

ARTÍCULOS



BOLETÍN CIENTÍFICO TECNOLÓGICO

ACADEMIA POLITÉCNICA MILITAR

**DERIVADOS DE FERROCENOS COMO CATALIZADORES
EN LA VELOCIDAD DE COMBUSTIÓN DE
PROPELENTES**



DERIVADOS DE FERROCENOS COMO CATALIZADORES EN LA VELOCIDAD DE COMBUSTIÓN DE PROPELENTES

Dr. César Morales-Verdejo.¹

Sr. Juan Luis Arroyo Escudero.²

Dr. Juan Manuel Manríquez Mujica.³

Dr. Rodrigo Ramírez-Tagle.⁴

Resumen: *Un gran número de derivados de ferroceno se han reportado como catalizadores de combustión en propelentes sólidos compuestos. Datos experimentales muestran que este tipo de catalizadores presentan velocidades de combustión superiores en comparación con catalizadores tradicionales. Dentro de esta serie los complejos bimetalicos poseen un mejor rendimiento que los derivados monometalicos. Aunque los derivados de ferroceno como catalizadores presentan efectos extraordinarios en la mejora de las velocidades de combustión de propelentes, estos poseen algunas desventajas, tales como, sublimación durante el proceso de curado y migración a la superficie del propelente después de prolongados tiempos de almacenamiento. Estas deficiencias pueden destruir la combustión constante de los propelentes y en algunos casos resulta un riesgo cuando se tiene una mezcla de perclorato de amonio ultra fino, debido a que son sensibles a las descargas electrostáticas, lo cual es muy peligroso e incluso conduce a una explosión en la fabricación de propelentes.*

Palabras clave: *Compuestos bimetalicos, Compuestos monometalicos, Ferroceno, Propelentes sólidos*

Abstract: *A large number of ferrocene derivatives have been reported as burning rate catalysts in composite solid propellants. Experimental data show that such catalysts exhibit higher burning rate compared to traditional combustion catalysts. Within this series bimetallic comple-*

1 Químico. Doctor en Química. Investigador y Académico Universidad Bernardo O'Higgins.

2 Bioquímico. Jefe Laboratorio de Materiales Energéticos, IDIC.

3 Químico. Doctor en Química. Investigador Universidad Bernardo O'Higgins.

4 Bioquímico. Doctor en Físicoquímica Molecular. Director de Investigación, Universidad Bernardo O'Higgins.



xes have better performance than monometallic derivatives. Although ferrocene derivatives BR catalysts have extraordinary effects in the enhancement of the burning rates of composite solid propellant, they have some disadvantages such as sublime during curing and processing, and migrate to the surface on the propellants after prolong storage times. These shortcomings can destruct the steady combustion of the propellants and in some cases result in danger when mixing with ultrafine ammonium perchlorate, because are sensitive to electrostatic discharge, which is very dangerous and even leads to an explosion in the fabrication of propellants.

Key words: *Bimetallic compounds, Monometallic compounds, Ferrocene, Solid propellants*

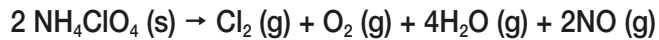
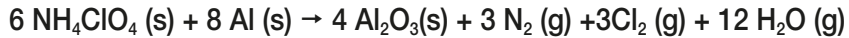
1. INTRODUCCIÓN

Las investigaciones tecnológicas en cohería son de gran interés debido al desarrollo de las industrias aeroespacial y defensa. Básicamente, un motor de cohete es la forma más simple de un dispositivo de conversión de energía. La materia en estado sólido o líquido se quema, produciendo gases calientes, estos gases se acumulan dentro de la cámara de combustión hasta que la presión acumulada es suficiente para obligar a una parte de ellos a salir fuera por el orificio de escape. El movimiento de los gases a través del orificio de escape da lugar a la conversión de energía térmica en energía cinética, o energía de movimiento.

Un motor cohete de propelente sólido moderno consta de metales finamente molidos que pueden servir como combustibles, los que se mezclan con sales inorgánicas que contienen un alto contenido de oxígeno (oxidantes). Las proporciones adecuadas de combustible y oxidante se suspenden en un material aglutinante que puede ser curado a un estado sólido al igual que el caucho en un neumático.

La mayoría de los cohetes producidos hoy en día están alimentados por propelentes sólidos compuestos basados en polibutadieno con hidroxilos terminales (*hydroxyl-terminated polybutadiene*; HTPB). El Propelente compuesto consta de tres ingredientes principales: HTPB, como combustible y aglutinante orgánico, perclorato de amonio (AP) como oxidante y polvo de aluminio como combustible metálico. En el presente escenario, el propelente sólido compuesto basado en (HTPB) se ha convertido en el estado del arte de propelentes para la propulsión de cohetes [1].

Las dos principales reacciones químicas, sin tener en cuenta el aglutinante, se muestran a continuación:



Un excelente propelente sólido debe tener una velocidad extremadamente estable de combustión (*burning rate* "BR") y un exponente de baja presión. La velocidad de combustión de un propelente, en su forma más simple, es la velocidad de conversión de sólido a gas en una dirección normal en una superficie de combustión plana, dicha velocidad de regresión se mide típicamente en milímetros por segundo (mm/s). Sabiendo cuantitativamente la velocidad de combustión de un propelente y cómo cambia en diversas condiciones, es de importancia fundamental en el éxito del diseño de un motor de cohete sólido.

Por otro lado, la velocidad de combustión puede ser calculada por medio de la ley de Saint Robert:

$$BR = bp^n$$

Donde **BR** es la velocidad de combustión, **b** es la constante de proporcionalidad, **p** es la presión y **n es el** exponente de presión de la velocidad de combustión, donde es posible deducir que los valores altos de **n** pueden producir grandes cambios en la velocidad con cambios relativamente pequeños en la cámara de presión con consecuencias potencialmente catastróficas, dado que una mayor velocidad de combustión da lugar a una mayor presión en la cámara.

Un propelente ideal debe tener una velocidad de combustión estable (3,1 mm/s en TPE y 6-12 mm/s a 68 atm) y un exponente de presión baja ($n = 0,3$ a $0,6$). Sin embargo, para ciertos propósitos específicos es necesario tener una velocidad de combustión más elevada. Para lograr este objetivo, los científicos han intentado varios métodos para mejorar la velocidad de combustión de propelentes sólidos compuestos. Las dos formas principales para aumentar la velocidad de combustión son: 1) reducir el tamaño de partícula oxidante y 2) la adición de un catalizador para acelerar la velocidad de combustión para el propelente [2,3].

La velocidad del propelente puede mejorarse significativamente por el uso de un oxidante, pero el oxidante debe tener un tamaño de partícula menor a 1 mm, que es difícil de producir, lo que hace que esta forma sea restringida. Además, la preparación del propelente con perclorato de amonio (AP) ultra-fino puede provocar una explosión [4], por lo que la alta velocidad de combustión es generalmente alcanzada por la combinación de los dos métodos mencionados anteriormente.



2. EL USO DE CATALIZADORES EN LA VELOCIDAD DE COMBUSTIÓN DE PROPELENTES SÓLIDOS COMPUESTOS.

La descomposición térmica del AP tiene una estrecha relación con el proceso de combustión de los propelentes, por lo tanto, el efecto de un candidato como catalizador en la velocidad de combustión de propelentes sólidos compuestos, generalmente es evaluado por su efecto sobre la degradación térmica de AP.

Los primeros catalizadores evaluados como aceleradores en la descomposición térmica de propelentes basados en AP fueron los óxidos de metales de transición, tales como el óxido férrico (III) (Fe_2O_3), óxido de cobalto (Co_2O_3), óxido de manganeso (MnO_2), óxido de cromo (III) y cromito de cobre (II) (CuCr_2O_4), por mencionar algunos [5-8].

Hoy en día, los catalizadores incluyen partículas nano-metálicas [9-11], quelatos metálicos [12,13] y derivados de ferroceno (figura N° 1) [3,4,14-24]. Dentro de esta variedad, los derivados de ferroceno se han convertido en un componente indispensable en propelentes a base de HTPB/AP, debido a sus extraordinarios efectos en la mejora de las velocidades de combustión con índices de exponentes de presión bajos [21-22,25-27].

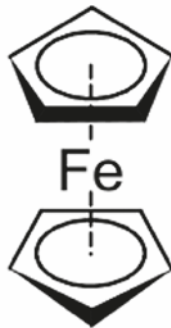


Figura N° 1: Estructura de Ferroceno.

Estos compuestos son químicamente compatibles con otros ingredientes de la composición del propelente que no afecten negativamente sus propiedades mecánicas. Además, poseen mejor homogeneidad microscópicas en la distribución, inflamabilidad superior del propulsor y muestran solamente una pequeña influencia sobre la sensibilidad al impacto, la fricción y el envejecimiento, incluso a altas concentraciones de 2-5% [28]. La adición de derivados de ferroceno como catalizadores en la velocidad de combustión da lugar a un cambio en las temperaturas máximas de AP, lo que acelera su descomposición, así como el aumento del calor liberado [3-4,14-27].



3. DERIVADOS DE FERROCENOS COMO CATALIZADORES EN LA VELOCIDAD DE COMBUSTIÓN DE PROPELENTES SÓLIDOS COMPUESTOS.

Un gran número de derivados, tales como ferroceno *n*-butilo, 2,2-Bis(hierro ethyl-dicyclopentadienilo) propano (*Catoceno*), derivados de 2,4-dinitrophenyllhydrazine de acetil-ferroceno, 1-pirrolidinilo metil-ferroceno, ferroceno di-*t*-butilo, ácido dicarboxílico de ferroceno diésteres, 1,3-diferrocenilos-1-buteno, entre otros, han sido reportados [16,29-32] (figura N° 2). Estos estudios sobre la descomposición térmica de AP mostraron resultados superiores para mejorar las velocidades de combustión, en comparación con óxido férrico (Fe_2O_3), y dentro de estas series los complejos bimetalícos (figuras N° 2.a y 2.b)) poseen una mejor actividad catalítica que los derivados de mononucleares, mejorando así el rendimiento de la velocidad de combustión del propelente sólido compuesto.

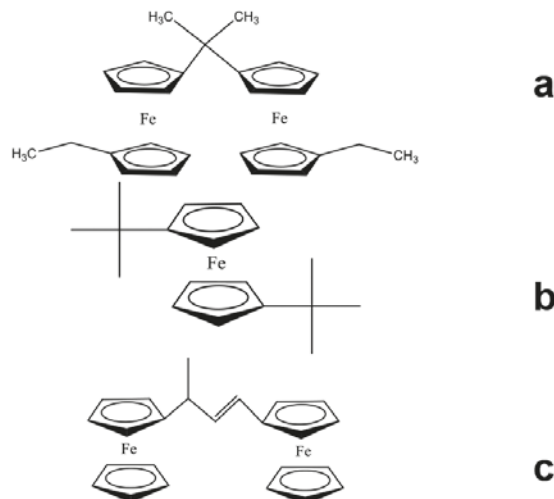


Figura N° 2: Estructura de a) *Catoceno* [(2,2-Bis(etildiciclopentadienilohierro) propano); b) di-*t*-butilferroceno; c) 1,3-diferrocenil-1-buteno.

Así, por ejemplo, Shen y colaboradores [33] reportaron el efecto del *Catoceno* en la descomposición térmica de AP por medio de calorimetría diferencial de barrido (DSC), Termo-gravimetría (TG) y pruebas de estabilidad de vacío manométrica (MVST) para investigar las características térmica de propelentes sólidos a base de HTPB/AP, revelan que el *Catoceno* juega un papel importante en la catálisis de la descomposición del AP.

Además, se estudió el efecto de la concentración del *Catoceno* (1, 3 y 5%) sobre la descomposición térmica con diferente tamaño de partícula, encontrando que la temperatura de reacción máxima de descomposición (T_m) del AP se redujo en presencia del compuesto ferrocénico cuando la concentración del *Catoceno* fue incrementada.

Por otra parte, se encontró que el mecanismo de descomposición de AP cambia con el tamaño de partícula de este.

Aunque los catalizadores derivados de ferrocenos presentan efectos extraordinarios en la mejora de las velocidades de combustión de propelentes sólidos compuestos, estos presentan algunas desventajas. Estos derivados son neutros y volátiles, que pueden sublimar durante el proceso de curado y migrar a la superficie sobre los propelentes después de tiempos de almacenamiento prolongados (figura N° 3). Estas deficiencias pueden destruir la combustión constante de los propelentes y en algunos casos resulta peligroso cuando la mezcla contiene AP ultrafino, debido a que son sensibles a descargas electrostáticas, lo puede conducir a una explosión en su fabricación [34].

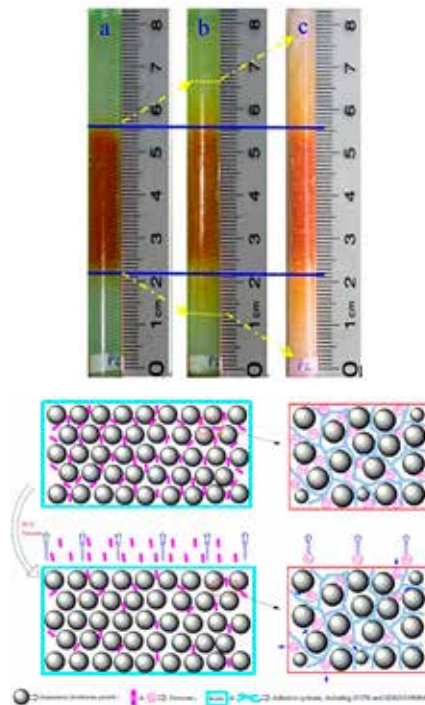


Figura N° 3: a) Fotos de migración para muestras, AP/HTPB/HDI con Ferroceno (Fc); b) Ilustración del mecanismo del fenómeno de sublimación en el sistema Fc/AP/HTPB/HDI. (Tomado de la referencia 21)

4. SÍNTESIS DE DERIVADOS DE FERROCENO Y SUS PROPIEDADES CATALÍTICAS, SOLUCIÓN AL MECANISMO DE ANTI-MIGRACIÓN

Muchos esfuerzos se han dedicado a retardar e incluso eliminar la tendencia a la migración de los catalizadores derivados de ferroceno. Una de las estrategias es incorporar grupos ferrocenilo en la cadena lateral o columna vertebral de polímeros usando



precursores de ferroceno con grupos funcionales propensos a la polimerización (figura N° 4) [19,21,22,25-27].

Un gran número de polímeros basados en ferroceno que utilizan ferroceno como columna vertebral, se han empleado como catalizadores en la velocidad de combustión en propelentes sólidos compuestos. Sin embargo, estos polímeros han mostrado propiedades no deseadas tales como la migración, donde estos compuestos viajan fuera de la matriz del aglutinante del propelente en el material de aislamiento que los rodea, lo que conduce a una combustión desigual y a un deterioro en la resistencia al envejecimiento con la formación de capas altamente sensibles [35, 36]. Además, la migración afecta a la capacidad de vertido de la suspensión del propelente en un grado significativo, así como la mecánica y las propiedades balísticas del propelente acabado.



Figura N° 4: Ruta sintética de poli(ferrocenilsilanos).

En cuanto a los derivados de ferroceno de cadena lateral, French Dynamite Company desarrolló el compuesto llamado butaceno (R), que es un aglutinante HTPB con grupos ferrocenilos unidos en su cadena molecular (figura N° 5 (a)) [37]. Las unidades de ferroceno fueron adjuntadas en las cadenas laterales de HTPB aumentando la velocidad de combustión de los propelentes sólidos y la reducción de la movilidad. La incorporación de unidades de ferroceno en la columna vertebral del aglutinante durante el curado [38] o el injerto de unidades de ferroceno en estructuras hiper-ramificadas [18, 19] también son formas eficaces para mejorar las velocidades de combustión y retardar la tendencia a la migración.

Ghosh y colaboradores [32] estudiaron el efecto de la sustitución de HTPB con butaceno (R) en las propiedades físicas, mecánicas y balísticas, y la sensibilidad hacia el impacto y la fricción de los propelentes sólidos compuestos. La composición del propelente compuesto fue de 17% de Al, con porcentajes variables de butaceno(R).

Termogramas de DSC realizadas durante este trabajo (figura N° 5 (b)), mostró dos picos prominentes; el primero de ellos a menor temperatura, presenta una absorción de calor alrededor de 246° C, que corresponde al proceso endotérmico de transición de fase del AP, y el segundo pico presenta una reacción de liberación de calor en el rango de 395° C a 340° C para diferentes composiciones porcentuales, que corresponde a



la temperatura de descomposición del AP. Los datos indican que al aumentar el porcentaje de butaceno(R) en las composiciones disminuyen las temperaturas de inicio y la descomposición de los propelentes.

Cuando aumenta el porcentaje de butaceno(R) de 10% (AB-1) a 70% (AB-7), la temperatura de descomposición disminuye desde 361° C a 340° C. La reducción en la temperatura de descomposición es más prominente en los aumentos de porcentaje butaceno(R) desde 0% a 30% en el aglutinante. Los datos de DSC revelan que propelentes basados en Butaceno(R) encienden y se descomponen a temperaturas más bajas. Sin embargo, la preparación de butaceno(R) resulta con un rendimiento inferior al 25% [19, 39,40].

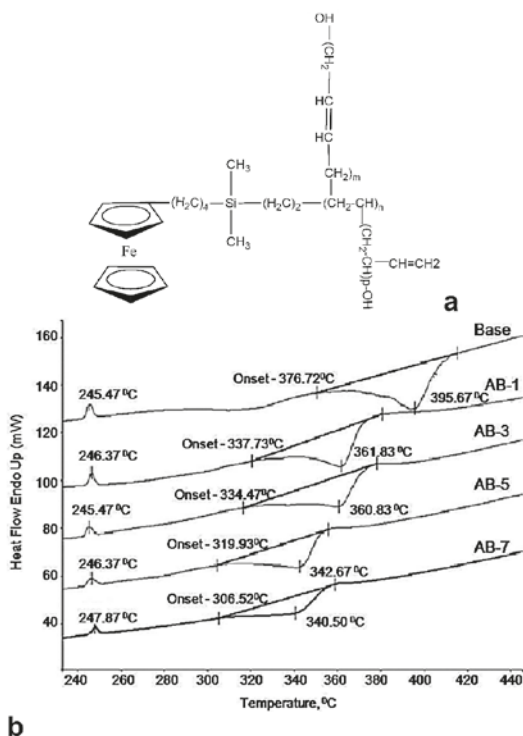


Figura N° 5: a) Estructura del butaceno(R); b) Termograma DSC de las composiciones con la variación porcentual % de butaceno(R). (Tomado de la referencia 32)

Por otro lado, durante los últimos años, los compuestos iónicos energéticos se han estudiado ampliamente por sus propiedades únicas, tales como bajas presiones de vapor, altas densidades, altos calores de formación, alta estabilidad térmica, etc., en comparación con sus análogos similares no iónicos [41-46]. En este contexto, Gao et al. [4,23-24] ha introducido el concepto de compuestos iónicos energéticos y su estrategia sintética modular en los catalizadores a base de ferrocenos, con el objetivo de retardar



las velocidades de migración de los catalizadores neutros y mejorar el nivel de energía del propelente. Se han diseñado y sintetizado una serie de compuestos iónicos a base de ferroceno utilizando como contra-ion, nitrato o picrato (figura N° 6). Estas clases de compuestos mostraron una tendencia a la migración bajo, y un efecto catalítico alto en la descomposición térmica de AP.

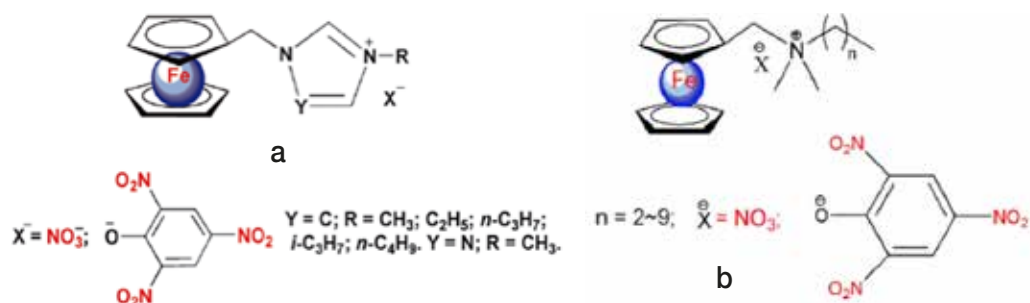


Figura N° 6: Estructuras molecular de **a**) nitratos y picratos de 1-ferrocenilmetil-3(4)-alquilimidazolio (triazolio); **b**) nitratos y picratos de alquildimetilammonio (ferrocenilmetil).

Las velocidades de migración de algunos compuestos de nitrato y picratos seleccionados se determinaron y fueron comparados con catoceno (Cat) [24]. Las movilidades relativas para un derivado de nitrato **3** (nitrato de 1-Ferrocenilmetil-3-propilimidazolio) y tres derivados de picratos **7** (picrato de 1-Ferrocenilmetil-3-metilimidazolio), **8** (picrato de 1-Ferrocenilmetil-3-etilimidazolio) y **9** (picrato de 1-Ferrocenilmetil-3-propilimidazolio), así como catoceno versus su distancia de migración y tiempo de envejecimiento se muestran en la figura N° 7.

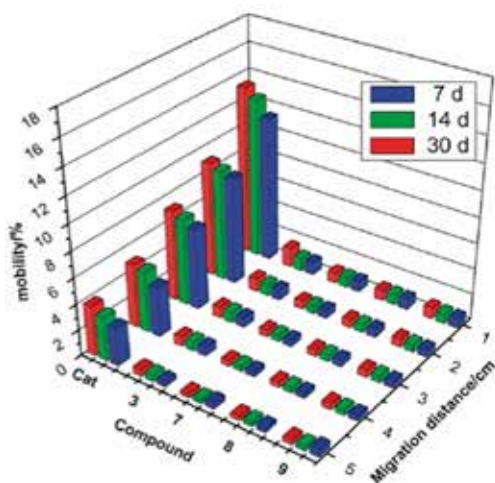


Figura N° 7: Dependencia del porcentaje de migración de **3**, **7**, **8**, **9** y catoceno sobre la distancia de migración y tiempo de envejecimiento a 70 °C. (Tomado desde la referencia 24)



Se observó que el porcentaje de migración de los compuestos iónicos fue mucho más bajo que los de catoceno. Por ejemplo, el porcentaje total de la migración del catoceno y los compuestos iónicos **3** y **7** durante 7 días fueron de 32,86%, 3,58% y 2,77%, respectivamente. También encontraron que para los compuestos **7**, **8** y **9** la tendencia a la migración aumenta con un aumento en la longitud de cadena alquilo en los anillos de imidazol, como se observa en otros compuestos de ferroceno iónicos reportados anteriormente. Además, también es notable que la velocidad de migración del picrato es menor que su análogo nitrato, teniendo en cuenta el peso molecular más alto de los derivados de picrato.

Sin embargo, sus actividades catalíticas son más bajas que las de catoceno y las de los compuestos de ferroceno iónicos **binucleares** reportados.

X. Liu et al. [23] reportó la síntesis de 14 nuevos derivados del ferroceno binuclear iónicos energéticos con alto rendimiento en la síntesis. Todos los compuestos, a excepción de dos de ellos, exhiben una alta estabilidad térmica y muestran velocidades de migración mucho más lenta que las del catoceno, además, todos los compuestos muestran una actividad catalítica similar o superior al catoceno en la descomposición térmica de AP.

5. COMPUESTOS BINUCLEARES DERIVADOS DE FERROCENO. POSTULACIÓN DEL MECANISMO DE ACCIÓN CATALÍTICA EN LA VELOCIDAD DE COMBUSTIÓN DE PROPELENTES SÓLIDOS COMPUESTOS

En los últimos años el número de estudios sobre derivados ferrocenos binucleares, también conocidos como compuestos de doble núcleo de hierro, ha crecido explosivamente debido a su excelente rendimiento como catalizadores de combustión de propelentes sólidos compuestos. Y. Yuan preparó varios derivados del ferroceno binucleares ricos en nitrógeno y los resultados catalíticos de combustión mostraron que estos derivados del ferroceno presentan altos efectos catalíticos en la descomposición térmica de AP [47-49].

Por otro lado, Xiaoli Wang et al. [50] sintetizó una serie de nuevos derivados de alquilo de ferroceno binucleares tales como 2,2-bis (etilferrocene) propano, 2,2-bis (metilferrocene) propano y 2,2-bis (metilferrocene) butano, que también mostraron una baja volatilidad, buena estabilidad térmica, y actividad catalítica. Estos compuestos binucleares fueron comparados con las propiedades catalíticas de los compuestos de ferroceno mononuclear y se encontró un efecto catalítico mejorado en el rendimiento de velocidad de combustión.

En cuanto al mecanismo catalítico de combustión de compuestos derivados de ferroceno aún no está claro [51-59]. Se han propuesto cuatro mecanismos catalíticos



de: transferencia de electrones, transferencia de protones, formación de materiales de metales de transición y el mecanismo de interacción ácido-base.

K. Kishoreand y colaboradores [56] estudiaron los efectos de los diferentes óxidos metálicos Ni_2O_3 , Fe_2O_3 , MnO_2 y Co_2O_3 en la reacción de descomposición térmica AP y se encontró que estos óxidos metálicos de transición podrían promover la descomposición del AP. El posible mecanismo de formación de Fe_2O_3 a partir de compuestos binucleares de ferroceno se muestra en el Esquema 1 [60]. Inicialmente al calentar dos núcleos de ferroceno cercanos entre sí, los anillos de Ciclopentadienilos (Cp) y los átomos de hierro comienzan a descomponerse bajo el ataque del átomo de oxígeno formado a partir de la descomposición de la AP. Luego los anillos Cp se oxidan para generar dióxido de carbono (CO_2). Mientras tanto, los átomos de hierro y los átomos de oxígeno reaccionan rápidamente para formar partículas finas de óxido de hierro Fe_2O_3 a escala nanométricas (del orden de 1×10^{-9} m). Estas partículas poseen mayor superficie específica que el polvo Fe_2O_3 común. La partícula de tamaño nano Fe_2O_3 es un catalizador excelente en la velocidad de combustión y puede acelerar la descomposición térmica de AP (figura N° 8).

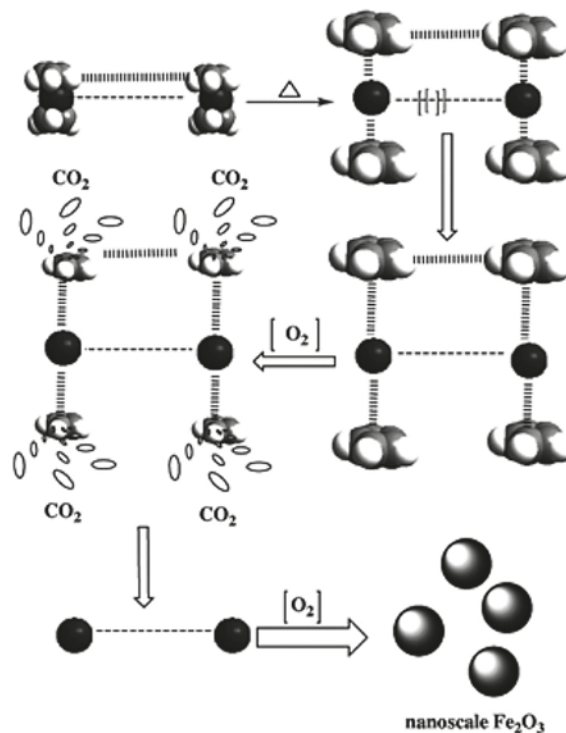


Figura N° 8: Posible mecanismo de formación de Fe_2O_3 nanoparticulado desde moléculas de ferroceno de doble núcleo. (Tomado desde la referencia 21)



6. CONCLUSIONES

Ferroceno y sus derivados son candidatos prometedores como catalizadores en la velocidad de combustión y son ampliamente utilizados en propelentes sólidos compuestos. Esta contribución ha revisado el reciente progreso de la investigación en la síntesis, funcionalización y aplicaciones de catalizadores de velocidad de combustión de compuestos de Ferroceno a base de polímeros y sus derivados. Aunque los avances notables han sido alcanzados en la síntesis de polímeros basados en Ferroceno y sus derivados, los cuales exhiben aplicaciones catalíticas concretas en la velocidad de combustión, las desventajas que presentan estos sistemas como la migración y fácil volatilización, obstaculizan el rendimiento catalítico de los propelentes. En el futuro cercano, una importante línea de investigación de estos catalizadores debería ser desarrollado tales como nanomateriales poliméricos híbridos multifuncionales, ya que estos polímeros serán capaces de reducir la dosis del agente aglutinante y posteriormente mejorar el carácter tecnológico y las propiedades mecánicas del propelente sólido compuesto.

BIBLIOGRAFÍA

- [1] Kuo KK, Summerfield M. Fundamentals of solid-propellant combustion. New York: American Institute of Aeronautics and Astronautics; 1984.
- [2] Guo XD, Li FS, Song HC, Liu GP, Kong LR, Li Mn, Propellant Explos Pyrotech 33 (2008) 255-260.
- [3] D. Saravanakumar, N. Sengottuvelan, V. Narayanan, M. Kandaswamy, T.L. Varghese, J. Appl. Polym. Sci. 119 (2011) 2517-2524.
- [4] Z. Cheng, G. Zhang, X. Fan, F. Bi, F. Zhao, E. Zhang, Z. Gao, Inorg Chim Acta 421 (2014) 191-199.
- [5] I.P.S. Kapoor, P. Srivastava, G. Singh, Propellants Explos. Pyrotech. 34 (2009) 351-356.
- [6] Z. Ma, F. Li, H. Bai, Propellants Explos. Pyrotech. 31 (2006) 447-451.
- [7] S.R. Chakravarthy, E.W. Price, R.K. Sigman, J. Propul. Power 13 (1997) 471-480.
- [8] K. Fujimura, A. Miyake, Sci. Technol. Energy Mater. 69 (2008) 149-154.
- [9] P.R. Patil, V.N. Krishnamurthy, S.S. Joshi, Propellants Explos. Pyrotech. 33 (2008) 266-270.



- [10] P.R. Patil, V.N. Krishnamurthy, S.S. Joshi, *Propellants Explos. Pyrotech.* 31(2006) 442-446.
- [11] K. Jayaraman, K.V. Anand, S.R. Chakravarthy, R. Sarathi, *Combust. Flame* 156 (2009) 1662-1673.
- [12] J.S. Wang, Y. Liu, H.B. Zhao, J. Liu, D.Y. Wang, Y.P. Song, Y.Z. Wang, *Polym. Degrad. Stab.* 94 (2009) 625-631.
- [13] A.M. Kawamoto, L.C. Pardini, L.C. Rezende, *Aerosp. Sci. Technol.* 8 (2004) 591-598.
- [14] N. Dilsiz, A. Ünver, *J. Appl. Polym. Sci.* 101 (2006) 2538-2545.
- [15] G. Gore, R. Bhatewara, K. Tipare, A. Nazare, S. Asthana, *J. Propul. Power* 20 (2004) 758-760.
- [16] G. Gore, K. Tipare, R. Bhatewara, U. Prasad, M. Gupta, S. Mane, *Def. Sci. J.* 49 (1999) 151-158.
- [17] A. Ünver, N. Dilsiz, M. Volkan, G. Akovalı, *J. Appl. Polym. Sci.* 96 (2005) 1654-1661.
- [18] K. Subramanian, *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.* 37 (1999) 4090-4099.
- [19] F. Xiao, F. Feng, L. Li, D. Zhang, *Propellants Explos. Pyrotech.* 38 (2013) 358-365.
- [20] L.L Liu, G-q. He, Y-h Wang, P-j. Liu, *J. Therm. Anal. Calorim.* 117 (2014) 621-628.
- [21] R. Tong, Y. Zhao, L. Wang, H. Yu, F. Ren, M. Saleem, W.A. Amer, *J. Organomet. Chem.* 755 (2014) 16-32.
- [22] X. Tang, *J. Wuhan Inst. Technol.* 34 (2012) 19-25.
- [23] X. Liu, D. Zhao, F. Bi, X. Fan, F. Zhao, G. Zhang, W. Zhang, Z. Gao, *J. Organomet. Chem.* 762 (2014) 1-8.
- [24] X. Liu, W. Zhang, G. Zhang, Z. Gao, *New J. Chem.* 39 (2015) 155-162.
- [25] J. Gao, L. Wang, H. Yu, A. Xiao, W. Ding, *Propellants, Explos., Pyrotech.* 36 (2011) 404-409.



- [26] X. Zhang, Y. Xia, L. Jia, J. Chi, W. Chang, J. Wang, *Chin. J. Chem. Propellants Polym. Mater.* 10 (2012) 58-64.
- [27] R. Zhang, J. Li, W. Wong, *Chin. J. Propul. Technol.* 3 (1994) 62-65.
- [28] Menke K., Boehnlein-Mauss J., Brehler K.P., Jungbluth H., Kalischewski W., *New Ferrocenes for Burn rate Modification of Composite Propellants*, Proc. ADPA Int. Symp. on Energetic Materials Technology, Phoenix, Arizona, US, Sept. 24-27, 1995.
- [29] J. Boehnlein-Mauss, M.A. Bohn, K. Menke, K. Gottlieb, H. Jungbluth, G. Lohmann, W. Thunker, K.P. Brehler, *Structural influences of ferrocenes on Burn rate modification of composite rocket propellants*, 24th, Int. Annu. Conf. ICT, Karlsruhe, Germany, 1993, 71/1-71/19.
- [30] M.P. Hong, B.J. Lee, *Pollimo* 21 (1997) 302-308.
- [31] H. Mackowiak, K. Gottlieb, *PCT Int. Appl.* WO 9850396, 1998.
- [32] K. Ghosh, S. Behera, A. Kumar, B. Padale, D. Deshpande, A. Kumar, M. Gupta, *Cent. Eur. J. Energ. Mat.* 11 (2014) 323-333.
- [33] S.M. Shen, S.W. Wang, Y.S. Chiu, S.I. Chen, F.M. Chang, C.C. Huang, *Thermochim Acta* 216 (1993) 135-143.
- [34] J. Gao, L. Wang, H. Yu, A. Xiao, W. Ding, *Propellants, Explos. Pyrotech.* 36 (2011) 58-64.
- [35] M. Alfonso, A. Tarraga, P. Molina, *Dalton Trans.* 39 (2010) 8637-8645.
- [36] H. Aoki, A. Kitajima, H. Tao, *Supramol. Chem.* 22 (2010) 455e460.
- [37] J.K. Chen, S.S. Cheng, S.C. Chou, in: *AIAA, ASME, SAE and ASEE, Joint Propulsion conference and Exhibit, 30th*, Indianapolis, in United States, 1994, p. 27.
- [38] R. Tong, Y. Zhao, I. Wang, H. Yu, F. Ren, M. Saleem, J. Organometall, *Angew. Chem., Int. Ed.* 755 (2014) 16.
- [39] K. Subramanian, K. S. Sastri, *J. Appl. Polym. Sci.* 90 (2003) 2813.
- [40] X. X. Jian, L. Q. Xiao, Q. A. Huang, W. L. Zhou, F. M. Xu, *J. Solid Rock. Technol.* 32 (2009) 314.



- [41] H. Gao, J.M. Shreeve, Chem. Rev. 111 (2011) 7377.
- [42] G. Steinhauser, T.M. Klapoetke, Angew. Chem., Int. Ed. 47 (2008) 3330.
- [43] M. Smiglak, A. Metlen, R.D. Rogers, Acc. Chem. Res. 40 (2007) 1182.
- [44] R.P. Singh, H. Gao, D.T. Meshri, J.M. Shreeve, in: T.M. Klapoetke (Ed.), Nitrogenrich Heterocycles in High Energy Density Materials, Springer, Berlin, 2007, p.35.
- [45] T.M. Klapoetke, in: T.M. Klapoetke (Ed.), New nitrogen-rich high explosives in high energy density materials, Springer, Berlin, 2007, p. 85.
- [46] R.P. Singh, R.D. Verma, D.T. Meshri, J.M. Shreeve, Angew. Chem., Int. Ed. (2006) 3584.
- [47] C. Ke, H. Li, L. Xie and Y. Yuan, Chin. J. Energ. Mater., 19 (2011) 19–22.
- [48] W. Liao, Y. Dou, J. Wang, L. Xie, F. Lin and Y. Yuan, Chem. Res. Chin. Univ., 33 (2012) 2244–2248.
- [49] J. Wang, L. Feng, F. Ma, F. Lin, L. Xie and Y. Yuan, Chin. J. Org. Chem., 32 (2012) 1479–1486.
- [50] 王晓莉, 温国华, 温国永, 等. [J]. 化学试剂 31 (2009) 924-926.
- [51] Y. Gao, H. Li, C. Ke, L. Xie, Y. Yuan, Chem. Propellants Polym. Mater. 8 (2010) 34-37.
- [52] A. Galwey, P. Jacobs, Trans. Faraday Soc. 55 (1959) 1165-1172.
- [53] S. Vyazovkin, C.A. Wight, Chem. Mater. 11 (1999) 3386-3393.
- [54] A.K. Galwey, M.A. Mohamed, Nature 311 (1984) 642-645.
- [55] K. Kishore, V.R.P. Verneker, M. Sunitha, G. Prasad, Fuel 56 (1977) 347-348.
- [56] V.R. Pai Verneker, K. Kishore, B.K. Chaturvedi, M. Ramanath, Propellants Explos. Pyrotech. 6 (1981) 158-160.
- [57] K. Kishore, V. Pai Verneker, M. Sunitha, AIAA J. 18 (1980) 1404-1405.



- [58] Gao Jingmin, Study on Synthesis, Characterization and Application of Ferrocene-based Compounds and Ferrocene-based Polymers and Their Grafted Carbon Materials, (PhD thesis), Zhejiang University, 2011.
- [59] Wang Jianjun, Study on Synthesis and Properties of Branched Molecules with Functional Terminal Groups, (Master thesis), Zhejiang University, 2010.
- [60] J. Gao, L. Wang, Y.I. Tai, J. Wang, J. Huo, A.M. Amin, H. Yu, W. Ding, J. Propul. Power 27 (2011) 1143-1145.