



## Termochemiczna analiza kompozycji zawierających organiczne żele i nieorganiczne utleniacze

STANISŁAW CUDZIŁO, WOJCIECH KICIŃSKI,  
WALDEMAR TRZCIŃSKI

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

**Streszczenie.** Przedstawiono wyniki obliczeń termochemicznych dla mieszanin żywic rezorcynowo-formaldehydowej, rezorcynowo-furfuralowej oraz melaminowo-formaldehydowej z azotanem(V) amonu, chloranem(VII) amonu i dichloranem(VII) hydrazyny. W celu uzyskania danych niezbędnych do obliczeń przeprowadzono syntezy ww. żywic, wyznaczono ich skład pierwiastkowy, gęstość i entalpię tworzenia. Stwierdzono, że najkorzystniejszy zestaw parametrów detonacyjnych zapewniają kompozyty zawierające żel melaminowo-formaldehydowy i dichloran(VII) hydrazyny. W tym przypadku prędkość, ciśnienie i energia detonacji osiągają maksymalne wartości przy największej zawartości polimeru i maleją najwolniej wraz ze wzrostem jego udziału w mieszaninie.

**Słowa kluczowe:** kompozyty wybuchowe, obliczenia termochemiczne, parametry detonacyjne  
**Symbole UKD:** 662

### 1. Wprowadzenie

Pod koniec lat 80. XX w. Pekala [1] po raz pierwszy opisał przezroczyste organiczne żele uzyskane w wyniku katalizowanej węglanem sodu polikondensacji 1,3-dihydroksybenzenu (rezorcyny) z formaldehydem w środowisku wodnym. W późniejszych latach otrzymano i scharakteryzowano także żele powstałe w wyniku reakcji *m*-trihydroksybenzenu (pirokatechina), *p*-dihydroksybenzenu (hydrohinon), 2,4,6-triamino-1,3,5-triazyny (melamina), mocznika oraz fenylodiaminy z formaldehydem lub furfurałem [2-4]. We wszystkich przypadkach udało się otrzymać przestrzenne, sztywne sieci zbudowane z łańcuchów węglowodorowych połączonych mostkami metylenowymi i eterowymi. Po usunięciu rozpuszczalnika

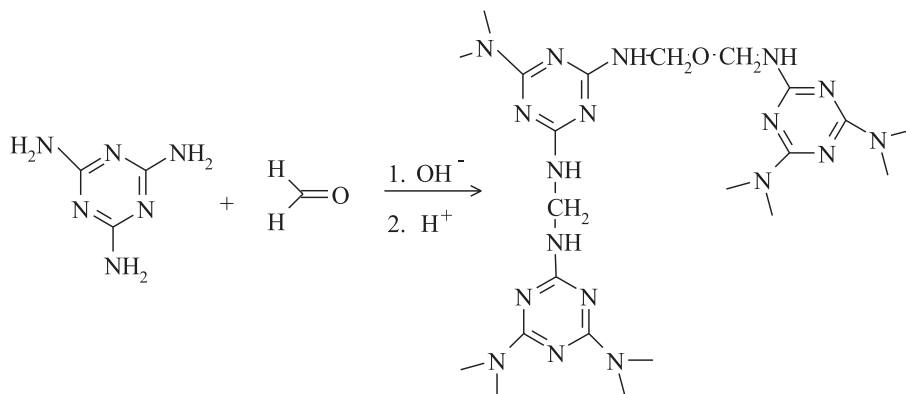
(odparowanie, ekstrakcja nadkrytyczna) uzyskano ksero- lub aerożele zawierające pory o wielkości mniejszej od 100 nm.

Od kilku lat wiadomo, że jeżeli proces polikondensacji jest prowadzony w roztworze substancji utleniających, produktem mogą być wysokoenergetyczne kompozyty homogeniczne w skali nanometrowej. Najnowszym pomysłem jest wykorzystanie do budowy struktury żelu wielofunkcyjnych monomerów zawierających w swej strukturze grupy ekslozoforowe — nitrowe ( $-\text{NO}_2$ ), azotanowe ( $-\text{ONO}_2$ ) lub azydkowe ( $-\text{N}_3$ ). Indywidualny rozkład produktów ich polimeryzacji/sieciowania jest procesem egzotermicznym i to przyczynia się do poprawy bilansu energetycznego kompozytu. Ponadto możliwe jest wówczas zbilansowanie reakcji utlenienia i redukcji przy mniejszej zawartości utleniacza [5, 6].

W pracach [7-9] zaproponowano wykorzystanie kompozytów, w których węglowodorowa porowata matryca żelu rezorcynowo-formaldehidowego (RF) wypełniona jest krystalitami chloranu(VII) amonu lub dichloranu(VII) hydrazyny. Uzyskano produkty zawierające nanometrowe cząstki organiczne wymieszane z krystalitami utleniacza, których wymiary były przynajmniej submikronowe. Badając kompozyt RF/ $\text{NH}_4\text{ClO}_4$  metodą mikroanalizy rentgenowskiej, potwierdzono jednorodność rozkładu azotu w skali mniejszej niż 43 nm (graniczna rozdzielczość analizatora). W oparciu o izotermę adsorpcji-desorpcji azotu wykazano, że powierzchnia właściwa kompozytu przekracza  $300 \text{ m}^2/\text{g}$ . Wszystkie zastosowane metody badania struktury potwierdziły więc, iż mieszaniny są jednorodne w skali nanometrowej.

Dotychczas nie stosowano żywic melaminowo-formaldehidowych (MF) w roli osnowy kompozytów wybuchowych, jednak kondensacja tych dwóch substancji zachodzi w wodzie, która jest dobrym rozpuszczalnikiem wielu soli nieorganicznych — potencjalnych utleniaczy [4]. Melamina jest cząsteczką sześćofunkcyjną. W obecności zasadowego katalizatora, formaldehyd przyłącza się do grup aminowych z utworzeniem grup  $-\text{CH}_2\text{OH}$ , które pod wpływem jonów  $\text{H}^+$  wchodzi w reakcję kondensacji z utworzeniem mostków metylenowych ( $-\text{NHCH}_2\text{NH}-$ ) oraz eterowych ( $-\text{NHCH}_2\text{OCH}_2\text{NH}-$ ). Powstałe w pierwszym etapie klastry melaminowo-formaldehidowe (tzn. cząstki o średnicach ok. 0,5 nm) zawierają na powierzchni reaktywne grupy hydroksymetylowe, które odpowiadają za dalsze sieciowanie i powstanie żelu (rys. 1).

Warunki prowadzenia syntezy, tzn. stosunek molowy reagentów, czas reakcji, temperatura, rodzaj katalizatora, a w szczególności pH mieszaniny reakcyjnej bardzo silnie wpływają na mikrostrukturę, gęstość i klarowność żeli MF [4]. Badania strukturalne wykazały, że żele MF pod względem mikrostruktury, porowatości i cech mechanicznych są bardzo podobne do żeli krzemionkowych. W zależności od warunków syntezy ich powierzchnia właściwa wynosi od 900 do  $1100 \text{ m}^2/\text{g}$ . Są to zatem materiały nanoporowate, zbudowane z cząstek o średnicach ok. 0,5 nm. Dzięki temu mogą być całkowicie przezroczyste i bezbarwne, podobnie jak nieorganiczne żele krzemionkowe.



Rys. 1. Schemat syntezy żelu melaminowo-formaldehydowego [4]

Reasumując, można stwierdzić, że nanostrukturalne, wysokoenergetyczne kompozycje można otrzymywać poprzez żelowanie roztworów soli zasobnych w aktywny tlen za pomocą żywic rezorcynowo-aldehydowych lub melaminowo-aldehydowych. Po usunięciu rozpuszczalnika na drodze długotrwałego klasycznego suszenia w podwyższonej temperaturze, pod obniżonym ciśnieniem lub nadkrytycznej ekstrakcji ditlenkiem węgla, uzyskuje się jednorodne mieszaniny zawierające nanowymiarowe krystality utleniacza rozproszone w matrycy polimerowej. Ze względu na małe wymiary cząstek utleniacza i wysoką jednorodność mieszaniny, tak otrzymane kompozycje mogą łączyć zalety związków wybuchowych (przestrzenna bliskość paliwa i utleniacza i związku z tym duża moc przemiany wybuchowej) z zaletami mieszanin wybuchowych (możliwość maksymalizacji ciepła przemiany poprzez zmianę stosunku paliwa i utleniacza).

Pomimo dużego zainteresowania materiałami wybuchowymi uzyskiwanymi metodą zol-żel, w dostępnej literaturze brak jest informacji o ich składzie pierwiastkowym i właściwościach detonacyjnych. W niniejszej pracy przeprowadzono syntezy czystych żeli RE, rezorcynowo-furfuralowych (RFur) i ME, według przepisów preparatywnych podanych w patentach [1-4]. Po ich dokładnym wysuszeniu wyznaczono skład pierwiastkowy tych substancji, ich gęstość oraz entalpię tworzenia. Uzyskane dane wykorzystano do obliczenia parametrów detonacyjnych kompozycji wybuchowych zawierających ww. żele oraz azotan(V) amonu, chloran(VII) amonu i dichloran(VII) hydrazyny. Obliczenia wykonano za pomocą programu CHEETAH.

## 2. Część doświadczalna

Aby obliczyć parametry detonacyjne mieszanin wybuchowych, niezbędna jest znajomość składu pierwiastkowego, entalpii tworzenia i gęstości wszystkich

składników mieszaniny. W literaturze można znaleźć wartości tych parametrów dla azotanu(V) amonu, chloranu(VII) amonu i dichloranu(VII) hydrazyny, które stanowiły utleniacze badanych kompozycji. Natomiast reakcje rezorcyny i melaminy z aldehydami prowadzą do bardzo złożonych substancji, których skład i struktura zależą nie tylko od rodzaju i ilości użytych substratów, ale także od warunków prowadzenia syntezy oraz sposobu suszenia jej produktów. Dlatego konieczne było eksperymentalne wyznaczenie składu, gęstości i entalpii tworzenia czystych żeli RF, RFur i MF, stanowiących osnowę kompozytów wybuchowych. Podstawą do określenia tych wielkości były wyniki analizy spalinowej, pomiary ciepła spalania oraz pomiary piknometryczne.

## 2.1. Analiza składu pierwiastkowego żeli

Skład pierwiastkowy próbek żeli określono na drodze analizy spalinowej, wykorzystując analizator firmy Perkin-Elmer CHNS/O Model 2400. Błąd względny tej metody analizy wynosi ok.  $\pm 0,3\%$ . Oznaczano procentową zawartość węgla, wodoru i azotu (tylko w przypadku żelu MF). Przyjęto, że pozostałą część próbek stanowi tlen. Wyniki analizy zestawiono w tabeli 1.

TABELA 1

Wyniki analizy elementarnej

| Badana substancja | Pomiar | Zawartość pierwiastków [%] |      |       |       |
|-------------------|--------|----------------------------|------|-------|-------|
|                   |        | C                          | H    | N     | O     |
| Żel RF            | 1      | 64,60                      | 4,69 | –     | 30,71 |
|                   | 2      | 64,34                      | 4,82 | –     | 30,84 |
| Żel RFur          | 1      | 66,46                      | 4,22 | –     | 29,32 |
|                   | 2      | 66,64                      | 4,27 | –     | 29,09 |
| Żel MF            | 1      | 31,57                      | 6,84 | 34,93 | 26,66 |
|                   | 2      | 31,89                      | 6,89 | 35,28 | 25,94 |

Znajomość składu pierwiastkowego pozwoliła wyznaczyć przybliżone wzory sumaryczne 1 kg poszczególnych żeli organicznych: RF —  $C_{53,676}H_{47,126}O_{19,238}$   
 RFur —  $C_{55,407}H_{42,066}O_{18,257}$ , MF —  $C_{26,417}H_{68,060}O_{16,438}N_{25,067}$

## 2.2. Entalpia spalania i tworzenia żeli

Entalpię spalania mierzono za pomocą kalorymetru automatycznego KL-10 (Precyzja, Bydgoszcz), w standardowej bombie kalorymetrycznej, wypełnionej czy-

stym tlenem pod ciśnieniem 2,0 MPa. Pojemność cieplna układu kalorymetrycznego, wyznaczona w warunkach identycznych do tych, jakie stosowano w późniejszych pomiarach, wynosiła 13 284 J/deg. Próbki do spalań miały masę ok. 1,0 g. Spalanie prowadzono w tyglu kwarcowym. Wykonano trzy pomiary entalpii spalania dla każdego żelu organicznego. Skrajne wyniki pomiarów dla poszczególnych żeli różnią się od wartości średniej maksymalnie o 2%. Średnie wartości entalpii spalania wynosiły — 24 546, — 25 588 oraz — 18 851 J/g odpowiednio dla RF, RFur i MF.

Znajomość entalpii spalania żeli oraz entalpii tworzenia produktów ich spalania, przy założeniu, że w wyniku spalania powstały wyłącznie CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O, oraz N<sub>2</sub>, umożliwiła wyznaczenie entalpii tworzenia badanych żeli organicznych: — 3332 J/g dla RF, — 2248 J/g dla RFur oraz — 1287 J/g dla MF.

### 2.3. Gęstość żeli

Gęstość żeli,  $\rho$ , wyznaczono metodą piknometryczną. Pomiary wykonano w temperaturze 20°C, w której gęstość wody,  $\rho_w$ , wynosi 998,2 kg/m<sup>3</sup>. Stosowano piknometr metalowy. Gęstość obliczano ze wzoru:

$$\rho = \rho_w (m_5 - m_1) / (m_2 + m_5 - m_1 - m_6),$$

gdzie:  $m_1$  — masa piknometru = 52,661 g,  $m_2$  — masa piknometru z wodą = 114,551 g,  $m_5$  — masa piknometru z próbką żelu,  $m_6$  — masa piknometru z próbką żelu i z wodą.

Wyznaczone w ten sposób gęstości żeli RF, RFur i MF wynoszą odpowiednio 1,27, 1,24 i 1,25 g/cm<sup>3</sup>.

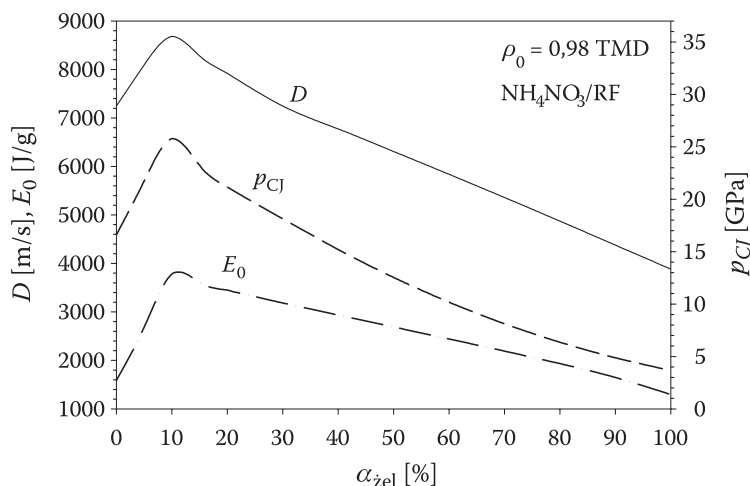
## 3. Obliczenia termochemiczne i dyskusja wyników

Teoretycznej oceny parametrów detonacyjnych kompozycji wybuchowych zawierających żel organiczny (RF, RFur lub MF) oraz utleniacz (NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub>, NH<sub>4</sub>ClO<sub>4</sub> lub N<sub>2</sub>H<sub>6</sub>(ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>) dokonano, wykorzystując kod do obliczeń termochemicznych CHEETAH [10]. Zastosowano zestaw parametrów równania stanu BKW podany w pracy [11] (zestaw BKWS). W obliczeniach założono, że gęstość wszystkich badanych mieszanin wynosi 98% ich maksymalnej gęstości teoretycznej.

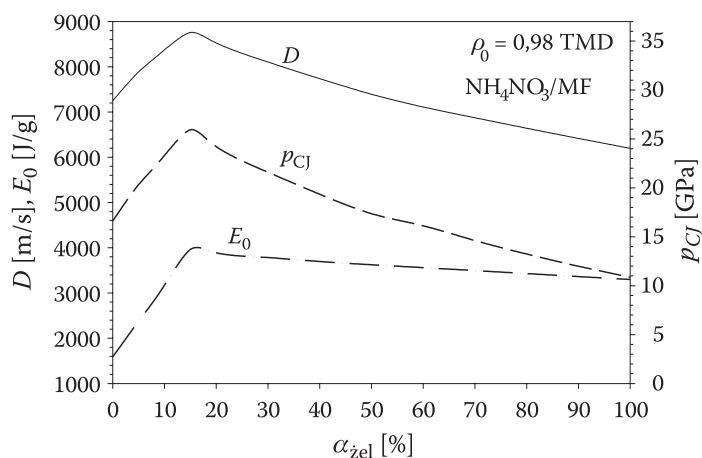
Obliczano prędkość detonacji  $D$ , ciśnienie detonacji  $p_{CJ}$  oraz energię detonacji  $E_0$ . Energia detonacji  $E_0$  jest sumą energii mechanicznej i termicznej. Energia mechaniczna jest równa pracy ekspansji produktów detonacji z punktu Chapmana-Jougueta (CJ) do objętości produktów detonacji odpowiadającej ciśnieniu  $p = 1$  atm. Energia termiczna odpowiada energii cieplnej zgromadzonej w produk-

tach detonacji po ich rozprężeniu do ciśnienia 1 atm. W obliczeniach energii  $E_0$  skład produktów detonacji w trakcie ich izentropowego rozprężenia z punktu CJ był zamrażany w temperaturze 1800 K.

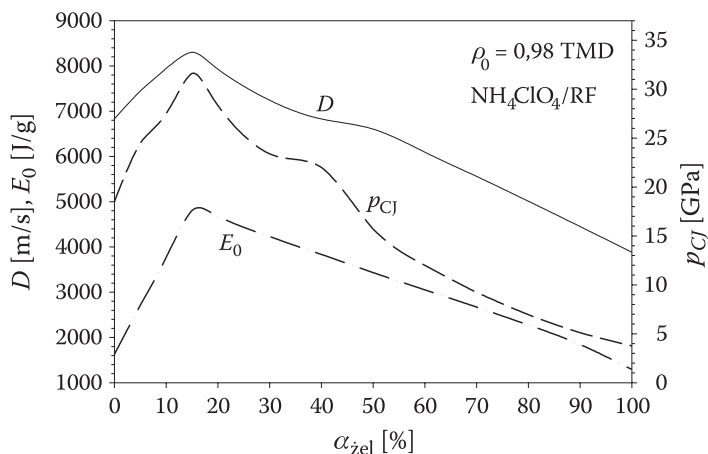
Na rysunkach 2-7 przedstawiono zależność prędkości, ciśnienia i energii detonacji badanych mieszanin od zawartości żeluz RF lub MF w mieszaninie.



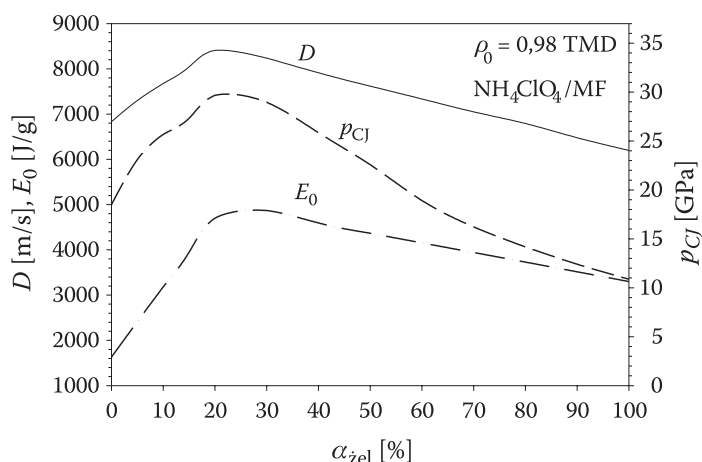
Rys. 2. Obliczone zależności prędkości, energii i ciśnienia detonacji mieszaniny azotanu amonu i żeluz RF funkcji zawartości żeluz



Rys. 3. Obliczone zależności prędkości, energii i ciśnienia detonacji mieszaniny  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  i żeluz MF funkcji zawartości żeluz



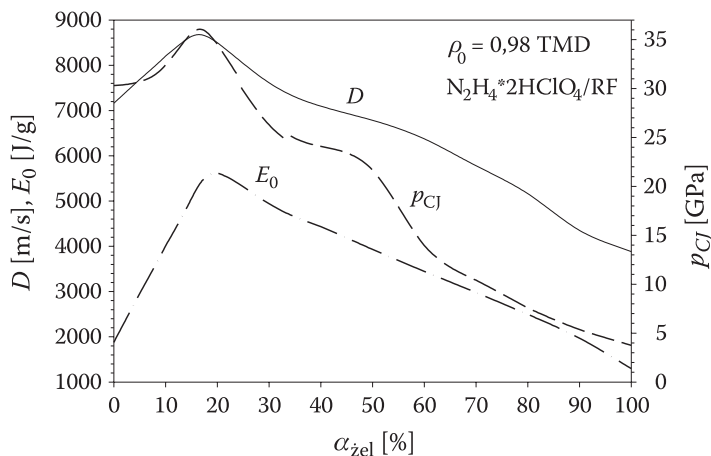
Rys. 4. Obliczone zależności prędkości, energii i ciśnienia detonacji mieszaniny  $\text{NH}_4\text{ClO}_4$  i żelu RF funkcji zawartości żelu



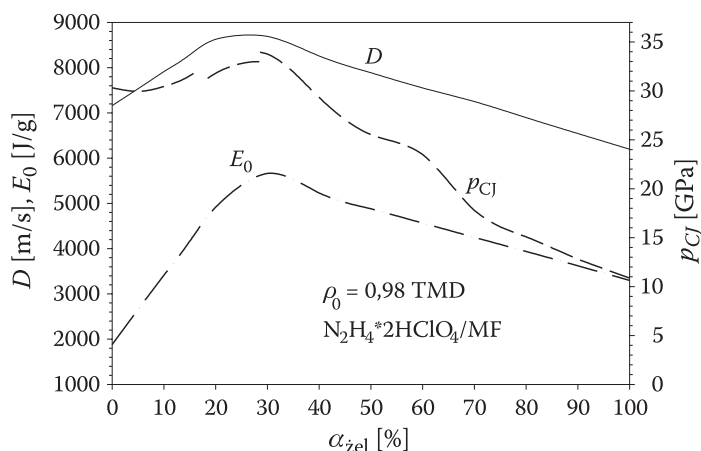
Rys. 5. Obliczone zależności prędkości, energii i ciśnienia detonacji mieszaniny  $\text{NH}_4\text{ClO}_4$  i żelu MF funkcji zawartości żelu

Kompozycje zawierające żel RFur charakteryzują się zbliżonym zestawem parametrów detonacyjnych do układów zawierających żel RF i dlatego zrezygnowano z zamieszczania uzyskanych dla nich wyników obliczeń. Zgodność charakterystyk detonacyjnych jest wynikiem podobieństwa składu pierwiastkowego obydwu żeli.

Zgodnie z oczekiwaniami, najwyższe wartości parametrów detonacyjnych zapewniają mieszaniny, w których zawartość utleniacza jest wystarczająca do zupełnego utlenienia węgla i wodoru. Niestety, wymaga to wprowadzenia do kompozytu od ok. 88%  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  (rys. 2) do ok. 75%  $\text{N}_2\text{H}_6(\text{ClO}_4)_2$  (rys. 7).



Rys. 6. Obliczone zależności prędkości, energii i ciśnienia detonacji mieszaniny  $\text{N}_2\text{H}_6(\text{ClO}_4)_2$  i żelę RF funkcji zawartości żelę

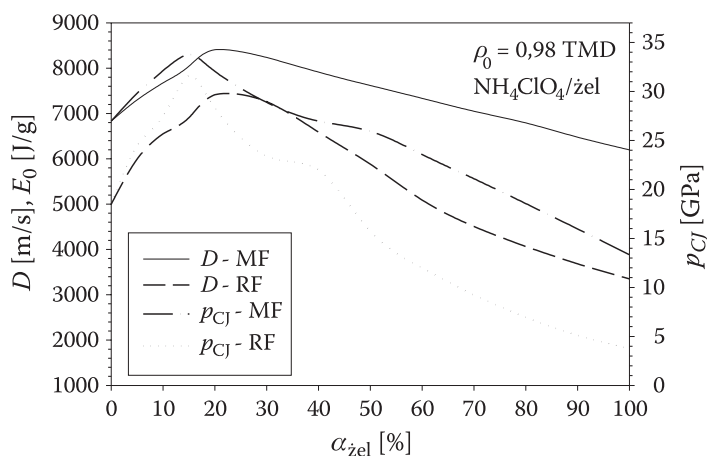


Rys. 7. Obliczone zależności prędkości, energii i ciśnienia detonacji mieszaniny  $\text{N}_2\text{H}_6(\text{ClO}_4)_2$  i żelę MF funkcji zawartości żelę

Najlepszym składnikiem palnym jest żel MF, ponieważ jego całkowite utlenienie wymaga najmniejszej ilości utleniacza, a ponadto parametry detonacyjne mieszanin z tym żelę maleją najwolniej wraz ze wzrostem jego zawartości. W efekcie kompozyty zawierające nawet 50% żelę MF mogą detonować z prędkościami dochodzącymi do ok. 8000 m/s (rys. 6 i 7). Jest to ważne stwierdzenie, ponieważ podstawowym problemem podczas syntezy kompozytów wybuchowych metodą żol-żel jest otrzymanie jednorodnych w skali nanometrycznej mieszanin o dużej (ponad 60%) zawartości utleniacza [12-14].



Na rysunku 8 przedstawiono porównanie zależności prędkości i ciśnienia detonacji kompozytów  $\text{NH}_4\text{ClO}_4/\text{RF}$  i  $\text{NH}_4\text{ClO}_4/\text{MF}$  od zawartości żelu. Dużo wyższe parametry detonacyjne, można uzyskać w przypadku mieszanin zawierających żywicę MF, szczególnie gdy bilans tlenowy mieszaniny staje się coraz bardziej ujemny, tzn. maleje stężenie utleniacza, a rośnie stężenie paliwa. Niewątpliwą przyczyną tego stanu rzeczy jest duża zawartość azotu w żelu MF. Obecność azotu obniża co prawda ciepło i temperaturę przemiany wybuchowej, ale jednocześnie rośnie jego udział w produktach wybuchu, co przyczynia się do zmniejszenia ich średniej masy cząsteczkowej i wartości wykładnika adiabaty produktów wybuchu.



Rys. 8. Zależność prędkości i ciśnienia detonacji mieszaniny nadchloranu amonu i żelu MF lub RF funkcji zawartości żelu

Spośród badanych utleniaczy, dichloran(VII) hydrazyny zawiera najwięcej aktywnego tlenu i dlatego gwarantuje uzyskanie najwyższych parametrów detonacyjnych, przy względnie małej jego zawartości w mieszaninie. Azotan amonu jest związkiem bogatym w azot (i nie zawiera chloru), a zatem produkty jego rozkładu są gazami o małej masie cząsteczkowej. Sprzyja to maksymalizacji prędkości i ciśnienia detonacji, jednak mała zawartość aktywnego tlenu (20%) wymaga wprowadzenia dużej jego ilości, aby zapewnić korzystny bilans tlenowy kompozycji. Mieszaniny  $\text{NH}_4\text{NO}_3/\text{MF}$  o składzie zbilansowanym na pełne utlenienie węgla i wodoru mogą w związku z tym detonować z prędkością ok. 8800 m/s (rys. 3).

#### 4. Podsumowanie

Najkorzystniejszy zestaw parametrów detonacyjnych zapewniają kompozyty zawierające żel melaminowo-formaldehdowy i dichloran(VII) hydrazyny. W tym przypadku prędkość, ciśnienie i energia detonacji maksymalizują się przy największej zawartości polimeru, a wartości tych parametrów zmniejszają się najwolniej wraz ze wzrostem udziału polimeru w mieszaninie.

Dobrym utleniaczem jest azotan amonu, ponieważ produkty jego rozkładu są gazami o niskiej masie cząsteczkowej, jednak mała zawartość aktywnego tlenu sprawia, że uzyskanie najwyższych parametrów detonacyjnych jest możliwe w przypadku kompozytów zawierających zaledwie 12-15% żelu. Uzyskanie takich mieszanin metodą zol-żel jest mało prawdopodobne. Dotychczas nie udało się bowiem opanować procesu żelowania bardzo stężonych roztworów utleniaczy.

Praca naukowa finansowana ze środków na naukę w latach 2006-2009 jako projekt badawczy nr 0 T00C 010 30.

Artykuł wpłynął do redakcji 13.03.2008 r. Zweryfikowaną wersję po recenzji otrzymano w marcu 2008 r.

#### LITERATURA

- [1] R. W. PEKALA, J. Mater. Sci., 24, 3221, 1989.
- [2] R. W. PEKALA, US Patent 4, 997, 804, 1991.
- [3] R. W. PEKALA, US Patent 5, 556, 892, 1996.
- [4] R. W. PEKALA, US Patent 5, 086, 085, 1992.
- [5] R. L. SIMPSON, T. M. TILLOTSON, L. W. HRUBESH, US Patent 6, 986, 819, 2006.
- [6] R. L. SIMPSON, R. S. LEE, T. M. TILLSTON, L. W. HRUBESH, R. W. SWANSIGER, G. A. FOX, US Patent 6, 666, 935, 2003.
- [7] U. TEIPEL, ed., *Energetic Materials — Particle Processing and characterization*, p. 238, Wiley-VCH, Weinheim, Germany, 2005.
- [8] B. C. TAPPAN, T. B. BRILL, *Thermal decomposition of energetic materials 85: Cryogels of nanoscale hydrazinium diperchlorate in resorcinol-formaldehyde*, Propellants, Explosives, Pyrotechnics, 28, no 2, 2003, 72-76.
- [9] R. L. SIMPSON, T. M. TILLOTSON, L. W. HRUBESH, A. E. GASH, *Nanostructured energetic materials derived from sol-gel chemistry*, 31<sup>st</sup> International Annual Conference of ICT, Karlsruhe, Germany, 2000.
- [10] L. E. FRIED, *CHEETAH 1.39 User's Manual*, UCRL-MA-117541 Rev. 3, Lawrence Livermore National Laboratory, 1996.
- [11] M. L. HOBBS, M. R. BAER, *Nonideal thermoequilibrium calculations using a large product species data base*, Shock Waves, 2, 1992, 177.
- [12] W. KICIŃSKI, *Nanostrukturalne materiały wybuchowe otrzymywane metodą zol-żel. Synteza i właściwości*, Biul. WAT, 56, 6, 2007, 131-143.

- [13] S. CUDZIŁO, W. KICIŃSKI, *Preparation and characterization of organic gel — inorganic oxidizers energetic nanocomposites*, 2007 International Autumn Seminar on Propellants, Explosives and Pyrotechnics, 102-108, Xian, China, October 23-26 2007.
- [14] S. CUDZIŁO, W. KICIŃSKI, *Nanostrukturalne materiały wybuchowe — otrzymywanie i właściwości*, *Wiadomości Chemiczne*, 61, 3-4, 2007, 189-229.

S. CUDZIŁO, W. KICIŃSKI, W. TRZCIŃSKI

**Thermochemical analysis of composites containing organic gels  
and inorganic oxidizers**

**Abstract.** Results of thermochemical calculations of detonation parameters of mixtures containing resorcinol-formaldehyde, resorcinol-furfural and melamine-formaldehyde resins and ammonium nitrate, ammonium perchlorate or hydrazinium diperchlorate are presented. Sol-gel synthesis of the resins was performed and their elemental composition, density and enthalpy of formation were determined. It was stated that the composites containing melamine-formaldehyde resins and hydrazinium diperchlorate are characterized by the best set of parameters. In this case, the detonation velocity, pressure and energy maximize at the highest content of the resin and the values of the parameters decrease at the slowest rate with increasing resin content in the mixture.

**Keywords:** explosive composites, thermochemical calculations, detonation parameters

**Universal Decimal Classification:** 662

