

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS  
FACULDADE DE ENGENHARIA QUÍMICA  
CIÊNCIA E TECNOLOGIA DE MATERIAIS

CARACTERIZAÇÃO DE COMPÓSITOS  
ALTAMENTE ENERGÉTICOS POR  
ANÁLISE TÉRMICA

.....

Autora: GLACI FERREIRA MARTINS PINHEIRO

Orientadora: Dra. Lúcia Helena Innocentini Mei

Co-orientadora: Dra. Vera Lucia Lourenço

Dissertação de Mestrado apresentada à Faculdade de Engenharia Química como parte dos requisitos exigidos para a obtenção do título de Mestre em Engenharia Química.

Abril/1999



UNID.	BC
N.º DE	
V.	Ex
NUMERO BC/	38301
PRECO.	229   99
	<input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/> <input checked="" type="checkbox"/>
PRECO.	R\$ 11,00
DAT.	11/08/99
N.º CPD.	

CM-00125527-2

FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA  
BIBLIOTECA DA ÁREA DE ENGENHARIA - BAE - UNICAMP

P655c Pinheiro, Glaci Ferreira Martins  
 Caracterização de compósitos altamente energéticos por análise térmica. / Glaci Ferreira Martins Pinheiro.-- Campinas, SP: [s.n.], 1999.

Orientadora: Lúcia Helena Innocentini Mei  
 Dissertação (mestrado) - Universidade Estadual de Campinas, Faculdade de Engenharia Química.

1. Explosivos. 2. Análise térmica. 3. Poliuretanas.  
 4. Microscopia eletrônica de varredura. I. Mei, Lúcia Helena Innocentini. II. Universidade Estadual de Campinas. Faculdade de Engenharia Química. III. Título.

Dissertação de Mestrado defendida e aprovada em 27 de abril de 1999 pela banca examinadora constituída pelos professores e doutores:



---

Prof. Dra. Lúcia Helena Innocentini Mei

Orientadora



---

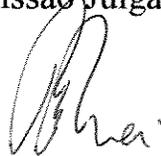
Prof. Dr. João Sinézio de Carvalho Campos  
Faculdade de Engenharia Química - UNICAMP



---

Dra. Rita de Cássia Lazzarini Dutra  
Centro Técnico Aeroespacial / Instituto de Aeronáutica e Espaço

Esta versão corresponde a redação final da Dissertação de Mestrado em Engenharia Química defendida pela Eng. Glaci Ferreira Martins Pinheiro e aprovada pela Comissão Julgadora em 27/04/99.



---

Prof. Dra. Lúcia Helena Innocentini Mei

Orientadora



Ao Afonso, Breno e Juliana  
pelo apoio e compreensão

## Agradecimentos

À Professora Dra. Lúcia H.I. Mei pela orientação e incentivos durante a realização deste trabalho.

À Dra. Vera Lucia Lourenço pela fundamental colaboração no desenvolvimento deste trabalho.

Ao Centro Técnico Aeroespacial e a Divisão de Sistemas Bélicos do Instituto de Aeronáutica e Espaço, pela oportunidade de desenvolvimento profissional e pelas condições de realização deste trabalho.

À Divisão de Química pela realização das análises DMA, TMA e TG.

À Divisão de Materiais, especialmente à Elizabeth G.C. Salgado, pela realização da análise MEV.

À Química Yukari Y. Imamura pela colaboração na análise DSC e pelos incentivos ao longo desta jornada.

Aos Técnicos Nancy M.N. Oliveira, Enézio D. Moreira e Adão Soares pelas diversas análises realizadas.

Aos Técnicos Orivaldo G. da Silva, Licir Teixeira e Luis Humberto David na confecção dos corpos de prova e análises de dureza e densidade aparente.

À Técnica Margarete F.P. Azevedo pelas análises DMA, TMA e TG.

Ao pessoal do Laboratório Químico e da Usina da ASB que participou direta ou indiretamente na realização deste trabalho.

À todos os professores e funcionários da Faculdade de Engenharia Química e do Departamento de Tecnologia de Polímeros da UNICAMP.

•

Não há derrota senão a que  
vem de nós mesmos.  
Não há barreira intransponível  
senão a nossa própria fraqueza de propósito.

Emerson

Trabalho apresentado em Congresso

PINHEIRO, G. F. M., LOURENÇO, V. L., AZEVEDO, M. F. P., MEI L. H. I. Análise DMA e TMA de compósitos de poliuretano carregados com substâncias altamente energéticas. I - Congresso Brasileiro de Análise Térmica e Calorimetria – CBRATEC, Poços de Caldas – 29/03 a 02/04 de 1998

# SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS .....	i
LISTA DE TABELAS .....	iii
GLOSSÁRIO DE SÍMBOLOS, ABREVIATURAS E TERMOS MENOS USUAIS .....	iv
RESUMO.....	vi
ABSTRACT.....	vii
<b>CAPITULO 1 – INTRODUÇÃO.....</b>	<b>1</b>
1.1 Objetivo.....	5
<b>CAPÍTULO 2 – REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....</b>	<b>6</b>
2.1 Compósito explosivo.....	6
2.1.1 Ligante .....	7
2.1.1.1 Agente de cura .....	8
2.1.2 Carga explosiva .....	9
2.1.2.1 Efeito da granulometria .....	10
2.1.3 Agente plastificante .....	14
2.1.4 Agente umectante .....	15
2.2 Fatores que afetam a sensibilidade do PBX .....	15
2.3 Análise Dinâmico-Mecânica (DMA) .....	17
2.4 Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC) .....	19
<b>CAPÍTULO 3 – MATERIAIS E MÉTODOS .....</b>	<b>26</b>
3.1 Materiais .....	26
3.2 Métodos .....	26
3.2.1 Secagem .....	26
3.2.2 Medição de densidade aparente .....	26
3.2.3 Classificação granulométrica .....	27
3.2.4 Preparação do PBX .....	27
3.2.5 Medição da viscosidade .....	27
3.2.6 Massa específica do PBX .....	27
3.2.7 Estabilidade a vácuo .....	28
3.2.8 Dureza .....	28
3.2.9 Microscopia eletrônica de varredura (MEV) .....	28
3.2.10 Análise DMA .....	28

3.2.11 Análise TMA .....	29
3.2.12 Análise DSC .....	29
3.2.13 Análise TG .....	30
<b>CAPÍTULO 4 – RESULTADOS E DISCUSSÃO.....</b>	<b>31</b>
4.1 Preparação do PBX.....	31
4.1.1 Seleção dos explosivos .....	31
4.1.2 Distribuição granulométrica .....	32
4.1.3 Compósitos obtidos .....	34
4.1.4 Viscosidade dos compósitos.....	35
4.2 Caracterização do PBX .....	37
4.2.1 Massa específica do PBX.....	37
4.2.2 Análise de estabilidade a vácuo .....	37
4.2.3 Análise de dureza .....	38
4.2.4 Análise MEV .....	39
4.2.4.1 PBX/HMX .....	39
4.2.4.2 PBX/RDX.....	43
4.2.5 Análise DMA .....	47
4.2.5.1 Módulo de armazenagem – E' .....	48
4.2.5.2 Amortecimento mecânico – tan $\delta$ .....	53
4.2.5.3 Módulo de perda - E'' .....	58
4.2.5.4 Comportamento dinâmico-mecânico de amostras envelhecidas.....	60
4.2.5.5 Temperatura de transição vítrea – Tg .....	61
4.2.6 Análise TMA.....	62
<b>CAPÍTULO 5 – ANÁLISE DSC .....</b>	<b>66</b>
5.1 Caracterização dos compósitos por DSC.....	66
5.1.1 PBX/RDX.....	66
5.1.1.1 Efeito da razão de aquecimento no PBX/RDX .....	68
5.1.2 PBX/HMX .....	71
<b>CAPÍTULO 6 – CONCLUSÃO.....</b>	<b>77</b>
<b>CAPÍTULO 7 – SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....</b>	<b>79</b>
<b>CAPÍTULO 8 – REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....</b>	<b>80</b>

## LISTA DE FIGURAS

<b>Figura 1:</b> Esquema da carga explosiva .....	2
<b>Figura 2:</b> Representação esquemática da estrutura do PBLH .....	8
<b>Figura 3:</b> Representação esquemática da distribuição granulométrica 42#80# HMX e RDX .	33
<b>Figura 4:</b> Representação esquemática da distribuição granulométrica <200 HMX e RDX ...	33
<b>Figura 5:</b> Curva de “pot life” dos PBX [M7,M9,M13 e M14 (80%) e M18 (83%) HMX] e M10 (80% RDX) .....	36
<b>Figura 6:</b> Curvas de dureza de PBX/HMX (M7, M9, M13, M14 e M18) e PBX/RDX (M10, M11 e M12 .....	38
<b>Figura 7:</b> Superfície de fratura – PBX M7 (80% HMX) .....	40
<b>Figura 8:</b> Superfície de fratura – PBX M9 (80% HMX) .....	41
<b>Figura 9:</b> Superfície de fratura – PBX M13 (80% HMX) .....	41
<b>Figura 10:</b> Superfície de fratura – PBX M14 (80% HMX) .....	42
<b>Figura 11:</b> Superfície de fratura – PBX M18 (83% HMX) .....	42
<b>Figura 12:</b> Superfície de fratura PBX M10 (80% RDX) .....	44
<b>Figura 13:</b> Superfície de Fratura – PBX M4 (80% RDX) .....	44
<b>Figura 14:</b> Superfície de fratura – PBX M11 (83% RDX) .....	45
<b>Figura 15:</b> Superfície de fratura – PBX M12 (83% RDX) .....	45
<b>Figura 16:</b> Superfície de fratura – PBX (50% RDX) .....	46
<b>Figura 17:</b> Superfície de fratura (borda) – M11 (80% RDX) .....	46
<b>Figura 18:</b> Superfície de fratura (borda) – PBX M14 (80% HMX) .....	47
<b>Figura 19:</b> Curvas do Módulo de Armazenagem, $E'$ –PBX/RDX - M10, M4 (80%) e M11, M12 (83%) .....	49
<b>Figura 20:</b> Curvas do Módulo Armazenagem, $E'$ – PBX (80% HMX) - M7 e M9 .....	49
<b>Figura 21:</b> Curvas do Módulo de Armazenagem, $E'$ , PBX (80% HMX) - M13 e M14 .....	50
<b>Figura 22:</b> Curva de Módulo de Armazenagem, $E'$ – PBX (83% HMX) - M18 .....	50
<b>Figura 23:</b> Curva de $E'$ médio dos compósitos M7, M9, M13, M14 (80%HMX), M18 (83%HMX), M4, M10 (80%RDX), M11, M12 (83%RDX) e da matriz sem carga .....	51
<b>Figura 24:</b> Curva de $E'$ médio na região vítrea (-80 a -60°C)- M7, M9, M13, M14 (80%HMX), M18 (83%HMX), M4, M10 (80%RDX), M11, M12 (83%RDX) .....	52
<b>Figura 25:</b> Curva de $E'$ médio na região borrachosa (-40 a 60°C) - M7, M9, M13, M14 (80%HMX), M18 (83%HMX), M4, M10 (80%RDX), M11, M12 (83%RDX) .....	53
<b>Figura 26:</b> Curva de $\tan \delta$ médio – PBX (M7, M9, M13 e M14–80% e M18-83% de HMX) .....	54
<b>Figura 27:</b> Curvas de $\tan \delta$ médio – PBX/RDX M10, M4 (80%), M11, M12 (83%) .....	55

<b>Figura 28:</b> Curvas de $\tan \delta$ médio de PBX com 80% de carga - M7, M9, M13, M14 (HMX), M10 e M4 (RDX) .....	56
<b>Figura 29:</b> Curvas de $\tan \delta$ médio de PBX com 83% de HMX (M18) e RDX (M11 e M12) .....	57
<b>Figura 30:</b> Curvas de $\tan \delta$ - PBX/HMX - M7, M13 (80%) e M18 (83%), PBX/RDX - M10 (80%) e M11 e M12 (83%) e PU S/C .....	57
<b>Figura 31 –</b> Curvas do Módulo de Perda, $E''$ - PBX/HMX – M7, M9, M13 e M14 (80%) e M18 (83%) .....	58
<b>Figura 32:</b> Curva do módulo de perda, $E''$ médio – PBX/RDX – M10, M4 (80%), M11, M12 (83%).....	59
<b>Figura 33:</b> Curvas do módulo de perda, $E''$ médio – PBX/HMX – M7, M13 (80%) e M18 (83%), PBX/RDX (M10 (80%) e M11 e M12 (83%) e PU S/C .....	59
<b>Figura 34:</b> Curvas de $E'$ de M7 e M9 antes e depois do envelhecimento (M7N e M9N) ...	60
<b>Figura 35:</b> Curvas de $\tan \delta$ de M7 e M9 antes e depois do envelhecimento (M7N e M9N). 60	60
<b>Figura 36:</b> Curvas do Coeficiente de Expansão Térmica Linear – PBX/HMX –M7, M9, M13, M14 (80%), M18 (83%), M7N e M9N (envelhecido) .....	64
<b>Figura 37:</b> Curvas do Coeficiente de Expansão Térmica Linear – PBX/RDX – M10, M4 (80%), M11, M12 (83%).....	64
<b>Figura 39:</b> Curvas DSC da decomposição da MIST3 (RDX) a 5, 10, 15, 20 e 25°C/min....	69
<b>Figura 40:</b> Curvas DSC da decomposição de M10 (80% RDX) a 5, 10, 15, 20 e 25°C/min	69
<b>Figura 41:</b> Curva DSC da decomposição M9 (80% HMX) e MIST1 (HMX) a 10°C/min...	71
<b>Figura 42:</b> Curvas DSC da decomposição de M9 e M14 (80% HMX) nas razões de aquecimento de 5, 10 e 25°C/min.....	72
<b>Figura 43:</b> Curvas DSC da decomposição da MIST1 (80% HMX) a 5, 10, 15,20 e 25°C/min.....	73
<b>Figura 45:</b> Curvas de entalpias dos compósitos de HMX, M9 e M14.....	75
<b>Figura 46:</b> Curva TG da decomposição de M9 (80% HMX) a 20°C/min .....	76

## LISTA DE TABELAS

<b>Tabela 1</b> - Características de HMX e RDX.....	9
<b>Tabela 2</b> - Densidade Aparente de HMX e RDX .....	32
<b>Tabela 3</b> - Distribuição Granulométrica dos explosivos HMX e RDX .....	32
<b>Tabela 4</b> - Compósitos Obtidos .....	35
<b>Tabela 5</b> - Massa específica dos PBX .....	37
<b>Tabela 6</b> - Estabilidade a Vácuo .....	37
<b>Tabela 7</b> - Valores de Tg obtidos por DMA .....	61
<b>Tabela 8</b> - Coeficiente de Expansão Térmica Linear – PBX/HMX .....	63
<b>Tabela 9</b> - Coeficiente de Expansão Térmica Linear (PBX/HMX envelhecido) .....	63
<b>Tabela 10</b> - Coeficiente de Expansão Térmica Linear PBX/RDX .....	63
<b>Tabela 11</b> - Temperaturas Tonset e Tpico – PBX/RDX e MIST3 .....	67
<b>Tabela 12</b> - Temperatura Tonset e de Tpico – MIST3 e M10 .....	70
<b>Tabela 13</b> - Entalpias da MIST3 e M10 .....	70
<b>Tabela 14</b> - Temperaturas Tonset e de Tpico – PBX/HMX, MIST1 e MIST2 .....	72
<b>Tabela 15</b> - Temperaturas Tonset e Tpico – MIST1 e M9 .....	74
<b>Tabela 16</b> - Entalpias da MIST1 e M9 .....	75

## GLOSSÁRIO DE SÍMBOLOS, ABREVIATURAS E TERMOS MENOS USUAIS

$\alpha$	Coefficiente de expansão térmica linear
$\alpha$ -HMX	Forma polimórfica do HMX
$\beta$ -HMX	Forma polimórfica do HMX
$\delta$ -HMX	Forma polimórfica do HMX
$\gamma$ -HMX	Forma polimórfica do HMX
$\psi$	Fração volumétrica de sólidos
#	abertura de peneira
$\Delta H$	Variação de entalpia
$\Delta l$	Variação de dimensão
$E'$	Módulo de armazenagem
$E''$	Módulo de perda
$E_a$	Energia de ativação
$J'$	Compliança
n	Ordem de reação
Pf	Fator de empacotamento
$\tan \delta$	Amortecimento mecânico ou fator de perda
Tg	Temperatura de transição vítrea
Tonset	Temperatura de início extrapolado
Tpico	Temperatura do máximo do pico

## ABREVIATURAS

AMCP	Army Materiel Command Pamphlet
DOA	Dióctil adipato
DMA	Análise dinâmico-mecânica
DSC	Calorimetria exploratória diferencial
DTA	Análise térmica diferencial
GAP	Poli(glicidil azida)
HMX	Ciclotetrametileno tetranitroamina

HNS	Hexanitroetilbeno
HMDI	Diciclohexilmetano diisocianato
IPDI	Isoforona diisocianato
LVDT	Transdutor linear de voltagem
LNCA	Acessório de resfriamento com nitrogênio líquido
MDI	Difenilmetano diisocianato
MEV	Microscopia eletrônica de varredura
NTO	Nitrotriazolone
PBLH	Polibutadieno líquido hidroxilado
PBX	Compósito explosivo
PETN	Pentraeritritol tetranitrato, nitropenta
PPG	Polipropileno glicol
PU	Poliuretano
RDX	Ciclotrimetileno trinitroamina
SQN	Nitroguanidina esférica
TATB	Triamino trinitrobenzeno
TDI	Tolueno diisocianato
Tg	Temperatura de transição vítrea
TG	Termogravimetria ou Análise termogravimétrica
TMA	Análise termomecânica
TNT	Trinitrotolueno

## RESUMO

Compósitos altamente energéticos preparados com as nitraminas cíclicas HMX e RDX e ligante poliuretânico foram caracterizados por DMA, TMA, DSC e MEV.

Verificou-se o efeito da granulometria, tipo e teor de carga, agente de cura e escala de processo nas propriedades termomecânicas e na decomposição dos compósitos.

O DMA demonstrou alta sensibilidade para avaliar pequenas variações na formulação sendo o mais indicado para avaliar a temperatura de transição vítrea. Pelo TMA foi avaliado o coeficiente de expansão térmica linear e pelo DSC a decomposição térmica dos compósitos. A análise microscópica permitiu relacionar resultados, obtidos através das diversas técnicas, com a morfologia dos compósitos.

As melhores condições de processabilidade foram obtidas com mistura bimodal e distribuição de diâmetros mais aberta em cada faixa. Pequenas variações na distribuição granulométrica das cargas se refletiram nas propriedades finais dos compósitos e demonstraram ser influenciadas pelas características da carga. Observou-se que o ligante tem influência significativa no processo de decomposição das nitraminas.

Os resultados obtidos mostraram que técnicas de análise térmica e de microscopia eletrônica de varredura são apropriadas para o estudo de composições energéticas devido a pequena quantidade necessária de amostra e rapidez dos ensaios, associada a grande sensibilidade dos equipamentos.

Esta tese contribui para estabelecer métodos de análise seguros para a caracterização de compósitos altamente energéticos.

As técnicas utilizadas demonstraram uma grande sensibilidade na avaliação dos compósitos permitindo o entendimento de variações microestruturais nas propriedades finais dos compósitos.

## ABSTRACT

Highly energetic composites containing the cyclic nitramines HMX and RDX dispersed in a polyurethane matrix were prepared and characterized by DMA, TMA, DSC and SEM.

It was evaluated the effects of type, particle size and content of the fillers, as well as the curing agent and batch size on the thermomechanical properties and decomposition process of the composites.

DMA analyses showed to be very sensitive to evaluate small variations in the formulation, so it was used to determine the glass transition temperature of the compositions. The thermal expansion coefficient was obtained by TMA and the thermal decomposition by DSC. The microscopic analysis allowed to correlate results obtained through the several techniques with the morphology of the composites.

The best processing conditions were obtained with bimodal mixtures containing a wider particle size distribution in each range. Small variations in the particle size distribution of the fillers were reflected in the final properties of the composites. The thermomechanical properties presented good repetivity for all the composites and showed to be affected by the characteristics of the fillers. It was observed that the binder has a significant influence in the decomposition process of the nitramines.

The obtained results showed that the thermal analysis and the scanning electronic microscopic techniques are appropriate to the study of energetic compositions due to the small amount of the samples required, high speed of the measuring associated to the sensitivity of the equipments.

This work contributed to establish safe methods of analyses for the characterization of highly energetic composites.

The techniques used demonstrated a great sensitivity in the evaluation of the composites, allowing to understand of microstructural variations in the final properties of the composites.

# 1 INTRODUÇÃO

O desenvolvimento de explosivos começou na Europa na metade do século XIII com a formulação e uso de pólvora negra e foi acelerado no século XIX com a nitração de compostos para produzir explosivos de alta energia. Durante a segunda guerra mundial foi intensificado o desenvolvimento de muitas composições novas e suas aplicações para uso militar e comercial. Após este período, um crescimento marcante na produtividade científica neste campo foi possível pela disponibilidade de novas instrumentações eletrônicas, fotografia de alta velocidade, computadores e suporte financeiro de governos interessados em pesquisa militar e espacial e pela expansão de oportunidades de aplicações na engenharia civil <sup>(1)</sup>.

Explosivos são substâncias simples ou misturas de substâncias, em estado metaestável, que são capazes, por esta razão, de se decompor quimicamente, com extraordinária rapidez, sem a participação de agentes externos, tais como o oxigênio atmosférico. São sólidos, líquidos ou gelatinosos sendo preparados com finalidades de detonação ou propulsão <sup>(1-4)</sup>.

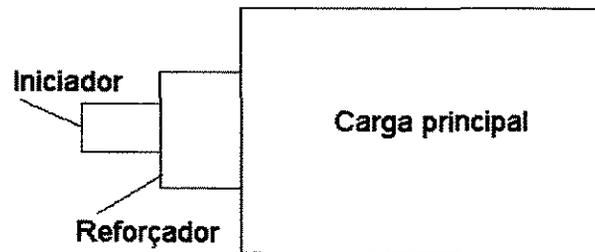
A reação explosiva pode ser iniciada por meios mecânicos (fricção ou impacto), pela ação de calor (chama, centelha ou aquecimento) ou por uma onda de choque (espoletas com ou sem uma carga de reforço). Para que uma substância explosiva inicie sua transformação não é necessário que o impulso energético de partida seja exercido sobre toda a massa explosiva, é suficiente que uma pequena porção a receba. Esta parte é, então, iniciada e a energia liberada é, em geral, suficiente para se propagar às camadas adjacentes e assim, sucessivamente, até que toda massa seja atingida <sup>(3,5)</sup>.

A resistência do estado metaestável ao calor é conhecido como “estabilidade” e a facilidade com que a reação química pode ser iniciada é conhecida como “sensibilidade” <sup>(5)</sup>. A instabilidade térmica ocorrerá se a energia liberada durante a reação de decomposição for maior do que a dissipada, por condução, através da superfície <sup>(6)</sup>.

A reação de decomposição do explosivo pode resultar em combustão, deflagração ou detonação. Combustão ou queima, é a reação de oxidação do explosivo com o oxigênio do ar. Deflagração é uma reação de decomposição que se propaga por condutividade térmica e detonação é uma reação de decomposição que se propaga por onda de choque <sup>(3, 7, 8)</sup>.

Num armamento, a carga militar é o componente encarregado do efeito terminal que pode ser onda de choque no ar, fragmentação ou perfuração, todos com objetivo de destruir determinado alvo. As cargas militares podem ser explosivas, nucleares ou químicas <sup>(7)</sup>. O estudo realizado nesta tese refere-se a cargas militares com carga explosiva.

A carga explosiva comporta em geral o corpo da carga contendo o explosivo e uma cadeia de ignição contendo um detonador iniciador e uma carga de reforço encarregada de amplificar a onda de choque gerada para iniciar corretamente a detonação da carga principal<sup>(3,7)</sup>. O esquema de uma carga explosiva é mostrado na figura 1



**Figura 1:** Esquema da carga explosiva

Os explosivos usados em iniciadores são classificados como primários. São explosivos muito sensíveis ao choque, à fricção, ao aquecimento e à descarga elétrica. Possuem velocidade de detonação baixa (3500 a 6900 m/s, dependendo da densidade de carregamento)<sup>(3)</sup> e o regime normal de funcionamento é sempre a detonação<sup>(2-4,8)</sup>.

Na carga principal são usados os explosivos classificados como secundários. Os explosivos secundários são substâncias explosivas que só detonam se forem submetidas a uma onda de choque intensa. Caso contrário, obtém-se um regime de combustão ou de deflagração, segundo a sensibilidade do explosivo<sup>(2-4,8)</sup>. Possuem alta velocidade de detonação (4700 a 9100 m/s, dependendo da densidade de carregamento)<sup>(3)</sup>.

Até a segunda guerra mundial eram usadas como carga principal composições a base de TNT (trinitrotolueno, trotil, tolite)<sup>1</sup>. Estas composições são obtidas pela incorporação de explosivos tais como RDX (hexogênio, ciclotrimetileno trinitroamina), HMX (octogênio, ciclotetrametileno tetranitroamina) e PETN (nitropenta, pentaeritritol tetranitrado) e outros ingredientes (pó de alumínio, cêra de abelha) no TNT fundido. Estas composições apresentam desvantagens como a exudação de componentes oleosos, propriedades mecânicas inadequadas, fraca aderência aos metais, alta sensibilidade ao impacto e à altas temperaturas<sup>(9)</sup>.

A partir da década de 50, nos principais centros de pesquisa de materiais energéticos do mundo, foi iniciada a pesquisa de composições explosivas com baixa vulnerabilidade, alta performance e boas propriedades mecânicas. Estas composições denominadas PBX (plastic bonded explosive), também conhecidas como explosivos compósitos, contém normalmente

HMX ou RDX como carga explosiva e às vezes alumínio em pó, dispersos em um ligante elastomérico <sup>(10)</sup>.

As vantagens do PBX em relação aos explosivos moldados fundidos são: pouca dilatação; maior resistência a choques mecânicos e térmicos; mais insensíveis à fricção; aderentes aos metais; não têm tendência a se reliquefazerem; não pulverizam com facilidade; apresentam boas propriedades mecânicas; resistem à grandes acelerações e desacelerações <sup>(11-14)</sup>.

A pesquisa e desenvolvimento de explosivos compósitos vêm sendo realizados no Centro Técnico Aeroespacial (CTA), pertencente ao Ministério da Aeronáutica. A pesquisa teve início devido à necessidade de cargas explosivas, com baixa vulnerabilidade e alto desempenho, para o carregamento de cabeças-de-guerra dos mísseis que estão sendo desenvolvidos por este Centro e por outros das forças armadas. Esta pesquisa é inédita, sendo o CTA o único lugar no país a ter este tipo de capacitação.

O desenvolvimento de um PBX envolve inicialmente a qualificação do explosivo puro e da composição <sup>(15)</sup>, e depois a do armamento completo <sup>(16)</sup>.

A norma MIL-STD-1751 <sup>(16)</sup> estabelece, entre outros, os ensaios de sensibilidade ao impacto, à onda de choque e ao atrito, sensibilidade eletrostática, estabilidade química e sensibilidade térmica, e auto-aquecimento (self heating) e os critérios de aceitação para qualificação de um explosivo a ser usado como carga principal. Uma série de testes de laboratório é indicada para avaliar a segurança relativa do material quanto ao auto-aquecimento sob várias condições. Estes testes podem incluir estudos de decomposição térmica e análise de propriedades físicas. Quando possível, a cinética ou parâmetros cinéticos (fator de frequência e energia de ativação), obtidos a partir dos dados de difusibilidade térmica, capacidade calorífica e calor de reação, determinados para configurações nas formas de lascas, esferas ou cilindros, poderão ser usados para prever a temperatura crítica e o tempo de explosão em qualquer ambiente ou condição padrão. Os critérios de aceitação estabelecidos por esta norma são: o auto aquecimento (ensaio de condutibilidade térmica) não deve causar deflagração nem ser detectável (menor que 0,55°C) na faixa de temperatura ambiente até 71°C, para qualquer tamanho ou formato de explosivo usado em bombas ou cabeça-de-guerra. A temperatura crítica calculada ou tempo de explosão para uma dada massa e geometria do explosivo não deverá ser menor do que 82°C ou 500 dias nesta temperatura <sup>(15)</sup>.

A temperatura crítica é definida como a temperatura a partir da qual o material explosivo é capaz de auto aquecer-se até uma rápida e potencialmente violenta liberação de energia <sup>(17)</sup>. A determinação da temperatura crítica para materiais explosivos é difícil pois para

cada experimento em que ela for excedida, o equipamento de teste é destruído pelo resultado da explosão, a não ser que a quantidade do material seja muito pequena <sup>(6)</sup>.

A modelagem térmica pode ser a chave para o projeto de munições com reduzida vulnerabilidade ao calor e para avaliação de sua segurança. Para isto é necessário o conhecimento da resposta térmica dos materiais energéticos em função da temperatura. As constantes cinéticas da reação de decomposição de um explosivo poderão ser usadas para calcular a temperatura crítica em diferentes tamanhos e formatos da composição energética e para avaliar a compatibilidade entre os componentes da composição <sup>(18)</sup>.

As técnicas DSC (Calorimetria Exploratória Diferencial), DTA (Análise Térmica Diferencial) e TG (Termogravimetria), vêm sendo utilizadas para obter propriedades físicas e parâmetros cinéticos das reações de decomposição de explosivos, de uma maneira rápida e econômica <sup>(19,20,21)</sup>. Vários pesquisadores têm utilizado os resultados obtidos por essas técnicas, para comparar com os resultados dos ensaios padrões de qualificação e caracterização de explosivos, a fim de estabelecer uma relação direta entre os dados obtidos <sup>(17,18,22-30)</sup>.

A composição explosiva deve ser caracterizada também através de ensaios para verificar as propriedades mecânicas e desempenho. Os ensaios que avaliam as propriedades mecânicas são tração, compressão, dureza, vibração, coeficiente de expansão térmica, etc. O desempenho é verificado através de ensaios de velocidade de detonação, fragmentação, pressão de choque, etc. <sup>(15)</sup>.

As propriedades mecânicas também podem ser relacionadas com a sensibilidade ao impacto. Alguns pesquisadores têm usado a técnica DMA (Análise Dinâmico-Mecânica) para comparação com propriedades obtidas com ensaios de tração e com ensaios de sensibilidade ao impacto <sup>(31,32)</sup>.

Medidas da estabilidade química, propriedades mecânicas e caracterização do comportamento durante armazenagem são muito importantes na pesquisa de explosivos e propelentes. Técnicas de envelhecimento acelerado vêm sendo aplicadas há muitos anos em diferentes laboratórios para o estudo do comportamento ao envelhecimento e para prever o tempo de armazenagem para materiais compósitos energéticos. Diferentes propriedades de envelhecimento tais como variação da resistência mecânica, evolução total de gases, aumento na porcentagem de gel e densidade de reticulação, formação de óxido de nitrogênio, etc., são medidas e usadas para estimar o comportamento ao envelhecimento e vida útil para explosivos compósitos <sup>(33)</sup>.

A fragmentação do PBX pode ter efeitos deteriorativos no desempenho e segurança podendo levar a transições de deflagração-detonação e, por isso, é importante conhecer em que condições o PBX mantém sua integridade estrutural <sup>(34)</sup>.

Pela revisão da literatura conclui-se que as técnicas de análises térmicas vêm tendo uso crescente com materiais energéticos para avaliar o comportamento termomecânico, degradação térmica, compatibilidade química e obtenção de parâmetros cinéticos para avaliação de propriedades explosivas. As pequenas quantidades usadas envolvendo baixo custo e baixo risco são os principais atrativos destas técnicas.

## **1.1 Objetivo**

É objetivo desta tese usar as técnicas de análise térmica para caracterização de explosivos compósitos e avaliar o efeito da granulometria, tipo e teor de carga, escala de processo e agente de cura no comportamento termomecânico do PBX por meio de análises Dinâmico-Mecânica (DMA) e Termomecânica (TMA) e do comportamento de decomposição química, através da técnica de Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC). É também objetivo, verificar a viabilidade do uso destas técnicas na obtenção de parâmetros que possam ser comparados futuramente com ensaios padrões de avaliação da sensibilidade do PBX e poder fazer uso destas técnicas na pesquisa de novas formulações, para avaliação de propriedades e compatibilidade entre novos componentes e/ou aditivos, tais como, anti-oxidante e agente de ligação.

## 2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

### 2.1 Compósito Explosivo

Os compósitos explosivos podem ser obtidos por prensagem ou moldagem. No primeiro método os cristais de explosivos são recobertos com um polímero. Os aglomerados de explosivos recobertos com polímero, denominados “pellets”, são então posteriormente prensados e usinados quando necessários. Por este método podem ser obtidos compósitos com altíssimos teores de carga (até 97% em peso) sendo normalmente utilizado em cargas de pequeno calibre <sup>(35)</sup>.

A tecnologia dos explosivos plásticos fabricados por moldagem é diretamente derivada do propelente sólido para foguetes e consiste da mistura dos cristais de explosivo com um ligante polimerizável. Estas composições são similares ao propelente sólido de foguete na estrutura e no comportamento físico <sup>(9,11-13,36,37)</sup>.

O carregamento de moldes com PBX dependendo da viscosidade do compósito será feito por escoamento por gravidade e a vácuo, ou por extrusão <sup>(38)</sup> se a viscosidade for muito alta (acima de  $1,5 \times 10^6$  cp). A vantagem do processo por moldagem em relação ao por prensagem é o preenchimento homogêneo de moldes com formatos complexos.

As substâncias normalmente utilizadas em PBX moldado, são as nitraminas cíclicas HMX (ciclotetrametileno tetranitroamina), RDX (ciclotrimetileno trinitroamina). Estas substâncias apresentam problemas relacionados com a sensibilidade a estímulos externos, tais como calor, choque ou atrito e instabilidade química levando a produtos de degradação instáveis <sup>(2)</sup>. Nos compósitos, esse comportamento é modificado pela incorporação dessas substâncias num polímero que age como ligante das partículas individuais <sup>(9)</sup>.

No desenvolvimento de um PBX devem ser levados em conta o desempenho, ou seja o efeito explosivo, que é diretamente proporcional ao conteúdo de carga; segurança no manuseio; sensibilidade operacional; estabilidade química e térmica; propriedades físicas e processabilidade. Estes parâmetros dependem da composição e das condições de processamento <sup>(11,12,13,36,37,39)</sup>.

Os explosivos compósitos fabricados por moldagem têm geralmente uma substância explosiva e um ou mais aditivos misturados a uma resina líquida polimerizável. Pela variação do tipo e teor de explosivo, ligante, aditivos, agentes de reticulação e umectante é possível obter características muito variáveis. O desempenho do PBX depende da proporção e característica de cada constituinte <sup>(37)</sup>.

### 2.1.1 Ligante

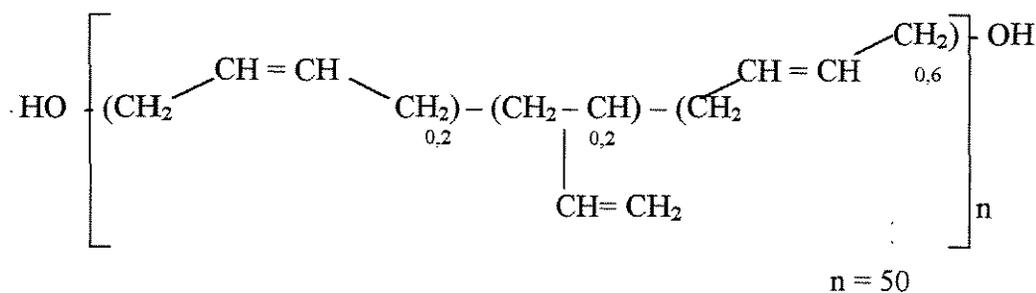
As principais vantagens conferidas pelo ligante são a diminuição da vulnerabilidade do compósito energético e a integridade estrutural para formatos específicos <sup>(9,12,40)</sup>. Vulnerabilidade é uma combinação da susceptibilidade do compósito à iniciação de uma reação não intencional, provocada por acidente (impacto, incêndio) ou ação do inimigo (choques por fragmentos de alta velocidade), com a violência do evento explosivo <sup>(40)</sup>.

Composições com densidade e velocidade de detonação altas podem ser preparadas com vários ligantes incluindo poliisopreno (borracha natural ou sintética), poliisobutileno, polihidrocarbonetos clorados e fluorados, poliuretanos, etc. Os melhoramentos na química de explosivos compósitos moldados são diretamente derivados da aplicação de poliuretano como ligante <sup>(39)</sup>.

Compósitos com poliuretanos podem ser preparados pela reação de pré-polímeros de poliéster, poliéter ou polibutadieno com terminação hidroxilada com diisocianatos <sup>(41,42)</sup>. As melhores propriedades a baixas temperaturas, foram obtidas através do desenvolvimento de formulações tendo como ligante o poliuretano derivado de polibutadieno. Vários caminhos foram utilizados para produzir uma rede reticulada de polibutadieno, mas o que proporcionou melhores propriedades foi o polibutadieno líquido hidroxilado (PBLH). O PBLH possui algum conteúdo energético e a viscosidade baixa permite carregamentos com altos teores de carga <sup>(43)</sup>. A flexibilidade necessária em temperaturas baixas é proporcionada pelo alto grau de insaturação <sup>(43)</sup>. As melhores propriedades mecânicas são obtidas quando os pré-polímeros têm grupos funcionais nas extremidades das cadeias (polímeros telequéricos), pois somente em tais elastômeros todas as unidades monoméricas que constituem a cadeia polimérica participam da sustentação da carga aplicada <sup>(44)</sup>. Uma extensa revisão da literatura de poliuretanas com aplicabilidade em explosivos foi feita por Hillstrom <sup>(45)</sup>.

O pré-polímero de polibutadieno com terminação hidroxilada usado na produção de PBX é uma molécula linear com massa molecular aproximado de 2500 a 3000, produzido por síntese via radical livre favorecendo a posição dos grupos hidroxila nas extremidades da cadeia. Como a funcionalidade geralmente usada varia de 2 a 3, pode haver reticulação quando curada com um isocianato difuncional <sup>(41,42)</sup>. No mercado nacional o polibutadieno líquido hidroxilado (PBLH) é fabricado pela PETROFLEX e tem a marca registrada de LIQUIFLEX P <sup>(46)</sup>.

A estrutura do PBLH, cujas proporções são 60% trans, 20% cis e 20% vinil pode ser representada pelo esquema mostrado na figura 2.



**Figura 2:** Representação esquemática da estrutura do PBLH

A matriz polimérica final é obtida pela reação entre o PBLH, isocianatos com funcionalidade 2 como agente de cura e aditivos resultando num poliuretano reticulado<sup>(41)</sup>.

### 2.1.1.1 Agente de Cura

Na obtenção da matriz poliuretânica a partir de PBLH podem ser utilizados como agente de cura os isocianatos TDI (tolueno diisocianato), IPDI (isoforona diisocianato), MDI (difenilmetano diisocianato) e HMDI (hexametileno diisocianato). A variação do tipo e teor de agente de cura permite controlar propriedades mecânicas do compósito tais como tensão de ruptura e alongamento<sup>(41,64)</sup>.

O efeito de diisocianatos nas propriedades de poliuretanos foi analisado por Gupta e colaboradores<sup>(65)</sup>, que verificaram a influência da estrutura do diisocianato na degradação térmica do PBLH. A ordem de estabilidade térmica é MDI>TDI>IPDI>HMDI. A alta temperatura de decomposição no PBLH-MDI foi atribuída ao alto grau de reticulação obtido, visto que o MDI é um mistura de di e triisocianatos.

Hadhoud<sup>(39)</sup> e colaboradores estudaram a dependência do comportamento reológico de PBX não curado em relação a formulação e parâmetros de processamento através da ilustração do efeito constitutivo da variação do tipo de diisocianato e razão de NCO/OH na formulação. Foi verificado que a viscosidade inicial e a taxa de aumento para compósitos não curados baseados em MDI são normalmente maiores que os baseados em TDI. Isto se deve, provavelmente, à baixa taxa de reação do grupo isocianato na posição orto em 2-4 TDI, causado por impedimento estérico, e a igual reatividade dos grupos MDI<sup>(39)</sup>.

Um aumento no valor da tensão de ruptura e a diminuição do alongamento foi verificado por Hooton<sup>(56)</sup> com o aumento da razão NCO/OH em PBX com 84% HMX/PBLH/DOA/TDI e agentes de superfície.

Na formulação do propelente sólido de foguete o isocianato utilizado é o IPDI, que sendo alifático proporciona um módulo mais baixo no propelente curado, mas devido à baixa velocidade de reação necessita de catalisador. No caso do PBX o TDI proporciona as propriedades necessárias e necessita de um tempo menor de cura. O módulo e a dureza são mais altos do que no propelente.

### 2.1.2 Carga Explosiva

Composições moldadas de alto desempenho são obtidas utilizando principalmente HMX e RDX como carga. Em algumas aplicações são utilizados junto com o HMX, explosivos mais insensíveis tais como TATB (triaminotrinitrobenzeno)<sup>(47)</sup>, NTO (nitrotriazolone) ou SQN (nitroguanidina esférica), com o objetivo de aumentar a insensibilidade das composições, especialmente em relação ao impacto a bala <sup>(48)</sup>. Outros explosivos, tais como HNS (hexanitrostilbene) e PETN (pentaeritritol tetranitrato)<sup>(30)</sup> também são usados como carga energética. Atualmente novos explosivos estão sendo desenvolvidos para uso em PBX <sup>(49)</sup>.

O HMX e RDX são os mais potentes explosivos disponíveis comercialmente e suas características estão relacionadas na Tabela 1.

**Tabela 1 - Características de HMX e RDX <sup>(8)</sup>**

PROPRIEDADES	HMX (Ciclotetrametileno tetranitroamina, Octogênio ou homociclonite)	RDX (Ciclotrimetileno trinitroamina, Hexogênio ou ciclonite)
Massa Molecular	296,17	222,13
Ponto de fusão (°C)	276-7	204
Densidade (g/cm <sup>3</sup> )	1,87 – 1,90	1,82
Dureza (Mohs)	2,3	2-3
Velocidade de detonação (m/s)	9.124	8.200

O HMX <sup>(2)</sup> possui quatro formas polimórficas denominadas  $\alpha$ -HMX,  $\beta$ -HMX,  $\gamma$ -HMX e  $\delta$ -HMX <sup>(50,51)</sup>. Em composições explosivas é utilizada a forma  $\beta$  que tem estrutura cristalina monoclinica e é a mais estável quimicamente. A transição da forma  $\beta$  para a forma  $\delta$  ocorre por aquecimento na temperatura de 167 a 183°C. O RDX <sup>(2)</sup> não apresenta variações polimórficas, tem estrutura ortorrômbica e os cristais comercialmente disponíveis apresentam formato arredondado devido a processos de esferodização.

### 2.1.2.1 Efeito da granulometria

O desempenho, propriedades mecânicas, balísticas e outras propriedades do PBX são muito dependentes do tipo, teor e distribuição granulométrica da carga <sup>(32,52-54)</sup>. Portanto, é necessário encontrar a distribuição granulométrica que permita um alto teor de carga mantendo o melhor compromisso entre propriedades mecânicas, balísticas e processabilidade <sup>(36)</sup>.

As características reológicas de compósitos não curados são importantes para a tecnologia de carregamento de cabeças-de-guerra devido ao seu efeito significativo na processabilidade e moldabilidade dos compósitos.

A viscosidade do compósito não curado é um parâmetro muito importante porque o PBX muitas vezes deve preencher moldes com formatos complexos, de forma que é necessário que a mesma seja mantida em níveis que possibilitem o preenchimento homogêneo de todas as cavidades existentes.

A viscosidade do compósito não curado é função da <sup>(44)</sup>:

- Fração volumétrica de sólidos.
- Fração de empacotamento dos sólidos, dependente da sua distribuição e formato.
- Viscosidade do líquido ligante.

Existem muitas teorias em relação à viscosidade de lamas multimodais. Talvez as teorias mais apropriadas para encontrar a viscosidade mínima sejam as de Farris <sup>(55)</sup>, Bruenner, e Ke-Xi <sup>(44)</sup>.

A teoria de Farris <sup>(55)</sup> é baseada na observação de que a velocidade de sedimentação de uma grande esfera numa suspensão uniforme de pequenas esferas é a mesma como se estivesse movimentando-se através de um líquido puro de mesma viscosidade e densidade que a suspensão, para uma relação entre os diâmetros igual ou superior a 10. Ou seja, se a suspensão com esferas pequenas for considerada como uma nova fase líquida com sua própria

característica de viscosidade, então, a adição de esferas mais grossas neste líquido produzirá uma nova suspensão que age como um líquido no umedecimento de esferas mais grossas, e assim por diante.

As teorias de Bruenner e Ke-Xi <sup>(44)</sup> são baseadas na hipótese de que a viscosidade mínima é obtida se o volume livre da fase líquida for maximizado. Se  $P_f$  é o fator de empacotamento de um pó esférico monodisperso (0,74 para esferas), as esferas menores, cujos diâmetros sejam de 1/10 ou menos que o das esferas grandes, podem ser colocadas dentro dos espaços intersticiais criados pelas esferas grandes, liberando assim o mesmo volume do líquido. Esferas menores podem ainda ser colocadas dentro dos volumes intersticiais de pequenas esferas e assim por diante. A fração volumétrica do sólido,  $\psi_i$ , da  $i^{\text{ésima}}$  potência no total de sólidos será então:

$$\psi_i = P_f(1 - P_f)^{i-1} / (1 - (1 - P_f)^n) \quad (1)$$

onde:  $i = 1$  é o material mais grosso e  $i = n$  é o material mais fino na mistura.

Isto resulta que o maior teor de sólidos é alcançado pela utilização de partículas cujos diâmetros das partículas grandes são iguais ou superiores a 10 vezes os diâmetros das partículas menores.

Em suma, as teorias referidas mostram que a viscosidade mais baixa será obtida com a maior relação de diâmetros e com o melhor empacotamento, ou seja, variando a relação de diâmetros da granulometria grossa/fina a viscosidade será alterada.

Misturas em condições ótimas melhoram não somente a processabilidade, mas também as propriedades mecânicas de compósitos curados. A adição de partículas finas numa suspensão de partículas grossas proporciona o abaixamento da viscosidade da mistura não curada e também do módulo do compósito curado. Normalmente as propriedades de tensão-deformação são melhoradas mesmo que a fração de ligante tenha sido diminuída <sup>(44)</sup>.

O efeito da razão grosso/fino na moldabilidade de um PBX utilizando como ligante a resina polibutadiênica com terminação hidroxilada PBHT R-45M, com 85% (em peso) de RDX foi analisado por Hooper e colaboradores <sup>(36)</sup>. Com o propelente compósito, em experiências anteriores, a razão 80/20 de grosso (200 $\mu$ m) e fino (17 $\mu$ m), apresentou bons resultados na processabilidade, mas o mesmo resultado não ocorreu com PBX, cuja viscosidade final da mistura foi de aproximadamente 20 kp. Foi determinado

experimentalmente que para carregamentos com 85% (em peso) de RDX a viscosidade mais baixa (13 kp) é obtida com a razão 66/34 (em volume) grosso/fino. Esta relação concorda com a teoria de Farris <sup>(55)</sup>.

A distribuição granulométrica da carga também afeta o comportamento do módulo de um compósito curado. Há um abaixamento do módulo quando são introduzidas partículas mais finas na mistura, embora a quantidade de ligante seja diminuída <sup>(44)</sup>. Valores mais baixos de tensão de ruptura foram encontrados para menor teor de finos em formulações baseadas em HMX/PBLH/TDI/DOA <sup>(56)</sup>

A influência nas falhas mecânicas, do tipo, formato e teor de carga bem como o processo de fabricação de PBX, utilizando RDX e HMX e PBLH curado com IPDI e DOA como plastificante, foi verificado por Bouma <sup>(54)</sup> através de ensaios onde corpos de prova foram lançados contra um alvo, em baixas velocidades de impacto, e os fragmentos recuperados e analisados em bomba manométrica. Ele verificou que a carga sólida tem influência significativa no módulo de Young ou módulo de compressão pois os módulos do explosivo e ligante diferem em algumas ordens de magnitude. O aumento do diâmetro médio do cristal aumenta o módulo elástico ao mesmo tempo que a maciez diminui. A falha mecânica em relação ao processo de fabricação varia da seguinte forma: prensada>extrudada>moldada. Foi também observado que as falhas mecânicas estão diretamente relacionadas ao conteúdo de explosivo, que por sua vez está diretamente relacionado ao módulo elástico. Para um mesmo conteúdo de sólido foi observado que quanto menor o diâmetro médio menor é o módulo de Young (efeito de carga de reforço) e maior a maciez, portanto, a granulometria também tem influência nas falhas. Foi concluído que em baixas velocidades de impacto nos PBX com misturas monomodais, a granulometria tem efeito marcante, quanto mais finos maior a resistência, mas, para misturas bimodais não foi possível fazer nenhuma relação com o módulo <sup>(54)</sup>.

Além do efeito da granulometria, o grau de adesão também têm influência no mecanismo de falha dos PBX's, cujo entendimento é essencial para o desenvolvimento de PBX com melhores propriedades mecânicas. Kaully<sup>(52)</sup> avaliou a influência da carga no mecanismo de falha em PBX prensados. Os resultados indicaram que existem alguns mecanismos combinados que afetam a falha. O alto conteúdo de carga (90% em volume) causa interações entre as partículas que resultam em entramento mecânico cujo grau está relacionado ao tamanho, formato e distribuição das partículas. A compressão impõe defeitos inerentes pois muitas partículas são trincadas e fraturadas e o grau de adesão entre carga e ligante contribui para o mecanismo de falha. Ou seja, heterogeneidades e grau de adesão são

os principais fatores que governam o mecanismo de falha e as propriedades mecânicas do PBX. A fraca adesão pode melhorar a deformabilidade mas causa baixa resistência podendo causar falha precoce enquanto adesão muito forte causa fragilidade. Ele verificou que para PBX prensado a deformabilidade tem mais a ver com as energias interfaciais do que com as propriedades elastoméricas, pois o conteúdo de ligante é muito pequeno, e que os parâmetros de granulação tem pouco efeito na deformabilidade mas afetam consideravelmente a resistência à fratura, provavelmente via entramento mecânico<sup>(52)</sup>.

O efeito da granulometria também foi estudado por Hordijk<sup>(57)</sup> em composições PBX moldadas e extrudadas, baseadas em PPG (polipropileno glicol) e PBLH com perclorato de amônio como carga. Foram discutidos os efeitos induzidos química e físico-quimicamente, tais como cura e agente de ligação, teor e área superficial dos sólidos. Foi verificado que o nível de sólidos no PBX com partículas pequenas (<10 µm) é menor do que para uma mistura bimodal, o que foi atribuído à maior área superficial a ser umedecida na mistura unimodal, a qual é cerca de 4 a 6 vezes maior do que para a mistura bimodal. Como o uso de partículas pequenas reduz a sensibilidade ao choque e melhora as propriedades mecânicas, mas diminui o conteúdo de carga possível, foi sugerida a substituição do processo de moldagem pelo de extrusão para resolver o problema<sup>(57)</sup>.

O efeito do tamanho e formato do RDX no processamento de PBX também foi analisado por Cumming<sup>(58)</sup>. Foi mostrada a diferença na fração de empacotamento, viscosidade e sensibilidade ao impacto para compósitos bimodais com diferentes razões grosso/fino utilizando cristais “brutos” e esferodizados. As melhores condições foram obtidas utilizando 70% de cristais grossos esferodizados com 30% de cristais finos brutos. A esferodização dos cristais grossos mostrou uma melhora significativa mas, nos cristais finos o processo de esferodização piorou a condição dos cristais<sup>(58)</sup>.

O formato do cristal contribui para o abaixamento da viscosidade. Cristais esféricos possibilitam um melhor empacotamento (Farris<sup>(55)</sup>) e diminuem a sensibilidade do PBX<sup>(59)</sup>.

Um modelo teórico para escolha das frações granulométricas que propiciem a viscosidade mais baixa para a máxima porcentagem de carga em carregamentos de explosivos e propelentes compósitos é apresentado por Carvalho<sup>(60)</sup>. O modelo se baseia em partículas esféricas e especifica relações entre os diâmetros, número de partículas de cada tamanho, fração volumétrica ocupada para cada diâmetro e a fração mássica de sólido relativa a cada diâmetro de partícula baseado nas relações geométricas e voluméricas e nas densidade das partículas e do ligante polimérico. O modelo é verificado em formulações com HMX/PBLH/IPDI<sup>(60)</sup>.

O modelo de Furnas foi usado por Erisken para prever a máxima densidade de empacotamento para propelentes sólidos baseados em PBLH. A teoria de empacotamento é baseada na seleção de tamanho e proporções do material particulado, de forma que vazios grandes são preenchidos com partículas de tamanhos menores e novos vazios com partículas ainda menores e assim por diante. A fração de vazios das partículas foi determinada por densidade aparente utilizando uma centrífuga para compactar as partículas<sup>(61)</sup>.

Outro parâmetro utilizado para abaixar a viscosidade do compósito não curado é o aumento da temperatura de processamento, porém isto afeta adversamente o tempo processável da mistura (pot-life) pois, as reações de cura são aceleradas. A temperatura ideal para manter uma boa relação entre viscosidade e “pot-life” de PBX contendo PBLH com alto teor de carga é 60°C<sup>(36,39)</sup>.

### 2.1.3 Agente Plastificante

A adição de plastificante tem como objetivo abaixar a viscosidade do compósito não curado e melhorar as propriedades mecânicas do compósito curado<sup>(1)</sup>.

Leach<sup>(62)</sup> e colaboradores fazem uma revisão de plastificantes em formulações de materiais energéticos e mostram que a aplicação final tem um efeito significativo na escolha do plastificante. Além dos efeitos já citados, outros atributos que estão sendo estudados são a habilidade em melhorar as características de segurança no processo de fabricação do compósito final<sup>(62)</sup>

Idealmente, o sistema ligante de uma formulação de explosivo ou propelente não deveria requerer plastificantes externos. Plastificantes, por sua própria natureza, tendem a ter moléculas de baixo peso molecular, móveis e voláteis. Desta forma, a adição de plastificante melhora certas características mas, outras indesejáveis são introduzidas, como a capacidade de migração e perda do plastificante, deteriorando as propriedades da formulação no envelhecimento. Plastificantes internos ou ligantes auto-plastificados são altamente desejáveis para solucionar estes problemas potenciais<sup>(62)</sup>.

O plastificante deve ser física e quimicamente compatível com a matriz polimérica. Experiências com explosivos compósitos e propelentes têm se concentrado em três combinações de plastificante e ligante. São elas: plastificante e ligante inertes; plastificante energético e ligante inerte; platificante e ligante energéticos. O primeiro grupo é o tecnologicamente mais amadurecido e é o utilizado em propelentes compósitos com PBLH e perclorato de amônio e PBX com PBLH<sup>(62)</sup>.

Normalmente os ligantes contêm de 15 a 35% de plastificante inerte. Os mais usados são adipatos, ftalatos e azelatos. Um teor muito alto de plastificante proporciona efeitos indesejados como alta maciez nos compósitos preparados. Foi verificado por Hadhoud<sup>(39)</sup> e colaboradores que um aumento de 2 a 10% causa uma significativa redução na viscosidade inicial de PBX (RDX/PBLH/TDI) não curados, mas a taxa de aumento da viscosidade durante o processamento permanece aproximadamente a mesma.

O plastificante tem um importante efeito na compressão de explosivos. Lefrançois<sup>(63)</sup> verificou em composições prensadas que a porosidade de um ligante sem plastificante é o dobro da porosidade do ligante com plastificante. O ligante sem plastificante é mais quebradiço e a compressão introduz muitas falhas nos grãos. Com plastificante, o ligante fica mais dúctil e reduz significativamente as falhas criadas pela compressão dos grãos. A sensibilidade ao impacto de composições prensadas também aumenta com o uso de plastificantes mais viscosos<sup>(62)</sup>.

#### **2.1.4 Agente Umectante**

Os agentes umectantes, tais como lecitina de soja e lauril sulfato de sódio, têm sido usados nas indústrias de compósitos energéticos para facilitar a molhabilidade das partículas de carga pelo ligante, resultando na diminuição da viscosidade da formulação. Hooper<sup>(36)</sup> verificou que a incorporação de lecitina de soja em misturas de PBX em concentrações de 0,1 a 0,2% resultaram em PBX com viscosidades muito baixas. As propriedades mecânicas do PBX curado também foram melhoradas pela presença de lecitina, mas acima de 0,2% não houve mais variações. Um carregamento com 83% de RDX/PBLH sem lecitina passou para 85% de RDX com o uso de 0,2% de lecitina<sup>(36)</sup>.

## **2.2 Fatores que afetam a sensibilidade do PBX**

As principais características que refletem perigo de explosão de substâncias, são parâmetros de sensibilidade a efeitos mecânicos, parâmetros de estabilidade térmica, condições críticas de explosão térmica, diâmetro crítico de detonação, condições de transição de combustão para deflagração e detonação<sup>(66)</sup>.

A sensibilidade é uma medida da facilidade com que um explosivo em um determinado sistema pode ser iniciado ou ignitado por um dado estímulo termomecânico. O comportamento termomecânico de compósitos contendo alto teor de sólidos é governado pela

interface entre carga e matriz, sendo influenciado pela densidade, distribuição granulométrica, formato, grau de adesão e orientação da carga <sup>(31,67)</sup>.

Borne <sup>(59)</sup> verificou em seu estudo de caracterização de propriedades do cristal de RDX que pequenas variações na superfície do cristal levam a pequenas mas significativas variações na sensibilidade ao choque em formulações moldadas. Cristais esféricos e superfícies polidas diminuem a sensibilidade.

O efeito da densidade dos cristais de HMX na sensibilidade de PBX baseados em HMX/PBLH foi analisado também por Heijden e Bouna <sup>(68)</sup> que concluíram que partículas de HMX recristalizado, com menos defeitos, produzem PBX 1,5 vezes menos sensíveis do que os PBX com HMX de grau comercial e que a pressão de choque é linearmente dependente da densidade das partículas de HMX usadas. Quanto mais poroso menor a velocidade da partícula para quebrar a estrutura cristalina do cristal. Um explosivo mais poroso requer uma pressão de choque menor para iniciar a detonação <sup>(69)</sup>.

O fenômeno conhecido como descolamento ou desumedecimento, vem do fato da adesão entre o explosivo e ligante não ser particularmente forte e diminuir sob tensão provocando a separação entre o ligante e os cristais. A exposição da superfície dos cristais aumenta a sensibilidade de um PBX até um nível próximo à do explosivo sozinho. Foi verificado que as partículas mais grossas são mais facilmente desumedecidas <sup>(70)</sup>.

Os vazios formados entre a carga e matriz agem como pontos quentes se forem comprimidos adiabaticamente por um impacto ou onda de choque. Estes vazios causam concentrações de tensões que produzem rachaduras no ligante adjacente à partícula de carga fazendo com que a resistência ao impacto seja reduzida. Com o descolamento, as propriedades de baixa vulnerabilidade das composições PBX são reduzidas e as propriedades mecânicas deterioradas <sup>(71)</sup>.

A criação destes pontos quentes ocorre pela conversão do trabalho mecânico em energia térmica através de processos tais como, colapso de vazios. A temperatura crítica do ponto quente é dependente do tamanho e formato do defeito de forma que a variação da distribuição no tamanho dos poros pode afetar sensivelmente a sensibilidade ao choque do explosivo. Poros maiores do que 1µm têm temperaturas críticas mais baixas sendo geralmente atribuído a eles a formação de pontos quentes <sup>(72)</sup>.

A relação entre a sensibilidade do explosivo e interações superficiais do ligante e explosivo bem como as propriedades químicas e mecânicas da formulação foi investigada por Martin e Rene. Foi observado que a sensibilidade ao impacto de algumas composições pode

ser alterada por meio de modificações superficiais. Também foi verificado que a sensibilidade ao impacto está relacionada às propriedades viscoelásticas<sup>(71)</sup>.

### 2.3 Análise Dinâmico-Mecânica (DMA)

Análise dinâmico-mecânica é um método que permite obter informações microestruturais de um material e é particularmente útil para o estudo de polímeros porque podem ser obtidas informações dos movimentos da cadeia principal em larga escala e dos principais grupos laterais. As vantagens de medidas dinâmico-mecânicas comparadas as outras técnicas são a velocidade e sensibilidade dos testes, as pequenas quantidades de material necessário e a normalmente clara correlação entre os dados do teste e a performance final do compósito explosivo usado<sup>(73)</sup>.

A introdução de cargas dentro de uma matriz polimérica, cria campos de tensões adicionais que podem se manifestar em processos de perda viscosos. Vazios ou microtrincas, tensões mecânicas induzidas, fricção mecânica ou processos de relaxação das ligações oriundas de interações carga-matriz podem aumentar processos de perda viscoelástica e desta maneira, aumentar a dissipação de energia na região de interface. Análise DMA é uma técnica frequentemente utilizada para detectar tais processos permitindo a caracterização da região de interface<sup>(74,75)</sup>.

A técnica DMA pode ser usada para avaliar preliminarmente a sensibilidade de diferentes composições PBX. Explosivos plásticos têm diferentes sensibilidades a detonação por impacto conforme o ligante utilizado. Matuszak<sup>(31)</sup> e colaboradores verificaram que a sensibilidade de um PBX pode ser relacionada às suas propriedades viscoelásticas dinâmicas. A altura de queda<sup>(15)</sup> dos compósitos testados é inversamente proporcional ao módulo de armazenagem,  $E'$ , e à temperatura de transição vítrea do PBX. Os testes dinâmico-mecânicos não substituem os testes de sensibilidade, tais como ensaio de impacto e derrapagem (skid test)<sup>(15)</sup>, mas fornecem um método de selecionar ligantes potenciais para explosivos. Matuszak usou DMA para avaliar a interação do HMX e diversos ligantes<sup>(31)</sup>. Uma ênfase na tecnologia de PBX e propelentes compósitos é abaixar a sensibilidade a fragmentos ou ataques a bala sem comprometer a performance balística. Ho e Fong<sup>(76)</sup> compararam às propriedades de fratura de uma série de propelentes compósitos com as propriedades viscoelásticas lineares e processos de relaxação mecânica em temperaturas e escala de tempo da carga de impacto. As propriedades dinâmico-mecânicas de polímeros carregados são dependentes não somente da natureza do polímero e da carga mas, são também fortemente influenciada pelo caráter da

interface polímero-carga. As interações ligante-carga foram caracterizadas pelo deslocamento da temperatura de transição vítrea ( $T_g$ ) para temperaturas mais altas na presença de carga e por uma pequena diminuição no amortecimento, quando seria esperado uma grande diminuição devido ao alto conteúdo de carga<sup>(76)</sup>.

Wu<sup>(33)</sup> e colaboradores estudaram, por DMA, tração e outras técnicas, o comportamento ao envelhecimento de PBX com PBLH/HMX, PBLH/RDX e PPG/RDX, PPG/HMX em misturas bimodais e com IDP (isodecil pelagonato) como plastificante e IPDI e MDI como agente de cura. Os resultados mostraram que os sistemas apresentam comportamentos diferentes ao envelhecimento. O PBLH/HMX é ambientalmente estável e apresentou melhores propriedades mecânicas que o PPG/RDX. Foi concluído que ambos os sistemas PBLH e PPG são ligantes apropriados para sistema nitraminado mas, que PBLH é muito mais forte mecanicamente, porém PPG era largamente disponível e barato.

Husband<sup>(73)</sup> usou medidas dinâmico mecânicas para determinar o comportamento ao envelhecimento de propelentes sólidos. Foram comparados os comportamentos de dois tipos de amostras, cilindro perfurado e placa retangular, e verificado que o envelhecimento é influenciado por três mecanismos distintos conforme a temperatura. Em temperaturas baixas ( $< 40^\circ\text{C}$ ) o envelhecimento foi devido a processos físicos lentos, em temperaturas moderadas ( $40 < T < 63^\circ\text{C}$ ) ocorre a volatilização do plastificante do propelente e em temperaturas altas ( $> 63^\circ\text{C}$ ) a taxa de envelhecimento foi consistente com a degradação química do propelente. Foi concluído que análise DMA é um método simples, rápido e adequado para avaliar o envelhecimento de amostras de propelente que podem ser analisadas sem destruição ou dano. Podem ser analisadas amostras retiradas diretamente do motor foguete<sup>(73)</sup>.

O estudo do envelhecimento acelerado em  $60^\circ\text{C}$  de dois propelentes sólidos de foguete feito por Villeneuve<sup>(32)</sup>, foi monitorado por DMA e tração. O estudo envolveu um propelente compósito convencional baseado em PBLH e perclorato de amônio e um propelente de baixa vulnerabilidade e mínima fumaça baseado em poli(glicidil azida) (GAP) e óxido de zinco estabilizado com nitrato de amônio. Os resultados deste estudo comparativo mostraram que, com respeito ao envelhecimento em propelentes, é possível estabelecer uma certa relação entre tração, método que tem sido usado em materiais energéticos por muitas décadas, e DMA, técnica pela qual a caracterização de elastômeros altamente carregados começou apenas recentemente.

Tração e DMA também foram utilizados por Min<sup>(77)</sup> para verificar a correlação entre estrutura e propriedades de compósitos derivados de PBLH, altamente carregados (70% em volume). Foram usadas cargas simulantes reativas e não reativas, com diferenças na

porosidade e aspereza superficial e ligante com diferentes densidades de reticulação. O módulo de armazenagem,  $E'$ , variou sobre toda a faixa de temperatura dos testes. Na região vítrea  $E'$  variou ligeiramente de uma amostra para outra, dependendo da porosidade superficial e reatividade das partículas de carga. Na região de transição, a diminuição do módulo com o aumento da temperatura é similar para todas amostras. Na região borrachosa os valores maiores do módulo de armazenagem são observados para maiores densidades de reticulação das amostras contendo o mesmo tipo de carga. Na região de transição vítrea, as tangentes de perda são constantes, independente das variações composicionais. Fora da região vítrea, a tangente de perda é ampliada, exibindo uma região de transição. A  $T_g$  foi  $-42^\circ\text{C}$  para todas as amostras. Ele concluiu que a  $T_g$  de elastômeros altamente carregados é independente do grau de interação química entre carga e ligante, da porosidade superficial das partículas de carga, e da densidade de reticulação do ligante, para amostras preparadas sob as mesmas condições experimentais (ligante, agente de cura e condições de cura). Na região borrachosa os valores de  $\tan \delta$  estão na ordem inversa do módulo de armazenagem para os propelentes simulados. O valor aumenta com a diminuição da densidade de reticulação do ligante e diminui com aumento da porosidade superficial das partículas de carga <sup>(77)</sup>.

## 2.4 Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)

A análise DSC fornece as primeiras informações a respeito do comportamento de explosivos com a elevação da temperatura, principalmente variações no estado físico (transições cristalinas, fusão, transição vítrea), compatibilidade química e reações de decomposição <sup>(19)</sup>.

Análise DSC também está sendo usada para avaliar a compatibilidade de explosivos com outros componentes usados em composições <sup>(26,27)</sup>. O caso ideal de compatibilidade é a não reação durante o período de armazenagem em várias condições. Por razões práticas, os materiais são julgados como compatíveis se, durante e após um período específico de armazenagem, o funcionamento e segurança dos componentes são ainda aceitáveis. A compatibilidade é investigada pelo uso de várias técnicas que acompanham reações químicas e físicas em experimentos de envelhecimento tão próximos às condições de armazenagem quanto possível. Alguns testes baseados em experimentos de envelhecimento acelerado em altas temperaturas são disponíveis para medir a evolução de gases (teste de estabilidade a vácuo <sup>(78)</sup>) efeitos de temperatura (testes calorimétricos, DSC) e perda de massa ou perda de estabilizante (termogravimetria). Casos reais de incompatibilidade podem ser previstos <sup>(15)</sup>.

As misturas serão consideradas compatíveis se o volume de gás gerado não ultrapassar o limite estipulado para o explosivo sozinho<sup>(79)</sup>.

Para segurança de substâncias explosivas, um dos problemas mais significativos é o estudo da cinética de decomposição. Este conhecimento permite determinar o grupo completo das características dos explosivos. Investigações cinéticas apresentam os dados iniciais para cálculo das condições críticas de explosão térmica e ignição<sup>(80)</sup>.

Estudos cinéticos têm ajudado a identificar as taxas dos principais processos que ocorrem nos materiais energéticos comuns, mas incertezas persistem devido a variedade de mecanismos cinéticos postulados. Também é conhecido que para muitos materiais energéticos existe mais do que um caminho ou mecanismo de decomposição, sempre dependendo do estado físico do explosivo, que depende da temperatura, pressão (e suas taxas de variação) e história do composto<sup>(17)</sup>. Os métodos DSC para estudos cinéticos são frequentemente bastante diretos. Alguns dos métodos assumem cinéticas de ordem zero ou primeira ordem enquanto outros fornecem cálculos para a ordem de reação.

Rogers e Morris<sup>(20)</sup> desenvolveram uma equação para calcular a energia de ativação baseada nas distâncias entre a curva de reação e a linha base obtidas no DSC. Eles consideram que a distância medida é proporcional a taxa de evolução ou absorção de calor, portanto, proporcional a taxa constante. O método foi utilizado para estudar a cinética de decomposição de explosivos (HMX, RDX, Nitropenta e Tetryl) puros e dissolvidos em solvente (polifenil éter).

Parâmetros cinéticos para calcular o tempo de explosão térmica dos explosivos azometano, nitrato de metil e óxido de nitrogênio foram utilizados por Kamenetskii<sup>(81)</sup>.

O método de cálculo de parâmetros cinéticos a partir de DSC, proposto por Ozawa<sup>(82)</sup>, é razoavelmente rápido, preciso e aplicável a muitos materiais, e é a base de uma técnica ASTM<sup>(83)</sup> desenvolvida pelo comitê E27 sobre Potencial Perigo de Químicos. Com base no gráfico do logaritmo da razão de aquecimento versus a temperatura do máximo do pico, este método fornece o cálculo da energia de ativação (E), fator de frequência (Z), a constante de velocidade e o tempo de meia vida ( $t_{1/2}$ ) em várias temperaturas de interesse. A não aplicabilidade pode ser observada pela obtenção de um gráfico não linear da razão de aquecimento versus a temperatura do máximo do pico, ou uma larga discrepância entre os dados previstos e a isoterma de envelhecimento<sup>(82)</sup>. Alguns dos casos onde o método pode não ser aplicável inclui a variação de isomerização na temperatura de reação, decomposição em fusão e auto-catálise.

Um método baseado na área do pico DTA para avaliar a compatibilidade de vários polímeros com materiais altamente energéticos (Nitrocelulose e RDX) para reações de ordem 2 até 6 foi utilizado por Reich <sup>(24)</sup>. Na sua análise, Reich considera que para avaliar a compatibilidade no composto, a energia de ativação,  $E_a$ , e a ordem de reação,  $n$ , do sistema têm de ser comparados aos do explosivo individualmente. O sistema será considerado como compatível se  $E_a$  e  $n$  permanecerem sem variação ou variarem ligeiramente. Reich diz que o deslocamento dos picos exotérmicos para temperaturas mais baixas pode ser um critério importante de incompatibilidade mas, que isoladamente não pode ser considerados como uma medida confiável de avaliação da compatibilidade. Foi verificado que os valores de calor de reação ( $\Delta H$ ) obtidos no DTA variam de corrida para corrida devido à posição do termopar e que no DSC depende do encapsulamento. Os valores do  $\Delta H$  de decomposição da composição polimérica foram maiores e os valores do  $\Delta H$  de fusão foram muito mais baixos do que o RDX sozinho. O  $\Delta H$  de fusão diminui para todos materiais, sendo a diminuição maior para os incompatíveis. Isto foi usado como indicativo de que a incompatibilidade causa uma diminuição na ordem da rede cristalina do RDX<sup>(24)</sup>.

Equações para cálculo da temperatura crítica utilizando parâmetros cinéticos para vários explosivos foram derivadas por Bailey <sup>(6)</sup>. Os resultados foram concordantes com valores experimentais e com aqueles obtidos por Kamenetskii <sup>(81)</sup> e Rogers<sup>(84)</sup>.

Um método para calcular a energia de ativação de HMX e RDX, independente de assumir leis cinéticas e utilizando a técnica DSC, foi apresentado por Kishore <sup>(85)</sup>. O cálculo é feito através da área sob a curva mas é necessário efetuar uma correção da linha base. Ele utiliza a fração de decomposição instantânea calculada dividindo a área em determinado tempo pela área total. A condição essencial para este procedimento é que o comportamento cinético seja o mesmo para diferentes taxas de aquecimento. Ele verificou que as incertezas com HMX são maiores porque o HMX decompõe significativamente antes da fusão e isto faz a derivação de uma linha base precisa impossível para a decomposição na fase líquida <sup>(85)</sup>.

A decomposição térmica do HMX usando técnicas termoanalíticas e IR abaixo e acima do ponto de fusão foi investigada por Kimura e Kubota <sup>(86)</sup>. Visto que nenhuma variação significativa foi observada na curva DSC antes da fusão, o DSC foi usado exclusivamente para estudo cinético da decomposição na fase líquida e estudos calorimétricos. Abaixo da fusão foram utilizados para análise dos dados obtidos por TG-DTG, os métodos Freeman Carroll e o método de Ozawa<sup>(82)</sup> baseado na taxa de conversão. Acima da fusão os dados obtidos por DSC e TG-DTG foram analisados com o método baseado no deslocamento da

temperatura do máximo do pico, proposto por Ozawa <sup>(82)</sup>. Foi verificado que o fenômeno da perda de peso que ocorre no HMX quando a temperatura é elevada em uma razão de aquecimento constante pode ser claramente separado em quatro processos elementares que são: período de indução, sublimação, reação de primeira ordem na fase sólida e reação altamente exotérmica na fase líquida.

Maruizumi <sup>(87)</sup> e colaboradores estudaram através de técnicas termoanalíticas DTA e TG, as características da decomposição térmica, de RDX, poliuretanos a base de polipropilenoglicol ou butenodiol e paraformaldeído ou polibutadieno com terminação hidroxilada e compósitos, para verificar a influência do ligante na taxa de queima do compósito. O RDX foi utilizado em duas granulometrias, 5 e 140 $\mu$ m, e os compósitos foram obtidos com uma mistura de RDX e 15 a 25% de ligante. Os experimentos foram realizados nas razões de aquecimento de 2,5, 5, 10 e 20°C/min. Os parâmetros cinéticos foram obtidos utilizando o método de Doyle para os ligantes e o método de Kissinger para o propelente devido a forma mais agulhada da curva. As curvas de DTA mostraram que o RDX funde em torno de 190°C e decompõe exotérmicamente entre 220 e 230°C e que o pico exotérmico é pouco afetado pelo diâmetro mas é afetado pela pressão e razão de aquecimento. Nenhuma relação foi obtida entre a decomposição térmica do ligante e a taxa de queima do compósito. Foi observado que não somente as propriedades químicas do compósito influenciam a taxa de queima mas também as propriedades físicas do ligante na superfície de queima<sup>(87)</sup>.

A compatibilidade do TNT com vários materiais (parafina, polietileno, tinta de resina epoxi e cola epoxi) foi estudada por Hemmilä, Nieminen, e Kariniemi <sup>(28)</sup>. Eles usaram sete métodos para obtenção de parâmetros cinéticos: Kissinger, Piloyan e Novikova, Ozawa, Coats e Redfern, Freeman e Carroll, Reich e Stivala, e Rogers e Morris. As diferenças nos valores da energia de ativação do TNT puro e de misturas de TNT e os materiais de contato foram usadas para avaliar a compatibilidade. Foi concluído que os métodos de Piloyan e Novikova, e Rogers e Morris em certas razões de aquecimento, e o método de Ozawa, podem ser considerados úteis para testes de compatibilidade mas, que nenhum dos métodos dá um valor absoluto para os parâmetros cinéticos.

O processo de decomposição do HMX por TG e DTA afim de elucidar as características da taxa de queima do HMX fora analisados por Kubota <sup>(88)</sup>. A curva TG consiste de um processo de perda de massa em um único estágio iniciando em 277°C onde ocorre uma reação rápida de gaseificação em 280°C, sem resíduo. A curva DTA consiste de dois picos endotermicos e um pico exotérmico, sendo que o primeiro pico endotérmico em 190°C

corresponde a transformação do cristal da forma  $\beta$  para a forma  $\delta$  e o segundo pico em 277°C é a variação da fase sólida para líquida. O pico exotérmico em 280°C é causado pela rápida reação de decomposição observada nos experimentos TG. A transformação de  $\beta$  para  $\delta$  foi confirmada com análise por infravermelho em amostras térmicamente degradadas. Foi verificado também que o mecanismo de reação na queima de HMX é diferente conforme a razão de aquecimento. O  $\delta$ -HMX é formado durante aquecimento lento<sup>(88)</sup>.

A rápida decomposição térmica de nitraminas foi estudada por Brill<sup>(89)</sup> e colaboradores. Neste estudo foi usada a técnica de Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR) para avaliar as alterações de um filme fino de amostra de HMX aquecido na razão de 2000°C/min e mantido numa isoterma pré-selecionada para estudar o processo de decomposição rápida. Esta razão de aquecimento minimiza a interferência de processos químicos que são verificados em estudos de decomposição em baixas razões de aquecimento. A detecção de produtos gasosos antes da exoterma indica que autocatálise ocorre mesmo em temperaturas altas. Foi verificado que a concentração dos produtos gasosos não varia através da exoterma, implicando que o mecanismo de decomposição antes e durante a exoterma é essencialmente o mesmo<sup>(89)</sup>.

Belcher<sup>(17)</sup> e colaboradores descrevem modelos de tempo de explosão para explosivos baseados em HMX, RDX, TATB e PETN e certas misturas binárias, comparadas com experimentos de explosão térmica de pequena escala. Medidas do tempo de explosão para um sistema HMX/PBLH/IPDI (95% em peso) mostraram que o cálculo do tempo de explosão usando a decomposição em uma única etapa sobre a faixa de tempo e temperatura de interesse não é adequado. Foi verificado que em temperaturas altas, quando o tempo de explosão é curto, existe moderada concordância entre valores calculados a partir de parâmetros cinéticos e os medidos experimentalmente em ensaios de aquecimento, mas a diferença aumenta em temperaturas baixas. Os mesmos dados foram modelados usando um esquema de decomposição, na qual as reações energeticamente importantes que controlam o tempo-até-exploração podem ser representadas por três processos relativamente lentos: fragmentação do anel, formação de formaldeído e óxido nitroso, e formação do produto final. Com o RDX/PBLH o esquema utilizado com HMX/PBLH com 3 etapas não forneceu boa modelagem do tempo de explosão porque o ponto de fusão do RDX fica no centro da faixa de temperatura de interesse e existe evidências que a decomposição do RDX na fase líquida pode ser algumas ordens de magnitude mais rápida do que na correspondente fase sólida. Os dados para o RDX foram modelados em duas etapas<sup>(17)</sup>.

As propriedades de PBX com RDX/PBLH (80/20) foram avaliadas por Hadhoud<sup>(23)</sup> e colaboradores, utilizando ensaios padrões. Foi verificado que a sensibilidade do PBX com RDX/PBLH (80/20) é ligeiramente maior do que a do RDX e atribuíram este decréscimo à presença do poliuretano plastificado. A temperatura de ignição do PBX é ligeiramente menor do que do RDX.

Mosták e Vávra<sup>(22)</sup> compararam os resultados do DTA com testes de estabilidade a vácuo para avaliar a compatibilidade de compósitos RDX/NTO/ligante e RDX/ligante. Para uma variação do volume de gás de 0,21 ml e 0,16 ml, não foi observada variação na temperatura de início extrapolado (onset) da exoterma no DTA (201°C), mesmo variando a porcentagem dos componentes na composição RDX/NTO/ligante 1. Na composição RDX/ligante 2 o volume de gás foi de 8,18 ml e a temperatura de onset caiu para 181°C, tendo sido considerado que o RDX e o ligante 2 são incompatíveis pois o volume de gás liberado ficou acima do permitido para o RDX (0,7 ml<sup>(79)</sup>).

Moutinho<sup>(30)</sup> e colaboradores, usaram DSC na razão de 5°C/min e ensaio de estabilidade a vácuo a 100°C durante 40 horas para avaliar a compatibilidade química dos componentes de um PBX com PETN/PBLH/IPDI/DOS. Pelo DSC foi encontrado que o ponto de fusão da PETN é de 140,97°C e a temperatura do início da decomposição (onset) é 179,16°C, indicando que a PETN é termicamente estável para utilização em PBX. Os resultados mostraram que a PETN é compatível com os componentes poliméricos. A variação da temperatura onset da decomposição obtida por DSC foi utilizada para confirmar os resultados de compatibilidade (PETN/IPDI, 169,71°C, DOS+PETN, 167,17°C, IPDI+PETN, PBLH+PETN, 171,67°C).

A análise DTA também foi utilizada por Dimarana<sup>(18)</sup> e colaboradores para avaliar a resposta térmica do perclorato de amônio (PA) puro e propelentes baseados em PA/PBLH/Al, com variação de tamanho da partícula de PA, conteúdo sólido e tamanho da amostra. A resposta térmica do propelente, verificada por DTA, foi interpretada em termos de variações composicionais do propelente e dos parâmetros cinéticos. Embora, tenham sido observadas energias de ativação baixas em formulações com partículas grandes de PA e com variação no tipo e conteúdo de plastificante, os dados não estabeleceram relações diretas entre as diferenças nos parâmetros cinéticos e as diferenças na concentração e tamanho da partícula de PA. Também foi verificado que o tamanho da amostra afeta os resultados provavelmente devido a efeitos superficiais, que devem ser levados em conta antes que qualquer parâmetro cinético possa ser usado.

A resistência oxidativa de propelentes baseados em PBLH foi avaliada por Chevalier<sup>(26)</sup> e colaboradores usando DSC. O método de Kissinger<sup>(90)</sup> foi utilizado para avaliar a eficiência de antioxidantes. Os resultados mostraram que o método DSC é eficiente para seleção de estabilizadores mas, é necessário considerar os ingredientes da formulação principal para classificar o antioxidante de acordo com sua eficiência. A eficiência de um antioxidante é caracterizada por aumento da temperatura de início de oxidação (Tonset) e da temperatura do máximo do pico (Tpico), aumento da energia de ativação e diminuição da constante de velocidade. Foi verificado que os melhores antioxidantes são capazes de elevar cerca de 100°C a temperatura de início de oxidação do PBLH.

As técnicas DSC, DMA e estabilidade a vácuo foram utilizadas por Leu e Shen<sup>(27)</sup> para avaliar o efeito da utilização de silanos como agente de ligação nas propriedades térmicas e mecânicas de compósitos HMX/PBLH. Os resultados mostraram que agentes silanos são efetivos agentes de ligação para compósitos HMX/PBLH. Foi estabelecido que o sistema é considerado compatível se a temperatura do máximo do pico, Tpico, temperatura do início extrapolado da decomposição, Tonset, a energia de ativação, Ea, e a ordem de reação, n, não variarem ou variarem ligeiramente.

### 3. MATERIAIS E MÉTODOS

#### 3.1 Materiais

Os materiais utilizados na preparação dos compósitos foram caracterizados por Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR) e estão relacionados a seguir:

Polibutadieno líquido hidroxilado (PBLH), Liquiflex P, Petroflex, lote 63/96

Diocetil Adipato (DOA), lote LT 7731

Tolueno Diisocianato (TDI), Pronor, lote 063/94 UN 2078

Isoforona Diisocianato (IPDI), Pronor, lote 081/95 – UN 408

Ciclotrimetileno trinitroamina (RDX), Usine Sorgues (Bélgica), lote C-27/83

Ciclotetrametileno tetranitroamina (HMX), produzidos em usina piloto na Divisão de Sistemas Bélicos do CTA, lotes G1.6.7/97-3/93, G2.1.3.4/97, F1.3/95-8/96 e F2.1.7.8/97, massa específica 1,9 g/cm<sup>3</sup>

Lecitina de soja, Leccsan SB, lote 717/88

#### 3.2 Métodos

##### 3.2.1 Secagem

A resina, DOA e lecitina foram secados em estufa elétrica a vácuo a 60°C por 96 horas. O HMX e RDX foram secados em estufa com aquecimento a vapor na temperatura de 60°C em atmosfera de ar.

##### 3.2.2 Medição de densidade aparente

O método usado para medir a densidade aparente das faixas de granulometrias individuais e das misturas foi o proposto pela norma ASTM D 1895-(69)<sup>(91)</sup>. O método consiste no preenchimento, sem qualquer compactação, de um volume pré-fixado com explosivo escoado por gravidade através de um funil. O material é então pesado e a densidade aparente é calculada dividindo a massa pelo volume. A mistura das granulometrias é feita em um misturador com formato em V, com acionamento elétrico, confeccionado para este fim. O formato em V proporciona o movimento das partículas tanto no sentido horizontal quanto no vertical facilitando, desta forma, a mistura.

### **3.2.3 Classificação granulométrica**

A análise granulométrica dos explosivos foi feita por peneiração com vibração mecânica para a granulometria grossa e por ultrassom (marca Retsch) para a granulometria fina. A peneiração é feita em meio aquoso previamente saturado com o explosivo para evitar a solubilização do mesmo. O tempo de peneiração para cada peneira foi de 15 minutos. Foram utilizadas as peneiras com aberturas de malha de 354, 297, 250, 210 e 117 $\mu$ m para a classificação da granulometria grossa e 75, 60, 45, 30 e 10 $\mu$ m para a granulometria fina.

### **3.2.4 Preparação do PBX**

Os compósitos foram preparados em misturadores do tipo helicoidal com capacidade de 3,5L para os processos em escala reduzida e 17,5L para os processos em escala normal. A resina, plastificante e a lecitina foram previamente misturados. Em seguida, o explosivo foi adicionado e misturado por um tempo previamente estabelecido. O agente de cura foi então adicionado. O processo foi realizado a vácuo na temperatura de 60°C. As amostras foram preparadas em 2 tipos de corpos de prova. Um com espessura de 3mm e 25mm de diâmetro e outro na forma de bloco com dimensões de 50x30x30mm. Estes moldes foram fechados e curados em estufa elétrica a 60°C durante 72 horas. Após o tempo de cura, os corpos de prova foram desmoldados. Foram cortados retângulos de 60x10x3mm para análise DMA e 7x7x3mm para análise TMA. Os blocos foram usados diretamente para os testes de dureza.

### **3.2.5 Medição da viscosidade**

A viscosidade dos compósitos não curados foi medida com viscosímetro Brookfield. As amostras foram retiradas após 15 minutos da adição do agente de cura e colocadas num recipiente encamisado com circulação de água na temperatura de 60°C. O comportamento foi observado durante aproximadamente 2 horas ou até atingir uma viscosidade que não permitia mais o carregamento por moldagem.

### **3.2.6 Densidade do PBX**

Foi utilizado o Método 510.1.1 da Norma MIL-STD-286C<sup>(92)</sup> (método por picnômetro). Este método é usado para determinar a densidade do compósito pela comparação da densidade do compósito com a densidade da água a 20°C usando um picnômetro.

### 3.2.7 Estabilidade a vácuo

O método utilizado foi o proposto pela norma MIL-STD-650 método 503.1<sup>(78)</sup>. As amostras são analisadas a 100°C, sob vácuo, durante 40 horas. No final do ensaio o volume de gases desprendidos é comparado aos valores tabelados pela AMCP<sup>(79)</sup>.

### 3.2.8 Dureza

Os corpos de prova na forma de blocos foram utilizados para medir a dureza no durômetro Shore A Zwick, com suporte MICROTEST 7206-SB. O método utilizado foi o da norma ASTM D2240-75<sup>(93)</sup>. Os intervalos de tempo utilizados para medição foram inicialmente de uma semana. A última medida foi tomada com um intervalo maior.

### 3.2.9 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

A análise de microscopia eletrônica de varredura foi realizada no Microscópio Eletrônico de Varredura, marca LEO modelo 435 VTI. Este microscópio trabalha com pressão variável o que permite trabalhar com amostras não condutoras sem necessidade de metalização. As observações foram realizadas com ampliação de 150 e 250 vezes. A observação microscópica foi realizada diretamente nas superfícies da fratura obtida por tração manual das amostras.

### 3.2.10 Análise DMA

A análise Dinâmico-Mecânica consiste em submeter a amostra a uma solicitação de tensão periódica e avaliar a resposta do material em função da temperatura, tempo, ou frequência, de forma que as mudanças de propriedades viscoelásticas possam ser medidas<sup>(74)</sup>.

Através da análise DMA pode-se determinar o módulo dinâmico ou de armazenagem,  $E'$ , que indica a rigidez do material ou energia armazenada, o módulo  $E''$ , que indica a energia dissipada, e o amortecimento mecânico ou fator de perda,  $\tan \delta$ , quando a amostra é submetida a forças periódicas<sup>(74)</sup>. O amortecimento é obtido pela razão entre o módulo de perda e o módulo de armazenamento  $E''/E'$ . É uma relação matemática que refere-se a tangente do ângulo de defasagem entre a deformação e a tensão máximas. A abreviatura correta de tangente é tg mas, para não confundir com a temperatura de transição vítrea,  $T_g$ , o amortecimento, na área de polímeros, é normalmente simbolizado como  $\tan \delta$ <sup>(94)</sup>. Esta nomenclatura será adotada nesta tese.

As vantagens de se usar o ensaio dinâmico-mecânico ao invés de um ensaio mecânico convencional é que no primeiro pode-se medir as propriedades viscoelásticas do material, enquanto que no segundo mede-se só a deformação do material quando uma tensão é aplicada<sup>(74)</sup>.

A amostra, geralmente na forma retangular é fixada entre dois braços de aço inox, de baixa histerese, montados em pivôs de flexão. Os braços são colocados em movimento por um motor eletromagnético e um transdutor de posição (LVDT) mede a frequência e a amplitude de oscilação. Os valores dos módulos  $E'$  e  $E''$  são calculados a partir destes dados e da energia necessária para manter a oscilação, e  $\tan \delta$  pela relação  $E''/E'$  <sup>(74)</sup>.

As Análises Dinâmico-Mecânicas foram realizadas no Analisador Térmico TA2100 e DMA-983 e sistema de resfriamento a nitrogênio líquido LNCA-II TA Instruments. A análise das curvas dinâmico-mecânicas foi feita utilizando os programas do próprio equipamento.

Para a análise DMA as amostras, barras retangulares de 60x10x3 mm, foram resfriadas até  $-100^{\circ}\text{C}$  com nitrogênio líquido (LNCA) e aquecidas a  $3^{\circ}\text{C}/\text{min}$  até  $70^{\circ}\text{C}$ , com garras verticais serrilhadas e mola de pressão constante, distância entre as garras 15mm, frequência 1Hz, amplitude de oscilação 0,2mm, correção de comprimento 0,1 e constante de Poisson 0,5. Foram feitas análises em triplicata.

### 3.2.11 Análise TMA

Esta é uma técnica na qual mede-se a variação da dimensão ( $\Delta l$ ) da amostra, sobre um carregamento estático em função da temperatura ou do tempo, quando o material é sujeito a um programa de temperatura controlado <sup>(95)</sup>. Esta técnica permite determinar o coeficiente de expansão térmica linear ( $\alpha$ ) e temperatura de transição vítrea ( $T_g$ ) do PBX e pode ser utilizada para estudos de cinética, estudo do grau de cura e estudo de envelhecimento e ligações cruzadas <sup>(95,96)</sup>.

Foi utilizado o Analisador Térmico TA2100 TA Instruments e TMA-943 Du Pont. As amostras foram resfriadas até  $-130^{\circ}\text{C}$  com nitrogênio líquido e aquecidas a  $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$  até  $80^{\circ}\text{C}$ , sob atmosfera de nitrogênio (100mL/min), com ponta de teste de expansão e peso 1g. Foram feitas análises em triplicata.

### 3.2.12 Análise DSC

A Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC) mede as variações entálpicas que ocorrem numa substância com a variação de temperatura ou tempo <sup>(95)</sup>.

Nesta técnica, a amostra e uma referência inerte são colocadas dentro de um forno de temperatura controlada e programável, de forma que a temperatura da amostra e da referência sejam mantidas iguais durante a análise. Quando a amostra sofre uma transição térmica, energia é fornecida ou retirada para manter sua temperatura igual à da referência, de forma que a entalpia associada com a transição pode ser medida diretamente a partir do fluxo de calor. Esta técnica permite a caracterização de propriedades físicas, ponto de fusão, transições cristalina e temperatura de decomposição térmica de materiais energéticos fornecendo parâmetros para avaliar a cinética destas reações.

As análises DSC foram realizadas no Analisador Térmico DSC7 da Perkin Elmer, em atmosfera de nitrogênio, em cápsulas de alumínio para sólidos, com tampa perfurada. A análise das curvas térmicas foi feita através dos programas do próprio equipamento. A temperatura e sinal do módulo DSC foram calibrados com Indio. Foram utilizadas as razões de aquecimento de 5, 10, 15, 20 e 25°C/min.

### **3.2.13 Análise TG**

Na análise Termogravimétrica a variação da massa do material é medida em função da temperatura ou do tempo. Desta forma, transições físicas, que não são acompanhadas por variação de massa, não podem ser estudadas por TG <sup>(95)</sup>. Foi utilizado o Analisador Térmico TA2100 TA Instruments e TGA-951 Du Pont. As amostras foram submetidas a aquecimento controlado nas razões de 5 e 20°C/min.

## 4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 4.1 Preparação do PBX

#### 4.1.1 Seleção dos explosivos

O explosivo HMX é sintetizado na forma polimórfica  $\alpha$ -HMX que é posteriormente recristalizado para a forma  $\beta$ -HMX que é a utilizada no PBX. O processo de recristalização é realizado em escala piloto, cuja produção é pequena, e conseqüentemente foram utilizados vários lotes de HMX para a produção de PBX. No caso do RDX a disponibilidade era de somente um lote, por isso, foi usada somente uma distribuição granulométrica.

Segundo a teoria de Farris <sup>(55)</sup> numa distribuição bimodal o melhor empacotamento e conseqüentemente o maior teor de sólidos, são obtidos utilizando relações de diâmetros de granulometria grossa/fina superiores a 10. Buscando esta condição, visto que, quanto maior o teor de sólidos melhor o desempenho do PBX, foram usadas duas faixas granulométricas na produção dos PBX, sendo a granulometria grossa (42#80#), constituída de partículas passantes na peneira (Tyler) com abertura de malha de 42 mesh (354 $\mu$ m) e retidas na peneira de 80 mesh (177 $\mu$ m), e a granulometria fina (<200#), constituída de partículas passantes na peneira de 200 mesh (75 $\mu$ m).

Inicialmente foram feitas análises de densidade aparente em cada lote de granulometria grossa e fina. Os valores da densidade aparente do explosivo fornecem um critério para seleção dos lotes a serem usados na preparação do PBX.

Em estudos anteriores realizados no laboratório da ASB/CTA, foi verificado que valores de densidade aparente superiores a 0,93 para a granulometria grossa, e superiores a 0,70 para a granulometria fina, proporcionam densidade aparente da mistura acima de 0,95 e viscosidades adequadas para o processo de moldagem. Quanto maior a densidade aparente da mistura menor é a viscosidade do compósito não curado, melhorando a sua processabilidade.

As faixas granulométricas utilizadas nos processos foram escolhidas levando em conta os valores mais altos de densidade aparente e a quantidade disponível para a realização dos processos com a mesma composição. Para o HMX foram utilizados dois lotes de cada granulometria, codificados como **GH1** e **GH2** para a granulometria Grossa e **FH1** e **FH2** para a granulometria Fina de HMX. No caso do RDX foi usado somente um lote de cada, codificados como **GR3** para a granulometria Grossa e **FR3** para a granulometria fina de RDX. Inicialmente foram feitas as medições de densidade aparente dos lotes individuais GH1 e FH1. Em seguida, estes lotes foram misturados durante 1 hora. A medição da densidade

aparente da mistura foi realizada da mesma forma que as granulometrias individuais. O mesmo procedimento foi repetido para GH2 e FH2 e para GR3 e FR3. Os valores da densidade aparente das granulometrias individuais e das misturas e os respectivos processos nos quais foram utilizadas estão mostrados na Tabela 2.

**Tabela 2 - Densidade Aparente de HMX e RDX**

E X P	CÓDIGO	FAIXA GRANUL.	DENSIDADE APARENTE	DENSIDADE APARENTE DA MISTURA	PROCESSOS (a)
H M X	GH1	42#80#	0,97	0,98	M7 e M9
	FH1	< 200#	0,79		
	GH2	42#80#	0,94	0,99	M13, M14 e M18
	FH2	< 200#	0,79		
R D X	GR3	42#80#	0,93	0,95	M10, M11, M12 e M4
	FR3	< 200#	0,84		

# = mesh (abertura da peneira)

(a) ver Tabela 4

#### 4.1.2 Distribuição granulométrica

A Tabela 3 mostra a distribuição granulométrica das faixas grossa e fina dos explosivos HMX e RDX selecionados, cuja representação esquemática é mostrada nas figuras 3 e 4.

**Tabela 3 - Distribuição Granulométrica dos explosivos HMX e RDX**

CÓDIGO	FAIXA GROSSA (%)						FAIXA FINA (%)						
	354 µm	297 µm	250 µm	210 µm	177 µm	<177 µm	75 µm	60 µm	45 µm	30 µm	10 µm	<10 µm	
H M X	GH1	1,2	1,3	4,1	37,2	47,3	8,4						
	FH1							9,3	17,0	15,2	21,8	23,8	1,8
	GH2	13,1	23,1	18,8	26,9	15,2	2,4						
	FH2							28,1	17,1	16,2	15,3	15,7	1,4
R D X	GR3	0,1	0,2	0,4	15,2	55,7	27,2						
	FR3							34,4	22,7	12,9	8,6	9,1	1,2

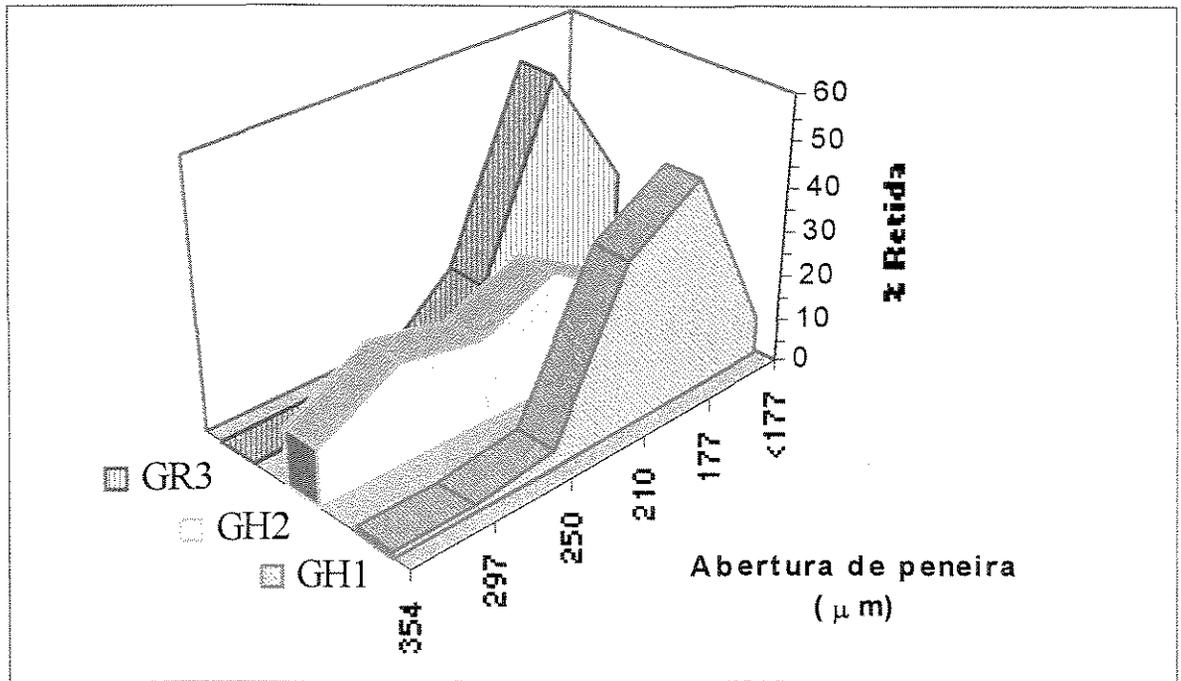


Figura 3: Representação esquemática da distribuição granulométrica 42#80# HMX e RDX

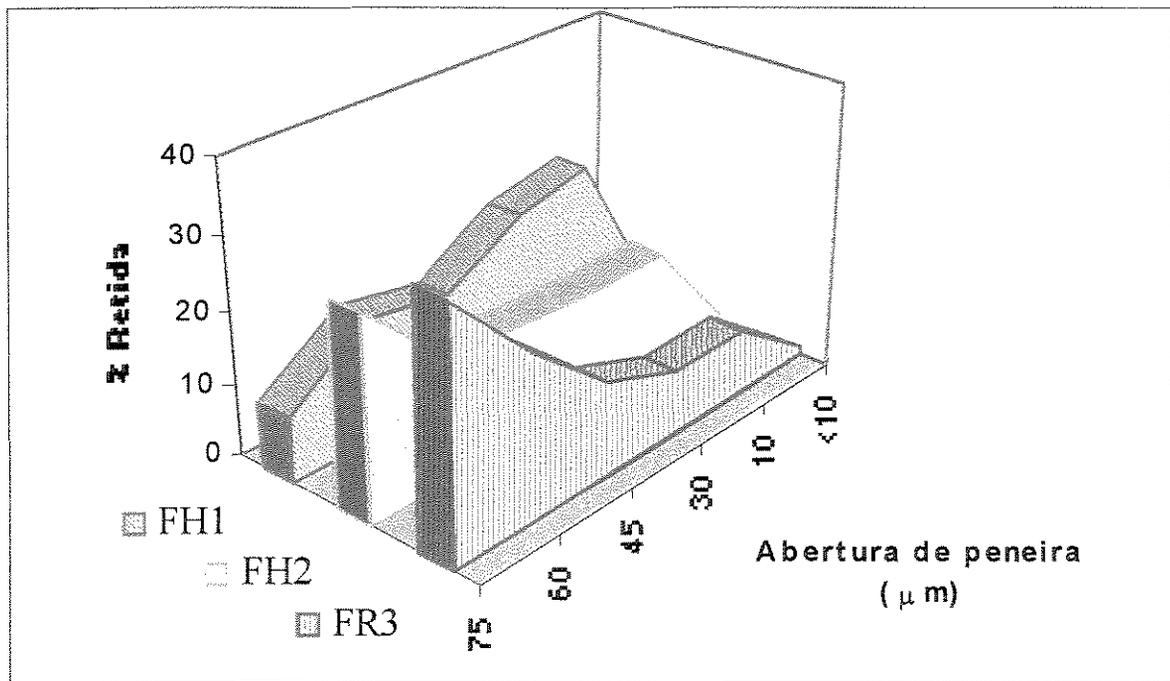


Figura 4: Representação esquemática da distribuição granulométrica <200# HMX e RDX

Na figura 3, representação esquemática da granulometria grossa (42#80#), observa-se que o diâmetro de partículas em GH2, está distribuído em toda faixa, enquanto em GH1 e GR3 há maior concentração na faixa abaixo de 250  $\mu\text{m}$ . Os diâmetros médios são de 193 $\mu\text{m}$  em GH1, 249 $\mu\text{m}$  em GH2 e 173 $\mu\text{m}$  em GR3.

A distribuição da granulometria fina (<200#), figura 4, mostra que o HMX em FH1 está mais fino que em FH2, ou seja, há maior concentração na faixa de 45 $\mu\text{m}$  para baixo enquanto, em FH2 a maior concentração está na faixa de 45 $\mu\text{m}$  para cima. A granulometria fina do RDX em GR3, está mais grossa do que os dois lotes de HMX. Os diâmetros médios são 33 $\mu\text{m}$  em FH1, 45 $\mu\text{m}$  em FH2 e 49 $\mu\text{m}$  em FR3.

Conclui-se que a mistura GH1+FH1 está mais caracterizada como mistura bimodal do que a mistura GH2+FH2, a qual tem uma distribuição mais aberta em ambas as faixas. A relação de diâmetros médios grossos/finos para as misturas de HMX é aproximadamente a mesma e está em torno de 5,6. No caso do RDX, a mistura GR3+FR3 também é caracterizada como mistura bimodal porém com uma relação grosso/fino de 3,6 que é menor do que a mistura GH1+FH1.

Os valores mais altos de densidade aparente da mistura foram obtidos para as misturas de HMX que têm maior relação de granulometria grossa/fina comparadas ao RDX, sendo ligeiramente maior para GH2+FH2 cuja distribuição é mais aberta em ambas as faixas granulométricas. Isto concorda com as teorias de empacotamento de Farris<sup>(55)</sup> e de Bruenner e Ke-Xi<sup>(44)</sup> onde é postulado que o melhor empacotamento é obtido com a maior relação grosso/fino onde as partículas menores se encaixam nos interstícios das maiores.

O estudo da influência da granulometria utilizou misturas com pequena variação entre si pois foi realizado com processos de carregamento de artefatos reais onde a escolha dos lotes foi feita buscando a maior densidade aparente e a menor viscosidade dentro das condições disponíveis.

### **4.1.3 Compósitos obtidos**

Foram realizados nove processos, sendo 3 em escala grande (10 kg) e seis em escala pequena (1kg) com as variações relacionadas na Tabela 4. Os processos foram codificados como MX, onde X o um número correspondente a ordem sequencial.

Os processos M7 e M9 utilizaram a mistura GH1+FH1 e os processos M13, M14 e M18 utilizaram a mistura GH2+FH2, cujos códigos referem-se a granulometria Grossa e Fina de

HMX. Os processos M4, M10, M11 e M12 utilizaram a mistura GR3+FR3, cujo código refere-se a granulometria Grossa e Fina de RDX.

**Tabela 4 – Compósitos Obtidos**

CÓDIGO DE PROCESSO	CARGA			AGENTE DE CURA	ESCALA DE PROCESSO
	TIPO	TEOR	LOTE		
M7	HMX	80	GH1+FH1	TDI	1 kg
M9	HMX	80	GH1+FH1	TDI	10 kg
M13	HMX	80	GH2+FH2	TDI	1 kg
M14	HMX	80	GH2+FH2	TDI	10 kg
M18	HMX	83	GH2+FH2	TDI	1 kg
M10	RDX	80	GR3+FR3	TDI	1 kg
M11	RDX	83	GR3+FR3	TDI	1 kg
M12	RDX	83	GR3+FR3	IPDI	1 kg
M4	RDX	80	GR3+FR3	TDI	10 kg

#### 4.1.4 Viscosidade dos compósitos

As curvas do tempo de mistura processável, “pot life”, das formulações são mostradas na figura 5.

No caso dos compósitos com 83% de RDX, M11 e M12, não foi possível obter medidas de viscosidade. Conclui-se que a distribuição granulométrica usada neste caso não é adequada à formulação com mais de 80% de carga. Teores mais altos poderiam ser obtidos com utilização de razão de granulometria grossa/fina maior do que a utilizada o que levaria a viscosidades mais baixas (Farris<sup>(55)</sup>).

Observa-se que com 83% de HMX, M18, a viscosidade foi altíssima mas ainda possível de medição. Isto mostra que apesar não ser possível o escoamento por gravidade de M18, a distribuição do HMX proporcionou um empacotamento melhor do que a distribuição do RDX, como verificado pelo resultado de densidade aparente (Tab. 2) e confirmado pela

viscosidade mais baixa. Embora a viscosidade não tenha permitido o escoamento necessário para um carregamento real, foram obtidos corpos de prova curados uniformemente. O mesmo ocorreu com M11 e M12.

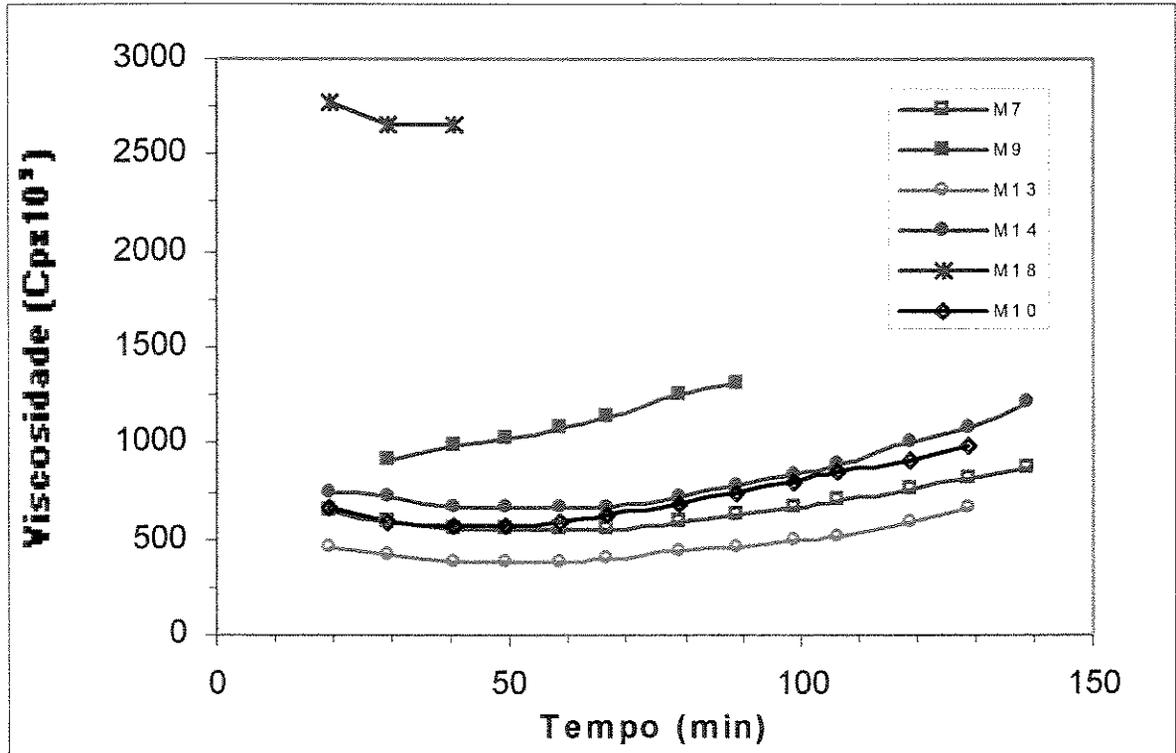


Figura 5: Curva de “pot life” dos PBX [M7,M9,M13 e M14 (80%) e M18 (83%) HMX] e M10 (80% RDX)

O efeito da escala de processo pode ser avaliado em termos de viscosidade comparando-se os processos M7 e M13 (1 kg) com M9 e M14 (10 kg), respectivamente, os quais referem-se aos compósitos com 80% de HMX. Verifica-se que a viscosidade, nos processos de mesma formulação, foi superior nos de escala maior (M9 e M14). Isto pode ser atribuído ao maior calor de reação gerado na massa. Um número maior de grupos estão reagindo e a dificuldade de dissipação do calor gerado pode acelerar a reação em função do aumento de temperatura.

A viscosidade mais baixa foi obtida com a mistura bimodal com distribuição mais aberta (GH2+FH2) na menor escala de processo (M13).

As curvas de “pot-life” mostraram que o método de seleção de lotes de explosivos por densidade aparente é adequado. Para as mesmas condições de processo as viscosidades mais baixas foram obtidas com o HMX que tem os valores mais altos de densidade aparente. A viscosidade inicial do RDX com 80% é similar a do HMX mas, a taxa de aumento é maior.

Porém, com 83% o comportamento foi bem diferente pois não foi possível a medição da viscosidade.

## 4.2 Caracterização do PBX

### 4.2.1 Massa específica do PBX

A Tabela 5 mostra os valores de massa específica obtidos para os explosivos compósitos. Observa-se que a variação é pequena mesmo para os compósitos com maior teor de carga.

**Tabela 5 - Massa Específica dos PBX**

PBX	HMX					RDX			
	M7	M9	M13	M14	M18	M10	M11	M12	M4
Massa Específica g/cm <sup>3</sup>	1,55	1,56	1,57	1,55	1,55	1,53	1,55	1,54	1,53

### 4.2.2 Análise de estabilidade a vácuo

A análise de estabilidade a vácuo foi realizada com o M10, M14 e matriz sem carga (PU S/C). Foram realizados ensaios em somente um compósito com RDX e um com HMX por serem representativos de todos, uma vez que foi utilizado o mesmo ligante. Os resultados são mostrados na Tabela 6, juntamente com os valores para o HMX e RDX puros.

**Tabela 6 – Estabilidade a Vácuo**

VOLUME DE GASES LIBERADOS (cm <sup>3</sup> ) - 100°C - 40 HORAS						
HMX	PBX/HMX	HMX (a)	RDX	PBX/RDX	RDX (a)	PU S/C
0,18	0,36	0,45	0,65	0,54	0,70	0,21

(a) Valores máximos para o explosivo ser considerado estável para uso militar <sup>(79)</sup>.

O volume de gases desprendido dos compósitos está abaixo do volume máximo permitido para uso militar <sup>(79)</sup> confirmando a estabilidade química dos compósitos. Pela norma MIL-STD-1751<sup>(15)</sup>, considera-se que não existe incompatibilidade entre ligante e carga pois, o volume de gases é inferior ao tabelado para os explosivos sozinhos. No caso do PBX/HMX está ocorrendo um aumento do volume de gases desprendidos e com o PBX/RDX ocorre uma diminuição. Conclui-se que o efeito do ligante é diferente para cada explosivo.

### 4.2.3 Análise de dureza

Pelos resultados de dureza, mostrados graficamente na figura 6, verificou-se que os compósitos carregados com RDX (M10 E M11) têm valores de dureza maiores que os com HMX o que é justificado pela dureza maior do RDX.

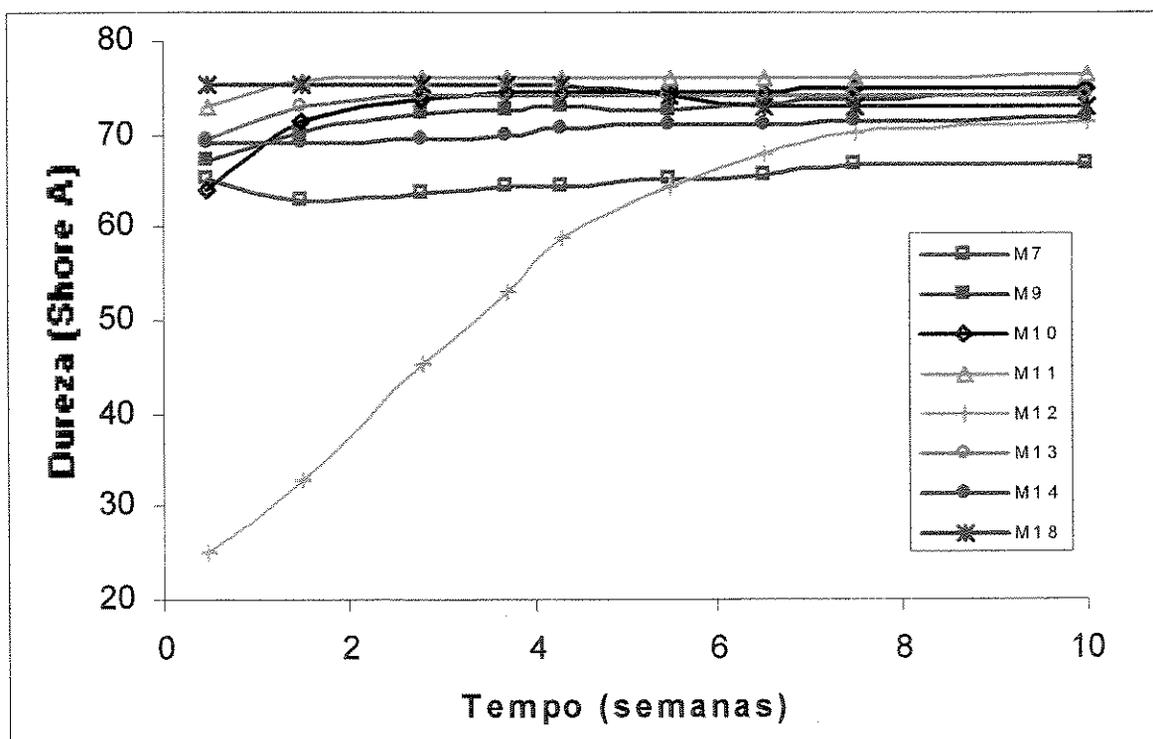


Figura 6: Curvas de dureza de PBX/HMX (M7, M9, M13, M14 e M18) e PBX/RDX (M10, M11 e M12)

O valor inicial extremamente baixo de dureza da M12 (IPDI) é devido ao fato de que o compósito foi curado durante 72 horas como os outros e neste tempo a reação de cura ainda não tinha sido completada. A velocidade de reação do IPDI é bem menor do que a do TDI e requer um tempo maior de cura <sup>(41)</sup>. A cura de M12 se completou após várias semanas em temperatura ambiente.

A variação da dureza dos compósitos nas primeiras semanas poderia estar relacionada às reações de cura que ainda não haviam sido completadas ou às reações paralelas do agente de cura. Reações que produzem alofanatos, por exemplo, são mais lentas <sup>(41)</sup>. A partir da 2ª semana, com exceção da M12 que ainda não estava curada e da M18 que sofreu um amolecimento, manteve-se a mesma ordem de dureza entre os compósitos. Para os compósitos com RDX a dureza foi maior para os compósitos curados com TDI sendo maior para o maior teor de carga (M11 83% RDX).

Nos compósitos com HMX a dureza foi mais baixa em M7. Isto pode estar relacionado a uma condição diferente deste compósito como será visto mais adiante na análise microscópica.

#### **4.2.4 Análise MEV**

A observação microscópica foi realizada diretamente nas superfícies de fratura manual das amostras.

##### **4.2.4.1 PBX/HMX**

O comportamento dos compósitos com HMX é mostrado nas figuras 7 a 11.

Os PBX M7 e M9 (Tab. 4) contêm a mesma distribuição granulométrica em sua formulação, porém o comportamento observado pela microscopia é relativamente diferente como pode ser visto nas figuras 7 e 8.

A figura 7 mostra a superfície de uma região fraturada de M7. Pela imagem pode ser visto que o empacotamento não está homogêneo. Observa-se que a granulometria fina está em maior quantidade e há um grande número de vazios. Em algumas regiões verifica-se que o ligante está em maior quantidade, especialmente onde há maior concentração de finos. Este comportamento também pode estar influenciando na dureza do compósito visto que a medição de dureza é puntual.

O comportamento de M9 é visto na figura 8. Neste PBX o empacotamento é bom, há uma distribuição homogênea de grossos e finos. O polímero também está homogêneamente distribuído. A presença do ligante pode ser vista pela superfície lisa no local dos cristais grossos removidos na ruptura. Observa-se que, tanto na granulometria fina quanto na grossa, os cristais são bem formados e têm formato monoclinico característico do  $\beta$ -HMX <sup>(50,51)</sup>.

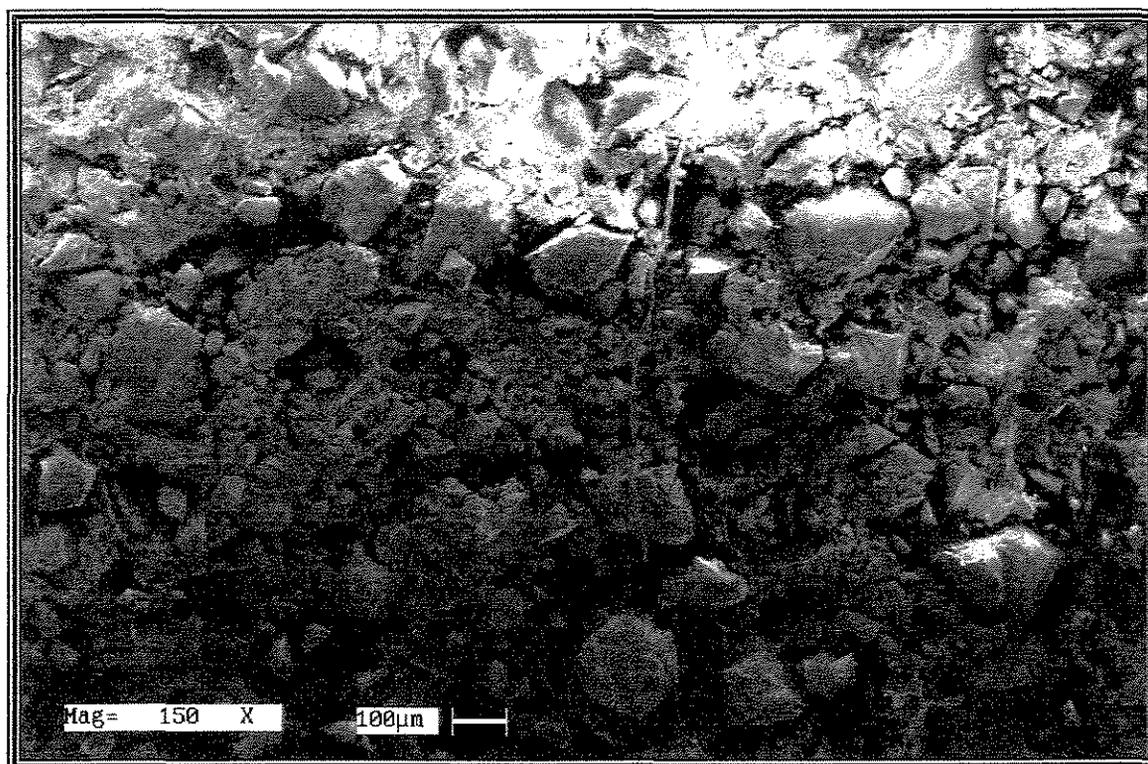
Os compósitos M13, M14 e M18 contêm a mesma distribuição granulométrica. As figuras 9 e 10 mostram que os comportamentos de M13 e M14 foram similares entre si, não havendo diferença visual significativa. A distribuição de grossos e finos é homogênea.

A diferença de tamanhos verificada por análise granulométrica também pode ser vista pela análise microscópica. A granulometria grossa usada em M13, M14 e M18 é visualmente maior do que a usada em M7 e M9.

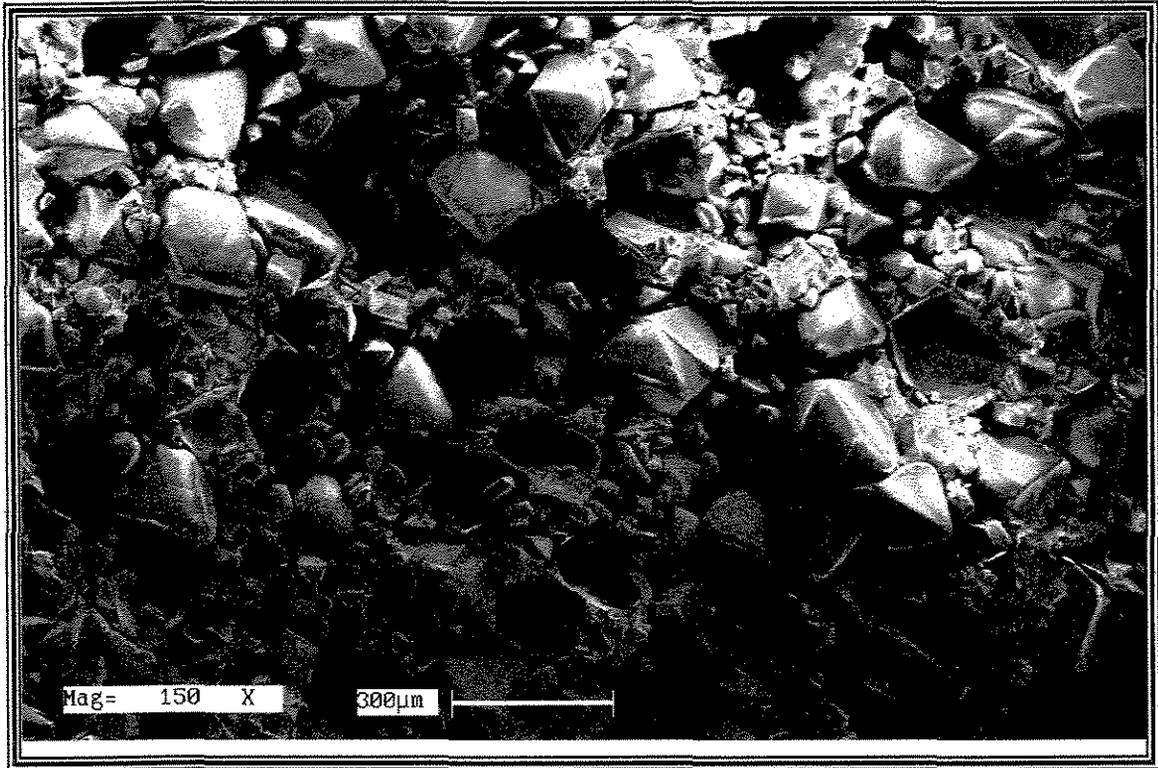
A figura 11 mostra que a diferença de 3% a mais de carga em M18 proporcionou uma distribuição mais heterogênea do ligante. O empacotamento não foi diferente de M13 e M14, visto que utilizou a mesma distribuição granulométrica.

Não foi observada nenhuma alteração significativa devido à escala de processo utilizada. Com exceção de M7, todos os compósitos com HMX apresentaram comportamentos similares.

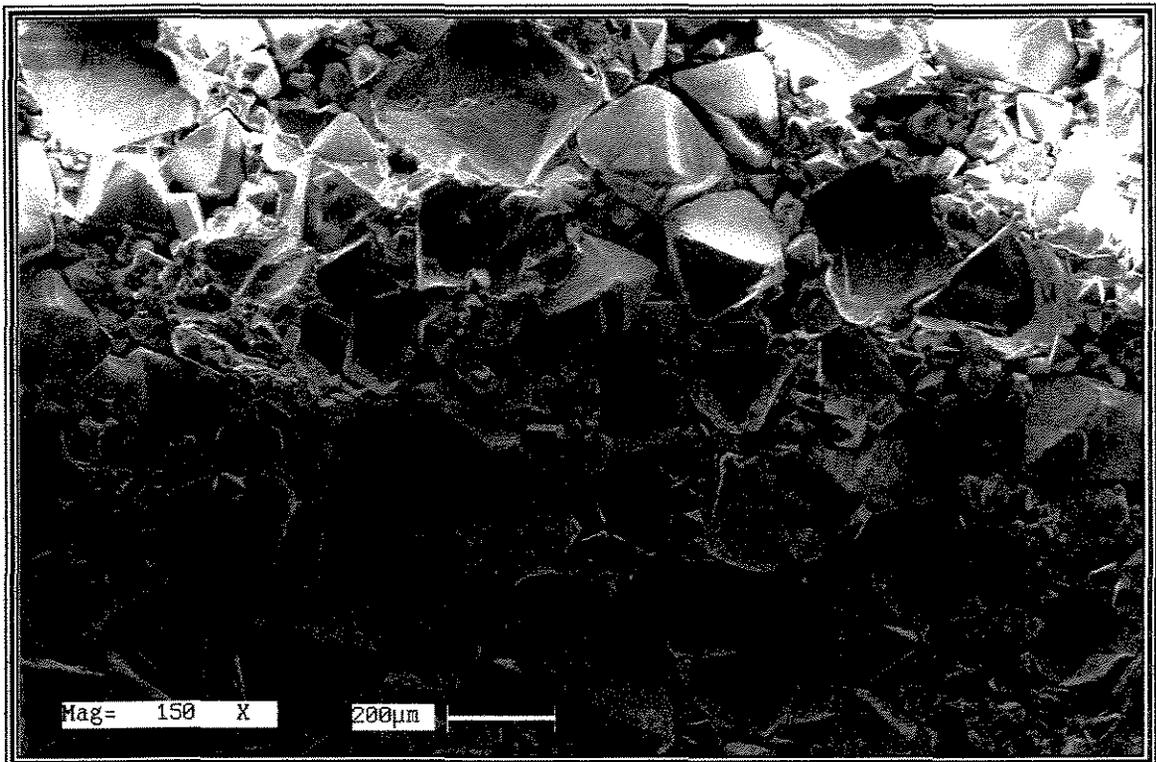
Em todas as micrografias observa-se que não existe interação significativa entre carga e ligante pois, as superfícies expostas dos cristais estão totalmente limpas e a região da matriz de onde foram retirados os cristais apresentam um aspecto liso.



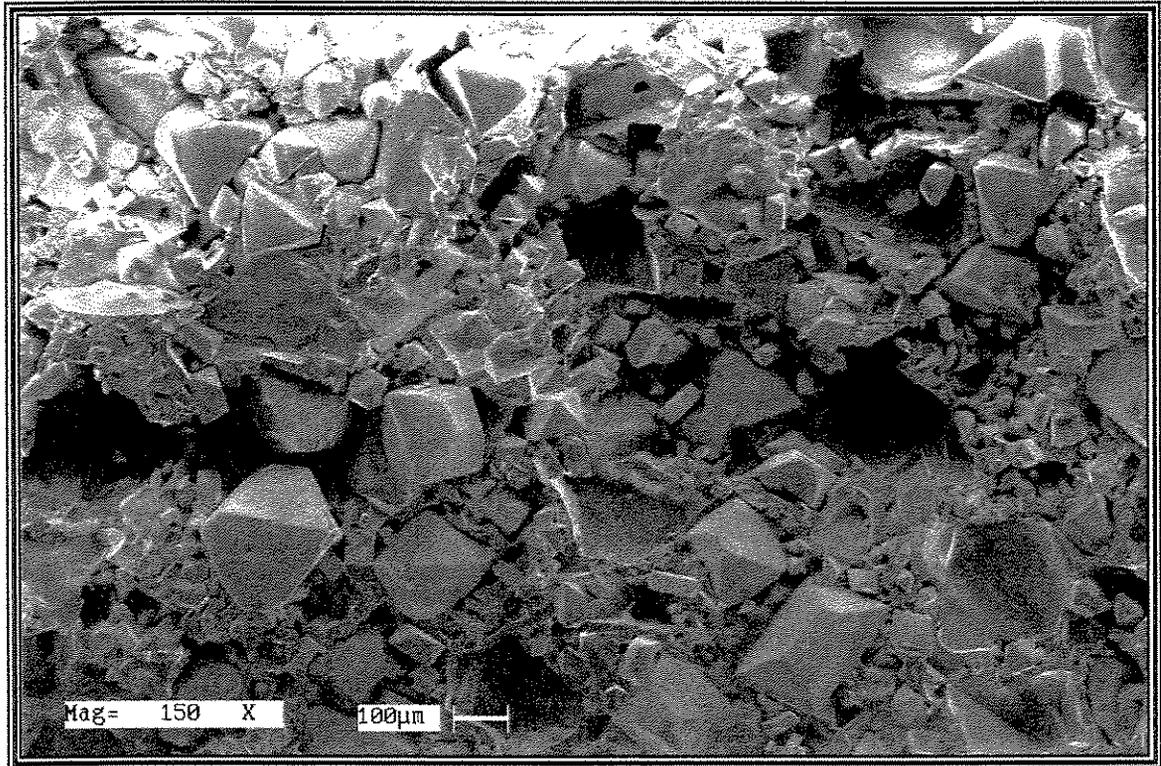
**Figura 7:** Superfície de fratura – PBX M7 (80% HMX)



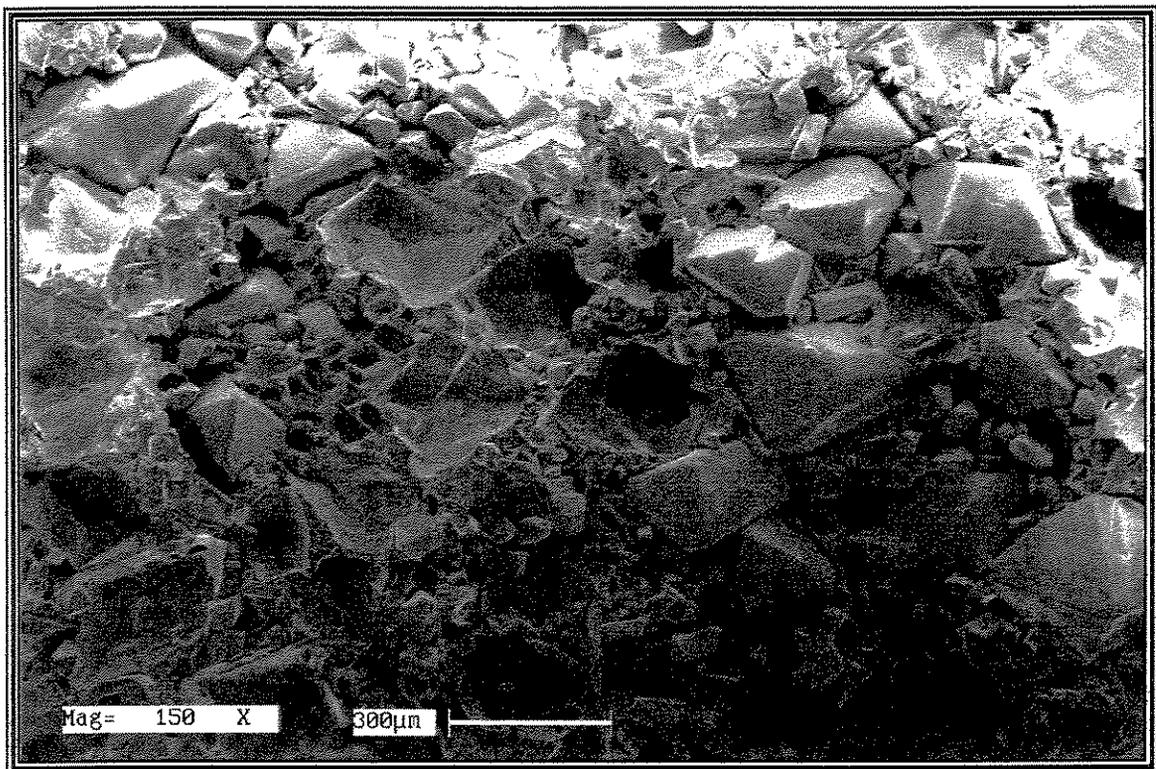
**Figura 8:** Superfície de fratura – PBX M9 (80% HMX)



**Figura 9:** Superfície de fratura – PBX M13 (80% HMX)



**Figura 10:** Superfície de fratura – PBX M14 (80% HMX)



**Figura 11:** Superfície de fratura – PBX M18 (83% HMX)

A observação microscópica também permitiu observar que os cristais de HMX são praticamente isentos de defeitos. Isto justifica a maior massa específica ( $1,9 \text{ g/cm}^3$ ) e favorece uma menor sensibilidade do PBX, visto que pequenas variações na superfície do cristal levam a significativas variações na sensibilidade ao choque em formulações moldadas. Quanto mais poroso o cristal menor a pressão de choque para iniciar a detonação <sup>(59,68)</sup>.

#### 4.2.4.2 PBX/RDX

As figuras 12, 13, 14 e 15, mostram superfícies fraturadas de M10, M4, M11 e M12, respectivamente. Observa-se que os cristais de RDX têm formatos mais arredondados do que o HMX. Isto permite um bom empacotamento dos cristais embora a relação granulometria grossa/fina esteja menor do que a relação do HMX.

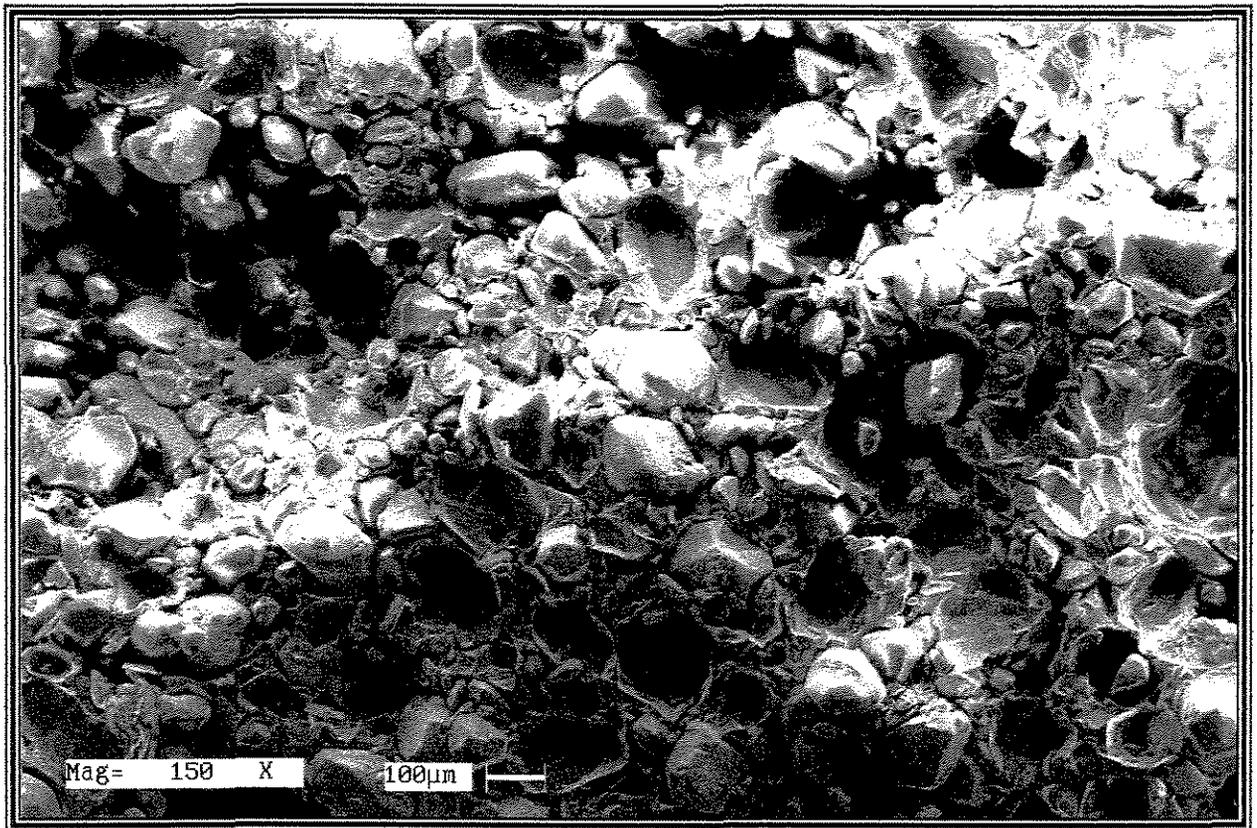
As figuras 12 e 13 mostram uma distribuição homogênea dos cristais de RDX nos compósitos com 80% de carga, M10 e M4. A variação de escala também não causou nenhuma alteração visual nestes compósitos.

O efeito do teor de carga pode ser visto nas figuras 14 e 15, que mostram as superfícies de M11 e M12, respectivamente. Podem ser vistas duas regiões distintas, especialmente em M12, onde verifica-se uma presença maior de ligante no lado direito da micrografia, ou seja, a distribuição do ligante não é uniforme devido ao teor de carga e dificuldade de misturação.

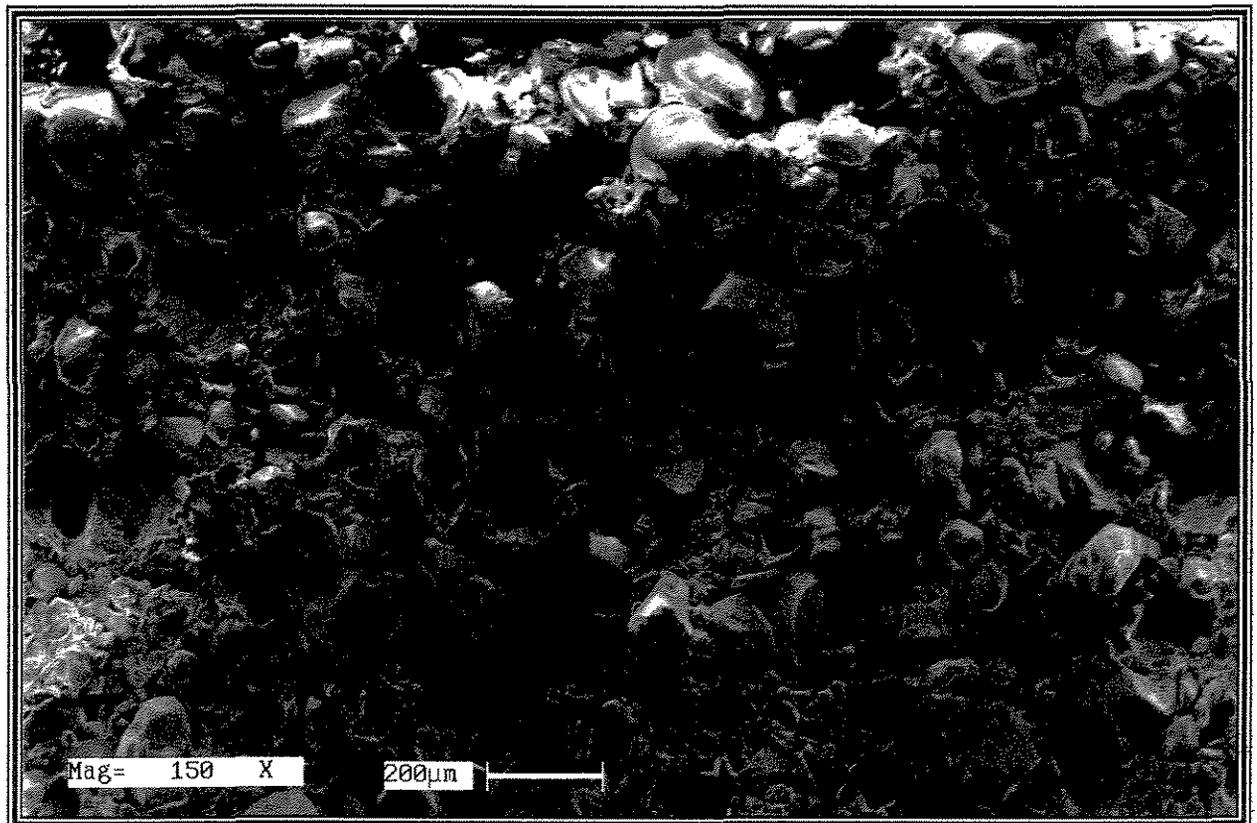
Como no HMX, a superfície exposta do RDX não mostra resíduos de ligante aderido. Não existe interação significativa entre RDX e ligante. Isto pode ser melhor observado na figura 16, que mostra um PBX com 50% de RDX como carga. Observa-se que há um vazio entre a carga e o ligante.

As figuras 17 e 18 mostram a região da borda dos PBX M11 e M14, respectivamente. Pode ser visto que há um empacotamento maior na borda devido à compressão produzida pelo fechamento do molde. É possível observar que o processo de moldagem, utilizado para obtenção dos compósitos, não afeta os cristais. Não há identificação de nenhuma fratura, como ocorre nos PBX prensados <sup>(52,96)</sup>.

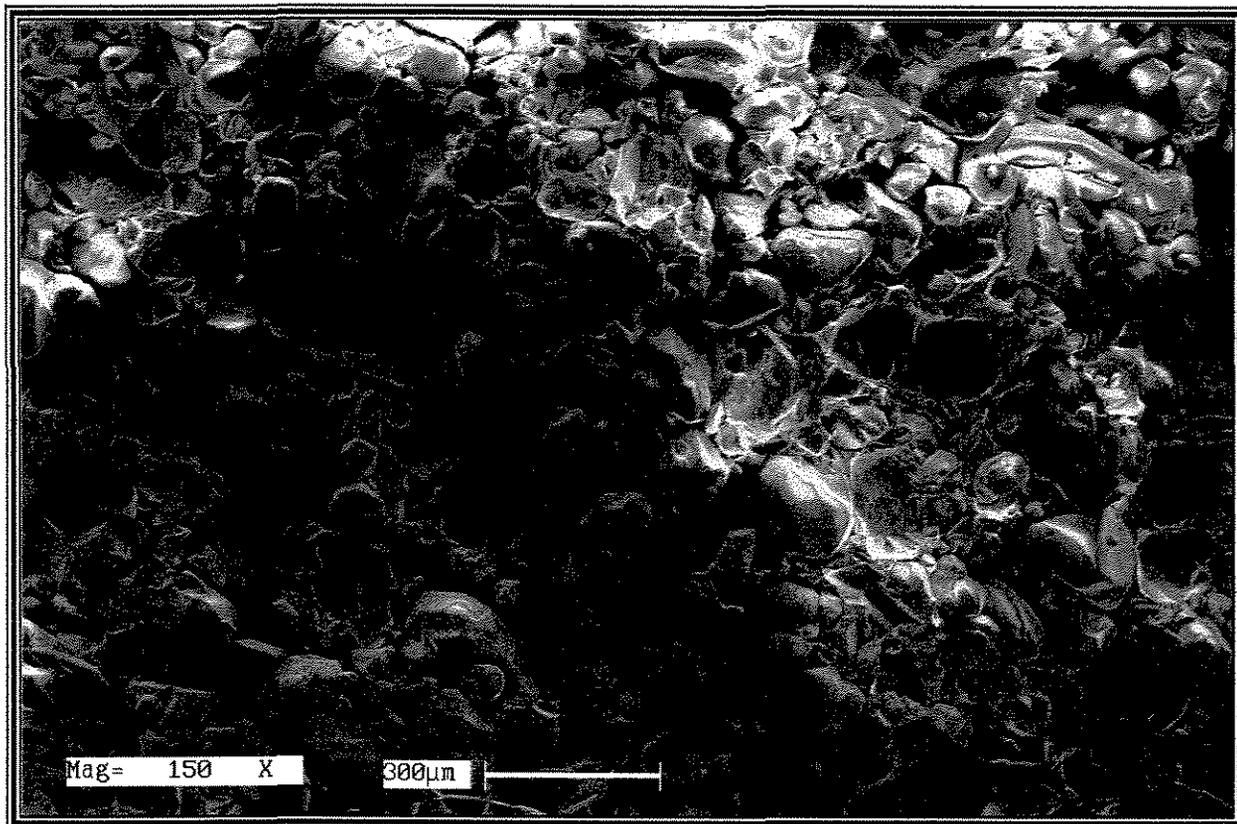
A análise microscópica mostrou ser uma ferramenta muito útil para obter informações do comportamento microestrutural dos compósitos. A vantagem de não ser necessária a metalização permite que a amostra seja observada exatamente como ela é, ou seja, sem nenhum tratamento que altere sua superfície. Esta técnica poderá ser usada para pesquisa de agentes de ligação, visto que permite a observação direta da interface ligante-carga, o que não era possível com a metalização.



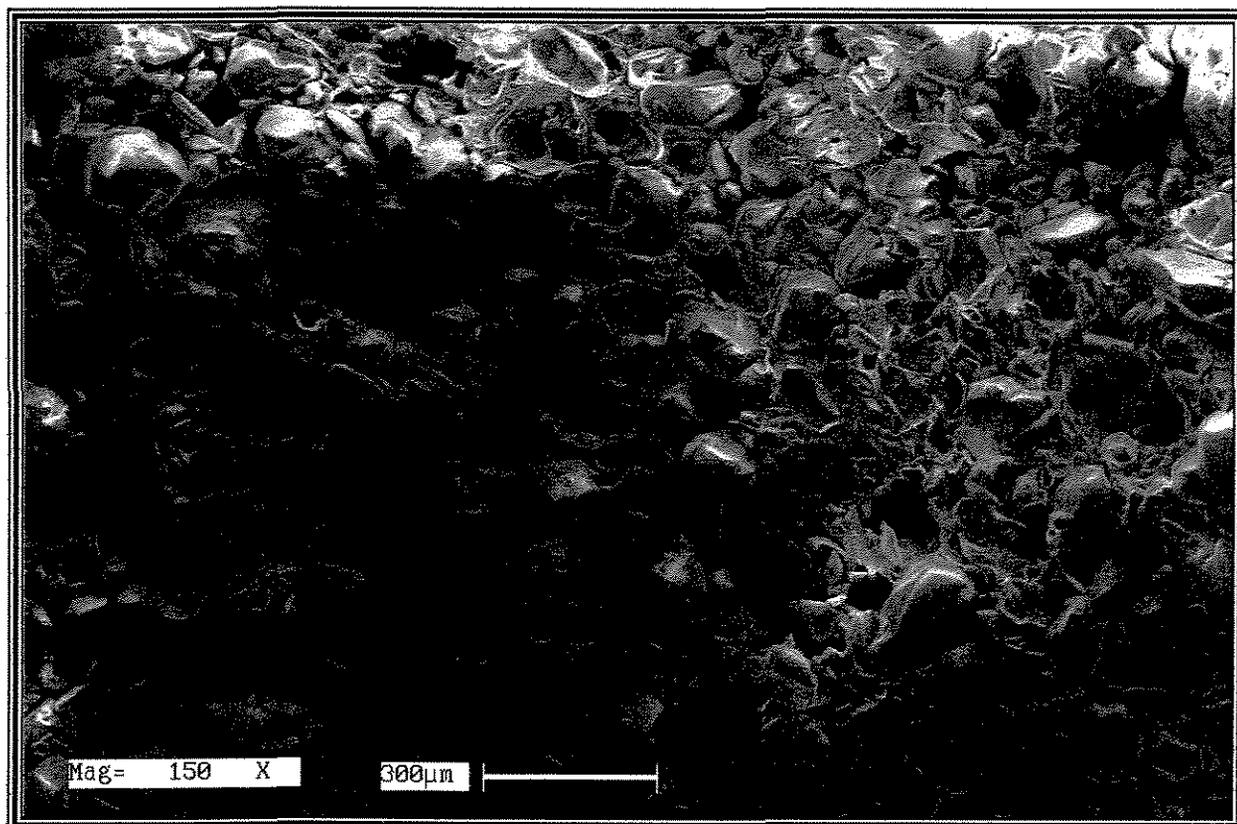
**Figura 12:** Superfície de fratura PBX M10 (80% RDX)



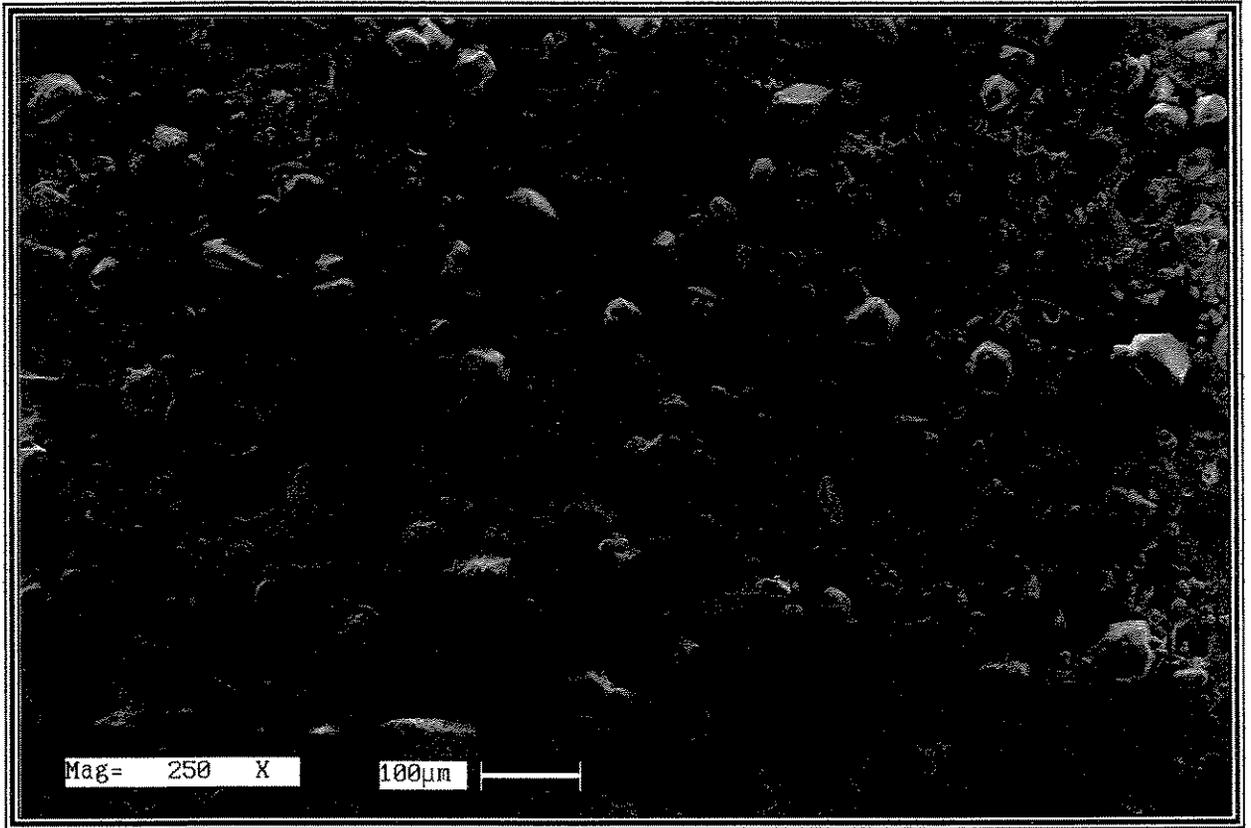
**Figura 13:** Superfície de Fratura – PBX M4 (80% RDX)



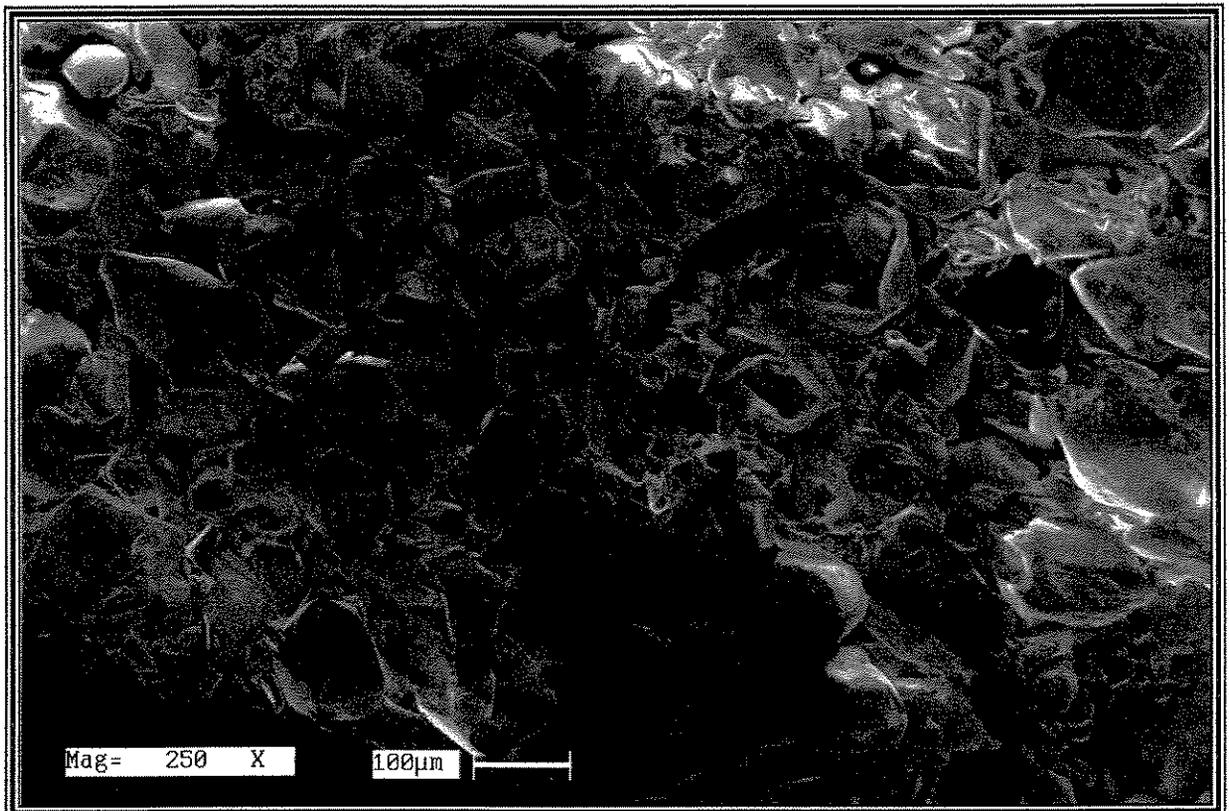
**Figura 14:** Superfície de fratura – PBX M11 (83% RDX)



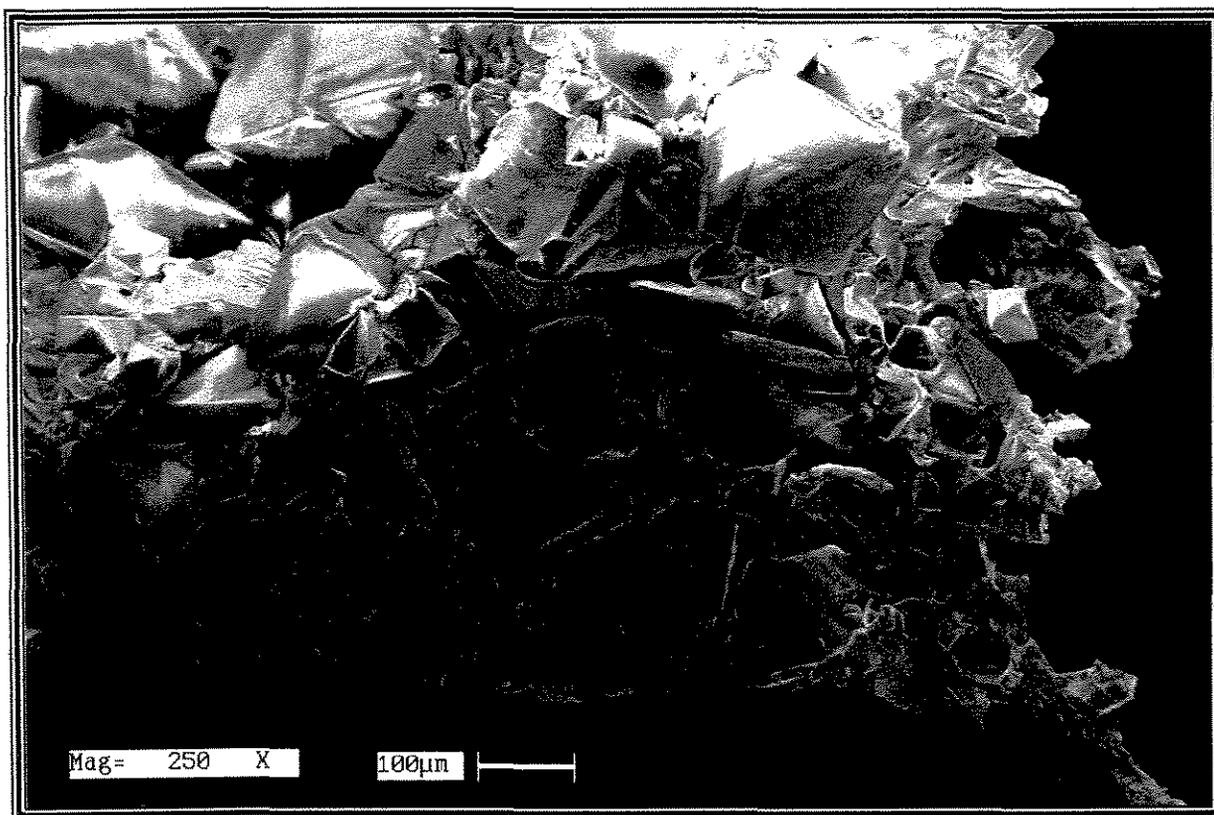
**Figura 15:** Superfície de fratura – PBX M12 (83% RDX)



**Figura 16:** Superfície de fratura – PBX (50% RDX)



**Figura 17:** Superfície de fratura (borda) – M11 (80% RDX)



**Figura 18:** Superfície de fratura (borda) – PBX M14 (80% HMX)

Em experimentos realizados no PBX com tratamento superficial, no MEV sem pressão variável foi observada a degradação rápida do poliuretano e o aparecimento de fissuras nos cristais de explosivo não permitindo a observação demorada em virtude dos riscos envolvidos devido a degradação do explosivo. O equipamento utilizado nesta tese mostrou-se seguro para estudos com explosivos visto que nenhuma alteração foi observada na amostra.

#### 4.2.5 Análise DMA

Os polímeros apresentam comportamento viscoelástico, ou seja, eles apresentam propriedades combinadas entre as de um material elástico e as de um material viscoso. O material elástico tem como característica a recuperação instantânea de suas dimensões e forma original após a remoção da causa de sua deformação, que pode ser de 2 a 3 vezes o seu comprimento original. Já um material viscoso flui sob a ação de uma força externa sem recuperar as dimensões originais quando esta é retirada <sup>(74,97)</sup>.

A caracterização do comportamento mecânico de polímeros depende da escala de tempo do experimento usado e da temperatura. Em temperaturas muito baixas ou em experimentos conduzidos em escala de tempo muito pequenas o material polimérico apresenta um

comportamento vítreo caracterizado pela sua rigidez. Na região vítrea o módulo não varia significativamente com a temperatura ou tempo. A energia térmica é insuficiente para promover movimentos translacionais e rotacionais dos segmentos das cadeias poliméricas, ou seja, elas estão “congeladas” em posições fixas<sup>(95,97)</sup>.

A região de transição vítrea é caracterizada por uma mudança significativa nas propriedades mecânicas do polímero devido aos movimentos micro Brownianos. Os segmentos tornam-se livres para movimentarem-se de um lado para outro e ocorre um amolecimento no polímero com consequente diminuição do módulo de armazenagem e aumento no amortecimento, pois a energia recebida é utilizada para a movimentação das cadeias. As regiões de transição vítrea e borrachosa caracterizam o comportamento viscoelástico. Com o aumento da temperatura o polímero adquire um comportamento borrachoso<sup>(74,97)</sup>.

Nos compósitos estudados a região vítrea está caracterizada na faixa de  $-80$  a  $-60^{\circ}\text{C}$ , a região de transição na faixa de  $-60$  a  $-40^{\circ}\text{C}$  e a região borrachosa na faixa de  $-40$  a  $60^{\circ}\text{C}$ .

#### 4.2.5.1 Módulo de armazenagem - $E'$

Inicialmente serão mostradas as curvas obtidas com amostras em triplicata para ilustrar a variação dos valores de  $E'$  para os compósitos com RDX e HMX. Em seguida serão analisadas as curvas com os valores médios de  $E'$  para avaliar os efeitos de composição e escala de processo.

A repetitividade dos valores de  $E'$  obtidos é mostrada na figura 19 para os compósitos com RDX e nas figuras 20, 21, e 22 para os compósitos com HMX.

A variação observada é aceitável para este tipo de amostras. Em elastômeros altamente carregados variações acima de 10% podem ser observadas, o que reforça a necessidade da utilização de vários corpos de prova.

Verifica-se (Fig. 19) que todas as curvas tiveram o mesmo formato. Na região vítrea, é observado um patamar, como esperado<sup>(74,97)</sup>. Na região de transição vítrea observa-se um declínio nos valores de  $E'$ , sendo mais acentuado para os compósitos com menor teor de carga M4 e M10. Na região borrachosa os valores de  $E'$  são maiores para os compósitos M11 e M12, justificado pelo maior teor de carga<sup>(98)</sup>. Maiores discussões serão feitas mais a frente na análise das regiões separadamente.

A figura 20 mostra o comportamento das amostras M9, cuja única diferença, é a escala de processo, 1 kg e 10 kg, respectivamente. Observa-se que a maior variação, como no RDX (Fig. 19), ocorre na região vítrea sendo mais pronunciada em M7, o que poderia estar

relacionado a condição anômala de M7 conforme verificado pela análise microscópica (Fig. 7). Na região de transição vítrea e na região borrachosa não se observam variações significativas em relação a escala de processo.

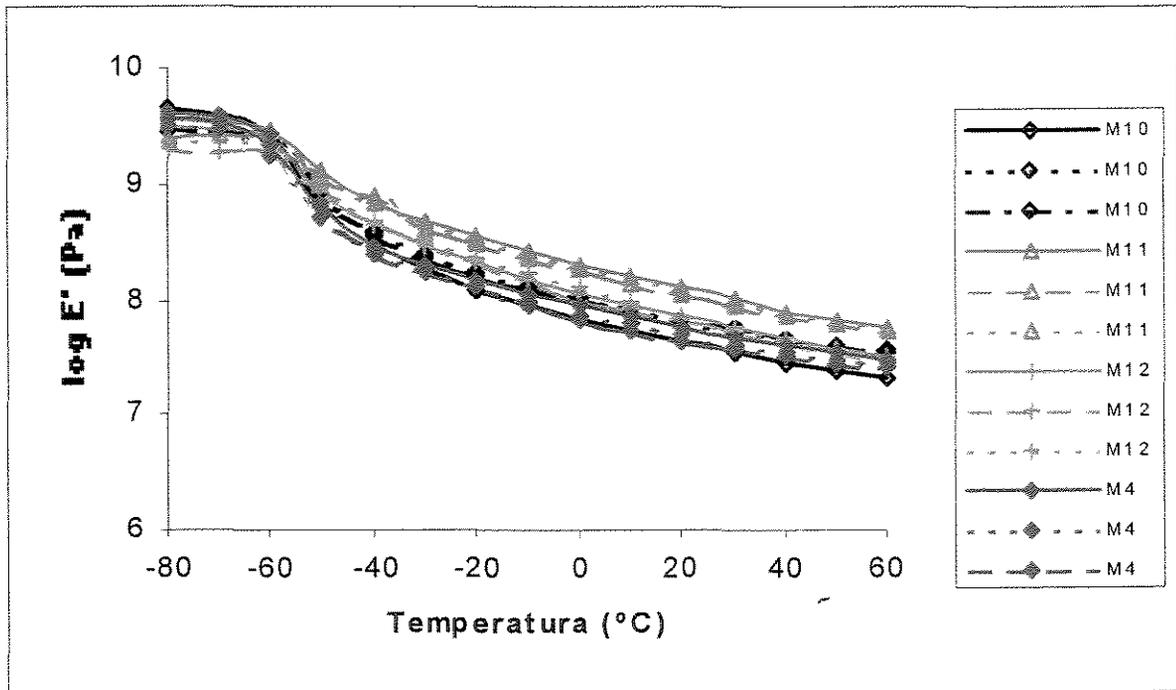


Figura 19: Curvas do Módulo de Armazenagem,  $E'$  – PBX/RDX - M10, M4 (80%) e M11, M12 (83%)

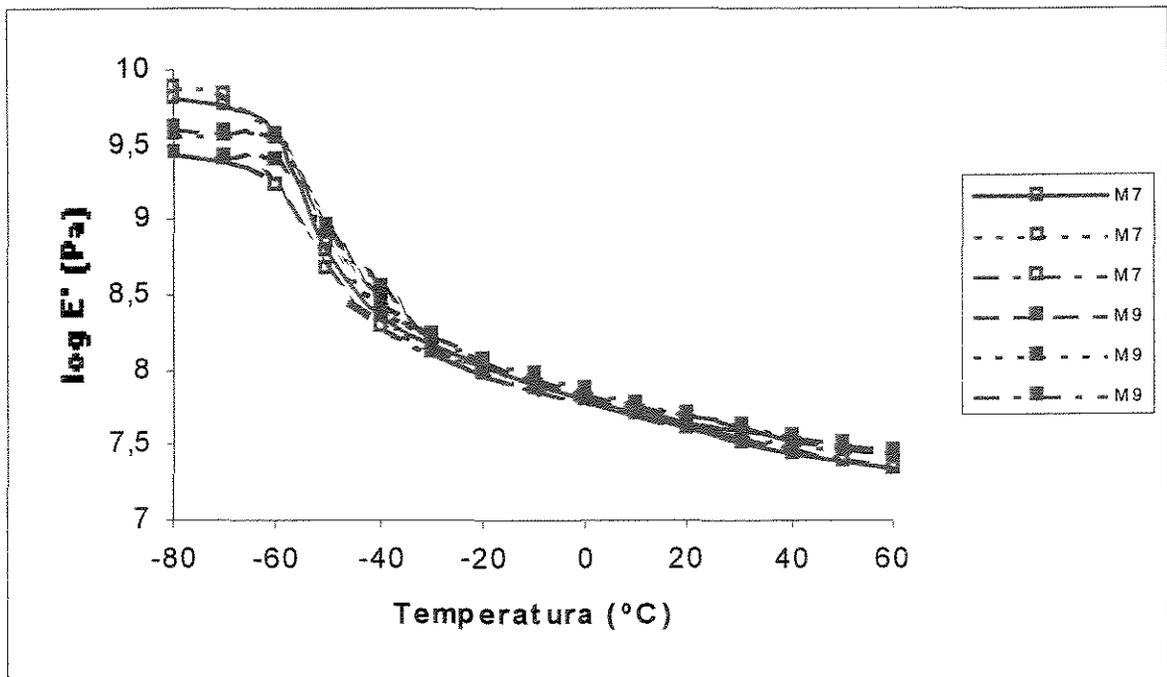


Figura 20: Curvas do Módulo Armazenagem,  $E'$  – PBX (80% HMX) - M7 e M9

Nos processos M13 e M14, que também tiveram apenas a variação de escala como variável entre si, o comportamento foi similar em todas as regiões conforme pode ser visto na figura 21.

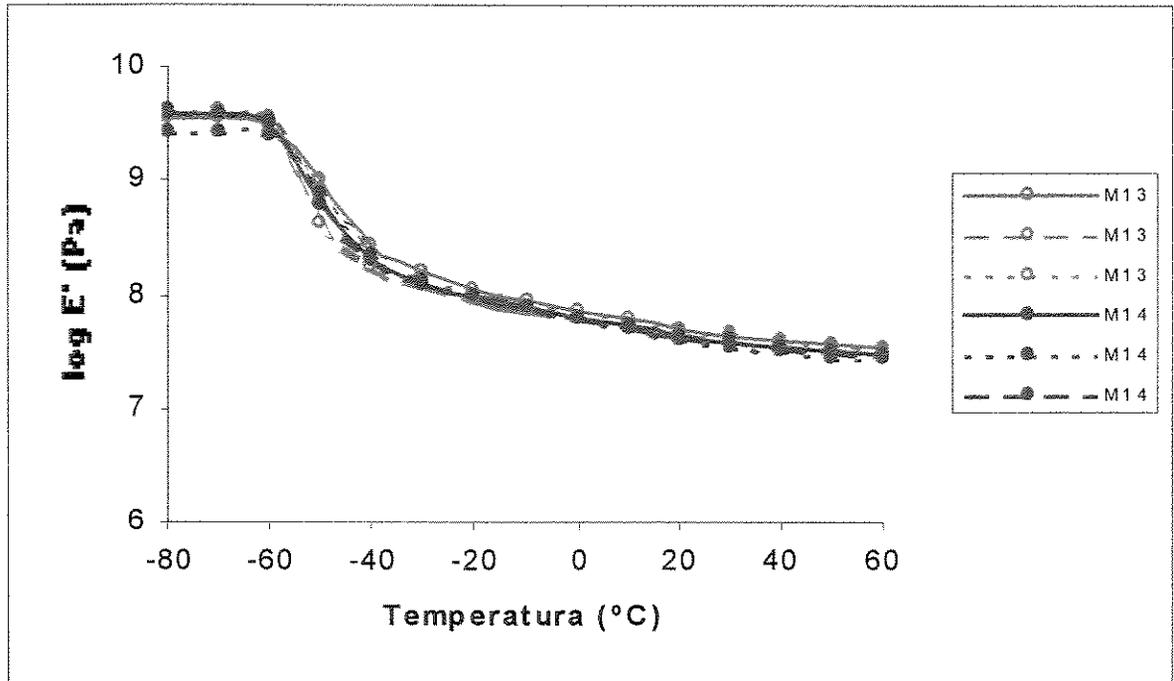


Figura 21: Curvas do Módulo de Armazenagem, E', PBX (80% HMX) - M13 e M14

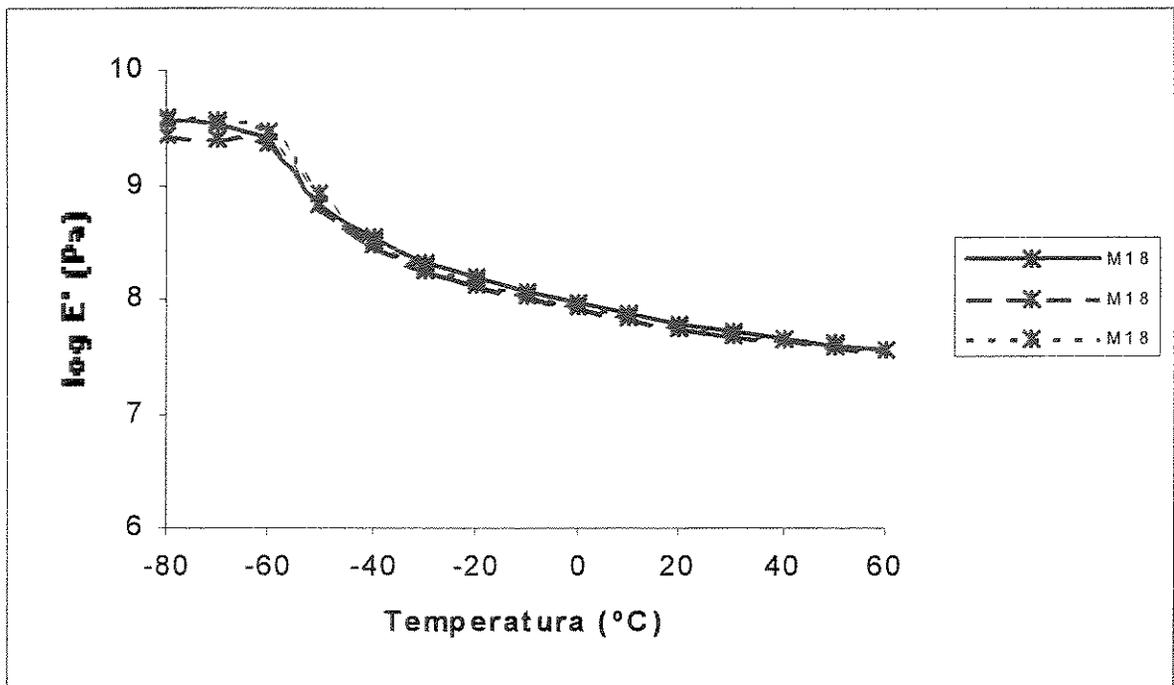


Figura 22: Curva de Módulo de Armazenagem, E' - PBX (83% HMX) - M18

No comportamento de  $E'$  em M18, mostrado na figura 22, a maior variação também foi na região vítrea.

Na figura 23, são mostrados os comportamentos dos compósitos com HMX e RDX e da matriz polimérica sem carga, referida como PU S/C.

O formato das curvas dos compósitos e da matriz, figura 23, são similares. Na região vítrea ocorre um patamar, que é deslocado até temperaturas mais altas nos compósitos. Na região de transição vítrea ocorre um declínio acentuado para a matriz diminuindo conforme aumenta o teor de carga. Na região borrachosa podem ser vistas algumas variações que serão discutidas posteriormente.

Os valores do módulo  $E'$  dos compósitos são superiores aos da PU s/carga sendo a maior variação na região de transição e na região borrachosa. As cargas têm maior efeito na elevação do módulo na região acima da  $T_g$  do que abaixo dela. Isto é devido a maior relação do módulo carga/matriz no estado borrachoso comparado ao estado rígido da região vítrea (98)

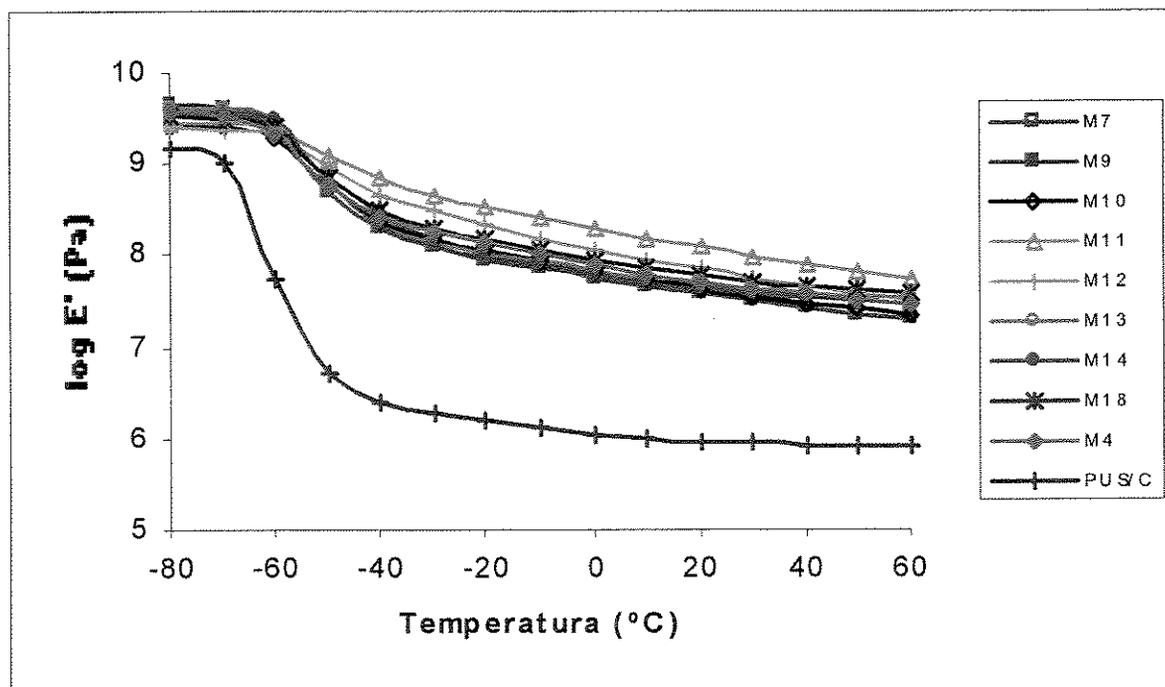
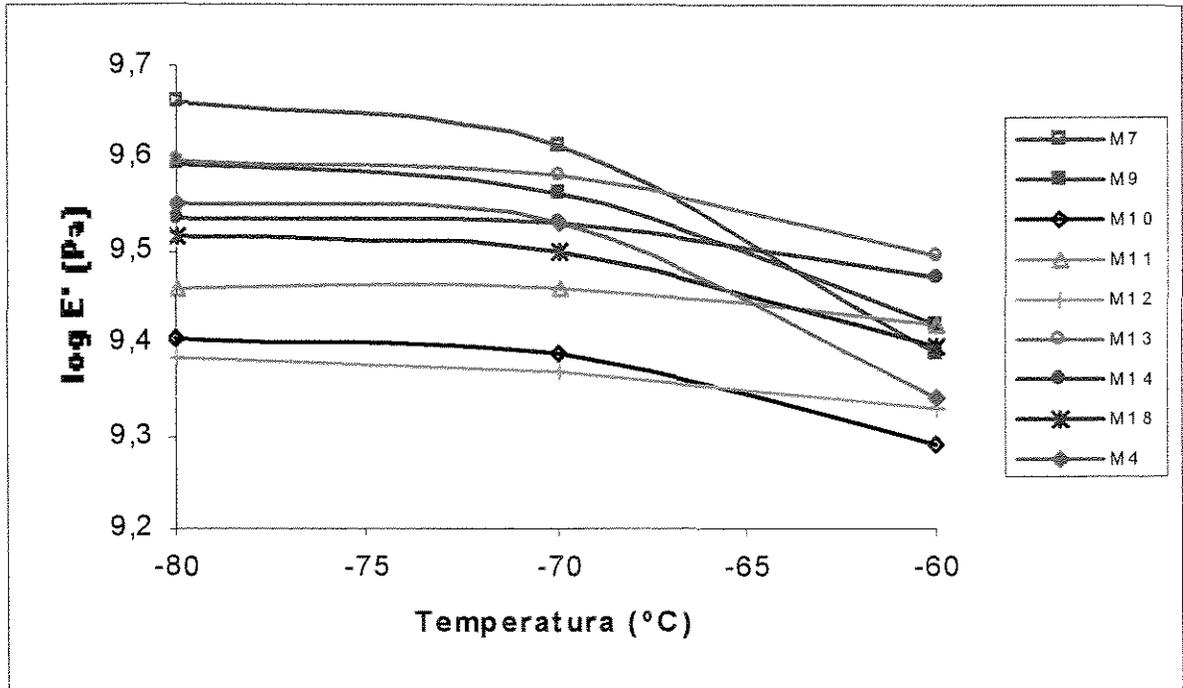


Figura 23: Curva de  $E'$  médio dos compósitos M7, M9, M13, M14 (80% HMX), M18 (83% HMX), M4, M10 (80% RDX), M11, M12 (83% RDX) e da matriz sem carga

Para melhor análise é mostrado na figura 24 a região vítrea (-80 a -60°C) dos compósitos com HMX e RDX (Tab. 4).



**Figura 24:** Curva de  $E'$  médio na região vítrea (-80 a  $-60^{\circ}\text{C}$ )- M7,M9,M13,M14 (80% $\text{HMX}$ ), M18 (83% $\text{HMX}$ ), M4,M10 (80% $\text{RDX}$ ), M11,M12 (83% $\text{RDX}$ )

Observa-se que o módulo  $E'$  dos compósitos apresenta uma ligeira variação conforme o tipo e teor de carga. Os valores de  $E'$  foram superiores para os compósitos com 80% de carga sendo maiores para os compósitos com  $\text{HMX}$ . Os valores mais baixos foram obtidos com os compósitos com 83% de  $\text{RDX}$  sendo mais baixo para o compósito que foi curado com  $\text{IPDI}$ .

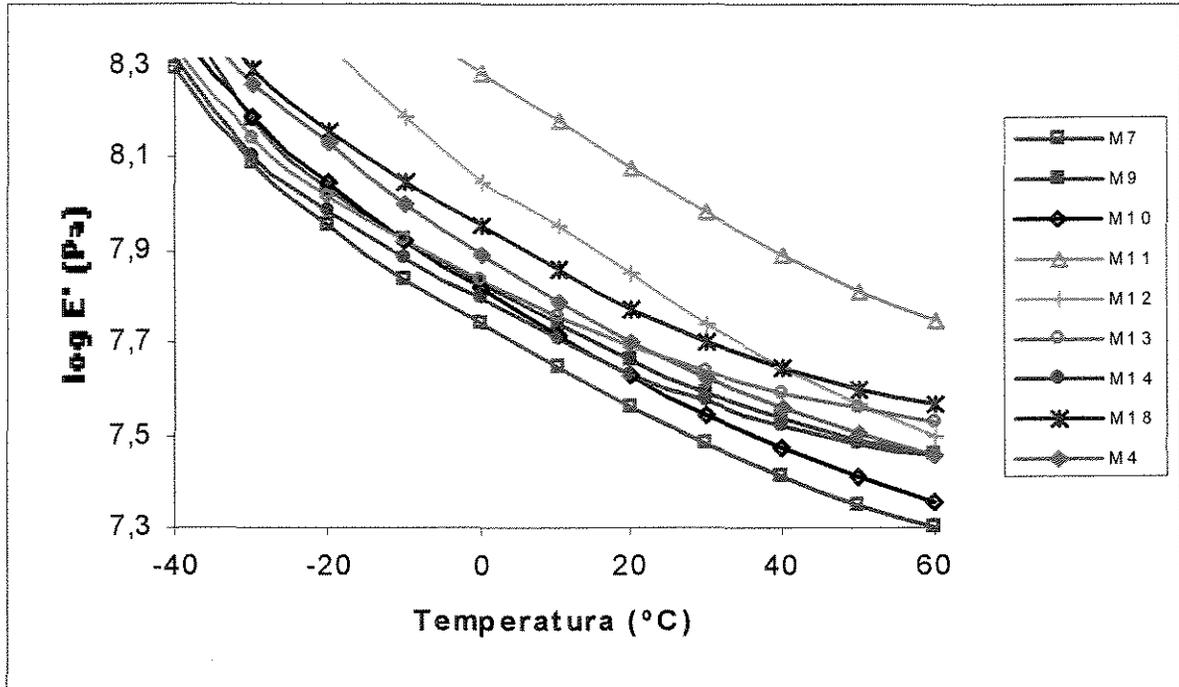
Apesar de pequeno, o efeito escala de processo foi observado com os valores médios de  $E'$ . Os maiores valores foram obtidos com a escala menor ( $\text{M7} > \text{M9}$ ,  $\text{M13} > \text{M14}$ ).

O efeito da granulometria também foi observado ( $\text{M7} > \text{M13}$ ,  $\text{M9} > \text{M14}$ ). Esta variação pode estar relacionada à película rica em ligante, que se forma na região de contato com o molde. Esta película é proporcional ao tamanho das partículas sendo maior em  $\text{M13}$  e  $\text{M14}$  e poderia estar contribuindo para o módulo mais baixo nestes compósitos<sup>(98)</sup>.

A figura 25 mostra que região borrachosa ( $-40$  a  $60^{\circ}\text{C}$ ) é mais afetada pelo tipo e teor de carga. Os maiores valores de  $E'$  são para os maiores teores de carga ( $\text{M11}$ ,  $\text{M12}$  e  $\text{M18}$ ), como esperado<sup>(98)</sup>. O módulo de armazenagem do  $\text{RDX}$  é superior ao do  $\text{HMX}$  na região borrachosa ao contrário do que ocorre na região vítrea. Os valores de  $E'$  maiores para os processos com  $\text{RDX}$  podem estar associados a diferentes interações interfaciais entre carga e ligante ou a dureza maior do  $\text{RDX}$  comparados ao  $\text{HMX}$ . Entre os dois compósitos com 83% de  $\text{RDX}$ ,  $E'$  é maior para  $\text{M11}$  e isto se deve ao fato de que  $\text{M11}$  foi curado com  $\text{TDI}$ . A

mobilidade das cadeias curadas com TDI é menor do que das cadeias curadas com IPDI devido ao anel aromático do TDI <sup>(41)</sup>.

O comportamento de  $E'$  para os processos com 80% de carga na região borrachosa é o mesmo que na região vítrea, com exceção de M7 que inverte totalmente, o que novamente poderia estar associado a condição da amostra na qual verificam-se regiões com maior quantidade de ligante (Fig.7).



**Figura 25:** Curva de  $E'$  médio na região borrachosa (-40 a 60°C) - M7,M9,M13,M14 (80%HMx), M18 (83%HMx), M4,M10 (80%RDX), M11,M12 (83%RDX)

Matuszak <sup>(31)</sup> verificou que a altura de queda no ensaio de sensibilidade ao impacto e derrapagem (skid test) é inversamente proporcional ao módulo de armazenagem  $E'$ . Este ensaio é realizado a temperatura ambiente, portanto, os valores comparados do módulo referem-se a região borrachosa. Sendo assim poderia ser dito que o PBX M12 (curado com IPDI) é mais insensível do que o M11 (curado com TDI).

#### 4.2.5.2 Amortecimento mecânico - $\tan \delta$

O comportamento ao amortecimento dos compostos com HMx é mostrado na figura 26. As curvas de  $\tan \delta$  têm formatos similares e a repetitividade é boa para todas as amostras de PBX/HMx, como já mostrado nas curvas de  $E'$ .

Na região vítrea (-80 a -60°C), figura 26, com exceção de M7, não houve variação significativa para o mesmo teor de carga.

Na região de transição vítrea (-60 a -40°C), é observado um pico acentuado devido à transição vítrea do poliuretano. A temperatura de transição vítrea,  $T_g$ , temperatura referente ao valor máximo de  $\tan \delta$ , é praticamente a mesma para todas as amostras. O valor de  $\tan \delta$ , nesta região, é menor para o compósito com menor fração volumétrica do ligante (M18).

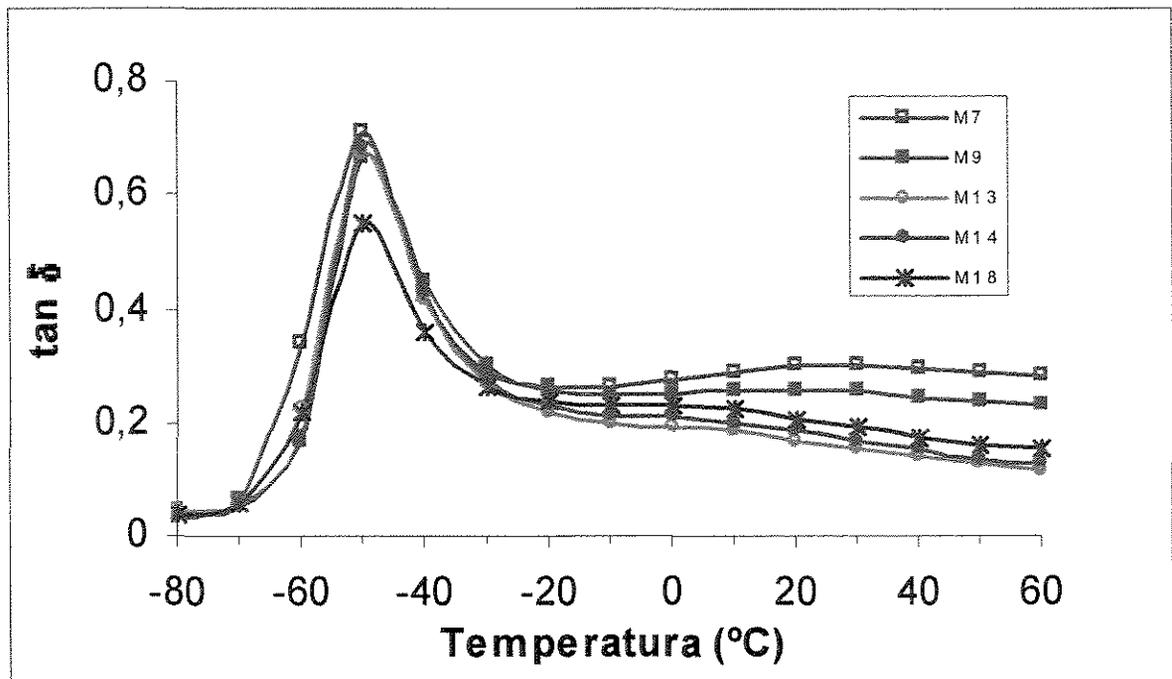


Figura 26: Curva de  $\tan \delta$  médio – PBX (M7, M9, M13 e M14–80% e M18–83% de HMX)

O amortecimento na região borrachosa (-40 a 60°) é maior para M7 e M9. Isto deve estar relacionado à distribuição granulométrica de GH1+FH1, pois ao ser comparada com GH2+FH2, que foi utilizada em M13, M14 e M18 (Tab. 4), a densidade aparente de GH1+FH1 foi menor, ou seja, mais vazios estão presentes, como observado pela micrografia de M7 (Fig. 7). A área superficial da granulometria usada em M7 e M9 é maior, o que também contribui para que o atrito interno seja maior, aumentando consequentemente o amortecimento<sup>(98)</sup>. Cargas introduzidas em uma matriz polimérica normalmente diminuem o amortecimento, mas alguns mecanismos em compósitos com alto teor de carga contribuem para aumentá-lo e estão relacionados a fricção entre partículas, ou entre partícula e ligante quando não existe nenhuma adesão na interface<sup>(98)</sup>. Nos experimentos de Min<sup>(77)</sup> com cargas

inertes e reativas, os valores mais altos de  $\tan \delta$  também foram obtidos com os compósitos com mais aglomerados de partículas, ou seja, com maior atrito entre as mesmas.

A figura 27 mostra o comportamento dos compósitos com RDX que é similar ao dos compósitos com HMX.

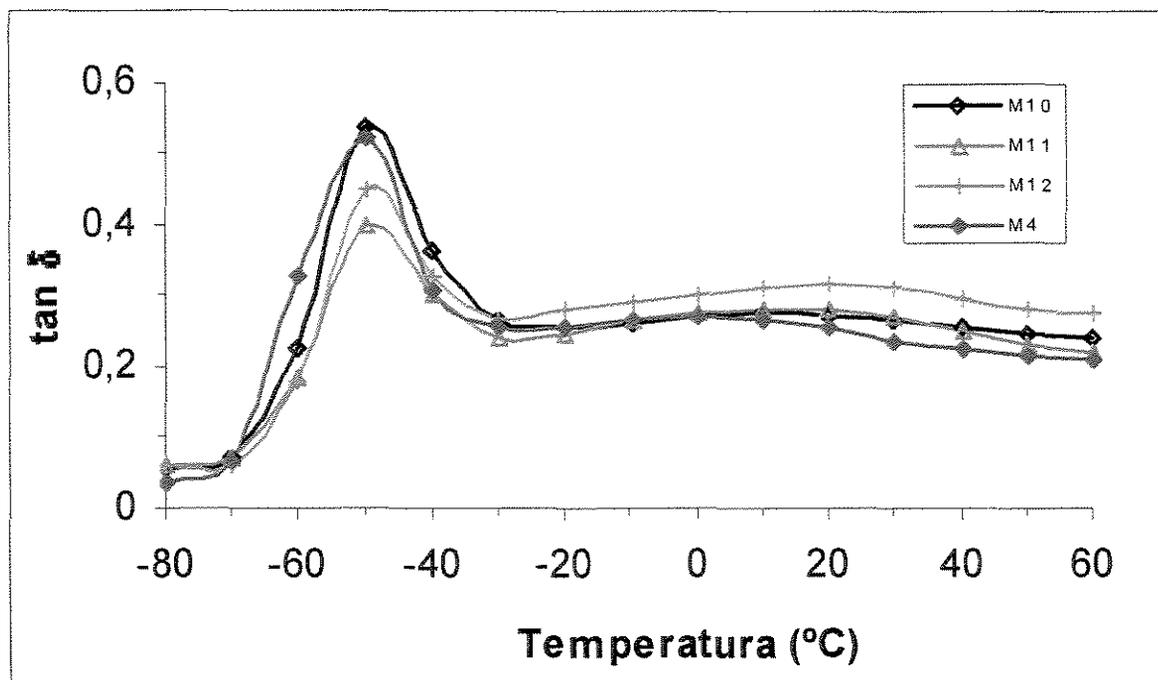


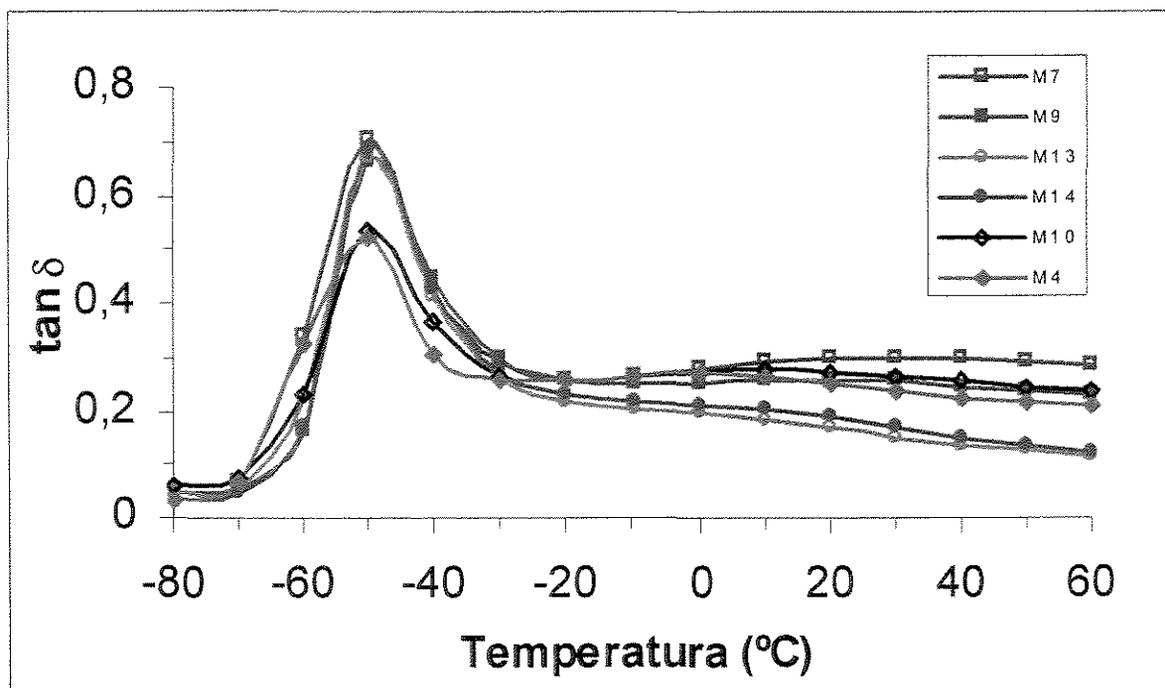
Figura 27: Curvas de  $\tan \delta$  médio – PBX/RDX M10, M4 (80%), M11, M12 (83%)

Observa-se que, como no PBX/HMX, os valores de  $\tan \delta$  na região de transição vítrea (-60 a -40°C) variam de intensidade conforme varia o teor de carga. Os valores são maiores para o menor teor de carga. Na região borrachosa (-40 a 60°C) os valores maiores são para o PBX curado com IPDI. Isto se justifica pelo fato do IPDI ser alifático e não ter grupos volumosos que dificultem o movimento das cadeias<sup>(41)</sup>. A variação da escala de processo não afeta significativamente os valores de  $\tan \delta$ .

Nas figuras 28 e 29 estão mostrados os valores médios para os PBX/HMX e PBX/RDX com 80 e 83% de carga, respectivamente. Observa-se que, nos dois casos, os valores no pico de  $\tan \delta$  são menores para o compósito com RDX. Tanto no RDX quanto no HMX os valores de  $\tan \delta$  são maiores para os menores teores de carga, ou seja, maior quantidade de ligante.

Na região borrachosa, figura 28, o comportamento do PBX com 80% de RDX fica próximo de M9 (80% HMX). Com 83% de carga, figura 29, os valores nesta região são superiores para o PBX/RDX. Isto poderia estar relacionado ao formato dos cristais de RDX

que são mais arredondados podendo proporcionar condição de amortecimento equivalente a M9, ou a diferente interação entre os explosivos e a matriz polimérica. Maiores investigações são necessárias para a compreensão deste efeito.



**Figura 28:** Curvas de  $\tan \delta$  médio de PBX com 80% de carga - M7, M9, M13, M14 (HMX), M10 e M4 (RDX)

Na figura 28 pode ser observado pela comparação de M13 com M14 e M4 com M10 (Tab. 4), que o efeito escala não altera significativamente os valores de  $\tan \delta$ . Conclui-se com isto que a variação entre M7 e M9 é função do empacotamento diferente entre elas, como observado pela figura 7.

O amortecimento dos compósitos com 83% de RDX é maior em M12 do que M11, figura 29, devido ao agente de cura IPDI conferir maior mobilidade às cadeias do que o TDI.

Na figura 30 são mostradas as curvas referentes aos processos em escala de processo pequena de PBX (HMX e RDX) e a matriz sem carga (PU S/C). Verifica-se que, como esperado para alto teor de carga<sup>(98)</sup>, houve uma diminuição acentuada nos valores de  $\tan \delta$  dos compósitos comparados com a matriz polimérica, com elevação da Tg. O deslocamento da Tg é devido a restrição do movimento molecular causado pela presença da carga.

Na região borrachosa o grande amortecimento do PU é bastante diminuído na presença de carga. Ho e Fong<sup>(76)</sup> verificaram uma pequena diminuição nos valores de  $\tan \delta$  do propelente compósito, baseado em PBLH/PA (perclorato de amônio), em relação a matriz

polimérica e atribuíram isto a interação entre a carga e ligante, visto que uma grande diminuição é esperada para alto teor de carga. No caso do PBX a grande diminuição de  $\tan \delta$  demonstra que a interação não é significativa como observado pela análise MEV.

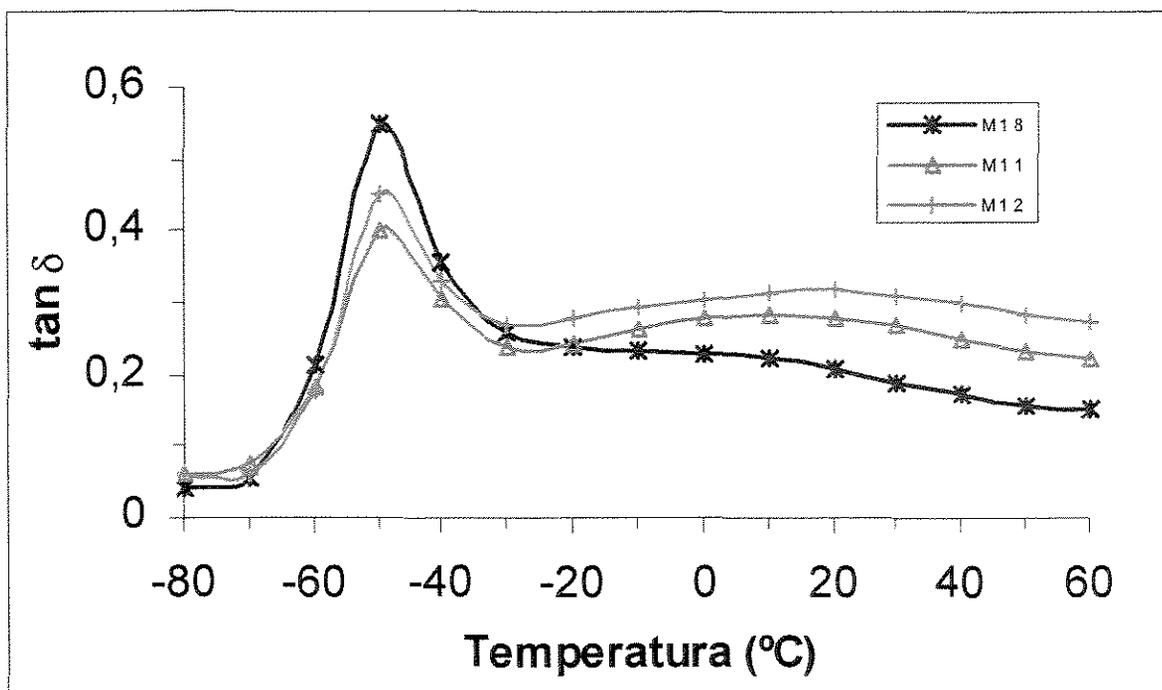


Figura 29: Curvas de  $\tan \delta$  médio de PBX com 83% de HMX (M18) e RDX (M11 e M12)

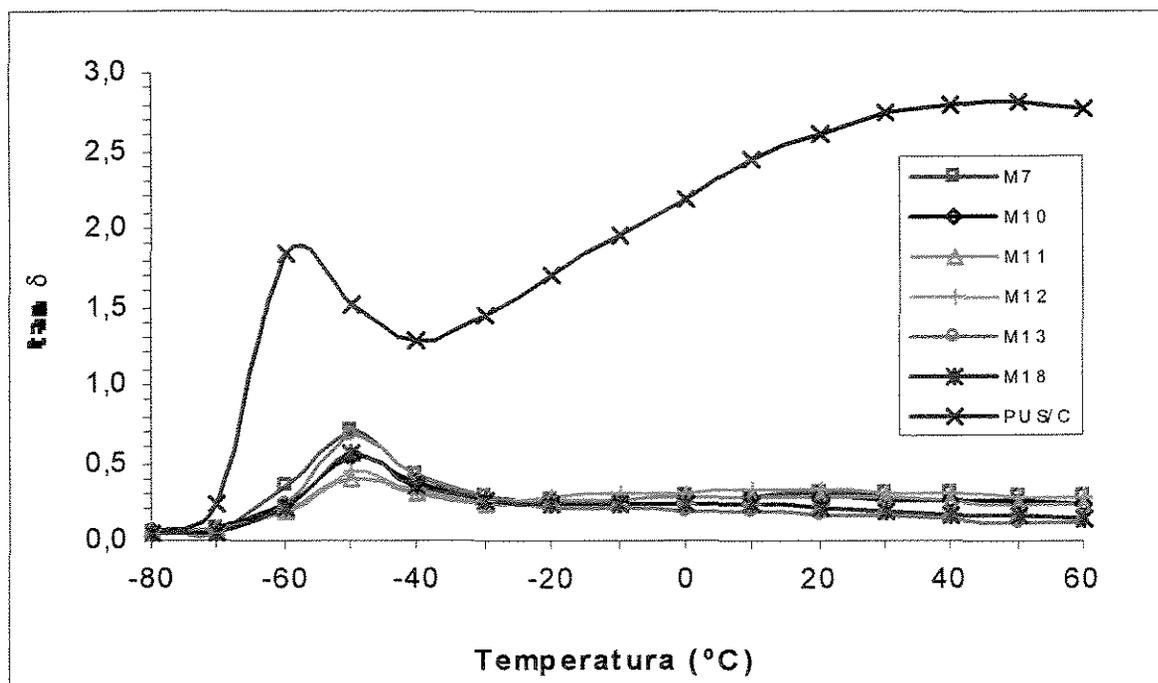
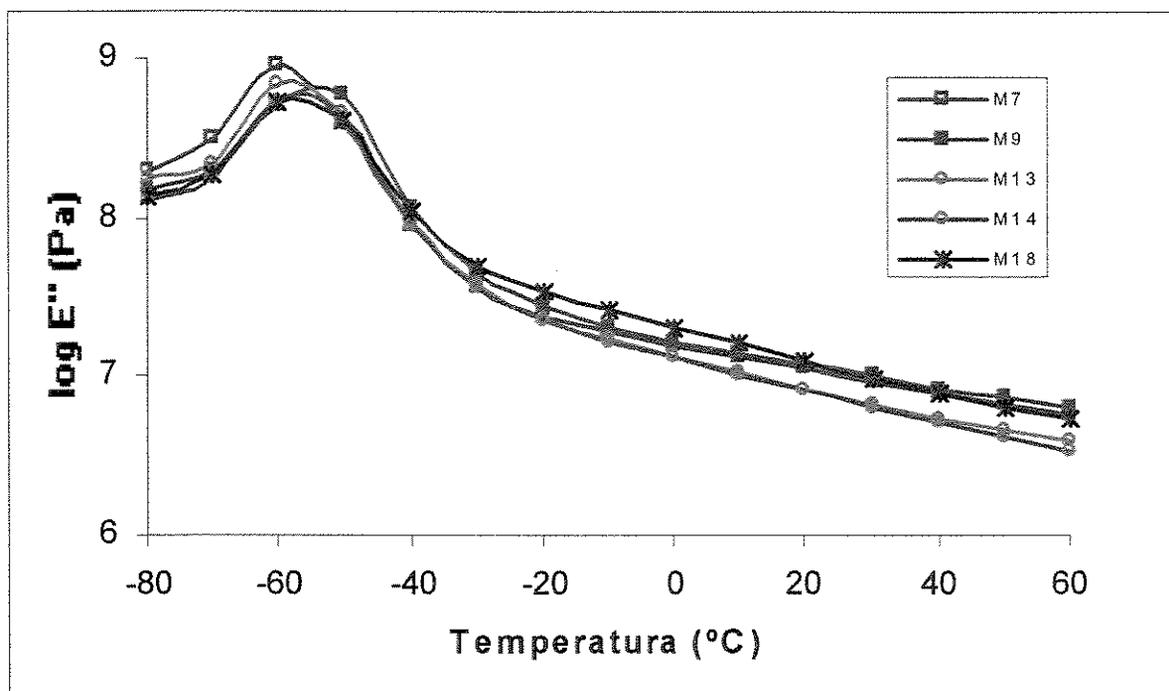


Figura 30: Curvas de  $\tan \delta$  - PBX/HMX - M7, M13 (80%) e M18 (83%), PBX/RDX (M10 (80%) e M11 e M12 (83%)) e PU S/C

### 4.2.5.3 Módulo de Perda – E''

O módulo de perda, E'', mede a energia dissipada por deformação. A figura 32 mostra o comportamento dos compósitos com HMX.



**Figura 31** – Curvas do Módulo de Perda, E'' - PBX/HMX – M7, M9, M13 e M14 (80%) e M18 (83%)

Os valores de E'' na região vítrea e de transição são maiores para o menor teor de carga. Na região borrachosa o comportamento é inverso, ou seja, são maiores para o maior teor de carga. O maior teor de carga aumenta o atrito entre as partículas aumentando a dissipação da energia. Aqui também o efeito da escala de processo não é observado.

Na figura 32 é mostrado o comportamento de E'' dos compósitos de RDX. Observa-se o mesmo comportamento do HMX em relação ao teor de carga. Também não é observada variação significativa com a diferença de escala de processo.

A comparação do módulo de perda dos compósitos com HMX e RDX e do poliuretano sem carga é mostrada na figura 33.

Como esperado<sup>(98)</sup> há um aumento no valor de E'' em presença de carga, devido ao atrito das partículas entre si e com o ligante.

Novamente observa-se que na região borrachosa E'' é mais acentuado para o RDX indicando que esta região reflete as propriedades da carga.

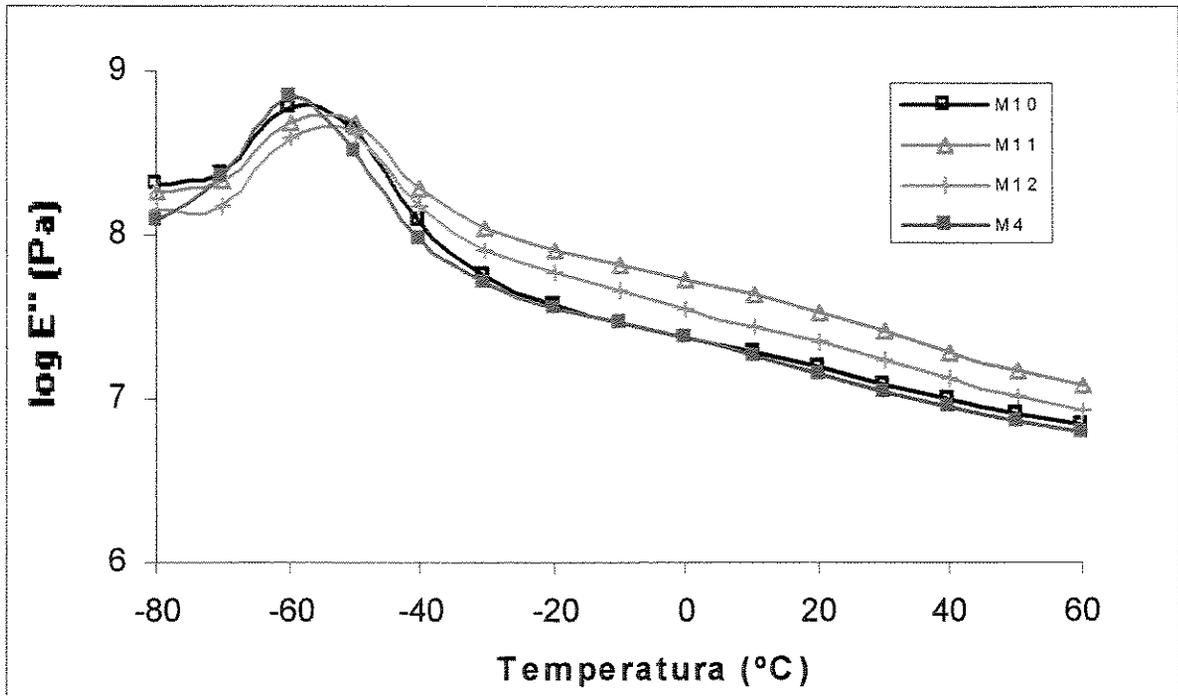


Figura 32: Curva do módulo de perda,  $E''$  médio – PBX/RDX – M10, M4 (80%), M11, M12 (83%)

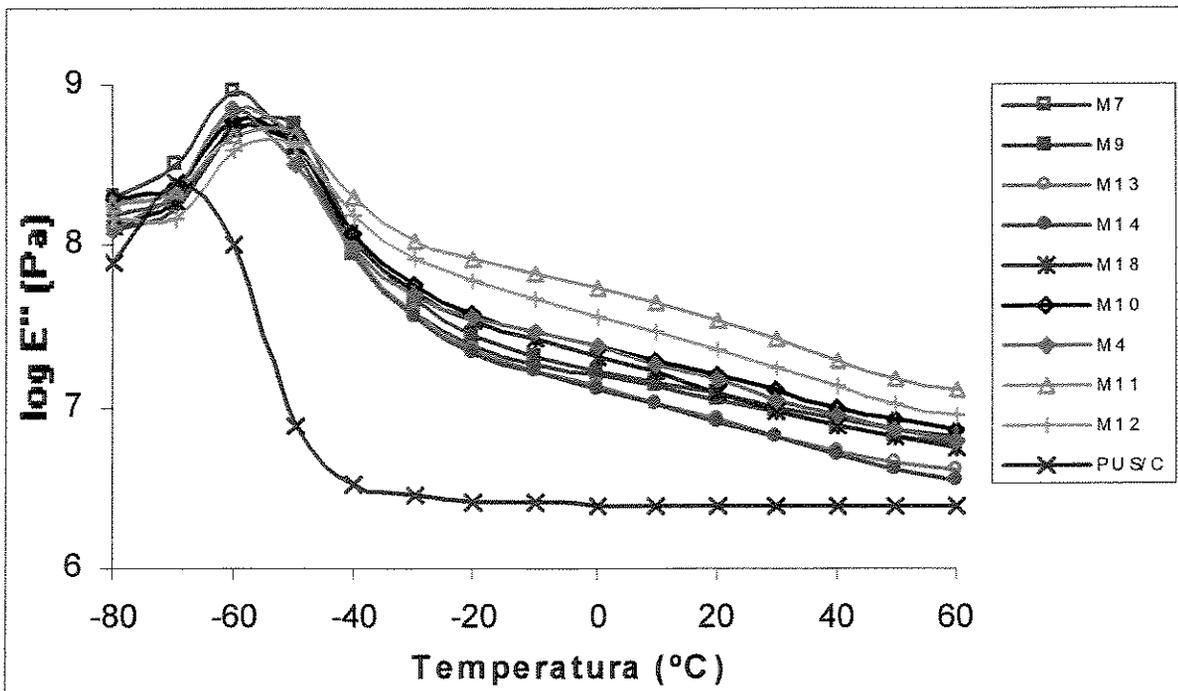


Figura 33: Curvas do módulo de perda,  $E''$  médio – PBX/HMX – M7, M13 (80%) e M18 (83%), PBX/RDX - M10 (80%) e M11 e M12 (83%) e PU S/C

#### 4.2.5.4 Comportamento Dinâmico-Mecânico de Amostras Envelhecidas

As figuras 34 e 35 mostram o comportamento DMA de M7 e M9 antes e após o envelhecimento. As amostras envelhecidas são denominadas M7N e M9N.

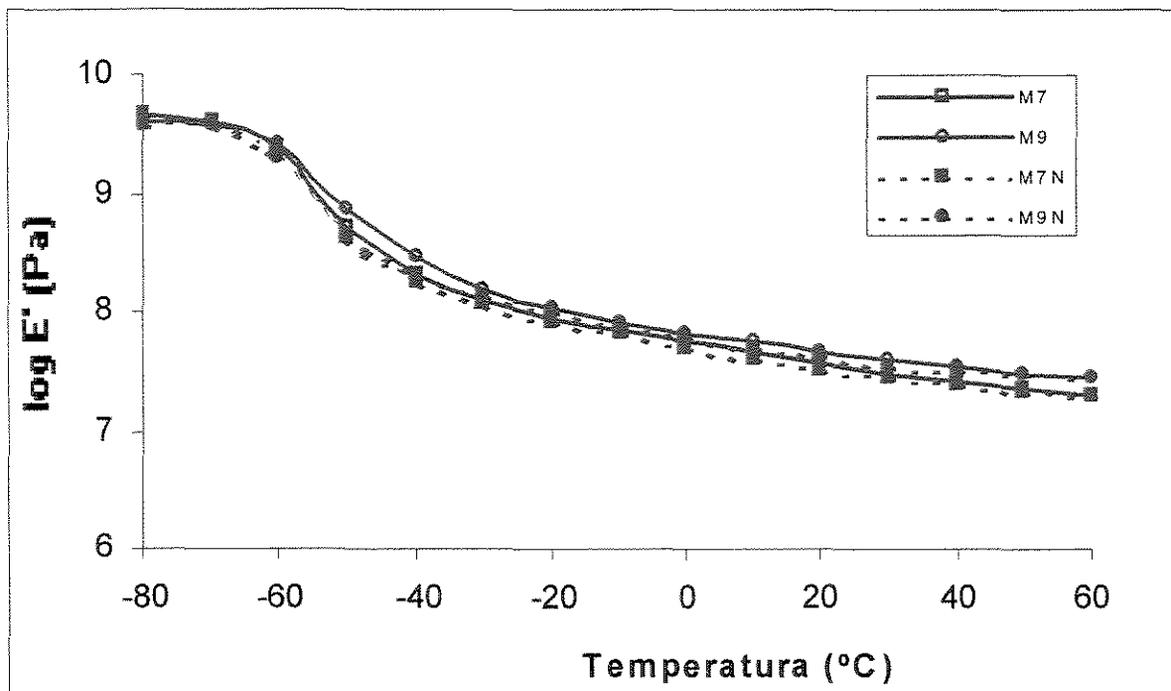


Figura 34: Curvas de  $E'$  de M7 e M9 antes e depois do envelhecimento (M7N e M9N)

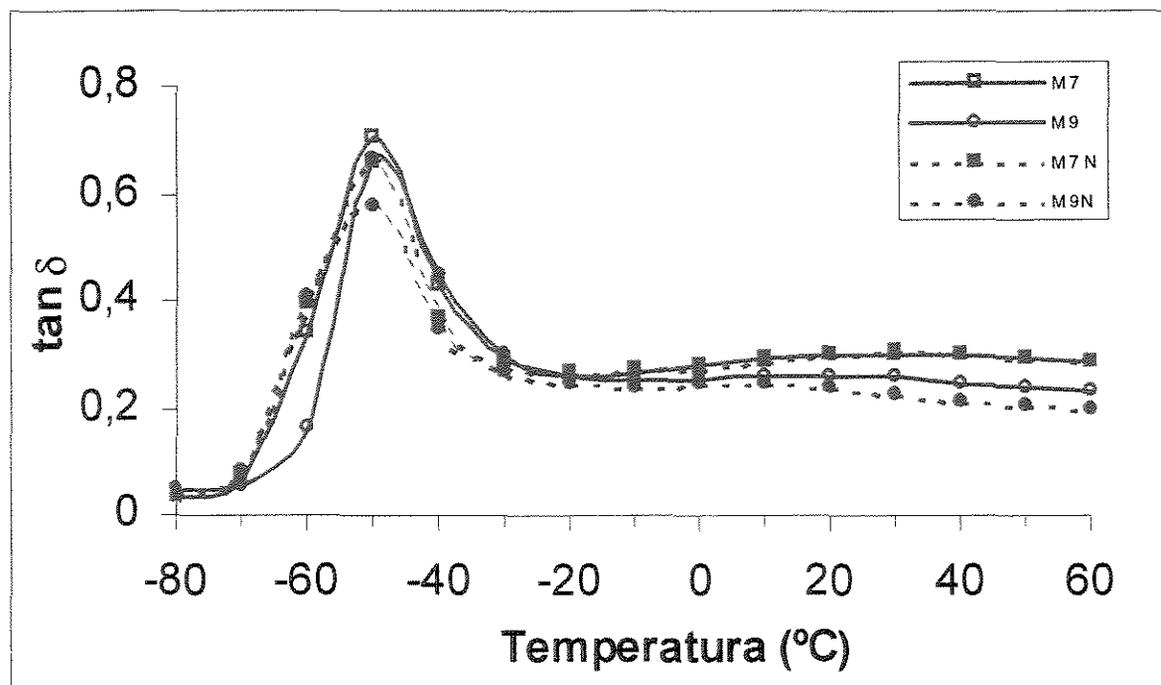


Figura 35: Curvas de  $\tan \delta$  de M7 e M9 antes e depois do envelhecimento (M7N e M9N)

Observa-se que os valores das propriedades avaliadas por DMA diminuíram ligeiramente quando envelhecidas por oito meses, na temperatura ambiente.

#### 4.2.5.5 Temperatura de Transição Vítreia - Tg

A Tg, na análise DMA, pode ser obtida através do máximo de E'' e de tan  $\delta$ . Na literatura, os dois métodos são utilizados. Os valores de Tg, obtidos por E'' e por tan  $\delta$  são mostrados na Tabela 7.

**Tabela 7** - Valores de Tg obtidos por DMA

PROCESSO	Tg DMA E''	Desvio Padrão (°C)	Tg DMA tan $\delta$	Desvio Padrão (°C)
M7	-58,0	1,2	-51,6	0,4
M7 N	-59,2	2,1	-53,2	1,7
M9	-54,5	0,6	-49,2	0,9
M9 N	-60,0	0,4	-53,8	0,1
M10	-56,8	1,6	-51,2	1,6
M11	-55,2	1,1	-50,2	0,8
M12	-54,7	1,8	-49,8	2,2
M13	-56,2	2,0	-50,9	2,3
M14	-55,1	0,8	-50,2	1,5
M18	-56,2	1,2	-50,6	1,0
PU S/C	-65,9	-	-57,6	-

Observa-se que os valores de Tg por E'' são mais baixos do que por tan  $\delta$ , mas a relação entre eles é a mesma para todos os compósitos. Para as mesmas condições, a variação média da Tg por tan  $\delta$  é menor do que por E''.

O amortecimento, tan  $\delta$ , pode ser interpretado matematicamente como sendo a variável que define a taxa de mudança do módulo de elasticidade (i.e. sua derivada). Assim ela e

somente ela, através de seu máximo, deve ser utilizada para a determinação de temperaturas de transição que são definidas como sendo as temperaturas de mudanças máximas. Isto pode ser substanciado pela independência de  $\tan \delta$  à medida utilizada, seja esta obtida através da relação de módulos de elasticidade, seja através da relação de compliança (os valores da temperatura de uma mesma transição obtidos pela máxima de  $E''$  estão abaixo e os obtidos pela máxima em  $J''$  (compliança) estão acima do valor obtido por  $\tan \delta$ , que é único para as duas medidas)<sup>(94)</sup>.

Com base no exposto e na melhor repetitividade, para fins de comparação, serão utilizados os valores obtidos por  $\tan \delta$ .

A Tg dos compósitos é mais alta do que a Tg da PU sem carga. O deslocamento para temperaturas mais altas deve-se à restrição do movimento das cadeias pela presença da carga.

Entre os compósitos não houve variação significativa da Tg. O valor médio da Tg foi de -50,5. Conclui-se que a variação de 3% no teor de carga, a escala de processo, o tipo de carga e o agente de cura não influenciaram significativamente o valor de Tg. Min<sup>(77)</sup> verificou que a Tg de elastômeros baseados em PBLH altamente carregados (70% em volume), foi independente do grau de interação química entre ligante e carga, da porosidade superficial da carga e da densidade de reticulação do ligante mantendo-se as condições experimentais constantes. Wu<sup>(33)</sup> também não encontrou variação na Tg de PBLH/HMX usando IPDI e MDI como agente de cura.

#### 4.2.6 ANÁLISE TMA

Pela análise TMA podem ser determinados os valores da temperatura de transição vítrea, Tg, e do coeficiente de expansão térmica linear,  $\alpha$ .

A Tg também pode ser obtida pela análise TMA sendo definida como a temperatura na qual o coeficiente de expansão térmica linear sofre uma variação brusca<sup>(74)</sup>. Porém, as curvas TMA dos compósitos apresentam região de transição vítrea pouco definida devido ao alto teor de sólidos dificultando a atribuição de Tg além de apresentarem uma variação muito grande devido ao efeito puntual do método.

Os valores dos Coeficientes de Expansão Linear, dos compósitos com HMX, HMX envelhecido e RDX, estão relacionados nas Tabelas 8, 9 e 10, respectivamente. Os valores correspondentes a M7 N e M9 N, foram obtidos em análises realizadas nove meses após a primeira.

**Tabela 8 - Coeficiente de Expansão Térmica Linear – PBX/HMX**

T (°C)	M7 $10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$	DP ±	M9 $10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$	DP ±	M13 $10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$	DP ±	M14 $10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$	DP ±	M18 $10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$	DP ±
-50	<b>62</b>	4	<b>63</b>	2	<b>113</b>	7	<b>115</b>	5	<b>91</b>	5
0	<b>105</b>	15	<b>107</b>	3	<b>123</b>	7	<b>127</b>	10	<b>106</b>	5
50	<b>118</b>	8	<b>124</b>	3	<b>130</b>	6	<b>133</b>	4	<b>119</b>	8
100	<b>128</b>	14	<b>128</b>	8	<b>133</b>	4	<b>136</b>	3	<b>123</b>	7

DP = Desvio Padrão

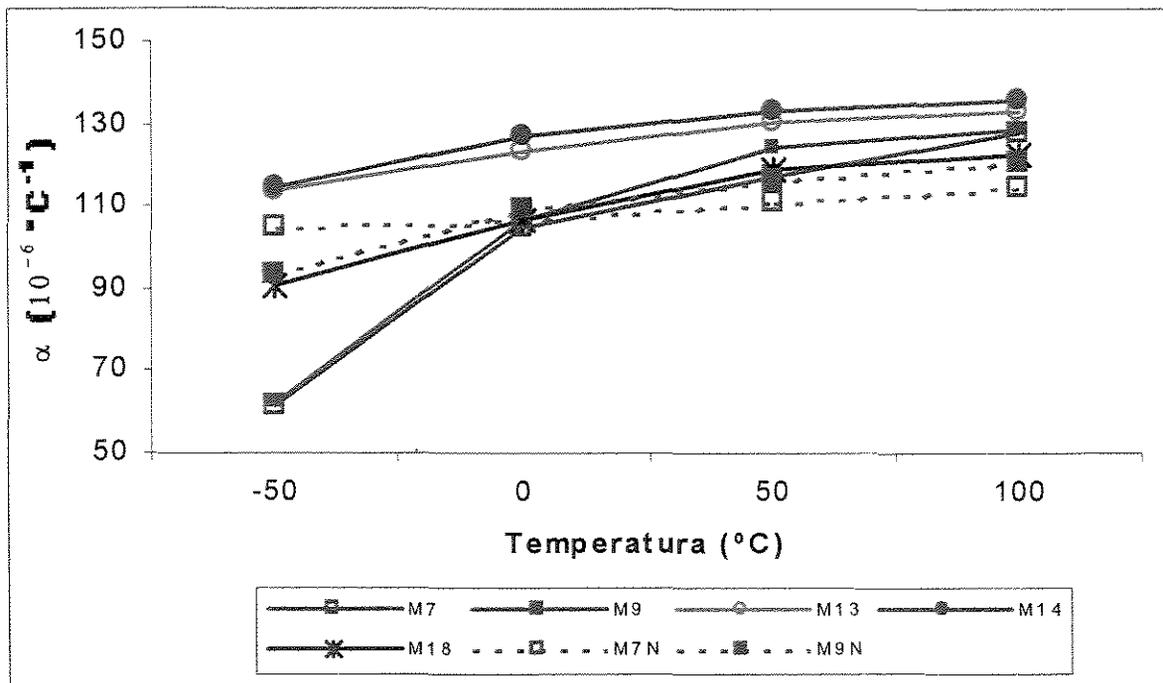
**Tabela 9 - Coeficiente de Expansão Térmica Linear (PBX/HMX envelhecido)**

T (°C)	M7 N $10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$	DP ±	M9 N $10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$	DP ±
-50	<b>105</b>	6	<b>93</b>	5
0	<b>107</b>	8	<b>109</b>	2
50	<b>111</b>	5	<b>116</b>	4
100	<b>115</b>	5	<b>121</b>	3

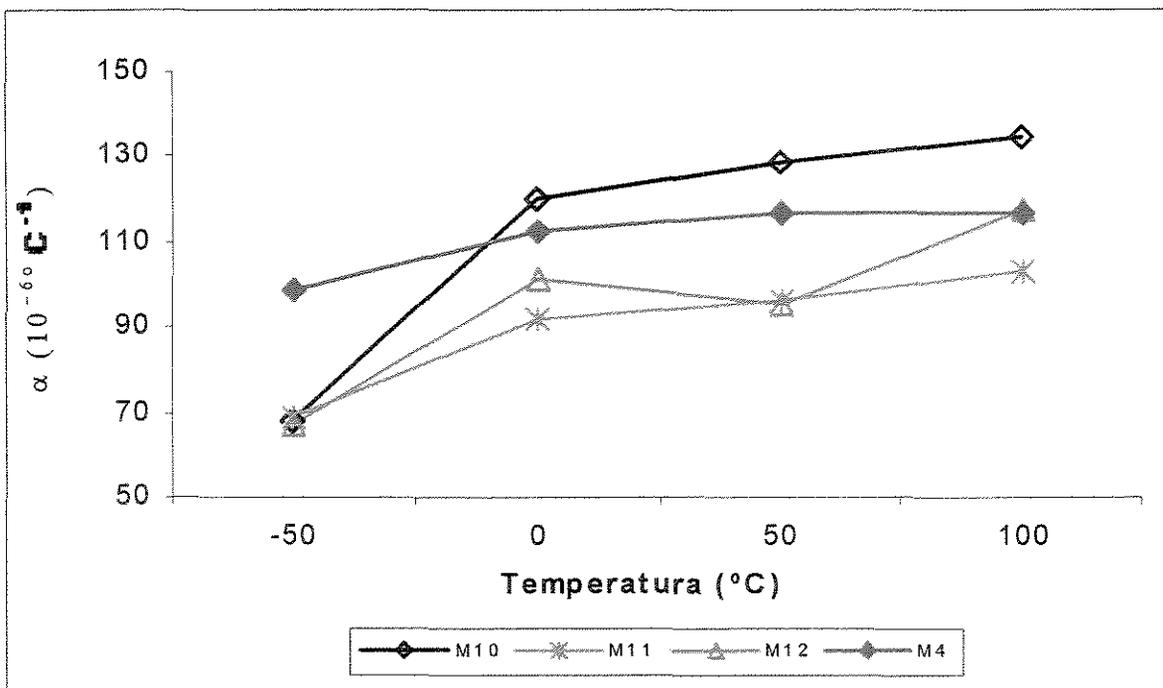
**Tabela 10 - Coeficiente Expansão Térmica Linear - PBX/RDX**

T (°C)	M10 $10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$	DP ±	M11 $10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$	DP ±	M12 $10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$	DP ±	M4 $10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$	DP ±	PU S/C $10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$	DP ±
-50	<b>68</b>	2	<b>69</b>	1	<b>67</b>	2	<b>99</b>	7	<b>293</b>	12
0	<b>120</b>	8	<b>92</b>	4	<b>101</b>	11	<b>112</b>	5	<b>290</b>	8
50	<b>129</b>	7	<b>96</b>	6	<b>95</b>	23	<b>117</b>	10	<b>276</b>	39
100	<b>134</b>	7	<b>103</b>	23	<b>117</b>	9	<b>117</b>	6	<b>255</b>	13

As figuras 36 e 37 ilustram graficamente as tabelas 8, 9 e 10.



**Figura 36:** Curvas do Coeficiente de Expansão Térmica Linear – PBX/HMX – M7, M9, M13, M14 (80%), M18 (83%), M7N e M9N (envelhecido)



**Figura 37:** Curvas do Coeficiente de Expansão Térmica Linear – PBX/RDX – M10, M4 (80%), M11, M12 (83%)

A influência da granulometria também pôde ser observada através do TMA. Verifica-se pela figura 36, que o comportamento para os processos com mesma distribuição são similares (M7=M9 e M13=M14). Os valores de M13 e M14 são superiores a M7 e M9 em toda faixa de temperatura e também têm a menor variação em função da temperatura. Atribui-se esta diferença ao melhor empacotamento de M13 e M14, que foi reletido na menor viscosidade (fig. 5), fazendo com que o ligante ficasse distribuído mais homoganeamente e tendo como consequência o coeficiente de expansão térmica linear,  $\alpha$ , mais alto.

Nos compósitos com HMX, os valores de  $\alpha$  foram ligeiramente mais baixos para a escala menor e para o maior teor de carga.

O tempo de envelhecimento da amostra também proporcionou variações diferentes conforme a temperatura. Na temperatura de 0°C, o comportamento foi o mesmo para amostras envelhecidas e não envelhecidas. O coeficiente de expansão para as amostras envelhecidas foi maior abaixo de 0°C e menor acima de 0°C. A variação acentuada entre -50 e 0°C, observada nas amostras M7 e M9, não foi mais observada após o envelhecimento.

Na figura 37 observa-se que M10 e M4 foram os compósitos com RDX que tiveram os valores de  $\alpha$  maiores e mais homogêneos. Isto é justificado pela distribuição mais uniforme do ligante devido o menor teor (80% de RDX), como verificado pela viscosidade. A não homogeneidade de M11 e M12 também está refletida em  $\alpha$ .

Observa-se que nas condições ideais de processabilidade (80% de carga) o valor de  $\alpha$  é praticamente constante em toda a faixa de temperatura. Isto reforça a distinção dos PBX em relação as outras composições, visto que contrações ou expansões geram tensões que podem aumentar a sensibilidade e o perigo de explosão.

## 5. Análise DSC

### 5.1 Caracterização dos compósitos por DSC

O comportamento dos compósitos de RDX e HMX e dos explosivos originais foram analisados por DSC. Os explosivos puros, (GH1+FH1), (GH2+FH2) e (GR3+FR3) (Tab. 2), serão de agora em diante referidos como MIST1, MIST2 e MIST3, respectivamente.

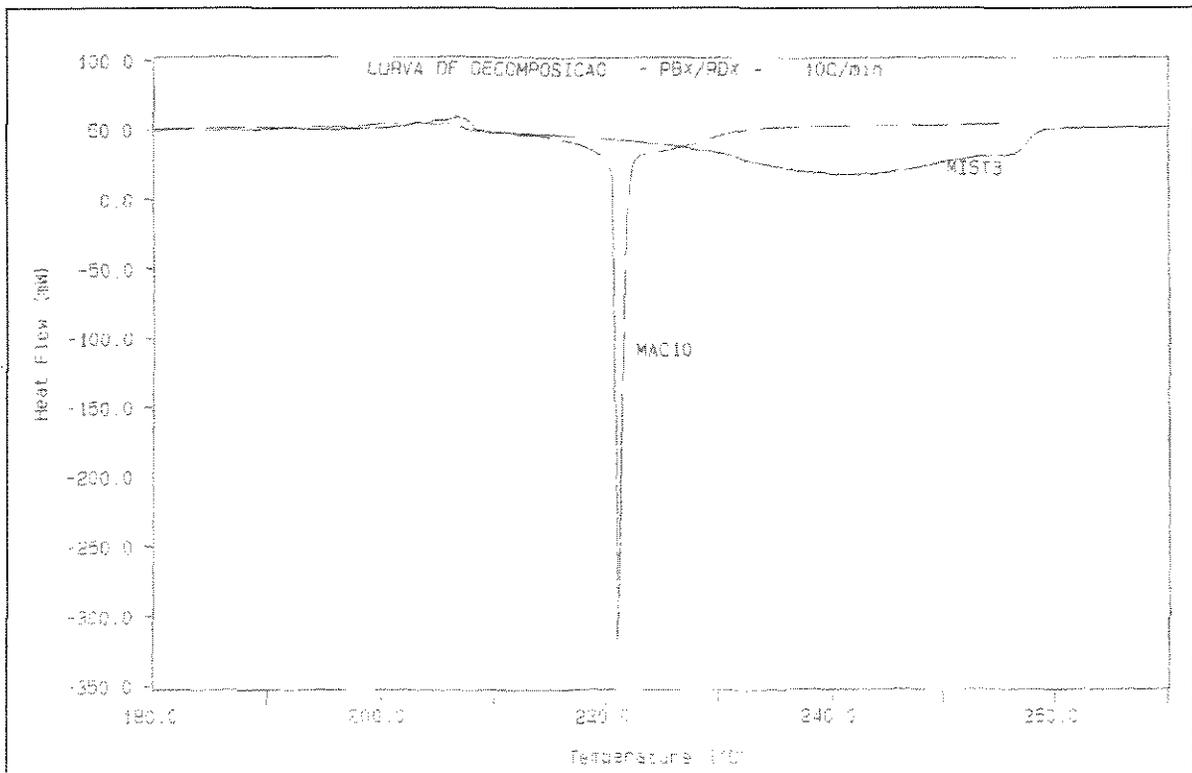
Foram realizadas análises na razão de aquecimento de 10°C/min em todos os compósitos e nos explosivos originais para verificar a influência do ligante na temperatura de decomposição do PBX.

O efeito da razão de aquecimento foi verificado com os compósitos M9 e M10 (Tab. 4) e as respectivas misturas utilizadas submetidos às razões de 5, 10, 15, 20 e 25°C/min.

Os comportamentos dos compósitos com RDX e HMX serão discutidos separadamente.

#### 5.1.1 PBX/RDX

A figura 38 mostra o comportamento do compósito M10 e do RDX puro (MIST3) submetidos razão de aquecimento de 10°C/min. O formato das curvas foi semelhante para todos os compósitos.



**Figura 38:** Curvas DSC da decomposição de M10 (80%RDX) e MIST3 (RDX) a 10°C/min

Na curva do RDX<sup>(2)</sup> puro observa-se a ocorrência de dois picos endotérmicos, o primeiro, em torno de 190°C, é atribuído a transformação da forma  $\beta$  para a forma  $\delta$  do HMX<sup>(50,51)</sup> que é encontrado como impureza no RDX ( ) e o segundo, em torno de 200°C, corresponde a fusão do RDX. A decomposição, exotérmica, começa imediatamente após o pico de fusão. Após a temperatura do máximo do pico, em torno de 242°C, há formação de um ombro antes do retorno à linha base.

Na curva do PBX é observado que os picos endotérmicos ocorrem na mesma região porém com menor intensidade, provavelmente devido a presença do ligante. A decomposição também inicia logo após a fusão mas, o pico é mais fino e intenso. O formato da curva do PBX após a temperatura do máximo do pico exotérmico, em torno de 220°C é semelhante ao formato da curva do RDX. Observa-se que a presença do ligante não altera o início da decomposição, porém, acelera a velocidade da reação que é acentuadamente mais rápida para o PBX.

As temperaturas de início extrapolado da decomposição (Tonset) e do máximo do pico (Tpico) são mostradas na Tabela 11 para os compósitos com RDX, MIST3 e matriz sem carga (PU S/C). O compósito codificado como M50 é um PBX com 50% de RDX (curado com TDI) com a mesma distribuição granulométrica que os demais.

**Tabela 11** – Temperaturas Tonset e Tpico – PBX/RDX e MIST3

Compósito	M10 80%	M4 80%	M11 83%	M12 83%	M50 50%	MIST3	PU S/C
Tonset (°C)	221,6 ± 1,2	220,7 ± 0,1	221,2 ± 1,1	222,8 ± 1,7	220,8 ± 0,2	222,8 ± 0,3	328,21
Tpico (°C)	221,0 ± 1,2	219,7 ± 0,2	220,1 ± 1,0	221,4 ± 1,4	219,5 ± 0	242,0 ± 1,0	366,62

Não houve alteração significativa na temperatura de decomposição com a variação do conteúdo de carga, agente de cura e escala de processo.

As temperaturas Tpico dos compósitos são em torno de 20°C mais baixas do que no explosivo puro. Hadhoud<sup>(39)</sup> e colaboradores também observaram que a sensibilidade ao calor do PBX é ligeiramente maior do que nos explosivos originais que foram preparados. Ele atribui este decréscimo a presença do PU, o qual dificulta a dissipação do calor gerado na decomposição, diminuindo a temperatura crítica do explosivo.

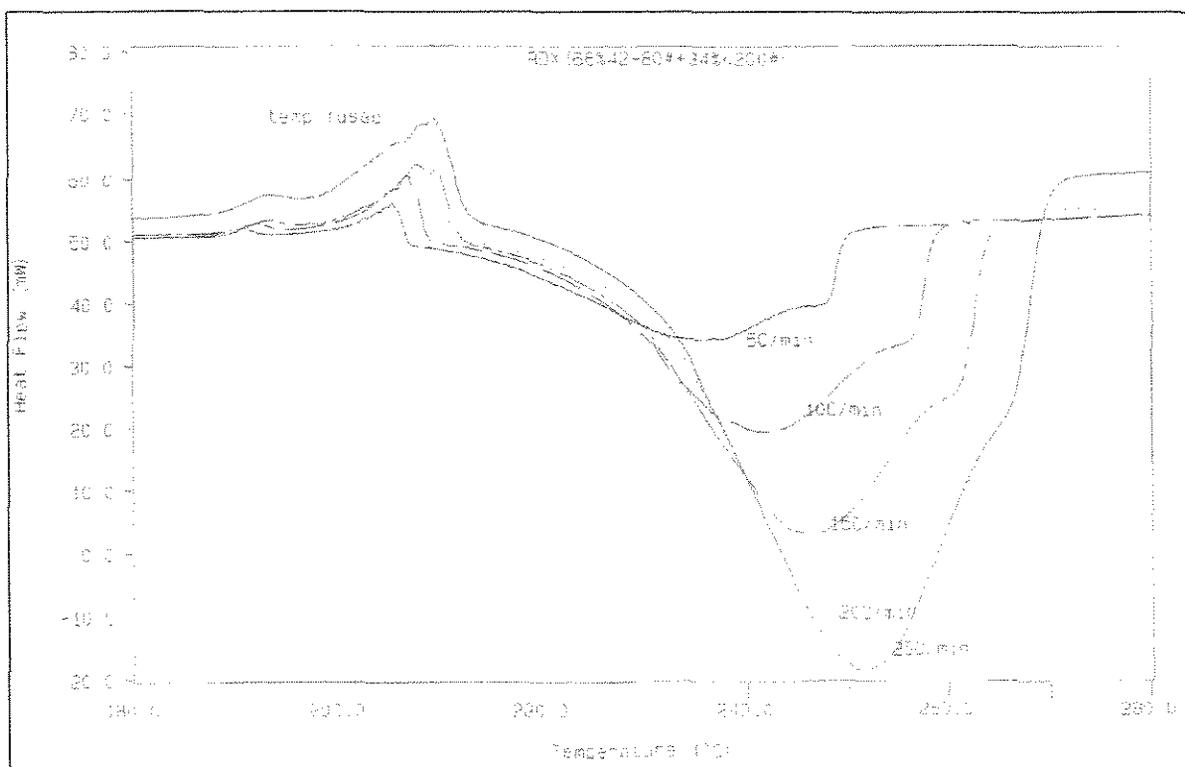
As temperaturas Tonset e T<sub>pico</sub> da matriz sem carga mostram que a antecipação da decomposição do PBX em relação ao explosivo puro não está relacionada a decomposição do ligante pois esta ocorre em temperaturas bem superiores. Isto também foi observado por Maruizumi<sup>(87)</sup> em propelentes compósitos com RDX e três ligantes diferentes.

As temperaturas Tonset do PBX são ligeiramente menores do que a do RDX puro. Essa diferença ocorre devido a forma de cálculo de Tonset, visualmente o início da decomposição do PBX e RDX ocorrem na mesma temperatura. Isso mostra que o ligante não está afetando o início da decomposição do RDX indicando que não existe incompatibilidade entre o ligante e o RDX. Segundo Liu<sup>(27)</sup> se a temperatura no início da decomposição (Tonset), não variar significativamente ( $\sim 2^{\circ}\text{C}$ ) o sistema será considerado compatível. O resultado da análise de estabilidade a vácuo (Tab. 6) confirma a compatibilidade. Comportamento semelhante foi observado por Mosták e Vávra<sup>(22)</sup> nos resultados do DTA comparados com testes de estabilidade a vácuo de compósitos RDX/NTO/ligante e RDX/ligante onde para uma variação do volume de gás de 0,21 e 0,16 cm<sup>3</sup>, não foi observada variação na temperatura de início extrapolado (onset) da exoterma no DTA .

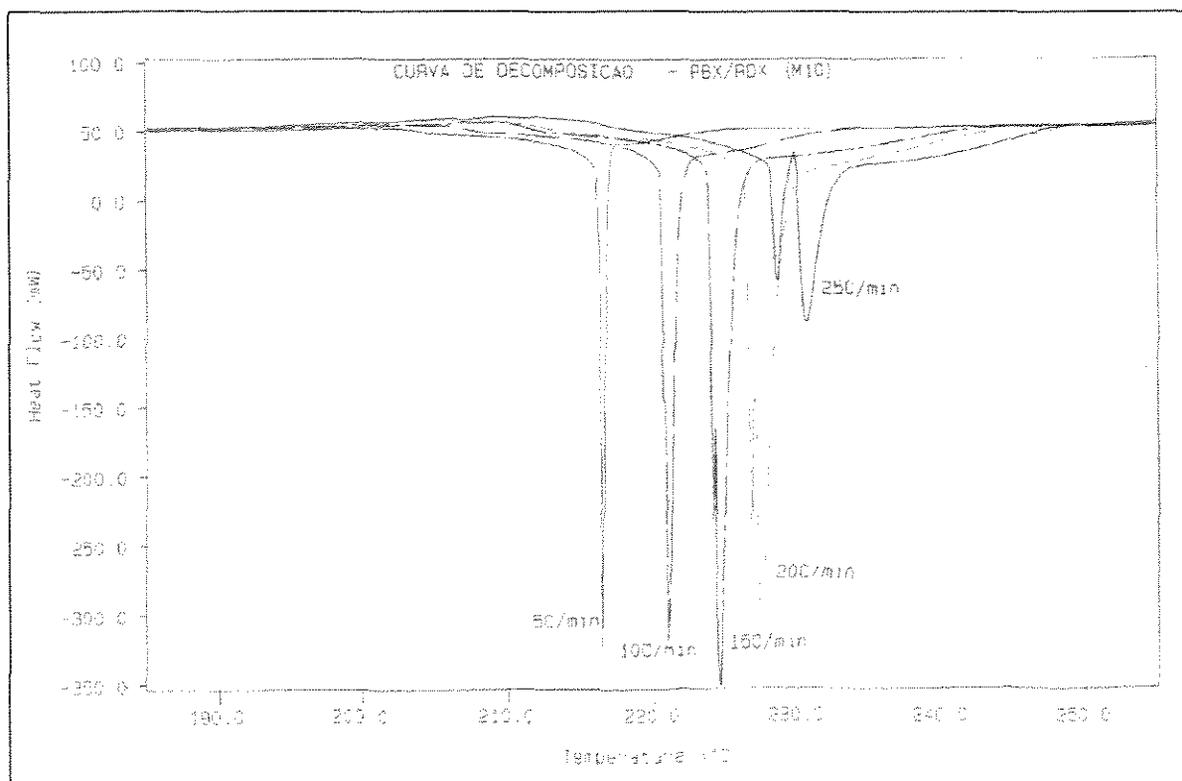
### **5.1.1.1 Efeito da razão de aquecimento no PBX/RDX**

A figura 39 mostra o perfil das curvas de decomposição do RDX obtidas nas razões de 5, 10, 15, 20 e 25°C/min. Observa-se que o formato das curvas é o mesmo variando apenas a intensidade. Com o aumento da razão de aquecimento os picos tornam-se maiores e mais intensos. Também ocorre um deslocamento dos picos endo e exotérmico para temperaturas mais altas conforme aumenta a razão de aquecimento. A temperatura do máximo do pico varia na faixa de 220°C a 230°C conforme a razão de aquecimento. A separação dos picos de fusão e decomposição não é muito distinta principalmente nas razões altas.

A figura 40 mostra as curvas referentes ao comportamento térmico de M10 nas razões de aquecimento de 5, 10, 15, 20 e 25°C/min. Como no RDX puro, observa-se que com o aumento da razão de aquecimento os picos são deslocados para temperaturas maiores e tornam-se mais largos e intensos. A partir de 10°C/min o pico de decomposição subdivide-se em dois picos exotérmicos que se distanciam com o aumento da razão de aquecimento. A bipartição do pico exotérmico pode estar relacionada com a ocorrência de um processo endotérmico, referente a fusão do RDX, juntamente com o processo exotérmico de decomposição.



**Figura 39:** Curvas DSC da decomposição da MIST3 (RDX) a 5, 10, 15, 20 e 25°C/min



**Figura 40:** Curvas DSC da decomposição de M10 (80% RDX) a 5, 10, 15, 20 e 25°C/min

A tabela 12 relaciona os valores das temperaturas Tonset e Tpico obtidos para a MIST3 e M10 nas razões de aquecimento de 5, 10, 15, 20 e 25°C/min.

**Tabela 12** - Temperatura Tonset e de Tpico – MIST3 e M10

RAZÃO DE AQUECIMENTO (°C/min)	MIST3		M10	
	T onset (°C)	T pico (°C)	T onset (°C)	T 2º pico (°C)
5	212,4 ± 1,2	235,4 ± 1,6	216,4 ± 0,3	216,8 ± 0,3
10	222,8 ± 0,3	242,0 ± 1,0	221,0 ± 1,2	221,6 ± 1,2
15	225,1 ± 0,5	246,4 ± 0,1	223,3 ± 0,9	224,2 ± 0,9
20	228,9 ± 0,2	250,0 ± 0,7	226,4 ± 0,4	227,6 ± 0,3
25	230,0 ± 0,9	251,6 ± 0,1	228,1 ± 0,2	230,7 ± 0,2

Com exceção da variação entre 5 a 10°C/min na MIST3, as temperaturas Tonset e Tpico variam linearmente com a razão de aquecimento.

Os valores de entalpia para a MIST3 e M10 nas diversas razões de aquecimento são mostrados na Tabela 13.

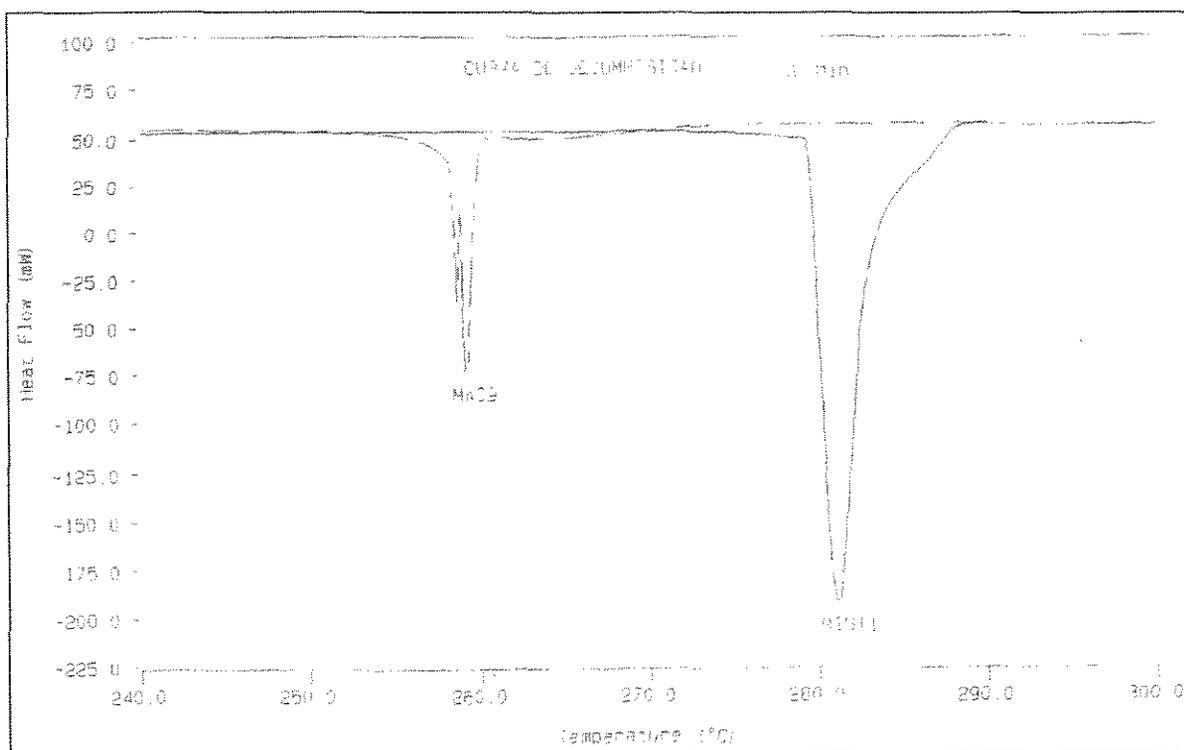
**Tabela 13** – Entalpias da MIST3 e M10

RAZÃO DE AQUECIMENTO (°C/min)	$\Delta H$ (J/g)	
	MIST3	M10
5	1998 ± 108	1356 ± 76
10	2052 ± 55	1226 ± 16
15	2048 ± 17	1158 ± 76
20	1964 ± 81	1108 ± 48
25	1972 ± 28,8	733 ± 50,4

A entalpia do RDX (MIST3) não foi alterada com a variação das razões de aquecimento, o que sugere que o processo de decomposição é o mesmo e independe da razão de aquecimento. No caso do PBX (M10) observa-se uma diminuição da entalpia com o aumento da razão de aquecimento. A queda é mais acentuada nas razões maiores e pode ser devido a ocorrência de fusão simultânea como observado pela bipartição dos picos.

### 5.1.2 PBX/HMX

A figura 41 mostra o comportamento do composto M9 e do respectivo explosivo puro (MIST1) na razão de 10°C/min. Um pico endotérmico em torno de 190°C indica a transformação da forma  $\beta$ -HMX para a forma  $\delta$ -HMX<sup>(50,51)</sup>. Não é observado pico de fusão e a decomposição ocorre de forma rápida e exotérmica tanto para a MIST1 como para M9.



**Figura 41:** Curva DSC da decomposição M9 (80% HMX) e MIST1 (HMX) a 10°C/min

É observado um abaixamento de aproximadamente 20°C na temperatura do máximo do pico do PBX em relação ao explosivo original. Esta diminuição, como no PBX/RDX (Fig. 38) pode estar associada a dificuldade na dissipação do calor de reação devido ao isolamento pelo polímero.

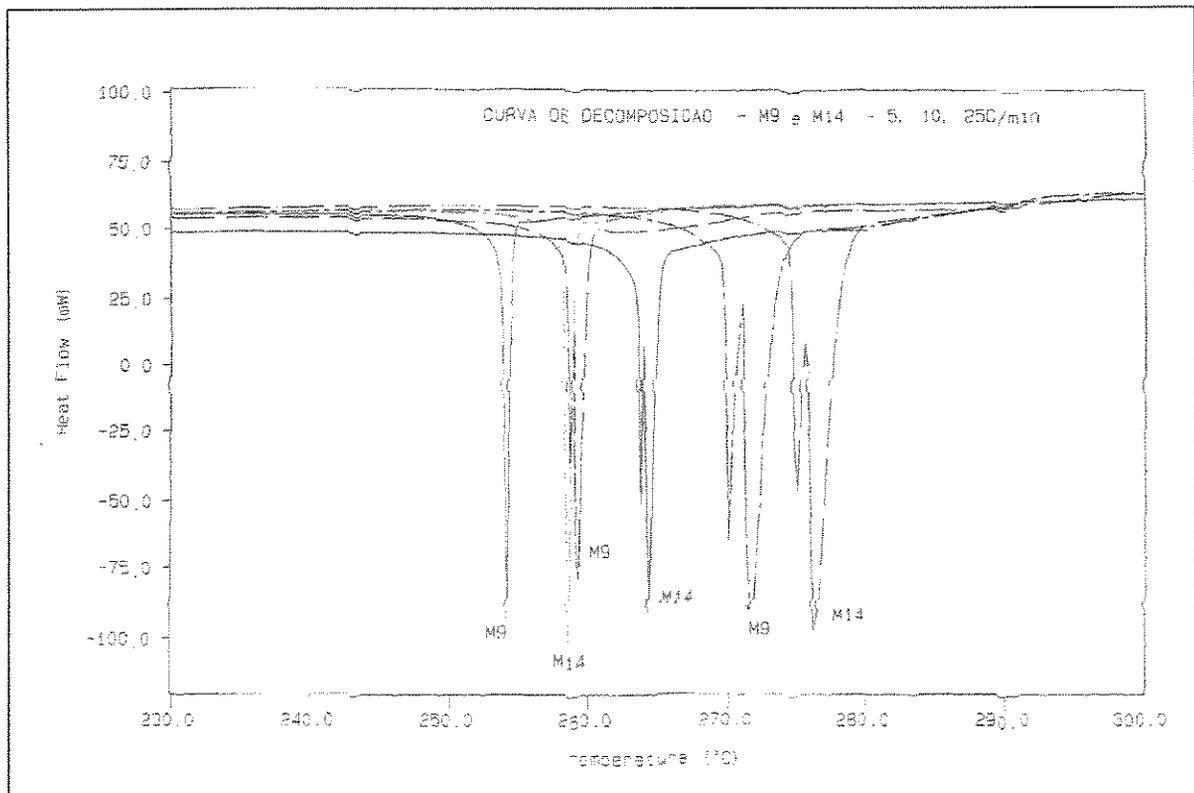
Na Tabela 14 estão relacionadas as temperaturas onset e de pico dos PBX/HMX e das respectivas misturas na razão de aquecimento de 10°C/min.

**Tabela 14** – Temperaturas Tonset e de T<sub>pico</sub> – PBX/HMX, MIST1 e MIST2

Compósito	M7 80%	M9 80%	MIST1	M13 80%	M14 80%	M18 80%	MIST2
Tonset (°C)	260,2 ± 1,0	258,4 ± 0,4	279,4 ± 0,3	263,6 ± 0,9	262,6 ± 0,8	264,7 ± 0,9	281,0 ± 0,1
T <sub>pico</sub> (°C)	261,0 ± 1,0	259,2 ± 0,4	280,9 ± 0,4	264,7 ± 0,9	263,6 ± 0,8	265,7 ± 0,8	281,8 ± 0,2

Um pequeno aumento nas temperaturas Tonset e T<sub>pico</sub> é observado para o compósito com 83% de HMX (M18). Devido ao menor teor de ligante a temperatura de decomposição do PBX tende a se aproximar da temperatura de decomposição do explosivo puro. Observa-se uma pequena diminuição da temperatura de decomposição para os compósitos obtidos na escala maior. Este mesmo efeito foi observado com o PBX/RDX (Tab.11)

O efeito da granulometria pode ser verificado comparando M7 e M9 com M13 e M14. Observa-se que em M13 e M14 as temperaturas Tonset e T<sub>pico</sub> são, em torno de 4°C, superiores as de M7 e M9. A granulometria mais grossa tem maior temperatura de decomposição. Outros experimentos realizados com granulometrias grossa e fina separadas confirmaram esta observação.

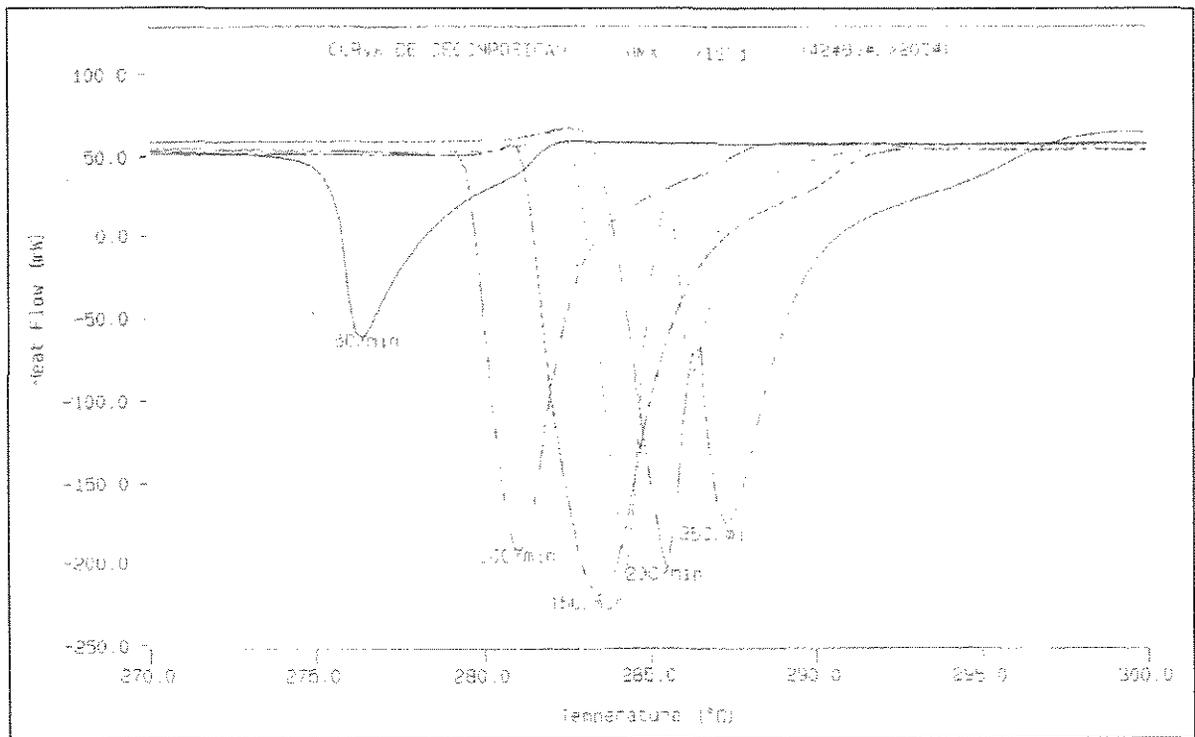


**Figura 42:** Curvas DSC da decomposição de M9 e M14 (80% HMX) nas razões de aquecimento de 5, 10 e 25°C/min

A figura 42 mostra o comportamento de M9 e M14 nas razões de aquecimento 5, 10 e 25°C/min. A maior porosidade de M7 e M9, observada pela menor densidade aparente, pode estar diminuindo a temperatura crítica do compósito <sup>(69)</sup>.

### 5.1.2.1 Efeito da razão de aquecimento no PBX/HMX

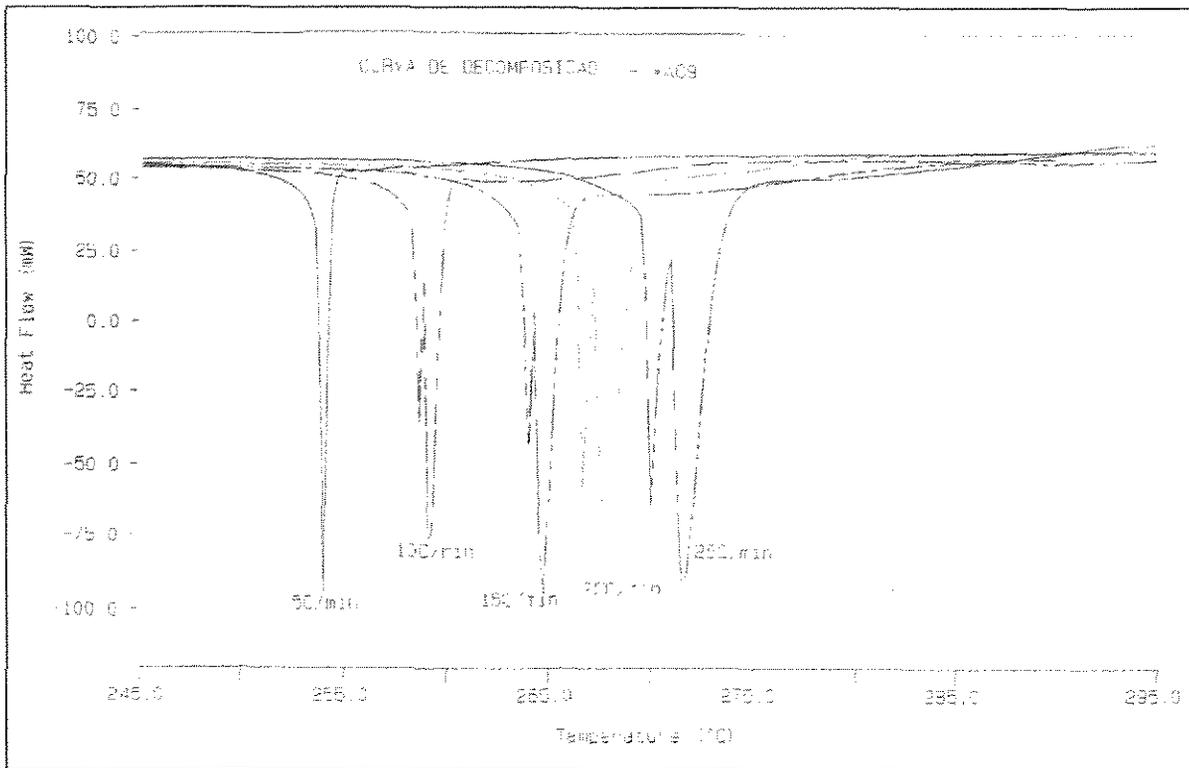
A figura 43 mostra o comportamento do HMX puro (MIST1) nas razões de aquecimento 5, 10, 15, 20 e 25°C/min. Observa-se que os picos exotérmicos tornam-se subdivididos e largos a partir de 20°C/min (em alguns casos a partir de 15°C/min).



**Figura 43:** Curvas DSC da decomposição da MIST1 (80% HMX) a 5, 10, 15, 20 e 25°C/min

Na razão de 5°C/min, figura 43, não há pico de fusão. A decomposição ocorre de forma instantânea até o pico máximo e depois deste, aparece um ombro até o retorno da linha base. A partir de 10°C/min começa o aparecimento do pico de fusão antes da decomposição que também aumenta conforme aumenta a razão de aquecimento juntamente com o aparecimento da subdivisão do pico de decomposição.

A figura 44 mostra o comportamento de M9 nas razões de 5, 10, 15, 20 e 25°C/min. Também é observado o deslocamento dos picos para temperaturas mais altas com o aumento da razão de aquecimento. A subdivisão do pico começa a partir de 10°C/min, coincidindo com o aparecimento do pico de fusão, e torna-se mais largo e separado nas razões mais altas.



**Figura 44:** Curvas DSC da decomposição de M9 (80% HMX) a 5, 10, 15, 20 e 25°C/min

A Tabela 15 relaciona as temperaturas Tonset e Tpico da MIST1 e M9 nas razões de aquecimento de 5, 10, 15, 20 e 25°C/min.

**Tabela 15 -** Temperaturas Tonset e Tpico – MIST1 e M9

RAZÃO DE AQUECIMENTO (°C/min)	MIST1		M9	
	T onset (°C)	T pico (°C)	T onset (°C)	T 1º pico (°C)
5	275,6 ± 0,2	276,6 ± 0,2	253,7 ± 0,5	254,2 ± 0,6
10	279,4 ± 0,3	280,9 ± 0,4	258,4 ± 0,4	259,2 ± 0,4
15	281,4 ± 0,2	283,5 ± 0,2	263,8 ± 0,6	264,9 ± 0,7
20	282,9 ± 0,3	285,8 ± 0,9	266,8 ± 0,7	268,3 ± 0,6
25	283,6 ± 0,1	287,3 ± 0,5	269,6 ± 0,4	271,6 ± 0,4

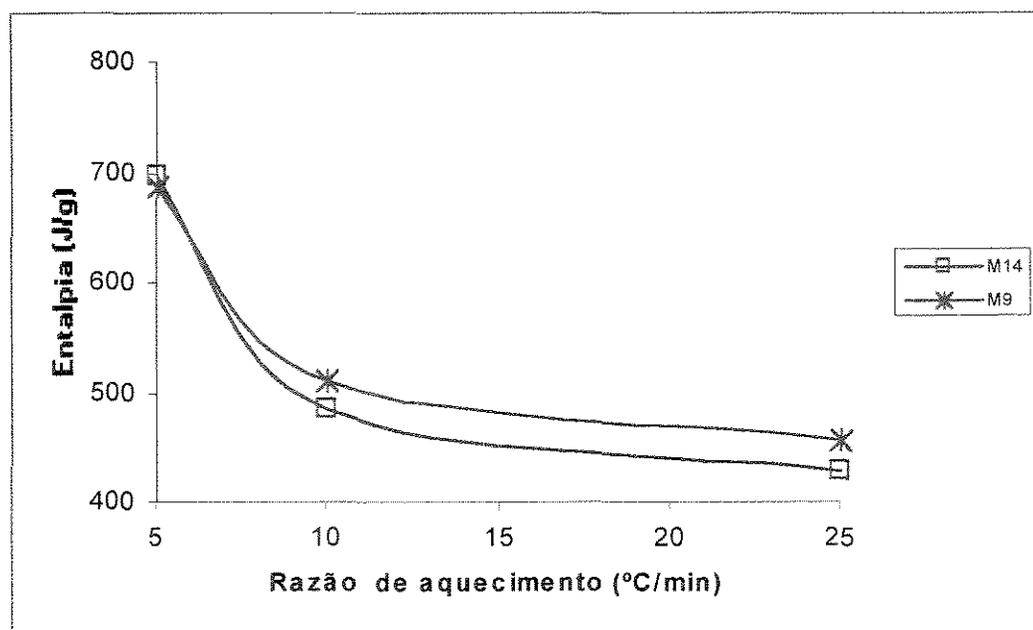
A relação entre a temperatura de decomposição da M9 e MIST1 se mantém praticamente constante ao longo das razões de aquecimento sendo um pouco maior na razão de 5°C/min.

A Tabela 16 relaciona os valores de entalpia da MIST1 e M9.

**Tabela 16 - Entalpias da MIST1 e M9**

RAZÃO DE AQUECIMENTO (°C/min)	$\Delta H$ (J/g)	
	MIST1	M9
5	1784 ± 41	687 ± 58
10	1733 ± 44	510 ± 28
15	1695 ± 15	547 ± 8
20	978 ± 632	500 ± 66
25	1208 ± 261	456 ± 57

Na MIST1 ocorre uma diminuição da entalpia conforme a razão de aquecimento. No composto os valores são mais constantes sendo ligeiramente superiores em 5°C/min (não há subdivisão dos picos).



**Figura 45:** Curvas de entalpias dos compostos de HMX, M9 e M14

## 6 CONCLUSÃO

A escolha dos lotes de HMX e RDX baseada nos valores de densidade aparente das faixas granulométricas individuais e da mistura mostrou ser um critério adequado para selecionar lotes de explosivos a fim de obter viscosidades do compósito não curado em níveis processáveis. Os valores mais altos de densidade aparente da mistura foram obtidos para o HMX e correspondem as viscosidades mais baixas para as mesmas condições de processo.

A distribuição granulométrica e o formato das partículas têm influência significativa no empacotamento, na homogeneidade da mistura com o ligante e na viscosidade dos compósitos não curados, conseqüentemente, são observadas variações nas propriedades DMA e no coeficiente de expansão térmica linear do compósito curado. A decomposição térmica também é afetada tendo sido observada uma diminuição em torno de 4°C na temperatura de decomposição para os compósitos de HMX com granulometria mais fina.

O efeito do tipo de carga foi observado em todas as propriedades devido as características próprias dos cristais.

O teor de carga teve influência significativa na viscosidade demonstrando que a distribuição granulométrica não é adequada para 83% de carga. As propriedades DMA e TMA e a decomposição térmica também foram afetadas.

O efeito da escala de processo foi observado na viscosidade do compósito não curado, que é maior para a escala maior devido ao maior calor de reação gerado pela maior quantidade de grupos reagindo, acelerando desta forma, a cura do compósito. Esta observação foi muito importante pois anteriormente misturas em pequena escala eram feitas para avaliar preliminarmente a viscosidade de grandes carregamentos. Sabe-se agora que o “pot life” da mistura não é o mesmo para as duas condições. As propriedades do compósito curado não são afetadas significativamente com a escala de processo. Pequenas variações foram observadas no módulo de armazenagem, especialmente na região vítrea, e no coeficiente de expansão térmica linear.

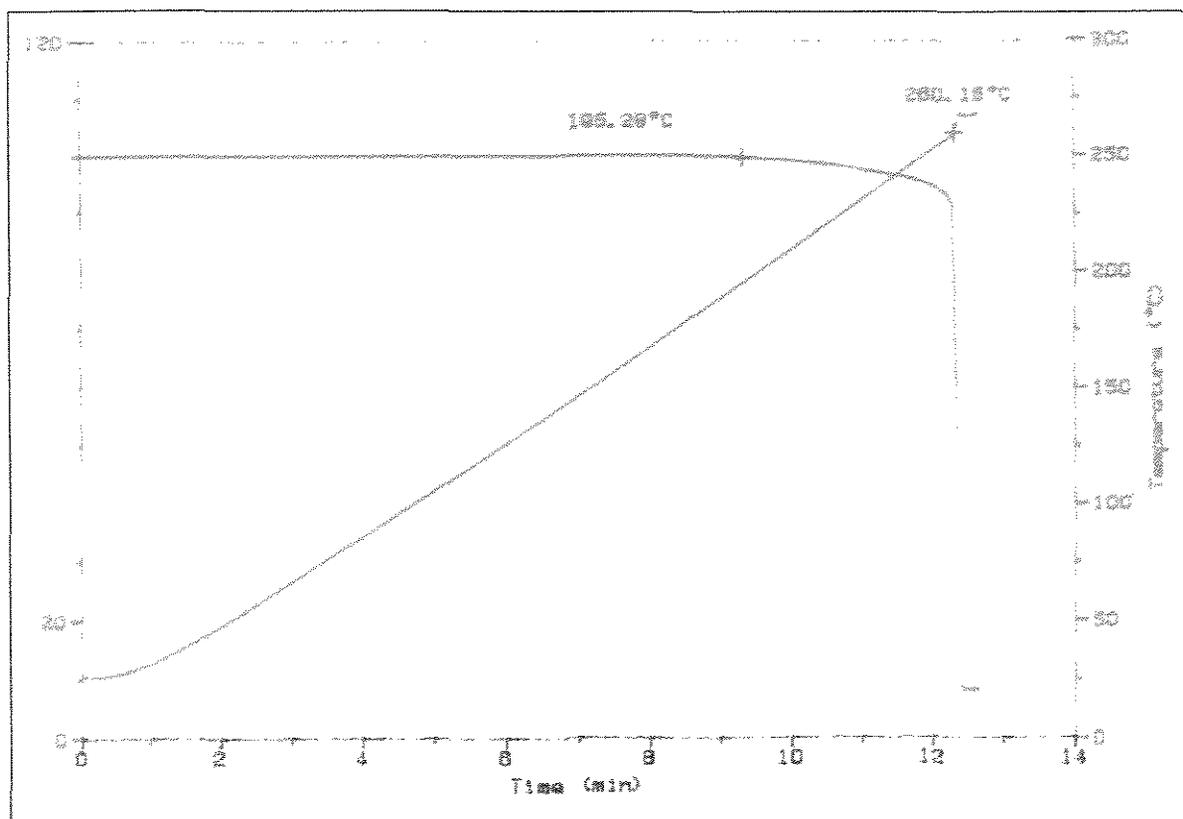
O efeito do agente de cura foi observado no módulo de armazenagem e de perda mais baixos e no amortecimento mais alto devido a maior mobilidade das cadeias curadas com o IPDI.

O DMA é a técnica mais indicada para medição da temperatura de transição vítrea, visto que apresentou a maior repetitividade e sensibilidade. Pelo TMA ocorre uma variação muito grande devido a análise ser pontual. Os valores de Tg obtidos através da máxima de tan  $\delta$

Os valores de entalpia de M14, obtidos nas razões de 5, 10 e 25°C, foram semelhantes ao de M9. Isto mostra que o processo de decomposição é o mesmo para os dois compósitos. A figura 45 ilustra este comportamento.

A fim de verificar se a bipartição dos picos exotérmicos estaria relacionada a diferentes processos de decomposição, foi realizada a análise TG no compósito M9. A razão de aquecimento foi de 20°C/min pois nesta razão em todos os compósitos foi observada a bipartição do pico exotérmico.

A figura 46 mostra que a decomposição inicia em 195,28°C com pequena perda de massa que se acentua em 260,16°C, com decomposição total e instantânea com grande liberação de calor, revelado pelo pico na curva de temperatura x tempo. Não foi possível observar duas regiões de perda de massa que pudessem ser associadas aos dois picos exotérmicos presentes nas curvas DSC. Isto indica que provavelmente está ocorrendo somente um processo de decomposição.



**Figura 46:** Curva TG da decomposição de M9 (80% HMX) a 20°C/min

mostraram que não houve variação significativa com a variação de escala de processo, tipo e teor de carga e agente de cura.

Após 8 meses de envelhecimento foi observado uma diminuição das propriedades viscoelásticas e redução na temperatura de transição vítrea. O coeficiente de expansão térmica também foi alterado.

Os ligantes baseados em PBLH, DOA, Lecitina de soja curados com TDI e IPDI foram considerados compatíveis quimicamente com as cargas HMX e RDX, como verificado por análise de estabilidade a vácuo e DSC.

A microscopia eletrônica de varredura com pressão variável se mostrou uma ferramenta muito útil para avaliar, sem alterações, as características morfológicas de compósitos explosivos. A observação direta da amostra, sem metalização, permitiu a avaliação do empacotamento, distribuição granulométrica, formato dos cristais e da interface ligante-carga.

A técnica DSC permitiu avaliar o comportamento térmico de maneira bastante satisfatória. Além da influência da granulometria, a razão de aquecimento tem influência significativa na resposta térmica dos compósitos. Em razões de aquecimento altas é observada, pela bipartição do pico exotérmico, a simultaneidade de processos de fusão e decomposição dos explosivos.

O ligante diminui a temperatura de decomposição dos explosivos. Isto ocorre devido ao abaixamento da temperatura crítica dos explosivos em virtude da dificuldade, causada pelo ligante, de dissipação do calor gerado pela reação.

Pelo DSC pode se afirmar que o ligante e RDX são compatíveis pois o início da decomposição não é alterado. No caso do HMX observa-se um aumento da sensibilidade ao calor mas, pelos resultados de estabilidade à vácuo, ainda está dentro dos limites considerados como compatíveis.

Esta tese contribuiu para estabelecer métodos de análises seguros para a caracterização de compósitos altamente energéticos, os quais já estão sendo utilizados como rotina no Instituto de Aeronáutica e Espaço. As técnicas utilizadas demonstraram uma grande sensibilidade na avaliação dos compósitos permitindo o entendimento de variações microestruturais nas propriedades finais dos compósitos.

Os ensaios padrões de avaliação da sensibilidade não devem ser substituídos mas, a correlação dos seus resultados com o entendimento microestrutural será possível com o uso das técnicas de análise térmica DMA, TMA, DSC, TG e MEV permitindo que sejam usadas na pesquisa de novas formulações e no controle de processos.

## **7 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS**

1. Utilizar os dados obtidos no DSC para cálculos cinéticos.
2. Comparar resultados de ensaios padrões de sensibilidade (estabilidade a vácuo, altura de queda e outros) com os obtidos por DMA e DSC
3. Comparar os resultados do DMA com ensaios de tração.
4. Avaliar utilizando as técnicas de análise térmica, compósitos obtidos com outras distribuições granulométricas, outro tipo de ligante e com outros explosivos.
5. Utilizar os métodos DSC, DMA e MEV para seleção de agentes de ligação entre explosivo e matriz.
6. Fazer a modelagem do comportamento térmico para cálculo da temperatura e tempo de explosão, utilizando parâmetros cinéticos obtidos por DSC.
7. Avaliar por DMA e MEV a interação do HMX com outros ligantes.

## 8 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. KIRK-OTHMER – *Encyclopedia of Chemical Technology*. New York: John Willey, v.9, p. 652, 1978
2. FEDOROFF, B.T., SHEFFIELD, O.E. *Encyclopedia of explosives and related items*. Dover: PICATINNY ARSENAL, v. 3, 1966
3. CALZIA J. *Les Substances Explosives et leurs Nuisances*. Dunod: 1969, 344 p
4. URBANSKI T. *Chemistry and technology of explosives*. Warszawa: PWN Polish Scientific Publishers, v. III, 1967, 717 p
5. VALENÇA, U. S. V. Curso de Emprego de Explosivos Industriais na Engenharia. Rio de Janeiro: Instituto Militar do Exército – IME, 1998 (Apostila)
6. BAILEY, P.B. On the problem of thermal instability of explosives materials. *Combustion and Flame*, 23, p. 329-336, 1974
7. HENNEQUIM E. Curso de Detônica aplicada – Propesa (CTA), 1994
8. TM 9-1300-214 C2 Military Explosives - Department of the Army Technical Manual. Washington: Headquarters Department of the Army, 1967
9. TABLE RONDE FRANCO-CANADIENNE Les Explosifs Composites - Département Chimie-Physique – Ecole Nationale Supérieure de Techniques Avancées (27 mars 1974)
10. BARRY, W.T. Plastic bonded RDX. LA 1448 Los Alamos Scientific Laboratory of the University of California, July, 1952
11. ROTHSTEIN, L.R. Plastic bonded explosives past, present and future. In: INTERNATIONALE JAHRESTAGUNG, 13, 1982. Karlsruhe. Proceedings... Karlsruhe: Fraunhofer – Institut Für Treib – Und Explosivstoffe, 1982. p. 245-255
12. STOSZ, M. J. Development of new explosives. In: INTERNATIONALE JAHRESTAGUNG, 13, 1982. Karlsruhe. Proceedings... Karlsruhe: Fraunhofer – Institut Für Treib – Und Explosivstoffe, 1982. p. 257-275
13. DROLET, J.F., LAVERTU, R. Nouvelle Composition Explosive Destinée au Remplissage de Projectiles Modernes. In: INTERNATIONALE JAHRESTAGUNG, 7, 1976. Karlsruhe. Proceedings... Karlsruhe: Fraunhofer – Institut Für Treib – Und Explosivstoffe, 1976. p. 255-266
14. GOOL M.A. Van - Plastic Binders in High Explosives. In: INTERNATIONALE JAHRESTAGUNG, 12, 1981. Karlsruhe. Proceedings... Karlsruhe: Fraunhofer – Institut Für Treib – Und Explosivstoffe, 1981. p. 333-344

15. MIL-STD-1751 (USAF) Safety and performance tests for qualification of explosives. Washington: Department of Defense – USA DC 20301, 1982, 246 p
16. MIL-STD-2105B Hazard assessment tests for no-nuclear munitions. Washington: Department of Defense – USA, 1994, 36 p
17. BELCHER, I., R. C. DRAKE, K. A. FLEMING and R. H. ROBERTS Thermal Modeling of Confined Explosive Systems. In: INTERNATIONAL ANNUAL CONFERENCE OF ICT, 22, 1991. Karlsruhe. Proceedings... Karlsruhe: Fraunhofer – Institut Für Treib – Und Explosivstoffe, 1991.
18. DIMARANA, L. F., LEE, I., HUDSON, F. E. AP/HTPB Based Propellants with varying composition – thermal response and parametric analysis of aluminized AP. In: INTERNATIONAL ANNUAL CONFERENCE OF ICT, 27, 1996. Karlsruhe. Proceedings... Karlsruhe: Fraunhofer – Institut Für Treib – Und Explosivstoffe, 1996.
19. BAKER, K.F. Thermal stability of potentially hazardous materials by differential scanning calorimetry (DSC). Du Pont Company Analytical Instruments Division Wilmington, DE 19898
20. ROGER, R.N., MORRIS, E.D. On estimating activation energies with a differential scanning calorimeter. Analytical Chemistry, v. 38, n° 3, p. 412-414, march 1966
21. BAE J. H. Determination of kinetic parameters from differential thermal analysis. Journal of Thermal Analysis, v. 4, p. 261-269, 1972
22. MOSTÁK P., VÁVRA P. Vulnerability testing of high explosives. In: INTERNATIONAL ANNUAL CONFERENCE OF ICT, 27, 1996. Karlsruhe. Proceedings... Karlsruhe: Fraunhofer – Institut Für Treib – Und Explosivstoffe, 1996.
23. HADHOUD, M.K., O.A.HALEIM Explosive and detonation characteristics of pbx's based on RDX. In: INTERNATIONAL ANNUAL CONFERENCE OF ICT, 22, 1991. Karlsruhe. Proceedings... Karlsruhe: Fraunhofer – Institut Für Treib – Und Explosivstoffe, 1991.
24. REICH, L. Compatibility of polymers with highly energetic materials bt DTA – Thermochemica Acta, 5, p. 433-442, 1973
25. ROGERS, R.M. Explosives compatibility evaluation with a differential scanning calorimeter. In: INTERNATIONALE JAHRESTAGUNG, 9, 1978. Karlsruhe. Proceedings... Karlsruhe: Fraunhofer – Institut Für Treib – Und Explosivstoffe, 1978.
26. CHEVALIER, S., PERU, C., BILLON, L., GREVIN, M. Antioxidant selection methology for hidroxiterminated polybutadiene tipe solid propellants In:

- INTERNATIONAL ANNUAL CONFERENCE OF ICT, 29, 1998. Karlsruhe. Proceedings... Karlsruhe: Fraunhofer – Institut Für Treib – Und Explosivstoffe, 1998
27. LEU A., SHEN, S.M. The effects of silane coupling agent on the improvement of thermal stability and mechanical properties of HTPB/HMX composite system. In: INTERNATIONAL ANNUAL CONFERENCE OF ICT, 29, 1998. Karlsruhe. Proceedings... Karlsruhe: Fraunhofer – Institut Für Treib – Und Explosivstoffe, 1998
  28. HEMMILÄ, M., NIEMINEN, I., KARINIEMI A. Use of kinetic DTA and TG methods for compatibility test on 2,4,6-trinitrotoluene. Propellants, Explosives and Pyrotechnics, 11, p. 91-95, 1986,
  29. CHHABRA, J.S., ATHAR, J., AGRAWAL, J.P., SINGH H. Comparative study of various antioxidants for HTPB prepolymer. Plastics, Rubber and Composites Processing and Applications, 20, p. 305-310, 1993
  30. MOUTINHO C., CAMPOS J., GÓIS J.C. and FIGUEIREDO M. PBX Manufacturing and testing with modified PETN particles. In: INTERNATIONAL ANNUAL CONFERENCE OF ICT, 27, 1996. Karlsruhe. Proceedings... Karlsruhe: Fraunhofer – Institut Für Treib – Und Explosivstoffe, 1996.
  31. MATUSZAK M.L., UPHAM D.L. and HILDNER R.A. The dynamic shear storage modulus of plastic-bonded explosives and its relationship to sensitivity. Propellants and Explosives 6, p.161-165, 1981
  32. VILLENEUVE S., LESSARD P. Correlation of tensile and dynamic mechanical analysis results in ageing studies of rocket propellants. In: INTERNATIONAL ANNUAL CONFERENCE OF ICT, 29, 1998. Karlsruhe. Proceedings... Karlsruhe: Fraunhofer – Institut Für Treib – Und Explosivstoffe, 1998
  33. WU, M. T., CHEN, S. I., WU, B. H., LIU, F. A comparative Aging Study of Nitramine PBX. In: INTERNATIONAL ANNUAL CONFERENCE OF ICT, 20, 1989. Karlsruhe. Proceedings... Karlsruhe: Fraunhofer – Institut Für Treib – Und Explosivstoffe, 1989.
  34. FONG C. W. Crack Initiation in Perforated Propellants under High Strain Rate Impact Conditions. Propellants, Explosives, Pyrotechnics, 10, p. 91-96, 1985
  35. BARRY, W.T. et al Plastic bonded RDX. LA 1448 Los Alamos Scientific Laboratory of the University of California, July, 1952
  36. HOOPER, J. F., SMITH, R. F. Factors affecting the processability of polymer bonded explosives. In: INTERNATIONALE JAHRESTAGUNG, 17, 1976. Karlsruhe. Proceedings... Karlsruhe: Fraunhofer – Institut Für Treib – Und Explosivstoffe, p. 50-72, 1976.

37. GAUDIN, C.– Modalites D'Emploi des Explosifs a Liants Plastiques Mis en Oeuvre par Coulee. In: INTERNATIONALE JAHRESTAGUNG, 9, 1978. Karlsruhe. Proceedings... Karlsruhe: Fraunhofer – Institut Für Treib – Und Explosivstoffe, p. 243-254, 1978.
38. HOLTS E., SCRIBNER K., WHIPPLE, R., CARLEY, J. Paste extrudable explosives: Their history and their current status. In: INTERNATIONAL ANNUAL CONFERENCE OF ICT, 29, 1998, Karlsruhe: Fraunhofer Institut Chemische Technologie, 1998
39. HADHOUD, M.K., O. A. HALEIM, M. A. Rheological and explosives properties of plastic bonded high explosives bases on hidroxy terminated polybutadiene. . In: INTERNATIONALE JAHRESTAGUNG, 13, 1982. Karlsruhe. Proceedings... Karlsruhe: Fraunhofer – Institut Für Treib – Und Explosivstoffe, 1982. p. 277-285
40. CONNOR J. Sensitiveness and explosiveness of plastic bonded explosives. In: INTERNATIONALE JAHRESTAGUNG, 13, 1982, Karlsruhe. Proceedings... Karlsruhe: Fraunhofer – Institut Für Treib – Und Explosivstoffe, 1982. p. 343-355
41. VILLAR W. D. - *Química e tecnologia dos poliuretanos*. – Pronor, 1993, 203p
42. FRISH, K.C. e REEGEN, L.S. *Advances in urethane science and technology*. v. 1, Technomic Publishing, 1971
43. BUNYAN P., CUNLIFFE, A. V., DAVIS, A., KIRBY, F. A. The degradation and stabilisation of solid rocket propellants. *Polymer Degradation and Stability*, 40, p. 238-250, 1993
44. LEE, S.M. *International Encyclopedia of Composites*. New York: VCH Publishers, vol. 4, p. 499-519, 1991
45. HILLSTROM W. W. Elastomeric binders and bonding agents for desensitization of explosives. Contract Report BRL-CR-599, 1988 – U.S. Army Laboratory Comand
46. PETROFLEX – Manual de Especificação de Produto Resina Liquiflex P, pag. 01/LIQPESP, 1981
47. GAUDIN, C., OUSSET, R., TEISSIER, R. Explosifs peu vulnerables. In: INTERNATIONALE JAHRESTAGUNG, 13, 1982. Karlsruhe. Proceedings... Karlsruhe: Fraunhofer – Institut Für Treib – Und Explosivstoffe, 1982. p. 391-401
48. TECHNICAL GROUP, ASNR LTTP on IHE, LAMY P., LEIBER C.O. CUMMING A., ZIMMER M. Air Senior National Representative Long Term Technology Project on Insensitive High Explosives (IHEs). In: INTERNATIONAL ANNUAL CONFERENCE

- OF ICT, 27, 1996. Karlsruhe. Proceedings... Karlsruhe: Fraunhofer – Institut Für Treib – Und Explosivstoffe, 1996.
49. FINCK B., GRAINDORGE H. New Molecules for High Energetic Materials. In: INTERNATIONAL ANNUAL CONFERENCE OF ICT, 27, 1996. Karlsruhe. Proceedings... Karlsruhe: Fraunhofer – Institut Für Treib – Und Explosivstoffe, 1996.
  50. LICHT H.H. HMX (octogen) and its polymorphic forms. Institut für Chemisch-Technische Untersuchungen (CTI) Bonn, Bundesrepublik Deutschland, p. 168-179, 1970
  51. CADY H.H. Studies on the Polymorphs of HMX. Los Alamos Scientific Laboratory LAMS2652 Chemistry TID-4500, 17<sup>th</sup> Ed.
  52. KAULLY T., KIMMEL T. Failure mechanism in PBX. In: INTERNATIONAL ANNUAL CONFERENCE OF ICT, 27, 1996. Karlsruhe. Proceedings... Karlsruhe: Fraunhofer – Institut Für Treib – Und Explosivstoffe, 1996.
  53. DERVAUX M. Influence de la Granulometrie de la Charge sur les Proprietes Detoniques D'Explosifs Composites In: INTERNATIONAL ANNUAL CONFERENCE OF ICT, 19, 1988. Karlsruhe. Proceedings... Karlsruhe: Fraunhofer – Institut Für Treib – Und Explosivstoffe, 1988
  54. BOUMA, R.H.B., HORDIJK, A.C., SCHOLTES, J.H.G. Relation Between Damage at Low Velocity Impact, and Mechanical Properties and Explosive Loading of Plastic Bonded Explosives. In: INTERNATIONAL ANNUAL CONFERENCE OF ICT, 29, 1998, Proceedings... Karlsruhe: Fraunhofer Institut Chemische Technologie, 1998
  55. FARRIS, R.J., *Prediction of the viscosity of multimodal suspensions from unimodal viscosity data.* Trans. Soc. Rheol., 12, 181, 1968
  56. HOOTON I.E. – Preliminary Studies of HMX - Based PBXS. In: INTERNATIONAL ANNUAL CONFERENCE OF ICT, 27, 1996. Karlsruhe. Proceedings... Karlsruhe: Fraunhofer – Institut Für Treib – Und Explosivstoffe, 1996
  57. HORDIJK, A.C., BOUMA and SCHONEWILLE E. – Rheological Characterisation of Castable and Extrudable Energetic Compositions. In: INTERNATIONAL ANNUAL CONFERENCE OF ICT, 27, 1996. Karlsruhe. Proceedings... Karlsruhe: Fraunhofer – Institut Für Treib – Und Explosivstoffe, 1996.
  58. CUMMING A.S., FLOWER P.Q., GARATY B.J. Effects of Nitramine Particle Size and Shape on PBX Processing. In: INTERNATIONAL ANNUAL CONFERENCE OF ICT, 27, 1996. Karlsruhe. Proceedings... Karlsruhe: Fraunhofer – Institut Für Treib – Und Explosivstoffe, 1996

59. BORNE L., BEAUCAMP, A., FENDELEUR D. Metrology Tools for the Characterization of Explosive Crystal Properties. In: INTERNATIONAL ANNUAL CONFERENCE OF ICT, 27, 1996. Karlsruhe. Proceedings... Karlsruhe: Fraunhofer – Institut Für Treib – Und Explosivstoffe, 1996
60. CARVALHEIRA P., CAMPOS J., GADIOT G.M.H.J.L. – Some Rules for the Design of High Solid Loading Composite Solid Propellants and Explosives. In: INTERNATIONAL ANNUAL CONFERENCE OF ICT, 27, 1996. Karlsruhe. Proceedings... Karlsruhe: Fraunhofer – Institut Für Treib – Und Explosivstoffe, 1996.
61. ERISKEN C., GÖÇMEZ, YILMAZER U., ÖZKAR S., PEKEL F. – Modeling and Rheology of HTPB based Solid Propellants. In: INTERNATIONAL ANNUAL CONFERENCE OF ICT, 27, 1996. Karlsruhe. Proceedings... Karlsruhe: Fraunhofer – Institut Für Treib – Und Explosivstoffe, 1996
62. LEACH C., FLOWER P., HOLLANDS, R., FLYNN, S., MARSHALL, E., KENDRICK, J. Plasticisers in energetic materials formulations – a UK overview. In: INTERNATIONAL ANNUAL CONFERENCE OF ICT, 29, 1998. Karlsruhe. Proceedings... Karlsruhe: Fraunhofer – Institut Für Treib – Und Explosivstoffe, 1998.
63. LEFRANÇOIS A. DEMOL G. Increase of sensitivity of hmx-based pressed explosives resulting of the damage induced by hydrostatic compression. In: INTERNATIONAL ANNUAL CONFERENCE OF ICT, 29, 1998. Karlsruhe. Proceedings... Karlsruhe: Fraunhofer – Institut Für Treib – Und Explosivstoffe, 1998.
64. MARSH H. E. – Formulations and quality control in polyurethane propellants. *Industrial and Engineering Chemistry*, v.52, n° 9, p. 768-774, 1960
65. GUPTA, D.C., WAST, D.V., TAPASWI, M.A., NIGADE, B.M. Effect of diisocyanate structure on thermal degradation of polyurethanes. *Macromolecular Reports*, A31 (SUPPL.5), p. 613-625, 1994
66. KORSOUNSKII B.L., NAZIN G.M. STOLYAROV P.N. – Some Methodological Problems of Thermal Stability of Explosive Materials. In: INTERNATIONAL ANNUAL CONFERENCE OF ICT, 27, 1996. Karlsruhe. Proceedings... Karlsruhe: Fraunhofer – Institut Für Treib – Und Explosivstoffe, 1996.
67. LONGJOHN., R., CARTWRIGHT M. Effect of crystal defects on reactivity of energetic materials: 1. The effect of mechanical deformation. In: INTERNATIONAL ANNUAL CONFERENCE OF ICT, 29, 1998. Karlsruhe. Proceedings... Karlsruhe: Fraunhofer – Institut Für Treib – Und Explosivstoffe, 1998

68. HEIJDEN A.E.D.M., BOUMA R.H.B – Shock Sensitivity of HMX/HTPB PBX'S: Relation with HMX Crystal Density. In: INTERNATIONAL ANNUAL CONFERENCE OF ICT, 29, 1998. Karlsruhe. Proceedings... Karlsruhe: Fraunhofer – Institut Für Treib – Und Explosivstoffe, 1998.
69. BILLINGSLEY J.P., ADAMS C.L. – Application of Crystal Lattice Disintegration Criteria to Compute Minimum Shock Induced Reactive Conditions in Solid Explosives and Inert Materials – Propellants, Explosives, Pyrotechnics 19, p. 118-126, 1994
70. BELLERBY, J.M., KNIATNIKOM Explosive – binder adhesion and dewetting in nitramine – filled energetic materials. Propellants, Explosives, Pyrotechnics 14, p. 82-85, 1989
71. MARTIN, E.C., YEE, R.Y., Effects of surface interactions and mechanical properties of PBXs on explosive sensitivity Part 2: Model formulation, NWC TP 6619, Naval Weapons Center, China Lake, march 1965
72. MANG J.T., SKIDMORE C.B. — Quantification of Microstrutural Features in HMX Using Small Angle Neutron Scattering Techniques. In: INTERNATIONAL ANNUAL CONFERENCE OF ICT, 27, 1996. Karlsruhe. Proceedings... Karlsruhe: Fraunhofer – Institut Für Treib – Und Explosivstoffe, 1996
73. HUSBAND D. M. – Use of Dynamic Mechanical Measurements to Determine the Aging Behavior of Solid Propellant. Propellants, Explosives, Pyrotechnics 17, p. 196-201, 1992
74. MURAYAMA, T. *Dynamical Mechanical Analysis of Polymeric material*. Amsterdam: Elsevier Scientific Pub. Co., 1978, 231p
75. FONG C.W. An Interphasic Region between Nitrocellulose and Nitroguanidine in Triple Base Propellant. Propellants, Explosives, Pyrotechnics 10, 1969
76. HO, S.Y., FONG, C.W. Correlation between fracture properties and dynamic mechanical relaxations in composite propellants. Polymer, vol. 28, p. 739-744, 1987
77. MIN K.J., KELLEY F.N. Structure-property relationships of highly filled elastomeric composites as model solid propellants. In: INTERNATIONAL ANNUAL CONFERENCE OF ICT, 29, 1998. Karlsruhe. Proceedings... Karlsruhe: Fraunhofer – Institut Für Treib – Und Explosivstoffe, 1998
78. MIL-STD-650 (Explosive), Method 503.1.1 (100°C and 120°C Vacuum Stability Test) and Method 504.1.1 (Reactivity Test), May 1973
79. AMCP 706-177 Explosives series properties of explosives of military interest. Engineering design handbook Washington: Headquarters United States Army Materiel Command, 1971, 396 p.

80. KORSOUNSKII, B.L., NAZIN G.M., STOLYAROV, P.N. Some methodological problems of thermal stability of explosive materials. In: INTERNATIONAL ANNUAL CONFERENCE OF ICT, 27, 1996. Karlsruhe. Proceedings... Karlsruhe: Fraunhofer – Institut Für Treib – Und Explosivstoffe, 1996
81. FRANK-KAMENETSKII, D.A. *Diffusion and heat transfer in chemical kinetics*. New York, 1969, p. 374-421
82. OZAWA, T. Kinetics analysis of derivative curves in thermal analysis. *Journal of Thermal Analysis*, v. 2, p. 301-324, 1970,
83. ASTM E 698-79 – Standard Test Method for Arrhenius kinetic constants for thermally unstable materials.
84. ROGERS, R.N. Thermochemistry of explosives. *Thermochimica Acta*, 11, p. 131-139, 1975
85. KISHORE, K. Study of solid state kinetics by differential scanning calorimetry. *Analytical Chemistry*, v. 50, n. 8, p. 1079-1083, July 1978,
86. KIMURA, J., KUBOTA, N. Thermal decomposition process of HMX. *Propellants and Explosives*, 5, p. 1-8, 1980,
87. MARUIZUMI, H., FUKUMA, D., SHIROTA, K., KUBOTA, N. Thermal decomposition of RDX composite propellants. *Propellants, Explosives and Pyrotechnics*, 7, p. 40-45, 1982,
88. KUBOTA, N., SAKAMOTO, S. Combustion mechanism of HMX propellants. *Propellants, Explosives and Pyrotechnics*, 14, p. 6-11, 1989,
89. BRILL, B., BRUSH, P.D. Temperature dependence of the rapid thermal decomposition of nitramines. In: INTERNATIONAL ANNUAL CONFERENCE OF ICT, 20, 1991. Karlsruhe. Proceedings... Karlsruhe: Fraunhofer – Institut Für Treib – Und Explosivstoffe, 1991
90. KISSINGER, H.E. Variation of peak temperature with heating rate in differential thermal analysis. *Journal of Research of the National Bureau of Standards*, v.57, n.4, p. 217-221, October 1956,
91. ASTM D 1895-89 Standard test methods for apparent density, bulk factor, and pourability of plastic materials
92. MIL-STD-286C – Method 510.1.1 - Specific gravity (picnometer method)
93. ASTM D2240-75 Standard test method for rubber property – durometer hardness
94. CANEVAROLO, S.V. J. Análise dinâmico-mecânica para sistemas poliméricos. Parte 1 – O amortecimento ( $\tan \delta$ ). *ABPol*, maio, 1991

95. TURI, E.A. *Thermal characterization of polymeric materials*. New York: Academic Press, 1981
96. FELISBERTI, M.I. Caracterização de blendas poliméricas através de análise térmica e termomecânica. Associação Brasileira de Polímeros – ABPol, 1995 (Apostila)
97. SKIDMORE C.B., PHILLIPS D.S., CRANE N.B. – Microscopical examination of plastic-bonded explosives – LA-UR-97-3807 Los Alamos National Laboratory
98. NIELSEN L. E. *Mechanical Properties of polymers and composites*. Missouri: Marcel Dekker, Inc., v.2, 555p