PBLH:OAz DE e 4:1 PBLH:OAz BR, estão em concordância aos encontrados nos artigos científicos, para a aplicação proposta.

A viscosidade do PBLH puro ou modificado pode ser ajustada pela adição de plastificantes, para atender os requisitos de processamento do propelente. É comum adição desse aditivo para melhorar a processabilidade, sendo raras vezes dispensada (DREES et al., 1999; HOFFMAN et al., 1994; LEMOS; BOHN, 2018; OBERTH, 1996; PROVATAS, 2000).

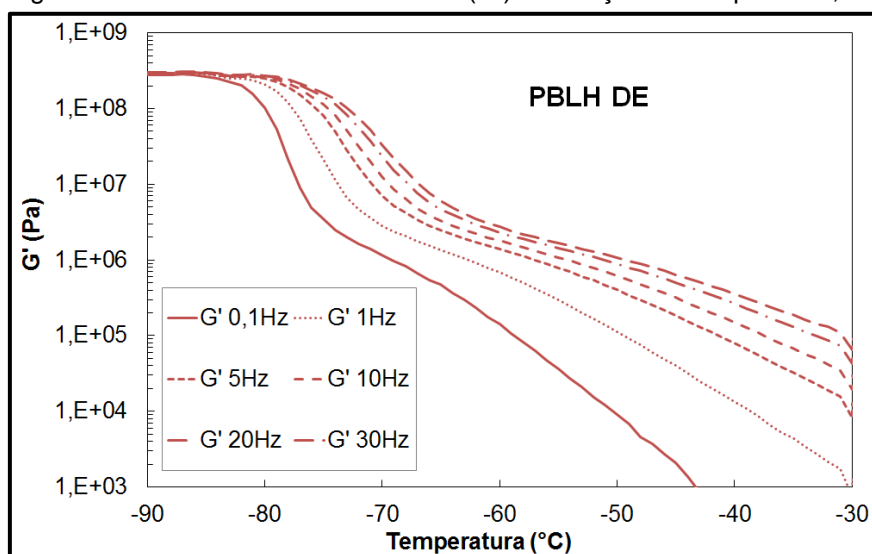
5.7.2. Regime oscilatório

As propriedades viscoelásticas - módulos de armazenamento (G') e de perda (G'') além da tangente de perda ($\text{Tan}\delta$) -, com varredura de temperatura e de frequência, com aplicação de deformação oscilatória de amplitude constante de 0,001 (adimensional, ou 0,1%) foram determinadas nos PBLH precursores e nos produtos de reação entre PBLH/OAz. O ensaio foi realizado em reômetro de placas paralelas, com câmara de controle de temperatura na faixa de -90 a $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$, em frequências entre 0,1-30Hz, visando avaliar a região de transição vítrea (T_g sólido-líquido). O

valor da T_g foi estabelecido como sendo o valor máximo do pico de tangente de perda. Para determinação da região de viscosidade linear das amostras, foram feitos testes de varredura de deformação a frequências de 1 e 30Hz, e temperatura constante de -90°C . Foi selecionada a deformação de 0,001.

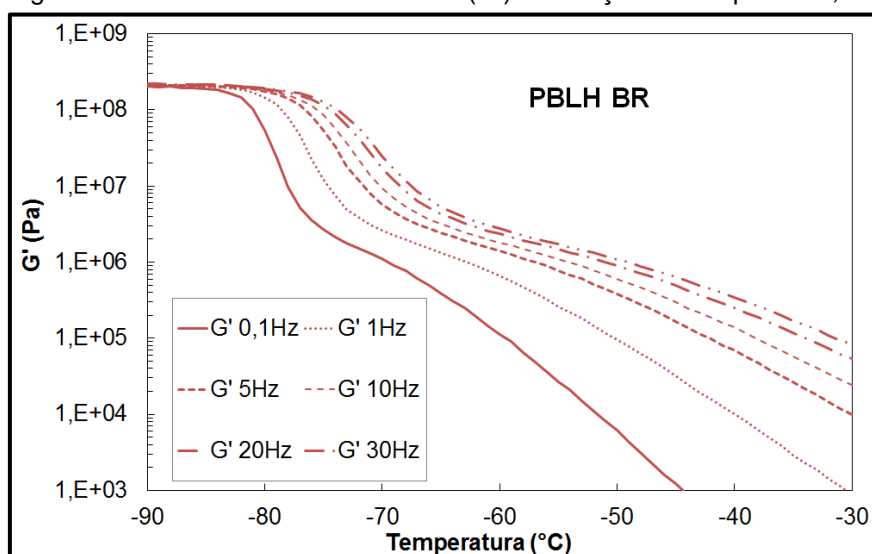
As Figuras 53 e 54 apresentam as curvas do módulo de armazenamento (G') em função da temperatura do PBLH DE e BR, respectivamente. O módulo de perda (G'') e $\tan\delta$ de cada precursor estão assinalados nas Figuras 55 e 56, respectivamente.

Figura 53: Módulo de armazenamento (G') em função da temperatura, do PBLH DE puro.



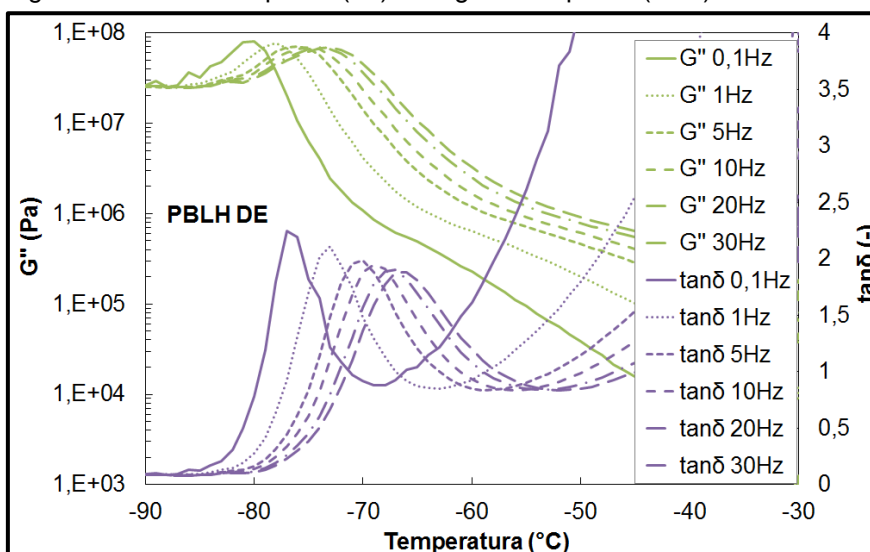
Fonte: elaborado pelo autor.

Figura 54: Módulo de armazenamento (G') em função da temperatura, do PBLH BR puro.



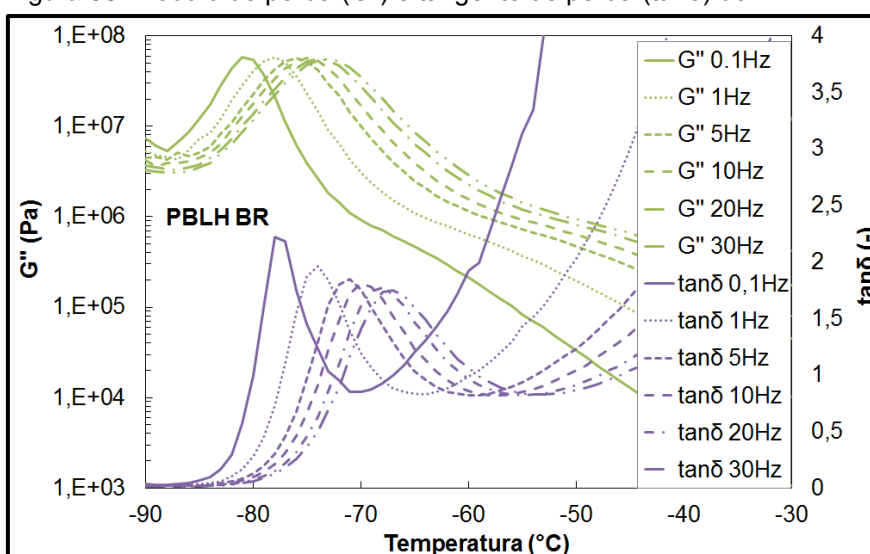
Fonte: elaborado pelo autor.

Figura 55: Módulo de perda (G'') e tangente de perda ($\tan\delta$) do PBLH DE puro.



Fonte: elaborado pelo autor.

Figura 56: Módulo de perda (G'') e tangente de perda ($\tan\delta$) do PBLH BR puro.

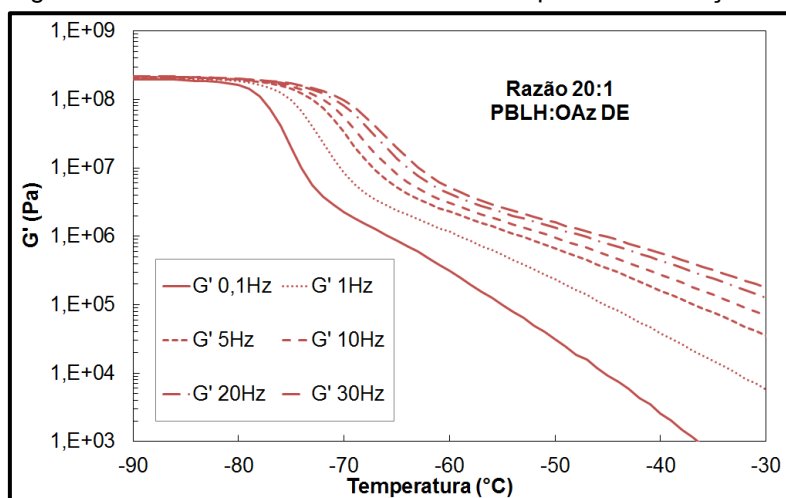


Fonte: elaborado pelo autor.

O módulo de armazenamento (G') do precursor PBLH DE', a $-90\text{ }^{\circ}\text{C}$, apresentou valor ligeiramente superior ao precursor PBLH BR. Na Tabela 11 estão dispostos os valores da temperatura de transição vítrea, T_g , conforme a variação de frequência.

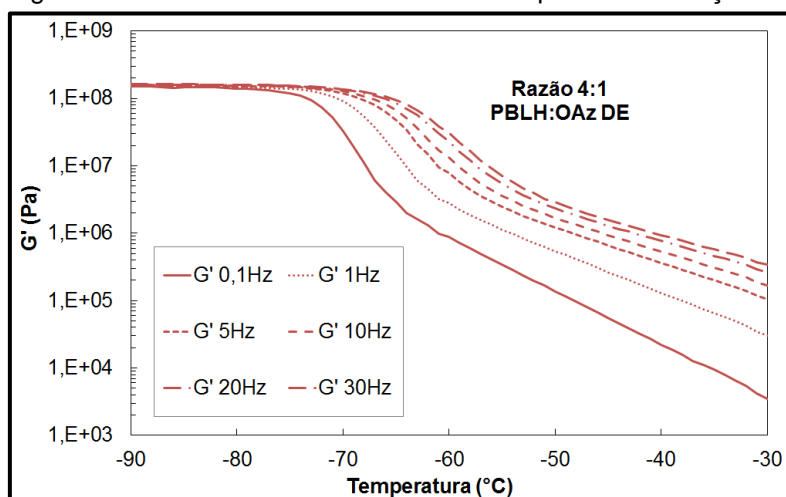
As curvas de G' , G'' e $\tan\delta$ dos produtos de reação dos PBLH precursores com OAz, nas reações em razões 20:1 e 4:1 são mostrados nas Figuras 57-62.

Figura 57: Módulo de armazenamento G' do produto da reação 20:1 PBLH:OAz DE.



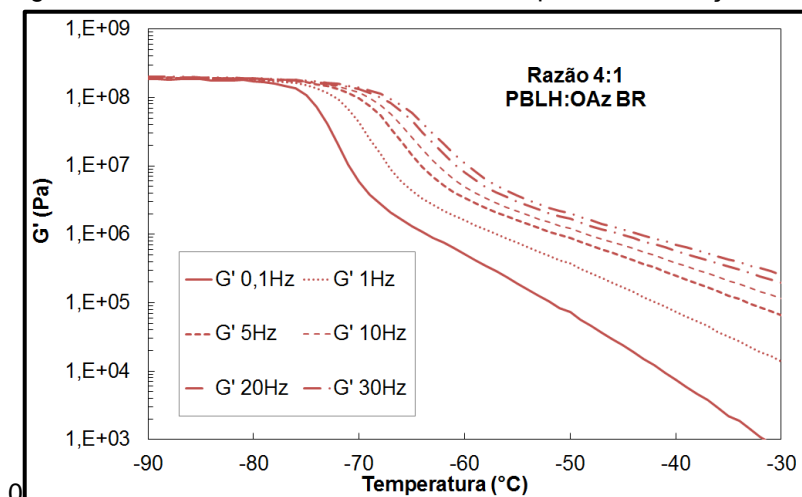
Fonte: elaborado pelo autor.

Figura 58: Módulo de armazenamento G' do produto da reação 4:1 PBLH:OAz DE.



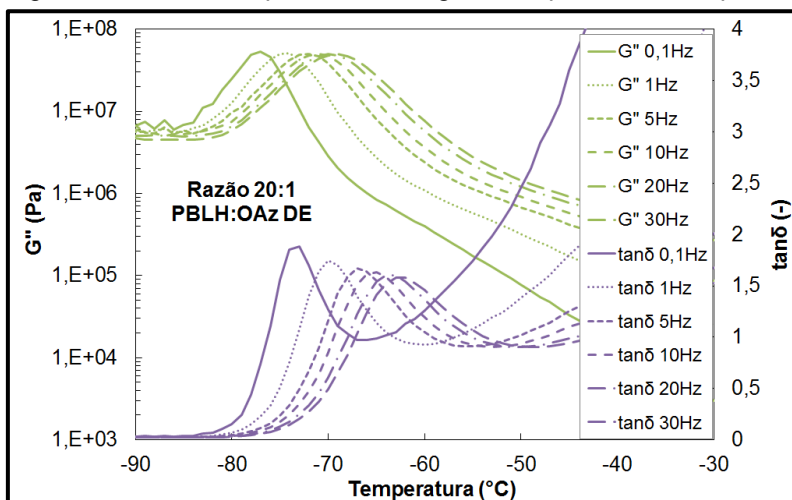
Fonte: elaborado pelo autor.

Figura 59: Módulo de armazenamento G' do produto da reação 4:1 PBLH:OAz BR.



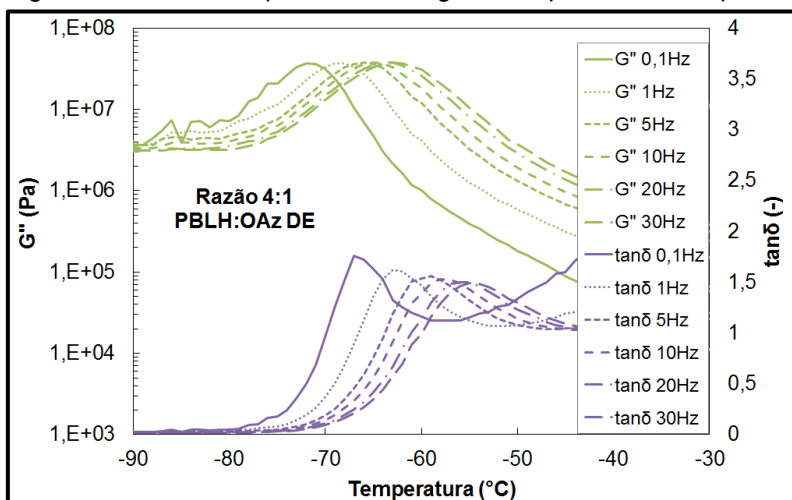
Fonte: elaborado pelo autor.

Figura 60: Módulo de perda G'' e tangente de perda $\tan\delta$ do produto da reação 20:1 PBLH:OAz DE.



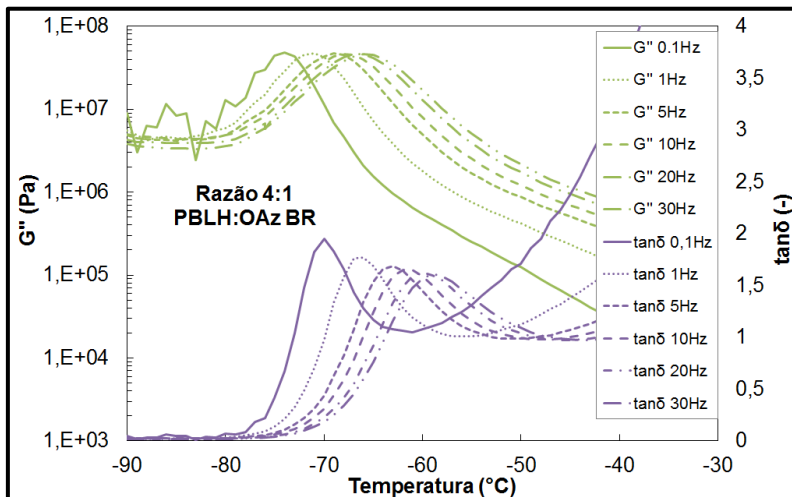
Fonte: elaborado pelo autor.

Figura 61: Módulo de perda G'' e tangente de perda $\tan\delta$ do produto da 4:1 PBLH:OAz DE.



Fonte: elaborado pelo autor.

Figura 62: Módulo de perda G'' e tangente de perda $\tan\delta$ do produto da reação 4:1 PBLH:OAz BR.



Fonte: elaborado pelo autor.

Em relação aos valores dos módulos de armazenamento e de perda, foi verificado que não houve diferença significativa entre valores registrados para os PBLH precursores e os produtos de reação PBLH/OAz. Assim, no geral, não houve alteração significativa do comportamento viscoelástico. Os valores de T_g apresentaram um aumento sutil, conforme observado na Tabela 11. Quanto maior a proporção de OAz no meio reacional, e quanto maior a frequência, maior o valor da T_g do produto da reação. Dentre as amostras analisadas, o produto de reação da mistura PBLH:OAz DE, razão mássica 4:1, foi aquele que apresentou a maior T_g .

Tabela 11: Temperatura de transição vítrea (T_g) determinadas a partir da curva de tangente de perda em função da frequência de deformação, em amplitude de 0,001.

Amostra	T_g 0,1Hz	T_g 1Hz	T_g 5Hz	T_g 10Hz	T_g 20Hz	T_g 30Hz
	(°C)	(°C)	(°C)	(°C)	(°C)	(°C)
PBLH DE	-77	-73	-70	-69	-67	-66
Mistura 20:1 DE	-73	-70	-67	-65	-64	-63
Mistura 4:1 DE	-67	-63	-59	-58	-56	-55
PBLH BR	-77	-74	-71	-70	-68	-67
Mistura 4:1 BR	-70	-66	-63	-61	-60	-59

Fonte: elaborado pelo autor.

Quando, sob aquecimento e ação de uma sollicitação dinâmico-mecânica, a estrutura do polímero ultrapassa a temperatura de transição vítrea (T_g), havendo um ganho de mobilidade das cadeias e também do volume livre da estrutura. Isto faz aumentar as possibilidades de rearranjo molecular e conduz ao aumento da dissipação da energia termomecânica que foi aplicada ao material refletida no aumento da tangente de perda no ensaio dinâmico mecânico (BOYER, 1968; WILLIAMS; LANDEL; FERRY, 1955).

A mobilidade das cadeias durante a transição é um fenômeno que depende do tempo. À medida que a frequência de deformação aumenta há uma diminuição do tempo necessário para as cadeias relaxarem, resultando no aumento da T_g (BOHN; MUSSBACH; CERRI, 2012; BOYER, 1968; LI; LEE-SULLIVAN; THRING, 2000).

Para aplicação em propelente sólido, a viscoelasticidade da matriz polimérica é de suma importância no desempenho final do compósito. Dentro desse contexto, novos

polímeros, candidatos a essa aplicação, precisam ser analisados. Devem ser investigados, o desempenho reológico e viscoelástico, a baixas temperaturas e altas frequências. Assim, as propriedades mecânicas do compósito, com matriz polimérica, dependem da temperatura e da frequência. Especialmente no que tange às propriedades em baixa temperatura, a temperatura de transição vítrea (T_g) da porção polimérica no propelente deve estar situada abaixo da temperatura em que a carga mecânica é aplicada. Isto garante capacidade de deformação suficiente, permitindo uma operação segura. A matriz polimérica deve conferir ao compósito propriedades mecânicas mínimas necessárias para operar na faixa de temperatura entre -50°C até $+70^{\circ}\text{C}$ (CERRI, 2011; KUBOTA, 2002). Desde a década de 70, a NASA (*National Aeronautics and Space Administration*) vem estudando as propriedades viscoelásticas de propelentes, sob influência de frequências de 0,1 a 110 Hz, em temperaturas de -40°C a 50°C (HUFFERD; FITZGERALD, 1976).

Diante desse contexto, a avaliação da temperatura de transição vítrea através de teste dinâmico é reconhecida como sendo mais fidedigna na análise de propelentes compósitos em relação a ensaio estático, como a calorimetria diferencial de varredura (DSC) (AZOUG et al., 2014; AZOUG; NEVIÈRE; CONSTANTINESCU, 2015; HUFFERD; FITZGERALD, 1976; LEI et al., 2014; LEMOS; BOHN, 2018).

Os valores de T_g dos produtos de reação encontrados nessa Tese estão dentro de uma faixa de trabalho (-50°C ou inferior), capaz de produzir compósitos para propelentes (CERRI, 2011).

5.8. Análises térmicas

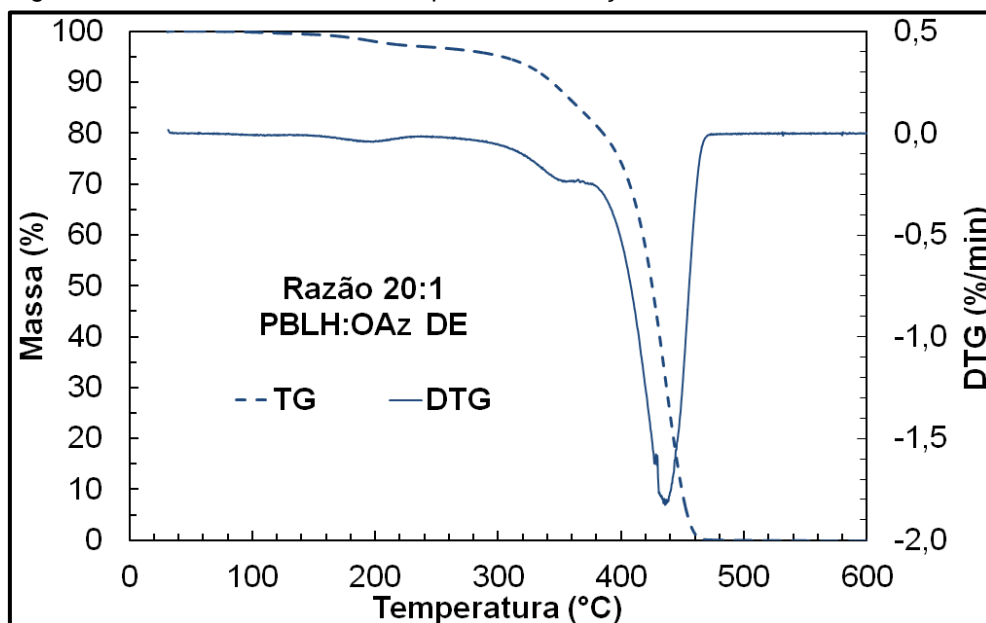
A termogravimetria/termogravimetria derivativa (TG/DTG) e calorimetria de varredura diferencial (DSC) são técnicas analíticas bastante utilizadas na caracterização de materiais candidatos à aplicação em propelentes sólidos (ANDRADE et al., 2007b; NATO, 2015).

5.8.1. Termogravimetria/termogravimetria derivativa (TG/DTG)

As Figuras 63 e 64 mostram as curvas de TG e DTG das misturas de PBLH:OAz DE nas razões 20:1 e 4:1, respectivamente. Praticamente sobrepostas, as curvas de

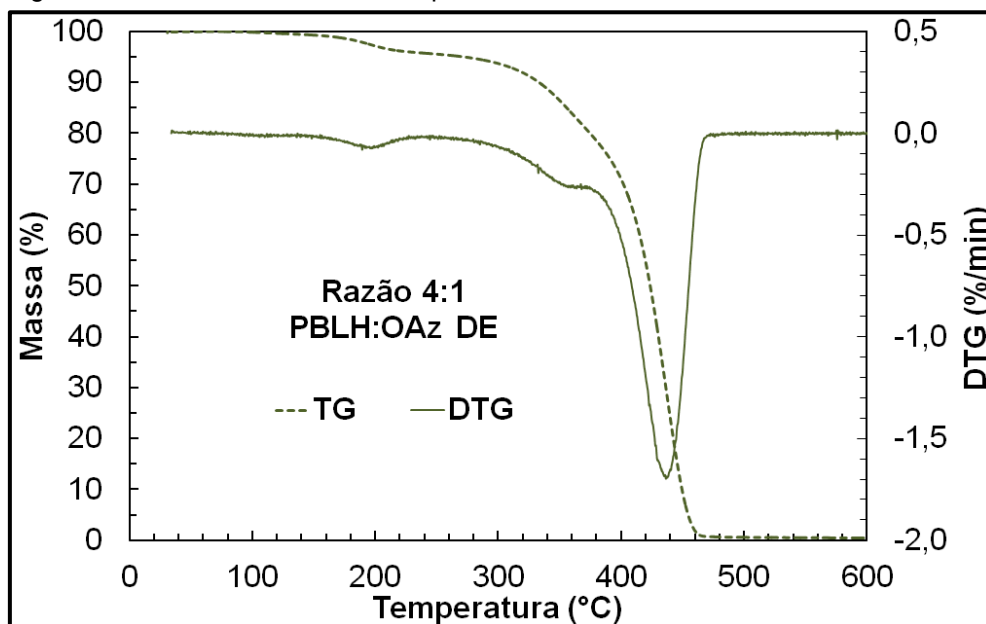
perda de massa mostraram três etapas de degradação, detalhadas na Tabela 12.

Figura 63: Curvas de TG e DTG do produto de reação da mistura PBLH:OAz DE na razão 20:1.



Fonte: elaborado pelo autor.

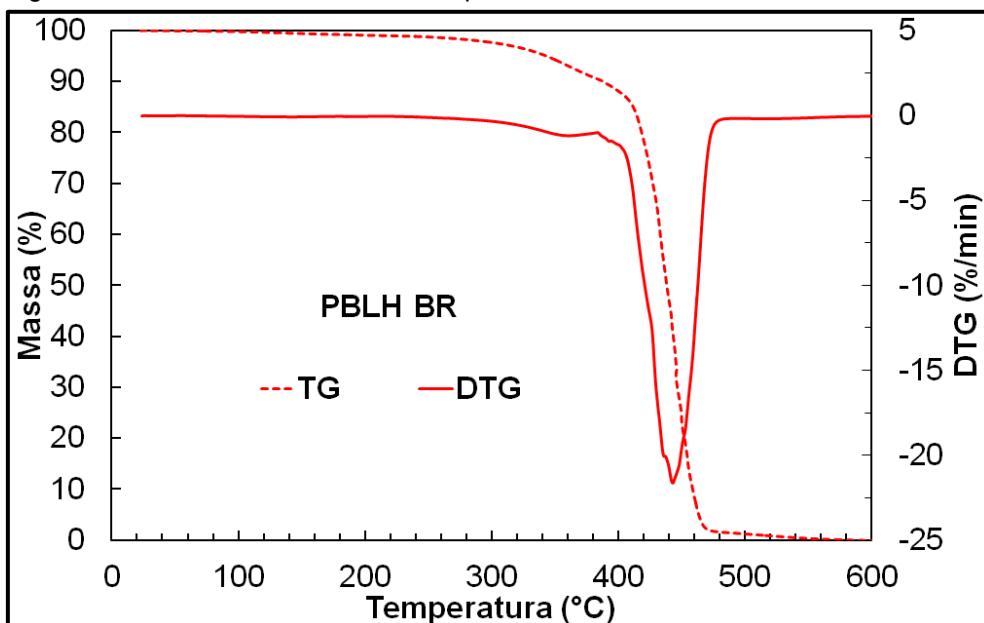
Figura 64: Curvas de TG e DTG do produto da mistura PBLH:OAz DE na razão 4:1.



Fonte: elaborado pelo autor.

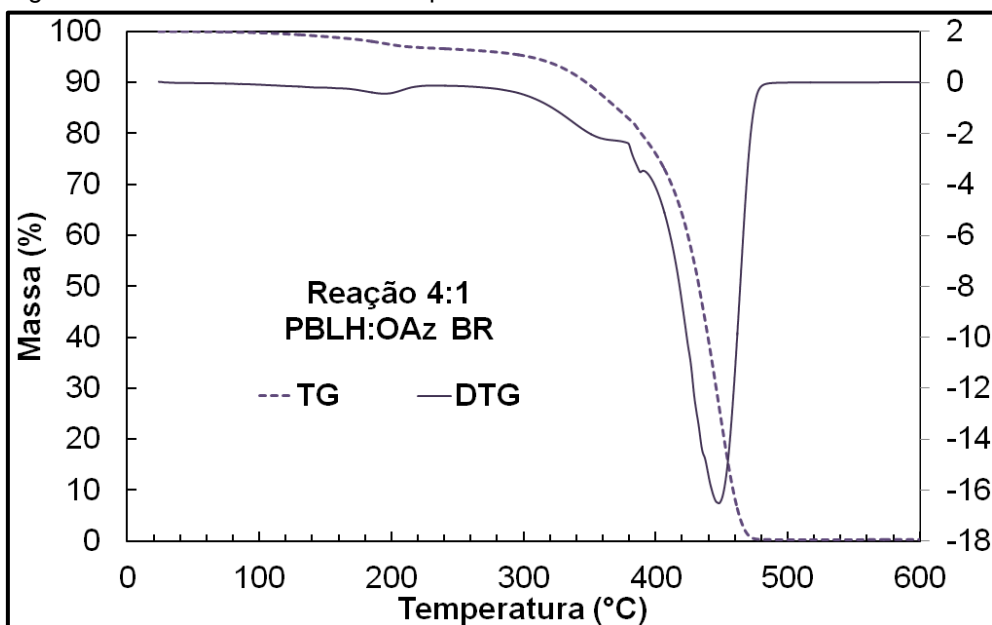
As curvas TG/DTG do PBLH BR precursor e da mistura PBLH:OAz BR (razão 4:1) são mostradas nas Figuras 65 e 66. De modo similar às misturas PBLH:OAz DE, o produto da reação obtido no Brasil também apresenta três etapas de degradação. Os detalhes também estão descritos na Tabela 12.

Figura 65: Curvas de TG do PBLH BR precursor.



Fonte: elaborado pelo autor.

Figura 66: Curvas de TG e DTG do produto da mistura PBLH:OAz BR na razão 4:1.



Fonte: elaborado pelo autor.

A primeira etapa de degradação dos produtos de reação, entre 145-240°C, foi relacionada principalmente ao início da decomposição térmica da cadeia lateral à cadeia principal do PBLH, de oito carbonos (proveniente do OAz reagido). Adicionalmente pode haver alguma quantidade residual de OAz não reagido sendo

degradada nessa faixa de temperatura.

A segunda e terceira etapas de degradação dos produtos das reações PBLH:OAz (tanto DE quanto BR) se referem a decomposição térmica da cadeia do PBLH (ANDRADE et al., 2008). Nesse estudo, os autores mostraram que a temperatura inicial de decomposição do PBLH estava em torno de 300°C, similar ao verificado nesse trabalho. Um estudo mais recente, sobre a estabilidade térmica do poliuretano curado de PBLH, foi observado que a degradação se iniciava em torno de 250°C (EL-BASUONY et al., 2018).

Tabela 12: Eventos de degradação na análise TG/DTG.

Amostra	Faixa de Temperatura (°C)	Perda de massa (%)
Mistura 4:1 DE	145-240	3,65
	240-375	16,00
	375-475	79,50
Mistura 20:1 DE	140-245	2,58
	245-375	14,20
	375-475	82,70
PBLH BR	245-390	10,64
	390-600	88,15
Mistura 4:1 BR	120-230	2,74
	230-380	13,85
	380-490	82,63

Fonte: elaborado pelo autor.

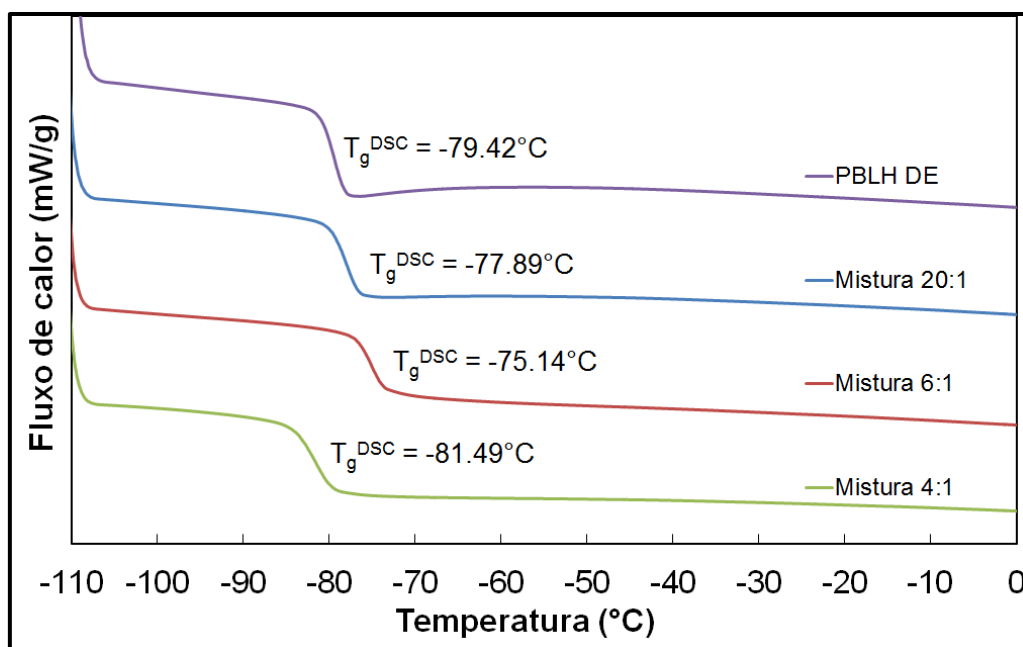
Polímeros desenvolvidos para aplicação em propelente foram analisados em termos de estabilidade térmica. Copolímeros de PBLH com GAP foram sintetizados e apresentaram temperaturas de início de degradação em torno de 190°C (MATHEW; MANU; VARGHESE, 2008). O GAP puro inicia sua temperatura de decomposição em torno de 200°C (RIBEIRO; SANTIAGO; VIANNA JR., 2012). Outros copolímeros com GAP também foram analisados e apresentaram temperatura inicial de degradação na mesma faixa (HAFNER; KEICHER; KLAPÖTKE, 2018). Diversos copolímeros de polibutadieno com outros polímeros energéticos foram analisados por Cappello e colaboradores (2016). Apresentaram temperatura inicial de degradação térmica na faixa de 159 a 210°C. Nessa mesma faixa de temperatura, foi verificado por Li (2018) o início da degradação térmica de PBLH nitrado.

Considerando a busca bibliográfica dessa Tese, é possível inferir que os produtos de reação de PBLH com OAz sintetizados são adequados para aplicação em matriz polimérica para propelente composto.

5.8.2. Calorimetria de varredura diferencial (DSC)

A Figura 67 mostra as curvas calorimétricas do PBLH DE precursor e dos produtos de reação da mistura PBLH DE:OAz, em diferentes razões mássicas.

Figura 67: Curvas de DSC do PBLH DE e dos produtos de reação da mistura PBLH DE:OAz, em diferentes razões mássicas.



Fonte: elaborado pelo autor.

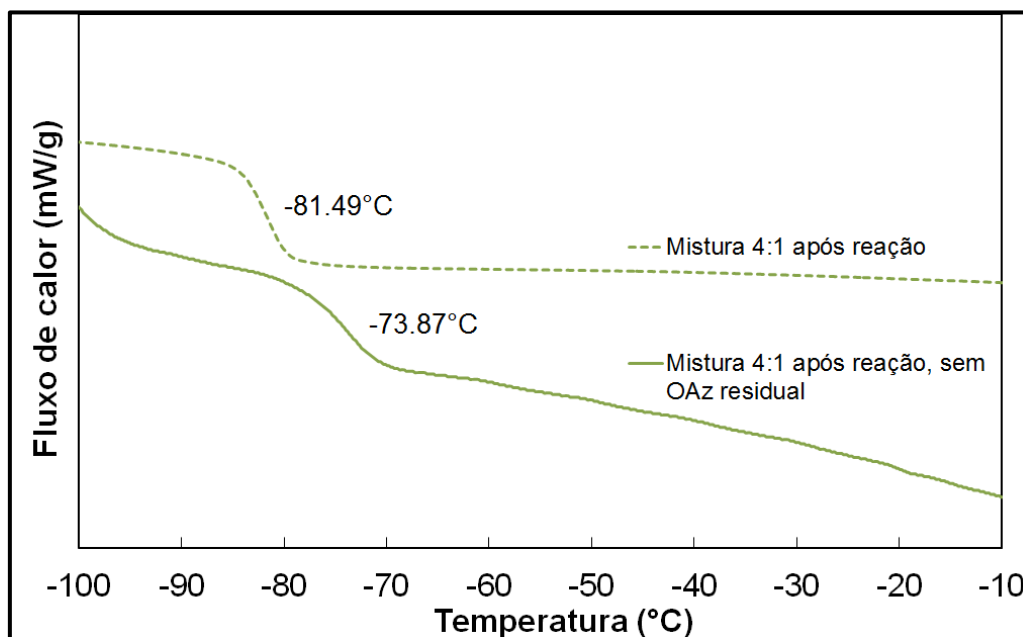
A T_g aumentou à medida que a mistura foi enriquecida com OAz (até razão 6:1). O aumento da massa molar numérica média do produto final, mostrado anteriormente, poderia explicar o aumento da T_g (FOX; FLORY, 1950).

O aumento também pode ser atribuído a maior restrição de mobilidade devido aos emaranhados entre as cadeias laterais do OAz, ligadas às cadeias do PBLH. Collar e colaboradores (1999) atribuíram o aumento de T_g de polipropileno atático, um polímero apolar e linear tal qual o PBLH, as possibilidades de conformação de grupamentos graftizados às cadeias do PP (COLLAR et al., 1999).

O produto da reação da mistura 4:1 apresentou a T_g menor em comparação ao PBLH DE precursor. Esse comportamento pode ser atribuído a ação de moléculas de OAz não reagidas que atuaram como plastificante do material final, diminuindo os emaranhados. De acordo com a teoria do volume livre de Fox e Flory (1950), a adição de moléculas de baixa massa molar em um polímero acarreta aumento do volume livre, da flexibilidade e da possibilidade conformacional entre as cadeias, ocasionando maior mobilidade em temperatura mais baixa.

A Figura 68 apresenta as curvas calorimétrica antes e após da remoção das moléculas residuais de OAz.

Figura 68: Curvas de DSC dos produtos da mistura 4:1 PBLH:OAz DE, antes e após remoção das moléculas residuais de OAz.

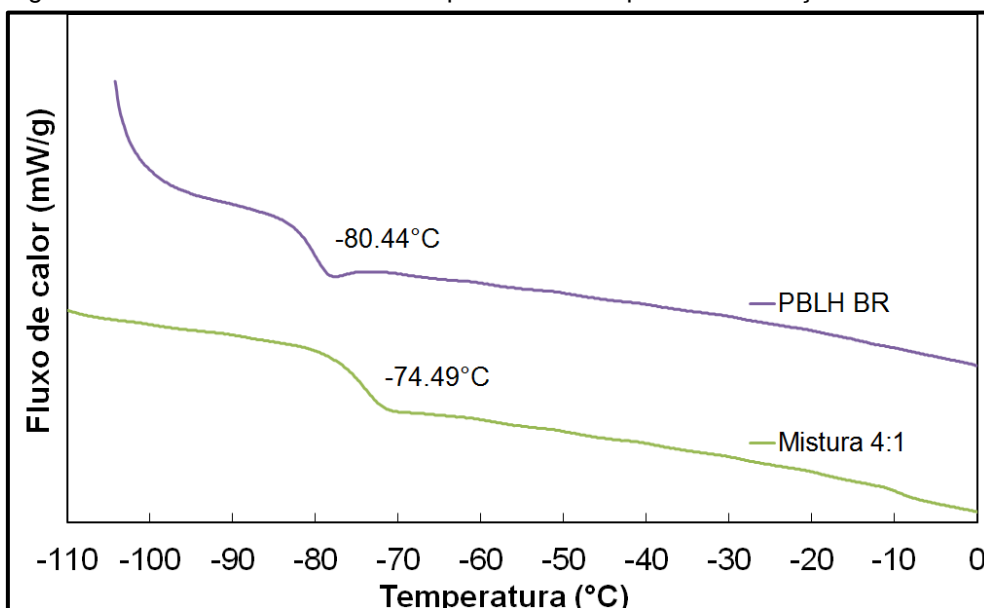


Fonte: elaborado pelo autor.

A T_g do produto da reação sem OAz residual (-73.87°C) segue a tendência de aumento da T_g , verificada com a análise dos produtos das misturas 20:1 e 6:1 e confirma que as moléculas residuais de OAz atuavam como plastificante do PBLH.

As curvas de DSC do PBLH BR precursor e do produto da reação da mistura PBLH:OAz BR, 4:1, são mostradas na Figura 69. A eliminação das moléculas residuais de OAz acarretou o aumento da T_g .

Figura 69: Curvas DSC do PBLH BR precursor e do produto de reação da mistura PBLH:OAz BR, 4:1.



Fonte: elaborado pelo autor.

5.9. Análise elementar

A análise elementar é particularmente importante para a predição do comportamento termodinâmico do propelente após combustão ou deflagração. Os resultados de análise elementar da amostra PBLH DE precursor e dos produtos de reação da mistura PBLH:OAz DE, nas razões 20:1, 6:1 e 4:1 são mostrados na Tabela 13.

Tabela 13: Análise elementar do PBLH DE e do produto das misturas 20:1, 6:1 e 4:1.

Amostra	Média C [%]	Média H [%]	Média N [%]
PBLH DE	85,71 ± 0,33	10,39 ± 0,01	0,32 ± 0,03
Mistura 20:1	83,91 ± 0,11	10,34 ± 0,05	0,90 ± 0,04
Mistura 6:1	83,13 ± 0,19	10,35 ± 0,04	1,44 ± 0,02
Mistura 4:1	80,63 ± 0,29	10,25 ± 0,03	3,31 ± 0,05

Fonte: elaborado pelo autor.

Inesperadamente, a análise do PBLH DE precursor apresentou a presença de nitrogênio. Similarmente, Kubota (2007) apresentou resultados de análise elementar de PBLH em que foi detectada baixa quantidade de nitrogênio. O autor atribuiu a impurezas no material. O PBLH utilizado é produto comercial indicando a

possibilidade de haver pequena porcentagem de contaminantes.

A quantidade relativa de nitrogênio nos produtos de reação das misturas PBLH:OAz aumentou proporcionalmente com a diminuição da razão PBLH:OAz. O resultado indicou que o teor de nitrogênio nos produtos de reação foi crescente, conforme a razão mássica. O produto de reação da mistura PBLH:OAz, 4:1, apresentou o mais elevado percentual de nitrogênio. Os resultados corroboram com os anteriores, por mostrar que o nitrogênio foi incorporado ao polímero.

Portanto, os produtos obtidos nessa Tese apresentam um diferencial em relação a polímeros desenvolvidos até os dias de hoje e apresentados na literatura, que é a formação de grupamentos químicos específicos (aziridina, imina e amina). As ligações carbono-nitrogênio formadas ao longo das cadeias de PBLH podem favorecer ligeiramente o aumento da polaridade do polímero e melhorar a compatibilidade com o sal oxidante, perclorato de amônio, e com outros ingredientes orgânicos energéticos, de menor massa molar, como os plastificantes energéticos, que tem apresentado largo emprego em formulações (BADGUJAR et al., 2008b; DREES et al., 1999; HIGHSMITH; DOLL; CANNIZZO, 2002; HOFFMAN et al., 1994; LEMOS; BOHN, 2018; OBERTH, 1996).

6. CONCLUSÕES

Dois tipos de polibutadieno líquido e hidroxilado (PBLH) foram modificados quimicamente por meio da reação em massa com azido-octano (OAz), usando diferentes proporções molares de ambos reagentes:

- Análises de FT-IR e NMR demonstraram que a síntese do OAz foi realizada com sucesso, a partir da substituição nucleofílica do bromo pela azida no 1-bromo-octano;
- A reação em massa do PBLH com OAz produziu um líquido viscoso de coloração alaranjada, diferente do PBLH puro, de cor clara;
- Análises por FT-IR, NMR e elementar (CHN) mostraram que o PBLH foi funcionalizado por meio da inserção de cadeias laterais de 8 carbonos, ligadas a cadeia principal do PBLH por meio de ligações carbono-nitrogênio.

Análises de NMR indicaram que essas ligações tratam-se possivelmente dos grupos funcionais imina, aziridina e amina;

- A reação ocorrida no teste de estabilidade a vácuo (P-VST) demonstrou a evolução gasosa da reação (pela provável evolução do N_2);
- Valores de massa molar média (M_n) dos produtos estiveram na faixa compreendida entre 6000 a 7000 g/mol, aceitável para aplicação como matriz plástica de propelentes sólidos do tipo compósito. A dispersidade (\bar{M}_w/\bar{M}_n) na ordem de 100 demonstrou que a reação necessita maior controle e seletividade;
- Medidas de reologia contínua realizadas em reômetro de placas paralelas mostraram que houve um aumento nos valores de viscosidade, porém ainda dentro de faixa aceitável na temperatura de processamento desse tipo de propelente;
- Medidas de reologia oscilatória (com varredura de frequência e temperatura) em reômetro de placas paralelas mostraram que os valores de módulos de armazenamento (G') e de perda (G'') em cisalhamento não apresentaram alterações significativas em relação aos PBLH precursores;
- As medidas de reologia oscilatória e de calorimetria exploratória diferencial (DSC) mostraram elevação da T_g com o aumento da razão molar de OAz na reação. Ou seja, quanto mais funcionalizado o PBLH, maior a T_g do produto final. Porém, os valores encontrados estão dentro de faixa aceitável para matriz plástica aplicável em propelente sólido do tipo compósito;
- Análise da T_g por DSC mostrou que o OAz residual da reação de PBLH:OAz possui potencial aplicação como plastificante do produto final;
- Análises de termogravimetria (TG) mostraram que a estabilidade térmica dos produtos obtidos foi adequada para aplicação em matriz plástica de propelentes sólidos do tipo compósito.

7. SUGESTÕES DE TRABALHOS FUTUROS

- Preparar amostras de propelentes utilizando o PBLH funcionalizado;
- Melhorar seletividade da funcionalização.

REFERÊNCIAS

ABUSAIDI, H.; GHAIENI, H. R.; POURMORTAZAVI, S. M.; MOTAMED-SHARIATI, S. H. Effect of nitro content on thermal stability and decomposition kinetics of nitro-HTPB. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, [S.l.], v. 124, n. 2, p. 935–941, 2016. Disponível em: <<http://link.springer.com/10.1007/s10973-015-5178-8>>. Acesso em: 10 out. 2016.

ANDRADE, J.; FRUTUOSO, A. G.; IHA, K.; ROCCO, J. A. F. F.; BEZERRA, E. M.; MATOS, J. R.; SUÁREZ-IHA, M. E. V. Análise térmica aplicada ao estudo de materiais energéticos. **Química Nova**, [S.l.], v. 30, n. 4, p. 952–956, 2007a. Disponível em: <http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0100-40422007000400034&lng=pt&nrm=iso&tlng=pt>. Acesso em: 18 mar. 2017.

ANDRADE, J.; IHA, K.; ROCCO, J. A. F. F.; BEZERRA, E. M.; SUÁREZ-IHA, M. E. V.; PINHEIRO, G. F. M. Determinação dos parâmetros cinéticos de decomposição térmica para propelentes BS e BD. **Eletica Química**, São Paulo, v. 32, n. 3, p. 45–50, 2007b. Disponível em: <<http://www.scielo.br/pdf/eq/v32n3/a07v32n3.pdf>>. Acesso em: 06 abr. 2016.

ANDRADE, J.; IHA, K.; ROCCO, J. A. F. F.; FRANCO, G. P.; SUZUKI, N.; SUÁREZ-IHA, M. E. V. Estudo da decomposição térmica de propelente sólido compósito de baixa emissão de fumaça. **Química Nova**, [S.l.], v. 31, n. 2, p. 301–305, 2008. Disponível em: <http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0100-40422008000200021&lng=pt&nrm=iso&tlng=pt>. Acesso em: 06 abr. 2016.

AZOUG, A.; NEVIÈRE, R.; CONSTANTINESCU, A. Influence of fillers and bonding agents on the viscoelasticity of highly filled elastomers. **Journal of Applied Polymer Science**, [S.l.], v. 131, n. 16, 2014. Disponível em: <<http://doi.wiley.com/10.1002/app.40664>>. Acesso em: 02 abr. 2016.

AZOUG, A.; NEVIÈRE, R.; PRADEILLES-DUVAL, R. M.; CONSTANTINESCU, A. Molecular Origin of the Influence of the Temperature on the Loss Factor of a Solid Propellant. **Propellants, Explosives, Pyrotechnics**, Weinheim, v. 40, p. 469–478, 2015. Disponível em: <<http://doi.wiley.com/10.1002/prep.201400060>>. Acesso em: 02 abr. 2016.

BADGUJAR, D. M.; TALAWAR, M.B.; ASTHANA, S.N.; MAHULIKAR, P.P. Advances in science and technology of modern energetic materials : An overview. **Journal of Hazardous Materials**, [S.l.], v. 151, p. 289–305, 2008. Disponível em: <<https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0304389407014859>>. Acesso em: 02 abr. 2016.

BANDGAR, B. M.; KRISHNAMURTHY, V. N.; MUKUNDAN, T.; SHARMA, K. C. Mathematical modeling of rheological properties of hydroxyl-terminated polybutadiene binder and dioctyl adipate plasticizer. **Journal of Applied Polymer Science**, [S.l.], v. 85, n. 5, p. 1002–1007, 2002. Disponível em: <<http://doi.wiley.com/10.1002/app.10479>>. Acesso em: 02 abr. 2016.

BOGGIONI, L.; LOSIO, S.; TRITTO, I. Microstructure of copolymers of norbornene based on assignments of ^{13}C NMR spectra: Evolution of a methodology. **Polymers**, [S.l.], v. 10, n. 6, 2018. Disponível em: <<http://www.mdpi.com/2073-4360/10/6/647>>. Acesso em: 02 out. 2018.

BOHN, M. A. Review of some peculiarities of the stability and decomposition of HNF and ADN. In: *New Trends in Research of Energetic Materials*, 15., Pardubice, **Anais...** Pardubice, Czech Republic: University of Pardubice, 2015. p. 4-25.

BOHN, M.; MUSSBACH, G.; CERRI, S. Influences on the loss factor of elastomer binders and its modelling. In: *International Annual Conference of Fraunhofer ICT on 'Energetic Materials – Synthesis, Characterisation, Processing'*, 43., Karlsruhe, **Anais...** Pfinztal, Germany: Fraunhofer ICT, 2012. p. 60-1 - 60-43.

BOYER, R. F. Boyer - Dependence of mechanical properties on Molecular Motion in Polymers 1968.pdf. **Polymer Engineering and Science**, [S.l.], v. 8, n. 3, p. 161–185, 1968. Disponível em: <<http://doi.wiley.com/10.1002/pen.760080302>>. Acesso em: 27 out. 2015.

BRÄSE, S.; GIL, C.; KNEPPER, K.; ZIMMERMANN, V. Organic Azides: An Exploding Diversity of a Unique Class of Compounds. **Angewandte Chemie International edition**, Weinheim, p. 5188–5240, 2005. Disponível em: <<http://doi.wiley.com/10.1002/anie.200400657>>. Acesso em: 08 out. 2015.

BRÄSE, S.; BANERT, K. (EDS.). **Organic Azides**. Chichester, UK: John Wiley & Sons, Ltd, 2009. Disponível em: <<http://doi.wiley.com/10.1002/9780470682517>>. Acesso em: 08 out. 2015.

BROWN, O. L. I.; CARY, H. E.; SKINNER, G. S.; WRIGHT, E. J. The Preparation, Densities, Refractive Indices and Viscosities of 1-Azidoctane, 1-Azidoheptane, 1-Azidohexane and 1-Azidopentane. **The Journal of Physical Chemistry**, [S.l.], v. 61, n. 1, p. 103–104, 1957. Disponível em: <<https://doi.org/10.1021/j150547a022>>. Acesso em: 25 jun. 2017.

CAPPELLO, M.; LAMIA, P.; MURA, C.; POLACCO, G.; FILIPPI, S. Azidated Ether-Butadiene-Ether Block Copolymers as Binders for Solid Propellants. **Journal of Energetic Materials**, [S.l.], v. 34, n. 3, p. 318–341, 2016. Disponível em: <<http://www.tandfonline.com/doi/full/10.1080/07370652.2015.1072596>>. Acesso em: 05 mai. 2018

CERRI, S. **CHARACTERISATION OF THE AGEING OF ADVANCED SOLID ROCKET PROPELLANTS AND FIRST-STEP DESIGN OF GREEN PROPELLANTS**. 2001. Politecnico di Milano, 2011.

CERRI, S.; BOHN, M. A.; MENKE, K. GALFETTI, L. Characterization of ADN/GAP-based and ADN/desmophen®-based propellant formulations and comparison with AP analogues. **Propellants, Explosives, Pyrotechnics**, Weinheim, v. 39, n. 2, p. 192–204, 2014a. Disponível em: <<http://doi.wiley.com/10.1002/prop.201300065>>. Acesso em 01 jun. 2016

CERRI, S.; BOHN, M. A.; MENKE, K. GALFETTI, L. Aging of ADN rocket propellant formulations with desmophen®-based elastomer binder. **Propellants, Explosives, Pyrotechnics**, Weinheim, v. 39, n. 4, p. 526–537, 2014b. Disponível em: <<http://doi.wiley.com/10.1002/prop.201300124>>. Acesso em: 01 jun. 2016.

CHIBA, S. Application of organic azides for the synthesis of nitrogen-containing molecules. **Synlett**, [S.l.], v. 2012, n. 01, p. 21–44, 2012. Disponível em: <<http://www.thieme-connect.de/DOI/DOI?10.1055/s-0031-1290108>>. Acesso em 05 mai. 2018.

CLEMENTE, M.; ROCHA, R. J.; IHA, K.; ROCCO, J. A. F. F. Desenvolvimento de tecnologia de pré-polímeros na síntese de poliuretanos empregados em combustíveis sólidos. **Química Nova**, [S.l.], v. 37, n. 6, p. 982–988, 2014. Disponível em: <<http://www.gnresearch.org/doi/10.5935/0100-4042.20140154>>. Acesso em 05 mai 2018.

COLLAR, E. P.; MARCO, C.; LAGUNA, O.; ARESO, S.; GARCÍA-MARTÍNEZ, J. M. On the changes in glass transition temperatures of atactic polypropylenes induced by grafting of poar groups. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, [S.l.], v. 58, p. 541–550, 1999. Disponível em: <<https://link.springer.com/article/10.1023/A%3A1010188024491>>. Acesso em: 05 mai 2018.

CUMMING, A. S. Results from Research Collaboration – A Review over 20 Years. **Propellants, Explosives, Pyrotechnics**, Weinheim, v. 34, p. 187–193, 2009. Disponível em: <<http://doi.wiley.com/10.1002/prop.200900027>>. Acesso em: 05 mai. 2018.

DE FLON, J.; ANDREASSON, S.; LILJEDAHL, M.; OSCARSON, C.; WANHATALO, M.; WINGBORG, N. **Solid Propellants based on ADN and HTPB**. In: AIAA/ASME/SAE/ASEE JOINT PROPULSION CONFERENCE & EXHIBIT, 47. 2011, San Diego, California. **Anais...** San Diego, California: American Institute of Aeronautics and Astronautics, Inc., 2011.

DELUCA, L. T.; GALFETTI, L.; MAGGI, F.; COLOMBO, G.; MEROTTO, L.; BOIOCCHI, M.; PARAVAN, C.; REINA, A.; TADINI, P.; FANTON, L. Characterization of HTPB-based solid fuel formulations: Performance, mechanical properties, and pollution. **Acta Astronautica**, [S.l.], v. 92, n. 2, p. 150–162, 2013. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.actaastro.2012.05.002>>. Acesso em 05 mai. 2018.

DING, Y.; HU, C.; GUO, X.; CHE, Y.; HUANG, J. Structure and mechanical properties of novel composites based on glycidyl azide polymer and propargyl-terminated polybutadiene as potential binder of solid propellant. **Journal of Applied Polymer Science**, [S.l.], v. 131, n. 7, p. 1–8, 2014. Disponível em: <<http://doi.wiley.com/10.1002/app.40007>>. Acesso em 05 mai. 2018.

DOLL, Daniel; DAWLEY, Scott. **Solid rocket propellant with low glass transition**, US2018/0215860 A1, 2018.

DREES, D.; LOFFEL, D.; MESSMER, A.; SCHMID, K. Synthesis and characterization of azido plasticizer. **Propellants, Explosives, Pyrotechnics**, Weinheim, v. 24, n. 3, p. 159–162, 1999. Disponível em: <<http://doi.wiley.com/10.1002/%28SICI%291521-4087%28199906%2924%3A03%3C159%3A%3AAID-PREP159%3E3.0.CO%3B2-0>>. Acesso em 05 mai. 2018.

EL-BASUONY, S. A.; SADEK, M. A.; WAFY, T. Z.; MOSTAFA, H. E. Thermokinetic studies of polyurethanes based on hydroxyl-terminated polybutadiene prepolymer. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, [S.l.], v. 131, n. 2, p. 2013–2019, 2018. Disponível em: <<http://link.springer.com/10.1007/s10973-017-6552-5>>. Acesso em: 10 out. 2018.

FILIPPI, S.; MORI, L.; CAPPELLO, M. POLACCO, G. Glycidyl Azide-Butadiene Block Copolymers: Synthesis from the Homopolymers and a Chain Extender. **Propellants, Explosives, Pyrotechnics**, Weinheim, v. 42, n. 7, p. 826–835, 2017. Disponível em: <<http://doi.wiley.com/10.1002/prop.201600263>>. Acesso em 05 mai. 2018.

FOX, T. G.; FLORY, P. J. Second-order Transition Temperatures and Related Properties of Polystyrene. I. Influence of Molecular Weight. **Journal of Applied Physics**, [S.l.], v. 21, p. 581–591, 1950. Disponível em: <<http://aip.scitation.org/doi/10.1063/1.1699711>>. Acesso em 05 mai. 2018.

FRANKEL, Milton B.; FLANAGAN, Joseph E. **Energetic hydroxy-terminated azido polymer**, US4268450A, 1981.

GETTWERT, V.; FRANZIN, A.; BOHN, M. A.; DELUCA, L. T.; HEINTZ, T. ; WEISER, V. **ADN / GAP COMPOSITE PROPELLANTS WITH AND WITHOUT METALLIC FUELS**. International Symposium on Special Topics in Chemical Propulsion & Energetic Materials, 10. **Anais...**Poitiers: National Engineering School ISAE-ENSMA Ecole Nationale Supérieure de Mécanique et d'Aérotechnique, 2014.

GETTWERT, V.; BOHN, MA; WEISER, V. Performance of ADN/GAP Propellants Compared to Al/AP/HTPB. In: INSENSITIVE MUNITIONS & ENERGETIC MATERIALS TECHNOLOGY SYMPOSIUM (IMEMTS) 2015, **Anais...** [s.l: s.n.] Disponível em: <<http://www.imemg.org/wp-content/uploads/2015/06/4A1-17186-Performance-of-ADN-GAP-Propellants-Compared-to-Al-AP-HTPB.pdf>>. Acesso em 05 mai. 2016.

GOHARDANI, A. S.; STANOJEV, J.; DEMAIRÉ, A.; KJELL, A.; PERSSON, M.; WINGBORG, N.; NILSSON, C. Green space propulsion: Opportunities and prospects. **Progress in Aerospace Sciences**, [S.l.], v. 71, p. 128–149, 2014. Disponível em: <<https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0376042114000797>>. Acesso em: 05 mai 2018.

GOLOFIT, T.; ZYSK, K. Thermal decomposition properties and compatibility of CL-20 with binders HTPB, PBAN, GAP and polyNIMMO. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, [S.l.], v. 119, p. 1931–1939, 2015. Disponível em: <<http://link.springer.com/10.1007/s10973-015-4418-2>>. Acesso em 05 mai 2018.

GUERY, J-F.; CHANG, I-S.; SHIMADA, T.; GLICK, M.; BOURY, D.; ROBERT, E.; NAPIOR, J.; WARDLE, R.; PÉRUT, C.; CALABRO, M.; GLICK, R.; HABU, H.; SEKINO, N.; VIGIER, G. Solid propulsion for space applications : An updated roadmap. **Acta Astronautica**, [S.l.], v. 66, n. 1–2, p. 201–219, 2010. Disponível em: <<https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0094576509003245>>. Acesso em 05 mai. 2018.

HAFNER, S.; KEICHER, T.; KLAPÖTKE, T. M. Copolymers based on GAP and 1,2-Epoxyhexane as Promising Prepolymers for Energetic Binder Systems. **Propellants, Explosives, Pyrotechnics**, Weinheim, v. 43, n. 2, p. 126–135, 2018. Disponível em: <<http://doi.wiley.com/10.1002/prop.201700198>>. Acesso em 10 out. 2018.

HERMES, M. E.; MARSH, F. D. N-Cyanoaziridines and 1-Alkylalkylidenecyanamides from Cyanogen Azide and Olefins. **Journal of Organic Chemistry**, [S.l.], v. 37, n. 19, p. 2969–2979, 1972. Disponível em: <<http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/jo00984a013>>. Acesso em 05 mai. 2018.

HIGHSMITH, Thomas K.; DOLL, Daniel W.; CANNIZZO, Louis F. **Energetic plasticizer, and explosive and propellant composition containing same**, US6425966B1, 2002.

HOFFMAN, D. M.; HAWKINS, T. W.; LINDSAY, G. A.; WARDLE, R. B.; MANSER, G. E. Clean , Agile Alternative Binders , Additives and Plasticizers for Propellant and Explosive Formulations. In: LIFE CYCLES OF ENERGETIC MATERIALS MEETING 1994, Del Mar, CA. **Anais...** Del Mar, CA. Disponível em: <<https://www.osti.gov/biblio/105049>>. Acesso em: 05. Mai. 2018.

HUFFERD, W. L.; FITZGERALD, J. E. **Development of a solid propellant viscoelastic dynamic model**. Atlanta. Disponível em: <<https://ntrs.nasa.gov/archive/nasa/casi.ntrs.nasa.gov/19760018345.pdf>>.

HUISGEN, R.; SEIDEL, M.; WALLBILLICH, G.; KNUPFER, H. Diphenyl-nitrilimin und seine 1.3-dipolaren additionen an alkene und alkyne. **Tetrahedron**, [S.l.], v. 17, n. 1–2, p. 3–29, 1962. Disponível em: <<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0040402001990015>>. Acesso em: 05 mai. 2018.

HUISGEN, R.; SZEIMIES, G.; MOBIUS, L. 1.3-Dipolare Cycloadditionen, XXXII. Kinetik der Additionen organischer Azide an CC-Mehrfachbindungen. **Chemische Berichte**, [S.l.], v. 100, n. 8, p. 2494–2507, 1967. Disponível em: <<http://doi.wiley.com/10.1002/cber.19671000806>>. Acesso em 05 mai. 2018.

KAISER, M.; DITZ, B.; DÖRICH, M.; BOHN, M. A. **Characterization of several HTPB binder samples by**. In: International Annual Conference of ICT on ‘Energetic Materials – Synthesis, Characterization, Processing’, 47., **Anais...**Karlsruhe, Germany: Fraunhofer-Institut fuer Chemische Technologie, 2016.

KAWAMOTO, A. M.; DINIZ, M. F.; LOURENÇO, V. L.; TAKAHASHI, M. F. K.; KEICHER, T.; KRAUSE, H.; MENKE, K.; KEMPA, P. B. Synthesis and characterization of GAP/BAMO copolymers applied at high energetic composite propellants. **Journal of Aerospace Technology and Management**, [S.l.], v. 2, n. 3, p. 307–322, 2010. Disponível em: <http://www.jatm.com.br/papers/vol2_n3/JATMv2n3_p307-322_Synthesis_and_characterization_of_GAP_BAMO_copolymers_applied_at_high_energetic_composite_propellants.html>. Acesso em 05 mai. 2018.

KLAPÖTKE, T. M. **Chemistry of High-energy Materials**. 4th. ed. Berlin/Boston: Walter de Gruyter, 2017.

KNIFTON, J. F.; MARQUIS, E. T. **Synthesis of hydroxyl-terminated polybutadienes using glycol ether acetate solvents**, US5159123A, 1992.

KRISHNAN, P. S. G.; AYYASWAMY, K.; NAYAK, S. K. Hydroxy Terminated Polybutadiene: Chemical Modifications and Applications. **Journal of Macromolecular Science, Part A**, [S.l.], v. 50, n. 1, p. 128–138, 2013. Disponível em: <<http://www.tandfonline.com/doi/abs/10.1080/10601325.2013.736275>>. Acesso em 05 mai. 2018.

KUBOTA, Naminosuke. **Propellants and Explosives: Thermochemical Aspects of Combustion**. 2nd. ed. Weinheim: WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2002. v. 176.

LEI, Z.; XING, W.; WU, J. The proper glass transition temperature of amorphous polymers on dynamic mechanical spectra. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, [S.l.], v. 116, p. 447–453, 2014. Disponível em: <<http://link.springer.com/10.1007/s10973-013-3526-0>>. Acesso em: 01 jun. 2016.

LEMOS, M. F.; BOHN, M. A. DMA of polyester-based polyurethane elastomers for composite rocket propellants containing different energetic plasticizers. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, [S.l.], v. 131, p. 595–600, 2018. Disponível em: <<http://link.springer.com/10.1007/s10973-016-5945-1>>. Acesso em 10 out. 2018.

LEMOS, M. F.; MUSSBACH, G.; BOHN, M. A. Evaluation of filler effects on the dynamic mechanical behavior of HTPB-elastomer used as binder in exemplary composite formulations. **Journal of Aerospace Technology and Management**, [S.l.], v. 9, n. 3, p. 379–388, 2017. Disponível em: <<http://www.jatm.com.br/ojs/index.php/jatm/article/view/795>>. Acesso em: 05 mai. 2018.

LI, G.; LEE-SULLIVAN, P.; THRING, R. W. DETERMINATION OF ACTIVATION ENERGY FOR GLASS TRANSITION OF AN EPOXY ADHESIVE USING DYNAMIC MECHANICAL ANALYSIS. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, [S.l.], v. 60, n. 2, p. 377–390, 2000. Disponível em: <<https://link.springer.com/article/10.1023%2FA%3A1010120921582>>. Acesso em: 01 jun. 2016..

LI, W. **Thermal Degradation Studies of Nitrated HTPB and Its Effects on The Decomposition of AP**. 49th International Annual Conference of ICT on 'Energetic Materials – Synthesis, Processing, Performance'. **Anais...**Karlsruhe, Germany: Fraunhofer-Institut fuer Chemische Technologie, 2018

LILLYA, C. P.; JUANG, R-H.; CHIEN, J. C. W.; MILLER, R.S. Synthesis of Azido-Polymers of Butadiene. **Journal of Polymer Science**, [S.l.], v. 20, p. 1505–1516, 1982. Disponível em: <<http://doi.wiley.com/10.1002/pol.1982.170200612>>. Acesso em: 01 jun. 2016.

LUGADET, F.; DEFFIEUX, A.; FONTANILLE, M. Synthese de polybutadienes nitres hydroxytelecheliques par nitromercuration-demercuration—II. Etude de la demercuration et caracterisation des polybutadienes nitres. **European Polymer Journal**, [S.I.], v. 26, n. 9, p. 1035–1040, 1990. Disponível em: <<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/0014305790901190>>. Acesso em: 01 jun. 2016.

MAHANTA, A. K.; PATHAK, D. D. HTPB-Polyurethane : A Versatile Fuel Binder for Composite Solid Propellant. In: ZAFAR, F.; SHARMIN, E. (Eds.). . **Polyurethane**. [S.I.] InTech, 2012. p. 229. Disponível em: <<http://www.intechopen.com/books/polyurethane/htpb-polyurethane-a-versatile-fuel-binder-for-composite-solid-propellant> >. Acesso em: 01 jun. 2016.

MATHEW, S.; MANU, S. K.; VARGHESE, T. L. Thermomechanical and morphological characteristics of cross-linked GAP and GAP-HTPB networks with different diisocyanates. **Propellants, Explosives, Pyrotechnics**, Weinheim, v. 33, n. 2, p. 146–152, 2008. Disponível em: <<http://doi.wiley.com/10.1002/prop.200800213>>. Acesso em: 01 jun. 2016.

MATMOUR, R.; NGO, R.; SEEBOTH, N. **Process for radical grafting of a diene elastomer**, US20150299367A1, France, 2015. Acesso em: 01 jun. 2016.

MILLAR, R. W.; COLCLOUGH, M. E.; GOLDING, P.; HONEY, P. J.; PAUL, N. C.; SANDERSON, A. J.; STEWART, M. J.; VOLK, F.; THOMSON, B. J. New Synthesis Routes for Energetic Materials Using Dinitrogen Pentoxide. **Philosophical Transactions of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences**, [S.I.], v. 339, n. 1654, p. 305–319, 1992. Disponível em: <<http://rsta.royalsocietypublishing.org/cgi/doi/10.1098/rsta.1992.0037>>. Acesso em: 01 jun. 2016.

MOHAN, Y. M.; RAJU, K. M. Synthesis and characterization of HTPB-GAP cross-linked co-polymers. **Designed Monomers & Polymers**, [S.I.], v. 8, n. 2, p. 159–175, 2005. Disponível em: <<https://www.tandfonline.com/doi/full/10.1163/1568555053603215>>. Acesso em: 01 jun. 2016.

NAIR, U. R.; ASTHANA, S. N.; RAO, A. S.; GANDHE, B. R. Advances in High Energy Materials. **Defence Science Journal**, [S.I.], v. 60, n. 2, p. 137–151, 2010. Disponível em: <<http://publications.drdo.gov.in/ojs/index.php/dsj/article/view/327>>. Acesso em: 01 jun. 2016.

NARDAI, M.; BOHN, M. Molecular Dynamics Simulation of Cohesion within Solid Propellants. In: INTERNATIONAL PYROTECHNICS SOCIETY SEMINAR, 42. 2016, Grand Junction, Colorado, USA. **Anais...** Grand Junction, Colorado, USA: IPSUSA Seminars, Inc., 2016.

NARDAI, M. M.; BOHN, M. A. **Cohesion Properties in PBX and Composite Propellants – Computational Results and Experimental Aspects**. In: International Annual Conference of ICT on 'Energetic Materials – Performance, Safety and System Applications', 46., **Anais...**Karlsruhe, Germany: Fraunhofer-Institut fuer Chemische Technologie, 2015.

NATO, S. O. **EXPLOSIVES: THERMAL ANALYSIS USING DIFFERENTIAL THERMAL ANALYSIS (DTA), DIFFERENTIAL SCANNING CALORIMETRY (DSC), HEAT FLOW CALORIMETRY (HFC) AND THERMOGRAVIMETRIC ANALYSIS (TGA)** Brussels, Belgium, 2015.

OBERTH, A. E. **ENERGETIC PLASTICIZERS FOR POLYBUTADIENETYPE SOLID PROPELLANT BINDERS.**, US5578789A, 1996. Disponível em: <<https://patentimages.storage.googleapis.com/07/6f/94/a5b2eb179a2b9b/US5578789.pdf>>. Acesso em: 01 jun. 2016.

PANT, C. S.; SANTOSH, M. S.; MEHILAL; BANERJEE, S.; KHANNA, P. K. In: NEW TRENDS IN RESEARCH OF ENERGETIC MATERIALS, 18. 2015, Pardubice, Czech Republic. **Anais...** Pardubice, Czech Republic: University of Pardubice, 2015.

PATAI, S. (ED.). **The Chemistry of the Azido Group**. New York: Interscience Publishers/Wiley, 1971.

PETERSEN, E. L.; SEAL, S.; STEPHENS, M.; REID, D. L.; CARRO, R.; SAMMET, T.; LEPAGE, A. **Solid propellant rocket motor having self-extinguishing propellant grain and systems therefrom**, US8336287B1, 2012. Disponível em: <<https://patents.google.com/patent/US8336287B1/en>>. Acesso em: 01 jun. 2016.

PILUSO, S.; VUKIĆEVIĆ, R.; NÖCHEL, U.; BRAUNE, S.; LENDLEIN, A.; NEFFE, A. T. Sequential alkyne-azide cycloadditions for functionalized gelatin hydrogel formation. **European Polymer Journal**, [S.l.], v. 100, n. January, p. 77–85, 2018. Disponível em: <<https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0014305717304378>>. Acesso em 10 out. 2018.

PIRES, D. C.; KAWAMOTO, A. M.; SCIAMARELI, J.; MATTOS, E. E.; DINIZ, M. F.; DUTRA, R. C. L.; IHA, K. Avaliação de agente de ligação aziridínico por meio de técnicas de análise química e instrumental. **Journal of Aerospace Technology and Management**, [S.l.], v. 1, n. 1, p. 55–61, 2009. Disponível em: <http://www.jatm.com.br/papers/vol1_n1/v01n55a61_evaluation_of_aziridine_bonding_agent_by_means_of_chemical_and_instrumental_techniques_of_analysis.html> . Acesso em: 01 jun. 2016.

PIRES, D. C.; STOCKLER-PINTO, D. V. B.; SCIAMARELI, J.; DA COSTA, J. R.; DINIZ, M. F.; DUTRA, R. C. L.; IHA, K. Síntese e caracterização por espectroscopia no infravermelho de agente de ligação à base de hidantoína, utilizado em propelentes compósitos. **Journal of Aerospace Technology and Management**, [S.l.], v. 1, n. 2, p. 177–184, 2009. a. Disponível em: <http://www.jatm.com.br/papers/vol1_n2/JATMv1n2_p177-184_Synthesis_and_characterization_by_infrared_spectroscopy_of_hydantoin-based_bonding_agents_used_in_composite_propellants.html>. Acesso em: 01 jun. 2016.

PROVATAS, A. **Energetic Polymers and Plasticisers for Explosive Formulations - A Review of Recent Advances**. Melbourne, Australia. Disponível em: <<http://oai.dtic.mil/oai/oai?verb=getRecord&metadataPrefix=html&identifier=ADA377866>>. Acesso em: 01 jun. 2016.

RESHMI, S.; VIJAYALAKSHMI, K.P.; THOMAS, D.; RAJEEV, R.; REGHUNADHAN NAIR, C.P. Polybutadiene crosslinked by 1,3-dipolar cycloaddition: Pyrolysis mechanism, DFT studies and propellant burning rate characteristics. **Combustion and Flame**, [S.l.], v. 167, p. 380–391, 2016. Disponível em: <<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S001021801600033X>>. Acesso em: 18 mar. 2017.

RESHMI, S.; ARUNAN, E.; NAIR, C. P. R. Azide and Alkyne Terminated Polybutadiene Binders : Synthesis , Cross-linking , and Propellant Studies. **Industrial and Engineering Chemistry Research**, [S.l.], v. 53, n. 43, p. 16612–16620, 2014. Disponível em: <<http://pubs.acs.org/doi/10.1021/ie502035u>>. Acesso em: 01 jun. 2016.

REZENDE, L. C. **Envelhecimento de Propelente Compósito à Base de Polibutadieno Hidroxilado**. [S.l.] Universidade Estadual de Campinas, 2001. Disponível em: <<http://biq.iqm.unicamp.br/arquivos/teses/ficha47963.htm>>. Acesso em: 01 jun. 2016.

RIBEIRO, S. P.; SANTIAGO, D. G.; VIANNA JR., A. DOS S. Poli (metil azoteto de glicidila) - GAP. I: síntese e caracterização. **Polímeros**, [S.l.], v. 22, n. 5, p. 407–413, 2012. Disponível em: <http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0104-14282012000500002&lng=pt&tlng=pt>. Acesso em: 01 jun. 2016.

SANKAR, R. M.; ROY, T. K.; JANA, T. Functionalization of terminal carbon atoms of hydroxyl terminated polybutadiene by polyazido nitrogen rich molecules. **Bulletin on Materials Science**, [S.l.], v. 34, n. 4, p. 745–754, 2011. Disponível em: <<http://link.springer.com/10.1007/s12034-011-0190-5>>. Acesso em: 01 jun. 2016.

SANTHOSH, G.; ANG, H. G. Compatibility of Ammonium Dinitramide with Polymeric Binders studied by Thermoanalytical Methods. **International Journal of Energetic Materials and Chemical Propulsion**, [S.l.], v. 9, n. 1, p. 27–41, 2010. Disponível em:

<<http://www.dl.begellhouse.com/journals/17bbb47e377ce023,25d87ab6636f9f8a,441f5671475d2d6e.html>>. Acesso em: 01 jun. 2016.

SARAVANAKUMAR, D.; SENGOTTUVELAN, N.; NARAYANAN, V.; KANDASWAMY, M.; VARGHESE, T. L. Burning-rate enhancement of a high-energy rocket composite solid propellant based on ferrocene-grafted hydroxyl-terminated polybutadiene binder. **Journal of Applied Polymer Science**, [S.l.], v. 119, n. 5, p. 2517–2524, 5 mar. 2011. Disponível em: <<http://doi.wiley.com/10.1002/app.32859>>. Acesso em: 01 jun. 2016.

SBEGUE, L. F. C.; VILLAR, L. D. Comparative Assessment of Stabilised Polybutadiene Binder under Accelerated Ageing. **Journal of Aerospace Technology and Management**, [S.l.], v. 8, n. 2, p. 122–129, 2016. Disponível em: <<http://www.jatm.com.br/ojs/index.php/jatm/article/view/654>>. Acesso em 05 mai. 2018.

SCHOYER, H. F. R.; KORTING, P. A. O. G.; MUL, J. M. **High-performance propellant combinations for a rocket engine**, US4938814A, 1990. Disponível em: <<https://patents.google.com/patent/US4938814>>. Acesso em: 01 jun. 2016.

SCIAMARELI, J.; TAKAHASHI, M. F. K.; TEIXEIRA, J. M.; IHA, K. Propelente sólido compósito polibutadiênico: I – Influência do agente de ligação. **Química Nova**, [S.l.], v. 25, n. 1, p. 107–110, 2002. Disponível em: <http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0100-40422002000100018&lng=pt&nrm=iso&tling=pt>. Acesso em: 01 jun. 2016.

SOCRATES, G. **Infrared and Raman characteristic group frequencies**. third ed. [S.l.] John Wiley & Sons Ltd., 2004.

STUART, B. H. **Infrared Spectroscopy: Fundamentals and Applications**. [S.l.] John Wiley & Sons Ltd., 2004. v. 8.

TANVER, A.; HUANG, M-H.; LUO, Y.; HUSSAIN, T. Energetic interpenetrating polymer network based on orthogonal azido–alkyne click and polyurethane for potential solid propellant. **RSC Advances**, [S.l.], v. 5, n. 79, p. 64478–64485, 2015. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1039/C5RA10467J>>. Acesso em: 01 jun. 2016.

U.S. ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY. **Perchlorate Treatment Technology Update**. [s.l.: s.n.]. Disponível em:

<https://www.epa.gov/sites/production/files/2015-04/documents/perchlorate_542-r-05-015.pdf>. Acesso em 10 out. 2016.

VASUDEVAN, V.; SUNDARARAJAN, G. Synthesis of GAP-PB-GAP Triblock Copolymer and Application as Modifier in AP a HTPB Composite Propellant.

Propellants, Explosives, Pyrotechnics, Weinheim, v. 24, p. 295–300, 1999.

Disponível em: <<http://doi.wiley.com/10.1002/%28SICI%291521-4087%28199910%2924%3A5%3C295%3A%3AAID-PREP295%3E3.0.CO%3B2-8>>.

Acesso em: 01 jun. 2016.

VILAR, W. D.; MENEZES, S. M. C.; AKCELRUD, L. Characterization of hydroxyl-terminated polybutadiene I. NMR analysis of hydroxylated end groups. **Polymer Bulletin**, v. 33, p. 557–561, 1994a. Disponível em:

<<http://link.springer.com/10.1007/BF00296164>>. Acesso em: 01 jun. 2016.

<<http://link.springer.com/10.1007/BF00296164>>. Acesso em: 01 jun. 2016.

VILAR, W. D.; MENEZES, S. M. C.; AKCELRUD, L. Characterization of hydroxyl-terminated polybutadiene II. Determination of hydroxylated structures and a mechanistic approach for the polymerization. **Polymer Bulletin**, v. 33, p. 563–570, 1994b. Disponível em: <<http://link.springer.com/10.1007/BF00296165>>. Acesso em:

01 jun. 2016.

VILAR, W. D.; MENEZES, S. M. C.; SEIDL, P. R. Hydroxyl-terminated polybutadiene IV. NMR assignments of three main hydroxylated end groups. **Polymer Bulletin**, v. 38, p. 327–332, 1997. Disponível em:

<<http://link.springer.com/10.1007/s002890050055>>. Acesso em: 01 jun. 2016.

WANG, Q.; WANG, L.; ZHANG, X.; MI, Z. Thermal stability and kinetic of decomposition of nitrated HTPB. **Journal of Hazardous Materials**, v. 172, p. 1659–1664, 2009. Disponível em:

<<https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0304389409013223>>. Acesso em: 01 jun. 2016.

WILLIAMS, M. L.; LANDEL, R. F.; FERRY, J. D. The Temperature Dependence of Relaxation Mechanisms in Amorphous Polymers and Other Glass-forming Liquids. **Journal of the American Chemical Society**, [S.l.], v. 77, n. 14, p. 3701–3707, 1955.

Disponível em: <<http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/ja01619a008>>. Acesso em: 01 jun. 2016.

WINGBORG, N. Increasing the tensile strength of HTPB with different isocyanates and chain extenders. **Polymer Testing**, [S.l.], v. 21, n. 3, p. 283–287, 2002.

Disponível em: <<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0142941801000836>>. Acesso em: 01 jun. 2016.

WINGBORG, N. **Improving the Mechanical Properties of Composite Rocket Propellants**. [S.l.] Royal Institute of Technology, 2004.

WLADKOWSKI, B. D.; SMITH, R. H.; MICHEJDA, C. J. Theoretical investigation of the proton-induced decomposition of 4,5-dihydro-1,2,3-triazole to form the aziridinium ion: instability of the (2-aminoethyl)diazonium ion. **Journal of the American Chemical Society**, [S.l.], v. 113, n. 21, p. 7893–7897, 1991. Disponível em: <<http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/ja00021a011>>. Acesso em 05 mai. 2016.

YANG, Z.; LONG, X. P.; ZENG, Q. X. Simulation study of the morphologies of energetic block copolymers based on glycidyl azide polymer. **Journal of Applied Polymer Science**, [S.l.], v. 129, n. 1, p. 480–486, 2013. Disponível em: <<http://doi.wiley.com/10.1002/app.38482>>. Acesso em: 01 jun. 2016.

ZEMAN, S.; ELBEIH, A.; HUSSEIN, A.; ELSHENAWY, T.; JUNGOVA, M.; YAN, Q. L. A modified vacuum stability test in the study of initiation reactivity of nitramine explosives. **Thermochemica Acta**, [S.l.], v. 656, p. 16–24, 2017. Disponível em: <<https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0040603117302034>>. Acesso em: 01 jun. 2018.

ZHANG, Z.; WANG, Z.; MU, H.; WANG, X.; LI, Y.; YAN, J.; WANG, Z. A novel approach to 1,2,3-triazole grafted chitosans via modified Wolff's cyclocondensation. **European Polymer Journal**, [S.l.], v. 98, n. August 2017, p. 492–498, 2018. Disponível em: <<https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0014305717315215>>. Acesso em: 10 out. 2018.