



Relatório Final

Título do projeto de pesquisa: Síntese do Copolímero Tribloco GAP-PB-GAP
Bolsista: Lia Junqueira Pimont
Orientador (a): Camila Maria Lapa
Período a que se refere o relatório: Fevereiro de 2018 a Julho de 2018

Resumo: A resina PBLH, Polibutadieno Líquido Hidroxilado, é a principal resina utilizada como binder em propelentes sólidos para motores-foguetes. Uma das funções do binder é atuar como fonte de carbono e hidrogênio do propelente, além de manter as partículas que compõem o propelente unidas, formando o grão propelente. O GAP, Metil Azoteto de Glicidila, é um polímero energético que pode ser utilizado como binder, porém, não possui propriedades mecânicas tão boas quanto as do PBLH para a composição do grão propelente. A síntese do Copolímero Tribloco GAP-PB-GAP visa a obtenção de uma molécula que possua características mecânicas do PBLH e energéticas do GAP que possa ser utilizada como binder ou agente compatibilizante entre os polímeros PBLH e GAP.

PALAVRAS-CHAVE: GAP-PB-GAP, Polímero, Binder, GAP, PBLH.

1. Introdução

Motores-foguetes são propulsores de veículos espaciais que exigem propelentes especiais, quanto mais energético for esse propelente, melhor será seu desempenho na propulsão. O motor-foguete movido a propelente sólido é formado por um cilindro metálico, denominado envelope motor, preenchido quase totalmente com o propelente, esse recebe o nome de grão propelente. O grão propelente é uma mistura complexa e estável de compostos redutores e oxidantes, os quais, quando acionado sua combustão, queimam de uma maneira homogênea, contínua e controlada, formando a altas temperaturas moléculas gasosas de baixa massa molecular^[1-6].

Os propelentes sólidos do tipo compósito são constituídos de três componentes principais, que são eles: um sal inorgânico oxidante, rico em oxigênio; um auxiliar



balístico, normalmente um metal com uma micro granulometria bem definida; e uma porção orgânica rica em carbono e hidrogênio, conhecida como binder, que age como ligante e gerador de gases ^[1,3-7].

Avanços recentes na pesquisa de propelentes visam o desenvolvimento de binder de alta energia e também propõem-se o desenvolvimento de ligantes compatíveis com oxidantes ecológicos^[2]. Entre outras características, buscam-se materiais com maior estabilidade térmica, com facilidade de manuseio, menos agressivo ao ambiente e de menor custo ^[4].

O PBLH, Polibutadieno Líquido Hidroxilado, é a resina atualmente mais utilizada como binder nos motores-foguetes. No entanto, o PBLH não contribui energeticamente no grão propelente. Atualmente existem pesquisas voltadas para desenvolvimento de binders energéticos. Essas pesquisas concentram-se na síntese de polímeros energéticos capazes de satisfazer todos os requisitos mecânicos sem reduzir o desempenho do propelente, além de contribuir com energia ao mesmo. Os polímeros energéticos possuem grupos funcionais explosóforos, tais como o grupo nitro (NO_2), o grupo nitrato (NO_3) e o grupo azida (N_3), que quando ignitados, liberam uma alta quantidade de energia^[5].

O GAP é um polímero energético com potencial de utilização como binder e como plastificante energético em compostos explosivos e propulsores de foguete ^[8]. Trata-se de um polímero que apresenta em cada unidade de repetição um grupo azida (N_3) e OH nas extremidades da cadeia^[4]. Polímeros azídicos melhoram as características energéticas do propelente, entretanto suas características mecânicas ainda são inferiores ao PBLH^[5]. A mistura dos dois polímeros na constituição do grão propelente pode ser uma saída para se aproveitar as vantagens de cada um.

Esse trabalho tem como objetivo sintetizar o Copolímero Tribloco GAP-PB-GAP, reunindo as propriedades mecânicas do PBLH com as propriedades energéticas do GAP em uma única molécula. APECH-PB-PECH é sintetizada a partir a polimerização da Epicloridrina utilizando o PBLH como iniciador, seguida por uma reação de azidação, resultando no copolímero GAP-PB-GAP. Assim como o PBLH e o GAP, o GAP-PB-GAP tem potencial de exercer não apenas a função de binder nos motores-foguetes a propelentes sólidos, mas também a função de agente de compatibilidade para um grão



propelente formado de PBLH e GAP, visto que os dois polímeros são incompatíveis e tendem a segregar em duas fases quando misturados ^[5].

2. Materiais e métodos

2.1. Reagentes

Para a realização da síntese do copolímero PECH-PB-PECH, foram utilizados os reagentes:

- Polibutadieno Líquido Hidroxilado (PBLH) marca Liquiflex, lote 001/CPM/2016;
- Epicloridrina marca Aldrich, lote BCBD2679V;
- 1,2 Dicloroetano marca Vetec, lote 0903209;
- Ácido Trifluoracético marca Neon, lote 34872;
- Tetracloroeto de Estanho Anidro, marca Loba Chemie, lote L123381601;
- Tolueno, marca Merck, lote K48168725635;
- Trifluoreto de Boro dietil eterado (BF₃-etherado), marca Aldrich, lote 5HBJ0305;
- Tetracloroeto de carbono, marca Merck, lote 52192.

2.2. Equipamentos

Para a montagem do sistema reacional, foram utilizados os seguintes equipamentos:

- Balança semi-analítica marca Ohaus, modelo Precision Plus;
- Balança analítica marca Ohaus, modelo AS200S;
- Placa de agitação magnética com aquecimento marca Corning, modelo PC420;
- Ultra termostato-criostato marca Opherm, modelo E8;
- Vidrarias de uso geral.

2.3. Síntese do Copolímero Tribloco PECH-PB-PECH

A síntese do copolímero foi realizada pela abertura do anel de éter cíclico da epicloridrina por um mecanismo de reação catiônico, com o PBLH como álcool secundário, o Tetracloroeto de Estanho como catalisador e o Ácido Trifluoracético como co-catalisador.

Inicialmente foram calculadas as quantidades estequiométricas necessárias à produção do copolímero de massa teórica de aproximadamente 7000 g/mol (3000 g/mol

referentes ao PBLH e 4000 g/mol a PECH), equivalente a proporção de 57,14% de PBLH e 42,85% de Poliepicloridrina.

É apresentado na Figura 1 o sistema reacional utilizado na síntese do PECH-PB-PECH.



Figura 1-Sistema reacional utilizado na síntese do PECH-PB-PECH.

A primeira síntese foi realizada para obtenção de 75g do intermediário PECH-PB-PECH. Foi transferido para o balão de síntese 32,14g de PBLH com 173 mL de 1,2 dicloroetano. A mistura foi homogeneizada por aproximadamente 16 horas. Prosseguiu-se com a adição do catalisador e co-catalisador, com intervalo médio de 20 min. entre as adições. Foram adicionados 1,58g do catalisador Tetracloroeto de Estanho Anidro e 2,03g do co-catalisador Ácido Trifluoracético. Por serem duas substâncias muito voláteis, utilizou-se um erlenmeyer com tampa para pesá-los e em seguida foi adicionado 1,2 dicloroetano nos recipientes para evitar uma rápida evaporação dos mesmos. O diagrama esquemático da reação proposta é apresentado na Figura 2.

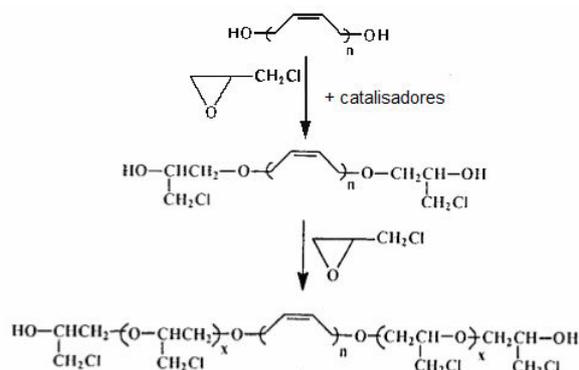


Figura 2: Diagrama esquemático de síntese do copolímero tribloco.

Ao termino da adição do co-catalisador, a temperatura do banho foi ajustada para 65°C. A seguir, a adição de 42,85 g de Epícloridrina foi iniciada a uma taxa de 20 ± 5 gotas por minuto. Durante o processo, observou-se um aumento da temperatura interna para 75°C, ou seja, a reação é exotérmica.

Após 30 minutos de adição da Epícloridrina, a mistura aparentava uma consistência gelatinosa e uma cor bem escura. Após 1 hora de adição, o processo de adição foi interrompido, pois a viscosidade do sistema reacional aumentou a ponto de impedir a agitação magnética.

Para a Síntese 2, foi decidido triplicar a quantidade de solvente, para evitar que o polímero atinja o ponto de gel durante a síntese, as demais proporções dos reagentes foram mantidas.

Foi observada a facilidade de dissolução do PBLH no solvente escolhido, dessa forma foi alterado de 16 horas para 20 min. o tempo de diluição do iniciador no processo de síntese. Após o processo de homogeneização, foram adicionados o catalisador e o co-catalisador, com um intervalo de 20 min. entre as adições. A temperatura do banho foi ajustada para 65°C. Analogamente ao processo da primeira síntese, foi observada uma constante mudança na coloração da mistura com o passar do tempo. Entretanto optou-se pela não adição da epícloridrina para se observar as alterações do sistema reacional.

Considerando que nas sínteses 1 e 2 não foi possível a obtenção do produto, optou-se por alterar a temperatura de síntese. Segundo VASUDEVAN ^[2], a síntese do intermediário PECH-PB-PECH, utilizando apenas BF₃-eterado como catalisador, é favorecida quando realizada em temperaturas mais baixas. Foi decidido realizar a síntese 3 em temperatura ambiente (27°C).



Figura 3: Sistema reacional da síntese 3.

Montado o sistema reacional para a síntese 3, representado na figura 3, foi utilizado a mesma proporção de reagentes da síntese 2, para obter 25 g do copolímero PECH-PB-PECH. 10,7 g de PBLH foi diluído em 173 mL do solvente 1,2 dicloroetano e mantido sob agitação por 20 minutos. Passado esse período, foi adicionado 0,6 g do catalisador tetracloreto de estanho a uma taxa de adição de 20 ± 5 gotas por minuto. Após 15 minutos, 0,68 g do co-catalisador ácido trifluoracético foi adicionado, com a mesma taxa de adição do catalisador. A seguir, iniciou a adição de 14,28 g de epícloridrina a uma taxa de 20 ± 5 gotas por minuto. Com o final da adição da epícloridrina, a mistura reacional foi mantida sob agitação magnética por 24 horas.

Para realizar o estudo preliminar da influência da temperatura no processo, visando a delimitação de limites, a síntese de número 4 foi realizada a 8°C . Foi necessário montar um novo sistema reacional, mostrado na Figura 4. Nesta síntese, foi utilizado o mesmo processo de adição e proporção de reagentes da síntese 3.



Figura 4 - Sistema reacional da síntese 4.

Com objetivo de comparar os produtos das sínteses realizada com a literatura, uma nova síntese foi realizada seguindo a rota proposta por VASUDEVAN^[2]. Foi colocado 10 g de PBLH no reator, juntamente com 50 mL do solvente Tolueno, e a mistura foi deixada sob agitação mecânica por 15 min. para total dissolução do PBLH no solvente. Após dissolução, foi adicionado 0,1 mL do catalisador BF_3 -etherado ao meio reacional. Esperado 15 min. para misturado catalisador, o banho de resfriamento foi ajustado para 0°C . Após a mistura reacional atingir a temperatura de 0°C , foi adicionado 25,5 g de

epicloridrina a uma taxa de 20 ± 5 gotas por minuto. Com o final da adição, a temperatura foi mantida a 0°C por 16h, seguida por 4h em temperatura ambiente.

3. Resultados

A primeira síntese apresentou uma substância gelatinosa de cor escura conforme apresentado na Figura 4. AKCELRUD^[9] afirma que a geleificação do meio reacional ocorre, a partir de certo ponto de conversão, devido ao crescimento tridimensional das cadeias, em quantidade limitada de solvente. Esse ponto é bem definido durante a polimerização e é denominado de ponto de gel. Nesse ponto o meio reacional passa do estado de líquido viscoso para um gel elástico, que se torna um material insolúvel e infusível.



Figura 5–Produto da síntese 1.

Para evitar que o sistema reacional atinja o ponto de gel, as proporções de solvente utilizadas foram triplicadas na Síntese 2. Ao final da adição do co-catalisador e do ajuste da temperatura, a mistura passou para uma coloração levemente amarelada que foi escurecendo até atingir uma tonalidade caramelo, o que indica a reação dos componentes presentes no sistema com a variação do tempo sob temperatura constante de 65°C (não houve a adição da epicloridrina). A variação da cor é apresentada na Figura 6, com intervalos de 10 min. entre cada fotografia.

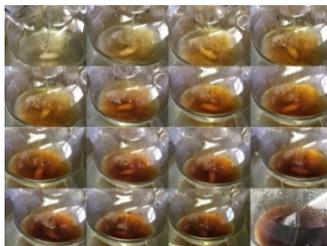


Figura 6 - Fotos da síntese 2 registradas com intervalos de 10min.

SCIAMARELI^[4] usa condições de reação semelhantes para a polimerização da epiclorigrina tendo um álcool secundário como iniciador, entretanto não utiliza o PHLH. VASUDEVAN^[2] ao utilizar o PBLH como iniciador faz a reação a 0°C, mas com uso de outro catalisador. Neste trabalho, foram modificadas as condições do sistema reacional (solvente, catalisador e temperatura) para favorecer a reação do PBLH com a epiclorigrina, encontrando assim uma nova rota de síntese.

Para análise dos produtos das sínteses, foi utilizado o FT-IR, espectroscopia de infravermelho com transformadas de Fourier. O FT-IR é um excelente método de caracterização de materiais, informando a estrutura química do composto. Para análise, foi utilizado o método UATR, no equipamento Espectrômetro FT-IR – spectrum One – PerkinElmer, faixa espectral 4000-550 cm^{-1} .

As principais absorções observadas na resina Polibutadiênica Hidroxilada, PBLH, são, uma banda larga em aproximadamente 3300 cm^{-1} , região de absorção da hidroxila (OH), uma banda fina e média/intensa em 970 cm^{-1} , região de absorção da ligação C=C trans, e uma banda fina e média/intensa em 910 cm^{-1} , região de absorção da ligação C=C vinil. O espectro do PBLH está representado pela Figura 7.

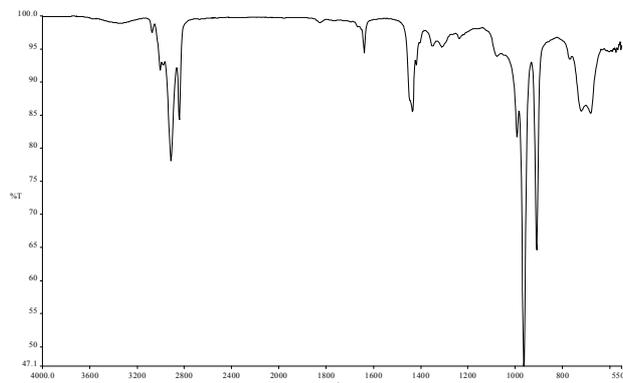


Figura 7 - Espectro IR/UATR do PBLH.

A Poliepicloridrina é caracterizada pela unidade repetitiva $-\text{CH}(\text{CH}_2\text{Cl})\text{CH}_2\text{-O}-$. As principais absorções presentes na PECH são, 3479cm^{-1} , região de absorção da hidroxila (OH), 1783cm^{-1} , 1114cm^{-1} , região de absorção da ligação éter (C-O-C), e 748cm^{-1} , região de absorção da ligação CH_2Cl conforme mostrado na Figura 8.

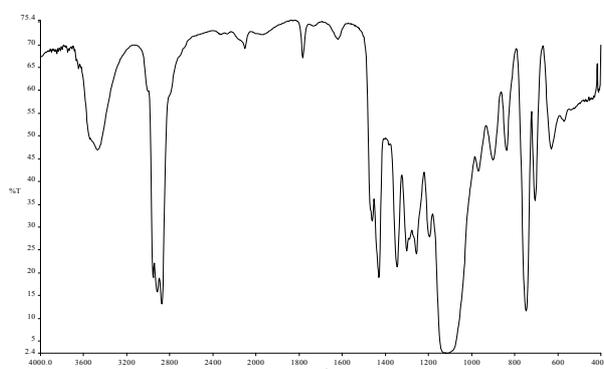


Figura 8 - Espectro IR/FL/L PECH.

O produto da síntese 3 foi um líquido turvo, viscoso e de coloração amarela, representado na Figura 9 (A). A síntese apresentou um rendimento de 68,4 %. A Figura 10 representa o espectro IR da amostra retirada após o final da síntese. Nesse espectro nota-se a presença de todas as bandas de absorção características citadas anteriormente, além de uma semelhança com o espectro da síntese realizado com o mecanismo

proposto na literatura, mostrado na Figura 11. Logo, verifica-se que a nova rota alcançou o objetivo de se chegar à PECH-PB-PECH como produto final.

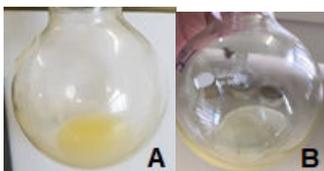


Figura 9 - Produto da síntese 3 (A) e 4 (B).

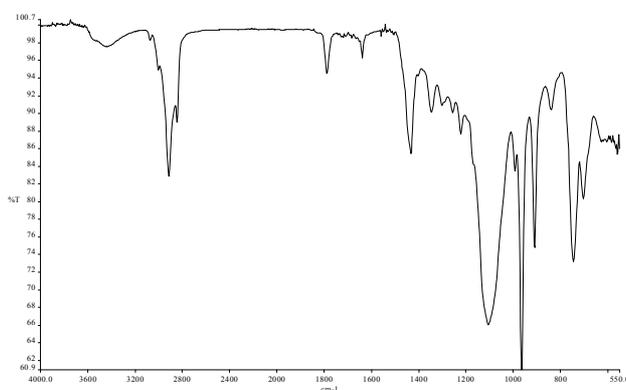


Figura 10 - Espectro IR/UATR da síntese 3.

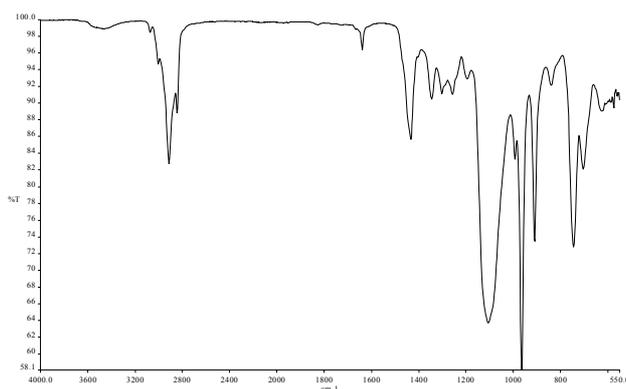


Figura 11 - Espectro IR/UATR síntese modelo literatura.

O produto da síntese 4 foi um líquido viscoso, de coloração amarelo palha, porém menos viscoso do que o da síntese 3, representado na Figura 9 (B). Foi obtido um

rendimento de 60,8 %. No espectro do produto da síntese 4, mostrado na Figura 12, nota-se a presença de todas as bandas citadas anteriormente, porém, algumas em menor concentração, como é o caso da banda característica da ligação éter, em aproximadamente 1114 cm^{-1} e da banda representada pela ligação CH_2Cl , caracterizada em aproximadamente 748 cm^{-1} . Logo, verifica-se que a diminuição da temperatura na nova rota também alcançou o objetivo de se chegar à PECH-PB-PECH como produto final, entretanto obteve menor rendimento e menor concentração de alguns grupos funcionais no polímero, como do grupo CH_2Cl .

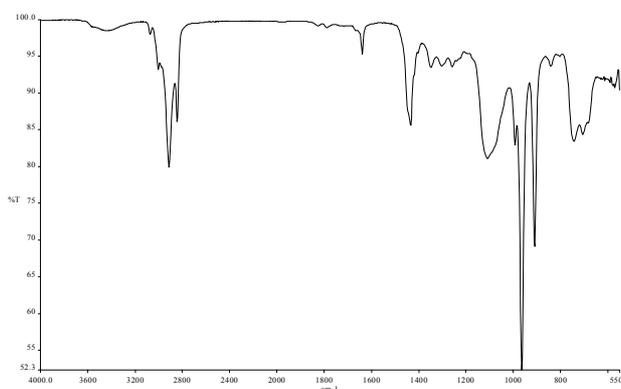


Figura 12 - Espectro IR/UATR da síntese 4.

Na síntese realizada seguindo o mecanismo proposto na literatura, foi obtido um produto viscoso, de coloração branco translúcido. Segundo VASUDEVAN^[2], sua rota de síntese possui um rendimento de 96%. O espectro dessa síntese, conforme Figura 11, possui todas as bandas de absorção característicos da PECH-PB-PECH, e possui uma semelhança maior em relação à intensidade das bandas ao comparar-se ao espectro da síntese 3.

4. Próximas Etapas

Nas próximas etapas to trabalho será realizado um estudo de otimização da síntese do copolímero, alternando a temperatura, velocidade de adição, e solvente. com o objetivo de



chegar a um polímero com as características necessárias para um binder. Após essa etapa será realizado uma nova síntese para azidar, ou seja, transformar a PECH-PB-PECH em GAP-PB-GAP.

5. Conclusões

O presente trabalho possibilitou determinação de uma nova rota para a síntese da PECH-PB-PECH, comprovado por análise FT-IR. Até o momento, a nova rota se mostra mais vantajosa em relação a da literatura em termos de uso de solventes menos agressivos e menor gasto energético para produção. Entretanto, a otimização do rendimento torna-se necessária, além da caracterização do material para a determinação da melhor rota. Baseado nos espectros FT-IR obtido com amostras das sínteses, e adotando como referência o espectro da síntese da literatura, a síntese que, aparentemente, obteve o melhor resultado foi a síntese de número 3, a qual possui um espectro semelhante ao da literatura.

Referências

- [1] SCIAMARELI, J.; et al. **Propelente Sólido Compósito Polibutadiênico: I-Influência do Agente de Ligação**, Quim. Nova, vol. 25, nº1, p 107-110, 2002.
- [2] VASUDEVAN, V; SUNDARARAJAN, G. L.; **Synthesis of GAP-PB-GAP Triblock Copolymer and Application as Modifier in AP/PBLH Composite Propellant**, Propellants, Explosives, Pyrotechnics, vol.24, p 295-300, 1999.
- [3] KUBOTA, N.; **Progress in Astronautics and Aeronautics - Fundamentals of Solid-Propellant Combustion**; Kuo, K.K.; Summerfield, M., Ed.; AIAA, New York, 90, p. 1, 1984.
- [4] SCIAMARELI, J.; et al. **Síntese e Caracterização do Polímero Energético Metil Azoteto de Glicidila (GAP) Via Análises Instrumentais**; Polímeros: Ciência e Tecnologia, vol. 19, nº 2, p. 117-120, 2009.
- [5] FILIPPI, S.; et al. **Glycidyl Azide-butadiene Block Copolymers: Synthesis from the Homopolymers and a Chain Extender**; Propellants, Explosives, Pyrotechnics, vol.42, p 1-11, 2017.



- [6] KLAGER, K.; WRIGHTSON, J. M.; **Mechanics and Chemistry of Solid Propellants**; Eringen, A. C. et al, Ed.; Pergamon Press; Oxford, p. 47, 1967
- [7] PRINCE, E. W.; **Progress in Astronautics and Aeronautics - Fundamentals of Solid-Propellant Combustion**; Kuo, K.K.; Summerfield, M., Ed.; AIAA, New York, 90, p. 479, 1984.
- [8] RIBEIRO, S. P.; et al. **Poli (Metil Azoteto de Glicidila) – GAP. I. Síntese e Caracterização**, Polímeros, 2011.
- [9] AKCELRUD, L. **Fundamentos da ciência dos polímeros**. São Paulo: Manole, 2006.