



Universidade de São Paulo

Biblioteca Digital da Produção Intelectual - BDPI

Departamento de Química - EP/PQI

Artigos e Materiais de Revistas Científicas - EP/PQI

2012

Poli (metil azoteto de glicidila) - GAP. II: mecanismo de reação

Polímeros, v.22, n.5, p.414-422, 2012

<http://www.producao.usp.br/handle/BDPI/39486>

Downloaded from: Biblioteca Digital da Produção Intelectual - BDPI, Universidade de São Paulo

Poli (Metil Azoteto de Glicidila) – GAP. II. Mecanismo de Reação

Sandro P. Ribeiro

Seção de Engenharia Química, IME

David G. Santiago

Centro Tecnológico do Exército, CTEEx

Ardson dos S. Vianna Jr.

Departamento de Engenharia Química, Escola Politécnica, USP

Resumo: O poli (metil azoteto de glicidila) - GAP - é um material energético que pode ser utilizado como aglutinante (binder) e como plastificante energético em compostos explosivos e propulsores de foguetes. O GAP de baixo peso molecular pode ser obtido pela conversão direta da epícloridrina (ECH) a GAP. Neste trabalho, é proposto um possível mecanismo para esta conversão direta, fundamentado em análises de infravermelho de espécies intermediárias.

Palavras-chave: Síntese, GAP, reações elementares, mecanismo de reação, materiais energéticos.

Glycidyl Azide Polymer (GAP). II. Reaction Mechanism

Abstract: GAP is an energetic material that can be used as binder or plasticizing agent in propellants and explosive mixtures. The glycidyl azide polymer (GAP) can be synthesized by direct conversion of epichlorohydrin. Here, a mechanism is proposed for the reaction used, based on an analysis of infrared spectra of intermediate species.

Keywords: Syntheses, GAP, elementary reactions, reaction mechanism, energetic compound.

Introdução

A primeira referência histórica de uso de materiais energéticos vem de 300 a.C., quando a pólvora negra foi utilizada pelos Chineses em cerimônias. A aplicação destes materiais foi intensificada no início do século XIX, com a nitração de compostos para produzir explosivos de alta energia. Desde então, novos materiais energéticos surgiram, de certa forma acompanhando a evolução da ciência dos materiais.

Uma das primeiras formulações usadas em materiais energéticos foi a mistura de nitrocelulose e nitroglicerina, onde a nitrocelulose foi utilizada para tornar a nitroglicerina mais viscosa e menos sensível ao impacto e à fricção^[1]. Outras misturas contendo polímeros foram usadas, como RDX em poliestireno e HMX em teflon. Atualmente, outras moléculas poliméricas vêm sendo usadas em formulações de propelentes, tais como, o polibutadieno hidroxilado (*hydroxy-terminated polybutadiene* - HTPB), o polibutadieno carboxilado (*carboxy-terminated polybutadiene* - CTPB) e poliéteres hidroxilados (*hydroxy-terminated polyethers* - HTPE)^[2].

O objetivo destas formulações é aumentar a quantidade de energia desenvolvida pelos propelentes e explosivos, mas estes materiais devem também apresentar baixa sensibilidade e boa estabilidade. Outras variáveis compõem o problema, como melhorar as propriedades mecânicas do material final, aumentar a expectativa de vida e reduzir o impacto ambiental na produção, uso e disposição do material^[2].

Se a matriz polimérica é um elastômero, este material tende a absorver melhor impactos, o que reduz o risco de detonação indesejada. Mas, se um material mais rígido for usado, será possível manter maior precisão na forma final da peça^[3].

O uso do polibutadieno líquido com terminação hidrofílica (PBLH) melhora a estabilidade, mas em termos energéticos nada contribui para a composição por não ser energético. Contudo, a matriz também pode colaborar com energia, são os ligantes

energéticos – *binders*^[2,4], que agem como aglomerantes e ainda podem fazer ligações cruzadas com explosivos^[5]. O poli (metil azoteto de glicidila) GAP é um exemplo de aglomerante, estável como o PBLH, mas que contém grupamentos azidas em sua cadeia, responsáveis pelo aumento do conteúdo energético da composição^[6].

Outros polímeros podem ser usados como *binders* nas formulações energéticas, por exemplo, os nitratos de poliéteres como *poly(3-nitratomethyl-3-methyloxetane)* (polyNIMMO), poli(nitrato de glicidila) (*poly(glycidyl nitrate)* - polyGLYN), poli(nitrato de vinila) e poli(nitroaromáticos). Também cabe citar os polímeros fluorados, polibutadienos nitrados (por exemplo, *nitrated hydroxy terminated polybutadiene* - NHTPB) e os plastificantes energéticos^[2].

O GAP contém também hidroxilas terminais que dão funcionalidade ao material e facilitam sua cura. Uma vez curado e envolvido por plastificante energético, o material encontra-se na forma de uma borracha áspera capaz de absorver e dissipar energia de estímulos danosos. Esse material transformado apresenta vulnerabilidade e detectabilidade reduzidas, maior desempenho energético, melhores propriedades mecânicas e poluem menos o meio ambiente durante sua produção, utilização e disposição, tornando-o um material do futuro utilizado em propelentes^[2].

O poli (metil azoteto de glicidila) de baixa massa molecular pode ser obtido pela conversão direta da epícloridrina a GAP^[7], para ser usado como plastificante energético em composições explosivas. Vários fatores foram avaliados nesta reação, como o tempo de reação, solvente, álcool extensor e a metodologia de produção. Uma nova metodologia e o uso de DMF como solvente geraram um GAP com maior porcentagem de nitrogênio^[8,9]. Esse aumento indica um ganho de energia para o material, já que cada grupamento azida é responsável por 80 kcal.mol⁻¹ e uma elevada entalpia de formação conforme já mencionado.

Neste trabalho foi estudada a síntese do poli (metil azoteto de glicidila) de baixa massa molecular através da conversão direta da epícloridrina a GAP, para ser usado como plastificante energético em composições explosivas. É proposto um possível mecanismo para esta conversão direta, fundamentado em análises de infra-vermelho (FTIR) de espécies intermediárias.

Fundamentos Teóricos

Introdução

Os polímeros contendo grupos funcionais azida, como o GAP, foram apontados no início da década de 1980, como sendo a nova geração de materiais energéticos^[10]. A sensibilidade da mistura RDX/GAP (RDX - *Research Department Explosive*, ou ciclotrimetilenotrinitramina) é quase a mesma da composição RDX/PBLH^[11]. As propriedades energéticas do GAP são relacionadas diretamente com a quebra da cadeia dos grupos azida, que libera gás nitrogênio com calor de reação de 957 kJ.kg⁻¹[12]. O GAP também possui uma concentração relativamente alta de átomos de carbonos (Figura 1), apresentando alto potencial de combustão, queimando lentamente a elevadas temperaturas. O ΔH_f é aproximadamente 280 cal.g⁻¹ a altas pressões, sem explosões^[1,2].

As primeiras sínteses do GAP consistiam apenas da substituição do cloro pelo grupo azida, geravam um produto linear com um peso molecular de até 3.000 g.mol⁻¹ e funcionalidade 2^[14]. Depois, um polímero linear atático, com grupos hidroxílicos secundários e peso molecular variando entre 1000 e 3000 g.mol⁻¹ foi obtido^[14]. Alguns anos mais tarde, surgiram o GAP ramificado e com funcionalidade variando entre 6,9 e 11,0^[13]. Este processo envolve a degradação da poli (epícloridrina) comercial, seguida pela sua reação com azida de sódio num solvente apropriado^[15].

Um GAP linear, com funcionalidade maior que 2, foi obtido pela epoxidação da PECH, com peso molecular médio (M_n) de 2.000 g.mol⁻¹ em condições básicas ou ácidas seguida pela abertura do anel formado e azidação^[13].

O GAP com baixo peso molecular pode ser utilizado como plastificante energético. É produzido através da conversão direta de epícloridrina a GAP^[7]. Um esquema simplificado da reação está apresentado na Figura 2.

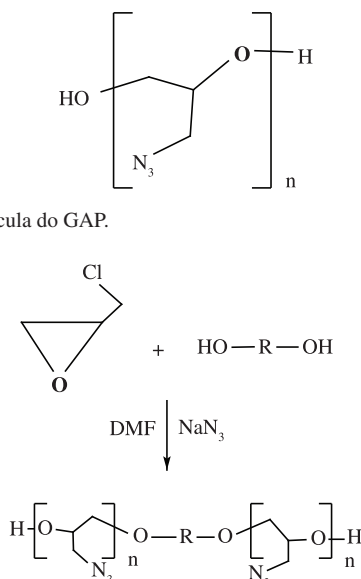


Figura 2. Reação do GAP com baixa massa molecular.

A compreensão da estrutura dos reagentes e de suas possíveis reações são aspectos fundamentais na proposta de um mecanismo.

Azida de sódio

É um composto iônico de fórmula molecular NaN_3 utilizado como fonte de energia, já que cada grupo azida é responsável por 80 kcal.mol⁻¹[17]. O átomo central de hibridação sp é responsável pela estrutura linear do grupo azida, sendo ele quadrivalente, fazendo com que o grupo apresente duas formas de ressonância, com deslocamento de elétrons π , conforme a Figura 3.

Epícloridrina

A epícloridrina (ECH) é um composto opticamente ativo que contém um anel epóxido bastante reativo. Os epóxidos são éteres que contêm um anel tensionado com ângulo interno de 60°, onde um átomo de oxigênio se encontra ligado a dois átomos de carbono, ver Figura 4. Eles são altamente reativos devido à facilidade com que o anel se abre, portanto, uma fonte de carbono eletrofílico^[18]. A epícloridrina é de extrema importância na síntese orgânica, por apresentar uma unidade quiral versátil^[19].

Os epóxidos podem sofrer cisão catalisada por ácido ou base. As reações são do tipo SN_2 , isto é, a cisão da ligação carbono-oxigênio e o ataque pelo nucleófilo são feitos em única etapa^[17]. Quando o anel de epóxido é formado por átomos de carbono simétricos, não há preferência de reação. Contudo, a epícloridrina é um epóxido assimétrico. Portanto, o produto do ataque depende se a reação é catalisada por ácido ou base. No caso da cisão catalisada por ácido (Figura 5), o epóxido transforma-se no intermediário protonado, que é mais suscetível ao ataque de reagentes nucleófilos^[17]:

No caso da cisão catalisada por base, forma-se um ânion intermediário^[17], ver Figura 6.

Poli(epícloridrina) - PECH

A poli(epícloridrina) é um poliéter alifático saturado com cadeias laterais de clorometil, conforme observado na Figura 7^[18]. É obtido a partir da polimerização da epícloridrina. O polímero é conhecido como elastômero de epícloridrina (nome usual), clorometiloxirano (ASTM) e epícloridrina (IUPAC). Como

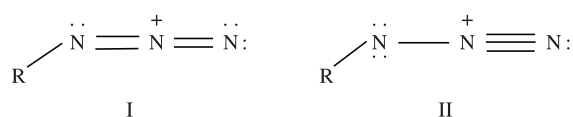


Figura 3. Formas de Ressonância do Grupo Azida.

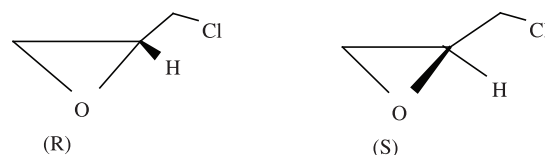


Figura 4. Estruturas da Epícloridrina.

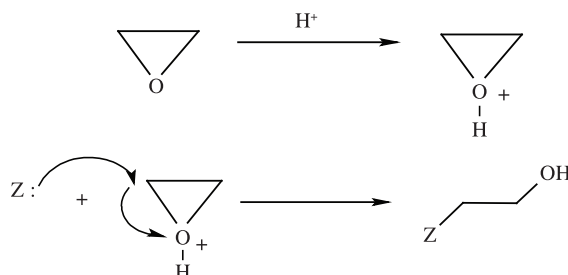


Figura 5. Reação de Catálise Ácida dos Epóxidos.

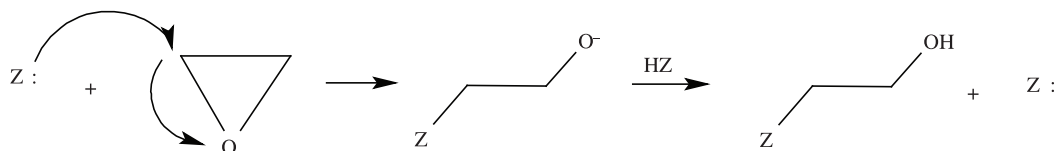


Figura 6. Reação de Catálise Básica.

nos poliéteres, a presença de átomos de oxigênio contribui significativamente para a flexibilidade da cadeia, o que leva a um comportamento elastomérico da PECH^[18].

No grupo pendente de clorometil, os elastômeros de epiclorigidrina facilmente realizam reações de substituição nucleofílica, que é também sítio ativo para muitos sistemas de vulcanização^[19]. Os elastômeros de poli (epiclorigidrina) são importantes comercialmente porque o seu vulcanizado oferece uma combinação de resistência ao calor, resistência ao ozônio e flexibilidade a baixa temperatura. Suas principais aplicações são em produtos na área de combustíveis, diafragma, isolantes, bombas e componentes de válvulas^[20]. A PECH pode se apresentar no estado sólido ou líquido, dependendo do seu peso molecular, que pode ser verificado visualmente^[21].

Mecanismo de reação

É o conjunto de eventos elementares que explica a evolução de reagentes a produtos^[22,23]. O mecanismo é composto por reações elementares de espécies, que podem ser moléculas ou fragmentos de moléculas. Em um primeiro momento, somente a quantidade e o tipo de espécies são avaliados. Pode ser considerado como o primeiro estágio no entendimento de um processo reacional, sendo muito utilizado em estudos de cinética química. Estudos mais aprofundados podem considerar também as configurações eletrônicas e geométricas das várias espécies ao longo das diversas etapas do processo de reação. Para este nível, devem ser aplicadas ferramentas da físico-química avançada^[22].

O mesmo processo reacional pode ser explicado por mecanismos diferentes. Contudo, o mecanismo deve estar fundamentado em dados experimentais. A proposta de mecanismo também deve partir de um arcabouço teórico conhecido. Especificamente, já existe um conjunto considerável de reações orgânicas^[23]: reações de adição (eletrofílica, nucleofílica e radical); reações de eliminação (E1, E2); substituição nucleofílica (alifática, acíclica e aromática); redox; rearranjos, reações pericíclicas e metáteses.

Caracterização

A chamada radiação infravermelha FTIR corresponde à parte do espectro situada entre as regiões do visível e das microondas. A faixa definida entre 4.000 e 400 cm^{-1} é a de maior utilidade para identificação dos tipos de vibrações moleculares. Essa faixa do espectro corresponde à energia infravermelha absorvida pelas ligações entre os elementos químicos, permitindo a identificação dos tipos de ligações existentes no composto^[16].

O espectro de infravermelho é a principal forma de caracterização da PECH. Este apresenta bandas características na identificação das ligações químicas^[21,24-26], ver Tabela 1. As absorções mais importantes são as de carbono cloro (740/710 cm^{-1}), carbono oxigênio (1125 cm^{-1}) e carbono hidroxila em (3450/3530 cm^{-1}).

Experimental

Em trabalho anterior^[8,9], um produto com melhor peso molecular foi obtido com a adição da azida de sódio sobre à epiclorigidrina e usando DMF como solvente. A azida de sódio foi solubilizada em um balão de três bocas, 60 g de solvente, 3 g do álcool, que funciona

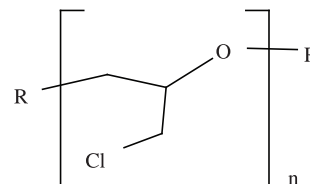


Figura 7. Fórmula da Poli (Epiclorigidrina).

Tabela 1. Absorções de Infravermelho da PECH.

Banda (cm^{-1})	Ligação
3450/3530	Estiramento O-H
2958	Estiramento C-H
2913	Estiramento C-H
2815	Estiramento C-H
1125	Estiramento C-O
747	Estiramento C-Cl
710	Estiramento C-Cl

como extensor de cadeia, 30 g da azida de sódio e 3 g de cloreto de lítio. Então nessa mistura foi adicionado lentamente gota a gota 30 g de epiclorigidrina através de um funil de adição com atmosfera inerte e agitação mecânica. Os reagentes foram colocados sob atmosfera inerte (N_2). A temperatura da reação foi mantida a 90 °C por até vinte horas. Todos os procedimentos e proporções de reagentes foram semelhantes à metodologia anterior^[7].

O produto foi lavado com três alíquotas de 150 mL de água quente (90°) para retirar os reagentes. Após esta etapa o produto da reação foi dissolvido em 230 mL de cloreto de metileno. Esta solução orgânica deve ser lavada a frio (em funil de separação) cinco vezes com alíquotas de 150 mL de água. Subsequentemente é seca sobre 3 g de sulfato de magnésio anidro e passada através de uma coluna de silicagel (20 g).

Os espectros de infravermelho dos compostos foram obtidos em um Espectrofotômetro de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR), Perkin Elmer, modelo 1710. As amostras sendo líquidas, foram aplicadas diretamente sobre células de NaCl. Os espectros obtidos foram registrados no intervalo de 4000 a 400 cm^{-1} , tendo resolução de 4 cm^{-1} e ganho de 1,40 varreduras. A espectrometria de infravermelho do GAP, ver Figura 8, apresenta para o grupo azida (C-N_3) uma absorção intensa em 2100 cm^{-1} ^[2].

Proposta de Mecanismo

Neste item é proposto um possível mecanismo para a reação direta, motivado pelas análises de infravermelho das alíquotas retiradas ao longo do tempo de formação do GAP. Este é formado pela abertura do anel epóxido seguido por uma azidação^[2].

Primeiro foi analisado o espectro de infravermelho da epiclorigidrina (A), ver Figura 9, no qual foi constatada as absorções em 750 e 850 cm^{-1} referentes ao anel epóxido^[17]. Depois foi adicionado o solvente na ECH, feito um aquecimento durante um tempo e retirada uma alíquota. Foi constatado o não desaparecimento das absorções referentes ao anel epóxido da epiclorigidrina, espectro (B) mostrado na Figura 10.

Depois o álcool foi adicionado à mistura do solvente e da ECH já aquecida, espectro (C) e também não houve o desaparecimento das absorções 750 e 850 cm^{-1} conforme o espectro da Figura 11.

Somente quando a adição de azida foi iniciada é que aconteceu o desaparecimento dessas absorções, assim como o aparecimento das absorções 2100 cm^{-1} referentes à (C-N₃) e à ausência da absorção 740 cm^{-1} relacionada à (C-Cl)^[17], como pode ser visto na Figura 12.

Uma hora após adicionar toda a azida, as absorções em 750 e 850 cm^{-1} não apareceram no espectro de FTIR (E), ver Figura 13, o

que indica um forte indício da azida de sódio fazer a abertura do anel epóxido e a substituição do grupo cloro pendente da epiclorigrina. Indicando por fim a completa transformação de epiclorigrina em GAP, espectro (F)^[5] da Figura 14.

O espectro do material produzido mostra todas as absorções relacionadas com as principais ligações na molécula do GAP. Sendo possível com isso a proposta de um mecanismo de reação para o GAP de baixa massa molecular.

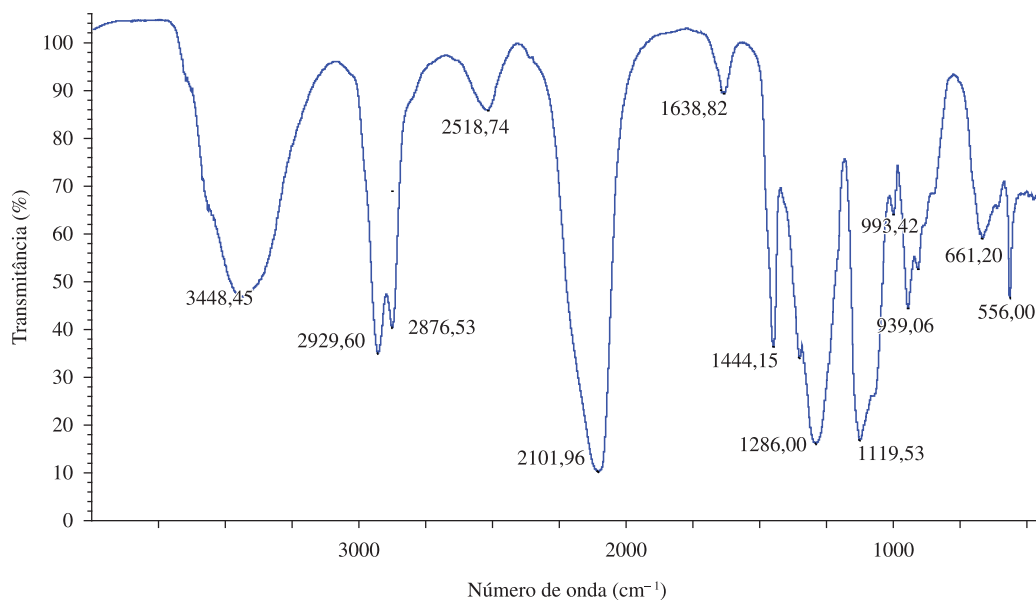


Figura 8. Espectro de IV do GAP.

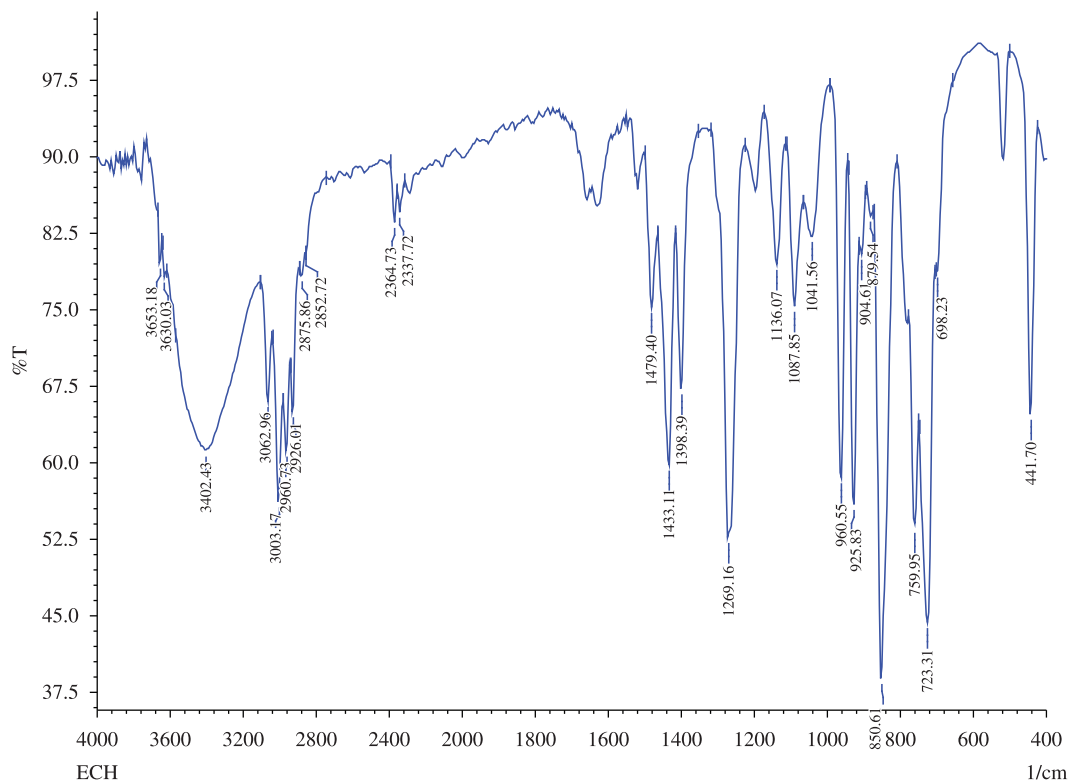


Figura 9. Espectro da epiclorigrina.

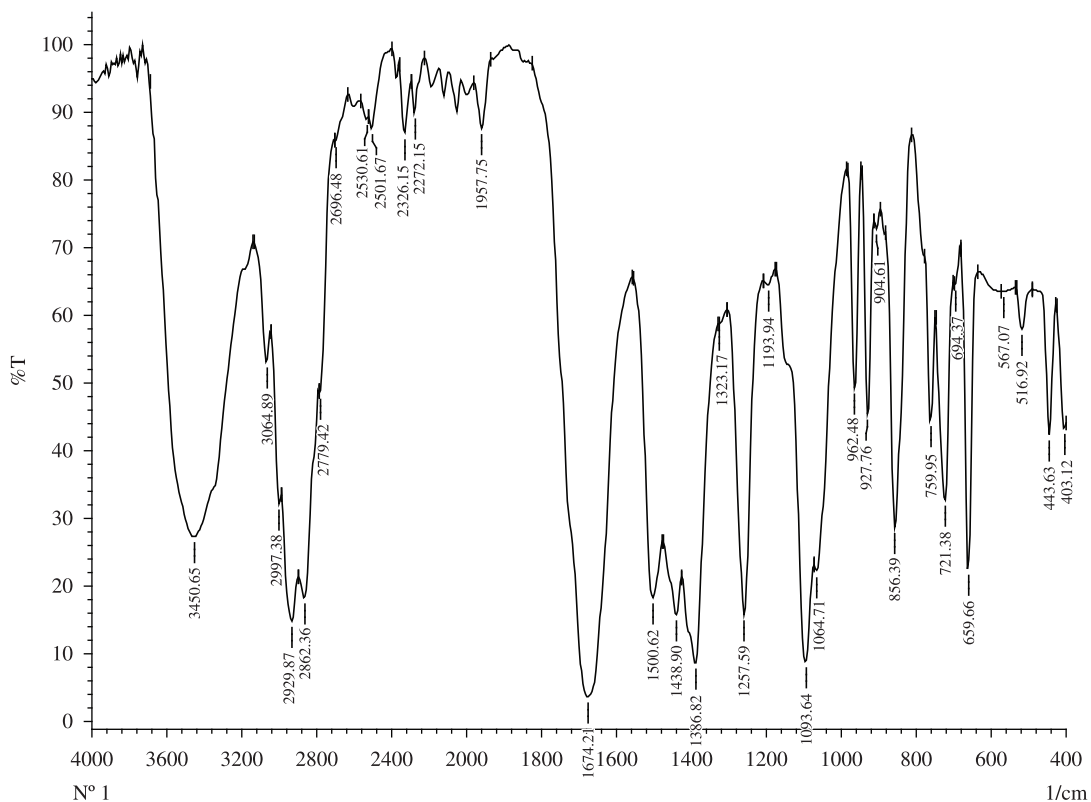


Figura 10. Espectro da mistura de ECH + DMF.

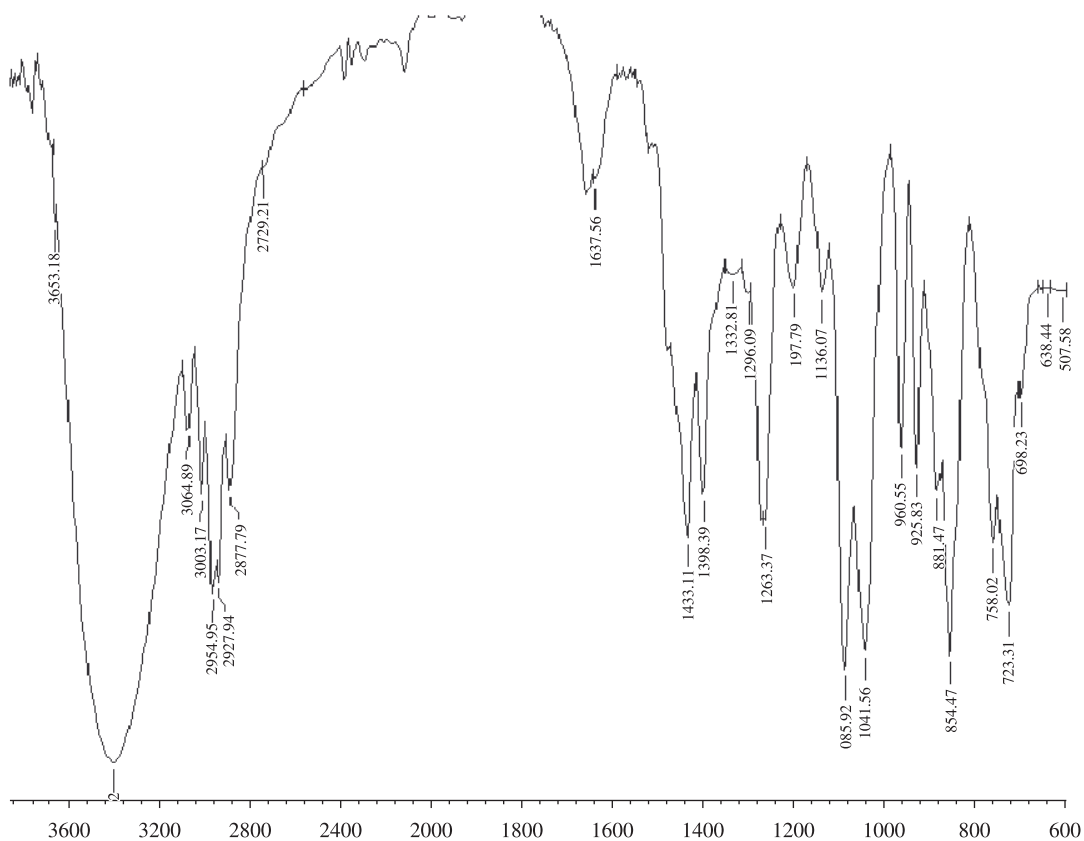


Figura 11. Espectro da mistura DMF + ECH + álcool.

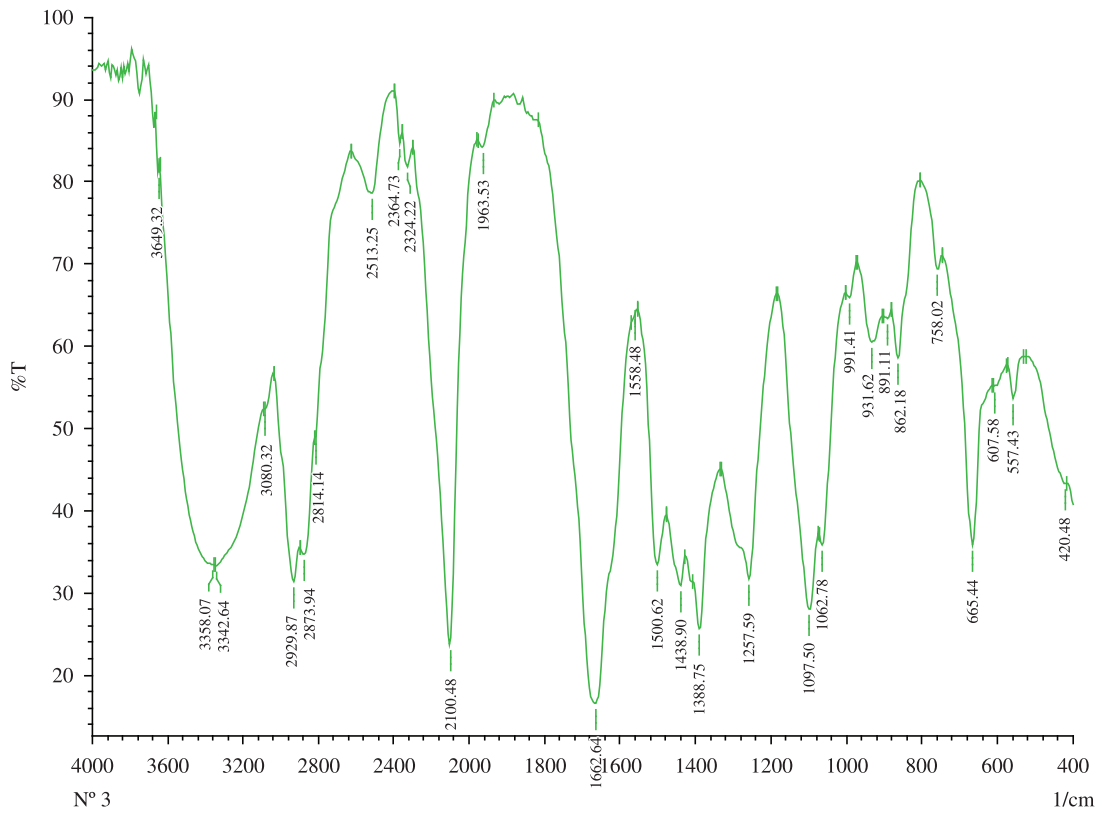


Figura 12. Espectro da mistura Azida + DMF + ECH + álcool.

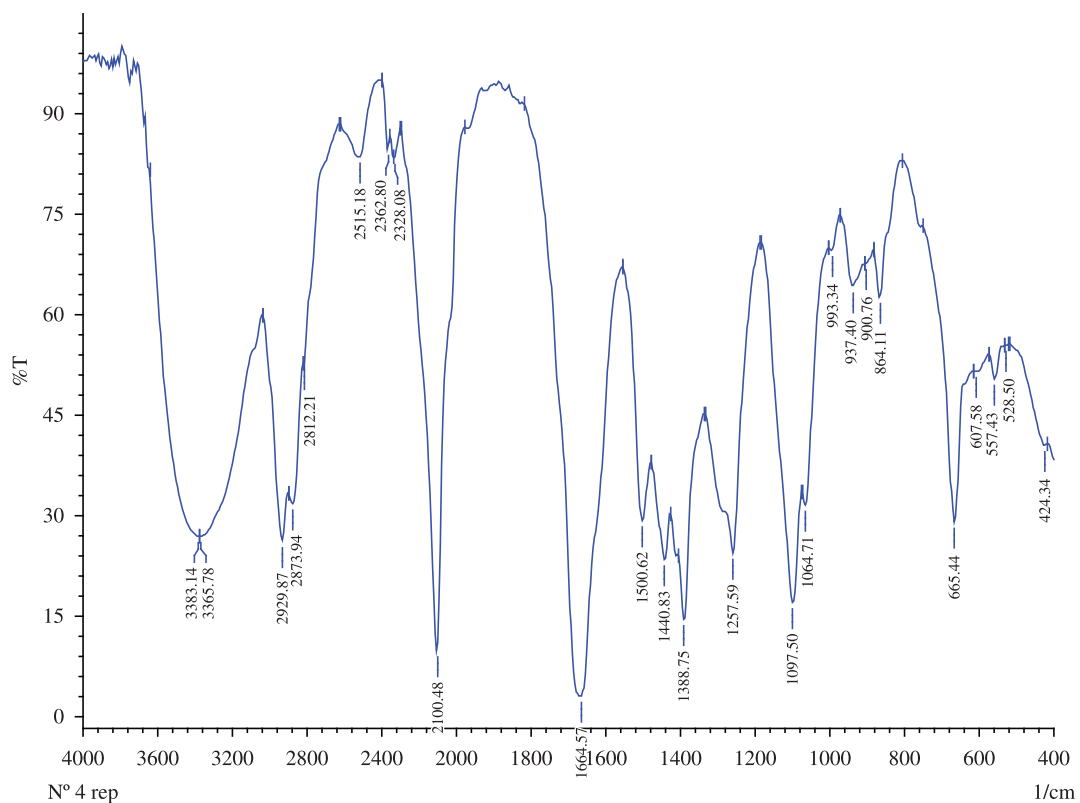


Figura 13. Espectro da mistura DMF + ECH + álcool 1 hora após adição de azida na mistura ECH, álcool em DMF.

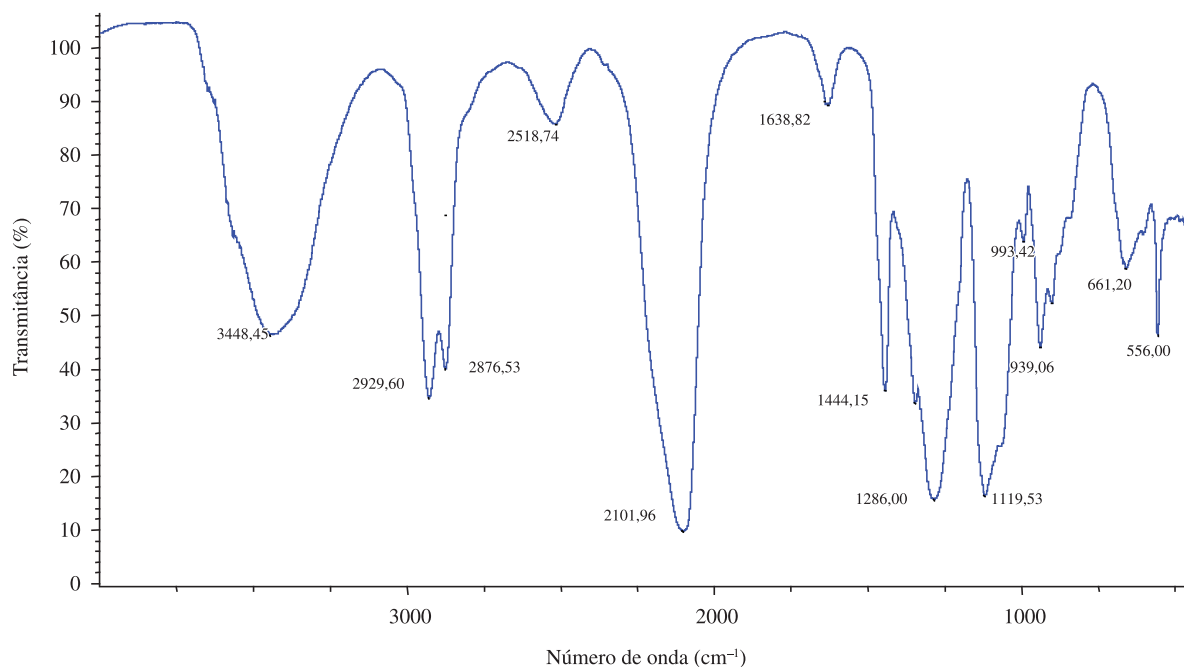


Figura 14. Espectro de FTIR do GAP etanodiol^[16].

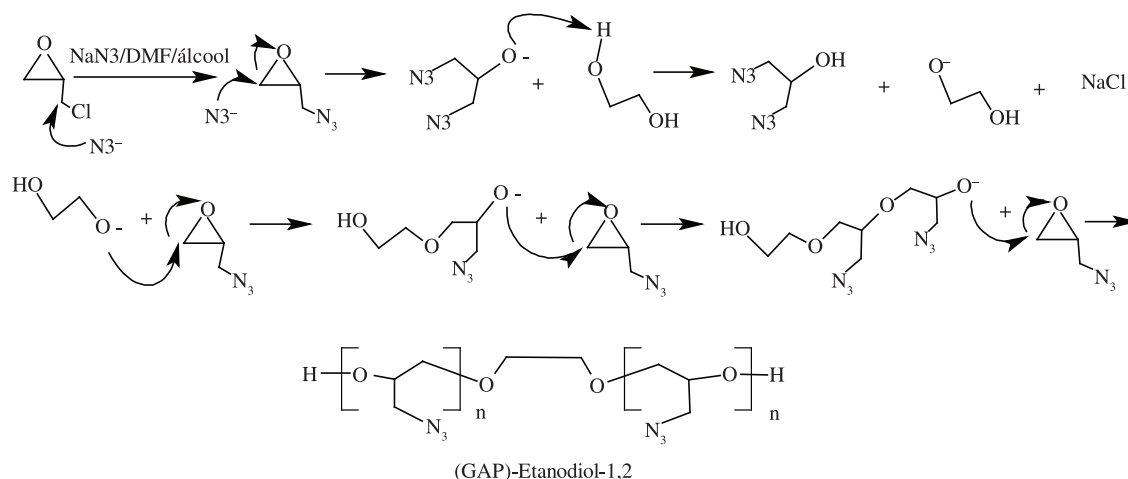


Figura 15. Proposta para o mecanismo da síntese do GAP.

É demonstrada na Figura 15, a Rota Sintética do GAP de baixa massa molecular utilizado como plastificante energético. O mecanismo provável ocorreu devido à adição da azida de sódio em um meio contendo solvente, álcool extensor e epichloridrina. Logo que a azida é adicionada, ocorre a substituição nucleofílica SN_2 do cloro pela azida na epichloridrina etapa (A) do mecanismo. O ânion formado pela azida levou à abertura do anel epóxido da epichloridrina etapa (B) do mecanismo, também reagindo conforme uma reação tipo SN_2 .

A azida ligada a epichloridrina forma uma base que retira o hidrogênio do álcool extensor, etapa (C), dando origem a um nucleófilo e a um composto não caracterizado, etapa (D), apresentando a nomenclatura 1,3-diazido-2-propanol (IUPAC). Há uma competição entre o álcool e a base formada pelo hidrogênio, mas o álcool usado adquire uma conformação de ciclo fazendo uma ligação intramolecular de hidrogênio. Isto proporciona um caráter positivo ao seu oxigênio, o que facilita a saída do hidrogênio para a base formada.

O nucleófilo formado na etapa (E) do mecanismo, através do álcool, faz um ataque do tipo SN_2 ao carbono menos desimpedido da epichloridrina. Esta, por sua vez, forma outro nucleófilo, etapa (F), ocorrendo assim a polimerização e a formação do GAP-etanodiol.

Conclusão

Neste trabalho foi estudado o Poli (metil azoteto de glicidila) (GAP) com baixo peso molecular através da conversão direta da epichloridrina. A partir das análises de infravermelho foi proposto um mecanismo para a reação direta.

O mecanismo provável ocorreu devido à adição da azida de sódio ao meio contendo solvente, álcool extensor e epichloridrina. Logo que a azida é adicionada, ocorre a substituição nucleofílica SN_2 do cloro pela azida na epichloridrina. O ânion formado pela azida levou à abertura do anel epóxido da epichloridrina, também reagindo conforme uma reação tipo SN_2 .

A azida ligada a epichloridrina forma uma base que retira o hidrogênio do álcool extensor, dando origem a um nucleófilo e

a um composto não caracterizado, que apresenta a nomenclatura 1,3-diazido-2-propanol (IUPAC). Há uma competição entre o álcool e a base formada pelo hidrogênio, mas o álcool usado adquire uma conformação de ciclo fazendo uma ligação intramolecular de hidrogênio. Isto proporciona um caráter positivo ao seu oxigênio, o que facilita a saída do hidrogênio para a base formada.

O nucleófilo formado, através do álcool, faz um ataque do tipo SN_2 ao carbono menos desimpedido da epícloridrina. Esta, por sua vez, forma outro nucleófilo, ocorrendo assim a polimerização e a formação do GAP-etanodiol.

Este mecanismo possibilita uma melhor compreensão desta rota, o que pode levar a propostas de otimização de rendimento e incremento do peso molecular das moléculas de GAP.

Referências Bibliográficas

- Urbanski, T. “*Chemistry and Technology of Explosives*”, v.3, Pergamon Press, Warszawa (1967).
- Provatas, A. - “*Energetic Polymers and Plasticizers for Explosive Formulation – A Review of Recent Advances*”, DSTO-Tr-0966, DSTO, Australia (2000).
- Burnham, A. K. & Friedl, L. E. - “*Kinetics of PBX9404 Aging*”, in: 27th Aging, Compatibility and Stockpile Stewardship Conference, UCRL-CONF-224391, Los Alamos, United States (2006).
- Frankel, L. R.; Grant, J. E. & Flanagan, J. E. - *J. Propul. Power*, **18**, p.560 (1992). <http://dx.doi.org/10.2514/3.23514>
- Klager, K. - “*Polyurethanes, The Most Versatile Binder For Solid ‘Composites’ Propellants*”, in: Aiaa/Sae/Asme 20th Joint Propulsion Conference, Cincinnati - Ohio (1984).
- Çoçmez, A.; Erisken, C.; Yilmazer, Ü.; Pekel, F. & Özkar, S. - *J. Appl. Polym. Sci.*, **67**, p.1457 (1998). [http://dx.doi.org/10.1002/\(SICI\)1097-4628\(19980222\)67:8<1457::AID-APP11>3.0.CO;2-Z](http://dx.doi.org/10.1002/(SICI)1097-4628(19980222)67:8<1457::AID-APP11>3.0.CO;2-Z)
- Ahad, E. “*Direct Conversion of Epichlorohydrin to Glycidyl Azide Polymer*”, US Patent 4,891,438 (1990).
- Ribeiro, S. P.; Santiago, D. G. & Vianna Junior, A. S. “*Poli(metil azoteto de glicidila)-GAP. I. Síntese e Reação*”, *Polímeros*, a ser publicado.
- Ribeiro, S. P. - “*Síntese e Caracterização do Poli(metil azoteto de Glicidila) GAP*”, Dissertação de Mestrado, Instituto Militar de Engenharia, Brasil (2010).
- Leeming, W. B. H.; Marshall, E. J.; Bull, H. & Rodgers, M. J. - “*An Investigation into Polyglyn Cure Stability*”, in: The 27th International Annual Conference of ICT, Germany, p.99-1 (1996).
- Desai, H. J.; Cunliffe, A. V.; Millar, R. W.; Paul, N. C.; Stewart, M. J. & Amass, A. J. - *Polymer*, **37** (1996).
- Lee, J.-S. & Hsu, C.-K. - *Thermochim. Acta*, **367-368**, 371 (2001). [http://dx.doi.org/10.1016/S0040-6031\(00\)00686-9](http://dx.doi.org/10.1016/S0040-6031(00)00686-9)
- Ahad, E. - “*Branched Hydroxy Terminated Azido Polymers*”, in: The 21th International Annual Conference of ICT, p.5, Karlsruhe - Germany (1991).
- Chen, B.; Yan, H.; Jia, H.; Li, J. & Dong, S. - *J. Propul. Power*, **11**, n.4, p.838 (1995).
- Ampleman, G.; Désilets, S. & Marois, A. - “*Energetic Thermoplastic Elastomers Based On Glycidyl Azide Polymers With Increased Functionality*”, in: The 27th International Annual Conference of ICT, p.132, Karlsruhe - Germany (1996).
- Silverstein, R. M.; Bassler, G. C. & Morrill, T. C. - “*Identificação Espectrométrica de Compostos Orgânicos*”, 5.ed., Guanabara Koogan, Rio de Janeiro (2000).
- Wells, A. F. - “*Structural Inorganic Chemistry*”. Oxford, Clarendon Press (1984).
- Morrison, R. T. & Boyd, R. N. “*Química Orgânica*”. 10. ed. Fundação Calouste Gulbenkian (1993).
- Kasai, N.; Suzuki, T. & Furukawa, Y. - *J. Mol. Catal. B-Enzym.*, **4**, n.5-6, p.237 (1998). [http://dx.doi.org/10.1016/S1381-1177\(97\)00034-9](http://dx.doi.org/10.1016/S1381-1177(97)00034-9)
- Leach, W. R. - *Rubber World*, p.71 (1965).
- Francis, A. U.; Venkatachalam, S.; Kanakavel, M.; Ravidran, P. V. & Ninan, K. N. *Eur. Polymer J.*, **39**, n.4, p.831 (2003). [http://dx.doi.org/10.1016/S0014-3057\(02\)00302-6](http://dx.doi.org/10.1016/S0014-3057(02)00302-6)
- Hill, C. G. - “*Introduction to Chemical Engineering Kinetics & Reactor Design*”, Wiley, Wisconsin (1977).
- March, J. - “*Advanced Organic Chemistry: Reactions, Mechanisms, and Structure*”, 3rd ed., Wiley, New York (1985).
- Yu, S. H. *Polymer Preprints*, **25**, n.1, p.117 (1984).
- Sciamarelli, J.; Costa, J. R.; Takahashi, M. F. K.; Diniz, M. F.; Lourenço, V. L.; David, L. H.; Iha, K.; Miyano, M. H. & Ferreira, C. - *Polímeros*, **19**, 2, p.117 (2009). <http://dx.doi.org/10.1590/S0104-14282009000200008>
- Guanaes, D. L.; Bittencourt, E.; Eberlin M. N. & Sabino, A. A. *Eur. Polym. J.*, **43**, 5, p.2141 (2007). <http://dx.doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2007.02.016>

Enviado: 18/02/11
Reenviado: 08/11/11
Aceito: 09/11/11

Apêndice 1. Notação.

GAP	poli (metil azoteto de glicidila)
HMX	<i>High Melting eXplosive</i> , ou ciclotetrametilenotetranitramina
ECH	epícloridrina
PBLH	polibutadieno líquido com terminação hidroxílica
RDX	<i>Research Department Explosive</i> , ou ciclotrimetilenotritramina