

# Propelentes sólidos: uma história ligada à evolução dos polímeros

*D. Guanaes\*, E. Bittencourt\*\**

## **Resumo**

*Ao longo dos anos, a evolução dos propelentes sólidos esteve muito relacionada ao desenvolvimento de novos polímeros. Esta história teve início com a nitração da celulose que deu origem a mais importante e mais utilizada matéria-prima dos propelentes sem fumaça: a nitrocelulose. Depois surgiu uma nova geração de propelentes, os compósitos, nos quais o polímero age como ligante para os diversos componentes da formulação, além de atuar como combustível. Nos compósitos, os primeiros polímeros utilizados eram inertes, entretanto, a necessidade de propelentes que fornecessem uma maior quantidade de energia fez com que surgissem os polímeros energéticos, e, posteriormente, a busca por tecnologias mais limpas impulsionou o aparecimento dos elastômeros termoplásticos energéticos recicláveis.*

## **Palavras-chave**

*Propelente; nitrocelulose; compósito; polímero energético.*

## **Introdução**

Propelente pode ser definido como uma mistura de compostos químicos que durante a sua queima gera gases e energia capazes de propelir artefatos, como projetis, foguetes ou mísseis.<sup>[1, 2, 3]</sup>

A energia liberada por um propelente depende da entalpia de formação e do balanço de oxigênio dos componentes da formulação e das propriedades termodinâmicas dos produtos da reação.<sup>[4]</sup>

O primeiro propelente a ser descoberto foi a pólvora negra (PN) no ano de 200 a.C pelos chineses. Esta pólvora consiste da mistura física de

nitrito de potássio, enxofre e carvão, e por isso é também conhecida como pólvora mecânica. Atualmente, a sua utilização está restrita a canhões de salva e a carga de iniciação de munições de artilharia em virtude de suas propriedades energéticas pobres e a sua fragilidade mecânica, que causa um rompimento da carga quando esta é exposta a ciclos de temperatura.<sup>[5, 6]</sup>

Em todos os propelentes desenvolvidos após a PN, pode-se verificar a presença de pelo menos um polímero na sua formulação, tornando a sua evolução muito dependente da descoberta de novos materiais. Assim, o objetivo deste trabalho é

\*Capitão QEM, Engenheira Química (UFRJ, 1997), Mestre em Engenharia Química (Unicamp, 2004), professora da Seção de Engenharia Química do Instituto Militar de Engenharia. E-mail: daniguanaes@yahoo.com.br.

\*\*Químico têxtil (University of North Carolina, 1971), Doutorado em Engenharia Química (University of North Carolina, 1974), professor titular da Faculdade de Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas.

mostrar como a evolução dos propelentes é uma consequência do desenvolvimento de novos polímeros.

### Primeira geração: derivados de polímeros naturais

Os primeiros polímeros utilizados pelo homem foram as fibras naturais, como algodão, seda e lã.<sup>[7]</sup> Da mesma forma, o primeiro polímero a ser utilizado na fabricação de propelentes foi a nitrocelulose (NC) em 1864, por Schultze. Inicialmente, este polímero natural modificado pela substituição dos grupos hidroxila pelo nitro (NO<sub>2</sub>) (figura 1) foi fabricado por intermédio da nitração do papel e do algodão (PELOUZE, 1838), sendo posteriormente utilizada a celulose pura (SCHÖNBEIN e BÖTTGER, 1846).<sup>[5]</sup>

O tipo de propelente que possui como base energética apenas a nitrocelulose é conhecido como base simples (BS).<sup>[5, 8]</sup> Ele é constituído por uma mistura homogênea de nitrocelulose e aditivos (estabilizantes, plastificantes, supressores de chama etc.) em presença de solventes apropriados. Esses solventes promovem a gelatinização da NC e possibilitam a conformação da massa segundo um perfil interno e externo. Por causa da pouca fumaça que produzem durante a sua queima, em comparação com a PN, são também conhecidos como pólvora sem fumaça. Nos anos seguintes a sua descoberta, a BS substituiu a PN nas Forças Armadas de todo o mundo.

Doze anos após a descoberta da nitroglicerina (NG) por Nobel em 1863, foi verificado que a sua mistura com NC formava um gel. Entretanto, a utilização desta mistura como propelente foi constatada apenas em 1888 e deu origem a um propelente mais energético do que a BS conhecido como base dupla (BD), por possuir duas bases energéticas, a NC e a NG.<sup>[5, 8]</sup>

A BS e a BD são os propelentes mais utilizados até os dias de hoje. Por causa da deficiência de oxigênio da NC e a alta temperatura de chama da NG, eles têm as suas quantidades nas formulações restritas.<sup>[9]</sup>

Para contornar esses problemas, alguns países têm pesquisado alternativas como os propelentes de base tripla (NC, NG e nitroguanidina), os carregados com nitroaminas e os que utilizam polímeros energéticos.<sup>[4, 9, 10]</sup> Em muitas pesquisas, a nitrocelulose ainda é a base dos propelentes. Isto ocorre porque, apesar dos propelentes à base de NC não apresentarem uma estabilidade química e uma sensibilidade à iniciação tão boas quanto outros hoje estudados, a NC combina duas características muito importantes: é energética e apresenta propriedades poliméricas.<sup>[4]</sup>

### Segunda geração: polímeros inertes

Durante a Segunda Guerra Mundial, os Estados Unidos iniciaram a pesquisa dos propelentes compósitos.<sup>[6]</sup> Estes propelentes consistem basicamente de uma mistura de ingredientes

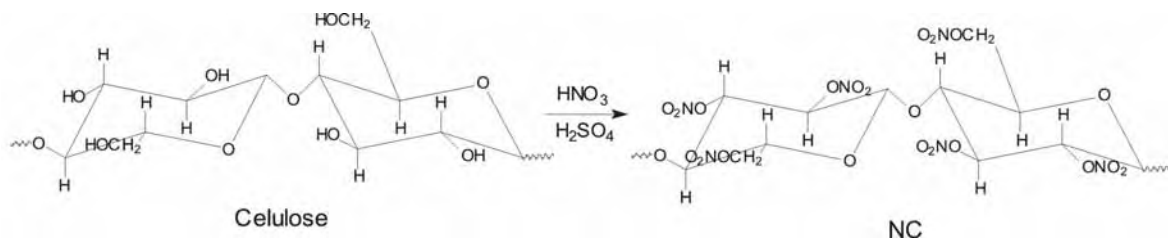


Figura 1 – Reação de nitração da celulose

ricos em oxigênio (oxidantes), ligantes e aditivos (modificadores balísticos, estabilizantes, plastificantes, etc).<sup>[3, 11]</sup>

Os ligantes utilizados são polímeros que têm como objetivos:<sup>[3, 11, 12, 13]</sup>

- agir como aglutinantes dos sólidos da formulação;
- contribuir como combustível da formulação;
- conferir propriedades e resistência mecânicas e a estabilidade geométrica características dos propelentes;
- diminuir a sensibilidade ao impacto, à fricção e ao calor por meio da formação de uma matriz polimérica que recobre o explosivo.

Para atingir esses objetivos, um polímero deve apresentar as seguintes propriedades para ser utilizado no processamento de propelentes compósito:<sup>[14, 15, 16, 17]</sup>

- reprodutibilidade das suas características;
- capacidade de processamento e possibilidade de um alto carregamento;
- compatibilidade com os outros componentes da formulação;
- propriedades mecânicas compatíveis à faixa de temperatura em que o propelente será utilizado;
- boa estabilidade química quando em contato com o oxidante.

Em 1942, o primeiro propelente compósito foi desenvolvido por John W. Parsons, no qual o asfalto de alto peso molecular foi utilizado como ligante, e o perclorato de potássio como oxidante.<sup>[18, 19]</sup> O processamento deste polímero foi possível por intermédio da utilização de alta temperatura ou de hidrocarbonetos para redução da sua viscosidade. Como as propriedades finais do propelente não eram adequadas e a sua geometria não era estável, pesquisou-se a substituição do asfalto por outros materiais.

As pesquisas que se seguiram foram conduzidas utilizando duas classes de polímeros: os termoplásticos e os elastômeros.<sup>[14]</sup>

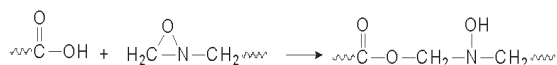
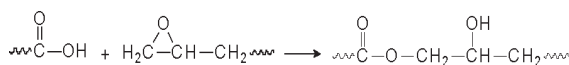
### Termoplásticos

São polímeros sólidos a temperatura ambiente, mas que fluem a uma temperatura mais alta ou com auxílio de solvente(s). Têm sua aplicabilidade restrita por possuírem baixa resistência mecânica a baixas temperaturas, não podendo ser utilizados em formulações de propelentes de grande diâmetro. Os termoplásticos utilizados na fabricação de propelentes são: poli(estireno), poli(cloreto de vinila) e poli(isobutileno).<sup>[9, 14]</sup>

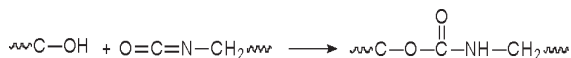
### Elastômeros

São polímeros amorfos que apresentam alta elasticidade e baixa resistência a tensão, mas que, por um processo químico, transformam-se num sólido elastomérico, que possui a estabilidade dimensional necessária a um propelente. Este processo é conhecido como cura ou vulcanização, no qual o polímero reage com agentes de cura.<sup>[8, 11]</sup> As reações de cura mais amplamente utilizadas podem ser classificadas num dos três tipos abaixo descritos.<sup>[6, 14, 20, 21]</sup>

- Formação de poliésteres pela reação de grupos carboxila com epóxidos ou com aziridinas.



- Formação de poliuretanos por intermédio da reação de grupos hidroxila com isocianatos.



Para produzir uma matriz reticulada, um triol, um triisocianato ou um polímero com funcionalidade maior do que dois deve ser utilizado.<sup>[22]</sup>

Na fabricação de propelentes, é geralmente utilizado um diol polimérico com peso molecular entre 1.000 e 2.000, um diisocianato e um triol de baixo peso molecular para promover a reticulação.<sup>[14, 23]</sup>

O polímero não curado utilizado deve ser líquido e com uma viscosidade que permita que os componentes da formulação sejam dispersos e homogeneizados antes da cura, que deve ocorrer com uma liberação mínima de calor.<sup>[17]</sup>

A pesquisa com elastômeros iniciou-se em 1946, quando o grupo de Charles Bartley utilizou com sucesso o polissulfito líquido curável da Thiokol com perclorato de amônio ou de potássio, como oxidantes.<sup>[3, 18, 20]</sup>

Em seguida, pesquisaram-se polímeros que pudessem reduzir ou eliminar o enxofre da formulação.<sup>[11]</sup> Assim, no meio da década de 1950, iniciou-se a pesquisa de polímeros derivados de butadieno.<sup>[21]</sup>

Entre os polibutadienos pesquisados, o primeiro a ser desenvolvido e utilizado foi o poli(butadieno-co-ácido acrílico) (PBAA) em 1954. Entretanto, como este polímero é uma mistura de moléculas com diferentes funcionalidades, o propelente mostrou baixa reprodutibilidade, além de propriedades mecânicas pobres.<sup>[18, 24]</sup>

No final da década de 1950, foram pesquisados outros dois polímeros: o terpolímero de butadieno-acrilonitrila-ácido acrílico (PBAN) e o polibutadieno carboxilado (CTPB). O PBAN foi desenvolvido como uma melhoria à baixa resistência a tração do PBAA pela adição de 10% de acrilonitrila.<sup>[21]</sup> Apesar de o CTPB possuir melhores propriedades mecânicas do que o PBAA, ele nunca o substituiu completamente por causa do seu alto custo e do surgimento do polibutadieno líquido hidroxilado (HTPB ou PBLH).<sup>[9, 18, 24]</sup>

Apesar da pesquisa com propelentes à base de poliuretanos ter se iniciado em 1953, ela permanece até os dias de hoje.<sup>[20, 23]</sup> A fórmula molecular dos polímeros citados está descrita na tabela 1.

**Tabela 1 – Estrutura de polímeros utilizados na fabricação de propelentes**

| POLÍMERO     | ESTRUTURA  |
|--------------|--|
| Polissulfito | $\text{---CH}_2\text{---CH}_2\text{---O---CH}_2\text{---O---CH}_2\text{---CH}_2\text{---S---S---}$   |
| PBAN         | $\text{---CH}_2\text{---CH=CH---CH}_2\text{---}_x\text{---CH---CH}_2\text{---}_y\text{---}$<br>CN  |
| PBAA         | $\text{---CH}_2\text{---CH=CH---CH}_2\text{---}_x\text{---CH---CH}_2\text{---}_y\text{---O---C(=O)---CH---CH}_2\text{---}_z\text{---}$<br>CN |
| CTPB         | $\text{HO---C(=O)---CH}_2\text{---CH=CH---CH}_2\text{---}_n\text{---C(=O)---OH}$   |
| HTPB         | $\text{HO---(---CH}_2\text{---CH=CH---CH}_2\text{---)}_x\text{---OH}$  |
| GAP          | $\text{HO---CH}_2\text{---CH---O---H}$<br> <br>CH <sub>2</sub> N <sub>3</sub>  |
| BAMO         | $\text{H---(---OCH}_2\text{---C---CH}_2\text{---)}_n\text{---OH}$<br> <br>CH <sub>2</sub> N <sub>3</sub>                                     |
| AMMO         | $\text{H---(---OCH}_2\text{---C---CH}_2\text{---)}_n\text{---OH}$<br> <br>CH <sub>3</sub>  |
| PolyNIMMO    | $\text{HO---(---O---CH}_2\text{---C---)}_n\text{---H}$<br> <br>ONO <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>  |
| PolyGLYN     | $\text{HO---(---O---CH}_2\text{---C---)}_n\text{---H}$<br> <br>CH <sub>2</sub> ONO <sub>2</sub>  |

### Propelentes LOVA

Nos últimos anos, grande atenção tem sido dada aos acidentes envolvendo os tipos tradicionais de munição, provocados por sua fácil iniciação e propagação. Esses acidentes têm ocorrido tanto em época de guerra como de paz, nos quais, além de dizimar muitas pessoas, causam grandes prejuízos e reduzem o poder de combate do sinistrado.<sup>[25]</sup>

Com o objetivo de fabricar propelentes com uma vulnerabilidade reduzida ao estímulo externo, tanto durante a sua utilização como transporte e estocagem, vários países têm direcionado as suas pesquisas para o desenvolvimento de munições menos sensíveis chamadas de *Low Vulnerability Ammunition* (LOVA), *Insensitive Munition* (IM) ou *Munition des Risques Atenués* (MURAT).<sup>[25, 26, 27]</sup>

O desenvolvimento das munições LOVA iniciou-se nos Estados Unidos em 1976 e na Europa em 1980.<sup>[27]</sup> Como as normas de ensaios existentes até então não contemplavam testes e critérios de aprovação para este novo tipo de munição, foram criadas as normas MIL-STD-105B nos Estados Unidos, a MURAT na França e a STANAG 4439 foi desenvolvida pelo grupo de pesquisa de munições insensíveis (NIMIC) da Otan.

Para diminuir a sensibilidade das munições tradicionais, os ésteres nitrados (NG, nitroguanidina etc.), que são muito sensíveis, foram substituídos por nitroaminas, como, por exemplo, hexogênio (RDX) e octogênio (HMX).<sup>[28]</sup> Assim, os propelentes LOVA baseiam-se, geralmente, numa nitroamina com granulometria fina, dispersa numa matriz polimérica. Como os propelentes à base de nitroamina produzem mais gases por peso de propelente durante a queima, com uma temperatura igual ou mais baixa do que os tradicionais, eles podem oferecer uma maior quantidade de energia, e assim reduzir o desgaste do cano dos armamentos e prolongar o seu tempo de vida útil.<sup>[27, 29, 30]</sup>

Os primeiros propelentes LOVA empregavam sistemas poliuretânicos curáveis quimicamente, como o HTPB e o polibutadieno carboxilado nitrado (CTPBN). Eles apresentavam excelentes propriedades físicas e reduziam a vulnerabilidade das cargas explosivas com uma performance comparada à dos propelentes à base de nitrocelulose. Mais tarde começaram a ser utilizados ligantes que necessitavam de solvente para o seu

processamento, como a nitrocelulose, o butirato de acetil celulose (CAB), o ftalato de acetil celulose (CAP) e o acetato de polivinil (PVAc).<sup>[9, 26, 27, 29, 31]</sup>

### Terceira geração: polímeros energéticos

A utilização de materiais tradicionais torna praticamente impossível satisfazer dois requerimentos conflitantes num propelente: o alto desempenho e baixa vulnerabilidade. Para equacionar este problema têm sido estudadas várias alternativas:

- Aumento da densidade de carregamento do propelente. A quantidade de oxidantes sólidos e, conseqüentemente, de energia é limitada pelo tipo de processamento do propelente e pelas características do ligante empregado.<sup>[6, 20, 30]</sup>
- Emprego de oxidantes mais energéticos ou mais densos em relação ao RDX.<sup>[4]</sup>
- Utilização de plastificantes energéticos.<sup>[32]</sup>
- Emprego de polímeros energéticos. Os polímeros até então utilizados eram considerados inertes em virtude de sua baixa entalpia de formação em relação à dos oxidantes, o que causa uma diminuição da energia total e da performance da formulação. Para solucionar estes problemas surgiram os polímeros energéticos que são obtidos pela inserção de grupos energéticos, como azido ( $N_3$ ), nitro ( $NO_2$ ), difluoraminas (NF) e dinitrofluorado ( $FC(NO_2)_2$ ) ao longo da cadeia polimérica.<sup>[3, 15, 26, 33, 34, 35]</sup>

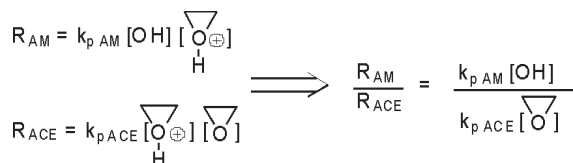
Esta tem sido vista como a alternativa mais promissora entre todas apresentadas.<sup>[26]</sup>

Segundo Liu, após a citação de Mitsch, em 1967, de que polioxetanos servem como ligantes para propelentes, foram pesquisados mais de 20 derivados de oxetano, além de diversos derivados de epóxio ou oxiranos como monômeros de partida para a síntese de polímeros energéticos.<sup>[15]</sup>

Sendo esses monômeros heterocíclicos, o mecanismo de polimerização descoberto por poloneses na década de 1980 tornou-se amplamente empregado. Quando a polimerização de um monômero heterocíclico é conduzida na presença de um álcool e de uma fonte de prótons, dois mecanismos de polimerização podem concorrer entre si: cadeia terminal ativa (ACE) e monômero ativado (AM), figura 2a. No mecanismo ACE, a propagação ocorre via um íon de oxônio terciário, podendo ainda ocorrer reações de transferência de cadeia com o álcool que geram as terminações hidroxila, figura 2b, ou reações intramoleculares que geram cíclicos, figura 2c. Já no mecanismo AM, a cadeia responsável pela propagação é neutra, figura 2a, e gera um polímero com um número de hidroxilas igual ao do iniciador utilizado, com um peso molecular previsível pelo número de moles do iniciador e do monômero, além da formação de uma quantidade mínima de cíclicos (menor do que 1%).<sup>[36, 37]</sup>

De acordo com as equações cinéticas, tem-se que, para o mecanismo AM ser predominante,

o monômero deve ser adicionado lentamente ao meio reacional.<sup>[36, 37]</sup>



Nos últimos anos, poliéteres energéticos com terminação hidroxila tem-se tornado comercialmente disponíveis, sendo os mais citados na literatura:<sup>[26, 33, 38]</sup>

- polímero de glicidil azida (GAP), da 3M, Estados Unidos, e *Société Nationale des Poudres et Explosifs* (SNPE), França;
- polímero de 3-nitratometil-3-metil oxetano (*polyNIMMO*), e o polímero de nitrato de glicidil (*polyGLYN*), ICI, Inglaterra;
- 3-azidoetil-3-metiloxetano (AMMO) e 3,3-bis (azido metil) oxetano (BAMO), Thiokol, EUA.

Apesar de estarem disponíveis comercialmente, por serem considerados produtos estratégicos,

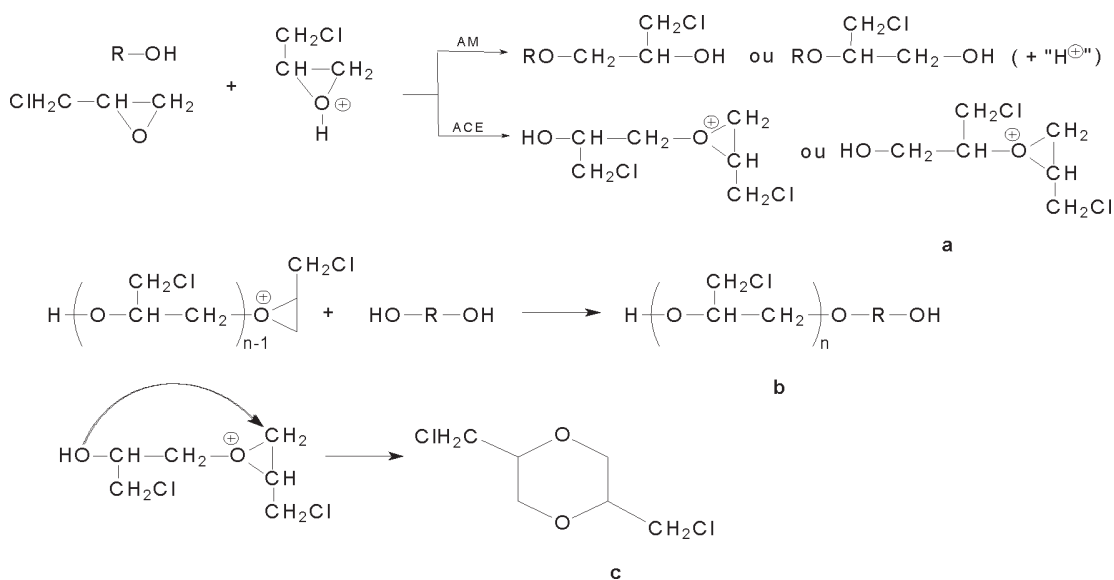


Figura 2 – (a) mecanismos de polimerização de um monômero heterocíclico em presença de um álcool e uma fonte de próton; (b) reação de transferência de cadeia com o álcool; (c) reação intramolecular

esses polímeros têm a sua comercialização controlada e restringida pelos países detentores da tecnologia.

Os métodos de síntese para os polímeros energéticos compreendem duas etapas, podendo ser classificados de acordo com a primeira etapa: polimerização ou síntese do monômero.

#### Primeira etapa: polimerização

O grande representante desta classe de processo é o GAP. Inicialmente tentou-se sintetizar o GAP a partir do monômero de glicidil azida (GA), entretanto, a polimerização do GA não obteve sucesso em virtude de sua baixa reatividade. Então, passou a ser pesquisada a síntese do GAP a partir da poli(epicloridrina) seguida por uma azidação, figura 3.<sup>[39, 40]</sup>

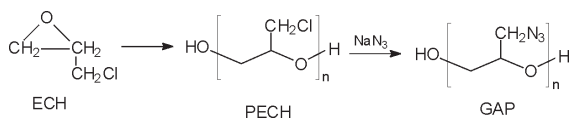


Figura 3 – Esquema de síntese da GAP

Dependendo do seu peso molecular, o GAP pode ser utilizado como plastificante (MW < 500) ou ligante (1.000 < MW < 2.000), sendo o primeiro a ser citado na literatura como possuidor das características da geração de polímeros energéticos.<sup>[15, 35]</sup>

A primeira síntese com sucesso do GAP foi realizada por Frankel e Flanagan no fim da década de 1970, sendo a sua divulgação feita durante uma conferência do ICT em 1982.<sup>[40, 41]</sup>

A partir de então, a síntese do GAP passou a ser muito estudada, sendo desenvolvidos processos para preparação do GAP ramificado a partir da PECH em presença de epicloridrina e do íon azida, do GAP grau plastificante a partir do monômero de epicloridrina em uma única etapa e do GAP linear com uma funcionalidade elevada.<sup>[42, 43, 44]</sup>

Francis e outros (2003)<sup>45</sup> foram os primeiros a citar a utilização do mecanismo AM para a síntese da PECH, que tinha como objetivo a fabricação do GAP. No Brasil, há registro do estudo dos fatores que influenciam a polimerização da PECH para produção de GAP.<sup>[46]</sup>

#### Primeira etapa: síntese do monômero

O processo no qual a primeira etapa consiste na síntese do monômero e é o mais utilizado na produção de polímeros energéticos. Na literatura são descritas duas reações: azidação e nitração.

##### a) Nitração do monômero

Apesar do agente nitrante mais conhecido e aplicado ser a mistura sulfonítrica (ácido nítrico e sulfúrico), nos últimos anos foi desenvolvida uma nova metodologia baseada no N<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. Há vários registros na literatura da nitração dos monômeros do *polyNIMMO* e do *polyGLYN* utilizando este agente. Após a nitração, o monômero é polimerizado através de um dos mecanismos já citados, figuras 4 e 5.<sup>[26, 34, 35]</sup>

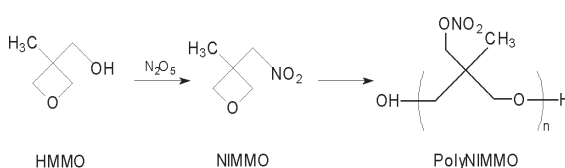


Figura 4 – Esquema de síntese do PolyNIMMO

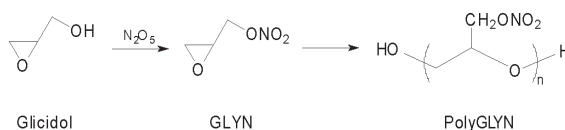


Figura 5 – Esquema de síntese do PolyGLYN

##### b) Azidação do monômero

O AMMO e o BAMO são sintetizados por meio da reação do seu monômero com azida de

sódio, seguida pela polimerização segundo o mecanismo AM ou ACE, figuras 6 e 7.<sup>[26, 40]</sup>

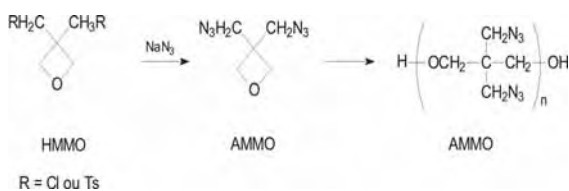


Figura 6 – Esquema de síntese do AMMO

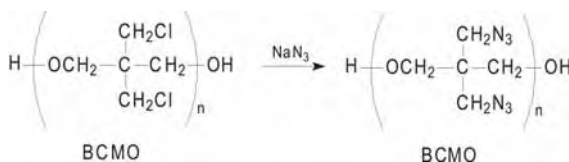


Figura 7 – Esquema de síntese do BAMO

Um outro método de síntese do BAMO foi descrito por Ou (1995)<sup>40</sup> e colaboradores, segundo o qual é realizada uma degradação durante a azidação do BCMO polimérico, que é disponível comercialmente, figura 8.

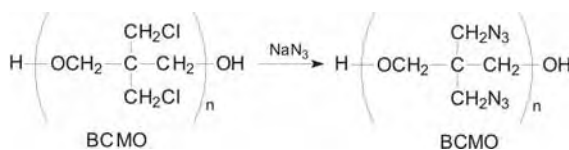


Figura 8 – Esquema de síntese do BAMO a partir do BCMO

### Quarta geração: polímeros energéticos recicláveis

Nas duas últimas décadas, as preocupações em não agredir o meio ambiente durante a produção, a utilização e a disposição têm sido o grande enfoque no desenvolvimento de novos propelentes. Inicialmente, tentou-se utilizar elastômeros termoplásticos comerciais e inertes. Entretanto, nenhum se mostrou eficiente como ligante para

os propelentes LOVA. Atualmente, as pesquisas estão voltadas para os elastômeros termoplásticos energéticos (ETPE), sendo que os mais promissores são os que têm como base o GAP e o BAMO-AMMO.<sup>[27]</sup>

O processamento do ETPE é realizado por intermédio de um aumento de temperatura ou pela seleção e aplicação criteriosa de solvente(s). Após o resfriamento ou a extração do solvente(s), esses ligantes apresentam propriedades mecânicas e de segurança semelhantes aos elastômeros.<sup>[29]</sup> Esse comportamento se deve à capacidade do grupo uretânico do copolímero formar pontes de hidrogênio com o oxigênio de outro uretano ou do éter. Assim, são obtidas reticulações físicas reversíveis entre as cadeias.<sup>[22, 47]</sup>

Os ETPEs são copolímeros do tipo AB que são obtidos pela reação de um homopolímero difuncional B com um monômero cristalizável A. Esta reação é citada na literatura para obtenção dos ETPEs de GAP, AMMO, BAMMO, NIMMO e GLYN, figura 9.<sup>[22, 29, 47]</sup>

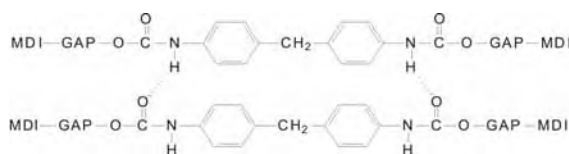


Figura 9 – ETPE de GAP


### Conclusões

O desenvolvimento de novos propelentes sempre se baseou na pesquisa e no desenvolvimento de novos materiais poliméricos para o fornecimento de matérias-primas, base para novas formulações. O primeiro polímero utilizado foi a nitrocelulose, sendo seguido por uma diversidade de polímeros sintéticos, inicialmente inertes e depois energéticos. Atualmente, o requisito de “ecologicamente correto” tem direcionado as



pesquisas nesta área, fazendo surgir os ETPEs.

Como os polímeros energéticos e os ETPEs apresentam um alto custo, a sua utilização se

torna proibitiva para aplicações menos nobres, tornando a nitrocelulose e o HTPB os polímeros mais utilizados ainda nos dias de hoje. 

## Referências

- <sup>1</sup> *ENCYCLOPEDIA OF CHEMICAL TECHNOLOGY*. Kirk-Othmer. 2. ed., 1965, v.8, p.659.
- <sup>2</sup> *ENCYCLOPEDIA BRITANIA*. William Benton. 1964, v. 18, p. 583.
- <sup>3</sup> ARENDALE, W.F. Chemistry of propellants based on chemically crosslinked binders. *Advances in Chemistry Series*, v. 88, p. 67-83, 1969.
- <sup>4</sup> VOLK, F.; BATHOLT, H. Influence of energetic materials on the energy-output of gun propellants. *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*, v. 22, n. 3, p. 120-124, 1997.
- <sup>5</sup> AKHAVAN, J. *Introduction to explosives*. 2. ed. Londres: Royal Society of Chemistry, 2004. 168 p.
- <sup>6</sup> *A review of operational propellants – their history and current usage*. p. 33-110.
- <sup>7</sup> KUMAR, A.; GUPTA, R.K. *Fundamentals of Polymer*. New York: McGraw-Hill, 1998.
- <sup>8</sup> *ENCYCLOPEDIA BRITANICA*. William Benton, 1964, v. 18, p. 583.
- <sup>9</sup> SINGH, H. High energy material research and development in India. *Journal of Propulsion and Power*, v. 11, n. 4, p. 848-855, 1995.
- <sup>10</sup> NAKASHITA, G.; KUBOTA, N. Energetic of nitro/azide propellants. *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*, v. 16, p. 177-181, 1991.
- <sup>11</sup> MISHUCK, E.; CARLETON, L.T. Chemical principles of solid propellants. *Industrial and Engineering Chemistry*, v. 52, n. 9, p. 754-760, 1960.
- <sup>12</sup> MARSH, H.E. *Recent developments in solid propellants binders*. Segal, C. L.; Shen, M.; Kelly, FN. Marcel Dekker, 1970.
- <sup>13</sup> DIAZ, E. et al. Heats of combustion and formation of new energetics thermoplastic elastomers based on GAP, PolyNIMMO and PolyGLYN. *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*, v. 28, n. 3, p. 101-106, 2003.
- <sup>14</sup> BAILEY, A.; MURRAY, S.G. *Propellants, Explosives and Pyrotechnics*. Londres: Brassey's , 1989, p. 109-114.
- <sup>15</sup> LIU, T.L.; HSIUE, G.G.; CHIU, Y.S. Thermal characteristics of energetic polymers based on tetrahydrofuran and oxetane derivatives. *Journal of Applied Polymer Science*, v. 58, n. 3, p. 579-586, 1995.
- <sup>16</sup> FLUKE, G.A. Composite solid propellant processing techniques. *Advances in Chemistry Series*, v. 88, p. 165-187, 1969.
- <sup>17</sup> MITH, T.L. Elastomeric binder and mechanical property requirements. *Industrial and Engineering Chemistry*, v. 52, n. 9, p. 776-780, 1960.
- <sup>18</sup> HUNLEY, J.D. *The history of solid-propellant rocketry: what we do and do not know*. In: ASEE Joint Propulsion Conference, 35, 1999, Los Angeles. Proceedings... Los Angeles, p.1-10.
- <sup>19</sup> SOLID-PROPELLANT ROCKETS. Disponível em: <[www.fofweb.com/subscription/science/Helicon.asp?SID=2&iPin=ffests0716](http://www.fofweb.com/subscription/science/Helicon.asp?SID=2&iPin=ffests0716)>. Acesso em 11 Mai 04.
- <sup>20</sup> OBERTH, A.E; BRUENNER, R.S. Polyurethane based propellants. *Advances in Chemistry Series*, v. 88, p. 84-121, 1969.
- <sup>21</sup> Polybutadienes dominate for 40 years. Disponível em: <[www.cpia.jhu.edu/techreviews/polybut.html](http://www.cpia.jhu.edu/techreviews/polybut.html)>. Acesso em 05 Set 04.
- <sup>22</sup> AMPLEMAN, G. et al. *Synthesis and production of energetic copolyurethane thermoplastic elastomers based on glycidyl azide polymer*. In: INTERNATIONAL ICT CONFERENCE, 29, 1998, Pfinztal. Proceedings... Pfinztal, p. 1-14.
- <sup>23</sup> MARSH, H.E. Formulations and quality control in polyurethane propellants. *Industrial and Engineering Chemistry*, v. 52, n. 9, p. 768-771, 1960.
- <sup>24</sup> MASTROLLA, E.J.; KLAGER, K. Solid propellants based on polybutadiene binders. *Advances in Chemistry Series*, v. 88, p. 122-164, 1969.
- <sup>25</sup> ROSSI, R.A. "Our Enemy's ultimate weapon?". Disponível em: < [www.almc.army.mil/alog/issues/SepOct98/MS302.htm](http://www.almc.army.mil/alog/issues/SepOct98/MS302.htm)>.
- <sup>26</sup> PROVATAS, A. DSTO-TR-0966. *Energetic Polymers for explosives formulations – a review of recent advances* (2000).
- <sup>27</sup> SABEL, H.W.R. *Literature review: Lova-gun propellants* (1998).

- <sup>28</sup> PILLAI, A.G.S. et al. Studies in RDX particle size in LOVA gun propellant formulations. *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*, v. 26, n. 5, p. 226-228, 2001.
- <sup>29</sup> AJAZ, A.G. Hydroxyl terminated polybutadiene telechelic polymer (HTPB): binder for solid rocket propellants, *Rubber chemistry and technology*, v. 68, n. 3, p. 481-506, 1995.
- <sup>30</sup> LEACH, C.; DEBENHAM, D. Advances in polyNIMMO composite gun propellants. *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*, v. 23, v. 6, p. 313-316, 1998.
- <sup>31</sup> SCHEDLBAUER, F. LOVA gun propellants with GAP binder. *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*, v. 17, n. 4, p. 164-171, 1992.
- <sup>32</sup> LEACH, C. et al. *Plasticisers in energetic materials formulations a UK overview*. In: INTERNATIONAL ICT CONFERENCE, 29, 1998, Pfinztal. Proceedings... Pfinztal, p. 1-14.
- <sup>33</sup> DESAI, H.J. et al. Synthesis and characterization of  $\alpha,\omega$ -hydroxy and nitrate telechelic oligomers of 3,3-(nitratomethyl) methyl oxetane (NIMMO) and glycidyl nitrate (GLYN), *Polymer*, v. 37, n. 15, p. 3461-3469, 1996.
- <sup>34</sup> DESAI, H.J. et al. Synthesis of narrow molecular weight  $\alpha,\omega$ -hydroxy telechelic poly(glycidyl nitrate) and estimation of theoretical heat of explosion. *Polymer*, v. 37, n. 15, p. 3471-3476, 1996.
- <sup>35</sup> AGRAWAL, J.P. Recent trends in high energy material. *Progress Energy Combustion Science*, v. 24, p. 1-30, 1998.
- <sup>36</sup> BIEDRON, T.; KUBISA, P.; PENCZEK, S. Polyepichlorohydrin diols free of cyclics: synthesis and characterization. *Journal of Polymer Science Part A - Polymer Chemistry*, v. 29, p. 619-628, 1991.
- <sup>37</sup> KUBISA, P.; PENCZEK, S. Cationic activated monomer polymerization of heterocyclic monomers. *Progress in Polymer Science*, v. 24, n. 10, p. 1409-1437, 1999.
- <sup>38</sup> THÉPÉNIER, J. Advanced technologies available for future solid propellant grains. *Acta Astronautica*, v. 48, n. 5-12, p. 245-255, 2001.
- <sup>39</sup> FRANKEL, M.B.; GRANT, L.R.; FLANAGAN, J.E. Historical development of glycidyl azide polymer. *Journal of Propulsion and Power*, v. 8, n. 3, p. 560-563, 1992.
- <sup>40</sup> OU, Y. et al. Development of energetic additives for propellants in China. *Journal of Propulsion and Power*, v. 11, n. 4, p. 838-847, 1995.
- <sup>41</sup> FRANKEL, M.B.; FLANAGAN, J.E. *Energetic hydroxy-terminated azido polymer*. Int CI C06B45/10; C08G65/22; C08G65/325\_US 4.268.450. 18 Mai 1981.
- <sup>42</sup> AHAD, E. *Branched hydroxy-terminated aliphatic polyethers*. Int CI C08G65/48; C08G65/24; C08G65/32. US 4.882.395. 14 Set 1989, 21 Nov 1989.
- <sup>43</sup> \_\_\_\_\_. *Direct conversion of epichlorohydrin to glycidyl azide polymer*. Int CI C07C247/04; C07C247/00; C08F. US 4.891.438. 19 Out 1989, 2 Jan 1990.
- <sup>44</sup> AMPLEMAN, G. *Glycidyl azide polymer*. Int CI C07C247/04; C08G59/28; C08G59/62; C08G65/331; C07C247/00; C08G59/00; C08G65/00. US 5.256.804. 23 Ago 1993, 26 Out 1993.
- <sup>45</sup> FRANCIS, A.U. et al. *European Polymer Journal*, v. 39, n. 4, p. 831-841, 2003.
- <sup>46</sup> GUANAES, D. et al. Influence of. *European Polymer Journal*, v. 43, n. 5, p. 2141-2148, 2007.
- <sup>47</sup> AMPLEMAN, G.; BEAUPRÉ, F. *Synthesis of linear GAP based energetic thermoplastic elastomers for use in HELOVA gun propellant formulations*. In: INTERNATIONAL ICT CONFERENCE, 27, 1996, Pfinztal. Proceedings... Pfinztal, p. 1-14.