

płk dr inż. Jacek BORKOWSKI
dr inż. Marcin NITA
kpt. mgr inż. Radosław WARCHOŁ
Wojskowy Instytut Techniczny Uzbrojenia

DICHLORAN(VII) AKWATRI(4-AMINO-1,2,4-TRIAZOL)DISREBRA - NOWY INICJUJĄCY MATERIAŁ WYBUCHOWY

Streszczenie: Otrzymano i wstępnie scharakteryzowano nowy inicjujący materiał wybuchowy z grupy związków koordynacyjnych. Związek ten składa się z kationów srebra, które pełnią funkcje jonów centralnych, ligandów w postaci cząsteczek 4-amino-1,2,4-triazolu oraz anionów bogatych w aktywny tlen - reszt kwasu chlorowego(VII). Potwierdzeniem proponowanej struktury związku są uzyskane wyniki analizy elementarnej. Nowo otrzymany kompleks scharakteryzowano pod kątem wrażliwości na tarcie, uderzenie i promieniowanie laserowe, jak również zdolności pobudzania detonacji w kruszącym materiale wybuchowym. Za pomocą metody termogravimetrycznej wyznaczono jego odporność termiczną. Ostatecznie na bazie otrzymanego związku opracowano i zbudowano laboratoryjną elektryczną spłonkę pobudzającą.

Słowa kluczowe: materiał wybuchowy inicjujący, związek koordynacyjny, spłonka pobudzająca

NEW PRIMARY EXPLOSIVE - AKWATRI(4-AMINO-1,2,4- TRIAZOLE)DISILVER DIPERCHLORATE

Abstract: As a result of the research, a new primary explosive from a group of coordination compounds was prepared and preliminarily characterized. The obtained compound was analyzed in order to confirm its chemical composition and structure. These analyzes included the determination of C, H, N contents and TG thermogram. Density, sensitivity to friction, impact, laser radiation and detonator tests were also performed. It is a detonat with moderate sensitivity to thermal (decomposition above 200 °C) and mechanical stimuli (sensitivity to friction 30 N, sensitivity to impact 2 J).

Keywords: primary explosive, coordination compound, blasting cap

1. Wstęp

Inicjujące materiały wybuchowe (IMW) to substancje charakteryzujące się zdolnością do detonacji w bardzo małych ilościach, nierzadko miligramowych. Detonacja inicjującego materiału wybuchowego może być skutecznie przekazana na znajdujące się w bezpośrednim sąsiedztwie ładunki kruszącego materiału wybuchowego (KMW). Zdolność ta jest bardzo często wykorzystywana praktycznie w wielu konstrukcjach spłonek i zapalników. Inną ważną cechą IMW jest duża podatność na pobudzenie bodźcem prostym, takim jak nakłucie czy uderzenie. Wymieniona właściwość decyduje o tym, że inicjujące materiały wybuchowe równie często stanowią istotny składnik spłonkowych mieszanin zapalających działających od bodźców mechanicznych [1, 2].

Mimo, że rozwiązań konstrukcyjnych układów aplikacyjnych zawierających IMW jest bardzo dużo, to od dziesięcioleci praktyczne zastosowanie mają w nich głównie dwie substancje - azydek ołowiu i trinitrorezorcynian ołowiu. Wymienione związki są solami ołowiu, a więc pierwiastka wyróżniającego się niekorzystnym działaniem na organizm ludzki. Oddziaływanie to występuje zarówno na etapie syntezy, jak i ze strony produktów ich rozkładu, zanieczyszczających tereny strzelnic i poligonów. Dodatkową, znaczącą wadą azydku ołowiu jest jego zdolność do wchodzenia w reakcje z miedzią, która jest składnikiem stopów powszechnie stosowanych do wytwarzania korpusów spłonek. Produkt takiej reakcji, czyli azydek miedzi, charakteryzuje się bardzo dużą wrażliwością na bodźce mechaniczne, co przekłada się na zwiększenie ryzyka incydentalnego wybuchu. Azydek ołowiu ulega również powolnemu rozkładowi pod wpływem promieniowania słonecznego oraz czynników atmosferycznych [3].

Trinitrorezorcynian ołowiu, ze względu na swoją gorszą zdolność inicjującą, nie jest stosowany w postaci czystej i stanowi najczęściej dodatek uwrażliwiający azydek ołowiu na działanie impulsu ogniowego generowanego np. lontem czy przekaźnikiem prochowym.

W wielu ośrodkach naukowych na całym świecie były, lub są prowadzone badania mające na celu opracowanie nowych IMW. Nowootrzymywane związki powinny cechować się nie gorszą zdolnością inicjującą niż sam azydek ołowiu, jednocześnie nie powinny zawierać jonów ołowiu, przy tym wykazywać dostateczną odporność termiczną i trwałość chemiczną, a ich produkcja, przechowywanie i użytkowanie nie powinny stwarzać nadmiernego zagrożenia wybuchem [1].

Jak wykazali autorzy prac [3] perspektywiczne inicjujące materiały wybuchowe można znaleźć między innymi w grupie związków wysokoazotowych oraz w grupie związków koordynacyjnych [4-6]. Niestety, związki wybuchowe bogate w azot, a szczególnie te o dużej zdolności inicjującej (np. 1,3,5-triazydo-2,4,6-triazyna, TAT) zazwyczaj wykazują nadmierną podatność na przypadkowe zainicjowanie, często również charakteryzują się niedostateczną odpornością termiczną. Niewątpliwym atutem wysokoazotowych IMW jest natomiast fakt, że głównym składnikiem ich powybuchowych produktów gazowych jest azot - pierwiastek będący głównym składnikiem atmosfery.

Jak wcześniej wspomniano, zdolność inicjowania detonacji mają też niektóre związki koordynacyjne. Jest to wynik obecności w ich strukturach reduktorów (ligandów, najczęściej bogatych w azot) i tlenu niezbędnego do utlenienia paliwa (anionów kwasów tlenowych), znajdujących się we wzajemnej odległości międzyatomowej. Jon centralny (najczęściej metalu przejściowego) spełnia rolę strukturotwórczą i nierzadko jest katalizatorem pierwszych etapów rozkładu koordynacyjnego IMW.

Jak wykazali autorzy prac [7] możliwe jest otrzymanie związków koordynacyjnych charakteryzujących się zadowalającą trwałością i zdolnością inicjującą przy ich jednoczesnej niewielkiej wrażliwości na bodźce mechaniczne. Niestety duża część z nich otrzymywana jest na drodze wieloetapowej syntezy, która dodatkowo wymaga stosowania drogich reagentów (np. synteza chloranu(VII) teraaminadi (5-nitrotetrazolo- N^2) kobaltu (III), BNCP) [8, 9]. Nie bez znaczenia jest też forma użytkowa otrzymanego związku kompleksowego, a której uzyskanie nie jest zadaniem prostym, szczególnie w przypadku kompleksów polimerycznych. Zasadnym więc wydaje się być poszukiwanie zamiennika azydku ołowiu, który oprócz odpowiednich parametrów detonacyjnych, spełniał by również wymagania tak zwanej „zielonej chemii”.

W niniejszej pracy podjęto próbę otrzymania nowego koordynacyjnego inicjującego materiału wybuchowego, nie zawierającego jonów ołowiu w swojej strukturze oraz cechującego się mniejszą wrażliwością na tarcie i uderzenie, niż azydek ołowiu. Nowootrzymany związek miałby zastąpić szeroko stosowane sole ołowiu w elektrycznych słonkach pobudzających.

W celu zsyntezowania odpowiedniego koordynacyjnego IMW wytypowano ligand o wysokiej zawartości azotu - 4-amino-1,2,4-triazol, jon centralny w postaci kationu srebra oraz trwałe anion o dużej zawartości aktywnego tlenu, czyli jon chloranowy(VII), (ClO_4^-).

2. Metodyka badań

Analizy składu pierwiastkowego otrzymanego produktu wykonano analizatorem Vario EL III firmy Elementar Analysensysteme. Badania odporności termicznej prowadzono na aparacie TGA Q50 firmy TA Instruments. Próbki o masie ok. 0,45 mg umieszczano w otwartym tyglu platynowym i ogrzewano z szybkością 5 °C/min. Atmosferę ochronną stanowił azot, podawany z natężeniem 50 cm³/min. Wrażliwość na bodźce mechaniczne badano za pomocą kafaru Kasta i aparatu tarcowego Petersa, zgodnie z normą PN-C-86019. Pomiar wrażliwość na tarcie obejmował wykonanie 6 prób przy każdym obciążeniu stempla aparatu Petersa. W badaniach wrażliwości na uderzenie, stosowano odważnik o masie 1 kg i wykonywano 6 prób przy każdej wysokości. Zdolność do detonacji od impulsu ogniowego i zdolność inicjowania detonacji w kruszącym materiale wybuchowym określano badając specjalnie przygotowane zapalniki zawierające otrzymany IMW. Zapalnik taki zawierał 0,5 g krystalicznego pentrytu i 0,3 g badanego IMW. Zapalniki testowe ustawiono na płytkach stalowych o grubości 1 mm i pobudzano impulsem ogniowym pochodzącym od elektrycznej główki zapalczącej. Wynik próby uznawano jako detonację, jeżeli płytka uległa pełnej perforacji. Pomiar gęstości kryształów kompleksowego IMW wykonano za pomocą automatycznego piknometru gazowego firmy Micromeritics model AccuPyc 1330 wyposażonego w celę pomiarową o pojemności 1 cm³. Jako gaz roboczy wykorzystano hel, pomiar odbywał się w temperaturze 21 °C. Badania wrażliwości dichloranu (VII) akwatri (4-amino-1,2,4-triazol) disrebra na promieniowanie laserowe wykonano z użyciem lasera CO₂ firmy CTL/Laser Instruments, model CTL-1407, generującego promieniowanie o długości fali 1,06 μm. Średnica wiązki laserowej padającej na próbkę wynosiła 0,8 mm. Użyte próbki miały masę około 1 mg oraz gęstość usypową (około 0,3 g/cm³) i znajdowały się w odległości 30 cm od soczewki lasera. Do rejestracji momentu zapłonu próbki wykorzystano oscyloskop Rigol model DS1052E połączony z fotodiodą pracującą w zakresie widzialnym.

3. Cześć praktyczna

3.1 Otrzymywanie nowego koordynacyjnego inicjującego materiału wybuchowego

W kolbie kulistej o pojemności 50 ml, zaopatrzonej w mieszkadło, umieszczono 10 ml wody destylowanej oraz 1 g (0,0048 mola) bezwodnego chloranu(VII) srebra. Zawartość kolby mieszano do momentu całkowitego rozpuszczenia się reagenta, po czym dodano roztwór składający się z 10 ml wody destylowanej oraz 0,6 g (0,0072 mola) 4-amino-1,2,4-triazolu. Mieszanie kontynuowano przez kolejne 2 godziny, po czym wytrącony biały osad odsączono, przemyto wodą destylowaną (czterokrotnie, porcje po 10 ml), a następnie wysuszone. Suszenie prowadzono w temperaturze 50 °C do momentu uzyskania stałej masy osadu. Otrzymano 1,24 g (0,0042 mola) produktu, co stanowi 88,6% wydajności teoretycznej w przeliczeniu na użytą sól srebra.

3.2 Badania struktury otrzymanego związku

Strukturę nowo otrzymanego związku potwierdzono metodą analizy elementarnej. Skłonność jonów srebra do tworzenia z 4-R-1,2,4-triazolami związków koordynacyjnych dwurdzeniowych, w których koordynacji ulegają też obojętne elektrycznie cząsteczki wody [10] dobrze oddają wyniki analizy składu pierwiastkowego (Tabela 1). Otrzymane wartości wskazują że produkt syntezy może zostać opisany wzorem $[\text{Ag}_2(\text{C}_2\text{H}_4\text{N}_4)_3(\text{H}_2\text{O})](\text{ClO}_4)_2$.

Tabela 1. Wyniki analizy elementarnej $[\text{Ag}_2(\text{C}_2\text{H}_4\text{N}_4)_3(\text{H}_2\text{O})](\text{ClO}_4)_2$

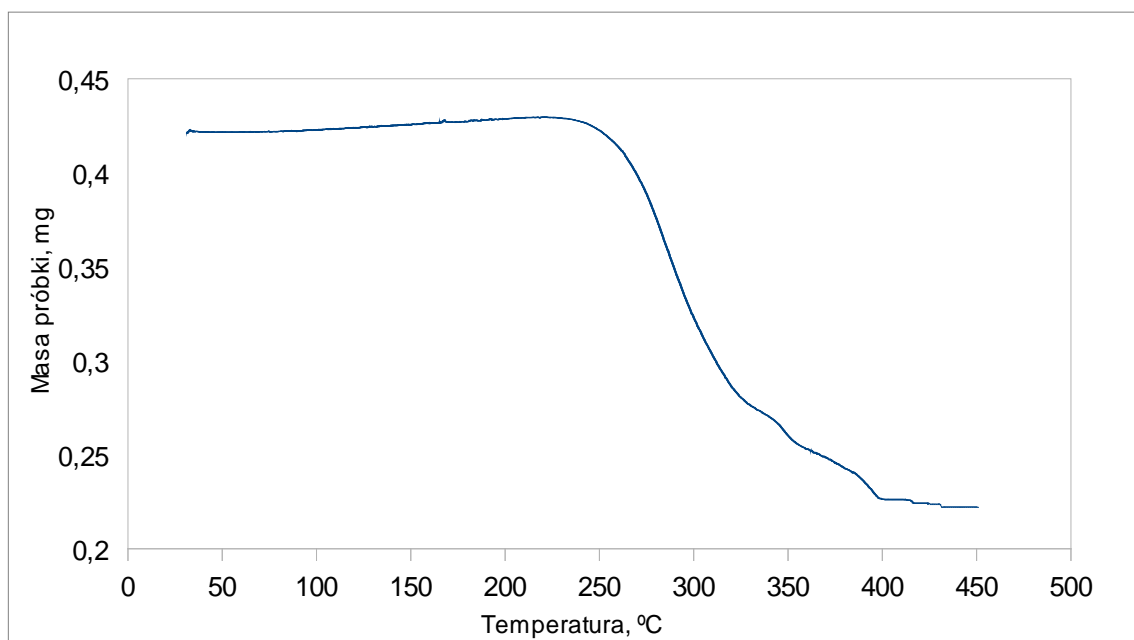
Analizowany pierwiastek	Analiza nr I, %	Analiza nr II, %	Średnia z analiz I i II, %	Zawartość teoretyczna, %
C	10,27	10,23	10,25	10,25
H	2,31	2,29	2,30	2,29
N	23,31	23,21	23,26	23,91

Analizę wykonano dwukrotnie na próbce nie poddanej uprzednio krystalizacji czy też innej metodzie oczyszczania. Uzyskane wartości są niemal identyczne z wartościami teoretycznymi.

3.3 Badania właściwości kompleksowego IMW

Badania wrażliwości na tarcie wskazują, że dichloran(VII) akwatri(4-amino-1,2,4-triazol)disrebra nie ulega zainicjowaniu, jeżeli obciążenie stempla aparatu tarcowego Petersa wynosi 30 N. W wykonywanych równolegle badaniach porównawczych, prowadzonych w tych samych warunkach, skuteczność pobudzeń czystego azydku ołowiu wynosiła 100%. Podczas prowadzenia pomiarów wrażliwości na uderzenie otrzymany kompleks nie ulegał zainicjowaniu, jeśli energia spadającego młota była równa lub mniejsza od 2 J.

Badania odporności termicznej polegały na ogrzewaniu kompleksowego dichloranu(VII) w atmosferze azotu, z szybkością 5 °C/min.



Rys. 1. Krzywa TG $[\text{Ag}_2(\text{C}_2\text{H}_4\text{N}_4)_3(\text{H}_2\text{O})](\text{ClO}_4)_2$

Na krzywej TG nie obserwowano żadnych przemian związanych z widocznym ubytkiem masy próbki, aż do temperatury 220 °C. Intensywny rozkład obserwowano dopiero po przekroczeniu temperatury około 240 °C. Całkowity ubytek masy wynosił około 53%, co wskazuje, że jedynym produktem rozkładu pozostającym w naczynku pomiarowym jest tlenek srebra.

Pomiar gęstości związku kompleksowego wykonano trzykrotnie za pomocą automatycznego piknometru gazowego. Wszystkie uzyskane wyniki miały zbliżone wartości i posłużyły do wyciągnięcia średniej arytmetycznej. Błąd pomiaru gęstości wynikający z użytej metody nie przekracza $1 \cdot 10^{-3}\%$. Otrzymane wyniki zebrano w tabeli 2.

Tabela 2. Uzyskane wyniki pomiaru gęstości $[\text{Ag}_2(\text{C}_2\text{H}_4\text{N}_4)_3(\text{H}_2\text{O})](\text{ClO}_4)_2$

Pomiar I, g/cm ³	Pomiar II, g/cm ³	Pomiar III, g/cm ³	Średnia z pomiarów II i III, g/cm ³
2,45	2,46	2,46	2,46

W kolejnym etapie pracy zbadano zdolność otrzymanego IMW do pobudzania detonacji w kruszącym materiale wybuchowych. W tym celu w łusce aluminiowej o średnicy wewnętrznej 6,5 mm umieszczono 0,5 g krystalicznego pentrytu, który następnie prasowano drewnianym stemplem do momentu uzyskania gęstości 0,7 g/cm³. Na tak przygotowanym ładunku umieszczano 0,3 g związku kompleksowego i ponownie prasowano za pomocą drewnianego stempla.



Rys. 2. Laboratoryjna elektryczna sponka pobudzająca zawierająca badany IMW

Otrzymaną sponkę (Rys. 2.) pobudzano za pomocą główki zapalczącej. Uzyskane wyniki dowodzą, że użyta ilość $[\text{Ag}_2(\text{C}_2\text{H}_4\text{N}_4)_3(\text{H}_2\text{O})](\text{ClO}_4)_2$ jest wystarczająca do niezawodnego zainicjowania detonacji w pentrycie. W każdym przypadku detonacja zapalnika ustawionego pionowo na stalowej płytce o grubości 1 mm spowodowała całkowite jej przebicie.

Niewielkie próbki dichloranu(VII) akwatri(4-amino-1,2,4-triazol)disrebra (o masie około 2 mg) oświetlane wiązką promieniowania laserowego o długości fali 1,06 μm ulegają zapłonowi, jeśli moc lasera jest równa lub większa od 2,4 W. Zmniejszenie mocy lasera poniżej tej wartości nie wywołuje zapłonu, nawet jeśli czas oddziaływania promieniowania laserowego zostanie zwiększony do 1 s. W pracy wyznaczono również zależność minimalnej wartości energii niezbędnej do zapłonu próbki w zależności od nastawy mocy lasera. Wyniki badań tych badań przedstawiono w tabeli 3.

Tabela 3. Wyniki pomiaru wrażliwości $[\text{Ag}_2(\text{C}_2\text{H}_4\text{N}_4)_3(\text{H}_2\text{O})](\text{ClO}_4)_2$ na promieniowanie laserowe

Moc lasera, W	Czas potrzebny do zapalenia się próbki, ms	Dostarczona energia, mJ
2,4	69,7	167,3
4,8	32,0	153,0
7,0	19,3	135,1

4. Podsumowanie

Otrzymano nowy, nieopisany dotychczas w literaturze wysokoenergetyczny związek koordynacyjny. Uzyskane wyniki analizy elementarnej wskazują, że jest to substancja chemiczna którą można opisać wzorem $[\text{Ag}_2(\text{C}_2\text{H}_4\text{N}_4)_3(\text{H}_2\text{O})](\text{ClO}_4)_2$. Po umieszczeniu w szczelnym korpusie związek ten wykazuje właściwości IMW (ładunek o masie 300 mg, zamknięty w aluminiowej łusce pewnie pobudza do detonacji pentrytu), charakteryzuje się dostatecznie dużą odpornością termiczną (zauważalny rozkład próbki następuje powyżej temperatury 240 °C), wielokrotnie mniejszą wrażliwością na tarcie i uderzenie niż azydek ołowiu (30 N, 2 J).

Wykazano że wrażliwość dichloranu(VII) akwatri(4-amino-1,2,4-triazol)disrebra na promieniowanie laserowe o długości fali 1,06 μm silnie zależy od mocy wiązki lasera. Jednakże jeśli nastawa mocy jest mniejsza od 2,4 W badane próbki nie ulegały zainicjowaniu, mimo długiego czasu oświetlania (1 s). Synteza omawianego związku przebiega w temperaturze pokojowej w roztworze wodnym ze stosunkowo wysoką wydajnością oraz wymaga łatwo dostępnych substratów. Ładunek pozbawiony otoczki i o gęstości usypowej zapalony otwartym płomieniem nie detonuje nawet w ilości 500 mg. Czyni to obchodzenie się z nim znacznie bezpieczniejsze niż z obecnie stosowanymi IMW.

Przeprowadzone badania wstępne sugerują, że dichloran(VII) akwatri(4-amino-1,2,4-triazol)disrebra może pełnić rolę bezołowiowego, bezpieczniejszego w produkcji i użytkowaniu inicjującego materiału wybuchowego.

Literatura

- [1] Huynh M. H. V., Hiskey M. A., Meyer T. J., Wetzler M., Green primaries: Environmentally friendly energetic complexes, *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 103, 5409, Boston, 2006
- [2] Urbański T., *Chemistry and Technology of Explosives*, Pergamon Press, 4, 462, Warszawa, 1984
- [3] Talawar M. B., Sivabalan R., Mukundan T., Muthurajan H., Sikder A. K., Gandhe B. R., Subhananda Rao A., Environmentally compatible next generation green energetic materials (GEMs), *Journal of Hazardous Materials*, 161, 589, Philadelphia, 2009
- [4] Talawar M. B., Agrawal A. P., Chhabra J. S., Asthana S. N., Studies on lead-free initiators: synthesis, characterization and performance evaluation of transition metal complexes of carbonylhydrazide, *Journal of Hazardous Materials*, A113, 57, Philadelphia, 2004

- [5] Ilushin M. A., Teslynsky I. V., Primary explosives, the present and prospects, *Russian Journal of Chemistry*, 41(4), 3, Moscow, 1997
- [6] Sidnitsky V. P., Fogelzang A. E., Energetic materials based on co-ordination compounds, *Russian Journal of Chemistry*, 41, 78, Moscow, 1997
- [7] Zhu Shunguan, Wu Youchen, Zhang Wenyi, Mu Jingyan, Evaluation of a new primary explosive: nickel hydrazine nitrate (NHN) complex, *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*, 22, 317, 1997
- [8] Huynh M. H. V., Coburn M. D., Meyer T. J., Wetzler M., Green primary explosives: 5-Nitrotetrazolato-N₂-ferrate hierarchies, *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 1003, 10322, Boston, 2006
- [9] Talawar M. B., Agrawal A. P., Asthana S. N., Energetic co-ordination compounds: synthesis, characterization and thermolysis studies on bis-(5-nitro-2H-tetrazolato-N²)tetraammine cobalt (III) perchlorate (BNCP) and its new transition metal (Ni/Cu/Zn) perchlorate analogues, *Journal of Hazardous Materials*, A120, 25, Philadelphia, 2005
- [10] Haasnoot J. G., Mononuclear, oligonuclear and polynuclear metal coordination compounds with 1,2,4-triazole derivatives as ligands, *Coordination Chemistry Reviews*, 200–202, 131, 2000