

Materiały Wysokoenergetyczne / High-Energetic Materials, 2015, 7, 144 – 155
ISSN 2083-0165

Przegląd potencjalnych wysokoenergetycznych komponentów do wytwarzania nowoczesnych plastycznych materiałów wybuchowych

The review of potential high-energetic components for modern plastic bonded explosives

Zbigniew Chylek^{*}, Mateusz Szala

Wydział Nowych Technologii i Chemii, Zakład Materiałów Wybuchowych, Wojskowa Akademia Techniczna, ul. Gen. Sylwestra Kaliskiego 2, 00-908 Warszawa 49, PL

**E-mail: zbigniew.chylek@wat.edu.pl*

Streszczenie: Wytypowano grupę związków wysokoenergetycznych będących potencjalnymi kandydatami do zastąpienia obecnie stosowanych składników w plastycznych kompozycjach wybuchowych. Głównym kryterium wyboru stanowiła obniżona wrażliwość na bodźce mechaniczne. Zaproponowane energetyczne polimery mogą pełnić rolę lepszego poprawiającego właściwości wybuchowe gotowego wyrobu.

Abstract: The group of high-energetic compounds as potential candidates for substitute currently used components of plastic bonded explosives was selected. The main selection criterion was a reduced sensibility for mechanical stimuli. Proposed energetic polymers as a binder can increase usable properties of final products.

Słowa kluczowe: *plastyczne materiały wybuchowe, niska wrażliwość, polimery energetyczne*

Keywords: *plastic bonded explosives, low sensibility, energetic polymers*

1. Wstęp

Jednym z głównych kierunków badań nad materiałami wybuchowymi (MW) jest obecnie poszukiwanie nowych stabilnych materiałów wysokoenergetycznych charakteryzujących się obniżoną wrażliwością na bodźce mechaniczne. Wiąże się to z rosnącymi wymaganiami dotyczącymi bezpieczeństwa zarówno przy produkcji, jak i podczas użytkowania MW. Stosowane w XX wieku wyroby wybuchowe opierały się na materiałach przede wszystkim otrzymanywanych tanimi metodami i posiadających możliwie wysokie parametry użytkowe. Nadal jednym z najstabilniejszych, produkowanym na dużą skalę, materiałem wybuchowym jest trinitrotoluen (TNT). Obecnie znanych jest wiele związków charakteryzujących się wyższymi parametrami detonacyjnymi i niższą wrażliwością od TNT. Ich stale rosnące znaczenie jest jeszcze marginalizowane ze względu na koszty syntezy i niewielką skalę produkcji wynikającą z zapotrzebowania. Jednakże wydaje się wielce prawdopodobnym, że kompozycje wybuchowe nowej generacji będą opracowywane na bazie nowych związków o obniżonej wrażliwości.

Jedną z istotniejszych gałęzi przemysłu zbrojeniowego jest produkcja plastycznych materiałów wybuchowych (PMW). Tym wyrobom poświęcone są teoretyczne rozważania w ramach niniejszego opracowania.

2. Plastyczne materiały wybuchowe

Plastyczne materiały wybuchowe (PMW) stanowią grupę wysokoenergetycznych kompozycji charakteryzujących się wysokimi parametrami detonacyjnymi i wygodą w użytkowaniu. W literaturze

anglojęzycznej występują pod zbiorczą nazwą PBX (ang. *plastic bonded explosives*) i najczęściej dotyczą materiałów wybuchowych domieszkowanych lepiszczem polimerowym w ilości od kilku do kilkudziesięciu procent. W stałej temperaturze, zależnie do składu ilościowego, otrzymywane kompozycje zmieniają swoje właściwości reologiczne (tzn. plastyczność), co skutkuje również osiąganiem różnych właściwości użytkowych [1]. Z kolei w szerokim zakresie temperatur konsystencja PBX o typowych właściwościach termoplastu może zmieniać się od plastycznej, aż do ciała stałego.

Zastosowanie PMW umożliwia formowanie ładunków o dowolnym kształcie i wielkości, co pozwala na modyfikację ich oddziaływania wybuchowego zgodnie z ustalonymi potrzebami. Bardzo cenną cechą takich kompozycji jest możliwość detonowania ładunków o niewielkich średnicach, rzędu kilku milimetrów. Jest to możliwe dzięki stosowaniu silnych materiałów wybuchowych o odpowiednich właściwościach. Najczęściej stosowanymi w kompozycjach PMW związkami wysokoenergetycznymi są: pentryt (PETN), heksogen (RDX) i oktogen (HMX). Ich cechą wspólną są wysokie parametry detonacyjne, niska średnica krytyczna, ale także dość wysoka wrażliwość na bodźce mechaniczne. Dodatek polimeru powoduje obniżenie wrażliwości kompozycji lecz jednocześnie wydatnie obniża parametry użytkowe [2].

W ramach niniejszego opracowania podjęto się wytypowania kilku związków wybuchowych, oraz polimerów wysokoenergetycznych, które w przyszłości mogą być wykorzystane do wyrobu nowoczesnych kompozycji wybuchowych, w tym również PMW. Przypuszcza się, że dobranie odpowiednich proporcji ilościowych i składu jakościowego umożliwi w przyszłości uruchomienie produkcji wyrobów plastycznych o wysokich własnościach użytkowych i ekstremalnie niskiej podatności na przypadkowe pobudzenie.

3. Wybrane komponenty nowoczesnych PMW

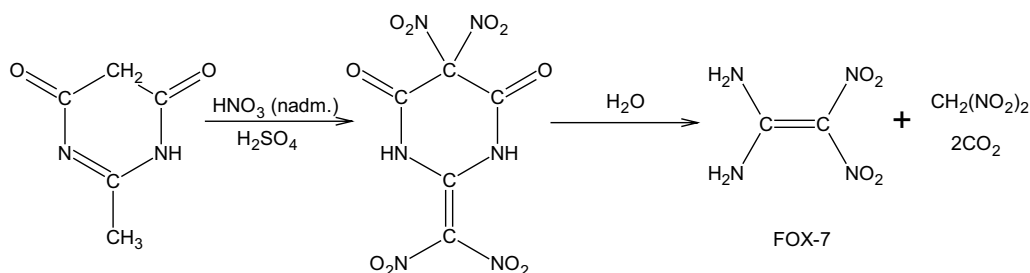
Idąc naprzeciw obowiązującym trendom poszukiwania i badania bezpiecznych kompozycji wybuchowych o obniżonej wrażliwości na bodźce mechaniczne, przedstawiono poniżej kilka związków wysokoenergetycznych, które potencjalnie mogą posłużyć do wyrobu nowoczesnych plastycznych mieszanin wybuchowych. Oprócz klasycznych krystalicznych materiałów wybuchowych przedstawiono również przykłady energetycznych polimerów, które z powodzeniem mogą służyć jako lepiszcza w kompozycjach nowej generacji.

3.1. Materiały wybuchowe o obniżonej wrażliwości

3.1.1. 1,1-Diamino-2,2-dinitroeten

1,1-Diamino-2,2-dinitroeten, materiał znany jako FOX-7 lub DADNE, po raz pierwszy został opisany w pracy [3]. Jest obecnie jednym z bardziej perspektywicznych materiałów, z uwagi na jego potencjalne możliwości zastosowania. Jest proponowany jako zamiennik heksogenu w większości produkowanych obecnie na bazie RDX kompozycji wybuchowych. Niewątpliwą zaletą FOX-7 jest jego niska wrażliwość na bodźce mechaniczne przy jednoczesnym zachowaniu wysokich, porównywalnych z heksogenem, parametrów detonacyjnych [4-12]. Obecnie proponowane metody syntezy, mimo uzyskiwanych wysokich wydajności [13, 14], są jednak dużo droższe od znanych i stosowanych technik produkcji RDX.

FOX-7 otrzymuje się pośrednio, jako produkt hydrolizy nitrowych pochodnych związków heterocyklicznych 5- lub 6-członowych mających w swojej strukturze ugrupowanie acetamidynowe. Takie związki łatwo ulegają podstawieniu grupami nitrowymi. Bezpośrednie produkty nitrowania są stosunkowo nietrwałe i w kontakcie z wodą ulegają rozpadowi w wyniku czego otrzymuje się FOX-7 [3] (rys. 1).



Rys. 1. Schemat procesu nitrowania 2-metylopirymidyna-4,6-dionu (MPD) do nitrowej pochodnej, dającej w wyniku hydrolizy FOX-7

Rozpuszczalność FOX-7 w wodzie jest bardzo niska i w $100\text{ }^\circ\text{C}$ nie przekracza $1,6\text{ g}$ na 100 g rozpuszczalnika. FOX-7 najchętniej tworzy roztwór z N-metylopirolidonom już w temperaturze pokojowej [15]. W środowisku wodnym, silnie kwaśnym lub alkalicznym ulega rozkładowi lub tworzy sole. Może również reagować z prostymi aminami ulegając podstawieniu na węglu z grupami $-\text{NH}_2$ [16, 17].

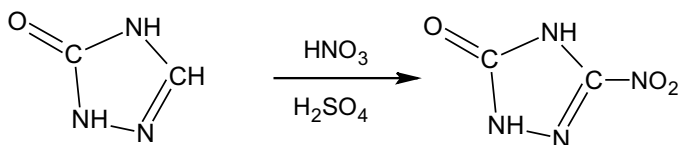
Niska wrażliwość FOX-7 na bodźce mechaniczne została potwierdzona przez wiele niezależnych ośrodków badawczych [4-12]. W znormalizowanych warunkach badania wrażliwości na bodziec tarczyowy wykazano, że materiał ten nie jest pobudzany przy największej stosowanej sile nacisku porcelanowego stempla aparatu Petersa na próbkę (353 N). W zależności od rozdrobnienia i ewentualnie czystości produktu dolna granica wrażliwości FOX-7 na uderzenie mieści się w zakresie $11,5\div 26,5\text{ J}$ (ten sam parametr dla RDX wynosi od 3 do 7 J). W wyniku porównania wrażliwości materiału na falę uderzeniową (tzw. GAP Test) dla trotylu, heksogenu i FOX-7 właśnie ten ostatni okazał się najmniej wrażliwy [12].

W trakcie powolnego ogrzewania próbka FOX-7 rozkłada się w temperaturze powyżej $213\text{ }^\circ\text{C}$, a proces ten ma charakter dwuetapowy [18, 19]. Dobra zgodność kontaktowa FOX-7 z kilkoma wybranymi, potencjalnymi dodatkami do materiałów typu PBX została potwierdzona przez autorów pracy [5]. Czysty, zaprasowany do gęstości $1,88\text{ g/cm}^3$, detonuje z prędkością 8870 m/s . Ciśnienie detonacji wynosi w tych warunkach $34,0\text{ GPa}$ [5]. Dla gęstości $1,78\text{ g/cm}^3$ ładunku FOX-7 flegmatyzowanego Vitonem (6%) parametry te wynoszą odpowiednio 8400 m/s i $29,0\text{ GPa}$, a niewiele odbiegają od wartości otrzymanych dla heksogenu flegmatyzowanego woskiem (6%) i zaprasowanego do gęstości $1,64\text{ g/cm}^3$ (8270 m/s , $26,3\text{ GPa}$) [12].

3.1.2. 3-Nitro-1,2,4-triazolon

3-Nitro-1,2,4-triazol-5-on (nitrotriazolon, NTO) został po raz pierwszy otrzymany i opisany przez Manchota i Nolla w 1905 r. [20]. Z powodu nieistnienia w tamtym czasie dostatecznie precyzyjnych technik analizy strukturalnej, autorzy błędnie przypisali mu budowę hydroksynitrotriazolu. Otrzymany przez Manchota i Nolla związek, po raz pierwszy prawidłowo zidentyfikowali jako nitrotriazolon Chipen i współpracownicy w roku 1966 [21]. Właściwości wybuchowe nitrotriazolonu dostrzeżono dopiero w latach osiemdziesiątych XX wieku. Od tego czasu obserwuje się stale rosnące zainteresowanie NTO jako nowoczesnym mało wrażliwym materiałem wybuchowym.

NTO otrzymuje się w wyniku nitrowania 1,2,4-triazol-3-onu (TO) kwasem azotowym(V), najczęściej w obecności kwasu siarkowego(VI) (rys. 2). W celu oczyszczenia nitrotriazolon krystalizuje się z wody. Roztwór wodny jest transparentny i ma barwę zieloną. Inne rozpuszczalniki nadające się do rekrystalizacji NTO to N-metylopirolidon (NMP), γ -butyrolakton (GBL), metanol, etanol. Ze względu na swoje właściwości słabego kwasu NTO chętnie tworzy sole [22, 23]. Część z nich, wytworzona przy udziale zasad organicznych, może znaleźć zastosowanie jako wysokoazotowe dodatki do stałych paliw raketowych [24].



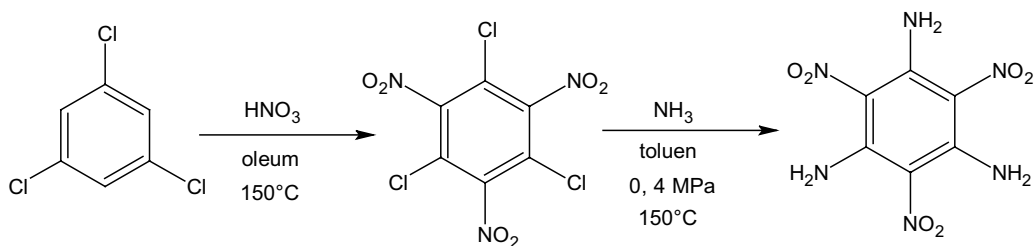
Rys. 2. Schemat otrzymywania NTO

Pod względem wrażliwości na ogrzewanie czysty NTO wykazuje stabilność do temperatury około 270 °C, powyżej której ulega rozkładowi. Ładunek nitrotriazolonu zaprasowany do gęstości z przedziału 1,78 ÷ 1,87 g/cm³ detonuje z prędkością 8020 ÷ 8200 m/s [25], osiągając ciśnienie 24 ÷ 27,8 GPa [26].

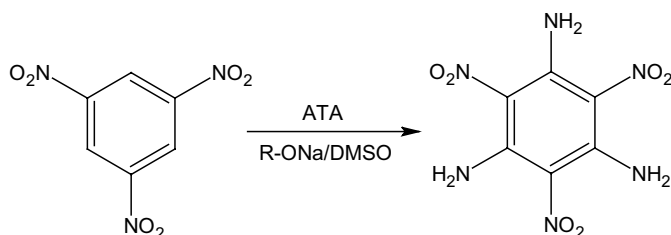
3.1.3. 1,3,5-triamino-2,4,6-trinitrobenzen

Pierwsze doniesienia na temat 1,3,5-triamino-2,4,6-trinitrobenzenu (TATB) ukazały się w literaturze fachowej pod koniec XIX wieku [27]. Materiał ten nie znalazł się jednak od razu w kręgu zainteresowań ówczesnych, ze względu na wysoki koszt syntezy i łatwość w dostępie do innych związków wysokoenergetycznych o wyższych parametrach detonacyjnych. Duże znaczenie miał również fakt, że nie istniały wówczas tak zastrzone, jak współcześnie, normy bezpieczeństwa otrzymywania i użytkowania materiałów wybuchowych. Dlatego też bezpośrednią przyczyną zainteresowania TATB okazało się wzmoczone poszukiwanie mało wrażliwych materiałów wybuchowych wykorzystywanych na przykład w łańcuchu inicjowania ładunków jądrowych lub w wyrobach wysokoenergetycznych wykorzystywanych przy podboju kosmosu. Od połowy XX wieku zainteresowanie TATB stale rośnie choćby ze względu na nowe sposoby wykorzystania tego ekstremalnie stabilnego materiału wybuchowego na przykład do wyrobu mało wrażliwej amunicji LOVA (ang. *Low Vulnerability Ammunition*) lub kompozycji PBX z niewielkimi dodatkami polimerowego lepiszcza [28]. Dzięki swoim właściwościom TATB jest wzorcem i odnośnikiem dla nowo opracowywanych stabilnych materiałów wybuchowych.

Większość ze znanych sposobów syntezy TATB opiera się na wykorzystaniu aromatycznego substratu, który można łatwo nitrować i podstawić selektywnie grupy aminowe. Ze względu na poważne trudności otrzymywania tak prostego związku często proponowanym rozwiązaniem jest zastosowanie reaktorów ciśnieniowych w kluczowych etapach syntezy, takich jak wprowadzanie grup aminowych do zdezaktywowanego trzema grupami –NO₂ pierścienia benzenowego. Alternatywą jest wykorzystanie bardzo silnych czynników do aminowania, jak na przykład 4-amino-1,2,4-triazolu (ATA) [29, 30], co nie wymaga wysokiego ciśnienia i podwyższonej temperatury w trakcie procesu [31]. Wybrane przykłady otrzymywania TATB przedstawiono na rys. 3 i 4.



Rys. 3. Otrzymywanie TATB z 1,3,5-trichlorobenzenu poprzez nitrowanie, a następnie aminowanie amoniakiem [29]



Rys. 4. Otrzymywanie TATB z 1,3,5-trinitrobenzenu w zalkalizowanym roztworze ATA i DMSO w temperaturze pokojowej i pod ciśnieniem atmosferycznym [31]

TATB jest bardzo słabo rozpuszczalny w większości popularnych rozpuszczalników. Otrzymuje się go pod postacią drobnych kryształów i jak na razie nie ma opisanej dobrej metody oczyszczania. TATB odznacza się wysoką stabilnością chemiczną, nawet w stanie surowym, dzięki czemu do normalnego użytkowania nie jest wymagane oczyszczanie poprzez rekrytalizację [28].

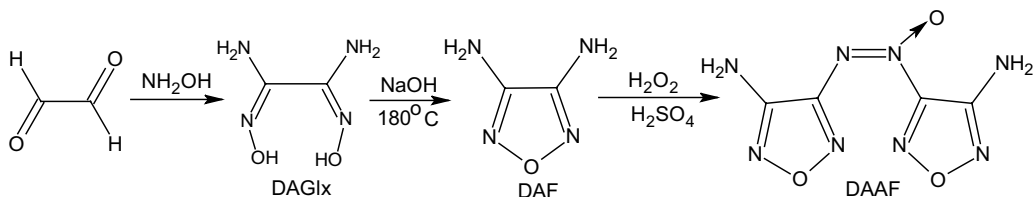
Podczas powolnego ogrzewania próbka TATB powyżej temperatury 300 °C ulega częściowej sublimacji, a powyżej 350 °C ulega procesowi rozkładu. Wrażliwość TATB na tarcie wykracza poza maksymalne wartości znormalizowanych testów, czyli wynosi ponad 360 N. Wysokość, z której spadek ciężarka o masie 10 kg powoduje pobudzenie próbki TATB z 50%-owym prawdopodobieństwem (tzw. h_{50}), wynosi ponad 1,7 m. Przy gęstości zaprasowanego ładunku 1,94 g/cm³ prędkość detonacji i ciśnienie dla TATB wynoszą odpowiednio 7800 m/s i 29 GPa [32, 33].

3.1.4. 3,3'-diamino-4,4'-azoksyfurazan

Przedstawicielem grupy związków tzw. wysokoazotowych o niskiej wrażliwości na bodźce mechaniczne jest 3,3'-diamino-4,4'-azoksyfurazan (DAAF). Związek ten został po raz pierwszy opisany w roku 1981 [34]. Materiał ten mimo mijających lat cały czas jest w kręgu zainteresowania naukowców ze względu na jego unikalne właściwości związane z pogodzeniem wysokiej stabilności z dosyć wysokimi parametrami detonacyjnymi. Dodatkowym atutem molekularnej struktury DAAF jest wysoka zawartość azotu, który w wyniku rozkładu materiału uwalnia się głównie pod postacią nietoksycznego gazowego N₂.

Diaminoazoksyfurazan otrzymuje się w wyniku reakcji utleniania 3,4-diaminofurazanu (DAF) (rys. 5). Z kolei DAF można otrzymać z diaminoglioksyemu (DAGlx) poprzez zamknięcie pierścienia furazanowego po ogrzaniu w środowisku alkalicznym. Przeobrażenie DAF'u w DAAF wymaga aktywnego środowiska utleniającego. Dobre wyniki można osiągnąć używając perhydrolu ze stężonym kwasem siarkowym(VI) [34] lub wykorzystując mieszaninę H₂O₂ i kwasu mrówkowego [35].

DAAF jest niemal nierozpuszczalny lub słabo rozpuszczalny zarówno w wodzie, jak i w większości popularnych rozpuszczalników organicznych. Wyjątek stanowi DMSO, w którym DAAF rozpuszcza się już w temperaturze pokojowej, a z roztworu produkt strąca się poprzez dodanie wody pełniącej rolę antyrozpuszczalnika [36].



Rys. 5. Schemat otrzymywania diaminoozoksyfurazanu (DAAF) [34]

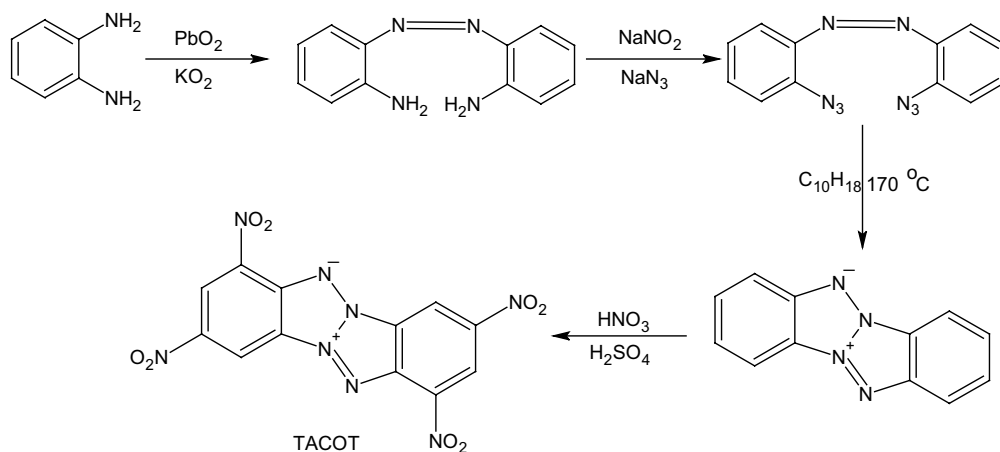
Czysty DAAF wykazuje stabilność termiczną do temperatury około 240 °C, powyżej której ulega rozkładowi. Testy wrażliwości materiału na bodziec mechaniczny w postaci tarcia wykonane dla maksymalnej stosowanej

siły nacisku na próbkę (około 360 N) dały wynik negatywny. Wrażliwość DAAF na uderzenie wynosi około 65 J i jest wielokrotnie niższa od częstego składnika PMW – pentrytu (około 3 J). Poza wysoką stabilnością DAAF wyróżnia się również niską średnicą krytyczną, która wynosi poniżej 3 mm dla czystego związku. Prędkość detonacji dla ładunku o gęstości 1,685 g/cm³ wynosi 7930 m/s, a osiągnięta wartość ciśnienia detonacji to około 30 GPa [36].

3.1.5. 2,3,5,6-tetranitro-dibenzo-1,3a,4,6a-tetraazapentalen

Pierwsze informacje o 2,3,5,6-tetranitro-dibenzo-1,3a,4,6a-tetraazapentalenie (TACOT) można znaleźć w pracach [37-39]. Związek ten nie był początkowo uznawany za perspektywiczny, głównie z uwagi na wysokie koszty otrzymywania. Obecna koniunktura, w którą wpisuje się poszukiwanie stabilnych i bezpieczniejszych w użytkowaniu wysokoenergetycznych zamienników dla dotychczas stosowanych materiałów, oraz rozwój przemysłu petrochemicznego, spowodowały wzrost zainteresowania TACOT'em.

TACOT można otrzymać kilkoma sposobami, opisanymi w pracach [39, 40]. Przykładem ścieżki syntezy wychodzącej z najłatwiej dostępnych i najtańszych substratów przedstawiono na rys. 6. Najpierw w wyniku procesu diazowania otrzymuje się o,o'-diaminoazobenzen. W kolejnym kroku wolne grupy aminowe są podstawiane grupami -N₃, a otrzymana diazydowa pochodna poddawana jest intensywnemu wygrzewaniu w obecności dekaliny aż do zamknięcia pierścieni i otrzymania bezpośredniego prekursora TACOT'a – tetraazapentalenu. Ostatnim krokiem jest nitrowanie mieszaniną kwasu azotowego(V) i kwasu siarkowego(VI).



Rys. 6. Schemat syntezy TACOT z 1,2-diaminobenzenu

TACOT jest rozpuszczalny w dimetylosulfotlenku (DMSO), a w roztworze ulega reakcji nukleofilowej substytucji na węglach aromatycznych, oraz na atomach azotu grup nitrowych lub ugrupowań triazynowych. Można wówczas otrzymać odpowiednie pochodne aminowe, acylowe lub alkoholane [40].

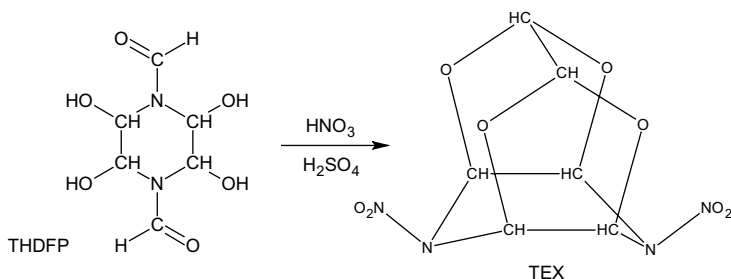
Największą uwagę zwraca stabilność termiczna TACOT'a. Związek ten ulega przemianie egzotermicznego rozkładu w temperaturze bliskiej $400\text{ }^\circ\text{C}$. Dolna granica wrażliwości wyznaczona za pomocą młota o masie 5 kg dla TACOTA wynosi 34 J [41]. Zmierzona prędkość detonacji dla ładunku zaprasowanego do gęstości 1,82 g/cm³ wyniosła 7200 m/s, przy osiągniętym ciśnieniu detonacji 21 GPa [42].

3.1.6. 4,10-Dinitro-2,6,8,12-tetraoxa-4,10-diazatetracyklo-[5.5.0.05.9.03.11] dodekan

4,10-Dinitro-2,6,8,12-tetraoxa-4,10-diazatetracyklo-[5.5.0.05.9.03.11] dodekan (TEX) należy do nowoczesnych mało wrażliwych materiałów wybuchowych z rodziny heterocyklicznych polinitroamin. Został on odkryty jako zanieczyszczenie podczas syntezy innej dobrze znanej polinitroaminy heterocyklicznej jaką jest 2,4,6,8,10,12-[heksanitroheksaaza]tetracyklododekan, czyli CL-20. Korzystne parametry tego materiału

są owocem małych odległości między paliwem a utleniaczem w cząsteczce związku. Dodatkowym źródłem energii posiadanej przez cząsteczki związku jest przestrzennie naprężony układ wiązań atomów wchodzących w skład klatki izowurcytanu [43].

TEX otrzymuje się z 1,4-diformylo-2,3,5,6-tetrahydroksypiperazyny (THDFP) (rys. 7) [43-45]. Półprodukt ten można uzyskać z wysoką wydajnością (około 80%) w reakcji kondensacji glioksalu z formamidem w obecności trietyloaminy. W kolejnym kroku THDFP jest poddawane nitrowaniu mieszaniną stężonych kwasów azotowego(V) i siarkowego(VI) w temperaturze nie przekraczającej około 58 °C. TEX jest substancją trudno rozpuszczalną w typowych rozpuszczalnikach organicznych. Surowy produkt po wydzieleniu i wysuszeniu może być krystalizowany z N,N-dimetyloformamidu (DMF). Ze względu na symetryczną budowę cząsteczki, jego gęstość wynosi aż 1,99 g/cm³ [46].



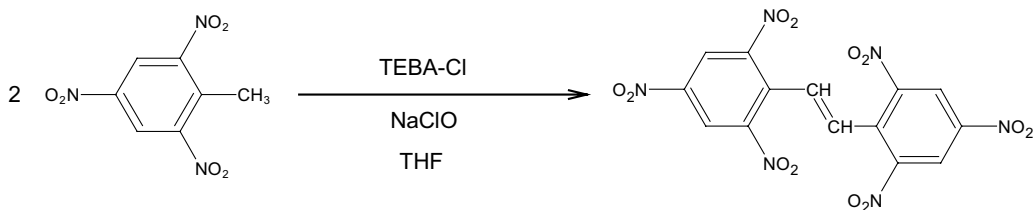
Rys. 7. Schemat otrzymywania TEX

TEX wyróżnia się bardzo wysoką termostabilnością. Po ogrzaniu próbki materiału do temperatury około 305 °C występuje etap stopienia przechodzący niemal natychmiast w intensywny egzotermiczny rozkład (307 °C). TEX nie jest wrażliwy na tarcie mimo stosowania największej siły nacisku na próbkę (nawet 550 N). Wrażliwość na uderzenie wynosi około 20 J. Dla ładunku TEX'u o średnicy 25 mm i gęstości 1,838 g/cm³ zmierzona prędkość detonacji wyniosła około 7440 m/s [46]. Dobre parametry w połączeniu z małą wrażliwością i dużą termostabilnością TEX'u powinny pozwolić temu związkowi znaleźć szerokie zastosowanie jako samodzielny materiał wybuchowy kruszący, a także jako składnik mieszanin wybuchowych oraz utleniacz w mieszkach wysokoenergetycznych.

3.1.7. (E)-2,2',4,4',6,6'-heksanitrostilben

Heksanitrostilben i HNS to nazwy zwyczajowe dla (E)-2,2',4,4',6,6'-heksanitrostilbenenu. Materiał ten znany jest od lat 60-tych XX wieku, a z racji jego termostabilności (porównywalnej z TATB) jest on stosowany przede wszystkim w środkach strzałowych używanych przy poszukiwaniu i eksploatacji złóż ropy naftowej oraz gazu ziemnego na dużych głębokościach, a także w technologiach kosmicznych [47].

Heksanitrostilben można otrzymywać kilkoma sposobami, ale praktyczne zastosowanie znalazła jedynie metoda polegająca na reakcji pomiędzy dwiema cząsteczkami 2,4,6-trinitrotoluenu w obecności NaClO, tetrahydrofuranu (THF) i chlorku trietylobenzyloamoniowego (TEBA-Cl) (rys. 8) [48]. HNS jest rozpuszczalny w DMF i nitrobenzenie [49].



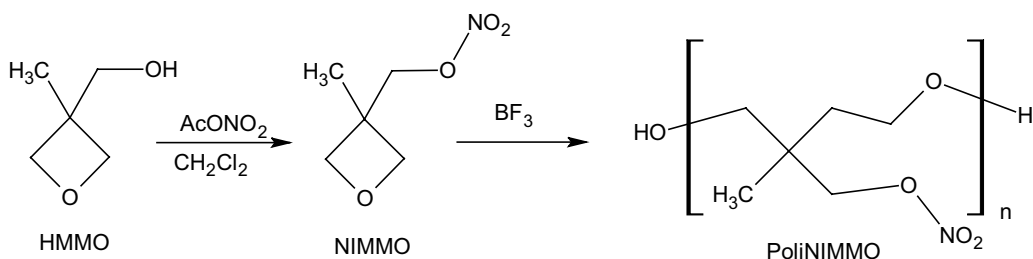
Rys. 8. Schemat otrzymywania HNS z trinitrotoluenu

Heksanitrostilben ulega stopieniu wraz z rozkładem po ogrzaniu do temperatury powyżej 315 °C. Jego wrażliwość na tarcie jest zbliżona do wrażliwości TATB. Natomiast wartość h_{50} dla HNS (określająca wrażliwość na uderzenie) zależnie od rozdrobnienia wynosi od 11 J do 16 J. Prędkość detonacji HNS zaprasowanego do gęstości 1,70 g/cm³ wynosi 7000 m/s, a ciśnienie detonacji osiąga wartość 23 GPa [49].

3.2. Polimery wysokoenergetyczne

3.2.1. Poli(3-nitroksymetylo-3-metylooksetan)

Poli(3-nitroksymetylo-3-metylooksetan) (poliNIMMO) jest wysokoenergetycznym polimerem organicznym zawierającym w szkieletcie grupy nitroestrowe (azotanowe(V)). Monomer NIMMO po raz pierwszy został otrzymany w latach 80-tych XX wieku [51]. Obecnie najlepiej poznane metody otrzymywania NIMMO polegają na estryfikacji 3-metylo-3-hydroksy-metylooksetanu (HMMO) za pomocą azotanu acetylu (AcONO₂) [51] lub pentatlenku diazotu (N₂O₅) [52]. Wysokoenergetyczne polioksetany (w tym poliNIMMO) otrzymuje się poprzez działanie na cykliczny monomer trifluorkiem boru w eterze dietylowym, co skutkuje rozerwaniem pierścienia w cząsteczkach monomeru i ich łączeniem się w polimerowe łańcuchy z terminalnymi grupami hydroksylowymi (rys. 9) [53, 54]. Do plastycznych kompozycji wybuchowych wymagane jest stosowanie poliNIMMO usieciowanego (np. izocyjanianami) [55], co zmniejsza ryzyko wystąpienia „wypacania” materiału, czyli migracji ciekłego składnika kompozycji na powierzchnię ładunku.

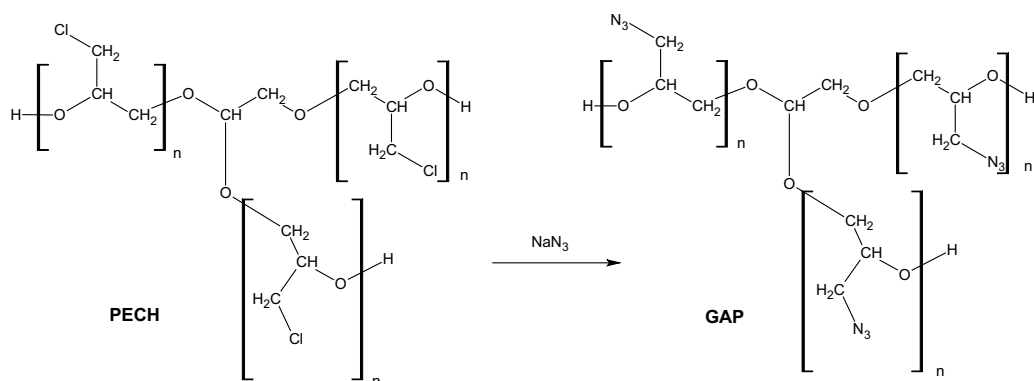


Rys. 9. Schemat otrzymywania poliNIMMO

PoliNIMMO w warunkach normalnych występuje w postaci lepkiej cieczy koloru żółtego. Gęstość poliNIMMO wynosi około 1,25 g/cm³. Temperatura zeszklenia wynosi -30 °C, a rozkład następuje w temperaturze 180 °C. Średnia masa cząsteczkowa wynosi około 2500 u. Wrażliwość na tarcie poliNIMMO jest większa od 360 N, jest on również niewrażliwy na iskrę elektrostatyczną o energii 4,5 J. Mimo niskiej wrażliwości na bodźce mechaniczne jest to związek relatywnie łatwopalny [55].

3.2.2. Poli(azydek glicydyłu)

Poli(azydek glicydyłu) (GAP, ang. *glycidyl azide polymer*) jest wysokoenergetycznym polimerem organicznym otrzymywanym z poli(epichlorohydryny) (PECH) (rys. 10). Polimeryzację epichlorohydryny (ECH) wykonuje się w obecności kwasu Lewis'a (np. trifluorku boru w eterze dietylowym) w roztworze dichlorometanu. Otrzymany PECH poddaje się substytucji atomów chloru grupami azydkowymi (-N₃) w roztworze NaN₃ i aprotycznego rozpuszczalnika organicznego (np. DMSO) [56, 57] lub wody [58]. Analogicznie, jak w przypadku poliNIMMO, do plastycznych kompozycji można stosować GAP usieciowany (np. izocyjanianami) [55].



Rys. 10. Schemat otrzymywania GAP

GAP w warunkach normalnych występuje w postaci lepkiej cieczy koloru żółtego. Jego gęstość w warunkach normalnych wynosi 1,30 g/cm³. Temperatura zeszklenia poli(azydku glicydydu) wynosi -45 °C, rozkład następuje w temperaturze 220 °C. Średnia masa cząsteczkowa wynosi około 5000 u i jest zależna od polioliu dodawanego do epichlorohydryny podczas polimeryzacji. Podobnie do poliNIMMO, wrażliwość na tarcie GAP jest większa od 360 N, a także nie stwierdzono podatności na pobudzenie go przez iskrę elektrostatyczną o energii 4,5 J. GAP jest również substancją stosunkowo łatwopalną.

4. Podsumowanie

Cechą wspólną wymienionych związków wybuchowych jest wysoka niewrażliwość na bodźce mechaniczne oraz stabilność termiczna. Większość materiałów rozkłada się w temperaturze powyżej 250 °C. Wyjątek stanowi FOX-7 i energetyczne polimery, których rozkład występuje w nieco niższych temperaturach. Kompozycje plastyczne z dodatkiem poliNIMMO mogą wykazywać mniejszą odporność termiczną (początek rozkładu w temperaturze 180 °C) porównywalną z PMW na bazie pentrytu. Jednakże korzyści osiągnięte z uzyskania większego bezpieczeństwa podczas wytwarzania i operowania nowoczesnymi PMW zawierającymi polimery energetyczne mogą okazać się nie do przecenienia. Parametry detonacyjne nowych kompozycji wybuchowych na bazie przedstawionych wyżej materiałów można modyfikować dowolnie poprzez domieszkowanie ich składu silnymi związkami wybuchowymi. Takie zabiegi pozwolą uzyskać kompromis pomiędzy zadowalającymi parametrami użytkowymi a niską wrażliwością nowoczesnego plastycznego materiału wybuchowego.

Podziękowanie

Praca naukowa finansowana ze środków na naukę w latach 2015-2016 nr RMN 08-736.

Literatura

- [1] Ang How Ghee, Pisharath Sreekumar. 2012. *Energetic Polymers*, Wiley-VCH, Weinheim, Germany, ISBN 978-3-527-33155-0.
- [2] Akhavan Jacqueline. 2004. *The Chemistry of Explosives*, The Royal Society of Chemistry, UK, ISBN 978-0-85404-640-9.
- [3] Latypov V. Nikolai, Bergman Jan, Langlet Abraham, Wellmar Ulf, Bemm Ulf. 1998. "Synthesis and reactions of 1,1-diamino-2,2-dinitroethylene". *Tetrahedron* 54 : 11525-11536.
- [4] Janzon B., Bergman H., Eldsater C., Lamnevik C., Ostmark H. 2003. "FOX-7 – a novel, high performance, low-vulnerability high explosive for warhead applications". 20th International Symposium on Ballistics, Orlando, FL, USA.

- [5] Ostmark H., Langlet A., Bergman H., Wingborg N., Wellmar U., Bemm U. 1998. "FOX-7 – a new explosive with low sensitivity and high performance". 11th International Symposium on Detonation, Snowmass, CO, USA.
- [6] Kretschmer A., Gerber P., Happ A. 2004. "Characterisation of plastic bonded explosive charges containing FOX-7". 35th International Annual Conference of ICT, Karlsruhe, Germany.
- [7] Eldsäter C., Edvinsson H., Johansson M., Pettersson Å., Sandberd C. 2002. "Formulation of PBX's based on 1,1-diamino-2,2-dinitroethylene (FOX-7)". 33rd International Annual Conference of ICT, Karlsruhe, Germany.
- [8] Eldsäter C., Roman N. 2003. "Development of compositions based on 1,1-diamino-2,2-dinitroethylene (FOX-7)". 8th International Seminar Euro Pyro, Saint Malo, France.
- [9] Helte A., Carlsson T., Eldsäter C., Lungren J., Örnhed H. 2007. "Performance of FOX-7 (1,1-diamino-2,2-dinitroethene) in shaped charge applications". 23rd International Symposium on Ballistics, Tarragona, Spain.
- [10] Orzechowski Andrzej, Powala Dorota, Maranda Andrzej, Florczak Bogdan. 2007. "1,1-Diamino-2,2-dinitroethylene as a Component of Plastic Bonded Explosives". New Trends in Research of Energetic Materials, 183-190, Pardubice, Czech Republic.
- [11] Trzeciński A. Waldemar, Cudziło Stanisław, Chylek Zbigniew, Szymańczyk Leszek. 2010. "Investigation of detonation characteristics and sensitivity of DADNE-based phlegmatized explosives". 41th International Annual Conference of ICT, 101-1 – 101-15, Karlsruhe, Germany.
- [12] Trzeciński A. Waldemar, Cudziło Stanisław, Chylek Zbigniew, Szymańczyk Leszek. 2008. "Detonation properties of 1,1-diamino-2,2-dinitroethene (DADNE)". *J. Hazardous Mater.* 157 : 605-612.
- [13] Chylek Zbigniew, Cudziło Stanisław. 2011. „Optymalizacja syntezy 1,1-diamino-2,2-dinitroetenu (FOX-7) realizowanej w skali wielkolaboratoryjnej”. *Biul. WAT* 60 (2) : 379-391.
- [14] Trzeciński A. Waldemar, Chylek Zbigniew. 2011. "Scaling-up of 2-methylpyrimidyne-4,6-dion nitration". 8th International High Energy Materials Conference & Exhibit, Chandigarh, India.
- [15] Cudziło Stanisław, Chylek Zbigniew, Diduszko Ryszard. 2005. "Crystallization and characterization of 1,1-diamino-2,2-dinitroethene (DADNE)". 36th International Annual Conference of ICT, Karlsruhe, Germany.
- [16] Herve Gregoire, Jacob Guy, Latypov V. Nikolai. 2005. "The reactivity of 1,1-diamino-2,2-dinitroethene (FOX-7)". *Tetrahedron* 61 : 6743-6748.
- [17] Bellamy J. Anthony, Goede P., Sandberg C., Latypov V. Nikolai. 2002. "Substitution reactions of 1,1-dinitro-2,2-dinitroethene (FOX-7)". 33rd International Annual Conference of ICT, Karlsruhe, Germany.
- [18] Kempa P.B., Herrmann M., Molina Metzger F. J., Thome V., Kjellstrom A., Latypov V. Nikolai. 2004. "Phase transitions of FOX-7 studied by X-ray diffraction and thermal analysis". 35th International Annual Conference of ICT, Karlsruhe, Germany.
- [19] Garmasheva N.V., Chemagina I.V., Filin V.P., Kazakova M.B., Loboiko B.G. 2004. "Investigation of diaminodinitroethylene". New Trends in Research of Energetic Materials, 116-122, Pardubice, Czech Republic.
- [20] Manchot W., Noll R. 1905. "Ueber derivate des Triazol's". *Ann.* 343 (1).
- [21] Chipen G.I., Bokalder R.P., Grinshtein V.Y. 1966. "1,2,4-Triazol-3-one and its nitro and amino derivatives". *Khimiya Geterotsikicheskikh Soedinenii* 2 (1) : 110-116.
- [22] Singh G., Felix S.P. 2003. "Studies on energetic compounds. Part 32: Crystal structure, thermolysis and application of NTO and its salts". *J. Mol. Struct.* 649 : 71-83.
- [23] Xue H., Gao H., Twamley B., Shreeve J.M. 2007. "Energetic Salts of 3-Nitro-1,2,4-triazole-5-one, 5-Nitroaminotetrazole, and Other Nitro-Substituted Azoles". *Chem. Mater.* 19 : 1731-1739.
- [24] Cudziło Stanisław, Maranda Andrzej, Nowaczewski Jerzy, Trębiński Radosław, Trzeciński A. Waldemar. 2000. *Wojskowe materiały wybuchowe*. Seria: Metalurgia Nr 13, Częstochowa : Wyd. Wydziału Metalurgii i Inżynierii Materiałowej Politechniki Częstochowskiej , ISBN 83-87745-50-2.
- [25] Chapman, L.B. 1989. "NTO Development at Los Alamos". 9th Symposium (International) on Detonation,

Vol I, 401-405, Oregon, USA.

- [26] Lee K.-Y., Coburn, M.D. 1985. "3-Nitro-1,2,4-triazol-5-one, A Less Sensitive Explosive". LA-10302-MS, Los Alamos National Laboratory, Los Alamos, USA.
- [27] Jackson C., Wing J., "Tribromotrinitrobenzene". *Journal of Chemical Society* 10, 1888, 284.
- [28] Boddu M. Veera, Viswanath S. Dabir, Ghosh K. Tushar, Damavarapu R. 2010. "2,4,6-Triamino-1,3,5-trinitrobenzene (TATB) and TATB-based formulations - A review". *J. Hazardous Mater.* 181 (1-3) : 1-8.
- [29] Mitchell R. Alexander, Pagoria F. Philip, Schmidt D. Robert. 2000. "Amination of electrophilic aromatic compounds by vicarious nucleophilic substitution". Patent USA 6,069,277.
- [30] Mitchell A.R., Pagoria P.F., Schmidt R.D., Coburn M.D., Lee G.S., Hsu P.C. 2006. "A versatile synthesis of 1,3,5-triamino-2,4,6-trinitrobenzene (TATB)". 37th International Annual Conference of ICT, Karlsruhe, Germany.
- [31] Bellamy J. Anthony, Ward J. Simon, Golding Peter. 2002. "A new synthetic route to 1,3,5-triamino-2,4,6-trinitrobenzene (TATB)". *Propellants Explos. Pyrotech.* 27 (2) : 49-58.
- [32] Agrawal Jai Prakash. 2012. "Past, Present & Future of Thermally Stable Explosives". *Cent. Eur. J. Energ. Mater.* 9 (3) : 273-290.
- [33] Dobratz B.M. 1995. "The insensitive High Explosive Triaminotrinitrobenzene (TATB): Development and Characterisation – 1888 to 1994". Los Alamos National Laboratory LA-13014-H.
- [34] Szala Mateusz, Kruzel Angelika, Szymańczyk Leszek. 2012. „Otrzymywanie i badanie właściwości 3,3'-diamino-4,4'-azoksyfurazanu (DAAF)". *Materiały Wysokoenergetyczne* 4 : 27-35.
- [35] Szala Mateusz, Lewandowski Marcin. "1H, 13C and 15N nuclear magnetic resonance analysis of 3,3',4,4'-diaminoazoxyfurazan obtained by oxidation of 3,4-diaminofurazan with peroxyformic acid". *Cent. Eur. J. Energ. Mater.* (w druku).
- [36] Francois G. Elizabeth, Chavez E. David, Sandstrom M. Mary. 2010. "The Development of a New Synthesis Process for 3,3'-Diamino-4,4'-azoxyfurazan (DAAF)". *Propellants, Explos. Pyrotech.* 35 (6) : 529-534.
- [37] Carboni R., Castle J. 1962. "Dibenzo-1,3a,4,6a-tetraazapentalene – a new heteroaromatic system". *Journal of the American Chemical Society* 20 : 2453.
- [38] Carboni R., Kauer J., Castle J., Simmons H. 1967. "Aromatic azapentalenes I. Dibenzo1,3,a,4,6a-tetraazapentalene and Dibenzo1,3,a,6,6a-tetraazapentalene. New heterocyclic systems". *Journal of the American Chemical Society* 89 (11) : 2618.
- [39] Carboni R., Kauer J., Hatchard W., Harder R. 1967. Aromatic azapentalenes II. Reactions of monobenzo and dibenzo1,3,a,4,6a-tetraazapentalenes". *Journal of American Chemical Society* 89 (11) : 2626.
- [40] Altmann K.L., Chafin A.P., Merwin L.H., Wilson W.S., Gilardi R. 1998. "Chemistry of Tetraazapentalenes". *J. Org. Chem.* 63 : 3352-3356.
- [41] Nair U., Gore G., Sivabalan R., Pawar S., Asthana S., Venugopalan S. 2007. "Preparation and thermal studies on tetranitrodibenzo teraazapentalene (TACOT): A thermally stable high explosive". *J. Hazardous Mater.* 143 : 500.
- [42] Nissan R.A., Wilson W.S., Gilardi R.D. 1994. Technical Report NAWCWPNs, TP 8211, Naval Air Warfare Center, Weapons Division, China Lake, CA, USA.
- [43] Ramakrishnan V.T., Vedachalam M., Boyer J.M. 1990. "4,10 Dinitro-2,6,8,12-tetraoxa-4,10-diazatetracyclo(5.5.0.0,3,11) dodecane". *Heterocycles* 3 (1) : 479.
- [44] Jerald R., Thomas C. 2000. "Process for the large-scale synthesis of 4,10-dinitro-2,6,8,12-tetraoxa-4,10-diazatetracyclo-[5.5.0.0,3,11]-dodecane". World Intellectual Property Organization, WO 00/09509.
- [45] Highsmith T., Edwards W., Wardle R. 1995. "Synthesis of 4,10-dinitro-2,6,8,12-tetraoxa-4,10-diazatetracyclo[5.5.0.0,3,11]dodecane". World Intellectual Property Organization WO 95/04062.
- [46] Szala Mateusz, Cudziło Stanisław, Szymańczyk Leszek, Feliga Rafał 2006. „Otrzymywanie i badanie 4,10-dinitro-2,6,8,12-tetraoxa-4,10-diazatetracyklo-[5.5.0.0,3,11] dodekanu (TEX)". VI Międzynarodowa Konferencja Uzbrojeniowa, Waplewo, Polska.
- [47] Bement L.J. 1970. "Applications of temperature resistant explosives to NASA missions". Proceedings of the Symposium On Thermally Stable Explosives, Whiteoak, MD, USA.
- [48] Shipp K.G. 1964. "Reaction of substituted polynitrotoluenes: synthesis of 2,2',4,4',6,6'-hexanitro

- stilbene". *J. Org. Chem.* 29 : 2620–2623.
- [49] Singh Balwant, Malhotra R.K. 1983. "Hexanitrostilbene and Its Properties". *Def. Sci. J.* 33 2 : 165-176.
- [50] da Silva Gilson, Iha Koshum, Cardoso M. Andreza, Mattos C. Elizabeth, de Cassia L. Dutra Rita. 2010. "Study of the thermal decomposition of 2,2',4,4',6,6,-hexanitrostilbene". *Journal of Aerospace Technology and Management* 2 (1) : 41-46.
- [51] Manser E. Gerald, Hajik M. Robert. 1993. "Method of synthesizing nitro alkyl oxetanes". Patent USA 5,214,166.
- [52] Miller R.W., Colclough M.E., Golding P., Honey P.J., Paul N.C., Sanderson A.J., Steward M.J. 1992. "New synthesis routes for energetic materials using dinitrogen pentoxide". *Philos M.J. Trans.: Phys. Sci. Eng.* 339 (1654) : 305-319.
- [53] Manser G.E., Ross D.L. 1982. "Synthesis of energetic polymers". ONR final report. Aerojet Solid Propulsion Company USA.
- [54] Earl A. Robert, Elmslie S. James. 1983. "Preparation of hydroxy-terminated poly(3,3-bisazidomethyloxetanes)". Patent USA 4,405,762.
- [55] Provatas A. 2001. "Characterisation and Polymerisation Studies of Energetic Binders". Technical Report, DSTO-TR-1171, Department of Defence.
- [56] Earl A. Robert. 1984. "Use of polymeric ethylene oxides in the preparation of glycidyl azide polymer". Patent USA 4,486,351.
- [57] Frankel B. Milton, Flanagan E. Joseph. 1981. "Energetic hydroxy-terminated azido polymer". Patent USA 4,268,450.
- [58] Frankel B. Milton, Witucki F. Edward, Woolery II O. Dean. 1983. "Aqueous process for quantitative conversion of polyepichlorohydrin to glycidyl azide polymer". Patent USA 4,379,894.