



Journal of Aerospace Technology and
Management

ISSN: 1948-9648

secretary@jatm.com.br

Instituto de Aeronáutica e Espaço
Brasil

Sciamareli, Jairo; Da Costa, Jorge R.; Ferreira K. Takahashi, Marta; Iha, Koshun; Alvarenga V.
Berdugo, Agda; Diniz, Milton F.; Miyano, Miriam H.; Ferreira, Carlos
Otimização do processo de obtenção do pré-polímero metil azoteto de glicidila
Journal of Aerospace Technology and Management, vol. 1, núm. 1, enero-junio, 2009, pp. 29-34
Instituto de Aeronáutica e Espaço
São Paulo, Brasil

Disponível em: <http://www.redalyc.org/articulo.oa?id=309428885004>

- Como citar este artigo
- Número completo
- Mais artigos
- Home da revista no Redalyc

redalyc.org

Sistema de Informação Científica
Rede de Revistas Científicas da América Latina, Caribe, Espanha e Portugal
Projeto acadêmico sem fins lucrativos desenvolvido no âmbito da iniciativa Acesso Aberto

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

Jorge R. Da Costa
Instituto de Aeronáutica e Espaço
São José dos Campos - Brasil
jrocosig@yahoo.com.br

Marta Ferreira K.Takahashi
Instituto de Aeronáutica e Espaço
São José dos Campos - Brasil
martat@iae.cta.br

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

Agda Alvarenga V. Berdugo
Instituto de Aeronáutica e Espaço
São José dos Campos - Brasil
agdaaavb@ifi.cta.br

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

Miriam H. Miyano
Cognis Brasil Ltda
Jacareí - Brasil
Miriam.miyano@cognis.com

Carlos Ferreira
Cognis Brasil Ltda
Jacareí - Brasil
carlos.ferreira@cognis.com

*autor para correspondência

Otimização do processo de obtenção do pré-polímero metil azoteto de glicidila

Resumo: Este trabalho descreve as ações e os resultados alcançados na otimização do processo de obtenção do pré-polímero Metil Azoteto de Glicidila (GAP). Foram obtidas amostras de poliepícloridrina (PECH) utilizando três diferentes catalisadores, BF_3 , $SnCl_4 \cdot 5H_2O$ e $SnCl_4$ anidro, sob diferentes condições e cada amostra foi convertida, posteriormente, no pré-polímero GAP. Cada uma das amostras foi submetida às análises por FT-IR, determinação do índice de hidroxila e determinação da massa molar. Ao final, os resultados obtidos foram comparados com os valores previamente estabelecidos e determinado o melhor método de obtenção do GAP.

Palavras-chave: Metil azoteto de glicidila, Síntese, Otimização, Caracterização, GAP.

Optimization of the process to obtain glycidyl azide polymer

Abstract: This paper describes the action and results achieved during the optimization of Glycidyl Azide Polymer (GAP) characterization and process. Under different conditions, three different kinds of catalysts, BF_3 , $SnCl_4 \cdot 5H_2O$ and $SnCl_4$ were used to obtain polyepichlorohydrin and each sample was converted into GAP. All the samples were submitted for characterization analysis by FT-IR and determination of molecular mass and hydroxyl value. Finally, results were compared and the best method to obtain GAP was determined.

Keywords: Glycidyl azide polymer; Synthesis, Optimization, Characterization, GAP.

INTRODUÇÃO

Nos últimos anos tem sido constante a pesquisa de novos materiais que possam ser utilizados em propelentes. Buscam-se materiais mais energéticos, de maior estabilidade, menos agressivos ao meio ambiente, de menor custo, de mais fácil manuseio, entre outras características, que permitam um melhor desempenho de foguetes, mísseis e explosivos (Kawamoto, 2005, 2006).

O Metil Azoteto de Glicidila (GAP) é um material energético considerado como material estratégico e de tecnologia avançada. A presença de grupos azida na molécula torna-o um composto energético, tendo o produto calor de formação positivo, da ordem de +975 kJ/kg a 293K (Kubota, 1988). Assim sendo, pode ser empregado na produção de propelentes energéticos e/ou propelentes “sem fumaça”, também conhecidos como “smokeless”. Para

estes casos, é desejável que o GAP tenha uma massa molar semelhante à dos pré-polímeros utilizados na produção de propelentes, ou seja, entre 2000 e 3000 g/mol (Ochoa Gomez, 1994).

O estudo de obtenção de azido polímeros com terminações hidroxílicas teve início em meados da década de 1970 e, mais especificamente o GAP, começou a ser desenvolvido no final daquela década, a pedido da Força Aérea Norte-Americana, interessada em utilizá-lo na composição de propelentes para mísseis táticos e balísticos (Frankel, 1992).

O GAP é produzido em duas etapas: na primeira, a partir da reação de homopolimerização da epícloridrina é obtido o intermediário poliepícloridrina (PECH) e este, reagindo com azida metálica dá origem ao GAP.

A reação de obtenção da poliepícloridrina ocorre por meio

Recebido: 24/03/09

Aceito: 27/04/09

de mecanismos diferentes, de acordo com o catalisador utilizado: mecanismo de monômero ativado quando se utiliza o trifluoreto de boro (BF_3) e mecanismo catiônico e coordenativo quando se utiliza o tetracloreto de estanho (SnCl_4).

Pode ocorrer, ainda, outro mecanismo (Francis, 2003), chamado de término de cadeia ativada, em maior ou menor grau, proporcionando a formação de compostos cíclicos. A formação destes compostos cíclicos é indesejada, visto que são contaminantes no produto final. Isto acontece quando uma molécula de PECH em crescimento reage com uma molécula de epícloridrina e mantém o anel epóxido protonado. Ocorre um rearranjo molecular, com formação de composto cíclico (Kubisa, 1999). Após ser formada, a parte cíclica se desprende da molécula, permanecendo no meio como contaminante.

As reações de obtenção da poliepícloridrina e GAP são mostradas nas Fig. 1 e 2. A etapa de obtenção da PECH é de fundamental importância, pois, praticamente todas as propriedades mecânicas do GAP são funções da PECH, tais como massa molar, índice de hidroxila e funcionalidade. Nesta etapa é muito importante utilizar reagentes os mais isentos possíveis de água, já que esta pode funcionar como iniciador e/ou terminador de cadeia, prejudicando a obtenção do pré-polímero com a massa molar planejada.

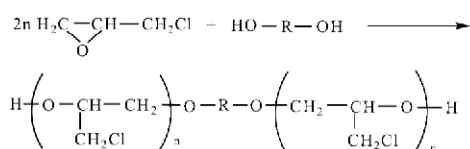


Figura 1: Reação de obtenção da PECH.

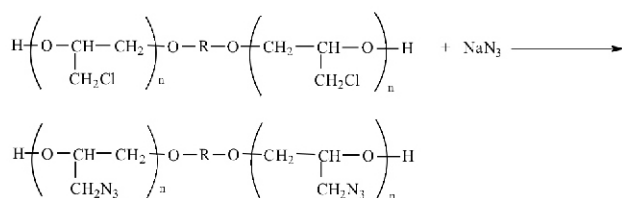


Figura 2: Reação de obtenção do GAP.

Neste trabalho, houve a intenção de aperfeiçoar o processo de obtenção do GAP conduzido anteriormente (Sciamareli, 2009), melhorando o rendimento das reações de obtenção e caracterizando os produtos obtidos por meio de análises instrumentais. Além de conseguir maior transformação de reagentes em produtos de reação, melhorando o rendimento da reação, outra preocupação foi com aquela que é considerada uma importante propriedade de um polímero, sua massa molar, que tem forte influência nas propriedades mecânicas do material elastomérico (Davenas, 1993). Assim sendo, pequenas modificações no processo de obtenção do produto foram efetuadas para atingir os resultados desejados. Para cada batelada de produto

produzido, houve a necessidade de determinar a massa molar do polímero obtido.

Foi estabelecido como objetivo obter o GAP com massa molar média (M_n) entre 2200 e 3000 g/mol e índice de hidroxila entre 0,75 e 0,90 mmol/g.

Um dos caminhos para atingir tal objetivo foi a variação nas razões iniciador/monômero e catalisador/monômero.

Outro ponto abordado foi o método utilizado para obtenção do produto. Conforme o catalisador utilizado, tetracloreto de estanho ou o trifluoreto de boro eterato na obtenção da PECH, há métodos de síntese modificados um em relação ao outro. Os catalisadores citados fazem parte de um grupo de compostos conhecidos como ácidos de Lewis, que são caracterizados por acomodar um par eletrônico na molécula, sendo chamados de catalisadores catiônicos (Manzara, 1992).

Foram reproduzidos os dois métodos e comparados os resultados finais para melhor avaliação de cada um, no que concerne ao rendimento de reação e características químicas do produto obtido. Para a caracterização da massa molar existem métodos descritos em artigos já publicados (Biedron, 1991), bem como métodos de análise do índice de hidroxila e de funcionalidade.

EXPERIMENTAL

Para obter o GAP com as características citadas, foram testados 3 catalisadores diferentes na etapa de obtenção do intermediário poliepícloridrina: tetracloreto de estanho anidro (SnCl_4), tetracloreto de estanho pentahidratado ($\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) e trifluoreto de boro eterato (BF_3) e feitas variações nas razões iniciador/monômero e catalisador/monômero.

Além destes, foram escolhidos como reagentes o butanodiol 1,4 como iniciador, o diclorometano e dicloroetano como solventes para obtenção da PECH, o ácido trifluoracético e a epícloridrina. Alguns reagentes selecionados foram logo abandonados, como o 1,4 bis hidroximetil ciclohexano, por ser extremamente deliquescente e o etileno-glicol, por favorecer a formação de compostos cíclicos (Biedron, 1991).

Ainda, na parte de tratamento das amostras de PECH, foram utilizados ácido clorídrico, EDTA tetrasódico, hidróxido de amônio e carbonato de sódio.

Para a reação de obtenção do GAP, além da PECH, foram utilizados dimetil formamida (DMF) e dimetil acetamida (DMA) como solventes e azida de sódio.

A reação de obtenção da PECH implica na utilização de diferentes métodos de síntese, conforme o catalisador utilizado. Estes métodos estão descritos em relatório (Sciamareli, 2007). Cada uma das amostras de PECH e GAP obtidas foi submetida a análise por FT-IR, análise para a determinação de massa molar e do índice de hidroxila.

Os seguintes equipamentos e condições foram utilizados para a determinação das características das amostras: espectrofotômetro Spectrum One da Perkin Elmer (condições básicas: região 4000-400 cm^{-1} , resolução 4 cm^{-1} , ganho 1, 20 varreduras); cromatógrafo líquido marca Waters (condições básicas: colunas styragel HR 0.5, 1.0, 2.0 e 3.0, colunas em série, tetrahidrofurano como fase móvel, detecção por índice de refração e concentração de amostra de 20mg/mL de solvente, forno a 40°C e padrões de poliestireno) e titulador potenciométrico marca Metrohm, modelo Titrand 836 com eletrodo para meio não-aquoso.

RESULTADOS E DISCUSSÕES

Síntese dos produtos

A poliepicloridrina foi obtida utilizando os catalisadores citados. De modo geral, utilizando a proporção iniciador/catalisador considerada a mais adequada, como é mostrado na Tab. 1, o rendimento da reação de obtenção da PECH situa-se próximo de 90%.

Tabela 1: Proporção iniciador/catalisador considerada mais adequada.

Catalisador utilizado	BF_3	SnCl_4	$\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$
Proporção adequada	2:1	1:1	2:1

A reação de obtenção do GAP possui um rendimento entre 70 e 80% quando se utiliza o dimetil formamida (DMF) como solvente e em torno de 55% quando se utiliza o dimetil acetamida (DMA). Além disso, a utilização deste último dificulta muito a separação das fases orgânica e aquosa nesta etapa.

A Tabela 2 exhibe dados referentes às sínteses de PECH, catalisador utilizado, proporção deste em relação ao iniciador e rendimento de reação.

Tabela 2: Dados referentes à síntese das amostras de PECH.

Amostra	Catalisador utilizado	Proporção iniciador/catalisador	Rendimento
PECH 01/07	BF_3	2:1	92,0%
PECH 02/07	BF_3	2:1	88,9%
PECH 03/07	$\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	2:1	93,5%
PECH 04/07	SnCl_4	2:1	70,0%
PECH 05/07	SnCl_4	4:1	32,7%
PECH 06/07	SnCl_4	1:1	88,0%
PECH 07/07	$\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	2:1	92,3%
PECH 08/07	SnCl_4	1:1	81,5%
PECH 09/07	SnCl_4	1,5:1	94,4%
PECH 10/07	SnCl_4	1:1	88,0%*
PECH 11/07	$\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	3:1	93,7%
PECH 12/07	SnCl_4	1:1	91,3%
PECH 13/07	$\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	2:1	86,9%
PECH 14/07	BF_3	1,5:1	84,1%

A Tabela 3 exhibe os dados referentes às sínteses de GAP, como rendimento de reação e PECH utilizada.

Tabela 3: Rendimento da reação de obtenção do GAP.

Amostra	Rendimento da reação	PECH utilizada
GAP 01/07	77,0%	PECH 01/07
GAP 02/07	77,0%	PECH 02/07
GAP 03/07	77,5%	PECH 03/07
GAP 04/07	81,3%	PECH 06/07
GAP 05/07	80,8%	PECH 07/07
GAP 06/07	70,0%	PECH 08/07
GAP 07/07	55,0%	PECH 09/07
GAP 08/07	55,0%	PECH 10/07
GAP 09/07	77,3%	PECH 11/07
GAP 10/07	71,0%	PECH 12/07
GAP 11/07	81,7%	PECH 13/07
GAP 12/07	85,0%	PECH 14/07

Caracterização do produto

Análise FT-IR

As principais absorções espectrofotométricas da epicloridrina caracterizadas com base em tabelas de absorção de grupos funcionais (Silverstein, 1991) estão em torno de: 3063, 3004, 2963, 2926, 2874 e 2850 cm^{-1} , estiramento de grupos CH e CH_2 ; 1267 cm^{-1} , vibração do anel epoxidico e deformação tipo sacudida de grupos CH_2Cl ; 1430 cm^{-1} , deformação no plano de grupos CH_2 ; 926 e 852 cm^{-1} , anel epóxido; 906 e 760 cm^{-1} , balanço de grupos CH_2 e CCl ; 723 cm^{-1} , Ccl .

Quando da formação da poliepicloridrina, são esperados o desaparecimento das absorções em 1267, 926 e 852 cm^{-1} , todas referentes a abertura do anel epóxido. Já na poliepicloridrina (PECH), caracterizada pela unidade repetida $\text{CH}(\text{CH}_2\text{Cl})\text{CH}_2\text{O}$, são esperados o aparecimento das absorções em torno de 3460-3480 cm^{-1} , região de estiramento de grupos OH e em 1110-1120 cm^{-1} , região de grupos COC de éter.

A Figura 3 exhibe os espectros da epicloridrina (A) e das poliepicloridrinhas obtidas com os 3 diferentes catalisadores (B, C e D). Pode se observar nos espectros o desaparecimento e o surgimento das absorções esperadas, o que confirma a obtenção de poliepicloridrina por meio dos diferentes métodos e catalisadores empregados.

Nos espectros das poliepicloridrinhas obtidas com a utilização do catalisador SnCl_4 , anidro e hidratado, aparece uma banda de absorção em torno de 1780 cm^{-1} , região de absorção de grupos carbonila. Este grupo não pertence à cadeia. Uma possível hipótese para sua presença é a presença de resíduo do co-catalisador ácido trifluoracético ou de um derivado deste.

No espectro do GAP é esperado o desaparecimento da absorção em torno de 748cm^{-1} , região de grupos CH_2Cl da PECH e o surgimento de bandas de absorção na região de 2100 e 2280cm^{-1} , referente a estiramento de grupos CH_2N_3 . A Fig. 4 exibe os espectros das poliepicloridrinhas obtidas com os três diferentes catalisadores (A, C e E) e das amostras de GAP obtidas com cada uma destas poliepicloridrinhas (B, D e F).

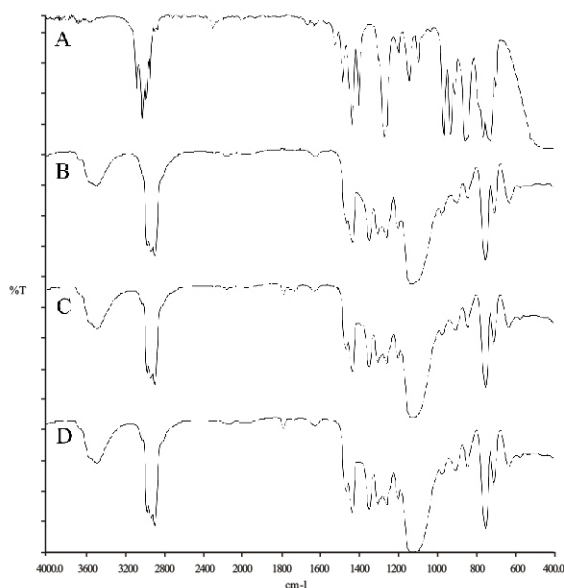


Figura 3: Espectros FT-IR da: (A) epicloridrina, marca Fluka (B) PECH obtida com catalisador BF_3 ; (C) PECH obtida com catalisador SnCl_4 anidro (D) PECH obtida com catalisador $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$.

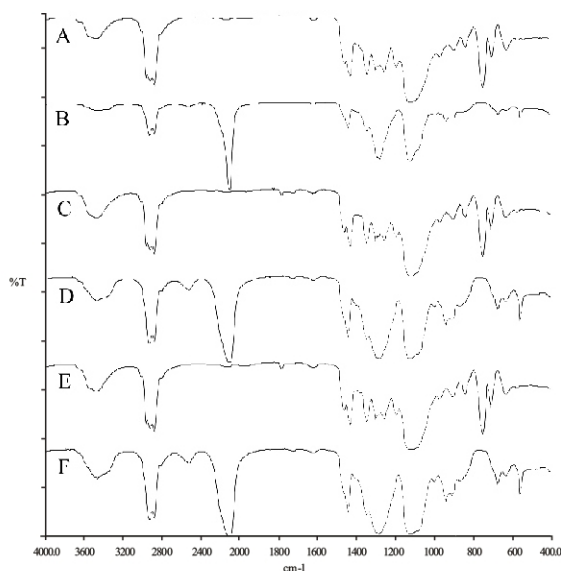


Figura 4: Espectros FT-IR: (A) e (B) PECH 01/2007 e seu correspondente GAP 01/2007 CLS; (C) e (D) PECH 12/2007 e seu correspondente GAP 12/2007 CLS; (E) e (F) PECH 13/2007 e seu correspondente GAP 11/2007 CLS.

A e B são, respectivamente, os espectros FT-IR da PECH 01/2007 CLS e seu correspondente GAP 01/2007 CLS, C e D da PECH 12/2007 CLS e GAP 10/2007 CLS e E e F da PECH 13/2007 CLS e GAP 11/2007 CLS. Como já era previsível, ocorre o aparecimento e o desaparecimento das bandas citadas, confirmando a obtenção do GAP.

Para as outras amostras foi observado o mesmo resultado, evidenciando que, em todas as variações estudadas, a PECH e o GAP foram obtidos (Takahashi, 2007), porém, com características diferentes, tais como, índice de hidroxila e massa molar, embora não apresentem alterações espectrofotométricas.

Massa Molar

A massa molar das amostras foi determinada por meio da técnica Cromatografia de Permeação de Gel (GPC).

A Tabela 4 exibe os valores de massa molar numérica média (Mn), massa molar ponderal média (Mw) e massa molar no pico máximo (MP) na faixa de maior extensão de massa molar, além da polidispersão.

Tabela 4: Valores de massa molar das diferentes amostras de PECH e GAP.

Amostra	Mn	Mw	MP	Polidispersão
PECH 01/07	-	-	2289	-
PECH 02/07	-	-	2170	-
PECH 03/07	1928	2169	2230	1,12
PECH 04/07	-	-	2990	-
PECH 05/07	-	-	1244	-
PECH 06/07	-	-	2825	-
PECH 07/07	1993	2313	2272	1,16
PECH 08/07	1643	2744	2745	1,67
PECH 09/07	1719	2821	3056	1,64
PECH 10/07	2343	2737	3009	1,17
PECH 11/07	1897	2264	2171	1,19
PECH 12/07	2400	2825	2965	1,18
PECH 13/07	1881	2477	2555	1,32
PECH 14/07	2362	3269	3061	1,38
GAP 01/07	2926	3289	2650	1,12
GAP 02/07	2905	3284	2586	1,13
GAP 03/07	1669	2404	2545	1,44
GAP 04/07	1896	3175	3085	1,67
GAP 05/07	1662	2363	2470	1,42
GAP 06/07	2044	3131	3216	1,53
GAP 07/07	2129	3091	2800	1,45
GAP 08/07	2242	3129	2666	1,40
GAP 09/07	2002	2298	2342	1,15
GAP 10/07	2724	3128	3338	1,15
GAP 11/07	2347	2724	2809	1,16
GAP 12/07	2709	3758	3361	1,39

As Figuras 5 e 6 mostram, respectivamente, os cromatogramas para as amostras PECH 12/2007 CLS e GAP10/2007 CLS. Também neste caso, o mesmo tipo de resultado foi encontrado para as outras amostras.

De acordo com as figuras citadas, a amostra de PECH 12/CLS 2007 tem massa molar (M_n) em torno de 2400 g/mol, com polidispersão de 1,18 e a amostra de GAP 10/2007 CLS tem massa molar (M_n) em torno de 2724 g/mol, com polidispersão de 1,15.

Esses valores indicam, neste caso específico, que o produto precursor e o GAP obtido têm moléculas de tamanhos próximos em grande parte da extensão da amostra e dentro dos parâmetros requeridos.

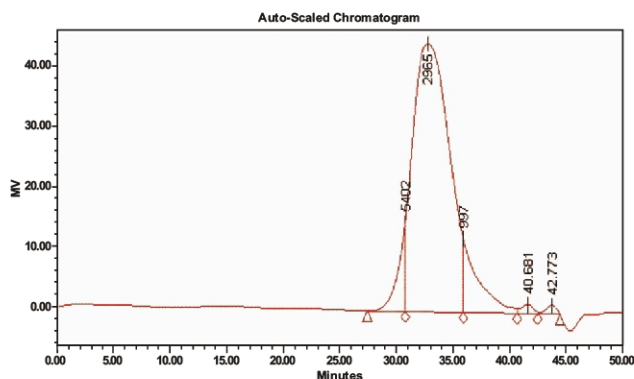


Figura 5: Cromatograma da amostra PECH 12/2007 CLS.

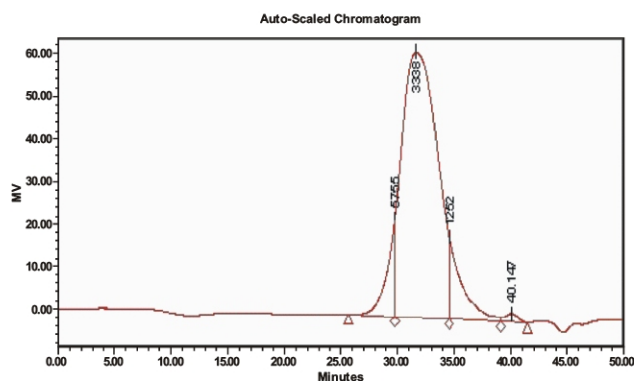


Figura 6: Cromatograma da amostra GAP10/2007 CLS.

A amostra PECH 12/2007 CLS foi obtida com catalisador SnCl_4 anidro na proporção 1:1 iniciador/ catalisador.

As amostras de PECH, e seus respectivos GAP, obtidas com a utilização de catalisador $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ apresentam, de modo geral, massa molar (M_n) na faixa de 1650 a 2000 g/mol, abaixo do mínimo esperado, que é 2200 g/mol. Não obstante, têm baixa polidispersão, a melhor dentre as amostras estudadas.

As amostras de PECH obtidas com catalisador BF_3 , juntamente com seus respectivos GAP, apresentam massa molar com valores muito variados, o que significa que as amostras têm moléculas de “tamanhos” muito diferentes, sendo que menos de 40% delas têm a massa molar dentro da faixa desejada.

Índice de hidroxila

As amostras de PECH obtidas com o catalisador BF_3 (PECH 01/2007 CLS e PECH 02/2007 CLS) e as respectivas amostras de GAP (GAP 01/2007 CLS e GAP 02/2007 CLS) possuem índice de hidroxila dentro da faixa requerida neste estudo, no caso 0,75 a 0,90 mmol/g.

As amostras de PECH obtidas com o catalisador $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ e seus respectivos GAP apresentaram, todas, índice de hidroxila superior à faixa desejada, de modo geral, de 0,92 a 1,1 mmol/g enquanto as amostras obtidas com SnCl_4 anidro e seus respectivos GAP apresentaram teor de hidroxila entre 0,74 e 0,82 mmol/g, dentro da faixa requerida.

A Tabela 5 exhibe os dados referentes aos índices de hidroxila de cada uma das amostras.

Tabela 5: Índice de hidroxila das amostras obtidas.

Amostra	Índice de hidroxila (mmol/g)
PECH 01/07	0,80±0,01
PECH 02/07	0,79±0,01
PECH 03/07	1,05±0,02
PECH 04/07	1,14±0,03
PECH 05/07	1,19±0,05
PECH 06/07	0,82±0,01
PECH 07/07	0,95±0,04
PECH 08/07	0,78±0,01
PECH 09/07	0,80±0,01
PECH 10/07	0,74±0,01
PECH 11/07	0,97±0,02
PECH 12/07	0,78±0,02
PECH 13/07	0,93±0,01
PECH 14/07	0,68±0,01
GAP 01/07	0,81±0,01
GAP 02/07	0,81±0,01
GAP 03/07	1,06±0,02
GAP 04/07	0,82±0,02
GAP 05/07	1,05±0,01
GAP 06/07	0,80±0,01
GAP 07/07	0,95±0,01
GAP 08/07	0,94±0,02
GAP 09/07	1,09±0,01
GAP 10/07	0,82±0,03
GAP 11/07	0,98±0,08
GAP 12/07	0,66±0,04

CONCLUSÕES

Para obter o GAP dentro dos parâmetros esperados, rendimento das reações superior a 50%, massa molar entre 2200 e 3000 g/mol e índice de hidroxila entre 0,75 e 0,90 mmol/g, deve-se utilizar o SnCl_4 anidro como catalisador na proporção 1:1 iniciador /catalisador.

A utilização do catalisador $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, nas condições estudadas, leva a obtenção de um produto com massa molar abaixo do especificado e índice de hidroxila acima.

A utilização do catalisador BF_3 , também nas condições estudadas, nos leva a obtenção de um produto com massa molar muito diversificada, ou seja, “tamanhos” de moléculas muito diferentes entre si.

REFERÊNCIAS

- Biedron, T. et al., 1991, “Polyepichlorohydrin Diols Free of Cyclic: Synthesis and Characterization”, *Journal of Polymer Science*, Vol. 29, pp.619-628.
- Davenas, A., 1993, “Composite Propellants”, In: Davenas, A. (ed.). *Solid Rocket Propulsion Technology*, Pergamon Press, London, England, Cap. 10, pp.415-475.
- Francis, A. U. et al, 2003, “Structural Characterization of Hydroxyl Terminated Polyepichlorohydrin Obtained Using Boron Trifluoride Etherate and Stannic Chloride as Initiators”, *European Polymer Journal*, Vol. 39, pp.831-841.
- Frankel, M. B.; Grant, L. R.; Flanagan, J. E., 1992, “Historical Development of Glycidyl Azide Polymer”, *Journal of Propulsion and Power*, Vol. 8, No.3, pp. 560-563.
- Kawamoto, A. M. et al., 2005, “Synthesis and Characterization of Energetic Oxetane-Oxirane Polymers for Use In Thermoplastics Elastomers Binders Systems”, *Proceedings of the 36th International Annual Conference of ICT, Karlsruhe, Germany*.
- Kawamoto, A. M. et al., 2006, “Synthesis and Characterization of Energetic ABA-Type Thermoplastics Elastomers for Propellant Formulations”, *Proceedings of the 37th International Annual Conference of ICT, Karlsruhe, Germany*.
- Kubisa, P.; Penczek, S., 1999, “Cationic Activated Monomer Polymerization of Heterocyclic Monomers”, *Progress in Polymer Science*, Vol. 24, pp.1409-1437.
- Kubota, N.; Sonobe, T., 1988, “Combustion Mechanism of Azide Polymer”, *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*, Vol.13, pp. 172-177.
- Manzara, A. P.; Johnnessen, B., 1992, “Primary Hydroxyl-Terminated Polyglycidyl Azide”, U.S. Pat 5,164,521.
- Ochoa Gomez, J. R. et al, 1994, “Process for Obtaining a Hydroxyl-Ended Glycidil Azine Polymer”, U.S. Pat 5,319,037.
- Sciamareli, J. et al, 2009, “Síntese e Caracterização do Polímero Energético Metil Azoteto de Glicidila (GAP) Via Análises Instrumentais” *Polímeros: Ciência e Tecnologia* (no prelo).
- Sciamareli, J., 2007, “Processo de Otimização da Obtenção e Caracterização do Glicidil Azida Polimérico”, IAE, São José dos Campos, Brazil (DOC.AQI-010-RT/07).
- Silverstein, R. M., 1981, “Spectrometric Identification of Organic Compounds”, John Wiley & Sons, New York, USA.
- Takahashi, M. F. K., 2007, “Análise por FT-IR de amostras de PECH E GAP”, IAE, São José dos Campos (IR/M09/07) (IR/M13/07) (IR/M21/07).