

Darci Cortes Pires  
Instituto de Aeronáutica e Espaço  
São José dos Campos - Brasil  
darci@iae.cta.br

Aparecida M. Kawamoto  
Instituto de Aeronáutica e Espaço  
São José dos Campos - Brasil  
cidak@iae.cta.br

Jairo Sciamareli  
Instituto de Aeronáutica e Espaço  
São José dos Campos - Brasil  
sciamareli@iae.cta.br

Elizabeth E. Mattos  
Instituto de Aeronáutica e Espaço  
São José dos Campos - Brasil  
beth@iae.cta.br

Milton F. Diniz  
Instituto de Aeronáutica e Espaço  
São José dos Campos - Brasil  
miltond@iae.cta.br

Rita de Cássia L. Dutra\*  
Instituto de Aeronáutica e Espaço  
São José dos Campos - Brasil  
chefia.aqi@iae.cta.br

Koshun Iha  
Instituto Tecnológico da Aeronáutica  
São José dos Campos - Brasil  
koshun@ita.br

\*autor para correspondência

## Avaliação de agente de ligação aziridínico por meio de técnicas de análise química e instrumental

**Resumo:** Um novo método de análise por via úmida e instrumental foi desenvolvido para avaliação da abertura do anel aziridínico do óxido de tris(1-(2-metil)aziridinil) fosfina (MAPO), agente de ligação usado em propelente compósito. Foi observada redução de intensidade das bandas de absorção em 1400 e 1040  $\text{cm}^{-1}$ , que são características do anel aziridínico. Em alguns casos, observou-se que, quando o número de anéis abertos aumenta, a banda de absorção do grupo NH, na região 3400 e 3300  $\text{cm}^{-1}$ , que aparece com a abertura do anel, está localizada na região de menor número de onda. O estudo de síntese do derivado do MAPO evidenciou reações secundárias com a hidroxila do ácido 12-hidroxiestearico, homopolimerização e reação com a umidade existente na amostra.

**Palavras-chave:** Via úmida, FT-IR, Agente de ligação, Abertura de anel aziridínico.

## Evaluation of aziridine bonding agent by means of chemical and instrumental techniques of analysis

**Abstract:** A new method using wet chemistry and instrumental analysis has been developed for evaluating the ring-opening of aziridine tris [1-(2 methyl) aziridinyl] phosphide oxide (MAPO) of the bonding agent used in composite propellant. A reduction was observed in the intensity absorption bands in 1400 and 1040  $\text{cm}^{-1}$ , characteristic of aziridine ring. It was also observed, in some cases, that when the number of open aziridinyl ring increases, the NH band in the range 3400-3300  $\text{cm}^{-1}$ , that appears with ring-opening, is located in the region of lower wave numbers. The study of the synthesis of MAPO derivative indicated side reactions such as homopolymerization of rings and also, with secondary hydroxyl of the 12-hydroxy stearic acid and probable humidity existent in the original sample.

**Key words:** Wet chemistry, FT-IR, Bonding agent, Opening of aziridine ring.

## INTRODUÇÃO

Propulsores de veículos espaciais, também conhecidos como motores-foguetes, para cumprirem missões específicas, exigem propelentes especiais, altamente energéticos, que ofereçam alto impulso específico. O propelente sólido é uma mistura complexa e estável de compostos redutores e oxidantes que, quando entram em ignição, queimam de uma maneira homogênea, contínua e controlada, formando, a altas temperaturas, moléculas gasosas de baixa massa molar.

Os gases são expelidos em alta velocidade através de uma tubeira, sistema conversor de energia térmica em energia cinética, provocando a propulsão do foguete (Klager,

1970).

Os propelentes sólidos compósitos são constituídos por três componentes principais: uma parte orgânica, rica em carbono e hidrogênio, conhecida como “binder” ou matriz polimérica, um sal inorgânico oxidante, rico em oxigênio, e um auxiliar balístico, um metal.

A matriz polimérica funciona como aglutinante das partículas sólidas e também como combustível, sendo mais utilizados atualmente os polímeros à base de polibutadieno (Carvalho, 1995). O oxidante fornece o oxigênio necessário para a reação de combustão, e é o componente com maior peso na mistura. O oxidante mais empregado é o perclorato de amônio (AP). O auxiliar balístico, também denominado de redutor metálico, serve para aumentar a temperatura dos gases da combustão, e o mais comum é o

Recebido: 23/03/09

Aceito: 05/05/09

alumínio em pó.

Além dos componentes básicos, as formulações de propelentes compósitos contêm outros produtos, presentes em pequena quantidade, que são os plastificantes, os catalisadores de cura e de queima, os antioxidantes, e os agentes de processamento e de ligação. A adição de um agente de ligação na composição do propelente é indispensável para assegurar e promover a interação na interface entre o AP e o “binder”, melhorando as propriedades mecânicas (Hori, 1985 e 1990). Esta interação ocorre por meio de reações químicas do “binder” com o AP ou pela atração intermolecular secundária (Hori, 1990). Estes efeitos conferem ao propelente melhor resistência à umidade e ao envelhecimento e maior resistência à tração e ao alongamento, tornando-o menos quebradiço (Klager, 1967; Wallace, 1995).

O agente de ligação RELOX, denominado na literatura de BA-114 (Hamwi, 1987), é formado pela reação de substituição entre o óxido de tris(1-(2-metil)aziridinil) fosfina (MAPO) e o ácido 12-hidroxiesteárico (A. 12HE) com dois grupos funcionais distintos (hidroxila e aziridina), disponíveis para promoverem interações físicas e químicas durante o processo de fabricação, dando melhores propriedades mecânicas e prolongando a vida útil de estocagem do grão de propelente.

O MAPO contém 3 anéis aziridínicos e, portanto, existe a possibilidade de um, dois ou três anéis serem abertos, ou mesmo que os 3 anéis fiquem intactos. Pode ocorrer também, que uma molécula de MAPO reaja com o anel aziridínico de outra molécula, numa reação de homopolimerização. O agente de ligação RELOX, resultante da reação, contém, ou deve conter, dois anéis aziridínicos, principal função de interesse. No propelente, estes anéis aziridínicos se abrem, ocorrendo uma homopolimerização sobre o sólido oxidante, cobrindo toda a superfície das partículas e formando uma camada firme e resistente sobre as mesmas, envolvendo-as, completamente, permitindo que se liguem à matriz polimérica (Oberth, 1995).

Para avaliação dos produtos formados, é importante caracterizar a atividade química dos grupos funcionais aziridínicos e o ácido livre residual. Dentre as análises por via úmida, utilizadas na caracterização dos agentes de ligação aziridínicos, destacam-se a determinação do teor de ácido livre e a determinação do teor de imina. No caso do agente de ligação RELOX, a primeira determinação indica o limite máximo de 0,2 mg de KOH por grama de amostra, como adequado para uso nas formulações de propelentes.

A determinação do teor de imina indica se o produto sintetizado possui os grupos funcionais de interesse na proporção desejada, ou seja, caracteriza a atividade do produto. Como desvantagem, na metodologia por via úmida empregada para caracterização desses materiais, o tempo de análise é consideravelmente longo, comparado a outras técnicas instrumentais.

A síntese e a caracterização de agentes de ligação do tipo aziridínico (Bisol, 2007) e amínicos (Stockler, 2006), como o Tepan (tetraetileno pentamina parcialmente cianetilada, denominado comercialmente, pela 3M, de HX-879) e Tepanol (produto de reação de TEPA, acrilonitrila e glicidol, denominado comercialmente, pela 3M, de HX-878), desenvolvidos na Divisão de Química (AQI) constituem um importante programa de pesquisa do Instituto de Aeronáutica e Espaço (IAE) do Comando da Aeronáutica (CTA) (Sciamareli, 2001, 2002, 2000; Kawamoto, 2002). Os métodos alternativos desenvolvidos nos laboratórios da AQI, rápidos e confiáveis para controle da qualidade dos produtos sintetizados, são necessários para adequada aplicação nos sistemas de propelentes.

Entre as técnicas instrumentais mais adequadas ao estudo de abertura de anéis aziridínicos, destaca-se a espectroscopia no infravermelho (IR). Para os reagentes e produtos da reação, a análise IR é feita por meio da identificação dos grupos funcionais formados, ou que desapareceram, durante a abertura do anel. Em trabalho anterior, foi feito um estudo sobre a homopolimerização de MAPO e a reação desse composto com resina polibutadiênica hidroxilada, utilizando-se a espectroscopia IR (Dutra, 1984).

Este estudo serviu de base, juntamente com outros trabalhos que utilizaram técnicas IR (Spell, 1967; Thomas, 1964; Rahmatullah, 1992), para caracterização da abertura de anéis aziridínicos por meio da avaliação de alterações espectrométricas (deslocamento, aparecimento ou desaparecimento, aumento ou diminuição de intensidade de bandas) decorrentes das reações entre MAPO e ácido 12-hidroxiesteárico.

Visando contribuir com pesquisas na área de caracterização de agentes de ligação usados em propelentes, esse trabalho apresenta uma nova metodologia qualitativa, por análise química e IR na região do infravermelho médio (MIR), de 4000 a 400  $\text{cm}^{-1}$ , para avaliação de estruturas formadas decorrentes da reação de MAPO com o ácido 12-hidroxiesteárico.

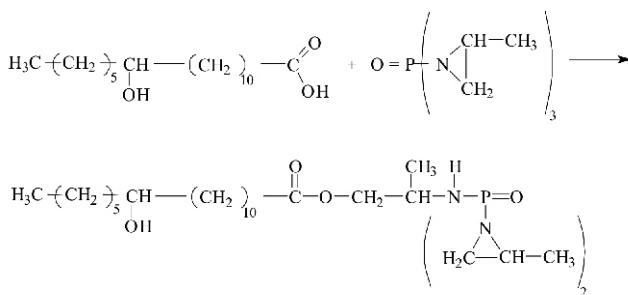
## EXPERIMENTAL

### Síntese do Relox e seus derivados e caracterização por análise química

O RELOX e seus derivados foram obtidos no Laboratório de Síntese, a partir da reação de substituição nucleofílica, nas seguintes proporções em mol (1:1, 1:2 e 1:3), de MAPO (Antrix Corporation Ltd./ISRO) com o monoácido, com agitação em rotavapor, e nas temperaturas 60 e 80°C. O controle do produto final foi feito pela determinação de ácido livre ainda presente na mistura reacional. Os grupos aziridínicos foram determinados pelo método do tiocianato (Sciamareli, 2001). A proporção 1:1 é mostrada pelo Esquema 01.

## Análise por FT-IR

As análises por Infravermelho com Transformada de Fourier (FT-IR) foram realizadas utilizando-se um espectrômetro Spectrum 2000 PerkinElmer com resolução 4 cm<sup>-1</sup>; ganho 1; 4000 a 400 cm<sup>-1</sup> e 40 varreduras. As amostras foram analisadas por meio da técnica de transmissão, utilizando pastilha de brometo de potássio (KBr 1: 400 mg). Nesta técnica, uma pequena quantidade, normalmente 1 a 3 mg de amostra sólida triturada, é misturada com, aproximadamente, 400 mg de KBr em pó, e então prensada sob vácuo. Os discos resultantes são transparentes e adequados para obtenção de bons espectros.



Esquema 01: Reação do MAPO com o ácido 12-hidroxiesteárico na proporção 1:1 mol

## RESULTADOS E DISCUSSÃO

### Resultados de análise via úmida / associação com dados IR

O índice de acidez, como variável de processo, e o teor de imina, representando a atividade química da substância, foram os parâmetros de controle da reação do A. 12HE com a aziridina do MAPO.

O laboratório sintetizou os produtos RELOX, e seus dois derivados, em duas temperaturas (60 e a 80°C). Embora, a reação seja lenta, o foco foi avaliar a presença de anel aziridínico nos três níveis de concentração de ácido (1, 2 e 3 mols de ácido 12-hidroxiesteárico para 1 mol de MAPO). Foi constatado que, a 80°C houve uma redução do teor de ácido livre, quando comparado com a reação a 60°C, nos respectivos níveis de concentração do ácido 12-hidroxiesteárico (Tab. 01).

Foi observada maior conversão quando a reação é processada a 80°C, sem promover a degradação dos reagentes, tornando-se a temperatura mais adequada para a síntese dos derivados aziridínicos estudados, com uma redução do tempo de síntese.

A cinética com o ácido mostrou-se lenta, embora a protonação ácida de aziridinas ativadas seja rápida, mas a ausência de bom agente nucleofílico pode ter sido o principal motivo da baixa velocidade de reação, para a

abertura do anel aziridínico. Outra possibilidade da reação ser lenta seria a ausência de um catalisador adequado. O impedimento estérico em moléculas complexas é sempre um parâmetro presente, que também, pode influenciar a cinética da reação química para a abertura dos anéis.

Tabela 01: Resultados (valor ácido e imina) obtidos a 60 e a 80°C

Amostra	Índice acidez (mg KOH/g)	Anéis aziridínicos abertos	Tempo (dias)	Temperatura (°C)	Imina anel fechado %
RX 01/2006	0,19±0,05	1	8	60	81
Derivado RELOX 02/2006	0,61±0,03	2	8	60	50
Derivado RELOX 03/2006	18,40±0,08	3	8	60	-
RELOX 05/2006	0,11±0,01	1	8	80	83
Derivado RELOX 06/2006	0,15±0,04	2	8	80	39
Derivado RELOX 07/2006	17,60±0,20	3	8	80	-

A metodologia usada foi a protonação e a abertura do anel pelo nucleófilo SCN<sup>-</sup>. Como a reação de abertura de anéis aziridínicos é lenta na ausência do nucleófilo, a adição deste reagente é imprescindível. As análises foram realizadas após oito dias, e os resultados mostrados na Tab. 01. Na determinação dos anéis aziridínicos fechados (2), verificou-se uma conversão de 81%, numa amostra com índice de acidez de aproximadamente, 0,19 mgKOH/g. Esta conversão sugere reações secundárias, como mencionadas, na literatura, pela homopolimerização, presença de umidade e o conteúdo hidroxila (Strecker, 1968).

Pelos cálculos teóricos, o valor deveria estar próximo de 100% de conversão da imina, excluindo as impurezas normais de produto comercial. Foi encontrado o valor 81% (Tabela 01- valor imina RX), devido à abertura do anel aziridínico, via reações secundárias.

Para o derivado do RELOX com dois anéis abertos, sintetizado a 60°C, observou-se uma conversão de 50% de anel aziridínico. O equivalente usado foi a própria massa molar (815 g/mol). A concentração do ácido dobrou para promover a reação de abertura do segundo anel mas, ao mesmo tempo, aumentou o seu efeito catalítico de protonação sobre a homopolimerização e a esterificação da hidroxila secundária do ácido, além da reação com a umidade existente nos reagentes. A consequência foi o

aumento da abertura do anel por um caminho não desejado, e numa intensidade muito alta. Isto pode impedir o uso deste derivado como agente de ligação em formulações de propelentes.

Dados IR, que serão discutidos posteriormente, orientaram a análise do número de anéis aziridínicos abertos após as reações de obtenção do RELOX e dos seus derivados. Como será observado adiante, o espectro IR detectou uma significativa redução da banda dos anéis fechados, sugerindo que o aumento da concentração do ácido favoreceu as reações secundárias.

O valor encontrado para o ácido livre, determinado no final da reação estequiométrica em mol (1:3) entre o MAPO e o ácido, foi 18,4 mg KOH/g. Não foi observada a banda de absorção em  $1400\text{ cm}^{-1}$ , então não se analisou o teor do anel aziridínico por via úmida. A interpretação para as reações secundárias podem ser explicadas pelo grande acesso de ácido livre no produto final. A imina é consumida muito mais rapidamente que o ácido, conforme mencionado por Strecker (1968), confirmando a existência de reações secundárias, e o ácido agindo como catalisador de abertura de anel pela protonação.

Para os resultados obtidos a  $80^\circ\text{C}$ , prevalecem os mesmos argumentos, sugerindo que o Relox pode ser obtido nesta temperatura, condição esta que manteve a reação secundária no mesmo nível que a  $60^\circ\text{C}$ . A explicação é um menor efeito catalítico do ácido, no tocante à abertura do anel. O teor de ácido livre a  $80^\circ\text{C}$ , ficou mais baixo, como esperado, melhorando a qualidade do produto para uso em formulações de propelentes.

Como os resultados a  $80^\circ\text{C}$  mostraram maior conversão, estas condições foram selecionadas para estudo por IR.

### Análise IR das amostras RELOX

O espectro IR do MAPO, Fig. 01, é caracterizado por um grande número de bandas, mas foram selecionadas aquelas com números de onda em  $1040$  e  $1400\text{ cm}^{-1}$ , (Dutra 1984, Strecker 1968) as quais estão relacionadas às bandas de absorção características do anel aziridínico. Estas bandas têm intensidades de absorção que variam em função do consumo do grupo durante o processo de reação. A banda (Spell, 1967) em  $1250\text{ cm}^{-1}$ , como uma das bandas de absorção do anel aziridínico, pode estar sobreposta à absorção do grupo  $\text{P}=\text{O}$ , que permanece inalterada em qualquer destes processos. O aparecimento da banda (Sciamareli, 2001) em  $1740\text{ cm}^{-1}$ , característica do grupo éster formado pela reação entre o anel aziridínico e o ácido 12-hidroxiesteárico, foi considerado como critério do progresso da reação.

Deve-se ressaltar que a banda em torno de  $3400\text{ cm}^{-1}$  pode ser atribuída à presença de umidade. Na tentativa de avaliar o teor de umidade da amostra, foi feita uma análise, sendo encontrado um teor de 0,13%. Entretanto este fato não

altera as considerações feitas sobre a atribuição das alterações espectrométricas, pois o formato da banda também deve ser levado em consideração. A banda de umidade (grupo OH) é larga e a de NH, apresenta-se mais fina, conforme observado nos espectros dos derivados do RELOX.

Segundo a literatura, para acompanhar reações por meio de espectrometria na região do infravermelho, métodos empíricos são empregados, com a finalidade de atribuir, de um modo aproximado, números de ondas característicos (Dutra, 1984; Spell, 1967). Pode-se citar o exemplo em que o anel reage com uma molécula pequena para produzir um outro composto. Isto produz alterações no espectro de absorção IR do produto, que resulta da abertura do anel, o qual é então comparado ao espectro da aziridina original. Este procedimento permite caracterizar os modos vibracionais associados ao grupo que reagiu. A análise de uma amostra de RX sintetizada na Divisão de Química evidenciou alterações espectrométricas IR na região  $3300$  a  $3400\text{ cm}^{-1}$ , correspondendo à absorção do grupo  $\text{—NH—}$ , indicando a abertura do anel aziridínico do MAPO (Dutra 2002). Os três derivados do MAPO apresentaram alterações espectrométricas na região entre  $3300$  e  $3400\text{ cm}^{-1}$ , com variações de número de onda, sugerindo uma dependência em função da concentração do grupo  $\text{—NH—}$ , previamente planejada pela adição do ácido. Uma explicação para estas alterações espectrométricas pela presença variável do grupo  $\text{—NH—}$  é a formação de ligações de hidrogênio, levando para um de onda mais baixo (Smith, 1979). Com relação às bandas do anel aziridínico, na região de  $1100 - 1330\text{ cm}^{-1}$ , aparecimento e deslocamentos de bandas são observados, sem uma tendência mais nítida relacionada com o número de anéis abertos, provavelmente devido à interferência de bandas de  $\text{P}=\text{O}$ , conforme já citado (Dutra, 1984). No caso da banda em torno de  $1040\text{ cm}^{-1}$ , com um anel aberto, RX, a posição é a mesma do seu derivado com dois anéis abertos e o MAPO indicando a presença de anel aziridínico (Dutra, 2002).

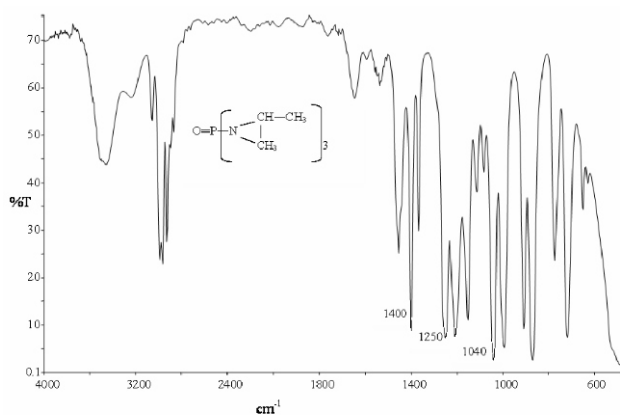


Figura 01: MAPO comercial Lote SSC-263 tambor 01 - Absorção do anel aziridínico,  $\text{cm}^{-1}$ , em:  $1400$   $1250$ ;  $1040$ . - bandas com intensidades variáveis.

A Tabela 02 mostra as principais bandas IR como indicativo dos reagentes e produtos, caracterizando-os por meio da espectroscopia MIR.

Na temperatura de 80°C, Fig. 02, num período de 8 dias, na proporção 1:1 em mol, foram observadas bandas de absorção em 1400 e 1040 cm<sup>-1</sup>, menos intensas, qualitativamente, em relação ao MAPO puro, indicando abertura parcial do anel e um aumento perceptível da banda de absorção em torno de 1740 cm<sup>-1</sup> pela formação do éster (R<sub>1</sub>COOR<sub>2</sub>). As bandas em aproximadamente, 1650 e 1540 cm<sup>-1</sup>, associadas à vibração do grupo O=P—NH, confirmam a reação de abertura do anel aziridínico. Ao serem analisados os espectros IR dos derivados com dois anéis abertos (1 mol MAPO:2 mols A. 12HE), obtidos a 80°C, Fig. 03, num mesmo período de oito dias, observou-se que continuaram a mostrar a banda em 1400 cm<sup>-1</sup>, atribuída à vibração do anel aziridínico.

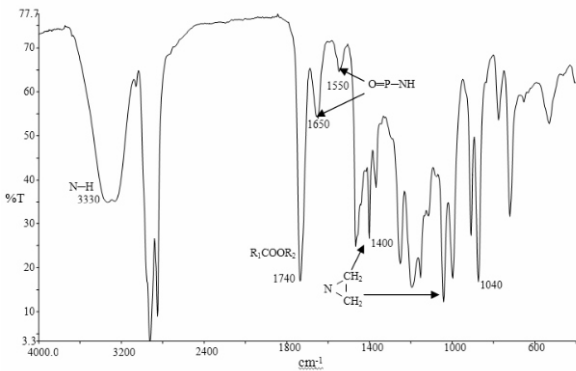


Figura 02: Espectro IR de RELOX derivado do MAPO com um anel aberto, à temperatura 80 °C - bandas com intensidades variáveis.

Na análise de via úmida foi observado que, mesmo com apenas oito dias, aproximadamente 40% dos anéis fechados, existiam.

A banda IR, em torno de 1740 cm<sup>-1</sup>, do éster formado e as absorções em 1660 e 1550 cm<sup>-1</sup>, devidas ao grupo O=P—NH, são mostradas com relativa maior intensidade quando comparadas com as respectivas bandas do RELOX.

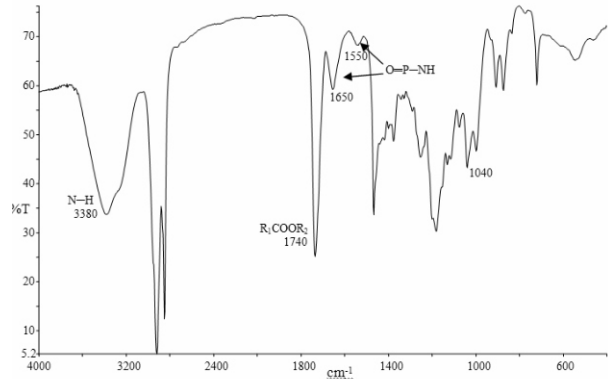


Figura 03: Espectro IR do Derivado do RELOX, dois anéis abertos à 80 °C.

O derivado com os três anéis abertos, planejado pela estequiometria da reação de 1 mol MAPO : 3 mols A. 12HE, foi confirmado por meio do total desaparecimento da banda de absorção em 1400 cm<sup>-1</sup>, característica do anel aziridínico, Fig. 04. A ausência do anel e o grande excesso de ácido livre presentes, no final de oito dias, na temperatura de 80°C, comprovam o consumo mais rápido do MAPO que do ácido.

Chega-se à conclusão que o MAPO foi consumido por

Tabela 02: Bandas IR das substâncias estudadas (Dutra, 1984; Strecker, 1968; Smith 1979)

Reagentes e Produtos	Grupos Químicos/ Números de onda (cm <sup>-1</sup> )					
	Anel aziridínico (cm-1)	P=O (cm-1)	Ácido O=C-O (cm-1)	Alcool OH/C-O (cm-1)	Éster O=C-OR (cm-1)	O=P-NH (cm-1)
MAPO	1400, e 1040	1130 a 1280				
A. 12HE	-----	-----	1700 a 1720	3200 a 3500 1440, 1155		
RELOX	1400 e 1040	1154		3300, 1130 e 1075	1736	3390, 1659 e 1559
Derivado: 2 Anéis abertos	1400 e 1040	1130		3300, 1130 e 1075	1736	3380, 1659 e 1559
Derivado: 3 anéis abertos	Desapareceu	1130		3300, 1130 e 1075	1736	3320, 1659 e 1559

outras reações diferentes da esterificação. As reações secundárias da hidroxila do A.12HE, a de homopolimerização e a da umidade existente nas amostras comerciais, provavelmente foram as reações que contribuíram para o consumo mais rápido do MAPO (Strecker, 1968). As absorções dos produtos formados são evidenciadas em  $1740\text{ cm}^{-1}$  do éster e  $1660$  e  $1550\text{ cm}^{-1}$ , referentes ao grupo  $\text{O}=\text{P}-\text{NH}$ , com intensidades variáveis.

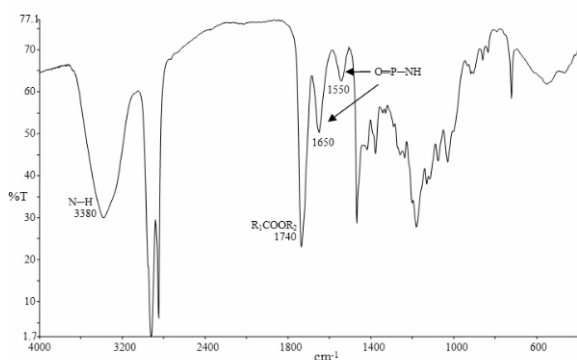


Figura 04: Derivado do RX com três anéis abertos, à  $80^{\circ}\text{C}$

A reação entre o MAPO e o ácido 12 hidroxisteárico para síntese de RX é uma reação de esterificação calculada estequiometricamente para a abertura de apenas um dos três anéis aziridínicos da molécula de MAPO. É uma reação de adição (Esquema 01). No espectro IR do produto formado, pode ser observada a formação da banda de absorção em torno de  $1740\text{ cm}^{-1}$ , indicando a formação do grupo éster, como previsto pelo tipo de reação mencionada pela literatura (Strecker, 1968), e constatado experimentalmente. A intensidade desta banda se mostrou variável em função das condições planejadas pelo laboratório. Por outro lado, convém observar o aparecimento de uma banda na região de  $1650\text{ cm}^{-1}$  a  $1540\text{ cm}^{-1}$  sugerindo a abertura do anel aziridínico para formar a ligação  $\text{O}=\text{P}-\text{NH}$ . As mesmas alterações espectrométricas IR foram observadas para os derivados obtidos a  $60^{\circ}\text{C}$ .

A possibilidade de existirem outras reações paralelas, com formação de éster, por exemplo pelo ataque do grupo hidroxil sobre o carboxilato (reação inter ou intramolecular) deve ser considerada. Entretanto, a diminuição das bandas em  $1040$  e  $1400\text{ cm}^{-1}$  do anel aziridínico e o aparecimento de bandas em  $1650\text{ cm}^{-1}$  a  $1540\text{ cm}^{-1}$ , na região do grupo  $\text{O}=\text{P}-\text{NH}$ , reforçam que houve a reação de abertura do anel aziridínico.

## CONCLUSÕES

- O teor baixo de imina do RELOX sugere que houve homopolimerização do MAPO
- A reação de homopolimerização do MAPO é confirmada, na reação estequiométrica de aziridina e

ácido, pelo grande excesso de ácido livre no final de 8h.

- A reação processada a  $60^{\circ}\text{C}$  contém um teor de ácido livre maior que aquela realizada a  $80^{\circ}\text{C}$ .
- Foi observada maior conversão quando a reação é processada a  $80^{\circ}\text{C}$ , sem promover a degradação dos reagentes, sendo esta a temperatura mais adequada para a síntese dos derivados aziridínicos estudados, com uma redução do tempo de síntese.
- Como os resultados a  $80^{\circ}\text{C}$  mostraram maior conversão, estas condições foram selecionadas para estudo por IR, sendo observado que há uma redução da intensidade das bandas IR em  $1400$  e  $1040\text{ cm}^{-1}$  quando aumenta o conteúdo COOH do meio reacional. Por outro lado, há um equivalente aumento da banda de absorção na região de  $1650$  a  $1550\text{ cm}^{-1}$  pela formação do grupo  $\text{O}=\text{P}-\text{NH}$ .
- Aparentemente, há uma tendência da banda IR, mais intensa na região de NH, em  $3300$  a  $3400\text{ cm}^{-1}$ , se deslocar para menor número de onda, com o aumento do número de anéis aziridínicos abertos.

## REFERÊNCIAS

- Bisol, T.B.; Sá, M.M., 2007, "Recentes Avanços na Preparação de Aziridinas. Aplicações Sintéticas e Implicações Mecanísticas", Química Nova, Vol.30, No. 1, pp. 106-115.
- Carvalho, P., Gadiot, G. H.J.L., Klerk, W.P.C., 1995, "Thermal Decomposition of Phase-stabilised Ammonium Nitrate (PSAN), Hydroxyl-terminated Polybutadiene (HTPB) Based Propellants. The Effect of Iron (III) Oxide Burning-rate Catalyst", Thermochemica Acta, Vol.269-270, pp.269-273.
- Dutra, R.C.L., 1984, "Estudo de Reação de Polibutadieno Carboxilado com Aziridina através de Espectrofotometria no Infravermelho", Tese de Mestrado, Universidade Federal do Rio de Janeiro, 139p.
- Hori, K., Iwama, A., and Fukuda, T., 1985, "On the Adhesion Between Hydroxyl-Terminated Polybutadiene Fuel-Binder and Ammonium Perchlorate. Performance of Bonding Agents", Propellants, Explosives, Pyrotechnics, Vol.10, pp. 176-180.
- Hori, K., Iwama, A., and Fukuda, T., 1990, "FTIR Spectroscopic Study on the Interaction between Ammonium Perchlorate and Bonding Agents", Propellants, Explosives, Pyrotechnics, Vol. 15, pp. 99-102.
- Kawamoto, A. M. and Wills, M., 2002, "Enantioselective Synthesis of Aziridines using Asymmetric Transfer Hydrogenation as a Precursor for Chiral Derivatives used as

- Bonding Agent for Rocket Solid Propellants”, *Química Nova*, Vol. 25, No. 6, pp. 1-13.
- Klager, K., and Wrightson, J. M., 1967, “Recent Advances in Solid Propellant Binder Chemistry, Proceedings of Symposium Navigation Structure”, Mechanical Purdue University, pp. 47-74.
- Klager, K. and Di Millo, A. J., 1970, “Rocket Propellants” in: *Encyclopédia of Polymer Science and Technology*; Interscience Publishers, New York, USA, Vol.12, pp.105-139.
- Oberth, A., 1995, “Bonding Agents for HTPB-Type Solid Propellants”, US Patent 5417895.
- Pinto, D. V. B. S. et al, 2006, “Cura de Poliuretanos à Base de PBLH em Presença de Agente de Ligação Poliamínico”, Proceedings of 17<sup>o</sup> CBECIMat, Foz de Iguaçu, Brasil.
- Rahmatullah, M. S. K, Jie, L. K., Marcel, S. F., 1992, “Synthesis and Spectroscopic Properties of Long-Chain Aza, Aziridine and Azetine Fatty Esters”, *JAOCS*, Vol. 69, No. 4, pp. 359-362.
- Sayles, D., C., 1987, “Method of Generating Crosslinking Sites on the Surface of Ammonium Perchlorate in Solid Interceptor Propellantes. US Patent 4708754.
- Sciamareli, J., et al., 2001, “Síntese e Caracterização do Agente de Ligação Aziridínico bis (2-metil-1-aziridinilisoftalmida). *Anais da Associação Brasileira de Química V.50*, No. 1, p.14-17.
- Sciamareli, J., 2001, “Síntese e Caracterização de Agentes de Ligação para Propelentes Polibutadiênico Compósitos”, Tese de Mestrado, Instituto Tecnológico da Aeronáutica, São José dos Campos, S.P., Brasil. 122p.
- Sciamareli, J., Takahashi, M. F. K., Teixeira, J. M. and Iha, K., 2002, “Propelente Sólido Compósito Polibutadiênico: Influência do Agente de Ligação”, *Química Nova*, Vol. 25, No. 1, pp. 107-110.
- Smith, A. L, 1979, “Applied infrared Spectroscopy”, John Wiley & Sons, New York, USA, 322 p.
- Spell, H. L., 1967, “The Infrared Spectra of N-Substituted Aziridine Compounds”, *Analytical Chemistry*, Vol. 39, No. 2, pp.185-193.
- Strecker, R. A. and Tompa, A. S., 1968, “Investigation of Reactions in Carboxi-Terminated Polybutadiene and Tris(1-(2-methyl)aziridinyl)phosphine Oxide”, *Journal of Polymer Science, Part A-1*, Vol.6, pp. 1233-1241.
- Takahashi, M. F. K, Sciamareli, J., Teixeira J. M. and Iha, K., 2000, “Acompanhamento da Síntese de N,N-diisopropanolamina por FTIR”, Proceedings of Encontro Técnico de Química Militar, IPqM, Rio de Janeiro, Brasil, pp. 1-10.
- Thomas, L. C. and Chittenden, R. A., 1964, “Characteristic Infrared Absorption Frequencies of Organophosphorus -The Phophoryl (P=O) Group”, *Spectrochimica Acta*, Vol. 20, pp. 467-487.
- Wallace, Ii and Ingvar, A., 1995, “Ambient Temperature Mix, Cast, and Cure Composite Propellant Formulations”, US Patent 5472532.