

Darci C. Pires
Institute of Aeronautics and Space
São José dos Campos - Brazil
cortes@iae.cta.br

Denise V. B. Stockler-Pinto
Institute of Aeronautics and Space
São José dos Campos - Brazil
denisestockler@iae.cta.br

Jairo Sciamareli
Institute of Aeronautics and Space
São José dos Campos - Brazil
sciamareli@iae.cta.br

Jorge Roberto da Costa
Institute of Aeronautics and Space
São José dos Campos - Brazil
jorge.costa@iae.cta.br

Milton Faria Diniz
Institute of Aeronautics and Space
São José dos Campos - Brazil
miltond@iae.cta.br

Koshun Iha
Technological Institute of Aeronautics
São José dos Campos - Brazil
Koshun@ita.br

Rita de Cássia L. Dutra.*
Institute of Aeronautics and Space
São José dos Campos - Brazil
chefia.aqi@iae.cta.br

* author for correspondence

Síntese e caracterização por espectroscopia no infravermelho de agente de ligação à base de hidantoína, utilizado em propelentes compósitos

Resumo: Reações para obtenção de derivados de hidantoína foram conduzidas a partir de aldeídos de cadeia curta e da 5,5-dimetilhidantoína. O acompanhamento das reações foi realizado por espectroscopia na região do infravermelho médio (MIR) por meio da formação de novas bandas características da estrutura do composto desejado. A análise MIR revelou que estas alterações espectrométricas ocorrem somente na reação com o formaldeído, indicando a formação do produto 1,3-bis(hidroxi-metil)-5,5-dimetilhidantoína, em presença de água. As bandas de absorção que confirmam a reação foram observadas em 3334 cm^{-1} (ν OH), 1770 e 1710 cm^{-1} (ν C=O) e em 1056 cm^{-1} (ν C-O), sendo esta última, atribuída ao grupo contendo hidroxila primária. A reação da 5,5-dimetil hidantoína com acetaldeído e com propanaldeído não ocorreu sob as condições adotadas neste trabalho.

Palavras-chave: Hidantoína, Síntese, Caracterização, MIR, Propelente compósito.

Synthesis and characterization by infrared spectroscopy of hydantoin-based bonding agents, used in composite propellants

Abstract: Reactions to obtain hydantoin derivatives were carried out with 5,5-dimethylhydantoin and short-chain aldehydes. Monitoring of the reactions was performed using qualitative mid-infrared spectroscopy (MIR) through the formation of new bands characteristic of the desired product. MIR analysis showed that these spectrometric alterations occur only in the reaction with the formaldehyde, indicating the formation of the desired product, 1,3-bis (hydroxymethyl) 5,5-dimethylhydantoin, in the presence of water. The absorption bands that confirmed the reaction were observed at 3334 cm^{-1} (ν OH), 1770 and 1710 cm^{-1} (ν C=O) and 1056 cm^{-1} (ν C-O), the last of which is assigned to the group containing primary hydroxyl.

Keywords: Hydantoin, Synthesis, Characterization, MIR, Composite propellant.

LISTA DE SÍMBOLOS

AP	Perclorato de amônio
AQI	Divisão de Química
IAE	Instituto de Aeronáutica e Espaço
IPDI	Diisocianato de isoforona
IR	Espectroscopia no infravermelho
MAPO	Óxido de tris [1-(2-metil) aziridinil] fosfina
MIR	Espectroscopia no infravermelho na região do infravermelho médio
HTPB	Polibutadieno líquido hidroxilado

Tepan®	Produto obtido da reação entre tetraetileno pentamina e acrilonitrila
Tepanol®	Produto obtido da reação entre tetraetileno pentamina, acrilonitrila e glicidol
THF	Tetra-hidrofurano
ν	Estiramento ou deformação axial
δ	Deformação angular

INTRODUÇÃO

Propelentes sólidos do tipo compósito são constituídos por um aglutinante polimérico e uma carga sólida, composta por um sal oxidante e um combustível metálico, além de diversos aditivos. Dentre estes, destacam-se antioxidantes,

Received: 28/09/09

Accepted: 04/11/09

plastificantes, agentes de ligação e catalisadores de cura e de queima. Nesse trabalho, são focalizados os agentes de ligação, que são aditivos utilizados em formulações de propelente sólido compósito com a função de promover interação, de natureza física ou química, entre a matriz polimérica e a carga sólida. Falhas, nesta interação interfacial, podem afetar as propriedades mecânicas e balísticas do propelente, além de facilitar o ataque da umidade à superfície das partículas de perclorato de amônio (AP), comumente utilizado como oxidante (Villar, 2006; Sciamareli, 2002; Torry, 2000; Consaga, 1990). De maneira geral, os grupos funcionais que caracterizam um agente de ligação são grupos terminais polares com afinidade pelas partículas do oxidante, bem como grupos que apresentem compatibilidade com os grupos da matriz polimérica (Oberth, 1995; Consaga, 1980). Sendo assim, esses aditivos apresentam em sua estrutura, funções orgânicas amidas aziridínicas, hidroxiladas ou não, aminas di- ou tri-hidroxiladas, aminas ciano-hidroxiladas, amidas di-hidroxiladas, entre outras (Sciamareli, 2002).

Na literatura aberta, existem poucos trabalhos sobre a síntese de agentes de ligação e sua aplicação na indústria de propelentes compósitos, pois estes aditivos são considerados estratégicos nas formulações, sendo a maior parte das publicações encontrada na forma de patente.

Atualmente, existe uma tendência de substituição dos agentes de ligação aziridínicos à base de óxido de tris [1-(2-metil) aziridinil] fosfina (MAPO), por muito tempo empregados em formulações de propelentes, por outros à base de poliaminas. Apesar do bom desempenho funcional, os agentes de ligação aziridínicos apresentam como desvantagens o fato da sua obtenção depender da disponibilidade do MAPO, matéria prima importada e de alto custo, e de ser carcinogênico (Dundar, 2005). Entre os agentes poliamínicos, destacam-se o Tepan[®], obtido da reação entre tetraetileno pentamina e acrilonitrila e o Tepanol[®], produzido a partir da reação entre tetraetileno pentamina, acrilonitrila e glicidol. Estes agentes apresentam como principais vantagens a menor toxicidade e a ampla disponibilidade dos reagentes para sua síntese no mercado nacional, além de melhores características de processamento. Entretanto, as poliaminas apresentam como desvantagem o desprendimento de amônia que pode promover curas incompletas e resultar em propelentes com propriedades mecânicas não reprodutivas (Stockler-Pinto, 2008; Amtower, 2006; Dundar, 2005).

A literatura (Dundar, 2005; Consaga, 1980) relata, também, a aplicação de hidantoínas, como agentes de ligação em formulações de propelente sólido compósito. Estes compostos, bastante versáteis, foram empregados em formulações de propelentes de baixo impacto ambiental, quando o AP é substituído, parcial ou integralmente, por

outros oxidantes, tais como nitrato de sódio, nitrato de potássio ou nitrato de amônio (Sutton, 2001; Oberth, 1995; Davenas, 1993). Vale ressaltar que compostos aziridínicos e poliamínicos não apresentam bom desempenho nestes sistemas. Ademais, as hidantoínas parecem ser os únicos agentes de ligação compatíveis com oxidantes como HMX (ciclotetrametileno tetranitramina) e RDX (ciclotrimetileno trinitramina), além de não apresentarem restrições quanto à estocagem (Dundar, 2005; Consaga, 1980). Dundar (2005) sintetizou em escala de laboratório alquil hidantoínas e seus derivados mono e dialquilados. Alguns deles foram utilizados em formulações de propelente sólido, à base de polibutadieno líquido hidroxilado (HTPB) e diisocianato de isoforona (IPDI) e AP como agente oxidante. Os resultados de ensaios mecânicos, em diversas temperaturas, mostraram que a incorporação das hidantoínas às formulações resultou em melhora das propriedades mecânicas dos propelentes investigados. Exceto para três derivados, os demais compostos promoveram o fortalecimento da ligação entre sólidos e matriz polimérica. A ação dos agentes de ligação, neste caso, é atribuída à reação de complexação que ocorre entre a hidantoína e a matriz polimérica.

A hidantoína é um composto heterocíclico de cinco membros (Fig.1) com fórmula molecular $C_3H_4N_2O_2$, que corresponde ao 2,4-di-ceto-tetra-hidro-imidazol, embora seja, também, denominada imidazolidina-2,4-diona (Oliveira, 2008). A hidantoína foi descoberta por Bayer, em 1861, em meio a um trabalho com ácido úrico (Finkbeiner, 1965). A primeira fórmula estrutural para este composto foi sugerida por Kolbe em 1870, e modificada por Strecker, que propôs nova fórmula, até hoje aceita. Desde então, o núcleo hidantoínico e seus derivados tem sido estudados, tanto quanto às suas propriedades químicas, quanto biológicas, dada sua grande potencialidade como protótipo para o desenvolvimento de novos produtos, com diferentes aplicações (Oliveira, 2008).

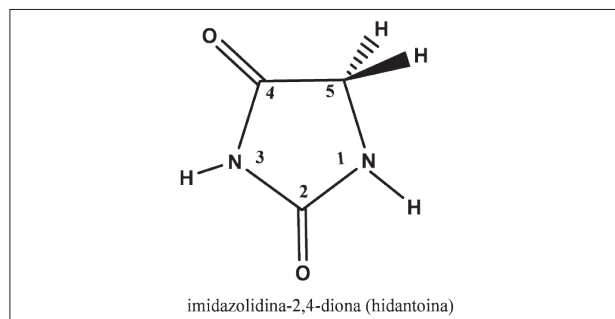


Figura 1: Estrutura química da hidantoína

Com vistas à aplicação de compostos hidantoínicos como agentes de ligação em formulações de propelentes compósitos, um estudo vem sendo conduzido na Divisão de Química (AQI) do Instituto de Aeronáutica e Espaço

(IAE), no sentido de promover modificações no anel hidantoinico, com a inserção de substituintes como grupos hidroxila (OH), compatíveis com a matriz polimérica (Uscumlic, 2003). Estes grupos reagem com grupos isocianato (NCO) da matriz polimérica durante a cura do propelente, resultando em uma eficiente adesão interfacial entre matriz polimérica e carga sólida e, em consequência, melhora das propriedades mecânicas do propelente (Oberth, 1995).

Dados da literatura (Bateman, 1980) sugerem que uma das formas mais efetivas de se introduzir grupos OH na molécula de hidantoína é por meio de reação com aldeídos de cadeia curta. A reação se passa em meio neutro e à temperatura ambiente. Neste trabalho, foram realizadas as reações da hidantoína com os três aldeídos de cadeia mais curta: formaldeído, acetaldeído e propanaldeído. Em tese, o produto da reação da 5,5-dimetilhidantoína com o formaldeído é o mais promissor porque as hidroxilas do produto resultante são primárias e apresentam menor impedimento estérico do que os produtos de reação com acetaldeído e propanaldeído. As hidroxilas primárias são importantes porque reagem mais rapidamente com os grupos NCO existentes no propelente do que a água. A reação de grupos NCO com água, presente no ar, acarreta perdas nas propriedades mecânicas do propelente.

Itoi (1992) relatou também a reação da hidantoína com aldeídos à temperatura entre 80-100°C, utilizando um catalisador alcalino como hidróxido de sódio ou carbonato de sódio.

Kormachev (1990) descreveu a obtenção da 1,3-bis-hidroxietil-5,5-dimetilhidantoína contendo hidroxila primária, a partir do óxido de etileno. Entretanto, a presença deste reagente, gasoso e altamente inflamável à temperatura ambiente, é um fator que desestimula a utilização desta rota de síntese.

A espectroscopia no infravermelho (IR) tem se mostrado uma técnica eficiente para monitorar reações químicas (Smith, 1979; Uscumlic, 2006). Na AQI, esta técnica, já foi utilizada em pesquisas envolvendo matrizes e agentes de ligação para propelentes compósitos (Dutra, 1984, 2006, 2007, 2009) por meio de alterações espectrométricas (aparecimento, desaparecimento e deslocamento de bandas ou aumento ou diminuição de sua intensidade). Neste contexto, estudos para caracterização de agentes de ligação, em ampla faixa espectral IR, também têm sido desenvolvidos em nossos laboratórios (Pires, 2008, 2009).

O objetivo deste trabalho é o acompanhamento da reação entre hidantoína e aldeídos de cadeia curta na região do infravermelho médio (MIR).

EXPERIMENTAL

Para a execução deste trabalho foram utilizados os reagentes 5,5 dimetilhidantoína P.A. marca Fluka, grau de pureza 98%; tetra-hidrofurano (THF) P.A. marca Merck, grau de pureza 99,7%; formaldeído P.A. marca Synth, solução aquosa a 37%; acetaldeído P.A. marca Vetec, grau de pureza 99,5% e propanaldeído P.A. marca Aldrich, grau de pureza 97%.

A reação da 5,5-dimetilhidantoína, (Fig. 2) utilizando-se separadamente cada um dos três aldeídos investigados, foi conduzida nas condições descritas a seguir. O sistema de síntese foi montado utilizando-se uma placa de agitação, um balão de três bocas, um condensador de bola e um funil de adição.

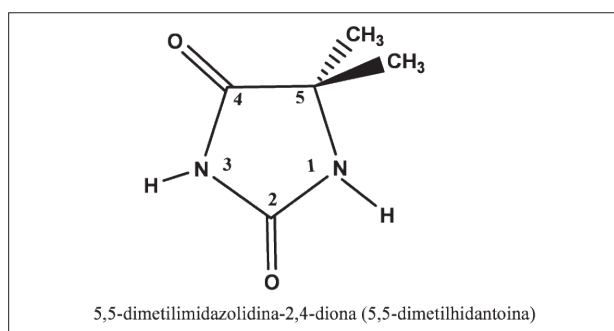


Figura 2: Estrutura química da 5,5-dimetilhidantoína

Inicialmente, a 5,5-dimetilhidantoína foi solubilizada em tetra-hidrofurano (THF) e, em seguida, o aldeído foi introduzido, gota a gota, por meio de um funil de adição. O processo ocorreu à temperatura ambiente sob agitação constante.

Aliquotas foram retiradas para monitoramento do processo de síntese por meio de análise IR, nos seguintes tempos: ao término da adição do aldeído, após 1, 2, 5, 10, 30, 60, 90 e 120 min, após a extração do solvente THF.

Os espectros IR dos materiais de partida e das misturas reacionais foram obtidos, utilizando-se o espectrômetro Spectrum One da PERKINELMER nas seguintes condições: região espectral 4000 a 400 cm^{-1} , resolução 4 cm^{-1} e ganho 1, por meio de técnicas de transmissão. As amostras foram analisadas como filmes líquidos nos intervalos de tempo especificados.

RESULTADOS E DISCUSSÕES

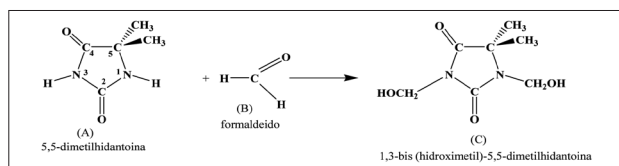
Avaliação por MIR de sistemas para obtenção de agente de ligação à base de hidantoína

Em função do agente de ligação, à base de hidantoína, tratar-se de novo produto a ser sintetizado no Laboratório de Síntese da AQI, foi proposto, neste trabalho, o acompanhamento de

reação de obtenção dos derivados da 5,5-dimetilhidantoína, por MIR, sendo avaliados os sistemas, denominados, neste texto, de: formaldeído + hidantoína; acetaldeído + hidantoína e propanaldeído + hidantoína, para obtenção do referido agente de ligação, de acordo com metodologia de síntese proposta na literatura (Bateman, 1980).

Sistema formaldeído + hidantoína

De acordo com o Esquema 1, são esperadas, basicamente, as seguintes alterações espectrométricas: substituição do hidrogênio (H) do grupo NH (banda fina) da hidantoína por CH_2OH (banda larga do grupo OH), ou seja, o aparecimento de hidroxila primária em, aproximadamente, 3300 cm^{-1} e, conseqüentemente, da ligação C–O simples, entre 1000 e 1100 cm^{-1} . Também é esperado o deslocamento do grupo C=O para números de onda maiores.



Esquema 1: Obtenção da 1,3-bis (hidroximetil) - 5,5-dimetilhidantoína

Na região em torno de 3300 cm^{-1} , também deve ser considerada a interferência da banda de OH da água usada na solução do formaldeído, entretanto, o formato mais largo do OH da água de solução torna-se mais definido no espectro do produto final. De qualquer forma, as outras regiões, de grupos C=O e C–O podem ser usadas para identificação mais inequívoca da presença de derivado de hidantoína.

A Fig. 3 apresenta os espectros MIR do formaldeído, da 5,5-dimetilhidantoína e dos produtos de reação, em diferentes tempos. Pode ser observado no espectro MIR do produto final (120 min de reação), o aparecimento de duas bandas atribuídas (Smith, 1979; Oliveira, 2008) ao ν C=O, em torno de 1770 e 1710 cm^{-1} , que situam-se em posições diferentes das bandas do ν C=O do formaldeído, em 1645 cm^{-1} e da hidantoína, em 1698 cm^{-1} . Este aparecimento está associado à formação da estrutura (C), confirmada, também, por outras bandas em 3334 cm^{-1} de ν OH e em 1056 cm^{-1} de ν C-O, correspondente ao grupo contendo hidroxila primária. Em adição, pode ser também notado o alargamento de bandas na região de 1400 a 1500 cm^{-1} , atribuídas à deformação (δ) de grupos OH.

Com relação às bandas na região da carbonila, entretanto, há controvérsia na literatura a respeito da atribuição destas absorções (Oliveira, 2008). Alguns trabalhos associam estas bandas aos estiramentos (ν) das carbonilas nas posições C2 e C4. Entretanto, a banda de menor número de onda tem

sido atribuída tanto ao grupo C=O na posição C4 quanto ao C=O na posição C2. Por outro lado, estudos de espectros IR e Raman também têm relacionado essas bandas ao acoplamento simétrico e assimétrico entre as vibrações das carbonilas, da mesma forma que ocorre em imidas.

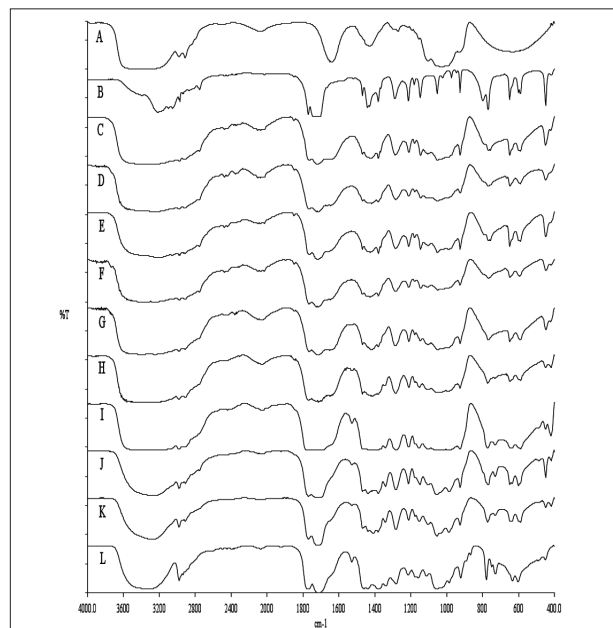


Figura 3: Espectros MIR - Sistema formaldeído + hidantoína - A) formaldeído, B) 5,5-dimetilhidantoína, C) mistura reacional inicial, D) após 1 min, E) após 2 min, F) após 5 min, G) após 10 min, H) após 30 min, I) 60 min, J) 90 min e K) produto final de reação (120 min).

Entretanto, se for considerado o efeito de ressonância (Silverstein, 1981), que ocorre em grupos C=O e N–, acoplados, onde o par de elétrons do N é compartilhado com o carbono do grupo C=O, tornando a ligação dupla com caráter de ligação simples, pode-se sugerir que a C=O na posição C2, que tem a vizinhança de dois grupos N–H, deve ser a de menor número de onda, pois ligações simples situam-se em números de onda menores que as ligações duplas.

A Fig. 4 mostra que existe alguma semelhança entre o espectro MIR do produto final de reação e o encontrado na literatura (BIO-RAD Laboratories), sugerindo que, efetivamente, houve a obtenção de um derivado de hidantoína, provavelmente a 1,3-hidroximetil-5,5-dimetilhidantoína.

Sistema acetaldeído + hidantoína

Para o sistema acetaldeído + hidantoína, são esperadas as seguintes alterações espectrométricas (Esquema 2): substituição do H do grupo NH (banda fina) da hidantoína por CH_3CHOH (banda larga do grupo OH), ou seja, o aparecimento de hidroxila similar à secundária, isto é, em

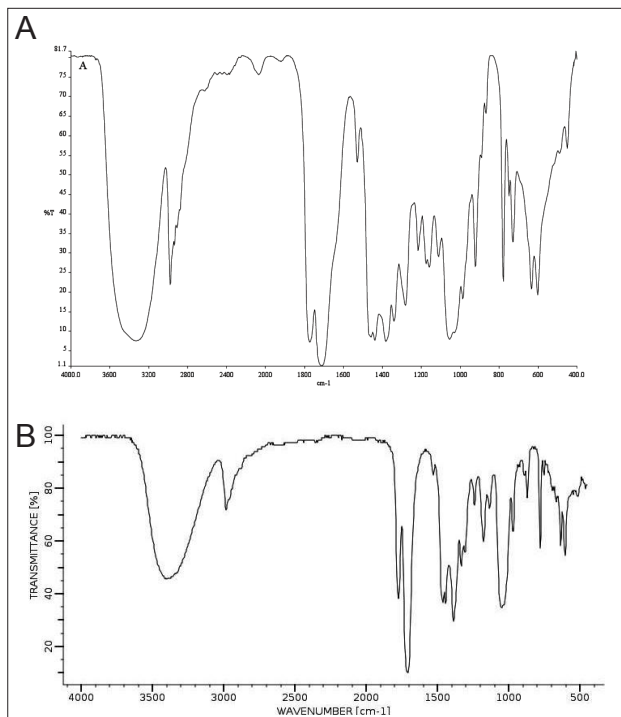


Figura 4: Espectros MIR dos produtos de reação entre formaldeído e 5,5-dimetilhidantoína – A) Experimental, B) Literatura (BIO-RAD Laboratories).

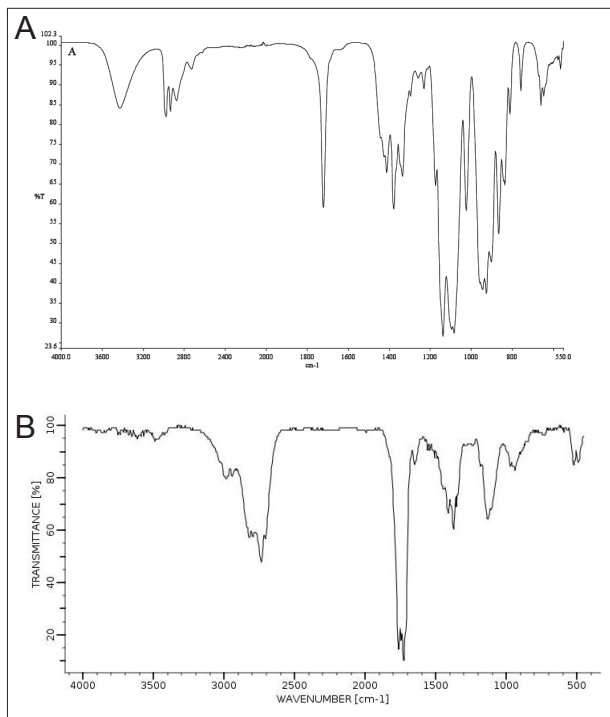
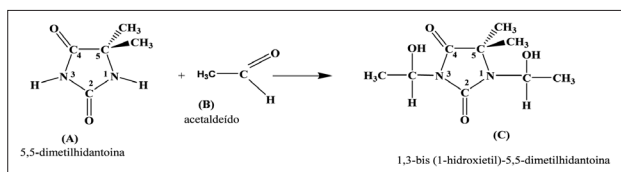


Figura 5: Espectros MIR A) Acetaldeído PA VETEC B) Acetaldeído – espectro de referência (Pouchert, 1975)



Esquema 2: Obtenção de 1,3-bis(1-hidroxi-etil) - 5,5-dimetilhidantoína

vizinhança diferente do sistema contendo formaldeído em, aproximadamente, 3300 cm^{-1} e da ligação C-O simples, entre 1150 e 1100 cm^{-1} (Smith, 1979). Também é esperado o deslocamento do grupo C=O para números de onda mais altos.

É conhecida a forma enólica para cetonas (Morrison 1973; March, 1977) e/ou tautomérica para acetaldeído (Allinger, 1978). Ao se comparar o espectro MIR do acetaldeído PA, utilizado na reação, com o espectro de referência do mesmo composto (Pouchert, 1975) (Fig. 5), observam-se diferentes absorções, além das características de aldeído, provavelmente, atribuídas aos grupos OH, C=C e C-O, respectivamente em 3450, 1640 e 1150 cm^{-1} , que podem estar relacionadas com a formação de estrutura similar à enólica ou tautomérica.

A Fig. 6 inclui os espectros MIR do acetaldeído, da 5,5-dimetilhidantoína e dos produtos de reação, em diferentes tempos. A observação do espectro MIR do produto final (120 min) revela a presença de absorções similares às encontradas no espectro da 5,5-dimetilhidantoína, o que evidencia,

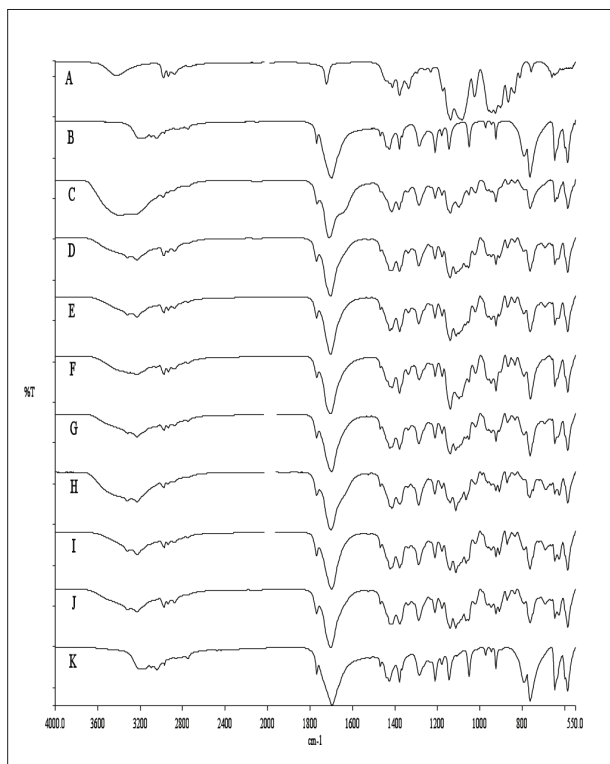


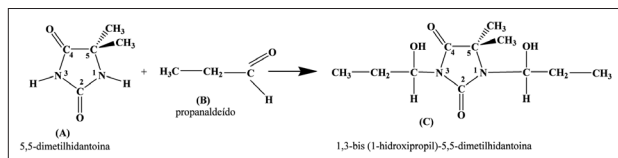
Figura 6: Espectros MIR - Sistema acetaldeído + hidantoína- A) acetaldeído, B) 5,5-dimetilhidantoína, C) mistura reacional inicial, D) após 1 min, E) após 2 min, F) após 5 min, G) após 10 min, H) após 30 min, I) 60 min, J) 90 min e K) produto final de reação (120 min)

fortemente, que não houve reação, provavelmente, devido às condições inadequadas adotadas no processo de síntese. Sendo assim, é factível supor que seja necessário alterar as condições para que a reação possa ocorrer.

A reação foi realizada em presença de água, entretanto, o resultado foi similar, sugerindo que para o acetaldeído a reação de formação de derivado de hidantoína não ocorre.

Sistema propanalaldeído + hidantoína

Com relação à este sistema, são esperadas as mesmas alterações espectrométricas, descritas para o sistema contendo o acetaldeído, associadas à formação de grupos funcionais característicos do produto desejado (Esquema 3).



Esquema 3: Obtenção de 1,3-bis(1-hidroxipropil)-5,5-dimetilhidantoína

A Fig. 7 inclui os espectros MIR do propanalaldeído, da 5,5-dimetilhidantoína e dos produtos de reação, em diferentes tempos. Pode ser observado, no espectro MIR do produto final (120 min), que as absorções são similares às encontradas no espectro da 5,5-dimetilhidantoína, o que sugere que não houve reação, provavelmente devido à menor reatividade da carbonila do propanalaldeído.

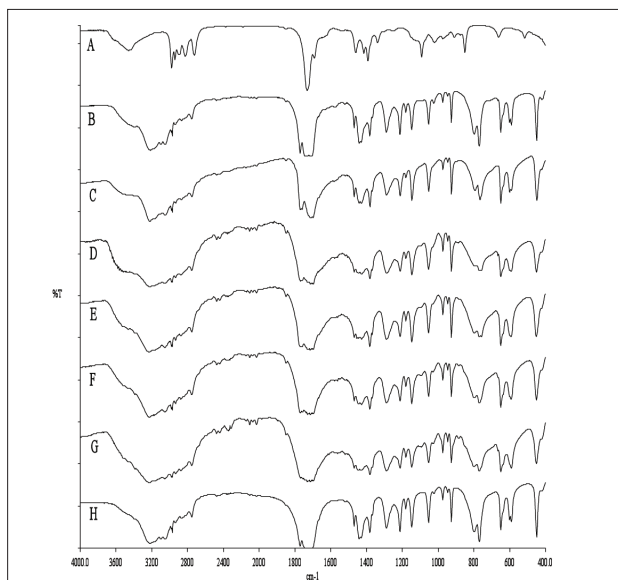


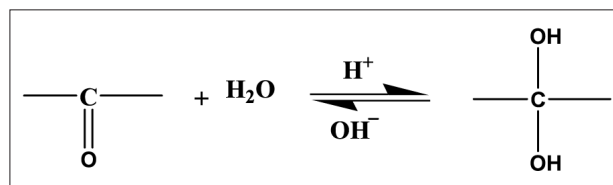
Figura 7: Espectros MIR - Sistema propanalaldeído + hidantoína
 A) acetaldeído, B) 5,5-dimetilhidantoína, C) mistura reacional inicial, D) após 1 min, E) após 2 min, F) após 5 min, G) após 10 min, H) após 30 min, I) após 60 min, J) após 90 min e K) produto final de reação (120 min)

O estudo comparativo entre os espectros MIR de formadeído em meio aquoso e dos espectros de acetaldeído e propanalaldeído revela que houve reação somente com o formadeído aquoso. Duas considerações podem justificar a diferença de reatividade entre estes aldeídos: a primeira está relacionada com o efeito estrutura e reatividade. A reatividade do grupo carbonila (C=O) depende do caráter positivo do átomo de carbono. A carga positiva é alterada pelo efeito indutivo do substituinte em C1 na cadeia do aldeído; e o caráter da carga positiva é reduzida na seguinte ordem:



O radical alquila (R) exerce um efeito maior que o hidrogênio (H) na molécula do formadeído, dificultando a reação.

A segunda consideração é o efeito da presença da água no sistema contendo o formadeído, formando os hidratos, apresentados no Esquema 4 (March, 1977).



Esquema 4: Hidratação de aldeídos

Na reação com o formadeído, a estrutura hidratada, contendo dois grupos OH, promove um efeito indutivo -I (March, 1977), que aumenta a carga positiva do carbono (C) facilitando o ataque eletrofílico do reagente sobre o substrato hidantoinico. Estas duas considerações se somam conduzindo a uma reação relativamente rápida e em condições brandas.

Os hidratos são provavelmente ainda mais estabilizados pelas interações do tipo ponte de hidrogênio, que são estabelecidas entre os grupos hidroxila e os átomos eletronegativos de oxigênio.

CONCLUSÕES

As reações da 5,5-dimetilhidantoína com aldeídos foram realizadas sob condições brandas. Tanto no caso do uso do acetaldeído quanto do propanalaldeído, a análise por IR indicou que o produto final obtido é a 5,5-dimetilhidantoína, o que mostra, claramente, que a reação não ocorre segundo as condições empregadas. Por outro lado, a mesma análise IR mostrou que alterações espectrométricas ocorrem quando da reação com formadeído, alterações estas que indicam a formação do produto desejado, no caso, o 1,3-bis(hidroximetil)-5,5-dimetilhidantoína, em presença de água.

Assim, em vista dos resultados obtidos, o emprego do acetaldeído e do propanalaldeído, nas condições estudadas, para obtenção de derivados de hidantoína, foi descartado. Este projeto terá continuidade somente com o processo de síntese da 1,3-bis (hidroximetil) 5,5-dimetilhidantoína sob condições brandas, entretanto, no futuro, processos modificados poderão ser objeto de outro estudo, associado à mesma linha de pesquisa.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem ao IAE pelo apoio financeiro e incentivo à publicação de novas pesquisas e às secretárias, Laís Tereza Fabri e Solange de L. Ribeiro Camargo pela elaboração e formatação das figuras do trabalho.

REFERÊNCIAS

Allinger, N. L.; et al., 1978, "Química Orgânica", 2 ed., Editora Guanabara Dois, Rio de Janeiro, Brazil, 961 p.

Amtower, II, 2006, "Propellant Formulation", US Patent 7011722.

Batemam, J. H., 1980, "Hydantoin and Derivatives", Kirk-Othmer, Encyclopedia of Chemical Technology, Vol. 12, Ed. Martin Grayson, Wiley-Interscience Publication, New York.

BIO-RAD Laboratories, Philadelphia, USA.

Consaga, J. P., 1980, "Dimethyl Hydantoin Bonding Agents in Solid Propellants", US Patent 7011722.

Consaga, J. P., 1990, "Bonding Agent for Composite Propellants", US Patent 4944815.

Davenas, A., 1993, "Solid Rocket Propulsion Technology", Pergamon Press, London, 606 p.

Dundar, D., Gullu, M., Ak, M. A., Puskulcu, G., Yildirim, C., 2005, "Synthesis and Application of Bonding Agents Used in Rocket Propellants", Proceedings of the 2nd International Conference on Recent Advances in Space Technologies, RAST, Istanbul, pp. 335-338.

Dutra, R. C. L., 1984, "Estudo de Reação de Polibutadieno Carboxilado com Aziridina Através de Espectrometria no Infravermelho", Thesis, Universidade Federal do Rio de Janeiro, R.J., Brazil, 139 p.

Dutra, R. C. L., Oliveira, J. I. S., Kawamoto, A. M., Diniz, M. F., Keicher, T., 2007, "Determination of CHN Content in Energetic Binder by MIR Analysis", Polímeros, Vol. 17, pp. 43-47.

Dutra, R. C. L., Oliveira, J. I. S., Diniz, M. F., Kawamoto, A. M., Keicher, T., 2006, "Characterization of Poly-AMMO and Poly-BAMO and their Precursors as Energetic Binders to be Used in Solid Propellants", Propellants, Explosives, Pyrotechnics, Vol. 31, pp. 395-400.

Dutra, R. C. L., Pires, D. C., Kawamoto, A. M., Mattos, E. C., Diniz, M. F., Koshun, I., 2009, "Avaliação de Agente de Ligação Aziridínico por meio de Técnicas de Análise Química e Instrumental", Journal of Aerospace Technology and Management, Vol.1, N° 1, pp. 55-61.

Finkbeiner, H., 1965, "The Carboxylation of Hydantoins", J. Org. Chem., Vol. 30, N° 10, pp. 3414-3419.

Itoi, A., Omura, M., Ogata, H., Orukawa, A., Kageyama, T., Shimotochidana, M., "Preparation of dimethylolhydantoins from hydantoin", Jpn. Kikai Tokkyo Koho, pp. 4.

Kormachev, V. V., Kolyamshin, O. A., Mitrasov, Y. N., Bratilov, B. I., Kozyrev, S. V., 1990, "Preparation of 1,3-bis (2-hydroxyethyl) 5,5-hydantoin", Chuvash State University, CODEN: URXXAF SU 1555327 A119900407. USSR. SU 88-437208819880128.

March, J., 1977, "Advanced Organic Chemistry-Reactions, Mechanisms, and Structure", 2. ed., McGraw-Hill Kogakusha Ltd., 1328 p.

Morrison, R. T.; Boyd, R. N., 1973, "Organic Chemistry", 3. ed., Allyn and Bacon, Boston, 1258 p.

Oberth, A., 1995, "Bonding Agents for HTPB-Type Solid Propellants", US Patent 5417895.

Oliveira, S.M., Silva, J.B., Hernandez, M.Z., Lima, M. C.A., Galdino, S.L., Pitta, I.R., 2008, "Estrutura, Reatividade e Propriedades Biológicas de Hidantoínas", Química Nova, Vol. 31, N° 3, pp. 614-622.

Pires, D. C., Diniz, M. F., Dutra, R. C. L., Koshun, I., 2008, "Avaliação da Aplicabilidade da Espectroscopia NIR à Caracterização de Aminas em Agentes de Ligação Usados em Propelentes Sólidos", VI Workshop em Física Molecular e Espectroscopia – ITA, São José dos Campos, S.P., Brazil.

Pires, D.C., Dutra, R. C. L., Mattos, E. C., Sciamareli, J., Koshun, I., Kawamoto, A. M., Diniz, M. F., Costa, J.R., 2009, "Evaluation of NIR Spectroscopy for Amine Characterization in Bonding Agents Used in Solid Propellants", Proceedings of the 40th International Annual Conference of ICT, Karlsruhe, Germany, pp. 46-1 - 46-12.

Pouchert, C. J., 1975, "Aldrich Library of Infrared Spectroscopy", Aldrich Company, 2. ed., 1575 p.

Sciamareli, J., Takahashi, M.F.K., Teixeira, J. M., Iha, K., 2002, "Propelente Sólido Compósito Polibutadiênico: I-Influência do Agente de Ligação", Química Nova, São Paulo, Vol. 25, N°1, pp. 107-110.

Silverstein, R. M., Bassler G. C., Morrill T. C., 1981, "Spectrometric Identification of Organic Compounds", 4. ed., John Wiley & Sons, New York, USA, 442 p.

Smith, A.L, 1979, "Applied Infrared Spectroscopy", John Wiley & Sons, New York, USA, 322 p.

Sykes, Peter, 1969, "Guia de Mecanismos da Química Orgânica", Editora Livro Técnico S.A. e Editora da Universidade de S. Paulo Rio de Janeiro, R.J, Brazil, 302 p.

Stockler-Pinto, D.V.B., Rezende, L.C., Magalhães, J.B., Domingues, L.A.K., Vestali, I.N., Cruz, S.M., Leal, S.D., 2008, "Formulation Tailoring of AP/HTPB Composite Propellants Containing a Polyamine-type Bonding Agent" Proceedings of the 39th International Annual Conference of ICT, Karlsruhe, Germany, pp. 79-1 - 79-12.

Sutton G.P., Biblarz, O., 2001, "Rocket Propulsion Elements", John Wiley & Sons., USA, 751 p.

Torry, S., Cunliffe, A., 2000, "Humid Ageing of Polybutadiene Based Propellants", Proceedings of the 31th International Annual Conference of ICT, Karlsruhe, Germany, pp. 25-1 - 25-11.

Uscumlic, G. S., Kshad, A. A., Mijin, D. Z., 2003, "Synthesis and Investigation of Solvent Effects on the Ultraviolet Absorptions Spectra of 1,3-Bis-Substituted-5,5-Dimethylhydantoins", J. Serb. Chem. Soc., Vol. 68, N°. 10, pp. 699-706.

Uscumlic, G., Zreigh, M., Mijin, D., 2006, "Investigation of the Interfacial Bonding in Composite Propellants. 1,3,5-Trisubstituted Isocyanurates as Universal Bonding Agents", J. Serb. Chem. Soc., Vol. 71, N°. 5, pp. 445-458.

Villar, L. D., Stockler-Pinto, D. V. B., Rezende, L.C., 2006, "Effects of Humidity on the Mechanical and Burning Properties of AP/HTPB Composite Propellants". Proceedings of the 37th International Annual Conference of ICT, Karlsruhe, Germany, pp. 89-1 - 89-12.