

Poly(Vinyl Ferrocene)/Hydroxyl Terminated Polybutadiene (PVF/HTPB) Blend as a Catalyst: Preparation, Characterization, and Comparison

Artin Maleki, Abbas Kebritchi*, Amin Amini

Chemical Engineering Department, Imam Hossein Comprehensive University,
Tehran, Iran

Abstract

Research Subject: Among the burning rate catalysts (BRCs), ferrocene-based ones have shown better performance; but show volatility problem. Therefore, the use of ferrocene derivatives in order to make compatible with hydroxyl terminated polybutadiene (HTPB) prepolymer, is a novel trend which is recently interested in the related researches.

Research Approach: In this research, at first, vinyl ferrocene monomer (VFM) were in-situ homopolymerized to prepare poly(vinyl ferrocene) (PVF) in the presence of hydroxyl terminated polybutadiene (HTPB) prepolymer at three different conditions (with and without BPO as initiator and different amounts of VFM). Then, blend of PVF/HTPB were characterized using FT-IR, ¹HNMR and GPC analyzes. In the second part, energetic composites containing PVF/HTPB blend were prepared and thermal properties of prepared samples investigated and compared with energetic composites containing conventional catalysts using TGA. **Main Results:** The GPC results showed that the main peak was larger and wider due to the increase in the average molecular weight of PVF/HTPB blend. Comparison of thermal analysis showed that energetic composites based on PVF/HTPB blend catalyst perform better than common catalysts and more reduces the AP decomposition temperature. PVF/HTPB blend act as a potential BRC in energetic composites in which migration problem reduce due to in-situ blending of VFM to HTPB.

key words

Burning rate catalysts

Ferrocene

Vinyl ferrocene

Ferrocene based catalyst

Energetic composite

*To whom correspondence should be addressed:
a.kebritchi@ippi.ac.ir

پژوهش‌های کاربردی مهندسی شیمی - پلیمر

آلیاژ پلی (وینیل فروسن) / پلی بوتادی ان خاتمه یافته با هیدروکسیل (PVF / HTPB) به عنوان کاتالیزور: تهیه، شناسایی و مقایسه

آرتین ملکی، عباس کبریتچی*، امین امینی

تهران، دانشگاه جامع امام حسین (ع)، دانشکده و پژوهشکده فنی و مهندسی، گروه مهندسی شیمی

فصلنامه علمی - پژوهشی بین رشته ای

سال پنجم، شماره ۴، نسخه ۱
زمستان ۱۴۰۰، صفحه ۷۹-۹۰

چکیده

موضوع تحقیق: در میان کاتالیزورهای نرخ سوزش (BRCs) در کامپوزیت‌های پرانرژی، کاتالیزورهای بر پایه فروسن عملکرد بهتری داشته ولی دارای مشکلاتی همچون فراریت است. از این رو استفاده از مشتقات فروسنی با هدف سازگار کردن با پیش پلیمر پلی بوتادی ان خاتمه یافته با هیدروکسیل (HTPB) اخیراً در پژوهش‌های مرتبط با این حوزه مورد توجه قرار گرفته است.

روش تحقیق: در این پژوهش در بخش اول، مونومر وینیل فروسن (VFM) در سه شرایط مختلف (با و بدون بنزوئیل پراکسید (BPO) به عنوان آغازگر و با درصدهای مختلف مونومر وینیل فروسن) در حضور HTPB، به صورت درجا پلیمری شده تا پلی (وینیل فروسن) (PVF) تهیه شود. سپس آلیاژهای PVF/HTPB حاصل با استفاده از آزمون‌های FT-IR، ¹H NMR و GPC شناسایی شدند. در بخش دوم این پژوهش، کامپوزیت‌های پرانرژی حاوی آلیاژ PVF/HTPB تهیه و خواص حرارتی آن‌ها توسط آزمون TGA با کامپوزیت‌های پرانرژی حاوی کاتالیزورهای رایج مقایسه شد.

نتایج اصلی: نتایج GPC نشان داد که قله اصلی بزرگ‌تر و پهن‌تر شده است که به علت افزایش میزان متوسط وزن مولکولی در آلیاژ PVF/HTPB باشد. نتایج حاصل از مقایسه حرارتی نشان داد که کامپوزیت‌های پرانرژی بر پایه آلیاژ PVF/HTPB نسبت به کاتالیزورهای مرسوم عملکرد بهتری داشته و دمای تجزیه آمونیوم پرکلرات (AP) را بیشتر کاهش داده است. آلیاژ PVF/HTPB به عنوان کاتالیزور نرخ سوزش در کامپوزیت‌های پرانرژی عمل می‌کند به نحوی که به رفع مشکل مهاجرت نیز به سبب آلیاژسازی درجا VFM به HTPB کمک کند.

کلمات کلیدی

کاتالیزورهای نرخ سوزش

فروسن

وینیل فروسن

کاتالیزور فروسنی

کامپوزیت پرانرژی

*مسئول مکاتبات:

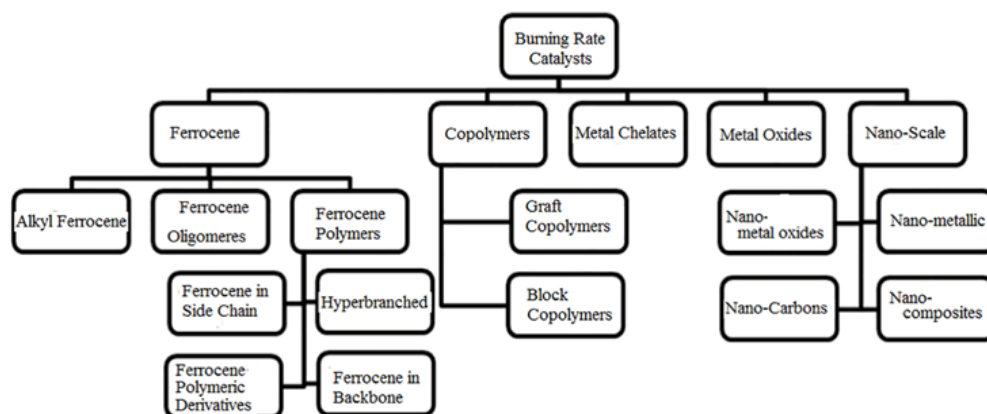
a.kebritchi@ippi.ac.ir

۱ مقدمه

یکنواخت، قابلیت اشتعال مناسب و سازگاری با بایندها هستند [۱۵،۱۶]. افزودنی‌های شناخته‌شده، خواص احتراقی کامپوزیت پرانرژی جامد مرکب را با واکنش با بایندها و اکسیدکننده تحت تأثیر قرار می‌دهند [۱۷-۱۹]. کاتالیزورها عموماً دو نوع هستند، به عبارت دیگر آن‌هایی که سرعت سوزش کامپوزیت پرانرژی را افزایش می‌دهند (کاتالیزور) و آن‌هایی که سرعت سوزش را کاهش می‌دهند (اصلاح‌کننده). کیشور و همکارانش دریافتند [۲۰] که تجزیه و نرخ سوزش کامپوزیت‌های پرانرژی با غلظت مشخصی از کاتالیزور بالا می‌رود و از طرف دیگر با کاهش آن‌ها میزان تأثیرات کم می‌شود. هرچند عموم کاتالیزورها، کاتالیزورهای تأثیرگذار هستند و به‌طور عمده استفاده می‌شوند، اما کاتالیزورهای فروسنی و مشتقات آن بسیار موثرتر از مابقی آن‌ها است؛ به‌طوری که نرخ سوزش را تا ۲۰٪ افزایش می‌دهند [۲۱،۲۲]. با توجه به مطالعات انجام شده، انواع کاتالیزور نرخ‌سوزش کامپوزیت‌های پرانرژی و زیربخش‌های هر یک در نگاه کلی به‌صورت شکل (۱) قابل تقسیم‌بندی است [۲۳].

فروسن جامد قرمز رنگی است که از همان ابتدای کشف در دهه ۱۹۵۰ به‌عنوان کاتالیزور کامپوزیت پرانرژی به کار گرفته شد. فروسن عملکرد بهتری نسبت به ترکیبات فلزی دیگر از خود نشان داد. فروسن نرخ‌سوزش بالاتری داشت و می‌توانست به‌طور موثر در غلظت‌های بالاتر همگام با افزایش نرخ‌سوزش استفاده شود. اما به سبب فراریت فروسن، کامپوزیت‌های پرانرژی حاوی فروسن در طول انبارش و با گذشت زمان دچار تغییراتی در فرمول‌بندی کامپوزیت پرانرژی می‌شوند که در نتیجه آن خواص مکانیکی و بالستیکی کامپوزیت پرانرژی افت می‌کند. بنابراین تلاش‌ها به سمت ساخت ترکیبات جدیدی از فروسن متمرکز شد [۲۳]. با توجه به مشکلات موجود در استفاده از فروسن و با در نظر گرفتن این موضوع که ساختار اصلی تأثیرگذار در نرخ سوزش خود فروسن است، تهیه مشتقاتی از

کامپوزیت‌های پرانرژی مرکب با دود کم و نرخ سوزش بالا شامل حدود ۷۰-۷۵٪ اکسیدکننده، ۲۰-۲۵٪ سوخت فلزی و ۲-۱۰٪ کاتالیزور نرخ سوزش هستند [۱،۲]. در فرمول‌بندی کامپوزیت‌های پرانرژی، اجزای جامد با پلیمر مخلوط می‌شوند که در ادامه برای دستیابی به شبکه الاستومری، قالب‌گیری و پخت صورت می‌گیرد. چسب پلیمری از طریق آغشته‌سازی اجزای جامد، فضای خالی از حفره‌ای را فراهم می‌سازد که به فرمول‌بندی اجازه می‌دهد تا بتواند در بدنه‌های بزرگ و غیرعادی قالب‌گیری شود. رایج‌ترین چسب استفاده شده تاکنون، پلی‌بوتادیان با انتهای هیدروکسیل (Hydroxyl Terminated Polybutadiene) است که قابلیت تشکیل اتصالات عرضی با ایزوسیانات به‌منظور دستیابی به شبکه پلی‌یورتانی را دارد. از مشخصه‌های کامپوزیت پرانرژی مرکب جامد ایده‌آل نمای فشار پایین و پایداری نرخ سوزش است [۳]. روش مناسب برای افزایش نرخ سوزش کامپوزیت پرانرژی استفاده از کاتالیزور نرخ سوزش است [۴]. به‌طور کلی انواع مختلفی از کاتالیزورهای نرخ سوزش مانند ذرات نانو فلزی [۵-۷]، اکسیدهای فلزی واسطه (Transition Metal Oxides) [۸-۱۰]، کیلیت‌های فلزی (Metal Chelates) [۱۱] و فروسن (Ferrocene) [۱۲-۱۴] بر پایه پلیمر وجود دارند. نانوذرات فلزی با مساحت سطح زیاد، دارای انرژی سطح بالایی بوده که می‌تواند نرخ سوزش را افزایش دهند. اکسیدهای فلزی واسطه دارای روش تهیه آسان و قیمت پایین هستند اما در بالا بردن نرخ سوزش به‌طور قابل‌ملاحظه‌ای ناتوان هستند، در حالی که کیلیت‌های فلزی مانند کیلیت‌های مس یا آهن ویژگی‌های مناسبی از خود نشان داده و قابلیت افزایش نرخ سوزش را به‌طور قابل‌ملاحظه‌ای دارند. در میان کاتالیزورهای نرخ سوزش، پایه فروسنی‌ها یکی از بیشترین و رایج‌ترین کاتالیزورهای قابل استفاده در کامپوزیت پرانرژی به علت توزیع میکروسکوپی



شکل ۱ انواع کاتالیزورهای نرخ‌سوزش کامپوزیت‌های پرانرژی جامد مرکب.
Figure 1. Types of burning rate catalysts for high energetic composites.

۲-۲ روش‌ها

مخلوط کاتالیزور وینیل فروسنی و پیش پلیمر HTPB (HTPB+VF):

در ابتدا مقدار ۱۰ ml از بنزن به‌عنوان حلال، ۰/۰۴۶۹ گرم از آغازگر بنزوئیل پراکسید (BPO) به‌طور دقیق توزین شده و به داخل بشر ریخته می‌شوند و حل می‌شود. به محلول همگن‌شده ۳ گرم پیش پلیمر HTPB اضافه می‌شود. بعد از اضافه شدن پیش پلیمر، وینیل فروسن به محلول اضافه شده و موجب تغییر رنگ (قرمز-قهوه ای) آن می‌شود. برای یک‌دست شدن محلول موردنظر باید آن را روی گرم‌کن-همزن مغناطیسی و در دمای ۷۵ °C قرار داد. پس از اطمینان از اختلاط کامل HTPB و همگن‌شدن کامل محلول، ماده موردنظر به مدت ۲۴ ساعت تحت گاز نیتروژن قرار داده می‌شود؛ به‌صورتی که گاز نیتروژن از یک سمت وارد و از سمت دیگر خارج شود. همچنین محلول برای داشتن شرایط دمایی یکسان داخل حمام روغن قرار می‌گیرد تا دمای آن ثابت بماند. در نهایت محلول با متانول چندین بار شسته شده و برای خالص‌سازی در آن تحت خلأ قرار می‌گیرد.

۲-۳ روش آزمون

سه نمونه مختلف شامل مخلوطی از کاتالیزور وینیل فروسنی با HTPB مطابق روشی که بیان شد، تهیه می‌شود. مشخصات نمونه‌ها در جدول (۱) قابل مشاهده است. همچنین نمونه‌های کامپوزیت پرانرژی فرموله شده با استفاده از کاتالیزور وینیل فروسنی در

فروسن که دارای خواص مطلوب برای استفاده در کامپوزیت پرانرژی باشد مدنظر قرار گرفت.

الف) برای گریز از مسئله فراریت فروسن تهیه مشتقاتی از فروسن با جرم مولکولی بالا که دارای فراریت کمتری هستند یکی از راهکارهای به‌کار رفته بوده است [۲۴].

ب) برای حل مسئله حلالیت و توزیع مولکولی مناسب در ساختار کامپوزیت پرانرژی استفاده از مشتقات مایع که دارای پخش مناسب و توزیع مولکولی است بهترین راه‌حل به نظر می‌رسد. این دسته از مشتقات علاوه بر نقش کاتالیزوری می‌توانند به‌عنوان نرم‌کننده در ساختار کامپوزیت پرانرژی استفاده شود.

در این پژوهش، در ادامه بررسی‌های پیشین در گامی جدید سعی شد پلی‌وینیل فروسن در حضور HTPB به‌صورت درجا سنتز شده و اثر حضور آن در کامپوزیت پرانرژی با کاتالیزورهای متداول مقایسه شود.

۲ تجریمی

۲-۱ مواد

در این پژوهش از رزین HTPB با وزن مولکولی g/mol ۳۸۰۰±۵۰۰، عدد هیدروکسیل mg KOH/g ۳۸/۱۰۲-۳ و گرانیروی ۵/۲۶ Pa.s در دمای ۳۰ °C و از AP با اندازه ۳۳-۲۷ μm هر دو تهیه‌شده از صنعت، از بنزن با جرم مولکولی g/mol ۷۸/۱۱ به‌عنوان حلال، از بنزوئیل پروکساید (BPO) به‌عنوان آغازگر و از پودر وینیل فروسن تهیه‌شده از مرک استفاده شده است.

جدول ۱ درصد وزنی اجزای تشکیل دهنده در نمونه‌های تهیه‌شده

Table1. Percentage by weight of components in prepared samples.

Compounds			Sample 01	Sample 02	Sample 03
Type of Material	Parts	Row	Amount	Amount	Amount
Benzene (ml)	Solvent	1	10	10	10
BPO (g)	Initiator	2	0	0.0469	0.0469
HTPB (g)	Resin	3	3	3	3
Vinyl ferrocene (g)	Catalyst	4	0.064	0.064	0.10

جدول ۱ درصد وزنی اجزای تشکیل دهنده در نمونه‌های تهیه‌شده

Table2. Percentage by weight of components in prepared samples.

Sample code	HTPB (%)	AP (%)	ZnO (%)	Catalyst containPVF/ HTPB blend (%)	Catalyst contain ferrocene (%)
Sample 04	10	90	-	-	-
Sample 05	10	88	2	-	-
Sample 06	10	88	-	-	2
Sample 07	10	88	-	2	-

استفاده می شود.

۲-۳-۴ آزمون سوانگاری ژل تراوایی (GPC)

امروزه برای تعیین توزیع وزن مولکولی، این روش GPC از همه روش های دیگر بیشتر استفاده شده است. روش سوانگاری ستونی ممکن است برای به دست آوردن اجزای وزن مولکولی نزدیک به هم مورد استفاده قرار گیرد. عمل تفکیک بر روی ستون پر شده با موادی که دارای خلل و فرج بسیار زیاد هستند، انجام می شود که مولکول های پلیمر را بر اساس اندازه آن ها جدا می کند، پدیده ای که بیشتر به عنوان مولکولی بیان می شود. دستگاه مورد استفاده در این آزمون و جداسازی GPC2000، ساخت شرکت Waters آمریکا است.

۳ نتایج و بحث

۳-۱ بررسی طیف های مربوط به آزمون طیفسنجی

FT-IR

در این پژوهش از سه نمونه مخلوط وینیل فروسن تهیه شده با HTPB با توجه به تکرار در آزمایش ها و آزمون ها نمونه شماره ۲ که دارای نتایج بهتری در آزمون ها بوده است انتخاب شده و نتایج مربوط به آن تحلیل و تفسیر شده است.

در شکل (۲) و جدول (۳) قسمت های اصلی مربوط به طیف مخلوط کاتالیزوری وینیل فروسنی با HTPB بررسی و با طیف نمونه مخلوط کاتالیزوری فروسنی و نمونه طیف رزین HTPB مقایسه شده است.

۳-۲ بررسی طیف های مربوط به آزمون طیفسنجی ¹H

NMR

شکل های (۳) و (۴) طیف ¹H NMR سه نمونه HTPB،

جدول (۲) قابل مشاهده است.

۲-۳-۱ آزمون طیفسنجی FT-IR

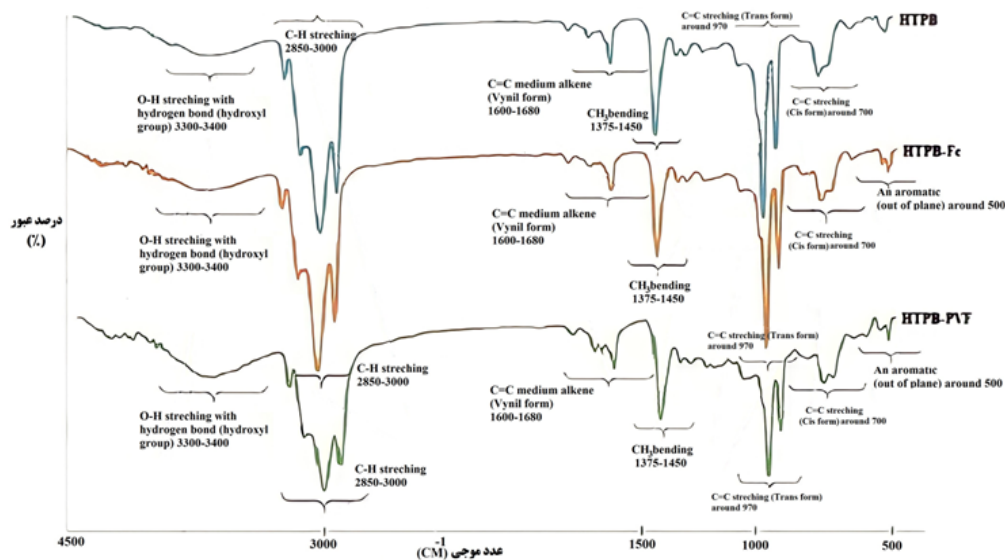
در اندازه گیری به روش FT-IR، یکتایی فرکانس جذب برای هر پیوند باعث می شود که بتوان از طیفسنجی فروسرخ به عنوان روشی قدرتمند برای تعیین ترکیبات شیمیایی، ساختار مولکولی و شناسایی ترکیبات آلی و گروه های عاملی استفاده کرد. دستگاه FT-IR Spectrum100 ساخت شرکت پرکین المر آمریکا است.

۲-۳-۲ آزمون طیفسنجی ¹H NMR

طیفسنجی رزونانس مغناطیسی هسته (NMR) بر اساس اندازه گیری تابش الکترومغناطیسی در ناحیه فرکانس رادیویی تقریباً ۶۰۰-۴۰۰ Mhz بنا شده است. برخلاف جذب بنفش، مرئی و فروسرخ، هسته اتم ها به جای الکترون های بیرونی در فرایند جذب درگیرند. طیف ¹H NMR نمونه ها با استفاده از دستگاه Bruker Spectrophotometer با فرکانس ۵۰۰ Mhz در حلال کلروفرم دوتره شده (CDCl₃) اندازه گیری شد.

۲-۳-۲ آزمون حرارتی وزنسنجی گرمایی (TGA)

آزمون TGA روشی برای بررسی و کشف نحوه رفتار یک ماده در مقابل حرارت است. روش استفاده بدین صورت است که مقدار کمی از ماده مورد نظر را در دستگاه قرار داده و دستگاه به تدریج و به صورت تناوبی به ماده حرارت می دهد. مقدار ماده ای که در دستگاه قرار می گیرد معمولاً در حد چند میلی گرم است. در کنار این دستگاه، کامپیوتری قرار می گیرد که داده ها را تحلیل می کند. دستگاه، جرم نمونه را در دام های مختلف در حافظه خود ثبت می کند و در نهایت داده ها بر روی نمودار رسم می شود. برای این آزمون از دستگاه SDT Q600 ساخت شرکت TA Instruments



شکل ۲ طیف FT-IR نمونه های HTPB، مخلوط وینیل فروسنی و مخلوط فروسنی
Figure 2. FT-IR spectrum of HTPB samples, vinyl ferrocene mixture and ferrocene mixture.

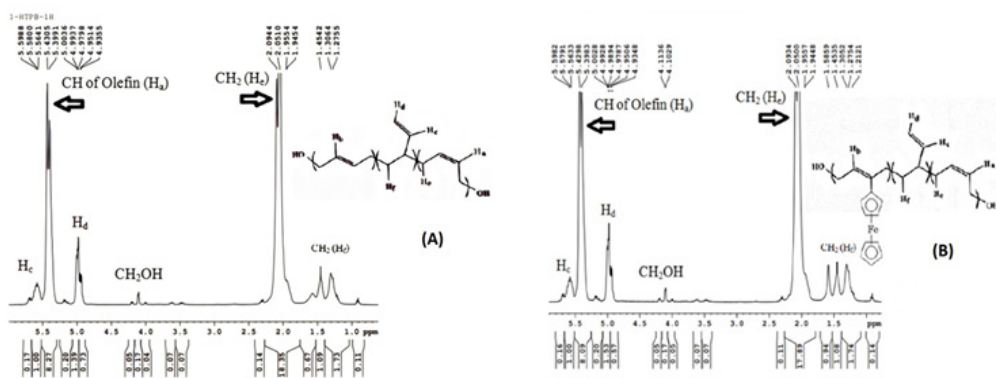
جدول ۳ مشخصات و موقعیت پیوندها در طیف FT-IR مربوط به سه نمونه سنتزی

Table3. The characteristics and position of the bonds in the FT-IR spectrum correspond to three synthetic samples

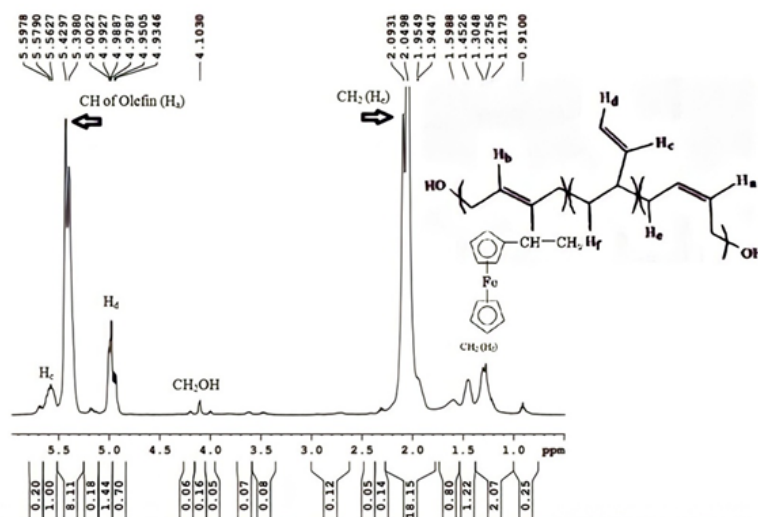
Row	Characteristics		Bond Position (cm ⁻¹)				
	Related group	Related link	Sample code			Reference	
			HTPB+VF (06)	HTPB+F _c (05)	HTPB	[26]	[25]
1	Hydroxyl	Tensile OH with hydrogen bonding	3570	3561	3540	3300-3400	3268-3347
2	Cis	Stretching C=C	728	730	735	Near 700	716-821
3	Trans	Stretching C=C	968	968	970	Near 970	857-968
4	Vinyl	Stretching C=C	1645	1644	1640	1600-1660	1640
5	Alkane	Stretching C-H	3010	3010	2990	-	2926-2990
6	Methyl	Bending CH ₃	1410	1410	1400	-	1425-1450
7	-	Aromatic	490	490	-	-	492-494

۳-۳ بررسی احتمال اتصال با توجه به ریزساختار ساختار مولکولی مربوط به پیش پلیمر HTPB تولید شده به دو روش رادیکال آزاد (R₄ΔM) و آنیونی (Krasol LBH) ۳۰۰۰- در شکل (۵) نشان داده شده است. ساختار انواع گروه‌های هیدروکسیل که توسط طیف‌سنجی ¹H NMR و ¹³C NMR به دست آمده‌اند در شکل (۵) نمایش داده شده است. ساختارهای C، V و T به ترتیب نمایانگر سیس، وینیل و ترانس هستند. نتایج ریزساختار زنجیر اصلی و ساختار انواع گروه‌های انتهایی هیدروکسیل در انواع HTPB مطابق جدول (۵) گردآوری شده است. دو گونه تجاری از HTPB تحت عنوان R₄ΔHT و R₄ΔM به‌عنوان بایندر در کامپوزیت پرانرژی مورد استفاده قرار می‌گیرند [۲۹]. مطابق جدول (۶)، از بررسی طیف‌های به دست آمده می‌توان اطلاعات مفیدی نظیر نسبت ریزساختار زنجیر اصلی، نسبت به ریزساختار انواع

HTPB+VF و HTPB+Fc را در حلال کلروفرم (CDCl₃) نشان می‌دهد. با استناد به مراجع قله‌های ناحیه ۵/۱ تا ۵/۵ ppm مربوط به پروتون‌های اولفینی (H_a) و اولفینی وینیلی (H_c و H_e) هستند. همچنین قله‌های ناحیه ۴/۲ تا ۴/۱۱ ppm نیز مربوط به گروه -CH₂OH است که بسته به این که این گروه در انتهای زنجیر به آرایش‌های مختلف سیس، ترانس و وینیل متصل باشد، سه قله جدا از هم را نشان می‌دهد (قله ppm ۴/۱ مربوط به -CH₂OH متصل به وینیل و قله اطراف ppm ۴/۱۲ مربوط به -CH₂OH متصل به ترانس و قله ppm ۴/۱۳ مربوط به -CH₂OH متصل به سیس است). گروه هیدروکسیل آلیلی نیز در ناحیه ۲ تا ۲/۴ ppm ظاهر شده است. مطابق جدول (۴) نوع پروتون و محدوده قله‌های مربوط به نمونه‌های تهیه‌شده آورده شده است.



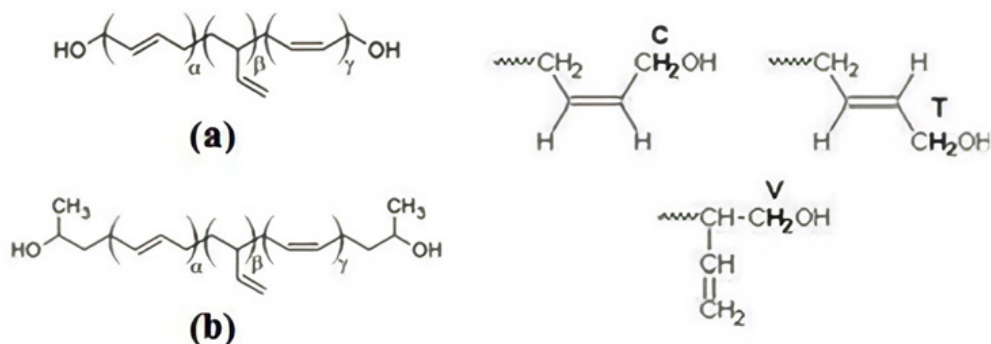
شکل ۳ الف) طیف ¹H NMR نمونه HTPB، ب) طیف ¹H NMR مخلوط کاتالیزور فروسنی
Figure 3 (a) ¹H NMR spectrum of HTPB sample, (b) ¹H NMR spectrum of ferrocene catalyst mixture.



شکل ۴ طیف ^1H NMR مخلوط کاتالیزور وینیل فروسنی
Figure 4. ^1H NMR spectrum of vinyl ferrocene catalyst mixture.

جدول ۴ نوع پروتون و محدوده قله‌های مربوط به نمونه‌های تهیه‌شده
Table 4. Proton type and range of peaks related to prepared samples.

row	Proton type		Peak Range (ppm)				
			This research			Reference	
			HTPB+VF (06)	HTPB+F _c (05)	HTPB	[28]	[27]
1	Olefin protons Ha and Vinyl olefins H _c and H _d		4.82-5.75	4.82-5.75	4.90-5.80	4.85-5.72	4.03-5.38
2	Group - CH ₂ OH	Vinyl	4.02	4.01	4.01	4.08	4.03
		Trans	4.13	4.12	4.12	4.11	4.09
		Cis	4.21	4.20	4.20	4.13	4.16
3	Aliphatic uncoated protons		2.10	2.10	2.10	2.63	2.09



شکل ۵ ساختار مولکولی مربوط به پیش‌پلیمر HTPB تولیدشده به دو روش (الف) رادیکال آزاد و (ب) آنیونی، انواع ساختار گروه‌های هیدروکسیل انتهایی در HTPB

Figure 5. Molecular structure of HTPB prepolymer produced by two methods (a) free radical and (b) anionic, Types of structure of terminal hydroxyl groups in HTPB.

جدول ۵ اطلاعات مربوط به بررسی طیف ^1H NMR
Table 5. Information on ^1H NMR spectrum review.

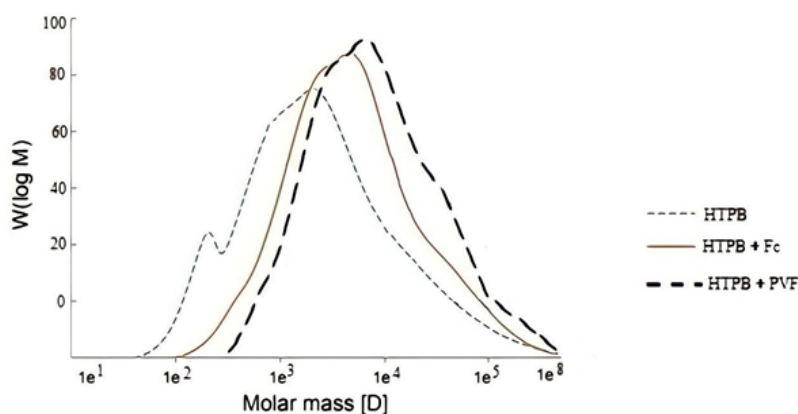
Row	Sample	HTPB type	Main chain microstructure (%)			Hydroxyl microstructure (%)			Reference
			Cis	Trans	Type of hydroxyl	Cis	Trans	Vinyl	
1	LBH-2000	Anionic	-	-	Secondary OH	9.6	21.9	68.4	[29]
2	LBH-3000	Anionic	-	-	Secondary OH	11.4	23.1	65.5	[29]
3	HTPB	Free radical	19.4	59.6	Primary OH	14.4	57.6	28	[29]
4	HTPB-R45M	Free radical	20.7	57.8	Primary OH	52.3	14.3	33.4	[30]
5	HTPB-R45M	Free radical	57.8	56.7	Primary OH	18.1	45.8	24.2	[30]
6	HTPB-R45M	Free radical	17.2	67.7	Primary OH	12.5	62.5	25	In this research

جدول ۶ اطلاعات مربوط به بررسی طیف ^1H NMR
Table 6. Information on ^1H NMR spectrum review.

Row	Sample	Main chain microstructure (%)			Hydroxyl microstructure (%)		
		Cis	Trans	Vinyl	Cis	Trans	Vinyl
1	HTPB	17.23	67.67	15.1	12.5	62.5	25
2	HTPB-g-Fc	20.91	64.49	14.6	44	44	12
3	HTPB-g-PVF	21.94	64.15	14	46.07	42.05	11.25

در دماهای پایین بهتر است [۳۱].
با توجه به جداول ارائه شده در فوق مشخص شد که HTPB استفاده شده در این پژوهش تفاوت‌های بسیاری با دو HTPB ذکر شده دارد. محتوای ترانس در پژوهش کم شده که می‌توان احتمال داد که نشانی از وصل شدن فروسن و وینیل فروسن به آن است و اگر این احتمال بررسی شود می‌توان گفت که فروسن و وینیل فروسن روی ساختار ترانس قرار گرفته است.

گروه‌های انتهایی هیدروکسیل را با استناد به روش ذکر شده در مرجع به دست آورد [۳۰].
امروزه مشخص شده است که خواص HTPB تا حد زیادی تحت تأثیر ریزساختارهای زنجیر اصلی آن است. کاهش محتوای وینیل، منجر به کاهش گرانی و بهبود خواص مکانیکی نظیر استحکام کششی و ازدیاد طول در نقطه شکست می‌شود. رزین با محتوای بالای سیس، دمای انتقال شیشه پایین‌تری دارد و انعطاف‌پذیری آن



شکل ۶ سوانگاری سنجی‌های GPC سه نمونه HTPB، فروسنی و وینیل فروسنی
Figure 6. GPC chromatograms of three examples of HTPB, ferrocene and vinyl ferrocene.

۳-۴ آزمون سوانگاری GPC

در شکل (۶) منحنی‌های مربوط به GPC سه نمونه HTPB و کامپوزیت پرانرژی بر پایه مخلوط کاتالیزور فروسنی و وینیل فروسنی قابل مشاهده است. در منحنی GPC تغییرات وزن مولکولی مشخص است. با توجه به مراجع می‌توان دریافت که با افزایش میزان اتصال، جرم مولکولی سنگین‌تر شده و به همین علت متوسط وزنی وزن مولکولی افزایش می‌یابد. همچنین باتوجه به افزایش میزان اتصالات عرضی متوسط عددی وزن مولکولی هم رو به افزایش است. بررسی‌ها در این پژوهش نشان می‌دهد که افزایش ارتفاع و پهن‌تر

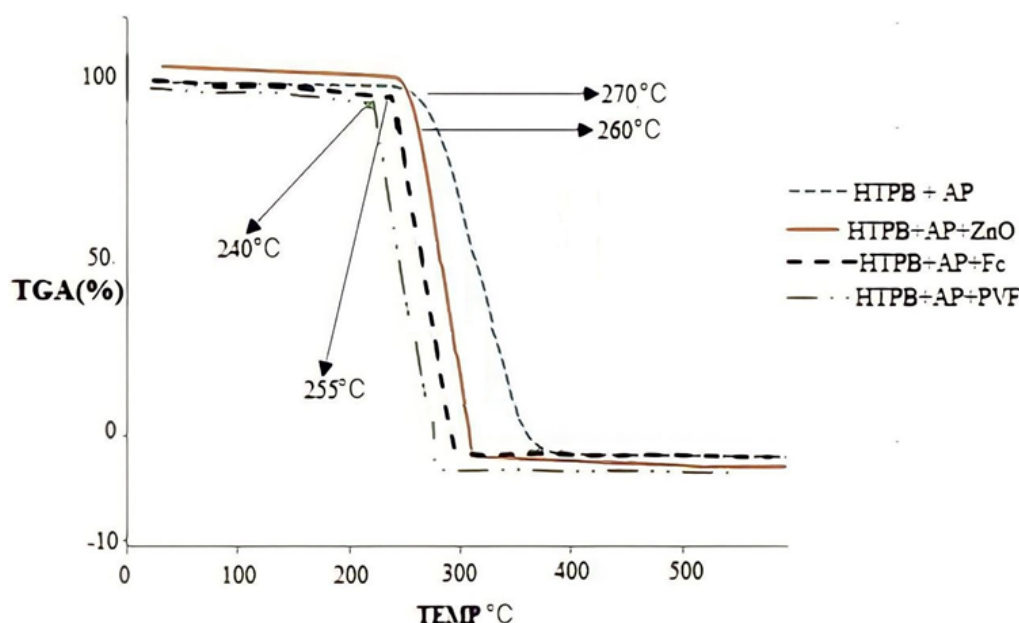
۳-۵ نتایج و بررسی آزمون وزن سنجی حرارتی

TGA

چهار نمونه مختلف با درصد اجزای مشخص تهیه و تحت آزمون TGA قرار گرفته است که در جدول (۸) قابل مشاهده است. یکی از نمونه‌ها بدون کاتالیزور و نمونه‌های دیگر شامل کاتالیزورهای اکسیدروی (ZnO)، مخلوط کاتالیزور فروسنی و وینیل فروسنی است. علت استفاده از این کاتالیزورها مقایسه خواص حرارتی دو نمونه کاتالیزور متداول با مخلوط کاتالیزور تهیه شده وینیل فروسنی است. شکل (۷) نمودار چهار منحنی TGA را نشان می‌دهد.

جدول ۷ متوسط وزنی و عددی وزن مولکولی و توزیع وزن مولکولی (PDI)
Table 7. Weight and number average molecular weight and polydispersity index (PDI)

Sample	PDI	M_n	M_w	PDI
HTPB	2.24	5907	13261	2.24
HTPB-g-Fc	2.92	5919	17528	2.92
HTPB-g-PVF	2.99	7502	22431	2.99



شکل ۷ گرماسنجی‌های TGA چهار نمونه مختلف در حضور و عدم حضور کاتالیزور نرخ سوزش
Figure 7. TGA thermograms of four samples in the presence and absence of burning rate catalyts.

در بررسی و تحلیل نمودارهای چهار نمونه مختلف TGA مشاهده می‌شود که نمونه اول که بدون کاتالیزور است در دمای 270°C قله تخریب مشاهده شده است. دوم که شامل نمونه همراه با کاتالیزور اکسیدروی است، در دمای 260°C قله تخریب آن مشاهده شده است، منحنی سوم که شامل نمونه کاتالیزور فروسن در دمای 255°C تخریب شده است و منحنی چهارم که شامل نمونه حاوی آلیاژ کاتالیزور وینیل فروسنی است در دمای 240°C قله تخریب آن مشاهده شده است. هدف از وارد

شدن نمودار GPC به علت افزایش PDI است که البته هر دو پارامتر تاثیرگذار روی PDI در حال افزایش است ولی نسبت افزایش متوسط وزنی وزن مولکولی بسیار بیشتر از افزایش متوسط عددی وزن مولکولی است. در جدول (۷) متوسط عددی و وزنی همچنین میزان PDI قابل مشاهده است که با مراجع بررسی شده منطبق است [۳۲].

جدول ۸ درصد کاهش دما
Table 8. Samples used in TGA.

Temperature decrease rate (%) Temperature decrease percentage: Temperature changes / maximum temperature × 100	Reference		
	[28]	[33]	In this research
	9	11	12

نرخ سوزش مشتقات فروسنی با وزن مولکولی بالاتر و توزیع مولکولی پهن تر پیشنهاد شده است.

۴- با بررسی آزمون های حرارتی مشخص می شود که دمای تخریب AP با توجه به نوع عملکرد کاتالیزور می تواند کاهش یابد که این خود مطلوب بوده و باعث بهبود عملکرد حرارتی مورد نظر می شود.

۵- با بررسی وزن مولکولی نمونه های مختلف فروسنی و مشتقات فروسنی پیوندخورده با HTPB مشخص می شود که متوسط وزنی وزن مولکولی و متوسط عددی وزن مولکولی آن به نسبت بالا می رود. علت افزایش وزن مولکولی اتصال ماده مورد نظر با پلیمر HTPB است و علت بالارفتن متوسط وزن عددی کاتالیزور افزایش اتصالات عرضی است.

۶- با بررسی آزمون های حرارتی مشخص می شود نمونه های حاوی کاتالیزور غیر پلیمری نسبت به نمونه حاوی کاتالیزور پلیمری عملکرد نامطلوبی دارد.

۷- با توجه به ریزساختارها مشخص شد که محتوای ترانس کم شده و اگر اتصالی صورت بگیرد احتمال اتصال بیشتر روی این قسمت انجام می شود.

۸- از میان نمونه های سنتز شده بهترین نمونه مربوط به مخلوط کاتالیزور وینیل فروسنی بود که بهترین عملکرد در آزمون حرارتی همراه با AP را داشت.

کردن مخلوط کاتالیزورهای نرخ سوزش در فرمول بندی کامپوزیت های پرانرژی افزایش سرعت سوزش و به دنبال آن آزاد شدن انرژی در دمای پایین تر است که مستقیماً عملکرد کامپوزیت پرانرژی را تحت تأثیر قرار می دهد. مقایسه گرماسنج های موجود در نمونه های بالا نشان می دهد در نمونه حاوی کاتالیزور، آغاز و پایان فرایند تجزیه حرارتی AP به دمای پایین تر منتقل شده است که می تواند مربوط به حضور کاتالیزور در نمونه باشد. از این رو می توان دریافت که نمونه تهیه شده مورد نظر در این مقاله به نسبت کاتالیزورهای دیگر مناسب تر بوده و نرخ سوزش را به طور قابل ملاحظه ای بالا می برد. با بررسی مراجع دیگر معلوم می شود که عموماً کاتالیزورهای نرخ سوزش با کاهش دمای تخریب عملکرد کامپوزیت پرانرژی را بهبود داده که این ادعا با مراجع بررسی شده مطابقت دارد (جدول ۸).

نتیجه گیری

- ۱- استفاده از کاتالیزور به عنوان افزودنی در فرمول بندی کامپوزیت پرانرژی، روشی مناسب برای افزایش نرخ سوزش است.
- ۲- کاتالیزورهای فروسنی به علت فراریت بالا و همچنین معضل مهاجرت، کاتالیزور مناسبی برای افزایش نرخ سوزش نیستند.
- ۳- برای گریز از مشکل مهاجرت و فراریت کاتالیزورهای

مراجع

- [1] Cho B.S. and Noh S.T., Thermal Properties of Polyurethane Binder with 2-(Ferrocenylpropyl) Dimethylsilane-grafted Hydroxyl-terminated Polybutadiene, *Journal of Applied Polymer Science*, 121(6), 3560-8, 2011.
- [2] Joseph G., Klaubert E.C., John SR., Solid Composite Propellants Containing Burning Rate Catalysts. US Pat. 3,386,869, 1968.
- [3] Gao J.M., Wang L., Yu H.J., Xiao A.G., Ding W.B., Recent Research Progress in Burning Rate Catalysts. *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*, 36(5), 404-9, 2011.
- [4] Gao J., Wang L., Tai Y.L., Wang J., Huo J., Amin A.M., Yu H., Ding W., Study on Poly(ferrocenylsilane) and its Promotive Effect to Decomposition of Ammonium Perchlorate. *Journal of Propulsion and Power*, 27(5), 1143-5, 2011.
- [5] Pang W., Li Y., DeLuca L.T., Liang D., Qin Z., Liu X., Xu H. and Fan X., Effect of Metal Nanopowders on the Performance of Solid Rocket Propellants: A Review. *Nanomaterials*, 11(10), 2749, 2021.
- [6] Elbasuney S. and Yehia M., Ferric Oxide Colloid: A Novel Nano-Catalyst for Solid Propellants. *Journal of Inorganic and Organometallic Polymers and Materials*, 30(3), 706-713, 2020.
- [7] Vara J.A., Dave P.N. and Chaturvedi S., Investigating Catalytic Properties of Nanoferrites for Both AP and Nano-AP Based Composite Solid Propellant. *Combustion Science and Technology*, 193(13), 2290-2304, 2021.
- [8] Chen T., Hu Y.W., Zhang C. and Gao Z.J., Recent Progress on Transition Metal Oxides and Carbon-Supported Transition Metal Oxides as Catalysts for Thermal Decomposition of Ammonium Perchlorate. *Defence Technology*, 17(4), 1471-1485, 2021.
- [9] Ukhin K.O., Kondrashova N.B., Valtsifer V.A., Oshchepkova T.E., Savastyanova M.A., Strelnikov V.N. and Mokrushin I.G., Metal Oxides/Carbon Black (MOs/CB) Composites and Their Effect on the Thermal Decomposition of Ammonium Perchlorate. *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*, 46(11), 1696-1708, 2021.
- [10] Gromov A.A., Slusarsky K.V., Sergienko A.V., Popenko E.M., Dzidziguri E.L., Larionov K.B. and Mishakov I.V., Aluminized Solid Propellants Loaded with Metals and Metal Oxides: Characterization, Thermal Behavior, and Combustion. In *Innovative Energetic Materials: Properties, Combustion Performance and Application* (pp. 157-182). Springer, Singapore, 2020.
- [11] Kretić D.S., Veljković I.S., Đunović A.B. and Veljković D.Ž., Chelate Coordination Compounds as a New Class of High-Energy Materials: The Case of Nitro-Bis (Acetylacetonato) Complexes. *Molecules*, 26(18), 5438, 2021.
- [12] Amin B.U., Yu H., Wang L., Fahad S., Nazir A., Haq F., Mahmood S., Uddin M.A., Shen D. and Liang R., Synthesis and Anti-migration Studies of Ferrocene-Based Amides as Burning Rate Catalysts. *Journal of Inorganic and Organometallic Polymers and Materials*, 31(6), 2511-2520, 2021.
- [13] Zhang M., Zhao F., Wang Y., Chen X., Pei Q., Xu H., Hao H., Yang Y. and Li H., Evaluation of Graphene-Ferrocene Nanocomposite as Multifunctional Combustion Catalyst in AP-HTPB Propellant. *Fuel*, 302, 121229, 2021.
- [14] Usman M., Yu H., Wang L., Titinchi S., Khan A., Nazir A., Elshaarani T., Fahad S. and ul Amin B., Synthesis of Poly (2-(Methacryloyloxy) Ethyl Ferrocene Carboxylate-Co-Glycidyl Methacrylic Acid) S and their Anti-Migration and Burning Rate Catalytic Properties. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 1-18, 2021.
- [15] Dubey B.L., Nath N., Tripathi A., Tiwari N. Catalysed Combustion of Ammonium Perchlorate, Polystyrene and their Composite Propellants. *Indian Journal of Engineering Material and Science*, 1, 341-349, 1994.
- [16] Grythe K.F., Hansen F.K. Diffusion Rates and The Role of Diffusion in Solid Propellant Rocket Motor Adhesion. *Journal of Applied Polymer Science*, 103(3), 1529-38, 2007.
- [17] Tang P., Yang B., Li R., Wang Y., Li X. and Yang G., Ti3C2 MXene: A Reactive Combustion Catalyst for Efficient Burning Rate Control of Ammonium Perchlorate Based Solid Propellant. *Carbon*, 186, 678-687, 2022.
- [18] Xu S., Pang A.M., Wang Y., Pan X.Z., Li S.W., Li H.T. and Kong J., A Review on the Use of Burning Rate Suppressants in AP-Based Composite Propellants. *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*. 47, e202000327, 2022.
- [19] Yadav N., Srivastava P.K. and Varma M., Recent Advances in Catalytic Combustion of AP-Based Composite Solid Propellants. *Defence Technology*, 17(3), 1013-1031, 2021.
- [20] Kishore K., Verneker V.P., Sunitha M.R. Effect of Catalyst Concentration on Burning Rate of Composite Solid Propellants. *AIAA Jour-*

nal, 15(11), 1649-51, 1977.

[21] Pittman C.U. Location of Action of Burning Rate Catalysts in Composite Propellant Combustion. AIAA. Journal, 7(2), 328- 34, 1969.

[22] Andreev B.Y., Dyagileva L.M., and Feklisov G.I. The thermal stability of ferrocene. Doklady Akademii Nauk, 158(6), 1348-1351. Russian Academy of Sciences, 1964.

[23] Kebritchi A., Investigation of Ferrocene Polymers as Catalysts for High Energy Composites. Iranian Journal of Research and Development of Polymer Technology, 4(1), 45-59, 1395.

[24] Stephens W.D., Ashmore C.I., Atlantic Research Corp, Assignee. Solid Propellant Containing Diferrocenyl Ketone. US Pat. 4,318,760, 1982.

[25] Ghanegharebagh M., Synthesis of Nitrated Hydroxyl-terminated Polybutadiene Resin (NHTPB) Composites, M.Sc. Thesis, Imam Hossein University, February 2018.

[26] Osborn SW., Solid Composite Propellants with Salts of Ferrocene Monosulfonic Acid as Burning Rate Modifiers. US Pat. 3,607,471, 1971.

[27] Ashmore C.I., Combs Jr C.S., Stephens W.D., Solid Propellant Having Incorporated Therein A Ferrocene Combustion Catalyst. US Pat. 4,108,696, 1978.

[28] Teymooriofrad R., Parchebaf M., Rahimpour K., Aghaeipour A., A Novel Method for Synthesis of 4-Hydroxybutylferrocene as Precursor in Butacene Synthesis, Journal of Energetic Materials, 12 (1), 3-10, 2017.

[29] Mahanta A.K. and Pathak D.D., HT-PB-polyurethane: A Versatile Fuel Binder for Composite Solid Propellant, Rijeka, Croatia, 1, 229-262, 2012.

[30] Vilar W.D., Menezes S.M., Akcelrud L. Characterization of Hydroxyl-terminated Polybutadiene. Polymer Bulletin, 33(5), 563-70, 1994.

[31] Zhou Q., Jie S. and Li B.G. Preparation of Hydroxyl-Terminated Polybutadiene with High Cis-1,4 Content. Industrial & Engineering Chemistry Research, 53, 17884-17893, 2014.

[32] Subramanian K., Synthesis and Characterization of Poly(vinyl ferrocene) Grafted Hydroxyl-Terminated Poly(butadiene): A Propellant Binder with a Built-In Burn-Rate Catalyst. Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry, 37(22), 4090-9, 1999.

[33] Saravanakumar D., Sengottuvelan N.,

Narayanan V., Kandaswamy M., Varghese T.L. Burning-rate Enhancement of A High-energy Rocket Composite Solid Propellant based on Ferrocene-grafted Hydroxyl-terminated Polybutadiene Binder. Journal of Applied Polymer Science, 119(5), 2517-24, 2011.