

## Wstęp

Wśród związków wielkocząsteczkowych, których zastosowanie obejmuje wszystkie dziedziny współczesnego życia, znajdują się również polimery o właściwościach wybuchowych. Najbardziej znanym spośród tej grupy jest azotan celulozy, czyli popularna nitroceluloza, która przez lata była surowcem do produkcji wielu wyrobów powszechnego użytku. Nitroceluloza i analogiczna nitroskrobia są pierwszymi szeroko zbadanymi polimerami o potencjalnych właściwościach wybuchowych. W ciągu ostatnich 100 lat pojawiło się wiele nowych związków wielkocząsteczkowych o potencjalnych właściwościach wybuchowych tworząc nową grupę polimerów wysokoenergetycznych.

## Pojęcie polimerów wysokoenergetycznych

Pojęcie „polimery wysokoenergetyczne” określa dość specyficzną grupę związków polimerowych, których właściwości nie zawsze są zgodne z tym pojęciem. Do grupy tej zalicza się związki, których energetyka spalania w przeliczeniu na kilogram jest mniejsza od wielu polimerów konstrukcyjnych, a więc niezaliczanych do grupy polimerów wysokoenergetycznych (np. PTFE). Polimery wysokoenergetyczne wyróżnia duża dynamika procesu spalania, a więc energetyka procesu ich spalania wyrażona za pomocą impulsu jest wysoka (ciepło spalania w jednostkowym, krótkim czasie). Niemniej stosowanym parametrem opisującym energetykę wybuchu pozostaje ciepło reakcji wybuchowej. Polimerami wysokoenergetycznymi są więc polimery mogące ulegać spalaniu wybuchowemu.

Stosowanym czasem niejednoznaczny pojęciem jest „polimery energetyczne”, jednak używa się go w biochemii i odnosi się do polimerów naturalnych stanowiących materiał zapasowy dla organizmów żywych. Niepoprawne jest również pojęcie „polimery wybuchowe”, gdyż nie we wszystkich przypadkach można mówić o reakcji wybuchowej [1].

## Teoria grup eksplozoforowych i piroforowych

Polimery wysokoenergetyczne są to związki wielkocząsteczkowe mające zdolność do gwałtownej przemiany chemicznej, której energia może zostać wykorzystana do wykonania pracy. By warunek pracy został spełniony, to w wyniku przemiany wybuchowej muszą pojawić się gazowe produkty wybuchu, które rozprężając się wykonują pracę. Podobne warunki, a więc: gwałtowność przemiany, jej egzotermiczność oraz pojawienie się gazowych produktów reakcji spełniają z definicji małowcząsteczkowe materiały wybuchowe. Można więc przypuszczać, że budowa chemiczna polimerów wysokoenergetycznych będzie analogiczna do budowy chemicznej związków zaliczanych do materiałów wybuchowych.

Klasyczna chemia materiałów wybuchowych klasyfikuje pewne ugrupowania atomów jako grupy eksplozoforowe. Są to takie ugrupowania, których obecność w związkach organicznych nadaje im właściwości wybuchowe. Analogicznie można wyróżnić grupy piroforowe, jako te, które same nie nadają właściwości wybuchowych związkowi, ale wpływają na charakter tych właściwości, np. zwiększają wybuchowość związku.

Podstawowe grupy eksplozoforowe to:

- nitrowa  $-NO_2$
- azotanowa(V)  $-ONO_2$
- chloranowa (V)  $-ClO_3$
- nadtlonowa  $-O-O-$
- azydowa  $-N_3$

Grupami piroforowymi są:

- aminowa  $-NH_2$
- karboksylowa  $-COOH$
- hydroksylowa  $-OH$
- karbonylowa  $=CO$
- zawierające wielokrotne wiązania węgiel-węgiel.

Powyższe zestawienie nie wyczerpuje tematyki grup eksplozoforowych. Do grup piroforowych można zaliczyć również grupę izocyjanianową, mimo iż znane są zarówno związki izocyjanianowe o wyraźnych właściwościach wybuchowych, jak i związki zawierające tę grupę funkcyjną, których właściwości wybuchowe są niewielkie [2].

Przedstawioną teorię można zastosować bez większych zmian do związków wielkocząsteczkowych. Te same ugrupowania eksplozoforowe podstawione do łańcucha polimerowego będą powodowały pojawienie się analogicznych właściwości, jak dla małowcząsteczkowych związków wybuchowych.

## Bilans tlenowy

Poza obecnością specyficznych grup funkcyjnych, na właściwości wybuchowe w znacznym stopniu wpływa zbilansowanie cząsteczkowe atomów (bądź ugrupowań atomów) utleniających i redukujących. Zbilansowanie takie można zobrazować w następujący sposób: związek odpowiednio zbilansowany to taki, który spala się do związków prostych, w których atomy występują na typowym stopniu utlenienia (azot cząsteczkowy, woda, dwutlenek węgla itp.). Związek odpowiednio zbilansowany będzie spalał się w całości, a więc energia spalania będzie maksymalna. Właściwość ta, jaką jest owo zbilansowanie, jest często wyrażana liczbowo za pomocą bilansu tlenowego, czyli względnego procentowego stosunku ilości tlenu zawartej w danej substancji i ilości tlenu niezbędnej do spalania wszystkich atomów palnych wchodzących w skład danej substancji [3].

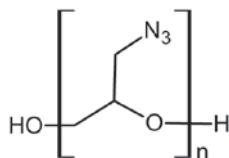
Innym sposobem wyrażania zbilansowania grup utleniających i redukujących jest koncentracja atomów węgla w cząsteczce. Jest to wyrażenie liczbowe ilości atomów węgla w cząsteczce po odjęciu ilości tych atomów węgla, które zostają utlenione wewnątrzcząsteczkowo.

Współczynnika, jakim jest bilans tlenowy, nie można traktować jako jednoznacznego wyznacznika właściwości wybuchowych związków, jednak zbilansowanie związku jest rzeczą bardzo istotną w przypadku związków wielkocząsteczkowych. W przypadku, gdy związek nie jest zbilansowany, nienaruszony pozostaje łańcuch główny polimeru. Jest więc korzystnie, gdy bilans tlenowy łańcucha bocznego jest dodatni. Oznacza to możliwość utlenienia łańcucha głównego.

Łańcuch główny we wszystkich typowych polimerach ma ujemny bilans tlenowy, co jest pochodną budowy związków wielkocząsteczkowych. Jednak pozytywny wpływ na właściwości wysokoenergetyczne ma obecność w ciągu łańcucha głównego atomów tlenu.

## Nowe polimery wysokoenergetyczne

Pierwszym polimerem wysokoenergetycznym nowego typu był zsyntezowany w 1929 r. nitrowany polialkohol winylowy (PVN). Znaczna część badań nad tym związkiem pochodzi z okresu II wojny światowej. Badano w tym czasie również takie związki jak nitrowany polistyren czy poli(nitrofenylen), które jednak nie spełniały stawianych wymagań. Przełom nastąpił wraz z odkryciem i opatentowaniem w 1972 r. polimerów z azydometylowym łańcuchem bocznym [4]. Patent E. Vandenburga zastrzega sposób otrzymywania poli(azydku glicydy-



Rys. 1. Wzór poli(azydku glicydyłu)

lu). Związek ten można otrzymać w reakcji poliepichlorohydryny w dimetyloformamidzie z azydkiem sodu. Wzór poli(azydku glicydyłu) przedstawia rysunek 1.

Polimer ten ze względu na obecność azydowej grupy eksplozoforowej posiada potencjalne właściwości wybuchowe, a pierwsze zastosowanie tego związku wykorzystuje cechy charakterystyczne dla związków wielkocząsteczkowych, których dodatek do materiałów wybuchowych obniża wrażliwość na bodźce proste oraz polepsza właściwości mechaniczne. Materiał wybuchowy powstały ze zmieszania heksogenu i poli(azydku glicydyłu) (0,864/0,136) ma podobną charakterystykę pod względem wrażliwości i właściwości mechanicznych, co materiał wybuchowy heksogenu i polibutadienu zakończonego hydroksylowymi grupami funkcyjnymi (0,864/0,136) [5]. Jednak mieszanina związku azydkowego ma lepsze cechy wybuchowe (większa energia rozkładu i większa objętość gazowych produktów wybuchu).

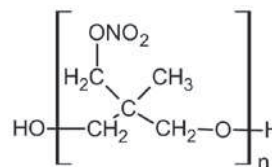
Czysty polimer azydku glicydyłu nie detonuje w typowy sposób. Związek ten raczej ulega gwałtownej dekompozycji, w wyniku której z łańcucha bocznego odłącza się gazowy azot. Ciepło reakcji dekompozycji wynosi 957 kJ/kg (reakcja w warunkach izobarycznych przy ciśnieniu 5 MPa) [6]. Spalanie to przebiega gwałtownie, choć spalaniu ulega jedynie 40% masy polimeru. Związek ten charakteryzuje się również relatywnie dużą koncentracją atomów węgla oraz obecnością atomu tlenu w łańcuchu głównym (3 atomy węgla i atom tlenu na mer). Spalanie całkowite tego polimeru wymaga udziału utleniacza, co nie jest cechą indywidualnych materiałów wybuchowych.

Podstawowe cechy poli(azydku glicydyłu) przedstawia tablica 1.

Na właściwości polimeru azydku glicydyłu wpływa umiejscowienie grupy azydkowej. Związki, w których grupa azydkowa jest podstawiona bezpośrednio do łańcucha głównego, jak poliazydek winylu, nie wykazują właściwości polimeru wysokoenergetycznego. Oznacza to, że jako ugrupowanie eksplozoforowe należy uznać grupę azydometylową (-CH<sub>2</sub>-N<sub>3</sub>).

W innych nowych polimerach wysokoenergetycznych eksplozoforem jest grupa azotanowa(V) (O-nitrowa; -NO<sub>3</sub>). Przykładem polimeru mającego w swojej budowie tę grupę jest poli(3-nitrooksymetylo-3-metylo oksetan), otrzymany w wyniku kationowej polimeryzacji monomeru, który w swojej strukturze zawiera czteroczłonowy pierścień heterocykliczny (oksetanowy). Katalizatorem reakcji są kwasy Lewisa [8]. Wzór tego polimeru przedstawia rysunek 2.

Poli(3-nitrooksymetylo-3-metylo oksetan) ma potencjalne właściwości wybuchowe, które są pochodną nitrooksymetylowego łańcucha bocznego. Jego pierwszym zastosowaniem było zastosowanie analogiczne do poli(azydku glicydyłu), czyli jako składnik mało wrażliwych plastycznych materiałów wybuchowych przez połączenie z klasycznymi związkami wybuchowymi. Polimer ten rozkłada się inaczej niż

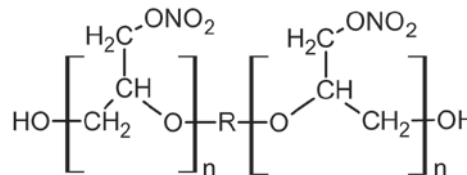


Rys. 2. Wzór poli(3-nitrooksymetylo-3-metylo oksetanu)

poli(azydek glicydyłu), reakcja w zależności od bodźca pobudzającego może zachodzić z rozkładem łańcucha głównego w znacznym stopniu. Spowodowane jest to podstawowym mechanizmem rozkładu ugrupowania -CH<sub>2</sub>-O-NO<sub>2</sub>, które zakłada powstanie rodnika •NO<sub>2</sub> inicjującego procesy samoutleniania. Reakcja ta przebiega bardzo gwałtownie w temperaturze przekraczającej 120°C. W temperaturze pokojowej polimer ten nie ulega gwałtownej przemianie. Jego sztuczne starzenie w temperaturze 60°C w atmosferze obojętnej powoduje jego rozkład z wytworzeniem m.in. nadtlenków i alkoholi [9]. Obliczona entalpia wybuchu wynosi 818 kJ/kg [5].

Związek ten, jako jedyny z opisanych, nie jest klasyfikowany jako wybuchowy i jest dostępny handlowo.

Polimerem o podobnych właściwościach fizycznych i chemicznych do polimeru oksetanowego jest poli(3-nitrooksy tlenek propylenu) będący pochodnym związku oksiranowego, a więc posiadającego w swej budowie trójczłonowy pierścień heterocykliczny. Związek ten otrzymuje się analogicznie do innych polimerów oksiranowych, a więc analogicznie do poliepichlorohydryny, z której otrzymuje się poli(azydek glicydyłu). W obu przypadkach polimeryzacja inicjowana jest z użyciem HBF<sub>4</sub>, co prowadzi do otrzymania prepolimeru składającego się przeciętnie z 11 merów. Prepolimery łączą się ze sobą z użyciem wielofunkcyjnego alkoholu [10]. Wzór polimeru przedstawia rysunek 3.



Rys. 3. Wzór poli(3-nitrooksy tlenku propylenu), R – alkohol wielofunkcyjny

Właściwości polimeru są determinowane przez nitrooksymetylowy łańcuch boczny. Polimer ten ma potencjalne właściwości wybuchowe, podobne do właściwości poli(azydku glicydyłu), a jego rozkład jest analogiczny do rozkładu poli(3-nitrooksymetylo-3-metylo oksetan). Polimer ten spala się detonacyjnie (przy pobudzeniu falą detonacyjną). Jego spalanie nie wymaga udziału dodatkowego utleniacza, choć jego bilans tlenowym wynosi -60,5. Podstawowe właściwości polimeru zestawiono w tablicy 2.

Obliczona energia wybuchu jest w przypadku tego polimeru większa zarówno od poli(azydku glicydyłu), jak i od poli(3-nitrooksymetylo-3-metylo oksetanu). Równocześnie polimer ten zachowuje odporność na bodźce proste (tarcie i uderzenie). Wadą ograniczającą zastosowanie tego polimeru jest jego bardzo mała stabilność.

Cechy przedstawionych polimerów wysokoenergetycznych są

Tablica 1

Właściwości poli(azydku glicydyłu)

Badanie/cecha	Wynik	Wartość
Gęstość		1,29 g/cm <sup>3</sup>
Postać		Żółta, bardzo lepka ciecz
Temperatura zeszklenia		-45°C
Pobudzenie spłonką		Nie ulega detonacji
Spalanie w powietrzu		Spala się gwałtownie
Wrażliwość na tarcie (wyznaczona aparatem Petersa)		360 kN
Wrażliwość na uderzenie (wyznaczone aparatem Kasta)		20 Nm
Stabilność termiczna (spadek masy po 8 dniach w temp 73,9°C w atmosferze obojętnej) [7]		0,5%
Entalpia wybuchu (obliczona) [5]		2500 kJ/kg

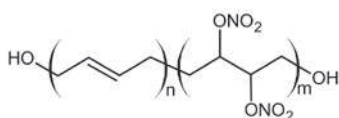
## Właściwości poli(3-nitroksy tlenku propylenu)

Badanie/cecha	Wynik	Wartość
Gęstość		1,46 g/cm <sup>3</sup>
Postać	Żółta, bardzo lepka ciecz	
Temperatura zeszklenia		-35°C
Pobudzenie spłonką	Detonuje	
Spalanie w powietrzu	Spala się gwałtownie	
Wrażliwość na tarcie (wyznaczona aparatem Petersa)		360 kN
Wrażliwość na uderzenie (wyznaczone aparatem Kasta)		20 Nm
Stabilność termiczna (starzenie po 8 dniach w temp 60°C w atmosferze obojętnej) [9]	rozkład	
Entalpia wybuchu (obliczona) [5]		2661 kJ/kg

oparte na grupach eksplozoforowych połączonych z łańcuchem polimerowym poprzez ugrupowanie metylowe (-CH<sub>2</sub>-). Jest to związane z specyfiką reakcji rozkładu tych grup. W takim przypadku reakcji rozkładu ulegają łańcuchy boczne, a łańcuch główny bierze udział w reakcji w ograniczonym stopniu. Jednak grupa metylowa obniża bilans tlenowy łańcucha bocznego. Istnieją również polimery, w których grupa eksplozoforowa jest podstawiona bezpośrednio do łańcucha głównego. Według przytoczonych teorii, taki polimer powinien mieć silniejsze właściwości wybuchowe ze względu na to, że w reakcji weźmie udział cała cząsteczka.

Nie jest tak jednak w przypadku grupy azydkowej. Pochodna azydkowa, uzyskana w wyniku reakcji azydku sodu z polichlorkiem winylu (80% grup azydowych) nie przewyższa właściwościami wybuchowymi polimerów, w których grupa jest podstawiona metylowego łańcucha bocznego [11].

W przypadku grupy nitroksy (nitroestrowej) podstawienie do łańcucha głównego zwiększa ciepło spalania, jakie wyzwala jest w reakcji wybuchowej, w porównaniu ze spalaniem związków, w których grupa azotanowa jest w łańcuchu bocznym. Jest to powiązane z potencjałem utleniającym ugrupowania nitroestrowego. Przykładem polimeru o takiej budowie jest produkt nitrowania polibutadienu z hydroksylowymi ugrupowaniami końcowymi. Polibutadien zakończony grupami hydroksylowymi jest od lat stosowany w technologii materiałów wybuchowych jako lepsze plastyczne materiały wybuchowe. Nie wykazuje on właściwości wybuchowych, jest to typowe paliwo wymagające zewnętrznego utleniacza w procesie spalania. Poddanie go jednak reakcji nitrowania, w wyniku której otrzymujemy produkt



Rys. 4. Częściowo znitrowany polibutadien zakończony grupami hydroksylowymi

o stosunku merów znitrowanych do nieznitrowanych równym 1/9, powoduje że produkt spala się bez udziału tlenu z powietrza na sposób wybuchowy. Wzór polibutadienu zakończonego grupami wodorotlenowymi po częściowym znitrowaniu przedstawia rysunku 4.

Polimer ze względu na prostą budowę oraz możliwość ustalenia parametrów wybuchowych w szerokim zakresie poprzez zmianę stopnia podstawienia grupami azotanowymi, jest uznawany za najbardziej obiecujący polimer wysokoenergetyczny. Równocześnie jego właściwości fizykochemiczne są podobne do polibutadienu zakończonego grupami hydroksylowymi. Tymi właściwościami są: niska lepkość, niska temperatura przejścia szklonego oraz możliwość usieciowania. Przy zawartości merów znitrowanych na poziomie poniżej 15% polimer zachowuje właściwości mechaniczne, pozwalające zastosować go jako matrycę plastycznych materiałów wybuchowych, oraz jest odpowiednio stabilny [12].

## Wnioski

W nowych polimerowych materiałach wybuchowych występują grupy azydkowe i azotanowe jako eksplozofory. W przypadku grupy

azydkowej należy za eksplozofor związków wielkocząsteczkowych uznać grupę azydometylową. Sama grupa azydkowa może nie nadawać związkowi polimerowemu właściwości wybuchowych.

W przypadku związków wielkocząsteczkowych ważne jest odpowiednio zbilansowanie utleniających i redukujących elementów struktury. Cennym parametrem wyrażającym owo zbilansowanie jest bilans tlenowy łańcucha bocznego.

Ważną i wciąż rozwijaną grupę stanowią polimery O-nitrowe, a więc zawierające ugrupowania azotanowe. Nowe polimery o właściwościach wybuchowych, oparte na tym ugrupowaniu eksplozoforowym, mają dużą szansę stać się w przyszłości materiałami wybuchowymi nowej generacji.

Poza związkami O-nitrowymi szczególną rolę może odegrać poli(azydek glicydyli), ze względu na odpowiednie zbilansowanie właściwości wybuchowych, fizykochemicznych oraz odpowiednio niewielką wrażliwość na bodźce proste.

## Literatura

- Colclough M. i inni: Energetic polymers as binders in composite propellants and explosives. *Polymers for Advanced Technologies*, 1994, 5, 9, 554-560.
- Korzun M.: 1000 słów o materiałach wybuchowych i wybuchu. MON, Warszawa, 1986.
- Urbański T.: Wstęp do technologii materiałów wybuchowych. MON, Warszawa, 1954.
- Vandenburg E. J.: Polymers Containing Azidomethyl Side Chains. US Patent 3 645 917.
- Desai H. i inni: Synthesis of narrow molecular weight  $\alpha,\omega$ -hydroxy telechelic poly(glycidyl nitrate) and estimation of theoretical heat of explosion. *Polymer*, 1996, 37, 15, 3471-3476.
- Kubota N.: Combustion mechanism of azide polymer. *Prop. Explos. Pyro.*, 1988, 13, 172.
- Frankel M. i inni: Historical Development of Glycidyl Azide Polymer. *J. Prop. Power*, 1992, 8, 3, 560.
- Kubista P. i inni: Kinetics and Mechanism of oxetanes polymerization catalyzed by R<sub>2</sub>Al. *Die Makromolekulare Chemie*, 1967, 100, 286-289.
- Bunyan P. i inni: Analytical Techniques for the Study of the Aging and degradation of an energetic polyoxetane. TTCP, W-4, 20<sup>th</sup> Meeting, 1995, TTCP, USA.
- Millar R., Stern A., Day R.: Process for Producing Improved Poly(glycidyl Nitrate). US Patent 5017356.
- Agrawal J.: Some new high energetic materials and their formulation for specialized applications. *Propellant, Explosives, Pyrotechnics*, 2005, 30, 5, 316-328.

Mgr inż. Karol KOŻUCH – jest absolwentem Wydziału Chemicznego Politechniki Śląskiej w Gliwicach (2007). Obecnie jest słuchaczem studium doktoranckiego na Wydziale Chemicznym Politechniki Śląskiej. Zainteresowania naukowe: chemia i technologia polimerów wysokoenergetycznych. Autor i współautor 2 zgłoszeń patentowych i 2 posterów.

Dr hab. inż. Andrzej WOJEWÓDKA, prof. Pol. Śl. – jest absolwentem Wydziału Chemicznego Politechniki Śląskiej w Gliwicach (1974), na którym uzyskał stopień doktora (1988) z wyróżnieniem. Habilitacja w Państwowym Naukowo-Badawczym Instytucie Ochrony Pracy w Kijowie w 2004 r. Medal Edukacji Narodowej 2005 r. Zainteresowania naukowe: chemia i technologia materiałów wybuchowych. Autor 42 artykułów naukowych, 42 referatów i posterów oraz 13 patentów i zgłoszeń patentowych.