



## Otrzymywanie i badanie właściwości żeli rezorcynowo- -formaldehadowych impregnowanych chloranem(VII) i azotanem(V) amonu

STANISŁAW CUDZIŁO, WALDEMAR A. TRZCIŃSKI,  
WOJCIECH KICIŃSKI

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

**Streszczenie.** Otrzymano nanostrukturalne materiały wybuchowe w wyniku polikondensacji rezorcyny i formaldehydu w wodnych, stężonych roztworach chloranu(VII) i azotanu(V) amonu. Uzyskane żele gwałtownie zamrażano, a następnie poddawano liofilizacji w celu usunięcia rozpuszczalnika. Zbadano mikrostrukturę kompozytów, zmierzono ich wrażliwość na bodźce cieplne i mechaniczne, sprawdzono zdolność do detonacji, a także oszacowano podstawowe parametry detonacyjne na drodze obliczeniowej.

**Słowa kluczowe:** nanostrukturalne materiały wybuchowe, synteza żol-żel, właściwości wybuchowe  
**Symbole UKD:** 662.1/4

### 1. Wprowadzenie

Mianem nanostrukturalnych materiałów wybuchowych lub wysokoenergetycznych określa się stechiometryczne mieszaniny paliwa i utleniacza, które są jednorodne na poziomie nanometrowym. Optymalny stosunek pierwiastków o charakterze utleniającym i redukującym w połączeniu z ich przestrzenną bliskością sprawiają, że zarówno efekt energetyczny, jak i moc przemiany wybuchowej takich kompozytów osiągają największe możliwe wartości. W ten sposób można połączyć doskonale charakterystyki termodynamiczne zbilansowanych mieszanin utleniaczy i reduktorów (tzn. dużą gęstość energii) z olbrzymią szybkością jej uwalniania, dostępną wcześniej jedynie w przypadku molekularnych materiałów

wybuchowych, w których elementy utleniające i redukujące stanowią fragmenty tej samej cząsteczki [1, 2].

Synteza nanostrukturalnych materiałów wysokoenergetycznych metodą zol-żel przebiega w środowisku rozpuszczalnika. Nanocząstki zarówno utleniacza, jak i reduktora wytrącają się z roztworu koloidalnego (zolu). Oznacza to, że nanokompozyt jest tworzony w wyniku jednoczesnej kondensacji, polimeryzacji i/lub krystalizacji rozpuszczonych cząsteczkowych prekursorów, tzn. w wyniku wzrostu cząstek, a nie wskutek zmniejszania ich wymiarów. Uzyskane żele (substancji organicznych lub nieorganicznych) są następnie suszone poprzez powolne, kontrolowane odparowanie rozpuszczalnika z fazy ciekłej lub stałej (liofilizacja) albo na drodze ekstrakcji ditlenkiem węgla w warunkach nadkrytycznych. Rozmiary cząstek (stopień homogeniczności mieszaniny) może być zmieniany poprzez zmianę warunków syntezy i suszenia kompozytów [3-16].

Najdokładniej zbadaną grupą nanostrukturalnych materiałów wysokoenergetycznych są mieszaniny nieorganicznych żeli o charakterze utleniającym z nanocząstkami metali (np.  $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Al}$ ). Literatura poświęcona takim układom jest dość obszerna [1-16], z kolei prace referujące badania nanokompozytów zawierających organiczne żele są znacznie rzadsze [1, 17-25]. Analiza tych artykułów prowadzi do konkluzji, że podstawowym problem stanowi w tym przypadku trudność w uzyskaniu jednorodnych nanokompozytów z dużą zawartością nieorganicznego utleniacza. Niemniej jednak odniesiono na tym polu pewne sukcesy. Na przykład B. C. Tappan i T. B. Brill otrzymali nano- i submikronowe kompozyty dichloranu(VII) hydrazyny z żelom rezorcynowo-formaldehydowym zawierające ponad 90% utleniacza. Charakteryzują się one mniejszą wrażliwością na bodźce mechaniczne i większą szybkością spalania niż mechaniczne mieszaniny o tym samym składzie.

Wykorzystując metodę zol-żel połączoną z liofilizacją żelu, J. Li i T. B. Brill otrzymali haksanitroheksaazaizowurcytan (CL-20) flegmatyzowany energetycznymi polimerami, którego krystality mają wymiary mniejsze od 100 nm. Dzięki temu wrażliwość tego materiału jest mniejsza od wrażliwości kompozycji otrzymanych klasycznymi sposobami [19, 20]. Ten rodzaj mieszanin jest wyjątkowy także dlatego, że zarówno matryca polimerowa, jak i rozproszone w niej cząstki mają charakter wybuchowy. Generalna idea takich układów została niedawno opatentowana przez R. L. Simpsona i in. [21, 23].

W niniejszej pracy zajmowano się badaniem wybuchowych właściwości kompozytów uzyskanych w wyniku żelowania wodnych, stężonych roztworów chloranu(VII) i/lub azotanu(V) amonu (AP i/lub AN) za pomocą żywicy rezorcynowo-formaldehdowej (RF). Utleniacze te oraz składy mieszanin zostały wytypowane do badań w oparciu o wyniki obliczeń termochemicznych, które zostały opublikowane w naszej wcześniejszej pracy [24]. Uzyskane żele zamrażano w stałym ditlenku węgla ( $-78^\circ\text{C}$ ), a następnie podawano je liofilizacji (sublimacja wody w temperaturze ok.  $-25^\circ\text{C}$  wymuszona obniżonym ciśnieniem (ok. 3 mPa).

Zapobiegało to rozrostowi kryształitów utleniaczy, ponieważ proces suszenia był realizowany w fazie stałej.

Suche kompozyty poddano badaniom mikroskopowym w celu potwierdzenia ich nanowymiarowej struktury oraz zmierzono ich wrażliwość na bodźce mechaniczne (uderzenie i tarcie) i termiczne (temperatura rozkładu, pozorna energia aktywacji rozkładu). Sprawdzone także ich zdolność do detonacji w prasowanych ładunkach o średnicy 25 mm oraz obliczono parametry detonacji przy gęstości równej gęstości ładunków używanych w badaniach eksperymentalnych.

## 2. Część doświadczalna

Badane mieszaniny otrzymano, wykorzystując sposób zaproponowany przez Simpsona i wsp. [17]. Polega on na polikondensacji rezorcyny i formaldehydu w roztworze wodnym, w którym jednocześnie rozpuszczona jest dostateczna ilość utleniacza. Procedura ta została zaczerpnięta z oryginalnej pracy Pekali, który na tej drodze otrzymał organiczne aerozele [25]. W roli katalizatora polikondensacji stosował on substancje zasadowe, np. węglan(IV) sodu. Omawiani tu autorzy odkryli, że proces żelowania roztworów chloranu(VII) amonu (AP) przebiega już w 40°C, bez konieczności dodawania innych substancji. Żele RF/AP suszyli po ich zamrożeniu, odparowując wodę pod obniżonym ciśnieniem. Masy próbek, czas żelowania i dokładne warunki suszenia (temperatura, ciśnienie, czas trwania) żeli nie zostały podane w omawianej pracy.

### 2.1. Otrzymywanie żeli RF impregnowanych $\text{NH}_4\text{ClO}_4$ i $\text{NH}_4\text{NO}_3$

W niniejszej pracy używano odczynników (rezorcyna, formalina,  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ ,  $\text{NH}_4\text{ClO}_4$ ) chemicznie czystych, zakupionych w firmie POCH SA z Gliwic. Badane żele przygotowywano w porcjach o masie ok. 7,5 lub ok. 10,5 g. W każdym przypadku najpierw rozpuszczano 1,10 g rezorcyny i 1,60 g formaliny (ok. 37% r-r formaldehydu w wodzie) w 3,0 g wody destylowanej (roztwór 1). Następnie sporządzano wodne roztwory utleniaczy, rozpuszczając na gorąco (w 85°C) 9,00 g  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ , mieszaninę 5,00 g  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  i 4,00 g  $\text{NH}_4\text{ClO}_4$  lub 6,00 g  $\text{NH}_4\text{ClO}_4$ , w 10,0 g wody destylowanej (roztwór 2). Uzyskane roztwory zlewano, wlewając gorący roztwór 2 do roztworu 1, który uprzednio podgrzano do 85°C. W trakcie mieszania roztworów obserwowano natychmiastowe wytrącanie koloidalnego, białego osadu, całkowicie wypełniającego objętość mieszaniny.

Pojemniki z osadem hermetycznie zamykano i wstawiano do suszarki ogrzanej do 85°C. Proces sieciowania trwał 3 doby. Po tym czasie otrzymano optycznie jednorodne żele koloru czerwono-brązowego o konsystencji sprężystej galaretki. Materiały te rozdrobniono, ponownie ogrzano do 85°C, a następnie wraz z pojem-

nikami zanurzono na dwie godziny w termosie wypełnionym stałym ditlenkiem węgla ( $-78^{\circ}\text{C}$ ).

Wodę odparowywano w temperaturze ok.  $-25^{\circ}\text{C}$ , pod obniżonym ciśnieniem (ok. 3 mPa). Proces jednoczesnego suszenia trzech kompozytów: RF9AN, RF5AN4AP i RF6AP, zawierających poza wodą i żelem RF (ok. 1,50 g) odpowiednio 9,00 g  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ , 5,00 g  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  i 4,00 g  $\text{NH}_4\text{ClO}_4$  oraz 6,00 g  $\text{NH}_4\text{ClO}_4$  trwał 15 dni. W tych warunkach usunięto łącznie ok. 43,6 g wody stanowiącej środowisko reakcji (39,0 g), wprowadzonej z formaliną (3,0 g) i uwolnionej w reakcji polikondensacji rezorcyny z formaldehydem (ok. 1,6 g). Ostateczny skład i bilans tlenowy otrzymanych kompozytów podano w tabeli 1. W obliczeniach przyjęto wzór sumaryczny żelu RF ( $\text{C}_{53,676}\text{H}_{47,126}\text{O}_{19,238}$ ) wyznaczony eksperymentalnie w pracy [24].

TABELA 1

Składy, wzory sumaryczne i bilans tlenowy badanych kompozytów

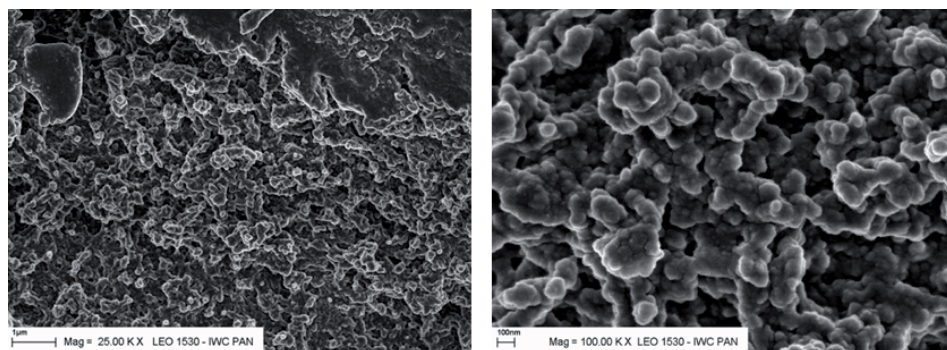
Symbol	Skład [% mas.]	Wzór sumaryczny 1 kg	Bilans tlenowy [%]
RF9AN	RF — 14,3 $\text{NH}_4\text{NO}_3$ — 85,7	$\text{C}_{7,676}\text{H}_{49,589}\text{O}_{34,889}\text{N}_{21,425}$	-8,41
RF5AN4AP	RF — 14,3 $\text{NH}_4\text{NO}_3$ — 47,6 $\text{NH}_4\text{ClO}_4$ — 38,1	$\text{C}_{7,676}\text{H}_{43,509}\text{O}_{33,571}\text{Cl}_{3,243}\text{N}_{15,143}$	-3,06
RF6AP	RF — 20,0 $\text{NH}_4\text{ClO}_4$ — 80,0	$\text{C}_{10,735}\text{H}_{36,659}\text{O}_{31,082}\text{Cl}_{6,809}\text{N}_{6,809}$	-8,50

Bilans tlenowy badanych mieszanin jest zbliżony do optymalnego. Powinno to sprzyjać maksymalizacji parametrów detonacyjnych. Kompozycje zawierające chloran(VII) amonu mają korzystniejszy bilans tlenowy, jednak obecność chloru w produktach wybuchu jest niewskazana, zarówno ze względów ekologicznych, jak i z powodu zwiększania ich średniej masy cząsteczkowej. Z kolei kompozyty z azotanem(V) amonu będą charakteryzować się niewątpliwie obniżoną trwałością fizyczną, ponieważ utleniacz ten jest substancją higroskopijną, a ponadto ulega przemianie fazowej już w temperaturze ok.  $32^{\circ}\text{C}$ .

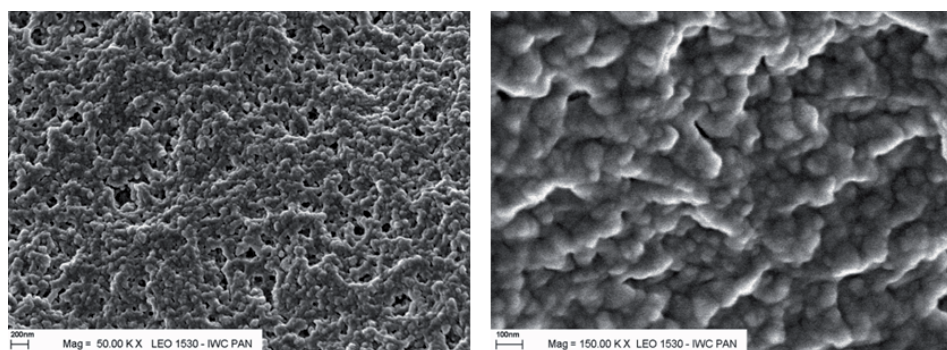
## 2.2. Mikrostruktura kompozytów

Badania mikrostruktury metodą skaningowej mikroskopii elektronowej wysokiej rozdzielczości (HR SEM, mikroskop LEO 1530) wykazały, że otrzymano żele RF impregnowane utleniaczami, jednorodne w skali submikronowej w przeważającej części próbki. Zdjęcia potwierdzające to stwierdzenie przedstawiono na rysun-

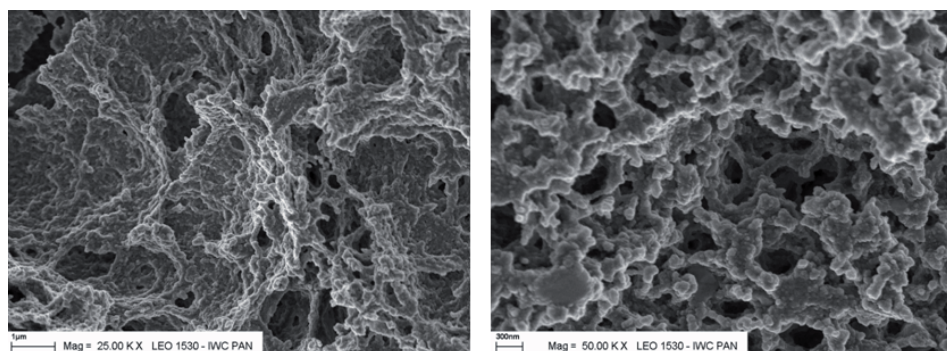
kach 1-3. W każdym przypadku badano próbki możliwie krótko ekspozowane na oddziaływanie czynników atmosferycznych. Od chwili wytworzenia do wykonania zdjęć SEM, przechowywano je w szczelnie zamkniętych pojemnikach.



Rys. 1. Zdjęcia HR SEM próbki kompozytu RF9AN przy różnych powiększeniach



Rys. 2. Zdjęcia HR SEM kompozytu RF5AN4AP przy różnych powiększeniach



Rys. 3. Zdjęcia HR SEM kompozytu RF6AP przy różnych powiększeniach



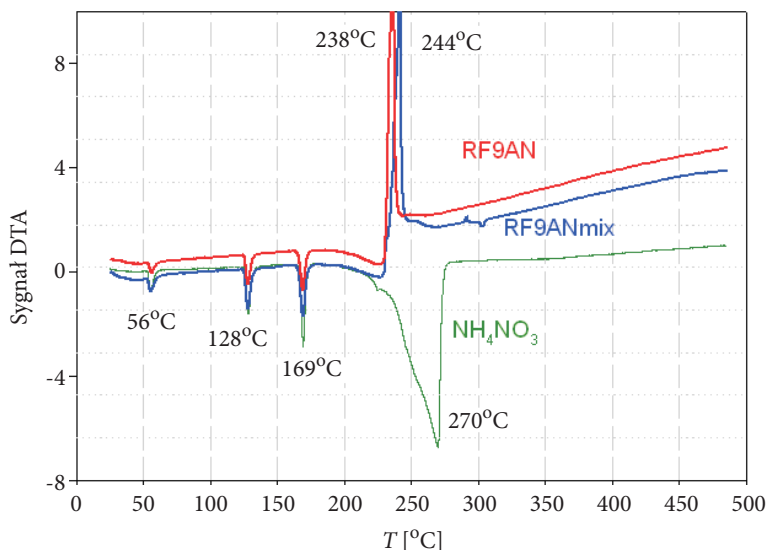
Na zdjęciach z rysunków 1-3 nie można odróżnić kryształów utleniacza od cząstek żeluz RF, jednakże ich wymiary nie przekraczają kilkuset nanometrów. Cząstki są połączone w wydłużone aglomeraty, tworzące trójwymiarową strukturę o dużej porowatości.

### 2.3. Temperatura i energia aktywacji rozkładu

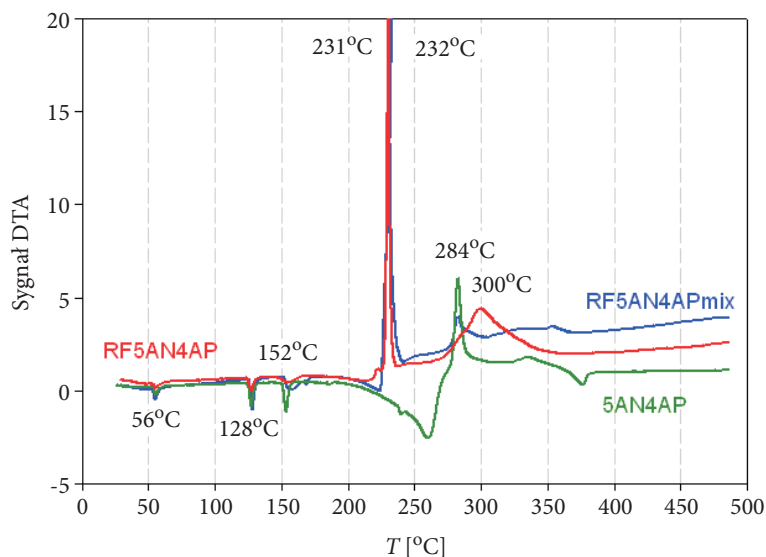
Wrażliwość na bodźce termiczne badano połączonymi technikami termogravimetrii (TG) i różnicowej analizy termicznej (DTA). Wykorzystywano aparat Labsys TG/DTA-DSC firmy SETARAM. Badano próbki o masie ok. 5 mg. Ogrzewano je w atmosferze azotu (natężenie przepływu  $50 \text{ cm}^3/\text{min.}$ ) w otwartych naczynkach o pojemności 20  $\mu\text{l}$ , wykonanych z  $\text{Al}_2\text{O}_3$ .

Najpierw wyznaczono temperaturę początku rozkładu poszczególnych kompozytów. W tym celu próbki ogrzewano od 20 do  $500^\circ\text{C}$  z szybkością  $5^\circ\text{C}/\text{min.}$  Aby ułatwić interpretację termogramów, wykonano w tych samych warunkach analizy czystych utleniaczy oraz ich mechanicznych mieszanin z żeluz RF. Skład mieszanin był taki sam jak skład kompozytów otrzymanych techniką zol-żel. Wyniki analiz przedstawiono na rysunkach 4-6.

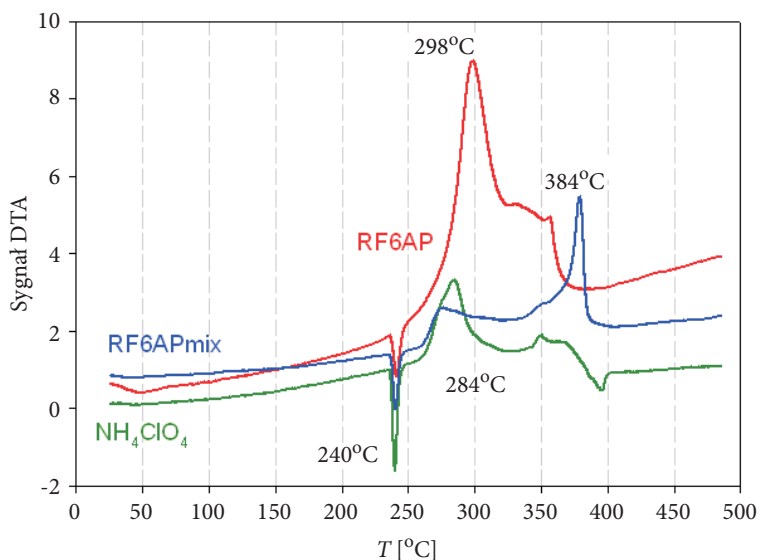
W warunkach pomiaru TG/DTA, czysty azotan(V) amonu ulega przemianom fazowym w temperaturach  $56^\circ\text{C}$  i  $128^\circ\text{C}$ , a następnie topi się w ok.  $169^\circ\text{C}$  (rys. 4). Po stopieniu ulega rozkładowi z uwolnieniem amoniaku i kwasu azotowego(V) [26]. Proces jest powolny i ma charakter endotermiczny. Kończy się w ok.  $275^\circ\text{C}$ .



Rys. 4. Krzywe DTA azotanu(V) amonu, jego mieszaniny z żeluz RF i kompozytu RF9AN



Rys. 5. Krzywe DTA azotanu(V) i chloranu(VII) amonu, ich mieszaniny z żelam RF i kompozytu RF5AN4AP



Rys. 6. Krzywe DTA chloranu(VII) amonu, jego mieszaniny z żelam RF i kompozytu RF6AP

W mieszaninach z żelam RF (RF9AN mechanicznych lub uzyskanych techniką zol-żel), rozkład jest gwałtowny i silnie egzotermiczny. Niezależnie od typu mieszaniny, rozpoczyna się w ok. 227°C, jednak dekompozycja kompozytu RF9AN

jest szybsza, ponieważ maksimum piku rozkładu położone jest w temperaturze niższej o 6°C.

Temperatury przejść polimorficznych azotanu(V) amonu (56 i 128°C) nie ulegają zmianie w obecności chloranu(VII) amonu (rys. 5, krzywa 5AN4AP). Związki te tworzą mieszaninę eutektyczną, która topi się w ok. 152°C, jednak ich rozkład wydaje się niezależny — najpierw dysocjuje  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ , a w ok. 265°C egzotermicznemu rozkładowi ulega  $\text{NH}_4\text{ClO}_4$ .

Utlenianie żeluz RF zachodzi początkowo kosztem tlenu uwalnianego w wyniku rozkładu  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ . W przypadku mechanicznej mieszaniny RF5AN4APmix, temperatura początku tych reakcji jest taka sama jak w mieszaninach RF9AN (ok. 227°C), natomiast kompozyt RF5AN4AP zaczyna się rozkładać w temperaturze niższej o ok. 15°C. Rozkład obydwu mieszanin zachodzi z największą szybkością w zbliżonej temperaturze, 231-232°C.

Termogramy czystego  $\text{NH}_4\text{ClO}_4$  i jego mieszanin z żeluz RF przedstawiono na rysunku 6. Wąski endotermiczny pik z minimum położonym w temperaturze ok. 240°C jest wynikiem przemiany polimorficznej  $\text{NH}_4\text{ClO}_4$  z ortorombowej w regularną [26]. Intensywność tego piku maleje po wprowadzeniu dodatków (zmniejsza się ilość  $\text{NH}_4\text{ClO}_4$ ), natomiast temperaturowy zakres przemiany nie ulega zmianie.

Chloran(VII) amonu ulega rozkładowi w dwóch etapach. Maksimum szybkości rozkładu odpowiada temperaturom ok. 284 i 350°C. Obydwa etapy rozkładu mają charakter egzotermiczny. Pierwszy etap (270-320°C) związany jest z utratą ok. 14,4% masy próbki, co sugeruje, że etap ten polega przede wszystkim na uwolnieniu amoniaku ( $\text{NH}_3$  stanowi 14,46%  $\text{NH}_4\text{ClO}_4$ ):



Pozostała część próbki (ok. 85%) ulega zupełnej gazyfikacji w przedziale temperatur 330-390°C, prawdopodobnie zgodnie z reakcją [26]:



W obecności żeluz RF zwiększa się efekt cieplny obydwu etapów rozkładu  $\text{NH}_4\text{ClO}_4$ , przy czym w przypadku mechanicznej mieszaniny RF6APmix, większość energii wytwarzana jest w drugim etapie, natomiast kompozyt RF6AP rozkłada się z największą szybkością w ok. 298°C. Temperatura początku rozkładu kompozytu (ok. 250°C) jest niższa od temperatury rozkładu mieszaniny RF6APmix i czystego  $\text{NH}_4\text{ClO}_4$  odpowiednio o ok. 10 i 20°C.

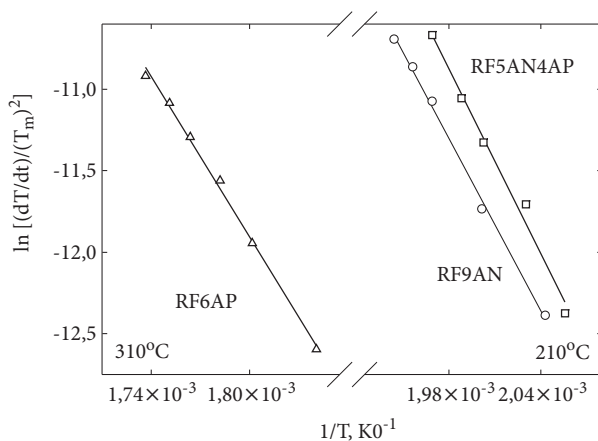
Parametry kinetyczne termicznego rozkładu badanych kompozytów wyznaczono metodą Kissingera [27]. Niezbędne dane eksperymentalne uzyskano, wykonując analizy DTA ok. 5-mg próbek, przy pięciu różnych szybkościach ogrzewania



z przedziału 1-6°C/min. Pozorne energie aktywacji rozkładu ( $E_a$ ) wyznaczone po określeniu współczynników kierunkowych zależności Kissingera:

$$\frac{d \ln \left( \frac{dT/dt}{T_m^2} \right)}{d \left( \frac{1}{T} \right)} = \frac{-E_a}{R}, \quad (1)$$

gdzie:  $dT/dt$  — szybkość ogrzewania próbki;  
 $T_m$  — temperatura, której odpowiada maksimum pików rozkładu przy danej szybkości ogrzewania [K];  
 $E_a$  — energia aktywacji [kJ/mol];  
 $R$  — uniwersalna stała gazowa (8,3145 J/mol K);  
 $T$  — temperatura [K].



Rys. 7. Wykresy Kissingera dla badanych kompozytów

Wykresy zależności Kissingera przedstawiono na rysunku 7, a wyznaczone na ich podstawie parametry Arrheniusa termicznego rozkładu kompozytów zestawiono w tabeli 2.

Energie aktywacji termicznego rozkładu czystego azotanu(V) i chloranu(VII) amonu, wyznaczone przez innych autorów na podstawie wyników analiz termicznych, wynoszą odpowiednio 133,9 i 134,0 kJ/mol [28, 26]. Zbliżone wartości tego parametru w przypadku badanych kompozytów sugerują, że początkowe etapy rozkładu utleniaczy nie ulegają większym zmianom w obecności żelu RF. Rozkład  $\text{NH}_4\text{ClO}_4$  jest zaburzany w mniejszym stopniu niż rozkład  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ .

TABELA 2

Równania Kissingera i obliczone wartości pozornych energii aktywacji

Lp.	Próbka	Równanie Kissingera	Współczynnik korelacji	Energia aktywacji kJ/mol
1	RF9AM	$-17626,3 (1/T) + 23,60$	0,997	146,5
2	RF5AM4AP*	$-18905,2 (1/T) + 26,55$	0,988	157,2
		$-17477,8 (1/T) + 19,23$	0,998	145,3
3	RF6AP	$-16386,5 (1/T) + 17,59$	0,996	136,2

\* w drugim wierszu podano parametry wyznaczone na podstawie piku rozkładu  $\text{NH}_4\text{ClO}_4$ 

#### 2.4. Wrażliwość na tarcie i uderzenie

Wrażliwość kompozytów RF-AN-AP na uderzenie badano za pomocą kafaru Kasta. Pomiaru wrażliwości dokonano zgodnie z normą PN-EN 13631-4 (2004 r.). Wyznaczano najmniejszą wysokość spadku odważnika o masie 5 kg na próbkę umieszczoną w zestawie uderzeniowym (najmniejszą energią uderzenia), przy której w 6 kolejnych próbach stwierdzono zainicjowanie co najmniej jednego rozkładu. Wyniki pomiarów przedstawiono w tabeli 3.

TABELA 3

Wyniki badań wrażliwości kompozytów na bodźce mechaniczne

Kompozyt	Wrażliwość na uderzenia (odważnik 5 kg)		Wrażliwość na tarcie [N]
	Wysokość spadku [cm]	Energia uderzenia [J]	
RF9AN	20	10	360
RF5AN4AP	10	5,0	280
RF6AP	8	4,0	210

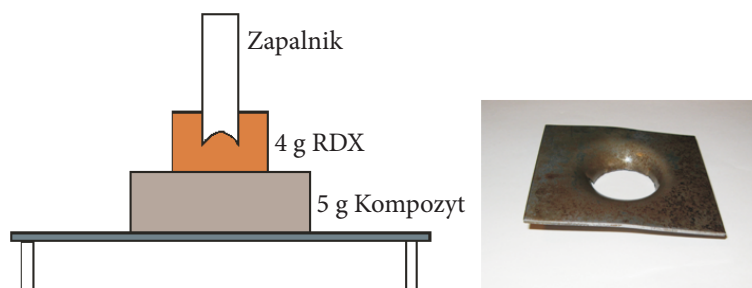
Badania wrażliwości na tarcie wykonano na aparacie tarcowym Petersa, wykorzystując procedurę zgodną z normą PN-C-86019 (1994 r.). Pomiaru rozpoczynano od obciążenia 353 N, czyli górnej wartości stosowanej podczas badań kruszących materiałów wybuchowych. Poszukiwano takiego najmniejszego obciążenia stempla aparatu tarcowego (najmniejszej wartości bodźca tarcowego), przy którym w 6 kolejnych próbach zaszła co najmniej jedna przemiana wybuchowa. Wyniki pomiarów przedstawiono w tabeli 3.

Najmniej wrażliwe są kompozyty zawierające azotan amonu. Dodatek chlorku (VII) amonu zwiększa skłonność do wybuchu zarówno od uderzenia, jak

i w wyniku tarcia. Kompozyt RF6AP należy uznać za stosunkowo wrażliwy na uderzenie. Wrażliwość pozostałych mieszanin na bodźce mechaniczne jest zbliżona do wrażliwości konwencjonalnych kruszących materiałów wybuchowych. Trotyl nie ulega zainicjowaniu od bodźców tarciovych do granicy 360 N, natomiast jego wrażliwość na uderzenie jest równa 15 J. Heksogen wybucha przy energii uderzenia równej 7,5 J, a jego wrażliwość na tarcie wynosi 120 N [29].

## 2.5. Podatność na pobudzenie do detonacji

Zdolność kompozytów RF-AN-AP do detonacji określano na podstawie skutków oddziaływania wybuchu prasowanego ładunku o masie ok. 5 g i średnicy ok. 25 mm, inicjowanego czterogramowym detonatorem o średnicy 16 mm wykonanym z flegmatyzowanego heksogenu, na płytkę stalową o grubości 2 mm. Schemat układu i zdjęcie płytki po detonacji przedstawiono na rysunku 8.



Rys. 8. Schemat układu do badania zdolności do detonacji i zdjęcie płytki po detonacji

W każdym przypadku obserwowano pełną detonację testowanych ładunków, ponieważ w płytce był wycinany otwór o średnicy zbliżonej do średnicy ładunku. Wybuch kompozytu RF5AN4AP rozerwał płytkę na trzy fragmenty, a zatem ten materiał charakteryzuje się największą krusznością. Może być to spowodowane tym, że jego gęstość była równa  $1,62 \text{ g/cm}^3$ , podczas gdy gęstość pozostałych dwóch ładunków wynosiła  $1,55 \text{ g/cm}^3$ . Ponadto miał on najkorzystniejszy bilans tlenowy (ok. -3%, tab. 1).

Powyższy wniosek potwierdzają także wyniki obliczeń parametrów detonacyjnych (kod CHEETAH, równanie stanu BKW). Wykonano je metodą i przy założeniach dokładnie opisanych w naszym wcześniejszym artykule [24], wprowadzając składy i gęstości kompozytów otrzymanych w niniejszej pracy. Wyniki obliczeń zestawiono w tabeli 4.

Najwyższą prędkość i ciśnienie detonacji zapewnia materiał z mieszanym utleniaczem RF5AN4AP, natomiast maksymalne wartości energii i temperatury osiągnięte są w przypadku kompozytu z chloranem(VII) amonu. Znacząco mniejsza wartość

TABELA 4

Wyniki obliczeń parametrów detonacyjnych

Kompozyt	Gęstość [g/cm <sup>3</sup> ]	Prędkość, $D$ [m/s]	Ciśnienie, $p_{CJ}$ [GPa]	Energia, $E_0$ [kJ/kg]	Temperatura, $T_{CJ}$ [K]
RF9AN	1,55	8054	21,52	3619	2696
RF5AN4AP	1,62	8269	26,30	4237	3177
RF6AP	1,55	7499	24,08	4594	3684

prędkości detonacji to wynik dużej zawartości chloru w składzie mieszaniny, co przyczynia się do zwiększenia średniej masy cząsteczkowej produktów wybuchu.

### 3. Wnioski

W wyniku polikondensacji rezorcyny i formaldehydu w wodnych, stężonych roztworach azotanu(V) i chloranu(VII) amonu powstają jednorodnie wizualnie żele. Żelowanie zachodzi, przy stosunku molowym wody do rezorcyny i formaldehydu równym ok. 26:1. W temperaturze 85°C, reakcja powinna trwać ok. 70 godzin. W tych warunkach nie trzeba stosować żadnych dodatkowych inicjatorów reakcji kondensacji. Duża ilość wody w mieszaninie reakcyjnej umożliwia rozpuszczenie dostatecznej ilości utleniaczy, aby otrzymać kompozyty o bilansie tlenowym z przedziału od -10 do 0%. Ten zakres uznawany jest za optymalny z punktu widzenia maksymalizacji parametrów detonacyjnych.

Gwałtowne schłodzenie uzyskanych żeli i następnie ich liofilizacja pozwala uzyskać kompozyty paliwo-utleniacz jednorodnie w skali nanometrycznej. Szybkie przesycaenie roztworu podczas zamrażania sprzyja tworzeniu dużej liczby zarodków krystalizacji, a ich dalszy wzrost jest ograniczany zarówno zanikaniem fazy ciekłej, jak i ściankami przestrzennej sieci żelu RF. Usuwanie wody na drodze sublimacji eliminuje siły kapilarne, które w przypadku klasycznego suszenia prowadzą do kurczenia się matrycy polimerowej. W pracy [30] wykazano, że przestrzenna sieć żelu RF nie jest niszczone naprężeniami generowanymi w trakcie zamrażania wody oraz zarodkowania i wzrostu kryształów.

Początki i/lub maksima pików rozkładu kompozytów otrzymanych metodą zol-żel położone są w niższych temperaturach niż w przypadku konwencjonalnych mieszanin żelu RF z odpowiednimi utleniaczami. Sugeruje to lepsze wzajemne wymieszanie tych substancji w kompozytach z syntezy zol-żel.

Pozorne energie aktywacji rozkładu azotanu(V) i chloranu(VII) amonu są zbliżone do energii aktywacji rozkładu kompozytów. Może to świadczyć, że w obydwu przypadkach termoliza rozpoczyna się od dysocjacji tych soli na amoniak i odpo-

wiedni kwas, który następnie utlenia polimer RF. Zaskakujący jest fakt, że kompozyt zawierający obydwa utleniacze jednocześnie (RF5AN4AP) ulega rozkładowi w dwóch etapach. Dysocjacja  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  i następujące po niej szybkie, egzotermiczne reakcje  $\text{HNO}_3$  z żelem RF nie powodują zainicjowania rozkładu  $\text{NH}_4\text{ClO}_4$ .

Badania wrażliwości na bodźce mechaniczne wykazały, że najmniej wrażliwe są kompozyty zawierające azotan amonu. Dodatek chloranu(VII) amonu zwiększa skłonność do wybuchu zarówno od uderzenia, jak i w wyniku tarcia. Kompozyt RF6AP należy uznać za stosunkowo wrażliwy na uderzenie (4,0 J). Wrażliwość pozostałych mieszanin na bodźce mechaniczne jest zbliżona do wrażliwości konwencjonalnych kruszących materiałów wybuchowych (5-10 J).

Wszystkie badane kompozyty są zdolne do detonacji w prasowanych ładunkach o średnicy 25 mm. Najwyższą prędkość i ciśnienie detonacji zapewnia materiał z mieszanym utleniaczem RF5AN4AP, ponieważ charakteryzuje się najkorzystniejszym bilansem tlenowym i można go zaprasować do gęstości przekraczającej  $1,6 \text{ g/cm}^3$ .

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

Artykuł wpłynął do redakcji 26.11.2008 r. Zweryfikowaną wersję po recenzji otrzymano w styczniu 2009 r.

#### LITERATURA

- [1] U. TEIPEL ed., *Energetic Materials — Particle Processing and Characterization*, Wile-VCH, Weinheim, Germany, 2005.
- [2] A. PIVKINA, P. ULYANOVA, Y. FROLOV, S. ZAVYALOV, J. SCHOONMAN, *Nanomaterials for heterogeneous combustion*, Propellants, Explos. Pyrotech., 2004, 29, 39.
- [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, 1998, 225, 358.
- [4] 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, 2001, 285, 338.
- [5] A. GASH, J. SATCHER, R. SIMPSON, B. CLAPSADDLE, *Nanostructured energetic materials with sol-gel chemistry*, Materials Research Society Fall Meeting, Boston, MA, USA, 2003.
- [6] H. J. M. GRUENBAUER, J. BROOS, R. VAN VOORST, US Patent 6,527,825 B1, 2003.
- [7] A. E. GASH, J. H. SATCHER, JR., R. L. SIMPSON, *Strong akaganeite aerogel monoliths using epoxides: synthesis and characterization*, Chem. Mater., 15, 2003, 3268.
- [8] A. GASH, J. SATCHER, R. SIMPSON, *Monolithic nickel(II)-based aerogels using an organic epoxide: the importance of the counterion*, J. Non-Cryst. Solids, 350, 2004, 145.
- [9] B. W. ASAY, S. F. SON, J. R. BUSSE, D. M. OSCHWALD, *Ignition Characteristic of metastable intermolecular composites*, Propellants, Explos. Pyrotech., 29, 2004, 216.
- [10] S. H. KIM, M. R. ZACHARIAH, *Enhancing the rate of energy release from nanoenergetic materials by electrostatically enhanced assembly*, Adv. Mater., 16, 2004, 821.

- [11] S. VALLIAPPAN, J. SWIATKIEWICZ, J. P. PUSZYNSKI, *Reactivity of aluminum nanopowders with metal oxides*, Powder Technology, 156, 2005, 164.
- [12] A. PRAKASH, A. V. MCCORMICK, M. R. ZACHARIAH, *Tuning the reactivity of energetic nanoparticles by creation of a core-shell nanostructure*, Nano Lett., 5, 2005, 1357.
- [13] K. B. PLANTIER, M. L. PANTOYA, A. E. GASH, *Combustion wave speed of nanocomposite Al/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: the effects of Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> particle synthesis technique*, Combust. Flame, 140, 2005, 299.
- [14] A. PRAKASH, A. V. MCCORMICK, M. R. ZACHARIAH, *Synthesis and reactivity of a super-reactive metastable intermolecular composite formulation of Al/KMnO<sub>4</sub>*, Adv. Mater., 17, 2005, 900.
- [15] M. SCHOENITZ, E. L. DREIZIN, *Consolidated energetic nanocomposites: mechanical and reactive properties*, 36<sup>th</sup> International Annual Conference of ICT, 133.1-11, Karlsruhe, Germany, 2005.
- [16] R. L. SIMPSON, T. M. TILLOTSON, L. W. HRUBESH, US Patent 6,986,819 B2, 2006.
- [17] 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, 35.1-7, Karlsruhe, Germany, 2000.
- [18] B. C. TAPPAN, T. B. BRILL, *Thermal decomposition of energetic materials 85: cryogels of nanoscale hydrazinium diperchlorate in resorcinol-formaldehyde*, Propellants, Explos. Pyrotech., 28, 2, 2003, 72.
- [19] JUN LI, THOMAS B. BRILL, *Nanostructured energetic composites of CL-20 and binders synthesized by sol-gel methods*, Propellants, Explos. Pyrotech., 31, 1, 2006, 61.
- [20] B. C. TAPPAN, T. B. BRILL, *Thermal decomposition of energetic materials 86: cryogel synthesis of nanocrystalline CL-20 coated with cured nitrocellulose*, Propellants, Explos. Pyrotech., 28, 2003, 223.
- [21] R. L. SIMPSON, R. S. LEE, T. M. TILLSTON, L. W. HRUBESH, R. W. SWANSIGER, G. A. FOX, US Patent 6,666,935 B1, 2003.
- [22] L. ZHAO, B. J. CLAPSADDLE, J. H. SATCHER, JR., D. W. SCHAEFER, K. J. SHEA, *Integrated chemical systems: the simultaneous formation of hybrid nanocomposites of iron oxide and organo silsesquioxanes*, Chem. Mater., 17, 2005, 1358.
- [23] R. L. SIMPSON, R. S. LEE, T. M. TILLSTON, L. W. HRUBESH, R. W. SWANSIGER, G. A. FOX, US Patent 6,893,518 B1, 2005.
- [24] S. CUDZIŁO, W. KICIŃSKI, W. TRZCIŃSKI, *Termochemiczna analiza kompozycji zawierających organiczne żele i nieorganiczne utleniacze*, Biul. WAT, 57, 1, 2008, 173.
- [25] R. W. PEKALA, *Organic aerogels from the polycondensation of resorcinol with formaldehyde*, J. Mater. Sci., 1989, 24, 3221.
- [26] N. KUBOTA, *Propellants and Explosives*, Thermochemical Aspects of Combustion, Wiley-VCH, 113, Weinheim, 2007.
- [27] H. E. KISSINGER, *Reaction kinetics in differential thermal analysis*, Analytical Chemistry, 29, 11, 1957, 1702.
- [28] J. C. OXLEY, *Safe handling of explosives*, in J. A. Zukas, W. P. Walters, eds, Explosive Effects and Applications, Springer, New York, 2003.
- [29] R. MEYER, J. KOHLER, A. HOMBURG, *Explosives*, Wiley-VCH, Weinheim, 2002.
- [30] R. KOCKLENBERG, B. MATHIEU, S. BLACHER, R. PIRARD, J. P. PIRARD, R. SOBRY, G. VAN DEN BOSSCHE, *Texture control of freeze-dried resorcinol-formaldehyde gels*, J. Non-Cryst. Solids, 225, 1998, 8.



S. CUDZIŁO, W. A. TRZCIŃSKI, W. KICIŃSKI

**Preparation and characterization of resorcinol-formaldehyde gels impregnated with ammonium chlorate(VII) and nitrate(V)**

**Abstract.** Energetic nano-composites were prepared via polycondensation of resorcinol and formaldehyde in concentrated solutions of ammonium chlorate(VII) and nitrate(V) in water. The obtained gels were rapidly frozen and next freeze-dried. The microstructure of the resulting composites was studied using scanning electron microscopy as well as some of their explosive properties were experimentally determined, i.e., the sensitivity to mechanical and thermal stimuli, sensitivity to detonation. Detonation parameters of the explosives were calculated using Cheetah code.

**Keywords:** energetic nano-composites, sol-gel, freeze-drying, sensitivity, mechanical stimuli

**Universal Decimal Classification:** 662.1/.4

