

## واژه‌های کلیدی:

HTPB پرنرژي  
سننتز HTPB پرنرژي  
آزید  
فروسن و خواص پیشرانه  
جامد مرکب

# پلیمرهای پرنرژي در پیشرانه‌ها: رزین پلی‌بوتادی‌ان با انتهای هیدروکسیل پرنرژي (EHTPB) آزیدی و متصل به فلز

عباس کبریت‌چی\*، میلاد قانع قره‌باغ

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

گروه مهندسی شیمی

## چکیده ...

پیونددهنده مناسب باید بتواند علاوه بر تأمین الزامات مکانیکی و ایمنی ترکیب نهایی پیشرانه، تأثیر به‌سزایی در افزایش محتوای انرژي آن نیز داشته باشد. پلی‌بوتادی‌ان با انتهای هیدروکسیل (HTPB) با وجود برخورداری از خواص فیزیکی و مکانیکی مناسب، به دلیل پرنرژي نبودن (ختشی بودن) در بسیاری از موارد، جرم مرده محسوب می‌شود که تأثیری در انرژي کل خروجی ندارد و کارایی ترکیب نهایی پیشرانه را محدود می‌کند. عامل‌دار کردن HTPB با افزودن گروه‌های عاملی پرنرژي، توجه بسیاری از محققان را برای فعالیت در زمینه مواد پرنرژي به خود جلب کرده است. علت این امر افزایش آنتالپی تشکیل فرمول‌بندی و بهبود موازنه کل اکسیژن است. در این پژوهش ابتدا روش سنتز و خواص رزین HTPB پرنرژي شده توسط اتصال به گروه‌های آزیدی و فروسنی بیان می‌شود و سپس خواص پیشرانه بر پایه آن مورد بررسی قرار می‌گیرد. بررسی‌های انجام شده در این پژوهش نشان داد که اتصال گروه‌های پرنرژي آزیدی به HTPB علاوه بر افزایش محتوای انرژي، منجر به بهبود خواص مکانیکی نیز می‌شود. اتصال شیمیایی گروه‌های پرنرژي فلزی مانند فروسن به HTPB (به جای اختلاط فیزیکی) سبب افزایش نرخ سوزش پیشرانه می‌شود؛ چرا که بازده کاتالیزوری بالاتری دارد، درحالی که خواص مکانیکی در آن کم و بیش بدون تغییر باقی می‌ماند.

\*پست الکترونیکی مسئول مکاتبات:

a.kebritchi@ippi.ac.ir

## ۱ مقدمه

پیشراندهای جامد مرکب، پلی یورتان‌های دارای اتصالات عرضی هستند که از مخلوطی از پیش‌پلیمر با وزن مولکولی پایین (پیونددهنده)، مواد پرانرژی جامد و نرم‌کننده تهیه شده‌اند [۱]. فرمول‌بندی‌های این ترکیبات که منبع بزرگی برای استفاده در فضاپیماها و به شمار می‌روند، عموماً شامل پیونددهنده، نرم‌کننده، پرکننده پرانرژی، عامل پیوندی، عامل پخت، اصلاح‌گر نرخ سوزش و سایر موارد است. این افزودنی‌ها عموماً به منظور تأمین الزامات مکانیکی، پرتابی و ویژگی‌های مربوط به فراوری پیشراندها مورد استفاده قرار می‌گیرند [۲].

### ۱-۱ پیشرفت‌ها

ابتدا محصولات طبیعی همچون واکس‌ها به‌عنوان پیونددهنده مورد استفاده قرار گرفتند اما اغلب پیونددهنده‌های کنونی مواد پلیمری هستند که در آن ذرات مواد پرانرژی در زمینه لاستیک جای می‌گیرد. بنابراین آن را قادر به جذب شوک‌های مکانیکی می‌کند [۳]. HTPB (Hydroxyl Terminated Polybutadiene) در سطح جهانی مورد استفاده قرار می‌گیرد و موفقیت آن از لحاظ مکانیکی و ایمنی به خوبی شناخته شده است [۴]. HTPB به دلیل ماهیت کشای خود می‌تواند خواص مکانیکی و فیزیکی مطلوب پیشراندها از قبیل دمای انتقال شیشه‌ای (Tg) پایین، کشش بالا، استحکام خوب در برابر پارگی (Tear Strenght)، گرانبوی پایین و مقاومت شیمیایی خوب داشته باشد، بنابراین به منظور ایجاد تکانه ویژه بالاتر در پیشراندها مورد استفاده قرار می‌گیرد [۵].

سیر زمانی توسعه پلیمرهای مختلف به کار رفته به‌عنوان پیونددهنده در پیشراندها در شکل ۱ نشان داده

شده است که مطابق آن، اولین استفاده از HTPB به‌عنوان پیونددهنده، مربوط به سال ۱۹۷۲ است.

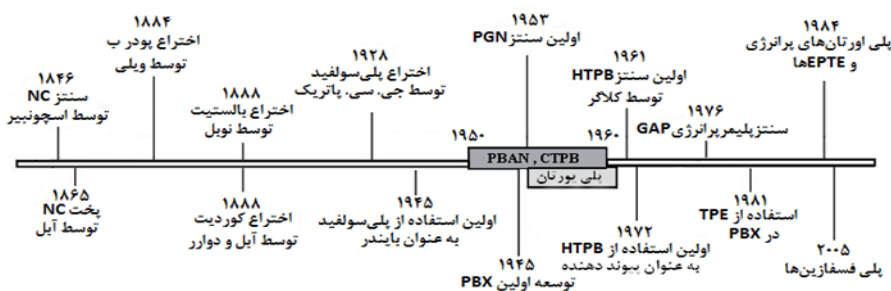
### ۱-۲ چالش‌ها

در حال حاضر، پیونددهنده‌های بی‌اثر مانند پلی‌بوتادیان با انتهای هیدروکسیل، ضمن اینکه خواص فوق‌العاده‌ای ارائه می‌کنند، انرژی در دسترس ترکیب پرانرژی را کاهش می‌دهند [۳]. HTPB در بسیاری از موارد فقط جرم مرده‌ای محسوب می‌شود که تأثیری در انرژی کل خروجی ندارد و کارایی ترکیب را محدود می‌کند؛ مگر این‌که از بارگذاری جامد زیادی برخوردار باشد. از طرف دیگر، بارگذاری جامد زیاد مشکلات فرایندپذیری و آسیب‌پذیری را به دنبال دارد [۴].

### ۱-۳ راهکارها و پیشنهادات

روش محتمل، تعویض HTPB با مواد جایگزین از جمله پلیمرهای پرانرژی است که هم به‌عنوان پیونددهنده عمل می‌کنند و هم در انرژی کل خروجی تأثیر دارند. ساده‌ترین راه، افزودن گروه‌های عاملی پرانرژی است که ممکن است آنتالپی داخلی تشکیل فرمول‌بندی را افزایش دهد و موازنه کل اکسیژن را بهبود ببخشد. اتصال HTPB و پیونددهنده‌های پرانرژی به یکدیگر به منظور حفظ مزیت‌های هر دو ترکیب، رویکردی مطلوب به نظر می‌رسد [۴].

استفاده از پیونددهنده‌های پرانرژی علاوه بر افزایش محتوای انرژی پیشراندها، ضریب ایمنی را در فرایند تولید و انبارش پیشراندها افزایش می‌دهد [۷]. پیونددهنده‌های پرانرژی به پلیمرهایی اطلاق می‌شود که حاوی گروه‌های شیمیایی پرانرژی مانند نیترو ( $C-NO_2$ )، نیترامین ( $N-NO_2$ )، دی‌فلوئوروآمینو ( $-NF_2$ )، گروه‌های آزیدو ( $N_3$ ) و نیترات استر ( $-ONO_2$ ) باشند [۸].



شکل ۱ سیر زمانی توسعه پلیمرهای مختلف به کار رفته به‌عنوان پیونددهنده در پیشراندها [۶].

در این پژوهش از میان انواع HTPB پرانرژی نمایش داده شده در شکل ۲ به بررسی انواع مختلف HTPB پرانرژی شده آزیده شده و متصل به فلز پرداخته می‌شود. در مورد هریک از HTPB ها، ضمن تعریف کلی، روش سنتز، خواص و کاربرد آن‌ها در پیشران‌ها جامد مرکب مورد بررسی قرار گرفته است.

## ۲-۱ HTPB پرانرژی آزیده شده

در این بخش انواع HTPB پرانرژی آزیده شده بررسی شده است.

الف) پلی‌بوتادیان آزیده شده با انتهای هیدروکسیل (Azide-HTPB) ب) آزیدواتوکسی اکسی-کربونیل آمین با انتهای پلی‌بوتادیان (AzTPB) ج) HTPB غنی از نیتروژن پلی‌آزیدو

## ۲-۱-الف پلی‌بوتادیان آزیده شده با انتهای

### هیدروکسیل (Azide-HTPB)

#### تعریف کلی و روش سنتز

گروه‌های آزیدی را به روش‌های مختلفی می‌توان از آلکن‌ها تولید کرد. رایج‌ترین این روش‌ها، افزودن هالوژن به آلکن از طریق جانشینی نوکئوفیلی هالید با استفاده از گروه آزیدی است. دو روش سنتز زیر برای سنتز Azide-HTPB شناسایی شده است [۱۱].

۱- سنتز دومرحله‌ای: این روش شامل برم‌دار کردن

پرانرژی بر اساس گروه‌های پرانرژی که دارند به هشت دسته تقسیم‌بندی شده‌اند. هر کدام از این گروه‌ها اصطلاحاً اکسیلوسوفور (Explosophore) نامیده می‌شود که عبارتند از:

۱.  $\text{ONO}_2$  و  $\text{NO}_2$  در مواد آلی و غیرآلی؛
۲.  $\text{N=N-N}$  و  $\text{N=N=N}$  در آزیدهای آلی و غیرآلی و ترکیبات دی‌آزو؛
۳.  $\text{NX}_2$ ، که  $X$ ، هالوژن است؛
۴.  $\text{N=C}$  در فولمینات‌ها؛
۵.  $\text{OCIO}_2$  و  $\text{OCIO}_3$  به ترتیب در کلرات‌ها و پرکلرات‌های آلی و غیرآلی؛
۶.  $\text{O-O-O}$  و  $\text{O-O}$ ؛
۷.  $\text{C}\equiv\text{C}$  در استیلن و استیلیدهای فلزی؛
۸.  $\text{M-C}$  کربن متصل به فلز در برخی ترکیبات آلی-فلزی [۹].

دو روش ممکن برای سنتز پلیمرهای پرانرژی وجود دارد؛ روش اول که شامل پلیمری شدن مونومر پرانرژی است و روش دوم از طریق افزودن گروه پرانرژی به پلیمر خنثی که از قبل شکل گرفته است، انجام می‌شود. روش دوم در سنتز HTPB پرانرژی مورد استفاده قرار می‌گیرد [۳].

البته این باید با حفظ تمامی الزامات اصلی پیونددهنده انجام شود. پیونددهنده ایده‌آل باید: ۱. مایعی با فرایندپذیری خوب در دمای اختلاط ( $30^\circ\text{C}$  -  $60^\circ\text{C}$ ) باشد؛

۲. قابل پخت با حداقل سیر تکاملی حرارت در  $40^\circ\text{C}$  -  $80^\circ\text{C}$  باشد و بتواند شبکه الاستومری با خواص مکانیکی خوب ارائه بدهد؛

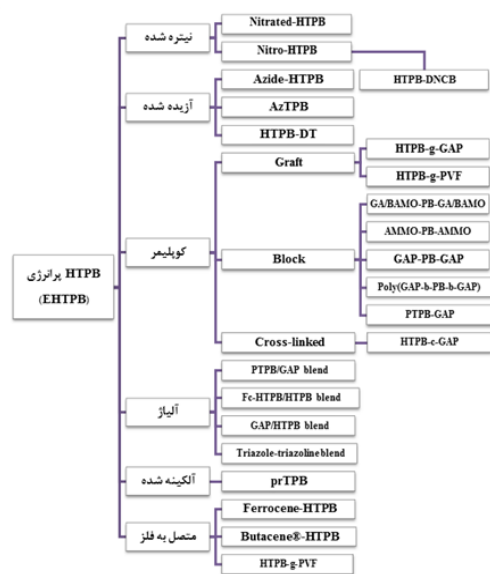
۳. دمای انتقال شیشه بالقوه برای آن زیر  $40^\circ\text{C}$  باشد؛

۴. با همه اجزای دیگر فرمول‌بندی سازگاری لازم را داشته باشد [۴].

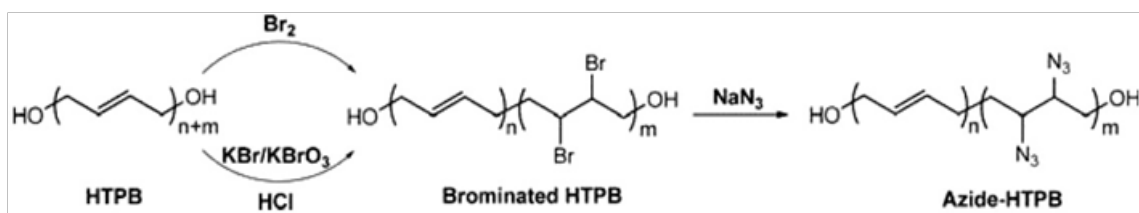
هدف اصلی از این پژوهش، یافتن فرمول‌بندی است که آسیب‌پذیری، شوک و حساسیت به ضربه را کاهش دهد بدون اینکه موجب کاهش کارایی آن بشود. بدین منظور برخی پلیمرهای پرانرژی مورد توجه قرار گرفته‌اند، چراکه هم به عنوان پیونددهنده عمل می‌کنند و هم در انرژی کل خروجی تأثیر دارند [۴]. بنابراین استفاده از پیونددهنده‌های HTPB پرانرژی در فرمول‌بندی‌های پیشران‌ها جامد مرکب پیشنهاد می‌شود.

## ۲ انواع HTPB پرانرژی

- ۱- آزیده شده
- ۲- کوپلیمری شده
- ۳- آلیاز
- ۴- متصل به فلز
- ۵- آلکینه شده
- ۶- نیترو شده



شکل ۲ تقسیم‌بندی انواع HTPB پرانرژی [۱۰].



شکل ۳ سنتز دومرحله‌ای [۱۱].

رطوبت، عوامل محدودکننده‌ای هستند که تأثیر نامطلوبی بر خواص مکانیکی پیش‌رانه بر پایه HTPB دارند. به منظور رفع این مشکلات، HTPB به طور شیمیایی به پلی‌بوتادیان با انتهای پروپارژیلوکسی کربونیل آمین (PrTPB) و پلی‌بوتادیان با انتهای آزیدواتوکسی کربونیل آمین (AzTPB) با اتخاذ روش‌های سنتزی مناسب تبدیل شد.

در این روش از واکنش افزایشی (۱-۳) دی‌پلار شامل گروه‌های انتهایی آزید و آلکین برای تشکیل اتصالات عرضی در HTPB استفاده می‌شود. مخلوط این دو پلیمر حین پخت در شرایط دمای ملایم ( $60^{\circ}\text{C}$ ) از طریق واکنش افزایشی (۱-۳) دی‌پلار، به صورت شبکه‌های تری‌آزول-تری‌آزولین ظاهر می‌شود [۱۲].

از واکنش ITPB (Isocyanate Terminated Prepolymer) با گروه‌های آزیدی در حضور (۲-۲) آزیدو اتوکسی (of HTPB) و AzTPB، DBTDL سنتز می‌شود. سپس PrTPB به منظور تشکیل تری‌آزول‌ها، با AzTPB وارد واکنش می‌شود (شکل ۵).

سازگاری پایین میان HTPB با آلکین انتهایی و پلیمرهای حاوی آزید به علت ماهیت قطبی گروه‌های

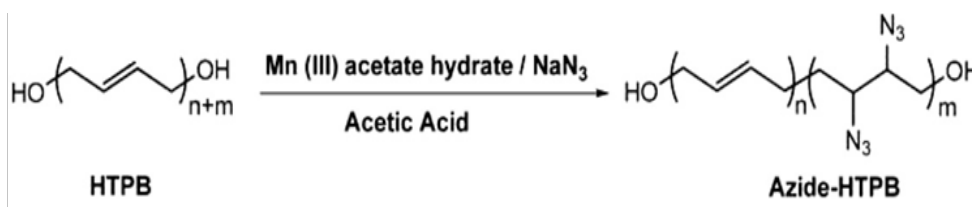
HTPB و سپس آزید کردن آن است. مرحله برم دار کردن از طریق واکنش مستقیم برم مایع با HTPB همانند برم تولید شده در محیط از طریق سامانه  $\text{KBrO}_3/\text{KBr}/\text{H}^+$  در واکنش واسطه است (شکل ۳).

۲- سنتز تک مرحله‌ای: سنتز تک مرحله‌ای مطلوب مطابق روش گزارش شده برای آزید کردن HTPB نشان داده شده است (شکل ۴). این واکنش توسط منگنز (III) استات هیدرات کاتالیز می‌شود. واکنش فقط چند دقیقه طول می‌کشد که خیلی بهتر از واکنش شامل افزایش برم به پیوندهای دوگانه HTPB و سپس جانشینی برم با یون‌های آزید است [۱۱].

## ۲-۱-۲ آزیدو اتوکسی‌اکسی کربونیل آمین با انتهای پلی‌بوتادیان (AzTPB)

تعریف کلی و روش سنتز

پخت HTPB معمولاً با استفاده از ایزوسیانات به منظور تشکیل پلی‌پورتان صورت می‌گیرد. با این حال، ناسازگاری ایزوسیانات‌ها با اکسیدکننده‌های پرانرژی مانند آمونیوم دی‌نیترا مید (ADN) و هیدرازینیوم نیتروفرمات (HNF)، عمر ریخته‌گری (Pot Life) کوتاه مدت دوغاب پیش‌رانه و واکنش‌های جانبی نامطلوب با



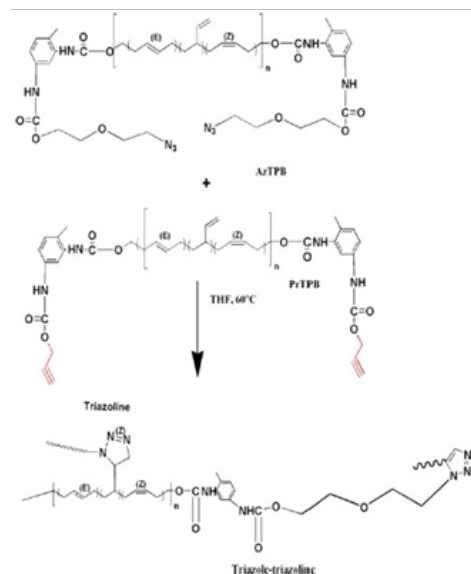
شکل ۴ سنتز تک مرحله‌ای [۱۱].

است. مطالعات DMA انتقال دو فازی و مدول‌های خیلی قوی‌تر را برای شبکه‌های تری‌آزول-تری‌آزولین در مقایسه با سامانه پلی‌یورتان نشان می‌دهد. مطابق جدول ۱ به طور تجربی در پلی‌بوتادی‌ان با الی‌بوتادی‌ان غیر اشباع روی زنجیر اصلی به دلیل بالا بودن چگالی اتصالات عرضی، شبکه‌های تری‌آزول-تری‌آزولین تشکیل می‌شود. در نتیجه اتصالات عرضی هم با تری‌آزول و هم با تری‌آزولین تشکیل شده است [۱۲]. خواص مکانیکی پیشران، نسبت به مشابه پلی‌یورتانی بهتر است که با بهبودی ۱۴ درصدی در استحکام کششی، ۲۲٪ افزایش در ازدیاد طول در نقطه شکست و ۱۲٪ در مدول، همراه است [۱۲]. پلی‌بوتادی‌ان‌ها با گروه‌های انتهایی آزید و آلکین تحت تأثیر واکنش حلقه‌افزایی ۳و۱-دی‌پلار، اتصالات عرضی تشکیل می‌دهند. پخت دو سامانه پلیمر به منظور تشکیل شبکه تری‌آزول-تری‌آزولین انجام می‌شود. ویژگی‌های رئولوژیکی مربوط به دو سامانه نشان می‌دهد که شبکه PrTPB-AzTPB در مقایسه با سامانه پلی‌یورتانی HTPB-TDI دارای سرعت پخت پایین‌تری است و عمر ریخته‌گری طولانی‌تری دارد. فرایندپذیری، خواص مکانیکی در دمای محیط و نرخ سوزش دو پیشران در جدول ۲ مورد مقایسه قرار گرفته است.

پیشران بر پایه پیوند دهنده AzTPB از مزیت بالا بردن عمر ریخته‌گری همراه با خواص مکانیکی بهتر

جدول ۲ خواص پیشران مربوط [۱۲].

پیشران		گرانروی (Pa.s) و (۴۰°C)
HTPB-TDI	PrTPB-AzTPB	
۳۵۲	۱۶۵	در انتهای اختلاط
۸۶۴	۳۱۲	پس از سه ساعت
۱/۱۰	۱/۲۸	استحکام کششی (MPa)
۶۳	۸۱	درصد ازدیاد طول
۳/۵۰	۴/۰	مدول (MPa)
۱۶/۳۱±۰/۰۱	۱۶/۲۹±۰/۰۳	سرعت سوزش (mm/s) و (در فشار ۱۶/۹۳ atm)



شکل ۵ پخت مخلوطی از AzTPB و PrTPB [۱۲].

آزید و ماهیت غیرقطبی زنجیره اصلی HTPB است. **خواص و کاربردها**

گرانروی نهایی مخلوط برای پیشران تولید شده با استفاده از این پیونددهنده ۱۶۵ Pa.s است که در مقایسه با ۳۵۲ Pa.s برای سامانه پلی‌یورتان، از سرعت تشکیل بالاتری برخوردار است و عمر ریخته‌گری در آن بهبود یافته است.

چگالی اتصالات عرضی، خواص مکانیکی و انرژی شکست شبکه‌های تری‌آزول-تری‌آزولین بر پایه PrTPB و AzTPB در مقایسه با مشابه پلی‌یورتانی، بهتر

جدول ۱ چگالی اتصالات عرضی سامانه‌های PrTPB-AzTPB و HTPB-TDI [۱۲].

چگالی اتصالات عرضی (mol/cm <sup>3</sup> )		نسبت اکی‌والان (آزید:آلکین یا ایزوسیانات:هیدروکسیل)
پخت شده HTPB-TDI	پخت شده PrTPB-AzTPB	
$0.65 \times 10^{-8}$	$1.2 \times 10^{-8}$	۰/۷ : ۱
$0.27 \times 10^{-6}$	$3.43 \times 10^{-6}$	۰/۸۵ : ۱
$0.62 \times 10^{-4}$	$2.86 \times 10^{-4}$	۱ : ۱

جدول ۳ داده‌های مربوط به ویژگی‌های مختلف HTPB و ترکیبات HTPB اصلاح شده [۱].

ویژگی‌های مختلف	HTPB	HTPB-CYC	HTPB-DT
وزن مولکولی میانگین	۵۲۰۰	۵۶۰۰	۵۴۰۰
شاخص پراکندگی پلیمر	۱/۴۳۳	۱/۵۱۴	۱/۵۳۳
گرانروی (cp) در دمای اتاق (۲۷°C)	۱۴۸۰	۱۷۶۵	۲۳۶۰
مقدار هیدروکسیل (mg KOH/g)	۴۳	۴۰/۶۱	۳۹/۵
درصد ریزساختار (cis,trans,vinyl)	۲۷، ۶۹، ۴	۲۷، ۶۹، ۷	۲۷، ۶۹، ۷

### خواص و کاربردها

برخی خواص HTPB و ترکیبات HTPB اصلاح شده در جدول ۳ ارائه شده است.

مطالعات نظری نشان می‌دهد که HTPB-DT دارای خاصیت انفجاری محدودی است و نسبت به CDT و TNT حالت میانه دارد. داده‌های مربوط به عملکرد انفجاری در جدول ۴ آورده شده است. به طور کلی HTPB-DT به دست آمده می‌تواند برای استفاده به عنوان پیونددهنده پرانرژی امیدبخشی در پیشرانه جامد مناسب باشد و ویژگی‌های پرانرژی مربوط به پیشرانه را بهبود ببخشد [۱].

### ۲-۳ انواع HTPB پرانرژی متصل به فلز

در این بخش انواع HTPB پرانرژی متصل به فلز مورد بررسی قرار می‌گیرد.

جدول ۴ داده‌های مربوط به عملکرد انفجاری [۱].

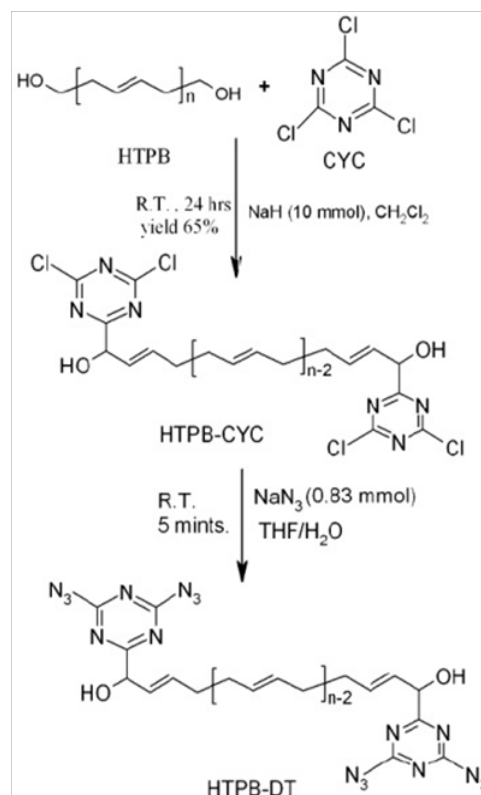
مولکول	چگالی (g/ml <sup>3</sup> )	فشار انفجار (GPa)	سرعت انفجار (km/s)	گرمای تشکیل (kJ/mol)
CDT	۱/۶۴	۲۱/۷۵	۷/۲۱	۱۰۸۵/۸۲
HTPB-DT	۱/۴۷	۱۸/۱۳	۶/۸۲	۱۹۱۶/۳۷
TNT	۱/۶۴	۱۹/۷۸	۶/۹۰	-

(۱۴-۲۲%) نسبت به پلی‌یورتان‌ها برخوردار است بدون اینکه تاثیر چندانی بر نرخ سوزش داشته باشد [۱۲].

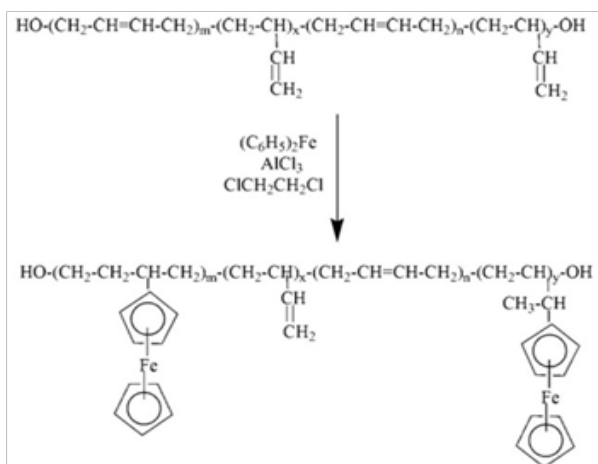
### ۲-۱ ج HTPB غنی از نیتروژن پلی‌آزیدو (HTPB-DT)

#### تعریف کلی و روش سنتز

روش ترکیبی جدیدی به منظور افزودن مولکول غنی از نیتروژن پلی‌آزیدو روی زنجیر اصلی پلی‌بوتادی‌ان با انتهای هیدروکسیل گزارش شده است. مطابق شکل ۶، اتم‌های کربن انتهایی HTPB با افزودن کلرید سیانوریک (CYC) روی زنجیر اصلی HTPB به طور کووالانسی عامل‌دار می‌شوند. در پی واکنش بیش‌تر HTPB اصلاح شده با سدیم آزید، HTPB غنی از نیتروژن پلی‌آزیدو حاصل می‌شود. ریزساختار و خواص فیزیکی و شیمیایی منحصربه‌فرد HTPB تحت تأثیر اصلاح قرار نمی‌گیرد [۱].



شکل ۶ عامل‌دار کردن انتهای HTPB با مولکول‌های غنی از نیتروژن پلی‌آزیدو [۱].



شکل ۷ سازوکار سنتز Fc-HTPB [۱۳].

سرعت سوزش پیشران‌های بر پایه Fc-HTPB برای ۰/۲ درصد وزنی آهن در جدول ۵ گردآوری شده است [۱۳].

مطالعه مقایسه‌ای از IPDI و TDI به عنوان عامل پخت در سامانه Fc-HTPB نشان داد که هر دو الاستومر به دست آمده خواص مکانیکی نزدیک به هم دارند. وقتی IPDI به عنوان عامل پخت مورد استفاده قرار

جدول ۵ خواص مکانیکی و سرعت سوزش پیشران‌های بر پایه Fc-HTPB (۰/۲ درصد وزنی آهن) [۱۳].

عامل	Fc-HTPB:HTPB (رقیق سازی ۱:۱)	Fc-HTPB (بدون رقیق سازی)	Fc-HTPB:HTPB (رقیق سازی ۱:۱)
درصد محتوای فلز در رزین	۰/۷۵	۰/۹۰	۰/۴۵
درصد محتوای فلز در پیشران	۰/۰۷۵	۰/۰۹	۰/۰۴۵
استحکام کششی (Ksc)	۷/۶	۱۱/۳	۹/۱
درصد ازدیاد طول (%)	۲۳	۲۳	۲۶
مدول (Ksc)	۵۵	۹۱	۶۳
سختی (Shore A)	۷۸	۸۵	۷۹
سرعت سوزش (mm/s)	۸/۳۴ ± ۰/۱۳	۸/۶۶ ± ۰/۱۵	۷/۸۴ ± ۰/۰۹
درصد راندمان	۶۰	۶۷	۵۰
گرائروی (Pas) در ۴۰°C			
صفر ساعت	۱۶/۰۰۰	۱۲/۸۰۰	۹/۹۲۰
یک ساعت	۱۶/۳۲۰	۱۴/۰۸۰	۱۰/۸۸۰
دو ساعت	۱۶/۶۴۰	۱۵/۶۸۰	۱۳/۴۴۰
سه ساعت	۱۷/۹۲۰	۱۶/۹۶۰	۱۵/۰۴۰

الف) Fc-HTPB (ب) Butacene®/HTPB

### ۲-۳-الف-Fc-HTPB

تعریف کلی و روش سنتز

چهار نمونه مختلف از فروسن متصل به پلی بوتادیان با هیدروکسیل انتهایی (Fc-HTPB)، حاوی مقادیر ۰/۲، ۰/۵۲، ۰/۹ و ۱/۵ درصد وزنی آهن، با استفاده از روش آلکیل دار کردن فریدل-کرفتس فروسن همراه HTPB در حضور  $AlCl_3$  به عنوان کاتالیزور (اسید لوئیس) سنتز شده‌اند. سازوکار سنتز Fc-HTPB در شکل ۷ نشان داده شده است [۱۳].

### خواص و کاربردها

Fc-HTPB با غلظت‌های مختلف آهن با استفاده از روش آلکیل دار کردن فریدل-کرفتس، به عنوان افزودنی مفید بالقوه در پیشران‌های مرکب، سنتز شده است. نرخ سوزش پیشران‌های مرکب بر پایه آمونیوم پرکلرات (AP) دارای Fc-HTPB (بدون رقیق‌سازی) به عنوان پیونددهنده، بسیار بالاتر (۸/۶۶ mm/s) از مقادیر به دست آمده در پیشران (HTPB/AP) (۵/۴ mm/s) است. استحکام کششی و مقادیر سختی Fc-HTPB پخت شده با افزایش چگالی اتصالات عرضی افزایش و درصد ازدیاد طول کاهش می‌یابد. داده‌های مربوط به خواص مکانیکی و

جدول ۶ ترکیب پیشرانه بر پایه Butacene® [۱۵].

درصد وزنی تخمینی					اجزا
۷	۵	۳	۱	پایه	
۱۰	۱۰	۱۰	۱۰	۱۰	HTPB + Butacene (HTPB:Butacene)
(۳۰:۷۰)	(۵۰:۵۰)	(۷۰:۳۰)	(۹۰:۱۰)	(۱۰۰:۰)	
۴	۴	۴	۴	۴	DOA
۱	۱	۱	۱	۱	IPDI
۱	۱	۱	۱	۱	عامل پیوندی
۶۷	۶۷	۶۷	۶۷	۶۷	AP
۱۷	۱۷	۱۷	۱۷	۱۷	Al

با پیشرانه‌های بر پایه HTPB بالاتر است. خواص مکانیکی، کم و بیش بدون تغییر باقی می‌ماند و قابلیت بهره‌برداری متناسب با الزامات عملیاتی را دارد. نتایج بیانگر آن است که پیشرانه‌های بر پایه Butacene® بر پیشرانه‌های بر پایه HTPB ترجیح داده می‌شوند، خصوصاً آنجا که نرخ سوزش‌های بالاتر مورد نیاز است. خواص فیزیکی و پرتابی مربوط به پیشرانه بر پایه Butacene® در جدول ۷ نشان داده شده است [۱۵]. مطابق انتظار، در فشارهای پایین با افزایش درصد Butacene®، افزایش قابل توجهی در نرخ سوزش مشاهده می‌شود. مقادیر پایین‌تری از n (نمای فشار) برای پیشرانه‌های بر پایه Butacene® در مقایسه با

جدول ۷ خواص فیزیکی و پرتابی مربوط به پیشرانه بر پایه Butacene® [۱۵].

گرانروی در ۴۰ °C (Pa.s)	چگالی (kg/m <sup>3</sup> )	نمای فشار (n) (۷-۱۱ MPa)	سرعت سوزش در RT			ترکیب
			۱۱/۰ MPa (mm/s)	۹/۰ MPa (mm/s)	۷/۰ MPa (mm/s)	
۲۴۰	۱۷۶۳	۰/۶۰۲	۹/۸۶	۸/۷۳	۷/۵۱	پایه
۲۸۰	۱۷۶۵	۰/۲۴۶	۱۲/۷۹	۱۲/۱۵	۱۱/۴۴	۱
۳۶۰	۱۷۶۷	۰/۳۱۰	۱۵/۵۸	۱۴/۶۵	۱۳/۵۴	۳
۴۲۰	۱۷۷۱	۰/۴۱۹	۲۱/۰۷	۱۹/۰۳	۱۷/۴۱	۵
۷۰۰	۱۷۷۳	۰/۴۳۴	۲۴/۰۳	۲۱/۲۰	۱۹/۶۹	۷

می‌گیرد، فرایندپذیری بهتری به دست می‌آید [۱۳]. از اتصال شیمیایی فروسن به HTPB، کوپلیمر پیوند خورده HTPB-g-PVF حاصل می‌شود. نرخ سوزش‌های اندازه‌گیری شده برای نمونه‌های پیشرانه HTPB-g-PVF نشان داد که بازده کاتالیزوری این ترکیب مناسب است؛ به طوری که در مقایسه با مشتقات فروسن محلول در پیونددهنده‌ای مثل وینیل فروسن و کاتالیزورهای جامد خنثی مانند CuCh+Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> که به صورت فیزیکی با پیونددهنده مخلوط می‌شوند، برای همان درصد وزنی از آهن نیز بازده کاتالیزوری بهتری دارد [۱۴].

## ۲-۳-ب- Butacene®/HTPB

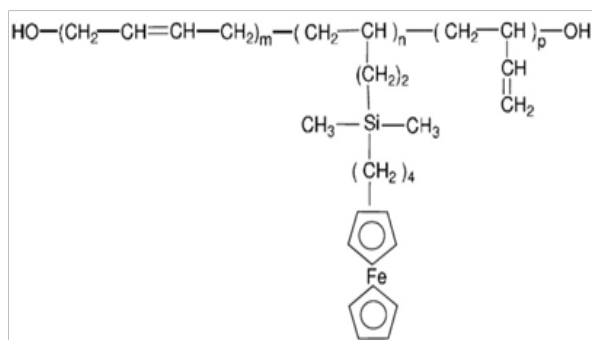
### تعریف کلی و روش سنتز

پیوند خوردگی گروه‌های فروسنیل روی پیوندهای دوگانه C=C آویزان در ترکیب وینیل از پلی‌بوتادیان با انتهای هیدروکسیل انجام می‌شود. این پیش‌پلیمر بوتاسن (Butacene®) نامیده می‌شود. ساختار مربوط به بوتاسن در شکل ۸ نمایش داده شده است [۱۵].

### خواص و کاربردها

پیشرانه‌های مرکب بر پایه پیونددهنده Butacene®/HTPB و حاوی AP، در مقایسه با سایر کاتالیزورهای نرخ سوزش در سامانه‌های مبتنی بر HTPB، نرخ سوزش‌های بالاتر با نمای فشار پایین‌تری ارائه می‌دهند. افزایش نرخ سوزش تا بالای ۵۰ درصد از جایگزینی Butacene® با HTPB به دست آمده است. اجزای تشکیل دهنده ترکیب پیشرانه بر پایه Butacene® در جدول ۶ نشان داده شده است [۱۵].

بررسی داده‌های تجزیه و تحلیل حرارتی نشان دهنده کاهش دمای اشتعال و دمای تجزیه‌ای است؛ بنابراین، حساسیت دمایی پیشرانه بر پایه Butacene® در مقایسه



شکل ۸ ساختار بوتاسن [۱۵].



نشان داد که با بهبود ۱۴ درصدی در استحکام کششی، افزایش ۲۲ درصدی در ازدیاد طول در نقطه شکست و ۱۲ درصدی در مدول همراه است.

اتصال شیمیایی گروه‌های پرانرژی فلزی همچون فروسن به HTPB برای افزایش نرخ سوزش پیشرانه امری مطلوب است. نرخ سوزش‌های اندازه‌گیری شده برای نمونه‌های پیشرانه بر پایه HTPB پیوندخورده با پلی‌وینیل فروسن (HTPB-g-PVF) نشان داد که بازده کاتالیستی این ترکیب در مقایسه با مشتقات فروسن محلول در پیونددهنده مثل وینیل فروسن و کاتالیست‌های جامد ختشی مانند  $\text{CuCh}$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  بهتر است. در پیشرانه‌های مبتنی بر HTPB متصل به فروسن (Fc-HTPB) با افزایش چگالی اتصالات عرضی، استحکام کششی و مقادیر سختی افزایش و درصد ازدیاد طول کاهش می‌یابد. نرخ سوزش و حساسیت دمایی پیشرانه بر پایه Butacene® در مقایسه با پیشرانه‌های بر پایه HTPB بالاتر است. این نوع پیشرانه‌ها قابلیت بهره‌برداری متناسب با الزامات عملیاتی را دارند؛ چراکه خواص مکانیکی در مقایسه با HTPB، کم و بیش بدون تغییر باقی می‌ماند.

پیشرانه‌های بر پایه HTPB دیده می‌شود. مشخص شده است که حساسیت به ضربه و اصطکاک در ترکیبات بر پایه Butacene®, با افزایش درصد Butacene® افزایش می‌یابد [۱۵].

### ۳ نتیجه‌گیری

ترکیب HTPB ختشی و HTPB پرانرژی در کنار هم برای حفظ مزیت‌های هردو ترکیب، به عنوان رویکردی مطلوب گزارش شده است. بررسی‌های انجام شده در این پژوهش نشان داد که اتصال گروه‌های پرانرژی آزیدی به HTPB و به کار بردن آن در سامانه تری‌آزول-تری‌آزولین PrTPB-AzTPB، علاوه بر افزایش محتوای انرژی، منجر به بهبود خواص مکانیکی نیز شده است. مقایسه ویژگی‌های رئولوژیکی سامانه PrTPB-AzTPB با سامانه پلی‌یورتانی HTPB-TDI نشان داد که سامانه PrTPB-AzTPB سرعت پخت پایین‌تر و عمر ریخته‌گری طولانی‌تری دارد. چگالی اتصالات عرضی و انرژی شکست شبکه‌های تری‌آزول-تری‌آزولین بر پایه PrTPB و AzTPB نیز در مقایسه با مشابه پلی‌یورتانی بهتر است. همچنین بررسی خواص مکانیکی این نوع پیشرانه در مقایسه با مشابه پلی‌یورتانی HTPB-TDI

## مراجع

1. Sankar R.M., Roy T.K. Jana T., Functionalization of Terminal Carbon Atoms of Hydroxyl Terminated Polybutadiene by Polyazido Nitrogen Rich Molecules., *Bulletin of Materials Science*, 34, 745-754, **2011**.
2. Zhou Y., Long, X.P., Zeng Q.X., Simulation Studies of the Interfaces of Incompatible Glycidyl Azide Polymer/hydroxyl Terminated Polybutadiene Blends by Dissipative Particle Dynamics. I. The Effect of Block Copolymers and Plasticizers, *Journal of Applied Polymer Science*, 125, 1530-1537, **2012**.
3. Colclough M.E., Paul N.C., 1996, January. Nitrated Hydroxy-terminated Polybutadiene: Synthesis and Properties. In *ACS Symposium Series Washington, DC: American Chemical Society*, 623., 97-103, **1974**.
4. Cappello M., Lamia P., Mura C., Polacco G., Filippi S., Azidated Ether-Butadiene-Ether Block Copolymers as Binders for Solid Propellants, *Journal of Energetic Materials*, 34, 318-341, **2016**.
5. Toosi., Shaghayeghi F., Shahidzadeh M., Ramezanzadeh B., An Investigation of the Effects of Pre-polymer Functionality on the Curing Behavior and Mechanical Properties of HTPB-based Polyurethane, *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 24, 166-173, **2015**.
6. Ang, How Ghee, and Pisharath, S. Energetic Polymers. John Wiley & Sons, United States, **2012**.
7. Mura C., Fruci S., Lamia P., Cappello M., Filippi S., Polacco, G. Synthesis of GAP and PAMMO Homopolymers from Mesylate Polymeric Precursors, *Journal of Energetic Materials*, 34, 216-233, **2016**.
8. Provas A., Formulation and Performance Studies of Polymer Bonded Explosives (PBX) Containing Energetic Binder Systems. Part I, Defence Science and Technology Organisation, Australia, **2003**.
9. Jai Prakash A.J., Hodgson R., Organic Chemistry of Explosives. John Wiley & Sons, United States, **2007**.
10. قانع قره‌باغ، میلاد و کبریت‌چی، عباس، "بررسی انواع رزین پلی‌بوتادیان با انتهای هیدروکسیل (HTPB) پرانرژی نیترات‌دار شده و خواص پیش‌ران جامد مرکب بر پایه آن". مجله پژوهش و توسعه فناوری پلیمر ایران، سال دوم، شماره ۲، شماره پیاپی ۶، تابستان ۱۳۹۶: ص ۲۵-۱۵.
11. Pant, C.S., Mada, S.S., Mehilal, Banerjee, S. and Khanna, P.K. Synthesis of Azide-Functionalized Hydroxyl-Terminated Polybutadiene., *Journal of Energetic Materials*, 34, 440-449, **2016**.
12. Reshmi, S., Arunan, E. and Nair, C.R. Azide and Alkyne Terminated Polybutadiene Binders: Synthesis, Cross-linking, and Propellant Studies., *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 53, 16612-16620, **2014**.
13. 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, 2517-2524, **2011**.
14. 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, 4090-4099, **1999**.
15. Ghosh K., Behera S., Kumar A., Padale B.G., Deshpande D.G., Gupta M., Studies on Aluminized, High Burning Rate, Butacene Based, Composite Propellants., *Central European Journal of Energetic Materials*, 11, 323-333, **2014**.