

بررسی پلیمرهای فروسنی به عنوان کاتالیست نرخ سوزش پیشرانه‌ها

عباس کبریتیچی*

استادیار، دانشگاه جامع امام حسین (ع)، دانشکده و پژوهشکده فنی و

مهندسی، گروه مهندسی شیمی

چکیده ...

نمای فشار کم و نرخ سوزش پایدار از خصوصیات کلیدی پیشرانه‌های جامد عالی هستند. اضافه کردن کاتالیست نرخ سوزش به پیشرانه، نرخ سوزش را افزایش و نمای فشار را کاهش می‌دهد. انواع زیادی از کاتالیست‌های نرخ سوزش نظیر نانو ذرات فلزی، اکسیدهای فلزات واسطه، کیلیت‌های فلزی (کیلیت‌های فلز آلی) و کاتالیست‌های بر پایه فروسن (Fc) وجود دارند. در میان تمام کاتالیست‌های نرخ سوزش، کاتالیست‌های بر پایه فروسن، به علت همگن بودن میکروسکوپی بهتر، اشتعال‌پذیری مناسب پیشرانه و سازگاری مناسب با پیونددهنده آلی، نسبت به سایر کاتالیست‌ها بیشترین استفاده را دارند. اما، کاتالیست‌های بر پایه فروسن به راحتی مهاجرت کرده، موجب تخریب پیشرانه، حین انبارش و کاهش عمر استفاده از راکت‌ها می‌شود. کاتالیست‌های فروسنی پلیمری نسل جدید این کاتالیست‌ها هستند که با حفظ ویژگی‌های مثبت آن‌ها، مشکل مهاجرت را نیز تا حدود بسیار زیادی حل کرده‌اند. این کاتالیست‌ها دارای ساختار پلیمری بوده که گروه فروسن می‌تواند در زنجیر اصلی یا زنجیر جانبی آن قرار گیرد. در این پژوهش ضمن معرفی کاتالیست‌های نرخ سوزش فروسنی پلیمری، به بررسی انواع آن‌ها، نحوه سنتز و نتایج بکارگیری آن‌ها و پدیده مهاجرت در پیشرانه‌ها در مقایسه با سایر کاتالیست‌ها پرداخته شده است. مطالعات انجام شده در این پژوهش نشان داد کاتالیست‌های فروسنی پلیمری از طریق پلیمرشدن حلقه‌گشا، رادیکال آزاد، اتم انتقال دهنده رادیکال (ATRP) و کلیک سنتز می‌شوند. همچنین استفاده از کاتالیست فروسنی پلیمری ابرشاخه‌ای نسبت به کاتالیست فروسنی متصل به گروه کوچک مولکول، در زمان یکسان تا ۹۰٪ میزان مهاجرت را کاهش داده است. میزان آهن موجود در کاتالیست، وزن مولکولی پلیمر، محل قرارگیری فروسن در ساختار پلیمر و میزان خطی بودن ساختار پلیمر از مهم‌ترین عوامل تأثیرگذار در عملکرد این کاتالیست‌ها به شمار می‌روند.

واژه‌های کلیدی:

اصلاح کننده بالستیکی
پلیمرهای فروسنی
پیشرانه جامد مرکب
کاهش مهاجرت

*پست الکترونیکی مسئول مکاتبات:

a.kebritchi@ippi.ac.ir

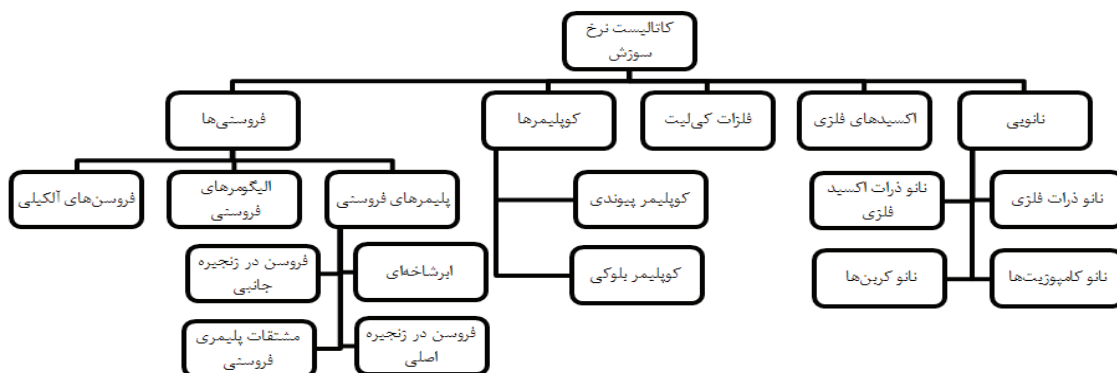
۱ مقدمه

استفاده می‌شوند [۱]. با توجه به مطالعات انجام شده در این پژوهش، انواع کاتالیست نرخ سوزش پیش‌رانها و زیر بخش‌های هر یک، در نگاهی کلی، به صورت شکل ۱ قابل تقسیم‌بندی و ارائه است. در ادامه با توجه به هدف اصلی مقاله به کاتالیست‌های فروسنی و زیر بخش آن یعنی کاتالیست‌های فروسنی پلیمری پرداخته می‌شود.

فروسن، ترکیبی آلی فلزی با فرمول $Fe(C_5H_5)_2$ است که شامل دو حلقه سیکلوپنتادیانیلی (Cyclopentadienyl) (Cp) متصل در دو طرف اتم آهن مرکزی است (شکل ۲). مشتقات فروسن به سبب ساختار منحصر به فرد و آروماتیکی خود، کاربردهای زیاد و متنوعی همچون کاتالیست‌های نرخ سوزش را به خود اختصاص داده‌اند [۱، ۲]. فروسن بنزن، شیمی آلی فلزی مدرن نامیده می‌شود زیرا اولین مشتق هیدروکربنی آهن است و سبب توسعه شیمی آلی فلزی گردید. بعد از کشف اتفاقی آن در سال ۱۹۵۱ [۳]، مشتقات زیادی از آن سنتز و شناسایی شدند. فروسن جامد قرمز رنگ فراری است که از همان ابتدای کشف در دهه ۱۹۵۰ به عنوان کاتالیست پیش‌ران به کار گرفته شد. فروسن عملکرد بهتری نسبت به ترکیبات فلزی دیگر نظیر آهن اکسید، مس کرومیت و غیره نشان داد. فروسن نرخ سوزش بالاتری داشت و می‌توانست به طور موثر در غلظت‌های بالاتر همگام با افزایش نرخ سوزش استفاده شود. اما متأسفانه پیش‌ران‌های حاوی فروسن، در طول انبارش به سبب فراریت فروسن، تغییراتی در فرمول‌بندی پیش‌ران و در نتیجه افت خواص مکانیکی و بالستیکی پیش‌ران به گذشت زمان، ایجاد می‌کردند. بنابراین تلاش‌ها به سمت ساخت ترکیبات جدیدی از فروسن متمرکز شد [۴].

پیش‌رانها یکی از پراهمیت‌ترین راه‌کارها به منظور فراهم آوردن نیروی محرکه برای پرتابه‌ها (راکت، موشک و ...)، به منظور گریز از نیروی گرانش زمین، محسوب می‌شوند. مشخصه پیش‌ران جامد مرکب مناسب، نمای فشار پایین و نرخ سوزش پایدار است. روش مشخص برای تقویت نرخ سوزش پیش‌ران و حذف دود اولیه، استفاده از کاتالیست‌های نرخ سوزش ((Burning Rate Catalysts (BRCs)) در فرمولاسیون است [۱].

کاتالیست‌های نرخ سوزش (BRCs) عمدتاً شامل نانو ذرات فلزی، اکسیدهای فلزات واسطه (Transition Metal Oxides)، کی‌لیت‌های فلزی (Metal Chelates) (آلی) و کاتالیست‌های بر پایه فروسن ((Ferrocene (Fc)) و مشتقات آن‌ها هستند [۱، ۴]. نانو ذرات فلزی با مساحت سطح زیاد، دارای انرژی سطحی بالایی بوده که می‌توانند نرخ سوزش را افزایش دهند. اکسیدهای فلز واسطه مانند Fe_2O_3 یا $CuCr_2O_4$ به راحتی و با هزینه کم سنتز می‌شوند، اما توانایی افزایش نرخ سوزش را به مقدار زیاد ندارند. کی‌لیت‌های فلزات آلی مانند کی‌لیت آلی مس (Organocopper Chelate) یا کی‌لیت فلزی دوگانه آهن-سرب (Iron-lead Double Metal Chelate) از خود خصوصیات پراکنش و توزیع خوب نشان می‌دهند و نرخ سوزش را به مقدار قابل ملاحظه‌ای افزایش می‌دهند. کاتالیست‌های بر پایه فروسن به سبب اشتعال‌گیری خوب، توزیع همگن در مقیاس میکروسکوپی و سازگاری مناسب با پیونددهنده آلی به نسبت دیگر کاتالیست‌های نرخ سوزش به صورت رایج‌تری در پیش‌ران‌های جامد مرکب



شکل ۱ انواع کاتالیست‌های نرخ سوزش پیش‌ران‌های جامد مرکب

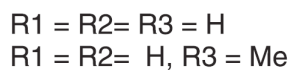
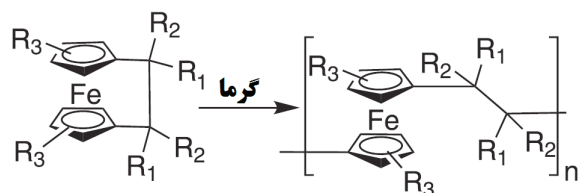
کمک عامل پخت (Co-curing type)، ۴) مشتقات فروسن از نوع عامل پیوندی و ۵) سایر مشتقات فروسن [۴]. نکته جالب آنکه در مشتقات فروسنی دارای نقش دوم، با متصل شدن فروسن به ساختار شیمیایی پیونددهنده، مشکل مهاجرت تا حدود زیادی حل می‌شود. به عنوان مثال می‌توان به مشتق فروسنی گلیسیدیل اتر پلی (بیس- فنول-آ ۱،۱'-فروسن دی کربوکسیلات) (Glycidyl ether of Poly(bisphenol-A ۱,۱'-Ferrocene Dicarboxylate (GEP-BFC)) اشاره کرد که توسط یو (Yu) و همکاران سنتز شد. این مشتق فروسنی (شکل ۳) از سمت گروه اپوکسی خود با عامل پخت پیشرانه واکنش داده، از این طریق در تشکیل ساختار سه‌بعدی اتصالات عرضی حضور داشته، میزان مهاجرت را به مقدار قابل توجهی کاهش می‌دهد [۵].

۲ سنتز کاتالیست‌های نرخ سوزش فروسنی پلیمری

از آنجایی که زاویه بین صفحه‌های دو حلقه‌ی سیکلوپنتادی‌انیلی (Cp) مولکول ۱-دی متیل Fc با پل سیلیکونی، ۲۰/۸ درجه است، تنش حلقوی بزرگی (حدود ۸۰ kJ/mol) دارد، بنابراین باز کردن حلقه به منظور پلیمر شدن کار ساده‌ای است [۲].

۲-۱ سنتز کاتالیست‌های نرخ سوزش فروسنی پلیمری حاوی فروسن در زنجیر اصلی

روش‌های گوناگونی برای سنتز پلیمرهای بر پایه فروسن (Fc) در زنجیر اصلی با خواص کاتالیزوری مانند پلیمر شدن حلقه‌گشا ((Ringopening polymerization (ROP))، پلیمر شدن جابه‌جایی (Metathesis) و واکنش حلقه‌زایی کلیک شیمی [۲] ارائه شده است.



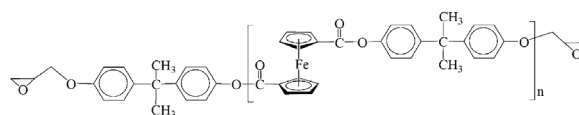
شکل ۴ واکنش پلیمر شدن حلقه‌گشای گرمایی دی‌کاربا فروسن‌فان‌ها [۶].

کاتالیست‌های فروسنی از نظر ساختار شیمیایی با توجه به بخش آلی متصل به آن به سه دسته فروسن‌های آلکیلی، الیگومرهای فروسنی و پلیمرهای فروسنی تقسیم می‌شوند (شکل ۱). از میان موارد مذکور، پلیمرهای بر پایه فروسن و مشتقات آن‌ها به علت اثرات فوق‌العاده در تقویت نرخ سوزش پیشرانه‌های حاوی آمونیوم پرکلرات ((Ammonium Perchlorate (AP Composite Solid Propellants (CSPs))، که رایج‌ترین اکسیدکننده در پیشرانه‌های جامد مرکب (Perchlorate (AP Composite Solid Propellants (CSPs)) هستند، استفاده گسترده‌ای یافته‌اند. تأثیرگذاری در نرخ سوزش پلیمرهای بر پایه فروسن به ساختار شیمیایی آن‌ها، حالیت، تحرک مولکولی و میزان آهن موثر بستگی دارد. پلیمرهای بر پایه فروسن به سه دسته تقسیم می‌شوند: پلیمرهای حاوی فروسن در زنجیر اصلی (با واحد Fc به عنوان بخشی جدایی‌ناپذیر از زنجیره‌ی اصلی پلیمر)، پلیمرهای حاوی فروسن در زنجیر کناری (با واحد Fc به عنوان گروه آویز)، پلیمرهای فروسنی ابرشاخه‌ای (Hyperbranched) و مشتقات آن‌ها [۱، ۲] که در ادامه به توضیح آن‌ها پرداخته می‌شود. پلیمرهای بر پایه فروسن ابرشاخه‌ای دارای خواص منحصر بفردی همچون گرانی و پایین، وزن مولکولی بالا و خواص کاتالیستی و الکتریکی مناسب هستند [۱].

کاتالیست‌های نرخ سوزش بر پایه فروسن بر اساس کاربرد و نقش دوم در فرمول‌بندی پیشرانه به پنج دسته تقسیم می‌شوند: ۱) مشتقات فروسن از نوع نرم‌کننده، ۲) مشتقات فروسن از نوع عامل چسبنده، ۳) مشتقات فروسن از نوع



شکل ۲ ساختار فروسن



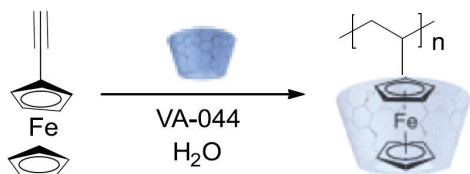
شکل ۳ ساختار مشتق فروسنی گلیسیدیل اتر پلی (بیس-فنول-آ ۱،۱'-فروسن دی کربوکسیلات) (GEPBFC) [۵].

۲-۱-۳ سنتز به روش پلیمر شدن حلقه‌گشای آنیونی (AROP)

روش پلیمر شدن حلقه‌گشای گرمایی (TROP) به علت تولید پلیمرهای با وزن مولکولی بالا کاربرد گسترده‌ای دارد، ولی محصولات نهایی آن توزیع وزن مولکولی گسترده‌ای دارند (شاخص چند توزیعی $2/5-1/5 \sim$ (PDI)). در سال ۱۹۹۴، گروه منر (Manner) برای اولین بار، پلیمر شدن حلقه‌گشای آنیونی (Anionic Ring Opening (AROP) Polymerization) پل سیلیکونی 1Fc را گزارش کردند [۸]. مونومر پل سیلیکونی 1Fc با خلوص بالا با $n\text{-BuLi}$ یا PhLi به‌عنوان آغازگر در دمای 25°C و در حلال تراهایدرو فوران (THF) برای تولید پلیمرهای با وزن مولکولی بالا ($M_n > 10^6$) و با توزیع وزن مولکولی بسیار باریک ($1.10-1.05$ (PDI)) استفاده شد (شکل ۶). آن‌ها دریافتند که پلیمر شدن حلقه‌گشای آنیونی (AROP)، سازوکاری مشابه سایر سازوکارهای پلیمر شدن آنیونی دارد که شامل حمله‌ی هسته‌دوست به اتم سیلیکون به منظور ایجاد آنیون Cp (آغازگر) و سپس مشارکت این آنیون در رشد زنجیره است. این سازوکار نشان می‌دهد که پلیمر شدن حلقه‌گشای آنیونی (AROP)، پلیمر شدن زنده است و در نتیجه نیاز به مونومر و پلیمر شدن متوسط با خلوص بالا دارد [۹، ۱۰].

۲-۲ سنتز کاتالیست‌های نرخ سوزش فروسنی پلیمری حاوی فروسن در زنجیر جانبی

گرچه در دو دهه اخیر پلیمرهای حاوی Fc زنجیره اصلی توسعه زیادی داشته است، ولی پلیمرهای بر پایه Fc زنجیره جانبی اخیراً شروع به جلب توجه کرده‌اند، زیرا تکنیک‌های پلیمر شدن رادیکالی زنده/کنترل شده جدید قادر هستند پلیمرهایی با وزن مولکولی از پیش تعیین شده، توزیع مولکولی پایین، عاملیت بالا و معماری متنوع را تهیه کنند. سنتز از طریق پلیمر شدن رادیکال آزاد ((Free Radical Polymerization (FRP))، سنتز با واکنش شیمیایی کلیک اضافه شدن حلقه ((Cycloaddition Chemistry (CC Atom Transfer Radical Polymerization))، سنتز به روش پلیمر شدن اتم انتقال‌دهنده رادیکال ((ATRP)) و سنتز با افزایش رادیکالی تکه شدن پلیمر شدن



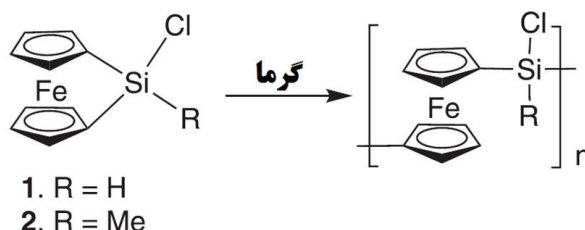
شکل ۷ FRP از وینیل فروسن با متیل ب سایکلودکستین [۱۱].

۲-۱-۱ سنتز به روش پلیمر شدن حلقه‌گشای گرمایی (TROP)

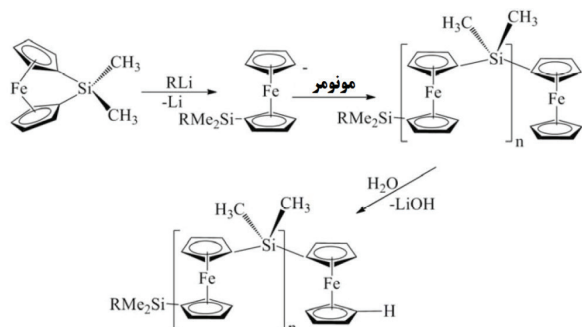
گیلروی (Gilroy) و همکارانش پلیمر فروسنی با وزن مولکولی بالا و شاخص چند توزیعی (Polydispersity index (PDI)) بالا به روش پلیمر شدن حلقه‌گشای گرمایی (Thermal Ring Opening (TROP) Polymerization) از دی‌کاربافروسن‌فان‌ها (Dicarbaferrocenophenes) سنتز کردند (شکل ۴) [۶].

۲-۱-۲ سنتز به روش پلیمر شدن حلقه‌گشای کاتالیز شده توسط فلز واسطه (TMROP)

روش پلیمر شدن حلقه‌گشای کاتالیز شده توسط فلز واسطه Transition Metal-Catalyzed Ring Opening Polymerization (TMROP)، روشی مناسب برای سنتز پلیمرهای با وزن مولکولی بالا که در پیکره (Backbone) خود دارای اتم فلزی هستند، است. دیوید (David) و همکارانش پلی (فروسنیل سیلان‌ها)ی با وزن مولکولی بالا و دارای استخلاف‌های گروه کلر و متیل در سیلیکون را با استفاده از کاتالیست‌های Pd و Pt طی پلیمر شدن حلقه‌گشای کاتالیز شده توسط فلز واسطه (TMROP) فروسن‌فان دارای پل سیلیکونی (Silicon-Bridged Ferrocenophane) سنتز کردند (شکل ۵).



شکل ۵ واکنش پلیمر شدن حلقه‌گشای کاتالیز شده توسط فلز واسطه Pd فروسن‌فان دارای پل سیلیکونی [۷].

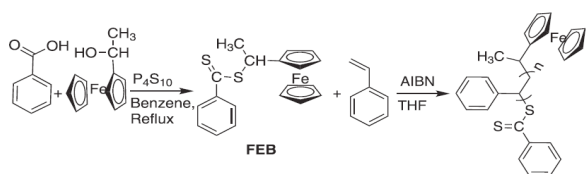


شکل ۶ پلیمر شدن حلقه‌گشای آنیونی مشتق فروسن پل سیلیکون [۱۰].

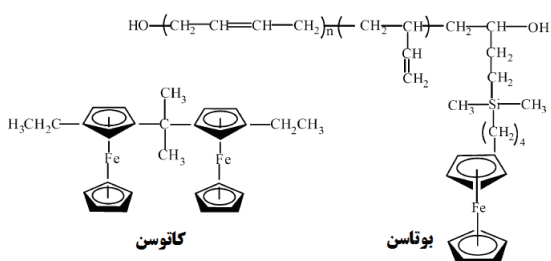
شده است که دوپه کردن (Doping) شیمیایی باعث افزایش رسانایی ترکیبات بر پایه فروسن می‌شود، اما عیب آن در این است که دوام پلیمر سنتز شده کاهش می‌یابد. علاوه بر این، فروسن خاصیت الکترون‌دهندگی موثری در این نوع واکنش از خود نشان می‌دهد. واکنش کلیک، روشی موثر برای سنتز کاتالیست‌های نرخ سوزش فروسنی حاوی فروسن در زنجیر جانبی به شمار می‌رود. فروسن به پلیمر رسانا پلی (۳،۴- اتیلن‌دی‌اکسی‌تیوفن) (PEDOT) با استفاده از شیمی کلیک آلکین آزید کاتالیز شده با مس متصل می‌شود (شکل ۸) [۱۲].

۲-۲-۳ سنتز به روش پلیمر شدن اتم انتقال‌دهنده رادیکال (ATRP)

پلیمر شدن رادیکالی کنترل شده و به‌ویژه ATRP، مناسب‌ترین روش برای پیوند زدن شانه‌های پلیمری (Polymer Brushes) به ذرات است. این روش منجر به پلیمرهایی با ترکیب درصد و جرم مولی معین می‌شود [۱۳]. این واکنش می‌تواند در محیط آبی انجام شود و گروه‌های عاملی بسیار متنوعی می‌تواند به‌کار گرفته شوند. با عامل‌دار کردن متقابل پوسته‌های آلی، ممکن است که بتوان شانه‌های پلیمری با چگالی بالا و در دامنه مختلف ایجاد کرد [۱۴]. مارکوس مازوروفسکی (Markus Mazurowski) و همکارانش شانه‌هایی با



شکل ۱۰ سنتز مونومر FEB و پلیمر شدن پلیمر بر پایه فروسن توسط RAFT [۱۵].



شکل ۱۱ ساختار بوتاسن (فروسن متصل به HTPB) و کاتوسن (فروسنیل دو هسته‌ای) [۴].

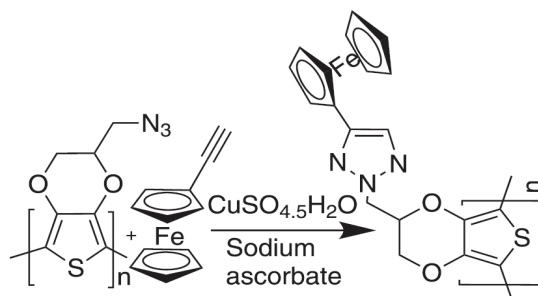
انتقال زنجیری (Radical Addition Fragmentation Chain) (RAFT Polymerization) روش‌های معمول برای سنتز کاتالیست‌های نرخ سوزش فروسنی پلیمری حاوی فروسن در زنجیر جانبی به شمار می‌روند.

۲-۲-۲ سنتز از طریق پلیمر شدن رادیکال آزاد (FRP)

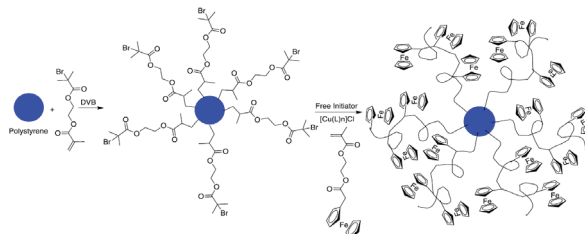
سنتز پلیمرهای بر پایه فروسن با روش پلیمر شدن رادیکال آزاد در شرایط واکنشی مختلفی انجام می‌شود که این روش نسبت به پلیمر شدن آنیونی به آلودگی مونومرها و واکنش‌دهنده‌ها، آسیب‌پذیری بیشتری نشان می‌دهد. هلمت ریتز (Helmut Ritter) و همکاران، هموپلیمری با روش FRP از وینیل فروسن (Vinylferrocene) به عنوان مهمان به میزبانی متیل-ب سایکلودکستین (Methyl-B Cyclodextrin (Methyl-B-CD) (Methy-B-CD)) سنتز کردند که در شکل ۷ مشاهده می‌کنید [۱۱].

۲-۲-۲ سنتز با واکنش شیمیایی کلیک اضافه شدن حلقه (CC)

پلیمرهای مزدوج (Conjugated Polymers) (نوع دریافت‌کننده الکترون) (Donor-acceptor) ترکیباتی مطلوب برای مواد نیمه‌رسانا و به‌ویژه در وسایل فوتوولتائیک آلی با کاربرد غیرخطی نوری هستند. بنابراین واکنش‌های CC روش جدیدی برای سنتز پلیمرهای مزدوج نوع الکترون‌دهنده‌پذیرنده مهیا می‌کند. همچنین مشخص



شکل ۸ واکنش اضافه شدن حلقه آلکین آزید کاتالیز شده با مس [۱۲].



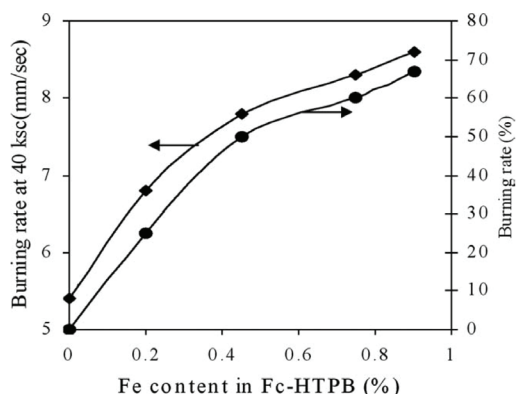
شکل ۹ سنتز شانه‌های پلی (۲-متاکریلویلوکسی) اتیل فروسن کربوکسیلات) توسط روش ATRP [۱۳].

مکانیکی را نیز حفظ می‌کنند [۱۶].

۳ خواص کاتالیستی نرخ سوزش کاتالیست‌های فروسنی پلیمری

ژاو (Jao) و همکارانش نقش دو پلی(فروسنیل سیلان) شامل پلی(فروسنیل دی متیل سیلان) Poly(Ferrocenyldimethyl) (PFDMs) و پلی(فروسنیل فینیل متیل سیلان) Poly(Lsilanes) (PFMS) با وزن‌های مولکولی و شاخص‌های چند توزیعی متفاوت را به عنوان کاتالیست نرخ سوزش در ساخت پیشرانه حاوی AP/HTPB/HDI به کار گرفته، بررسی کردند. در شکل ۱۲ تجزیه حرارتی AP خالص (منحنی ۱)، پیشرانه حاوی فروسن به تنهایی (خارج از ساختار پلیمری) (منحنی ۲) و پیشرانه حاوی کاتالیست پلیمری PFDMs (منحنی ۳) نشان داده شده است [۱۷].

همان‌گونه که در شکل ۱۲ دیده می‌شود، نمونه‌های حاوی کاتالیست سریع‌تر شروع به تجزیه حرارتی AP می‌کنند. همچنین مشاهده می‌شود تأثیر پیشرانه حاوی کاتالیست پلیمری بیشتر از پیشرانه حاوی کاتالیست فروسن به تنهایی است. بنابراین با افزودن PFDMs دمای تجزیه حرارتی AP حدود 100°C کاهش یافته است. همچنین این محققان اثر وزن مولکولی کاتالیست‌های پلیمری مورد استفاده در فرمول‌بندی پیشرانه روی کاهش دمای تجزیه حرارتی AP را نیز بررسی کردند. آن‌ها نشان دادند که علی‌رغم تفاوت بودن وزن مولکولی کاتالیست‌های پلیمری ولی رفتار تجزیه



شکل ۱۳ نمودار میزان آهن موجود در Fc-HTPB برحسب نرخ سوزش و میزان بهبود نرخ سوزش پیشرانه [۱۸].

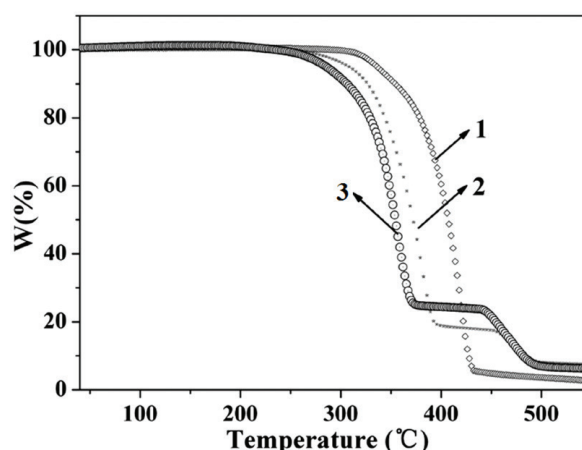
خواص مشخص از پلی(۲-متاکریلویلوکسی) اتیل فروسن کربوکسیلات) Poly(2-(Methacryloyloxy)ethyl Ferrocenecarboxylate) را توسط روش ATRP روی ذرات پلی استایرن دارای اتصالات عرضی سنتز کردند (شکل ۹) [۱۳].

۲-۲-۴ سنتز با افزایش رادیکالی نگه شدن پلیمر شدن انتقال زنجیری (RAFT)

نین چن ژو (Ninchen Zhou) و همکاران مونومر فروسن-۱-ایل اتیل بنزودی تیوات (FEB) حاوی گروه فروسن را سنتز کردند و به عنوان عامل RAFT برای پلیمر شدن استایرن به کار گرفتند. مسیر سنتزی پلیمر شدن استایرن در شکل ۱۰ نشان داده شده است [۱۵].

۲-۳ سنتز مشتقات فروسنی به عنوان کاتالیست نرخ سوزش

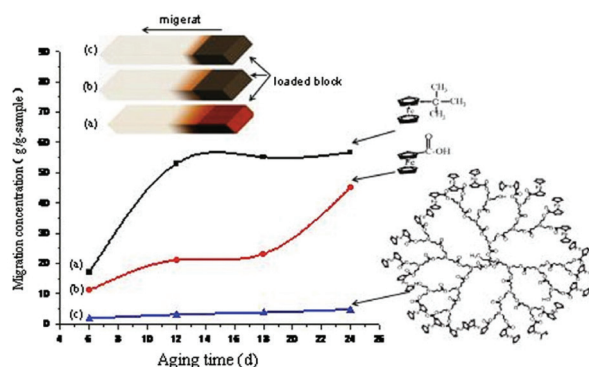
مشتقات فروسنی به طور گسترده به عنوان کاتالیست نرخ سوزش HTPB استفاده می‌شوند که از میان آن‌ها ترکیبات فروسنیل دوهسته‌ای به سبب پایداری حرارتی مناسب، فراریت و مهاجرت پایین، عملکرد بهتری نشان می‌دهند. ۲،۲-بیس(اتیل فروسنیل) پروپان کاتوسن (شکل ۱۱)، یا مشتق پروپان و پنتان آن همراه با فروسن متصل شده به HTPB یعنی بوتاسن (شکل ۱۱) مهم‌ترین مشتقات فروسنی هستند که به عنوان کاتالیست استفاده می‌شوند که نرخ سوزش را به مقدار قابل توجهی افزایش داده، نمای فشار را پایین نگه‌داشته، خواص



شکل ۱۲ منحنی‌های TGA برای نمونه AP خالص (منحنی ۱)، پیشرانه حاوی Fc (منحنی ۲) و پیشرانه حاوی PFDMs با متوسط وزن مولکولی عددی $14/64 \times 10^4$ g/mol و شاخص چند توزیعی ۲/۲ [۱۷].

۲-۳ نقش شاخه‌ای بودن ساختار کاتالیست در مهاجرت

در پژوهشی که جیاو (Xiao) و همکاران در سال ۲۰۱۰ [۲۰] از پلی (آمین) بسیار شاخه‌ای اصلاح شده با فروسن به عنوان کاتالیست نرخ سوزش در پیش‌رانه بر پایه HTPB استفاده کرده است تا روند مهاجرت کاتالیست نرخ سوزش را بررسی کند. همان‌گونه که در شکل ۱۴ دیده می‌شود، نمونه (c) که دارای ساختار بسیار شاخه‌ای است، کمترین مهاجرت را دارد.



شکل ۱۴ غلظت‌های مهاجرت (a) تری‌بوتیل فروسن، (b) فروسن کربوکسیلیک اسید و G3 HPAAE-Fc(c) بر حسب زمان بعد از کپولت HTPB در 60°C [۲۰].

حرارتی آن‌ها تفاوت چندانی ندارد [۱۷].

۳-۱ نقش میزان آهن موجود در کاتالیست پلیمری فروسنی

در پژوهشی که توسط ساراواناکومار (Saravanakumar) و همکاران در سال ۲۰۱۱ در مرکز فضایی ویکرام سارابهایی (Vikram Sarabhai Space Center) هند انجام شده است [۱۸] پس از سنتز HTPB، اقدام به به‌سنتز HTPB گرفت شده با فروسن کرده‌اند و آن را در فرمول‌بندی پیش‌رانه به‌کار برده‌اند. مطالعات تجزیه حرارتی این محققان روی HTPB-Fc نشان داد که دو مرحله تجزیه اصلی وجود دارند؛ یکی در 395°C و دیگری در 500°C . این دو مرحله افت وزنی به واپلمرشدن و تجزیه محصول حلقوی، به ترتیب با افزایش دما است. پیش‌رانه‌های حاوی Fc-HTPB دارای نرخ سوزش به مراتب بالاتر ($6/8 \text{ mm/s}$) در مقایسه با پیش‌رانه‌های حاوی HTPB پایه ($5/4 \text{ mm/s}$) هستند. در شکل ۱۳ تحلیل مقایسه‌ای از میزان افزایش نرخ سوزش بر حسب میزان حضور آهن در HTPB-Fc نشان داده شده است. همان‌گونه که در شکل ۱۳ دیده می‌شود، افزایش حضور فروسن سبب افزایش نرخ سوزش می‌شود. به عنوان نمونه HTPB-Fc با $0/45\%$ آهن تقریباً 50% افزایش در نرخ سوزش نسبت به پیش‌رانه پایه همراه با خواص مکانیکی و فرآیندپذیری مورد نیاز می‌دهد [۱۸]. مطالعات نشان می‌دهد آهن موجود در HTPB بسیار موثرتر از کاتالیست‌های سنتی مانند اکسید آهن و کرمیت مس است [۱۹].

۳-۳ کاتالیست‌های هیبریدی نرخ سوزش: پلیمری و معدنی

در پژوهش دیگری توسط گور (Gore) و همکاران در سال ۲۰۰۴ [۲۱]، ابتدا استفاده از کاتالیست‌های پلیمری فروسنی (بوتاسن) به صورت نسبتی از پیونددهنده HTPB و سپس استفاده همزمان از بوتاسن و کاتالیست‌های اکسیدهای فلزات واسطه، اکسید آهن (FO) و کرمیت مس (CC) در پیش‌رانه‌های غیرآلومینیومی برپایه HTPB بررسی شده است. در جدول ۱ نرخ سوزش پیش‌رانه‌های حاوی صرفاً بوتاسن ارائه شده است. همان‌گونه که در جدول ۱ دیده می‌شود، جایگزینی 25% از HTPB با بوتاسن منجر به افزایش 100% نرخ سوزش در ناحیه فشار پایین ($2-3 \text{ MPa}$) شده است. در جدول ۲ اثر استفاده همزمان از بوتاسن و اکسیدهای فلزی واسطه در تغییرات نرخ سوزش پیش‌رانه‌های غیرآلومینیومی برپایه HTPB ارائه شده است که سبب تقویت بیشتر نرخ سوزش می‌شود [۲۱]. همان‌گونه که از جدول ۲ دیده می‌شود هر چقدر مقدار HTPB کم می‌شود اثرگذاری کاتالیست معدنی نیز کاهش می‌یابد. همچنین به وضوح دیده می‌شود که کاتالیست هیبریدی عملکرد بهتری نسبت به کاتالیست پلیمری به تنهایی دارد، البته نقش کاتالیست معدنی به مراتب کمتر از کاتالیست فروسنی پلیمری (بوتاسن) است.

جدول ۱ نرخ سوزش پیش‌رانه‌های حاوی بوتاسن [۲۱].

نسبت HTPB به بوتاسن	نرخ سوزش (mm/s) در فشارهای (MPa)				
	۲	۳	۵	۷	۹
۱ به ۰	۸/۲	۱۱/۶	۱۴/۷	۱۶/۹	۱۷/۹
۳ به ۱	۱۸/۱	۲۰/۹	۲۳/۱	۲۶/۵	۲۸/۲
۱ به ۱	۱۹/۷	۲۳/۴	۲۶/۵	۲۹/۶	۳۱/۲
۱ به ۳	۲۳/۷	۲۷/۱	۳۰/۸	۳۲/۶	۳۳/۷
۰ به ۱	۲۴/۰	۲۷/۳	۳۰/۸	۳۲/۹	۳۴/۰

ترکیب پایه: 22% بایندر، 78% AP (μm)
 ترکیب بایندر: نسبت HTPB یا بوتاسن به DOA (۴۵ به ۵۵)، TDI (NCO:OH=۱:۱)

۴-۳ کاتالیست کوپلیمری پیوندی نرخ سوزش

فروسن متصل شده، افزایش نشان می‌دهد. فروسن متصل شده به روش شیمیایی به پیونددهنده بیشتر سبب افزایش نرخ سوزش پیشرانه می‌شود، زیرا سایت‌های کاتالیستی برای تخریب در خود زنجیر حضور دارند. پیشرانه‌های غیرآلومینیومی از HTPB-g-PVF به عنوان پیونددهنده، (درشت به ریز با نسبت ۱:۲)، TDI و TMP به عنوان عوامل پخت و DBTDL به عنوان کاتالیست با حفظ

در پژوهش دیگری که در سال ۱۹۹۹ توسط سوبرامانیان انجام شده است، پلی (وینیل فرسن) به HTPB پیوند زده شده است. کوپلیمر حاصل HTPB-g-PVF به عنوان کاتالیست سبب افزایش نرخ سوزش پیشرانه‌های برپایه HTPB شده است. مقدار افزایش در نرخ سوزش با مقدار پلی وینیل

جدول ۲ اثر اصلاح‌کننده‌های بالستیکی روی پیشرانه برپایه Fc-HTPB [۲۱].

n	نرخ سوزش (mm/s) در فشارهای (MPa)					BMs (p)	نسبت HTPB به بوتاسن
	۹	۷	۵	۳	۲		
۰/۵۳	۱۷/۹	۱۶/۹	۱۴/۷	۱۱/۶	۸/۲	-	۰ به ۱
۰/۴۱	۳۱/۳	۲۹/۵	۲۶/۱	۲۱/۱	۱۷/۱	CC (۳)	۰ به ۱
۰/۴۳	۳۲/۶	۳۱/۸	۲۸/۳	۲۲/۲	۱۷/۲	FO (۳)	۰ به ۱
۰/۳۰	۳۱/۲	۲۹/۶	۲۶/۵	۲۳/۴	۱۹/۷	-	۱ به ۱
/۲۲	۳۸/۴	۳۱/۸	۳۰/۷	۲۸/۹	۲۴/۵	CC (۳)	۱ به ۱
۰/۲۲	۳۸/۹	۳۲/۸	۳۱/۳	۲۹/۱	۲۶/۸	FO (۳)	۱ به ۱
۰/۲۳	۳۹/۶	۳۸/۵	۳۶/۳	۳۱/۹	۲۷/۲	-	۱ به ۰
۰/۲۲	۴۲/۹	۴۱/۲	۴۰/۵	۳۹/۴	۲۸/۸	CC (۳)	۱ به ۰
۰/۲۱	۴۶/۲	۴۳/۱	۴۱/۱	۳۹/۷	۳۲/۳	FO (۳)	۱ به ۰

ترکیب پایه: ۲۲٪ بایندر، ۷۸٪ AP (μm).
ترکیب بایندر: نسبت HTPB یا بوتاسن به DOA (۴۵ به ۵۵)، TDI (NCO:OH=۱:۱)

جدول ۳ مقادیر نرخ سوزش پیشرانه با انواع و درصد‌های مختلف کاتالیست [۲۲].

نرخ سوزش پیشرانه در (mm/s) ۳/۹ MPa	wt% فلز (آهن) در بایندر	wt% فلز در پیشرانه	wt% کاتالیست در پیشرانه	بایندر
۶/۶۶	-	-	-	HTPB
۷/۰۳	-	۰/۰۲۳	۰/۰۳۲ (Fe_2O_3)	HTPB
۷/۶۹	-	۰/۰۲۳	۰/۰۳۰ (CuCh)	HTPB
۷/۶۲	-	۰/۰۲۳	۰/۰۸۷ (free VF)	HTPB
۸/۵۶	۰/۱۶	۰/۰۲۳	۰/۰۸۷ (as % VF)	HTPB-g-PVF-۱
۸/۹۳	۰/۲۴	۰/۰۳۱	۰/۱۱۶ (as % VF)	HTPB-g-PVF-۲
۱۲/۰۸	۰/۴۳	۰/۰۶۱	۰/۲۱۳ (as % VF)	HTPB-g-PVF-۳

نرخ سوزش‌های خطی با استفاده از یک رشته سوزنده روی یک رشته به ابعاد ۸۰×۷×۷ mm تعیین شده است.

پیشرانه با AP درشت و ریز با نسبت وزنی ۲ به ۱ فرموله شده است.

آن سطح مشترک پیشرانه غنی از اجزا بر پایه فروسن می‌شود. سازوکار مهاجرت کاتالیست نرخ سوزش بر پایه‌ی فروسن از قسمت‌های داخلی به سطح مشترک پیشرانه در شکل ۱۶ آورده شده است [۲۳].

دو روش ضد مهاجرت موجود است که با آن می‌توان عملکرد ضد مهاجرت کاتالیست‌های نرخ سوزش بر پایه‌ی فروسن را بهبود بخشید. اولین روش شامل اضافه کردن زنجیر آلکیلی با شاخه‌های زیاد (Alkyl Chain Hyperbranched) به حلقه Cp و سنتز پلیمرهای بر پایه فروسن شاخه‌دار یا خیلی شاخه‌دار است که سبب افزایش جرم مولکولی و کاهش خواص مهاجرتی ترکیبات بر پایه فروسن می‌شود. دومین روش شامل سنتز مشتقات فروسن دارای ساختار شبکه‌ای است که با ایجاد گروه‌های عاملی فعال در ترکیبات فروسن می‌تواند حاصل شود. شبکه اتصال عرضی شامل مشتقات فروسن یا پیوند کوالانسی در شکل ۱۷ نشان داده شده است [۲۳].

۵ جمع‌بندی

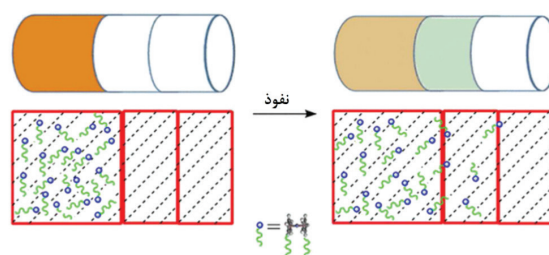
در این مقاله، سنتز، کاربرد در پیشرانه و خاصیت ضد مهاجرت کاتالیست‌های نرخ سوزش پلیمرهای بر پایه فروسن بررسی شد. پلیمرهای بر پایه فروسن و مشتقات آن‌ها گزینه مناسبی برای کاتالیست نرخ سوزش هستند و کاربرد زیاد و متنوعی در پیشرانه‌های جامد مرکب دارند. اگرچه پیشرفت‌های زیادی در زمینه کاتالیست‌های نرخ سوزش بر پایه فروسن برای پیشرانه جامد مرکب صورت گرفته است ولی هنوز مشکل مهاجرت در آن‌ها وجود دارد که باعث کاهش نرخ سوزش می‌شود و به همان میزان به دیگر خواص پیشرانه جامد مرکب آسیب وارد می‌کند. نکات

نسبت استوکیومتری NCO:OH، ۱:۱ تشکیل شده‌اند. مقدار افزایش نرخ سوزش پیشرانه‌ها با مقادیر مختلف کاتالیست در جدول ۳ نشان داده شده است. همانگونه که در جدول ۳ دیده می‌شود، PVF متصل شده کارایی بهتری نسبت به سایر کاتالیست‌های فلزی و غیرپلیمری نشان می‌دهد. همچنین با افزایش میزان اتصال PVF به زنجیر HTPB میزان این بهبود افزایش می‌یابد [۲۲].

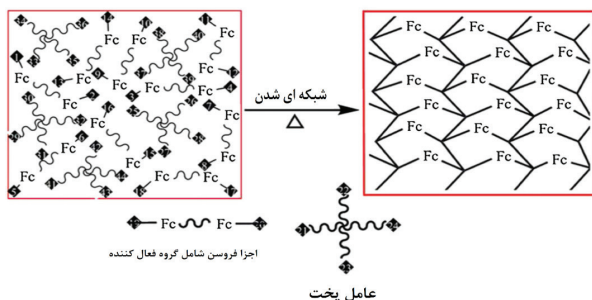
۴ نفوذ و ضد مهاجرت

کاتالیست نرخ سوزش (پلیمرهای بر پایه فروسن و مشتقات آن‌ها) که در سامانه‌های پیشرانه جامد مرکب به کار می‌روند، در حین انبارش مهاجرت کرده و باعث توزیع نامساوی در نرخ سوزش می‌شوند که بر عملکرد پیشرانه، تأثیر نامطلوب می‌گذارد. دو سازوکار محتمل برای مهاجرت پلیمرهای بر پایه فروسن و مشتقات آن‌ها پیشنهاد شده است: نفوذ و مهاجرت. در سازوکار نفوذ مشتقات فروسن، به علت وجود گرادیان‌های بالای غلظت در سامانه، مهاجرت ماکروسکوپی مستقیم اتفاق می‌افتد. در شکل ۱۵ نفوذ کاتالیست‌های نرخ سوزش بر پایه‌ی فروسن نشان داده شده است [۲۳].

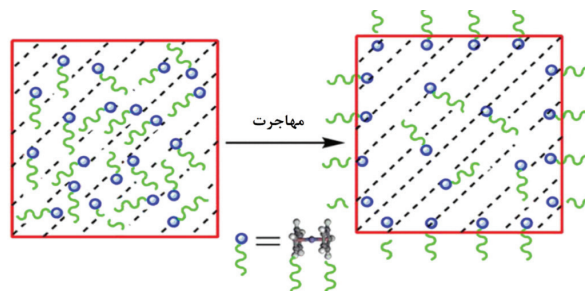
در سازوکار مهاجرت به سطح، مهاجرت پلیمرهای بر پایه‌ی فروسن و مشتقات آن‌ها از قسمت‌های داخلی به سطح مشترک پیشرانه اتفاق می‌افتد که در نتیجه



شکل ۱۵ نفوذ پلیمرهای بر پایه فروسن در پیشرانه [۲۳].



شکل ۱۷ شبکه‌ای شدن با پیوندهای کوالانسی [۲].



شکل ۱۶ سازوکار مهاجرت کاتالیست نرخ سوزش بر پایه‌ی فروسن از قسمت داخلی به سطح مشترک پیشرانه [۲۳].

پایه فروسن به ساختار شیمیایی، حلالیت، تحرک مولکولی و محتوای آهن موثر آن‌ها بستگی دارد. مزیت پلیمرهای بر پایه فروسن و مشتقات آن‌ها در تسهیل تجزیه حرارتی AP و خواص احتراقی پیشران‌های جامد مرکب مطالعه شده است.

قابل توجهی در سنتز پلیمرهای بر پایه Fc و مشتقات Fc مورد استفاده به عنوان کاتالیست‌های نرخ سوزش، نقائص مربوط به مهاجرت و تبخیر آسان است که مانع عملکرد کاتالیزوری پیشران‌ها می‌شود. اثر نرخ سوزش پلیمرهای بر

مراجع

- Zain-ul-Abdin, H. Y., Wang, L., Saleem, M., Khalid, H., Abbasi, N. M., & Akram, M., "Synthesis, Anti-Migration and Burning Rate Catalytic Mechanism of Ferrocene-Based Compounds.," *Applied Organometallic Chemistry*, 28, 567-575, **2014**.
- Tong, R., Zhao, Y., Wang, L., Yu, H., Ren, F., Saleem, M., & Amer, W. A., "Recent Research Progress In The Synthesis and Properties of Burning Rate Catalysts Based On Ferrocene-Containing Polymers And Derivatives.," *Journal of Organometallic Chemistry*, 755, 16-32, **2014**.
- Kealy, T. and P. Pauson, "A New Type of Organo-Iron Compound.," *Nature*, 168, 1039-1040, **1951**.
- 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, 404-40, **2011**.
- Yu, H., Wang, L., Huo, J., Li, C., & Tan, Q., "Synthesis of Glycidyl Ether of Poly (Bisphenol-A 1, 1'-Ferrocene Dicarboxylate) and Its Electrochemical Behavior.," *Designed Monomers and Polymers*, 12, 305-313, **2009**.
- Gilroy, J. B., Russell, A. D., Stonor, A. J., Chabanne, L., Baljak, S., Haddow, M. F., & Manners, I., "An Iron-Cyclopentadienyl Bond Cleavage Mechanism For The Thermal Ring-Opening Polymerization of Dicarba [2] Ferrocenophanes.," *Chemical Science*, 3, 830-841, **2012**.
- Zechel, David L., Kai C. Hultsch, Ron Rulkens, David Balaishis, Yizeng Ni, John K. Pudelski, Alan J. Lough, Ian Manners, and Daniel A. Foucher., "Thermal and Transition-Metal-Catalyzed Ring-Opening Polymerization (Rop) of [1] Silaferrocenophanes With Chlorine Substituents At Silicon: A Route To Tunable Poly (Ferrocenylsilanes).," *Organometallics*, 15, 1972-1978, **1996**.
- Rulkens, R., A.J. Lough, and I. Manners, "Anionic Ring-Opening Oligomerization and Polymerization of Silicon-Bridged [1] Ferrocenophanes: Characterization of Short-Chain Models For Poly (Ferrocenylsilane) High Polymers.," *Journal of The American Chemical Society*, 116, 797-798, **1994**.
- Rulkens, R., Y. Ni, and I. Manners, "Living Anionic Ring-Opening Polymerization of Silicon-Bridged [1] Ferrocenophanes: Synthesis and Characterization of Poly (Ferrocenylsilane)-Polysiloxane Block Copolymers.," *Journal of The American Chemical Society*, 116, 12121-12122, **1994**.
- Ni, Y., R. Rulkens, and I. Manners, "Transition Metal-Based Polymers With Controlled Architectures: Well-Defined Poly (Ferrocenylsilane) Homopolymers and Multiblock Copolymers Via The Living Anionic Ring-Opening Polymerization of Silicon-Bridged [1] Ferrocenophanes.," *Journal of The American Chemical Society*, 118, 4102-4114, **1996**.
- Ritter, H., Mondrzik, B. E., Rehahn, M., & Gallei, M., "Free Radical Homopolymerization of A Vinylferrocene/Cyclodextrin Complex In Water.," *Beilstein Journal of Organic Chemistry*, 6, 60, **2010**.
- Xu, J., Tian, Y., Peng, R., Xian, Y., Ran, Q., & Jin, L.,

- “Ferrocene Clicked Poly (3, 4-Ethylenedioxythiophene) Conducting Polymer: Characterization, Electrochemical and Electrochromic Properties.”, *Electrochemistry Communications*, 11, 1972-1975, **2009**.
13. Mazurowski, M., Gallei, M., Li, J., Didzoleit, H., Stühn, B., & Rehahn, M., “Redox-Responsive Polymer Brushes Grafted From Polystyrene Nanoparticles By Means of Surface Initiated Atom Transfer Radical Polymerization.”, *Macromolecules*, 45, 8970-8981, **2012**.
14. Siegwart, D.J., J.K. Oh, and K. Matyjaszewski, “ATRP In The Design of Functional Materials For Biomedical Applications.”, *Progress In Polymer Science*, 37, 18-37, **2012**.
15. Zhou, N., Zhang, Z., Zhu, J., Cheng, Z., & Zhu, X., “Raft Polymerization of Styrene Mediated By Ferrocenyl-Containing Raft Agent and Properties of The Polymer Derived From Ferrocene.”, *Macromolecules*, 42, 3898-3905, **2009**.
16. Finck, B. and H. Graindorge, “New Molecules For High Energetic Materials.”, *Energetic Materials- Technology, Manufacturing and Processing*, 23-1, **1996**.
17. Gao, J., Wang, L., Tai, Y.L., Wang, J., Huo, J., Amin, A.M., Yu, H. and Ding, W., “Study On Poly (Ferrocenylsilane) and Its Promotive Effect To Decomposition of Ammonium Perchlorate.”, *Journal of Propulsion and Power*, 27, 1143-1145, **2011**.
18. Saravanakumar, D., Sengottuvelan, N., Narayanan, V., Kandaswamy, M. and 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, 2517-2524, **2011**.
19. Carvalheira, P., G. Gadiot, and W. De Klerk, “Thermal Decomposition of Phase-Stabilised Ammonium Nitrate (Psan), Hydroxyl-Terminated Polybutadiene (HTPB) Based Propellants. The Effect of Iron (Iii) Oxide Burning-Rate Catalyst.”, *Thermochimica Acta*, 269, 273-293, **1995**.
20. Xiao, F., Yu, X., Feng, F., Sun, X., Wu, X. and Luo, Y., “Investigation of The Redox Property, Migration and Catalytic Performance of Ferrocene-Modified Hyperbranched Poly (Amine) Ester.”, *Journal of Inorganic and Organometallic Polymers and Materials*, 23, 315-324, **2013**.
21. Gore, G.M., Nazare, A.N., Divekar, C.N., Hait, S.K. and Asthana, “Studies on Nonaluminized High Burning Rate Ap-Composite Propellants.”, *Journal of Energetic Materials*, 22, 151-169, **2004**.
22. 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, 4099-090, **1999**.
23. Jingmin, G., “Study On Synthesis, Characterization and Application of Ferrocene-Based Compounds and Ferrocene-Based Polymers and Their Grafted Carbon Materials, Phd Thesis”, Zhejiang University, **2011**.