

Avaliação por FT-IR de Interações entre Polímero Energético e Oxidante: GAP/ADN e GAP/AP

José Irineu Sampaio de Oliveira, Rita de Cássia Lazzarini Dutra
Instituto Tecnológico de Aeronáutica – ITA

Jairo Sciamarelli, Milton Faria Diniz
Divisão de Química – AQI, Instituto de Aeronáutica e Espaço – IAE

Resumo: A possibilidade de interação entre o sistema à base do polímero de azoteto de glicidila e da dinitramida de amônio (GAP/ADN) foi avaliada, por FT-IR, nas regiões do infravermelho médio (MIR) e infravermelho próximo (NIR). O sistema GAP e perclorato de amônio (GAP/AP), utilizando oxidante mais usual, foi analisado por MIR. Maiores alterações espectrométricas foram observadas para o sistema GAP/ADN. Foi observado um alargamento de bandas para ambos os sistemas na região entre 3100-3500cm⁻¹, sugerindo interações entre os grupos OH do GAP e NH₄⁺ do ADN ou AP. A diminuição da intensidade da banda do grupo N₃ do GAP e o aumento de intensidade do nitroílo (NO₂⁺) do ADN também foram notados, sugerindo interação entre esses grupos no sistema GAP/ADN.

Palavras-chave: Polímero energético, GAP, ADN, AP, FT-IR, interação.

Evaluation by FT-IR of the Interactions between Energetic Polymer and Oxidizer: GAP/ADN and GAP/AP

Abstract: FT-IR spectroscopy, in the mid-infrared (MIR) and near infrared (NIR) regions, was used to investigate possible interactions in the polymer system made with glycidyl azide and ammonium dinitramide (GAP/ADN). The GAP and ammonium perchlorate (GAP/AP) system with the most usual oxidizer was studied by MIR. Major spectrometric changes were observed for the GAP/ADN system, with a broadening of the bands in the region between 3100-3500cm⁻¹, pointing to interactions between OH groups from GAP and NH₄⁺ groups from ADN or AP. Also noted were a decrease in band intensity for the N₃ group in GAP and an increased intensity of nitronium (NO₂⁺) of ADN, suggesting interaction between these groups in the GAP/ADN system.

Keywords: Energetic polymer, GAP, ADN, AP, FT-IR, interaction.

Introdução

Nos últimos anos, tem sido uma constante a pesquisa de novos materiais energéticos para uso em propelentes^[1-4]. Busca-se, entre outras características, materiais energéticos com grande estabilidade térmica e química, menos agressivos ao meio ambiente, fácil manuseio, permitindo alcançar melhor desempenho para foguetes, mísseis para sistemas de defesa e explosivos^[5]. O polímero de azoteto de glicidila (GAP)^[6,7] e a dinitramida de amônio (ADN)^[8,9] são materiais que têm essas características e correspondem a tais expectativas.

Propelentes baseados em GAP e ADN têm o potencial para fornecer, integralmente, melhores propriedades e com o uso de agentes estabilizantes e modificadores de superfície, ganham estabilidade. Apresentam alto impulso específico, boas propriedades de queima e baixa emissão de fumaça. Além disso, há uma significativa redução de ácido clorídrico e gás cloro nos gases de exaustão, definindo um propelente ecologicamente correto^[10,11].

GAP é um pré-polímero líquido de baixa massa molar (2000<Mn<3000), difuncional, com grupos azidometil pendentes em uma cadeia poliéter principal. Apresenta baixa temperatura de transição vítrea (T_g = -48°C), baixa

viscosidade e densidade relativamente alta quando comparada com outros ligantes para propelentes. Tem calor de formação positivo (975 kJ/kg), o qual fornece fácil e rápida decomposição do polímero a temperaturas relativamente baixas. Em adição, GAP tem boa compatibilidade com oxidantes de alta energia^[6,12]. A Figura 1 apresenta a estrutura química do GAP.

Sciamarelli et al.^[6] sintetizaram o GAP por meio da reação de azida de sódio com o intermediário de síntese poliepicloridrina, o qual foi obtido a partir da homopolimerização da epicloridrina. Ribeiro et al.^[13] sintetizaram o GAP por conversão direta da epicloridrina (ECH). O polímero também foi caracterizado por meio de técnicas instrumentais, entre elas o FT-IR. Em ambos os trabalhos, a espectroscopia FT-IR foi usada para confirmar a obtenção do produto, segundo as rotas de síntese utilizadas.

Menke et al.^[14] estudaram formulações de propelentes contendo GAP e perclorato de amônio (GAP/AP) e verificaram que essa formulação apresenta valores de impulso específico superiores aos usuais propelentes baseados em AP e polibutadieno com hidroxila terminal

Análises, instrumental e volumétrica, mostraram que o produto apresenta uma massa molar numérica média de 3400 g/mol, determinada por cromatografia de exclusão de tamanho (SEC) e equivalente hidroxílico de 0,86 mmol/g. A composição do polímero determinada por análise elemental foi de 36,2% de C, 5,2% de H e 41,8% de N^[12]. Cloro foi encontrado em quantidades desprezíveis, indicando a completa substituição dos átomos de cloro por grupos azidas.

Foram usadas amostras de ADN da firma AB BOFORS (Suécia), com pureza de 99%, material particulado de coloração branca, sem odor, solubilidade em água 720 g/L, solúvel, também, em acetona e metanol, e temperatura de fusão 93,2°C. As amostras de AP usadas foram adquiridas na empresa Aliança Eletroquímica. Apresenta fórmula química NH₄ClO₄, massa molar 117,5 g/mol, densidade 1,95 g/cm³ e energia de formação -283,1 kJ/mol.

Equipamentos/Methodologias

Análise MIR

Os espectros MIR foram obtidos no Laboratório de Análises Instrumentais da AQI/IAE, utilizando-se o espectrômetro FT-IR Spectrum One PerkinElmer, na região de 4000 a 400 cm⁻¹, ganho 1, resolução 4 cm⁻¹, 40 varreduras. A amostra de GAP foi analisada, segundo a técnica de transmissão, sob a forma de filme líquido, com auxílio de laminula, em função da viscosidade do material. As amostras de ADN e AP foram analisadas, segundo a técnica de transmissão, pastilha de KBr (0,7:400mg). As misturas reacionais de GAP/ADN e GAP/AP, preparadas

sob a forma de filme líquido com auxílio de laminula, foram analisadas por transmissão em diferentes tempos de reação.

Análise NIR

Os espectros NIR foram obtidos no Laboratório de Análises Instrumentais da AQI, utilizando-se o espectrômetro FT-IR Sctrum One PerkinElmer, na região de 7800 à 4000 cm⁻¹, ganho 1, resolução 4 cm⁻¹, 10 varreduras. A amostra de GAP foi analisada, segundo a técnica de transmissão, sob a forma de filme líquido, com auxílio de laminula, em função da viscosidade do material. As amostras de ADN e AP foram analisadas, segundo a técnica de transmissão e preparadas como pastilha de KBr (0,7:400mg). A mistura reacional de GAP/ADN e GAP/AP, preparadas sob a forma de filme líquido com auxílio de laminula, foram analisadas por transmissão em diferentes tempos de reação.

Resultados e Discussão

Análise MIR

A Figura 4A mostra o espectro MIR do GAP, com as principais bandas que caracterizam o polímero: 3460 cm⁻¹, devido ao estiramento OH, grupo presente no final da cadeia polimérica, 2900 cm⁻¹, correspondente à absorção do grupo CH₂, 2100 e 1280 cm⁻¹, correspondente aos estiramentos simétrico e assimétrico do grupo N₃ e 1120 cm⁻¹, devido à forte absorção do grupo éter (C—O—C)^[13].

A Figura 4B inclui o espectro MIR do ADN, com as principais bandas (em cm⁻¹), referentes aos grupos funcionais que caracterizam o composto (OLIVEIRA,

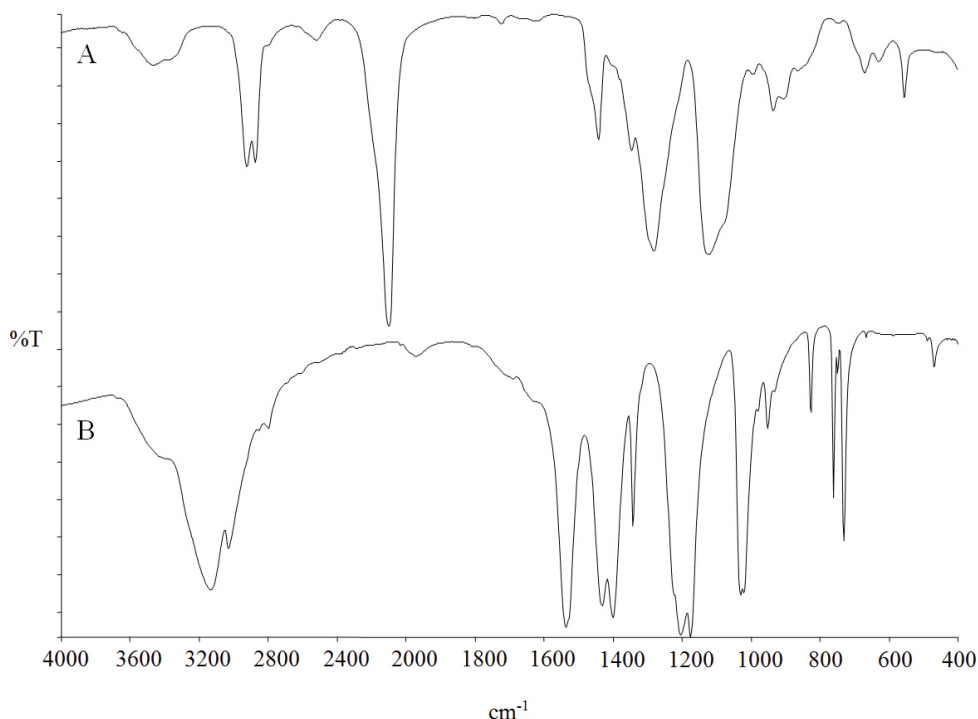


Figura 4. A) Espectro MIR do GAP e B) ADN - EURENCO - Lote 20119019.

2011): NH_4^+ , em 3129, 1435, 1384; NO_2 , em 1537, 1344, 1209, 1177, 828, 762, 732 e N-NO_2 , em 1032 e 954.

Acompanhamento, por MIR, de Alterações Espectrométricas – Sistema GAP/ADN

Desde que, atualmente, a pesquisa em oxidantes e ligantes, na AQI, está voltada para o emprego do oxidante ADN e do ligante GAP, resolveu-se nesse estudo, examinar as possíveis alterações espectrométricas IR decorrentes dos processos envolvendo esses principais produtos empregados na formulação de propelentes. Para tal fim, foram planejadas duas reações na faixa de 60-65°C, provável temperatura de cura do propelente GAP/ADN, sendo os ensaios preparados, estequiometricamente. A Figura 5 apresenta os espectros dos produtos puros, das misturas reacional, inicial, intermediária e final da reação.

Na Tabela 1 e Figura 6 podem ser observadas as alterações espectrométricas decorrentes do sistema GAP/ADN 1:1. O desvio médio para as intensidades atribuídas para cada grupo funcional variou no intervalo entre 0,13 e 0,55. Os valores de variância foram observados entre 0,02 e 0,44. Embora haja uma variação significativa, entretanto mais acentuada, somente para o grupo N_3 , deve-se lembrar que se trata de um estudo qualitativo e a tendência observada no primeiro experimento, ou seja, o aumento dos valores de absorvância para os grupos NH_4 e NO_2 e a diminuição para o N_3 , foi confirmada.

Por intermédio das Figuras 5 e 6 e Tabela 1, é possível observar que a intensidade da banda em 3460 cm^{-1} , devida ao estiramento do grupo OH, grupo presente no final da cadeia polimérica do GAP, diminui e alarga bruscamente, desde o início da reação, sumindo completamente após

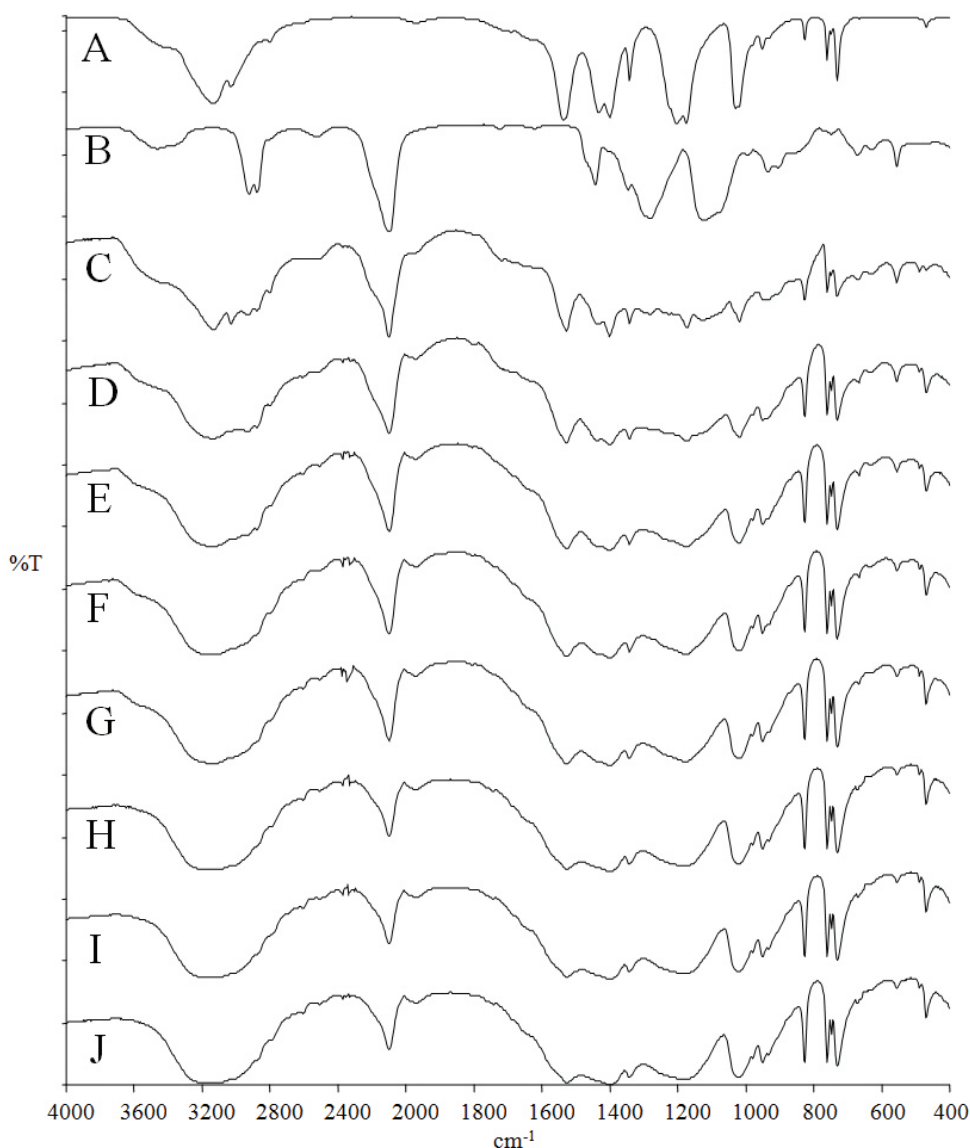
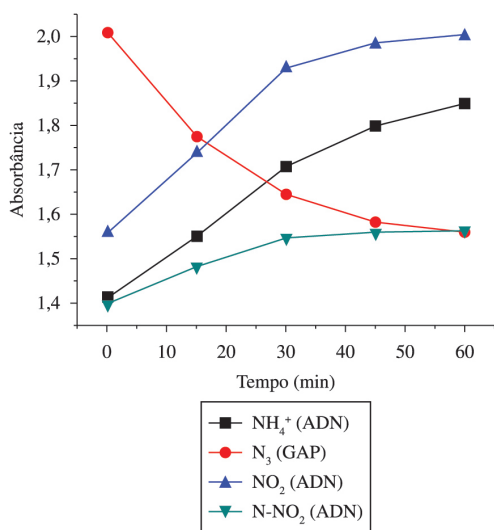
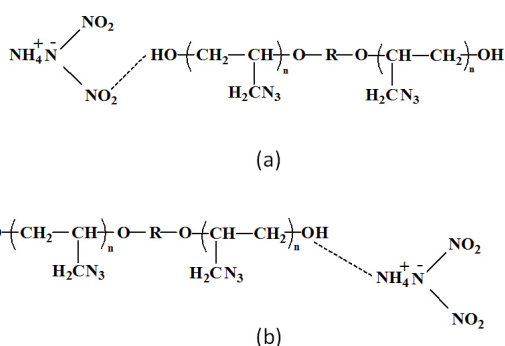


Figura 5. Espectros MIR do sistema ADN + GAP (1:1) (60-65°C): A) ADN; B) GAP; C) Inicial; D) Após 15 min; E) Após 30min; F) Após 45min; G) Após 60 min; H) Após 1080 min; I) Após 1440 min; J) Após 2400 min.

Tabela 1. Alterações espectrométricas (valores médios de intensidade de absorvância) observadas para as bandas envolvidas no sistema GAP/ADN.

Tempo [min]	NH ₄ ⁺ (ADN) 3129cm ⁻¹	N ₃ (GAP) 2100cm ⁻¹	NO ₂ (ADN) 1537cm ⁻¹	N-NO ₂ (ADN) 1020cm ⁻¹
0	1,41	2,01	1,56	1,40
15	1,55	1,77	1,74	1,48
30	1,71	1,64	1,93	1,55
45	1,80	1,58	1,98	1,56
60	1,85	1,56	2,00	1,56
1080	2,01	1,23	2,05	1,53
1440	2,02	1,21	2,07	1,54
2400	2,02	1,19	2,09	1,54
Desvio médio	0,14	0,55	0,19	0,13
Variância	0,02	0,44	0,04	0,03

**Figura 6.** Valores médios de absorvância versus Tempo (min) para os principais grupos funcionais no sistema GAP/ADN 1:1 na Temperatura entre 60-65°C.**Figura 7.** Possíveis representações de atração física (ligação de hidrogênio) formada entre ADN e GAP: a) entre a hidroxila terminal do GAP e um íon nitroílo; b) OH do GAP e NH₄⁺ do ADN.

1080 min. (espectro H). Uma possível explicação para o que possa estar ocorrendo, pode ser uma interação física, formando uma ligação de hidrogênio entre a hidroxila terminal da cadeia polimérica do GAP (com densidade eletrônica negativa) e um íon nitroílo (com densidade eletrônica positiva) presente na estrutura do ADN ou entre a OH do GAP e NH₄⁺ do ADN, promovendo um alargamento

e/ou deslocamento de bandas para menor número de onda (Figuras 7a e 7b).

Na literatura foi também encontrado, mesmo que para sistemas diferentes, mas também com diferenças de eletronegatividade entre átomos das moléculas, que há variações de intensidade, além de alargamento de bandas na formação de ligações de hidrogênio, de modo similar ao observado neste estudo^[23].

Em relação ao espectro FT-IR do GAP, a banda referente à ligação CH₂ teve um aumento de intensidade com 15 min de reação e passou de 2926 cm⁻¹ (GAP puro) para 2930 cm⁻¹ e a partir de 30 min houve um alargamento e/ou sobreposição de bandas, não sendo mais possível observar a referida absorção. A banda do grupo azoteto N₃, em 2100 cm⁻¹, mostrou diminuição de intensidade até 1080 min, mantendo-se constante após este período, indicando algum consumo ou interação.

O grupo éter C-O-C apresenta banda larga e intensa em 1126 cm⁻¹ no espectro do GAP puro. Essa banda aparece com intensidade alta apenas no início da reação e logo após desaparece.

Para o ADN, de uma maneira geral, as bandas FT-IR ficaram mais intensas. A banda correspondente ao estiramento NH₄⁺ também mostrou pequeno deslocamento de 3136 cm⁻¹ (ADN puro) gradualmente até 3140 cm⁻¹.

A banda em 1537 cm⁻¹, referente à ligação NO₂ do ADN, deslocou-se para 1528cm⁻¹. Houve um aumento de intensidade da banda até 60 min de reação, mantendo-se constante após este período. Outras bandas, também referentes ao NO₂ que tiveram o mesmo comportamento, mas sem se deslocar, foram às referentes aos números de onda 1344, 1177, 762 e 732 cm⁻¹. Em 1204 cm⁻¹, no espectro do ADN puro, aparece um dublete intenso (NO₂) e que desaparece no espectro da mistura reacional. Em 1020 cm⁻¹, a banda intensa e fina existente no ADN puro, mostra um alargamento gradual com a reação, aumenta de intensidade até 60min e após desloca-se para 1123 cm⁻¹. A banda em 828cm⁻¹ (NO₂) aumenta de intensidade até 1080 min de reação, após o qual se mantém constante.

A banda intensa de 1031 cm⁻¹ aparece muito próxima à banda de 1021 cm⁻¹ (dublete) relativa à ligação N-NO₂ do ADN, mostrando um alargamento, com o decorrer da interação, englobando as duas bandas. Em 952 cm⁻¹ (N-NO₂) ocorre um aumento sutil de intensidade até 1h, mantendo-se constante após esse período.

Acompanhamento, por NIR, de Alterações Espectrométricas – Sistema GAP/ADN

É conhecido que o estudo das absorções na região NIR não é simples. Portanto, devido à dificuldade e incerteza de atribuições teóricas, é comum o uso de aproximações para atribuições de grupos^[24]. Bandas na região de, aproximadamente, 5500 a 4000 cm^{-1} são consideradas bandas de combinação de modos vibracionais fundamentais e entre 12800 e 5500 cm^{-1} , são devidas aos sobretons, ou seja, múltiplos das bandas fundamentais da região MIR.

A Figura 8 apresenta os espectros NIR do sistema GAP/ADN. A principal variação que se pode observar ocorre com o GAP, mais especificamente na banda em 4167 cm^{-1} , provavelmente atribuída ao primeiro sobretom do grupo N_3 ^[24]. A intensidade referente à banda do grupo N_3 diminui sensivelmente em relação à encontrada para o grupo no espectro do GAP puro, confirmando o já observado na análise MIR. A absorção em 4670 cm^{-1} , devido às ligações (NH_4^+), provavelmente de combinação das bandas em 3100 e 1400 cm^{-1} do ADN^[24], aparece apenas no espectro inicial, desaparecendo, quase que totalmente, após 15 minutos, sugerindo interação ou consumo envolvendo os grupos N_3 e NH_4^+ .

Nesses espectros NIR, as alterações espectrométricas observadas são a diminuição de intensidade das bandas de NH_4^+ e N_3 , que são mais nítidas do que na região MIR, que somente mostra esse efeito para a banda de N_3 . Efeito similar, para sistema diferente (em reação de cura de resina epoxídica), foi observado, com melhor definição para alterações espectrométricas na região NIR, provavelmente por ter menor número de bandas e, portanto, menor interferência de bandas vizinhas^[25].

Para verificar se alterações espectrométricas também ocorriam para o sistema GAP/AP, ou seja, com oxidante mais usual, foi feita uma análise MIR desse sistema (Figura 9).

Acompanhamento, por MIR, de Alterações Espectrométricas – Sistema GAP/AP

Observando a Figura 9, é possível sugerir que para o sistema GAP/AP há pequenas alterações espectrométricas, devido, basicamente a uma interação do tipo ligação de H entre os grupos, OH do GAP e NH_4^+ do AP, devido ao alargamento de bandas na região entre 3100- 3500 cm^{-1} . Em função de ter sido mostrada pequena alteração espectrométrica, essa reação não foi acompanhada por NIR.

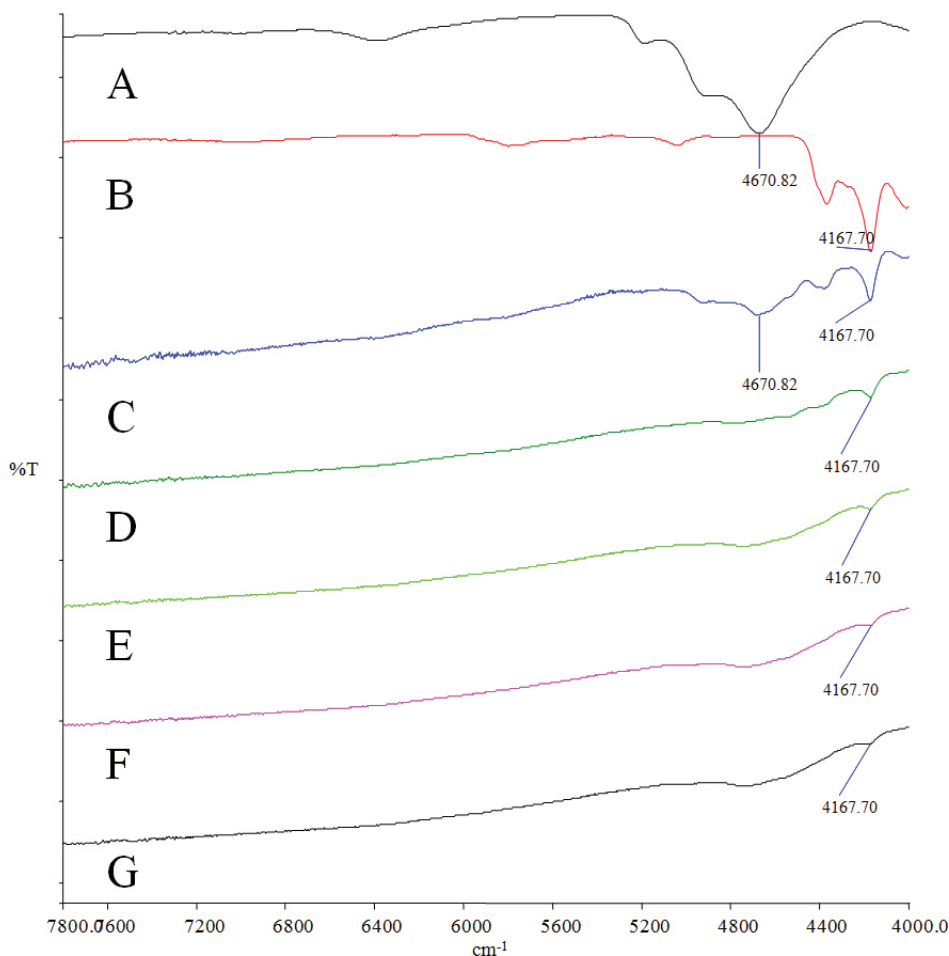


Figura 8. Espectros NIR do sistema GAP +ADN (1:1) (60-65°C): A) ADN 40F20; B) GAP; C) Inicial; D) Após 15 min; E) Após 30 min; F) Após 45 min; G) Após 60 min.

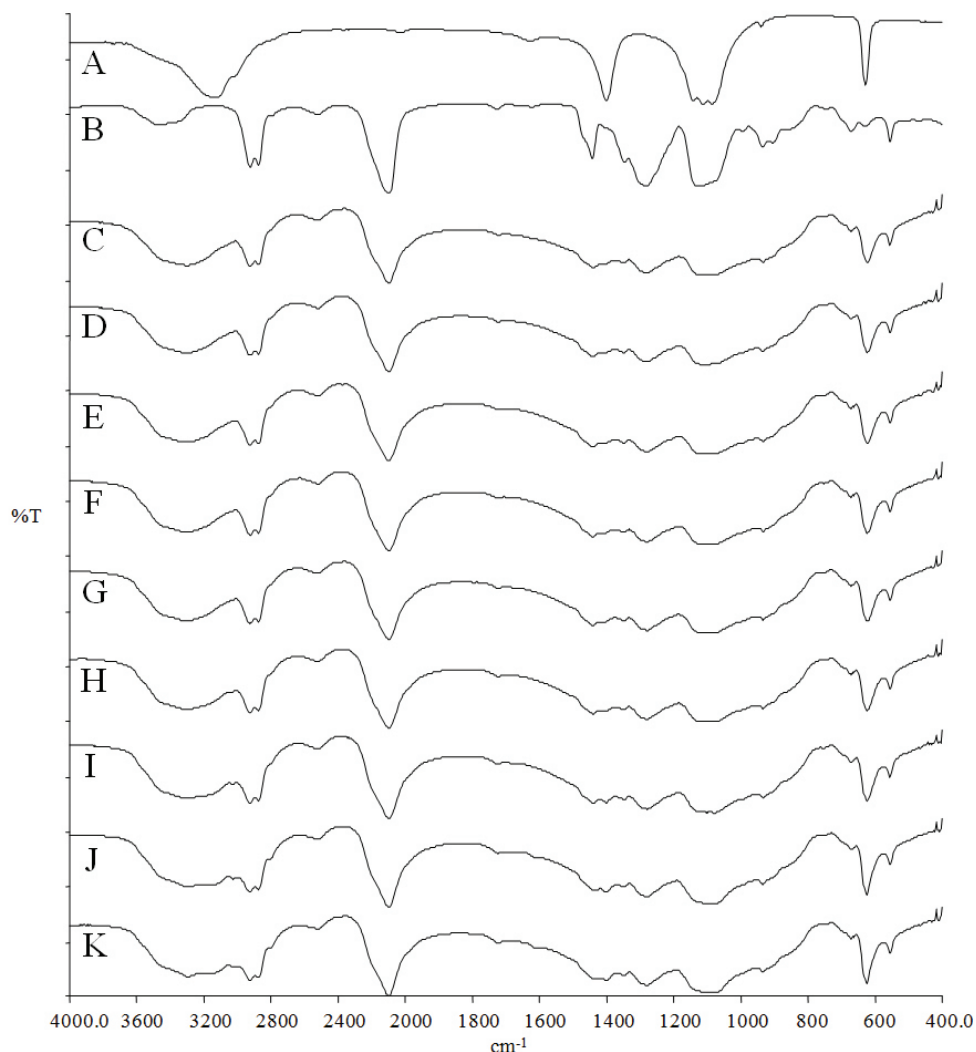


Figura 9. Espectros MIR do sistema AP + GAP (1:1) (60-65°C): A) AP; B) GAP; C) Inicial; D) Após 15 min; E) Após 30 min; F) Após 45 min; G) Após 60 min; H) Após 120 min; I) Após 180 min; J) Após 1140 min; K) Após 1440 min.

Conclusão

Foi possível avaliar, por FT-IR, que ocorrem mais interações entre o sistema GAP/ADN em relação ao sistema GAP/AP. Basicamente, foram observadas interações entre os grupos OH do GAP e NH_4^+ do ADN ou AP e entre o grupo N_3 do GAP e o íon nitroílo do ADN. A análise NIR mostrou uma possível interação envolvendo N_3 do GAP e o NH_4^+ do ADN.

A avaliação desses sistemas por FT-IR pode ser útil para a previsão de propriedades de manuseio e de estocagem dos sistemas propulsivos, destacando a importância da escolha adequada dos componentes de uma formulação de propelentes.

Referências Bibliográficas

- Oliveira, J. I. S.; Diniz, M. F.; Kawamoto, A. M.; Dutra, R. C. L. & Keicher, T. - *Propellants Explos. Pyrotech.*, **31**, p.395 (2006). <http://dx.doi.org/10.1002/prep.200600054>.
- Oliveira, J. I. S.; Diniz, M. F.; Kawamoto, A. M.; Dutra, R. C. L. & Keicher, T. - *Polímeros.*, **17**, p.46 (2007). <http://dx.doi.org/10.1590/S0104-14282007000100011>.
- Davenas, A. J. - *Propul. Power.*, **19**, p.1108 (2003). <http://dx.doi.org/10.2514/2.6947>.
- Kawamoto, A. M.; Diniz, M. F.; Lourenço, V. L.; Takahashi, M. F. K.; Keicher, T.; Krause, H.; Menke, K. & Kempa, P. B.- J. - *Aerosp. Technol. Manag.*, **2**, p.307 (2010). <http://dx.doi.org/10.5028/jatm.2010.02037910>.
- Landsem, E.; Jensen, T. L.; Kristensen, T. E.; Hansen, F. K.; Benneche, T. & Unneberg, E. - *Propellants Explos. Pyrotech.*, **38**, p.75 (2013). <http://dx.doi.org/10.1002/prep.201200108>.
- Sciamareli, J.; Costa, J.; Takahashi, M. F. K.; Diniz, M. F.; Lourenço, V. L.; David, L. H.; Iha, K.; Miyano, M. H. & Ferreira, C. - *Polímeros.*, **19**, p.117 (2009). <http://dx.doi.org/10.1590/S0104-14282009000200008>.
- Ribeiro, S. P.; Santiago, D. G. & Vianna Jr, A. S. - *Polímeros.*, **22**, p.407 (2012). <http://dx.doi.org/10.1590/S0104-14282012005000045>.

8. Nagamachi, M. Y.; Oliveira, J. I. S.; Kawamoto, A. M. & Dutra, R. C. L. J. - *Aerosp. Technol. Manag.*, **1**, p.153 (2009). <http://dx.doi.org/10.5028/jatm.2009.0102153160>.
9. Oliveira, J. I. S.; Nagamachi, M. Y.; Diniz, M. F.; Mattos, E. C. & Dutra, R. C. L.- J. - *Aerosp. Technol. Manag.*, **3**, p.269 (2011). <http://dx.doi.org/10.5028/jatm.2011.03033311>.
10. Landsem, E.; Jensen, T. L.; Hansen, F. K.; Unneberg, E. & Kristensen, T. E. - *Propellants Explos. Pyrotech.*, **35**, p.1 (2010).
11. Raghavan, R. & Jacob, S. - *Propellants Explos. Pyrotech.*, **38**, p.273 (2013). <http://dx.doi.org/10.1002/prop.201100128>.
12. Sciamareli, J.; Cassu, S. & Iha, K.-J. - *Aerosp. Technol. Manag.*, **4**, p.41 (2012). <http://dx.doi.org/10.5028/jatm.2012.04016011>.
13. Ribeiro, S. P.; Santiago, D. G. & Vianna Jr, A. S. - *Polímeros.*, **22**, p.407 (2012). <http://dx.doi.org/10.1590/S0104-14282012005000045>.
14. Menke, K.; Kempa, P. B.; Keicher, T.; Kawamoto, A. M. & Holanda, J. A. S. - "*High energetic composite propellants based on AP and GAP/BAMO copolymers*", in: Proceedings of the 38th International Annual Conference of ICT, Karlsruhe, Germany (2007).
15. Christe, K. O.; Wilson, W. W.; Petrie, M. A.; Michels, H. H.; Bottaro, J. C. & Gilardi, R. - *Inorg. Chem.*, **35**, p.5068 (1996). <http://dx.doi.org/10.1021/ic9601697>. PMID:11666716
16. Anflo, K.; Bergman, G.; Hasanof, T.; Kuzavas, L.; Thormahlen, P. & Astrand, B. - "*Flight Demonstration of New Thruster and Green Propellant Technology on the Prisma Satellite*", in: 21st Annual AIAA/USU Conference on Small Satellites, Solna, Sweden (2007).
17. Shaw, R. W. - "Overviews of Recent Research on Energetic Materials", World Scientific Publishing Co., Singapore. Advanced Series in Physical Chemistry (1993).
18. Oliveira, J. I. S.; Diniz, M. F.; Azevedo, M. F. P.; Cassu, S. N. & Dutra, R. C. L. - "*Synthesis and Characterization of ADN (AQI/IAE)*", in: 41st International Annual Conference of ICT, Karlsruhe, Germany (2010).
19. Santhosh, G. & Ang, H. G. - In *J Energetic Materials Chem Prop.*, **9**, p.27 (2010).
20. Menke, K.; Heintz, T.; Schweikert, W.; Keicher, T. & Krause, H. - *Propellants Explos. Pyrotech.*, **34**, p.218 (2009).
21. Sales, R. C. M.; Diniz, M. F.; Dutra, R. C. L.; Thim, G. P. & Dibbern-Brunelli, D. - *J. Mater. Sci.*, **46**, p.1814 (2011). <http://dx.doi.org/10.1007/s10853-010-5005-3>.
22. Siqueira, S. R.; Dutra, R. C. L. & Diniz, M. F. - *Polímeros.*, **18**, p.57 (2008). <http://dx.doi.org/10.1590/S0104-14282008000100012>.
23. Vdovenko, S.; Gerus, I.; Fedorenko, E. & Kukhar, V. - *ISRN Spectroscopy.*, **2013**, p.1 (2013). <http://dx.doi.org/10.1155/2013/640896>.
24. Goddu, R. - "*Near-Infrared Spectrophotometry*", in: *Advances Analytical Chemistry and Instrumentation*, vol. 1, Charles N. Reilly (ed.), Interscience, New York, p.347-425 (1960).
25. Andrade, H. P. C.; Diniz, M. F.; Azevedo, M. F. P.; Cassu, S.; Lourenço, V. L. & Dutra, R. C. L. - *Polímeros.*, **18**, p.359 (2008). <http://dx.doi.org/10.1590/S0104-14282008000400017>.

Enviado: Set. 06, 2013
Reenviado: Mar. 22, 2014
Aceito: Abr. 25, 2014