



Nanostrukturalne materiały wybuchowe otrzymywane metodą zol-żel. Synteza i właściwości

WOJCIECH KICIŃSKI

Wojskowa Akademia Techniczna, Wydział Nowych Technologii i Chemii, Instytut Chemii,
00-908 Warszawa, ul. S. Kaliskiego 2

Streszczenie. Nową formą materiałów wysokoenergetycznych, która w ostatnich latach wzbudza duże zainteresowanie, są nanostrukturalne materiały wybuchowe (NanoMW). Materiały takie łączą zalety jednoskładnikowych MW (duża moc) i mieszanin pirotechnicznych (duża gęstość energii). W artykule opisano syntezę i wstępną charakterystykę nanokompozytów wybuchowych złożonych z żeli organicznych (pełniących rolę paliwa) i soli nieorganicznych pełniących rolę utleniacza. Wykorzystując znaną od wielu lat technikę zol-żel, otrzymano dwa typy wodnych zoli organicznych: zol rezorcynowo-formaldehidowy (RF) i rezorcynowo-furfuralowy (RFur), które mieszano następnie z roztworami soli nieorganicznych NH_4ClO_4 , LiClO_4 , $\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2$ i NH_4NO_3 . Mieszaniny takie poddawano procesowi żelatynizacji i powolnego suszenia, w wyniku którego otrzymywano hybrydowy, organiczno-nieorganiczny kompozyt zwany kserożelem, posiadający cechy materiału wybuchowego. Stężenie soli oraz dodatek drugiego, obok wody rozpuszczalnika (np. metanolu) do wodnego zolu ma zasadnicze znaczenie w procesie transformacji zolu w żel. Wybrane kompozyty badano przy wykorzystaniu wielu technik: SEM, HR TEM, AFM, XRD i TG/DTA. Głównym celem tych badań było oszacowanie wielkości kryształów utleniacza nieorganicznego i jednorodności jego rozproszenia w matrycy polimerowej. Obserwacje SEM potwierdziły nanostrukturalny charakter kompozytów żel organiczny/sól nieorganiczna, w których kryształy soli (w zależności od rodzaju badanego materiału) mają wielkość 100-1000 nm i są równomiernie rozproszone w polimerze. Badania XRD wskazały, że poprzez zmianę składu żelu i sposobu jego suszenia możliwe jest otrzymanie znacznie mniejszych kryształów utleniacza. W przypadku kompozytu RFur/Mg(ClO₄)₂ utleniacz krystalizuje w polimerze rezorcynowo-furfuralowym w postaci nanokryształów o wielkości ok. 20 nm. Dodatkowo analiza HR TEM tego kompozytu wykazała obecność porów o wielkości 10 nm. Analizy TG/DTA potwierdziły wysokoenergetyczny charakter kompozytów kserożel/utleniacz nieorganiczny. Po ogrzaniu w płomieniu materiały RF/LiClO₄ = 63/37, RFur/Mg(ClO₄)₂ = 60/40, spalają się wybuchowo, czemu towarzyszy efekt dźwiękowy i błysk.

Słowa kluczowe: nanostrukturalne materiały wybuchowe (NanoMW), synteza zol-żel, kserożel, nanokompozyt, bilans tlenowy

Symbole UKD: 662.1/4

1. Wprowadzenie

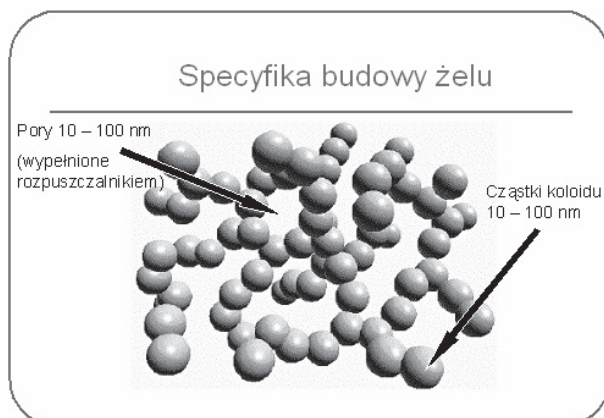
U podstaw badań nad nanostrukturalnymi materiałami wybuchowymi (NanoMW), czyli mieszaninami utleniacz-paliwo jednorodnymi w skali nanometrowej leżało założenie, że połączą one doskonale charakterystyki termodynamiczne mieszanin wybuchowych (duża gęstość energii) z kinetyką reakcji chemicznych właściwą dla rozkładu molekularnych materiałów wybuchowych (duża moc) [1].

Zastosowanie zasad nanoinżynierii materiałowej do otrzymywania wysokoenergetycznych kompozycji pirotechnicznych i wybuchowych pozwala na precyzyjną kontrolę składu i gęstości kompozycji, jak również morfologii i rozmiarów cząstek jej składników w skali nanometrycznej. Parametry te określają wrażliwość kompozycji i moc przemiany wybuchowej materiału.

Klasycznym sposobem wytwarzania stałych nanostrukturalnych materiałów wysokoenergetycznych jest mieszanie (mechaniczne), w obecności rozpuszczalnika, wcześniej otrzymanych (w procesach chemicznych lub fizycznych) nanowymiarowych cząstek paliwa i utleniacza. Do tej grupy zaliczyć można mieszaniny pirotechniczne znane jako tzw. metastabilne intermolekularne kompozyty (MIC) [2]. Zostały one opracowane i są badane przede wszystkim w Los Alamos National Laboratory, USA. W ostatnich latach zaproponowano inną metodę, w której wzrost nanocząstek poszczególnych składników i formowanie nanokompozytu zachodzi podczas jednego procesu. Powszechnie wykorzystuje się do tego celu znaną od dawna technikę zol-żel. Metody te są szczególnie intensywnie badane w Lawrence Livermore National Laboratory, USA [3]. W końcu, za nanostrukturalne materiały wysokoenergetyczne można uznać także folie zbudowane z naprzemiennych, ultraracienkich warstw paliwa i utleniacza. Otrzymuje się je metodami napyłania próżniowego, osadzania z fazy gazowej lub osadzania elektrochemicznego [4].

Synteza nanostrukturalnych materiałów metodą zol-żel przebiega w środowisku rozpuszczalnika [5]. Wyściowy zol (roztwór koloidalny) powstaje w wyniku hydrolizy i/lub polikondensacji prekursora, tworząc nanometrowe, jednorodne pod względem kształtu i wymiarów cząstki, które początkowo poruszają się swobodnie w rozpuszczalniku. Żel tworzy się wówczas, gdy w układzie koloidalnym znajduje się tak dużo cząstek, że stykają się one lub łączą się ze sobą w wielu punktach, tworząc sztywną trójwymiarową sieć, która rozciąga się w całej objętości cieczy, uniemożliwiając przemieszczanie się cząstek fazy rozproszonej (rys. 1). Proces ten nazywa się koagulacją.

W przypadku żeli zbudowanych z polimerów koagulacja może też następować na skutek polimeryzacji, polikondensacji i sieciowania. Strukturę żelu tworzą więc połączone kowalencyjnie (lub w inny sposób, np. za pomocą wiązań wodorowych, oddziaływań jonowych lub van der Waalsa) wielofunkcyjne cząstki i włókna (zazwyczaj o wymiarach 1-20 nm), pomiędzy nimi występują zaś pory (10-100 nm) wypełnione rozpuszczalnikiem.



Rys. 1. Model żelu — najważniejszą cechą żelu jest jego duża porowatość

Zmieniając rozpuszczalnik, temperaturę, pH roztworu, rodzaj i stężenie reagentów, można regulować wymiary cząstek zolu, czas żelowania i strukturę żelu oraz jego zachowanie podczas procesu suszenia.

Powolne, kontrolowane odparowywanie rozpuszczalnika prowadzi do otrzymania kserożelu — litego optycznie materiału o dużej gęstości i wytrzymałości mechanicznej. Są to materiały porowate, charakteryzujące się dużą powierzchnią właściwą (kilkaset m^2/g) i jednorodnym rozmieszczeniem porów w przestrzeni. Wypełnienie tych porów substancją utleniającą lub redukującą (zależnie od natury szkieletu żelu — utleniacz lub paliwo) pozwala uzyskać wysokoenergetyczny kompozyt, homogeniczny w skali nanometrycznej i dzięki temu zdolny do szybkich przemian wybuchowych.

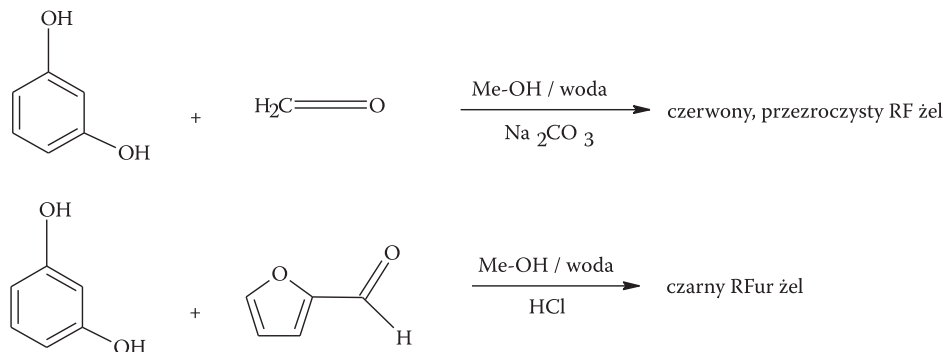
Z analizy dostępnej literatury wynika, że dotychczas opracowano i badano dwa rodzaje nanokompozytów wybuchowych otrzymywanych metodą zol-żel: kompozyty zbudowane z żeli nieorganicznych i organicznych. W pierwszym przypadku żel pełni rolę utleniacza, w drugim rolę paliwa. Żele nieorganiczne zbudowane są z tlenków metali przejściowych (Fe, Cr, Ni itp.), do których paliwo dodaje się w postaci odpowiednich nanoproszków, np. nanoproszki glinu. Żele organiczne są to najczęściej polimery typu polihydroksybenzen-aldehyd, a utleniacz wprowadzany jest w formie roztworów soli nieorganicznych, np. NH_4ClO_4 . O ile materiały złożone z żeli nieorganicznych, a szczególnie układ żel $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{nano-Al}$, przebadano i opisano w literaturze dość dokładnie [6, 7], o tyle literatura poświęcona kompozytom opartym na żelach organicznych jest wciąż bardzo uboga [8].

2. Część doświadczalna

Eksperymentalna część niniejszej pracy miała na celu opracowanie metod otrzymywania nanostrukturalnych kompozytów wybuchowych, w których or-

ganiczny polimer pełni rolę paliwa, natomiast utleniaczem jest sól nieorganiczna równomiernie rozproszona w polimerowej matrycy w postaci nanokryształów.

Praca przedstawia wyniki badań dwóch rodzajów żeli organicznych: żelu rezorcyno-wo-formaldehydowego (RF) i rezorcynowo-furfuralowego (RFur) [9, 10] i otrzymanych z nich nanokompozytów paliwo organiczne/utleniacz nieorganiczny (rys. 2).



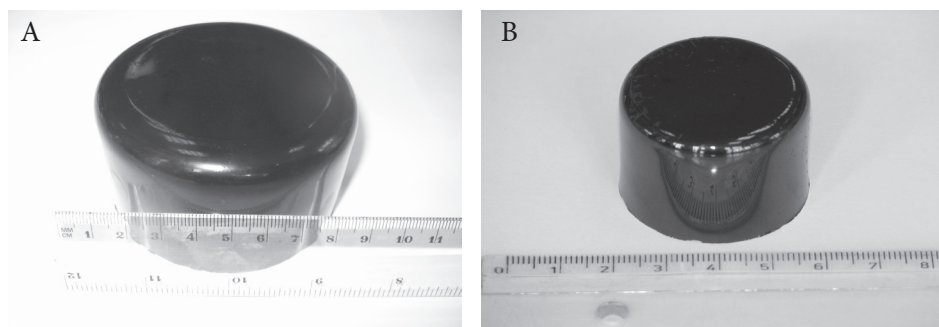
Rys. 2. Schemat syntezy żeli organicznych, kondensacja alkoholu z odpowiednim aldehydem prowadzi do powstania sztywnego, twardego żelu

Badane żele organiczne posiadają charakterystyczną barwę i w zależności od stężenia reagentów mogą być również przezroczyste. Żel RF jest ciemnoczerwony, RFur czarny. Utleniacze dodawano do roztworu odpowiednich zoli w postaci wodnego roztworu lub w postaci krystalicznej. Gdy syntezę prowadzono w wodzie, a stężenie utleniacza było znaczne (> 20%), roztwór zol organiczny/nieorganiczny utleniacz nie przechodził w żel, strącał się osad. Podstawowym problemem było więc otrzymanie jednolitego w skali „nano” kompozytu żel/utleniacz nieorganiczny o możliwie wysokim bilansie tlenowym, czyli o możliwie dużej zawartości soli nieorganicznej. Wykazano, że przejście mieszaniny zol/nieorganiczny utleniacz w żel jest możliwe, gdy syntezę prowadzi się w mieszaninie rozpuszczalników woda–metanol lub woda–N,N-dimetyloformamid–metanol.

W roli utleniaczy używano chloranów (VII)–NH₄ClO₄, LiClO₄ i Mg(ClO₄)₂ oraz azotanów (V)–NH₄NO₃. Choć chloran (VII) litu i magnezu nie należą do popularnych utleniaczy i mają wiele wad (wysoka cena, duża higroskopijność, która w przypadku chloranu (VII) magnezu przewyższa higroskopijność P₂O₅), zdecydowano się je zastosować ze względu na ich korzystny bilans tlenowy (chloran (VII) litu ma większą gęstość i niemal dwukrotnie większą zawartość tlenu aktywnego niż nadchloran amonowy, natomiast chloran (VII) magnezu nawet po uwodnieniu Mg(ClO₄)₂ · 6H₂O zawiera ok. 34% aktywnego tlenu, czyli prawie tyle co NH₄ClO₄). Ich ważną zaletą jest bardzo dobra rozpuszczalność zarówno w wodzie, jak i w rozpuszczalnikach organicznych, co pozwala tworzyć bardzo

jednorodne mieszaniny z wysoką zawartością utleniacza. Ich dodatkową zaletą jest niski ciężar cząsteczkowy, ponadto $\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2$ w wyniku spalania przechodzi w lekki MgO a nie MgCl_2 .

Otrzymane kompozyty żel/utleniacz (rys. 3A) poddawano następnie kilkudniowemu suszeniu w celu całkowitego usunięcia rozpuszczalników (wody, metanolu). W czasie suszenia wilgotne żele, zawierające do 80% rozpuszczalników, przechodziły stopniowo w suche, bardzo twarde kserożele. W czasie suszenia objętość żeli ulegała znacznemu zmniejszeniu, nawet o ok. 80%. Kserożele (rys. 3B) to materiały o niezbyt dużej gęstości, np. kserożel RFur po całkowitym wysuszeniu ma gęstość około $1,25 \text{ g/cm}^3$, gęstość kserożelu RF wynosi około $1,28 \text{ g/cm}^3$.



Rys. 3. Zdjęcie niesuszonego kompozytu (żelu) RFur/ NH_4NO_3 otrzymanego z mieszaniny wody i metanolu (A) i nieimpregnowanego, wysuszonego kserożelu RFur (B)

2.1. Synteza nanokompozytów żel organiczny/nieorganiczny utleniacz

Wszystkie syntezy prowadzono w wodzie destylowanej. Otrzymane żele suszono, pozostawiając je w zlewkach, w których powadzono syntezy. Po syntezie każdą mieszaninę żel/utleniacz przykrywano szczelnie folią i poddawano 24-godzinnej procesowi sieciowania (starzenia) w temperaturze $50\text{-}60^\circ\text{C}$. Następnie zlewki przykrywano folią perforowaną i prowadzono powolne odparowanie rozpuszczalników, w suszarce w temperaturach $60\text{-}95^\circ\text{C}$. W czasie suszenia kompozyty ulegały znacznemu skurczeniu, zachowując jednak kształt zlewki. Typowy kompozyt polimer organiczny/utleniacz nieorganiczny zawierał od 40 do 80% polimeru i od 20 do 60% utleniacza.

2.1.1. Synteza kompozytu żel rezorcynowo-formaldehdowy/nadchloran amonu

13 g rezorcyny rozpuszczono w mieszaninie 40 cm^3 metanolu i 25 cm^3 wody i dodano 25 g roztworu formaldehydu (36-38%). Otrzymany bezbarwny, przezroczysty roztwór mieszano w temperaturze 20°C przez kilka minut. Następnie dodano 15 g krystalicznego NH_4ClO_4 . Po całkowitym rozpuszczeniu soli dodano 0,5 g katalizatora kondensacji — wodnego roztworu węglanu (IV) sodu. W czasie

ogrzewania otrzymanej mieszaniny (w szczelnie zamkniętej zlewce), w suszarce, w temperaturze 50°C po kilku godzinach powstaje ciemnoczerwony, sztywny żel nasycony nadchloranem amonu. Aby otrzymać suchy kserożel, żel suszono przez 7 dni pod folią perforowaną w temperaturach z przedziału 60-95°C.

2.1.2. Synteza kompozytu żel rezorcynowo-furfuralowy/chloran (VII) magnezu

10 g rezorcyny rozpuszczono w mieszaninie złożonej ze 110 ml metanolu i 40 ml wody i następnie dodano 20 g furfuralu. Otrzymano żółty roztwór, do którego (w temperaturze pokojowej) dodano 30 g bezwodnego $Mg(ClO_4)_2$. Po całkowitym rozpuszczeniu soli do roztworu dodano katalizatora kondensacji — 2 ml stężonego kwasu solnego. Po dodaniu kwasu roztwór stopniowo ciemnieje, zmienia kolor na zielony i następnie czarny. Po około 20 minutach wygrzewania w suszarce pod szczelnym przykryciem, w temperaturze 50°C, powstaje twardy, czarny, jednolity żel. W celu otrzymania suchego kserożelu materiał suszono pod folią perforowaną przez 7 dni w temperaturze 60-90°C.

2.2. Wstępne badania otrzymanych kompozytów żel organiczny/ /nieorganiczny utleniacz

Głównym celem badań fizykochemicznych właściwości kompozytów otrzymanych w syntezie zol-żel była ocena wielkości kryształów utleniacza i jednorodności ich zdyspergowania w matrycy polimerowej. W tym celu wykonano wiele analiz technikami: skaningowej mikroskopii elektronowej, wysokorozdzielczej transmisyjnej mikroskopii elektronowej, mikroskopii sił atomowych i dyfraktometrii rentgenowskiej. Badano też wstępnie właściwości wybuchowe otrzymanych kserożeli metodami analizy termicznej (TG/DTA). Wybrane mieszaniny polimer/utleniacz poddano również procedurze wymywania soli z matrycy polimerowej. W tym celu materiał gotowano 4 godziny w wodzie destylowanej a następnie suszono w suszarce w temperaturze 70°C. Taka obróbka kompozytu prowadziła do całkowitego wylugowania utleniacza z sieci polimeru, co pozwalało zbadać strukturę porowatą. Kserożele wybuchowe typu żel organiczny/utleniacz nieorganiczny są więc materiałami wrażliwymi na wilgoć, zwłaszcza w przypadku użycia higroskopijnych utleniaczy (nadchloran litu i magnezu).

2.2.1. Analiza elementarna

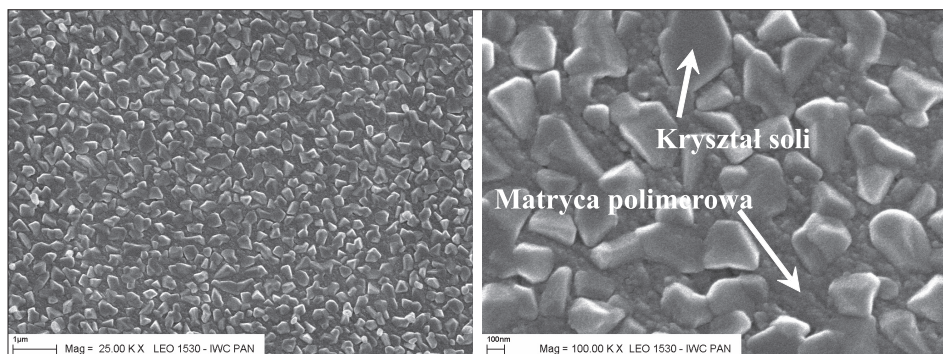
Ponieważ w wyniku kondensacji rezorcyny z formaldehydem lub furfurałem powstaje trójwymiarowa sieć polimerowa o skomplikowanej strukturze, niełatwo przewidzieć dokładną budowę chemiczną takiej makrocząstki. Analizę elementarną wykonano za pomocą analizatora CHNS model Vario EL III firmy Elementar Analysensysteme GmbH. Stwierdzono, że procentowa zawartość pierwiastków w polimerze rezorcynowo-furfuralowym RFur wynosi: C — 66,55%, H — 4,24%, O — 29,21%, natomiast w polimerze rezorcynowo-formaldehydowym RF: C — 64,47%, H — 4,76%,

O — 30,77%. Badane żele mają bardzo podobny skład pierwiastkowy i są materiałami bogatymi w węgiel.

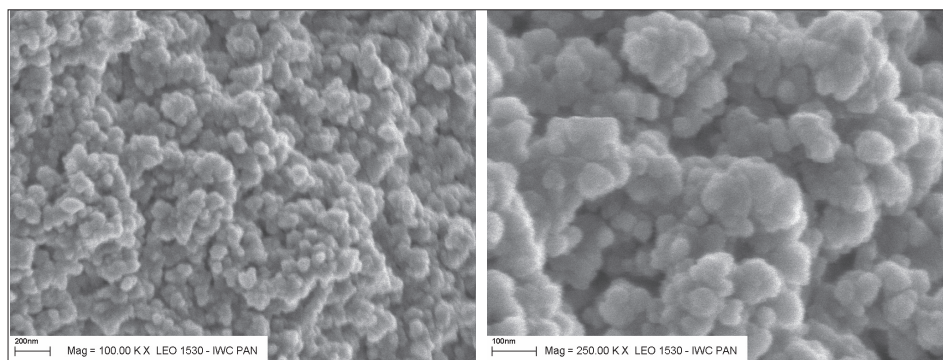
2.2.2. Analiza strukturalna

Badania struktury otrzymanych kompozytów polimer organiczny/sól nieorganiczna prowadzono za pomocą skaningowego mikroskopu elektronowego (SEM, Leo 500) mikroskopu sił atomowych AFM (Multi Mode Nanoscope (R) III) i transmisyjnego mikroskopu elektronowego (HR TEM Jeol 3010). Obrazy AFM wykonano metodą „tapping mode”.

Analiza kompozytu RF/NH₄ClO₄ = 70/30 wykazała, że nieorganiczny utleniacz jest równomiernie rozłożony w matrycy polimerowej, w postaci kryształów o wielkości z przedziału 100-500 nm (rys. 4).



Rys. 4. Zdjęcia SEM kompozytu RF/NH₄ClO₄ = 70/30

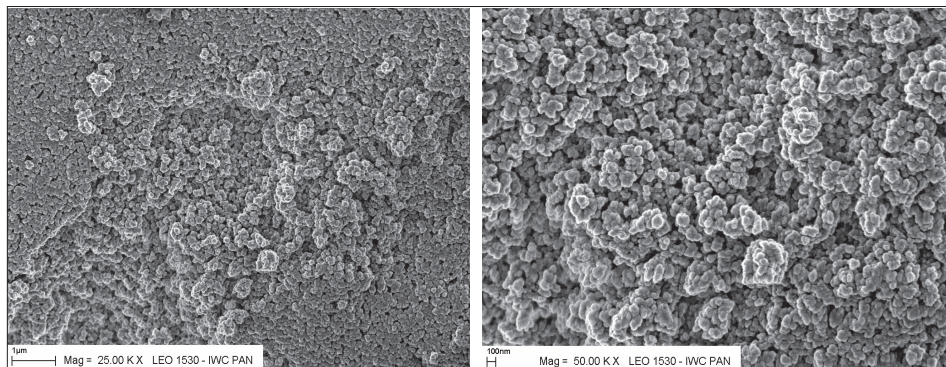


Rys. 5. Zdjęcie SEM kompozytu RFur/NH₄ClO₄ = 50/50. Kryształy nadchloranu amonu nie są widoczne

W przypadku materiału o składzie 50% polimeru i 50% utleniacza RFur/NH₄ClO₄ nie zaobserwowano różnicy między fazą organiczną i nieorganiczną (rys. 5). Podobną morfologię mają mieszaniny złożone z żelu rezorcynowo-for-

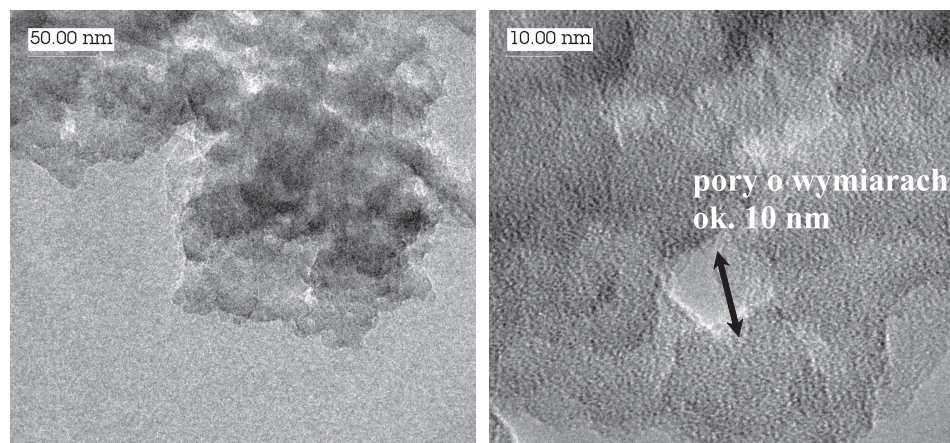
maldehydowego i nadchloranu magnezu (rys. 6). W tym przypadku również nie zaobserwowano granic fazowych sól-polimer.

Analiza SEM pozwoliła stwierdzić również, że kilkugodzinne gotowanie w wodzie kserożeli nasyconych solami nieorganicznymi prowadzi do całkowitego usunięcia soli z polimerowej matrycy.

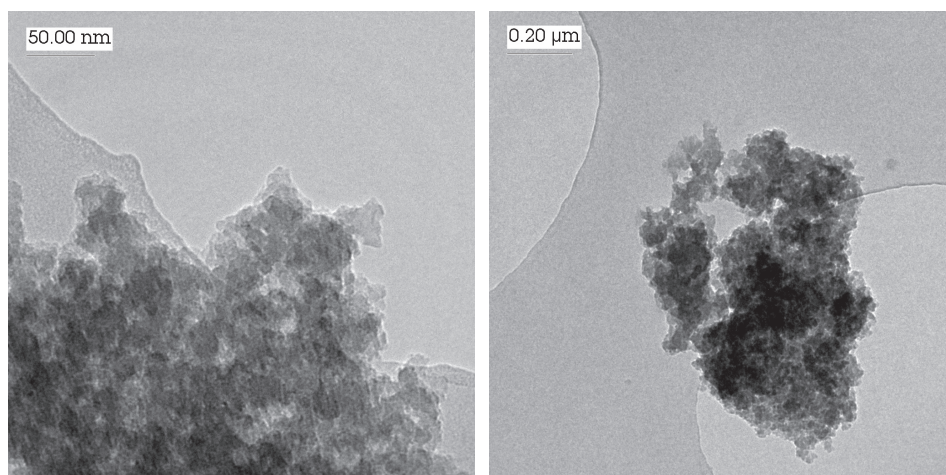


Rys. 6. Zdjęcia SEM kompozytu RF/Mg(ClO₄)₂ = 65/35

Analiza HR TEM wykazała, że kompozyt zbudowany z żelu rezorcynowo-furfuralowego i nadchloranu magnezu jest istotnie materiałem porowatym, zawierającym pory o wymiarach 10-20 nm (rys. 7). Kserożel zbudowany jest ze wzajemnie połączonych cząstek polimeru (rys. 8). W porach polimeru nie stwierdzono obecności kryształów soli, gdyż uległa ona wypłukaniu w trakcie przygotowywania próbki do analizy TEM (sonifikacja w acetonie).

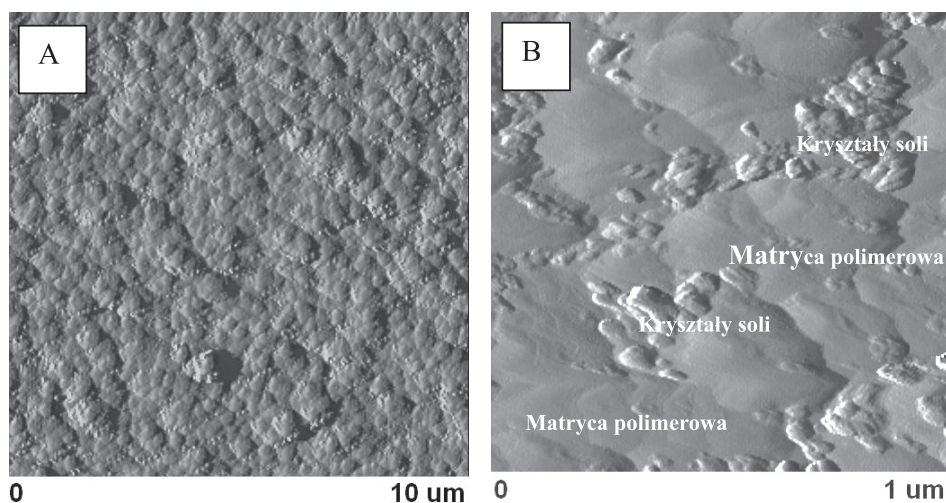


Rys. 7. Zdjęcia HR TEM kompozytu RFur/Mg(ClO₄)₂. Kserożel organiczny zawiera pory o wymiarach ok. 10 nm



Rys. 8. Zdjęcia HR TEM kompozytu R Fur/Mg(ClO₄)₂. Kserożel organiczny zbudowany jest z wzajemnie połączonych cząstek tworzących porowatą sieć

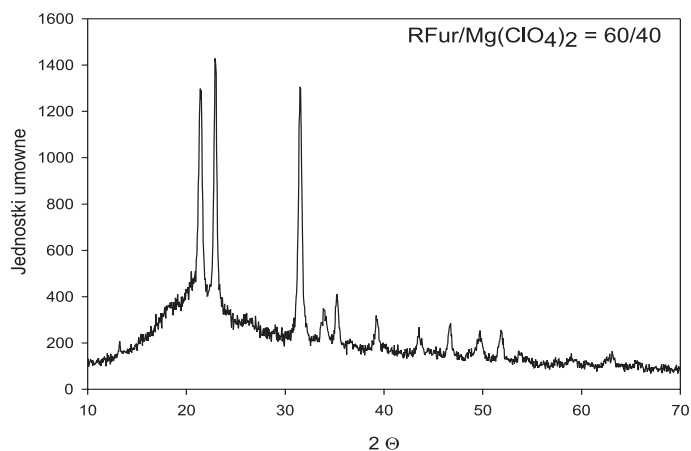
AFM jest doskonałą techniką do badania morfologii gładkich powierzchni, różnych materiałów. Rysunek 9 przedstawia zdjęcia AFM kserożelu R Fur/Mg(ClO₄)₂ = 65/35. Na obu zdjęciach widoczne są dwie fazy — jasne małe obiekty (obszary) odpowiadają prawdopodobnie fazie nieorganicznej (utleniaczowi), natomiast większe, gładkie powierzchnie to matryca polimerowa (9B). Kryształy utleniacza są równomiernie rozmieszczone w fazie organicznej (9A).



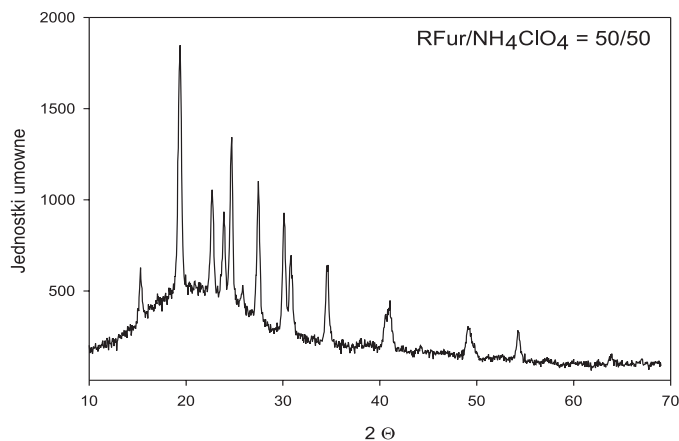
Rys. 9. Obraz AFM kompozytu R Fur/Mg(ClO₄)₂ = 65/35

2.2.3. Analiza rentgenograficzna

Wybrane próbki poddano także badaniom dyfraktometrycznym w celu oceny rozmiarów krystalitów utleniacza. Stosowano dyfraktometr D500 firmy Simens. Badania wykonano przy użyciu linii CuK α promieniowania rentgenowskiego. Pomiar widm wykonano w przedziale kąta 2θ od 20° do 70° z krokiem $0,02^\circ$. Wyniki pomiarów w postaci zbioru wartości 2θ oraz odpowiadających im całkowitych natężeń refleksów porównywano z bazą danych ICPSS przy pomocy programu XRAYAN z pakietu standardowego oprogramowania dyfraktometru.



Rys. 10. Dyfraktogram kserożelu RFur/Mg(ClO₄)₂ = 60/40. Bardzo intensywne sygnały odpowiadają fazie Mg(ClO₄)₂ · 6H₂O

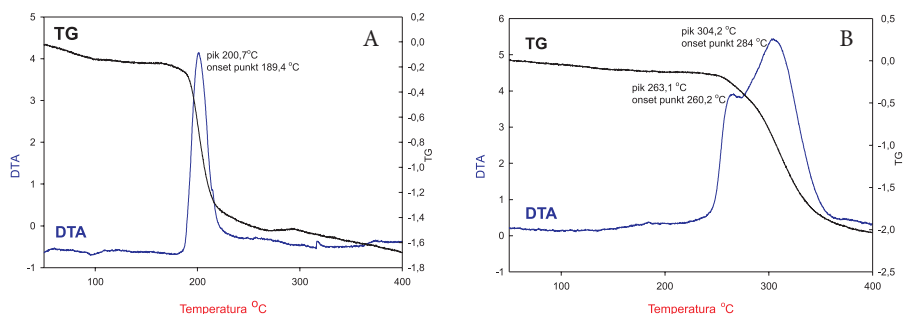


Rys. 11. Dyfraktogram kserożelu RFur/NH₄ClO₄ = 50/50. Intensywne sygnały odpowiadają fazie NH₄ClO₄

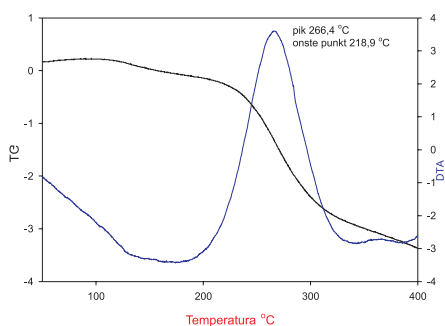
Badania dyfraktometryczne wykazały, że możliwe jest otrzymanie nanokryształów nieorganicznego utleniacza zanurzonych w matrycy polimerowej. Na rysunku 10 przedstawiono dyfraktogram kserożelu RFur/Mg(ClO₄)₂ = 60/40. Seria trzech, bardzo intensywnych sygnałów odpowiada fazie Mg(ClO₄)₂ · 6H₂O. Średnia wielkość kryształów sześciowodnego nadchloranu magnezu oszacowana metodą Scherrera wynosi około 21 nm. Rysunek 11 przedstawia dyfraktogram kserożelu RFur/NH₄ClO₄ = 50/50. Widoczne piki pochodzą od kryształów NH₄ClO₄, których wielkość została oszacowana na ok. 28 nm.

2.2.4. Wstępna analiza właściwości wybuchowych

Analizy TG/DTA wykonano na urządzeniu Labsys TG firmy Setaram. We wszystkich przypadkach atmosferę pieca stanowił azot podawany z natężeniem 50 cm³/min, próbki ogrzewano z szybkością 5°C/min. Zaobserwowano ogólną prawidłowość, że kompozyty, w których utleniaczem jest NH₄NO₃, ulegają egzotermicznej reakcji rozkładu w temperaturach mieszczących się w zakresie od 200 do 260°C. Gdy w roli utleniacza zastosowano chlorany (VII), rozkład zachodzi w wyższych temperaturach: od 250 do 300°C w przypadku NH₄ClO₄, 270 do 340°C dla LiClO₄, i powyżej 260°C dla Mg(ClO₄)₂.



Rys. 12. Krzywe TG/DTA kserożelu RF/NH₄NO₃ = 55/45 (A) i RF/NH₄ClO₄ = 70/30 (B)



Rys. 13. Krzywe TG/DTA kserożelu RFur/Mg(ClO₄)₂ = 60/40 i jego termiczny rozkład po ogrzaniu w płomieniu palnika

Na rysunku 13 przedstawiono termogram TG/DTA ok. 8 mg próbki kompozytu RFur/Mg(ClO₄)₂ = 60/40 oraz zdjęcie wybuchu ok. 200 mg ładunku tego materiału po ok. 20 s ogrzewania w płomieniu palnika gazowego. Oba testy potwierdzają egzotermiczny i wybuchowy charakter termicznego rozkładu kompozytu.

Zaobserwowano również ciekawy sposób palenia się pozostałych kompozytów żel organiczny/utleniacz nieorganiczny. Po zmieleniu w młynku i ogrzaniu materiały RF/LiClO₄ = 63/37, RFur/NH₄ClO₄ = 50/50 i RFur/LiClO₄ = 45/55 spalają się wybuchowo, czemu towarzyszy wyraźny efekt dźwiękowy i błysk światła.

3. Podsumowanie

Techniką zol-żel mogą być wytwarzane zarówno nanokompozyty pirotechniczne, jak i materiały wybuchowe. Jej podstawową zaletą jest prostota oprzyrządowania oraz względnie duże bezpieczeństwo procesu produkcyjnego. Dotychczas nie udało się jednak zapewnić dostatecznie dużej czystości kompozytów, a uzyskanie wymaganej homogeniczności wymaga czasami specjalnych zabiegów, nawet jeżeli syntezę realizuje się w mikroskali.

W przypadku mieszanin żel organiczny/utleniacz nieorganiczny podstawowym problemem jest otrzymanie jednorodnych w skali nanometrycznej mieszanin o dużej (ponad 60%) zawartości utleniacza. Jeśli stężenie soli w roztworze zolu organicznego jest zbyt duże, nie powstaje żel, strąca się osad i faza organiczna odziera się od nieorganicznej. Zżelowany roztwór utleniacza wymaga powolnego, kontrolowanego suszenia, ponieważ zbyt szybkie suszenie powoduje degradację jednorodnej struktury nasyconego solą żelu i prowadzi do krystalizacji soli na jego powierzchni.

Praca naukowa finansowana ze środków na naukę w latach 2006-2008 jako projekt badawczy nr 0 T00C 010 30.

Artykuł wpłynął do redakcji 28.05.2007 r. Zweryfikowaną wersję po recenzji otrzymano w lipcu 2007 r.

LITERATURA

- [1] U. TEIPEL ed., *Energetic Materials – Particle Processing and characterization*, Wile-VCH, Weinheim, Germany, 2005.
- [2] B. W. ASAY, S. F. SON, J. R. BUSSE and D. M. OSCHWALD, *Ignition Characteristic of Metastable Intermolecular Composites*, Propellants, Explos. Pyrotech., 29(4), 2004, 216.
- [3] T. M. TILLOTSON, L. W. HRUBESH, R. L. SIMPSON, R. S. LEE, R. W. SWANSIGER, L. R. SIMPSON, *Sol-gel processing of energetic materials*, J. Non-Cryst. Solids, 225, 1998, 358.
- [4] K. J. BLOBAUM, M. E. REISS, J. M. PLITZKO LAWRENCE, T. P. WEIHS, *Deposition and characterization of self-propagating CuO_x/Al thermite reaction in multilayer foil geometry*, J. Appl. Phys., vol. 94, no. 5, 2003, 2915.

- [5] W. J. DALTON, N. SOMMERDIJK, *Sol-Gel Materials: Chemistry and Application*, Gordon and Breach Science Publisher, Amsterdam, 2001.
- [6] T. M. TILLOTSON, A. E. GASH, R. L. SIMPSON, L. W. HRUBESH, J. H. SATCHER, Jr., J. F. POCO, *Nanostructured energetic materials using sol-gel methodologies*, *J. Non-Cryst. Solids*, 285, 2001, 338.
- [7] K. B. PLANTIER, M. L. PANTOYA, A. E. GASH, *Combustion wave speed of nanocomposite Al/Fe₂O₃: the effects of Fe₂O₃ particle synthesis technique*, *Combust. Flame*, 140, 2005, 299.
- [8] R. L. SIMPSON, T. M. TILLOTSON, L. W. HRUBESH, A. E. GASH, *Nanostructured energetic materials derived from sol-gel chemistry*, *Proceedings of the 31st International Annual conference of ICT, Karlsruhe, Germany, 2000*.
- [9] R. FU, B. ZHENG, J. LIU, M. S. DRESSELHAUS, G. DRESSELHAUS, J. H. SATCHER, Jr., and T. F. BAUMANN, *The Fabrication and characterization of Carbon Aerogels by Gelation and Supercritical Drying in Isopropanol*, *Adv. Funct. Mater.* 13, no. 7, 2003.
- [10] S. CUDZIŁO, W. KICIŃSKI, *Preparation and characterization of the organic gel nanocomposites with inorganic oxidizer*, *New Trends in Research of Energetic Materials, Pardubice, Czech Republic, 2007*.

W. KICIŃSKI

Nanostructured energetic materials with sol-gel chemistry. Preparation and properties

Abstract. Sol-gel synthesis and characterization of organic gel-based energetic materials are presented. Two types of polymeric sols: resorcinol-formaldehyde (RF), and resorcinol-furfural (RFur) sols were mixed in water-containing medium with water solution of inorganic salts NH₄ClO₄, LiClO₄, Mg(ClO₄)₂ and NH₄NO₃. After gelation and drying, the hybrid nanocomposites with the properties of energetic materials were obtained. It was stated that salt concentration and addition of second solvent (e.g. methanol) to the mixture of reagents has crucial meaning for gel formation. In the case when only water was used, a mixture of organic sol/inorganic salt did not transfer from sol to gel and precipitates were formed. Conventional drying of wet gelled composites leads to rigid material called xerogels. The microstructure, morphology, and some other properties of chosen composites were studied by means of HR SEM, HR TEM, AFM, XRD, DTA/TG, and elemental analysis. SEM observation revealed that sizes of the oxidizer particles vary from less than 100 nm to c.a. 1000 nm. XRD patterns suggest that in some cases, the crystal particles are of 20-30 nm in size. HR TEM images revealed that xerogels are porous materials with cavities, c.a. 10 nm. TG/DTA analyses showed that the tested composites decompose as typical energetic materials. If pre-heated and exposed to flame, some of them (especially RF/LiClO₄ = 63/37, RFur/Mg(ClO₄)₂ = 60/40 composites) undergo violent deflagration with loud sound and flash effect.

Keywords: energetic nanocomposites, sol-gel synthesis, oxygen balance

Universal Decimal Classification: 662.1/.4