

Óxido de tris [1-(2-metil)aziridinil]fosfina em propelente sólido compósito

Gilson da Silva¹, Cleyton Martins da Silva^{1,2} e Elizabeth da Costa Mattos³

¹Instituto Nacional da Propriedade Industrial (INPI) – Rio de Janeiro/RJ

²Universidade Veiga de Almeida (UVA) – Rio de Janeiro/RJ

³Instituto de Aeronáutica e Espaço (IAE) – São José dos Campos/SP

Resumo – Agente de ligação é componente de fundamental importância na garantia das propriedades mecânicas de um propelente sólido compósito, sua presença nas composições propelentes e, mesmo, em composições de revestimento do invólucro melhoram a interação entre os componentes sólidos da composição (oxidantes e combustíveis) ou mesmo do propelente com as camadas de revestimento do motor-foguete. Além disso, os agentes de ligação reduzem a ocorrência de fissuras e trincas na matriz polimérica, evitando diferentes frentes de chama no processo de combustão. Este trabalho busca apresentar as vantagens do emprego do agente de ligação óxido de tris [1-(2-metil)aziridinil]fosfina (MAPO) em diferentes sistemas poliméricos, demonstrando sua relevância para o programa aeroespacial brasileiro.

Palavras-Chave – MAPO, agente de ligação, óxido de tris(1-(2-metil)aziridinil)fosfina.

I. INTRODUÇÃO

Propelentes são conhecidos por produzir altas temperaturas e pressões em câmaras fechadas, para acelerar projéteis, foguetes ou mísseis, como resultante da força propulsiva do gás produzido na sua decomposição por meio de reação de combustão. De modo geral, os sistemas podem ser líquidos (i.e., misturas de oxigênio e hidrogênio líquidos), sólidos (i.e., propelentes compósitos a base de perclorato de amônio e alumínio) ou híbridos, sendo classificados ainda em homogêneos (i.e., nitrocelulose, hidrazina, etc...) ou heterogêneos (i.e., propelentes compósitos) [1].

Propelentes sólidos, alvo desse trabalho, são compostos, sobretudo, de partículas de materiais energéticos, cujo comportamento de queima, estabilidade, propriedades de detonação, processamento e a sensibilidade são fundamentais para a melhoria do seu desempenho [2].

Basicamente, o propelente sólido compósito é constituído pelo ligante (matriz polimérica), um oxidante (por exemplo, perclorato de amônio (AP)) e um combustível (por exemplo, alumínio) [3].

Em formulações de propelente sólido, compostos denominados ligantes (matriz polimérica) têm particular relevância, uma vez que se constituem como meio no qual ocorre a dispersão e a imobilização do material combustível e do oxidante utilizados na formulação propelente. Todavia, é importante observar que a energia de queima do ligante é mais baixa do que aquela fornecida pelo material combustível, o que imprime limites sobre o quantitativo de energia da formulação propelente. Assim, ligantes energéticos tem sido uma solução para permitir maior

liberação de energia durante o processo de queima do propelente sólido [4].

O ligante, além de fornecer carbono e hidrogênio ao propelente, tem como função manter unidas as partículas do metal e do oxidante, formando uma consistente massa elástica capaz de resistir às solicitações provocadas pelas tensões mecânicas e térmicas. Assim, o ligante também contribui para as propriedades mecânicas do propelente e é importante que tenha compatibilidade com as demais partes que constituem o motor-foguete, como a proteção térmica e os componentes metálicos [3].

O polibutadieno líquido hidroxilado (HTPB) é um ligante polimérico amplamente estudado e empregado em formulações para propulsão sólida, em razão da boa propriedade mecânica obtida [5]-[6], sendo o principal ligante empregado nas composições de propelente sólido compósito do programa aeroespacial brasileiro [3].

Outro ligante polimérico bem estudado é o polímero de glicidil azida, conhecido pelo acrônimo GAP, um pré-polímero líquido de baixa massa molar ($2000 < M_n < 3000$), com grupos azidometil pendentes em uma cadeia poliéter principal [7]-[8], cujos valores de impulso específico em formulações com perclorato de amônio (GAP/AP) podem ser superiores aos usualmente baseados em composições a base de perclorato de amônio e HTPB (AP/HTPB), embora ocorram interações/reações químicas indesejadas na mistura AP/GAP [9], reduzindo a estabilidade do produto.

Outros aditivos podem ser empregados, tanto para permitir o melhor processamento do propelente durante sua produção, considerando que, normalmente, eles são constituídos por alta carga de materiais sólidos, quanto para contribuir com as propriedades mecânicas e de queima do propelente. Assim, o emprego de plastificantes, agentes de cura, agentes de ligação, catalisadores, antioxidantes, etc., é comum [3].

Este trabalho visa apresentar uma pequena revisão sobre a aplicação do óxido de tris [1-(2-metil)aziridinil]fosfina (MAPO) como agente de ligação e agente de cura em ligantes poliméricos diversos, evidenciando as vantagens na utilização deste em propelentes sólidos compósitos, bem como demonstrar a sua relevância para o programa aeroespacial brasileiro.

II. AGENTES DE LIGAÇÃO

Brevemente, os agentes de ligação são fundamentais para permitir a união entre as partículas sólidas e a matriz polimérica, uma vez que o propelente é submetido a tensões térmicas e/ou mecânicas, muitas vezes oriundas do próprio processo de polimerização da matriz polimérica empregada em sua constituição (durante o processo de reticulação, por

Gilson da Silva, gilsondasilva2011@gmail.com; Cleyton Martins da Silva, martins.cleyton@gmail.com; Elizabeth da Costa Mattos, beth1.mattos@gmail.com

exemplo), o que pode resultar no descolamento das partículas sólidas e perda das propriedades mecânicas do propelente sólido composto.

Os espaços gerados entre as partículas sólidas e a matriz polimérica, Fig. 1, podem originar ainda trincas e rachaduras no grão propelente, alterando a superfície de queima do material e comprometendo o desempenho do motor-foguete [3].

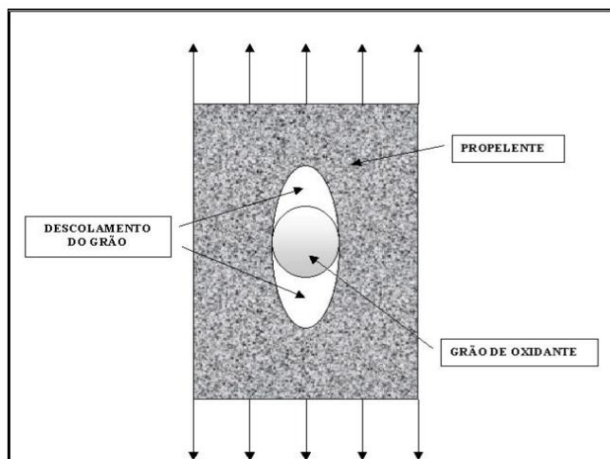


Fig. 1. Grão da partícula oxidante descolada da matriz polimérica, sem agente de ligação [3].

III. ÓXIDO DE TRIS[1-(2-METIL)AZIRIDINIL]FOSFINA (MAPO)

MAPO é um líquido oleoso (50 cps à 25 °C, densidade de 1,065 g/cm³) [10], tóxico, termicamente instável, de elevado ponto de ebulição, cuja estrutura química é apresentada na Fig. 2.

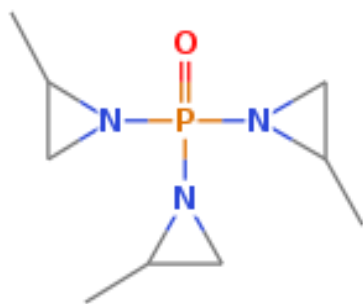


Fig. 2. Estrutura química do óxido de tris[1-(2-metil)aziridinil]fosfina (C₉H₁₈N₃OP) – MAPO [11].

Compostos aziridinilalquilforamida, precursores do MAPO, são obtidos por reação de aziridinilalquilaminas e fosforohalodiamidas, em presença de aceptores de hidrogênio (bases fortes ou fracas, carbonatos e bicarbonatos), em temperaturas entre 20 e 50 °C e pressão atmosférica [12].

O processo de síntese de MAPO tem como início a síntese do ácido-1-amino-2-propilsulfúrico, obtido do álcool 1-amino-2-propílico. A segunda etapa do processo é a síntese

da 2-metilaziridina, obtida pela reação do ácido-1-amino-2-propilsulfúrico com hidróxido de sódio. O estágio final do processo é a síntese do MAPO, pela reação que envolve a adição de oxiclreto de fósforo a 2-metilaziridina em água, atuando como solvente. O rendimento do método pode chegar a 92% [13].

Não obstante, os contaminantes do MAPO podem causar trincas nos polímeros com ele reticulados, particularmente polímeros terminados com carboxila usados em propelentes (principalmente, quando os teores de cloro são superiores a 0,3%), o que resulta em queima irregular do propelente composto e falha de mísseis, recomendando a purificação do material por extração com água, preferencialmente, que retém as impurezas de cloro, e benzeno, clorofórmio e misturas de clorofórmio e tetracloreto de carbono, que retém as outras impurezas [14].

O processo compreende as etapas essenciais da dispersão da MAPO contaminada em um solvente orgânico líquido, selecionado a partir de benzeno, clorofórmio e misturas de clorofórmio e tetracloreto de carbono, extração dos contaminantes do MAPO em solvente orgânico líquido com água e, posteriormente, extração com cloreto de metileno, removendo o cloreto de metileno do MAPO por destilação à pressão reduzida [14].

IV. APLICAÇÃO DO MAPO EM DIFERENTES SISTEMAS DE LIGANTES POLIMÉRICOS

Dentre as principais vantagens no emprego de polímeros polibutadieno terminados em carboxila como ligante podem ser destacadas a relativa inércia química e a compatibilidade com vários oxidantes, dentre eles, os percloratos, nitratos e nitroformatos, ligantes dessa natureza são comercialmente disponíveis em razão da manufatura mais simples [15].

Convencionalmente, a reticulação (cura) desse tipo de polímero ocorre com agentes de cura do tipo iminas ou resinas epoxídicas. Não obstante, quando a cura ocorre em presença de grandes quantidades de oxidante (por exemplo, perclorato de amônio) ela é menos satisfatória, ocorrendo degradação durante o armazenamento e, especialmente, em temperaturas elevadas, conforme reportado por Wall e Thompson [15].

Tal degradação, porém, pode ser evitada por meio do emprego de MAPO como agente de ligação que, conjugado com resina epoxídica trifuncional, impede o endurecimento progressivamente, sob as mesmas condições de armazenamento a alta temperatura e, consequentemente, a fragilização da matriz polimérica (apresentação de trincas) [15].

O problema do endurecimento excessivo e/ou amolecimento ligeiro em temperaturas elevadas também é comum em sistemas propulsivos à base de HTPB, estando associado ao agente de cura [16].

Uma das possíveis soluções para tal problema é selecionar o agente de cura em razão da aplicação final do propulsor, de modo a aproveitar as características e propriedades físicas do agente no produto final (motor-foguete). Todavia, a determinação do comportamento de

envelhecimento em longo prazo de um propulsor requer testes acelerados, nos quais temperaturas elevadas são sempre requeridas.

Diante de tal problema, Cuksee e Allen [16] verificaram que a combinação de agentes de ligação diversos em sistemas à base de HTPB resulta em mudanças significativas nas propriedades físicas do propelente final submetidos a ensaios de tensão-deformação, uma vez que sistemas de cura rápida retardada com diisocianato de isoforona (IPDI) possibilita uma vida útil mais longa, mas um tempo de cura curto de apenas 2 dias, comparado a mais de 5 dias para propelentes curados com diisocianato de dimerilo (DDI) e 14 dias para propelentes curados com IPDI sem cura catalisada.

Assim, Cuksee e Allen [16] buscaram uma combinação de agentes de ligação que melhorasse tanto as características de envelhecimento a alta temperatura das composições de propulsão a base de HTPB, quanto que essa combinação de agentes de ligação resultasse em melhores propriedades físicas de baixa temperatura.

Dentre as combinações de agentes de ligação testadas, verificaram três composições com características adequadas, sendo uma delas (MT4) o produto da reação de 2,0 moles de MAPO, 0,7 mole de ácido adípico e 0,3 mole de ácido tartárico; que proporcionou características de envelhecimento em alta temperatura melhoradas e propriedades físicas de baixa temperatura inesperadas, melhoradas para composições de propulsão a base de HTPB.

As composições propulsoras nas quais o sistema de agente de ligação foram avaliados incluíram uma elevada carga de sólidos de alumínio (0-20%) e perclorato de amônio (65-88%), ligante de HTPB (7-15%) com antioxidante (0,15 a 1,0% de polímero), agente de cura de diisocianato (0,75-3%), plastificante (0-4%), catalisador de taxa de queima (0,05-1,5%) e, opcionalmente, um sistema de catalisador de cura rápida retardado (de partes iguais) de trifenilbismutina, MgO e anidrido maleico (0-0,05% cada) [16].

Outras composições em que o MAPO é utilizado como agente de ligação em sistemas a base de HTPB são relatadas por van Landuyt e Ayers [17], que testaram modificadores balísticos de ferrocenos nos sistemas contendo o agente de ligação.

Outra classe de ligantes poliméricos compatíveis com oxidante do tipo perclorato são as resinas do tipo epoxídica homopolimerizadas e polímeros contendo cloro-hidroxil, curados com resinas a base de aziridina, segundo Filter, Bidlack e Stevens [18].

Ligantes epoxídicos homopolimerizados baseiam-se nos éteres glicídicos de compostos poli-hidroxilados alifáticos e aromáticos, tais como éteres glicídicos de glicerina, pirolgalol, resorcinol, etilenoglicol, propilenoglicol e derivados de benzeno di-hidroxilados.

Os éteres glicídicos podem ser prontamente preparados pela reação entre os grupos epicloridrina e hidroxila na presença de base para produzir o éter glicídico do composto contendo hidroxila. Na presença de um oxidante e/ou combustível, os éteres glicídicos rapidamente se homopolimerizam à temperatura ambiente entre 1 e 5 dias, produzindo um grão propelente duro, segundo Filter, Bidlack e Stevens [18].

Quando o sistema aglutinante é um polímero contendo cloro-hidroxil curado com uma resina à base de aziridina, são adequados polímeros saturados contendo grupos cloro e hidroxila dotados de peso molecular variando de cerca de 200 a 5000, sendo destacados poliepíclorohidrina e copolímeros de epícloridrina e óxido de etileno ou óxido de propileno [18].

A relação entre o polímero ou copolímero e a resina à base de aziridina é utilizada uma razão equivalente de aziridina / equivalente de hidroxila variando entre 0,05 e 2,0, sendo adequados como agentes de cura à base de aziridina os óxidos de tris [2-álquil-1-aziridinil] fosfina, em que o grupo álquila é óxido de metila ou etila, ou seja, a utilização do MAPO como agente de cura nesses sistemas [18].

O MAPO também pode ser empregado como agente de ligação entre outras camadas que compõem o motor-foguete e a composição propelente em si.

A camada de revestimento conhecida por “*liner*” é outro importante componente do motor-foguete, sendo responsável pela união do invólucro externo rígido, dotado de uma camada isolante de calor (isolamento) e o propelente sólido compósito propriamente, sendo normalmente constituída por uma composição elastomérica [19].

O processo conhecido para fabricar um motor-foguete [19] compreende as seguintes etapas: (1) limpeza e desengraxe da superfície interna da carcaça do motor-foguete; (2) aplicar isolamento a partes selecionadas da superfície interior do invólucro; (3) cura e cozimento do isolamento; (4) aplicação de um promotor de ligação à superfície interior do isolamento; (5) aplicar o revestimento *liner* sobre toda a superfície interna do invólucro, incluindo as áreas isoladas; (6) curar parcialmente o *liner*; (7) colocar o motor revestido no poço de carregamento e aquecer o invólucro contendo o revestimento pré-curado até uma temperatura adequada para fundição; (8) carregamento do motor no invólucro revestido, aquecido; e (9) curar completamente o propelente e o revestimento, geralmente aquecendo o conjunto do motor.

Algumas etapas desse processo são críticas e para garantir a eficiência das camadas de revestimento, as etapas de aquecimento do invólucro (7) e de carregamento (8) devem seguir em curto intervalo de tempo. Nesse aspecto, o MAPO pode ter relevante ação como promotor de ligação entre o revestimento e o propelente, quando o mesmo é adicionado à composição do *liner*, como indicado por Graham, Bevel, Byrd, Junior e Shepard [19].

V. CONSIDERAÇÕES FINAIS

Diante dessa pequena revisão da literatura sobre o óxido de tris[1-(2-metil)aziridinil]fosfina, pode ser verificado que o emprego desse agente de ligação tem considerável relevância na melhoria das propriedades mecânicas do propelente sólido compósito empregado em motores-foguete do programa aeroespacial brasileiro, seja reduzindo a formação de fissuras e trincas na matriz polimérica, uma vez que o agente é de fundamental importância para promover a ligação da matriz polimérica e as partículas sólidas presentes no

propelente sólido compósito (sobretudo o oxidante), seja na adesão da interface *liner*/propelente sólido compósito.

Cabe ainda destacar que o óxido de tris[1-(2-metil)aziridinil]fosfina apresenta compatibilidade com diferentes sistemas poliméricos, o que permite maior flexibilidade para a formulação de diferentes composições de propelente sólido compósito.

REFERÊNCIAS

- [1] G. Silva, S. C. Rufino, K. Iha, "Green Propellants: Oxidizers", J. Aerosp. Technol. Manag., Brasil, vol. 5, n. 2, p.139-144, Apr.-Jun., 2013.
- [2] U. Teipel. "Energetic materials: particle processing and characterization". Weinheim: Wiley-VCH, p. 643, 2005.
- [3] J. Sciamareli, "Síntese e caracterização de agentes de ligação para propelentes polibutadiênicos compósitos", Dissertação de Mestrado – Instituto Tecnológico de Aeronáutica, 2001.
- [4] R. B. Wardle, P. C Braithwite, A. C., Haaland, J. A. Hatwell, R. R. Hendrickson, *et al.* "High Energy Oxetane/HNIW Gun Propellants", 27th Int. Annual Conference of ICT, Karlsruhe, Germany, June 25-28, 1996, p.52/1.
- [5] S.C. Rufino, G. Silva, K. Iha, "An overview of the technological progress in propellants using hydroxyl-terminated polybutadiene as binder during 2002-2012", J. Aerosp. Technol. Manag., Brasil, vol. 5, n. 3, p.267-278, July-Sept., 2013.
- [6] L.T. DeLuca, L. Galfetti, F. Maggi, G. Colombo, L. Merotto, *et al.* "Characterization of HTPB-based solid fuel formulations: Performance, mechanical properties, and pollution", Acta Astronautica, Vol. 92, n. 2, pp. 150-162, 2013.
- [7] J. Sciamareli, J. R. Costa, M. F. K. Takahashi, M. F. Diniz, V. L. Lourenço, *et al.* "Síntese e caracterização do polímero energético metil azoteto de glicidila (GAP) via análises instrumentais", Polímeros, vol. 19, n. 2, p. 117-120, Apr.-Jun., 2009.
- [8] J. Sciamareli, S. N. Cassu, K. Iha, "Water influence in poly(epichlorohydrin) synthesis: an intermediate to energetic propellants", J. Aerosp. Technol. Manag., Brasil, vol. 4, n. 1, p.41-44, Jan.-Mar., 2012.
- [9] J. I. S. Oliveira, "Síntese e caracterização do oxidante ADN (dinitramida de amônio), usado em propelentes para aplicação aeroespacial", Tese de Doutorado – Instituto Tecnológico de Aeronáutica, 2014.
- [10] Disponível em: <https://www.chemicalbook.com/ChemicalProductProperty_EN_CB5693380.htm>. Acessado em: 06/06/2019.
- [11] Disponível em: < <https://webbook.nist.gov/cgi/cbook.cgi?ID=57-39-6>>. Acessado em: 06/06/2019.
- [12] G. E. Ham, L. Jackson, "Certain 1-aziridinylalkyl phosphoramidate compounds". US 3359259, Dec. 1967.
- [13] P. DAJNOWICZ, "Synthesis of tris[1-(2-methyl)-aziridinyl]phosphine oxide (MAPO)" Disponível em: <<http://repo.bg.pw.edu.pl/index.php/pl/r#/info/bachelor/WUT407f909349ab4a79a4ac8f80c94e6661/?r=diploma&tab=&lang=pl>>. Acesso em: 06/06/2019
- [14] R. D. Law, "Purification of tris[1-(2-methyl)aziridinyl]phosphine oxide". US3875145, Apr. 1975.
- [15] B. M. Wall, G. Thompson, "Stable propellant compositions containing carboxyl-terminated polyalkadiene with imine-epoxide curing agent". US3902935, Sept. 1975.
- [16] M. T. Cucksee, H. C. Allen, "Bonding agent system for improved propellant aging and low temperature physical properties". US4090893, May. 1978.
- [17] D. C. van Landuyt, O. E. Ayers, "Composite Propellant composition with ferrocene compound as bonding agent and ballistic modifier". US3765965, Oct. 1973.
- [18] H. E. Filter, H. D. Bidlack, D. L. Stevens, "Solid propellant composition with aziridine cured epichlorohydrin polymer binder". US3890172, June 1975.
- [19] W. H. Graham, K. E. Bevel, J. D. Byrd, K. E. Junior, I. G. Shepard, "Process for forming a liner and cast propellant charge in a rocket motor casting". US4803019, feb. 1989.