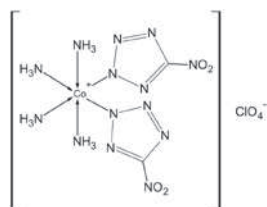


Jeszcze ok. 70 lat temu materiały wybuchowe dla przeciętnego chemika kojarzyły się z nitro związkami, ewentualnie azotanami alkoholi zwanymi potocznie nitroestrami. Takie indywidualia wybuchowe, jak azydki czy pioruniany, nie były jednoznacznie nazywane materiałami wybuchowymi, lecz związkami zdolnymi do wybuchu i stosowanymi jako materiały wybuchowe inicjujące w spłonkach detonujących lub zapalających [1].

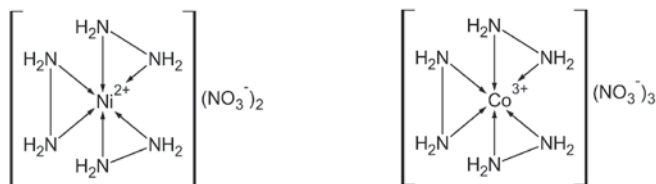
Potencjalna możliwość zastosowania soli kompleksowych jako nowatorskich materiałów wybuchowych została dostrzeżona i rozwinięta ok. 60 lat temu. Otrzymane wówczas pierwsze perspektywiczne materiały wybuchowe o strukturze koordynacyjnych związków metali przejściowych cechowały się jednak zbyt dużą wrażliwością na bodźce mechaniczne i prace te zostały zarzucone [2].

Ponowny rozwój prac nad tego typu związkami można było zaobserwować w latach 80. dwudziestego wieku, kiedy zaczęto poszukiwać nowych, mało wrażliwych materiałów inicjujących niezawierających tak toksycznych pierwiastków, jak ołów czy rtęć [3].

Zapoczątkowane ponownie badania doprowadziły do wstępnych wniosków, że najlepsze charakterystyki detonacyjne wykazują sole kompleksowe, takich metali przejściowych jak: srebro, kadm, kobalt, miedź, chrom, nikiel i cynk, które zawierają utleniający anion np.:  $N(NO_2)^-$ ,  $NCIO_3^{2-}$ ,  $C(NO_2)_3$ ,  $ClO_4^-$ ,  $ClO_3^-$ ,  $JO_4^-$ ,  $MnO_4^-$ ,  $BrO_3^-$ , z ligandami bogatymi w azot. Jednym z pierwszych przedstawicieli tego typu związków był chloran(VII) tetraamina-cis-bis(5-nitro-2H-tetraazol- $N^2$ )kobaltu(III) potocznie zwany BNCP (rys. 1).



Rys. 1. Struktura BNCP



Rys. 2. Struktury NHN i CoHN

Związek ten, jak wszystkie materiały wybuchowe inicjujące, ma bardzo krótki czas przejścia palenia w detonację, dzięki czemu może być stosowany jako ładunek pierwotny w spłonkach detonujących. Jego charakterystyka detonacyjna, a mówiąc dokładniej prędkość detonacji (wynosząca 8100 m/s dla gęstości zaprasowania 1,97 g/cm<sup>3</sup>) pozwala także na stosowanie go w charakterze ładunku wtórnego [4].

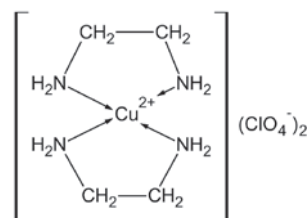
Prostszym przedstawicielem kompleksowych materiałów inicjujących okazał się być azotan(V) tris(hydrazyna)niklu (NHN), opisany w pracy [5] lub jego analog zawierający jako atom centralny kobalt (CoHN).

Związki te nie znalazły jednak szerokiego zastosowania w branży spłonek i zapalników, ze względu na stosunkowo niskie parametry detonacyjne, co warunkowało stosowanie ich w dużej ilości.

Istotną cechą koordynacyjnych materiałów wybuchowych okazała się ich wrażliwość na światło lasera. Rosyjscy uczeni rozpoczęli prace nad serią związków o strukturze nadchloranowych kompleksów metali z pochodnymi tetrazolu. Otrzymane związki detonowały pobudzone światłem lasera o długości fali 800 nm i energii 0,5 mJ [6].

Cudziło i Szmigielski z Wojskowej Akademii Technicznej badali zdolność do przemiany detonacyjnej, pod wpływem promieniowania laserowego o długości 1,06  $\mu$ m i gęstości energii na poziomie 50 mJ/cm<sup>2</sup>, kompleksów nadchloranowych niklu, srebra i miedzi zawierające jako ligand 4-amino-5(3)-hydrazyno-1,2,4-triazol (HAT). Badania wykazały, że otrzymane związki wykazują stosunkowo niską wrażliwość na bodźce mechaniczne, takie jak tarcie (8-10 N) i są zdolne do pobudzania krystalicznego pentrytu [7].

Kompleksy metali przejściowych inicjowane światłem lasera mogą być zastosowane także jako materiały zapalające, zarówno w zapalnikach elektrycznych, jak i zapłonnikach w amunicji strzeleckiej i silnikach raketowych. Mieszanina chloranu(VII) bis(1,2-etylenodiamina) miedzi(II) z lepiszczem polimerowym, takim jak hydroksyzakończony polibutadien czy popularny polimer wysokoenergetyczny GAP (polimer azydki glicydyli) zapala się oświetlona impulsem światła laserowego o długości 860 nm i mocy 0,3 W [8, 9].



Rys. 3. Struktura chloranu(VII) bis(1,2-etylenodiamina)miedzi(II)

Związek ten wykazuje stosunkowo wysokie parametry detonacyjne, które zostały pokazane w artykule [10] i charakteryzuje się względną zdolnością do wykonania pracy w teście podwodnym na poziomie 110% wartości trotylu (TNT) i ok. 75% wartości pentrytu (PETN), heksogenu (RDX) czy oktogonu (HMX). Podobne parametry wykazują inne, analogiczne, azotanowe i nadchloranowe kompleksy helatowe hydrazyny ( $N_2H_4$ ) i 1,2-etylenodiaminy (EN) z takimi metalami jak: miedź, kobalt, nikiel, rtęć, kadm, chrom i cynk.

Najnowszym trendem w branży spłonek i zapalników jest tzw. koncepcja NPD (NPED) czyli Non Primary Explosive Detonator – zapalnik pozbawiony materiału inicjującego. Klasyczna spłonka lub zapalnik składa się z dwuczęściowego wypełnienia, materiału inicjującego znajdującego się na górze – najczęściej azydki ołowiu i warstwy zaprasowanego materiału kruszącego znajdującego się w dolnej części łuski spłonkowej.

Koncepcja NPED zakłada wyeliminowanie ładunku materiału inicjującego i zastąpienie go, bądź to mieszaniną pirotechniczną zdolną do detonacji i pobudzenia pentrytu do detonacji, bądź całościowym wypełnieniem łuski spłonkowej mieszaniną związków lub związkiem mogącym przejść z palenia w detonację, lecz o bardzo wysokim bez-

Procentowa wartość maksymalnego ciśnienia wybuchu badanych związków względem klasycznych materiałów wybuchowych wyznaczona w teście wybuchu podwodnego

Badany materiał wybuchowy	P <sub>max</sub>			
	%RDX	%TNT	%HMX	%PETN
[Cu(EN) <sub>2</sub> ](ClO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	85,2	107,1	86,2	84,8
[Co(EN) <sub>3</sub> ](ClO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>	77,4	97,2	78,3	77,0
[Ni(EN) <sub>3</sub> ](ClO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	72,8	91,5	73,7	72,5
[Hg(EN) <sub>2</sub> ](ClO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	80,2	100,8	81,1	79,8
[Cd(N <sub>2</sub> H <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> ](ClO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	72,2	90,7	73,0	71,8
[Cr(N <sub>2</sub> H <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> ](ClO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>	83,5	104,9	84,4	83,1
[Cd(N <sub>2</sub> H <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> ](NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	74,5	93,6	75,3	74,1
[Zn(N <sub>2</sub> H <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> ](NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	69,2	86,9	70,0	68,8
[Co(N <sub>2</sub> H <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> ](NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	73,6	92,6	74,5	73,3
[Ni(N <sub>2</sub> H <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> ](NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	83,6	105,0	84,5	83,1

pieczeństwie stosowania – mało wrażliwym na tarcie, uderzenie, iskrę elektrostatyczną.

Koncepcję tego typu zapalnika pokazała firma NITRO NOBEL w opisie patentowym [11]. Związki koordynacyjne metali przejściowych z ligandami bogatymi w azot często charakteryzują się zdolnością szybkiego przejścia z palenia w detonację oraz małą wrażliwością na bodźce mechaniczne czy elektrostatyczne. Może to skutkować rozwojem koncepcji spłonek i zapalników NPED z wypełnieniem związkami koordynacyjnymi tego typu.

Zaprojektowanie materiałów wybuchowych inicjowanych laserem może przyczynić się do wprowadzenia na światowy rynek bezpiecznych spłonek i zapalników, znacznie poprawiających standardy pracy, jak i zmniejszających możliwość zastosowania nielegalnie nabytych środków w zamachach terrorystycznych.

### Literatura

- Budnikow M., Lewkowicz N., Bystro I., Sirotinski W., Szechtier B.: Materiały wybuchowe i elaboracja. MON, Warszawa, 1955.
- Sidnitsky V. P., Fogelzang A.E.: Energetic materials based on co-ordination compounds. Russian Chemical Journal, 1997, 41, 4, 74-80.
- Lieberman M.L.: Chemistry of (5-Cyanotetrazolato-N<sup>2</sup>)pentaamminecobalt(III) Perchlorate and similar explosive co-ordination compounds. Industrial & Engineering Chemistry Product Research and Development, 1985, 24, 3, 436-440.
- Ilyushin M. A., Tselinskii I. V.: Energetic complexes for initiation systems. Russian Journal of Chemistry, 2001, 45, 1, 72-78.
- Zhu S.G., Wu Y.C., Zhang W.Y., Mu J.G.: Evaluation of a new primary explosive: nickel hydrazine nitrate (NHN) complex. Propellant Explosives and Pyrotechnics, 1997, 22, 317-320.
- Zhilin Yu., Ilyushin M.A., Tselinskii I.V., Kozlov A.S., Lisker I.S.: High-energy-capacity cobalt(III) tetrazolates. Russian Journal of Applied Chemistry, 2003, 76, 4, 572-576.
- Cudziło S., Szmigielski R.: Synthesis and investigation of some di-(R-1,2,4-

triazolato)copper(II) perchlorates. Biuletyn WAT, 2003, 12, 5-17.

- Wojewódka A., Romanowski M., Bełzowski J., Kudła S.: Mieszanina pirotechniczna inicjowana laserowo i jej zastosowanie. Zgłoszenie patentowe nr P-384961.
- Wojewódka A., Bełzowski J., Romanowski M., Kudła S.; VI Międzynarodowa Konferencja Naukowa IPOEX 2009 - Materiały wybuchowe - Badania - Zastosowanie - Bezpieczeństwo. Materiały konferencyjne. 2009, s.23.
- Wojewódka A., Bełzowski J., Wilk Z., Staś J.: Energetic characteristics of transition metal complexes. Journal of Hazardous Materials, 2009, 171, 1175-1177.
- NITRO NOBEL AB Gytorp: European Patent EP035503.

Mgr inż. Janusz BEŁZOWSKI jest absolwentem Wydziału Chemicznego Politechniki Śląskiej (2005). Obecnie jest uczestnikiem studiów doktorskich i doktorantem na Wydziale Chemicznym Politechniki Śląskiej oraz studentem studiów podyplomowych z „Kryminalistyki” w Akademii Polonijnej w Częstochowie. Zainteresowania naukowe: chemia i technologia materiałów wybuchowych, synteza organiczna, kryminalistyka. Autor i współautor 1 artykułu naukowego, 3 referatów konferencyjnych, 2 posterów i 6 zgłoszeń patentowych.

Dr hab. inż. Andrzej WOJEWÓDKA, prof. Pol. Śl. jest absolwentem Wydziału Chemicznego Politechniki Śląskiej (1974), na którym uzyskał stopień naukowy 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, 13 patentów i zgłoszeń patentowych.

Mgr Marcin ROMANOWSKI jest absolwentem Wydziału Chemii Uniwersytetu Jagiellońskiego (2004). Absolwent studiów podyplomowych „Technologia Materiałów Wybuchowych” na Politechnice Śląskiej w Gliwicach (2007). Obecnie pracownik Instytutu Ciężkiej Syntezy Organicznej „Błachownia” w Kędzierzynie-Koźlu. Zainteresowania naukowe: chemia i technologia polimerów oraz materiałów wybuchowych. Autor i współautor 1 artykułu, 2 posterów i 5 zgłoszeń patentowych.

## XVIII Ogólnopolska Szkoleniowa Konferencja Naukowo-Techniczna

# ANTYKOROZJA

SYSTEMY • MATERIAŁY • POWŁOKI

14 – 16 kwietnia 2010 Ustroń – Jaszowiec

www.gliwice.sitpchem.org.pl