

## سنتز پروپاسن به عنوان کاتالیزور نوین تسریع کننده سرعت سوزش و مقایسه خصوصیات آن با بوتاسن

رضا تیموری مفرد<sup>۱\*</sup>، منیژه پارچه‌باف<sup>۲</sup>، کشور رحیم‌پور<sup>۳</sup>، علیرضا آقایی پور<sup>۴</sup>

۱- دانشیار، ۲- کارشناس ارشد، ۳- دکتری، ۴- دانشجوی دکتری دانشگاه تبریز

(تاریخ وصول: ۹۶/۱۱/۱۷، تاریخ پذیرش: ۹۷/۲/۱۰)

### چکیده

در میان کاتالیزورهای تسریع کننده سرعت سوزش، مشتقات فروسنی مایع به دلیل عملکرد بهتر و فرآیند پذیری مناسب‌تر به‌طور گسترده‌تری مورد استفاده قرار گرفته‌اند. برای رفع مشکلات ناشی از مهاجرت این ترکیبات در طی زمان ماندگاری که باعث تغییر عملکرد پیش‌رانه و حساسیت بیشتر آن نسبت به تحریکات ناخواسته می‌گردد، تلاش‌هایی برای اتصال این ترکیبات به پیش پلیمر HTPB انجام شده است که ترکیب بوتاسن از این نوع است. در این تحقیق، با تغییر در طول زنجیر مشتق فروسنی و درصد آهن پلیمر، کاتالیزور تسریع کننده سرعت سوزش جدید پروپاسن<sup>۴</sup> سنتز شد و خصوصیات فیزیکی نظیر چگالی، گرانروی، مقدار هیدروکسیل و خصوصیات حرارتی آن بررسی شد. طبق بررسی‌های انجام گرفته پروپاسن نسبت به بوتاسن خصوصیات و رفتار مناسب‌تری از خود نشان داد که از جمله آن می‌توان به گرانروی پایین و پایداری حرارتی بسیار مناسب پروپاسن نسبت به بوتاسن اشاره نمود.

**واژه‌های کلیدی:** پروپاسن، بوتاسن، کاتالیزور تسریع کننده سرعت سوزش، پلی بوتادی ان با انتهای هیدروکسیل.

## Synthesis of Propacene as a Novel Burning Rate Accelerator Catalyst, and Comparison of its Properties with Butacene

R. Teimuri-Mofrad\*, M. Parchehbaf, K. Rahimpour, A. Aghaiepour

University of Tabriz

(Received: 2/16/2018, Accepted: 4/30/2018)

### Abstract

Among the burning rate accelerating catalysts, liquid ferrocene derivatives have been used extensively due to their proper performance and suitable processability. However, these compounds start to migrate during the retention time which lead to destructive changes in propellant performance and more sensibility to undesired stimulations. In order to avoid these problems, researchers have tried to graft them to HTPB prepolymer. Butacene is an attractive example of such compounds. In this study, the synthesis of novel propacene burning rate accelerating catalyst has been performed by changing the chain length of ferrocene derivative and modification of iron percentage. Physical characteristics like density, viscosity, hydroxyl amount and thermal properties of the product have been investigated. The results of our experiments showed that propacene is a better candidate due to its more suitable properties such as significant low viscosity and much better thermal stability in comparison to butacene.

**Keywords:** Propacene, Butacene, Burning Rate Accelerator Catalyst, HTPB.

\* Corresponding Author E-mail: teymouri@tabrizu.ac.ir

"Journal of Energetic Materials" Volume 13, No.2, Serial No.38, Summer 2018

## ۱- مقدمه

- عوامل سطحی و عوامل پیوندی: به منظور افزایش چسبندگی میان بایندر و اکسید کننده و سایر پر کننده‌ها در پیشراشه جامد مرکب به کار می‌روند.

- آنتی اکسیدان‌ها: باعث بالا بردن طول عمر پیشراشه جامد مرکب می‌شوند.

- عوامل پایدار کننده سرعت سوزش

بدیهی است که تعیین فرمولاسیون پیشراشه جامد مرکب وابسته به کاربرد آن در انواع متفاوت موشک و راکت و انواع پرتابه‌ها بوده و انتخاب مواد اولیه و میزان آن‌ها نیز بر این اساس انجام می‌شود.

یکی از اهداف اصلی تولید کننده‌های پیشراشه‌های جامد مرکب، افزایش سرعت سوزش در طی زمان عملیاتی موشک‌ها و انواع متفاوت راکت‌ها و پرتابه‌ها است که برای این منظور در طول سالیان متمادی از کاتالیزورهای جامد متعارف مثل اکسید آهن (III) یا کرومیت مس استفاده نموده‌اند [۴] اما به دلیل گرانبوی بالای مخلوط انتهایی، کارایی

چنین پیشراشه‌هایی در طی فرآیند ساخت محدود می‌گردد. در سال‌های اخیر، کاتالیزورهای فروسن مایع (مثل کاتوسن) و دی اتیل فروسنیل متان به عنوان نرم کننده‌ها در ساختار پلیمر بایندر امتحان شده‌اند. این ترکیبات به دلیل عدم اتصال به پلیمر می‌توانند به سمت بیرون پیشراشه مهاجرت کرده و به سطح آزاد گرین برسند. این مشکلات موجب محدودیت در استفاده از این مشتقات می‌شود [۵-۸]. برای حل این مشکلات در سال‌های اخیر تلاش‌های فراوانی صورت گرفته که از مهم‌ترین آن‌ها ساخت کاتالیزور تسریع کننده سرعت سوزش بوتاسن

است. در این کاتالیزور قسمت فروسنی با استفاده از پیوند Si-H روی زنجیره متصل به آن و از طریق واکنش هیدروسیلیل دار کردن با گروه‌های وینیلی از HTPB واکنش داده و به پیش پلیمر متصل شده و از مهاجرت فروسن به سطح پیشراشه ممانعت می‌کند [۹-۱۱]. بوتاسن

در مقایسه با کاتالیزور سرعت سوزش کاتوسن خصوصیات ایمنی بهتری در طی زمان انبارداری دارد که این امر به خاطر خصوصیت غیر مهاجرتی نرم کننده فروسنی بوده که دمای احتراق خود به خودی در سطح را دچار تغییر نمی‌کند. پیشراشه‌های مرکب بر پایه بوتاسن در آزمایش‌های خود اشتعالی در مقایسه با نتایج حاصل از اکسید آهن، کرومیت مس و کاتوسن ایمن تر هستند. در بوتاسن هسته فروسنی

توسط زنجیر چهار کربنه بر روی پلیمر پلی بوتادی ان با انتهای هیدروکسیل گرفت شده است. در این مقاله تلاش شده با سنتز مشتق جدیدی از فروسن بررسی اثر طول زنجیر مورد استفاده جهت گرفت روی پیش پلیمر بر روی خصوصیات مکانیکی و حرارتی بایندر نهایی انجام گردد و کاتالیزور سرعت سوزش جدیدی به نام پروپاسن با مقادیر متفاوتی از محتوای آهن تهیه شود که ساختار آن در شکل (۱) نشان داده شده است.

پیشراشه‌های جامد مرکب یا ناهمگن که در انواع موشک‌ها و راکت‌ها استفاده می‌شوند، اختلاطی از سوخت، اکسید کننده و سایر اجزای مورد نیاز جهت دستیابی به خصوصیات فیزیکی- شیمیایی و مقاومت مکانیکی مناسب می‌باشند [۱]. قسمتی از سوخت مورد نیاز برای احتراق، توسط بایندر پلیمری آلی که اغلب یک پیش پلیمر مایع مثل پلی بوتادی ان با انتهای هیدروکسیل است، تأمین می‌گردد. این بایندر به عنوان ماتریکس، نگهدارنده اجزاء متفاوت موجود بوده و قدرت مکانیکی پیشراشه را فراهم می‌سازد. معمولاً به عنوان افزودنی‌های احیاء کننده از فلزات پودری سبک یا هیدریدهای جامد عناصری مثل آلومینیوم، برلیوم، بور یا منیزیم استفاده می‌کنند، از احتراق این فلزات که با آزادسازی مقادیر زیاد انرژی همراه است، برای تأمین مقادیر سوخت اضافی در پیشراشه‌های جامد استفاده می‌گردد. اکسید کننده‌های جامد نیز به عنوان یکی از اجزای اساسی مورد نیاز در فرآیند تولید پیشراشه جامد مرکب استفاده می‌شوند که برای این منظور از نیترات‌ها و یا پرکلرات‌های معدنی غنی از اکسیژن نظیر پرکلرات آمونیوم استفاده می‌شود. این ترکیبات در طی احتراق با تشکیل حجم بالای گاز، انرژی زیادی را آزاد می‌کنند. علاوه بر ترکیبات ذکر شده، از دیگر ترکیباتی که نقش خاصی به عنوان افزودنی در فرآیند پذیری مخلوط پیشراشه طی تولید داشته و خصوصیات احتراقی، عملیاتی و ایمنی بهتری را به پیشراشه می‌بخشند [۲ و ۳]، می‌توان به موارد ذیل اشاره کرد:

- عوامل شبکه‌ای کننده: انواع ترکیبات ایزوسیانات، اپوکسیدها و آزیربیدین‌های چند عاملی به این منظور استفاده می‌شوند که با ایجاد پیوند بین زنجیره‌های بایندر و اتصالات شبکه‌ای، ماتریکس نگهدارنده را ایجاد می‌نمایند.

- نرم کننده‌ها: این ترکیبات جهت کاهش گرانبوی خمیر در طی فرآیند تولید و آسان تر کردن فرآیند ساخت، اضافه می‌گردند و با کاهش دمای انتقال شیشه‌ای و تأثیر روی بایندر، خصوصیات مکانیکی را تغییر می‌دهند.

- بهبود دهنده‌های سرعت سوزش شامل:

الف- تسریع کننده‌های سرعت سوزش که موجب تسریع در تجزیه پرکلرات یا کاهش دمای تجزیه آن می‌شوند و معمولاً از مواد معدنی یا آلی فلزی با عناصر مس، آهن، کروم، بور، اکسید آهن (III) یا فروسن می‌باشند.

ب- متعادل کننده‌های سرعت سوزش در دو دسته: (۱) افزودنی‌هایی که سینتیک تجزیه پرکلرات آمونیوم را ملایم می‌کنند، مثل نمک‌های فلزات قلیایی یا قلیایی خاکی با درصد کمتر از ۱ تا ۲ درصد. (۲) افزودنی‌های سرد نگهدارنده نظیر اکسامید، نیتروگوانیدین و نیترات آمونیوم که با کاهش دمای احتراق، باعث کاهش ضربه ویژه می‌شوند.

## ۲-۲- شرح دستگاه‌ها

طیف  $^1\text{H}$  NMR،  $^{13}\text{C}$  NMR با دستگاه Bruker Spectrospin Avance 400 Spectrometer ثبت شده است. مقادیر جابه‌جایی شیمیایی ( $\delta$ ) بر حسب ppm و نسبت به تترا متیل سیلان (TMS) به‌عنوان استاندارد داخلی به‌دست آمده‌اند (در مواردی که ترکیب سیلان دار است از جابه‌جایی شیمیایی باقیمانده کلروفورم موجود در حلال طیف‌گیری استفاده شده است و بدون TMS طیف‌گیری گردیده است). طیف‌های FT-IR نیز با دستگاه Bruker Tensor 27 به‌دست آمده‌اند. طیف‌های GC-Mass با دستگاه Agilent 6890 با ستون HP-5MS و در  $70\text{ eV}$  ثبت شده‌اند. درصد آهن از طریق دستگاه جذب اتمی Analytic Jena با مدل NoVAA 400 تعیین شده است. پایداری حرارتی پلیمرهای تهیه شده با استفاده از دستگاه آنالیز وزن‌سنجی حرارتی (TGA) مدل Pyris Diamond ساخت شرکت Perkin Elmer (بر اساس استاندارد ASTM E 1131) بررسی شد. تعیین مقدار آب با روش تیتراسیون برگشتی صورت گرفت. برای اندازه‌گیری گرانیوی از دستگاه ویسکومتر بروکفیلد مدل RVT استفاده شد.

## ۲-۳- سنتز ۳- کلرو پروپیل فروسن (۳)

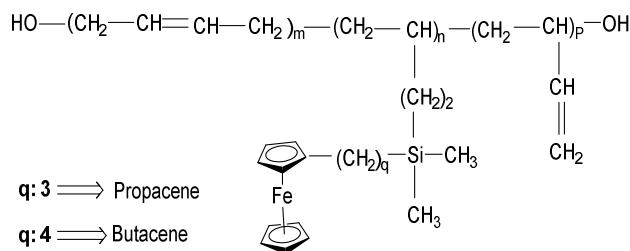
الف): تهیه کمپلکس ۳-کلرو پروپیل کلرید/ $\text{AlCl}_3$  در یک بالن شیشه‌ای  $100$  میلی لیتری مجهز به همزن مغناطیسی و قیف افزایشنده  $20$  میلی لیتر دی کلرومتان و  $7/75$  گرم آلومینیوم کلرید تحت گاز آرگون ریخته شد. مخلوط را تا دمای  $5^\circ\text{C}$  سرد کرده و سپس محلول  $6/73$  گرم ( $50/15$  میلی مول) ۳-کلرو پروپیل کلرید در  $37$  میلی لیتر دی کلرومتان به آرامی و در حال هم زدن، درحالی که دما از  $5$  درجه سلسیوس بالاتر نرود، از طریق قیف افزایشنده اضافه شد. مخلوط به مدت  $1$  ساعت هم خورد و محلول آسیده کننده حاصل در  $5$  درجه سلسیوس نگهداری شد (محلول الف).

ب): تهیه محلول  $\text{NaBH}_4$  در دی گلایم

در یک بالن  $100$  میلی لیتری مجهز به همزن مغناطیسی  $1/79$  گرم ( $47/31$  میلی مول) سدیم بورهیدرید و  $20$  میلی لیتر دی گلایم تحت گاز آرگون در دمای  $35$  درجه سلسیوس هم خورد. همزدن تا حل شدن کامل ادامه پیدا کرد (محلول ب).

ج): تهیه ۳-کلرو پروپیل فروسن

در یک بالن شیشه‌ای مجهز به همزن مغناطیسی و قیف افزایشنده،  $130$  میلی لیتر دی کلرومتان و  $10$  گرم ( $53/7$  میلی مول) فروسن قرار داده دمای مخلوط در داخل حمام یخ و نمک تا صفر درجه سلسیوس تنظیم شده و کمپلکس تهیه شده (در بند الف) از طریق قیف افزایشنده در طی  $5/0$  ساعت قطره قطره بر روی محلول فروسن اضافه شد. واکنش به مدت  $16$  ساعت در دمای اتاق هم خورد و به محلول ارغوانی رنگ حاصل، به آهستگی و در دمای  $5-$  درجه سلسیوس، محلول ب حاوی



شکل ۱- ساختار کاتالیزور سرعت سوزش پروپاسن و بوتاسن.

استفاده از واکنش فریدل کرفتنس به‌صورت آسیلاسیون و یا آلکیلاسیون برای قرار دادن گروه‌های آلکیلی بر روی ترکیبات آروماتیک به‌ویژه فروسن بسیار متداول است [۱۴-۱۲].

ولی در مطالعه پیش رو هدف از این واکنش صرفاً آلکیل‌دار کردن فروسن نبوده است، بلکه گروه وارد شده باید در ادامه قابلیت تبدیل به گروه Si-H را داشته باشد تا بتواند با پیش پلیمر HTPB که دارای گروه‌های وینیلی روی زنجیره پلیمر است واکنش شود. این مسیر واکنشی برای تهیه چنین ترکیباتی برای اولین بار در سال  $2011$  در یک پتنت آمریکایی گزارش شده است، که در واقع برای تهیه [۴-(دی متیل سیلیل) بوتیل] فروسن به‌عنوان پیش‌ماده بوتاسن از آن استفاده شده است [۱۵].

قبل از آن کلیه روش‌هایی که برای تهیه این ترکیب استفاده می‌شد بر پایه واکنش فریدل کرفتنس بین فروسن و سوکسینیک انیدرید بود [۱۸-۱۶]. در کاتالیزور جدید پروپاسن موضوع این تحقیق، هسته فروسنی توسط زنجیر سه کربنه روی قسمت وینیلی پلیمر پلی بوتادی ان با انتهای هیدروکسیل گرافت می‌شود.

البته لازم به ذکر است که این کاتالیزور برای اولین بار در این کار پژوهشی سنتز و تولید شده است و پروپاسن، نام ذکر شده برای آن نامی است که به دلیل وجود سه گروه متیلن مابین اتم Si و حلقه فروسن انتخاب شده است.

## ۲- بخش تجربی

### ۲-۱- مواد

مواد شیمیایی مورد نیاز شامل پلیمر پلی بوتادی ان با انتهای هیدروکسیل با مشخصات، گرانیوی  $4/21\text{ Pa.S}$ ، ضریب شکست  $5/14$ ، چگالی  $0/898$  گرم بر میلی لیتر، وزن مولکولی متوسط  $3231/24$  گرم بر مول و میزان هیدروکسیل  $0/8\text{ meq KOH/g}$ ، از منابع داخلی خریداری شده است. سایر مواد شیمیایی مورد نیاز شامل فروسن، ۳-کلرو پروپیل کلرید، آلومینیوم کلرید، دی کلرومتان، سدیم بورهیدرید، دی اتیلن گلیکول دی اتیل اتر (دی گلایم)، کلرودی متیل سیلان، منیزیم، تتراهیدروفوران، هگزاکلروپلاتینیک اسید، هگزان از شرکت شیمیایی مرک خریداری شدند و بدون هیچ خالص‌سازی مورد استفاده قرار گرفتند. لازم به ذکر است که حلال‌های اتری مورد نیاز قبل از استفاده بر روی سدیم خشک شدند.

## ۵-۲- دستور کار عمومی سنتز پروپاسن

در یک بالن ۱۰۰ میلی لیتری مجهز به همزن مغناطیسی، مبرد بازروانی و حمام روغن، مخلوطی از ترکیب [۳-(دی متیل سیلیل) پروپیل] فروسن و پلیمر پلی بوتادی ان با انتهای هیدروکسیل قرار داده و به آن ۵۰ میلی لیتر هگزان و ۰/۰۵ میلی لیتر محلول ۰/۰۱ مولار کاتالیزور  $H_2PtCl_6$  در ۲- پروپانل اضافه گردید. مخلوط تحت گاز آرگون بازروانی شد تا زمانی که پیک Si-H در طیف IR ( $2113\text{ cm}^{-1}$ ) حذف گردد (زمان مورد نیاز برای هر ترکیب در ذیل ذکر شده است). در پایان مخلوط واکنش را صاف کرده و سپس محلول زیر صافی توسط دستگاه تبخیر کننده دوار خارج گردید. در انتها تحت خلأ نزدیک به صفر میلی متر جیوه و در دمای اتاق کلیه مواد فرار تبخیر شد. ماده روغنی با گرانیوی به نسبت بالایی حاصل گردید که جزئیات سنتز و مشخصات طیفی هر ترکیب به شرح ذیل است:

## ۲-۵-۱- پروپاسن با محتوای ۳٪ آهن

با استفاده از ۰/۸۵ گرم ترکیب [۳-(دی متیل سیلیل) پروپیل] فروسن و ۴/۱۵ گرم پلیمر HTPB و بعد از ۱۲ ساعت بازروانی، روغن قهوه‌ای روشن به دست آمد.

FT-IR (KBr,  $\text{cm}^{-1}$ ): 3450-3054 (Cp-H, C=C Polymer), 2922 (C-H), 1635, 1454 (Cp), 1251 (C-Si), 1033 (Cp), 488 (Cp-Fe).  $^1\text{H}$  NMR (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , ppm): 0.02-0.05 (m, 6H, Si(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 0.12 (t, 2H,  $^3J=3.18\text{ Hz}$ , CH<sub>2</sub>Si(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 1.54-1.61 (m, 2H, CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>), 2.03-2.08 (m, CH<sub>2</sub>, HTPB), 2.31-2.33 (2H, m, CpCH<sub>2</sub>), 4.07-4.11 (9H, m, Cp), 4.96-5.40 (m, C=CH, C=CH<sub>2</sub>, HTPB).

## ۲-۵-۲- پروپاسن با محتوای ۶٪ آهن

با استفاده از ۱/۷ گرم ترکیب [۳-(دی متیل سیلیل) پروپیل] فروسن و ۳/۳ گرم پلیمر HTPB و بعد از ۲۸ ساعت بازروانی، روغن قهوه‌ای به دست آمد.

FT-IR (KBr,  $\text{cm}^{-1}$ ): 3451-3053 (Cp-H, C=C Polymer), 2921 (C-H), 1635, 1453 (Cp), 1251 (C-Si), 1112 (Cp), 488 (Cp-Fe).  $^1\text{H}$  NMR (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , ppm): 0.02-0.04 (m, 6H, Si(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 0.13 (t, 2H,  $^3J=3.18\text{ Hz}$ , CH<sub>2</sub>Si(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 1.53-1.63 (m, 2H, CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>), 2.04-2.08 (m, CH<sub>2</sub>, HTPB), 2.32-2.34 (2H, m, CpCH<sub>2</sub>), 4.09-4.14 (9H, m, Cp), 4.99-5.50 (m, C=CH, C=CH<sub>2</sub>, HTPB).

## ۲-۵-۳- پروپاسن با محتوای ۹/۵٪ آهن

با استفاده از ۲/۵۰ گرم ترکیب [۳-(دی متیل سیلیل) پروپیل] فروسن و ۲/۵۰ گرم پلیمر HTPB و بعد از ۴۸ ساعت بازروانی، روغن قهوه‌ای تیره به دست آمد.

FT-IR (KBr,  $\text{cm}^{-1}$ ): 3449-3054 (Cp-H, C=C Polymer), 2923 (C-H), 1636, 1454 (Cp), 1250 (C-Si), 1028 (Cp), 487 (Cp-Fe).  $^1\text{H}$  NMR (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , ppm): 0.06-0.09 (m, 6H, Si(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 0.13 (t, 2H,  $^3J=3.18\text{ Hz}$ , CH<sub>2</sub>Si(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 1.52-1.55 (m, 2H, CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>), 2.04-2.09 (m, CH<sub>2</sub>, HTPB), 2.28-2.34 (2H, m, CpCH<sub>2</sub>), 4.07-4.15 (9H, m, Cp), 4.93-5.59 (m, C=CH, C=CH<sub>2</sub>, HTPB).

سدیم بورهیدرید در دی گلایم اضافه شد. در انتها رنگ مخلوط واکنش نارنجی شد. مخلوط واکنش برای یک ساعت در دمای صفر درجه سلسیوس هم زده شد و مخلوط با اضافه کردن ۲۰ میلی لیتر آب درحالی که دمای آن در حدود  $10^\circ\text{C}$  نگاه داشته شد، هیدرولیز گردید. لایه آلی و آبی را از هم جدا کرده و لایه آبی سه بار با دی کلرومتان (۱۵ میلی لیتر) استخراج شد و مجموع فازهای آلی با ۱۰ میلی لیتر محلول اشباع آب نمک شستشو داده شد. کلیه مواد فرار تحت فشار کاهش یافته خارج گردید. ادامه تقطیر در فشار کاهش یافته (کمتر از ۳ میلی متر جیوه) و دمای  $135^\circ\text{C}$ ، ۳-کلرو پروپیل فروسن (۱۱ گرم، بهره ۷۹ درصد) را به صورت مایع روغنی و به رنگ قهوه‌ای روشن به دست داد.

مشخصات طیفی این ترکیب به شرح زیر است:

FT-IR (KBr,  $\text{cm}^{-1}$ ): 3067 (Cp-H), 2922, 2852 (C-H), 1668, 1452 (C=C), 1313, 1225 (CH<sub>2</sub>-Cl), 1106, 1028 (Cp), 826 (C-Cl), 494 (Cp-Fe).  $^1\text{H}$  NMR (400MHz,  $\text{CDCl}_3$ , ppm): 1.65-1.71(m, 2H, CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>Cl), 2.36-2.40 (m, 2H, Fc-CH<sub>2</sub>), 3.56 (t, 2H,  $^3J=6.58\text{ Hz}$ , CH<sub>2</sub>Cl), 4.08-4.10 (m, 9H, Fc).  $^{13}\text{C}$  NMR (100MHz,  $\text{CDCl}_3$ , ppm): 27.58 (CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>Cl), 31.35 (CpCH<sub>2</sub>), 43.97 (CH<sub>2</sub>Cl), 67.30, 67.11, 66.59 (Cp), 86.13 (CpCH<sub>2</sub>). m/z (EI): 264 (56%[M+2]<sup>+</sup>), 262 (100%[M]<sup>+</sup>).

## ۲-۴- سنتز [۳-(دی متیل سیلیل) پروپیل] فروسن (۴)

برای تهیه ۳-(دی متیل سیلیل) پروپیل فروسن، ابتدا معرف گرینارد ۳-(کلرو منیزیم) پروپیل فروسن به صورت درجا تهیه شد. برای این کار محلولی از ۳-کلرو پروپیل فروسن (۱۰ گرم، ۳۸/۰۸ میلی مول) در ۲۰ میلی لیتر THF خشک تهیه شد. ابتدا ۵ میلی لیتر از محلول فوق را به ۳ میلی لیتر THF خشک شامل براده منیزیم (۰/۹۲ گرم، ۱۲/۳۴ میلی مول) و یک بلور درشت ید افزوده، و این مخلوط ابتدایی به مدت ۵ دقیقه در دمای اتاق هم زده شد تا واکنش آغاز شود. سپس باقیمانده محلول THF شامل مشتق کلرو طی ۱۵ دقیقه اضافه می‌شود. مخلوط واکنش تحت نیتروژن بازروانی می‌شود تا تمام منیزیم حل شود.

سپس محلول سرد شده THF (معرف گرینارد ۳-(کلرو منیزیم) پروپیل فروسن) تحت نیتروژن و در ۳۰ دقیقه به یک مقدار اضافی کلرو دی متیل سیلان (۴ گرم، ۶۰/۶۶ میلی مول) در ۲۵ میلی لیتر THF اضافه شده و برای ۵ ساعت بازروانی شد. پس از تغلیظ ۸/۹ گرم [۳-(دی متیل سیلیل) پروپیل] فروسن به صورت مایع قهوه‌ای روشن (بهره ۸۱٪) به دست آمد.

مشخصات طیفی این ترکیب به شرح زیر است:

FT-IR (KBr,  $\text{cm}^{-1}$ ): 3054 (Cp-H), 2949 (C-H), 2113 (Si-H), 1635, 1454 (Cp), 1250 (C-Si), 1032 (Cp), 489 (Cp-Fe).  $^1\text{H}$  NMR (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , ppm): 0.07-0.08 (d, 6H, Si(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 0.63 (t, 2H,  $^3J=3.02\text{ Hz}$ , CH<sub>2</sub>Si(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 1.53-1.56 (m, 2H, CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>Si(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 2.32-2.34 (m, 2H, Cp-CH<sub>2</sub>), 3.85-4.11 (m, 10H, Cp, Si-H).  $^{13}\text{C}$  NMR (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , ppm): -3.57 (Si(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 25.34 (CH<sub>2</sub>Si(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 28.47 (-CH<sub>2</sub>-), 34.64 (CpCH<sub>2</sub>), 66.56, 67.12, 67.37 (Cp), 86.16 (CpCH<sub>2</sub>). m/z (EI): 286 (100%[M]<sup>+</sup>).

## ۷-۲- تعیین مقدار هیدروکسیل کاتالیزورهای سرعت سوزش با استفاده از روش تیتراسیون برگشتی

با استفاده از روش تیتراسیون برگشتی متداول مندرج در استاندارد ترکیب HTPB (MIL-H-85497)، عدد هیدروکسیل اندازه گیری و گزارش شد.

## ۳- نتایج و بحث

### ۱-۳- سنتز کاتالیزور سرعت سوزش جدید با نام پروپاسن

برای سنتز کاتالیزور تسریع کننده سرعت سوزش جدید (پروپاسن)، در ابتدا فروسن (۱) در حضور ۳- کلروپروپیونیل کلرید و اسید لوئیس آلومینیوم کلرید طی واکنش آسیلاسیون فریدل کرافتس به ترکیب ۳- کلرو پروپیونیل فروسن (۲) تبدیل شد. سپس این ترکیب تحت اثر محلول سدیم بوروهیدرید در حلال دی گلایم، تحت واکنش احیا قرار گرفت و ترکیب ۳- کلروفروسن (۳) تهیه شد و در ادامه با واکنش گرینارد و افزایش کلرو دی متیل سیلان رقیق شده با تتراهیدروفوران، ترکیب [۳-دی متیل سیلیل (پروپیل) فروسن (۴)] تشکیل شد. ترکیب حاصل به دلیل دارا بودن پیوند Si-H می تواند به کمک واکنش هیدروسیلیل دار کردن بر روی پیش پلیمر پلی بوتادی ان با انتهای هیدروکسی (HTPB) که دارای پیوند C=C در ساختار خود است، قرار گیرد. مطالعات نشان می دهد کاتالیست های بر پایه پلاتین جزء مؤثرترین کاتالیزورها برای انجام واکنش هیدروسیلیل دار کردن است. بنا بر مطالب ذکر شده ترکیب [۳-دی متیل سیلیل (پروپیل) فروسن در حضور کاتالیزگر هگزا کلرو پلاتینیک اسید بر روی پلی بوتادی ان با انتهای هیدروکسی قرار گرفت و کاتالیزور تسریع کننده سرعت سوزش جدید پروپاسن سنتز شد (شمای ۱). البته لازم به ذکر است که این کاتالیزور برای اولین بار در این کار پژوهشی سنتز و تولید شده است و نام جدیدی برای آن ذکر گردید.

حضور پیک در حوالی ۴ ppm در طیف <sup>1</sup>H NMR پلیمر نهایی نشان دهنده اتصال فروسن به بدنه پلیمر است. محاسبه درصد آهن بوتاسن و پروپاسن سنتزی از روی طیف NMR برای محتوای ۹٪ آهن این ترکیبات از شکل (۲) طبق معادله (۱) انجام شده است. نحوه این محاسبه به صورت زیر است:

در مورد طیف پروپاسن، بر اساس طیف ارائه شده در شکل (۲) انتگرال زیر پیک ناحیه مربوط به پروتون های فروسن در جابه جایی شیمیایی ۴/۱۰-۴/۰۲ برابر با ۱/۰۳۶۹ بوده که مربوط به نه پروتون بنیان فروسن است، با تقسیم این عدد بر تعداد اتم های هیدروژن مقدار عددی برای هر پروتون در این طیف برابر با ۰/۱۱۵۲ است. عدد انتگرال ۰/۱۹۳۶ در جابه جایی شیمیایی ۴/۹۷ ppm مربوط به دو پروتون =CH<sub>2</sub> وینیلی و ۰/۰۹۶۶ در جابه جایی شیمیایی ۵/۵۷ ppm مربوط به

## ۶-۲- تعیین درصد آهن کاتالیزورهای سرعت سوزش سنتز شده از طریق جذب اتمی (AA)

در ابتدا چند نمونه استاندارد فروسن محلول در تتراهیدروفوران تهیه شد. برای تهیه این محلول ها ابتدا ۰/۱۰۴۱ گرم از فروسن وزن گردید و در داخل یک بالن حجم سنجی به حجم ۲۵ میلی لیتر رسانده شد که در نتیجه غلظت محلول ۱۲۴۹ ppm آهن (۴۱۶۴ ppm فروسن) برآورد شد. در ادامه یک میلی لیتر از این محلول برداشته شد و به حجم ۲۵ میلی لیتر رسانده شد که برابر است با محلول (۵۰ ppm) آهن و سپس از طریق این محلول درصدهای متفاوتی از محلول آهن تهیه گردید. سپس نمودار استاندارد برای این محلول ها تهیه گردید که نتایج در جدول (۱) نشان داده شده است.

جدول ۱- داده های آنالیز جذب اتمی برای نمونه های استاندارد فروسن.

نمونه	درصد آهن	جذب
محلول استاندارد ۰/۲٪	۲	۰/۰۵۸
محلول استاندارد ۰/۳٪	۳	۰/۰۸۱
محلول استاندارد ۰/۴٪	۴	۰/۱۱۲
محلول استاندارد ۰/۵٪	۵	۰/۱۳۸
محلول استاندارد ۰/۶٪	۶	۰/۱۵۹
محلول استاندارد ۰/۷٪	۷	۰/۱۸۵
محلول استاندارد ۰/۸٪	۸	۰/۲۱۲
محلول استاندارد ۰/۹٪	۹	۰/۲۴۰
محلول استاندارد ۰/۱۰٪	۱۰	۰/۲۶۹
محلول استاندارد ۰/۱۱٪	۱۱	۰/۳۰۰
محلول استاندارد ۰/۱۲٪	۱۲	۰/۳۲۵

برای تعیین درصد آهن موجود در کاتالیزورهای سنتز شده از هر یک از نمونه های پلیمری ۰/۰۱ گرم برداشته و به حجم ۱۰ میلی لیتر رسانده شد و دوباره ۱ میلی لیتر از این محلول را به حجم ۱۰ میلی لیتر رسانده شد. تعیین ppm آهن موجود در این نمونه ها برابر با درصد آهن است که نتایج در جدول (۲) نشان داده شده است.

جدول ۲- تعیین درصد آهن کاتالیزورهای سرعت سوزش سنتز شده با روش جذب اتمی.

نمونه	جذب	درصد آهن
بوتاسن ۰/۳٪	۰/۰۹۱	۳/۳۲
بوتاسن ۰/۶٪	۰/۱۵۵	۵/۹۸
بوتاسن ۰/۹٪	۰/۲۳۴	۸/۸۴
پروپاسن ۰/۳٪	۰/۱۰۴	۳/۳۳
پروپاسن ۰/۶٪	۰/۲۰۱	۶/۲
پروپاسن ۰/۹٪	۰/۲۴۷	۹/۱

مونومری حاوی فروسن (A)، ۰/۴۳ واحد مونومری ۲،۱-پلیمریزه شده بوتادیان (B)، و ۴/۵۸ واحد مونومری ۴،۱-پلیمریزه شده بوتادیان (C) در ساختار پلیمر بوتاسن سنتزی وجود دارد. بر این اساس درصد آهن موجود در پلیمر بوتاسن سنتزی با استفاده از معادله (۱) برابر ۸/۹۷ درصد تقریباً برابر ۹ درصد محاسبه می‌شود.

### ۳-۲- تعیین درصد آهن نمونه‌های پروپاسن سنتز شده از طریق جذب اتمی و مقایسه آن با بوتاسن

مقدار آهن موجود در کاتالیزورهای سرعت سوزش سنتز شده پروپاسن و بوتاسن از طریق آنالیز جذب اتمی تعیین شد که نتایج در جدول (۲) نشان داده شده است. برای انجام این کار همان‌طور که در بخش تجربی توضیح داده شد، ابتدا چند نمونه استاندارد فروسن محلول در تتراهیدروفوران تهیه شد و پس از اندازه‌گیری میزان جذب این محلول‌های استاندارد، نمودار کالیبراسیون رسم گردید که در ادامه با اندازه‌گیری جذب نمونه‌های مجهول تهیه شده و برون‌یابی بر روی نمودار کالیبراسیون می‌توان مقدار آهن موجود در نمونه‌های سنتزی بوتاسن و پروپاسن را تخمین زد. نتایج این مطالعات در جدول (۲) گنجانده شده است.

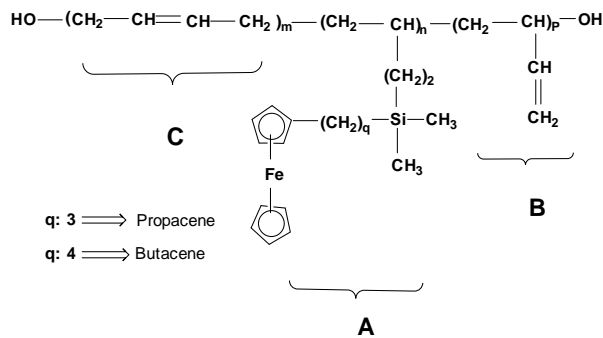
### ۳-۳- تعیین مقدار هیدروکسیل کاتالیزورهای سرعت سوزش با استفاده از روش تیتراسیون برگشتی

مقدار هیدروکسیل (OH) موجود در کاتالیزورهای سرعت سوزش سنتزی از طریق روش تیتراسیون برگشتی (روش استاندارد برای ترکیب HTPB [MIL-H-85497]) تعیین شد که نتایج در جدول (۳) نشان داده شده است. محدوده ثابت این داده‌ها مشخص نمود که در طی واکنش هیدروسلیلیل دار کردن که منجر به گرفت شدن بنیان فروسنی به پلیمر پلی بوتادین با انتهای هیدروکسیل می‌گردد و موجب افزایش درصد آهن موجود در محصول نهایی می‌شود، واکنش جانبی خاصی نظیر تشکیل پیوند Si-O از طریق دهیدروکوپلینگ روی گروه‌های هیدروکسیل پلیمر اتفاق نمی‌افتد. با توجه به اهمیت گروه‌های هیدروکسیل موجود در این نوع کاتالیزور تسریع‌کننده سرعت سوزش در مرحله پخت و نیاز به حفظ آن‌ها جهت واکنش با مشتق ایزوسیانات جهت ایجاد پیوند پلی یورتان این موضوع از اهمیت خاصی برخوردار است.

جدول ۳- مقدار OH موجود در کاتالیزورهای سرعت سوزش سنتزی.

مقدار OH	نمونه
۰/۲۸	بوتاسن ۳٪
۰/۲۹	بوتاسن ۶٪
۰/۲۸	بوتاسن ۹٪
۰/۲۷	پروپاسن ۳٪
۰/۲۹	پروپاسن ۶٪
۰/۲۸	پروپاسن ۹٪
۰/۲۸	HTPB

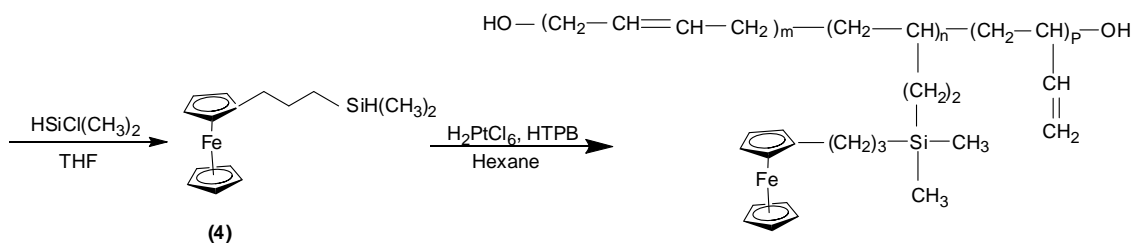
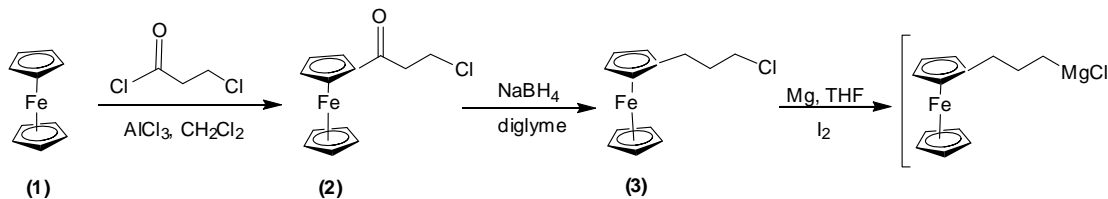
تک پروتون CH= واحدهای مونومری ۲،۱-پلیمریزه شده بوتادیان موجود در پروپاسن است، با تقسیم مجموع این دو عدد بر ۰/۱۱۵۲ که مربوط به هر پروتون است تعداد ۲/۵۱ برای این پروتون‌ها به‌دست می‌آید، از آنجایی که تعداد این پروتون‌ها در هر واحد مونومری ۲،۱-پلیمریزه شده برابر ۳ است با تقسیم عدد ۲/۵۱ بر ۳ نسبت تعداد واحدهای مونومری ۲،۱-پلیمریزه شده بوتادیان (B) به واحدهای فروسنی برابر با ۰/۸۴ به‌دست می‌آید. عدد انتگرال ۱/۰۰ در جابه‌جایی شیمیایی ppm ۵/۳۹-۵/۴۲ مربوط به دو پروتون متصل به پیوند کربن کربن دوگانه موجود در واحدهای مونومری ۴،۱-پلیمریزه شده بوتادیان است که به‌صورت مشابهی با تقسیم این عدد بر ۰/۱۱۵۲ که مربوط به هر پروتون است، تعداد ۸/۶۸ برای این پروتون‌ها به‌دست می‌آید، از آنجایی که تعداد این پروتون‌ها در هر واحد مونومری ۴،۱-پلیمریزه شده برابر ۲ است با تقسیم عدد ۸/۶۸ بر ۲ تعداد نسبت واحدهای مونومری ۴،۱-پلیمریزه شده بوتادیان (C) به واحدهای فروسنی برابر با ۴/۳۴ به‌دست می‌آید. در نتیجه به ازای هر واحد مونومری حاوی فروسن (A)، ۰/۸۴ واحد مونومری ۲،۱-پلیمریزه شده بوتادیان (B)، و ۴/۳۴ واحد مونومری ۴،۱-پلیمریزه شده بوتادیان (C) در ساختار پلیمر پروپاسن سنتزی وجود دارد. بر این اساس درصد آهن موجود در پلیمر پروپاسن سنتزی با استفاده از معادله (۱) برابر ۹/۰۳ درصد تقریباً برابر ۹ درصد محاسبه می‌شود. در مورد طیف بوتاسن، بر اساس طیف ارائه شده در شکل (۲) انتگرال زیر پیک ناحیه مربوط به پروتون‌های فروسن در جابه‌جایی شیمیایی ppm ۴/۱۶-۴/۰۳ برابر با ۲/۲۴۹۵ بوده که مربوط به نه پروتون بنیان فروسن است، با تقسیم این عدد بر تعداد اتم‌های هیدروژن مقدار عددی برای هر پروتون در این طیف برابر با ۰/۲۴۹۹ است. عدد انتگرال ۰/۲۱۵۴ در جابه‌جایی شیمیایی ppm ۴/۹۷ مربوط به دو پروتون CH<sub>2</sub> وینیلی و ۰/۱۰۷۰ در جابه‌جایی شیمیایی ppm ۵/۴۲ مربوط به تک پروتون CH= واحدهای مونومری ۲،۱-پلیمریزه شده بوتادیان موجود در بوتاسن است، با تقسیم مجموع این دو عدد بر ۰/۲۴۹۹ که مربوط به هر پروتون است تعداد ۱/۲۹ برای این پروتون‌ها به‌دست می‌آید، از آنجایی که تعداد این پروتون‌ها در هر واحد مونومری ۲،۱-پلیمریزه شده برابر ۳ است با تقسیم عدد ۱/۲۹ بر ۳ نسبت تعداد واحدهای مونومری ۲،۱-پلیمریزه شده بوتادیان (B) به واحدهای فروسنی برابر با ۰/۴۳ به‌دست می‌آید. عدد انتگرال ۲/۲۹۱۵ در جابه‌جایی شیمیایی ppm ۵/۳۹ مربوط به دو پروتون متصل به پیوند کربن کربن دوگانه موجود در واحدهای مونومری ۴،۱-پلیمریزه شده بوتادیان است که به‌صورت مشابهی با تقسیم این عدد بر ۰/۲۴۹۹ که مربوط به هر پروتون است، تعداد ۹/۱۶ برای این پروتون‌ها به‌دست می‌آید، از آنجایی که تعداد این پروتون‌ها در هر واحد مونومری ۴،۱-پلیمریزه شده برابر ۳ است با تقسیم عدد ۹/۱۶ بر ۳ نسبت تعداد واحدهای مونومری ۴،۱-پلیمریزه شده بوتادیان (C) به واحدهای فروسنی برابر با ۴/۵۸ به‌دست می‌آید. در نتیجه به ازای هر واحد



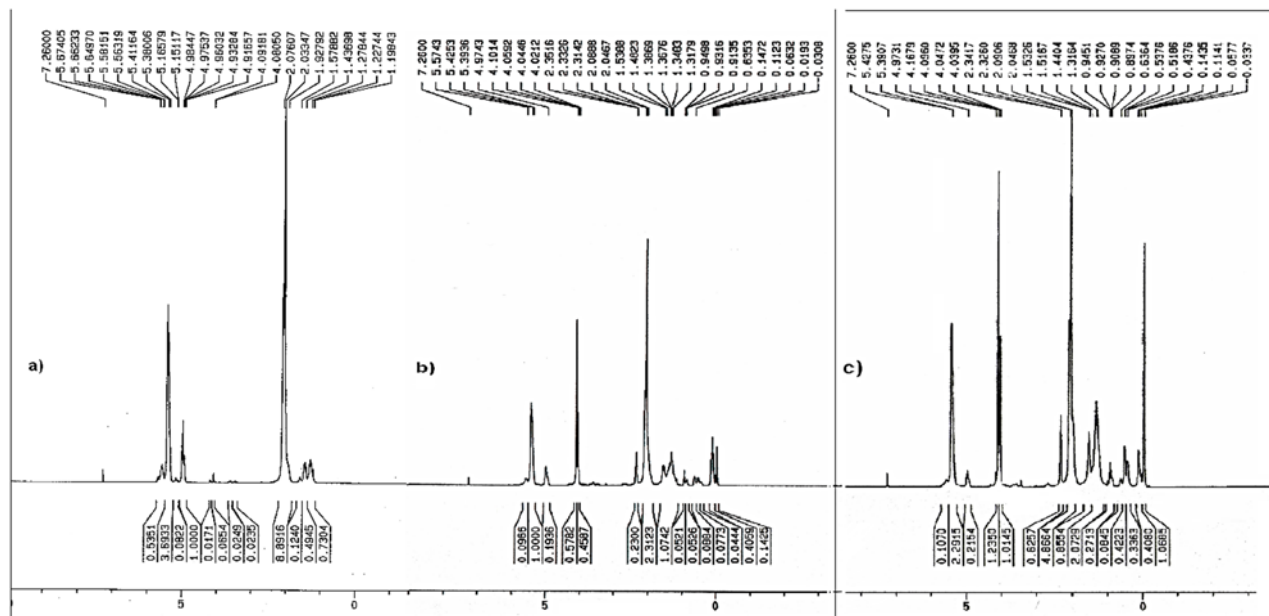
A = واحدهای مونومری حاوی بنیان فروسن

B = واحدهای مونومری وینیلی ۲،۱-پلیمریزه شده بوتادی ان

C = واحدهای مونومری ۴،۱-پلیمریزه شده سیس و ترانس بوتادی ان



شمای ۱- سنتز ترکیب پروپاسن.



شکل ۲- طیف <sup>1</sup>H NMR برای (a) پلیمر HTPB و (b) کاتالیزور سرعت سوزش پروپاسن (c) کاتالیزور سرعت سوزش بوتاسن.

معادله (۱) 
$$\text{جرم آهن موجود در یک واحد A} \times 100 = \frac{\text{درصد آهن}}{\text{نمونه‌های سنتزی}} \times 100$$

$$\text{جرم آهن موجود در یک واحد A} = \frac{\text{درصد آهن}}{100} \times \text{نمونه پروپاسن سنتزی}$$

درصد آهن = 
$$\frac{56}{340} \times 100 = 9.03\%$$

درصد آهن = 
$$\frac{56}{354 + [(0.43 + 4/58) \times 54]} \times 100 = 8.97\%$$

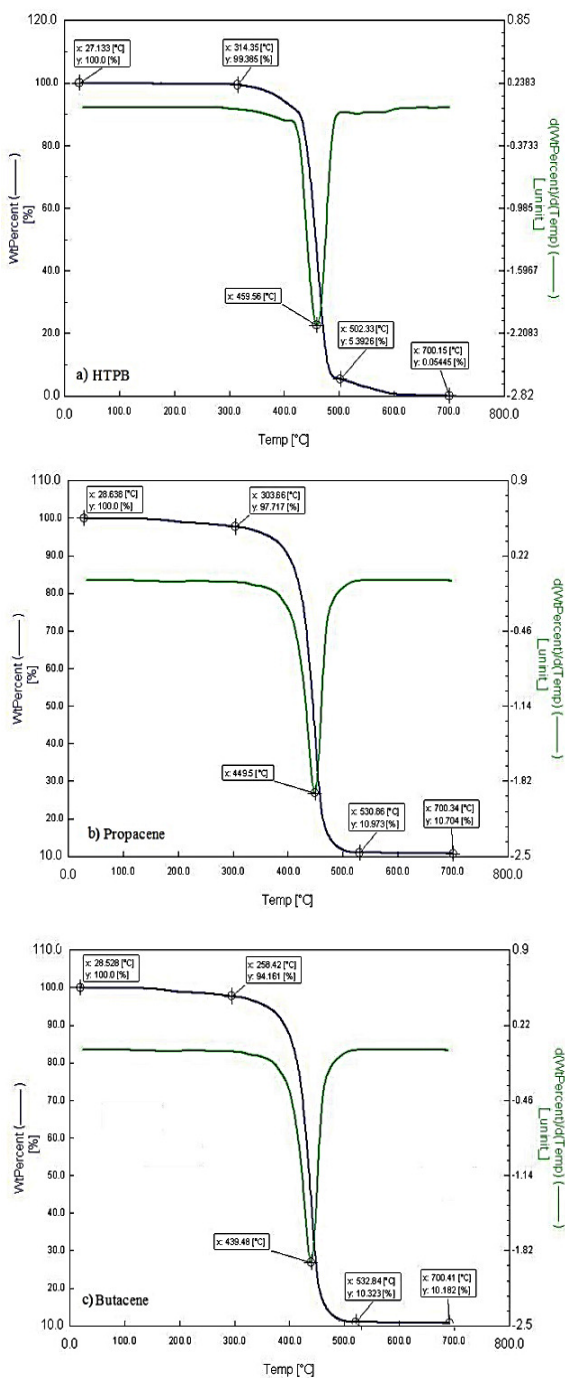
### ۳-۴- بررسی خصوصیات حرارتی و فیزیکی پروپاسن و مقایسه آن با بوتاسن

گرانروی کاتالیزورهای سرعت سوزش سنتزی که یکی از خصوصیات مهم پیش پلیمر در ساخت پیشراندهای کامپوزیتی است در جدول (۴) نشان داده شده است. در نتیجه این بررسی، مشخص گردید که با افزایش میزان گرفت و بالا رفتن درصد آهن، گرانروی کاتالیزور سرعت سوزش نیز افزایش می‌یابد، ولی نکته قابل توجه و مهم اینجا است که گرانروی پروپاسن در مقایسه با بوتاسن با مقدار مشابه آهن افزایش کمتری دارد. همان‌طور که از داده‌های جدول (۴) مشخص است، مثلاً برای بوتاسن با محتوای ۹٪ آهن، گرانروی برابر ۵/۵۶ پاسکال در ثانیه و برای پروپاسن با همان مقدار درصد آهن برابر با ۲/۴ پاسکال در ثانیه است که این خود یک مزیت بسیار مهم و اساسی برای این کاتالیزور سرعت سوزش جدید است. با این نتایج، مشخص می‌شود که با کوتاه نمودن طول زنجیر کربنی که هسته فروسنی را به گروه وینیلی HTPB وصل کرده می‌توان تغییر اساسی در مقدار گرانروی کاتالیزور ایجاد نمود. همان‌طوری که در داده‌های جدول (۴) مشاهده می‌شود مقدار گرانروی در هر یک از کاتالیزورهای سرعت سوزش جدید پروپاسن نسبت به بوتاسن با درصد یکسان آهن، تقریباً ۲/۵ برابر کمتر شده است.

جدول ۴- گرانروی کاتالیزورهای سرعت سوزش.

نمونه	گرانروی (Pa.S)
بوتاسن ۳٪	۳/۵
بوتاسن ۶٪	۴/۷
بوتاسن ۹٪	۵/۵۶
پروپاسن ۳٪	۱/۲
پروپاسن ۶٪	۲
پروپاسن ۹٪	۲/۴

روش وزن سنجی حرارتی (Thermogravimetric Analysis) یا TGA یکی از مفیدترین روش‌های آنالیز حرارتی است که اساس آن بر اندازه‌گیری وزن نمونه در هنگام گرمایش، استوار است. طیف TGA برای نمونه‌های پروپاسن و بوتاسن و خود پلیمر HTPB در شکل (۳) آورده شده است.



شکل ۳- نمودار TGA برای (a) پلیمر HTPB، (b) پروپاسن با محتوای ۹٪ آهن و (c) بوتاسن با محتوای ۹٪ آهن.



## مراجع

- [1] Grayson, M. (ed.) "Kirk-Othmer Encyclopaedia of Chemical Technology"; John Wiley: New York, 1980.
- [2] Hunley, J. D. "the History of Solid-Propellant Rocketry: What We Do and Do Not Know"; Edwards: California, NASA Dryden Flight Research Center, 1999.
- [3] Chaturvedi, S.; Dave, P. N. "Solid Propellants: AP/HTPB Composite Propellants"; Arab J. Chem. 2015, 12, 106-114.
- [4] Finck, B.; Mondet, J. C.; Brunet, J. "Non-Migrating High Burning Rate Composite Propellants"; ADPA - Virginia Beach (USA), 1989.
- [5] Kenneth, K. K.; Summerfield, M. "Fundamentals of Solid Propellant Combustion"; American Institute of Aeronautics and Astronautics, 1963.
- [6] Wang, Q.; Sun, J.; Deng, J.; Wen, H.; Xu, Y. "Combustion Behaviour of Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Coated Zirconium Particles in Air"; Energy Procedia. 2015, 66, 269 – 272.
- [7] Dreizin, E. L.; Schoenitz, M.; Ermoline, A.; Clawson Jr, R. W.; Harrigan, M. J. "Solid Propellant Burn Rate Modifiers Based on Reactive Nanocomposite Materials Prepared by Arrested Reactive Milling"; For Presentation at the JANNAF SMBS/PEDCS/RNTS/SEPS Annual Joint Propulsion Conf. 2010, 1-13.
- [8] Chakravarthy, S. R.; Price, E. W.; Sigman, R. K. "Mechanism of Burning Rate Enhancement of Composite Solid Propellants by Ferric Oxide"; J. Propul. Power 1997, 13, 471-480.
- [9] Doriath; G. "Energetic Insensitive Propellants for Solid and Ducted Rockets"; J. Propul. Power 1995, 11, 870-882.
- [10] 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"; J. Appl. Polym. Sci. 2011, 119, 2517–2524.
- [11] Ghosh, K.; Behera, S.; Kumar, A.; Padale, B. G.; Deshpande, D. G.; Kumar, A.; Gupta, M. "Studies on Aluminized, High Burning Rate, Butacene Based, Composite Propellants"; J. Energ. Mater. 2014, 11, 323-333.
- [12] Wilkinson, G.; Rosenbluth, M.; Whiting, M. C.; Woodward, R. B. "The Structure of Iron Bis-Cyclopentadienyl"; J. Am. Chem. Soc. 1952, 74, 2125–2126.
- [13] Hiroi Y.; Yokoyama, S. "Process for Producing Ferrocenoyl Derivatives"; U.S patent 5,110,964, 1990.
- [14] Jary, W. G.; Mahler, A.K.; Purkathofer, T.; Baumgartner, J. "A Convenient Synthesis of E-alkenylferrocenes"; J. Organomet. Chem. 2001, 629, 208–212.
- [15] Pradhan, B. S. "Process for the Synthesis of Silylferrocene"; WO Patent 2011/048615 A1, 2011.
- [16] Davis, W. L.; Shago, R. F.; Langner, E. H. G.; Swarts, J. C. "Synthesis and Electrochemical Properties of a Series of Ferrocene-Containing Alcohols"; Polyhedron 2005, 24, 1611–1616.
- [17] Patwa, A. N.; Gupta, S.; Gonnade, R. G.; Kumar, V. A.; Bhadbhade, M. M.; Ganesh, K. N. "Ferrocene-Linked Thymine/Uracil Conjugates: Base Pairing Directed Self-Assembly and Supramolecular Packing"; J. Org. Chem. 2008, 73, 1508-1515.
- [18] Harada, A; Hu, Y.; Yamamoto, S.; Takahashi, S. "Ferrocene-Linked Thymine/uracil Conjugates: Base Pairing Directed Self-Assembly and Supramolecular Packing"; J. Chem. Soc. Dalton Trans. 1988, 729-732.

در نتیجه این بررسی مشخص شد که هر سه ترکیب در دمای ۲۷ درجه سلسیوس بدون تغییر بوده‌اند ولی با بالا رفتن دما تا ۳۰۳/۶۶ درجه سلسیوس پروپاسن ۲/۲۸۳ درصد و بوتاسن در دمای ۲۵۸/۴۲ درجه سلسیوس ۵/۸۳ درصد، کاهش وزن از خود نشان دادند. با بالا بردن دما تا ۴۳۹/۸۴ درجه سلسیوس بوتاسن ۸۳/۸۳ درصد از وزن خود را از دست می‌دهد و در نهایت با بالاتر بردن دما تا حد ۷۰۰/۴۱ تنها ۱۰/۳۲ درصد از وزن نمونه بوتاسن باقی می‌ماند. این در حالی است که پروپاسن تا دمای نزدیک به ۳۰۰ °C مقاومت حرارتی بهتری نسبت به بوتاسن از خود نشان می‌دهد و همان‌طور که در شکل (۳) مشاهده می‌گردد هیچ کاهش وزنی مشاهده نمی‌شود. اما در دمای ۳۰۳/۶۶ °C تنها ۲/۲۸۳ درصد از وزن آن کم می‌گردد و تا نزدیکی‌های ۴۴۰ °C وزن نمونه پروپاسن تغییری نمی‌کند ولی به محض رسیدن دما به ۴۴۹/۵ °C، پروپاسن تقریباً ۸۶/۷۴ درصد از وزن خود را از دست می‌دهد و در نهایت در دمای ۷۰۰/۳۴ درجه سلسیوس تنها یک مقدار جزئی از پروپاسن باقی می‌ماند. بنابراین طبق اطلاعات به دست آمده و بررسی نمودارهای مربوط به TGA، پروپاسن مقاومت حرارتی نسبتاً بهتری نسبت به بوتاسن از خود نشان می‌دهد و این خود یکی دیگر از مزیت‌های برتر این کاتالیزور سرعت سوزش جدید نسبت به بوتاسن است.

## ۴- نتیجه‌گیری

استفاده از کاتالیزور تسریع کننده سرعت سوزش بوتاسن خود دارای مزایای زیادی است که از جمله می‌توان به جامدپذیری کلی، ایجاد سرعت‌های سوزش بالاتر و توان‌های فشار بالاتر اشاره نمود. برای بررسی خصوصیات پلیمر نهایی در اثر کوتاه کردن طول زنجیر فروسنی گرفت شده به پلیمر، کاتالیزور تسریع کننده سرعت سوزش نوینی به نام پروپاسن سنتز گردید. طبق بررسی‌های انجام گرفته پروپاسن نسبت به بوتاسن خصوصیات و رفتار مناسب‌تری از خود نشان داد که از جمله آن‌ها می‌توان به گرانیوی بسیار پایین آن نسبت به بوتاسن اشاره کرد. این خصوصیت به کاتالیزور اجازه می‌دهد تا درصد بالاتری از آهن را با گرانیوی مناسب در ساختار نهایی پیشرانه جامد مرکب وارد نمود. با استفاده از روش تیتراسیون برگشتی مندرج در استاندارد ترکیب HTPB (MIL-H-85497)، عدد هیدروکسیل موجود در کاتالیزورهای سنتزی اندازه‌گیری شد و مقدار هیدروکسیل پلیمر HTPB در حین سنتز این کاتالیزور تغییر محسوسی نداشت که این امر باعث حفظ شرایط لازم پیش پلیمر در مرحله ساخت پیشرانه جامد مرکب با تشکیل پیوند یورتان از طریق واکنش پلی افزایشی می‌شود. در نهایت طبق بررسی نمودارهای TGA، پروپاسن نسبت به بوتاسن مقاومت حرارتی مناسبی از خود نشان می‌دهد.